

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5134292号  
(P5134292)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int. Cl. F I  
 H O 1 M 4/525 (2010.01) H O 1 M 4/52 1 O 2  
 C O 1 G 53/00 (2006.01) C O 1 G 53/00 A

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2007-159450 (P2007-159450)	(73) 特許権者	000230593
(22) 出願日	平成19年6月15日(2007.6.15)		日本化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-147160 (P2008-147160A)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(43) 公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)	(74) 代理人	100069017
審査請求日	平成22年5月24日(2010.5.24)		弁理士 渡辺 徳廣
(31) 優先権主張番号	特願2006-312121 (P2006-312121)	(72) 発明者	栗野 英和
(32) 優先日	平成18年11月17日(2006.11.17)		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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	福知 稔
			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	安部 祐貴
			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

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、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム化合物、遷移金属化合物及びMg又はAl原子を含む金属化合物とを混合し、次いで焼成して得られたMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、前記Mg又はAl原子を含む金属化合物として金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と、前記金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用し、前記第1の金属化合物(MC<sub>1</sub>)に対する第2の金属化合物(MC<sub>2</sub>)の添加量(MC<sub>2</sub>/MC<sub>1</sub>)が第1の金属化合物中の金属原子に対する第2の金属化合物中の金属原子に対する割合で、金属原子として20~500重量%として得られたリチウム遷移金属複合酸化物からなり、且つ前記Mg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物におけるMg又はAl原子の含有量は金属原子として0.01~1.0重量%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。

10

【請求項2】

前記リチウム遷移金属複合酸化物に含有されている水に溶出する遊離のアニオンの含有量が5000ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、前記第1の金属化合物中の金属原子および第2の金属化合物中の金属原子が、Li<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Me<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(式中、MeはCo以外の遷移金属元素を示す。xは、0.90 ≤ x ≤ 1.2の範囲内の数を表し、yは、0 ≤ y ≤ 0.05の

20

範囲内の数を示す。)からなるリチウム遷移金属酸化物に含有されていることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】

リチウム化合物、遷移金属化合物及びMg又はAl原子を含む金属化合物とを混合し、次いで焼成を行うMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法において、前記Mg又はAl原子を含む金属化合物として金属のハロゲン化物、燐酸塩及び燐酸水素塩、硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用し、前記第1の金属化合物(MC<sub>1</sub>)に対する第2の金属化合物(MC<sub>2</sub>)の添加量(MC<sub>2</sub>/MC<sub>1</sub>)が第1の金属化合物中の金属原子に対する第2の金属化合物中の金属原子に対する割合で、金属原子として20～500重量%とすることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項5】

請求項1乃至3の何れか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴と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活物質、その製造方法及び特にサイクル特性に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告(非特許文献1)がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまで多くの提案がなされている。

【0003】

しかしながら、コバルト酸リチウムを用いたリチウム二次電池にはコバルト原子の溶出等によるサイクル特性の劣化と言う問題がある。

30

また、正極活物質としてコバルト酸リチウムのCo原子をMg原子で一部置換したリチウムコバルト系複合酸化物が提案されている(例えば、特許文献1～3参照)。

【0004】

前記特許文献1～3のリチウムコバルト系複合酸化物において原料のMg源は酸化マグネシウムや炭酸マグネシウムが用いられており、また、得られるマグネシウム原子(以降、Mg原子とも記す)を含有するリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池においても、十分なサイクル特性が得られ難い。

【0005】

本出願人は、先にMgF<sub>2</sub>のハロゲン化物、燐酸マグネシウム、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム塩をMg源として用いたリチウムコバルト系複合酸化物をリチウム二次電池用正極活物質に用いることを提案した(例えば、特許文献4～6参照)。

40

【特許文献1】特開平5-54889号公報、第1頁、第8頁

【特許文献2】特開2000-11993号公報、第2頁、第3頁

【特許文献3】特開2004-79386号公報、第2頁、第7頁

【特許文献4】特開2003-221235号公報

【特許文献5】特開2004-339032号公報

【特許文献6】特開2006-169048号公報

【非特許文献1】「マテリアル リサーチプレティン」vol.15, p.783-789、1980年

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明者らは、前記特許文献4～6 或いは更に検討を進める中でMg 或いはAl 源として、これら金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれる金属化合物を用いると、焼成して得られるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に金属原子が原料の金属化合物を構成するアニオン成分の作用で優先的に金属の酸化物として存在するようになり、サイクル特性に影響を及ぼすコバルトイオンの溶出を抑制するために、該リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、優れたサイクル特性を示すものになることを見出したが、さらなるリチウム二次電池の性能を向上することが期待されている。

10

## 【0007】

その一方でこれらのリチウム遷移金属複合酸化物を工業的に生産する場合、焼成に用いるアルミナやシリカ製の鉢、炉或いは鞘等の焼成容器とアニオン性物質が反応し、焼成容器の内面に付着して量産性能が落ち、また、安定した品質なものが得られにくいという問題があった。

## 【0008】

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものであり、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特にリチウム二次電池へ優れたサイクル特性を付与し、また、工業的に有利に製造することが出来るリチウム二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供することにある。

20

## 【0009】

また、本発明は、該正極活物質を用いた特にサイクル特性、安全性に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】

## 【0010】

本発明らは、かかる実情において鋭意研究を重ねた結果、Mg 源又はAl 源となる金属化合物として、これら金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と共に、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用すると、アニオン性物質と焼成容器との反応が抑えられ、焼成容器との付着を防止でき工業的に有利にMg 又はAl 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を製造することができることを見出した。

