

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3972577号
(P3972577)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00	
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00	A
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	C
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40	Z

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2000-368174 (P2000-368174)	(73) 特許権者	304021440
(22) 出願日	平成12年12月4日(2000.12.4)		株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
(65) 公開番号	特開2002-170566 (P2002-170566A)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(43) 公開日	平成14年6月14日(2002.6.14)	(72) 発明者	塩崎 電二
審査請求日	平成16年11月10日(2004.11.10)		大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社 ユアサ コーポレーション 内
		(72) 発明者	藤井 明博
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社 ユアサ コーポレーション 内
		(72) 発明者	岡部 一弥
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社 ユアサ コーポレーション 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極と、正極活物質を主体とする正極とを具備し、前記正極活物質は、表面にホウ素が存在するリチウムマンガン酸化物と、リチウムニッケル酸化物と、を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記正極活物質中に占める前記リチウムニッケル酸化物の含有率は重量比で5～20%であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記リチウムマンガン酸化物は次式で表されるスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを主成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。 10

$Li_{1+x} \{ Mn_{(2-x-y)} M_y \} O_4$ 但し、 $0 < x < 0.30$ $y < 0.2$ (Mは、Be, C, Si, P, Sc, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Pb, Bi, Co, Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Nb, Y, Al, Na, K, Mg, Ca, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tbから構成される群から選択された少なくとも1つ以上の元素)

【請求項4】

前記リチウムニッケル酸化物は次式で表されるニッケル酸リチウムを主成分とすることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

$LiNi_{1-z} A_z O_2$ 但し、 $0 < z < 0.3$ (Aは、Be, C, Si, P, Sc, Cu 20

, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Pb, Bi, Co, Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Nb, Y, Al, Na, K, Mg, Ca, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tbから構成される群から選択された少なくとも1つ以上の元素)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムマンガン酸化物を正極に用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は、携帯電話、簡易携帯電話(PHS)、小型コンピュータ等の携帯機器類用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源として注目されている。このようなリチウム二次電池は、一般に、固有の電位においてリチウムイオンを放出・吸蔵可能な正極及び負極、正極と負極とを隔壁するセパレータ、非水系電解液から構成される。特に4V級の正極に用いる正極活物質としては、層状構造の LiCoO_2 や LiNiO_2 、またはスピネル構造の LiMn_2O_4 等が知られており、負極材料としては、炭素材料が広く一般的に知られている。

【0003】

LiCoO_2 は重量あたりの電気化学的容量が大きく、しかもリチウムの挿入・脱離に伴う構造安定性が高いため、定格容量2Ah級未満の市販用途の電池として広く一般に採用されている。しかし、電力貯蔵用電源、高出力の駆動力源等への用途のため、電池の定格容量が2Ah級以上の大型大容量電池に適用した場合、安全性の確保は困難となる。電池の運用面からは電池外部に保護回路を設置することで過充電や外部短絡等による過電流等については回避することはできるが、元来 LiCoO_2 の反応性が高いため、電池内部で発生する内部短絡や外部からの衝撃などによる破損に対して安全性を確保することが難しいといった問題点があった。

【0004】

一方、スピネル構造を有する LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン酸化物は、重量あたりの電気化学的容量は LiCoO_2 に劣るが、原料が安価であり、且つ、高い安全性を示すといった利点がある。しかしながら、特に高温環境下における充放電サイクル特性や保存性能は、 LiCoO_2 に比較して著しく劣るといった問題点があった。

【0005】

リチウムマンガン酸化物にホウ素を添加することで保存性能を向上させる技術が特開平9-115515号公報等が開示されている。しかしながら、この技術を用いてもなお、 LiCoO_2 に匹敵する保存性能を得るには不十分であった。

【0006】

リチウムマンガン酸化物の電気化学的容量が低いという欠点を補い、充放電サイクル特性を向上させる目的で、リチウムマンガン酸化物にリチウムニッケル酸化物を混合する技術が特開平7-235291号公報、特開平10-112318号公報、特開平11-54122号公報等が開示されている。しかしながら、この技術を用いても、リチウムマンガン酸化物の保存性能が低いといった問題を解決するものではなかった。さらに、リチウムニッケル酸化物を混合することによって、安全性が低下するといった欠点が新たに生じるといった問題点があった。

