

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-72008

(P2005-72008A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/58

C01G 39/00

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/58

C01G 39/00

H01M 4/02

H01M 10/40

H01M 10/40

テーマコード (参考)

4G048

5H029

5H050

審査請求 有 請求項の数 53 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2004-242992 (P2004-242992)
 (22) 出願日 平成16年8月23日 (2004.8.23)
 (31) 優先権主張番号 2003-057926
 (32) 優先日 平成15年8月21日 (2003.8.21)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 2004-003260
 (32) 優先日 平成16年1月16日 (2004.1.16)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 2004-004667
 (32) 優先日 平成16年1月26日 (2004.1.26)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 2004-004668
 (32) 優先日 平成16年1月26日 (2004.1.26)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100095957
 弁理士 亀谷 美明
 (74) 代理人 100096389
 弁理士 金本 哲男
 (72) 発明者 金 性洙
 大韓民国ソウル市鍾路区東崇洞199-1
 4番地 チョンギウヴィラ403
 (72) 発明者 シム キュウユン
 大韓民国京畿道烏山市烏山洞 (番地なし)
 住公アパート208-902

最終頁に続く

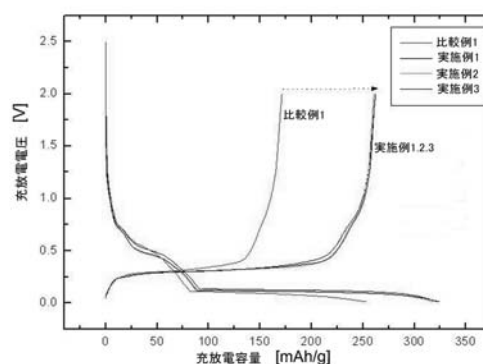
(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用負極活物質及びその製造方法並びにそれを含む非水系電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非水系電解質二次電池負極の、体積当りのエネルギー密度を高くして容量を高容量化し、高い電位での放電を可能とし、サイクル寿命を長くし、安全性を高める。

【解決手段】 下記の化学式1で表示される化合物である非水系電解質二次電池用負極活物質を製造し、負極に用いる。 $Li_x M_y V_z O_2 + d$ (化学式1) (上記化学式1で、 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ であり、Mは、Al, Cr, Mo, Ti, W及びZrからなる群より選択される少なくとも一つの元素である。)上記非水系電解質二次電池用負極活物質の製造方法は、バナジウム原料物質、リチウム原料物質及び金属原料物質を固形状混合する段階と、この固形状混合された混合物を還元雰囲気下で500～1400の温度で熱処理する段階と、を含む。

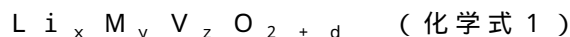
【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 で表示される化合物であることを特徴とする非水系電解質二次電池用負極活物質。



(前記化学式 1 で、 $0.1 < x < 2.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.5 < z < 1.5$ 、 $0 < d < 0.5$ であり、

M は、Al、Cr、Mo、Ti、W 及び Zr からなる群より選択される少なくとも一つの元素である。)

【請求項 2】

10

前記 M は、Mo 又は W であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記負極活物質は、

リチウム挿入前の結晶軸間の距離比 (c / a 軸比) が $2.5 \sim 6.5$ であり、リチウム挿入後の結晶軸間の距離比が $3.5 \sim 7.0$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記負極活物質は、

リチウム挿入前の結晶軸間の距離比 (c / a 軸比) が $3.0 \sim 6.2$ であり、

20

リチウム挿入後の結晶軸間の距離比が $4.0 \sim 7.0$ であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記負極活物質は、

リチウムの挿入 / 脱離による結晶格子体積の変化が 30 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 6】

前記負極活物質は、

リチウムの挿入 / 脱離による結晶格子体積の変化が 0 ~ 27 % であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

30

【請求項 7】

前記負極活物質のバナジウム (V) は、その平均酸化数において、リチウムの挿入 / 脱離によって +1 価 ~ +4 価の範囲で酸化及び還元反応が行われることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記負極活物質は、

$1 \sim 5 \text{ g / cc}$ のタップ密度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 9】

前記負極活物質は、

$1.2 \sim 4.5 \text{ g / cc}$ のタップ密度を有することを特徴とする請求項 8 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

40

【請求項 10】

前記負極活物質は、

$1 \sim 100 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 11】

前記負極活物質は、

$5 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする請求項 10 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

50

【請求項 1 2】

前記負極活物質は、

0.1 μm ~ 10 μm 範囲の空孔径を有する空孔の空孔体積が粒子重量当り 10^{-3} cc / g ~ 0.8 cc / g であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 1 3】

前記負極活物質は、

0.1 μm ~ 10 μm 範囲の空孔径を有する空孔の空孔体積が粒子重量当り 0.01 cc / g ~ 0.5 cc / g であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

10

【請求項 1 4】

前記負極活物質は、

0.1 μm ~ 10 μm 範囲の空孔径を有する空孔の空孔体積が粒子重量当り 0.1 cc / g ~ 0.3 cc / g であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 1 5】

前記負極活物質は、

比表面積が 0.01 ~ 10 m^2 / g であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 1 6】

前記負極活物質は、

比表面積が 0.01 ~ 5 m^2 / g であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

20

【請求項 1 7】

前記負極活物質は、

比表面積が 0.1 ~ 5 m^2 / g であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 1 8】

前記負極活物質は、

(003) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0.5 以下であり、(104) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0.5 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

30

【請求項 1 9】

前記負極活物質は、

(003) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0.3 以下であり、(104) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0.4 以下であることを特徴とする請求項 1 8 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 2 0】

前記負極活物質は、

(003) 面の X 線回折ピーク強度 $I(003)$ と (104) 面の X 線回折ピーク強度 $I(104)$ の比である $I(003) / I(104)$ 値が 0.3 ~ 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

40

【請求項 2 1】

前記負極活物質は、

(003) 面の X 線回折ピーク強度 $I(003)$ と (104) 面の X 線回折ピーク強度 $I(104)$ の比である $I(003) / I(104)$ 値が 0.5 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 2 0 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 2 2】

前記負極活物質は、

2.8 < 格子定数 a < 2.9 , 1.4 < 格子定数 b < 1.5 の物性を有することを

50

特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 23】

バナジウム原料物質，リチウム原料物質及び金属原料物質を固形状混合する段階と，
前記固形状混合された混合物を還元雰囲気下で 500 ～ 1400 の温度で熱処理する
段階と，

下記の化学式 1 のリチウム - バナジウム系酸化物が製造される段階と，
を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池用負極活物質の製造方法。



(前記化学式 1 で， $0.1 < x < 2.5$ ， $0 < y < 0.5$ ， $0.5 < z < 1.5$ ， 0

$d < 0.5$ であり，

M は，Al，Cr，Mo，Ti，W 及び Zr からなる群より選択される少なくとも一つの
元素である。)

10

【請求項 24】

前記 M は，Mo 又は W であることを特徴とする請求項 23 に記載の非水系電解質二次電池
用負極活物質の製造方法。

【請求項 25】

前記バナジウム原料物質は，

バナジウム金属，VO， V_2O_3 ， V_2O_4 ， V_2O_5 ， V_4O_7 ， $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び NH_4VO_3 からなる群より選択されることを特徴とする請求項 23 に記載の非
水系電解質二次電池用負極活物質の製造方法。

20

【請求項 26】

前記リチウム原料物質は，

リチウムカーボネート，水酸化リチウム，硝酸リチウム及び酢酸リチウムからなる群よ
り選択されることを特徴とする請求項 23 に記載の非水系電解質二次電池用負極活物質の
製造方法。

【請求項 27】

前記金属原料物質は，

Al，Cr，Mo，Ti，W 及び Zr からなる群より選択される金属を含む酸化物，及
び水酸化物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 23 に記載の非水系電解質
二次電池用負極活物質の製造方法。

30

【請求項 28】

前記還元雰囲気は，

窒素雰囲気，アルゴン雰囲気， N_2/H_2 混合ガス雰囲気， CO/CO_2 混合ガス雰
囲気又はヘリウム雰囲気であることを特徴とする請求項 23 に記載の非水系電解質二次電池
用負極活物質の製造方法。

【請求項 29】

リチウムイオンを挿入及び脱離することができる正極活物質を含む正極と，下記化学式 1
のリチウム - バナジウム系酸化物を含む負極活物質を含む負極と，非水電解質と，
を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池。



(前記化学式 1 で， $0.1 < x < 2.5$ ， $0 < y < 0.5$ ， $0.5 < z < 1.5$ ， 0

$d < 0.5$ であり，

M は，Al，Cr，Mo，Ti，W 及び Zr からなる群より選択される少なくとも一つの
元素である。)

40

【請求項 30】

前記 M は，Mo 又は W であることを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池
。

【請求項 31】

前記負極活物質は，

リチウム挿入前の結晶軸間の距離比 (c/a 軸比) が $2.5 \sim 6.5$ であり，

50

リチウム挿入後の結晶軸間の距離比が 3.5 ~ 7.0 あることを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 32】

前記負極活物質は、

リチウム挿入前の結晶軸間の距離比 (c/a 軸比) が 3.0 ~ 6.2 であり、

リチウム挿入後の結晶軸間の距離比が 4.0 ~ 7.0 であることを特徴とする請求項 31 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 33】

前記負極活物質は、

リチウムの挿入/脱離による結晶格子体積の変化が 30% 以下であることを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。 10

【請求項 34】

前記負極活物質は、

リチウムの挿入/脱離による結晶格子体積の変化が 0 ~ 27% であることを特徴とする請求項 33 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 35】

前記負極活物質のバナジウム (V) は、その平均酸化数において、リチウムの挿入/脱離によって +1 価 ~ +4 価の範囲で酸化及び還元反応が行われることを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 36】

前記正極活物質は、

下記化学式 2 ~ 13 からなる群より選択されることを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

$Li_x Mn_{1-y} M_y A_2$ (化学式 2)

$Li_x Mn_{1-y} M_y O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 3)

$Li_x Mn_2 O_{4-\alpha} X_\alpha$ (化学式 4)

$Li_x Co_{1-y} M_y A_2$ (化学式 5)

$Li_x Co_{1-y} M_y O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 6)

$Li_x Ni_{1-y} M_y A_2$ (化学式 7)

$Li_x Ni_{1-y} M_y O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 8)

$Li_x Ni_{1-y} Co_y O_{2-z} X_z$ (化学式 9)

$Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M_z A_\alpha$ (化学式 10)

$Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M_z O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 11)

$Li_x Ni_{1-y-z} Mn_y M_z A_\alpha$ (化学式 12)

$Li_x Ni_{1-y-z} Mn_y M_z O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 13)

(前記化学式 2 ~ 13 で、 $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、

M は、Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、

A は、O, F, S 及び P からなる群より選択される元素であり、

X は、F, S 又は P である。)

【請求項 37】

前記電解質は、

カーボネート、エステル、エーテル及びケトンからなる群より選択される一つ以上の有機溶媒を含むことを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 38】

前記電解質は、

$LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 及び $LiAsF_6$ からなる群より選択されるリチウム塩を一つ以上含むことを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。 50

【請求項 39】

前記負極活物質は、

1 ~ 5 g / cc のタップ密度を有することを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 40】

前記負極活物質は、

1 . 2 ~ 4 . 5 g / cc のタップ密度を有することを特徴とする請求項 39 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 41】

前記負極活物質は、

1 ~ 100 μ m の平均粒径を有することを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 42】

前記負極活物質は、

5 ~ 80 μ m の平均粒径を有することを特徴とする請求項 41 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 43】

前記負極活物質は、

0 . 1 μ m ~ 10 μ m 範囲の空孔径を有する空孔の空孔体積が粒子重量当り 10^{-3} cc / g ~ 0 . 8 cc / g であることを特徴とする請求項 29 に記載の非水系電解質二次電池。

【請求項 44】

前記負極活物質は、

0 . 1 μ m ~ 10 μ m 範囲の空孔径を有する空孔の空孔体積が粒子重量当り 0 . 01 cc / g ~ 0 . 5 cc / g である請求項 43 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 45】

前記負極活物質は、

0 . 1 μ m ~ 10 μ m 範囲の空孔径を有する空孔の空孔体積が粒子重量当り 0 . 1 cc / g ~ 0 . 3 cc / g である請求項 44 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 46】

前記負極活物質は、

比表面積が 0 . 01 ~ 10 m² / g であることを特徴とする請求項 29 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 47】

前記負極活物質は、

比表面積が 0 . 01 ~ 5 m² / g であることを特徴とする請求項 46 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 48】

前記負極活物質は、

比表面積が 0 . 1 ~ 5 m² / g であることを特徴とする請求項 47 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 49】

前記負極活物質は、

(003) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0 . 5 以下であり、(104) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0 . 5 以下であることを特徴とする請求項 29 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 50】

前記負極活物質は、

(003) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0 . 3 以下であり、(104) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0 . 4 以下であることを特徴とする請求項 49 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 51】

10

20

30

40

50

前記負極活物質は、

(003)面のX線回折ピーク強度 $I(003)$ と(104)面のX線回折ピーク強度 $I(104)$ の比である $I(003)/I(104)$ 値が0.3~2であることを特徴とする請求項29に記載のリチウム二次電池。

【請求項52】

前記負極活物質は、

(003)面のX線回折ピーク強度 $I(003)$ と(104)面のX線回折ピーク強度 $I(104)$ の比である $I(003)/I(104)$ 値が0.5~1.5であることを特徴とする請求項51に記載のリチウム二次電池。

【請求項53】

前記負極活物質は、

2.8 < 格子定数 a < 2.9 , 14 < 格子定数 b < 15 の物性を有することを特徴とする請求項29に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水系電解質二次電池用負極活物質及びその製造方法並びにそれを含む非水系電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯用小型電子機器の電源として最近脚光を浴びているリチウム二次電池は、例えばニッカド電池やニッケル水素電池などの他の2次電池と比較すると、放電電圧は2倍以上高くエネルギー密度も高いので、高容量、小型かつ軽量であり、携帯用小型電子機器に適する電池である。

【0003】

リチウム二次電池の電解液には、既存の二次電池に用いられていたアルカリ水溶液に代わって有機電解液が使用されるため、リチウム二次電池は非水系電解質二次電池である。

【0004】

また、リチウム二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム $LiCoO_2$ 、マンガニウム酸リチウム $LiMn_2O_4$ 、ニッケル酸リチウムの一部をコバルトに置換した $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 1$) などのように、リチウムの挿入が可能な構造を有するリチウムと遷移金属とからなる酸化物が主に用いられる。

【0005】

また、リチウム二次電池の負極活物質としては、リチウムの挿入/脱離が可能な人造、天然黒鉛、ハードカーボンを含んだ様々な形態の炭素系材料が適用されてきた。

【0006】

負極に用いられる上記炭素系材料のうち黒鉛は、リチウム対比放電電位が-0.2Vと低い。リチウム対比放電電位が低い材料を負極に使用した電池の放電電圧は高くなり、電池のエネルギー密度も高くなる。この黒鉛負極活物質を用いたリチウム二次電池も放電電位が3.6Vと高く、またエネルギー密度面で優れた特性を有する。更に、このような黒鉛負極は優れた可逆性を有するため、リチウム二次電池の長寿命化といった観点からも、現在では最も広く用いられている。

【0007】

しかし、黒鉛はその密度(理論密度2.2g/cc)が低いため、黒鉛活物質を用いた負極極板のエネルギー密度は単位体積当りにすると小さく、その容量が小さくなるという問題点があった。更に、黒鉛負極は高い放電電圧では有機電解液との副反応が起こりやすく、電池の誤動作及び過充電などによる発火あるいは爆発の危険性がある、という問題点があった。

