

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4183472号
(P4183472)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36		C	
HO 1 M 4/50 (2006.01)	HO 1 M	4/36		D	
HO 1 M 4/52 (2006.01)	HO 1 M	4/36		E	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M	4/50	1 O 2		
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M	4/52	1 O 2		
請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2002-297738 (P2002-297738)
 (22) 出願日 平成14年10月10日(2002.10.10)
 (65) 公開番号 特開2004-134245 (P2004-134245A)
 (43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)
 審査請求日 平成17年7月1日(2005.7.1)

(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
 (74) 代理人 100087572
 弁理士 松川 克明
 (72) 発明者 中西 直哉
 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 佐藤 広一
 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 北尾 英樹
 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】

正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む層が形成された正極と、負極と、正極と負極との間に介在させるセパレータと、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極活物質に、組成式 $Li_{1+z}Mn_2O_4$ (但し、 $0 < z < 0.2$ の条件を満たす。) で表されるスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物と、組成式 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (但し、 $0.5 < x+y < 1.0$ 、 $0.1 < y < 0.6$ の条件を満たす。) で表されるリチウム - 遷移金属複合酸化物との混合物を用いると共に、上記の負極における負極活物質に、芯材となる第1の黒鉛材料の表面の一部又は全部をこの第1の黒鉛材料より結晶性の低い第2の炭素材料で被覆させた低結晶性炭素被覆黒鉛を用い、上記の正極活物質と結着剤とを含む層の厚み (a) に対する上記のセパレータの厚み (b) の比 (b/a) を $0.15 \sim 0.9$ の範囲にすると共に、上記の正極の結着剤にポリフッ化ビニリデンを用い、正極活物質に対する結着剤の割合を $2 \sim 10$ 重量% の範囲にしたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

請求項1に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極活物質として、アルゴンレーザーラマンにより測定した $1350 / cm$ の強度 (IA) と、 $1580 / cm$ の強度 (IB) との強度比 (IA/IB) が $0.2 \sim 0.3$ の範囲のものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極と負極との間にセパレータが介在されて巻き取られている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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在させるセパレータと、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、正極における正極活物質に、スピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物と、ニッケルやコバルトを含むリチウム - 遷移金属複合酸化物との混合物を用いた非水電解質二次電池において、充放電サイクル後における容量や高率放電特性等が低下するのを抑制するようにした点に特徴を有するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池として、非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用して充放電を行うようにした軽量かつ高容量で、充放電サイクル特性にも優れた高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】

そして、このような非水電解質二次電池においては、その正極における正極活物質として、 LiCoO_2 等のリチウム - コバルト複合酸化物や、 LiNiO_2 等のリチウム - ニッケル複合酸化物や、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有するリチウム - マンガン複合酸化物のようなリチウム遷移金属複合酸化物が一般に用いられている。

20

【0004】

ここで、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有するリチウム - マンガン複合酸化物を用いた場合、 LiCoO_2 等のリチウム - コバルト複合酸化物や、 LiNiO_2 等のリチウム - ニッケル複合酸化物を用いた場合に比べて、熱安定性が高いが、容量が低くなって、高容量の非水電解質二次電池が得られなくなり、さらに保存特性や充放電サイクル特性も悪いという問題があった。

【0005】

このため、近年においては、正極活物質として、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有するリチウム - マンガン複合酸化物と、 LiNiO_2 等のリチウム - 遷移金属複合酸化物とを混合させたものを用い、非水電解質二次電池における容量を高めると共に、高温環境下における保存特性や充放電サイクル特性を向上させるようにしたものが提案されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 及び特許文献 3。）。

30

【0006】

しかし、上記のように LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有するリチウム - マンガン複合酸化物と、 LiNiO_2 等のリチウム - 遷移金属複合酸化物とを混合させた正極活物質を正極集電体上に塗布した正極を使用した非水電解質二次電池の場合、正極活物質の層が硬く、電極としての柔軟性が低いため、充放電によりこの正極活物質が膨張、収縮すると、正極集電体から正極活物質が剥がれて電池容量が低下するという問題があった。特に、近年においては、上記のような非水電解質二次電池が様々な用途に使用されるようになり、例えば、このような非水電解質二次電池を電気自動車等に使用する場合、大電流での充放電が短時間で繰り返して行われる結果、上記のような正極活物質を用いた非水電解質二次電池においては、その電池容量が大きく低下して、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

40

【0007】

また、従来においては、上記のような非水電解質二次電池における負極において、負極活物質として黒鉛が広く利用されている。

【0008】

しかし、上記のように LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有するリチウム - マンガン複合酸化物と、 LiNiO_2 等のリチウム - 遷移金属複合酸化物とを混合させた正極活物質を用いると共に、負極活物質に黒鉛を使用した非水電解質二次電池を繰り返して充放電させ

