

(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2005-225734

(P2005-225734A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
CO1G 51/00	CO1G 51/00	A	4G048
CO1G 51/08	CO1G 51/08		5H029
HO1M 4/02	HO1M 4/02	C	5H050
HO1M 4/58	HO1M 4/58		
HO1M 10/40	HO1M 10/40	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-37563 (P2004-37563)

(22) 出願日 平成16年2月16日 (2004.2.16)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(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
化学工業株式会社内

(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 菊地政博

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Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AA06 AB01 AC06
AD03 AE05 AE06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上し、また負荷特性が向上する正極活物質として有用なフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を提供すること。

【解決手段】 本発明のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物は、可溶性のフッ素原子の量が2000ppm以下であり、F/Coの原子比が0.01以下であることを特徴とする。また、表面にアルカリ土類金属の酸化物が存在していることを特徴とする。また、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが950以下である。コバルトの一部は遷移金属元素(但しマンガン及びニッケルを除く)で置換されていてもよい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可溶性のフッ素原子の量が 2000 ppm 以下であり、F / Co の原子比が 0.01 以下であることを特徴とするフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 2】

表面にアルカリ土類金属の酸化物が存在していることを特徴とするフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 3】

表面にアルカリ土類金属の酸化物が存在していることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 4】

(110) ベクトル方向の結晶子サイズが 950 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 の何れかに記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 5】

コバルトの一部が遷移金属元素（但しマンガン及びニッケルを除く）で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 の何れかに記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 6】

炭酸リチウムの含有量が 0.05 重量% 以下で且つ四酸化三コバルトの含有量が 0.05 ~ 3 重量% であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 の何れかに記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 7】

リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられることを特徴とする請求項 1 ないし 6 の何れかに記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項 8】

請求項 1 記載のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 記載のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法であって、リチウム化合物、コバルト化合物及びフッ素化合物を、Li 原子に対するモル比で、Co 原子 0.9 ~ 1.1、F 原子 0.001 ~ 0.15 で添加して精密混合し、1000 以上で焼成を行い、且つリチウム化合物として平均粒径が 5 ~ 8 μm のものを用いることを特徴とするフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

【請求項 10】

リチウム化合物として炭酸リチウムを用い、コバルト化合物として四酸化三コバルトを用い、フッ素化合物としてフッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムを用いることを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法に関する。本発明のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物は、リチウムイオン二次電池用の正極活物質として特に有用である。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられるリチウムコバルト系複合酸化物にフッ素を含有させて、電池の各種性能を向上させる提案が種々知られている。例えば高温下でのサイクル特性や保存安定性を高めることを目的として、リチウムコバルト系複合酸化物の表面をフッ化リチウムで被覆することが提案されている（特許文献 1 参照）。同様に高温下でのサイクル特性を高めることを目的として、合成時の焼成によりフッ化リチウムを添加し、且つフッ素の含有量をリチウムコバルト系複合酸化物全体に対して 0.0

10

20

30

40

50

0.1 ~ 5 重量%とすることも提案されている（特許文献 2 参照）。また高負荷時のサイクル特性を高めることを目的として、フッ素及びアルカリ土類金属を固溶させたリチウムコバルト系複合酸化物が提案されている（特許文献 3 参照）。

【0003】

また本出願人は先に、負荷特性、サイクル特性、高温保存特性、低温特性及び安全性に優れた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として、フッ素原子を 0.025 ~ 2.5 重量%含有するリチウムコバルト系複合酸化物であって、該コバルト酸リチウム粒子の内部に存在するフッ素原子の量が全体の 10 ~ 30 重量%であるものを提案した（特許文献 4 参照）。

【0004】

【特許文献 1】特許第 3141858 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 298846 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 216760 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 221235 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしリチウムイオン二次電池に要求される各種性能はますます高くなっており、前述したリチウムコバルト系複合酸化物よりも更に高性能のものが必要とされている。

