

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5341325号
(P5341325)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

| | | |
|--------------------------------|--|---------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| H O 1 M 4/525 (2010.01) | | H O 1 M 4/525 |
| H O 1 M 4/505 (2010.01) | | H O 1 M 4/505 |
| C O 1 G 53/04 (2006.01) | | C O 1 G 53/04 |

請求項の数 8 (全 21 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-193933 (P2007-193933) | (73) 特許権者 | 000230593 |
| (22) 出願日 | 平成19年7月25日 (2007.7.25) | | 日本化学工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2009-32467 (P2009-32467A) | | 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 |
| (43) 公開日 | 平成21年2月12日 (2009.2.12) | (74) 代理人 | 100069017 |
| 審査請求日 | 平成22年6月17日 (2010.6.17) | | 弁理士 渡辺 徳廣 |
| | | (72) 発明者 | 福知 稔 |
| | | | 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 粟野 英和 |
| | | | 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 安部 祐貴 |
| | | | 福島県郡山市松木町2番25号 日本化学工業株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



(式中、MeはCo及びNi以外の原子番号11以上の金属元素を示す。xは0.98 <math>x < 1.20</math>、yは0 <math>y < 0.5</math>、zは0 <math>z < 0.5</math>を示し、但しy + z < 1を示す。)

で表されるリチウム複合酸化物に、Ca原子を含有させてなる正極活物質であって、該正極活物質を線源としてCu-K線を用いてX線回折分析したときに、(a) CaO由来する2θ = 37.4 ± 0.2°の回折ピークに対する(b) 2θ = 18.7 ± 0.2°の回折ピークの強度比(b/a)が10 ~ 150であり、前記正極活物質の粒子表面にCa原子を含み、かつ残存するLi₂CO₃の含有量が0.5重量%以下である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】

前記正極活物質がニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物と、リチウム化合物及

びカルシウム化合物とを混合し、該混合物を焼成して生成されたものである請求項 1 記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記 C a 原子の含有量が正極活物質に対して 0 . 0 4 ~ 2 . 1 重量 % である請求項 1 又は 2 記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記 M e が M n 原子又は A l 原子である請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

ニッケル、コバルト及び M e (M e は C o 及び N i 以外の原子番号 1 1 以上の金属元素を示す。) 原子を含む化合物と、リチウム化合物及びカルシウム化合物とを混合して混合物を得た後、該混合物を焼成して C a 原子を含有する正極活物質を製造する方法であって、前記カルシウム化合物として、燐酸カルシウム、水酸化カルシウム、燐酸水素カルシウム、炭酸カルシウム、次亜燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウムの群から選ばれる 1 種又は 2 種以上のカルシウム化合物を用い、該カルシウム化合物の添加量をニッケル、コバルト及び M e 原子を含む化合物中の N i 原子、 C o 原子及び M e 原子の総量 (M) に対するカルシウム化合物中の C a 原子がモル比 (C a / M) で 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 とし、且つ前記リチウム化合物として水酸化リチウムを用い、前記リチウム化合物の添加量をニッケル、コバルト及び M e 原子を含む化合物中の N i 原子、 C o 原子及び M e 原子の総量 (M) に対するリチウム化合物中の L i 原子の割合をモル比 (L i / M) で 0 . 9 8 ~ 1 . 2 にし、前記焼成を 2 0 0 ~ 4 0 0 の範囲で焼成した後、更に 7 0 0 ~ 9 0 0 で焼成する工程を含む多段焼成で行うことを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

ニッケル、コバルト及び M e 原子を含む化合物が、該ニッケル、コバルト及び M e 原子を全て含む複合水酸化物である請求項 5 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

カルシウム化合物が燐酸カルシウム又は水酸化カルシウムである請求項 5 又は 6 記載のリチウム二次電池正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明はリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及び特にサイクル特性、安全性に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2】

近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告(「マテリアル リサーチプレティン」vol 15, P 783 - 789 (1980))がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまで多くの提案がなされている。

【 0 0 0 3】

コバルト酸リチウムは合成が比較的容易で、かつ電気特性に優れているため、最も早くからリチウム二次電池用正極材として検討されてきたが、原料のコバルト (C o) が希産

10

20

30

40

50

で高価なうえ、0.7電子以上充電すると結晶性の低下や電解液の分解が生じるため大容量化には適さないといった欠点がある。一方、 LiNiO_2 はコバルトに比べて安価であるといった有利な点はあるが、電池の正極材として使用中に欠陥を生じやすく、そのため電池の安定性に欠けるなど容量特性はCo系に劣ると考えられていた。このため、できるだけ化学量論的に近い LiNiO_2 およびニッケル(Ni)の一部を他の遷移金属で置換したりリチウム複合酸化物やその合成法が検討されている(例えば、特許文献1~2参照)。

【0004】

しかしながら、 LiNiO_2 やニッケル(Ni)の一部を他の遷移金属で置換したりリチウム複合酸化物はバインダー樹脂との混練の際にゲル化し易くなり、混練や塗布性に問題があり、これはアルカリ源となるLi源が多量に残存することが原因と考えられている。

10

【0005】

本出願人は、この問題を解決すべく先に $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の粒子表面をフッ素化処理することを提案した(下記特許文献3~4)。