【0008】

このような問題を解決するために、最近では酸化物を用いた負極が開発されている。例

10

20

30

40

50

例えば、富士フィルムが研究開発した非晶質の錫酸化物は、重量当り 800 mAh/g の高容量を示す。しかし、この錫酸化物負極は初期不可逆容量が 50% 程度も存在する、即ち初期放電容量に対して2回目以降の放電容量が半分以上になる、という致命的な問題があった。また、放電電位が 0.5 V を越える程度と低く、非晶質状特有の充放電曲線がなだらかに変化する特性（全体的に柔らかな電圧プロファイル： $\text{smooth voltage profile}$ ）を有するため、電池として実現するには難しいという問題があった。また、充放電によって錫酸化物中の一部が酸化物から錫金属へ還元されるなどの問題も、実用化をより難しくしていた。

【0009】

また、別の酸化物負極として、 $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{VO}_c$ ($0.05 \leq a \leq 3$, $0.12 \leq b \leq 2$, $2 \leq 2c - a - 2b \leq 5$) 負極活物質が、住友金属工業(株)により開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0010】

また、更に別の酸化物負極である、 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ のリチウム二次電池負極特性に関する発表などもある（例えば、非特許文献1参照。）。

【0011】

【特許文献1】特開2002-216753号公報

【非特許文献1】日本電池討論会2002年要旨集番号3B05

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、上述したような従来の酸化物負極は、いずれも十分な体積当りのエネルギー密度や容量を有しておらず、負極として満足できる程度の電池性能を示していない。このため、酸化物負極に関する研究は現在でも盛んに続けられている。

【0013】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、体積当りのエネルギー密度が高く高容量で、放電電位が高く、サイクル寿命が長く、安全性が高い非水系電解質二次電池用負極活物質及びその製造方法並びにそれを含む非水系電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、下記の化学式1で表示される化合物であることを特徴とする非水系電解質二次電池用負極活物質が提供される。

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{V}_z\text{O}_{2+d}$ （化学式1）

（上記化学式1で、 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ であり、Mは、Al, Cr, Mo, Ti, W及びZrからなる群より選択される少なくとも一つの元素である。）

【0015】

このような本発明にかかる非水系電解質二次電池用負極活物質によれば、低電位でのリチウムの挿入/脱離が可能、すなわち酸化還元電位を低くすることができるため、この非水系電解質二次電池用負極活物質を負極に用いた場合、高放電電位及び高放電容量を得ることができる。更に、この非水系電解質二次電池用負極活物質は、密度が高いため、負極として使用した場合に高いエネルギー密度を得ることができる。そして、従来の黒鉛負極のように有機電界液との副反応も起こりにくいため、安全性にも優れる。

【0016】

ここで、上記Mは、Mo又はWであることが望ましい。

【0017】

また、上記負極活物質は、リチウム挿入前の結晶軸間の距離比（ c/a 軸比）が $2.5 \sim 6.5$ であり、リチウム挿入後の結晶軸間の距離比が $3.5 \sim 7.0$ であることが望ましい。更に、リチウム挿入前の結晶軸間の距離比（ c/a 軸比）が $3.0 \sim 6.2$ であり、

リチウム挿入後の結晶軸間の距離比が4.0～7.0であることがより望ましい。結晶軸間の距離比を上記範囲内にすることにより、リチウムの挿入/脱離が円滑に行われ、かつ低電位で行われる。

【0018】

また、上記負極活物質は、リチウムの挿入/脱離による結晶格子体積の変化が30%以下であることが好ましく、更に0～27%であることがより好ましい。結晶格子体積の変化を上記範囲内にすることにより、リチウムの挿入/脱離による体積変化により極板にひび割れなどが生じるのを防止することができる。

【0019】

そして、上記負極活物質のバナジウム(V)は、その平均酸化数において、リチウムの挿入/脱離によって+1価～+4価の範囲で酸化及び還元反応が行われるようにすれば、低電位で酸化還元反応が行われる。

【0020】

上記負極活物質は、1～5g/cc、より望ましくは1.2～4.5g/ccのタップ密度を有することが望ましい。また、上記負極活物質は、1～100μm、より望ましくは5～80μmの平均粒径を有することが望ましい。

【0021】

そして、上記負極活物質は、0.1μm～10μm範囲の空孔径(気孔径)を有する空孔(気孔)の空孔体積(気孔体積)が粒子重量当り 10^{-3} cc/g～0.8cc/g、より望ましくは0.01cc/g～0.5cc/g、最も望ましくは0.1cc/g～0.3cc/gであることが望ましい。また、上記負極活物質は、比表面積が0.01～10m²/g、より望ましくは0.01～5m²/g、最も望ましくは0.1～5m²/gであることが望ましい。

【0022】

更に、上記負極活物質は、(003)面のX線回折ピーク半価幅が0.5以下、より望ましくは0.3以下であり、(104)面のX線回折ピーク半価幅が0.5以下、より望ましくは0.4以下であることが望ましい。また、上記負極活物質は、(003)面のX線回折ピーク強度I(003)と(104)面のX線回折ピーク強度I(104)の比であるI(003)/I(104)値が0.3～2、より望ましくは0.5～1.5であることが望ましい。そして、上記負極活物質は、 $2.8 < \text{格子定数 } a < 2.9$ 、 $1.4 < \text{格子定数 } b < 1.5$ の物性を有するのがよい。

【0023】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、バナジウム原料物質、リチウム原料物質及び金属原料物質を固形状混合する段階と、上記固形状混合された混合物を還元雰囲気下で500～1400の温度で熱処理する段階と、下記の化学式1のリチウム-バナジウム系酸化物が製造される段階と、を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。



(上記化学式1で、 $0.1 \leq x \leq 2.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ であり、Mは、Al、Cr、Mo、Ti、W及びZrからなる群より選択される少なくとも一つの元素である。)

【0024】

このような本発明にかかる非水系電解質二次電池用負極活物質の製造方法によれば、低電位でのリチウムの挿入/脱離が可能で、密度が高く、有機電解液との副反応が生じにくい非水系電解質二次電池用負極活物質を製造することができ、この非水系電解質二次電池用負極活物質を負極に用いることにより、高放電電位及び高放電容量を有し、安全性にも優れる負極を得ることができる。

【0025】

このとき、上記Mは、Mo又はWであることが好ましい。

【0026】

また，上記バナジウム原料物質は，バナジウム金属， VO ， V_2O_3 ， V_2O_4 ， V_2O_5 ， V_4O_7 ， $VO_2SO_4 \cdot nH_2O$ 及び NH_4VO_3 からなる群より選択されることが望ましい。また，上記リチウム原料物質は，リチウムカーボネート，水酸化リチウム，硝酸リチウム及び酢酸リチウムからなる群より選択されることが望ましい。そして，上記金属原料物質は， Al ， Cr ， Mo ， Ti ， W 及び Zr からなる群より選択される金属を含む酸化物，及び水酸化物からなる群より選択されることが望ましい。この時，バナジウム原料物質，リチウム原料物質及び金属原料物質の混合比率は，化学式1の所望の組成が得られる範囲で適切に調節することができる。

【0027】

また，上記還元雰囲気は，窒素雰囲気，アルゴン雰囲気， N_2/H_2 混合ガス雰囲気， CO/CO_2 混合ガス雰囲気又はヘリウム雰囲気であることが望ましい。 10

【0028】

上記課題を解決するために，本発明の別の観点によれば，リチウムイオンを挿入及び脱離することができる正極活物質を含む正極と，下記化学式1のリチウム-バナジウム系酸化物を含む負極活物質を含む負極と，非水電解質と，を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池が提供される。



(上記化学式1で， $0.1 \leq x \leq 2.5$ ， $0 < y \leq 0.5$ ， $0.5 \leq z \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 0.5$ であり， M は， Al ， Cr ， Mo ， Ti ， W 及び Zr からなる群より選択される少なくとも一つの元素である。) 20

【0029】

このような本発明にかかる非水系電解質二次電池によれば，低電位でのリチウムの挿入/脱離が可能で，密度が高く，有機電解液との副反応が生じにくい非水系電解質二次電池用負極活物質を負極に使用しているため，高い放電電位，高放電容量，高エネルギー密度，を有し，寿命特性及び安全性にも優れる非水系電解質二次電池を提供することができる。

【0030】

ここで，上記 M は， Mo 又は W であることが望ましい。

【0031】

また，上記負極活物質は，リチウム挿入前の結晶軸間の距離比(c/a 軸比)が $2.5 \sim 6.5$ であり，より好ましくは $3.0 \sim 6.2$ である。リチウム挿入前の結晶軸間の距離比(c/a 軸比)が上述した範囲を超えると，リチウムの挿入及び脱離が構造的に難しくなり，リチウムの挿入/脱離電位も $0.6V$ 以上に増加してしまい，陰イオンである酸素の反応寄与による挿入と脱離の間の電位差が大きくなるヒステリシス(hysteresis)現象が発生するので，好ましくない。また，上記負極活物質はリチウム挿入後の結晶軸間の距離比が $3.5 \sim 7.0$ であり，より好ましくは $4.0 \sim 7.0$ であることがより望ましい。結晶軸間の距離比を上記範囲内にすることにより，リチウムの挿入/脱離が円滑に行われ，かつ低電位で行われる。 30

【0032】

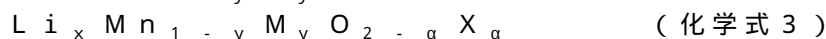
また，上記負極活物質は，リチウムの挿入/脱離による結晶格子体積の変化が 30% 以下であることが好ましく，更に $0 \sim 27\%$ であることが好ましい。 40

【0033】

また，上記負極活物質のバナジウム(V)は，その平均酸化数において，リチウムの挿入/脱離によって $+1$ 価 $\sim +4$ 価の範囲で酸化及び還元反応が行われるようにすれば，低電位で酸化還元反応が行われる。

【0034】

また，上記正極活物質は，下記化学式2～13からなる群より選択されることが望ましい。



$$\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_{4-\alpha} \text{X}_\alpha \quad (\text{化学式 4})$$

$$\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{A}_2 \quad (\text{化学式 5})$$

$$\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_{2-\alpha} \text{X}_\alpha \quad (\text{化学式 6})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{A}_2 \quad (\text{化学式 7})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_{2-\alpha} \text{X}_\alpha \quad (\text{化学式 8})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_{2-z} \text{X}_z \quad (\text{化学式 9})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}_z \text{A}_\alpha \quad (\text{化学式 10})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_{2-\alpha} \text{X}_\alpha \quad (\text{化学式 11})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{M}_z \text{A}_\alpha \quad (\text{化学式 12})$$

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{M}_z \text{O}_{2-\alpha} \text{X}_\alpha \quad (\text{化学式 13})$$

10

(上記化学式 2 ~ 13 で、 $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、M は、Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、A は、O, F, S 及び P からなる群より選択される元素であり、X は、F, S 又は P である。)

【0035】

そして、上記電解質は、カーボネート、エステル、エーテル及びケトンからなる群より選択される一つ以上の有機溶媒を含むことが望ましい。また、上記電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び LiAsF_6 からなる群より選択されるリチウム塩を一つ以上含むことが望ましい。

20

【0036】

また、上記負極活物質は、 $1 \sim 5 \text{ g/cc}$ 、より望ましくは $1.2 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ のタップ密度を有することが望ましい。また、上記負極活物質は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より望ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することが望ましい。

【0037】

そして、上記負極活物質は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 範囲の空孔径（気孔径）を有する空孔（気孔）の空孔体積（気孔体積）が粒子重量当り $10^{-3} \text{ cc/g} \sim 0.8 \text{ cc/g}$ 、より望ましくは $0.01 \text{ cc/g} \sim 0.5 \text{ cc/g}$ 、最も望ましくは $0.1 \text{ cc/g} \sim 0.3 \text{ cc/g}$ であることが望ましい。また、上記負極活物質は、比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より望ましくは $0.01 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も望ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$

30

【0038】

更に、上記負極活物質は、(003) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0.5 以下、より望ましくは 0.3 以下であり、(104) 面の X 線回折ピーク半価幅が 0.5 以下、より望ましくは 0.4 以下であることが望ましい。また、上記負極活物質は、(003) 面の X 線回折ピーク強度 $I(003)$ と (104) 面の X 線回折ピーク強度 $I(104)$ の比である $I(003)/I(104)$ 値が $0.3 \sim 2$ 、より望ましくは $0.5 \sim 1.5$ であることが望ましい。そして、上記負極活物質は、 $2.8 < \text{格子定数 } a < 2.9$, $1.4 < \text{格子定数 } b < 1.5$ の物性を有するのがよい。

【発明の効果】

40

【0039】

本発明によれば、負極活物質としてバナジウム系酸化物を用いることにより、優れた単位体積当りエネルギー密度を有し、更に有機電解液との副反応がなく安全性に優れる非水系電解質二次電池用負極活物質及びその製造方法並びにそれを含む非水系電解質二次電池を提供できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

50

【0041】

本発明の実施の形態にかかる負極活物質は下記の化学式1で表わされ、この化合物は層状構造を有する。この負極活物質は、従来より負極に用いられている黒鉛活物質と比較すると高い密度を有するので体積当りエネルギー密度を増加させることができ、また、有機電解液との反応性が低く安全性にも優れる。

【0042】

$Li_x M_y V_z O_{2+d}$ (化学式1)

Mは、Al, Cr, Mo, Ti, W及びZrからなる群より選択される少なくとも一つの元素である。

x, y, z, dは、 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ である。 10

【0043】

本実施形態では、従来から主に正極活物質として用いられていた $LiCoO_2$ のCo(コバルト)を、Liと異なる遷移金属元素である、V(バナジウム)と、他の金属元素Al(アルミニウム)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)、Ti(チタン)、Cr(クロム)、またはZr(ジルコニウム)と、に置換して合成することにより、黒鉛にほぼ近い放電電位及び寿命特性を提供することができる。上記化学式1に示した化合物を負極の活物質として用いた場合、 $1000mAh/cc$ 以上の単位体積当り容量を得ることができた。

【0044】

従来から、主に正極活物質として用いられているR-3M構造の $LiCoO_2$ または $LiNiO_2$ は、酸素とリチウムそして遷移金属が層間構造をなしており、リチウム二次電池のラッキングチェアタイプ(racking chair type)極材料として用いられる場合、このリチウム層の一部が挿入/脱離される。上述したR-3M構造とは、Liと酸素、遷移金属元素と酸素が各々交互に層状の形態をなした構造を言う。 20

【0045】

例えば、 $LiVO_2$ の構造を図1aに示した。図1aに示される構造を有する $LiVO_2$ にリチウムが1モル以上挿入されると、可逆的变化が生じて図1bに示される構造への変化が生じる(このような構造の変化は、 $LiNiO_2$ の場合でも報告されている)。また、 $LiVO_2$ のうちの遷移金属(V)の一部を、Liに置換してLiを豊富にし、そして他の第3の遷移金属(例えば、Ti, Mo, Cr, Alなど)にも置換した場合、このような化合物についても、図1a及び1bに示されるような可逆的なリチウムの挿入/脱離現象が生じる。 30

