

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3802287号  
(P3802287)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.	F I				
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40	A			
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	C			
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/02	D			
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/40				
	HO 1 M 4/58				

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-220596	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成11年8月4日(1999.8.4)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2001-52752(P2001-52752A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成13年2月23日(2001.2.23)	(74) 代理人	100087572
審査請求日	平成15年9月22日(2003.9.22)		弁理士 松川 克明
		(72) 発明者	吉村 精司
			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	太田 妙子
			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	藤谷 伸
			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】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質にホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いた正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、上記の正極活物質として、マンガンMnに対するホウ素Bの原子比(B/Mn)が0.01~0.20の範囲で、放電前のマンガンの平均価数が3.80以上になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用い、また上記の非水電解液の溶質にリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドを用いると共に、その溶媒にプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

請求項1に記載したリチウム二次電池において、上記の正極活物質として、ホウ素化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とをホウ素とリチウムとマンガンの原子比(B:Li:Mn)が0.01~0.20:0.1~2.0:1になるように混合した混合物を酸素の存在下で熱処理したホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】

請求項1又は2に記載したリチウム二次電池において、上記の負極の負極活物質にリチウムとアルミニウムとの合金を用いた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】**

この発明は、正極活物質にホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いた正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池に係り、特に、上記の正極活物質及び非水電解液とが反応するのを抑制して、このリチウム二次電池における充放電サイクル特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、電子機器等のさまざまな分野において二次電池が用いられており、特に高出力、高エネルギー密度の新型電池の一つとして、非水電解液を用いてリチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウム二次電池が利用されるようになった。

10

**【0003】**

ここで、このようなリチウム二次電池において、その正極における正極活物質としては、従来よりリチウムの吸蔵、放出が可能な様々な金属酸化物が使用されており、近年においては、一般に放電電位が高く安価であるという点から、二酸化マンガン等のマンガン酸化物をリチウム二次電池の正極活物質に使用することが検討されている。

**【0004】**

しかし、上記のようなマンガン酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を充放電させた場合、正極活物質であるマンガン酸化物が膨張及び収縮を繰り返して、その結晶構造が壊れてしまい、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

**【0005】**

20

そこで、最近においては、正極活物質にマンガン酸化物を用いたリチウム二次電池における充放電サイクル特性を向上させるため、特開昭63-114064号公報に示されるように、二酸化マンガンと $Li_2MnO_3$ との複合酸化物からなるリチウム - マンガン複合酸化物を正極活物質に使用するようにしたのものや、特開平1-235158号公報に示されるように、二酸化マンガンの結晶格子中にリチウムを含有させたリチウム含有二酸化マンガン複合酸化物を正極活物質に使用するようにしたのものや、特開平4-237970号公報や特開平9-265984号公報に示されるように、ホウ素を添加したリチウム - マンガン複合酸化物を正極活物質に使用するようにしたものが提案されている。

**【0006】**

ここで、上記の各公報に示される正極活物質を用いたリチウム二次電池においては、その充放電サイクル特性がある程度改善されたが、依然として、この正極活物質がリチウム二次電池の非水電解液と反応し、これによって充放電サイクル特性が低下するという問題があり、特に、近年のように、電子機器等の高性能化等が進むにつれ、さらに充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が求められるようになった。

30

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

この発明は、正極活物質にホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いた正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、上記の正極活物質と非水電解液とが反応するのを抑制し、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

40

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

この発明におけるリチウム二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極活物質にホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いた正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、上記の正極活物質として、マンガンMnに対するホウ素Bの原子比( $B/Mn$ )が0.01~0.20の範囲で、放電前のマンガンの平均価数が3.80以上になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用い、また上記の非水電解液の溶質にリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドを用いると共に、その溶媒にプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの

