

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-318928

(P2006-318928A)

(43) 公開日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
HO1M 4/58 (2006.01)	HO1M 4/58	ZHV 5H029
HO1M 10/40 (2006.01)	HO1M 10/40	Z 5H050
HO1M 4/02 (2006.01)	HO1M 4/02	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-199630 (P2006-199630)	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(22) 出願日	平成18年7月21日 (2006.7.21)	(72) 発明者	中嶋 源衛 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
(62) 分割の表示	特願2004-86963 (P2004-86963) の分割	(72) 発明者	稻田 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
原出願日	平成16年3月24日 (2004.3.24)	(72) 発明者	内川 晃夫 鳥取県鳥取市南栄町70番地2号 日立金属株式会社鳥取工場内
(31) 優先権主張番号	特願2003-82820 (P2003-82820)	F ターム (参考)	5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 BJ12 CJ08 DJ17 EJ04 EJ12 HJ02 HJ05
(32) 優先日	平成15年3月25日 (2003.3.25)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

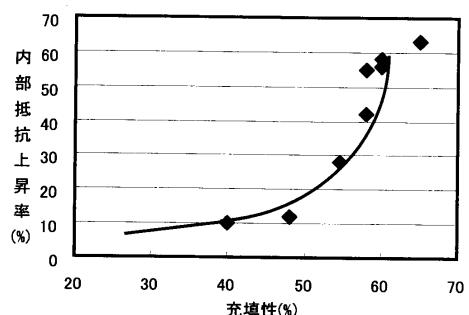
(54) 【発明の名称】リチウム二次電池用正極活物質及び非水系リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 内部抵抗低減による高出力化と出力劣化を抑制したリチウム二次電池を、またこれに用いられる正極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 前記正極活物質において、X線回折パターンから得られる各回折ピーグの積分幅からHall法によって測定した結晶子の大きさが600より大きく、800未満であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質である。前記正極活物質が、組成式 $L_i_a M_{n_x} N_{i_y} X_{z} O_2$ ($X = C o, A l$ のうち少なくとも一種) で表され、 $1 \leq a \leq 1.2, 0 \leq x \leq 0.65, 0.35 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 0.65$ の範囲でかつ $x+y+z=1$ の層状岩塙構造を有する複合酸化物であることが好ましい。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

前記正極活物質において、X線回折パターンから得られる各回折ピークの積分幅からH a 1 1法によって測定した結晶子の大きさが600より大きく、800未満であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記正極活物質が、組成式 $Li_aMn_xNi_yX_zO_2$ (X = Co、Alのうち少なくとも一種)で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$ の範囲でかつ $x+y+z=1$ の層状岩塩構造を有する複合酸化物であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

前記正極活物質が、組成式 $Li_aMn_xNi_yX_zO_2$ (X : CoもしくはAlの少なくとも1種)で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲でかつ $x+y+z=1$ の層状岩塩構造を有する複合酸化物であることを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項 4】

前記正極活物質を合成するために使用する少なくともリチウム塩と遷移金属酸化物、酸化コバルト及び/又は水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等を溶媒中へ分散させ、メジアン粒径D50が $1 \mu m$ 以下となるよう粉碎混合したスラリーを原料とすることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項 5】

請求項1～4記載の正極活物質を用いて構成されたことを特徴とする非水系リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、小型携帯情報端末、電力貯蔵電源あるいは電気自動車等に使用されるリチウム二次電池の正極活物質及びその製造方法に関し、内部抵抗が低くかつ繰り返し充放電させても内部抵抗が増加するのを抑え、高出力を低温から高温領域にわたり提供できる正極活物質の製造方法、正極活物質およびそれを搭載したリチウム二次電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、その高出力、軽量さから携帯端末用のみならずハイブリッド型自動車や電気自動車等の車載用として注目されている。

一般に、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満たして構成される。正極材はアルミニウム箔等の集電体に正極活物質を塗布したものである。この正極活物質としては、層状岩塩構造を有するコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム($LiNiO_2$)、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)等に代表されるようにリチウムと遷移金属の酸化物からなる粉体が主として用いられ、例えば特許文献1によればその製法が詳しく開示されている。これら正極材活物質の合成は、一般にリチウム塩粉末($LiOH$ 、 Li_2CO_3 等)と遷移金属酸化物(MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 等)粉末を混合し、焼成する方法が広く採用されている。

40

この正極活物質の電気伝導性は $10^{-1} \sim 10^{-6} S/cm^2$ と一般的の導体と比べて低い値であるため、アルミニウム等の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性を高めるように、正極活物質より電気伝導性の良い炭素粉等の導電助材が使用される(例えば特許文献2参照)。実際には、正極材に重量比で数～数十%程度の炭素粉を混ぜ、さらにPVdF(ホリフッ化ヒニリテン)、PTFE(ホリテトラフルオロエチレン)等の接着材と混練した後、ペースト状に練り上げて集電体箔に厚み $100 \mu m$ 程度で塗布し、乾燥、プレス工程を経て正電極が製造される。

