

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3793054号
(P3793054)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月14日(2006.4.14)

(51) Int. Cl.			F I		
<i>HO 1 M</i>	<i>4/58</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>HO 1 M</i>	<i>4/58</i>	
<i>HO 1 M</i>	<i>4/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>HO 1 M</i>	<i>4/02</i>	<i>C</i>
<i>HO 1 M</i>	<i>10/40</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>HO 1 M</i>	<i>10/40</i>	<i>Z</i>

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-228084 (P2001-228084)	(73) 特許権者	000005810
(22) 出願日	平成13年7月27日(2001.7.27)		日立マクセル株式会社
(65) 公開番号	特開2003-45425 (P2003-45425A)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(43) 公開日	平成15年2月14日(2003.2.14)	(74) 代理人	110000040
審査請求日	平成17年5月23日(2005.5.23)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
早期審査対象出願		(72) 発明者	上田 篤司
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		審査官	植前 充司

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、負極及び非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、前記正極を構成する活物質が、一般組成式 $Li_{1+x}Ni_{(1-x-y+z)}M_yMn_{(1-x-y-z)}O_2$ (但し、MはCr、Fe、Co、Alからなる群から選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.33$ (但し、 $0 < y < 0.2$ を除く)、 $-0.05 < z < 0.05$ 、 $-0.1 < z < 0.1$ である) で表されるマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と、リチウムコバルト複合酸化物とを少なくとも含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と前記リチウムコバルト複合酸化物とが同じ構造を持つ請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記正極を構成する活物質中の全遷移金属元素に対して、前記活物質中の、ニッケルが25~50mol%、マンガンが25~50mol%、コバルトが50mol%以下であり、且つ前記ニッケルの含有量は前記マンガンと前記コバルトの含有量の和より小さい請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記正極を構成する活物質中の全遷移金属元素に対して、前記活物質中のリチウムが95~105mol%である請求項1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記リチウムコバルト複合酸化物が、一般組成式 Li_xCoO_2 で表され、 x が $0.98 \sim 1.02$ の範囲にある請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記Mが、3価の遷移金属元素を含む請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】

前記一般組成式において、 $y = 0.33$ である請求項6に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】

前記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物が、ニッケルとマンガン等を等量含む請求項1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高容量で、充放電特性に優れ、且つ低コスト化された非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

4V級の電圧と高容量を特長とするリチウムイオン二次電池の正極活物質には、Liイオンのインターカレーションに有効な化合物として $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等が一般に用いられている。これらの中でも特に特開昭55-136131号公報で開示されている岩塩構造型の $LiCoO_2$ はLiに対し3.5V以上の高い放電電位を与え、且つ高容量を有する点で優れている。しかし、 $LiCoO_2$ は充放電の繰り返しによって結晶構造が劣化して放電特性が低下するというサイクル性能上の問題点と、コバルト原料の供給量が少ないことにより製造コストが高くなるというコスト上の問題点を含んでいる。 20

【0003】

そこで、供給量が多く低コストであるマンガン为原料とするスピネル構造型の $Li_xMn_2O_4$ を正極活物質に用いた二次電池が、特開平3-147276号、同4-123769号公報等に提案されている。また、特開平5-13107号公報にはコバルト酸化物にマンガン酸化物を混合して正極活物質に用いる方法が開示されている。しかし、 $LiMn_2O_4$ は $LiCoO_2$ に比べ体積当りの容量が小さく、また放電が高電位部と低電位部に2段階で起こるため、電圧変化が平坦でなく階段状になるなどの問題点を有する。 30

【0004】

これらの問題を解決する手段の一つとして、特開平8-315860号公報には、高容量の負極活物質、例えば錫を含む複合酸化物と組み合わせ、マンガン酸化物の高電位部のみを利用した電池が提案されている。しかし、体積当りの容量が小さく、また放電が高電位部と低電位部に分かれるようなスピネル構造型の $LiMn_2O_4$ を用いる限り、高容量化は困難である。

