

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6799813号
(P6799813)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月26日(2020.11.26)

| (51) Int.Cl. | F I |
|--------------------------|----------------|
| HO 1 M 10/0525 (2010.01) | HO 1 M 10/0525 |
| HO 1 M 10/0567 (2010.01) | HO 1 M 10/0567 |
| HO 1 M 10/0569 (2010.01) | HO 1 M 10/0569 |
| HO 1 M 4/525 (2010.01) | HO 1 M 4/525 |
| HO 1 M 4/485 (2010.01) | HO 1 M 4/485 |

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-553616 (P2017-553616)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月21日(2016.11.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/004934
 (87) 国際公開番号 W02017/094238
 (87) 国際公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)
 審査請求日 平成31年2月15日(2019.2.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-233495 (P2015-233495)
 (32) 優先日 平成27年11月30日(2015.11.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニックIPマネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人YKI国際特許事務所
 (72) 発明者 後藤 なつみ
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 杉森 仁徳
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 続木 康平
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

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】

正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池であって、

前記正極は、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が30モル%以上であるリチウム含有遷移金属酸化物と、タングステン元素と、を含み、

前記負極は、リチウムチタン複合酸化物と、炭素材料と、を含み、

前記非水電解質は、プロピレンカーボネート及びリン酸トリエステルを含み、前記リン酸トリエステルは、前記非水電解質の溶媒に対して、0.1~5vol%の割合である、非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記正極中に含まれる前記タングステン元素の一部は、前記リチウム含有遷移金属酸化物に固溶した状態で存在し、前記正極中に含まれる前記タングステン元素の他の一部は、タングステン化合物として前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着した状態で存在している、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記タングステン化合物のタングステン元素は、前記リチウム含有遷移金属酸化物中のLiを除く金属元素のモル総量に対して、0.01~3.0モル%含まれている、請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記リチウム含有遷移金属酸化物に固溶した状態で存在するタングステン元素は、前記リチウム含有遷移金属酸化物中のLiを除く金属元素のモル総量に対して、0.01～3.0モル%含まれている、請求項2～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記タングステン化合物は酸化タングステンである、請求項2～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記炭素材料は黒鉛材料である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】

前記リン酸トリエステルはリン酸トリメチルである、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】

前記酸化タングstenは、 WO_3 である、請求項5に記載の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、非水電解質二次電池の技術に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、非水電解質二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末といったコンシューマー用途に加えて、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上等が求められる。

【0003】

リチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いた非水電解質二次電池は、高い電位による安定性を有するため、新たな用途への期待が高まっている。

【0004】

リチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いると、負極の不可逆容量が小さくなるため、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質に用いた正極と組み合わせた場合、一般的に、正極の不可逆容量が負極の不可逆容量よりも大きくなり、放電終止が放電末期に正極規制となる。特に、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質に用いた場合、放電末期に放電終止が正極規制となると、正極活物質が過放電されやすいため、充放電サイクルにおける正極活物質の劣化が引き起こされる場合がある。

【0005】

特許文献1、2には、負極中にリチウムチタン複合酸化物に加えて炭素材料等の他の活物質を含有させることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平10-69922号公報

【特許文献2】国際公開第2007/064043号

【発明の概要】

【0007】

一般的に、リチウムチタン複合酸化物と炭素材料とを有する負極を用いた場合、リチウムチタン複合酸化物からなる負極と比較して、負極の不可逆容量は増大する傾向にある。そこで、リチウムチタン複合酸化物と炭素材料とを有する負極と、リチウム含有遷移金属酸化物を有する正極とを組み合わせることで、負極の不可逆容量を正極の不可逆容量より

10

20

30

40

50

大きくして、放電末期に放電終止を負極規制とすることが考えられる。

【0008】

しかし、上記負極と正極を組み合わせた場合、電池のI V抵抗、特に高温保存（例えば、80以上）による電池のI V抵抗が増加するという問題があり、その結果、電池の出力特性が低下する場合がある。

【0009】

本開示の目的は、リチウムチタン複合酸化物及び炭素材料を有する負極とリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極との組み合わせにおいて、電池のI V抵抗の増加を抑制することが可能な非水電解質二次電池を提供することにある。

【0010】

本開示の一態様は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池であって、正極は、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が30モル%以上であるリチウム含有遷移金属酸化物と、タングステン元素と、を含む。負極は、リチウムチタン複合酸化物と、炭素材料と、を含み、非水電解質は、0.5~1.5V (vs. Li/Li⁺)の電位で、負極上で還元される物質を含む非水電解質二次電池である。

【0011】

本開示の一態様によれば、電池のI V抵抗の増加を抑制することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(本開示の基礎となった知見)

