

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-59489
(P2003-59489A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-242132(P2001-242132)

(22) 出願日 平成13年8月9日 (2001.8.9)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 高木 繁治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

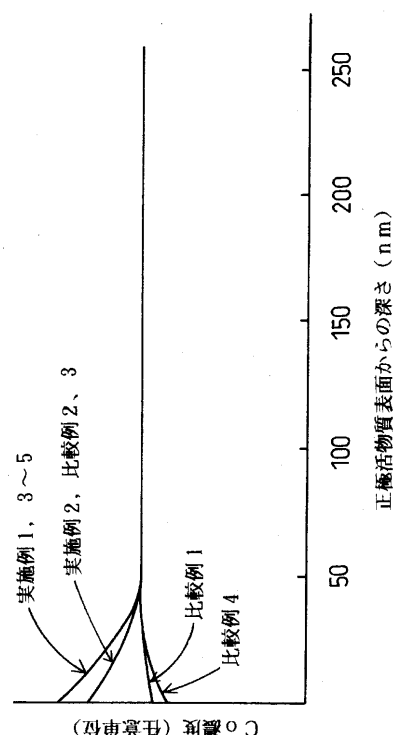
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池並びにリチウム二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池に適用したときに低コストでサイクル特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供すること。

【解決手段】 リチウム及びニッケルと、コバルト及び亜鉛から選択される元素と、を少なくとも含む層状岩塩構造リチウム複合酸化物を含む一次粒子を複数有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム二次電池用正極活物質及び前記一次粒子の少なくとも一方は、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高いことを特徴とする。つまり、リチウム二次電池用正極活物質の粒子若しくはその粒子を構成する1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度を内部のコバルト濃度と比較してより高濃度とすることで、表面近傍部位の結晶構造が安定化される結果、サイクル特性が向上する。その結果、高価なコバルトの有効利用を図ることもでき、低コスト化につながる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム及びニッケルと、コバルト及び亜鉛から選択される元素と、を少なくとも含む層状岩塩構造リチウム複合酸化物を含む1次粒子を複数有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム二次電池用正極活物質及び前記一次粒子の少なくとも一方は、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高いことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記1次粒子の粒子径は、100～1000nmであり、前記リチウム二次電池用正極活物質の粒子径は、1～50μmである請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記層状岩塩構造リチウム複合酸化物は、ニッケルとコバルトとを原子数比で99:1～50:50の含有割合で含む請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記層状岩塩構造リチウム複合酸化物は、Fe、Cr、Al及びMnから選択される1以上の元素を含有する請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 前記表面近傍部位は、前記リチウム二次電池用正極活物質の表面から50nmまでの部位である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】 集電体と、該集電体の表面に形成された請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層と、を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項7】 請求項6に記載のリチウム二次電池用正極を有することを特徴とするリチウム二次電池

【請求項8】 少なくともリチウム、ニッケル及びコバルトを含む原料を酸素雰囲気下100～300℃の温度範囲内で保持する第1焼成物とする第1焼成工程と、該第1焼成物を酸素雰囲気下400～700℃の温度範囲内で保持し第2焼成物とする第2焼成工程と、該第2焼成物を解砕した後に、造粒し粉粒体とする造粒工程と、該粉粒体を酸素雰囲気下600～900℃で焼成する第3焼成工程とを有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その正極活物質を用いるリチウム二次電池用正極及びその正極を用いるリチウム二次電池並びにリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】リチウム二次電池には、4V級の作動電圧が得られるものとして、層状岩塩構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル構造の LiMn_2O_4 及びそれらの一部を他元素で置換したリチウム複合酸化物等の正極活物質がよく知られている。これらの中で実用化されているリチウム二次電池用正極活物質としては、 LiCoO_2 系のリチウム複合酸化物がある。しかしながら、コバルトは、資源的に希少且つ高価であるので、より安価であって、リチウム二次電池に適用したときに高エネルギー密度を達成できる LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ といったニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物の開発が鋭意行われている。特に、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ や、さらに一部元素を他元素で置換したリチウム複合酸化物は、コバルトを含有することで LiCoO_2 等のような好ましいリチウム二次電池用正極活物質として用いられることが期待されている。

