

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4993891号  
(P4993891)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int. Cl. F 1  
H 0 1 M 4 / 5 2 ( 2 0 1 0 . 0 1 ) H O 1 M 4 / 5 2 1 0 2

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-276611 (P2005-276611)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成17年9月22日(2005.9.22)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(65) 公開番号	特開2007-87820 (P2007-87820A)	(74) 代理人	100098305 弁理士 福島 祥人
(43) 公開日	平成19年4月5日(2007.4.5)	(72) 発明者	武田 勝利 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20年6月11日(2008.6.11)	(72) 発明者	古賀 英行 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
		(72) 発明者	佐和田 博 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】

正極活物質を含み、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極と、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極と、非水電解質とを備え、

前記正極活物質は、リチウム、アルカリ金属および遷移金属を含む複合酸化物からなり、

前記複合酸化物は、 $Li_{2-x}A_xMnO_3$  (但し、AはNa又はKであり、且つ、AがNaである場合xは0より大きく0.5以下であり、AがKである場合xは0より大きく0.3以下である。)を含む、ことを特徴とする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、正極、負極および非水電解質からなる非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質を使用し、例えばリチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池が多く利用されている。

【0003】

このような非水電解質二次電池において、一般に正極としてニッケル酸リチウム(Li

NiO<sub>2</sub> )、コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub> ) 等の層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が用いられ、負極としてリチウムの吸蔵および放出が可能な炭素材料、リチウム金属、リチウム合金等が用いられている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0004】

また、非水電解質として、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF<sub>4</sub> )、六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub> ) 等の電解質塩を溶解させたものが使用されている。

【0005】

近年、このような非水電解質二次電池が携帯用機器の電源等として使用されているが、携帯機器の多機能化による消費電力の増加に伴って、さらに高いエネルギー密度を得ることが可能な非水電解質二次電池の開発が望まれている。

10

【0006】

上記 LiCoO<sub>2</sub> 等と類似した層状構造を有する材料として、Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> 系結晶 (M は 4 価の遷移金属である) がある。この Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> 系結晶はリチウム含有量が高いことから高容量の正極材料として期待されており、各研究機関において研究が進められている。上記 4 価の遷移金属として、安価なマンガン (Mn) を用いた Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> によれば、理論容量として 459mAh/g を得ることができる。

【特許文献 1】特開 2003 - 151549 号公報

【非特許文献 1】C.S.Johnson et al, Electrochem.Commun.6, (2004)1085

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> は高容量の正極材料として期待されている一方、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> を正極に用いた場合の充放電試験の結果から、充放電効率および容量維持率が低いことが課題となっている (例えば、非特許文献 1 参照)。なお、上記充放電効率 (%) は、充電容量密度に対する放電容量密度の比率により定義され、上記容量維持率 (%) は、1 サイクル目の放電容量密度に対する所定サイクル (例えば 10 サイクル) 時の放電容量密度の比率により定義される。

【0008】

上記課題の要因は、充電過程において Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> を含む正極から放出されたリチウムイオンが、放電過程においてその一部が正極に吸蔵されないためである。そして、充放電サイクルが長くなるにつれ、吸蔵されないリチウムイオンの量は増加する。その結果、充放電効率および容量維持率がさらに低下する。

30

【0009】

本発明の目的は、充放電効率および容量維持率を向上することが可能な非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を含み、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極と、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極と、非水電解質とを備え、正極活物質は、リチウム、アルカリ金属および遷移金属を含む複合酸化物からなり、複合酸化物は、 $Li_{2-x}A_xMnO_3$  (但し、A は Na 又は K であり、且つ、A が Na である場合 x は 0 より大きく 0.5 以下であり、A が K である場合 x は 0 より大きく 0.3 以下である。)を含むものである。

40

【0011】

本発明に係る非水電解質二次電池においては、リチウム、アルカリ金属および遷移金属を含む複合酸化物を正極活物質として用いる。この複合酸化物は、層状構造を有する Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> 中のリチウムを、リチウムのイオン半径よりも大きいイオン半径を有するアルカリ金属で置換することにより得ることができる。

【0012】

50

このような複合酸化物を用いることにより、正極活物質における層間が広がり、放電過程においてリチウムイオンが正極活物質に吸蔵されやすくなる。これにより、容量維持率および充放電効率を向上することが可能となる。

