

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4524881号
(P4524881)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.	F 1	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 2
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 0 3
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58	1 0 3
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A
請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-246023 (P2000-246023)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成12年8月14日(2000.8.14)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2002-63940 (P2002-63940A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成14年2月28日(2002.2.28)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成19年1月30日(2007.1.30)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335
			弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	谷崎 博章
			福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
			一福島株式会社内
		(72) 発明者	小丸 篤雄
			福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
			一福島株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム化合物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な黒鉛材料を負極活物質とし、且つCuからなる負極集電体を備える負極と、電解質とを備え、

上記正極活物質は、一般式 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (但し、 $0.01 < x < 0.5$ であり、MはFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srのうち少なくとも一つである。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と、一般式 $Li_yMn_{2-z}M'_zO_4$ (但し、 $0.9 < y < 1.2$ 、 $0.01 < z < 0.5$ であり、M'はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srのうち少なくとも一つである。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなる上記リチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質とからなり、

上記リチウムニッケル複合酸化物の重量をAとし、リチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質の総重量をBとするとき、 $A / (A + B)$ で表される混合比率は0.2以上、1未満の範囲であり、上記負極活物質の比表面積は $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲であり、

上記電解質には、ピニレンカーボネート又はプロピリデンカーボネートを0.05重量%以上、5重量%以下含有されている非水電解質二次電池。

【請求項2】

リチウムニッケル複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物は、平均粒径が $30 \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繰り返し充放電可能な非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話やポータブルパソコン等の携帯電子機器の普及に伴い、これら電子機器を駆動させる電源として、一次電池に変わって繰り返し充放電可能な二次電池の需要が高まっている。

【0003】

このような二次電池としては、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等が知られているが、特に、リチウム化合物を含有する正極活物質と、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能である負極活物質を使用した非水電解質二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0004】

このリチウムイオン二次電池は、高い重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を有しており、携帯型電子機器の小型軽量化に果たす役割は大きい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、一般に、リチウムイオン二次電池はCuを含有する負極集電体を備えている。このリチウムイオン二次電池において、正極活物質としてリチウムニッケル含有複合酸化物やリチウムマンガン複合酸化物等のリチウム含有複合酸化物を用いた場合、充電前における正極電位は対リチウム電位で約3Vである。

【0006】

電池内においてリチウムイオンは、充電時に正極から負極に移動し、放電時に負極から正極に移動する。正極の充放電効率は99%以上であるので、充電時に正極から負極に移動したリチウムイオンが放電時に全て正極に戻るならば、正極電位は対リチウム電位で約3Vとなる。従って、例えば電池電圧が0Vになったとしても、理論上では、負極電位が負極集電体に含有されるCuの溶出電位(対リチウム電位で3.45Vである。)に達することは無い。

【0007】

しかしながら実際には、負極活物質にリチウムをドーブすると負極活物質表面にSolid Electrolyte Interface(以下、SEIと称する。)と呼ばれる被膜が形成されてしまう。負極活物質表面にSEIが形成されると、充放電可能なリチウムが消費されるため、正極に戻るリチウムイオンが減少してしまう。

【0008】

そのため、正極電位がCuの溶出電位より卑にならず、負極電位がCuの溶出電位に達してしまう可能性があった。特に、電池電圧が例えば0.5V以下という過放電状態になると負極集電体からCuが溶出していた。そして、この溶出したCuが充電時に負極上に析出するため、放電容量の著しい低下が生じるという問題があった。

【0009】

このため、過放電防止回路を設けることにより放電容量の低下を防止していたが、過放電防止回路の存在は携帯型電子機器の小型軽量化を妨げているので、リチウムイオン二次電池自身に耐過放電特性を持たせる必要があった。

【0010】

そこで、本発明は従来の実情に鑑みて提案されたものであり、負極集電体に含有されるCuの溶出を防止して、耐過放電特性に優れ、且つ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

上述の目的を達成するために、本発明者等が種々の検討を重ねた結果、正極活物質中におけるリチウムニッケル複合酸化物の含有割合、及び負極活物質の比表面積を規定することにより、過放電時において、負極集電体に含有されるCuが溶出することが防止されて、耐過放電特性に優れ、且つ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池が実現するとの知見に至った。