【特許文献1】特開平04-106875号公報

【特許文献2】国際公開第2004/092073号パンフレット

【特許文献3】特開2006-286240号公報

【特許文献4】特開2007-128719号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明者は、更にNi系のリチウム複合酸化物において、バインダー樹脂との混練の際にゲル化や塗布性を改善すべく鋭意研究を重ねる中で、ニッケル、コバルト及びこれら以外の遷移金属原子等を含む化合物と、リチウム化合物及びカルシウム化合物とを混合し、該混合物を焼成してCa原子を含有させてなる正極活物質を製造する方法において、特定のカルシウム化合物を用い、該カルシウム化合物の添加量を特定範囲に規定した混合物を焼成することにより、生成されたCa原子を含む正極活物質は、該粒子表面にCa原子を含み、該正極活物質をX線回折分析したときに、Ca原子に由来するCaOの回折ピークを有し、残存するLi源の Li_2CO_3 が低減され、更に、該正極活物質を用いたリチウム二次電池は、特にサイクル特性、安全性に優れたものになることを見出し本発明を完成

30

【0007】

即ち、本発明の目的は、ニッケル系のリチウム複合酸化物において、正極材を製造する際のバインダー樹脂との混練の際のゲル化を抑制し、塗布性に優れたリチウム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。

【0008】

また、本発明の目的は、上記の正極活物質を用いた、サイクル特性、電池使用中のガス発生を低減する安全性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明が提供しようとする第1の発明は、下記一般式(1)

40

【0010】

【化1】



【0011】

(式中、MeはCo及びNi以外の原子番号11以上の金属元素を示す。xは0.98

50

$x = 1.20$ 、 y は $0 < y < 0.5$ 、 z は $0 < z < 0.5$ を示し、但し $y + z < 1$ を示す。)

で表されるリチウム複合酸化物に、Ca原子を含有させてなる正極活物質であって、該正極活物質を線源としてCu-K線を用いてX線回折分析したときに、(a)CaO由来する $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークに対する(b) $2\theta = 18.7 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度比(b/a)が10~150であり、前記正極活物質の粒子表面にCa原子を含み、かつ残存する Li_2CO_3 の含有量が0.5重量%以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質である。

【0012】

また、本発明が提供しようとする第2の発明は、ニッケル、コバルト及びMe (MeはCo及びNi以外の原子番号11以上の金属元素を示す。)原子を含む化合物と、リチウム化合物及びカルシウム化合物とを混合して混合物を得た後、該混合物を焼成してCa原子を含有する正極活物質を製造する方法であって、前記カルシウム化合物として、燐酸カルシウム、水酸化カルシウム、燐酸水素カルシウム、炭酸カルシウム、次亜燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウムの群から選ばれる1種又は2種以上のカルシウム化合物を用い、該カルシウム化合物の添加量をニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物中のNi原子、Co原子及びMe原子の総量(M)に対するカルシウム化合物中のCa原子がモル比(Ca/M)で0.001~0.05とし、且つ前記リチウム化合物として水酸化リチウムを用い、前記リチウム化合物の添加量をニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物中のNi原子、Co原子及びMe原子の総量(M)に対するリチウム化合物中のLi原子の割合をモル比(Li/M)で0.98~1.2にし、前記焼成を200~400の範囲で焼成した後、更に700~900で焼成する工程を含む多段焼成で行うことを特徴とする前記第1の発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0013】

また、本発明が提供しようとする第3の発明は、前記第1の発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質によれば、正極材を製造する際のバインダー樹脂との混練の際のゲル化を抑制し、塗布性に優れる効果が得られる。

本発明の前記正極活物質を用いたリチウム二次電池によれば、サイクル特性に優れ、また電池使用中のガス発生の原因となる Li_2CO_3 も低減されていることから電池の安全性に優れる効果が得られる。

【0015】

また、本発明の正極活物質の製造方法によれば、該正極活物質を工業的に有利な方法で、安定した品質のものを製造することができる効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質は、下記一般式(1)

【0017】

【化2】



【0018】

(式中、MeはCo及びNi以外の原子番号11以上の金属元素を示す。 x は $0.98 < x < 1.20$ 、 y は $0 < y < 0.5$ 、 z は $0 < z < 0.5$ を示し、但し $y + z < 1$ を示す

10

20

30

40

50

。)

で表されるリチウム複合酸化物に、Ca原子を含有させてなる正極活物質であって、該正極活物質を線源としてCu-K線を用いてX線回折分析したときに、(a)CaOに由来する $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークに対する(b) $2\theta = 18.7 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度比(b/a)が10~150であることを特徴とする。また、(a) $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークはCaOに帰属し(200)面に相当する。

【0019】

かかる構成からなる本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、正極材を製造する際のバインダー樹脂との混練の際のゲル化を抑制し、塗布性に優れ、更に、該正極活物質を用いたリチウム二次電池に、特に優れたサイクル特性、安全性を付与することができる。

10

【0020】

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、後述する製造方法により不可逆的にNi原子の一部がCa原子に置換される場合も許容されるものである。