【0005】

リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$) は体積当りの容量は大きいですが、一方で充電状態で4価コバルトが存在するために熱的に不安定であり、発熱とともに分解する。また、リチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$) はリチウムコバルト複合酸化物よりも低い電圧で充電されるために、同一の終止電圧で比較した場合、リチウムコバルト複合酸化物よりも高容量を示す。しかしながら、熱的に不安定なニッケルの4価が充電状態で含まれるため、その熱的安定性はリチウムコバルト複合酸化物よりも低下することが報告されている。 40

【0006】

そこで、リチウムニッケル複合酸化物の熱的安定性を向上させるために、充電状態で熱的に安定な4価のマンガンを含むスピネル構造型の $LiMn_2O_4$ を混合させることがなされ 50

ている。しかし、そのスピネル構造型の LiMn_2O_4 は体積当りの容量がリチウムコバルト複合酸化物の 60% 程度であるために、 LiMn_2O_4 を混合させた正極活物質の体積当りの容量は大幅に低下する。これは、活物質中のリチウムの含有量が減ることからも説明できる。

【0007】

即ち、上記混合正極活物質の体積当りの容量 (mAh/cm^3) は、(LiMn_2O_4 の体積当りの容量) \times / 100 + (LiNiO_2 の体積当りの容量) \times (100 -) / 100 で表される。従って、例えば LiNiO_2 の体積当りの容量は、質量当りの容量が 180 mAh/g であり、その真密度は 4.9 g/cm^3 であることから、約 882 mAh/cm^3 である。また、 LiMn_2O_4 の体積当りの容量は、約 490 mAh/cm^3 (= 120 $\text{mAh/g} \times 4.08 \text{g/cm}^3$) である。正極活物質が 70 質量% の LiMn_2O_4 と 30 質量% の LiNiO_2 から構成されている時、その体積当りの容量は約 608 mAh/cm^3 となる。この容量は、現在広く正極活物質として用いられている LiCoO_2 の容量である 787 mAh/cm^3 と比べて極端に低いものである。

【0008】

一方、容量を上げるためにリチウムニッケル複合酸化物の含有量を上げると熱的安定性が低下し、所定量以上にリチウムニッケル複合酸化物の含有量を増やすことはできない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで近年では、リチウムマンガン複合酸化物 (LiMnO_2) の熱的安定性とリチウムニッケル複合酸化物の高容量を両立させるために、リチウムニッケル複合酸化物の層状の結晶構造を保持しつつ、熱的安定性の高いマンガンをニッケルを所定量置換させた一般式 $\text{Li}_{1-x+y} \text{Ni}_{(1-x-y)/2} \text{M}_y \text{Mn}_{(1-x-y)/2} \text{O}_2$ (但し、M は Cr、Fe、Co、Al からなる群から選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.33$ 、 $-0.05 < -0.05$ 、 $-0.1 < 0.1$) で表されるマンガ含有リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とすることが検討されている。その中でもニッケルとマンガンを等量含む $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ が熱的に安定で、且つ高容量を示すことがわかった。

【0010】

一方、層状型のリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) は、その組成比から判断するとニッケルの平均価数が 3 価であるが、その X 線回折から欠損型の $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ が混在し、通常、2 価のニッケルが少なからず混在している。2 価及び 3 価のニッケルとも充放電に関与することができるが、その電子状態の安定性の違いからその電極特性は異なる。2 価のニッケルは 8 個の d 電子を持ち、7 個の d 電子を持つ 3 価のニッケルよりも比較的安定な状態にあるため、電子を引き抜き難い。即ち、その反応速度は遅く、電極としての負荷特性は低いと考えられる。層状型のマンガ含有リチウムニッケル複合酸化物の場合、等量のマンガとニッケルが存在する時に単相として得られる。従って、負荷特性を増加させるためには 3 価のニッケルを多く含有させればよいが、4 価の Mn を結晶内に含有させると、2 価のニッケルの含有量が増えることになり、負荷特性は低下することになる。また、この問題は特に充電初期又は放電末期の状態、即ちニッケルの相対価数が低い時に顕著に見られる。そのため、上記マンガ含有リチウムニッケル複合酸化物のうち、少なくとも一部のニッケルが 2 価であるマンガ含有リチウムニッケル複合酸化物あるいは少なくとも一部のマンガが 4 価であるマンガ含有リチウムニッケル複合酸化物の初期充放電効率は低いと推定できる。

