

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6090662号
(P6090662)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-51268 (P2013-51268)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(22) 出願日	平成25年3月14日(2013.3.14)	(74) 代理人	100127513 弁理士 松本 悟
(65) 公開番号	特開2014-29828 (P2014-29828A)	(72) 発明者	遠藤 大輔 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ 内
(43) 公開日	平成26年2月13日(2014.2.13)	(72) 発明者	村松 弘将 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ 内
審査請求日	平成27年10月16日(2015.10.16)	審査官	神野 将志
(31) 優先権主張番号	特願2012-146295 (P2012-146295)		
(32) 優先日	平成24年6月29日(2012.6.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、リチウム二次電池用電極、リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- NaFeO₂ 型結晶構造を有し、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属、 $x > 0$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム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、 $(1 + \frac{x}{y}) / (1 - \frac{x}{y})$ で表される前記Meに対するLiのモル比 Li/Me が1.2以上1.5以下であり、1900ppm以上8000ppm以下のNaが含まれ、粒度分布測定における50%粒子径(D50)が1μm以上5μm以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】

請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物の合成にあたる前駆体は、Co、Ni及びMnを含む遷移金属の水酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の合成にあたり、焼成工程において、前記Co、Ni及びMnを含む遷移金属の水酸化物前駆体に、リチウム化合物と共にナトリウム化合物を混合することを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

【請求項5】

請求項4に記載のリチウム二次電池用電極を備えたりチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、その正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極、その電極を備えたりチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池、特にリチウム二次電池は、携帯用端末等に広く搭載されている。これらの非水電解質二次電池には、正極活物質として主に LiCoO_2 が用いられている。しかし、 LiCoO_2 の放電容量は120～130mAh/g程度である。

10

【0003】

また、リチウム二次電池用正極活物質材料として、 LiCoO_2 と他の化合物との固溶体が知られている。 -NaFeO_2 型結晶構造を有し、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 の3つの成分の固溶体である $\text{Li}[\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$)」が、2001年に発表された。前記固溶体の一例である、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、150～180mAh/gの放電容量を有しており、充放電サイクル性能の点でも優れる。

【0004】

20

上記のようないわゆる「 LiMeO_2 型」活物質に対し、遷移金属(Me)の比率に対するリチウム(Li)の組成比率 Li/Me が1より大きく、例えば Li/Me が1.25～1.6であるいわゆる「リチウム過剰型」活物質が知られている(たとえば、特許文献1～4参照)。このような材料は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ ($x > 0$)と表記することができる。ここで、遷移金属(Me)の比率に対するリチウム(Li)の組成比率 Li/Me をとすると、 $\text{Li}/\text{Me} = (1+x)/(1-x)$ であるから、例えば、 Li/Me が1.5のとき、 $x = 0.2$ である。

【0005】

特許文献1及び2には、一般式 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)のリチウム二次電池用活物質が記載され、MをMn、Co及びNiから選択された一種以上とすること、MをMnとすることも記載され、このLiを富化した活物質は、結晶構造が安定化し、これを使用することにより放電容量が大きいリチウム二次電池が得られることが示されている。

30

【0006】

特許文献3には、「周期律表の7A族及び8A族から選択された少なくとも1種の遷移金属をMe、このMeとは異なる遷移金属をMtとし、Mt、Na、K、Rb、Cs、Al、Ga、In、Tl、B、Mg、Ca、Sr、Ba及びPbからなる群から選択された少なくとも1種の元素をAとしたとき、 $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{A}_{(1-y)}\text{O}_{(1+x)}$ (但し、 $1.3 < x < 2.5$ 、 $0.5 < y < 0.999$)で現わされる組成を有し、六方晶の結晶構造をもつ複合酸化物からなる正極活物質を有することを特徴とするリチウム電池。」(請求項1)が記載され、このLiを富化した正極活物質は、結晶構造が安定化し、これを使用することによりエネルギー密度が大きいリチウム電池が得られることが示され、また、実施例として、xが1.3、MeがMn、AがCoである正極活物質が示されている。

40

【0007】

特許文献4には、「 -NaFeO_2 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体が含有するLi、Co、Ni及びMnの組成比が、 $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_{y/2}\text{Mn}_{2x/3+y/2}$ ($x+y < 1$ 、 $0 < y < 1-x-y = z$)を満たし、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(x) - \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2(y) - \text{LiCoO}_2(z)$ 系三角相図において、(x, y, z)が、点A(0.45, 0.55, 0)、点B(0.63, 0.37

50

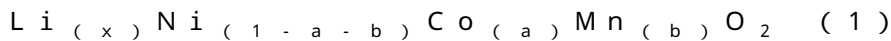
、点C(0.7, 0.25, 0.05)、点D(0.67, 0.18, 0.15)、点E(0.75, 0, 0.25)、点F(0.55, 0, 0.45)、及び点G(0.45, 0.2, 0.35)を頂点とする七角形A B C D E F Gの線上又は内部に存在する範囲の値で表され、かつ、X線回折測定による(003)面と(104)面の回折ピークの強度比が、充放電前において $I_{(003)} / I_{(104)} = 1.56$ であり、放電末において $I_{(003)} / I_{(104)} > 1$ であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質。」(請求項1)が記載され、このLiを富化した活物質を使用することにより、放電容量が大きく、特に4.3V以下の電位領域における放電容量が大きいリチウム二次電池が得られることが示されている。

【0008】

一方、Li及び遷移金属元素(Co、Ni、Mnなど)で構成されたりチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質が、アルカリ成分を含有することも公知である(特許文献5~7参照)。

【0009】

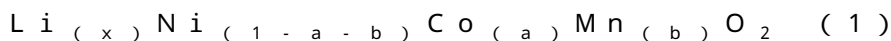
特許文献5には、「下記一般式(1)：



(式中、xは $0.98 < x < 1.20$ 、aは $0 < a < 0.5$ 、bは $0 < b < 0.5$ である。)

で表わされるリチウム複合酸化物であり、一次粒子の表層部に存在している残存アルカリ量が4000ppm以下であり、一次粒子の表層部に存在している硫酸根の量が500~11000ppmであることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。」(請求項1)

「リチウム化合物と、ニッケル化合物と、コバルト化合物と、マンガン化合物と、を含有する焼成原料混合物を、950以下で焼成し、下記一般式(1)：



(式中、xは $0.98 < x < 1.20$ 、aは $0 < a < 0.5$ 、bは $0 < b < 0.5$ である。)

で表わされるリチウム複合酸化物を得る第一焼成工程と、該第一焼成工程で得られる前記一般式(1)で表わされるリチウム複合酸化物の洗浄及び硫酸塩の水溶液との接触を行い、硫酸塩水溶液処理物を得る硫酸塩水溶液処理工程と、該硫酸塩水溶液処理物を、400~800で焼成して、リチウム二次電池用正極活物質を得る第二焼成工程と、

を行い得られることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。」(請求項4)の発明が記載されている。この発明は、「一次粒子の表層部に存在している残存アルカリ量が少なく、且つ、サイクル特性に優れるリチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物を提供すること」(段落[0011])を目的とするものである。