50

混合溶媒を用いるようにしたのである。

【0009】

そして、この発明におけるリチウム二次電池のように、正極における正極活物質に上記のようなホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いると共に、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に上記のリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドからなる溶質を溶解させた非水電解液を用いると、正極活物質に含まれるホウ素により、充電時において正極活物質におけるリチウム - マンガン複合酸化物が上記の非水電解液と反応するのが抑制され、正極活物質が非水電解液に溶解してリチウム二次電池の内部抵抗が上昇するのが防止されると共に、上記の非水電解液のイオン伝導率も高くなって、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が向上すると考えられる。なお、非水電解液に用いる上記の混合溶媒としては、充電時に上記の正極活物質と非水電解液とが反応するのを抑制するため、混合させる上記の2種の有機溶媒をそれぞれ少なくとも10体積%以上含有させることが好ましい。

10

【0010】

ここで、この発明におけるリチウム二次電池において、正極活物質として上記のようにマンガンMnに対するホウ素Bの原子比(B/Mn)が0.01~0.20の範囲になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いるようにしたのは、B/Mnが0.01未満になると、正極活物質中におけるホウ素の含有量が少なくなって、充電時に正極活物質におけるリチウム - マンガン複合酸化物が上記の非水電解液と反応するのを十分に抑制できなくなる一方、B/Mnが0.20を越えると、充放電に作用しないホウ素の量が多くなると共に、このホウ素がリチウム - マンガン複合酸化物中にうまく固溶されなくなり、正極活物質の結晶構造が不安定になって、この正極活物質が上記の非水電解液と反応し、何れの場合においても、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が低下するためである。

20

【0011】

また、この発明におけるリチウム二次電池において、正極活物質として上記のように放電前のマンガンの平均価数が3.80以上になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いるようにしたのは、放電前のマンガンの平均価数が3.80未満であると、放電時にこのマンガンの平均価数が3.80未満から4程度まで上昇し、マンガンの平均価数の変化が大きくなって、正極活物質の結晶構造が不安定になり、この正極活物質が上記の非水電解液と反応してしまい、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が低下するためである。

30

【0012】

【0013】

また、この発明のリチウム二次電池において、正極活物質に使用する上記のようなホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を得るにあたっては、請求項2に示すように、ホウ素化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを、ホウ素とリチウムとマンガンの原子比(B:Li:Mn)が0.01~0.20:0.1~2.0:1になるように混合した混合物を酸素の存在下で熱処理させるようにする。

【0014】

ここで、正極活物質を製造するのに使用する上記のホウ素化合物としては、例えば、酸化ホウ素 $B_2O_3$ 、ホウ酸 $H_3BO_3$ 、メタホウ酸 $HB O_2$ 、メタホウ酸リチウム $Li B O_2$ 、4ホウ酸リチウム $Li_2 B_4 O_7$ 等を、またリチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム $Li OH$ 、炭酸リチウム $Li_2 C O_3$ 、酸化リチウム $Li_2 O$ 、硝酸リチウム $Li N O_3$ 等を、またマンガン化合物としては、例えば、二酸化マンガン $Mn O_2$ 、オキシ水酸化マンガン $Mn O O H$ 等を用いることができる。

40

【0015】

また、上記のようなホウ素化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを熱処理して正極活物質を得るにあたり、熱処理する温度が150よりも低いと、リチウム - マンガン複合酸化物中にホウ素又はホウ素化合物が十分に固溶されなくなると共に、二酸化マンガ

50

ンにおける結晶水を十分に除去することができず、この結晶水がリチウムと反応して、リチウム二次電池の保存性が悪くなる。一方、熱処理する温度が430を越えると、得られる二酸化マンガンが分解して放電前におけるマンガンの平均価数が3.80よりも小さくなり、前記のように充電時におけるマンガンの平均価数の変化が大きくなり、正極活物質の結晶構造が不安定になって、正極活物質が上記の非水電解液と反応し、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が低下する。このため、ホウ素化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを熱処理して正極活物質を得るにあたっては、熱処理する温度を150～430、好ましくは250～430、より好ましくは300～430の範囲にする。

