

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4576662号
(P4576662)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 0 2
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 0 4
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/50	1 0 2
HO 1 M	10/0525	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 0 3

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-123406 (P2000-123406)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成12年4月25日(2000.4.25)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2001-307737 (P2001-307737A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成13年11月2日(2001.11.2)	(72) 発明者	志塚 賢治
審査請求日	平成19年3月13日(2007.3.13)		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	近野 光知

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】

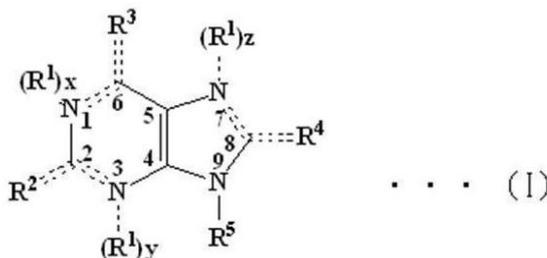
【請求項1】

正極と、活物質が炭素材料である負極と、電解質とを有するリチウム二次電池に用いるリチウム二次電池用正極材料であって、リチウムマンガン酸化物と、プリンおよび/又はプリン誘導体をリチウムマンガン酸化物に対して0.1~20モル%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】

プリン又はプリン誘導体が、下記一般式(I)

【化1】



(上記一般式(I)中、x、y、zはそれぞれ独立して0又は1を表す。xが0の場合は1-6位間の二重破線は二重結合を表し、1位のNと(R1)x間に結合は存在せず、6位のCとR3間の二重破線は単結合を表し、xが1の場合は1-6位間の二重破線は単結合を

表し、1位のNと(R1)x間の破線は単結合を表し、6位のCとR3間の二重破線は二重結合を表す。yが0の場合は2-3位間の二重破線は二重結合を表し、3位のNと(R1)y間に結合は存在せず、2位のCとR2間の二重破線は単結合を表し、yが1の場合は2-3位間の二重破線は単結合を表し、3位のNと(R1)y間の破線は単結合を表し、2位のCとR2間の二重破線は二重結合を表す。zが0の場合は7-8位間の二重破線は二重結合を表し、7位のNと(R1)z間に結合は存在せず、8位のCとR4間の二重破線は単結合を表し、zが1の場合は7-8位間の二重破線は単結合を表し、7位のNと(R1)z間の破線は単結合を表し、8位のCとR4間の二重破線は二重結合を表す。R1は各々独立して水素原子、炭素数1~3の低級アルキル基を表す。R2は、yが0の場合、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1~3の低級アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基を表し、yが1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。R3は、xが0の場合、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1~3の低級アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基を表し、xが1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。R4は、zが0の場合、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1~3の低級アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基を表し、zが1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。R5は水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、又はペントース、デオキシペントースを表す。)で表される化合物及びこれらの異性体である請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】

zが0である請求項2記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項4】

プリン又はプリン誘導体が、クロロプリン、メルカプトプリン、テオブロミン、テオフィリン及びノ又はカフェインである請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項5】

リチウムマンガン酸化物と前記プリン又はプリン誘導体とが物理混合してなる請求項1乃至4のいずれか1つ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酸化物である請求項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。

10

20

30

40

50

【請求項7】

マンガンサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga及びZrからなる群から選ばれる1種以上の元素である請求項6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】

リチウムマンガン酸化物と前記プリン又はプリン誘導体とが、分散して存在してなる請求項8記載のリチウム二次電池用正極。

10

【請求項10】

請求項8又は9に記載のリチウム二次電池用正極と、負極と、電解質とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

【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】

20

リチウム二次電池の正極活物質として、 LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物が実用段階に入った。しかし一方で、高温環境下になると、サイクル特性や保存特性といった実用に際して重要な特性が、支障をきたすレベルに低下してしまうという問題点がある。特に、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物からなるマンガン系正極活物質は、成分となるマンガンがコバルトやニッケルに比較して埋蔵量が多く、安価であり、加えて過充電での安全性も高いというメリットを有している一方で、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト酸化物や LiNiO_2 等のリチウムニッケル酸化物の場合よりも、高温環境下におけるサイクル特性の低下が顕著であり、一層問題である。

