

(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2007-273448

(P2007-273448A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006. 01)	HO 1 M 4/58	5 HO 2 9
HO 1 M 10/40 (2006. 01)	HO 1 M 10/40 A	5 HO 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-349680 (P2006-349680)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成18年12月26日 (2006. 12. 26)		三洋電機株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-64235 (P2006-64235)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(32) 優先日	平成18年3月9日 (2006. 3. 9)	(74) 代理人	100103735
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 鈴木 隆盛
		(74) 代理人	100102635
			弁理士 浅見 保男
		(74) 代理人	100106459
			弁理士 高橋 英生
		(74) 代理人	100105500
			弁理士 武山 吉孝
		(72) 発明者	藤原 豊樹
			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

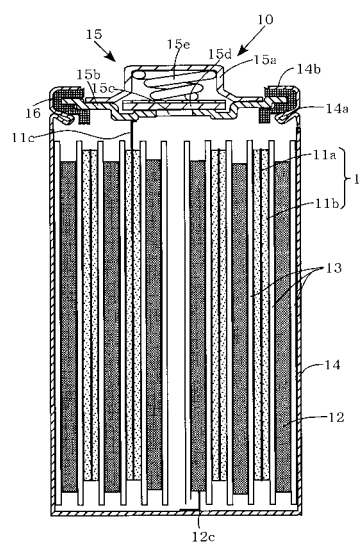
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム遷移金属複合酸化物に添加する元素を選択してI V抵抗を低下 (I V特性を向上) させて、出力・回生特性が向上した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池 1 0 は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含む正極 1 1 と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極 1 2 と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備えている。そして、正極活物質が、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物 (例えば、 $Li_{1+x}(Ni_yCo_zMn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ (ただし、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.1 < y < 0.6$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるもの) であり、I V a族元素 (Z r) とさらにV a族元素 (N b) とが添加されている。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であり、I V a 族元素と V a 族元素とが添加されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記正極活物質は $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.1 < y < 0.6$ 、 $0 < z < 0.5$) で表される層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。 10

【請求項 3】

前記 I V a 属元素は Zr であり、前記 V a 属元素は Nb であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記非水電解質にリチウム - ビス(オキサト)ボレート ($\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$) を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料あるいは合金などを負極活物質とし、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、小型軽量で電圧が高く、しかも高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。 30

【0003】

上述した非水電解質二次電池の正極活物質に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物のうち、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) にあっては、高容量であるという特徴を有する反面、安全性に劣りかつ過電圧が大きいという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。また、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) にあっては、資源が豊富で安価であるという特徴を有する反面、低エネルギー密度でありかつ高温でマンガン自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。このため、現在においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いることが主流となっている。 40

【0004】

ところで、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) はリチウムに対して 4 V 以上の電位に曝されるため、これを非水電解質二次電池の正極活物質に用いると、充放電サイクルを繰り返す毎に正極からコバルトが溶出するようになる。このため、正極が劣化して、サイクル後の容量特性、負荷特性が低下するといった問題を生じた。そこで、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) とニッケル酸リチウム (LiNiO_2) とを改良した $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ を正極活物質として用いるような電池が提案されるようになった。

【0005】

ところが、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ を正極活物質として用いても、やはり充放電時に結晶構造が変化するため、放電容量が小さくなるという問題があった。そこで、結晶構造の変 50

化を低減させて放電容量を増大させることができ、しかも熱的な安定性を向上させることができる非水電解質二次電池が特許文献1で提案されるようになった。

【0006】

この特許文献1で提案された非水電解質二次電池においては、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ (ただし、MはAl、Mn、Sn、In、Fe、Cu、Mg、Ti、Zn、Moから成る群から選択される少なくとも一種の金属であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ の範囲であって、更に $b + c + d = 1$ であり、 $0.34 < c$ である) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{O}_{2.0}$) を正極活物質として用いるようにしている。