#### 【0016】

そして、このように熱処理すると、ホウ素又はホウ素化合物がリチウム-マンガン複合酸化物の結晶中にうまく固溶され、リチウム-マンガン複合酸化物の結晶構造が変化せず、充放電サイクル特性に優れた $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{MnO}_2$ とが複合化した結晶構造が維持される。

#### 【0017】

また、この発明におけるリチウム二次電池において、負極に用いる負極活物質としては、例えば、一般に使用されている金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス等の炭素材料等を用いることができ、特に、請求項5に示すように、負極活物質にリチウム-アルミニウム合金を用いると、上記の非水電解液によりこの負極活物質の表面にイオン伝導性を有する被膜が形成され、この被膜により負極活物質が上記の非水電解液と反応するのが抑制され、リチウム二次電池における充放電サイクル特性がさらに向上する。

#### 【0018】

##### 【実施例】

以下、この発明に係るリチウム二次電池を実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この発明の実施例におけるリチウム二次電池において、充放電サイクル特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係るリチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施することができるものである。

#### 【0019】

##### (実施例1)

実施例1においては、正極1と負極2とを下記のようにして作製すると共に、非水電解液を下記のようにして調製し、図1に示すような扁平なコイン型のリチウム二次電池を作製した。

#### 【0020】

##### [正極の作製]

正極を作製するにあたっては、まず、水酸化リチウム $\text{LiOH}$ と酸化ホウ素 $\text{B}_2\text{O}_3$ と二酸化マンガン $\text{MnO}_2$ とをリチウムとホウ素とマンガンとの原子比( $\text{Li}:\text{B}:\text{Mn}$ )が0.53:0.06:1.00になるように混合し、この混合物を空气中において375で20時間熱処理し、これを粉碎してホウ素含有リチウム-マンガン複合酸化物の粉末からなる正極活物質を得た。

#### 【0021】

ここで、このようにして得たホウ素含有リチウム-マンガン複合酸化物中におけるマンガンの平均価数は3.80であった。なお、ホウ素含有リチウム-マンガン複合酸化物中におけるマンガンの平均価数を求めるにあたっては、上記のようにして得たホウ素含有リチウム-マンガン複合酸化物の粉末を塩酸中に溶解させて溶液を調製し、この溶液中におけるマンガンの含有量を原子吸光分析法により測定する一方、上記のように調製した溶液に硫酸第一鉄アンモニウム水溶液を添加した後、過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する化学滴定法により、上記の溶液におけるマンガンの酸化

10

20

30

40

50

力を示す有効酸素量を測定し、これらの結果からマンガンの平均価数を算出した。

【0022】

また、上記のようにして得たホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を X 線回折により測定したところ、X 線回折パターンに  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のピークと、本来のピーク位置からやや低角度側にシフトした  $\text{MnO}_2$  のピークのみが認められた。

【0023】

ここで、上記のようにマンガンの平均価数が 4 より小さい 3.80 になると共に、X 線回折パターンにおける  $\text{MnO}_2$  のピークが低角度側にシフトしたのは、 $\text{MnO}_2$  中にリチウムが固溶したためであると考えられる。

【0024】

次いで、上記のようにして得た正極活物質であるホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物の粉末と、導電剤であるカーボンブラック粉末と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンの粉末とを重量比 85 : 10 : 5 の割合で混合させ、この混合物からなる正極合剤を円板状に鋳型成形し、これを真空中において 250 で 2 時間乾燥させて正極を作製した。

【0025】

[負極の作製]

負極を作製するにあたっては、電気化学的に製造したりチウム - アルミニウム合金を打ち抜いて円板状になった負極を作製した。

【0026】

[非水電解液の調製]

非水電解液を調製するにあたっては、プロピレンカーボネート (PC) と 1,2 - ジメトシエタン (DME) とを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質としてリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を 1 mol/l の濃度になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0027】

[電池の作製]