【0003】

上記問題を克服するため、高温環境下での特性改良を目的とした検討が精力的に行われ、報告されている。例えば、J.Electrochem.soc.,Vol.145,No.8(1998)2726-2732ではリチウムマンガン酸化物のMnの一部をGaやCrのような他元素で置換したものが開示され、Electrochemical Society Proceedings Volume97-18.494ではMnの一部をCoで置換したり、酸素の一部をFで置換して結晶構造の安定性向上を図ったものが開示されている。しかし、これらは負極として金属リチウムを使用した時の結果であって、炭素材料のような実用的な負極材料との組み合わせにおいては、さらなる性能の向上が求められているのが実情である。

30

【0004】

また、マンガン系リチウム二次電池においては高温環境下でマンガンが溶出しやすいことが高温保存劣化や高温サイクル劣化の問題点として指摘されており、例えば正極活物質表面を処理したり、正極材中にMn溶出抑制効果のある物質を添加するといった検討も鋭意行われている。しかしながら、近年のリチウム二次電池の高性能化の要求レベルは高く、高温環境下でのサイクル特性は更なる性能向上が求められている。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム遷移金属酸化物を正極活物質として使用したりリチウム二次電池は、高温環境下において該活物質が活性な状態となり、それ自体の変質のみならず、電解液の分解、負極表面に形成された被膜の破壊等々、様々な悪影響を複雑に及ぼすものと考えられる。

【0006】

本発明は、高温サイクル特性をはじめとする高温特性の改善されたりリチウム二次電池用正

50

極材料を提供しようとするものである。

【 0 0 0 7 】

【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は、高温環境下、電池内部で安定に存在できるような添加剤を用いて、高温環境下において劣化に最も寄与していると思われる正極活物質 - 電解液界面の局所的反応を効果的に抑制することが重要と考え、そのような添加剤を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、ある種の有機化合物を存在させることによって、高温での特性が改善されることを見出し、本発明に至った。前述のある種の有機化合物とは、縮合多環複素環を構成する環の一部としてイミダゾール環又はイミダゾリン環を有し、かつ環の構成要素に窒素原子を3以上含む縮合多環複素環化合物であり、好ましくはプリン又はプリン誘導体である。

10

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明の要旨は、下記(1)～(15)に存する。

(1) リチウム遷移金属酸化物と、縮合多環複素環を構成する環の一部としてイミダゾール環又はイミダゾリン環を有し、かつ環の構成要素に窒素原子を3以上含む縮合多環複素環化合物を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。

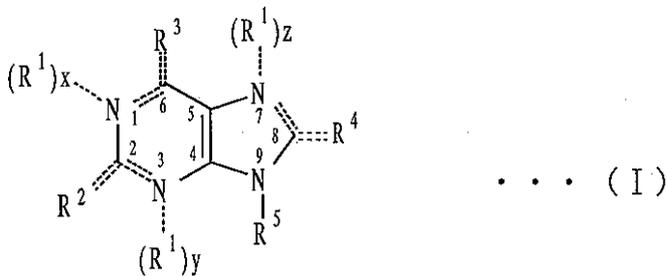
(2) 縮合多環複素環化合物が、プリン又はプリン誘導体である(1)に記載の正極材料

(3) 縮合多環複素環化合物が、下記一般式(I)

