

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5742402号
(P5742402)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/52 (2010.01)	HO 1 M 4/52	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	

請求項の数 8 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-85362 (P2011-85362)	(73) 特許権者	000004237
(22) 出願日	平成23年4月7日(2011.4.7)		日本電気株式会社
(65) 公開番号	特開2012-221681 (P2012-221681A)		東京都港区芝五丁目7番1号
(43) 公開日	平成24年11月12日(2012.11.12)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成26年3月10日(2014.3.10)		弁理士 官崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	梶田 徹也
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	入山 次郎
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

初回充電前の正極が、式(1)
 $LiGPO_4$ (1)
 (式中、GはFe又はMnを示す。)で表されるオリビン化合物と、式(2)
 Li_2MO_2 (2)
 (式中、MはCu又はNiを示す。)で表されるリチウム遷移金属酸化物とを含有する正極活物質を含み、
 初回充電後の該正極活物質が、式(2)で表されるリチウム遷移金属酸化物が放出可能な総てのリチウムを放出して形成されるリチウム不可逆性の遷移金属酸化物を含み、初回充電時に発生した酸素ガスを放出して封止して得られることを特徴とするリチウム二次電池

10

【請求項2】

式(2)で表されるリチウム遷移金属酸化物の正極中の含有量は、初回充電時に、負極において不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量 に対し、リチウム遷移金属酸化物(2)が放出するリチウムイオン量 が、 の関係を満たす量であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

初回充電時における正極の初回充電容量Zが、負極の初回充電容量Yに対し、Z Yを満たすことを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

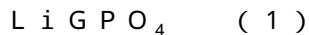
20

【請求項 4】

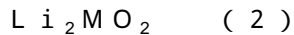
前記負極が、負極活物質としてケイ素系材料を含有することを特徴とする請求項 2 又は 3 のいずれか記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

初回充電時に、式 (1)



(式中、GはFe又はMnを示す。)で表されるオリビン化合物と、式(2)



(式中、MはCu又はNiを示す。)で表されるリチウム遷移金属酸化物とを正極活物質として含む正極から、リチウムイオンを放出させ、式(2)で表されるリチウム遷移金属酸化物をリチウム不可逆性の遷移金属酸化物とした後、酸素ガスを放出して封止することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

10

【請求項 6】

式(2)で表されるリチウム遷移金属酸化物の正極中の含有量は、初回充電時に、負極において不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量 に対し、リチウム遷移金属酸化物(2)が放出するリチウムイオン量 が、 の関係を満たす量であることを特徴とする請求項 5 記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 7】

初回充電時における正極の初回充電容量 Z が、負極の初回充電容量 Y に対し、 Z Y を満たすことを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のリチウム二次電池の製造方法。

20

【請求項 8】

負極が、ケイ素系材料を活物質として含有することを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー容量が大きく、反復される充放電による劣化が低減されサイクル特性が高く、安全性の高いリチウム二次電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機溶媒を用い、正極、負極においてリチウムイオンを可逆的に吸蔵放出し、充放電を反復して行うことができるリチウム二次電池は、携帯型電子機器やパソコン、更に、ハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリー等に、広く利用されている。これらのリチウム二次電池には、更なる小型化、軽量化が求められる一方において、正極、負極におけるリチウムイオンの可逆的な吸蔵放出量を増大させ高容量化と共に、充放電に伴うサイクル劣化の低減が重要な課題となっている。

30

【0003】

リチウム二次電池において、負極活物質としてのケイ素は単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く高容量であるものの、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積の膨張収縮も大きく、初回充放電において微粉化が進行し、その後の充放電におけるリチウムイオンの可逆的な吸蔵放出量が低減する。このため、正極側にも不使用部分が生じ、結果として、高容量が得られないことになる。リチウムイオンの吸蔵放出に伴うケイ素の体積変化を抑制し、初回充放電で生じる不可逆容量の低減を図った負極活物質として、ケイ素酸化物(特許文献1)や、ケイ素及びケイ素酸化物に炭素材料を複合させた粒子(特許文献2)等が報告されている。しかしながら、ケイ素酸化物は低導電性であって集電性が低下することにより、充放電における不可逆容量が大きく、また、ケイ素及びケイ素酸化物に炭素材料を複合させた粒子においても初回充放電効率の改善は不十分である。

40

【0004】

一方、リチウム電池の正極活物質として、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム等のオリビン化合物は、充放電の反復によって劣化が生じにくく、安定した充放電を行な

50

うことができ、サイクル特性に優れることが知られている。

【0005】

しかしながら、オリピン化合物自体は導電性が低いため、電池の内部抵抗が高くなり、レート特性が低くなるという問題がある。このため、オリピン型リン酸マンガンリチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとを混合した二次電池用正極（特許文献3）も報告されているが、初回充電におけるリチウムイオンの不可逆容量の大きいケイ素系材料を活物質とする負極を用いた場合、その後の充放電において、正極の不使用容量が大きくなってしまふこともあり、また、反復される充放電により劣化が生じる場合もあり、サイクル特性が充分でない場合もある。

【0006】

また、炭素と、これに分散させたシリコンとシリコン酸化物とを含む複合体粒子を用いた負極に対し、正極活物質として、オリピン型リン酸鉄リチウムと、リチウム銅酸化物とを用い、 Li/Li^+ に対し、0.03Vまで充電したときの負極の面積当りの初回充電容量を、4.1Vまで充電したときの正極の面積当りの初回充電容量より大きく、4.25Vまで充電したときの正極の面積当りの初回充電容量より小さくすることにより、リチウム銅酸化物が酸素を放出する反応を抑制し、安全性、長寿命化を向上させた二次電池（特許文献4）が開示されている。

【0007】

しかしながら、特許文献4に記載される二次電池においては、反復される充放電により、正極に含まれるリチウム銅酸化物に起因する正極自体や電解液の劣化が生じるおそれがあり、更なる安定性、長寿命化の要請がある。また、 $Li_2CuO_2 \sim Li_{1.2}CuO_2$ の範囲で使用されており、充放電に関わるリチウムは一部であって、 Li_2CuO_2 を最大限利用するものではない。

