

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5553110号
(P5553110)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/485 (2010.01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

A

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2012-515804 (P2012-515804)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月27日(2011.4.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/060234
 (87) 国際公開番号 W02011/145443
 (87) 国際公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)
 審査請求日 平成24年9月5日(2012.9.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-114493 (P2010-114493)
 (32) 優先日 平成22年5月18日(2010.5.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74) 代理人 100134566
 弁理士 中山 和俊
 (72) 発明者 川合 徹
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 審査官 森井 隆信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スピネル型構造のチタン酸リチウムとジルコニウム化合物とを含み、モル比率で、ジルコニウムがリチウム100モル部に対して0.012モル部以上15モル部未満含まれ、前記ジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムである電極活物質の製造方法であって、

少なくとも、リチウム化合物とチタン化合物とジルコニウム化合物とを混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物を焼成する焼成工程とを備えた、電極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記混合工程において、モル比率で、ジルコニウムがリチウム100モル部に対して0.012モル部以上15モル部未満含まれるように、リチウム化合物とチタン化合物とジルコニウム化合物とを混合する、請求項1に記載の電極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記混合工程において混合される前記ジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムである、請求項1または2に記載の電極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記リチウム化合物が炭酸リチウムである、請求項1から3までのいずれか1項に記載の電極活物質の製造方法。

【請求項 5】

前記チタン化合物が酸化チタンである、請求項1から4までのいずれか1項に記載の電

10

20

極活物質の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された電極活物質を電極材料に用いた、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、一般的には電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池に関し、特定的には、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯用電子機器の市場拡大に伴い、これら電子機器のコードレス電源としてエネルギー密度が大きく長寿命の二次電池が待望されている。そして、このような要求に応えるべく、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体とし、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。その中でも、エネルギー密度の大きなリチウムイオン二次電池は広く普及している。

【0003】

上記のリチウムイオン二次電池では、正極活物質としてコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどのリチウム含有遷移金属酸化物が使用されている。また、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料が使用されている。炭素材料の中でも、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛は、放電電圧がリチウム金属に対して 0.2 V と低く、黒鉛を負極活物質として用いた場合、放電電圧が 3.6 V の電池が可能となる。しかしながら、炭素材料を負極に用いた場合、電池内部で短絡が発生すると、負極から正極に一気にリチウムイオンが流れ、温度が急上昇する恐れがある。

20

【0004】

そこで、電池内部で短絡が生じても急激に電流が流れないチタン酸リチウムなどのリチウムチタン複合酸化物が注目されている。リチウムチタン複合酸化物は、結晶格子の構造、サイズを変化させることなくリチウムイオンを吸蔵・放出できる材料であり、高信頼性の非水電解質二次電池の電極活物質として有力である。

30

【0005】

たとえば、国際公開第 2006/106700 号（以下、特許文献 1 という）では、高率充放電特性に優れたリチウムイオン電池を得るために、チタン酸リチウムの元素の一部を Al で置換した組成式： $Li[Li_{(1-x)/3}Al_xTi_{(5-2x)/3}]O_4$ ($0 < x < 1$) で表わされるリチウムイオン電池用電極活物質が提案され、この電極活物質を負極活物質として用いたリチウムイオン電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】国際公開第 2006/106700 号

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 1 の実施例に記載されているように、Al の置換量 x（モル比率）が 0.1 を超えるリチウムチタン複合酸化物を非水電解質二次電池の負極活物質に用いると、電極活物質の単位重量当たりの充放電容量が低下するという問題がある。

【0008】

そこで、本発明の目的は、スピネル型構造のチタン酸リチウムを主成分として含み、非水電解質二次電池の急速充放電時における充放電容量を向上させることが可能な電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池を提供することである

50

。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、出発原料として少なくともリチウム化合物とチタン化合物にジルコニウム化合物を混合し、焼成してスピネル型構造のチタン酸リチウムを主成分とした電極活物質を合成する際に、チタン酸リチウムの元素の一部をジルコニウムで置換しないで、チタン酸リチウムとは別にジルコニウム化合物を存在させることにより、上記の目的を達成できることを見出した。この知見に基づいて、本発明に従った電極活物質は、次のような特徴を備えている。

