

(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2005-183116**(P2005-183116A)**(43) 公開日 **平成17年7月7日(2005.7.7)**(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

A

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 4/58

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-420834 (P2003-420834)

(22) 出願日 平成15年12月18日 (2003.12.18)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

(72) 発明者 西田 伸道

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 宮崎 晋也

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 AJ05 AJ07 AJ12 AK03 AL07

AM03 AM05 AM07 CJ08 HJ07

5H050 AA07 AA13 AA15 BA17 CA08

CB08 HA01 HA07

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 コバルト酸リチウムの構造安定性を向上させるとともに、電解液の分解を抑制することによりサイクル特性を向上し得る非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 ジルコニウムやチタン等のコバルト以外の異種元素が添加されたコバルト酸リチウムからなる正極活物質を用い、非水溶媒にジエチルカーボネートを10～30体積%含ませた非水電解質二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、非水溶媒と電解質塩とを含む非水電解質と、を有する非水電解質二次電池において、

正極活物質はコバルト以外の異種元素が添加されたコバルト酸リチウムを含み、
前記非水溶媒はジエチルカーボネートを 25 を基準として 10 ~ 30 体積% 含む、
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記コバルト以外の異種元素が Ti、Zr の少なくとも一種である、
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池において、

前記コバルト以外の異種元素が Mg、Al の少なくとも一種である、
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 に記載の非水電解質二次電池において、

正極活物質 1 g あたりの電解液量が 0.32 ml 以下である、
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイクル特性の向上を目的とした非水電解質二次電池の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有しかつ高容量であるので、移動情報端末等の駆動電源として有用であるが、移動情報端末等の高機能化に伴い、一層の高容量化が求められている。このための手段として、活物質充填量を極限まで増大し、非水電解質量（電解液量）を切り詰めた設計が検討されている。

30

【0003】

ところで、非水電解質二次電池の正極活物質としては、電池容量が大きく、充放電特性に優れることから、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）が用いられているが、コバルト酸リチウム単独では熱安定性・サイクル特性等が十分でないという問題がある。

【0004】

このため、コバルト酸リチウムを主体とする正極活物質に Ti、Zr、Mg、Al 等の異種金属元素を添加する技術が提案されている（例えば、特許文献 1 ~ 6 参照。）。

【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 200605 号公報（要約書）

40

【特許文献 2】特開平 6 - 325791 号公報（第 2 - 3 頁）

【特許文献 3】特開平 4 - 319260 号公報（要約書）

【特許文献 4】特開 2002 - 208401 号公報（要約書）

【特許文献 5】特開平 6 - 168722 号公報（要約書）

【特許文献 6】特開 2001 - 68167 号公報（要約書）

【0006】

上記特許文献 1 には、プロピレンカーボネートと電解質塩としての $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ とを含む非水電解質と、黒鉛負極と、コバルト酸リチウム粒子の表面にチタン粒子及び / 又はチタン化合物粒子が付着してなる Ti 混成 LiCoO_2 であって、前記 Ti 混成 LiCoO_2 のチタン及び / 又はチタン化合物のモル比が、コバルト酸リチウムに対して

50

0.00001以上、0.02以下である正極活物質を用いることが開示されている。この技術によると、チタン粒子等が、正極活物質を取り囲むように形成される非水溶媒由来の被膜を分解し、または形成された被膜の剥離を促すように作用するので、イオン導電性の不良に起因する放電性能の低下が抑制され、その結果として低温作動時における放電容量の大幅な落ち込みが改善されるとされる。

【0007】

上記特許文献2には、正極中の活物質が主として、平均粒径0.01μm以上5.0μm以下の一次粒子が凝集してなる平均粒径0.1μm以上15μm以下の一次粒子凝集体（二次粒子）からなり、正極活物質が、 $Li_xM_{y_1}N_{y_2}O_2$ （MはCo、Ni、V原子を表し、NはNi、V、Fe、Mn、Ti、B、P原子を表し、 $x=0.1\sim1.5$ 、 $y_1=0.8\sim1.4$ 、 $y_2=0\sim0.5$ 、 $z=1.90\sim4.2$ ）であることが開示されている。この技術によると、上記のように粒径を制御することによって、良好な塗布特性と良好な充放電サイクル特性、さらに良好な自己放電特性を与える非水二次電池を得ることができる。とされる。

