

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2017-200875
(P2017-200875A)

(43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

CO1G 53/00 (2006.01)

CO1G 53/00 A 4G048

HO1M 4/525 (2010.01)

HO1M 4/525 5H050

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-93189 (P2017-93189)	(71) 出願人	000166443
(22) 出願日	平成29年5月9日 (2017.5.9)		戸田工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2016-17075 (P2016-17075) の分割	(74) 代理人	広島県広島市南区京橋町1番23号 100097928 弁理士 岡田 数彦
原出願日	平成21年12月3日 (2009.12.3)	(72) 発明者	渡邊 浩康
(31) 優先権主張番号	特願2008-310166 (P2008-310166)		福岡県北九州市若松区響町1-26 戸
(32) 優先日	平成20年12月4日 (2008.12.4)	(72) 発明者	今橋 大樹
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		福岡県北九州市若松区響町1-26 戸
		(72) 発明者	菊谷 和彦
			福岡県北九州市若松区響町1-26 戸
			田マテリアル株式会社北九州工場内

最終頁に続く

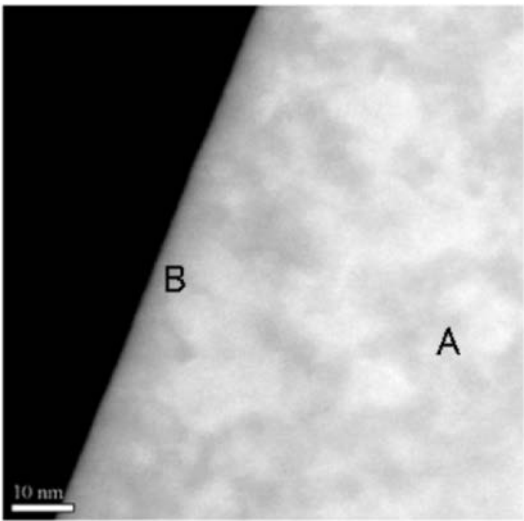
(54) 【発明の名称】 リチウム複合化合物粒子粉末及びその製造方法、非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 結晶構造と表面不純物量を制御して、サイクル特性と保存特性とを改善したリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法の提供。

【解決手段】 リチウム複合化合物粒子粉末を水溶媒で不純物を除去する工程(1)、工程(1)を経た該粉末を熱処理する工程(2)から成り、工程(1)において、粉末の遷移金属とアルミニウムとホウ素との総モル数に対するリチウムの総モル数の比が1.02~1.10、工程(2)の熱処理温度が500℃~850℃で、炭酸濃度100ppm以下の空气中又は酸素中の雰囲気下で行われる製造方法。 $Li_{1+x}Ni_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ (M=B、Al) リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときの、イオン強度比A (LiO^-/NiO_2^-) が0.3以下、且つ、イオン強度比B ($Li_3CO_3^+/Ni^+$) が20以下であるリチウム複合化合物粒子粉末。

【選択図】 図1



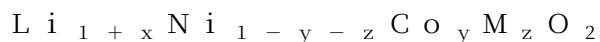
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下に定義するリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、当該製造方法は、リチウム複合化合物粒子粉末を水溶媒で不純物を除去する工程（１）、該工程（１）を経たリチウム複合化合物粒子粉末を熱処理する工程（２）から成り、前記工程（１）において、用いるリチウム複合化合物粒子粉末の遷移金属とアルミニウムとホウ素との総モル数に対するリチウムの総モル数の比が 1.02 以上 1.10 以下であり、前記工程（２）の熱処理が、温度範囲 500℃～850℃で、炭酸濃度 100 ppm 以下の空气中又は酸素中の雰囲気下で行われることを特徴とするリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

組成式 1 で示されるリチウム複合化合物粒子粉末において、該リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときの、イオン強度比 A ($\text{LiO}^- / \text{NiO}_2^-$) が 0.3 以下であって、且つ、イオン強度比 B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+$) が 20 以下であるリチウム複合化合物粒子粉末。

組成式 1



M = B, Al の少なくとも 1 種以上、 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 < y \leq 0.20$ 、 $0 < z \leq 0.10$

【請求項 2】

平均 2 次粒子径が 1～30 μm 以下である請求項 1 記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 3】

リチウム複合化合物粒子粉末を水に分散させた 2 重量%の懸濁溶液における粉体 pH が 11.0 以下である請求項 1 又は 2 記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 4】

カーボン含有率が 300 ppm 以下である請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 5】

硫黄含有率が 100 ppm 以下であって、イオン強度比 C ($\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^-$) が 0.3 以下であり、且つ、ナトリウム含有量が 100 ppm 以下である請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 6】

炭酸リチウム成分の含有量が 0.30 重量%以下であり、かつ水酸化リチウムの含有量が 0.30 重量%以下である請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 7】