本発明において、Ca原子を含有させる前記一般式(1)で表されるリチウム複合酸化物の式中のMeは、Co及びNi以外の原子番号11以上の金属元素を示し、好ましい金属元素としては、Mn、Al、Mg、Ti、Fe、Zrから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。特に本発明において、MeはMn原子又は/及びAl原子がリチウム二次電池の安全性を向上させる点から特に好ましい。

【0021】

また、一般式(1)中のxは $0.98 < x < 1.20$ であり、特にxが1.0以上1.1以下の範囲であるとリチウム二次電池の初期放電容量が高くなる傾向があることから特に好ましい。

20

【0022】

また、式中のyは $0 < y < 0.5$ であり、特にyが0より大きく0.4以下の範囲であるとリチウム二次電池の安全性の点から特に好ましい。

また、式中のzは $0 < z < 0.5$ であり、特に式中のzが0より大きく0.4以下の範囲であるとリチウム二次電池の初期放電容量が高くなる傾向があることから特に好ましい。

【0023】

上記のyとzの合計の値は、 $y + z < 1$ であり、好ましくは $y + z$ は0.1~0.7、特に好ましくは0.2である。

30

更に、本発明のCa原子を含有する正極活物質は、該正極活物質を線源としてCu-K線を用いてX線回折分析したときに、(a)CaOに由来する $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークに対する(b) $2\theta = 18.7 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度比(b/a)が10~150、好ましくは50~130の範囲内にあることが構成上の重要な特徴である。

【0024】

本発明の正極活物質において、回折ピークの強度比(b/a)を当該範囲とすることにより、残存する Li_2CO_3 を低減することができ、尚且つ該正極活物質を用いたリチウム二次電池は初期放電容量が高く、優れたサイクル特性を示す。一方、前記回折ピークの強度比(b/a)が150を超えるとリチウム二次電池において十分なサイクル特性が得られなくなり、一方、該強度比(b/a)が10未満ではリチウム二次電池において十分な初期放電容量が得られないからである。

40

【0025】

本発明の正極活物質において、Ca原子の含有量は正極活物質に対して0.04~2.1重量%、好ましくは0.4~1.3重量%とすることが好ましい。この理由はCa原子の含有量が0.04重量%未満ではリチウム二次電池において十分なサイクル特性が得られなくなる傾向があり、一方、Ca原子の含有量が2.1重量%を超えるとリチウム二次電池において十分な初期放電容量が得られにくい傾向があるためである。

【0026】

50

また、前記Ca原子を含有する正極活物質は、ニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物と、リチウム化合物及びカルシウム化合物とを混合し、該混合物を焼成して生成されたものと、反応によりLi源から生成し、正極活物質中に残存する Li_2CO_3 の含有量を低減でき、また、該正極活物質を用いたリチウム二次電池において、特にサイクル特性、安全性が向上する点で好ましい。正極活物質中に残存する Li_2CO_3 は電池使用中のガス発生の原因となるので可及的に低減されていることが好ましい。

【0027】

更に、本発明の正極活物質は、遊離のアニオン量が1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下とすることが好ましい。この理由は遊離のアニオン量が1.0重量%を超えると正極板を合成する際に粘度の上昇等のトラブルが生じる傾向があるからである。なお、該遊離のアニオンは、多くの場合は、原料のカルシウム化合物に由来する。アニオンとしては、磷酸イオン、亜磷酸イオン、次亜磷酸イオン等が挙げられる。

10

【0028】

本発明にかかる正極活物質の他の粒径は、レーザー法粒度分布測定法から求められる平均粒径が1~30 μm 、好ましくは5~25 μm であり、平均粒径が該範囲内にあると均一な厚さの塗膜の形成が可能となるため好ましい。好ましくは7~15 μm であると、該正極活物質を用いたリチウム二次電池としてサイクル特性及び安全性の観点で性能的にバランスのとれたものになる。

【0029】

また、本発明に係る正極活物質は、BET比表面積が0.05~2 m^2/g 、好ましくは0.15~1.0 m^2/g である。BET比表面積が該範囲内にあると、安全性が良好であるため好ましい。

20

【0030】

次いで、本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法について説明する。

本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、ニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物と、リチウム化合物及びカルシウム化合物とを混合し、該混合物を焼成してCa原子を含有させてなる正極活物質を製造する方法において、前記カルシウム化合物として、磷酸カルシウム、水酸化カルシウム、磷酸水素カルシウム、炭酸カルシウム、次亜磷酸カルシウム、亜磷酸カルシウムの群から選ばれる1種又は2種以上のカルシウム化合物を用い、該カルシウム化合物の添加量をニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物中のNi原子、Co原子及びMe原子の総量(M)に対するカルシウム化合物中のCa原子とのモル比(Ca/M)で0.001~0.05にすることを特徴とするものである。

