

(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2010-146964

(P2010-146964A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 C	5 H 0 2 4
HO 1 M 4/50 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 1	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-325861 (P2008-325861)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成20年12月22日 (2008.12.22)		パナソニック株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100072431
			弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一
		(72) 発明者	森垣 健一
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		Fターム(参考)	5H024 AA03 AA12 CC03 FF15 FF16
			FF17 FF18 FF19 HH01
			5H050 AA02 AA05 AA06 AA10 AA12
			AA19 BA06 CA05 CB12 FA02
			HA01

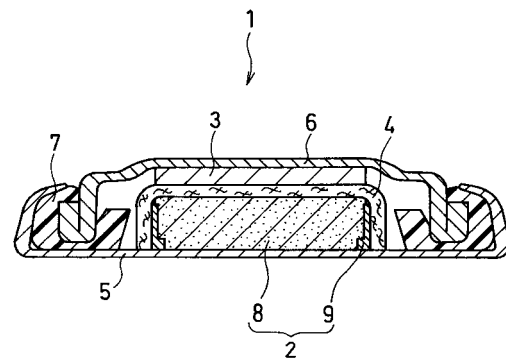
(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】大電流放電特性、特に低温での大電流パルス放電特性、および高温保存特性に優れた、低コストのリチウム電池を提供する。

【解決手段】正極活物質を含む正極、負極活物質として金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含む負極、および非水電解質を備えるリチウム電池において、正極活物質は、0.05～0.3重量%のホウ素および0.05～2重量%のアルカリ土類金属を含む γ ・ β 型二酸化マンガンである。アルカリ土類金属はマグネシウムが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極、負極活物質として金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含む負極、ならびに非水電解質を備えるリチウム電池であって、

前記正極活物質は、0.05～0.3重量%のホウ素および0.05～2重量%のアルカリ土類金属を含む γ ・ β 型二酸化マンガンであることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】

前記アルカリ土類金属はマグネシウムである請求項 1 記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウム電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、リチウム電池に用いられる正極活物質の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、支持塩の水溶液を電解質として用いる従来の水溶液系電池に比べて、作動電圧およびエネルギー密度が高く、小型化・軽量化が容易である。さらに、リチウム電池は、水溶液系電池に比べて、自己放電が起こり難く、長期信頼性に優れている。このため、リチウム電池は、小型電子機器の主電源、バックアップ用電源など、さまざまな用途に使用されている。

20

【0003】

リチウム電池は、負極活物質として金属リチウムまたはリチウム合金を含む負極、正極活物質として二酸化マンガンなどの金属酸化物を含む正極、および非水電解質を備える。非水電解質は、一般に、非水溶媒および非水溶媒に溶解する支持塩からなる。非水溶媒には、たとえば、プロピレンカーボネート（PC）および γ -ブチロラクトン（GBL）のような高誘電率の溶媒、1,2-ジメトキシエタン（DME）および3-メチルテトラヒドロフラン（Me-THF）のような低沸点および低粘度の溶媒が用いられる。支持塩には、たとえば、過塩素酸リチウム（LiClO₄）および4フッ化硼酸リチウム（LiBF₄）のようなリチウム塩が用いられる。

【0004】

30

ところで、小型電子機器などの主電源に用いられる電池では、間欠的な大電流パルス放電特性に優れていることが要求される。また、小型電子機器は、高温環境下に曝される頻度が比較的高い。しかしながら、正極活物質に二酸化マンガンを用いるリチウム電池では、高温保存後に間欠的な大電流パルス放電を長時間実施すると、電池の内部抵抗が急激に増大し、放電容量が大幅に減少する場合がある。したがって、正極活物質に二酸化マンガンを用いるリチウム電池を小型電子機器の主電源として用いる場合、高温保存後における大電流パルス放電特性を改善する必要がある。

【0005】

リチウム電池の正極活物質について、様々に提案されている。たとえば、特許文献 1 では、二酸化マンガンの非水電解質との副反応を抑制するため、マンガンの一部を他の元素で置換し、比表面積を1～8 m²/gとした λ ・ β 型二酸化マンガンに用いることが提案されている。マンガンを置換される他の元素は、13～15族の非金属元素および半金属元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ならびにマンガン以外の金属元素よりなる群から選ばれる1種または2種以上である。

40

【0006】

上記 λ ・ β 型二酸化マンガンは、焼成工程、酸洗浄工程、および再焼成工程を経て製造される。焼成工程では、二酸化マンガンと、リチウム塩と、他の元素を含有する化合物とを550～950℃で5～20時間焼成し、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を合成する。酸洗浄工程では、酸洗浄により、スピネル型リチウムマンガン複合化合物からリチウムを除去する。この工程では、スピネル型リチウムマンガン複合化合物中のリチウム

