

(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2004-14296  
(P2004-14296A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	4 G O 4 8
CO 1 G 51/00	CO 1 G 51/00	A 5 H O 2 9
CO 1 G 53/00	CO 1 G 53/00	A 5 H O 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-166082 (P2002-166082)	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成14年6月6日(2002.6.6)	(72) 発明者	高橋 武志 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
		(72) 発明者	森崎 益弘 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4G048 AA04 AA05 AB02 AB06 AC06 AD04 AD06 AE05

最終頁に続く

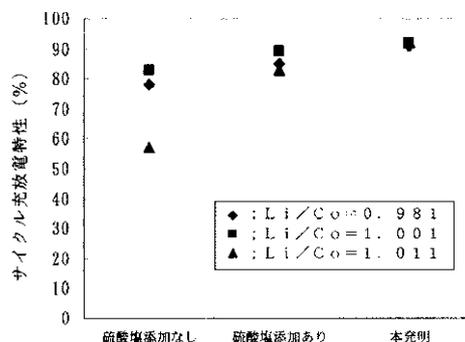
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 サイクル充放電特性、負荷特性に優れ、充電時における熱安定性を向上できるリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の周りの電子を通しやすくするため、負荷特性、サイクル充放電特性が優れ、充電時における熱安定性が向上したリチウムイオン二次電池用正極活物質を得ることができる。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に硫酸根を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

## 【請求項 2】

前記硫酸根が、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づくことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン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の粒子の表面に存在する硫酸根の割合が該リチウム遷移金属複合酸化物に対しモル比で 1 mol % 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。 10

## 【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が Co 及び / 又は Ni と同一でない遷移金属、周期表の I I A 族、I I I A 族、I V A 族の元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含む  $Li_x M O_y$  (M は Co 及び / 又は Ni、 $0.95 < x < 1.10$ 、 $1.8 < y < 2.2$ ) で示されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

## 【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が一般式  $Li_x M_{(1-y)} N_y O_{(2-z)} X_a$  (式中の M は Co 及び / 又は Ni、N は M と同一でない遷移金属元素、又は周期表の I I A 族、I I I A 族、I V A 族の元素の中から選ばれる 1 種以上の元素、X はハロゲン元素、x は  $0.95 < x < 1.10$ 、y は  $0 < y < 0.5$ 、z は  $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 2z$ ) で表されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。 20

## 【請求項 6】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は  $0.2 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

## 【請求項 7】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下の粒子の割合は、全粒子の 10 体積 % 以下であることを特徴とする請求項 1 及至 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池の正極活物質に係り、特にサイクル充放電特性、負荷特性に優れた正極活物質に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノート型パソコンに代表されるモバイル電子機器の電源として広く利用されている。また最近では電気自動車用バッテリーなど大容量の電源への応用が期待されている。 40

## 【0003】

現在、携帯電話等のモバイル電子機器は様々な機能が付与されており、これに伴い電源となるリチウムイオン二次電池は、更なる負荷特性の向上が要求されている。また電気自動車に利用する場合、5 年以上の電池寿命が要求されており、リチウムイオン二次電池はサイクル充放電を改善する必要がある。更に大電流を放電する必要があり、負荷特性の更なる向上が要求されている。

## 【0004】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としてはコバルト酸リチウムに代表される層状のリ 50

チウム遷移金属複合酸化物 ( $LiMO_2$  (Mは遷移金属元素)) が挙げられる。サイクル充放電特性を向上させる技術としては、 $Li_x M_{(1-y)} N_y O_{(2-z)} X_a$  (式中のMはCoまたはNi、NはMと同一でない遷移金属元素、又は周期律表の第2族、第13族、第14族の元素の中から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素、 $0.2 < x < 1.2$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 2z$ ) の組成で示されるリチウム含有複合酸化物であり、かつ硫酸根を含有することを要件とした特開2000-21402号公報がすでに報告されている。