30

【0031】

前記第1の原料となるニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物は、例えば、これらの複合水酸化物、複合オキシ水酸化物、複合炭酸塩又は複合酸化物が好ましく用いられる。前記の複合水酸化物は、例えば共沈法によって調製することができる。具体的には、前記ニッケル、コバルト及びMe原子を含む水溶液と、錯化剤の水溶液と、アルカリの水溶液とを混合することで、複合酸化物を共沈させることができる(特開平10-81521号公報、特開平10-81520号公報、特開平10-29820号公報、2002-201028号公報等参照。)。また、複合オキシ水酸化物を用いる場合には、前述の共沈操作に従い複合水酸化物の沈殿を得た後、反応液に空気を吹き込み複合酸化物の酸化を行えばよい。また、複合酸化物を用いる場合には、共沈操作に従い複合水酸化物の沈殿を得た後、これを例えば200~500で加熱処理することにより複合酸化物を得ることができる。また、複合炭酸塩を用いる場合には、前述の共沈操作と同様に前記ニッケル、コバルト及びMe原子を含む水溶液と、錯化剤の水溶液を調製し、前記アルカリ水溶液を炭酸アルカリ又は炭酸水素アルカリの水溶液としてこれを混合することで複合炭酸塩を得ることができる。また、このニッケル、コバルト及びMe原子を含む化合物はレーザー光散乱法から求められる平均粒径が1~30.0 μm 、好ましくは5.0~25.0 μm であると反応性が良好であるため特に好ましい。

40

50

【0032】

更に、前記ニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物の好ましい組成は前述した一般式(1)で表されるリチウム複合酸化物の式中のyとzのモル比である。また、前記ニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物は市販品であってもよい。

【0033】

前記第2の原料のリチウム化合物は、例えば、リチウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられ、この中、水酸化リチウムが第1の原料のニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物との反応性の観点から特に好ましく用いられる。また、このリチウム化合物はレーザー光散乱法から求められる平均粒径が1~100 μ m、好ましくは5~80 μ mであると反応性が良好であるため特に好ましい。

10

【0034】

前記第3の原料のカルシウム化合物は、本発明の正極活物質において、残存する Li_2CO_3 を低減する成分である。該カルシウム化合物は燐酸カルシウム、水酸化カルシウム、燐酸水素カルシウム、炭酸カルシウム、次亜燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウムであり、これらの中、燐酸カルシウム、水酸化カルシウムが残存する Li_2CO_3 の低減効果が高く、更に該正極活物質を用いたリチウム二次電池において、優れたサイクル特性及び安全性を付与できる点で好ましい。該カルシウム化合物の物性等は制限されるものではないが、レーザー光散乱法より求められる平均粒径が1~30 μ m、好ましくは5~10 μ mであると反応性が良好で、且つ残存する Li_2CO_3 の量の低減効果が顕著になるため、特に好ましい。

20

【0035】

なお、前記第1~第3の原料のニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物、リチウム化合物及びカルシウム化合物は、高純度の正極活物質を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものが好ましい。

【0036】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、前記第1の原料のニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物、第2の原料のリチウム化合物及び第3の原料のカルシウム化合物からなる混合物を焼成し、カルシウム化合物の添加量を特定範囲にすることにより得ることができる。

【0037】

反応操作は、まず、原料の記第1の原料のニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物、第2の原料のリチウム化合物及び第3の原料のカルシウム化合物を所定量混合する。混合は、乾式又は湿式のいずれの方法でもよいが、製造が容易であるため乾式が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダー等を用いることが好ましい。

30

【0038】

また、上記した第1の原料と第3の原料の配合割合は、第1の原料のニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物中のニッケル、コバルト及びM e原子の合計量(M)に対する第3の原料のカルシウム化合物中のカルシウム原子(Ca)の割合は、モル比(Ca/M)で0.001~0.05、好ましくは0.005~0.03である。本発明において、前記Ca原子の配合量を当該範囲とすることにより、残存する Li_2CO_3 が0.5重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下まで低減され、該正極活物質を用いたリチウム二次電池は特に優れたサイクル特性及び安全性に優れたものが得られる。一方、Ca原子のモル比(Ca/M)が0.001未満ではリチウム二次電池において、良好なサイクル特性が得られなくなり、Ca原子のモル比(Ca/M)が0.05を超えるとリチウム二次電池において、初期放電容量が低下するから好ましくない。

40

【0039】

第1の原料のニッケル、コバルト及びM e原子を含む化合物中のニッケル、コバルト及びM e原子の合計量(M)に対する第2の原料のリチウム化合物中のリチウム原子(Li

50

)の割合は、モル比(Li/M)で0.98~1.2、好ましくは1.0~1.1とすることが望ましい。本発明において、前記Li原子の配合量を当該範囲とすることにより、該正極活物質を用いたリチウム二次電池において高放電容量で、且つサイクル特性に優れたものが得られ、一方、Li原子のモル比が0.98未満ではリチウム二次電池において、急激に初期放電容量が低下する傾向があり、Li原子のモル比が1.2を超えるとリチウム二次電池においてサイクル特性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0040】

次いで、前記原料が均一混合された混合物を焼成する。本発明において焼成は、水を生成するものを焼成する場合は、大気中又は酸素雰囲気中で、多段焼成で行うことが好ましく、原料中に含まれる水分が消失する約200~400の範囲でゆっくり焼成した後、更に700~900に急速に昇温し1~30時間焼成することが好ましい。また、本発明において、焼成は所望により何度行ってもよい。或いは、粉体特性を均一にする目的で、一度焼成したものを粉碎し、次いで再焼成を行ってもよい。