50

【0003】

さて一般に、単位体積当りの電池容量は、正極活物質の重量あたりの容量 (mAh/g) と電極密度 (g/cm³) の積で見積もることが出来る。即ち、電池容量を決めるのは、一つは活物質自身の単位重量あたりの高容量化であり、これは原材料の組成と高純度化に拠るところが大きい。もう一方は電極の高密度化であり、これは粒子の形状や粒径サイズ、粒度分布等に関わる正極活物質の充填性に拠るところが大きい。

【0004】

従来より、高容量化についての提案は種々行われている。例えば充填性を向上させるために、特許文献3では、Liと、Co、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも一種の遷移元素とを含む複合酸化物粒子からなり、この複合酸化物粒子が、最長径をD1、最短径をD2とした際のD1 / D2が1.0~2.0の範囲にある球状及び/又は橢円球状の粒子を90%以上含む正極活物質が記載されている。

また、粒径サイズ等を制御することによって容量改善を行うことについて多くの提案がある。例えば、特許文献4には一次粒子のメジアン粒径が0.01μm以上、0.2μm以下であり、二次粒子のメジアン粒径が0.2μm以上、100μm以下である極微粒子のスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物が開示されている。さらに、特許文献5には平均粒子径が5~20μm、BET比表面積が1.0m²·g⁻¹以下であり、且つHall法から求めた平均結晶子径が1000以上であるスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物が開示されている。

【0005】

一方、正極活物質の組成については、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物がコスト的に有利であるが、容量が低く、高温時の耐久性にも問題があることが知られている。特許文献6等でその改良が進んでいるとはいえ実用化には程遠いレベルでしかない。また、層状岩塩構造を有するリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) やリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO₂) は、容量、高温時の耐久性はスピネル型に比べ良好ではあるがコスト、安全性等に課題があり、電気自動車用としてはやはり実用化し難い状況にある。この点で特許文献7に開示されたLi-Mn-Ni-Co複合系酸化物においては容量、コスト的にバランスが取れており注目に値する。

【0006】

【特許文献1】特開平8-17471号公報

【特許文献2】特開平10-125323号公報

【特許文献3】特開2003-17050号公報

【特許文献4】特開2002-104827号公報

【特許文献5】特開2002-226214号公報

【特許文献6】特開2001-110417号公報

【特許文献7】特許第3244314号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

リチウム二次電池は繰り返し充放電を行うと劣化する。この劣化には容量劣化と出力劣化がある。容量劣化とは、一定の充放電電流密度で充放電を繰り返した場合、電池から取り出せる電気量 (Ah) が減少するものである。この劣化については、原材料の組成を検討する等の改良が試みられている。一方、出力劣化とは、電池を繰り返し充放電させると、電池の内部抵抗が上昇してゆき、大きな電流密度で電池を放電させた時に、電池電圧 (V) が降下し、電圧 (V) と電流 (A) の積で表せる出力 (W) が小さくなっていく現象である。特にエンジンと電気モータを併用するハイブリッド自動車では、急速充放電が低温から高温の環境で繰り返し行われる。この厳しい環境下で、この出力劣化の度合いが電池の寿命を決める。このようなことから、この出力劣化に対する対策が切望されている。

【0008】

そこで、本発明は、内部抵抗を低減することにより高出力化を図るもので、内部抵抗を小さく抑えてかつ出力劣化が少ない正極活物質及びその製造方法、並びにこの正極活物

10

20

30

40

50

質を用いた出力特性の優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

正極活物質においては、H a l l 法によって求めた結晶子の大きさが所定の範囲にあるとき、高出力かつ繰り返し充放電させても、内部抵抗値の上昇を抑え、出力劣化が少なくて済むことを知見した。即ち、本発明の正極活物質は、X線回折パタ-ンから得られる各回折ピ-クの積分幅からH a l l 法によって測定した結晶子の大きさが600 より大きく、800 未満であることを特徴としている。

H a l l 法により求めた結晶子の大きさが600 以下になると、内部抵抗値が高くなる傾向にあり、また800 以上となる場合でも内部抵抗値が高くなる傾向にあることが分かった。H a l l 法により求めた結晶子の大きさが600 以下の場合、結晶構造がまだしっかりと形成されていないため、充放電時における結晶内のLiイオンの拡散速度が低下するものと推察される。また、結晶子が800 以上の値が計測された場合、粒成長、すなわち焼結も進行しており、電解液を含む素性が悪くなると考えられる。従って、内部抵抗値の上昇を抑えることができる結晶子の範囲がここにある。このときに内部抵抗を小さくして高出力が得られ特に車両用等に適している。この点で特許文献5に開示された正極活物質は微粒子ではあるが、結晶子サイズに着目したものではない。また特許文献6ではH a l l 法により求めた結晶子の大きさを規定しているが1000 以上であり上記範囲から逸脱している。もっとも特許文献5、6ともスピネル型構造の正極材料であり、このものは上記でもしたように高温時の耐久性に問題があり、かつ内部抵抗低減等についての配慮はない。