【0006】

従って本発明の目的は、前述した従来技術のリチウムコバルト系複合酸化物よりも更に高性能のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、可溶性のフッ素原子の量が 2000 ppm 以下であり、F / Co の原子比が 0.01 以下であることを特徴とするフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を提供することにより前記目的を達成したものである。

【0008】

また本発明は、表面にアルカリ土類金属の酸化物が存在していることを特徴とするフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を提供するものである。

【0009】

更に本発明は前記フッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物の好ましい製造方法として、リチウム化合物、コバルト化合物及びフッ素化合物を、Li 原子に対するモル比で、Co 原子 0.9 ~ 1.1、F 原子 0.001 ~ 0.15 で添加して精密混合し、1000 以上で焼成を行い、且つリチウム化合物として平均粒径が 5 ~ 8 μm のものを用いることを特徴とするフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いると、非水電解液の分解が抑制され、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上する。また負荷特性も向上する。非水電解液の分解が抑制されることは、リチウムイオン二次電池の充電電圧を高めて電池を高容量にしたい場合に特に有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。本発明のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物（以下、単にリチウムコバルト系複合酸化物ともいう）は LiCoO₂ を基本構造とし、更にフッ素を含有するものである。リチウムコバルト系複合酸化物は、可溶性のフッ素原子の量が 2000 ppm 以下のものである。フッ素を含有するリチ

10

20

30

40

50

ウムコバルト系複合酸化物は、これをリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いると、非水電解液の分解を抑制し電池のサイクル特性低下を防止する効果があることが知られている。しかし、本発明者らの検討の結果、リチウムコバルト系複合酸化物における可溶性のフッ素原子の量が2000ppm超であると、リチウムコバルト系複合酸化物へのリチウムイオンの吸脱蔵の抵抗が大きくなってしまい、逆に電池のサイクル特性が低下してしまうことが判明した。この観点から可溶性のフッ素原子の量は200~2000ppmであることが好ましく、300~1000ppmであることが更に好ましい。リチウムコバルト系複合酸化物において可溶性のフッ素がどのような状態で存在しているかは明らかではないが、各種化合物の状態、例えばフッ化リチウムの状態で存在しているものと推測される。

10

【0012】

リチウムコバルト系複合酸化物に含まれる可溶性のフッ素の量は、リチウムコバルト系複合酸化物を水に分散させ、溶出するフッ素原子の量をイオンクロマトグラフィーで定量分析することより測定する。この測定方法から明らかのように、本発明における可溶性フッ素の量とは、リチウムコバルト系複合酸化物の表面に存在するフッ素の量のことである。可溶性のフッ素の量を前記の値以下とするには、例えば後述する製造方法に従ってリチウムコバルト系複合酸化物を製造すればよい。

【0013】

可溶性のフッ素原子の量が前述の値以下であることに加えて、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、F/Coの原子比（以下、F/Co比という）が0.01以下のものである。F/Co比が0.01超であると、リチウムコバルト系複合酸化物へのフッ素原子の固溶が顕著なものとなり、リチウムコバルト系複合酸化物表面での抵抗が上昇し、電池の負荷特性が低下してしまう。この観点から、F/Co比は0.0005~0.01であることが好ましく、0.001~0.005であることが更に好ましい。F/Co比の測定は、Fをイオンクロマト法で、Coをキレート滴定法で測定し、それらの測定結果から両者の比を求める。F/Co比を前記の値以下とするには、例えば後述する製造方法に従ってリチウムコバルト系複合酸化物を製造すればよい。

