

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-193115

(P2004-193115A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO50
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	C
		Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2003-396992 (P2003-396992)	(71) 出願人	000226057
(22) 出願日	平成15年11月27日 (2003.11.27)		日亜化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-343141 (P2002-343141)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(32) 優先日	平成14年11月27日 (2002.11.27)	(72) 発明者	得野 順一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
		(72) 発明者	坂本 貴子
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06
			AL07 AL12 AM02 AM03 AM04
			AM05 AM07 AM12 AM16 BJ02
			BJ03 BJ14 DJ16 EJ04 EJ12
			HJ05 HJ07 HJ18

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

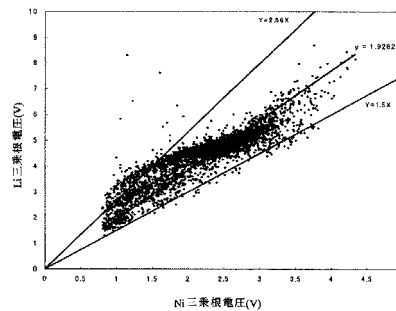
【課題】

より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解液二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる非水電解液二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の遷移金属に起因する発光電圧の三乗根をX値とし、リチウムに起因する発光電圧の三乗根をY値として、(X, Y)値を切片=0とした直線に一次回帰したときの近似直線の傾きが、1.5以上2.66以下であるリチウム遷移金属複合酸化物とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、

リチウム遷移金属複合酸化物粒子の遷移金属に起因する発光電圧の三乗根を X 値とし、リチウムに起因する発光電圧の三乗根を Y 値として、

(X , Y) 値を切片 = 0 とした直線に一次回帰したときの近似直線の傾きが、

1 . 5 以上 2 . 6 6 以下である

リチウム遷移金属複合酸化物である、非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項 2】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、

前記各粒子に、前記各粒子における遷移金属およびリチウムに起因する発光電圧値の三乗根のそれぞれを座標成分とする二次元座標を与えて、座標平面上の点として表し、原点を通る一次回帰直線を求めたときに、

前記一次回帰直線の傾きが 1 . 5 ~ 2 . 6 6 である、非水電解質二次電池用正極活物質

20

【請求項 3】

前記粒子のリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差は 1 . 7 以下である請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記粒子の粒度分布において、体積累積頻度が 1 0 %、5 0 % および 9 0 % に達する粒子径をそれぞれ、D 1 0、D 5 0 および D 9 0 としたとき、

$0 . 6 < (D 1 0 / D 5 0) < 1$ 、

$1 < (D 9 0 / D 5 0) < 1 . 8$ および

$3 \mu m < D 5 0 < 3 0 \mu m$

のすべてを満足する請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

30

【請求項 5】

前記粒子の粒度分布において、粒子径の標準偏差は 0 . 2 以下である請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される 1 種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と

40

、帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう。）および非水電解質二次電池に関する。詳しくは、電池特性が

50

非常に向上した、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質および本発明の正極活物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、従来のニッケルカドミウム二次電池などに比べて作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高いという特徴を有し、電子機器の電源として広く利用されている。この非水電解質二次電池の正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等に代表されるリチウム遷移金属複合酸化物が用いられている。

【0003】

しかしながら、現在では、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等に代表されるモバイル電子機器は、さまざまな機能が付与される等の高機能化や、高温や低温での使用等のため、要求特性がより一層厳しいものとなっている。また、電気自動車用バッテリー等の電源への応用が期待されており、これまでの LiCoO_2 を用いた非水電解質二次電池では、十分な電池特性が得られず、更なる改良が求められている。

【0004】

特許文献1には、リチウム複合酸化物の粒度分布において、10%累積径が $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下、50%累積径が $2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、90%累積径が $5\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下である正極活物質が記載されている。そして、この構成にすることによって、高温環境下で充放電サイクルを行った場合でも長寿命が得られ、エネルギー密度が高くなることが記載されている。

【0005】

しかしながら、この正極活物質では、高い熱安定性および高い出力特性を得ることができなかつた。また近年の非水電解質二次電池に要求されている常温でのサイクル充放電特性(以下、単に「サイクル特性」ともいう。)を満足することはできなかつた。

【0006】

【特許文献1】特開平11-97015号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の(1)~(6)を提供する。

【0009】

(1)少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、

リチウム遷移金属複合酸化物粒子の遷移金属に起因する発光電圧の三乗根をX値とし、リチウムに起因する発光電圧の三乗根をY値として、

(X, Y)値を切片=0とした直線に一次回帰したときの近似直線の傾きが、

1.5以上2.66以下である

リチウム遷移金属複合酸化物である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【0010】

(2)少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、

前記各粒子に、前記各粒子における遷移金属およびリチウムに起因する発光電圧値の三乗根のそれぞれを座標成分とする二次元座標を与えて、座標平面上の点として表し、原点

10

20

30

40

50

を通る一次回帰直線を求めたときに、

前記一次回帰直線の傾きが $1.5 \sim 2.66$ である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【0011】

(3) 前記粒子のリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差は 1.7 以下である(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【0012】

(4) 前記粒子の粒度分布において、体積累積頻度が 10% 、 50% および 90% に達する粒子径をそれぞれ、 D_{10} 、 D_{50} および D_{90} としたとき、

$$0.6 \leq (D_{10} / D_{50}) < 1, \\ 1 < (D_{90} / D_{50}) \leq 1.8 \text{ および} \\ 3 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 30 \mu\text{m}$$

のすべてを満足する(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【0013】

(5) 前記粒子の粒度分布において、粒子径の標準偏差は 0.2 以下である(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【0014】

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解質二次電池。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であることが好ましい。(1)に記載の正極活物質においては、粒子内部の組成が均一である状態を、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の遷移金属に起因する発光電圧の三乗根を X 値とし、リチウムに起因する発光電圧の三乗根を Y 値として、 (X, Y) 値を切片 $= 0$ とした直線に一次回帰したときの近似直線の傾きで規定している。(2)に記載の正極活物質においては、粒子内部の組成が均一である状態を、リチウム遷移金属複合酸化物の各粒子における遷移金属およびリチウムに起因する発光電圧値の三乗根のそれぞれを座標成分とする二次元座標を与えて、座標平面上の点として表し、原点を通る一次回帰直線を求めたときの一次回帰直線の傾きで規定している。

【0016】

粒子内部の組成が均一であれば、大電流の放電時のリチウムイオンのインターカーレーションが粒子において均一に起こる。そのため瞬間的に高出力としても結晶構造が崩れず、粒子内部の組成が不均一なものに比べて、高出力のサイクル充放電特性が向上すると考えられる。

【0017】

また、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であれば、サイクル後の劣化が全ての粒子において同様に起こる。そのため粒子ごとの劣化のばらつきが抑えられ、粒子内部の組成が不均一なものに比べてサイクル充放電特性が向上すると考えられる。

