

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5235307号
(P5235307)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-13071 (P2007-13071)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成19年1月23日(2007.1.23)	(74) 代理人	110000187 特許業務法人ウィンテック
(65) 公開番号	特開2008-181714 (P2008-181714A)	(72) 発明者	池田 大輔 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
(43) 公開日	平成20年8月7日(2008.8.7)	(72) 発明者	宮崎 晋也 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
審査請求日	平成21年12月4日(2009.12.4)	審査官	植前 充司

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】

正極活物質としてジルコニウム、チタン、アルミニウム及びマグネシウムが均質に分散するように焼結された異種金属元素添加コバルト酸リチウムを含む正極合剤を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤を有する負極と、非水電解質を備える非水電解質二次電池において、

前記正極合剤にはBET比表面積が60~100m²/gかつDBP吸油量が250~350cm³/100gであるカーボンブラックが添加され、該カーボンブラックの添加量は正極合剤の1.0~2.0質量%であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記異種金属元素添加コバルト酸リチウムの添加量は正極合剤の95~98質量%であ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】

前記負極活物質は炭素質物からなることを特徴とする請求項1又は2のいずれか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、非水電解質二次電池に関し、特に、正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)にジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムの少なくとも1種

の異種元素が均質に分散された異種金属元素添加コバルト酸リチウムを用いた、サイクル特性に優れているとともに電池容量が大きい非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯型の電子機器の急速な普及に伴い、それに使用される電池への要求仕様は、年々厳しくなり、特に小型・薄型化、高容量でサイクル特性が優れ、性能の安定したものが要求されている。そして、二次電池分野では他の電池に比べて高エネルギー密度であるリチウム非水電解質二次電池が注目され、このリチウム非水電解質二次電池の占める割合は二次電池市場において大きな伸びを示している。

【0003】

図1は、従来から作製されている円筒形の非水電解質二次電池を縦方向に切断して示す斜視図である。この非水電解質二次電池10は、正極11と負極12とがセパレータ13を介して巻回された渦巻状電極体14を使用し、この渦巻状電極体14の上下にそれぞれ絶縁板15及び16を配置した後、これを負極端子を兼ねるスチール製の円筒形の電池外装缶17の内部に収容し、負極12の集電タブ12aを電池外装缶17の内側底部に溶接するとともに正極11の集電タブ11aを安全装置が組み込まれた電流遮断封口体18の底板部に溶接し、この電池外装缶17の開口部から所定の非水電解液を注入した後、電流遮断封口体18によって電池外装缶17を密閉することにより製造されている。このような非水電解質二次電池は、電池性能や電池の信頼性が高いという優れた効果を奏するものである。

【0004】

この非水電解質二次電池に使用される負極活物質としては、黒鉛、非晶質炭素などの炭素質材料が広く用いられている。その理由は、炭素質材料は、リチウム金属やリチウム合金に匹敵する放電電位を有しながらも、デンドライトが成長することがないために安全性が高く、さらに初期効率に優れ、電位平坦性も良好であり、また、密度も高いという優れた性質を有しているためである。

【0005】

また、非水電解液の非水溶媒としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、エステル類などが単独であるいは2種類以上が混合されて使用されているが、これらの中では特に誘電率が大きく、非水電解液のイオン伝導度が大きいカーボネート類が多く使用されている。

【0006】

また、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 等のリチウム複合酸化物が炭素質材料からなる負極と組み合わせることにより高エネルギー密度の4V級の非水電解質二次電池が得られることが知られている。このうち、特に各種電池特性が他のものに対して優れていることから、 LiCoO_2 が多く使用されている。しかし、コバルトは高価であると共に資源としての存在量が少ないため、この LiCoO_2 を非水電解質二次電池の正極活物質として使用し続けるには非水電解質二次電池のさらなる高性能化及び高寿命化が望まれている。

