

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-188878

(P2007-188878A)

(43) 公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58		5H029
HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40	A	5H050
HO 1 M 4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	C	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2006-337877 (P2006-337877)
 (22) 出願日 平成18年12月15日 (2006.12.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-363760 (P2005-363760)
 (32) 優先日 平成17年12月16日 (2005.12.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (74) 代理人 100103344
 弁理士 齋藤 進
 (72) 発明者 名倉 健祐
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AK06 AK07 AL02
 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
 AM07 BJ02 BJ14 DJ09 EJ11
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

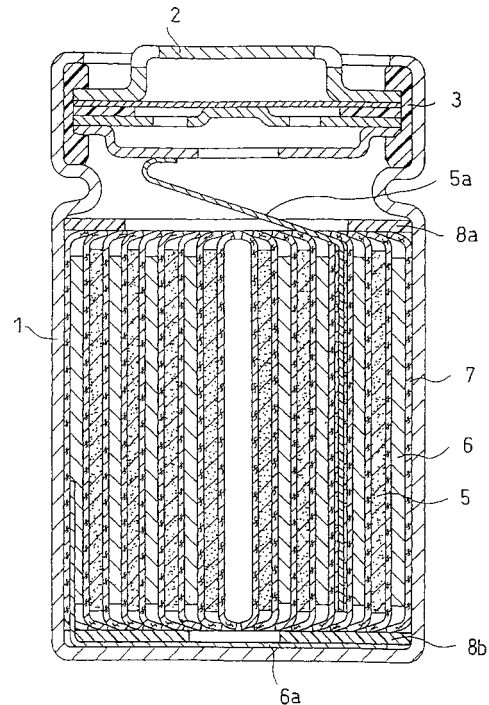
(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池において、間欠サイクルを繰り返す場合のサイクル特性を従来よりも高める。

【解決手段】 正極の活物質粒子は、リチウム複合酸化物を含み、リチウム複合酸化物は、

$Li_x M_{1-y} L_y O_2$ ($0.85 < x < 1.25$ 、 $0 < y < 0.50$ 、Mは、NiおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種、Lは、アルカリ土類元素、NiおよびCo以外の遷移金属元素、希土類元素、IIIb族元素およびIVb族元素よりなる群から選択される少なくとも1種) で表され、活物質粒子の表層部には、 $Li_a M O_b$ ($1 < a < 4$ 、 $1 < b < 6$) で表されるモリブデン酸化物が存在するリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充放電可能な正極、充放電可能な負極、および非水電解液を有し、
 前記正極は、活物質粒子を含み、
 前記活物質粒子は、リチウム複合酸化物を含み、
 前記リチウム複合酸化物は、 $Li_xM_{1-y}L_yO_2$ （ただし、 $0.85 < x < 1.25$ 、 $0 < y < 0.5$ 、Mは、NiおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種、Lは、アルカリ土類元素、NiおよびCo以外の遷移金属元素、希土類元素、IIIB族元素およびIVB族元素よりなる群から選択される少なくとも1種）で表され、
 前記活物質粒子の表層部には、 Li_aMoO_b （ただし、 $1 < a < 4$ 、 $1 < b < 6$ ）で表されるモリブデン酸化物が存在する、リチウムイオン二次電池。 10

【請求項 2】

Lが、Al、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、Y、Ca、InおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

Lが、前記活物質粒子の内部に比べ、表層部側に多く分布する、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記モリブデン酸化物の量が、前記リチウム複合酸化物に対して、2mol%以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。 20

【請求項 5】

前記活物質粒子の平均粒径が、10 μ m以上である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記非水電解液が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロベンゼンおよびフォスファゼンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。 30

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池を代表するリチウムイオン二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという特徴を有することから、移動体通信機器や携帯電子機器の主電源としての需要が拡大している。

【0003】

リチウムイオン二次電池の開発において、その信頼性を高めることは、重要な技術課題となっている。 Li_xCoO_2 や Li_xNiO_2 （xは電池の充放電によって変化する）などのリチウム複合酸化物は、充電時に、反応性の高い、高価数状態の Co^{4+} や Ni^{4+} を含む。このことに起因して、高温環境下では、リチウム複合酸化物が関与する電解液の分解反応が促進される。その結果、電池内でガスが発生し、短絡時の発熱抑制が困難になり、もしくは、十分なサイクル特性や高温保存特性が得られなくなる場合がある。 40

【0004】

そこで、リチウムイオン二次電池の信頼性を高める観点から、正極活物質粒子の表層部に特定の金属酸化物を形成し、リチウム複合酸化物が関与する電解液の分解反応を抑制することなどが提案されている（特許文献1～5）。

【0005】

また、特定のリチウム複合酸化物に異種元素を固溶させることにより、結晶構造を安定化させ、サイクル特性や高温保存特性を向上させることも提案されている（特許文献6～ 50

8)。

- 【特許文献1】特開平9-35715号公報
- 【特許文献2】特開平11-317230号公報
- 【特許文献3】特開平11-16566号公報
- 【特許文献4】特開2001-196063号公報
- 【特許文献5】特開2003-173775号公報
- 【特許文献6】特開2004-111076号公報
- 【特許文献7】特開平11-40154号公報
- 【特許文献8】特開2002-15740号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、ガス発生を抑制し、短絡時の発熱を抑制し、もしくは、サイクル特性や高温保存特性を改善する提案は多くなされている。しかし、これらの技術には、以下のような改善すべき点がある。

リチウムイオン二次電池の多くは、各種携帯機器に使用される。各種携帯機器は、常に、電池の充電後、直ちに使用されるわけではない。電池が長期間、充電状態のまま維持され、その後に放電される場合も多い。しかし、電池のサイクル寿命特性は、一般的に、このような実際の使用条件とは異なる条件で評価されているのが実情である。