【0004】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 等は、一般的な製造方法によって十分な性能をもつリチウム二次電池用正極活物質とすることが困難であった。そこで、従来、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 等からなるリチウム二次電池用正極活物質を製造する方法として特開平11-219706号公報は、リチウム、ニッケル、コバルト等を含む化合物の混合物を1次焼成として500～800℃で5～20時間焼成を行い、得られた焼成物を水中で平均粒径が1μm以下となるまで解粒分散させた後に、噴霧乾燥法で造粒した後に、2次焼成として1次焼成温度より30℃以上高く且つ900℃以下の温度で焼成する方法を開示する。

【0005】また、特開平9-251854号公報は、リチウム、ニッケル、コバルト等を含む化合物の混合物を1次焼成として300～650℃で2～20時間焼成を行う工程と、100℃以下に冷却後粉碎混合する工程と、2次焼成として700～900℃の温度で焼成する工程とをもつ方法を開示する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法で製造したリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム二次電池中で充放電サイクルを重ねることで接合界面で割れが発生し十分な性能が得られなかった。

【0007】そこで本発明では、リチウム二次電池に適用したときに低コストでサイクル特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池用正極並び

に低コストでサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを解決すべき課題とする。

【0008】さらに本発明では、リチウム二次電池に適用したときに低コストでサイクル特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を製造する方法を提供することを解決すべき課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する目的で本発明者は鋭意研究を行った結果、従来のリチウム二次電池用正極活物質は、その粒子若しくはその粒子を構成する1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度が内部のコバルト濃度と比較して低いことにより結晶構造が安定化できず、その表面近傍部位（接合界面）から割れが発生してリチウム二次電池用正極活物質の性能が低下しサイクル特性に影響を与えることを発見し、本発明に想到するに至った。

【0010】すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム及びニッケルと、コバルト及び亜鉛から選択される元素と、を少なくとも含む層状岩塩構造リチウム複合酸化物を含む一次粒子を複数有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム二次電池用正極活物質及び前記一次粒子の少なくとも一方は、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高いことを特徴とする。

【0011】つまり、リチウム二次電池用正極活物質の粒子若しくはその粒子を構成する1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度を内部のコバルト濃度と比較してより高濃度とすることで、表面近傍部位の結晶構造が安定化される結果、サイクル特性が向上する。その結果、高価なコバルトの有効利用を図ることもでき、低コスト化につながる。

【0012】そして、上記課題を解決する本発明のリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池は、上述した本発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いることを特徴とする。

【0013】さらに、本発明者はリチウム二次電池用正極活物質について、その粒子若しくはその粒子を構成する1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度を内部のコバルト濃度と比較して高濃度とすることができるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を探求した結果、少なくともリチウム、ニッケル及びコバルトを含む原料を含酸素雰囲気下100～300℃の温度範囲内で保持する第1焼成物とする第1焼成工程と、該第1焼成物を含酸素雰囲気下400～700℃の温度範囲内で保持し第2焼成物とする第2焼成工程と、該第2焼成物を解砕した後に、造粒し粉粒体とする造粒工程と、該粉粒体を含酸素雰囲気下600～900℃で保持し第3焼成物とする第3焼成工程とを有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を発明した。

【0014】つまり、第1焼成工程及び第2焼成工程と

2つの焼成工程により、原料を少なくとも2段階の温度に変化させて焼成することで、生成する第2焼成物の粒子の表面近傍部位のコバルト濃度を内部よりも高濃度とすることができる。この第2焼成物をもとに第3焼成工程でリチウム二次電池用正極活物質を焼成することで、製造されたリチウム二次電池用正極活物質についても、表面近傍部位のコバルト濃度を内部よりも高濃度とすることができる。