50

含有量を0.2～1質量％に調整する。この調整には、pH2程度の強酸を使用する必要があるため、安全性を確保することが難しい。再焼成工程では、焼成時間は2～10時間である。このように、上記 λ ・ β 型二酸化マンガンの製造工程は複雑であり、製造に長時間を要し、製造時の安全性が低く、製造コストが高い。

【0007】

また、特許文献2では、マンガンの電解液への溶解を抑制するため、0.1～2重量％のホウ素、および0.02～2重量％のリンを含む二酸化マンガンを正極活物質に用いることが提案されている。電池を70℃の高温環境下で保存する場合でも、マンガンの電解液への溶出が抑制される。しかし、電池の放電特性、特に低温での大電流放電特性が低下する。

10

【0008】

特許文献3では、二次電池における充放電サイクル特性の改良および自己放電の抑制を目的として、ホウ素含有リチウムとマンガンとの複合酸化物を、二次電池の正極活物質に用いることが提案されている。しかし、高温保存時におけるガス発生を十分に抑制することができない。上記複合酸化物中のホウ素含有量が多くなると、放電容量および放電電圧が低下する。

【0009】

特許文献4では、放電容量の改善を目的として、特定のリチウム化合物と、特定元素の水酸化物、炭酸塩、および硝酸塩のうちのいずれかをと、二酸化マンガンに添加し、焼成して得られた正極活物質を用いることが提案されている。この正極活物質は構造的に安定であり、正極活物質利用率が向上する。しかし、高温保存特性および大電流放電特性は、依然として不十分である。

20

【0010】

高温保存特性を改善する方法としては、たとえば、特許文献5において、非水電解質を改良する方法が提案されている。具体的には、炭酸エステルとエーテルとの混合溶媒に、1,3-プロパンスルホンなどのスルホン誘導体を添加することが提案されている。しかし、スルホン誘導体の添加量が多くなると、大電流放電特性が低下する。

このように、正極活物質に二酸化マンガンを用いる従来のリチウム電池では、高温保存特性の改善、大電流放電特性の改善、およびコスト低減を同時に実現することは難しい。

【特許文献1】特開2005-100944号公報

30

【特許文献2】特開2003-217579号公報

【特許文献3】特開平9-115515号公報

【特許文献4】特開平9-139211号公報

【特許文献5】特開2005-216867号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、本発明は、上記従来の問題を解決するため、大電流放電特性および高温保存特性に優れた、低コストのリチウム電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0012】

すなわち、本発明は、正極活物質を含む正極、負極活物質として金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含む負極、ならびに非水電解質を備えるリチウム電池であって、前記正極活物質は、0.05～0.3重量％のホウ素および0.05～2重量％のアルカリ土類金属を含む γ ・ β 型二酸化マンガンであることを特徴とする。

前記アルカリ土類金属はマグネシウムであることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、特定の正極活物質を用いることにより、大電流放電特性および高温保存特性に優れた、低コストのリチウム電池を提供することができる。特に、低温環境下で

50

の大電流パルス放電に優れたリチウム電池が得られる。部分放電した電池を高温環境下で保存した場合でも、良好な放電特性が得られる。また、 $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンは容易に作製することができるため、製造コストの低減が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、正極活物質を含む正極、負極活物質として金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方を含む負極、ならびに非水電解質を備えるリチウム電池に関し、前記正極活物質は、0.05～0.3重量%のホウ素および0.05～2重量%のアルカリ土類金属を含む $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンである点に特徴を有する。

【0015】

上記正極活物質を用いることにより、優れた高温保存特性および放電特性（特に、大電流放電特性）が向上する。部分放電した電池を高温環境下で保存した後でも、優れた放電特性が得られる。また、低温環境下でも、優れた大電流パルス放電特性が得られる。さらに、 $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンは作製が容易であり、製造コストを低減できる。

【0016】

$\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンは、一般的に、電解二酸化マンガン（ γ 型）を350～450℃で加熱し、電解二酸化マンガンに含まれる構造水（または水酸基）を除去して得られる γ 型および β 型の中間体である。

電解二酸化マンガン（ γ 型）では、組立直後の電池において、放電電圧が高く、良好な初期放電特性（特に、大電流放電特性）が得られる。しかし、電解二酸化マンガン（ γ 型）は比較的多くの水（水酸基）を含むため、電池内に存在する水分量が多くなり、負極のリチウムがこの水と反応して、自己放電し、水素ガスが発生し、電池が急速に劣化する場合がある。電解二酸化マンガン（ γ 型）を450℃超で熱処理した二酸化マンガン（ β 型）は、含水量が少なくなるため、電池の保存特性が改善されるが、リチウムイオンが拡散しにくいいため、放電電圧が低下し、放電容量が減少する場合がある。

