(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005年3月3日 (03.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/020354 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 4/58, 4/02, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012015

(22) 国際出願日: 2004年8月20日 (20.08.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-208311 2003年8月21日 (21.08.2003) JP

(71) 出願人 *(米国を除く全ての指定国について)*: セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 *(米国についてのみ)*: 数原 学 (SUHARA, Manabu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 三原 卓也 (MIHARA, Takuya) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 上田 幸一郎 (UDEA, Koichiro) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 若杉 幸満 (WAKASUGI, Yukimitsu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目２番１０号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町３８番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 *(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 *(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL POWDER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用の正極活物質粉末

(57) Abstract: Disclosed is a lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide powder for positive electrode of lithium secondary battery which has high volumetric capacity, high safety, and excellent charge/discharge cycle durability. A positive electrode active material powder for lithium secondary batteries composed of agglomerated particles of a lithium composite oxide represented by the general formula: $Li_pNi_xCo_yMn_zM_qO_{2-a}F_a$ (wherein M repersents a transition metal element other than Ni, Co and Mn, aluminum, or an alkaline earth metal element; $0.9 \leqq p \leqq 1.1$, $0.2 \leqq x \leqq 0.8$, $0 \leqq y \leqq 0.4$, $0 \leqq z \leqq 0.5$, $y + z > 0$, $0 \leqq q \leqq 0.05$, $1.9 \leqq 2 - a \leqq 2.1$, $x + y + z + q = 1$, and $0 \leqq a \leqq 0.02$) and having an average particle diameter D50 of 3-15 μm is characterized by containing a first granular powder having a compressive breaking strength of not less than 50 MPa and a second granular powder having a compressive breaking strength of less than 40 MPa in such an amount that the weight ratio of the first granular powder to the second granular powder (first granular powder/second granular powder) is from 50/50 to 90/10.

(57) 要約: 体積容量密度が大きく、安全性が高く、かつ充放電サイクル耐久性に優れた、リチウム二次電池正極用のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を提供する。 一般式$Li_pNi_xCo_yMn_zM_qO_{2-a}F_a$（但し、Mは、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ以外の遷移金属元素、アルミニウムまたはアルカリ土類金属元素である。０．９≦ｐ≦１．１、０．２≦ｘ≦０．８、０≦ｙ≦０．４、０≦ｚ≦０．５、ｙ＋ｚ＞０、０≦ｑ≦０．０５、１．９≦２−ａ≦２．１、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｑ＝１、０≦ａ≦０．０２）で表されるリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された平均粒子径Ｄ５０が３〜１５μｍであって、圧縮破壊強度が５０ＭＰａ以上の第１の粒状粉末と、圧縮破壊強度が４０ＭＰａ未満の第２の粒状粉末とを、第１の粒状粉末／第２の粒状粉末が重量比で５０／５０〜９０／１０で含むことを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

WO 2005/020354 A1

# 明細書

リチウム二次電池用の正極活物質粉末

## 技術分野

[0001] 本発明は、体積容量密度が大きく、安全性が高く、かつ充放電サイクル耐久性に優れた、リチウム二次電池用の正極活物質粉末、該粉末を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池などの非水電解液二次電池に対する需要がますます高まっている。かかる非水電解液二次電池用の正極活物質には、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

[0003] なかでも、リチウムコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

[0004] しかしながら、$LiCoO_2$を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合も、正極電極層の単位体積当たりの容量密度及び安全性の更なる向上が望まれている。それとともに、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化、重量容量密度の問題、あるいは低温での放電容量低下が大きいという問題などがあった。

[0005] これらの問題を解決するために、特許文献1には、正極活物質である$LiCoO_2$の平均粒径を3～9μm、及び粒径3～15μmの粒子群の占める体積を全体積の75%以上とし、かつCuKαを線源とするX線回折によって測定される2θ＝約19°と同45°との回折ピーク強度比を特定値とすることにより、塗布特性、自己放電特性、サイクル性に優れた活物質とすることが提案されている。更に、該特許文献1には、$LiCoO_2$の粒径が1μm以下又は25μm以上の粒径分布を実質的に有さないものが好ま