【0007】

20

例えば、一般的なサイクル寿命試験は、充電後のレスト（休止）時間の短い条件（たとえば、レスト時間30分）で行われている。このような条件で評価を行う場合であれば、従来から提案されている上記技術により、ある程度までサイクル寿命特性の向上を図ることができる。

【0008】

しかし、実際の使用条件を想定して、間欠サイクル（充電後のレスト時間を長く設定した充放電サイクル）を繰り返す場合、例えばレスト時間が720分のサイクル寿命試験を行うと、上記のいずれの技術によっても、十分な寿命特性が得られないという知見が得られている。すなわち、従来のリチウムイオン二次電池には、間欠サイクル特性の改善という課題が残されている。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記を鑑み、ニッケルもしくはコバルトを主成分とするリチウム複合酸化物を正極活物質として含むリチウムイオン二次電池において、間欠サイクル特性を高めることを目的とする。

【0010】

本発明は、充放電可能な正極、充放電可能な負極、および非水電解液を有し、正極は、活物質粒子を含み、活物質粒子は、リチウム複合酸化物を含み、リチウム複合酸化物は、 $Li_xM_{1-y}L_yO_2$ （ただし、 $0.85 < x < 1.25$ 、 $0 < y < 0.5$ 、Mは、NiおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種、Lは、アルカリ土類元素、NiおよびCo以外の遷移金属元素、希土類元素、IIIB族元素およびIVB族元素よりなる群から選択される少なくとも1種）で表され、活物質粒子の表層部には、 $Li_aM_bO_c$ （ただし、 $1 < a < 4$ 、 $1 < b < 6$ ）で表されるモリブデン酸化物が存在する、リチウムイオン二次電池に関する。

40

【0011】

$0 < y$ の場合、Lは、Al、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、Y、Ca、InおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。

【0012】

本発明は、Lが、活物質粒子の内部に比べ、表層部側に多く分布する場合を含む。

【0013】

50

$Li_a Mo O_b$ (ただし、 $1 \leq a \leq 4$ 、 $1 \leq b \leq 6$) で表されるモリブデン酸化物の量は、 $Li_x M_{1-y} L_y O_2$ で表されるリチウム複合酸化物に対して、2 mol % 以下が好適である。

【0014】

活物質粒子の平均粒径は、 $10 \mu m$ 以上が好適である。

間欠サイクル特性の更なる向上が望まれる場合には、非水電解液が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロベンゼンおよびフオスファゼンよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0015】

通常、活物質粒子の表層部に存在するモリブデン酸化物 ($Li_a Mo O_b$) は、 $Li_x M_{1-y} L_y O_2$ で表されるリチウム複合酸化物 (以下、リチウム複合酸化物MLとも称する) とは、異なる結晶構造を有する。リチウム複合酸化物の結晶構造は、通常、層構造 (たとえば $R3m$) であり、酸素は立方最密充填の配列を有する。一方、 $Li_a Mo O_b$ は、例えば、 $Li_4 Mo O_5$ 、 $Li_6 Mo_2 O_7$ 、 $Li Mo O_2$ 、 $Li_2 Mo O_3$ 、 $Li_2 Mo O_4$ などの組成を有する。

10

【0016】

$Li_x M_{1-y} L_y O_2$ で表されるリチウム複合酸化物MLは、Lとして、Moを含む場合もあるが、Lはリチウム複合酸化物MLに固溶した状態である。よって、様々な分析法により、LとしてのMoは、 $Li_a Mo O_b$ のMoと区別することができる。分析手法としては、EPM A (電子線マイクロアナライザ: Electron Probe Micro-Analysis) による元素マッピング、XPS (X線光電子分光分析: X-ray Photoelectron Spectroscopy) による化学結合状態の解析、SIMS (二次イオン質量分析: Secondary Ionization Mass Spectroscopy) などが挙げられる。

20

【発明の効果】

【0017】

$Li_x M_{1-y} L_y O_2$ (ただし、 $0.85 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、Mは、NiおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種、Lは、アルカリ土類元素、NiおよびCo以外の遷移金属元素、希土類元素、IIIb族元素およびIVb族元素よりなる群から選択される少なくとも1種) で表されるリチウム複合酸化物MLを含む活物質粒子の表層部に、 $Li_a Mo O_b$ (ただし、 $1 \leq a \leq 4$ 、 $1 \leq b \leq 6$) で表されるモリブデン酸化物を付与することにより、間欠サイクル特性が飛躍的に向上する。

30

【0018】

また、リチウム複合酸化物MLが、LとしてAl、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、Y、Ca、InおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種を含む場合には、間欠サイクル特性が更に向上する。

【0019】

間欠サイクル特性が飛躍的に向上する理由は、現象論的にしか把握できていないが、現時点では、間欠サイクル時の電池の交流インピーダンス解析から、以下のような知見が得られている。

(1) $Li_a Mo O_b$ で表されるモリブデン酸化物が活物質粒子の表層部に存在しない場合、活物質粒子に対するリチウムイオンの挿入と脱離に要する活性化エネルギーは、 i 間欠サイクル時のサイクル数に比例して大きくなり、また、 ii 間欠サイクル時の充放電レスト時間に比例して大きくなる。なお、種々の実験の結果、活性化エネルギーは、リチウムイオンの溶媒和および脱溶媒和の現象と関連することが判明している。

40

【0020】

(2) $Li_a Mo O_b$ で表されるモリブデン酸化物が活物質粒子の表層部に存在する場合、活物質粒子に対するリチウムイオンの挿入と脱離に要する活性化エネルギーは、 i 間欠サイクル時のサイクル数に比例して大きくなるが、 ii 充放電レスト時間には比例せず、活性化エネルギーの増加は抑制される。