50

た場合、特に、上記のように大電流での充放電を短時間で繰り返して行った場合、負極活物質の黒鉛が劣化する等により、非水電解質二次電池の内部抵抗が大きく上昇し、高率放電特性が大きく低下するという問題があった。

【0009】

【特許文献1】

特許第3024636号公報

【特許文献2】

特開2002-100358号公報

【特許文献3】

特開2002-110253号公報

10

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在させるセパレータと、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、その正極における正極活物質に、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物と、ニッケルやコバルトを含むリチウム-遷移金属複合酸化物とを混合させたものを用いた場合における上記のような様々な問題を解決することを課題とするものである。

【0011】

すなわち、この発明においては、上記のようなスピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物と、ニッケルやコバルトを含むリチウム-遷移金属複合酸化物とを混合させた正極活物質を用いた非水電解質二次電池において、充放電サイクル後における容量や高率放電特性等が低下するのを抑制することを課題とするものである。

20

【0012】

【課題を解決するための手段】

この発明における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む層が形成された正極と、負極と、正極と負極との間に介在させるセパレータと、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極活物質に、組成式 $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_2\text{O}_4$ （但し、 $0 < z < 0.2$ の条件を満たす。）で表されるスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物と、組成式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （但し、 $0.5 < x+y < 1.0$ 、 $0.1 < y < 0.6$ の条件を満たす。）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物との混合物を用いると共に、上記の負極における負極活物質に、芯材となる第1の黒鉛材料の表面の一部又は全部をこの第1の黒鉛材料より結晶性の低い第2の炭素材料で被覆させた低結晶性炭素被覆黒鉛を用い、上記の正極活物質と結着剤とを含む層の厚み（ a ）に対する上記のセパレータの厚み（ b ）の比（ b/a ）を $0.15 \sim 0.9$ の範囲にすると共に、上記の正極の結着剤にポリフッ化ビニリデンを用い、正極活物質に対する結着剤の割合を $2 \sim 10$ 重量%の範囲にしたのである。

30

【0013】

ここで、この発明における非水電解質二次電池のように、負極活物質に、上記のような低結晶性炭素被覆黒鉛を用いると、黒鉛からなる負極活物質を用いた場合に比べて、その表面における低結晶性炭素によってリチウムイオンの挿入、離脱がスムーズに行われるようになる。

40

【0014】

また、上記の正極における正極活物質に、上記のようなスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物だけを用いると、高電圧領域において結晶ひずみが生じ、充放電を繰り返して行った場合、このスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物が劣化するが、この発明のように、正極活物質に上記のようなスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物と、リチウム-遷移金属複合酸化物との混合物を用いると、高電圧領域において結晶ひずみが生じるのが抑制されて、リチウムイオンの挿入、離脱が安定してスムーズに行われ、充放電を繰り返して行った場合に、正極活物質が劣化するのが抑制される。

50

【0015】

そして、この発明における非水電解質二次電池のように、正極活物質に上記のようなスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物と、リチウム - 遷移金属複合酸化物との混合物を用いると共に、負極活物質に、表面が低結晶性炭素で被覆された低結晶性炭素被覆黒鉛を用いると、この正極活物質及び負極活物質においてリチウムイオンの挿入，離脱がスムーズに行われるようになり、大電流での充放電を短時間で繰り返して行った場合においても、上記の正極活物質や負極活物質が劣化するのが抑制され、充放電サイクル後において、非水電解質二次電池の容量や高率放電特性等が低下するのが抑制されるようになる。

【0016】

ここで、表面が低結晶性炭素で被覆された低結晶性炭素被覆黒鉛からなる負極活物質を得るにあたっては、乾式法や湿式法或いは液相法、気相法又は部分気相法等を用いることができる。

10

【0017】

また、上記のように表面が低結晶性炭素で被覆された低結晶性炭素被覆黒鉛としては、ラマン分光法により求められる $1350 / \text{cm}$ の強度 I_A と、 $1580 / \text{cm}$ の強度 I_B との強度比 (I_A / I_B) が $0.2 \sim 0.3$ の範囲のものをを用いることが好ましい。 $1580 / \text{cm}$ のピークは黒鉛構造に近い六方対称性をもった積層に起因して得られるピークであるのに対して、 $1350 / \text{cm}$ のピークは炭素局所の乱れた低結晶性構造に起因して得られるピークであり、上記の I_A / I_B の値が大きいほど、表面における低結晶性炭素の割合が大きくなる。そして、上記の I_A / I_B の値が 0.2 未満になると、黒鉛の表面における低結晶性炭素の割合が少なくなると、リチウムイオンの受け入れ性を十分に高めることが困難になる一方、 I_A / I_B の値が 0.3 を越えると、低結晶性炭素の量が多くなって黒鉛の割合が低下し、電池容量が低下するためである。

