

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4318313号
(P4318313)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年6月5日(2009.6.5)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/52	(2006.01)	HO 1 M	4/52	1 O 2
HO 1 M	4/50	(2006.01)	HO 1 M	4/50	1 O 2
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	E

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-513311 (P2005-513311)	(73) 特許権者	000108030
(86) (22) 出願日	平成16年8月20日 (2004.8.20)		AGCセイミケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/012015		神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(87) 国際公開番号	W02005/020354	(74) 代理人	100090918
(87) 国際公開日	平成17年3月3日 (2005.3.3)		弁理士 泉名 謙治
審査請求日	平成17年9月1日 (2005.9.1)	(74) 代理人	100082887
(31) 優先権主張番号	特願2003-208311 (P2003-208311)		弁理士 小川 利春
(32) 優先日	平成15年8月21日 (2003.8.21)	(74) 代理人	100072774
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 山本 量三
		(72) 発明者	数原 学
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
			セイミケミカル株式会社内
		(72) 発明者	三原 卓也
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
			セイミケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の正極活物質粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_p Ni_x Co_y Mn_z M_q O_{2-a} F_a$ (但し、Mは、Ni、Co、Mn以外の遷移金属元素、アルミニウムまたはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 < p < 1.1$ 、 $0.2 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $y + z > 0$ 、 $0 < q < 0.05$ 、 $1.9 < 2 - a < 2.1$ 、 $x + y + z + q = 1$ 、 $0 < a < 0.02$) で表されるリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が3~15μmであって、圧縮破壊強度が50MPa以上の第1の粒状粉末と、圧縮破壊強度が40MPa未満の第2の粒状粉末とを、第1の粒状粉末/第2の粒状粉末が重量比で50/50~90/10で含むことを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

10

【請求項2】

Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

【請求項3】

Mは、Ti、Zr、Hf、Mg及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

【請求項4】

第1の粒状粉末の圧縮強度/第2の粒状粉末の圧縮強度、の比率が65/30~200/10である請求項1、2又は3に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

20

【請求項 5】

正極活物質粉末の比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、粒子形状が略球状である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

【請求項 6】

正極活物質粉末のプレス密度が $3.1 \sim 3.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の正極活物質粉末を含むリチウム二次電池用の正極。

【請求項 8】

請求項 7 に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、体積容量密度が大きく、安全性が高く、かつ充放電サイクル耐久性に優れた、リチウム二次電池用の正極活物質粉末、該粉末を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池などの非水電解液二次電池に対する需要がますます高まっている。かかる非水電解液二次電池用の正極活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

20

【0003】

なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

【0004】

しかしながら、 LiCoO_2 を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合も、正極電極層の単位体積当たりの容量密度及び安全性の更なる向上が望まれている。それとともに、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化、重量容量密度の問題、あるいは低温での放電容量低下が大きいという問題などがあった。

30

【0005】

これらの問題を解決するために、特許文献 1 には、正極活物質である LiCoO_2 の平均粒径を $3 \sim 9 \mu\text{m}$ 、及び粒径 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の粒子群の占める体積を全体積の 75% 以上とし、かつ CuK を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = \text{約 } 19^\circ$ と同 45° との回折ピーク強度比を特定値とすることにより、塗布特性、自己放電特性、サイクル性に優れた活物質とすることが提案されている。更に、該特許文献 1 には、 LiCoO_2 の粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下又は $25 \mu\text{m}$ 以上の粒径分布を実質的に有さないものが好ましい態様として提案されている。しかし、かかる正極活物質では、塗布特性ならびにサイクル特性は向上するものの、安全性、体積容量密度、重量容量密度を十分に満足するものは得られていない。

40

【0006】

また、正極の重量容量密度と充放電サイクル特性を改良するために、特許文献 2 には、リチウム複合酸化物粒子の平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒度分布にピークが 2 個以上存在する正極活物質が提案されている。また併せて平均粒径の異なる 2 種の正極活物質を混合して粒度分布にピークが 2 個以上存在する正極活物質とすることも提案されている。かかる提案においては正極の重量容量密度と充放電サイクル性が改善される場

