

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4427314号  
(P4427314)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/52	1 0 2
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/50	1 0 2
HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 1 5
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 0 2

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-422795 (P2003-422795)	(73) 特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成15年12月19日(2003.12.19)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2004-214187 (P2004-214187A)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(43) 公開日	平成16年7月29日(2004.7.29)	(74) 代理人	100108877 弁理士 鴨田 哲彰
審査請求日	平成18年7月19日(2006.7.19)	(72) 発明者	加瀬 克也 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属 鉱山株式会社 機能性材料事業部内
(31) 優先権主張番号	特願2002-370985 (P2002-370985)		
(32) 優先日	平成14年12月20日(2002.12.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法、それを用いた非水系電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素) で表されるリチウム-金属複合酸化物からなり、該リチウム-金属複合酸化物を合成する際に、粉碎工程、篩別工程および分級工程を炭酸ガスと水分が管理された雰囲気下で行うことにより得られ、高周波燃焼-赤外吸収法で測定されたC付着量が0.14質量%以下であり、かつ、180  
加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下である非水系電解質二次電池用正極活物質であって、該正極活物質を用いて非水系電解質二次電池を作製した場合に、  
-30での低温出力が3W以上となることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、絶対水分量が10g/m<sup>3</sup>以下の作業雰囲気中で組み立てられて製造され、-30での低温出力が3W以上であることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【請求項3】

一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素) で表されるリチウム-

金属複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、該リチウム - 金属複合酸化物は、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物および金属元素Mの化合物を、混合し、焼成し、得られた焼成物を粉碎し、篩別し、および分級する工程により得られ、かかる粉碎工程、篩別工程および分級工程を炭酸ガスと水分が管理された雰囲気下で行うことにより、該リチウム - 金属複合酸化物の高周波燃焼 - 赤外吸収法で測定されたC付着量を0.14質量%以下とし、かつ、180 加熱によるカールフイッシャー水分率を0.2質量%以下とすることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】

前記炭酸ガスと水分が管理された雰囲気が、窒素雰囲気または除湿された大気雰囲気である請求項3に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項5】

一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム - 金属複合酸化物を正極活物質とする非水系電解質二次電池の製造方法であり、該正極活物質として請求項1に記載された非水系電解質二次電池用正極活物質を用い、組立行程における作業雰囲気中の絶対水分量が  $10 \text{ g/m}^3$  以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池の製造方法。

【請求項6】

正極活物質ペーストの極板への塗布後の電極乾燥工程と、プレス後組付け工程とからなる組立工程により製造されることを特徴とする請求項5に記載の非水系電解質二次電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質、非水系電解質二次電池、及びそれらの製造方法に関し、特に、非水系電解質二次電池の高容量化、クーロン効率の向上、不可逆容量の減少、低温出力の向上、サイクル特性の向上が可能となる非水系電解質二次電池用正極活物質、及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を実現することが可能であることにより、小型で高容量であることから、携帯電話やノート型パソコン、ビデオカムおよび携帯情報端末などの小型移動機器の電源として搭載され、急激に社会に浸透した。さらに最近では、ハイブリッドカーに代表される自動車への搭載を目指して、研究および開発が進められている。そのような中、社会からはより高容量で、安全性および出力特性の優れた電池の要求が高まってきている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の正極活物質として最も広く用いられているのは、リチウムコバルト複合酸化物である。このリチウムコバルト複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池は、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための研究開発が広く行われ、既に様々な成果が得られており、その製品化も進んでいる。

40

【0004】

しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に高価なコバルト化合物を用い、正極材料のコスト、ひいては二次電池のコストアップの原因となるため、より安価な正極活物質への代替の要求が高い。

【0005】

リチウムコバルト複合酸化物に代わる正極活物質として、コバルトに代えてマンガンやニッケルの金属を用いたリチウム - 金属複合酸化物の研究が行われている。特に、リチウ

50

ム - ニッケル複合酸化物は、リチウム - コバルト複合酸化物と同様に高い電池電圧を示し、かつリチウム - コバルト複合酸化物よりも理論容量が大きく、原料である Ni が Co と比べて安価で、安定して入手可能であることから、次世代正極活物質として期待され、広く研究開発が行われている。