【0010】

また、特許文献5には、「正極活物質の一次粒子の表層部に存在している残存アルカリ量については、試料5g、超純水100gをビーカーに計り採りマグネチックスターラーを用いて25で5分間分散させた。次いで、この分散液をろ過し、そのろ液30mlを自動滴定装置(型式COMTITE-2500)にて0.1N-HClで滴定し、試料中に存在している残存アルカリ量(リチウム量を測定して炭酸リチウムに換算した値)を算出した。」(段落[0103])と記載されている。

【0011】

特許文献6には、「非水電解質二次電池に用いられる正極活物質において、前記正極活物質は、リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物であって、前記リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物は、タンゲステンとニオブとを含有することを特徴とする正極活物質。」(請求項1)、「前記リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物に含まれる水溶性アルカリ分は、0.2wt%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の正極活物質。」(請求項4)の発

10

20

30

40

50

明が記載されている。この発明は、「優れた出力特性を有し、ガス発生が少ない正極活物質およびそれを用いた電池を提供することを目的とする」(段落[0009])ものである。

【0012】

また、特許文献6には、「正極活物質10gに純水50mlを添加し1時間攪拌後、濾過する。ろ液を適当な濃度に希釈後、指示薬としてフェノールフタレインを添加し、 H_2SO_4 溶液で滴定を行う。 H_2SO_4 溶液で中和されたアルカリ分は、全て水酸化リチウムであると仮定し、滴定結果から、正極活物質に対する水酸化リチウムの重量比を求める。この値を水溶性アルカリ分とする。」(段落[0056])と記載されている。

【0013】

特許文献7には、「 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有するナトリウム含有リチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体の化学組成式が、 $Li_{1+x-y}Na_yCo_aNi_bMn_cO_{2+d}$ ($0 < y \leq 0.1, 0.4$
 $c \leq 0.7, x+a+b+c=1, 0.1 \leq x \leq 0.25, -0.2 \leq d \leq 0.2$)を満たし、かつ、六方晶(空間群 $P3_112$)に帰属可能なX線回折パターンを有し、ミラー指数 hkl における(003)面の回折ピークの半値幅が 0.30° 以下であり、かつ、(114)面の回折ピークの半値幅が 0.50° 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質。」(請求項1)の発明が記載され、この発明によれば、「初期効率が高く、放電容量が大きい、なかでも低温における放電容量が大きいリチウム二次電池用活物質を提供できる」(段落[0038])ことが示されている。また、実施例として、共沈水酸化物前駆体を用いる方法により、Naの含有量(上記 y の値)を、 $0.01 \sim 0.1$ モルとすることが示されている(表1参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第6,677,082号明細書

【特許文献2】米国特許第7,135,252号明細書

【特許文献3】特開平10-106543号公報

【特許文献4】特開2010-86690号公報

【特許文献5】特開2011-124086号公報

【特許文献6】特開2009-140787号公報

【特許文献7】国際公開WO2012/039413

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

上記したいわゆる「リチウム過剰型」活物質の放電容量は、概して、いわゆる「 $LiMeO_2$ 型」活物質よりも大きい。しかしながら、正極活物質として「リチウム過剰型」活物質を用いたリチウム二次電池は、高率放電性能が十分でないといった課題があった。本発明は、上記課題を解決しようとするものであって、放電容量が大きく、かつ、高率放電性能が優れたリチウム二次電池用正極活物質、及びその正極活物質を用いたリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明においては、上記課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有し、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ (Me は Co 、 Ni 及び Mn を含む遷移金属、 $y > 0$)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム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、 $(1+x)/ (1-y)$ で表される前記 Me に対する Li のモル比 Li/Me が 1.2 以上 1.5 以下であり、 1900 ppm以上 8000 ppm以下の Na が含まれ、粒度分布測定における 50% 粒子径($D50$)が $1\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であることを特徴とするリ

10

20

30

40

50

チウム二次電池用正極活物質。

(2) 前記(1)のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物の合成にあたる前駆体は、Co、Ni及びMnを含む遷移金属の水酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

(3) 前記リチウム遷移金属複合酸化物の合成にあたり、焼成工程において、前記Co、Ni及びMnを含む遷移金属の水酸化物前駆体に、リチウム化合物と共にナトリウム化合物を混合することを特徴とする前記(2)のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

(4) 前記(1)のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

(5) 前記(4)のリチウム二次電池用電極を備えたりチウム二次電池。

【発明の効果】

10

【0017】

本発明によれば、新規なりチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を備えた放電容量が大きく、かつ、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明に係るリチウム二次電池用活物質が含有するリチウム遷移金属複合酸化物の組成は、高い放電容量が得られる点から、Co、Ni及びMnを含む遷移金属元素Me、並びに、Liを含有し、 $Li_{1+x}Me_1O_2$ ($x > 0$)と表記することができる、いわゆる「リチウム過剰型」のものである。

【0019】

20

前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素を構成するCo、Ni及びMn等の元素の比率は、求められる特性に応じて任意に選択することができる。

【0020】

本発明においては、組成式 $Li_{1+x}Me_1O_2$ において $(1+x)/(1-x)$ で表される遷移金属元素Meに対するLiのモル比 Li/Me は、1.2以上又は1.6以下とすることで、放電容量が大きいリチウム二次電池を得ることができるので、1.2~1.6とすることが好ましい。なかでも、放電容量が特に大きく、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得ることができるという観点から、前記 Li/Me が1.25~1.5のものを選択することがより好ましい。

【0021】

30

放電容量が大きく、初期充放電効率が優れたリチウム二次電池を得ることができるという点で、遷移金属元素Meに対するCoのモル比 Co/Me は、0.02~0.23が好ましく、0.04~0.21がより好ましく、0.06~0.17が最も好ましい。

【0022】

また、放電容量が大きく、初期充放電効率が優れたリチウム二次電池を得ることができるという点で、遷移金属元素Meに対するMnのモル比 Mn/Me は0.63~0.72が好ましく、0.65~0.71がより好ましい。

【0023】

本発明においては、上記の組成式 $Li_{1+x}Me_1O_2$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属、 $x > 0$)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物に、Naが2000 ppm以上8000 ppm以下含まれることを特徴とする。1900 ppm未満では、高率放電性能の向上が十分ではなく、8000 ppmを超えると、高率放電性能が低下するので、高率放電性能を向上させるために、Naの含有量は、1900 ppm以上8000 ppm以下が好ましく、2000 ppm以上8000 ppm以下がより好ましく、3000 ppm以上6000 ppm以下が特に好ましい。

40

【0024】

Naの含有量を上記の範囲に調製するために、後述する水酸化物前駆体を作製する工程において、水酸化ナトリウム等のナトリウム化合物を中和剤として使用し、洗浄工程でNaを残存させる方法、及び/又は、その後の焼成工程において炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物を添加する方法を採用することができる。

50

【 0 0 2 5 】

本発明においては、リチウム二次電池用正極活物質の水酸化物前駆体が、1900 ppm以上のNaを含むか、又は、例えば500 ppm以上のNaを含む水酸化物前駆体にナトリウム化合物が添加されて、Na含有量が1900 ppm以上となるものである。