【0010】

また、上述したように、一般に正極活物質はその充填性が高いほど、単位体積あたりの容量が得られ、且つ活物質間の電気的接触状態が良好となり高出力が得られると考えられている。それゆえ、充填性の向上を目的とした検討が種々行われており、特許文献3等もその一例である。しかしながら、特に内部抵抗が小さく出力劣化の少ない正極活物質を得ようとする場合には、正極活物質が電池内部に充填された時に電気的接触を保つつ、電解液をある程度含むことが可能な素性が必要であると考えられる。本願発明者はこのような観点から正極活物質の充填性において、高出力かつ繰り返し充放電させても、その出力劣化が少ない充填性の条件があることを見出した。

即ち、前記正極活物質において、(タップ密度 / 真密度) × 100[%]で表される充填性が55%未満であることが好ましい。ここで、あまり充填性を小さくすると、正極活物質を正電極上へ塗布する際に凝集しやすくなり、バインダ-の量も多く必要とする為、充填率(%) = (タップ密度 / 真密度)の望ましい範囲は25% ~ 50%であり、さらに望ましくは30% ~ 45%である。因みに、特許文献3の正極活物質は、タップ密度が2.9g/cm³以上であり、これら正極活物質の真密度は4 ~ 5g/cm³程度に分布しており、真密度を5と見積もると、本発明の指標である充填性(%) = (タップ密度 / 真密度) × 100の値は58%以上となる。このように従来の正極活物質の充填性は55%以上となすことが常識的であり、専ら充填性を上げることに注意が払われてきた。このように本発明の正極活物質の充填性は、従来の常識的な数値の範囲外にある。

【0011】

次に、本発明の正極活物質の組成は、組成式Li_aMn_xNi_yX_zO₂(X = Co、Alのうち少なくとも一種)で表され、1 < a < 1.2、0 < x < 0.65、0.35 < y < 1、0 < z < 0.65の範囲でかつx+y+z=1の層状岩塩構造を有する複合酸化物である。この組成は、MnやNi、Coの配合比と焼成雰囲気、焼成温度によってスピネル構造や層状構造を形成するものである。本発明の正極活物質として、上記のような層状岩塩構造を有する多元系複合酸化物の組成が効果的であることが確認された。そして、本願発明者らはさらに以下のようないかだを加えた。この組成においてMn量を多くすると、コスト的には有利になるが、スピネル相が生じてしまう傾向にあり容量、高温耐久性に問題が生じる。また、Ni量を多くすると安全性(過充電やクギ刺し、圧壊時に破裂、発火等)の問題がある。Coについて

10

20

30

40

50

は含有量が多いとコスト的に不利である。また、低成本であるためには大気中で合成できる組成が望ましい。容量、安全性およびコストとの兼ね合いで、Coの一部をAlで置換できる場合もある。ただし、Alを多く置換すると安全性が増し、コスト的にも有利になるが容量が減少する傾向にある。以上のことより、本発明では大気中で焼成しても層状岩塩構造のみとなり、かつ容量、安全性、コスト的にもバランスが取れた次の組成がより望ましい。即ち、組成式 $Li_aMn_xNi_yX_zO_2$ (X : CoもしくはAlの少なくとも1種) で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq z \leq 0.45$ の範囲でかつ $x+y+z=1$ の層状岩塩構造を有する複合酸化物である。更に望ましくは、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.45$ の範囲でかつ $x+y+z=1$ の層状岩塩構造を有する複合酸化物である。

10

【0012】

次に、本発明の正極活物質及びその製造方法において、原料であるリチウム塩粉末 (LiOH、Li₂CO₃等)、遷移金属酸化物 (MnO₂、Co₃O₄、NiO等) 粉末、水酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウムを混合し、焼成して前記正極活物質を合成するスラリー原料及びこの混合工程が重要である。本発明で用いる多元系の組成の場合、混合状態における組成を均一にする必要がある。さもないと、場所によって組成が異なり、スピネル相の生成や容量が低下する部分が生じてしまい、全体として正極活物質の性能が低下する。

即ち、本発明の前記正極活物質は、少なくともリチウム塩と遷移金属酸化物、酸化コバルト及び/又は水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等を溶媒中へ分散させ、メジアン粒径 D 50が1 μm 以下となるよう粉碎混合したスラリーを原料とすることを特徴とする。本発明者らの検討の結果、D 50が1 μm より大きくなると、特性に悪影響を及ぼす傾向が出来ることが分かった。

20

【0013】

次に、本発明の非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、少なくともリチウム塩と遷移金属酸化物、酸化コバルト及び/又は水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等を溶媒中へ分散させ、メジアン粒径 D 50が1 μm 以下となるよう粉碎混合し、この原料スラリーを乾燥させ、造粒し顆粒状にした後、大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中にて800 ~ 1100 の温度で焼成を行い、解碎し、その後大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中にて400 ~ 900 の温度で熱処理を行うことを特徴としている。

