

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4754209号
(P4754209)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int. Cl.	F I		
CO1G 51/00 (2006.01)	CO1G 51/00		A
HO1M 4/13 (2010.01)	HO1M 4/02	101	
HO1M 4/583 (2010.01)	HO1M 4/58	102	
HO1M 10/05 (2010.01)	HO1M 10/40		Z

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-364439 (P2004-364439)	(73) 特許権者	000230593
(22) 出願日	平成16年12月16日 (2004.12.16)		日本化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-169048 (P2006-169048A)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(43) 公開日	平成18年6月29日 (2006.6.29)	(74) 代理人	100098682
審査請求日	平成19年6月28日 (2007.6.28)		弁理士 赤塚 賢次
前置審査		(72) 発明者	粟野 英和 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 電材事業本部内
		(72) 発明者	大石 義英 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 電材事業本部内
		(72) 発明者	根岸 克幸 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 電材事業本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム化合物、コバルト化合物及びMg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子を含む化合物を混合し焼成を行うリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、前記金属原子を含む化合物として該金属の磷酸塩又は磷酸水素塩を用い、リチウム化合物、コバルト化合物及び前記金属原子を含む化合物とをCo原子に対するモル比で、Li原子0.90~1.20、金属原子0.001~0.04で混合し、得られる混合物を焼成することを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】

前記焼成は800~1150で行う請求項1記載のリチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項3】

前記金属原子を含む化合物が磷酸マグネシウムである請求項1又は2記載のリチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法。

【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の正極活物質として有用なリチウムコバルト系複合酸化物粉末、その製造方法、これを含有するリチウム二次電池正極活物質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】

【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（「マテリアル リサーチブレティン」vol15,P783-789(1980)）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。

10

【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。

【0004】

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。）。

前記特許文献1～3を含めリチウムコバルト系複合酸化物に、Mg原子を含有させるためのMg源は酸化マグネシウムや炭酸マグネシウムであり、また、本出願人が知る限りAl、Zr、Ca及びTi源として用いる化合物においても、これらの金属の酸化物や炭酸塩で、実際に該金属の燐酸塩や燐酸水素塩を用いたものはなく、また、これらの従来技術の方法に至っても、未だサイクル特性の劣化と言う問題が残されていた。

20

【0005】

また、本出願人も先にコバルト酸リチウムの粒子表面をこれらの金属の酸化物又は硫酸塩で表面処理したこれらの金属原子を含有するリチウムコバルト系複合酸化物を提案した（特許文献4～5）。

【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2003-20229号公報。

【特許文献5】特開2003-221234号公報。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本出願人が提案した前記方法によるとサイクル特性を向上させることはできるが、コバルト酸リチウムを製造した後、該コバルト酸リチウムを表面処理するという別工程を設けなければならず、正極活物質を製造するメーカーの立場から工業的に有利でない。

【0007】

従って、本発明の目的は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のサイクル特性を向上させることができるリチウムコバルト系複合酸化物粉末、その工業的に有利な製造方法、これを含有するリチウム二次電池正極活物質及び該正極活物質を用いるサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、Mg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子を特定範囲含有するリチウムコバルト系複合酸化物で、尚且つ前記金属原子を含む化合物として該金属の燐酸塩又は/及び燐酸水素塩を用いて工業的に有利な方法で得られるこれらの金属原子を含有するリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池は、特にサイクル特性に優れたものになることを知見し本発明を完成するに至った。

【0010】

50

即ち、本発明が提供しようとする発明は、リチウム化合物、コバルト化合物及びMg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子を含む化合物を混合し焼成を行うリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、前記金属原子を含む化合物として該金属の燐酸塩又は燐酸水素塩を用い、リチウム化合物、コバルト化合物及び前記金属原子を含む化合物とをCo原子に対するモル比で、Li原子0.90~1.20、金属原子0.001~0.04で混合し、得られる混合物を焼成することを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末はリチウム二次電池の正極活物質として有用であり、また、該リチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、特にサイクル特性に優れたものとなる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