10

【0008】

上記特許文献3には、ジルコニウムを添加したコバルト酸リチウムを用いることが開示されている。この技術によると、コバルト酸リチウム粒子の表面が酸化ジルコニウムもしくはリチウムとジルコニウムとの複合酸化物に覆われることによって安定化され、高い電位においても電解液の分解反応や結晶破壊を引き起こすことなく、優れたサイクル特性、保存特性が得られるとされる。

20

【0009】

上記特許文献4には、一般式： $Li_xT_yM_zO_2$ （式中、Tは遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg、Al、Si、Ti、Zn、ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、 x, y および z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成ることを特徴とする正極活物質を用いることが開示されている。この技術によると、通常の下での焼成により粒径を微細化することができ、正極活物質の粒径の微細化および球状化さらにシャープな粒度分布などに基づいて、優れた電池容量、充放電特性、温度特性（特に低温特性）などが得られるとされる。

【0010】

上記特許文献5には、 $LiMg_xCo_{1-x}O_{2-y}$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $x = 2y$ ）を正極活物質を用いることが開示されている。この技術によると、 $LiCoO_2$ に比較して常温で電子伝導度が顕著に優れるので、電池性能が向上するとされる。

30

【0011】

上記特許文献6には、正極と負極と電解質とを備えた発電要素が、外装体内に収納された非水電解質電池において、上記外装体として僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体を用いられると共に、上記電解質として固体高分子と電解質塩と電解液とをゲル状にしたゲル状ポリマー電解質が用いられ、且つ、上記正極の活物質として $LiCo_{1-x}Zr_xO_2$ （ $0 < x \leq 0.1$ ）で表されるリチウム含有複合酸化物を用いることが開示されている。この技術によると、電解液や電解質塩が分解するのを抑制することができるので、電池内部でガスが発生するのを抑えられる。したがって、僅かな電池内圧の上昇によって変形する外装体を用いた場合であっても、電池の膨れが生じ難くなるとされる。

40

【0012】

しかしながら、上記各技術に従い正極活物質としてコバルト以外の異種元素を添加したコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた場合、充放電サイクルによって電解液が分解して電解液量が過小となるとともに、分解生成物によって内部抵抗が増大するので、サイクル特性が悪くなるという問題がある。この問題は、特に電池容量を高めるために電解液量を少なくした場合に、顕著に生じる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 3 】

発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を行ったところ、コバルト以外の異種元素を添加したコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、非水電解質を構成する非水溶媒のうち、特にメチル基を含む鎖状カーボネート〔ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）〕が分解しやすいこと、及びメチル基を含まない鎖状カーボネート〔ジエチルカーボネート（DEC）〕を所定量含ませることによって、DMC、MECの分解を抑制できることを見いだした。

【 0 0 1 4 】

本発明は以上の知見に基づき完成されたものであって、本発明の目的は、コバルト酸リチウム結晶の構造安定性を向上させるとともに、電解液の分解を抑制することによりサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現させることにある。 10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

上記の目的を達成するための本発明は、正極と、負極と、非水溶媒と電解質塩とを含む非水電解質と、を有する非水電解質二次電池において、正極活物質はコバルト以外の異種元素が添加されたコバルト酸リチウムを含み、前記非水溶媒はジエチルカーボネートを25を基準として10～30体積％含むことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

また、前記コバルト以外の異種元素がTi、Zrの少なくとも一種である構成、とすることができ。 20

【 0 0 1 7 】

また、前記コバルト以外の異種元素がMg、Alの少なくとも一種である構成、とすることができ。

【 0 0 1 8 】

また、正極活物質1gあたりの電解液量が0.32ml以下である構成、とすることができ。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

上記の構成では、コバルト酸リチウムにコバルト以外の異種元素が添加されているので、コバルト酸リチウムの反応抵抗が低下し、結晶の構造安定性が向上する。この結果優れた低温特性と負荷特性を兼ね備えた電池が得られる。 30

また、ジエチルカーボネート（DEC）がメチルエチルカーボネート（MEC）やジメチルカーボネート（DMC）等の分解・劣化を抑制するので、サイクル特性が飛躍的に向上する。