前駆体作製時の中和・洗浄工程における残存Na、添加したNaが、いわゆる「リチウム過剰型」のリチウム遷移金属複合酸化物の焼成工程において、1次粒子の成長抑制剤として作用することが推定され、このリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含有するリチウム二次電池の電極特性が向上すると考えられる。

【 0 0 2 6 】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、上記のような一般式で表され、本質的に、Li、Co、Ni及びMnからなる複合酸化物であり、少量のNaを含有するものであるが、本発明の効果を損なわない範囲で、Na以外のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、Fe、Zn等の3d遷移金属に代表される遷移金属など少量の他の金属を含有することを排除するものではない。

【 0 0 2 7 】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、 -NaFeO_2 構造を有している。合成後（充放電を行う前）の上記リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群 $P3_112$ あるいは $R3-m$ に帰属される。このうち、空間群 $P3_112$ に帰属されるものには、CuK管球を用いたエックス線回折図上、 $2\theta = 21^\circ$ 付近に超格子ピーク（ $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 型の単斜晶に見られるピーク）が確認される。ところが、一度でも充電を行い、結晶中のLiが脱離すると結晶の対称性が変化することにより、上記超格子ピークが消滅して、上記リチウム遷移金属複合酸化物は空間群 $R3-m$ に帰属されるようになる。ここで、 $P3_112$ は、 $R3-m$ における3a、3b、6cサイトの原子位置を細分化した結晶構造モデルであり、 $R3-m$ における原子配置に秩序性が認められるときに該 $P3_112$ モデルが採用される。なお、「 $R3-m$ 」は本来「 $R3m$ 」の「3」の上にバー「-」を施して表記すべきものである。

【 0 0 2 8 】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、六方晶の空間群 $P3_112$ あるいは $R3-m$ のいずれかに帰属され、CuK管球を用いたエックス線回折図上、 $2\theta = 18.6^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.20^\circ \sim 0.27^\circ$ 又は $44.1^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.26^\circ \sim 0.39^\circ$ であることが好ましい。こうすることにより、正極活物質の放電容量を大きくすることが可能となる。なお、 $2\theta = 18.6^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークは、空間群 $P3_112$ 及び $R3-m$ ではミラー指数hklにおける(003)面に、 $2\theta = 44.1^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークは、空間群 $P3_112$ では(114)面、空間群 $R3-m$ では(104)面にそれぞれ指数付けされる。

【 0 0 2 9 】

本発明において、リチウム二次電池用正極活物質及びその水酸化物前駆体は、粒度分布測定における50%粒子径(D50)が5 μm 以下である。リチウム遷移金属複合酸化物を水酸化物前駆体から作製する場合、炭酸塩前駆体から作製する場合と比較して、小粒子化が可能であり、5 μm 以下のものが得られる。本発明における「5 μm 以下」は、大粒径、例えば8~10 μm の粒子を粉碎して「5 μm 以下」としたのものは含まない。但し、粒径を揃えるために軽く粉碎することを排除するものではない。

【 0 0 3 0 】

次に、本発明のリチウム二次電池用活物質を製造する方法について説明する。

本発明のリチウム二次電池用活物質は、基本的に、活物質を構成する金属元素(Li, Mn, Co, Ni)を目的とする活物質(酸化物)の組成通りに含有する原料を調整し、これを焼成することによって得ることができる。但し、Li原料の量については、焼成中にLi原料の一部が消失することを見込んで、1~5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

目的とする組成の酸化物を作製するにあたり、Li, Co, Ni, Mnのそれぞれの塩

10

20

30

40

50

を混合・焼成するいわゆる「固相法」や、あらかじめCo, Ni, Mnを一粒子中に存在させた共沈前駆体を作製しておき、これにLi塩を混合・焼成する「共沈法」が知られている。「固相法」による合成過程では、特にMnはCo, Niに対して均一に固溶しにくいいため、各元素が一粒子中に均一に分布した試料を得ることは困難である。これまで文献などにおいては固相法によってNiやCoの一部にMnを固溶(LiNi_{1-x}Mn_xO₂など)しようという試みが多数なされているが、「共沈法」を選択する方が原子レベルで均一相を得ることが容易である。そこで、後述する実施例においては、「共沈法」を採用した。

【0031】

共沈前駆体を作製するにあたって、Co, Ni, MnのうちMnは酸化されやすく、Co, Ni, Mnが2価の状態では均一に分布した共沈前駆体を作製することが容易ではないため、Co, Ni, Mnの原子レベルでの均一な混合は不十分なものとなりやすい。特に本発明の組成範囲においては、Mn比率がCo, Ni比率に比べて高いので、水溶液中の溶存酸素を除去することが特に重要である。溶存酸素を除去する方法としては、酸素を含まないガスをバブリングする方法が挙げられる。酸素を含まないガスとしては、限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素(CO₂)等を用いることができる。また、水溶液中にヒドラジン等の還元剤を含有させておいてもよい。

【0032】

溶液中でCo, Ni及びMnを含有する化合物を共沈させて前駆体を製造する工程におけるpHは限定されるものではないが、前記共沈前駆体を共沈水酸化物前駆体として作製しようとする場合には、10.5~14とすることができる。タップ密度を大きくするためには、pHを制御することが好ましい。pHを11.5以下とすることにより、タップ密度を1.00g/cm³以上とすることができ、高率放電性能を向上させることができる。さらに、pHを11.0以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。

【0033】

前記共沈前駆体は、MnとNiとCoとが均一に混合された化合物であることが好ましい。本発明においては、正極活物質内部を密にし、小粒子化を可能とし、活物質が電極プレス時にロールに付着するのを防止するために、共沈前駆体を水酸化物とすることが好ましい。また、錯化剤を用いた晶析反応等を用いることによって、より高密度の大きな前駆体を作製することもできる。その際、Li源と混合・焼成することでより高密度の活物質を得ることができるので電極面積あたりのエネルギー密度を向上させることができる。

【0034】

前記共沈前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を一例として挙げるることができる。

【0035】

本発明においては、アルカリ性を保った反応槽に前記共沈前駆体の原料水溶液を滴下供給して共沈水酸化物前駆体を得る反応晶析法を採用する。ここで、中和剤を使用するが、本発明においては、水酸化ナトリウムを使用することが好ましい。後述の実施例に示されるように、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムの混合物ではなく、水酸化ナトリウムを使用することにより、引き続く洗浄工程でNaが除去されすぎてしまう虞を低減できる。

【0036】

前記原料水溶液の滴下速度は、生成する共沈前駆体の1粒子内における元素分布の均一性に大きく影響を与える。特にMnは、CoやNiと均一な元素分布を形成しにくいので注意が必要である。好ましい滴下速度については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、30ml/min以下が好ましい。放電容量を向上させるためには、滴下速度は10ml/min以下がより好ましく、5ml/min以下が最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0037】

また、反応槽内に錯化剤が存在し、かつ一定の対流条件を適用した場合、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続けることにより、粒子の自転および攪拌槽内における公転が促進され、この過程で、粒子同士が衝突しつつ、粒子が段階的に同心円球状に成長する。即ち、共沈前駆体は、反応槽内に原料水溶液が滴下された際の金属錯体形成反応、及び、前記金属錯体が反応槽内の滞留中に生じる沈殿形成反応という2段階での反応を経て形成される。従って、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続ける時間を適切に選択することにより、目的とする粒子径を備えた共沈前駆体を得ることができる。

