TRANSPERFECT

I, Daniel McDonald, a TransPerfect certified linguist, hereby certify that I am competent to translate from Japanese to English, and that the attached translation is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate translation of the document entitled "JP,2012018914,A" and "JP,2015201432,A" from Japanese to English.

Daniel McDonald

NAME

4/12/2023

DATE

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL PARTICLE POWDER FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Assignee: TODA KOGYO CORP (戸田工業株式会社 000166443)広島県広島市南区京橋町1番23号

Inventor: MISHIMA YUJI (三島 祐司)山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内 NISHIO TAKAHISA (西尾 尊久)山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内HOJO TAKUMA (北條 琢磨)山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内HATAYA MITSUAKI (畑谷 光昭)山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内MASAKI RYUTA (正木 竜太)山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内SADAMURA HIDEAKI (貞村 英昭)山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内

Publication info: JP (Published 12 Nov 2015).
ProQuest document link

Abstract (English): PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material particle powder having high capacity, a high capacity maintenance rate and excellent high temperature overcharge test, and also to provide a manufacturing method therefor, and a secondary battery using the same.
SOLUTION: A positive electrode active material particle powder includes: a core particle composed of cobaltic acid lithium having a layered structure containing element M (M is Mg and/or Al); and a surface layer composed of the cobaltic acid lithium having the layered structure in which at least Ti is incorporated into solid solution. The average layer thickness of the surface layer is 0.005 to 1.5 μm, and the BET specific surface area is 0.02 to 0.25 m^2/g.
COPYRIGHT: (C)2016,JPO&INPIT

Abstract (Japanese): 【課題】 高容量で容量維持率も高く、高温過充電試験に優れた正極活物質粒子粉末、その製造方法、及びそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 元素M(MはMg及び/又はAl)を含む層状構造のコバルト酸リチウムからなる芯粒子と、少なくともTiが固溶した層状構造のコバルト酸リチウムからなる表層を有する正極活物質粒子粉末であって、該表層の平均の層厚が0.005~1.5μmであり、BET比表面積が0.02~0.25m^2/gであることを特徴とする正極活物質粒子粉末。

【選択図】なし

Front page drawing:

	芯粒子 $Li_{1+x}(Co_{1-y}M_y)O_2$			Tiが固溶した表層			BET比表面積	最表面 Li_zAO_δ	
	x	M	y	平均層厚	平均 Ti／Co	被覆率		A	含有量
				[μm]	[mol比]	[%]	[m^2／g]		[重量%]
実施例1	0.05	1Mg＋1Al	0.010	0.9	0.004	100	0.12	-	-
実施例2	0.02	1Mg＋3Al	0.010	0.3	0.009	86	0.16	-	-
実施例3	0.02	1Mg＋3Al	0.010	0.6	0.005	100	0.16	-	-
実施例4	0.02	1Mg＋3Al	0.010	0.4	0.006	100	0.17	-	-
実施例5	0.03	Mg	0.005	0.1	0.001	90	0.14	Mo	0.16
実施例6	0.03	Mg	0.005	0.1	0.001	90	0.14	W	0.24
実施例7	0.03	Mg	0.005	0.1	0.001	90	0.13	B	0.07
実施例8	0.025	Mg	0.005	0.7	0.003	100	0.13	-	-
比較例1	0.05	1Mg＋1Al	0.010	-	-	0	0.16	-	-
比較例2	-0.004	Mg	0.004	-	-	0	0.31	-	-
比較例3	0.02	1Mg＋2Ti	0.015	-	-	0	0.33	-	-
比較例4	-0.004	Mg	0.004	0.3	0.002	86	0.31	-	-
比較例5	0.02	1Mg＋3Al	0.010	-	-	0	0.18	Mo	0.27
比較例6	0.02	1Mg＋1Al	0.010	-	-	0	0.90	-	-

Alternate title: 非水電解液二次電池用正極活物質粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解液二次電池 (Japanese)

Publication number: JP 2015201432 A (12 November 2015)

Application number: JP 201533335 (23 February 2015)

Priority number: JP 201473235 (31 March 2014)

CPC classification: Y02E 60/10

Class code	Value	Position	Status	Version	Action	Source	Office
Y02E 60/10	A	L	B	20130101	20200826	G	EP

IPC classification: Version 8:H01M 4/525 (main); H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 10/0566

IPC version 8:

Class code	Level	Value	Position	Status	Version	Action	Source	Office
H01M 4/525	A	I	F	B	20100101	20151016	H	JP
H01M 4/36	A	I	L	B	20060101	20151016	H	JP
H01M 10/052	A	I	L	B	20100101	20151016	H	JP
H01M 10/0566	A	I	L	B	20100101	20151016	H	JP

JP classification FI-term: H01M 4/525 (main); H01M 4/36 C; H01M 4/36 E; H01M 10/0566; H01M 10/052

JP classification F-term: 5H029/AJ02; 5H029/AJ05; 5H029/AK03; 5H029/AL07; 5H029/AL11; 5H029/AL12; 5H029/AM03; 5H029/AM04; 5H029/AM07; 5H029/CJ02; 5H029/CJ08; 5H029/CJ28; 5H029/HJ01; 5H029/HJ02; 5H029/HJ04; 5H029/HJ05; 5H029/HJ07; 5H029/HJ14; 5H050/AA03; 5H050/AA05; 5H050/AA07; 5H050/BA16; 5H050/BA17; 5H050/CA08; 5H050/CA09; 5H050/CB08; 5H050/CB11; 5H050/CB12; 5H050/EA12; 5H050/FA17; 5H050/FA18; 5H050/GA02; 5H050/GA10; 5H050/GA27; 5H050/HA01; 5H050/HA02; 5H050/HA04; 5H050/HA05; 5H050/HA07; 5H050/HA14

Publication language: Japanese

Application language: Japanese

Legal representative: 数彦, 岡田 (100097928) (Attorney)

Document features: 6 cited patents; 56 citing patents; 12; 10 claims; 8 legal status entries

Word count: 10911

Source attribution: Japan Patents Fulltext, © Publisher specific

Accession number: JP2015201432A

Document URL: https://dialog.proquest.com/professional/docview/1733110817?accountid=154502

First available: 2015-11-16

Updates: 2022-09-252022-10-022022-10-092022-10-232022-10-302022-11-052022-11-172022-11-252022-12-012022-12-152022-12-162022-12-182023-01-012023-01-162023-01-252023-01-292023-02-112023-02-17 2023-02-242023-03-02

Database: Japan Patents Fulltext (1913 - current)

Claims:

Japanese:

元素M(MはMg及び/又はAl)を含む層状構造のコバルト酸リチウムからなる芯粒子と、少なくともTiが固溶した層状構造のコバルト酸リチウムからなる表層を有する正極活物質粒子粉末であって、該表層の平均の層厚が0.005~1.5μmであり、BET比表面積が0.02~0.25m ^{2}/gであることを特徴とする正極活物質粒子粉末。
前記正極活物質粒子粉末が元素A(AはW、Mo、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素)を含む水可溶性のリチウム酸化物からなる最表面を有し、該最表面の含有量が0.01~0.5重量%である 請求項1 に記載の正極活物質粒子粉末。
体積基準のメジアン径が10~35μmである 請求項1又は2 に記載の正極活物質粒子粉末。
残存アルカリ成分が800ppm以下、未反応酸化コバルトが500ppm以下である 請求項1~3 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末。
前記表層のTi濃度が0.001≦Ti/Co(mol比)≦0.02である 請求項1~4 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末。
前記表層の前記芯粒子に対する被覆率が80%以上である 請求項1~5 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末。
請求項1~6 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末の製造方法であって、リチウム原料とコバルト原料と元素M原料(MはMg及び/又はAl)を混合後、800~1100°Cで焼成を行って層状構造のコバルト酸リチウム粒子粉末を作製する第一工程と、第一工程で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末とチタン原料とリチウム原料とを混合後、800~1100°Cで焼成を行って表層を形成する第二工程からなることを特徴とする正極活物質粒子粉末の製造方法。
請求項2~6 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末の製造方法であって、リチウム原料とコバルト原料と元素M原料(MはMg及び/又はAl)を混合後、800~1100°Cで焼成を行って層状構造のコバルト酸リチウム粒子粉末を作製する第一工程と、第一工程で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末とチタン原料と元素A原料(AはW、Mo、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素)とリチウム原料とを混合後、800~1100°Cで焼成を行って表層及び最表面を形成する第二工程からなることを特徴とする正極活物質粒子粉末の製造方法。
請求項1~6 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末を正極活物質の少なくとも一部に用いて作製した非水電解液二次電池。
請求項1~6 のいずれか一項に記載の正極活物質粒子粉末に対し、凝集粒子の体積基準のメジアン径が1~7μmの $Li(Ni_{1-a-b}Co_{a}Mn_{b})O_{2}$(a及びbは0.15≦a≦0.4、0.15≦b≦0.5)で表わされる正極活物質粒子粉末を3~25重量%含む混合物を正極活物質として用いて作製した非水電解液二次電池。

English (machine translation):

Element M (M is mg and/or Al) composed of a layered structure including a lithium cobalt and core particles, Ti is at least a layered structure of solid lithium cobalt layer comprising a positive electrode active material having a particle powder, the average layer thickness of the surface layer is 0. 005-1. 5 μm and, 0 BET specific surface area. 02-0. 25m ^{2}/g is characterized in that the powder particles and the positive electrode active material.
The positive electrode active material particle powder element A (A is W, Mo, and B a kind of element selected

from 1) containing a water-soluble lithium oxide has a top surface, the top surface content of 0. 01-0. 5 as described in the claim 1% by weight of the positive electrode active material powder particles.
On a volume basis as described in claim 1 or 2 10-35μm positive active material particles of the powder.
The alkali component 800 PPM or less residual, unreacted 500 PPM or less cobalt oxide is an item of claim 1-3 described in any one of the positive electrode active material particles of the powder.
The surface layer of Ti concn. 0. (Mol ratio) 001 ≦ Ti/Co ≦0. 02 an item as described in either of claims 1-4 positive active material particles of the powder.
The coverage of the surface layer is 80% or more with respect to the core particles as described in either of claims 1-5 positive active material particles of an item.
An item of claim 1-6 described in any one of the positive electrode active material particles in the manufacturing method of the powder, and a cobalt and lithium raw material M (M is mg and/or Al) element material after mixing, the laminar structure is fired by 800-1100 ° C of lithium cobalt and a first process for producing a particle powder, obtained in the first step of lithium and lithium titanium and cobalt and raw material powder particles after mixing, 800-1100 ° C is fired in a second step to form the surface layer, and is characterized by comprising a positive electrode active material particles.
An item of claim 2-6 described in any one of the positive electrode active material particles in the manufacturing method of the powder, and a cobalt and lithium raw material M (M is mg and/or Al) element material after mixing, the laminar structure is fired by 800-1100 ° C of lithium cobalt and a first process for producing a particle powder, obtained in the first step and lithium titanium powder particles A raw material and elements (A is W, Mo, and B a kind of element selected from 1) and lithium raw and after mixing, and burning is performed at the uppermost surface 800-1100 ° C to form a surface layer composed of a second process and a method of producing the positive electrode active material particles.
An item of claim 1-6 described in any one of the positive electrode active material particles on at least a part of the positive electrode active material powder is prepared by using the nonaqueous electrolyte.
An item of claim 1-6 described in any one of the positive electrode active material particles of powder, on a volume basis of agglomerated particles of 1-7μm Li ($Ni_{1-a-b}Co_aMn_b$) O_2 (a and b is 0. 15 ≦a≦0. 4, 0. 15 ≦b≦0. 5) is represented by the positive electrode active material particle powder mixture containing 3-25 pts.wt. % as the positive electrode active material which is manufactured by using the nonaqueous electrolyte.

Legal status:

Gazette Date	Code	Description	Notes/Additional information
2019 Aug 20	JP A02 -	DECISION OF REFUSAL	Effective: 2019 Aug 20 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A02
2019 Mar 15	JP A521	REQUEST FOR WRITTEN AMENDMENT FILED	Effective: 2019 Mar 15 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A523
2019 Jan 11	JP A601	WRITTEN REQUEST FOR EXTENSION OF TIME	Effective: 2019 Jan 11 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A601
2018 Nov 20	JP A131 -	NOTIFICATION OF REASONS FOR REFUSAL	Effective: 2018 Nov 20 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A131

2018 Nov 16	JP A977	REPORT ON RETRIEVAL	Effective: 2018 Nov 14 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A971007
2018 Jan 26	JP A621 +	WRITTEN REQUEST FOR APPLICATION EXAMINATION	Effective: 2018 Jan 26 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A621
2015 Nov 12		Date of publication of unexamined document not granted on or before said date.	
2015 May 14	JP RD02	NOTIFICATION OF ACCEPTANCE OF POWER OF ATTORNEY	Effective: 2015 May 14 JAPANESE INTERMEDIATE CODE: A7422

Specification:

Japanese:

English (machine translation):

TECHNICAL FIELD

本発明は、高エネルギー密度を示す二次電池用の正極活物質として、高温過充電特性、且つ充放電繰り返し特性に優れた正極活物質粒子粉末とその製造方法、及びそれを用いた二次電池を提供する。

BACKGROUND

近年、携帯電話やパソコン等の電子機器の小型・軽量化に拍車がかかり、これらの駆動用電源として高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、且つ安全性が高いという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

従来、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、層状(岩塩型)構造の$LiCoO_2$、$Li(Ni、Co)O_2$、$Li(Ni、Co、Mn)O_2$、及びスピネル型構造の$LiMn_2O_4$が一般的に知られており、なかでも高い結晶性が容易に得られやすく、高密度に充填が可能なコバルト酸リチウム$LiCoO_2$はモバイル機器の駆動電源の正極活物質として20年以上使われている。しかしながら、前記機器の高性能化に伴い、更なる特性改善が求められている。

特性改善の一つに、二次電池の充電電圧を上げて、高エネルギー密度化を図る方法がある。しかしながら、高充電電圧下、即ち、過充電状態において、充放電繰り返し特性の劣化やガス発生に伴う電池パックの膨れの問題が指摘されている。

一般に、コバルト酸リチウム$LiCoO_2$の結晶は一価のLi^+、三価のCo^{3+}、マイナス二価のO^{2-}で構成されており、充電により該結晶からLi^+と電子e^-が脱離し、ヤーン・テラー性の不安定なCo^{4+}を含む脱リチウム状態の$Li_{1-a}CoO_2(a>0)$へと変化する。そのため、Li^+が半分抜けた$Li_{0.5}CoO_2$の組成比付近の脱リチウム状態において、該結晶から電解液へコバルトイオンが溶出すると共に、該結晶の相転移や崩壊が発生するため、電池の充放電繰り返し特性を悪化させる。

