

(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2005-302510**(P2005-302510A)**

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 10/40	H O 1 M 10/40	Z	5 H O 2 9
H O 1 M 4/02	H O 1 M 4/02	C	5 H O 5 0
H O 1 M 4/58	H O 1 M 4/02	D	
	H O 1 M 4/58		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-116673 (P2004-116673)	(71) 出願人	899000013
(22) 出願日	平成16年4月12日 (2004. 4. 12)		財団法人理工学振興会
			東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のリチウムイオン二次電池では好ましくないとされている高充放電率、特に高放電率の用途においても、比較的大きな電気容量を維持し、また繰り返し使用可能であるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウムイオン二次電池は、負極が表面に金属化合物薄膜を被覆してなる負極材料を有し、且つ正極が部分置換型スピネルマンガン酸化物の正極材料を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極が表面に金属化合物薄膜を被覆してなる負極材料を有し、且つ正極が部分置換型スピネルマンガン酸化物の正極材料を有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

5 C よりも大きい充電又は放電率で使用されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記負極材料が炭素系負極材料であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム LiCoO_2 などのリチウムを放出できる陽極材料と、炭素などのリチウムを挿入脱離できる負極材料と、過塩素酸リチウムなどの電解液を組み合わせで作成されるもので、高いエネルギー密度を有するという特徴を有する。

【0003】

現在、リチウムイオン二次電池用負極としては、黒鉛あるいは難黒鉛性炭素（ハードカーボン）が実用されている。

【0004】

炭素材料をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いる場合、対極のリチウムに対し作動電位が低くクーロン効率が高い利点があるが、炭素層間上でのリチウムの拡散が容易でなく、例えば 0.5 C といった比較的大きい充電又は放電率で電池を使用すると、サイクル劣化につながる構造破壊があることが指摘されている。また、汎用されている天然黒鉛の場合、エネルギー容量も 300mAh/g 程度の値しか得られていない。

【0005】

従って、炭素負極の高充放電率特性向上、エネルギー容量増大、サイクル性向上等が求められていた。特許文献 1～7 のような従来技術では、リチウムイオン二次電池用負極について各種の工夫が提案されていたが、まだその特性は十分でなかった。この問題を解決するために、本発明の発明者等は、表面に金属化合物薄膜を被覆してなる負極材料を提案した（特許文献 8）。表面に金属化合物薄膜を被覆してなるこの負極材料によれば、リチウムイオン二次電池の充放電に伴うリチウムの挿入・脱離を繰り返すことによる負極材料の構造破壊を抑制することができる。特にこの特許文献 8 の図 3 では、0.2 C～1.0 C の放電において、表面に金属化合物薄膜を被覆してなる負極材料が、100 回の充放電サイクルで放電容量を比較的維持することが示されている。

【0006】

これは、炭素材料のような負極材料の表面に薄い金属酸化物被膜を形成することで、例えば炭素層端面の一部をより大きく開口し充放電によるリチウムの挿入脱離を容易にし、また充放電サイクル時の層間の膨張収縮による構造破壊を抑制していることによると考えられる。

【0007】

また、リチウムイオン二次電池のための正極材料としては、リチウムコバルト酸化物系の材料が使用されてきた。しかしながらここで使用されるコバルトは埋蔵量が限られており、また高価であることから、代替的な正極材料が求められていた。

【0008】

新しい正極材料として現在注目を浴びているのは、スピネル型リチウムマンガン酸化物

10

20

30

40

50

である。このスピネル型リチウムマンガ氧化物系正極材料は、単位重量／体積当たりのエネルギー密度が小さいという欠点を有するものの、原料のマンガがコバルトと比較して安価であり、また供給も安定しているという利点を有する。