30

## 【0011】

また、前記金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と共に、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用すると、焼成して得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、その粒子表面に第1の金属化合物に起因して優先的にマグネシウム又はアルミニウムの酸化物が存在し、また、その粒子内部には第2の金属化合物に起因して優先的にマグネシウム又はアルミニウムが均一に存在するようになり、粒子表面と粒子内部に存在するマグネシウム又はアルミニウムの作用で結晶構造が安定化し、サイクル特性に影響を及ぼすコバルトイオンの溶出をさらに抑制するために、優れたサイクル特性を示す、Mg 又はAl 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池を提供できることを見出し本発明を完成するに到った。

40

## 【0012】

即ち、本発明が提供しようとする第1の発明は、リチウム化合物、遷移金属化合物及びMg 又はAl 原子を含む金属化合物とを混合し、次いで焼成して得られたMg 又はAl 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、前記Mg 又はAl 原子を含む金属化合物として金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と、前記金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用し、前記第1の金属化合物(MC<sub>1</sub>)に対する第2の金属化合物(MC<sub>2</sub>)の添加量(MC<sub>2</sub>/MC<sub>1</sub>)が第1の金属化合物中の金属原子に対する第2の金属化合物中の金属原子に

50

対する割合で、金属原子として20～500重量%として得られたリチウム遷移金属複合酸化物からなり、且つ前記Mg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物におけるMg又はAl原子の含有量は金属原子として0.01～1.0重量%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。

【0013】

また、本発明が提供しようとする第二の発明は、リチウム化合物、遷移金属化合物及びMg又はAl原子を含む金属化合物とを混合し、次いで焼成を行うMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法において、前記Mg又はAl原子を含む金属化合物として金属のハロゲン化物、燐酸塩及び燐酸水素塩、硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用し、前記第1の金属化合物(MC<sub>1</sub>)に対する第2の金属化合物(MC<sub>2</sub>)の添加量(MC<sub>2</sub>/MC<sub>1</sub>)が第1の金属化合物中の金属原子に対する第2の金属化合物中の金属原子に対する割合で、金属原子として20～500重量%とすることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法である。

10

【0014】

また、本発明が提供しようとする第三の発明は、前記第1の発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池である。

【発明の効果】

【0015】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、アニオン性物質と焼成容器との反応もなく、焼成容器との付着を防止でき工業的に有利に製造することができる。

20

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池は、特に優れたサイクル特性を示す。更に本発明のリチウム二次電池用正極活物質は粒子表面に金属酸化物が存在していることから、充電時に起こる酸素の放出を抑制し、リチウム二次電池の安全性を向上させる効果が期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム化合物、遷移金属化合物及びMg又はAl原子を含む金属化合物を混合し、次いで焼成して生成されたMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、前記金属化合物として金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれる第1の金属化合物と、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用して生成されたものである。かかる構成からなるリチウム二次電池用正極活物質は、該正極活物質とするリチウム二次電池において、特に優れたサイクル特性を付与することができ、また、該正極活物質を製造する上で、アニオン性物質と焼成容器との反応が抑えられ、該リチウム二次電池用正極活物質を工業的に有利に製造できると言う利点も有する。

30

【0017】

本発明において、前記Mg又はAl原子を含有させるリチウム遷移金属酸化物としては、

40

(1)  $Li_xCo_{1-y}Me_yO_2$  (式中、MeはCo以外の遷移金属元素を示す。xは、0.90  $x$  1.2の範囲内の数を表し、yは、0  $y$  0.05の範囲内の数を示す。) 、(2)  $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$  (0  $x$  1.0、0  $y$  1.0)、(3)  $LiFePO_4$ 、(4)  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、(5)  $LiMn_2O_4$ 等が挙げられる。これらの中、 $Li_xCo_{1-y}Me_yO_2$ が第1の金属化合物に起因して、優先的に粒子表面に金属の酸化物を存在させることができ、また含有させるMg又はAl原子との相乗効果が高く、該Mg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において特にサイクル特性が優れたものになる点で好ましい。なお、前記MeはTi, Zr, Ga, Zn等の原子が挙げられ、特にTi原子が好ましい。また、式中のyの範囲が0.001～0.03、好ましくは0.003～0.02であると、更に安全性

50

、サイクル性を向上させることができる点で特に好ましい。

【0018】

Mg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物においてMg又はAl原子の含有量は、金属原子として0.01~1.0重量%、好ましくは0.1~0.5重量%とすることが望ましい。この理由はMg又はAl原子の含有量が金属原子として0.01重量%未満では該リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において良好なサイクル特性が得られない傾向があり、一方、1.0重量%を超えると十分な放電容量が得られない傾向があるからである。

【0019】

本発明の大きな特徴の一つは、Mg又はAl源が第1の金属化合物と第2の金属化合物を併用する点である。

前記第1の金属化合物は、金属のハロゲン化物、燐酸塩、燐酸水素塩及び硫酸塩から選ばれるものであり、前記燐酸水素塩は燐酸一水素塩又は燐酸二水素塩であってもよい。また、これらの第1の金属化合物は含水物であっても無水物であってもよい。これらの中、金属のハロゲン化物を用いた該リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池においてサイクル性能が優れている点で第1の金属化合物は金属のハロゲン化物が特に好ましい。