【0012】

本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウム化合物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な黒鉛材料を負極活物質とし、且つCuからなる負極集電体を備える負極と、電解質とを備え、正極活物質は、一般式 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (但し、 $0.01 < x < 0.5$ であり、MはFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srのうち少なくとも一つである。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と、一般式 $Li_yMn_{2-z}M'_zO_4$ (但し、 $0.9 < y < 1.2$ 、 $0.01 < z < 0.5$ であり、M'はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srのうち少なくとも一つである。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物からなるリチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質とからなり、リチウムニッケル複合酸化物の重量をAとし、リチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質の総重量をBとすると、 $A/(A+B)$ で表される混合比率は0.2以上、1未満の範囲であり、上記負極活物質の比表面積は $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であり、電解質には、ピニレンカーボネート又はプロピリデンカーボネートを0.05重量%以上、5重量%以下含有されている。

【0013】

リチウムニッケル複合酸化物を一定割合以上含有する正極活物質、即ち、 $A/(A+B)$ で表される混合比率が0.2以上、1以下の範囲である正極活物質を使用すると、放電時における正極電位の低下が早く、正極電位が負極集電体に含有されるCuの溶出電位よりも常に卑になる。また、比表面積が $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である負極活物質を使用すると、SEIの形成を十分に抑制することができる。そして、この正極活物質と負極活物質とを組み合わせる使用することにより、過放電時においても、負極集電体に含有されるCuの溶出を防止でき、放電容量の低下を著しく抑制することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池について、詳細に説明する。

【0015】

本発明を適用した非水電解液二次電池はいわゆるリチウムイオン二次電池であり、正極集電体上に正極活物質を含有する正極活物質層が形成されている正極と、Cuを含有する負極集電体上に負極活物質を含有する負極活物質層が形成されている負極と、電解質とを備える。

【0016】

正極は正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物、具体的には一般式 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (但し、 $0.01 < x < 0.5$ であり、MはFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srのうち少なくとも一つである。) で表される化合物を含有する。

【0017】

また、正極はリチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質を含有することも可能である。リチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質としては、例えば一般式 $Li_yMn_{2-z}M'_zO_4$ (但し、 $0.9 < y < 1.2$ 、 $0.01 < z < 0.5$ であり、M'はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srのうち少なくとも一つである。) で表される化合物であるリチウムマンガン複合酸化物等が挙げられる。

【0018】

リチウムニッケル複合酸化物やリチウムマンガン複合酸化物等は、例えばリチウム、ニッ

ケル、マンガン等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気中において600 ~ 1000 の温度範囲で燃焼することにより得られる。なお、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物、硝酸塩、有機酸塩等からも同様に合成可能である。

【0019】

また、この正極では、リチウムニッケル複合酸化物の重量をAとし、リチウムニッケル複合酸化物以外の正極活物質の重量をBとするとき、 $A / (A + B)$ で表される混合比率(以下、混合比率Rと称する。)は0.2以上、1以下の範囲である。混合比率Rを0.2以上、1以下の範囲とすることにより、放電時における正極電位の低下が速くなり、過放電時においても正極電位が負極集電体に含有されるCuの溶出電位よりも常に卑になる。混合比率Rが0.2未満である場合、正極電位が低下する速さが所望の速さより遅い。

10

【0020】

なお、リチウムニッケル複合酸化物やリチウムマンガン複合酸化物等の正極活物質の平均粒径は、30 μm以下であることが好ましい。

【0021】

負極は、Cuを含有する負極集電体上に、負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能である材料を含有する負極活物質層が形成されている。なお、負極集電体はCuのみから構成されていても良く、Cuを含有する合金から構成されていても良い。

【0022】

負極活物質としては、比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲であるものを使用する。負極活物質の比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲であることにより、負極表面上におけるSEIの形成を十分に抑制することができる。

20

【0023】

負極活物質の比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である場合、リチウムの出入りが可能な場所が少なすぎるため、充電時において負極活物質中にドーブされたリチウムが放電時において負極活物質中から十分に脱ドーブされず、充放電効率が低下する。一方、負極活物質の比表面積が $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越える場合、負極表面上におけるSEIの形成を抑制することができない。