【0018】

10

20

30

40

50

さらに、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であれば、充電時のリチウムイオンの脱離が粒子において均一に起こる。そのため粒子内部の組成が不均一なものに比べて結晶構造が安定し、熱安定性が向上すると考えられる。

【0019】

(3)に記載の正極活物質において、粒子のリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差は1.7以下であることが好ましい。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であるだけでなく、さらに粒子径が均一であることで、サイクル充放電特性、熱安定性はさらに向上する。粒子径が均一な状態をリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差で規定している。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径が均一であれば、粒子ごとの劣化のばらつきがより少なくなりサイクル充放電特性がより向上すると考えられる。また、充電時のリチウムイオンの脱離が全ての粒子において均一に起こり熱安定性がより向上すると考えられる。

10

【0020】

また、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であるだけでは、サイクル充放電特性、熱安定性は向上するものの出力特性の向上は難しい。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子径が均一であれば、上記特性を損なわずに、出力特性の向上を図ることができると考えられる。粒子径が均一であれば、大電流の放電時のリチウムイオンのインターカーレーションが全ての粒子において均一に起こる。そのため、粒子径が不均一なものに比べて、出力特性が向上すると考えられる。

【0021】

(4)に記載の正極活物質において、粒子の粒度分布において、体積累積頻度が10%、50%および90%に達する粒子径をそれぞれ、D10、D50およびD90としたとき、

$$0.6 \quad (D10 / D50) < 1、$$

$$1 < (D90 / D50) \quad 1.8 \text{ および}$$

$$3 \mu\text{m} \quad D50 \quad 30 \mu\text{m}$$

のすべてを満足することが好ましい。

本発明では、粒子径が均一な状態を粒度分布の体積累積頻度で規定している。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であるだけでなく、粒子径が均一でもあることでサイクル充放電特性、熱安定性がより向上すると考えられる。さらに出力特性も向上すると考えられる。

20

30

【0022】

(5)に記載の正極活物質において、粒子の粒度分布において、粒子径の標準偏差が0.2以下であることが好ましい。本発明では、粒子径が均一な状態を粒度分布の標準偏差で規定している。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が均一であるだけでなく、粒子径が均一でもあることでサイクル充放電特性、熱安定性がより向上すると考えられる。さらに出力特性も向上すると考えられる。

【0023】

(6)に記載の非水電解質二次電池において、(1)~(5)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、帯状セパレータとを具備し、前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成することで、サイクル特性、熱安定性および出力特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

50

以下、本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質を、実施の形態、実施例及び図1～図8を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態、実施例及び図1～図8に限定されない。

【0025】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる。層状構造とは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が層状であることを意味する。層状構造は、特に限定されず、例えば、層状岩塩構造、ジグザグ層状岩塩構造が挙げられる。中でも、層状岩塩構造が好ましい。

【0026】

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物は特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、クロム酸リチウム、バナジン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムである。好適には、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられる。

【0027】

本発明の正極活物質においては、上記各粒子に、各粒子における遷移金属およびリチウムに起因する発光電圧値の三乗根のそれぞれを座標成分とする二次元座標を与えて、座標平面上の点として表し、原点を通る一次回帰直線を求めたときに、一次回帰直線の傾きが1.5～2.66となる。以下、詳細に説明する。

「発光電圧値」は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子をマイクロ波プラズマ中に導入して、前記粒子を原子状に分解させて励起させ、励起された原子の発する発光スペクトルを電圧として検出したときの値である。本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物の各粒子において、遷移金属原子およびリチウム原子に起因する発光電圧値を求める。

【0028】

ここでリチウム遷移金属複合酸化物粒子の遷移金属とは、コバルト酸リチウムの場合は、コバルトを、ニッケル酸リチウムの場合は、ニッケルを意味する。また、種々の遷移金属が含有したリチウム遷移金属複合酸化物の場合は、最も含有量の多い遷移金属に起因する発光電圧の三乗根をX値とする。

【0029】

以下、本発明者が、実際に行った方法を例に挙げて具体的に説明する。まず、微粒子成分分析装置（パーティクルアナライザPT1000、横河電気（株）製）を用いて、後述する実施例1、実施例2および比較例1の正極活物質の数千から数万個の粒子について、ニッケルおよびリチウムの元素分析を実施した。ニッケルについては、上記装置の検出器のチャンネルを2とし、発光波長341.480nmの発光スペクトルを高圧電源倍率1.00で測定した。リチウムについては、上記装置の検出器のチャンネルを3とし、発光波長670.780nmの発光スペクトルを高圧電源倍率0.75で測定した。なお、本発明においては、上記装置に限定されず、マイクロ波プラズマを利用して各元素の発光電圧により各粒子の元素分析を行う装置を用いることができる。

【0030】

各粒子について、得られたニッケル原子に起因する発光電圧値の三乗根をX値とし、得られたリチウム原子に起因する発光電圧値の三乗根をY値とし、各粒子にそれぞれを座標成分とする二次元座標(X, Y)を与えて、座標平面上の点として表した。図1は実施例1についての(X, Y)の分布を表す散布図である。なお、Y=0および/またはX=0の粒子については測定限界以下の粒子であるとして除外した。各点におけるX値とY値の比は、リチウムニッケル複合酸化物の各粒子におけるリチウムとニッケルの含有量の比を表している。

ついで、 $Y = aX$ （aは定数）で表される原点を通る一次回帰直線（近似直線）を最小二乗法により求め、図2中に表した。

各プロットがこの線に載っていれば、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成が

10

20

30

40

50

完全に均一となる。

【0031】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、一次回帰直線の傾きは、1.5以上2.66以下である。図2より本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の一次回帰直線の傾きは、1.5以上2.66以下であることがわかる。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、一次回帰直線の傾きは、1.8以上2.36以下であることが好ましい。この間に近似直線の傾きがあることで、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の組成がより均一な状態となる。

【0032】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、一次回帰直線の傾きが、1.8以上2.05以下あるいは2.15以上2.36以下であることがより好ましい。一次回帰直線の傾きが2.05より大きく2.15より小さい場合は、発熱挙動が急激に起こるため、過充電特性および熱安定性において好ましくないと考えられる。

【0033】

本発明の正極活物質においては、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在する。即ち、リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在し、その粒子は、一次粒子のみからなってもよく、一次粒子の凝集体である二次粒子のみからなってもよく、一次粒子と二次粒子の両方からなってもよい。

本発明では、一次粒子および/または二次粒子の大きさを制御することにより粒子径が均一な層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。

【0034】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子のリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差が1.7以下である。より好ましくは、リチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差が0.5以上1.5以下である。この範囲で規定されるリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子径がより均一になるからである。リチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差が0.5より小さければ、正極板に本発明の正極活物質を塗布する場合の極板密度が低下するため好ましくないと考えられる。

【0035】

本発明において、粒子径には、一次粒子径および二次粒子径が含まれる。一般的なリチウム遷移金属複合酸化物の粒子は、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶形を反映して成長した一次粒子と、これが凝集または焼結等で構成された二次粒子からなる。このような一次粒子の直径を一次粒子径といい、二次粒子の直径を二次粒子径という。