【0008】

また、正極に、特定の元素を含有するオリピン型化合物を用いたリチウムイオン電池（特許文献5）が報告されているが、十分な容量が得られない場合がある。

【0009】

正極活物質に比重の大きいオリピン化合物を用い、初回充電時にリチウムイオンの不可逆的な吸蔵量の大きい負極活物質を用いた場合でも、その後の充放電において正極の単位体積当りのエネルギー密度が低くなることを抑制し、安全性が高く、充放電効率がよい、長寿命のリチウム二次電池の要請がある。

【0010】

更に、このような正極活物質にオリピン化合物を含み、負極活物質にリチウムイオン吸蔵量が大きく比重が小さいケイ素系材料を用いた場合、正極と負極の充放電に伴うリチウムの吸蔵放出容量を同じにするため、正極活物質層を厚くする必要がある。塗布工程により活物質層を形成する場合は、塗布膜の厚さの調整も限度があり、また、活物質層が厚いと大電流を流したときに、リチウムの吸蔵放出が追従できず、リチウムの吸蔵放出容量が低下することもあり、また、層厚差により取り扱いが困難となり製造効率が低下することもある。このため、オリピン化合物を正極活物質とし、比重差の大きい負極活物質を用いたリチウム二次電池を容易に製造できるリチウム二次電池の製造方法の要請がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平06-325765

【特許文献2】特開2004-139886

【特許文献3】特開2006-278256

【特許文献4】特開2010-80196

【特許文献5】特開2007-134274

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、正極活物質に、比重が大きくも、充放電時の安定性に優れるオリピン化合物を用い、負極活物質が初回充放電時のリチウムイオンの不可逆容量が大きいものを用いた場合でも、その後の充放電において正極活物質の単位体積当りのエネルギー密度の低下を抑制し、高容量であって、正極と負極の層厚差による製造効率の低下を抑制することができ、安全性が高く、充放電効率がよく、長寿命のリチウム二次電池や、その製造方法を提供することにある。

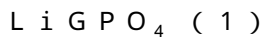
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

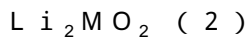
本発明者らは、鋭意研究の結果、オリピン化合物を正極活物質として用いる正極において、オリピン化合物より比重が小さく、初回充放電時の負極が不可逆的に吸蔵するリチウムイオンを不可逆的に供給し得る化合物として式(2)で表されるリチウム遷移金属化合物を見出した。式(2)で表されるリチウム遷移金属化合物は、初回充電時に、リチウムイオンを放出してリチウム不可逆性の遷移金属酸化物に変化する。初回充電後、発生した酸素を、外部へ放出して電池を作製することにより、リチウム不可逆性の遷移金属酸化物が、正極の軽量化を図ると共に、初回充電後の充放電において、オリピン化合物のリチウムイオンの吸蔵放出反応の安定化に寄与することの知見を得た。かかる知見に基き、正極活物質として、オリピン化合物と共に、初回負極の充電時にのみリチウムイオンを供給するリチウム遷移金属化合物を用い、サイクル特性の向上を図り、長寿命化を図ることができるリチウム二次電池にかかる本発明を完成させた。

【 0 0 1 4 】

本発明は、初回充電前の正極が、式(1)



(式中、GはFe又はMnを示す。)で表されるオリピン化合物と、式(2)

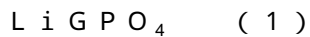


(式中、MはCu又はNiを示す。)で表されるリチウム遷移金属酸化物とを含有する正極活物質を含み、

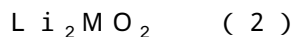
初回充電後の該正極活物質が、式(2)で表されるリチウム遷移金属酸化物が放出可能な総てのリチウムを放出して形成されるリチウム不可逆性の遷移金属酸化物を含み、初回充電時に発生した酸素ガスを放出して封止して得られることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、初回充電時に、式(1)



(式中、GはFe又はMnを示す。)で表されるオリピン化合物と、式(2)



(式中、MはCu又はNiを示す。)で表されるリチウム遷移金属酸化物とを正極活物質として含む正極から、リチウムイオンを放出させ、式(2)で表されるリチウム遷移金属酸化物をリチウム不可逆性の遷移金属酸化物とした後、酸素ガスを放出して封止することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明のリチウム二次電池は、正極活物質に比重の大きくも、充放電時の安定性に優れるオリピン化合物を用い、負極に初回充電時のリチウムイオンの不可逆的な吸蔵量の大きい活物質を用いた場合でも、その後の充放電において正極活物質の単位体積当りのエネルギー密度の低下を抑制し、高容量であって、安全性が高く、充放電効率がよく、長寿命である。本発明のリチウム二次電池の製造方法は、正極と負極の層厚差が小さくこれらの取り扱いが容易であり、また、初回充放電後に再度電池を組み立てるという煩雑な工程を経ずに、正極活物質にオリピン化合物を用いたリチウム二次電池を効率よく製造することが

できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例の構成を示す構成図である。

【発明を実施するための形態】

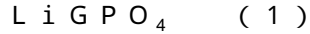
【0018】

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、及びこれらを含浸する電解液を有する。

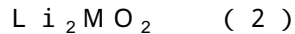
【0019】

[正極]

上記正極は、初回充放電前の正極が、式(1)



(式中、GはFe又はMnを示す。)で表されるオリビン化合物(以下、オリビン化合物(1)ともいう。)と、式(2)



(式中、MはCu又はNiを示す。)で表されるリチウム遷移金属酸化物(以下、リチウム遷移金属酸化物(2)ともいう。)とを含有する正極活物質を含む。

【0020】

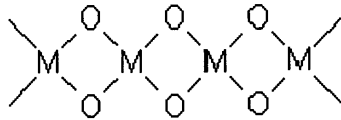
オリビン化合物(1)は、充放電によりリチウムイオンを可逆的に吸蔵放出するものであり、リン原子と酸素の結合が強く、充放電によりリチウムイオンの吸蔵放出が反復されても、酸素原子の放出量が少なく、安定したサイクル特性を有する。オリビン化合物(1)は、 LiMnPO_4 又は LiFePO_4 であり、これらは何れか一方でも、両者を含むものであってもよい。