50

合もあるが、2種類の粒径分布を有する正極原料粉末を製造する煩雑さがあるとともに、正極の体積容量密度、安全性、塗工均一性、重量容量密度、サイクル特性のいずれをも満足するものは得られていない。

【0007】

また、特許文献3には、 LiCoO_2 における、Co原子の5~35%をW、Mn、Ta、Ti又はNbで置換することがサイクル特性改良のために提案されている。また、特許文献4には、格子定数のc軸長が14.051以下であり、結晶子の(110)方向の結晶子径が45~100nmである、六方晶系の LiCoO_2 を正極活物質とすることによりサイクル特性を向上させることが提案されている。

【0008】

更に、特許文献5には、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Me}_z\text{O}_2$ (式中、 $0 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.6$ 、 $0 < z < 0.6$ である。)を有し、微粉末が凝集した凝集粒状リチウム複合酸化物であって、一粒当りの圧縮破壊強度が0.1~1.0gfである粒子リチウム複合酸化物が提案されている。しかし、該複合酸化物は安全性が乏しくかつ大電流放電特性が劣る問題があるとともに、上記のような小さい範囲の圧縮破壊強度では、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの点において十分に満足する特性を有するリチウム複合酸化物を得ることはできない。

【特許文献1】特開平6-243897号公報

【特許文献2】特開2000-82466号公報

【特許文献3】特開平3-201368号公報

【特許文献4】特開平10-312805号公報

【特許文献5】特開2001-80920号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記のように、従来、リチウム二次電池における、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などを十分に満足するリチウム複合酸化物を正極活物質は未だ得られていない。本発明は、これらの従来技術では達成が困難であったこれらの特性を満足する、リチウム二次電池用の正極活物質粉末、該粉末を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は鋭意研究を進めたところ、特定組成を有するリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成され、特定の平均粒子径を有する凝集粒状複合酸化物粉末の圧縮破壊強度と該粉末を使用したリチウム二次電池用正極の体積容量密度との関係に注目し、圧縮破壊強度の高い第1の複合酸化物粉末と圧縮破壊強度の低い第2の複合酸化物粉末とを特定の割合で併用することにより、相乗的に充填性の高い正極を形成すること、即ち、得られる正極が相乗的に大きい体積容量密度を有することを見出した。しかもかかる正極の大きい体積容量密度は、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの正極が必要とする他の特性を損なうことなく達成されることも確認された。

【0011】

かくして、本発明は、下記の構成を有することを特徴とする。

(1) 一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (但し、Mは、Ni、Co、Mn以外の遷移金属元素、アルミニウムまたはアルカリ土類金属元素である。 $0.9 < p < 1.1$ 、 $0.2 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $y - z > 0$ 、 $0 < q < 0.05$ 、 $1.9 - 2 < a < 2.1$ 、 $x - y - z + q = 1$ 、 $0 < a < 0.02$)で表されるリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が3~15 μm であって、圧縮破壊強度が50MPa以上の第1の微粒化物粉末と、圧縮破壊強度が40MPa未満の第2の粒状粉末とを、第1の粒状粉末/第2の粒状粉末が重量比で50/50~90/10で含むことを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

10

20

30

40

50

(2) Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である上記(1)に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(3) Mは、Ti、Zr、Hf、Mg及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である上記(1)に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(4) 第1の粒状粉末の圧縮強度/第2の粒状粉末の圧縮強度、の比率が65/30~200/10である上記(1)~(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(5) 正極活物質粉末の比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子形状が略球状である上記(1)~(4)のいずれかに記載のリチウム複合酸化物粉末。

(6) 正極活物質粉末のプレス密度が $3.1 \sim 3.4 \text{ g/cm}^3$ である上記(1)~(5)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(7) 上記(1)~(6)のいずれかに記載の正極活物質粉末を含むリチウム二次電池用正極。

(8) 上記(7)に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、初期体積放電容量密度および初期重量放電容量密度が大きく、初期充放電効率、充放電サイクル安定性、及び安全性が高い、リチウム二次電池正極用のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末、該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を含む、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池が提供される。

