

(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2004-172113

(P2004-172113A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/58

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/58

テーマコード (参考)

5 H 0 2 9

5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2003-377349 (P2003-377349)
 (22) 出願日 平成15年11月6日 (2003. 11. 6)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-322892 (P2002-322892)
 (32) 優先日 平成14年11月6日 (2002. 11. 6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

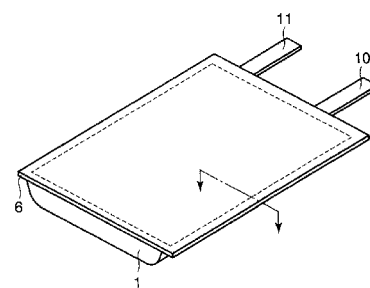
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充電状態で高温環境下に保管された際の膨れが抑制された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極活物質を含む正極3と、負極4と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記正極活物質は、体積累積頻度10%の粒径(D10)が4.5 μm以下で、粉末X線回折における(003)面のピーク強度 I_{003} と(104)面のピーク強度 I_{104} との比(I_{003}/I_{104})が5より大きく、かつLiとCoをモル比(X_{Li}/X_{Co})が1.02以上で含有するリチウム複合酸化物粉末を含み、前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルホン化合物を含むことを特徴とする。

【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と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、体積累積頻度 10% の粒径 (D_{10}) が $4.5 \mu\text{m}$ 以下で、粉末 X 線回折における (003) 面のピーク強度 I_{003} と (104) 面のピーク強度 I_{104} との比 (I_{003}/I_{104}) が 5 より大きく、かつ Li と Co をモル比 ($X_{\text{Li}}/X_{\text{Co}}$) が 1.02 以上で含有するリチウム複合酸化物粉末を含み、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

正極活物質粒子を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、ピーク強度比が下記 (1) 式を満足するリチウムコバルト含有複合酸化物粒子を 50 重量% より多く含み、

前記正極活物質粒子の体積累積頻度 10% の粒径 (D_{10}) が $4.5 \mu\text{m}$ 以下で、前記正極活物質粒子のリチウムとコバルトのモル比が下記 (2) 式を満たし、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

$$(I_{003}/I_{104}) > 5 \quad (1)$$

20

$$1.02 \leq (Y_{\text{Li}}/Y_{\text{Co}}) \leq 2 \quad (2)$$

但し、 I_{003} は前記リチウムコバルト含有複合酸化物粒子の粉末 X 線回折における (003) 面のピーク強度 (cps) で、 I_{104} は前記粉末 X 線回折における (104) 面のピーク強度 (cps) であり、 Y_{Li} は前記正極活物質粒子中のリチウムのモル数で、 Y_{Co} は前記正極活物質粒子中のコバルトのモル数である。

【請求項 3】

前記正極活物質粒子は、ピーク強度比が下記 (3) 式を満足するリチウム含有複合酸化物粒子をさらに含有することを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

$$2 \leq (I_{003}/I_{104}) < 5 \quad (3)$$

但し、 I_{003} は前記リチウム含有複合酸化物粒子の粉末 X 線回折における (003) 面のピーク強度 (cps) で、 I_{104} は前記粉末 X 線回折における (104) 面のピーク強度 (cps) である。

30

【請求項 4】

前記スルトン化合物は、1, 3-プロペンスルトン及び 1, 4-ブチレンスルトンのうち少なくとも一方から構成されることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項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】

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

近年、移動体通信機、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブル CD (MD) プレーヤー、コードレス電話等の電子機器の小形化、軽量化を図る上で、これらの電子機器の電源として、特に小型で大容量の電池が求められている。

【0003】

これら電子機器の電源として普及している電池としては、アルカリマンガン電池のような一次電池や、ニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池等の二次電池が挙げられる。その中でも、正極にリチウム複合酸化物を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素質

50

材料を用いた非水電解質二次電池が、小型かつ軽量で、単電池電圧が高く、高エネルギー密度を得られることから注目されている。

【0004】

特許文献1には、基本組成を LiMeO_2 (MeはNi、Coから選ばれる1種以上) とし、結晶構造が層状岩塩構造をなし、CuK α 線によるX線回折分析から得られる(104)面の回折ピークの半値幅 $\beta_{(104)}$ と(003)面の回折ピークの半値幅 $\beta_{(003)}$ との間に $\beta_{(104)} \geq \beta_{(003)}$ の関係が成立するリチウム遷移金属複合酸化物が記載されている。この公報には、 $I_{(003)} / I_{(104)}$ の値が4を超える場合は、1次粒子が強く配向した状態となっており、正極におけるLiの吸蔵・脱離がスムーズに行われず、パワー特性の低いリチウム二次電池になると記載されている。

10

【0005】

また、特許文献2には、 LiCoO_2 を活物質とし、CuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 18.5 \pm 0.5$ 度の(003)面の回折ピーク強度(I_{003})と、 $2\theta = 44.5 \pm 1.0$ 度の(104)面の回折ピーク強度(I_{104})との強度比(I_{003} / I_{104})が2以上5未満である正極板を備える非水電解質二次電池が記載されている。この公報には、強度比(I_{003} / I_{104})が5以上の電池は、極板自身の(003)面の配向が強くなるため、イオンの拡散を妨げ、高率放電性に劣ることが記載されている。

【特許文献1】特開2001-167761号公報

【特許文献2】特開平11-154509号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、充電状態で高温環境下に保管された際の膨れが抑制された非水電解質二次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】

【0007】

本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、体積累積頻度10%の粒径(D_{10})が $4.5 \mu\text{m}$ 以下で、粉末X線回折における(003)面のピーク強度 I_{003} と(104)面のピーク強度 I_{104} との比(I_{003} / I_{104})が5より大きく、かつLiとCoをモル比($X_{\text{Li}} / X_{\text{Co}}$)が1.02以上で含有するリチウム複合酸化物粉末を含み、

30

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含むことを特徴とするものである。

【0008】

本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、正極活物質粒子を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、ピーク強度比が下記(1)式を満足するリチウムコバルト含有複合酸化物粒子を50重量%より多く含み、

前記正極活物質粒子の体積累積頻度10%の粒径(D_{10})が $4.5 \mu\text{m}$ 以下で、前記正極活物質粒子のリチウムとコバルトのモル比が下記(2)式を満たし、