【0010】

本発明の電極活物質は、スピネル型構造のチタン酸リチウムとジルコニウム化合物とを含み、モル比率で、ジルコニウムがリチウム100モル部に対して0.012モル部以上15モル部未満含まれる。

【0011】

本発明の電極活物質において上記のジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムであることが好ましい。

【0012】

本発明の電極活物質の製造方法は、少なくとも、リチウム化合物とチタン化合物とジルコニウム化合物とを混合して混合物を得る混合工程と、その混合物を焼成する焼成工程とを備える。

【0013】

上記の混合工程において、モル比率で、ジルコニウムがリチウム100モル部に対して0.012モル部以上15モル部未満含まれるように、リチウム化合物とチタン化合物とジルコニウム化合物とを混合することが好ましい。

【0014】

さらに、上記の混合工程において混合される上記のジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムであることが好ましい。上記のリチウム化合物が炭酸リチウムであることが好ましい。上記のチタン化合物が酸化チタンであることが好ましい。

【0015】

本発明の非水電解質二次電池は、上記の電極活物質を電極材料に用いたものである。また、本発明の非水電解質二次電池は、上記の製造方法により製造された電極活物質を電極材料に用いたものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、スピネル型構造のチタン酸リチウムを主成分として含む電極活物質において、非水電解質二次電池の急速充放電時における充放電容量を向上させることが可能な電極活物質を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一つの実施の形態としてのコイン型非水電解質二次電池、ならびに本発明の実施例および比較例で作製されたコイン型非水電解質二次電池を示す図である。

【図2】本発明の実施例と比較例で作製されたコイン型非水電解質二次電池においてZr添加量または置換量と充電容量との関係を示す図である。

【図3】本発明の実施例と比較例で作製されたコイン型非水電解質二次電池においてZr添加量または置換量と放電容量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の電極活物質は、スピネル型構造のチタン酸リチウムとジルコニウム化合物とを含み、モル比率で、ジルコニウムがリチウム100モル部に対して0.012モル部以上15モル部未満含まれることを特徴としている。本発明の電極活物質は、チタン酸リチウ

10

20

30

40

50

ムの元素の一部をジルコニウムで置換しないで、チタン酸リチウムとは別にジルコニウム化合物を存在させて、ジルコニウムがリチウム 100 モル部に対して 0.012 モル部以上 15 モル部未満含まれることにより、スピネル型構造のチタン酸リチウムを主成分として含む電極活物質において、急速充放電時における電極活物質の単位重量当たりの充放電容量を向上させることが可能となり、急速充放電特性に優れた電極活物質を得ることができる。ジルコニウムがリチウム 100 モル部に対して 0.012 モル部未満含まれる場合、または、15 モル部を超えて含まれる場合には、急速充放電時における電極活物質の単位重量当たりの充放電容量が低下する。なお、ジルコニウムはリチウム 100 モル部に対して 0.012 モル部以上 10 モル部以下含まれるのが好ましい。本発明の電極活物質において上記のジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムであることが好ましい。

10

【0019】

本発明の電極活物質の製造方法は、少なくとも、リチウム化合物とチタン化合物とジルコニウム化合物とを混合して混合物を得る混合工程と、その混合物を焼成する焼成工程とを備えることを特徴としている。上記の混合工程において、モル比率で、ジルコニウムがリチウム 100 モル部に対して 0.012 モル部以上 15 モル部未満含まれるように、リチウム化合物とチタン化合物とジルコニウム化合物とを混合することが好ましい。上記のジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムであることが好ましい。上記のリチウム化合物が炭酸リチウムであることが好ましい。上記のチタン化合物が酸化チタンであることが好ましい。

【0020】

20

本発明の一実施の形態として、上記のリチウム化合物としては、リチウムの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩や塩化物などが挙げられるが、具体的には、水酸化リチウムや炭酸リチウムなどが挙げられる。特に、上記のリチウム化合物として炭酸リチウムを使用することが好ましい。