ここで、DECの体積配合比率が10％より小さいと、十分にMEC、DMC等の分解反応を抑制できない。また、DECはMECやDMCよりも粘性が高いので、DECの体積配合比率が30％より大きいと、電解液の極板への含浸性が低下する。このため、電解液と極板との接触が悪くなり、負荷特性や低温特性が低下する。したがって、ジエチルカーボネートの体積配合比率は25において10～30体積％であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

前記コバルト以外の異種元素が、Ti及び／又はZrである構成とすると、サイクル特性や低温放電特性が大きく向上する。 40

【 0 0 2 1 】

また、前記コバルト以外の異種元素が、Mg及び／又はAlである構成とすると、サイクル特性や低温放電特性が向上するとともに、コバルト酸リチウムの熱安定性が飛躍的に向上する。

【 0 0 2 2 】

ここで、電解液の分解現象による悪影響は正極活物質1gあたりの電解液量が0.32ml以下である時に顕著に現れるが、ジエチルカーボネート（DEC）を10～30体積％含む本発明の構成では、電解液の分解を抑制することができる。よって本発明によると 50

、電池容量が高く、且つサイクル特性に優れた電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明を実施するための最良の形態を、実施例を用いて詳細に説明する。本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0024】

(実施例1)

正極の作製

ジルコニウム(Zr)をコバルト(Co)1モルに対して0.2モル%となるようにしてコバルトと共沈させ、熱分解反応によってジルコニウム添加四酸化三コバルト(Co₃O₄)を作製した。この後、炭酸リチウムと混合し、850℃で20時間焼成することによって、ジルコニウム添加コバルト酸リチウム(LiCoO₂)からなる正極活物質を作製した。

この後、この正極活物質94質量部と、アセチレンブラックからなる炭素系導電剤3質量部と、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)からなる結着剤3質量部と、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合して活物質スラリーとした。

【0025】

この活物質スラリーを、ドクターブレードにより厚み15μmのアルミニウム箔からなる正極芯体の両面に均一に塗布した後、乾燥機中を通過させて乾燥することにより、スラリー作製時に必要であった有機溶媒を除去し、極板となした。次いで、この極板を厚みが0.15mmになるようにロールプレス機により圧延し、裁断することによって36.5×310mmの正極を作製した。

【0026】

負極の作製

黒鉛からなる負極活物質95質量部と、カルボキシメチルセルロースからなる増粘剤3質量部と、スチレンブタジエンゴムからなる結着剤2質量部と、適量の水とを混合して活物質スラリーとした。この活物質スラリーを、ドクターブレードにより厚み8μmの銅箔からなる負極芯体の両面に均一に塗布した後、乾燥機中を通過させて乾燥することにより、スラリー作製時に必要であった水を除去し、極板となした。次いで、この極板を厚みが0.135mmになるようにロールプレス機により圧延し、裁断することにより37.5×325mmの負極を作製した。

【0027】

電極体の作製

次に、前記正極と負極とをポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータを介して巻回して偏平渦巻状の電極体を作製した。

【0028】

電解液の調整

エチレンカーボネートと、メチルエチルカーボネートと、ジエチルカーボネートを体積比30:50:20で混合した混合非水溶媒に、LiPF₆を1M(モル/l)溶解させて、電解液を調整した。

【0029】

上記で作製した電極体を外装缶(5×34×43mm)に挿入し、上記電解液を注液し、外装缶の開口部分を封口することにより実施例1に係る電池を作製した。

【0030】

(実施例2~9, 比較例1~9)

下記表1に示すように、コバルト酸リチウムに添加するコバルト以外の異種元素の種類、添加量、非水溶媒の組成比を変化したこと以外は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0031】

10

20

30

40

50

(実験 1)

上記のように作製した電池を、以下の条件で充放電し、サイクル特性、負荷特性、低温特性を測定した。また、放電開始から終止電圧までの平均電圧を測定した。試験条件を以下に記載するとともに、試験結果を下記表 1 に示した。