20

【0014】

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、その表面にアルカリ土類金属の酸化物、例えば酸化マグネシウムや酸化カルシウムが存在している。そしてアルカリ土類金属は、リチウムコバルト系複合酸化物中に実質的に固溶していない。先に説明した特許文献3記載の技術では、リチウムコバルト系複合酸化物中にアルカリ土類金属を固溶させて、リチウムイオンの吸脱蔵に起因するリチウムコバルト系複合酸化物の体積変化を緩和しようとしている。これとは対照的に、本発明者らは、アルカリ土類金属の酸化物をリチウムコバルト系複合酸化物の表面に存在させることで、非水電解液の分解が抑制され電池のサイクル特性低下が防止されることを見出した。リチウムイオン二次電池の容量を高めるための一手段として、その充電電圧を、一般的な値である4.3Vから4.5Vへ引き上げることが知られている。この場合、非水電解液の分解が起こりやすくなるという不都合が生じる。しかし、アルカリ土類金属の酸化物をリチウムコバルト系複合酸化物の表面に存在させることで、充電電圧を引き上げて非水電解液の分解を防止できるという利点がある。

30

40

【0015】

リチウムコバルト系複合酸化物の表面にアルカリ土類金属の酸化物が存在しているか否かは、X線回折測定によってアルカリ土類金属の酸化物の回折ピークが観測されるか否かで判断することができる。表面にアルカリ土類金属の酸化物が存在するリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法については後述する。この製造方法によって得られるリチウムコバルト系複合酸化物は、リチウムコバルト系複合酸化物の製造後にアルカリ土類金属の酸化物を表面に付着させたものと比較して、サイクル特性低下の防止効果が全く相違する。つまり、アルカリ土類金属の酸化物が表面に存在している本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、リチウムコバルト系複合酸化物の製造後にアルカリ土類金属の酸化物を表面に付着させたものとは構造上明確に区別されるものであると考えられる。

50

【0016】

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物においては、その結晶構造における(110)ベクトル方向の結晶子サイズが950以下であることが好ましい。これによってサイクル特性が一層向上する。(110)ベクトル方向の結晶子サイズは、リチウムコバルト系複合酸化物のX線回折測定によって得られる(110)ベクトル方向のピークの半値幅から求めることができる。サイクル特性を更に一層向上させる観点から、前記の結晶子サイズは750~950であることが更に好ましく、800~900であることが特に好ましい。結晶子サイズを前記の値以下とするためには、例えば後述する製造方法に従ってリチウムコバルト系複合酸化物を製造すればよい。

【0017】

本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、コバルトの一部が遷移金属元素(但しマンガン及びニッケルを除く)で置換されていてもよい。これによって該酸化物の構造が安定化し、リチウムイオン二次電池の充電電圧を上昇させてもサイクル特性が低下することを防止することができる。置換可能な遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄などが挙げられる。これらの遷移金属のうち、サイクル特性を一層向上させ得る観点からジルコニウムやチタンを用いることが好ましい。

【0018】

遷移元素の置換量は、M/Coの原子比(Mは遷移金属を表す)が0.001~0.01、特に0.001~0.005であることが好ましい。

【0019】

次に、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物の好ましい製造方法について説明する。本発明の製造方法においては、先ずリチウム化合物、コバルト化合物及びフッ素化合物の三者を添加する。三者の添加割合は、Li原子に対するモル比で、Co原子が0.9~1.1、特に0.95~1.05となるようにする。またLi原子に対するモル比で、F原子が0.001~0.15、特に0.002~0.1となるようにする。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を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、特に負荷特性、サイクル特性(4.3V及び4.5V)に優れたものとなる。

【0020】

リチウム化合物としては炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等の無機リチウム塩、酢酸リチウム等の有機リチウム塩、及びリチウムアセチルアセタート等のリチウム含有錯体化合物などを用いることができる。工業的に入手しやすく、また安価であることから炭酸リチウムを用いることが好ましい。コバルト化合物としては、炭酸コバルト、四酸化三コバルト、三酸化二コバルト、オキシ水酸化コバルトなどを用いることができる。フッ素化合物としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ニッケル、フッ化カルシウム、フッ化亜鉛等が挙げられる。これらの各種化合物のうち、リチウム化合物として炭酸リチウムを用い、コバルト化合物として四酸化三コバルトを用い、フッ素化合物としてフッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムを用いることが好ましい。これによって、アルカリ土類金属であるマグネシウムやカルシウムの酸化物を、リチウムコバルト系複合酸化物の表面に存在させることができる。これに対して、先に説明した特許文献3記載の技術のように、リチウム源及びフッ素源としてフッ化リチウムを用い、更に炭酸マグネシウムを用いても、リチウムコバルト系複合酸化物の表面にアルカリ土類金属(ここではマグネシウム)の酸化物を存在させることはできない。