【0015】

10 【発明の実施の形態】（リチウム二次電池用正極活物質）本発明のリチウム二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」と称す）は、リチウム、ニッケル及びコバルトを少なくとも含む層状岩塩構造リチウム複合酸化物を含む1次粒子を複数有する2次粒子である。

【0016】正極活物質の大きさは特に限定しないが、サイクル特性向上の観点からは好ましくは1μm以上、さらに好ましくは5μm以上であり、容量・出力特性向上の観点からは好ましくは50μm以下、さらに好ましくは30μm以下である。正極活物質の形状としても特に限定しないが、高容量の観点からは球状が好ましい。

20 【0017】1次粒子の大きさとしても特に限定しないが、サイクル特性向上の観点からは好ましくは1000nm以下、さらに好ましくは700nm以下であり、サイクル特性向上の観点からは好ましくは100nm以上、さらに好ましくは300nm以上である。1次粒子の形状としても特に限定しないが、サイクル特性向上の観点からは球状が好ましい。

【0018】層状岩塩構造リチウム複合酸化物の平均組成を表す一般式を示すと、 $LiNi_{1-x}Co_{1-x}M_xO$ （ $0 < x < 1$ ； $Y \geq 0$ ；MはFe、Mn、Alから選択される1以上の元素）である。なお、Xは0.01以上、0.5以下が好ましく、さらに0.3以下がより好ましい。コバルトを添加することで、充放電時の結晶構造が安定化でき、サイクル特性を向上できるからである。そして、Yは0.01以上、0.2以下が好ましい。Mとして前記元素を添加することで正極活物質の熱的安定性等が改善できる。なお、本発明の正極活物質には、Mで示した元素の他に不純物としていかなる元素が含まれていてもよいことはいうまでもない。また、本発明の正極活物質を構成する1次粒子の一部には、ここに示した層状岩塩構造リチウム複合酸化物以外のリチウム二次電池に使用できる正極活物質（たとえば、その他のリチウム-遷移金属複合酸化物等）を含有することも必要に応じて可能である。

【0019】本発明の正極活物質の粒子自身及びその正極活物質を構成する一次粒子の少なくとも一方は、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高い。特に1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度を高濃度とすることで、1次粒子の接合界面での割れの発生を抑制することができるので好ましい。

【0020】なお、1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度を高濃度とすると、通常はその1次粒子から形成される正極活物質の表面近傍部位のコバルト濃度も高濃度となる。ここで、コバルトは、リチウム複合酸化物内に存在することが好ましいが、特に限定しない。たとえば、コバルト元素は CoO 、 Co_2O_3 のような形態で存在してもよい。

【0021】なお、本正極活物質は、コバルト濃度が正極活物質内において表面に行くに従って単純増加するものに限られない。たとえば、最表面でコバルト濃度が局所的に低下するものや、コバルト濃度が増加・減少を繰り返すものであっても、表面近傍の一定の領域（つまり表面近傍部位）においてその内部よりもコバルト濃度が高いものであれば本発明の正極活物質に含まれる。

【0022】コバルト濃度の測定方法はどのような方法を用いてもよい。たとえば、測定時の正極活物質の形態としては、そのまま乃至は圧縮等により凝集させた状態で測定することができる。また、正極活物質を用いて、リチウム二次電池用正極を製造した状態で測定することも可能である。コバルト濃度の測定においては、正極活物質等における表面近傍部位と内部とのコバルト濃度の相対的な比が重要である。

【0023】コバルト濃度の測定は、オージェ電子分光法、X線光電子分光法等の通常用いられる一般的な方法が適用できる。徐々に表面をエッチング（たとえば、 Ar 等の希ガス元素によるスパッタリング）しながらコバルト濃度を測定することでコバルト濃度のプロファイルを作成できる。本発明の正極活物質は得られたプロファイルにおいてコバルト濃度が内部よりも表面近傍部位のほうが高くなっている。ここで、表面近傍部位として、最表面からおよそ200nmまでの部位を選択してコバルト濃度を測定することで、本発明の正極活物質を従来の正極活物質とよく峻別することができる。

