

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578790号
(P4578790)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl. F I
CO 1 G 53/00 (2006.01) CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-323426 (P2003-323426)	(73) 特許権者	000108030 AGCセイミケミカル株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(22) 出願日	平成15年9月16日(2003.9.16)	(74) 代理人	100083404 弁理士 大原 拓也
(65) 公開番号	特開2005-89225 (P2005-89225A)	(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
(43) 公開日	平成17年4月7日(2005.4.7)	(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
審査請求日	平成18年7月31日(2006.7.31)	(72) 発明者	矢嶋 住智 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-ニッケル-コバルト-マンガン-アルミニウム含有複合酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子と炭酸リチウム粒子と含アルミニウム化合物粒子と含フッ素化合物とを乾式混合し酸素含有雰囲気中で焼成する工程を含むことを特徴とする、

一般式 $Li_p Ni_x Mn_{1-x-y-z} Co_y Al_z O_{2-q} F_q$
 (ただし、 $0.98 < p < 1.07$, $0.32 < x < 0.42$, $0.1 < y < 0.38$, $0 < z < 0.05$, $0.001 < q < 0.01$ 、かつ、 Ni/Mn の原子比が 1 ± 0.05 である) で表される組成を有し、R-3m菱面体構造であるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン-アルミニウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項2】

ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の比表面積が $4 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項1に記載のリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン-アルミニウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項3】

ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の $0.96 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力での粉体プレス密度が $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である請求項1または2に記載のリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン-アルミニウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項4】

ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子のCu-K線を使用した

X線回折において 2θ が $19 \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.3 \sim 0.5^\circ$ である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項5】

z が $0.001 \sim 0.02$ である請求項1ないし4のいずれか1項に記載のリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として好適な改良されたりチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法に関するものである。 10

【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非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 等の、リチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。

【0003】

その中で特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活物質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活物質とを組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。 20

【0004】

一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活物質は、主活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなり、その用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧、安全性などの電極特性が異なる。

【0005】

例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように、コバルトやニッケルを固溶させたR-3m菱面体岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ $140 \sim 160 \text{mAh/g}$ および $180 \sim 200 \text{mAh/g}$ と比較的高い容量密度を達成できるとともに、 $2.7 \sim 4.3 \text{V}$ といった高い電圧域で良好な可逆性を示す。 30

【0006】

しかしながら、電池を加熱した際に、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応により電池が発熱しやすくなるという問題や、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活物質のコストが高くなる問題がある。

【0007】

特許文献1には、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の特性を改良すべく、例えば $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ の提案と、その正極活物質中間体のアンモニウム錯体を利用した製造方法の開示がなされている。また、特許文献2には、特定の粒度分布を有するリチウム電池用ニッケル - マンガン2元系水酸化物原料のキレート剤を用いた製造方法について提案がなされているが、いずれのものにおいても、充放電容量とサイクル耐久性と安全性の3者を同時に満足する正極活物質は得られていない。 40

【0008】

また、特許文献3および特許文献4には、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン含有複合酸化物の原料としてニッケル - コバルト - マンガン共沈水酸化物を用いることが提案されている。しかしながら、ニッケル - コバルト - マンガン共沈水酸化物をリチウム化合物と反応させて目的とするリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン含有複合酸化物を製造するにあたり、リチウム化合物として水酸化リチウムを使用すると、リチウム化は比 50

較的速やかに進行するが、水酸化リチウムを使用する場合は、1段の800～1000の焼成では焼結が進みすぎ、均一なりチウム化が困難であり、得られたリチウム含有複合酸化物の初期の充放電効率、初期放電容量、充放電サイクル耐久性が劣る問題があった。

【0009】

これを避けるためには、一旦500～700で焼成し、続いて焼成体を解砕した後、さらに800～1000で焼成する必要がある。また、水酸化リチウムは炭酸リチウムに比べ高価であるばかりでなく、中間解砕や多段焼成等のプロセスコストが高い問題があった。一方、リチウム化合物として安価な炭酸リチウムを用いた場合は、リチウム化の反応が遅く、所望の電池特性を有するリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物を工業的に製造するのが困難であった。

