

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510132010.1

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01D 15/02 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

B22F 9/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年6月21日

[11] 公开号 CN 1790780A

[51] Int. Cl. (续)

H01M 10/40 (2006.01)

[22] 申请日 2005.12.16

[21] 申请号 200510132010.1

[30] 优先权

[32] 2004.12.16 [33] JP [31] 2004-364439

[71] 申请人 日本化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 栗野英和 大石义英 根岸克幸

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称

锂钴类复合氧化物粉末及其制造方法、锂二次
电池正极活性物质和锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供作为锂二次电池的正极活性物质使用时、特别能够使锂二次电池的循环特性提高的锂钴类复合氧化物粉末，其在工业上有利的制造方法，和含有该粉末的锂二次电池正极活性物质，以及使用该正极活性物质的循环特性优异的锂二次电池。锂钴类复合氧化物粉末其特征在于，含有 0.025 ~ 1.0 重量%的选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子，并通过混合锂化合物、钴化合物以及选自所述金属的磷酸盐或磷酸氢盐的含有金属原子的化合物，烧结该混合物而生成。

1.一种锂钴类复合氧化物粉末，其特征在于：

含有 0.025~1.0 重量%的选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子，并通过混合锂化合物、钴化合物以及选自所述金属的磷酸盐或磷酸氢盐的含有金属原子的化合物，烧结该混合物而生成。

2.如权利要求 1 所述的锂钴类复合氧化物粉末，其特征在于：
平均粒径为 0.5~30 μm 。

10

3.如权利要求 1 所述的锂钴类复合氧化物粉末，其特征在于：
BET 比表面积为 0.05~1 m^2/g 。

4.如权利要求 1 所述的锂钴类复合氧化物粉末，其特征在于：
在水中溶出的 PO_4^{2-} 的量为 1 重量%以下。

15

5.如权利要求 1~4 所述的锂钴类复合氧化物粉末，其特征在于：
所述金属原子是 Mg 原子。

6.一种锂钴类复合氧化物粉末的制造方法，其特征在于：

20

通过混合锂化合物、钴化合物和含有选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子的化合物，并进行烧结而制造锂钴类复合氧化物，其中，作为含有所述金属原子的化合物，使用该金属的磷酸盐或磷酸氢盐，使锂化合物、钴化合物和含有所述金属原子的化合物，以相对 Co 原子的摩尔比为 Li 原子 0.90~1.20、金属原子 0.001~0.04 进行混合，并烧结得到的混合物。

25

7.如权利要求 6 所述的锂钴类复合氧化物粉末的制造方法，其特征在于：所述烧结在 800~1150 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

30

8.如权利要求 6 或 7 所述的锂钴类复合氧化物粉末的制造方法，其

特征在于：含有所述金属原子的化合物为磷酸镁。

9.一种锂二次电池正极活性物质，其特征在于：
含有权利要求 1~5 任一项所述的锂钴类复合氧化物粉末。

5

10.一种锂二次电池，其特征在于：
使用权利要求 9 所述的锂二次电池正极活性物质。

锂钴类复合氧化物粉末及其制造方法、
锂二次电池正极活性物质和锂二次电池

5 技术领域

本发明涉及作为锂二次电池的正极活性物质而有用的锂钴类复合氧化物粉末及其制造方法、含有该粉末的锂二次电池正极活性物质以及特别是循环特性优异的锂二次电池。

10 背景技术

近年，随着家用电器中可携带式、无线式的迅速发展，作为便携式个人计算机、携带电话、录像机等小型电子机器的电源，锂二次电池被广泛实用。关于该锂离子二次电池，在1980年、由水岛等报告钴酸锂作为锂离子二次电池的正极活性物质是有用的（“マテリアル リサーチブレテフィン” vol15, P783-789 (1980)），从此以来，关于锂类复合氧化物的研究开发活跃地进行，至今提出许多方案。

但是，存在使用钴酸锂的锂二次电池中，因钴原子溶出等而引起的循环特性变差的问题。

另外，作为正极活性物质，提出用Mg原子部分取代钴酸锂的Co原子的锂钴类复合氧化物的方案（例如参照专利文献1~3）。

在含有上述专利文献1~3的锂钴类复合氧化物中，使之含有Mg原子的Mg源是氧化镁或碳酸镁，另外，即使在作为限于本申请人所知到的Al、Zr、Ca以及Ti源而使用的化合物中，这些金属的氧化物或碳酸盐，实际中不使用该金属的磷酸盐或磷酸氢盐，另外，至于这些现有技术的方法，也还存在循环特性变差的问题。

另外，本申请人先前也提出用这些金属的氧化物或硫酸盐表面处理钴酸锂粒子表面的含有这些金属原子的锂钴类复合氧化物的方案（专利文献4~5）。

专利文献1：特开平5-54889号公报、第1页、第8页

30 专利文献2：特开2000-11993号公报、第2页、第3页

专利文献3：特开2004-79386号公报、第2页、第7页

专利文献 4: 特开 2003—20229 号公报

专利文献 5: 特开 2003—221234 号公报

发明内容

5 根据本申请人提出的上述方法, 可以使循环特性提高, 但制造钴酸锂后, 必须设置表面处理该钴酸锂的其他工序, 从制造正极活性物质的生产者的立场出发, 在工业上是不利的。

