

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4945967号
(P4945967)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 10/052	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2	
HO 1 M 10/0566	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 1	
HO 1 M 4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/52	1 O 2	
HO 1 M 4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/50	1 O 2	
HO 1 M 4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36	E	

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-254779 (P2005-254779)
 (22) 出願日 平成17年9月2日(2005.9.2)
 (65) 公開番号 特開2007-66834 (P2007-66834A)
 (43) 公開日 平成19年3月15日(2007.3.15)
 審査請求日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (72) 発明者 白根 隆行
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 (72) 発明者 竹内 崇
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、セパレータと、非水電解液とからなる非水電解液二次電池であって、前記正極は $Li(Ni_a Mn_b Co_{1-a-b})_{1-c} Ni_c O_2 (0.1 \leq a \leq 0.5, 0.2 \leq b \leq 0.4, 0.003 \leq c \leq 0.05, N$ は Y、Zr、Mo から選ばれる少なくとも1種以上) で表される Ni 含有活物質と、 $LiCoMg_x O_2 (0.005 \leq x \leq 0.1)$ で表される Mg 含有活物質とを含み、

充電終止電圧が 4.25 ~ 4.50 V であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】

前記正極に含まれる前記 Ni 含有活物質および前記 Mg 含有活物質の重量をそれぞれ A、B としたときに、 $0.3 \leq A / (A + B) \leq 0.5$ であることを特徴とする、請求項1記載の非水電解液二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液二次電池に関し、より詳しくは高容量化を図るとともに寿命特性を向上させる手段に関する。

【背景技術】

【0002】

移動体通信器やパソコン等の電子機器の駆動用電源として用いられている非水電解液二

20

次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であることが特長である。近年、これら電子機器の付加価値が高まり、さらなる高容量、長寿命な非水電解液二次電池への要望が高まっている。

【0003】

非水電解液二次電池の正極活物質としてはリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) が用いられる場合が多く、このほかにもリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) やリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)、またはこれらの異種元素固溶物や混合物などが用いられている。

【0004】

これら正極活物質のうち、 LiNiO_2 は高容量化を実現するためには最も有力であるが、充電状態での活物質の熱安定性が低く、充電時に結晶構造変化を伴うため寿命特性が劣るという欠点があった。また LiMn_2O_4 は充電状態での熱安定性に優れるものの、活物質重量当りの容量が小さい上に、電池として高温に長時間曝された場合にMnが溶出し、充放電特性を著しく低下させることがある。そこで高容量かつ種々の特性バランスに優れたリチウム - ニッケル / コバルト / マンガン複合酸化物 ($\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$) の実用化検討が進みつつある。具体的には $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ のサイクル特性を向上させるため、異種元素 (Y、Al、Fe、Cuなど) を固溶させた $\text{LiNi}_x(\text{CoMnM})_{1-x}\text{O}_2$ (Mは異種元素、 $x < 0.5$) が提案されている (例えば特許文献1)。これは固溶された異種元素がMnの逐次的溶出を抑制することを活用したものである。

【0005】

活物質での高容量化を図る一方で、充電終止電圧を引き上げて高容量化を図る提案がなされている。充電終止電圧を引き上げるためには正負極に用いられる材料に改良を加える必要がある。一例として LiCoO_2 を高い充電終止電圧下で課題なく使用するために、異種元素 (Ti、Ni、Mn、Yなど) を固溶して結晶構造を安定化させ、サイクル特性を改善する提案がなされている (例えば特許文献2)。特許文献2では詳細に記述されていないが、固溶した異種元素が充電時における LiCoO_2 の構造相転移による不安定化 (Li のデインターカレートによる) を抑制すると考えられる。

【特許文献1】特開平10-199525号公報

【特許文献2】特開2001-351624号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

正負極を組み合わせた電池を充放電したときに、正負極共にそれぞれ活物質種に依存して初充電容量と初放電容量との差 (以下、不可逆容量と称す) が発生する。ここで正極の不可逆容量が負極の不可逆容量より大きくなると、正負極の不可逆容量差に相当するリチウムが、電池容量として活かさないまま負極に残り、容量低下を誘発する。この現象は正極活物質の組成に占めるNiの比率が増えるにつれて大きくなる。