【0017】

$\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンでは、 γ 型二酸化マンガンおよび β 型二酸化マンガンの場合に生じる上記問題が解消されるが、以下のような問題が依然として残る。大電流放電（特に低温環境下での大電流パルス放電）時の分極を十分に低減することができない。高温保存（特に、部分放電した電池の高温保存）時において、非水電解質の溶媒の分解によるガス発生およびその分解に伴う正極の劣化により、電池特性が低下する場合がある。また、二酸化マンガンからマンガンが非水電解質中に溶出し、負極リチウム上にマンガンが析出する場合がある。すなわち、大電流放電特性および高温保存特性の改善という課題が依然として存在する。高温保存特性の改善には、二酸化マンガンの比表面積を小さくすることが考えられる。しかし、二酸化マンガンの比表面積が小さくなると、有効反応面積が小さくなり、放電時の分極が増大し、大電流放電特性が低下しやすい。

これに対して、本発明では、 $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンにホウ素およびアルカリ土類金属を少量添加することにより、大電流放電特性向上および高温保存特性向上を同時に実現することができる。

【0018】

二酸化マンガンにホウ素のみを少量添加して焼成する場合、二酸化マンガンの比表面積が増大するため、大電流放電特性が向上するが、高温保存特性は低下する。また、一般的に、二酸化マンガンにホウ素を添加すると、二酸化マンガン表面がホウ素により修飾されることが知られている。ホウ素添加量が多いと、二酸化マンガンの構造が破壊されることが知られている。

しかし、二酸化マンガンにホウ素とともにアルカリ土類金属を少量添加すると、高温保存特性の低下が抑制される。メカニズムは明らかではないが、ホウ素およびアルカリ土類金属を含む $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンは、ホウ素およびアルカリ土類金属の両方が無添加の $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンと、比表面積はほとんど変わらず、大電流放電特性を損なうことなく、高温保存特性を改善することができる。0.05～0.3重量%のホウ素および0

10

20

30

40

50

． 0.5～2重量%のアルカリ土類金属を含む γ ・ β 型二酸化マンガンの比表面積は、15～30 m²/g 程度である。

【0019】

本発明の γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素含有量は0.05～0.3重量%である。 γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素含有量が0.05重量%未満であると、ホウ素量が少ないため、ホウ素の添加による効果が十分に得られない。 γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素含有量が0.3重量%を超えると、放電特性が低下しやすい。 γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素含有量は、たとえば、ICP発光分光分析法などの元素分析により測定できる。

【0020】

γ ・ β 型二酸化マンガンのアルカリ土類金属を含むことにより、高温保存特性の低下が抑制される。アルカリ土類金属としては、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、またはRaが挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

部分放電後の大電流放電特性および高温保存特性が向上するため、これらのなかでも、Mgが好ましい。

【0021】

本発明の γ ・ β 型二酸化マンガンのアルカリ土類金属の含有量は0.05～2重量%である。 γ ・ β 型二酸化マンガンのアルカリ土類金属の含有量が0.05重量%未満であると、アルカリ土類金属の量が少ないため、アルカリ土類金属の添加による効果が十分に得られない。 γ ・ β 型二酸化マンガンのアルカリ土類金属の含有量が2重量%を超えると、アルカリ土類金属により二酸化マンガンの還元されやすくなるため、放電特性が低下する。 γ ・ β 型二酸化マンガンのアルカリ土類金属の含有量は、たとえば、ICP発光分光分析法などの元素分析により測定できる。

【0022】

ホウ素およびアルカリ土類金属を含有する γ ・ β 型二酸化マンガンは、たとえば、 γ 型の電解二酸化マンガんに、ホウ素化合物およびアルカリ土類金属化合物を混合し、この混合物を焼成することにより得られる。焼成時に、 γ 型二酸化マンガン中に含まれる構造水が除去される。

出発物質である γ 型二酸化マンガ人には、たとえば、電解二酸化マンガンまたは化学合成マンガンが用いられる。比表面積が比較的小さい二酸化マンガンを作製する場合は、化学合成二酸化マンガンよりも比表面積が小さい電解二酸化マンガンをを用いるのが好ましい。電解二酸化マンガンの平均粒子径（体積基準のメジアン径）は、好ましくは20～60 μ mである。

【0023】

ホウ素化合物としては、たとえば、酸化ホウ素、ホウ酸、またはメタホウ酸が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ホウ素化合物の添加量は、焼成後に得られる γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素含有量が0.05～0.3重量%の範囲となるように適宜調整すればよい。たとえば、電解二酸化マンガンと、ホウ素化合物と、アルカリ土類金属化合物との混合物100重量部あたりホウ素化合物を0.2重量部程度添加すればよい。

【0024】

アルカリ土類金属化合物としては、たとえば、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、または炭酸塩が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。アルカリ土類金属化合物の添加量は、焼成後に得られる γ ・ β 型二酸化マンガンのアルカリ土類金属化合物の含有量が0.05～2重量%の範囲となるように適宜調整すればよい。たとえば、電解二酸化マンガンと、ホウ素化合物と、アルカリ土類金属化合物との混合物100重量部あたりアルカリ土類金属化合物を1重量部程度添加すればよい。