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コバルト系複合酸化物粉末は、Mg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子（以下、「金属原子」と略記する。）を0.025~1.0重量%、好ましくは0.025~0.5重量%含有するリチウムコバルト系複合酸化物で、リチウム化合物、コバルト化合物及び前記金属の燐酸塩又は燐酸水素塩から選ばれる1種以上の金属原子を含む化合物とを混合し、該混合物を焼成して生成されたものであることを特徴とするものであり、かかる構成を持つ本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末は、従来の金属原子を含む化合物としてこれらの金属の酸化物や炭酸塩を用いたものと比べ、該リチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池に、優れたサイクル特性を付与することができる。

20

【0015】

なお、本発明において、前記金属原子の含有量を当該範囲とする理由は金属原子の含有量が0.025重量%未満ではリチウム二次電池のサイクル特性の向上がみられなく、一方、1.0重量%を越えるとリチウム二次電池の容量が低下する傾向があるからである。

【0016】

本発明において、含有させる前記金属原子がMg原子であるとリチウム二次電池のサイクル特性を一層向上させることができる点で前記金属原子はMg原子であることが特に好ましい。

30

【0017】

本発明にかかるリチウムコバルト系複合酸化物粉末の他の物性としては、レーザー法粒度分布測定法から求められる平均粒径が0.5~30 μ m、好ましくは10~25 μ mであり、平均粒径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ため好ましく、特に好ましくは10~20 μ mであると該リチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池の安全性を更に向上させることができる。

【0018】

また、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物粉末は、BET比表面積が0.05~1 m^2/g 、好ましくは0.15~0.6 m^2/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。

40

【0019】

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末において前記金属の燐酸塩又は/及び燐酸水素塩は、リチウム化合物とコバルト化合物との焼成によりその金属分はリン酸分の作用等により該リチウムコバルト系複合酸化物の粒子表面に優先的に酸化物として存在し、一方、燐酸分はリチウムと反応しリン酸リチウムとして粒子表面に化学的な結合をもって固定化されて存在するものと考えられるが、このリン酸リチウムは不純物として作用しリチウム二次電池のインピーダンスの増加につながり、充放電サイクル特性を劣化させる要因となる。従って、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末において、このリン酸リチ

50

ウムに由来する水に溶出する PO_4^{2-} の量が1重量%以下、好ましくは0.2重量%以下のものであると、これらの電池性能の劣化がなく、優れたサイクル特性をリチウム二次電池に付与することができる点で特に好ましい。

なお、本発明において、この水に溶出する PO_4^{2-} の量は該リチウムコバルト系複合酸化物粉末30gを純水100mlに5分間25℃で分散させたときの分散液中の PO_4^{2-} の量をイオンクロマトグラフィー法で求めたものである。

【0020】

次いで、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法について説明する。

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末の製造方法はリチウム化合物、コバルト化合物及び、Mg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子を含む化合物とを混合し焼成を行うリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、前記金属原子を含む化合物として該金属の燐酸塩又は燐酸水素塩を用い、リチウム化合物、コバルト化合物及び金属原子を含む化合物とをCo原子に対するモル比で、Li原子0.90~1.20、金属原子0.001~0.04で混合し、得られる混合物を焼成することを特徴とするものである。

【0021】

用いることができる第1の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0.1~200 μm 、好ましくは2~50 μm であると反応性が良好であるため特に好ましい。

【0022】

用いることができる第2の原料のコバルト化合物は、例えば、コバルトの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられるが、工業的に安価で、反応性、更には焼成中に副生する副生物の安全性の面で四酸化三コバルト(Co_3O_4)又はオキシ水酸化コバルト(CoOOH)を用いることが特に好ましい。また、このコバルト化合物はレーザー法粒度分布測定法から求められる平均粒径が0.1~20 μm 、好ましくは1~15 μm であると均一な原料混合物が得られるため特に好ましい。

【0023】

用いることができる第3の原料のMg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子を含む化合物はこれらの金属の燐酸塩又は/及び燐酸水素塩であり、該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。特に本発明では燐酸マグネシウムを用いて得られるリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池は高いサイクル特性の向上を示す点で、燐酸マグネシウムが特に好ましく用いられる。また、用いられる前記金属原子を含む化合物は含水物でも無水物であってもよい。また、この金属原子を含む化合物はレーザー法粒度分布測定法から求められる平均粒径が0.1~20 μm 、好ましくは2~15 μm であると反応性が良好であるため特に好ましい。

【0024】

また、前記第1~第3の原料のリチウム化合物、コバルト化合物及び金属原子を含む化合物は、製造履歴は問わないが、高純度リチウムコバルト系複合酸化物粉末を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。