また、脱リチウム状態の$Li_{1-a}CoO_2(a>0)$における$Co^{3+/4+}$に付随したd軌道のエネルギー準位とO^{2-}に付随したp軌道のエネルギー準位は比較的近いため、電気化学的に$Li_{1-a}CoO_2$のコバルトイオンから電子を引き抜くことと酸素イオンから電子を引く抜くことは等価であり、結晶からのコバルトイオン溶出と共にも酸素(イオン)も放出される。電池が高い充電状態にあるとき、正極近傍は電子を奪う高い酸化状態に正極が曝され、また、前述の放出された酸素により更に高い酸化状態となり、正極周囲の電解液やバインダーを酸化させ、CO_2等のガス発生が生じて電池を膨らませる危険が生じる。

特に、高温での高充電圧下では、コバルトイオン溶出に伴った酸素(イオン)と電解液との反応が活性を増し、二次電池としての安全性を確保するためには、脱Li状態のコバルト酸リチウム正極活物質の構造がより安定であることが必要とされている。即ち、充電電圧を上げて、充放電に利用可能なLiの量を安全に増やすためには、コバルト酸リチウム粒子粉末の改善が必要である。従来、コバルト酸リチウムの脱リチウム状態の安定化に対して、異種元素による置換や被覆の技術が提案されている(特許文献1~6)。

一般に、$Li(Ni^{2+}、Co^{3+}、Mn^{4+})O_2$は$Li^+$と$Ni^{2+}$のイオン半径が近いため、$Li^+$が遷移金属のサイトへ入ったり、$Ni^{2+}$がリチウムのサイトへ入ったりして、完全な結晶が作りにくいことが知られている。また、充放電において$Ni^{2+/4+}$に対応した電位をとり、コバルト酸リチウム正極の電池電圧に比べ低くなる。同時に、4価のコバルトイオンCo^{4+}が生成しない。そのため、コバルト酸リチウム$LiCoO_2$に比べ、高温過充電状態でのコバルトイオンの溶出は極めて少なく、コバルト酸リチウムの表面処理として利用されている(特許文献1~5)。

また、コバルト酸リチウム作製時にTiO_2を混合すると、得られる粉末にはコバルト酸リチウムの表層にLi_2TiO_3結晶として存在し、二次電池の充放電繰り返し特性やレート特性、並びに非水電解液との反応によるガス発生を抑制することが報告されている。(特許文献6)。

CITATION LIST

Patent Literature

- 特表2002-529361号公報
- 特開2006-331939号公報
- 特開2007-066745号公報
- 特開2007-258095号公報
- 特開2008-16243号公報
- 国際公開第2011/043296号

DISCLOSURE

Technical Problem

高エネルギー密度を示す二次電池用の正極活物質として、高温過充電特性と充放電繰り返し特性に優れた正極活物質粒子粉末とその製造方法、及びそれを用いた二次電池について、現在最も要求されているところであるが、未だ確立されていない。

即ち、特許文献1に記載された技術では、活物質粒子表面層が精密に制御されておらず、高温過充電特性に優れた正極活物質、及び該製造法が開示されているとは言い難い。

特許文献2記載の技術はコバルト酸リチウム表面のニッケルやマンガンを含む相の精密制御がなされていないため高容量化が難しく、高エネルギー密度を示す二次電池用の正極活物質の製造方法、及び二次電池が開示されているとは言い難い。

特許文献3記載の技術はコバルト酸リチウム中の多量のニッケルの存在のため高容量化が難しく、高エネルギー密度を示す二次電池用の正極活物質、及び二次電池が開示されているとは言い難い。

特許文献4、及び5記載の技術は、コバルト酸リチウム粒子の被覆層の精密な制御ができているとは言い難く、高温過充電時の安定性に優れている正極活物質及び二次電池が開示されているとは言い難い。

特許文献6記載の技術は、1度の焼成で偶発的にコバルト酸リチウム粒子の表層にLi_2TiO_3の結晶を作製する方法であり、コバルト酸リチウム粒子の一次粒子が非常に小さく、コバルトイオン溶出抑制ができず、高温過充電時の安定性に優れている正極活物質および二次電池とは言い難い。

そこで、本発明は、コバルト酸リチウムを芯粒子とし、少量の被覆層を精密に制御することで、高容量を維持しつつ、高温過充電特性と充放電繰り返し特性に優れた正極活物質粒子粉末とその製造方法、及びそれを用いた二次電池の提供を技術的課題とする。

Technical Solution

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。
即ち、本発明は、元素M(MはMg及び/又はAl)を含む層状構造のコバルト酸リチウムからなる芯粒子と、少なくともTiが固溶した層状構造のコバルト酸リチウムからなる表層を有する正極活物質粒子粉末であって、該表層の平均の層厚が0.005~1.5μmであり、BET比表面積が0.02~0.25m^2/gであることを特徴とする正極活物質粒子粉末である(本発明1)。
また、本発明は、前記正極活物質粒子粉末が元素A(AはW、Mo、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素)を含む水可溶性のリチウム酸化物からなる最表面を有し、該最表面の含有量が0.01~0.5重量%である本発明1に記載の正極活物質粒子粉末である(本発明2)。
また、本発明は、体積基準のメジアン径が10~35μmである本発明1又は2に記載の正極活物質粒子粉末である(本発明3)。
また、本発明は残存アルカリ成分が800ppm以下、未反応酸化コバルトが500ppm以下である本発明1~3のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末である(本発明4)。
また、本発明は前記表層のTi濃度が0.001≦Ti/Co(mol比)≦0.02である本発明1~4のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末である(本発明5)。
また、本発明は前記表層の前記芯粒子に対する被覆率が80%以上である本発明1~5のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末である(本発明6)。
また、本発明は本発明1~6のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末の製造方法であって、リチウム原料とコバルト原料と元素M原料(MはMg及び/又はAl)を混合後、800~1100°Cで焼成を行って層状構造のコバルト酸リチウム粒子粉末を作製する第一工程と、第一工程で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末とチタン原料とリチウム原料とを混合後、800~1100°Cで焼成を行って表層を形成する第二工程からなることを特徴とする正極活物質粒子粉末の製造方法である(本発明7)。
また、本発明は本発明2~6のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末の製造方法であって、リチウム原料とコバルト原料と元素M原料(MはMg及び/又はAl)を混合後、800~1100°Cで焼成を行って層状構造のコバルト酸リチウム粒子粉末を作製する第一工程と、第一工程で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末とチタン原料と元素A原料(AはW、Mo、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素)とリチウム原料とを混合後、800~1100°Cで焼成を行って表層及び最表面を形成する第二工程からなることを特徴とする正極活物質粒子粉末の製造方法である(本発明8)。
また、本発明は本発明1~6のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末を正極活物質の少なくとも一部に用いて作製した非水電解液二次電池である(本発明9)。
また、本発明は本発明1~6のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末に対し、凝集粒子の体積基準のメジアン径が1~7μmの$Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$(a及びbは0.15≦a≦0.4、0.15≦b≦0.5)で表わされる正極活物質粒子粉末を3~25重量%含む混合物を正極活物質として用いて作製した非水電解液二次電池ある(本発明10)。

Advantageous Effects

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、芯粒子に高容量を示すコバルト酸リチウムを用い、その表層に微量のTiを固溶させ、高温過充電時のコバルトイオンの溶出を抑制した正極活物質粒子粉末であるため、これを用いた二次電池は高温過充電特性と充放電繰り返し特性に優れている。従って、本発明に係る正極活物質粒子粉末は、非水電解液二次電池用の正極活物質として好適である。
また、本発明に係る正極活物質粒子粉末は、その最表面にコバルト酸リチウムと電解液との反応を抑制する相を形成することができ、高温過充電特性と充放電繰り返し特性に優れた二次電池を製造できる。

DESCRIPTION OF DRAWINGS

本発明の実施例1の各工程で得られる粒子粉末のSEM写真である。(1)第一工程で得られたコバルト酸リチウム

粒子粉末 (2)二酸化チタンが被覆処理されたコバルト酸リチウム粒子粉末 (3)第二工程で得られた正極活物質粒子粉末実施例1で得られた正極活物質粒子粉末を樹脂包埋後、収束イオンビーム(FIB)で薄膜化して撮影したSTEM写真と工ネルギー分散型X線(EDX)で分析した結果である。+005、+001、+008は粒子の最表面であり、他は粒子内部である。斜体字はTi/Co(mol%)である。実施例1で得られた正極活物質粒子粉末を樹脂包埋後、収束イオンビーム(FIB)で薄膜化し、ナノビームの電子線回折(NED)で分析した(1)表面から約600nmの+003、(2)表面から約250nmの+002、(3)粒子最表面の+001、における[0,-1,0] zoneの回折パターンである。こられの測定箇所は図2に示した点に対応している。実施例1で得られた正極活物質粒子粉末を樹脂包埋後、クロスセクションポリッシャー(CP)で粒子断面を作製し、電界放射型オージェ電子分光法(FE-AES)で点分析した結果である。点分析により、約0.02μmの範囲の元素濃度を得た。図に示すFE-AES像のとおり、粒子断面の各地点で粒子表面から点分析を行い、粒子表面からの距離に対し、Tiの微分形式のオージェスペクトル強度をプロットした。実施例1で得られた正極活物質粒子粉末のX線回折パターンをRietveld解析した結果である。測定点(+)に対し実線で計算値を示す。各2θにおける測定値と計算値の差を下段に曲線で示した。X線回折パターンの下にコバルト酸リチウムのピーク位置を短線(|)で、Tiが固溶したコバルト酸リチウムのピーク位置を長線(|)で示した。右上の挿入図はX線回折パターンの2θが43.5から46.5°までの範囲を拡大した部分であり、縦軸を対数とし、該2相のピークを破線で表わしたものである。実施例1で得られた正極活物質粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて25°C、4.4Vで充放電試験を行った結果である。実施例1で得られた正極活物質粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて25°C、4.4Vで充放電繰り返し試験を行った結果である。横軸に放電回数、縦軸に初期放電容量を100%とした放電容量維持率を示す。正極活物質粒子粉末を正極化し、コインセルを用いて60°C、4.5Vで高温過充電試験を行った結果である。時間の原点を0.1C定電流充電試験開始直後とし、4.5Vに達した後、定電圧試験に切り替え、14~72時間の正極活物質重量当たりの積算電流値から漏れ電気量を算出した。

DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

まず、本発明に係る正極活物質粒子粉末について述べる。

本発明に係る正極活物質粒子粉末は元素M(MはMg及び/又はAl)を含む層状構造のコバルト酸リチウムからなる芯粒子と、少なくともチタンが固溶したコバルト酸リチウムからなる表層を有している。

本発明に係る正極活物質粒子の芯粒子である層状構造のコバルト酸リチウムの化学式は$Li_{1+x}(Co_{1-y}M_y)O_2$(x及びyは、$0 < x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.03$、MはMg及び/又はAl)である。芯粒子をコバルト酸リチウムとすることで高い工ネルギー密度をもつ正極活物質粒子粉末を得ることができる。

コバルト酸リチウム作製時のリチウム量をコバルトと添加元素Mのmol量に対して過剰にすることで、焼成後の一次粒子径が増大し、電池の高温過充電特性が向上する。xの値が0以下の場合、コバルト酸リチウムの一次粒子が小さくなり、電池の高温過充電特性を悪化させる。また、xの値が0.1を超える場合、容量が確保できず、高工ネルギー密度の電池を設計することができない。また、正極活物質の残存アルカリ成分が増加し、それに起因する充電時の電解液分解によるガス発生が生じる。

また、添加元素Mはコバルト酸リチウムに固溶する、Mg、Alのうち少なくとも1種である。特に、Mgは放電容量を上げる効果も備えており、添加元素Mとしてより好ましい。添加元素Mを微量添加することによって電池の高温過充電特性を良好にすることができる。yの値が0の場合、電池の高温過充電特性に対する効果が現れない。また、yの値が0.03を超える場合、放電容量が確保できず、高工ネルギー密度の電池を設計することができない。

本発明に係る正極活物質粒子粉末の表層は、少なくともTiが固溶した層状構造のコバルト酸リチウムである。

本発明に係る正極活物質粒子粉末の表層は、平均の層厚が0.005~1.5μmである。表層の層厚が0.005μm未満の場合、コバルトイオンの溶出を抑制できず、高温過充電特性が不良であった。表層の層厚が1.5μmを超える場

合、容量の確保が難しく、高いエネルギー密度の電池の設計が難しくなる。表層の層厚は、好ましくは0.01~1.3μm、より好ましくは0.05~1.2μmである。

従来、Tiは電解液の分解を妨げる効果を備えていることが知られていた。今回、Tiをコバルト酸リチウム結晶の表層に固溶させることにより、コバルトイオンの溶出を防ぐ役割を果たすことが分かった。コバルト酸リチウムの表層において三価のCo^{3+}のサイトに四価のTi^{4+}が部分的に固溶し、構造欠陥を有する$Li(□_{\alpha/3}Co_{1-4\alpha/3}Ti_{\alpha})O_2$が生じ、脱Li状態での相転移や結晶崩壊を抑制したためと推察している。ここで、□は空孔を意味する。

表層のTi濃度は0.001≦Ti/Co(mol比)≦0.02であることが好ましい。表層のTi濃度がTi/Co＜0.001では高温過充電特性は良好でない。また、0.02＜Ti/Coの場合、表層のコバルト酸リチウムに固溶しきらなかったチタンがLi_2TiO_3を形成し、容量を低下させる。

表層の芯粒子に対する被覆率が80%以上であることが好ましい。被覆率が80%を下回る場合、高温過充電特性が不良であった。

本発明に係る正極活物質粒子粉末は元素M(MはMg及び/又はAl)を含む層状構造のコバルト酸リチウムからなる芯粒子と、チタンが固溶したコバルト酸リチウムからなる表層を有する。また、元素A(AはW、Mo、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素)を含む水可溶性のリチウム酸化物からなる最表面を有していてもよい。

本発明に係る正極活物質粒子粉末の最表面に存在するリチウム酸化物の化学式はLi_zAO_δ(AはMo、W、Bのうち少なくとも1種、AがMo又はWの場合z=2、δ=4、AがBの場合z=3、δ=3)である。即ち、Aがモリブデン(Mo)の場合Li_2MoO_4、Aがタングステン(W)の場合Li_2WO_4、Aがホウ素(B)の場合Li_3BO_3である。これらの化合物は後述する可溶性塩とワルダー法による残存アルカリ成分の測定結果から定量化した。

該最表面に存在するリチウム酸化物は二酸化炭素や水に対し溶解性を示すため、高温過充電状態で電池内部に生成した二酸化炭素や水を捕捉し、電池のガス膨れや電解液分解を抑制する働きを示すと考えている。また、該酸化物は電池内に残存、或いは生成する水と電解液との反応で生じたフッ酸に対し耐性を示すため、コバルト酸リチウム結晶の崩壊を抑制する働きも示すと考えている。従って、より高容量であり、且つ、より高温過充電特性に優れた電池特性を示すことができる。

最表面に存在するリチウム化合物の含有量は、0.01~0.5重量%であることが好ましい。該最表面の含有量が0.01重量%未満の場合、その効果は電池特性に見られず、また、0.5重量%を超える場合、容量が低下する場合がある。