【0024】以上説明した本発明の正極活物質は、そのコバルト元素の一部又は全部を適宜、亜鉛元素に置換しても本発明は成立する。したがって、本明細書における「発明の実施の形態」欄の（本発明のリチウム二次電池用正極活物質）及び（本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法）における「コバルト」との記載はすべて「コバルト又は亜鉛」と読み替えても成立する。

「コバルト」との記載をすべて「コバルト又は亜鉛」と読み替えたときの説明は、読替部分以外の記載の大部分は同じであるのでさらなる説明は省略する。

【0025】（リチウム二次電池用正極活物質の製造方法）本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法（以下、単に「正極活物質の製造方法」と称す）は、上述した正極活物質を効率よく製造する方法である。本発明の正極活物質の製造方法は、第1焼成工程と第2焼成工程と造粒工程と第3焼成工程とをもつ。

【0026】本製造方法適用される原料としては、少な

くともリチウム、ニッケル及びコバルトを含む。たとえば、それぞれの元素の酸化物や水酸化物の混合物である。さらに、目的とするリチウム金属複合酸化物の組成に応じて必要な元素を含む化合物を加える（たとえば、最終的なリチウム金属複合酸化物が Fe を含有する場合には $\text{Fe}(\text{OH})$ 等を加える）。

【0027】第1焼成工程は、含酸素雰囲気下100～300℃の温度範囲内で保持する工程であり、第2焼成工程は第1焼成工程で生成した第1焼成物を含酸素雰囲気下400～700℃の温度範囲内で保持し第2焼成物とする工程である。第1焼成工程におけるさらに好ましい温度範囲としては、150～300℃、さらに好ましくは150～250℃を挙げられる。第2焼成工程におけるさらに好ましい温度範囲としては、450～600℃、さらに好ましくは450～550℃を挙げられる。本第1焼成工程及び第2焼成工程により表面近傍部位のコバルト濃度が高く1次粒子が微細な焼成物が得られる。ここで第1焼成工程で100～300℃の温度範囲内で保持する時間としては特に限定されないが、好ましい範囲としては1時間以上、より好ましくは1～5時間程度を挙げることができる。そして第2焼成工程で400～700℃の温度範囲内で保持する時間としても特に限定されないが、好ましい範囲としては3時間以上、より好ましくは3～10時間程度を挙げることができる。

【0028】造粒工程は、第2焼成工程で生成した第2焼成物を粒子径や、嵩密度等の性質が好ましい粉粒体とする工程である。具体的には第1焼成工程で生成した焼成物を焼成物を構成する1次粒子程度にまで解砕した後に、好ましい粉粒体となるように造粒する。解砕する方法としては、ボールミル等の公知の方法が適用できる。さらに、水を加えて行うことで、後の造粒操作への移行が容易となる。造粒は公知の方法が適用できる。たとえば、噴霧造粒法、押出造粒法、転動造粒法、攪拌造粒法等が例示できる。造粒条件を適正とすることで、目的の性状をもつ粉粒体得られる。

【0029】第3焼成工程は、造粒工程で得られた粉粒体を含酸素雰囲気下600～900℃で焼成する工程である。本工程により、粉粒体を構成する1次粒子間で焼結される。好ましい温度範囲としては600～800℃が挙げられる。本工程を行う時間としては限定しないが、好ましい範囲としては2時間以上、より好ましくは2～5時間程度である。

【0030】（リチウム二次電池用正極）本発明のリチウム二次電池用正極（以下、単に「正極」と称す）は、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレス等によって活物質密度を高めることによって形成する。

【0031】正極活物質には、上述した本発明の正極活物質を用いる。説明は上欄で行ったのでここでは省略する。正極活物質にはリチウム遷移金属複合酸化物等の公知の正極活物質を必要に応じてさらに加えて用いることもできる。リチウム遷移金属複合酸化物は、その電気抵抗が低く、リチウムイオンの拡散性能に優れ、高い充放電効率と良好な充放電サイクル特性とが得られるため、本正極活物質に好ましい材料である。たとえばリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物や、各々にLi、Al、そしてCr等の遷移金属を添加または置換した材料等である。なお、これらのリチウム複合酸化物を複数種類混合して用いることもできる。

