

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4734705号
(P4734705)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50	1 O 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52	1 O 2
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2
請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2000-333046 (P2000-333046)
 (22) 出願日 平成12年10月31日(2000.10.31)
 (65) 公開番号 特開2002-141067 (P2002-141067A)
 (43) 公開日 平成14年5月17日(2002.5.17)
 審査請求日 平成19年3月13日(2007.3.13)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (72) 発明者 志塚 賢治
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 (72) 発明者 岡原 賢二
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 審査官 山下 裕久

最終頁に続く

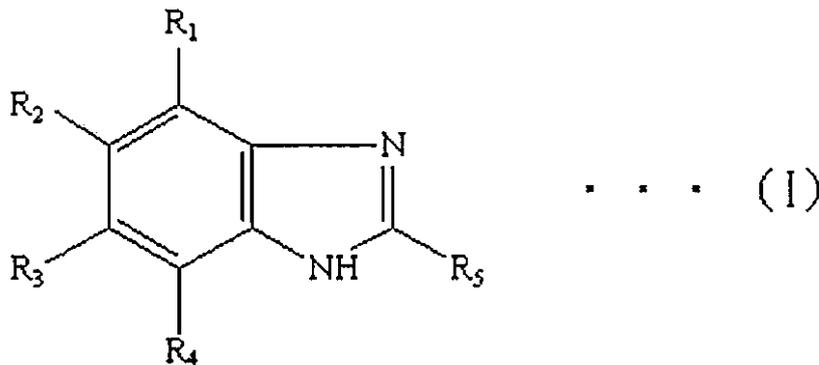
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料又はリチウム合金を負極活物質として用いるリチウム二次電池用正極材料であって、
 該正極材料が、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれる少なくとも一つの遷移金属とリチウムとのリチウム遷移金属複合酸化物と、下記一般式(I)：

【化1】



(式中、R₁～R₅は、それぞれ独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、te

r t - ブチル基、ビニル基、1 - プロペニル基、アリル基、2 - プロピニル基、イソプロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メチル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 - メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ピフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9 - フルオレニル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基、ヨードシル基、ヨージル基、ジクロロヨード基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、フルオロホルミル基、クロロホルミル基、プロモホルミル基、ヨードホルミル基、ピロポイル基、オキサロ基、メトキサリル基、エトキサリル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、アセトニル基、フェナシル基、サリチル基、サリチロイル基、アニシル基、アニソイル基、ベンジルオキシカルボニル基、メシル基、トシル基、アミノ基、アンモニオ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、イミノ基、フェニルイミノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、スクシンイミド基、フタルイミド基、カルバモイル基、ニトロソ基、アシニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基、アゾキシ基、ジアゾ基、アジド基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、ウエイレン基、アミジノ基、グアニジド基、ピクリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、又はキノリル基を表す。) で表される縮合多環化合物 (A) 又はその互変異性体を、リチウム遷移金属複合酸化物に対して、0 . 0 1 モル % 以上 2 0 モル % 以下の割合で含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 2】

縮合多環化合物 (A) が、ベンゾイミダゾール、5 - ニトロベンゾイミダゾール、5 - シアノベンゾイミダゾール、5 - ベンゾイミダゾールカルボン酸、4 , 5 - ジクロロ - トリフルオロメチル - 1 H - ベンゾイミダゾール、5 - アセチルベンゾイミダゾール、5 - スルホベンゾイミダゾール、5 - アルデヒドベンゾイミダゾール、5 - フルオロベンゾイミダゾール、5 - クロロベンゾイミダゾール、5 - プロモベンゾイミダゾール、5 - ヨードベンゾイミダゾール、5 - メチルベンゾイミダゾール、2 - アミノベンゾイミダゾール、2 - アミノ - 5 , 6 - ジメチルベンゾイミダゾール、2 - アミノ - 1 - メチルベンゾイミダゾール、2 - ベンゾイミダゾールアセトニトリル、メチル 2 - ベンゾイミダゾールカーバメイト、2 - クロロベンゾイミダゾール、2 - (クロロメチル) ベンゾイミダゾール、5 , 6 - ジメチルベンゾイミダゾール、2 - グアニジノベンゾイミダゾール、2 - ヒドロキシベンゾイミダゾール、5 - メトキシベンゾイミダゾール、2 - メチルベンゾイミダゾール、メチル 1 - (ブチルカーバモイル) - 2 - ベンゾイミダゾールカーバメイト、2 - メチル - 5 - ニトロベンゾイミダゾール、2 - フェニルベンゾイミダゾール、2 - (2 - ピリジル) ベンゾイミダゾール、2 - (トリフルオロメチル) ベンゾイミダゾール、及び 2 , 5 , 6 - トリメチルベンゾイミダゾールよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 3】

リチウム遷移金属複合酸化物が、リチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 4】

リチウムマンガン複合酸化物が、マンガンサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】

10

20

30

40

50

マンガンサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga及びZrよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素であることを特徴とする請求項4に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項6】

リチウムマンガン複合酸化物が、スピネル構造を有することを特徴とする請求項3乃至5のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項7】