【0011】

そこで、このマンガ含有リチウムニッケル複合酸化物について鋭意検討を続けた結果、放電容量は約 700 mAh/cm^3 (= 150 $\text{mAh/g} \times 4.65 \text{g/cm}^3$) と高容量であるが、初期充放電時の効率が低いこと、また大電流を流した際に電位降下が大きいこと、即ち負荷特性が悪いことが分かった。本材料を実用電池に適用するためには上記の問題を解決する必要がある。

10

20

30

40

50

【0012】

また、ニッケルサイトをマンガンで規則正しく置換した層状型のマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物は、初期充電時に金属リチウム電位基準で3.7V以上の作動電位を示し、4.3V充電時には170mAh/g以上の充電容量を示すが、放電容量はその85%以下であり、充電容量に対する放電容量の割合が低い(充放電効率が低い)という問題がある。これは上記層状型マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物の結晶内での電荷のバランスと結晶構造の安定性の欠如に起因するものと考えられる。

【0013】

そこで、本発明は前記従来の問題を解決するためになされたものであり、高容量で、充放電特性に優れ、且つ低コスト化された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

10

【0014】

【課題を解決するための手段】

正極活物質について鋭意検討を続けた結果、LiCoO₂などのリチウムコバルト複合酸化物は電気抵抗の測定から前記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物よりも電子伝導性に優れていることがわかった。更に、リチウム量が若干少ないLiCoO₂は金属に近い電子伝導性を持つことが知られており、マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と組み合わせた場合、マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物の放電末期においてLiCoO₂はリチウム欠損状態であり、そのため金属に近い電子伝導性を持つことがわかった。

【0015】

そこで、小粒子で高い比表面積のLiCoO₂を、負荷特性の悪いマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と混合させることによって、反応したLiCoO₂自体が電子導電経路となり正極活物質内の電子伝導性を向上させることができることを見出した。

20

【0016】

従って、前記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解質を備え、前記正極を構成する活物質が、一般組成式 $Li_{1+x}Ni_{(1-x-y+z)}M_yMn_{(1-x-y-z)}O_2$ (但し、MはCr、Fe、Co、Alからなる群から選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.33$ (但し、 $0 < y < 0.2$ を除く)、 $-0.05 < z < 0.05$ 、 $-0.1 < z < 0.1$ である)で表されるマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と、リチウムコバルト複合酸化物とを少なくとも含有する

30

【0017】

これにより、リチウムコバルト酸化物と、熱的安定性に優れ、高容量のマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物との混合正極活物質を用いることによって、LiCoO₂とスピネル構造型のLiMn₂O₄との混合正極活物質に比べて、高容量化することができる。上記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物が、2価のニッケルを含む場合には、初期充放電効率を向上させることができる。また、金属に近い電子伝導性を持つリチウム欠損のリチウムコバルト酸化物が共存することによって、負荷特性を向上させることができる。

【0018】

また、本発明の請求項2にかかる非水電解質二次電池は、前記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と前記リチウムコバルト複合酸化物とが同じ構造を持つものである。これにより、含有するリチウムと遷移金属(マンガン、ニッケル、コバルト)のモル比が等しくなり、高容量化することができる。

40

【0019】

また、本発明の非水電解質二次電池は、前記正極を構成する活物質中の全遷移金属元素に対して、前記活物質中の、ニッケルが25~50mol%、マンガンが25~50mol%、コバルトが50mol%以下であり、且つ前記ニッケルの含有量は前記マンガんと前記コバルトの含有量の和より小さいことが好ましい。コバルトを全遷移金属元素に対して50mol%以下にすることによって、熱的安定性が低いコバルトの含有量を低下させる

50

ことができることから正極活物質の熱的安定性を向上でき、且つ高価なコバルトの含有量を低下できることから低コスト化することができる。

【0020】

即ち、正極活物質の体積当りの容量 (mAh/cm^3) は、〔マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) の体積当りの容量〕 \times / 100 + (LiCoO_2 の体積当りの容量) \times (100 -) / 100 で表される。従って、例えば50質量%の LiCoO_2 と50質量%のマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) を混合させた場合、その体積当りの容量は約744 mAh/g である。同じコバルト含有量であれば、本発明の正極活物質は LiCoO_2 とスピネル構造型の LiMn_2O_4 を混合させた正極活物質より大幅に容量は向上する。