【0014】

この場合、 $x$ を0.5よりも大きくした場合に、アルカリ金属が正極活物質中のリチウムと置換されず、アルカリ金属の化合物が不純物として分離してしまうことを防止することができる。それにより、良好な充放電特性を得ることができる。

【0015】

アルカリ金属がナトリウムである場合、安価なナトリウムを用いることにより正極の低コスト化を図ることができる。

10

【0016】

アルカリ金属がカリウムである場合、安価なカリウムを用いることにより正極の低コスト化を図ることができる。

【0017】

また、 $x$ を0.3よりも大きくした場合に、カリウムが正極活物質中のリチウムと置換されず、カリウム化合物が不純物として分離してしまうことを防止することができる。それにより、良好な充放電特性を得ることができる。

【0018】

遷移金属がマンガンである場合、正極活物質の結晶構造が安定化される。それにより、良好な充放電特性を得ることができる。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、正極活物質における層間が広がり、放電過程においてリチウムイオンが正極活物質に吸蔵されやすくなる。これにより、容量維持率および充放電効率を向上することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本実施の形態に係る非水電解質二次電池について図面を参照しながら説明する。

【0021】

本実施の形態に係る非水電解質二次電池は、作用極（以下、正極と称する）、対極（以下、負極と称する）および非水電解質により構成される。

30

【0022】

なお、以下に説明する各種材料および当該材料の厚さおよび濃度等は以下の記載に限定されるものではなく、適宜設定することができる。

【0023】

（1）正極の作製

本実施の形態では、層状構造を有する  $Li_2MO_3$  中のリチウムを、リチウムのイオン半径よりも大きいイオン半径を有するアルカリ金属で置換することにより得た  $Li_{2-x}A_xMO_3$  を正極活物質として用いる。

【0024】

この  $Li_{2-x}A_xMO_3$  においては、 $0 < x < 0.5$  を満たし、 $A$  はリチウム ( $Li$ ) のイオン半径よりも大きいイオン半径を有するアルカリ金属であり、 $M$  は価数が4価となり得る遷移金属である。

40

【0025】

なお、上記  $M$  で示される4価となり得る遷移金属の例としては、マンガン ( $Mn$ )、モリブデン ( $Mo$ )、チタン ( $Ti$ )、白金 ( $Pt$ )、イリジウム ( $Ir$ )、およびルテニウム ( $Ru$ ) 等が挙げられる。

【0026】

また、コバルト ( $Co$ ) およびニッケル ( $Ni$ ) 等の3価となり得る遷移金属と、バナジウム ( $V$ )、ニオブ ( $Nb$ ) およびタンタル ( $Ta$ ) 等の5価となり得る遷移金属とを

50

2種以上組み合わせることにより、これらの遷移金属の平均の価数が4価となり得るのであれば、上記材料を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

上記Aで示されるアルカリ金属としては、安価なナトリウム(Na)またはカリウム(K)を用いることが好ましい。

【0028】

アルカリ金属としてナトリウムを用いた場合の正極活物質  $Li_{2-x}Na_xMO_3$  においては、 $0 < x < 0.5$  とすることが好ましい。これは、 $x$  を  $0.5$  よりも大きくすると、ナトリウムが  $Li_2MnO_3$  中のリチウムと置換されず、ナトリウム化合物が不純物として分離してしまうためである。

10

【0029】

また、アルカリ金属としてカリウムを用いた場合の正極活物質  $Li_{2-x}K_xMO_3$  においては、 $0 < x < 0.3$  とすることが好ましい。これは、 $x$  を  $0.3$  よりも大きくすると、カリウムが  $Li_2MnO_3$  中のリチウムと置換されず、カリウム化合物が不純物として分離してしまうためである。

【0030】

上記正極活物質を含む正極を作製する際に添加する導電剤は、導電性に優れた正極活物質を用いる場合には特に必要はないが、導電性の低い正極活物質を用いる場合には、導電剤を添加することが好ましい。

【0031】

導電剤としては、導電性を有する材料であればよく、特に導電性に優れている酸化物、炭化物、窒化物および炭素材料の少なくとも1種を用いることができる。

20

【0032】

導電性に優れた酸化物の例としては、酸化スズおよび酸化インジウム等が挙げられる。導電性に優れた炭化物の例としては、炭化チタン(TiC)、炭化タンタル(TaC)、炭化ニオブ(NbC)、炭化ジルコニウム(ZrC)および炭化タングステン(WC)等が挙げられる。