リチウムチタン複合酸化物及び炭素材料を含む負極と、リチウム含有遷移金属酸化物を有する正極とを組み合わせることで、放電末期に負極規制とすることが可能となる一方で、電池のI V抵抗、特に高温保存（例えば、80以上）による電池のI V抵抗が増加するという問題があり、電池の出力特性の低下に繋がり易い。本発明者らは、鋭意検討した結果、リチウムチタン複合酸化物及び炭素材料を含む負極と、一般的なりチウム含有遷移金属酸化物を有する正極との組み合わせでは、過充電等により負極電位が下がり、電解液が負極上で還元されると、負極の抵抗上昇につながる被膜が負極上に形成されるため、電池のI V抵抗が増加することを見出した。本発明者らは、上記知見に基づき、以下に説明する各態様の発明を想到するに至った。

【0013】

本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が30モル%以上であるリチウム含有遷移金属酸化物と、タングステン元素と、を含む。前記負極は、リチウムチタン複合酸化物と、炭素材料と、を含み、前記非水電解質は、0.5~1.5V (vs. Li/Li⁺)の電位で、前記負極上で還元される物質を含む。そして、本開示の一態様である非水電解質二次電池によれば、電池のI V抵抗の増加、特に高温保存（例えば80以上）による電池のI V抵抗の増加を抑制することが可能となる。

【0014】

このメカニズムは十分に明らかになっていないが、以下のことが考えられる。正極中のタングステンは、電池の充放電によって、正極から溶出して負極上で析出するが、その際、負極上に電解液が還元されてできる被膜に取り込まれると考えられる。そして、タングステンを含む被膜を負極上に形成することで、特異的に高い負極抵抗上昇抑制効果が得られると考えられる。その結果、電池のI V抵抗の増加が抑制され、ひいては電池の出力特性の低下が抑制されると考えられる。

【0015】

本開示の別の態様である非水電解質二次電池は、正極中に含まれるタングステン元素の一部は、リチウム含有遷移金属酸化物に固溶した状態で存在し、正極中に含まれるタングステン元素の他の一部は、タングステン化合物として前記リチウム含有遷移金属酸化物の

10

20

30

40

50

表面に付着した状態で存在している。これにより、単にタングステン元素が固溶したリチウム含有遷移金属酸化物を正極とした場合や、単にタングステン化合物とリチウム含有遷移金属酸化物との混合物を正極とした場合と比較して、電池のI V抵抗の増加を抑制することが可能となる。

【0016】

本開示の別の態様である非水電解質二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着した状態で存在しているタングステン化合物のタングステン元素が、前記リチウム含有遷移金属酸化物中のLiを除く金属元素のモル総量に対して、0.01~3.0モル%含まれている。これにより、当該タングステン化合物のタングステン元素が上記範囲外の場合と比較して、電池のI V抵抗の増加を抑制することが可能となる。

10

【0017】

本開示の別の態様である非水電解質二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物に固溶した状態で存在するタングステン元素が、前記リチウム含有遷移金属酸化物中のLiを除く金属元素のモル総量に対して、0.01~3.0モル%含まれている。これにより、当該タングステン元素が上記範囲外の場合と比較して、電池のI V抵抗の増加を抑制することが可能となる。

【0018】

以下に、本開示の一態様である非水電解質二次電池の一例について説明する。

【0019】

本開示の一態様である非水電解質二次電池は、負極と、正極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを備える。非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極体の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

20

【0020】

<負極>

負極は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合剤層とで構成されることが好適である。負極集電体には、負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合剤層は、負極活物質の他に、結着剤等を含むことが好適である。

30

【0021】

上記負極活物質は、リチウムチタン複合酸化物と炭素材料を含む。上記構成によれば、リチウムチタン複合酸化物からなる負極に比べて、負極の不可逆容量を大きくすることが可能となる。

【0022】

リチウムチタン複合酸化物は、出力および充放電時の安全性等の点から、チタン酸リチウムが好ましい。チタン酸リチウムとしては、スピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムが好ましい。スピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムとしては、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($0 < x < 3$) が例示される。スピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムは、リチウムの挿入脱離に伴う膨張収縮が小さく、劣化しにくいいため、耐久性に優れた電池が得られる。スピネル構造を有することは、X線回折などにより容易に確認することができる。

40

【0023】

リチウムチタン複合酸化物の比表面積は、BET法による測定で、例えば $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満になると、入出力特性が低下する場合がある。また、リチウムチタン複合酸化物の比表面積が大きすぎると、結晶性が低下し、耐久性を損なう場合があることから、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

50

【0024】

リチウムチタン複合酸化物中のTi元素の一部はTiとは異なる1種以上の元素で置換されていてもよい。リチウムチタン複合酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換することにより、リチウムチタン複合酸化物よりも大きな不可逆容量率を有し、負極規制の非水電解質二次電池の実現が容易となる。Tiと異なる元素としては、例えば、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、ホウ素(B)、及びニオブ(Nb)等が挙げられる。

【0025】

リチウムチタン複合酸化物の平均一次粒子径は、例えば0.1 μ m~10 μ mであることが好ましく、0.3~1.0 μ mであることがより好ましい。平均一次粒子径が0.1 μ m未満になると、一次粒子界面が多くなりすぎて、充放電サイクルにおける膨張収縮により、粒子の割れが発生しやすくなる場合がある。一方、平均粒子径が10 μ mを超えると、一次粒子界面の量が少なくなりすぎて、特に出力特性が低下する場合がある。