10

【0010】

また、特許文献5には、ニッケル-マンガン-コバルト複合水酸化物を400で5時間焼成し、水酸化リチウムと混合した後焼成する方法が提案されている。しかしながら、この合成法は原料水酸化物の焼成工程があるために、その分、工程が複雑になるとともに製造コストが高くなり、また、原料コストの高い水酸化リチウムを使用するなどの難点がある。

【0011】

また、特許文献6には、ニッケル-マンガン-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムと混合した後、焼成する方法が提案されている。リチウム源は水酸化リチウムの方が炭酸リチウムより粒子形状の制御や結晶性の制御などの面で有利であるとしている。また、ニッケル-マンガン-コバルト複合水酸化物を酸化物化した後、水酸化リチウムと混合後、焼成することも提案されている。しかしながら、いずれの方法も原料コストの高い水酸化リチウムを使用する難点がある。

20

【0012】

他方において、比較的安価なマンガンを原料とする $LiMn_2O_4$ からなるスピネル型複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応による電池の発熱が比較的発生しにくいものの、容量が上述のコバルト系およびニッケル系活物質にくらべ100～120mAh/gと低く、充放電サイクル耐久性が乏しいという課題があるとともに、3V未満の低い電圧領域で急速に劣化する課題もある。

【0013】

また、斜方晶Pmnm系あるいは単斜晶C2/m系の $LiMnO_2$ 、 $LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O_2$ あるいは $LiMn_{0.9}Al_{0.1}O_2$ 等を用いた電池は、安全性は高く、初期容量が高く発現する例はあるものの、充放電サイクルにともなう結晶構造の変化が起こりやすく、サイクル耐久性が不十分となる問題がある。

30

【0014】

【特許文献1】特開平10-27611号公報

【特許文献2】特開平10-81521号公報

【特許文献3】特開2002-201028号公報

【特許文献4】特開2003-59490号公報

【特許文献5】特開2003-86182号公報

【特許文献6】特開2003-17052号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、本発明の課題は、リチウム二次電池の正極活物質に利用した際に、広い電圧範囲での使用が可能となり、初期充放電効率が高く、重量容量密度が高く、体積容量密度が高く、大電流放電特性に優れ、しかも安全性の高い電池が得られるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン-アルミニウム含有複合酸化物粒子を安価なりチウム源を用いて簡便なプロセスで製造する新規な方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0016】

本発明は、ニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子と炭酸リチウム粒子と含アルミニウム化合物粒子と含フッ素化合物とを乾式混合し酸素含有雰囲気中で焼成する工程を含むことを特徴とする、一般式 $Li_p Ni_x Mn_{1-x-y-z} Co_y Al_z O_{2-q} F_q$ (ただし、 $0.98 < p < 1.07$, $0.32 < x < 0.42$, $0.1 < y < 0.38$, $0 < z < 0.05$, $0.001 < q < 0.01$ 、かつ、 Ni/Mn の原子比が 1 ± 0.05 である) で表される組成を有し、R - 3m 菱面体構造であるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0017】

また、本発明はニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の比表面積が $4 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0018】

また、本発明はニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の $0.96 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力での粉体プレス密度が $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0019】

また、本発明はニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の Cu - K 線を使用した X 線回折において 2θ が $19 \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.3 \sim 0.5^\circ$ であるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0020】

また、本発明は z が $0.001 \sim 0.02$ であるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が高く、容量が高くかつ安全性の高いリチウム二次電池用正極活物質を入手容易なりチウム源を用い簡便なプロセスで製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明により製造されるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物は粒子状で、一般式 $Li_p Ni_x Mn_{1-x-y-z} Co_y Al_z O_{2-q} F_q$ (ただし、 $0.98 < p < 1.07$, $0.32 < x < 0.42$, $0.1 < y < 0.38$, $0 < z < 0.05$, $0.001 < q < 0.01$ 、かつ、 Ni/Mn の原子比が 1 ± 0.05 である) で表される組成を有することが重要である。