【 0 0 0 9 】

リチウムイオン二次電池は産業的に非常に重要なものであるので、その正極材料、負極材料等について様々な研究がなされてきた。しかしながらリチウムイオン二次電池は高充放電率、特に高放電率で用いる用途には適当ではなく、そのような用途で用いると永続的な放電容量の低下などの問題があることが知られている。従って高放充電の用途、例えばハイブリッド型電気自動車や高放電率を必要とする小型携帯用電気機器のための電源としての用途においては、ニッケル - カドミウム電池、ニッケル - 水素電池のような他の二次電池を考慮することが一般的であった。

10

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開2001-23638号公報

【特許文献 2】特開2000-357506号公報

【特許文献 3】特開2000-264614号公報

【特許文献 4】特開2000-90928号公報

【特許文献 5】特開平10-214615号公報

【特許文献 6】特開平11-40158号公報

【特許文献 7】特開2000-260428号公報

【特許文献 8】特開2002-352801号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

従来のリチウムイオン二次電池では好ましくないとされている高充放電率、特に高放電率の用途においても、比較的大きい電気容量を維持し、また繰り返し使用可能であるリチウムイオン二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記目的を達成するために鋭意検討し、下記によって上記目的を達成できることを見出したものである。

30

【 0 0 1 3 】

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極が表面に金属化合物薄膜を被覆してなる負極材料、特に炭素系負極材料を有し、且つ正極が部分置換型スピネルマンガ氧化物の正極材料を有する。

【 0 0 1 4 】

本発明の発明者は、表面に金属化合物薄膜を被覆してなる負極材料が、高放電又は充電率で使用されるリチウムイオン二次電池の負極材料として好ましいことを見出した。よってこれに基づいて、この負極材料を、三次元構造を有してリチウムイオンの拡散を促進しやすい部分置換型スピネルマンガ氧化物と組み合わせて、従来のリチウムイオン二次電池では実質的に達成できなかった高充放電率を達成するリチウムイオン二次電池を提供している。

40

【 0 0 1 5 】

よって本発明のリチウムイオン二次電池は、非常に大きい充放電率、特に放電率においても、比較的大きい電気容量を維持し、また繰り返し使用可能である。更に、本発明のリチウムイオン二次電池は、高放電率で使用した後で低放電率で使用したときにも、比較的大きい電気容量を維持する。

【 0 0 1 6 】

この本発明のリチウムイオン二次電池の1つの態様では、例えば1回の充電又は放電の間に少なくとも1分間、特に少なくとも5分間、より特に少なくとも10分間、更により特に充電又は放電の間全てにわたって、5Cよりも大きい充電又は放電率、特に放電率で

50

使用される。

【0017】

ここで、単位「C」は、充放電率を示す単位であり、活物質が本来持っている容量の充放電を1時間で行う放電（充電）を、1Cとして示すものである。従って例えば300mAhの容量の電池について、5時間で完全充電から完全放電まで放電させる電流電流値（60mA）を用いて放電させる場合には、1/5C、すなわち0.2Cとなる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、従来のリチウムイオン二次電池では実質的に達成できなかった高充放電率を達成するリチウムイオン二次電池が提供される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

〔負極材料〕

本発明のリチウムイオン二次電池で用いられる負極材料は、リチウムイオンを挿入脱離することができる任意の材料の表面に金属化合物薄膜が被覆されたものである。リチウムイオンを挿入脱離することができる材料としては、典型的にグラファイト、難黒鉛性炭素（ハードカーボン）その他の炭素材料を挙げることができる。

【0020】

また、リチウムイオンを挿入脱離することができる材料としては、バナジウム系酸化物、例えば MnV_2O_6 などを挙げることにもできる。 MnV_2O_6 は本発明の発明者等がリチウムイオン二次電池用負極材料として好適であることを見出したものであり、その物質及び製法自体は公知である。 MnV_2O_6 は、炭素とくらべて、エネルギー容量が600~700mAh/gと大きく、さらに炭素よりも密度が大きいので体積当たりのエネルギー容量密度はより高いという特徴とともに、酸化物であるので炭素と比べて有機電解質との反応性が低く、温度上昇、爆発などの危険性が少ないという特徴を有するものである。