【0021】

また、初回充放前に正極に含有されるリチウム遷移金属酸化物(2)は、構造式(3)に示すように、

【0022】

【化1】



(3)

【0023】

平面四配位 GO_4 が形成され、平面四配位構造が向かい合う辺(2つの酸素原子で形成される辺)を共有する平面帯状の構造を有する。このような構造は、X線回折測定により、確認することができる。リチウム遷移金属酸化物(2)は、具体的には、 Li_2CuO_2 又は Li_2NiO_2 であり、これらは何れか一方でも、両者を含むものであってもよい。これらは反応性が低く、作業上取り扱いが容易で、安全性、安定性が高い。特に、 Li_2CuO_2 は耐水性を有し、取り扱いが容易で、大気中で製造できることから、好ましい。

【0024】

リチウム遷移金属酸化物(2)は、単位質量当りの充電容量密度Bが、オリビン化合物(1)の単位質量当りの充放電容量密度Aより大きく、 $A < B$ の関係を満たす。このため、正極活物質にオリビン化合物(1)のみを用いた場合と比較して、リチウム遷移金属酸化物(2)を含有することにより、初回充電容量を高容量化することができる。

【0025】

ここで、充放電容量密度は、被測定物質に金属リチウムを対極としたモデルセルにおいて、4.3Vから3.0Vの間で初回充電を行い、初回充電容量を測定し、被測定物質の単位質量当りの充電容量密度を算出して求めることができる。

【0026】

このようなりチウム遷移金属酸化物(2)は、負極の初回充電を行い、リチウムイオン

10

20

30

40

50

を放出させることにより、放出可能な総てのリチウムイオンを放出したりチウム不可逆性の遷移金属酸化物に変化する。負極の初回充電は、例えば、正極の初回充電容量を1時間で使い切る電流の1/10の電流を流して充電することができる。その後の充放電においてリチウムの吸蔵放出に関与しないリチウム不可逆性遷移金属酸化物として正極活物質中に存在することになる。負極の初回充電を上記条件で行うことにより、リチウム遷移金属酸化物(2)をその後の充放電でリチウムを吸蔵放出に関与しないリチウム不可逆性遷移金属酸化物の、酸化銅や、酸化ニッケルに変化させることができるが、リチウム遷移金属酸化物(2)の一分子中、リチウムの一原子を放出したりチウム遷移金属酸化物が不純物程度残留する場合もある。リチウム遷移金属酸化物(2)がリチウム不可逆性の遷移金属酸化物に変化する際、酸素を発生するが、酸素は電池外へ除去する。

10

【0027】

正極活物質が、初回充電後、リチウム不可逆性の遷移金属酸化物を含むことにより、電池の高容量化を図ることができる。その理由は以下のとおりである。

【0028】

初回充電の際に、正極活物質のオリピン化合物(1)及びリチウム遷移金属酸化物(2)から放出されるリチウムイオン量、即ち、初回充電時に負極に吸蔵されるリチウムイオン量と比較して、初回放電時に負極から放出されるリチウムイオン量は、負極においてリチウムイオンを不可逆的に吸蔵する不可逆容量に相当する量が少なくなる。正極活物質の総てがオリピン化合物(1)であれば、初回放電時にオリピン化合物(1)が吸蔵するリチウムイオン量に対し、負極の不可逆容量分に相当するリチウムイオンが不足し、正極中にリチウムイオンの吸蔵放出に関与しないオリピン化合物が生じる。初回充電前に正極活物質に含有されるリチウム遷移金属酸化物(2)は、初回充電時にリチウムイオンを放出してリチウム不可逆性遷移金属酸化物に変換される。このリチウム不可逆性遷移金属酸化物は、オリピン化合物(1)と比較して比重が小さく、初回充放電後、充放電に関与しない正極活物質として含有されることにより、正極活物質の質量が低減され、正極活物質の単位質量当りのリチウムイオン吸蔵放出量を上昇させ得る。

20

【0029】

初回充電前の正極活物質に含まれるリチウム遷移金属酸化物(2)の含有量は、初回充電時に、正極活物質のリチウム遷移金属酸化物(2)が放出するリチウムイオン量と、負極において不可逆的に吸蔵するリチウムイオン量とが、 $\frac{Q_{2}}{Q_{1}} = \frac{Q_{2}}{Q_{1}}$ の関係を満たす量であることが好ましく、より好ましくは、 $\frac{Q_{2}}{Q_{1}} = 1$ である。初回充電時に正極活物質のリチウム遷移金属酸化物(2)が放出するリチウムイオン量が、初回充電時に負極に不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量より少ないことにより、初回放電及びその後の放電時に、負極から放出されたりチウムイオンを吸蔵する正極活物質としてのオリピン化合物(1)に吸蔵されないリチウムイオンが生じるのを抑制し、正極活物質のリチウムイオンの吸蔵容量が低減するのを抑制することができる。 $\frac{Q_{2}}{Q_{1}} = 1$ であれば、初回充電において、リチウム遷移金属酸化物(2)が放出するリチウムイオンが、負極に不可逆的に吸蔵されるリチウムイオンとして過不足なく使用され、その後の充放電において、リチウムイオンの吸蔵放出に関与するオリピン化合物(1)を過不足なく用いることができる。

30

【0030】

ここで、負極において初回の充電時に不可逆的に吸蔵するリチウムイオン量 Q_{2} は、負極活物質に対し金属リチウムを対極としたモデルセルにおいて、これらの間に1.5Vから0.02Vの間で充電を行い、負極の初回充電容量と、初回充電に次ぐ初回放電で放電される容量を測定し、容量の差、即ち、リチウムイオンの不可逆的吸蔵量に対応する不可逆容量として求めることができる。また、リチウム遷移金属酸化物(2)が放出するリチウムイオン量 Q_{1} は、リチウム遷移金属酸化物に対し金属リチウムを対極としたモデルセルにおいて、4.3V~3.0Vの間で充電を行い、その初回充電容量をリチウムイオンの放出量 Q_{1} に対応する値として求めることができる。

