

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5062534号  
(P5062534)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/52 1 O 2
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/50 1 O 2
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36 D

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-227461 (P2008-227461)	(73) 特許権者	000005083
(22) 出願日	平成20年9月4日(2008.9.4)		日立金属株式会社
(62) 分割の表示	特願2001-73798 (P2001-73798) の分割	(72) 発明者	中嶋 源衛
原出願日	平成13年3月15日(2001.3.15)		埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
(65) 公開番号	特開2009-4386 (P2009-4386A)		属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
(43) 公開日	平成21年1月8日(2009.1.8)	(72) 発明者	内川 晃夫
審査請求日	平成20年9月4日(2008.9.4)		埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
			属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
		(72) 発明者	稲田 ふみ
			埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
			属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
		審査官	山下 裕久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム及び遷移金属からなる複合酸化物である非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、遷移金属化合物とリチウム化合物と水とを所定割合で混合してスラリーを作製し、このスラリーを4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥し、焼成する工程により平均粒径が1～20 μmで、且つ最大粒径が50 μm以下の球状粒子を得て、前記工程を経て別々に粒度を調整された粒径の異なる粉末を混合することにより、前記球状粒子の粒度分布に複数のピークを持たせるものであり、

前記粒径の異なる粉末は、前記4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて得た球状粒子と、前記4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて得た不定形の粒子であることを特徴とする非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系リチウム二次電池の正極活物質に関し、この正極活物質の充填性改善と二次電池の小型化・薄型化に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池に比べて、エネルギー密度が高く、携帯端末の分野で急速に普及している。また、EVや電力貯蔵の分野でも

期待されている。リチウム二次電池は正極、負極およびセパレータを容器内に配置し、有機溶媒による非水電解液を充填して構成されている。正極活物質はアルミニウム箔等の集電体に正極活物質を塗布し加圧成形したものである。正極活物質としてはコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、スピネル型マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )などに代表されるようなリチウムと遷移金属の複合酸化物(以下、リチウム遷移金属酸化物と言う。)の粉体が主として用いられている。これら正極活物質の合成は一般にリチウム化合物( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等)粉末と遷移金属化合物( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ 等)粉末を混合し、焼成してリチウム遷移金属酸化物とする方法が広く採用されている。正極活物質を集電体に塗布するには、正極活物質に重量比で数%~数十%程度の炭素粉を混ぜ、さらにPVDF(ポリフッ化ビリニデン)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等の結着材と混練してペースト状にして集電体箔上に厚み $20\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ に塗布、乾燥、プレス工程を経て正電極が作られている。

10

#### 【0003】

これら正極活物質は、電気伝導率が $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{S/cm}^2$ で一般の導体と比べ低く、アルミニウム集電体と正極活物質間の電気伝導度および電氣的接触状況は、電池のサイクル特性、放電レート特性に大きな影響を与える。そこで、アルミニウム集電体と正極活物質間もしくは活物質相互間の電気伝導率を更に高めるように、正極活物質よりも電気伝導率の高い炭素粉等の導電助材が使用される。従来のコバルト酸リチウムやスピネル型マンガン酸リチウム正極活物質を集電体箔に塗布形成した後の正極活物質の粒形態を見ると、粒径はサブミクロンオーダーの一次粒子が凝集した二次粒子から成っている。通常、その粒形態は様々な大きさと形状を持ち、さらに凝集の仕方のバラツキにより二次粒子径も $0.1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 程度のバラツキがありその分布にも均一性が見られなかった。そして、正極活物質としては、専ら粉砕して粒径を細かくし比表面積を大きくした状態で、電極表面に塗布するなどの試みがなされている。