【0007】

このような LiCoO_2 を正極活物質として用いた非水電解質二次電池の更なる高性能化及び高寿命化には、電池の高容量化及びサイクル寿命の向上が必須の課題である。ところで、下記特許文献1には、正極活物質として LiCoO_2 を93~91.5質量部、BET比表面積が100~400 m^2/g 及びDBP吸油量が100~300 $\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラックを3~4.5質量部、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を4質量部含む正極合剤を用いた正極を備えた非水電解質二次電池は、500サイクル後に初期容量の82~89%の容量を確保できることが示されている。

【0008】

下記特許文献1に開示されている非水電解質二次電池は、優れたサイクル特性が得られているが、カーボンブラックは正極合剤の3.2~4.9質量部、PVdFが4質量部も

10

20

30

40

50

の多量に添加されており、その分だけ LiCoO_2 の含有割合が低くなるために電池容量は小さくなる。加えて、上記特許文献 1 には、前記カーボンブラックの含有量を減らして LiCoO_2 の含有割合を増大させるため、正極合剤中の LiCoO_2 を 93.5 質量部、前記カーボンブラックを 2.5 質量部、PVdF を 4 質量部となるようにすると、500 サイクル後の電池容量は初期容量の 77% まで低下することも示されている。

【0009】

一方、正極活物質である LiCoO_2 は、充電時にリチウム基準で 4V 以上の電位に曝されるため、充放電サイクルを重ねると LiCoO_2 中のコバルトが溶出することによって劣化し、負荷性能が低下するとともに放電容量が低下する。そこで、正極活物質である LiCoO_2 の合成時に、他の遷移元素 M を添加含有させ、一般式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ で表される異種金属元素添加コバルト酸リチウムとしたものが採用されるようになってきている。この一般式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ で表される異種金属元素添加コバルト酸リチウムは、使用時のコバルトの溶出が抑制されるため、 LiCoO_2 を単独で使用した場合と同等ないしはそれ以上の各種電池特性が達成されている。

【0010】

たとえば、下記特許文献 2 には、正極活物質としてリチウム化合物と添加元素 M を共沈することにより得られた異種金属元素添加共沈酸化コバルト（ただし、添加元素 M は、Mg、Al、Cu、Zn の中から選ばれる少なくとも 1 種）を用いることにより、活物質比容量が高く、優れた充放電サイクル特性を有し、電池厚み増加を抑制し得る非水電解質二次電池が得られることが示されている。同じく下記特許文献 3 には、正極活物質として一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （式中、M は Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr 及び Sn から選択された少なくとも 1 種の元素を示す）で表される異種金属元素添加コバルト酸リチウムを使用すると、相転移が抑制され、結晶構造の崩壊が少なく、高容量を維持しつつ充電時の熱安定性が改善されるとともに、良好な充放電特性を実現し得ることが示されている。

【0011】

更に、下記特許文献 4 には、正極活物質として、リチウムとコバルトを含む複合酸化物の粒子からなり、前記複合酸化物は Mg、Cu、及び Zn よりなる群から選択された元素 M1 と、Al、Ca、Ba、Sr、Y 及び Zr からなる群から選択された元素 M2 とからなり、元素 M1 は前記粒子中に均一に分布しており、元素 M1 は前記粒子の内部よりも表層部に多く分布しているものを用いることにより、正極活物質のタップ密度を減少させずにサイクル特性と熱安定性の向上を達成し得る非水電解液二次電池が得られることが示されている。

【0012】

【特許文献 1】特開 2003 - 123764 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 198051 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 45426 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 47437 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述のように、正極活物質として LiCoO_2 の合成時に異種の元素を共沈により均質に添加した異種金属元素添加コバルト酸リチウムを使用した非水電解質二次電池は、 LiCoO_2 を単独で用いた場合に比べて、優れたサイクル特性、熱安定性、負荷特性等を示すことが知られている。しかしながら、異種金属元素添加コバルト酸リチウム中の異種元素の添加量が多くなるとその分だけ非水電解質二次電池の電池容量が低下する。逆に、異種金属元素添加コバルト酸リチウム中の異種元素の添加量を減らして LiCoO_2 の含有割合を増大させると、一応非水電解質二次電池の高容量化の達成は可能であるが、サイクル特性、熱安定性、負荷特性等が低下する。したがって、従来の非水電解質二次電池においては、正極活物質である LiCoO_2 へ異種元素を添加した場合、サイクル特性、熱安