電池を作製するにあたっては、図 1 に示すように、上記のようにして作製した正極 1 と負極 2 との間に、上記の非水電解液を含浸させたポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータ 3 を介在させ、これらを正極缶 4 a と負極缶 4 b とで形成される電池ケース 4 内に収容させ、ステンレス鋼板 (SUS316) からなる正極集電体 5 を介して正極 1 を正極缶 4 a に接続させる一方、ステンレス鋼板 (SUS304) からなる負極集電体 6 を介して負極 2 を負極缶 4 b に接続させ、この正極缶 4 a と負極缶 4 b とをポリプロピレン製の絶縁パッキン 7 によって電氣的に絶縁させて、直径が 24 mm、厚さが 3 mm になった扁平なコイン型のリチウム二次電池を得た。なお、このリチウム二次電池を充電させる前の内部抵抗を測定したところ約 10 であった。

【0028】

(参考例 2, 3)

参考例 2, 3 においては、上記の実施例 1 における非水電解液の調製において使用する溶質の種類のみを変更させ、非水電解液の溶質に、下記の表 1 に示すように、実施例 2 においてはリチウムペンタフルオロエタンスルホン酸イミド  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  を、実施例 3 においてはリチウムトリフルオロメタンスルホン酸メチド  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  を使用してそれぞれ非水電解液を調製し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、参考例 2, 3 の各リチウム二次電池を作製した。

【0029】

(比較例 1 ~ 5)

これらの比較例においても、上記の実施例 1 における非水電解液の調製において使用する溶質の種類のみを変更させ、非水電解液の溶質に、下記の表 1 に示すように、比較例 1 においてはトリフルオロメタンスルホン酸リチウム  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  を、比較例 2 においてはヘキサフルオロリン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$  を、比較例 3 においてはテトラフルオロホウ

10

20

30

40

50

酸リチウム  $\text{LiBF}_4$  を、比較例 4 においてはヘキサフルオロ硫酸リチウム  $\text{LiAsF}_6$  を、比較例 5 においては過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$  を使用してそれぞれ非水電解液を調製し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 1 ~ 5 の各リチウム二次電池を作製した。

【0030】

次に、上記のようにして作製した実施例 1、参考例 2, 3 及び比較例 1 ~ 5 の各リチウム二次電池をそれぞれ充電電流  $10\text{mA}$  で充電終止電圧  $3.2\text{V}$  まで充電した後、放電電流  $10\text{mA}$  で放電終止電圧  $2.0\text{V}$  まで放電させ、これを 1 サイクルとして充放電を繰り返して行ない、各リチウム二次電池における 1 サイクル目の初期放電容量を求め、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以上に低下するまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

10

【0031】

【表 1】

	非水電解液の溶質	サイクル数 (回)
実施例 1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	55
<u>参考例 2</u>	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	52
<u>参考例 3</u>	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	50
比較例 1	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	26
比較例 2	$\text{LiPF}_6$	29
比較例 3	$\text{LiBF}_4$	21
比較例 4	$\text{LiAsF}_6$	23
比較例 5	$\text{LiClO}_4$	19

20

30

【0032】

この結果から明らかなように、非水電解液の溶質に  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  を用いた実施例 1 及び 参考例 2, 3 の各リチウム二次電池は、非水電解液の溶質に  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  を用いた比較例 1 ~ 5 のリチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以上に低下するまでのサイクル数が著しく増加しており、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0033】

また、上記の実施例 1 及び 参考例 2, 3 の各リチウム二次電池を比較すると、非水電解液の溶質に  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を用いた実施例 1 のリチウム二次電池は、非水電解液の溶質に  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  や  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  を用いた 参考例 2, 3 の各リチウム二次電池よりも上記のサイクル数がさらに多くなって、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

40

【0034】

(実施例 4 ~ 7)