40

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含むことを特徴とするものである。

【0009】

$$(I_{003} / I_{104}) > 5 \quad (1)$$

$$1.02 \leq (Y_{\text{Li}} / Y_{\text{Co}}) \leq 2 \quad (2)$$

但し、 I_{003} は前記リチウムコバルト含有複合酸化物粒子の粉末X線回折における(003)面のピーク強度(cps)で、 I_{104} は前記粉末X線回折における(104)面のピーク強度(cps)であり、 Y_{Li} は前記正極活物質粒子中のリチウムのモル数で、 Y_{Co} は前記正極活物質粒子中のコバルトのモル数である。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、充電状態で高温環境下に保管した際の膨れが抑制された非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に係る第1、第2の非水電解質二次電池について説明する。

【0012】

本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、体積累積頻度10%の粒径(D10)が4.5 μm以下で、ピーク強度比が下記(A)式を満たし、かつリチウムとコバルトのモル比が下記(B)式を満足するリチウム複合酸化物粉末を含み、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含む。

【0013】

$$(I_{003}/I_{104}) > 5 \quad (A)$$

$$(X_{Li}/X_{Co}) \geq 1.02 \quad (B)$$

但し、 I_{003} は前記リチウム複合酸化物粉末の粉末X線回折における(003)面のピーク強度(cps)で、 I_{104} は前記粉末X線回折における(104)面のピーク強度(cps)であり、 X_{Li} は前記リチウム複合酸化物粉末中のリチウムのモル数で、 X_{Co} は前記リチウム複合酸化物粉末中のコバルトのモル数である。

【0014】

前述したリチウム複合酸化物粉末は、結晶性が高く、充電により正極電位が高電位(4.2V付近)に到達しても六方晶から単斜晶への構造相転移が起こり難いため、非常に効率よく充放電できるという特徴を持つ。また、高い正極電位で対称性の高い六方晶の状態を維持しているものは、正極電位の上昇により単斜晶に相転移を生じたものに比べて活性な状態にある。このような活性の高い状態にある酸化物は、高温環境下にあると非水電解質中のスルトン化合物と速やかに反応することができる。従って、前述したリチウム複合酸化物粉末を含む正極は、充電状態で高温環境下に保管された際、表面にスルトン化合物による保護被膜を速やかに形成することができるため、非水電解質の酸化分解反応を抑えることが可能である。その結果、二次電池が充電状態で高温環境下に保管された際のガス発生量を少なくすることができるため、電池の膨れを抑えることが可能になる。

【0015】

以下、正極、負極及び非水電解質について説明する。

【0016】

1) 正極

この正極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持され、前記正極活物質と結着剤と導電剤とを含有する正極層とを含む。

【0017】

リチウム複合酸化物におけるリチウム(X_{Li})とコバルト(X_{Co})のモル比(X_{Li}/X_{Co})を1.02以上にする理由を説明する。リチウム複合酸化物は、例えば、各構成元素の化合物(例えば、酸化物、水酸化物)を混合した後、空气中または酸素雰囲気下において焼成することにより合成される。モル比(X_{Li}/X_{Co})が1.02未満であるのものは、焼成時の粒成長速度が遅く、結晶性と結晶の配向性が低いため、充電により正極電位が高電位に達した時に構造相転移反応が起こりやすい。このため、スルトン化合物との反応性が劣る可能性があり、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量が多くなる恐れがある。また、モル比(X_{Li}/X_{Co})の上限値は、以下に説明する理由により1.1にすることが望ましい。

【0018】

モル比(X_{Li}/X_{Co})が1.1より大きいと、正極活物質焼成時にアルカリ溶融が完全

10

20

30

40

50

に進行せずLiが残存している可能性が高くなる。この残存アルカリ分が多いと、バインダーのゲル化を引き起こし、塗工時のトラブルの原因となる。モル比 (X_{Li}/X_{Co}) の上限値のさらに好ましい値は、1.08である。

【0019】

リチウム複合酸化物は、リチウムとコバルト以外の元素を含んでいても良い。かかる元素としては、例えば、Ni、Mn、Al、Sn、Fe、Cu、Cr、Zn、Mg、Si、P、F、Cl、B等を挙げることができる。添加元素の種類は、1種類でも、2種類以上でも良い。

【0020】

前記リチウム複合酸化物は正極活物質の50%以上を占めていることが望ましい。

10

【0021】

粉末X線回折における(003)面のピーク強度 I_{003} と(104)面のピーク強度 I_{104} との比 (I_{003}/I_{104}) を前記範囲に限定する理由を説明する。ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が5未満であるものは、結晶性と結晶の配向性が低いため、高電位での構造相転移反応が起こりやすく、スルトン化合物との反応性に劣り、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量が多くなる恐れがある。ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) のより好ましい範囲は、7以上である。また、ピーク強度比が500より大きいものと、(104)面に由来するピークが検出されないものは、リチウムを吸蔵しない結晶構造を有している可能性があることから、ピーク強度比の上限は500にすることが望ましい。

【0022】

20

リチウム複合酸化物の体積累積頻度10%の粒径 (D_{10}) を前記範囲に規定する理由を説明する。ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が5より大きく、かつLiとCoをモル比 (X_{Li}/X_{Co}) が1.02以上で含有するリチウム複合酸化物粉末は、二次凝集した粒子が少なく、実質的に単粒子から構成されている。よって、 D_{10} が4.5 μm より大きくなると、正極の非水電解質との反応面積が少なくなるため、正極表面への保護被膜の形成速度が遅くなり、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量が多くなる恐れがある。また、リチウム複合酸化物粉末のかさ密度が小さくなるため、正極のエネルギー密度が低下する可能性がある。 D_{10} は、3 μm 以下にすることがより望ましい。また、 D_{10} が0.1 μm 未満のものは、焼成時の粒成長が不十分なために結晶性と結晶の配向性が低い粒子の比率が高いことから、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量が多くなる

30

【0023】

前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0024】

前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。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 (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエーテルサルホン、エチレン-プロピレンジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

40

【0025】

前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80~95重量%、導電剤3~20重量%、結着剤2~7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0026】

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0027】

前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

50

【0028】

2) 負極

前記負極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持される負極層とを含む。

【0029】

前記負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物及び結着剤を含む。

【0030】

前記炭素質物としては、例えば、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、熱分解気相炭素質物、樹脂焼成体などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料；熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ系炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料；等を挙げることができる。中でも、(002)面の面間隔 d_{002} が0.34nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解質二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔 d_{002} は、0.337nm以下であることが更に好ましい。

【0031】

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（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

【0032】

前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0033】

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0034】

前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

【0035】

以上説明したような正極と負極を用いて電極群が作製される。

【0036】

この電極群は、例えば、(i)正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回するか、(ii)正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回するか、(iii)正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、(iv)正極及び負極をその間にセパレータを介在させて1回以上折り曲げるか、あるいは(v)正極と負極とをその間にセパレータを介在させながら積層する方法により作製される。