【 0 0 0 9 】

20

【化2】



30

【 0 0 1 0 】

(上記一般式(I)中、 x 、 y 、 z はそれぞれ独立して0又は1を表す。 x が0の場合は1 - 6位間の二重破線は二重結合を表し、1位のNと $(R^1)_x$ 間に結合は存在せず、6位のCと R^3 間の二重破線は単結合を表し、 x が1の場合は1 - 6位間の二重破線は単結合を表し、1位のNと $(R^1)_x$ 間の破線は単結合を表し、6位のCと R^3 間の二重破線は二重結合を表す。 y が0の場合は2 - 3位間の二重破線は二重結合を表し、3位のNと $(R^1)_y$ 間に結合は存在せず、2位のCと R^2 間の二重破線は単結合を表し、 y が1の場合は2 - 3位間の二重破線は単結合を表し、3位のNと $(R^1)_y$ 間の破線は単結合を表し、2位のCと R^2 間の二重破線は二重結合を表す。 z が0の場合は7 - 8位間の二重破線は二重結合を表し、7位のNと $(R^1)_z$ 間に結合は存在せず、8位のCと R^4 間の二重破線は単結合を表し、 z が1の場合は7 - 8位間の二重破線は単結合を表し、7位のNと $(R^1)_z$ 間の破線は単結合を表し、8位のCと R^4 間の二重破線は二重結合を表す。 R^1 は各々独立して水素原子、炭素数1～3の低級アルキル基を表す。 R^2 は、 y が0の場合、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1～3の低級アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基また

40

50

はその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基を表し、 y が1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^3 は、 x が0の場合、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1~3の低級アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基を表し、 x が1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^4 は、 z が0の場合、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1~3の低級アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基を表し、 z が1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^5 は水素原子、炭素数1~3の低級アルキル基、又は糖残基を表す。)で表される化合物及びこれらの異性体である(1)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

10

(4) z が0である(3)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(5) 縮合多環複素環化合物が、クロロプリン、メルカプトプリン、テオブロミン、テオフィリン及びノ又はカフェインである(1)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(6) リチウム遷移金属酸化物と前記縮合多環複素環化合物とが物理混合してなる(1)乃至(5)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(7) 前記縮合多環複素環化合物のリチウム遷移金属酸化物に対する割合が0.0001~20モル%である(1)乃至(6)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極材料。

20

30

(8) リチウム遷移金属酸化物がリチウムマンガン酸化物である(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。

(9) リチウム遷移金属酸化物が、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酸化物である(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。

(10) マンガンサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga及びZrからなる群から選ばれる1種以上の元素である(9)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(11) (1)乃至(10)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有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

40

(12) リチウム遷移金属酸化物と前記縮合多環複素環化合物とが、分散して存在してなる(11)に記載のリチウム二次電池用正極。

(13) リチウム遷移金属酸化物を活物質として用いた正極と、負極と、電解質層とを有するリチウム二次電池において、正極、負極及び電解質層の少なくとも1つに、(1)乃至(5)に記載の縮合多環複素環化合物が含まれてなるリチウム二次電池。

(14) (11)又は(12)に記載のリチウム二次電池用正極と、負極と、電解質とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

(15) 負極の活物質が炭素材料である(13)又は(14)に記載のリチウム二次電池。

【0011】

50

前記縮合多環複素環化合物が改善効果を発揮した理由についての詳細は現在解明中であるが、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と考えられ、更に副次的に電解液自身や負極表面に対しても、安定化剤として作用しているものと考えられる。

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明においては、縮合多環複素環を構成する環の一部としてイミダゾール環又はイミダゾリン環を有し、かつ環の構成要素に窒素原子を3以上含む縮合多環複素環化合物がリチウム二次電池用正極材料中に含有されていることを必須とする。本発明において「環の構成要素に窒素原子を3以上含む」とは、「該化合物の縮合多環複素環部分の構成要素に、窒素原子をイミダゾール環又はイミダゾリン環を構成する窒素原子を含めて3以上含む」ということを意味する。なお、好ましくは縮合多環複素環を構成する環の一部としてイミダゾール環を有し、かつ環の構成要素に窒素原子を3以上含む縮合多環複素環化合物が挙げられる。