【0025】

反応操作は、まず、前記第1~第3の原料のリチウム化合物、コバルト化合物及び金属原子を含む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。

【0026】

上記した第1~第3の原料のリチウム化合物、コバルト化合物及び金属原子を含む化合物の配合割合は、Co原子に対するモル比で、Li原子0.90~1.20、好ましくは

10

20

30

40

50

0.98~1.10、金属原子0.001~0.04、好ましくは0.01~0.02であり、この配合割合で後述する焼成を行うことにより、得られるリチウムコバルト系複合酸化物に対して前記金属原子を0.025~1.0重量%、好ましくは0.025~0.5重量%含有したリチウムコバルト系複合酸化物粉末を得ることができる。

【0027】

次いで、前記第1~第3の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温度は800~1150、好ましくは900~1100であり、焼成温度を当該範囲とする理由は800未満では場合により原料のコバルト化合物が残存して容量の減少を引き起こすことになり、一方、1150を越えるとリチウムコバルト系複合酸化物が分解し容量の減少となる傾向があるためである。

10

【0028】

焼成時間は1~30時間、好ましくは1~5時間とすることが好ましい。焼成は大気中又は酸素雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されるものではない。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。

【0029】

焼成後は、適宜冷却し、必要に応じ粉砕してリチウムコバルト系複合酸化物粉末を得る。

なお、必要に応じて行われる粉砕は、焼成して得られるリチウムコバルト系複合酸化物粉末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、リチウムコバルト系複合酸化物の粒子自体は特定の平均粒径、BET比表面積を有するものである。即ち、得られるリチウムコバルト系複合酸化物粉末は、平均粒径が0.5~30 μm 、好ましくは10~25 μm であり、BET比表面積が0.05~1 m^2/g 、好ましくは0.15~0.6 m^2/g である。

20

【0030】

かくして得られるリチウムコバルト系複合酸化物粉末はMg、Al、Zr、Ca及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属原子を0.025~1重量%、好ましくは0.025~0.5重量%含有するリチウムコバルト系複合酸化物であり、また、前記粒度特性を有することに加え、水に溶出する PO_4^{2-} の量が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。このような本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末は、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リチウム二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

30

【0031】

本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物粉末が用いられる。正極活物質は、後述するリチウム二次電池の正極合剤、すなわち、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要に応じてフィラー等とからなる混合物の一原料である。本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物粉末で、上述したような好ましい粒度特性を有するものを用いることにより、他の原料と共に混合して正極合剤を調製する際に混練が容易であり、また、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する際の塗工性が容易になる。

【0032】

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リチウムコバルト系複合酸化物が均一に塗布されている。

40

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。

【0033】

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

50

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 ~ 500 μm とすることが好ましい。

【0034】

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。

【0035】

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-プロピレン-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-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⁺)イオン架橋体、エチレン-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-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-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重量%、好ましくは5 ~ 15重量%である。

【0036】

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。

【0037】

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

10

20

30

40

50

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、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0038】

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、10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、 $0 < p < 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。)、 $\text{Li}_x \text{Fe}_2 \text{O}_3$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_x \text{WO}_2$ ($0 < x < 1$)等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 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。

【0039】

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、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 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 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 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。20

【0040】

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。30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。40

【0041】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキシ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。

【0042】

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50

ことができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、(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。

【0043】

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、 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (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。

10

【0044】

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 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロポランリチウム、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。

20

【0045】

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アル化合物、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。

30

【0046】

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よい。

40

【0047】

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。

【0048】

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物粉末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向上する理由は明らかでないが、従来の前記金属原子を含む化

50

合物として、これらの金属の酸化物や炭酸塩を用いて得られるリチウムコバルト系複合酸化物粉末は、該金属がリチウムコバルト系複合酸化物の粒子内部まで均一に固溶して存在するものと考えられるが、本発明のように金属原子を含む化合物として、これらの金属の燐酸塩又はノ及び燐酸水素塩を用い、該金属原子を含む化合物、リチウム化合物及びコバルト化合物との混合物を焼成したものは、積極的に含有させる金属成分がもう一方の成分の PO_4 の作用等により該リチウムコバルト系複合酸化物の粒子表面に優先的に酸化物として存在し、更にこれと含有させる金属原子の量の微妙なバランスによりリチウム二次電池のサイクル特性の劣化の原因の一つのリチウムコバルト系複合酸化物中の Co^{4+} の溶出を効果的に抑制するためと考えられる。