【 0 0 3 2 】

サイクル特性試験

充電条件：定電流 1.43 It (1000 mA)、定電圧 4.2 V 、終止電流 14 mA 、 25

放電条件：定電流 1 It (700 mA)、終止電圧 3.10 V 、 25

サイクル特性 (サイクル容量維持率) (%) : (500 サイクル目放電容量 / 1 サイクル目放電容量) $\times 100$ 10

【 0 0 3 3 】

負荷特性試験

負荷放電条件：定電流 2.5 It (1750 mA)、終止電圧 2.75 V 、 25

負荷特性 (負荷特性容量維持率) (%) : (負荷放電容量 / 1 It 放電容量) $\times 100$

【 0 0 3 4 】

低温特性試験

低温放電条件：定電流 1 It (700 mA)、終止電圧 2.75 V 、 -20

低温特性 (低温放電容量維持率) (%) : (低温放電容量 / 25 放電容量) $\times 100$

【 0 0 3 5 】

【表 1】

	添加元素 (mol %)	非水溶媒 (体積比)	負荷特性		低温特性		サイクル特性	
			容量維持 率 (%)	平均電圧 (V)	容量維持 率 (%)	平均電圧 (V)	容量維持 率 (%)	平均電圧 (V)
比較 例 1	—	EC:MEC 30:70	53	3.56	22	3.09	73	3.43
比較 例 2	—	EC:MEC:DEC 30:50:20	50	3.55	20	3.08	72	3.43
比較 例 3	Zr:0.2	EC:MEC 30:70	70	3.60	35	3.20	50	3.48
実施 例 1	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:50:20	65	3.58	31	3.17	87	3.65
比較 例 4	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:65:5	70	3.60	33	3.19	55	3.50
実施 例 2	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:60:10	68	3.60	32	3.19	85	3.65
実施 例 3	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:40:30	65	3.58	30	3.17	86	3.65
比較 例 5	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:35:35	50	3.56	19	3.10	85	3.63
比較 例 6	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:20:50	40	3.53	15	3.09	86	3.63
比較 例 7	Ti:0.2	EC:MEC 30:70	78	3.63	38	3.25	34	3.4
実施 例 4	Ti:0.2	EC:MEC:DEC 30:50:20	75	3.63	35	3.22	88	3.66
比較 例 8	Zr:0.2	PC:EC:MEC 10:20:70	69	3.61	40	3.24	49	3.47
実施 例 5	Zr:0.2	PC:EC:MEC:DEC 10:20:50:20	64	3.58	36	3.21	86	3.66
比較 例 9	Zr:0.2	EC:DMC 30:70	74	3.63	40	3.26	30	3.27
実施 例 6	Zr:0.2	EC:DMC:DEC 30:50:20	70	3.62	36	3.23	87	3.64
実施 例 7	Zr:0.2 Mg:1:Al:1	EC:MEC:DEC 30:50:20	63	3.57	30	3.15	88	3.63
実施 例 8	Ti:0.2 Mg:1, Al:1	EC:MEC:DEC 30:50:20	73	3.61	33	3.2	87	3.65
実施 例 9	Zr:0.1, Ti:0.1 Mg:1, Al:1	EC:MEC:DEC 30:50:20	70	3.60	32	3.18	87	3.63

EC：エチレンカーボネート

PC：プロピレンカーボネート

MEC：メチルエチルカーボネート

DMC：ジメチルカーボネート

DEC：ジエチルカーボネート

【0036】

上記表 1 から、ジルコニウム (Zr) を添加した実施例 1 及び比較例 3 の負荷特性、低温特性が 65 ~ 70 %、31 ~ 35 % であったのに対し、ジルコニウムを添加していない比較例 1 及び比較例 2 の 50 ~ 53 %、20 ~ 22 % よりも優れていることがわかる。

【0037】

また、ジルコニウムを添加していない比較例 1 及び比較例 2 のサイクル特性は 72 ~ 7

10

20

30

40

50

3 % であり、ジルコニウムを添加した実施例 1 と比較例 3 とでは、ジエチルカーボネート (D E C) の有無によって、87 %、50 % と、大きな差があることがわかる。

【 0 0 3 8 】

この原因を解明するため、サイクル試験後の実施例 1、比較例 1 ~ 3 に係る電池を分解し、電解液と活物質を分析したところ、比較例 3 に係る電池は、電解液が顕著に分解されていることが確認された。したがって、このサイクル特性の低下は、充放電に寄与する電解液量の減少と分解生成物に起因する内部抵抗の増大によるものと考えられる。

また、ジルコニウムを含まない比較例 1 及び比較例 2 は、電解液の分解はほとんどみられなかったが、活物質であるコバルト酸リチウムの結晶構造が著しく劣化していることが認められた。よって、このサイクル特性の低下は、活物質の劣化によるものと考えられる

