

(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2012-253009

(P2012-253009A)

(43) 公開日 平成24年12月20日 (2012. 12. 20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/52 1 O 2	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/50 1 O 2	5 H O 5 0
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2012-67085 (P2012-67085)	(71) 出願人	000230593
(22) 出願日	平成24年3月23日 (2012. 3. 23)		日本化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-105260 (P2011-105260)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(32) 優先日	平成23年5月10日 (2011. 5. 10)	(72) 発明者	菊池 政博
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内
		(72) 発明者	荒瀬 龍也
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内
		(72) 発明者	渡部 豪
			福島県郡山市松木町2番25号 日本化学工業株式会社内
		Fターム (参考)	4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AE05
			最終頁に続く

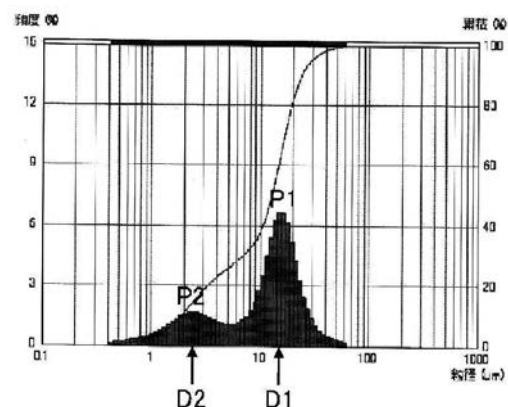
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質粉体、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【解決課題】 リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率を高くすることができるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及び体積当たりの容量及び容量維持率等の電池性能が優れたリチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (1) : $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (1) で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体であって、該リチウム二次電池用正極活物質粉体を構成する二次粒子の平均粒径が4～30 μmであり、3 t o n / c m² で圧縮処理した時の該リチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が3. 5 5 g / c m³ 以上であること、を特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体。

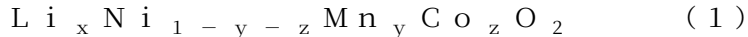
【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) :



(式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。但し、 $y + z < 1.0$ である。)

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体であって、

該リチウム二次電池用正極活物質粉体を構成する二次粒子の平均粒径が $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、

$3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した時の該リチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が $3.55 \text{ g} / \text{c m}^3$ 以上であること、
を特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 2】

$3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後の前記リチウム二次電池用正極活物質粉体の頻度粒度分布において、その頻度に 2 つの極大値を有し、大粒子側の極大頻度値 ($P1$ (%)) に対する小粒子側の極大頻度値 ($P2$ (%)) の比 ($P2 / P1$) が $0 < P2 / P1 \leq 0.4$ であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 3】

$3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後の前記リチウム二次電池用正極活物質粉体の頻度粒度分布において、その頻度に 2 つの極大値を有し、大粒子側の極大値を与える粒径 ($D1$ (μm))) に対する小粒子側の極大値を与える粒径 ($D2$ (μm))) の比 ($D2 / D1$) が $0.05 \leq D2 / D1 \leq 0.30$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 4】

BET 比表面積が $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 5】

残存する炭酸リチウムの含有量が 0.5 質量% 以下であることを特徴する請求項 1 乃至 4 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 6】

残存する水酸化リチウムの含有量が 0.5 質量% 以下であることを特徴とする請求項 5 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 7】

更に、Ni、Mn 及び Co 以外の原子番号 11 以上の元素から選ばれる Me 元素の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 8】

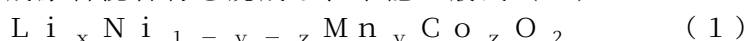
前記 Me 元素が、Mg、Ca、Al、Si、P、Ti、Fe、Ga、Zr、Nb、Mo、Sn、W 及び Bi である請求項 7 記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体。

【請求項 9】

ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を含有し、固形分の平均粒径が $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であるスラリーを、噴霧乾燥して、BET 比表面積が $50 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、且つ、圧縮破壊強度が $0.6 \sim 2.0 \text{ MPa}$ である噴霧乾燥物を得る噴霧乾燥工程と、

該噴霧乾燥物と、リチウム化合物と、を混合して、焼成原料混合物を得る焼成原料混合工程と、

該焼成原料混合物を焼成し、下記一般式 (1) :



(式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。

但し、 $y + z < 1.0$ である。)

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体を得る焼成工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法。

【請求項10】

前記噴霧乾燥工程での噴霧乾燥温度が $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項9記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法。

【請求項11】

更に、Ni、Mn及びCo以外の原子番号11以上の元素から選ばれるMe元素を含む、Me元素を有する化合物の1種又は2種以上を、噴霧乾燥工程、又は焼成原料混合工程の何れかの工程、あるいは両方の工程に添加することを特徴とする請求項9又は10記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法。

10

【請求項12】

前記Me元素が、Mg、Ca、Al、Si、P、Ti、Fe、Ga、Zr、Nb、Mo、Sn、W及びBiである請求項11記載のリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法。

【請求項13】

請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極活物質粉体を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池用正極活物質粉体、その製造方法及びリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池の正極活物質として、コバルト酸リチウムが用いられてきた。しかし、コバルトは希少金属であるため、コバルトの含有率が低いリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が開発されている。

【0003】

30

リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としては、例えば、特開2003-34538号公報（特許文献1）及び特開2003-183022（特許文献2）の実施例には、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物とを混合してスラリーを調製し、得られたスラリーを湿式粉碎して、スラリー中の固形分の平均粒径が $0.30 \mu\text{m}$ のものを得、次いで、得られたスラリーを噴霧乾燥し、次いで、得られた凝集体を焼成することにより得られるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を正極活物質とすることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【特許文献1】特開2003-34538号公報（実施例）

【特許文献2】特開2003-183022号公報（実施例）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年のリチウム二次電池においては、携帯電話、デジタルカメラ、ポータブルゲーム機さらには電気自動車等の需要が高まっており、これらの機器は充電を繰り返し行い、長時間連続で使用する観点から、体積当たりの容量が高いこと及び容量維持率が高いことが要求されている。

【0006】

50

ところが、特許文献 1 及び特許文献 2 で得られるものは、近年の高容量化の要求を満足するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が、得られないという問題があった。

【0007】

従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率を高くすることができるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及び体積当たりの容量及び容量維持率等の電池性能が優れたリチウム二次電池を提供することにある。

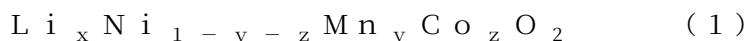
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記実情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、一次粒子が集合して特定の大きさの二次粒子を形成しているリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体であり、該リチウム二次電池用正極活物質粉体を 3 ton/cm^2 で圧縮処理したときの加圧密度が特定範囲のものをを用いて、リチウム二次電池を作製することにより、体積当たりの容量及び容量維持率等の電池性能が優れたリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明 (1) は、下記一般式 (1) :



(式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。但し、 $y + z < 1.0$ である。)

で表さるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成されている二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体であって、

該リチウム二次電池用正極活物質粉体の二次粒子の平均粒径が $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、

3 ton/cm^2 で圧縮処理した時の該リチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が 3.55 g/cm^3 以上であること、
を特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体を提供するものである。

【0010】

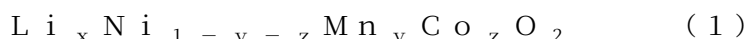
本発明 (1) のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、更に、Ni、Mn 及び Co 以外の原子番号 11 以上の元素から選ばれる Me 元素の 1 種又は 2 種以上を含有することが好ましい。

【0011】

また、本発明 (2) は、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を含有し、固形分の平均粒径が $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であるスラリーを、噴霧乾燥して、BET 比表面積が $50 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ、圧縮破壊強度が $0.6 \sim 2.0 \text{ MPa}$ である噴霧乾燥物を得る噴霧乾燥工程と、

該噴霧乾燥物と、リチウム化合物と、を混合して、焼成原料混合物を得る焼成原料混合工程と、

該焼成原料混合物を焼成し、下記一般式 (1) :



(式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。但し、 $y + z < 1.0$ である。)

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体を得る焼成工程と、
を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法を提供するものである。

【0012】

本発明 (2) のリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法は、更に、Ni、Mn 及び Co 以外の原子番号 11 以上の元素から選ばれる Me 元素を含む、Me 元素を有する化合物の 1 種又は 2 種以上を、噴霧乾燥工程、又は焼成原料混合工程の何れかの工程、あるいは両方の工程に添加することが好ましい。

【0013】

また、本発明（3）は、前記本発明のリチウム二次電池正極活物質粉体を用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、体積当たりの容量及び容量維持率が高い等の電池性能が優れた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】

【0015】

【図1】実施例1で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理前の粒度分布図。

10

【図2】実施例1で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理後の粒度分布図。

【図3】実施例7で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理前の粒度分布図。

【図4】実施例7で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理後の粒度分布図。

【図5】比較例1で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理前の粒度分布図。

【図6】比較例1で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理後の粒度分布図。

【図7】比較例3で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理前の粒度分布図。

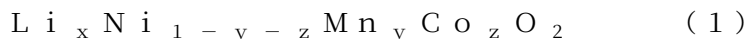
【図8】比較例3で得られた正極活物質粉体試料の圧縮処理後の粒度分布図。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、下記一般式（1）：

20



（式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。但し、 $y + z < 1.0$ である。）

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体であって、

該リチウム二次電池用正極活物質粉体を構成する二次粒子の平均粒径が $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、

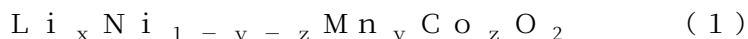
$3 \text{ t on} / \text{cm}^2$ で圧縮処理した時の該リチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が $3.55 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であること、