【0046】

つまり、 $LiVO_2$ の構造は、六角形のクローズドパッキング(hexagonal closed packing)をしている酸素イオンの間の酸素イオンの八面体(octahedral)サイトにV金属イオン層(Liと第3の金属とに置換された)が存在し、Liイオンはその下層にある八面体サイトに存在する。ここにリチウムが挿入されて Li_2VO_2 となれば、その構造は、まずV金属イオン層(Liと第3の金属とに置換された)が存在し、その次の層に酸素イオン層が存在し、Li層が図1a及び1bのように複層をなして位置し、その次の層に酸素イオン層が存在し、その次の層は再びV金属イオン層(Liと第3の金属とに置換された)が存在する構造に変わる。 40

【0047】

本実施形態では、低電位でもリチウムが円滑に挿入/脱離されるように、V金属イオン層の一部を他の第3の金属とLiに置換して格子整数、すなわちa軸間距離を増加させた。したがって、図1bに示したようにリチウム層が広くなり、リチウムが挿入される結晶構造におけるリチウムの挿入/脱離が容易になる。このようにリチウムの挿入/脱離が容易であると、充放電時のリチウム拡散速度が増加するので、電池の寿命及び充放電時の効率が向上する。

【0048】

本実施形態にかかる負極活物質には、前述した格子構造の変化を利用して、低電位でのリチウムの円滑な挿入／脱離を可能とするための最適な組成を有する上記化学式 1 に示された化合物を用いた。

【0049】

上記化学式 1 の化合物は、バナジウム (V) の平均酸化数が +1 価 ~ +4 価の範囲であり、より好ましくは +1 価 ~ +3 価の範囲である。すなわち、この化学式 1 の化合物のバナジウム (V) は酸化還元反応が +1 価 ~ +4 価の範囲で起こり、この化合物を正極活物質に用いた際の酸化還元電位はリチウム金属対比 1 V 以下となる。これに対し、従来から正極活物質として用いられてきたバナジウム酸化物の酸化還元反応カップルは主に +3 価 ~ +4 価、+4 価 ~ +5 価であり、初期酸化還元電位はリチウム金属対比 2 V 以上である。これと比較すると、上記化学式 1 の化合物の酸化還元電位が 1 V 以下であるということは、化学式 1 の化合物は非常に低い電位で酸化還元反応が可能であるということである。すなわち、上記化学式 1 のバナジウム系酸化物を負極活物質として用いた場合、電池の放電電圧は高い値を示すと予想することができる。

10

【0050】

上記化学式 1 のバナジウム系酸化物において、 x 、 y 、 z 及び d が前述した範囲を超えると、リチウム金属対比平均電位は 2.5 V 以上と高くなり、その結果遷移放電電圧が低くなってしまうため、 x 、 y 、 z 及び d は前述した範囲内であることが望ましい。

【0051】

本実施形態にかかる負極活物質は、リチウム挿入前の結晶軸間の距離比 (c/a 軸比) が 2.5 ~ 6.5 であり、より好ましくは 3.0 ~ 6.2 である。リチウム挿入前の結晶軸間の距離比 (c/a 軸比) が上述した範囲を超えると、リチウムの挿入及び脱離が構造的に難しくなり、リチウムの挿入／脱離電位も 0.6 V 以上に増加してしまい、陰イオンである酸素の反応寄与による挿入と脱離の間の電位差が大きくなるヒステリシス (hysteresis) 現象が発生するので、好ましくない。

20

【0052】

また、本実施形態にかかる負極活物質は、リチウム挿入後の結晶軸間の距離比 (c/a 軸比) は 3.5 ~ 7.0 であり、好ましくは 4.0 ~ 7.0 である。上記範囲より小さい場合は挿入された Li による格子の変化が少なく格子内への Li の拡散が難しく、上記範囲より大きい場合には結晶構造を維持するのが難しくなる。

30

【0053】

また、本実施形態にかかる負極活物質は、リチウムの挿入／脱離によって生じる結晶格子体積の変化が 30 % 以下、より好ましくは 0 ~ 27 % である。上記結晶格子体積の変化が 30 % より大きくなると、体積変化によって極板がひび割れするクラック現象が発生し、これによって伝導経路が短絡したり、活物質自体が極板から離脱したり、活物質が周囲の粒子と凝集する現象 (agglomeration 現象) が発生したりする。これらは、電池の内部抵抗の増加、容量低下、及び寿命劣化などにつながり、電池特性を著しく低下させるので、好ましくない。

【0054】

更に、本実施形態にかかる負極活物質は、定電流／定電圧充電が可能である。従来の炭素 (黒鉛) 活物質は、定電流／定電圧充電を行って高容量を実現させていた。一方、最近研究されている高容量活物質である金属あるいは金属／黒鉛複合体の場合、従来の黒鉛を用いた場合のリチウム挿入／脱離の機構 (mechanism) とは相異があるため、定電圧充電を行うと、リチウムの挿入によって構造の崩壊による劣化が生じたり、あるいはリチウムが結晶構造内部へ拡散していけず表面に析出する現象などが発生する場合があります。可逆性及び安全性における面で問題があった。すなわち、従来の金属や金属／黒鉛複合体負極活物質は定電圧充電はできないため、電池に用いて実用化することはほとんど不可能であった。これに対し、本実施形態にかかる負極活物質は定電流／定電圧充電が可能であるので、電池としての実用化が可能であることが分かる。

40

【0055】

50

また、本実施形態にかかる負極活物質は、単位体積当りの理論密度が 4.2 g/cc であり、実際に極板として製造した際の単位体積当りの密度は大略 3.0 g/cc 以上の値を示す。また、容量が 300 mAh/g の際の、単位体積当りの理論容量は 1200 mAh/cc 以上であり、実測値としては 900 mAh/cc 以上の単位体積当り容量を得ることができる。これは、従来の負極活物質である黒鉛の、単位体積当り理論密度 2.0 g/cc 、実際に負極として用いた場合の密度 1.6 g/cc 、容量 360 mAh/g の際の単位体積当りの実測値容量 570 mAh/cc と比較すると、エネルギー密度が約 2 倍に向上されたことになる。

【0056】

本実施形態にかかる負極活物質を使用した負極の極板密度は、望ましくは $1 \sim 5 \text{ g/cc}$ の値を示し、より望ましくは $1.2 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ の値を示すのがよい。一般に、極板密度が増加するほど極板に含まれる活物質の量が多いため高容量電池を提供することができる。しかしながら、極板密度が過度に増加する場合、つまり、圧延の程度が行き過ぎれば、極板の空孔（気孔）が急激に減少して電解液を含浸することができず、充電効率が低下するという深刻な問題が発生する。したがって、極板密度が 5 g/cc より増加する場合には充電効率が低下するといった問題が発生し、極板密度が 1 g/cc より小さい場合には容量が減少するといった問題が発生するので好ましくない。

【0057】

また、本実施形態にかかる負極活物質は、タップ密度が望ましくは $1 \sim 5 \text{ g/cc}$ 、より望ましくは $1.2 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ の値を示すのがよい。負極活物質のタップ密度が上記範囲を逸脱すると、高密度な極板を製造するための上述した望ましい極板密度を有するようにするのが困難となるので望ましくない。

【0058】

本実施形態にかかる負極活物質はまた、平均粒度が望ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の値を示すのがよい。負極活物質の平均粒度が $1 \mu\text{m}$ 未満である場合には電解質との副反応が発生するおそれがあり、平均粒度が $100 \mu\text{m}$ を超える場合には極板のを製造時に充填密度が低下し得るので好ましくない。

【0059】

本実施形態にかかる負極活物質はまた、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 範囲の空気体積（気孔体積）が望ましくは粒子重量当り $1 \times 10^{-3} \sim 0.8 \text{ cc/g}$ 、より望ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ cc/g}$ 、最も望ましくは $0.1 \text{ cc} \sim 0.3 \text{ cc/g}$ の値を示すのがよい。上記気孔体積値は水銀注入法で測定した値である。気孔体積値が $1 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$ 未満である場合には充電効率が低下する可能性があり、 0.8 cc/g を超える場合には重量当り容量が減少するおそれがあるので望ましくない。

【0060】

本実施形態にかかる負極活物質はまた、比表面積（BET）値が望ましくは $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より望ましくは $0.01 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も望ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を示すのがよい。上記比表面積値は窒素吸着 BET 方法で測定した値である。比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合には充電効率が低下する可能性があり、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には電解質の副反応が発生するおそれがあるので好ましくない。

【0061】

本実施形態にかかる負極活物質は前述した化学式 1 で表され、（003）面の X 線回折（X-ray diffraction）ピーク半価幅が望ましくは 0.5 以下、さらに望ましくは 0.3 以下の値を示して、（104）面の X 線回折ピーク半価幅が望ましくは 0.5 以下、さらに望ましくは 0.4 以下の値を示すのがよい。X 線回折ピーク半価幅が 0.5 より大きい場合にはその構造が不安定となり、初期容量が低下し、また、充放電を繰り返すとサイクリングによる容量の減少が著しくなるので望ましくない。

【0062】

本実施形態にかかる負極活物質は（003）面の X 線回折ピーク強度 $I(003)$ と（

10

20

30

40

50

104)面のX線回折ピーク強度 $I(104)$ の比である $I(003)/I(104)$ 値が、望ましくは0.3~2を示し、さらに望ましくは0.5~1.5を示す。

【0063】

また、本実施形態にかかる負極活物質は $2.8 < \text{格子定数 } a < 2.9$, $1.4 < \text{格子定数 } b < 1.5$ の物性を有するのがよい。上記格子定数値が詳述した範囲を逸脱する場合に、酸化物の層間構造がずれることにより容量が減少するという問題が発生するので望ましくない。

【0064】

本実施形態にかかる負極活物質はリチウム二次電池の負極に用いられ、このリチウム二次電池は正極及び電解液を含む。上記負極で負極活物質として本実施形態にかかる負極活物質だけを使用することもでき、また、本実施形態にかかる負極活物質とグラファイトのような炭素系負極活物質を重量比で1~99:99~1、望ましくは10~90:90~10の比率で混合して使用することもできる。

10

【0065】

更に、本実施形態にかかる負極活物質は、有機電解液との安全性も炭素系負極活物質に比べて優れている。

【0066】

次に、本発明の実施の形態にかかる非水系電解質二次電池用負極活物質の製造方法について説明する。

【0067】

前述した化学式1の負極活物質を製造するためには、まず、バナジウム原料物質、リチウム原料物質及び金属原料物質を固形状混合する。この時、バナジウム原料物質、リチウム原料物質及び金属原料物質の混合比率は、化学式1の所望の組成が得られる範囲で適切に調節することができる。

20

【0068】

上記バナジウム原料物質としては、バナジウム金属、 VO 、 V_2O_3 、 V_2O_4 、 V_2O_5 、 V_4O_7 、 $VO_2SO_4 \cdot nH_2O$ 又は NH_4VO_3 を用いることができる。また、上記リチウム原料物質としては、リチウムカーボネート、水酸化リチウム、硝酸リチウム、及び酢酸リチウムからなる群より選択される物質を用いることができる。そして、上記金属原料物質としては、 Al 、 Cr 、 Mo 、 Ti 、 W 及び Zr からなる群より選択される金属を含む酸化物又は水酸化物からなる群より選択される物質を用いることができる。これらの例としては、 $Al(OH)_3$ 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 TiO_2 、 WO_3 、又は ZrO_2 等が挙げられる。

30

【0069】

上記バナジウム原料物質、リチウム原料物質及び金属原料物質から成る混合物を、還元雰囲気下で500~1400、好ましくは900~1200の温度で熱処理して、上記化学式1のリチウム-バナジウム系酸化物を含む非水系電解質二次電池用負極活物質を製造する。このとき、上記熱処理温度が500~1400の範囲外であると不純物(例えば、 Li_3VO_4 など)が形成される恐れがあり、この不純物のために電池の容量及び寿命が低下するので好ましくない。

40

【0070】

上記還元雰囲気下で実施される熱処理は、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、 N_2/H_2 混合ガス雰囲気、 CO/CO_2 混合ガス雰囲気又はヘリウム雰囲気下で実施する。この時、還元雰囲気の酸素分圧は 2×10^{-1} 未満が好ましい。還元雰囲気の酸素分圧が 2×10^{-1} 以上であると酸化雰囲気となってしまう、上記混合物が酸素が豊富な他の物質に合成されたり、酸素数が2以上の他の不純物との混合物となったりして、金属酸化物が酸化した状態が発生することがあるので好ましくない。

【0071】

次に、本発明の実施の形態にかかる、前述した負極活物質を用いた、非水系電解質二次電池について説明する。図2は、本発明の実施の形態にかかる非水系電解質二次電池の構

50

造を概略的に示す図面である。非水系電解質二次電池 1 は、ケース 5 の内部に負極板 2 及び正極板 3 と、これらを隔てるセパレータ 4 と、電解質とを含んで構成される。

【0072】

本実施形態にかかる非水系電解質二次電池の正極は、リチウムイオンを挿入及び脱離することができる正極活物質を含む。この正極活物質の代表的な例としては、下記の化学式 2 ~ 13 からなる群より選択されるものを用いることができる。

【0073】

$Li_x Mn_{1-y} M_y A_2$ (化学式 2)

$Li_x Mn_{1-y} M_y O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 3)

$Li_x Mn_2 O_{4-\alpha} X_\alpha$ (化学式 4)

$Li_x Co_{1-y} M_y A_2$ (化学式 5)

$Li_x Co_{1-y} M_y O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 6)

$Li_x Ni_{1-y} M_y A_2$ (化学式 7)

$Li_x Ni_{1-y} M_y O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 8)

$Li_x Ni_{1-y} Co_y O_{2-z} X_z$ (化学式 9)

$Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M_z A_\alpha$ (化学式 10)

$Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M_z O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 11)

$Li_x Ni_{1-y-z} Mn_y M_z A_\alpha$ (化学式 12)

$Li_x Ni_{1-y-z} Mn_y M_z O_{2-\alpha} X_\alpha$ (化学式 13)

上記化学式 2 ~ 13 において、M は、Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, S, V 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素である。

また、A は、O, F, S 及び P からなる群より選択される元素である。

そして、X は、F, S 又は P である。

また、x, y, z, α は、 $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ である。

【0074】

上述した非水系電解質二次電池の負極及び正極は、負極または正極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は当該分野に広く知られた技術であるので、本明細書での詳細な説明は省略する。

【0075】

上記非水系電解質二次電池の負極または正極を製造する際に用いる導電剤としては、電子伝導性材料であり、構成される電池において化学変化をもたらさないものであれば、いずれの材料でも使用可能である。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、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、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維などを用いることができる。また、ポリフェニレン誘導体（特開昭 59-20971 号公報などに開示されている）などの導電性材料を、1 種又は 1 種以上混合して用いることもできる。

【0076】

上記非水系電解質二次電池の負極または正極を製造する際に用いる結着剤としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピレンセルロース、ディアセチレンセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン又はポリプロピレンなどを用いることができる。

【0077】

上記非水系電解質二次電池の負極または正極を製造する際に用いる溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを用いることができる。

【0078】

本実施形態にかかる非水系電解質二次電池の非水電解質は、有機溶媒とリチウム塩を含む。

10

20

30

40

50

【0079】

上記非水電解質に含まれる有機溶媒としては、カーボネート、エステル、エーテル、又はケトンのうちの一つ以上を含む。また二つ以上を混合して用いる場合の混合比率は、目的とする電池性能によって適切に調節することができる。上述した内容は当該分野においては周知の技術である。また、上記カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び環状カーボネート、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、及びメチルプロピルカーボネートからなる群より選択される一つ以上の線形カーボネートを用いることができる。また、上記エステルとしては、 γ -ブチロラクトンなどを用いることができる。そして、上記ケトンとしては、ポリメチルビニルケトンなどを用いることができる。