【 0 0 0 6 】

従来、提案されている製造方法によって得られたリチウム - ニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウムイオン二次電池は、リチウム - コバルト複合酸化物を正極活物質としたリチウムイオン二次電池に比べて、充電容量および放電容量が共に高く、サイクル特性も改善されているが、1 回目の充放電に限り、充電容量に比べて放電容量が小さく、両者の差で定義される、いわゆる不可逆容量 (リテンション) がかなり大きく、さらに、高温または低温の環境下で使用した場合に、比較的、電池性能を損ないやすいという欠点を有していた。

10

【 0 0 0 7 】

サイクル特性の向上のために、リチウム - ニッケル複合酸化物に異種元素を添加置換する (例えば、特開平 8 - 7 8 0 0 6 号公報では、 $Li(Ni, Co)O_2$  複合酸化物に B, Al, In, Sn から選ばれた 1 種以上の元素を添加することが記載されている) と、サイクル特性は向上するものの、正極活物質のリチウムイオンをインターカレーション・デインターカレーションし得る範囲を狭めることとなり、放電容量を低下させる傾向があり、この放電容量の低下は、放電電流が大きい重負荷条件や、低温で電解液中のリチウムイオン移動度が小さくなる低温効率放電条件で、特に顕著になることが知られている。

20

【 0 0 0 8 】

二次電池としての高温或いは低温での出力特性は、温度変化の大きい環境で使用する機器に搭載して使用する際には極めて重要な特性であり、特に、寒冷地での使用を考慮した場合、低温で十分な出力特性を有する必要がある。従って、リチウム - ニッケル複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池を自動車に搭載する場合には、低温出力特性の向上が重要な課題となっていた。このため、低温出力特性の向上をさせる試みがなされている。

【 0 0 0 9 】

例えば、特開平 1 1 - 2 8 8 7 1 6 号公報には、一次粒子で形成される二次粒子の外側に向かって一次粒子が放射状に規則的に結晶成長したリチウム - 金属複合酸化物  $Li_x(Ni_yCo_{1-y})O_2$  ( $0 < x < 1.10$ ,  $0.75 < y < 0.90$ ) を正極活物質に用いることにより、二次粒子表面から均一にリチウムイオンがインターカレーション・デインターカレーションでき、低温での高率放電特性が得られるとの記載がある。しかしながら、前記正極活物質を用いた場合、導電材や結着剤、あるいは正極活物質の合成時に粒子表面に吸着したガスにより、正極活物質の表面が覆われるため、活物質の表面積はそれほど増加しないと考えられる。

30

【 0 0 1 0 】

また、特開 2 0 0 0 - 3 3 1 6 8 3 号公報には、比表面積、平均粒子径および平均細孔直径を特定の範囲に制御することにより、低温における放電容量の低下を抑制し、かつ、サイクル特性の低下を抑えることが記載されているが、一方の特性を優先すると、他方の特性が低下する傾向にあり、十分な方法とは言えない。

40

【 0 0 1 1 】

また、特開平 1 1 - 2 2 4 6 6 4 号公報には、例えば、リチウム - ニッケル複合酸化物の結晶構造中に Co、Mn、Fe、Mg、Al などを均一に固溶した構造のリチウム - 金属複合酸化物微粒子の表面、及びリチウム - 金属複合酸化物微粒子よりなる正極材を含む正極の表面のうち少なくとも一方に、フッ素含有高分子化合物及び有機ケイ素化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種の撥水性物質の被膜を有することにより、正極材のリチウム - 金属複合酸化物が水分の影響を受けて電池性能が低下するのを防ぎ、また、ドライルームなど除湿設備を設けた作業室で作業して、耐湿性に優れた安全性の高いリチウムイオン二次電池が提供可能であることが、記載されている。しかし、正極活物質あるいは正極材が撥水性物質で被覆されることから、リチウムイオンのインターカレーション・デイン

50

ターカレーションが影響を受け、高率放電特性を達成することは難しい。

【0012】

他に、特開2001-351686号公報では、例えば、 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15})Al_{0.05}O_2$ 等の正極活物質を用いて電池を形成した後、該電池の通常使用上限電圧より高い電圧を充電上限電圧とする充放電を行うことで、正極活物質粒子の反応に参与する表面積を増加させ、正極の有効表面積を増加させ、充放電反応を活性化させ、低温出力特性を向上させる方法が記載されているが、正極活物質そのものの特性を改善するものではない。