を特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体である。

30

【0017】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、下記一般式（1）；



（式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。但し、 $y + z < 1.0$ である。）

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物である。

【0018】

前記一般式（1）中、 x は、 $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、好ましくは $1.0 \leq x \leq 1.1$ であり、 y は、 $0 < y \leq 0.5$ 、好ましくは $0.05 \leq y \leq 0.4$ であり、 z は、 $0 < z \leq 0.5$ 、好ましくは $0.05 \leq z \leq 0.4$ である。

40

【0019】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、前記一般式（1）で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成されている二次粒子で構成されている。つまり、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、前記一般式（1）で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集した二次粒子である。

【0020】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体である前記一般式（1）で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の二次粒子の平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求められる平均粒径で、 $4 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 25 \mu\text{m}$ である。二次粒子

50

の平均粒径が上記範囲未満だと、電極ペーストが増粘してしまい、安定した電極塗工ができなくなり、一方、二次粒子の平均粒径が上記範囲を超えると電極に凹凸ができて、平滑な電極面が得られなくなる。

【0021】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体に係る前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により求められる平均粒径で、好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0022】

なお、本発明において、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していることは、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により確認される。また、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により求められる平均粒径であり、走査型電子顕微鏡で観察し、任意に抽出した一次粒子100個の粒径を測定し、得られる測定値を平均した値である。

【0023】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、リチウム二次電池用正極活物質粉体を 3 ton/cm^2 で圧縮処理した時のリチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が、 3.55 g/cm^3 以上、好ましくは 3.57 g/cm^3 以上であることも特徴の一つとする。 3 ton/cm^2 で圧縮処理した時のリチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率が高くなる。一方、 3 ton/cm^2 で圧縮処理した時のリチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が 3.55 g/cm^3 未満だと、リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率が高くない。本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体では、 3 ton/cm^2 で圧縮処理した時のリチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が $3.57 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であることが、容量維持率がより向上する観点から特に好ましい。なお、本発明において加圧密度とは、試料粉体を決められた容積内に入れ、 3 ton/cm^2 の圧力でプレスし、圧縮した状態での密度を求めることにより測定され、「粉体の質量/圧縮した状態の粉体の見かけ体積」により算出される値である。なお、リチウム二次電池用正極活物質粉体を 3 ton/cm^2 で圧縮処理した時のリチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が、例えば、 3.60 g/cm^3 であるリチウム二次電池用正極活物質粉体とは、 3 ton/cm^2 で圧縮処理を行ったことにより得られたリチウム二次電池用正極活物質粉体を指すのではなく、リチウム二次電池用正極活物質粉体を 3 ton/cm^2 で圧縮処理試験をした場合に、加圧密度が 3.60 g/cm^3 になるという物性値を有しているリチウム二次電池用正極活物質粉体を指す。

【0024】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、リチウム二次電池用正極活物質粉体を 3 ton/cm^2 で圧縮処理した後のレーザー回折・散乱法による頻度粒度分布において、その頻度に2つ極大値を有し、大粒子側の極大頻度値($P1(\%)$)に対する小粒子側の極大頻度値($P2(\%)$)の比($P2/P1$)が $0 < P2/P1 \leq 0.4$ であることが好ましい。

【0025】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、 3 ton/cm^2 で圧縮処理する前の状態は、二次粒子の平均粒径が前記範囲にあり、頻度粒度分布は基本的には正規分布又はそれに近似する分布をとり、極大値を1つ有するものである。そして、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体を 3 ton/cm^2 で圧縮処理した後は、頻度粒度分布が低粒子側と大粒子側に2つの極大値を有するようになり、且つ、大粒子側の極大頻度値($P1(\%)$)に対する小粒子側の極大頻度値($P2(\%)$)の比($P2/P1$)が、好ましくは $0 < P2/P1 \leq 0.4$ 、特に好ましくは $0.05 \leq P2/P1 \leq 0.3$ 、更に好ましくは $0.1 \leq P2/P1 \leq 0.3$ である。

【0026】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体において、リチウム二次電池用正極活物質粉体を $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後の頻度粒度分布において、その頻度値に2つの極大値を有し、大粒子側の極大頻度値 ($P1 (\%)$) に対する小粒子側の極大頻度値 ($P2 (\%)$) の比 ($P2 / P1$) が上記範囲であることにより、体積当たりの容量及び容量維持率等のリチウム二次電池の性能をより向上させることができる理由について定かではないが、リチウム二次電池用正極活物質粉体を $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後の、大粒子側の極大頻度値 ($P1 (\%)$) に対する小粒子側の極大頻度値 ($P2 (\%)$) の比 ($P2 / P1$) が、好ましくは0より大きく0.4以下、特に好ましくは0.05~0.3、更に好ましくは0.1~0.3であるため、リチウム二次電池用正極活物質粉体を塗布する際の圧力で、大粒子分と小粒子分が適度な割合で生成され、この大粒子分と小粒子分の適度な存在割合により、充填性が高められた形態の電極シートが作成可能になる。また、通常は平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子分は空気中の水分を吸着し易いため、微粒子分を単独又は混合成分とする正極活物質を用いたリチウム二次電池は、塗布する前に、例えば、微粒子分の製造工程、微粒子分の混合工程、正極活物質の保存時等に、微粒子分が水分を吸収してしまい、電池性能が返って悪くなる。それに対して、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体によれば、塗布のときに適度な割合で微粒子分を意図的に生成させることができるので、水分の影響を受けることなく微粒子分をリチウム二次電池用正極活物質に含有させることができる。そのため、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体によれば、水分の影響を受けずに電極を作成できる等の理由により、体積当たりの容量及び容量維持率等の電池性能が優れたリチウム二次電池が得られるものと本発明者らは推測している。

10

20

【0027】

また、 $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後のレーザー回折・散乱法による頻度粒度分布において、その頻度に2つ極大値を有し、大粒子側の極大頻度値を与える粒径 ($D1 (\mu\text{m})$) に対する小粒子側の極大頻度値を与える粒径 ($D2 (\mu\text{m})$) の比 ($D2 / D1$) は、電極密度を効率よく向上させる点で、0.05~0.30であることが好ましく、0.10~0.25であることが特に好ましい。

【0028】

本発明において、リチウム二次電池用正極活物質粉体の頻度粒度分布とは、図1~図2に示すような、横軸に粒径を縦軸に頻度を表した頻度粒度分布である。そして、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、 $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理されることにより、頻度粒度分布が、図2に示すように、2つの極大値を有する頻度粒度分布になる。図2に示すように、頻度粒度分布において、大粒径側の頻度値が極大となる位置の粒径が、大粒径側の極大頻度値を与える粒径「 $D1$ 」であり、その粒径「 $D1$ 」の頻度値が、極大頻度値「 $P1$ 」であり、また、小粒径側の頻度値が極大となる位置の粒径が、小粒径側の極大頻度値を与える粒径「 $D2$ 」であり、その粒径「 $D2$ 」の頻度値が、極大頻度値「 $P2$ 」である。また、大粒子側の極大頻度値に対する小粒子側の極大頻度値の比の測定及び大粒子側の極大値を与える粒径に対する小粒子側の極大値を与える粒径の比の測定は、試料粉体を決められた容積内に入れ、 $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ の圧力でプレスし、プレス品を乳鉢で軽く粉砕処理した後に、頻度粒度分布を測定し、得られる頻度粒度分布より求められる。頻度粒度分布は、レーザー回折・散乱法（測定装置：日機装社製、マイクロトラックMT3300EXII粒度分析計、MTEX-SDU、分散媒：水、超音波ホモジナイザーで1分前処理）により測定される、体積頻度粒度分布である。頻度粒度分布測定では、 $2000 \mu\text{m}$ から $0.023 \mu\text{m}$ までの間を132チャンネルの粒子径の分布帯に分割し、粒子の分布を求め、各分布帯の中間値をその分布帯の粒径「 $D (\mu\text{m})$ 」とし、粒子の総体積に対する各分布帯に占める粒子の体積の百分率を粒径 $D (\mu\text{m})$ の粒子の頻度値「 $P (\%)$ 」とする。なお、リチウム二次電池用正極活物質粉体を $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後のレーザー回折・散乱法による頻度粒度分布において、 $P2 / P1$ の値が0.1であるリチウム二次電池用正極活物質粉体とは、 $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理を行ったことに

30

40

50

より得られたリチウム二次電池用正極活物質粉体を指すのではなく、リチウム二次電池用正極活物質粉体を $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理試験をした場合に、レーザー回折・散乱法による頻度粒度分布において、 $P 2 / P 1$ の値が 0.1 になるという物性値を有しているリチウム二次電池用正極活物質粉体を指す。同様に、リチウム二次電池用正極活物質粉体を $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理した後のレーザー回折・散乱法による頻度粒度分布において、 $D 2 / D 1$ の値が 0.1 であるリチウム二次電池用正極活物質粉体とは、 $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理を行ったことにより得られたリチウム二次電池用正極活物質粉体を指すのではなく、リチウム二次電池用正極活物質粉体を $3 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で圧縮処理試験をした場合に、レーザー回折・散乱法による頻度粒度分布において、 $D 2 / D 1$ の値が 0.1 になるという物性値を有しているリチウム二次電池用正極活物質粉体を指す。

10

【0029】

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体の $B E T$ 比表面積は、 $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。リチウム二次電池用正極活物質粉体の $B E T$ 比表面積が上記の範囲にあることにより、リチウム二次電池の安全性が高くなる。

【0030】

また、リチウム二次電池用正極活物質粉体に残存する炭酸リチウムの量は、 0.5 質量%以下、好ましくは 0.4 質量%以下である。また、リチウム二次電池用正極活物質粉体に残存する水酸化リチウムの量は、 0.5 質量%以下、好ましくは 0.4 質量%以下である。リチウム二次電池用正極活物質粉体に残存する炭酸リチウムと水酸化リチウムの量が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の膨れを抑えることができ、安全性を向上させることができる。

