

(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2005-243301

(P2005-243301A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl.⁷

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

F I

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

5 H O 5 0

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-48591 (P2004-48591)

(22) 出願日 平成16年2月24日 (2004.2.24)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠

(74) 代理人 100086597

弁理士 宮▲崎▼主税

(72) 発明者 千賀 貴信

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 柳田 勝功

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

最終頁に続く

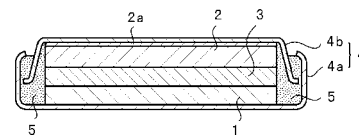
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムとコバルトを含有し、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、負極と、溶質及び溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、初期効率を低下させることなく、サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属酸化物が、化学式 $M^1 PO_k$ (式中、 M^1 は3価の価数を取り得る少なくとも1つの元素であり、 k は2～4の範囲の整数である。)で表されるリン酸塩化合物からなる表面処理層で少なくとも一部が被覆されており、かつ周期律表IVA族元素 M^2 とIIA族元素 M^3 とを含有することを特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムとコバルトを含有し、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、負極と、溶質及び溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、

前記リチウム含有遷移金属酸化物は、化学式 $M^1 P O_k$ (式中、 M^1 は 3 価の価数を取り得る少なくとも 1 つの元素であり、 k は 2 ～ 4 の範囲の整数である。) で表されるリン酸塩化合物からなる表面処理層で少なくとも一部が被覆されており、かつ周期律表 IVA 族元素 M^2 と IIA 族元素 M^3 とを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】

10

前記元素 M^1 が、アルミニウム、イットリウム、ランタン、及びセリウムからなるグループより選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

前記元素 M^1 の含有量が、前記正極活物質中のリチウム以外の金属元素の合計に対して 0.01 ～ 10 モル%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】

前記元素 M^1 がアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

20

【請求項 5】

前記 IVA 族元素 M^2 が、ジルコニウム、チタン、及びハフニウムからなるグループより選ばれる少なくとも 1 種であり、前記 IIA 族元素 M^3 がマグネシウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】

前記 IVA 族元素 M^2 がジルコニウムであり、前記 IIA 族元素 M^3 がマグネシウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】

前記 IVA 族元素 M^2 と前記 IIA 族元素 M^3 が実質的に等モル量含まれていることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

30

【請求項 8】

前記リチウム含有遷移金属酸化物がコバルト酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】

前記 IVA 族元素 M^2 と前記 IIA 族元素 M^3 の合計の含有量が、前記正極活物質中のリチウム以外の金属元素の合計に対して 5 モル% 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】

前記リン酸塩化合物を前記リチウム含有遷移金属酸化物に付着させた後、熱処理を行うことにより前記表面処理層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

40

【請求項 11】

前記熱処理が 200 ～ 800 °C の温度で行われることを特徴とする請求項 10 に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

近年、金属リチウム、またはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、もしくは炭素材料などを負極活物質とし、化学式 LiMO_2 (Mは遷移金属) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を正極材料とする非水電解液二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。その電解液としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートのような環状カーボネート、 γ -ブチロラクトンのような環状エステル、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートのような鎖状カーボネートを単独または複数混合させたものが使用されている。

【0003】

リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解液二次電池の正極活物質として実用化されている。しかしながら、正極活物質としてコバルト酸リチウムに代表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を単独で用いたのでは、充放電に伴う正極活物質の体積変化が原因となり、充放電を繰り返すことによる容量低下、つまりサイクル特性が悪くなるという問題があった。 10

【0004】

正極活物質のサイクル特性を向上させるため、例えば特許文献1及び特許文献2においては、正極にコバルト酸リチウムを用い、その表面を MXO_k 、その中でも特に AlPO_k で表されるリン酸アルミニウム化合物により処理することが提案されている。しかしながら、コバルト酸リチウムの表面をリン酸アルミニウムで処理した場合、確かにサイクル特性は向上するものの、正極活物質の初期効率が低下してしまうという問題があった。 20

【0005】

また、正極活物質に異元素を添加または置換することによるサイクル特性の改善も多く試みられ、その1つとしてジルコニウムやマグネシウムを添加する(特許文献3参照)等の検討が試みられている。しかしながら、リチウム含有遷移金属酸化物に異元素を添加させた場合においても、初期効率が低下してしまうという問題があった。