【0013】

【特許文献1】特開平8-78006号公報

10

【0014】

【特許文献2】特開平11-288716号公報

【0015】

【特許文献3】特開2000-331683号公報

【0016】

【特許文献4】特開平11-224664号公報

【0017】

【特許文献5】特開2001-351686号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0018】

本発明の目的は、初期放電容量が高くかつ不可逆容量が小さく、高温または低温での出力特性の高い非水系電解質二次電池を得ることが可能な非水系電解質二次電池用正極活物質、及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム-金属複合酸化物からなり、C付着量が0.14質量%以下である。C付着量は、高周波燃焼-赤外吸収法により測定されるものである。

30

【0020】

あるいは、一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム-金属複合酸化物からなり、180℃加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下である。

【0021】

あるいは、一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム-金属複合酸化物からなり、C付着量が0.14質量%以下であり、180℃加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下である。

40

【0022】

本発明の非水系電解質二次電池は、前記非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、絶対水分量が  $10 \text{ g/m}^3$  以下の作業雰囲気中で組み立てられて製造される。

【0023】

本発明の非水系電解質二次電池の製造方法では、一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、

50

MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム-金属複合酸化物を正極活物質とする非水系電解質二次電池の製造方法であり、正極活物質ペーストの極板への塗布後の電極乾燥工程と、プレス後組付け工程とからなる組立工程における作業雰囲気中の絶対水分量が $10\text{ g/m}^3$ 以下である。

【0024】

製造工程の雰囲気を制御することによって、前記リチウム-金属複合酸化物は、C付着量が0.14質量%以下であり、かつ/または、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下である。

【0025】

本明細書において、C付着量は、リチウム-金属複合酸化物に含有、付着、堆積された全炭素量をいい、JIS Z 2615 (金属材料の炭素定量方法通則)による高周波燃焼-赤外吸収法で測定される全炭素量をいう。

【発明の効果】

【0026】

C付着量を0.14質量%以下に、かつ/または、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下に制御して得られた本発明のリチウム-金属複合酸化物を、非水系電解質二次電池の正極活物質として用いることで、高容量かつ低温出力特性に優れた二次電池を提供できる。

【0027】

また、電池作製時の作業雰囲気の絶対湿度を、 $10\text{ g/m}^3$ 以下に制御して、電池を作製することで、高容量かつ低温出力特性に優れた二次電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

リチウム-金属複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池の充放電は、リチウム-金属複合酸化物中のリチウムイオンが可逆的に出入りすることで進行する。リチウムイオンの出入りは、リチウム-金属複合酸化物表面と電解液の界面を通して行われるため、リチウム-金属複合酸化物中から電解液へのリチウムイオンの移動のし易さは、電池特性に大きな影響を及ぼす。また、このリチウム-金属複合酸化物と電解液間のリチウムイオンの移動し易さは、リチウムイオン二次電池の内部抵抗の大きさを左右し、内部抵抗の大きなリチウムイオン二次電池は、良好な出力特性を発現できない。特に、低温環境では、電解液中のリチウムの拡散速度、リチウム-金属複合酸化物と電解液界面のリチウムイオンの移動度とが共に低下するために、低温出力特性の高いリチウムイオン二次電池を得るためには、低温でも内部抵抗の小さな、言い換えればリチウム-金属複合酸化物と電解液間のリチウムイオンの移動が起こりやすいリチウム-金属複合酸化物を使用する必要がある。

【0029】

本発明者らは、XPS (VG製、ESCALAB220iXL)等の表面解析手段を用いて、リチウム-金属複合酸化物の表面に炭酸イオンが存在することを確認し、また、試作したリチウム-金属複合酸化物のC付着量と、表面の炭酸イオン量に相関があることを見だし、さらに、リチウム-金属複合酸化物のC付着量と、低温出力特性の間に密接な相関があることを見いだした。C付着量は、JIS Z 2615 (金属材料の炭素定量方法通則)に規定される高周波燃焼-赤外吸収法で測定される。

【0030】

しかし、炭酸イオン濃度或いはC付着量を低下させるだけでは、必ずしも良好な低温出力を得られないことから、リチウム-金属複合酸化物の表面に存在する水分量が、低温出力に影響することを発見し、リチウム-金属複合酸化物中の水分量と、電極作製時の作業雰囲気の湿度の管理が必要なことを見出して、本発明を完成するに至った。

【0031】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式  $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム - 金属複合酸化物で、平均粒子径が5 ~ 10  $\mu m$ であり、C付着量が0.14質量%以下であり、かつ/または、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下である。本発明の正極活物質は、初期放電容量が高くかつ不可逆容量が小さく、高温または低温での出力特性の高い非水系電解質二次電池を得ることが可能なりチウム - 金属複合酸化物である。