【0021】

50

よって、活物質粒子の表層部に存在するモリブデン酸化物には、活性化エネルギーの増加を抑制する効果があると考えられ、活性化エネルギーは、リチウムイオンの溶媒和および脱溶媒和の現象と関連する。

【0022】

リチウム複合酸化物が、LとしてAl、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、Y、Ca、InおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種を含む場合には、活性化エネルギーの増加が更に抑制されることが判明している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下では、本発明に係る正極について説明する。正極には、以下のような活物質粒子が含まれている。 10

活物質粒子は、リチウム複合酸化物MLを含み、リチウム複合酸化物MLは、 $Li_xM_{1-y}L_yO_2$ （ただし、 $0.85 < x < 1.25$ 、 $0 < y < 0.5$ 、Mは、NiおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種、Lは、アルカリ土類元素、NiおよびCo以外の遷移金属元素、希土類元素、IIIB族元素およびIVB族元素よりなる群から選択される少なくとも1種）で表される。活物質粒子の表層部には、 $Li_aM_bO_c$ （ただし、 $1 < a < 4$ 、 $1 < b < 6$ ）で表されるモリブデン酸化物が存在する。

【0024】

Lとしては、間欠サイクル特性をより一層向上させるとともに、リチウム複合酸化物の結晶構造を安定化させる観点から、Al、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、Y、Ca、InおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、Al、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、およびYよりなる群から選択される少なくとも1種が特に好ましい。Lは単独でリチウム複合酸化物MLに含まれていてもよく、複数種が含まれていてもよい。 20

【0025】

リチウム複合酸化物MLは、通常、複数の一次粒子が凝集して二次粒子を形成している。一次粒子の平均粒径は一般に $0.1 \sim 3 \mu m$ であるが、特に限定されない。リチウム複合酸化物の二次粒子からなる活物質粒子の平均粒径は、特に限定されないが、例えば $1 \sim 30 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu m$ が特に好ましい。平均粒径は、例えばマイクロトラック社製の湿式レーザー粒度分布測定装置等により測定することができる。この場合、体積基準における50%値（メディアン値：D50）を、活物質粒子の平均粒径と見なすことができる。 30

【0026】

$Li_xM_{1-y}L_yO_2$ において、Li含有量を表すxの範囲は、電池の充放電により増減する。完全放電状態（初期状態）におけるxの範囲は、 $0.85 < x < 1.25$ が好ましいが、 $0.93 < x < 1.1$ がより好ましい。

【0027】

Lの含有量を表すyの範囲は、 $0 < y < 0.5$ であればよいが、リチウム複合酸化物MLの熱安定性と容量とのバランスを考慮すると、 $0.005 < y < 0.35$ が好ましく、 $0.01 < y < 0.1$ が更に好ましい。 $0.50 < y$ になると、NiもしくはCoを主成分とする活物質を用いることのメリットがなくなり、例えば特有の高容量を実現することができなくなる。 40

【0028】

Mが、Coを含む場合、MとLとの合計に対するCoの原子比aは、 $0.05 < a < 0.5$ であることが好ましく、 $0.05 < a < 0.25$ であることが更に好ましい。

【0029】

Mが、Niを含む場合、MとLとの合計に対するNiの原子比bは、 $0.25 < b < 0.9$ であることが好ましく、 $0.30 < b < 0.85$ であることが更に好ましい。

【0030】

Lが、Alを含む場合、MとLとの合計に対するAlの原子比cは、 $0.005 < c < 0.5$ であることが好ましく、 $0.005 < c < 0.25$ であることが更に好ましい。 50

0.1であることが好ましく、 $0.01 < c < 0.08$ であることが更に好ましい。

【0031】

Lが、Mnを含む場合、MとLとの合計に対するMnの原子比dは、 $0.005 < d < 0.5$ であることが好ましく、 $0.01 < d < 0.35$ であることが更に好ましい。

【0032】

Lが、Tiを含む場合、MとLとの合計に対するTiの原子比eは、 $0.005 < e < 0.35$ であることが好ましく、 $0.01 < e < 0.1$ であることが更に好ましい。

【0033】

$Li_xM_{1-y}L_yO_2$ で表されるリチウム複合酸化物は、所定の金属元素比を有する原料を酸化雰囲気中で焼成することにより、合成することができる。原料には、リチウム、M、必要に応じてLが含まれる。原料は、各金属元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機錯塩などを含む。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0034】

リチウム複合酸化物MLの合成を容易にする観点からは、原料が複数の金属元素を含有する固溶体を含むことが好ましい。複数の金属元素を含む固溶体は、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機錯塩などの何れにおいても形成可能である。例えばNiとCoを含む固溶体、NiとCoとAlを含む固溶体、NiとCoとMnを含む固溶体、NiとCoとTiを含む固溶体、などを用いることができる。

【0035】

原料の焼成温度と酸化雰囲気の酸素分圧は、原料の組成、量、合成装置などに依存するが、当業者であれば適宜適切な条件を選択可能である。

20

なお、Li、MおよびL以外の元素が、工業原料に通常に含まれる範囲の量で不純物として混入する場合もあるが、本発明の効果に大きく影響することはない。

【0036】

活物質粒子の表層部に含まれるモリブデン酸化物(Li_aMoO_b)は、通常、リチウム複合酸化物MLの表面に析出し、付着し、もしくは、担持されている。

【0037】

活物質粒子に含まれるモリブデン酸化物(Li_aMoO_b)の量は、リチウム複合酸化物MLに対して、 $2\text{mol}\%$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{mol}\%$ 以上、 $1.5\text{mol}\%$ 以下であることが更に好ましい。すなわち、リチウム複合酸化物ML($Li_xM_{1-y}L_yO_2$)に含まれるMとLとの合計に対して、モリブデン酸化物(Li_aMoO_b)に含まれるMoの量は、 $2\text{mol}\%$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{mol}\%$ 以上、 $1.5\text{mol}\%$ 以下であることが更に好ましい。モリブデン酸化物(Li_aMoO_b)の量が $2\text{mol}\%$ を超えると、活物質粒子の表層部が抵抗層となり、過電圧が大きくなるため、サイクル特性が低下し始める。一方、モリブデン酸化物(Li_aMoO_b)の量が $0.1\text{mol}\%$ 未満では、間欠サイクル特性を向上させる効果が十分に得られない場合がある。