【0006】

近年、電池の高エネルギー密度化の要望はますます高まっており、正極活物質、負極活物質共に初期充放電効率の高い材料が望まれている。特許文献1～3で提案されている方法は、正極活物質の初期効率の低下を招くことから、電池の高エネルギー密度化の観点から好ましくない。特に、負極活物質として黒鉛などの初期充放電効率の高い活物質を用いた場合、正極の初期効率が電池のエネルギー密度に及ぼす影響が大きく、正極の諸特性向上と共に初期効率の向上も望まれている。 30

【特許文献1】特開2003-7299号公報

【特許文献2】特開2003-331846号公報

【特許文献3】特許第3045998号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、初期効率を低下させることなく、サイクル特性を向上させることができる非水電解液二次電池を提供することにある。 40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、リチウムとコバルトを含有し、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、負極と、溶質及び溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池であり、リチウム含有遷移金属酸化物は、化学式 M^1PO_k (式中、 M^1 は3価の価数を取り得る少なくとも1つの元素であり、 k は2～4の範囲の整数である。) で表されるリン酸塩化合物からなる表面処理層で少なくとも一部が被覆されており、かつ周期律表IVA族元素 M^2 とIIA族元素 M^3 とを含有することを特徴としている。

【0009】

本発明に従い、上記リン酸塩化合物からなる表面処理層で、リチウム含有遷移金属酸化 50

物を被覆し、かつリチウム含有遷移金属酸化物に元素 M^2 及び M^3 を含有させることにより、初期効率を低下させることなく、サイクル特性を向上させることができる。すなわち、表面処理層で被覆するだけの従来の技術や元素 M^2 及び M^3 を含有させるだけの従来の技術では、サイクル特性は向上させることができるが、初期効率が低下してしまうという問題があったが、本発明によれば、表面処理層で被覆し、かつ元素 M^2 及び M^3 を含有させることにより、初期効率を低下させることなく、サイクル特性を向上させることができるようになった。

【0010】

表面処理層を形成することによる初期効率低下のメカニズムについては、明らかではないが、表面処理層と電解液との不可逆な反応が原因しているものと考えられる。この不可逆な反応により、正極活物質の初期効率が低下してしまうと推測される。また、IVA族元素 M^2 とIIA族元素 M^3 を含有させることによる初期効率低下のメカニズムについても、明らかではないが、これらの元素 M^2 及び M^3 を含有させたことにより、リチウム含有遷移金属酸化物の可逆性が低下する、あるいは表面に存在する元素 M^2 及び／または M^3 を含んだ化合物と電解液との反応が起こるため、初期効率が低下すると推測される。しかしながら、本発明に従い、元素 M^2 及び M^3 を含有させたリチウム含有遷移金属酸化物に表面処理を施すと、初期効率の低下がみられなくなる。この理由は定かではないが、元素 M^2 と M^3 を含んだリチウム含有遷移金属酸化物と表面処理との相互作用により初期効率の低下を招く反応が抑制されると推測される。

【0011】

本発明におけるリチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウム含有ニッケル・コバルト複合酸化物 ($LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、これらのニッケルやコバルトを他の遷移金属で置換したものや、ニッケルをコバルト及びマンガンで置換したもの、コバルトをニッケルやマンガンを置換したものが例示される。これらの中でもコバルト酸リチウムが特に好ましい。

【0012】

本発明において、表面処理層を形成するリン酸塩化合物は、化学式 M^1PO_k (式中、 M^1 は3価の価数を取り得る少なくとも1つの元素であり、 k は2～4の範囲の整数である。)で表されるリン酸塩化合物である。元素 M^1 としては、アルミニウム (Al)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) からなるグループより選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中でもアルミニウム (Al)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce) が好ましく、さらにはアルミニウム (Al) が好ましい。