## 【 0 0 3 3 】

本発明によって、リチウムイオンの電解中の拡散速度や電解液と正極活物質の界面における移動度の向上は、高温でも低温でも達成されるが、低温時には共に低下するので、本発明の効果が一層明確に現れる。

## 【 0 0 3 4 】

本発明のリチウム - 金属複合酸化物において、Niは、リチウム - 金属複合酸化物の電池特性を確保するものであり、Coは、サイクル特性の向上に寄与するものである。添加量が  $0.05 < y < 0.4$  の範囲をはずれると、十分なサイクル特性が得られず、容量維持率も低下する。特に、yが0.4を超えると、初期放電容量の低下が大きくなり、高価なCoの量の増加はコストの観点からも実用的ではない。

## 【 0 0 3 5 】

また、本発明のリチウム - 金属複合酸化物中の金属元素Mは、Al、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素であるが、リチウム - 金属複合酸化物中に均一に拡散されることによりリチウム - 金属複合酸化物の結晶構造を安定化させている。zが0.01よりも少ないと、結晶構造の安定化は認められず、zが0.2を超えると、結晶構造は安定化するが、初期放電容量の低下が大きくなるため好ましくない。

## 【 0 0 3 6 】

本発明のリチウム - 金属複合酸化物の平均粒子径は、5 ~ 15  $\mu m$ が望ましい。平均粒子径が5  $\mu m$ 未満であると、比表面積が増加し、電池にした際、充放電時の反応が急激に起こる可能性もあり、危険である。また、正極材料のタップ密度が低下し、単位体積当たりの放電容量の低下につながり、好ましくない。一方、15  $\mu m$ を超えると、粒子が大きくなりすぎることから、電解液が粒子内部まで到達できない場合や、充放電時、Liが粒子内部をうまく拡散できず、利用率が下がる傾向が現れる。また、正極板の作製時に粒子が割れやすくなり、電池密度が上がらないという問題も出てくる。ここで、平均粒子径の測定は、レーザー方式粒度分布測定装置(マイクロトラック粒度分布測定装置)を用いて行う。

## 【 0 0 3 7 】

本発明のリチウム - 金属複合酸化物のC付着量は、0.14質量%以下であり、かつ/または、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下である。C付着量が0.14質量%を超えると、電池化した時、低温出力が低下するため好ましくない。また、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%を超える場合も、同様に低温出力が低下するため好ましくない。炭素は、炭酸リチウムの形態でリチウム - 金属複合酸化物の表面に不可避免的に存在する。

## 【 0 0 3 8 】

ここで、C付着量はJIS Z 2615(金属材料の炭素定量方法通則)に規定される高周波燃焼 - 赤外吸収法にて測定したものである。また、180 加熱によるカールフィッシャー水分率とは、カールフィッシャー法によって試料の水分率を測定する時の試料加熱温度が、180 であることを示している。

## 【 0 0 3 9 】

本発明のリチウム - 金属複合酸化物の粒子の表面の構造解析を、透過電子顕微鏡(TE

10

20

30

40

50

M、日立製作所製、HF-2200)を用いて行ったが、C付着或いは水分率の差による粒子表面の結晶構造の変化は認められなかった。

【0040】

また、リチウム - 金属複合酸化物のC付着量と低温出力に相関が見られる原因としては、以下のような現象が考えられる。

【0041】

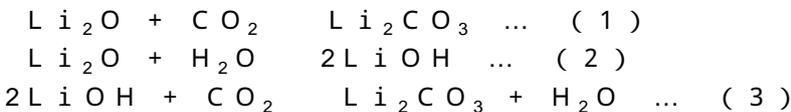
リチウム - 金属複合酸化物の表面に炭酸リチウムが存在すると、電池反応、特に放電時に、リチウム - 金属複合酸化物の表面のリチウムイオンの出入り口、すなわち粒子表面に露出した結晶構造のc軸に垂直な断面(Ni層、O層、Li層の層状構造における層断面)を被覆し、リチウムイオンの出入りを阻害する一因となる。これは、初期放電容量、不可逆容量、高温出力または低温出力などに大きく影響し、特に低温出力を低下させる原因となると考えられる。