【0024】

具体的な負極活物質としては、対リチウム電位が2.0V以下の範囲でリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料であれば何れも使用可能であり、具体的には難黒鉛化性炭素材料、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解黒鉛類、ピッチコークスやニードルコークスや石油コークス等のコークス類、グラファイト、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック等の炭素質材料を使用することが可能である。また、リチウムと合金を形成可能な金属、及びその合金も使用可能であり、具体的には、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化スズ等の比較的低電位でリチウムをドーブ・脱ドーブする酸化物やその他窒化物、3B族典型元素の他、SiやSn等の元素、又は例えば $MxSi$ 、 $MxSn$ (但し、式中MはSi又はSnを除く1つ以上の金属元素を表す。)で表されるSiやSnの合金等を使用することができる。これらの中でも、特にSi又はSi合金を使用することが好ましい。

30

40

【0025】

電解質としては、電解質塩を非水溶媒に溶解して調製される液状のいわゆる電解液であっても良いし、電解質塩を非水溶媒に溶解した溶液を高分子マトリックス中に保持させたポリマーゲル電解質であってもよい。非水電解質としてポリマーゲル電解質を用いる場合、使用する高分子材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。

【0026】

非水溶媒としては、この種の非水電解質二次電池においてこれまで使用されている非水溶媒であれば何れも使用可能であり、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジ

50

メチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。なお、これらの非水溶媒は、1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0027】

特に、非水溶媒は不飽和カーボネートを含有することが好ましく、具体的には、ビニレンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート、プロピリデンカーボネート等を含有することが好ましい。また、これらの中でも、ビニレンカーボネートを含有することが最も好ましい。非水溶媒として不飽和カーボネートを含有することにより、負極活物質に生成するSEIの性状に起因する効果が得られ、耐過放電特性がより向上すると考えられる。

10

【0028】

また、この不飽和カーボネートは電解質中に0.05重量%以上、5重量%以下の割合で含有されることが好ましく、0.5重量%以上、3重量%以下の割合で含有されることが最も好ましい。不飽和カーボネートの含有量を上記範囲とすることで、初期放電容量が高く、エネルギー密度の高い非水電解液二次電池となる。

【0029】

電解質塩としては、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiBr、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li等が使用可能である。これらの電解質塩は、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

20

【0030】

電池の構造としては、正極と負極とをセパレータを介して渦巻上にした構造や、正極と負極とをセパレータを介して積層した構造等が採用されるが、特に限定されることはなく、円筒型、角形、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることが可能である。

【0031】

以上のように構成され、Cuを含有する負極集電体を備える非水電解液二次電池は、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を含有し、混合比率Rが0.2以上、1以下の範囲である正極と、負極活物質として比表面積が0.05m²/g以上、2m²/g以下の範囲である材料を含有する負極とを備えるので、負極活物質表面におけるSEIの形成が十分に抑制され、放電時における正極電位の低下が十分に速く、過放電時において負極集電体に含有されるCuが溶出することが十分に防止される。従って、この非水電解液二次電池は、過放電による放電容量の低下が防止されており、耐過放電特性に優れる。

30

【0032】

また、この非水電解液二次電池は、電解質として不飽和カーボネートを含有することにより、耐過放電特性により優れ、且つ高エネルギー密度を有するものとなる。

【0033】

【実施例】

以下、本発明を適用した実施例について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。なお、実施例1～実施例9、比較例1～比較例7は、ビニレンカーボネートが含有していないものであり、本発明の参考例となるものである。

40

【0034】

まず、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物を以下に示す様にして合成した。

【0035】

〔リチウムニッケル複合酸化物の合成〕

1.0モルの水酸化リチウム、0.8モルの一酸化ニッケル及び0.2モルの一酸化コバルトを混合し、酸素雰囲気中において750の温度で焼成を5時間行うことで、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂を得た。次に、得られたLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂を粉碎し、平均粒径を1

50

0 μmとした。なお、この平均粒径はレーザー回折法により測定した。

【0036】

〔リチウムマンガン複合酸化物の合成〕

0.25モルの炭酸リチウム、0.9モルの二酸化マンガン、及び0.05モルの三酸化ニクロムを混合し、空気中において850の温度で焼成を5時間行うことで、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ を得た。次に、得られた $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ を粉碎し、平均粒径を20 μmとした。なお、この平均粒径はレーザー回折法により測定した。

