

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4287901号
(P4287901)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/52 (2006.01) HO 1 M 4/52 1 O 2
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 C

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-514834 (P2008-514834)	(73) 特許権者	000176660 株式会社三徳
(86) (22) 出願日	平成19年12月26日 (2007.12.26)		兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/074990	(74) 代理人	100081514 弁理士 酒井 一
(87) 国際公開番号	W02008/078784	(74) 代理人	100082692 弁理士 蔵合 正博
(87) 国際公開日	平成20年7月3日 (2008.7.3)	(72) 発明者	藤原 哲 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内
審査請求日	平成20年3月17日 (2008.3.17)	(72) 発明者	森高 正之 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内
(31) 優先権主張番号	特願2006-357486 (P2006-357486)		
(32) 優先日	平成18年12月26日 (2006.12.26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質、正極及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

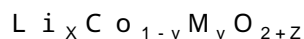
【請求項1】

複数の一次粒子からなる二次粒子及び/又は一次粒子を含み、式(1)で示される平均の個数Aが、1個以上、10個以下であり、比表面積が0.20m²/g以上、0.50m²/g未満であり、アルカリ度が2.5以下であり、且つ

$$A = (m + p) / (m + s) \quad (1)$$

(式中、mは一次粒子単独の個数、pは二次粒子を構成する一次粒子の個数、sは二次粒子の個数を示す。)

下記式で表される組成を有する非水電解質二次電池用正極活物質。



(式中、MはNa、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clから選択される一種以上の元素を示す。xは、0.9 < x < 1.1、yは、0 < y < 0.1、zは、-0.1 < z < 0.1である。)

【請求項2】

二次粒子の最大粒径が70µm以下である請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】

二次粒子の最小粒径が1µm以上である請求項1又は2記載の正極活物質。

【請求項4】

正極活物質が、その粒度分布曲線において、3µm以上、10µm以下の範囲と、15

μm 以上、 $25\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にそれぞれピークを有する請求項1~3のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項5】

正極活物質の圧粉密度が、 $3.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項1~4のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項6】

正極活物質の圧粉密度を測定した後のD10が、測定前のD10を100%とした場合、80%以上である請求項1~5のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項7】

Mとして、Ti及び/又はMgを含む請求項1~6のいずれかに記載の正極活物質。 10

【請求項8】

Na、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clから選択される一種以上の元素からなるMを有する層を表面に備えた請求項1~7のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項9】

請求項1~8記載の正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極。

【請求項10】

請求項9記載の正極を備えた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池、それに用いる正極活物質及び正極に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、小型化、軽量化、高性能化の進むビデオカメラ、携帯型オーディオプレイヤー、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子機器の用途に広く利用されている。これらの用途においては、さらに高容量、高負荷特性のリチウムイオン二次電池が要求されている。また、工業生産においては、前記要求を満足する製品を安定した品質で生産する必要がある。 30

これらの要求を解決するために、特許文献1には、体積容量密度が大きく、安全性が高く、サイクル特性に優れた正極活物質が提案されている。該正極活物質は、略球状で、平均粒径が $7\sim 20\ \mu\text{m}$ の大粒径粒子とその $10\sim 30\%$ の平均粒径を有する小粒径粒子を質量比で $1/2\sim 9/1$ の割合で混合したものである。

特許文献2には、負荷特性、サイクル特性に優れた、高容量な正極活物質が提案されている。該正極活物質は、粒径が $15\sim 22\ \mu\text{m}$ の大粒径群と $1\sim 6\ \mu\text{m}$ の小粒径群とを有し、大粒径群に対する小粒径群の重量比が $0.25\sim 0.6$ のものである。

特許文献3には、集電効率を高くすることが可能で、レート特性、サイクル特性に優れた正極活物質が提案されている。該正極活物質は、 $1\sim 20$ 個の一次粒子が凝集して形成された二次粒子の平均粒径が $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 、安息角 60° 以下、比表面積が $0.5\sim 1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ の正極活物質である。 40

【特許文献1】特開2004-119218号公報

【特許文献2】特開2002-93417号公報

【特許文献3】特開2003-288899号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、上述の正極活物質を使用して電極スラリーを製造する場合、正極活物質と導電剤と結着剤との均一分散が困難で、流動性も高くできず、分散状態及び流動性の経 50

時変化の小さい電極スラリーの製造が困難である。そのため、特に工業生産において常に一定の条件で電極スラリーを電極板に塗布することができず、安定した品質の電極を製造することができない。例えば、電極スラリーを電極板に塗布した場合、電極中の導電剤の分散度合や正極活物質の量及び粒度分布が、塗布開始直後と塗布後数時間経過したものと異なり、負荷特性、容量の異なる電極となる。

【0004】

従って、本発明の課題は、高負荷特性の電池を安定した品質で製造することが可能であり、更に、高容量の電池の製造も可能である非水電解質二次電池用正極活物質、この正極活物質を用いて製造した非水電解質二次電池用正極、この正極を用いて製造した非水電解質二次電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

発明者らは、電池の負荷特性を高めるには、電極の電気抵抗値を下げることで、つまり電極内に導電剤が均一に分散して、一様な導通を有するようにする必要があることに着想し、電極製造のプロセスを検討した。電極は、電極活物質と導電剤と結着剤と有機溶媒とを混練した電極スラリーを電極板に塗布して製造する。電極活物質と導電剤と結着剤とが均一に分散した電極スラリーを用いて製造した電極は電気抵抗値が低くなり、負荷特性が高くなることを見出した。また、スラリー化した際の流動性が高く、流動性の経時変化が小さい電極スラリーを使用した場合、特に工業生産において常に一定の条件で電極スラリーを電極板に塗布することができるため、安定した品質の電極を製造することができることを見出した。

20

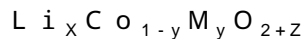
【0006】

本発明によれば、複数の一次粒子からなる二次粒子及び/又は一次粒子を含み、式(1)で示される平均の個数Aが、1個以上、10個以下であり、比表面積が $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、アルカリ度が25ml以下であり、且つ

$$A = (m + p) / (m + s) \quad (1)$$

(式中、mは一次粒子単独の個数、pは二次粒子を構成する一次粒子の個数、sは二次粒子の個数を示す。)