30

【0014】

上記原料スラリーを乾燥して焼成する場合、通常、スラリーをろ布等に入れプレスして脱水、乾燥して焼成する方法、スラリー-ドライヤ-を使って乾燥焼成する方法等があるが、これらの方法で乾燥した混合原料を焼成すると、充分反応が終了するまでに焼結もかなり進行してしまい、後工程で解碎するのに時間を必要とし、粒度分布の制御も困難となる。また、焼結の進行を避けようとして焼成温度を下げたりすると、未反応部分が残る懸念もある。このため、本発明では原料スラリーをスプレ-ドライヤ-等を用いて、乾燥しながら顆粒状に造粒し、焼成する過程を有している。この過程があることにより、焼結を進ませず短時間で焼成させることができ、後工程の解碎も短時間で済む。尚かつ粒度分布も制御しやすい。実施例で検討した結果、焼成温度は800 ~ 1100 が望ましい。また、解碎の後、熱処理を施すのが望ましい。熱処理を施すと、電池特性が安定する。これは解碎時に正極活物質に生じる歪を取り除く効果があると考えられる。熱処理温度は400 ~ 900 が望ましい。

40

【0015】

また、前記解碎工程であるが、強い粉碎力で行うことは好ましくない。正極活物質の結晶構造自体に強いダメージを与えるばかりでなく、解碎中の粒径の経時変化が急峻で解碎しすぎる可能性もあり、工程上管理が大変である。そのため、粉碎に使うボルの表面を樹脂等の有機材料でコートしたボルを使うことが望ましい。即ち、本発明では前記解碎を、樹脂等の有機材料でコートしたボルをメディアとして用いて行うことを特徴とする。コートする材料はナイロン等が望ましい。この方法を用いると、解碎が進行しすぎず、また正極活物質の結晶構造に与えるダメージを最小限にとどめることができる。また、次

50

工程の熱処理で歪を短時間で取り除け、解碎時にボルから入るコンタミも有機物なので熱処理工程で焼き飛ばすことができる点でも好ましい。

【0016】

以上のことより、本発明のリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法においては、少なくともリチウム塩と遷移金属酸化物、酸化コバルト及び／又は水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等を溶媒中へ分散させ、メジアン粒径D50が1μm以下となるよう粉碎混合し、この原料スラリーを乾燥させ、造粒し顆粒状にした後、大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中にて800～1100の温度で焼成を行い、解碎し、その後大気中、窒素雰囲気中あるいは酸素雰囲気中にて400～900の温度で熱処理を行い、分級して正極活物質とする。このプロセスで作製した正極活物質の充填性と結晶子の大きさを本発明の範囲に入るよう製造パラメータ（組成、混合原料スラリーの粒径、焼成温度、解碎条件、熱処理温度等）を調整するものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、内部抵抗低減による高出力および出力劣化が小さい正極活物質の製造方法および正極活物質と、この正極活物質を用いた出力特性の優れた、特に車両に適したリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態を実施例に基づいて説明する。まず、本発明におけるパラメータの測定方法や手段について以下に説明する。

先ず、正極活物質の充填性の測定方法を示す。120にて8時間程度真空乾燥した正極活物質約200gを円柱状の試料ホルダに自由落下で充填させ、1秒に1回の割合で180回タッピングさせた。タッピング後の正極活物質の見かけ容積と重量からタップ密度（重量/見かけ容積）を算出した。本発明における測定にはホソカワミクロン（株）製パウダーテスター（タイプ：PT-D）を使用した。また、正極活物質の真密度は、X線回折から求まる格子定数と秤量組成から算出した。算出が困難な場合は、市販のピクノメータ法による粒子密度測定器を用いて実測しても良い。以上から得られたタップ密度と真密度から充填性＝（タップ密度/真密度）×100を計算で求めた。

【0019】

結晶子の大きさを測定するための評価方法を示す。本発明ではリガク製X線回折装置（RINT2500）を使用した。正極活物質を試料セルに充填し、波長1.5406の単色化したCuK線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によってX線回折を測定した。測定範囲は2度で10度から70度の範囲とした。測定の際の角度ステップを0.006deg、また走査速度を1deg/分とした。得られたX線回折曲線からK₂線による回折強度を差し引き、各回折ピクの積分幅_Mを求めた。_Mには、正極活物質由来の成分_sと測定装置に由来する成分_sが含まれている。測定装置に由来する積分幅_sはあらかじめ求めておく。

_sの算出にはX線標準用高純度シリコン粉末から得られる回折ピクの積分幅を用いた。次に、以下の式を使って正極活物質由来の積分幅_Mを求めた。

【数1】

$$\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_s^2$$

Hall法によると、正極活物質の回折ピクの_sとその積分幅_Mには以下の関係が成り立つ。

【数2】

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\epsilon}$$

ここで_sは結晶子のサイズ、_λはCuK線の波長、_εは正極活物質の歪に相当する。X

10

20

30

40

50

軸に \sin 、Y 軸に \cos を取り、得られた正極活物質の回折ピ-クのとその積分幅を X 軸と Y 軸にプロットしてゆき、最小二乗法を用いて近似直線を引く。Y 軸との交点から結晶子サイズを求める。図 2 に測定結果の一例を示す。因みに図 2 の結晶子サイズは 850 を示している。この H a 1 1 法から求まる結晶子の大きさは、実際の電子顕微鏡観察から得られる結晶子のサイズとはかならずしも一致しない場合がある。しかし、電子顕微鏡に比べ測定方法が簡便であり、本発明では正極活物質の性能と相関を見出したので、評価方法として X 線回折による H a 1 1 法を使用した。