本発明で見出された、上記2種類の圧縮破壊強度の異なるリチウム複合酸化物粒子粉末の使用により高い体積容量密度が得られるという技術思想は、リチウム二次電池正極用のリチウム複合酸化物粉末の圧縮破壊強度を所定範囲内に制御し、所定以上に大きくしてはならないとする特許文献5に記載されるような従来技術とは質的に異なるものである。

即ち、本発明で使用される、第1のリチウム複合酸化物の凝集粒状粉末の圧縮破壊強度は、特許文献5に記載される範囲に比較して格段に大きい、第2のリチウム複合酸化物の凝集粒状粉末の圧縮破壊強度は特許文献5に記載される範囲に比較して格段に小さい。本発明では、特許文献5に記載されるような、1種類のリチウム複合酸化物粉末の圧縮破壊強度を所定の範囲に制御しようとするものではない。しかし、これにより本発明で得られる正極活物質の体積容量密度は、特許文献5に記載のものとは比べて格段に優れている。

【0013】

本発明で何故にこのような圧縮破壊強度の異なる2種類のリチウム複合酸化物粉末を、特定の割合で含ませることにより体積容量密度の大きい正極が得られるかの理由については必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように推察される。リチウム複合酸化物凝集体粉末を圧密化して正極を形成する際、圧縮応力エネルギーは、この圧縮破壊強度が低い複合酸化物粒子粉末に集中するために上記第2の粒状粉末が破壊され超微細化する。そして、この超微細化粉末は、一緒に使用された圧縮破壊強度が高い第1の粒状粒子の間隙に圧入し高密度に充填されることにより全体として高充填性の正極活物質になる。その結果、体積容量密度の大きい正極が得られるものと推察される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のリチウム二次電池正極用のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末は、一般式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ で表される。かかる一般式における、M、p、x、y、z、q、及びaは上記に定義される。なかでも、p、q、x、y、z、q、及びaは下記が好ましい。 $0.98 \leq p \leq 1.05$ 、 $0.25 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.42$ 、 $0 \leq q \leq 0.02$ 、 $1.95 \leq 2 - a \leq 2.05$ 、 $x + y + z + q = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.01$ 、 $0.94 \leq x/z \leq 1.06$ 。ここで、aが0より大きいときには、酸素原子の一部がフッ素原子により置換された複合酸化物になるが、この場合には、得られた正極活物質の安全性や初期充放電効率や初期放

10

20

30

40

50

電容量が向上する。特に、 $0.94 < x/z < 1.06$ であると、高容量や高サイクル耐久性が得られる。

【0015】

本発明のリチウム複合酸化物粉末は、NiおよびCoまたはMnを必須成分として含有する。Niを上記一般式におけるxの数値範囲内で含むことにより、放電容量が向上する。xが0.2未満では放電容量が低くなり、一方、0.8を超えると安全性が低下するので好ましくない。また、Mnを上記一般式におけるzの数値範囲内で含むことにより、安全性が向上する。zが0.5を超えると放電容量低下や大電流放電特性が低下するので好ましくない。

【0016】

また、Mは、Ni、Co、Mnを除く遷移金属元素、アルミニウム又はアルカリ土類金属であり、該遷移金属元素は周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族及び11族の遷移金属を表す。なかでも、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素が選択される。なかでも、容量発現性、安全性、サイクル耐久性などの見地より、Mは、Ti、Zr、Hf、Mg及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素が好ましい。

【0017】

本発明において、上記Mおよび/またはFを含有せしめる場合は、M及びFは、いずれもリチウム複合酸化物粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の内部に存在していると、電池特性の改良効果が小さいのみならず、電池特性が低下する場合があるので好ましくない。粒子の表面に存在することにより、少量の添加で電池性能の低下を招来することなく、安全性、充放電サイクル特性等の重要な電池特性を改良できる。M及びFが表面に存在するか否かは正極粒子について、分光分析例えば、XPS分析を行うことにより判断できる。

【0018】

本発明のリチウム複合酸化物は、上記一般式で表わされる微粒子が多数凝集して形成された粒状粉末であることが必要である。上記微粒子は、特に限定されないが、その平均粒子径D50（以下、体積平均粒径ともいう）が $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ が好ましい。そして、該微粒子が多数凝集して形成された複合酸化物粉末の平均粒子径D50は $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $5 \sim 12 \mu\text{m}$ がより好ましい。複合酸化物粉末の平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ よりも小さいと緻密な電極層を形成しにくくなり、逆に $15 \mu\text{m}$ よりも大きいと大電流放電特性が低下し好ましくない。