10

【0041】

焼成後、適宜冷却し、必要に応じ粉碎すると、本発明の正極活物質が得られる。なお、必要に応じて行われる粉碎は、焼成して得られる正極活物質がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、正極活物質の粒子自体は下記特定の平均粒径、BET比表面積を有する。即ち、得られるCaを含有する正極活物質は、平均粒径が1~30 μ m、好ましくは5~25 μ mであり、BET比表面積が0.05~2.0m²/g、好ましくは0.15~1.0m²/gである。

20

【0042】

かくして得られる本発明の正極活物質は上記粉体特性を有するものであることに加え、Ca原子の含有量が正極活物質に対して0.04~2.1重量%、好ましくは0.4~1.3重量%で、該正極活物質を線源としてCu-K線を用いてX線回折分析したときに、(a)CaOに由来する $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークに対する(b) $2\theta = 18.4^\circ$ 付近の回折ピークの強度比(b/a)が10~150、好ましくは50~130の範囲内にあり、更に本発明の好ましい実施形態によれば遊離のアニオンの含有量が1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。

【0043】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成される。正極合剤は上記の正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、正極に上記の正極活物質が均一に塗布されている。このため本発明に係るリチウム二次電池は、特に負荷特性とサイクル特性の低下が生じ難い。

30

【0044】

正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70~100重量%、好ましくは90~98重量%が望ましい。

正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1~500 μ mとすることが好ましい。

40

【0045】

導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブ

50

ラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは2～30重量%である。

【0046】

結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは5～15重量%である。

【0047】

フィラーは正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

【0048】

負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものではないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500μmとすることが好ましい。

【0049】

負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、Li-Co-Ni系材料等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、

10

20

30

40

50

例えば、 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ (式中、 M^1 はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p < 1$ 、 $1 < q < 3$ 、 $1 < r < 8$ を示す。)、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等が挙げられる。

【0050】

セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレータを兼ねるようなものであってもよい。

10

【0051】

リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

20

30

【0052】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ピニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0053】

無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、(式中、XはLiI、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上)等が挙げられる。

40

【0054】

更に、無機固体電解質が非晶質(ガラス)の場合は、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、酸化リチウム(Li_2O)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)、酸化リン(P_2O_5)、硼酸リチウム(Li_3BO_3)等の酸素を含む化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、

50

$\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 3$)等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の間隙を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

【0055】

リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

10

【0056】

また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N, N -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

20

【0057】

本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特にサイクル特性に優れたリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

30

【0058】

本発明に係るリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器が挙げられる。

【0059】

本発明に係る正極活物質において、残存する Li 源の Li_2CO_3 量が低減できる効果は明らかではないが、特定のカルシウム化合物を用いて、原料混合物と一緒に焼成することにより、原料となるリチウム化合物の反応性が向上するか、或いは残存する Li_2CO_3 を効率よく分解するためと考えられる。

40

【実施例】

【0060】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<ニッケル、コバルト及び Me 原子を含む化合物>

本発明の実施例においては、ニッケル、コバルト及び Me 原子を含む化合物として、下記の表1に示す組成の市販のニッケル、コバルト及びマンガン原子を含む複合水酸化物(田中化学研究所製)を用いた。なお、平均粒径はレーザー法粒度分布測定方法により求めた。

50

【 0 0 6 1 】

【表 1】

| 試料 | 複合水酸化物の物性 |
|----|--|
| A | Ni : Co : Mn のモル比 = 0.8 : 0.10 : 0.10、平均粒径 10.5 μm |
| B | Ni : Co : Mn のモル比 = 0.6 : 0.20 : 0.20、平均粒径 10.9 μm |
| C | Ni : Co : Al のモル比 = 0.82 : 0.15 : 0.03、平均粒径 7.5 μm |

10

【 0 0 6 2 】

< 添加化合物 >

添加化合物のカルシウム化合物及びバリウム化合物は表 2 に示す諸物性を有するものを使用した。なお、平均粒径はレーザー法粒度分布測定方法により求めた。

20

【 0 0 6 3 】

【表 2】

| 試料 | カルシウム化合物、バリウム化合物の種類 | 平均粒径 (μm) |
|-----|---|-----------|
| 1-1 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 7.9 |
| 1-2 | Ca(OH) ₂ | 22.5 |
| 1-3 | BaHPO ₄ | 55.8 |
| 1-4 | Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O | 粒状 |

30

【 0 0 6 4 】

注) Ca₃(PO₄)₂ 及び Ca(OH)₂ は純正化学社製のものを使用した。BaHPO₄ 及び Ba(OH)₂ · 8H₂O は関東化学社製のものを使用した。

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 5

表 3 に示すニッケル、コバルト及びマンガン原子を含む複合水酸化物、水酸化リチウム 1 水塩 (平均粒径 ; 74 μm) 及び前記磷酸カルシウムとを表 3 に示す量添加し、十分乾式で混合して、これら原料の均一混合物を得た。次いで 300 °C まで 1 時間で昇温、2 時間保持、850 °C まで 5 時間で昇温、7 時間保持し大気中で焼成した。焼成終了後、冷却して得られた焼成物を粉碎、分級して Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ に Ca 原子を含有させた正極活物質を得た。