20

【0018】

また、上記の負極活物質における比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さいと、反応面積が低下してリチウムイオンの挿入，離脱がスムーズに行われるなくなる一方、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きくなると、非水電解液との副反応が生じやすくなって容量が低下するため、比表面積が $2.5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。

【0019】

また、上記の負極活物質を用いて負極を得るにあたり、上記の負極活物質を結着剤を用いて負極集電体上に塗布し、これを圧延させるようにした場合において、この負極活物質の嵩密度が $0.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ よりも小さいと、上記の圧延時において、この負極活物質が割れて、低結晶性炭素で被覆されていない部分が多く現れ、前記のような効果が得られなくなるため、嵩密度が $0.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上のものをを用いることが好ましい。

30

【0020】

さらに、上記のようにして負極を得るにあたり、負極集電体上に充填させた負極活物質の充填密度が $1.1 \text{ g} / \text{cm}^2$ より少ないと、負極活物質間の接触性が悪くなって、充放電特性が低下する一方、その充填量が $1.5 \text{ g} / \text{cm}^2$ を越えると、非水電解質二次電池を充放電させた場合における負極の膨張，収縮の影響が大きくなって、負極活物質が負極集電体から剥離し易くなるため、負極活物質の充填密度を $1.1 \sim 1.5 \text{ g} / \text{cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。

40

【0021】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記のように正極活物質を含む層の厚み (a) に対する上記のセパレータの厚み (b) の比 (b / a) を $0.15 \sim 0.9$ の範囲にしたのである。

【0022】

ここで、このように正極集電体上に形成した正極活物質を含む層の厚み (a) に対するセパレータの厚み (b) の比 (b / a) を $0.15 \sim 0.9$ の範囲にしたのは、 b / a の値が 0.15 より小さくなると、正極活物質を含む層に対してセパレータの厚みが非常に薄くなり、上記の正極活物質を含む層の柔軟性が低いために、充放電により正極活物質が膨

50

張，収縮した場合、この膨張，収縮をセパレータによって吸収することができず、正極活物質が正極集電体から剥がれやすくなる一方、 b/a の値が0.9より大きくなると、セパレータの厚みが厚くなり過ぎて、電池内における正極活物質の割合が少なくなり、電池容量が低下するためである。

【0023】

そして、上記のように正極集電体上に形成した正極活物質を含む層の厚み（ a ）に対するセパレータの厚み（ b ）の比（ b/a ）を0.15～0.9の範囲にすると、電池容量が低下するということがなく、また充放電により正極活物質が膨張，収縮しても、この膨張，収縮がセパレータによって十分に吸収されるようになり、正極活物質が正極集電体から剥がれるのも防止されるようになる。

10

【0024】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記のように正極の結着剤にポリフッ化ビニリデンを用い、上記の正極活物質に対する結着剤の割合を2～10重量%の範囲にしたのである。

【0025】

そして、このように上記の正極活物質と混合させる結着剤にポリフッ化ビニリデンを用い、このポリフッ化ビニリデンの正極活物質に対する割合を2～10重量%の範囲にすると、正極活物質に対する結着剤の割合が多くなり過ぎて、電池容量が低下することがなく、このポリフッ化ビニリデンにより、正極活物質を含む層の柔軟性が低下するのが抑制されるようになり、充放電により正極活物質が膨張，収縮しても、正極活物質が正極集電体から剥がれるのが防止されるようになる。

20

【0026】

また、上記の非水電解質二次電池において、正極活物質における上記のリチウム - 遷移金属複合酸化物としては、特に、構造が安定な組成式 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ （但し、 $0.5 < x + y < 1.0$ 、 $0.2 < x < 0.9$ 、 $0.1 < y < 0.6$ の条件を満たす。）で表されるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物を用いることが好ましい。

【0027】

また、上記の非水電解質二次電池において、上記の非水電解質としては、非水電解質二次電池において一般に使用されているものを用いることができ、例えば、非水系溶媒に電解質を溶解させた非水電解液を使用することができる。

30

【0028】

また、上記の非水系溶媒や電解質としても、従来より一般に使用されているものを用いることができる。

【0029】

ここで、非水系溶媒としては、例えば、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、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、 γ -ブチロラクトン、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、1,2-ジメトキシエタン等を単独又は2種以上混合させて用いることができる。