【0020】

一方、第2の金属化合物は、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれるものであり、これらの中で酸化物が焼成容器との付着性が弱まる点で特に好ましい。

また、第1の金属化合物(MC<sub>1</sub>)に対する第2の金属化合物(MC<sub>2</sub>)の添加量(MC<sub>2</sub>/MC<sub>1</sub>)は、金属原子として20~500重量%、好ましくは50~200重量%とすることが好ましい。この理由は第1の金属化合物に対する第2の金属化合物の添加量が20重量%未満では焼成容器との付着性が上がる傾向があり、一方、500重量%を超えると該リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において十分なサイクル性能が得られない傾向があるからである。

【0021】

本発明におけるMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は、第1の金属化合物を焼成して生成された主に粒子表面付近に存在する金属の酸化物と、第2の金属化合物を焼成し主に粒子内部に存在しリチウム遷移金属複合酸化物と固溶したMg又はAl原子を含有する。

【0022】

主に前記第1の金属化合物に起因する、ハロゲンイオン、燐酸イオン、燐酸水素イオン及び硫酸イオンから選ばれる水に溶出する遊離のアニオンの含有量が5000ppm以下、好ましくは2000ppm以下とすることが好ましい。この理由は遊離の前記アニオンの含有量が5000ppmを超えると正極極板を合成する際に粘度の上昇等のトラブルが生じる傾向があるからである。

【0023】

また、第1の金属化合物及び第2の金属化合物を併用することで、第1の金属化合物は主に得られるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に主に優先的に金属の酸化物として存在し、一方、第2の金属化合物は主に優先的に粒子内部にリチウム遷移金属複合酸化物へ固溶して存在する。粒子表面及び粒子内部に存在するMg原子又はAl原子の割合については、明らかではないが、本発明においては、前記第1の金属化合物と第2の金属化合物を前記範囲の添加量及び添加割合で添加し、焼成して得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、結晶構造が安定化し、サイクル特性に影響を及ぼすコバルトイオンの溶出を十分に抑制することができ、優れたサイクル特性を示す正極活物質を得ることができる。

【0024】

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質とするMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は、前記物性を有することに加え、レーザー法粒度分布測定法から求められる平均粒径が0.5~30µm、好ましくは10~25µmであり、平均粒径

10

20

30

40

50

が該範囲内にあると均一な厚さの塗膜の形成が可能となる。特に好ましくは10～20 $\mu$ mであると該Mg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の熱安全性を更に向上させることができる。以下、平均粒径はレーザー法粒度分布測定方法により求められた値を言う。

【0025】

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質とするMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は、BET比表面積が0.05～1m<sup>2</sup>/g、好ましくは0.15～0.6m<sup>2</sup>/gである。BET比表面積が該範囲内にあると、安全性が良好であるため好ましい。

【0026】

前記諸物性を有する本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム化合物、遷移金属化合物及びMg又はAl原子を含む金属化合物を混合し、次いで焼成を行うMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法において、前記金属化合物として金属のハロゲン化物、磷酸塩及び磷酸水素塩から選ばれる第1の金属化合物と、金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれる第2の金属化合物とを併用することにより製造することができる。

【0027】

前記原料のリチウム化合物としては、例えば、リチウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられるが、この中、工業的に安価な炭酸リチウムが好ましい。また、このリチウム化合物は平均粒径が0.1～200 $\mu$ m、好ましくは2～50 $\mu$ m

【0028】

前記原料の遷移金属化合物としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、チタンから選ばれる遷移金属元素を含む酸化物、オキシ水酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられ、また、該遷移金属化合物は、前記遷移金属元素を2種以上含む複合化合物であってもよい。該複合化合物は、複合水酸化物、複合オキシ水酸化物、複合炭酸塩又は複合酸化物が好ましく用いられる。前記の複合水酸化物は、例えば共沈法によって調製することができる。具体的には、前記遷移金属元素を2種以上含む水溶液と、錯化剤の水溶液と、アルカリの水溶液とを混合することで、複合酸化物を共沈させることができる(特開平10-81521号公報、特開平10-81520号公報、特開平10-29820号公報、2002-201028号公報等参照。)。また、複合オキシ水酸化物を用いる場合には、前述の共沈操作に従い複合水酸化物の沈殿を得た後、反応液に空気を吹き込み複合酸化物の酸化を行えばよい。また、複合酸化物を用いる場合には、共沈操作に従い複合水酸化物の沈殿を得た後、これを例えば200～500で加熱処理することにより複合酸化物を得ることができる。また、複合炭酸塩を用いる場合には、前述の共沈操作と同様に前記遷移金属元素を2種以上含む水溶液と、錯化剤の水溶液を調製し、前記アルカリ水溶液を炭酸アルカリ又は炭酸水素アルカリの水溶液としてこれを混合することで複合炭酸塩を得ることができる。また、この遷移金属化合物は平均粒径が0.5～30.0 $\mu$ m、好ましくは10.0～25.0 $\mu$ mであると反応性が良好であるため特に好ましい。

【0029】

第1の金属化合物の種類は、前述したように金属のハロゲン化物、磷酸塩、磷酸水素塩及び硫酸塩から選ばれるものであり、前記磷酸水素塩は磷酸一水素塩又は磷酸二水素塩であってもよい。また、この第1の金属化合物は平均粒径が1.0～30.0 $\mu$ m、好ましくは1.0～20.0 $\mu$ mであると反応性が良好であるため特に好ましい。