【0007】

また、特開2000-77071号公報、特開2000-77072号公報には、リチウムマンガン酸化物に混合するリチウムニッケル酸化物の物性や混合比率を規定することで、充放電サイクル特性の向上、保存特性の向上、容量の増大、安全性の向上を図る技術が開示されている。しかしながら、この技術を用いてもなお、上記問題点の解決には必ずしも充分ではなかった。

【0008】

10

20

30

40

50

さらに、上記公報に記載されている安全性試験は18650型の市販円筒型電池により確認されたものであり、前記した大型大容量電池に適用した場合の安全性については検討がされていない。一般に、電池の安全性は、その構成部材の耐久性に大きく依存する。特に大型大容量電池の場合、この検証は必須である。具体的に内部短絡の発生を想定すると、15 Ah級の電池でさえ、内部短絡部分には局所的に数百アンペアもの大電流が流れる可能性がある。このような大電流が電池内部で発生すると、過熱による電解液の分解や、電極と電解液との反応が爆発的に同時進行し、熱暴走を引き起こし、忽ち危険な状態を生み出す虞がある。

【0009】

一方、上記したように、リチウムマンガン酸化物は安価で安全であるという利点を有する一方、高温環境下での充放電サイクル性能や保存性能をはじめとする電池性能が不十分である。この改善を目的として、リチウムマンガン酸化物のマンガン16dサイトをリチウムやマンガン以外の遷移金属元素で置換する等、活物質組成を変える試みが数多くなされているものの、 LiCoO_2 に匹敵する特性を有するには至っていない。

【0010】

しかしながら、定格容量2 Ah級以上の大型リチウム電池においては、電池性能のみならず電池単体での安全性確保が必須であり、そのためにはリチウムマンガン酸化物を正極活物質の主要構成成分として使用することが適当と判断される。従って、リチウムマンガン酸化物の高い安全性を確保したまま、電池性能を向上させることが、極めて重要な開発課題となっていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、正極活物質にリチウムマンガン酸化物を用いたリチウム二次電池において、リチウムマンガン酸化物が有する高い安全性を損なうことなく、保存性能及び充放電サイクル性能を向上させることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池は、請求項1に記載したように、負極と、正極活物質を主体とする正極とを具備し、前記正極活物質はリチウムマンガン酸化物とリチウムニッケル酸化物とを含むリチウム二次電池において、前記リチウムマンガン酸化物はホウ素を含むことを特徴としている。

【0013】

ここで、ホウ素の含有量は、式 $\text{Li}_{1+x}\{\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{M}_y\}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン酸化物に対して、 $\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{M}_y : \text{B} = 2 : 0.01 \sim 0.1$ の割合とすると、保存性を向上する効果を発現させる必要充分な量である点で好ましい。ホウ素は正極活物質の合成時、焼成原料と一緒に添加することができる。前記ホウ素は、前記リチウムマンガン酸化物の結晶構造中に取り込まれている必要はない。実際、エックス線回折分析によれば、前記ホウ素はそのほとんどがリチウムマンガン酸化物の粒子表面に存在し、水洗洗浄すると容易に取り除かれる。このように、ホウ素が粒子表面に存在するのみの状態であっても、高温環境下における保存性能を改善する効果を示す。この理由については必ずしも明らかではないが、電池を構成した際、ホウ素が電解液中に溶解し、負極及び/又はリチウムニッケル複合酸化物に何らかの好ましい影響を与える作用があるものと考えられる。

【0014】

また、本発明のリチウム二次電池は、請求項2に記載したように、前記正極活物質中に占める前記リチウムニッケル酸化物の含有率は重量比で5～20%であることを特徴としている。

【0015】

また、本発明のリチウム二次電池は、請求項3に記載したように、前記リチウムマンガン酸化物は次式で表されるスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを主成分とすることを

10

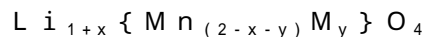
20

30

40

50

特徴としている。



但し、

$$0 < x < 0.3$$

$$0 < y < 0.2$$

(Mは、Be, C, Si, P, Sc, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Pb, Bi, Co, Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Nb, Y, Al, Na, K, Mg, Ca, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tbから構成される群から選択された少なくとも1つ以上の元素)