【実施例】

10

【0049】

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。

実施例1～3及び比較例1

表1に示したCo原子とLi原子のモル比となるように Co_3O_4 （平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ ）、 Li_2CO_3 （平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表1に示したMg原子のモル比となるように市販の $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （平均粒径 $10.6\ \mu\text{m}$ ）を乾式で十分に混合した後表1に示す温度と時間で焼成した。該焼成物を粉碎、分級してMg原子を含有したリチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0050】

20

比較例2

表1に示したCo原子とLi原子のモル比となるように Co_3O_4 （平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ ）、 Li_2CO_3 （平均粒径 $9\ \mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表1に示したMg原子のモル比となるように市販のMgO（平均粒径 $8\ \mu\text{m}$ ）を乾式で十分に混合した後表1に示す温度と時間で焼成した。該焼成物を粉碎、分級してMg原子を含有したリチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0051】

比較例3

表1に示したCo原子とLi原子のモル比となるように Co_3O_4 （平均粒径 $4.3\ \mu\text{m}$ ）、 Li_2CO_3 （平均粒径 $13\ \mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表1に示したMg原子のモル比となるように市販の MgCO_3 （平均粒径 $5.2\ \mu\text{m}$ ）を乾式で十分に混合した後表1に示す温度と時間で焼成した。該焼成物を粉碎、分級してMg原子を含有したリチウムコバルト系複合酸化物を得た。

30

【0052】

比較例4

表1に示したCo原子とLi原子のモル比となるように Co_3O_4 （平均粒径 $12.1\ \mu\text{m}$ ）、 Li_2CO_3 （平均粒径 $13\ \mu\text{m}$ ）を秤量し、乾式で十分に混合した後1080で5時間焼成した。該焼成物を粉碎、分級して LiCoO_2 を得た。

【0053】

表 1

	原料 Mg 化合物の種類	原料混合物の Li : Co : Mg のモル比	焼成温度 (°C)	焼成時間 (時間)
実施例 1	磷酸マグネシウム	1.030 : 1.00 : 0.001	1000	3
実施例 2	磷酸マグネシウム	1.045 : 1.00 : 0.005	1080	5
実施例 3	磷酸マグネシウム	1.010 : 1.00 : 0.04	1050	2
比較例 1	磷酸マグネシウム	1.010 : 1.00 : 0.06	1000	3
比較例 2	酸化マグネシウム	1.030 : 1.00 : 0.002	1000	3
比較例 3	炭酸マグネシウム	1.045 : 1.00 : 0.005	1080	5
比較例 4	—	1.045 : 1.00 : —	1080	5

(リチウムコバルト系複合酸化物の物性評価)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末について平均粒径、BET比表面積及び溶出する PO_4^{2-} の量を測定し、その結果を表 2 に示した。なお、平均粒径はレーザー法粒度分布測定法により求め、溶出する PO_4^{2-} の量は下記の方法で求めた。

【0055】

(1) 溶出する PO_4^{2-} の量の測定

リチウムコバルト系複合酸化物粉末 30 g を純水 100 ml に 5 分間 25 で分散させ、粒子表面から PO_4^{2-} を溶出させ、該溶液中の PO_4^{2-} の量をイオンクロマトグラフィーにより定量した。

【0056】

【表 2】

表 2

	Mg 含有量 (重量%)	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	PO_4^{2-} 量 (ppm)
実施例 1	0.0253	8.0	0.45	55
実施例 2	0.1238	19.3	0.25	619
実施例 3	0.9940	7.2	0.48	2321
比較例 1	1.2450	6.5	0.51	2798
比較例 2	0.0505	9.2	0.35	5
比較例 3	0.1250	17.2	0.38	4
比較例 4	0.0025	16.5	0.28	1

注) 表中の Mg 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。

【0057】

<電池性能試験>

(1) リチウム二次電池の作製;

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末 9 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。

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 LiPF_6 1 モルを溶解したものを使用した。

【0058】

(2) 電池の性能評価

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。

【0059】

<サイクル特性の評価>

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で調製した活物質を電極塗布して 2.7 V ~ 4.3 V (vs. Li/Li^+) で定電流充放電試験を行った。その結果の放電特性図を図 1 ~ 7 に示す。なお、充放電電流は 0.2 C で行った。