因此, 本发明的目的在于提供作为锂二次电池的正极活性物质使用时、特别能够使锂二次电池的循环特性提高的锂钴类复合氧化物粉末, 其在工业上有利的制造方法, 含有该粉末的锂二次电池正极活性物质以及使用该正极活性物质的循环特性优异的锂二次电池。

本发明者们反复深入研究应该解决这些课题的结果, 发现一种在特定范围内含有选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子的锂钴类复合氧化物, 而且, 作为含有上述金属原子的化合物、使用该金属的磷酸盐或/和磷酸氢盐, 将可以以工业上有利的方法得到的含有这些金属原子的锂钴类复合氧化物粉末制成正极活性物质的锂二次电池, 成为特别是循环特性优异的电池, 至此完成了本发明。

即, 本发明要提供的第一方面是一种锂钴类复合氧化物粉末, 其特征在于, 含有 0.025~1.0 重量%的选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子的锂钴类复合氧化物, 并通过混合锂化合物、钴化合物、以及含有选自上述金属的磷酸盐或磷酸氢盐的金属原子的化合物, 烧结该混合物而生成。

另外, 本发明要提供的第二方面是锂钴类复合氧化物粉末的制造方法, 其特征在于, 混合锂化合物、钴化合物以及含有选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子的化合物, 并进行烧结, 其中, 作为含有上述金属原子的化合物, 使用该金属的磷酸盐或磷酸氢盐, 使锂化合物、钴化合物以及含有上述金属原子的化合物, 以相对 Co 原子的摩尔比为 Li 原子 0.90~1.20、金属原子 0.001~0.04 的比例进行混合, 并烧结得到的混合物。

另外, 本发明要提供的第三方面是锂二次电池正极活性物质, 其特征在于, 含有上述第一方面的锂钴类复合氧化物粉末。

另外，本发明要提供的第四方面是锂二次电池，其特征在于，使用上述第三方面的锂二次电池正极活性物质。

本发明的锂钴类复合氧化物粉末作为锂二次电池的正极活性物质是有用的，另外，将该锂钴类复合氧化物作为正极活性物质使用的锂
5 二次电池特别是循环特性优异的电池。

附图说明

图 1 是以实施例 1 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

10 图 2 是以实施例 2 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

图 3 是以实施例 3 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

15 图 4 是以对照例 1 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

图 5 是以对照例 2 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

图 6 是以对照例 3 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

20 图 7 是以对照例 4 得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质使用的锂二次电池的放电特性图。

具体实施方式

以下，基于其优选的实施方式说明本发明。

25 本发明的锂钴类复合氧化物粉末，是含有 0.025~1.0 重量%、优选含有 0.025~0.5 重量%的选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子（以下、略记为“金属原子”）的锂钴类复合氧化物，其特征在于，通过混合锂化合物、钴化合物以及选自上述金属的磷酸盐或磷酸氢盐的 1 种以上的含有金属原子的化合物，并烧结该混合物
30 而生成，具有这样构成的本发明的锂钴类复合氧化物粉末，相比于作为现有的含有金属原子的化合物、使用这些金属的氧化物或碳酸盐的

粉末，在将该锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质的锂二次电池中，可以赋予优异的循环特性。

另外，在本发明中，将上述金属原子的含量设为该范围的理由是因为金属原子含量小于 0.025 重量%时，看不到锂二次电池循环特性的提高，另一方面，当大于 1.0 重量%时，锂二次电池的电容就有下降的倾向。

本发明中，使之含有的上述金属原子是 Mg 原子时，就可以使锂二次电池的循环特性更加提高，而特别优选上述金属原子为 Mg 原子。

作为本发明的锂钴类复合氧化物粉末的其它物性，可以由激光粒度分布测定法求出的平均粒径为 0.5~30 μm 、优选为 10~25 μm ，因为平均粒径在该范围内时，就能够形成均匀厚度的涂膜，所以优选，特别优选 10~20 μm 时，就可以使将该锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质的锂二次电池的安全性更加提高。

另外，本发明的锂钴类复合氧化物粉末，BET 比表面积为 0.05~1 m^2/g 、优选为 0.15~0.6 m^2/g 。BET 比表面积在该范围内时，因为安全性良好而优选。

本发明的锂钴类复合氧化物粉末中，可以认为上述金属的磷酸盐或/和磷酸氢盐，由锂化合物和钴化合物的烧结，其金属成分由磷酸成分的作用等，在该锂钴类复合氧化物的粒子表面优先作为氧化物存在，另一方面，磷酸成分与锂反应，作为磷酸锂在粒子表面以化学键被固定化而存在，但该磷酸锂作为不纯物发生作用，随着锂二次电池的阻抗增加，成为使充放电循环特性变差的主要原因。因此，在本发明的锂钴类复合氧化物粉末中，来自于该磷酸锂的水中溶出的 PO_4^{2-} 量为 1 重量%以下、优选为 0.2 重量%以下时，这些电池的性能就不变差，可以赋予锂二次电池优异的特性而优选。

