

(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2018-73687

(P2018-73687A)

(43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	5 H O 5 O
H O 1 M	4/525	(2010.01)	H O 1 M	4/525	
H O 1 M	4/505	(2010.01)	H O 1 M	4/505	
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-213837 (P2016-213837)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成28年10月31日 (2016.10.31)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(71) 出願人	592197418
			株式会社田中化学研究所
			福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100196058
			弁理士 佐藤 彰雄
		(74) 代理人	100126664
			弁理士 鈴木 慎吾
		(74) 代理人	100153763
			弁理士 加藤 広之
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】レート特性が高く、自己放電量が低いリチウム二次電池用正極及び該リチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池の提供。

【解決手段】リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質、導電材、および結着剤を含む電極合剤層と、集電体とが積層したリチウム二次電池用正極であって、下記の要件(1)及び(2)を満たすことを特徴とする、リチウム二次電池用正極。

(1) 前記集電体と前記電極合剤層との間の180度剥離強度が140N/m以上。

(2) 前記電極合剤層のBET比表面積が4.0m²/g以上8.5m²/g以下。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質、導電材、および結着剤を含む電極合剤層と、集電体とが積層したリチウム二次電池用正極であって、下記の要件(1)及び(2)を満たすことを特徴とする、リチウム二次電池用正極。

(1) 前記集電体と前記電極合剤層との間の180度剥離強度が140N/m以上。

(2) 前記電極合剤層のBET比表面積が4.0m²/g以上8.5m²/g以下。

【請求項 2】

前記リチウム二次電池用正極活物質が、下記組成式(I)で表される、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極。

$$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{(1-y-z-w)}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_w)_{1-x}]\text{O}_2 \quad \cdots (\text{I})$$

(ただし、MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素であり、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.4$ 、 $0 < w \leq 0.1$ を満たす。)

【請求項 3】

前記リチウム二次電池用正極活物質の平均二次粒子径が、3μm以上15μm以下である、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 4】

前記電極合剤層において、前記正極活物質が圧壊された二次粒子の数が5%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 5】

前記リチウム二次電池用正極活物質の比表面積が、0.5m²/g以上1.5m²/g以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

前記リチウム二次電池用正極活物質が、水銀圧入法によって得られる細孔分布測定において、細孔半径が10nm以上200nm以下の範囲に細孔ピークを有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 7】

前記結着剤が、フッ素系樹脂を含む請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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】

リチウム二次電池用正極には、リチウム二次電池用正極活物質が用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源だけでなく、自動車用途や電力貯蔵用途などの中・大型電源においても、実用化が進んでいる。

【0003】

電池電容量等のリチウム二次電池の性能を向上させるために、リチウム二次電池用正極活物質の剥離強度に着目した試みがされている(例えば特許文献1～4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

- 【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 9 8 9 2 8 号公報
 【特許文献 2】特許第 4 3 5 4 2 1 4 号
 【特許文献 3】国際公開第 2 0 1 1 / 0 1 0 4 2 1 号公報
 【特許文献 4】特開 2 0 0 9 - 1 2 9 8 8 9 号公報
 【特許文献 5】特開 2 0 0 9 - 4 3 7 0 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

リチウム二次電池の応用分野の拡大が進む中、リチウム二次電池用正極には、さらなる特性の向上が求められる。

10

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、レート特性が高く、自己放電量が低いリチウム二次電池用正極及び該リチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、下記 [1] ~ [8] の発明を包含する。

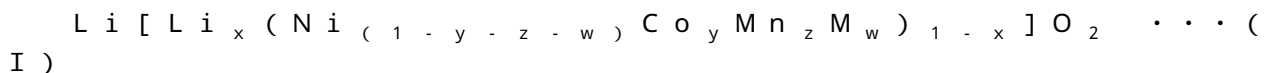
[1] リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質、導電材、および結着剤を含む電極合剤層と、集電体とが積層したリチウム二次電池用正極であって、下記の要件 (1) 及び (2) を満たすことを特徴とする、リチウム二次電池用正極。

20

(1) 前記集電体と前記電極合剤層との間の 1 8 0 度剥離強度が 1 4 0 N / m 以上。

(2) 前記電極合剤層の B E T 比表面積が 4 . 0 m² / g 以上 8 . 5 m² / g 以下。

[2] 前記リチウム二次電池用正極活物質が、下記組成式 (I) で表される、[1] に記載のリチウム二次電池用正極。



(ただし、MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素であり、0 < x < 0.2、0 < y < 0.4、0 < z < 0.4、0 < w < 0.1を満たす。)

[3] 前記リチウム二次電池用正極活物質の平均二次粒子径が、3 μm以上15 μm以下である、[1] 又は [2] に記載のリチウム二次電池用正極。

30

[4] 前記電極合剤層において、前記正極活物質が圧壊された二次粒子の数が5%以上である、[1] ~ [3] のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[5] 前記リチウム二次電池用正極活物質の比表面積が、0.5 m² / g 以上1.5 m² / g 以下である、[1] ~ [4] のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[6] 前記リチウム二次電池用正極活物質が、水銀圧入法によって得られる細孔分布測定において、細孔半径が10 nm以上200 nm以下の範囲に細孔ピークを有する、[1] ~ [5] のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[7] 前記結着剤が、フッ素系樹脂を含む[1] ~ [6] のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

40

[8] [1] ~ [7] のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、レート特性が高く、自己放電量が低いリチウム二次電池用正極及び該リチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】リチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。

【図 2】剥離強度試験に用いる試験片及び試験装置の模式図である。

50

【図 3】本発明を適用した正極の断面の模式図である。

【図 4】本発明を適用しない正極の断面の模式図である。

【図 5】本発明を適用しない正極の断面の S E M 写真である。

【図 6】本発明を適用した正極の断面の S E M 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

< リチウム二次電池用正極 >

本発明は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質、導電材、および結着剤を含む電極合剤と、集電体とが積層したリチウム二次電池用正極であって、下記の要件(1)及び(2)を満たすことを特徴とする、リチウム二次電池用正極である。

10

(1) 前記集電体と前記電極合剤層との間の180度剥離強度が140 N/m以上。

(2) 前記電極合剤層のBET比表面積が4.0 m²/g以上8.5 m²/g以下。

【0010】

本実施形態のリチウム二次電池用正極は、上記要件(1)に示すとおり、剥離強度が高く、上記要件(2)に示すとおり、電極合剤層のBET比表面積が特定の範囲である。このため、本実施形態のリチウム二次電池用正極は、自己放電が抑制され、かつ、レート特性に優れたものである。

リチウム二次電池用正極は、正極と電解液や添加剤とが自発的に反応することにより、自己放電が進行する。本発明者らは、正極材が電解液等と反応するサイト(以下、「活性サイト」と記載することがある)を低減させることにより、自己放電を抑制できると想起し、本発明を完成するに至った。

20

本発明者らは正極の被覆率と表面積に着目し、これらを制御することにより、活性サイトを低減させ、自己放電を抑制できることを見出した。

以下、本発明の構成について説明する。

【0011】

[要件(1)]

本実施形態においては、集電体と電極合剤層との間の180度剥離強度が140 N/m以上であり、150 N/m以上が好ましく、160 N/m以上がより好ましく、170 N/m以上が特に好ましい。