比表面積が 0.05～0.7 m²/g である請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法で得られたリチウム複合化合物粒子粉末を非水電解液二次電池に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れたリチウム複合化合物粒子粉末及び該リチウム複合化合物粒子粉末を用いた二次電池を提供する。

【背景技術】

【0002】

近年、AV 機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んで

10

20

30

40

50

おり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、保存特性が良いという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】

従来、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、ジグザグ層状構造の LiMnO_2 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等が一般的に知られており、なかでも LiNiO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は高い充放電容量を有する電池として注目されてきた。しかし、この材料は、充電時の熱安定性及び充放電サイクル耐久性に劣る為、更なる特性改善が求められている。

10

【0004】

特性劣化の要因の一つとして粒子表面に存在する不純物が原因となる場合がある。合成時における余剰のリチウムが粒子表面に存在したりすると、電極作成時にゲル化を誘発したりする。また炭酸塩化すると電池内部での反応によって炭酸ガスを発生しセルが膨れてしまい電池特性が悪化する。また、硫酸塩などが存在すると保存時に抵抗上昇を引き起こす。

【0005】

そこで、粒子表面に存在する不純物量を低減し表面状態を制御して、充放電に伴う電池内での副反応を抑制するとともに、粒子・電極としての劣化を抑制しサイクル特性および高温保存特性を改善することが強く要求されている。

20

【0006】

従来、二次電池の特性改善のために、容量を改善する技術（特許文献1～7）、サイクル特性を改善する技術（特許文献8～10）、保存性を改善する技術（特許文献3、11）、熱安定性を改善する技術（5～7、12）等がそれぞれ知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平3-64860号公報

30

【特許文献2】特開平9-259879号公報

【特許文献3】特開2003-17054号公報

【特許文献4】特開2004-171961号公報

【特許文献5】特開2007-273106号公報

【特許文献6】特開2008-117729号公報

【特許文献7】特開2008-198363号公報

【特許文献8】特開平4-328277号公報

【特許文献9】特開平8-138669号公報

【特許文献10】特開平9-17430号公報

【特許文献11】特開平9-231963号公報

40

【特許文献12】特開2007-273108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記諸特性を満たす正極活物質は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0009】

即ち、水洗によって表面の不純物量を低減することによって、容量、サイクル、保存性、熱安定性を改善することが試みられている。

【0010】

50

確かに余剰のリチウム分を洗い落とすことにより塗料性の向上、電池内部での副反応が抑制されることでこれらの効果は期待できる。

【0011】

ただし、水洗の条件が不適切な場合、正極活物質内部よりリチウムが引き抜かれ、本来の結晶構造が破壊されるため、サイクル特性を悪化させかねない。

【0012】

そこで、本発明は、正極活物質であるリチウム複合化合物粒子粉末の結晶構造と表面における不純物量を制御して、サイクル特性と保存特性とを改善したリチウム複合化合物粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

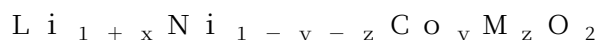
【0013】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0014】

即ち、本発明は、組成式1で示されるリチウム複合化合物粒子粉末において、該リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときの、イオン強度比A ($\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-$) が0.3以下であって、且つ、イオン強度比B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+$) が20以下であることを特徴とするリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明1)。

組成式1



M=B, Alの少なくとも1種以上、 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 < y \leq 0.20$ 、 $0 < z \leq 0.10$

【0015】

また、本発明は、平均2次粒子径が1~30 μm 以下である本発明1記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明2)。

【0016】

また、本発明は、リチウム複合化合物粒子粉末を水に分散させた2重量%の懸濁溶液における粉体pHが11.0以下である本発明1又は2記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明3)。

【0017】

また、本発明は、カーボン含有率が300ppm以下である本発明1~3のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明4)。

【0018】

また、本発明は、硫黄含有率が100ppm以下であって、イオン強度比C ($\text{LiSO}_3^-/\text{NiO}_2^-$) が0.3以下であり、且つ、ナトリウム含有量が100ppm以下である本発明1~4のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明5)。

【0019】

また、本発明は、炭酸リチウム成分の含有量が0.30重量%以下であり、かつ水酸化リチウムの含有量が0.30重量%以下である本発明1~5のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明6)。

【0020】

また、本発明は、比表面積が $0.05 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ である本発明1~6のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明7)。

【0021】

また、本発明は、本発明1~7のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、該製造方法は、リチウム複合化合物粒子粉末を水溶媒で不純物を除去する工程(1)、該工程(1)を経たりチウム複合化合物粒子粉末を熱処理する工程(2)からなり、前記工程(1)において、用いるリチウム複合化合物粒子粉末の遷移金属とアルミニウムとホウ素との総モル数に対するリチウムの総モル数の比が1.02以上1.10以下であるリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法である(本発明8)。

10

20

30

40

50

【0022】

また、本発明は、本発明8記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、前記工程(2)の熱処理が、温度範囲500℃～850℃で、炭酸濃度が100ppm以下の空气中又は酸素中の雰囲気下で行うリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法である(本発明9)。