40

【0030】

また、電解質としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(C_lF_{2l+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ （式中、 l, m は1以上の整数である。）、 $LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$ （式中、 p, q, r は1以上の整数である。）等を用いることができる。

【0031】

【実施例】

以下、この発明における非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係る非水電解質二次電池においては、充放電サイクル後において、様

50

々な特性が低下するのが抑制されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る非水電解質二次電池は下記の実施例に示したものに限定されるものでなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0032】

(実施例A1)

実施例A1においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用い、図1に示すような円筒型の非水電解質二次電池を作製した。

【0033】

[正極の作製]

正極を作製するにあたっては、まず、硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンとを $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 4 : 3 : 3$ のモル比になるように加えた混合水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて水酸化物からなる共沈物を得た後、この共沈物と水酸化リチウムとを1:1のモル比で混合させ、これを750~900の酸素雰囲気中で12時間熱処理し、その後、これを粉砕させて、平均粒径が8 μm になった $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物を製造した。

10

【0034】

また、水酸化リチウムと硫酸マンガンとを $\text{Li} : \text{Mn} = 1 : 2$ のモル比になるように混合した後、これを大気中において800で20時間熱処理し、その後、これを粉砕させて、平均粒径が7 μm になった LiMn_2O_4 からなるスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物を製造した。

20

【0035】

そして、上記の $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末と LiMn_2O_4 粉末とを6:4の重量比で混合させたものを正極活物質として用いるようにした。

【0036】

そして、この正極活物質と、導電剤としての人造黒鉛粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとが90:5:5の重量比になるようにして、上記の正極活物質と、人造黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン液とを混合させてスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを150で2時間の真空乾燥させた後、これを圧延させて正極を作製した。なお、この正極においては、上記の正極活物質を含む層の厚み(a)が45 μm になっていた。

30

【0037】

[負極の作製]

負極を作製するにあたっては、比表面積が7.7 m^2/g 、嵩密度が0.37 g/cm^3 の黒鉛粉末と炭化水素とを加熱状態で接触させて、黒鉛粉末の表面に低結晶性炭素を被覆させ、これを負極活物質として用いるようにした。

【0038】

ここで、上記のように黒鉛粉末の表面を低結晶性炭素で被覆させた負極活物質について、アルゴンレーザーラマンにより測定した1350/ cm の強度(IA)と、1580/ cm の強度(IB)との強度比(IA/IB)は0.22であり、また比表面積は6.5 m^2/g 、嵩密度は0.40 g/cm^3 になっていた。

40

【0039】

そして、この負極活物質と結着剤のポリアミド酸とが99:1の重量比になるようにして、上記の負極活物質とポリアミド酸のN-メチル-2-ピロリドン液混合させてスラリーを調製し、このスラリーを銅箔からなる負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを340で2時間真空乾燥させた後、これを圧延させて負極を作製した。なお、この負極における負極活物質の充填密度は1.4 g/cm^2 になっていた。

【0040】

[電池の作製]

電池を作製するにあたり、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボ

50

ネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウムLiPF₆を1mol/lの割合で溶解させたものを用い、またセパレータとしては、厚さが30μmになったポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0041】

そして、図2に示すように、上記のように作製した正極1と負極2とを幅方向にずらせるようにして、この正極1と負極2との間に上記のセパレータ3を挟み、これらを渦巻き状に巻き取って電極体10を作製した。なお、この電極体10においては、その軸方向の一方の端部において、上記の正極1における正極集電体1aの端縁がセパレータ3の端縁よりも軸方向外側へ突出すると共に、他方の端部においては、上記の負極2における負極集電体2aの端縁がセパレータ3の端縁よりも軸方向外側へ突出するようにした。

10

【0042】

そして、図3に示すように、上記の電極体10において、セパレータ3の端縁よりも軸方向外側へ突出した正極集電体1aと負極集電体2aとにそれぞれ集電板11を溶接させた後、この集電板11のリード部12を蓋体20に設けられている電極端子機構21に接続させて、上記の電極体10を筒体30の内部に収容させた後、この筒体30の開口部に上記の蓋体20を溶接させて固定した。

【0043】

次いで、上記の蓋体20に設けられた注液口22から上記の非水電解液を注入した後、この注液口22にガス放出弁23を取り付け、図1に示すような直径40mm、高さ90mmになった円筒型の非水電解質二次電池を作製した。なお、実施例A1の非水電解質二次電池においては、上記の正極活物質を含む層の厚み(a)に対するセパレータの厚み(b)の比(b/a)は0.67であった。

20

【0044】

(比較例a1)

