

(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2015-111495
(P2015-111495A)

(43) 公開日 平成27年6月18日 (2015.6.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2012-76995 (P2012-76995) 平成24年3月29日 (2012.3.29)	(71) 出願人 000001889 三洋電機株式会社 大阪府大東市三洋町1番1号 (74) 代理人 110000187 特許業務法人ウィンテック (72) 発明者 丸山 高正 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 森本 卓弥 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 宮本 吉久三 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
		最終頁に続く

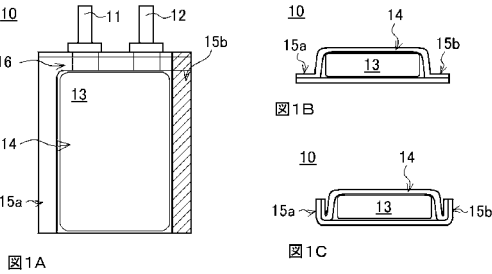
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ハイレート充電過程を含む場合であっても、サイクル特性の劣化が少なく、容量維持率が高い非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質としてコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $0.3 < x < 0.6$ 、 $0.2 < y < 0.4$) とを含み、非水電解質は、アジポニトリル、グルタロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル及びオキサロニトリルからなる群より選択された少なくとも1種の化合物を0.05~0.3質量%含有し、かつ、1,2-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物を0.1~3.0質量%で含有している。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を有する正極極板と、負極活物質を有する負極極板と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、セパレータとを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $0.3 < x < 0.6$ 、 $0.2 < y < 0.4$) とを含み、

前記非水電解質は、

アジポニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$)、グルタロニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$)、スクシノニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$)、マロニトリル ($\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CN}$) 及びオキサロニトリル ($\text{CN}-\text{CN}$) からなる群より選択された少なくとも1種の化合物を0.05～0.3質量%含有し、かつ、

10

1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物を0.1～3.0質量%で含有していることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの含有割合は、

コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウム：ニッケルコバルトマンガン酸リチウム＝2：8～8：2

20

であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記異種元素添加コバルト酸リチウムは、異種元素としてMg、Zrから選択された少なくとも1種が添加されていることを特徴とする請求項1又は2に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、ハイレート充電過程を含む場合であっても、サイクル特性の劣化が少なく、容量維持率が高い非水電解質二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

今日の携帯電話機、携帯型パーソナルコンピューター、携帯型音楽プレイヤー等の携帯型電子機器の駆動電源として、さらには、ハイブリッド電気自動車 (HEV、PHEV) や電気自動車 (EV) 用の電源として、高エネルギー密度を有し、高容量である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が広く利用されている。

【0003】

これらの非水電解質二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.01\sim0.99$)、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 又は LiFePO_4 などが一種単独もしくは複数種を混合して用いられている。

40

【0004】

このうち、特に各種電池特性が他のものに対して優れていることから、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やAl、Mg、Ti、Zr等を添加した異種元素添加コバルト酸リチウムが多く使用されている。しかしながら、コバルトは高価であるとともに資源としての存在量が少ない。そのため、これらのコバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムを非水電解質二次電池の正極活物質として使用し続けるには非水電解質二次電池の更なる高性能化が望まれている。

【0005】

50

コバルト酸リチウムや異種元素添加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は、ハイレート充電過程を含む充放電を繰り返すと、通常レート（１Ｉｔないしそれ以下）の充電過程で充放電を繰り返した場合よりも容量の劣化が大きい。これは、充電時にハイレートにすればするほど平均充電電圧が高くなるため、非水電解質の分解が促進されるためであると考えられている。なお、ハイレート充電過程は、例えばＨＥＶ、ＰＨＥＶないしＥＶ用等のように、短時間で充電を終える必要がある場合に多く行われる。