10

20

30

40

50

定性、負荷特性等の向上効果と電池容量の増大化の両立は困難であった。

【0014】

発明者等は、上述のような従来技術の問題点を解決すべく種々実験を重ねた結果、特定の組成の異種金属元素添加コバルト酸リチウムを正極活物質として使用すると共に、正極活物質合剤中に導電剤として添加されるカーボンブラックとして所定の物性を有するものを使用すると、サイクル特性を維持したまま異種金属元素添加量及び正極導電剤としてのカーボンブラックの添加量を減少させることにより電池容量の増大化を達成できることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0015】

すなわち、本発明は、正極活物質として異種元素が均質に分散するように焼結された LiCoO_2 と導電剤として特定の組成のカーボンブラックとを使用した、特にサイクル特性に優れているとともに電池容量が大きい非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質としてジルコニウム、チタン、アルミニウム及びマグネシウムが均質に分散するように焼結された異種金属元素添加コバルト酸リチウムを含む正極合剤を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤を有する負極と、非水電解質を備える非水電解質二次電池において、前記正極合剤には BET 比表面積が $60 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ かつ DBP 吸油量が $250 \sim 350 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であるカーボンブラックが添加され、該カーボンブラックの添加量は正極合剤の $1.0 \sim 2.0$ 質量%であることを特徴とする。

【0017】

すなわち、本発明においては、異種元素としてのジルコニウム、チタン、アルミニウム及びマグネシウムをコバルト酸リチウムの合成用原料であるコバルト化合物調製時に均質に分散するように含有させることが必要である。この場合、異種元素としてのジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムないしこれらの化合物は、焼成後の LiCoO_2 に混合した場合や、リチウム原料、コバルト原料、ジルコニウム原料、チタン原料、アルミニウム原料及びマグネシウム原料等を粉末状態で混合して焼成した場合には（乾式混合焼成）、均質に混合されないために所定の効果は得られないが、共沈法のような予め異種元素をコバルト化合物中に同時に含有しておいてから LiCoO_2 を合成するというような手法を用いることにより所定の効果を奏するようになる。

【0018】

本発明で用いる正極導電剤としてのカーボンブラックは、 BET 比表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び DBP 吸油量が $250 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g} \sim 350 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ の条件を同時に満たしている必要がある。カーボンブラックの BET 比表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、電解液の保液性が低いために、十分なイオン伝導パスが築けず、良好なサイクル特性が得られない。カーボンブラックの BET 比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合は、スラリー中での導電材の分散状態が悪く、作製した正極極板内での導電材の存在状態に偏りができるため、不均一な反応が起こりやすくなり、充放電サイクルを重ねた場合、電極反応の不均一性が促進されるためにサイクル特性が悪化する。

【0019】

また、正極導電剤としてのカーボンブラックの BET 比表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であっても、 DBP 吸油量が $250 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 未満であるとカーボンブラックのストラクチャーの発達が不十分なために十分な導電パスが形成できず、また、 DBP 吸油量が $350 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ を超えていると充放電時の電解液の通りが阻害されて反応が不均一になるため、いずれもサイクル特性が低下する。

【0020】

また、本発明においては、非水電解質二次電池を構成する非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、エステル類などを使用することができ、

10

20

30

40

50

これら溶媒の2種類以上を混合して用いることもできる。これらの中ではカーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好ましく、カーボネート類がさらに好適に用いられる。

【0021】

具体例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3オキサゾリジン-2-オン、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)、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、1,4-ジオキサンなどを挙げるができる。