【0007】

そこで正極の不可逆容量を負極の不可逆容量よりも小さくするために $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ におけるNi量を低減した活物質を用いた場合、充電終止電圧を引き上げつつ特許文献1の技術 (異種元素の固溶) を展開しても、Mnの逐次的溶出の影響から所望のサイクル特性を得るには至らなかった。

【0008】

本発明は上記課題を鑑みてなされたものであり、正極の不可逆容量を負極の不可逆容量よりも小さくするためにNi量の少ない正極活物質 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ を用いて充電終止電圧を引き上げた場合でも、十分なサイクル特性を示す高容量タイプの非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記従来課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池は、正負極とセパレー

10

20

30

40

50

タと非水電解液とからなり、正極は $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{N}_c\text{O}_2$ ($0.1 \leq a \leq 0.5$, $0.2 \leq b \leq 0.4$, $0.003 \leq c \leq 0.05$, NはY、Zr、Moから選ばれる少なくとも1種以上) で表されるNi含有活物質と、 $\text{LiCoMg}_x\text{O}_2$ ($0.005 \leq x \leq 0.1$) で表されるMg含有活物質とを含み、かつ充電終止電圧が $4.25 \sim 4.50$ Vであることを特徴とする。

【0010】

本発明者らは鋭意検討の結果、以下の知見を得るに至った。第1に、充電終止電圧を引き上げつつ、上述した $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 系の正極活物質のNi量を $0.1 \leq a \leq 0.5$ のように少なくした場合、理由は不明だが異種元素の固溶量が少なくても十分にMnの溶出を抑制できることである。第2に、このような活物質に多量の異種元素を添加しても、活物質構造内にうまく異種元素が固溶できず、不純酸化物として異種元素が存在し、わずかではあるが正極の電位を下げることとなる。電池を充電する過程においては、正極の電位は同じでも、不純酸化物の存在により、 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 系活物質の局所的な電位は上昇する。このことにより、かえってMnの溶出は抑制できない場合がある。

10

【0011】

本発明はこれらの知見を活用したものであり、Ni量が少ない $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 系活物質に応じた量の異種元素を固溶させることにより、充電終止電圧を引き上げた場合でも十分なサイクル特性を示すようにしたものである。

【発明の効果】

20

【0012】

以上のように本発明によれば、高容量化を目的として充電終止電圧を引き上げつつ、少ないNi量に応じた量の異種元素を固溶させた $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 系正極活物質を用いることで、良好なサイクル寿命特性を有する非水電解液二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0014】

請求項1に記載の発明は、正負極とセパレータと非水電解液とからなり、正極は $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{N}_c\text{O}_2$ ($0.1 \leq a \leq 0.5$, $0.2 \leq b \leq 0.4$, $0.003 \leq c \leq 0.05$, NはY、Zr、Moから選ばれる少なくとも1種以上) で表されるNi含有活物質と、 $\text{LiCoMg}_x\text{O}_2$ ($0.005 \leq x \leq 0.1$) で表されるMg含有活物質とを含み、かつ充電終止電圧が $4.25 \sim 4.50$ Vであることを特徴とする。

30

【0015】

前述のとおり、Mnを含むNi含有活物質は、高電圧充電時や高温保存時にMnが溶出してサイクル特性や保存特性を著しく損なうことがある。そこで、Y、Zr、Moから選ばれる少なくとも1種以上の元素を固溶させることで、結晶構造内でのMn不均化反応を抑制し、溶出を抑制することができる。ただし以下に詳述するように、その組成比を適正化しないと、本発明の効果は得られない。

40

【0016】

本発明のNi含有活物質において、Niは理論容量を引き上げるために用いられる。ただしその量が過剰であると電池構成時に不可逆容量が過剰となり、寿命特性が低下する。したがってその比aを $0.1 \leq a \leq 0.5$ とする必要がある。