20

【0031】

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、リチウム二次電池の安全性及びサイクル特性をいっそう向上させることを目的として、更に、 $N i$ 、 $M n$ 及び $C o$ 以外の原子番号 11 以上の元素から選ばれる $M e$ 元素の 1 種又は 2 種以上を含有することができる。

【0032】

前記 $M e$ 元素としては、 $N i$ 、 $M n$ 及び $C o$ 以外の原子番号 11 以上の元素であり、好ましくは、 $M g$ 、 $C a$ 、 $A l$ 、 $S i$ 、 P 、 $T i$ 、 $F e$ 、 $G a$ 、 $Z r$ 、 $N b$ 、 $M o$ 、 $S n$ 、 W 及び $B i$ から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素が挙げられる。

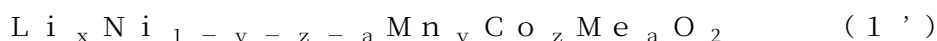
30

【0033】

これら $M e$ 元素は、酸化物、複合酸化物、硫酸塩、リン酸塩、フッ化物等の形態でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面に存在していてもよく、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子内部に固溶して存在していてもよく、更に粒子内部及び粒子表面の両方に存在していてもよい。

【0034】

$M e$ 元素を含有した本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、好ましくは下記一般式 (1') :



40

(式中、 $M e$ は $N i$ 、 $M n$ 及び $C o$ 以外の原子番号 11 以上の元素を示す。 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ 、 a は $0 \leq a \leq 0.1$ を示す。但し、 $y + z + a < 1.0$ である。)

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているものである。

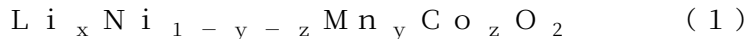
【0035】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体は、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を含有し、固形分の平均粒径が $0.8 \sim 1.5 \mu m$ であるスラリーを、噴霧乾燥して、 $B E T$ 比表面積が $50 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、且つ、圧縮破壊強度が $0.6 \sim 2.0 \text{ MPa}$ である噴霧乾燥物を得る噴霧乾燥工程と、

50

該噴霧乾燥物と、リチウム化合物と、を混合して、焼成原料混合物を得る焼成原料混合工程と、

該焼成原料混合物を焼成し、下記一般式（１）：



（式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0 < z \leq 0.5$ を示す。但し、 $y + z < 1.0$ である。）

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子で構成されているリチウム二次電池用正極活物質粉体を得る焼成工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法を行うことにより製造される。

10

【００３６】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉末の製造方法に係る噴霧乾燥工程は、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を含有するスラリーを、噴霧乾燥して、噴霧乾燥物を得る工程である。

【００３７】

噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥されるスラリーは、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を含有し、これらの化合物を固形分とするスラリーである。

【００３８】

噴霧乾燥工程に係るニッケル化合物は、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のニッケル源となる化合物である。ニッケル化合物としては、特に制限されず、例えば、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 等のニッケルの水酸化物や酸化物； $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等のニッケルの無機塩；脂肪酸ニッケル等の有機ニッケル化合物などが挙げられる。これらのうち、ニッケル化合物としては、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が工業原料として安価に入手できる点、及び反応性が高いという点から好ましい。無論、ニッケル源として複数種のものを使用してもよい。噴霧乾燥工程に係るニッケル化合物は、分散媒に難溶性の化合物であることが好ましい。

20

【００３９】

噴霧乾燥工程に係るマンガン化合物は、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のマンガン源となる化合物である。マンガン化合物としては、特に制限されず、例えば、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnOOH 等のマンガンの水酸化物や酸化物； MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 等のマンガンの無機塩；ジカルボン酸マンガン、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン等の有機マンガン化合物などが挙げられる。これらのうち、マンガン化合物としては、 MnCO_3 や MnO_2 が高い反応性を有している点から好ましい。無論、マンガン源として複数種のものを使用してもよい。噴霧乾燥工程に係るマンガン化合物は、分散媒に難溶性の化合物であることが好ましい。

30

【００４０】

噴霧乾燥工程に係るコバルト化合物は、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のコバルト源となる化合物である。コバルト化合物としては、特に制限されず、例えば、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等のコバルトの水酸化物や酸化物； $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等のコバルトの無機塩； $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等の有機コバルト化合物などが挙げられる。これらのうち、コバルト化合物としては、 CoOOH が焼成工程の際に NO_x 、 SO_x 等の有害ガスを発生させない点で好ましく、さらには工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で好ましい。無論、コバルト源として複数種のものを使用してもよい。噴霧乾燥工程に係るコバルト化合物は、分散媒に難溶性の化合物であることが好ましい。

40

【００４１】

噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥されるスラリーでは、分散媒に、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物が分散されている。分散媒としては、水、水に水溶性有機溶媒が配合されている水溶液が挙げられる。

50

【0042】

噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥されるスラリー中のニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物の含有比は、どのような組成比のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を製造するかにより、適宜選択されるが、原子換算のモル比で、 $Ni / (Ni + Mn + Co)$ が 0.5 以上 1 未満、好ましくは 0.5 以上 0.95 以下、 $Mn / (Ni + Mn + Co)$ が 0 より大きく 0.5 以下、好ましくは 0 より大きく 0.4 以下、 $Co / (Ni + Mn + Co)$ が 0 より大きく 0.5 以下、好ましくは 0 より大きく 0.4 以下である。

【0043】

噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥されるスラリーの固形分濃度は、スラリー全体に対する固形分の質量割合で、好ましくは 5～60 質量%、特に好ましくは 10～50 質量%、更に好ましくは 15～40 質量%である。

10

【0044】

噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥されるスラリーは、他に、ポイズ 2100（花王社製）、SN5468（サンノプロ社製）等の分散剤等の添加剤を含有することができる。

【0045】

噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥されるスラリー中の固形分の平均粒径は、0.8～1.5 μm 、好ましくは 0.9～1.4 μm である。スラリー中の固形分の平均粒径が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の容量維持率が高くなる。

なお、噴霧乾燥工程で、噴霧乾燥されるスラリーに後述する Me 元素を有する化合物を添加した場合は、スラリー中の固形分の平均粒径とは、ニッケル化合物粒子、マンガン化合物粒子、コバルト化合物粒子及び Me 元素を有する化合物粒子の平均粒径を示す。

20

【0046】

噴霧乾燥されるスラリーは、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を、分散媒中で、湿式粉碎することにより得られる。この湿式粉碎では、レーザー回折・散乱法により求められるスラリー中の固形分の平均粒径が、0.8～1.5 μm 、好ましくは 0.9～1.4 μm となるまで、湿式粉碎を行う。湿式粉碎では、湿式粉碎の条件を適宜選択することにより、スラリー中の固形分の平均粒径を制御することができる。

【0047】

湿式粉碎を行うための装置としては、メディアミルを用いることがスラリー中の固形分の平均粒径を前記範囲となるように制御する観点から好ましく、メディアミルとしては、ビーズミル、ボールミル、ペイントシェーカー、アトライタ、サンドミル等が挙げられる。

30

【0048】

例えば、ビーズミルを用いて湿式粉碎を行う場合、固形分濃度、分散剤の使用の有無や濃度、ビーズの粒径、ミル周波数、湿式粉碎の処理回数、投入速度等の湿式粉碎条件を、適宜選択することにより、湿式粉碎により得られるスラリー、すなわち、噴霧乾燥されるスラリー中の固形分の平均粒径を調節する。

【0049】

そして、噴霧乾燥工程では、固形分が所定の粒子性状となるように調節された上記スラリーを、噴霧乾燥することにより、噴霧乾燥物を得る。

40

【0050】

噴霧乾燥工程において、スラリーを噴霧乾燥する方法としては、スラリーの液滴を高温の気体中に噴霧して、スラリー中の分散媒を蒸発させることができる方法であれば、特に制限されず、通常の噴霧乾燥方法が用いられる。例えば、噴霧乾燥装置内に、乾燥用の気体を供給しつつ、装置内の温度を乾燥温度に保った状態で、回転ディスク、2流体及び4流体ノズル等の微粒化装置から、乾燥室内に、スラリーの液滴を噴霧する方法が挙げられる。

【0051】

噴霧乾燥工程において、スラリーを噴霧乾燥する際の乾燥温度は、好ましくは 150～

50

400℃、好ましくは200～400℃、特に好ましくは220～350℃である。スラリーを噴霧乾燥する際の乾燥温度が、150℃より低くなると噴霧乾燥物の生産量が低下するだけでなく、それを用いて得られるリチウム二次電池用正極活物質粉体の加圧密度が低くなる傾向があり、一方、乾燥温度が400℃を超えると目的とする噴霧乾燥物に変質する可能性がある。

【0052】

噴霧乾燥工程において、スラリーを噴霧する際のスラリーの液滴の大きさであるが、好ましくは噴霧乾燥物の径が5～50μm、特に好ましくは噴霧乾燥物の径が7～30μmとなるようなスラリーの液滴の径が選択される。

【0053】

噴霧乾燥工程を行い得られる噴霧乾燥物は、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物からなる造粒物であり、これらの化合物の凝集体である。

【0054】

噴霧乾燥工程では、噴霧乾燥して得られる噴霧乾燥物のBET比表面積を、50～110m²/g、好ましくは60～100m²/gに調節する。噴霧乾燥物のBET比表面積が上記範囲にあることによりリチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率が高くなる。噴霧乾燥工程における乾燥温度（入口温度）、導入するスラリーの送液速度、噴霧した液滴の大きさを決める微粒化装置の運転条件（回転ディスクの回転数やノズル式装置のスラリー圧や空気圧）等の乾燥条件、湿式粉碎工程で得られるスラリー中の固形分の平均粒径などを、適宜選択することにより、噴霧乾燥して得られる噴霧乾燥物のBET比表面積を、上記範囲に調節することができる。