10

【0022】

なお、本発明における非水電解液の溶質としては、非水電解質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、正極の集電体として一般的に用いられてい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。前記非水溶媒に対する溶質の溶解量は、0.5~2.0モル/Lとするのが好ましい。また、これらの非水溶媒及び溶質を適当な高分子に含有させてゲル状としたものを用いることもできる。

20

【0024】

カーボンブラックの添加量が正極合剤の1.0質量%未満であると、異種金属元素添加コバルト酸リチウムを用いても正極合剤中で十分な電子伝導パスが形成できないので、満足いくサイクル特性は得られない。導電材量が2.0%を超えると、正極合剤に占める導電材の割合が多すぎて不均一な電池反応が起こってしまうため、同様にサイクル特性は低下する。

30

【0025】

また、係る態様の非水電解質二次電池においては、前記異種金属元素添加コバルト酸リチウムの添加量は正極合剤の95~98質量%であることが好ましい。

【0026】

異種金属元素添加コバルト酸リチウムの添加量が正極合剤の95質量%未満であると十分な電池容量を確保できず、また異種金属元素添加コバルト酸リチウムの添加量が正極合剤の98質量%を超えると十分な量の導電剤としてのカーボンブラック及びバインダーを添加することができず、却って電池特性が悪化する。

40

【0027】

また、係る態様の非水電解質二次電池においては、前記負極活物質は炭素質物からなることが好ましい。

【0028】

電池電圧は正極の電位と負極の電位との差で示されるので、電池電圧を大きくすることにより電池の容量を大きくすることができるが、負極活物質として電位の低い炭素質物(リチウム基準で約0.1V)を用いると、電池電圧が高く、正極活物質の利用率の高い非水電解質二次電池が得られる。上記炭素質物としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体の一種あるいは複数

50

種混合したものが使用可能である。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、以下に各種実施例及び比較例を基に詳細に述べるように、活物質の充填性に優れ、また保存安定性に優れた、非水電解質二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本願発明を実施するための最良の形態を実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池の一例を例示するものであって、本発明をこの実施例に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

【0031】

[参考例1～4、実施例1～7]

最初に、参考例1～4及び実施例1～7の非水電解質二次電池の具体的製造方法について説明する。

【0032】

[正極活物質の作製]

正極活物質である異種金属元素添加コバルト酸リチウムは次のようにして作製した。まず、コバルトの酸水溶液に、それぞれ下記表1～表3に示した組成となるように、所定量の酸に溶解させたジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムの1種或いは複数種を添加した後、炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸コバルトの沈殿形成時に同時にジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムのうちの1種あるいは複数種を共沈させた。炭酸水素ナトリウムの添加前の酸水溶液中には、各種のイオンが均質に混合されているため、得られた炭酸コバルトの沈殿にはジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムの1種或いは複数種が均質に分散している。この後、このジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウム等が共沈した炭酸コバルトを酸素存在下において熱分解反応を起こさせ、コバルト源の出発原料としてのジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウム等が共沈にて均質に含有された四酸化三コバルトを得た。

【0033】

次いで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウムを用い、リチウムとコバルトとのモル比が1:1となるように炭酸リチウムとジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウム等が共沈にて均質に含有された四酸化三コバルトとを秤量した。その後、これらの化合物を乳鉢で混合した後、得られた混合物を空气中850℃で20時間焼成し、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウム等を含む異種金属元素添加コバルト酸リチウムの焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が10μmになるまで粉碎して正極活物質とした。得られた正極活物質中のジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムの含有量は、ICP(Inductively Coupled Plasma:誘導結合プラズマ)発光分析法により分析して求めた。

【0034】

[正極の作製]

表1～表3に示した組成となるように、異種金属元素添加コバルト酸リチウム粉末が97質量部、正極導電材としてのカーボンブラック炭素粉末が1～2質量部となるように秤量し、これらを結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)粉末と混合した。さらに、これらの混合物をN-メチルピロリドン(NMP)溶液と混合してスラリーを調製した。次いで、このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム製の集電体の両面にドクターレード法により塗布し、その後、乾燥及び圧延することによって正極を作製した。なお、正極導電材としてのカーボンブラックは、表1～表3に示したように、BET比表面積が60～100m²/gであり、かつDBP吸油量が250～350cm³/100gである。また、用いた結着剤量は(3質量%-導電材量)とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