30

【0012】

180度剥離強度が上記の範囲であると、電極合剤内の粒子間の接着強度が高いことを意味する。粒子間の接着強度が高いことは、即ち正極活物質の結着剤による被覆率が高いことを意味し、活性サイトが低減されていると推察される。

【0013】

より具体的に、図3を用いて説明する。図3は、正極活物質1、導電材2、及び結着剤3から構成される、電極合剤層の模式図である。剥離強度が高い、即ち電極合剤内の粒子間の接着強度が高いと、結着剤3による正極活物質1の被覆率が高くなる。

これとは対照的に、図4に示すように、結着剤3による被覆率が低いと、粒子間強度も低くなり、正極活物質1の活性サイトも大きくなると考えられる。

40

本実施形態において、剥離強度は以下の方法により測定する。

【0014】

剥離強度の測定方法

剥離強度の測定方法について、図2を用いて説明する。

図2(a)に、集電体2の上に積層された電極合剤層3から構成される二次電池用電極1を示す。集電体の幅 l_2 は25 mm、長さ l_4 は100 mmである。集電体の厚み l_1 は20 μ mであり、電極合剤層の厚み l_3 は約35 mm、長さ l_5 は70 mmとした。

二次電池用電極1においては、集電体2の一端2aと、電極合剤層3の一端3aとが揃っている。一方、集電体2の他端2bは、平面視において電極合剤層3の他端3bから離れた位置に位置している。

50

図 2 (b) に剥離強度測定装置を示す。

電極合材層 3 の表面と、基板 5 (ガラスエポキシ銅張積層板 M C L - E - 6 7、目立化成工業社製) とを、幅 2 5 m m の両面粘着テープ 4 (ナイスタック強力両面テープ N W - K 2 5、ニチバン社製) で固定し、試験片を形成した。その際、基板 5 の一端 5 a と、集電体 2 の一端 2 a と、電極合剤層 3 の一端 3 a とが揃うように固定した。

電極の片端より電極合材層 3 から集電体を剥がして、縦型引張強度試験機 (オートグラフ D S S - 5 0 0、島津製作所社製) の下方の把持部 6 に基板を固定し、上方の把持部 7 に集電体 1 を固定した。

集電体 2 の他端 2 b から電極合剤 3 とは反対側に折り返し、電極合剤層 3 から集電体 2 の一部を剥離させた。その後、試験片について、基板 5 の他端 5 b を下方の把持部 6 に固定し、集電体 2 の他端 2 b を上方の把持部 7 に固定した。

電極の片端より電極合材層 3 から集電体 1 を剥がして、縦型引張強度試験機 (オートグラフ D S S - 5 0 0、島津製作所社製) の下方の把持部 6 に基板を固定した。

集電体 1 にアルミ箔 2 を継ぎ足し、アルミ箔 2 の他端 2 b から電極合剤 3 とは反対側に折り返し、アルミ箔 2 の他端 2 b を上方の把持部 7 に固定した。

引張速度 1 0 0 m m / m i n にて、集電体 1 を上部 (図 2 (b)、符号 8 に示す方向) に引き上げる 1 8 0 ° 剥離試験により、二次電池用電極の電極合材と集電体の引張強度 (N) を測定した。

引張強度 (N) と電極幅 (2 5 m m) より、電極合材と集電体の剥離強度 (N / m) を算出した。

【 0 0 1 5 】

[要件 (2)]

本実施形態のリチウム二次電池用正極は、電極合剤層の B E T 比表面積が $4.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $8.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。B E T 比表面積は、 $4.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $4.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $4.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が特に好ましい。

また、 $8.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $8.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がより好ましく、 $8.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が特に好ましい。

上記好ましい範囲として記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

【 0 0 1 6 】

電極合剤の B E T 比表面積が上記の範囲であると、例えば、電極プレス時に生じる正極材の粒子の割れが少なく、粒子に新生面が生成されることが抑制されたものであると推察され、活性サイトが低減できると考えられる。

【 0 0 1 7 】

本発明のリチウム二次電池の構成を説明しながら、後述するリチウム二次電池用正極活物質を、リチウム二次電池の正極活物質として用いた正極、およびこの正極を有するリチウム二次電池について説明する。

【 0 0 1 8 】

本実施形態のリチウム二次電池の一例は、正極および負極、正極と負極との間に挟持されるセパレータ、正極と負極との間に配置される電解液を有する。

【 0 0 1 9 】

図 1 は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式図である。本実施形態の円筒型のリチウム二次電池 1 0 は、次のようにして製造する。

【 0 0 2 0 】

まず、図 1 (a) に示すように、帯状を呈する一対のセパレータ 1、一端に正極リード 2 1 を有する帯状の正極 2、および一端に負極リード 3 1 を有する帯状の負極 3 を、セパレータ 1、正極 2、セパレータ 1、負極 3 の順に積層し、巻回することにより電極群 4 とする。

【 0 0 2 1 】

次いで、図 1 (b) に示すように、電池缶 5 に電極群 4 および不図示のインシュレータ

10

20

30

40

50

ーを収容した後、缶底を封止し、電極群 4 に電解液 6 を含浸させ、正極 2 と負極 3 との間に電解質を配置する。さらに、電池缶 5 の上部をトップインシュレーター 7 および封口体 8 で封止することで、リチウム二次電池 10 を製造することができる。

【0022】

電極群 4 の形状としては、例えば、電極群 4 を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面形状が、円、楕円、長方形、角を丸めた長方形となるような柱状の形状を挙げることができる。

【0023】

また、このような電極群 4 を有するリチウム二次電池の形状としては、国際電気標準会議 (IEC) が定めた電池に対する規格である IEC 60086、又は JIS C 8500 で定められる形状を採用することができる。例えば、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

10

【0024】

さらに、リチウム二次電池は、上記巻回型の構成に限らず、正極、セパレータ、負極、セパレータの積層構造を繰り返し重ねた積層型の構成であってもよい。積層型のリチウム二次電池としては、いわゆるコイン型電池、ボタン型電池、ペーパー型 (又はシート型) 電池を例示することができる。

【0025】

以下、各構成について順に説明する。

【0026】

20

(正極)

本実施形態の正極は、まず後述するリチウム二次電池用正極活物質、導電材および結着剤 (以下、「バインダー」と記載することがある) を含む正極合剤を調整し、正極合剤を正極集電体に担持させ、正極合剤層を形成することで製造することができる。本明細書において、「電極合剤」とは、「正極合剤」を意味するものとする。

【0027】

(導電材)

本実施形態の正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック (例えばアセチレンブラック)、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、少量を正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率および出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、および正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

30

【0028】

正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質 100 質量部に対して 5 質量部以上 20 質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

【0029】

(結着剤)

40

本実施形態の正極が有する結着剤としては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン (以下、PVdF ということがある。)、ポリテトラフルオロエチレン (以下、PTFE ということがある。)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂; ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂; を挙げることができる。

【0030】

これらの熱可塑性樹脂は、2 種以上を混合して用いてもよい。本実施形態においては、前記結着剤が、フッ素系樹脂を含むことが好ましく、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エ

50

チレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種以上を含むことがより好ましく、ポリフッ化ビニリデンを含むことが特に好ましい。

フッ素樹脂の含有量は、正極合剤全体に対するフッ素樹脂の割合を１質量％以上１０質量％以下とすることが好ましい。正極合剤全体に対するフッ素樹脂の割合は１．５質量％以上がより好ましく、２質量％以上が特に好ましい。また、８質量％以下がより好ましく、６質量％以下が特に好ましい。