【0023】

上記一般式において、 p が 0.98 未満では放電容量が低下し、 1.07 超では放電容量が低下したり、充電時の電池内部のガス発生が多くなるのでともにも不都合である。 x が 0.3 未満では安定な R - 3m 菱面体構造をとりにくくなり、 0.5 を超えると安全性が低下するので採用できない。 x の好ましい範囲は $0.32 \sim 0.42$ である。 y が 0.1 未満であると初期充放電効率や大電流放電特性が低下するので好ましくなく、 0.38 超であると安全性が低下するので好ましくない。 y の好ましい範囲は $0.23 \sim 0.35$ である。 z が 0.05 超であると初期放電容量が低下するので好ましくない。安全性向上効果を発現させるために、 z の好ましくい範囲は $0.001 \sim 0.02$ である。

【0024】

フッ素は安全性、初期充放電効率さらには大電流放電特性の改善を図るために含有させられるが、 q が 0.05 以下であることが重要である。 q が 0.05 超であると、放電容量が低下するので好ましくない。 q の好ましい範囲は $0.001 \sim 0.01$ である。さら

10

20

30

40

50

に本発明では、NiとMnの原子比は 1 ± 0.05 であると電池特性が向上するので好ましい。

【0025】

本発明において主要原料となるニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子は、例えば、以下のようにして製造可能である。ニッケル - コバルト - マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を $30 \sim 70$ の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、pHを $10 \sim 13$ の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、これに酸化剤を作用させる方法である。

10

【0026】

上記ニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物凝集粒子の合成に用いられるニッケル - コバルト - マンガン塩水溶液としては、硫酸塩混合水溶液，硝酸塩混合水溶液，蔞酸塩混合水溶液，塩化物混合水溶液等が例示される。反応系に供給されるニッケル - コバルト - マンガン塩混合水溶液における金属塩の濃度は、合計で $0.5 \sim 2.5$ モル/L（リットル）が好ましい。

【0027】

また、反応系に供給されるアルカリ金属水酸化物水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液，水酸化カリウム水溶液，水酸化リチウム水溶液が好ましく例示される。このアルカリ金属水酸化物水溶液の濃度は、 $15 \sim 35$ モル/Lが好ましい。

20

【0028】

アンモニウムイオン供給体は、ニッケル等と錯塩を形成することにより、緻密かつ球状の複合水酸化物を得るために機能する。アンモニウムイオン供給体としては、アンモニア水，硫酸アンモニウム塩水溶液または硝酸アンモニウム塩等が好ましく例示される。アンモニアまたはアンモニウムイオンの濃度は $2 \sim 20$ モル/Lが好ましい。

【0029】

ニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物凝集粒子の製法を、より具体的に説明すると、ニッケル - コバルト - マンガン塩混合水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とを連続的もしくは間欠的に反応槽に供給し、反応槽のスラリーを強力に攪拌しつつ、反応槽のスラリーの温度を $30 \sim 70$ の範囲内の一定温度（変動幅： ± 2 好ましくは ± 0.5 ）に制御する。温度 30 未満では析出反応が遅く、球状の粒子を得にくくなる。 70 超ではエネルギーが多量に必要となるので好ましくない。特に好ましい反応温度は $40 \sim 60$ の範囲内の一定温度が選ばれる。

30

【0030】

また、反応槽のスラリーのpHは、 $10 \sim 13$ の範囲内の一定pH（変動幅： ± 0.1 、好ましくは ± 0.05 ）になるようにアルカリ金属水酸化物水溶液の供給速度を制御することにより保持する。pHが 10 未満であると結晶が成長し過ぎるので好ましくない。pHが 13 を超えるとアンモニアが揮散しやすくなるとともに微粒子が多くなるので好ましくない。

40

【0031】

反応槽における滞留時間は、 $0.5 \sim 30$ 時間が好ましく、特に $5 \sim 15$ 時間が好ましい。スラリー濃度は $500 \sim 1200$ g/Lとするのが好ましい。スラリー濃度が 500 g/L未満であると、生成粒子の充填性が低下するので好ましくない。 1200 g/Lを超えると、スラリーの攪拌が困難となるので好ましくない。スラリー中のニッケルイオン濃度は、好ましくは 100 ppm以下、特に好ましくは 30 ppm以下である。ニッケルイオン濃度が高すぎると結晶が成長し過ぎるので好ましくない。