30

【0038】

表層部のモリブデン酸化物のMoが、リチウム複合酸化物中に拡散し、リチウム複合酸化物ML中のLの濃度が、活物質粒子の内部に比べ、表層部付近で高くなる場合もある。すなわち、表層部のMoが、リチウム複合酸化物MLを構成するLに変化する場合もある。ただし、表層部からリチウム複合酸化物ML中に拡散するMo量は微量であるから、無視することができる。これを無視しても本発明の効果にほとんど影響はない。

40

【0039】

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している活物質の場合、モリブデン酸化物は、一次粒子の表面だけに存在してもよく、二次粒子の表面だけに存在してもよく、一次粒子と二次粒子の両方の表面に存在してもよい。いずれの場合も同様に、本発明の効果が発現する。

【0040】

次に、正極の製造法の一例について説明する。

50

(i) 第1ステップ

まず、リチウム複合酸化物MLの原料となる水酸化物を調製する。水酸化物の調製方法は特に限定されない。例えば、MとLとを所定のモル比で含む原料塩混合物の水溶液を調製し、これにアルカリを加えて、共沈水酸化物を得る方法が挙げられる。

【0041】

そして、得られた共沈水酸化物に、所定量のリチウム化合物を添加し、共沈水酸化物とリチウム化合物との混合物(第1混合物)を、例えば10時間程度、酸化雰囲気中で焼成し、リチウム複合酸化物MLを得る。共沈水酸化物とリチウム化合物との混合物の焼成は、例えば650~750であり、酸化雰囲気の圧力は10kPa~50kPaが好ましい。焼成温度、酸化雰囲気における酸素分圧などは、第1混合物の組成、量、合成装置などに応じて適宜選択される。

10

【0042】

(ii) 第2ステップ

得られたリチウム複合酸化物MLに、モリブデン酸化物(Li_aMoO_b)の原料を添加する。例えば、モリブデンを含む塩を溶解させた水溶液中に、リチウム複合酸化物MLを分散させ、攪拌後、乾燥させれば、リチウム複合酸化物MLとモリブデン酸化物の原料との複合物(以下、複合物MLMoと称する)が得られる。

【0043】

モリブデンを含む塩としては、モリブデン酸二ナトリウム二水和物、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物などが挙げられる。モリブデンを含む塩を溶解させた水溶液中に、リチウム複合酸化物MLを投入し、攪拌する際、液中の温度は、特に限定されない。ただし、例えば作業性や製造コストの観点から、20~40に制御することが好ましい。攪拌時間は、特に限定されないが、例えば3時間も攪拌すれば十分である。また、液状成分の除去方法は、特に限定されないが、例えば100程度の温度で複合物MLMoを2時間ほど乾燥させれば十分である。

20

【0044】

(iii) 第3ステップ

得られた複合物MLMoに、更に Li_aMoO_b の原料となるリチウム化合物を添加し、複合物MLMoとリチウム化合物との混合物(第2混合物)を長時間、例えば24時間以上、好ましくは30~48時間、酸化雰囲気中で焼成する。複合物MLMoとリチウム化合物との混合物(第2混合物)の焼成温度は、例えば650~750であり、酸化雰囲気の圧力は10kPa~50kPaが好ましい。このような長時間の焼成により、リチウム複合酸化物MLとは異なるモリブデン酸化物の相が、リチウム複合酸化物MLの表面に析出し、活物質粒子が得られる。焼成温度、酸化雰囲気における酸素分圧などは、第2混合物の組成、量、合成装置などに応じて適宜選択される。リチウム複合酸化物MLの表面に析出したモリブデン酸化物は、一般式 Li_aMoO_b (1 a 4、1 b 6)で表される組成を有する。

30

【0045】

(iv) 第4ステップ

第3ステップで得られた活物質粒子を用いて、正極を形成する。正極の作製方法は、特に限定されないが、一般的には、まず、活物質粒子と結着剤とを含む正極合剤を、帯状の正極芯材(正極集電体)に担持させる。正極合剤には、他に、導電材などの添加剤を任意成分として含ませることができる。正極合剤を液状成分に分散させてペーストを調製し、ペーストを芯材に塗工し、乾燥させることにより、正極合剤を芯材に担持させることができる。次に、正極芯材に担持された正極合剤をローラで圧延する。

40

【0046】

正極合剤に含ませる結着剤には、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の何れを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。結着剤として使用可能な熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフ

50

ルオロプロピレン共重合体 (F E P)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、フッ化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらはN a イオンなどによる架橋体であってもよい。

10

【 0 0 4 7 】

正極合剤に含ませる導電材は、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料、フッ化カーボンなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。導電材の添加量は、特に限定されないが、正極合剤に含まれる活物質粒子に対して、1 ~ 5 0 重量 % が好ましく、1 ~ 3 0 重量 % が更に好ましく、2 ~ 1 5 重量 % が特に好ましい。