【0033】

また、導電性に優れた窒化物の例としては、窒化チタン(TiN)、窒化タンタル(TaN)、窒化ニオブ(NbN)および窒化タングステン(WN)等が挙げられる。導電性に優れた炭素材料の例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラックおよび黒鉛等が挙げられる。

30

【0034】

なお、導電剤の添加量が少ないと、正極における導電性を十分に向上させることが困難となる一方、導電剤の添加量が多いと、正極に含まれる正極活物質の割合が少なくなるため、高いエネルギー密度が得られなくなる。したがって、導電剤の添加量は、正極の全体の0~30重量%の範囲とし、好ましくは0~20重量%の範囲とし、より好ましくは0~10重量%の範囲とする。

【0035】

また、正極を作製する際に添加する結着剤(バインダー)は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシサイド、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンラバーおよびカルボキシメチルセルロース等からなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。

40

【0036】

なお、結着剤の添加量が多いと、正極に含まれる正極活物質の割合が少なくなるため、高いエネルギー密度が得られなくなる。したがって、結着剤の添加量は、正極の全体の0~30重量%の範囲とし、好ましくは0~20重量%の範囲とし、より好ましくは0~10重量%の範囲とする。

【0037】

50

## (2) 非水電解質の作製

非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させたものを用いることができる。

## 【0038】

非水溶媒としては、通常電池用の非水溶媒として用いられる環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等およびこれらの組合せからなるものが挙げられる。

## 【0039】

環状炭酸エステルとしては、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等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能で、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

10

## 【0040】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能である。

## 【0041】

エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。環状エーテル類としては、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

20

## 【0042】

鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

30

## 【0043】

ニトリル類としては、アセトニトリル等が挙げられ、アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

## 【0044】

本実施の形態における電解質塩としては、従来の非水電解質二次電池の電解質塩として一般的に使用されているものを用いることができる。

## 【0045】

電解質塩の具体例としては、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$  およびジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム等からなる群から選択される非水溶媒に可溶性の過酸化物でない安全性の高いものを用いる。なお、上記電解質塩のうち1種を用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

## 【0046】

本実施の形態では、非水電解質として、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30:70の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を1mol/lの濃度になるように添加したものを用いる。

50

## 【0047】

## (3) 負極の構成

本実施の形態では、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な材料を用いる。この材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、黒鉛等の炭素材料および珪素(Si)等が挙げられる。

## 【0048】

## (4) 非水電解質二次電池の作製

上記の正極、負極および非水電解質を用いて、以下に示すように、非水電解質二次電池を作製する。

## 【0049】

図1は、本実施の形態に係る非水電解質二次電池の試験セルの概略説明図である。

10

## 【0050】

図1に示すように、不活性雰囲気下において上記正極1にリードを取り付けるとともに、例えばリチウム金属からなる上記負極2にリードを取り付ける。

## 【0051】

次に、正極1と負極2との間にセパレータ4を挿入し、セル容器10内に正極1、負極2および例えばリチウム金属からなる参照極3を配置する。そして、セル容器10内に上記非水電解質5を注入することにより試験セルとしての非水電解質二次電池を作製する。

## 【0052】

## (5) 本実施の形態における効果

本実施の形態においては、層状構造を有する $Li_2MO_3$ 中のリチウムを、リチウムのイオン半径よりも大きいイオン半径を有するアルカリ金属で置換することにより得た $Li_{2-x}A_xMO_3$ を正極活物質として用いる。それにより、正極活物質における層間が広がり、放電過程においてリチウムイオンが正極活物質に吸蔵されやすくなる。これにより、容量維持率および充放電効率を向上することが可能となる。

20

## 【実施例】

## 【0053】

## (a) 実施例1

正極活物質の出発原料として、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )、炭酸マンガン( $MnCO_3$ )、および炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )を用いた。

30

## 【0054】

本例では、上記の炭酸リチウム、炭酸マンガン、および炭酸ナトリウムを混合することにより、 $Li_{2-x}Na_xMnO_3$ における $x$ が0.1、0.3および0.5となる場合の計3種の正極活物質の粉末を生成した。

## 【0055】

そして、生成した3種の正極活物質の粉末をそれぞれペレット(小粒)状に成型した。その後、これらの各正極活物質に対して650の空気雰囲気中で10時間仮焼成を行い、700の空気雰囲気中で20時間本焼成を行った。

