

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822891.2

[45] 授权公告日 2009年7月22日

[11] 授权公告号 CN 100517818C

[22] 申请日 2003.6.6 [21] 申请号 03822891.2

[30] 优先权

[32] 2002.9.25 [33] JP [31] 279198/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007223 2003.6.6

[87] 国际公布 WO2004/030126 日 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.25

[73] 专利权人 清美化学股份有限公司

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 巽功司 数原学 斋藤尚 堀地和茂  
实桐幸男

[56] 参考文献

JP200030693A 2000.1.28

JP2001-319652A 2001.11.16

JP2001273896A 2001.10.5

CN1315750A 2001.10.3

JP2001-273896A 2001.10.5

CN1331498A 2002.1.16

US6071645A 2000.6.6

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 庞立志

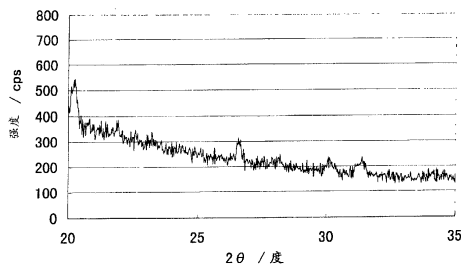
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

[54] 发明名称

锂离子二次电池用正极材料及其制造方法

[57] 摘要

是以通式  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$  (A 是 Al 或者 Mg, B 是 4 族过渡元素,  $0.90 \leq a \leq 1.10$ ,  $0.97 \leq b \leq 1.00$ ,  $0.0001 \leq c \leq 0.03$ ,  $0.0001 \leq d \leq 0.03$ ,  $1.98 \leq e \leq 2.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.02$ ,  $0.0001 \leq c + d \leq 0.03$ ) 表示的粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质, 而且元素 A、元素 B 和氟均匀地存在于粒子表面附近, 得到在高电压和高容量用途中, 具有高循环耐久性和高安全性的锂离子二次电池用正极材料。



1. 一种锂二次电池用正极材料，其特征在于，是以通式  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$  表示的粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质，而且元素 A、元素 B 和氟均匀地存在于粒子表面附近，上述元素 B 的单独氧化物的存在量是 20% 以下，并且，在使用  $\text{Cu-K}\alpha$  射线的高灵敏度 X 射线衍射光谱中，未看到  $2\theta = 28 \pm 1^\circ$  的衍射峰，其中 A 是 Mg，B 是 Zr， $0.90 \leq a \leq 1.10$ ， $0.97 \leq b \leq 1.00$ ， $0.0001 \leq c \leq 0.03$ ， $0.0001 \leq d \leq 0.03$ ， $1.98 \leq e \leq 2.02$ ， $0 \leq f \leq 0.02$ ， $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于，是在上述粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质中含有的上述 A 或者 B 表示的元素的至少一部分置换粒子的钴原子的固溶体。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于，上述元素 A 和上述元素 B 的原子比是  $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 、而且  $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于，上述粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质含有 10 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子，上述二次粒子的平均粒径是  $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

5. 一种锂二次电池用正极材料的制造方法，其特征在于，在制造为以通式  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$  表示的粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质、而且元素 A、元素 B 和氟均匀地存在于粒子表面附近、上述元素 B 的单独氧化物的存在量是 20% 以下、并且在使用  $\text{Cu-K}\alpha$  射线的高灵敏度 X 射线衍射光谱中未看到  $2\theta = 28 \pm 1^\circ$  的衍射峰的锂二次电池用正极材料时，将含有 10 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子的，至少含有氧化氢氧化钴或者氢氧化钴的任意一种的钴原料与碳酸锂、含有上述元素 A 和元素 B 的原料混合，以  $850 \sim 1000^\circ\text{C}$  进行烧成，其中 A 是 Mg，B 是 Zr， $0.90 \leq a \leq 1.10$ ， $0.97 \leq b \leq 1.00$ ， $0.0001 \leq c \leq 0.03$ ， $0.0001 \leq d \leq 0.03$ ， $1.98 \leq e \leq 2.02$ ， $0 \leq f \leq 0.02$ ， $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 。

## 锂二次电池用正极材料及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及在锂离子二次电池中，特别在高电压的使用下，高容量而且高循环特性优良的正极材料及其制造方法。

### 背景技术

近年来，随着各种电子机器的可携带化、无线化的进展，对小型、轻量、而且具有高能密度的非水电解液二次电池的需要增大，希望开发更胜过以前、特性优良的非水电解液二次电池用正极材料。

非水电解液二次电池的正极材料使用  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等，从其安全性、容量等方面考虑，特别多使用  $\text{LiCoO}_2$ 。该材料伴随充电，晶格内的锂成为锂离子而脱离到电解液中，并且伴随放电锂离子从电解液向晶格中可逆地插入，因而显现作为正极活性物质的机能。

理论上，对于一个  $\text{LiCoO}_2$  晶格，可以脱离插入一个锂。可是，实际上如果脱离插入许多锂离子， $\text{LiCoO}_2$  的劣化则剧烈，特别对循环性给予大的损害。因此，现状是，对于一个  $\text{LiCoO}_2$  是只脱离插入约 0.55 个锂离子，此时就 1g 的  $\text{LiCoO}_2$  而言，是仅使用约 150mAh 的容量。