【0030】

また、第2の金属化合物の種類は、前述したように金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩から選ばれるものであり、また、この第2の金属化合物は平均粒径が1.0～30.0 $\mu$ m、好ましくは1.0～20.0 $\mu$ mであると反応性が良好であるため特に好ましい。

【0031】

また、前記原料のリチウム化合物、遷移金属化合物及び第1と第2の金属化合物は、製造履歴は問わないが、高純度リチウム遷移金属複合酸化物を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものが好ましい。

【0032】

反応操作は、まず、前記の原料のリチウム化合物、遷移金属化合物及び第1と第2の金属化合物を所定量混合する。混合は、乾式又は湿式のいずれの方法でもよいが、製造が容易であるため乾式が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダー等を用いることが好ましい。

【0033】

上記した原料のリチウム化合物、遷移金属化合物及び第1と第2の金属化合物の配合割合は、リチウム化合物が遷移金属化合物中の遷移金属原子(M)に対するモル比(Li/M)で、Li原子0.90~1.20、好ましくは0.98~1.10である。本発明において、前記Li原子の配合量を当該範囲とすることにより安定した放電容量が得られ、一方、Li原子のモル比(Li/M)で、Li原子が0.90未満では放電容量が著しく減少し、Li原子が1.20を超えるとサイクル性能が劣る傾向があり好ましくない。

10

【0034】

また、上記した原料の第1と第2の金属化合物の配合割合は、正極活物質全体のMg原子又はAl原子として0.010~1.00重量%、好ましくは0.10~0.50重量%とすることが望ましい。第1と第2の金属化合物の配合量を当該範囲とすることにより、得られるMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、特に優れたサイクル特性、安全性を示すものになる。

20

【0035】

また、第1の金属化合物に対する第2の金属化合物の配合割合は、金属原子として20~500重量%、好ましくは50~200重量%である。この理由は、前述したように第2の金属化合物の配合量が金属原子として20重量%未満では焼成容器との付着性が上がる傾向があり、一方、金属原子として500重量%を超えると十分なサイクル性能が得られない傾向があるためである。

【0036】

次いで、前記原料が均一混合された混合物を焼成する。本発明において焼成時に水を生成するものを焼成する場合は、大気中又は酸素雰囲気中で、多段焼成で行うことが好ましく、原料中に含まれる水分が消失する約200~400の範囲でゆっくり焼成した後、更に700~900付近まで急速に昇温し1~30時間焼成することが好ましい。その他の遷移金属化合物を使用する場合は、大気中又は酸素雰囲気中で、800~1150、好ましくは900~1100とし、1~30時間焼成することが好ましい。

30

【0037】

また、これら焼成は必要により何度でも行うことができる。また、焼成に用いる容器の材質等は、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、ダルマイト、ムライト、コージェライト製のものを使用することができる。本発明は、これらの容器の材質の中で、特にアルミナに対して焼成物の付着を防止することができる特徴を有する。

【0038】

焼成後は、適宜冷却し、必要に応じ粉碎、分級してMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を得、これを本発明のリチウム二次電池用正極活物質とする。

なお、必要に応じて行われる粉碎は、焼成して得られるMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属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が、Mg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子自体は特定の平均粒径、BET比表面積を有する。即ち、得られるMg原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は、平均粒径が0.5~30.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~25 $\mu\text{m}$ であり、BET比表面積が0.05~1.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは0.15~0.60 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

40

【0039】

かくして得られるMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は上記粉体

50

特性を有するものであることに加え、本発明の好ましい実施形態によればMg原子又はAl原子の含有量が0.01~1.0重量%、好ましくは0.1~0.5重量%で、主に原料の第1の金属化合物に起因するハロゲンイオン、燐酸イオン、燐酸水素イオン及び硫酸イオンから選ばれる遊離のアニオンの含有量が5000ppm以下、好ましくは2000ppm以下である。

#### 【0040】

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を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含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、正極に正極活物質である前記のMg又はAl原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物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、特に負荷特性とサイクル特性の低下が生じ難い。

10

#### 【0041】

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

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。

20

#### 【0042】

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、ファーンズブラック、ランプブラック、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イスキー類、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重量%、好ましくは2~30重量%である。

30

#### 【0043】

結着剤としては、例えば、デンブロン、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-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、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-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-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-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-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-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-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-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-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはその(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体ま

40

50

たはその(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体またはその(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体またはその(Na<sup>+</sup>)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重量%、好ましくは5~15重量%である。

#### 【0044】

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重量%が好ましい。

10

#### 【0045】

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。

20

#### 【0046】

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、 $Sn_p(M^1)_{1-p}(M^2)_qO_r$  (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、 $0 < p < 1$ 、 $1 < q < 3$ 、 $1 < r < 8$ を示す。)、 $Li_xFe_2O_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $Li_xWO_2$  ( $0 < x < 1$ )等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、GeO、GeO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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。

30

#### 【0047】

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。セパレーターの孔径としては、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。セパレーターの厚みとしては、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ーを兼ねるようなものであってもよい。

40

#### 【0048】

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

50

ート、 $\gamma$ -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-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、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、ジオキサラン誘導体、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。

#### 【0049】

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。

10

#### 【0050】

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。

20

#### 【0051】

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間隙を広げ、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。

30

#### 【0052】

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。

40

#### 【0053】

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、ポリエチレングリコール、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