【0036】

粒子径が均一でないリチウム遷移金属複合酸化物からなる非水電解液二次電池用正極活物質を使用した非水電解液二次電池は、高温環境下でサイクル充放電を行うと、内部ショートを誘発し、サイクル充放電特性、熱安定性が劣化すると考えられる。粒子径の小さい粒子は電極から脱落しやすく、これにより内部ショートが誘発されるためである。また粒子径が均一でないリチウム遷移金属複合酸化物からなる非水電解液二次電池用正極活物質を使用した非水電解液二次電池は、放電容量も低下すると考えられる。粒子径が大きいリチウム遷移金属複合酸化物は、活物質の充填量が少なくなるためである。

【0037】

本発明においては、粒子の粒度分布において、体積累積頻度が10%、50%および90%に達する粒子径をそれぞれ、D10、D50およびD90としたとき、

$$0.6 < (D10 / D50) < 1、$$

$$1 < (D90 / D50) < 1.8 \text{ および}$$

$$3 \mu\text{m} < D50 < 30 \mu\text{m}$$

のすべてを満足するのが好ましい。

D10、D50およびD90は、レーザー回折散乱法により粒度分布を測定し、体積基準の粒子径の対数を用いた積算分布を求め、この積算分布において積算値が10%、50

%および90%となる粒子径として求める。

【0038】

本発明においては、粒子の粒度分布において、体積累積頻度が10%、50%および90%に達する粒径をそれぞれ、D10、D50及びD90としたとき、

$$0.7 < (D10 / D50) < 1, \\ 1 < (D90 / D50) < 1.5 \text{ および} \\ 4 \mu\text{m} < D50 < 25 \mu\text{m}$$

のすべてを満足するのが好ましい。

この範囲で規定されるリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子径がより均一な状態になるからである。

10

【0039】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の粒度分布において、粒子径の標準偏差が0.2以下である。より好ましくは、粒子径の標準偏差が0.05以上0.15以下である。この範囲で規定されるリチウム遷移金属複合酸化物は、粒径がより均一な状態になるからである。粒子径の標準偏差が0.05より小さければ、正極板に本発明の正極活物質を塗布する場合の極板密度が低下するため好ましくないと考えられる。

【0040】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の(104)面の垂直方向の結晶性を下記式(1)で表した場合に400~900であるのが好ましい。

【0041】

$$D = K / (\cos \theta) \quad (1)$$

20

【0042】

上記式中、Dは結晶子の大きさ(Å)を表し、Kはシェラー定数(Åを積分幅より算出した場合は、1.05)を表し、 λ はX線源の波長(CuK α 1の場合は、1.540562 Å)を表し、 θ は結晶子の大きさによる回折線の広がり(弧度)を表し、 $\theta = By$ (Bは観測プロファイルの幅を意味し、 $y = 0.9991 - 0.019505b - 2.8205b^2 + 2.878b^3 - 1.0366b^4$ により計算し、bは装置定数プロファイルの幅を意味する。)により計算し、 θ は回折角(度)を表す。

【0043】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の好適な態様として、以下の(i)~(iii)が挙げられる。

30

【0044】

(i)リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウムである態様。

【0045】

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、さらにサイクル特性が向上する。

40

またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上する。

【0046】

態様(i)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、更に、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.7重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減し

50

くい場合がある。0.7重量%より多いと、水分吸着によりガス発生が生じる場合がある。

【0047】

態様(i)においては、硫黄はどのような形で存在していてもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電子を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。 10

【0048】

態様(i)においては、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通りやすくすると考えられる。そのため、さらに負荷特性が向上する。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、さらに負荷特性が向上する。

【0049】

態様(i)においては、コバルト酸リチウムの Li_xCoO_y の組成比を一般式 Li_xCoO_y で表したときに、 x が0.95 x 1.10を満たす数を表し、 y が1.8 y 2.2を満たす数を表すのが好ましい。 20

【0050】

(ii)リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_aCo_{1-b}M_bO_cX_dS_e$ (M は Ti 、 Al 、 V 、 Zr 、 Mg 、 Ca および Sr からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 X はハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は0.95 a 1.10を満たす数を表し、 b は0 b 0.10を満たす数を表し、 c は1.8 c 2.2を満たす数を表し、 d は0 d 0.10を満たす数を表し、 e は0 e 0.015を満たす数を表す。)で表される態様。

態様(i)と同様の理由により好ましい。 30

【0051】

(iii)リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムである態様。

【0052】

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、さらにサイクル特性が向上する。 40

またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上する。

【0053】

態様(iii)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、更に、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.7重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しに 50

くい場合がある。0.7重量%より多いと、水分吸着によりガス発生が生じる場合がある。

【0054】

態様(iii)においては、硫黄はどのような形で存在していてもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電子を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

10

【0055】

態様(iii)においては、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通りやすくすると考えられる。そのため、さらに負荷特性が向上する。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、さらに負荷特性が向上する。

【0056】

態様(iii)においては、ニッケルコバルト酸リチウムのLi、Ni、CoおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p O_r$ で表したときに、kが0.95 ≤ k ≤ 1.10を満たす数を表し、mが0.1 ≤ m ≤ 0.9を満たす数を表し、pが0.1 ≤ p ≤ 0.9を満たす数を表し、rが1.8 ≤ r ≤ 2.2を満たす数を表すのが好ましい。

20

【0057】

態様(iii)においては、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムのLi、Ni、Co、AlおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Al_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、kが0.95 ≤ k ≤ 1.10を満たす数を表し、mが0.1 ≤ m ≤ 0.9を満たす数を表し、pが0.1 ≤ p ≤ 0.9を満たす数を表し、m+pがm+p ≤ 1を満たす数を表し、rが1.8 ≤ r ≤ 2.2を満たす数を表すのが好ましい。

30

【0058】

態様(iii)においては、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムのLi、Ni、Co、MnおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Mn_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、kが0.95 ≤ k ≤ 1.10を満たす数を表し、mが0.1 ≤ m ≤ 0.9を満たす数を表し、pが0.1 ≤ p ≤ 0.9を満たす数を表し、m+pがm+p ≤ 1を満たす数を表し、rが1.8 ≤ r ≤ 2.2を満たす数を表すのが好ましい。

【0059】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトアルミン酸リチウムの混合物であっても、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であっても、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であってもよい。また、これらとコバルト酸リチウムとの混合物であってもよい。

40

【0060】

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は、0.2 ~ 3 m² / gであるのが好ましい。比表面積が3 m² / gより大きいと、正極活物質表面あるいはその近傍で起こる電解液の酸化分解反応の反応性が増し、発生するガス量が増えるため好ましくない。比表面積が0.2 m² / gより小さいと正極活物質の粒径が大きくなり過ぎて電池特性が低下するため好ましくない。このように規定することで、サイクル特性、熱安定性および出力特性の向上を損なうことなく、ガス発生が低減でき、さらに優れたサイクル特性、負荷特性が得られる。

