

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5279362号
(P5279362)

(45) 発行日 平成25年9月4日 (2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日 (2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 4/485 (2010.01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-165297 (P2008-165297)

(22) 出願日 平成20年6月25日 (2008.6.25)

(65) 公開番号 特開2010-9806 (P2010-9806A)

(43) 公開日 平成22年1月14日 (2010.1.14)

審査請求日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(73) 特許権者 590002817

三星エスディアイ株式会社

Samsung SDI Co., Ltd

.

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5

428-5, Gongse-dong, G

iheung-gu, Yongin-si

, Gyeonggi-do 446-57

7 Republic of KOREA

(74) 代理人 100121441

弁理士 西村 電平

(72) 発明者 前田 英明

大阪府箕面市船場西2-1-11 株式会

社サムスン横浜研究所 大阪分所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

4. 5 ~ 3 V (リチウム基準) における初期のリチウムイオン脱離量に対する次のリチウムイオン再挿入量が80%以上である第1のリチウム層状化合物と、一般式 $Li_a(Ni_cFe_dMn_e)_bO_2$ (式中、 $1 < a < 1.5$ 、 $0.5 < b < 1$ 、 $a + b = 2$ 、 $c + d + e = 1$ である。) で表され初期の充電で構造が不可逆的に変化する第2のリチウム層状化合物とを含有する正極を備えており、

前記第1及び第2のリチウム層状化合物の混合比は、重量比で、第2のリチウム層状化合物/第1のリチウム層状化合物が0.01~0.4である非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記第1のリチウム層状化合物は、Co、Ni、及び、Mnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有するリチウム遷移金属化合物である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

シリコン、錫、シリコン合金、錫合金、酸化ケイ素、及び、リチウムバナジウム酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有している負極を備えている請求項1又は2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】

10

20

この発明は、高容量であるとともに、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近時、携帯電話やノート型パソコン等に用いられる電池としてより一層高容量のものが求められており、このような高容量、高エネルギー密度の観点から、リチウムイオン二次電池の正極及び負極の活物質として様々な材料が検討されている。これらの電極に用いられる一般的な活物質としては、正極活物質としてコバルト酸リチウム等の層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、負極活物質として黒鉛系炭素材料、酸化ケイ素系複合材料、シリコン、錫合金、リチウムバナジウム酸化物等が挙げられ、このような正極活物質と負極活物質との間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われる。

10

【0003】

このような系においては、正極活物質が構造上もっている効率（脱離したリチウムイオンのうち再度挿入することが可能な量）と、負極活物質が構造上もっている効率（挿入したリチウムイオンのうち再度脱離させることが可能な量）では、負極活物質の効率の方が低く、電池のサイクル特性は負極活物質から再度脱離可能なリチウムイオン量に依存している。しかし、負極活物質の効率を上げる（より多くのリチウムイオンを脱離させる）ために、負極の放電深度を最大限に使用すると、次第に負極が劣化して、サイクル特性が劣化してしまう。一方、可逆領域だけで負極を作動させると、充放電に参与するリチウムイオンの移動量が減少してしまい、やはりサイクル特性が充分ではないという問題がある。

20

【0004】

このような問題を改善するために、負極活物質に予めリチウムイオンをドーピングする方法があるが（特許文献1）、負極活物質へのドーピング可能なリチウムイオン量は限定されているうえ、負極活物質への均一なドーピングは困難であり、更に、ドーピングしたリチウムイオンが再脱離した後の負極活物質の層間拡大に伴う抵抗上昇、リチウム金属の不安定性（大気中不安定、発火、電極の柔軟性の低さ等）といった問題もある。

【特許文献1】特開2005-294028

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

そこで本発明は、上記現状に鑑み、高容量であるとともに、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち本発明に係る非水電解質二次電池は、4.5～3V（リチウム基準）における初期のリチウムイオン脱離量に対する次のリチウムイオン再挿入量が80%以上である第1のリチウム層状化合物と15%以下である第2のリチウム層状化合物とを含有する正極を備えており、前記第1及び第2のリチウム層状化合物の混合比は、重量比で、第2のリチウム層状化合物／第1のリチウム層状化合物が0.01～0.4であることを特徴とする。