【0055】

噴霧乾燥工程を行い得られる噴霧乾燥物は、適度の粒子強度を持った凝集体を形成している。通常、凝集体の圧縮破壊強度が高いほど、凝集体自体が崩れ難く、次工程の焼成原料混合工程で、噴霧乾燥物の形状をより保持した状態でリチウム化合物との混合が可能になるが、本発明者らによれば、リチウム二次電池の容量維持率の向上には、噴霧乾燥物の圧縮破壊強度に好適な範囲が存在し、また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉末を有利に製造することができることを見出した。噴霧乾燥工程を行い得られる噴霧乾燥物、すなわち、焼成原料混合工程でリチウム化合物と混合される噴霧乾燥物の圧縮破壊強度は、0.6～2.0MPa、好ましくは0.8～1.8MPaである。噴霧乾燥物の圧縮破壊強度が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率が高くなる。一方、噴霧乾燥物の圧縮破壊強度が、上記範囲を超えると、リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率が低くなり、また、上記範囲未満だと、リチウム化合物と混合する際に微細な粒子に解れてしまい、噴霧乾燥物の形状を維持したままリチウム化合物との均一混合が難しくなり、また、得られるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の二次粒子の粒径が小さくなる。なお、本発明において、圧縮破壊強度とは、島津製作所社製の微小圧縮試験機形式MCT-W500を用いることにより測定される。噴霧乾燥工程における乾燥温度（入口温度）、導入するスラリーの送液速度、噴霧した液滴の大きさを決める微粒化装置の運転条件（回転ディスクの回転数やノズル式装置のスラリー圧や空気圧）等の乾燥条件、湿式粉碎工程で得られるスラリー中の固形分の平均粒径などを、適宜選択することにより、噴霧乾燥して得られる噴霧乾燥物の圧縮破壊強度を、上記範囲に調節することができる。

【0056】

噴霧乾燥物の平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求められる平均粒径で、好ましくは5～50μm、特に好ましくは7～30μmである。噴霧乾燥物の平均粒径が上記範囲にあることにより、最終的に得られるリチウム二次電池用正極活物質粉体で電池を作製する際、電極への塗布工程の安定性が増し、必要以上の微粒の発生が抑えられ、電池の安全性が良好なものとなる。

【0057】

焼成原料混合工程は、噴霧乾燥物とリチウム化合物とを混合して、焼成原料混合物を得

10

20

30

40

50

る工程である。

【0058】

焼成原料混合工程に係るリチウム化合物は、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のリチウム源となる化合物である。リチウム化合物としては、特に制限されず、例えば、 LiOH 、 Li_2O 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等のリチウムの水酸化物や酸化物； Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiSO_4 等のリチウムの無機塩；アルキルリチウム、酢酸リチウム等の有機リチウム化合物などが挙げられる。これらのうち、リチウム化合物としては、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 などが好ましい。

【0059】

リチウム化合物の平均粒径は、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ である。リチウム化合物の平均粒径が上記範囲にあることにより、噴霧乾燥物との均一混合が可能になり、反応性が良好となる。

【0060】

噴霧乾燥物に対するリチウム化合物の混合量は、原子換算のモル比で、 Li/A が、 $0.98 \sim 1.20$ 、好ましくは $1.00 \sim 1.10$ 、特に好ましくは $1.01 \sim 1.05$ となる量である。なお、Aは、ニッケル、マンガン及びコバルトの原子換算の合計モル数を指す。

【0061】

噴霧乾燥工程を行い得られる噴霧乾燥物は、前述したようにニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物の凝集体であるが、前述したように適度の粒子強度を持った凝集体を形成しているため、焼成原料混合工程では、機械的手段により混合処理を行うことができる。また、噴霧乾燥物は、リチウム化合物との反応性に優れているため、電池膨れの原因となる炭酸リチウム及び水酸化リチウムの残存量が少ないリチウム二次電池用正極活物質粉体を得ることができる。

【0062】

焼成原料混合工程で、噴霧乾燥物とリチウム化合物とを混合する方法としては、例えば、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー及びリボンブレンダー、V型混合機等の装置等の機械的手段を用いて、噴霧乾燥物とリチウム化合物とを混合する方法が挙げられる。

【0063】

焼成工程は、焼成原料混合物を焼成して、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得る工程である。

【0064】

焼成工程において、焼成原料混合物を焼成する際の焼成温度は、 $750 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $870 \sim 950^\circ\text{C}$ である。焼成原料混合物の焼成温度が、上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の体積当たりの容量及び容量維持率が高くなる。焼成原料混合物を焼成する際の焼成時間は、 $1 \sim 30$ 時間、好ましくは $3 \sim 20$ 時間である。焼成原料混合物を焼成する際の焼成雰囲気は、特に制限されるものではなく、大気雰囲気又は酸素雰囲気が挙げられる。

【0065】

そして、焼成工程で、焼成原料混合物を焼成した後、適宜冷却し、必要に応じ解砕及び／又は粉碎すると、目的とするリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が得られる。なお、必要に応じて行う解砕及び／又は粉碎は、焼成原料混合物を焼成して得られるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が、もろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行う。

【0066】

また、本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム二次電池の安全性及びサイクル特性を一層向上させることを目的として、更に、Ni、Mn及びCo以外の原子番号11以上の元素から選ばれるMe元素を含む、Me元素を有する化合物の1種又は2種以上を、前記噴霧乾燥工程、又は前記焼成原料混合工程の何れかの工程、あるいは両方の工程に添加することができる。

10

20

30

40

50

【0067】

Me元素を有する化合物に係るMe元素としては、Ni、Mn及びCo以外の原子番号11以上の元素であり、好ましくは、Mg、Ca、Al、Si、P、Ti、Fe、Ga、Zr、Nb、Mo、Sn、W及びBiから選ばれる1種又は2種以上の元素が挙げられる。Me元素を有する化合物は、これらのMe元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、有機酸塩等が挙げられ、これは1種又は2種以上で用いられる。また、Me元素を有する化合物は、製造履歴は問わないが、可及的に不純物含有量が少ないものが好ましい。

【0068】

噴霧乾燥工程及び／又は焼成原料混合工程におけるMe元素を有する化合物の添加量は、原子換算のモル比で、 $Me / (Ni + Mn + Co)$ が0.0005～0.02、好ましくは0.001～0.01となる量である。

10

【0069】

なお、噴霧乾燥工程で添加するMe元素を有する化合物は、分散媒に難溶性の化合物であり、また、Me元素を有する化合物の添加は、噴霧乾燥されるスラリー中へ他の製造原料と同様に添加することが、得られる噴霧乾燥物のBET比表面積が前述した50～110m²/g、好ましくは60～100m²/gの範囲となることから好ましい。

【0070】

また、焼成原料混合工程で添加するMe元素を有する化合物は、分散媒に難溶性の化合物であっても分散媒に溶解する化合物のいずれであってもよい。また、焼成原料混合工程で添加するMe元素を有する化合物の平均粒径は、好ましくは0.1～50μm、特に好ましくは0.5～10μmである。Me元素を有する化合物の平均粒径が上記範囲にあることにより、噴霧乾燥物及びリチウム化合物との均一混合が可能になり、反応性が良好となる。

20

【0071】

焼成原料混合工程において、Me元素を有する化合物を添加する場合のリチウム化合物の添加量は、原子換算のモル比で、 $Li / (Ni + Mn + Co + Me)$ が0.98～1.20、好ましくは1.00～1.10、特に好ましくは1.01～1.05となる量である。

【0072】

なお、噴霧乾燥されるスラリー中の固形分の平均粒径、噴霧乾燥工程を行い得られる噴霧乾燥物の平均粒径、焼成原料混合工程で混合されるリチウム化合物の平均粒径、及び本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体の製造方法により得られるリチウム二次電池用正極活物質粉体（二次粒子）の平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求められる平均粒径であり、例えば、社名：日機装製、品名：マイクロトラックMT3300EXII粒度分析計、型式：MT EX-SDUを用いて測定される平均粒径である。レーザー回折・散乱法とは、スラリー又は粉体を分散媒に分散させたものにレーザー光を照射し、粒子に入射されて散乱した散乱光をディテクタで検出する。検出された散乱光の散乱角は、大きな粒子の場合は前方散乱（ $0 < \theta < 90^\circ$ ）となり、小さい粒子の場合は側方散乱又は後方散乱（ $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ）となる。測定された角度分布値から、入射光波長及び粒子の屈折率等の情報を用いて粒度分布を算出する。更に得られた粒度分布から平均粒径を算出する。測定の際に用いる分散剤としては例えば、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液が挙げられる。

30

40

【0073】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体に、本発明の効果を損なわない範囲の添加量で、 $LiCoO_2$ 等の他の正極活物質を含有させて、リチウム二次電池用の正極活物質として用いることもできる。

【0074】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用正極活物質粉体を正極活物質として用いるリチウム二次電池であり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含

50

有する非水電解質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものであり、正極合剤は正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、正極に本発明のリチウム二次電池用正極活物質粉体が均一に塗布されている。このため本発明に係るリチウム二次電池は、特にサイクル特性及び容量特性に優れる。

【0075】

正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70～100質量%、好ましくは90～98質量%が望ましい。

【0076】

正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

【0077】

導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50質量%、好ましくは2～30質量%である。

【0078】

結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50質量%、好ましくは5～15質量%である。

【0079】

フィラーは正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30質量%が好ましい。

【0080】

負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものではないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500μmとすることが好ましい。