【 0 0 2 0 】

次に、正極材の電池特性評価方法を示す。正極材、導電助材（炭素粉）、結着剤（8wt % PVdF/NMP）を重量比 85 : 10 : 5 の割合でメノウ鉢にて混練し、スラリ- 状の合材とした。得られた合材をステンレス製のヘラで厚さ 20 μm の集電体（A 1 箔）上に約 200 μm の厚さに塗布した。塗布した合材は 80 で 2 時間の予備乾燥後、所定の寸法（巾 10mm、長さはおよそ 50mm）に切断し金型を用いて 1.5 t/cm² の圧力で 2 min 間プレスした。最終的に 120 、2 時間の真空乾燥を行って試験用正極とした。このとき、塗布した正極材の厚さは 100 μm 程度になる。また塗布部分の大きさは 10mm × 10mm である。

【 0 0 2 1 】

簡易電池は以下の手順で作成した。正極を露点 - 60 以下の湿度に保たれた Ar 霧囲気のグローブボックス中に移し、電解液（E C : D M C = 1 : 2 、電解質 1M-LiPF₆）に浸潤した後、セパレータ（25 μm 厚多孔質ポリエチレンフィルム）、酸化被膜を十分落とした 1 mm 厚の金属リチウム対極、参照極とともに積み重ね、コイン型のステンレス製板に挟み込み、端子つきのガラス瓶に封入して簡易電池とした。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、それぞれの端子（試験極、対極、参照極）を充放電測定装置（東洋システム製 T O S C A T -3100）に接続し測定を行った。充電時の電極面積に対する電流密度は 0.5 mA/cm² とした。正極の電位が 4.3 V 対 Li 参照極になった時点を充電終了とし、放電時の電流密度は 0.5, 3.0, 6.0 mA/cm² と変えたときの初期電圧を測定した。横軸に放電電流密度、縦軸に電池電圧をとり、その傾きから電池の内部抵抗を算出した。高温放置後における内部抵抗の上昇率測定では、まず室温で測定が終了した電池に再び充電を行った後、グローブボックス中で電池を解体し正極を取り出す。次に、密閉容器に 7 g の電解液を量りとてこれを浸漬する。密閉容器を 50 に保持した湯浴中に放置する。10 日放置後にグローブボックス中で正極を取り出し、簡易電池に組み込み、前記と同様な内部抵抗の測定を行った。放置前と放置後の抵抗変化を放置前の抵抗で割った値に 100 を掛けた値を内部抵抗上昇率（%）とした。

【 0 0 2 2 】

以下、実施例について説明する。

（実施例 1、2）

図 1 に示す製造工程に沿って本発明の正極活物質を製造した。先ず、原料として炭酸リチウム（Li₂CO₃）、二酸化マンガン（MnO₂）、酸化コバルト（Co₃O₄）、酸化ニッケル（NiO）の各粉末を、正極活物質の組成が Li_{1.08}Mn_{0.33}Ni_{0.36}Co_{0.31}O₂ になるように秤量した。その後の粉碎混合については、ジルコニア（ZrO₂）を主成分とするメディアを使用した。ボルミルのポットに、原料粉、純水、メディアを投入し湿式で混合した。原料粉のメジアン粒径 D 50 は初期 10 μm 程度であり、原料粉のメジアン粒径 D 50 を 10 ~ 0.5 μm (10, 5, 1, 0.5 μm の 4段階) の範囲で変えた原料スラリ- を用意した。ここで、実施例 1 の原料スラリーは 1 μm 、実施例 2 の原料スラリーは 0.5 μm のメジアン粒径である。尚、原料粉のメジアン粒径 D 50 が 0.5 μm になる時間は 24hr 程度であった。混合後、PVA（ポリビニルアルコール）を溶かした水溶液を適量加え、更に 1 時間混合する。次に、スラリ- をポットから取り出し、貯蔵タンクへ移し変える。スプレードライヤにより造粒し乾燥させて径 10 ~ 100 μm の顆粒を作成する。次に顆粒を大気中 1000 で 4 時間焼成する。焼成後、樹脂コート等を施したメディアを使い最大粒径が 20 μm 以下の粒度分布が得られるまでボルミルによる解碎を行う。次に、大気中 600 で 4 時間熱処理を行い、目開き 63 μm の振動フ

10

20

30

40

50

ルイにて分級し、正極活物質とした。この正極活物質を用いて前記充填性と簡易電池による内部抵抗及び内部抵抗上昇率を測定した。

【0023】

(比較例1)

上記実施例1、2と同じ製造方法による正極活物質であるが、上記原料スラリーの段階で原料粉のメジアン粒径D50が10μmの原料スラリーを用いたものである。

【0024】

(比較例2)