【0021】

また、上記のチタン化合物としては、チタンの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物などが挙げられる。特に、上記のチタン化合物として酸化チタンを使用することが好ましい。

【0022】

さらに、上記のジルコニウム化合物としては、ジルコニウムの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物などが挙げられる。具体的には、炭酸ジルコニウム、酸化ジルコニウムが挙げられる。特に、上記のジルコニウム化合物として酸化ジルコニウムを使用することが好ましい。

30

【0023】

上記の混合工程における混合方法、混合条件および上記の焼成工程における焼成方法、焼成条件は、非水電解質二次電池の要求特性や生産性等を考慮し、任意に設定することができる。

【0024】

次に、本発明の電極活物質を負極活物質に用いた場合の非水電解質二次電池の製造方法の一例を以下で詳細に説明する。

40

【0025】

まず、負極を形成する。たとえば、負極活物質を導電助剤、および結合剤と共に混合し、有機溶剤または水を加えて負極活物質スラリーとし、この負極活物質スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより負極を形成する。

【0026】

次に、正極を形成する。例えば、正極活物質を導電助剤、及び結合剤と共に混合し、有機溶剤または水を加えて正極活物質スラリーとし、該正極活物質スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより正極を形成する。

【0027】

本発明において、正極活物質は特に限定されるものではなく、コバルト酸リチウム、マ

50

ンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウムなどのリチウム化合物、マンガンとニッケルに加えて場合によってはアルミなどを含有するリチウム遷移金属複合酸化物などを使用することができる。

【0028】

本発明において結合剤は特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等の各種樹脂を使用することができる。

【0029】

また、有機溶剤についても、特に限定されるものではなく、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の塩基性溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトン等の非水溶媒、メタノール、エタノール等のプロトン性溶媒等を使用することができる。また、有機溶剤の種類、有機化合物と有機溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量等は、二次電池の要求特性や生産性等を考慮し、任意に設定することができる。

【0030】

次いで、図1に示すように、上記で得られた正極14を電解質に含浸させることにより、この正極14に電解質を染み込ませた後、正極端子を兼ねたケース11の底部中央の正極集電体上に正極14を載置する。その後、電解質を含浸させたセパレータ16を正極14上に積層し、さらに負極15と集電板17を順次積層し、内部空間に電解質を注入する。そして、集電板17上に金属製のばね部材18を載置すると共に、ガスケット13を周縁に配し、かしめ機等で負極端子を兼ねた封口板12をケース11に固着して外装封止することによってコイン型非水電解質二次電池1が作製される。

【0031】

なお、電解質は、正極14と対向電極である負極15との間に介在して両電極間の荷電担体輸送を行う。このような電解質としては、室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を有するものを使用することができる。例えば、電解質塩を有機溶剤に溶解させた電解液を使用することができる。ここで、電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等を使用することができる。

【0032】

上記の有機溶剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を使用することができる。

【0033】

また、電解質には、固体電解質を使用してもよい。固体電解質に用いられる高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリロニトリル系重合体、さらにはポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、及びこれらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体等を挙げることができる。また、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを電解質として使用してもよい。あるいは電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま電解質に使用して

もよい。なお、電解質として、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系に代表される硫化物ガラスなどの無機固体電解質を用いてもよい。

【0034】

上記の実施の形態では、コイン型二次電池について説明したが、電池形状は特に限定されるものでないというまでもなく、円筒型、角型、シート型等にも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケースや、モールド樹脂、アルミニウムラミネートフィルム等を使用してもよい。

【0035】

また、上記の実施の形態では、本発明の電極活物質を負極に使用したが、正極にも適用可能である。

10

【0036】

さらに、上記の実施の形態では、電極活物質を非水電解質二次電池に使用した場合について述べたが、一次電池にも使用することが可能である。

【0037】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0038】

以下、スピネル型構造のチタン酸リチウムを主成分とする電極活物質を作製し、それを用いたコイン型非水電解質二次電池の実施例1～6と比較例1～7について説明する。

20

【0039】

(電極活物質の合成)

スピネル型構造のチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)を主成分とする電極活物質の合成を以下の方法で行った。