本発明に係る正極活物質粒子粉末は一次粒子が凝集した二次粒子である。一次粒子は大きくなると層状構造特有の工ッジが観察でき、結晶子サイズに近いことが分かる。そのため、一次粒子が大きいほど高温過充電試験に対し良好である。また、一次粒子が大きくなるほど、BET比表面積は低下する傾向にあり、電解液との接触面積が低減でき、高温過充電試験に対し良好となる。

本発明に係る正極活物質粒子粉末の一次粒子は粒径が3μm以上であることが好ましい。それ未満の場合、結晶が弱く、高温過充電状態での結晶崩壊を抑制することが難しい。

本発明に係る正極活物質粒子粉末の二次粒子の体積基準のメジアン径は10~35μmである。メジアン径が10μm未満の場合、圧縮成型体密度は低くなり、高い工ネルギー密度の電池の設計が難しくなる。メジアン径が35μmを超えて、他の特性を満たす粒子粉末を得ることは難しい。メジアン径は、より好ましくは11~30μmであり、さらに好ましくは12~25μmである。

本発明に係る正極活物質粒子のBET比表面積が0.02~0.25m^2/gである。BET比表面積が0.02m^2/g未満の粒子を作製することは、現時点では困難である。BET比表面積が0.25m^2/gを超える場合、電解液との接触面積が広くなり、高温過充電状態で正極活物質からのコバルトイオン溶出やガス発生を抑制できなくなる。BET比表面積は、より好ましくは0.07~0.23m^2/gであり、さらに好ましくは0.08~0.21m^2/gである。

本発明に係る正極活物質粒子粉末における残存アルカリ成分は800ppm以下が望ましい。その値を超える場合

、アルカリ性が高くなり、電極スラリー作製時のゲル化の要因となり、電池特性に悪影響を及ぼすためである。

本発明に係る正極活物質粒子粉末における未反応酸化コバルトCo_3O_4は500ppm以下が望ましい。その値を超える場合、高温過充電特性が悪くなり、安全な電池の設計が難しくなる。

本発明に係る正極活物質粒子粉末における2.5ton/cm^2での圧縮成型体密度は3.5~4.2g/ccが望ましい。3.5g/cc未満の場合、高いエネルギー密度の電池の設計が難しくなる。4.2g/ccを超える場合、他の特性を満たす粒子粉末を得ることは難しい。

圧縮成型体密度を上げるために、本発明に係る正極活物質粒子粉末に、体積基準のメジアン径が1~7μmの正極活物質粒子粉末を3~25重量%で混合したものを正極活物質として取り扱っても問題ない。体積基準のメジアン径が1~7μmの正極活物質粒子粉末として、望ましくは、$LiCoO_2$と$Li(Ni、Co、Mn)O_2$の少なくとも1種である。体積基準のメジアン径が1~7μmの範囲外であれば、圧縮成型体密度を上げることが難しく、高いエネルギー密度の電池が得られない。

本発明に係る正極活物質粒子粉末に対して、混合する正極活物質は$Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$(a及びbは0.15≦a≦0.4、0.15≦b≦0.5)であることが好ましい。aの値が0.15未満の場合やbの値が0.5を超える場合、所望の層状構造が形成されにくくなり、高性能の正極活物質として機能しにくくなる。また、aの値が0.4を超える場合やbの値が0.15未満の場合、高温過充電試験に劣る正極活物質となり、混合する効果が現れない。混合する正極活物質のLiとOの各々の量は僅かに化学量論組成比の1と2の値からずれても構わず、特に限定しない。

本発明に係る正極活物質粒子粉末に対して、混合する正極活物質$Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$(a及びbは0.15≦a≦0.4、0.15≦b≦0.5)は体積基準のメジアン径が1~7μmであることが好ましい。1μm未満では高温過充電試験に優れる正極活物質は得られず、また、7μmを超えては圧縮成型体密度が向上した正極活物質は得られない。

本発明に係る正極活物質粒子粉末に対して、混合する正極活物質$Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$(a及びbは0.15≦a≦0.4、0.15≦b≦0.5)は3~25重量%であることが好ましい。3重量%未満、又は25重量%を超えては、圧縮成型体密度が向上した正極活物質は得られない。

次に、本発明に係る正極活物質粒子粉末の製造法について述べる。

本発明に係る正極活物質粒子粉末は該粒子の多層構造を形成させるために2度の焼成を含む固相反応法を基に作製される。固相反応とは構成する元素を含む原料を混合し、高温の熱処理により固体同士の化学反応を促進させ、目的の相を得る方法である。

本発明に係る正極活物質粒子粉末は1度目の焼成で芯粒子となる層状構造のコバルト酸リチウムを作製し、2度目の焼成でTiを固溶させたコバルト酸リチウムからなる表層を該粒子に形成することで製造できる。また、モリブデン、タングステン、ホウ素のうち少なくとも1種を含むリチウム酸化物からなる最表面は、2度目の焼成時に表層と同時に形成することができる。

まず、第一工程について説明する。第一工程ではリチウム原料とコバルト原料と元素M原料(MはMg及び/又はAl)を混合後、800~1100°Cで焼成を行って層状構造のコバルト酸リチウム粒子粉末を作製する。

芯粒子のコバルト酸リチウム粒子粉末の原料には構成元素を有する種々の化合物を用いることができる。

芯粒子の原料の混合は溶媒を用いない乾式法によることが望ましい。原料粉末の混合装置としては、らいかい機、ボールミル、ヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー等を用いることができる。

芯粒子のリチウム原料としては$LiOH\cdot H_2O$、Li_2CO_3が好ましい。リチウムの原料粉末は、固相反応中のリチウムの拡散を容易にするために粒径が微細なものを用いることが望ましい。

芯粒子のコバルト原料としては$Co(OH)_2$、CoOOH、Co_3O_4が好ましい。コバルトの原料粉末は、該粒径が本発明で得られる正極活物質粒子粉末の粒径に強く影響を与えるため、メジアン径D_{50}が所望の正極活物質粒子粉末のD_{50}と近い値であることが好ましい。

芯粒子の添加物元素M(MはMg及び/又はAl)はコバルト原料中に含まれていても、元素Mの化合物を添加しても構わない。元素Mの化合物としては酸化物、水酸化物、炭酸塩が好ましい。添加物元素Mの原料粉末は固相反応性の高い微細なものが望ましい。

芯粒子を得る1度目の焼成の温度は800~1100°Cである。該温度での焼成時間は5~15時間程度であり、焼成の昇温、降温速度は100~200°C/時間程度である。焼成温度が800°C未満では固相反応が十分でなく、得られた正極活物質での電池の容量は至って低い。一方、焼成温度が1100°Cを超える場合、リチウムの蒸発が抑えきれず、化学組成のずれを引き起し、また、電気炉の劣化を促進させる。焼成温度はより好ましくは930~1050°Cである。

焼成炉としては、ガス流通式箱型マッフル炉、ガス流通式回転炉、ローラーハースキルン等を用いることができる。

焼成の後に、焼成物の粉砕、分級を行っても構わない。粉砕装置として、らいかい機、衝撃式微粉砕機、流体粉砕機等がある。

次に、第二工程について説明する。第二工程では、第一工程で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末とチタン原料とリチウム原料とを混合後、800~1100°Cで焼成を行って表層を形成して、本発明に係る正極活物質粒子粉末を作製する。

また、第二工程で、第一工程で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末とチタン原料と元素A原料(AはW、Mo、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素)とリチウム原料とを混合後、800~1100°Cで焼成を行って表層及び最表面を形成してもよい。

表層と最表面の原料には構成元素を有する種々の化合物を用いることができる。

表層及び最表面の原料の混合は乾式法、湿式法のいずれでも構わない。

表層及び最表面の原料の混合を乾式法で行う場合、原料粉末の混合装置としては、らいかい機、ボールミル、ヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー等を用いることができる。

表層及び最表面の原料の混合を湿式法で行う場合、水溶媒を用いて、構成元素の酸化物、水酸化物、或いは炭酸塩として共沈させ、水洗、濾別、乾燥をして混合原料粉末を得ることが望ましい。

そのため、乾式混合を用いる場合には、酸化物、水酸化物、炭酸塩を原料とすることが望ましく、湿式混合を用いる場合、硫酸塩、硝酸塩、塩化物を原料とすることが望ましい。

表層及び最表面のリチウム原料は$LiOH\cdot H_2O$、Li_2CO_3であることが好ましい。

表層のチタン原料は$TiO_2\cdot nH_2O$、$Ti(SO_4)_2$、$TiCl_4$であることが好ましい。

最表面の添加物元素Aの原料はモリブデン(Mo)、タングステン(W)、ホウ素(B)の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物であることが好ましい。

表層及び最表面を得る2度目の焼成温度は、800~1100°Cである。該温度での焼成時間は5~15時間程度であり、焼成の昇温、降温速度は100~200°C/時間程度である。焼成温度が800°C未満では固相反応が十分でなく、得られた正極活物質での電池の容量は至って低い。一方、焼成温度が1100°Cを超える場合、リチウムの蒸発が抑えきれず、化学組成のずれを引き起し、また、電気炉の劣化を促進させる。焼成温度はより好ましくは850~1040°Cである。

焼成炉としては、ガス流通式箱型マッフル炉、ガス流通式回転炉、ローラーハースキルン等を用いることができる。

第一工程で得られたコバルト酸リチウムと表層の原料とを混合し、2度目の焼成を行うことによって、芯粒子表層にTiが固溶した結晶相が形成される。また、該コバルト酸リチウムと表層および最表面の原料との混合物を焼成することで、表層と同時に元素Aを含む水可溶性のリチウム酸化物からなる最表面が形成される。該表層もまた芯粒子表面にTiが拡散することで形成される。

焼成の後に、焼成物の粉砕、篩分けを行っても構わない。粉砕装置として、らいかい機、衝撃式微粉砕機、流体粉砕機等がある。
次に、本発明に係る正極活物質粒子粉末を正極活物質として用いた非水電解液二次電池について述べる。
本発明に係る正極活物質粒子粉末を用いて正極シートを製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤を添加混合する。導電剤としてはカーボンブラック、グラファイト等が好ましい。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。溶媒として、例えば、N-メチル-ピロリドンを用いることが好ましい。正極活物質粒子粉末と導電材と結着剤該添加物を含むスラリーを蜂蜜状になるまで混練する。得られた正極合剤スラリーを溝が25μm~500μmのドクターブレードで塗布速度は約60cm/secで集電体上に塗布し、溶媒除去と結着剤軟化のため80~180°Cで乾燥する。集電体には約20μmのAl箔を用いる。正極合剤を塗布した集電体に線圧0.1~3t/cmのカレンダーロール処理を行って正極シートを得る。
本発明に係る正極活物質粒子粉末は圧縮成型体密度が高く、また、該正極活物質のBET比表面積が低いため、正極合剤スラリーへの結着剤添加量を低減でき、結果として密度の高い正極シートが得られる。また、メジアン径が1~7μmの小粒径の正極活物質を混合することでより高密度の正極シートを得ることができる。
負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、黒鉛等を用いることができ、正極と同様のドクターブレード法や金属圧延により負極シートは作製される。
また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。
さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。
本発明に係る正極活物質を用いて製造した対極Liの二次電池は、25°Cにおいて、4.4Vと4,5Vでの充電後の初期放電容量が、各々170mAh/g、190mAh/g以上である。また、25°Cにおいて、4.4Vと4,5Vでの充電、3.0Vまでの放電での51回目の放電容量維持率は、各々85%、80%以上である。更に、後述する評価法の高温過充電試験において、60°Cでの漏れ電気量は25mAh/g以下であり、優れた電池特性を示す。
＜作用＞
本発明に係る正極活物質粒子粉末は、芯粒子に高容量を示すコバルト酸リチウムを用いる。該コバルト酸リチウム粒子表面は微量のTiが固溶した層を形成しているため、コバルトイオンの溶出を抑制することができ、高容量で、高温過充電試験と充放電繰り返し特性に優れる二次電池を製造できる。
また、本発明に係る正極活物質粒子粉末が、粒子の最表面に少量の耐酸化性のモリブデン、タングステン、ホウ素からなるリチウム化合物を有すると電解液の分解を抑制するため、高容量で、高温過充電試験と充放電繰り返し特性に優れる二次電池を製造できる。

Embodiments Example

本発明の具体的な実施の例を以下に示す。
炭酸リチウムLi_2CO_3は純度99.4%の東洋ケミカルズ株式会社製を用いた。オキシ水酸化コバルトCoOOHは下記参考文献を元に作製し、D_{50}=17.2μmの粉末を得た。得られたオキシ水酸化コバルトは、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)によるキレート滴定により測定した純度が94.7%であった。水酸化マグネシウム$Mg(OH)_2$は宇部マテリアルズ株式会社製、及び水酸化アルミニウム$Al(OH)_3$は日本軽金属株式会社製を用いた。これらの化学式と純度から原料仕込み量を決定した。
＜参考文献＞
特許第5296948号、戸田工業株式会社
本発明の正極活物質粒子粉末の粉体評価は以下のように行った。