【0037】

実施例 1

以上のようにして合成した正極活物質を用いて、図1に示す円筒型の非水電解液二次電池1を作製した。

10

【0038】

〔負極の作製〕

まず、フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダとなるコールタール系ピッチを30重量部加え、これを約100の温度にて混合した後、プレスを用いて圧縮成型して炭素成型体の前駆体を得た。次に、この前駆体を1000以下の温度で熱処理して炭素成型体を得た。そして、この炭素成型体に200以下の温度で溶融させたバインダーピッチを含浸させ、更に1000以下の温度で熱処理するという、ピッチ含浸/焼成工程を数回繰り返した。更に、この炭素成型体を不活性雰囲気中、2800の温度で熱処理することで黒鉛化成型体を得た。そして、この黒鉛化成型体を粉碎分級することで黒鉛試料粉末とした。

20

【0039】

この黒鉛試料粉末についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は0.337 nmであり、(002)回折線から計算されるC軸結晶子厚みは50.0 nmであった。また、ピクノメータ法により測定された真密度は2.23 g/cm³であり、ブルナウアーエメッター法(以下、BET法と略称する。)により測定された比表面積は2.0 m²/gであった。また、レーザー回折法により測定された粒度分布は、平均粒径が10 μmであった。

【0040】

次に、負極活物質として黒鉛試料粉末90重量部と、結着剤としてポリフッ化ピニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調製した後に、この負極合剤をN-メチルピロリドン中に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。そして、負極集電体として用いる厚さが10 μmの帯状の銅箔の両面に、負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の負極2を作製した。

30

【0041】

〔正極の作製〕

まず、上述のようにして合成したリチウムニッケル複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)を20重量部とリチウムマンガン複合酸化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)を80重量部とを混合し、混合比率Rを0.2とした混合物を正極活物質とした。

【0042】

なお、この混合比率R、即ちA/(A+B)において、Aはリチウムニッケル複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)の重量であり、Bはリチウムマンガン複合酸化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)の重量である。

40

【0043】

次に、この正極活物質90重量部と、導電剤としてグラファイト7重量部と、結着剤としてポリフッ化ピニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製した後に、この正極合剤をN-メチルピロリドン中に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとした。そして、正極集電体として用いる厚さが20 μmの帯状のアルミニウム箔の両面に、この正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の正極3を作製した。

50

【 0 0 4 4 】

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.5 mol/l の割合で溶解させることで非水電解液を調製した。

【 0 0 4 5 】

上述のようにして作製した帯状の負極2と帯状の正極3とを、厚さが $25 \mu\text{m}$ であり微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ4を介して、負極2、セパレータ4、正極3、セパレータ4の順に積層した後に多数回巻き回すことで、外径 18 mm である渦巻型の電極体を作製した。

【 0 0 4 6 】

次に、この電極体をニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5に収納した。そして、電極体上下両面に絶縁板6を配設し、アルミニウム製の正極リード7を正極集電体から導出して安全弁装置8に溶接し、ニッケル製の負極リード9を負極集電体から導出して絶縁板6を介して電池缶5に溶接した。

10

【 0 0 4 7 】

そして、電池缶5の中に上述のようにして調製した非水電解液を注入した後に、アスファルトを塗布した封口ガスケット10を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋11を固定し、電池内の気密性を保持させた。

【 0 0 4 8 】

以上のようにして、直径が 18 mm 、高さが 65 mm である円筒型の非水電解液二次電池1を作製した。

20

【 0 0 4 9 】

実施例 2

負極活物質として、黒鉛化成形体を粉碎分級し、平均粒径を $13 \mu\text{m}$ とし、比表面積を $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例1と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 5 0 】

実施例 3

負極活物質として、黒鉛化成形体を粉碎分級し、平均粒径を $20 \mu\text{m}$ とし、比表面積を $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例1と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

30

【 0 0 5 1 】

実施例 4

負極活物質として、黒鉛化成形体を粉碎分級し、平均粒径を $30 \mu\text{m}$ とし、比表面積を $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例1と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 5 2 】