[正極導電材の物性評価]

正極導電材として用いたカーボンブラックのBET比表面積は、BET法により分析を行い、DBP吸油量はJISK-6221に準拠した方法で測定を行った。

【 0 0 3 6 】

[負極の作製]

天然黒鉛粉末が95質量部、PVdF粉末が5質量部となるよう混合し、これをNMP溶液と混合してスラリーを調製した。次いで、このスラリーを厚さ18 μ mの銅製の集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、その後、乾燥、圧延することで負極を作製した。なお、黒鉛の電位はリチウム基準で0.1Vである。また、正極及び負極の活物質充填量は、設計基準となる正極活物質の電位において、正極と負極の充電容量比(負極充電容量/正極充電容量)が1.1となるように調整した。

10

【 0 0 3 7 】

[電解液の作製]

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/Lとなるように溶解して電解液とし、これを電池作製に供した。

【 0 0 3 8 】

[電池の作製]

上記の正極、負極及び電解液を用いて、参考例1～4及び実施例1～7の全てに係る図1に示した構成の円筒形の非水電解質二次電池(高さ65mm、直径18mm)を作製した。なお、セパレータにはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。製造された参考例1～4及び実施例1～7に係る非水電解質二次電池の設計容量は1500mAhである。

20

【 0 0 3 9 】

次に、比較例1～12の非水電解質二次電池の具体的製造方法について説明する。

【 0 0 4 0 】

[比較例1及び2]

比較例1の非水電解質二次電池は、用いるコバルト酸リチウムに異種金属元素が添加されていないこと、および添加する導電剤の物性(BET比表面積およびDBP吸油量)が異なること以外は参考例1～4及び実施例1の場合と同様にして作製した。また、比較例2の非水電解質二次電池は用いるコバルト酸リチウムに異種金属元素が添加されていないこと以外は参考例1～4及び実施例1の場合と同様にして作製した。

30

【 0 0 4 1 】

[比較例3～10]

比較例3～10の非水電解質二次電池は添加する導電剤の物性(BET比表面積およびDBP吸油量)が異なること以外は実施例2～5の非水電解質二次電池と同様にして作製した。

【 0 0 4 2 】

[比較例11及び12]

比較例11及び12の非水電解質二次電池は添加する導電剤量(カーボンブラック量)が異なること以外は実施例6及び7の場合と同様にして作製した。

40

【 0 0 4 3 】

次に各参考例、実施例及び比較例に共通する非水電解質二次電池の特性の測定方法について説明する。

【 0 0 4 4 】

上述のようにして作製した参考例1～4、実施例1～7及び比較例1～12の各電池について、25において、1It=1500mAの定電流で充電し、電池の電圧が4.2Vになった後は4.2Vの定電圧で充電電流値が30mAになるまで初期充電した。この初期充電した電池について1Itの定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで放電を行い、この時の放電容量を初期容量として求めた。

50

【 0 0 4 5 】

【 サイクル試験 】

初期容量を測定した参考例 1 ~ 4、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 1 2 の各電池について、25 において、1 I t の定電流で充電し、電池の電圧が 4 . 2 V になった後は 4 . 2 V の定電圧で充電電流値が 3 0 m A になるまで充電した。その後、電流値 1 I t で 2 . 7 5 V に達するまで放電を行い、このときの放電における電池容量を測定することにより、サイクル試験の基準容量とした。

【 0 0 4 6 】

その後再び、25 において、1 I t の定電流で充電し、電池の電圧が 4 . 2 V になった後は 4 . 2 V の定電圧で充電電流値が 3 0 m A になるまで充電し、その後、電流値 1 I t で 2 . 7 5 V に達するまで放電を行うという操作を繰り返し、5 0 0 サイクル後の放電容量を測定した。そして、基準容量と 5 0 0 サイクル後の放電容量とを用いて以下の計算式により 5 0 0 サイクル後のサイクル試験結果を求めた。