第一工程と第二工程で得られる試料の主成分元素であるリチウム、コバルト、マグネシウム、アルミニウム、チタン、モリブデン、タングステン、ホウ素の含有量は、該試料粉末を20%塩酸で完全に溶解後、ICP発光分光分析装置(ICP-OES)Optima8300[株式会社パーキンエルマージャパン] を用い、検量線法で測定した。
試料の表面を観察することと化学組成を分析するためにエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEMのJSM-7100[日本電子株式会社] を用いた。
BET比表面積は試料を窒素ガス下で120°C、45分間乾燥脱気した後、Macsorb[(株)マウンテック] を用いた。また、下記(1)式からBET換算粒径を算出した。この際、粒子は真球状であり、コバルト酸リチウムの真密度として、5.1g/ccを用いた。
BET換算粒径(μm)=6/BET値(m^2/g)/真密度(g/cc)・・・(1)
試料の表層近辺の結晶構造と組成を確認するために、樹脂包埋処理を行い、FIB(収束イオンビーム、Focused Ion Beam)のJEM-9320[日本電子株式会社] で100nm以下に薄片化した。透過型電子顕微鏡TEMのJEM-2100[日本電子株式会社] に付随したNED(ナノビーム電子線回折、Nano Electron Diffraction)やEDX(エネルギー分散型X線分析、Energy Dispersive X-ray spectrometry)を用いて観察した。
試料の表層のTiの固溶領域、即ちTiが固溶した表層の層厚を算出するために、粒子粉末を樹脂に包埋し、クロスセクションポリッシャー(CP、Cross Section Polisher)のSM-09010[日本電子株式会社] で粒子を切断後、電界放射型オージェ電子顕微鏡FE-AESのJAMP-9500F[日本電子株式会社] で観察した。加速電圧20kV、照射電流4nAとし、断面箇所の20nmφの範囲で深さ方向数nmを点分析できるようにした。エネルギー範囲として、Tiは355-435eV、Coは730-800eV、各々10回測定し、平均化したスペクトルが得られた。得られたスペクトルは電子のエネルギーEに対するEとN(E)の積である。ここで、N(E)はエネルギーの分布である。
図4(1)に示すように試料断面において、粒子表面から粒子内部へ向かって点分析を直線的に行い、得られたTiによる385eV付近を極小とする微分形式のスペクトルの強度d [E· N(E)]/dEを読み取った。即ち、図4(1)では、粒子表面の該スペクトル強度は82である。粒子内部に進むほど、該スペクトル強度は33、20、18、16と下がった。図4(2)に示すように、11地点の粒子表面からの距離に対する該スペクトル強度をプロットし、該スペクトル強度が30以下をTiの検出限界とし、表面からその距離を各々の地点のTiが固溶した表層の層厚とした。算術平均により該層厚の平均値を表1に記した。測定地点の数に対するTiが検出された数から、芯粒子に対する被覆率として表1に記した。
これらと同様に、各試料の任意の10~14地点において、図4(1)と同様の点分析と図4(2)のプロットを行い、各試料の表層の平均層厚と被覆率を算出し、表1に記した。
ICP発光分光分析で得られた試料のTi/Co比は、前述の真球状粒子と仮定したBET換算粒径の表層のTi/Co比と芯粒子のCo量に対応するとした。前記記載の方法で得られた平均の層厚を形成したとして、芯粒子の体積と表層の体積を割り出し、表層のTi/Co(mol比)を算出して、表1に記載した。
試料の結晶相の確認のため、粉末X線回折装置SmartLab[株式会社リガク製] を用いて測定した。X線回折パターンはCu-Kα、45kV,200mAの条件下で、モノクロメータ通して測定し、最高ピーク強度のcount数が6000~12000になるよう、0.01°のステップで、計数時間1.0秒で2θが15~90°の範囲で測定した。外部標準試料としてNIST(National Institute of Standards and Technology)のSRM660bを用い、Rietveld解析プログラムにRIETAN2000を用いた。
水可溶性塩の測定方法として、試料5gを100cc純水で、20分間煮沸した溶液を室温まで冷やし、濾別後、ICP発光分光分析装置にて分析した。層状構造のコバルト酸リチウムやコバルト· チタン酸リチウムは水に不溶であるから、水可溶性塩の測定によって最表面に露出した水可溶性の化合物の元素量を測定できる。水可溶性塩として、検出されたLi、W、Mo、Bの量と後述するワルダー法による残存アルカリ成分量から、最表面に形成される化合物は推定できる。即ち、最表面はLi_zAO_δ(AはW、Mo、Bのうち少なくとも1種、AがW及び/又

Moの場合z=2、δ=4、AがBの場合z=3、δ=3)で表される化合物であり、Li_2WO_4、Li_2MoO_4、及びLi_3BO_3である。

残存アルカリ成分として、ワルダー法で得られた水酸化リチウムと炭酸リチウムの量を炭酸リチウム量に換算した数値を用いた。即ち、試料10.0gを水50mlに1時間分散させ、その後、1時間静置した後、上澄み液を塩酸で滴定した。その際の指示薬はフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用い水酸化リチウムと炭酸リチウムを定量し、全て炭酸リチウム量に換算した。但し、前記Li_2WO_4、Li_2MoO_4、及びLi_3BO_3の影響は計算により除外していている。

未反応酸化コバルトCo_3O_4の定量は、酸化コバルトとコバルト酸リチウムとの硫酸鉄溶液に対する溶解度の違いを利用した。即ち、試料を硫酸鉄溶液に分散し、1時間放置後、未溶解成分を未反応酸化コバルトとみなした。該未溶解成分はフィルターで濾別され、フィルター上の残存物を塩酸に溶かし、コバルト量をICP発光分光分析装置で定量し、酸化コバルトCo_3O_4に換算した。

試料のメジアン径D_{50}は湿式法のレーザー回折･散乱型粒度分布計のマイクロトラックHRA[日機装株式会社]を用いて測定した。

圧縮成型体密度は5gの試料を10mmφの治具で2.5t/cm^2の圧力で圧粉し、成型体の重量と体積から算出した。

得られた正極活物質粒子粉末を用いて、下記製造方法で正極を調製し、CR2032型コインセルでの二次電池特性を評価した。

正極活物質と導電剤であるアセチレンブラック、グラファイト及び結着剤のポリフッ化ビニリデンを重量比94:3:3となるよう精秤し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させ、高速混練装置で十分に混合して正極合剤スラリーを調整した。次に該合剤スラリーを集電体のアルミニウム箔にドクターブレードで塗布し、120°Cで乾燥して、0.5t/cmに加圧して、約40μmの膜厚の正極シートを作製した。正極シートを16mmφに打ち抜き、正極とした。

負極として、16mmφに打ち抜いた金属リチウム箔[本城金属株式会社]を用いた。

セパレーターとして、セルガード#2400[Celgard,LLC]20mmφを用いた。1mol/lの$LiPF_6$を溶解したECとDMC(エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート=1:2体積比)混合溶媒を電解液として用いた。これら部材を組み立て、CR2032型コインセル[株式会社宝泉]を作製した。

電解液や金属リチウムが大気により分解されないよう、アルゴン雰囲気のグローブボックス中で電池の組み立てを行った。

25°Cにおける初期放電容量、及び放電容量維持率の測定は、放電電圧下限を3.0Vとし、充電上限電圧を4.4V及び4.5Vとした2条件の試験を行った。定電流で充電して各上限電圧に到達後、上限電圧下において充電電流が0.025Cを下回ったときを充電の終了とした。1、11、21、31、41、51回目の充放電を0.2Cで、その他の回数の充放電を1Cで行い、1回目の放電容量を初期放電容量、51回目の放電容量を1回目の放電容量で割った値を放電容量維持率として評価した。

高温過充電試験として、60°Cにおいて、0.1Cで4.5Vまで定電流で充電後、4.5Vを維持したまま、電流値を変動させた。充電開始から14時間後から72時間後までの間の電流値を積算し、正極活物質重量当りの漏れ電気量とした。充電開始から72時間以内に電池に短絡が起こった場合には、短絡した時点で試験を打ち切った。

高温過充電における正極活物質からのCo溶出量を定量化した。即ち、負極グラファイトを用いて電池を組み、60°C、0.1C定電流で4.4Vまで充電後、同電圧を維持したまま、電流値を変動させ、72時間後に電池を取り出し、分解した。その後、負極、及びセパレーターに析出したCo量をICP発光分光にて定量化した。

[実施例1]

(第一工程)

Li_2CO_3、CoOOH、$Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$がmol比でLi/(0.990Co+0.005Mg+0.005Al)=1.05、各原料の総重量が

3.0kgになるようとなるように原料を計量した。原料を20分間混合して、容積内の混合原料にムラがないことを目視にて確認し、ICP発光分光分析にて組成ずれがないことを確認した。混合原料を匣鉢に入れ、焼成炉で980°C、10時間焼成した。得られた焼成物を粉砕・分級し、MgとAlが固溶したコバルト酸リチウム粒子粉末を作製した。

SEM写真を図1(1)に示すように、得られたコバルト酸リチウム粒子の表面に凹凸はほとんど観察されない。得られたコバルト酸リチウム粒子粉末を酸溶液で溶解後、ICP発光分光分析により、各元素の含有量を測定したところ、得られたコバルト酸リチウムの組成は$Li_{1.05}(Co_{0.990}Mg_{0.005}Al_{0.005})O_2$であった。これらの値は原料仕込みから予測される値と一致していた。

(第二工程)

得られたコバルト酸リチウム粒子粉末を100g計量し、コバルトに対し0.2mol%二酸化チタン(Ti/Co=0.002mol比、ミレニアム・インオーガニック・ケミカルズ製、PC-500、250m^2/g)をボールミルにて1時間混合した。

混合後のSEM写真を図1(2)に示す。図1(2)から微細な二酸化チタンがコバルト酸リチウム粒子を満遍なく覆い、被覆率が高いことが確認された。

被覆処理物を坩堝に入れ、箱型マッフル炉で1000°C、5時間で再焼成した。メノウ乳鉢で粉砕し、45μmのメッシュで篩分けし、本発明の正極活物質粒子粉末を得た(図1(3)参照)。ICP発光分光分析装置で元素分析し、仕込み量と一致するLi/Co比とTi/Co比が得られた。

図2及び図3に実施例1の粒子のSTEM-EDX-NEDの分析結果を示す。前述したように、Tiはコバルト酸リチウム粒子に拡散し、活物質粒子表面から内部に向かって、Tiの濃度は傾斜していた。即ち、表層にTiが固溶した層状構造のコバルト酸リチウムが形成されていることがわかった。

図4に実施例1の粒子断面のFE-AES分析結果を示す。図4(1)に示すようにA地点における点分析を行ったところ、微分形式のスペクトル強度から粒子表面付近でTiは検出可能であった。図4(2)に示すように、A地点の該強度が30以下となる場所、即ち、粒子表面から1.05μmの距離をTi固溶した表層の層厚と見積もった。同様に任意のB~K地点においても、粒子内部方向に点分析を行い、外挿してTi固溶層の層厚を見積もった。各々の地点における該層厚の平均値は0.9μmであった。BET換算粒径は9.8μmであり、該平均の層厚を形成する体積はBET換算粒径からなる粒子の体積の45.6%に相当した。そのため、ICP発光分光によるTi/Co比から、該層の平均のTi/Coは0.004mol比と見積もられた。

図5に示すように、Rietveld解析により得られた格子定数から層状構造のコバルト酸リチウムの相とチタンが固溶したコバルト酸リチウムの2相の存在を確認した。第一工程で得られたコバルト酸リチウムの格子定数はa=2.8164Å、c=14.057Åであり、第二工程で得られたコバルト酸リチウムの格子定数はa=2.8161Å、c=14.056Åであり、第一工程で得られた値とほぼ同じであった。そのため、第一工程で得られた該コバルト酸リチウムの組成を該芯粒子の組成とみなした。また、表層の格子定数はa=2.819Å、c=14.07Åであって、表層の格子定数aとcは芯粒子に比べて長くなっており、表層はチタンが固溶したコバルト酸リチウムであると推定した。

表2に示すよう、得られた正極活物質粒子粉末の粉体特性である残存アルカリや未反応酸化コバルトは低く、メジアン径は大きく、高い圧縮成型体密度が得られた。

得られた粒子粉末を正極化し、コインセルにて評価を行った。その結果は、表3に示すように初期の放電容量も高く、充放電繰り返し特性も良好で、高温過充電試験結果も良好であった。60°Cのグラファイト負極を用いたコバルトイオン溶出量は正極活物質に対し0.20wt%であり、後述する比較例1に比べ、溶出量は抑制されていた。

以下の実施例、及び比較例についても同様に、粉体特性を表1と2に、電池特性を表3に記す。

[実施例2~4]
芯粒子のコバルト酸リチウムの作製の際、Li/(0.990Co+0.0025Mg+0.0075Al)=1.02mol比となるように原料を計量した。他の条件は、実施例1同様に処理を行い、第二工程の焼成の温度として、実施例2は1050°C、実施例3は1000°C、実施例4は950°Cとした。結果、良好な粉体特性と電池特性が得られた。但し、実施例2はTiの固溶が進行しすぎたためか、Tiが検出できない粒子表面も存在し、被覆率はやや低下していた。その結果、高温過充電試験による60°Cの漏れ電気量は僅かに高い値を示した。
[実施例5~7]
芯粒子のコバルト酸リチウムの作製の際、Li/(0.995Co+0.005Mg)=1.03mol比となるように原料を計量した。第一工程における他の条件は、実施例1同様に処理を行った。第二工程において、得られたコバルト酸リチウムを100g計量し、コバルトに対し0.1mol%二酸化チタンをボールミル混合した。実施例5、6、7は最表面の相となり得るMo、W、Bを各々コバルトに対し、0.1mol%となるよう、サブミクロンのMoO_3、WO_3、H_3BO_3と所定量のLi_2CO_3をボールミル混合した。ここで、所定量とはLi_2MoO_4、Li_2WO_4、Li_3BO_3が形成できるLiのmol量である。第二工程の焼成温度として、950°Cとした。得られた正極活物質粒子粉末のSEM-EDX分析により、Mo、W、Bが粒子表面にいることが分かった。また、ICP発光分析により、水可溶性のMo、W、Bは試料中のMo、W、B量の88、91、83%であった。表1~3に示すように良好な粉体特性と電池特性が得られた。
[実施例8]
芯粒子のコバルト酸リチウムの作製の際、Li/(0.995Co+0.005Mg)=1.025mol比となるように原料を計量した。第一工程における他の条件は、実施例1同様に処理を行った。第二工程において、得られたコバルト酸リチウムを100g計量し、コバルトに対し0.2mol%二酸化チタンをボールミル混合し、950°Cで焼成した。結果、表1~3に示すように良好な粉体特性と電池特性が得られた。
[実施例9]
実施例8で得られたコバルト酸リチウムの粒子粉末を85重量%とし、体積基準のメジアン径が3.4μmの$Li_{1.03}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を15重量%となるよう混合し、該混合物を正極活物質とした。圧縮成型体密度は3.97g/ccと高い値が得られた。電池特性を評価したところ、表4に示すように、高い初期放電容量と低い漏れ電気量を示した。
[実施例10]
実施例8で得られたコバルト酸リチウムの粒子粉末を85重量%とし、体積基準のメジアン径が3.5μmの$Li_{1.06}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$を15重量%となるよう混合し、該混合物を正極活物質とした。圧縮成型体密度は3.91g/ccと高い値が得られた。電池特性を評価したところ、表4に示すように、高い放電容量と低い漏れ電気量を示した。
[比較例1]
実施例1の第一工程で得られたコバルト酸リチウムを正極活物質とした。即ち、本発明の粒子の表層にチタンを含む層状化合物や最表面にモリブデン、タングステン、ホウ素からなる異相は存在しない。その結果、4.5Vの初期放電容量や放電容量維持率は悪く、60°Cの漏れ電気量は高い値を示した。60°Cのグラファイト負極を用いた電池のコバルトイオン溶出量は正極活物質に対し0.37wt%と実施例1に比べ高い値を示した。
[比較例2]
Li_2CO_3、CoOOH、及び$Mg(OH)_2$をLi/(0.996Co+0.004Mg)=0.996mol比となるように計量した。ここで、粒成長を抑制するためサブミクロンのZrO_2(Zr/Co=0.1mol%)を添加した。原料を混合し、980°Cで焼成後、粉砕、分級を経て、第一工程のみで得られたコバルト酸リチウムを正極活物質粒子粉末とした。得られた正極活物質粒子粉末では、Zrのコバルト酸リチウムへの固溶は観察されなかった。また、SEM観察により一次粒子径が2μmと小さかったため、BET比表面積は高いが、D_{50}がやや大きめであった。その結果、初期放電容量や放電容量維持率は高いものの、漏れ電気量は高かった。

[比較例3]

