

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4841133号
(P4841133)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 0 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 0 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-332208 (P2004-332208)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成16年11月16日(2004.11.16)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(65) 公開番号	特開2006-147191 (P2006-147191A)	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(74) 代理人	100086597 弁理士 宮▲崎▼ 主税
審査請求日	平成19年8月21日(2007.8.21)	(72) 発明者	木下 晃 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	藤本 洋行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
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】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質として、 $LiCoO_2$ に少なくともZrとMgの両方を含有させたりリチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用い、かつ前記非水電解質に、ビニレンカーボネート及びジビニルスルホンが含有されており、前記ビニレンカーボネートの含有量が、非水電解質全体に対し0.5～5質量%であり、前記ジビニルスルホンの含有量が、非水電解質全体に対し0.1～1質量%であることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項2】

前記リチウム遷移金属複合酸化物Aは化学式： $Li_aCo_{1-x-y-z}Zr_xMg_yM_zO_2$ （式中、MはAl、Ti、及びSnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、x、y及びzは、 $0 < a < 1.1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $0 < x + y + z < 0.3$ を満たす。）で表されることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物Bは化学式： $Li_bMn_sNi_tCo_uO_2$ （式中、b、s、t及びuは、 $0 < b < 1.2$ 、 $s + t + u = 1$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.5$ 、 $u > 0$ を満たす。）で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次

20

電池。

【請求項 4】

前記非水電解質に、1, 4 - ブタンジオールジメタンスルホネートがさらに含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記 1, 4 - ブタンジオールジメタンスルホネートの含有量が、非水電解質全体に対し 0.1 ~ 1.5 質量%であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記非水電解質の溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒であり、混合溶媒中の環状カーボネートの量が、20 ~ 30 体積%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 7】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 A に含まれる Zr が、Zr の化合物として、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着していることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記前記リチウム遷移金属複合酸化物 A に含まれる Zr が、Zr の化合物として、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着しているとともに、前記リチウム遷移金属複合酸化物 A の表面の 80% 以上が露出した状態であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 9】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 B の Mn 量と Ni 量が、モル比で実質的に等しいことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】

前記正極活物質のうち、リチウム遷移金属複合酸化物 A の占める割合が、51 ~ 90 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】

充電終止電圧を 4.3 V とした場合の、正極に対する負極の充電容量比 (負極充電容量 / 正極充電容量) が、1.0 ~ 1.2 となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 12】

充電終止電圧を 4.4 V とした場合の、正極に対する負極の充電容量比 (負極充電容量 / 正極充電容量) が 1.0 ~ 1.2 となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、金属リチウム、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式 $LiMO_2$ (M は遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0003】

上記リチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$) が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。

50

【0004】

コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、炭素材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1~4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50~60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量(利用率)を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。

【0005】

しかしながら、電池の充電終止電圧を高めると、 LiCoO_2 の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来の4.1~4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著になるという問題があった。

10

【0006】

一方、 LiMO_2 (Mは遷移金属)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物のうち、遷移金属としてMn及びNiを含むものも検討されており、また、Mn、Ni及びCoの3種類の遷移金属元素を全て含む材料系も盛んに検討がなされてきた(例えば、特許文献1、特許文献2、非特許文献1など)。

【0007】

Mn、Ni及びCoを含むリチウム遷移金属複合酸化物の中で、MnとNiの組成が等しい化合物が、充電状態(高い酸化状態)でも特異的に高い熱的安定性を示すことが報告されている(非特許文献2など)。また、MnとNiが実質的に等しい複合酸化物が、 LiCoO_2 と同等の4V近傍の電圧を有し、かつ高容量で優れた充放電効率を示すことが

20

【0008】

このようなMn、Ni及びCoを含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池では、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くした場合においても、充電時の高い熱的安定性から電池の信頼性が飛躍的に向上することが期待できる。

【0009】

しかしながら、Mn、Ni及びCoを含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池について、本発明者らが検討したところ、充電終止電圧を高めると、正極活物質の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなり、充放電サイクルによる電池の容量低下は、従来の4.1~4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著になることがわかった。

30

【0010】

本出願人は、上記の問題を解決するため、未だ公開されていない特願2004-94475号において、 LiCoO_2 にZrとMgを含有させたリチウム遷移金属複合酸化物と、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物とを混合し、該混合物を正極活物質として用いることを提案している。