【0016】

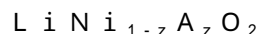
ここで、リチウムマンガン酸化物は、Mnの一部がLi及び/又は異種元素Mで置換された構造を有している。上記式において、Liによる置換量がxに、Mによる置換量がyに関連づけられる。元素Mとしては、上記の中でも、特にMg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Niを用いると、Mnの溶出を抑制する効果が高い点で好ましい。

【0017】

上記式において、 $x = y = 0$ であってもよいが、特に、 $x + y > 0$ とすると、良好な充放電サイクル性能を得ることができる点で好ましい。

【0018】

また、本発明のリチウム二次電池は、請求項3に記載したように、前記リチウムニッケル酸化物は次式で表されるニッケル酸リチウムを主成分とすることを特徴としている。



但し、 $0 < z < 0.3$

(Aは、Be, C, Si, P, Sc, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Pb, Bi, Co, Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Nb, Y, Al, Na, K, Mg, Ca, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tbから構成される群から選択された少なくとも1つ以上の元素)

【0019】

このようリチウムニッケル酸化物は、一般に層状構造を有する。

【0020】

元素Aとしては、上記の中でも、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Niを用いると、結晶構造が安定し、高いサイクル性能が得られる点で好ましい。

【0021】

即ち、本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、リチウムマンガン酸化物を主体とする正極にリチウムニッケル酸化物が添加混合され、さらに前記リチウムマンガン複合酸化物表面にホウ素が存在することで高い充放電容量、保存性能、そして安全性を兼ね備えたリチウム二次電池を提供することが可能となった。

【0022】

正極活物質としてのリチウムマンガン酸化物にホウ素元素を添加する効果は、前述のように従来から認められている。一方、正極活物質としてのリチウムニッケル酸化物にホウ素元素を添加しても、その効果はさほど顕著ではない。しかしながら、本発明者らの検討の結果、驚くべきことに、リチウムマンガン酸化物の表面にホウ素が多く分布する活物質に、リチウムニッケル酸化物を混合した場合、保存性能の改善効果は両者の効果の単純加算によって予想される効果をさらに上回る効果を示すことを見出した。このように、リチウムマンガン酸化物とリチウムニッケル酸化物の混合正極は、本発明のようにリチウムマンガン正極組成を好適に選択することで、協奏的に電池性能を改善する効果をもたらすことが可能となる。

【0023】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0024】

本発明の正極活物質の合成に用いる原料としては、リチウム源として、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム等のリチウム化合物、マンガン源として、硝酸マンガン、酢酸マンガン、二酸化マンガン等のマンガン化合物、ニッケル源として、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化ニッケル等のニッケル化合物、置換元素として、前記置換元素の酸化物または塩等の化合物、ホウ素源として、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 HBO_2 、 $H_2B_2O_7$ 等のホウ素化合物等が挙げられる。中でも、リチウム源として水酸化リチウム、マンガン源として二酸化マンガン、ニッケル源として酸化ニッケル、ホウ素源としてホウ酸を用いた固相反応法によると、組成及び粉体特性の制御が容易である点で好ましい。

10

【0025】

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極及びセパレータを有し、正極は本発明の正極活物質を主要構成成分とする。

【0026】

負極に用いる負極材料としては、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を挙げることができ、特にエックス線回折法より見積もられる面間隔(d_{002})が $0.3354 \sim 0.3369$ nmで、c軸方向の結晶の大きさ(L_c)が20 nm以上である炭素粒子が好ましい。

【0027】

正極及び負極は、導電剤及び結着剤を構成成分として加えてもよい。

20

【0028】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、例えば、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、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、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。中でも、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックを用いることが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2重量%~30重量%が好ましい。活物質と導電剤との混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。例えば、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが好ましい。

30

【0029】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン系ゴム(EPR)、スルホン化エチレン-プロピレン系ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応する官能基を有する結着剤は、例えばメチル化等によりその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

40

【0030】

正極及び負極は、例えば、前記正極活物質または負極材料、導電剤及び結着剤等をトルエン等の有機溶媒下で混練し、電極形状に成形して乾燥することによって作製することができる。前記乾燥は、例えば、混練物を温度・時間等の乾燥条件が設定された公知の減圧乾燥機を使用して減圧乾燥する方法等を用いることができる。

【0031】

本発明に係るリチウム二次電池用発電要素のセパレータとしては、イオンの等価性に優れ、加えて機械的強度のある絶縁性薄膜を用いることができる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンやポリエチレンといったオレフィン系のポリマー、ガラス繊維、ポリフッ