50

ルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。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に含ませることができる。

【0054】

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。

【0055】

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】

【0056】

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

マグネシウム化合物は表1に示す諸物性を有するものを使用した。なお、平均粒径はレーザー法粒度分布測定方法により求めた。

【0057】

【表1】

表 1

試料	マグネシウム化合物の種類	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1-1	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	12.1
1-2	$\text{MgF}_2$	6.0
1-3	$\text{MgCl}_2$	6.0
2-1	$\text{MgO}$	5.2
2-2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	28.2

【0058】

注)  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は岸田化学社製、 $\text{MgF}_2$ はステラ社製、 $\text{MgCl}_2$ は和光社製、 $\text{MgO}$ はタテホ化学社製、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は関東化学社製。

合成例 1

(第1のマグネシウム化合物添加試料)

LiとCoのモル比(Li/Co)が1.030になるように四酸化三コバルト(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )、炭酸リチウム(平均粒径 $7\mu\text{m}$ )を秤量し、更に第1のマグネシウム化合物として $\text{MgF}_2$ (平均粒径 $6\mu\text{m}$ )を製品当たりのMg量として1.2重量%になるように添加し、十分乾式で混合して、これらの原料の各均一混合物を得た。アルミナ製の鉢

で1050 で5時間、大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成物を鉢を逆さまにして回収し、回収物を粉碎、分級してMg原子を含有したリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

【0059】

また、同様にMgF<sub>2</sub>を製品当たりMg量として0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.7重量%となるように添加して各Mg原子を含有したリチウム遷移金属複合酸化物を合成した。

【0060】

合成例2

(第2のマグネシウム化合物添加試料)

LiとCoのモル比(Li/Co)が1.030になるように四酸化三コバルト(平均粒径2μm)、炭酸リチウム(平均粒径7μm)を秤量し、更に第2のマグネシウム化合物として、Mg(OH)<sub>2</sub>(平均粒径28.2μm)を製品当たりのMg量として1.2重量%になるように添加し、十分乾式で混合して、これらの原料の各均一混合物を得た。アルミナ製の鉢で1050 で5時間、大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成物を鉢を逆さまにして回収し、回収物を粉碎、分級してMg原子を含有した各リチウム遷移金属複合酸化物を得た。

10

【0061】

また、同様にMg(OH)<sub>2</sub>を製品当たりMg量として0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.7重量%、1.2重量%となるように添加して各Mg原子を含有したリチウム遷移金属複合酸化物を合成した。

20

【0062】

<Mg原子の粒子内外での分布>

合成例1及び合成例2で製品当たりのMg量として1.2重量%添加したリチウム遷移金属複合酸化物粒子についてエックス線光電子分析(XPS)により、表面をアルゴンでエッチングしていき、深さ方向でMgピークを測定した。その結果を図1(A)、(B)に示す。

【0063】

なお、エックス線光電子分析の条件は、下記のとおりである。

エッチングレート; 7.7nm/min(Arでの表面エッチング)

エッチング時間; 10sec x 2回, 20sec x 2回, 1min x 2回, 2min x 2回, 3min x 2回

30

前記合成例1及び合成例2で製品当たりMg量として0.1~1.2重量%添加したリチウム遷移金属複合酸化物についてXRD分析を行って、格子定数の変化を見た。その結果を図2に示す。また、合成例1の製品当たりのMg量として1.2重量%添加したリチウム遷移金属複合酸化物にはX線回折図においてリチウム遷移金属複合酸化物以外に酸化マグネシウムの回折ピークが観察されたが、合成例2の製品当たりのMg量として1.2重量%添加したリチウム遷移金属複合酸化物にはX線回折図において酸化マグネシウムの回折ピークは観察されなかった。

【0064】

図1(A)、(B)の結果より、第1のマグネシウム化合物は焼成により優先的に粒子表面に分布していることが分かる。また、第2のマグネシウム化合物は均一に粒子内部に分布していることが分かる。更に、図2の結果より、第1のマグネシウム化合物は焼成しても得られるリチウム遷移金属複合酸化物の格子定数に変化がなく、一方、第2のマグネシウム化合物を焼成して得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、格子定数が変化する。更に、第1のマグネシウム化合物を添加したリチウム遷移金属複合酸化物で酸化マグネシウムの存在が確認されたことから、第1のマグネシウム化合物は優先的にリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にマグネシウムの酸化物として存在していることがわかる。一方、第2のマグネシウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部に均一に固溶して存在していることが分かる。従って、第1のマグネシウム化合物と第2のマグネシウム化合物とでは明らかに挙動が異なることがわかる。

40

50

## 【 0 0 6 5 】

## 実施例 1 ~ 1 8

表 2 に示した C o 原子と L i 原子のモル比となるように四酸化三コバルト（平均粒径 2  $\mu\text{m}$ ）、炭酸リチウム（平均粒径 7  $\mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表 2 に示した第 1 のマグネシウム化合物試料と第 2 のマグネシウム化合物試料を表 2 に示す M g 原子のモル比となるように乾式で十分に混合した後、アルミナ製の鉢で表 4 に示す温度と時間で大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成物を鉢を逆さまにして回収し、回収物を粉碎、分級して M g 原子を含有したリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