10

【0026】

炭素材料は、例えば黒鉛材料、ハードカーボン、ソフトカーボンなどが挙げられる。中でも、比較的高い電位で電解液を還元することができる点等から、黒鉛材料が好ましい。

【0027】

リチウムチタン複合酸化物及び炭素材料の総量に対するリチウムチタン複合酸化物の含有量は、50質量%~99質量%であることが好ましく、90質量%~99質量%であることがより好ましい。

20

【0028】

負極集電体には、導電性を有する薄膜体、負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、金属表面を有するフィルム等を用いることが好適である。リチウムチタン複合酸化物を用いる場合、アルミニウム箔が好ましいが、例えば、銅箔、ニッケル箔、またはステンレス箔などを用いてもよい。

【0029】

結着剤としては、フッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。有機系溶媒を用いて負極合剤スラリーを調製する場合は、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等を用いることが好ましい。

【0030】

本開示の一態様の非水電解質二次電池では、電池組み立て後、少なくとも1回以上、負極電位が1.5V以下になるまで充電することが好ましく、0.5V以下になるまで充電することがより好ましい。これにより、負極中の炭素材料へのリチウム吸蔵を促進することができ、また、不可逆容量増大の効果が大きくなり(負極の不可逆容量>正極の不可逆容量)、放電末期に放電終止を負極規制とすることが容易となる。

30

【0031】

<非水電解質>

非水電解質は、0.5~1.5V(vs.Li/Li⁺)の電位で、負極上(主に炭素材料上)で還元される物質を含む。上記構成により、上記還元物質を含まない一般的な電解液に比べて、リチウムチタン複合酸化物と炭素材料を含む負極上に効率的に被膜を生成することができ、当該負極の不可逆容量を大きくすることが可能となる。

40

【0032】

上記還元物質は、0.5~1.5V(vs.Li/Li⁺)の電位で、負極上(主に炭素材料上)で還元される物質であれば特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネートやリン酸トリエステルなどが挙げられる。リン酸トリエステルは、リン酸トリエチル、リン酸トリメチル等が挙げられるが、粘度等の点で、リン酸トリメチルが好ましい。また、負極中に黒鉛材料を含有する場合、プロピレンカーボネートを用いることが好ましい。プロピレンカーボネートは黒鉛材料と共挿入反応を起こすため、負極の不可逆容量を大きくすることが可能となる。

【0033】

50

非水電解質は、上記還元物質の他に、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、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等の鎖状カーボネート等の非水溶媒を含んでいても良い。また、これらの非水溶媒の水素の一部または全部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

【0034】

非水電解質は、ガス発生を抑制する等の点で、環状カーボネートを含むことが好ましい。また、非水電解質は、低粘度、低融点で、高いリチウムイオン伝導度を示す等の点で、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を含むことが好ましい。この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、例えば2：8～5：5の範囲に規制することが好ましい。

10

【0035】

非水電解質は、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、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物等を含んでいても良い。また、プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物等を含んでいても良い。また、ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物、ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を含んでいても良い。また、これらの化合物の水素原子の一部がフッ素原子により置換されている溶媒等を含んでいても良い。

20

【0036】

非水電解質の溶質（電解質塩）としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、及び LiAsF_6 などが挙げられる。更にフッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 LiClO_4 、 LiPO_2F_2 等）〕を加えたものを用いても良い。特に、構造式にF元素を含む電解質塩を用いると、HFによる正極活物質の腐食及び金属溶出等が抑制される。

30

【0037】

<正極>

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合剤層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合剤層は、正極活物質を含み、その他に、導電剤及び結着剤を含むことが好適である。

【0038】

正極活物質は、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が30モル%以上であるリチウム含有遷移金属酸化物と、タングステン元素とを含む。上記構成により、正極の抵抗上昇を抑制することができる。また、前述したように、電池の充放電によって、正極から溶出したタングステンが負極上で析出する際、負極上に電解液が還元されてできる被膜にタングステンが取り込まれることで、特異的に高い負極抵抗上昇抑制効果が得られると考えられる。特に、好ましくは負極電位が1.5V以下になるまで1回以上充電すること、より好ましくは0.5V以下になるまで1回以上充電することで、負極上にタングステンが取り込まれた被膜がより多く或いはより均一に形成されることが考えられ、負極抵抗の上昇をより効果的に抑制することが可能となる。その結果、電池の出力特性の低下をより抑制することが可能となる。

40

【0039】

タングステン元素は、正極活物質中にどのような形態で存在していてもよく、例えば、

50

リチウム含有遷移金属酸化物に固溶した状態（すなわち、タングステン元素を含むリチウム含有遷移金属酸化物の形態）で存在していてもよいし、タングステン化合物として、リチウム含有金属酸化物の粒子表面に付着した状態（リチウム含有遷移金属酸化物と固溶していない非固溶状態）で存在していてもよいし、両方の状態が共存していてもよい。電池の出力特性の低下をより抑制する等の点で、正極中に含まれるタングステン元素の一部は、リチウム含有遷移金属酸化物に固溶した状態で存在し、正極中に含まれるタングステン元素の他の一部は、タングステン化合物として、リチウム含有金属酸化物の粒子表面に付着した状態で存在していることが好ましい。