フッ素系樹脂の含有量が上記の範囲であると、正極集電体との密着力および正極合剤内部の結合力がいずれも高い正極合剤を得ることができる。

本実施形態においては、結着剤の含有割合を調整することにより、上記要件（１）に示す集電体と電極合剤との剥離強度を上記特定の範囲に制御することができる。

【００３１】

（正極集電体）

本実施形態の正極が有する正極集電体としては、Ａｌ、Ｎｉ、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を用いることができる。なかでも、加工しやすく、安価であるという点でＡｌを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

【００３２】

正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、正極合剤を正極集電体上で加圧成型する方法が挙げられる。また、有機溶媒を用いて正極合剤をペースト化し、得られる正極合剤のペーストを正極集電体の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、プレスし固着、さらに必要に応じて熱処理することで、正極集電体に正極合剤を担持させてもよい。

本実施形態においては、正極集電体に塗布した電極合剤のペーストの乾燥条件やプレス後の熱処理条件を調整することにより、上記要件（１）に示す集電体と電極合剤との剥離強度を上記特定の範囲に制御することができる。

また、プレス条件を調整することにより、正極活物質の二次粒子のＢＥＴ比表面積を制御することができる。

【００３３】

（乾燥条件）

ペースト状の正極合剤を正極集電体に塗布した後の乾燥温度は、正極集電体と電極合剤の剥離強度を高める意味で、６０以上が好ましく、７０以上がより好ましく、８０以上がさらに好ましい。また、より均一に乾燥する意味で、送風しながら乾燥することが好ましい。

【００３４】

（プレス条件）

上記条件で乾燥した正極は、プレス機でプレスすることで、正極活物質の圧壊度合いや電極密度を調整できる。電極合剤内の正極活物質の内、圧壊された二次粒子数の割合は５％以上が好ましい。プレス機には、一軸プレス、金型プレスやロールプレスなどを挙げることができる。ここで、圧延力は、通常５０～２０００ｋＮ／ｍであり、好ましくは１００～１０００ｋＮ／ｍである。電極の厚みは、通常１０～１００μｍ程度である。

【００３５】

（熱処理条件）

上記条件でプレスした正極は、必要に応じて熱処理を実施する。剥離強度を高める意味で、熱処理温度は１００以上が好ましく、１２０以上がより好ましく、１４０以上がさらに好ましい。また、抵抗の低い正極を得る意味で、熱処理温度は２００以下が好ましく、１８０以下がより好ましく、１７０以下がさらに好ましい。熱処理時は不活性ガス雰囲気、または真空雰囲気が好ましい。

【００３６】

正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフ

10

20

30

40

50

ランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン（以下、NMPとすることがある。）などのアミド系溶媒；が挙げられる。

【0037】

正極合剤のペーストを正極集電体へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法および静電スプレー法が挙げられる。

【0038】

以上に挙げられた方法により、正極を製造することができる。

【0039】

本実施形態においては、電極合剤層において、正極活物質が圧壊された二次粒子の数が5%以上であることが好ましい。正極活物質が圧壊された二次粒子の数が5%以上であることにより、リチウムイオンの移動が可能な正極活物質と電解液の接触面積（以下、「反応サイト」と記載することがある）が増加し、レート特性を向上させることができる。圧壊された二次粒子を多く含むと、反応サイトが増加する反面、活性サイトも増加し、自己放電が進行しやすくなるが、電極合剤のBET比表面積が上記要件（2）を満たす範囲の正極であれば、自己放電が抑制できると推察できる。

【0040】

（負極）

本実施形態のリチウム二次電池が有する負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブかつ脱ドーブが可能であればよく、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなる電極、および負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。

【0041】

（負極活物質）

負極が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属又は合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブかつ脱ドーブが可能な材料が挙げられる。

【0042】

負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体を挙げることができる。

【0043】

負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタン又はバナジウムとを含有する複合金属酸化物；を挙げることができる。

【0044】

負極活物質として使用可能な硫化物としては、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物； V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物； Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物； Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物； SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物； WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物； Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物； Se_5S_3

10

20

30

40

50

、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げることができる。

【0045】

負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、 A は Ni および Co のいずれか一方又は両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。

【0046】

これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1種のみ用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質又は非晶質のいずれでもよい。

10

【0047】

また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコン金属およびスズ金属などを挙げることができる。

【0048】

負極活物質として使用可能な合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Ni}$ などのリチウム合金； $\text{Si}-\text{Zn}$ などのシリコン合金； $\text{Sn}-\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{La}$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金；を挙げることにもできる。

【0049】

これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。

20

【0050】

上記負極活物質の中では、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極の電位がほとんど変化しない（電位平坦性がよい）、平均放電電位が低い、繰り返し充放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性がよい）などの理由から、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

【0051】

前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、 PVdF 、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンおよびポリプロピレンを挙げることができる。

30

【0052】

（負極集電体）

負極が有する負極集電体としては、 Cu 、 Ni 、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、 Cu を形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

【0053】

このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様に、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法が挙げられる。

40

【0054】

（セパレータ）

本実施形態のリチウム二次電池が有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いてセパレータを形成してもよいし、これらの材料を積層してセパレータを形成してもよい。

【0055】

本実施形態において、セパレータは、電池使用時（充放電時）に電解質を良好に透過さ

50

せるため、JIS P 8117で定められるガーレー法による透気抵抗度が、50秒/100cc以上、300秒/100cc以下であることが好ましく、50秒/100cc以上、200秒/100cc以下であることがより好ましい。

【0056】

また、セパレータの空孔率は、好ましくは30体積%以上80体積%以下、より好ましくは40体積%以上70体積%以下である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

【0057】

(電解液)

本実施形態のリチウム二次電池が有する電解液は、電解質および有機溶媒を含有する。

10

【0058】

電解液に含まれる電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB (ここで、BOBは、bis(oxalato)borateのことである。)、 LiFSI (ここで、FSIはbis(fluorosulfonyl)imideのことである)、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。なかでも電解質としては、フッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

20

【0059】

また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、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、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、又はこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入したもの(有機溶媒が有する水素原子のうち1以上をフッ素原子で置換したもの)を用いることができる。

30

【0060】

有機溶媒としては、これらのうちの2種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒および環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。このような混合溶媒を用いた電解液は、動作温度範囲が広く、高い電流レートにおける充放電を行っても劣化し難く、長時間使用しても劣化し難く、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという多くの特長を有する。

40

【0061】

また、電解液としては、得られるリチウム二次電池の安全性が高まるため、 LiPF_6 などのフッ素を含むリチウム塩およびフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルなどのフッ素置換基を有するエーテル類とジメ

50

チルカーボネートとを含む混合溶媒は、高い電流レートにおける充放電を行っても容量維持率が高いため、さらに好ましい。

【0062】

上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖又はポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物を含む無機系固体電解質が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、リチウム二次電池の安全性をより高めることができることがある。

10

【0063】

また、本実施形態のリチウム二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

【0064】

以上のような構成の正極活物質は、上述した本実施形態のリチウム含有複合金属酸化物を用いているため、正極活物質を用いたリチウム二次電池の寿命を延ばすことができる。

【0065】

また、以上のような構成の正極は、上述した本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を有するため、リチウム二次電池の寿命を延ばすことができる。

