

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5399188号
(P5399188)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36

A

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-222973 (P2009-222973)
 (22) 出願日 平成21年9月28日 (2009. 9. 28)
 (65) 公開番号 特開2011-71046 (P2011-71046A)
 (43) 公開日 平成23年4月7日 (2011. 4. 7)
 審査請求日 平成24年8月30日 (2012. 8. 30)

(73) 特許権者 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 100095382
 弁理士 目次 誠
 (74) 代理人 100134566
 弁理士 中山 和俊
 (74) 代理人 100086597
 弁理士 宮▲崎▼ 主税
 (72) 発明者 松本 浩友紀
 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 小笠原 毅
 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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、
 前記非水電解液に、フルオロエチレンカーボネートが溶媒として含有されており、
 希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で表面に付着した正極活物質が、前記正極に
 含まれており、

前記希土類元素化合物は、水酸化物及びオキシ水酸化物から選ばれる少なくとも1種の
 化合物を主体とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記希土類元素化合物の微粒子の平均粒子径が、100nm以下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。

10

【請求項 3】

前記溶媒としてエチレンカーボネートも含有されており、エチレンカーボネート (EC)
 とフルオロエチレンカーボネート (FEC) の合計量に対するフルオロエチレンカーボ
 ネート (FEC) の体積比での含有割合が、 $0.2 \leq \text{FEC} / (\text{EC} + \text{FEC})$ の範囲で
 あることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

正極活物質を分散した液中で、希土類元素の水酸化物を析出させて前記正極活物質の表
 面に付着させる工程と、前記希土類元素の水酸化物を付着させた後に熱処理する工程とを
 含む製造方法によって、前記正極活物質が得られることを特徴とする請求項1～3のいず

20

れか 1 項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、非水電解質二次電池に関するものであり、特に連続充電後の特性が改善さ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】

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進んでおり、駆動用電源として用いられる二次電池にはさらなる高容量化が望まれている。

10

【0003】

現在では、小型・軽量化に優位な正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極活物質として黒鉛系の炭素材料を用いた非水電解質二次電池が広く利用されている。また、現在、非水電解質二次電池においては、エチレンカーボネート(EC)等の環状炭酸エステルと、ジエチレンカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)等の鎖状炭酸エステルとを混合した溶媒に、LiPF₆などのリチウム塩を溶解した非水電解液が一般的に用いられている。

【0004】

ここで、さらなる高容量化、及び高エネルギー密度化のために、充電電圧を高める必要がある。しかし、充電電圧を高めると、正極側での電解液での酸化分解、及び正極自身の劣化が著しくなるという問題がある。

20

【0005】

このような問題を解決するために、耐酸化性の高い電解液や、正極の表面コーティングなどが検討されている。

【0006】

特許文献1においては、エチレンカーボネートの水素の一部をフッ素に置換したフルオロエチレンカーボネート(FEC)が使用されている。FECを用いることにより、負極側に熱的に安定な膜が形成され、電池の熱安定性を向上させる効果があると記載されている。

【0007】

30

特許文献2においては、正極の表面に、ジルコニアを含めた様々な無機酸化物をコートすることにより、サイクル特性等の電池特性を向上させる技術が記載されている。

【0008】

特許文献3においては、Li、Ni、Mn、及びCoを含み、さらに少なくとも1種の希土類元素を含有し、層状構造を有する複合酸化物を正極活物質として用いることが提案されている。

【0009】

しかしながら、高電圧及び高温下での連続充電を行うと、残存容量及び復帰容量が減少するという問題があった。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特表2007-504628号公報

【特許文献2】特開2007-305546号公報

【特許文献3】特開2005-196992号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、高電圧及び高温下での連続充電を行った際に、残存容量及び復帰容量の減少を抑制するとともに、充電容量増加率の増加が抑制された非水電解質二次電池を提

50

供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、正極と、負極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、非水電解液に、フルオロエチレンカーボネートが溶媒として含有されており、希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で表面に付着した正極活物質が、正極に含まれていることを特徴としている。