【0023】

また、本発明は、本発明1～7のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末を用いた非水電解液二次電池である(本発明10)。

【発明の効果】

【0024】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れているので、二次電池の正極活物質として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】リチウム複合化合物粒子の粒子断面の観察位置をしめす電子顕微鏡写真である。図中のAが粒子中心部であり、図中のBが表面部である。

【図2】実施例1で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子中心部の電子線回折の写真である。

【図3】実施例1で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面部の電子線回折の写真である。

【図4】比較例1で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面部の電子線回折の写真である。

【図5】比較例8で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面部の電子線回折の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

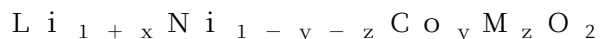
【0027】

先ず、本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末について述べる。

【0028】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、下記組成式1で示されるリチウム複合化合物からなる。

組成式1



M=B, Alの少なくとも1種以上、 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 < y \leq 0.20$ 、 $0 < z \leq 0.10$

より好ましくは $-0.015 \leq x \leq 0.015$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.18$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.09$ であり、更により好ましくは $-0.01 \leq x \leq 0.01$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.08$ である。

【0029】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときのイオン強度比A($\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-$)が0.3以下である。イオン強度比A($\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-$)が0.3を超える場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましいイオン強度比A($\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-$)は0.01～0.25である。

【0030】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときのイオン強度比B($\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+$)が20以下である。イオン強度比B($\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+$)が20を超え

10

20

30

40

50

る場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましいイオン強度比 $B \left(\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+ \right)$ は $0.1 \sim 19.0$ である。

【0031】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときのイオン強度比 $C \left(\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^- \right)$ が 0.3 以下であることが好ましい。イオン強度比 $C \left(\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^- \right)$ が 0.3 を超える場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。更により好ましいイオン強度比 $C \left(\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^- \right)$ は $0.01 \sim 0.25$ である。

10

【0032】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の平均2次粒子径は $1.0 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。平均2次粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 未満の場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。 $30 \mu\text{m}$ を超える場合には、リチウムイオンの拡散距離がのびるため導電性の低下、サイクル特性の悪化を引き起こすため、目的とする効果が得られない。より好ましい平均2次粒子径は $2.0 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0033】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の平均一次粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。平均一次粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、結晶性が悪くサイクル悪化の要因となる。また、平均一次粒子径が $15 \mu\text{m}$ を超えると、リチウムの拡散を阻害するため、やはりサイクル劣化の要因となる。即ち、平均一次粒子径は $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ である。

20

【0034】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の粉体 pH は 11.0 以下が好ましい。粉体 pH が 11.0 を超える場合、正極の塗料性の悪化や、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性及び保存特性が低下する。好ましい粉体 pH は 10.8 以下であり、より好ましくは $9.0 \sim 10.7$ である。

【0035】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末のカーボン含有率は 300 ppm 以下が好ましい。カーボンの含有量が 300 ppm を超える場合、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましいカーボンの含有量は $1.0 \sim 250 \text{ ppm}$ である。

30

【0036】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の硫黄含有率は 100 ppm 以下が好ましい。硫黄の含有量が 100 ppm を超える場合、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましい硫黄の含有量は 50 ppm 以下である。

【0037】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末のナトリウム含有量は 100 ppm 以下が好ましい。ナトリウムの含有量が 100 ppm を超える場合、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましいナトリウムの含有量は 50 ppm 以下である。

40

【0038】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の炭酸リチウム成分の含有量は 0.30 重量%以下が好ましい。炭酸リチウムの含有量が 0.30 重量%を超える場合、電池内部での副反応およびガス発生によって該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましい炭酸リチウムの含有量は 0.25 重量%以下である。

【0039】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の水酸化リチウムの含有量は 0.30 重量%

50

以下が好ましい。水酸化リチウムの含有量が0.30重量%を超える場合、正極の塗料性の悪化や、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましい水酸化リチウムの含有量は0.20重量%以下である。

【0040】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末のBET比表面積は $0.05 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。BET比表面積値が $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましいBET比表面積は $0.06 \sim 0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0041】

次に、本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の製造法について述べる。

【0042】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、あらかじめ作製したリチウム複合化合物粒子粉末を解砕し、水に分散させ水洗して不純物を除去する工程(1)、及び該工程(1)を経たリチウム複合化合物粒子粉末を、乾燥した後、 $500 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度範囲で、炭酸濃度が100ppm以下の空气中又は炭酸濃度が100ppm以下の酸素中で熱処理する工程(2)を経て得ることができる。