【0007】

これにより、充電時にLiが抽出されても結晶構造が比較的安定となるので、充放電を繰り返し行っても結晶構造が崩壊せず、可逆的な充放電が可能となる。また、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ と表される正極活物質のMを、CuおよびFeから成る群から選択される少なくとも一種の金属で構成した場合には、充電後における電解液の存在下において、熱的な安定性を飛躍的に向上させることができるというものである。

【0008】

さらに、 $\text{Li}_c(\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{Co}_f\text{M}_g)\text{O}_2$ (ただし、MはFe、Cr、V、Ti、Cu、Al、Ga、Bi、Sn、Zn、Mg、Ge、Nb、Ta、Be、B、Ca、Sc及びZrからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.8 \leq c \leq 1.2$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 \leq g \leq 1$ 、 $d + e + f + g = 1$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることが特許文献2にて提案されるようになった。

【特許文献1】特許第3244314号

【特許文献2】特開2004-161526号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上述した特許文献1で提案された $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ と表される正極活物質を用いても、あるいは特許文献2で提案された $\text{Li}_c(\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{Co}_f\text{M}_g)\text{O}_2$ と表される正極活物質を用いても、IV特性 (IV抵抗：なお、IV抵抗とは電池を何点かの電流値にて、ある一定時間充電または放電したときの電圧を測定し、電流値に対する電圧の傾きを計算したものあり、電池に何Aの電流が流せるのかを知る指標となる。) が向上しないという問題を生じた。ここで、IV特性 (IV抵抗) が向上しないと、電池を電気自動車等の電源に用いた場合に十分な出力・回生特性が得られないという問題があった。

【0010】

そこで、本発明はこのような問題点に基づいてなされたものであって、リチウム遷移金属複合酸化物に添加する元素を選択してIV抵抗を低下 (IV特性を向上) させて、出力・回生特性が向上した非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の非水電解質二次電池は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備えている。そして、上記目的を達成するため、正極活物質は層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であり、IVa族元素とVa族元素とが添加されていることを特徴とする。この場合、正極活物質は $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$) で表される層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であるのが好ましい。

【0012】

ここで、IVa族元素とVa族元素とが添加されていない $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$) で表さ

10

20

30

40

50

れるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いると、I V特性（I V抵抗）が十分に向上しないことが明らかになった。また、 $Li_{1+x}(Ni_yCo_zMn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物にZrからなるI V a属元素を単独で添加しても、あるいはNbからなるV a属元素を単独で添加しても十分にI V特性（I V抵抗）が向上しないことが明らかになった。

【0013】

一方、 $Li_{1+x}(Ni_yCo_zMn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物にZrからなるI V a属元素と、NbからなるV a属元素の両方を混合添加すると、I V特性が向上（I V抵抗が低下）することが明らかになった。この理由は、今のところ明らかではないが、推測すると、ZrからなるI V a属元素とNbからなるV a属元素とが互いにリチウム遷移金属複合酸化物への固溶を促進し、正極活物質表面が改質され、電解液との界面抵抗が低下するためであると考えられる。

10

【0014】

なお、本発明における添加は、 $Li_{1+x}(Ni_yCo_zMn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物に、I V a属元素およびV a属元素が固溶している場合と、固溶しきれない分はリチウム遷移金属複合酸化物の表面に添加物のまま、あるいは添加物とLiの固溶体などの形で出現した場合とが共存した状態を表している。

この場合、I V a属元素はZrであり、V a属元素はNbであるのが望ましく、その添加量は $Li_{1+x}(Ni_yCo_zMn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物に対して、Zrは0.05モル%～3モル%で、Nbは0.05モル%～3モル%であるのが望ましい。これは、ZrやNbの添加量が0.05モル%未満では十分な出力・回生特性が得られず、3モル%を超えると正極活物質の質量当たりの容量が低下し、同容量の電池を設計したときに正極板の厚さが増加して出力特性が低下するためである。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物にZrからなるI V a属元素およびNbからなるV a属元素の両方が混合添加されているので、十分な出力・回生特性を有する非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

ついで、本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、図1は、本発明の非水電解質二次電池を模式的に示す断面図である。

30

1. 正極活物質

(1) $Li_{1.02}(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_{0.98}O_2$ で表される正極活物質