50

化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等からつくられたシート、微孔膜、不織布、布が用いられる。セパレータの孔径は、一般に電池に用いられる範囲のものであり、例えば0.01~10 μmである。また、その厚みについても同様で、一般に電池に用いられる範囲のものであり、例えば5~300 μmである。

【0032】

正極、負極及びセパレータを有する発電要素の形態としては、正極と負極とがセパレータを介して密着した構成を例示できる。また、例えばコイン型電池を作製する場合のように、正極、負極及びセパレータが、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納された場合においても、正極、負極、セパレータよりなる集合体は、本発明に係るリチウム二次電池用発電要素の実施の一形態

10

【0033】

本発明に係るリチウム二次電池は、以上に詳述した本発明に係るリチウム二次電池用発電要素に、含フッ素系電解質を含有する非水系電解液が注液されることにより作製される。

【0034】

含フッ素系電解質塩としては、高いリチウムイオン伝導性を示すLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiOSO₂CF₃等が好適に使用される。これら含フッ素電解質は、非水電解液中に0.1M~3.0M、好ましくは0.5M~2.0Mの濃度となるように溶解される。

【0035】

前記含フッ素系電解質塩は、高誘電率溶媒及び/又は低粘度溶媒と組み合わせて非水系電解液とされるのが好ましい。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)等の環状カーボネート類等が好適に挙げられる。これら高誘電率溶媒は単独で使用してもよく、また2種類以上の組み合わせで使用してもよい。

20

【0036】

低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類、
γ-ブチロラクトン等のラクトン類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ギ酸メチル、酢酸メチル等のエステル類等が挙げられる。これら低粘度溶媒は単独で使用してもよく、また2種類以上で組み合わせて使用してもよい。

30

【0037】

本発明に係るリチウム二次電池は、例えば、正極と負極とがセパレータを介して密着したリチウム二次電池用発電要素を電池用パッケージ内に入れ、次いで電池用パッケージ内に非水系電解液を注液し、最終的に封止することによって得られる。また、前記したように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで電池用パッケージ内に非水系電解液を注液し、最終的に封止することによって得られてもよい。

40

【0038】

なお、前記発電要素は、リチウム二次電池用発電要素が電池用パッケージ内に装填された場合に、正極と密着できる正極用集電体と負極と密着できる負極用集電体とを有しているものが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理

50

することも可能である。

【0039】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1～500 μm のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μmRa 以上の箔であることが好ましく、これにより正極及び負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

10

【0040】

【実施例】

以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではなく、試験方法や構成する電池の正極活物質、負極活物質、正極、負極、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。本発明電池の実施形態の一例を図1に示す。

【0041】

(実施例1)

(リチウムマンガン複合酸化物の調製)

LiOH 、 MnO_2 及び H_3BO_3 を、元素比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{B}=1.08:1.92:0.05$ の割合で混合した懸濁水溶液とし、ロータリーエバポレータを用いて前記懸濁水溶液を減圧乾燥し、固形状の混合塩を得た。前記混合塩を乾燥空気(酸素分率20%)の気流下、温度450で12時間仮焼成を行い、続いて温度800で24時間加熱処理を行い、 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4+0.05\text{B}$ の組成の焼成物を得た。エックス線回折測定を行った結果、立方晶系のスピネル構造を有するマンガン酸リチウム相の生成を確認した。

20

【0042】

(リチウムニッケル複合酸化物の作製)

Li_2O_2 、 NiO 、 Al_2O_3 及び Co_2O_3 を、元素比 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Al}:\text{Co}=1.0:0.85:0.025:0.125$ の割合で混合し、イソプロピルアルコールを加え、遊星ボールミルを用いて混練した。得られた混合物を乾燥空気(酸素分率20%)の気流下、温度450で12時間仮焼成を行い、続いて温度700で48時間加熱処理を行い、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.025}\text{Co}_{0.125}$ の組成の焼成物を得た。エックス線回折測定を行った結果、層状構造を有するニッケル酸リチウム相の生成を確認した。

30

【0043】

(正極の作製)