10

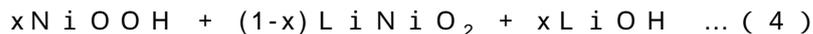
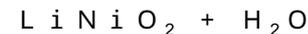
【0042】

XPS等の表面解析手段を用いて、従来法で作製したリチウム - 金属複合酸化物の表面には炭酸イオンが存在することを確認しており、該炭酸イオンは、ほとんどが炭酸リチウムの形で存在していると推定される。これは、原料に用いたリチウム塩の内、焼成合成終了後に至っても、ニッケル、コバルト、金属元素Mの金属化合物と反応せずに残存した酸化リチウム或いは水酸化リチウムが、表面あるいはその近傍で空気中の炭酸ガスと反応したものと考えられる。

【0043】



20



【0044】

また、リチウム - 金属複合酸化物の表面近傍に水分が存在すると、反応式(4)のように、リチウム - 金属複合酸化物自体が水分と反応し、LiOHを生成し、生成したLiOHは、反応式(3)によって炭酸リチウムを生成する。

【0045】

また、反応式(1)と反応式(2)では、反応式(2)の方が速やかに進むため、雰囲気中に炭酸ガスと水分が共存する場合は、表面に存在する酸化リチウムの炭酸化よりも、反応式(2)の酸化リチウムの水酸化物への変性が起こりやすく、結果として、水分が雰囲気中に存在する場合は、リチウム - 金属複合酸化物の炭酸化を促進する。

30

【0046】

従って、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法では、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物および金属元素Mの化合物を、混合工程、焼成工程、粉碎工程、篩別工程および分級工程により、一般式 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ( $0.98 < x < 1.10$ ,  $0.05 < y < 0.4$ ,  $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム - 金属複合酸化物を合成する際に、接触する作業雰囲気が炭酸ガスを含まないか、少なくとも除湿した雰囲気中で、前記粉碎工程、篩別工程および分級工程を行うことが好ましい。特に、粉碎工程および篩別工程では炭酸ガスと水分の厳重な管理が必要である。雰囲気の管理は、搬送や梱包などの工程でも行うことが好ましい。

40

【0047】

また、前述した反応は、リチウム - 金属複合酸化物の製造だけでなく、電池組立てから密封までの全工程で起こりえるため、正極活物質であるリチウム - 金属複合酸化物に導電助剤及びペースト溶媒を混練する工程、電極板に塗布する工程、正極板をプレスする工程、正極板を負極板と併せて電池ケースに組み込み、密封する工程までの全工程で、雰囲気

50

の制御を行う。詳しくは、絶対水分量が  $10 \text{ g/m}^3$  以下の作業雰囲気中で組み立てられて製造されることが必要である。

【0048】

すなわち、本発明の非水系電解質二次電池の製造方法では、一般式  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素)で表されるリチウム-金属複合酸化物を正極活物質とし、組立工程において接触する作業雰囲気中の絶対水分量が  $10 \text{ g/m}^3$  以下である。

【0049】

製造工程の雰囲気を制御することによって、前記リチウム-金属複合酸化物は、C付着量が  $0.14$  質量%以下であり、かつ/または、 $180^\circ\text{C}$  加熱によるカールフィッシャー水分率が  $0.2$  質量%以下とすることができる。

【実施例】

【0050】

(実施例1)

Ni品位  $50.5$  質量%、Co品位  $8.5$  質量%、Al品位  $1.0$  質量%である球状の複合水酸化ニッケル  $170 \text{ g}$  に、市販の水酸化リチウム一水塩の粉末  $80 \text{ g}$  を混合し、酸素気流中にて  $250^\circ\text{C}$  で4時間、 $450^\circ\text{C}$  で9時間、 $730^\circ\text{C}$  で22時間、焼成した後、室温まで冷却した。

【0051】

得られた焼成物を、窒素雰囲気下でピンミル粉砕し、同じく窒素雰囲気下で  $25 \mu\text{m}$  超音波振動篩にて篩別し篩上粉を除去した。さらに、得られた篩下粉から、除湿した大気(温度  $15^\circ\text{C}$ 、湿度  $30\%$ )による風力分級機にて  $1 \mu\text{m}$  以下の部分を除去し、 $150^\circ\text{C}$  で24時間の真空乾燥を行った。

【0052】

得られたリチウム-金属複合酸化物を、X線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。高周波燃焼-赤外吸収法にて測定したC付着量は、 $0.09 \sim 0.12$  質量%、 $180^\circ\text{C}$  加熱によるカールフィッシャー水分率は、 $0.03 \sim 0.05$  質量%であった。