【0040】

リチウム含有金属酸化物の粒子表面に付着したタングステン化合物のタングステン元素の割合は、リチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムを除く遷移金属のモル総量に対し、0.01～3.0モル%であることが好ましく、0.03～2.0モル%であることがより好ましく、特に0.05～1.0モル%であることがより好ましい。上記タングステン化合物のタングステン元素の割合が0.01モル%未満であると、タングステンを含む被膜形成が不十分となり、上記範囲を満たす場合と比較して、電池のIV抵抗が増加する場合があります。ひいては電池の出力特性が低下する場合があります。また、上記タングステン化合物のタングステン元素の割合が3.0モル%を超えると、被膜に含まれるタングステン量が多くなり過ぎて、被膜のイオン伝導性が低下し、上記範囲を満たす場合と比較して、電池容量が低下する場合があります。

【0041】

タングステン化合物は酸化タングステンであることが好ましい。その場合、リチウム遷移金属酸化物の表面には、酸化タングステンが点在して付着していることが好ましく、表面に均一に点在して付着していることがより好ましい。酸化タングステンとしては、具体的には、 WO_3 、 WO_2 、 W_2O_3 が挙げられる。これらの中では、価数が大きく、少量で、抵抗上昇抑制効果の高い被膜が形成されやすい等の点で、 WO_3 がより好ましい。

【0042】

リチウム含有遷移金属酸化物に固溶したタングステン元素の割合は、リチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムを除く遷移金属のモル総量に対して、0.01～3.0モル%が好ましく、0.03～2.0モル%がより好ましく、特に0.05～1.0モル%であることがより好ましい。固溶したタングステン元素の割合が0.01モル%未満であると、タングステンを含む被膜形成が不十分となり、上記範囲を満たす場合と比較して、電池のIV抵抗が増加する場合があります。ひいては電池の出力特性が低下する場合があります。また、固溶したタングステン元素の割合が3.0モル%を超えると、被膜に含まれるタングステン量が多くなり過ぎて、被膜のイオン伝導性が低下し、上記範囲を満たす場合と比較して、電池容量が低下する場合があります。なお、リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンが固溶しているとは、タングステン元素が、リチウム含有遷移金属酸化物活物質中のニッケルやコバルト等の遷移金属の一部と置換され、リチウム含有遷移金属酸化物の内部（結晶中）に存在している状態のことである。

【0043】

リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンが固溶していることや、固溶量の測定は、以下の方法が挙げられる。例えば、リチウム含有遷移金属酸化物の粉末を切断もしくは表面を削るなどして、一次粒子内部をオージェ電子分光法（Auger electron spectroscopy；AES）、二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry；SIMS）、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；TEM）-エネルギー分散型X線分析（Energy dispersive X-ray spectrometry；EDX）、電子線マイクロアナライザ（Electron Probe MicroAnalyser；EPMA）などを用いてタングステンの定性、定量分析を行うことで、リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンが固溶していることを確認することができ、また固溶量を測定することができる。

【0044】

また、リチウム含有金属酸化物に固溶および付着したタングステン総量の測定は、例え

10

20

30

40

50

ば、リチウム含有遷移金属酸化物の粉末を酸溶液で20分間洗浄し、酸溶液中に溶出したタングステン量を誘導結合プラズマイオン化(ICP)発光分析法により測定することにより求められる。前述の固溶量と総量の測定結果より、リチウム含有金属酸化物に固溶していないタングステン付着量を算出することができる。

【0045】

リチウム含有遷移金属酸化物は、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が30モル%以上であるリチウム含有遷移金属酸化物あれば特に制限されるものではないが、例えば、ニッケル(Ni)以外に、マンガン(Mn)、コバルト(Co)等の他の遷移金属を少なくとも1種を含有するものでもよい。また、リチウム含有遷移金属酸化物は、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)等の非遷移金属を含有していてもよい。具体例としては、Ni-Co-Mn系、Ni-Co-Al系、Ni-Mn-Al系等のリチウム遷移金属酸化物等が挙げられる。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

10

【0046】

上記の中では、出力特性及び回生特性等の点で、Ni-Co-Mn系のリチウム遷移金属酸化物が好ましい。Ni-Co-Mn系のリチウム遷移金属酸化物の例としては、NiとCoとMnとのモル比が、1:1:1であったり、5:2:3、4:4:2、5:3:2、6:2:2、55:25:20、7:2:1、7:1:2、8:1:1である等を用いることができる。特に、正極容量を増大させる点で、NiやCoの割合がMnより多いものを用いることが好ましく、特にNiとCoとMnのモルの総和に対するNiとMnのモル率の差が、0.04%以上のものであることが好ましい。