另外，本发明中，在该水中溶出的 PO_4^{2-} 量，是利用离子色谱法求出的使 30g 锂钴类复合氧化物粉末在 5 分钟、25 $^{\circ}\text{C}$ 下分散到 100ml 纯水时的分散液中的 PO_4^{2-} 量。

接着，说明本发明的锂钴类复合氧化物粉末的制造方法。

本发明的锂钴类复合氧化物粉末的制造方法，其特征在于，通过混合锂化合物、钴化合物以及含有选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至

少 1 种的金属原子的化合物，并进行烧结，而制造锂钴类复合氧化物，其中，作为含有上述金属原子的化合物，使用该金属的磷酸盐或磷酸氢盐，使锂化合物、钴化合物以及含有金属原子的化合物，以相对于 Co 原子的摩尔比为 Li 原子 0.90~1.20、金属原子 0.001~0.04 的比例混合，并烧结得到的混合物。

作为可以使用的第一原料锂化合物，可以列举例如锂的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐以及有机酸盐等，其中优选工业上廉价的碳酸锂。另外，因为该锂化合物可以由激光粒度分布测定法求出的平均粒径为 0.1~200 μm 、优选 2~50 μm 时，反应性良好，所以特别优选。

可以使用的第二原料钴化合物，可以列举例如钴的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐以及有机酸盐等，其中，从在工业上廉价、反应性，在烧结中生成的副产物的安全性的方面考虑，特别优选四氧化三钴 (Co_3O_4) 或羟基氧化钴 (CoOOH)。另外，因为该钴化合物可以由激光粒度分布测定法求出的平均粒径为 0.1~20 μm 、优选 1~15 μm 时，就可以得到均匀的原料混合物，所以特别优选。

可以使用的第三原料的含有选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子的化合物是这些金属的磷酸盐或/和磷酸氢盐，该磷酸氢盐可以是磷酸一氢盐或磷酸二氢盐。特别在本发明中，将使用磷酸镁而得到的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质的锂二次电池显示高循环特性的提高，在这点上可以特别优选使用磷酸镁。另外，含有可以使用的上述金属原子的化合物，可以是含水物也可以是无水物。另外，因为含有该金属原子的化合物，可以由激光粒度分布测定法求出的平均粒径为 0.1~20 μm 、优选 2~15 μm 时，反应性良好，所以特别优选。

另外，上述第一~第三原料的锂化合物、钴化合物以及含有金属原子的化合物，其制造过程不言而喻，但为了制造高纯度锂钴类复合氧化物粉末，优选尽可能使不纯物的含量少的物质。

反应操作，首先，以确定量混合上述第一~第三原料的锂化合物、钴化合物以及含有金属原子的化合物。混合可以利用干式或湿式的任 1 种方法，但为了制造容易而优选干式。干式混合时，优选使用使原料均匀混合的混合器。

含有上述第一～第三原料的锂化合物、钴化合物以及含有金属原子的化合物的配合比例，以相对 Co 原子的摩尔比计，Li 原子为 0.90～1.20、优选为 0.98～1.10，金属原子为 0.001～0.04、优选为 0.01～0.02，由以该配合比例进行后述的烧结，可以得到相对得到的锂钴类复合氧化物而含有上述金属原子为 0.025～1.0 重量%、优选 0.025～0.5 重量%的锂钴类复合氧化物粉末。

接着，烧结均匀混合上述第一～第三原料的混合物。本发明中，烧结温度为 800～1150℃、优选为 900～1100℃，将烧结温度确定为该范围的理由是因为小于 800℃时，原料钴化合物残留，引起电容减少，另一方面，大于 1150℃时，锂钴类复合氧化物分解，有使电容减少的倾向。

烧结时间为 1～30 小时、优选为 1～5 小时。烧结在大气中或氧氛围气体中都可以进行，没有特别的限制。另外，这些烧结可以根据需要进行多次。

15 烧结后，适当冷却，根据需要粉碎，得到锂钴类复合氧化物粉末。

另外，根据需要而进行的粉碎，在烧结得到的锂钴类复合氧化物粉末为较脆地结合的块状物时等适当地进行，但锂钴类复合氧化物粒子本身具有特定的平均粒径、BET 比表面积。即，得到的锂钴类复合氧化物粉末，其平均粒径为 0.5～30μm、优选为 10～25μm，BET 比表面积为 0.05～1m²/g、优选为 0.15～0.6m²/g。