これらの実施例においては、上記の実施例 1 における正極の作製において、ホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物からなる正極活物質を得るにあたり、水酸化リチウム  $\text{LiOH}$  と酸化ホウ素  $\text{B}_2\text{O}_3$  と二酸化マンガン  $\text{MnO}_2$  との混合比を変更させ、リチウムとホ

50

ウ素とマンガンとの原子比 (Li : B : Mn) が、下記の表 2 に示すように、実施例 4 においては 0.505 : 0.01 : 1 に、実施例 5 においては 0.51 : 0.02 : 1 に、実施例 6 においては 0.55 : 0.10 : 1 に、実施例 7 においては 0.60 : 0.20 : 1 になるように混合し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして各正極を作製した。なお、上記のようにして得た各ホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物におけるマンガンの平均価数は、実施例 1 の場合と同様に全て 3.80 であった。

## 【0035】

そして、上記のようにして作製した各正極を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 4 ~ 7 の各リチウム二次電池を作製した。

## 【0036】

(比較例 6)

この比較例においては、上記の実施例 1 における正極の作製において、正極活物質を得るにあたりホウ素化合物を加えないようにし、水酸化リチウム LiOH と二酸化マンガン MnO<sub>2</sub> とを、リチウムとマンガンとの原子比 (Li : Mn) が 0.50 : 1 になるように混合し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして正極を作製した。

## 【0037】

そして、このようにして作製した正極を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 6 のリチウム二次電池を作製した。

## 【0038】

また、上記のようにして作製した実施例 4 ~ 7 及び比較例 6 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 の場合と同様にして、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、これらの結果を前記の実施例 1 の結果と合わせて下記の表 2 に示した。

## 【0039】

【表 2】

	Li : B : Mn	サイクル数 (回)
実施例 4	0.505 : 0.01 : 1	50
実施例 5	0.51 : 0.02 : 1	52
実施例 1	0.53 : 0.06 : 1	55
実施例 6	0.55 : 0.10 : 1	58
実施例 7	0.60 : 0.20 : 1	60
比較例 6	0.50 : 0 : 1	21

## 【0040】

この結果から明らかなように、マンガンに対するホウ素の原子比 (B / Mn) を 0.01 ~ 0.20 の範囲にしたホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を正極活物質に用いた実施例 1, 4 ~ 7 の各リチウム二次電池は、ホウ素を含有させなかったリチウム - マンガン複合酸化物を正極活物質に用いた比較例 6 のリチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が著しく増加し、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

## 【0041】

(参考例 8 ~ 19)

参考例 8 ~ 19 においては、上記の実施例 1 における非水電解液の調製において使用す

10

20

30

40

50

る溶媒の種類のみを変更させ、非水電解液の溶媒として、下記の表3に示すように、参考例8においてはエチレンカーボネート( EC )と1, 2 - ジメトキシエタン( DME )とを、参考例9においてはブチレンカーボネート( BC )と1, 2 - ジメトキシエタン( DME )とを、参考例10においてはビニレンカーボネート( VC )と1, 2 - ジメトキシエタン( DME )とを、参考例11においては - ブチロラクトン( - BL )と1, 2 - ジメトキシエタン( DME )とを、参考例12においてはスルホラン( SL )と1, 2 - ジメトキシエタン( DME )とを、参考例13においてはプロピレンカーボネート( PC )と1, 2 - ジエトキシエタン( DEE )とを、参考例14においてはプロピレンカーボネート( PC )と1, 2 - エトキシメトキシエタン( EME )とを、参考例15においてはプロピレンカーボネート( PC )とテトラヒドロフラン( THF )とを、参考例16においてはプロピレンカーボネート( PC )とジオキソラン( DOXL )とを、参考例17においてはプロピレンカーボネート( PC )とジメチルカーボネート( DMC )とを、参考例18においてはプロピレンカーボネート( PC )とジエチルカーボネート( DEC )とを、参考例19においてはプロピレンカーボネート( PC )とエチルメチルカーボネート( EMC )とをそれぞれ1 : 1の体積比で混合させた各混合溶媒を使用して各非水電解液を調製した。