【0017】

本発明のNi含有活物質において、Mnは膨張収縮を抑制するために用いられる。ただしその量が過剰であると本発明の技術をもってしてもMn溶出量が過剰となり、寿命特性が低下する。したがってその比bを $0.2 \leq b \leq 0.4$ とする必要がある。

【0018】

本発明のNi含有活物質において、異種元素であるY、Zr、MoはMnの溶出を抑制

50

するために用いられる。ただしその量が過剰であると不純酸化物として残留することにより容量が低下する。したがってその比 c を $0.003 < c < 0.05$ とする必要がある。

【0019】

本発明の Ni 含有活物質において、Co は結晶構造を安定化するために用いられる。ただしその量が過剰であると理論容量が低下する。したがってその比を上述の他元素とともに適正にバランスさせる必要がある。

【0020】

ところで Mn の溶出は活物質と電解液との界面で発生すると考えられる。したがって前述の異種元素 (Y、Zr、Mo) から選ばれる少なくとも1種以上の元素を固溶する手段としては、共沈により Ni、Mn、Co を含む水酸化物を合成した後に、Li 源と異種元素源を焼成する手法が適している。しかしながら活物質内部も含めた結晶構造の安定化を図る観点から、共沈により Ni、Mn、Co および異種元素を含む固溶水酸化物を合成した後に Li 源と焼成する方法や、固相反応を利用して Ni、Mn、Co、Li、異種元素を含む化合物を直接焼成する方法を採ることもできる。

【0021】

また本発明の Ni 含有活物質において、Li 量が過剰であると集電体であるアルミニウムを腐食し、極板から剥離するなどして寿命特性が低下することがある。一方では本発明の Ni 含有活物質粒子を、過放電領域に至らせて割れることがないように配慮する必要がある。したがって充放電領域における Li は、遷移金属 1 原子あたり $0.3 \sim 1.1$ 原子とするのが好ましい。

【0022】

さらに、Ni 含有活物質は真密度が低く、正極の活物質密度を高くすることが困難であるが、上述した Mg 含有活物質は真密度が高いので、これと混合することで効率的に高容量化が図れる。ただし Mg の組成比が過剰になると、理論容量が低下するので好ましくない。したがって Mg の比 x を $0.005 < x < 0.1$ とするのが好ましい。

【0023】

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の内容を前提として、Ni 含有活物質および Mg 含有活物質の重量をそれぞれ A、B としたときに、 $0.3 < A / (A + B) < 0.5$ であることを特徴とする。請求項 1 で示した高容量化は、真密度の高い Mg 含有活物質と理論容量は高いが真密度の低い Ni 含有活物質との混合比を適正化することにより容易に達成できる。A / (A + B) が 0.3 未満の場合、Ni 含有活物質の効果が希釈されるので好ましくない。逆に A / (A + B) が 0.5 を超える場合、Ni 含有活物質の真密度の低さが影響して高容量化が困難になるので好ましくない。すなわち好適範囲は $0.3 < A / (A + B) < 0.5$ である。

【0024】

引き続き本発明の主構成要素について説明する。

【0025】

正極の結着剤としては、特に限定されず、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) のほかにポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、アクリロニトリル単位を含むゴム粒子結着剤 (日本ゼオン株式会社製 BM-500B: 商品名など) を用いることができる。PTFE や BM-500B を採用する場合、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、アクリロニトリル単位を含む可溶性変性ゴム (日本ゼオン株式会社製 BM-720H: 商品名など) と組み合わせる用いることが好ましい。導電剤としては、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック、各種黒鉛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る用いて良い。

【0026】

本発明で用いることができる負極は、少なくとも負極活物質と結着剤を含む。負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。結着剤としては、スチレン単位およびブタジエン単位を含むゴム性状高

10

20

30

40

50

分子が用いられる。例えばスチレン - ブタジエン共重合体 (SBR)、SBRのアクリル酸変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。また、負極合剤ペースト化で水溶性高分子からなる増粘剤と併用するが、水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にCMCが好ましい。結着剤と増粘剤の添加量は、負極活物質100重量部あたりの結着剤が0.1~5重量部、増粘剤が0.1~5重量部であることが好ましい。