20

【0021】

薄膜を形成する金属化合物としては、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、亜鉛、鉄、ケイ素などの金属の化合物が広く適用できる。金属化合物としてはリチウムイオン二次電池の使用条件で安定な化合物であればよく、例えば酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物、酸炭化物、酸窒炭化物等、特に酸化物を挙げることができ、ジルコニウム酸化物が好適である。用いる金属あるいは金属化合物の種類は負極材料に応じて適宜選択すればよい。

30

【0022】

この金属化合物薄膜はその膜厚が2~500nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは2~100nm、更には5~50nm、特に5~20nmの範囲内が好適である。金属化合物薄膜は負極材料の表面を完全に覆う必要はない。金属化合物薄膜の膜厚が2nmより薄いと、薄膜として形成することが困難であり、負極材料の特性の向上の効果が小さく、一方金属化合物薄膜の膜厚が500nmより厚いと負極材料の特性を阻害する恐れが高くなるので好ましくない。

【0023】

リチウムイオン二次電池用負極材料は、通常、粉末状で用いられるが、その粒径は従来と同様でよい。限定するわけではないが、典型的には、0.1~50 μm 、特に0.5~30 μm の範囲内である。

40

【0024】

リチウムイオン二次電池用負極材料を金属酸化物薄膜で被覆する方法は、特に限定されず、金属アルコキシド処理法、ゾルゲル法、CVD法、PVD法（スパッタリングその他）、めっき法などでもよい。

【0025】

金属アルコキシド処理を用いる場合、リチウムイオン二次電池用負極材料の表面に金属アルコキシドを付着させ、しかる後加熱分解してリチウムイオン二次電池用負極材料の表面を金属酸化物薄膜で被覆することができる。より具体的には、金属アルコキシド処理で

50

は、リチウムイオン二次電池用負極材料を金属アルコキシド溶液に浸漬し、引き上げてリチウムイオン二次電池用負極材料の表面に金属アルコキシド（溶液）を付着させた後、熱処理（熱分解）して金属アルコキシドの有機分を除去することが効果的である。

【0026】

金属アルコキシドとしてはジルコニウム、アルミニウム、チタン、亜鉛、鉄、ケイ素などの金属のアルコキシド、例えばエトキシド、メタキシド、プロポキシド、ブトキシドなどから適当に選択して用いることができる。金属アルコキシドは熱処理されると金属化合物、特に空气中で加熱すると金属酸化物の膜になると考えられるが、金属酸化物は一般的に絶縁体であるにもかかわらず、金属アルコキシド処理したリチウムイオン二次電池用負極材料では導電性の向上さえ観察された。これは、明確ではないが、上記の如くリチウム挿入脱離口が拡大し、他方で金属酸化物などの金属化合物膜はその膜厚が薄いので問題にならないことによると考えられる。

10

【0027】

実験によれば金属アルコキシド溶液の濃度はあまり関係しなかった。これは負極材料を金属アルコキシド溶液に浸漬し引き上げた後で、負極材料に付着した金属アルコキシドの濃度にあまり差がないためと思われる。複数回の処理を行えば別であるが、通常の1回の処理であれば溶液の濃度はあまり重要ではない。限定はされないが、一般的には2～30重量%濃度の溶液を用いればよい。用いる溶媒は限定されず、メチルピロリドンなどの代表的な溶媒を用いることができるが、例えばエタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコールを簡便に用いることができる。また、水と混合して用いてもよい。

20

【0028】

熱処理の温度は金属アルコキシドを熱分解して有機分を完全に除去できる温度が好ましい。熱分解温度は金属アルコキシドの種類にも依存する。例えばアルミニウムアルコキシドでは、200以上、一般的には200～500、より好ましくは200～300の範囲内が好ましいが、200未満の加熱でも一定の効果を得ることは可能である。熱処理は空气中で行えば十分であるが、理論的にはその他の酸化性ガスや不活性ガス中で行うことも可能である。