実施例 5

炭素成形体を不活性雰囲気中、 3000 にて熱処理することで黒鉛化成形体を得た後にこれを粉碎分級し、平均粒径を $30 \mu\text{m}$ とし、比表面積を $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を負極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

40

【 0 0 5 3 】

実施例 6

負極活物質として、黒鉛材料を粉碎分級し、平均粒径を $20 \mu\text{m}$ とし、比表面積を $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例1と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 5 4 】

実施例 7

正極活物質として、リチウムニッケル複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)を 40 重量

50

部とリチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$) を 60 重量部とを混合し、混合比率 R を 0.4 とした混合物を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0055】

実施例 8

正極活物質として、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を 70 重量部とリチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$) を 30 重量部とを混合し、混合比率 R を 0.7 とした混合物を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0056】

10

実施例 9

正極活物質として、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) のみを用い、混合比率が 1 であること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0057】

比較例 1

負極活物質として、黒鉛材料を粉碎分級し、平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ とし、比表面積を $2.1\ \text{m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0058】

20

比較例 2

負極活物質として、黒鉛材料を粉碎分級し、平均粒径を $15\ \mu\text{m}$ とし、比表面積を $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0059】

比較例 3

負極活物質として、黒鉛材料を粉碎分級し、平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ とし、比表面積を $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0060】

30

比較例 4

負極活物質として、黒鉛材料を粉碎分級し、平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ とし、比表面積を $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用い、更に、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を 19 重量部とリチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$) を 81 重量部とを混合し、混合比率 R を 0.19 とした混合物を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0061】

比較例 5

正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を 15 重量部とリチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$) を 85 重量部とを混合し、混合比率 R を 0.15 とした混合物を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

40

【0062】

比較例 6

正極活物質として、リチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$) のみを用い、混合比率 R が 0 であること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0063】

比較例 7

負極活物質として、黒鉛材料を粉碎分級し、平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ とし、比表面積を $2.1\ \text{m}^2/\text{g}$ とした黒鉛試料粉末を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

50

$2/g$ とした黒鉛試料粉末を用い、更に、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を 19 重量部とリチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$) を 81 重量部とを混合し、混合比率 R を 0.19 とした混合物を用いること以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0064】

以上のようにして作製した実施例 1 ~ 実施例 9 及び比較例 1 ~ 7 の非水電解液二次電池に対して以下に示す過放電サイクル試験を行い、耐過放電特性を評価した。なお、過放電サイクル試験は、異なる 2 つの過放電状態のもとでおこなった。

【0065】

< 過放電サイクル試験 (1) >

まず、23 とした恒温槽中で、充電電流を 1.0 A として終止電圧が 4.2 V まで 3 時間の定電流定電圧充電を行った。次に、放電電流を 0.5 A として終止電圧が 3.0 V まで定電流放電を行った。この充放電サイクルを 1 サイクルとして、1 サイクル目の放電容量、即ち初期放電容量を測定した。

【0066】

その後、1 mA の定電流で 0.5 V まで放電した後に 0.5 V での定電圧放電する過放電 (1) を 24 時間行った。この過放電 (1) 後に充放電サイクルを再び行い、5 サイクル目の放電容量を測定した。そして、初期放電容量に対して 5 サイクル目の放電容量が占める割合を百分率で示した容量維持率を求め、耐過放電特性を評価した。

【0067】

< 過放電サイクル試験 (2) >

まず、23 とした恒温槽中で、充電電流を 1.0 A として終止電圧が 4.2 V まで 3 時間の定電流定電圧充電を行った。次に、放電電流を 0.5 A として終止電圧が 3.0 V まで定電流放電を行った。この充放電工程を 1 サイクルとして、1 サイクル目の放電容量、即ち初期放電容量を測定した。

【0068】

その後、1 mA の定電流で 0.01 V まで放電した後に 0.01 V での定電圧放電する過放電 (2) を 100 時間行った。この過放電 (2) 後に再び充放電サイクルを行い、5 サイクル目及び 10 サイクル目の放電容量を測定した。そして、初期放電容量に対して 5 サイクル目及び 10 サイクル目の放電容量が占める割合を百分率で示した容量維持率を求め、耐過放電特性を評価した。