上記のようにして調製した正極活物質であるリチウムマンガン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比80.75:4.25:10:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて十分混練し、正極ペーストを得た。前記正極ペーストを厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体上に両面塗布し、プレス加工した。減圧乾燥後、幅61mm、長さ107mmの寸法に裁断し、シート末端に厚さ20 μm 、幅10mmのアルミニウム製正極リード板を取り付け、正極7とした。さらに、26.7Paの減圧下、温度150で10時間乾燥した。前記正極板の設計容量は6.3mAh/cm²である。

40

【0044】

(負極の作製)

負極材料である人造黒鉛(平均粒径6 μm 、エックス線回折法による面間隔(d_{002})0.337nm、c軸方向の結晶の大きさ(Lc)55nm)及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比95:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を

50

加えて十分混練し、負極ペーストを得た。次に、前記負極ペーストを厚さ15 μ mの銅箔集電体上に両面塗布後、プレス加工した。その後、幅65mm、長さ111mmの寸法に裁断し、シート末端に厚み10 μ m、幅10mmのニッケル製負極リード板を取り付け、負極9とした。さらに、26.7Paの減圧下、150で15時間乾燥した。前記負極板の設計容量は7.0mAh/cm²である。

【0045】

(含フッ素系電解質塩を含有する非水系電解液の調製)

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に、含フッ素系電解質塩であるLiPF₆を1mol/lの濃度で溶解させ、電解液を作成した。前記電解液中の水分量は20ppm未満である。

10

【0046】

(15Ah級リチウム二次電池の作製)

セパレータ8として、あらかじめ幅65mm、高さ111mmの袋形状に裁断してあるポリエチレン製微多孔膜の袋に、前記正極7を挿入し、セパレータ8付き正極板を得た。図1に示すように、前記セパレータ付き正極板及び負極9を交互に積層して、セパレータ付き正極板40枚及び負極板41枚からなる極群を得た。

【0047】

前記極群をポリエチレン樹脂製の絶縁フィルムに包み込み、アルミニウム製の角形電槽缶10に収納し、前記正極リード板及び負極リード板を、安全弁1を有するアルミニウム製の蓋2に取り付けられた正極端子5及び負極端子4にそれぞれボルトによって接続した。なお、前記正極端子5及び負極端子4は、ポリプロピレン樹脂製のガスケット6を用いて絶縁してある。

20

【0048】

前記蓋2と前記電槽缶10とをレーザーで溶接した。3はレーザー溶接部である。前記電解液を電槽内に65g注入し、注液口を封口した後、20において1.5A、4.2Vの定電流定電圧充電を施した。このようにして、横70mm、高さ130mm(端子込み136mm)、幅22mmの15Ah級角型電池を作製した。これを本発明電池1とする。

【0049】

(実施例2)

正極の作製において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比76.5:8.5:10:5の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角型電池を作製した。これを本発明電池2とする。

30

【0050】

(実施例3)

正極の作製において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比72.25:12.75:10:5の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角型電池を作製した。これを本発明電池3とする。

40

【0051】

(実施例4)

正極の作製において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比68:17:10:5の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角型電池を作製した。これを本発明電池4とする。

【0052】

50

(実施例5)

正極の作製において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガ
 ン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラ
 ック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比59.5:25.5:
 10:5の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角型電池を作製し
 た。これを本発明電池5とする。

【0053】

(実施例6)

正極の作製において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガ
 ン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラ
 ック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比51:34:10:5
 の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角型電池を作製した。これ
 を本発明電池6とする。

【0054】

(実施例7)

正極の作製において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガ
 ン酸化物、同じく正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラ
 ック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比42.5:42.5:
 10:5の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角型電池を作製し
 た。これを本発明電池7とする。

【0055】

(比較例1)

正極の作成において、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガ
 ン酸化物、導電剤であるアセチレンブラック、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(P
 VdF)を重量比85:10:5の割合で混合した以外は実施例1と同様の15Ah級角
 型電池を作製した。これを比較電池1とする。

【0056】

(比較例2)

LiOH及びMnO₂を元素比Li:Mn=1.08:1.92の割合で混合した懸濁水
 溶液とし、ロータリーエバポレータを用いて前記懸濁水溶液を減圧乾燥し、固形状の混合
 塩を得た。前記混合塩を乾燥空気(酸素分率20%)の気流下、温度450で12時間
 仮焼成を行い、続いて温度800で24時間加熱処理を行い、Li_{1.08}Mn_{1.92}O₄組
 成のリチウムマンガ
 ン酸化物を得た。正極の作成において、正極活物質として該リチウム
 マンガン酸化物、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリ
 デン(PVdF)を重量比85:10:5の割合で混合した以外は実施例1と同様にして1
 5Ah級角型電池を作製した。これを比較電池2とする。