通过脱离插入更大量的锂离子，而期待容量的增大，但若在现状以上进行锂离子的脱离插入，由于  $\text{LiCoO}_2$  晶格的相变、或伴随相变的粒子、晶格的损伤、或者钴离子从晶格溶解析出等，则在  $\text{LiCoO}_2$  中发生剧烈的劣化，而存在不能确保充分的循环性这样的问题。

也有通过在  $\text{LiCoO}_2$  中掺杂 5 重量%的锆，提高 4.5 V 下的循环耐久性的尝试，但是，初期容量的降低大，并且，循环耐久性也不足（参照 Z. Chen, J. R. Dahn 11<sup>th</sup> International Meeting of Lithium Battery June 23-28, 2002, Monterey, USA 文摘号 266）。

因此，本发明的目的在于提供，防止高电压的劣化优良、高容量、高安全而且循环耐久性良好的高电压用锂离子二次电池用的正极活性物质。

### 发明内容

为了达到上述目的，本发明人等反复进行锐意研究的结果发现，对以锂二次电池用钴酸锂作为主体的粒子状正极活性物质，通过同时

添加数种的特定量的特定金属元素，或者再同时添加氟，甚至在以往称为充电过度的高电压区域，也具有良好的循环特性。

在本发明中，所谓高电压是指，以锂电极为基准，充电电压是 4.4V 以上的电压。再有，作为具体的充电电压，可例示出 4.5V。此时，就 1g 的  $\text{LiCoO}_2$  而言，可以使用约 185~190mAh 的容量，就一个  $\text{LiCoO}_2$  而言，这相当于脱离插入约 0.7 个锂。

在本发明中，在高电压的区域，为何显现良好的循环特性的机理虽然未必清楚，但可以认为，同时添加特定的金属元素，由于这些金属元素存在于粒子表面，或者一部分固溶，大半的锂离子就处于被拉伸的高电压条件下，这些金属元素作为晶格的支柱发挥作用，而缓和伴随相变或膨胀收缩的晶格畸变，来抑制劣化。同时减少钴原子和电解液直接接触的机会，另外，消除在粒子上局部发生的充电过度状态，因此也认为可以抑制劣化。

这样，本发明的锂二次电池用正极材料是以通式  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$  (A 是 Al 或者 Mg, B 是 4 族过渡元素,  $0.90 \leq a \leq 1.10$ ,  $0.97 \leq b \leq 1.00$ ,  $0.0001 \leq c \leq 0.03$ ,  $0.0001 \leq d \leq 0.03$ ,  $1.98 \leq e \leq 2.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.02$ ,  $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$ ) 表示的粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质，而且具备元素 A、元素 B 和氟均匀地存在于粒子的表面附近的特征。

再者，在本发明中，所谓“均匀地存在”，不仅包括上述各元素实质上均匀地存在于粒子表面附近，而且也包括粒子间的上述各元素的存在量大致相等，只要满足其任意一方就可以，特别优选满足其两方。即，特别优选粒子间的上述各元素的存在量大致相等、而且上述各元素均匀地存在于 1 个粒子的表面。

在本发明中，选送是以上述粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质中包含的上述 A 或者 B 表示的元素的至少一部分置换粒子的钴原子的固溶体。元素 A 和元素 B 的优选的原子比是  $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 、而且  $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 。

在本发明中，元素 A 是铝或者镁的任意一种，元素 B 是选自 4 族过渡元素，但元素 A 优选是镁。在元素 A 是镁的情况下，认为镁主要置换锂的位置。另外，元素 B 优选是锆。

另外，本发明提供，以在使用  $\text{Cu-K}\alpha$  射线的高灵敏度 X 射线衍射

光谱中,未看到  $2\theta = 28 \pm 1^\circ$  中的衍射峰为特征的锂离子二次电池用正极材料。

再者,在本发明中,所谓高灵敏度 X 射线衍射光谱是指在 X 射线管的加速电压 50KV - 加速电流 250mA 中得到的衍射光谱。通常的 X 射线衍射光谱是 40KV - 加速电流 40mA 左右,这在本发明中受到注意,而且虽然抑制分析噪音,但不易高精度且在短时间检测出对电池性能带来很大影响的微量的杂质相。

例如,在元素 B 是锆的情况下,钴原子、锂原子和氧原子的结合状态利用高灵敏度 X 射线衍射光谱能够定量。在元素 B 是锆、且和钴原子固溶的情况下,未看到来自锆的单独氧化物 ( $ZrO_2$ ) 的衍射光谱,仅观测到一部分  $Li_2ZrO_3$  的光谱。 $Li_2ZrO_3$  的光谱强度,受锆和元素 A 的装入摩尔比、烧成方法等影响。

即,在元素 B 和钴原子不固溶的情况下,显著地观察到来自元素 B 的单独氧化物的衍射光谱。从元素 B 的单独氧化物的衍射光谱强度能够观测元素 B 的固容量。元素 B 置换钴位置而固溶,但其固容量是 60% 以上,特别最好是 75% 以上。

本发明人等已发现,元素 B 作为单独氧化物的存在量若少,电池性能就提高。因此,本发明提供,以元素 B 的单独氧化物的存在量是 20% 以下为特征的锂二次电池用正极材料。

元素 B 的单独氧化物的存在量如果超过 20%,高电压下的充放电循环耐久性的提高效果就降低,因此是不优选的。元素 B 的单独氧化物的存在量特别优选 10% 以下。