サイクル試験結果 (%)

$$= (5 0 0 \text{ サイクル後の放電容量} / \text{基準容量}) \times 1 0 0$$

【 0 0 4 7 】

参考例 1 ~ 4、実施例 1、比較例 1 及び 2 の測定結果を表 1 に、実施例 2 ~ 5 及び比較例 3 ~ 1 0 の測定結果を実施例 1 の測定結果と共に表 2 に、また、実施例 6、7、比較例 1 1 及び 1 2 の測定結果を実施例 1 の測定結果と共に表 3 に纏めて示した。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

	Zr添加量 (モル%)	Ti添加量 (モル%)	Al添加量 (モル%)	Mg添加量 (モル%)	導電剤			サイクル 試験結果 (%)
					添加量 (質量%)	BET比表面積 (m ² /g)	DBP吸油量 (cm ³ /100g)	
比較例1	0	0	0	0	1.5	52	190	64
比較例2	0	0	0	0	1.5	80	280	62
参考例1	0.5	0	0	0	1.5	80	280	82
参考例2	0	0.5	0	0	1.5	80	280	81
参考例3	0	0	0.5	0	1.5	80	280	81
参考例4	0	0	0	0.5	1.5	80	280	80
実施例1	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	80	280	84

LiCoO₂ 添加量 : 97 質量%

バインダー添加量 : 1.5 質量%

【 0 0 4 9 】

表 1 は、異種金属元素無添加又は添加コバルト酸リチウムを 9 7 質量%、導電剤であるカーボンブラックとして B E T 比表面積が 8 0 m² / g 及び D B P 吸油量 2 8 0 c m³ / 1 0 0 のものを 1 . 5 質量%、かつバインダーを 1 . 5 質量%含む正極活物質合剤を用い、異種金属元素としてジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムを無添加 (比較例 2)、1 種類のみ 0 . 5 モル% 添加 (参考例 1 ~ 4)、4 種類とも 0 . 5 モル% 添加 (実施例 1) した場合の測定結果を示している。なお、導電剤であるカーボンブラックとして B E T 比表面積が 5 2 m² / g 及び D B P 吸油量が 1 9 0 c m³ / 1 0 0 のものを用いた以外は比較例 2 と同様に添加した例を比較例 1 として同時に示してある。

【 0 0 5 0 】

表 1 に示した結果から以下のことが分かる。すなわち、コバルト酸リチウムに上記のような異種金属元素を添加しない比較例 1 及び 2 の電池では、サイクル試験結果として 6 2 ~ 6 4 % と低い結果しか得られていない。また、この比較例 1 及び 2 の結果から、コバルト酸リチウムに異種金属が添加されていないと導電剤としてのカーボンブラックの特性を変えてもサイクル試験結果の影響は少ないことが分かる。

【 0 0 5 1 】

しかしながら、コバルト酸リチウムに上記のような異種金属元素を添加した参考例 1 ~ 4 及び実施例 1 の電池では、サイクル試験結果として 80 ~ 84 % と顕著に優れた結果が得られている。このような結果が得られた理由は、コバルト酸リチウムに異種金属元素を添加したことによりコバルト酸リチウムの構造が強固になり、充放電サイクルを重ねても膨張・収縮が小さくなるために活物質 - 導電材間の接触が悪くならないためであると推定される。このコバルト酸リチウムに異種金属元素を添加したことの効果は、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムを 1 種類のみ添加した場合（参考例 1 ~ 4）でも良好な結果が得られるが、4 種類とも添加した場合（実施例 1）が最も良好な結果が得られている。

【0052】

したがって、特に高容量化を目指すために、導電材としてのカーボンブラックの添加量を少なくして活物質添加比率を上げる場合には、充放電時の膨張・収縮が小さい異種金属元素を添加したコバルト酸リチウムを用いることは必要不可欠である。