40

【0031】

このリチウム不可逆性の遷移金属酸化物は、その後の充放電において、正極活物質とし

50

ては機能しないが、正極活物質のオリピン化合物(1)の劣化を抑制し、高容量化の他、優れたサイクル特性、安定性、長寿命の電池を与えることができる。

【0032】

初回充放電において、正極の初回充電容量Zは、負極の初回充電容量Yに対し、 $Z > Y$ を満たすことが好ましい。 $Z > Y$ であれば、正極活物質の総てを充放電に用いることができ、高容量の電池を得ることができる。

【0033】

正極の初回充電容量Zは、正極活物質に金属リチウムを対極としたモデルセルにおける4.3Vから3.0V間で充電を行うときの初回充電容量の測定値を採用することができる。また、負極の初回充電容量Yは、負極活物質に金属リチウムを対極としたモデルセル

10

【0034】

正極活物質として、オリピン化合物(1)、リチウム遷移金属酸化物(2)、リチウム不可逆性の遷移金属酸化物の機能を阻害しない範囲において、他の正極活物質を含んでもよい。他の正極活物質として、具体的には、 $LiM_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ (M1: Mn以外の元素、 $0 < x < 0.4$)、 $LiCoO_2$ 、 $Li(M_{2-x}Mn_{1-x})O_2$ (M2: Mn以外の元素)、 $Li(M_{3-x}Ni_{1-x})O_2$ (M3: Ni以外の元素)、 Li_2MSiO_4 (M: Mn、Fe、Coのうちの少なくとも一種)等を挙げることができる。これらは一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

20

【0035】

上記オリピン化合物(1)やリチウム遷移金属酸化物(2)の比表面積は、例えば、 $0.01 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ を挙げることができ、好ましくは $0.05 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積を $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることにより、電解液との接触面積を適当な範囲に調整することができ、正極活物質層において、充放電に伴うリチウムイオンの移動を容易にし、抵抗をより低減することができる。また、比表面積を $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、電解液の分解を抑制し、活物質の構成元素が電解液中へ溶出することを抑制することができる。

【0036】

比表面積は、ガス吸着法を利用した比表面積測定装置による測定値を採用することができる。

30

【0037】

オリピン化合物(1)やリチウム遷移金属酸化物(2)の中心粒径は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましい。オリピン化合物(1)やリチウム遷移金属酸化物(2)の中心粒径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、構成元素の電解液への溶出を抑制し、電解液との接触による正極の劣化をより抑制することができる。また、オリピン化合物(1)やリチウム遷移金属酸化物(2)の中心粒径を $50 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、充放電に伴う正極におけるリチウムイオンの挿入脱離を容易にし、抵抗をより低減することができる。

【0038】

リチウムマンガン複合酸化物の中心粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による測定値を採用することができる。

40

【0039】

上記正極活物質は、導電剤と共に、正極用結着剤によって一体的に、正極集電体上に結着した正極活物質層として形成されるものである。

【0040】

導電剤は、正極活物質のインピーダンスを低下させるものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。導電剤の含有量としては、正極活物質100質量部に対して、3~5質量部を挙げることができる。

【0041】

50

正極用結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を挙げることができる。これらの中、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、正極活物質100質量部に対して、2～10質量部であることが、エネルギー密度と結着力の調整上、好ましい。

【0042】

正極集電体は、結着剤により一体とされる正極活物質を含む正極活物質層を支持し、外部端子との導通を可能とする導電性を有するものであればよく、材質としては、電気化学的安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、又は、これらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

10

【0043】

正極集電体の厚みは、正極活物質層を支持可能な強度を保てる厚みとすることが好ましく、例えば、4～100 μm であることが好ましく、エネルギー密度を高めるためには、5～30 μm であることがより好ましい。

【0044】

上記正極活物質層の電極密度は1.0 g/cm^3 以上、3.0 g/cm^3 以下であることが好ましい。正極の電極密度が1.0 g/cm^3 以上であれば、放電容量の絶対値が小さくなるのを抑制することができる。一方、正極の電極密度が3.0 g/cm^3 以下であれば、電解液が電極へ容易に含浸し、放電容量が低下するのを抑制することができる。

20

【0045】

このような正極活物質層は、オリピン化合物(1)の粉末とリチウム遷移金属酸化物(2)の粉末を含む正極活物質と、必要に応じて導電剤粉末と、正極用結着剤とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、脱水トルエン等の溶剤に分散させ、混練して得られた正極活物質層用材料を、正極集電体上に、ドクターブレード法、ダイコーター法等により塗工し、高温雰囲気下で乾燥して作製することができる。正極活物質層の作製方法としては、塗工法その他、CVD法、スパッタリング法等を挙げることができる。予め正極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、正極集電体としてもよい。

30

【0046】

[負極]

上記負極として、負極活物質と共に導電剤が負極用結着剤によって一体的に、負極集電体上に結着した構造を有するものを挙げることができる。

【0047】

負極活物質としては、ケイ素系材料、炭素、これら双方を含有するもの等いずれであってもよく、初回充電において不可逆的に吸蔵するリチウムイオン量が多いもの程、本発明の効果を顕著に得ることができる。負極活物質として、ケイ素、ケイ素酸化物、及び炭素から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。ケイ素酸化物としては、 SiO 、 SiO_2 を挙げることができる。炭素としては、黒鉛、ハードカーボン等を挙げることができる。これらは一種で用いてもよく、二種以上を組合せて用いることができる。