【0025】

焼成温度は、好ましくは350～440℃である。350～440℃の間で焼成温度が

10

20

30

40

50

高いほど、 γ 型から β 型へ変化しやすい。焼成時間は、たとえば、4時間以上であり、好ましくは4～24時間である。焼成温度が350℃未満であると、 γ 型二酸化マンガンまたは γ 型を多く含む二酸化マンガンが得られ、二酸化マンガンの構造水が十分に除去されない場合がある。二酸化マンガンの水が十分に除去されない場合、電池内の水分量が多くなる。この水が負極のリチウムと反応し、水素ガスが発生するため、電池の膨れまたは変形が生じる場合がある。焼成温度が440℃を超えると、 β 型二酸化マンガンまたは β 型を多く含む二酸化マンガンが得られ、比表面積が大幅に減少し、放電容量が低下する。

【0026】

本発明の二酸化マンガンは、比較的低温で、かつ比較的短時間の焼成を一度だけ実施することにより得られる。このように、正極活物質の製造において、多くの工程および長い時間を必要とせず、製造コスト面で有利である。焼成温度を調整することにより、 γ 型から β 型への変化の程度を容易に制御できる。また、 λ ・ β 型二酸化マンガンの場合のように、強酸を用いる酸洗浄工程がないため、安全性の面でも有利である。

【0027】

以下、本発明のリチウム電池の一実施形態であるコイン型電池を、その概略縦断面図を示す図1を参照しながら説明する。

コイン型電池1は、正極ケース5および負極ケース6で構成させる電池ケース内に、正極活物質を含む正極2、負極活物質を含む負極3、および正極2と負極3との間に配されるセパレータ4、および非水電解質（図示しない）が収納されている。正極ケース5の開

口端部を、絶縁パッキング7を介して負極ケース6の周縁部にかしめつけることにより、電池1が密閉されている。

正極2は、正極合剤8および、正極合剤8の周囲に配される正極集電リング9からなる。

なお、本実施の形態では、正極集電体として正極集電リング9を使用するが、これに限定されない。正極集電リング9を使用せず、正極合剤8のみで正極を構成してもよい。

正極合剤8は、正極活物質、結着材、および導電材の混合物からなる。正極活物質には、ホウ素を0.05～0.3重量%、およびアルカリ土類金属を0.05～2重量%含む γ ・ β 型二酸化マンガンが用いられる。この正極活物質を用いることにより、電池の高温保存特性および放電特性の改善およびコスト低減が可能となる。

正極合剤100重量部中において正極活物質含有量は30～98重量部、結着材含有量は1～20重量部、および導電材含有量は1～50重量部であるのが好ましい。正極合剤8は、たとえば、正極活物質と、結着材と、導電材との混合物を加圧成形することにより得られる。本実施の形態では、結着材および導電材を用いるが、これらの材料は必要に応じて用いられよい。

【0028】

結着材としては、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびその変性体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素系樹脂、スチレンブタジエンゴム（SBR）、変性アクリロニトリルゴムエチレンーアクリル酸共重合体が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

導電材としては、たとえば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラ

導電材としては、たとえば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラ

ック、または人造黒鉛が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

正極集電リング9は、L字形の断面形状を有するリング状の正極集電体である。正極集電体には、たとえば、アルミニウムまたはステンレス鋼が用いられる。正極集電リング9は、成型された正極合剤8に装着してもよく、また、正極合剤8を成型する際に、一体形成してもよい。これ以外にも、従来から用いられている各種正極集電体を用いればよい。

【0031】

負極活物質には、金属リチウムおよびリチウム合金の少なくとも一方が用いられる。リチウム合金としては、リチウムと、アルミニウム、スズ、マグネシウム、インジウムおよびカルシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属との合金が用いられる。リチウム合金中のリチウム以外の金属元素の含有量は0.1～3重量%が好ましい。

負極3は、負極活物質層のみで構成されてもよく、負極活物質層上に負極集電体を配置して構成されていてもよい。負極集電体には、たとえば、銅またはステンレス鋼が用いられる。

【0032】

セパレータ4には、たとえば、ポリプロピレン製不織布、ポリフェニレンスルフィド製不織布、ならびにポリエチレンおよびポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂からなる微多孔性フィルムが用いられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかでも、耐高温性に優れたポリフェニレンスルフィドが好ましい。

【0033】

正極ケース5および負極ケース6の材料には、リチウム一次電池の分野で常用されるものを用いればよく、たとえば、ステンレス鋼が用いられる。

絶縁性パッキング7は、正極ケース5と負極ケース6とを絶縁し、かつ優れた密閉性を確保するために用いられる。絶縁性パッキング7の材料には、たとえば、ポリプロピレン(P P)、ポリフェニレンサルファイド(P P S)、ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)などの合成樹脂が用いられる。これらのなかでも、耐高温性、耐溶剤性、および成形性に優れたP P Sが好ましい。