【0037】

電極群には、プレスを施さなくても良いが、正極、負極及びセパレータの一体化強度を高めるためにプレスを施しても良い。また、プレス時に加熱を施すことも可能である。

【0038】

電極群には、正極、負極及びセパレータの一体化強度を高めるために、接着性高分子を含有させることができる。前記接着性を有する高分子としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアクリレート（PMA）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニル（PVC）、またはポリエチレンオキシド（PEO）等を挙げることができる。

【0039】

この電極群に使用するセパレータとしては、微多孔性の膜、織布、不織布、これらのうち同一材または異種材の積層物等を用いることができる。セパレータを形成する材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー等を挙げることができる。セパレータの形成材料としては、前述した種類の中から選ばれる1種類または2種類以上を用いることができる。

【0040】

前記セパレータの厚さは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、厚さの下限値は $5\text{ }\mu\text{m}$ にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は $8\text{ }\mu\text{m}$ である。

10

【0041】

前記セパレータは、 120°C 、1時間での熱収縮率を20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0042】

前記セパレータは、多孔度が30～60%の範囲であることが好ましい。多孔度のより好ましい範囲は、35～50%である。

【0043】

前記セパレータは、空気透過率が $600\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下であることが好ましい。空気透過率は、 100 cm^3 の空気がセパレータを透過するのに要した時間(秒)を意味する。空気透過率の上限値は $500\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ にすることがより好ましい。また、空気透過率の下限値は $50\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は $80\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ である。

20

【0044】

セパレータの幅は、正極と負極の幅に比べて広くすることが望ましい。このような構成にすることにより、正極と負極がセパレータを介さずに直接接触するのを防ぐことができる。

【0045】

3) 非水電解質

非水電解質には、実質的に液状またはゲル状の形態を有するものを使用することができる。

30

【0046】

液状非水電解質およびゲル状非水電解質に含まれる非水溶媒および電解質について説明する。

【0047】

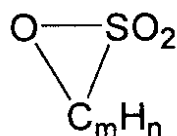
非水溶媒は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物を含む。

【0048】

ここで、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物としては、下記の化1に示す一般式で表わされるスルトン化合物Aか、もしくはスルトン化合物Aの少なくとも一つのHが炭化水素基で置換されたスルトン化合物Bを用いることができる。なお、本願では、スルトン化合物Aまたはスルトン化合物Bを単独で用いても、スルトン化合物Aとスルトン化合物Bの双方を使用しても良い。

40

【化1】



【0049】

化1において、 C_mH_n は直鎖状の炭化水素基で、 m と n は、 $2m > n$ を満たす2以上の整数である。

50

【0050】

環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルトン化合物は、正極との反応により二重結合が開いて重合反応が起こるため、正極表面にリチウムイオン透過性の保護被膜を形成することができる。スルトン化合物の中でも好ましいのは、スルトン化合物Aのうち $m=3$ 、 $n=4$ である化合物、即ち1, 3-プロペンスルトン (PRS)、または、 $m=4$ 、 $n=6$ である化合物、即ち1, 4-ブチレンスルトン (BTS) である。スルトン化合物としては、1, 3-プロペンスルトン (PRS) あるいは1, 4-ブチレンスルトン (BTS) を単独で用いても、これらPRSとBTSを併用しても良い。

【0051】

スルトン化合物の比率は、10体積%以下にすることが望ましい。これは、スルトン化合物の比率が10%体積を超えると、上記の保護被膜が極めて厚くなってリチウムイオン透過性が低下し、常温よりも低い温度における放電容量が低下するからである。更に、例えば -20°C 等の低い温度でも放電容量を高く保つためには、スルトン化合物が含まれる割合は4%体積以下であることが望ましい。また、保護被膜の形成量を十分に確保するためには、スルトン化合物の比率を最低でも0.01体積%確保することが望ましい。更に、スルトン化合物の比率が0.1体積%以上あれば、例えば 65°C 等の更に高い温度でも保護被膜による保護機能を十分に示すことができる。

【0052】

非水溶媒には、さらにエチレンカーボネート (EC) が含まれていることが望ましい。非水溶媒中のECの含有量は、25体積%～50体積%の範囲内にすることが望ましい。これにより、導電率が高く、かつ適度な粘性を有する非水電解質が得られる。さらに好ましいEC含有量は、25体積%～45体積%の範囲内である。

【0053】

非水溶媒には、スルトン化合物とECと併せて、他の溶媒を使用することができる。他の溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート {例えば、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC) など}、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、フェニルエチレンカーボネート (phec)、プロピレンカーボネート (PC)、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン (VL)、プロピオン酸メチル (MP)、プロピオン酸エチル (EP)、2-メチルフラン (2Me-F)、フラン (F)、チオフェン (TIOP)、カテコールカーボネート (CATC)、エチレンサルファイト (ES)、12-クラウン-4 (Crown)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (Ether) 等を挙げることができる。他の溶媒の種類は、1種類もしくは2種類以上にすることができる。

【0054】

前記非水溶媒に溶解される電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などのリチウム塩を挙げることができる。使用する電解質の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

【0055】

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.5モル/Lとすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、1～2.5モル/Lである。

【0056】

前記液状非水電解質には、トリオクチルフォスフェート (TOP) のような界面活性剤を含有させても良い。界面活性剤の添加量は、3%以下が好ましく、さらには0.1～1%の範囲内にすることが好ましい。

【0057】

前記液状非水電解質の量は、電池単位容量100mAh当たり0.2～0.6gにする

ことが好ましい。液状非水電解質量のより好ましい範囲は、 $0.25 \sim 0.55 \text{ g} / 100 \text{ mA h}$ である。

【0058】

以上説明した電極群及び非水電解質が収納される容器について説明する。

【0059】

容器の形状は、例えば、有底円筒形、有底矩形筒型、袋状、カップ状等に行うことができる。

【0060】

この容器は、例えば、金属板、金属フィルム、樹脂層を含むフィルム等から形成することができる。

【0061】

前記金属板及び前記金属フィルムは、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。

【0062】

前記金属板及び金属フィルムの厚さは、 0.4 mm 以下にすることが望ましく、より好ましい範囲は 0.3 mm 以下で、最も好ましい範囲は 0.25 mm 以下である。また、厚さが 0.05 mm より薄いと、十分な強度を得られない恐れがあることから、金属板及び金属フィルムの厚さの下限値は 0.05 mm にすることが好ましい。