【0019】

また、上記リチウム複合酸化物からなる本発明の第1の粒状粉末は、圧縮破壊強度（以下では、単に圧縮強度ともいう。）として、50MPa以上を有することが必要である。該圧縮強度が50MPaよりも小さい場合には、緻密な電極層を形成しにくく、電極密度が低下してしまう。特に、該圧縮強度は、 $80 \sim 300 \text{MPa}$ が特に好適である。また、上記リチウム複合酸化物からなる本発明の第2の粒状粉末は、圧縮強度として、40MPa以下であることが必要である。該圧縮強度が40MPaよりも大きい場合には、緻密な電極層を形成しにくく、電極密度が低下してしまう。特に、該圧縮強度は、 $10 \sim 30 \text{MPa}$ が特に好適である。本発明において、第1の粒状粉末の組成と第2の粒状粉末の組成とは同一でもよく、また異なってもよい。

【0020】

上記第1の粒状粉末及び第2の粒状粉末の2種類の粒状リチウム複合酸化物の粉末の圧縮強度は、それぞれ上記した範囲の数値を有することにより本発明の目的が達成されるが、さらに、第1の粒状粉末の圧縮強度/第2の粒状粉末の圧縮強度、の比率は、好ましくは $65/30 \sim 200/10$ 、特に好ましくは $70/25 \sim 150/15$ であるのが好適である。かかる比率を有することにより、本発明の目的を確実に達成することができる。

【0021】

なお、本発明において、圧縮強度（St）は、下記（式1）に示す平松らの式（「日本

10

20

30

40

50

鉱業会誌」81巻、932号1965年12月号、1024～1030ページ)により求めた値である。

$$S t = 2 . 8 P / d ^ 2 \quad (d : \text{粒子径、} P : \text{粒子にかかった荷重) (式1)$$

【0022】

本発明のリチウム二次電池用の正極活物質は、上記第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを、第1の粒状粉末/第2の粒状粉末が重量比で50/50～90/10で含むものである。この含有比率は重要であり、含有比率が50/50より小さい場合には、電極充填性が低下し、逆に、90/10を超える場合には電極充填性の向上の効果が小さくなり、本発明の目的が達成困難になる。なかでも、上記の含有比率は、60/40～85/15が好ましく、特に、70/30～80/20が好適である。本発明では、上記第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを、好ましくはアキシャルミキサ、ドラムミキサなどの装置を使用し、均一に混合することにより得られる。

10

【0023】

また、本発明のリチウム複合酸化物から得られる正極活物質の比表面積は、好ましくは0.3～2.0 m²/g、特に好ましくは0.4～1.0 m²/gであり、粒子形状が、球状、楕円状などの略球状であるのが好適である。リチウム複合酸化物がかかる特性を満たすことにより、特に、高容量、高サイクル耐久性、高安全性などの効果が達成される。

【0024】

また、本発明のリチウム複合酸化物の正極活物質のプレス密度は、好ましくは3.1～3.4 g/cm³、特に好ましくは3.15～3.3 g/cm³であるのが好適である。なお、本発明でのプレス密度は、粒子粉末を1.96 t/cm²の圧力で圧縮したときの見かけのプレス密度をいう。本発明では、正極活物質はこのようにプレス密度が大きいのが特徴であり、これによって高い体積容量密度が得られるものである。

20

【0025】

本発明のリチウム複合酸化物は、リチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、及び必要に応じて使用されるM元素源及びフッ素源の混合物を酸素含有雰囲気下において700～1050 で焼成して形成される。

【0026】

上記リチウム源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどが使用できるが、特に、炭酸リチウムが使用されることが好ましい。リチウム源として炭酸リチウムを使用した場合には、例えば水酸化リチウムを使用した場合に比べて低コストになり、本発明の所望とする安価で高性能のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が容易に得られるので好ましい。また、ニッケル、コバルト、マンガン源としては、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物などが用いられる。一方、必要に応じて使用される元素Mの原料としては、好ましくは、水酸化物、酸化物、炭酸塩、フッ化物が選択される。フッ素源としては、金属フッ化物、LiF、MgF₂などが選択される。