【0005】

しかしながら上記した技術では、近年のリチウムイオン二次電池に要求されているサイクル充放電特性と負荷特性の双方を満足することはできなかった。

10

【0006】

また、正極活物質の結晶転移あるいは分解に伴い、コバルト酸リチウムからの酸素が放出され、この酸素は非水系電解液を酸化燃焼し、その結果、電池自体の熱安定性を低下する。この熱安定性の低下は、電池の安全性に重大な影響を及ぼし、正極活物質のより一層の熱安定性の向上が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記したように現在の種々の機能が付与されたモバイル電子機器や大容量の電源に要求されるサイクル充放電特性、負荷特性を実現する技術は、十分に確立されておらず、熱安定性の改善も必要であるのが現状である。従って本発明の目的は上記した事情に鑑みなされたものである。すなわちサイクル充放電特性、負荷特性に優れ、充電時における熱安定性を向上できる正極活物質を提供することにある。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記した問題を解決するために鋭意検討した結果、層状のリチウム遷移金属複合酸化物の表面に硫酸根を存在させることによって、上記した問題点を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明の請求項1に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に硫酸根を有することを特徴とする。

30

【0010】

すなわち、層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通しやすくするため、リチウムイオン二次電池用正極活物質のサイクル充放電特性、負荷特性がともに向上し、熱安定性も向上する。

【0011】

本発明の請求項2に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記硫酸根が、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づくことを特徴とする。

【0012】

すなわち、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づく硫酸根を層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に有することによってリチウムイオン正極活物質のサイクル充放電特性、負荷特性、熱安定性だけでなく、負荷時の平均電位も向上する。

40

【0013】

本発明の請求項3に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在する硫酸根の割合が該リチウム遷移金属複合酸化物に対しモル比で1mol%以下であることを特徴とする。

【0014】

50

すなわち、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在する硫酸根の割合が該リチウム遷移金属複合酸化物に対しモル比で1mol%以下とすることにより、初期放電容量を一定に保ったままで、リチウムイオン二次電池用正極活物質のサイクル充放電特性、負荷特性がともに向上し、熱安定性も向上する。

#### 【0015】

本発明の請求項4に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物がCo及び/又はNiと同一でない遷移金属、周期表のIIA族、IIIA族、IVA族の元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含む $Li_x M O_y$  (MはCo及び/又はNi、 $0.95 < x < 1.10$ 、 $1.8 < y < 2.2$ )で示されることを特徴とする。このようにすることで、優れたサイクル充放電特性と負荷特性の向上が実現できる。

10

#### 【0016】

本発明の請求項5に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物が一般式 $Li_x M_{(1-y)} N_y O_{(2-z)} X_a$  (式中のMはCo及び/又はNi、NはMと同一でない遷移金属元素、又は周期表のIIA族、IIIA族、IVA族の元素の中から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素、 $x$ は $0.95 < x < 1.10$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ 、 $z$ は $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 2z$ )で表されることを特徴とする。このようにすることで、優れたサイクル充放電特性と負荷特性の向上が実現できる。

20

#### 【0017】

本発明の請求項6に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は $0.2 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする。このようにすることで、ガス発生を大幅に低減することができる。

#### 【0018】

本発明の請求項7に記載されるリチウムイオン二次電池用正極活物質は、請求項1乃至6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は、全粒子の10体積%以下であることを特徴とする。このようにすることで、さらにガス発生を大幅に低減することができる。

30

#### 【0019】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、少なくとも層状のリチウム遷移金属複合酸化物からなる。

#### 【0020】

本発明は、層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に硫酸根を有することが重要であり、図1～3に示したように、硫酸根を単に含有する場合に比べて、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在する方が、負荷時の平均電位が向上し、負荷特性、サイクル充放電特性も優れていることがわかる。また、実施例7と実施例8の比較により硫酸根の量が多くなると熱安定性も向上することがわかる。これは、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、該粒子の周りの電子を通しやすくするためであると考えられる。

40

#### 【0021】

硫酸根が層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析できる。例えば、X線回折、XPS(X線光電子分光法)で解析することができる。