【0027】

本発明で用いることができるセパレータは、200以下で融点をもつ樹脂製の微多孔質フィルムが望ましい。なかでも、ポリエチレンやポリプロピレンもしくはポリエチレンとポリプロピレンの混合物や共重合体などがより好ましい。これは、電池が外部短絡した場合に、セパレータが熔融することで電池の抵抗が高くなり短絡電流が小さくなることで電池が発熱して高温になることを防ぐことができるからである。なおこのセパレータの厚みは、イオン伝導性を確保しつつエネルギー密度を維持する観点から、10~40 μ mの範囲が好ましい。

10

【0028】

本発明で用いることができる非水電解液は、非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF₄) などの各種リチウム塩を溶質として溶解したものが望ましい。非水溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) などを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。また、正極および/あるいは負極活物質表面に、良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート (VC)、シクロヘキシルベンゼン (CHB)、またはVCやCHBの誘導体などを用いることもできる。

20

【0029】

以上の構成条件を満たす正極および負極を、セパレータを介して断面が略円状あるいは略矩形状に捲回して電極群を構成し、この電極群を円筒形あるいは角形の電池ケースに挿入後、電解液を注入し、蓋にて封口することにより、本発明の非水電解質二次電池が構成される。

【0030】

以下に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。なお本実施例では捲回式の円筒形電池を示したが、電池の形状はこれに限らず、例えば捲回式あるいは積層式の角形電池にも適用できる。また本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【実施例1】

【0031】

(電池A)

(i) 正極の作製

正極活物質としてLiCoO₂を用いた。LiCoO₂は、酸化コバルトと炭酸リチウムを所定量 (Li/Co = 1.1) で混合し、900で24時間焼成して合成した。

【0032】

得られた正極活物質100重量部に対して、導電剤としてABを3重量部、結着剤としてPVDFを4重量部混合し、N-メチルピロリドン (NMP) を溶媒として均一分散してペーストとした。これをアルミニウム (Al) の箔に塗布し、活物質のみの密度が3.3g/cc、厚さ139 μ mとなるように圧延した。これを極板幅57mm、長さ656mmに裁断して正極を作製した。正極の内周側は、負極と対向しない部分に30mmの剥離部を設け、Al製の正極リードを溶接した。

40

【0033】

(ii) 負極の作製

負極板はグラファイト100重量部と、結着剤としてSBRを3重量部、増粘剤としてCMC水溶液を固形分として1重量部となるよう混合し、ペーストを作製した。これを銅

50

(Cu)箔に塗布し、密度 1.4 g/cc 、厚さ $164\text{ }\mu\text{m}$ となるように圧延した後、幅 59 mm 、長さ 698 mm に裁断した。負極の外周側は、 5 mm の剥離部を設け、ニッケル(Ni)製の負極リードを溶接した。

【0034】

(iii)電池の作製

これら正極と負極とを、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のセパレータを介して、負極の塗工端部から各 1 mm ずつ内側に正極が配置するように捲回した。この時正極リードと負極リードは円筒の上下逆方向となるようにした。

【0035】

このようにして作製した群を、片側のみ開口した円筒型電池ケース(材質:鉄/Niメッキ、直径 18 mm 、高さ 65 mm)に挿入し、ケースと群の間に絶縁板を配置しつつ、負極リードとケースを溶接した。ケースには、挿入した群の上端部に封口板固定用の溝を入れた。その後、正極リードと封口板を溶接した。

10

【0036】

得られた電池を真空で 60°C に加熱して乾燥した後、EC:DMC:EMC = 2:3:3(体積比)である混合溶媒に 1.0 M の LiPF_6 を溶解させた電解液を 5.8 g 注入し、封口板をかしめることにより封口した。この電池に 400 mA の定電流にて、充電終止電圧 4.1 V 、放電終止電圧 2.5 V の充放電を3回繰り返し、電池Aを作製した。

【0037】

(電池B)