【0021】

リチウム化合物は、その平均粒径が5~8 μ m、特に6~7 μ mのものを用いることが好ましい。これによってコバルト化合物との精密な混合を行う事ができるという有利な効果が奏されるからである。リチウム化合物の平均粒径はレーザー法粒度分布測定装置によって測定される。

【0022】

次に、リチウム化合物、コバルト化合物及びフッ素化合物の三者は所定手段によって混

10

20

30

40

50

合される。混合は、乾式又は湿式の何れの方法でもよい。製造が容易であることから乾式混合が好ましい。乾式混合の場合、精密混合を行うことが特に好ましい。本発明で精密混合とは、高エネルギーの機械力を加えて混合することをいう。具体的には、混合機として羽根が内部で回転する事のできる混合機を用い、その攪拌羽根の周速が40 m/s以上となるような高エネルギーの機械力を加える。この精密混合及び後述する焼成温度の制御によって、可溶性フッ素原子の量及びF/Co比をコントロールすることができる。また、結晶子サイズをコントロールすることができる。

【0023】

精密混合の時間に特に制限はない。概ね0.2~0.5時間混合を行えば十分である。

【0024】

精密混合によって得られた混合物は次いで焼成工程に付される。焼成温度は好ましくは1000以上、更に好ましくは1020以上、一層好ましくは1030以上である。焼成温度が1000未満では、詳細な理由は不明であるが、本発明の効果であるサイクル特性及び負荷特性の向上が見られない。焼成時間は2~24時間、特に5~10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い。焼成は必要により何度でも行うことができる。

10

【0025】

また焼成は、得られるリチウムコバルト系複合酸化物における炭酸リチウムの含有量が0.05重量%以下、特に0.03重量%以下となるように行われることが好ましい。焼成により得られるリチウムコバルト系複合酸化物に炭酸リチウムが前記の値を超えて含まれていると、負荷特性が低下しやすいからである。この理由から明らかなように、炭酸リチウムの含有量は0に近ければ近いほど好ましい。

20

【0026】

更に焼成は、得られるリチウムコバルト系複合酸化物における四酸化三コバルトの含有量が0.05~3重量%、特に0.1~1重量%となるように行われることが好ましい。焼成により得られるリチウムコバルト系複合酸化物に四酸化三コバルトが前記の範囲外含まれていると、負荷特性の低下が起こりやすく、また容量の低下も起こりやすいからである。

【0027】

リチウムコバルト系複合酸化物における炭酸リチウム及び四酸化三コバルトの含有量はそれぞれ次のようにして測定することができる。炭酸リチウムの含有量は、リチウムコバルト系複合酸化物を水に分散させた後、濾紙で濾過しその濾液を0.1NのHClで滴定し定量する。四酸化三コバルトの含有量は、リチウムコバルト系複合酸化物をX線回折測定し、 $2\theta = 38^\circ$ 付近の四酸化三コバルトのメインピークから算出する。

30

【0028】

焼成後は適宜冷却し、必要に応じ粉砕して本発明のリチウムコバルト系複合酸化物を得る。このようにして得られたリチウムコバルト系複合酸化物は、前述した特性を有するので、これをリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いると、負荷特性とサイクル特性(4.3V及び4.5V)に優れた電池を得ることができ、極めて有用である。

【0029】

リチウムイオン二次電池は、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液を有している。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る。正極合剤は、本発明のフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物からなる正極活物質、カーボンブラック等の導電剤、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールなどの結着剤、及び必要により添加されるフィラー等を含むものである。

40

【0030】

負極は、負極集電体上に炭素質材料等からなる負極活物質を塗布乾燥等して形成される。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。例えばポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。非水電解液としては、例え