10

【0080】

上記非水電解質に含まれるリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び LiAsF_6 からなる群より選択されるリチウム塩を一つ以上用いることができる。これらは有機溶媒に溶解され、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を促進する。上記非水電解質電解液におけるリチウム塩の濃度は0.1～2.0M程度が適当である。

【0081】

以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。ただし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例であり、本発明が下記の実施例に限定されるわけではない。

20

【0082】

(実施例1)

Li_2CO_3 、 V_2O_4 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が1.1:0.89:0.01になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気中で1100℃で熱処理して、 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.89}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$ の非水系電解質二次電池用負極活物質を製造した。製造された負極活物質は、R-3M結晶構造の単相の回折パターンを示した。

【0083】

上記負極活物質80重量%、黒鉛導電剤10重量%、及びポリテトラフルオロエチレン結着剤10重量%を、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して負極活物質スラリー（混濁液）を製造した。この負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して負極を製造した。この時、製造された負極での合剤（電流集電体に塗布される活物質層を組成する活物質、導電剤及びバインダーからなる混合物をいう）の密度は1.6g/ccにした。

30

【0084】

上記負極を用いて充放電実験を行った結果、初期可逆容量が800mAh/ccの高容量を得ることができ、寿命特性も優れていることが分かった。

【0085】

(実施例2)

$\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比を1.1:0.87:0.03に変更して、 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.87}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$ の負極活物質を製造したことを除いては、実施例1と同様に負極を製造した。

40

【0086】

(実施例3)

$\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比を1.1:0.85:0.05に変更して、 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.85}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$ の負極活物質を製造したことを除いては、実施例1と同様に負極を製造した。

【0087】

(比較例1)

Li_2CO_3 及び V_2O_4 を、 $\text{Li}:\text{V}$ のモル比が1.1:0.9になるように固形状混合して、 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ の負極活物質を製造したことを除いては、実施例1と同様に負極を製造した。

50

【0088】

(比較例2)

Li_2CO_3 及び V_2O_3 を, $\text{Li}:\text{V}$ のモル比が $1.1:0.9$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気中で 1200°C で熱処理して $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ の負極活物質を製造した。製造された負極活物質を用いて, 比較例1と同様に負極を製造した。

【0089】

(比較例3)

Li_2CO_3 及び V_2O_3 を, $\text{Li}:\text{V}$ のモル比が $1.1:0.9$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気中で 1100°C で熱処理して $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ の負極活物質を製造した。製造された負極活物質を用いて, 比較例1と同様に負極を製造した。

10

【0090】

<実施例1~3, 比較例1の充放電特性>

上記実施例1~3及び比較例1の負極を用い, 対極にはリチウム金属を用いて通常の方法で半電池を製造した。この電池を 0.2C の充放電速度で定電流で充電し, その後 $0\sim 2\text{V}$ の電圧範囲で放電を行った。この際に得られた充放電特性を図3に示した。図3に示したように, バナジウムを Mo に置換した負極活物質を用いた実施例1~3の方が, Mo を含まない負極活物質を用いた比較例1と比較して充放電特性が高容量であった。

20

【0091】

(実施例4)

Li_2CO_3 , V_2O_3 及び TiO_2 を, $\text{Li}:\text{V}:\text{Ti}$ のモル比が $1.1:0.89:0.01$ になるように固形状混合したことを除いては, 実施例1と同様に行って, $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.89}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ の非水系電解質二次電池用負極活物質を製造し, 更に実施例1と同様に負極を製造した。

【0092】

(実施例5)

$\text{Li}:\text{V}:\text{Ti}$ のモル比を $1.1:0.87:0.03$ に変更したことを除いては, 実施例1と同様に行って, $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.87}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ の負極活物質を製造し, 更に実施例1と同様に負極を製造した。

30

【0093】

(実施例6)

$\text{Li}:\text{V}:\text{Ti}$ のモル比を $1.1:0.85:0.05$ に変更したことを除いては, 実施例1と同様に行って, $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.85}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ の負極活物質を製造し, 更に実施例1と同様に負極を製造した。

【0094】

<実施例4~6, 比較例1の充放電特性>

上記実施例4~6の負極を用い, 対極としてリチウム金属を用いて通常の方法で半電池を製造した。この電池を 0.2C の充放電速度で定電流で充電し, その後 $0\sim 2\text{V}$ の電圧範囲で放電を行った。この際に得られた充放電特性を図4に示した。図4に示したように, バナジウムを Ti に置換した負極活物質を用いた実施例4~6の方が, Ti を含まない負極活物質を用いた比較例1と比較して充放電特性が高容量であった。

40

【0095】

(実施例7)

負極を製造する際の合剤の密度を 2.4g/cc に変更したことを除いては, 実施例4と同様に負極を製造した。

【0096】

<実施例4, 7の充放電特性>

上記実施例4及び7の負極を用い, 対極としてリチウム金属を用いて通常の方法で半電池を製造した。この電池を, $0\sim 2\text{V}$ の電圧範囲において 0.2C の充放電速度で定電流

50

充電を行ってから放電を行った。また，上記実施例 4 及び 7 の負極を，0 ～ 2 V の電圧範囲において初期は定電流充電を行い続けて 1 / 5 0 C (0 . 0 2 C) の充放電速度で 0 . 0 1 V の定電圧充電を行ってから放電を行った。この際に得られた充放電特性を図 5 に示した。図中，C C は定電流充電を表し，C C / C V は定電流 / 定電圧充電を表す。図 5 に示したように，実施例 4 及び 7 の負極活物質を用いた電池は，合剤の密度を増加させても定電流 / 定電圧充電が可能であることが分かる。また，合剤の密度が高い実施例 7 の電池の方が実施例 4 の電池よりも充電容量が高いことがわかる。

【 0 0 9 7 】

(実施例 8)

$\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.89}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ の負極活物質と黒鉛導電剤を 5 : 5 の重量比で混合し，この混合物 9 0 重量 % とバインダー 1 0 重量 % とを混合したことを除いては，実施例 4 と同様に負極を製造した。 10

【 0 0 9 8 】

(実施例 9)

負極を製造する際の合剤の密度を 2 . 4 g / c c に変更したことを除いては，実施例 8 と同様に負極を製造した。

【 0 0 9 9 】

< 実施例 8 ， 9 のサイクル寿命特性 >

上記実施例 8 及び 9 の負極を，0 ～ 2 V の電圧範囲において 0 . 2 C の充放電速度で定電流充電を行ってから放電を行う充放電を繰り返した。また，上記実施例 8 及び 9 の負極を，0 ～ 2 V の電圧範囲において初期は定電流充電を行い続けて 1 / 5 0 C (0 . 0 2 C) の充放電速度で 0 . 0 1 V の定電圧充電を行ってから放電を行う充放電を繰り返した。これらの充放電で得られたサイクル寿命特性を図 6 に示した。図中，C C は定電流充電を表し，C C / C V は定電流 / 定電圧充電を表す。図 6 に示したように，実施例 8 及び 9 の負極活物質を用いた電池は，合剤の密度を増加させても定電流 / 定電圧充電が可能であることが分かる。また，合剤の密度が高い実施例 9 の電池の方が実施例 8 の電池よりも充電容量が高く，更にサイクル寿命特性にも優れることがわかる。 20

【 0 1 0 0 】

< 実施例 8 の充放電速度別の充放電特性 >

また，実施例 8 の電池を 0 . 2 C 及び 1 C の充放電速度で定電流及び定電圧充電してから放電を行う充放電を 5 サイクルずつ行った後の，充放電特性を共に図 7 に示した。図 7 に示した結果から，1 C の充放電速度で 5 サイクル充放電した後の容量は，0 . 2 C で充放電した場合と比較して 9 5 . 5 % の容量を維持することが分かる。これは，従来の黒鉛負極活物質の場合は 8 0 ～ 9 5 % の容量しか維持できなかったことと比較すると，向上された値であり，実施例 8 の負極は高速充電による劣化が少ないことが分かる。 30

【 0 1 0 1 】

< 実施例 4 ～ 6 の T i の酸化数測定 >

実施例 4 ～ 6 の T i が添加された組成物の酸化数を調べるために，X 線吸収端近傍に現れる振動構造である X A N E S (X - r a y A b s o r p t i o n N e a r E d g e S t r u c t u r e) を用いて K - エッジエネルギーを測定した。その結果を図 8 に示しており，参照物質の V_2O_3 の K - エッジエネルギー測定結果も共に図 8 に示した。また， V_2O_3 ， V_2O_4 及び V_2O_5 のバナジウム金属酸化物の K - エッジエネルギーを，参考までに図 9 に示した。測定された図 8 及び図 9 の K - エッジエネルギーをバナジウム酸化数に換算した結果を図 1 0 及び下記表 1 に示しており，また，比較例 1 ～ 3 の K - エッジエネルギーも共に図 1 0 及び下記表 1 に示した。図 1 0 及び表 1 から見れば，実施例 4 及び 6 の酸化数は 1 . 0 ～ 2 . 5 であり，K - エッジエネルギーは 1 . 4 ～ 4 . 9 e V であることが分かる。 40

【 0 1 0 2 】

【表 1】

化合物	K-エッジの 1 / 2 高さ (k e V)	V ₂ O ₃ に対する K-エッジの エネルギー位置	Vの 酸化数
V ₂ O ₃	5.4860±0.0003	—	3.0
比較例 1 Li _{1.1} V _{0.9} O ₂ , V ₂ O ₄ 使用, 1100℃	5.4840±0.0003	2.0eV	2.3
比較例 2 Li _{1.1} V _{0.9} O ₂ , V ₂ O ₃ 使用, 1200℃	5.4841±0.0003	1.9eV	2.3
比較例 3 Li _{1.1} V _{0.9} O ₂ , V ₂ O ₃ 使用, 1100℃	5.4849±0.0003	1.1eV	2.6
実施例 4 Li _{1.1} V _{0.89} Ti _{0.01} O ₂ , V ₂ O ₃ 使用, 1100℃	5.4846±0.0004	1.4eV	2.5
実施例 5 Li _{1.1} V _{0.87} Ti _{0.03} O ₂ , V ₂ O ₃ 使用, 1100℃	5.4829±0.0003	3.1eV	1.8
実施例 6 Li _{1.1} V _{0.85} Ti _{0.05} O ₂ , V ₂ O ₃ 使用, 1100℃	5.4811±0.0003	4.9eV	1.0

10

20

30

【0103】

(実施例10)

V₂O₃, LiCO₃ 及びWO₃ を, Li:V:Wのモル比が1.08:0.85:0.05になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気中で1000℃で熱処理して, Li_{1.08}V_{0.85}W_{0.05}O₂の負極活物質を製造した。製造された負極活物質を用いて, 実施例1と同様に負極を製造した。

【0104】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果, 初期可逆容量700mAh/ccの高容量を得ることができ, 寿命特性も実施例1と類似した結果を得た。

40

【0105】

(実施例11)

V₂O₃, LiCO₃ 及びMoO₃ を, Li:V:Moのモル比が1.08:0.85:0.05になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気中で1100℃で熱処理して, Li_{1.08}V_{0.85}Mo_{0.05}O₂の負極活物質を製造した。製造された負極活物質を用いて, 実施例1と同様に負極を製造した。

【0106】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果, 初期可逆容量900mAh/cc(～300mAh/g)の高容量を得ることができ, 寿命特性も優れていることが分かった。

50

【0107】

(実施例12)

V_2O_4 、 $LiCO_3$ 及び MoO_3 を、 $Li:V:Mo$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で $900^\circ C$ で熱処理して、 $Li_{1.08}V_{0.9}Mo_{0.02}O_2$ の負極活物質を製造した。この負極活物質は R-3M 結晶構造の単相の回折パターンを示した。この負極活物質を用いて実施例1と同様に負極を製造した。

【0108】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量と寿命特性で上記実施例11と類似した結果を得た。

10

【0109】

(実施例13)

V_2O_5 、 $LiCO_3$ 及び MoO_3 を、 $Li:V:Mo$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で $1000^\circ C$ で熱処理して、 $Li_{1.08}V_{0.9}Mo_{0.02}O_2$ の負極活物質を製造した。この負極活物質を用いて、実施例1と同様に負極を製造した。

【0110】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量と寿命特性で上記実施例11と類似した結果を得た。

【0111】

20

上記実施例13の負極活物質を用いた電池の充放電特性を測定した結果を図11に示し、寿命特性を測定した結果を図12に示した。図11及び図12に示したように、実施例13の負極活物質を用いた電池は優れた充放電特性を示し、サイクル寿命も優れていることがわかる。

【0112】

(実施例14)

V_2O_3 、 $LiCO_3$ 及び TiO_2 を、 $Li:V:Ti$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で $900^\circ C$ で熱処理して、 $Li_{1.08}V_{0.9}Ti_{0.02}O_2$ の負極活物質を製造した。製造された負極活物質は R-3M 結晶構造の単相の回折パターンを示した。

30

【0113】

上記負極活物質 80 重量%、黒鉛導電剤 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン結着剤 10 重量%を、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して負極活物質スラリーを製造した。上記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して負極を製造した。

【0114】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量 800mAh/cc の高容量を得ることができ、寿命特性も優れていることが分かった。

【0115】

(実施例15)

V_2O_3 、 $LiCO_3$ 及び TiO_2 を、 $Li:V:Ti$ のモル比が $1.08:0.85:0.05$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で $1000^\circ C$ で熱処理して、 $Li_{1.08}V_{0.85}Ti_{0.05}O_2$ の負極活物質を製造した。製造された負極活物質で、実施例1と同様に負極を製造した。

40

【0116】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量 700mAh/cc の高容量を得ることができ、寿命特性も実施例1と類似した結果が得られた。

【0117】

(実施例16)

V_2O_3 、 $LiCO_3$ 及び TiO_2 を、 $Li:V:Ti$ のモル比が $1.08:0.85:0.03$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で $1100^\circ C$ で熱処理

50

して、 $\text{Li}_{1.08}\text{V}_{0.85}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ の負極活物質を製造した。製造された負極活物質で、実施例 1 と同様に負極を製造した。

【0118】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量 900mAh/cc ($\sim 300\text{mAh/g}$) の高容量を得ることができ、寿命特性も優れていることが分かった。

【0119】

(実施例 17)

V_2O_4 、 LiCO_3 及び TiO_2 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Ti}$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 900°C で熱処理して、 $\text{Li}_{1.08}\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ の負極活物質を製造した。この負極活物質は R-3M 結晶構造の単相の回折パターンを示した。上記負極活物質を用いて実施例 1 と同様に負極を製造した。

【0120】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量と寿命特性で上記実施例 14 と類似した結果を得られた。

【0121】

(実施例 18)

V_2O_5 と LiCO_3 、 TiO_2 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Ti}$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で熱処理して、 $\text{Li}_{1.08}\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ の負極活物質を製造した。この負極活物質を用いて実施例 1 と同様に負極を製造した。

【0122】

上記負極を用いた電池で充放電実験を行った結果、初期可逆容量と寿命特性で上記実施例 14 と類似した結果を得られた。

【0123】

上記実施例 16 の充放電特性を測定した結果を図 13 に示した。図 13 に示したように、実施例 16 の負極活物質を用いた電池は優れた充放電特性を示し、また、リチウムの挿入/脱離電位も 0.3V と低く優れていることが分かる。

【0124】

(実施例 19)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度 (D_{50}) が $35\mu\text{m}$ の負極活物質を得た。