【0032】

温度，pH，滞留時間，スラリー濃度およびスラリー中イオン濃度を適宜制御することにより、所望の平均粒径，粒径分布，粒子密度を有するニッケル - コバルト - マンガン複

50

合水酸化物凝集粒子を得ることができる。反応は1段で行なう方法よりも多段で反応させる方法が、緻密かつ平均粒径4～12 μmの球状であり、かつ、粒度分布の好ましい中間体を得られる。

【0033】

ニッケル - コバルト - マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的もしくは間欠的に反応槽に供給し、反応によって生成されるニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物粒子を含むスラリーを、反応槽より連続的あるいは間欠的にオーバーフローあるいは抜き出し、これを濾過、水洗することにより、粉末状（粒子状）のニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物が得られる。生成物のニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物粒子は、生成粒子性状を制御するために一部を反応槽に戻してもよい。

10

【0034】

ニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子は、上記ニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用させることにより得られる。具体例としては、ニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物合成反応槽のスラリー中に溶存空気等の酸化剤を共存させるか、あるいはニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物を水溶液に分散させてスラリーとし、酸化剤として、空気、次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素水、過硫酸カリ、臭素等を供給し、10～60 で5～20時間反応させ、得られた複合オキシ水酸化物凝集粒子を濾過水洗して合成される。次亜塩素酸ソーダ、過硫酸カリ、臭素等を酸化剤とするときは、平均金属価数が約3であるオキシ化された $Ni_x \cdot Mn_{1-x} \cdot Co_y \cdot OOH$ 共沈体得られる。

20

【0035】

ニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の粉体プレス密度は2.0 g/cm³以上が好ましい。粉体プレス密度が2.0 g/cm³未満であると、リチウム塩と焼成した際のプレス密度を高くするのが困難となるので好ましくない。特に好ましい粉体プレス密度は2.2 g/cm³以上である。また、このニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子は略球状であることが望ましく、その平均粒径D50は3～15 μmが好ましい。さらに、このニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子は、Cu - K 線を使用したX線回折において、2θが19±1°の回折ピークの半値幅が0.3～0.5°であることが好ましい。

30

【0036】

また、上記ニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の金属の平均価数は2.6以上が好ましい。平均価数が2.6未満であると炭酸リチウムとの反応速度が低下するので好ましくない。平均価数は特に好ましくは2.8～3.2である。

【0037】

本発明においては、製造プロセスの簡便性・操作性および原料の入手性を高める観点から、リチウム源として炭酸リチウムを用いることが重要である。炭酸リチウムの形態としては、主に操作性の面から平均粒径1～50 μmの粉体が好ましい。

【0038】

本発明で製造されるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物の粉末を0.96 t/cm²の圧力でプレス充填したときの粉体プレス密度は2.6 g/cm³以上であることが好ましく、これによれば、活物質粉末にバインダと溶剤とを混合してスラリーとなして集電体アルミ箔に塗工・乾燥・プレスした際に体積当たりの容量を高くすることができる。特に好ましくい粉体プレス密度は2.9 g/cm³以上であるが、このような粉体プレス密度は、粉体の粒径分布を適正化することにより達成される。すなわち、粒径分布に幅があり、少粒径の体積分率が20～50%であり、大粒径の粒径分布を狭くすること等により高密度化が図れる。

40

【0039】

本発明によるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物において、酸素原子の一部をフッ素で置換する場合は、炭酸リチウムに加えてフッ素化

50

物を添加した混合物を使用して焼成する。フッ素化合物としては、フッ化リチウム、フッ化アンモニウム、フッ化ニッケル、フッ化コバルトを例示することができる。また、塩化フッ素やフッ素ガス、フッ化水素ガス、三フッ化チソ等のフッ素化剤を反応させてもよい。

【0040】

本発明によるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム含有複合酸化物は、一例として、上記ニッケル - コバルト - マンガン複合オキシ水酸化物粒子と炭酸リチウム粒子と含アルミニウム化合物粒子との混合物を酸素含有雰囲気中で固相法 800 ~ 1050 にて 4 ~ 40 時間焼成することにより得られる。焼成は必要により、多段焼成で行ってもよい。

