

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 23 年 11 月 10 日 (2011.11.10)

【公開番号】特開 2008-108586 (P2008-108586A)

【公開日】平成 20 年 5 月 8 日 (2008.5.8)

【年通号数】公開・登録公報 2008-018

【出願番号】特願 2006-290637 (P2006-290637)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/05 (2010.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 10/40 A

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/02 C

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 9 月 21 日 (2011.9.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極合剤層を有する正極、負極および非水電解質を備えた非水二次電池であって、  
上記正極は、活物質として、M g と、T i、Z r、G e、N b、A l および S n よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素とを含有するリチウム含有遷移金属酸化物を有しており、

上記正極合剤層は、密度が  $3.5 \text{ g/cm}^3$  以上であり、

上記非水電解質が、スクシノニトリルを含有していることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】

スクシノニトリルの含有量が、非水電解質全量に対して  $0.005 \sim 1$  質量%の非水電解質を用いたものである請求項 1 に記載の非水二次電池。

【請求項 3】

正極は、活物質として、平均粒子径の異なる 2 種以上のリチウム含有遷移金属酸化物を用いたものである請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。

【請求項 4】

平均粒子径の異なる 2 種以上のリチウム含有遷移金属酸化物のうち、最小の平均粒子径を有するものが、下記一般式 (1) で表される化合物である請求項 3 に記載の非水二次電池。



ここで、上記一般式 (1) 中、 $\text{M}^1$  は、C o、N i または M n のうちの少なくとも 1 種の遷移金属元素、 $\text{M}^2$  は、M g、T i、Z r、G e、N b、A l および S n よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素、 $\text{M}^3$  は、L i、 $\text{M}^1$  および  $\text{M}^2$  以外の元素であり、 $0.97 < x < 1.02$ 、 $0.8 < y < 1.02$ 、 $0.002 < z < 0.05$ 、 $0 < v < 0.05$  である。

【請求項 5】

平均粒子径の異なる 2 種以上のリチウム含有遷移金属酸化物のうち、最小の平均粒子径

を有するリチウム含有遷移金属酸化物以外のものが、下記一般式(2)で表される化合物である請求項3または4に記載の非水二次電池。



ここで、上記一般式(2)中、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ および $\text{M}^3$ は、上記一般式(1)と同じであり、 $0.97 < a < 1.02$ 、 $0.8 < b < 1.02$ 、 $0 < c < 0.02$ 、 $0 < d < 0.02$ である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

上記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極合剤層を有する正極、負極および非水電解質を備えた非水二次電池であって、上記正極は、活物質として、Mgと、Ti、Zr、Ge、Nb、AlおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素とを含有するリチウム含有遷移金属酸化物を有しており、上記正極合剤層は、密度が $3.5 \text{ g/cm}^3$ 以上であり、上記非水電解質が、スクシノニトリルを含有していることを特徴とするものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

更に、本発明の非水二次電池は、非水電解質に、スクシノニトリルを含有しているが、かかる化合物は、正極の表面に作用して正極と非水電解質との直接の接触を防止する機能を有しており、これにより正極と非水電解質との反応を抑制して、該反応に伴う電池内のガス発生を抑えることができる。よって、本発明の非水二次電池では、スクシノニトリルによる正極と非水電解質との反応抑制作用と、安定性の高い正極活物質との使用による作用とを相乗的に機能させることで、充電状態の電池を例えば高温で貯蔵した場合の電池膨れを抑え、その貯蔵特性を高めている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

なお、本発明に係る非水電解液(非水電解質)では、スクシノニトリルを含有させることが必要である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

スクシノニトリルは、電池の充電中(特に初期充電中)に正極活物質の表面に表面保護

皮膜を形成する機能を有しており、かかる表面保護皮膜によって、正極と非水電解質との直接の接触が抑制される。そのため、スクシノニトリルを含有する非水電解質を有する本発明の電池は、充電状態で、例えば 85 程度の高温下で貯蔵しても、上記の表面保護皮膜による正極と非水電解質との直接の接触を抑制する作用によって、正極と非水電解質との反応が抑制されるため、かかる反応による電池内でのガス発生を抑えることができる。電池内における正極と非水電解質との反応によって生じるガスは、電池の膨れの原因となり、正負極間の距離を広げてしまうなどして、電池特性の低下を引き起こすが、本発明の電池は、上記ガスによる貯蔵時の電池膨れの発生を抑えることが可能であり、優れた貯蔵特性を有するものとなる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

スクシノニトリルを含有する非水電解液の調製方法については、特に制限はなく、例えば、上記例示の溶媒に、スクシノニトリルと上記例示の電解質塩とを、常法に従って溶解させればよい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

スクシノニトリルの添加量は、これらの化合物の添加による作用をより有効に発揮させる観点から、非水電解液全量中、好ましくは 0.005 質量%以上、より好ましくは 0.01 質量%以上、更に好ましくは 0.05 質量%以上である。ただし、スクシノニトリルの添加量が多すぎると、電池の貯蔵特性は改善されるものの、充放電サイクル特性が低下する傾向にあるため、これらの化合物の添加量は、非水電解液全量中、好ましくは 1 質量%以下、より好ましくは 0.75 質量%以下、更に好ましくは 0.5 質量%以下である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