本发明人等已发现,特别作为元素 B 选择锆、作为元素 A 选择镁,使锆和镁共存,用特定的方法制造而得到的特定结构的正极材料,格外提高在高电压下的充放电循环耐久性。

在此所谓特定结构,具体地说,重要的是所添加的锆在钴酸锂的粒子表面不作为单独氧化物存在,因此,相对锆以上述的特定原子比 ( $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 、而且  $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ ) 添加镁,在锆化合物和镁化合物共存下形成钴酸锂,是特别优选的。也就是说已发现,镁的共存对提高锆的反应性的效果是显著的。另外还知道,镁的存在有减低生成钴酸锂中的  $Co_3O_4$  含量的效果。

通过同时添加锆和镁,得到特异的特性提高的作用机构虽然不清

楚，但推测为，由于同时添加锆和镁，在钴酸锂粒子的表面形成均匀的情性保护膜，能够抑制自伴随钴酸锂晶体结构的充放电的粒子表面的结晶崩溃。

在本发明中，通过同时添加锆和镁，虽然明显地看到特异的特性提高，但这样的元素组合不限于该组合，为了添加元素 B 不作为单独氧化物存在，可以选择提高元素 B 的反应性的元素 A 的组合。作为元素 A，如上所述，特别优选采用镁。

另外，本发明以上述粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质含有 10 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子、上述二次粒子的平均粒径是  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  为特征。通过形成这样的聚集体的二次粒子结构，来谋求电极层的活性物质的填充密度的提高或大电流充放电特性的提高。

另外，是以上述通式  $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$  (A 是 Al 或者 Mg, B 是 4 族过渡元素,  $0.90 \leq a \leq 1.10$ ,  $0.97 \leq b \leq 1.00$ ,  $0.0001 \leq c \leq 0.03$ ,  $0.0001 \leq d \leq 0.03$ ,  $1.98 \leq e \leq 2.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.02$ ,  $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$ ) 表示的粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质，而且作为元素 A、元素 B 和氟均匀地存在于粒子表面附近的锂离子二次电池用正极材料的优选的制造方法，本发明提供，将含有 10 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子的、至少含有氧化氢氧化钴（オキシ水酸化コバルト）或者氢氧化钴的任一种的钴原料、与碳酸锂、含有上述元素 A 和 B 的原料进行混合，然后烧成为特征的锂离子二次电池用正极材料的制造方法。

#### 附图说明

图 1 是表示实施例 1 得到的正极活性物质粉末的 X 射线衍射光谱的图，图 2 是表示实施例 3 得到的正极活性物质粉末的 X 射线衍射光谱的图，图 3 是表示比较例 11 得到的正极活性物质粉末的 X 射线衍射光谱的图。

#### 具体实施方式

本发明的锂离子二次电池用的粒子状正极活性物质，如上所述，具有通式  $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ 。在该通式中，优选 a 是  $0.90 \sim 1.10$ ，b 是  $0.97 \sim 1.00$ ，c 是  $0.0001 \sim 0.03$ ，d 是  $0.0001 \sim 0.03$ ，e 是  $1.98 \sim 2.02$ ，f 是  $0 \sim 0.02$ ，而且  $c+d$  是  $0.0001 \sim 0.03$ 。

另外，作为元素 A，优选是 Al 或者 Mg，作为元素 B 优选是属于周

期表的 IV 族的至少一种元素。作为周期表 IV 族元素，可例示出 Ti、Zr、Hf。

本发明的锂二次电池的正极活性物质，优选形成球形的粒子状，其平均粒径，优选是具有  $2 \sim 20\mu\text{m}$ ，特别优选是具有  $3 \sim 15\mu\text{m}$ 。

在平均粒径小于  $2\mu\text{m}$  时，形成致密的电极层变得困难，相反，在超过  $20\mu\text{m}$  时，形成平滑的电极层表面变得困难，因此是不优选的。

另外，上述正极活性物质，优选是 10 个以上微粒子的初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子，如果按照此，在能够提高电极层的活性物质的填充密度的同时，也可改善大电流充放电特性。

本发明的粒子状正极活性物质，在其粒子表面实质上均匀地存在元素 A、B 或者 F 是必要的。换言之，在粒子内部实质上不存在元素 A、B 或者 F 是必要的。在这样的情况下，正极活性物质是在其表面存在元素 A、B 或者 F，因此通过添加微量，就能够显现其效果。在内部存在时就得不到本发明的效果。

本发明的效果，即，作为正极活性物质，为了在高电压使用下显现高容量、高循环特性，在粒子内部添加元素 A、B 或者 F 的情况下需要多量的添加。

但是，一多量添加，与其说导致初期容量的降低、大电流放电特性的降低等，不如说希望以少量的添加使其仅存在于表面。其中，元素 A、B 从粒子表面，优选是至  $100\text{nm}$  以内、特别优选是至  $30\text{nm}$  以内存在是合适的。

存在于上述正极活性物质的粒子表面的元素 A、B 的一部分优选是置换粒子内部的钴原子的固溶体。另外，氟原子的一部分优选是用粒子内部的氧原子置换的固溶体。

在这样的情况下，正极活性物质的粒子表面的钴和氧原子不露出，因此更体现添加元素的效果，因而是优选的。其结果，作为高电压用途正极活性物质的循环性得到有效的改进。若添加氟原子，就有电池的安全性和循环特性改进的效果，因而是优选的。