10

【 0 0 1 3 】

従来、電解液にある種の有機系添加剤を加えることにより電池の特性を改良する試みが種々行われており、同様に本発明の縮合多環複素環化合物を電解液に加えることにより高温サイクル特性の改善を行うことが考えられなくはない。しかし、正極活物質と電解液界面で起こる劣化反応の進行を効果的に抑制できない可能性が高い。加えてこれらの縮合多環複素環化合物は電解液に難溶なものもあり、添加量を制御するのが困難と思われる。例えば可能だとしても、電解液の種類に拘束されてしまう恐れがある。本発明は、前記縮合多環複素環化合物をリチウム二次電池用正極材料中に含有させることにより、効果的かつ電解液の種類に無関係に高温サイクル特性の改善を可能にしたものである。

20

【 0 0 1 4 】

本発明において用いられる縮合多環複素環を構成する環の一部としてイミダゾール環又はイミダゾリン環を有し、かつ環の構成要素に窒素原子を3以上含む縮合多環複素環化合物は、異性体が存在する場合、特定の異性体に限定されない。

本発明において用いられる縮合多環複素環化合物の縮合多環複素環を構成する環数は、好ましくは2～4個、特に好ましくは2～3個である。発明において用いられる縮合多環複素環化合物の縮合多環複素環の構成要素としての窒素原子数は3個以上であり、好ましくは10個以下、より好ましくは7個以下であり、特に好ましくは3～4個である。なお、本発明において用いる縮合多環複素環化合物の分子量としては、好ましくは110以上、より好ましくは120以上であり、好ましくは1000以下、より好ましくは600以下である。

30

具体的な化合物としては、好ましくはプリンもしくはプリン誘導体が挙げられる。これらの特定の窒素含有縮合多環複素環化合物は、一般に毒性が低く、また粉体状のものが多いため、正極活物質との混合に際してはとりわけ取り扱い性が容易であり、製造コストも低いという利点がある。

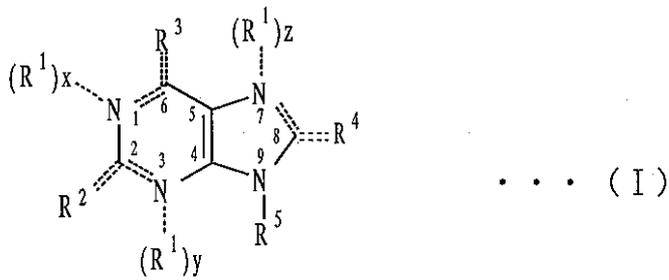
【 0 0 1 5 】

ここで、上記縮合多環複素環化合物として、その具体例の1つとして下記一般式(I)