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた。 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ は、ニッケル(Ni)とマンガン(Mn)とコバルト(Co)を $0.5:2:7.5$ の組成で含む硫酸塩水溶液に水酸化アルカリを加えて沈殿を作成した。この沈殿物を濾別、水洗し、乾燥させ水酸化物を作成した。この水酸化物と炭酸リチウムを所定量と、 Y_2O_3 を遷移金属の総量に対して 5% となるように混合し、 900°C で24時間焼成して $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。

20

【0038】

得られた $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ を、活物質のみの密度が 3.2 g/cc 、厚さ $142\text{ }\mu\text{m}$ となるように圧延した。これを長さ 652 mm に裁断した以外は、電池Aと同様にして正極を作製した。負極は長さを 694 mm とした以外は電池Aと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Aと同様にして電池Bを作製した。

30

【0039】

(電池C)

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を $5.5:2:2.5$ とした以外は電池Bと同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.25})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が 3.1 g/cc 、厚さ $125\text{ }\mu\text{m}$ となるように圧延した。これを長さ 680 mm に裁断した以外は、電池Bと同様にして正極を作製した。負極は長さを 722 mm とした以外は電池Bと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Bと同様にして電池Cを作製した。

40

【0040】

(電池D)

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を $1:1:8$ とした以外は電池Bと同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が 3.2 g/cc 、厚さ $163\text{ }\mu\text{m}$ となるように圧延した。これを長さ 658 mm に裁断した以外は、電池Bと同様にして正極を作製した。負極は長さを 700 mm とした以外は電池Bと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Bと同様にして電池Dを作製した。

【0041】

(電池E)

50

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を1:5:4とした以外は電池Bと同条件でLi(Ni_{0.1}Mn_{0.5}Co_{0.4})_{0.95}Y_{0.05}O₂で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が3.2g/cc、厚さ157μmとなるように圧延した。これを長さ672mmに裁断した以外は、電池Bと同様にして正極を作製した。負極は長さを714mmとした以外は電池Bと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Bと同様にして電池Eを作製した。

【0042】

(電池F)

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を1:2:7とし、Y₂O₃を混合しなかったこと以外は電池Bと同条件でLiNi_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7}O₂で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が3.2g/cc、厚さ140μmとなるように圧延した。これを長さ657mmに裁断した以外は、電池Bと同様にして正極を作製した。負極は長さを699mmとした以外は電池Bと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Bと同様にして電池Fを作製した。

10

【0043】

(電池G)

Y₂O₃を遷移金属の総量に対して7%となるように混合したこと以外は電池Fと同条件でLi(Ni_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7})_{0.93}Y_{0.07}O₂で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が3.2g/cc、厚さ157μmとなるように圧延した。これを長さ630mmに裁断した以外は、電池Fと同様にして正極を作製した。負極は長さを672mmとした以外は電池Fと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Fと同様にして電池Gを作製した。

20

【0044】

(電池1、17、18、H、I)

Y₂O₃を遷移金属の総量に対して5%となるように混合したこと以外は電池Fと同条件でLi(Ni_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7})_{0.95}Y_{0.05}O₂で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が3.2g/cc、厚さ141μmとなるように圧延した。これを長さ657mmに裁断した以外は、電池Fと同様にして正極を作製した。負極は長さを699mmとした以外は電池Fと同様にして作製した。これらの極板を用い、電池Fと同様にして電池1、17、18、HおよびI(これらの電池は後述するように、充電終止電圧が異なる)を作製した。

30

【0045】

(電池2)

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を5:2:3とした以外は電池1と同条件でLi(Ni_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3})_{0.95}Y_{0.05}O₂で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が3.1g/cc、厚さ127μmとなるように圧延した。これを長さ677mmに裁断した以外は、電池1と同様にして正極を作製した。負極は長さを719mmとした以外は電池1と同様にして作製した。これらの極板を用い、電池1と同様にして電池2を作製した。

【0046】

(電池3)

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を1:4:5とした以外は電池1と同条件でLi(Ni_{0.1}Mn_{0.4}Co_{0.5})_{0.95}Y_{0.05}O₂で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が3.2g/cc、厚さ149μmとなるように圧延した。これを長さ642mmに裁断した以外は、電池1と同様にして正極を作製した。負極は長さを684mmとした以外は電池1と同様にして作製した。これらの極板を用い、電池1と同様にして電池3を作製した。