縮合多環化合物(A)が、正極材料中に物理混合されたものであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極材料とバインダーとを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項9】

請求項8に記載の正極と、負極と、電解質層とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】

負極が炭素材料を含むことを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池用正極材料に関し、更にはそれを使用した正極及びリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

実使用可能なリチウム二次電池を提供する正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物が有望視されている。これら化合物の中でも、遷移金属としてコバルト、ニッケル、マンガンを使用する、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とすると、高性能な電池特性を得ることができる。このため、これら化合物を中心として実用化に向けた研究・開発が盛んに行われているが、これら材料を用いても、実使用レベルに達せしめるには種々の課題を克服する必要がある。

【0003】

とりわけ解決すべき問題の一つに高温環境下での特性劣化がある。リチウム二次電池の高温環境下での特性の劣化は、正極活物質として用いた、これらリチウムコバルト複合酸化物、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が活性な状態となり、それ自体が変質することのみならず、電解液の分解、負極表面に形成された被膜の破壊等々、様々な要因により引き起こされると考えられる。

【0004】

特に、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物と比較して、原料となるマンガンがコバルトやニッケルと比較して埋蔵量が多く、安価であり、過充電での安全性も高いといった多くのメリットを有する一方で、前記高温環境下における電池性能(サイクル特性)がより劣るため、高温特性を改善する要求は特に高い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、遷移金属として、コバルト、ニッケル、又はマンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合に特有の問題である高温サイクル特性等の高温特性の改善されたリチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、縮合多環構造を構成する環の一部としてジアゾール環とベンゼン環とを持つ縮合多環化合物を存在させることによって、高温での電池特性が改善されることを見出し、本発明に至った。

【0007】

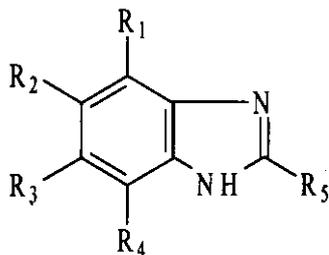
即ち本発明の要旨は、下記(1)～(13)に存する。

(1) リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料又はリチウム合金を負極活物質として用いるリチウム二次電池用正極材料であって、該正極材料が、Ni、Co及びMnからなる群より選ばれる少なくとも一つの遷移金属とリチウムとのリチウム遷移金属複合酸化物と、下記一般式(I)で表される縮合多環化合物(A)又はその互変異性体を、リチウム遷移金属複合酸化物に対して、0.01モル%以上20モル%以下の割合で含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

10

【0008】

【化2】



... (I)

20

【0009】

(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-プロピニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ピフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9-フルオレニル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基、ヨードシル基、ヨージル基、ジクロロヨード基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、フルオロホルミル基、クロロホルミル基、プロモホルミル基、ヨードホルミル基、ピロポイル基、オキサロ基、メトキサリル基、エトキサリル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、アセトニル基、フェナシル基、サリチル基、サリチロイル基、アニシル基、アニソイル基、ベンジルオキシカルボニル基、メシル基、トシル基、アミノ基、アンモニオ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、イミノ基、フェニルイミノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、スクシンイミド基、フタルイミド基、カルバモイル基、ニトロソ基、アシニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基、アゾキシ基、ジアゾ基、アジド基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、ウエイレン基、アミジノ基、グアニジド基、ピクリル基、ピリジル基、ペペリジノ基、ペペリジル基、又はキノリル基を表す。)

30

40

(2) 縮合多環化合物(A)が、ベンゾイミダゾール、5-ニトロベンゾイミダゾール、5-シアノベンゾイミダゾール、5-ベンゾイミダゾールカルボン酸、4,5-ジクロロ

50

- トリフルオロメチル - 1 H - ベンゾイミダゾール、5 - アセチルベンゾイミダゾール、5 - スルホベンゾイミダゾール、5 - アルデヒドベンゾイミダゾール、5 - フルオロベンゾイミダゾール、5 - クロロベンゾイミダゾール、5 - ブロモベンゾイミダゾール、5 - ヨードベンゾイミダゾール、5 - メチルベンゾイミダゾール、2 - アミノベンゾイミダゾール、2 - アミノ - 5 , 6 - ジメチルベンゾイミダゾール、2 - アミノ - 1 - メチルベンゾイミダゾール、2 - ベンゾイミダゾールアセトニトリル、メチル 2 - ベンゾイミダゾールカーバメイト、2 - クロロベンゾイミダゾール、2 - (クロロメチル)ベンゾイミダゾール、5 , 6 - ジメチルベンゾイミダゾール、2 - グアニジノベンゾイミダゾール、2 - ヒドロキシベンゾイミダゾール、5 - メトキシベンゾイミダゾール、2 - メチルベンゾイミダゾール、メチル 1 - (ブチルカーバモイル) - 2 - ベンゾイミダゾールカーバメイト、2 - メチル - 5 - ニトロベンゾイミダゾール、2 - フェニルベンゾイミダゾール、2 - (2 - ピリジル)ベンゾイミダゾール、2 - (トリフルオロメチル)ベンゾイミダゾール、及び 2 , 5 , 6 - トリメチルベンゾイミダゾールよりなる群から選ばれることを特徴とする (1) に記載のリチウム二次電池用正極材料。