10

【0021】

また、安全性を向上させるためにマンガンの含有量を上げた場合でも、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を80質量%と LiCoO_2 を20質量%混合させた場合、その体積当りの容量は約717 mAh/g となる。スピネル構造型の LiMn_2O_4 と LiCoO_2 との混合正極活物質で同一の容量を出すためには、約76質量%の LiCoO_2 と約24質量%の LiMn_2O_4 の混合が必要である。このことから、本発明によりマンガンの含有量を大幅に増やすことができることから熱的安定性を向上させることが可能となった。加えて、高価なコバルトの含有量を減少させることができることから、正極活物質を低コスト化することが可能である。

【0022】

また、本発明の非水電解質二次電池は、前記正極を構成する活物質中の全遷移金属元素に対して、前記活物質中のリチウムが95~105mol%であることが好ましい。これにより、体積当りの容量が大きく、且つ熱的安定性の高い非水電解質二次電池を実現できる。

20

【0023】

また、本発明の請求項5にかかる非水電解質二次電池は、前記リチウムコバルト複合酸化物が、一般組成式 Li_xCoO_2 で表され、 x が0.98~1.02の範囲にあるものである。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

30

【0025】

本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解質を備え、前記正極を構成する活物質が、一般組成式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{(1-x-y)} \text{M}_y \text{Mn}_{(1-x-y)} \text{O}_2$ (但し、 M は Cr 、 Fe 、 Co 、 Al からなる群から選ばれる少なくとも一つであり、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.33$ (但し、 $0 < y < 0.2$ を除く)、 $-0.05 < 0 < 0.05$ 、 $-0.1 < 0 < 0.1$) で表されるマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物と、リチウムコバルト複合酸化物とを少なくとも含有するものである。

【0026】

上記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムマンガン複合酸化物 (LiMnO_2) の熱的安定性とリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) の高容量を両立させるために、リチウムニッケル複合酸化物の層状の結晶構造を保持しつつ、熱的安定性の高いマンガンをニッケルを所定量置換させたものである。また、上記リチウムコバルト複合酸化物は、一般組成式 Li_xCoO_2 で表され、 x が0.98~1.02の範囲にあるものが一般に使用される。

40

【0027】

上記マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物及びリチウムコバルト複合酸化物は、各元素を含む化合物を所定量混合して焼成することにより得られる。リチウム源としては、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチ

50

ウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等が使用でき、それらの中でも炭酸リチウムが特に好ましい。また、マンガン源及びニッケル源としては、例えば、等量のマンガンとニッケルが均一分布した化合物が挙げられ、それらの中でも共沈させたマンガンニッケルの水酸化物が特に好ましい。そして、コバルト源としては、例えば、炭酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト等が使用できる。

【0028】

上記化合物の焼成条件は特に限定されることはないが、750～850 で5～15時間焼成することが好ましい。また、焼成時の雰囲気も特に限定されることはないが、空気中で行うことが好ましい。空気中で行うことにより反応の進行が容易になって、層状型のマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物を不純物の含有量が少ない状態で得ることができる。

10

【0029】

また、空気の流量としては、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{分}$ 以上にすることが好ましく、 $1 \text{ cm}^3 / \text{分}$ 以下がより好ましい。ガス流量が少ない場合、不純物が残存するおそれがある。また、3価のMnの生成を抑制するためにも、焼成は2回行うことが好ましく、特に500～800 で仮焼してから、再度焼成を行うのが好ましい。そして、焼成を2回行う場合、2回目の焼成温度を1回目の焼成温度よりも高くすることが好ましく、特に最初の焼成温度を750～800 にし、2回目の焼成温度を800～850 にするのが好ましい。