しい態様として提案されている。しかし、かかる正極活物質では、塗布特性ならびにサイクル特性は向上するものの、安全性、体積容量密度、重量容量密度を充分に満足するものは得られていない。

[0006] また、正極の重量容量密度と充放電サイクル特性を改良するために、特許文献2には、リチウム複合酸化物粒子の平均粒径が0．1ー50μmであり、かつ、粒度分布にピークが2個以上存在する正極活物質が提案されている。また併せて平均粒径の異なる2種の正極活物質を混合して粒度分布にピークが2個以上存在する正極活物質とすることも提案されている。かかる提案においては正極の重量容量密度と充放電サイクル性が改善される場合もあるが、2種類の粒径分布を有する正極原料粉末を製造する煩雑さがあるとともに、正極の体積容量密度、安全性、塗工均一性、重量容量密度、サイクル特性のいずれをも満足するものは得られていない。

[0007] また、特許文献3には、$LiCoO_2$における、Co原子の5ー35％をW、Mn、Ta、Ti又はNbで置換することがサイクル特性改良のために提案されている。また、特許文献4には、格子定数のc軸長が14．051Å以下であり、結晶子の(110)方向の結晶子径が45ー100nmである、六方晶系の$LiCoO_2$を正極活物質とすることによりサイクル特性を向上させることが提案されている。

[0008] 更に、特許文献5には、式$Li_xNi_{1-y-z}Co_yMe_zO_2$(式中、0＜x＜1．1、0＜y≦0．6、0≦z≦0.6である。)を有し、微粉末が凝集した凝集粒状リチウム複合酸化物であって、一粒当りの圧縮破壊強度が0.1ー1.0gfである粒子リチウム複合酸化物が提案されている。しかし、該複合酸化物は安全性が乏しくかつ大電流放電特性が劣る問題があるとともに、上記のような小さい範囲の圧縮破壊強度では、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの点において充分に満足する特性を有するリチウム複合酸化物を得ることはできない。

特許文献1：特開平6−243897号公報

特許文献2：特開2000−82466号公報

特許文献3：特開平3−201368号公報

特許文献4：特開平10−312805号公報

特許文献5：特開2001−80920号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のように、従来、リチウム二次電池における、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などを充分に満足するリチウム複合酸化物を正極活物質は未だ得られていない。本発明は、これらの従来技術では達成が困難であったこれらの特性を満足する、リチウム二次電池用の正極活物質粉末、該粉末を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は鋭意研究を進めたところ、特定組成を有するリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成され、特定の平均粒子径を有する凝集粒状複合酸化物粉末の圧縮破壊強度と該粉末を使用したリチウム二次電池用正極の体積容量密度との関係に注目し、圧縮破壊強度の高い第1の複合酸化物粉末と圧縮破壊強度の低い第2の複合酸化物粉末とを特定の割合で併用することにより、相乗的に充填性の高い正極を形成すること、即ち、得られる正極が相乗的に大きい体積容量密度を有することを見出した。しかもかかる正極の大きい体積容量密度は、体積容量密度、安全性、サイクル特性、大電流放電特性などの正極が必要とする他の特性を損なうことなく達成されることも確認された。

[0011] かくして、本発明は、下記の構成を有することを特徴とする。

(1)一般式$Li_pNi_xCo_yMn_zM_qO_{2-a}F_a$(但し、Mは、Ni、Co、Mn以外の遷移金属元素、アルミニウムまたはアルカリ土類金属元素である。0.9≦p≦1.1、0.2≦x≦0.8、0≦y≦0.4、0≦z≦0.5、y+z>0、0≦q≦0.05、1.9≦2−a≦2.1、x+y+z+q=1、0≦a≦0.02)で表されるリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が3〜15μmであって、圧縮破壊強度が50MPa以上の第1の微粒化物粉末と、圧縮破壊強度が40MPa未満の第2の粒状粉末とを、第1の粒状粉末/第2の粒状粉末が重量比で50/50〜90/10で含むことを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(2)Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である上記(1)に記載のリチウム二次電池用の正極活物質