【0081】

負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、Li-Co-Ni系材料等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ （式中、 M^1 はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。）、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 Li_xWO_2 （ $0 \leq x \leq 1$ ）、チタン酸リチウム等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等が挙げられる。

【0082】

セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、0.01～10μmである。セパレータの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば5～300μmである。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレータを兼ねるようなものであってもよい。

【0083】

リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブ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、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等

の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0084】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0085】

無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5-X$ 、 Li_2S-SiS_2-X 、 Li_2S-GeS_2-X 、 $Li_2S-Ga_2S_3-X$ 、 $Li_2S-B_2S_3-X$ 、（式中、Xは LiI 、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上）等が挙げられる。

【0086】

更に、無機固体電解質が非晶質（ガラス）の場合は、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、酸化リチウム（ Li_2O ）、硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）、酸化リン（ P_2O_5 ）、硼酸リチウム（ Li_3BO_3 ）等の酸素を含む化合物、 $Li_3PO_{4-x}N_{2x/3}$ （xは $0 < x < 4$ ）、 $Li_4SiO_{4-x}N_{2x/3}$ （xは $0 < x < 4$ ）、 $Li_4GeO_{4-x}N_{2x/3}$ （xは $0 < x < 4$ ）、 $Li_3BO_{3-x}N_{2x/3}$ （xは $0 < x < 3$ ）等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

【0087】

リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0088】

また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN，N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングルコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル、イオン性液体等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0089】

本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特にサイクル特性に優れたリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状で

あってもよい。

【0090】

本発明に係るリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器が挙げられる。

【実施例】

【0091】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0092】

(実施例1)

(イ) 湿式粉碎

オキシ水酸化コバルト（平均粒径14.0 μm）、炭酸マンガン（平均粒径27.3 μm）及び水酸化ニッケル（平均粒径20.3 μm）を、Ni:Mn:Coの原子換算のモル比が6:2:2となるように秤量し、純水を入れた攪拌用の容器に投入し、固形分濃度を40質量%となるように調製し、分散剤としてポイズ2100（花王）を固形分に対して5質量%投入した。次いで、得られた混合物を、デスパ混合機を用いて1時間混合して原料混合スラリーを得た。

得られた原料混合スラリーを、直径0.5 mmのジルコニアボールを85%の充填率で仕込んだビーズミル（シンマルエンタープライズ社製、ダイノーミル KD-6型）を用い、周速13.0 m/sの粉碎強度にて粉碎混合処理をおこない粉碎処理スラリーを作成した。

スラリー中の固形分の平均粒径を、レーザー回折・散乱法（日機装社製、マイクロトラックMT3300EXII粒度分析計、MT EX-SDU）により求めた。その結果を表1に示す。

【0093】

(ロ) 噴霧乾燥工程

次いで、入口の温度を240℃、ディスク周速97.8 m/sに設定したスプレードライヤー（大川原化工機社製、L-8、回転ディスク式）に、供給速度3.5 kg/hで粉碎処理スラリーを供給し、噴霧乾燥物を得た。得られた噴霧乾燥物の物性を表2に示す。なお、噴霧乾燥物の平均粒径を、レーザー回折・散乱法で求めた。

また、噴霧乾燥物の圧縮破壊強度（St (MPa)）を、微小圧縮破壊強度試験機（島津製作所社製、MCT-W500）を用いて測定した。試験条件は、試験荷重を10.0 mN、負荷速度0.05575 mN/sとし、直径50 μmの平面タイプの圧子を用いて、粒径既知の任意の粒子5個について測定し、下記式にしたがって求め、平均値を平均圧縮破壊強度とした。

$$St = 2.8P / \pi d^2 \quad (d (\mu m) : \text{粒子径、} P (N) : \text{粒子が破壊されたときに粒子にかかっていた荷重})$$

【0094】

(ハ) 焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物と炭酸リチウム（平均粒径6.1 μm）を噴霧乾燥物中のNi原子、Mn原子、Co原子の原子換算の合計のモル数（Ni+Mn+Co）に対するLi原子のモル数の比（Li/（Ni+Mn+Co））が1.01になるように秤量し、混合処理をおこない焼成原料混合物を得た。

得られた焼成原料混合物を925℃で10時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0095】

(実施例2)

(イ) 湿式粉碎

分散剤（ポイズ 2100）を固形分に対して 5 質量% 投入すること代えて、分散剤（ポイズ 2100）を固形分に対して 1 質量% 投入すること、及び固形分濃度を 40 質量% とすることに代えて、固形分濃度を 30 質量% とすること以外は、実施例 1 と同様の方法で湿式粉碎を行い、粉碎処理スラリーを作成した。得られた粉碎処理スラリーの物性を表 1 に示す。

(ロ) 噴霧乾燥工程

次いで、供給速度 3.5 kg/h で粉碎処理スラリーを供給することに代えて、供給速度 3.0 kg/h で粉碎処理スラリーを供給する以外は、実施例 1 と同様の方法で噴霧乾燥工程を行い、噴霧乾燥物を得た。得られた噴霧乾燥物の物性を表 2 に示す。

10

(ハ) 焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物を実施例 1 と同様に炭酸リチウムと混合し、得られた焼成原料混合物を 925℃ で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0096】

(実施例 3)

(イ) 湿式粉碎

周速 13.0 m/s の粉碎強度で粉碎混合処理を行うことに代えて、周速 14.7 m/s の粉碎強度で粉碎混合処理を行うこと、及び固形分濃度を固形分濃度を 40 質量% とすることに代えて、固形分濃度を 25 質量% とすること以外は実施例 1 と同様の方法で湿式粉碎を行い、粉碎処理スラリーを作成した。得られた粉碎処理スラリーの物性を表 1 に示す。

20

(ロ) 噴霧乾燥工程

次いで、入口の温度を 330℃、ディスク周速 104.7 m/s に設定したスプレードライヤー（大川原化工機社製、OC-20、回転ディスク式）に、供給速度 66.7 kg/h で粉碎処理スラリーを供給して噴霧乾燥をおこない、噴霧乾燥物を得た。得られた噴霧乾燥物の物性を表 2 に示す。

(ハ) 焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物を実施例 1 と同様に炭酸リチウムと混合し、得られた焼成原料混合物を 950℃ で 7 時間、大気下にて焼成を行い、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

30

【0097】

(実施例 4)

(イ) 湿式粉碎

オキシ水酸化コバルト（平均粒径 14.0 μm）、炭酸マンガン（平均粒径 27.3 μm）、水酸化ニッケル（平均粒径 20.3 μm）及び Me 元素を有する化合物としてリン酸カルシウム（平均粒径 7.9 μm）を、Ni:Mn:Co:Ca の原子換算のモル比が 6:2:2:0.025 となるように秤量し、純水を入れた攪拌用の容器に投入し、固形分濃度を 25 質量% となるように調製し、分散剤としてポイズ 2100（花王）を固形分に対して 5 質量% 投入した。次いで、得られた混合物を、デスパ混合機を用いて 1 時間混合して原料混合スラリーを得た。

40

得られた原料混合スラリーを、直径 0.5 mm のジルコニアボールを 85% の充填率で仕込んだビーズミル（シンマルエンタープライズ社製、ダイノーミル KD-6 型）を用い、周速 11.4 m/s の粉碎強度にて粉碎混合処理を行い粉碎処理スラリーを作成した。

スラリー中の固形分の平均粒径を、レーザー回折・散乱法（日機装社製、マイクロトラック MT3300 EXII 粒度分析計、MT EX-SDU）により求めた。その結果を表 1 に示す。

(ロ) 噴霧乾燥工程

次いで、入口の温度を 240℃、ディスク周速 62.2 m/s に設定したスプレードラ

50

イヤー（大川原化工機社製、L-8、回転ディスク式）に、供給速度 2.8 kg/h で粉碎処理スラリーを供給し、噴霧乾燥物を得た。得られた噴霧乾燥物の物性を表 2 に示す。

（ハ）焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物と炭酸リチウム（平均粒径 $6.1 \mu\text{m}$ ）を噴霧乾燥物中の Ni 原子、 Mn 原子、 Co 原子及び Ca 原子の原子換算の合計のモル数に対する Li 原子のモル数の比（ $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co} + \text{Ca})$ ）が 1.01 になるように秤量し、混合処理を行い焼成原料混合物を得た。

得られた焼成原料混合物を 925°C で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0098】

10

（実施例 5）

（イ）湿式粉碎

オキシ水酸化コバルト（平均粒径 $14.0 \mu\text{m}$ ）、炭酸マンガン（平均粒径 $27.3 \mu\text{m}$ ）、水酸化ニッケル（平均粒径 $20.3 \mu\text{m}$ ）及び Me 元素を有する化合物として二酸化ジルコニウム（平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ ）を、 $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Zr}$ の原子換算のモル比が $6 : 2 : 2 : 0.05$ となるように秤量したこと以外は実施例 4 と同じ方法で行った。スラリー中の固形分の平均粒径を、レーザー回折・散乱法（日機装社製、マイクロトラック MT3300EXII 粒度分析計、 MTEx-SDU ）により求めた。その結果を表 1 に示す。

（ロ）噴霧乾燥工程

20

実施例 4 と同じ方法で行った。得られた噴霧乾燥物の物性を表 2 に示す。

【0099】

（ハ）焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物と炭酸リチウム（平均粒径 $6.1 \mu\text{m}$ ）を噴霧乾燥物中の Ni 原子、 Mn 原子、 Co 原子及び Zr 原子の原子換算の合計のモル数に対する Li 原子のモル数の比（ $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co} + \text{Zr})$ ）が 1.01 になるように秤量し、混合処理を行い焼成原料混合物を得た。