40

【0047】

(電池4)

NiとMnとCoの硫酸塩の組成比を5:4:1とした以外は電池1と同条件でLi(

50

$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が 3.1 g/cc 、厚さ $131\text{ }\mu\text{m}$ となるように圧延した。これを長さ 670 mm に裁断した以外は、電池1と同様にして正極を作製した。負極は長さを 712 mm とした以外は電池1と同様にして作製した。これらの極板を用い、電池1と同様にして電池4を作製した。

【0048】

(電池5)

Y_2O_3 を遷移金属の総量に対して 0.3% となるように混合し、電池1と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7})_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池1と同様にして電池5を作製した。

10

【0049】

(電池6)

Y_2O_3 を遷移金属の総量に対して 0.3% となるように混合し、電池2と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3})_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池2と同様にして電池6を作製した。

【0050】

(電池7)

Y_2O_3 を遷移金属の総量に対して 0.3% となるように混合し、電池3と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5})_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池3と同様にして電池7を作製した。

20

【0051】

(電池8)

Y_2O_3 を遷移金属の総量に対して 0.3% となるように混合し、電池4と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1})_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池4と同様にして電池8を作製した。

【0052】

(電池9)

Y_2O_3 に代えて ZrO_2 を混合し、電池1と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7})_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製した以外は、電池1と同様にして電池9を作製した。

30

【0053】

(電池10)

Y_2O_3 に代えて ZrO_2 を混合し、電池2と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3})_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池2と同様にして電池10を作製した。

【0054】

(電池11)

Y_2O_3 に代えて ZrO_2 を混合し、電池3と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5})_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池3と同様にして電池11を作製した。

40

【0055】

(電池12)

Y_2O_3 に代えて ZrO_2 を混合し、電池4と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1})_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池4と同様にして電池12を作製した。

【0056】

(電池13)

Y_2O_3 に代えて MoO_2 を混合し、電池1と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7})_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製した以外は、電池1と同様にして電池13を作製した。

50

【0057】

(電池14)

Y_2O_3 に代えて MoO_2 を混合し、電池2と同条件で $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3})_{0.95}Mo_{0.05}O_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池2と同様にして電池14を作製した。

【0058】

(電池15)

Y_2O_3 に代えて MoO_2 を混合し、電池3と同条件で $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.4}Co_{0.5})_{0.95}Mo_{0.05}O_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池3と同様にして電池15を作製した。

10

【0059】

(電池16)

Y_2O_3 に代えて MoO_2 を混合し、電池4と同条件で $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})_{0.95}Mo_{0.05}O_2$ で表される組成の正極活物質を作製して用いた以外は、電池4と同様にして電池16を作製した。

【0060】

以上の各電池に対し、以下に示す評価を行った。結果を(表1)に示す。

【0061】

(電池容量)

各電池に対し、25℃環境下で、1.8Aの定電流で4.4V(電池17は4.25V、電池18は4.5V、電池Hは4.2V、電池Iは4.6V)に達するまで充電した後、4.4V(電池17は4.25V、電池18は4.5V、電池Hは4.2V、電池Iは4.6V)下で定電圧充電を行った。ここで定電流充電と定電圧充電との総和は3時間とした。上記の条件により得られた充電容量を「電池容量」として(表1)に記す。

20

【0062】

(寿命特性)

各電池に対し、25℃環境下で、上述した電池容量測定と同条件の充電を行った後、電池電圧が2.75Vになるまで1.8Aの定電流放電を行った。この充放電を200サイクル繰り返し(充放電間の休止時間は20分)、初期放電容量に対する200サイクル後の放電容量を求めた。これを「容量維持率」として(表1)に示す。