【0013】

本発明において、リン酸塩化合物中の M^1 の含有量は、正極活物質中のリチウム以外の金属元素の合計に対して0.01～10モル%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.05～6モル%である。 M^1 の含有量が多過ぎると、正極活物質の放電容量が減少し、少な過ぎると表面処理によるサイクル特性向上の効果が十分に得られない。なお、正極活物質中のリチウム以外の金属元素とは、表面処理層を形成したりあるいはIVA族元素 M^2 とIIA族元素 M^3 とを含有させる前のリチウム含有遷移金属酸化物に含有された遷移金属、表面処理層の形成により含有される M^1 、及びリチウム含有遷移金属酸化物に含有させた M^2 と M^3 のことを示す。

【0014】

本発明において表面処理層の形成方法は、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にリン酸塩化合物の層を形成できる方法であれば特に限定されるものではない。表面処理方法の1つとして、リン酸塩化合物を添加したコーティング液を、リチウム含有遷移金属酸化物と混合する方法が挙げられる。コーティング液の溶媒としては、例えば、水やメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、またはアセトンなどが挙げられる。なお、コーティング液は、リン酸塩化合物を溶解した溶液であってもよいし、リン酸塩化合

10

20

30

40

50

物を懸濁させた懸濁液であってもよい。

【0015】

本発明においては、リチウム含有遷移金属酸化物にリン酸塩化合物を付着させた後、熱処理を行うことが好ましい。このような熱処理を行うことにより、リン酸塩化合物からなる表面処理層をリチウム含有遷移金属酸化物の表面に強固に付着させることができる。熱処理の温度としては、200～800℃が好ましく、さらに好ましくは、400～700℃である。また、熱処理時間は、1～20時間であることが好ましい。熱処理温度が低かったり、熱処理時間が短い場合には、表面処理層をリチウム含有遷移金属酸化物の表面に強固に付着できない場合があり、逆に熱処理温度が高過ぎたり、熱処理時間が長過ぎると、表面処理層中の化合物がリチウム含有遷移金属酸化物中に拡散して活物質の容量が減少する場合がある。 10

【0016】

本発明における表面処理層中には、上記の熱処理の際に、表面処理層のリン酸塩化合物と、元素 M^2 及び M^3 を含有したリチウム含有遷移金属酸化物とが反応することにより生成した化合物が含まれていてもよい。なお、本発明において、表面処理層は、リチウム含有遷移金属酸化物の表面全てを被覆している必要はなく、少なくとも一部の表面を被覆していればよい。

【0017】

また、上記熱処理を行う際、リチウム含有遷移金属酸化物中に不純物が生成する場合がある。例えば、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) を用いた場合、四酸化三コバルト (Co_3O_4) が不純物として生成するが、コーティング方法や熱処理温度及び熱処理時間を調整することにより、これらの不純物を極力微量に抑制することが好ましい。 20

【0018】

本発明における正極活物質は、ラマン分光法により算出される 595 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が 13.0 cm^{-1} 以上であることが好ましい。 595 cm^{-1} 付近のピークは、リチウムとコバルトを含有し、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物の c 軸方向の振動に起因したピークであり、このピークの半値幅が 13.0 cm^{-1} 以上になると、表面の結晶性が低下していることを意味する。

【0019】

例えば、コバルト酸リチウムにおける 595 cm^{-1} 付近の半値幅は 11 cm^{-1} 程度であるが、元素 M^2 としての Zr と元素 M^3 としての Mg を含有したコバルト酸リチウムに対して表面処理を行うと、 595 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は 13.0 cm^{-1} 以上となる。おそらく、コバルト酸リチウムの表面に電解液との不可逆な反応を抑制する効果のある表面処理層が形成され、その結果、コバルト酸リチウム自体の結晶性が低下し、半値幅が 13.0 cm^{-1} 以上に増加するものと推察される。 30

【0020】

なお、本発明における 595 cm^{-1} 付近のピークの半値幅とは、以下の条件でレーザーラマンスペクトル測定を行った場合の値であり、さらに測定回数は3回以上とし、それぞれの値を平均化したものである。レーザーラマンスペクトル測定の装置としては、T64000 (堀場ジョバンイボン社製) を用いた。 40

【0021】

(測定条件)