【0069】

なお、過放電サイクル試験 (1) は比較的穏やかな過放電特性評価方法であり、90% 以上の容量維持率を達成することが求められる。また、過放電サイクル試験 (2) は比較的厳しい過放電特性評価方法であり、80% 以上の容量維持率を達成すれば、十分な耐過放電特性を有するといえる。

【0070】

以上の測定結果を、負極活物質の比表面積、混合比率 R と合わせて表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

10

20

30

40

	正極 混合比率 R	負極活物質 比表面積 (m^2/g)	過放電 サイクル 試験(1)	過放電サイクル試験(2) 容量維持率(%)	
				5サイクル目	10サイクル目
実施例1	0.2	2.0	91	81	70
実施例2	0.2	1.8	91	85	75
実施例3	0.2	1.4	92	91	81
実施例4	0.2	0.8	92	92	86
実施例5	0.2	1.9	92	91	74
実施例6	0.2	0.05	93	91	76
実施例7	0.4	2.0	95	95	71
実施例8	0.7	2.0	97	96	75
実施例9	1.0	2.0	99	98	82
比較例1	0.2	2.1	91	78	6
比較例2	0.2	3.0	91	30	5
比較例3	0.2	0.04	73	20	3
比較例4	0.19	0.04	69	15	2
比較例5	0.15	2.0	73	42	15
比較例6	0	2.0	51	25	5
比較例7	0.19	2.1	89	74	5

10

表1より明らかなように、混合比率Rが0.2以上、1以下の範囲である正極と、比表面積が $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である負極活物質を含有する負極とを備える実施例1～実施例9は、過放電後の容量維持率が極めて高く、耐過放電特性に優れることがわかった。

20

【0072】

これに対して、混合比率Rが0.2未満であり、比表面積が $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 未満である比較例4と、混合比率Rが0.2未満であり、比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ を越える比較例7は、過放電後の容量維持率が極めて悪く、耐過放電特性を有していないことがわかった。

【0073】

また、混合比率Rが0.2であるものの、比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ を越える負極活物質を含有する負極を備える比較例1及び比較例2は、過放電サイクル試験(2)での容量維持率が悪く、耐過放電特性が悪いことがわかった。これは、負極活物質表面におけるSEIの形成を十分に抑制することができないためと考えられる。

30

【0074】

一方、混合比率Rが0.2であるものの、比表面積が $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 未満である負極活物質を含有する負極を備える比較例3は、過放電による放電容量の低下が著しく、所望の耐過放電特性を有していないことがわかった。

【0075】

さらにまた、比表面積が $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下である負極活物質を含有するものの、混合比率Rが0.2未満である比較例5及び比較例6は、過放電による放電容量の低下が著しく、所望の耐過放電特性を有していないことがわかった。これは、正極電位が低下する速さが所望の速さより遅いためと考えられる。

40

【0076】

ここで、実施例1、実施例7～実施例9及び比較例5、6に関して、過放電サイクル試験(1)による5サイクル目の容量維持率、及び過放電サイクル試験(2)による10サイクル目の容量維持率を、混合比率Rに対してプロットした特性図を図2に示す。なお、図2において、左縦軸は過放電サイクル試験(1)による5サイクル目の容量維持率(%)を示し、右縦軸は過放電サイクル試験(2)による10サイクル目の容量維持率(%)を示す。また、横軸は正極活物質の混合比率Rを示す。

【0077】

図2からも明らかなように、比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ である負極活物質を含有する負極を備

50

えるものの、混合比率 R が 0.2 未満である比較例 5 及び比較例 6 は、過放電による放電容量の低下が著しい。

【0078】

従って、非水電解液二次電池は、混合比率 R が 0.2 以上、1 以下の範囲である正極と、負極活物質として比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲である材料を含有する負極とを組み合わせることで、耐過放電特性に優れることがわかった。

【0079】

次に、電解質に種々の不飽和カーボネートを添加した場合の電池特性の違いを評価するため、不飽和カーボネートの添加量を変化させた非水電解液二次電池を作製した。

【0080】

実施例 10

非水電解液にビニレンカーボネートを 0.03 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。本実施例は、ビニレンカーボネートの含有量が 0.05 重量%以下であるため、参考例となるものである。