30

【0027】

上記焼成温度が、700 より小さい場合にはリチウム化が不完全となり、逆に1050 を超える場合には充放電サイクル耐久性や初期容量が低下してしまう。特に、焼成温度は900～1000 が好適である。焼成は多段で行うことが好ましい。好ましい例として、700 で数時間焼成し、900～1000 で数時間焼成する例が挙げられる。

40

【0028】

リチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、及び必要に応じて使用されるM元素源及びフッ素源の混合粉末を上記のように700～1050 で酸素含有雰囲気において5～20時間焼成処理する。得られた焼成物を冷却後、粉碎、分級することにより、好ましくは0.3～7 μmのリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が凝縮した凝集粒状複合酸化物粉末が形成される。この場合、コバルト源等の原料の性状、リチウム化の焼成温度、焼成時間などの条件を選択することにより、形成される凝集粒状複合酸化物粉末の平均粒子径や圧縮強度を制御することができる。

【0029】

50

かかるリチウム複合酸化物からリチウム二次電池用の正極を製造する場合には、かかる複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラックなどのカーボン系導電材と結合材を混合することにより形成される。上記結合材には、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂などが用いられる。

【0030】

本発明のリチウム複合酸化物の粉末、導電材及び結合材を溶媒又は分散媒を使用し、スラリー又は混練物とし、これをアルミニウム箔、ステンレス箔などの正極集電体に塗布などにより担持せしめてリチウム二次電池用の正極が製造される。

【0031】

本発明のリチウム複合酸化物粉末を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、セパレータとしては、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンのフィルムなどが使用される。また、電池の電解質溶液の溶媒としては、種々の溶媒が使用できるが、なかでも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)などが例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが例示される。

【0032】

本発明では、上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【0033】

また、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池においては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(例えばアトケム社製:商品名カイナー)あるいはフッ化ビニリデン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を含むゲルポリマー電解質としても良い。上記の電解質溶媒又はポリマー電解質に添加される溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上が好ましく使用される。上記リチウム塩からなる電解質溶媒又はポリマー電解質対して、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ (リットル)の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。なかでも、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ が特に好ましい。

【0034】

本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14族又は15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物などが挙げられる。炭素材料としては、種々の熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛などを使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔などが用いられる。かかる負極は、上記活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることにより好ましくは製造される。

【0035】

本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状、フィルム状、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形などが用途に応じて選択される。

【実施例】

【0036】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

なお、実施例において、X線回折分析は、株式会社リガクのRINT-2000型を用い、Cu-K管球、管電圧40KV、管電流40mA、受光スリット0.15mm、サンプリング幅0.02°の条件で行った。本発明において、粒度分析にはLeed+Northrup社のMicrotrac HRA X-100型を用いた。

【0037】

[実施例1]

硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンを含む硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とをそれぞれ反応槽に対して連続的に、反応槽のスラリーのPHが10.7、温度が50℃になるように反応槽内を攪拌しつつ、間歇的に空気を供給した時間以外の時間は雰囲気窒素を保持して供給した。

オーバーフロー方式で反応系内の液量を調節し、オーバーフローした共沈スラリーを濾過、水洗し、次いで70℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粉末を得た。得られた水酸化物粉末を、水酸化ナトリウムを3重量%含有する6重量%過硫酸ナトリウム水溶液に分散させ、20℃で12時間攪拌することにより、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末を合成した。

【0038】

この複合オキシ水酸化物粉末に平均粒径20μmの炭酸リチウム粉末を混合し、大気中で900℃、16時間焼成し、混合粉碎することにより、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 粉末を得た。また、この粉末の窒素吸着法による比表面積は0.55m²/g、体積平均粒径D50は11.8μmであった。Cu-K線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。この粉末粒子はSEM観察において、1次粒子が無数に凝集して2次粒子を形成したものであり、かつその形状が球状もしくは楕円状であった。得られた $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 粉末について、微小圧縮試験機(島津製作所製、MCT-W500)を用いて圧縮強度を測定した。即ち、試験荷重を100mN、負荷速度3.874mN/secとし、直径50μmの平面タイプの圧子を用いて、粒径既知の任意の粒子10個について測定を行い、前記した(式1)にしたがって圧縮強度を求めた結果87.6MPaであった。この粉末を第1の粒状粉末とする。