【0040】

まず、原料である炭酸リチウム(Li_2CO_3)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)を、それぞれ、リチウム(Li)とチタン(Ti)とジルコニウム(Zr)のモル比率が以下の実施例1～6と比較例1～7で示される比率になるように秤量し、溶媒として水を用いて湿式で混合してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーを噴霧乾燥した後、大気中で850の温度で1時間焼成して各電極活物質を作製した。

30

【0041】

(比較例1)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)のみを含み、ジルコニウムを含まず、すなわち、モル比率でZrがLi:100モル部に対して0モル部(Zr添加量)で含まれることになる。)

【0042】

(実施例1)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.0005$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)と酸化ジルコニウム(ZrO_2)とを含み、モル比率でZrがLi:100モル部に対して0.012モル部(Zr添加量)含まれることになる。)

40

【0043】

(実施例2)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.01$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)と酸化ジルコニウム(ZrO_2)とを含み、モル比率でZrがLi:100モル部に対して0.25モル部(Zr添加量)含まれることになる。)

【0044】

(実施例3)

50

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.05$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) とを含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 1.25 モル部 (Zr 添加量) 含まれることになる。)

【0045】

(実施例4)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.1$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) とを含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 2.5 モル部 (Zr 添加量) 含まれることになる。)

【0046】

(実施例5)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.2$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) とを含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 5 モル部 (Zr 添加量) 含まれることになる。)

【0047】

(実施例6)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.4$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) とを含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 10 モル部 (Zr 添加量) 含まれることになる。)

【0048】

(比較例2)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 5 : 0.6$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) とを含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 15 モル部 (Zr 添加量) 含まれることになる。)

【0049】

(比較例3)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 4.95 : 0.05$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 1.25 モル部 (Zr 置換量) Ti と置換されて含まれることになる。)

【0050】

(比較例4)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 4.9 : 0.1$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 2.5 モル部 (Zr 置換量) Ti と置換されて含まれることになる。)

【0051】

(比較例5)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 4.8 : 0.2$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 5 モル部 (Zr 置換量) Ti と置換されて含まれることになる。)

【0052】

(比較例6)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 4.6 : 0.4$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 10 モル部 (Zr 置換量) Ti と置換されて含まれることになる。)

【0053】

(比較例7)

$\text{Li} : \text{Ti} : \text{Zr} = 4 : 4.4 : 0.6$ (この場合、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含み、モル比率で Zr が $\text{Li} : 100$ モル部に対して 15 モル部 (Zr 置換量) Ti と置換されて含まれることになる。)

【0054】

10

20

30

40

50

得られた各電極活物質を用いて、図 1 に示すようなコイン型非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 5 5 】

図 1 に示すように、コイン型非水電解質二次電池 1 は、正極端子を兼ねたケース 1 1 と、負極端子を兼ねた封口板 1 2 と、ケース 1 1 と封口板 1 2 とを絶縁するガスケット 1 3 と、正極 1 4 と、負極 1 5 と、正極 1 4 と負極 1 5 との間に介在したセパレータ 1 6 と、負極 1 5 の上に配置された集電板 1 7 と、集電板 1 7 と封口板 1 2 との間に配置されたばね部材 1 8 とから構成され、ケース 1 1 の内部には電解液が充填されている。

【 0 0 5 6 】

上記で作製された各電極活物質を用いて、図 1 に示されたコイン型非水電解質二次電池 1 の正極 1 4 を作製して、実施例 1 ～ 6 と比較例 1 ～ 7 の非水電解質二次電池用電極活物質としての作用効果を検証した。