Li_2CO_3 と $(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_3O_4$ とを、Liと $(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})$ とのモル比が1.02:0.98 ($Li:(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})=1.02:0.98$)となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて900℃で20時間焼成し、平均粒子径が12.1μmの $Li_{1.02}(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_{0.98}O_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物を得た。これを正極活物質αとした。

40

【0017】

(2) $Li_{1.02}(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_{0.98}O_2$ にZrが添加された正極活物質

Li_2CO_3 と $(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_3O_4$ とZrO₂を、Liと $(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})$ とZrとのモル比が1.02:0.98:0.02 ($Li:(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}):Zr=1.02:0.98:0.02$)となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて900℃で20時間焼成し、平均粒子径が12.7μmの $Li_{1.02}(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_{0.98}O_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物にZrが添加されたものを得た。これを正極活物質βとした。

【0018】

なお、この場合のZrの添加は、 $Li_{1.02}(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})_{0.98}O_2$ 中にZr

50

が固溶した状態と、固溶しきれない分が $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ の表面に ZrO_2 のままあるいは ZrO_2 と Li の固溶体 (Li_2ZrO_3) などの形で出現した状態とが共存して出現している状態を表している。

【0019】

(3) $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ に Nb が添加された正極活物質 Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ と Nb_2O_3 を、 Li と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})$ と Nb とのモル比が $1.02 : 0.98 : 0.02$ ($\text{Li} : (\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}) : \text{Nb} = 1.02 : 0.98 : 0.02$) となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて 900°C で 20 時間焼成し、平均粒子径が $12.7\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物に Nb が添加されたものを得た。これを正極活物質 γ とした。

【0020】

なお、この場合の Nb の添加は、 $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ 中に Nb が固溶した状態と、固溶しきれない分が $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ の表面に Nb_2O_3 のままあるいは Nb_2O_3 と Li の固溶体 (LiNbO_3) などの形で出現した状態とが共存して出現している状態を表している。

【0021】

(4) $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ に Zr と Nb が添加された正極活物質 Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ と ZrO_2 と Nb_2O_3 を、 Li と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})$ と Zr と Nb とのモル比が $1.02 : 0.98 : 0.01 : 0.01$ ($\text{Li} : (\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}) : \text{Zr} : \text{Nb} = 1.02 : 0.98 : 0.01 : 0.01$) となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて 900°C で 20 時間焼成し、平均粒子径が $12.2\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物に Zr と Nb とが添加されたものを得た。これを正極活物質 δ とした。

【0022】

なお、この場合の Zr と Nb の添加は、 $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ 中に Zr と Nb が固溶した状態と、固溶しきれない分が $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ の表面に ZrO_2 および Nb_2O_3 のまま、あるいは ZrO_2 および Nb_2O_3 と Li の固溶体 (Li_2ZrO_3 , LiNbO_3) などの形で出現した状態とが共存して出現している状態を表している。

【0023】

(5) $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ に Zr が添加された正極活物質 Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ と ZrO_2 を、 Li と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})$ と Zr とのモル比が $1.07 : 0.93 : 0.01$ ($\text{Li} : (\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}) : \text{Zr} = 1.07 : 0.93 : 0.01$) となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて 900°C で 20 時間焼成し、平均粒子径が $12.1\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物に Zr が添加されたものを得た。これを正極活物質 ε とした。

【0024】

なお、この場合の Zr の添加は、 $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ 中に Zr が固溶した状態と、固溶しきれない分が $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ の表面に ZrO_2 のままあるいは ZrO_2 と Li の固溶体 (Li_2ZrO_3) などの形で出現した状態とが共存して出現している状態を表している。

【0025】

(6) $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ に Nb が添加された正極活物質 Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ と Nb_2O_3 を、 Li と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})$ と Nb とのモル比が $1.07 : 0.93 : 0.01$ ($\text{Li} : (\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}) : \text{Nb} = 1.07 : 0.93 : 0.01$) となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて 900°C で 20 時間焼成し、平均粒子径が $11.8\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物に Nb が添加されたものを得た。これを正極活物質 ζ とした。