10

(3) リチウム遷移金属複合酸化物が、リチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(4) リチウムマンガン複合酸化物が、マンガンサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする (3) に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(5) マンガンサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Ga及びZrよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素であることを特徴とする (4) に記載のリチウム二次電池用正極材料。

20

(6) リチウムマンガン複合酸化物が、スピネル構造を有することを特徴とする (3) 乃至 (5) のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(7) 縮合多環化合物 (A) が、正極材料中に物理混合されたものであることを特徴とする (1) 乃至 (6) のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(8) (1) 乃至 (7) のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極材料とバインダーとを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

(9) (8) に記載の正極と、負極と、電解質層とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

30

(10) 負極が炭素材料を含むことを特徴とする (9) に記載のリチウム二次電池。

(11) リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料又はリチウム合金を負極活物質とし、Ni、Co及びMnよりなる群より選ばれる少なくとも一つの遷移金属とリチウムとを有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、更に前記一般式 (I) で表される縮合多環化合物 (A) 又はその互変異性体を、リチウム遷移金属複合酸化物に対して、0 . 0 1 モル % 以上 2 0 モル % 以下の割合で含有することを特徴とするリチウム二次電池。

(12) リチウム遷移金属複合酸化物が、リチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする (11) に記載のリチウム二次電池。

(13) 縮合多環化合物 (A) が、正極活物質と物理混合されたものであることを特徴とする (11) 又は (12) に記載のリチウム二次電池。

40

【 0 0 1 0 】

前記化合物 (A) が改善効果を発揮した理由についての詳細は不明であるが、前記化合物によって高温環境下で主として正極活物質 - 電解液界面で起こる劣化反応の進行が効果的に抑制されたものではないかと考えられる。

また、一般論として、ある特性改善に効果を発揮する添加剤は、一方で副作用をもたらし、他特性の低下を招いたり他の電池構成材料に悪影響を与える等、電池系全体として捉えた時には必ずしも適当とは限らない。これに対し、前記化合物 (A) は悪影響を及ぼす作用が無い又は極めて少ないといえる。

【 0 0 1 1 】

50

【発明の実施の形態】

本発明で使用する、縮合多環構造を構成する環の一部としてジアゾール環とベンゼン環を持つ縮合多環化合物(A)の性状としては、特に限定されるものではなく、粉体状、液状等各種の性状のものが使用できるが、粉体状のものは、正極活物質との混合に際してはとりわけ取り扱いが容易であり、製造コストも低いという利点があるので好ましい。

【0012】

本発明における「縮合多環化合物(A)」とは、二つまたはそれ以上の環をもつ環式化合物において、おのおのの環が2個またはそれ以上の原子を共有してなる縮合環をもつ化合物を意味する。環の数は特に限定されないが、ジアゾール環を含め二環式のものが好ましい。また、「ジアゾール環」とは窒素原子を2個含む芳香族五員環を意味し、例えば1, 2 - ジアゾールと1, 3 - ジアゾールが挙げられる。相対的に熱安定性が高く、塩基性が高いので、1, 3 - ジアゾール(イミダゾール)を使用することが好ましい。

10

【0013】

本発明において、ジアゾール環を有する縮合多環化合物(A)を用いるのが好ましいのは、縮合多環化合物(A)中に存在するジアゾール環が以下の機能を発揮するためではないかと考えられる。すなわち、

(i) 2位又は3位の環内窒素原子の孤立電子対は6電子系(芳香族性)に関与しない。そのため塩基性を持ち、酸に対する安定化をもたらす(アゾールのプロトン化は、まず2位又は3位の環内窒素原子に起こるので、その場合でも6電子系(芳香族性)は保持される)。電解質の分解等により生成する酸分(HF等)と反応して、これを除去しながらも、安定に存在できる。

20

(ii) 金属塩を形成することができる。そのため、リチウムマンガン複合酸化物表面のマンガン原子に配位して被膜を形成し、電解液に対する触媒的酸化作用等を抑制する働きをしうる。

(iii) 融点や沸点が高くなるため、他のアゾールに比べ高温安定性に優れる。そのため、電池が高温下で使用されたり、放置されたりしても、熱分解によるガス発生や気化が起こりにくい。

【0014】

さらに本発明において、縮合多環化合物(A)にさらにベンゼン環を存在させるのが好ましいのは、下記効果の発揮によるものであると考えられる。すなわち(i)ベンゼン環を存在させることによって、縮合多環化合物(A)の熱安定性が更に増し、電池の高温下での使用や放置に対しても、更なる熱分解の抑制能が発揮される。

30

(ii) 共鳴安定化の増大が図れる。

(iii) 汎用化合物として多く存在しているため、工業的なメリットも大きい。

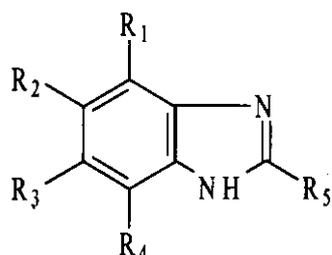
【0015】

本発明において用いられる縮合多環化合物(A)としては、例えばベンゾイミダゾール骨格又は、インダゾール骨格を有する化合物が挙げられるが、ベンゾイミダゾール骨格を有する化合物であることが好ましく、さらに好ましいのは、下記一般式(I)で表される化合物又はその互変異性体のようなベンゾイミダゾール骨格を有する化合物である。