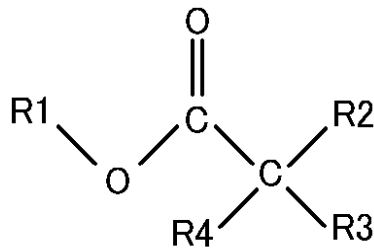
【０００６】

一方、下記特許文献１には、異種元素添加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、高温保存特性及びハイレート充電を行った場合の過充電安全性を改良する目的で、非水電解質中に下記化１で示される３級カルボン酸エステルを含有させた例が示されている。なお、下記化１で示される３級カルボン酸エステルの具体例としては、メチルトリメチルアセテートないしエチルトリメチルアセテートが含まれる。

10

【０００７】

【化１】



20

（Ｒ１～Ｒ４は、それぞれ独立して、炭素数４以下のアルキル基（分岐していてもよい）を示す。）

【０００８】

また、下記特許文献２には、異種元素添加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、過充電時の安全性を向上させ、連続充電時の厚み増加が小さくなるようにする目的で、セパレータの孔径を所定数値範囲に限定するとともに、非水電解質中に１，３-ジオキササンと、アジポニトリルと、シクロアルキルベンゼン及び／又はベンゼン環に隣接する第４級炭素を有する化合物とを含有させた例が示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開２００９－０８７６４７号公報

【特許文献２】特開２０１１－１９８７４７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

40

上記特許文献１に開示されている発明によれば、８０℃もの高温における容量維持率が良好であり、ハイレート充電に際する過充電時においても安全性が確保された非水電解質二次電池が得られている。しかしながら、上記特許文献１には、非水電解質二次電池に対してハイレート充電を行った際のサイクル特性については何も示唆されていない。

【００１１】

また、上記特許文献２に開示されている発明によれば、１Ｉｔないしそれ以下の充電電流による充電に際して、過充電特性及びサイクル特性に優れ、電池厚みの増加が少ない非水電解質二次電池が得られている。しかしながら、上記特許文献１には、非水電解質二次電池に対して２Ｉｔものハイレート充電を行うことについては何も示されておらず、このようなハイレート充電を行った際のサイクル特性については全く不明である。

50

【0012】

発明者等は、上記特許文献1及び2に開示されている構成を備える非水電解質二次電池に対して2 I t ないしそれ以上のハイレート充電を行った際のサイクル特性について検討したところ、いずれの場合においても、1 I t ないしそれ以下の充電電流で充電を行った場合よりもサイクル特性の劣化が著しいことを知見した。そこで、発明者等は、コバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムを正極活物質として含む非水電解質二次電池において、ハイレート充電を行った際のサイクル特性を改善すべく種々検討を重ねてきた。

【0013】

その結果、正極活物質として、コバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムだけでなく、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを共存させたものを用いるとともに、非水電解質として所定の組成のものを用いると、2 I t ないしそれ以上のハイレート充電過程を含んでもサイクル特性が劣化し難くなり、容量維持率も高い非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0014】

すなわち、本発明は、正極活物質としてコバルト酸リチウムや異種元素添加コバルト酸リチウムを含むものを用いた場合において、ハイレート充電過程を含む場合であっても、サイクル特性の劣化が少なく、容量維持率が高い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】

【0015】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、

正極活物質を有する正極極板と、負極活物質を有する負極極板と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、セパレータとを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $0.3 < x < 0.6$ 、 $0.2 < y < 0.4$) とを含み、

前記非水電解質は、

アジポニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$)、グルタロニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$)、スクシノニトリル ($\text{CN}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$)、マロニトリル ($\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CN}$) 及びオキサロニトリル ($\text{CN}-\text{CN}$) からなる群より選択された少なくとも1種の化合物 (以下、これらの化合物を総称して「ニトリル化合物」ということがある。) の含有量が $0.05 \sim 0.3$ 質量% であり、かつ、

1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物 (以下、これらの化合物を総称して「ジオキサン化合物」ということがある。) の含有量が $0.1 \sim 3.0$ 質量% であることを特徴とする。