【0057】

(比較例3)

正極の作成において、比較例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムマンガ
 ン酸化物、実施例1記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電
 剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量
 比68:17:10:5の割合で混合したこと以外は実施例1と同様にして15Ah級角
 型電池を作製した。これを比較電池3とする。

【0058】

(比較例4)

LiOH及びMnO₂を元素比Li:Mn=1.00:2.00の割合で混合した懸濁水
 溶液とし、ロータリーエバポレータを用いて前記懸濁水溶液を減圧乾燥し、固形状の混合
 塩を得た。前記混合塩を乾燥空気(酸素分率20%)の気流下、温度450で12時間
 仮焼成を行い、続いて温度800で24時間加熱処理を行い、LiMn₂O₄組成のリチ
 ウムマンガ
 ン複合酸化物を得た。正極の作成において、正極活物質として該リチウムマン

10

20

30

40

50

ガン酸化物、実施例 1 記載の方法で調製した正極活物質であるリチウムニッケル酸化物、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン (P V d F) を重量比 68 : 17 : 10 : 5 の割合で混合したこと以外は実施例 1 と同様にして 1.5 A h 級角型電池を作製した。これを比較電池 4 とする。

【 0059 】

(放電容量)

本発明電池 1 ~ 7 及び比較電池 1 ~ 4 をそれぞれ 10 個用意し、上限 4.2 V、下限 3.0 V の電圧範囲で数サイクルの充放電を行うことにより化成を行った。その後、0.5 I t A (2 時間率) で充放電サイクル試験を行った。基準として、比較電池 1 の 10 サイクル目ならびに 100 サイクル目の放電容量をそれぞれ 100 とし、各電池の同一サイクル目の放電容量との比を放電容量比として表 1 にまとめた。

10

【 0060 】

【 表 1 】

	LiNiO ₂ 混合比	リチウムマンガ ン複合酸化物組成	B/Mn	放電容量比 5サイクル目	放電容量比 100サイクル目
比較例1	0	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	100	100
実施例1	5	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	102	103
実施例2	10	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	105	107
実施例3	15	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	113	118
実施例4	20	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	120	125
実施例5	30	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	125	130
実施例6	40	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	128	135
実施例7	50	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	128	138
比較例2	0	Li1.08Mn1.92O ₄	0	100	100
比較例3	20	Li1.08Mn1.92O ₄	0	120	125
比較例4	20	Li1.0Mn ₂ O ₄	0	135	50

【0061】

(保存性能試験)

前記本発明電池1～7及び比較電池1～4を、0.1ItA(10時間率)の電流で4 .

10

20

30

40

50

2 Vの定電流定電圧充電を行った。該充電後、50 及び80 に設定した防爆構造の恒温槽内にそれぞれ5個ずつ分けて保存した。7日後、電池を取り出し、0.1 It A (10時間率)の電流で終止電圧を3.0 Vとして定電流放電を行い、「保存後放電容量」を測定した。各電池について、次の算出式に従い「自己放電率(%)」を算出した。結果を表2にまとめた。

自己放電率 = (保存前放電容量 - 保存後放電容量) / 保存前放電容量 × 100 (%)

【0062】

次に、同一条件で定電流定電圧充電及び定電流充電を行った。これにより、得られた放電容量を「回復放電容量」とし、各電池について、前記「保存前放電容量」に対する比を求め、「回復容量率(%)」として表2に併せて示した。

【0063】

【表2】

	LiNiO ₂ 混合比	リチウムマンガ ン複合酸化物組成	B/Mn	50°C × 7day		80°C × 7day	
				自己放電率(%)	回復容量率(%)	自己放電率(%)	回復容量率(%)
比較例1	0	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	12.7	92.5	47.3	66.3
実施例1	5	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	11.3	93.8	43.1	70.5
実施例2	10	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	9.9	95.2	38.5	74.6
実施例3	15	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	8.3	95.9	34.4	78.6
実施例4	20	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	7.45	96.7	30.6	81.7
実施例5	30	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	4.89	99.2	24.4	87.4
実施例6	40	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	4.1	99.3	23	91.2
実施例7	50	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.05	3.8	99.5	22.5	93.4
比較例2	0	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0	16.9	89	51	60
比較例3	20	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0	10.4	93.1	35.2	76
比較例4	20	Li _{1.0} Mn ₂ O ₄	0	21	85	61	41