40

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】



【 0 0 1 7 】

(上記一般式 (I) 中、 x 、 y 、 z はそれぞれ独立して 0 又は 1 を表す。 x が 0 の場合は 1 - 6 位間の二重破線は二重結合を表し、1 位の N と $(R^1)_x$ 間に結合は存在せず、6 位の C と R^3 間の二重破線は単結合を表し、 x が 1 の場合は 1 - 6 位間の二重破線は単結合を表し、1 位の N と $(R^1)_x$ 間の破線は単結合を表し、6 位の C と R^3 間の二重破線は二重結合を表す。 y が 0 の場合は 2 - 3 位間の二重破線は二重結合を表し、3 位の N と $(R^1)_y$ 間に結合は存在せず、2 位の C と R^2 間の二重破線は単結合を表し、 y が 1 の場合は 2 - 3 位間の二重破線は単結合を表し、3 位の N と $(R^1)_y$ 間の破線は単結合を表し、2 位の C と R^2 間の二重破線は二重結合を表す。 z が 0 の場合は 7 - 8 位間の二重破線は二重結合を表し、7 位の N と $(R^1)_z$ 間に結合は存在せず、8 位の C と R^4 間の二重破線は単結合を表し、 z が 1 の場合は 7 - 8 位間の二重破線は単結合を表し、7 位の N と $(R^1)_z$ 間の破線は単結合を表し、8 位の C と R^4 間の二重破線は二重結合を表す。 R^1 は各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基 (メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基等) を表す。 R^2 は、 y が 0 の場合、水素原子、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基 (メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基等)、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基 (フラン環、ジヒドロフラン環、テトラヒドロフラン環、ピラン環、ジヒドロピラン環、テトラヒドロピラン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、クロメン環、クロマン環、イソクロマン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリジンオキシド環、ピペリジン環、ピラジン環、ピペラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、イソインドリン環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、プリン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、オキサゾール環、オキサゾリジン環、イソキサゾール環、イソキサゾリジン環、チアゾール環、チアゾリジン環、イソチアゾール環、イソチアゾリジン環、ジオキサン環、ジチアン環、ジチイン環、トリチアン環、モルホリン環、チオモルホリン環等の酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子を 1 ~ 4 個有し、環を構成する総原子数が 5 ~ 10 の複素環の残基) を表し、 y が 1 の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^3 は、 x が 0 の場合、水素原子、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基 (メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基

10

20

30

40

50

等)、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基(R^2 で例示したものと同様)を表し、 x が1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^4 は、 z が0の場合、水素原子、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メトキシル基、炭素数1~3の低級アルキル基(メチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -プロピル基等)、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、スルファモイル基、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、ホスホン酸基若しくはその塩、又は複素環残基(R^2 で例示したものと同様)を表し、 z が1の場合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^5 は水素原子、炭素数1~3の低級アルキル基(メチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -プロピル基等)、又は糖残基(ペントース、デオキシペントース等)を表す。)で表される化合物が挙げられる。

10

【0018】

20

好ましくは、プリン、1H-プリン-6-アミン(アデニン)、9-β-D-リボフラノシル-9H-プリン-6-アミン(アデノシン)、1,7-ジヒドロ-6H-プリン-6-チオン(6-メルカプトプリン)、7,9-ジヒドロ-8H-プリン-8-チオン、2-アミノ-1,7-ジヒドロ-6H-プリン-6-チオン(チオグアニン)、2-クロロ-1H-プリン(2-クロロプリン)、6-クロロ-1H-プリン(6-クロロプリン)、2,6,8-トリヒドロキシプリン(尿酸)、2-アミノ-1,7-ジヒドロ-6H-プリン-6-オン(グアニン)、2-アミノ-9-β-D-リボフラノシル-9H-プリン-6(1H)-オン(グアノシン)、3,7-ジヒドロ-1H-プリン-2,6-ジオン(キサンチン)、1,7-ジヒドロ-6H-プリン-6-オン(ヒポキサンチン)、3,7-ジヒドロ-1,3-ジメチル-1H-プリン-2,6-ジオン(テオフィリン)、3,7-ジヒドロ-3,7-ジメチル-1H-プリン-2,6-ジオン(テオブロミン)、3,7-ジヒドロ-1,3,7-トリメチル-1H-プリン-2,6-ジオン(カフェイン)等が挙げられる。

30

【0019】

上記縮合多環複素環化合物は、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。該縮合多環複素環化合物に関しては、置換基を選択することにより誘導体の窒素原子の電子密度を任意に変化させて、その反応性を調節することができる。また、上記プリン及びプリン誘導体の内、プリン、フルオロプリン、クロロプリン、プロモプリン、ヨードプリン、メルカプトプリン、テオブロミン、テオフィリン、カフェインが特に好ましく、これらの内、プリン、クロロプリン、メルカプトプリン、カフェインが最も好ましい。

40

【0020】

また、本発明で用いる縮合多環複素環化合物の構造としては、複素環を構成する原子の置換基(官能基)が立体障害性の低い基を持つものが好ましく、更に複素環を構成する炭素原子の置換基(官能基)としてはハロゲン原子やカルコゲン原子から形成された基を持つものが好ましい。

