

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3654005号
(P3654005)

(45) 発行日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(24) 登録日 平成17年3月11日(2005.3.11)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/04

F I

H01M 4/04

A

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-264092	(73) 特許権者	000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
(22) 出願日	平成10年9月18日(1998.9.18)	(74) 代理人	100073450 弁理士 松本 英俊
(65) 公開番号	特開2000-90917(P2000-90917A)	(74) 代理人	100091443 弁理士 西浦 ▲嗣▼晴
(43) 公開日	平成12年3月31日(2000.3.31)	(72) 発明者	中井 賢治 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内
審査請求日	平成15年9月18日(2003.9.18)	(72) 発明者	落田 学 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともリチウム元素及びニッケル元素を含むリチウムニッケル複合酸化物を主成分とする正極材と、バインダと、有機溶媒とを含むスラリーを集電体上に塗布してリチウムイオン二次電池用正極板を製造する方法において、

Li₂Oとリチウムニッケル複合酸化物とを含むリチウムニッケル複合酸化物材料を水に対して8～12重量%分散させて分散液を作り、

前記分散液のpHが7.1～11.2になるまで前記分散液を攪拌し、

次に前記分散液を濾過して、残渣を取出し、

前記残渣を乾燥したものを前記正極材として用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極板の製造方法。

10

【請求項2】

少なくともリチウム元素及びニッケル元素を含むリチウムニッケル複合酸化物を主成分とする正極材と、バインダと、有機溶媒とを含むスラリーを集電体上に塗布してリチウムイオン二次電池用正極板を製造する方法において、

Li₂Oとリチウムニッケル複合酸化物とを含むリチウムニッケル複合酸化物材料を水に対して8～12重量%分散させて分散液を作り、

前記分散液のpHが7.1～11.2になるまで前記分散液に燐酸を加え、

次に前記分散液を濾過して、残渣を取出し、

前記残渣を乾燥したものを前記正極材として用いることを特徴とするリチウムイオン二

20

次電池用正極板の製造方法。

【請求項 3】

前記バインダとして、ポリフッ化ビニリデンを用い、前記有機溶媒としてN - メチル - 2 - ピロリドンを用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池用正極板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

LiCoO₂ 等からなるリチウム複合酸化物を正極材として用いる正極板と、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料等を負極材として用いる負極板とが非水電解質を介して積層されたリチウムイオン二次電池が知られている。一般にリチウムイオン二次電池の正極板は、前述のリチウム複合酸化物（正極材）と、バインダと、有機溶媒とを含む正極材スラリーを集電体上に塗布してからこの正極材スラリーを乾燥して製造する。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、主にVTRカメラ、ノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器に使用されている。最近では、このリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を更に高めることが求められている。そこでLiCoO₂ に代えて、LiNiO₂、LiNixCo_yO₂ 等の少なくともリチウム元素及びニッケル元素を含むリチウムニッケル複合酸化物を主成分とする正極材を用いるリチウムイオン二次電池が開発された。リチウムニッケル複合酸化物の単位重量あたりの容量（180～200 mAh/g）は、LiCoO₂ の単位重量あたりの容量（145～150 mAh/g）に比べて大幅に高い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなリチウムニッケル複合酸化物を用いて正極材スラリーを作ると正極材スラリーが流動性を失いゲル化するという問題が生じる。これは次のような理由によると考えられる。他のリチウム含有複合酸化物に比べて、少なくともリチウム元素及びニッケル元素を含むリチウムニッケル複合酸化物は、生成された段階において、Li₂O等のフリーのリチウムが不純物として残留しやすい。このLi₂Oがスラリー中に微量に含まれる水分と反応すると、Li₂O + H₂O → 2LiOHの反応式で水酸化リチウム（LiOH）を生成し、スラリーが比較的強いアルカリ性になる。例えば、この種のリチウムニッケル複合酸化物を水に対して約11重量%分散させて分散液を作ると、分散液のpHは約12になる。これにより、スラリー中のバインダが三次元化して正極材スラリーがゲル化すると考えられる。特にバインダとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用い、有機溶媒としてN - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）を用いるとバインダの三次元化が著しい。そこで、正極材スラリー生成時に除湿等の雰囲気対策を講じることとも考えられるが、このような対策を講じると、製造コストが高くなる。また、このような対策を講じても活物質中にLi₂Oが存在するので、活物質中にLiOHやLi₂CO₃が生成され、電池の充放電が阻害されて高負荷時の放電容量が低くなる。