【0016】

本発明の非水電解質二次電池においては、正極活物質としてコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムと、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムとの両者を含むものを用い、非水電解質中にニトリル化合物及びジオキサン化合物をそれぞれ所定の濃度範囲で含むものを用いることにより、ハイレートの充電過程を含む場合であっても、従来例の非水電解質二次電池に比してサイクル特性の劣化が少なくなる。そのため、本発明の非水電解質二次電池によれば、ハイレートの充電過程が多く採用されるHEV、PHEVないしEV等に最適な非水電解質二次電池が得られる。

【0017】

なお、正極活物質がコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムのみからなるもの、もしくはニッケルコバルトマンガン酸リチウムのみからなるものでは、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、ハイレートの充電過程を含まない、すなわち、充電過程が1 I t もしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。また、正極活物質が、コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムと他のリチ

ウム遷移金属複合酸化物（例えばマンガン酸リチウムやニッケル酸リチウム）との混合物からなる場合も、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、充電過程が1 I tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。

【0018】

なお、ニトリル化合物含有量が非水電解質全体に対して0.05質量%未満では、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、充電過程が1 I tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。また、ニトリル化合物含有量が非水電解質全体に対して0.3質量%を超える場合は、ハイレート充電過程を含む場合のサイクル特性だけでなく、充電過程が1 I tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性も低下してしまう。

【0019】

さらに、ジオキサン化合物含有量が非水電解質全体に対して0.1質量%未満の場合は、ハイレートの充電過程を含む場合のサイクル特性は、充電過程が1 I tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性よりも大きく低下する。また、ジオキサン化合物順流量が非水電解質全体に対して3.0質量%を超える場合は、ハイレート充電過程を含む場合のサイクル特性だけでなく、充電過程が1 I tもしくはそれ以下の場合のサイクル特性も低下してしまう。

【0020】

なお、本発明の非水電解質二次電池で使用し得る負極活物質としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素及び易黒鉛化性炭素などの炭素原料、 LiTiO_2 及び TiO_2 などのチタン酸化物、ケイ素及びスズなどの半金属元素、酸化ケイ素 (SiO_x , $0.5 \leq x < 1.6$)、又は Sn-Co 合金等が挙げられる。

【0021】

また、本発明の非水電解質二次電池において使用し得る非水溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) などの環状炭酸エステル、フッ素化された環状炭酸エステル、 γ -ブチラクトン (γ -BL)、 γ -バレロラクトン (γ -VL) などの環状カルボン酸エステル、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、ジブチルカーボネート (DBC) などの鎖状炭酸エステル、フッ素化された鎖状炭酸エステル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネートなどの鎖状カルボン酸エステル、N、N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノンなどのアミド化合物、スルホランなどの硫黄化合物、テトラフルオロ硼酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウムなどの常温溶融塩などが例示できる。これらは2種以上混合して用いることが望ましい。これらの中では、特に誘電率が大きく、非水電解質のイオン伝導度が大きい環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステルが好ましい。

【0022】

なお、本発明の非水電解質二次電池で使用する非水電解質中には、電極の安定化用化合物として、さらに、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチルカーボネート (VEC)、無水コハク酸 (SUCAH)、無水マイレン酸 (MAAH)、グリコール酸無水物、エチレンサルファイト (ES)、ジビニルスルホン (VS)、ビニルアセテート (VA)、ビニルピバレート (VP)、カテコールカーボネート、ビフェニル (BP) などを添加してもよい。これらの化合物は、2種以上を適宜に混合して用いることもできる。

【0023】

また、本発明の非水電解質二次電池で使用する非水溶媒中に溶解させる電解質塩としては、非水電解質二次電池において一般に電解質塩として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなりチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 (ヘキサフルオロリン酸リチウム) が

特に好ましい。前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

【0024】

さらに、本発明の非水電解質二次電池においては、非水電解質は液状のものだけでなく、ゲル化されているものであってもよい。

【0025】

本発明の非水電解質二次電池においてはコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムの含有割合は、質量比で、コバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウム：ニッケルコバルトマンガン酸リチウム＝ $2 : 8 \sim 8 : 2$ であることが好ましい。

