

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4686998号  
(P4686998)

(45) 発行日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int.Cl.

F 1

H O 1 M 4/1391 (2010.01)

H O 1 M 4/02 1 O 9

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-98987(P2004-98987)  
 (22) 出願日 平成16年3月30日(2004.3.30)  
 (65) 公開番号 特開2005-285606(P2005-285606A)  
 (43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)  
 審査請求日 平成18年12月11日(2006.12.11)

(73) 特許権者 000005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100109667  
 弁理士 内藤 浩樹  
 (74) 代理人 100109151  
 弁理士 永野 大介  
 (74) 代理人 100120156  
 弁理士 藤井 兼太郎  
 (72) 発明者 藤原 昌三  
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
 (72) 発明者 浅野 英也  
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質の評価方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極材料用リチウム含有複合酸化物の粉末の性状を、J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定されたD B P 吸収量A法試験方法に準拠したアブソプトメータ、またはJ I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定されたB法試験方法に準拠したプラストグラフもしくはプラステコーダを用い、試薬液体を定速度ピュレットで適定し、その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの70%時点のトルクに対応する試薬液体の添加量を吸液量としたときの前記吸液量で規定する正極活物質の評価方法であって、前記試薬液体が、フタル酸ジブチルであり、前記吸液量がリチウム含有複合酸化物重量100g当たり20~40mlである正極活物質を選定することを特徴とする正極活物質の評価方法。

10

【請求項2】

正極材料用リチウム含有複合酸化物の粉末の性状を、J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定されたD B P 吸収量A法試験方法に準拠したアブソプトメータ、またはJ I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定されたB法試験方法に準拠したプラストグラフもしくはプラステコーダを用い、試薬液体を定速度ピュレットで適定し、その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの70%時点のトルクに対応する試薬液体の添加量を吸液量としたときの前記吸液量で規定する正極活物質の評価方法であって、前記試薬液体が、N メチルピロリドンであり、前記吸液量がリチウム含有複合酸化物重量100g当たり20~50mlである正極活物質を選定することを特徴とする正

20

極活物質の評価方法。

【請求項3】

正極材料用リチウム含有複合酸化物の粉末の性状を、JIS K 6217 (1997)で規定されたDBP吸収量A法試験方法に準拠したアブソプトメータ、またはJIS K 6217 (1997)で規定されたB法試験方法に準拠したプラストグラフもしくはプラスチックコーダを用い、試薬液体を定速度ピュレットで適定し、その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの70%時点のトルクに対応する試薬液体の添加量を吸液量としたときの前記吸液量で規定する正極活物質の評価方法であって、前記試薬液体が、水であり、前記吸液量がリチウム含有複合酸化物重量100g当たり20～50mlである正極活物質を選定することを特徴とする正極活物質の評価方法

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に係わり、特にリチウムイオン二次電池の正極用リチウム含有複合酸化物からなる活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

充電および放電により、リチウムイオンのインターカレーションおよびディインターカレーションを可逆的に繰り返すことができるリチウム含有複合酸化物を正極材料に用いる

20

、いわゆるリチウムイオン二次電池が提案されて、すでに実用化が成されている。リチウム含有複合酸化物として、Li-Mn系複合酸化物、Li-Co系複合酸化物、Li-Ni系複合酸化物などが提案され、それらの一部が実用化に至っている。

また、これらの複合酸化物の特性を改良すべく、さらに種々の元素置換を試みた、Li-Mn-Ni系複合酸化物、Li-Co-Al系複合酸化物、Li-Mg-Co系複合酸化物なども提案されている。

優れた電池特性を得る為、これらの原材料の開発、改良を図る訳であるが、その手法として、先ず第一に複合する元素とその配合の選択、第二に配合された材料を得るための焼成条件の最適化を試みる。これは、結晶学的、あるいは電気化学的な基本データがあれば良いから、少量サンプルでの評価、解析で済む場合が多い。

30

次に、この改良されたサンプルを用いて、実用に耐える極板作成を試みる訳であるが、先ず第一に極板化する際のペーストの良否、第二に極板にした時の屈曲性、強度等の最適化が重要である。ここでペーストの良否とは、工業的には、ペースト化した後に集電体に塗工するまで放置される事があるので、経時変化に対する安定性、たとえば時間が経っても沈降性を増さない事、塗工しやすい事（非ニュートニアン流体が好ましい）、さらには粘度変化が大きい事が上げられる。