## 【0056】

次に、本焼成を行うことにより得た各正極活物質をXRD(X線回折装置)により測定した。

40

## 【0057】

図2は、実施例1の各正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

## 【0058】

なお、図2には、 $x$ の値が異なる3種( $x=0.1$ 、 $0.3$ および $0.5$ )の各正極活物質のXRDの測定結果が示されているとともに、約6000種類の無機化合物および有機化合物のX線回折データが収録されているJCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)において、結晶系(結晶構造)が空間群 $C2/c$ に帰属される $Li_2MnO_3$ のX線回折データ、およびナトリウム化合物である $Na_{0.7}MnO_{2.05}$ のX線回折データが示されている。

50

## 【0059】

図2に示すXRD測定の結果、本焼成により得た各正極活物質が $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と同様な空間群 $C2/c$ に帰属される結晶系を有していることがわかった。

## 【0060】

また、図2のXRD測定結果から、 $x = 0.1$ および $0.3$ の場合における正極活物質の格子定数を計算により算出した。算出結果を表1に示す。

## 【0061】

## 【表1】

ナトリウム量	a [Å]	b [Å]	c [Å]
x = 0.1	4.9267	8.5080	9.6279
x = 0.3	4.9308	8.5003	9.6592

10

## 【0062】

表1に示すように、正極活物質におけるナトリウムの量が増加するに伴い、一部を除いて格子定数も増加していることから、正極活物質におけるリチウムがナトリウムで置換されていることがわかった。

## 【0063】

$x = 0.5$ の場合における正極活物質のXRD測定結果においては、回折角 $2\theta$ が $15^\circ \sim 16^\circ$ 付近に不純物としてナトリウム化合物のX線のピークが大きくなった。これは、ナトリウムの一部が正極活物質中のリチウムと置換されず、ナトリウム化合物が不純物として分離したためであると考えられる。

20

## 【0064】

## (b) 実施例2

正極活物質の出発原料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )、および炭酸カリウム( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )を用いた。

## 【0065】

本例では、上記の炭酸リチウム、炭酸マンガン、および炭酸カリウムを混合することにより、 $\text{Li}_{2-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ における $x$ が $0.1$ 、 $0.3$ および $0.5$ となる場合の計3種の正極活物質の粉末を生成した。

## 【0066】

そして、生成した3種の正極活物質の粉末をそれぞれペレット(小粒)状に成型した。その後、これらの各正極活物質に対して $650^\circ\text{C}$ の空気雰囲気中で10時間仮焼成を行い、 $700^\circ\text{C}$ の空気雰囲気中で20時間本焼成を行った。

30

## 【0067】

次に、本焼成を行うことにより得た各正極活物質をXRD(X線回折装置)により測定した。

## 【0068】

図3は、実施例2の各正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

## 【0069】

なお、図3には、 $x$ の値が異なる3種( $x = 0.1$ 、 $0.3$ および $0.5$ )の各正極活物質のXRDの測定結果が示されているとともに、JCPDSにおける結晶系(結晶構造)がカリウム化合物である $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ および $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ の各X線回折データが示されている。

40

## 【0070】

図3に示すXRD測定の結果、本焼成により得た各正極活物質が $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と同様な空間群 $C2/c$ に帰属される結晶系を有していることがわかった。

## 【0071】

また、図3のXRD測定結果から、 $x = 0.1$ および $0.3$ の場合における正極活物質の格子定数を計算により算出した。算出結果を表2に示す。

## 【0072】

50

【表 2】

カリウム量	a [Å]	b [Å]	c [Å]
x = 0.1	4.9288	8.4955	9.6323
x = 0.3	4.9321	8.5109	9.6516

## 【0073】

表 2 に示すように、正極活物質におけるカリウムの量が増加するに伴い、格子定数も増加していることから、正極活物質におけるリチウムがカリウムで置換されていることがわかった。

## 【0074】

x = 0.5 の場合における正極活物質の XRD 測定結果においては、回折角  $2\theta$  が  $30^\circ \sim 40^\circ$  付近に不純物としてカリウム化合物の X 線のピークが大きくなった。これは、カリウムの一部が正極活物質中のリチウムと置換されず、カリウム化合物が不純物として分離したためであると考えられる。

## 【0075】

## (c) 比較例

比較例では、正極活物質の出発原料として、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) および炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) を用い、これらの炭酸リチウムおよび炭酸マンガンをも 1 : 1 のモル数の比で混合することにより、正極活物質として  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を生成した。