【0030】

本発明で用いるマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物は、一般組成式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{(1-x-y+z)/2} \text{M}_y \text{Mn}_{(1-x-y-z)/2} \text{O}_2$ で表される層状型の化合物であるが、そのNiMnの部分にはCr、Fe、Co又はAl等の他の元素で置換することができる。そのような置換部分を例示すると、NiCoMn、NiFeMn、NiAlMn、NiFeCoMn、NiCoAlMn、NiFeAlMn、NiFeCoAlMn等が挙げられる。上記置換元素の導入は、酸化物等の形態で焼成時に添加すればよいが、上記元素を含む共沈化合物を原料に使用するのが望ましい。なお、上記置換元素の置換量は、前記一般組成式において $0 < y < 0.33$ の範囲内とすればよく、また、マンガンの価数変化を抑制するためにも3価の遷移金属元素を導入することが好ましい。

20

【0031】

本発明の非水電解質二次電池を構成するにあたり、正極は以下のように作製することができる。まず、上記一般組成式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{(1-x-y+z)/2} \text{M}_y \text{Mn}_{(1-x-y-z)/2} \text{O}_2$ で表されるマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物とからなる正極活物質に、必要に応じて電子伝導助剤やバインダー等を加える。次に、これらを混合して得られた正極合剤を溶剤に分散させて、正極合剤含有ペーストを調製する。この場合、バインダーはあらかじめ有機溶剤に溶解させておいてから正極活物質等と混合してもよい。続いて、得られた正極合剤含有ペーストをアルミニウム箔等からなる導電性基体に塗布して乾燥し、導電性基体に正極合剤層を形成する。その後、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって正極が作製される。但し、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることはなく、他の方法によってもよい。

30

40

【0032】

上記正極合剤層について更に詳しく説明すると、導電性基体に塗布した正極合剤含有ペースト中の溶剤等の揮発性成分は乾燥工程で蒸発し、導電性基体に形成された正極合剤層は、一般組成式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{(1-x-y+z)/2} \text{M}_y \text{Mn}_{(1-x-y-z)/2} \text{O}_2$ で表されるマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物からなる正極活物質と必要に応じて添加されたバインダーや電子伝導助剤等との混合物からなる正極合剤で構成される。なお、一般に入手できる LiCoO_2 の組成は、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ ($0.98 < x < 1.02$) である。

【0033】

上記正極と対向させる負極の活物質としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできる

50

ものであればよく、そのような負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭等の炭素系材料が使用できる。また、リチウムやリチウム含有化合物も負極活物質として用いることができる。そのリチウム含有化合物としてはリチウム合金とそれ以外のものがある。リチウム合金としては、例えば、リチウム - アルミニウム、リチウム - 鉛、リチウム - インジウム、リチウム - ガリウム、リチウム - インジウム - ガリウム等の合金が挙げられる。リチウム合金以外のリチウム含有化合物としては、例えば、錫酸化物、珪素酸化物、ニッケル - 珪素系合金、マグネシウム - 珪素系合金、タングステン酸化物、リチウム鉄複合酸化物等が挙げられる。これらの負極活物質のうち、黒鉛が容量密度が大きい点で特に好ましい。なお、上記負極活物質には、その製造直後にリチウムを

10

【0034】

負極は、以下のように作製することができる。先ず、上記負極活物質に必要なに応じて正極の場合と同様にバインダー等を加え、混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させて負極合剤含有ペーストとする。なお、バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質等と混合してもよい。次に、得られた負極合剤含有ペーストを銅箔等からなる導電性基体に塗布して乾燥し、導電性基体に負極合剤層を形成する。その後、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって負極が作製される。但し、負極の作製方法は、上記例示の方法に限られることはなく、他の方法によってもよい。

【0035】

20

上記負極合剤層についても更に詳しく説明すると、導電性基体に塗布した負極合剤含有ペースト中の溶剤等の揮発性成分は乾燥工程で蒸発し、導電性基体に形成された負極合剤層は、負極活物質と必要に応じて添加されたバインダー等との混合物からなる負極合剤で構成される。

【0036】

本発明において正極や負極の作製にあたって使用するバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。また、正極の作製にあたって使用する電子伝導助剤としては、例えば、黒鉛、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維の他、金属粉末、金属繊維等が挙げられる。

30

【0037】

また、正極や負極の作製にあたって使用する導電性基体としては、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はそれらの合金等からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網等が使用できるが、正極の導電性基体としては特にアルミニウム箔が好ましく、負極の導電性基体としては特に銅箔が好ましい。