得られた焼成原料混合物を 925°C で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0100】

30

（実施例 6）

（イ）湿式粉碎 及び（ロ）噴霧乾燥工程

実施例 1 と同様にして噴霧乾燥物を得た。

【0101】

（ハ）焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物と炭酸リチウム（平均粒径 $6.1 \mu\text{m}$ ）及び Me 元素を有する化合物としてリン酸カルシウム（平均粒径 $7.9 \mu\text{m}$ ）とを用い、炭酸リチウムを、 Ni 原子、 Mn 原子、 Co 原子及び Ca 原子の原子換算の合計のモル数に対する Li 原子のモル数の比（ $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co} + \text{Ca})$ ）が 1.01 になるように秤量し、また、リン酸カルシウムを、 Ni 原子、 Mn 原子及び Co 原子の原子換算の合計のモル数に対する Ca 原子のモル数の比（ $\text{Ca} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）が 0.0025 になるように秤量した。

40

これらの噴霧乾燥物、炭酸リチウム及びリン酸カルシウムを、混合処理することにより焼成原料混合物を得た。

得られた焼成原料混合物を 925°C で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0102】

（実施例 7）

（イ）湿式粉碎 及び（ロ）噴霧乾燥工程

実施例 1 と同様にして噴霧乾燥物を得た。

50

【0103】

(ハ) 焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物と炭酸リチウム（平均粒径 $6.1 \mu\text{m}$ ）及び Me 元素を有する化合物として二酸化ジルコニウム（平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ ）とを用い、炭酸リチウムを、 Ni 原子、 Mn 原子、 Co 原子及び Zr 原子の原子換算の合計のモル数に対する Li 原子のモル数の比（ $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co} + \text{Zr})$ ）が 1.01 になるように秤量し、また、二酸化ジルコニウムを、 Ni 原子、 Mn 原子及び Co 原子の原子換算の合計のモル数に対する Zr 原子のモル数の比（ $\text{Zr} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）が 0.005 になるように秤量した。

これらの噴霧乾燥物、炭酸リチウム及び二酸化ジルコニウムを、混合処理することにより焼成原料混合物を得た。

得られた焼成原料混合物を 925°C で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0104】

(比較例 1)

(イ) 湿式粉碎

分散剤（ボイズ 2100）を固形分に対して 5 質量% 投入すること代えて、分散剤（ボイズ 2100）を固形分に対して 13 質量% 投入すること、固形分濃度を 40 質量% とすることに代えて、固形分濃度を 30 質量% とすること、及び周速 13.0 m/s の粉碎強度で粉碎混合処理を行うことに代えて、周速 16.3 m/s の粉碎強度で粉碎混合処理を行うこと以外は、実施例 1 と同様の方法で粉碎混合処理を行い、処理後のスラリーを用いて、同条件にて粉碎混合処理を繰り返し、処理回数を 6 回行い、粉碎処理スラリーを作成した。得られた粉碎処理スラリーの物性を表 1 に示す。

(ロ) 噴霧乾燥工程

次いで、ディスク周速を 97.8 m/s とすることに代えて、ディスク周速を 88.9 m/s とすること、及び送液速度を 3.5 kg/h とすることに代えて、送液速度を 2.8 kg/h とすること以外は、実施例 1 と同様の方法で噴霧乾燥を行い、噴霧乾燥物を得た。得られた噴霧乾燥物の物性を表 2 に示す。

(ハ) 焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物を実施例 1 と同様に炭酸リチウムと混合し、得られた焼成原料混合物を 925°C で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0105】

(比較例 2)

(イ) 湿式粉碎

周速 13.0 m/s の粉碎強度で粉碎混合処理を行うことに代えて、周速 11.4 m/s の粉碎強度で粉碎混合処理を行うこと、及び固形分濃度を 40 質量% とすることに代えて、固形分濃度を 25 質量% とすること以外は、実施例 1 と同様の方法で湿式粉碎を行い、粉碎処理スラリーを作成した。得られた粉碎処理スラリーの物性を表 1 に示す。

(ロ) 噴霧乾燥工程

次いで、入口温度を 240°C とすることに代えて入口温度を 120°C とすること、ディスク周速を 97.8 m/s とすることに代えて、ディスク周速を 71.1 m/s とすること、及び送液速度を 3.5 kg/h とすることに代えて送液速度を 2.8 kg/h とすること以外は、実施例 1 と同様の方法で噴霧乾燥を行い、噴霧乾燥物を得た。得られた噴霧乾燥物の物性を表 2 に示す。

(ハ) 焼成原料混合工程・焼成工程

得られた噴霧乾燥物を実施例 1 と同様に炭酸リチウムと混合し、得られた焼成原料混合物を 925°C で 10 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉碎、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0106】

(比較例 3)

市販の $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co}$ 比率が 6 : 2 : 2 の混合粉体 (OMG 社製、 $10.6 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $6.3 \text{ m}^2 / \text{g}$) を用い、炭酸リチウム (平均粒径 $6.1 \mu\text{m}$) を Ni 原子、 Co 原子、 Mn 原子の合計の原子モル数に対する Li 原子のモル比 ($\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$) が 1.03 になるように秤量し、混合して、焼成原料混合物を得た。

得られた焼成原料混合物を 950°C で 7 時間、大気下にて焼成し、冷却後、該焼成物を粉砕、分級して正極活物質粉体試料を得た。

【0107】

< 正極活物質粉体の物性評価 >

実施例及び比較例で得られた正極活物質粉体について、平均粒径、BET 比表面積、加圧密度、残留 LiOH 含有量、残留 Li_2CO_3 量を求めた。その結果を表 4 に示す。

10

(平均粒径の測定)

レーザー回折・散乱法 (日機装社製、マイクロトラック MT3300EXII 粒度分析計、MT EX-SDU) により求めた。

(BET 比表面積の測定)

流動式比表面積自動測定装置 (島津製作所社製、フローソープ) により求めた。

(加圧密度の測定)

試料 3 g を計り採り直径 1.5 cm の両軸成形器内に投入し、プレス機を用いて $3 \text{ ton} / \text{cm}^2$ の圧力を 1 分間加えた状態で、圧縮物の高さを測定し、その高さから計算される圧縮物の見かけ体積と計り採った試料の質量とから、試料の加圧密度を算出した。

20

(残留 LiOH 量と残留 Li_2CO_3 量の測定)

試料 5 g、純水 100 g をビーカーに計り採りマグネチックスターラーを用いて 5 分間分散させた。次いでこの分散液をろ過し、そのろ過液 30 ml を自動滴定装置 (平沼産業社製、COMTITE-2500) にて 0.1 N-HCl で滴定し、残留 LiOH 量及び残留 Li_2CO_3 量を算出した。

【0108】

【表 1】

	スラリー中の原料のモル比					分散剤投入量 (質量%)	粉碎条件			スラリーの物性	
	Ni	Mn	Co	Ca	Zr		周速 (m/s)	送液流量 (kg/min)	パス回数	固形分の平均粒径 (μm)	固形分濃度 (質量%)
実施例1	6	2	2	0	0	5	13.0	2.8	1	0.83	40
実施例2	6	2	2	0	0	1	13.0	2.8	1	1.03	30
実施例3	6	2	2	0	0	5	14.7	2.8	1	1.02	25
実施例4	6	2	2	0.025	0	5	11.4	2.8	1	1.14	25
実施例5	6	2	2	0	0.05	5	11.4	2.8	1	1.14	25
実施例6	6	2	2	0	0	5	13.0	2.8	1	0.83	40
実施例7	6	2	2	0	0	5	13.0	2.8	1	0.83	40
比較例1	6	2	2	0	0	13	16.3	2.8	6	0.80	30
比較例2	6	2	2	0	0	5	11.4	2.8	1	1.09	25

【0109】

10

20

30

【表 2】

	噴霧乾燥装置条件				噴霧乾燥物の物性		
	装置	入口温度 (°C)	ディスク 周速 (m/s)	送液速度 (kg/h)	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	平均圧縮 破壊強度 (MPa)
実施例1	L-8	240	97.8	3.5	20.8	82	1.0
実施例2	L-8	240	97.8	3.0	18.6	78	0.6
実施例3	OC-20	330	104.7	66.7	27.9	89	1.5
実施例4	L-8	240	62.2	2.8	27.6	84	1.4
実施例5	L-8	240	62.2	2.8	28.7	84	1.8
実施例6	L-8	240	97.8	3.5	20.8	82	1.0
実施例7	L-8	240	97.8	3.5	20.8	82	1.0
比較例1	L-8	240	88.9	2.8	21.3	109	3.2
比較例2	L-8	120	71.1	2.8	25.4	74	2.1
比較例3	—	—	—	—	10.6	6.3	28.4

10

【0110】

20

【表 3】

	焼成条件				
	Li/(Ni+Mn+Co+Me)	Me/(Ni+Mn+Co)	Me原子	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)
実施例1	1.01	—	—	925	10
実施例2	1.01	—	—	925	10
実施例3	1.01	—	—	950	7
実施例4	1.01	0.0025	Ca	925	10
実施例5	1.01	0.005	Zr	925	10
実施例6	1.01	0.0025	Ca	925	10
実施例7	1.01	0.005	Zr	925	10
比較例1	1.01	—	—	925	10
比較例2	1.01	—	—	925	10
比較例3	1.03	—	—	950	7

30

【0111】

【表 4】

	正極活物質粉体の特性				
	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	加圧密度 (g/cm^3)	LiOH量 (質量%)	Li_2CO_3 量 (質量%)
実施例1	15.5	0.29	3.57	0.07	0.18
実施例2	14.7	0.35	3.66	0.07	0.17
実施例3	19.8	0.29	3.64	0.09	0.20
実施例4	21.2	0.29	3.62	0.03	0.13
実施例5	22.1	0.22	3.63	0.03	0.14
実施例6	16.7	0.29	3.59	0.05	0.18
実施例7	16.6	0.28	3.60	0.07	0.17
比較例1	15.7	0.26	3.37	0.07	0.23
比較例2	20.9	0.19	3.52	0.06	0.22
比較例3	11.2	0.27	3.51	0.08	0.29