【0011】

しかし、さらに検討を行った結果、後述の参考実験で述べるように、電池をさらに高容量化するために、電池内における正極活物質、負極活物質の占有率を上げて電池の体積あたりの容量をより増加させると、特願2004-94475号に記載する正極活物質を用いても、充電終止電圧を4.3V以上にした場合は充放電サイクルによる劣化が生じ易いことがわかった。

40

【0012】

本発明は、前記特願2004-94475号に記載する正極活物質を用い、充放電終止電圧を4.3V以上とする非水電解質二次電池において、電池の体積あたりの放電容量を増加させた場合の充放電サイクル特性を向上させるものである。

【特許文献1】特許第2561556号公報

【特許文献2】特許第3244314号公報

【特許文献3】特開2002-42813号公報

50

【非特許文献1】Journal of Power Sources 90 (2000) 176-181

【非特許文献2】Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質として、 LiCoO_2 に少なくともZrとMgの両方を含有させたりチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用い、かつ前記非水電解質に、ビニレンカーボネート及びジビニルスルホンが含有されており、前記ビニレンカーボネートの含有量が、非水電解質全体に対し0.5～5質量%であり、前記ジビニルスルホンの含有量が、非水電解質全体に対し0.1～1質量%であることを特徴としている。

【0015】

本発明においては、上記リチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bの混合物を正極活物質として用いているので、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。また、本発明においては、非水電解質に、ビニレンカーボネート及びジビニルスルホンが含有されているので、充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0016】

非水電解質に、ビニレンカーボネート及びジビニルスルホン含有させることにより、充放電サイクル特性が向上する理由は、ジビニルスルホンの分解により生成する被膜により正極と非水電解質との反応が抑制されるとともに、ビニレンカーボネートの分解により生成する被膜が負極の上に形成され、正極及び負極の双方において副反応が抑制されるためであると考えられる。

【0017】

本発明においては、非水電解質に、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートがさらに含有されていることが好ましい。1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートをさらに含有することにより、充放電サイクル特性がさらに向上する。その理由については詳細は明らかでないが、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートとジビニルスルホンが段階的に分解して、正極上に被膜を形成することにより、硫黄を含有する被膜がより緻密なものになるためであると考えられる。

【0018】

本発明において、ビニレンカーボネートの含有量は、非水電解質全体に対し、0.5～5質量%であることが好ましく、さらに好ましくは1～3質量%である。ビニレンカーボネートの含有量が少なすぎると、充放電サイクル特性を向上させるという本発明の効果が十分に得られない場合がある。また、ビニレンカーボネートの含有量が多すぎると、負極の上に形成される被膜が厚くなりすぎ、電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。

【0019】

本発明において、ジビニルスルホンの含有量は、非水電解質全体に対し、0.1～1質量%であることが好ましい。ジビニルスルホンの含有量が少なすぎると、充放電サイクル特性を向上させるという本発明の効果が十分に得られない場合がある。ジビニルスルホンの含有量が多すぎると、正極表面上に形成される被膜が厚くなりすぎ、電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。

10

20

30

40

50

【0020】

本発明において、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートが非水電解質に含まれる場合、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートの含有量は、非水電解質全体に対し、0.1~1.5質量%であることが好ましい。1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートの含有量が少なすぎる場合、これを添加することによる充放電サイクル特性向上の効果が十分に得られない場合がある。また、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートの含有量が多すぎる場合、正極表面上に形成される被膜が厚くなりすぎ、電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。

【0021】

本発明においては、上記リチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bの混合物を正極活物質として用いている。このような混合物を正極活物質として用いることにより、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができる。以下、この理由について説明する。

10

【0022】

従来の LiCoO_2 を正極活物質として用い、充電終止電圧を4.3V以上に高めた場合に、充放電サイクル特性が低下する理由について、その詳細は明らかではないが、充電時に酸化状態が高くなったCoが活物質表面で触媒的に作用して生じる電解液の分解や、 LiCoO_2 の結晶構造の破壊などが原因しているものと推測される。本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物Aは、 LiCoO_2 にZrとMgを含有させることにより、Coの酸化状態が変化し、電解液の分解あるいは LiCoO_2 の結晶構造の破壊が低減されているものと考えられる。