【0034】

非水電解質は、非水溶媒、およびそれに溶解する支持塩からなる。非水溶媒は、当該分野で公知の溶媒を用いればよく、特に限定されない。非水溶媒としては、たとえば、支持塩の溶解性の観点から、プロピレンカーボネート(P C)、エチレンカーボネート(E C)、ブチレンカーボネート(B C)などの高誘電率溶媒が好ましい。E Cは融点が約40℃と高く、低温環境下でのイオン伝導度は低いため、低融点溶媒と混合して用いることが好ましい。低融点・低粘度の溶媒としては、たとえば1,2-ジメトキエタン(D M E)が挙げられる。低温環境下で高いイオン伝導度が得られるため、非水溶媒は、P CおよびD M Eを含むのが好ましい。

【0035】

また、非水溶媒は、上記のような高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート(D M C)、ジエチルカーボネート(D E C)、エチルメチルカーボネート(E M C)、1,3-ジオキソラン、および2-メチルテトラヒドロフランからなる群より選択される少なくとも1種との混合溶媒でもよい。さらには、非水溶媒は、高誘電率溶媒と、ガス発生を抑制する公知の添加剤との混合溶媒でもよい。その添加剤としては、1,3-プロパンスルホンなどの有機硫黄化合物、ビニレンカーボネートが挙げられる。

【0036】

支持塩としては、たとえば、ヘキサフルオロリン酸リチウム(L i P F₆)、過塩素酸リチウム(L i C l O₄)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(L i C F₃ S O₃)、リチウム・ビストリフルオロメチルスルホン酸イミド(L i N (S O₂ C F₃)₂)、リチウム・ビスペンタフルオロエチルスルホン酸イミド(L i N (S O₂ C₂ F₅)₂)が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。非水電解質中

の支持塩濃度は、好ましくは0.3～1.5モル/L、より好ましくは0.5～1モル/Lである。

【0037】

電池1は、たとえば、次のようにして製造される。まず、正極合剤8の周囲に正極集電リング9を装着し正極2を得る。これを正極ケース5の内底面に配置し、その上にセパレータ4を配置する。さらに、非水電解質を注液し、正極合剤8およびセパレータ4に非水電解質を含浸させる。一方、負極ケース6の中央の平坦部の内面に負極3を圧着する。次いで、負極ケース6の周縁部に絶縁パッキング7を装着した状態で、正極ケース5の開口部に負極ケース6を配置する。さらに、正極ケース5の開口端部を内方に折り曲げ、その折り曲げ部を、絶縁パッキング7を介して負極ケース6の周縁部にかしめつけ、電池を密閉する。さらに必要に応じて、電池1の表面に外装体（例えば、樹脂フィルム）を装着してもよい。

10

【実施例】

【0038】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

《実施例1》

(1) 正極活物質 (γ ・ β 型二酸化マンガン) の作製

電解二酸化マンガン (γ 型) と、酸化ホウ素 (B_2O_3) と、水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) とを、100:0.18:5.2の重量比で混合した。得られた混合物を、420℃で5時間焼成し、 γ ・ β 型二酸化マンガンを得た。得られた γ ・ β 型二酸化マンガンの平均粒子径 (体積基準のメジアン径) は33 μm であった。

20

【0039】

フロー式粒子像分析装置 (Sysmex社製、FPIA-3000) を用いて、 γ ・ β 型二酸化マンガンの粒度分布を測定した。具体的には、二酸化マンガン粒子を、界面活性剤を含む水に分散させ、その状態を、上記装置を用いて撮影した。得られた画像を画像解析し、二酸化マンガン粒子の粒度分布を測定した。

【0040】

γ ・ β 型二酸化マンガンの比表面積を、BET一点法により、以下の条件で測定した。

測定装置: (株) マウンテック製のマックスープHM-1201

30

サンプル重量: 0.4～0.3 g

測定前脱水条件: 120℃で乾燥窒素ガスをフローしながら60分間保持

吸着量測定ガス: ヘリウムと窒素とを体積比7:3で含む混合ガス

吸着測定温度: 20℃から-196℃まで冷却

脱離測定温度: -196℃から20℃まで昇温

その結果、 γ ・ β 型二酸化マンガンの比表面積は22.8 m^2/g であった。

【0041】

γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素およびアルカリ土類金属元素の含有量を、ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析法により測定した。測定には、ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析装置 (Thermo Fisher Scientific Inc., iCAP6300) を用いた。 γ ・ β 型二酸化マンガンを塩酸で溶解した試料を用いて発光分光分析を実施し、標準試料による検量線法から、 γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素およびアルカリ土類金属元素の含有量を求めた。