【0125】

上記実施例 19 に記載した方法で製造された負極活物質の粒度を測定してその結果を図 14 に示した。図 14 に示したように、平均粒度 (D_{50}) が約 $35\mu\text{m}$ であることが分かる。

【0126】

(実施例 20)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合して、この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度 (D_{50}) が $80\mu\text{m}$ の負極活物質を得た。

【0127】

(実施例 21)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び WO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{W}$ のモル比が $1.1:0.85:0.05$ になるように固形状混合して、この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度 (D_{50}) が 25

10

20

30

40

50

μm の負極活物質を得た。

【0128】

(実施例22)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び WO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{W}$ のモル比が $1:1:0.85:0.05$ になるように固形状混合して、この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で10時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度(D_{50})が $80\mu\text{m}$ の負極活物質を得た。

【0129】

(実施例23)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1:0.95:0.05$ になるように固形状混合して、この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で10時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度(D_{50})が $120\mu\text{m}$ の負極活物質を得た。

【0130】

(比較例4)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $3:0.85:0.05$ になるように固形状混合して、この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で10時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度(D_{50})が $30\mu\text{m}$ の負極活物質を得た。

【0131】

(比較例5)

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び WO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{W}$ のモル比が $1:1:0.05:0.85$ になるように固形状混合して、この混合物を窒素雰囲気下で 800°C で10時間熱処理した後、常温まで冷却した。得られた生成物を分級して平均粒度(D_{50})が $30\mu\text{m}$ の負極活物質を得た。

【0132】

<SEM写真>

上記実施例19及び20に記載された方法で製造された負極活物質のSEM写真を図15及び図16に各々示した。図15及び図16に示したように、実施例19及び20に記載された方法で製造された負極活物質は、その形状が楕円形と類似した形態で全て似ていることが分かる。

【0133】

<タップ密度測定法>

上記実施例19～23に記載された方法で製造された負極活物質のタップ密度を次のような方法で測定し、その結果を下記表2に示した。

【0134】

予め質量 M_0 を測定しておいた容量 100mL のメスシリンダーにさじを利用して徐々に粉末試料を 250mm メッシュ(mesh:網)を通じて 100mL 投入して栓をし、質量 M を測定した。その質量 M からメスシリンダーの質量 M_0 を差し引いて粉末試料の質量を求めた。次に、その状態のメスシリンダーをゴム板に当てて 18mm の高さで500回落下させて圧縮された試料粉末の体積 V を測量した。測定された M 、 M_0 及び V 値を下記数式1に代入してタップ密度(g/cc)を計算した。ここで用いた装置は、MT-1000(Seishin社)である。

【0135】

$$D = (M - M_0) / V \quad (\text{数式1})$$

上記数式1で、

D :タップ密度(g/cc)

M :メスシリンダーと試料粉末の質量(g)

M_0 :メスシリンダー重量(g)

V :500回落下後のメスシリンダー中の試料粉末の体積

である。

【0136】

<電池特性評価>

上記実施例19～23及び比較例4及び5の方法で製造された負極活物質を利用した電気化学的特性評価（容量及び寿命特性）を次の通り実施した。まず、負極活物質45重量％、黒鉛導電剤45重量％、ポリビニルリデンフルオライド結着剤10重量％を、N-メチル-2-ピロリドン溶媒に溶かして極板製造用の負極活物質スラリーを製造した。このスラリーを銅箔上にコーティングして薄い極板の形態に作った後（40～50μm、銅箔の厚さを含む）、135のオーブンで3時間以上乾燥させて、更に圧延して負極を製作した。そして、Li金属を対極として使用して2016コイントイプの半電池を製作した。

10

【0137】

この半電池を用いて、0.01V～2.0Vの電圧範囲において充電及び放電速度0.2C/0.2Cによる充放電を1回、0.01V～1.0Vの電圧範囲において充電及び放電速度0.2C/0.2Cによる充放電を1回、0.01V～1.0Vの電圧範囲において充電及び放電速度1C/1Cによる充放電を50回行った。そして、上記条件での充放電における電池の電気的特性を評価した。測定された初期充電容量、重量当り初期放電容量及び体積当り初期放電容量、初期効率及びサイクル寿命特性（1Cで50サイクル充放電を実施した後に測定された放電容量の初期放電容量に対する％比率）を測定しその結果を下記表2に示した。

20

【0138】

【表2】

	平均 粒度 (μm)	タップ 密度 (g/cc)	極板 密度 (g/cc)	初期 充電容量 (mAh/g)	初期 放電容量 (mAh/g)	初期 放電容量 (mAh/cc)	初期 効率 (%)	サイク ル寿命 (%)
実施例 19	35	2.2	2.4	350	316	758.4	90	85
実施例 20	80	2	2.2	362	322	708.4	89	83
実施例 21	25	2.1	2.6	377	338	878.8	90	79
実施例 22	80	2	2.3	364	325	747.5	89	80
実施例 23	120	1.1	1.5	318	250	375	79	68
比較例 4	30	1.5	1.9	362	204	387.6	56	—
比較例 5	30	8	1.7	401	183	311.1	46	—

30

40

【0139】

上記表2に示したように、実施例19～22の負極活物質は、タップ密度が2～2.2g/ccであり、平均粒度が25～80μmであって、極板密度が優れている。これによ

50

り実施例 19 ~ 22 の負極活物質を利用した電池は、重量当り初期充電容量、重量当り放電容量及び体積当り放電容量が比較例 4 及び 5 の電池に比べて優れており、充放電初期効率も優れていることが分かる。また、平均粒度が $120\text{ }\mu\text{m}$ で、他の実施例に比べて粒子の大きい活物質を使用した実施例 23 の場合に充放電容量は多少低下するが、初期効率とサイクル寿命特性は適正な水準を維持することが分かる。

【0140】

また、実施例 19 ~ 22 の負極活物質と全く異なる組成を有する負極活物質を使用した比較例 4 及び 5 の電池は、平均粒度及び初期充電容量（充電密度）が実施例 19 ~ 22 と類似しているが、負極活物質自体の物性によって充放電効率がよくなく、また、サイクル寿命特性は初めから測定が不可能であったことが分かる。

10

【0141】

（実施例 24）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1.08:0.9:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 900°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

【0142】

（実施例 25）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び WO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{W}$ のモル比が $1.12:0.85:0.05$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

20

【0143】

（実施例 26）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1.1:0.85:0.05$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 1100°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

【0144】

（実施例 27）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1.08:0.88:0.02$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 900°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

30

【0145】

（比較例 6）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1:0.95:0.05$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 400°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

【0146】

（比較例 7）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び MoO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $3:0.85:0.05$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 1000°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

40

【0147】

（比較例 8）

V_2O_3 、 Li_2CO_3 及び WO_3 を、 $\text{Li}:\text{V}:\text{Mo}$ のモル比が $1:0.05:0.85$ になるように固形状混合した。この混合物を窒素雰囲気下で 400°C で 10 時間熱処理した後、常温まで冷却して負極活物質を製造した。

【0148】

< 気孔体積 >

上記実施例 24 及び実施例 25 の空孔体積（気孔体積）を測定した結果を図 17 に示した。図 17 に示したように、実施例 24 及び 25 の負極活物質は、 $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 範囲の気孔体積が粒子重量当り $1 \times 10^{-3}\text{ cc/g (ml/g)} \sim 0.33\text{ cc/g}$ 程度で

50

あることが分かる。

【 0 1 4 9 】

< 電池特性評価 >

上記実施例 2 4 ~ 2 7 及び比較例 6 ~ 8 によって製造された負極活物質の電気化学的特性評価（容量及び寿命特性）を次の通り実施した。まず，負極活物質 4 5 重量%，黒鉛導電剤 4 5 重量%，ポリビニルリデンフルオライド結着剤 1 0 重量%を，N-メチル-2-ピロリドン溶媒に溶かして極板製造用の負極活物質スラリーを製造した。このスラリーを銅箔上にコーティングして薄い極板の形態に作った後（4 0 ~ 5 0 μ m，銅箔の厚さを含む），1 3 5 のオープンで 3 時間以上乾燥させて，更に圧延して負極を製作した。そして，L i 金属を対極として使用して 2 0 1 6 コインタイプの半電池を製作した。

10

【 0 1 5 0 】

この半電池を用いて，0 . 0 1 V ~ 2 . 0 V の電圧範囲において充電及び放電速度 0 . 2 C / 0 . 2 C による充放電を 1 回，0 . 0 1 V ~ 1 . 0 V の電圧範囲において充電及び放電速度 0 . 2 C / 0 . 2 C による充放電を 1 回，0 . 0 1 V ~ 1 . 0 V の電圧範囲において充電及び放電速度 1 C / 1 C による充放電を 5 0 回行った。そして，上記条件での充放電における電池の電気的特性を評価した。測定された初期充電容量（0 . 2 C）及び初期放電容量（0 . 2 C）を下記表 3 に示した。また，5 0 回充放電容量（1 C）を測定して初期効率を求めた結果を下記表 3 に示した。また，サイクル寿命特性（1 C で 5 0 サイクルの充放電を実施した後に測定された容量の初期容量に対する % 比率）も共に示した。下記表 3 で空孔体積値は空孔径が 0 . 1 ~ 1 0 μ m 範囲の空孔体積値の平均値を示す。また，B E T は比表面積を表す。

20

【 0 1 5 1 】

【表 3】

	空孔体積 (cc/g) (0.1 ~ 10 μ m)	B E T (m ² /g)	初期充電 容量 (mAh/ g)	初期放電 容量 (mAh/ g)	初期効率 (%)	サイクル 寿命 (%)
実施例 2 4	0.2	3	355	318	90	86
実施例 2 5	0.2	4	369	320	87	87
実 施 例 2 6	0.3	2.1	371	338	91	78
実施例 2 7	0.32	3.6	362	327	90	82
比 較 例 6	1.1	1.2	302	236	78	63
比較例 7	1.3	1.5	359	259	72	58
比較例 8	1.2	1.3	405	196	48	39

30

40

【 0 1 5 2 】

50

上記表 3 に示したように， $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 範囲の気孔体積が $0.2 \sim 0.32$ の上記実施例 24 ～ 27 の負極活物質を使用した電池は，比較例 6 ～ 8 に比べて初期充電容量及び初期放電容量は類似した値を示すが，初期効率及びサイクル寿命特性が非常に高いことが分かる。

【0153】

< 負極活物質の構造分析 >

上記実施例 24 ～ 27 の負極活物質を，X 線回折パターンを使用して $0.02^\circ / 1$ 秒の走査速度で粉末法によって構造を分析し，その結果を図 18 に示した。製造された負極活物質は全て類似した X 線回折パターンを有することが分かる。

【0154】

上記実施例 24 ～ 27 及び比較例 6 ～ 8 で製造された負極活物質の格子定数， (003) 面及び (104) 面のピーク半価幅と， (003) 面と (104) 面の X 線回折ピーク強度比 $I(003) / I(104)$ を測定した。その結果を下記表 4 に示した。

【0155】

【表 4】

	格子定数		(003)		(104)		強度比
	a (Å)	c (Å)	2θ	半価幅	2θ	半価幅	
実施例 24	2.8556	14.695	18.11	0.169	44.12	0.228	0.801
実施例 25	2.8583	14.688	18.11	0.159	44.08	0.24	0.959
実施例 26	2.8631	14.703	18.09	0.16	44.1	0.22	1.052
実施例 27	2.8697	14.711	18.1	0.169	44.15	0.219	1.16
比較例 6			18.708	0.515	44.12	0.508	1.021
比較例 7			18.71	0.427	44.09	0.51	0.05
比較例 8			18.71	0.398	44.1	0.525	0.1

【0156】

上記表 4 のように，実施例 24 ～ 27 の負極活物質の (003) 面のピーク半価幅は $0.16 \sim 0.169$ ， (104) 面のピーク半価幅は $0.219 \sim 0.24$ であり，強度比は $0.801 \sim 1.16$ に示された。また，格子定数も，格子定数 a は $2.8556 \sim 2.8697$ ，c は $14.695 \sim 14.711$ に示された。それに対し，比較例 6 ～ 8 の負極活物質は (003) 面のピーク半価幅が $0.398 \sim 0.515$ ， 104 面のピーク半価幅が $0.51 \sim 0.508$ であり，強度比は $0.05 \sim 1.021$ であり，格子定数値は現れなかった。

【0157】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【0158】

本発明は、非水系電解質二次電池に適用可能であり、特にリチウム二次電池に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

10

【0159】

【図1a】 LiVO_2 の構造を示す図である。

【図1b】図1aの LiVO_2 にリチウムを1モル以上挿入することにより生じる構造変化を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態にかかる非水系電解質二次電池の構造を概略的に示す図面である。