20

【0023】

リチウム遷移金属複合酸化物Aは、上述のように、充電終止電圧を高めた場合においても、良好な充放電サイクル特性を示すものである。一方、リチウム遷移金属複合酸化物Bは、高い熱安定性を示すものである。本発明においては、このようなリチウム遷移金属複合酸化物Aとリチウム遷移金属複合酸化物Bを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aの優れたサイクル特性と、リチウム遷移金属複合酸化物Bの優れた熱安定性とを共に有する正極活物質とすることができる。従って、本発明によれば、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。

30

【0024】

本発明においては、Zrが化合物としてリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることが好ましい。すなわち、Zrの化合物がリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着することにより、Zrがリチウム遷移金属複合酸化物Aに含まれていることが好ましい。また、Zrの化合物は、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることが好ましい。Zrが、リチウム遷移金属複合酸化物Aの表面に付着していることにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aの結晶構造の安定化に寄与するのではなく、充放電時のリチウム遷移金属複合酸化物Aの表面でのリチウムイオン及び電子の授受を容易にし、劣化反応である電解液の酸化分解を抑制できるものと考えられる。

【0025】

また、Mgを添加すると、Zrを含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物Aの両方にMgが拡散するとともに、Zrを含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物Aとが強固に焼結されることが確認されている。従って、Mgの添加により、Zrを含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物Aの接合状態が強くなり、電解液の分解抑制の効果が大幅に向上するものと考えられる。

40

【0026】

リチウム遷移金属複合酸化物Aとしては、例えば、 $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (式中、MはAl、Ti、及びSnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、x、y及びzは、 $0 \leq a < 1.1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $0 < x + y + z \leq 0.03$ を満たす。)で表されるものを用いることができる。

50

【0027】

リチウム遷移金属複合酸化物Bは、遷移金属としてCoを含むことが好ましく、さらにはMnの量とNiの量が実質的に等しいことが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物BのMn量とNi量は、容量は小さいが充電時の熱安定性が高いMnの性質と、容量は大きいが充電時の熱安定性が低いNiの性質とを最もバランスさせるため、実質的に等しいことが好ましい。

【0028】

リチウム遷移金属複合酸化物Bとしては、例えば、 $Li_bMn_sNi_tCo_uO_2$ (式中、b、s、t及びuは、 $0 < b < 1.2$ 、 $s + t + u = 1$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 < t < 0.5$ 、 $u > 0$ を満たす。)で表されるものを用いることができる。

10

【0029】

正極活物質に占めるリチウム遷移金属複合酸化物Aの割合は、51～90質量%の範囲内であることが好ましい。従って、リチウム遷移金属複合酸化物Bの割合は、49～10質量%の範囲内であることが好ましい。この範囲内に設定することにより、電池の充放電サイクル特性と、熱安定性の両方を得ることができる。

【0030】

本発明において、充電終止電圧を上昇させて電池の容量を向上させる場合、設計基準となる充電終止電圧において、正極と負極の対向する部分での充電容量比(負極充電容量/正極充電容量)は、1.0～1.2の範囲であることが好ましい。このように、正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。すなわち、充電終止電圧を4.3Vに設計する場合、または4.4Vに設計する場合のいずれにおいても、正極と負極の対向する部分での充電容量比(負極充電容量/正極充電容量)は、1.0～1.2の範囲内であることが好ましい。なお、この場合の負極活物質は金属リチウム以外の活物質である。また、充電終止電圧が4.4Vより高いと、電解液の分解や正極の崩壊の抑制効果が十分ではなくなるため、充電終止電圧は4.4V以下であることが好ましい。

20

【0031】

本発明において用いられる非水電解質には、上述のように、ビニレンカーボネート及びジビニルスルホンが含有されている。非水電解質の主成分となる溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が特に好ましく用いられる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

30

【0032】

本発明に係る非水電解質二次電池の電解液に用いる溶媒としては、鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートを含有することが望ましい。このような電解液を用いることで、高充電状態・高温下における電解液の酸化分解反応がより進行しにくくなるためである。また、特に、鎖状カーボネートとしてメチルエチルカーボネートが含有される場合、高い充電状態及び高温下において、非水電解質の酸化分解反応がより進行しやすくなるため、メチルエチルカーボネートが非水電解質に含有される場合において、本発明に従いビニレンカーボネート及びジビニルスルホンを添加する効果が顕著に得られる。