下記式で表される組成を有する非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。



(式中、MはNa、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clから選択される一種以上の元素を示す。xは、 $0.9 < x < 1.1$ 、yは、 $0 < y < 0.1$ 、zは、 $-0.1 < z < 0.1$ である。)

30

また本発明によれば、上記正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極が提供される。

更に本発明によれば、上記正極を備えた非水電解質二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池は、製造に際して、電極スラリーとした際に分散性及び流動性に優れた上記構成の正極活物質を用いるので、負荷特性が高く、品質安定性に優れ、さらには高容量な特性を有する。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1で調製した正極活物質の5000倍のSEM観察像の写しである。

【図2】実施例1で調製した正極活物質の1000倍の偏光顕微鏡観察像の写しである。

【図3】実施例1で調製した正極活物質の圧粉密度測定前後の粒度分布曲線を示すグラフである。

【図4】比較例1で調製した正極活物質の5000倍のSEM観察像の写しである。

【図5】比較例1で調製した正極活物質の1000倍の偏光顕微鏡観察像の写しである。

50

【図6】比較例1で調製した正極活物質の圧粉密度測定前後の粒度分布曲線を示すグラフである。

【図7】実施例16で調製した正極活物質の5000倍のSEM観察像の写しである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の正極活物質は、非水電解質二次電池用であり、複数の一次粒子からなる二次粒子及び/又は一次粒子を含み、特定の比表面積等を有する。

一次粒子及び二次粒子の形状は、球状又は楕円球状であることが、正極活物質自体の流動性が高くなり好ましい。正極活物質の流動性は、電極スラリーとした際の流動性にも係わる。また、電池を高容量化するには、電極密度を高くすること、つまり電極活物質の充填性を高める必要がある。該充填性は、一次粒子及び二次粒子の形状が、針状、板状、不定形状のものよりも、球状又は楕円球状である方が高くなる。

一次粒子及び二次粒子の形状を球状又は楕円状にするために、該一次粒子及び二次粒子のアスペクト比は、1以上、2以下が好ましく、特に1以上、1.5以下が好ましい。アスペクト比は以下の方法により決定できる。まず、SEM観察像からランダムに20個抽出した粒子像の個々の中心を求め、中心を通る最長径を決定し、これを長軸粒子径と定義する。次に中心を通り長軸に垂直な方向の径を短軸粒子径として定義する。得られた個々の粒子の長軸粒子径/短軸粒子径の値の平均を算出し、これをアスペクト比とする。

【0010】

本発明の正極活物質において、二次粒子及び/又は一次粒子は、上記式(1)で示される平均の個数Aが、1個以上、10個以下、好ましくは1個より多く、10個以下、より好ましくは2個以上、5個以下、更に好ましくは2個以上、3個以下である。

このような二次粒子及び/又は一次粒子を有する正極活物質を用いて調製した電極スラリーは、流動性が高く、経時変化が小さい。したがって、電極板に平滑な塗布面を形成することができ、高負荷特性の電極を安定した品質で製造することができる。

ここで、上記式(1)で示される平均の個数Aは、まず、正極活物質を樹脂に埋め込み、鏡面研磨を行って、偏光顕微鏡を用いて観察する。1000倍の偏光顕微鏡像から、二次粒子及び/又は一次粒子をランダムに20個抽出し、一次粒子の個数、二次粒子の個数及び該二次粒子内部に存在する粒界で仕切られた一次粒子の個数を数えて、上記式(1)により算出した平均値を求めることによって決定することができる。

【0011】

二次粒子の最大粒径は、通常70 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。最大粒径が70 μm 以下の場合、電極板に塗布した際、塗布面が平滑となる。また、電極スラリー中で正極活物質を均一に分散させることができるので好ましい。

二次粒子の最小粒径は、1 μm 以上であることが好ましい。1 μm 以上の場合、表面に吸着する水分が少なく、アルカリ成分の溶出も抑制され、優れた流動性の電極スラリーを得ることができる。

上記最大粒径及び最小粒径は、レーザー回折法により測定することができる。

【0012】

通常、二次粒子は、崩壊しにくいものが好ましい。外力等により崩壊すると、それまで有機溶媒に接触していなかった部分が現れ、そこからアルカリ成分の溶出が生じる。電極製造のプロセスにおいて、例えば、電極スラリーとするときの混練工程や電極スラリーを電極板に塗布、乾燥した後のプレス工程において崩壊しないことが好ましい。二次粒子が崩壊しにくい正極活物質を用いると、正極活物質と導電剤と結着剤との分散性及び流動性の経時変化が特に小さい電極スラリーを得ることができる。

このような二次粒子の崩壊性は、例えば、正極活物質3.0gを底面積が3.10 cm^2 の円筒形の金型に入れて、荷重2t $\cdot\text{on}$ で30秒間プレスする前後のレーザー回折法で測定した粒度もしくは粒度分布を比較することにより評価できる。この評価条件は、後述の圧粉密度の測定条件と同じである。

10

20

30

40

50

二次粒子の崩壊性は、特に粒度の小さい側の分布に影響が現れる。そこで、本発明における二次粒子は、上記プレス後のD10が、プレス前のD10を100%とした場合、80%以上が好ましく、85%以上が特に好ましく、90%以上がより好ましい。また、上記プレス後のD50は、プレス前のD50を100%とした場合、85%以上が好ましく、90%以上が更に好ましい。また、プレスの前後において、粒度分布曲線のピークが分離しないことが好ましい。

【0013】

本発明の正極活物質の比表面積は、 $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このような比表面積を有する正極活物質を用いた場合、正極活物質と有機溶媒の接触面積が小さいため、後述するアルカリ成分の溶出が抑制される。比表面積が $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合、上記式(1)における平均の個数Aが1個以上、10個以下の場合であっても、一次粒子間の結合力が小さいため、二次粒子の崩壊が生じやすく、その結果、アルカリ成分の溶出が大きくなる。比表面積が $0.20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、負荷特性等の電池特性が低くなる。

【0014】

正極活物質は、通常、アルカリ成分を溶出する。該アルカリ成分の溶出は、正極製造時の電極スラリーの粘度を上昇させ、電極スラリー中の正極活物質、導電剤及び結着剤の均一分散を困難にし、負荷特性の改善を妨げる。また、アルカリ成分の溶出時間が長期間に及ぶと、徐々に電極スラリーの粘度が高くなり、一定の製造条件で電極スラリーを電極板に塗布することが困難になる。このため、特に工業生産において安定した品質の電極を製造することができない。