Li_2CO_3、CoOOH、$Mg(OH)_2$及びTiO_2をLi/(0.985Co+0.005Mg+0.01Ti)=1.02mol比となるように計量した。原料を混合し、1000°Cで焼成後、粉砕、分級を経て、第一工程のみで得られたコバルト酸リチウムを正極活物質粒子粉末とした。得られた正極活物質粒子粉末は、XRDで確認したところ、層状構造単一相が得られ、Ti固溶によるa軸が2.8176Å、c軸が14.067Åと伸びた格子定数が得られた。また、SEM観察による一次粒子径が2μmと小さかったため、BET比表面積は高いが、D_{50}がやや大きめであった。その結果、初期放電容量や放電容量維持率も低く、漏れ電気量は高かった。

[比較例4]

比較例2で得られたコバルト酸リチウム粒子粉末を100g計量し、コバルトに対し0.2mol%二酸化チタンを混合し、1000°Cで再焼成した。結果、コバルト酸リチウム粒子の表層にチタンが固溶した粒子が得られたものの、一次粒子径の大きさは比較例2とほぼ同じで、改善されなかった。また、一次粒子径が小さいため、二酸化チタンでの表面処理が不十分であり、Tiが固溶した表層の芯粒子に対する被覆率が低下した。結果、電池特性として、初期放電容量、及び放電容量維持率は良好であったが、漏れ電気量が高かった。

[比較例5]

実施例2の第一工程で得られたコバルト酸リチウム100gに、コバルトに対し0.2mol%のMoO_3と所定量のLi_2CO_3をボールミル混合後、1050°Cで焼成した。表面被覆状態が耐酸化性に劣っていたためか、初期放電容量は高いものの、放電容量維持率は低く、漏れ電気量は高かった。

[比較例6]

Li_2CO_3、Co_3O_4、$Mg(OH)_2$及び$Al(OH)_3$をLi/(0.990Co+0.005Mg+0.005Al)=1.02mol比となるように計量した。ここで、微粒子のCo_3O_4(D_{50}=2.4μm)を用いた。原料を混合し、920°Cで焼成後、粉砕、分級を経て、第一工程のみで得られたコバルト酸リチウムを正極活物質粒子粉末とした。得られた正極活物質粒子粉末は、BET比表面積は高く、残存アルカリ成分は高く、未反応酸化コバルトは高く、D_{50}が小さく、圧縮成型体密度は低かった。これは焼成温度が低かったためと推察できる。その結果、初期放電容量や放電容量維持率は高いものの、漏れ電気量は高かった。

[比較例7]

比較例1で得られた正極活物質粒子粉末を85重量%とし、体積基準のメジアン径が3.4μmの$Li_{1.03}Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}O_2$を15重量%となるよう混合し、該混合物を正極活物質とした。圧縮成型体密度は3.91g/ccと高い値が得られた。電池特性を評価したところ、表4に示すように、高い放電容量を示したが、容量維持率は低く、高い漏れ電気量を示した。

[比較例8]

比較例1で得られた正極活物質粒子粉末を85重量%とし、体積基準のメジアン径が3.5μmの$Li_{1.05}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$を15重量%となるよう混合し、該混合物を正極活物質とした。圧縮成型体密度は3.90g/ccと高い値が得られた。電池特性を評価したところ、表4に示すように、高い放電容量を示したが、容量維持率は低く、高い漏れ電気量を示した。

[drawing]

[drawing]

[drawing]

[drawing]

以上の結果から本発明に係る正極材活物質は、芯粒子に高容量を示すコバルト酸リチウムを用い、コバルト酸リチウム粒子表面には微量のTiが固溶した層を形成しているため、コバルトイオンの溶出を抑制することができ、高容量で、高温過充電試験と充放電繰り返し特性においても優れていることが確認された。

INDUSTRIAL APPLICABILITY

本発明は低コストで、環境負荷の少ない製法で作製された正極活物質粒子粉末を二次電池正極活物質として用いることで、体積当りのエネルギー密度が高く、充放電繰り返し特性に優れ、耐高温過充電性を備えた非水溶媒系二次電池を得ることができる。

TECHNICAL FIELD

The present invention, showing a high energy density as the positive electrode active material for the secondary cell, temp. overcharge, repetitive characteristics to charge and discharge the positive electrode active material and its manufacturing method for the powder particles, and using the same.

BACKGROUND

In recent years, the miniaturization of electronic equipment such as a personal computer or cellular phone · spurs takes the weight reduction, as a power source for driving these secondary battery having a high energy density, high demands. In such a situation, a large charge-discharge capacity, and is highly safe having the advantages that the lithium-ion secondary battery are noted.

Conventionally, a voltage of a high energy type having a 4V class of useful in the lithium-ion secondary battery as the positive electrode active material, layered structure (rock) $LiCoO_2$, $Li(Ni, Co)O_2$, $Li(Ni, Co, Mn)O_2$, spinel structure and $LiMn_2O_4$ which are generally known, particularly high crystallinity is easily obtained, which can be filled with high density lithium cobalt $LiCoO_2$ the mobile equipment of the driving power source 20 years or more, is used as the positive electrode active material. However, according to the performance of the equipment, a further characteristic.

One of the characteristics, the charging voltage of the secondary battery, a high energy density. However, under a high charging voltage, i.e., in an overcharge condition, repeated charging/discharging characteristic of the battery pack or deterioration due to swelling of the gas generator is suspected to be a problem.

In general, lithium cobalt $LiCoO_2$ trimethylsiloxydiphenylsilanol of crystals of Li^+, trivalent Co^{3+}, minus a bivalent O^{2-} is constituted, by charging from the crystallizig Li^+ and electronic e^- is desorbed, an instability of the teller · yarn Co^{4+} containing lithium state $Li_{1-a}CoO_2$ (a]0) and to change. Therefore, Li^+ Li through half $_{0.5}$ CoO_2 in vicinity of the composition ratio of lithium, cobalt ions are eluted from the crystal, and an electrolyte solution, or collapse of the crystal phase transition occurs, battery charging and discharging of the repetitive characteristics are deteriorated.

Furthermore, degassing of lithium state $Li_{1-a}CoO_2$ (a]0) in $Co^{3+/4+}$ incidental to the energy level of the track and d O^{2-} p attached to an energy level of the track for relatively close, electrochemically $Li_{1-a}CoO_2$ of oxygen ions and cobalt ions and electrons are drawn out from the electronic equivalent to from the drawing, cobalt ion elution from oxygen (ion) and is discharged. When the charging state of the battery, the positive electrode is exposed to a high positive electrode near the electrons away the oxidation state, furthermore, the danger is inflated with a gas generating cell, CO_2 by oxidation or electrolytic solution such as a binder and further oxidation state becomes high, the positive electrode of the surrounding oxygen released by the above mentioned.

In particular, the charging pressure of the high-temperature, cobalt ion elution with oxygen (ion) and to increase the reaction of the electrolytic solution is activated, as a secondary battery in order to ensure safety, lithium Li state of cobalt degassing of the positive electrode active material and it is necessary that a more stable structure. That is, by increasing the charging voltage, which can be used to charge and discharge in order to increase the amount of Li safety, lithium cobalt powder particles. Conventional, state of lithium cobalt for stabilization of lithium, or replacement due to different elements of the technology (patent literature 1-6).

In general, , Li (Ni^{2+}, Co^{3+}, Mn^{4+}) O_2 the Li^+ and Ni^{2+} for, Li^+ ionic radius of close to the site of a transition metal or, Ni^{2+} enters to the site of the lithium, complete crystal is known to be difficult. Furthermore, in charging

and discharging $Ni^{2+/4+}$ takes a potential corresponding to, the positive electrode of the lithium cobalt becomes lower than the battery voltage. Simultaneously, cobalt ion Co^{4+} 4 value which is not produced. Therefore, lithium cobalt $LiCoO_2$ compared, cobalt ion elution temp. overcharge condition is extremely small, lithium cobalt oxide is used as a surface treatment (patent literature 1-5).

Furthermore, when manufacturing the lithium cobalt TiO_2 and mixing, lithium cobalt powder obtained in the surface layer of the Li_2TiO_3 exists as a crystal, or repeated charging and discharging of the secondary cell rate characteristics, and to suppress the generation of gas due to the reaction of the aqueous electrolyte reported. (Patent document 6).

CITATION LIST

Patent Literature

•Special chart Number 2002-529361 publication

•In the patent Number 2006-331939 publication

•In the patent Number 2007-066745 publication

•In the patent Number 2007-258095 publication

•In the patent Number 2008-16243 publication

•First international publication Number 2011/043296

DISCLOSURE

Technical Problem

High energy density is shown as the positive electrode active material for a secondary battery, and a charging/discharging temp. overcharge repetitive characteristics and its manufacturing method, a positive electrode active material particles, for a secondary battery and using the same, in which the current is most demanded, has not been established yet.

In other words, the technique described in Patent Document 1 is, with the surfaces of the layer is not precisely controlled, an overcharge temp. positive active material, and and the manufacturing method are disclosed.

The technique described in Patent Document 2 lithium cobalt or nickel on the surface of the manganese-containing phase is not precise control is difficult for high capacity, high energy density is shown for the production of the positive electrode active material, and and a secondary battery is disclosed.

The technique described in Patent Document 3 of a large quantity of lithium cobalt nickel is difficult because of the presence of a high capacity, high energy density in a secondary cycle, and and a secondary battery is disclosed.

The technique described in Patent Document 4, and 5, lithium cobalt oxide particles of the coating layer and the precise control of lasers, temp. overcharge is stable when the secondary battery and the positive electrode active material and is disclosed.

The technique described in Patent Document 6, a method of manufacturing a Li_2TiO_3 lithium cobalt layer of particles of 1 degree by accidental firing, primary particles are very small particles of lithium cobalt, cobalt ion eluter can not be suppressed, and the secondary battery and the positive electrode active material which is excellent in high-temperature stability at the time of overcharging.

Therefore, in the present invention, the core and the lithium cobalt particles, a small amount of the coating layer to be precisely controlled, while maintaining a high capacity, and charge and discharge temp. overcharge repetitive characteristics and its manufacturing method, a positive electrode active material particle powder, and using the same, and to provide a secondary battery.

Technical Solution

The technical problem is solved, according to the present invention can be achieved by means of the secondary.

In other words, in the present invention, the element M (M is mg and/or Al) composed of a layered structure including a lithium cobalt and core particles, Ti is at least a layered structure of solid lithium cobalt layer comprising a positive electrode active material having a particle powder, the average layer thickness of the surface layer is 0. 005-1. 5 μm and, 0 BET specific surface area. 02-0. 25m ^{2}/g and is characterized in that the positive electrode active material (present invention 1) powder particles.

Furthermore, in the present invention, the positive electrode active material particle powder element A (A is W, Mo, and B a kind of element selected from 1) containing a water-soluble lithium oxide has a top surface, the top surface content of 0. 01-0. The positive electrode active material particles (present invention 2) described in the present invention 1 5% weight of the powder.

Furthermore, in the present invention, on a volume basis as described in the present invention 1 or 2 10-35μm positive active material particles (present invention 3) powder.

Furthermore, in the present invention the alkali component 800 PPM or less residual, unreacted cobalt oxide is present invention 1-3 500 PPM or less positive active material described in any of (present invention 4) powder particles.

Furthermore, the present invention is a surface layer of Ti concn. 0. (Mol ratio) 001 ≦ Ti/Co ≦0. 02 present invention 1-4 as described in any of the positive electrode active material (present invention 5) powder particles.

Furthermore, the surface layer of the present invention to 80% coverage of the core particles present invention 1-5 described in one or more of the positive electrode active material (present invention 6) powder particles.

Furthermore, the present invention present invention 1-6 positive active material described in any of the manufacturing method of the particulate powder, and a cobalt and lithium raw material M (M is mg and/or Al) element material after mixing, the laminar structure is fired by 800-1100 ° C of lithium cobalt and a first process for producing a particle powder, obtained in the first step of lithium and lithium titanium and cobalt and raw material powder particles after mixing, 800-1100 ° C is fired in a second step to form the surface layer comprises a positive electrode active material and method of manufacturing the particulate powder (present invention 7).

Furthermore, the present invention present invention 2-6 positive active material described in any of the manufacturing method of the particulate powder, and a cobalt and lithium raw material M (M is mg and/or Al) element material after mixing, the laminar structure is fired by 800-1100 ° C of lithium cobalt and a first process for producing a particle powder, obtained in the first step and lithium titanium powder particles A raw material and elements (A is W, Mo, and B a kind of element selected from 1) and lithium and after mixing the raw material, and the outermost surface layer 800-1100 ° C in the second step for forming comprises a positive electrode active material and method of manufacturing the particulate powder (present invention 8).

Furthermore, the present invention present invention 1-6 is described in either one of the positive electrode active material particles on at least a part of the positive electrode active material powder is prepared by using a secondary battery (present invention 9).

Furthermore, the present invention present invention 1-6 is described in either one of the positive electrode active material particles of powder, on a volume basis of agglomerated particles of 1-7μm Li ($Ni_{1-a-b}Co_{a}Mn_{b}$) O_{2} (a and b is 0. 15 ≦a≦0. 4, 0. 15 ≦b≦0. 5) is represented by the positive electrode active material particle powder mixture containing 3-25 pts.wt. % as the positive electrode active material which is manufactured by

using a secondary battery (present invention 10).

Advantageous Effects

The present invention related to the positive electrode active material particle powder, indicating a high capacity of the core particles using lithium cobalt oxide, a trace on the surface of a solid solution of Ti, cobalt ion elution temp. overcharging of the powder particles is suppressed since the positive electrode active material, a secondary battery overcharge temp. repetitive characteristics and charge and discharge. Therefore, the present invention related to the positive electrode active material particles, for suitable as the positive electrode active material.