20

【0066】

さらに、以上のような構成のリチウム二次電池は、上述した正極を有するため、従来よりも寿命の長いリチウム二次電池となる。

【0067】

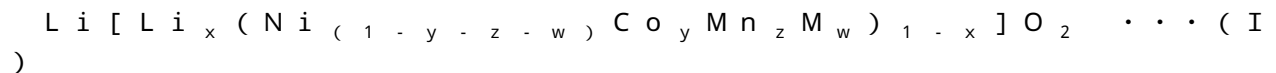
リチウム二次電池用正極活物質

【0068】

本実施形態に用いるリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含む。

30

本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質は下記一般式(I)で表されることが好ましい。



(ただし、MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素であり、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < w < 0.1$ を満たす。)

【0069】

サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式(I)におけるxは0を超えることが好ましく、0.01以上であることがより好ましく、0.02以上であることがさらに好ましい。また、初回クーロン効率がより高いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式(I)におけるxは0.1以下であることが好ましく、0.08以下であることがより好ましく、0.06以下であることがさらに好ましい。

40

xの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本明細書において、「サイクル特性が高い」とは、放電容量維持率が高いことを意味する。

【0070】

また、電池抵抗が低いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式(I)におけるyは0.005以上であることが好ましく、0.01以上であることがより好ましく、0.05以上であることがさらに好ましい。また、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る意

50

味で、前記組成式 (I) における y は 0.35 以下であることがより好ましく、 0.33 以下であることがさらに好ましい。

y の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0071】

また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式 (I) における z は 0.01 以上であることが好ましく、 0.03 以上であることがより好ましく、 0.1 以上であることがさらに好ましい。また、高温（例えば 60°C 環境下）での保存特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式 (I) における z は 0.4 以下であることが好ましく、 0.38 以下であることがより好ましく、 0.35 以下であることがさらに好ましい。

10

z の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0072】

また、電池抵抗が低いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式 (I) における w は 0 を超えることが好ましく、 0.0005 以上であることがより好ましく、 0.001 以上であることがさらに好ましい。また、高い電流レートにおいて放電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式 (I) における w は 0.09 以下であることが好ましく、 0.08 以下であることがより好ましく、 0.07 以下であることがさらに好ましい。

w の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0073】

20

前記組成式 (I) における M は Fe 、 Cu 、 Ti 、 Mg 、 Al 、 W 、 B 、 Mo 、 Nb 、 Zn 、 Sn 、 Zr 、 Ga 及び V からなる群より選択される 1 種以上の金属を表す。

【0074】

また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、組成式 (I) における M は、 Ti 、 Mg 、 Al 、 W 、 B 、 Zr であることが好ましく、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る意味では、 Al 、 W 、 B 、 Zr であることが好ましい。

【0075】

（平均粒子径）

本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質のハンドリング性を高める意味で、リチウム二次電池用正極活物質の平均粒子径は $3\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、高い電流レートにおいて放電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $13\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

30

平均粒子径の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本発明において、リチウム金属複合酸化物粉末の「平均粒子径」とは、以下の方法（レーザー回折散乱法）によって測定される値を指す。

【0076】

レーザー回折粒度分布計（株式会社堀場製作所製、型番：LA-950）を用い、リチウム二次電池用正極活物質粉末 $0.1\ \text{g}$ を、 0.2 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 $50\ \text{mL}$ に投入し、該粉末を分散させた分散液を得た。得られた分散液について粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得る。得られた累積粒度分布曲線において、 50% 累積時の微小粒子側から見た粒子径 (D_{50}) の値を、リチウム二次電池用正極活物質の平均粒子径とした。

40

【0077】

（BET比表面積）

本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質の比表面積が、 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。より詳細には、 $0.55\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.65\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

また、 $1.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $1.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $1.$

50

$1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が特に好ましい。

上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0078】

(細孔半径)

本実施形態においては、水銀圧入法によって得られる細孔分布測定において、細孔半径が 10 nm 以上 200 nm 以下の範囲に細孔ピークを有することが好ましい。より詳細には、 20 nm 以上が好ましく、 30 nm 以上がより好ましく、 40 nm 以上が特に好ましい。また、 180 nm 以下がより好ましく、 150 nm 以下がより好ましく、 120 nm 以下が特に好ましい。

上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

10

【0079】

水銀圧入法による細孔分布測定

本実施形態において、水銀圧入法による細孔分布測定は下記のような方法で行う。

【0080】

まず、正極活物質の入った容器内を真空排気した上で、容器内に水銀を満たす。水銀は表面張力が高く、そのままでは正極活物質の表面の細孔には水銀は浸入しないが、水銀に圧力をかけ、徐々に昇圧していくと、径の大きい細孔から順に径の小さい細孔へと、徐々に細孔の中に水銀が浸入していく。圧力を連続的に増加させながら細孔への水銀圧入量を検出していけば、水銀に加えた圧力と水銀圧入量との関係から水銀圧入曲線が得られる。ここで、細孔の形状を円筒状と仮定し、水銀に加えられた圧力を P 、その細孔径(細孔直径)を D 、水銀の表面張力を σ 、水銀と試料との接触角を θ とすると、細孔径は、下記式(A)で表される。

20

$$D = -4\sigma \times \cos \theta / P \quad \cdots (A)$$

【0081】

すなわち水銀に加えた圧力 P と水銀が浸入する細孔の直径 D との間には相関があることから、得られた水銀圧入曲線に基づいて、正極活物質の細孔半径の大きさとその体積との関係を表す細孔分布曲線を得ることができる。なお、水銀圧入法による細孔径のおおよその測定限界は、下限が約 2 nm 以上、上限が約 $200 \mu\text{m}$ 以下である。水銀圧入法による測定は、水銀ポロシメータ等の装置を用いて行うことができる。水銀ポロシメータの具体例としては、オートポア $\text{IIII}9420$ (Micromeritics 社製) 等が挙げられる。

30

【0082】

(層状構造)

リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造は、層状構造であり、六方晶型の結晶構造又は単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

【0083】

六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P312$ 、 $P321$ 、 $P3_112$ 、 $P3_121$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$ 、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_5$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_3$ 、 $P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P622$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、 $P6_3/mc$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

40

【0084】

また、単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/c$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

【0085】

これらのうち、放電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、結晶構造は、空間群 R

50

- 3 mに帰属される六方晶型の結晶構造、又はC 2 / mに帰属される単斜晶型の結晶構造であることが特に好ましい。

【0086】

本発明に用いるリチウム化合物は、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウムのうち何れか一つ、又は、二つ以上を混合して使用することができる。これらの中では、水酸化リチウム及び炭酸リチウムのいずれか一方又は両方が好ましい。

リチウム二次電池用正極活物質のハンドリング性を高める意味で、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれる炭酸リチウム成分は0.4質量%以下であることが好ましく、0.39質量%以下であることがより好ましく、0.38質量%以下であることが特に好ましい

10

また、リチウム二次電池用正極活物質のハンドリング性を高める意味で、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれる水酸化リチウム成分は0.35質量%以下であることが好ましく、0.25質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以下であることが特に好ましい。

【0087】

[リチウム二次電池用正極活物質の製造方法]