## 【0076】

そして、生成した上記正極活物質の粉末をペレット状に成型した。その後、この正極活物質に対して  $500^\circ\text{C}$  の空気雰囲気中で 10 時間仮焼成を行い、 $500^\circ\text{C}$  の空気雰囲気中で 20 時間本焼成を行った。

## 【0077】

本焼成を行うことにより得た正極活物質を XRD (X 線回折装置) により測定した。

## 【0078】

図 4 は、比較例の正極活物質の XRD 測定の測定結果を示したグラフである。なお、図 4 には、JCPDS における結晶系 (結晶構造) が空間群  $C2/c$  に帰属される  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の X 線回折データが示されている。

## 【0079】

図 4 に示す XRD 測定の結果、本焼成により得た正極活物質が  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と同様な空間群  $C2/c$  に帰属される結晶系を有していることがわかった。

## 【0080】

## (d) 実施例 3

## (d-1) 非水電解質二次電池の作製

実施例 1 および 2、ならびに比較例で作製した各正極活物質を用いて、以下のように各正極 1 をそれぞれ作製した。

## 【0081】

実施例 1 および 2、ならびに比較例で得た 80 重量%の正極活物質、10 重量%の導電剤のアセチレンブラックおよび 10 重量%の結着剤のポリフッ化ビニリデンを混合することにより各正極材料をそれぞれ得た。

## 【0082】

これらの各正極材料を N-メチル-2-ピロリドン溶液に混合することにより正極合剤としてのスラリーをそれぞれ作製した。

## 【0083】

続いて、ドクターブレード法により、作製したスラリーを正極集電体上に塗布した後、 $110^\circ\text{C}$  の真空中で乾燥させることにより正極活物質層をそれぞれ形成した。そして、正極活物質層を形成しなかった正極集電体の領域上に正極タブを取り付けることにより正極 1 をそれぞれ得た。なお、負極 2 および参照極 3 には、所定の大きさのリチウム金属を用いた。

10

20

30

40

50

## 【0084】

また、非水電解質5として、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30:70の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウムを1mol/lの濃度になるように添加したものをを用いた。

## 【0085】

以上の正極1、負極2、参照極3および非水電解質5を用いて、上記実施の形態(図1)に基づいて非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

## 【0086】

## (d-2) 充放電試験の実施

実施例1および2で作製した正極活物質を用いた非水電解質二次電池(以下、実施例1および実施例2の非水電解質二次電池と呼ぶ)において、0.1Itの定電流で参照極3を基準とする正極1の電位が5.0Vに達するまで充電を行った後、上記電位が2.0Vに達するまで放電を行うサイクルを10サイクル実施した。

10

## 【0087】

また、比較例で作製した正極活物質を用いた非水電解質二次電池(以下、比較例の非水電解質二次電池と呼ぶ)において、0.1Itの定電流で参照極3を基準とする正極1の電位が5.0Vに達するまで充電を行った後、上記電位が2.5Vに達するまで放電を行うサイクルを10サイクル実施した。

## 【0088】

なお、定格容量が1時間で完全に放電されるときに電流値を定格電流と呼び、1.0Cで表記され、これをSI(System International)単位系で表すと、1.0Itとなる。

20

## 【0089】

## (d-3) 充放電試験の評価

図5は、実施例1の非水電解質二次電池の正極活物質におけるxが0.1である場合の充放電特性を示すグラフであり、図6は、実施例1の非水電解質二次電池の正極活物質におけるxが0.3である場合の充放電特性を示すグラフであり、図7は、実施例1の非水電解質二次電池の正極活物質におけるxが0.5である場合の充放電特性を示すグラフである。

## 【0090】

また、図8は、実施例2の非水電解質二次電池の正極活物質におけるxが0.1である場合の充放電特性を示すグラフであり、図9は、実施例2の非水電解質二次電池の正極活物質におけるxが0.3である場合の充放電特性を示すグラフである。

30

## 【0091】

さらに、図10は、比較例の非水電解質二次電池の充放電特性を示すグラフである。

## 【0092】

図5~図10においては、充放電特性を示す指標として、図中(黒丸)印で示される容量維持率(%)、および図中(黒四角)印で示される充放電効率(%)を用いた。なお、容量維持率は、1サイクル目の放電容量密度に対する所定サイクル時の放電容量密度の比率により定義され、充放電効率は、所定サイクル時の充電容量密度に対する放電容量密度の比率により定義される。