測定モード	: マクロラマン
ビーム径	: $100\text{ }\mu\text{m}$
光源	: Ar ⁺ レーザー / 514.5 nm
レーザーパワー	: 20 mW
回折格子	: Spectrograph 1800 gr/mm
分散	: Single 7 A/mm
スリット	: $100\text{ }\mu\text{m}$
検出器	: CCD (Jobin Yvon 1024×256)

 50

本発明におけるリチウム含有遷移金属酸化物には、周期律表IVA族元素 M^2 と、IIA族元素 M^3 とが含有されている。これらの元素は、リチウム含有遷移金属酸化物を調製する際、これらの元素の化合物（例えば、酸化物、炭酸塩、水酸化物など）を原料中に添加することにより、リチウム含有遷移金属酸化物中に含有させることができる。

【0022】

元素 M^2 としては、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、及びハフニウム（Hf）からなるグループより選ばれる少なくとも1種が好ましく、特にジルコニウムが好ましい。元素 M^3 としては、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）などが挙げられ、特にマグネシウムが好ましい。

10

【0023】

リチウム含有遷移金属酸化物中の元素 M^2 及び M^3 の合計の含有量は、正極活物質中のリチウム以外の金属元素の合計に対して5モル%以下であることが好ましく、さらには3モル%以下であることが好ましい。元素 M^2 及び M^3 が多くなり過ぎると、充放電特性が低下するためである。また、元素 M^2 及び M^3 の合計の含有量の下限值としては、0.5モル%以上であることが好ましい。これらの元素の含有量が少なくなり過ぎると、表面処理を行った場合に初期効率が低下してしまう場合があるからである。

【0024】

元素 M^2 の含有量と元素 M^3 の含有量（モル%）を、それぞれxモル%及びyモル%で示すと、上述のようにこれらの合計の含有量 $x+y$ は、 $0 < x+y \leq 5$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0 < x+y \leq 3$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq x+y \leq 3$ である。

20

【0025】

また、元素 M^2 及び M^3 は、リチウム含有遷移金属酸化物中において実質的に等モル量含有されていることが好ましい。従って、x及びyは、 $0.45 \leq x/(x+y) \leq 0.55$ かつ $0.45 \leq y/(x+y) \leq 0.55$ を満足することが好ましい。この理由は定かではないが、元素 M^2 及び M^3 が共存することにより、表面処理を行った場合に、初期効率が低下しないという効果が表れるため、できる限り等量存在し、相互作用することが好ましいためであると推察される。

【0026】

なお、本発明において、リチウム含有遷移金属酸化物中に含有させた元素 M^2 及び M^3 の存在場所は、リチウム含有遷移金属酸化物の格子中であってもよいし、リチウム含有遷移金属酸化物の表面であってもよい。

30

【0027】

また、本発明においては、正極中に導電剤を含有させることが好ましい。導電剤として炭素材料を含有させる場合には、炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して7重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは5重量%以下である。これは、導電剤量が増加し過ぎると、容量が低下するからである。また、導電剤量は1重量%以上であることが好ましい。これは、導電剤量が少な過ぎると、正極における導電性が低下し、利用率が低下するからである。

40

【0028】

本発明において、負極に用いる負極材料としては、例えば、非水電解液二次電池に従来から用いられてきた負極材料を使用することができる。例えば、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-シリコン合金、リチウム-スズ合金などのリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体などの炭素材料、並びに SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 などの電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が挙げられる。

【0029】

本発明において使用される溶媒としては、例えば、非水電解液二次電池に従来から用いられてきた溶媒を使用することができる。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボ

50

ネートなどの環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、プロパンスルホンなどの環状エステル、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテルなどの鎖状エーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アセトニトリルなどが挙げられる。

【0030】

なお、本実施例において用いたビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートなどを非水電解液に添加して用いると、負極表面にリチウムイオン透過性に優れた安定な被膜を形成することができる。

10

【0031】

本発明において用いる溶質としては、例えば、非水電解液二次電池に從來から溶質として用いられてきたリチウム塩を使用することができる。このようなリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。

【発明の効果】

【0032】

本発明に従い、周期律表IVA族元素 M^2 とIIA族元素 M^3 とを含有したリチウム含有遷移金属酸化物を、特定のリン酸塩化合物からなる表面処理層で被覆し、これを正極活物質として用いることにより、初期効率を低下させることなく、サイクル特性を向上させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0034】