20 这样得到的锂钴类复合氧化物粉末，是含有 0.025～1 重量%、优选 0.025～0.5 重量%的选自 Mg、Al、Zr、Ca 以及 Ti 的至少 1 种以上的金属原子的锂钴类复合氧化物，另外，具有上述粒度特性以外，在水中溶出的 PO₄²⁻ 的量为 1 重量%以下、优选为 0.5 重量%以下。这样的本发明的锂钴类复合氧化物粉末，可以适当地使用由正极、负极、隔离物以及含有锂盐的非水电解质组成的锂二次电池的正极活性物质。

30 本发明的锂二次电池正极活性物质，可以使用上述锂钴类复合氧化物粉末。正极活性物质，是后述的锂二次电池的正极合剂，即，是由正极活性物质、导电剂、粘合剂以及根据需要的填料等组成的混合物的原料之一。本发明的锂二次电池正极活性物质，是上述锂钴类复

合氧化物粉末，由使用具有上述那样的优选粒度特性的粉末，与其它原料一起混合，在配制正极合剂时混炼容易，另外，在正极集电体上涂布得到的正极合剂时的涂覆性变得容易。

5 本发明的锂二次电池是使用上述锂二次电池正极活性物质的电池，由正极、负极、隔离物以及含有锂盐的非水电解质组成。正极是例如由在正极集电体上对正极合剂进行涂布、干燥等而形成的，正极合剂由正极活性物质、导电剂、粘合剂以及根据需要添加的填料等组成。本发明的锂二次电池在正极上均匀地涂布作为正极活性物质的上述锂钴类复合氧化物。

10 因此，本发明的锂二次电池特别难以产生负荷特性和循环特性的下降。

作为正极集电体，如果是在构成的电池中不引起化学变化的电子导体，就没有特别的限制，可以列举例如不锈钢、镍、铝、钛、烧结碳、在铝或不锈钢表面使碳、镍、钛、银进行表面处理的物体等。
15 也可以氧化这些材料的表面上而使用，也可以由表面处理在集电体表面产生凹凸而使用。另外，作为集电体的形态，可以列举例如箔片、膜、片、网状物、冲压物、板条体、多孔质体、发泡体、纤维群、无纺布的成形体等。集电体的厚度没有特别的限制，优选成为1~500 μm 。

作为导电剂，如果是在构成的电池中不引起化学变化的电子传导材料就没有特别的限定。可以列举例如天然石墨和人造石墨等的石墨、
20 碳黑、乙炔碳黑、科琴碳黑、槽法碳黑、炉法碳黑、灯黑、热黑等的碳黑类，碳纤维和金属纤维等的导电性纤维类，氟化碳、铝、镍粉等的金属粉末类，氧化锌、钛酸钾等的导电性金属须类，氧化钛等的导电性金属氧化物或聚亚苯基衍生物等的导电性材料，作为天然石墨，
25 可以列举例如鳞状石墨、鳞片状石墨以及土状石墨等。这些材料可以1种或组合2种以上使用。导电剂的配合比例，在正极合剂中是1~50重量%、优选是2~30重量%。

作为粘合剂，可以列举例如淀粉、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酰基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、
30 磺化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯共聚

物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-氯三氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物或其(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚物或其(Na^+)离子交联体、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或其(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物或其(Na^+)离子交联体、聚环氧乙烷等的多糖类、热塑性树脂、具有橡胶弹性的聚合物等，这些
5 粘合剂可以1种或组合2种以上使用。另外，使用如多糖类含有与锂反应的官能团的化合物时，例如，优选添加如异氰酸基的化合物，使其官能团失活。粘合剂的配合比例，在正极合剂中是1~50重量%、优选是5~15重量%。

填料在正极合剂中抑制正极的体积膨胀等，根据需要可以添加。
15 作为填料，如果在构成的电池中不引起化学变化的纤维状材料就可以任意使用，例如可以使用聚丙烯、聚乙烯等的链烯烃类聚合物、玻璃、碳等的纤维。填料的添加量没有特别的限制，在正极合剂中优选0~30重量%。

负极由在负极集电体上对负极材料进行涂布、干燥等而形成。作为
20 负极集电体，如果在构成的电池中不引起化学变化的电子导体就没有特别的限定，可以列举例如不锈钢、镍、铜、钛、铝、烧结碳、在铜和不锈钢等的表面上使碳、镍、钛、银进行表面处理的物体以及铝-镉合金等。另外，也可以氧化这些材料的表面使用，也可以由表面处理在集电体表面产生凹凸而使用。另外，作为集电体的形态，
25 可以列举例如箔片、膜、片、网状物、冲压物、板条体、多孔质体、发泡体、纤维群、无纺布的成形体等。集电体的厚度没有特别的限制，优选为1~500 μm 。

作为负极材料，没有特别的限制，可以列举例如碳质材料、金属复合氧化物、锂金属、锂合金、硅类合金、锡类合金、金属氧化物、
30 导电性高分子、硫属化合物、Li-Co-Ni类材料等。作为碳质材料，可以列举例如难石墨化的碳材料、石墨类碳材料等。作为金属复合氧