已经明确，在本发明的粒子状正极活性物质中含有的元素 A 和元素 B 与钴原子的原子比 ( $c/b$  和  $d/b$ )，必须分别是  $0.0001 \sim 0.02$ ，而且，这些元素必须同时添加，元素 A 原子和元素 B 原子的合计量与钴原子的原子比 ( $(c+d)/b$ ) 必须是  $0.0001 \sim 0.02$ 。

在这样的元素 A 原子比和元素 B 原子比分别小于 0.0001 时,有关高循环性的改进效果少,因而是非优选的。另一方面,在元素 A 原子和元素 B 原子的合计量的原子比超过 0.02 时,初期容量的降低变得显著,因而是非优选的。

另外,氟原子和钴原子的原子比为了提高安全性和循环特性,优选是 0.0001~0.02,特别优选 0.0005~0.008。氟原子的原子比如果超过该值,放电容量的降低就变得显著,因而是非优选的。

再有,本发明的粒子状正极活性物质作为压制密度,优选具有 2.7~3.3g/cm<sup>3</sup>。如果压制密度小于 2.7g/cm<sup>3</sup>,使用粒子状正极活性物质形成正极薄片时的正极的初期体积容量密度就变低,相反,在大于 3.3g/cm<sup>3</sup>时,则正极的初期重量容量密度降低,或高速放电特性降低,因而是非优选的。尤其,优选粒子状正极活性物质的压制密度为 2.9~3.2g/cm<sup>3</sup>。

本发明能够提高压制密度,因此作为钴原料,优选使用许多初级粒子聚集而形成二次粒子的大致球状的氧化氢氧化钴。这里,所谓压制密度是指从以 0.32t/cm<sup>2</sup> 的压力压制粉体时的体积和粉体重量求出的数值。

另外,本发明的粒子状正极活性物质的比表面积优选是 0.2~1m<sup>2</sup>/g。在比表面积小于 0.2m<sup>2</sup>/g 时,初期单位重量的放电容量降低,相反超过 1m<sup>2</sup>/g 时,初期单位重量的放电容量也降低,得不到本发明目的的优良的正极活性物质。比表面积优选为 0.3~0.7m<sup>2</sup>/g。

本发明的粒子状正极活性物质的制造方法,无特别限制,可以使用已知的方法进行制造。例如,作为钴原料,优选氢氧化钴、四氧化三钴、氧化氢氧化钴,为发挥高的电池性能,更优选氧化氢氧化钴和氢氧化钴。另外,作为钴原料,含有 10 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子、而且至少含有氧化氢氧化钴或者氢氧化钴的任意一种钴原料得到高的电池性能,因此是优选的。

作为元素 A 和 B 的原料,优选氧化物、氢氧化物、氯化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化氢氧化物、氟化物,为容易发挥高的电池性能,优选氢氧化物、氟化物。作为锂原料,优选碳酸锂、氢氧化锂。另外,作为氟原料,优选氟化锂、氟化铝或者氟化镁。

这些各原料的混合物,优选从含有元素 A 或者 B 的氧化物、含有

元素 A 或者 B 的氢氧化物中选择而得到的至少一种、和氟化锂、氢氧化钴、氧化氢氧化钴或者氧化钴、碳酸锂的混合物在含氧气氛下，在 600~1050℃、优选是 850~1000℃，优选是进行 4~48 小时、特别优选是进行 8~20 小时烧成，使转化成复合氧化物来制造。另外，代替含有元素 A 或者 B 的化合物和氟化锂，如果使用含有元素 A 或者 B 的氟化物，就得到良好的电池性能。

作为含有氧的气氛，优选使用含有是 10 容量%以上、特别优选是 40 容量%以上的氧浓度的含氧气氛。这样的复合氧化物，通过改变上述各原料的种类、混合组成和烧成条件，就能够满足上述的本发明。另外，在本发明中，当上述烧成时，可以进行预烧成。预烧成，在氧化气氛中，优选在 450~550℃，优选进行 4~20 小时，是合适的。

另外，本发明的正极活性物质的制造，不一定限于上述的方法，例如以金属氟化物、氧化物和/或氢氧化物为原料合成正极活性物质，再用氟气、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{HF}$  等氟化剂进行表面处理，也能够制造。

本发明也提供锂二次电池用正极材料的制造方法，其特征在于，是以本发明的目的物的上述通式  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$  (A 是 Al 或者 Mg, B 是 4 族过渡元素,  $0.90 \leq a \leq 1.10$ ,  $0.97 \leq b \leq 1.00$ ,  $0.0001 \leq c \leq 0.03$ ,  $0.0001 \leq d \leq 0.03$ ,  $1.98 \leq e \leq 2.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.02$ ,  $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$ ) 表示的粒子状的锂离子二次电池用正极活性物质，而且当制造元素 A、元素 B 和氟均匀地存在于粒子的表面附近的锂二次电池用正极材料时，将含有 10 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的粒子的、至少含有氧化氢氧化钴或者氢氧化钴的任意一种的钴原料与碳酸锂、含有上述元素 A 和元素 B 的原料进行混合后进行烧成。