【0026】

正極活物質中のコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムの含有割合は、少なくなるとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの特性が大きく現れるようになり、多くなると逆に正極活物質中のコバルト酸リチウム又は異種元素添加コバルト酸リチウムの特性が大きく現れるようになり、いずれの場合においてもハイレートの充電過程を含む場合には、充放電サイクル特性の劣化割合が大きくなる。

【0027】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記異種元素添加コバルト酸リチウムは、Mg、Zrから選択された少なくとも1種が添加されていることが好ましい。

【0028】

コバルト酸リチウムに添加される異種元素としては、Al、Mg、Ti、Zr等が知られているが、特にMg、Zrから選択された少なくとも1種を用いれば、本発明の上記効果が良好に奏される。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】図1Aは各実施例及び比較例で各種電池特性の測定に用いたラミネート形非水電解質二次電池の平面図であり、図1Bは図1Aの底面図であり、図1Cは実使用時のラミネート形非水電解質二次電池の底面図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明を実施するための形態を各種実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池を例示するものであって、本発明をこの実施例に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

【0031】

[正極活物質の調製]

正極活物質は、異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものを用いた。異種元素添加コバルト酸リチウムは次のようにして調製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用いた。コバルト (Co) 源には、炭酸コバルト合成時にジルコニウム (Zr) をコバルトに対して $0.15 \text{ mol}\%$ と、マグネシウム (Mg) を $0.5 \text{ mol}\%$ となるようにして共沈させ、その後、熱分解反応によって得られたジルコニウム、マグネシウム添加四酸化三コバルト (Co_3O_4) を用いた。次いで、炭酸リチウム及びジルコニウム、マグネシウム添加四酸化三コバルトを所定量秤量して混合した後、空気雰囲気下において 850°C で24時間焼成した後粉碎することによりジルコニウム、マグネシウム添加コバルト酸リチウム粒子を得た。なお、以下においては、このジルコニウム、マグネシウム添加コバルト酸リチウムを単に「異種元素添加コバルト酸リチウム」という。

【0032】

また、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、次のようにして調製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウムを用い、ニッケルコバルトマンガン源には、硫酸ニ

10

20

30

40

50

ッケル (NiSO_4) と硫酸コバルト (CoSO_4) と硫酸マンガン (MnSO_4) との混合水溶液をアルカリ溶液と反応させ、共沈することによって得たニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を用いた。そして、リチウム源の出発原料として用意した炭酸リチウムとニッケルコバルトマンガン複合水酸化物とを所定の割合となるように秤量して乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気雰囲気下において 900°C で 15 時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン酸リチウムを得た。

【0033】

このようにして得られた異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとをそれぞれ乳鉢で粉碎し、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに対応する組成となるように、それぞれ単独ないしは両者を秤量して、混合し、正極活物質とした。なお、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに対応する正極活物質の組成は、下記表 1～表 3 に纏めて示してある。

【0034】

〔正極極板の作製〕

このようにして得られた正極活物質が 94 質量%、導電剤としての炭素粉末が 3 質量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が 3 質量%となるように混合し、これを N-メチル-2 ピロリドン (NMP) 溶液に投入、混練して正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔製の正極芯体の両面にドクターブレード法により塗布した後、乾燥させて、正極芯体の両面に正極合剤層を形成した。その後、圧縮ローラを用いて圧縮し、所定幅の短冊状に切り出して正極極板を作製した。

【0035】

〔負極極板の作成〕

黒鉛粉末 95 質量%、カルボキシメチルセルロース (CMC) 3 質量%、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 2 質量%を水に分散させて負極合剤スラリーを調製した。次いで、厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅製の負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布後、乾燥して負極芯体の両面に負極合剤層を形成した。この後、圧縮ローラを用いて圧縮し、所定幅の短冊状に切り出して負極極板を作製した。

【0036】

なお、黒鉛の電位はリチウム基準で 0.1 V である。また、正極極板及び負極極板の活物質充填量は、設計基準となる正極活物質の電位 (リチウム基準で 4.3 V) において、正極極板と負極極板の充電容量比 (負極充電容量/正極充電容量) が 1.1 となるように調整した。

