

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成 22 年 12 月 9 日 (2010.12.9)

【公開番号】特開 2009-245949 (P2009-245949A)
 【公開日】平成 21 年 10 月 22 日 (2009.10.22)
 【年通号数】公開・登録公報 2009-042
 【出願番号】特願 2009-152397 (P2009-152397)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/52 1 0 2

H 0 1 M 4/50 1 0 2

【手続補正書】
 【提出日】平成 22 年 10 月 26 日 (2010.10.26)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子からなり、二次粒子の表面部分のリチウム、ホウ素及びビスマス以外の金属元素の合計に対するホウ素とビスマスの合計の原子比が、二次粒子全体の該原子比の 8 倍以上であり、リチウム遷移金属複合酸化物の化学量論比に対してリチウムを過剰に含有し、かつ、リチウムの化学量論比に対する過剰量 (a) とホウ素とビスマスの合計 (b) の原子比 (b / a) が 5 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 2】

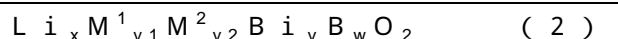
ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属化合物が、下記一般式 (1) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極材料。



(式中、M は遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン元素及びカルコゲン元素から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、x は $0 < x \leq 1.2$ 、y は $0 \leq y \leq 1.1$ 、v は $0 \leq v \leq 0.1$ 、w は $0 \leq w \leq 0.1$ (但し、v と w の少なくとも一方は 0 ではない) の関係を満たす数を表す。)

【請求項 3】

ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属化合物が、下記一般式 (2) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極材料。



(式中、M¹ は Ni、Mn 及び Co から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、M² は Ni、Mn、Co、Al、Fe、Ga、Sn、V、Cr、Cu、Zn、Mg、Ti、Ge、Nb、Ta、Zr 及び Ca より選ばれる少なくとも一種の元素を表し、x は $0 < x \leq 1.2$ 、y₁ と y₂ は、 $0 < y_1$ 、 $0 \leq y_2$ 、 $0 \leq y_1 + y_2 \leq 1.1$ 、v は $0 \leq v \leq 0.1$ 、w は $0 \leq w \leq 0.1$ (但し、v と w の少なくとも一方は 0 ではない) の関係を満たす数を表す。)

【請求項 4】

ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物からなる二次粒子の比表面

積が $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】

ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物からなる二次粒子のタップ密度が $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である請求項 1 から 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 6】

ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物からなる二次粒子の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料とバインダーとを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のリチウム二次電池用正極、負極及び電解質からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を製造する方法であって、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物を構成する金属元素、並びにホウ素及び / 又はビスマスを含む化合物を含む原料混合物を粒子状に成形し、この成形物を 800°C 以上で焼成して、ホウ素及び / 又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子を生成させることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 10】

焼成を、酸素濃度が $10 \sim 80$ 体積 % である雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 11】

ホウ素原料が、ホウ酸、ホウ素、ハロゲン化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素有機錯体、有機ホウ素化合物、アルキルホウ酸、ボラン類からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 12】

ビスマス原料が、ビスマス金属、酸化ビスマス、ハロゲン化ビスマス、炭化ビスマス、窒化ビスマス、水酸化ビスマス、カルコゲン化ビスマス、硫酸ビスマス、硝酸ビスマス、有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

< 実施例 1 >

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiO 、 Mn_2O_3 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 H_3BO_3 を、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{B} = 1.05 : 0.65 : 0.15 : 0.20 : 0.010$ (モル比) となるように混合し、これに純水を加え、固形分濃度 25 重量 % のスラリーを調製した。循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分の平均粒子径が $0.30 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した後、四流体ノズル型スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行い、粒子状物を得た。なお、噴霧乾燥時の乾燥ガスとしては空気を用い、乾燥ガス導入量は $1200 \text{ L} / \text{min}$ 、乾燥ガス入り口温度は 90°C とした。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

< 実施例 2 >

原料として、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiO 、 Mn_2O_3 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Bi_2O_3 を、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Bi} = 1.05 : 0.65 : 0.15 : 0.20 : 0.020$ (モル比) となるような量で用いた他は、実施例 1と同様にして単相のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

実施例 1と同様にして各種物性を測定した結果、粉体充填密度 (タップ密度) は 1.90 g/cc 、BET比表面積は $0.60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、二次粒子全体のビスマスの原子比 ($\text{Bi} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$) に対する二次粒子表面のビスマスの原子比は9倍であった。