#### 【0022】

本発明では、図4～6に示したように、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の硫

50

酸根の量が多くなるにつれて負荷特性、負荷時の平均電位、サイクル充放電特性が向上することがわかる。硫酸根が電子を通しやすくする効果を有するためであると考えられる。

【0023】

硫酸根は層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、硫酸根が層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に被膜されている場合でも、硫酸根が層状のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に被覆している場合でも、本発明の効果を発揮し、負荷特性、負荷時の平均電位、サイクル充放電特性が向上し、熱安定性も向上する。

【0024】

本発明の硫酸根は、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づく。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づくことが好ましい。さらに、アルカリ金属の硫酸塩に基づくことがより好ましい。強酸強塩基の結合からなり化学的に安定だからである。

10

【0025】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在する硫酸根の割合は該リチウム遷移金属複合酸化物に対しモル比で1mol%以下であることが好ましい。図7に示したように、前記複合酸化物の表面に存在する硫酸根の割合によって初期放電容量が変動することがわかる。したがって、前記複合酸化物の表面に存在する硫酸根の割合は前記複合酸化物に対しモル比で0.01mol%以上0.8mol%以下がより好ましく、0.03mol%以上0.6mol%以下が特に好ましい。このように規定することで初期放電容量が著しく向上するからである。硫酸根の定量は種々の方法を用いることができる。例えば、ICP発光分光分析法や滴定法で定量することができる。

20

【0026】

前記リチウム遷移金属複合酸化物がCo及び/又はNiと同一でない遷移金属、周期表のIIA族、IIIA族、IVA族の元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含む $Li_xMO_y$  (MはCo及び/又はNi、 $0.95 < x < 1.10$ 、 $1.8 < y < 2.2$ )で示されるリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。Co及び/又はNiと同一でない遷移金属、周期表のIIA族、IIIA族、IVA族の元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含むことで、優れたサイクル充放電特性と負荷特性の向上が実現できる。

30

【0027】

さらに、前記リチウム遷移金属複合酸化物がアルミニウム及び/又はマグネシウム、マンガン、チタン、ジルコニウムから選ばれた少なくとも一種の元素と、硫黄を含む $Li_xMO_y$  (MはCo及び/又はNi、 $0.95 < x < 1.10$ 、 $1.8 < y < 2.2$ )で示されるリチウム遷移金属複合酸化物であることがより好ましい。アルミニウム及び/又はマグネシウム、マンガン、チタン、ジルコニウムから選ばれた少なくとも一種の元素と、硫黄という元素を含むことによって、電池の膨張率が低減し、容量維持率が高くなるからである。

【0028】

具体的には、前記リチウム遷移金属複合酸化物が一般式 $Li_xM_{(1-y)}N_yO_{(2-z)}X_a$  (式中のMはCo及び/又はNi、NはMと同一でない遷移金属元素、又は周期表のIIA族、IIIA族、IVA族の元素の中から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素、xは $0.95 < x < 1.10$ 、yは $0 < y < 0.5$ 、zは $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 2z$ )で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。優れたサイクル充放電特性と負荷特性の向上が実現できるからである。 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、又は $Li(Co, Ni)O_2$ で表される六方晶系の結晶を母結晶とし、Co又はNiの一部をCo及び/又はNiと同一でない遷移金属元素、又は周期表のIIA族、IIIA族、IVA族の元素の中から選ばれる1種以上の元素、ハロゲン元素で置換したりチウム遷移金属複合酸化物である。

40

50

## 【0029】

さらに、前記リチウム遷移金属複合酸化物が一般式  $Li_y M^1_{(1-x)} M^2_x O_z$  (式中の  $M^1$  は Co 及び / 又は Ni、 $M^2$  は Al 及び / 又は Mg, Mn, Ti, Zr から選ばれた少なくとも一種の元素、 $x$  は  $0 < x < 0.02$ 、 $y$  は  $0.95 < y < 1.10$ 、 $z$  は  $1.8 < z < 2.2$ ) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。電池の膨張率が低減し、容量維持率が高くなるからである。