【0004】

本発明の目的は、製造コストを高めたり、電池の高負荷時の放電容量を低下させることなく、正極材スラリーがゲル化するのを防止できるリチウムイオン二次電池用正極板の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくともリチウム元素及びニッケル元素を含むリチウムニッケル複合酸化物を主成分とする正極材と、バインダと、有機溶媒とを含むスラリーを集電体上に塗布してリチウムイオン二次電池用正極板を製造する方法を改良の対象にする。ここでいう、少なくともリチウム元素及びニッケル元素を含むリチウムニッケル複合酸化物とは、LiNi

10

20

30

40

50

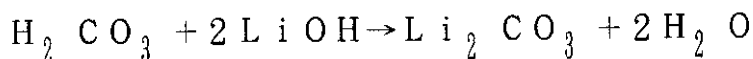
O₂ のようにLi及びNiを含むリチウムニッケル複合酸化物、またはLiNi_xCo_yO₂ (x + y = 1) のようにLi及びNiに加えて、Li及びNi以外の元素も少なくとも1つ有するリチウムニッケル複合酸化物である。本発明では、正極材を水に対して8～12重量%分散させて分散液を作った場合に、分散液のpHが7.1～11.2になるものを正極材として用いる。

【0006】

このようにして水に分散しても強いアルカリ性にならないリチウムニッケル複合酸化物を作れば、正極材スラリーに微量に水分が含まれていても、正極材スラリーは、ほぼ中性または弱アルカリ性になり、バインダの三次元化を抑制して、正極材スラリーがゲル化するのを防ぐことができる。なお、分散液のpHが7.1を下回ると、活物質が電解液に溶解しやすくなるため、放電容量が低くなる。このような正極材は、種々の方法で生成できる。例えば、Li₂Oとリチウムニッケル複合酸化物とを含むリチウムニッケル複合酸化物材料を水に対して8～12重量%分散させて分散液を作り、この分散液のpHが7.1～11.2になるまで分散液を攪拌する。次にこの分散液を濾過して、残渣を取出してから、乾燥して正極材を生成する。このようにすれば、分散液を攪拌する際に空気中のCO₂が分散液に溶け込んでH₂CO₃になる。このH₂CO₃は次の式により、Li₂Oと水とが反応して生成された分散液中のLiOHと反応する。

【0007】

【化1】



これにより、分散液のpHは小さくなり、分散液が中性化する。この時のpHは、分散液の攪拌速度または攪拌時間等により調整すればよい。

【0008】

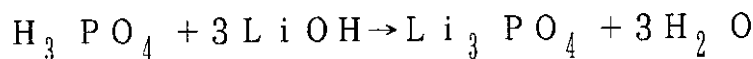
本方法で製造された正極板の正極材は、上記式で生成されたLi₂CO₃が分散液濾過後に残留することになる。即ち、リチウムニッケル複合酸化物に加えてLi₂CO₃を含むことになる。

【0009】

また他の方法では、Li₂Oとリチウムニッケル複合酸化物とを含むリチウムニッケル複合酸化物材料を水に対して8～12重量%分散させて分散液を作り、分散液のpHが7.1～11.2になるまで分散液に燐酸(H₃PO₄)を加える。次にこの分散液を濾過して、残渣を取出してから、乾燥して正極材を生成する。このようにすれば、H₃PO₄は次の式によりLi₂Oと水とが反応して生成された分散液中のLiOHと反応する。