比較例a1においては、上記の実施例A1における負極の作製において、負極活物質として、比表面積が5.5m²/g、高密度が0.44g/cm³の黒鉛粉末を用いるようにし、それ以外は上記の実施例A1の場合と同様にして、比較例a1の非水電解質二次電池を作製した。なお、上記の黒鉛粉末について、アルゴンレーザーラマンにより測定した1350/cmの強度(IA)と、1580/cmの強度(IB)との強度比(IA/IB)は0.16であった。

30

【0045】

次に、上記のようにして作製した実施例A1及び比較例a1の各非水電解質二次電池を、それぞれ1Aの定電流で4.2Vまで充電させた後、1.67Aの定電流で3.0Vまで放電させて、各非水電解質二次電池における電池容量を測定した。

【0046】

そして、上記の各非水電解質二次電池を、上記のように1Aの定電流で4.2Vまで充電させた後、1.67Aの定電流で上記の電池容量の半分になるまで放電させて、各非水電解質二次電池を放電深度(DOD)に50%に調整した。

【0047】

その後、上記の各非水電解質二次電池を、それぞれ5Aの定電流で10秒間充電させて5分間放置し、5Aの定電流で10秒間放電させてそれぞれの電池電圧を測定し、5分間放置した後、それぞれ20Aの定電流で10秒間充電させて5分間放置し、20Aの定電流で10秒間放電させてそれぞれの電池電圧を測定し、5分間放置した後、それぞれ40Aの定電流で10秒間充電させて5分間放置し、40Aの定電流で10秒間放電させてそれぞれの電池電圧を測定した。

40

【0048】

そして、上記の放電電流Iと測定した電池電圧Vとの結果に基づいて、上記の実施例A1及び比較例a1の各非水電解質二次電池におけるI-V特性を調べ、得られた直線の傾きから各非水電解質二次電池におけるサイクル前の抵抗値R_oを求め、その結果を下記の表1に示した。

50

【 0 0 4 9 】

次いで、上記の実施例 A 1 及び比較例 a 1 の各非水電解質二次電池を、それぞれパルス幅 1 0 秒の充放電電力を 0 ~ 3 0 0 W の範囲で作用させ、電池電圧 3 . 0 ~ 4 . 2 V の範囲内においてランダムに充放電を 5 0 0 時間行い、その後、上記の各非水電解質二次電池を、それぞれ 1 . 6 7 A の定電流で 3 . 0 V まで放電させた後、1 A の定電流で 4 . 2 V まで充電させ、1 . 6 7 A の定電流で 3 . 0 V まで放電させて、各非水電解質二次電池における電池容量を測定した。

【 0 0 5 0 】

そして、上記の各非水電解質二次電池について、上記のように 1 A の定電流で 4 . 2 V まで充電させた後、1 . 6 7 A の定電流で上記の電池容量の半分になるまで放電させて、各非水電解質二次電池を放電深度 (D O D) に 5 0 % に調整した。

10

【 0 0 5 1 】

その後は、上記の場合と同様に、上記の各非水電解質二次電池を、それぞれ 5 A の定電流で 1 0 秒間充電させて 5 分間放置し、5 A の定電流で 1 0 秒間放電させてそれぞれの電池電圧を測定し、5 分間放置した後、それぞれ 2 0 A の定電流で 1 0 秒間充電させて 5 分間放置し、2 0 A の定電流で 1 0 秒間放電させてそれぞれの電池電圧を測定し、5 分間放置した後、それぞれ 4 0 A の定電流で 1 0 秒間充電させて 5 分間放置し、4 0 A の定電流で 1 0 秒間放電させてそれぞれの電池電圧を測定した。

【 0 0 5 2 】

そして、上記の放電電流 I と測定した電池電圧 V との結果に基づいて、サイクル後における実施例 A 1 及び比較例 a 1 の各非水電解質二次電池の I - V 特性を調べ、得られた直線の傾きから各非水電解質二次電池におけるサイクル後の抵抗値 R_s を求めると共に、サイクル前とサイクル後とにおける抵抗上昇率 (%) を下記の式により算出し、その結果を下記の表 1 に示した。

20

【 0 0 5 3 】

抵抗上昇率 (%) = [(R_s - R_o) / R_o] × 1 0 0

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	抵抗値 (m Ω)		抵抗上昇率 (%)
	サイクル前	サイクル後	
実施例 A 1	4 . 6	4 . 7	2
比較例 a 1	4 . 5	5 . 0	1 1

30

40

【 0 0 5 5 】

この結果、正極における正極活物質に上記のようなスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物とリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物との混合物を用いると共に、負極における負極活物質に表面が低結晶性炭素で被覆された黒鉛を用いた実施例 A 1 の非水電解質二次電池は、負極における負極活物質に黒鉛を用いた比較例 a 1 の非水電解質二次電池に比べて、充放電サイクル後における抵抗上昇率が大きく低下しており、充放電サイクル特性が向上していた。