【0016】

40

【化3】



... (I)

50

【0017】

ここで、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-プロピニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、*p*-メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ピフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9-フルオレニル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基、ヨードシル基、ヨージル基、ジクロロヨード基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、フルオロホルミル基、クロロホルミル基、プロモホルミル基、ヨードホルミル基、ピロポイル基、オキサロ基、メトキサリル基、エトキサリル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、アセトニル基、フェナシル基、サリチル基、サリチロイル基、アニシル基、アニソイル基、ベンジルオキシカルボニル基、メルカプト基、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、チオホルミル基、チオアセチル基、メルカプトカルボニル基、ヒドロキシチオカルボニル基、ジチオカルボキシ基、チオカルバモイル基、スルフィノ基、スルホ基、メシル基、ベンゼンスルホニル基、トシル基、スルファモイル基、スルホアミノ基、アミノ基、アンモニオ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、イミノ基、フェニルイミノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、スクシンイミド基、フタルイミド基、カルバモイル基、ニトロソ基、アシニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基、アゾキシ基、ジアゾ基、アジド基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、ウエイレン基、アミジノ基、グアニジド基、ピクリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、又はキノリル基を表す。これらの置換基の中でも好ましいのは、水素原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ

10

20

30

40

50

ルイミノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、スクシンイミド基、フタルイミド基、カルバモイル基、ニトロソ基、アシニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基、アゾキシ基、ジアゾ基、アジド基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、ウエイレン基、アミノ基、グアニジド基、ピクリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、又はキノリル基であり、特に好ましいのは、水素原子、ニトロ基、及びメチル基である。

【0018】

これら縮合多環化合物(A)の具体例として、例えば、ベンゾイミダゾール、5-ニトロ
 インダゾール、5-ニトロベンゾイミダゾール、5-シアノイミダゾール、5-シアノベン
 ズイミダゾール、5-ベンゾイミダゾールカルボン酸、4,5-ジクロロ-トリフルオ
 ロメチル-1H-ベンゾイミダゾール、5-アセチルインダゾール、5-アセチルベン
 ズイミダゾール、5-スルホインダゾール、5-スルホベンゾイミダゾール、5-アルデ
 ヒドインダゾール、5-アルデヒドベンゾイミダゾール、5-フルオロインダゾール、5-
 フルオロベンゾイミダゾール、5-クロロインダゾール、5-クロロベンゾイミダゾール
 、5-プロモインダゾール、5-プロモベンゾイミダゾール、5-ヨードインダゾール、
 5-ヨードベンゾイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、2-アミノベンゾイ
 ミダゾール、2-アミノ-5,6-ジメチルベンゾイミダゾール、2-(アリルチオ)ベン
 ズイミダゾール、5-アミノインダゾール、2-アミノ-1-メチルベンゾイミダゾール
 、2-ベンゾイミダゾールアセトニトリル、メチル 2-ベンゾイミダゾールカーバメイ
 ト、2-クロロベンゾイミダゾール、3-クロロインダゾール、2-(クロロメチル)ベン
 ズイミダゾール、5,6-ジメチルベンゾイミダゾール、2-グアニジノベンゾイミダ
 ズール、2-ヒドロキシベンゾイミダゾール、N¹-(6-インダゾリル)スルファニル
 アミド、5-メトキシベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、メチル 1
 -(ブチルカーバモイル)-2-ベンゾイミダゾールカーバメート、2-メチル-5-ニ
 トロベンゾイミダゾール、2-(メチルチオ)ベンゾイミダゾール、2-フェニルベン
 ズイミダゾール、2-フェニル-5-ベンゾイミダゾールスルホン酸、2-(2-ピリジル)
)ベンゾイミダゾール、2-(トリフルオロメチル)ベンゾイミダゾール、2,5,6-
 トリメチルベンゾイミダゾール等が挙げられる。好ましいものとしては、ベンゾイミダ
 ズール、5-ニトロベンゾイミダゾール、5-シアノベンゾイミダゾール、5-ベンゾイ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 カ
 ル
 ボ
 ン
 酸
 、
 4
 ,
 5
 -
 ジ
 ク
 ロ
 ロ
 -
 ト
 リ
 フ
 ル
 オ
 ロ
 メ
 チ
 ル
 -
 1
 H
 -
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 ア
 セ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 ス
 ル
 ホ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 ア
 ル
 デ
 ヒ
 ド
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 フ
 ル
 オ
 ロ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 ク
 ロ
 ロ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 プ
 ロ
 モ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 ヨ
 ー
 ド
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 ア
 ミ
 ノ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 ア
 ミ
 ノ
 -
 5
 ,
 6
 -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 (ア
 リ
 ル
 チ
 オ)
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 ア
 ミ
 ノ
 -
 1
 -
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 ア
 セ
 ト
 ニ
 ト
 リ
 ル
 、
 メ
 チ
 ル
 2
 -
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 カ
 ー
 バ
 メ
 イ
 ト
 、
 2
 -
 ク
 ロ
 ロ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 (ク
 ロ
 ロ
 メ
 チ
 ル)
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 ,
 6
 -
 ジ
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 グ
 ア
 ニ
 ジ
 ノ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 ヒ
 ド
 ロ
 キ
 シ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 N¹-(6-イン
 ダ
 ズ
 リ
 ル)
 ス
 ル
 フ
 ア
 ニ
 ル
 ア
 ミ
 ド
 、
 5
 -
 メ
 ト
 キ
 シ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 メ
 チ
 ル
 1
 -
 (ブ
 チ
 ル
 カ
 ー
 バ
 モ
 イ
 ル)
 -
 2
 -
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 カ
 ー
 バ
 メ
 ー
 ト
 、
 2
 -
 メ
 チ
 ル
 -
 5
 -
 ニ
 ト
 ロ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 (メ
 チ
 ル
 チ
 オ)
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 フェ
 ニ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 フェ
 ニ
 ル
 -
 5
 -
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 ス
 ル
 ホ
 ン
 酸
 、
 2
 -
 (2-ピ
 リ
 ジ
 ル)
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 -
 (トリ
 フ
 ル
 オ
 ロ
 メ
 チ
 ル)
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 2
 ,
 5
 ,
 6
 -
 ト
 リ
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 等
 が
 挙
 げ
 ら
 れ
 る
 。
 特
 に
 好
 ま
 し
 い
 も
 の
 と
 し
 て
 は
 、
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 ニ
 ト
 ロ
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 、
 5
 -
 メ
 チ
 ル
 ベ
 ン
 ズ
 オ
 イ
 ミ
 ダ
 ズ
 ール
 等
 が
 挙
 げ
 ら
 れ
 る
 。
 これ
 ら
 の
 化
 合
 物
 は
 、
 一
 般
 に
 安
 価
 で
 あ
 る
 だ
 け
 で
 な
 く
 粉
 体
 状
 の
 も
 の
 が
 多
 い
 た
 め
 取
 り
 扱
 い
 が
 容
 易
 で
 あ
 る
 。