【0013】

本発明においては、希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で表面に付着した正極活物質を用い、かつフルオロエチレンカーボネートが溶媒として含有されている非水電解液を用いているので、高電圧及び高温下での連続充電を行った際に、残存容量及び復帰容量の減少を抑制するとともに、充電容量増加率の増加が抑制することができる。

【0014】

本発明において、正極活物質の表面には、希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で付着している。希土類元素化合物の微粒子の平均粒子径は、100nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは1～100nmの範囲であり、さらに好ましくは10～100nmの範囲である。希土類元素化合物の微粒子の平均粒子径が100nmを超えると、正極活物質単位面積当たり付着する希土類元素化合物の個数が少なくなり、希土類元素化合物による電解液分解抑制効果が発現しにくくなる場合がある。

【0015】

本発明においては、非水電解液中に、エチレンカーボネートが溶媒としてさらに含有されていることが好ましい。

【0016】

本発明において、非水電解液中に含まれるエチレンカーボネート(EC)と、フルオロエチレンカーボネート(FEC)の合計量に対するフルオロエチレンカーボネート(FEC)の体積比での割合は、 $0.2 \leq \text{FEC} / (\text{EC} + \text{FEC})$ であることが好ましい。このような範囲とすることにより、充電容量増加率が抑制できると共に、連続充電保存試験後の充放電効率の減少を抑制することができる。

【0017】

希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で表面に付着した正極活物質は、例えば、正極活物質を分散した液中で、希土類元素の水酸化物を析出させ、この水酸化物を正極活物質の表面に付着させる工程を含む製造方法によって得ることができる。希土類元素の水酸化物を付着させた後、乾燥及び熱処理がなされる。表面に付着した水酸化物は、その後の熱処理により、水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物などの形態となる。従って、本発明における正極活物質表面に付着する希土類元素化合物は、水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物などの形態で付着している。

【0018】

熱処理の温度としては、一般に80～600の範囲であることが好ましく、さらに、80～400の範囲にあることが特に好ましい。熱処理の温度が600より高くなると、表面に付着した希土類化合物の微粒子の一部が活物質の内部に拡散し、初期の充放電効率が低下する。従って、容量が高く、より選択的に表面に希土類化合物を付着した状態の活物質を得るには、熱処理温度は600以下にすることが好ましい。また、表面に付着した水酸化物は、その後の熱処理により、水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物などの形態となる。従って、本発明における正極活物質表面に付着する希土類元素化合物は、水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物などの形態で付着している。ここで、400以下で熱処理した場合には、主に水酸化物や、オキシ水酸化物の状態である。熱処理時間は、一般に、3～7時間であることが好ましい。

【0019】

希土類元素の水酸化物は、正極活物質を分散させた懸濁液中に、希土類元素の硝酸塩、硫酸塩などの水可溶性の塩を添加し溶解させた状態で、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ

10

20

30

40

50

ムなどのアルカリ性水溶液を添加し、pHを、例えば6～13の範囲に調整することにより析出させることができる。

【0020】

本発明における正極活物質において、希土類元素化合物の付着量は、0.005～0.5質量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.01～0.3質量%の範囲である。希土類元素化合物の付着量が少ないと、連続充電後の放電特性の改善が十分に得られない場合がある。希土類元素化合物の付着量が多すぎると、充放電反応には寄与しない希土類化合物の微粒子で正極活物質表面が過剰に被覆されるために、放電性が低下する場合がある。

【0021】

なお、希土類元素化合物の付着量は、正極活物質に対する付着量であり、例えば、付着量が0.1質量%である場合、希土類元素化合物が付着していない正極活物質100質量部に対し、希土類元素化合物が0.1質量部付着している。また、希土類元素化合物の付着量は、希土類元素換算の値である。

【0022】

本発明における希土類元素化合物の希土類元素としては、希土類元素であれば特に限定されるものではないが、例えば、エルビウム、サマリウム、プラセオジウム、ネオジム、イッテルビウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、ルテチウムなどが挙げられる。