【0039】

一方、反応槽の雰囲気窒素を空気雰囲気窒素に保った他は上記と同様にしてニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末を合成し、また上記と同様にして $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 粉末を得た。また、この粉末の窒素吸着法による比表面積は0.58m²/g、体積平均粒径D50は13.4μmであった。Cu-K線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。この粉末粒子はSEM観察において、1次粒子が無数に凝集して2次粒子を形成したものであり、かつその形状がおおむね球状もしくは楕円状であった。得られた $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 粉末について、同様に圧縮強度を測定した結果、25.3MPaであった。この粉末を第2の粒状粉末とする。

上記の第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で75:25で混合して、混合正極粉末とした。混合正極粉末のプレス密度は3.20g/ccであった。

【0040】

この混合正極粉末、アセチレンブラック、黒鉛粉末、PVDフバインダーを固形分重量比として88/3/3/6で混合し、N-メチルピロリドン溶媒を添加してボールミル混合により、塗工スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード方式により厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の片面に塗工し、熱風乾燥により溶媒を除去したのち、ロールプレス圧延をおこない正極体シートを作製した。

【0041】

10

20

30

40

50

この正極体シートを正極に用い、セパレータには厚さ25 μmの多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ500 μmの金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20 μmを使用し、電解液には1M LiPF₆/EC+DEC(1:1)を用いてステンレス製簡易密閉型リチウム電池セルをアルゴングローブボックス内で組立てた。この電池について、まず、25 °Cにて正極活物質1gにつき20mAの負荷電流で4.3VまでCC-CVで充電し、正極活物質1gにつき20mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求めた。更に充放電サイクル試験を30回行った。

【0042】

その結果、25 °Cにおける2.5~4.3Vにおける初期重量放電容量密度は160mAh/gであり、初期体積放電容量密度は466mAh/cc - 電極層であり、初期充放電効率は90%であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.5%であった。

10

【0043】

[実施例2]

実施例1において、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で60:40で混合した。混合正極のプレス密度は3.17g/ccであった。実施例1と同様にして正極体シートを作製し、この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、25 °Cにおける初期重量放電容量密度は160mAh/gであり、初期体積放電容量密度は461mAh/cc - 電極層であり、初期充放電効率は90.3%であった。また、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.2%であった。

20

【0044】

[実施例3]

実施例1において、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で85:15で混合した。混合正極のプレス密度は3.13g/ccであった。実施例1と同様にして正極体シートを作製し、この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、25 °Cにおける初期重量放電容量密度は160mAh/gであり、初期体積放電容量密度は455mAh/cc - 電極層であり、初期充放電効率は90.2%であった。また、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.1%であった。

【0045】

[実施例4]

実施例1において、第1の粒状粉末のLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の原料共沈条件において、PHを11.0、温度が50 °Cになるように反応槽内を攪拌しつつ、間歇的に空気を供給した時間以外の時間は雰囲気窒素雰囲気において、複合水酸化物を得た後、複合オキシ水酸化物を合成し、実施例1と同様にして、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂粉末を得た。この粉末の比表面積は0.50m²/gであり、体積平均粒径D₅₀は9.8μmであり、1次粒子が凝集して2次粒子を形成し、略球状であった。粒子の圧縮破壊強度は110MPaであった。

30

この粉末を第1の粒状粉末としたほかは実施例1と同様に圧縮破壊強度が25.3MPaの粉末を第2の粒状粉末とし、実施例1と同様にして75:25の比率で混合した。得られた混合正極のプレス密度を測定した結果、3.25g/ccであった。また、初期重量放電容量密度は160mAh/gであり、初期体積放電容量密度は481mAh/cc - 電極層であり、初期充放電効率は90.1%、30サイクル後の容量維持率は97.3%であった。

40

【0046】

[実施例5]