上記縮合多環複素環化合物の使用量は、リチウム遷移金属酸化物に対して、通常0.001モル%以上、好ましくは0.001モル%以上、さらに好ましくは0.1モル%以上であり、また、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。使用量が多くなると放電容量や高温サイクル特性が低下する可能性があ

50

り、逆に少なくなると高温サイクル向上効果を得難くなる可能性がある。

【0021】

リチウム遷移金属酸化物を含む正極材料中に本発明で使用する縮合多環複素環化合物を存在させるには、例えば物理混合の外、表面処理により活物質粒子表面に縮合多環複素環化合物の被膜を形成させる方法を採用することができる。ただし、熱処理等による被覆は前記縮合多環複素環化合物が損失したり、変質する可能性が高く、目的とする効果を失ってしまう恐れがある。一方、物理混合は、簡便な添加法であり、かつ変質の影響がなく、本来の効果を十分に発揮しうる点で好ましい。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。複数の物質をかき混ぜて正極材料中に縮合多環複素環化合物を分散させたものが好ましく、均一に分散されていることが好ましい。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。また正極材料中に有効に留まらせるために、電解液に溶解しにくいものが好ましい。

10

【0022】

本発明において、リチウムマンガン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。用いられるリチウム遷移金属酸化物は、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。リチウム遷移金属酸化物中に使用される遷移金属としては、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、バナジウム、チタン、銅等を挙げることができる。好ましくは、マンガン、ニッケル、コバルトであり、特に好ましくはマンガン、ニッケルであり、最も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。好ましいリチウム遷移金属としては、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムクロム酸化物、リチウムバナジウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウム銅酸化物等を挙げることができる。具体的な組成式としては、例えば一般式 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiCrO_2$ 、 $Li_{1+x}V_3O_8$ 、 LiV_2O_4 、 $LiTi_2O_4$ 、 Li_2CuO_2 、 $LiCuO_2$ で表されるような化合物等を挙げることができる。本発明の効果が顕著である点で、好ましくはリチウムマンガン酸化物、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酸化物である。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。さらに、リチウム遷移金属酸化物の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。

20

30

【0023】

本発明で使用するリチウム遷移金属酸化物としては、特定の遷移金属をベースとして、該遷移金属サイトの一部が他の元素で置換されているのが好ましい。その結果、結晶構造の安定性を向上させることができ、これと前記縮合多環複素環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。

【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。

40

【0025】

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

50

にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0026】

本発明で用いるリチウム遷移金属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 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 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】

本願発明で用いるリチウム遷移金属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、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。

【0028】

本発明の正極材料は、リチウム二次電池の正極に使用することができる。

本発明の正極は、上記正極材料とバインダーとを有する。好ましくは、正極は、正極集電体と、正極材料とバインダーとを含有する正極層とからなる。正極層中のリチウム遷移金属酸化物と縮合多環複素環化合物とは、分散して存在させるのが、本発明の効果を十分に発揮しうる点で好ましい。このような正極層は、リチウム遷移金属酸化物、前記縮合多環複素環化合物、後述の結着剤(バインダー)及び必要に応じて導電剤を溶媒でスラリー化したものを正極集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。スラリー調製前に、事前にリチウム遷移金属酸化物と前記縮合多環複素環化合物とを物理混合しておくこともできる。

【0029】

正極中には、 LiFePO_4 等のように、リチウム遷移金属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。

【0030】

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。

【0031】

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

10

20

30

40

50

することがある。

【0032】

また、スラリー溶媒としては、通常はバインダーを溶解あるいは分散する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。