このようなアルカリ成分の溶出量を抑え、且つ溶出を短時間に生じさせるために、本発明においては、上記式(1)で示される平均の個数Aを特定範囲としている。

本発明の正極活物質のアルカリ度は、25ml以下、好ましくは20ml以下、更に好ましくは15ml以下である。25ml以下の場合、電極製造時において、電極活物質、導電剤及び結着剤が均一分散し、流動性の優れた電極スラリーが得られる。これを用いた場合、負荷特性の高い電極を製造することが可能である。

上記アルカリ度は、正極活物質2.5gを25の純水50mlに入れ、15分間、攪拌、分散させた後、上澄みを0.001mol/lの硫酸を用いて中和滴定を行い、pHメーターによる測定で、pHが4に到達するまでに使用した硫酸量とした。

【0015】

発明者らは、負荷特性が高く、安定した品質で、さらに高容量の電池とするため、既述の発明を利用して、正極活物質の粒度分布、充填性を検討した。そして、ある特定の粒度分布、充填性を有する正極活物質を用いた場合に、この課題が解決されることを見出した。

【0016】

本発明の正極活物質は、その粒度分布曲線において、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲と、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲にそれぞれピークを有することが好ましい。このような正極活物質を用いて電極スラリーを調製した場合、電極活物質、導電剤及び結着剤が均一分散し、流動性に優れた電極スラリーが得られる。この電極スラリーを用いて電極を製造すると、負荷特性が高く、高容量で、安定した品質の電極が得られる。

上記粒径の大きい方のピークが $25\text{ }\mu\text{m}$ より大きくなると、電極スラリー中での正極活物質の分散性が低下するおそれがあり、また、大きい粒子は中心部の結晶性が低くなることがあり、充放電反応が阻害されるので、得られる電極の負荷特性、容量、品質の安定性が低下するおそれがある。

上記粒径の大きい方のピークが $15\text{ }\mu\text{m}$ より小さくなると、正極活物質の充填性を上げることが困難になり、容量が低下するおそれがある。

上記粒度の小さい方のピークが $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きくなると、正極活物質の充填性を上げることが困難になり、容量が低下するおそれがある。

上記粒径の小さい方のピークが3 μmより小さくなると、アルカリ成分の溶出量が増大し、電極スラリー中における正極活物質、導電剤及び結着剤の均一分散性が低下し、負荷特性、品質の安定性が低下することがある。

【0017】

正極活物質の粒度分布を調整するには、後述する正極活物質の製造方法におけるリチウム化合物と、コバルト化合物と、所望によりM化合物とを混合、焼成する工程において、粒度分布曲線における、3 μm以上、10 μm以下の範囲にピークを有するコバルト化合物と、15 μm以上、25 μm以下の範囲にピークを有するコバルト化合物を用いて行うことができる。また、粒度分布曲線における3 μm以上、10 μm以下の範囲にピークを有する正極活物質と、15 μm以上、25 μm以下の範囲にピークを有する正極活物質を得た後、それぞれを混合して行うこともできる。粒度の大きいピークを含む粒子と、粒度の小さいピークを含む粒子の混合割合は、適宜決定できるが、得られる正極活物質の圧粉密度が3.5 g/cm³以上となるようにするのが好ましい。

10

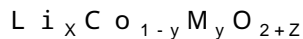
【0018】

本発明の正極活物質の圧粉密度は、好ましくは3.5 g/cm³以上、より好ましくは3.6 g/cm³以上、さらに好ましくは3.8 g/cm³以上である。

上記圧粉密度は、正極活物質3.0 gを、底面積が3.10 cm²の円筒形の金型に入れて、荷重2 t o nで30秒間プレスして得られる成型物の密度を意味する。正極活物質自体の圧粉密度は、得られる電極密度に係わる。

【0019】

本発明の正極活物質の組成は、下記式で表される組成である。



式中、MはNa、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clから選択される一種以上の元素を示す。xは、0.9 < x < 1.1、yは、0 < y < 0.1、zは、-0.1 < z < 0.1である。

20

【0020】

上記式においてxは、Li量を表す。該Li量は、電池に用いて充放電した際、ディインターカレーション又はインターカレーションにより変動する。0.9 < x < 1.1の場合、LiCoO₂単相構造となり好ましい。

30

上記式においてyは、M量を表し、CoとMの合計が1となる。

上記式においてMは、含有しなくても良いが、種々の電池特性を改善する目的で含有させることができ、又は不可避的不純物として含有する場合もある。

MとしてTiを含む場合、充放電時におけるLiのディインターカレーション又はインターカレーションの速度が速くなるため、負荷特性が高くなる。

Ti量は0.0001以上、0.0005以下が好ましく、0.0005以上、0.003以下が特に好ましい。Ti量が0.005を超えると、一次粒子の成長が抑制され、二次粒子を形成する一次粒子の数が増加することがある。

MとしてMgを含む場合、結晶構造の安定化により熱安定性が向上する。また、正極活物質を合成する際のLiの拡散・反応を促進する効果がある。その結果、特に、粒度分布曲線における15 μm以上、25 μm以上の範囲にピークを有するような大きい粒径の正極活物質の合成において、Mgを含有させることにより、二次粒子を形成する一次粒子の数を少なくしたり、結晶性を高くすることができる。

40

Mg量は0.001以上、0.03以下が好ましく、0.005以上0.01以下が特に好ましい。Mg量が0.001未満であると上述の効果が十分に発揮されない場合があり、0.03を超えると比表面積が小さくなりすぎることがある。

Mとして、Ti及びMgをともに含有することが好ましい。MがTi及びMgの場合、高負荷特性、かつ高容量の電池を安定した品質で製造することが可能な正極活物質を得ることができる。例えば、Zr、Hf、Nb、Alの少なくとも1種はTiと、Ca、Naの少なくとも1種はMgと同様の効果を発揮する。zは酸素量を表す。Li、Co、Mの

50

含有量によりその範囲が決定される。

【0021】

本発明の正極活物質は、例えば、リチウム源となるリチウム化合物と、コバルト源となるコバルト化合物と、必要によりM源となるM化合物とを混合し、焼成する方法により得ることができる。

リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム等の無機塩；蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム等の有機塩が挙げられる。

【0022】

コバルト化合物としては、例えば、コバルトの、酸化物、水酸化物、炭酸塩、オキシ水酸化物が挙げられる。好ましくはコバルトの酸化物が用いられる。正極活物質の形状は、コバルト化合物の形状を継承する。したがって、コバルト化合物の形状を、球状又は楕円球状とし、粒径、粒度分布等を調整することにより正極活物質の形状を制御することができる。

10

【0023】

球状又は楕円球状のコバルト酸化物は、次の製造方法で得られる。例えば、まず、硫酸コバルト水溶液、硝酸コバルト水溶液等のコバルト化合物の水溶液と、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液等のアルカリ水溶液とを、温度、pHを制御し、攪拌しながら反応槽に添加することで水酸化物を得る。この際、反応槽中に、例えば、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等のアンモニウム塩の錯化剤を適宜添加することができる。得られた水酸化物は、300～800 で1～24時間焼成することができる。該焼成は、目的とする温度より低温で仮焼成した後、目的とする温度まで昇温したり、目的とする温度で焼成した後、それより低い温度で焼鈍することができる。コバルト化合物の水溶液の濃度、アルカリ水溶液の濃度、添加速度、pH、温度、錯化剤濃度等、又は得られた水酸化物の焼成条件により、コバルト酸化物の形状、粒径及び粒度分布を制御することができる。

20

【0024】

M化合物としては、選択される元素により異なるが、例えば、Mを含有する、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、Mを含有するガスが挙げられる。

【0025】

本発明の正極活物質の製造にあたっては、まず、リチウム化合物と、コバルト化合物と、所望によりM化合物とを、それぞれ秤量して混合する。混合は、ボールミル等を用いる公知の方法により行うことができるが、分散性を高めるため、高速攪拌型ミキサーで行うことが好ましい。

30

次いで、得られた混合物を焼成する。焼成は、例えば、台車炉、キルン炉、メッシュベルト炉を用いて公知の方法により行うことができる。焼成条件は、通常950～1050 で1～24時間、好ましくは1030～1050 で1～24時間行う。コバルト化合物の性状にもよるが、二次粒子を形成する一次粒子の数を適正範囲に調整するには、なるべく高温で焼成するのが好ましい。特に、粒度分布曲線における、15 μ m以上、25 μ m以下の範囲にピークを有する正極活物質を得る場合には、MとしてMgを含有するのが好ましい。

40

二次粒子を形成する一次粒子の数、並びにアルカリ溶出量は、リチウム化合物の配合量が影響する。リチウム化合物の配合量は、CoとMの合計量より、モル比でLiがわずかに多くなるように配合することが好ましい。また、焼成の温度より低温で仮焼成した後、本焼成の温度まで昇温したり、本焼成後、それより低い温度で焼鈍することができる。仮焼成又は焼鈍する場合は、500～800 で30分～6時間程度行うことが好ましい。

【0026】

上述のようにLi、Co、Mを別々の化合物を用いて調整する以外に、Co、Mを共沈法等により複合化した複合化合物を用い、Li化合物と混合、焼成する方法も好ましく行われる。

50

【 0 0 2 7 】

本発明の正極活物質は、Mを含有する層を表面に備えることが好ましい。表面にMを含有する被覆層を有する正極活物質を用いた電極スラリーは、粒子間の摩擦抵抗が小さくなり、スラリーの流動性が高いため好ましい。Mは、Liとの化合物として被覆層を形成してもよい。

正極活物質の表面にMを含有する被覆層を形成する方法は、公知の方法で行うことができる。例えば、正極活物質をM化合物の水溶液に分散させた後、乾燥、焼成する方法、正極活物質をM化合物の水溶液に分散させた分散溶液に沈殿剤を添加し、M化合物を析出させた後、濾別、乾燥、焼成する方法等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

本発明の非水電解質二次電池用正極は、上述の本発明の正極活物質を含有する。本発明の正極活物質を含有することで、負荷特性が高く、安定した品質で、さらには高容量なものとする事ができる。

本発明の正極は、正極活物質、導電剤、結着剤等を、有機溶媒と混練、スラリー化し、電極板に塗布、乾燥後、ローラーで圧延、所定の寸法に裁断する公知の方法で得られる。本発明の正極活物質を用いた場合、得られる電極スラリーは、正極活物質、導電剤、結着剤等が均一に分散し、適度な流動性があり、経時変化が少ないものとする事ができる。一般的には正極は80～120 μmの厚さとする事ができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の正極の製造に用いる、導電剤、結着剤、有機溶媒、電極板等は、公知のものが使用できる。

導電剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材が挙げられる。

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。

有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが挙げられる。

電極板としては、例えば、アルミニウム製、銅製、ステンレス製等の金属箔が挙げられる。特に、アルミニウム製の厚さが10～30 μmの金属箔が好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明の非水電解質二次電池は、上述の本発明の非水電解質二次電池用正極を備える。本発明の非水電解質二次電池用正極を備えることにより、負荷特性が高く、安定した品質で、さらには高容量なものとする事ができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の非水電解質二次電池は、主に正極、負極、有機溶媒、電解質、セパレーターで構成される。有機溶媒と電解質の代わりに固体電解質を用いる場合もある。負極、有機電解液、電解質、セパレーターは公知のものが使用できる。

負極は負極活物質として、例えば、リチウム金属、リチウム合金等のリチウム含有金属；ソフトカーボンやハードカーボン等のアモルファス系炭素人造黒鉛；天然黒鉛等の炭素質材が用いられ、必要に応じ、上記正極と同様な結着剤、電極板等が使用される。

【 0 0 3 2 】

有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類；1,2-ジメトキシプロパン、1,3-ジメトキシプロパン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸メチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。

10

20

30

40

50

電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 が挙げられる。

【0033】

固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド系等の高分子電解質； $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等の硫化物系電解質が挙げられる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質高分子膜や、セラミックス塗布多孔質シートが挙げられる。

【0034】

本発明の非水電解質二次電池の形状は、例えば、円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとする事ができる。いずれの形状であっても、上述の構成要素を電池ケースに収納し、正極及び負極から正極端子及び負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースを密閉することにより本発明の非水電解質二次電池を製造することができる。