(実施例1)

〔正極活物質の作製〕

Li_2CO_3 と、 Co_3O_4 と、 ZrO_2 と、 MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が1:0.99:0.005:0.005となるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理した後、粉碎することにより、平均粒子径が13.5 μm の層状構造を有するZrとMgを含有したコバルト酸リチウムを得た。なお、BET比表面積は0.38 m^2/g であった。

30

【0035】

得られたZrとMgを含有したコバルト酸リチウムに対する表面処理は、以下のように行った。まず、2.31gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と、0.97gの $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を160mlの純水に溶解させ、白色の非晶質リン酸アルミニウムが分散した溶液を得た。この白色の非晶質リン酸アルミニウムを遠心分離により回収した後、再度純水に分散させることにより、コーティング液を作製した。このコーティング液に、上記のZrとMgを含有したコバルト酸リチウムを25g加え、攪拌を行った後、吸引濾過により固液分離を行った。得られた粉末について、700℃で5時間熱処理を行うことにより、リン酸アルミニウムを含む表面処理層が形成された正極活物質を得た。

40

【0036】

なお、得られた正極活物質についてレーザーラマンスペクトル測定を行った結果、595 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、13.2 cm^{-1} であった。また、得られた正極活物質に含まれるAlの含有量をICP測定により測定したところ、CoとZrとMgとAlの合計量に対して、Alの含有量は0.84モル%であった。

【0037】

50

〔正極の作製〕

上記のようにして得られた正極活物質に、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとを、活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5の比率となるようにして加えた後、混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、直径20mmの円板に切り出して正極（作用極）を作製した。なお、ここで炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤との合計に対して5重量%となっている。

【0038】

〔負極の作製〕

所定の厚みのリチウム圧延板から直径20mmの円板を打ち抜いて負極（対極）を作製した。

【0039】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比30:70の割合で混合した溶媒に対し、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を、濃度が1.0モル／リットルとなるように溶解し、この溶液100重量部に対し、添加剤としてビニレンカーボネートを2重量部添加して非水電解液とした。

【0040】

〔試験セルの作製〕

図1に示すように、正極（作用極）2と、負極（対極）1との間にポリエチレン製の多孔膜からなるセパレータ3を挟み込んだ。次に、試験セルの電池缶4の上蓋4bに、正極集電体2aを接触させるとともに、上記負極1を電池缶4の底部4aに接触させた。これらを電池缶4内に収容し、上記上蓋4bと底部4aとを絶縁パッキング5にて電氣的に絶縁させ、本発明の試験セル（非水電解液二次電池）A1を作製した。

【0041】

〔特性の評価〕

作製した試験セルA1を25℃にて0.75mA/cm²の定電流で、試験セルの電圧が4.3Vに達するまで充電し、さらに0.25mA/cm²の定電流で再度試験セルの電圧が4.3Vに達するまで充電した。その後、0.75mA/cm²の定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、試験セルの初期充電容量C₁（mAh）と初期放電容量D₁（mAh）とを測定した。

【0042】

ここで、初期放電容量（D₁）の初期充電容量（C₁）に対する割合、すなわち初期効率CE（%）を下記の式により求めた。このCEが大きいほど、高容量を有する電池が得られることを示す。

【0043】

$$CE = D_1 / C_1 \times 100 (\%)$$

さらに、上記充放電を30サイクル行った後、30サイクル後における放電容量D₃₀（mAh）の初期放電容量D₁（mAh）に対する割合、すなわち30サイクル後の容量維持率T₃₀（%）を下記の式により求めた。このT₃₀が大きいほどサイクル特性に優れ、充放電を繰り返しても高容量を有する電池が得られることを示す。

【0044】

$$T_{30} = D_{30} / D_1 \times 100 (\%)$$

（比較例1）

実施例1の正極活物質の作製において、表面処理を行わずに、ZrとMgを含有したコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様にして比較用試験セルB1を作製し、上記と同様にして初期効率及び30サイクル後の容量維持率を測定した。

【0045】

10

20

30

40

50

なお、得られた正極活物質のレーザーラマンスペクトル測定を行った結果、 595 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、 12.6 cm^{-1} であった。