40

【0033】

また、一般に、環状カーボネートは、高い電位において分解を生じやすいので、4.3V以上の高い電圧で電池を充電する場合は、全溶媒中の環状カーボネートの割合は10～50体積%であることが好ましく、さらに好ましくは20～30体積%である。

【0034】

また、負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、環状カーボネートとして、エチレンカーボネートを用いることが好ましい。しかしながら、エチレンカーボネートは、高い電位で分解を生じやすいので、高い電位における分解を抑制するためには、エチレンカーボネ

50

ートの代わりに、より酸化分解しにくいプロピレンカーボネート及びノまたはブチレンカーボネートを用いてもよい。

【0035】

本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 LiPF_6 の存在下では、 LiPF_6 が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

10

【0036】

また、本発明においては、正極に導電剤を含有させることができる。導電剤として炭素材料が含有される場合、該炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量%以下であることが好ましい。これは、特に高い充電終止電圧で充電する際、炭素材料の表面上で電解液が分解しやすいからである。

【0037】

本発明において用いる負極活物質は、リチウム二次電池の負極活物質として用いることができるものであればよく、例えば、黒鉛などの炭素材料、リチウムと合金化するケイ素、錫、アルミニウムなどの金属材料が挙げられる。本発明においては、特に黒鉛材料が好ましく用いられる。

20

【発明の効果】

【0038】

本発明に従い、 LiCoO_2 に少なくともZrとMgの両方を含有させたりチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることにより、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって非水電解質二次電池の充放電容量を高めることができる。

30

【0039】

また、本発明に従い、非水電解質に、ビニレンカーボネート及びジビニルスルホンを含有させることにより、充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない限りにおいて適宜変更して実施することが可能なものである。

【0041】

<実験1>

40

(実施例1)

〔 $\text{LiCo}_{0.993}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の作製〕

Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 及びMgOを、Li:Co:Zr:Mgのモル比が100:99.3:0.2:0.5となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理し、その後粉碎することにより、平均粒子径が約14 μm である $\text{LiCo}_{0.993}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。

【0042】

〔 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の作製〕

LiOHと、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを、Liと遷移金属全体のモル比が1:1となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気

50

雰囲気中にて1000 で20時間熱処理し、その後粉碎することにより平均粒子径が約5 μmである $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を得た。

【0043】

〔正極の作製〕

上記のようにして得られた $\text{LiCo}_{0.993}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、質量比が7:3となるように石川式らいかい乳鉢にて混合し、正極活物質を得た。次に、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させ、さらに正極活物質と、導電剤としての炭素とを、活物質と導電剤と結着剤の質量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

10

【0044】

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

【0045】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート(EC)と、メチルエチルカーボネート(MEC)と、ジエチルカーボネート(DEC)とを体積比2:5:3となるように混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウムをその濃度が1モル/リットルとなるように溶解した。この溶液97.7質量部に対し、ビニレンカーボネート(VC)を2.0質量部、ジビニルスルホン(VS)を0.3質量部となるように添加し溶解させて、電解液を作製した。

20

【0046】

〔電池の作製〕

このようにして得た正極及び負極を、セパレータを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、Ar雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入することにより、設計容量が820mAh、電池規格サイズとして、厚み5.5mm×幅3.4cm×長さ3.6cmの非水電解質二次電池A1を得た。なお、電池の体積あたりの設計放電容量は、122Ah/リットルであった。

30

【0047】

ここで、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧4.4Vとした場合の対向する部分における正極と負極の充電容量比(負極の充電容量/正極の充電容量)が、1.05となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、以下の実施例及び比較例において同様である。

【0048】

〔充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池A1を820mAの定電流で、電圧が4.38Vに達するまで充電し、さらに4.38Vの定電圧で電流値が16mAになるまで充電した後、820mAの定電流で、電圧が3.0Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。評価結果を表1に示す。

40

【0049】

(実施例2)