## 【0030】

好ましい具体的なリチウム遷移金属複合酸化物としては、 $Li_{1.01} Ni_{0.50} Co_{0.30} Mn_{0.20} O_2$ 、 $Li_{0.98} Ni_{0.60} Co_{0.30} Mn_{0.10} O_2$ 、 $Li_{1.02} Ni_{0.30} Co_{0.30} Mn_{0.40} O_2$ 、 $Li_{1.01} Ni_{0.59} Co_{0.21} Mn_{0.20} O_2$ 、 $Li_{1.01} Ni_{0.50} Co_{0.20} Mn_{0.30} O_2$ 、 $Li_{1.04} Ni_{0.20} Co_{0.20} Mn_{0.60} O_2$ 、 $Li_{1.05} Ni_{0.30} Co_{0.20} Mn_{0.50} O_2$ 、 $Li_{0.998} Ni_{0.396} Co_{0.304} Mn_{0.300} O_2$ 、 $Li_{0.97} Ni_{0.693} Co_{0.297} Cu_{0.0099} O_2$ 、 $Li_{0.99} Ni_{0.693} Co_{0.297} Ti_{0.0099} O_2$ 、 $Li_{0.97} Ni_{0.693} Co_{0.297} Zn_{0.0099} O_2$ 、 $Li_{0.98} Ni_{0.693} Co_{0.297} Mn_{0.0099} O_2$ 、 $Li_{0.943} Ni_{0.666} Co_{0.286} Cu_{0.048} O_2$ 、 $LiNi_{0.725} Co_{0.275} O_2$ 、 $LiNi_{0.7} Co_{0.3} O_2$ 、 $Li_{1.04} Ni_{0.75} Co_{0.25} O_2$ 、 $Li_{1.05} Ni_{0.82} Co_{0.15} Al_{0.03} O_2$ 、 $LiNi_{0.82} Co_{0.15} Al_{0.03} O_2$ 、 $Li_{1.01} Ni_{0.70} Co_{0.20} Al_{0.10} O_2$ 、 $LiNi_{0.57} Co_{0.33} Mn_{0.1} O_2$ 、 $Li_{1.02} Ni_{0.7} Co_{0.3} O_2$ 、 $Li_{1.00} Co_{0.998} Zr_{0.002} O_2$  を挙げることができる。

## 【0031】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は  $0.2 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることが好ましく、前記リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下の粒子の割合は、全粒子の 10 体積% 以下であることが好ましい。このように規定することでガス発生を大幅に低減することができる。

## 【0032】

以下、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法について説明する。

## 【0033】

(原料混合物の作製)

原料混合物は目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。本発明では、Co 及び / 又は Ni、Li は必須元素であり、Co、Ni のうち少なくとも 1 種の元素を含有する化合物を単独又は 2 種以上とリチウム化合物とを原料として使用する。

## 【0034】

本発明において原料となる前記リチウム化合物は特に限定されないが、例えば  $Li_2CO_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $LiCl$ 、 $LiNO_3$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiHCO_3$ 、 $Li(CH_3COO)$  等が用いられる。

## 【0035】

前記 Co、Ni のうち少なくとも 1 種の金属元素を含有する化合物としては、焼成によって目的とする金属元素を含有する複合酸化物となる化合物、例えば水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、塩化物塩等が使用できる。ここで複数の金属元素を使用する場合、原料となる金属化合物は各金属元素の化合物の混合物でも、共沈殿物のように複数の金属元素を含有する化合物でも構わない。

## 【0036】

また一般に融剤として使用されるホウ素化合物、リン化合物、硫黄化合物を原料となる化合物に添加し、使用しても構わない。ホウ素化合物としては  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  が使用できる。リン化合物としてはリン酸が使用できる。硫黄化合物としては、 $Li_2SO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $MgSO_4$  などが好ましく用い

10

20

30

40

50

られる。また粒子性状を改善するために、ハロゲン元素を含む化合物も使用できる。ハロゲン元素を含む化合物としては  $\text{NH}_4\text{F}$  ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  ,  $\text{NH}_4\text{I}$  ,  $\text{LiF}$  ,  $\text{LiCl}$  ,  $\text{LiBr}$  ,  $\text{LiI}$  ,  $\text{MnF}_2$  ,  $\text{MnCl}_2$  ,  $\text{MnBr}_2$  ,  $\text{MnI}_2$  等が使用できる。