10

## 【0042】

そして、これらの参考例においては、上記のように調製した各非水電解液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、参考例8 ~ 19の各リチウム二次電池を作製した。

20

## 【0043】

(比較例7 ~ 20)

これらの比較例においては、上記の実施例1における非水電解液の調製において使用する溶媒の種類のみを変更させ、下記の表3に示すように、非水電解液の溶媒として、比較例7においてはプロピレンカーボネート( PC )のみを、比較例8においてはエチレンカーボネート( EC )のみを、比較例9においてはブチレンカーボネート( BC )のみを、比較例10においてはビニレンカーボネート( VC )のみを、比較例11においては - ブチロラクトン( - BL )のみを、比較例12においてはスルホラン( SL )のみを、比較例13においては1, 2 - ジメトキシエタン( DME )のみを、比較例14においては1, 2 - ジエトキシエタン( DEE )のみを、比較例15においては1, 2 - エトキシメトキシエタン( EME )のみを、比較例16においてはテトラヒドロフラン( THF )のみを、比較例17においてはジオキソラン( DOXL )のみを、比較例18においてはジメチルカーボネート( DMC )のみを、比較例19においてはジエチルカーボネート( DEC )のみを、比較例20においてはエチルメチルカーボネート( EMC )のみを使用して各非水電解液を調製した。

30

## 【0044】

そして、これらの比較例においては、上記のように調製した各非水電解液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例7 ~ 20の各リチウム二次電池を作製した。

## 【0045】

また、このようにして作製した参考例8 ~ 19及び比較例7 ~ 20の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1の場合と同様にして、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、これらの結果を前記の実施例1の結果と合わせて下記の表3に示した。

40

## 【0046】

【表3】



	非水電解液の溶媒(体積比)	サイクル数(回)
実施例1	PC:DME(1:1)	55
参考例8	EC:DME(1:1)	53
参考例9	BC:DME(1:1)	51
参考例10	VC:DME(1:1)	48
参考例11	$\gamma$ -BL:DME(1:1)	44
参考例12	SL:DME(1:1)	43
参考例13	PC:DEE(1:1)	45
参考例14	PC:EME(1:1)	49
参考例15	PC:THF(1:1)	42
参考例16	PC:DOXL(1:1)	41
参考例17	PC:DMC(1:1)	45
参考例18	PC:DEC(1:1)	44
参考例19	PC:EMC(1:1)	42
比較例7	PC	25
比較例8	EC	23
比較例9	BC	22
比較例10	VC	21
比較例11	$\gamma$ -BL	20
比較例12	SL	20
比較例13	DME	18
比較例14	DEE	15
比較例15	EME	15
比較例16	THF	14
比較例17	DOXL	12
比較例18	DMC	16
比較例19	DEC	15
比較例20	EMC	15

10

20

30

40

## 【0047】

この結果から明らかなように、非水電解液の溶媒として、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、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びスルホランから選択される少なくとも一種の有機溶媒と、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートから選択される少なくとも一種の有機溶媒とを含む混合溶媒を用いた実施例1及び参考例8～19の各リチウム二次電池は、非水電解液の溶媒として、上記の各有機溶媒を混合させずに単独で用いた比較例7～20の各リチウム二次電池に比べて、リチウム二次

50

電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が著しく増加して、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0048】

また、上記の実施例1及び参考例8～19の各リチウム二次電池を比較すると、非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートと1,2-ジメトシエタンとの混合溶媒を用いた実施例1のリチウム二次電池は、非水電解液の溶媒としてそれ以外の混合溶媒を用いた参考例8～19のリチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数がさらに多くなって、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0049】

(実施例20, 21及び比較例21, 22)