10

【実施例】

【0035】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するがこれらに限定されない。

尚、各例に示す原料として、酸化コバルトは表1に示す、D50、粒度分布曲線のピーク位置、アスペクト比を有する球状又は楕円球状のものを、炭酸リチウムはD50が $4\ \mu\text{m}$ のものを、水酸化マグネシウムはD50が $4\ \mu\text{m}$ のものを、酸化チタンはD50が $1\ \mu\text{m}$ のものをそれぞれ用いた。

20

【0036】

実施例1

炭酸リチウム及び酸化コバルトAを、 $\text{Li}:\text{Co}=1.0050:1.0000$ の割合になるように秤量し、高速攪拌型ミキサーを用いて混合した。箱型の電気炉を用いて1030で6時間焼成を行った後、200メッシュの篩を通し、正極活物質を得た。SEM観察像及び断面の偏光顕微鏡観察像の写しをそれぞれ、図1及び図2に示す。

得られた正極活物質のアスペクト比、式(1)で示される平均の個数A、二次粒子の最大粒径及び最小粒径、粒度分布曲線のピーク位置、比表面積、アルカリ度、圧粉密度、圧粉密度測定前及び後のD10を測定した。結果を表2に示す。圧粉密度測定前及び後のD10の変化は表3に示す。圧粉密度測定前及び後の粒度分布を図3に示す。図3より、圧粉密度の測定前後で粒度分布曲線のピークが2つに分離していないことがわかる。

30

【0037】

得られた正極活物質を用いた場合の電極スラリーの流動性、経時変化を評価するため、以下の実験を行った。

正極活物質50gと、導電剤としてアセチレンブラック1.2gと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン2.5gと、有機溶媒としてN-メチルピロリドン5mlとを用い、混練機(アルカム社製 型式NCG-003)によって混練した。混練を開始して5分後の混練機の負荷電流値(以後、初期負荷電流値という。)を測定した。さらに混練を開始して1時間後の混練機の負荷電流値(以後、経時負荷電流値という。)を測定した。前者の値で電極スラリーの初期流動性を、後者の値で電極スラリーの長期安定性を評価した。結果を表3に示す。

40

【0038】

次に、得られた正極活物質、導電剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、質量比で93:2:5の割合で混合し、N-メチルピロリドンを用いて混練してスラリー化した。得られた電極スラリーを厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、プレス機で加圧成型し、厚さ $100\ \mu\text{m}$ とした。所定の寸法に裁断した後、端子をスポット溶接し、正極を製造した。リチウム箔をステンレスメッシュに圧着した後、端子をスポット溶接し、負極を製造した。負極と同じものを参照極とした。この電極群を各極から端子を出した状態でガラス製の容器に入れ、エチレンカーボネートとジメチルカーボネ

50

ートとを1：2の体積比とした混合溶液に、六フッ化リン酸リチウムを1 mol/lとなるように溶解した電解液を注液し、非水電解質二次電池を製造した。

【0039】

得られた非電解質電池を用いて、1サイクル目は、参照極に対して充電上限電圧4.3 V、放電下限電圧3 V、0.2 C (C = 150 mA/g)、25 の条件で充放電を行った。2サイクル目は、参照極に対して充電上限電圧4.3 V、放電下限電圧3 V、2 Cで充放電を行った。それぞれの放電容量、平均放電電圧を測定した。結果を表3に示す。

【0040】

実施例2、比較例1及び2

実施例2では、炭酸リチウム及び酸化コバルトAの混合物の焼成温度を990 とし、比較例1では、炭酸リチウム及び酸化コバルトAを、Li : Co = 0.9950 : 1.0000の割合とし、且つ炭酸リチウム及び酸化コバルトAの混合物の焼成温度を930 とし、比較例2では、炭酸リチウム及び酸化コバルトAの質量比を、Li : Co = 1.015 : 1.000とし、炭酸リチウム及び酸化コバルトAの混合物の焼成温度を930 とし、且つ焼成後の篩を140メッシュとした以外は実施例1と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

比較例1の正極活物質のSEM観察像及び断面の偏光顕微鏡観察像の写しをそれぞれ、図4及び図5に示す。比較例1の圧粉密度測定前及び後の粒度分布曲線を図6に示す。図6より、比較例1では、圧粉密度の測定前後で粒度分布曲線のピークが2つに分離していることがわかる。また、比較例2においては、製造した電極の表面に筋状に割れが観察された。

【0041】

実施例3、4、5及び比較例3

実施例3では、酸化コバルトとして酸化コバルトBを用い、実施例4では、酸化コバルトとして酸化コバルトBを用い、且つ炭酸リチウム及び酸化コバルトBの質量比を、Li : Co = 0.955 : 1.000とし、実施例5では、酸化コバルトとして酸化コバルトBを用い、且つ炭酸リチウム及び酸化コバルトBの混合物の焼成温度を1050 とし、比較例3では、酸化コバルトとして酸化コバルトBを用い、炭酸リチウム及び酸化コバルトBの質量比を、Li : Co = 0.955 : 1.000とし、且つ炭酸リチウム及び酸化コバルトBの混合物の焼成温度を930 とした以外は実施例1と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0042】

実施例6

酸化コバルトとして、酸化コバルトAと酸化コバルトCを用い、酸化コバルトAと酸化コバルトCの割合を質量比で0.75 : 0.25とした以外は実施例1と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0043】

実施例7

酸化コバルトとして、酸化コバルトAと酸化コバルトCを用い、酸化コバルトAと酸化コバルトCの割合を質量比で0.75 : 0.25とし、炭酸リチウムと酸化コバルトと酸化マグネシウムの質量比をLi : Co : Mg = 1.0050 : 0.9950 : 0.0050の割合とした以外は実施例1と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び表3に示す。

【0044】

実施例8

炭酸リチウムと酸化コバルトと酸化マグネシウムの質量比をLi : Co : Mg = 1.0050 : 0.9950 : 0.0050の割合とした以外は実施例7と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0045】

実施例9

10

20

30

40

50

炭酸リチウムと酸化コバルトと酸化マグネシウムの質量比を $Li : Co : Mg = 1.0050 : 0.9600 : 0.0400$ の割合とした以外は実施例 7 と同様に正極活物質を製造し、実施例 1 と同様に各測定及び評価を行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0046】