【0019】

上記化合物は、1種又は複数種組み合わせ使用しても良く、また相乗効果が期待される

ような他の添加剤と併用しても良い。

上記化合物の使用量は、リチウムマンガン複合酸化物に対して通常0.01モル%以上であり、好ましくは0.1モル%以上であり、より好ましくは1モル%以上である。一方、通常20モル%以下であり、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。使用量が多くなると放電容量をはじめ、他の特性が低下する可能性があり、逆に少なくなると高温特性向上効果を得難くなる可能性がある。

【0020】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は活物質として用いられている。なお、本発明において活物質とは該電池の起電反応のもとになる主要物質であり、Liイオンを吸蔵・放出できる物質を意味する。すなわち、リチウム遷移金属複合酸化物は、活物質としてLiを可逆的に吸蔵・放出できるものであればよい。

10

【0021】

本発明で使用するリチウム遷移金属複合酸化物は、マンガン、ニッケル、コバルトの少なくとも一種の遷移金属とリチウムとを含む。上記遷移金属の中でも高温サイクル特性を向上させる必要性が高い点で、好ましく使用されるのはマンガン、ニッケルであり、特に好ましくはマンガンである。無論、これらを複数使用することもできる。

【0022】

具体的なリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物を挙げることができる。これらの一般的な組成式としては、例えば一般式 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ で表される。これらリチウム遷移金属複合酸化物の中でも、本発明の効果が顕著である点で、リチウムマンガン複合酸化物が好ましく、特に一般式 $LiMn_2O_4$ で表されるようなスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いることが好ましい。

20

【0023】

なお、上記の組成において、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。また、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属が占めるサイトの一部を遷移金属以外の元素で置換してもよい。その結果、結晶構造の安定性を向上させることができ、これと前記化合物とを組み合わせることで相乗的に高温特性の向上を図ることができる。この効果は、特にリチウムマンガン複合酸化物を使用した際に顕著である。

30

【0024】

この際の該遷移金属サイトの一部を置換する他元素（以下、置換元素と表記する）としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Ga、更に好ましくはAlである。なお、遷移金属サイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。

【0025】

リチウムマンガン複合酸化物のマンガンサイトの一部を他元素で置換する場合は、他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga及びZrからなる群から選ばれる一種以上の元素であることが好ましく、Alが特に好ましい。置換元素による置換割合は、通常ベースとなる遷移金属元素の2.5モル%以上、好ましくはベースとなる遷移金属元素の5モル%以上であり、通常ベースとなる遷移金属元素の30モル%以下、好ましくはベースとなる遷移金属元素の20モル%以下である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

40

【0026】

本発明で用いるリチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は、通常 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に

50

好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

【0027】

本発明で用いるリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があります、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