40

その結果、 γ ・ β 型二酸化マンガンのホウ素含有量は0.05重量%であり、 γ ・ β 型二酸化マンガンのマグネシウム含有量は2.0重量%であることが確かめられた。

【0042】

(2) 正極の作製

上記で得られた正極活物質としての γ ・ β 型二酸化マンガン、導電材としてのケッチェンブラック、および結着材としてのテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体を、100:5:5の重量比で混合した。得られた混合物に適量の水を加え、十分

50

に混練してペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤を100℃で乾燥し、所定の成型用金型を用いて油圧プレス機にて圧縮成型してディスク状の正極合剤を得た。

【0043】

(3) 負極の作製

金属リチウムのフープを所定の金型で打ち抜いてディスク状の負極を得た。

【0044】

(4) 電池の作製

図1に示されるコイン型リチウム電池を以下のように作製した。なお、電池の作製は、露点-50℃以下のドライエア中で行った。

負極3を、ステンレス鋼製の負極ケース6の内底面に圧着した。負極ケース6の周縁部に、ポリフェニレンスルフィド製の絶縁パッキング7を装着した。正極合剤8を、250℃で4時間乾燥した後、ステンレス鋼製の正極集電リング9に正極合剤8を挿入し、正極2を得た。正極2をステンレス鋼製の正極ケース5の内底面に配置した。正極2の上に、円形状のセパレータ(厚み30μm)を配置した。セパレータ4には、ポリプロピレン製の微多孔性フィルムを用いた。次いで、セパレータ4に、非水電解質を含浸させた。非水電解質には、プロピレンカーボネイト(PC)および1,2-ジメトキシエタン(DME)を体積比7:3で混合した混合溶媒に、LiClO₄を0.6mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。

【0045】

次に、負極3がセパレータ4を介して正極2と対向するように、負極3を圧着した負極ケース6をセパレータ4の上に配置した。正極ケース5の開口端部を、絶縁パッキング7を介して負極ケース6の周縁部にかしめつけて電池を密閉した。このようにして、設計容量550mAhのコイン型リチウム電池(直径24mm、高さ5.0mm)を作製した。

【0046】

《実施例2》

電解二酸化マンガんと、ホウ酸(H₃BO₃)と、酸化カルシウムとを、100:0.7:0.5の重量比で混合した。得られた混合物を400℃で8時間焼成し、正極活物質としてγ・β型二酸化マンガンを得た。γ・β型二酸化マンガンの平均粒子径(体積基準のメジアン径)は33μmであった。γ・β型二酸化マンガンの比表面積は24.8m²/gであった。γ・β型二酸化マンガンのホウ素含有量は0.1重量%、およびカルシウム含有量は0.5重量%であった。

【0047】

正極活物質に上記γ・β型二酸化マンガンをを用いた。非水電解質に、PCおよびDMEを体積比7:3で混合した混合溶媒に、LiClO₄を0.6mol/Lの濃度で溶解させ、さらに、1,3-プロパンスルホン(PS)を1重量%の濃度で溶解させたものを用いた。

上記以外、実施例1と同様の方法により、電池を作製した。

【0048】

《実施例3》

電解二酸化マンガんと、酸化ホウ素(B₂O₃)と、水酸化マグネシウムとを、100:1:0.1の重量比で混合した。得られた混合物を370℃で8時間焼成し、正極活物質としてγ・β型二酸化マンガンを得た。γ・β型二酸化マンガンの平均粒子径(体積基準のメジアン径)は31μmであった。γ・β型二酸化マンガンの比表面積は24.3m²/gであった。γ・β型二酸化マンガンのホウ素含有量は0.3重量%であり、マグネシウム含有量は0.05重量%であった。

【0049】

正極活物質に上記γ・β型二酸化マンガンをを用いた。非水電解質に、プロピレンカーボネイト(PC)および1,2-ジメトキシエタン(DME)を体積比6:4で混合した混合溶媒に、LiClO₄を1.0mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。

上記以外、実施例1と同様の方法により、電池を作製した。

【0050】

10

20

30

40

50

《実施例 4》

電解二酸化マンガンと、酸化ホウ素 (B_2O_3) と、酸化ストロンチウム (SrO) とを、100:0.7:0.12の重量比で混合した。得られた混合物を430℃で12時間焼成し、正極活物質として $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンを得た。 $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンの平均粒子径(体積基準のメジアン径)は32 μm であった。 $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンの比表面積は25.2 m^2/g であった。 $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガン中のホウ素含有量は0.2重量%、およびストロンチウム含有量は0.1重量%であった。

上記以外、実施例3と同様の方法により、電池を作製した。

【0051】

《比較例 1》

電解二酸化マンガンと酸化ホウ素とを、100:3の重量比で混合した。得られた二酸化マンガンは、比表面積20.4 m^2/g および平均粒子径(体積基準のメジアン径)31 μm であった。この二酸化マンガンと正極活物質として用いた以外、実施例2と同様の方法により、電池を作製した。