【0037】

〔セパレータの作製〕

ポリエチレン混合物と、無機粉体及び可塑剤を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、無機粉体及び可塑剤をそれぞれ抽出除去及び乾燥し、膜厚 $16\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 47%となるように延伸し、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに共通して使用する微多孔質膜セパレータを作製した。

【0038】

〔非水電解質の調製〕

非水溶媒としてエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とジエチルカーボネート (DEC) を体積比 30:60:10 の割合で混合した後、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 M (モル/リットル) となるように溶解して非水電解質を調製した。この非水電解質に対し、実施例 1～13 及び比較例 1～11 のそれぞれに対応する組成となるように、適宜所定量のニトリル化合物ないしジオキサン化合物を添加して使用した。実施例 1～13 及び比較例 1～11 に対応するそれぞれの非水電解質の組成は、表 1～表 3 にまとめて示してある。

【0039】

〔電池の作製〕

電池の構成は、正極極板及び負極極板のそれぞれにリード端子を取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻き取ったものをプレスして、偏平状に押し潰した巻回電極体を作製し、電池外装体としてアルミニウムラミネートを用いたものに入れて注液を行い、封止して試験用のラミネート形非水電解質二次電池とした。なお、このラミネート形非水電解質二次電池のサイズは厚み 3.6 mm×幅 35 mm×長さ 62 mmであり、設計容量は充電終止電圧を 4.2 Vとして 650 mAhである。

【0040】

このラミネート形非水電解質二次電池の構成を図 1 に示す。ラミネート形非水電解質二次電池 10 は、図 1 A 及び図 1 B に示すように、正極用リード端子 11 及び負極用リード端子 12 を有する偏平状の巻回電極体 13 がラミネート材からなるカップ状の成形体 14 内に配置されており、両側端に第 1 及び第 2 のサイドシール部 15 a 及び 15 b が、上端側にトップシール部 16 がそれぞれ形成されている。なお、両サイド側のサイドシール部 15 a 及び 15 b は、通常は図 1 C に示すようには、両方ともにカップ状の成形体 14 側に沿うように折り曲げられて使用される。

【0041】

〔充放電サイクル特性の測定〕

上述のようにして作製された実施例 1～13 及び比較例 1～11 に対応するそれぞれの電池に対して以下のようにして充放電サイクル試験を行った。まず、各電池に対して、25℃において、1 It = 650 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1/50 It = 13 mA となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。その後、1 It の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電したときの放電容量を測定して 1 It 充電時の初期放電容量として求めた。

【0042】

次いで、1 It 充電時の初期放電容量を測定した各電池について、25℃において、再度 1 It の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1/50 It となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。この満充電状態の各電池を 1 It の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電させて 1 サイクルの充放電過程とし、この充放電を繰り返して 200 サイクル目の放電容量を測定した。そして、以下の計算式により 1 It 充電による容量維持率を求めた。結果を表 1～表 3 にまとめて示した。

1 It 充電による容量維持率 (%)

$$= (1 \text{ It 充電時の初期放電容量} / 200 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

【0043】

同様に、各電池に対して、25℃において、2 It = 1300 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1/50 It = 13 mA となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。その後、1 It の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電したときの放電容量を測定して 2 It 充電時の初期放電容量として求めた。

【0044】

次いで、初期放電容量を測定した各電池について、25℃において、2 It = 1300 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は 4.2 V の定電圧で充電電流が 1/50 It = 13 mA となるまで充電し、満充電状態の電池を得た。この満充電状態の各電池を 1 It = 650 mA の定電流で電池電圧が 2.75 V となるまで放電させ、この充放電を繰り返して 200 サイクル目の放電容量を測定した。そして、以下の計算式により 2 It 充電による容量維持率を求めた。結果を表 1～表 3 にまとめて示した。

2 It 充電による容量維持率 (%)

$$= (2 \text{ It 充電時の初期放電容量} / 200 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