【0063】

前記フィルムに含まれる樹脂層は、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリアミド等から形成することができる。樹脂層を含むフィルムの中でも、金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたラミネートフィルムを用いることが望ましい。前記金属層は、水分を遮断する役割と容器の形状保持を担う。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解質により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面に、容器をヒートシールにより封止するための熱可塑性樹脂を配することができる。

【0064】

樹脂層を含むフィルムの厚さは、 0.3 mm 以下にすることが望ましく、より好ましい範囲は 0.25 mm 以下で、更に好ましい範囲は 0.15 mm 以下で、最も好ましい範囲は 0.12 mm 以下である。また、厚さが 0.05 mm より薄いと、変形や破損し易くなることから、フィルムの厚さの下限値は 0.05 mm にすることが好ましい。

【0065】

本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、正極活物質粒子を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質粒子は、ピーク強度比が下記（C）式を満足するリチウムコバルト含有複合酸化物粒子を50重量%より多く含み、

前記正極活物質粒子の体積累積頻度10%の粒径（D10）が $4.5 \mu\text{m}$ 以下で、前記正極活物質粒子のリチウムとコバルトのモル比が下記（D）式を満たし、

前記非水電解質は、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルホン化合物を含む。

【0066】

$$(I_{003} / I_{104}) > 5 \quad (C)$$

$$1.02 \leq (Y_{Li} / Y_{Co}) \leq 2 \quad (D)$$

但し、 I_{003} は前記リチウムコバルト含有複合酸化物粒子の粉末X線回折における（003）面のピーク強度（cps）で、 I_{104} は前記粉末X線回折における（104）面の

10

20

30

40

50

ピーク強度 (cps) であり、 Y_{Li} は前記正極活物質粒子中のリチウムのモル数で、 Y_{Co} は前記正極活物質粒子中のコバルトのモル数である。

【0067】

本発明に係る第2の非水電解質二次電池においては、正極以外は前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様な構成にすることができる。以下、正極について説明する。

【0068】

この正極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持され、前記正極活物質粒子と結着剤と導電剤とを含有する正極層とを含む。

【0069】

正極活物質粒子におけるリチウムとコバルトのモル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) を前記範囲に規定する理由を説明する。モル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) が1.02未満であるか、あるいは2より大きいと、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が5を超えるリチウムコバルト含有複合酸化物粒子のリチウムコバルト比 (X_{Li}/X_{Co}) が適正值から外れるため、充電高温貯蔵時の電池膨れを抑えられない。

【0070】

特に、正極活物質中のLiとO以外の元素中に占めるCoのモル比が0.9以上1以下である場合には、モル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) を1.02~1.1の範囲にすることによって、リチウムコバルト含有複合酸化物粒子のスルトン化合物との反応性をより高くし、充電高温貯蔵特性をより優れたものとすることができる。この場合、モル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) の上限値のさらに好ましい値は、1.08である。

【0071】

正極活物質粒子の粒度分布には、正極活物質粒子中に50重量%より多く含まれているリチウムコバルト含有複合酸化物粒子の粒度分布が大きく反映されている。ピーク強度比が5より大きいリチウムコバルト含有複合酸化物粒子においては、正極活物質のモル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) が1.02~2の範囲である時、単粒子の存在比率が高い傾向がある。従って、正極活物質粒子の体積累積頻度10%の粒径 (D_{10}) が4.5 μm より大きくなると、正極の非水電解質との反応面積が少なくなるため、正極表面への保護被膜の形成速度が遅くなり、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量が多くなる恐れがある。また、リチウムコバルト含有複合酸化物粒子のかさ密度が小さくなるため、正極のエネルギー密度が低下する可能性がある。 D_{10} は、3 μm 以下にすることがより望ましい。また、 D_{10} を0.1 μm 未満にすると、結晶性と結晶の配向性が低い粒子の比率が高くなることから、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量が多くなる恐れがある。よって、 D_{10} の下限値は、0.1 μm (より好ましくは0.5 μm) にすることが望ましい。

【0072】

正極活物質粒子中のリチウムコバルト含有複合酸化物粒子の含有量が多い方が、正極活物質粒子の結晶性と結晶の配向性が高くなり、正極のスルトン化合物との反応性を向上することができる。従って、充電状態で高温環境下に保管した際のガス発生量を十分に少なくするためには、正極活物質粒子中のリチウムコバルト含有複合酸化物粒子の含有量を60重量%以上にすることがより好ましく、70重量%以上にすることがさらに好ましい。

【0073】

前記リチウムコバルト含有複合酸化物粒子は、リチウムとコバルト以外の元素を含んでも良い。かかる元素としては、例えば、Ni、Mn、Al、Sn、Fe、Cu、Cr、Zn、Mg、Si、P、F、Cl、B等を挙げることができる。添加元素の種類は、1種類でも、2種類以上でも良い。中でも、下記(E)式で表わされる組成が好ましい。

【0074】



但し、前記Mlは、Ni、Mn、B、Al及びSnよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記モル比a、b、cは、それぞれ、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 0.9

$5 \leq b \leq 1.05$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.95 \leq b + c \leq 1.05$ を示す。モル比 a 、 b 、 c のさらに好ましい範囲は、それぞれ、 $0.97 \leq a \leq 1.03$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.03$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.03$ である。

【0075】

前述したリチウムコバルト含有複合酸化物粒子においては、全ての粒子が同じ組成を有していなくても良く、ピーク強度比が5より大きければ、組成の異なる2種類以上の粒子から構成されていても良い。

【0076】

また、前記正極活物質粒子は、前述したリチウムコバルト含有複合酸化物粒子から形成されていても良いが、リチウムコバルト含有複合酸化物粒子以外の他の粒子を含んでいても良い。 10

【0077】

他の粒子としては、例えば、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が2以上5未満であるリチウム含有複合酸化物粒子を挙げることができる。このリチウム含有複合酸化物粒子を正極に添加することによって、充放電サイクルで膨張収縮が繰り返されることによる正極表面からの保護被膜の剥離を抑制することができ、正極表面に形成される保護被膜の安定性を高くすることができるため、優れた充電高温貯蔵特性を持ちつつ、二次電池の充放電サイクル寿命を向上することができる。なお、結晶が配向性を持たず、完全に等方的である場合には、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) は計算上2となるため、ピーク強度比は2以上、5未満にすることが好ましい。ピーク強度比のさらに好ましい範囲は、2より大きく、4 20
.95以下である。