【0052】

《比較例 2》

電解二酸化マンガンと酸化ホウ素とを、100:3の重量比で混合した。得られた混合物を380℃で8時間焼成し、正極活物質として $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンを作製した。得られた二酸化マンガンの平均粒子径(体積基準のメジアン径)は30 μm であった。二酸化マンガン中のホウ素含有量は0.95重量%であった。この二酸化マンガンと正極活物質として用いた以外、実施例2と同様の方法により、電池を作製した。

【0053】

《比較例 3》

電解二酸化マンガンと水酸化カルシウムとを、100:6.3の重量比で混合した。得られた混合物を420℃で8時間焼成し、正極活物質として $\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガンを得た。得られた二酸化マンガンの平均粒子径(体積基準のメジアン径)は33 μm であった。二酸化マンガン中のカルシウム含有量は3重量%であった。この二酸化マンガンと正極活物質として用いた以外、実施例2と同様の方法により、電池を作製した。

【0054】

[評価]

各電池について、以下の評価を実施した。

(1) 初期放電容量の測定

各電池を、2 mAの定電流で6時間予備放電した後、60℃で3日間放置(エージング)した。エージング後の各電池について、目視により外観検査するとともに、25℃の環境下にて、開回路電圧(OCV)を測定し、いずれの電池も異常がないことを確認した。

次に、各電池を、25℃の環境下で、閉路電圧が2 Vに達するまで、10 k Ω の定抵抗で放電し、初期放電容量を求めた。各電池の試験数は3個とし、3個の電池の初期放電容量の平均値を求めた。

【0055】

(2) 低温環境下での大電流パルス放電特性(以下、低温パルス放電特性)

低温環境下での大電流パルス放電特性を評価するため、各電池を、-30℃の低温環境下にて、10 mAで1秒間放電した。そして、放電時における最低電圧(CCV値)を求めた。各電池の試験数は3個とし、3個の電池のCCV値の平均値を求めた。

【0056】

(3) 部分放電後の低温パルス放電特性

各電池を、25℃の環境下にて、0.3 mAの定電流で917時間(275 mAh)放電し、約50%放電した電池(DOD 50%の電池)を得た。その後、60℃環境下で7日間放置(エージング)した。エージング後、低温パルス放電特性を評価するため、-20℃環境下にて、7.6 mAで1秒間放電し、放電時の最低電圧(CCV値)を求めた。各電池の試験数は3個とし、3個の電池のCCV値の平均値を求めた。

【 0 0 5 7 】

(4) 部分放電後の高温保存特性

上記(3)の評価を実施した後、各電池を60℃の高温環境下で100日間保存した。高温保存後、低温パルス放電特性を評価するため、-20℃環境下にて、7.6mAで1秒間放電し、放電時の最低電圧(CCV値)を求めた。このようにして、高温保存後の放電特性を評価し、高温保存時の電池の劣化度合いを調べた。各電池の試験数は3個とし、3個の電池のCCV値の平均値を求めた。

【 0 0 5 8 】

【表1】

	$\gamma \cdot \beta$ 型二酸化マンガン			初期 放電容量 (mAh)	低温パルス 放電特性 の評価 CCV(V)	部分放電後の 低温パルス 放電特性 の評価 CCV(V)	部分放電後の 高温保存 特性の評価 CCV(V)
	ホウ素 含有量 (重量%)	アルカリ 土類金属					
		元素	含有量 (重量%)				
実施例 1	0.05	Mg	2	544	2.227	2.404	2.385
実施例 2	0.1	Ca	0.5	542	2.221	2.219	2.189
実施例 3	0.3	Mg	0.05	549	2.336	2.436	2.411
実施例 4	0.2	Sr	0.1	547	2.232	2.235	2.213
比較例 1	0	—	0	552	2.124	2.261	2.006
比較例 2	0.95	—	0	527	2.152	2.377	2.263
比較例 3	0	Ca	3	519	2.008	2.084	1.856

【 0 0 5 9 】

(A) 初期放電容量について

ホウ素およびアルカリ土類金属の両方を添加した実施例1～4の電池では、ホウ素のみを添加した比較例2の電池およびカルシウムのみを添加した比較例3の電池よりも放電容量が増大した。ホウ素およびアルカリ土類金属の両方を添加することにより放電特性が向上することが確かめられた。

実施例1～4の電池では、比較例1の電池と比べて、初期放電容量が若干減少した。これは、ホウ素およびアルカリ土類金属を添加することにより、マンガン価数が低下したためであると考えられる。ホウ素のみを添加した比較例2の電池、およびカルシウムのみを添加した比較例3の電池でも、比較例1の電池と比べて、放電容量が20～30mAh程度減少した。