【0053】

高周波燃焼-赤外吸収法で測定した実施例1のリチウム-金属複合酸化物のC付着量を、表1に示す。

【0054】

得られたリチウム-金属複合酸化物を用いて、以下のように電池を作製し、充放電容量及び  $-30^\circ\text{C}$  での出力特性を測定した。

【0055】

活物質粉末  $90$  質量%に、アセチレンブラック  $5$  質量%およびPVDF(ポリホ化ビニリデン)  $5$  質量%を混合し、NMP(n-メチルピロリドン)を加えペースト化した。これを、 $20 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に、乾燥後の活物質質量が  $0.05 \text{ g/cm}^2$  になるように塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で真空乾燥を行い、 $1 \text{ cm}$  の円板状に打ち抜いて正極とした。負極としてLi金属を、電解液には  $1 \text{ M}$  の  $\text{LiClO}_4$  を支持塩とするエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等量(体積)混合溶液を用いて、露点が  $-80^\circ\text{C}$  以下に管理されたAr雰囲気グローブボックス中で、 $2032$  型のコイン電池を作製した。

【0056】

作製した電池は24時間程度放置し、OCV(Open circuit voltage)が安定した後、正極に対する電流密度を  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  とし、カットオフ電圧  $4.3 \sim 3.0 \text{ V}$  で  $25^\circ\text{C}$  及び  $-30^\circ\text{C}$  で充放電試験を行った。不可逆容量及びクーロン効率は、以下のように算出した。また、低温出力は  $-30^\circ\text{C}$  での1回目の放電曲線の積分により算出した。

【0057】

10

20

30

40

50

不可逆容量 = 1 回目の充電容量 - 1 回目の放電容量 (mA h / g)

クーロン効率 = 1 回目の放電容量 / 1 回目の充電容量 × 100 (%)

実施例 1 において、電極作製雰囲気絶対湿度、電池の初期容量及び - 30 における低温出力の測定結果を、表 1 に示す。

【0058】

(実施例 2)

ピンミル粉碎する工程、25 μm 超音波振動篩にて篩別し篩上粉を除去する工程および風力分級機にて 1 μm 以下の部分を除去する工程を、除湿した大気雰囲気中で行った以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム - 金属複合酸化物を得た。

【0059】

得られたリチウム - 金属複合酸化物の高周波燃焼 - 赤外吸収法による C 付着量は、0.12 ~ 0.14 質量%、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、0.03 ~ 0.06 質量%であった。

【0060】

得られたリチウム - 金属複合酸化物を用いて、実施例 1 と同様の方法で電池を作製し、電池特性を測定した。

【0061】

実施例 2 において、リチウム - 金属複合酸化物の C 付着量、電極作製雰囲気絶対湿度、電池の - 30 における低温出力及び初期容量の測定結果を、表 1 に示す。

【0062】

(比較例 1)

ピンミル粉碎する工程、25 μm 超音波振動篩にて篩別し篩上粉を除去する工程、および風力分級工程を、除湿しない通常大気雰囲気中で行った以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケル複合酸化物を得た。

【0063】

得られたリチウム - 金属複合酸化物の C 付着量は、0.12 ~ 0.17 質量%、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、0.04 ~ 0.10 質量%であった。

【0064】

得られたリチウム - 金属複合酸化物を用いて、実施例 1 と同様の方法で電池を作製し、電池特性を測定した。

【0065】

比較例 1 において、リチウム - 金属複合酸化物の高周波燃焼 - 赤外吸収法による C 付着量、電極作製雰囲気絶対湿度、電池の - 30 における低温出力及び初期容量の測定結果を、表 1 に示す。

【0066】

(比較例 2)

実施例 1 と同様の方法で、焼成物を得た。該焼成物を使用し、通常大気雰囲気下で行った以外は、実施例 1 と同様の方法で電池を作製し、電池特性を測定した。

【0067】

得られた焼成物を高周波燃焼 - 赤外吸収法にて測定した C 付着量は、0.11 ~ 0.13 質量%、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、0.04 ~ 0.13 質量%であった。

【0068】

比較例 2 において、リチウム - 金属複合酸化物の C 付着量、電極作製雰囲気絶対湿度、電池の - 30 における低温出力及び初期容量の測定結果を、表 1 に示す。