10

【0112】

20

実施例及び比較例で得られた正極活物質粉体について、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、実施例1～7及び比較例1～3で得られた正極活物質粉体は、いずれも、一次粒子が凝集した二次粒子であることが確認された。

【0113】

<正極活物質粉体の圧縮処理前後の物性評価>

(大粒子側の極大頻度値に対する小粒子側の極大頻度値の比の測定)

試料3gを計り採り直径1.5cmの両軸成形器内に投入し、プレス機を用いて3ton/cm²の圧力を1分間加えて圧縮処理を行い、圧縮処理品を得た。

得られた圧縮処理品を乳鉢で粉砕した後に、粒度分布測定をおこない、大粒子側の極大頻度値(P1(%))と小粒子側の極大頻度値(P2(%))を求め、頻度値の比(P2/P1)を算出した。

30

更に、P1(%)の粒子径(D1(μm))とP2(%)の粒子径(D2(μm))を求め、粒子径の比(D2/D1)を算出した。また、その結果を表5に示す。

なお、レーザー回折・散乱法(測定装置:日機装社製、マイクロトラックMT3300EXII粒度分析計、MT EX-SDU、分散媒:水、超音波ホモジナイザーで1分前処理)により、体積頻度粒度分布を測定した。体積頻度粒度分布測定では、2000 μm から0.023 μm までの間の粒子を、表6に示す132チャンネルの粒子径の分布帯に分割した。

【0114】

【表 5】

	平均粒径 (μm)		大粒子側		小粒子側		P2/P1	D2/D1
	圧縮 処理前	圧縮 処理後	極大 頻度値 P1 (%)	極大頻度値 の粒径 D1 (μm)	極大 頻度値 P2 (%)	極大頻度値 の粒径 D2 (μm)		
実施例1	15.5	12.7	6.7	15.6	1.7	2.5	0.25	0.16
実施例2	14.7	13.0	7.5	15.6	1.3	3.0	0.17	0.19
実施例3	19.8	17.8	6.7	22.0	0.9	5.5	0.14	0.25
実施例4	21.2	18.2	7.1	24.0	1.2	2.5	0.17	0.10
実施例5	22.1	18.2	5.5	26.2	1.7	2.3	0.31	0.09
実施例6	16.7	14.5	6.8	18.5	1.1	2.3	0.16	0.12
実施例7	16.6	13.6	6.2	18.5	1.9	2.3	0.31	0.12
比較例1	15.7	10.8	5.3	15.6	2.2	2.5	0.42	0.16
比較例2	20.9	16.3	6.2	20.2	極大値無し		—	—
比較例3	10.8	9.6	7.9	11.0	極大値無し		—	—

10

【0 1 1 5】

20

【表 6】

No.	粒径 (μm)	No.	粒径 (μm)	No.	粒径 (μm)	No.	粒径 (μm)
1	2000	41	62.23	81	1.945	121	0.061
2	1826	42	57.06	82	1.783	122	0.056
3	1674	43	52.33	83	1.635	123	0.051
4	1535	44	47.98	84	1.499	124	0.047
5	1408	45	44.00	85	1.375	125	0.043
6	1291	46	40.35	86	1.261	126	0.039
7	1184	47	37.00	87	1.156	127	0.036
8	1086	48	33.96	88	1.060	128	0.033
9	995.0	49	31.11	89	0.972	129	0.030
10	913.0	50	28.53	90	0.892	130	0.028
11	837.2	51	26.16	91	0.818	131	0.026
12	767.7	52	23.99	92	0.750	132	0.023
13	704.0	53	22.00	93	0.688	—	—
14	645.6	54	20.17	94	0.630	—	—
15	592.0	55	18.50	95	0.578	—	—
16	542.9	56	16.96	96	0.530	—	—
17	497.8	57	15.56	97	0.486	—	—
18	456.5	58	14.27	98	0.446	—	—
19	418.6	59	13.08	99	0.409	—	—
20	383.9	60	12.00	100	0.375	—	—
21	352.0	61	11.00	101	0.344	—	—
22	322.8	62	10.09	102	0.315	—	—
23	296.0	63	9.250	103	0.289	—	—
24	271.4	64	8.482	104	0.265	—	—
25	248.9	65	7.778	105	0.243	—	—
26	228.2	66	7.133	106	0.223	—	—
27	209.3	67	6.541	107	0.204	—	—
28	191.9	68	5.998	108	0.187	—	—
29	176.0	69	5.500	109	0.172	—	—
30	161.4	70	5.044	110	0.158	—	—
31	148.0	71	4.625	111	0.145	—	—
32	135.7	72	4.241	112	0.133	—	—
33	124.5	73	3.889	113	0.122	—	—
34	114.1	74	3.566	114	0.111	—	—
35	104.7	75	3.270	115	0.102	—	—
36	95.96	76	2.999	116	0.094	—	—
37	88.00	77	2.750	117	0.086	—	—
38	80.70	78	2.522	118	0.079	—	—
39	74.00	79	2.312	119	0.072	—	—
40	67.86	80	2.121	120	0.066	—	—

10

20

30

40

【0116】

<電池性能試験>

(リチウム二次電池の作製)

実施例 1～7 及び比較例 1～3 で得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 95 質量%、黒鉛粉末 2.5 質量%、ポリフッ化ビニリデン 2.5 質量%を混合して、これを N-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径 15 mm の円盤に打ち抜いて正極板

50

を得た。

この正極板を用いて、セパレータ、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してコイン型リチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの25:60:15混合溶媒1リットルに LiPF_6 を1モル溶解したものを使用した。

【0117】

(電池性能の評価)

作製したリチウム二次電池を室温(25℃)にて下記条件で作動させ、下記の電池性能を評価した。

＜サイクル特性及び容量特性の評価＞

正極に対して0.5Cで4.3Vまで充電させ、引き続いて4.3Vで充電保持させる、全充電時間5時間の定電流定電圧充電した後、0.2Cで2.7Vまで放電させる定電流放電する充放電工程を1サイクルとして1サイクル毎の放電容量を計測した。このサイクルを20サイクル繰り返し、1サイクル目と20サイクル目のそれぞれの放電容量から、下記一般式より容量維持率を算出した。なお、1サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。結果を表7に示す。

容量維持率(%) = (20サイクル目の放電容量(mAh/g) / 1サイクル目の放電容量(mAh/g)) × 100

また、初期放電容量と電極密度より下記一般式から体積当りの放電容量を求めた。

体積当りの放電容量(mAh/cm³) = 1サイクル目の放電容量(mAh/g) × 電極密度(g/cm³) × 0.95 (塗工剤中の活物質量の割合)

なお、電極密度は、測定対象試料から作製した電極の質量と厚みを測定し、ここから、集電体の厚みと質量を差し引いて、正極材の密度として算出した。正極材はリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物95質量%、黒鉛粉末2.5質量%、ポリフッ化ビニリデン2.5質量%との混合物であり、電極作製時のプレス圧は線圧で0.6ton/cmとした。

【0118】

【表7】

	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	電極密度 (g/cm ³)	体積当りの放電容量 (mAh/cm ³)
実施例1	172	92.4	3.18	520
実施例2	169	93.0	3.24	520
実施例3	169	93.5	3.19	512
実施例4	166	95.5	3.20	505
実施例5	167	94.2	3.20	508
実施例6	165	95.6	3.22	505
実施例7	166	93.7	3.20	505
比較例1	166	91.4	3.02	476
比較例2	168	91.9	3.16	504
比較例3	164	92.2	3.15	491

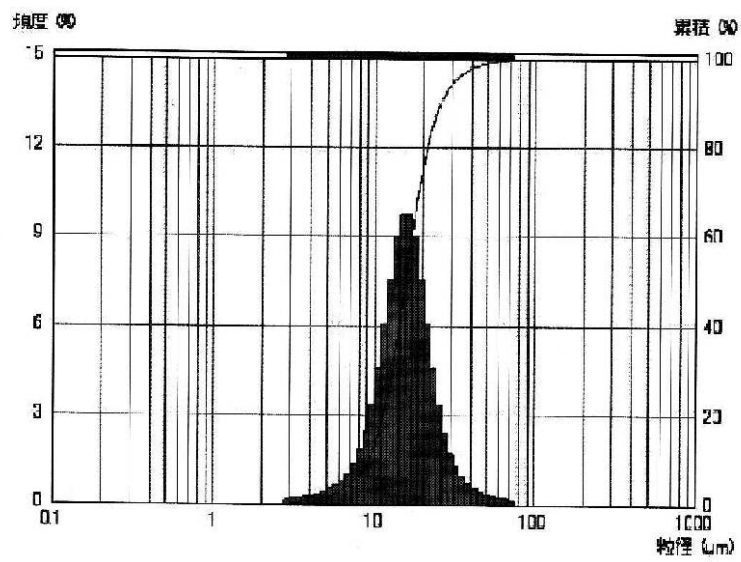
表7の結果から、本発明で得られるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いることにより(実施例1～7)、リチウム二次電池の容量維持率及び体積当りの放電容量を高くすることができることが分かる。