【0043】

本発明において、処理に用いるリチウム複合化合物粒子粉末は、通常の方法で得られるものであって、例えば、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物及び／又はホウ素化合物を混合して加熱処理して得る方法や、あらかじめニッケル、コバルト、アルミニウム及び／又はホウ素からなる複合化合物を形成した後、該複合化合物とリチウム化合物とを混合・加熱処理する方法、溶液中でリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物及び／又はホウ素化合物を反応させる方法のいずれの方法で得られたものでもよい。

【0044】

なお、処理に用いるリチウム複合化合物粒子粉末は、遷移金属元素(Co、Ni)とアルミニウムとホウ素との総モル数に対するリチウムの総モル数の比($\text{Li}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Al} + \text{B})$)が1.02以上1.10以下とすることが好ましい。前記比が1.02未満の場合、反応が不十分で容量低下を引き起こす。1.10を超える場合、過剰のリチウム成分が残存することになり好ましくない。より好ましい比は1.03～1.08である。

【0045】

本発明においては、水洗前にリチウム複合化合物粒子粉末を解砕すること好ましい。

【0046】

本発明においては、リチウム複合化合物粒子粉末に対して重量比で5倍以上で水温が 20°C 以下である純水に20分程度、懸濁させ、濾過したのち、懸濁時と同量の純水で通水洗浄を行う。懸濁時間は30分以内が好ましい。

【0047】

使用する純水量が少なすぎると洗浄が不十分となる。また懸濁時間を長時間とすると生産性の点からも好ましくなく、更には粒子結晶中からLiが引き抜かれる場合もあるため好ましくない。水洗時に用いる純水の温度が高いと粒子からのLi引き抜きが早くなり、余剰Liの水洗時に同時に結晶中からもLiが引き抜かれる場合があるため組成の制御が困難となる。これらを検討した結果、 20°C 以下、更に好ましくは 10°C 以下の純水で20分以内の水洗が好ましい。水洗した後、ろ別、乾燥して熱処理を行う。

【0048】

粒子表面の結晶性を安定化させるため、熱処理が必要となる。熱処理温度としては、 $500 \sim 850^\circ\text{C}$ である。 500°C 未満の場合には、得られるリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池は保存特性が低下する。 850°C を超える場合には、得られるリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池はサイクル特性が低下する。より

10

20

30

40

50

好ましい熱処理温度は600～800℃である。

保持時間は1～5時間が好ましい。1時間より短い場合には表面の結晶性が不十分であり、5時間より長い場合には生産性とコストの面から好ましくない。

【0049】

前記熱処理の際の雰囲気は、炭酸濃度が100ppm以下の空气中又は炭酸濃度が100ppm以下の酸素中である。炭酸濃度が100ppmを超える場合には、得られたリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池はサイクル特性が低下する。また、窒素などの還元性雰囲気では熱処理時に酸素リリースをするため好ましくない。

【0050】

前記製造方法により、本発明において規定されるイオン強度比A ($\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-$)、イオン強度比B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+$)、イオン強度比C ($\text{LiSO}_3^-/\text{NiO}_2^-$)、粉体pH、カーボン含有率、硫黄含有率ナトリウム含有量、炭酸リチウム含有量、水酸化リチウムの含有量を達成することができる。

10

【0051】

次に、本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末からなる正極活物質を用いた正極について述べる。

【0052】

本発明における正極活物質を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

20

【0053】

本発明における正極活物質を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0054】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0055】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

30

【0056】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

【0057】

<作用>

二次電池のサイクル特性の改善には、正極活物質を構成するリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面での劣化を抑制することが重要であり、高温保存特性などは電池内部でのガス発生をいかに抑制するかが重要となる。

40

不純物が電池内に存在すると様々な特性に影響を及ぼす。特に反応・合成時に余剰に添加したリチウム原料は粒子の表面に未反応のまま残存し、電池作成時より悪影響を及ぼす。酸化リチウム、水酸化リチウムが強アルカリとして働くと塗料化の際にゲル化をしたり、又は塗料保存性を悪化させる。また、炭酸リチウム化していると、電池の内部で充電時にガスを発生することとなり、サイクル特性や保存特性に悪影響を及ぼす。また、硫酸リチウムとして表面に存在すると、保存時にインピーダンス上昇を起こし、結果としてサイクル特性の劣化につながる。

【0058】

これらの抑制のためには余剰のリチウム・硫酸分・炭酸分の残存量を極力低減することが必要となる。

50

【0059】

ただし、 LiNiO_2 などのニッケル系の正極活物質は、水分に触れることで粒子内部からもリチウムが引き抜かれ、粒子表面から結晶構造の破壊が始まる。

【0060】

そこで、本発明では、前記現象を抑制するために、余剰成分だけを低減できるように洗浄するとともに、表面性を制御するために脱炭酸した空気または脱炭酸した酸素の雰囲気下で熱処理を行うことによって、余剰リチウムなどの残存塩が少なく、比表面積と結晶性を制御したリチウム複合化合物粒子粉末が得られるものである。