20

【0047】

上記Ni-Co-Al系のリチウム含有遷移金属酸化物の例としては、NiとCoとAlとのモル比が、82:15:3、82:12:6、80:10:10、80:15:5、87:9:4、90:5:5、95:3:2である等を用いることができる。

【0048】

リチウム含有遷移金属酸化物は、上記例示した元素に制限されるものではなく、他の添加元素を含んでいてもよい。添加元素の例としては、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、ジルコニウム、錫、タンタル、ナトリウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム等が挙げられる。

30

【0049】

リチウム含有遷移金属酸化物の平均粒径は、例えば2~30 μm であることが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物の粒子は、例えば100nm~10 μm の一次粒子が結合した二次粒子の形態でもよい。なお、平均粒径は、例えば、散乱式粒度分布測定装置(HORIBA製)で測定することができる。

【0050】

リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に付着するタングステン化合物の平均粒径は、リチウム含有遷移金属酸化物の平均粒径より小さいことが好ましく、特に、1/4より小さいことが好ましい。タングステン化合物がリチウム含有遷移金属複合酸化物より大きいと、リチウム含有遷移金属酸化物との接触面積が小さくなり、負極の抵抗上昇を抑制する効果が十分に発揮されない場合がある。

40

【0051】

リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンを固溶させる方法及び、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にタングステン化合物を付着させる方法の一例について説明する。

【0052】

まず、リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンを固溶させる方法としては、原料となるニッケルを含む遷移金属酸化物、水酸化リチウムや炭酸リチウムなどのリチウム化合物、酸化タングステンなどのタングステン化合物を混合し、所定温度で焼成する方法等が挙げられる。焼成温度として650以上1000以下であることが好ましく、特に700から950であることが好ましい。650未満では水酸化リチウム等のリチウ

50

ム化合物の分解反応が十分でなく反応が進行しにくく、1000以上になると、カチオンミキシングが活発になり、 Li^+ の拡散を阻害してしまうため比容量が低下したり、負荷特性が低下したりする場合がある。

【0053】

リチウム含有遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンを付着させる方法としては、リチウム含有遷移金属酸化物と酸化タングステンをあらかじめ機械的に混合して付着させる方法の他、導電剤と結着剤を混練する工程で酸化タングステンを添加する方法が挙げられる。

【0054】

リチウム含有遷移金属酸化物は、前述の30モル%以上のNiを含むリチウム含有遷移金属酸化物を単独で用いる場合に限定されず、他の正極活物質と併用してもよい。他の正極活物質としては、例えば、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、安定した結晶構造を維持したままリチウムイオンの挿入脱離が可能であるコバルト酸リチウムなどの層状構造を有するものや、リチウムマンガン酸化物などのスピネル構造を有するものや、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。

10

【0055】

正極中には、リン酸化合物を含有していることが好ましい。リン酸化合物を含有させることにより、電池の使用初期の充放電時において、正極活物質上に、電解液の分解物からなる被膜が形成して、HFによる正極活物質の腐食及び金属溶出が抑制される。これにより、正極活物質の腐食部分と電解液との更なる反応が抑制され、 H_2 ガス、COガス及び CO_2 ガス等が発生するのが抑制される。正極中のリン酸化合物は、リン酸リチウムであることが好ましい。前記リン酸リチウムは、 Li_3PO_4 であることが好ましい。

20

【0056】

結着剤は、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。例えば、フッ素系高分子として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)、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレン-プロピレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。これらを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。結着剤は、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレンオキシド(PEO)等の増粘剤と併用されてもよい。

30

【0057】

導電剤としては、例えば、炭素材料としてカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、気相成長炭素(VGCF)、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素材料が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0058】

<セパレータ>

セパレータは、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレン-ポリエチレンの多層セパレータ、表面にアラミド系樹脂等の樹脂が塗布されたセパレータ、セルロースを含むセパレータなどが挙げられる。セパレータとしては、ポリプロピレンを含むセパレータを用いることが好ましい。

40

【0059】

正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、無機物のフィラーからなる層を配置してもよい。フィラーとしては、チタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているもの等が挙げられる。

【実施例】

【0060】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

50

【 0 0 6 1 】

< 実施例 1 >

[正極活物質の作製]

共沈により得られた $[Ni_{0.51}Co_{0.23}Mn_{0.26}](OH)_2$ で表される水酸化物を 500 で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化タングステン (WO_3) とを、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、タングステンとのモル比が 1.20 : 1 : 0.005 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて 900 で 20 時間熱処理後に粉碎することにより、タングステンを固溶させた $Li_{1.07}[Ni_{0.51}Co_{0.23}Mn_{0.26}]O_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。得られた粉末は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察により、酸化タングステン (WO_3) の未反応物が残っていないことを確認した。これを正極活物質 A1 とした。

10

【 0 0 6 2 】

得られた正極活物質 A1 中における、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、固溶しているタングstenは、モル比で 1 : 0.005 であった。

【 0 0 6 3 】

[正極極板の作製]