【0023】

本発明における正極活物質としては、コバルト、ニッケル、マンガンなどの遷移金属を含むリチウム含有遷移金属複合酸化物が挙げられる。具体的には、コバルト酸リチウム、Ni-Co-Mnのリチウム複合酸化物、Ni-Mn-Alのリチウム複合酸化物、Ni-Co-Alの複合酸化物などが挙げられる。これらの正極活物質は、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0024】

本発明における負極活物質は、非水電解質二次電池の負極活物質として用いるものであれば特に限定されるものではない。負極活物質としては、例えば、黒鉛、コークス等の炭素材料、酸化スズ、金属リチウム、珪素などのリチウムと合金化し得る金属及びそれらの合金等が挙げられる。

【0025】

本発明における非水電解液は、非水電解質二次電池に用いることができるものであれば特に限定されるものではない。一般に、支持塩及び溶媒を含むものが挙げられる。

【0026】

支持塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [但し、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ または 2]等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。支持塩の濃度は特に限定されないが、0.8～1.5モル/lリットルの範囲が好ましい。

【0027】

本発明においては、非水電解液の溶媒として、フルオロエチレンカーボネート(FEC)を含有しており、好ましくはエチレンカーボネート(EC)をさらに含有している。EC及びFECの合計に対するFECの含有割合が大きくなると、後述するように、電池の厚み増加が大きくなるが、連続充電試験後の充電容量増加率を低減することができる。また、後述するように、 $\text{FEC} / (\text{EC} + \text{FEC})$ の体積割合が0.2以上であると、保存後の充放電サイクル効率を高めることができる。

【0028】

溶媒としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートを組み合わせて用いることが好ましい。EC及びFECは環状カーボネートであるので、ジエチレンカーボネート(DEC

10

20

30

40

50

）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）などの鎖状カーボネートと組み合わせて用いることが好ましい。また、環状カーボネートとして、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、 γ -ブチロラクトン（ＧＢＬ）などをさらに含有させてもよい。

【００２９】

また、上記溶媒の水素の一部がＦにより置換されているカーボネートを用いてもよい。

【００３０】

溶媒全体中におけるＥＣ及びＦＥＣの含有割合は、 $0 < (EC + FEC) / \text{溶媒全体} < 0.6$ （体積比）の範囲内であることが好ましい。さらに好ましくは $0.2 < (EC + FEC) / \text{溶媒全体} < 0.5$ （体積比）の範囲内である。ＥＣ及びＦＥＣは環状カーボネートであるので、高い誘電率を有している。従って、 $EC + FEC$ の溶媒全体に対する含有割合が多くなると、電解液の粘性を増加させ、電池特性を低下させるおそれがある。

【発明の効果】

【００３１】

本発明によれば、高電圧及び高温下での連続充電を行った際に、残存容量及び復帰容量の減少を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００３２】

【図１】本発明に従う実施例におけるＦＥＣ含有割合と、電池厚み及び充電容量増加率との関係を示す図。

【図２】本発明に従う実施例におけるＦＥＣ含有割合と、容量残存率及び容量復帰率を示す図。

【図３】本発明に従う実施例におけるＦＥＣ含有割合と、容量残存率及び容量復帰率との関係を示す図。

【図４】本発明に従う実施例において作製した電極体を示す斜視図。

【図５】本発明に従う実施例において作製したリチウムイオン二次電池を示す平面図。

【図６】図５に示すＡ－Ａ線に沿う断面図。

【図７】本発明に従う実施例１において調製した正極活物質の表面を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率３００００倍）。

【図８】希土類元素化合物を付着させていない正極活物質の表面を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率３００００倍）。

【発明を実施するための形態】

【００３３】

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に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ものである。