$\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物にNbが添加されたものを得た。これを正極活物質 ζ とした。

【0026】

なお、この場合のNbの添加は、 $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ 中にNbが固溶した状態と、固溶しきれない分が $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ の表面に Nb_2O_3 のままあるいは Nb_2O_3 とLiの固溶体(LiNbO_3)などの形で出現した状態とが共存して出現している状態を表している。

【0027】

(7) $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ にZrとNbが添加された正極活物質 Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ と ZrO_2 と Nb_2O_3 を、Liと $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})$ とZrとNbとのモル比が $1.07:0.93:0.005:0.005$ ($\text{Li}:(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}):\text{Zr}:\text{Nb}=1.07:0.93:0.005:0.005$)となるように混合した。ついで、この混合物を空気雰囲気中にて900で20時間焼成し、平均粒子径が $12.0\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物にZrとNbとが添加されたものを得た。これを正極活物質 η とした。

【0028】

なお、この場合のZrとNbの添加は、 $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ 中にZrとNbが固溶した状態と、固溶しきれない分が $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ の表面に ZrO_2 および Nb_2O_3 のまま、あるいは ZrO_2 および Nb_2O_3 とLiの固溶体(Li_2ZrO_3 , LiNbO_3)などの形で出現した状態とが共存して出現している状態を表している。

【0029】

2. 正極板

以上のようにして得た正極活物質 $\alpha \sim \eta$ と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、質量比で90:5:5となるように、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加して混練し、正極スラリーを作製した。作製した正極スラリーを正極芯体11aとしてのアルミニウム箔の上に塗布した後、乾燥させて正極活物質層11bを形成した。その後、圧延ロールを用いて所定の充填密度になるまで圧延し、所定寸法に切断した後、正極集電タブ11cを取り付けて正極板11(a, b, c, d, e, f, g)をそれぞれ作製した。ここで、正極活物質 α を用いて作製した正極板11を正極板aとした。同様に、正極活物質 β を用いたものを正極板bとし、正極活物質 γ を用いたものを正極板cとし、正極活物質 δ を用いたものを正極板dとした。また、正極活物質 ε を用いたものを正極板eとし、正極活物質 ζ を用いたものを正極板fとし、正極活物質 η を用いたものを正極板gとした。

【0030】

3. 負極板

負極活物質としてリチウム(Li)金属を用い、このLi金属板に負極集電タブ12cを取り付けて負極板12を作製した。

【0031】

4. 非水電解質二次電池

(1) 実施例1

ついで、上述のように作製した各正極板11(a~g)と、上述のようにして作製した負極板12とをそれぞれ用い、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータ13を介在させて積層した後、渦巻状にそれぞれ巻回して渦巻状電極群とした。ついで、これらの渦巻状電極群を上部外周に絞り加工を施して絞り部14aを形成した円筒状の金属製外装缶14に挿入した。その後、負極板12から延出する負極集電タブ12cを金属製外装缶14の内底面に溶接した。一方、正極板11から延出する正極集電タブ11cを、封口体15の正極蓋15bの底面に溶接し、封口体15の外周部にリング状の絶縁ガasket 16を配置した。なお、正極蓋15bの上部にはキャップ状の正極端子15aが

10

20

30

40

50

配設されていて、このキャップ状の正極端子 15 a 内には正極蓋 15 b の中心部に形成された排気孔 15 c を封止する弁板 15 d とこれを押圧するスプリング 15 e からなる弁体が配設されている。

【0032】

ついで、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とが体積比で 3 : 7 となるように混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解した非水電解液を用意した後、この非水電解液を金属製外装缶 14 内に注入した。この後、金属製外装缶 14 の上部外周に形成された絞り部 14 a の上に、外周部にリング状の絶縁ガasket 16 が配置された封口体 15 を配置した後、金属製外装缶 14 の上端部 14 b を封口体 15 側にかしめて封口した。これにより、高さが 65 mm で、直径が 18 mm で、設計容量が 30 mAh の円筒形非水電解質二次電池 10（A ~ G）をそれぞれ作製した。なお、正極板 a を用いたものを電池 A とし、正極板 b を用いたものを電池 B とし、正極板 c を用いたものを電池 C とし、正極板 d を用いたものを電池 D とした。また、正極板 e を用いたものを電池 E とし、正極板 f を用いたものを電池 F とし、正極板 g を用いたものを電池 G とした。