20

【特許文献1】特開2000-223118号 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

以上述べた従来技術において、通常の方法で合成されたコバルト酸リチウムやスピネル型マンガン酸リチウム等の正極活物質粒子は、粒子径がサブミクロンオーダーの一次粒子が凝集した二次粒子から構成されている。このため二次粒子の粒度分布に広がりを持っており、粒子形状もさまざまに一定しない。このような正極活物質は導電助材、結着材と混練してアルミニウム電極上に塗布された場合、導電助材間との良好な接触を得るのが難しい。そのため、充放電サイクルが進行するに従い、正極活物質自身が導電助剤や集電体に対し電氣的に接触不良をおこし容量劣化の原因となる。また、電池の容量は、電池内にどれだけ上記正極材粉末を充填させるかによっても大きく左右される。前記のように粒子形状が一定しない粉末は、粒子間の摩擦抵抗が大きく、流動性に著しく乏しい。そのため、電池内へ充填させた場合、もしくは集電体に塗布、プレスした場合、充填性が悪く、高容量電池を作成する場合の障害となっている。

30

#### 【0005】

上記問題に対し、これまで本願発明者らは特開2000-223118号公報に示されたようにディスク式スプレードライヤを用いて噴霧乾燥する方法を検討してきた。この方法は、原料と水の混合物であるスラリーを回転する円盤(ディスク)上に滴下することにより微粒化し、これを乾燥室にて乾燥するため、平均粒径が $30 \sim 150\mu\text{m}$ 程度の球状粒子が得ることが出来る。

40

しかしながら、ディスク式スプレードライヤを用いた場合、 $20\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を製造することは難しく、特に $10\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を製造することは不可能であった。また、仮に製造できたとしても、収率が低いなどの量産性に乏しい条件でしか製造できなかった。

#### 【0006】

50

そこで本発明の目的は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を製造することを可能となし、正極活物質の電池内への充填性を改善し、電池容量を向上させることである。この点で本発明で使用する4流体ノズルを用いた噴霧乾燥方法は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を製造する上で、生産性、コスト面で有効な球状化方法である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質は、リチウム及び遷移金属からなる複合酸化物である非水系リチウム二次電池用正極活物質であって、噴霧乾燥によって球状化された球状粒子であり、前記球状粒子の平均粒径が $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、その粒度分布に複数のピークを持つことを特徴とする。

10

負極と、リチウム及び遷移金属からなる複合酸化物を正極活物質として塗布成形した正極と、その間にセパレータを配し、非水電解質を充填したリチウム二次電池が構成される。正極活物質は、遷移金属化合物とリチウム化合物と水とを所定割合で混合してスラリーを作製し、このスラリーを4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥し、焼成することにより得られる。かかる噴霧乾燥によって球状粒子が得られる。本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質は、前記球状粒子の平均粒径が $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ で、且つ最大粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、その粒度分布に複数のピークを持つことを特徴とする。

前記噴霧乾燥は、噴霧ガスの圧力は $0.1\sim 10\text{MPa}$ 、乾燥温度は $100\sim 350$ で行うことが望ましい。噴霧ガスの圧力が $0.1\text{MPa}$ 未満の場合、スラリーを十分に微粒化できなくなり、また $10\text{MPa}$ を超える場合、装置が大型となり実用的でない。乾燥温度が $100$ 未満の場合、乾燥が不十分であり、また $350$ を超える場合、添加するバインダーが分解してしまう。

20

また、前記焼成は、大気あるいは酸素雰囲気中で、温度 $800\sim 1100$ で行うことが望ましい。 $800$ 未満の温度で焼成する場合、焼結がほとんど進行せず、また $1100$ を超える温度で焼成する場合、粒子同士がくっついて解砕できなくなる。なおスピネル型マンガン酸リチウムの場合、焼成を $900$ 以上で行うと、結晶格子に歪を生じてサイクル特性が劣化するため、 $500\sim 700$ で熱処理を行うことが望ましい。

【0008】

また、本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 等の遷移金属化合物の少なくとも1種とリチウム化合物と水とを混合して4流体ノズルを用いて噴霧乾燥した後、焼成してリチウム遷移金属複合酸化物としたもので、前記球状粒子の粒度分布に複数のピークを持たせるために、別々に粒度を調整し、粒径の異なる粉末を混合させることによって達成できる。このとき、前記球状粒子の粒径の粒度分布は複数のピーク、好ましくは2つのピークを持ち、さらにその2つのピークの粒径比は2以上であることが望ましい。さらに望ましくは粒径比が $6\sim 7$ である。