【0038】

原料水溶液滴下終了後の好ましい攪拌継続時間については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、粒子を均一な球状粒子として成長させるために0.5h以上が好ましく、1h以上がより好ましい。また、粒子径が大きくなりすぎることによって電池の低SOC領域における出力性能が充分でないものとなる虞を低減させるため、15h以下が好ましく、10h以下がより好ましく、5h以下が最も好ましい。

10

【0039】

また、水酸化物前駆体及びリチウム遷移金属複合酸化物の2次粒子の粒度分布における累積体積が50%となる粒子径であるD50を5μm以下とするための好ましい攪拌継続時間は、制御するpHによって異なる。例えば、pHを11.5~14に制御した場合には、攪拌継続時間は3~10hが好ましく、pHを10.5~11.5に制御した場合には、攪拌継続時間は1~5hが好ましい。

20

【0040】

水酸化物前駆体の粒子を、中和剤として水酸化ナトリウム等のナトリウム化合物を使用して作製した場合、その後の洗浄工程において粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去するが、本発明においては、Naが2000ppm以上残存するような条件で洗浄除去することが好ましい。例えば、作製した水酸化物前駆体を吸引ろ過して取り出す際に、イオン交換水100mlによる洗浄回数を1回とするような条件を採用することができる。

【0041】

本発明のリチウム二次電池用活物質は、前記水酸化物前駆体とLi化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等を用いることで好適に製造することができる。但し、Li化合物の量については、焼成中にLi化合物の一部が消失することを見込んで、1~5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

30

【0042】

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物中のNaの含有量を3000ppm以上とするために、焼成工程においてLi化合物と共にNa化合物を、前記水酸化物前駆体と混合することが好ましい。Na化合物としては炭酸ナトリウムが好ましい。前記水酸化物前駆体中のNaの含有量は500~2000ppm程度であるが、Na化合物を混合することにより、Naの含有量を3000ppm以上とすることができる。

【0043】

焼成温度は、活物質の可逆容量に影響を与える。

焼成温度が高すぎると、得られた活物質が酸素放出反応を伴って崩壊すると共に、主相の六方晶に加えて単斜晶の $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 型に規定される相が、固溶相としてではなく、分相して観察される傾向がある。このような分相が多く含まれると、活物質の可逆容量の減少を導くので好ましくない。このような材料では、X線回折図上35°付近及び45°付近に不純物ピークが観察される。従って、焼成温度は、活物質の酸素放出反応の影響する温度未満とすることが好ましい。活物質の酸素放出温度は、本発明に係る組成範囲においては、概ね1000以上であるが、活物質の組成によって酸素放出温度に若干の差があるので、あらかじめ活物質の酸素放出温度を確認しておくことが好ましい。特に試料に含まれるCo量が多いほど前駆体の酸素放出温度は低温側にシフ

40

50

トすることが確認されているので注意が必要である。活物質の酸素放出温度を確認する方法としては、焼成反応過程をシミュレートするために、共沈前駆体とリチウム化合物を混合したものを熱重量分析(DTA-TG測定)に供してもよいが、この方法では測定機器の試料室に用いている白金が揮発したLi成分により腐食されて機器を痛めるおそれがあるので、あらかじめ500程度の焼成温度を採用してある程度結晶化を進行させた組成物を熱重量分析に供するのが良い。

【0044】

一方、焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極特性が低下する傾向がある。本発明においては、焼成温度は少なくとも700以上とすることが好ましい。十分に結晶化させることにより、結晶粒界の抵抗を軽減し、円滑なリチウムイオン輸送を促すことができる。

また、発明者らは、本発明活物質の回折ピークの半値幅を詳細に解析することで750までの温度で合成した試料においては格子内にひずみが残存しており、それ以上の温度で合成することでほとんどひずみを除去することができることを確認した。また、結晶子のサイズは合成温度が上昇するに比例して大きくなるものであった。よって、本発明活物質の組成においても、系内に格子のひずみがほとんどなく、かつ結晶子サイズが十分成長した粒子を志向することで良好な放電容量を得られるものであった。具体的には、格子定数に及ぼすひずみ量が2%以下、かつ結晶子サイズが50nm以上に成長しているような合成温度(焼成温度)及びLi/Me比組成を採用することが好ましいことがわかった。これらを電極として成型して充放電を行うことで膨張収縮による変化も見られるが、充放電過程においても結晶子サイズは30nm以上を保っていることが得られる効果として好ましい。即ち、焼成温度を上記した活物質の酸素放出温度にできるだけ近付けるように選択することにより、はじめて、可逆容量が顕著に大きい活物質を得ることができる。

【0045】

上記のように、好ましい焼成温度は、活物質の酸素放出温度により異なるから、一概に焼成温度の好ましい範囲を設定することは難しいが、モル比Li/Meが1.2~1.6である場合に放電容量を十分なものとするために、焼成温度を700~950とすることが好ましく、特にLi/Meが1.25~1.5においては700~900付近がより好ましい。

【0046】

本発明に係るリチウム二次電池に用いる非水電解質は、限定されるものではなく、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；
- ブチロラクトン、 - パレロラクトン等の環状エステル類；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等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5$

)₄NI, (C₃H₇)₄NBr, (n-C₄H₉)₄NClO₄, (n-C₄H₉)₄NI, (C₂H₅)₄N-maleate, (C₂H₅)₄N-benzoate, (C₂H₅)₄N-phthalate、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0048】

さらに、LiPF₆又はLiBF₄と、LiN(C₂F₅SO₂)₂のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げる事ができるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より望ましい。

【0049】

また、非水電解質として常温溶融塩やイオン液体を用いてもよい。

【0050】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、0.1mol/l~5mol/lが好ましく、さらに好ましくは、0.5mol/l~2.5mol/lである。

【0051】

負極材料としては、限定されるものではなく、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやSb, Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金(リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物(リチウム-チタン)、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料(例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等)等が挙げられる。

【0052】

本発明において、正極活物質の粉体は、粒度分布測定における50%粒子径(D50)が5μm以下であるが、負極材料の粉体は、平均粒子サイズ100μm以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサンの有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0053】

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0054】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

【0055】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%~50重量%が好ましく、特に0.5重量%~30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1~0.5μmの超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。

10

20

30

40

50

そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0056】

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0057】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0058】

正極及び負極は、前記主要構成成分（正極においては正極活物質、負極においては負極材料）、およびその他の材料を混練し合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒又は水に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、または圧着して50～250程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションローラーなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0059】

セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0060】

セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0061】

また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0062】

さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0063】

10

20

30

40

50

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0064】

本発明のリチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【0065】

従来の正極活物質も、本発明の活物質も、正極電位が4.5V（vs. Li/Li⁺）付近に至って充放電が可能である。しかしながら、使用する非水電解質の種類によっては、充電時の正極電位が高すぎると、非水電解質が酸化分解され電池性能の低下を引き起こす虞がある。したがって、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が4.3V（vs. Li/Li⁺）以下となるような充電方法を採用しても、十分な放電容量が得られるリチウム二次電池が求められる場合がある。本発明の活物質を用いると、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が4.5V（vs. Li/Li⁺）より低くなるような、例えば、4.4V（vs. Li/Li⁺）以下や4.3V（vs. Li/Li⁺）以下となるような充電方法を採用しても、約200mAh/g以上という従来の正極活物質の容量を超える放電電量を取り出すことが可能である。