本発明に用いるリチウム二次電池用正極活物質(以下、「リチウム金属複合酸化物」と記載することがある)を製造するにあたって、まず、リチウム以外の金属、すなわち、Ni、Co及びMnから構成される必須金属、並びに、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVのうちいずれか1種以上の任意金属を含む金属複合化合物を調製し、当該金属複合化合物を適当なリチウム塩と焼成することが好ましい。金属複合化合物としては、金属複合水酸化物又は金属複合酸化物が好ましい。以下に、正極活物質の製造方法の一例を、金属複合化合物の製造工程と、リチウム金属複合酸化物の製造工程とに分けて説明する。

20

【0088】

(金属複合化合物の製造工程)

金属複合化合物は、通常公知のバッチ共沈殿法又は連続共沈殿法により製造することが可能である。以下、金属として、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む金属複合水酸化物を例に、その製造方法を詳述する。

30

【0089】

まず共沈殿法、特に特開2002-201028号公報に記載された連続法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を反応させ、 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ (式中、 $x+y+z=1$)で表される複合金属水酸化物を製造する。

【0090】

上記ニッケル塩溶液の溶質であるニッケル塩としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル及び酢酸ニッケルのうちの何れかを使用することができる。上記コバルト塩溶液の溶質であるコバルト塩としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルト、及び塩化コバルトのうちの何れかを使用することができる。上記マンガン塩溶液の溶質であるマンガン塩としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、及び塩化マンガンのうちの何れかを使用することができる。以上の金属塩は、上記 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ の組成比に対応する割合で用いられる。また、溶媒として水が使用される。

40

【0091】

錯化剤としては、水溶液中で、ニッケル、コバルト、及びマンガンのイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体(硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等)、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。

【0092】

沈殿に際しては、水溶液のpH値を調整するため、必要ならばアルカリ金属水酸化物(

50

例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)を添加する。

【0093】

上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及びマンガン塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給させると、ニッケル、コバルト、及びマンガンが反応し、 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ が製造される。反応に際しては、反応槽の温度が例えば20以上80以下、好ましくは30~70の範囲内で制御され、反応槽内のpH値は例えばpH9以上pH13以下、好ましくはpH11~13の範囲内で制御され、反応槽内の物質が適宜攪拌される。反応槽は、形成された反応沈殿物を分離のためオーバーフローさせるタイプのものである。

【0094】

反応槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、下記工程で最終的に得られるリチウム金属複合酸化物の二次粒子径、BET比表面積、細孔半径等の各種物性を制御することができる。とりわけ、所望とする二次粒子の圧壊度、細孔半径、二次粒子径を実現するためには、上記の条件の制御に加えて、各種気体、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス、空気、酸素等の酸化性ガス、あるいはそれらの混合ガスによるパブリングを併用しても良い。気体以外に酸化状態を促すものとして、過酸化水素などの過酸化物、過マンガン酸塩などの過酸化物塩、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩、硝酸、ハロゲン、オゾンなどを使用することができる。気体以外に還元状態を促すものとして、シュウ酸、ギ酸などの有機酸、亜硫酸塩、ヒドラジンなどを使用することができる。

【0095】

例えば、反応槽内の反応pHを高くすると、金属複合化合物の一次粒子径は小さくなり、BET比表面積が高い金属複合化合物が得られやすい。一方、反応pHを低くすると、BET比表面積が低い金属複合化合物が得られやすい。また、反応槽内の酸化状態を高くすると、空隙を多く有する金属複合酸化物が得られやすい。一方、酸化状態を低くすると、緻密な金属酸化物が得られやすい。最終的に、金属複合化合物が所望の物性となるよう、反応pHと酸化状態の各条件を精確に制御するが、窒素ガス等の不活性ガスを通気させながら、酸化性ガスを反応槽内に連続通気させることで、金属複合化合物の空隙の細孔径を制御できる。酸化性ガスとして空気を用いる場合、空気流量A(L/min)と反応槽の容積B(L)との比A/Bが0より大きく0.020未満であることが好ましい。

本発明におけるリチウム金属複合酸化物粉末のBET比表面積や、二次粒子の圧壊度は、前記の金属複合化合物を用いて、後述する焼成条件等を制御することにより、本発明の特定の範囲内とすることができる。

【0096】

反応条件については、使用する反応槽のサイズ等にも依存することから、最終的に得られるリチウム複合酸化物の各種物性をモニタリングしつつ、反応条件を最適化すれば良い。

【0097】

以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥し、ニッケルコバルトマンガン複合化合物としてのニッケルコバルトマンガン水酸化物を単離する。また、必要に応じて弱酸水や水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含むアルカリ溶液で洗浄しても良い。なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。

【0098】

(リチウム金属複合酸化物の製造工程)

上記金属複合酸化物又は水酸化物を乾燥した後、リチウム塩と混合する。乾燥条件は、特に制限されないが、例えば、金属複合酸化物又は水酸化物が酸化・還元されない条件(酸化物→酸化物、水酸化物→水酸化物)、金属複合水酸化物が酸化される条件(水酸化物→酸化物)、金属複合酸化物が還元される条件(酸化物→水酸化物)のいずれの条件でもよい。酸化・還元がされない条件のためには、窒素、ヘリウム及びアルゴン等の希ガス等

10

20

30

40

50

の不活性ガスを使用すれば良く、水酸化物が酸化される条件では、酸素又は空気を雰囲気下として行えば良い。また、金属複合酸化物が還元される条件としては、不活性ガス雰囲気下、ヒドラジン、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を使用すれば良い。リチウム塩としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、または、二つ以上を混合して使用することができる。

金属複合酸化物又は水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行っても良い。以上のリチウム塩と金属複合金属水酸化物とは、最終目的物の組成比を勘案して用いられる。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を用いる場合、リチウム塩と当該複合金属水酸化物は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （式中、 $x + y + z = 1$ ）の組成比に対応する割合で用いられる。ニッケルコバルトマンガン複合金属水酸化物及びリチウム塩の混合物を焼成することによって、リチウム - ニッケルコバルトマンガン複合酸化物が得られる。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の加熱工程が実施される。

【0099】

上記金属複合酸化物又は水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物との焼成温度としては、特に制限はないが、リチウム金属複合酸化物の BET 比表面積や二次粒子の圧壊度を本発明の好ましい範囲とするために、600 以上 1100 以下であることが好ましく、750 以上 1050 以下であることがより好ましく、800 ~ 1025 がさらに好ましい。

【0100】

焼成時間は、3 時間 ~ 50 時間が好ましい。焼成時間が 50 時間を超えると、電池性能上問題はないが、Li の揮発によって実質的に電池性能に劣る傾向となる。焼成時間が 3 時間より少ないと、結晶の発達が悪く、電池性能が悪くなる傾向となる。なお、上記の焼成の前に、仮焼成を行うことも有効である。このような仮焼成の温度は、300 ~ 850 の範囲で、1 ~ 10 時間行うことが好ましい。

【0101】

焼成によって得たリチウム金属複合酸化物は、粉碎後に適宜分級され、リチウム二次電池に適用可能な正極活物質とされる。

【実施例】

【0102】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0103】

本実施例においては、リチウム二次電池用正極活物質の評価、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池の作製評価を、次のようにして行った。

【0104】

< 剥離強度の測定 >

剥離強度の測定方法について、図 2 を用いて説明する。

図 2 (a) に、集電体 2 の上に積層された電極合剤層 3 から構成される二次電池用電極 1 を示す。集電体の幅 l_2 は 25 mm、長さ l_4 は 100 mm である。集電体の厚み l_1 は 20 μm であり、電極合剤層の厚み l_3 は約 35 μm 、長さ l_5 は 70 mm とした。