由本发明的粒子状的正极活性物质得到锂二次电池用正极的方法，可以按照常规方法实施。例如，通过在本发明的正极活性物质的粉末中混合乙炔黑、石墨、ケッチェン黑等碳系导电材料和粘合材料，形成正极合剂。粘合材料使用聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺、羧甲基纤维素、丙烯酸树脂等。

在铝箔等的正极集电体上涂布，干燥上述正极合剂分散在 N-甲基吡咯烷酮中的浆并进行压延，在正极集电体上形成正极活性物质层。

在正极中使用本发明的正极活性物质的锂电池中，作为电解质溶

液的溶剂，优选碳酸酯。碳酸酯可以使用环状、链状。作为环状碳酸酯，可例示出碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯（EC）等。作为链状碳酸酯，可例示出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸甲基异丙酯等。

上述碳酸酯可以单独使用，也可以混合 2 种以上使用。另外，还可以和其他的溶剂混合使用。另外，根据负极活性物质的材料，如果并用链状碳酸酯和环状碳酸酯，往往能够改进放电特性、循环耐久性、充放电效率。

另外，在这些有机溶剂中添加偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（例如アトケム公司制力イナ-）、偏二氟乙烯-全氟丙基乙烯醚共聚物，通过添加下述的溶质也可以作为凝胶聚合物电解质。

另外，作为电解质溶液的溶质，优先使用使  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  等阴离子化的锂盐的 1 种以上。上述的电解质溶液或者聚合物电解质，优选在上述溶剂或者含有聚合物的溶剂中以 0.2 ~ 2.0 mol/L 的浓度添加含有锂盐的电解质。如果脱离该范围，则离子电导率降低，电解质的电导率降低。更优选 0.5 ~ 1.5 mol/L。对隔膜来说，使用多孔聚乙烯、多孔聚丙烯薄膜。

在正极中使用本发明的正极活性物质的锂电池的负极活性物质是能够吸留、放出锂离子的材料。形成负极活性物质的材料虽然不特别地限制，但例如可举出金属锂、锂合金、含碳材料、以周期表 14、15 族的金属为主体的氧化物、碳化物、碳化硅化合物、氧化硅化合物、硫化钛、碳化硼化合物等。

作为含碳材料可以使用在各种热分解条件下使有机物分解的含碳材料或人造石墨、天然石墨、无定形石墨、膨胀石墨、鳞片状石墨等。另外，作为氧化物可以使用以氧化锡为主体的化合物。作为负极集电体使用铜箔、镍箔等。

使用本发明中的正极活性物质的锂二次电池的形状，不特别地限制。根据用途选择薄片状（所谓的薄膜状）、折叠状、卷绕型有底圆筒形、钮扣形等。

### 实施例

下面，就本发明的具体的实施例 1~4 及其比较例 1~15 进行说

明。

### 比较例 1

50个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的平均粒径D50是10.2 $\mu\text{m}$ 的氧化氢氧化钴粉末与碳酸锂粉末、氢氧化铝粉末、氧化锆粉末进行规定量地混合。这4种粉末进行干式混合后，在大气中、在950 $^{\circ}\text{C}$ 进行14小时烧成。烧成后的粉末进行湿式溶解，利用ICP和原子吸光分析，测定钴、铝、锆和锂的含量的结果，粉末的组成是 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 。

关于烧成后的粉末（正极活性物质粉末），利用粉末的氮吸附法求出的比表面积是0.37 $\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布系统求出的平均粒径D50是11.8 $\mu\text{m}$ 。对烧成后的粉末的表面进行XPS分析的结果，检测出起因于铝的Al2P的强信号和起因于铝的Zr3P的强信号。

另外，关于该粉末，进行10分钟阴极真空喷镀后，进行XPS分析时，XPS的铝和锆的信号，分别衰减至阴极真空喷镀前的信号的10%和13%。该阴极真空喷镀相当于约30nm深的表面蚀刻。由此可知，在粒子表面存在铝和锆。另外，利用SEM（扫描电子显微镜）观察的结果，所得到的正极活性物质粉末是30个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

这样得到的 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 粉末与乙炔黑和聚四氟乙烯以80/16/4的重量比进行混合，边添加甲苯边进行捏合、干燥，制成厚150 $\mu\text{m}$ 的正极板。

然后，以厚20 $\mu\text{m}$ 的铝箔作为正极集电体，隔膜使用厚25 $\mu\text{m}$ 的多孔聚丙烯，负极使用厚500 $\mu\text{m}$ 金属锂箔，负极集电体使用20 $\mu\text{m}$ 的镍箔，电解液使用1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)，在氩气球形箱内组装不锈钢制简易密封电池。

关于该电池，先在25 $^{\circ}\text{C}$ 对1g正极活性物质以75mA的负荷电流充电至4.5V，对1g正极活性物质以75mA的负荷电流放电至2.75V，求出初期放电容量。再将充放电循环进行50次。

在25 $^{\circ}\text{C}$ 、2.75~4.5V、放电速度0.5C时的初期放电容量是186.4mAh/g，平均电压是4.019V。50次充放电循环后的容量维持率是86.9%。

另外，再制成一个相同的电池。关于该电池，以4.3V进行10小时充电，在氩气球形箱内拆开，取出充电后的正极体薄片，将该正极

体薄片洗涤后，冲压成直径 3mm，和 EC 一起密封在铝包囊中，用扫描型差动量热计，以 5℃/min 的速度进行升温，测定发热开始温度。其结果，4.3V 充电品的发热开始温度是 166℃。