10

【0041】

このリチウム二次電池用のリチウム含有複合酸化物は、特に充放電サイクル安定性の面から、R - 3 m 菱面体構造を有する活物質であることが必要である。また、焼成雰囲気は酸素含有雰囲気であることが必要である。こうすることで高性能の電池特性が得られる。大気中でもリチウム化反応自体は進行するが、酸素濃度は 25 % 以上が電池特性向上のために好ましく、特に好ましくは 40 % 以上である。

【0042】

本発明のリチウム含有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等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、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、アクリル樹脂等が用いられる。本発明のリチウム含有複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥およびプレス圧延せしめて正極活物質層を正極集電体上に形成する。

20

【0043】

上記正極活物質層を備えたリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましく採用される。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) 等が例示される。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、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等が例示される。

30

【0044】

上記炭酸エステルは単独使用でも 2 種以上の混合使用でもよい。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。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (例えばアトケム社カイナー)、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等を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としてもよい。

【0045】

溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか 1 種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒または溶媒含有ポリマーに 0.2 ~ 2.0 mol/L 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。より好ましくは 0.5 ~ 1.5 mol/L が選定される。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

40

【0046】

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、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

50

ケイ素化合物，硫化チタン，炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0047】

炭素材料としては、さまざまな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，土壤黒鉛，膨張黒鉛，鱗片状黒鉛等を使用できる。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。

【0048】

正極および負極は、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が好ましい。リチウム電池の形状についても特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状），折り畳み状，巻回型有底円筒形，ボタン形等が用途に応じて選択される。

10

【参考実施例1】

【0049】

2 L（リットル）の反応槽内に、イオン交換水を入れ内温を 50 ± 1 に保持しつつ 400 rpm で攪拌した。これに 1.5 モル/L の硫酸ニッケル，1.5 モル/L の硫酸マンガン，1.5 モル/L の硫酸コバルトを含有する金属硫酸塩水溶液を 0.4 L/hr、また、1.5 モル/L の硫酸アンモニウム水溶液を 0.03 L/hr の割合で同時に供給しつつ、1.8 モル/L 苛性ソーダ水溶液を反応槽内の pH が 10.85 ± 0.05 を保たれるように連続的に供給した。定期的に反応槽内の母液を抜き出し、最終的にスラリー濃度が約 720 g/L となるまでスラリーを濃縮した。目標のスラリー濃度となった後、50 で 5 時間熟成した後、濾過・水洗を繰り返して球状で平均粒径 9 μm のニッケル - マンガン - コバルト共沈水酸化物凝集粒子を得た。

20

【0050】

0.071 モル/L のペルオキソ二硫酸カリウムと、1 モル/L の水酸化ナトリウムとを含有する水溶液 60 重量部に対して、このニッケル - マンガン - コバルト共沈水酸化物凝集粒子を 1 重量部の割合で混合し、15 で 8 時間攪拌混合した。反応後、濾過・水洗を繰り返し行い、乾燥することによりニッケル - マンガン - コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{OOH}$ を得た。

【0051】

この粉末について、X 線回折装置（理学電機社製 RINT 2100 型）を用いて Cu - K 線を使用し、40 kV - 40 mA，サンプリング間隔 0.020° ，フーリエ変換積算時間 2.0 秒での粉末 X 線回折において得られた XRD 回折スペクトルにより CoOOH に類似の回折スペクトルが確認できた。また、2 θ が 19° 付近の回折ピークの半値幅は 0.400° であった。また、20 wt% 硫酸水溶液中で、 Fe^{2+} 共存下においてニッケル - マンガン - コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末を溶解し、ついで 0.1 モル/L の KMn_2O_7 溶液にて滴定を行った結果より、得られたニッケル - マンガン - コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末の平均価数は 2.99 であり、オキシ水酸化物を主体とする組成であることが確認できた。

30

【0052】

このニッケル - マンガン - コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末の平均粒径は 9 μm であった。また、BET 法による比表面積は $13.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この粉末の SEM 写真により、0.1 ~ 0.5 μm の鱗片状一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成していることが分かった。また、このニッケル - マンガン - コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末を $0.96 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、 $2.18 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

40

【0053】

このニッケル - マンガン - コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末と炭酸リチウム粉末と水酸化アルミニウム粉末を混合し、酸素濃度 40 積% の雰囲気中 900 で 10 時間焼成・粉碎して平均粒径 9.5 μm の複合酸化物粉末を合成した。複合酸化物を元素分析分析した結果、この複合酸化物は $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_0$.