二次電池用電極 1 においては、集電体 2 の一端 2a と、電極合剤層 3 の一端 3a とが揃っている。一方、集電体 2 の他端 2b は、平面視において電極合剤層 3 の他端 3b から離れた位置に位置している。

図 2 (b) に剥離強度測定装置を示す。

電極合剤層 3 の表面と、基板 5 (ガラスエポキシ銅張積層板 MCL-E-67、目立化成工業社製) とを、幅 25 mm の両面粘着テープ 4 (ナイスタック強力両面テープ NW-K25、ニチバン社製) で固定し、試験片を形成した。その際、基板 5 の一端 5a と、集電体 2 の一端 2a と、電極合剤層 3 の一端 3a とが揃うように固定した。

電極の片端より電極合剤層 3 から集電体 1 を剥がして、縦型引張強度試験機 (オートグラフ DSS-500、島津製作所社製) の下方の把持部 6 に基板を固定した。

集電体 1 にアルミ箔 2 を継ぎ足し、アルミ箔 2 の他端 2 b から電極合剤 3 とは反対側に折り返し、アルミ箔 2 の他端 2 b を上方の把持部 7 に固定した。

引張速度 100 mm/min にて、集電体 1 を上部 (図 2 (b) 、符号 8 に示す方向) に引き上げる 180 ° 剥離試験により、二次電池用電極の電極合材と集電体の引張強度 (N) を測定した。

引張強度 (N) と電極幅 (25 mm) より、電極合材と集電体の剥離強度 (N / m) を算出した。

【 0105 】

< リチウム二次電池用正極活物質の BET 比表面積 >

リチウム二次電池用正極活物質粉末 1 g を窒素雰囲気中、105 ° で 30 分間乾燥させた後、マウンテック社製 Macsorb (登録商標) を用いて測定した。

【 0106 】

< リチウム二次電池用正極の BET 比表面積 >

リチウム二次電池用正極の BET 比表面積 (m^2 / g) は、BET 比表面積測定装置 (Mountech 社製、型名 : Macsorb HB1208) の装置を用い窒素吸着法により求めた。

【 0107 】

< リチウム二次電池用正極活物質の平均粒子径の測定 >

平均粒子径の測定は、レーザー回折粒度分布計 (株式会社堀場製作所製、LA-950) を用い、リチウム二次電池用正極活物質粉末 0.1 g を、0.2 質量 % ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 50 ml に投入し、該粉末を分散させた分散液を得た。得られた分散液について粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得る。得られた累積粒度分布曲線において、50 % 累積時の微小粒子側から見た粒子径 (D50) の値を、リチウム二次電池用正極活物質の平均粒子径とした。

【 0108 】

< 圧壊された二次粒子数の存在割合の観察 >

後述の方法で製造されるリチウム二次電池用正極を、イオンミリング装置 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製、IM4000) で加工し断面を作製し、前記正極の断面を走査電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製、S-4800) を用いて観察した。SEM 観察により得られた画像 (SEM 写真) から、任意に 50 個の粒子を抽出し、圧壊された二次粒子数の存在割合を算出した。

【 0109 】

< リチウム二次電池用正極活物質の水銀圧入法による細孔分布測定 >

前処理としてリチウム二次電池用正極活物質を 120 °、4 時間、恒温乾燥した。オートポア II 9420 (Micromeritics 社製) を用いて、下記の測定条件にて細孔分布測定を実施した。なお水銀の表面張力は 480 dyne/cm、水銀と試料の接触角は 140 ° とした。

【 0110 】

測定条件

測定温度 : 25

測定圧力 : 1.07 psia ~ 59256.3 psia

【 0111 】

< 組成分析 >

後述の方法で製造されるリチウム金属複合酸化物粉末の組成分析は、得られたリチウム金属複合酸化物の粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS3000) を用いて行った。

【 0112 】

< リチウム二次電池用正極の作製 >

後述する製造方法で得られるリチウム二次電池用正極活物質と導電材 (アセチレンブラック) とバインダー (PVdF # 7305) とを、リチウム二次電池用正極活物質 : 導電

10

20

30

40

50

材：バインダー＝90：5：5（質量比）の組成となるように加えて、フィルミックス30-25型（プライミクス製）を用いて5000rpmで3分間混練することにより、ペースト状の正極合剤を調製した。正極合剤の調製時には、N-メチル-2-ピロリドンをも有機溶媒として用いた。

【0113】

得られたペースト状の正極合剤を厚み20μmのアルミ集電箔に塗工し、90℃で温風乾燥した。温風乾燥後、得られた正極を幅25mm、長さ100mmに裁断し、ロールプレス機（テスター産業製）を用いて加重0.3MPaでプレスした。その後、150℃で8時間真空乾燥することで、リチウム二次電池用正極を得た。得られた正極は、正極合剤層の厚みが約35μm、リチウム二次電池用正極活物質の担持量が7mg/cm²であった。このリチウム二次電池用正極を電極面積1.65cm²に打ち抜き、後述のリチウム二次電池に使用した。

【0114】

<リチウム二次電池（コイン型ハーフセル）の作製>

以下の操作を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

<リチウム二次電池用正極の作製>で作製したリチウム二次電池用正極を、コイン型電池R2032用のパーツ（宝泉株式会社製）の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ（ポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層（厚み16μm））を置いた。ここに電解液を300μl注入した。電解液は、エチレンカーボネート（以下、ECと称することがある。）とジメチルカーボネート（以下、DMCと称することがある。）とエチルメチルカーボネート（以下、EMCと称することがある。）の30：35：35（体積比）混合液に、LiPF₆を1.0mol/lとなるように溶解したもの（以下、LiPF₆/EC+DMC+EMCと表すことがある。）を用いた。

次に、負極として金属リチウムを用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガasketを介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池（コイン型ハーフセルR2032。以下、「ハーフセル」と称することがある。）を作製した。

【0115】

<充放電試験>

<リチウム二次電池（コイン型ハーフセル）の作製>で作製したハーフセルを用いて、以下に示す条件で放電レート試験と自己放電試験を実施した。

【0116】

<放電レート試験条件>

試験温度25℃で、上記の方法で作製したハーフセルを、充電最大電圧4.3V、充電時間6時間、充電電流0.2CAで定電流定電圧充電した後、放電最小電圧2.5V、放電時間5時間、放電電流0.2CAで定電流放電を行った。また同様に充電した後、放電電流2CAで定電流放電を行った。0.2CA放電における放電容量に対する2CA放電における放電容量を放電レートの維持率（%）として算出した。

【0117】

<自己放電試験>

上記の方法で作製したハーフセルを、試験温度25℃で、充電最大電圧4.3V、充電時間6時間、充電電流0.2CAで定電流定電圧充電した。その後、60℃の雰囲気下で7日間放置した後に、試験温度25℃で2時間待機させ、25℃で0.2CAの定電流放電を行った。60℃保存前の0.2CA放電容量と60℃保存後の0.2CA放電容量の差を自己放電容量として算出した。

【0118】

（実施例1）

1. リチウム二次電池用正極活物質1の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50℃に保持した。

10

20

30

40

50

【0119】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が0.55:0.21:0.24となるように混合して、混合原料液を調整した。

【0120】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量A(L/min)と反応容積B(L)との比A/Bが0.013となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させた。反応槽内の溶液のpHが12.0なるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃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1を得た。