40

【 0 0 6 5 】

なお、磷酸カルシウムを添加しないものを比較例 1、比較例 4 及び比較例 5 とした。

実施例 4 ~ 7

表 3 に示すニッケル、コバルト及びマンガン原子を含む複合水酸化物、水酸化リチウム 1 水塩 (平均粒径 ; 74 μm) 及び前記水酸化カルシウムとを表 3 に示す量添加し、十分乾

50

式で混合して、これら原料の均一混合物を得た。次いで300℃まで1時間で昇温、2時間保持、850℃まで5時間で昇温、7時間保持し大気中で焼成した。焼成終了後、冷却して得られた焼成物を粉碎、分級して $Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ にCa原子を含有させた正極活物質を得た。

【0066】

【表3】

| | 複合水酸化物の種類 | カルシウム化合物の種類 | モル比 | | | | |
|------|-----------|-------------|-----|-----|-----|------|--------|
| | | | Ni | Co | Mn | Li | Ca |
| 実施例1 | A | 1-1 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.01 |
| 実施例2 | A | 1-1 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.02 |
| 実施例3 | A | 1-1 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.03 |
| 実施例4 | A | 1-2 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.01 |
| 実施例5 | A | 1-2 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.02 |
| 実施例6 | A | 1-2 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.03 |
| 実施例7 | A | 1-2 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.05 |
| 実施例8 | B | 1-1 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 1.03 | 0.02 |
| 実施例9 | B | 1-1 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 1.05 | 0.02 |
| 比較例1 | A | — | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | — |
| 比較例2 | A | 1-1 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.0005 |
| 比較例3 | A | 1-1 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.07 |
| 比較例4 | A | — | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 1.03 | — |
| 比較例5 | A | — | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 1.05 | — |

【0067】

比較例6～8

表4に示すニッケル、コバルト及びマンガン原子を含む複合水酸化物、水酸化リチウム1水塩（平均粒径；74 μ m）及び前記バリウム化合物とを表4に示す量添加し、十分乾式で混合して、これら原料の均一混合物を得た。次いで300℃まで1時間で昇温、2時間保持、850℃まで5時間で昇温、7時間保持し大気中で焼成した。焼成終了後、冷却して得られた焼成物を粉碎、分級して $Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ にBa原子を含有させた正極活物質を得た。

【0068】

【表 4】

| | 複合水酸化物の種類 | バリウム化合物の種類 | モル比 | | | | |
|-------|-----------|------------|-----|-----|-----|------|------|
| | | | Ni | Co | Mn | Li | Ba |
| 比較例 6 | A | 1-3 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.02 |
| 比較例 7 | A | 1-3 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.03 |
| 比較例 8 | A | 1-4 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | 0.03 |

10

【0069】

実施例 10 及び比較例 9

前記ニッケル、コバルト及びアルミニウム原子を含む複合水酸化物、水酸化リチウム 1 水塩（平均粒径；74 μm）及び前記カルシウム化合物とを表 5 に示す量添加し、十分乾式で混合して、これら原料の均一混合物を得た。次いで 300 まで 1 時間で昇温、2 時間保持、850 まで 5 時間で昇温、7 時間保持し大気中で焼成した。焼成終了後、冷却して得られた焼成物を粉砕、分級して $Li_{1.01}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ に Ca 原子を含有させた正極活物質を得た。

20

【0070】

また、カルシウム化合物を添加していないものを比較例 9 とした。

【0071】

【表 5】

| | 複合水酸化物の種類 | カルシウム化合物の種類 | モル比 | | | | |
|--------|-----------|-------------|------|------|------|------|------|
| | | | Ni | Co | Al | Li | Ca |
| 実施例 10 | C | 1-1 | 0.82 | 0.15 | 0.03 | 1.01 | 0.02 |
| 比較例 9 | C | - | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 1.03 | - |

30

【0072】

< 正極活物質の物性評価 >

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 9 で得られた正極活物質について、平均粒径、BET 比表面積、残存 Li_2CO_3 含有量、線源として Cu-K 線を用いて X 線回折分析し、(a) CaO に由来する $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークに対する (b) $2\theta = 18.7 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度比 (b/a) を求めた。なお、平均粒径はレーザー法粒度分布測定方法により求め、その結果を表 6 に示す。なお、残存 Li_2CO_3 含有量は下記のように測定した。

40

【0073】

また、実施例 3 で得られた正極活物質の X 線回折図を図 1 に示す。図 1 の (a) の 2

50

= $37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度は 435、(b) の $2 = 18.7 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度は 18110 であり、強度比 (b/a) は 42 である。

【0074】

また、比較例 1 で得られた正極活物質の X 線回折図を図 2 に示す。図 2 の (a) の $2 = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークの強度は検出できなかった。

(1) X 線回折分析の条件

線源：Cu - K 線

電圧：40 kV

電流：40 mA

Step size：0.042354°

Time / Step：0.5 s

10

(2) 残存 Li_2CO_3 含有量の評価

正極活物質試料 5 g 及び純水 100 g をビーカーに計り取りマグネットスターを用いて 5 分間分散させる。次いで該分散液をろ過し、得られたろ液 30 ml を 0.1 N 塩酸で滴定して第 1 終点 (pH 8.3 ; (a) ml)、第 2 終点 (pH 4.5 ; (b) ml) を求め、下記計算式で算出した。なお、中和滴定曲線の一例を図 3 に示す。