【００３４】

< 実験１ >

（実施例１）

〔正極活物質の合成〕

Ｍｇ及びＡｌをそれぞれ１．５モル％固溶し、かつＺｒを０．０５モル％含有したコバルト酸リチウムを調製した。このコバルト酸リチウムは、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 を用いて、空気雰囲気中にて、８５０℃で２４時間熱処理することにより得た。このコバルト酸リチウム１０００ｇを、３リットルの純水に添加し攪拌して、コバルト酸リチウムが分散した懸濁液を調製した。この懸濁液に、硝酸エルビウム５水和物１．７８ｇを溶解した溶液を添加した。硝酸エルビウム５水和物を溶解した液を懸濁液に添加する際には、１０質量％の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、コバルト酸リチウムを含む溶液のｐＨを９に保った。次に、これを吸引濾過し、水洗して、得られた粉末を１２０℃で乾燥した。これにより、コバルト酸リチウムの表面に水酸化エルビウムが均一に付着したものが得られた。

【0035】

水酸化エルビウムが付着したコバルト酸リチウムを、300 で5時間空気中にて熱処理した。得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、正極活物質の表面に均一に分散された状態で、平均粒子径100nm以下のエルビウム化合物が均一に付着していた。エルビウム化合物の付着量は、エルビウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して、0.067質量%であった。なお、エルビウム化合物の付着量は、ICPにより測定した。

【0036】

〔正極の作製〕

上記で得られた正極活物質と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを混合し、正極活物質と、導電剤と、ポリフッ化ビニリデンとが、質量比で、95:2.5:2.5の割合となるように混合させたスラリーを調製した。

10

【0037】

このスラリーをアルミニウム箔の両面に塗布した後乾燥し、充填密度が3.6g/cm³となるように圧延して、正極を作製した。

【0038】

〔負極の作製〕

負極は、炭素材 (黒鉛) と、CMC (カルボキシメチルセルロースナトリウム) と、SBR (スチレンブタジエンゴム) とを、98:1:1の質量比となるように水溶液中で混合し、スラリーを調製した。

20

【0039】

このスラリーを、銅箔の両面に塗布した後、乾燥し圧延して負極を作製した。なお、負極活物質の充填密度は1.7g/cm³であった。

【0040】

〔非水電解液の調製〕

先ず、第1の電解液と第2の電解液の2種類の電解液を調製した。第1の電解液は、ECとEMCを、EC/EMC=3/7 (体積比) となるように混合した後、LiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解し、これにビニレンカーボネートを1質量%となるように混合して調製した。第2の電解液は、FECとEMCを、FEC/EMC=3/7 (体積比) となるように混合した混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解し、これにビニレンカーボネートを1質量%となるように混合して調製した。

30

【0041】

上記のようにして調製した第1の電解液と第2の電解液を、EC:FEC=90:10 (体積比) となるように混合し、非水電解液として使用した。

【0042】

〔電池の組立〕

上記のようにして作製した正極及び負極にそれぞれリード端子を取り付け、正極及び負極の間にセパレータが位置するようにセパレータを配置して、これらを渦巻状に巻き取ったものをプレスし、扁平状に押し潰した電極体を作製した。

40

【0043】

図4は、この電極体を示す斜視図である。図4に示すように、正極には正極集電タブ1が取り付けられており、負極には負極集電タブ2が取り付けられ、渦巻状に巻き取った電極体3が構成されている。

【0044】

この電極体を、アルミニウムラミネートからなる電池外装体内に入れ、電池を作製した。

【0045】

図5は、作製した電池を示す平面図である。また、図6は、図5に示すA-A線に沿う

50

断面図である。

【0046】

図5及び図6に示すように、アルミニウムラミネートからなる外装体は、電極体3が配置される電極体部4と、電極体3から発生したガスを吸納するための予備室部5とを有している。電極体部4と予備室部5とは内部において連通している。

【0047】

外装体の三方を、ヒートシール閉口部6の部分でヒートシールした外装体の電極体部4に、電極体3を、25、1気圧のCO₂雰囲気下で挿入した後、残りの一方のヒートシール閉口部6の部分でヒートシールすることにより封止した。

【0048】

電極体部4の大きさは、4mm(厚み)×34mm×54mmであり、この部分を板で挟み、常に構成圧を加えた。予備室部5の大きさは、54mm×50mmである。上述のように、電極体部4で発生したガスは、予備室部5に移動するため、ガスが発生しても、電極体3がガスにより膨れて抵抗が増加し、充放電特性が低下することはない。