20

【 0 0 4 8 】

正極芯材 (正極集電体) は、電池内で化学的に安定な電子伝導体であれば何でもよい。例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などからなる箔もしくはシートを用いることができ、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔等が好ましい。箔もしくはシートの表面には、カーボンやチタンの層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔もしくはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体などを用いることもできる。正極芯材の厚みは、特に限定されないが、例えば 1 ~ 5 0 0 μm の範囲内である。

30

【 0 0 4 9 】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池の正極以外の構成要素について説明する。ただし、以下の記載は、本発明を限定するものではない。

【 0 0 5 0 】

充放電可能な負極には、例えば、負極活物質と結着剤を含み、任意成分として導電材や増粘剤を含む負極合剤を負極芯材に担持させたものを用いることができる。このような負極は、正極と同様の方法で作製することができる。

【 0 0 5 1 】

負極活物質は、リチウムからなる金属や、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料であればよい。例えば、黒鉛類、難黒鉛化性炭素材料、リチウム合金、金属酸化物などを用いることができる。リチウム合金は、特にケイ素、スズ、アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む合金が好ましい。また、金属酸化物としては、珪素を含有する酸化物、錫を含有する酸化物が好ましく、炭素材料とハイブリッド化すると更に好ましい。負極活物質の平均粒径は、特に限定されないが、1 ~ 3 0 μm であることが好ましい。

40

【 0 0 5 2 】

負極合剤に含ませる結着剤には、例えば正極合剤に含ませることのできる結着剤と同様の材料を用いることができる。

50

【0053】

負極合剤に含ませる導電材には、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。導電材の添加量は、特に限定されないが、負極合剤に含まれる活物質粒子に対して、1～30重量%が好ましく、1～10重量%が更に好ましい。

【0054】

負極芯材（負極集電体）は、電池内で化学的に安定な電子伝導体であれば何でもよい。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などからなる箔もしくはシートを用いることができ、銅箔や銅合金箔が好ましい。箔もしくはシートの表面には、カーボン、チタン、ニッケルなどの層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔もしくはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体などを用いることもできる。負極芯材の厚みは、特に限定されないが、例えば1～500 μmの範囲内である。

【0055】

非水電解液には、リチウム塩を溶解した非水溶媒が好ましく用いられる。

非水溶媒としては、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）、ブチレンカーボネート（BC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。これらは単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いることが好ましい。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒または環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0056】

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド塩等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、少なくとも LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、リチウム塩濃度は0.2～2 mol/Lが好ましく、0.5～1.5 mol/Lが更に好ましい。

【0057】

非水電解液には、電池の充放電特性を改良する目的で、種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、

10

20

30

40

50

フォスファゼンおよびフルオロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これらの添加剤の含有量は、非水電解液の0.5~10重量%が適量である。

【0058】

他にも種々の添加剤、例えばトリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアシルエーテル等を用いることができる。

【0059】

正極と負極との間には、セパレータを介在させる必要がある。

セパレータは、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性である微多孔性薄膜が好ましく用いられる。微多孔性薄膜は、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗を上昇させる機能を持つことが好ましい。微多孔性薄膜の材質は、耐有機溶剤性に優れ、疎水性を有するポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましく用いられる。また、ガラス繊維などから作製されたシート、不織布、織布なども用いられる。セパレータの孔径は、例えば0.01~1 μ mである。セパレータの厚みは、一般的には10~300 μ mである。また、セパレータの空孔率は、一般的には30~80%である。

【0060】

非水電解液およびこれを保持するポリマー材料からなるポリマー電解質を、セパレータとして正極もしくは負極と一体化させて用いることもできる。ポリマー材料は、非水電解液を保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。

【実施例】

【0061】

[実施例1]

《実施例電池A1》

(i) 活物質粒子の合成

Ni原子とCo原子とのモル比が80:20になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0062】

得られたNi-Co共沈水酸化物3kgに、所定量の炭酸リチウムを添加し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750の温度で12時間焼成した。ここまでの工程で、MとしてNiおよびCoを含み、Lを含まないリチウム複合酸化物ML(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)が得られた。

【0063】

イオン交換水にモリブデン酸二ナトリウム二水和物を溶解させた溶液を調製した。この溶液3L中に、得られたリチウム複合酸化物ML(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)3Kgを分散させ、25で3時間攪拌した後、水分を除去し、100で2時間乾燥させた。溶液におけるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の溶解量は、リチウム複合酸化物MLに対して0.1mol%とした。

【0064】

こうして得られたMoを担持したリチウム複合酸化物ML(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)に、モル比がMo/Li=2/1になるように炭酸リチウムを添加し、酸素分圧が0.2気圧である雰囲気中で、750の温度で24時間焼成した。その結果、MとしてNiおよびCoを含み、Lを含まないリチウム複合酸化物ML(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)からなり、表層部にモリブデン酸化物を含む活物質粒子(平均粒径12 μ m)が得られた。

【0065】

得られた活物質粒子の表層部をXRD、XPS、EPMA、ICP発光分析等により分

10

20

30

40

50

析したところ、表層部は、 Li_4MoO_5 で表されるモリブデン酸化物を含むことが判明した。

【0066】

(ii) 正極の作製

得られた活物質粒子 1 kg を、呉羽化学(株)製の PVDF # 1320 (固形分 12 重量%の N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液) 0.5 kg、アセチレンブラック 40 g、および適量の NMP とともに双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚さ 20 μm のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、総厚が 160 μm となるように圧延した。その後、得られた極板を円筒型 18650 の電池ケースに挿入可能な幅にスリットし、正極を得た。

10

【0067】

(iii) 負極の作製

人造黒鉛 3 kg を、日本ゼオン(株)製の BM-400B (固形分 40 重量%の変性スチレン-ブタジエンゴムの分散液) 200 g、カルボキシメチルセルロース(CMC) 50 g、および適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚さ 12 μm の銅箔の両面に塗布し、乾燥し、総厚が 160 μm となるように圧延した。その後、得られた極板を円筒型 18650 の電池ケースに挿入可能な幅にスリットし、負極を得た。