実施例1における第1の粒状粉末の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末に対して、炭酸リチウム粉末と水酸化マグネシウム粉末とフッ化リチウム粉末を加えた他は実施例1と同様にして第1の粒状粉末を合成した。この粉末の組成は、Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}で

50

あった。また、該粉末の比表面積は $0.66 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、体積平均粒径は $11.5 \text{ }\mu\text{m}$ で結晶構造は R - 3 m であり、圧縮強度は 85.3 MPa であった。

上記第 1 の粒状粉末を用いた他は、実施例 1 と同様に実施し、第 1 の粒状粉末と第 2 の粒状粉末とを重量比で 75 : 25 で混合して、混合正極粉末とした。その結果、この混合粉末のプレス密度は $3.21 \text{ g} / \text{cc}$ であり、初期重量放電容量密度は $160 \text{ mAh} / \text{g}$ であり、初期体積放電容量密度は $468 \text{ mAh} / \text{cc}$ - 電極層であり、初期充放電高率は 92.2% であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.5% であった。

【0047】

[実施例 6]

実施例 1 における第 1 の粒状粉末の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末に対して、炭酸リチウム粉末と水酸化アルミニウム粉末を加えた他は実施例 1 と同様に第 1 の粒状粉末を合成した。該粉末の組成は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であった。また、該粉末の比表面積は $0.60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、体積平均粒径は $11.7 \text{ }\mu\text{m}$ で結晶構造は R - 3 m であり、圧縮強度は 88.3 MPa であった。

10

上記第 1 の粒状粉末を用いた他は、実施例 1 と同様に実施し、第 1 の粒状粉末と第 2 の粒状粉末とを重量比で 75 : 25 で混合して、混合正極粉末とした。その結果、この混合粉末のプレス密度は $3.19 \text{ g} / \text{cc}$ であり、初期重量放電容量密度は $160 \text{ mAh} / \text{g}$ であり、初期体積放電容量密度は $464 \text{ mAh} / \text{cc}$ - 電極層であり、初期充放電高率は 92.0% であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.3% であった。

20

【0048】

[実施例 7]

実施例 1 における第 1 の粒状粉末の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末に対して、炭酸リチウム粉末と酸化ジルコニウム粉末を加えた他は実施例 1 と同様に第 1 の粒状粉末を合成した。該粉末の組成は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ であった。また、該粉末の比表面積は $0.63 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、体積平均粒径は $11.5 \text{ }\mu\text{m}$ で結晶構造は R - 3 m であり、圧縮破壊強度は 87.3 MPa であった。

上記第 1 の粒状粉末を用いた他は、実施例 1 と同様に実施し、第 1 の粒状粉末と第 2 の粒状粉末とを重量比で 75 : 25 で混合して、混合正極粉末とした。その結果、この混合粉末のプレス密度は $3.20 \text{ g} / \text{cc}$ であり、初期重量放電容量密度は $160 \text{ mAh} / \text{g}$ であり、初期体積放電容量密度は $466 \text{ mAh} / \text{cc}$ - 電極層であり、初期充放電高率は 92.5% であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.8% であった。

30

【0049】

[比較例 1]

第 1 の粒状粉末のみを用いた他は実施例 1 と同様に第 1 の粒状粉末を得た。正極粉末のプレス密度を測定した結果、 $3.04 \text{ g} / \text{cc}$ であった。初期体積放電容量密度は $432 \text{ mAh} / \text{cc}$ - 電極層であった。

【0050】

[比較例 2]

第 2 の粒状粉末正極粉末のみを用いた他は実施例 1 と同様に第 2 の粒状粉末を得た。正極粉末のプレス密度を測定した結果、 $3.02 \text{ g} / \text{cc}$ であった。初期体積放電容量密度は $428 \text{ mAh} / \text{cc}$ - 電極層であった。

40

フロントページの続き

(72)発明者 上田 幸一郎

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内

(72)発明者 若杉 幸満

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2004-220897(JP,A)

特開2001-80920(JP,A)

国際公開第2005/124898(WO,A1)

特開2000-353510(JP,A)

国際公開第95/28011(WO,A1)

特開平8-224490(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62,10/36-10/40