【0010】

【化2】



これにより、分散液のpHは小さくなり、分散液が中性化する。

【0011】

なお、本発明者が試験したところ、分散液のpHを低下させるために、塩酸、硫酸、硝酸、硼酸、塩素酸等の燐酸以外の無機酸または有機酸を用いても十分な放電容量を得ることはできなかった。

【0012】

本方法で製造された正極板の正極材は、上記式で生成されたLi₃PO₄が分散液濾過後に残留することになる。即ち、リチウムニッケル複合酸化物に加えてLi₃PO₄を含むことになる。

【0013】

前述したように、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用い、有機溶媒と

10

20

30

40

50

してN - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を用いた場合に、スラリーが比較的強いアルカリ性になった際のバインダの三次元化が著しい。そこで、このようなバインダ (P V D F) 及び有機溶媒 (N M P) を用いた場合には、本発明の効果は著しく高くなる。

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

試験に用いた各リチウムイオン二次電池用正極板の正極材スラリーを次のようにして作った。まず、 Li_2O と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ とを含むリチウムニッケル複合酸化物材料 5 g を水 45 g に分散して (リチウムニッケル複合酸化物材料を水に対して 11 重量% 分散させて) 分散液を作る。本例では、本荘 F M C エナジー株式会社から販売されているリチウムニッケル複合酸化物材料を用いた。このリチウムニッケル複合酸化物材料に含まれる Li_2O の量は定かではない。しかしながら、下記の表 1 に示される攪拌時間が 0 分のときの pH 値は、リチウムニッケル複合酸化物材料に含まれる Li_2O の量に比例している。即ち、 Li_2O の含有量が多ければ攪拌時間が 0 分のときの pH 値は大きくなり、 Li_2O の含有量が少ないときにはこの pH 値は小さくなる。したがってこの pH 値より Li_2O の含有量は、計算によりある程度求めることは可能である。 Li_2O の含有量が不明であっても、攪拌時間によって pH 値の調整ができるため、 Li_2O の含有量は不明であっても問題にはならない。次にマグネットスターラーを用いて表 1 に示す時間の攪拌を分散液にそれぞれ行って、pH 値の異なる各分散液を作った。このように分散液を攪拌すると空気中の CO_2 が分散液に溶け込む。そのため、攪拌時間が長いほど分散液の pH 値は小さくなる。なお、本試験では、pH 測定器を汚さないために、分散液を攪拌後 60 分間静止してから、分散液の上澄液の pH 値を測定した。次に分散液をそれぞれ濾過してリチウムニッケル複合酸化物を取出した。次にこれらを 90 の温度で 24 時間加熱して乾燥し、平均粒径 20 μm の各リチウムニッケル複合酸化物を得た。

【 0 0 1 5 】

また、これらのリチウムニッケル複合酸化物とは別に Li_2O と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ とを含むリチウムニッケル複合酸化物 5 g を水 45 g に分散して (リチウムニッケル複合酸化物材料を水に対して 11 重量% 分散させて) 分散液を作った。次に濃度 8.5 重量% のリン酸 (H_3PO_4) を表 2 に示す量だけ分散液にそれぞれ滴下してから、マグネットスターラーを用いて 5 分間攪拌した。そして、分散液を 60 分間静止して、分散液の上澄液の pH 値を測定した。次に分散液をそれぞれ濾過してリチウムニッケル複合酸化物を取出した。次にこれらを 90 の温度で 24 時間加熱して乾燥し、平均粒径 20 μm の各リチウムニッケル複合酸化物を得た。