粉末。

(3) Mは、Ti、Zr、Hf、Mg及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である上記(1)に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(4) 第1の粒状粉末の圧縮強度／第2の粒状粉末の圧縮強度、の比率が65／30ー200／10である上記(1)ー(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(5) 正極活物質粉末の比表面積が0．3ー2．0$m^2$／gであり、粒子形状が略球状である上記(1)ー(4)のいずれかに記載のリチウム複合酸化物粉末。

(6) 正極活物質粉末のプレス密度が3．1ー3．4g／$cm^3$である上記(1)ー(5)のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

(7) 上記(1)ー(6)のいずれかに記載の正極活物質粉末を含むリチウム二次電池用正極。

(8) 上記(7)に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、初期体積放電容量密度および初期重量放電容量密度が大きく、初期充放電効率、充放電サイクル安定性、及び安全性が高い、リチウム二次電池正極用のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末、該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を含む、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池が提供される。

本発明で見出された、上記2種類の圧縮破壊強度の異なるリチウム複合酸化物粒子粉末の使用により高い体積容量密度が得られるという技術思想は、リチウム二次電池正極用のリチウム複合酸化物粉末の圧縮破壊強度を所定範囲内に制御し、所定以上に大きくしてはならないとする特許文献5に記載されるような従来の技術とは質的に異なるものである。

即ち、本発明で使用される、第1のリチウム複合酸化物の凝集粒状粉末の圧縮破壊強度は、特許文献5に記載される範囲に比較して格段に大きいが、第2のリチウム複合酸化物の凝集粒状粉末の圧縮破壊強度は特許文献5に記載される範囲に比較して格段に小さい。本発明では、特許文献5に記載されるような、1種類のリチウム複

合酸化物粉末の圧縮破壊強度を所定の範囲に制御しようとするものではない。しかし、これにより本発明で得られる正極活物質の体積容量密度は、特許文献5に記載のものと比べて格段に優れている。

[0013] 本発明で何故にこのような圧縮破壊強度の異なる2種類のリチウム複合酸化物粉末を、特定の割合で含ませることにより体積容量密度の大きい正極が得られるかの理由については必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように推察される。リチウム複合酸化物凝集体粉末を圧密化して正極を形成する際、圧縮応力エネルギーは、この圧縮破壊強度が低い複合酸化物粒子粉末に集中するために上記第2の粒状粉末が破壊され超微細化する。そして、この超微細化粉末は、一緒に使用された圧縮破壊強度が高い第1の粒状粒子の間隙に圧入し高密度に充填されることにより全体として高充填性の正極活物質になる。その結果、体積容量密度の大きい正極が得られるものと推察される。

## 発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明のリチウム二次電池正極用のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末は、一般式$Li_pNi_xCo_yMn_zM_qO_{2-a}F_a$で表される。かかる一般式における、M、p、x、y、z、q、及びaは上記に定義される。なかでも、p、q、x、y、z、q、及びaは下記が好ましい。$0.98 \leqq p \leqq 1.05$、$0.25 \leqq x \leqq 0.60$、$0.10 \leqq y \leqq 0.35$、$0.10 \leqq z \leqq 0.42$、$0 \leqq q \leqq 0.02$、$1.95 \leqq 2-a \leqq 2.05$、$x+y+z+q=1$、$0 \leqq a \leqq 0.01$、$0.94 \leqq x/z \leqq 1.06$。ここで、aが0より大きいときには、酸素原子の一部がフッ素原子により置換された複合酸化物になるが、この場合には、得られた正極活物質の安全性や初期充放電効率や初期放電容量が向上する。特に、$0.94 \leqq x/z \leqq 1.06$であると、高容量や高サイクル耐久性が得られる。

[0015] 本発明のリチウム複合酸化物粉末は、NiおよびCoまたはMnを必須成分として含有する。Niを上記一般式におけるxの数値範囲内で含むことにより、放電容量が向上する。xが0.2未満では放電容量が低くなり、一方、0.8を超えると安全性が低下するので好ましくない。また、Mnを上記一般式におけるzの数値範囲内で含むことにより、安全性が向上する。zが0.5を超えると放電容量低下や大電流放電特性が低下するので好ましくない。