10

【0028】

本発明においては、前記リチウム遷移金属複合酸化物を活物質としてリチウム二次電池を形成した場合に、更に前記縮合多環化合物(A)を電池内に含有させる。すなわち、正極、負極及び電解質層のどこに存在していてもよいが、正極に含まれるのが本発明の効果を十分に発揮する上で好ましい。

正極中に縮合多環化合物(A)を存在させる場合、前記リチウム遷移金属複合酸化物と縮合多環化合物(A)とを含む正極材料を用いることができる。

【0029】

上記正極材料の製造方法として、リチウム遷移金属と縮合多環化合物との物理混合によるもの、リチウム遷移金属複合酸化物表面を縮合多環化合物(A)の存在下で処理して縮合多環化合物(A)の被膜を形成させるもの等を採用することができる。尚、リチウム遷移金属複合酸化物表面の処理方法として熱処理等による被覆も挙げられるが、被覆の際の処理温度によっては、縮合多環化合物(A)が損失・変質する可能性もあり、目的とする効果を失ってしまう恐れがある。よってこの方法を使用する場合には、被覆処理温度を注意深く選ぶ必要が生じる。従って、これら方法の中でも、物理混合を用いることが好ましい。物理混合は、前記温度管理の手間もなく簡便な方法であるだけでなく、かつ縮合多環化合物(A)の変質等の心配もなく、本発明の効果を十分に発揮することができる。本発明における物理混合とは、複数の物質を単に混ぜ合わせることを意味し、混合物が化学変化してしまうような程の高温での熱処理などを伴わない混合を意味する。物理混合によって正極材料中に縮合多環化合物(A)を分散させたものが好ましい。物理混合は、乾式混合でも湿式混合でもよい。物理混合には、乳鉢、ボールミル、ジェットミル、レディゲミキサー等を使用することができる。

20

30

【0030】

リチウム二次電池は、正極、負極及び電解質層等により形成される。

本発明に係る正極は、前記リチウム遷移金属複合酸化物と縮合多環化合物(A)とを含有する正極材料とバインダーとを含有する。また、通常、正極は、前記正極材料とバインダーとを含有する正極層を集電体上に形成してなる。

本発明においては、正極層中のリチウム遷移金属複合酸化物と縮合多環化合物(A)は、分散して存在させるのが好ましい。分散して存在することにより、本発明の効果を十分発揮することができる。

40

【0031】

このような正極層は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、縮合多環化合物(A)、バインダー及び必要に応じて導電剤等を混練して正極集電体に圧着する方法や、これら固形分を溶媒でスラリー化したものを正極集電体に塗布し、乾燥する方法により製造することができる。尚、前記の通り、混練又はスラリー調製前にあらかじめリチウム遷移金属複合酸化物と縮合多環化合物(A)とを物理混合しておいてもよい。

【0032】

尚、正極中には、 LiFePO_4 等のように、リチウム遷移金属複合酸化物以外のリチウムイオンを吸蔵・放出しうる活物質をさらに含有していてもよい。

正極層中の活物質の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好

50

ましくは50重量%以上であり、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下である。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。

【0033】

また、正極に使用されるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。正極層中のバインダーの割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が低すぎると、活物質を十分に保持できず正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、一方高すぎると電池容量や導電性を下げることがある。

10

【0034】

正極層は、通常導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料を挙げることができる。正極中の導電剤の割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

20

【0035】

また、スラリー溶媒としては、バインダーを溶解あるいは分散するものであれば特に制限はないが、通常は有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0036】

正極層の厚さは、通常1~1000 μm 、好ましくは10~200 μm 程度である。厚すぎると導電性が低下する傾向にあり、薄すぎると容量が低下する傾向にある。

30

正極に使用する集電体の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が用いられ、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、通常1~1000 μm 、好ましくは5~500 μm 程度である。厚すぎるとリチウム二次電池全体としての容量が低下し、薄すぎると機械的強度が不足することがある。

【0037】

なお、塗布・乾燥によって得られた正極層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密されるのが好ましい。

本発明の二次電池の負極に使用される負極の活物質としては、リチウムやリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金であっても良いが、より安全性が高く、リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が好ましい。

40

【0038】

前記炭素材料は特に限定されないが、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、あるいはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらを一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

【0039】

更に、負極活物質として、 SnO 、 SnO_2 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ （ $\text{M}=\text{Hg}$ 、 P 、 B 、 Si 、

50

GeまたはSb、ただし $0 < x < 1$ ）、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$ （ $\text{M} = \text{Mg}$ 、 P 、 B 、 Si 、 Ge 、 Sb 又は Mn 、ただし $0 < x < 3$ ）、 LiSiO_2 、 SiO_2 又は LiSnO_2 等を挙げることができる。

尚、これらの中から選ばれる2種以上の混合物を負極活物質として用いてもよい。

【0040】

負極は通常、正極の場合と同様、負極層を集電体上に形成されてなる。この際使用するバインダーや、必要に応じて使用される導電剤等やスラリー溶媒としては、正極で使用するものと同様のものを使用することができる。また、負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、好ましくは銅が用いられる。

【0041】

正極と負極との間にはセパレーターを介在させることができる。この場合セパレーターとしては、通常、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、その材質としては、通常、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子よりなるものが用いられる。化学的及び電気化学的に安定である点で、ポリオレフィン系高分子が好ましく、特にセパレーターを介在させる目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