上記実施例1、2と同じ製造方法による正極活物質であるが、上記原料スラリーの段階で原料粉のメジアン粒径D50が5μmの原料スラリーを用いたものである。

10

【0025】

(比較例3～6)

実施例1、2と同じ組成になるように原料を所定量秤量し、原料粉のメジアン粒径D50を10～0.5μm(10,5,1,0.5μmの4段階)の範囲で変えた原料スラリ-を用意し、これを比較例3～6とした。次にこれらスラリ-をスラリ-ドライヤ-で乾燥した。この後、大気中1000で4時間焼成する。本比較例では上記実施例のように、焼成前で顆粒状に造粒していないので、混合原料は焼成後、クッキ-状の焼結体となる。次に焼成後の解碎をするのだが、焼結が進行して硬いため、本発明の樹脂コ-ト等を施したメディアでは解碎が出来ない。従って、より解碎能力が高いジルコニアボ-ルを使ったボ-ルミル粉碎を行った。次に、大気中600で4時間熱処理を行い、目開き63μmの振動フルイにて分級し、正極活物質とした。この正極活物質を用いて充填性と内部抵抗及び内部抵抗上昇率を測定した。

20

【0026】

(比較例7)

実施例1、2と同じ組成になるように原料を所定量秤量し、原料粉のメジアン粒径D50を0.5μmとした原料スラリ-を用意した。次にスラリ-をスプレードライヤにより造粒し乾燥させて径10～100μmの顆粒を作成した。この後、大気中1000で4時間焼成する。次に、ジルコニアボ-ルを使ったボ-ルミル粉碎を行った。その後、大気中600で4時間熱処理を行い、目開き63μmの振動フルイにて分級し、正極活物質とした。この正極活物質を用いて充填性と内部抵抗及び内部抵抗上昇率を測定した。

30

以下、得られた評価結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	原料スラリ-D50(μm)	乾燥時の造粒	解碎方法	充填性(%)	内部抵抗(Ω)	内部抵抗上昇率(%)
実施例1	1	あり	樹脂コートボ-ル	48	32	12
実施例2	0.5	あり	樹脂コートボ-ル	40	25	10
比較例1	10	あり	樹脂コートボ-ル	58	60	42
比較例2	5	あり	樹脂コートボ-ル	55	58	28
比較例3	10	なし	ジルコニアボ-ル	65	60	63
比較例4	5	なし	ジルコニアボ-ル	60	58	58
比較例5	1	なし	ジルコニアボ-ル	58	45	55
比較例6	0.5	なし	ジルコニアボ-ル	60	40	56
比較例7	0.5	あり	ジルコニアボ-ル	25	電極への塗布困難	

40

【0028】

以上の結果より、原料スラリ - の粒度を $1\mu\text{m}$ 以下とすると、内部抵抗が小さくなる傾向が見られる。これは組成均一性が増しているためと考えられる。また、本発明の製造プロセスで作成したものでも充填性が 55% 以上の比較例 1 ~ 2 では電池にした場合の内部抵抗および内部抵抗上昇率も比較的大きなものとなり本発明を満足することが出来ない。また、比較例 3 ~ 6 で作製した試料の充填性が高い理由は、焼成前に造粒を行っていないため、焼成後、正極活物質がクッキ - 状の固い焼結体となってしまう。つまり、解碎しにくく、解碎後においても、焼結が進んだ粗粒が混じり粒度分布が幅を持つためと考えられる。しかし、逆に造粒を行って焼成し、粉碎能力の強いジルコニアボ - ルで解碎した比較例 7 の場合、充填性が 25% となり、電極上への塗布が困難となった。図 3 に充填性と内部抵抗上昇率の関係を示す。充填性の制御は、本発明の樹脂コ - トボ - ルを使った解碎工程の解碎時間を調整することで可能であり、更に充填性を下げ電解液を含む素性を良くし、内部抵抗上昇率を下げることが可能と思われる。そしてハイブリッドカ - 等の高出力が必要とされる用途では、前記簡易セル評価において、内部抵抗は 35 以下が望ましく、また内部抵抗上昇率は 20% 以下が望ましい。このことから本発明の正極活物質は車両用のリチウム二次電池として適している。

10

【0029】

次に正極活物質の組成について検討を行った。以下実施例と比較例を示す。

(実施例 3 ~ 7)

原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化ニッケル (NiO)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の各粉末を下記に示す本発明の正極活物質の組成範囲内になるように秤量した。その後の製造方法、工程は実施例 1、2 と同様とした。但し、原料スラリ - のメジアン粒径 D_{50} は $0.5\mu\text{m}$ とした。

20

【0030】

(比較例 8 ~ 11)

原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化ニッケル (NiO) の各粉末を下記に示す本発明の正極活物質の組成範囲外になるように秤量した。その後の製造方法、工程は実施例 1、2 と同様とした。但し、原料スラリ - のメジアン粒径 D_{50} は $0.5\mu\text{m}$ とした。