#### 实施例 1

除了使用氢氧化镁代替氢氧化铝以外，以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定以及电池性能试验。其结果，组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.32\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径是  $12.5\mu\text{m}$ 。镁和锆存在于表面。在 25℃、2.75~4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 192.0mAh/g，平均电压是 4.009V。50 次充放电循环后的容量维持率是 92.0%。

借助使用烧成后的粉末的 Cu-K $\alpha$  射线的高灵敏度 X 射线衍射法，使用リガク公司制 RINT2500 型 X 射线衍射装置，以加速电压 50KV、加速电流 250mA、扫描速度 1°/分钟、阶梯角度 0.02°、入射狭缝 1°、散射狭缝 1°、受光狭缝 0.3mm、有黑白单色化的条件，得到 X 射线衍射光谱。图 1 表示所得到的光谱。从图 1 未看到  $2\theta = 28 \pm 1^\circ$  的衍射光谱，可知锆作为单独氧化物不存在。

另外，根据 X 射线衍射光谱的解析可知，锆大约 90% 和钴发生固溶，作为  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  存在大约 10%。另外，根据 SEM 的观察结果，所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

#### 比较例 2

除了 50 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的平均粒径 D50 是  $10.7\mu\text{m}$  的氧化氢氧化钴粉末与碳酸锂粉末、氢氧化铝粉末、氧化锆粉末和氟化锂粉末进行规定量混合以外，以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果，组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.34\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是  $12.8\mu\text{m}$ 。在表面存在铝、锆和氟。另外，利用 SEM 的观察结果，所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75~4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是

185.6mAh/g, 平均电压是 4.02V。50 次充放电循环后的容量维持率是 88.0%。另外, 4.3V 充电品的发热开始温度是 173℃。

#### 实施例 2

除了 50 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的平均粒径 D50 是 10.7 $\mu\text{m}$  的氧化氢氧化钴粉末与碳酸锂粉末、氢氧化镁粉末、氧化锆粉末和氟化锂粉末进行规定量混合以外, 以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果, 组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.35 $\text{m}^2/\text{g}$ , 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 12.7 $\mu\text{m}$ 。在表面存在镁和锆。另外, 利用 SEM 的观察结果, 所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 189.1mAh/g, 平均电压是 4.011V。50 次充放电循环后的容量维持率是 91.6%。

#### 比较例 3

除了使用氧化铪粉末代替氧化锆以外, 以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果, 组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ 。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.39 $\text{m}^2/\text{g}$ , 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 12.2 $\mu\text{m}$ 。在表面存在铝和铪。另外, 利用 SEM 的观察结果, 所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 190.4mAh/g, 平均电压是 4.029V。50 次充放电循环后的容量维持率是 88.0%。

#### 比较例 4

除了使用氢氧化镁代替氢氧化铝以外, 以和比较例 3 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果, 组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ 。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.41 $\text{m}^2/\text{g}$ , 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 12.4 $\mu\text{m}$ 。

在表面存在镁和铪。另外，利用 SEM 的观察结果，所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 189mAh/g，平均电压是 4.009V。50 次充放电循环后的容量维持率是 90.5%。

#### 比较例 5

除了使用氧化钛粉末代替氧化锆以外，以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果，组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.41\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是  $12.1\mu\text{m}$ 。在表面存在铝和钛。另外，利用 SEM 的观察结果，所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 187.6mAh/g，平均电压是 4.008V。50 次充放电循环后的容量维持率是 88.2%。

#### 比较例 6

除了使用氢氧化镁代替氢氧化铝以外，以和比较例 5 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果，组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.43\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是  $12.0\mu\text{m}$ 。在表面存在镁和钛。另外，利用 SEM 的观察结果，所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 187.3mAh/g，平均电压是 4.005V。50 次充放电循环后的容量维持率是 86.5%。

#### 比较例 7

除了变化氢氧化铝和氧化锆的量以外，以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果，组成是  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是

0.39m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 12.6μm。在表面存在镁和钛。另外, 利用 SEM 的观察结果, 所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 185.3mAh/g, 平均电压是 4.022V。50 次充放电循环后的容量维持率是 86.5%。

### 实施例 3

除了变化氢氧化镁和氧化锆的量以外, 以和实施例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果, 组成是 LiCo<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.35m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 12.8μm。在表面存在镁和锆。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 186.6mAh/g, 平均电压是 4.003V。50 次充放电循环后的容量维持率是 87.1%。

和实施例 1 同样地借助使用烧成后的粉末的 Cu-Kα 射线的高灵敏度 X 射线衍射法得到 X 射线衍射光谱。所得到的光谱示于图 2。从图 2 未看到 2θ = 28±1° 的衍射光谱, 可知锆作为单独氧化物不存在。

另外, 从 X 射线衍射光谱的解析可知, 锆大约 90% 和钴发生固溶, 作为 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 存在大约 10%。另外, 利用 SEM 的观察结果, 所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。

### 实施例 4

除了代替在实施例 1 中作为钴原料的氧化氢氧化钴, 使用 100 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子的平均粒径 D50 是 12.7μm 的氢氧化钴以外, 以和实施例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果, 组成是 LiCo<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.005</sub>Zr<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.43m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 14.8μm。在表面存在镁和锆。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是