【0068】

(iv) 電池の組立

図 1 のように、正極 5 と負極 6 とを、セパレータ 7 を介して捲回し、渦巻状の極板群を構成した。セパレータ 7 には、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合フィルム(セルガード(株)製の 2300、厚さ 25 μm) を用いた。

20

【0069】

正極 5 および負極 6 には、それぞれニッケル製の正極リード 5 a および負極リード 6 a を取り付けた。この極板群の上面に上部絶縁板 8 a、下面に下部絶縁板 8 b を配して、電池ケース 1 内に挿入し、さらに 5 g の非水電解液を電池ケース 1 内に注液した。

【0070】

非水電解液の溶媒には、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 10 : 30 の混合溶媒を用いた。この混合溶媒に、ビニレンカーボネート 2 重量%、ビニルエチレンカーボネート 2 重量%、フルオロベンゼン 5 重量%、およびフオスファゼン 5 重量% を添加した。得られた混合液に、 LiPF_6 を 1.5 mol/L の濃度で溶解させたものを非水電解液として用いた。

30

【0071】

その後、周囲に絶縁ガスカート 3 を配した封口板 2 と、正極リード 5 a とを導通させ、電池ケース 1 の開口部を封口板 2 で封口した。こうして、円筒型 18650 のリチウム二次電池を完成させた。これを実施例電池 A 1 とする。

【0072】

《実施例電池 A 2》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子とのモル比が 50 : 50 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトとの混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物 ML に対して 2 mol% としたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 2 を作製した。

40

【0073】

《実施例電池 A 3》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Nb 原子とのモル比が 80 : 15 : 5 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硝酸ニオブの混合物を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 3 を作製した。

【0074】

50

《実施例電池 A 4》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Nb 原子とのモル比が 35 : 15 : 50 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硝酸ニオブとの混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物 ML に対して 2 mol % としたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 4 を作製した。

【0075】

《実施例電池 A 5》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Mn 原子とのモル比が 80 : 15 : 5 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンとの混合物を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 5 を作製した。

10

【0076】

《実施例電池 A 6》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Mn 原子とのモル比が 35 : 15 : 50 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンとの混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物 ML に対して 2 mol % としたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 6 を作製した。

【0077】

《実施例電池 A 7》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Ti 原子とのモル比が 80 : 15 : 5 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸チタン (Ti (SO₄)₂) との混合物を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 7 を作製した。

20

【0078】

《実施例電池 A 8》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Ti 原子とのモル比が 35 : 15 : 50 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸チタン (Ti (SO₄)₂) との混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物 ML に対して 2 mol % としたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 8 を作製した。

30

【0079】

《実施例電池 A 9》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Mg 原子とのモル比が 80 : 15 : 5 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マグネシウムとの混合物を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 9 を作製した。

【0080】

《実施例電池 A 10》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Mg 原子とのモル比が 35 : 15 : 50 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マグネシウムとの混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物 ML に対して 2 mol % としたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 10 を作製した。

40

【0081】

《実施例電池 A 11》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Zr 原子とのモル比が 80 : 15 : 5 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸ジルコニウムとの混合物を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 A 11 を作製した。

【0082】

《実施例電池 A 12》

共沈水酸化物の合成において、Ni 原子と Co 原子と Zr 原子とのモル比が 35 : 15

50

：50になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸ジルコニウムとの混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物MLに対して2mol%としたこと以外、電池A1と同様にして、電池A12を作製した。

【0083】

《実施例電池A13》

共沈水酸化物の合成において、Ni原子とCo原子とAl原子とのモル比が80：15：5になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとの混合物を用いたこと以外、電池A1と同様にして、電池A13を作製した。

【0084】

《実施例電池A14》

共沈水酸化物の合成において、Ni原子とCo原子とAl原子とのモル比が35：15：50になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとの混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物MLに対して2mol%としたこと以外、電池A1と同様にして、電池A14を作製した。

【0085】

《実施例電池A15》

共沈水酸化物の合成において、Ni原子とCo原子とY原子とのモル比が80：15：5になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硝酸イットリウム六水和物との混合物を用いたこと以外、電池A1と同様にして、電池A15を作製した。

【0086】

《実施例電池A16》

共沈水酸化物の合成において、Ni原子とCo原子とY原子とのモル比が35：15：50になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硝酸イットリウム六水和物との混合物を用い、正極活物質の合成において、イオン交換水に溶解させるモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、リチウム複合酸化物MLに対して2mol%としたこと以外、電池A1と同様にして、電池A16を作製した。

【0087】

[実施例2]

《実施例電池B1～16》

正極活物質の合成において、Moを担持したリチウム複合酸化物MLに添加する炭酸リチウム量を、モル比が $Mo/Li = 8/3$ になるように変更し、その後の焼成の酸素分圧を0.06気圧、焼成温度を500に変更したこと以外、実施例1の電池A1～A16と同様にして、それぞれ電池B1～16を作製した。

得られた活物質粒子の表層部をXRD、XPS、EPMA、ICP発光分析等により分析したところ、表層部は、 $Li_6Mo_2O_7$ （すなわち $Li_3MoO_{3.5}$ ）で表されるモリブデン酸化物を含むことが判明した。

【0088】

[実施例3]

《実施例電池C1～16》

正極活物質の合成において、Moを担持したリチウム複合酸化物MLに添加する炭酸リチウム量を、モル比が $Mo/Li = 1/1$ になるように変更し、その後の焼成の酸素分圧を0.01気圧に変更したこと以外、実施例1の電池A1～A16と同様にして、それぞれ電池C1～16を作製した。