【 0 0 6 0 】

(B) 低温パルス放電特性について

実施例1～4の電池では、いずれもCCV値が2.2V以上であった。これに対して、比較例1の電池では、CCV値は2.124Vに低下し、比較例3の電池では、CCV値は2.0V付近まで低下した。また、ホウ素のみを添加した比較例2の電池では、CCV値は2.152Vとなり、比較例1および3の電池と比べて高電圧が得られたが、実施例1～4の電池におけるCCV値よりも低い値であった。ホウ素およびアルカリ土類金属の両方を添加することにより、低温時の大電流放電特性が向上することが確かめられた。

【 0 0 6 1 】

(C) 部分放電後の低温パルス放電特性について

ホウ素およびマグネシウムを添加した実施例1および3の電池では、CCV値が2.4V以上であり、比較例1の電池のCCV値(2.261V)より高く、部分放電後においても優れた大電流放電特性が得られた。

ホウ酸およびカルシウムを添加した実施例 2 の電池、ならびにホウ素およびストロンチウムを添加した実施例 4 の電池では、比較例 1 の電池よりも C C V 値が低く、部分放電後の大電流放電特性は低下した。

カルシウムのみを添加した比較例 3 の電池では、C C V 値は 2. 0 8 4 V とさらに低下し、部分放電後の大電流放電特性が低下した。

ホウ素とともに添加するアルカリ土類金属にマグネシウムを用いた実施例 1 および 3 の電池では、部分放電後においても優れた放電特性が得られることがわかった。

【0062】

マグネシウムにより上記効果が得られる理由は明らかではないが、以下のような理由が考えられる。マグネシウムは、カルシウムおよびストロンチウムと比較して、原子（イオン）のサイズが小さいため、ホウ素とともに二酸化マンガン粒子内部まで拡散することができ、粒子内部まで添加による効果が得られる。これに対して、カルシウムおよびストロンチウムは粒子表面部で反応し、粒子内部にまで添加効果が及ばないため、放電時に粒子表面部が反応した後は、添加効果が得られない。

また、カルシウムのみを添加した比較例 3 の電池では、放電特性が低下することから、カルシウムが電解液と反応して、正極から溶出し、負極リチウム上に析出して劣化したと考えられる。

【0063】

(D) 部分放電後の高温保存特性について

比較例 1 の電池では、高温保存後に放電特性が大幅に低下し、C C V 値は 0. 2 5 V 以上であった。これに対して、実施例 1 および 3 の電池では、高温保存による C C V 値の低下は 0. 0 2 ~ 0. 0 3 V に抑制され、良好な高温保存特性が得られた。高温保存前の C C V 値が低い実施例 2 および 4 の電池においても、高温保存中における C C V 値の低下幅は実施例 1 および 3 の電池と同程度であり、良好な高温保存特性が得られた。

【0064】

カルシウムを単独で添加した比較例 3 の電池では、高温保存後の C C V 値は 1. 8 5 6 V まで低下し、高温保存時における電池の劣化が増大した。ホウ素を単独で添加した比較例 2 の電池では、高温保存中の C C V の低下幅は 0. 1 1 V 程度であり、比較例 1 の電池よりは高温保存時の劣化は小さいが、実施例 1 ~ 4 の電池よりも、高温保存時の劣化は増大した。

以上のことから、ホウ素およびアルカリ土類金属の両方を添加することにより、部分放電後の電池において、高温保存特性が改善することがわかった。さらに、アルカリ土類金属がマグネシウムの場合に、特に高温保存特性が改善することがわかった。

【0065】

従来のリチウム電池では、正極活物質に用いられる二酸化マンガンは、有機溶媒に対して強い酸化活性を有するため、高温保存特性が低下する。これに対し、本発明のリチウム電池では、二酸化マンガんに、ホウ素と、アルカリ土類金属とを添加することにより、二酸化マンガンの表面状態が改質し、有機溶媒に対する酸化活性が低下し、リチウム電池の高温保存特性が向上する。特に二酸化マンガんにマグネシウムおよびホウ素を添加する場合、二酸化マンガン粒子内部まで添加元素が拡散し浸透するため、部分放電した後でも、添加による効果が発揮される。

【0066】

なお、低温放電特性は、非水電解質に用いられる非水溶媒の種類、その組成、添加剤の有無などにより影響を受けることが考えられる。高温保存特性は、二酸化マンガんと非水電解質との反応に起因するため、非水電解質に用いられる非水溶媒の種類、その組成、添加剤の有無などにより影響を受けることが考えられる。上記実施例以外の成分からなる非水電解質を用いてもよく、非水電解質にさらに所定の添加剤を添加してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明のリチウム電池は、携帯機器および情報機器などの電子機器の電源として好適に

10

20

30

40

50

用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】 本発明のリチウム電池の一実施形態であるコイン型電池の概略縦断面図である。

【符号の説明】

【0069】

- 1 電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極ケース
- 6 負極ケース
- 7 絶縁パッキング
- 8 正極合剤
- 9 正極集電リング

10

【図1】