190.0mAh/g, 平均电压是 4.013V。50 次充放电循环后的容量维持率是 93.3%。

和实施例 1 同样地借助使用烧成后的粉末的 Cu-K $\alpha$ 射线的高灵敏度 X 射线衍射法得到 X 射线衍射光谱。其结果, 未看到  $2\theta = 28 \pm 1^\circ$  的衍射光谱, 可知锆作为单独氧化物不存在。

另外, 利用 SEM 的观察结果, 所得到的正极活性物质粉末是 30 个以上初级粒子聚集而形成二次粒子。另外, 使用该实施例 4 中合成的正极活性物质粉末的电极层的填充性比实施例 1 的填充性更提高。

#### 比较例 8

除了不使用氢氧化铝和氧化锆以外, 以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是 LiCoO<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.32m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 13.3 $\mu$ m。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 194.5mAh/g, 平均电压是 4.008V。50 次充放电循环后的容量维持率是 74.4%。另外, 4.3V 充电品的发热开始温度是 163℃。

#### 比较例 9

除了不使用氧化锆以外, 以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是 LiCo<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.32m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 13.4 $\mu$ m。在表面存在铝。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 189.0mAh/g, 平均电压是 4.016V。50 次充放电循环后的容量维持率是 84.2%。

#### 比较例 10

除了不使用氧化锆以外, 以和实施例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是 LiCo<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是

0.29m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 13.3μm。在表面存在镁。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 190.1mAh/g, 平均电压是 3.980V。50 次充放电循环后的容量维持率是 74.7%。

#### 比较例 11

除了不使用氢氧化铝以外, 以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是 LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.41m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 13.0μm。在表面存在锆。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 186.4mAh/g, 平均电压是 4.022V。50 次充放电循环后的容量维持率是 66.4%。

和实施例 1 同样地借助使用烧成后的粉末的 Cu-Kα射线的高灵敏度 X 射线衍射法得到 X 射线衍射光谱。所得到的光谱示于图 3。从图 3 显著地看到 2θ = 28±1°的衍射光谱, 可知锆的大约 40%作为单独氧化物存在。另外知道, 根据 X 射线衍射光谱的解析, 锆大约 50%和钴发生固溶, 作为 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>大约存在 10%。

#### 比较例 12

除了不使用氢氧化铝以外, 以和比较例 3 相同的方法合成正极活性物质, 进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是 LiCo<sub>0.99</sub>Hf<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>。

另外, 利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是 0.43m<sup>2</sup>/g, 用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是 11.7μm。在表面存在铪。

在 25℃、2.75 ~ 4.5V、放电速度 0.5C 时的初期放电容量是 190.4mAh/g, 平均电压是 4.027V。50 次充放电循环后的容量维持率是 82.7%。

#### 比较例 13

除了不使用氢氧化镁以外, 以和比较例 6 相同的方法合成正极活

性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.50\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是  $12.7\mu\text{m}$ 。在表面存在钛。

在  $25^\circ\text{C}$ 、 $2.75 \sim 4.5\text{V}$ 、放电速度  $0.5\text{C}$  时的初期放电容量是  $186.4\text{mAh/g}$ ，平均电压是  $4.020\text{V}$ 。50 次充放电循环后的容量维持率是  $78.3\%$ 。

#### 比较例 14

除了不使用氢氧化铝和氧化锆以外，以和比较例 2 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是  $\text{LiCoO}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.33\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是  $13.2\mu\text{m}$ 。在表面存在氟。

在  $25^\circ\text{C}$ 、 $2.75 \sim 4.5\text{V}$ 、放电速度  $0.5\text{C}$  时的初期放电容量是  $192.6\text{mAh/g}$ ，平均电压是  $4.012\text{V}$ 。50 次充放电循环后的容量维持率是  $78.2\%$ 。

#### 比较例 15

除了变化氢氧化铝和氧化锆的量以外，以和比较例 1 相同的方法合成正极活性物质，进行组成分析和物理性能测定及电池性能试验。其结果组成是  $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 。

另外，利用烧成后的粉末的氮吸附法求出的比表面积是  $0.44\text{m}^2/\text{g}$ ，用激光散射式粒度分布计求出的平均粒径 D50 是  $11.9\mu\text{m}$ 。在表面存在铝和镁。

在  $25^\circ\text{C}$ 、 $2.75 \sim 4.5\text{V}$ 、放电速度  $0.5\text{C}$  时的初期放电容量是  $181.9\text{mAh/g}$ ，平均电压是  $4.021\text{V}$ 。50 次充放电循环后的容量维持率是  $83.3\%$ 。