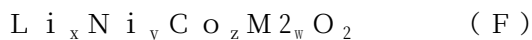
【0078】

充放電サイクル寿命と充電高温貯蔵特性の双方に優れる二次電池を実現するためには、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が2以上5未満であるリチウム含有複合酸化物粒子の正極活物質粒子中の割合を0.1重量%以上、50重量%未満の範囲にすることが好ましい。さらに好ましい範囲は、0.5～48重量%である。

【0079】

リチウム含有複合酸化物としては、例えば、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物などを挙げることができる。各複合酸化物には、構成元素と異なる種類の元素を少なくとも1種類添加することができ、添加元素としては、例えば、Ni, Mn, Al, Sn, Fe, Cu, Cr, Zn, Mg, Si, P, F, Cl, Bなどを挙げることができる。中でも、下記 (F) 式で表わされる組成を有するリチウム含有複合酸化物が好ましい。 30

【0080】



但し、前記M2は、Mn、B、Al及びSnよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記モル比 x 、 y 、 z 、 w は、それぞれ、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq y \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $0.95 \leq y + z + w \leq 1.05$ を示す。モル比 x 、 y 、 z のさらに好ましい範囲は、 $0.97 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.75 \leq y \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.25$ である。モル比 w のより好ましい範囲は $0 \leq w \leq 0.07$ で、さらに好ましい範囲は $0 \leq w \leq 0.05$ で、最も好ましい範囲は $0 \leq w \leq 0.03$ である。元素M2の添加効果を十分に得るために、モル比 w の下限値は 0.001 にすることが好ましい。 40

【0081】

このリチウム含有複合酸化物粒子においては、全ての粒子が同じ組成を有していなくても良く、ピーク強度比が2以上5未満であれば、組成の異なる2種類以上の粒子から構成されていても良い。

【0082】

前記導電剤、前記結着剤、前記集電体には、それぞれ、前述した第1の非水電解質二次電池において説明したのと同様なものを挙げることができる。 50

【0083】

前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0084】

以上説明した本発明に係る第2の非水電解質二次電池に使用される正極活物質は、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が5より大きいリチウムコバルト含有複合酸化物粒子を50重量%より多く含み、D10が4.5 μm 以下で、かつモル比 ($Y_{\text{Li}}/Y_{\text{Co}}$) が1.02~2の範囲であるため、高温環境下において非水電解質中のスルトン化合物と速やかに反応することができる。従って、充電状態で高温環境下に保管された際、正極表面にスルトン化合物による保護被膜を速やかに形成することができるため、非水電解質の酸化分解反応を抑えることが可能である。その結果、二次電池が充電状態で高温環境下に保管された際のガス発生量を少なくすることができるため、電池の膨れを抑えることが可能になる。 10

【0085】

本発明に係る第1、第2の非水電解質二次電池の一例である薄型、角形、円筒形非水電解質二次電池を図1~図4を参照して詳細に説明する。

【0086】

図1は、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す斜視図、図2は図1の薄型非水電解質二次電池を短辺方向に沿って切断した部分断面図で、図3は本発明に係る非水電解質二次電池の一例である角形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図、図4は本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図である。 20

【0087】

まず、薄型非水電解質二次電池について説明する。

【0088】

図1に示すように、矩形のカップ状をなす容器本体1内には、電極群2が収納されている。電極群2は、正極3と、負極4と、正極3と負極4の間に配置されるセパレータ5を含む積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。非水電解質は、電極群2に保持されている。容器本体1の縁の一部は幅広になっており、蓋板6として機能する。容器本体1と蓋板6は、それぞれ、ラミネートフィルムから構成される。このラミネートフィルムは、外部保護層7と、熱可塑性樹脂を含有する内部保護層8と、外部保護層7と内部保護層8の間に配置される金属層9とを含む。容器本体1には蓋体6が内部保護層8の熱可塑性樹脂を用いてヒートシールによって固定され、それにより容器内に電極群2が密封される。正極3には正極タブ10が接続され、負極4には負極タブ11が接続され、それぞれ容器の外部に引き出されて、正極端子及び負極端子の役割を果たす。 30

【0089】

次いで、角形非水電解質二次電池について説明する。

【0090】

図3に示すように、例えばアルミニウムのような金属製の有底矩形筒状容器12内には、電極群13が収納されている。電極群13は、正極14、セパレータ15及び負極16がこの順序で積層され、扁平状に捲回されたものである。中央付近に開口部を有するスペーサ17は、電極群13の上方に配置されている。 40

【0091】

非水電解質は、電極群13に保持されている。防爆機構18aを備え、かつ中央付近に円形孔が開口されている封口板18bは、容器12の開口部にレーザ溶接されている。負極端子19は、封口板18bの円形孔にハーメチックシールを介して配置されている。負極16から引き出された負極タブ20は、負極端子19の下端に溶接されている。一方、正極タブ(図示しない)は、正極端子を兼ねる容器12に接続されている。

【0092】

次いで、円筒形非水電解質二次電池について説明する。

【0093】

ステンレスからなる有底円筒状の容器 21 は、底部に絶縁体 22 が配置されている。電極群 23 は、前記容器 21 に収納されている。前記電極群 23 は、正極 24、セパレータ 25、負極 26 及びセパレータ 25 を積層した帯状物を前記セパレータ 25 が外側に位置するように渦巻き状に捲回した構造になっている。

【0094】

前記容器 21 内には、非水電解質が収容されている。中央部が開口された絶縁紙 27 は、前記容器 21 内の前記電極群 23 の上方に配置されている。絶縁封口板 28 は、前記容器 21 の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板 28 は前記容器 21 に固定されている。正極端子 29 は、前記絶縁封口板 28 の中央に嵌合されている。正極リード 30 の一端は、前記正極 24 に、他端は前記正極端子 29 にそれぞれ接続されている。前記負極 26 は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器 21 に接続されている。

10

【実施例】

【0095】

以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0096】

(実施例 1)

<正極の作製>

下記表 1 に示す組成を有し、かつ体積累積頻度 10% 粒径 D_{10} とピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が下記表 1 に示す値であるリチウム複合酸化物粒子を用意した。なお、体積累積頻度 10% 粒径 D_{10} とピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) は、下記に説明する方法で測定した。

20

【0097】

< D_{10} の測定>

すなわち、レーザー回折・散乱法によりリチウム複合酸化物粒子の粒径と各粒度区間の粒子の占有体積を測定する。粒度区間の体積を累積して全体の 10% となった時の粒径を体積累積頻度 10% 粒径とした。