【0066】

本発明に係る正極活物質が、高い放電容量を備えたものとするためには、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素が層状岩塩型結晶構造の遷移金属サイト以外の部分に存在する割合が小さいものであることが好ましい。これは、焼成工程に供する前駆体において、前駆体コア粒子のCo, Ni, Mnといった遷移金属元素が十分に均一に分布していること、及び、活物質試料の結晶化を促すための適切な焼成工程の条件を選択することによって達成できる。焼成工程に供する前駆体コア粒子中の遷移金属の分布が均一でない場合、十分な放電容量が得られないものとなる。この理由については必ずしも明らかではないが、焼成工程に供する前駆体コア粒子中の遷移金属の分布が均一でない場合、得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩型結晶構造の遷移金属サイト以外の部分、即ちリチウムサイトに遷移金属元素の一部が存在するものとなる、いわゆるカチオンミキシングが起こることに由来するものと本発明者らは推察している。同様の推察は焼成工程における結晶化過程においても適用でき、活物質試料の結晶化が不十分であると層状岩塩型結晶構造におけるカチオンミキシングが起こりやすくなる。前記遷移金属元素の分布の均一性が高いものは、X線回折測定結果を空間群R3-mに帰属した場合の（003）面と（104）面の回折ピークの強度比が大きいものとなる傾向がある。本発明において、X線回折測定による前記（003）面と（104）面の回折ピークの強度比は、 $I_{(003)} / I_{(104)} = 1.0$ であることが好ましい。また、充放電を経た放電末の状態において $I_{(003)} / I_{(104)} > 1$ であることが好ましい。前駆体の合成条件や合成手順が不適切である場合、前記ピーク強度比はより小さい値となり、しばしば1未満の値となる。

【0067】

本願明細書に記載した合成条件及び合成手順を採用することにより、上記のような高性能の正極活物質を得ることができる。とりわけ、充電上限電位を4.5V（vs. Li/Li⁺）より低く設定した場合、例えば4.4V（vs. Li/Li⁺）や4.3V（vs. Li/Li⁺）より低く設定した場合でも高い放電容量を得ることができるリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

【実施例】

【0068】

（実施例1）

硫酸コバルト7水和物14.08g、硫酸ニッケル6水和物21.00g及び硫酸マンガ5水和物65.27gを秤量し、これらの全量をイオン交換水200mlに溶解させ、Co: Ni: Mnのモル比が12.50: 19.94: 67.56となる2.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。一方、2Lの反応槽に750mlのイオン交換水を注ぎ、Arガスを30minバブリングさせることにより、イオン交換水中の溶存酸素を脱気した。反応槽の温度を50(±2)に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を700rpmの回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を3ml/minの速度で滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、2.0Mの水酸化ナトリウム及び0.5Mのアンモニアを含有する水溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に11.0(±0.05)を保つように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに3h継続した。攪拌の停止後、12h以上静置した。

10

次に、ブフナー漏斗(130mm)と吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した共沈水酸化物の粒子を分離し、さらにブフナー漏斗にイオン交換水を100ml注ぎ、ガラス棒で攪拌することで共沈化合物を洗浄した。この洗浄作業を1回行うことにより、粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄・除去した。つぎに、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、100にて乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、共沈水酸化物前駆体を作製した。

【0069】

前記共沈水酸化物前駆体1.768gに、水酸化リチウム1.102gを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li/Me(Co, Ni, Mn)のモル比(前記共沈水酸化物前駆体に対して混合した水酸化リチウムのモル比)が1.3である混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6MPaの圧力で成型し、直径25mmのペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が2gとなるように換算して決定した。前記ペレット1個を全長約100mmのアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉(型番: AMF20)に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から900まで10時間かけて昇温し、900で4h焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦10cm、幅20cm、奥行き30cmであり、幅方向20cm間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ポートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は5時間後には約200程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が100以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、このようにして、実施例1に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.13}Co_{0.11}Ni_{0.17}Mn_{0.59}O_2$ を作製した。

20

30

【0070】

(実施例2~6)

前記共沈水酸化物前駆体1.768gに、水酸化リチウム1.102gと共に炭酸ナトリウムを、実施例2については0.007g、実施例3については0.011g、実施例4については0.015g、実施例5については0.018g、実施例6については0.028g混合した他は、実施例1と同様にして、実施例2~6に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【0071】

(実施例7~12)

焼成温度を900から800に変更した他は、実施例1~6と同様にして、それぞれ実施例7~12に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0072】

(実施例13~18)

焼成温度を900から700に変更した他は、実施例1~6と同様にして、それぞれ実施例13~18に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0073】

(実施例19)

50

Li / Me (Co , Ni , Mn) のモル比を 1 . 3 から 1 . 2 5 に変更 (前記共沈水酸化物前駆体 1 . 7 8 8 g に、水酸化リチウム 1 . 0 7 1 g を混合) し、焼成温度を 9 0 0 から 7 0 0 に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 9 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.11}Co_{0.11}Ni_{0.18}Mn_{0.60}O_2$ を作製した。

【 0 0 7 4 】

(実施例 2 0)

Li / Me (Co , Ni , Mn) のモル比を 1 . 3 から 1 . 3 5 に変更 (前記共沈水酸化物前駆体 1 . 7 4 9 g に、水酸化リチウム 1 . 1 3 1 g を混合) し、焼成温度を 9 0 0 から 8 0 0 に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 0 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.15}Co_{0.11}Ni_{0.17}Mn_{0.57}O_2$ を作製した。

10

【 0 0 7 5 】

(実施例 2 1)

Li / Me (Co , Ni , Mn) のモル比を 1 . 3 から 1 . 4 に変更 (前記共沈水酸化物前駆体 1 . 7 2 9 g に、水酸化リチウム 1 . 1 6 0 g を混合) し、焼成温度を 9 0 0 から 8 0 0 に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 1 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.17}Co_{0.10}Ni_{0.17}Mn_{0.56}O_2$ を作製した。

【 0 0 7 6 】

20

(実施例 2 2)

Li / Me (Co , Ni , Mn) のモル比を 1 . 3 から 1 . 4 5 に変更 (前記共沈水酸化物前駆体 1 . 7 1 1 g に、水酸化リチウム 1 . 1 8 9 g を混合) した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 2 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.184}Co_{0.102}Ni_{0.163}Mn_{0.551}O_2$ を作製した。

【 0 0 7 7 】

(実施例 2 3)

Li / Me (Co , Ni , Mn) のモル比を 1 . 3 から 1 . 5 に変更 (前記共沈水酸化物前駆体 1 . 6 9 2 g に、水酸化リチウム 1 . 2 1 6 g を混合) した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 3 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.20}Co_{0.10}Ni_{0.16}Mn_{0.54}O_2$ を作製した。

30

【 0 0 7 8 】

(実施例 2 4)