【0032】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種または2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0033】(リチウム二次電池) 本発明のリチウム二次電池は、コイン型電池、ボタン型電池、円筒型電池及び角型電池等の公知の電池構造をとることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極をセパレータを介して重畳あるいは捲回等して電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を非水電解液とともに電池ケース内に挿設し、これを密閉してリチウム電池を完成することができる。

【0034】正極は前述の本発明の正極を用いる。詳細は前欄において説明したのでここでの説明は省略する。

【0035】負極については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出する負極活物質を用いることができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものをを用いることができる。たとえば、リチウム金属、グラファイト又は非晶質炭素等の炭素材料等である。そのなかでも特に炭素材料を用いることが好ましい。比表面積が比較的大きく、リチウムの吸蔵、放出速度が速いため大電流での充放電特性、出力・回生密度に対して良好となる。特に、出力・回生密度のバランスを考慮すると、充放電に伴ない電圧変化の比較的大きい炭素材料を使用することが好ましい。中でも結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などからなるものをを用いることが好ましい。このような結晶性の高い炭素材を用いることにより、負極のリチウムイオ

ンの受け渡し効率を向上させることができる。

【0036】このように負極活物質として炭素材料を用いた場合には、これに必要に応じて正極で説明したような導電材および結着材を混合して得られた負極合材が集電体に塗布されてなるものをを用いることが好ましい。

【0037】非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたものである。

【0038】有機溶媒は、通常リチウム二次電池の非水電解液の用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキソラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン等及びそれらの混合溶媒が適当である。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率の主溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの低粘性の副溶媒との混合有機溶媒が好ましい。また、副溶媒として、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びブチラクトンなどを用いてもよい。

【0039】電解質は、その種類が特に限定されるものではないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、 LiSO_2CF_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ から選ばれる有機塩、並びにその有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。

【0040】これらの電解質の使用により、電池性能をさらに優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる。電解質の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、電解質および有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

【0041】セパレータは、正極および負極を電氣的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。たとえば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子(ポリエチレン、ポリプロピレン)の多孔膜を用いればよい。なおセパレータは、正極と負極との絶縁を担保するため、正極および負極の大きさよりもさらに大きいものとするのが好ましい。

【0042】ケースは、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。

【0043】ガasketは、ケースと正負の両端子部の間の電氣的な絶縁と、ケース内の密閉性とを担保するものである。たとえば、電解液にたいして、化学的、電氣的に安定であるポリプロピレンのような高分子等から構成できる。

【0044】

【実施例】（実施例1～5及び比較例1～3の各正極活物質の製造）水酸化ニッケル、水酸化リチウム及び水酸化コバルトをモル比で1：1：0.05となるように混合させた後に、酸素気流下、表1のA欄に示す温度及び時間で焼成した後（第1焼成工程）、連続して酸素気流下、表1のB欄に示す温度及び時間で焼成して焼成物を得た（第2焼成工程）。

【0045】得られた焼成物とイオン交換水とを30：*

	A		B		C	
	温度(°C)	時間	温度(°C)	時間	温度(°C)	時間
実施例1	200	3	500	5	800	5
実施例2	300	3	500	5	800	5
実施例3	200	3	700	5	800	5
実施例4	200	3	500	5	600	5
実施例5	200	3	500	5	700	5
比較例1	400	3	500	5	800	5
比較例2	200	3	800	5	800	5
比較例3	200	3	500	5	500	5

【0048】（比較例4の正極活物質の製造）水酸化ニッケル、水酸化リチウム及び水酸化コバルトをモル比で1：1：0.05となるように混合させた後に、酸素気流下で700℃で8時間で焼成して焼成物を得た。