Furthermore, the positive electrode active material particle powder is related to the present invention, on the outermost surface of the electrolyte liquid lithium cobalt and restraining the reaction phase can be formed, and a charging/discharging temp. overcharge secondary battery repetitive characteristics can be produced.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

Embodiment 1 of the present invention each of the SEM photograph of powder particles obtained in the process. (1) obtained in the first step (2) lithium cobalt powder particles coated with a titanium dioxide is lithium particle powder (3) obtained in the second step, and the positive electrode active material particle powder Embodiment 1 in the positive electrode active material obtained after resin embedding powder particles, focused ion beam (FIB) thin film by the taken energy dispersion type X-ray (EDX) STEM photographic and in part as a result of the analysis. The outermost surface of + 005, +001, +008 with particles, the particles inside the other. The inclined-Ti/Co (mol %). Embodiment 1 in the positive electrode active material obtained after resin embedding powder particles, focused ion beam (FIB) thin film by the, nano-beam of the electron beam diffraction (NED) of from about 600 nm to analyze the surface (1) + 003, (2) from about 250 nm + 002, (3) the surface of the outermost surface of the particles + 001, in [0, -1, 0] the diffraction pattern of the zone. The urge of measurement points corresponding to the point shown in fig. 2. Embodiment 1 in the positive electrode active material obtained after resin embedding powder particles, particles made by [...] (CP) cross section, by a field emission Auger electron spectroscopy (FE-AES) as a result of the analysis. By analysis, about 0. To obtain a range of concentration of 02 μm. As shown in the drawing FE-AES image, particles from the particle surfaces at each point of analysis point, with respect to the distance from the surface of the particle, Ti of the intensity of the spectrum of the auger gestational differential format. Rietveld analysis X-ray diffraction patterns as a result of the positive electrode active material particles of the powder obtained in embodiment 1. The solid line indicates a value calculated with respect to the measuring point (+). The difference between the calculated value and the measured value in each 2 θ curves shown in the lower stage. X-ray diffraction pattern of lithium cobalt below the peak position in the short line (|), Ti is a solid solution of lithium, the peak position is indicated by the long line (|). The X-ray diffraction pattern is inserted on the right of Figure 2 θ is 43. 5 from 46. Expanded range of up to 5° part, and the vertical axis is logarithmic, the peak of the 2 phase represented by a broken line. The positive electrode and the positive electrode active material particles obtained in embodiment 1, 25 °C, using the coin cell 4. 4V abttery discharge test is carried out. The positive electrode and the positive electrode active material particles obtained in embodiment 1, 25 °C, using the coin cell 4. 4V abttery discharge as a result of the test is performed repeatedly. The number of times of discharge on the horizontal axis, vertical axis to maintain a discharge capacity of 100% and an initial discharge capacity. The positive electrode active material particles by powder as a positive electrode, by using a coin cell 60 °C, 4. 5V temp. overcharging test results. The origin of time 0. 1C and the constant current immediately after the start of the test, 4. 5V after it reaches, the test is

switched to a constant voltage, the electric current value calculated by integrating the amount of leakage from the positive electrode active material pts.wt. 14-72 per time.

DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

When the constitution of the present invention explained in detail as follows.

First, the positive electrode active material particle powder present invention.

The present invention related to the positive electrode active material particle powder M (M is mg and/or Al) elements layered structure including a core formed of a cobalt particles and lithium, lithium titanium is at least surface layer consists of a solid solution.

The positive electrode active material particles of the present invention in which the laminar structure of the core particles of the chemical type lithium cobalt $Li_{1+x}(Co_{1-y}M_y)O_2$ (x and y the, 0 [x ≦ 0. 1, 0 [y ≦ 0. 03, M the mg and/or Al). Lithium cobalt particles in the core and the positive electrode active material particles having a high energy density powder can be obtained.

During manufacture of the lithium cobalt and cobalt mol of lithium amount in excess of the amount of additive elements by M, the primary particle diameter is increased after firing, an overcharge of the battery temperature is improved. When the value of x is 0 or less, primary particles of lithium cobalt is reduced, deteriorating the overcharge of the battery temperature. Furthermore, the value of x is 0. 1 exceeds, can not be ensured, a battery of high energy density cannot be designed. Furthermore, the positive electrode active material remaining alkaline components increase, due to the gas generated by the decomposition of the electrolyte during charging.

Furthermore, the additive element M in solid soln. lithium cobalt, mg, 1, at least one of Al. In particular, the effect of increasing the discharge capacity mg and, more preferably, M as additional elements. Additional elements of the battery by adding a very small M temp. overcharge characteristic can be improved. When the value of y is 0, the charging characteristics of the battery against the effect of excessive temperature does not appear. Furthermore, the value of y is 0. 03 when exceeding the, discharge capacity can not be secured, a battery of high energy density cannot be designed.

The positive electrode active material particles present invention the surface layer of a powder, a solid solution of a layered structure at least Ti is lithium cobalt.

The present invention, a positive electrode active material particles in the surface layer of the powder, the average layer thickness of 0. 005-1. 5 μm. The layer thickness of the surface layer is 0. In the case of 005 μm <, cobalt ions without elution can be suppressed, which characteristics are defective temp. overcharge. The layer thickness of the surface layer 1. When exceeding 5 μm, it is difficult to secure capacity, it is difficult to design a high energy density of the battery. The layer thickness of the surface layer, preferably 0. 01-1. 3 μm, more preferably 0. 05-1. 2 μm.

Conventionally, the electrolytic decomposition of the effect of disturbing Ti has been known. At this time, a layer of cobalt Ti by solid solution, plays a role to prevent the elution of cobalt ions. In the surface layer of lithium cobalt trivalent Co^{3+} site of tetravalent Ti^{4+} is partially in solid solution, having a structural defect Li (μmsquare $_{\alpha/3}Co_{1-4\alpha/3}Ti_{\alpha})O_2$ occurs, Li or crystalline phase transition in a disengaging state is suppressed and guess for collapse. In this case, the holes μmsquare chloronicotinamide.

Ti concn. 0 of the surface layer. (Mol ratio) 001 ≦ Ti/Co ≦0. 02 is desirable. The surface layer of Ti concn. Ti/Co [0. 001 temp. overcharge characteristic is not good i Furthermore, 0. 02 [when Ti/Co, lithium cobalt layer of titanium is not solid soln. system and others Li_2TiO_3 is formed, capacity is reduced.

The coverage of the surface layer of the core particles is preferably more than 80%. Covering rate is 80% anisotropi, temp. overcharge is defective.

The present invention related to the positive electrode active material particle powder M (M is mg and/or Al) elements layered structure including a core formed of a cobalt particles and lithium, lithium titanium layer comprising a solid solution. Furthermore, element A (A is W, Mo, and B a kind of element selected from 1) containing a water-soluble lithium oxide may have a top surface.

The present invention, a positive electrode active material present on the surface of powder particles of the chemical type lithium oxide $Li_z AO_\delta$ (A the Mo, W, B a kind of at least 1, which in the case of z = 2, δ = 4, A A B of Mo or W when z = 3, δ = 3). In other words, molybdenum (Mo) when $Li_2 MoO_4$, A A is of tungsten (W) which when $Li_2 WO_4$, A boron (B) when $Li_3 BO_3$. These compounds are soluble salt and later by the measurement result of the alkali component [...] quantitativeness remaining.

Sp. or lithium oxide present on the surface of the carbon dioxide for showing a solubility to water, temp. overcharge condition or the carbon dioxide generated inside the battery by capturing the water, battery electrolyte decomposing or gaseous expansion and showing a are considered. Moreover, the oxide remaining in the cell, and water produced or generated by the reaction of the electrolytic solution for resistant to hydrofluoric acid, lithium cobalt and acts to suppress the collapse of the considered and shown. Therefore, at higher capacity, and, from the battery characteristics temp. overcharge characteristics can be shown.

Most existing on the surface of the lithium content of, 0. 01-0. 5% by weight is preferable. The content of the surface sp. 0. 01 pts.wt. when <%, its effect on the battery characteristics, moreover, 0. 5% pts.wt. exceeds, capacity is decreased.

The present invention related to the positive electrode active material powder of a secondary particle agglomeration. Primary particles and larger edge can be observed characteristic of laminar structure, it is understood that similar to the size of the crystal. Therefore, the greater the primary particles to temp. overcharging test. Furthermore, the primary particle becomes larger, the BET specific surface area tends to decrease, which can reduce the contact area of the electrolyte, and good temp. overcharging test.

The positive electrode active material present invention primary particles of the particle size of the powder particles is preferably more than 3 μm. In the case of <, crystal is weak, temp. overcharge of crystal is difficult to be restricted.

The positive electrode active material particles present invention based on the volume of secondary particles of powder 10-35μm median diameter. In the case of a median diameter of less than 10 μm, compression molded body becomes low density, high energy density of the cell design becomes difficult. Beyond the median diameter of 35 μm, other characteristics and it is difficult to obtain a powder particles. The median diameter, and more preferably 11-30μm, further preferably 12-25μm.

The present invention related to a BET specific surface area of the positive electrode active material particles of 0. 02-0. 25m^2/g. 0 BET specific surface area. 02m^2/g <and therefore, it is difficult at present. 0 BET specific surface area. 25m^2/g exceeds, the contact area of the electrolyte is widened, the positive electrode active material temp. overcharge condition or cobalt ion elution from gas generator can not be suppressed. The BET specific surface area, more preferably 0. 07-0. 23m^2/g and, more preferably 0. 08-0. 21m^2/g.

In the present invention the positive electrode active material particle powder 800 PPM or less residual alkali components is desirable. When this value is exceeded, alkaline becomes high, and cause the electrode at the time of manufacturing a slurry composed of a gel, adversely affecting the characteristics for the battery.

In the present invention the positive electrode active material particle powder unreacted cobalt oxide Co_3O_4 500 PPM or less is desirable. When this value is exceeded, the design becomes bad, safe temp. overcharge of the battery becomes difficult.

In the present invention the positive electrode active material particle powder 2. 5ton/cm^2 by compression molding, the density of 3. 5-4. 2g/cc is desirable. 3. In the case of <5g/cc, design of high energy density of the battery becomes difficult. 4. 2g/cc exceeds, other characteristics and it is difficult to obtain a powder particles.

In order to increase a compression molded material density, related to the present invention, a positive electrode active material particle powder, on a volume basis 1-7μm 3-25 pts.wt. positive active material particles of the powder are mixed at %, as a positive electrode active material handling without problem. On a volume basis as the positive electrode active material particle powder 1-7μm, preferably, $LiCoO_2$ and Li (Ni, Co, Mn) O_2 at least 1. Outside the range of volume basis when 1-7μm, compression molding, it is difficult to increase the density, high energy density of the cell is not obtained.

The present invention related to positive active material particles, the positive electrode active material is mixed $Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$ (a and b is 0. 15 ≦a≦0. 4, 0. 15 ≦b≦0. 5) is preferable. A value of 0. 15 when the value of a or b is less than 0. 5 if, desired layered structure is hardly formed, functions as a positive electrode active material of high performance. Furthermore, a value of 0. 4 exceeds the value of a or b 0. 15 when <, and thereby effect a positive electrode active material, which does not appear in the mixture temp. overcharging test. Each of the mixing amount of positive active material Li and O of the stoichiometric composition ratio of slightly deviates from the value of 1 and 2 without objectionable, is not particularly limited.

The present invention related to positive active material particles, the positive electrode active material $Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$ (a and b 0 mixing. 15 ≦a≦0. 4, 0. 15 ≦b≦0. 5) the 1-7μm on a volume basis. 1 μm temp. <overcharging test in the positive electrode active material is not obtained and, in addition, the compression molded body 7 μ m density exceeds the positive electrode active material which can not be obtained.

The present invention related to positive active material particles, the positive electrode active material $Li(Ni_{1-a-b}Co_aMn_b)O_2$ (a and b 0 mixing. 15 ≦a≦0. 4, 0. 15 ≦b≦0. 5) 3-25 pts.wt. % is preferable. 3% pts.wt. <, or 25% weight exceeds the, compression molded product density of the positive electrode active material is not obtained.

Next, the present invention and method for producing the positive electrode active material.

The present invention related to the particles of the powder particles of the positive electrode active material in order to form a multilayer structure including a firing 2 based on a solid phase reaction. The elements constituting the solid phase reaction and mixing the raw material containing, in a high-temperature heat treatment to promote the chemical reaction between the solid, to obtain a target phase.

The present invention related to the second positive electrode active material particles and particles of burning powder core 1 made of a laminar structure to prepare lithium cobalt, 2 the details of Ti by firing a solid lithium cobalt layer can be manufactured by forming on the particles. Furthermore, molybdenum, tungsten, boron, lithium oxide containing at least 1 from the uppermost surface, and the second layer 2 at the time of baking can be formed simultaneously.

First of all, an explanation on the first step. In the first step, the raw material and a raw material and a raw material M elemental lithium cobalt (or Al/mg and the M) after mixing, is fired in a layered structure 800-1100 ° C of lithium cobalt powder particles.

The raw material powder particles of the core particles in the lithium cobalt having constituent elements of

various compounds can be used.
Mixing of the raw material of the core particles by a dry method not using a solvent is desirable. As the mixture of the raw material powder, stone milling machine, a ball mill, henshell mixer, the high speed mixer or the like can be used.
As the material of the core particles lithium $LiOH \cdot H_2O$, Li_2CO_3 is preferable. The raw material powder of lithium, a lithium reaction in the solid phase in order to facilitate the diffusion of the fine particle size is desirably used.
As the material of the core particles $Co(OH)_2$, CoOOH, Co_3O_4 is preferable. The raw material powder of cobalt, obtained by the present invention is to calcine the positive electrode active material which is resistant to the particle diameter of the particulate powder for influencing, median diameter D_{50} powder of the desired positive active material particles D_{50} and is preferably a value close.
The core particles of additive elements M (M is mg and/or Al) contained in the raw material is cobalt, elements of the compound is added to the M is not objectionable. As the compound of the element M of an oxide, hydroxide, carbonate are preferable. The raw material powder M of additive elements having a very fine solid phase reaction is desirable.
The details of the core temperature of the burning particles 800-1100 ° C 1. The temperature at the time of firing is about 5-15 time, firing temperature rise, the temperature lowering speed 100-200°C/hr. The firing temperature is less than 800 °C solid phase reaction is not sufficient, the positive electrode active material obtained in the investigation of lower capacity of the battery. On the other hand, in the case of a firing temperature exceeding 1100 °C, lithium evaporation is not completely suppressed, causing deviation of chemical composition, in addition, to accelerate the deterioration of the electric furnace. More preferably 930-1050 ° C baking temperature.
As the firing furnace, the gas circulation box-shaped muffle furnace, gas circulation type rotary furnace, roller hearth kiln or the like can be used.
After firing, firing of pulverizing, classifying even when it is not objectionable. As the crushing device, stone milling machine, impact type pulverizer, etc. of a fluid.
Next, an explanation on the second step. In the second step, obtained in the first step and lithium and lithium titanium raw material and raw material powder particles after mixing, 800-1100 ° C in the surface layer is formed by baking, related to the present invention to manufacture the positive electrode active material particles.
Furthermore, in the second step, obtained in the first step and lithium titanium powder particles A raw material and elements (A is W, Mo, and B a kind of element selected from 1) and lithium raw and after mixing, and burning is performed at the uppermost surface 800-1100 ° C may form a surface layer.
In the surface layer and the outermost surface of the various constituent elements of a material having a compound can be used.
The mixture of the raw material layer and the outermost surface of the dry process, either a wet method.
Mixing of the raw material layer and the outermost surface of the case by a dry method, as the device for mixing the raw material powder, stone milling machine, a ball mill, henshell mixer, the high speed mixer or the like can be used.
The mixture of the raw material layer and the outermost surface of the case by a wet process, using a water medium, of the constituent elements of an oxide, hydroxide, bicarbonate or coprecipitated as, washing, filtration, drying, it is desirable to obtain a raw material powder mixture.

Therefore, in the case of using a dry mixture, an oxide, a hydroxide, a carbonate material and it is desirable, when using a wet-mixing, sulfate, nitrate, chloride and raw material.

Preferably, the outermost surface of the raw material layer and lithium $LiOH{\cdot}H_2O$, Li_2CO_3.