【 0 0 5 6 】

50

(比較例 a 2)

比較例 a 2 においては、上記の実施例 A 1 における正極の作製において、正極活物質として、上記の平均粒径が $7 \mu\text{m}$ になった LiMn_2O_4 からなるスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物だけを使用して正極を作製した。

【0057】

そして、上記の実施例 A 1 において作製した正極と、この比較例 a 2 において作製した正極とを用い、それぞれ開回路電圧 $\text{OCV} (\text{V})$ と各正極活物質における格子定数 () との関係調べ、その結果を図 4 に示した。なお、この図 4 においては、実施例 A 1 の結果を \times と実線で、比較例 a 2 の結果を \times と破線で示した。

【0058】

この結果、正極活物質に上記のようなスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物だけを用いた比較例 a 2 の正極においては、 $3.9 \sim 4.2 \text{V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ の高電圧流域において、2 段階の格子定数の変化が存在して、結晶ひずみが生じていた。これに対して、正極における正極活物質に上記のようなスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物とリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物との混合物を用いた実施例 A 1 の正極においては、上記のような 2 段階の格子定数の変化が見られず、結晶ひずみが抑制されて、リチウムイオンのスムーズな挿入、離脱が行えた。

【0059】

また、上記のように正極活物質にスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物だけを使用した正極を用いて、比較例 a 2 の非水電解質二次電池を作製した場合、前記のような充放電を繰り返して行くと、正極活物質に結晶ひずみが生じ、電池特性が大きく低下した。

【0060】

(参考例 B 1)

参考例 B 1 においては、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、正極活物質に、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなるリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物と LiMn_2O_4 からなるスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物とを 6 : 4 の重量比で混合したものを用いた。

【0061】

そして、この正極活物質と、導電剤としての人造黒鉛粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとが 90 : 5 : 5 の重量比になるようにして、上記の正極活物質と人造黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンの N - メチル - 2 - ピロリドン液とを混合してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを 150°C で 2 時間真空乾燥させた後、これを圧延させて正極を作製した。なお、この正極においては、上記の正極活物質を含む層の厚み (a) が $44 \mu\text{m}$ になっていた。

【0062】

一方、負極においては、負極活物質に、前記の比較例 a 1 と同じ黒鉛粉末を用い、この負極活物質と結着剤のポリアミド酸とが 99 : 1 の重量比になるようにして、上記の負極活物質とポリアミド酸の N - メチル - 2 - ピロリドン液とを混合させてスラリーを調製し、このスラリーを銅箔からなる負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを 340°C で 2 時間真空乾燥させた後、これを圧延させて負極を作製した。

【0063】

そして、電池を作製するにあたっては、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、非水電解液として、上記のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解させたものを用いると共に、セパレータとして、厚さが $30 \mu\text{m}$ になったポリプロピレン製の微多孔膜を用い、上記の実施例 A 1 の場合と同様に、直径 40mm 、高さ 90mm になった円筒型の非水電解質二次電池を作製した。なお、この参考例 B 1 の非水電解質二次電池においては、上記の正極活物質を含む層の厚み (a) に対するセパレータの厚み (b) の比 (b / a) は 0.68 であった。

10

20

30

40

50

【0064】

次に、この参考例 B 1の非水電解質二次電池を、1 A の定電流で 4 . 2 V まで充電させた後、1 . 6 7 A の定電流で 3 . 0 V まで放電させて、非水電解質二次電池における電池容量を測定した。この結果、この参考例 B 1の非水電解質二次電池の電池容量は 5 A h であった。

【0065】

(比較例 b 1)

比較例 b 1 においては、上記の参考例 B 1における正極の作製において、正極活物質としては、上記の参考例 B 1と同じリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物とリチウム - マンガン複合酸化物との混合物を用いる一方、この正極活物質と、導電剤としての人造黒鉛粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとの重量比を 9 4 : 5 : 1 になるようにしてスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを 1 5 0 °C で 2 時間真空乾燥させた後、これを圧延させて正極を作製するようにした。

10

【0066】

しかし、このように圧延させて正極を作製するようにした場合、結着剤のポリフッ化ビニリデンの量が少ないため、上記の正極活物質の層が正極集電体から剥がれてしまい、正極を作製することができなかった。

【0067】

(比較例 b 2)