10

【0121】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物1と炭酸リチウム粉末とを $Li/(Ni+Co+Mn)=1.08$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下760℃で5時間焼成し、更に大気雰囲気下875℃で10時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質1を得た。

【0122】

2. リチウム二次電池用正極活物質1の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質1の組成分析を行い、組成式(I)に対応させたところ、 $x=0.036$ 、 $y=0.211$ 、 $z=0.238$ 、 $w=0$ であった。

20

【0123】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質1の細孔ピークは56nmであり、D50は4.6μmであり、BET比表面積は、1.0m²/gであった。圧壊された二次粒子数の割合は5%以上であった。

【0124】

(実施例2)

1. リチウム二次電池用正極活物質2の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50℃に保持した。

30

【0125】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が0.55:0.21:0.24となるように混合して、混合原料液を調整した。

【0126】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量A(L/min)と反応容積B(L)との比A/Bが0.011となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させた。反応槽内の溶液のpHが12.5になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃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2を得た。

40

【0127】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物2と炭酸リチウム粉末とを $Li/(Ni+Co+Mn)=1.05$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下760℃で5時間焼成し、更に大気雰囲気下875℃で10時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質2を得た。

【0128】

2. リチウム二次電池用正極活物質2の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質2の組成分析を行い、組成式(I)に対応させ

50

たところ、 $x = 0.025$ 、 $y = 0.209$ 、 $z = 0.240$ 、 $w = 0$ であった。

【0129】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質2の細孔ピークは108nmであり、D50は6.6 μ mであり、BET比表面積は、1.0m²/gであった。圧壊された二次粒子数の割合は5%以上であった。

【0130】

(実施例3)

1. リチウム二次電池用正極活物質3の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50に保持した。

10

【0131】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が0.55:0.21:0.24となるように混合して、混合原料液を調整した。

【0132】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量A(L/min)と反応容積B(L)との比A/Bが0.005となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させたこと以外は実施例2と同様の操作を行い、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物3を得た。

20

【0133】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物3と炭酸リチウム粉末とを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.05$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下760で5時間焼成し、更に大気雰囲気下875で10時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質3を得た。

【0134】

2. リチウム二次電池用正極活物質3の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質3の組成分析を行い、組成式(I)に対応させたところ、 $x = 0.020$ 、 $y = 0.208$ 、 $z = 0.240$ 、 $w = 0$ であった。

【0135】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質3の細孔ピークは108nmであり、D50は7.1 μ mであり、BET比表面積は、0.62m²/gであった。圧壊された二次粒子数の割合は5%以上であった。

30

【0136】

(実施例4)

1. リチウム二次電池用正極活物質4の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50に保持した。

【0137】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が0.55:0.21:0.24となるように混合して、混合原料液を調整した。

40

【0138】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量A(L/min)と反応容積B(L)との比A/Bが0.009となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させたこと以外は実施例3と同様の操作を行い、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物4を得た。

【0139】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物4と炭酸リチウム粉

50

末とを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.06$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下 760 で 5 時間焼成し、更に大気雰囲気下 875 で 10 時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質 4 を得た。

【0140】

2. リチウム二次電池用正極活物質 4 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 4 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.028$ 、 $y = 0.208$ 、 $z = 0.241$ 、 $w = 0$ であった。

【0141】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質 4 の細孔ピークは 89 nm であり、D50 は 6.7 μm であり、BET 比表面積は、0.77 m^2 / g であった。圧壊された二次粒子数の割合は 5 % 以上であった。

10

【0142】

(実施例 5)

1. リチウム二次電池用正極活物質 5 の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50 に保持した。

【0143】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が 0.55 : 0.21 : 0.24 となるように混合して、混合原料液を調整した。

20

【0144】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量 A (L/min) と反応容積 B (L) との比 A/B が 0.006 となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させた。こと以外は実施例 4 と同様の操作を行い、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 5 を得た。

【0145】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 5 と炭酸リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.10$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下 760 で 5 時間焼成し、更に大気雰囲気下 875 で 10 時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質 5 を得た。

30

【0146】

2. リチウム二次電池用正極活物質 5 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 5 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.048$ 、 $y = 0.209$ 、 $z = 0.242$ 、 $w = 0$ であった。

【0147】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質 5 の細孔ピークは 71 nm であり、D50 は 6.6 μm であり、BET 比表面積は、0.62 m^2 / g であった。圧壊された二次粒子数の割合は 5 % 以上であった。

40

【0148】

(比較例 1)

1. リチウム二次電池用正極活物質 6 の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50 に保持した。

【0149】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が 0.55 : 0.21 : 0.24 となるように混合して、混合原料液を調整した。

【0150】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤とし

50

て連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量 A (L/min) と反応容積 B (L) との比 A/B が 0.020 となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 12.4 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃ 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 6 を得た。

【0151】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 6 と炭酸リチウム粉末とを $Li/(Ni + Co + Mn) = 1.05$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下 760℃ で 5 時間焼成し、更に大気雰囲気下 875℃ で 10 時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質 6 を得た。

10

【0152】

2. リチウム二次電池用正極活物質 6 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 6 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.024$ 、 $y = 0.208$ 、 $z = 0.241$ 、 $w = 0$ であった。

【0153】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質 6 の細孔ピークは 108 nm であり、 D_{50} は 3.6 μm であり、BET 比表面積は、1.9 m^2/g であった。圧壊された二次粒子数の割合は 5% 以上であった。

20

【0154】

(比較例 2)

1. リチウム二次電池用正極活物質 7 の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50℃ に保持した。

【0155】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が 0.55 : 0.21 : 0.24 となるように混合して、混合原料液を調整した。

【0156】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。空気流量 A (L/min) と反応容積 B (L) との比 A/B が 0.025 となるように空気流量を調整して反応槽に連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 12.5 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃ 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 7 を得た。

30

【0157】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 7 と炭酸リチウム粉末とを $Li/(Ni + Co + Mn) = 1.06$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下 760℃ で 5 時間焼成し、更に大気雰囲気下 875℃ で 10 時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質 7 を得た。

40

【0158】

2. リチウム二次電池用正極活物質 7 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 7 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.029$ 、 $y = 0.210$ 、 $z = 0.241$ 、 $w = 0$ であった。

【0159】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質 7 の細孔ピークは 108 nm であり、 D_{50} は 5.7 μm であり、BET 比表面積は、2.6 m^2/g であった。圧壊された二次粒子数の割合は 5% 以上であった。

【0160】

50

(比較例 3)

1. リチウム二次電池用正極活物質 8 の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50 に保持した。

【0161】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が 0.55 : 0.21 : 0.24 となるように混合して、混合原料液を調整した。

【0162】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 13.0 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105 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 8 を得た。

【0163】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 8 と炭酸リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.06$ となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下 760 で 5 時間焼成し、更に大気雰囲気下 875 で 10 時間焼成し、加えて大気雰囲気下 900 で 10 時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質 8 を得た。

【0164】

2. リチウム二次電池用正極活物質 8 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 8 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.031$ 、 $y = 0.207$ 、 $z = 0.236$ 、 $w = 0$ であった。

【0165】

上記水銀圧入法による細孔分布測定により測定したリチウム二次電池用正極活物質 8 の細孔ピークは観察されず、D50 は $5.5 \mu m$ であり、BET 比表面積は、 $0.55 m^2 / g$ であった。圧壊された二次粒子はほとんど認められず、割合は 5 % を大きく下回った。