正極活物質 A1 と、導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを質量比が 91 : 7 : 2 となるように秤量し、分散媒としての N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて、これらを混練して正極合剤スラリーを調製した。次いで、上記正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極極板を作製した。

20

【 0 0 6 4 】

[リチウムチタン複合酸化物の作製]

市販試薬である $LiOH \cdot H_2O$ と TiO_2 の原料粉末を、 Li/Ti のモル混合比が化学量論比よりもやや Li 過剰となるように秤量し、これらを乳鉢で混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有するものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気中で 850 の熱処理を 12 時間行い、 $Li_4Ti_5O_{12}$ を得た。

30

【 0 0 6 5 】

熱処理後の材料をるつぼから取り出して乳鉢にて粉碎し、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の粗粉末を得た。得られた $Li_4Ti_5O_{12}$ 粗粉末の粉末 X 線回折 (リガク製) による測定を行ったところ、空間群が $Fd-3m$ に帰属されるスピネル型構造からなる単相の回折パターンが得られた。

【 0 0 6 6 】

得られた $Li_4Ti_5O_{12}$ 粗粉末を用いて、ジェットミル粉碎および分級の処理を行った。得られた粉末は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察から、粒径が $0.7 \mu m$ 程度の単粒子に粉碎されていることを確認した。分級処理後の $Li_4Ti_5O_{12}$ 粉末を、比表面積測定装置 (トライスター II 3020、島津製作所製) を用いて BET 比表面積を測定したところ、 $6.8 m^2/g$ であった。

40

【 0 0 6 7 】

[負極極板の作製]

上記の方法により得られた $Li_4Ti_5O_{12}$ と、黒鉛材料と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、質量比で、 $Li_4Ti_5O_{12}$: 黒鉛 : アセチレンブラック : PVdF = 90.9 : 5 : 6.4 : 2.7 となるように秤量し、分散媒としての N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて、これらを混練して負極合剤スラリーを調製した。次いで、上記負極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる負極集電体の両面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミ

50

ニウム製の集電タブを取り付けることにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極極板を作製した。

【0068】

[非水電解質の調製]

PC (プロピレンカーボネート) と EMC (エチルメチルカーボネート) と DMC (ジメチルカーボネート) とを 25 : 35 : 40 の体積比で混合した混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を 1.2 モル / リットルの割合で溶解させた。

【0069】

[電池の作製]

このようにして得た正極および負極を、PP (ポリプロピレン) / PE (ポリエチレン) / PP の三層からなるセパレータを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、105、150 分の条件で真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を上記非水電解質とともにアルミニウムラミネートシートからなる外装体に封入することにより、電池を作製した。電池の設計容量は 12 mAh であった。

【0070】

<実施例 2>

共沈により得られた $[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}](\text{OH})_2$ で表される水酸化物を 500 で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物とを、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量とのモル比が 1.20 : 1 になるように、石川式らい 20
かい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて 900 で 20 時間熱処理後に粉砕することにより、 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (タングステンが固溶していないリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物) を得た。

【0071】

得られた $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ と、酸化タングステン (WO_3) を、ハイビスディスパーミックス (プライミクス社製) を用いて混合し、正極活物質を作製した。この際、 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.275}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ 中におけるニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、酸化タングステン (WO_3) 中のタングステンとのモル比が、1 : 0.005 の割合となるよう混合した。これ 30
を正極活物質 A2 とした。

【0072】

得られた正極活物質 A2 中における、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、酸化タングステンとして含まれるタングステンは、モル比で 1 : 0.005 であった。また、作製した正極極板を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、平均粒径が 150 nm の酸化タングステン粒子が、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の表面に付着していた。

【0073】

実施例 2 では、正極活物質 A2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、電池 40
を作製した。

【0074】

<実施例 3>

共沈により得られた $[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.275}\text{Mn}_{0.26}](\text{OH})_2$ で表される水酸化物を 500 で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化タングステン (WO_3) とを、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、タングステンとのモル比が 1.20 : 1 : 0.005 になるように、石川式らい 50
かい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて 900 で 20 時間熱処理後に粉砕することにより、タングステンを固溶させた $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.275}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。得られた

粉末は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察により、酸化タングステン（ WO_3 ）の未反応物が残っていないことを確認した。

【0075】

得られた $Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.275}Mn_{0.26}]O_2$ と、酸化タングステン（ WO_3 ）を、ハイビスディスパーミックス（プライミクス社製）を用いて混合し、正極活物質を作製した。この際、 $Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.275}Mn_{0.26}]O_2$ 中におけるニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、酸化タングステン（ WO_3 ）中のタングステンとのモル比が、1：0.005の割合となるよう混合した。これを正極活物質 A3 とした。

【0076】

得られた正極活物質 A3 中における、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、固溶しているタングステンと、酸化タングステンとして含まれるタングstenは、モル比で1：0.005：0.005であった。また、作製した正極極板を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、平均粒径が150 nmの酸化タングステン粒子が、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の表面に付着していた。