40

【0048】

上記負極活物質として、上記の他、Al、Si、Pb、S、Zn、Cd、Sb、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、La等の金属、これら2種以上の合金、あるいはこれら金属又は合金とリチウムとの合金等を含んでいてもよい。また、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、リチウム鉄酸化物、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅、 SnO 、 SnO_2 等の酸化スズ、酸化ニオブ、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq x < 4/3$)、 PbO_2 、 Pb_2O_5 等の酸化鉛などの金属酸化物、 SnS や FeS_2 等の金属硫化物、ポリアセン若しくはポリチオフェン、又は Li_5 (Li_3N)、 Li_7MnN_4 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 若しくは Li_3CoN 等の

50

窒化リチウム等を含んでいてもよい。

【0049】

負極に用いる導電剤は上記正極において具体的に例示したものと同様のものを挙げることができ、その使用量としては、負極活物質100質量部に対して、1～10質量部を挙げることができる。負極用結着剤として、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂等の熱硬化性を有する樹脂を用いることができる。使用する負極結着剤の量は、負極活物質と負極結着剤の総量に対して1～30質量%の範囲であることが好ましく、2～25質量%であることがより好ましい。負極結着剤の含有量を、1質量%以上とすることにより、活物質同士あるいは活物質と集電体との密着性が向上し、サイクル特性が良好になり、30質量%以下とすることにより、活物質比率が向上し、負極容量を向上させることができる。

10

【0050】

負極用集電体は、結着剤により一体とされる負極活物質を含む負極活物質層を支持し、外部端子との導通を可能とする導電性を有するものであればよく、その材質としては、具体的に、上記正極集電体と同様のものを挙げることができる。

【0051】

負極集電体の厚みは、負極活物質層を支持可能な強度を保てる厚みとすることが好ましく、正極集電体の厚さと同様の厚さを挙げることができる。

【0052】

上記負極活物質層の電極密度は 0.5 g/cm^3 以上、 2.0 g/cm^3 以下であることが好ましい。負極の電極密度が 0.5 g/cm^3 以上であれば、放電容量の絶対値が小さくなるのを抑制することができる。一方、負極の電極密度が 2.0 g/cm^3 以下であれば、電解液が電極へ容易に含浸し、放電容量が低下するのを抑制することができる。

20

【0053】

このような負極活物質層は、負極活物質の粉末、負極用結着剤を、必要に応じて導電剤や、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤と混練して得られた負極活物質層用材料を、銅箔等の負極集電体上に塗工し、圧延加工し塗布型極板としたり、直接プレスして加圧成形極板として得ることができ、また、塗工後、塗膜を高温雰囲気乾燥し、負極活物質層として作製することができる。負極活物質層のその他の作製方法として、正極活物質層の作製方法と同様の方法を挙げることができる。

30

【0054】

[電解液]

電解液は、非水系の有機溶媒に、電解質を溶解したものであり、リチウムイオンを溶解可能な液であり、充放電時の正極負極においてリチウムの吸蔵放出を可能とするため、正極と負極を漬浸して設けられる。

【0055】

上記電解液の溶媒は、反復して行われる充放電によっても電解液の分解が抑制され、正極及び負極を十分に漬浸できる流動性を有することが、電池の長寿命化を図ることができるため、好ましい。電解液溶媒として、具体的には、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピ

40

50

レンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン等の非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0056】

電解液に含まれる電解質としては、リチウム塩が好ましい。リチウム塩としては、具体的に、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{CO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類、フッ化ホウ素類等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組合せて用いることができる。

10

【0057】

また、電解液に代えてポリマー電解質、無機固体電解質、イオン性液体などを用いてもよい。

【0058】

電解液中の電解質の濃度としては、 0.01 mol/L 以上、 3 mol/L 以下であることが好ましく、より好ましくは、 0.5 mol/L 以上、 1.5 mol/L 以下である。電解質濃度がこの範囲であると、安全性の向上を図ることができ、信頼性が高く、環境負荷の軽減に寄与する電池を得ることができる。

【0059】

20

[セパレータ]

セパレータは、正極及び負極の接触を抑制し、荷電体の透過を阻害せず、電解液に対して耐久性を有するものであれば、いずれであってもよい。具体的な材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系微多孔膜、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン等を採用することができる。これらは、多孔質フィルム、織物、不織布等として用いることができる。

【0060】

[セル外装体]

外装体としては、上記正極及び負極、セパレータ、電解液を安定して保持可能な強度を有し、これらの物質に対して電気化学的に安定で、水密性を有するものが好ましい。具体的には、例えば、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、アルミニウム、チタン若しくはこれらの合金又はメッキ加工をしたもの、金属ラミネート樹脂等を用いることができ、金属ラミネート樹脂に用いる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等を用いることができる。これらは、一層又は二層以上の構造体であってもよい。

30

【0061】

[リチウム二次電池]

上記リチウム二次電池の形状は、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、巻回ラミネート型、扁平捲回ラミネート型、積層ラミネート型等のいずれでもよい。

【0062】

40

上記リチウム二次電池の一例として、図1に示す積層ラミネート型二次電池を挙げることができる。この積層ラミネート型二次電池10は、銅箔等の負極集電体2と負極活物質層1とが積層された負極3と、アルミニウム箔等の正極集電体5と正極活物質層4が積層された正極6とが、これらの接触を回避するセパレータ7を介して対向配置され、これらがラミネートフィルム外装体8内に収納されている。ラミネートフィルム内部には電解液が充填され、負極集電体2に接続された負極リードタブ9a及び正極集電体5に接続された正極リードタブ9cがそれぞれラミネートフィルム8の外部へ引き出され、電極端子とされる。

【0063】

[充放電]

50

上記リチウム二次電池における初回充放電後の充放電は、放電終止電圧値が、2.5 V以上、3.5 V以下の範囲で行なうことが好ましい。放電終止電圧値が2.5 V以上であれば、充放電の繰り返しによる放電容量の劣化を抑制することができ、また、回路設計も容易である。一方、放電終止電圧値が3.5 V以下であれば、放電容量の絶対値が小さくなるのを抑制し、負極活物質の放電容量を十分に利用することができる。

【0064】

[製造方法]