#### 【0037】

上記した化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合する。このとき粉末状の化合物をそのまま混合しても良く、水又は有機溶媒を用いてスラリー状として混合しても良い。スラリー状の混合物は乾燥して原料混合物とする。

#### 【0038】

(原料混合物の焼成、粉碎)

次に上記した方法で得られる原料混合物を焼成する。焼成温度、時間、雰囲気は特に限定されず、目的に応じて適宜決定できる。焼成温度は  $600 \sim 1300$  が好ましく、焼成温度は  $1 \sim 24$  時間が好ましい。また焼成雰囲気は大気、酸素ガス、及び窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスと酸素ガスとの混合ガス等が使用できる。次に焼成後、らいかい乳鉢やボールミル、振動ミル、ジェットミル等により粉碎し、目的とする粒度の粉体としても構わない。上記方法によって比表面積が  $0.2 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  である本発明のリチウム遷移金属層状複合酸化物を得ることができる。

#### 【0039】

(硫酸塩の添加)

正極活物質中に硫酸塩を添加するには、あらかじめ作製しておいた正極活物質に、後から硫酸塩を添加する方法が最も簡単である。添加には、市販の混合機が使用できる。原料混合時に硫酸塩を添加し、焼成してもよい。

#### 【0040】

添加して用いる無機あるいは有機の硫酸塩としては、無機塩では硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸リチウム、硫酸カリウム等およびこれらの水和物を用いることができる。好ましくは硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、より好ましくは硫酸リチウム、硫酸ナトリウムを用いるのがよい。有機塩では硫酸水素テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸、1-ナフチルアミン-2-スルホン酸、6-ジスルホン酸等を用いることができる。

#### 【0041】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質に本発明のリチウムマンガン複合酸化物粉末を使用してなる。負極活物質には金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物が使用できる。リチウム合金としては例えば  $\text{LiAl}$  合金、 $\text{LiSn}$  合金、 $\text{LiPb}$  合金などが使用できる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては例えばグラファイト、黒鉛などの炭素材料が使用できる。

#### 【0042】

電解液としては作動電圧で変質、分解しない化合物であれば特に限定されず使用できる。溶媒として例えばジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、メチルホルメート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの有機溶媒が使用でき、また前記した有機溶媒群から選ばれた2種以上を混合して使用しても構わない。電解質としては例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、四フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウムなどのリチウム塩などが使用できる。上記した電解液と電解質とを混合して電解液として使用する。ここでゲル化剤などを添加し、ゲル状として使用してもよく、また吸湿性ポリマーに吸収させて使用しても構わない。更に無機系又は有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用しても構わない。

#### 【0043】

更にセパレーターとしてポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が使用できる。本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質、上記した負極活物質、電解液、セパレ

10

20

30

40

50

ーターを用いて定法に従いリチウムイオン二次電池とする。これにより従来達成できなかった優れた電池特性が実現できる。

【0044】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではない。

[実施例1]

原料を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を800～1200の所定の温度で焼成する。焼成後、振動ミルにて粉碎し、#200のふるいを通す。一方、硫酸リチウム水和物(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O)を乾燥後、振動ミルにて粉碎し、#200のふるいを通す。その後、両者をヘンシェルミキサにて混合し、さらに800～1000で再焼成を行って、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を作製する。得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質はLi<sub>1.001</sub>Co<sub>0.9997</sub>Ca<sub>0.0002</sub>Mg<sub>0.0001</sub>O<sub>2</sub>であり、硫酸根は、0.713mol%である。

10

【0045】

[実施例2]

あらかじめCo原料に硫酸根を含む原料を用い、所定のモル比となるように原料を乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中900で10時間焼成して、組成式Li<sub>1.00</sub>Co<sub>0.9997</sub>Ca<sub>0.0002</sub>Mg<sub>0.0001</sub>O<sub>2</sub>で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。これをらいかい乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径4.5μmの本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、0.163mol%である。

20

【0046】

[実施例3]