【 0 0 5 7 】

具体的には、上記で作製された電極活物質とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを 8 8 : 6 : 6 の重量比率になるように秤量し、混合して電極合剤を作製した。この電極合剤を溶媒 (N - メチル - 2 - ピロリドン) 中に分散させて電極スラリーを作製した。この電極スラリーを厚みが 2 0 μ m のアルミニウム箔の表面上に 6 m g / c m ² の塗布量で塗布して 1 4 0 ° の温度で乾燥させた後、1 トン / c m ² の圧力でプレスした後に直径 1 2 m m の円板に打ち抜くことにより、電極シートを作製した。この電極シートを図 1 に示されたコイン型非水電解質二次電池 1 の正極 1 4 として用いた。負極 1 5 には、直径が 1 5 . 5 m m の金属リチウム箔からなる円板を用いた。この負極 1 5 に集電板 1 7 を張り合わせた。セパレータ 1 6 には、直径が 1 6 m m の円板状のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、L i P F ₆ を 1 モルとなるように混合したものをを用いた。このようにして、直径が 2 0 m m 、厚みが 3 . 2 m m のコイン型非水電解質二次電池 1 を作製した。

【 0 0 5 8 】

以上のようにして作製されたコイン型非水電解質二次電池 1 を用いて充放電特性を評価した。1 時間で充電または放電が終了する電流値を 1 C としたときに、0 . 2 C の電流値、1 . 0 ～ 3 . 0 V の電圧範囲で 3 サイクル充放電させた後に、3 . 0 V の定電圧で 2 時間放電してから、5 C の電流値で 1 . 0 V の電圧まで充電を行い、5 C の電流値での充電容量 (5 C 充電容量) を測定した。また、5 C 充電容量の測定後、1 . 0 V の定電圧で 2 時間充電してから、5 C の電流値で 3 . 0 V の電圧まで放電を行い、放電容量 (5 C 放電容量) を測定した。

【 0 0 5 9 】

なお、この検証実験では、正極 1 4 の電極活物質として用いられた実施例 1 ～ 6 と比較例 1 ～ 7 の各電極活物質へのリチウム挿入によって電位が下降することを充電、各電極活物質からのリチウム脱離によって電位が上昇することを放電と定義する。

【 0 0 6 0 】

比較例 1 と実施例 1 ～ 2 の電極活物質を用いたコイン型非水電解質二次電池 1 の電池特性の測定結果を表 1 に「添加 5 C 充電容量」と「添加 5 C 放電容量」として示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

	Zr 添加量 (mol%)	添加 5C 充電容量 (mAh/g)	添加 5C 放電容量 (mAh/g)
比較例 1	0	120.1	139.0
実施例 1	0.012	121.0	140.9
実施例 2	0.25	123.1	144.5

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】

表 1 から、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウムとジルコニウム化合物とを含み、チタン酸リチウムの元素の一部をジルコニウムで置換しないで、チタン酸リチウムとは別にジルコニウム化合物を存在させて、ジルコニウムがリチウム 1 0 0 モル部に対して 0 . 0 1 2 モル部以上含まれる場合、5 C 充放電容量が大きくなることがわかる。

【 0 0 6 3 】

実施例 3 ～ 6 と比較例 2 の電極活物質を用いたコイン型非水電解質二次電池 1 の電池特性の測定結果を表 2 に「添加 5 C 充電容量」と「添加 5 C 放電容量」として示す。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

	Zr 添加量 (mol%)	添加 5C 充電容量 (mAh/g)	添加 5C 放電容量 (mAh/g)
実施例 3	1.25	126.0	149.4
実施例 4	2.5	131.6	148.5
実施例 5	5	131.1	147.8
実施例 6	10	121.0	136.7
比較例 2	15	117.2	133.0

10

【 0 0 6 5 】

表 2 から、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウムと酸化ジルコニウムとを含み、チタン酸リチウムの元素の一部をジルコニウムで置換しないで、チタン酸リチウムとは別に酸化ジルコニウムを存在させて、ジルコニウムがリチウム 1 0 0 モル部に対して 1 5 モル部未満含まれる場合、5 C 充放電容量が大きくなることがわかる。したがって、表 1 と表 2 から、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウムと酸化ジルコニウムとを含み、チタン酸リチウムの元素の一部をジルコニウムで置換しないで、チタン酸リチウムとは別に酸化ジルコニウムを存在させて、ジルコニウムがリチウム 1 0 0 モル部に対して 0 . 0 1 2 モル部以上 1 5 モル部未満含まれる場合、5 C 充放電容量が大きくなることがわかる。