【0061】

50

本発明の正極活物質においては、リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が50 μm以上の粒子の割合は、全粒子の10体積%以下であることが好ましい。この範囲内の正極活物質であることで、サイクル特性、熱安定性および出力特性の向上を損なうことなく、塗布特性、スラリー性状を向上することができる。

【0062】

本発明の正極活物質においては、 Al_2O_3 および/または $LiTiO_2$ の粉末からなる被覆層で、正極活物質の粉末本体の表面の少なくとも一部が被覆されているのが好ましい。

被覆層が Al_2O_3 の粉末からなることにより、電気二重層中の移動速度を多少低下させることができ、結晶格子中のリチウムイオンの移動速度とバランスを保つことができると考えられる。したがって、サイクル充放電特性、熱安定性及び出力特性の向上を損なうことなく、電圧降下を改善することができる。また、被覆層が $LiTiO_2$ の粉末からなることにより、充放電時にリチウムイオンの授受を行う際、特異な現象が起きているためサイクル充放電特性、熱安定性及び出力特性の向上を損なうことなく、負荷特性を向上させることができる。 $LiTiO_2$ は空間群 $Fm\bar{3}m$ に属することが好ましい。

10

【0063】

本発明の正極活物質は、製造方法は特に限定されないが、例えば、以下の(1)および(2)のようにして製造することができる。

【0064】

(1) 原料混合物の作製

後述する化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

20

混合の方法は、特に限定されず、例えば、水および/または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈殿させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

【0065】

以下に、原料混合物に用いられる化合物を例示する。

リチウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Li_2O 、 $LiCl$ 、 $LiNO_3$ 、 Li_2SO_4 、 $LiHCO_3$ 、 $Li(CH_3COO)$ 、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Li_2O 、 $LiCl$ 、 $LiNO_3$ 、 Li_2SO_4 、 $LiHCO_3$ 、 $Li(CH_3COO)$ が好ましい。

30

【0066】

コバルト化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、臭素酸コバルト、硝酸コバルトが挙げられる。中でも、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ が好ましい。

【0067】

ニッケル化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケルが挙げられる。中でも、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ が好ましい。

40

【0068】

アルミニウム化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムが挙げられる。中でも、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ が好ましい。

【0069】

50

マンガン化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化マンガン、水酸化マンガン、炭酸マンガン、塩化マンガン、ヨウ化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。中でも、 $MnSO_4$ 、 $MnCl_2$ が好ましい。

【0070】

硫黄含有化合物は、特に限定されないが、例えば、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 $MnSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $MgSO_4$ が好ましい。

【0071】

ハロゲン元素を含む化合物は、特に限定されないが、例えば、フッ化水素、フッ化酸素、フッ化水素酸、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸が挙げられる。中でも、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 MnF_2 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ 、 MnI_2 が好ましい。

10

【0072】

マグネシウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 MgO 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Mg(CH_3COO)_2$ 、ヨウ化マグネシウム、過塩素酸マグネシウムが挙げられる。中でも、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ が好ましい。

【0073】

チタン化合物は、特に限定されない。例えばフッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、硫化チタン、硫酸チタン等が挙げられる。中でも TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 $TiCl_2$ 、 $Ti(SO_4)_2$ が好ましい。

20

【0074】

ジルコニウム化合物は、特に限定されない。例えば、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム等が挙げられる。中でも ZrF_2 、 $ZrCl$ 、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_2$ 、 ZrI_2 、 ZrO 、 ZrO_2 、 ZrS_2 、 $Zr(OH)_3$ 等が好ましい。

また、上述した各元素の2種以上を含有する化合物を用いてもよい。

【0075】

以下に、原料混合物を得る好適な方法を、具体的に説明する。

30

上述したコバルト化合物およびニッケル化合物から調製した。所定の組成比のコバルトイオンおよびニッケルイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。

ここに、 $pH 8 \sim 11$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 $40 \sim 80$ 、回転数 $500 \sim 1500 rpm$ で攪拌しコバルトおよびニッケルを沈殿させ、コバルトおよびニッケルの塩を得る。

【0076】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒度分布の均一さは沈殿物の時点で決定される。そのため沈殿物の粒度分布が均一であれば、リチウム遷移金属複合酸化物の粒度分布も均一となると考えられる。また、沈殿物が均一なら、焼成時の反応も均一に進行し、組成も均一なリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度を 0.6 (D_{10}/D_{50}) < 1 、 $1 < (D_{90}/D_{50}) < 1.8$ および $3 < D_{50}/D_{35}$ とし、以下のように製造することにより本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質を得ることができる。 D_{50} は、粒度分布の体積累積頻度 50% に達する粒径を意味する。 D_{10} は、粒度分布の体積累積頻度 10% に達する粒径を意味する。 D_{90} は、粒度分布の体積累積頻度 90% に達する粒径を意味する。

40

なお、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0077】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、

50

上述したアルミニウム化合物およびリチウム化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0078】

(2) 原料混合物の焼成および粉碎

ついで、原料混合物を焼成する。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成温度は、650 以上であるのが好ましく、700 以上であるのがより好ましく、750 以上であるのがさらに好ましい。焼成温度が低すぎると、未反応の原料が正極活物質中に残留し、正極活物質の本来の特徴を生かせない場合がある。また、焼成温度は、1200 以下であるのが好ましく、1100 以下であるのがより好ましく、950 以下であるのがさらに好ましい。焼成温度が高すぎると、副生成物が生成しやすくなり、単位重量当たりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、作動電圧の低下を招く。

焼成の時間は、1時間以上であるのが好ましく、6時間以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、混合物の粒子間の拡散反応が十分に進行する。

また、焼成の時間は、36時間以下であるのが好ましく、30時間以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、合成が十分に進む。

【0079】

焼成の雰囲気は、例えば、大気、酸素ガス、これらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガス、酸素濃度(酸素分圧)を制御した雰囲気、弱酸化雰囲気が挙げられる。

【0080】

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉碎し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0081】

上述した製造方法により、本発明の正極活物質を得ることができる。本発明の正極活物質は、後述する本発明の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

【0082】

以下、本発明の正極活物質の具体的な製造方法について説明する。

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.84$ 、 $D90/D50 = 1.22$ 、 $D50 = 10.0$ である。得られる共沈物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.04}Ni_{0.65}Co_{0.20}Al_{0.15}O_2$ が得られる。

【0083】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.77$ 、 $D90/D50 = 1.26$ 、 $D50 = 10.5$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.01}Ni_{0.65}Co_{0.20}Al_{0.15}O_2$ が得られる。

【0084】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.80$ 、 $D90/D50 = 1.28$ 、 $D50 = 8.6$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.01}Ni_{0.77}Co_{0.20}Al_{0.03}O_2$ が得られる。

【0085】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D$

10

20

30

40

50

50 = 0.73、 $D90 / D50 = 1.48$ 、 $D50 = 8.0$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{0.95}Ni_{0.7}Co_{0.3}O_2$ が得られる。