【0049】

なお、作製した電池の設計容量は、4.4Vまでの充電終止電圧を基準にして、750mAhとした。

【0050】

以上のようにして、実施例1の電池を作製した。

【0051】

(実施例2)

ECとFECの混合比率をEC:FEC=80:20(体積比)となるように調整した非水電解液を用いる以外は、実施例1と同様にして実施例2の電池を作製した。

【0052】

(実施例3)

ECとFECの混合比率をEC:FEC=75:25(体積比)となるように調整した非水電解液を用いる以外は、実施例1と同様にして実施例3の電池を作製した。

【0053】

(実施例4)

ECとFECの混合比率をEC:FEC=50:50(体積比)となるように調整した非水電解液を用いる以外は、実施例1と同様にして実施例4の電池を作製した。

【0054】

(実施例5)

ECとFECの混合比率をEC:FEC=25:75(体積比)となるように調整した非水電解液を用いる以外は、実施例1と同様にして実施例5の電池を作製した。

【0055】

(実施例6)

ECとFECの混合比率を、EC:FEC=0:100(体積比)となるように調整した非水電解液を使用した。すなわち、第2の非水電解液のみを非水電解液として使用した。このこと以外は、実施例1と同様にして、実施例6の電池を作製した。

【0056】

(比較例1)

ECとFECの混合比率を、EC:FEC=100:0(体積比)となるように調整した非水電解液を使用した。すなわち、第1の非水電解液のみを非水電解液として使用した。このこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1の電池を作製した。

【0057】

(比較例2)

硝酸エルビウム5水和物に代えて、オキシ硝酸ジルコニウム2水和物1.96gを用いる以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製した。この正極活物質は、表面にZr化合物が付着した正極活物質である。SEMにて観察した結果、実施例1の正極活物質と

10

20

30

40

50

同様に、正極活物質の表面に平均粒子径 100 nm 以下のジルコニウム化合物が均一に付着していた。ジルコニウム化合物の付着量は、ジルコニウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して、0.067 質量%であった。

【0058】

この正極活物質を用い、非水電解液における EC : FEC の混合比率を、EC : FEC = 100 : 0 (体積比) とする以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の電池を作製した。

【0059】

(比較例 3)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 75 : 25 (体積比) となるように調整した非水電解液を用いる以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 3 の電池を作製した。

10

【0060】

(比較例 4)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 50 : 50 (体積比) となるように調整した非水電解液を用いる以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 4 の電池を作製した。

【0061】

(比較例 5)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 25 : 75 (体積比) となるように調整した非水電解液を用いる以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 5 の電池を作製した。

【0062】

(比較例 6)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 0 : 100 (体積比) となるように調整した非水電解液を用いる以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 6 の電池を作製した。

20

【0063】

(比較例 7)

正極活物質として、水酸化エルビウムを付着させる前のコバルト酸リチウムを用い、EC : FEC = 100 : 0 (体積比) となるように調整した非水電解液を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 7 の電池を作製した。

【0064】

(比較例 8)

正極活物質として、水酸化エルビウムを付着させる前のコバルト酸リチウムを用い、EC : FEC = 0 : 100 (体積比) となるように調整した非水電解液を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 8 の電池を作製した。

30

【0065】

< 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察 >

図 7 は、実施例 1 で作製された正極活物質の表面を示す SEM 写真である。図 8 は、実施例 1 において、水酸化物エルビウムを付着させる前のコバルト酸リチウム (比較例 7 及び 8 における正極活物質) の表面を示す SEM 写真である。