【0061】

洗浄条件が不適切であれば表面の一部が低価数化し、これらが充放電によって溶解し負極に析出し Li 脱挿入時の抵抗成分になったり、サイクルを悪化させる場合がある。そこで、本発明では、リチウム複合化合物粒子粉末の表面状態を飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)による不純物強度の測定をし、粒子表面に存在する不純物量を低減し、且つ、粒子表面の結晶性を安定化させることによって、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れた二次電池の正極活物質としたものである。

【実施例】

【0062】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0063】

生成物の同定については、粉末X線回折(RIGAKU Cu-K α 40kV 40mA)を用いた。

【0064】

また、元素分析にはプラズマ発光分析装置(セイコー電子工業製 SPS4000)を用いた。

【0065】

平均一次粒子径は、エネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX[(株)日立ハイテクノロジーズ製]により判断した。

【0066】

平均2次粒子径(D50)はレーザー式粒度分布測定装置LMS-30[セイシン企業(株)製]を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径である。

【0067】

被覆又は存在させる粒子の存在状態はエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX[(株)日立ハイテクノロジーズ製]および飛行時間型2次イオン質量分析装置TOF-SIMS5[ION-TOF社製]を用いて観察し、イオン強度比A($\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-$)、イオン強度比B($\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+$)、イオン強度比C($\text{LiSO}_3^-/\text{NiO}_2^-$)について算出した。

【0068】

粉体pHは、0.5gの粉末を25mlの蒸留水に懸濁して2wt%の分散液を作成し、室温にて静置して懸濁液のpH値を測定した。

【0069】

カーボン含有率は、炭素、硫黄測定装置EMLA-520[(株)ホリバ製作所製]を用いて試料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、測定された量である。

【0070】

硫黄含有率は、炭素、硫黄測定装置EMLA-520[(株)ホリバ製作所製]を用いて試料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、測定された量である。

【0071】

ナトリウムの含有量は、前記プラズマ発光分析装置(セイコー電子工業製 SPS4000)を用いた。

【0072】

炭酸リチウム成分及び水酸化リチウムの含有量は、三角フラスコ中に試料20gを純水

10

20

30

40

50

100 ml に懸濁し、Ar 雰囲気中で密栓しマグネティックスターラーを用いて20分間攪拌によって余剰の炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを溶媒中に抽出した。吸引濾過によって試料と濾液を分離し、濾液について塩酸を用いて滴定した。このときの指示薬はフェノールフタレインとプロモクレゾールグリーンメチルを用いて終点を判別し、滴定量より試料中の炭酸リチウム、水酸化リチウムを見積もり、余剰分とした。

【0073】

BET 比表面積は、窒素による BET 法に基づいて測定した。

【0074】

正極活物質の電池特性は、下記製造法によって正極、負極及び電解液を調製しコイン型の電池セルを作製して評価した。

【0075】

<正極の作製>

正極活物質と導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤のポリフッ化ビニリデンを重量比で 85 : 10 : 5 となるように精秤し、乳鉢で十分に混合してから N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを集電体のアルミニウム箔に 150 μm の膜厚で塗布し、150 $^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥してから $\phi 16\text{ mm}$ の円板状に打ち抜き正極板とした。

【0076】

<負極の作製>

金属リチウム箔を $\phi 16\text{ mm}$ の円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0077】

<電解液の調製>

炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比 50 : 50 の混合溶液に電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 モル/リットル混合して電解液とした。

【0078】

<コイン型電池セルの組み立て>

アルゴン雰囲気中のグローブボックス中で SUS 316 製のケースを用い、上記正極と負極の間にポリプロピレン製のセパレータを介し、さらに電解液を注入して CR2032 型のコイン電池を作製した。

【0079】

<電池評価>

前記コイン型電池を用いて、二次電池の充放電試験を行った。測定条件としては、室温で、測定レートを 1.0 C とし、カットオフ電圧は 3.0 ~ 4.3 V の間で充放電を繰り返した。レートが 1.0 C の場合、0.2 C などの場合に比べて短時間で充放電することになり (1 C では 1 時間で行うのに対し、0.2 C では 5 時間かけて行う。)、大きな電流密度で充放電を行うものである。

【0080】

電池の膨れはカーボン負極を用いた 500 mAh のラミネート型のセルを作成し、4.2 V まで充電したセルを 85 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間の保存を行い、その保存前後での体積測定より変化率を求めた。

抵抗上昇は 4.3 V まで充電したコインセルを 60 $^{\circ}\text{C}$ で 4 週間の保存を行い、その前後で交流インピーダンス測定し抵抗の上昇率を求めた。インピーダンス測定は Solartron 社製 1287 型インターフェースと 1252 A 型周波数応答アナライザからなる交流インピーダンス測定装置を用いて行った。