【0098】

<ピーク強度比の測定>

X 線回折測定は、理学電気 (株) 製の RINT2000 を用いた。X 線線源に Cu-K α 1 (波長 1.5405 Å) を用いて以下の機器条件で行った。管電圧は 40 kV、電流は 40 mA、発散スリットは 0.5°、散乱スリットは 0.5°、受光スリット幅は 0.15 mm であった。さらに、モノクロメーターを使用した。測定は、走査速度が 2°/分、走査ステップが 0.01° で、走査軸が $2\theta/\theta$ の条件で行った。 $2\theta = 45.2^\circ \pm 0.1^\circ$ のピークを (104) 面のピークとし、 $2\theta = 18.8^\circ \pm 0.1^\circ$ のピークを (003) 面のピークとした。また、ピーク強度 (cps) は、 2θ 軸で表記した回折模様の測定値からバックグラウンドを引いたものとした。

30

【0099】

上記リチウム複合酸化物粉末 90 重量% に、アセチレンブラック 5 重量% と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量% の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが 15 μ m のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。なお、正極層の厚さは、片面当り 60 μ m であった。

40

【0100】

<負極の作製>

炭素質材料として 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (粉末 X 線回折により求められる (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.336 nm) の粉末を 95 重量% と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量% のジメチルフォルムアミド (DMF) 溶液とを混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが 12 μ m の銅箔からなる

50

集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。なお、負極層の厚さは、片面当り $55\ \mu\text{m}$ であった。

【0101】

なお、炭素質物の (002) 面の面間隔 d_{002} は、粉末 X 線回折スペクトルから半値幅中点法によりそれぞれ求めた。この際、ローレンツ散乱等の散乱補正は、行わなかった。

【0102】

＜セパレータ＞

厚さが $25\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン膜からなるセパレータを用意した。

【0103】

＜非水電解液の調製＞

エチレンカーボネート (EC)、メチルエチルカーボネート (MEC) および 1, 3-プロペンスルトン (PRS) を体積比率 (EC:MEC:PRS) が 33:66:1 になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をその濃度が 1 モル/L になるように溶解させて、液状非水電解質を調製した。

【0104】

＜電極群の作製＞

前記正極の集電体に帯状アルミニウム箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) からなる正極リードを超音波溶接し、前記負極の集電体に帯状ニッケル箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$) からなる負極リードを超音波溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

【0105】

肉厚が $0.25\ \text{mm}$ のアルミニウム製の角形缶に、電極群を収納した。次いで、金属缶内の電極群に 80°C で真空乾燥を 12 時間施すことにより電極群及び金属缶に含まれる水分を除去した。

【0106】

引き続き、金属缶内の電極群に液状非水電解質を電池容量 1 Ah 当たりの量が $4.8\ \text{g}$ となるように注入し、注液孔を溶接により封止することにより、前述した図 3 に示す構造を有し、厚さが $4.8\ \text{mm}$ 、幅が $30\ \text{mm}$ 、高さが $48\ \text{mm}$ の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0107】

(実施例 2～8)

非水電解質の組成を下記表 2 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0108】

なお、表 2 において、DEC はジエチルカーボネート、GBL は γ -ブチロラクトン、PC はプロピレンカーボネート、BTS は 1, 4-ブチレンスルトンを示す。

【0109】

(実施例 9～13)

Li と Co のモル比 ($X_{\text{Li}}/X_{\text{Co}}$) および、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104})、体積累積頻度 10% 粒径 D_{10} を、下記表 1 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0110】

(比較例 1～5)

非水電解質の組成を下記表 4 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0111】

なお、表 4 において、EC はエチレンカーボネート、MEC はメチルエチルカーボネート、PRS は 1, 3-プロペンスルトン、DEC はジエチルカーボネート、GBL は γ -ブチロラクトン、PC はプロピレンカーボネート、PS はプロパンスルトンを示す。

【0112】

(比較例6～8)

LiとCoのモル比(X_{Li}/X_{Co})および、ピーク強度比(I_{003}/I_{104})、体積累積頻度10%粒径D10を、下記表3に示すように変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0113】

得られた実施例1～13および比較例1～8の二次電池について、充電高温保存特性を下記に説明する条件で評価し、その結果を下記表2、表4に示す。

【0114】

(充電高温貯蔵特性)

10

各二次電池について、初充放電工程として、室温で0.2C(130mA)で4.2Vまで定電流・定電圧充電を15時間行い、その後、室温で0.2Cで3.0Vまで放電した。

【0115】

次に、充電レート1C、充電終止電圧4.2Vで充電し、温度80℃の環境中において120時間保存した後の電池容器の厚みを測定し、(2)式より保存中の電池容器の厚み変化率を求めた。

【0116】

$$\{(t_1 - t_0) / t_0\} \times 100 (\%) \quad (2)$$

但し、前記 t_0 は、保存直前の電池容器厚さで、前記 t_1 は、保存120時間後の電池容器厚さを示す。 20

【0117】

【表 1】

表 1

	リチウム複合酸化物の組成	Li と Co のモル比 ($\times \text{Li} / \times \text{Co}$)	ピーク強度比 (I_{003} / I_{104})	D10 (μm)
実施例 1	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 2	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 3	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 4	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 5	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 6	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 7	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 8	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	30	2.9
実施例 9	$\text{Li}_{1.02}\text{CoO}_2$	1.02	16	2.84
実施例 10	$\text{Li}_{1.03}\text{CoO}_2$	1.03	250	2.15
実施例 11	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	100	1.77
実施例 12	$\text{Li}_{1.04}\text{CoO}_2$	1.04	500	2.9
実施例 13	$\text{Li}_{1.045}\text{CoO}_2$	1.045	45	4.09

【0118】

10

20

30

40

【表 2】

	主溶媒の種類と混合比 (%は体積%を示す)	電解質の 種類と濃度	スルホン化合物の 種類と配合比	電池容器の 厚み変化率(%)
実施例 1	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	1. 1 2
実施例 2	33%EC, 33%MEC, 33%DEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	1. 1 2
実施例 3	49.5%EC, 49.5%GBL	1.5M-LiBF ₄	PRS-1 体積%	0. 9 6
実施例 4	49.5%EC, 49.5%PC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	0. 9 5
実施例 5	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	BTS-1 体積%	1. 5 1
実施例 6	33%EC, 33%MEC, 33%DEC	1.0M-LiPF ₆	BTS-1 体積%	1. 4 8
実施例 7	49.5%EC, 49.5%GBL	1.5M-LiBF ₄	BTS-1 体積%	1. 2 3
実施例 8	49.5%EC, 49.5%PC	1.0M-LiPF ₆	BTS-1 体積%	1. 3 1
実施例 9	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	1. 5 5
実施例 10	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	0. 9 6
実施例 11	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	1. 0 0
実施例 12	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	0. 9 5
実施例 13	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	1. 8 2