更に、非水電解液（非水電解質）には、スクシノニトリル以外の添加剤も含有させるこ

とができる。このような添加剤としては、非イオン性の芳香族化合物が挙げられる。具体的には、シクロヘキシルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシレンなどのように芳香環にアルキル基が結合した化合物；フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、クロロベンゼンなどのように芳香環にハロゲン基が結合した化合物；アニソール、フルオロアニソール、ジメトキシベンゼン、ジエトキシベンゼンなどのように芳香環にアルコキシ基が結合した化合物；フタル酸エステル（ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレートなど）、安息香酸エステルなどの芳香族カルボン酸エステル；メチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどのフェニル基を有する炭酸エステル；プロピオン酸フェニル；ピフェニル；などを例示することができる。中でも、芳香環にアルキル基が結合した化合物が好ましく、シクロヘキシルベンゼンが特に好ましく用いられる。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 5】

更に、非水電解液に、含ハロゲン炭酸エステルなどの有機ハロゲン系溶媒、有機イオウ化合物、含フッ素有機リチウム塩、含リン系有機溶媒、含ケイ素系有機溶媒、スクシノニトリル以外の含窒素有機化合物などの少なくとも1種の化合物を添加することによっても、電池の初期充電中に正極活物質の表面に表面保護皮膜を形成することができる。含フッ素炭酸エステルなどの有機フッ素系溶媒、有機イオウ系溶媒、含フッ素有機リチウム塩などが特に好ましく、具体的には、 $F-DPC[C_2F_5CH_2O(C=O)OCH_2C_2F_5]$ 、 $F-DEC[CF_3CH_2O(C=O)OCH_2CF_3]$ 、 $HFE7100(C_4F_9OCH_3)$ 、ブチルサルフェート( $C_4H_9OSO_2OC_4H_9$ )、メチルエチレンサルフェート[ $(-OCH(CH_3)CH_2O-)SO_2]$ 、ブチルスルフォン( $C_4H_9SO_2C_4H_9$ )、ポリマーイミド塩[ $\{ -N(Li)SO_2OCH_2(CF_2)_4CH_2OSO_2 - \}_n$  (ただし、式中の $n$ は2~100)]、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 、 $\{ (CF_3)_2CHOSO_2 \}_2NLi$ などが挙げられる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 6】

正極合剤層が含有する正極活物質は、その少なくとも一部が、Mgと、Ti、Zr、Ge、Nb、AlおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素とを含有するリチウム含有遷移金属酸化物である。上記のような金属元素を有するリチウム含有遷移金属酸化物は、その安定性（特に高電圧での充電状態における安定性）が良好であることから、電池の充放電サイクルを繰り返したときの崩壊などが抑制されるため、かかるリチウム含有遷移金属酸化物を用いることによって電池の充放電サイクル特性を高めることができる。また、上記の金属元素を有するリチウム含有遷移金属酸化物では、その安定性が向上することから、電池の貯蔵特性や安全性などの信頼性を向上させることもできる。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

参考例2

非水電解液に、スクシノニトリルに代えてグルタロニトリルを添加した以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

参考例3

非水電解液に、スクシノニトリルに代えてアジポニトリルを添加した以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

比較例1

正極活物質を  $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$  (平均粒径  $12\mu\text{m}$ 、 $d_p/d_m = 1.0$ ) のみに変更し、非水電解液にスクシノニトリルを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。加圧処理後の正極合剤層の密度(正極の密度)は  $3.7\text{g/cm}^3$  であった。本比較例は実施例1における大粒径の活物質[正極活物質(A)]のみを用い、非水電解液にスクシノニトリルを添加しなかった例である。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0150】

実施例1、参考例2、3、実施例4～12および比較例1の非水二次電池について、下記の特性評価を行った。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0151】

<充放電サイクル後の放電容量>

実施例1、参考例2、3、実施例4～12および比較例1の各電池について、室温で  $1\text{CmA}$  で  $3.0\text{V}$  まで放電させた後、 $1\text{C}$  で  $4.2\text{V}$  までの定電流充電と、その後  $4.2\text{V}$  での定電圧充電を行い(定電流充電と定電圧充電との総充電時間  $2.5$  時間)、 $0.2\text{CmA}$  で  $3.0\text{V}$  まで放電させ、そのときの放電容量を求めた。上記と同じ条件での充放

電を 5 回繰り返し、5 サイクル目の放電容量を、充放電サイクル後の放電容量として評価した。結果を表 1 に示すが、これらの表では、各電池について得られた充放電サイクル後の放電容量を、比較例 1 の電池の充放電サイクル時の放電容量を 100 としたときの相対値で示す。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

< 貯蔵特性評価 >

実施例 1、参考例 2、3、実施例 4～12 および比較例 1 の各電池について、1C で 4.2V までの定電流充電と、その後 4.2V での定電圧充電を行い（定電流充電と定電圧充電との総充電時間 2.5 時間）、1CmA で 3.0V まで放電させた。その後、1C で 4.2V までの定電流充電と、その後 4.2V での定電圧充電を行い（定電流充電と定電圧充電との総充電時間 2.5 時間）、電池の厚み（貯蔵前厚み）を測定した。厚み測定後の各電池を 85℃ の恒温槽に 24 時間貯蔵し、恒温槽から取り出して 4 時間放置した後に、再び電池の厚み（貯蔵後厚み）を測定した。上記の貯蔵前厚みと貯蔵後厚みから、下記式に従って、貯蔵による電池の厚み変化率を求めた。結果を表 1 に併記する。

厚み変化率（％）＝（貯蔵後厚み）÷（貯蔵前厚み）×100－100

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0153】

【表 1】

	充放電サイクル 後の放電容量	貯蔵による 電池厚み変化率 (%)
実施例1	102	14. 8
参考例2	102	13. 2
参考例3	103	11. 6
実施例4	101	12. 6
実施例5	99	9. 8
実施例6	103	15. 3
実施例7	102	15. 6
実施例8	103	15. 2
実施例9	102	15. 3
実施例10	103	15. 4
実施例11	103	15. 6
実施例12	104	17. 6
比較例1	100	25. 0