【0086】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.74$ 、 $D90 / D50 = 1.34$ 、 $D50 = 10.0$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{0.98}Ni_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O_2$ が得られる。

10

【0087】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.75$ 、 $D90 / D50 = 1.36$ 、 $D50 = 7.0$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{0.95}Ni_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$ が得られる。

【0088】

所定の組成比のコバルトイオンとカルシウムイオンとマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.70$ 、 $D90 / D50 = 1.35$ 、 $D50 = 11.5$ である。得られる共沈物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約1000 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.0}Co_{0.9997}Ca_{0.0002}Mg_{0.0001}O_2$ が得られる。

20

【0089】

所定の組成比のコバルトイオンとジルコニウムイオンを含む水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.68$ 、 $D90 / D50 = 1.46$ 、 $D50 = 16.8$ である。得られる共沈物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約1000 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.0}Co_{0.998}Zr_{0.002}O_2$ が得られる。

30

【0090】

所定の組成比のコバルトイオンとジルコニウムイオンとマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.7$ 、 $D90 / D50 = 1.20$ 、 $D50 = 11.6$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約1000 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.0}Co_{0.997}Zr_{0.002}Mg_{0.001}O_2$ が得られる。

【0091】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.73$ 、 $D90 / D50 = 1.23$ 、 $D50 = 7.5$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.0}Co_{0.7}Ni_{0.298}Mg_{0.002}O_2$ が得られる。

40

【0092】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとジルコニウムイオンとマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10 / D50 = 0.71$ 、 $D90 / D50 = 1.32$

50

、 $D50 = 9.0$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.00}Co_{0.7}Ni_{0.278}Zr_{0.002}Mg_{0.02}O_2$ が得られる。

【0093】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.71$ 、 $D90/D50 = 1.35$ 、 $D50 = 8.0$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと硫酸リチウムを混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.00}Ni_{0.7}Co_{0.200}Al_{0.10}S_{0.002}O_{1.998}$ が得られる。

10

【0094】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとマンガンイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.77$ 、 $D90/D50 = 1.29$ 、 $D50 = 7.6$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムとフッ化リチウムを混合し、大気雰囲気中にて約950 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.02}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}F_{0.002}O_{1.999}$ が得られる。

【0095】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとマンガンイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.75$ 、 $D90/D50 = 1.30$ 、 $D50 = 5.2$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと酸化ホウ素を混合し、大気雰囲気中にて約950 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.02}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}B_{0.003}O_{1.998}$ が得られる。

20

【0096】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとアルミニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下し、共沈させ、沈殿物を得る。沈殿物の粒度分布の体積累積頻度は $D10/D50 = 0.75$ 、 $D90/D50 = 1.3$ 、 $D50 = 10.2$ である。得られる沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムと酸化ホウ素を混合し、大気雰囲気中にて約750 で約10時間焼成する。そして乳鉢にて粉碎し $Li_{1.02}Ni_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}B_{0.003}O_{1.998}$ が得られる。

30

【0097】

上記で得られる正極活物質の、一次回帰直線の傾きは、 $1.5 \sim 2.66$ である。

【0098】

つぎに本発明の非水電解質二次電池について説明する。

正極合剤において、導電剤は、特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコースト等の無定形炭素などの炭素材料が挙げられる。

好ましくは、アセチレンブラックおよび/または人造黒鉛である。これらは伝導性に優れるため、さらにサイクル特性および負荷特性が向上する。

40

【0099】

正極合剤は、製造方法を特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0100】

(1) 正極活物質の作製

上述した本発明の正極活物質の製造方法により、正極活物質を得ることができる。

【0101】

(2) 正極合剤の調整

得られた正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。

50

【0102】

本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

即ち、本発明の非水電解質二次電池は、本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池である。本発明の非水電解質二次電池は、その正極活物質の少なくとも一部として本発明の正極活物質を用いていればよい。

以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

【0103】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、LiAl合金、LiSn合金、LiPb合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料としては、例えば、グラファイト、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、酸化スズ、酸化チタン等の酸化物が挙げられる。

10

【0104】

電解質としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定されない。電解質には、電解液も含まれる。

電解液の溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。

20

【0105】

電解液のリチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

上述した溶媒とリチウム塩とを混合して電解液とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸液性を有するポリマーに吸収させて使用してもよい。

更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

30

【0106】

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。

【0107】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドアクリル樹脂等が挙げられる。

【0108】

本発明の正極活物質と、上述した負極活物質、電解質、セパレーターおよび結着剤を用いて、定法に従い、リチウムイオン二次電池とすることができる。

これにより従来達成できなかった優れた電池特性が実現できる。

40

【0109】

正極活物質として、本発明の正極活物質とともにマンガン酸リチウムを用いることにより、サイクル特性、負荷特性および熱安定性が向上するだけでなく、過充電特性および安全性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0110】

一般式 $Li_a Mn_{3-a} O_4 + f$ (aは0.8 \leq a \leq 1.2を満たす数を表し、fは-0.5 \leq f \leq 0.5を満たす数を表す。) で表されるマンガン酸リチウムが好ましい。前記マンガン酸リチウムは、その一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なく

50

とも1種で置換されていてもよい。

【0111】

本発明の正極活物質とともに用いるマンガン酸リチウムは、少なくともスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質である。このリチウム遷移金属複合酸化物の好適な態様として、以下の(i)~(vii)が挙げられる。

【0112】

(i)一般式 $Li_{1+a}Mg_bTi_cMn_{2-a-b-c}B_dO_{4+e}$ (aは-0.2 a 0.2を満たす数を表し、bは0.005 b 0.10を満たす数を表し、cは0.005 c 0.05を満たす数を表し、dは0.002 d 0.02を満たす数を表し、eは-0.5 e 0.5を満たす数を表す。)で表される態様。

10

【0113】

態様(i)は、サイクル特性、高温サイクル特性および負荷特性に優れる。

態様(i)において、aは、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガンの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。

態様(i)において、bは、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上であるのがより好ましく、また、0.08以下であるのが好ましく、0.07以下であるのがより好ましい。bが大きすぎると、+3価のマンガンイオンが減少するため充放電容量は低下する。bが小さすぎると、遷移金属のイオンの溶出が増大し、ガス発生を引き起こすため、高温特性が劣化する。

態様(i)において、cは、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上であるのがより好ましく、また、0.08以下であるのが好ましく、0.07以下であるのがより好ましい。cが大きすぎると、充放電効率が低下する。cが小さすぎると、十分な負荷特性、サイクル特性が得られない。

20

態様(i)において、dは、0.003以上であるのが好ましく、また、0.008以下であるのが好ましい。dが大きすぎると、初期容量が低下する。また、遷移金属のイオンの溶出が増大し、ガス発生を引き起こすため、高温特性が劣化する。dが小さすぎると、一次粒子径が成長しないため、粒子の充填性が向上しない。