電解液の作製において、溶液96.7質量部に対し、VCを2.0質量部、VSを0.3質量部、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)を1.0質量部となるように添加し溶解させた以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A2を

50

作製し、充放電サイクル特性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0050】

(比較例1)

電解液の作製において、溶液98質量部に対し、VCを2.0質量部となるように添加し溶解させた以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池X1を作製し、充放電サイクル特性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0051】

なお、表1において、容量維持率は、初期放電容量に対する容量の比率を示す。

【0052】

【表1】

	電池	溶媒中のEC含有量	電解液への添加剤	250サイクル目容量維持率	300サイクル目容量維持率
実施例1	A1	20体積%	VC+VS	82.5%	54.2%
実施例2	A2	20体積%	VC+VS+BDDMS	85.2%	82.0%
比較例1	X1	20体積%	VC	55.3%	試験中止

10

【0053】

表1に示す結果から明らかなように、電解液中にVCのみを含む比較例1に比べ、VC及びVSの両方を含む実施例1及び実施例2においては、サイクル特性が向上することがわかる。さらに、電解液中にVC、VS及びBDDMSを含む実施例2は、VC及びVSを含む実施例1に比べ、サイクル特性がさらに向上していることがわかる。

20

【0054】

<参考実験>

(参考例1)

〔 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の作製〕

Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 及びMgOを、Li:Co:Zr:Mgのモル比が100:99:0.5:0.5となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850で24時間熱処理し、その後粉砕することにより、平均粒子径が約14 μm である $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。

【0055】

〔 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の作製〕

LiOHと、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを、Liと遷移金属全体のモル比が1:1になるようにして石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて1000で20時間熱処理し、その後粉砕することにより、平均粒子径が約5 μm の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を得た。

30

【0056】

〔正極の作製〕

以上のようにして得られた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、質量比が7:3となるように石川式らいかい乳鉢にて混合し、正極活物質を得た。次に、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させ、さらに正極活物質と、導電剤としての炭素とを、活物質と導電剤と結着剤の質量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後に混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

40

【0057】

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質として人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の質量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作

50

製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

【0058】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比3：7で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 をその濃度が1mol/リットルとなるよう溶解して、電解液を作製した。

【0059】

〔電池の作製〕

このようにして得た正極及び負極を、セパレータを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、 Ar 雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入することにより、設計容量が650mAh、電池規格サイズとして、厚み3.6mm×幅3.5cm×長さ6.2cmの非水電解質二次電池B1を得た。なお、電池の体積あたりの設計放電容量は83Ah/リットルであった。本件<実験1>に記載の実施例及び比較例に記載の電池と比較して体積あたりの容量が低いのは、前記<実験1>に記載した電池と比較し、電極内における活物質の占有率を低くしていることが要因である。

10

【0060】

ここで、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧を4.4Vとした場合の対向する部分における正極と負極の充電容量比（負極の充電容量/正極の充電容量）が、1.15となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、以下の参考例及び参考比較例においても同様である。

20

【0061】

〔熱安定性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池B1を650mAの定電流で、電圧が4.45Vに達するまで充電し、さらに、4.45Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した。その後室温から設定温度まで、毎分5 の速度で電池を加熱し、設定温度で2時間保持することにより、熱安定性の評価を行った。

【0062】

〔充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池B1を650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が設定電圧に達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

30

【0063】

（参考例2）

正極の作製において、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、質量比が8：2となるように混合した以外は、参考例1と同様に非水電解質二次電池B2を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

【0064】

（参考比較例1）

正極の作製において、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、参考例1と同様に非水電解質二次電池Y1を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

40

【0065】

（参考比較例2）

正極の作製において、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、参考例1と同様に非水電解質二次電池Y2を作製し、充放電サイクル特性の評価を行った。

【0066】

50

上記のようにして作製した参考例 1、2 の非水電解質二次電池 B 1、B 2 及び参考比較例 1 の非水電解質二次電池 Y 1 の熱安定性の評価結果を表 2 に示した。また、参考例 1、2 の非水電解質二次電池 B 1、B 2 及び参考比較例 1、2 の非水電解質二次電池 Y 1、Y 2 の充放電サイクル特性の評価結果を表 3 に示した。また、表 3 において 100 サイクル目放電容量及び 300 サイクル目放電容量の欄に記載したカッコ内は、初期放電容量に対する容量維持率である。