【0045】

【表1】

	LiCo 複合酸化物 混合量(質量%)	LiNiCoMn 複合酸化物 混合量(質量%)	LiMn 複合酸化物 混合量(質量%)	LiNi 複合酸化物 混合量(質量%)	アジポニトリル 添加量(質量%)	1,3-ジオキサン 添加量(質量%)	1 I t 充電 200サイクル後 容量維持率	2 I t 充電 200サイクル後 容量維持率
比較例1	100	0	0	0	0	0	92%	88%
比較例2	0	100	0	0	0	0	90%	85%
比較例3	50	50	0	0	0	0	91%	86%
比較例4	100	0	0	0	0.1	0.1	90%	87%
比較例5	0	100	0	0	0.1	0.1	89%	85%
比較例6	50	0	50	0	0.1	0.1	91%	87%
比較例7	50	0	0	50	0.1	0.1	92%	88%
比較例8	50	50	0	0	0.5	0.1	86%	84%
比較例9	50	50	0	0	0	0.1	90%	87%
比較例10	50	50	0	0	0.1	5.0	85%	83%
比較例11	50	50	0	0	0.1	0	90%	87%
実施例1	50	50	0	0	0.1	0.1	89%	89%
実施例2	80	20	0	0	0.1	0.1	90%	90%
実施例3	20	80	0	0	0.1	0.1	88%	87%
実施例4	50	50	0	0	0.3	0.1	89%	88%
実施例5	50	50	0	0	0.05	0.1	89%	88%
実施例6	50	50	0	0	0.1	3.0	87%	86%
実施例7	50	50	0	0	0.1	1.0	87%	87%

【0046】

表1は、正極活物質の含有成分及び非水電解質中のアジポニトリルないし1, 3-ジオキサン濃度を種々変更した場合の測定結果を纏めて表したものである。表1に示した結果から、以下のことが分かる。正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム単独の場合、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていない場合（比較例1）でも含まれている場合（比較例4）でも、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 I t 充電時の場合よりも低下している。また、正極活物質がニッケルコバルトマンガン酸リチウム単独の場合、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていない場合（比較例2）でも含まれている場合（比較例5）でも、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 I t 充電時の場合よりも低下している。

【0047】

さらに、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物である場合、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていない場合（比較例3）では、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 I t 充電時の場合よりも低下しているが、非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれている場合（実施例1）では、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなかった。以上の結果から、正極活物質として異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物を用い、かつ非水電解質中にアジポニトリル及び1, 3-ジオキサンが含まれていると、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率が良好な非水電解質二次電池が得られることがわかる。

【0048】

また、非水電解質中にアジポニトリル及びジオキサンが添加されている場合であっても、異種元素添加コバルト酸リチウム以外の正極活物質の成分がマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）である場合（比較例6）及びニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）である場合（比較例7）には、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は、1 I t 充電時の場合よりも低下している。そのため、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率が良好な非水電解質二次電池を得るには、正極活物質としては異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであることが必要である。

【0049】

また、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中に1, 3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、

（1）非水電解質中のアジポニトリルの含有量が0.5質量%（比較例8）と多いと、1 I t 充電時及び2 I t 充電時ともに実施例1と比較して200サイクル後の容量維持率が

大きく低下しており、

(2) 非水電解質中にアジポニトリルを含んでいない(比較例9)と、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 I t 充電時の場合よりも低下しており、

(3) 非水電解質中のアジポニトリルの含有量が0.3質量%(実施例4)であると、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなく、しかも、

(4) 非水電解質中のアジポニトリルの含有量が0.05質量%(実施例5)であると、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で実質的に200サイクル後の容量維持率に差はなかった。

【0050】

以上の結果から、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中に1,3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、実施例1の結果をも含めて考察すると、非水電解質中のアジポニトリルの含有量は0.05~0.3質量%が好ましいことが分かる。

【0051】

また、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%添加されている場合、

(1) 非水電解質中の1,3-ジオキサンの含有量が5.0質量%(比較例10)と多いと、1 I t 充電時及び2 I t 充電時ともに実施例1と比較して200サイクル後の容量維持率が大きく低下しており、