[0016] また、Mは、Ni、Co、Mnを除く遷移金属元素、アルミニウム又はアルカリ土類金属であり、該遷移金属元素は周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族及び11族の遷移金属を表す。なかでも、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素が選択される。なかでも、容量発現性、安全性、サイクル耐久性などの見地より、Mは、Ti、Zr、Hf、Mg及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素が好ましい。

[0017] 本発明において、上記Mおよび／またはFを含有せしめる場合は、M及びFは、いずれもリチウム複合酸化物粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の内部に存在していると、電池特性の改良効果が小さいのみならず、電池特性が低下する場合があるので好ましくない。粒子の表面に存在することにより、少量の添加で電池性能の低下を招来することなく、安全性、充放電サイクル特性等の重要な電池特性を改良できる。M及びFが表面に存在するか否かは正極粒子について、分光分析例えば、XPS分析を行うことにより判断できる。

[0018] 本発明のリチウム複合酸化物は、上記一般式で表わされる微粒子が多数凝集して形成された粒状粉末であることが必要である。上記微粒子は、特に限定されないが、その平均粒子径D50（以下、体積平均粒径ともいう）が0．5〜7μmが好ましい。そして、該微粒子が多数凝集して形成された複合酸化物粉末の平均粒子径D50は3〜15μmが好ましく、さらには5〜12μmがより好ましい。複合酸化物粉末の平均粒子径が3μmよりも小さいと緻密な電極層を形成しにくくなり、逆に15μmよりも大きいと大電流放電特性が低下し好ましくない。

[0019] また、上記リチウム複合酸化物からなる本発明の第1の粒状粉末は、圧縮破壊強度（以下では、単に圧縮強度ともいう。）として、50MPa以上を有することが必要である。該圧縮強度が50MPaよりも小さい場合には、緻密な電極層を形成しにくく、電極密度が低下してしまう。特に、該圧縮強度は、80〜300MPaが特に好適である。また、上記リチウム複合酸化物からなる本発明の第2の粒状粉末は、圧縮強度として、40MPa以下であることが必要である。該圧縮強度が40MPaよりも大きい場合には、緻密な電極層を形成しにくく、電極密度が低下してしまう。特に、該圧縮強度は、10〜30MPaが特に好適である。本発明において、第1の粒状粉末の組成と第2の粒状粉

末の組成とは同一でもよく、また異なっていてもよい。

[0020] 上記第1の粒状粉末及び第2の粒状粉末の2種類の粒状リチウム複合酸化物の粉末の圧縮強度は、それぞれ上記した範囲の数値を有することにより本発明の目的が達成されるが、さらに、第1の粒状粉末の圧縮強度／第2の粒状粉末の圧縮強度、の比率は、好ましくは65／30～200／10、特に好ましくは70／25～150／15であるのが好適である。かかる比率を有することにより、本発明の目的を確実に達成することができる。

[0021] なお、本発明において、圧縮強度(St)は、下記(式1)に示す平松らの式(「日本鉱業会誌」81巻、932号1965年12月号、1024～1030ページ)により求めた値である。

$$St=2.8P/\pi d^2$$ (d:粒子径、P:粒子にかかった荷重) (式1)

[0022] 本発明のリチウム二次電池用の正極活物質は、上記第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを、第1の粒状粉末／第2の粒状粉末が重量比で50／50～90／10で含むものである。この含有比率は重要であり、含有比率が50／50より小さい場合には、電極充填性が低下し、逆に、90／10を超える場合には電極充填性の向上の効果が小さくなり、本発明の目的が達成困難になる。なかでも、上記の含有比率は、60／40～85／15が好ましく、特には、70／30～80／20が好適である。本発明では、上記第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを、好ましくはアキシャルミキサ、ドラムミキサなどの装置を使用し、均一に混合することにより得られる。

[0023] また、本発明のリチウム複合酸化物から得られる正極活物質の比表面積は、好ましくは0.3～2.0$m^2$／g、特に好ましくは0.4～1.0$m^2$／gであり、粒子形状が、球状、楕円状などの略球状であるのが好適である。リチウム複合酸化物がかかる特性を満たすことにより、特に、高容量、高サイクル耐久性、高安全性などの効果が達成される。