【0166】

図 5 及び図 6 に、二次粒子の圧壊の有無を観察した SEM 写真を記載する。図 5 は比較例 3 の正極活物質であり、図 6 は実施例 3 の正極活物質である。

図 5 に示す通り、比較例 3 正極活物質は、圧壊粒子が少なく、符号 10 に示す箇所にわずかに圧壊が確認された。これに対し、実施例 3 の正極活物質は、符号 11 に示す広範囲に粒子の圧壊が観察された。

【0167】

下記表 1 に、下記 (1) 及び (2)、さらにレート特性と自己放電の測定結果を記載する。

(1) 集電体と電極合剤層との間の 180 度剥離強度 (表 1 中、「剥離強度」と記載する)。

(2) 電極合剤層の BET 比表面積 (表 1 中、「電極 BET」と記載する)。

【0168】

10

20

30

40

【表 1】

	剥離 強度 (N/m)	電極 BET(m ² /g)	D50 (μm)	圧壊二次 粒子数	正極材 BET(m ² /g)	細孔 ピーク (nm)	レート 特性(%)	自己 放電 (mAh/g)
実施例 1	189	7.2	4.6	5%以上	1.0	56	92.5	39
実施例 2	214	5.1	6.6	5%以上	1.0	108	91.9	39
実施例 3	272	5.1	7.1	5%以上	0.62	108	92.7	39
実施例 4	194	5.9	6.7	5%以上	0.77	89	92.4	40
実施例 5	279	5.8	6.6	5%以上	0.84	71	90.2	37
比較例 1	135	11.8	3.6	5%以上	1.9	108	93.0	47
比較例 2	35	9.0	5.7	5%以上	2.6	108	92.1	45
比較例 3	210	2.1	5.5	5%未満	0.55	無	88.5	41

10

【0169】

上記表 1 に記載の結果の通り、本発明を適用した実施例 1 ～ 5 は、レート特性がいずれも 90 % 以上であり、かつ自己放電容量も 40 mAh / g 以下と低減されていた。

これに対し、本発明を適用しない比較例 1 ～ 2 は、自己放電容量が 40 mAh / g を大きく超えてしまい、比較例 3 はレート特性が 88.5 % と低かった。

20

【符号の説明】

【0170】

1 ... セパレータ、2 ... 正極、3 ... 負極、4 ... 電極群、5 ... 電池缶、6 ... 電解液、7 ... トップインシュレーター、8 ... 封口体、10 ... リチウム二次電池、21 ... 正極リード、31 ... 負極リード

【図 1】

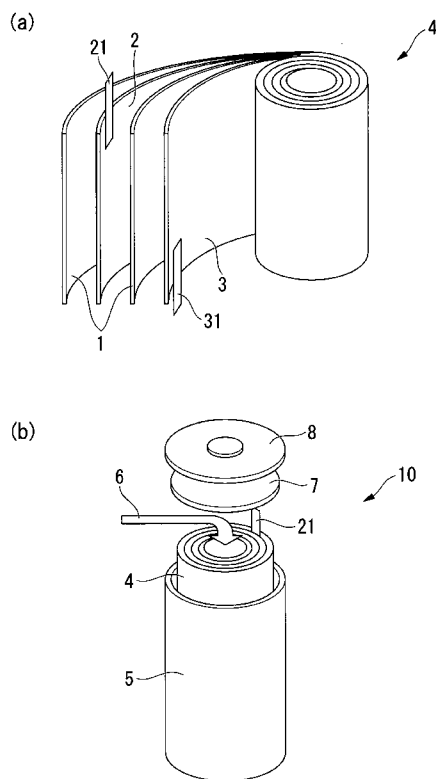


図 1

【図 2】

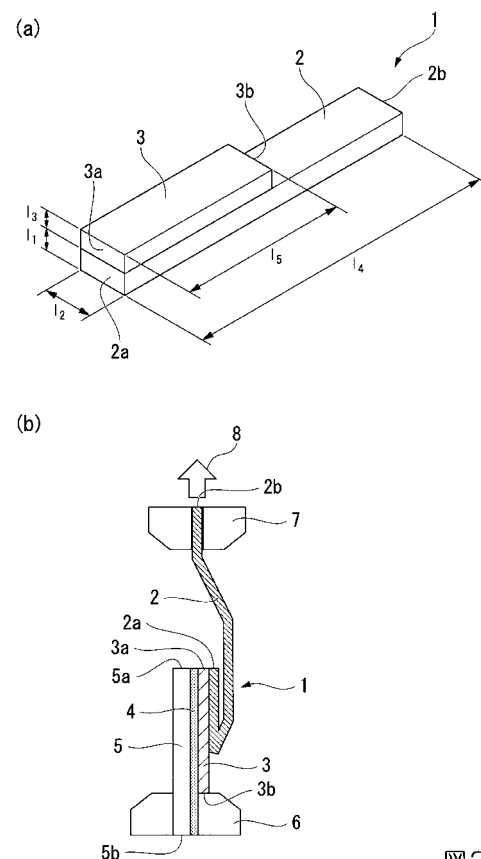


図 2

【図 3】

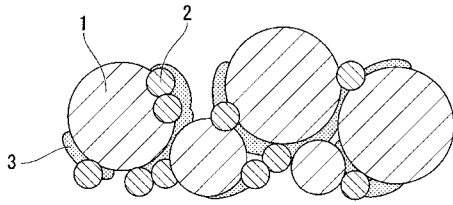


図 3

【図 4】

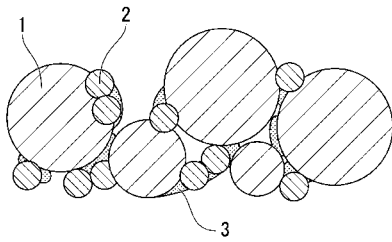


図 4

【図 5】

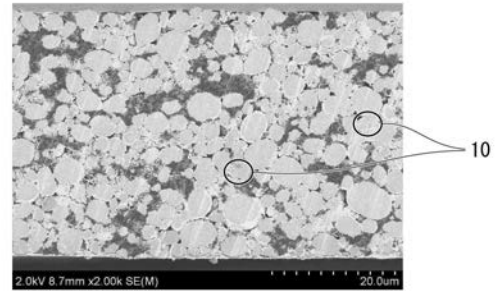


図 5

【図 6】

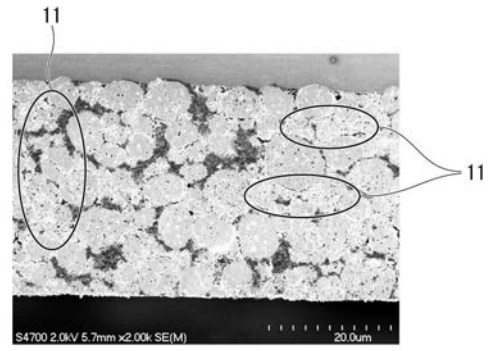


図 6

フロントページの続き

(72)発明者 影浦 淳一

茨城県つくば市北原 6 番 住友化学株式会社内

(72)発明者 栗田 寛之

茨城県つくば市北原 6 番 住友化学株式会社内

(72)発明者 中尾 公保

福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 小林 亮太

福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA09 BA16 BA17 CB01 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08
CB11 CB12 DA11 EA24 HA00 HA02 HA05 HA06 HA07