実施例 10

炭酸リチウムと酸化コバルトと酸化マグネシウムの質量比を $Li : Co : Mg = 1.0050 : 0.9850 : 0.0150$ の割合とした以外は実施例 7 と同様に正極活物質を製造し、実施例 1 と同様に各測定及び評価を行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0047】

実施例 11

焼成温度を 1050 に変更した以外は実施例 7 と同様に正極活物質を製造し、実施例 1 と同様に各測定及び評価を行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0048】

実施例 12

酸化コバルトとして、酸化コバルト A と酸化コバルト C を用い、酸化コバルト A と酸化コバルト C の割合を 0.75 : 0.25 とし、炭酸リチウムと酸化コバルトと酸化チタンと水酸化マグネシウムの質量比を $Li : Co : Ti : Mg = 1.0050 : 0.9940 : 0.0010 : 0.0050$ の割合とした以外は実施例 7 と同様に正極活物質を製造し、実施例 1 と同様に各測定及び評価を行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0049】

実施例 13

酸化コバルトと炭酸リチウムと酸化チタンと水酸化マグネシウムを重量比で $Li : Co : Ti : Mg = 1.0050 : 0.9910 : 0.0040 : 0.0050$ の割合とした以外は実施例 12 と同様に行った。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0050】

実施例 14

実施例 1 で得られた正極活物質 98 g を、0.85 mol/l の水酸化リチウム水溶液 50 ml に分散した。得られた分散溶液に 0.25 mol/l に調製した硝酸アルミ水溶液を 50 ml 滴下し、Li と Al を含有する被覆層の前駆体を形成した。固液分離を行った後、700 で 6 時間焼成を行い、表面に Al を有する被覆層を設けた正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて測定及び評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0051】

実施例 15

実施例 1 で得られた正極活物質 98 g を、0.60 mol/l の水酸化リチウム水溶液 50 ml に分散した。得られた分散溶液に 0.25 mol/l に調製した硝酸マンガン水溶液を 50 ml 滴下し、Li と Mn を含有する被覆層の前駆体を形成した。固液分離を行った後、700 で 6 時間焼成を行い、表面に Mn を有する被覆層を設けた正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて測定及び評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

【0052】

実施例 16

実施例 7 で得られた正極活物質 98 g を、0.60 mol/l の水酸化リチウム水溶液 50 ml に分散した。得られた分散溶液に 0.25 mol/l に調製した硝酸ジルコニウム水溶液を 50 ml 滴下し、Li と Zr を含有する被覆層の前駆体を形成した。固液分離を行った後、700 で 6 時間焼成を行い、表面に Zr を有する被覆層を設けた正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて測定及び評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を表 2 及び 3 に示す。得られた正極活物質の SEM 観察像の写しを図 7 に示す。

【0053】

実施例 17

10

20

30

40

50

酸化コバルトとして、酸化コバルトEと酸化コバルトCを用い、酸化コバルトEと酸化コバルトCの混合割合を質量比で0.75:0.25とした以外は実施例1と同様に正極活物質を得、測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0054】

実施例18

酸化コバルトとして、酸化コバルトEと酸化コバルトCを用い、酸化コバルトEと酸化コバルトCの混合割合を質量比で0.75:0.25とした以外は実施例7と同様に正極活物質を得、測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0055】

比較例4

酸化コバルトとして、酸化コバルトCを用い、炭酸リチウム及び酸化コバルトCの質量比を、 $Li:Co = 0.995:1.000$ の割合になるようにし、炭酸リチウム及び酸化コバルトCの混合物の焼成温度を990とし、且つ焼成後の篩を280メッシュとした以外は実施例1と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0056】

比較例5

酸化コバルトとして、酸化コバルトAと酸化コバルトDを用い、酸化コバルトAと酸化コバルトDの割合を質量比で0.75:0.25とし、炭酸リチウム及び酸化コバルトの質量比を、 $Li:Co = 0.995:1.000$ の割合になるようにし、焼成温度を990とし、且つ焼成後の篩を280メッシュとした以外は実施例1と同様に正極活物質を製造し、実施例1と同様に各測定及び評価を行った。結果を表2及び3に示す。

【0057】

【表1】

	D50 (μm)	粒度分布曲線の ピーク位置(μm)	アスペクト 比
酸化コバルトA	18.20	18.50	1.32
酸化コバルトB	9.97	9.25	1.36
酸化コバルトC	4.22	4.63	1.21
酸化コバルトD	1.83	1.78	1.16
酸化コバルトE	23.40	23.99	1.23

【0058】

10

20

30

【表 2】

	アスペクト比	式(1)で示される平均の個数 A	最大粒径 (μm)	最小粒径 (μm)	粒度分布曲線のピーク位置 (μm)	比表面積 (m^2/g)	アルカリ度 (ml)	圧粉密度 (g/cm^3)	圧粉密度測定前の D10 (μm)	圧粉密度測定後の D10 (μm)
実施例 1	1.32	4.2	52.33	3.57	18.50	0.20	10	3.7	10.70	10.26
実施例 2	1.31	8.1	52.33	3.57	18.50	0.23	21	3.6	10.64	9.00
実施例 3	1.34	4.1	37.00	2.52	10.09	0.26	18	3.6	6.72	6.12
実施例 4	1.31	5.5	37.00	0.89	10.09	0.35	25	3.6	5.60	4.80
実施例 5	1.35	3.6	37.00	3.27	10.09	0.23	10	3.7	6.80	6.50
実施例 6	1.26	3.8	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.27	13	3.8	4.80	4.20
実施例 7	1.28	2.2	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.24	11	3.9	4.70	4.50
実施例 8	1.27	3.7	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.26	12	3.9	4.40	3.90
実施例 9	1.23	2.0	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.20	11	3.9	4.50	4.40
実施例 10	1.21	2.1	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.23	12	3.9	4.30	4.20
実施例 11	1.27	2.0	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.25	12	3.9	4.60	4.50
実施例 12	1.29	2.3	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.27	14	3.9	4.50	4.10
実施例 13	1.23	5.8	52.33	1.53	5.50 および 18.50	0.28	15	3.8	4.10	3.40
実施例 14	1.31	4.0	52.33	3.57	18.5	0.23	8	3.7	10.70	10.32
実施例 15	1.32	3.8	52.33	3.57	18.5	0.20	7	3.7	10.30	10.11
実施例 16	1.28	2.8	52.33	1.65	5.50 および 18.50	0.26	10	3.8	4.80	4.50
実施例 17	1.28	3.4	67.86	1.78	5.50 および 23.99	0.25	8	4.0	4.74	4.40
実施例 18	1.25	2.4	67.86	1.65	5.50 および 23.99	0.22	7	4.0	4.50	4.30
比較例 1	1.29	15.8	52.33	3.57	18.50	0.25	33	3.5	9.26	6.88
比較例 2	1.31	12.0	88.00	3.57	18.50	0.24	27	3.6	10.86	8.40
比較例 3	1.34	13.1	37.00	1.78	10.09	0.40	38	3.4	6.32	4.12
比較例 4	1.22	4.6	26.16	1.06	5.04	0.58	46	3.3	3.12	2.56
比較例 5	1.26	3.1	52.33	0.75	2.12 および 18.50	0.52	45	3.7	2.17	1.50

