

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5661646号
(P5661646)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014.12.12)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/131 (2010.01)	HO 1 M	4/131
HO 1 M	4/1391 (2010.01)	HO 1 M	4/1391
HO 1 M	4/505 (2010.01)	HO 1 M	4/505
HO 1 M	4/525 (2010.01)	HO 1 M	4/525
HO 1 M	4/66 (2006.01)	HO 1 M	4/66
A			
請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2011-546062 (P2011-546062)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月3日(2010.12.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/071724
 (87) 国際公開番号 W02011/074431
 (87) 国際公開日 平成23年6月23日(2011.6.23)
 審査請求日 平成25年9月30日(2013.9.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-287556 (P2009-287556)
 (32) 優先日 平成21年12月18日(2009.12.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 502362758
 J X 日鉱日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 長瀬 隆一
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J
 X 日鉱日石金属株式会社磯原工場内
 審査官 富士 美香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用正極及びその製造方法、並びに、リチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体を形成する金属と、該集電体を形成する金属内に層状に分散したリチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質とで構成された混合層を備え、且つ、

前記金属のみで構成された層を備えると共に、前記混合層が、該金属のみで構成された層上に形成されているリチウムイオン電池用正極。

【請求項 2】

前記集電体を形成する金属が、アルミニウム又はアルミニウム合金である請求項 1 に記載のリチウムイオン電池用正極。

【請求項 3】

前記リチウム含有遷移金属酸化物における遷移金属が、Ni、Mn、Co及びFeよりなる群から選択される1種又は2種以上である請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン電池用正極。

【請求項 4】

前記正極活物質の結晶構造が、層状構造又はスピネル構造を有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極。

【請求項 5】

正極活物質の粉体を鋳型内に設け、該鋳型内の該粉体上に熔融金属を流し込むことを含むリチウムイオン電池用正極の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用正極及びその製造方法、並びに、リチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の正極活物質には、一般にリチウム含有遷移金属酸化物が用いられている。具体的には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等であり、特性改善 (高容量化、サイクル特性、保存特性、内部抵抗低減、充放電特性) や安全性を高めるためにこれらを複合化することが進められている。特に、車載用やロードレベリング用といった大型用途におけるリチウムイオン電池には、これまでの携帯電話用やパソコン用とは異なった特性が求められている。具体的には、車載用では高容量及び低抵抗が、ロードレベリングでは高容量及び長寿命が要求されている。

10

【0003】

リチウムイオン電池の正極は、従来、バインダーを溶解した有機溶媒に正極活物質と導電材とを混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔に塗布し、乾燥・プレスして形成されている。バインダーは、正極活物質、導電材及びアルミニウム箔 (集電体) の密着性を保持するために必要である。また、導電材は、導電性に乏しい正極活物質に導電性を付与する目的で混合するものである。

20

【0004】

このようなリチウムイオン電池用正極としては、例えば、特許文献 1 ~ 3 に開示されたものがある。このうち、特許文献 1 に記載のリチウムイオン電池用正極は、表面を水和酸化処理した集電体用アルミニウム箔に正極活物質ペーストを塗布することにより形成されている。また、ここで用いられる正極活物質ペーストには、正極活物質、カーボンブラックやグラファイト等の導電剤、PTFE等のバインダー、及び、水等の溶媒が含有されている (特許文献 1 の明細書の段落 0016 ~ 0025 等)。

30

【0005】

また、特許文献 2 には、イオン透過性を有する化合物と炭素微粒子とを含む皮膜を下層に備え、上層にバインダー、炭素微粒子及び正極活物質を含む皮膜を備えたアルミニウム箔からなる記載のリチウムイオン電池用正極が記載されている (特許文献 2 の明細書の段落 0009 等)。