30

【0063】

【表 1】

電池	活物質A $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{N}_c\text{O}_2$					充電 終止 電圧(V)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	
	a	b	1-a-b	N	c				
実施例	1	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.4	1960	82
	2	0.5	0.2	0.3	Y	0.05	4.4	1984	80
	3	0.1	0.4	0.5	Y	0.05	4.4	1923	79
	4	0.5	0.4	0.1	Y	0.05	4.4	1949	80
	5	0.1	0.2	0.7	Y	0.003	4.4	1962	79
	6	0.5	0.2	0.3	Y	0.003	4.4	1987	78
	7	0.1	0.4	0.5	Y	0.003	4.4	1927	79
	8	0.5	0.4	0.1	Y	0.003	4.4	1950	80
	9	0.1	0.2	0.7	Zr	0.05	4.4	1960	78
	10	0.5	0.2	0.3	Zr	0.05	4.4	1990	79
	11	0.1	0.4	0.5	Zr	0.05	4.4	1922	77
	12	0.5	0.4	0.1	Zr	0.05	4.4	1953	80
	13	0.1	0.2	0.7	Mo	0.05	4.4	1956	76
	14	0.5	0.2	0.3	Mo	0.05	4.4	1985	77
	15	0.1	0.4	0.5	Mo	0.05	4.4	1920	77
	16	0.5	0.4	0.1	Mo	0.05	4.4	1949	78
	17	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.25	1931	87
	18	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.5	1980	75
比較例	A	0	0	1	—	0	4.4	2000	48
	B	0.05	0.2	0.75	Y	0.05	4.4	1904	73
	C	0.55	0.2	0.25	Y	0.05	4.4	1992	66
	D	0.1	0.1	0.8	Y	0.05	4.4	1974	72
	E	0.1	0.5	0.4	Y	0.05	4.4	1864	53
	F	0.1	0.2	0.7	—	0	4.4	1956	42
	G	0.1	0.2	0.7	Y	0.07	4.4	1865	78
	H	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.2	1902	88
	I	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.6	1990	41

一般的な正極活物質である LiCoO_2 を用いて、充電終止電圧を 4.4 V に引き上げた電池 A は、初期の電池容量こそ大きいものの、寿命特性の著しい低下が見られた。これに対し Ni 量が少ない $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 系活物質に応じた量の異種元素を固溶させた電池 1 ~ 18 は、電池容量、寿命特性ともに芳しい値を示した。

【0064】

ただし Ni 量が過少な電池 B は電池容量が低く、Ni 量が過剰な電池 C は不可逆容量が過多となって寿命特性が低下した。また Mn 量が過少な電池 D は活物質の膨張収縮が抑制できず寿命特性が低下し、Mn 量が過剰な電池 E は電池容量が低い上に Mn 溶出量が過多となり、寿命特性が低下した。さらには異種元素 Y を用いない電池 F は Mn の溶出が抑制できず寿命特性が低下し、Y 量が過剰である電池 G は不純酸化物が残留することにより電池容量が低下した。以上の結果から、本発明に用いる正極活物質は $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{N}_c\text{O}_2$ (0.1 a 0.5、0.2 b 0.4、0.003 c 0.05、N は Y、Zr、Mo から選ばれる少なくとも 1 種以上) で表される一般式を有する必要がある。

【0065】

さらに、充電終止電圧を 4.2 V とした電池 H では十分な高容量化が見込めず、4.6 V とした電池 I では寿命特性が著しく低下した。以上の結果から、本発明の効果を十分に引き出すためには、充電終止電圧を 4.25 ~ 4.50 V とする必要がある。

【実施例 2】

【0066】

(電池 19)

Ni と Mn と Co の硫酸塩の組成比を 1 : 1 : 1 とした以外は電池 1 と同条件で $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ で表される組成の正極活物質を作製した。この活物質を用い、活物質のみの密度が 3.2 g/cc 、厚さ $136 \mu\text{m}$ となるように圧延した。これを長さ 661 mm に裁断した以外は、電池 1 と同様にして正極を作製した。負極は長さを 703 mm とした以外は電池 1 と同様にして作製した。これらの極板を用い、電池 1 と同様にして電池 19 を作製した。

【0067】

(電池 20)