【0003】

前記複合酸化物の改良は、紛体物性的には、種々提案、報告が成され、代表的な物性値である平均粒子径、比表面積については、例えば、特許文献1などが開示されている。

【0004】

40

また、極板化に関しても、同様に種々提案、報告が成され、例えば、特許文献2などが開示されている。

しかしながら、過去の知見、既知の紛体物性等から、極板化しても問題の無い事が予想される複合酸化物、導電材、結着剤の組み合わせにおいて、極板化した後に、合材層が導電材から浮き上がり剥がれ落ちるという現象等が起こり、実用上大きな課題がある事を見出した。

【特許文献1】特開平10-125325号公報

【特許文献2】特開平10-312792号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、複合酸化物を新たな尺度で評価する事により、上記極板化での問題点を事前に防ぐ事ができ、かつ本評価方法を利用して製造条件の最適化を図れるため、優れた特性、高い実用性、生産性を有する複合酸化物、及び極板を提供できその結果、優れた特性と生産性を兼ね備えた非水電解質二次電池を提供することをその目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

上記の課題を解決するため、本発明の請求項 1 に記載の正極活物質の評価方法は、正極材料用リチウム含有複合酸化物の粉末の性状を、J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定された D B P 吸収量 A 法試験方法に準拠したアブソートメータ、または J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定された B 法試験方法に準拠したプラストグラフもしくはプラスチックコードを用い、試薬液体を定速度ピュレットで適定し、その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの 7 0 % 時点のトルクに対応する試薬液体の添加量を吸液量としたときの前記吸液量で規定する正極活物質の評価方法であって、前記試薬液体が、フタル酸ジブチル ( D B P ) であり、前記吸液量がリチウム含有複合酸化物重量 1 0 0 g 当たり 2 0 ~ 4 0 m l である正極活物質を選定することを特徴とするものである。

10

## 【 0 0 0 7 】

また、本発明の請求項 2 に記載の正極活物質の評価方法は、正極材料用リチウム含有複合酸化物の粉末の性状を、J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定された D B P 吸収量 A 法試験方法に準拠したアブソートメータ、または J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定された B 法試験方法に準拠したプラストグラフもしくはプラスチックコードを用い、試薬液体を定速度ピュレットで適定し、その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの 7 0 % 時点のトルクに対応する試薬液体の添加量を吸液量としたときの前記吸液量で規定する正極活物質の評価方法であって、前記試薬液体が、N メチルピロリドン ( N M P ) であり、前記吸液量がリチウム含有複合酸化物重量 1 0 0 g 当たり 2 0 ~ 5 0 m l である正極活物質を選定することを特徴とするものである。

20

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明の請求項 3 に記載の正極活物質の評価方法は、正極材料用リチウム含有複合酸化物の粉末の性状を、J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定された D B P 吸収量 A 法試験方法に準拠したアブソートメータ、または J I S K 6 2 1 7 ( 1 9 9 7 ) で規定された B 法試験方法に準拠したプラストグラフもしくはプラスチックコードを用い、試薬液体を定速度ピュレットで適定し、その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの 7 0 % 時点のトルクに対応する試薬液体の添加量を吸液量としたときの前記吸液量で規定する正極活物質の評価方法であって、前記試薬液体が、水であり、前記吸液量がリチウム含有複合酸化物重量 1 0 0 g 当たり 2 0 ~ 5 0 m l である正極活物質を選定することを特徴とするものである。

30

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、優れた特性及び性状を有する極板作成をする上での活物質の物理的性質の新しい尺度を提言するものであり、基本的には活物質の種類、具体的には元素置換の種類、置換量やその製造プロセス、条件などにはよらないが、一例を示すと L i - M n 系複合酸化物、L i - C o 系複合酸化物、L i - N i 系複合酸化物、あるいは、L i - M n - N i 系複合酸化物、L i - C o - A l 系複合酸化物、L i - M g - C o 系複合酸化物などに適用される。

40

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 3 】

以上のように本発明に示した様に複合酸化物を新たな尺度で評価する事により、優れた特性、高い実用性、生産性を有する複合酸化物、及び極板を提供できその結果、優れた特性と生産性を兼ね備えた非水電解質二次電池を提供できるという効果を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【 0 0 1 4 】