化物，可以列举例如 $\text{Sn}_p\text{M}^1_{1-p}\text{M}^2_q\text{O}_r$ （式中， M^1 表示选自 Mn、Fe、Pb 以及 Ge 的 1 种以上的元素、 M^2 表示选自 Al、B、P、Si、周期表第一族、第二族、第三族以及卤素的 1 种以上的元素、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ ）、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 Li_xWO_2 （ $0 \leq x \leq 1$ ）等的化合物。作为金属氧化物，可以列举 GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅ 等。作为导电性高分子，可以列举聚乙炔、聚对亚苯基等。

作为隔离物，可以使用具有大的离子透过度、具有确定的机械强度的绝缘性薄膜。从耐有机溶剂性和疏水性考虑，可以使用由聚丙烯等链烯烃类聚合物或玻璃纤维或聚乙烯等制成的片或无纺布。隔离物的孔径，一般作为电池用，如果是有用的范围就可以，例如是 0.01~10 μm 。隔离物的厚度，一般作为电池用，如果是有用的范围就可以，例如是 5~300 μm 。另外，作为后述的电解质，可以使用聚合物等的固体电解质时，固体电解质也可以兼作为隔离物。

含有锂盐的非水电解质由非水电解质和锂盐组成。作为非水电解质，可以使用非水电解液、有机固体电解质、无机固体电解质。作为非水电解液，可以列举例如 N-甲基-2-吡咯烷二酮、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砷、1,3-二氧杂戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧杂戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、3-甲基-2-噁唑啉二酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、二乙基醚、1,3-丙烷磺内酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等的非质子性有机溶剂的 1 种或混合 2 种以上的溶剂。

作为有机固体电解质，可以列举例如聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物或含有这些的聚合物、聚环氧丙烷衍生物或含有这些的聚合物、磷酸酯聚合物、聚磷腈、聚氮杂环丙烷、聚乙烯基硫化物、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯等的含有离子性解离基的聚合物、含有离子性解离基的聚合物和上述非水电解液的混合物等。

作为无机固体电解质，可以使用 Li 的氮化物、卤化物、含氧酸盐、

硫化物等，可以列举例如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 或 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-X}$ （式中，X 是选自 LiI 、 B_2S_3 或 Al_2S_3 的至少 1 种以上）等。

另外，无机固体电解质是非晶质（玻璃）时，可以在无机固体电解质中含有磷酸锂（ Li_3PO_4 ）、氧化锂（ Li_2O ）、硫酸锂（ Li_2SO_4 ）、氧化磷（ P_2O_5 ）、硼酸锂（ Li_3BO_3 ）等的含氧化合物， $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ （为 $0 < x < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x 为 $0 < x < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x 为 $0 < x < 4$ ）、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x 为 $0 < x < 3$ ）等的含氮化合物。由添加该含氧化合物或含氮化合物，扩展形成的非晶质骨架的间隙、减轻锂离子移动的障碍，可以使离子传导性更加提高。

作为锂盐，可以使用在上述非水电解质中溶解的锂盐，可以列举例如 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯化甲硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂、亚氨基类等的 1 种或混合 2 种以上的盐。

另外，在非水电解质中，以改进放电、充电特性、阻燃性为目的，可以添加以下所示的化合物。例如吡啶、三乙基磷酸酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、 n -甘醇二甲醚、环己醇酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、 N -取代噁唑啉二酮和 N,N -取代咪唑啉二酮、乙二醇二烷基醚、铵盐、聚乙二醇、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝、导电性聚合物电极活性物质的单体、三亚乙基膦酰胺、三烷基膦、吗啉、具有羰基的芳基化合物、六甲基磷三酰胺和 4-烷基吗啉、双环性的叔胺、油、磷根盐以及叔磷根盐、磷腈、碳酸酯等。另外，为了将电解液制成非燃烧性的，可以在电解液中含有含卤素溶剂、例如四氯化碳、三氟乙烯。另外，为了使之具有高温保存适应性，可以在电解液中含有二氧化碳气体。

本发明的锂二次电池，是电池性能、特别是循环特性优异的锂二次电池，电池的形狀也可以是钮扣、片、圆筒、方、硬币型等的任意形状。

本发明的锂二次电池的用途没有特别的限定，可以列举例如笔记本个人计算机、便携式个人计算机、袖珍文字信息处理机、携带电话、无线电器的子机、手提式 CD 唱机、收音机、液晶电视、后备电源、电动剃刀、存储卡、录象机等电子器具、汽车、机动车辆、游戏机等

5 等的日常生活用电子器具。

在将本发明的锂钴类复合氧化物粉末作为正极活性物质的锂二次电池中，特别是循环特性提高的理由不明了，作为以往的含有上述金属原子的化合物，可以认为使用这些金属氧化物或碳酸盐得到的锂钴类复合氧化物粉末，该金属是在锂钴类复合氧化物粒子内部均匀地固

10 态溶解而存在着，但作为本发明那样地含有金属原子的化合物，可以认为是因为使用这些金属的磷酸盐或/和磷酸氢盐，烧结含有该金属原子的化合物、锂化合物和钴化合物的混合物的物质，使之积极地含有的金属成分已经由另一方成分 PO_4 的作用等，在该锂钴类复合氧化物的粒子表面优先地以氧化物存在，再由含有其的金属原子的量的微妙