【0067】

【表 2】

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 混合比	熱安定性		
			160℃	170℃	180℃
参考例 1	B1	30%	---	異常なし	発火
参考例 2	B2	20%	---	異常なし	発火
参考比較例 1	Y1	0%	異常なし	発火	---

10

【0068】

【表 3】

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 混合比	放電 カット電圧	初期 放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	300 サイクル目 放電容量 (mAh)
参考例 1	B1	30%	3.1V	658.0	616.4 (93.7%)	585.5 (89.0%)
参考例 2	B2	20%	3.1V	666.6	620.4 (93.1%)	591.1 (88.7%)
参考比較例 1	Y1	0%	2.75V	678.9	639.1 (94.1%)	619.8 (91.3%)
参考比較例 2	Y2	100%	3.1V	552.7	461.7 (83.5%)	274.3 (49.6%)

20

【0069】

表 2 に示す参考例 1 及び 2 と参考比較例 1 との比較から明らかなように、4.45 V まで充電した際に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物 A のみを用いる場合に比べ、電池の熱安定性が向上することがわかる。

【0070】

また、表 3 に示す参考例 1 及び 2 と参考比較例 1 及び 2 との比較から明らかなように、4.4 V まで充電した際に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物 B のみを用いる場合に比べ、充放電サイクル特性が向上することがわかる。このことから、リチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることにより、高い熱安定性と高いサイクル特性の両方が得られることがわかる。

30

40

【0071】

なお、リチウム遷移金属複合酸化物 B を用いた電池において、放電カット電圧を 3.1 V 以上としているのは、リチウム遷移金属複合酸化物 B を用いた場合、充電終止電圧を 4.2 V としても、放電カット電圧を 2.9 V より低くすると、サイクルによる劣化が大きくなるためである。

【0072】

ここで、実験 1 の比較例 1 と、参考実験の参考例 1 を比較すると明らかなように、電池 X 1 のサイクル特性は、同様の正極活物質を用いた B 1 のそれに比べ、著しく劣っている。これは、電池 X 1 では電池内部における活物質の占有率を増加させて、体積あたりの放

50

電容量を電池 B 1 に比べ大幅に増加させた結果、電池の容量あたりの電解液量が低下したため、充放電を繰り返した際の電解液の分解が及ぼす充放電サイクル劣化への影響が顕著になったためと推測される。

【 0 0 7 3 】

このことから本発明は、電池の体積あたりの容量を増加させた際に、特にその効果が顕著であると考えられる。

【 0 0 7 4 】

〔電子顕微鏡による観察〕

参考例 1 において用いた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を電子顕微鏡で観察した。

10

【 0 0 7 5 】

図 1 は、参考例 1 において用いた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の SEM 反射電子像であり、図 2 は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の TEM 像である。図 1 及び図 2 から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している。

【 0 0 7 6 】

図 2 に示す TEM 像における含有金属元素の定性を、EDS (エネルギー分散分光法) により評価した。EDS 測定結果を図 3 及び図 4 に示す。図 3 は図 2 におけるスポット 1 での EDS 測定結果を示しており、図 4 は、図 2 におけるスポット 2 での EDS 測定結果を示している。図 3 及び図 4 から明らかなように、図 2 の TEM 像において、スポット 1 では Co がほとんど検出されず、Zr が多く検出されている。一方スポット 2 では、Zr が全く検出されず、Co が多く検出されている。このことからスポット 1 の付着粒子は、Zr を含む化合物粒子であり、スポット 2 は Zr を含有しない LiCoO_2 粒子であることがわかる。すなわち、 LiCoO_2 の粒子の表面の一部に Zr の化合物粒子が付着した状態となっており、また LiCoO_2 の粒子の表面は、その大部分 (80% 以上) が露出した状態であることがわかる。

20

【 0 0 7 7 】

また、図 3 及び図 4 から明らかなように、Mg は、スポット 1 及びスポット 2 の両方で検出されている。従って、Mg は、Zr の化合物粒子と LiCoO_2 の粒子の両方に拡散して含有されていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