## 【 0 0 6 6 】

試料を回収した後、鉢の内部の状況を目視で観察し、その結果を表 4 に併記した。なお、表中の記号は以下のことを示す。 10

；鉢の内壁の底面部に生成物の付着がほとんどない。

；鉢の内壁の底面部に生成物の付着がところどころ認められる。

x；鉢の内壁の底面部に生成物の付着が全体的認められる。

## 【 0 0 6 7 】

## 比較例 1 ~ 6

表 3 に示した C o 原子と L i 原子のモル比となるように四酸化三コバルト（平均粒径 2  $\mu\text{m}$ ）、炭酸リチウム（平均粒径 7  $\mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表 3 に示したマグネシウム化合物試料と表 3 に示す M g 原子のモル比となるように乾式で十分に混合した後、アルミナ製の鉢で表 5 に示す温度と時間で大気中で焼成した。該焼成物は鉢を逆さまにして回収し、回収物を粉碎、分級して M g 原子を含有したリチウム遷移金属複合酸化物を得た。なお、マグネシウム化合物を全く添加していないものを比較例 1 とした。 20

## 【 0 0 6 8 】

試料を回収した後、鉢の内部の状況を実施例 1 ~ 1 8 と同様に目視で観察し、その結果を表 5 に併記した。

## 【 0 0 6 9 】

【表 2】

	添加した Mg 化合物試料の種類		原料の配合割合		原料の Mg の添加量 (wt%)	
	第 1 の Mg 化合物	第 2 の Mg 化合物	Li 原子 (モル比)	Co 原子 (モ ル比)	1-Mg 原子 (wt%)	2-Mg 原子 (wt%)
実施例 1	1-1	2-1	1.030	1.000	0.006	0.006
実施例 2	1-1	2-1	1.045	1.000	0.050	0.050
実施例 3	1-1	2-1	1.010	1.000	0.450	0.450
実施例 4	1-1	2-2	1.030	1.000	0.006	0.006
実施例 5	1-1	2-2	1.045	1.000	0.050	0.050
実施例 6	1-1	2-2	1.010	1.000	0.450	0.450
実施例 7	1-2	2-1	1.030	1.000	0.006	0.006
実施例 8	1-2	2-1	1.045	1.000	0.050	0.050
実施例 9	1-2	2-1	1.010	1.000	0.450	0.450
実施例 10	1-2	2-2	1.030	1.000	0.006	0.006
実施例 11	1-2	2-2	1.045	1.000	0.050	0.050
実施例 12	1-2	2-2	1.010	1.000	0.450	0.450
実施例 13	1-3	2-1	1.030	1.000	0.006	0.006
実施例 14	1-3	2-1	1.045	1.000	0.050	0.050
実施例 15	1-3	2-1	1.010	1.000	0.450	0.450
実施例 16	1-3	2-2	1.030	1.000	0.006	0.006
実施例 17	1-3	2-2	1.045	1.000	0.050	0.050
実施例 18	1-3	2-2	1.010	1.000	0.450	0.450

10

20

30

【0070】

注) 表中の 1 - Mg 原子は第 1 のマグネシウム化合物中の Mg 原子の添加量、2 - Mg は第 2 のマグネシウム化合物中の Mg 原子の添加量を示す。

【0071】

【表 3】

	添加した Mg 化合物試料の種類		原料の配合割合		原料 Mg の添加量 (wt%)	
	第 1 の Mg 化合物	第 2 の Mg 化合物	Li 原子 (モル 比)	Co 原子 (モル比)	1-Mg 原子 (wt%)	2-Mg 原子 (wt%)
比較例 1	—	—		1.000	—	—
比較例 2		2 - 2	1.045	1.000	—	0.10
比較例 3		2 - 1	1.045	1.000	—	0.10
比較例 4	1 - 3		1.045	1.000	0.10	—
比較例 5	1 - 2		1.045	1.000	0.10	—
比較例 6	1 - 1		1.045	1.000	0.10	—

10

20

【 0 0 7 2 】

注) 表中の 1 - Mg 原子は第 1 のマグネシウム化合物中の Mg 原子の添加量、2 - Mg は第 2 のマグネシウム化合物中の Mg 原子の添加量を示す。

【 0 0 7 3 】

【表 4】

	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)	鉢内壁の状態
実施例 1	1000	3	○
実施例 2	1080	5	○
実施例 3	1050	2	○
実施例 4	1000	3	○
実施例 5	1080	5	○
実施例 6	1050	2	○
実施例 7	1000	3	○
実施例 8	1080	5	○
実施例 9	1050	2	○
実施例 10	1000	3	○
実施例 11	1080	5	○
実施例 12	1050	2	○
実施例 13	1000	3	○
実施例 14	1080	5	○
実施例 15	1050	2	○
実施例 16	1000	3	○
実施例 17	1080	5	○
実施例 18	1050	2	○

10

20

30

【 0 0 7 4 】

【表 5】

	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)	鉢内壁の状態
比較例 1	1020	6	○
比較例 2	1000	3	○
比較例 3	1080	5	○
比較例 4	1050	2	×
比較例 5	1080	5	×
比較例 6	1080	5	×

10

20

## 【0075】

表 4 及び表 5 の結果より、第 1 のマグネシウム化合物と第 2 のマグネシウム化合物とを併用することにより、アニオン性物質と焼成容器との反応もなく、該容器との剥離性にも優れていることが分かる。