50

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などが用いられる。リチウム塩としては、前記非水電解液に溶解するものが用いられ、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 などが挙げられる。リチウム二次電池に用いられるこれら材料は当業者に公知であり、これ以上の詳しい説明は要しない。その詳細については、例えば本出願人の先の出願に係る特開2001-122626号公報の段落0032～0043に記載されている。

【実施例】

【0031】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

10

【0032】

〔実施例1〕

炭酸リチウム、四酸化三コバルト、フッ化マグネシウムを、原子比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{F} = 1 : 1 : 0.01$ となるように計量した。炭酸リチウムの平均粒径は $6.5 \mu\text{m}$ であった。これら三者を乳鉢に入れ均一に混合した。更に、ヘンシュルミキサーを用いて精密混合した。このとき攪拌羽根の周速を 40 m/s とした。0.5時間精密混合した後、混合原料をアルミナ製坩堝にいれ、大気下、 1030°C で10時間焼成した。焼成後に粉碎及び分級を行いフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0033】

〔実施例2〕

炭酸リチウム、四酸化三コバルト、フッ化カルシウムを、原子比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{F} = 1 : 1 : 0.01$ となるように計量して用いる以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

20

【0034】

〔実施例3〕

炭酸リチウム、四酸化三コバルト、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムを、原子比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{F} = 1 : 1 : 0.01$ で且つ $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1$ となるように計量して用いる以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0035】

〔比較例1〕

炭酸リチウム、四酸化三コバルト、フッ化マグネシウムを、原子比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{F} = 1 : 1 : 0.02$ となるように計量して用いる以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

30

【0036】

〔比較例2〕

炭酸リチウム、四酸化三コバルト、フッ化カルシウムを、原子比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{F} = 1 : 1 : 0.02$ となるように計量して用いる以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0037】

〔比較例3〕

炭酸リチウム、四酸化三コバルト、フッ化マグネシウムを、原子比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{F} = 1.2 : 1 : 0.01$ となるように計量して用いる以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

40

【0038】

〔比較例4〕

焼成温度を 950°C とする以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0039】

〔比較例5〕

乳鉢による混合後に精密混合を行わない以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウ

50

ムコバルト系複合酸化物を得た。

【0040】

〔比較例6〕

平均粒径15 μ mの炭酸リチウムを用いる以外は実施例1と同様にしてフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物を得た。

【0041】

〔性能評価〕

各実施例及び比較例で得られたフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物について、前述した方法で可溶性のフッ素原子の量、F/Co比、炭酸リチウムの含有量、四酸化三コバルトの含有量及び結晶子サイズを測定した。その結果を以下の表1に示す。また、得られた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イオン二次電池を作製し、以下の方法で、4.3充電時及び4.5V充電時の初期放電容量、容量維持率、初期エネルギー密度、エネルギー密度維持率を測定した。更に、1Cの放電容量及び1Cのエネルギー密度を測定した。これらの結果を以下の表2ないし4に示す。

10

【0042】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

各実施例及び比較例で得られたフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物91%、黒鉛粉末6%、ポリフッ化ビニリデン3%を混合して正極合剤とし、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、更に直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用い、更にセパレーター、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イオン二次電池を作製した。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LiPF₆1モルを溶解したものを使用した。

20

【0043】

〔初期放電容量及び初期エネルギー密度の測定〕

室温にて正極に対して定電流電圧(CCCV)0.5Cで4.3V又は4.5Vまで充電した後、0.2Cで2.7Vまで放電させる充放電を1サイクルとして、初期放電容量及び初期エネルギー密度を測定した。