本発明において、正極用活物質を溶液の吸液量で評価し、一定の範囲内である物を選定、あるいは合成する。吸液量の評価、規定方法が J I S K 6 2 1 7 に規定される D B P 吸収量評価法を用いた場合、リチウム含有複合酸化物からなる正極用活物質粉末の D B P 吸収量値が、リチウム含有複合酸化物重量 1 0 0 g 当たり 2 0 ~ 4 0 m l / 1 0 0 g となる物を選定する。

## 【 0 0 1 5 】

吸液量の規定に N M P 溶液を用いた場合、リチウム含有複合酸化物からなる正極用活物質粉末の N M P 吸収量値が、リチウム含有複合酸化物重量 1 0 0 g 当たり 2 0 ~ 5 0 m l / 1 0 0 g となる物を選定する。

10

## 【 0 0 1 6 】

吸液量の規定に水を用いた場合、リチウム含有複合酸化物からなる正極用活物質粉末の水に吸収量値が、リチウム含有複合酸化物重量 1 0 0 g 当たり 2 0 ~ 5 0 m l / 1 0 0 g となる物を選定する。

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、主に、非水電解質二次電池用正極活物質用複合酸化物を新たな尺度で評価する事により、極板化での問題点を事前に防ぎ、優れた特性を低下させる事無く、量産性を高める事を主目的としており、原則的には、複合酸化物の物性値で判断が可能であるので、複合酸化物の種類に寄らず、普遍的な方法として用いる事が可能である。

## 【 実施例 1 】

20

## 【 0 0 1 8 】

本発明の実施例では、現在実用化されている、もしくは、実用化に近い複合酸化物に関して、発明の一例として以下に記する。

## 【 0 0 1 9 】

比較例、実施例中の物性値は、以下の様に測定した。

## 【 0 0 2 0 】

## ( 1 ) D B P 吸収量

J I S K 6 2 1 7 の A 法に準拠し、あさひ総研製 吸収量測定装置 S 3 6 A を用い測定した。二枚羽根からなる回転翼によってかき混ぜられている試料に D B P を添加する。D B P が添加されるにつれて、この混合物は自由に流動する粉体から半塑性の塊へと変化する。その際の粘度特性の変化をトルク検出器によって測定、記録し、発生した最大トルクの 7 0 % 時点のトルクに対応する D B P の添加量を得、試料 1 0 0 g 当たりに換算し、D B P 吸収量を得た。

30

## 【 0 0 2 1 】

## ( 2 ) N M P 吸収量

前記 ( 1 ) の評価用溶液 D B P の代わりに、N M P を用い、( 1 ) の手法に順じ、N M P 吸収量を得た。

## 【 0 0 2 2 】

## ( 3 ) 水吸収量

前記 ( 1 ) の評価用溶液 D B P の代わりに、水を用い、( 1 ) の手法に順じ、水吸収量を得た。

40

## ( 4 ) 粒子径 ( 体積基準平均粒径 ( D 5 0 ) )

界面活性剤にポリオキシエチレン ( 2 0 ) ソルピタンモノラウレートの 2 v o l % 水溶液を約 1 c c 用い、これを予め炭素質粉末に混合し、しかる後にイオン交換水を分散媒として、堀場製作所社製レーザ - 回折式粒度分布計「L A - 9 1 0」にて、体積基準平均粒径 D 5 0 ( メジアン ) 及び、当該測定値を得た。

## ( 5 ) B E T 比表面積測定

大倉理研社製 A M S - 8 0 0 0 を用い、予備乾燥として 3 5 0 に加熱し、1 5 分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着による相対圧 0 . 3 における B E T 1 点法によって測定した。

50

## 【0023】

比較例、実施例中の極板の評価は以下の様に行った。

## (6) 合剤 - 芯材間強度

抜き型などを用い試料極板を80mm×10mmに採寸する。この極板サンプルを両面テープなどを用い、台座に貼りつける。カッターナイフなど先のとがった物などで台座に貼りついた状態の極板から芯材を剥がし、この芯材を貼り付けた台座方向から90度上方に向かって荷重計の付いた引張り試験機で引張り、芯材 合剤間の剥離に要する力を測定し、合剤 芯材強度とした。