【0049】得られた焼成物を実施例1等と同様の方法で解砕した後に、噴霧造粒法で造粒し造粒物を得た。

【0050】得られた造粒物を酸素気流下で800℃で3時間で焼成し、比較例4の正極活物質を得た。

【0051】（コバルト濃度の測定）各実施例及び比較例の正極活物質について、粉末のそのまゝを測定用資料とした。この試料について、アルゴンイオンを照射して表面を削りながらオージェ電子分光法により元素組成を測定し、コバルト濃度のプロファイルを作成した。コバルト濃度のプロファイルは深さ方向に250nm程度まで作成した。

【0052】結果を図1に示す。図1から明らかなように、各実施例及び比較例2、3の正極活物質はすべて表面から50nm付近まで（表面近傍部位）内において表面に近づくにつれてコバルト濃度が高くなっていた。それに対して比較例1、4の正極活物質は反対にコバルト濃度が表面に近づくにつれて減少していた。これは製造工程の第1焼成工程における加熱温度が適正な範囲から外れたことに起因すると考えられる。

【0053】（顕微鏡観察）各実施例及び比較例の正極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。粒子径の測定方法は、正極活物質そのものの粒子径については、視野内の粒子の平均径を算出した。各粒子を構成する1次粒子の粒子径については、各実施例及び比較例の正極活物質の断面をSEMで観察し、SEMの視野内における1次粒子の大きさの平均径を算出した。観察に係る正極粒子の断面は、FIB法（Gaイオンの照射によるエッチング）で調製した。

【0054】その結果、実施例1～5及び比較例1、4の各正極活物質がほぼ同様の粒子径（5μm程度）と

*70の質量比で混合した後に、湿式ビーズミルで1時間解粒分散してスラリーとし、噴霧造粒法で造粒し粉粒体としての造粒物を得た（造粒工程）。

【0046】得られた造粒物を酸素気流下、表1のC欄に示す温度及び時間で焼成し（第3焼成工程）実施例1～5及び比較例1～3の各正極活物質を得た。

【0047】

【表1】

その粒子を構成する1次粒子の粒子径（500nm程度）をとすることがわかった。

【0055】それに対して、比較例2の正極活物質は、粒子径はほぼ同じであるが粒子を構成する1次粒子の粒子径が大きかった（1200nm程度）。これは、第2焼成工程に相当する工程での加熱温度が高かったので1次粒子の成長が著しかったものと考えられる。

【0056】比較例3の正極活物質は、粒子を構成する1次粒子の粒子径は、500nm程度と実施例の正極活物質と同程度であったが、その粒子自体の大きさが800nm程度と小さかった。これは製造工程の第3焼成工程に相当する工程での加熱温度が低かったので2次粒子（正極活物質）の成長が充分でなかったと考えられる。

【0057】（リチウム二次電池の製造）実施例1～5及び比較例1～4の各正極活物質を90質量部に、導電材としてグラファイトを5質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5質量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを追加して混練することでペースト状の正極合材を得、この正極合材を厚さ30μmのAl箔製正極集電体の両面に塗布、乾燥した後にプレス加工を行って、シート状正極を作製した。

【0058】負極活物質としてのグラファイトを95質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5質量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを追加して混練することでペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ35μmのCu箔製負極集電体の両面に塗布、乾燥した後にプレス加工して、シート状負極を作製した。

【0059】これらの正極と、負極とをそれぞれ所定の大きさに裁断し、裁断した正極と負極とを、その間に厚さ20μmのポリエチレン製セパレータを挟装して捲回し、ロール状の電極体を形成した。この電極体に集電用リードを付設し、18650型電池ケースに挿設し、その後その電池ケース内に非水電解液を注入した。非水電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカ

ーボネート（DEC）とを体積比で30：70に混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。最後に電池ケースを密閉して、実施例1～5及び比較例1～4の各試験例のリチウム二次電池を完成させた。