【0042】

ポリエチレン製セパレーターの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、さらに好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレーターの孔が閉塞しない場合があるからである。

【0043】

また、本発明のリチウム二次電池における電解質層を構成する電解質には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。

有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、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、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0044】

上述の有機溶媒には、電解質を解離させるために高誘電率溶媒が含まれることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25℃における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した化合物が電解液中に含まれることが好ましい。高誘電率化合物の電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。該化合物の含有量が少ないと、所望の電池特性が得られない場合があるからである。

【0045】

またこの溶媒に溶解させる溶質として特に限定されるものではないが、従来公知のいずれもが使用でき、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

10

20

30

40

50

、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩が挙げられる。これらのうち2種以上用いてもよい。また、 CO_2 、 N_2O 、 CO 、 SO_2 等のガスやポリサルファイド S_x^{2-} など負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

【0046】

高分子固体電解質を使用する場合にも、高分子としては、公知のものを用いることができる。特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用される。またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使用することも可能である。

10

【0047】

無機固体電解質を使用する場合にも、この無機物に公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9\text{LiI} - 34.1\text{Li}_2\text{O} - 61\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $33.3\text{Li}_2\text{O} - 66.7\text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラスや $0.45\text{LiI} - 0.37\text{Li}_2\text{S} - 0.26\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30\text{LiI} - 0.42\text{Li}_2\text{S} - 0.28\text{SiS}_2$ 等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも

20

【0048】

【実施例】

以下実施例によって本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例に限定されるものではない。

[リチウムマンガン複合酸化物の調製]

スピネル型のリチウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}[\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.11}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$ を以下のように作製した。

【0049】

三酸化二マンガン(Mn_2O_3)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、及びペーマイト(AlOH)を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が $0.94 : 0.52 : 0.10$ [$\text{Li} : \text{Mn} : \text{Al}$ のモル比が、 $1.04 : 1.88 : 0.10$]となるように配合した。この配合物をジェットミルを用いて均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で 500 (昇温速度： 5 /min)、 600 (昇温速度： 5 /min)、 700 (昇温速度： 5 /min)、 800 (昇温速度： 5 /min)にて順次各々6時間仮焼し、次に大気中で 900 (昇温速度： 5 /min)にて24時間本焼し、次いで 300 まで冷却速度： 0.2 /minで冷却し、その後自然冷却で室温まで充分徐冷し取り出した。元素分析したところ、 $\text{Li}[\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.11}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$ が得られていた。

30

【0050】

実施例1

上記で得られた $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.11}\text{O}_4$ なる、 Mn サイトの一部が Li と Al で置換された立方晶スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を使用し、これに5-ニトロベンゾイミダゾールをリチウムマンガン複合酸化物に対して1モル%の割合で添加し、これを室温で乳鉢を用いて物理混合することにより正極材料を得た。なお、ここで用いたリチウムマンガン複合酸化物の BET 比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 、5分間の超音波分散後、レーザー回折式粒度分布測定から求めたメジアン径は $7.4\mu\text{m}$ であった。

40

【0051】

実施例2

実施例1と同様のリチウムマンガン複合酸化物を使用し、これに5-メチルベンゾイミダゾールをリチウムマンガン複合酸化物に対して1モル%の割合で添加、物理混合して正極

50

材料を得た。

実施例 3

実施例 1 と同様のリチウムマンガン複合酸化物を使用し、これにベンゾイミダゾールをリチウムマンガン複合酸化物に対して 1 モル% の割合で添加、物理混合して正極材料を得た。

【 0 0 5 2 】

比較例 1

実施例 1 において、リチウムマンガン複合酸化物のみを正極材料としたこと、即ち、5 - ニトロベンゾイミダゾールを使用しなかったこと以外実施例 1 と同様にして正極材料を得た。

[試験例 (電池評価)]

以下の方法で実施例及び、比較例の電池の評価を行った。

【 0 0 5 3 】

1. 正極の作成と容量確認

正極材料を 7 5 重量%、アセチレンブラックを 2 0 重量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダーを 5 重量% の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にし、9 m m、1 2 m m のポンチで打ち抜いた。この際全体重量は各々約 8 m m g、約 1 8 m g になるように調整した。これを A 1 のエキスパンドメタルに圧着して正極とした。

【 0 0 5 4 】

次に、正極の容量を確認した。

即ち、9 m m に打ち抜いた前記正極を試験極、L i 金属を対極として電池セルを組んだ。この電池セルに 0 . 5 m A / c m² の定電流充電すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限 4 . 3 5 V で行い、ついで 0 . 5 m A / c m² の定電流放電すなわち正極にリチウムイオンを吸蔵させる試験を下限 3 . 2 V で行った。この際の正極活物質単位重量当たりの初期充電容量を Q s (C) (m A h / g)、初期放電容量を Q s (D) (m A h / g) とした。