【0075】

Li_2CO_3 含有量 = { 純水量 (g) / ろ液量 (g) } × 2 × (b / 1000) × (塩酸滴定液の規定度 × ファクター) × (1 / 2) × (Li_2CO_3 の分子量) × (100 / 試料量 (g))

= (100 / 30) × 2 × (b / 1000) × 0.1 × 0.5 × 73.812 × (100 / 5)

20

(3) Ca 含有量の評価

ICP 発光分析方法により求めた。

【0076】

【表 6】

| | Ca含有量(重量%) | 平均粒径(μ m) | BET比表面積(m^2/g) | LiCO ₃ 含有量(重量%) | ϵ^* - γ 強度比(b/a) |
|--------|------------|----------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 実施例 1 | 0.4 | 10.7 | 0.45 | 0.39 | 106 |
| 実施例 2 | 0.86 | 11.8 | 0.43 | 0.11 | 79 |
| 実施例 3 | 1.26 | 12 | 0.43 | 0.19 | 42 |
| 実施例 4 | 0.44 | 10.4 | 0.4 | 0.29 | 100 |
| 実施例 5 | 0.83 | 11.1 | 0.58 | 0.15 | 60 |
| 実施例 6 | 1.3 | 11.5 | 0.36 | 0.12 | 40 |
| 実施例 7 | 2 | 12.1 | 0.32 | 0.14 | 28 |
| 実施例 8 | 0.84 | 10.5 | 0.45 | 0.11 | 65 |
| 実施例 9 | 0.84 | 10.8 | 0.5 | 0.14 | 60 |
| 実施例 10 | 1.33 | 8.9 | 0.71 | 0.26 | 68 |
| 比較例 1 | 0.005 | 12 | 0.43 | 0.94 | — |
| 比較例 2 | 0.02 | 11.7 | 0.44 | 0.9 | 200 |
| 比較例 3 | 2.9 | 14 | 0.38 | 0.15 | 8 |
| 比較例 4 | 0.005 | 10 | 0.48 | 0.82 | — |
| 比較例 5 | 0.005 | 10.2 | 0.52 | 1.27 | — |
| 比較例 6 | 0.005 | 13.3 | 0.41 | 0.41 | — |
| 比較例 7 | 0.005 | 13.9 | 0.42 | 0.21 | — |
| 比較例 8 | 0.005 | 12.4 | 0.42 | 0.27 | — |
| 比較例 9 | 0.002 | 9 | 0.63 | 1.73 | — |

【0077】

(注)表中の「-」はCaO由来の $2\theta = 37.4 \pm 0.2^\circ$ の回折ピークが検出されなかったことを示す。

<リチウム二次電池の評価>

(1)リチウム二次電池の作成

実施例1~10及び比較例1~9で得られたリチウム遷移金属複合酸化物91重量%、黒鉛粉末6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極剤とし、これをN-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。

【0078】

この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの1:1混練液1リットルにLiPF₆ 1モルを溶解したものを使用した。

【0079】

(2) 電池の性能評価

作製したリチウム二次電池を室温で下記条件で作動させ、下記の電池性能を評価した。

< サイクル特性の評価 >

正極に対して定電流電圧 (C C C V) 充電により 1 . 0 C で 5 時間かけて、 4 . 3 V ま
で充電した後、放電レート 0 . 2 C で 2 . 7 V まで放電させる充放電を行い、これらの操
作を 1 サイクルとして 1 サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを 2 0 サイクル
繰り返し、 1 サイクル目と 2 0 サイクル目のそれぞれの放電容量から、下記式により容量
維持率を算出した。なお、 1 サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。結果を表 7 に
示す。

【 0 0 8 0 】

10

容量維持率 (%) = (2 0 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 1 0 0

(3) 塗料安定性の評価

実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 ~ 7 で得られたリチウム遷移金属複合酸化物 9 1 重量 %、
黒鉛粉末 6 重量 %、ポリフッ化ビニリデン 3 重量 % を混合して正極剤とし、これを N - メ
チル - 2 - ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。この混練ペーストを、 4
5 度に傾斜したガラス板 (横 4 0 c m × 長さ 5 0 c m) の上部に 1 0 g を落とし、ゲル化
の指標となる流動性について下記に沿って評価した。その結果を表 7 に併記した。

【 0 0 8 1 】

塗料安定性の評価基準

- : ガラス板から混練ペーストが 2 0 秒以内にガラス板の端から流れ落ちた。
- : ガラス板から混練ペーストが 2 0 秒以上でガラス板の端から流れ落ちた。
- × : ガラス板の端まで混練ペーストが到達せず途中で流動性を失った。