【図3】実施例1～3及び比較例1の負極活物質を用いた電池の充放電特性を示すグラフである。

【図4】実施例4～6及び比較例1の負極活物質を用いた電池の充放電特性を示すグラフである。

20

【図5】実施例4及び7の負極活物質を用いた電池の定電流充放電特性と定電流・定電圧充放電特性を示すグラフである。

【図6】実施例8及び9の負極活物質を用いた電池のサイクル寿命特性を示すグラフである。

【図7】実施例8の電池を、0.2C及び1Cの充放電速度で定電流・定電圧充電を行った後の充電速度別の充放電特性を示すグラフである。

【図8】実施例4～6の負極活物質のK-エッジエネルギー(K-edge energy)を示すグラフである。

【図9】 V_2O_3 、 V_2O_4 及び V_2O_5 のバナジウム金属酸化物のK-エッジエネルギーを示すグラフである。

30

【図10】図7及び8に示すK-エッジエネルギーをバナジウム酸化数に換算した結果を示すグラフである。

【図11】実施例13の負極活物質を用いた電池の充放電特性を示すグラフである。

【図12】実施例13の負極活物質を用いた電池の充放電特性を示すグラフである。

【図13】実施例16の負極活物質を用いた電池の充放電特性を示すグラフである。

【図14】実施例19によって製造された負極活物質の粒度を示すグラフである。

【図15】実施例19によって製造された負極活物質のSEM写真である。

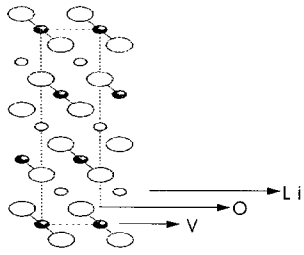
【図16】実施例20によって製造された負極活物質のSEM写真である。

【図17】実施例24及び25によって製造された負極活物質の気孔体積を示すグラフである。

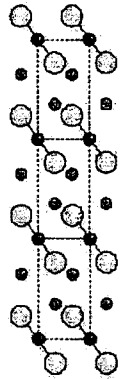
40