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【表 3】

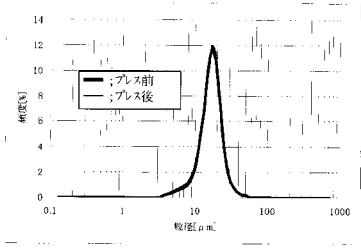
	初期負荷 電流 (mA)	経時負荷 電流 (mA)	1サイクル 目の放電 容量 (mAh)	1サイクル 目の平均 放電電圧 (V)	2サイクル 目の放電 容量 (mAh)	2サイクル 目の平均 放電電圧 (V)	圧粉密度 測定前後 の D10 変 化(%)
実施例1	0.112	0.115	172	3.75	162	3.60	95.89
実施例2	0.134	0.148	170	3.74	161	3.61	84.59
実施例3	0.123	0.129	170	3.74	160	3.65	91.07
実施例4	0.140	0.152	169	3.72	161	3.64	85.71
実施例5	0.110	0.114	170	3.76	160	3.66	95.59
実施例6	0.118	0.124	178	3.74	167	3.60	87.50
実施例7	0.105	0.107	180	3.75	170	3.64	95.74
実施例8	0.110	0.115	179	3.74	165	3.63	88.64
実施例9	0.112	0.113	169	3.70	158	3.60	97.78
実施例10	0.108	0.109	178	3.73	169	3.62	97.67
実施例11	0.104	0.105	179	3.76	170	3.63	97.83
実施例12	0.106	0.111	179	3.79	172	3.69	91.11
実施例13	0.112	0.123	178	3.78	172	3.68	82.93
実施例14	0.090	0.096	174	3.78	171	3.69	96.45
実施例15	0.091	0.095	178	3.75	174	3.70	98.16
実施例16	0.101	0.105	184	3.81	173	3.69	93.75
実施例17	0.105	0.111	177	3.73	167	3.62	92.83
実施例18	0.101	0.104	179	3.78	171	3.65	95.56
比較例1	0.239	0.300	167	3.70	157	3.59	74.28
比較例2	0.201	0.247	168	3.72	158	3.60	77.35
比較例3	0.251	0.340	164	3.73	156	3.59	65.19
比較例4	0.266	0.291	160	3.72	152	3.57	82.05
比較例5	0.262	0.342	178	3.77	154	3.62	69.12