50

$0.99 \text{ Al}_{0.01} \text{ O}_2$ であった。

【0054】

この粉末のCu-KによるX線回折分析を上記共沈オキシ水酸化物のX線回折と同じ条件で測定した結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であり、かつ2θが $65 \pm 0.5^\circ$ の(110)面の回折ピークの半値幅が 0.248° であり、2θが $19 \pm 1^\circ$ の(003)面の回折ピークの半値幅は 0.170° であることが分かった。また、比表面積は $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。a軸の格子定数は 2.862 、c軸の格子定数は 14.239 であった。得られた複合酸化物粉末について、島津製作所の微小圧縮試験機MCT-W500を用いて圧縮破壊強度を測定した。即ち、試験荷重を 100 mN 、負荷速度 $3.874 \text{ mN}/\text{sec}$ とし、直径 $50 \mu\text{m}$ の平面タイプの圧子を用いて、粒径既知の任意の粒子10個について測定し、破壊強度を求めた結果 102 MPa であった。

10

【0055】

また、この $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を $0.96 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、 $2.92 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。この $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを83/10/7の重量比でN-メチルピロリドンに加えつつボールミル混合スラリーとした。このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔正極集電体上に塗布し、150℃にて乾燥してN-メチルピロリドンを除去した。しかる後に、ロールプレス圧延をして正極体を得た。セパレータには厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンを用い、厚さ $300 \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用いて負極集電体にニッケル箔を使用し、電解液には $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ を用いてコインセル2030型をアルゴングローブボックス内で組立てた。

20

【0056】

そして、 25°C の温度雰囲気下で、正極活物質1gにつき 10 mA で 4.3 V まで定電流充電し、正極活物質1gにつき 10 mA にて 2.7 V まで定電流放電して充放電試験を行ない、初回充放電時の放電容量および充放電効率と、 $150 \text{ mA}/\text{g}$ で充放電試験を行い、放電容量を求めた。また、 25°C の温度雰囲気下で、電池安全性評価のため、 4.3 V 充電後のセルを解体し、正極をエチレンカーボネートとともに密閉容器に入れて試料となし、示差走査熱量測定装置を用い、昇温させたときの発熱ピーク温度を求めた。 $10 \text{ mA}/\text{g}$ での初期充放電効率は 91.8% かつ初期放電容量は $163 \text{ mAh}/\text{g}$ 、 $150 \text{ mA}/\text{g}$ での初期放電容量は $143 \text{ mAh}/\text{g}$ 、発熱ピーク温度は 272°C であった。

30

【参考実施例2】

【0057】

上記参考実施例1において、水酸化アルミニウムの添加量を変えた他は、上記参考実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCu-KによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが分かった。2θが $65 \pm 0.5^\circ$ の(110)面の回折ピークの半値幅が 0.248° であり、2θが $19 \pm 1^\circ$ の(003)面の回折ピークの半値幅は 0.170° であることが分かった。また、比表面積は $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。a軸の格子定数は 2.862 、c軸の格子定数は 14.239 であった。平均粒径は $9.7 \mu\text{m}$ であった。そして、参考実施例1と同様にして測定した破壊強度は 82 MPa であった。また、この $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末を $0.96 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、 $2.98 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。この $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末を用いて、上記参考実施例1と同様にして電池性能と安全性を評価した結果、 $10 \text{ mA}/\text{g}$ での初期充放電効率は 92.3% かつ初期放電容量は $159 \text{ mAh}/\text{g}$ 、 $150 \text{ mA}/\text{g}$ での初期放電容量は $139 \text{ mAh}/\text{g}$ 、発熱ピーク温度は 276°C であった。