【図18】実施例24～26によって製造された負極活物質のX線回折パターンを示したグラフである。

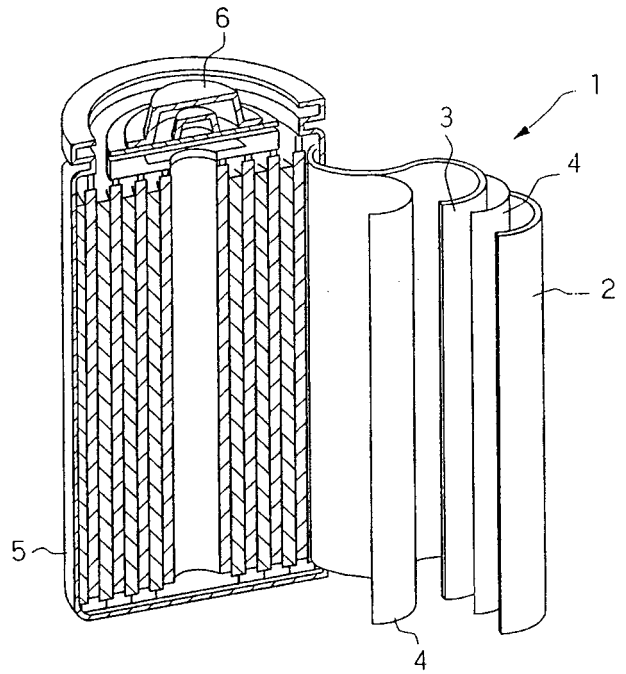
【図 1 a】



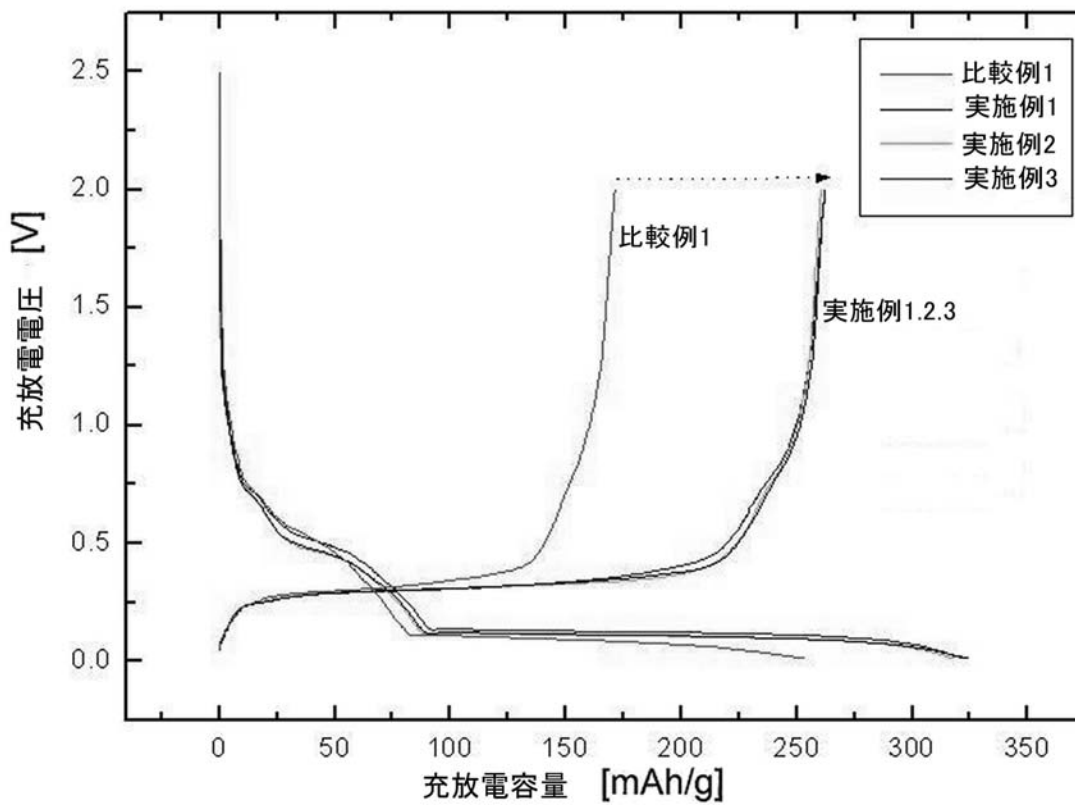
【図 1 b】



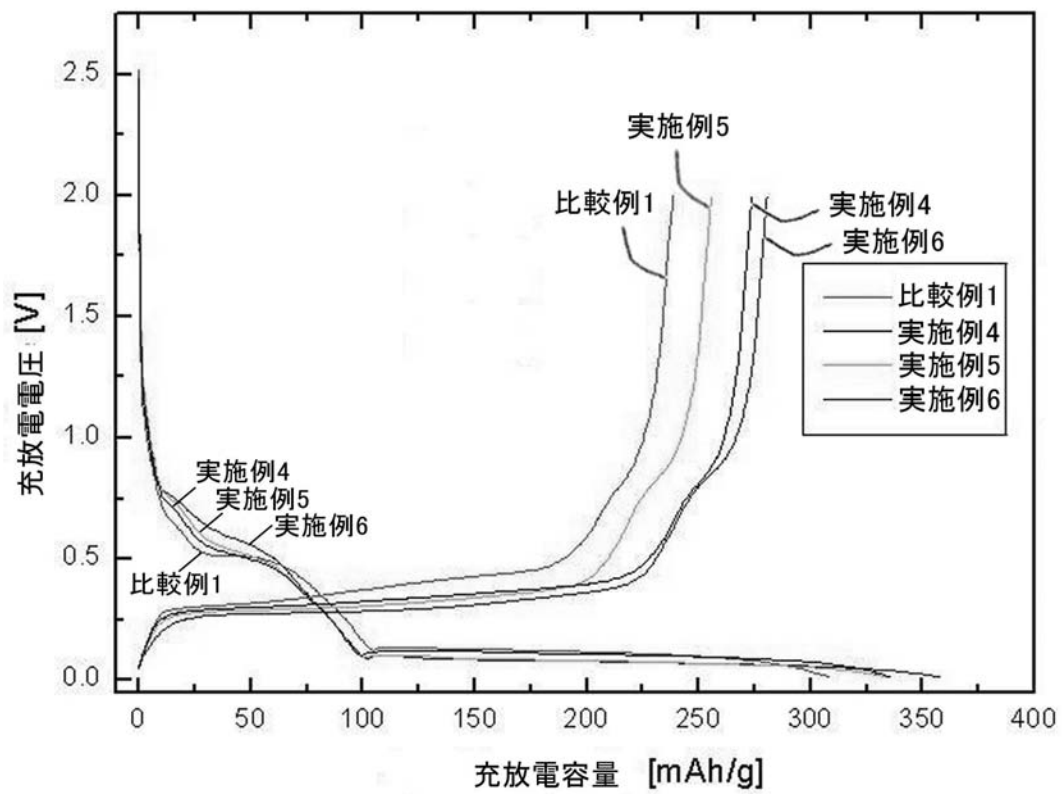
【図 2】



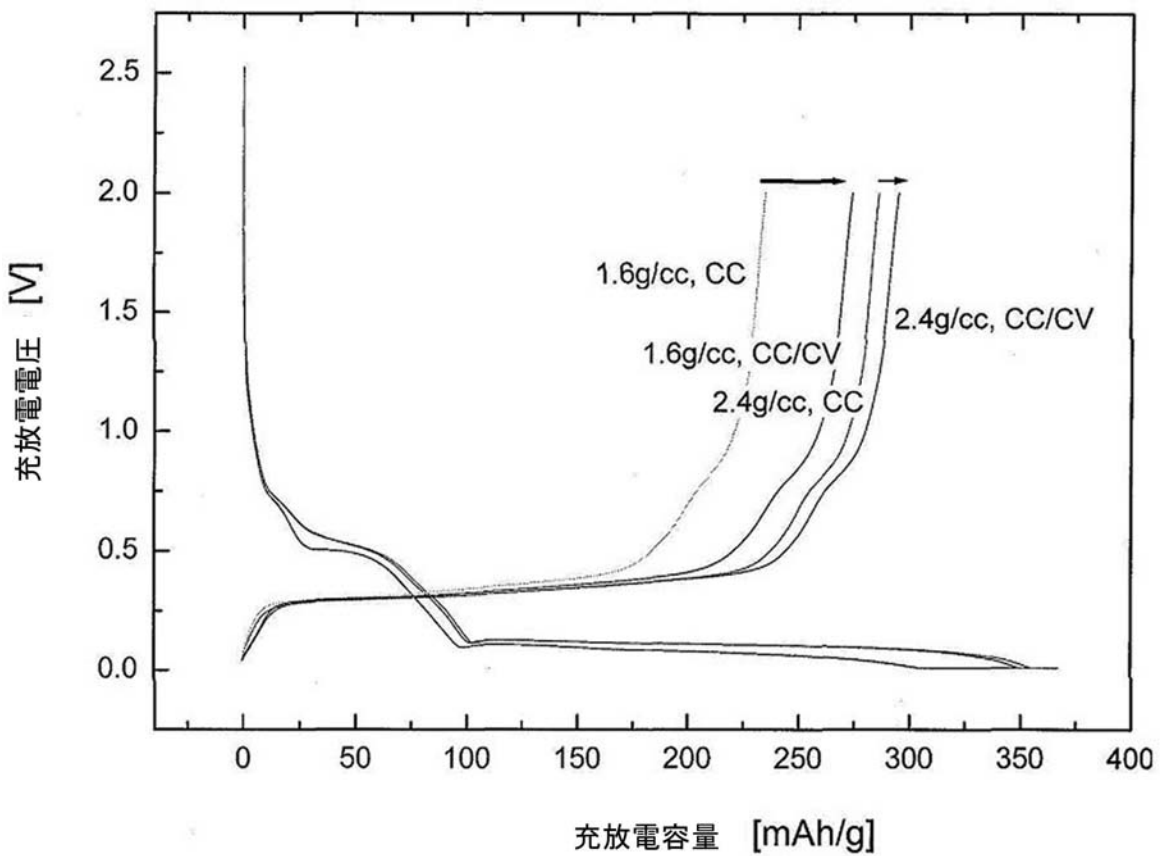
【図 3】



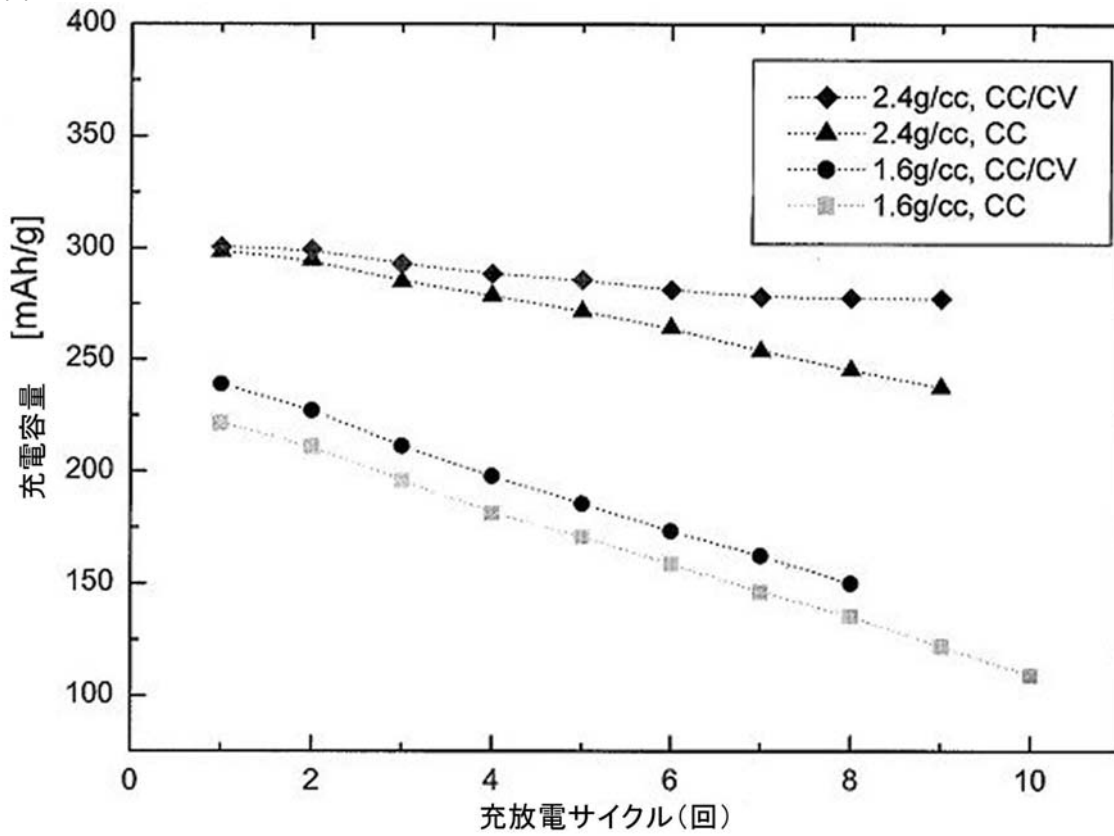
【 図 4 】



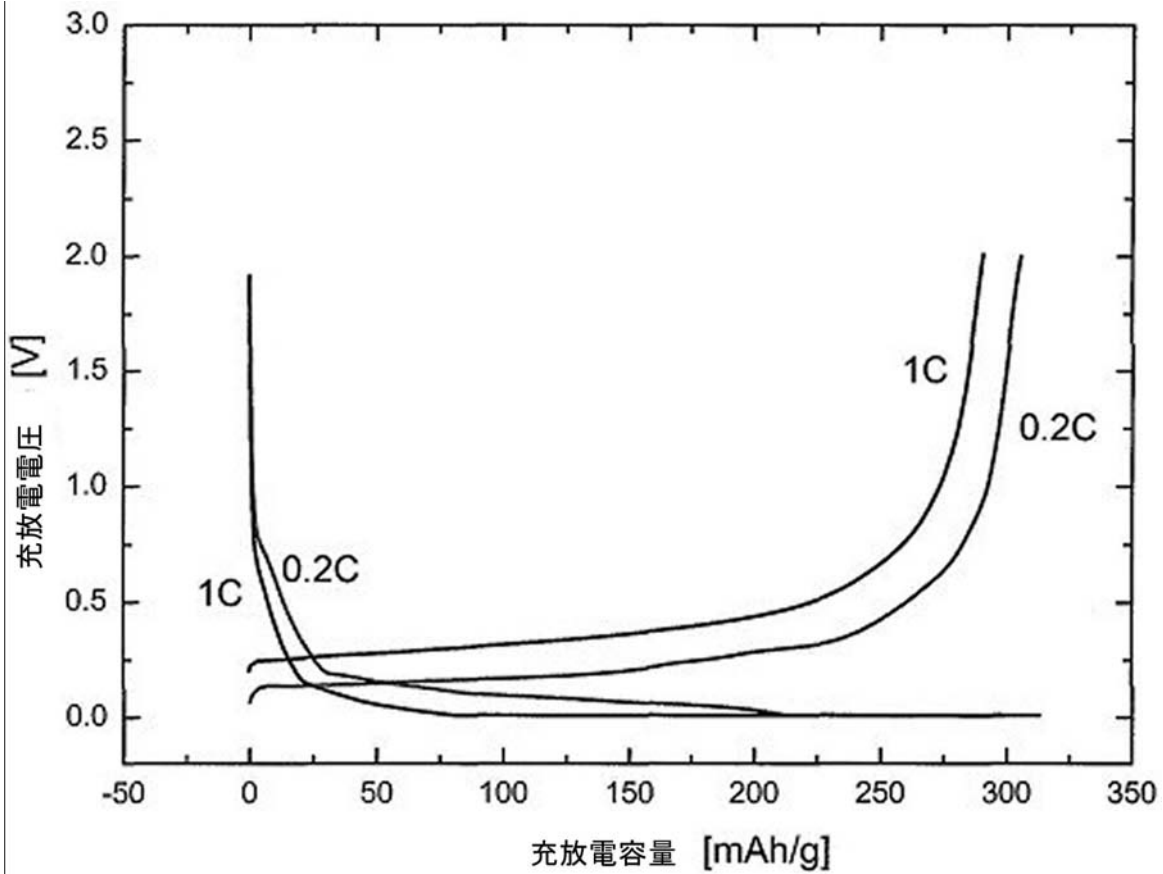
【 図 5 】



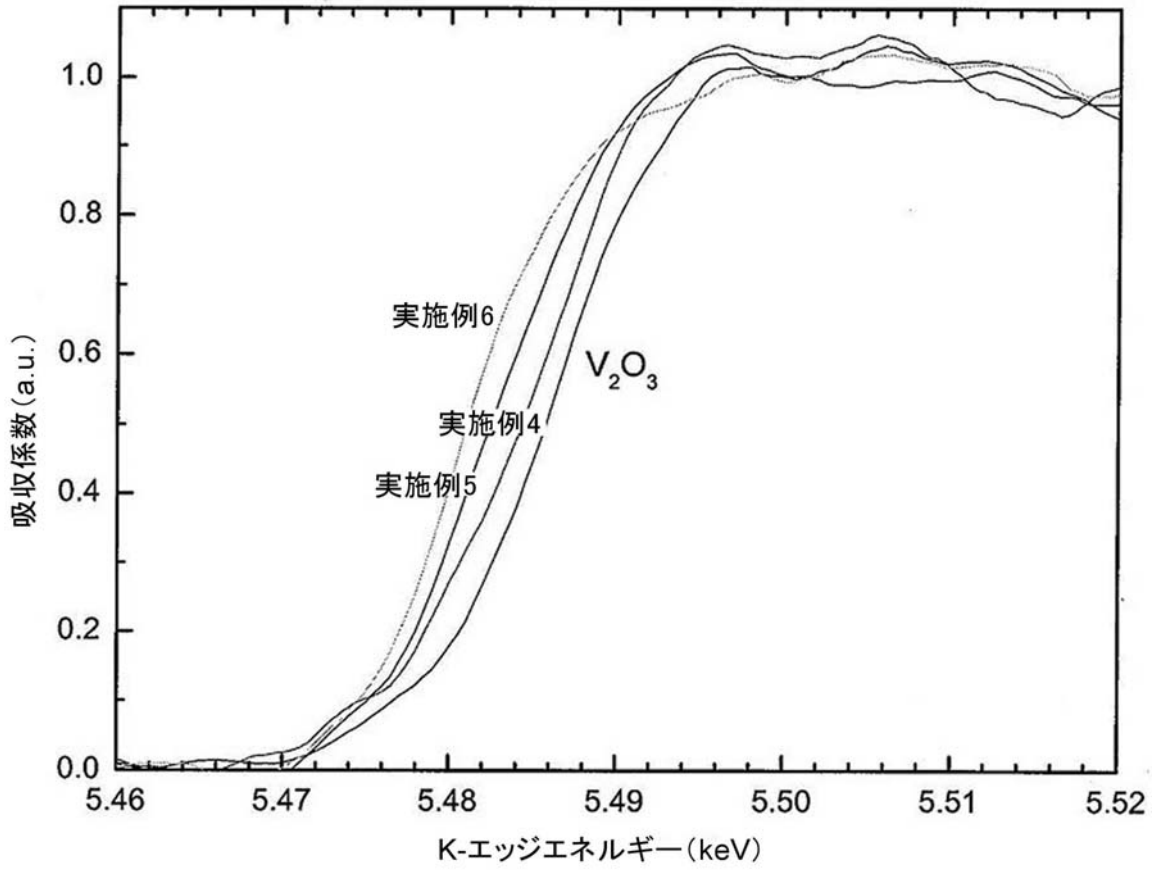
【図 6】



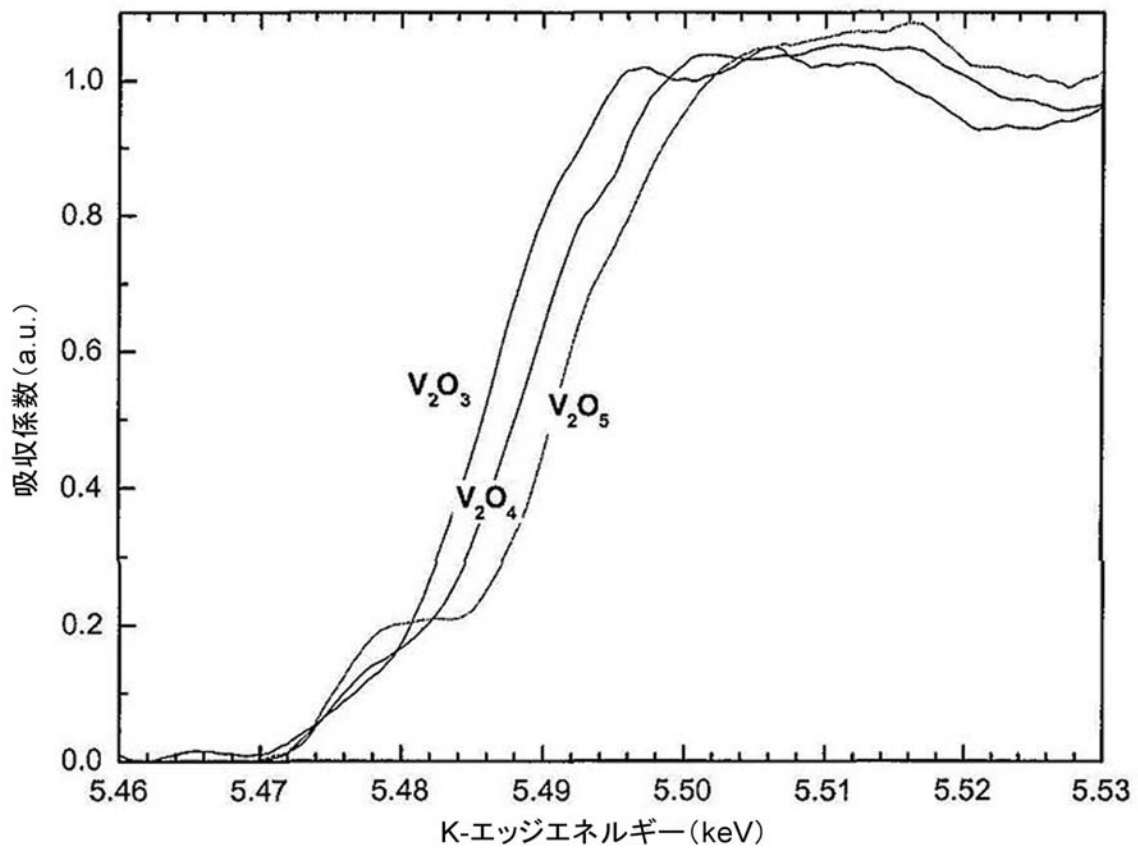
【図 7】



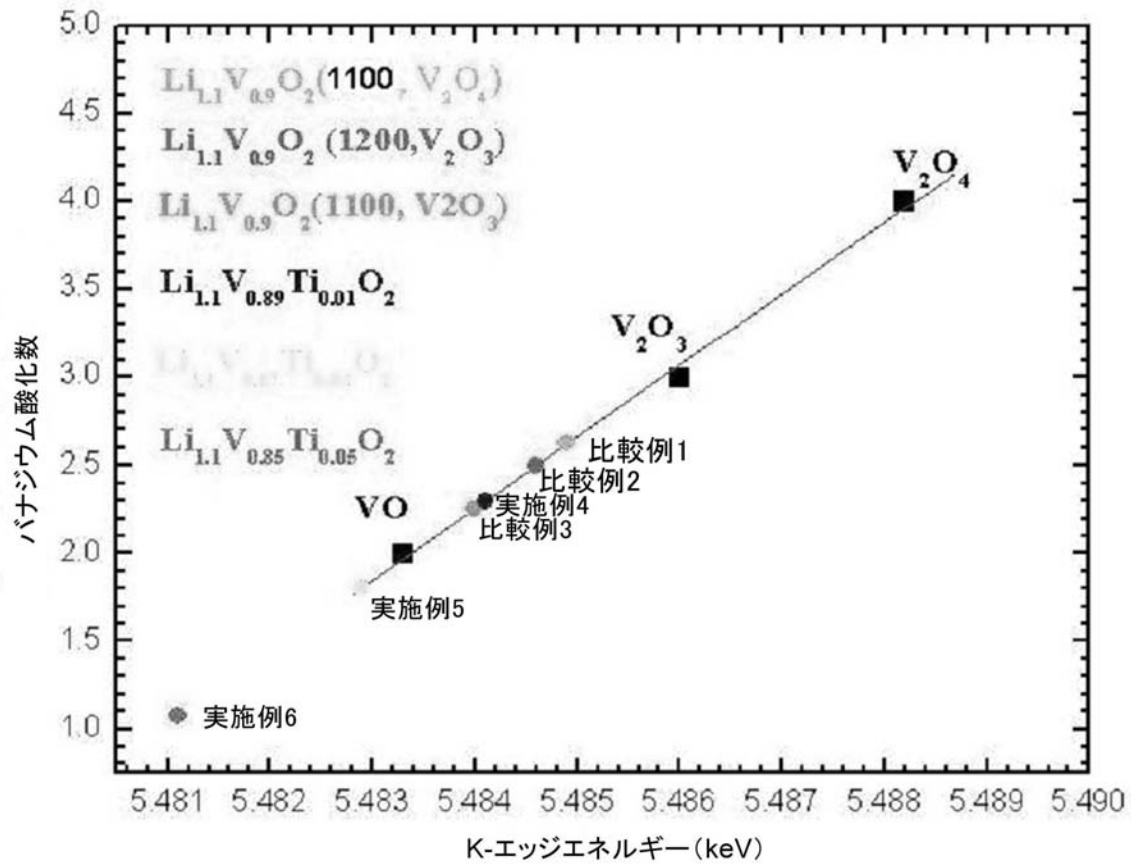
【 図 8 】



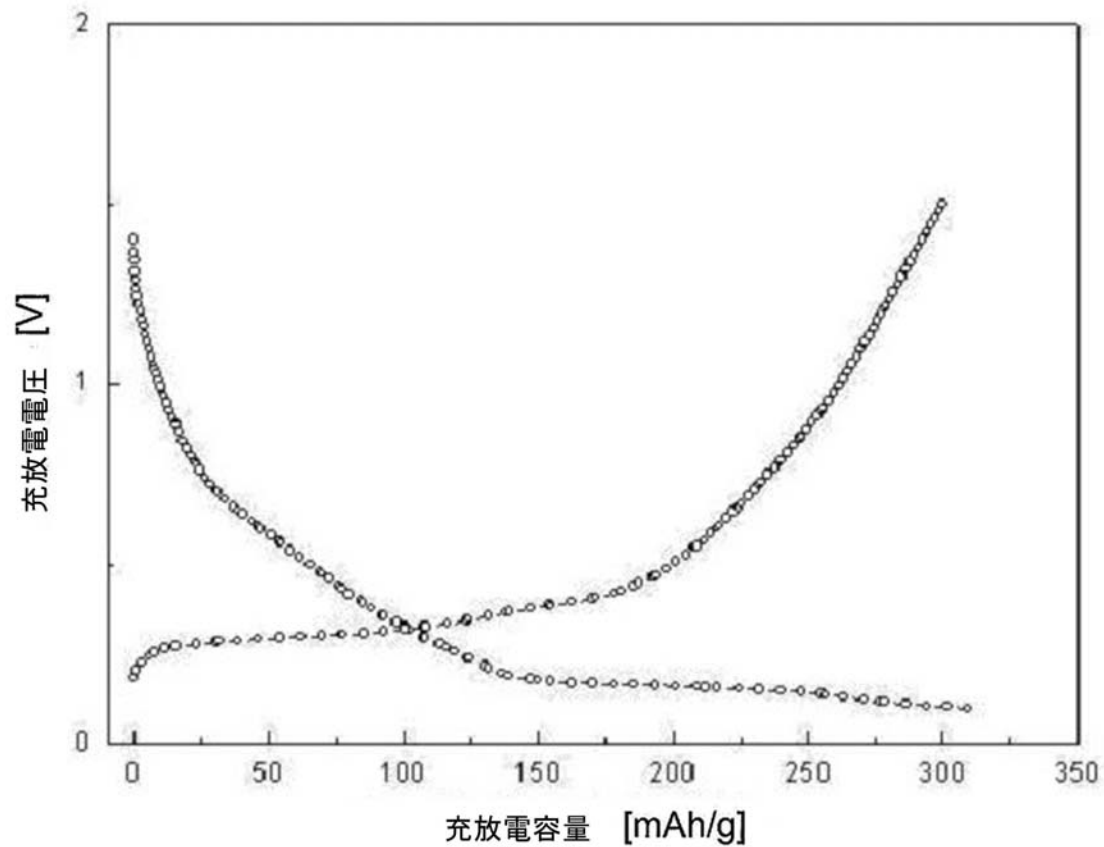
【 図 9 】



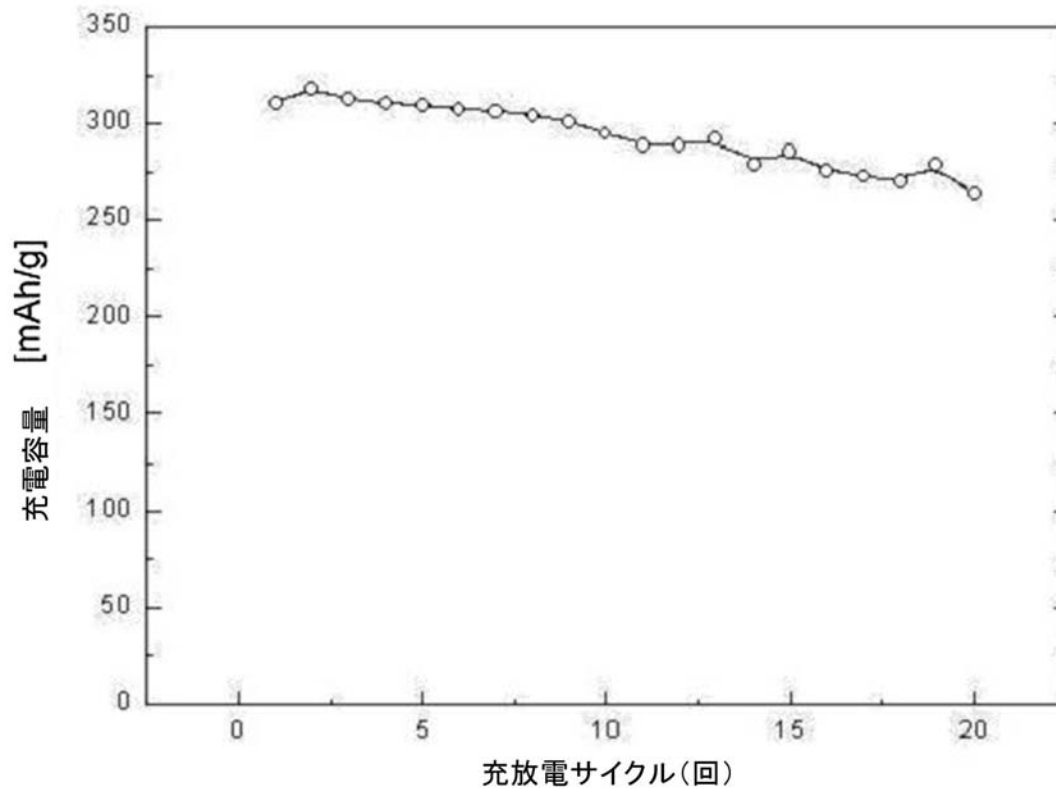
【図 10】



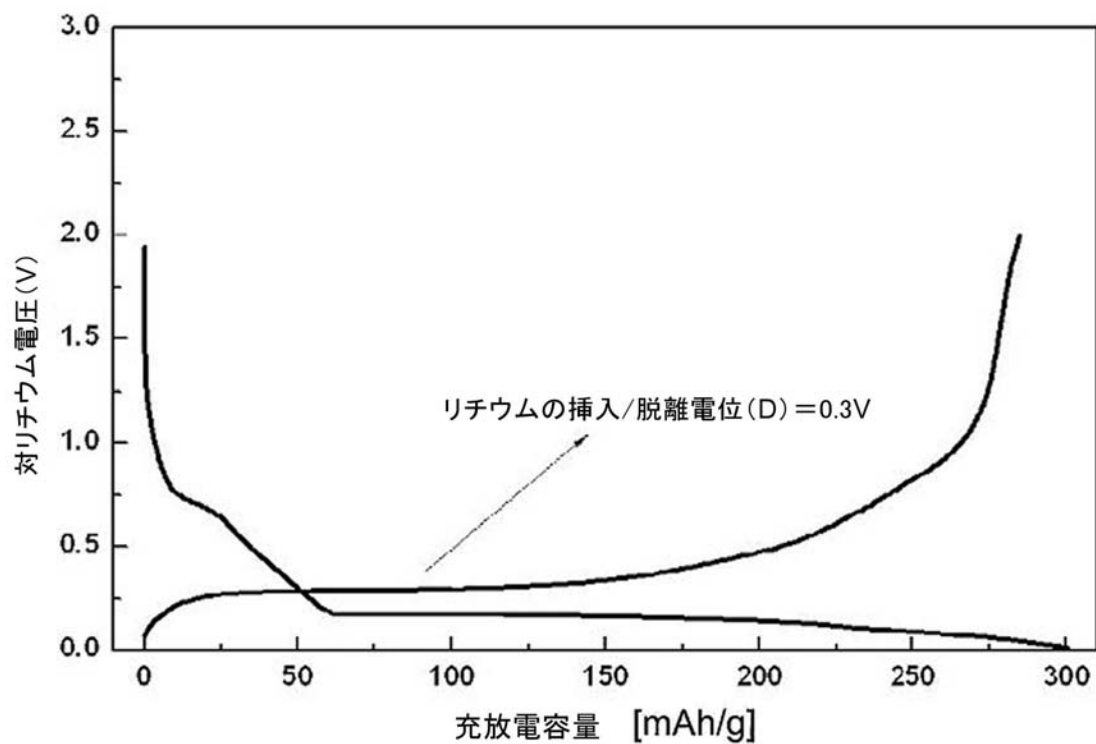
【図 11】



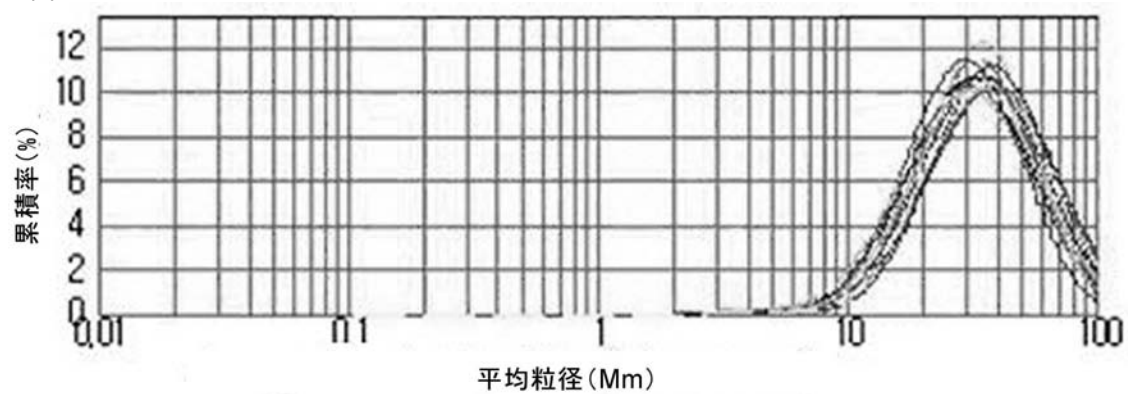
【図 1 2】



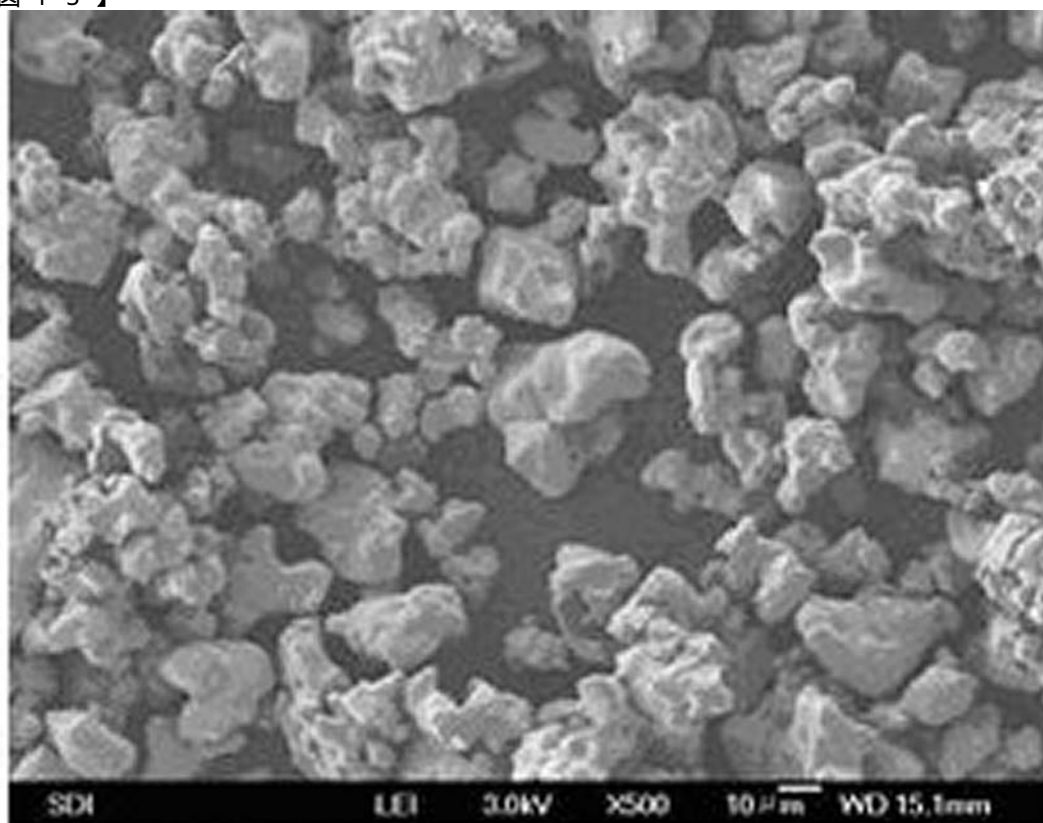
【図 1 3】



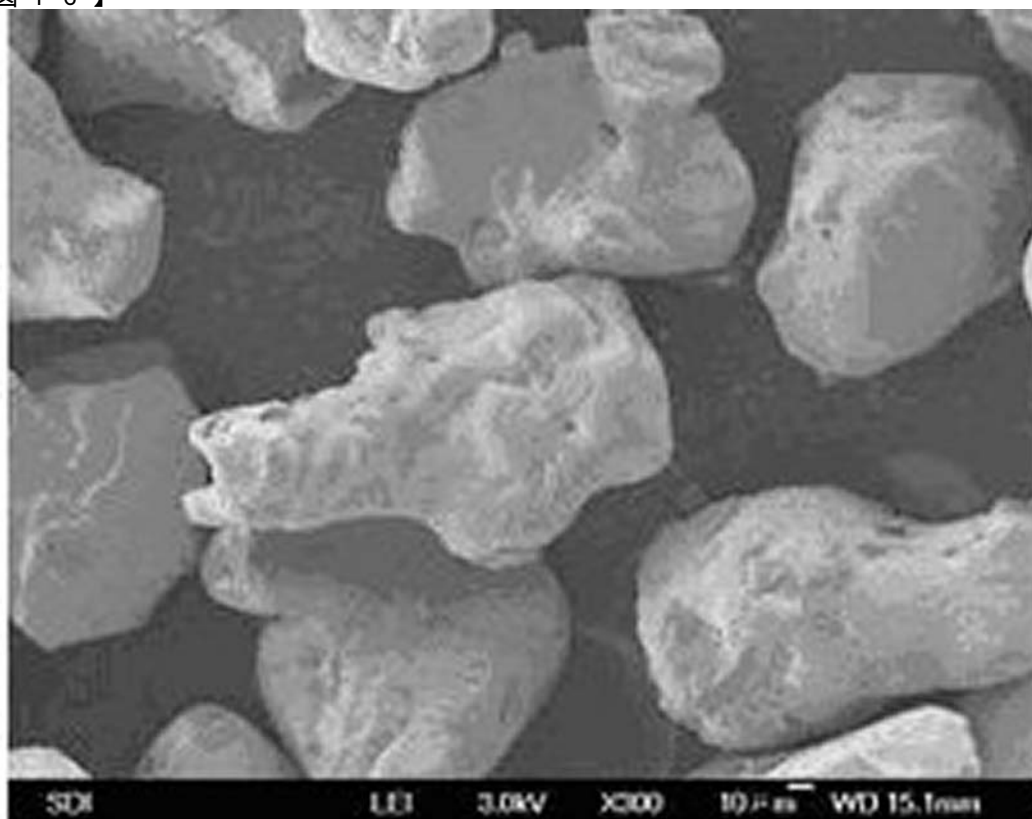
【 図 1 4 】



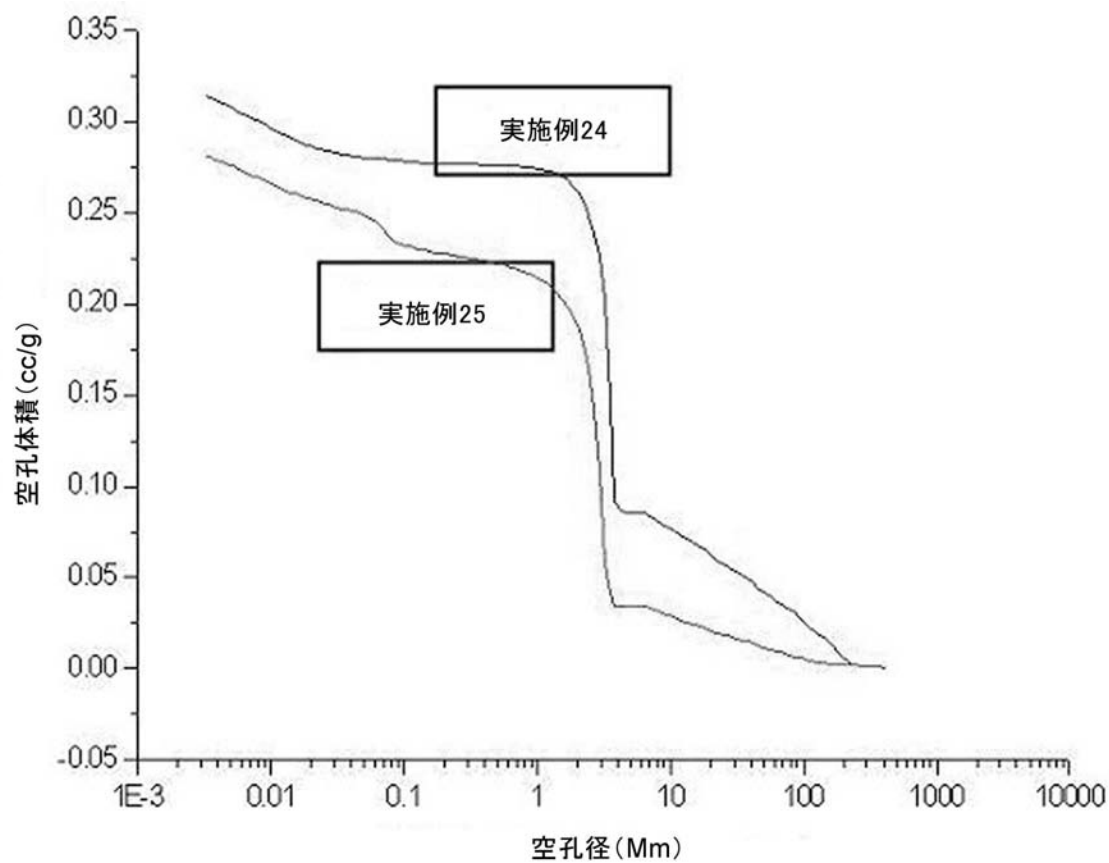