【0006】

また、特許文献 3 に記載のリチウムイオン電池用正極は、Al 合金正極電流集電体に正極活物質組成物を塗布して形成されている。また、ここで用いられる正極活物質組成物は、正極活物質、ポリフッ化ビニリデンバインダー及びカーボン導電剤を N - メチルピロリドン溶媒の中で分散させて製造されている (特許文献 3 の明細書の段落 0031 及び 0032 等)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2008 - 103132 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 226969 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 243636 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

しかしながら、リチウムイオン電池用正極を、アルミニウム箔等の集電体上に、導電材やバインダー等を混合した正極活物質を塗布して形成した場合、導電材の偏在やバインダーが正極活物質を覆うことによる失活等が発生して電池の接触抵抗が増加し、電池の出力特性が低下するという問題が生じることがある。

【0009】

そこで、本発明は、電池の接触抵抗を抑制し、良好な出力特性を実現するリチウムイオン電池用正極を提供することを課題とする。また、本発明は、前記リチウムイオン電池用正極の製造方法を提供することを別の課題とする。さらに、本発明は、前記リチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池を提供することを別の課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、正極活物質と集電体であるアルミニウム箔との導電性、及び、それらの接着方法に着目し、鋭意検討することで、導電材及びバインダーを含まない正極活物質を用いた、従来とは異なる構成及び特性のリチウムイオン電池用正極を形成できることを見出した。

【0011】

上記知見を基礎にして完成した本発明は一側面において、集電体を形成する金属と、該集電体を形成する金属内に層状に分散したリチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質とで構成された混合層を備え、且つ、前記金属のみで構成された層を備えると共に、前記混合層が、該金属のみで構成された層上に形成されているリチウムイオン電池用正極である。

【0013】

本発明に係るリチウムイオン電池用正極は別の実施形態において、前記集電体を形成する金属が、アルミニウム又はアルミニウム合金である。

【0015】

本発明に係るリチウムイオン電池用正極は更に別の実施形態において、前記リチウム含有遷移金属酸化物における遷移金属が、Ni、Mn、Co及びFeよりなる群から選択される1種又は2種以上である。

【0016】

本発明に係るリチウムイオン電池用正極は更に別の実施形態において、前記混合層における正極活物質の結晶構造が、層状構造又はスピネル構造を有する。

【0017】

本発明は別の側面において、正極活物質の粉体を鋳型内に設け、該鋳型内の該粉体上に熔融金属を流し込むことを含むリチウムイオン電池用正極の製造方法である。

【0018】

本発明は更に別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、電池の接触抵抗を抑制し、良好な出力特性を実現するリチウムイオン電池用正極を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

(リチウムイオン電池用正極の構成)

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極は、集電体を形成する金属と、集電体を形成する金属内に層状に分散した正極活物質とで構成された混合層を備えている。混合層は、単独で正極を構成していてもよい。また、混合層は、集電体を形成する金属の層上に形成されており、これらの2層で正極を構成していてもよい。

【0021】

正極活物質は、特に限定されず、一般的なリチウムイオン電池用正極用の正極活物質と

10

20

30

40

50

して有用な化合物を広く用いることができるが、特に、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。また、リチウム含有遷移金属酸化物における遷移金属は、Ni、Mn、Co及びFeよりなる群から選択される1種又は2種以上であるのが好ましい。また、リチウム含有遷移金属酸化物における全金属に対するリチウムの比率は、1.0超～1.3未満であるのが好ましい。1.0以下では、安定した結晶構造を保持しにくく、1.3以上では電池の高容量が確保できなくなるためである。このような混合層における正極活物質の結晶構造は、リチウムの挿入・脱離が可能な構造であれば特に限定されないが、層状構造又はスピネル構造が好ましい。