【0038】

本発明の非水電解質二次電池において、非水電解質としては、通常、非水系の液状電解質（以下、これを「電解液」という）が用いられる。そして、その電解液としては有機溶媒等の非水溶媒にリチウム塩等の電解質塩を溶解させた非水溶媒系の電解液が用いられる。

【0039】

40

上記電解液の調製にあたって用いる非水溶媒としては、特に限定されるものではないが、鎖状エステルを主溶媒として用いることが適している。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。この鎖状エステルが電解液の主溶媒であるということは、これらの鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%より多い体積を占めることを意味しており、特に鎖状エステルが全電解液溶媒中の65体積%以上を占めることが好ましい。電解液の溶媒として、この鎖状エステルを主溶媒にすることが好ましいのは、鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%を超えることによって、電池特性、特に低温特性が改善されるからである。

【0040】

50

但し、電池容量の向上を図るためには、電解液溶媒を上記鎖状エステルのみで構成するよりも、上記鎖状エステルに誘電率の高いエステル（誘電率30以上のエステル）を混合して用いることが好ましい。そのような誘電率の高いエステルが全電解液溶媒中で10体積%以上になると容量の向上が明確に発現するようになり、誘電率の高いエステルが全電解液溶媒中で20体積%以上になると容量の向上がより一層明確に発現するようになる。但し、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める体積が大きくなりすぎると、電池の放電特性が低下する傾向があるので、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量としては、上記のように好ましくは10体積%以上、より好ましくは20体積%以上の範囲内で、40体積%以下が好ましい。

【0041】

上記誘電率の高いエステルとしては、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、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト等が挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、具体的にはエチレンカーボネートが最も好ましい。

【0042】

また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が挙げられる。その他、アミン系又はイミド系有機溶媒や、含イオウ系又は含フッ素系有機溶媒等も用いることができる。

【0043】

上記電解液の調製にあたって非水溶媒に溶解させるリチウム塩等の電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) 等が単独で又は2種以上混合して用いられる。特に LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等は電気伝導度が高く、充放電特性が良好なことから好ましい。このリチウム塩等の電解質塩の電解液中の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0044】

また、本発明においては、上記電解液以外にゲル状ポリマー電解質や固体電解質等も用いることができる。上記ゲル状ポリマー電解質は、前記電解液をゲル化剤によってゲル化したものに相当する。そのゲル化にあたっては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル等の直鎖状ポリマー又はそれらのコポリマー、紫外線や電子線等の活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の四官能以上のアクリレート及び上記アクリレートと同様の四官能以上のメタアクリレート等が用いられる。但し、モノマーの場合、モノマーそのものが電解液をゲル化するのではなく、上記モノマーをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。

【0045】

上記のように多官能モノマーを用いて電解液をゲル化させる場合、必要であれば重合開始剤として、例えば、ベンゾイル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類等を使用することができ、更に重合開始剤の増感剤としてアルキルアミン類、アミノエステル等も用いることができる。

【0046】

一方、固体電解質としては、無機系固体電解質、有機系固体電解質のいずれも用いることができる。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明において、セパレータとしては、例えば、微孔性樹脂フィルム、不織布等が好適に用いられる。上記微孔性樹脂フィルムとしては、例えば、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレン-プロピレンコポリマーフィルム等が挙げられる。また、上記不織布としては、例えば、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン不織布、ポリエチレンテレフタレート不織布、ポリブチレンテレフタレート不織布等が挙げられる。

【0048】

本発明の非水電解質二次電池において、電解質として電解液を用いる場合は、セパレータとしては上記例示の微孔性樹脂フィルムや不織布等を通常の状態を用いるが、ゲル状ポリマー電解質を用いる場合、そのゲル状ポリマー電解質の支持体として用いている不織布等にセパレータとしての役割を兼ねさせてもよい。更に、電解質として固体電解質を用いる場合には、その固体電解質にセパレータの役割を兼ねさせてもよい。