【0053】

【表 2】

	Zr添加量 (モル%)	Ti添加量 (モル%)	Al添加量 (モル%)	Mg添加量 (モル%)	導電剤			サイクル 試験結果 (%)
					添加量 (質量%)	BET比表面積 (m ² /g)	DBP吸油量 (cm ³ /100g)	
比較例3	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	53	251	72
実施例2	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	60	250	83
実施例3	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	100	250	83
比較例4	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	104	252	71
比較例5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	55	348	73
実施例4	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	60	350	83
実施例5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	100	350	84
比較例6	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	106	350	74
比較例7	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	60	231	73
比較例8	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	61	365	74
比較例9	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	99	233	73
比較例10	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	100	367	74
実施例1	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	80	280	84

LiCoO₂添加量 : 97 質量%

バインダー添加量 : 1.5 質量%

【0054】

表 2 は、異種金属元素無添加又は添加コバルト酸リチウムを 97 質量%、導電剤としてのカーボンブラックの添加量を 1.5 質量%、かつバインダーを 1.5 質量%含む正極活物質合剤を用い、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムの添加量を全て 0.5 モル%一定とし、導電剤としてのカーボンブラックの物性（BET比表面積及びDBP吸油量）を変化させた場合の測定結果を、実施例 1 の測定結果と共に、示している。この表 2 の結果から、導電剤としてのカーボンブラックの物性がサイクル試験結果に及ぼす影響を確認することができる。

【0055】

すなわち、表 2 に示した結果から、サイクル試験結果が 83 % 以上となっているのは、BET比表面積が 60 m²/g ~ 100 m²/g 及び DBP吸油量が 250 cm³/100 g ~ 350 cm³/100 g の条件を同時に満たす場合であることが分かる。このことは、正極活物質比率が 97 質量%と高い場合、異種金属元素添加コバルト酸リチウムを用いても、コバルト酸リチウムが異種金属元素添加により導電性を失いやすい状態になっているため、周囲を取り囲む導電材の状態が適正でないときサイクル特性の向上を達成できないことを示している。

【0056】

10

20

30

40

50

上記のような異種金属元素添加コバルト酸リチウム、導電剤及びバインダーの配合条件下では、導電材としてのカーボンブラックのBET比表面積が60m²/g未満と低過ぎると、電解液の保液性が低いために、十分なイオン伝導パスが築けず、満足いくサイクル特性が得られない。逆に、導電材としてのカーボンブラックのBET比表面積が100m²/g超と高過ぎる場合は、スラリー中での導電材の分散状態が悪く、作製した極板内での導電材の存在状態に偏りができるため、不均一な反応が起こりやすくなる。そのため、充放電サイクルを重ねた場合、電極反応の不均一性が促進され、サイクル特性が低下しやすくなると考えられる。

【0057】

また、導電材のBET比表面積を60m²/g~100m²/gとなるように規定しても、DBP吸油量が250cm³/100g未満と小さ過ぎる場合はストラクチャーの発達が不十分で十分な導電パスが形成できず、DBP吸油量が350cm³/100g超と大き過ぎる場合は充放電時の液の通りが阻害されて反応が不均一になるため、いずれもサイクル特性の低下に繋がると考えられる。異種金属元素添加コバルト酸リチウム活物質の導電性、導電材の保液性、分散性等を考慮すると、用いる導電材としてのカーボンブラックは比表面積が60~100m²/gかつDBP吸油量が250~350cm³/100gである必要がある。

【0058】

【表3】

	Zr添加量 (モル%)	Ti添加量 (モル%)	Al添加量 (モル%)	Mg添加量 (モル%)	導電剤			LiCoO ₂ 添加量 (質量%)	バインダー 添加量 (質量%)	サイクル 試験結果 (%)
					添加量 (質量%)	BET比表面積 (m ² /g)	DBP吸油量 (cm ³ /100g)			
比較例11	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	80	280	97	2.5	62
実施例6	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	80	280	97	2.0	81
実施例1	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	80	280	97	1.5	84
実施例7	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	80	280	97	1.0	82
比較例12	0.5	0.5	0.5	0.5	2.5	80	280	97	0.5	73