## (実施例1)

正極材料として、組成式 $\text{LiCoO}_2$ を用いる。この正極材料は、1.0mol/lの硫酸コバルトを溶解させた水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時のpHを10から13になるように調整して、各材料を反応層に連続供給しながら前駆体の合成を行った。反応層は、反応均一化のため、500rpmの一定速度で回転するモーターで攪拌を行った。この結果 $\text{CoOH}_2$ なる水酸化物を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムと前駆体中のコバルトの比がモル比において、1:1になるように混合し、600において仮焼成を行った後、粉碎し、900で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。尚、焼成時間は各々10時間で焼成は空気雰囲気下で行った。

10

## 【0024】

この正極活物質100重量部に導電材としてアセチレンブラック2重量部、結着剤としてPVDF溶液を2重量部を攪拌混合しペースト状の正極合剤を得た。そして、厚さ20μmのアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

20

## 【0025】

また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約20μmになるように粉碎、分級した黒鉛100重量部と結着剤のスチレン/ブタジエンゴム2重量部を混合した後、この混合物に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部に加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ15μmの銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

## 【0026】

そして、上述のように作製した帯状の正極、負極および厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回し、非水電解液には各実施例において調整した溶媒に1.0mol/lの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをを用い、これを注液した後密封栓した。

30

## 【0027】

このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料1、正極板1、電池1とする。

## (実施例2)

正極材料として、組成式 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を用いる。この正極材料は、0.995mol/lの硫酸コバルトと0.05mol/lの硫酸マグネシウムを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、実施例1と同じ条件下で各材料を反応層に連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果 $(\text{Co}_{0.995}\text{Mg}_{0.005})\text{OH}_2$ からなる水酸化物を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムと前駆体中のコバルトとマグネシウムの比がモル比において、1:0.995:0.005になるように混合し、600において仮焼成を行った後、粉碎し、900で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。尚、焼成時間は各々10時間で焼成は空気雰囲気下で行った。

40

## 【0028】

それ以外は、実施例1と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料2、正極板2、電池2とする。

## (実施例3)

50

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。この正極材料は、途中までは実施例 2 と同じ合成処方を踏襲するが、600 による仮焼成を行った後、粉碎し、950 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。

【0029】

それ以外は、実施例 1 と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料 3、正極板 3、電池 3 とする。  
(実施例 4)

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。この正極材料は、途中までは実施例 2 と同じ合成処方を踏襲するが、600 による仮焼成を行った後、粉碎し、1000 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。

10

【0030】

それ以外は、実施例 1 と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料 4、正極板 4、電池 4 とする。  
(実施例 5)

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。この正極材料は、途中までは実施例 2 と同じ合成処方を踏襲するが、600 による仮焼成を行った後、粉碎し、1050 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。

【0031】

それ以外は、実施例 1 と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料 5、正極板 5、電池 5 とする。  
(実施例 6)

20

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。この正極材料は、0.995 mol/l の硫酸コバルトと 0.005 mol/l の硫酸アルミニウムを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時の pH を 10 から 13 になるように調整して各材料を反応層に連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果 ( $\text{Co}_{0.995}\text{Al}_{0.005}$ )  $\text{OH}_2$  からなる水酸化物を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムと前駆体中のコバルトとアルミニウムの比がモル比において、1 : 0.995 : 0.005 になるように混合し、600 において仮焼成を行った後、粉碎し、900 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。尚、焼成時間は各々 10 時間で焼成は空気雰囲気下で行った。

30

【0032】

それ以外は、実施例 1 と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料 6、正極板 6、電池 6 とする。  
(実施例 7)

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。この正極材料は、0.995 mol/l の硫酸コバルトと 0.005 mol/l の硫酸マンガン溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時の pH を 10 から 13 になるように調整して各材料を反応層に連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果 ( $\text{Co}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}$ )  $\text{OH}_2$  からなる水酸化物を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムと前駆体中のコバルトとマンガンの比がモル比において、1 : 0.995 : 0.005 になるように混合し、600 において仮焼成を行った後、粉碎し、900 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。尚、焼成時間は各々 10 時間で焼成は空気雰囲気下で行った。

40

それ以外は、実施例 1 と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料 7、正極板 7、電池 7 とする。