【0060】（サイクル耐久性試験）4. 1Vまで2C充電を行った後に、10分間休止する。その後、3.0Vまで2C放電を行った後に、10分間休止する。これを1サイクルとして各実施例及び比較例の電池について＊

＊それぞれ1000サイクル充放電を行った。1000サイクル充放電の前後の電池容量を測定し、1000サイクル充放電前の容量に対する1000サイクル充放電後の容量を百分率で求めた。なお、サイクル充放電前の各実施例及び比較例の電池の電池容量はどれもほぼ同じで誤差範囲内であった。結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

	1000サイクル充放電後の電池容量(%)
実施例1	73
実施例2	71
実施例3	70
実施例4	70
実施例5	74
比較例1	52
比較例2	52
比較例3	53
比較例4	51

【0062】表2から明らかなように、実施例の電池は、すべて70%以上であった。それに対して、比較例の電池は50%程度と17～20%程度低かった。その原因として、比較例2では、正極活物質を構成する1次粒子の粒子径が大きかったことに起因すると考えられる。比較例3では、正極活物質の粒子の成長が充分でないことに起因すると考えられる。比較例1及び4では、正極活物質及び1次粒子の粒子径は好ましいものであったが、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも低いことに起因すると考えられる。

【0063】以上の結果より、ニッケル及びコバルトを含むリチウム複合酸化物からなる正極活物質は、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高いことがサイクル特性の観点から好ましいことが明らかとなった。さらに、正極活物質の粒子径、及び粒子を構成する1次粒子の粒子径についても適正値が存在することが明らかとなった。

【0064】また、そのような、表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高く、適正な正極活物質の粒子径、及び粒子を構成する1次粒子の粒子径をもつ正極活物質を製造する方法としては、前述した正極活物質の製造方

法で説明したように、第1焼成工程、第2焼成工程、造粒工程そして第3焼成工程を経て製造する方法が優れていることが、製造された正極活物質（リチウム二次電池）の性能からも、判明した。

【0065】

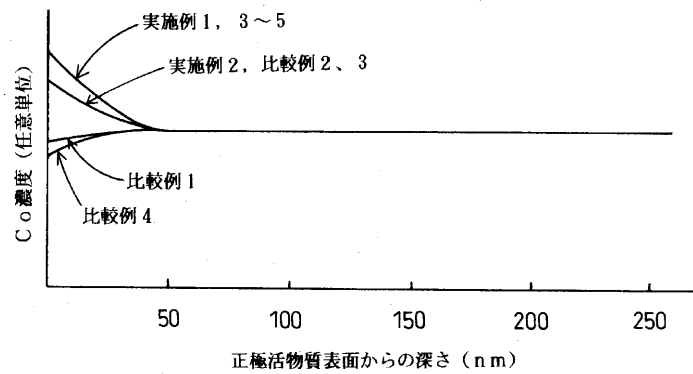
【発明の効果】以上説明したように、本発明のリチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池用正極は、リチウム二次電池用正極活物質及びそれを構成する1次粒子の表面近傍部位のコバルト濃度が内部よりも高濃度としているので、リチウム二次電池に適用したときに低コストでサイクル特性に優れた性能を発揮する。本発明のリチウム二次電池は、本発明のリチウム二次電池用正極を用いているので、低コストでサイクル特性に優れた性能を発揮する。

【0066】さらに本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム二次電池に適用したときに低コストでサイクル特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を製造する方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例及び比較例の正極活物質のコバルト濃度の表面プロファイルを示した図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD03
 AD06 AE05
 5H029 AJ05 AJ14 AK03 AL06 AL07
 AL08 AL12 AM02 AM03 AM04
 AM05 AM07 CJ01 CJ02 CJ28
 DJ12 DJ17 EJ04 EJ12 HJ02
 HJ04 HJ05 HJ14
 5H050 AA07 AA19 BA16 BA17 CA08
 CB07 CB08 CB09 CB12 EA09
 EA24 FA12 FA19 GA02 GA05
 GA06 HA02 HA04 HA05 HA14