実施例20, 21及び比較例21, 22においては、上記の実施例1における正極の作製において、ホウ素含有リチウム-マンガン複合酸化物からなる正極活物質を得るにあたり、上記の実施例1の場合と同様に、水酸化リチウムLiOHと酸化ホウ素B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と二酸化マンガンMnO<sub>2</sub>とをリチウムとホウ素とマンガンの原子比(Li:B:Mn)が0.53:0.06:1になるように混合させた。

【0050】

そして、この混合物を熱処理するにあたり、熱処理する温度を、下記の表4に示すように、実施例20においては150、実施例21においては250、比較例21においては500、比較例22においては850にし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして各正極を作製した。

【0051】

ここで、上記のようにして得た各ホウ素含有リチウム-マンガン複合酸化物におけるマンガンの平均価数を、上記の実施例1の場合と同様にして測定したところ、下記の表4に示すように、実施例20のものにおいては3.90、実施例21のものにおいては3.88、比較例21のものにおいては3.60、比較例22のものにおいては3.50になっていた。

【0052】

そして、上記のように作製した各正極を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例20, 21及び比較例21, 22の各リチウム二次電池を作製した。

【0053】

また、このようにして作製した実施例20, 21及び比較例21, 22の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1の場合と同様にして、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、これらの結果を前記の実施例1の結果と合わせて下記の表4に示した。

【0054】

【表4】

10

20

30

	熱処理温度 (°C)	Mn の平均価数	サイクル数 (回)
実施例 20	150	3.90	45
実施例 21	250	3.88	50
実施例 1	375	3.80	55
比較例 21	500	3.60	25
比較例 22	850	3.50	13

10

## 【0055】

この結果から明らかなように、水酸化リチウム  $\text{LiOH}$  と酸化ホウ素  $\text{B}_2\text{O}_3$  と二酸化マンガン  $\text{MnO}_2$  との混合物を、実施例 1, 20, 21 のように 150 ~ 375 の温度で熱処理した場合には、得られたホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物におけるマンガンの平均価数が 3.80 以上になっていたのに対して、比較例 21, 22 のように 500 以上の温度で熱処理した場合には、得られたホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物におけるマンガンの平均価数が 3.80 未満になっていた。

20

## 【0056】

そして、上記のようにマンガンの平均価数が 3.80 以上になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を正極活物質に用いた実施例 1, 20, 21 の各リチウム二次電池は、マンガンの平均価数が 3.80 未満になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を正極活物質に用いた比較例 21, 22 の各リチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が著しく増加し、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

## 【0057】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるリチウム二次電池においては、正極における正極活物質に、マンガン Mn に対するホウ素 B の原子比 ( $\text{B/Mn}$ ) が 0.01 ~ 0.20 の範囲で、放電前のマンガンの平均価数が 3.80 以上になったホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物を用いる一方、非水電解液の溶質に リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド を用いると共に、その溶媒に プロピレンカーボネートと 1, 2 - ジメトキシエタンとの混合溶媒 を用いるようにしたため、上記の正極活物質と非水電解液とが反応するのが抑制されるようになった。

30

## 【0058】

この結果、この発明におけるリチウム二次電池においては、正極活物質に用いた上記のホウ素含有リチウム - マンガン複合酸化物が非水電解液に溶解してリチウム二次電池の内部抵抗が上昇するのが防止されると共に、上記の非水電解液におけるイオン伝導率も高くなり、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が著しく向上した。

40

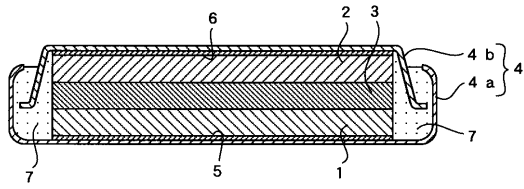
## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の実施例、参考例及び比較例において作製したリチウム二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

## 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 西口 信博

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

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開平11-086902(JP,A)

特開平08-335465(JP,A)

特開平11-185807(JP,A)

特開平10-199509(JP,A)

特開平09-115549(JP,A)

特開平08-227709(JP,A)

特開平08-279366(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/40

H01M 4/58