【0081】

実施例 1

コバルトとニッケルとアルミニウムからなる水酸化物に水酸化リチウムを、 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$ が 1.08 となるような比率で混合し、酸素雰囲気中で 750 $^{\circ}\text{C}$ で 20 時間、焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。解砕したリチウム複合化合物粒子粉末 60 g を 300 ml の水温が 10 $^{\circ}\text{C}$ の純水に懸濁し、20 分間攪拌した後に、濾過、洗浄

10

20

30

40

50

した。

120℃で1晩乾燥した後に、再度、解砕し、脱炭酸（CO₂濃度20ppm）した酸素雰囲気のもと、850℃で2時間熱処理を行った。

【0082】

得られたリチウム複合化合物粒子粉末について、飛行時間型2次イオン質量分析装置による評価の結果、イオン強度比A（LiO⁻/NiO₂⁻）が0.04であって、イオン強度比B（Li₃CO₃⁺/Ni⁺）が3.8であって、イオン強度比C（LiSO₃⁻/NiO₂⁻）が0.07であった。得られた粒子を樹脂に包埋後、FIB加工を行ったのちに表面近傍（図3）と粒子内部（図2）の電子線回折を確認したところ、いずれも結晶性の高いR-3mに属する回折像が得られた。

10

【0083】

実施例2

Li/（Ni+Co+Al）が1.02となるような比率で混合し以降を実施例1と同様の処理で得られた粉末を洗浄、乾燥し、脱炭酸（濃度20ppm）した酸素雰囲気のもと800℃で2時間、熱処理を行った。

【0084】

実施例3

Li/（Ni+Co+Al）が1.02となるような比率で混合し以降を実施例1と同様の処理で得られた粉末を洗浄、乾燥し、脱炭酸（濃度20ppm）した空気雰囲気のもと800℃で2時間、熱処理を行った。

20

【0085】

実施例4

コバルトとニッケルとアルミニウムからなる水酸化物とホウ酸に水酸化リチウムを、Li/（Ni+Co+Al+B）が1.07となるような比率で混合し、酸素雰囲気750℃で20時間、焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。解砕したリチウム複合化合物粒子粉末60gを実施例1と同様に、洗浄した。

120℃で1晩乾燥した後に再度解砕し、脱炭酸（濃度20ppm）した酸素雰囲気のもと500℃で2時間、熱処理を行った。

【0086】

実施例5

Li/（Ni+Co+Al+B）が1.10となるような比率で混合し以降を実施例4と同様の処理で得られた粉末を洗浄、乾燥し、脱炭酸（濃度20ppm）した空気雰囲気のもと700℃で2時間、熱処理を行った。

30

【0087】

実施例6

Li/（Ni+Co+Al+B）が1.10となるような比率で混合し以降を実施例4と同様の処理で得られた粉末を洗浄、乾燥し、脱炭酸（濃度20ppm）した酸素雰囲気のもと600℃で2時間、熱処理を行った。

【0088】

比較例1

実施例1において、焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理を行っていないものである。得られた粒子を樹脂に包埋後、FIB加工を行ったのちに表面近傍の電子線回折を確認したところ（図4）、結晶性の低いR-3mに属する回折像が得られた。

40

【0089】

比較例2

実施例4において、焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理を行っていないものである。

【0090】

比較例3

50

実施例 1 で得られた粉末を洗浄・乾燥処理を行わず、リチウム複合化合物粒子粉末を脱炭酸（濃度 20 ppm）した酸素雰囲気のもと 800℃で 2 時間熱処理を行った。

【0091】

比較例 4

実施例 2 で得られた粉末を洗浄・乾燥処理したリチウム複合化合物粒子粉末を脱炭酸（濃度 20 ppm）した窒素雰囲気のもと 600℃で 2 時間熱処理を行った。

【0092】

比較例 5

実施例 4 で得られた粉末を洗浄・乾燥処理したリチウム複合化合物粒子粉末を脱炭酸（濃度 20 ppm）した酸素雰囲気のもと 300℃で 2 時間熱処理を行った。

10

【0093】

比較例 6

実施例 5 で得られた粉末を洗浄・乾燥処理したリチウム複合化合物粒子粉末を脱炭酸（濃度 20 ppm）した窒素雰囲気のもと 850℃で 2 時間熱処理を行った。

【0094】

比較例 7

実施例 5 で得られた粉末を洗浄・乾燥処理したリチウム複合化合物粒子粉末を脱炭酸されていない空気雰囲気（CO₂ 濃度 350 ppm）のもと 500℃で 2 時間熱処理を行った。

【0095】

20

比較例 8

実施例 5 で得られた粉末を洗浄・乾燥処理したリチウム複合化合物粒子粉末を脱炭酸されていない酸素雰囲気（CO₂ 濃度 350 ppm）のもと 800℃で 2 時間熱処理を行った。得られた粒子を樹脂に包埋後、FIB 加工を行ったのちに表面近傍の電子線回折を確認したところ（図 5）、多結晶性的な R-3m に属する回折像が得られた。