10

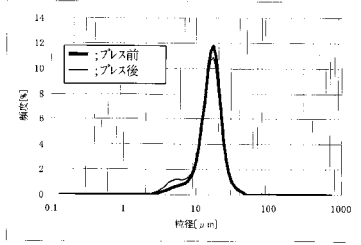
20

30

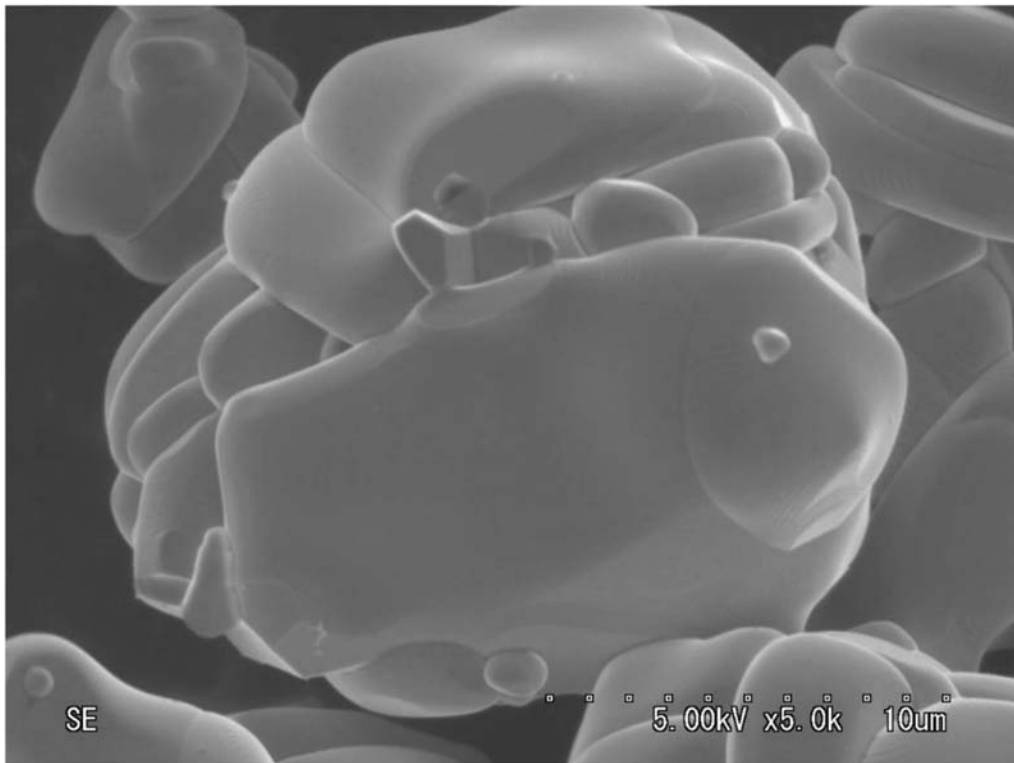
【 図 3 】



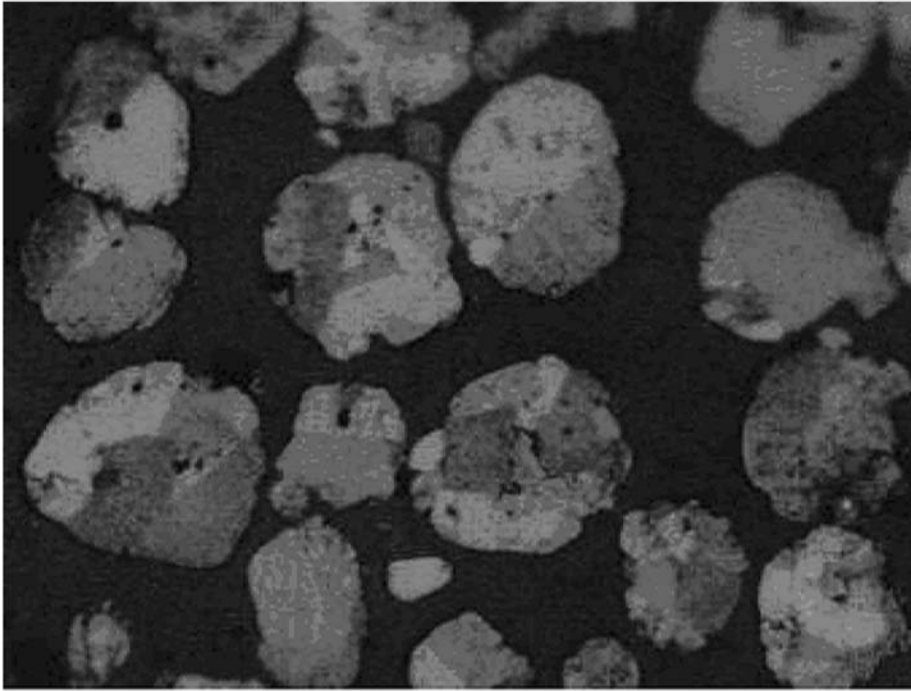
【 図 6 】



【 図 1 】



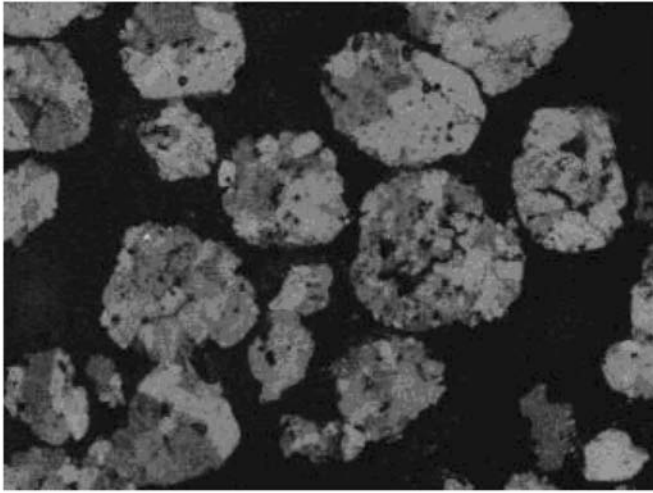
【 図 2 】



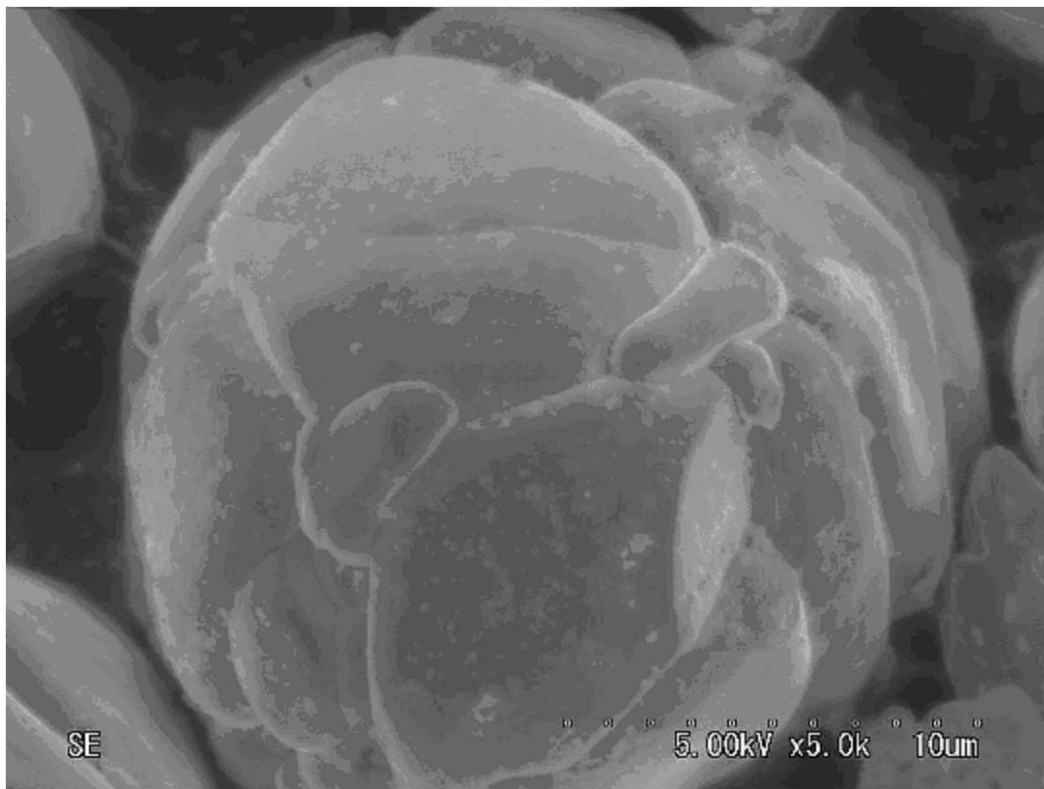
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 金子 明仁

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開2002-063937(JP,A)

特開平04-056064(JP,A)

特開平04-249073(JP,A)

特開平01-304664(JP,A)

特開2006-054159(JP,A)

特開2001-243949(JP,A)

特開2005-285606(JP,A)

特開2000-133246(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36~4/60

H01M 10/00