20

【 0 0 6 6 】

比較例 3 ～ 7 の電極活物質を用いたコイン型非水電解質二次電池 1 の電池特性の測定結果を表 3 に「置換 5 C 充電容量」と「置換 5 C 放電容量」として示す。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	Zr 置換量 (mol%)	置換 5C 充電容量 (mAh/g)	置換 5C 放電容量 (mAh/g)
比較例 3	1.25	123.6	145.6
比較例 4	2.5	124.4	144.2
比較例 5	5	122.8	141.8
比較例 6	10	111.2	128.4
比較例 7	15	98.4	114.6

30

40

【 0 0 6 8 】

表 2 と表 3 から、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウムを含み、チタン酸リチウムの元素の一部をジルコニウムで置換させてジルコニウムが含まれる場合（表 3）には、電極活物質がスピネル型構造のチタン酸リチウムと酸化ジルコニウムとを含み、チタン酸リチウムの元素の一部をジルコニウムで置換しないで、チタン酸リチウムとは別に酸

50

化ジルコニウムを存在させて、ジルコニウムがリチウムに対して同じモル比率で含まれる場合（表 2）に比べて、5 C 充放電容量が小さくなることわかる。なお、図 2 は、表 2 を図示したものであり、Zr 添加量または置換量と充電容量との関係を示す。図 3 は、表 3 を図示したものであり、Zr 添加量または置換量と放電容量との関係を示す。

【 0 0 6 9 】

今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 0 7 0 】

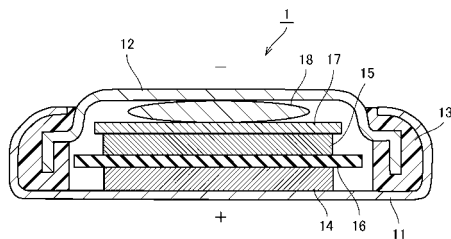
本発明の電極活物質は、スピネル型構造のチタン酸リチウムを主成分として含み、非水電解質二次電池の急速充放電時における充放電容量を向上させることが可能な電極活物質であるので、非水電解質二次電池の製造に有用である。

【 符号の説明 】

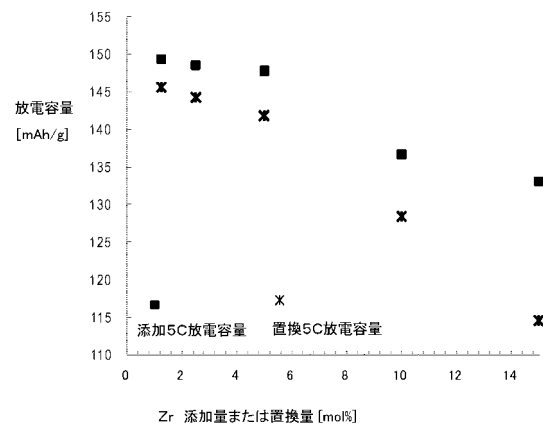
【 0 0 7 1 】

1：コイン型非水電解質二次電池、11：ケース、12：封口板、13：ガスケット、14：正極、15：負極、16：セパレータ、17：集電板、18：ばね部材。

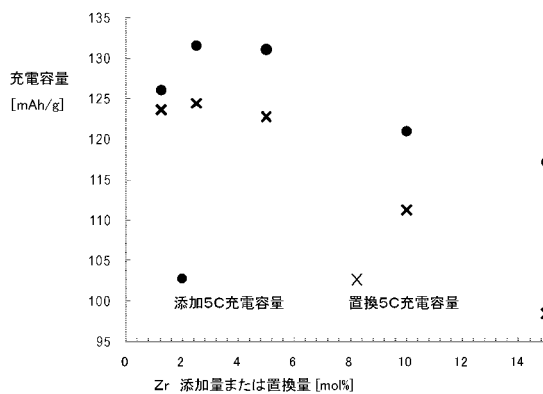
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-245929(JP,A)
特開2010-280560(JP,A)
国際公開第2010/137582(WO,A1)
特開2009-218198(JP,A)
特開2006-012433(JP,A)
特表2009-542562(JP,A)
特開2007-227199(JP,A)
特開2002-274849(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/485

H01M 4/36

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)