電池 19 の正極活物質と、電池 A で用いた LiCoO_2 とを、それぞれ 3 : 7 の比率で混合し、活物質のみの密度が 3.2 g/cc 、厚さ $135 \mu\text{m}$ となるように圧延した。これを長さ 663 mm に裁断した以外は、電池 1 と同様にして正極を作製した。負極は長さを 705 mm とした以外は電池 1 と同様にして作製した。これらの極板を用い、電池 1 と同様にして電池 20 を作製した。

【0068】

(電池 21)

電池 19 の正極活物質と、酸化マグネシウムをコバルトに対して 0.5% となるように混合して電池 A の正極活物質と同条件で合成した $\text{LiCoMg}_{0.005}\text{O}_2$ とを、それぞれ 3 : 7 の比率で混合して用いた以外は、電池 20 と同様にして電池 21 を作製した。

【0069】

(電池 22)

電池 19 の正極活物質と、酸化マグネシウムをコバルトに対して 10% となるように混合して電池 A と同条件で合成した $\text{LiCoMg}_{0.1}\text{O}_2$ とを、それぞれ 3 : 7 の比率で混合して用いた以外は、電池 20 と同様にして電池 22 を作製した。

【0070】

(電池 23)

電池 19 の正極活物質と、酸化マグネシウムをコバルトに対して 15% となるように混合して電池 A と同条件で合成した $\text{LiCoMg}_{0.15}\text{O}_2$ とを、それぞれ 3 : 7 の比率で混合して用いた以外は、電池 20 と同様にして電池 23 を作製した。

【0071】

(電池 24 ~ 26)

正極活物質の混合比率を、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2 : \text{LiCoMg}_{0.005}\text{O}_2 = 2.5 : 7.5$ 、 $5 : 5$ および $5.5 : 4.5$ とした以外は、電池 22 と同様にして電池 24 ~ 26 を作製した。

【0072】

以上の各電池に対し、実施例 1 と同条件で電池容量および寿命特性を評価した。結果を(表 2)に示す。

【0073】

10

20

30

40

【表 2】

電池	活物質A $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{N}_c\text{O}_2$					活物質B $\text{LiCoMg}_x\text{O}_2$	A/(A+B)	充電 終止 電圧(V)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	
	a	b	1-a-b	N	c	x					
実施例	19	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	—	—	4.4	1963	81
	20	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0	0.3	4.4	1976	76
	21	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.005	0.3	4.4	1974	84
	22	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.3	4.4	1971	82
	23	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.15	0.3	4.4	1936	81
	24	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.25	4.4	1928	80
	25	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.5	4.4	1980	81
	26	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.55	4.4	1935	79

電池 19 と電池 21 および 22 との対比から、本発明の Ni 含有活物質に加えてさらに $\text{LiCoMg}_x\text{O}_2$ ($0.005 < x < 0.1$) で表される Mg 含有活物質を混合することにより、若干ながら電池容量が高くなる傾向が見られた。本発明の Ni 含有活物質は真密度が低い、上述した Mg 含有活物質は真密度が高いので、これと混合することで効率的に高容量化が図れる。ただし Mg を含有していない正極活物質を混合した電池 20 は寿命特性が低下するので好ましくなく、Mg の組成比が過剰な電池 23 は理論容量が低下するので好ましくない。

【0074】

また電池 21 および 25 と電池 24 および 26 との比較から、Ni 含有活物質および Mg 含有活物質の重量をそれぞれ A、B としたときに、 $0.3 < A/(A+B) < 0.5$ であるのが好ましい。Mg 含有活物質が過剰な電池 24 は Mg 含有活物質の理論容量の低さゆえに電池容量が低下し、Ni 含有活物質が過剰な電池 26 は Ni 含有活物質の真密度の低さゆえに電池容量が低下する傾向がある。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明によれば、高電圧化による非水電解液二次電池の高容量化を、寿命特性を損なうことなく実現できるので、あらゆる用途の電源として利用可能性と効果とを見積もることができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 齊藤 貴也
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 上田 敦史
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 国際公開第2005/020354(WO, A1)
特開2006-164934(JP, A)
特開2006-202647(JP, A)
特開2006-332020(JP, A)
特開2000-315503(JP, A)
特開2002-270176(JP, A)
特開2004-207120(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-587
H01M 10/05-0587