共沈水酸化物前駆体を作製する工程において、滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに継続する時間を 3 h から 2 h に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 4 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【 0 0 7 9 】

(実施例 2 5)

共沈水酸化物前駆体を作製する工程において、滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに継続する時間を 3 h から 1 h に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 5 に係る Na を含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【 0 0 8 0 】

(比較例 1)

硫酸コバルト 7 水和物 1 4 . 0 8 g 、硫酸ニッケル 6 水和物 2 1 . 0 0 g 及び硫酸マンガ 5 水和物 6 5 . 2 7 g を秤量し、これらの全量をイオン交換水 2 0 0 m l に溶解させ、Co : Ni : Mn のモル比が 1 2 . 5 0 : 1 9 . 9 4 : 6 7 . 5 6 となる 2 . 0 M の硫酸塩水溶液を作製した。一方、2 L の反応槽に 7 5 0 m l のイオン交換水を注ぎ、Ar ガスを 3 0 m i n バブリングさせることにより、イオン交換水中の溶存酸素を脱気した。反応槽の温度を 5 0 (± 2) に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を 7 0 0 r p m の回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を 3 m l / m i n の速度

50

で滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、2.0 Mの水酸化ナトリウム及び0.5 Mのアンモニアを含有する水溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に11.0(±0.05)を保つように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに3h継続した。攪拌の停止後、12h以上静置した。

次に、ブフナー漏斗(130mm)と吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した共沈水酸化物の粒子を分離し、さらにブフナー漏斗にイオン交換水を100ml注ぎ、ガラス棒で攪拌することで共沈水酸化物を洗浄した。この洗浄作業を5回行うことにより、粒子表面に付着しているナトリウムイオンを十分洗浄・除去した。つぎに、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、100℃にて乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、共沈水酸化物前駆体を作製した。

10

【0081】

実施例1と同様に、前記共沈水酸化物前駆体に、水酸化リチウムを加えて焼成し、粒径を揃えるために粉碎して、比較例1に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.13}Co_{0.11}Ni_{0.17}Mn_{0.59}O_2$ を作製した。

【0082】

(比較例2~4)

共沈水酸化物前駆体を作製する際に滴下する水溶液中に2.0 Mの水酸化ナトリウムを含有させる代わりに、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを含有させること(比較例2は $Na/Li = 1/1$ [M]、比較例3は $Na/Li = 0.5/1.5$ [M])、水酸化ナトリウムを含有させないで2.0 Mの水酸化リチウムを含有させること(比較例4)に変更した他は、比較例1と同様にして、比較例2~4に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

20

【0083】

(実施例26、比較例5~7)

共沈水酸化物前駆体を作製する際に滴下する水溶液中に2.0 Mの水酸化ナトリウムを含有させる代わりに、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを $Na/Li = 0.5/1.5$ [M]の割合で含有させることに変更した他は、比較例1と同様にして、共沈水酸化物前駆体を作製した。この共沈水酸化物前駆体1.768gに、水酸化リチウム1.102gと共に炭酸ナトリウムを、実施例26については0.0088g、比較例5については0.0083g、比較例6については0.0078g、比較例7については0.0074g

30

混合し、焼成温度を900℃から800℃に変更した他は、実施例1と同様に、混合粉体を調製し、焼成して、実施例26、比較例5~7に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0084】

(実施例27)

共沈水酸化物前駆体を作製する際に滴下する水溶液中に2.0 Mの水酸化ナトリウムを含有させる代わりに、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを $Na/Li = 0.5/1.5$ [M]の割合で含有させることに変更した他は、比較例1と同様にして、共沈水酸化物前駆体を作製した。この共沈水酸化物前駆体1.788gに、水酸化リチウム1.071gと共に炭酸ナトリウムを0.0369g混合(Li/Meモル比を1.3から1.25に変更)し、焼成温度を900℃から700℃に変更した他は、実施例1と同様に、混合粉体を調製し、焼成して、実施例27に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【0085】

(実施例28)

共沈水酸化物前駆体を作製する際に滴下する水溶液中に2.0 Mの水酸化ナトリウムを含有させる代わりに、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを $Na/Li = 0.5/1.5$ [M]の割合で含有させることに変更した他は、比較例1と同様にして、共沈水酸化物前駆体を作製した。この共沈水酸化物前駆体1.729gに、水酸化リチウム1.160gと共に炭酸ナトリウムを0.0369g混合(Li/Meモル比を1.3から1.4に変更)

50

更)し、焼成温度を900 から800 に変更した他は、実施例1と同様に、混合粉体を調製し、焼成して、実施例28に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0086】

(実施例29)

共沈水酸化物前駆体を作製する際に滴下する水溶液中に2.0Mの水酸化ナトリウムを含有させる代わりに、水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを $Na/Li = 0.5/1.5$ [M]の割合で含有させることに変更した他は、比較例1と同様にして、共沈水酸化物前駆体を作製した。この共沈水酸化物前駆体1.692gに、水酸化リチウム1.216gと共に炭酸ナトリウムを0.0369g混合(Li/Meモル比を1.3から1.5に変更)した他は、実施例1と同様に、混合粉体を調製し、焼成して、実施例29に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

10

【0087】

(比較例8~10)

前記共沈水酸化物前駆体1.768gに、水酸化リチウム1.102gと共に炭酸ナトリウムを、比較例5については0.037g、比較例6については0.046g、比較例7については0.069g混合した他は、実施例1と同様にして、比較例8~10に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0088】

(比較例11)

共沈水酸化物前駆体を作製する工程において、滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに継続する時間を3hから5hに変更した他は、実施例1と同様にして、比較例11に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

20

【0089】

(比較例12)

共沈水酸化物前駆体を作製する工程において、滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに継続する時間を3hから7hに変更した他は、実施例1と同様にして、比較例12に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0090】

(比較例13)

組成を、 $Li_{1.13}Co_{0.11}Ni_{0.17}Mn_{0.59}O_2$ の代わりに $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ とした他は、実施例1と同様にして、比較例13に係るNaを含むリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

30

【0091】

(比較例14)

組成を、 $Li_{1.13}Co_{0.11}Ni_{0.17}Mn_{0.59}O_2$ の代わりに $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ とした他は、比較例4と同様にして、比較例14に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0092】

(リチウム遷移金属複合酸化物に含まれるNa量の測定方法)

得られたリチウム遷移金属複合酸化物に含まれるNaの量は以下のようにして求めた。

活物質を50mg秤取りし、これを10wt%の塩酸水溶液10mlに投入した。この水溶液を、150のホットプレート上において加熱することにより、活物質を十分溶解させた。その後、吸引濾過装置を用いて濾過を行い、水溶液中に含まれる微粒子を除去した。濾過後の水溶液に90mlのイオン交換水を加えて攪拌し、100mlの試料溶液を作製した。また、Na含有量を求める検量線を作成するために、3種類のNa濃度既知の参照溶液を調製した。この参照溶液は、Na標準液(ナカライテスク製、1000ppm)を、イオン交換水を用いて目的の濃度に希釈して調製した。

40

上記の試料溶液及び参照溶液それぞれ20~40ml程度を用いて、ICP発光分光分析装置(SHIMADZU, ICPS-8100)により分析を行うことにより、Na含有量を測定した。