(実施例 8)

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。この正極材料は、0.995 mol/l の硫酸コバルトと 0.005 mol/l の硫酸ニッケルを溶解させた混合水溶液に水酸化ナトリウムを滴下し、その時の pH を 10 から 13 になるように調整して各材料を反応層に連続供給しながら前駆体の合成を行った。この結果 ( $\text{Co}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}$ )  $\text{OH}_2$  からなる水酸化物を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムと前駆体中のコバルトとニッケルの比がモル比において、1 : 0.995 : 0.005 になるように混合し、600 において仮焼成を行った後、粉碎し、900 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。尚、焼成時間は各々 10 時間で焼成は空気雰囲気下で行った。

50

05)  $\text{OH}_2$ からなる水酸化物を得た。その後この前駆体と、炭酸リチウムと前駆体中のコバルトとニッケルの比がモル比において、 $1 : 0.995 : 0.005$ になるように混合し、600 において仮焼成を行った後、粉碎し、900 で再度焼成を行い、粉碎、分級した後、本発明用の正極材料とした。尚、焼成時間は各々10時間で焼成は空気雰囲気下で行った。

【0033】

それ以外は、実施例1と同じ条件で、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、本発明の正極材料8、正極板8、電池8とする。

【0034】

従来技術の例として、以下の様な材料、極板、電池を作成した。

10

(従来例1)

正極材料として、実施例1と同じ、正極材料として、組成式  $\text{LiCoO}_2$  を用いる。

【0035】

合成条件は、600 後に850 で再度焼成を行う以外は、実施例1と同じ条件であり、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、従来例の正極材料1、正極板1、電池1とする。

(従来例2)

正極材料として、実施例1と同じ、正極材料として、組成式  $\text{LiCoO}_2$  を用いる。

【0036】

合成条件は、反応層の攪拌を、250 rpmの一定速度で回転するモーターで行う以外は、実施例1と同じ条件であり、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、従来例の正極材料2、正極板2、電池2とする。

20

(従来例3)

正極材料として、実施例2と同じ、正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。

【0037】

合成条件は、反応層の攪拌を、250 rpmの一定速度で回転するモーターで行う以外は、実施例2と同じ条件であり、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、従来例の正極材料3、正極板3、電池3とする。

(従来例4)

30

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。

【0038】

合成条件は、反応層の攪拌を、250 rpmの一定速度で回転するモーターで行う以外は、実施例6と同じ条件であり、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、従来例の正極材料4、正極板4、電池4とする。

(従来例5)

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。

【0039】

合成条件は、反応層の攪拌を、250 rpmの一定速度で回転するモーターで行う以外は、実施例7と同じ条件であり、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、従来例の正極材料5、正極板5、電池5とする。

40

(従来例6)

正極材料として、組成式  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$  を用いる。

【0040】

合成条件は、反応層の攪拌を、250 rpmの一定速度で回転するモーターで行う以外は、実施例8と同じ条件であり、極板及び、電池を構成し、このようにして作製した正極材料、正極板、電池をそれぞれ、従来例の正極材料6、正極板6、電池6とする。

【0041】

これらの材料の物性、及びその材料で極板作成をし、極板評価をした所、(表1)のようになった。

50

【 0 0 4 2 】

【表 1】

	DBP 吸収量 (ml/100g)	粒子径 ( $\mu$ m)	比表面積 ( $\text{mm}^2/\text{g}$ )	合剤-芯材間強度 (N)
実施例 1	32	5.5	0.79	7.7
実施例 2	34	4.7	0.58	7.9
実施例 3	22	4.4	0.51	10.7
実施例 4	33	5.6	0.59	8.6
実施例 5	26	4.5	0.45	9.6
実施例 6	36	4.9	0.75	8.1
実施例 7	38	5.4	0.85	7.8
実施例 8	37	5.1	0.78	7.1
従来例 1	43	4.7	0.81	3.1
従来例 2	52	5.5	0.45	2.3
従来例 3	47	6.3	0.61	2.5
従来例 4	44	5.7	0.56	2.9
従来例 5	43	7.1	0.72	2.8
従来例 6	54	4.4	0.76	2.1