10

【0049】

また、電解質として電解液を用いる場合、電池組立にあたって電解液は電池ケース内に電極群を挿入した後に前記電池ケース内に注入されるが、ゲル状ポリマー電解質を用いる場合は、あらかじめ電極や支持体にゲル状ポリマー電解質を保持させておいてもよい。

【0050】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき説明する。但し、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

20

【0051】

(実施例1)

マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) を下記の手法で合成した。マンガン源及びニッケル源としては、等量のマンガンとニッケルが均一分布した化合物が使用できるが、それらの中でもマンガンとニッケルを共沈させたマンガンニッケルの水酸化物を用いた。まず、マンガンニッケル水酸化物と炭酸リチウムを2:1の割合で乳鉢中で混合し、空气中で900 で12時間焼成を行い、再び乳鉢中で粉碎して $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ の粉末を得た。次に、水酸化コバルトと炭酸リチウムを2:1の割合で混合し、空气中で900 で12時間焼成してリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。

30

【0052】

正極活物質は、90質量%の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と10質量%の LiCoO_2 を混合させたものを用いた。この正極活物質を90質量%、電子伝導助剤としてカーボンブラックを5質量%、バンインダーとしてポリフッ化ビニリデンを5質量%を混合し、n-メチルピロリドンで分散したものを塗膜化し、所定の大きさに切り抜いたものを正極とした。電池としての評価には、対極にリチウム金属を用いてコイン型モデルセルを作製して行った。なお、セパレータには多孔質ポリエチレンシートを用い、電解液はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で1:3の割合で混合したものに、 1.2mol/dm^3 の LiPF_6 を溶解させた溶液を用いた。

【0053】

(実施例2)

正極活物質として、80質量%の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と20質量%の LiCoO_2 を混合させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

40

【0054】

(実施例3)

正極活物質として、70質量%の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と30質量%の LiCoO_2 を混合させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

【0055】

50

(実施例4)

正極活物質として、60質量%の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と40質量%の LiCoO_2 を混合させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

【0056】

(実施例5)

正極活物質として、50質量%の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と50質量%の LiCoO_2 を混合させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

【0057】

(比較例1)

正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

【0058】

(比較例2)

電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを4:1の割合で混合し、空気中で900℃で12時間焼成し、 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造型のリチウムマンガン複合酸化物を合成した。そして、そのリチウムマンガン複合酸化物を50質量%と実施例1で合成したリチウムコバルト複合酸化物 LiCoO_2 を50質量%混合させたものを正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

【0059】

(比較例3)

正極活物質として、70質量%の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と30質量%の $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を混合させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、実施例1と同様にして電池評価を行った。

【0060】

表1に実施例1~5、比較例1~3の正極活物質中におけるLi、Mn、Ni及びCoの含有量(モル比)を示した。

【0061】

【表1】

10

20

30

	構 成	Li/Me	Mn/Me	Ni/Me	Co/Me
実施例1	90% $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 10% LiCoO_2	1.00	0.45	0.45	0.10
実施例2	80% $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 20% LiCoO_2	1.00	0.40	0.40	0.20
実施例3	70% $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 30% LiCoO_2	1.00	0.35	0.35	0.30
実施例4	60% $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 40% LiCoO_2	1.00	0.30	0.30	0.40
実施例5	50% $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 50% LiCoO_2	1.00	0.25	0.25	0.50
比較例1	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	1.00	0.50	0.50	—
比較例2	50% LiMn_2O_4 50% LiCoO_2	0.75	0.50	—	0.50
比較例3	70% $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 30% $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	1.00	0.35	0.59	0.06

【0062】

また、表2に実施例1～5、比較例1～3の電池における初期充放電効率、初期放電容量、電流密度 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で放電容量の50%放電時の平均電位、及び負荷特性を示した。

【0063】

【表2】

	初期充放電効率 (%)	初期放電容量 (mAh/g)	平均電位 (V)	負荷特性 (%)
実施例1	86	151	3.822	85.8
実施例2	87	152	3.852	86.5
実施例3	87	153	3.881	87.7
実施例4	88	154	3.890	88.6
実施例5	89	155	3.900	89.0
比較例1	84	150	3.807	84.8
比較例2	96	136	4.050	90.5
比較例3	86	159	3.810	84.0