【0022】

集電体は、導電性の良好な金属から成る導電性部材で形成されている。導電性部材については、後述のように正極の製造工程において、溶融させて正極活物質の粉体上に流し込むため、その融点が正極活物質の特性に悪影響を与える温度であるものは好ましくない。また、正極活物質を構成する金属元素よりイオン化傾向が大きな金属であることが必要である。そのため、集電体を構成する導電性部材としては、アルミニウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、又は、それらの少なくとも1種を含む合金を用いることができ、このうち、アルミニウム、及び、アルミニウム合金（たとえば、Al-Mn系、Al-Mg系、Al-Zn-Mg系）が特に好ましい。また、集電体の形状は、特に限定されず、箔状又は板状等であってもよい。

【0023】

混合層は、後述するように粉体状の正極活物質を鋳型に敷き詰め、その上に集電体の構成材料となる溶融金属を流し込んだ後に固めることで形成した、正極活物質及び集電体を構成する金属の混合層である。このため、混合層は、正極活物質の粒子間に金属が入り込んで固まった構成となっている。また、混合層内の正極活物質は、集電体を形成する金属内で層状に分散している。層状に分散する正極活物質は、特に限定されないが、均等に分散していることが好ましい。

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極は、上述のように正極活物質及び集電体を構成する金属の混合層を備えるため、正極活物質は、バインダーや導電材を含んでいなくても良好な集電体との接着性及び導電性を有している。

混合層の厚さは、形成する正極の大きさ、正極活物質の粉体の平均粒径、鋳型に敷き詰めた正極活物質表面の硬さ、流し込む溶融金属の材料、量及び温度等によって異なるが、例えば、10～60 μm である。

混合層の組成は、材料の各元素 (Li、Ni、Mn等) をICP-MS (ICP質量分析装置) による定量分析で決定することができる。また、混合層の厚さは、SEM (走査型電子顕微鏡) 観察で決定することができる。

【0024】

(リチウムイオン電池用正極の製造方法)

次に、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極の製造方法について説明する。

まず、正極活物質の粉体を形成する。正極活物質の粉体の形成については、本発明では、正極活物質を構成する金属を含む混合物又は共沈物を酸化する方法を用いることができる。混合物は各元素の化合物を一般的な方法で混合して作製したものでよく、共沈物についても一般的な方法 (水酸化物もしくは炭酸塩での共沈) で作製することができる。

【0025】

具体的には、まず、正極活物質の結晶を構成する金属元素が目的とする組成比で結晶構造中に存在するように各種原料を混合し、原料混合物とする。原料としてはリチウム化合物、及び、その他の金属元素の化合物が含まれる。

リチウム化合物としては、限定的ではないが、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、炭酸水素リチウム、酢酸リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中で

10

20

30

40

50

も、取り扱いが容易であること、安価であること理由から、炭酸リチウムが好ましい。

【0026】

正極活物質に含まれるその他の金属元素としてNi、Mn、Co、Mg、Al、Ti、Cr、Fe、Cu又はZrを採用する場合にも、同様にそれらの炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物等を原料として使用することができる。

【0027】

混合方法について説明する。混合の方法は、限定的ではないが、粉末状の原料をそのまま混合する方法、原料を水及び/又は有機溶媒に溶解又は懸濁させた後に混合する方法が挙げられる。

次に、得られた原料混合物を適正条件下で酸化処理（酸化雰囲気中での焼成等）することにより本発明に係る正極活物質の粉体を得られる。

10

また、使用する正極活物質の粉体の平均粒径は、電池に求められる特性によって変わるが、10 μ m以下であるのが好ましい。平均粒径が10 μ m以下の場合には、熔融金属を流し込んだときに、熔融金属と正極活物質の粉体とが良好に混じり合うためである。また、電池に求められる特性をおおむね満足できるためである。

【0028】

次に、鋳型を準備し、鋳型内に正極活物質の粉体を一様に敷き詰める。鋳型はどのような形状・大きさであってもよい。また、鋳型の構成材料としては、特に限定されないが、例えば、鋳鉄、銅合金、アルミニウム合金、鋼、その他の特殊合金等を挙げることができる。