【0069】

(比較例 3)

実施例 2 と同様の方法で、焼成物を得た。該焼成物を使用し、通常大気雰囲気下で行った以外は、実施例 1 と同様の方法で電池を作製し、電池特性を測定した。

【0070】

10

20

30

40

50

得られた焼成物を高周波燃焼 - 赤外吸収法にて測定したC付着量は、0.14 ~ 0.16質量%、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、0.04 ~ 0.21質量%であった。

【0071】

比較例3において、リチウム - 金属複合酸化物のC付着量、電極作製雰囲気絶対湿度、電池の-30 における低温出力及び初期容量の測定結果を、表1に示す。

【0072】

(比較例4)

ピンミル粉碎する工程、25 μm超音波振動篩にて篩別し篩上粉を除去する工程、および風力分級工程を、除湿した大気雰囲気中で行い、150 、24時間の真空乾燥を行った後、真空乾燥器中に、0.3gの脱イオン水による水蒸気を導入し、80 で24時間保管した以外は、実施例1と同様の方法でリチウムニッケル複合酸化物を得た。

10

【0073】

得られたリチウム - 金属複合酸化物のC付着量は、0.11 ~ 0.14質量%、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、0.20 ~ 0.22質量%であった。

【0074】

得られたリチウム - 金属複合酸化物を用いて、実施例1と同様の方法で電池を作製し、電池特性を測定した。

【0075】

比較例4において、リチウム - 金属複合酸化物のC付着量、電極作製雰囲気絶対湿度、電池の-30 における低温出力及び初期容量の測定結果を、表1に示す。

20

【0076】

正極活物質中のC付着量を低く抑えるようにリチウム - 金属複合酸化物を製造し、水分率のみを高めるような条件とした場合、電極作製雰囲気を実施例と同様にしても、低温出力特性及び初期容量が低下してしまうことがわかった。

【0077】

【表 1】

	C付着量 (wt%)	カールフィ ツシャー 水分量 (wt%)	電極作製 雰囲気 の 絶対湿度 (g/m <sup>3</sup> )	低温出力 (W)	初期容量 (mAh/g)
実施例 1	0. 1 2	0. 0 5	5. 2	4. 0 3	1 6 8. 2
	0. 0 9	0. 0 4	4. 3	4. 3 9	1 6 3. 5
	0. 1 0	0. 0 5	4. 4	3. 1 8	1 6 1. 1
	0. 1 0	0. 0 4	5. 3	3. 7 0	1 6 5. 8
	0. 1 0	0. 0 5	5. 2	3. 8 8	1 6 6. 8
	0. 1 0	0. 0 3	6. 7	3. 7 2	1 6 6. 7
	0. 1 1	0. 0 4	5. 0	3. 1 8	1 6 6. 7
	0. 1 1	0. 0 5	5. 9	4. 4 2	1 6 3. 3
実施例 2	0. 1 2	0. 0 5	6. 1	3. 0 8	1 5 9. 7
	0. 1 4	0. 0 6	8. 1	3. 1 2	1 6 4. 8
	0. 1 3	0. 0 4	8. 7	3. 0 4	1 6 5. 7
	0. 1 2	0. 0 3	4. 7	3. 4 0	1 6 6. 5
	0. 1 2	0. 0 3	4. 3	3. 3 8	1 6 6. 9
	0. 1 2	0. 0 4	7. 6	3. 1 8	1 6 4. 3
比較例 1	0. 1 5	0. 0 5	6. 8	3. 1 2	1 6 6. 5
	0. 1 4	0. 0 9	7. 5	3. 5 8	1 6 5. 5
	0. 1 4	0. 0 6	8. 6	2. 3 9	1 5 8. 7
	0. 1 7	0. 1 0	6. 1	2. 6 4	1 6 4. 8
	0. 1 2	0. 0 5	6. 8	3. 3 8	1 6 5. 5
	0. 1 3	0. 0 4	6. 9	3. 4 6	1 6 5. 2
	0. 1 2	0. 0 4	6. 6	3. 1 3	1 6 3. 8
比較例 2	0. 1 3	0. 0 7	1 5. 1	1. 9 4	1 5 9. 0
	0. 1 2	0. 1 3	1 7. 0	1. 6 0	1 6 0. 5
	0. 1 3	0. 0 5	1 5. 0	2. 0 9	1 6 2. 9
	0. 1 2	0. 0 7	2 1. 1	2. 1 6	1 6 2. 9
	0. 1 1	0. 0 7	9. 2	3. 0 7	1 6 5. 1
	0. 1 2	0. 0 4	9. 2	3. 3 3	1 6 4. 5
	0. 1 1	0. 0 5	1 2. 9	2. 8 4	1 6 4. 9
比較例 3	0. 1 4	0. 0 7	1 6. 3	2. 2 0	1 6 3. 0
	0. 1 5	0. 0 8	1 6. 1	2. 2 2	1 6 3. 4
	0. 1 6	0. 2 1	1 8. 6	2. 0 4	1 6 2. 7
	0. 1 5	0. 0 9	1 5. 4	2. 0 1	1 6 5. 2
	0. 1 5	0. 0 5	1 5. 1	1. 9 2	1 6 6. 8
	0. 1 4	0. 1 2	1 4. 8	1. 7 6	1 6 3. 7
	0. 1 5	0. 0 4	1 4. 2	2. 5 1	1 6 4. 6
比較例 4	0. 1 1	0. 2 0	5. 2	2. 5 1	1 6 3. 2
	0. 1 3	0. 2 1	4. 8	1. 9 9	1 6 4. 5
	0. 1 2	0. 2 0	5. 3	2. 1 3	1 6 2. 2
	0. 1 4	0. 2 2	6. 1	1. 8 7	1 6 4. 7
	0. 1 2	0. 2 1	5. 7	2. 2 5	1 6 7. 1