40

## 【0093】

図5~図7に示すように、実施例1の非水電解質二次電池の各試験結果においては、10サイクル後における容量維持率が79.4%~98.2%となり、高い容量維持率を確保することができたとともに、92.5%~93.9%の高い充放電効率を確保することができた。

## 【0094】

これらは、 $Li_2MnO_3$ 中のリチウムがナトリウムで置換されることにより、充電過程において $Li_2MnO_3$ を含む正極から放出されたりリチウムイオンが、放電過程においてその一部が正極に吸蔵されないことが抑制されたためである。

## 【0095】

50

ここで、 $x = 0.5$ である場合の $Li_{2-x}Na_xMnO_3$ においては、図2で述べたように、不純物としてのナトリウム化合物が存在するが、図7からわかるように、充放電特性は悪くない。しかしながら、さらにナトリウムの量が増加すれば、充放電特性は悪化すると考えられることから、 $Li_{2-x}Na_xMnO_3$ においては、 $0 < x < 0.5$ であることが好ましいことがわかった。

【0096】

続いて、図8および図9に示すように、実施例2の非水電解質二次電池の各試験結果においては、10サイクル後における容量維持率が113.3%~118.6%となり、実施例1よりも高い容量維持率を確保することができたとともに、実施例1よりも高い92.6%~95.2%の充放電効率を確保することができた。

10

【0097】

これらは、上述と同様に、 $Li_2MnO_3$ 中のリチウムがカリウムで置換されることにより、充電過程において $Li_2MnO_3$ を含む正極から放出されたりチウムイオンが、放電過程においてその一部が正極に吸蔵されないことが抑制されたためである。

【0098】

なお、 $x = 0.5$ である場合の $Li_{2-x}K_xMnO_3$ においては、図3で述べたように、不純物としてのカリウム化合物が多く存在する。その結果、充放電をほとんど行うことができなかった。この結果から、 $Li_{2-x}K_xMnO_3$ においては、 $0 < x < 0.3$ であることが好ましいことがわかった。

【0099】

20

一方、図10に示すように、比較例の非水電解質二次電池においては、充放電のサイクルが増加するにつれ、容量維持率が急激に低下していく傾向を示した。具体的には、10サイクル後における充放電効率は90.3%であったが、容量維持率は56.0%となった。

【0100】

これは、充電過程において $Li_2MnO_3$ から放出されたりチウムイオンが、放電過程においてその一部が正極に吸蔵されないためであり、また、充放電サイクルが長くなるにつれ、吸蔵されない上記リチウムイオンの量が増加したことが要因と考えられる。

【0101】

(d-4)まとめ

30

層状構造を有する $Li_2MO_3$ 中のリチウムを、リチウムのイオン半径よりも大きいイオン半径を有するアルカリ金属で置換することにより得た $Li_{2-x}A_xMO_3$ を正極活物質として用いる。それにより、正極活物質における層間が広がり、放電過程においてリチウムイオンが正極活物質に吸蔵されやすくなることがわかった。これにより、容量維持率および充放電効率を向上できることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明に係る非水電解質二次電池は、携帯用電源および自動車用電源等の種々の電源として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0103】