本発明のリチウム二次電池の製造方法は、オリピン化合物(1)とリチウム遷移金属酸化物(2)とを含有する正極活物質を含む正極に対し、初回充電時に、リチウム遷移金属酸化物(2)に放出可能な総てのリチウムを放出させ、リチウム不可逆性の金属酸化物とした後、酸素を放出して封止することを特徴とする。

10

【0065】

本発明のリチウム二次電池の製造方法は、オリピン化合物(1)とリチウム遷移金属酸化物(2)とを正極活物質として含有する正極と負極とを、セパレータを介して、電解液を導入した外装体内に配置してセットし、4.2 V ~ 2.5 V間で初回充放電を行うことが好ましい。初回充電により、オリピン化合物(1)とリチウム遷移金属酸化物(2)からリチウムイオンが放出され、負極活物質に吸蔵される。このとき、リチウム遷移金属酸化物(2)はリチウムイオンの放出と共に、酸素を発生し、リチウム不可逆性遷移金属酸化物となる。

【0066】

発生した酸素ガスの放出は、二次電池のラミネート部に穴を開け、ガス抜きをし、穴を開けた部分を真空下にて封止して行い、リチウム二次電池の製造を終了する。酸素を電池内から放出することにより、その後の充放電においてリチウムイオンの吸蔵放出容量が低下するのを抑制することができ、リチウムイオンの吸蔵放出容量の大きい負極活物質の容量を十分に利用することができる。

20

【実施例】

【0067】

以下に、本発明のリチウム二次電池を詳細に説明する。

[実施例1]

[負極の作製及び初回充放電容量]

負極活物質としてSi、SiO₂、炭素のモル比が1:1:0.8である粉末を用い、これらを混合して負極活物質とした。この負極活物質に、バインダとしてポリイミド、溶剤としてNMPを混合した負極材を10 μmの厚さの銅箔の上に塗布し、125℃、5分間乾燥した。その後、ロールプレスにて圧縮成型を行い、再度乾燥炉にて350℃、30分間N₂雰囲気中で乾燥処理を行った。負極活物質層が形成された銅箔を30×28 mmに打ち抜き、負極を作製した。この負極に、電荷取り出し用のニッケルの負極リードタブを超音波により融着した。

30

【0068】

得られた負極活物質の初回充電容量を測定した。金属リチウムを対極としたモデルセルにより、1.5 Vから0.02 Vの間で充電を行い初回充電容量を測定し、負極活物質1 g当りの初回充電容量を求めた。負極活物質1 g当りの初回充電容量Yは2500 mAh/g、その後の初回放電容量は1650 mAh/gであり、これらの値から、初回充電における負極活物質1 g当りの不可逆容量を算出し、850 mAh/gを得た。この不可逆容量は初回充電により負極活物質1 g当たり不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量に対応する。初回充電容量に対して不可逆容量は34%であった。

40

【0069】

[正極の作製及び初回充電容量]

以下の方法により、Li₂CuO₂を調製した。CuOとLi₂CO₃を所定量で混合し、空気中にて650℃で24時間仮焼した後、800℃で48時間焼成して、Li₂CuO₂の焼結体を得た。これを粉砕してLi₂CuO₂粉末とした。混合から粉砕までの工程は低

50

湿度（露点 - 30 以下）中で行った。Li₂CuO₂粉末を粉末X線回折測定したところ、不純物ピークはなく、構造中に平面四配位MO₄を形成し、平面四配位構造が向かい合う辺（2つの酸素原子で形成された辺）を共有した一次元鎖を形成していることが確認された。

【0070】

得られたLi₂CuO₂の初回充電容量を測定した。金属リチウムを対極としたモデルセルにより、4.3Vから3.0Vの間で充電を行い初回充電容量を測定し、Li₂CuO₂ 1g当りの初回充電容量を求めた。Li₂CuO₂ 1g当りの初回充電容量は400mAh/gであった。この充電容量は負極の初回充電によりLi₂CuO₂ 1g当りが放出するリチウムイオン量 に対応する。

10

【0071】

次に、LiMnPO₄の初回充電容量を測定した。金属リチウムを対極としたモデルセルにより、4.3Vから3.0Vの間で充電を行い初回充電容量を測定し、LiMnPO₄ 1g当りの初回充電容量を求めた。LiMnPO₄ 1g当り初回充電容量は160mAh/gであった。

【0072】

Li₂CuO₂の1g当りの初回充電容量Bは400mAh/gであり、LiMnPO₄のオリビン化合物の1g当りの初回充電容量Aの160mAh/gと比較して大きく、A < Bであり、オリビン化合物に変えてLi₂CuO₂を用いることにより高容量の電池が得られることが分かる。

20

【0073】

上記Li₂CuO₂とLiMnPO₄を、バインダとしてポリフッ化ビニリデンと、溶剤としてNMPを混合した正極材を20μmの厚さのアルミ箔の上に塗布し、125、5分間乾燥し、正極活物質層を作製した。これを30×28mmに打ち抜き、正極を作製した。この正極に、電荷取り出し用のアルミの正極リードタブを超音波により融着した。

【0074】

得られた正極活物質の初回充電容量を測定した。正極活物質に対し金属リチウムを対極としたモデルセルにより、4.3Vから3.0Vの間で充電を行い、初回充電容量を測定し、正極活物質1g当りの初回充電容量Z (mAh/g) を求めた。

【0075】

30

上記負極、セパレータ、上記正極の順に、各活物質層がセパレータと対向するように積層した後、ラミネートフィルムではさみ、電解液を注液し、真空下にて封止することにより積層ラミネート型二次電池を作製した。電解液には、ECと、DECと、EMCとの体積比3:5:2の混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解したものをを用いた。負極の初回充電容量Yと、正極の初回充電容量Zが同じになるように負極活物質と正極活物質の質量比を選択した。更に、負極活物質が初回充電時に不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量 と、Li₂CuO₂が初回充電時に放出するリチウムイオン量 とを同じにするため、負極の初回不可逆容量とLi₂CuO₂に起因する初回充電容量が同じになるように、負極活物質とLi₂CuO₂の質量比を調整した。