10

20

【 0 0 4 3 】

30

この結果から、従来例 1 から 6 の正極用複合酸化物は、いずれも DBP 吸収量が 41 ml / 100 g 以上有り、合剤 - 芯材強度においても我々が実用上目安にしている 5 N 未満であり、我々が実用上の目安にしている数値 (5 N 以上) を満足していない。それに対し、実施例 1 から 6 の正極用複合酸化物は、いずれも DBP 吸収量が 40 ml / 100 g 以下で有り、合剤 - 芯材強度においても我々が実用上目安にしている 5 N 以上であり、我々が実用上の目安にしている数値 (5 N 以上) を満足している。

【 0 0 4 4 】

従来の知見では、極板に用いるバインダー量が一定の場合、活物質の物性の内、比表面積が特に関与していると考えてきた。これは、比表面積が大きい場合、それだけ有効な表面積が増える訳であるから、それに見合うバインダーの量が必要であるという考えによる。すなわち、比表面積が大きい場合、バインダー量が不足し、合材 - 芯材あるいは、合材中の粒子間の結びつきを保てなくなり、結果として、芯材との合材 - 芯材強度低下を来すと考えてきた。

40

【 0 0 4 5 】

ところが、我々の種々の検討結果から、比表面積だけで、これらの現象を説明できない場合がある事が分かった。

【 0 0 4 6 】

例えば、従来例 1 と 2 の比較から、比表面積が小さくなっても合材 - 芯材強度低下が認められる事等である。

【 0 0 4 7 】

50



この現象を理解する為、本発明者らは、種々の観点から検討した結果、次の理由によるものであるという結論に至った。

【 0 0 4 8 】

正極活物質を電子顕微鏡などで拡大して観察したところ、正極活物質材料は、1次粒子の凝集体が集まって2次凝集体となっている事が分かった。例えば、粒子状態で測定するガス吸着法（BET法）による比表面積は、この2次凝集体を測定している事となる（図1）。

【 0 0 4 9 】

実バインダー溶液とこれらの凝集体の親和性に関しては、ガスでは測定不可能であるため、実態に即していない事が考えられた。具体的には、実バインダー溶液とこれらの凝集体間での、濡れ性、凝集している隙間への浸透性などに関しては、媒体がガスであるか、溶液であるかによって、結果が異なる、あるいは、全く知見が得られない可能性のある事が致命的欠点と考えられた。

【 0 0 5 0 】

この反省から、測定する媒体が溶液である事が好ましいと考え、その一例としてカーボンブラックの測定手法として用いられている、DBP吸収量に着目した訳である。

【 0 0 5 1 】

この観点から、従来例1と実施例1とを比較をしてみると、双方、比表面積は余り変わっていないにも関わらず、実施例1ではDBP吸収量が小さくなっている。すなわち、従来例1の場合は、実施例1より給液量が必要であり、同一バインダー量では、実験例1より、バインダー量が不足しており、芯材との合材 - 芯材強度低下を来たしていると考えられた。

【 0 0 5 2 】

つまり、DBP給油量測定法の様に、溶液での測定の方が、より実態に即している事が分かる。これは、上述の通り、ガス測定によるBET法では、判断が不可能であった。

【 0 0 5 3 】

実施例2～6においても、優れた極板性状を示すのは、同様な理由と考えられる。

【 0 0 5 4 】

次に、これらの電極を用い、上述した電池（容量500mAh）を構成し、主要な特性を評価した。その結果を（表2）に示す。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

【表 2】

	低温放電特性	保存回復性	サイクル寿命試験
	%	%	%
実施例 1	98	92	87
実施例 2	98	88	89
実施例 3	99	94	91
実施例 4	97	91	94
実施例 5	98	93	92
実施例 6	99	94	92
実施例 7	99	92	93
実施例 8	97	93	93
従来例 1	78	67	63
従来例 2	68	59	57
従来例 3	85	62	58
従来例 4	83	46	52
従来例 5	88	71	67
従来例 6	79	61	49

## 【0056】

ここでの評価条件は、低温放電特性の場合、セルを 100 mA (1/5 C) 定電流で各セルの端子電圧が 4.2 V に達するまで充電した後、500 mA (1 C) 定電流で 3.0 V まで放電して、20 での 1 C 放電容量を求めた。次いで、同様に 20 で充電した後、0 で、0 での 1 C 放電容量を求め、20 での容量に対する比率を求めた。