10

他方、実施例 1 では、活物質の劣化、電解液の分解ともにみられなかった。以上の結果から、正極に異種元素 (Z r) が添加され、且つ電解液にジエチルカーボネート (D E C) を含むことが好ましいことがわかる。

【 0 0 3 9 】

また、ジエチルカーボネートの添加量を変化させた実施例 1 ~ 3、比較例 4 ~ 6 との比較から、ジエチルカーボネートの添加量が 10 ~ 30 体積 % であると、サイクル特性が 85 ~ 87 %、低温特性が 30 ~ 32 % と優れていたのに対し、ジエチルカーボネートの添加量が 5 体積 % である比較例 4 ではサイクル特性が 55 %、ジエチルカーボネートの添加量が 35 % 以上である比較例 5 及び比較例 6 では低温特性が 15 ~ 19 % と低くなっていることがわかる。また、実施例 1 ~ 3 では負荷特性が 65 ~ 68 % であったのに対し、比較例 5 及び比較例 6 では 40 ~ 50 % と低くなっていることがわかる。

20

【 0 0 4 0 】

このことは、次のように考えられる。ジエチルカーボネートの添加量が 5 体積 % 以下であると、添加されているジエチルカーボネートの量が過小であるので、十分にメチルエチルカーボネートの分解を抑制することができず、サイクル特性が向上しない。他方ジエチルカーボネートの添加量が 35 % 以上であると、メチルエチルカーボネートよりも粘性の高いジエチルカーボネートの量が過大となり、電解液の極板への含浸性が低下して電解液と極板との接触性が悪くなるので、低温特性、負荷特性を低下させる。

【 0 0 4 1 】

また、ジルコニウムの代わりにチタン (T i) を添加した実施例 4、比較例 7 と、実施例 1、比較例 3 との結果から、ジルコニウムに代えてチタンを用いた場合においても良好な結果が得られることがわかる。

30

【 0 0 4 2 】

また、エチレンカーボネート (E C) に加えてプロピレンカーボネート (P C) を用いた実施例 5、比較例 8、メチルエチルカーボネート (M E C) に代えてジメチルカーボネート (D M C) を用いた実施例 6、比較例 9 の結果を、それぞれ実施例 1、比較例 3 との結果と比較したところ、P C や D M C を用いても同様の結果が得られることがわかる。

なお、プロピレンカーボネート (P C) を用いた実施例 5、比較例 8 は、エチレンカーボネート (E C) を用いた実施例 1、比較例 3 よりも低温特性に優れていた。これは、プロピレンカーボネートの融点がエチレンカーボネートの融点よりも低く、低温条件における粘性が小さくなったためであると考えられる。

40

【 0 0 4 3 】

また、ジルコニウムやチタンに加えてマグネシウム (M g) とアルミニウム (A l) を添加した実施例 7 ~ 9 の結果は、ジルコニウムやチタンのみを添加した実施例 1、4 と大きな差がないことがわかる。しかし、マグネシウム等を正極に添加すると、コバルト酸リチウムの熱安定性が飛躍的に向上する。したがって、これらを正極に添加することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

(実施例 10 ~ 12、比較例 10、11)

50

正極活物質 1 g あたりの電解液量を下記表 2 に示すように変化させたこと以外は、上記実施例 1、比較例 3 と同様にして電池を作製した。これらの電池の電池特性を上記実験 1 と同様にして測定し、その結果を下記表 2 に示した。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	添加元素 (mol%)	非水溶媒 (体積比)	電解液量 (ml/g)	負荷特性		低温特性		サイクル特性	
				容量維持 率 (%)	平均電圧 (V)	容量維持 率 (%)	平均電圧 (V)	容量維持 率 (%)	平均電圧 (V)
比較例 3	Zr:0.2	EC:MEC 30:70	0.32	70	3.60	35	3.20	50	3.48
比較例 10	Zr:0.2	EC:MEC 30:70	0.31	70	3.60	35	3.20	28	3.25
比較例 11	Zr:0.2	EC:MEC 30:70	0.30	70	3.60	35	3.20	13	3.17
実施例 1	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:50:20	0.32	85	3.58	81	3.17	87	3.65
実施例 10	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:50:20	0.30	65	3.58	30	3.17	88	3.65
実施例 11	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:50:20	0.29	85	3.57	30	3.16	88	3.65
実施例 12	Zr:0.2	EC:MEC:DEC 30:50:20	0.28	65	3.57	28	3.15	87	3.65