【0076】

40

得られた積層ラミネート型二次電池の充放電試験を、3mAの定電流で、その充電終止電圧を4.2V、放電終止電圧を2.5Vとして行った。初回充電後、二次電池のラミネート部に穴を開け、ガス抜きをし、穴を開けた部分を真空下にて封止し、その後初回放電、二回目の充電を行い、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表1に示す。また、二回目充電時の負極の充電容量を測定し、負極活物質の1g当りの充電容量を求めた。結果を表2に示す。

【0077】

[実施例2~4]

負極の初回充電容量Yと、正極の初回充電容量Zとを表1に示す割合になるように、負極と正極の質量比を調整した。それ以外は実施例1と同様に積層ラミネート型二次電池を

50

作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表1、2に示す。

【0078】

【表1】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例1	1.00 : 1.00	201.0	132.5
実施例2	1.10 : 1.00	200.9	132.4
実施例3	1.16 : 1.00	200.5	132.0
実施例4	1.26 : 1.00	200.8	132.3

10

【0079】

【表2】

	Y : Z	二回目充電時の負極活物質の容量 (mAh/g)
実施例1	1.00 : 1.00	1524.1
実施例2	1.10 : 1.00	1388.3
実施例3	1.16 : 1.00	1314.5
実施例4	1.26 : 1.00	1210.5

20

【0080】

実施例1～4の積層ラミネート型二次電池では、正極の初回の充電容量と二回目の充電容量の差が小さく、負極の不可逆容量による容量の低下が抑制されていることが分かる。また、二回目充電時の負極活物質の1g当りの充電容量密度は、正極の初回充電容量Zが負極の初回充電容量と同量に近い程大きいことが分かる。

【0081】

現在実用化されているリチウム二次電池の炭素材料を活物質とする負極の二回目充電時の充電容量は300～370mAh/g程度であり、本発明に係るリチウム二次電池は極めて高容量であり、高エネルギー密度の二次電池であることが確認された。

30

【0082】

[実施例5～8]

以下の方法により、 Li_2NiO_2 を調製した。 NiO と Li_2O を所定量で混合し、還元雰囲気中で700、48時間加熱して、目的の Li_2NiO_2 の焼結体を得た。これを粉砕して Li_2NiO_2 粉末とした。混合から粉砕までの工程は低湿度(露点-30以下)中で行った。 Li_2NiO_2 粉末を粉末X線回折測定したところ、不純物ピークはなく、構造中に平面四配位 MO_4 を形成し、平面四配位構造が向かい合う辺(2つの酸素原子で形成された辺)を共有した一次元鎖を形成していることが確認された。

40

【0083】

得られた Li_2NiO_2 の初回充電容量を測定した。金属リチウムを対極としたモデルセルにより、4.3Vから3.0Vの間で充電を行い初回充電容量を測定し、 Li_2NiO_2 1g当りの初回充電容量を求めた。 Li_2NiO_2 1g当りの初回充電容量Bは450mAh/gであり、オリピン化合物の1g当りの初回充電容量Aの160mAh/gと比較して大きく、 $A < B$ であり、 LiMnPO_4 より高容量の電池が得られることが分かる。この充電容量は負極の初回充電により Li_2NiO_2 1g当りが放出するリチウムイオン量に対応する。

【0084】

50

正極活物質として、 Li_2CuO_2 に変えて Li_2NiO_2 を用い、正極の初回充電容量Zに対する負極の初回充電容量Yを表3に示す割合になるように、負極活物質と正極活物質の質量比を調整した他は、実施例1と同様に積層ラミネート型二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表3に示す。

【0085】

【表3】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例5	1.00 : 1.00	204.8	135.2
実施例6	1.10 : 1.00	204.6	135.1
実施例7	1.16 : 1.00	204.7	134.9
実施例8	1.26 : 1.00	204.5	134.8

10

【0086】

表3に示されるように、実施例5～8の積層ラミネート型二次電池では、初回の充電容量と二回目の充電容量の差が小さく、負極の不可逆容量による容量の低下が抑制されていることが分かる。

【0087】

20

[実施例9～12]

負極において初回不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量と、 Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量が、 $\alpha = 2$ となるように、負極活物質と Li_2CuO_2 の質量比を調整し、正極の初回充電容量Zに対する負極の初回充電容量Yを表4に示す割合になるように、負極活物質と正極活物質の質量比を調整した他は、実施例1と同様に積層ラミネート型二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表4に示す。

【0088】

【表4】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例9	1.00 : 1.00	177.2	117.1
実施例10	1.10 : 1.00	177.1	117.1
実施例11	1.16 : 1.00	177.1	117.0
実施例12	1.26 : 1.00	177.2	117.0

30

【0089】

[実施例13～16]

40

負極において初回不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量と、 Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量が、 $\alpha = 3$ となるように、負極活物質と Li_2CuO_2 の質量比を調整し、正極の初回充電容量Zに対する負極の初回充電容量Yを表5に示す割合になるように、負極活物質と正極活物質の質量比を調整した他は、実施例1と同様に積層ラミネート型二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表5に示す。

【0090】

【表 5】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例 13	1.00 : 1.00	171.7	113.1
実施例 14	1.10 : 1.00	171.6	113.2
実施例 15	1.16 : 1.00	171.7	113.1
実施例 16	1.26 : 1.00	171.5	113.0

10

【0091】

負極において初回不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量 と、 Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量を < とした場合でも、二回目充電容量の高容量の電池が得られた。

【0092】

[実施例 17]

正極、セパレータ、負極の積層体を巻回したラミネート型二次電池とした以外は実施例 1 と同様に電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表 6 に示す。

【0093】

20

【表 6】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)	充電容量維持率 (%)
実施例 17	1.00 : 1.00	204.7	117.5	57.4

【0094】

巻回ラミネート型電池においては、初回以降の正極の充電容量の低下は抑えられているが、実施例 1 の場合に比較して容量低下の抑制効果は小さくなった。

30

【0095】

[実施例 18 ~ 21]