40

【0007】

このようなものであれば、予め正極に、初期の充電でリチウムイオンを脱離させると構造が不可逆的に変化し、リチウムイオンを再度挿入することができなくなる第2のリチウム層状化合物を混合することにより、初期充電時には第1及び第2のリチウム層状化合物の両方からリチウムイオンが脱離するが、次の放電時には第2のリチウム層状化合物に対してはリチウムイオンが殆ど再挿入されず、第1のリチウム層状化合物に対してのみリチウムイオンが再挿入され、第2のリチウム層状化合物から脱離したリチウムイオンは負極活物質にドーピングされたままとなる。そして、2回目以降の充放電サイクルでは、第1のリチウム層状化合物からのみリチウムイオンが脱離し、第1のリチウム層状化合物に対してのみリチウムイオンが再挿入される。

50

【0008】

このように、初期充電時に第2のリチウム層状化合物から脱離したリチウムイオンが負極活物質へドーブされることにより、負極により多くのリチウムイオンを残存させることができ、リチウムイオンに対して負極電位をより卑な電位にすることが可能である。これによって放電特性が正極に依存する電池にすることができ、負極の過放電抑制につながり電池寿命が向上し、特に負極活物質が深放電により劣化しやすい合金やリチウムバナジウム酸化物である場合に有効である。また、負極の放電深度を浅くしても、移動可能なリチウムイオン量が増加し、可逆領域内で負極を作動させることが可能になるので、負極の劣化を抑制して電池のサイクル特性を改善することが可能となる。

【0009】

10

更に、本発明によれば、負極活物質へのリチウムイオンの均一なドーブが可能となるとともに、ドーブしたリチウムイオンが再脱離した後の負極活物質の層間拡大に伴う抵抗上昇や、リチウム金属の不安定性等の問題も生じない。

【0010】

なお、本発明に係る非水電解質二次電池は上限電圧を4.8V以下（リチウム基準）として充放電を行うことが好ましい。上限電位を4.8V超とすると、第1のリチウム層状化合物が劣化して層状構造が崩れ、電池のサイクル特性の低下を招く。また、第2のリチウム層状化合物は、リチウムイオンが脱離することにより、その構造が、リチウムイオンが再挿入できないようなものに変化するが、上限電位が4.8V以下であれば変化後の構造が安定な状態で維持される。

20

【0011】

前記第2のリチウム層状化合物は、Fe、Mn、及び、Niからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有するリチウム遷移金属化合物であることが好ましい。

【0012】

一方、前記第1のリチウム層状化合物としては、Co、Ni、及び、Mnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有するリチウム遷移金属化合物が挙げられる。

【0013】

このような本発明に係る非水電解質二次電池は、シリコン、錫、シリコン合金、錫合金、酸化ケイ素、及び、リチウムバナジウム酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有している負極を備えていることが好ましい。

30

【発明の効果】

【0014】

このような構成を有する本発明によれば、高容量であるとともに、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池について説明する。

【0016】

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、例えば、コイン、ボタン、シート、シリンダー、偏平、角形等の形態をとり、正極、負極、電解質、セパレータ等から構成されている。

40

【0017】

前記正極は、活物質として、少なくとも、4.5～3V（リチウム基準）における初期のリチウムイオン脱離量に対する次のリチウムイオン再挿入量が80%以上である第1のリチウム層状化合物と15%以下である第2のリチウム層状化合物とを含有している。

【0018】

前記第1のリチウム層状化合物としては、Co、Ni、又は、Mnを含有するリチウム遷移金属化合物であることが好ましく、これらの金属元素は1種が含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。このようなリチウム遷移金属化合物としては、例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マン

50

ガン酸リチウム (LiMnO_2) 等が挙げられる。これらのリチウム遷移金属化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0019】