【 0 0 7 8 】

また、C付着量及び電極作製雰囲気の絶対湿度と、低温出力特性との関係を、図1に示

10

20

30

40

50

す。

【 0 0 7 9 】

図 1 から、電極作製雰囲気 absolute湿度が  $10 \text{ g/m}^3$  以下である時は、リチウム - 金属複合酸化物の C 付着量と低温出力には負の相関があることが分かり、 $3 \text{ W}$  以上の低温出力特性を得るためには C 付着量が  $0.14$  質量% 以下である必要がある。

【 0 0 8 0 】

また、同じ C 付着量のリチウム - 金属複合酸化物で比較すると、電極作製雰囲気 absolute湿度が高いと、低温出力が低下することがわかり、absolute湿度が  $10 \text{ g/m}^3$  以上の時は、いかなる C 付着量でも  $4.5 \text{ W}$  以上の低温出力は得られなかった。

【 0 0 8 1 】

以上の結果より、良好な低温出力を発現するためには、リチウム - 金属複合酸化物の C 付着量は  $0.14$  質量% 以下であり、電池作製時の作業雰囲気 absolute湿度は、 $10 \text{ g/m}^3$  以下であることが望ましい。また、このためには、焼成後において、少なくとも粉碎工程、篩別工程を窒素雰囲気のような炭酸ガス及び水分の無い雰囲気とする必要がある。

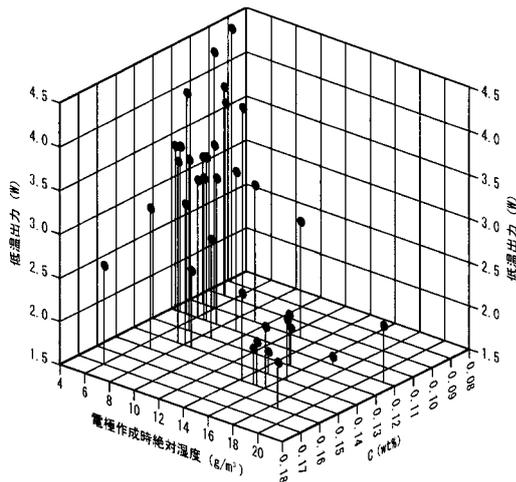
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 2 】

【 図 1 】 C 付着量及び電極作製雰囲気 absolute湿度と、低温出力との関係を示すグラフである。

10

【 図 1 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 久保 茂喜  
愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内
- (72)発明者 飯坂 浩文  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 野崎 耕  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 鈴木 覚  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 山田 学  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特開2002-358960(JP,A)  
特開2002-050359(JP,A)  
特開平11-345615(JP,A)  
特開2001-297764(JP,A)  
特開平10-310432(JP,A)  
特開2001-068159(JP,A)  
特開平10-334919(JP,A)  
特開2000-106175(JP,A)  
特開平11-135152(JP,A)  
特開平10-069910(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/50-52

H01M 10/40