(2) 非水電解質中に1,3-ジオキサンを含んでいない(比較例11)と、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 I t 充電時の場合よりも低下しており、

(3) 非水電解質中の1,3-ジオキサンの含有量が3.0質量%(実施例6)であると、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に実質的に差はなく、しかも、

(4) 非水電解質中の1,3-ジオキサンの含有量が1.0質量%(実施例7)であると、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなかった。

【0052】

以上の結果から、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%添加されている場合、実施例1の結果をも含めて考察すると、1,3-ジオキサンの含有量は0.1~3.0質量%が好ましいことが分かる。

【0053】

さらに、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%、1,3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、

(1) 異種元素添加コバルト酸リチウムが80質量%であり、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムが20質量%(実施例2)であると、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はなく、しかも、

(2) 異種元素添加コバルト酸リチウムが20質量%であり、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムが80質量%(実施例3)であると、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に差はない。

【0054】

以上の結果から、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウム及びニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物からなるものであり、非水電解質中にアジポニトリルが0.1質量%、1,3-ジオキサンが0.1質量%添加されている場合、実施例1の結果をも含めて考察すると、正極活物質中の異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとの含有割合は、質量比で、異種元素添加コバルト酸リチウム：ニッケルコバルトマンガン酸リチウム=2:8~8:2が好ましいことが分かる。

【0055】

【表 2】

	LiCo複合酸化物/ LiNiCoMn複合酸化物 混合比	アジポニトリル 添加量(質量%)	グルタロニトリル 添加量(質量%)	スクシノニトリル 添加量(質量%)	マロノニトリル 添加量(質量%)	オキサロニトリル 添加量(質量%)	1,3-ジオキサン 添加量(質量%)	1 I t 充電 200サイクル後 容量維持率	2 I t 充電 200サイクル後 容量維持率
比較例 3	50/50	0	0	0	0	0	0	91%	86%
比較例 11	50/50	0.1	0	0	0	0	0	90%	87%
実施例 1	50/50	0.1	0	0	0	0	0.1	89%	89%
実施例 8	50/50	0	0.1	0	0	0	0.1	89%	88%
実施例 9	50/50	0	0	0.1	0	0	0.1	89%	89%
実施例 10	50/50	0	0	0	0.1	0	0.1	89%	88%
実施例 11	50/50	0	0	0	0	0.1	0.1	89%	88%

【0056】

さらに、表 2 は、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとが質量比で 50 : 50 の混合物からなり、非水電解質中に 1, 3-ジオキサンが 0.1 質量% 添加されている場合において、ニトリル化合物としてグルタロニトリル（実施例 8）、スクシノニトリル（実施例 9）、マロノニトリル（実施例 10）及びオキサロニトリル（実施例 11）をそれぞれ 0.1 質量% 添加した場合の測定結果を示している。なお、表 2 には、ニトリル化合物及び 1, 3-ジオキサンのみ無添加である比較例 3、1, 3-ジオキサンのみ無添加である比較例 11 及びアジポニトリル及び 1, 3-ジオキサンともに添加した実施例 1 の測定結果も纏めて示した。

【0057】

表 2 に示した結果によれば、以下のことが分かる。すなわち、比較例 3 及び比較例 11 に示した結果から、ニトリル化合物及び 1, 3-ジオキサンの少なくとも一方が存在していない場合には、2 I t 充電時の 200 サイクル後の容量維持率は 1 I t 充電時の場合よりも低下している。それに対し、1, 3-ジオキサンが 0.1 質量% 添加されている場合、ニトリル化合物がグルタロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル及びオキサロニトリルの何れであっても、アジポニトリル（実施例 1）を用いた場合と同様に、1 I t 充電時と 2 I t 充電時との間で 200 サイクル後の容量維持率に実質的に差がないことが確認される。

【0058】

したがって、本願発明の非水電解質二次電池においては、少なくともニトリル化合物がアジポニトリル、グルタロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル及びオキサロニトリルから選択された少なくとも 1 種であれば、所定の作用効果を奏することが理解できる。