【0046】

(比較例2)

実施例1の正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 と、 Co_3O_4 のみを用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ が1:1のモル比になるコバルト酸リチウム単体を作製し、これに対して表面処理を行ったものを正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様にして比較用試験セルB2を作製し、初期効率及び30サイクル後の容量維持率を評価した。

【0047】

なお、得られた正極活物質のレーザーラマンスペクトル測定を行った結果、 595 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、 12.8 cm^{-1} であった。また、得られた正極活物質に含まれるAlの含有量をICP測定により算出したところ、CoとAlの合計量に対して、Alの含有量は、0.84モル%であった。

【0048】

(比較例3)

実施例1の正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 と、 Co_3O_4 のみを用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ が1:1のモル比になるコバルト酸リチウム単体を作製し、表面処理を行わずに正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様にして比較用試験セルB3を作製し、初期効率及び30サイクル後の容量維持率を評価した。

【0049】

なお、得られた正極活物質のレーザーラマンスペクトル測定を行った結果、 595 cm^{-1} 付近のピーク半値幅は、 11.3 cm^{-1} であった。

【0050】

なお、比較例1及び比較例3においては、表面処理を行っていないので、表面処理層形成のための熱処理を行っていない。

【0051】

上記のようにして作製した実施例1の本発明試験セルA1及び比較例1～3の比較用試験セルB1～B3の初期効率及び30サイクル後の容量維持率を表1に示す。

【0052】

【表1】

	リチウム含有遷移金属 酸化物	表面処理層	初期効率 CE(%)	30サイクル後 の容量維持率 T_{30} (%)
A1	ZrとMgを含有した コバルト酸リチウム	リン酸アルミニウム	97.3	99.1
B1	ZrとMgを含有した コバルト酸リチウム	無し	96.4	98.6
B2	コバルト酸リチウム	リン酸アルミニウム	96.8	93.6
B3	コバルト酸リチウム	無し	97.5	90.6

表1に示す結果から明らかなように、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いた場合(B3)、優れた初期効率を示すが、サイクル特性が極めて悪いことがわかる。また、コバルト酸リチウムに表面処理を行うことにより(B2)、サイクル特性は向上するが、

初期効率が低下するという問題が生じる。

【0053】

一方、ジルコニウムとマグネシウムとを含有したコバルト酸リチウム（B1）では、サイクル特性は優れているが、初期効率が低いという問題がある。

【0054】

しかしながら、本発明に従い、ジルコニウムとマグネシウムとを含有したコバルト酸リチウムに対して、表面処理を行った実施例1（A1）においては、その初期効率はコバルト酸リチウム単独（B3）と同等の値を示し、表面処理による初期効率の低下が生じていない。また、サイクル特性は、B1及びB2の場合よりも向上している。

【0055】

本発明に従い、ジルコニウムとマグネシウムとを含有するコバルト酸リチウムに対して表面処理を行うことにより、従来のコバルト酸リチウムに表面処理することにより認められるような初期効率の低下は起こらず、サイクル特性が向上するという効果が認められた。

【0056】

上記の実施例では、リチウム金属を使用した2極の電池を作製して初期効率及びサイクル特性を比較検討したが、負極としてリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金もしくは炭素材料などを用いた場合にも、同様の効果が得られる。また、電池の形状については特に制限はなく、円筒型、角型、扁平型など、種々の形状の非水電解液二次電池にも本発明は適用し得るものである。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面図。

【符号の説明】

【0058】

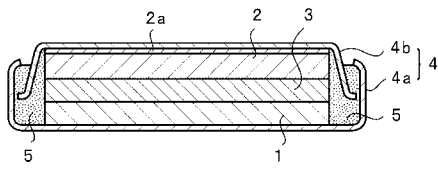
- 1…負極（対極）
- 2…正極（作用極）
- 3…セパレータ
- 4…電池缶
- 4a…底部
- 4b…上蓋
- 5…絶縁パッキング

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 柳井 敦志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 喜田 佳典

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ22

DJ16 DJ17 HJ01 HJ13 HJ14

5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB12 DA02 FA04 FA17 FA18 FA19

GA22 GA28 HA02 HA13 HA14