表 2

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	リチウム複合酸化物の組成	Li と Co のモル比 (X_{Li}/X_{Co})	h ⁺ -q 強度比 (I_{003}/I_{104})	D10 (μm)
比較例 1	Li _{1.04} CoO ₂	1.04	30	2.9
比較例 2	Li _{1.04} CoO ₂	1.04	30	2.9
比較例 3	Li _{1.04} CoO ₂	1.04	30	2.9
比較例 4	Li _{1.04} CoO ₂	1.04	30	2.9
比較例 5	Li _{1.04} CoO ₂	1.04	30	2.9
比較例 6	LiCoO ₂	1.00	2.7	1.99
比較例 7	Li _{1.01} CoO ₂	1.01	4.2	3.0
比較例 8	Li _{1.04} CoO ₂	1.04	30	5.55

【0120】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

	主溶媒の種類と混合比 (%は体積%を示す)	電解質の 種類と濃度	スルホン化合物の 種類と配合比	電池容器の 厚み変化率(%)
比較例 1	33.4%EC, 66.6%MEC	1.0M-LiPF ₆	無添加	8. 2 2
比較例 2	33.4%EC, 33.3%MEC, 33.3%DEC	1.0M-LiPF ₆	無添加	6. 0 2
比較例 3	50%EC, 50%GBL	1.5M-LiBF ₄	無添加	5. 4 5
比較例 4	50%EC, 50%PC	1.0M-LiPF ₆	無添加	5. 6 6
比較例 5	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PS-1 体積%	8. 1 9
比較例 6	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	5. 3 4
比較例 7	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	4. 3 3
比較例 8	33%EC, 66%MEC	1.0M-LiPF ₆	PRS-1 体積%	4. 0 1

10

20

30

40

【0121】

表1～表4から明らかなように、D10が4.5 μm以下で、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が5より大きく、かつモル比 (X_{Li}/X_{Co}) が1.02以上であるリチウム複合酸化物粉末と、環内に少なくとも一つの二重結合を有するスルホン化合物とを含む実施例1～13の二次電池は、80℃の環境下に充電状態で保管した際の電池膨れが、比較例1～8の二次電池に比較して小さいことが理解できる。

【0122】

なお、スルホン化合物が無添加の比較例1～4の二次電池と、二重結合を持たないPS

50

を添加剤として用いる比較例 5 の二次電池と、モル比 (X_{Li}/X_{Co}) が 1.02 未満で、かつピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が 5 以下の比較例 6, 7 の二次電池と、D10 が 4.5 μm を超える比較例 8 の二次電池は、いずれも、80℃の環境下に充電状態で保管した際の電池膨れが、4%以上と大きかった。

【0123】

(実施例 14)

D10 が 2.9 μm で、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が 30 の $Li_{1.04}CoO_2$ 粒子 (第 1 の活物質粒子) を 70 重量%と、D10 が 1.8 μm で、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) が 50 の $Li_{1.05}Co_{0.97}Sn_{0.03}O_2$ 粒子 (第 2 の活物質粒子) を 30 重量%とを混合することにより、正極活物質粒子を得た。得られた正極活物質粒子の D10 と、正極活物質粒子のモル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) と、正極活物質における Li と O 以外の元素を 1 とした際の Co のモル比率を下記表 5 に示す。 10

【0124】

得られた正極活物質粒子を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を得た。

【0125】

(実施例 15 ~ 18)

第 1 の正極活物質並びに第 2 の正極活物質の組成、ピーク強度比 (I_{003}/I_{104}) 及び D10 と、正極活物質中の第 1 の正極活物質の重量比率と、正極活物質のモル比 (Y_{Li}/Y_{Co}) 並びに D10 と、正極活物質における Li と O 以外の元素を 1 とした際の Co のモル比率を下記表 5 に示すようにすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を得た。 20

【0126】

得られた実施例 14 ~ 18 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして電池容器の厚み変化率を測定し、その結果を下記表 6 に示す。

【0127】

また、実施例 14 ~ 18 及び前述した実施例 1 について、充放電レート 1 C、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 3.0 V の充放電試験を行い、温度 20℃の環境中において充放電を 500 回繰り返した後の放電容量維持率を、1 回目の放電の容量を 100%として算出し、その結果を下記表 6 に示す。 30

【0128】

【表 5】

表5

	第1の活物質				第2の活物質			正極活物質 モル比 (Y_{Li}/Y_{Co})	正極 活物質 Coモル比率	正極 活物質 D10 (μm)
	組成	ピーク強度比 (I_{003}/I_{104})	D10 (μm)	比率 (重量%)	組成	ピーク強度比 (I_{003}/I_{104})	D10 (μm)			
実施例 1	$Li_{1.04}CoO_2$	30	2.9	100	—	—	—	1.04	1	2.9
実施例 14	$Li_{1.04}CoO_2$	30	2.9	70	$Li_{1.05}Co_{0.97}Sn_{0.03}O_2$	50	1.8	1.05	0.99	2.8
実施例 15	$Li_{1.04}CoO_2$	30	2.9	60	$Li_{1.04}CoSn_{0.0007}O_2$	10	3	1.04	0.9997	2.9
実施例 16	$Li_{1.04}CoO_2$	30	2.9	70	$LiCoO_2$	3	6	1.02	1	4
実施例 17	$Li_{1.04}CoO_2$	30	2.9	80	$LiNi_{0.76}Co_{0.18}Mn_{0.06}O_2$	3	5	1.23	0.836	4
実施例 18	$Li_{1.04}CoO_2$	30	2.9	80	$LiNi_{0.76}Co_{0.18}Al_{0.06}O_2$	3	5	1.23	0.836	4

【表 6】

表6

	電池容器の 厚み変化率 (%)	500 サイクル時 容量維持率 (%)
実施例 1	1. 12	83
実施例 14	0. 96	83
実施例 15	1. 14	85
実施例 16	1. 15	90
実施例 17	1. 15	85
実施例 18	1. 15	92