30

ここで前記粒径の異なる粉末は、前記4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて得た（平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の）球状粒子と、前記4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて得た（平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の）不定形の粒子とすることができる。

【0009】

これら本発明により合成された正極材は、4流体ノズルを用いて噴霧乾燥により平均粒径が $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒子となっている。従来技術で製造した正極材に比べ、粒子間の摩擦抵抗が小さく流動性に優れるため、電極上に塗布した場合、むらなく均一に塗布できる。また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄型の正電極の製造も可能である。加えて粒度分布が2つのピークを持っていることから、粒子間の隙間にも小さい粒子が充填されていき、更に密に充填される。このため電池内へ充填できる正極材の量を大きくすることが可能であり、電池として高容量を得ることが可能となった。また、正極の充填率が高いと、正極粒子間、導電助剤との接触性が良くなり、電気的な接触状態も良好になるため、サイクル特性も良好となる。

40

【0010】

本発明におけるリチウム遷移金属酸化物は、非水系リチウム二次電池用正極活物質とし

50

て有用なもので、遷移金属化合物がコバルト化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物から選ばれる化合物である。例えばスピネル型マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウムが適当である。コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた場合その二次電池の充放電特性が特に大きくなり、安価なマンガンを用いているスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として用いた場合でも従来に比して大きな充放電特性が得られる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、充填性の優れた高容量で、駆動用電源として好ましい非水系リチウム二次電池用の正極活物質及びそれを用いた正極、非水系リチウム二次電池を提供することが出来る。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

先ず、本発明による非水系リチウム二次電池用正極活物質は、図1のフローチャートに従って製造される。

まず工程1で原料として、焼成によって酸化物となる遷移金属、例えばコバルト、ニッケル、マンガンの化合物（例えば $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ , ）と、焼成によって酸化物となるリチウム化合物（例えば $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ）とを所定の割合で混合する。

これらの粉末を工程2で水を加えて樹脂でコートしたボールを使ってボールミル中で例えば50時間混合しスラリーを作製する。原料には必要により添加元素として充放電特性を改善するためにCr, Al, Co, Ni, Mo, Wの酸化物などを加えることもできる。またスラリーにはPVA溶液を固形分に換算して1wt%前後添加することが好ましい。

20

工程3でスラリーをスプレードライヤで噴霧乾燥させて平均粒径1~20 $\mu\text{m}$ の球状粒子を作製する。噴霧乾燥とは、微粒化装置を用いて乾燥室に微粒化したスラリーを供給し、乾燥させて球状粒子を得る方法である。ここで微粒子を作製する方法としては、ディスク式、加圧ノズル式、2流体ノズル式の3種類の方法が従来用いられてきたが、これらの方法では一般に30 $\mu\text{m}$ 以上の球状粒子しか製造できなかった。しかしながら、以下で説明する4流体ノズルを用いれば1~20 $\mu\text{m}$ の球状粒子が製造可能であることが判った。

次に工程4で焼成する。この焼成によって用いた原料が酸化物となって、スピネル型マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウムなどリチウム遷移金属酸化物となる。焼成は大気中や酸素中800~1100で10分から24時間行う。この焼成は2回以上行っても良い。

30

そして焼成後の粒子の粒子径を調整する場合には、工程5においてライカイ機などで破碎し、さらに工程6にて篩い分けを行う。

【0013】

本発明のリチウム遷移金属酸化物からなる正極活物質はその粒度分布が2つのピークを持つことが望ましい。さらに望ましいのは、粒度分布の2つのピークの粒径比が2以上である。このように粒度分布に2つのピークを持たせるためには、粒度の異なる2種類の粉を用意し混合することで実施できる。例えば、平均粒径20 $\mu\text{m}$ の粉と平均粒径3 $\mu\text{m}$ の粉を約1:1の割合で混ぜれば2つの望ましいピークが得られる。