【図1】本実施の形態に係る非水電解質二次電池の試験セルの概略説明図である。

【図2】実施例1の各正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

【図3】実施例2の各正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

【図4】比較例の正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

【図5】実施例1の非水電解質二次電池の正極活物質における $x$ が0.1である場合の充放電特性を示すグラフである。

【図6】実施例1の非水電解質二次電池の正極活物質における $x$ が0.3である場合の充放電特性を示すグラフである。

【図7】実施例1の非水電解質二次電池の正極活物質における $x$ が0.5である場合の充

50

放電特性を示すグラフである。

【図 8】実施例 2 の非水電解質二次電池の正極活物質における  $x$  が 0.1 である場合の充放電特性を示すグラフである。

【図 9】実施例 2 の非水電解質二次電池の正極活物質における  $x$  が 0.3 である場合の充放電特性を示すグラフである。

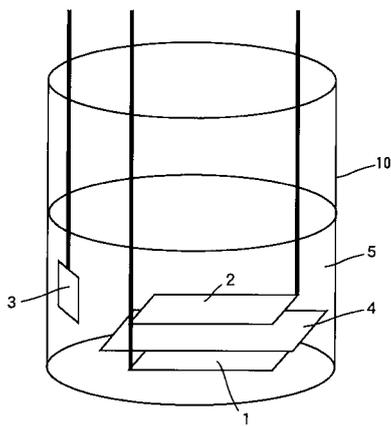
【図 10】比較例の非水電解質二次電池の充放電特性を示すグラフである。

【符号の説明】

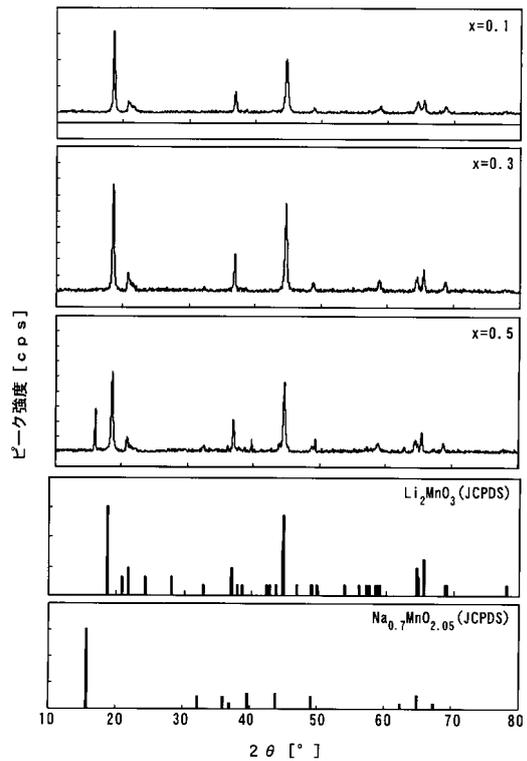
【 0 1 0 4 】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 参照極
- 4 セパレータ
- 5 非水電解質
- 10 セル容器