10

【0033】

（I - V 特性試験）

ついで、上述のように作製した非水電解質二次電池 A ~ G を用いて、以下のようにして I V 抵抗を測定した。この場合、 1 It （It は定格容量（mA）/ 1 h（時間）で表される数値）で SOC（State of Charge : 充電深度）の 50 % まで充電した後、SOC の 50 % を中心として $1/3 \text{ It}$ 、 1 It 、 3 It 、及び 5 It で 10 秒間充電と 10 秒間放電とをそれぞれ行い、それぞれの場合（充電側および放電側）における 10 秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、その傾きを I V 抵抗（充電時 I V 抵抗および放電時 I V 抵抗）として求めると、下記の表 1 に示すような結果が得られた。なお、定格容量（mA）は、 $1/3 \text{ It}$ と $1/9 \text{ It}$ の 2 段階の電流値で正極電位がリチウム基準で 4.3 V になるまで充電した後、リチウム基準で 2.5 V になるまで $1/3 \text{ It}$ の電流値で放電したときの容量を表す。

20

【表 1】

電池 種類	正 極 の 内 容			I V 抵抗	
	Li遷移金属酸化物	Li遷移金属酸化物への添加元素	Li遷移金属酸化物に対する添加量	放電時 (Ω)	充電時 (Ω)
A	$\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$	無添加	0	1.05	1.10
B	$\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$	Zr	2.0 モル%	1.16	1.39
C	$\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$	Nb	2.0 モル%	1.00	1.06
D	$\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$	Zr Nb	1.0 モル% 1.0 モル%	0.95	1.03
E	$\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$	Zr	1.0 モル%	0.79	0.76
F	$\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$	Nb	1.0 モル%	0.80	0.72
G	$\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$	Zr Nb	0.5 モル% 0.5 モル%	0.74	0.68

30

40

50

【0034】

上記表1の結果から明らかなように、Zrがリチウム遷移金属酸化物($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$)に対して2.0モル%添加された正極活物質 β を用いた電池Bは、リチウム遷移金属酸化物($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$)のみからなる正極活物質 α を用いた電池AよりもI/V抵抗が高いことが分かる。即ち、電池Bにおいては、出力・回生特性が低下することとなる。

【0035】

一方、Nbがリチウム遷移金属酸化物($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$)に対して2.0モル%添加された正極活物質 γ を用いた電池Cは、リチウム遷移金属酸化物($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$)のみからなる正極活物質 α を用いた電池AよりもI/V抵抗が低いことが分かる。即ち、電池Cにおいては、電池Aよりも出力・回生特性が向上することとなる。

【0036】

これらに対して、ZrおよびNbがリチウム遷移金属酸化物($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$)に対してそれぞれ1.0モル%ずつ添加された正極活物質 δ を用いた電池Dは、Nbがリチウム遷移金属酸化物($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$)に対して2.0モル%添加された正極活物質 γ を用いた電池CよりもI/V抵抗が低下していることが分かる。即ち、電池Dにおいては、それぞれ単独でZr、Nbを添加した場合よりも出力・回生特性が向上することとなる。

【0037】

ここで、 $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ と表されるリチウム遷移金属酸化物にZr、Nb、ZrおよびNbを添加した正極活物質を用いた電池B、C、Dと、 $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ と表されるリチウム遷移金属酸化物にZr、Nb、ZrおよびNbを添加した正極活物質を用いた電池E、F、Gとを比較すると、電池E、F、Gの方が出力・回生特性が向上していることが分かる。これは、Li組成が増加することにより、Li層へのNiの混入量が減少するためにLiの拡散が容易になり、出力・回生特性が向上するためと考えられる。