前記第2のリチウム層状化合物としては、Fe、Mn、及び、Niを含有するリチウム遷移金属化合物であることが好ましく、これらの金属元素は1種が含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。このようなリチウム遷移金属化合物は、 $\text{Li}_a(\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{Mn}_e)_b\text{O}_2$ (式中、 $1 < a < 1.5$ 、 $0.5 < b < 1$ 、 $a + b = 2$ 、 $c + d + e = 1$ である。)で表すことができ、例えば、 $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.333}\text{Fe}_{0.333}\text{Mn}_{0.333})_{0.71}\text{O}_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム遷移金属化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0020】

前記第1及び第2のリチウム層状化合物の混合比は、用いる化合物に応じて適宜選択することができるが、重量比で、第2のリチウム層状化合物／第1のリチウム層状化合物が0.01～0.4であり、好ましくは0.03～0.2であり、より好ましくは0.05～0.15である。第2のリチウム層状化合物が多すぎると、可逆なLi量が低下し、電池全体としての容量が低下する。

【0021】

前記負極としては、例えば、黒鉛系炭素材料、シリコン、錫、シリコン合金、錫合金、酸化ケイ素、リチウムバナジウム酸化物等を活物質とするものが挙げられるが、なかでも、シリコン、錫、シリコン合金、錫合金等のリチウムと合金化可能な化合物や、酸化ケイ素、リチウムバナジウム酸化物等を活物質とするものが好ましい。黒鉛系炭素材料の容量密度が $560 \sim 630 \text{ mAh/cm}^3$ であるのに対して、シリコン、錫、シリコン合金、錫合金、酸化ケイ素、リチウムバナジウム酸化物等の容量密度は 850 mAh/cm^3 以上であり、これらを用いることにより電池の小型化及び高容量化を図ることができる。なお、これらの負極活物質は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20

【0022】

前記正極及び負極は、前記の活物質からなる粉末に、例えば、導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤等の添加剤が、適宜選択され配合されていてもよい。

【0023】

前記導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉等が挙げられ、前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン等が挙げられる。

30

【0024】

前記正極又は負極を製造するには、例えば、前記の活物質と各種添加剤との混合物を水や有機溶媒等の溶媒に添加してスラリー又はペースト化し、得られたスラリー又はペーストを、ドクターブレード法等を用いて電極支持基板に塗布し、乾燥し、圧延ロール等で圧密化して、正極又は負極とする。

【0025】

前記電極支持基板としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼等からなる箔、シートやネット：炭素繊維からなるシートやネット等から構成されたものが挙げられる。なお、電極支持基板を用いずに、ペレット状に圧密化成形して負極としてもよい。

40

【0026】

前記電解質としては、例えば、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液、ポリマー電解質、無機固体電解質、ポリマー電解質と無機固体電解質との複合材等が挙げられる。

【0027】

前記非水電解液の溶媒としては、例えば、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等の鎖状エステル類：γ-ブチラクトン等のγ-ラクトン類：1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の鎖状エーテル類：テトラヒドロフ

50

ラン類の環状エーテル類：アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。

【0028】

前記非水電解液の溶質であるリチウム塩としては、例えば、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{P}_9\text{SO}_3$ 等が挙げられる。

【0029】

前記セパレータとしては、例えば、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンからなる多孔質膜が使用できる。

【実施例】

10

【0030】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0031】

(実施例1)

結着材であるポリフッ化ビニリデン（呉羽化学工業株式会社製#1100）2重量部をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、得られた溶液に、第1のリチウム層状化合物として LiCoO_2 91質量部と、第2のリチウム層状化合物として $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ 5質量部と、導電カーボン2質量部と、を加えてスラリー化した。調製済みの正極スラリーを厚み20 μm のAl箔上に均一に塗布し、乾燥して正極とした。正極における、活物質：導電カーボン：ポリフッ化ビニリデンの比は96：2：2であった。