(安全性試験)

本発明電池 1 ~ 7 及び比較電池 1 ~ 4 をそれぞれ 5 個用意し、上限 4 . 2 V、下限 3 . 0 V の電圧範囲で数サイクルの充放電を行うことにより化成を行った。その後、電池を 1 1 0 % に充電した状態で釘刺し試験を行った。釘には腐食がなく金属光沢を有する 3mm 系のステンレス製釘を使用し、前記釘を電極面に対して垂直に 5 mm/sec の速度で電槽缶厚さ (2 2 mm) の 3 / 2 深度に相当する 1 4 mm の深さまで貫通させた。このときの釘刺し部分近傍の電池表面温度を記録した。釘刺し後の電池の変化及び電池表面の釘刺し部分における最高到達温度を表 3 にまとめて示した。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

	LiNiO ₂ 混合比	リチウムマンガ ン複合酸化物組成	B/Mn	並列釘刺し試験	釘刺し部・表面温度
比較例1	0	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	変化なし	60
実施例1	5	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	変化なし	63
実施例2	10	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	変化なし	69
実施例3	15	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	変化なし	77
実施例4	20	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	変化なし	110
実施例5	30	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	発煙	200
実施例6	40	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	発煙・発火	400
実施例7	50	Li1.08Mn1.92O ₄	0.05	発煙・発火	450
比較例2	0	Li1.08Mn1.92O ₄	0	変化なし	62
比較例3	20	Li1.08Mn1.92O ₄	0	変化なし	111
比較例4	20	Li1.0Mn ₂ O ₄	0	変化なし	88

(考 察 1 : 放 電 容 量)

単純比例計算によれば、正極活物質中に占めるリチウムニッケル酸化物の含有率が多いほど正極理論容量は直線的に増加する。しかし、表1から明らかなように、比較電池1及び本発明電池1～7の5サイクル目放電容量を比較し、グラフ化すると(図示せず)、リチウムニッケル酸化物の含有率が10～20wt%の付近をひとつの変曲点とするS字曲線を描いた。この結果を与えた原因については必ずしも明らかではないが、電極の電子伝導性及びイオン伝導性、各々の酸化物の粉体特性等に依存していると考えられる。

【 0 0 6 7 】

また、100サイクル目の放電容量を比較すると、リチウムニッケル酸化物の含有率が15wt%以上で顕著に増加している。この原因は LiMn_2O_4 のサイクル性能が良好でなく、他方の LiNiO_2 のサイクル性能が良好であるためと考えられる。

10

【 0 0 6 8 】

また、ホウ素を含まないマンガン酸リチウムを用いた比較電池2及び比較電池3では、それぞれ対応する比較電池1及び本発明電池4と比べて充放電サイクルに伴う放電容量の推移に差異は認められない。しかし、式 $\text{Li}_{1+x}\{\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{M}_y\}\text{O}_4$ において $x=0$ としたリチウムマンガン酸化物を用いた比較電池4では、初期の放電容量は大きい但し充放電サイクルに伴う容量低下が激しい。

【 0 0 6 9 】

(考 察 2 : 保 存 性 能)

表2から明らかなように、いずれの保存温度においても、リチウムニッケル酸化物の含有率が多いほど自己放電容量が減少し、回復容量も増大している。また、リチウムマンガン酸化物がホウ素を含有している比較電池1及び本発明電池4では、ホウ素を含有していない比較電池2及び比較電池3に比べて保存性能は改善されている。また、正極活物質がリチウムニッケル複合酸化物を含むことによっても保存性能は良好になる傾向が現れている。ところが、ホウ素が添加されたリチウムマンガン酸化物と、リチウムニッケル酸化物とを組み合わせることで、保存性能の改善効果は両者の効果の単純加算によって予想される効果をさらに上回る結果を与えている。この原因については、必ずしも明らかではないが、リチウムニッケル酸化物がリチウムマンガン酸化物からのMn種の溶出を抑制する効果を有し、また、リチウムマンガン酸化物表面に存在するホウ素種がリチウムニッケル酸化物に何らかの好ましい影響を与えている可能性が示唆される。