【0114】

(ii)リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

30

【0115】

チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を有することで、リチウムマンガン複合酸化物粒子の単位格子の格子定数は上昇し、粒子内のリチウムイオンの易動度は上昇しインピーダンスを低減することができると考えられる。このためサイクル特性および高温サイクル特性の向上を損なわずに、出力特性が向上すると考えられる。

【0116】

(iii)リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種と、硫黄とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

40

【0117】

態様(iii)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、さらに、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.3重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.3重量%より多いと、水分吸着により電池の膨れが生じる場合がある。

【0118】

硫黄はどのような形で存在してもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電荷を除いた原子の集団およびスルホ基を

50

含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

【0119】

態様(iii)において、硫黄以外の元素を含有する理由は、態様(ii)と同様である。

態様(iii)においては、上記各元素を含有することで、各元素の相乗効果により、高い充放電容量を有し、かつ、結着性および表面の平滑性に優れる正極板を得ることができる。

10

【0120】

リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくとも粒子の表面に硫酸根を有していてもよい。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、粒子の周りの電子の移動抵抗が極めて小さくなり、その結果、電子の通りやすさが向上し、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

また、本発明の正極活物質を用いて高電圧電池(例えば、リチウム遷移金属複合酸化物として $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ を用いた電池)とした場合、従来の高電圧電池において問題であった充電時における電解質の分解が抑制され、その結果、サイクル特性が向上する。電解質の分解反応は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と電解質との界面において、リチウム遷移金属複合酸化物が触媒として起こると考えられているが、電解質を分解させる働きのない硫酸根でリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全部または一部が被覆されることにより、電解質と触媒との接触面積が減り、上記反応が抑制されると考えられる。

20

【0121】

本発明において、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、サイクル特性および負荷特性が向上する。

30

【0122】

また、硫酸根は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、硫酸根の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法、X線光電子分光法で解析することができる。

また、硫酸根の定量としては、種々の方法を用いることができる。例えば、ICP発光分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0123】

(iv)リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種と、硫黄と、ナトリウムおよび/またはカルシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

40

【0124】

態様(iv)においては、ナトリウムおよび/またはカルシウムを含有することにより、ホウ素(好ましくは、ホウ素と硫黄)との相乗効果により、マンガンイオンの溶出をさらに抑制することができ、実用レベルの優れたサイクル特性を実現することができる。

態様(iv)において、ナトリウムおよび/またはカルシウム以外の元素を含有する理由は、態様(ii)および(iii)と同様である。

【0125】

(v)リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムとを

50

有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0126】

アルミニウムおよび/またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れをさらに抑制することができる。

【0127】

(v i) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、ホウ素とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0128】

ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。 10

【0129】

(v i i) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_bMn_{2-a-b}B_cO_{4+d}$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウムを表し、aは $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 < b < 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 < c < 0.02$ を満たす数を表し、dは $-0.5 < d < 0.5$ を満たす数を表す。) で表される態様。

【0130】

態様(v i i)は、サイクル特性、負荷特性、保存特性および充放電容量に優れ、かつ、電池の膨れが少ない。

態様(v i i)において、aは、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガンの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。 20

態様(v i i)において、bは、0より大きいのが好ましく、0.05以上であるのがより好ましい。アルミニウムおよび/またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れを更に抑制することができる。bは0.15以下であるのが好ましい。bが大きすぎると、放電容量が低下する。

態様(v i i)において、cは、0より大きいのが好ましく、0.001以上であるのがより好ましい。ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。cは0.01以下であるのが好ましい。cが大きすぎると、サイクル特性が低下する。 30

【0131】

本発明の正極活物質とともに用いるマンガン酸リチウムは、製造方法は特に限定されないが、例えば、次のようにして製造することができる。

【0132】

化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、粉末状の化合物をそのまま混合して原料混合物とする方法；水および/または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈降させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。 40

ついで、原料混合物を焼成し、マンガン酸リチウムが得られる。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉碎し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0133】

本発明の正極活物質を用いて正極を製造する好ましい方法を以下に説明する。

本発明の正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。得られた正極合剤をスラリーまたは混練物とし、アルミニウム箔等の帯状の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して正極活物質層を帯状集電体に形成させる。 50

図5は、正極の模式的な断面図である。図5に示されているように、正極13は、正極活物質5を結着剤4により帯状集電体12上に保持させてなる。

【0134】

本発明の正極活物質は、導電剤粉末との混合性に優れ、電池の内部抵抗が小さいと考えられる。したがって、充放電特性、特に放電容量に優れる。

また、本発明の正極合剤は、結着剤と混練するとき、流動性に優れ、また、結着剤の高分子と絡まりやすく、優れた結着性を有する。

さらに、本発明の正極活物質は、粗大粒子を含まず、球状であるため、作製した正極の塗膜面の表面が平滑性に優れたものになる。このため、正極板の塗膜面は結着性に優れ、剥がれにくくなる。また、表面が平滑で充放電に伴う塗膜面表面のリチウムイオンの出入りが均一に行われるため、サイクル特性において顕著な改善がみられる。

【0135】

リチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型等とすることができる。

図6は、円筒型電池の模式的な断面図である。図6に示されるように、円筒型電池20においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とがセパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

図7は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。図7に示されるように、コイン型電池30においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、負極11とが、セパレーター14を介して、積層されている。

図8は、角型電池の模式的な斜視図である。図8に示されるように、角型電池40においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とが、セパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

【0136】

正極、負極、セパレーターおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、下記Iを正極の正極活物質として、下記IIを負極の負極活物質として用いる非水電解質二次電池を得ることができる。

I：本発明に記載の非水電解質二次電池用正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物と、一般式 $Li_a Mn_{3-a} O_{4+f}$ (aは0.8 a 1.2を満たす数を表し、fは-0.5 f 0.5を満たす数を表す。) で表されるマンガン酸リチウムを、前記リチウム遷移金属複合酸化物の重量をAとし、前記コバルト酸リチウム及び/又は前記ニッケル酸リチウムの重量をBとした場合に $0.2 B / (A + B) 0.8$ の範囲になるように混合する非水電解質二次電池用正極活物質。

II：金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる非水電解質二次電池用負極活物質。

【0137】

この非水電解質二次電池は、サイクル特性、負荷特性および熱安定性が向上するだけでなく、過充電特性、安全性にも優れている。正極活物質は、 $0.4 B / (A + B) 0.6$ の範囲になるように混合することが好ましい。 $0.4 B / (A + B) 0.6$ の範囲であれば、過充電特性、安全性の向上が著しいからである。負極活物質に用いられるリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなる一般式が $Li_a Ti_b O_{4+c}$ (aは0.8 a 1.5を満たす数を表し、bは1.5 b 2.2を満たす数を表し、cは-0.5 c 0.5を満たす数を表す。) で表される非水電解質二次電池用負極活物質が好ましい。このとき、さらにサイクル特性および出力特性が向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

【0138】

本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の用途は特に限定されない。例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワー

10

20

30

40

50

プロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク(CD)プレーヤ、ビデオムービ、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オープン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源として用いることができる。