[0024] また、本発明のリチウム複合酸化物の正極活物質のプレス密度は、好ましくは3.1～3.4g/$cm^3$、特に好ましくは3.15～3.3g／$cm^3$であるのが好適である。なお、本

発明でのプレス密度は、粒子粉末を1．96t／$cm^2$の圧力で圧縮したときの見かけのプレス密度をいう。本発明では、正極活物質はこのようにプレス密度が大きいのが特徴であり、これによって高い体積容量密度が得られるものである。

[0025] 本発明のリチウム複合酸化物は、リチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、及び必要に応じて使用されるM元素源及びフッ素源の混合物を酸素含有雰囲気下において700ー1050℃で焼成して形成される。

[0026] 上記リチウム源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどが使用できるが、特に、炭酸リチウムが使用されることが好ましい。リチウム源として炭酸リチウムを使用した場合には、例えば水酸化リチウムを使用した場合に比べて低コストになり、本発明の所望とする安価で高性能のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が容易に得られるので好ましい。また、ニッケル、コバルト、マンガン源としては、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物などが用いられる。一方、必要に応じて使用される元素Mの原料としては、好ましくは、水酸化物、酸化物、炭酸塩、フッ化物が選択される。フッ素源としては、金属フッ化物、LiF、$MgF_2$などが選択される。

[0027] 上記焼成温度が、700℃より小さい場合にはリチウム化が不完全となり、逆に1050℃を超える場合には充放電サイクル耐久性や初期容量が低下してしまう。特に、焼成温度は900ー1000℃が好適である。焼成は多段で行うことが好ましい。好ましい例として、700℃で数時間焼成し、900ー1000℃で数時間焼成する例が挙げられる。

[0028] リチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、及び必要に応じて使用されるM元素源及びフッ素源の混合粉体を上記のように700ー1050℃で酸素含有雰囲気において5ー20時間焼成処理する。得られた焼成物を冷却後、粉砕、分級することにより、好ましくは0．3ー7μmのリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の微粒子が凝縮した凝集粒状複合酸化物粉末が形成される。この場合、コバルト源等の原料の性状、リチウム化の焼成温度、焼成時間などの条件を選択することにより、形成される凝集粒状複合酸化物粉末の平均粒子径や圧縮強度を制御することができる。

[0029] かかるリチウム複合酸化物からリチウム二次電池用の正極を製造する場合には、かかる複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラックなどのカー

ボン系導電材と結合材を混合することにより形成される。上記結合材には、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂などが用いられる。

[0030] 本発明のリチウム複合酸化物の粉末、導電材及び結合材を溶媒又は分散媒を使用し、スラリー又は混練物とし、これをアルミニウム箔、ステンレス箔などの正極集電体に塗布などにより担持せしめてリチウム二次電池用の正極が製造される。

[0031] 本発明のリチウム複合酸化物粉末を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、セパレータとしては、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンのフィルムなどが使用される。また、電池の電解質溶液の溶媒としては、種々の溶媒が使用できるが、なかでも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)などが例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが例示される。

[0032] 本発明では、上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

[0033] また、本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池においては、フッ化ビニリデン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体(例えばアトケム社製:商品名カイナー)あるいはフッ化ビニリデン—パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を含むゲルポリマー電解質としても良い。上記の電解質溶媒又はポリマー電解質に添加される溶質としては、$ClO_4^-$、$CF_3SO_3^-$、$BF_4^-$、$PF_6^-$、$AsF_6^-$、$SbF_6^-$、$CF_3CO_2^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上が好ましく使用される。上記リチウム塩からなる電解質溶媒又はポリマー電解質対して、0.2—2.0mol/l(リットル)の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。なかでも、0.5—1.5mol/lが特に好ましい。

[0034] 本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14族又は15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物などが挙げられる。炭素材料としては、種々の熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛などを使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔などが用いられる。かかる負極は、上記活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることにより好ましくは製造される。

[0035] 本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状、フイルム状、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形などが用途に応じて選択される。