【0096】

このときの製造条件を表 1 に、得られたリチウム複合化合物粒子粉末の組成比を表 2 に、諸特性を表 3 に示す。

【0097】

【表 1】

	水洗前の Li/金属元素	製造条件			
		洗浄処理	熱処理		
		水洗	温度	雰囲気	
		(-)	(°C)	種類	脱炭酸
実施例 1	1.08	有り	850	酸素	○
実施例 2	1.02	有り	800	酸素	○
実施例 3	1.02	有り	800	空気	○
実施例 4	1.07	有り	500	酸素	○
実施例 5	1.10	有り	700	空気	○
実施例 6	1.10	有り	600	酸素	○
比較例 1	1.08	無し	--	--	--
比較例 2	1.07	無し	--	--	--
比較例 3	1.08	無し	800	酸素	○
比較例 4	1.02	有り	600	窒素	○
比較例 5	1.07	有り	300	酸素	○
比較例 6	1.10	有り	850	窒素	○
比較例 7	1.10	有り	500	空気	×
比較例 8	1.10	有り	800	酸素	×

10

20

30

【 0 0 9 8 】

【表 2】

	組成比						組成式
	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z1-z2}\text{Co}_y\text{M1}_{z1}\text{M2}_{z2}\text{O}_2$						組成式
	x	y	M1	z1	M2	z2	組成式
実施例 1	-0.02	0.15	Al	0.05	--	--	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
実施例 2	0.01	0.15	Al	0.05	--	--	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
実施例 3	0.01	0.15	Al	0.05	--	--	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
実施例 4	0.00	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
実施例 5	-0.01	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
実施例 6	0.02	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
比較例 1	0.08	0.15	Al	0.05	--	--	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
比較例 2	0.07	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
比較例 3	0.07	0.15	Al	0.05	--	--	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
比較例 4	0.00	0.15	Al	0.05	--	--	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
比較例 6	0.04	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
比較例 7	0.03	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
比較例 8	0.02	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$
比較例 9	0.02	0.15	Al	0.04	B	0.01	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$

【 0 0 9 9 】

10

20

30

【表 3】

	表面データ：イオン強度比				物性値				粉体データ					電池評価データ		
	TOF-SIMS				D50 (μm)	BET (m^2/g)	粉体pH (-)	カーボン 含有率 (ppm)	硫黄 含有率 (ppm)	ナトリウム 含有量 (ppm)	LiOH (wt%)	Li2CO3 (wt%)	サイクル 維持率 (%)	保存特性		
	LiO-/NiO2- (-)	Li3CO3+/Ni+ (-)	Li5O3-/NiO2- (-)											膨れ (%)	抵抗上昇 (%)	
実施例 1	0.04	3.8	0.07		13.1	0.07	10.5	185	40	< 5	0.09	0.10	97	15	40	
実施例 2	0.14	12.9	0.03		12.6	0.11	10.7	218	10	< 5	0.18	0.16	98	15	45	
実施例 3	0.18	16.4	0.05		13.0	0.08	10.7	194	18	< 5	0.17	0.16	97	17	65	
実施例 4	0.14	7.3	0.04		12.5	0.52	10.7	106	5	12	0.13	0.10	98	18	45	
実施例 5	0.07	8.2	0.07		12.7	0.16	10.6	129	7	< 5	0.14	0.11	97	10	30	
実施例 6	0.22	19.4	0.06		12.6	0.42	10.8	181	9	< 5	0.19	0.17	98	10	35	
比較例 1	2.45	103.4	1.05		12.8	0.12	11.4	451	703	231	0.40	0.31	91	50	185	
比較例 2	1.37	201.7	0.55		12.2	1.33	11.2	380	530	320	0.41	0.33	92	45	170	
比較例 3	2.25	98.2	1.04		12.9	0.09	11.3	435	701	240	0.41	0.30	92	48	150	
比較例 4	0.37	12.4	0.13		12.5	0.33	10.6	188	62	< 5	0.17	0.15	85	22	40	
比較例 6	0.52	25.8	0.12		12.4	0.87	10.8	240	45	12	0.34	0.33	94	50	115	
比較例 7	0.52	22.1	0.04		12.5	0.09	10.8	265	< 5	< 5	0.28	0.22	82	24	65	
比較例 8	0.19	44.3	0.07		12.5	0.63	10.9	380	< 5	< 5	0.33	0.31	85	44	95	
比較例 9	0.28	67.3	0.05		12.3	0.11	10.9	257	< 5	< 5	0.24	0.28	86	47	95	

【0100】

得られたリチウム複合化合物粒子粉末（実施例 1、比較例 1 及び 8）を樹脂に包埋後、FIB加工を行ったのち、図 1 に示すとおり表面近傍（図 1 中の B）と粒子内部（図 1 中の A）について、nano-ED（電子線回折）を確認した。いずれの試料も、粒子中心部では結晶性を保っていることが確認された（図 2）。