20

【0032】

次に、リチウムバナジウム酸化物（LVO）粉末と炭素材料粉末との混合物を負極活物質とし、このLVO粉末と炭素材料粉末との混合粉末90重量部と、結着剤となるポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極スラリーとした。そして、この負極スラリーを厚み20 μm の銅箔上に均一に塗布し、乾燥して負極とした。

【0033】

得られた正極及び負極に20 μm のポリプロピレン製セパレータを介在させ、非水電解質を注液して2032型のコイン型リチウム二次電池を作製した。非水電解質としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとが3：7の割合で混合されてなる混合溶媒に、 LiPF_6 が1.50モル/Lの濃度で溶解されてなる非水電解液を用いた。

30

【0034】

得られたリチウム二次電池について、25 $^{\circ}\text{C}$ の環境下で、定電流定電圧（定電流時0.1C）で4.35Vまで充電後、定電流（0.1C）で3.0Vまで放電した。充放電の電流値は、2サイクル目は0.2C、3サイクル目は0.5C、4サイクル目以降は1Cとした。この条件で充放電を300サイクル実施し、300サイクル終了後の容量維持率を測定した。結果は下記表1に示した。

【0035】

40

また、確認のため、負極材料にLi金属を使用し、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ 単体96重量部のみを正極活物質とし、それ以外は実施例1と同様な構成を有する電池（図1）と、負極材料にLi金属を使用した以外は実施例1と同様な構成を有する電池（図2）とを、4.5-3.0Vで充放電して、充放電曲線を作成した。結果を図1及び図2に示す。

【0036】

図1では、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ のLi引き抜き反応が観察され、初期充電後に放電電位をほとんど持たない不可逆な状態に変化したことがわかった。また、図2は、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$

50

と、第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 との混合電極の結果を示すが、初期充電時に第2のリチウム層状化合物から Li が引き抜かれた後は、第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 のみの反応が観察された。

【0037】

(実施例2)

第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 の使用量を77質量部に変更し、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ の使用量を19質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

【0038】

10

(実施例3)

負極活物質を SiO に変更した以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

【0039】

(実施例4)

正極において、第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 の使用量を77質量部に、かつ、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ の使用量を19質量部に変更し、負極活物質を SiO に変更したこと以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

【0040】

20

(比較例1)

正極活物質として第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 96重量部だけを使用したこと以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

【0041】

(比較例2)

第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 の使用量を58質量部に変更し、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ の使用量を38質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

【0042】

30

(比較例3)

正極活物質として第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 96重量部だけを使用し、負極活物質を SiO に変更したこと以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

【0043】

(比較例4)

第1のリチウム層状化合物である LiCoO_2 の使用量を58質量部に変更し、第2のリチウム層状化合物である $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ の使用量を38質量部に変更し、負極活物質を SiO に変更したこと以外は、実施例1と同様にして電池を作成し、容量維持率の測定に供した。

40

【0044】

【表 1】

	LixNiFeMnO ₂ 添加量	負極材料	初期容量(%) ※1	容量維持率 (%) ※2
実施例1	5wt%	LVO-C	95	89
実施例2	20wt%	LVO-C	84	92
実施例3	5wt%	SiO	96	84
実施例4	20wt%	SiO	83	87
比較例1	0wt%	LVO-C	100	83
比較例2	40wt%	LVO-C	61	91
比較例3	0wt%	SiO	100	67
比較例4	40wt%	SiO	60	85

※1 各負極材料の比較例(0wt%)を基準に比較

※2 4.35-3.0V評価 300cy後の容量維持率

【0045】

表1に記載の結果より、第2のリチウム層状化合物を多量に使用し過ぎると、電池容量の低下を招くが、適量使用すれば、高容量を維持したまま、サイクル特性を向上できることが明らかとなった。