図1～7の結果より、実施例1～3で得られた活物質が比較例1～4で得られた活物質に比べて良好なサイクル特性が得られることが分る。これはコバルト酸リチウムに含有されているMgが酸化物として表面に残り、表面をコートしてサイクル特性に悪影響を及ぼすCoイオンの溶出を抑制しているものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】実施例1で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

【図2】実施例2で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

【図3】実施例3で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

【図4】比較例1で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

【図5】比較例2で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

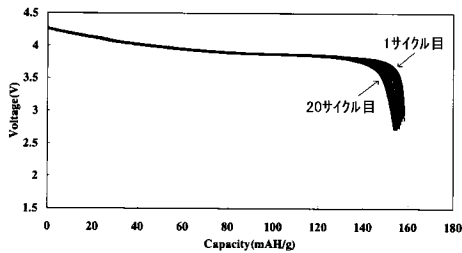
【図6】比較例3で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

【図7】比較例4で得られたリチウムコバルト系複合酸化物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池の放電特性図。

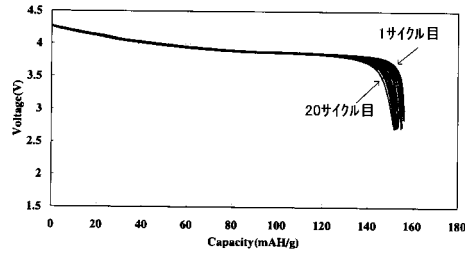
10

20

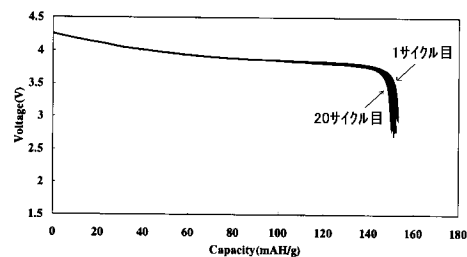
【図1】



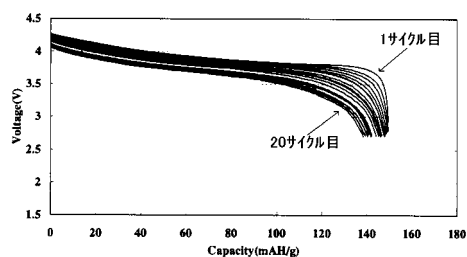
【図3】



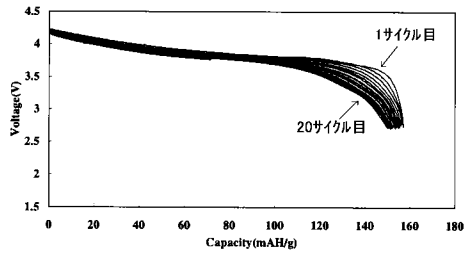
【図2】



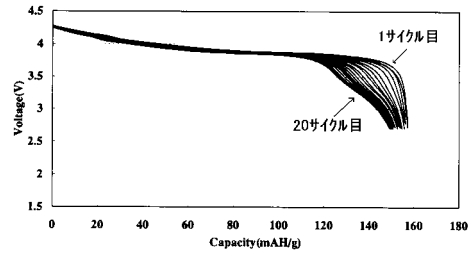
【図4】



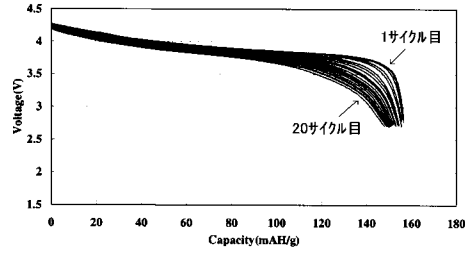
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2003-007299(JP,A)
特開2006-127932(JP,A)
特開2005-243301(JP,A)
特開2003-331846(JP,A)
特開2000-200607(JP,A)
特開平05-054889(JP,A)
特開平05-036411(JP,A)
特開平06-243897(JP,A)
特開2003-020229(JP,A)
特開2002-358963(JP,A)
特開平08-111218(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00, 49/10-99/00
H01M4/00-4/62
H01M10/00, 10/36-10/39
C01B25/00-25/46