#### 产业实用性

如以上所说明，本发明提供，在对锂离子二次电池是有用的高电压和高容量用途中，具备高循环耐久性和高安全性的锂离子二次电池用正极材料。

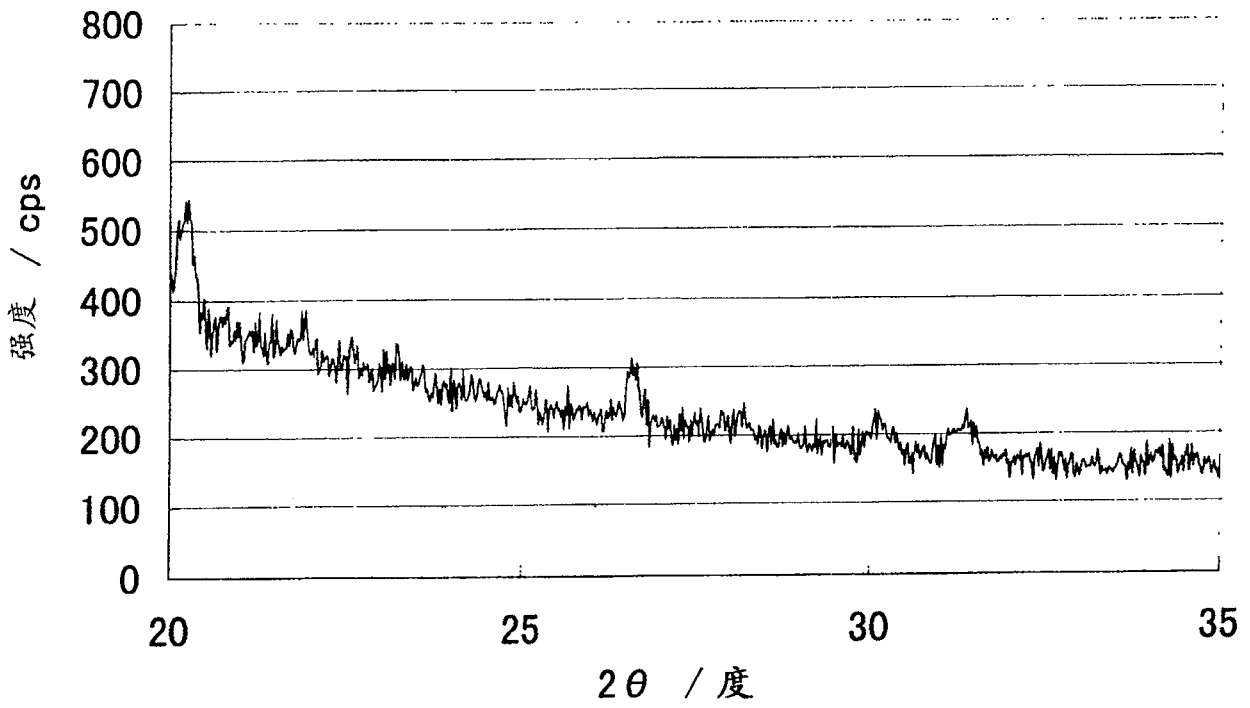


图 1

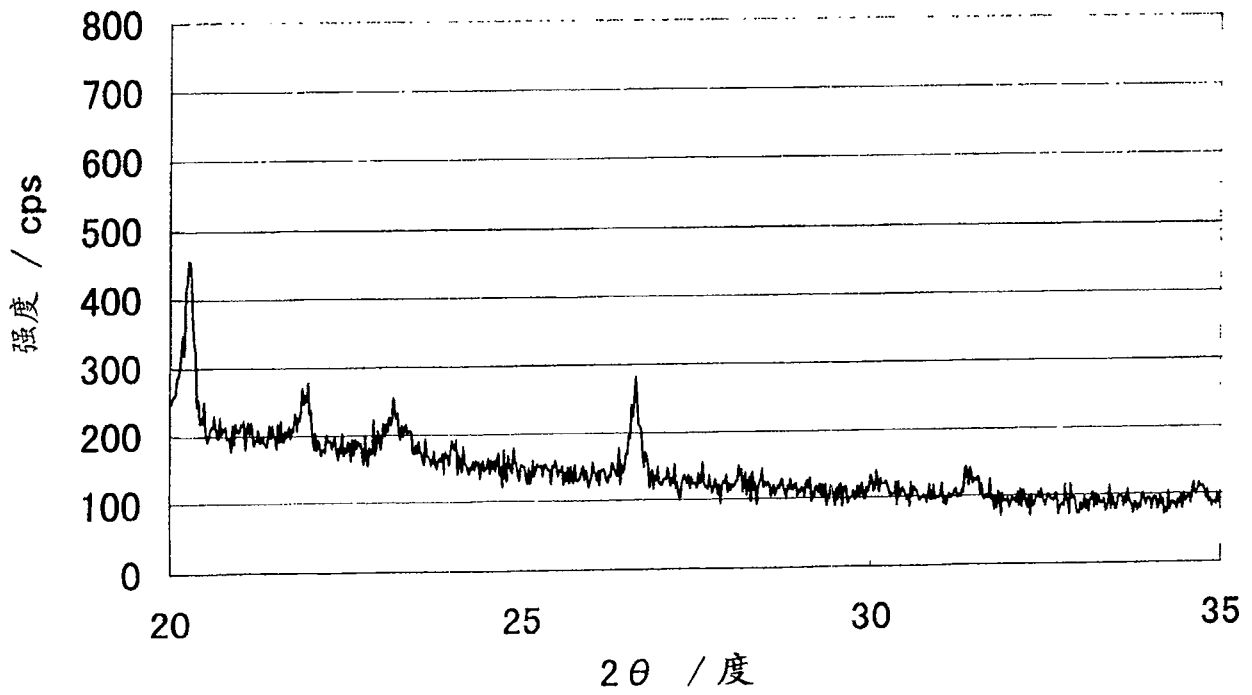


图 2