【0081】

実施例 11

非水電解液にビニレンカーボネートを 0.05 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0082】

実施例 12

非水電解液にビニレンカーボネートを 0.5 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0083】

実施例 13

非水電解液にビニレンカーボネートを 3.0 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0084】

実施例 14

非水電解液にビニレンカーボネートを 5.0 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0085】

実施例 15

非水電解液にビニレンカーボネートを 6.0 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0086】

実施例 16

非水電解液にプロピリデンカーボネートを 3.0 重量%の割合で添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0087】

比較例 8

非水電解液にビニレンカーボネートを 3.0 重量%の割合で添加したこと以外は比較例 5 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0088】

比較例 9

非水電解液にビニレンカーボネートを 3.0 重量%の割合で添加したこと以外は比較例 3 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0089】

比較例 10

非水電解液にビニレンカーボネートを 3.0 重量%の割合で添加したこと以外は比較例 4 と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

10

20

30

40

50

【0090】

比較例11

非水電解液にビニレンカーボネートを3.0重量%の割合で添加したこと以外は比較例1と同様にして、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0091】

以上のようにして作製した実施例10～実施例16及び比較例8～11の非水電解液二次電池に対して、過放電サイクル(1)及び(2)後の容量維持率を上述した測定方法と同様にして測定し、過放電サイクル特性を評価した。以上の測定結果を、負極活物質の比表面積、混合比率R、不飽和カーボネートの添加量と合わせて表2に示す。

【0092】

【表2】

	正極 混合比率 R	負極活物質 比表面積 (m^2/g)	不飽和カーボネート 化合物名		添加量 (重量%)	過放電 サイクル 試験(1)	過放電サイクル試験(2) 容量維持率(%)	
							5サイクル目	10サイクル目
実施例10	0.2	2.0	ビニレンカーボネート		0.01	91	88	71
実施例11	0.2	2.0	ビニレンカーボネート		0.05	97	95	82
実施例12	0.2	2.0	ビニレンカーボネート		0.5	98	99	94
実施例13	0.2	2.0	ビニレンカーボネート		3.0	98	99	98
実施例14	0.2	2.0	ビニレンカーボネート		5.0	99	99	98
実施例15	0.2	2.0	ビニレンカーボネート		6.0	97	99	98
実施例16	0.2	2.0	プロピリデンカーボネート		3.0	90	97	94
比較例8	0.15	2.0	ビニレンカーボネート		3.0	91	23	15
比較例9	0.2	0.04	ビニレンカーボネート		3.0	73	20	3
比較例10	0.19	0.04	ビニレンカーボネート		3.0	69	15	2
比較例11	0.2	2.1	ビニレンカーボネート		3.0	91	78	10

10

20

30

40

50

また、実施例 1、実施例 10～実施例 16 に関しては、初期容量も測定した。以上の測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 3 】

【表 3】

	初期容量 (mAh)
実施例 1	1605
実施例 10	1637
実施例 11	1644
実施例 12	1652
実施例 13	1651
実施例 14	1642
実施例 15	1592
実施例 16	1611

10

表 2 及び表 3 から明らかなように、混合比率 R が 0.2 以上、1 以下の範囲である正極と、比表面積が $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である負極活物質を含有する負極とを備え、且つ、不飽和カーボネートが含有されている電解質とを備える実施例 10～実施例 16 は、混合比率 R 及び比表面積は同じであるが不飽和カーボネートが含有されて 20
いない電解質を備える実施例 1 と比較すると、過放電後の容量維持率がより高くなることがわかった。さらにまた、実施例 10～実施例 16 は実施例 1 と比較すると、初期容量がより高くなることがわかった。

【 0 0 9 4 】

従って、電解質中に不飽和カーボネートが含有されていることにより、耐過放電特性がさらに向上し、高エネルギー密度を備えることがわかった。

【 0 0 9 5 】

また、不飽和カーボネートとしてビニレンカーボネートを添加した実施例 13 は、不飽和カーボネートとしてプロピリデンカーボネートを添加した実施例 16 と比較して、初期容量がより大きいことがわかった。従って、不飽和カーボネートとしてビニレンカーボネートを用いることが好ましいことがわかった。 30