40

【実施例1】

50

【0058】

上記参考実施例1において、水酸化アルミニウムに加えてフッ化リチウム粉末を添加した他は、上記参考実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.998}\text{F}_{0.002}$ を合成した。この粉末のCu-KによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが分かった。2θが $65 \pm 0.5^\circ$ の(110)面の回折ピークの半値幅が 0.193° であり、2θが $19 \pm 1^\circ$ の(003)面の回折ピークの半値幅は 0.139° であることが分かった。また、比表面積は $0.68 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。a軸の格子定数は2.863、c軸の格子定数は14.241であった。平均粒径は $9.6 \mu\text{m}$ であった。また、この $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.998}\text{F}_{0.002}$ 粉末を $0.96 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で油圧プレスして体積と重量とからプレス密度を求めた結果、 $2.93 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。この $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.998}\text{F}_{0.002}$ 粉末を用いて、上記参考実施例1と同様にして電池性能と安全性を評価した結果、10mA/gでの初期充放電効率は93.0%かつ初期放電容量は $165 \text{ mAh}/\text{g}$ 、150mA/gでの初期放電容量は $149 \text{ mAh}/\text{g}$ 、発熱ピーク温度は273であった。

【実施例2】

【0059】

上記参考実施例1において、水酸化アルミニウムの代わりにフッ化アルミニウムを添加した他は、上記参考実施例1と同様にして正極活物質粉末を合成し、その粉末物性と電池性能を求めた。正極活物質粉末の平均粒径は $11.1 \mu\text{m}$ であった。この複合酸化物は $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ であった。この粉末のCu-KによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であり、かつ2θが $65 \pm 0.5^\circ$ の(110)面の回折ピークの半値幅が 0.205° であり、2θが $19 \pm 1^\circ$ の(003)面の回折ピークの半値幅は 0.137° であることが分かった。また、比表面積は $0.52 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。粉体プレス密度を求めたところ、 $2.93 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。a軸の格子定数は2.863、c軸の格子定数は14.250であった。この複合酸化物粉末の破壊強度は111MPaであった。10mA/gでの初期充放電効率は92.8%かつ初期放電容量は $164 \text{ mAh}/\text{g}$ 、150mA/gでの初期放電容量は $149 \text{ mAh}/\text{g}$ 、発熱ピーク温度は282であった。

【比較例1】

【0060】

上記参考実施例1において、水酸化アルミニウム粉末を添加しなかった他は、上記参考実施例1と同様に正極活物質粉末を合成し、その粉末物性と、電池性能を求めた。正極活物質粉末の平均粒径は $9.5 \mu\text{m}$ であった。この複合酸化物は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ であった。この粉末のCu-KによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であり、かつ2θが $65 \pm 0.5^\circ$ の(110)面の回折ピークの半値幅が 0.290° であり、2θが $19 \pm 1^\circ$ の(003)面の回折ピークの半値幅は 0.201° であることが分かった。また、比表面積は $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。粉末プレス密度を求めたところ、 $2.76 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。a軸の格子定数は2.862、c軸の格子定数は14.240であった。この複合酸化物粉末の粒子の破壊強度は105MPaであった。10mA/gでの初期充放電効率は90.4%かつ初期放電容量は $162 \text{ mAh}/\text{g}$ 、150mA/gでの初期放電容量は $143 \text{ mAh}/\text{g}$ 、発熱ピーク温度は239であった。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明によれば、の正極活物質に利用した際に、広い電圧範囲で使用可能であり、初期充放電効率、重量容量密度および体積容量密度がいずれも高く、大電流放電特性に優れ、しかも安全性および入手性に優れたリチウム二次電池を実現できる。

10

20

30

40

50

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 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開平09-237631(JP,A)
特開2001-250549(JP,A)
特開2000-128539(JP,A)
特開2002-184402(JP,A)
特開2001-291518(JP,A)
特開2003-242976(JP,A)
特開2003-017052(JP,A)
特開平10-302768(JP,A)
国際公開第2004/092073(WO,A1)
特開2003-002661(JP,A)
国際公開第2002/073718(WO,A1)
特開2003-031219(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C01G25/00-47/00, 49/10-99/00
H01M4/00-4/62
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)