【0077】

実施例3では、正極活物質 A3 を用いたこと以外は、実施例1と同様の条件とし、電池を作製した。

【0078】

<実施例4>

EC（エチレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）とを30：40：40の体積比で混合した混合溶媒に、3 vol%のリン酸トリメチルを添加し、溶質としての $LiPF_6$ を1.2モル/リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例3と同様の条件とし、電池を作製した。

【0079】

<実施例5>

PC（プロピレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）とを25：35：40の体積比で混合した混合溶媒に、3 vol%のリン酸トリメチルを添加し、溶質としての $LiPF_6$ を1.2モル/リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例3と同様の条件とし、電池を作製した。

【0080】

<実施例6>

PC（プロピレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）とを25：35：40の体積比で混合した混合溶媒に、0.1 vol%のリン酸トリメチルを添加し、溶質としての $LiPF_6$ を1.2モル/リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例3と同様の条件とし、電池を作製した。

【0081】

<実施例7>

PC（プロピレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）とを25：35：40の体積比で混合した混合溶媒に、0.5 vol%のリン酸トリメチルを添加し、溶質としての $LiPF_6$ を1.2モル/リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例3と同様の条件とし、電池を作製した。

【0082】

<実施例8>

PC（プロピレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）とを25：35：40の体積比で混合した混合溶媒に、1 vol%のリン酸トリメチルを添加し、溶質としての $LiPF_6$ を1.2モル/リットルの割合で

10

20

30

40

50

溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の条件とし、電池を作製した。

【 0 0 8 3 】

< 実施例 9 >

PC (プロピレンカーボネート) と EMC (エチルメチルカーボネート) と DMC (ジメチルカーボネート) とを 25 : 35 : 40 の体積比で混合した混合溶媒に、5 vol % のリン酸トリメチルを添加し、溶質としての LiPF₆ を 1.2 モル/リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の条件とし、電池を作製した。

【 0 0 8 4 】

< 比較例 1 >

共沈により得られた [Ni_{0.51}Co_{0.23}Mn_{0.26}](OH)₂ で表される水酸化物を 500 °C で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物とを、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量とのモル比が 1.20 : 1 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて 900 °C で 20 時間熱処理後に粉砕することにより、Li_{1.07}[Ni_{0.51}Co_{0.23}Mn_{0.26}]O₂ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。これを正極活物質 B1 とした。

【 0 0 8 5 】

比較例 1 では、正極活物質 B1 を使い、負極極板の作成において黒鉛材料を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、電池を作製した。

【 0 0 8 6 】

< 比較例 2 >

比較例 2 では、負極極板の作成において黒鉛材料を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、電池を作製した。

【 0 0 8 7 】

< 比較例 3 >

比較例 3 では、正極活物質 B1 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件とし、電池を作製した。

【 0 0 8 8 】

< 比較例 4 >

比較例 4 では、EC (エチレンカーボネート) と EMC (エチルメチルカーボネート) と DMC (ジメチルカーボネート) とを 30 : 40 : 40 の体積比で混合した混合溶媒に、溶質としての LiPF₆ を 1.2 モル/リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の条件とし、電池を作製した。

【 0 0 8 9 】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 4 の各電池について、以下の条件で 5 サイクル充放電した。

【 0 0 9 0 】

(初期充放電条件)

1 サイクル目の充放電条件 : 25 °C の温度条件下において、2.4 mA の充電電流で負極のチタン酸リチウムの設計容量の 1.1 倍の容量 (約 1.3.2 Ah) まで定電流充電を行った。そうすることで、負極電位を 0.5 V 程度まで下げることができる。次に 2.4 mA の放電電流で 1.5 V まで定電流放電した。

【 0 0 9 1 】

2 サイクル目 ~ 5 サイクル目の充放電条件 : 25 °C の温度条件下において、1.2 mA の充電電流で電池電圧が 2.65 V まで定電流充電を行い、更に電池電圧が 2.65 V の定電圧で電流が 2.4 mA になるまで定電圧充電を行った。次に、1.2 mA の放電電流で 1.5 V まで定電流放電した。尚、上記充電と放電との間の休止間隔は 10 分間

10

20

30

40

50

とした。

【0092】

上記5サイクル目の放電容量を定格容量とした。

【0093】

(高温保存試験)

上記5サイクルの初期充放電後に、25の温度条件において、2.65Vまで定電流充電を行い、80の温度条件で20時間静置し、その後25の温度条件において放電させた。

【0094】

(IV抵抗測定条件)

上記5サイクルの初期充放電後、および上記高温保存試験の後に、25の温度条件において、1.5Vまで定電流放電した後、定格容量の50%だけ充電した。その状態から、2mA、10mA、20mA、50mAの各電流値で10秒間放電させ、各電流値に対する10秒放電後電圧値をプロットして直線近似した傾きから、IV抵抗を求めた。

【0095】

そして、上記保存試験前後のIV抵抗の変化を、保存前後の抵抗増加率として算出した。表1に、実施例1~3及び比較例1~3の電池のIV抵抗と、実施例3~5及び比較例4の抵抗増加率の結果をまとめた。