20

30

【 0 0 7 0 】

(考 察 3 : 安 全 性)

表3から明らかなように、正極活物質中に占めるリチウムニッケル酸化物の含有率が20wt%以下である本発明電池1～4及び比較電池では、釘刺し部分近傍の電池表面温度は120未満にとどまっている。この温度では、電解液と電極との間の反応はほとんど起こっていないと考えられる。このとき、釘刺し部分から若干の電解液の流出は認められたものの、白煙の発生は観察されなかった。しかし、正極活物質中に占めるリチウムニッケル酸化物の含有率が30wt%以上になると、釘刺し直後から電槽缶温度の加速的な上昇が観察された。含有率30wt%とした本発明電池5では、セパレータが150～200付近で熱遮断するため、安全弁からの白煙発生が見られたのみでかろうじて安全性を保つことができたが、含有率40wt%以上とした本発明電池6及び本発明電池7では、セパレータでは反応を抑制できず、電池外表面は400近くにまで達し、同時に安全弁からの白煙及び発火が観察された。したがって、安全性の観点からはリチウムニッケル酸化物の含有率を20wt%以下とすることが好ましい。

40

【 0 0 7 1 】

本実施例では、Mnサイトへの置換元素としてLiのみを用いた、即ち、式 $\text{Li}_{1+x}\{\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{M}_y\}\text{O}_4$ において $y=0$ とした、いわゆるLiリッチ系について例示したが、置換元素として他の元素を選択した場合でも同じ傾向が認められる。特に、置換元素MとしてAl、Fe、Co、Ni、Mgを選択した場合には、本実施例と全く同様な結果が得られることが確認された。

50

【0072】

また、本実施例では、長型の積層式電極群を発電要素とした角型電池を例示したが、本発明の効果は電池形状に限定されるものではなく、例えば、捲回式電極を発電要素とした場合や、電池形状を円筒型とした場合でも、全く同様の結果が得られることが確認されている。

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、リチウムマンガン酸化物にリチウムニッケル酸化物を5～20wt%添加することで放電容量が大きく、即ちエネルギー密度が高く、充放電サイクルの繰り返しの伴う容量低下が小さく、高温保存特性に優れ、さらに高い安全性を確保したマンガ系リチウム二次電池を提供することができる。リチウムマンガン酸化物がホウ素を含むことで、リチウムニッケル酸化物による性能向上効果は相乗的に促進される。

10

【図面の簡単な説明】

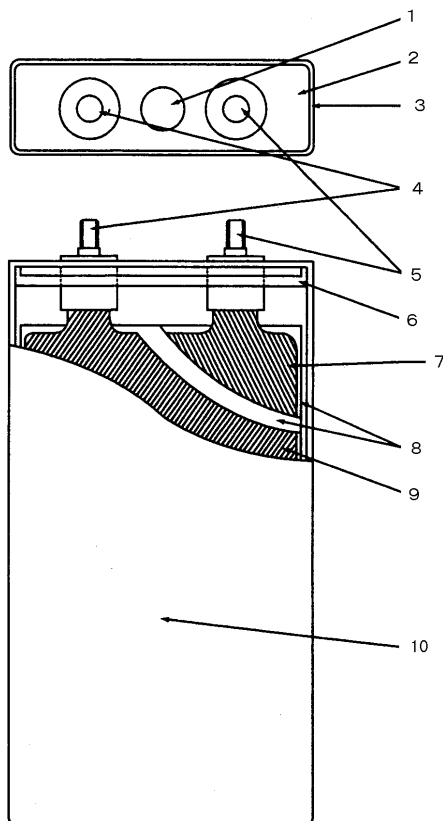
【図1】 本発明電池の断面図である

【符号の説明】

- 1 安全弁
- 2 蓋
- 3 レーザー溶接部
- 4 負極端子
- 5 正極端子
- 6 ガスケット
- 7 正極
- 8 セパレータ
- 9 負極
- 10 電槽缶

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 油布 宏

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2001-135314(JP,A)

特開2001-345101(JP,A)

特開2000-077071(JP,A)

特開平07-235291(JP,A)

特開2000-260423(JP,A)

特開平11-171551(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58