【0038】

(2) 実施例2

平均粒子径が $12.4\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物にZrが添加(リチウム遷移金属酸化物に対する添加量は0.5モル%のもの)された正極活物質 θ を用意した。また、平均粒子径が $12.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物にNbが添加(リチウム遷移金属酸化物に対する添加量は0.5モル%のもの)された正極活物質 ι を用意した。

【0039】

ついで、用意した正極活物質 θ 、 ι と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、質量比で92:5:3となるように、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加して混練し、正極スラリーを作製した。作製した正極スラリーを用いて、上述と同様に正極板h(正極活物質 θ を用いたもの)、正極板i(正極活物質 ι を用いたもの)をそれぞれ作製した。

【0040】

一方、負極活物質としての黒鉛と、結着剤としてのポリアミク酸溶液とを混練して負極スラリー(負極活物質:結着剤の固形分の質量比は97:3)を作製した。ついで、この負極スラリーを負極芯体としての銅箔に塗布し、乾燥させた。その後、圧延ローラーを用いて所定の充填密度になるまで圧延した後、不活性雰囲気中で300~400の温度で10分間の熱処理を行なった。この熱処理によりポリアミク酸はポリイミドに変化する。ついで、所定の寸法に切断した後負極集電タブ12cを取り付けて負極板12を作製した。

【0041】

10

20

30

40

50

ついで、上述のように作製した各正極板 h 、 i および g と、上述のようにして作製した負極板 12 とをそれぞれ用い、これらの間にポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ 13 を介在させて積層した後、渦巻状にそれぞれ巻回して渦巻状電極群とした。ついで、これらの渦巻状電極群を用いて、上述と同様にして、高さが 65 mm で、直径が 18 mm で、設計容量が 800 mAh の円筒形非水電解質二次電池 10 (H ~ J) をそれぞれ作製した。

【0042】

なお、電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とが体積比で 3 : 7 となるように混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットル溶解した非水電解液に、ビニレンカーボネートを 1 質量 %、リチウム - ビス (オキサラト) ボレート ($\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$) を 0.1 M 添加したものをを用いた。そして、正極板 h を用いたものを電池 H とし、正極板 i を用いたものを電池 I とし、正極板 g を用いたものを電池 J とした。

10

【0043】

ついで、上述と同様にして I V 抵抗 (初期の充電時 I V 抵抗および初期の放電時 I V 抵抗) を求めると、下記の表 2 に示すような結果が得られた。この場合、各電池 H、I、J の充電は、1000 mA の定電流で電池電圧が 4.1 V に達するまで充電し、4.1 V の定電圧で電流値が 50 mA になるまで充電した。また、放電は 333 mA の定電流で電池電圧が 3.0 V に達するまで放電した。また、充電深度が 50 % の各電池 H、I、J を 70 の恒温槽に 42 日間保存した後、1000 mA の定電流で電池電圧が 4.1 V に達するまで充電し、4.1 V の定電圧で電流値が 50 mA になるまで充電し、333 mA の定電流で電池電圧が 3.0 V に達するまで放電させて、保存後の I V 抵抗 (保存後の充電時 I V 抵抗および保存後の放電時 I V 抵抗) を求めた。その結果を下記の表 2 に示す。

20

【表 2】

電池 種類	正 極 の 内 容		初期 I V 抵抗		保存後 I V 抵抗	
	Li 遷移金属酸化物への添加元素	Li 遷移金属酸化物に対する添加量	放電時 (mΩ)	充電時 (mΩ)	放電時 (mΩ)	充電時 (mΩ)
H	Zr	0.5 モル%	37.5	36.1	40.4	38.5
I	Nb	0.5 モル%	37.4	36.1	41.6	39.8
J	Zr Nb	0.5 モル% 0.5 モル%	37.1	35.8	38.2	36.6