40

【0014】

さて、図1のフローチャートにおける噴霧乾燥は、例えば図2および図3に示すような4流体ノズルおよび噴霧乾燥装置を用いることができる。図3の4流体ノズルは、原料と液体（例えば、水）の混合物に、ノズル先端部分で気体（例えば、空気）を衝突させて霧状に微粒化する装置である。この4流体ノズルは、2つの液体路と2つの気体路から出た流体が1点で衝突するため、20 $\mu\text{m}$ 以下の微粒化が可能である。また、図2の噴霧乾燥装置は、4流体ノズルで微粒化した液滴を乾燥室で熱風に接触させ、瞬時に乾燥する装置である。このため、4流体ノズルで作製した微粒子をそのまま乾燥でき、20 $\mu\text{m}$ 以下の球状粒子を得ることができる。

50

## 【0015】

このようにして得られた球状化された正極活物質であると粒子間の摩擦が軽減され、また粒度分布が2つのピークを持っているような粒径となっていると、集電体箔上に塗布するとき粒子と粒子の間に粒子が入り込みやすく充填性が高くなる。また、まんべんなく均一な厚さに塗布できる。

## 【0016】

本発明による正極活物質の特性評価は以下の手順で行った。まず、レーザー回折式粒度分布計にて、正極材の平均粒径および粒度分布を測定した。次に正極材、導電助材（炭素粉）、結着剤（8wt% PVdF/NMP）を重量比で85：10：5の割合でメノウ鉢にて混練しスラリー状の合材とした。得られた合材を厚さ2  $\mu\text{m}$ の集電体（Al箔）上に約200  $\mu\text{m}$ 厚に塗布した。この時、電極の塗布状態を目視にて確認した。塗布した合材は乾燥後、所定の寸法（巾10mm、長さはおおよそ50mm）に切断し金型を用いて $1.5 \times 10^4 \text{ ton/m}^2$ の圧力でプレスした。このときの塗布厚と、単位面積あたりの重量から、電極密度を測定した。得られた正極は十分に電解液（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=1：2、電解質1M-LiPF<sub>6</sub>）に浸潤した後、セパレータ（25mm厚ポリエチレン）、金属リチウム対極、試験用電池とした。セルが電気化学的に平衡になるように数時間程度放置してから、充放電測定装置に接続し、電池の放電容量の測定を行った。

## 【0017】

以下、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いた実施例について説明する。

## （実施例1）

図1に従い、Li:Co=1：1となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えてボールミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーにPVA溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力0.2MPa、乾燥温度200℃で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で950℃で焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径18  $\mu\text{m}$ の球状Li-Co複合酸化物粒子を合成した。

## 【0018】

## （実施例2）

実施例1と同様に操作して得た球状粒子を、1000℃で焼成し解砕を行い平均粒径16  $\mu\text{m}$ の球状Li-Co複合酸化物粒子を合成した。

## （実施例3）

実施例1と同様に操作して得た球状粒子を、1050℃で焼成し解砕を行い平均粒径15  $\mu\text{m}$ の球状Li-Co複合酸化物粒子を合成した。

## （比較例1）

実施例1と同様に操作して得た球状粒子を、600℃で焼成し解砕を行ったところ平均粒径4  $\mu\text{m}$ の不定形のLi-Co複合酸化物粒子を合成した。

## （比較例2）

実施例1と同様に操作して得た球状粒子を、1200℃で焼成し解砕を行ったところ平均粒径54  $\mu\text{m}$ の不定形のLi-Co複合酸化物粒子を合成した。

## 【0019】

## （実施例4）

図1に従い、Li:Co=1：1となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えてボールミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーにPVA溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力0.7MPa、乾燥温度200℃で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で950℃で焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径7  $\mu\text{m}$ の球状Li-Co複合酸化物粒子を合成した。

## 【0020】

次に、粒度分布に2つのピークを持たせる効果について検討した。

## （実施例5）

図 1 に従い、 $\text{Li}:\text{Co}=1:1$  となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えてボールミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2 \text{ MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $950^\circ\text{C}$  で焼成した後、粉碎を行い、平均粒径  $3 \mu\text{m}$  の不定形の Li-Co 複合酸化物粒子を合成した。これに、実施例 1 で合成した平均粒径  $18 \mu\text{m}$  の球状 Li-Co 複合酸化物粒子を  $1:1$  の割合で混ぜた。