実施例

[0036] 以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

なお、実施例において、X線回析分析は、株式会社リガクのRINT−2000型を用い、Cu−Kα管球、管電圧40KV、管電流40mA、受光スリット0．15mm、サンプリング幅0．02°の条件で行った。本発明において、粒度分析にはLeed＋Northrup社のMicrotrac　HRA　X−100型を用いた。

[0037] 実施例1

硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンを含有する硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とをそれぞれ反応槽に対して連続的に、反応槽のスラリーのPHが10.7、温度が50℃になるように反応槽内を攪拌しつつ、間歇的に空気を供給した時間以外の時間は雰囲気を窒素雰囲気に保って供給した。

オーバーフロー方式で反応系内の液量を調節し、オーバーフローした共沈スラリーを濾過、水洗し、次いで70℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粉末を得た。得られた水酸化物粉末を、水酸化ナトリウムを3重量％含有する

6重量%過硫酸ナトリウム水溶液に分散させ、20℃で12時間攪拌することにより、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末を合成した。

[0038] この複合オキシ水酸化物粉末に平均粒径20μmの炭酸リチウム粉末を混合し、大気中で900℃、16時間焼成し、混合粉砕することにより、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$粉末を得た。また、この粉末の窒素吸着法による比表面積は0.55$m^2$/g、体積平均粒径D50は11.8μmであった。Cu-Kα線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。この粉末粒子はSEM観察において、1次粒子が無数に凝集して2次粒子を形成したものであり、かつその形状が球状もしくは楕円状であった。得られた$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$粉末について、微小圧縮試験機(島津製作所社製、MCT-W500)を用いて圧縮強度を測定した。即ち、試験荷重を100mN、負荷速度3.874mN／secとし、直径50μmの平面タイプの圧子を用いて、粒径既知の任意の粒子10個について測定を行い、前記した(式1)にしたがって圧縮強度を求めた結果87.6MPaであった。この粉末を第1の粒状粉末とする。

[0039] 一方、反応槽の雰囲気を空気雰囲気に保った他は上記と同様にしてニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末を合成し、また上記と同様にして$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$粉末を得た。また、この粉末の窒素吸着法による比表面積は0.58$m^2$/g、体積平均粒径D50は13.4μmであった。Cu-Kα線を使用した粉末X線回折スペクトルは菱面体系(R-3m)類似であった。この粉末粒子はSEM観察において、1次粒子が無数に凝集して2次粒子を形成したものであり、かつその形状がおおむね球状もしくは楕円状であった。得られた$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$粉末について、同様に圧縮強度を測定した結果、25.3MPaであった。この粉末を第2の粒状粉末とする。

上記の第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で75:25で混合して、混合正極粉末とした。混合正極粉末のプレス密度は3.20g／ccであった。

[0040] この混合正極粉末、アセチレンブラック、黒鉛粉末、PVDFバインダーを固形分重量比として88／3／3／6で混合し、N-メチルピロリドン溶媒を添加してボールミル混合により、塗工スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード方式により厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の片面に塗工し、熱風乾燥により溶媒を除去したのち、ロールプレス圧延をおこない正極体シートを作製した。

[0041] この正極体シートを正極に用い、セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ500μmの金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20μmを使用し、電解液には1M $LiPF_6$／EC＋DEC(1:1)を用いてステンレス製簡易密閉型リチウム電池セルをアルゴングローブボックス内で組立てた。この電池について、まず、25℃にて正極活物質1gにつき20mAの負荷電流で4.3VまでCC−CVで充電し、正極活物質1gにつき20mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求めた。更に充放電サイクル試験を30回行った。

[0042] その結果、25℃における2.5〜4.3Vにおける初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は466mAh／CC−電極層であり、初期充放電効率は90％であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.5％であった。

[0043] 実施例2

実施例1において、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で60:40で混合した。混合正極のプレス密度は3.17g／ccであった。実施例1と同様にして正極体シートを作製し、この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、25℃における初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は461mAh／cc−電極層であり、初期充放電効率は90.3％であった。また、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.2％であった。