比較例 b 2 においては、上記の参考例 B 1における正極の作製において、正極集電体上に形成する正極活物質を含む層の厚み (a) を 1 6 0 μ m にし、またセパレータとして、厚さが 2 0 μ m になったポリプロピレン製の微多孔膜を用い、それ以外は、上記の参考例 B 1の場合と同様にして、直径 4 0 mm , 高さ 9 0 mm になった円筒型の非水電解質二次電池を作製した。なお、この比較例 b 2 の非水電解質二次電池においては、上記の正極活物質を含む層の厚み (a) に対するセパレータの厚み (b) の比 (b / a) は 0 . 1 3 であった。

20

【0068】

そして、上記の参考例 B 1の非水電解質二次電池とこの比較例 b 2 の非水電解質二次電池とを、3 . 0 V と 4 . 2 V との間で充放電を繰り返して行った結果、比較例 b 2 の非水電解質二次電池においては、上記の正極活物質が正極集電体から脱離し、参考例 B 1の非水電解質二次電池に比べてサイクル後の容量が大きく低下していた。

30

【0069】

(比較例 b 3)

比較例 b 3 においては、上記の参考例 B 1における正極の作製において、正極集電体上に形成する正極活物質を含む層の厚み (a) を 3 1 μ m にし、それ以外は、上記の参考例 B 1の場合と同様にして、直径 4 0 mm , 高さ 9 0 mm になった円筒型の非水電解質二次電池を作製した。なお、この比較例 b 3 の非水電解質二次電池においては、上記の正極活物質を含む層の厚み (a) に対するセパレータの厚み (b) の比 (b / a) は 0 . 9 7 であった。

40

【0070】

そして、この比較例 b 3 の非水電解質二次電池において、上記の参考例 B 1の非水電解質二次電池の場合と同様に、1 A の定電流で 4 . 2 V まで充電させた後、1 . 6 7 A の定電流で 3 . 0 V まで放電させて電池容量を測定したところ、その電池容量は、参考例 B 1の非水電解質二次電池の電池容量に比べて約 2 0 % 低下していた。

【0071】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、正極活物質に上記のようなスピネル構造のリチウム - マンガン複合酸化物と、リチウム - 遷移金属複合酸化物との混合物を用いると共に、負極活物質に、芯材となる第 1 の黒鉛材料の表面の一

50

部又は全部をこの第1の黒鉛材料より結晶性の低い第2の炭素材料で被覆させた低結晶性炭素被覆黒鉛を用いるようにしたため、正極活物質及び負極活物質におけるリチウムイオンの挿入及び離脱がスムーズに行われるようになり、大電流での充放電を短時間で繰り返して行った場合においても、上記の正極活物質や負極活物質が劣化するのが抑制され、充放電サイクル後において、非水電解質二次電池の容量や高率放電特性等が低下するのが抑制されるようになった。

【0072】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記のようなスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物と、リチウム-遷移金属複合酸化物との混合物からなる正極活物質に用い、正極集電体上にこの正極活物質と結着剤とを含む層を形成するにあたり、正極集電体上に形成した正極活物質を含む層の厚み(a)に対するセパレータの厚み(b)の比(b/a)を0.15~0.9の範囲にしたため、電池容量が低下することがなく、また充放電により正極活物質が膨張、収縮しても、この膨張、収縮がセパレータによって十分に吸収されるようになり、正極活物質が正極集電体から剥がれるのが防止され、充放電サイクル特性が低下するのも抑制されるようになった。

10

【0073】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記のようなスピネル構造のリチウム-マンガン複合酸化物と、リチウム-遷移金属複合酸化物との混合物からなる正極活物質に用い、正極集電体上に上記の正極活物質と結着剤とを含む層を形成するにあたり、結着剤にポリフッ化ビニリデンを用いると共に、このポリフッ化ビニリデンの正極活物質に対する割合を2~10重量%の範囲にしたため、正極活物質に対する結着剤の割合が多くなり過ぎて電池容量が低下することがなく、このポリフッ化ビニリデンによって正極活物質を含む層の柔軟性が低下するのが抑制されるようになり、充放電により正極活物質が膨張、収縮しても、正極活物質が正極集電体から剥がれるのが防止され、充放電サイクル特性が低下するのも抑制されるようになった。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例において作製した非水電解質二次電池の概略斜視図である。

【図2】この発明の実施例及び比較例において、電極体を作製する状態を示した概略説明図である。

30

【図3】この発明の実施例及び比較例において作製した非水電解質二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