15 平衡，有效地抑制锂二次电池循环特性变差原因之一的锂钴类复合氧化物中的 Co^{4+} 溶出。

实施例

以下，由实施例更详细地说明本发明，但本发明不被这些所限定。

20 实施例 1~3 和对照例 1

成为表 1 所示 Co 原子和 Li 原子的摩尔比称量 Co_3O_4 (平均粒径 $2\mu\text{m}$)、 Li_2CO_3 (平均粒径 $7\mu\text{m}$)，再以表 1 所示的 Mg 原子摩尔比，以干式充分混合市售的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (平均粒径 $10.6\mu\text{m}$) 后，以表 1 所示的温度和时间进行烧结。粉碎该烧结物、分级，得到含有 Mg 原

25 子的锂钴类复合氧化物。

对照例 2

以表 1 所示 Co 原子和 Li 原子的摩尔比称量 Co_3O_4 (平均粒径 $2\mu\text{m}$)、 Li_2CO_3 (平均粒径 $9\mu\text{m}$)，再以表 1 所示的 Mg 原子摩尔比，以干式充分混合市售的 MgO (平均粒径 $8\mu\text{m}$) 后，以表 1 所示的温度和

30 时间进行烧结。粉碎该烧结物、分级，得到含有 Mg 原子的锂钴类复合氧化物。

对照例 3

以表 1 所示 Co 原子和 Li 原子的摩尔比，称量 Co_3O_4 （平均粒径 $4.3\mu\text{m}$ ）、 Li_2CO_3 （平均粒径 $13\mu\text{m}$ ），再以表 1 所示的 Mg 原子摩尔比，以干式充分混合市售的 MgCO_3 （平均粒径 $5.2\mu\text{m}$ ）后，以表 1 所示的
5 温度和时间进行烧结。粉碎该烧结物、分级，得到含有 Mg 原子的锂钴类复合氧化物。

对照例 4

以表 1 所示 Co 原子和 Li 原子的摩尔比，称量 Co_3O_4 （平均粒径 $12.1\mu\text{m}$ ）、 Li_2CO_3 （平均粒径 $13\mu\text{m}$ ），以干式充分混合后，在 1080°C 下
10 烧结 5 小时。粉碎该烧结物、分级，得到 LiCoO_2 。

表 1

	原料 Mg 化合物的种类	原料混合物的 Li : Co : Mg 的摩尔比	烧结温度 ($^\circ\text{C}$)	烧结时间 (小时)
实施例 1	磷酸镁	1.030 : 1.00 : 0.001	1000	3
实施例 2	磷酸镁	1.045 : 1.00 : 0.005	1080	5
实施例 3	磷酸镁	1.010 : 1.00 : 0.04	1050	2
对照例 1	磷酸镁	1.010 : 1.00 : 0.06	1000	3
对照例 2	氧化镁	1.030 : 1.00 : 0.002	1000	3
对照例 3	碳酸镁	1.045 : 1.00 : 0.005	1080	5
对照例 4	—	1.045 : 1.00 : —	1080	5

(锂钴类复合氧化物的物性评价)

15 对实施例 1~3 和对照例 1~4 得到的锂钴类复合氧化物粉末进行测定平均粒径、BET 比表面积和溶出的 PO_4^{2-} 量，表 2 所示其结果。另外，平均粒径由激光粒度分布测定法求出，溶出的 PO_4^{2-} 量以下述方法求出。

(1) 溶出的 PO_4^{2-} 的测定

20 使 30g 锂钴类复合氧化物粉末用 5 分钟、在 25°C 下分散到 100ml 纯水中，使 PO_4^{2-} 从粒子表面溶出，由离子色谱定量该溶液中的 PO_4^{2-} 量。

表 2

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

(注) 表中 Mg 含量是用酸溶解试料, 由 ICP 测定其溶解液求得值。

< 电池性能试验 >

5 (1) 锂二次电池的制作

混合 91 重量%的实施例 1~3 和对照例 1~4 得到的锂钴类复合氧化物粉末、6 重量%的石墨粉末、3 重量%的聚偏氟乙烯作为正极剂, 使其分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中, 配制混炼糊。在铝箔上涂布该混炼糊后干燥, 压型, 冲切成直径为 15mm 的圆盘, 得到正极板。

10 利用该正极板, 使用隔离物、负极、正极、集电板、安装配件、外部端子、电解液等的各构件, 制作锂二次电池。其中, 负极使用金属锂箔, 电解液使用在 1 升碳酸乙烯酯和甲基乙基碳酸酯的 1:1 混炼液中溶解 1 摩尔 LiPF_6 的溶液。

(2) 电池性能的评价

15 室温下以下述条件使制作的锂二次电池工作, 评价下述的电池性能。

< 循环特性的评价 >

20 电极涂布实施例 1~3 和对照例 1~4 配制的活性物质, 以 2.7 V~4.3V (vs. Li/Li^+) 进行确定电流充放电试验。图 1~7 表示该结果的放电特性图。另外, 充放电电流以 0.2C 进行。