【 0 0 1 6 】

次に上記各リチウムニッケル複合酸化物 80 重量% を、平均粒径 0.5 μm の黒鉛からなる導電剤 10 重量% と、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) からなるバインダ 10 重量% とにそれぞれ混合した。次にこれに N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) からなる有機溶媒を適量加えて十分に混練して各正極材スラリーを作った。なお、正極材スラリー作成時の雰囲気は 50% R H とした。次に 20 μm × 50 mm × 450 mm の帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にロールトゥロール転写により正極材スラリーを塗布してから乾燥、プレスして両面にそれぞれ厚み 80 μm の正極材層を形成して、表 1 及び 2 に示す比較例 1 A , 1 B 及び実施例 1 A ~ 1 E 並びに比較例 2 A ~ 2 C 及び実施例 2 A ~ 2 D の各正極板を作った。表 1 及び 2 には、各正極板の製造時の正極材スラリーの流動性の有無が示されている。

【 0 0 1 7 】

【 表 1 】

10

20

30

40

	攪拌時間 (分)	p H	流動性有無	放電容量 (mAh/g)
比較例 1 A	0	12.2	無	—
” 1 B	10	11.7	無	—
実施例 1 A	20	11.2	有	168
” 1 B	30	10.2	有	169
” 1 C	50	9.3	有	172
” 1 D	70	8.1	有	174
” 1 E	100	7.4	有	175

【表 2】

	磷酸添加量 (ml)	p H	流動性有無	放電容量 (mAh/g)
比較例 2 A	0	12.2	無	—
” 2 B	2	11.7	無	—
実施例 2 A	4	10.9	有	169
” 2 B	6	9.9	有	169
” 2 C	8	8.2	有	174
” 2 D	10	7.1	有	177
比較例 2 C	12	6.8	有	160

表 1 及び 2 より分散液の p H 値が 11.2 を上回る比較例 1 A, 1 B, 2 A, 2 B では、正極材スラリーの流動性がなく電池として有効に機能する正極板を形成することができなかった。

【0018】

次に比較例 1 A, 1 B, 2 A, 2 B を除く各正極板を用いて図 1 に示す試験用のリチウムイオン二次電池を作った。本図に示すように、リチウムイオン二次電池は、巻回式極板群 1 が電池缶 2 内に収納された構造を有している。そして、巻回式極板群 1 は、正極板 3 と負極板 4 とが電解質層 (セパレータ) 5 を介して積層するように巻回された構造を有している。正極板 3 は正極集電体 6 の両面に正極材層 7 が形成された構造を有している。また、負極板 4 は負極集電体 8 の両面に負極材層 9 が形成された構造を有している。リチウムイオン二次電池は次のように製造した。まず、負極板 4 を製造した。最初に、平均粒子径 15 μm の黒鉛の炭素材料からなる負極材 90 重量%と、ポリフッ化ビニリデンからなるバインダ 10 重量%とを混合した。なお、負極材としては非晶質炭素を用いることもできる。これに N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) からなる溶媒を適量加えて十分に混練して負極スラリーを作った。次に 10 μm \times 50 mm \times 490 mm の帯状の銅箔からなる負極集電体 8 の両面にロールトゥロール転写により負極材スラリーを塗布してから乾燥、プレスして両面にそれぞれ厚み 105 μm の負極材層 9 を形成して負板 4 を作った。なお、この負極材層 9 の密度は 1.3 ~ 1.45 g / cm³ である。

【0019】

次に、前述の各正極板 3 と負極板 4 とを厚み 25 μm のポリエチレン微多孔膜からなる帯状のセパレータ 5 を介してそれぞれ巻回して極板群 1 を作った。次に、極板群 1 を Ni めっき鉄からなる円筒形の電池缶 2 内に配置してから、予め負極集電体 8 に溶接してあるニッケルタブ端子 1 1 を電池缶 2 の底部 2 a に溶接した。次に炭酸エチレンと炭酸ジメチルと炭酸ジエチルとを体積比 30 : 50 : 20 で混合した溶媒に LiPF₆ からなるリチウム塩を 1 モル / l の濃度で溶解した有機電解液（非水電解液）を電池缶 2 内に 5 ml 注入した。次に予め正極集電体 6 に溶接してあるアルミニウムタブ端子 1 0 を電流遮断機構（圧力スイッチ）及び弁（図示せず）を備える電池蓋 1 2 に溶接した。なお、この弁は電流遮断機構（圧力スイッチ）が作動する圧力より高い圧力で開放作動を行う。そして、電池蓋 1 2 を絶縁性のポリプロピレンからなるガスケット 1 3 を介して電池缶 2 の上部に配置