【0021】

(比較例 3)

$\text{Li}:\text{Co}=1:1$  となるように炭酸リチウムと酸化コバルトを秤量し、これに水を加えてボールミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、ディスク式スプレードライヤを用いて、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $950^\circ\text{C}$  で焼成し、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径  $31 \mu\text{m}$  の球状 Li-Co 複合酸化物粒子を合成した。

以上の実施例および比較例について特性評価を行った結果を表 1 に示す。

【0022】

【表 1】

	噴霧ガス圧力 (MPa)	焼成温度 ( $^\circ\text{C}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	電極の 塗布状態	電極密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )
実施例 1	0.2	950	18	異常なし	3.0	462
実施例 2	0.2	1000	16	異常なし	3.2	493
実施例 3	0.2	1050	15	異常なし	3.3	505
実施例 4	0.7	950	7	異常なし	3.0	459
実施例 5	0.2	950	10	異常なし	3.4	524
比較例 1	0.2	600	4	異常なし	2.0	262
比較例 2	0.2	1200	54	凹凸あり	2.9	345
比較例 3	—	950	31	凹凸あり	2.6	393

【0023】

また、図 4 に実施例 1、4、5 と比較例 3 における粒度分布を示す。

表 1 より、本発明の製造条件に沿って製造した球状粉体によれば、電極の塗布状態と電極密度及び放電容量において好ましい結果を得ることが出来た。これに対して、焼成温度が  $800^\circ\text{C}$  未満になると、反応不足のため解砕時に球状粒子が破壊されて粒径が小さくなり電極密度や放電容量が低下する結果となった。また、焼成温度が  $1100^\circ\text{C}$  を超えると、反応過剰となって球状粒子同士がくっついて粒径が大きくなり、塗布時に電極に凹凸が出来たり、放電容量の低下が起こることが分かった。

また、比較例 3 のようにディスク式噴霧乾燥装置を用いた場合は、球状粒子の平均粒径が  $31 \mu\text{m}$  となり、塗布時に電極に凹凸が出来たり、電極密度や放電容量が低下した。

なお、実施例 5 では約  $4 \mu\text{m}$  と約  $20 \mu\text{m}$  付近ではっきりと 2 つのピークが現れており、塗布状況が良好でかつ他の例に比べ電極密度と放電容量が高い結果が得られた。

【0024】

次に、正極活物質としてスピネル型マンガン酸リチウムを用いた本発明の他の実施例について説明する。

(実施例 6)

図 1 に従い、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:1.73$  となるように炭酸リチウムと二酸化マンガンを秤量し、これに水を加えてボールミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーに PVA 溶液を添加した後、4 流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エア圧力  $0.2 \text{ MPa}$ 、乾燥温度  $200^\circ\text{C}$  で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で  $950^\circ\text{C}$

0 で焼成し 600 で熱処理した後、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径 20  $\mu\text{m}$  の球状Li-Mn複合酸化物粒子を合成した。

【0025】

(実施例7)

実施例6と同様に操作して得た球状粒子を、1000 で焼成し 600 で熱処理した後、解砕を行い平均粒径 18  $\mu\text{m}$  の球状Li-Mn複合酸化物粒子を合成した。

(実施例8)

実施例6と同様に操作して得た球状粒子を、1050 で焼成し 600 で熱処理した後、解砕を行い平均粒径 17  $\mu\text{m}$  の球状Li-Mn複合酸化物粒子を合成した。

(比較例4)

実施例6と同様に操作して得た球状粒子を、600 で焼成し解砕を行い平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の不定形のLi-Mn複合酸化物粒子を合成した。

(比較例5)

実施例6と同様に操作して得た球状粒子を、1200 で焼成し 600 で熱処理した後、解砕を行い平均粒径 57  $\mu\text{m}$  の不定形のLi-Mn複合酸化物粒子を合成した。

【0026】

(実施例9)

図1に従い、Li:Mn=1:1.73となるように炭酸リチウムと二酸化マンガンを秤量し、これに水を加えてボ-ルミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーにPVA溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エアー圧力0.7MPa、乾燥温度200 で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で950 で焼成し 600 で熱処理した後、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径9  $\mu\text{m}$  の球状Li-Mn複合酸化物粒子を合成した。