Preferably, the material of the surface layer of titanium $TiO_2{\cdot}nH_2O$, $Ti(SO_4)_2$, $TiCl_4$.

The outermost surface of the raw material of the additive element A preferred oxide, hydroxide, carbonate, sulfate, nitrate, chloride molybdenum (Mo), tungsten (W), boron (B).

The second layer 2 and the burning temperature of the uppermost surface, 800-1100 ° C. The temperature at the time of firing is about 5-15 time, firing temperature rise, the temperature lowering speed 100-200°C/hr. The firing temperature is less than 800 °C solid phase reaction is not sufficient, the positive electrode active material obtained in the investigation of lower capacity of the battery. On the other hand, in the case of a firing temperature exceeding 1100 °C, lithium evaporation is not completely suppressed, causing deviation of chemical composition, in addition, to accelerate the deterioration of the electric furnace. More preferably 850-1040 ° C baking temperature.

As the firing furnace, the gas circulation box-shaped muffle furnace, gas circulation type rotary furnace, roller hearth kiln or the like can be used.

Lithium cobalt obtained in the first step and a surface layer of a mixture of raw material and, by firing the details of 2, Ti in the surface layer of the core particles in a crystalline phase is formed. Furthermore, the surface layer and the outermost surface of the lithium cobalt and by firing a mixture of raw material, and the surface layer of the same water-soluble lithium oxide A elements including an uppermost surface is formed. Also the surface layer on the surfaces of the core particles is formed by diffusion of Ti.

After firing, the crushing of the calcined material, even if secreening. As the crushing device, stone milling machine, impact type pulverizer, etc. of a fluid.

Next, the positive electrode active material related to the present invention used as a positive electrode material particle powder secondary battery.

The present invention using the powder of the positive electrode active material particles when producing a positive electrode sheet, ph4.5, conductive agent and a binder. As the conductive agent is carbon black, graphite, etc., are preferable. As a binder, poly tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, etc., are preferable. As the solvent, for example, N-methyl-pyrrolidone, is preferably used. The positive electrode active material particle powder and the additive, the conductive material and binder to form a slurry containing a honey. The obtained positive electrode 25 μm -500 μ m a groove is about 60 cm/sec of the doctor blade coating speed applied to the collector, and a solvent is removed by drying the softening of the binder for 80-180 ° C. The collector of about 20 μm Al foil is used. A positive electrode current collector line pressure 0. 1-3t/cm of calendar processing is performed to obtain a positive electrode sheet.

The present invention related to the positive electrode active material particles of high density powder compressed molded body, on the other hand, BET specific surface area of the positive electrode active material is low, the positive electrode mixture added to the slurry to decrease an amount of binder, and as a result a positive electrode sheet of high density to be obtained. Furthermore, the median diameter of the positive electrode active material of small particle size 1-7μm mixture of higher density can be obtained.

As the negative electrode active material, lithium, lithium-aluminum alloy, lithium/tin alloy, graphite or the like can be used, or a similar positive electrode and negative electrode by the doctor blade method, a sheet metal rolling.

Furthermore, as the solvent of the electrolyte, diethyl carbonate and other than the combination of ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, etc. or carbonates, dimethoxyethane ~~~ organic solvent containing at least 1 types can be used.

Furthermore, as the electrolyte, in addition to the lithium, lithium perchlorate, lithium salt such as lithium trioborate tetrafluoride at least 1 dissolved in the solvent types can be used.

The present invention is manufactured by using a secondary battery of Li and the counter, at 25° C, 4. 4V and 4, after charging of the initial discharge capacity at 5V, each 170mAh/g, 190mAh/g or more. Furthermore, at the 25° C, 4. 4V and 4, charging with a 5V, 3. The discharge capacity of the first discharge of maintaining constant at 51 to 0V, respectively, 85%, 80% or more. Furthermore, in the below-mentioned temp. overcharging test evaluation method, the quantity of leakage at 60 °C 25mAh/g or less, showing an excellent battery.

Operation:

The present invention related to the positive electrode active material particle powder, indicating a high capacity lithium cobalt core particles is used. The small amount of Ti is lithium cobalt oxide particle surface layer is formed by solid-soluble in order, it is possible to suppress elution of cobalt ions, high capacity, and charge and discharge temp. overcharging test can be repeated characteristics.

Furthermore, the present invention is the positive electrode active material particle powder, a small amount of oxidation on the uppermost surface of the particles of molybdenum, tungsten, boron and lithium compound in order to suppress the decomposition of the electrolyte, high capacity, and charge and discharge temp. overcharging test can be repeated characteristics.

Embodiments Example

An example of the present invention to the specific embodiment shown.

Lithium carbonate Li_2CO_3 purity 99. Using the Co. the oriental chemicals of 4%. , D_{50} = 17. oxystyrene CoOOH hedroxide manufactured on the basis of the following bibliography 2 μm powder is obtained. The hedroxide oxystyrene obtd., EDTA (EDTA) measured by a purity chelatometric titration by 94. 7%. Magnesium hydroxide $mg(OH)_2$ the ube materials Co., and aluminum hydroxide $Al(OH)_3$ the Nippon Light Metal Co., Ltd. Co. is used. These chemical type and purity of the raw material from the prepared quantity is determined.

[Reference literature]

The patent Number 5296948, industrial corporation heda

The positive electrode active material of the present invention to provide an evaluation of the powder particles is performed in the following manner.

The first step and the second step being a principal element of the sample obtained by lithium, cobalt, magnesium, aluminum, titanium, molybdenum, tungsten, boron content is, at 20% hydrochloric acid powder thermoelasticity after complete melting, ICP quantometer (ICP-OES) Optima8300 [Co. perkinelmer Japan] is used, a curve method.

Using an energy dispersion JSM-7100 [Japanese electron Co.] X-ray analyzer for with a scanning electron microscope SEM observation and analysis of the chemical composition of the sample surface.

The BET specific surface area of 120 °C, 45 minutes, and then drying the deaerated under a nitrogen gas sample, using Macsorb [[...] (strain)]. Furthermore, the following (1) is calculated from the formula BET converted grain size. In this case, the true spherical particles, as a true density of lithium cobalt, 5. 1g/cc is used.

The value BET converted grain size (μm) = 6/BET (m^2/g)/ true density (g/cc) ··· (1)

In the vicinity of the surface of the sample in order to confirm the crystal structure and composition, is embedded in a resin, FIB (converging ion beam, Focused Ion Beam) of 100 nm or less in JEM-9320 [Japanese electron Co.] thin. Transmission electron microscope TEM JEM-2100 [Japanese electron Co.] of the NED (nano-beam electron beam diffraction, Nano Electron Diffraction) or EDX (X-ray analysis energy dispersion, Energy Dispersive X-ray spectrometry) by using an observer.

A sample of the layer of the solid region of Ti, Ti that is solid-dissolved in order to calculate the layer thickness of the surface layer, is embedded in a resin powder particles, [...] (CP, Cross Section Polisher) SM-09010 [Japanese electron Co.] particles of after cutting, a field emission Auger electron microscope observation FE-AES JAMP-9500F [Japanese electron Co **]** Accelerating voltage 20kV, and the applied current 4nA, point, and a depth in the range of several nm to 20 nm φ in the direction of the cross section. As the energy range, the 355-435eV Ti, Co the 730-800eV, 10 times, respectively, with the mean spectrum is obtained. The energy of the electrons to a spectrum obtained as the product of E E and N (E). In this case, the energy distribution of N (E). Fig. 4 (1) as shown in the sample in the cross section, from the surface of a particle particles toward the inner point analysis is linearly performed, obtd. Ti by 385eV near minimum and a differential type of spectral intensity d [E·N (E)]/ dE is read. In other words, in the fig. 4 (1), the particle surface 82 of the spectrum intensity. As particles, the strength of the spectrum 33, 20, 18, 16 and a lowered. As shown in fig. 4 (2), with respect to the distance from the surface of a particle of point 11 the spectrum intensity is plotted, the spectrum intensity is below the detection limit of 30 and the Ti, Ti of each point of the distance from the surface of the layer thickness of the solid solution and a surface layer. The average value of the arithmetic average thickness of the layer by the described in Table 1. The number of measuring points is detected from Ti to the number, covering the core particles as described in Table 1.

In these and similar, optional 10-14 point in each sample, and fig. 4 (2) fig. 4 (1) and performs a similar analysis of the plot, the surface layer of each sample and the average layer thickness of the coating is calculated, the described in Table 1.

A sample of the ICP quantometer Ti/Co ratio is obtained, and it is assumed that the true spherical particles of particle size and in terms of a surface layer of a BET Ti/Co ratio corresponding to the amount of Co and core particles. In the method described in the obtained average layer thickness is formed, the surface layer of the core particles is indexed, and the volume of the volume, the surface layer (mol ratio) is calculated Ti/Co, described in Table 1.

The crystal phase of the sample, powder X-ray diffraction device using a SmartLab [rigaku Co. made] was measured. The X-ray diffraction pattern Kα cu-, 45kV, under conditions of 200mA, monochlomator measured by threading, maximum peak intensity so that the count of the number of 6000-12000, 0. In a step 01 °, 1 count time. 2 θ is measured in a range of 0 sec. 15-90 °. Using the NIST (National Institute of Standards and Technology) as a standard sample of external SRM660b, RIETAN2000 Rietveld analysis program.

As the water-soluble salt of the measuring method, a sample 5g 100cc pure water, cooled by the boiling solution to room temperature 20 minutes, after filtering, analyzed by the ICP emission spectrochemical analysis device. The laminar structure of the lithium cobalt or cobalt · from lithium titanate insoluble in water, water-soluble salt by measurement of the most exposed to the surface of the water-soluble compound of an element. As the water-soluble salt, Li detected, W, Mo, B and by the amount of the alkali component from the remaining amt. [...] mentioned, formed on the outermost surface compound can be estimated. In other words, the uppermost surface $Li_z AO_\delta$ (A is W, Mo, B a kind of at least 1, W and A is the case when z = 2, δ = 4, A B Mo

when z = 3, δ = 3) is a compound represented by, Li_2WO_4, Li_2MoO_4, and Li_3BO_3.
As the alkali component remaining, [...] obtained by the amount of lithium carbonate, lithium hydroxide and lithium carbonate in terms of using a numerical value. That is, sample 10. 1 time in 50 ml of water dispersed 0g, then, after a time 1, a supernatant liquid droplets of hydrochloric acid at a constant. In this case the blue indicator and lithium hydroxide and phenolphthalein orthobromophenols quantitatively using lithium carbonate, lithium carbonate, all terms. However, the Li_2WO_4, Li_2MoO_4, and Li_3BO_3 excluded by the influence of the computer.
Unreacted cobalt oxide Co_3O_4 the quantitative, cobalt oxide and cobalt iron sulfate solution of lithium utilizing differences of solubility. That is, sample iron sulfate is dispersed in a solution, after leaving the 1, cobalt oxide and non-reacted regarded undissolved components. The dissolved components are filtered with a filter relooking, hydrochloric acid is dissolved in the remaining on a filter, the amount of cobalt is quantitatively determined by ICP quantometer, cobalt oxide Co_3O_4 converted.
The median diameter D_{50} micro-track of the sample is measured by using a laser diffraction HRA [nikkiso Co.] · scattering type particle size distribution of the wet method.
Compression molding, the density of 2 to 10 mm φ 5g of the sample in a jig. 5t/cm^2 compacted at a pressure of, calculated from the volume and the weight of the molded body.
The positive electrode active material obtained by using a powder particles, the positive electrode is prepared with the following manufacturing method, CR2032 coin cell battery characteristics of secondary-evaluation.
The positive electrode active material which is a conductive agent and acetylene black, graphite and a binder of polyvinylidene pts.wt. ratio 94:3:3 and so that by weighing, N-methyl-2-pyrrolidone dispersed, high speed positive electrode being sufficiently mixed mixing device to adjust the mixture slurry. Next, a slurry of aluminum foil current collector unvenness the doctor blade coating, dried at 120° C, 0. 5t/cm pressurized, the film thickness of about 40 μm positive electrode sheet is manufactured. Positive electrode sheet is punched in a 16 mm φ, and the positive electrode.
As the negative electrode, 16 mm φ punched metal using lithium foil [metal Co. honjo].
As a separator, using Celgard # 2400 [Celgard, LLC]20 mm φ. 1mol/l of $LiPF_6$ EC and DMC dissolved (ethylenecarbonate: dimethyl carbonate = 1:2 volume ratio) used as an electrolytic solution mixed solvent.
These members are assembled, a coin cell [Co. treasure fountain] CR2032 type.
Electrolyte or metallic lithium is not decomposed by the atmosphere, in an assembly of a battery in a glove box of an argon atmosphere.
The measurement of the initial discharge capacity, and the discharge capacity at the rate of 25 °C, 3 the discharge voltage limit. By 0V and, to limit the voltage charge 4. 4V and 4. 2 a 5V and test conditions. Each constant-current after reaching the upper limit voltage, the charging current limit voltage at 0. 025C and below the lower end of the charge. 1, 11, 21, 31, 41, 51 of the first charging/discharging is 0. 2C and, at other times the charging and discharging of the 1C, 1 times the discharge capacity of the initial discharge capacity, the discharge capacity of the first 1 51 to a value obtained by dividing the first discharge capacity as to maintain constant discharge capacity for evaluation.
As temp. overcharging test, at 60° C, 0. 1C at 4. 5V after charging with a constant current until, 4. 5V while maintaining, by varying a current value. 14 72 from the integrated current value after time until after the time from the start of charging, the leakage of the active material and the quantity of electricity per weight. The time from the start of charge in the battery 72 within the case to cause a short circuit, a short circuit at the time of

terminating the test.

From the positive electrode temp. overcharge the elution amount of Co. In other words, a negative electrode of a battery using a combination of graphite, 60 °C, 0. 1C 4 by constant current. 4V after charging, while maintaining the same voltage, the current value is changed, the time taken after the battery 72, decomposition. Thereafter, the negative electrode, and a separator of the deposited amount of Co and quantified by ICP emission spectroscopy.

[Embodiment 1]

(First step)

Li_2CO_3, CoOOH, $mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ mol ratio of Li / (0. 990Co+0. 005 mg + 0. 005Al) = 1. 05, the total weight of a respective material 3. 0 kg and is metered so that the raw material. 20 min. raw material, a material with no unevenness in the mixture in the volume can be visually confirmed, by the ICP emission spectrochemical analysis confirms that no deviation in the composition. The mixed material is put in, 980 °C in a kiln, a baking time 10. · Obtaining classifying the pulverized, solid solution of lithium mg and Al powder particles. As shown in fig. 1 (1) a SEM photograph, lithium cobalt obtd. unevenness on the surface of the particles is not substantially observed. Lithium particle powder obtained after dissolved in an acid solution, by the ICP emission spectrochemical analysis, was measured for the content of each element, the composition of the lithium Li obtd. $_{1.05}(Co_{0.990}mg_{0.005}Al_{0.005})O_2$. From these values and the predicted value matches the material mixing.