30

【0044】

上記表 2 の結果から明らかなように、Li 遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$) に Zr や、Nb や、Zr と Nb の両方を添加した正極活物質を用い、かつ非水電解液にリチウム - ビス (オキサラト) ボレート ($\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$) を添加することにより、初期および高温保存後の I V 抵抗が低下した電池が得られることが分かる。これは、Zr と Nb が存在することによる抵抗低減効果に加えて、リチウム - ビス (オキサラト) ボレートの高温保存時の抵抗上昇抑制効果との相乗効果によるものと考えられる。なお、その詳細な理由は不明であるが、リチウム - ビス (オキサラト) ボレートが高温時に生成するフッ酸による正極劣化を抑制し、さらに Zr と Nb が共に存在する場合はそれぞれが単独で存在するよりも正極の表面劣化に対する耐性が高く、相乗効果で初期および高温保存後の抵抗が低い電池となると考えられる。

40

【産業上の利用可能性】

【0045】

50

なお、上述した実施の形態においては、リチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$) に添加する I V a 属元素として Z r を用いる例について説明したが、リチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$) に添加する I V a 属元素としては、Z r 以外に T i , H f など添加するようにしてもよい。また、上述した実施の形態においては、リチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$) に添加する V a 属元素として N b を用いる例について説明したが、リチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$) に添加する V a 属元素としては、N b 以外に V , T a など添加するようにしてもよい。

10

【0046】

また、上述した実施の形態においては、リチウム遷移金属酸化物として $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ を用いる例について説明したが、 $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ 以外のリチウム遷移金属酸化物としては、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.15$ 、 $0.1 < y < 0.6$ 、 $0 < z < 0.5$) と表されるリチウム遷移金属酸化物であれば、上述した場合とほぼ同様な結果が期待できる。

【0047】

さらに、上述した実施の形態においては、 $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.98}\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.93}\text{O}_2$ を合成する際の出発材料として、 Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ と Z r O₂ と N b₂O₃ を用いているが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えば、L i の原料として L i O H , Li_2CO_3 などを用いてもよく、N i C o M n の原料として、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ などを用いてもよく、Z r の原料として、Z r (O H)₄ などを用いてもよく、N b の原料として、N b O₂ などを用いてもよい。

20

さらにまた、上述した実施の形態においては、リチウムの吸蔵・放出可能な負極活物質として、L i 金属を用いる例について説明したが、L i 金属以外としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、炭素繊維等の炭素材料、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - 鉛合金、リチウム - 錫合金等のリチウム合金、酸化錫、酸化チタン等の金属酸化物を用いてもよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の非水電解質二次電池を模式的に示す断面図である。

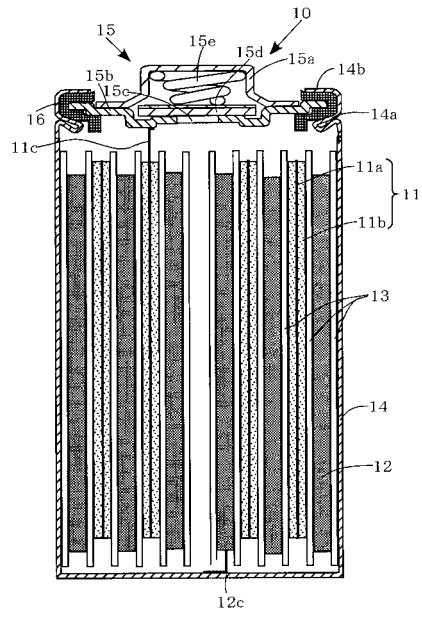
【符号の説明】

【0049】

10 ... 非水電解質二次電池、11 ... 正極板、11 a ... 正極芯体、11 b ... 正極合剤層、11 c ... 正極集電タブ、12 ... 負極板、12 c ... 負極集電タブ、13 ... セパレータ、14 ... 金属製外装缶、14 a ... 絞り部、15 ... 封口体、15 a ... 正極端子、15 b ... 正極蓋、15 c ... 排気孔、15 d ... 弁板、15 e ... スプリング、16 ... 絶縁ガスケット

40

【 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 中西 直哉
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 能間 俊之
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 南 圭 亮
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 AJ02 AK03 AL07 AL12 AM03 AM07 BJ02 BJ14 DJ16 DJ17
EJ12 HJ02
5H050 AA02 BA16 BA17 CA08 CA09 CB08 CB12 EA08 EA23 EA24
FA05 FA19 HA02