【 0 0 9 6 】

さらに、不飽和カーボネートの添加量が 0.05 重量%である実施例 11 は、不飽和カーボネートの添加量が 0.01 重量%である実施例 10 と比較すると、初期容量がより大きいことがわかった。一方、不飽和カーボネートの添加量が 5 重量%である実施例 14 は、不飽和カーボネートの添加量が 6 重量%である実施例 15 と比較して、初期容量がより大きいことがわかった。従って、不飽和カーボネートを電解質中に 0.05 重量%以上、5 重量%以下の割合で含有することにより、この非水電解液二次電池は耐過放電特性に非常に優れ、且つ高エネルギー密度を確実に有することがわかった。

【 0 0 9 7 】

これに対して、混合割合 R が 2 未満である比較例 8 及び比較例 10、負極活物質の表面積が $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である比較例 9、負極活物質の表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える比較例 11 は、電解質中に不飽和カーボネートが含有されていても、所望の耐過放電特性を有していないことがわかった。

【 0 0 9 8 】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を含有し、混合比率 R が 0.2 以上、1 以下の範囲である正極と、負極活物質として比表面積が $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である材料を含有する負極とを備えるので、過放電時において負極集電体に含有される Cu が溶 50

出することが十分に防止される。従って、この非水電解液二次電池は耐過放電特性に優れ、高エネルギー密度を有する。

【図面の簡単な説明】

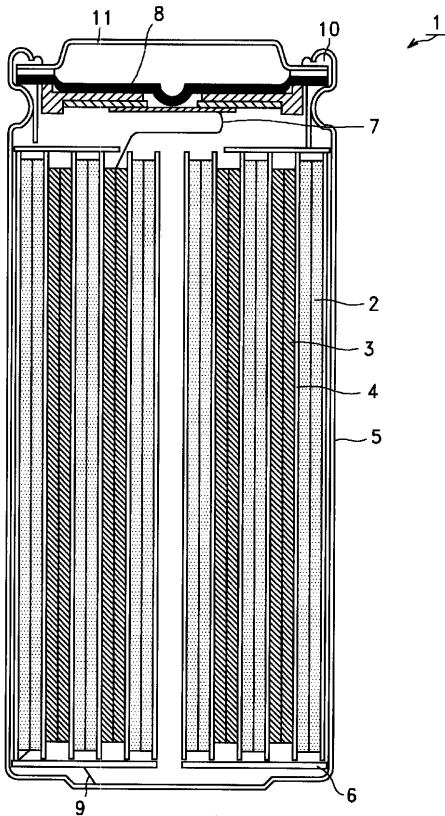
【図 1】本発明を適用した非水電解液二次電池の断面図である。

【図 2】非水電解液二次電池の容量維持率と、混合比率 R との関係を示す特性図である。

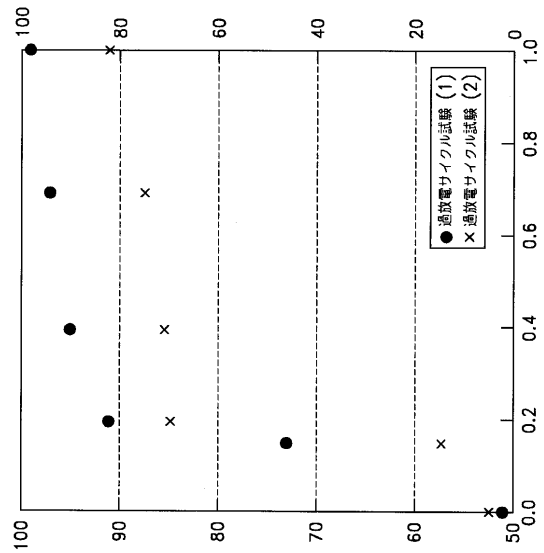
【符号の説明】

1 非水電解液二次電池、2 負極、3 正極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/50	1 0 2
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/52	1 0 2

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平08-045498(JP,A)
特開平06-349493(JP,A)
特開平06-342673(JP,A)
特開平11-339851(JP,A)
特開平08-045545(JP,A)
特開平11-283676(JP,A)
特開平04-022066(JP,A)
特開平07-307164(JP,A)
特開平11-250937(JP,A)
特開平11-329408(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-10/0587

H01M 4/36- 4/62