【0066】

図 7 に示すように、実施例 1 の正極活物質においては、平均粒子径 100 nm 以下の微粒子が、表面に均一に分散した状態で付着していることがわかる。

40

【0067】

図 8 に示すように、希土類元素化合物を付着させていない正極活物質の表面においては、図 7 に示すような微粒子は観察されていない。

【0068】

< 電池の評価 >

以下の初期充放電容量の測定及び 60 連続充電試験においては、以下の充放電条件で充放電サイクル試験を行った。

【0069】

・充電 : 1 It (750 mA) の電流で 4.4 V まで定電流充電を行い、その後 4.4

50

Vの定電圧で電流37.5mAになるまで充電した。

【0070】

・放電：1It(750mA)の電流で2.75Vまで定電流放電を行った。

【0071】

・休止：充電と放電の間の休止間隔は、10分間とした。

【0072】

〔初期放電容量の測定〕

上記の充放電条件で、充放電サイクル試験を1回行い、初期の充電容量及び放電容量を測定した。

【0073】

〔60 連続充電試験〕

上記の充放電条件で充放電サイクル試験を1回行い、上記と同様の初期の充電容量及び放電容量が得られること確認した後、60の恒温槽に1時間放置した。その後、60の環境のまま、750mAの定電流で4.4Vまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で60時間充電した。

【0074】

連続充電後の、連続充電前に対する予備室部の電池厚み増加を測定した。その後、室温まで冷却して、室温にて、連続充電試験後の1回目の充電容量及び放電容量並びに連続充電試験後の2回目の放電容量を測定し、以下の式から、容量残存率、容量復帰率及び充電容量増加率を求めた。

【0075】

容量残存率(%) = [連続充電試験後1回目の放電容量 / 連続充電試験前の放電容量] × 100

復帰容量率(%) = [連続充電試験後2回目の放電容量 / 連続充電試験前の放電容量] × 100

充電容量増加率(%) = [(連続充電試験前の充電容量 + 連続充電試験1回目に充電された充電容量) / 連続充電試験前の充電容量] × 100

【0076】

各実施例及び各比較例における容量残存率、容量復帰率、充電容量増加率、及び厚み増加量を表1に示す。

【0077】

【表1】

	希土類元素化合物	FEC割合	容量残存率 (%)	容量復帰率 (%)	充電容量 増加率 (%)	厚み 増加量 (mm)
比較例1	エルビウム	0	85.2	82.9	126.1	0.3
実施例1	エルビウム	0.1	87.6	87.6	125.7	2.0
実施例2	エルビウム	0.2	86.4	86.6	121.6	2.8
実施例3	エルビウム	0.25	87.7	84.3	116.6	3.0
実施例4	エルビウム	0.5	85.3	83.3	116.3	4.0
実施例5	エルビウム	0.75	84.9	82.8	114.8	4.7
実施例6	エルビウム	1	87.8	85.9	115.0	5.6
比較例2	ジルコニウム	0	83.7	81.6	131.8	1.4
比較例3	ジルコニウム	0.25	80.7	79.3	120.7	4.4
比較例4	ジルコニウム	0.5	78.8	77.8	117.9	5.5
比較例5	ジルコニウム	0.75	81.2	79.2	117.0	6.1
比較例6	ジルコニウム	1	85.2	83.5	116.7	7.3
比較例7	—	0	52.7	49.9	180.3	3.8
比較例8	—	1	69.8	68.4	135.3	12.0

【0078】

図1は、実施例3～6と比較例1におけるFEC/(EC+FEC)の割合と、電池厚み及び充電容量増加率との関係を示す図である。

【0079】

図2は、実施例3～6及び比較例1～6における $FEC / (EC + FEC)$ の割合と、容量残存率及び容量復帰率との関係を示す図である。実施例1及び2については、対応するジルコニウムを付着させた比較例のデータがないので図2において図示していない。