10

さらに、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【実施例】

【0139】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0140】

1. 正極活物質の作製

〔実施例1〕

所定の組成比のコバルトイオンおよびニッケルイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下した。ここに、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、コバルトおよびニッケルを沈殿させ、コバルトおよびニッケルの塩を得た。

20

沈殿物の粒度分布の体積累積頻度が、 $D_{10}/D_{50} = 0.81$ 、 $D_{90}/D_{50} = 1.18$ 、 $D_{50} = 8.7$ のものを選択した。選択した沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、酸化アルミニウムおよび水酸化リチウム一水和物と混合し、大気雰囲気中にて約750で約10時間焼成した。これを粉砕して、正極活物質を得た。得られた正極活物質の組成比は、Liが1.04、Niが0.7、Coが0.2、Alが0.1であった。

一次回帰直線の傾きは、1.9であった。

【0141】

〔実施例2〕

所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオンおよびマンガンイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下した。ここに、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、コバルト、ニッケルおよびマンガン沈殿させ、コバルト、ニッケルおよびマンガンの塩を得た。

30

沈殿物の粒度分布の体積累積頻度が、 $D_{10}/D_{50} = 0.72$ 、 $D_{90}/D_{50} = 1.36$ 、 $D_{50} = 7.0$ のものを選択した。選択した沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、炭酸リチウムを混合し、大気雰囲気中にて約950で約10時間焼成した。これを粉砕して、正極活物質を得た。得られた正極活物質の組成比は、Liが1.02、Niが0.33、Coが0.33、Mnが0.33であった。

一次回帰直線の傾きは、2.0であった。

【0142】

〔比較例1〕

所定の組成比のコバルトイオンおよびニッケルイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下した。

ここに、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、攪拌しコバルトおよびニッケルを沈殿させ、コバルトおよびニッケルの塩を得た。

沈殿物の粒度分布の体積累積頻度が、 $D_{10}/D_{50} = 0.51$ 、 $D_{90}/D_{50} = 1.89$ 、 $D_{50} = 10.0$ のものを選択した。選択した沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、酸化アルミニウムおよび水酸化リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750で約10時間焼成した。これを粉砕して、正極活物質を得た。得られた正極活物質の組成比は、Liが1.04、Niが0.7、Coが0.2、Alが0.1であった。

50

一次回帰直線の傾きは、2.1であった。

【0143】

〔比較例2〕

所定の組成比のコバルトイオンおよびニッケルイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下した。

ここに、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、攪拌しコバルトおよびニッケルを沈殿させ、コバルトおよびニッケルの塩を得た。

沈殿物の粒度分布の体積累積頻度が、 $D_{10}/D_{50} = 0.77$ 、 $D_{90}/D_{50} = 1.26$ 、 $D_{50} = 10.3$ のものを選択した。選択した沈殿物を濾過、水洗後、乾燥したのち、酸化アルミニウムおよび水酸化リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約750で約10時間焼成した。これを粉砕して、正極活物質を得た。得られた正極活物質の組成比は、Liが1.04、Niが0.7、Coが0.2、Alが0.1であった。

【0144】

なお、実施例および比較例において、正極活物質の組成は、誘導結合高周波プラズマ分光分析法（ICP分光分析法）により求めた。

【0145】

2. 正極活物質の性状

(1) 一次回帰直線の傾きおよびリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差

得られた正極活物質の元素分析を、各元素の発光電圧により元素分析を行うパーティクルアナライザ「PT-1000」（横河電機（株）製）を用いて、実施した。その後、一次回帰直線の傾きおよびリチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差を求めた。

【0146】

(2) 正極活物質の粒度分布

得られた正極活物質の粒度分布を、レーザー回折散乱法により測定し、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、粒子径の標準偏差を求めた。

【0147】

3. 正極活物質の評価

実施例1、比較例1および比較例2で得られた各正極活物質について、試験用二次電池を作製して、以下のようにして評価した。

【0148】

試験用二次電池は、以下のようにして作製した。

正極活物質の粉末90重量部と、導電剤となる炭素粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン溶液（ポリフッ化ビニリデン量として5重量部）とを混練してペーストを調製した。得られたペーストを正極集電体に塗布し、負極がカーボンである試験用二次電池を得た。

【0149】

(1) 200サイクル後の放電容量維持率

充電電位4.2V、放電電位2.75V、放電負荷1C（なお、1Cは、1時間で放電が終了する電流負荷である。）の条件で充放電を繰り返し行い、200サイクル後の放電容量を測定した。得られた200サイクル後の放電容量の値を1サイクル後の放電容量の値で除して、200サイクル後の放電容量維持率を求め、サイクル特性を評価した。

【0150】

(2) インピーダンスの測定

測定にはSI1287及びSI1260（SOLARTRON社製）を使用した。試験用二次電池の正負極に設けたリード線に測定機のクリップを取り付け、交流インピーダンス法により内部インピーダンスを測定した。逢坂哲彌、2D16、電池討論会予稿集（1999）と同形状のCole-Coleプロットが得られた。図3に示した等価回路に従って解析し、正極抵抗を算出した。正極抵抗が小さいほど出力特性が良いといえる。実施例1を基準としたときの増減の割合（%）で示す。

【0151】

10

20

30

40

50

(3) 熱安定性

試験用二次電池を用いて、定電流による充放電を行いなじませた。その後、CC-CV充電、終止電圧4.3V、充電終止電流0.02mAにて0.2Cレートで充電を行った。充電が完了した後、試験用二次電池から正極を取り出し、試験用二次電池に使用した電解液に含まれる一成分の溶液で洗浄して乾燥させ、正極から正極活物質を削り取った。アルミニウムセルに、電解液に使用するエチレンカーボネートと、正極から削り取った正極活物質を0.40:1.0の重量比で入れ、示差走査熱量を昇温速度4.5/minで測定した。

示差走査熱量分析(DSC: Differential Scanning Calorimetry)は、物質および基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の差を温度の関数として測定する方法である。低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しなかったが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大した。この時の温度を発熱開始温度とした。発熱開始温度が高いほど熱安定性がよい。

【0152】

結果を第1表に示す。なお、表中、「-」は、該当する項目を測定していないことを示す。

第1表から明らかなように、本発明の正極活物質は、熱安定性および出力特性に優れることが分かる。また、サイクル特性も優れる。

【0153】

【表1】

第1表

	一次回帰直線の傾き	D10/D50	D90/D50	D50	リチウムに起因する発光電圧の三乗根の標準偏差	粒子径の標準偏差	放電容量維持率(%)	熱安定性(°C)	インピーダンス(%)
実施例1	1.9	0.79	1.25	7.7	1.06	0.07	88	189	0.0
比較例1	2.1	0.51	1.89	8.7	—	0.25	—	179	13.6
比較例2	—	0.77	1.26	9.6	—	0.09	—	183	9.1

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、非水電解質二次電池に利用することができる。

本発明の非水電解質二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル機器および電気自動車用バッテリー等の電源等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0155】