50

また、リチウム遷移金属複合酸化物に含まれるNaの量は、上記したICP発光分光分析の他に、原子吸光分析法によって測定することも可能である。

【0093】

(粒子径の測定)

実施例1～29及び比較例1～14に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、次の条件及び手順に沿って粒度分布測定を行った。測定装置には日機装社製Microtrac(型番:MT3000)を用いた。前記測定装置は、光学台、試料供給部及び制御ソフトを搭載したコンピューターを備えており、光学台にはレーザー光透過窓を有する湿式セルが設置される。測定原理は、測定対象試料が分散溶媒中に分散している分散液が循環している湿式セルにレーザー光を照射し、測定試料からの散乱光分布を粒度分布に変換する方式である。前記分散液は試料供給部に蓄えられ、ポンプによって湿式セルに循環供給される。前記試料供給部は、常に超音波振動が加えられている。今回の測定では、分散溶媒として水を用いた。又、測定制御ソフトにはMicrotrac DHS for Win98(MT3000)を使用した。前記測定装置に設定入力する「物質情報」については、溶媒の「屈折率」として1.33を設定し、「透明度」として「透過(TRANSPARENT)」を選択し、「球形粒子」として「非球形」を選択した。試料の測定に先立ち、「Set Zero」操作を行う。「Set zero」操作は、粒子からの散乱光以外の外乱要素(ガラス、ガラス壁面の汚れ、ガラス凹凸など)が後の測定に与える影響を差し引くための操作であり、試料供給部に分散溶媒である水のみを入れ、湿式セルに分散溶媒である水のみが循環している状態でバックグラウンド操作を行い、バックグラウンドデータをコンピューターに記憶させる。続いて「Sample LD (Sample Loading)」操作を行う。Sample LD操作は、測定時に湿式セルに循環供給される分散液中の試料濃度を最適化するための操作であり、測定制御ソフトの指示に従って試料供給部に測定対象試料を手動で最適量に達するまで投入する操作である。続いて、「測定」ボタンを押すことで測定操作が行われる。前記測定操作を2回繰り返し、その平均値として測定結果がコンピューターから出力される。測定結果は、粒度分布ヒストグラム、並びに、D10、D50及びD90の各値(D10、D50及びD90は、二次粒子の粒度分布における累積体積がそれぞれ10%、50%及び90%となる粒度)として取得される。測定されたD50の値を「D50粒子径(μm)」として表1に示す。

【0094】

(リチウム二次電池の作製及び評価)

実施例1～29及び比較例1～14に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いて、以下の手順でリチウム二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0095】

N-メチルピロリドンを分散媒とし、活物質、アセチレンブラック(AB)及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)が質量比90:5:5の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布ペーストを厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布し、正極板を作製した。なお、全ての実施例及び比較例に係るリチウム二次電池同士で試験条件が同一になるように、一定面積当たりに塗布されている活物質の質量及び塗布厚みを統一した。

【0096】

正極の単独挙動を正確に観察する目的のため、対極、即ち負極には金属リチウムをニッケル箔集電体に密着させて用いた。ここで、リチウム二次電池の容量が負極によって制限されないよう、負極には十分な量の金属リチウムを配置した。

【0097】

電解液として、エチレンカーボネート(EC)/エチルメチルカーボネート(EMC)/ジメチルカーボネート(DMC)が体積比6:7:7である混合溶媒に濃度が1mol/lとなるようにLiPF₆を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート(15 μm)/アルミニウム箔(50 μm)/金属接着性ポリプロピレンフ

10

20

30

40

50

フィルム(50 μm)からなる金属樹脂複合フィルムを用い、正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記電解液を注液後、注液孔を封止した。

【0098】

以上の手順にて作製されたリチウム二次電池は、25 °Cの下、初期充放電工程に供した。充電は、電流0.1 C A、電圧4.6 Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1 C A、終止電圧2.0 Vの定電流放電とした。この充放電を2サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ30分の休止過程を設けた。

10

【0099】

<放電性能評価試験>

次に、充電電圧を変更して、1サイクルの充放電試験を行った。電圧制御は全て正極電位に対して行った。この充放電試験の条件は、充電電圧を4.3 Vとしたことを除いては、前記初期充放電工程の条件と同一である。このときの放電電気量を「低率放電容量(m A h / g)」として記録した。

引き続いて、温度25 °Cにおいて、高率放電性能試験を行った。充電条件は、電流密度1 mA / cm²、上限電圧4.3 V、終止電流密度0.2 mA / cm²とした定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流2 C A、終止電圧2.0 Vの定電流放電とした。このときの放電電気量を「高率放電容量(m A h / g)」として記録した。

20

【0100】

実施例1~29及び比較例1~14に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いたリチウム二次電池の試験結果を表1に示す。

【0101】

【表 1】

	Li/Me モル比	中和剤	Na ₂ CO ₃ の使用	焼成温度 (°C)	Na (ppm)	D50 (μ m)	低率放電容量 (mAh/g)	高率放電容量 (mAh/g)	備考
実施例1	1.3	NaOH	none	900	2000	5	208	168	
実施例2	↑	NaOH	○	900	3600	5	210	169	
実施例3	↑	NaOH	○	900	4500	5	210	170	
実施例4	↑	NaOH	○	900	5300	5	212	170	
実施例5	↑	NaOH	○	900	6000	5	215	170	
実施例6	↑	NaOH	○	900	8000	5	217	168	
実施例7	↑	NaOH	none	800	2000	5	212	172	
実施例8	↑	NaOH	○	800	3600	5	217	174	
実施例9	↑	NaOH	○	800	4500	5	219	172	
実施例10	↑	NaOH	○	800	5300	5	219	173	
実施例11	↑	NaOH	○	800	6000	5	220	172	
実施例12	↑	NaOH	○	800	8000	5	224	172	
実施例13	↑	NaOH	none	700	2000	5	214	171	
実施例14	↑	NaOH	○	700	3600	5	216	174	
実施例15	↑	NaOH	○	700	4500	5	217	173	
実施例16	↑	NaOH	○	700	5300	5	217	173	
実施例17	↑	NaOH	○	700	6000	5	219	173	
実施例18	↑	NaOH	○	700	8000	5	220	172	
実施例19	1.25	NaOH	none	700	2000	5	202	165	
実施例20	1.35	NaOH	none	800	2000	5	220	170	
実施例21	1.4	NaOH	none	800	2000	5	218	167	
実施例22	1.45	NaOH	none	900	2000	5	216	166	
実施例23	1.5	NaOH	none	900	2000	5	215	166	
実施例24	1.3	NaOH	none	900	2000	3	209	170	
実施例25	1.3	NaOH	none	900	2000	1	209	172	
比較例1	1.3	NaOH	none	800	1500	5	208	102	通常洗浄
比較例2	↑	NaOH/LiOH (1/1)	none	800	1000	5	207	91	通常洗浄
比較例3	↑	NaOH/LiOH (0.5/1.5)	none	800	500	5	209	105	通常洗浄
比較例4	↑	LiOH	none	800	100	5	210	122	通常洗浄
実施例26	↑	NaOH/LiOH (0.5/1.5)	○	800	1900	5	211	160	
比較例5	↑	↑	○	800	1800	5	210	145	
比較例6	↑	↑	○	800	1700	5	210	130	
比較例7	↑	↑	○	800	1600	5	209	114	
実施例27	1.25	↑	○	700	8000	5	215	165	
実施例28	1.4	↑	○	800	8000	5	225	174	
実施例29	1.5	↑	○	900	8000	5	222	168	
比較例8	1.3	NaOH	○	800	10000	5	224	148	
比較例9	↑	NaOH	○	800	12000	5	223	145	
比較例10	↑	NaOH	○	800	15000	5	216	137	
比較例11	1.3	NaOH	none	900	2000	8	208	144	
比較例12	1.3	NaOH	none	900	2000	10	207	126	
比較例13	1.0	NaOH	none	900	2100	5	150	133	$\alpha = 0$
比較例14	↑	LiOH	none	900	100	5	155	135	$\alpha = 0$