## 【0076】

実施例 19 及び比較例 7 ~ 8

表 6 に示した Co 原子、Li 原子、Ti 原子のモル比となるように四酸化三コバルト (平均粒径 2  $\mu\text{m}$ )、炭酸リチウム (平均粒径 7  $\mu\text{m}$ )、酸化チタン (TiO<sub>2</sub> 平均粒径 0.4  $\mu\text{m}$ ) を秤量し、更に表 6 に示したアルミニウム化合物試料を表 6 に示す Al 原子のモル比となるように乾式で十分に混合した後、アルミナ製の鉢で表 7 に示す温度と時間で大気中で焼成した。該焼成物は鉢を逆さまにして回収し、回収物を粉碎、分級して Al 原子を含有したリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

30

## 【0077】

試料を回収した後、鉢の内部の状況を実施例 1 ~ 18 と同様に目視で観察し、その結果を表 7 に併記した。

## 【0078】

【表 6】

	第1のAl化合物	第2のAl化合物	Li原子(モル比)	Co原子(モル比)	Ti原子(モル比)	1-Al原子(wt%)	2-Al原子(wt%)
実施例 19	AlF <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	1.070	0.995	0.005	0.08	0.33
比較例 7	—	Al(OH) <sub>3</sub>	1.000	0.940	0.06	—	0.33
比較例 8	AlF <sub>3</sub>	—	1.000	0.995	0.005	0.08	—

10

## 【0079】

なお、Al(OH)<sub>3</sub>は平均粒径1.3 μm、昭和電工社製、品名H42M、AlF<sub>3</sub>は平均粒径8.2 μm、ステラケミファ社製を使用した。

## 【0080】

## 【表 7】

20

	焼成温度(°C)	焼成時間(h)	鉢内壁の状態
実施例 19	1060	5	○
比較例 7	1040	5	○
比較例 8	1040	5	×

30

## 【0081】

<リチウム遷移金属複合酸化物の物性評価>

実施例1～19及び比較例1～8で得られたリチウム遷移金属酸化物について、Mg、Al含有量、平均粒径、BET比表面積及び遊離のアニオンの量を測定した。なお、Mg、Al含有量、遊離のアニオンは下記測定方法により求めた。

## 【0082】

40

(1) Mg、Al含有量

Mg、Al含有量は試料を酸で溶解し、その溶解液をICPにより測定して求めた値である。

## 【0083】

(2) 遊離のアニオン量の測定

リチウム遷移金属複合酸化物試料30gを純水100mlに5分間25℃で分散させ、粒子表面から各種アニオンを溶出させ、該溶液中のフッ素イオン、塩素イオンのハロゲンイオン、リン酸イオン、リン酸水素イオンのアニオンの量をイオンクロマトグラフィーにより定量し、その結果を表8から表10に示した。

## 【0084】

50

なお、実施例 1 ~ 6 及び比較例 6 については  $(\text{PO}_4)^{2-}$  量、実施例 7 ~ 12、19、比較例 5、7 及び 8 については  $\text{F}^-$  量、実施例 13 ~ 18 及び比較例 4 は  $\text{Cl}^-$  量を測定した。また、比較例 1、比較例 2 及び比較例 3 については、 $(\text{PO}_4)^{2-}$  量、 $\text{F}^-$  量、 $\text{Cl}^-$  量を測定し全量として表した。

【 0 0 8 5 】

【表 8】

	Mg 含有量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	溶出アニオンの量 (ppm)
実施例 1	0.012	9.5	0.33	15
実施例 2	0.010	12.0	0.23	105
実施例 3	0.9	6.2	0.42	320
実施例 4	0.012	10.0	0.35	20
実施例 5	0.10	14.1	0.21	120
実施例 6	0.90	5.8	0.50	350
実施例 7	0.012	11.0	0.32	151
実施例 8	0.10	16.0	0.18	253
実施例 9	0.9	7.2	0.41	1001
実施例 10	0.012	10.8	0.28	220
実施例 11	0.1	15.0	0.25	280
実施例 12	0.9	8.1	0.41	880
実施例 13	0.012	12.0	0.25	15
実施例 14	0.10	14.1	0.30	30
実施例 15	0.9	6.2	0.48	80
実施例 16	0.012	11.0	0.21	18
実施例 17	0.10	13.8	0.21	62
実施例 18	0.9	12.1	0.18	120

【 0 0 8 6 】

【表 9】

	Mg 含有量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	溶出アニオンの量 (ppm)
比較例 1	—	12.1	0.28	3
比較例 2	0.10	13.2	0.25	6
比較例 3	0.10	18.2	0.32	12
比較例 4	0.10	15.0	0.18	43
比較例 5	0.10	19.2	0.38	150
比較例 6	0.10	10.8	0.32	250

10

20

【0087】

【表 10】

	Al 含有量 (重量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	溶出アニオンの量 (ppm)
実施例 19	0.41	12.0	0.26	420
比較例 7	0.33	6.1	0.51	5
比較例 8	0.08	8.2	0.39	430

30

【0088】

&lt; 電池性能試験 &gt;

(1) リチウム二次電池の作製；

実施例 1 ~ 19 及び比較例 1 ~ 8 で得られたリチウム遷移金属複合酸化物 91 重量%、黒鉛粉末 6 重量%、ポリフッ化ビニリデン 3 重量%を混合して正極剤とし、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を得た。

40

【0089】

この正極板を用いて、セパレーター、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、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの 1 : 1 混練液 1 リットルに  $\text{LiPF}_6$  1 モルを溶解したものを使用した。