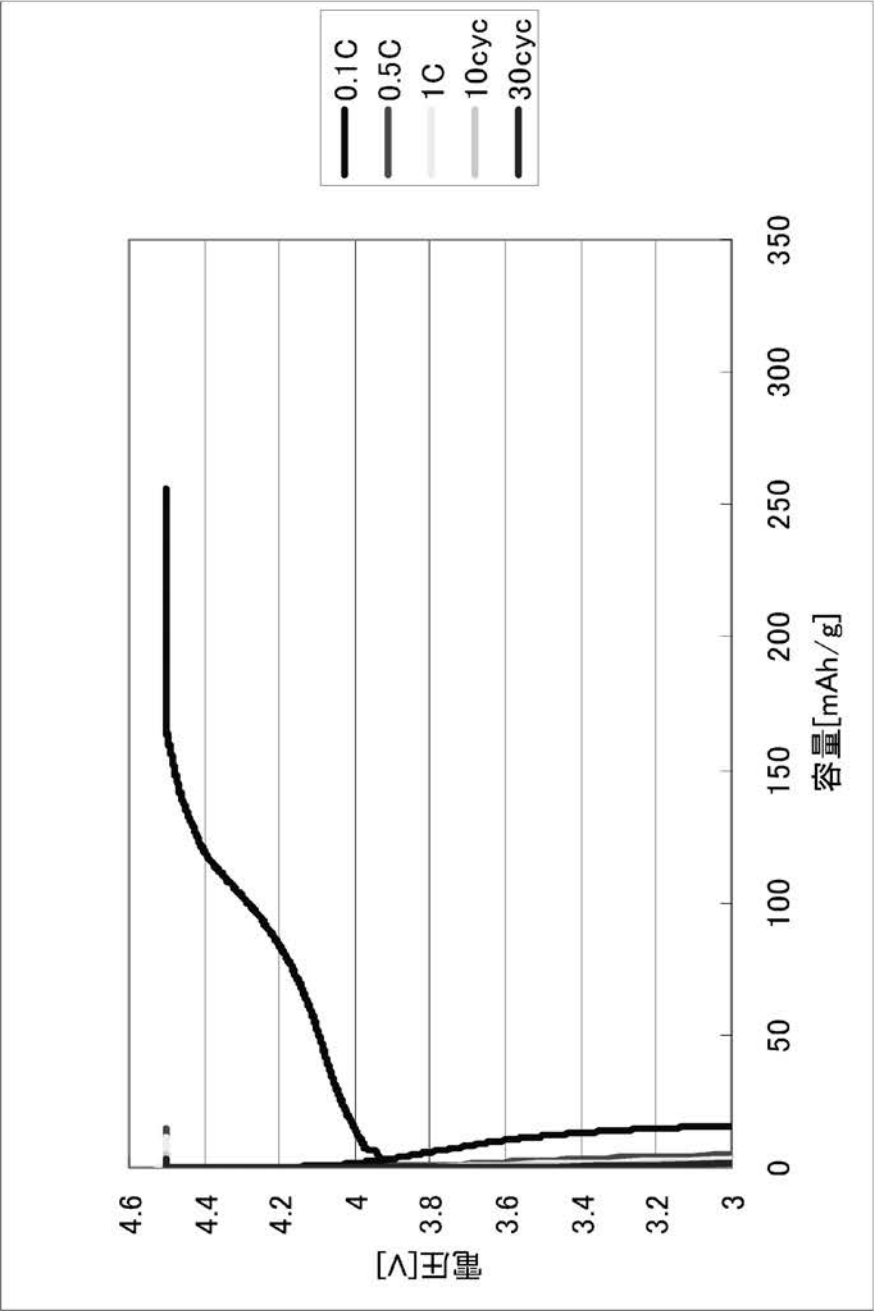
【図面の簡単な説明】

【0046】

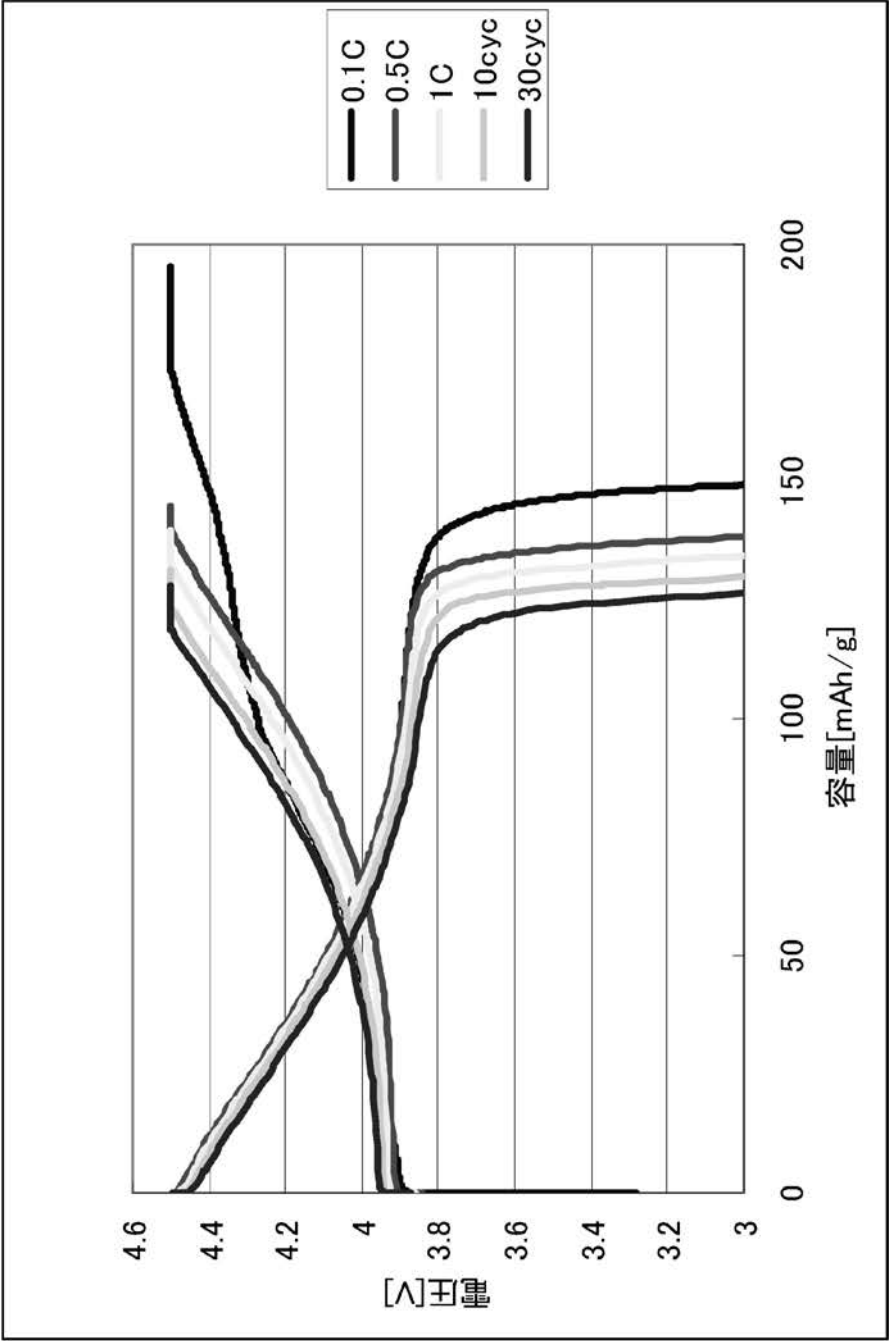
【図1】正極活物質が $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ のみである場合の充放電曲線を示すグラフ。

【図2】正極活物質が LiCoO_2 と $\text{Li}_{1.29}(\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.71}\text{O}_2$ との混合物である場合の充放電曲線を示すグラフ。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 戸北 哲生

大阪府箕面市船場西2-1-11 株式会社サムスン横浜研究所 大阪分所内

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開平10-208730 (JP, A)

特開2006-036621 (JP, A)

特開2006-120529 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505

H01M 4/525

H01M 4/36

H01M 10/052