以上の実施例と比較例の正極活物質を用いて初期容量を評価した。実施例 3 ~ 7 および比較例 8 ~ 11 で作製した組成を図 4 に示す。図 4 は $\text{Mn} - \text{Ni} - (\text{Co}, \text{Al})$ 3 元状態図を示し、図中、二重線の内側は本発明の組成範囲で、網かけ部分はさらに望ましい組成範囲である。また は実施例、 は比較例を示す。これらの評価結果を表 2 に示す。尚、結晶構造は X 線回折のパタ - ンから決定した。

30

【0031】

【表2】

	組成	結晶構造	容量(mAh/g)	内部抵抗(Ω)	抵抗上昇率(%)
実施例3	$Li_{1.08}Mn_{0.3}Ni_{0.4}Co_{0.3}O_2$	層状のみ	140	25	10
実施例4	$Li_{1.08}Mn_{0.3}Ni_{0.5}Co_{0.2}O_2$	層状のみ	145	28	13
実施例5	$Li_{1.08}Mn_{0.4}Ni_{0.5}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$	層状のみ	135	26	13
実施例6	$Li_{1.08}Mn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$	層状のみ	130	27	12
実施例7	$Li_{1.08}Mn_{0.3}Ni_{0.6}Al_{0.1}O_2$	層状のみ	135	28	12
比較例8	$Li_{1.08}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$	スピネル+層状	105	38	26
比較例9	$Li_{1.08}Mn_{0.6}Ni_{0.2}Co_{0.2}O_2$	スピネル+層状	100	42	33
比較例10	$Li_{1.08}Mn_{0.7}Ni_{0.1}Co_{0.2}O_2$	スピネル+層状+不明	85	45	38
比較例11	$Li_{1.08}Mn_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.1}O_2$	スピネル+層状+不明	55	45	41

【0032】

以上の結果より、実施例3～7の本発明の組成領域では、安定して層状岩塩構造のみが得られている。実施例5、6ではCoの一部をAlで置換したが、容量は若干下がるもので安定した層状岩塩構造が得られる。Alは前記のように高価なCoの使用量を減らせるのでコストメリットが出せる置換種である。いずれも容量が130mAh/g以上、内部抵抗35以下、抵抗上昇率も20%以下が得られている。また、比較例8～11の本組成領域以外では層状岩塩構造とともにスピネル構造が生成している。Mnの含有量を増やしていくと、コストメリットは大きくなるが、比較例10、11のように原料の未反応分と思われる不明なX線回折パターンも観測され始め、容量も極端に低下している。スピネル相の生成は、容量が低下するばかりでなく、内部抵抗、抵抗上昇率とも実施例と比べて悪い。また前記の高温耐久性も懸念される。本評価では、電気自動車用の場合、容量は130mAh/g以上が望ましい。

本発明以外の組成領域でCo量が多い領域でも安定した層状構造が得られ、容量、内部抵抗、抵抗上昇率、高温耐久性も満足しうる性能が得られる可能性があるが、コスト的に実用化が出来ない領域である。

【0033】

次に熱処理の効果について検討結果を示す。

(実施例8、9及び比較例12～14)

実施例1、2と同様の原料、組成及び製造方法、工程で正極活物質を製造した。但し、原料スラリーのメジアン粒径D50は0.5μmとした。そして、熱処理工程での温度を変化させた。この実施例と比較例での内部抵抗と内部抵抗上昇率を測定した。

その結果を表3に示す。

【0034】

10

20

30

40

【表3】

	熱処理温度 (°C)	内部抵抗 (Ω)	内部抵抗上昇率 (%)
比較例12	1000	40	35
実施例8	900	28	18
実施例9	600	23	13
比較例13	300	36	30
比較例14	なし	38	32

10

20

30

40

【0035】

以上の結果より、熱処理を行うことにより、内部抵抗および内部抵抗上昇率が低く抑えられることが分かる。これは前記のように、解碎工程で受けた正極活物質の結晶内歪を緩和できているものと推察される。熱処理温度が1000 では、焼結が進行し始め、粒形態が変化してしまったためと推察される。また、300 での熱処理では、結晶内歪がうまく緩和できなかったために、内部抵抗、及び内部抵抗上昇率が悪くなつたと推察される。前記したがハイブリッドカーボン等の高出力が必要とされる用途では、前記簡易セル評価において、内部抵抗は35 以下が望ましく、また内部抵抗上昇率は20% 以下が望ましい。従い熱処理温度は400~900 が望ましいことが分かった。

【0036】

次に結晶子についての検討結果を示す。

(実施例10~13及び比較例15、16)

実施例1、2と同様の原料、組成及び製造方法、工程で正極活物質を製造した。但し、原料スラリーのメジアン粒径D50は0.5μmとした。そして、焼成温度を変化させた。この実施例と比較例での結晶子サイズと内部抵抗及び内部抵抗上昇率を測定した。

その結果を表4に示す。

【0037】

【表4】

	焼成温度 (°C)	結晶子サイズ (Å)	内部抵抗 (Ω)	内部抵抗上昇率 (%)
比較例15	1080	915	43	35
実施例10	1050	850	35	20
実施例11	1000	760	25	12
実施例12	900	615	25	17
実施例13	800	430	27	20
比較例16	700	350	36	38