【図1】図1は、本発明の正極活物質(実施例1)において、リチウムニッケル複合酸化物粒子のニッケル原子に起因する発光電圧値の三乗根をX値とし、リチウム原子に起因する発光電圧値の三乗根をY値としたときの(X, Y)の分布を表す散布図である。

【図2】図2は、図1において、一次回帰直線を表した図である。

【図3】図3は、電池の等価回路を示した図である。

【図4】図4は、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。

【図5】図5は、正極の模式的な断面図である。

【図6】図6は、円筒型電池の模式的な断面図である。

【図7】図7は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。

【図8】図8は、角型電池の模式的な斜視断面である。

【符号の説明】

【0156】

10

20

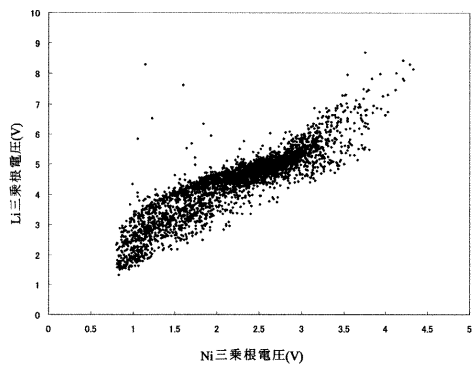
30

40

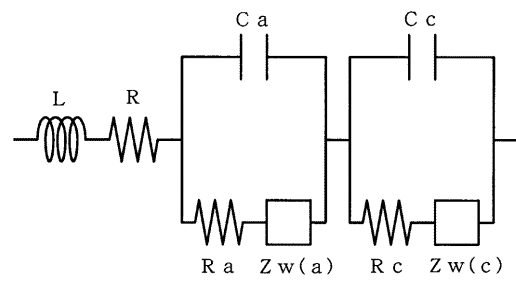
50

- 1 3 a サイト
- 2 6 c サイト
- 3 3 b サイト
- 4 結着剤
- 5 活物質
- 1 1 負極
- 1 2 集電体
- 1 3 正極
- 1 4 セパレーター
- 2 0 円筒型電池
- 3 0 コイン型電池
- 4 0 角型電池

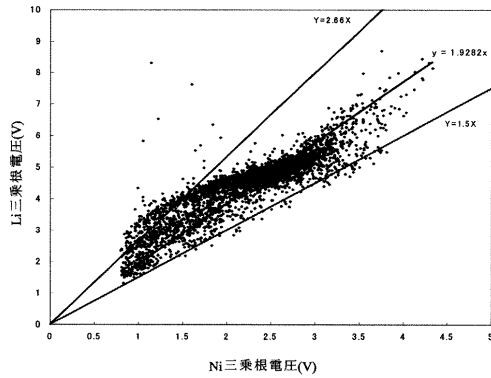
【 図 1 】



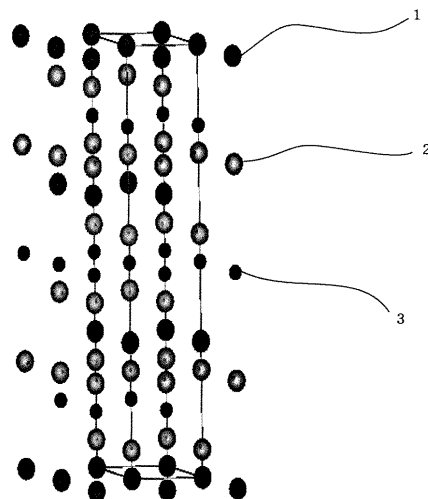
【 図 3 】



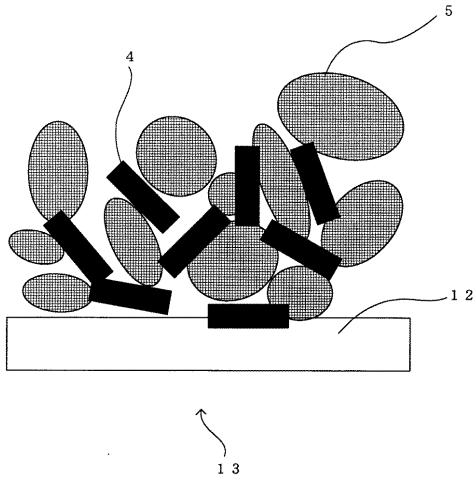
【 図 2 】



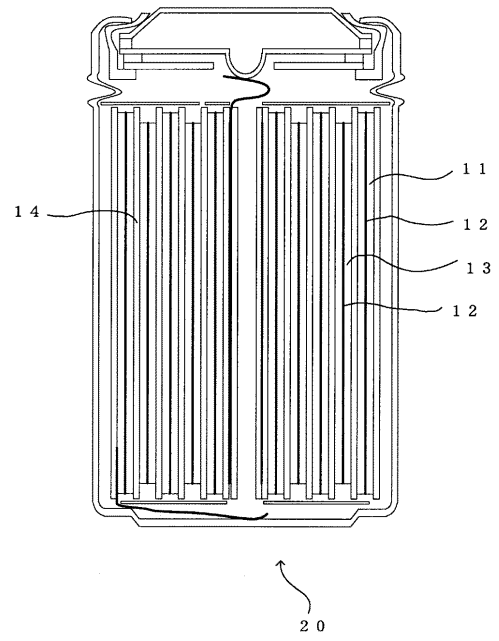
【 図 4 】



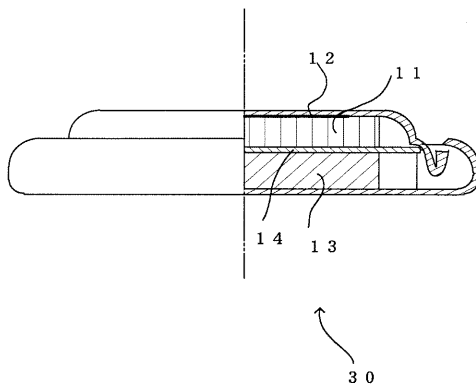
【図5】



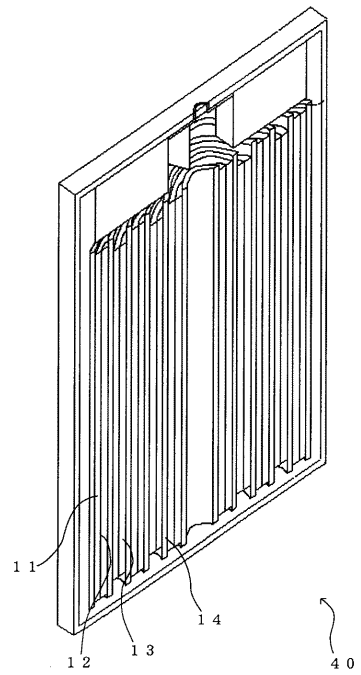
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08
CB12 DA04 DA19 EA08 EA24 FA05 FA17 HA05 HA07 HA18