【0090】

(2) 電池の性能評価

50

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

< サイクル特性の評価 >

正極に対して定電流電圧 ( C C C V ) 充電により 1 . 0 C で 5 時間かけて、 4 . 4 V ま  
で充電した後、放電レート 0 . 2 C で 2 . 7 V まで放電させる充放電を行い、これらの操  
作を 1 サイクルとして 1 サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを 2 0 サイクル  
繰り返し、 1 サイクル目と 2 0 サイクル目のそれぞれの放電容量から、下記式により容量  
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。

【 0 0 9 1 】

【数 1】

10

$$\text{容量維持率 (\%)} = \frac{\text{20 サイクル目の放電容量}}{\text{1 サイクル目の放電容量}} \times 100$$

【 0 0 9 2 】

【表 1 1】

	初期放電容量. (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例 1	173	97.1
実施例 2	171	97.4
実施例 3	160	97.2
実施例 4	174	97.0
実施例 5	171	97.5
実施例 6	158	96.8
実施例 7	173	96.8
実施例 8	170	96.6
実施例 9	159	96.5
実施例 1 0	173	96.8
実施例 1 1	169	97.2
実施例 1 2	158	96.4
実施例 1 3	174	98.2
実施例 1 4	170	96.8
実施例 1 5	157	96.5
実施例 1 6	173	96.8
実施例 1 7	170	96.6
実施例 1 8	158	97.0

10

20

30

【 0 0 9 3 】

【表 1 2】

	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例 1	170	93.0
比較例 2	170	92.5
比較例 3	169	91.8
比較例 4	168	95.6
比較例 5	169	96.0
比較例 6	170	95.9

10

20

【 0 0 9 4】

【表 1 3】

	初期放電容量(mAh/g)	容量維持率(%)
実施例 19	172	97.1
比較例 7	161	95.3
比較例 8	169	91.5

30

【 0 0 9 5】

表 4 ~ 1 3 の結果より、実施例 1 ~ 1 9 はサイクル特性において、96%以上の良好なサイクル特性と良好な鉢の状態を維持したが、比較例 1 ~ 3、比較例 7 に関しては良好なサイクル特性は得られなかった。比較例 4 ~ 6、比較例 8 は良好なサイクル特性は示したものの、焼成容器の内面で付着が生じて、安定した品質のものが得られなかった。

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 6】

本発明の正極活物質は、アニオン性物質と焼成容器との反応もなく、焼成容器との付着を防止でき工業的に有利に製造することができ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 7】

【図 1 A】合成例 1 の第 1 のマグネシウム化合物 ( $MgF_2$ ) を含有するリチウム遷移金属複合酸化物の深さ方向におけるマグネシウム量を表す図である。

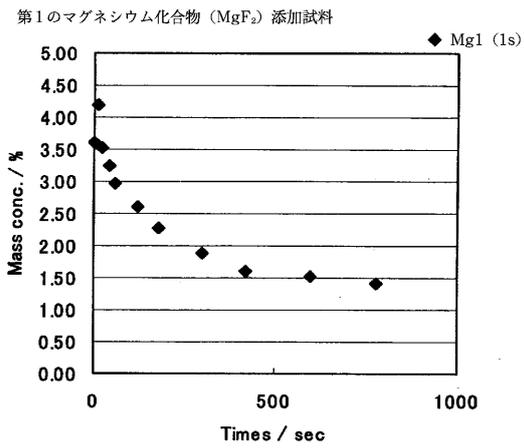
【図 1 B】合成例 2 の第 2 のマグネシウム化合物 ( $Mg(OH)_2$ ) を含有するリチウム

50

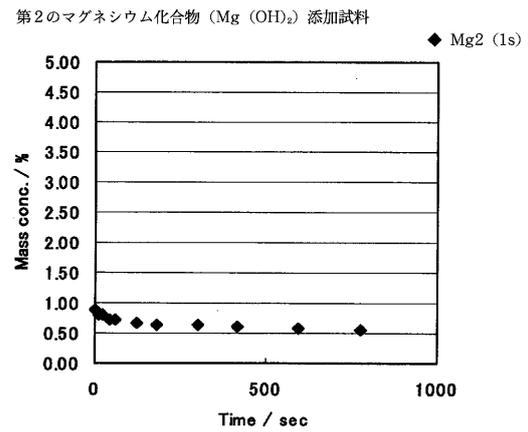
遷移金属複合酸化物の深さ方向におけるマグネシウム量を表す図である。

【図2】合成例1および2のリチウム遷移金属複合酸化物のXRD分析により得られた格子定数の変化を表す図である。

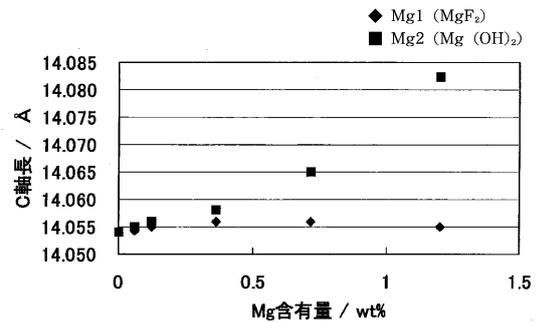
【図1A】



【図1B】



【図2】



---

フロントページの続き

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2001-307724(JP,A)  
特開2007-257885(JP,A)  
特開2003-229129(JP,A)  
特開2006-054159(JP,A)  
特開2008-130287(JP,A)  
特開2004-339032(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525  
C01G 53/00