【0044】

〔容量維持率及びエネルギー密度維持率の測定〕

前記の放電容量及びエネルギー密度の測定における充放電を20サイクル行い、20サイクル後の容量維持率及びエネルギー密度維持率を算出した。

30

【0045】

〔1Cの放電容量及び1Cのエネルギー密度〕

まず、正極に対して定電流電圧(CCCV)充電により0.5Cで5時間かけて、4.3Vまで充電した。次いで放電レート0.2C、0.5C、1.0Cで2.7Vまで放電させる充放電を行った。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とエネルギー密度を測定した。このサイクルを3サイクル繰り返し、3サイクル目の放電容量とエネルギー密度を求め、その値を1Cの放電容量及び1Cのエネルギー密度とした。なお、エネルギー密度はその値が高い方が、高負荷放電時でもより多くのエネルギーを利用でき、同じ放電容量の場合には一層高電圧での放電が可能であることを意味する。即ち負荷特性が優れていることを意味する。

40

【0046】

【表 1】

	可溶性フッ素の量 (ppm)	F/Co	Li ₂ CO ₃ (重量%)	Co ₃ O ₄ (重量%)	結晶子サイズ (Å)
実施例 1	800	0.005	0.02	0.2	830
実施例 2	900	0.005	0.03	0.5	880
実施例 3	600	0.005	0.02	0.8	870
比較例 1	2500	0.013	0.05	1.8	920
比較例 2	2800	0.014	0.07	1.3	900
比較例 3	1500	0.01	0.07	0.1	895
比較例 4	2000	0.01	0.08	0.1	915
比較例 5	1500	0.01	0.05	4.3	870
比較例 6	1000	0.005	0.06	5.2	890

10

20

30

40

【表 2】

4. 3V充電時

	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (20 サイクル後) (%)	初期 $I_{初充}$ - 密度 (mWh/g)	$I_{初充}$ -密度維持率 (20 サイクル後) (%)
実施例 1	159.5	95.9	627.3	94.3
実施例 2	160.1	96.7	625.3	93.2
実施例 3	159.8	97.0	628.3	95.3
比較例 1	158.5	85.1	625.2	80.2
比較例 2	159.3	80.0	626.3	75.2
比較例 3	157.5	86.6	621.7	77.3
比較例 4	158.0	87.9	622.3	81.2
比較例 5	150.3	90.0	580.3	75.9
比較例 6	151.2	92.3	575.3	70.3

10

【0048】

【表 3】

4. 5V充電時

	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (20 サイクル後) (%)	初期 $I_{初充}$ - 密度 (mWh/g)	$I_{初充}$ -密度維持率 (20 サイクル後) (%)
実施例 1	192.3	91.2	771.9	89.3
実施例 2	191.5	93.5	778.6	90.6
実施例 3	194.3	90.3	773.9	88.9
比較例 1	189.2	83.2	769.3	80.3
比較例 2	190.2	77.6	768.9	65.3
比較例 3	188.3	82.1	770.6	63.2
比較例 4	187.9	85.2	772.6	58.6
比較例 5	170.3	88.9	650.3	62.5
比較例 6	165.6	87.6	635.3	69.4

20

30

【0049】

【表 4】

	1Cの放電容量 (mAh/g)	1Cの $I_{初充}$ -密度 (mWh/g)
実施例 1	148.6	549.6
実施例 2	153.6	585.7
実施例 3	154.3	588.4
比較例 1	138.8	480.3
比較例 2	142.6	512.3
比較例 3	127.5	398.3
比較例 4	132.3	506.6
比較例 5	139.6	485.3
比較例 6	140.9	489.3

40

【0050】

表 1 ないし表 4 に示す結果から明らかなように、各実施例で得られたリチウムコバルト

50

系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、放電容量及びエネルギー密度が高く、且つ20サイクル後の維持率も高いことが判る。つまり、サイクル特性が高いことが判る。なお、表には示していないが、X線回折測定の結果、各実施例で得られたフッ素含有リチウムコバルト系複合酸化物においては、粒子の表面に酸化マグネシウム及び/又は酸化カルシウムが存在していることが確認された。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07 AJ12 AK03 AL06 AM01 AM07
CJ02 CJ08 DJ06 EJ07 HJ01 HJ02 HJ05 HJ13 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11 AA13 BA17 CA08 CA10
GA10 HA01 HA02 HA05 HA13 HA14