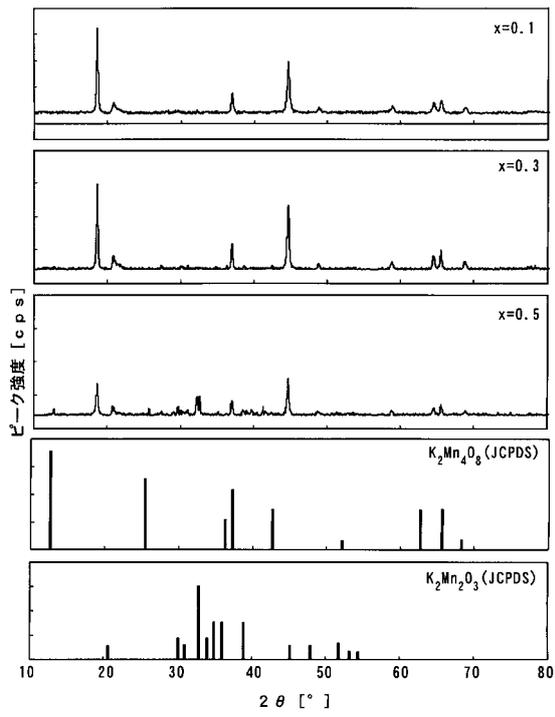
【図 1】



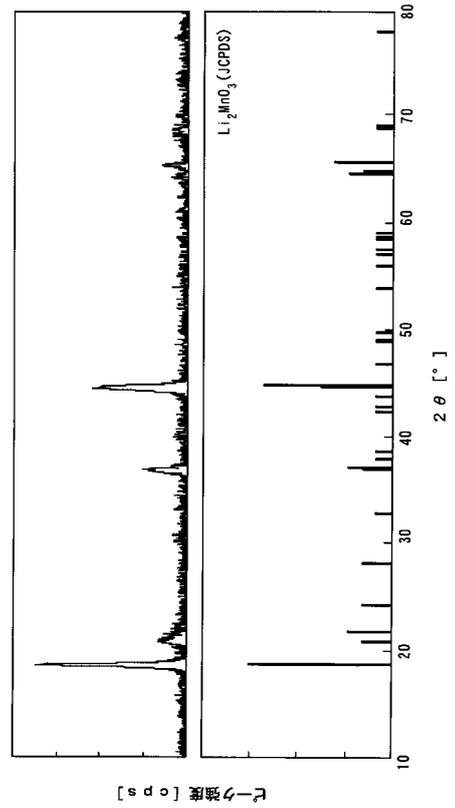
【図 2】



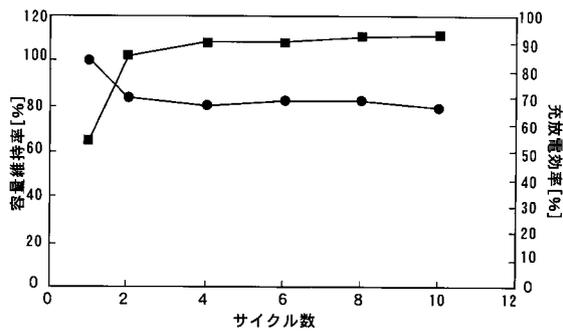
【 図 3 】



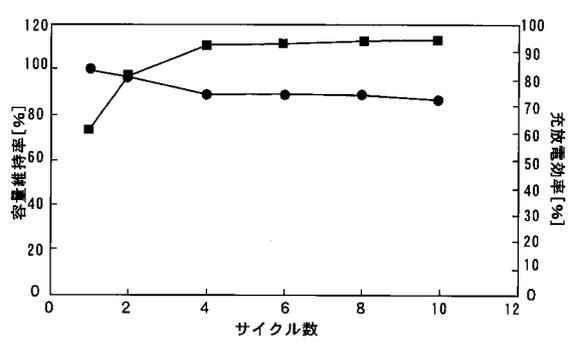
【 図 4 】



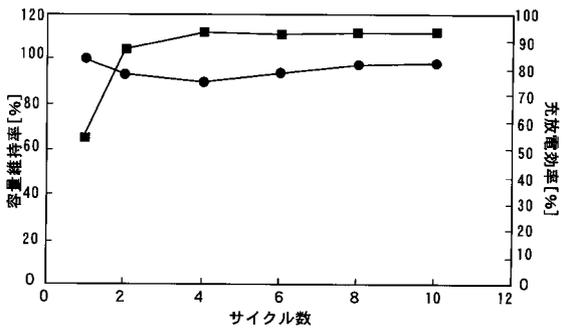
【 図 5 】



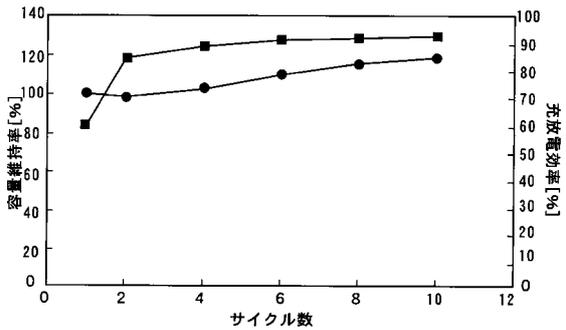
【 図 7 】



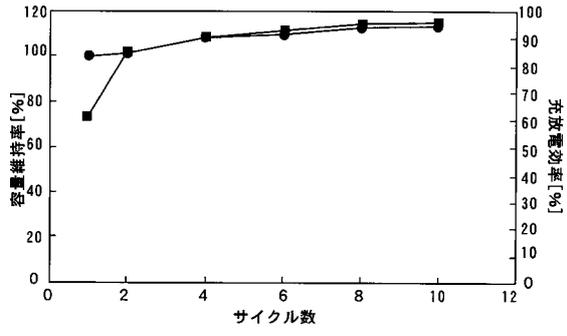
【 図 6 】



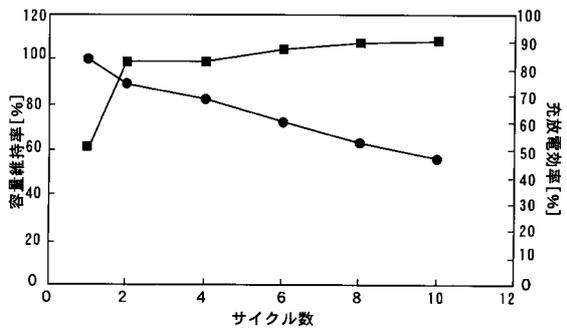
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 藤本 正久  
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 特開平08-171900(JP,A)  
特開平11-317225(JP,A)  
特開平06-310143(JP,A)  
特開平11-317226(JP,A)  
特開2000-149943(JP,A)  
特開2001-250552(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00 - 4/62