得られた活物質粒子の表層部をXRD、XPS、EPMA、ICP発光分析等により分析したところ、表層部は、 $LiMoO_2$ で表されるモリブデン酸化物を含むことが判明した。

【0089】

[実施例4]

10

20

30

40

50

《実施例電池 D 1 ~ 1 6》

正極活物質の合成において、Mo を担持したリチウム複合酸化物 ML に添加する炭酸リチウム量を、モル比が $Mo / Li = 4 / 1$ になるように変更し、その後の焼成の酸素分圧を 0.06 気圧に変更したこと以外、実施例 1 の電池 A 1 ~ A 1 6 と同様にして、それぞれ電池 D 1 ~ 1 6 を作製した。

得られた活物質粒子の表層部を XRD、XPS、EPMA、ICP 発光分析等により分析したところ、表層部は、 Li_2MoO_3 で表されるモリブデン酸化物を含むことが判明した。

【0090】

[実施例 5]

《実施例電池 E 1 ~ 1 6》

正極活物質の合成において、Mo を担持したリチウム複合酸化物 ML に添加する炭酸リチウム量を、モル比が $Mo / Li = 4 / 1$ になるように変更し、その後の焼成の酸素分圧を 0.5 気圧に変更したこと以外、実施例 1 の電池 A 1 ~ A 1 6 と同様にして、それぞれ電池 E 1 ~ 1 6 を作製した。

得られた活物質粒子の表層部を XRD、XPS、EPMA、ICP 発光分析等により分析したところ、表層部は、 Li_2MoO_4 で表されるモリブデン酸化物を含むことが判明した。

【0091】

[比較例 1]

《比較例電池 R 1 ~ 1 6》

正極活物質の合成において、リチウム複合酸化物 ML をモリブデン酸二ナトリウム二水和物の水溶液に浸漬して Mo を担持させる操作を行わなかったこと以外、実施例 1 の電池 A 1 ~ A 1 6 と同様にして、それぞれ電池 R 1 ~ 1 6 を作製した。

【0092】

[評価]

(放電特性)

各電池について 2 度の慣らし充放電を行い、その後、40 環境下で 2 日間保存した。その後、各電池について、以下の 2 パターンのサイクル試験を行った。ただし、電池の設計容量を 1 C m A h とする。

【0093】

第 1 パターン (通常サイクル試験)

- (1) 定電流充電 (45) : 0.7 C m A (終止電圧 4.2 V)
- (2) 定電圧充電 (45) : 4.2 V (終止電流 0.05 C m A)
- (3) 充電レスト (45) : 30 分
- (4) 定電流放電 (45) : 1 C m A (終止電圧 3 V)
- (5) 放電レスト (45) : 30 分

【0094】

第 2 パターン (間欠サイクル試験)

- (1) 定電流充電 (45) : 0.7 C m A (終止電圧 4.2 V)
- (2) 定電圧充電 (45) : 4.2 V (終止電流 0.05 C m A)
- (3) 充電レスト (45) : 720 分
- (4) 定電流放電 (45) : 1 C m A (終止電圧 3 V)
- (5) 放電レスト (45) : 720 分

【0095】

第 1 および第 2 パターンで得られた 500 サイクル後の放電容量を表 1 ~ 6 に示す。

【0096】

10

20

30

40

【表 1】

電池No		リチウム複合酸化物	Li_aMoO_b	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性 500サイクル後容量	
					レスト	
					30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	A1	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	Li_4MoO_5	0.1	2200	2134
実施例	A2	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1690	1624
実施例	A3	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2205	2139
実施例	A4	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1694	1628
実施例	A5	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2204	2160
実施例	A6	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1651
実施例	A7	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2202	2158
実施例	A8	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1648
実施例	A9	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2156
実施例	A10	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	A11	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2210	2144
実施例	A12	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	A13	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2207	2141
実施例	A14	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	A15	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2203	2159
実施例	A16	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631

10

20

30

【 0 0 9 7 】

【表 2】

電池No		リチウム複合酸化物	Li_aMoO_b	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性 500サイクル後容量	
					レスト	
					30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	B1	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$	0.1	2202	2136
実施例	B2	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1699	1633
実施例	B3	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2134
実施例	B4	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	B5	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2134
実施例	B6	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1629
実施例	B7	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2203	2159
実施例	B8	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1651
実施例	B9	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2204	2160
実施例	B10	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1648
実施例	B11	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2156
実施例	B12	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1648
実施例	B13	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2156
実施例	B14	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1651
実施例	B15	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2203	2137
実施例	B16	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1629

10

20

30

【 0 0 9 8 】

【表 3】

電池No		リチウム複合酸化物	Li_aMoO_b	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性 500サイクル後容量	
					レスト	
					30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	C1	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	LiMoO ₂	0.1	2200	2134
実施例	C2	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	C3	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2207	2141
実施例	C4	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1629
実施例	C5	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2134
実施例	C6	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	C7	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2201	2135
実施例	C8	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1631
実施例	C9	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2204	2160
実施例	C10	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1648
実施例	C11	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2205	2161
実施例	C12	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1651
実施例	C13	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2204	2160
実施例	C14	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1693	1649
実施例	C15	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2156
実施例	C16	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1653