【0096】

【表1】

| | 正極 | | 負極 | | 電解液(溶媒組成) | 初期 後IV 抵抗 (Ω) | 保存前後 のIV抵抗 増加率 (%) |
|------|-----------------|--------------------------------------|-----|-----|---|------------------------|-----------------------------|
| | 組成比 Ni/Ca/Mn | 添加 | 活物質 | 添加材 | | | |
| 実施例1 | 51/23/26 | W固溶(0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC=25/35/40 | 0.84 | |
| 実施例2 | 51/23/26 | WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC=25/35/40 | 0.88 | |
| 実施例3 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC=25/35/40 | 0.74 | 5.2 |
| 実施例4 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 EC/EMC/DMC+TMP=30/40/40+3vol% | | 6.4 |
| 実施例5 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+3vol% | | 5.1 |
| 実施例6 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+0.1vol% | | 5.1 |
| 実施例7 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+0.5vol% | | 4.9 |
| 実施例8 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+1vol% | | 4.9 |
| 実施例9 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+5vol% | | 5.3 |
| 比較例1 | 51/23/26 | なし | LTO | なし | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC=25/35/40 | 0.92 | |
| 比較例2 | 51/23/26 | W固溶(0.5mol) | LTO | なし | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC=25/35/40 | 0.90 | |
| 比較例3 | 51/23/26 | なし | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 PC/EMC/DMC=25/35/40 | 0.94 | |
| 比較例4 | 46.5/27.5/26 | W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol) | LTO | 黒鉛 | 1.2MLiPF6 EC/EMC/DMC=30/40/40 | | 8.0 |

【0097】

比較例1と比較例2を比較すると、比較例2の電池の方が、低い初期充放電後IV抵抗を示した。また、実施例1と比較例3を比較すると、実施例1の方がより低い初期充放電後IV抵抗を示し、比較例1と比較例2の比較から想定される正極中へのタングステン添加の効果を上回っていた。実施例1のような、負極中に黒鉛を含み、電解液にPCを含む電池では、黒鉛とPCが反応し、負極上に電解液が還元されて被膜ができる。さらに、正極中に含まれるタングステンにより、正極の抵抗上昇が抑制されるだけでなく、正極中から溶け出したタングステンが負極上の被膜に取り込まれることによって、特異的に負極の抵抗上昇を抑制する効果が得られ、初期充放電後IV抵抗の増大が抑制されたものと考えられる。一方、比較例1および比較例2のような負極中に黒鉛材料を含まない電池においては、負極上に実施例1のような被膜ができないことから、負極の抵抗上昇を抑制する効果が得られず、初期充放電後IV抵抗の増大が顕著であったものと考えられる。

【0098】

また、実施例1、実施例2、実施例3を比較した場合、実施例2よりも実施例1の方が、初期充放電後IV抵抗が低く、実施例3が最も初期充放電後IV抵抗が低い結果となっ

10

20

30

40

50

た。これは、タングステンが WO_3 として、リチウム遷移金属酸化物の表面に付着している場合より、リチウム遷移金属酸化物中に固溶している場合の方が、タングステンがより溶出し易くなり、負極の抵抗上昇抑制効果がより高まったためであると考えられる。更に、タングステンがリチウム遷移金属酸化物中に固溶しており、かつ WO_3 としてリチウム遷移金属酸化物の表面に付着していると、タングステンがより溶出しやすくなり、負極の抵抗上昇抑制効果がより高まるものと考えられる。

【0099】

実施例3、実施例4および実施例5と比較例4を比較すると、比較例4に比べて実施例3および実施例4の方が、保存前後の抵抗増加率が低く、実施例5が最も保存前後の抵抗増加率が低く結果となった。これは、負極中に黒鉛を含んでいても、電解液中にPCもしくはリン酸トリメチルのような0.5~1.5Vの電位で、負極上(主に炭素材料上)で還元される物質を含まない場合には、負極上に被膜ができ難く、正極から溶け出したタングステンが負極上の被膜に取り込まれることにより生じる特異的な負極の抵抗上昇抑制効果が得られなかったためであると考えられる。また、PC及びリン酸トリメチルの両方が含まれていることにより、負極の抵抗上昇抑制効果がより高まるものと考えられる。

10

【0100】

実施例3、および実施例5~9を比較すると、リン酸トリメチルは0.1Vol%の少量の含有でもある程度の負極の抵抗上昇抑制効果を有する。リン酸トリメチルが5Vol%にまで多く含むと、抵抗上昇抑制効果が得られ難くなる。リン酸トリメチルの含有量が増えることで、負極上に厚い被膜ができてしまったため、充放電を阻害する傾向に転じたと考えられる。

20

【産業上の利用可能性】

【0101】

本発明は、非水電解質二次電池に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 E
H 0 1 M 4/36 A

(72)発明者 柳田 勝功
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2013-131437(JP,A)
特開2015-060824(JP,A)
特開2013-080726(JP,A)
特開2015-165503(JP,A)
特開2013-016377(JP,A)
国際公開第2015/129188(WO,A1)
特開平10-069922(JP,A)
特開2007-299728(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 4 8 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9