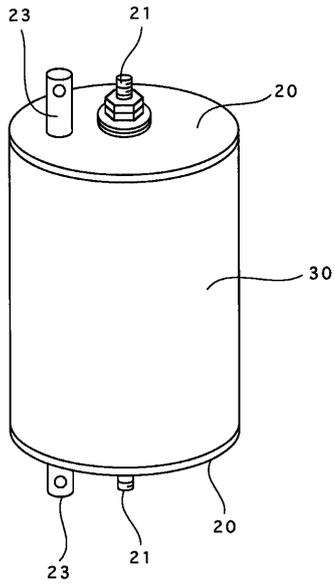
【図4】実施例A1において作製した正極と、比較例a2において作製した正極とを用いて、開回路電圧OCV(V)と正極活物質における格子定数()との関係を求めた図である。

【符号の説明】

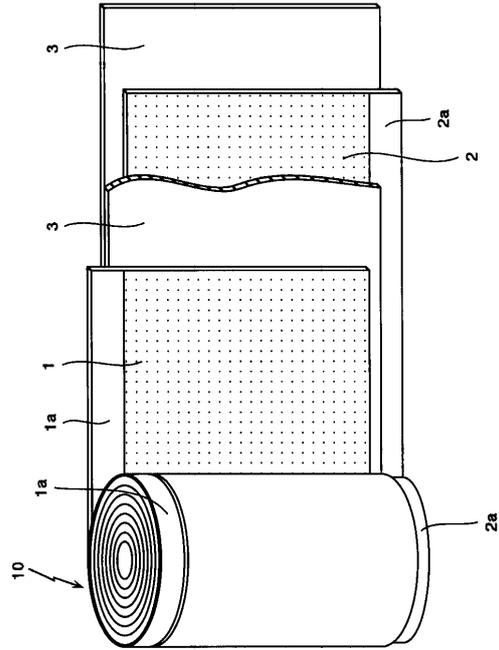
- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 3 セパレータ

40

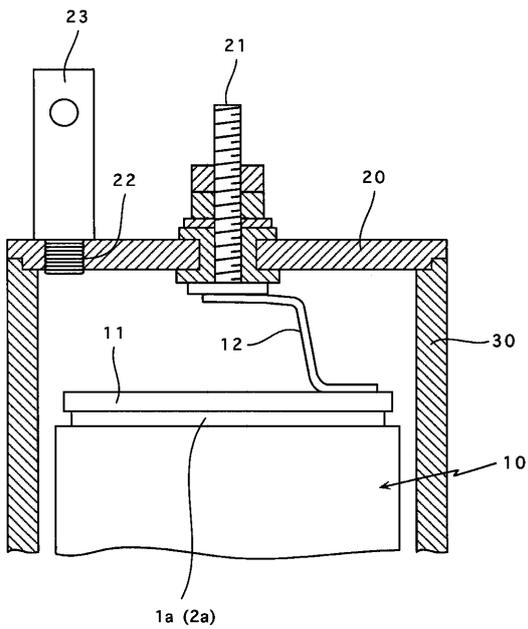
【図1】



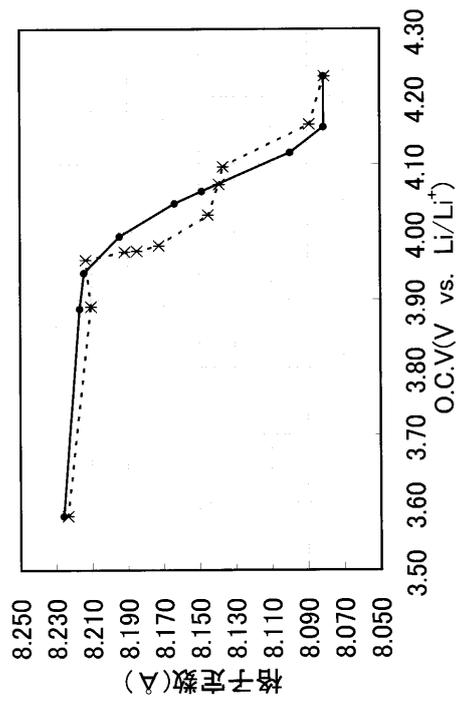
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/58	(2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 10/36	(2006.01)	H 0 1 M 4/02	1 0 2
		H 0 1 M 4/58	1 0 3
		H 0 1 M 10/00	1 0 3
		H 0 1 M 10/00	1 1 8

(72)発明者 秋田 宏之
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 船橋 淳浩
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 能間 俊之
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 瀧 恭子

(56)参考文献 特開平10-092429(JP,A)
特開平11-354118(JP,A)
特開平08-213015(JP,A)
国際公開第98/057386(WO,A1)
特開2000-340232(JP,A)
特開2002-175810(JP,A)
特開平09-293537(JP,A)
特開平05-006766(JP,A)
特開2000-082451(JP,A)
特開2003-282146(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62,10/36-10/40