## 【0057】

保存回復性の場合、セルを 100 mA (1/5 C) 定電流で各セルの端子電圧が 4.2 V に達するまで充電した後、100 mA (1/5 C) 定電流で 2.75 V まで放電して、1/5 C 放電容量をまず求める。次いで、セルを同条件で充電した後、65 の環境槽で 72 時間保管し、その後 20 での 1/5 C 放電容量を再度求め、保存前の容量に対する比率を求めた。

## 【0058】

サイクル寿命試験の場合、20 で 100 mA (1/5 C) 定電流で電池の端子電圧が 4.2 V に達するまで充電した後、500 mA (1 C) 定電流で 3.0 V まで放電するパターンを繰り返し行い、500 サイクル到達時点で、初期の容量に対する比率を求めた。

## 【0059】

以上の結果、本発明の実施例では、比較例に比して、何れの特性においても、優れていた。これは、電極作成時に活物質とバインダーが必要十分に馴染むため、第一の効果として、ペースト合剤として最適化され結果、極板として必要十分な強度が得られる事、第二の効果としてバインダーによる活物質被覆状態も最適化される為、活物質の電気化学反応の進行のし易さも最適な条件になっているためと推察している。

## 【0060】

以上の説明では、本発明の一例として DBP 給油量測定法の例を示した。上記実施例を含めた我々の材料開発のデータから、リチウム含有複合酸化物からなる正極用活物質粉末の DBP 吸収量値は、リチウム含有複合酸化物重量 100 g 当たり 20 ~ 40 ml / 100 g で有ることが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

以上の説明では、リチウム含有複合酸化物の粉末としての性状をD B P溶液の吸液量で評価し規定する実施例に関して説明したが、評価に使用する溶液はペースト作成に用いられる溶液で有れば、基本的に何で有っても良いが、一般的に用いられるN M P ( N - メチルピロリドン )、水であればより好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

以下に、前記従来例と実施例に関して、N M P溶液で吸収量を評価した結果を(表3)に示す。

## 【 0 0 6 3 】

## 【表3】

10

	NMP吸収量 (ml/100g)	粒径 ( $\mu$ m)	比表面積 ( $\text{mm}^2/\text{g}$ )	合剤-芯材強度 (N)
実施例1	31	5.5	0.79	7.7
実施例2	37	4.7	0.58	7.9
実施例3	24	4.4	0.51	10.7
実施例4	35	5.6	0.59	8.6
実施例5	29	4.5	0.45	9.6
実施例6	38	4.9	0.75	8.1
実施例7	39	5.4	0.85	7.8
実施例8	36	5.1	0.78	7.1
従来例1	52	4.7	0.81	3.1
従来例2	56	5.5	0.45	2.3
従来例3	57	6.3	0.61	2.5
従来例4	54	5.7	0.56	2.9
従来例5	53	7.1	0.72	2.8
従来例6	59	4.4	0.76	2.1

20

30

## 【 0 0 6 4 】

この結果から、従来例1から6の正極用複合酸化物は、いずれもN M P吸収量が51 ml / 100 g以上有り、合剤-芯材強度においても我々が実用上目安にしている5 N未満であり、我々が実用上の目安にしている数値(5 N以上)を満足していない。それに対し、実施例1から6の正極用複合酸化物は、いずれもN M P吸収量が50 ml / 100 g以下で有り、合剤-芯材強度においても我々が実用上目安にしている5 N以上であり、我々が実用上の目安にしている数値(5 N以上)を満足している。以上から、D B P吸収量での評価と同様に、N M P吸収量でも粉体の差は評価が可能で有り、リチウム含有複合酸化物からなる正極用活物質粉末のN M P吸収量値は、リチウム含有複合酸化物重量100 g当たり20 ~ 50 ml / 100 gで有ることが好ましい。