[0044] 実施例3

実施例1において、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で85:15で混合した。混合正極のプレス密度は3.13g／ccであった。実施例1と同様にして正極体シートを作製し、この正極体シートを正極に用い、実施例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セルを組立て充放電性能を評価した。その結果、25℃における初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は455mAh／cc−電極層であり、初期充放電効率は90.2％であった。また、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.1％であった。

[0045] 実施例4

実施例1において、第1の粒状粉末の$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$の原料共沈条件におい

て、PHを11.0、温度が50℃になるように反応槽内を攪拌しつつ、間歇的に空気を供給した時間以外の時間は雰囲気を窒素雰囲気に保って、複合水酸化物を得た後、複合オキシ水酸化物を合成し、実施例1と同様にして、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$粉末を得た。この粉末の比表面積は0．50$m^2$／gであり、体積平均粒径D50は9．8μmであり、1次粒子が凝集して2次粒子を形成し、略球状であった。粒子の圧縮破壊強度は110MPaであった。

この粉末を第1の粒状粉末としたほかは実施例1と同様に圧縮破壊強度が25．3MPaの粉末を第2の粒状粉末とし、実施例1と同様にして75:25の比率で混合した。得られた混合正極のプレス密度を測定した結果、3．25g/ccであった。また、初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は481mAh／cc−電極層であり、初期充放電効率は90．1%、30サイクル後の容量維持率は97.3%であった。

[0046] 実施例5

実施例1における第1の粒状粉末の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末に対して、炭酸リチウム粉末と水酸化マグネシウム粉末とフッ化リチウム粉末を加えた他は実施例1と同様にして第1の粒状粉末を合成した。この粉末の組成は、$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}$であった。また、該粉末の比表面積は0．66$m^2$／g、体積平均粒径は11．5μmで結晶構造はR−3mであり、圧縮強度は85．3MPaであった。

上記第1の粒状粉末を用いた他は、実施例1と同様に実施し、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で75:25で混合して、混合正極粉末とした。その結果、この混合粉末のプレス密度は3．21g／ccであり、初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は468mAh／cc−電極層であり、初期充放電高率は92．2%であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98．5%であった。

[0047] 実施例6

実施例1における第1の粒状粉末の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末に対して、炭酸リチウム粉末と水酸化アルミニウム粉末を加えた他は実施例1と同様にして第1の粒状粉末を合成した。該粉末の組成は、$Li(Ni_{1/3}C$

$o_{1/3}Mn_{1/3})_{0.99}Al_{0.01}O_2$であった。また、該粉末の比表面積は0．60$m^2$／g、体積平均粒径は11．7μmで結晶構造はR−3mであり、圧縮強度は88．3MPaであった。

上記第1の粒状粉末を用いた他は、実施例1と同様に実施し、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で75:25で混合して、混合正極粉末とした。その結果、この混合粉末のプレス密度は3．19g／ccであり、初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は464mAh／cc−電極層であり、初期充放電高率は92．0%であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98．3%であった。

[0048] 実施例7

実施例1における第1の粒状粉の合成において、ニッケルコバルトマンガン複合オキシ水酸化物粉末に対して、炭酸リチウム粉末と酸化ジルコニウム粉末を加えた他は実施例1と同様にして第1の粒状粉末を合成した。該粉末の組成は、$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.99}Zr_{0.01}O_2$であった。また、該粉末の比表面積は0．63$m^2$／g、体積平均粒径は11．5μmで結晶構造はR−3mであり、圧縮破壊強度は87．3MPaであった。

上記第1の粒状粉末を用いた他は、実施例1と同様に実施し、第1の粒状粉末と第2の粒状粉末とを重量比で75:25で混合して、混合正極粉末とした。その結果、この混合粉末のプレス密度は3．20g／ccであり、初期重量放電容量密度は160mAh／gであり、初期体積放電容量密度は466mAh／cc−電極層であり、初期充放電高率は92．5%であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98．8%であった。

[0049] ［比較例1］

第1の粒状粉末のみを用いた他は実施例1と同様にして正極粉末を得た。正極粉末のプレス密度を測定した結果、3．04g／ccであった。初期体積放電容量密度は432mAh／cc−電極層であった。