負極の初回充電容量 Y と、正極の初回充電容量 Z との関係 Y : Z を表 7 に示す値となるように、負極と正極の質量比を調整した以外は実施例 1 と同様に積層ラミネート型二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表 7 に示す。

【0096】

【表 7】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例 18	0.50 : 1.00	89.7	57.3
実施例 19	0.70 : 1.00	130.7	86.2
実施例 20	0.80 : 1.00	152.9	100.9
実施例 21	0.90 : 1.00	176.4	116.2

40

【0097】

実施例 18 ~ 21 に係る二次電池は、負極の初回充電容量 Y と、正極の初回充電容量 Z とが、 $Z > Y$ の関係を有するが、 $Y = Z$ である実施例 1 と比較すると、正極の初回充電容量、二回目充電容量共に低下するものの、実用上問題ない程度であることが分かった。

【0098】

50

【実施例 22 ~ 25】

負極において初回不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量 と、 Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量 が、 $2 =$ となるように、負極活物質と Li_2CuO_2 の質量比を調整し、正極の初回充電容量 Z に対する負極の初回充電容量 Y を表 8 に示す割合になるように、負極活物質と正極活物質の質量比を調整した他は、実施例 1 と同様に積層ラミネート型リチウム二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表 8 に示す。

【0099】

【表 8】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例 22	1.00 : 1.00	270.3	86.5
実施例 23	1.10 : 1.00	270.2	86.4
実施例 24	1.16 : 1.00	270.1	86.3
実施例 25	1.26 : 1.00	270.3	86.4

10

【0100】

実施例 22 ~ 25 に係る二次電池は、負極の初回不可逆容量に対応する初回充電時に負極に吸蔵されるリチウムイオン量 に対する Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量 とが、 $>$ の関係を有するが、正極の初回充電容量、二回目充電容量共に低下するものの、実用上問題ない程度であることが分かった。

20

【0101】

【実施例 26 ~ 29】

負極において初回不可逆的に吸蔵されるリチウムイオン量 と、 Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量 が、 $5 = 2$ となるように、負極活物質と Li_2CuO_2 の質量比を調整し、正極の初回充電容量 Z に対する負極の初回充電容量 Y を表 9 に示す割合になるように、負極活物質と正極活物質の質量比を調整した他は、実施例 1 と同様に積層ラミネート型リチウム二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表 9 に示す。

30

【0102】

【表 9】

	Y : Z	初回充電容量 (mAh/g)	二回目充電容量 (mAh/g)
実施例 26	1.00 : 1.00	326.5	48.9
実施例 27	1.10 : 1.00	326.4	48.8
実施例 28	1.16 : 1.00	326.5	49.0
実施例 29	1.26 : 1.00	326.3	48.8

40

【0103】

実施例 26 ~ 29 に係る二次電池は、負極の初回不可逆容量に対応する初回充電時に負極に吸蔵されるリチウムイオン量 に対する Li_2CuO_2 が初回充電時に放出するリチウムイオン量 とが、 $>$ の関係を有するが、正極の初回充電容量、二回目充電容量共に低下するものの、実用上問題ない程度であることが分かった。

【0104】

【比較例 1、2】

正極活物質にオリビン型リン酸マンガシリチウムのみを用いたこと以外は実施例 1、実

50

施例 2 と同様に積層ラミネート型リチウム二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表 10 に示す。

【 0 1 0 5 】

【表 10】

	Y : Z	初回充電容量 (mA h / g)	二回目充電容量 (mA h / g)
比較例 1	1. 00 : 1. 00	159. 9	105. 5
比較例 2	1. 10 : 1. 00	159. 8	105. 5

10

【 0 1 0 6 】

対応する実施例 1、2 の二次電池と比較して、初回と二回目の充電時の正極の充電容量は低下した。

【 0 1 0 7 】

[比較例 3、4]

初回充電時のガス抜き工程を省いたこと以外は実施例 1、実施例 2 と同様に積層ラミネート型リチウム二次電池を作製し、初回と二回目の充電時の正極の充電容量を測定した。結果を表 11 に示す。

【 0 1 0 8 】

【表 11】

	Y : Z	初回充電容量 (mA h / g)	二回目充電容量 (mA h / g)
比較例 3	1. 00 : 1. 00	201. 1	46. 1
比較例 4	1. 10 : 1. 00	200. 8	45. 9

20

【 0 1 0 9 】

正極活物質として、上記オリビン化合物 (1) とその一部をリチウム遷移金属酸化物 (2) に変えて含むリチウム二次電池は、負極活物質固有の初回不可逆容量によって消費される正極活物質に、より高容量なりチウム遷移金属酸化物 (2) を利用し、初回放電以降の充放電に利用されない正極活物質の質量を低減させることができ、初回充電時にガス抜きをすることで、高容量であって、しかも、初回充電以降の充放電においてリチウムの吸蔵放出に関わらない物質が、安全性かつ長寿命に寄与し、安全性が極めてたかく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることが確認された。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 0 】

本発明は、電源を必要とするあらゆる産業分野、並びに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコン等のモバイル機器の電源等に利用することができる。

【符号の説明】

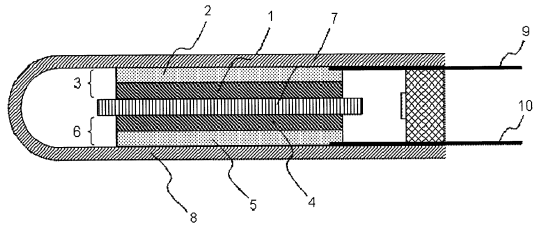
40

【 0 1 1 1 】

- 1 負極活物質層
- 2 負極集電体
- 3 負極
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 正極
- 7 セパレータ
- 8 ラミネートフィルム外装体
- 10 積層ラミネート型二次電池

50

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	10/058	(2010.01)	H 0 1 M	10/058	
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

(72)発明者 沼田 達治
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開2010-080196(JP,A)
特開2010-262914(JP,A)
特開2010-102841(JP,A)
特開2004-284845(JP,A)
特表2008-053224(JP,A)

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