【0102】

表1より、リチウム遷移金属複合酸化物のLi/Me比が1.25~1.5であり、Naを1900~8000ppm含み、D50粒子径が5 μ m以下である実施例1~29の正極活物質を用いたリチウム二次電池は、低率放電容量(0.1C capa)が200mAh/g以上であり、放電容量が大きく、かつ、高率放電容量(2C capa)が1

10

20

30

40

50

60 mAh以上であり、高率放電性能が優れていることが分かる。

【0103】

これに対して、Li/Me比が1.25~1.5であっても、Naの含有量が1900 ppm未満の比較例1~7、8000 ppmを超える比較例8~10の正極活物質を用いたリチウム二次電池では、低率放電容量は大きい、高率放電容量(2C capa)が150 mAh以下であり、高率放電性能の向上が十分とはいえない。

作製した水酸化物前駆体を吸引ろ過して取り出す際に、比較例1のように、イオン交換水100 mlによる洗浄回数を5回とするような条件を採用するとNaが除去され過ぎるので、洗浄回数は1回程度に止めることが好ましい。

【0104】

また、D50粒子径が5 μmを超える比較例11、12の正極活物質を用いたリチウム二次電池も、高率放電容量(2C capa)が150 mAh以下であり、高率放電性能の向上が十分とはいえない。

共沈水酸化物前駆体を作製する工程において、滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに継続する時間が5 h以上であると、比較例11、12のようにD50粒子径が5 μmを超えるので、攪拌継続時間は、3 h以下とすることが好ましい。

【0105】

また、Naの含有量が2100 ppmであっても、いわゆる「リチウム過剰型」ではない、いわゆる「LiMeO₂型」の正極活物質(LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂)を用いたリチウム二次電池では、比較例13に示されるように、低率放電容量(0.1C capa)は150 mAh/gであり小さく、高率放電容量(2C capa)も140 mAh以下であり小さい。しかも、上記比較例13のリチウム二次電池は、Naの含有量が100 ppmである同じ「LiMeO₂型」の正極活物質を用いた比較例14のリチウム二次電池と同程度の低率放電容量、高率放電容量であるから、Naを特定量含有させることにより、高率放電性能が顕著に向上するという効果は、「リチウム過剰型」の正極活物質に特有のものであるといえる。

【0106】

上記の実施例では、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物のNa含有量、二次粒子の粒度分布におけるD50(D50粒子径)の値は、電極を作製する前のリチウム遷移金属複合酸化物(正極活物質)について測定を行った結果に基づいて記載した。しかしながら、充放電の履歴を有するリチウム二次電池については、次に述べる手順に沿って処理を行うことにより、上記Na含有量、D50粒子径の値を求めることができる。

【0107】

まず、充放電の履歴を有するリチウム二次電池を、0.1 C mA程度の低率放電により十分に放電を行い、露点-20以下の雰囲気中でリチウム二次電池を解体して正極を取り出す。取り出した正極を80の恒温槽に入れ、付着した電解液(溶媒)が十分に揮発するまで乾燥を行う。この正極から正極活物質が含まれる合剤層から合剤を55 mg採取し、段落[0092]に記載の手順によりICP発光分光分析を行う。得られた値を正極活物質の質量当たりの濃度に換算する。

【0108】

なお、本発明の正極活物質を含有する正極を用いたリチウム二次電池では、使用条件により正極活物質中のNaが正極から漏出することも考えられる。この場合、Naは電解液中や負極中にも含まれているので、上記正極中のNa含有量だけではなく、電解液及び/又は負極に含まれるNa量を測定することにより、より正確に正極活物質に含有されているNa量を知ることが可能となる。

【0109】

また、上記のようにして、充放電の履歴を有するリチウム二次電池について、電池の放電、正極の取り出し、正極の乾燥を行ったものを、次に述べる手順に沿って処理を行うことにより、上記D50粒子径の値を求めることができる。

【0110】

正極の正極合剤から正極活物質を分離する。正極合剤は、多くの場合、導電材及び結着剤を含んでいる。正極合剤から結着剤を除去するための方法としては、結着剤を溶解可能な溶媒を用いる方法が挙げられる。例えば、結着剤がポリフッ化ビニリデンであることが推定される場合、十分な量のN-メチルピロリドン中に正極合剤を浸漬し、150で数時間加熱した後、濾過等により、正極活物質を含む粉体と結着剤を含む溶媒に分離する方法が挙げられる。このようにして結着剤を除去した正極活物質を含む粉体から、導電材を除去するための方法としては、例えば導電材がアセチレンブラック等の炭素質材料であると推定される場合、熱処理によって前記炭素質材料を酸化分解除去する方法が挙げられる。前記熱処理の条件としては、酸素を含む雰囲気中、導電材が熱分解する温度以上とすることが求められるが、熱処理温度が高すぎると、正極活物質の物性が変化する虞があることから、正極活物質の物性に影響を極力与えない温度とすることが望ましい。例えば、本発明の正極活物質であれば、空气中700とすることが挙げられる。

10

【0111】

このようにして得られた正極活物質を段落[0093]に記載の要領で粒子径の測定を行うことにより、D50粒子径の値を求めることができる。

但し、電池の製造工程及び電池の充放電過程において、一部の正極活物質粒子が破碎されることがある。電池から取り出した正極板をSEM観察することにより、どの程度の割合の正極活物質が破碎されているかを把握できる。破碎された正極活物質粒子が含まれていることが予測できる場合には、破碎されたことにより生じる微粉末を除外するために、測定により得られた粒度分布曲線において2μm以下の粒子が除外されるようにデータを補正したうえで平均粒子径(D50粒子径)を求める。

20

【0112】

本発明においては、上記の実施例からみて、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属、 $x > 0$)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質に、1900ppm以上8000ppm以下のNaを含有させ、粒度分布測定における50%粒子径(D50)を5μm以下とすることにより、顕著に高率放電性能が向上するといえる。

【産業上の利用可能性】**【0113】**

本発明の新規なリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を用いることにより、放電容量が大きく、かつ高率放電性能が優れたリチウム二次電池を提供することができるので、このリチウム二次電池は、ハイブリッド自動車用、電気自動車用のリチウム二次電池として有用である。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-153197(JP,A)
国際公開第2012/039413(WO,A1)
特開2011-070994(JP,A)
特開2008-152923(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/505、4/525