【0029】

金属アルコキシド処理法以外の金属化合物薄膜の形成方法は公知である。従って、公知の方法を利用して、負極材料に応じて金属化合物の種類、薄膜の厚さを適当に選択して、金属化合物薄膜を形成すればよい。

30

【0030】

このリチウムイオン二次電池用負極材料は、定法に従って、リチウムイオン二次電池用負極を製造するために使用することができる。一般的には、金属化合物薄膜被覆して得られた負極材料（活物質）をバインダー（例えば、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレンなど）、さらには導電剤（例えば、アセチレンブラック）と混合し、電極基材（例えば、銅板）上に成形して負極を作成する。

【0031】

[正極材料]

本発明に関して使用される正極材料は、部分置換型スピネルマンガン酸化物である。この材料についてはリチウムイオン二次電池の正極材料として多くの研究がなされている。

40

【0032】

部分置換型スピネルマンガンは、スピネル型マンガン酸化物のマンガンの一部を、マンガンよりも酸素との結合性が強い三価の他の金属、例えばコバルト、クロム、アルミニウム、ニッケルで置換して得られる正極材料（ $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （ $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ni}$ ））であり、結合がより安定化している。

【0033】

[その他]

本発明のリチウムイオン二次電池は任意の構成を有することができる。例えば本発明のリチウムイオン二次電池は、従来と同様な構造を有することができるであってよい。負極

50

、陽極、電解液、隔膜など適当な材料を選択してリチウムイオン二次電池を作成することができる。

【実施例】

【0034】

（実施例1）

実施例1のリチウムイオン二次電池用で用いた表面修飾した炭素負極は、以下のように作成した。2-プロパノールに2.5mMのジルコニウムイソプロポキシドを溶解した後、ここに0.5gの天然黒鉛（平均粒径3.5 μ m）を入れ、超音波をあてながら約2時間攪拌した。その後ろ過し、残渣を110で真空乾燥した後、500で12時間にわたって空气中で加熱した。得られた酸化ジルコニウムで表面修飾された天然黒鉛を、バインダーとしてのフッ化ポリビニリデン（PVDF）及び導電助剤としてのアセチレンブラック（AB）と共に、1-メチル-2-ピロリディノン（NMP）に混合し、スリラー状にした後でドクターブレード法により銅箔上に膜状に整形し、有機成分を揮発させて薄膜とした。炭素活物質の面積当りの密度は約1.0mg/cm²であった。

10

【0035】

一方、正極の部分置換型スピネル $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ は、 Li_2CO_3 と $\text{Co}(\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と Mn_2O_3 とを所定の比で混合した後、固相反応法により、750まで空气中で加熱して得た。得られた $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ の活物質は、AB導電助剤（20重量%）及びPVDFバインダー（10重量%）と混合した（従って、活物質：AB：PVDF = 7：2：1重量比）。

20

【0036】

正極と負極は、アルゴンを循環させたグローブボックス中において、有機電解液（エチレンカーボネート（EC）/ジエチルカーボネート（DEC）= 1：1混合溶媒中に1Mの LiClO_4 を溶解させたもの）と二極式セルを組んだ。尚、この二極式セルを組む前に、ジルコニアで表面修飾した炭素負極は、リチウムを対極として0.2Cの比較的小さな電流密度で1回のみ2.5Vと0.01Vの間で充放電サイクルを行った。電池式は $\text{Zr-C} / 1\text{M LiClO}_4 \text{ in EC/DEC} / \text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ となる（Zr-C：ジルコニアで表面修飾した炭素）。

【0037】

（比較例1）

ジルコニアによって天然黒鉛の表面修飾をしなかったことを除いて、実施例1と同様にして二極式セルを組んだ。電池式は、 $\text{C} / 1\text{M LiClO}_4 \text{ in EC/DEC} / \text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ となる。

30

【0038】

[評価]