【0027】

次に、粒度分布に2つのピ-クを持たせる効果について検討した。

(実施例10)

図1に従い、Li:Mn=1:1.73となるように炭酸リチウムと二酸化マンガンを秤量し、これに水を加えてボ-ルミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーにPVA溶液を添加した後、4流体ノズルを備えた噴霧乾燥装置を用いて、噴霧エアー圧力0.2MPa、乾燥温度200 で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で950 で焼成し 600 で熱処理した後、粉碎を行い、平均粒径3  $\mu\text{m}$  の不定形のLi-Mn複合酸化物粒子を合成した。これに、実施例1で合成した平均粒径20  $\mu\text{m}$  の球状Li-Mn複合酸化物粒子を1:1の割合で混ぜた。

【0028】

(比較例6)

Li:Mn=1:1.73となるように炭酸リチウムと二酸化マンガンを秤量し、これに水を加えてボ-ルミルで混合してスラリーを作製した。このスラリーにPVA溶液を添加した後、ディスク式スプレードライヤを用いて、乾燥温度200 で噴霧乾燥し、球状粒子を得た。得られた球状粒子を電気炉中で950 で焼成し 600 で熱処理した後、ライカイ機にて解砕を行い、平均粒径33  $\mu\text{m}$  の球状Li-Mn複合酸化物粒子を合成した。

以上の実施例および比較例について特性評価を行った結果を表2に示す。

【0029】

10

20

30

40

【表 2】

	噴霧ガス圧力 (MPa)	焼成温度 (℃)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	電極の 塗布状態	電極密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )
実施例 6	0.2	950	20	異常なし	2.6	265
実施例 7	0.2	1000	18	異常なし	2.7	273
実施例 8	0.2	1050	17	異常なし	2.8	280
実施例 9	0.7	950	9	異常なし	2.5	253
実施例 10	0.2	950	12	異常なし	2.8	286
比較例 4	0.2	600	5	異常なし	1.8	182
比較例 5	0.2	1200	57	凹凸あり	2.4	195
比較例 6	—	950	33	凹凸あり	2.2	224

10

## 【0030】

表 2 より、本発明の製造条件に沿って製造した球状粉体によれば、電極の塗布状態と電極密度及び放電容量において好ましい結果を得ることが出来た。これに対して、焼成温度が 800 未満になると、反応不足のため解砕時に球状粒子が破壊されて粒径が小さくなり、電極密度や放電容量が低下した。また、焼成温度が 1100 を超えると、反応過剰

20

となって球状粒子同士がくっついて粒径が大きくなり、塗布時に電極に凹凸が出来たり、放電容量の低下が起こった。

また、ディスク式噴霧乾燥装置を用いた場合、球状粒子の平均粒径が 33  $\mu\text{m}$  となり、塗布時に電極に凹凸が出来たり、電極密度や放電容量が低下して使用できない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0031】