[0050] ［比較例2］

第2の粒状粉末正極粉末のみを用いた他は実施例1と同様にして正極粉末を得た。正極粉末のプレス密度を測定した結果、3．02g／ccであった。初期体積放電容量密度は428mAh／cc−電極層であった。

# 請求の範囲

[1] 一般式$Li_pNi_xCo_yMn_zM_qO_{2-a}F_a$(但し、Mは、Ni、Co、Mn以外の遷移金属元素、アルミニウムまたはアルカリ土類金属元素である。0．9≦p≦1．1、0．2≦x≦0．8、0≦y≦0．4、0≦z≦0．5、y＋z＞0、0≦q≦0．05、1．9≦2−a≦2．1、x＋y＋z＋q＝1、0≦a≦0．02)で表されるリチウム複合酸化物の微粒子が多数凝集して形成された、平均粒子径D50が3〜15μmであって、圧縮破壊強度が50MPa以上の第1の粒状粉末と、圧縮破壊強度が40MPa未満の第2の粒状粉末とを、第1の粒状粉末／第2の粒状粉末が重量比で50／50〜90／10で含むことを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

[2] Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

[3] Mは、Ti、Zr、Hf、Mg及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

[4] 第1の粒状粉末の圧縮強度／第2の粒状粉末の圧縮強度、の比率が65／30〜200／10である請求項1、2又は3に記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

[5] 正極活物質粉末の比表面積が0．3〜2．0$m^2$／gであり、粒子形状が略球状である請求項1〜4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

[6] 正極活物質粉末のプレス密度が3．1〜3．4g／$cm^3$である請求項1〜5のいずれかに記載のリチウム二次電池用の正極活物質粉末。

[7] 請求項1〜6のいずれかに記載の正極活物質粉末を含むリチウム二次電池用の正極。

[8] 請求項7に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2004/012015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] H01M4/00-4/04, H01M4/36-4/62, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P,A | JP 2004-220897 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims 1 to 7 (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 2001-080920 A (Nippon Kagaku Kabushiki Kaisha), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims 1 to 4 (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 2000-353510 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims 1 to 6 (Family: none) | 1-8 |

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December, 2004 (07.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/012015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 95/28011 A1 (Sony Corp.),<br>19 October, 1995 (19.10.95),<br>Claim 5<br>& CA 2163899 A & EP 713258 A1<br>& CN 1128583 A & DE 69517572 T<br>& US 6623888 B1 | 1-8 |
| A | JP 08-224490 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>03 September, 1996 (03.09.96),<br>Claims 1 to 10<br>(Family: none) | 1-8 |

国際調査報告　　国際出願番号　PCT／JP2004／012015

| A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） |
|---|
| Int. Cl⁷　H01M4／58, H01M4／02, H01M10／40 |

| B.　調査を行った分野 |
|---|
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>Int. Cl⁷　H01M4／00－4／04, H01M4／36－4／62, H01M10／40 |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報　1922－1996年<br>日本国公開実用新案公報　1971－2004年<br>日本国登録実用新案公報　1994－2004年<br>日本国実用新案登録公報　1996－2004年 |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） |

C.　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| P, A | JP 2004－220897 A（セイミケミカル株式会社），2004．08．05，請求項1－7　（ファミリーなし） | 1－8 |
| A | JP 2001－080920 A（日本化学株式会社），2001．03．27，請求項1－4　（ファミリーなし） | 1－8 |
| A | JP 2000－353510 A（東芝電池株式会社），2000．12．19，請求項1－6　（ファミリーなし） | 1－8 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 07．12．2004 | 28.12.2004 |



| 国際調査機関の名称及びあて先 | 特許庁審査官（権限のある職員） |
|---|---|
| 日本国特許庁（ISA／JP）<br>郵便番号100－8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 天野　斉　4X　9151<br>電話番号　03－3581－1101　内線　3477 |

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| A | WO 95／28011 A1（ソニー株式会社），1995．10．19，請求項5 & CA 2163899 A & EP 713258 A1 & CN 1128583 A & DE 69517572 T & US 6623888 B1 | 1－8 |
| A | JP 08－224490 A（松下電器産業株式会社），1996．09．03，請求項1－10　（ファミリーなし） | 1－8 |