30

【 0 0 7 8 】

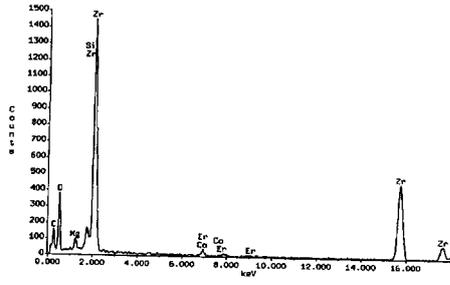
【図 1】 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の SEM 反射電子像を示す図 (図中のスケールは $1\ \mu\text{m}$ を示す)。

【図 2】 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の TEM 像を示す図 (図中のスケールは $0.1\ \mu\text{m}$ を示す)。

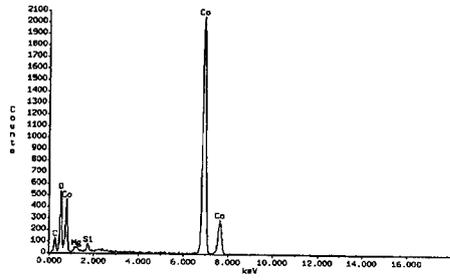
【図 3】 図 2 におけるスポット 1 での EDS 測定結果を示す図。

【図 4】 図 2 におけるスポット 2 での EDS 測定結果を示す図。

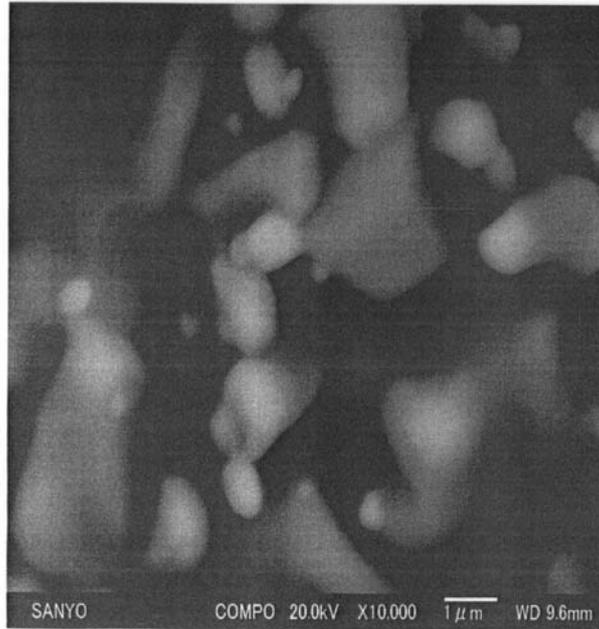
【 3 】



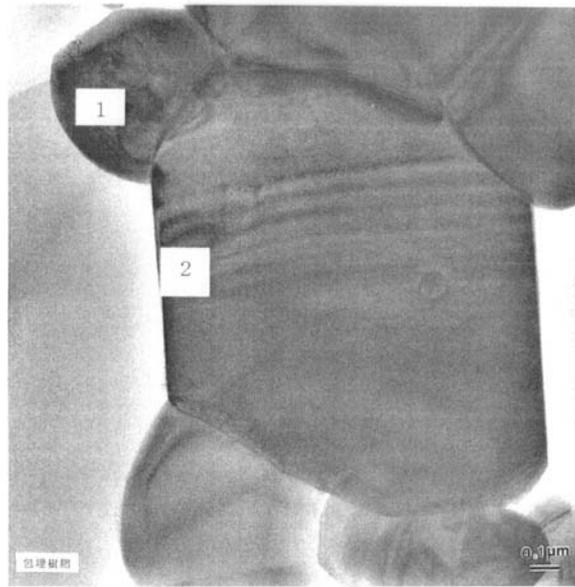
【 4 】



【 1 】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 M 10/0569 (2010.01)</i>		H 0 1 M 10/00	1 1 4
<i>C 0 1 G 51/00 (2006.01)</i>		H 0 1 M 4/36	C
<i>C 0 1 G 53/00 (2006.01)</i>		C 0 1 G 51/00	A
		C 0 1 G 53/00	A

(72)発明者 高橋 康文
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 戸出 晋吾
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 長谷川 和弘
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2004-296098(JP,A)
 国際公開第2004/030126(WO,A1)
 特開2004-259681(JP,A)
 特開2005-285630(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2