【0059】

表3は、異種金属元素添加コバルト酸リチウムを97質量%一定とし、導電剤としてのカーボンブラックの添加量を0.5質量%から2.5質量%まで変化させ、それに対応してバインダー添加量を2.5質量%から0.5質量%まで変化させた場合の測定結果を、実施例1の測定結果と共に、示している。なお、導電剤としてのカーボンブラックは、全てBET比表面積が80m²/g及びDBP吸油量が280cm³/100gのものが使用されている。また、異種金属元素添加コバルト酸リチウムは、異種金属元素としてジルコニウム、チタン、アルミニウム、マグネシウムの4種類とも0.5モル%添加されている。この表3の結果から、導電剤としてのカーボンブラックの添加量がサイクル試験結果に及ぼす影響を確認することができる。

【0060】

表3に示した結果から明らかなように、異種金属元素添加コバルト酸リチウムを用いても、添加する導電材の量が0.5質量%(比較例11)と少な過ぎると満足いくサイクル特性は得られていない。これは、導電剤量が少な過ぎるために正極合材中で十分な電子伝導パスが形成できず、スムーズな充放電反応が行えなかったためであると考えられる。逆に、導電材量が2.5%(比較例12)と多過ぎる場合もサイクル試験結果は低下している。このことは、正極合材に占める導電材の割合が多すぎて不均一な電池反応が起こってしまっているためと考えられる。したがって、本発明において正極導電材として加えるカーボンブラックの量は正極合剤の1.0~2.0質量%が最適である。

【0061】

なお、上記各実施例においては正極合剤中の異種金属元素添加コバルト酸リチウムの含有量が97質量%とした例を示したが、本発明はこれに限られるものではない。正極合剤中の異種金属元素添加コバルト酸リチウムの含有量が多ければ多いほど得られる非水電解

10

20

30

40

50

質二次電池の容量は大きくなるが、正極導電材として加えるカーボンブラックの量は正極合剤の1.0～2.0質量%が最適であること及びバインダー量は少なくとも1.0質量%必要であることからすると、正極合剤中の異種金属元素添加コバルト酸リチウムの含有量は98質量%以下が最適である。また、正極合剤中の異種金属元素添加コバルト酸リチウムの含有量が少なくなると得られる非水電解質二次電池の容量が低下するため、少なくとも95質量%以上が望ましい。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】円筒形の非水電解質二次電池を縦方向に切断して示す斜視図である。

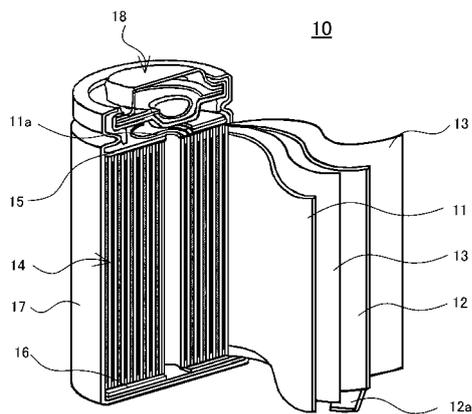
【符号の説明】

【0063】

10：非水電解質二次電池、11：正極、11a：集電タブ、12：負極、12a：集電タブ、13：セパレータ、14：渦巻状電極体、15、16：絶縁板、17：電池外装缶、18：電流遮断封口体

10

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-268026(JP,A)
特開2005-129489(JP,A)
特開2002-198051(JP,A)
特開2006-228651(JP,A)
特開2003-123764(JP,A)
特開平09-213309(JP,A)
特開平07-296794(JP,A)
特開2004-265806(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525
H01M 4/131
H01M 4/62
H01M 10/0525