【0033】

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。

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。

【0034】

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。

本発明のリチウム二次電池は、リチウム遷移金属酸化物を活物質として用いた正極と、負極と、電解質層とを有する。そして、正極、負極及び電解質層の少なくとも1つに前記縮合多環式複素環化合物が含まれてなる。その結果、高温環境下でも優れた特性を有するリチウム二次電池とすることができる。使用する縮合多環式複素環化合物や正極活物質、正極については、前記同様である。

【0035】

前記縮合多環複素環化合物は、正極活物質-電解液界面における劣化反応の効果的抑制と共に、電解液自身や負極表面に対する安定化剤としても作用すると考えられるため、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。この好ましい態様は、前記本発明の正極材料を含む正極を使用したリチウム二次電池と捉えることができる。従って、該好ましい態様における前記縮合多環複素環化合物とリチウム遷移金属との量比等は前記同様である。

【0036】

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合金などのリチウム合金であっても良いが、より安全性の高いリチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が好ましい。

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、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

【0037】

更に、 SnO 、 SnO_2 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M} = \text{Hg}$ 、 P 、 B 、 Si 、 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。

なお、これらの中から選ばれる2種以上の混合物として用いてもよい。

【0038】

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やスラリー溶媒としては、正極で使用され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。

【 0 0 3 9 】

正極と負極との間にセパレーターを使用する場合は、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、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。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの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。

【 0 0 4 0 】

ポリエチレン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。

10

【 0 0 4 1 】

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-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、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。

20

【 0 0 4 2 】

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。

30

【 0 0 4 3 】

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 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。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。

40

【 0 0 4 4 】

高分子固体電解質を使用する場合にも、この高分子に公知のものを用いることができ、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、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン等が好まし

50

く使用され、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。

【0045】

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 、 $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Al, Sc, Y, La$)、 $Li_{0.5-3x}RE_{0.5+x}TiO_3$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm$) 等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9 LiI - 34.1 Li_2O - 61 B_2O_5$ 、 $33.3 Li_2O - 66.7 SiO_2$ 等の酸化物ガラスや $0.45 LiI - 0.37 Li_2S - 0.26 B_2S_3$ 、 $0.30 LiI - 0.42 Li_2S - 0.28 SiS_2$ 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1種以上のものを用いることができる。

10

【0046】

【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。

実施例1

リチウム遷移金属酸化物として $Li_{1.04}Mn_{1.85}Al_{0.11}O_4$ 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酸化物を使用し、これにプリンをリチウムマンガン酸化物に対して1モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。なお、ここで用いたリチウムマンガン酸化物のBET比表面積は $0.9 m^2/g$ 、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 $7.4 \mu m$ であった。

20

【0047】

実施例2

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を使用し、これに6-クロロプリンをリチウムマンガン酸化物に対して1モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。

実施例3

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を使用し、これに6-メルカプトプリンをリチウムマンガン酸化物に対して1モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。

【0048】

実施例4

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を使用し、これにカフェインをリチウムマンガン酸化物に対して1モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。

30

実施例5

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を使用し、これに尿酸をリチウムマンガン酸化物に対して1モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。

【0049】

比較例1

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を、そのまま正極材料としたこと、即ち、複素環式化合物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)

40

以下の方法で本発明の実施例、比較例の電池評価を行った。

【0050】

1. 正極の作成と容量確認

正極材料を75重量%、アセチレンブラックを20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、 $9 mm$ 、 $12 mm$ のポンチで打ち抜いた。この際全体重量は各々約 $8 mg$ 、約 $18 mg$ になるように調整した。これをAlのエキスパンドメタルに圧着して正極とした。

【0051】

次に、正極の容量を確認した。

即ち、 $9 mm$ に打ち抜いた前記正極を試験極、Li金属を対極として電池セルを組んだ

50

。この電池セルに $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 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 4.35 V で行い、ついで $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 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 $Q_s(C) (\text{mAh} / \text{g})$ 、初期放電容量を $Q_s(D) (\text{mAh} / \text{g})$ とした。