あらかじめCo原料に硫酸根を含む原料を用い、所定のモル比となるように原料を乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中900で10時間焼成して、組成式Li<sub>1.00</sub>Co<sub>0.9997</sub>Ca<sub>0.0002</sub>Mg<sub>0.0001</sub>O<sub>2</sub>で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。これをらいかい乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径4.2μmの本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、0.306mol%である。

30

【0047】

[実施例4]

あらかじめCo原料に硫酸根を含む原料を用い、所定のモル比となるように原料を乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中900で10時間焼成して、組成式Li<sub>1.00</sub>Co<sub>0.9997</sub>Ca<sub>0.0002</sub>Mg<sub>0.0001</sub>O<sub>2</sub>で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。これをらいかい乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径4.1μmの本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、0.479mol%である。

40

【0048】

[実施例5]

あらかじめCo原料に硫酸根を含む原料を用い、所定のモル比となるように原料を乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中900で10時間焼成して、組成式Li<sub>1.00</sub>Co<sub>0.9997</sub>Ca<sub>0.0002</sub>Mg<sub>0.0001</sub>O<sub>2</sub>で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。これをらいかい乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径4.6μmの本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、0.825mol%である。

【0049】

[実施例6]

炭酸リチウム、硫酸根が、Coに対しあらかじめ0.06mol%混入されている四三酸

50

化コバルト、及び酸化ジルコニウムを  $Li / (Co + Zr) = 1.00$ 、 $Zr / (Co + Zr) = 0.002$  となるように計量し、乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中 900 で 10 時間焼成して、組成式  $Li_{1.00}Co_{0.998}Zr_{0.002}O_2$  で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。これをらいかい乳鉢を用いて粉碎し、平均粒径  $6.1 \mu m$  の正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、 $0.051 mol\%$  である。

【0050】

[実施例7]

原料に四三酸化コバルト、硫酸根、炭酸リチウムを、 $Li / Co = 0.995$  となるように計量し、乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中 900 で 10 時間焼成して、組成式  $Li_{0.995}Co_{0.9995}Ni_{0.0005}O_2$  で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、 $0.428 mol\%$  である。熱安定性の評価による発熱開始温度は  $189.8$  である。

10

【0051】

[実施例8]

原料に四三酸化コバルト、硫酸根、炭酸リチウムを、 $Li / Co = 0.995$  となるように計量し、乾式混合する。得られる混合粉体を大気雰囲気中 900 で 10 時間焼成して、組成式  $Li_{0.995}Co_{0.9995}Ni_{0.0005}O_2$  で表される本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る。このリチウムイオン二次電池用正極活物質中の硫酸根は、 $0.01 mol\%$  である。熱安定性の評価による発熱開始温度は  $186.6$  である。

20

【0052】

得られたリチウム遷移金属複合酸化物粉末は以下の方法にて組成分析を行う。また試験電池を作製し、各評価を行う。

(組成分析)

Li は炎光光度法、Co は滴定法、他の遷移金属等は ICP 発光分光分析法により測定する。

【0053】

(正極板の作製)

正極活物質である本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末 90 重量部、導電剤として炭素粉末 5 重量部、ポリフッ化ビニリデン 5 重量部を含有したノルマルメチルピロリドン溶液とを混練してペーストを調製し、これを正極集電体に塗布し、乾燥して正極板とする。

30

【0054】

(試験用リチウムイオン二次電池の作製)

シート状に成形した正極板、負極板及びセパレーターを巻回し、金属円筒形の電池ケースに収納し、円筒形リチウムイオン二次電池を作製する。なお負極活物質に炭素材料、セパレーターに多孔性プロピレンフィルムを用い、電解液としてエチレンカーボネイト：ジエチルカーボネイト = 1 : 1 (体積比) の混合溶媒に  $LiPF_6$  を  $1 mol/l$  の濃度で溶解した溶液を用いる。

40

【0055】

(初期放電容量の測定)

試験電池を所定の条件でエージング充放電する。次に 25 にて電流  $1.6 A$  で  $4.2 V$  まで定電流定電圧充電後、電流  $1.6 A$  で  $2.75 V$  まで放電する。このとき得られた放電容量を初期放電容量とする。