20

【0029】

次に、鋳型内の粉体上に、集電体の構成材料としての熔融金属を流し込む。このとき、熔融金属として、例えばアルミニウムを用いた場合、その融点は660であり、正極活物質の特性に悪影響を与えない。流し込まれた熔融金属は、鋳型内において、正極活物質の粉体内に入り込む。これにより、熔融金属と正極活物質とが混合し、且つ、正極活物質が層状に分散した混合層が形成される。また、熔融金属の一部が混合層上にさらに重なるようにして設けられていても良い。

【0030】

次に、正極活物質及び熔融金属を鋳型内で冷却することにより、正極活物質と熔融金属とで構成された混合体が固まることで形成された混合層を備えるリチウムイオン電池用正極を形成する。また、上述のように熔融金属の一部が混合体上にさらに重なるように設けられていた場合は、混合層上にさらに集電体を形成する金属単独の層が形成される。

30

【0031】

このようにして得られたリチウムイオン電池用正極を利用し、公知の手段に従い、リチウムイオン電池を作製することができる。

本発明に係るリチウムイオン電池用正極は、上述のように、粉体状の正極活物質を鋳型内に設けておき、その上から熔融金属を流し込んで形成されており、導電材やバインダーを含まない。このため、電池の接触抵抗が抑制され、出力特性が良好となる。従って、車載用やロードレベリング用といった、高容量、低抵抗及び長寿命が要求される大型用途において、特に有用である。

40

【実施例】

【0032】

以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0033】

（実施例）

Ni、Mn及びCoの硝酸塩溶液、及び、炭酸リチウムを使用した湿式共沈法によって前駆体である炭酸塩を作製した。これを乾燥後、酸化処理して、正極活物質の粉体を作製した。正極活物質の粉体のLi、Ni、Mn及びCo含有量は、ICP-MSで測定し、Ni:Mn:Co=1:1:1であり、Liと全金属との比(Li/全金属比)は、1.

50

05であることを確認した。また、XRD（X線回折装置）により、正極活物質が層状構造であることを確認した。さらに、レーザー回折式粒度分布により、正極活物質の粉体の平均粒径が6 μm であることを確認した。

この正極活物質の粉体を、水平にした厚さ100 μm の鋳型の底に均等に分散し、この上に溶融したアルミニウムを流し込んだ後、冷却することにより、リチウムイオン電池用正極を作製した。

【0034】

（比較例）

比較例として、実施例と同じ正極活物質を作製した。次に、導電材としてカーボンブラックを、バインダーとしてPVDFを準備した。次に、これらの正極活物質、導電材及びバインダーを、85：8：7の割合で秤量した。続いて、バインダーを有機溶媒（N-メチルピロリドン）に溶解したものに、正極活物質及び導電材を混合してペースト化し、集電体としてのアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、プレスしてリチウムイオン電池用正極とした。正極の厚さはほぼ100 μm であった。

【0035】

上述の実施例及び比較例のリチウムイオン電池用正極を用いて、対極をLiとした評価用の2032型コインセルを作製した。電解液に1M-LiPF₆をEC-DMC（1：1）に溶解したものを、充電条件を4.3V、放電条件を3.0Vとして充放電を行った。充電末期と放電初期との電圧低下で抵抗を推定した。その結果、実施例について電極抵抗が0.5mΩとなり、比較例については電極抵抗が1.3mΩとなった。これにより、本発明に係る製造方法により作製したリチウムイオン電池用正極（実施例）を使用したほうが、従来の塗布法により作製したリチウムイオン電池用正極（比較例）に比べて、電池の接触抵抗が小さいことがわかる。従って、本発明に係るリチウムイオン電池用正極を用いれば、電池の接触抵抗が抑制され、出力特性が良好となることがわかる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z

(56)参考文献 特開平09 - 120813 (JP, A)
特開2001 - 266851 (JP, A)
特開2005 - 183366 (JP, A)
特開2008 - 181708 (JP, A)
特開2002 - 216745 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 1 3 9 1
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 6 6