【 図 1 5 】



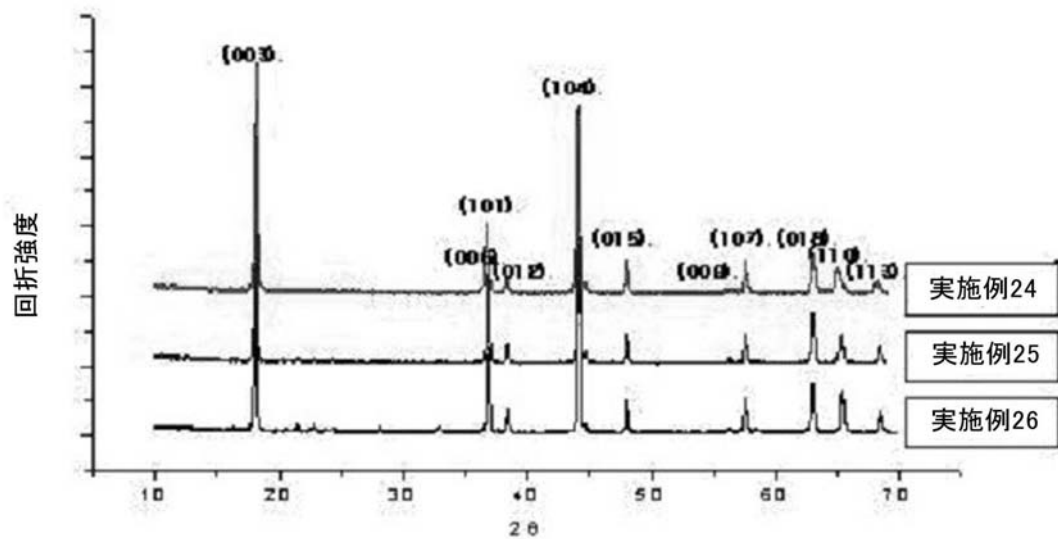
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



 フロントページの続き

(72)発明者 リ サンミン

大韓民国京畿道龍仁市器興邑上葛里(番地なし) 上葛住公アパート 301-1308

(72)発明者 金 相珍

大韓民国京畿道水原市長安区亭子2洞 884-4番地 杜鵑マウル 碧山3次アパート 354-1604

(72)発明者 キム ジュンソプ

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 1000-10番地 204

(72)発明者 鄭 馥煥

大韓民国ソウル市江南区大峙洞 63番地 宇星アパート 6-701

(72)発明者 鄭 求軫

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 575

F ターム(参考) 4G048 AA03 AB06 AC06 AD06 AE05

5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AJ14 AK03 AL03 AM02 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ14 CJ02 CJ08 CJ28 DJ09 HJ02 HJ05 HJ06
HJ07 HJ08 HJ13

5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 AA19 BA17 CA08 CA09 CB03 DA18
GA02 GA10 GA27 HA02 HA05 HA06 HA07 HA08 HA13