【0056】

(サイクル充放電特性の測定)

試験電池を 25 にて電流  $1.6 A$  で  $4.2 V$  まで定電流定電圧充電後、電流  $1.6 A$  で  $2.75 V$  まで放電する充放電を 30 サイクル行い、30 サイクル目の容量維持率 (%) を下記の式 (I) から求める。

50

【 0 0 5 7 】

【 数 1 】

$$\frac{(30\text{サイクル目の放電容量})}{(1\text{サイクル目の放電容量})} \times 100 \quad (\text{I})$$

【 0 0 5 8 】

( 肩形状の測定 )

10

放電曲線に関して図 8 のように考え、肩形状を下記の式 ( I I ) から求める。

【 0 0 5 9 】

【 数 2 】

$$(S1 / (S1 + S2)) \times 100 \quad (\text{II})$$

【 0 0 6 0 】

肩形状とは、放電末期の電圧曲線を肩と呼ぶ場合の形状をいう。肩形状が直角に近づけば近づくほど負荷特性に優れる。肩形状が直角に近づけば肩の部分の面積は直角三角形の面積に限りなく近づくと考え、充放電曲線で示される肩形状部の面積とこれに外接する直角三角形との面積比を評価値として採用する。肩形状としては、100 に近づくほどよく、負荷特性に優れる。

20

【 0 0 6 1 】

( 熱安定性の評価 )

1 正極活物質粉末 90 重量部と導電剤としてのカーボン 5 重量部と、P V D F (ポリフッ化ビニリデン) 5 重量部とを混練してペーストを調製する。

2 得られたペーストを単極評価可能なデマンタブル式のセル正極集電体に塗布し、二次電池を作製し、定電流による充放電を行いなじませる。なじませた電池を一定電流の下で電池電圧が 4 . 3 V になるまで充電を行う。

30

3 充電が完了すると、デマンタブル式の二次電池から正極を取り出し、洗浄して乾燥し、正極から正極活物質を削り取る。

4 電解液に使用するエチレンカーボネートを A 1 セルに約 2 . 0 m g と、正極から削り取った正極活物質約 5 m g を秤量し、示差走査熱量を測定する。

示差走査熱量分析は、物質及び基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の差を温度の関数として測定する方法で、低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しないが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大する。この時の温度を発熱開始温度とし、この温度が高いほど熱安定性が良いといえる。

【 0 0 6 2 】

40

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いることにより、サイクル充放電特性、負荷特性、熱安定性を向上することができる。これにより従来達成できなかった優れた電池特性のリチウムイオン二次電池を実用化することができ、種々の分野への応用が可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明と硫酸塩添加なしの場合と硫酸塩添加ありの場合の負荷電位の比較を示す図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明と硫酸塩添加なしの場合と硫酸塩添加ありの場合のサイクル充放電特性の比較を示す図である。