【産業上の利用可能性】

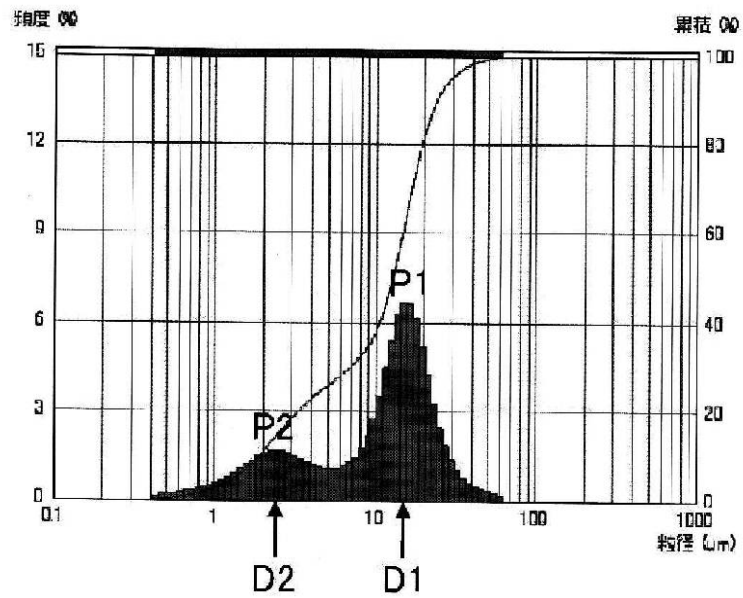
【0119】

本発明によれば、体積当たりの容量及び容量維持率の高いリチウム二次電池を製造することができる。

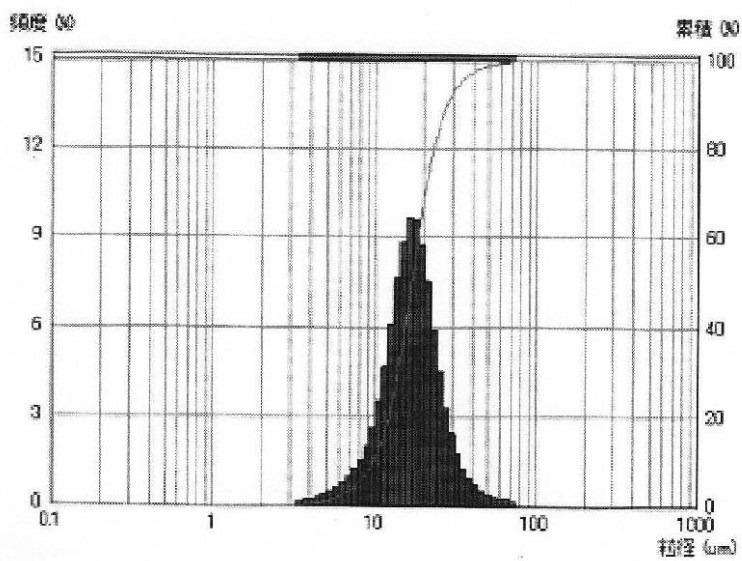
【図 1】



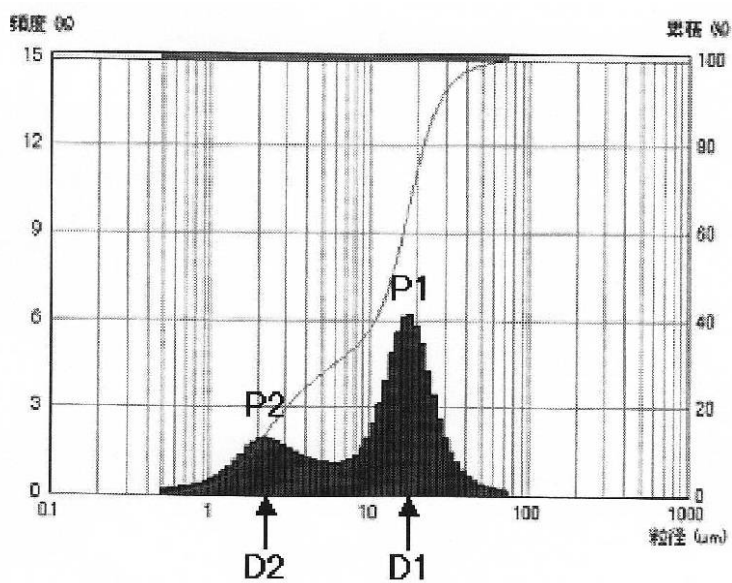
【図 2】



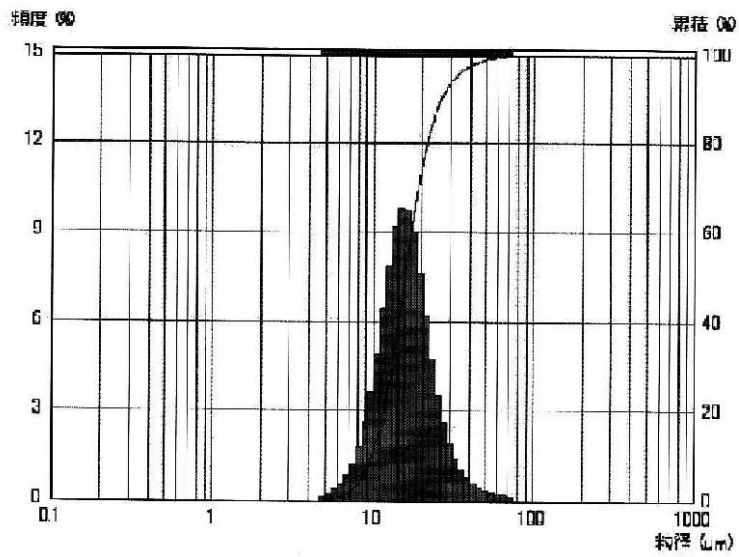
【図 3】



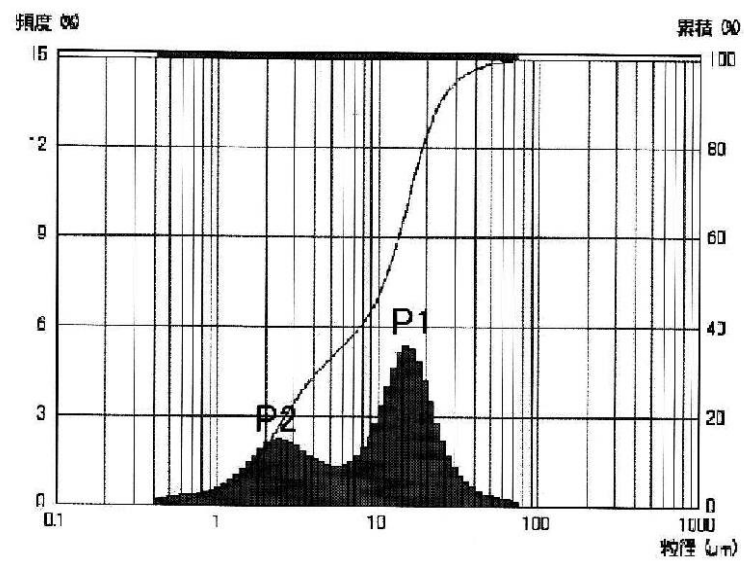
【図 4】



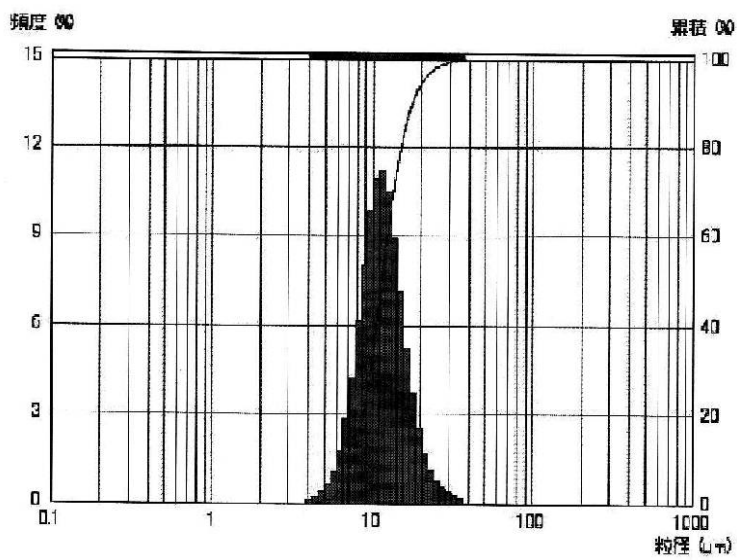
【図 5】



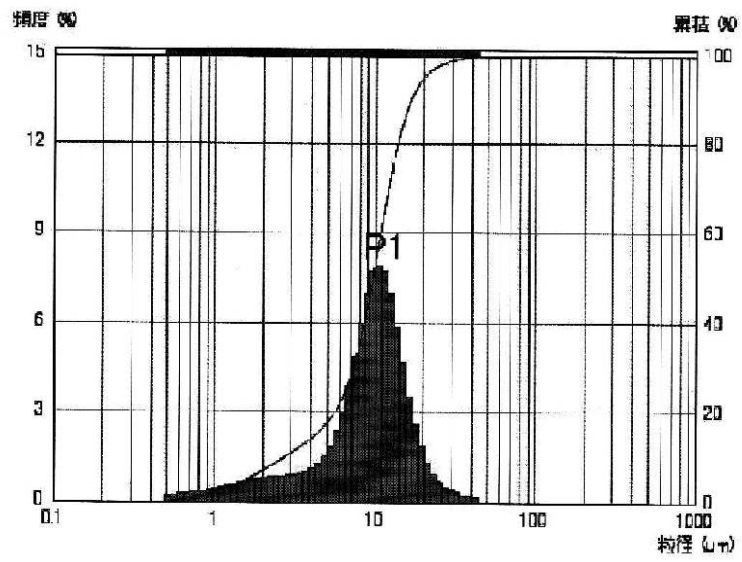
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA16 CA08 CA09 CB12 FA02 FA17 FA19 GA02 GA03
GA10 GA22 HA01 HA02 HA05 HA07 HA14 HA15