【0038】

以上の結果より、焼成温度により結晶子サイズを制御出来ることが分かる。焼成温度が高くなるほど原子の拡散性が高まり結晶子サイズは成長するが、焼結も同様に進行し、解碎後に粗粒が混じる可能性が高くなる。このため、正極活物質の充填性も上昇すると考え

50

られ、電解液を含む素性が悪くなり、内部抵抗、及び内部抵抗上昇率が高い値になっていると考えられる。また、700℃で焼成した場合、結晶子サイズが400nm以下の値が計測されている。言い換えると、結晶構造がまだしっかり形成されていない可能性が高く、充放電時のLiイオンの拡散速度に悪影響を与えていたと推察される。図5に結晶子サイズと内部抵抗上昇率の関係を示す。本評価では内部抵抗上昇率は20%以下が望ましい。従い結晶子のサイズは400nm～850nmの範囲が望ましいことが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明による製造方法の工程を示す流れ図である。

10

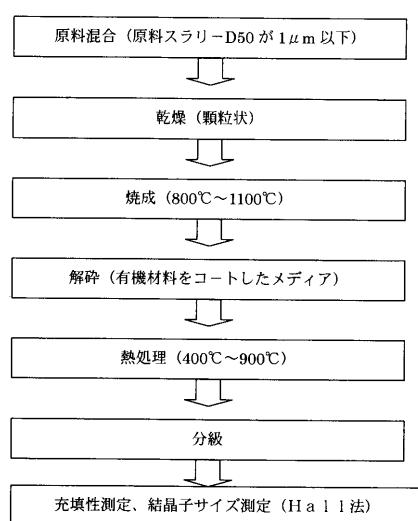
【図2】Hall法による結晶子の測定を表した図である。

【図3】充填性と内部抵抗上昇率の関係を示す特性線図である。

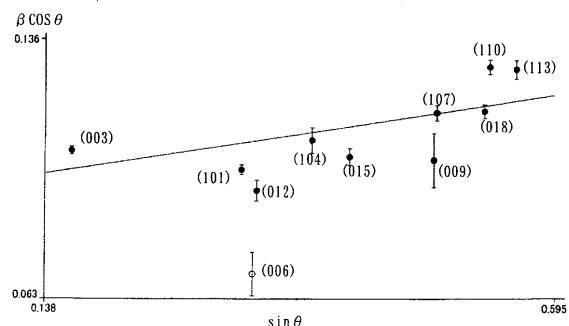
【図4】本発明の実施例及び比較例に記載の複合酸化物の組成を表すMn-Ni-(Co, Al)3元状態図である。

【図5】Hall法による結晶子サイズと内部抵抗上昇率の関係を示す特性線図である。

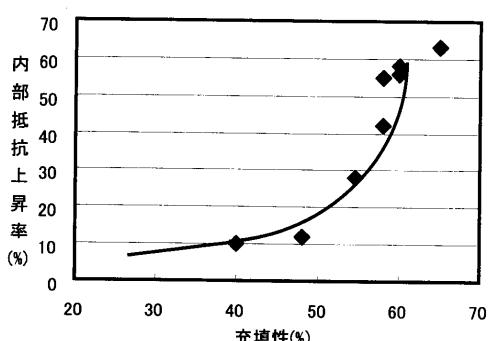
【図1】



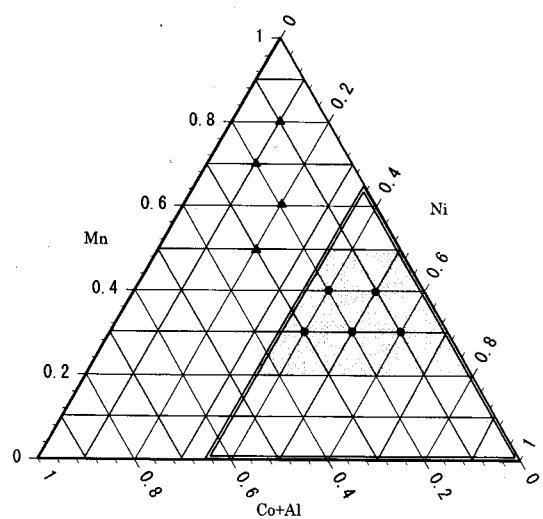
【図2】



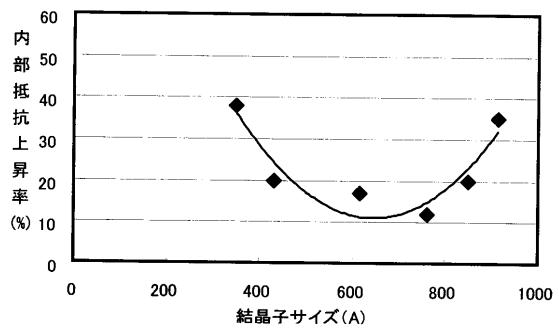
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA12 BA17 CA07 CA08 CA09 CB12 EA08 EA24 FA19
GA10 HA02 HA05