【 0 0 5 5 】

2. 負極の作成と容量確認

負極活物質としての平均粒径約 8 ~ 1 0 μ m の黒鉛粉末 (d 0 0 2 = 3 . 3 5) と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で 9 2 . 5 : 7 . 5 の割合で秤量し、これを N - メチルピロリドン溶液中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを 2 0 μ m 厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、1 2 m m に打ち抜き、0 . 5 t o n / c m² でプレス処理をしたものを負極とした。

【 0 0 5 6 】

なお、この負極を試験極、L i 金属を対極として電池セルを組み、0 . 2 m A / c m² の定電流で負極に L i イオンを吸蔵させる試験を下限 0 V で行った際の負極活物質単位重量当たりの初期吸蔵容量を Q f (m A h / g) とした。

3. 電池セルの組立

コイン型セルを使用して、電池性能を評価した。即ち、正極缶の上に 1 2 m m に打ち抜いた前記正極を置き、その上にセパレータとして 2 5 μ m の多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガスケットで押さえた後、前記負極を置き、厚み調整用のスペーサーを置いた後、非水電解液溶液として、1 モル / リットルの六フッ化リン酸リチウム (L i P F₆) を溶解させたエチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) との体積分率 3 : 7 の混合溶媒を用い、これを電池内に加えて充分しみ込ませた後、負極缶を載せ電池を封口した。

【 0 0 5 7 】

なお、この時、正極活物質の重量と負極活物質重量のバランスは、ほぼ

【 0 0 5 8 】

【 数 1 】

正極活物質質量 [g] / 負極活物質質量 [g] = (Q f / 1 . 2) / Q s (C)

10

20

30

40

50

となるよう設定した。

【0059】

4. 試験方法

この様に得られた電池の高温特性を比較するため、電池の1時間率電流値、即ち1Cを

【0060】

【数2】

$$1C [mA] = Q_s (D) \times \text{正極活物質質量} [g] / [h]$$

と設定し、以下の試験を行った。

【0061】

まず室温で定電流0.2C充放電2サイクルおよび定電流1C充放電1サイクルを行い、次に50℃の高温で定電流0.2C充放電1サイクル、ついで定電流1C充放電100サイクルの試験を行った。なお充電上限は4.2V、下限電圧は3.0Vとした。定電流1C充放電100サイクル測定時の放電容量の変化を図1に示す。

10

【0062】

この時50℃での1C充放電100サイクル試験における1サイクル目放電容量 $Q_h(1)$ に対する、100サイクル目の放電容量 $Q_h(100)$ の割合を高温サイクル容量維持率P、即ち、

【0063】

【数3】

$$P [\%] = \{ Q_h(100) / Q_h(1) \} \times 100$$

20

とし、この値で電池の高温特性を比較した。

【0064】

実施例及び比較例における、50℃での1C充放電100サイクル試験での初期放電容量、及び高温サイクル容量維持率Pを表-1に示す。

【0065】

【表1】

表-1

	初期放電容量 (50℃、1C)	高温サイクル容量維持率 (50℃、1C)
実施例1	90 mAh/g	79 %
実施例2	93 mAh/g	78 %
実施例3	95 mAh/g	80 %
比較例1	88 mAh/g	75 %

30

【0066】

また、実施例1、2、3及び比較例1における、50℃サイクル試験でのサイクル-放電容量相関図を図1に示す。

40

実施例と比較例とを比較すると、本発明の規定する化合物(A)を添加することによって、初期容量や高温でのサイクル特性が向上することが分かる。

【0067】

【発明の効果】

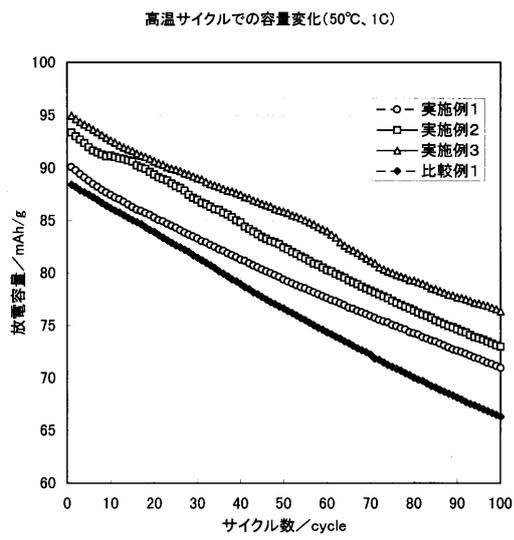
本発明により、高温特性や、サイクル特性、レート特性、さらには、安全性や生産性に優れたリチウム二次電池に使用できる正極材料を提供することができる。特に、高温でのサイクル特性に優れた正極材料を提供することができる。また、上記特性に優れたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【図1】50℃での1C充放電100サイクル試験におけるサイクル-放電容量相関図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0525 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 0 3

(56)参考文献 特開平 1 0 - 3 2 1 2 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 6 8 7 9 4 (J P , A)
特開平 0 1 - 0 4 1 1 6 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 2 9 4 9 5 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 1 5 6 7 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 9 0 9 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 7 3 9 2 7 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 6 7 2 1 1 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 8 2 0 5 1 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 6 7 2 7 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 4 7 4 7 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 6 3 0 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/05-0587

H01M 4/13-62