(Second step)

Lithium particle powder obtained by weighing 100g, cobalt to 0. 2mol % titanium dioxide (Ti/Co = 0. 002mol ratio, au-made · · chemicals millennium, PC-500,250m^2/g) mixed in a ball mill for 1 hour.

In fig. 1 (2) shows a SEM photograph after mixing. From fig. 1 (2) fine particles of titanium dioxide is thoroughly covered lithium cobalt, covering rate is high.

The covering material placed in the crucible, box-type muffle furnace at 1000 °C, 5 firing again at a time. By pulverization in agate, sieving 45 μ m mesh with, the positive electrode active material of the present invention (refer fig. 1 (3)) is obtained. Elemental analysis by the ICP emission spectrochemical analyzer, and ethanol and Ti/Co Li/Co ratio coincides with the ratio is obtained.

Embodiment 1 in figs. 2 and 3 showing the results of analysis STEM-EDX-NED of particles. As a result, the lithium cobalt diffused particles Ti, toward the inside from the surface active material particles, the density of Ti. That is, in a surface layer of Ti is solid-dissolved in the laminar structure is formed with lithium cobalt.

Embodiment 1 of fig. 4 in cross-section showing the results of analysis of particle FE-AES. At the point A as shown in fig. 4 (1) as a result of the analysis, differential form Ti particles from the spectrum intensity can be detected in the vicinity of the surface. As shown in fig. 4 (2), and the strength is less than 30 A point in place, i.e., particles from the surface 1. The distance 05 μm surface_layers Ti and the thickness of the layer of solid solution is estimated. Similarly, even in an arbitrary B-K point, particles in the direction of the internal analysis is performed, the thickness of the layer of solid ecadotril estimated Ti. The mean value of the thickness of each layer at the point 0. 9 μm. 9 the BET converted grain size. 8 μm and, forming a layer thickness of the average particle size of the particles comprising the vol. BET 45 in terms of volume. Equivalent to 6%. Therefore, by ICP quantometer Ti/Co ratio, the average of Ti/Co Ωand the 0. 004mol ratio and the estimated.

As shown in fig. 5, Rietveld analysis of laminar structure obtained by the lattice constant of lithium cobalt and phase from solid solution of lithium titanium 2 confirms the presence of phase. Lithium cobalt obtained in the first step the lattice constant of a = 2. 8164 Å, c = 14. In 057 Å, obtained in the second step, and the lattice

constant of lithium cobalt a = 2. 8161 Å, c = 14. In 056 Å, obtained in the first step and to a value substantially the same. Therefore, obtained in the first step of the core particles of lithium cobalt compsn. regarded and composition. Furthermore, the lattice constant of the surface layer of a = 2. 819 Å, c = 14. This 07 Å, a and c the lattice constant of the surface layer is longer than the core particles, the titanium layer being a solid solution of lithium and estimated.

As shown in Table 2, the positive electrode active material obtained by powder characteristics of powder particles remaining unreacted alkali or cobalt oxide is low, median diameter is large, high compression molded material density is obtained.

The particles obtained by powder as a positive electrode, an evaluation is performed by a coin cell. As a result, as shown in Table 3 higher initial discharge capacity, repeated charging/discharging characteristics, good temp. overcharging test results. Cobalt ions eluted amount of graphite 60 °C using the negative electrode to the positive electrode active material 0. 20 wt %, and, in comparison with a comparative example 1, the elution amount is suppressed.

The following embodiment, and a comparative example in the same way, powder characteristics in Table 1 and 2, battery characteristics described in Table 3.

[Embodiment 2-4]

The manufacturing of the core particles of lithium cobalt, Li / (0. 990Co+0. 0025 mg + 0. 0075Al) = 1. 02mol raw material is weighed and ratio. The other conditions, similarly to the embodiment 1, as the temperature of the second stage, the embodiment 2 1050 °C, embodiment 3 is 1000 °C, 950 °C and the embodiment 4. As a result, good powder characteristics and battery characteristic is obtained. However, since the embodiment 2 of a solid solution of Ti is too advanced, Ti is not detected even particle surface exists, and the coating rate slightly. As a result, the amount of leakage due to overcharging test electric temp. 60 °C shows a value slightly higher.

[Embodiment 5-7]

The manufacturing of the core particles of lithium cobalt, Li / (0. 995Co+0. 005 mg) = 1. 03mol raw material is weighed and ratio. In the first step of other conditions, similarly to the embodiment 1. In a second process, weighed obtd. 100g lithium cobalt, cobalt to 0. A mixing ball mill. 1mol % titanium dioxide. Mo, W, B an embodiment 5, 6, 7 and the outermost surface of each phase to become a cobalt, 0. So 1mol % and, submicron MoO_3, WO_3, H_3BO_3 and predetermined amount of Li_2CO_3 mixed with a ball mill. Here, the predetermined quantity and Li_2MoO_4, Li_2WO_4, Li_3BO_3 mol of Li can be formed. As the firing temperature of the second stage, a 950 °C a The positive electrode active material obtained by analysis of the powder particles SEM-EDX, Mo, W, B is the surface of the particle. Furthermore, by ICP emission spectrometry, Mo, W, B is a water-soluble 88, 91, in a sample which 83% Mo, W, B of the quantity. As shown in the table 1-3 powder characteristics and good battery characteristic is obtained.

[Embodiment 8]

The manufacturing of the core particles of lithium cobalt, Li / (0. 995Co+0. 005 mg) = 1. 025mol raw material is weighed and ratio. In the first step of other conditions, similarly to the embodiment 1. In a second process, weighed obtd. 100g lithium cobalt, cobalt to 0. 2mol % titanium dioxide mixed with a ball mill, a 950 °C by firing. As a result, as shown in the table 1-3 powder characteristics and good battery characteristic is obtained.

[Embodiment 9]

Embodiment 8 lithium cobalt obtained by 85% and a particle powder by weight, 3 on a volume basis. 4 μm Li of

$_{1.03}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ so that a mixture of 15% and the weight, and the positive electrode active material. 3 comprises a compression molded material density. 97g/cc and high value is obtained. When the battery characteristics, as shown in Table 4, low leakage and high initial discharge capacity shows a quantity of electricity.

[Embodiment 10]

Embodiment 8 lithium cobalt obtained by 85% and a particle powder by weight, 3 on a volume basis. 5 μm Li of $_{1.06}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ so that a mixture of 15% and the weight, and the positive electrode active material. 3 comprises a compression molded material density. 91g/cc and high value is obtained. When the battery characteristics, as shown in Table 4, which exhibits a high discharge capacity and low leakage quantity of electricity.

[Comparative example 1]

Embodiment 1 obtained in the first step of lithium and the positive electrode active material. In other words, the particles of the present invention includes a layer of titanium in the outermost surface or layer compound molybdenum, tungsten, boron phase does not exist. As a result, 4. 5V or initial discharge capacity to maintain the discharge capacity is deteriorated, the leakage of the high value of 60 °C shows a quantity of electricity. A negative electrode of a battery using graphite 60 °C cobalt ion elution amount is 0 to positive electrode active material. 37 wt % and shows a value higher than that of the embodiment 1.

[Comparative example 2]

Li_2CO_3, CoOOH, and $mg(OH)_2$ to Li / (0. 996Co+0. 004 mg) = 0. The metering and 996mol ratio. In this case, in order to suppress the grain growth of submicron ZrO_2 (Zr/Co = 0. 1mol %)is added. Raw materials are mixed, 980 °C after firing, pulverized, through the classifier, obtained in the first step of lithium only to positive active material particles and powder. The positive electrode active material obtained in the powder particles, solid solution of lithium cobalt compound Zr is not observed. Furthermore, since the primary particle diameter of 2 μm and ignites by SEM observation, the BET specific surface area of high, D_{50} is slightly larger. As a result, the initial discharge capacity of maintaining high or discharge capacity, which was the quantity of electricity leakage.

[Comparative example 3]

Li_2CO_3, CoOOH, $mg(OH)_2$ and TiO_2 to Li / (0. 985Co+0. 005 mg + 0. 01Ti) = 1. The metering and 02mol ratio. Raw materials are mixed, after firing at 1000° C, pulverizing, classifying the, obtained in the first step of lithium only to positive active material particles and powder. The positive electrode active material obtained powder, was confirmed by XRD, a layered structure providing a single phase, a solid solution of Ti by the shaft 2. 8176 Å, c axis 14. A lattice constant 067 Å and elongation is obtained. Furthermore, since the primary particle diameter of 2 μm and ignites by SEM observation, the BET specific surface area of high, D_{50} is slightly larger. As a result, the discharge capacity of the initial discharge capacity or maintaining a low rate, the higher the leakage quantity of electricity.

[Comparative example 4]

Comparative example 2 lithium particle powder obtained by the weighed 100g, cobalt to 0. By mixing 2mol % titanium dioxide, 1000 °C in firing again. As a result, the surface layer of titanium is lithium cobalt particles into a solid particles are obtained, the primary particle diameter of substantially the same size and in the comparative example 2, which is not improved. Furthermore, since the primary particle diameter is smaller, by treating the surface of titanium dioxide is insufficient, a solid solution of Ti surface_layers covering rate of the core particles.

As a result, as the battery characteristics, of the initial discharge capacity, and maintaining constant discharge capacity is good, leakage of electricity is expensive.

[Comparative example 5]

Embodiment 2 obtained in the first step of lithium cobalt 100g to, cobalt to 0. 2mol % of MoO_3 and predetermined amount of Li_2CO_3 after mixing in a ball mill, fired at 1050 °C. Surface-coated state since it was in oxidation resistance, high initial discharge capacity, maintaining low discharge capacity, which was the quantity of electricity leakage.

[Comparative example 6]

Li_2CO_3, Co_3O_4, mg $(OH)_2$ and Al $(OH)_3$ to Li / (0. 990Co+0. 005 mg + 0. 005Al) = 1. The metering and 02mol ratio. In this case, fine particles of Co_3O_4 (D_{50} = 2. 4 μm) is used. Raw materials are mixed, 920 °C after firing, pulverized, through the classifier, obtained in the first step of lithium only to positive active material particles and powder. The powder obtained positive active material particles, a high BET specific surface area, the alkali component high residual, unreacted high cobalt oxide, D_{50} is small, the compression molded material density. For the burning temperature is low and it can be supposed. As a result, the initial discharge capacity of maintaining high or discharge capacity, which was the quantity of electricity leakage.

[Comparative example 7]

Comparative example 1 obtained at 85% and the positive electrode active material particle powder by weight, 3 on a volume basis. 4 μm Li of $_{1.03}Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}O_2$ so that a mixture of 15% and the weight, and the positive electrode active material. 3 comprises a compression molded material density. 91g/cc and high value is obtained. When the battery characteristics, as shown in Table 4, which indicates a high discharge capacity, maintaining low capacity, high leakage indicates the quantity of electricity.

[Comparative example 8]

Comparative example 1 obtained at 85% and the positive electrode active material particle powder by weight, 3 on a volume basis. 5 μm Li of $_{1.05}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ so that a mixture of 15% and the weight, and the positive electrode active material. 3 comprises a compression molded material density. 90g/cc and high value is obtained. When the battery characteristics, as shown in Table 4, which indicates a high discharge capacity, maintaining low capacity, high leakage indicates the quantity of electricity.

[drawing]

[drawing]

[drawing]

[drawing]

As a result of the present invention related to a more positive electrode material from the active material, the core particles using a high capacity lithium cobalt, cobalt oxide on the surface of Ti is a very small amount of lithium particles into a solid layer is formed, it is possible to suppress elution of cobalt ions, high capacity, and deposing temp. overcharging test has excellent characteristics.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

The present invention at low cost, with small environmental load producing a positive electrode active material particle powder used as reactants, high energy density per volume, repeated charging/discharging characteristics, having temp. overcharge-can be obtained.

Cited patents:

Cited by applicant (6 patents)

Publication number	Publication date
JP 2002529361 A	2002 Sep 10
JP 2006331939 A	2006 Dec 07
JP 2007066745 A	2007 Mar 15
JP 2007258095 A	2007 Oct 04
JP 2008016243 A	2008 Jan 24
WO 2011043296 A1	2011 Apr 14

Citing patents (56)

This patent is cited by the patents below (forwards citations).

Publication number	Publication date
JP 2017156226 A	2017 Sep 07
JP 6222337 B2	2017 Nov 01
WO 2018007908 A1	2018 Jan 11
JP 2018206747 A	2018 Dec 27
JP 2019009001 A	2019 Jan 17
KR 1020190025632 A	2019 Mar 11
JP 6595535 B2	2019 Oct 23
JP 6595535 B2	2019 Oct 23
JP 2020004733 A	2020 Jan 09
JP 6659893 B1	2020 Mar 04
JP 2020035766 A	2020 Mar 05
JP 2020038848 A	2020 Mar 12
JP 2020043090 A	2020 Mar 19
JP 2020047612 A	2020 Mar 26
JP 2020080331 A	2020 May 28
JP 2020080332 A	2020 May 28
JP 2020102461 A	2020 Jul 02
JP 2020115462 A	2020 Jul 30
US 10741828 B2	2020 Aug 11

JP 2020129564 A	2020 Aug 27
JP 6752541 B2	2020 Sep 09
JP 6752541 B2	2020 Sep 09
JP 2020161496 A	2020 Oct 01
JP 6778491 B2	2020 Nov 04
JP 2020191303 A	2020 Nov 26
JP 2020205275 A	2020 Dec 24
US 10978711 B2	2021 Apr 13
JP 6885724 B2	2021 Jun 16
JP 6885802 B2	2021 Jun 16
US 11043660 B2	2021 Jun 22
CN 110911639 A	2020 Mar 24
JP 2021101429 A	2021 Jul 08
US 11094927 B2	2021 Aug 17
JP 2021120956 A	2021 Aug 19
KR 1020190141792 A	2019 Dec 24
KR 1020190134824 A	2019 Dec 04
JP 2020537624 A	2020 Dec 24
CN 110911639 B	2022 Apr 19
KR 1020220051021 A	2022 Apr 25
DE 112017007748 B3	2022 Jul 28
US 11444274 B2	2022 Sep 13
JP 2022046582 A	2022 Mar 23
US 11489151 B2	2022 Nov 01
JP 2022078212 A	2022 May 24
JP 7034275 B2	2022 Mar 11
JP 7084607 B2	2022 Jun 15
JP 7124167 B2	2022 Aug 23
JP 7074697 B2	2022 May 24
JP 7103222 B2	2022 Jul 20

JP 7110271 B2	2022 Aug 01
JP 7095023 B2	2022 Jul 04
JP 7095023 B2	2022 Jul 04
JP 7135160 B2	2022 Sep 12
JP 2022169766 A	2022 Nov 09
KR 1020190140094 A	2019 Dec 18
KR 1020190141022 A	2019 Dec 20

Contact ProQuest
Copyright © 2023 ProQuest LLC. All rights reserved. - Terms and Conditions