由图 1~7 的结果可知, 实施例 1~3 得到的活性物质相比于对照例 1~4 得到的活性物质, 可以得到良好的循环特性。可以认为这是在钴酸锂中含有的 Mg 作为氧化物残留在表面、涂覆表面, 抑制对循环特性施以不良影响的 Co 离子溶出的缘故。

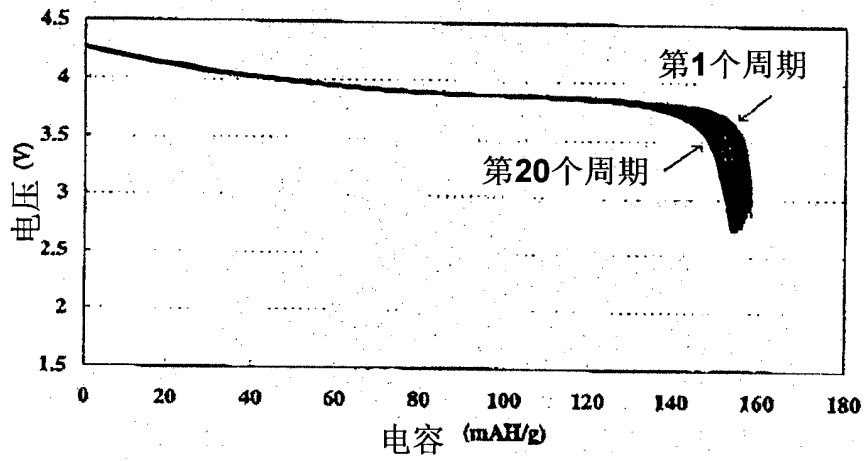


图1

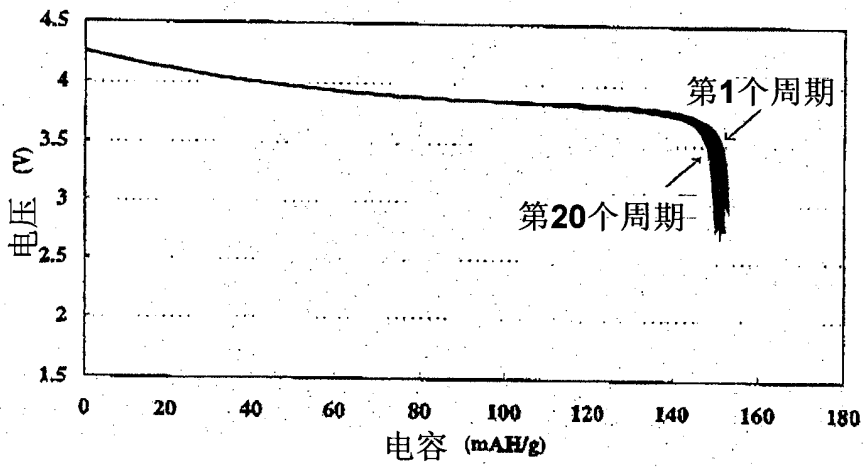


图2