10

【0020】

次に各リチウムイオン二次電池を 25 の雰囲気中において 4.21 V の低電圧（制限電流 320 mA h）で 8 時間充電してから、1.6 A で終止電圧 2.5 V まで放電して正極材（リチウムニッケル複合酸化物）1 g あたりの放電容量を求めた。表 1 及び 2 には、各正極板を用いて作った電池の放電容量が示されている。表 2 より pH 値が 7.1 を下回る比較例 2 C では、活物質が電解液に溶解するため、放電容量が低くなるのが分かる。

【0021】

次に、表 3 に示すように、分散液の攪拌時間または燐酸の添加量を変えて、pH 値が 11.2 を上回る値でそれぞれ異なるリチウムニッケル複合酸化物を得た。そして、各リチウムニッケル複合酸化物を用いて、除湿装置による 3% RH の雰囲気中で正極材スラリー作成し、リチウムイオン二次電池を作った。なお、正極材スラリー及びリチウムイオン二次電池は、雰囲気の湿度を除いては、前述の試験と同じ条件で製造した。そして、正極材スラリーの流動性の有無及びリチウムイオン二次電池の正極材（リチウムニッケル複合酸化物）1 g あたりの放電容量を調べた。表 3 はその測定結果を示している。

20

【0022】

【表 3】

	攪拌時間 (分)	燐酸添加量 (ml)	pH	流動性有無	放電容量 (mAh/g)
比較例 3	0	0	12.2	有	154
“ 4	5	0	12.0	有	155
“ 5	10	0	11.7	有	156
“ 6	5	2	11.7	有	158

30

表 3 より、3% RH の雰囲気中で作成した各正極材スラリーは流動性を有しているのが分かる。しかしながら、各正極材スラリーを用いて製造した電池は、高負荷時の放電容量が 154 ~ 158 mA h / g と低く、十分な容量を得ることができないのが分る。したがって、正極材スラリー生成時に除湿の雰囲気対策を講じても、高負荷時の放電容量は低いままであるのが分る。

40

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、水に分散しても強いアルカリ性にならないリチウムニッケル複合酸化物を用いて正極材スラリーを作るので、正極材スラリーに微量に水分が含まれていても、正極材スラリーは、ほぼ中性または弱アルカリ性になり、バインダの三次元化を抑制して、正極材スラリーがゲル化するのを防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

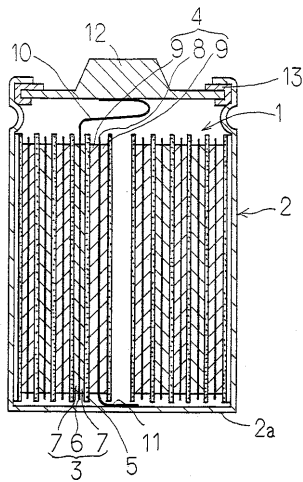
50

【図1】本発明の実施例の方法で製造したリチウムイオン二次電池の端面図である。

【符号の説明】

- 1 巻回式極板群
- 2 電池缶
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 電解質層（セパレータ）
- 6 正極集電体
- 7 正極材層
- 8 負極集電体
- 9 負極材層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 克典

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平04-328277(JP,A)

特開平05-242913(JP,A)

特開平08-069791(JP,A)

特開平07-142093(JP,A)

特開平09-231961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/00- 4/62