【0052】

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 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 ($d_{0.02} = 3.35$) 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 $92.5 : 7.5$ 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 $20 \mu\text{m}$ 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、 12 mm に打ち抜き、 $0.5 \text{ ton} / \text{cm}^2$ でプレス処理をしたものを負極とした。

【0053】

なお、この負極を試験極、 Li 金属を対極として電池セルを組み、 $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流で負極に Li 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 $Q_f (\text{mAh} / \text{g})$ 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 12 mm 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 $25 \mu\text{m}$ 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、 $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を溶解させた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。

【0054】

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

【0055】

【数1】

$$\text{正極活物質質量} [g] / \text{負極活物質質量} [g] = (Q_f / 1.2) / Q_s(C)$$

となるよう設定した。

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 $1 C$ を

【0056】

【数2】

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

と設定し、以下の試験を行った。

まず室温で定電流 $0.2 C$ 充放電 2 サイクルおよび定電流 $1 C$ 充放電 1 サイクルを行い、次に 50°C の高温で定電流 $0.2 C$ 充放電 1 サイクル、ついで定電流 $1 C$ 充放電 100 サイクルの試験を行った。なお充電上限は 4.2 V 下限電圧は 3.0 V とした。

【0057】

この時 50°C での $1 C$ 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、

【0058】

【数3】

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

とし、この値で電池の高温特性を比較した。

実施例及び比較例における、 50°C での $1 C$ 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。

【0059】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 - 1

	初期放電容量 (50°C、1C)	高温サイクル容量維持率 (50°C、1C)
実施例 1	96 mAh/g	83 %
実施例 2	96 mAh/g	83 %
実施例 3	91 mAh/g	85 %
実施例 4	78 mAh/g	99 %
実施例 5	85 mAh/g	87 %
比較例 1	88 mAh/g	75 %

10

【0060】

また、実施例 1 乃至 4、並びに比較例 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。

20

実施例と比較例とを比較すると、本発明の規定する縮合多環複素環化合物を添加することによって高温でのサイクル特性が向上することが分かる。

【0061】

【発明の効果】

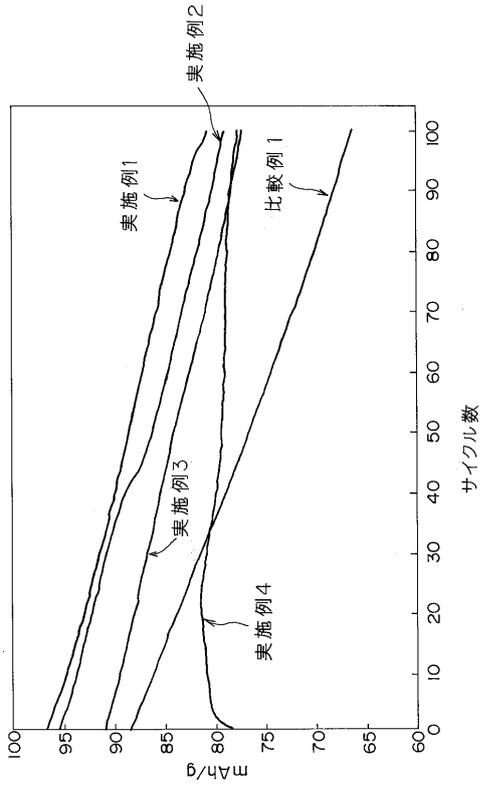
本発明により、容量、サイクル特性に優れ、安全性や生産性に優れた電池に使用できる正極材料を提供することができる。特に、高温でのサイクル特性を向上させることができる。

【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。

30

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-263028(JP,A)
特開平10-027615(JP,A)
特開昭63-225475(JP,A)
特開平11-067272(JP,A)
特開平06-096770(JP,A)
特開昭54-035329(JP,A)
特開平09-082293(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- H01M 4/13~4/1399
H01M 4/36~4/62
H01M 10/05~10/0587