実施例1及び比較例1の電池について、第一回目の充放電は放電終止電圧を4.2Vと3.2Vに設定し、0.2Cの放電率で定電流法により行った。その後、1Cから5Cまでの種々の電流密度で、4.3Vと3.2V（VSLi/Li⁺）の間の充放電サイクルを定電流法により行った。尚、表面修飾された酸化ジルコニウムは、TEM観察の結果、ナノオーダーの厚みで天然黒鉛のエッジ面（リチウムイオンの挿入・脱離が行われる面）を部分的に覆っていることが判った。また正極の $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ はスピネルの単相であることがX線回折により明らかになった。

40

【0039】

図1では、負極に表面修飾した天然黒鉛を用いた本発明のリチウムイオン二次電池（実施例1）の電池特性、及び負極に単なる天然黒鉛を用いた従来のリチウムイオン二次電池（比較例1）の電池特性を比較している。ここでは、いずれも正極に同じ組成の $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を用いている。実施例1の電池は初期放電容量が約100mAh/gであった。一方、比較例1の電池の場合は、放電初期容量が約90mAh/gであり、容量が10%程度小さく、また15回目の充放電サイクルでは容量劣化も大きくなることが観測された。

【0040】

50

図2は、実施例1及び比較例1の電池について、電流密度を変えてサイクル特性を観測した結果を示す。実施例1のリチウムイオン二次電池では、比較例1のリチウムイオン二次電池に比べて充放電サイクルによる容量劣化が少なく、5Cでも充放電が実質的に可能であり、5Cでの充放電後に始めの1C充放電に戻すと、もとの1Cでの容量が復活して得られることが判る。一方、比較例1のリチウムイオン二次電池は、サイクルによる充放電容量の減少が大きく、特に高放電率の5Cの場合には容量が著しく低下することが明らかとなった。

【0041】

以上のことから、炭素表面を酸化物の薄膜で修飾した高出力特性を有する負極と、部分置換型スピネル酸化物正極と組み合わせると、5C充放電が可能な高出力型リチウムイオン電池となることが明らかである。このような高出力を安定して確保するためには、初回の充放電が0.5C以下、特に0.2C程度の低放電率で行うことが推奨される。

10

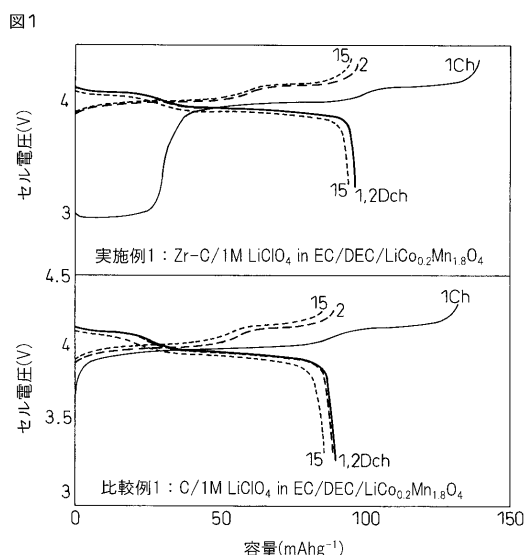
【図面の簡単な説明】

【0042】

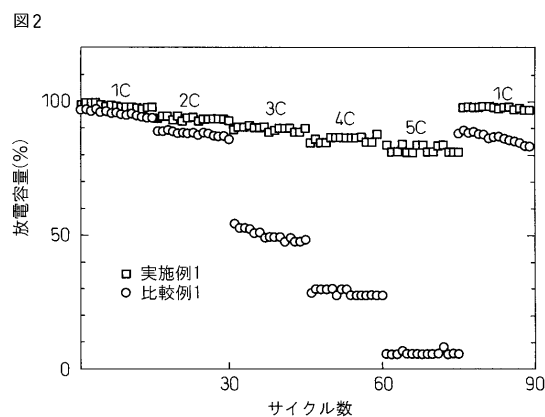
【図1】図1は、実施例1と比較例2のリチウムイオン二次電池の放電曲線を示す図である。

【図2】図2は、実施例1と比較例1のリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 脇原 将孝

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 CJ22

5H050 AA08 BA17 CA09 CB01 CB07 GA22 HA16