【0064】

表 2 から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 5 は比較例 1 に比べて、初期充放電効率、初期放電容量、平均電位及び負荷特性の全てにおいて優れていることがわかる。

【 0 0 6 5 】

図 1 は、実施例 1 と実施例 3 及び比較例 1 の電池の電流密度 0.5 mA/cm^2 での放電曲線を示す。放電容量の 50% 放電時の平均電位を表 2 で比較すると、 LiCoO_2 の含有量が増加するにつれてその平均電位は上昇し、 LiCoO_2 の電位に近づくことがわかる。実施例 3 と比較例 1 を比較すると、約 80 mV の電位上昇が観測できた。本発明により、本来構成される材料で一義的に決まる作動電位を、異なる作動電位を持つ正極活物質を混合させることによって意図的に放電電位形状、及びその電位を制御できることがわかる。

10

【 0 0 6 6 】

また、表 2 から明らかなように、 LiCoO_2 の含有量が増えるにしたがって、初期放電容量と初期充放電効率は徐々に向上した。 LiCoO_2 を含まない比較例 1 の初期充放電効率は 84% であったが、実施例 3 では 87%、実施例 5 では 89% と向上し、その結果、初期放電容量を向上させることができた。これは、 LiCoO_2 の初期充放電効率が 96% という高効率であることによるものである。

【 0 0 6 7 】

また、表 2 の負荷特性は、電流密度 0.5 mA/cm^2 時の放電容量を基準に、電流密度 4 mA/cm^2 時の放電容量の比率で表した。比較例 1 の負荷特性は 84.8% である。これに比べて、 LiCoO_2 を含有させた実施例 1 ~ 5 において負荷特性の向上が認められた。また、それは LiCoO_2 の含有量に依存していることから、期待した通り電子伝導性の高い LiCoO_2 粉体が電極中に存在することにより、電子伝導経路を形成しているものと考えられる。

20

【 0 0 6 8 】

放電容量を増やすには比較例 3 に示すように 180 mAh/g 以上の放電容量を示す $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を混合すれば良く、例えば、比較例 3 の正極活物質は 159 mAh/g の放電容量を示す。但し、その負荷特性は向上することはない。また、比較例 3 では熱的に不安定な Ni の含有量が全遷移金属元素の約 60% になり、熱的安定性の低下が懸念される。

【 0 0 6 9 】

また、比較例 2 のようにスピネル構造型のリチウムマンガン複合酸化物を用いた場合、負荷特性、熱的安定性、及び低コスト化は実現できるが、初期放電容量は大幅に低下する。高容量化、高負荷特性、熱的安定性、及び低コスト化を実現させるためには、本発明で用いたマンガン含有リチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物とを組み合わせさせた正極活物質の使用が必要不可欠である。

30

【 0 0 7 0 】

このように、本発明では、高価な LiCoO_2 に近い電極特性を持たせつつ、正極活物質中のコバルト量を低減することによって低コストな材料を提案することができる。

【 0 0 7 1 】

【 発明の効果 】

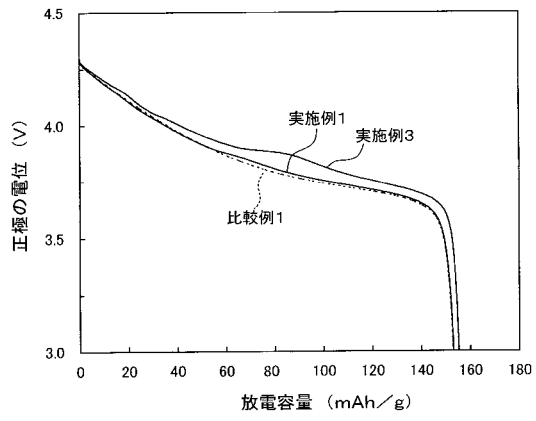
以上のように本発明は、高容量で、充放電特性に優れ、且つ低コスト化された非水電解質二次電池を提供することができる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の実施例と比較例の放電容量と正極の電位との関係図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-023640(JP,A)
特開2002-100357(JP,A)
特開2002-319398(JP,A)
第41回電池討論会講演要旨集,電気化学会 電池技術委員会,2000年11月20日,2020
,p.460-461

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40