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 - 1 に示す。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

< 比較例 1 >

ホウ酸を加えないこと以外は、実施例 1と同様にしてリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、粉末 X 線回折パターンにより、層状構造の単相であることが確認された。

実施例 1と同様にして各種物性を測定した結果、粉体充填密度 (タップ密度) は 1.73 g/cc 、BET比表面積は $0.69 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 - 1 に示す。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

< 実施例 3 >

原料として、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiO 、 Mn_2O_3 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Bi_2O_3 を、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{B} = 1.05 : 0.33 : 0.33 : 0.33 : 0.005$ (モル比) となるような量で用い、焼成時の最高温度を 900°C で焼成した以外は、実施例 1と同様にして単相のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

実施例 1と同様にして各種物性を測定した結果、粉体充填密度 (タップ密度) は 1.70 g/cc 、BET比表面積は $0.80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、二次粒子全体のビスマスの原子比 ($\text{Bi} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$) に対する二次粒子表面のビスマスの原子比は4.4倍であった。

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 - 1 に示す。

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 - 1 に示す。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 4 】

< 比較例 2 >

ビスマスを加えないこと以外は、実施例 3と同様にしてリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、粉末 X 線回折パターンにより、層状構造の単相であることが確認された。

実施例 1と同様にして各種物性を測定した結果、粉体充填密度（タップ密度）は 1 . 0 1 g / c c、B E T 比表面積は 2 . 2 7 m² / g であった。

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 - 1 に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 5 】

【表 1】

表-1

	正極材料の組成	b/a	タップ密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)	* 1
実施例1	Li _{1.05} Ni _{0.65} Mn _{0.15} Co _{0.20} B _{0.01} O ₂	0. 2	1. 89	0. 70	32
実施例2	Li _{1.05} Ni _{0.65} Mn _{0.15} Co _{0.20} Bi _{0.02} O ₂	0. 4	1. 90	0. 60	9
比較例1	Li _{1.05} Ni _{0.65} Mn _{0.15} Co _{0.20} O ₂	0	1. 73	0. 69	—
実施例3	Li _{1.05} Ni _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} Bi _{0.005} O ₂	0. 1	1. 70	0. 85	44
比較例2	Li _{1.05} Ni _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	0	1. 01	2. 27	—

* 1 : 二次粒子全体のリチウム、ホウ素及びビスマス以外の金属元素の合計に対するホウ素とビスマスの合計の原子比に対する、二次粒子の表面部分の該原子比の比率

【表 2】

表-1(続き)

	初期充放電 効率 E (%)	サイクル容量 維持率 P (%)	室温抵抗		
			サイクル試験前 R1 (Ω)	サイクル試験後 R2 (Ω)	変化倍率 (R2/R1)
実施例1	87. 0	87. 6	14. 6	21. 3	1. 45
実施例2	88. 9	87. 2	13. 7	17. 1	1. 25
比較例1	84. 8	87. 9	19. 0	40. 8	2. 15
実施例3	89. 7	81. 4	16. 3	16. 4	1. 01
比較例2	90. 0	86. 7	12. 2	14. 9	1. 22

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 6 】

表 - 1 において、実施例 1、2 と 比較例 1 を比較すると、正極活物質組成の 5 倍以上、

70倍以下のホウ素またはビスマスが二次粒子表面に濃化して存在している本発明のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、ホウ素とビスマスのいずれも存在しないその他金属配合比が同じリチウムニッケルマンガン複合酸化物よりも、タップ密度が高く、コインセル室温抵抗の60 充放電100サイクル試験前後の変化倍率が低く、よってリチウム二次電池用正極材料として有利であることが判る。実施例3と比較例2を比較すると、同様に実施例3の方がタップ密度が高く、コインセル室温抵抗の60 充放電100サイクル試験前後の変化倍率が低い。マンガン含有量が多い実施例3のような組成では、正極活物質組成の5倍以上、70倍以下のホウ素またはビスマスを二次粒子表面に濃化させることで、非常に嵩密度が低い比較例2の組成でも高嵩密度を実現できたことが判る。

表-1より、実施例で得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物は粉体タップ密度が高くてかつ比表面積が低く、加えて二次電池としたときの電池性能に優れているものであることが確認された。