40

## 【 0 0 6 5 】

以下に、前記従来例と実施例に関して、水で吸収量を評価した結果を(表4)に示す。

## 【 0 0 6 6 】

【表 4】

	水吸収量 (ml/100g)	粒径 ( $\mu$ m)	比表面積 ( $\text{mm}^2/\text{g}$ )	合剤－芯材強度 (N)
実施例 1	30	5.5	0.79	7.7
実施例 2	37	4.7	0.58	7.9
実施例 3	25	4.4	0.51	10.7
実施例 4	36	5.6	0.59	8.6
実施例 5	27	4.5	0.45	9.6
実施例 6	38	4.9	0.75	8.1
実施例 7	41	5.4	0.85	7.8
実施例 8	39	5.1	0.78	7.1
従来例 1	53	4.7	0.81	3.1
従来例 2	59	5.5	0.45	2.3
従来例 3	56	6.3	0.61	2.5
従来例 4	56	5.7	0.56	2.9
従来例 5	54	7.1	0.72	2.8
従来例 6	60	4.4	0.76	2.1

## 【0067】

この結果から、従来例 1 から 6 の正極用複合酸化物は、いずれも水吸収量が 51 ml / 100 g 以上有り、合剤 - 芯材強度においても我々が実用上目安にしている 5 N 未満であり、我々が実用上の目安にしている数値 (5 N 以上) を満足していない。それに対し、実施例 1 から 6 の正極用複合酸化物は、いずれも水吸収量が 50 ml / 100 g 以下であり、合剤 - 芯材強度においても我々が実用上目安にしている 5 N 以上であり、我々が実用上の目安にしている数値 (5 N 以上) を満足している。以上から、DBP 吸収量での評価と同様に、水吸収量でも粉体の差は評価が可能であり、リチウム含有複合酸化物からなる正極用活物質粉末の NMP 吸収量値は、リチウム含有複合酸化物重量 100 g 当たり 20 ~ 50 ml / 100 g で有ることが好ましい。

## 【0068】

以上の評価は、粉体の溶媒吸収量を溶媒を水と NMP に変えた場合の試験結果を示しており、粒径、比表面積、合剤 - 芯材間強度に関しては元の試料が同じであるから同じ値であり、電池特性に関しても同様に、前記した通り実施例に関しては優れた特性を示す事は言うまでも無い。

## 【0069】

以上に一例を示したが、評価に使用する溶液はペースト作成に用いられる溶液で有れば、基本的に何で有っても良く、バインダー成分を溶解した溶液、例えば、P V D F を溶解させた NMP 溶液、S B R、C M C など溶解させた水溶液であっても良い。

## 【0070】

また、粉末への各種溶媒の吸収量を評価する際に、J I S K 6 2 1 7 (1977) に規定される A 法に準拠したが、これに制限されるものでなく、同 J I S に規定されている B 法を用いても良い。

## 【0071】

本発明は、複合酸化物を溶液を用いた新たな尺度で評価する事により、上記極板化での問題点を事前に防ぐ事ができ、優れた特性を低下させる事無く、高い実用性、生産性を有

する複合酸化物及び、極板、その結果得られる優れた特性と生産性を兼ね備えた非水電解質二次電池を提供することを目的としており、上記、実施例で示した活物質組成やその製造プロセス、条件などに制限されるものではない。

【0072】

我々の研究・開発結果から、前述した吸液量を示すリチウム含有複合酸化物としては、その平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ から $15\text{ }\mu\text{m}$ である事、比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ から $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ である事、タッピング密度が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ から $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ である事が好ましい。

【0073】

また、実施例においては、非水電解液として有機電解液についてのみ説明したが、ポリマーなどの陽イオン伝導性固体電解質からなる二次電池に適用することを妨げるものではない。

10

【産業上の利用可能性】

【0074】

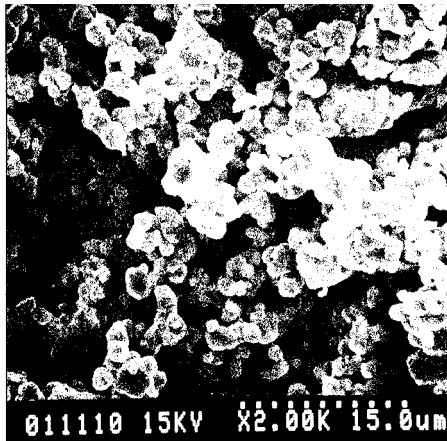
本発明の非水電解質二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の正極活物質の電子顕微鏡写真

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小西 始  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開2005-272213(JP,A)  
特開2005-123111(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13~4/1399  
H01M 4/36~4/62  
H01M 10/05~10/0587