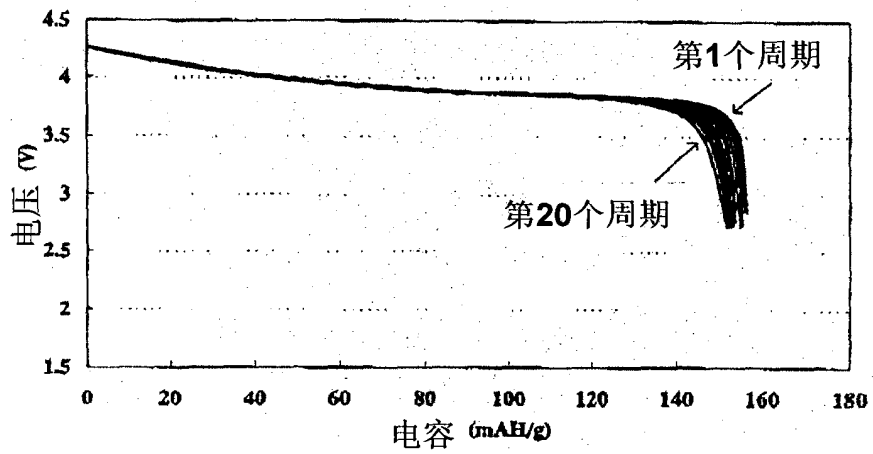


图3

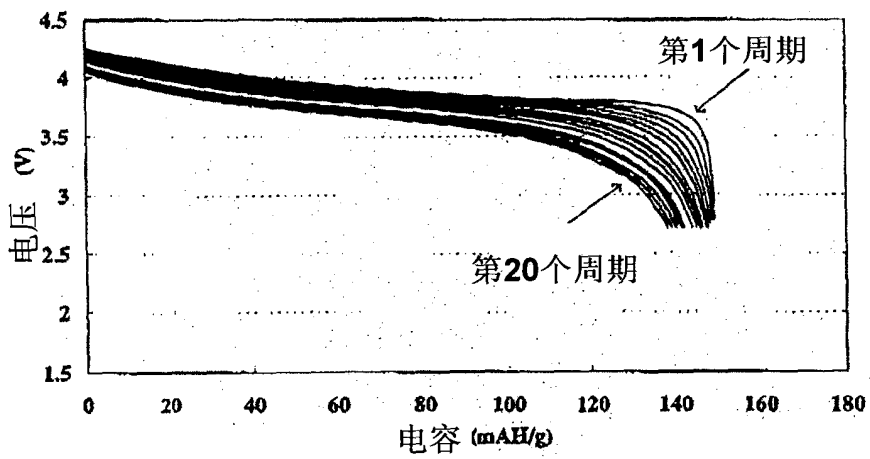


图4

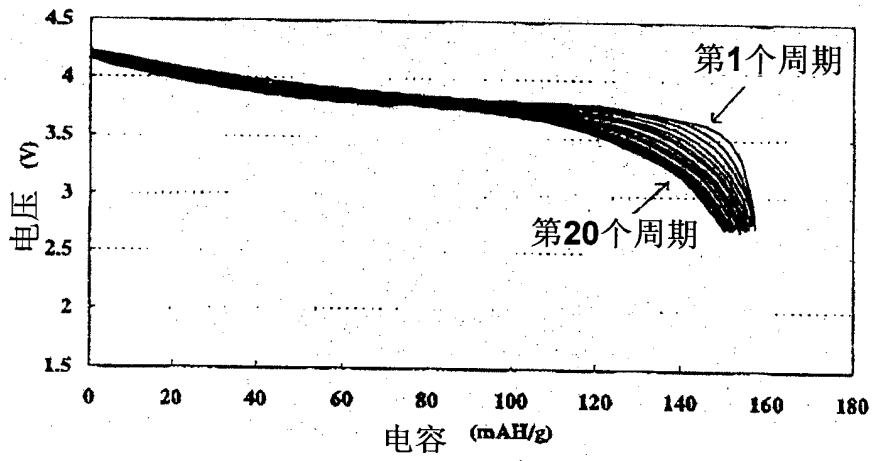


图5

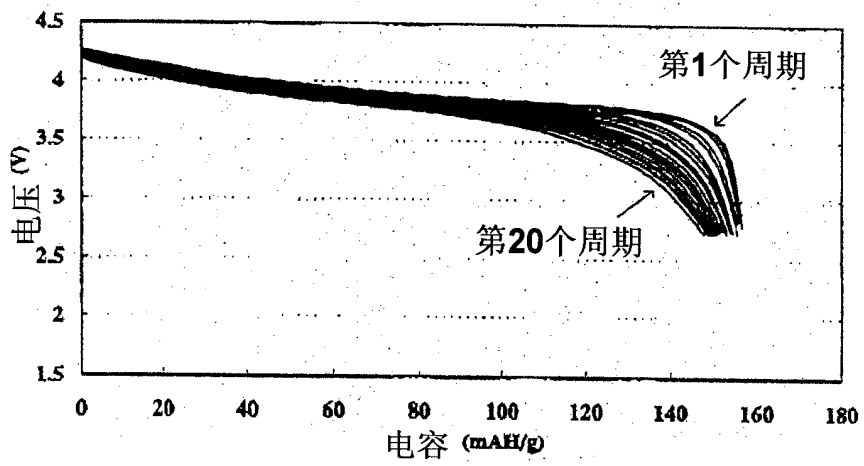


图6

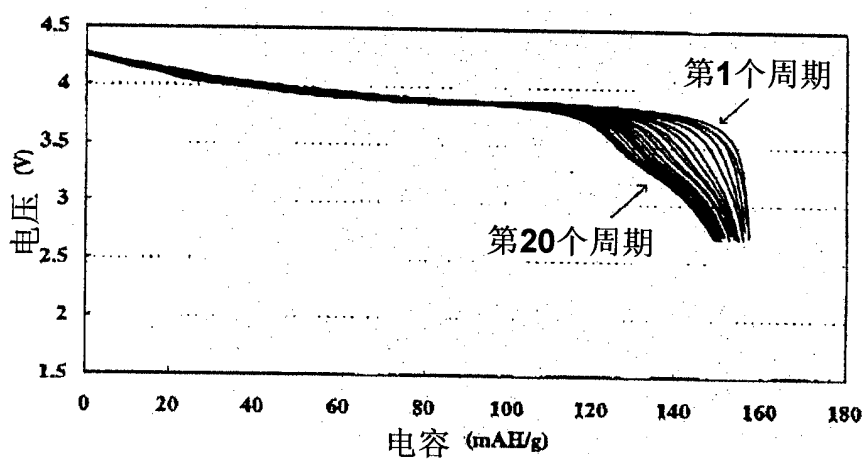


图7