10

20

【 0 0 4 6 】

上記表 2 から、ジエチルカーボネートを含まない比較例 3、比較例 10 及び比較例 11 では、電解液量の減少に伴いサイクル特性が 50 ~ 13 % と大きく低下しているが、ジエチルカーボネートを含む実施例 1、実施例 10 ~ 12 では、サイクル特性が 87 ~ 88 % と大きな差がないことがわかる。

【 0 0 4 7 】

このことから、正極活物質 1 g あたりの電解液量が 0.32 ml 以下という高い正極活物質密度とし且つ少量の電解液を用いた場合に、ジエチルカーボネート (DEC) を所定量含ませることによる本発明の効果が顕著に発揮できることがわかる。このように高い正極活物質密度で且つ少量の電解液を用いると、電池のさらなる高容量化を図れる。それゆえ電池の体積エネルギー密度の面からは、正極活物質 1 g あたりの電解液量が 0.31 ml 以下とすることがより好ましく、0.30 ml 以下とすることがさらに好ましく、0.28 ml 以下とすることが最も好ましい。

30

【 0 0 4 8 】

〔その他の事項〕

尚、上記実施例では角型外装缶を使用した但、円筒状、コイン状、ボタン型、ラミネート外装体等種々の形状にすることができるとは当然のことである。また、ポリマー電解質を用いた電池にも適用できる。

【 0 0 4 9 】

また、上記実施例ではマグネシウムやアルミニウムを単独で添加していないが、これらの金属を単独で添加することによってもサイクル特性が向上することを確認している。

40

【 0 0 5 0 】

また、上記実施例では、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比を体積比で 30 : 70 としているが、この混合比に限定されることはない。しかし、十分なイオン溶解性やイオン導電性を得るためには、誘電率の高い溶媒 (環状カーボネート) と粘性の低い溶媒 (鎖状カーボネート) との混合比が、体積比で 30 : 70 ~ 50 : 50 であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

また、非水溶媒は上記実施例で用いたものに限定されることはなく、高誘電率溶媒としてブチレンカーボネートやビニレンカーボネート等の環状カーボネート、γ - ブチロラク

50

トン等のラクトン、スルホラン等を、低粘性溶媒として酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル類、シクロペンタノン等のケトン類、メチルプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類等をそれぞれ単独で、又は二種以上混合して用いることができる。しかし、優れた充放電特性を得るためには、環状カーボネートと、ジエチルカーボネートと、ジメチルカーボネート及び/又はメチルエチルカーボネートを混合して用いることが好ましい。

【0052】

また、コバルト酸リチウムに対する異種金属元素の添加量は、ジルコニウム、チタンはそれぞれ0.01~1mol%であることが好ましく、マグネシウム、アルミニウムはそれぞれ0.01~3mol%であることが好ましい。この理由は、これらの下限値よりも添加量が少ないと十分な効果が得られず、他方これらの上限値よりも多いと活物質として寄与するコバルト酸リチウムの減少により電池容量が低下するためである。

10

【0053】

また、コバルト以外の異種元素の添加方法は、共沈に限定されるものではなく、コバルトを含む粒子と、コバルト以外の異種元素を含む粒子とを混合する等によって、コバルト以外の異種元素を添加してもよい。しかし、コバルトと異種元素とを均一に混合し易いことから、共沈を用いることが好ましい。

【0054】

また、電解質塩としては LiPF_6 以外に、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiSO}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等が単独で、あるいは2種以上混合して使用することができる。また、前記非水溶媒に対する溶解量は0.5~2.0モル/リットルとすることが好ましい。

20

【0055】

また、上記の実施の形態ではドクターブレードによりスラリーを塗布したが、ダイコーター、ローラコーティング法により塗布することもできる。また、アルミニウム箔のかわりにアルミニウムメッシュを用いても、同様に作製することができる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

上記の結果から明らかなように、本発明によると、サイクル特性に優れ、且つ容量の大きい非水電解質二次電池を提供できるという優れた効果を奏する。よって、産業上の利用可能性は大きい。

30