【0059】

【表 3】

	LiCo複合酸化物/ LiNiCoMn複合酸化物 混合比	アジポニトリル 添加量(質量%)	1,3-ジオキサン 添加量(質量%)	1,2-ジオキサン 添加量(質量%)	1,4-ジオキサン 添加量(質量%)	1 I t 充電 200サイクル後 容量維持率	2 I t 充電 200サイクル後 容量維持率
比較例 3	50/50	0	0	0	0	91%	86%
比較例 11	50/50	0.1	0	0	0	90%	87%
実施例 1	50/50	0.1	0.1	0	0	89%	89%
実施例 12	50/50	0.1	0	0.1	0	89%	88%
実施例 13	50/50	0.1	0	0	0.1	89%	89%

【0060】

さらに、表 3 は、正極活物質が異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとが質量比で 50 : 50 の混合物からなり、非水電解質中にアジポニトリルが 0.1 質量% 添加されている場合において、ジオキサン化合物として 1, 2-ジオキサン（実施例 12）及び 1, 4-ジオキサン（実施例 13）をそれぞれ 0.1 質量% 添加した場合の測定結果を示している。なお、表 3 には、ニトリル化合物及び 1, 3-ジオキサンともに無添加である比較例 3、1, 3-ジオキサンのみ無添加である比較例 11 の結果も纏めて示した。

【0061】

表 3 に示した結果によれば、以下のことが分かる。すなわち、比較例 3 及び比較例 11 に示した結果から、ニトリル化合物及び 1, 3-ジオキサンの少なくとも一方が存在して

10

20

30

40

50

いない場合には、2 I t 充電時の200サイクル後の容量維持率は1 I t 充電時の場合よりも低下している。それに対し、アジポニトリルが0.1質量%添加されている場合、ジオキサン化合物が1,2-ジオキサン又は1,4-ジオキサンの何れであっても、1,3-ジオキサン（実施例1）を用いた場合と同様に、1 I t 充電時と2 I t 充電時との間で200サイクル後の容量維持率に実質的に差がないことが確認される。

【0062】

したがって、本願発明の非水電解質二次電池においては、非水電解質中に少なくともニトリル化合物が非水電解溶液中に添加されている場合には、ジオキサン化合物が1,2-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサンから選択された少なくとも1種であれば、所定の作用効果を奏することが理解できる。

10

【0063】

なお、上記各実施例においては、正極活物質として、異種元素添加コバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとを含むものを用いた例を示したが、異種元素が添加されていないコバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムとの混合物からなるものを用いても同様の作用効果を奏する。また、上記各実施例では、ハイレート充電過程として2 I t 充電を採用した例を示したが、2 I t を超えるハイレート充電を採用しても同様の傾向の作用効果を奏することは明白である。

【0064】

また、上記各実施例及び比較例ではラミネート形非水電解質二次電池の例を示したが、本発明は、非水電解質二次電池の電極体の形状に依存するものではないので、円筒状巻回電極体を用いた円筒形非水電解質二次電池、扁平状巻回電極体を用いた角形ないし楕円筒形非水電解質二次電池や、正極極板及び負極極板をセパレータを介して互いに積層した積層型非水電解質二次電池に対しても同様に適用可能である。

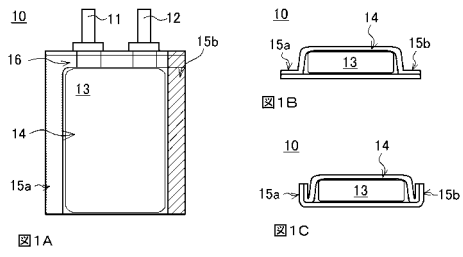
20

【符号の説明】

【0065】

10…ラミネート電池 11…正極用リード端子 12…負極用リード端子 13…巻回電極体 13…電極体 14…カップ状の成形体 15a…第1のサイドシール部、15b…第2のサイドシール部 16…トップシール部

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AM01 AM02
AM03 AM06 AM07 BJ04 BJ12 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA07 AA08 BA16 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07
CB08 CB11 HA01 HA02