20

【 0 0 8 2 】

【表 7】

| | 初期放電容量 (mAh/g) | 容量維持率 (%) | 塗料安定性 |
|--------|-------------------|-----------|-------|
| 実施例 1 | 187.1 | 90.1 | ○ |
| 実施例 2 | 186.4 | 92.2 | ◎ |
| 実施例 3 | 181.4 | 90.9 | ◎ |
| 実施例 4 | 191.0 | 90.2 | ◎ |
| 実施例 5 | 189.8 | 90.6 | ◎ |
| 実施例 6 | 189.6 | 90.8 | ◎ |
| 実施例 7 | 188.2 | 90.5 | ◎ |
| 実施例 8 | 160.1 | 94.6 | ◎ |
| 実施例 9 | 160.7 | 93.8 | ◎ |
| 実施例 10 | 166.7 | 96.4 | ◎ |
| 比較例 1 | 192.5 | 87.8 | × |
| 比較例 2 | 191.5 | 87.9 | × |
| 比較例 3 | 169.1 | 88.9 | ◎ |
| 比較例 4 | 172.8 | 92.4 | × |
| 比較例 5 | 174.4 | 91.4 | × |
| 比較例 6 | 175.9 | 79.2 | × |
| 比較例 7 | 166.4 | 84.8 | × |
| 比較例 8 | 168.0 | 80.4 | × |
| 比較例 9 | 187.8 | 90.1 | × |

【 0 0 8 3 】

表 7 の結果より、本発明の正極活物質は、塗料安定性に優れ、初期放電が実用的なレベルの 160 (mAh/g) 以上で、容量維持率も 90% 以上でサイクル特性にも優れていることが分かる。これに対して比較例 1 ~ 2 及び比較例 4 ~ 9 の正極活物質は塗料安定性が悪く、また比較例 3 のものは塗料安定性は優れているが容量維持率が 90% を下回り、サイクル特性に問題があることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 4 】

本発明に係る正極活物質は、ニッケル系のリチウム複合酸化物において、正極材を製造する際のバインダー樹脂との混練の際のゲル化を抑制し、塗布性に優れているので、サイクル特性、電池使用中のガス発生を低減する安全性に優れたリチウム二次電池に利用することができる。

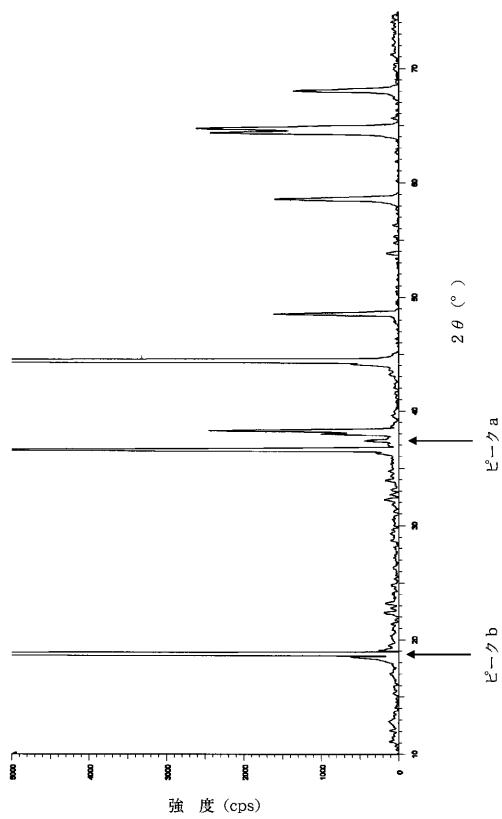
【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 5 】

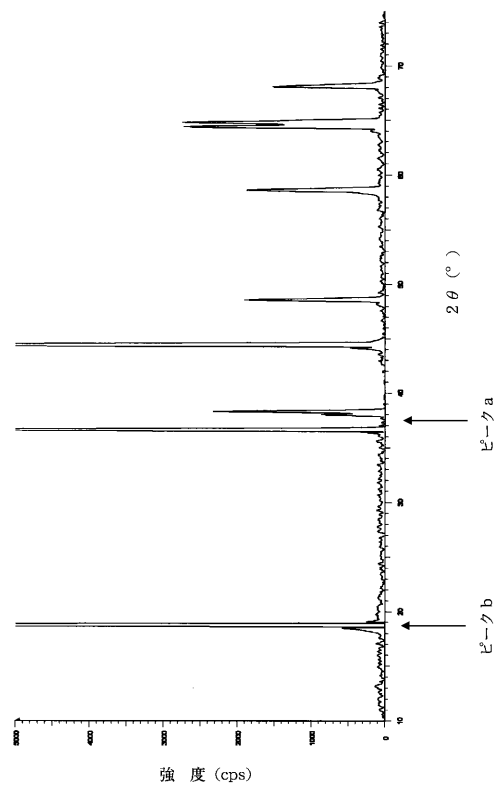
【図 1】実施例 3 で得られた正極活物質の X 線回折図である。

【図2】比較例1で得られた正極活物質のX線回折図である。
【図3】 Li_2CO_3 の中和滴定曲線の一例を示す図である。

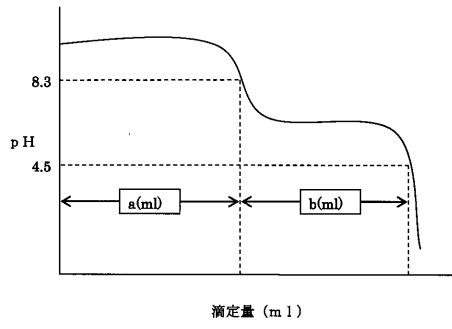
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開2004-111076(JP,A)
特開2007-027100(JP,A)
特開2006-310181(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/525
H01M 4/505