処理なし（比較例 1）では、図 4 に示すとおり、表面の結晶性は悪く、リチウムの動きを阻害されることが予想される。また、熱処理あり・脱炭酸なし（比較例 8）では、図 5 に示すとおり、比較例 1 に比べて結晶性は改善されるが、多結晶的であった。また、熱処

理あり・脱炭酸あり（実施例１）では、図３に示すとおり、結晶性が改善されて、サイクル特性も改善されていることが確認された。

【０１０１】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の電池特性は、サイクル維持率が９５％以上であり、保存特性のうち、電池の膨れが２０％以下と小さく、更に、抵抗上昇率も７０％以下と低いものである。

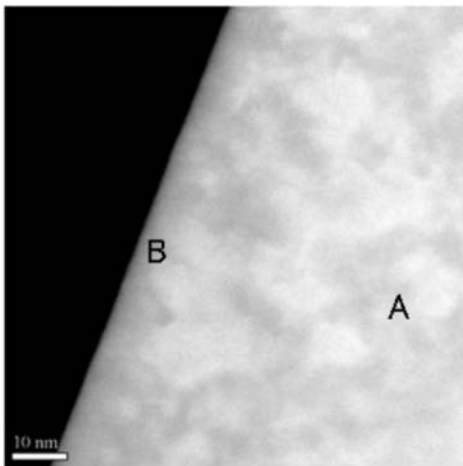
【産業上の利用可能性】

【０１０２】

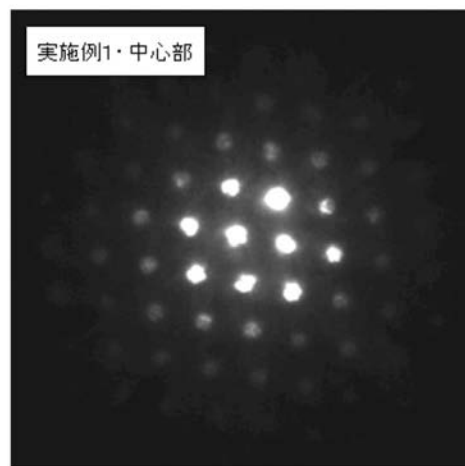
本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れているので、二次電池の正極活物質として好適である。

10

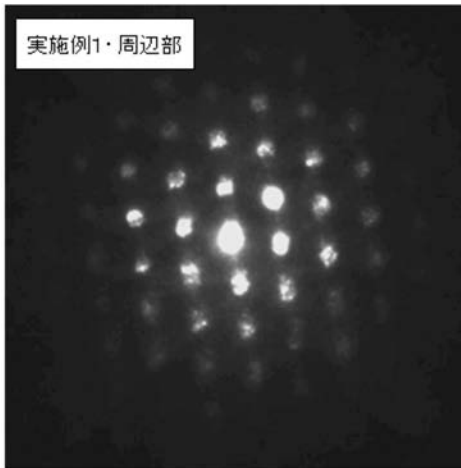
【図１】



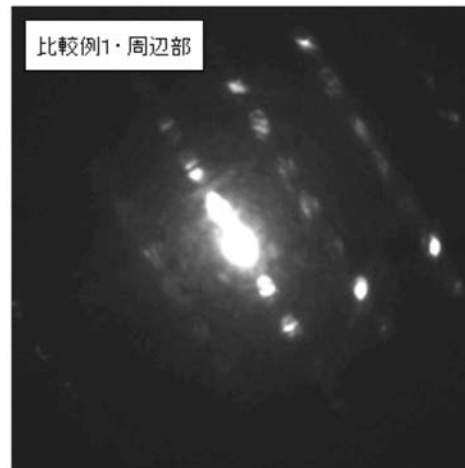
【図２】



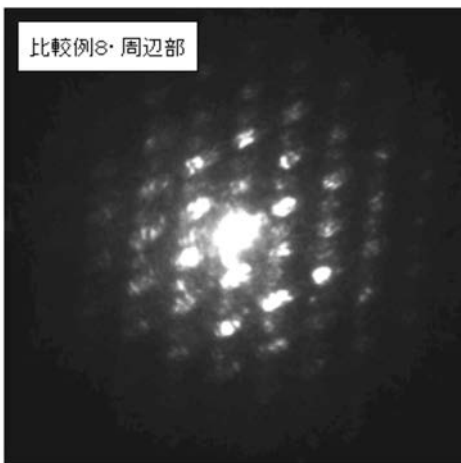
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 田上 暢之

福岡県北九州市若松区響町1-2-6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内

(72)発明者 貞村 英昭

福岡県北九州市若松区響町1-2-6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB03 AC06 AD04 AD06 AE05

5H050 AA07 AA08 AA09 BA16 BA17 CA08 CB08 CB12 DA18 FA17

GA02 GA12 GA27 GA28 HA00 HA01 HA02 HA05 HA07 HA10

HA14