10

【0130】

表 5、表 6 から明らかなように、ピーク強度比が (I_{003}/I_{104}) が 5 より大きい 2 種類のリチウムコバルト含有複合酸化物からなる正極活物質を含む正極を備えた実施例 14～15 の電池は実施例 1 に比べて厚み変化率とサイクル維持率のどちらかが良くなっている。また、ピーク強度比が (I_{003}/I_{104}) が 5 より大きいリチウムコバルト含有複合酸化物とピーク強度比が (I_{003}/I_{104}) が 5 未満のリチウム含有複合酸化物とを含む正極を備えた実施例 16～18 の二次電池は、500 サイクル時の容量維持率を実施例 1 に比較して高くすることができた。

20

【0131】

(PRS の検出方法)

また、実施例 1 の二次電池について、前記初充放電工程後、5 時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、Ar 濃度が 99. 9 % 以上、かつ露点が -50°C 以下のグローブボックス内で分解し、電極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド (DMSO) - d_6 を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から前記電解液と前記 DMSO - d_6 の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を 5 mm ϕ の NMR 用試料管に 0. 5 ml 程度入れ、NMR 測定を行った。前記 NMR 測定に用いた装置は日本電子株式会社製 JNM-LA400WB であり、観測核は ^1H 、観測周波数は 400 MHz、ジメチルスルホキシド (DMSO) - d_6 中に僅かに含まれる残余プロトン信号を内部基準として利用した (2. 5 ppm)。測定温度は 25°C とした。 ^1H NMR スペクトルでは EC に対応するピークが 4. 5 ppm 付近、PRS に対応するピークが、図 5 に示すスペクトルのように 5. 1 ppm 付近 (P_1)、7. 05 ppm 付近 (P_2) 及び 7. 2 ppm 付近 (P_3) に観測された。これらの結果から、初充放電工程後の実施例 1 の二次電池に存在する非水溶媒中に PRS が含まれていることを確認できた。

30

【0132】

また、観測周波数を 100 MHz とし、ジメチルスルホキシド (DMSO) - d_6 (39. 5 ppm) を内部基準物質として ^{13}C NMR 測定を行ったところ、EC に対応するピークが 66 ppm 付近、PRS に対応するピークが 74 ppm 付近と 124 ppm 付近と 140 ppm 付近に観測され、この結果からも、初充放電工程後の実施例 1 の二次電池に存在する非水溶媒中に PRS が含まれていることを確認できた。

40

【0133】

なお、本発明は、上記の実施例に限るものではなく、他の種類の正極・負極・セパレータ・容器の組合わせにおいても同様に適用可能である。

【0134】

また、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実

50

施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図1】 本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す斜視図。

【図2】 図1の薄型非水電解質二次電池を短辺方向に沿って切断した部分断面図。

【図3】 本発明に係る非水電解質二次電池の一例である角形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図4】 本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図。 10

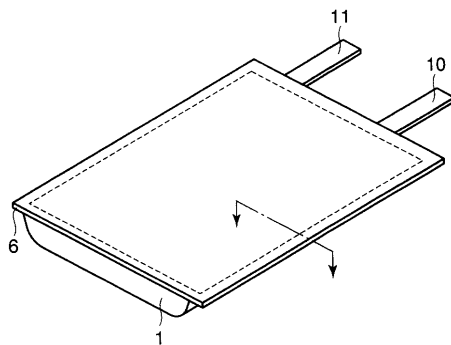
【図5】 実施例1の非水電解質二次電池の非水電解質に含まれるPRSについての ^1H NMRスペクトルを示す特性図。

【符号の説明】

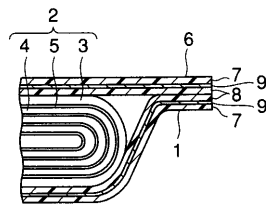
【0136】

1…容器本体、2…電極群、3…正極、4…負極、5…セパレータ、6…蓋板、7…外部保護層、8…内部保護層、9…金属層、10…正極端子、11…負極端子。

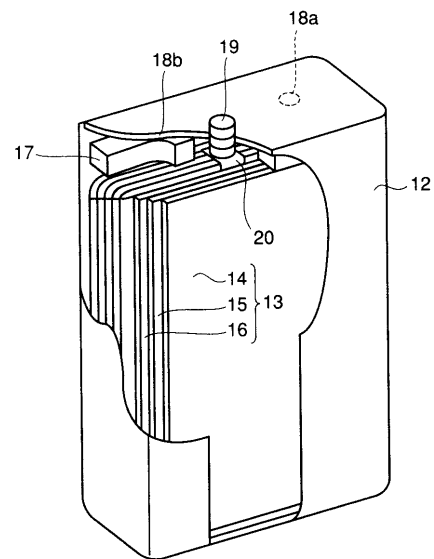
【図1】



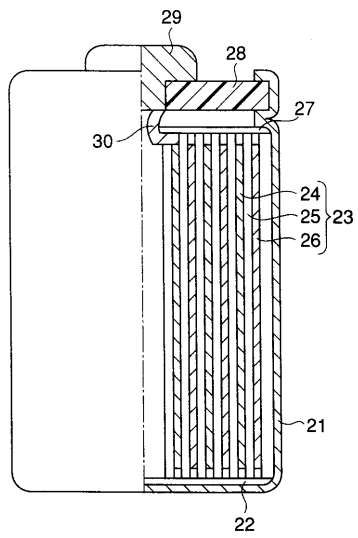
【図2】



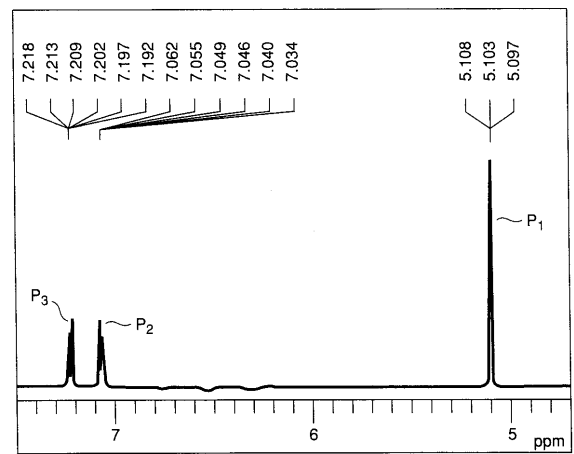
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 志村 奈緒
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 田中 弘真
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 関野 正宏
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 佐藤 麻子
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 稲田 周介
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝マイクロエレクトロニクスセンター内
- (72)発明者 矢嶋 亨
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 小口 雅之
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- F ターム(参考) 5H029 AJ04 AK03 AK18 AL06 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ16
DJ17 HJ01 HJ05 HJ13
5H050 AA10 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 FA17 FA19 HA01 HA05
HA13