50

【図3】図3は、本発明と硫酸塩添加なしの場合と硫酸塩添加ありの場合の肩形状の比較を示す図である。

【図4】図4は、本発明の硫酸根含有量と肩形状との関係を示す図である。

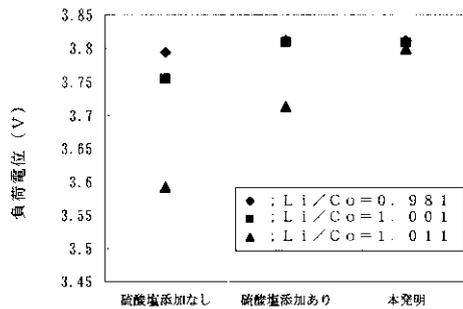
【図5】図5は、本発明の硫酸根含有量と負荷電位との関係を示す図である。

【図6】図6は、本発明の硫酸根含有量とサイクル充放電特性との関係を示す図である。

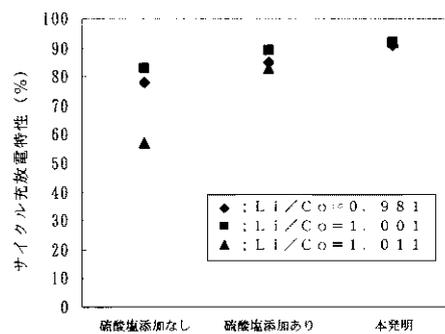
【図7】図7は、本発明の硫酸根含有量と初期放電容量との関係を示す図である。

【図8】図8は、肩形状の測定を説明するための図である。

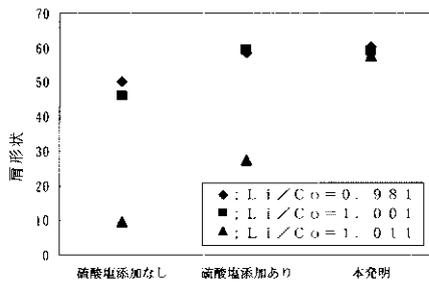
【図1】



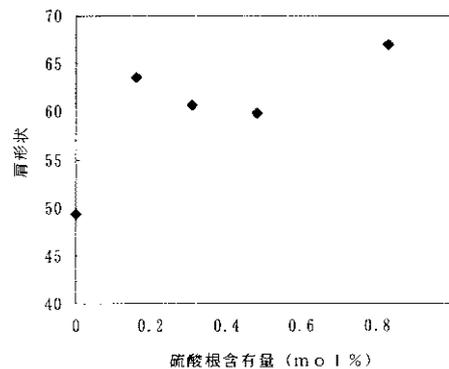
【図3】



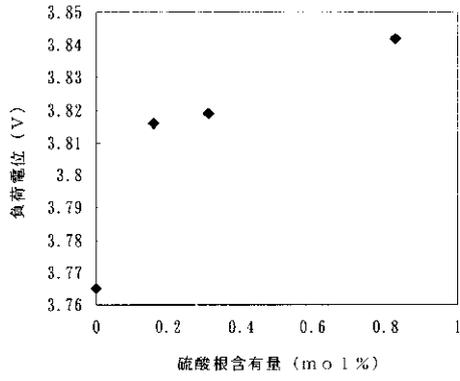
【図2】



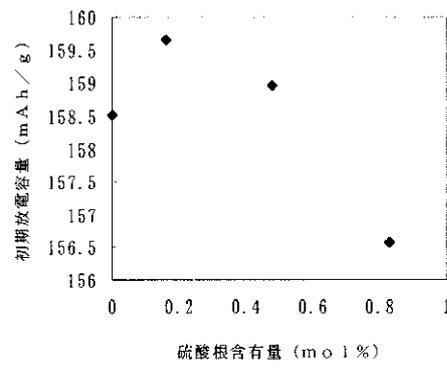
【図4】



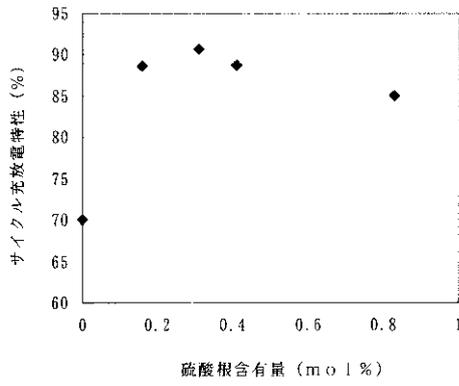
【 図 5 】



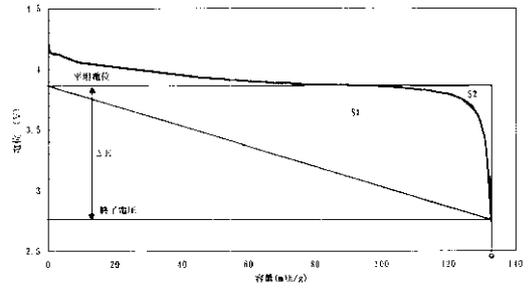
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05  
AM07 AM11 AM16 DJ08 DJ16 DJ17 EJ03 EJ04 EJ12 HJ02  
HJ05 HJ07  
5H050 AA02 AA07 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 CB12 DA09 EA01  
EA08 EA24 FA19 HA02 HA05 HA07