【図 1】本発明に従って正極活物質を作成するためのフローチャートを示す。

【図 2】本発明において噴霧乾燥を行いスラリーを乾燥するための装置概略図である。

【図 3】本発明においてスラリーを微粒化するための 4 流体ノズルの装置概略図である。

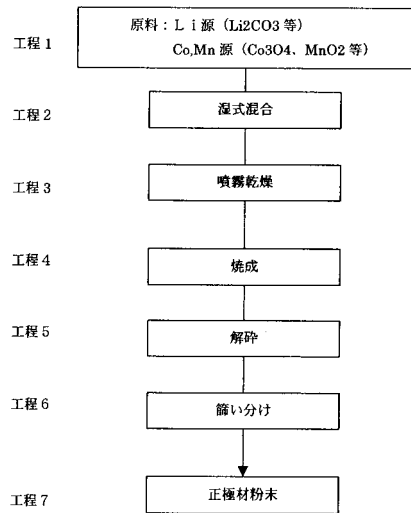
【図 4】実施例および比較例の正極粒子の粒度分布を示すグラフである。

30

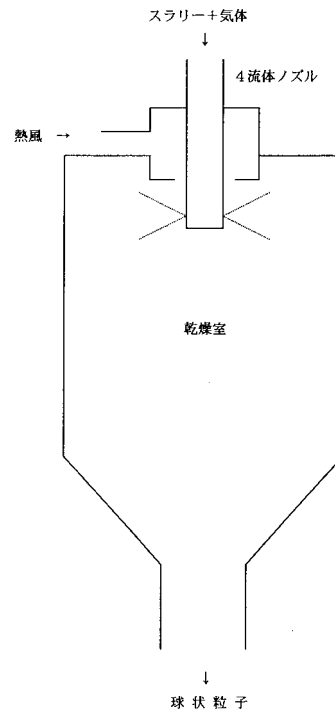
【図 5】本発明において噴霧乾燥を行い球状化した粒子の顕微鏡写真である。



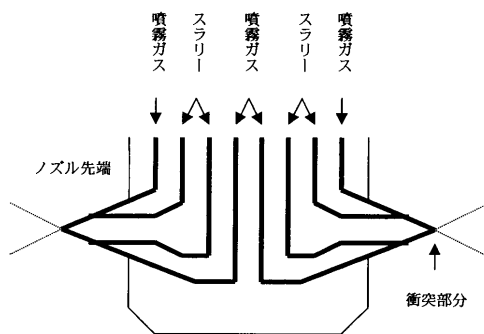
【図 1】



【図 2】

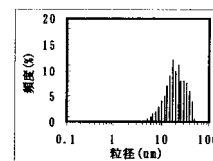


【図 3】

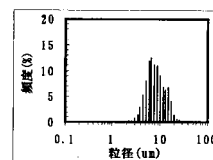


【図 4】

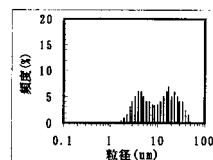
実施例 1



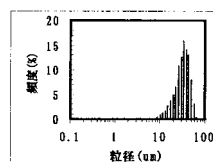
実施例 4



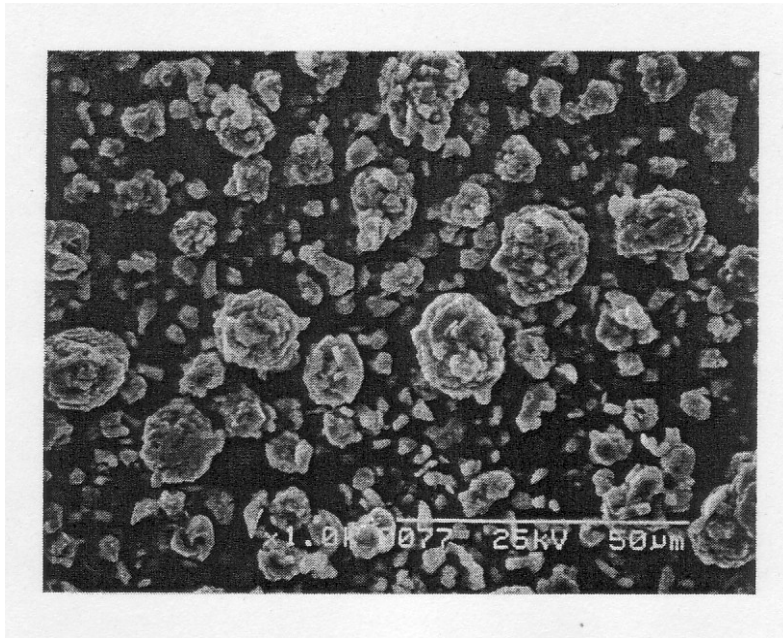
実施例 5



比較例 3



【図 5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第98/029915(WO,A1)

特表平10-509683(JP,A)

特開2000-082466(JP,A)

特開2002-104826(JP,A)

森 博行, "新しい領域を拓く「四流体ノズル」と新噴霧乾燥装置「マイクロミストドライヤ」", 化学装置, 株式会社工業調査会, 2000年 6月 1日, 第42巻, p.60-65

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-587