10

20

30

【 0 0 9 9 】

【表 4】

電池No		リチウム複合酸化物	Li _a MoO _b	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性 500サイクル後容量	
					レスト	
					30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	D1	LiNi _{0.80} Co _{0.20} O ₂	Li ₂ MoO ₃	0.1	2203	2159
実施例	D2	LiNi _{0.50} Co _{0.50} O ₂		2.0	1697	1631
実施例	D3	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Nb _{0.05} O ₂		0.1	2205	2139
実施例	D4	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Nb _{0.50} O ₂		2.0	1697	1631
実施例	D5	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Mn _{0.05} O ₂		0.1	2200	2134
実施例	D6	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Mn _{0.50} O ₂		2.0	1692	1626
実施例	D7	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Ti _{0.05} O ₂		0.1	2203	2137
実施例	D8	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Ti _{0.50} O ₂		2.0	1695	1629
実施例	D9	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Mg _{0.05} O ₂		0.1	2203	2137
実施例	D10	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Mg _{0.50} O ₂		2.0	1697	1653
実施例	D11	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Zr _{0.05} O ₂		0.1	2204	2160
実施例	D12	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Zr _{0.50} O ₂		2.0	1694	1650
実施例	D13	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂		0.1	2200	2156
実施例	D14	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Al _{0.50} O ₂		2.0	1695	1651
実施例	D15	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Y _{0.05} O ₂		0.1	2201	2135
実施例	D16	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Y _{0.50} O ₂		2.0	1697	1631

10

20

30

【 0 1 0 0 】

【表 5】

電池No		リチウム複合酸化物	Li_aMoO_b	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性 500サイクル後容量	
					レスト	
					30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	E1	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	Li_2MoO_4	0.1	2200	2134
実施例	E2	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1626
実施例	E3	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2134
実施例	E4	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1699	1633
実施例	E5	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2202	2136
実施例	E6	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1695	1629
実施例	E7	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2201	2135
実施例	E8	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1694	1628
実施例	E9	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2200	2156
実施例	E10	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1648
実施例	E11	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2204	2160
実施例	E12	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1693	1649
実施例	E13	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2205	2161
実施例	E14	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1692	1648
実施例	E15	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$		0.1	2201	2157
実施例	E16	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.50}\text{O}_2$		2.0	1697	1653

10

20

30

【 0 1 0 1 】

【表 6】

電池No		リチウム複合酸化物	Li _a MoO _b	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性 500サイクル後容量	
					レスト	
					30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	R1	LiNi _{0.80} Co _{0.20} O ₂	なし	—	2200	1200
比較例	R2	LiNi _{0.50} Co _{0.50} O ₂			1694	502
比較例	R3	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Nb _{0.05} O ₂			2202	1202
比較例	R4	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Nb _{0.50} O ₂			1695	501
比較例	R5	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Mn _{0.05} O ₂			2204	1201
比較例	R6	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Mn _{0.50} O ₂			1698	500
比較例	R7	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Ti _{0.05} O ₂			2202	1203
比較例	R8	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Ti _{0.50} O ₂			1697	502
比較例	R9	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Mg _{0.05} O ₂			2204	1204
比較例	R10	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Mg _{0.50} O ₂			1697	502
比較例	R11	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Zr _{0.05} O ₂			2205	1200
比較例	R12	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Zr _{0.50} O ₂			1693	503
比較例	R13	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂			2203	1202
比較例	R14	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Al _{0.50} O ₂			1692	504
比較例	R15	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Y _{0.05} O ₂			2200	1200
比較例	R16	LiNi _{0.35} Co _{0.15} Y _{0.50} O ₂			1697	502

10

20

30

【0102】

なお、上記共沈水酸化物の代わりに様々な原料を用いて合成したリチウム複合酸化物M Lについても評価を行ったが、これらの説明は省略する。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明は、ニッケルもしくはコバルトを主成分とするリチウム複合酸化物を正極活物質として含むリチウムイオン二次電池において有用であり、実使用条件により近い条件（たとえば、間欠サイクル）でのサイクル特性を従来よりも更に高めることができる。

【0104】

本発明のリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、例えばコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などの何れの形状でもよい。また、正極、負極およびセパレータからなる極板群の形態は、捲回型でも積層型でもよい。また、電池の大きさは、小型携帯機器などに用いる小型でも電気自動車等に用いる大型でもよい。よって、本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源に用いることができる。ただし、用途は特に限定されない。

40

【図面の簡単な説明】

【0105】

【図1】本発明の実施例に係る円筒形リチウムイオン二次電池の縦断面図である。

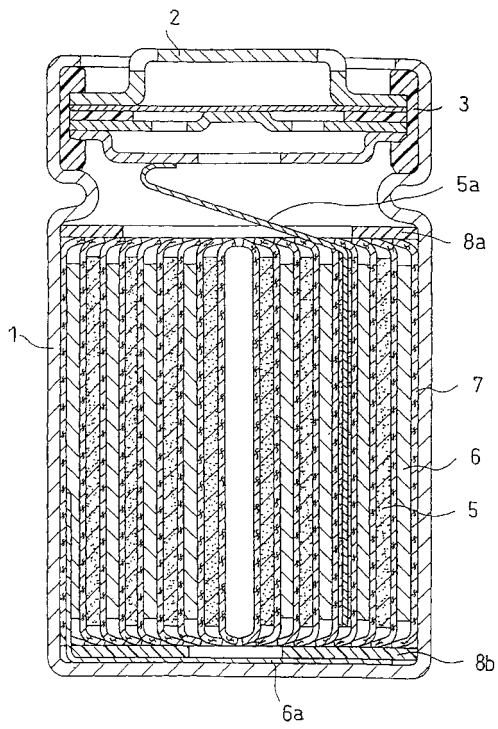
【符号の説明】

50

【 0 1 0 6 】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁ガスケット
- 5 正極
- 5 a 正極リード
- 6 負極
- 6 a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 a 上部絶縁板
- 8 b 下部絶縁板

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 CA07 CA08 CB02 CB07 CB08 CB12 DA02 DA13
EA08 EA09 EA10 EA23 EA24 FA05 FA18 GA02 HA01 HA02
HA05