【0080】

表1及び図1より、 FEC の含有割合が増加するにつれて、充電容量増加率が減少することがわかる。これは、電解液と電極との反応が抑制されるためである。

【0081】

表1及び図2から、ジルコニウムが付着した正極活物質において、 $0 < FEC / (EC + FEC) < 0.5$ である場合(比較例3, 4)には、残存容量(容量残存率と容量復帰率)が低減している。これは、 EC が正極にて反応し、 EC の分解に伴い残存容量が低下する影響だけでなく、負極側で FEC が還元分解し、その還元分解物が正極に移動して、正極にて反応するため、2種の副反応の影響により残存容量(容量残存率と容量復帰率)が EC 単独(比較例2)のときに比べて低下すると思われる。また、 $0.5 < FEC / (EC + FEC)$ の場合(比較例5, 6)には、残存容量(容量残存率と容量復帰率)が上昇している。これは、 FEC の負極還元分解物が正極で反応する反応は生じるものの、 EC の割合が少なくなるために、 EC の正極での分解に起因する劣化が抑制されると思われる。すなわち、残存容量率(容量残存率と容量復帰率)の低下は、 $FEC / (EC + FEC) = 0.5$ を境に上昇に転じている。

【0082】

これに対し、希土類元素であるエルビウム化合物が表面に付着した正極活物質を用いた場合、 FEC 及び EC を混合して用いても容量残存率及び容量復帰率が低下する現象を抑制することができる。表1及び図2に示すように、実施例1～6においては、容量残存率がほぼ86%程度であり、容量復帰率がほぼ84%程度である。

【0083】

従って、希土類元素の化合物の微粒子が表面に付着した正極活物質を用いることで、 FEC 及び EC を混合して用いた場合及び FEC のみを用いた場合において、充電容量増加率が増加するのを抑制すると共に、容量残存率及び容量復帰率の低下をも抑制することができる。

【0084】

< 実験2 >

以下の実験においては、希土類元素として、サマリウム及びプラセオジムを用いた。

【0085】

(実施例7)

硝酸エルビウム5水和物に代えて、硝酸サマリウム6水和物1.99gを用いる以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製した。得られた正極活物質についてSEMで観察したところ、平均粒子径100nm以下のサマリウム化合物が表面に均一に付着していた。サマリウム化合物の付着量は、サマリウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して、0.067質量%であった。

【0086】

この正極活物質を用いる以外は、実施例3と同様にして、実施例7の電池を作製した。

【0087】

(実施例8)

EC と FEC の混合比率を、 $EC : FEC = 50 : 50$ (体積比)に調整した非水電解液を用いる以外は、実施例7と同様にして、実施例8の電池を作製した。

【0088】

(実施例9)

EC と FEC の混合比率を、 $EC : FEC = 0 : 100$ (体積比)に調整した非水電解液を用いる以外は、実施例7と同様にして、実施例9の電池を作製した。

【0089】

(実施例 10)

硝酸エルビウム 5 水和物に代えて、硝酸プラセオジウム 6 水和物を 2.06 g 用いる以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。得られた正極活物質について SEM で観察したところ、平均粒子径 100 nm 以下のプラセオジウム化合物が表面に均一に付着していた。プラセオジウム化合物の付着量は、プラセオジウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して、0.067 質量%であった。

【0090】

この正極活物質を用いる以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 10 の電池を作製した。

【0091】

(実施例 11)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 50 : 50 (体積比) に調整した非水電解液を用いる以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 11 の電池を作製した。

【0092】

(実施例 12)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 0 : 100 (体積比) に調整した非水電解液を用いる以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 12 の電池を作製した。

【0093】

(比較例 9)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 100 : 0 (体積比) に調整した非水電解液を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、比較例 9 の電池を作製した。

【0094】

(比較例 10)

EC と FEC の混合比率を、EC : FEC = 100 : 0 (体積比) に調整した非水電解液を用いる以外は、実施例 10 と同様にして、比較例 10 の電池を作製した。

【0095】

〔電池の評価〕

実験 1 と同様にして、得られた各実施例及び各比較例の電池について評価した。評価結果を表 2 に示す。また、実施例 7 ~ 12、比較例 9, 10 における容量復帰率及び容量復帰率を図 3 に示す。

【0096】

【表 2】

	希土類元素化合物	FEC割合	容量残存率 (%)	容量復帰率 (%)	充電容量 増加率 (%)	厚み 増加量 (mm)
比較例9	サマリウム	0	83.2	81.9	129.1	0.2
実施例7	サマリウム	0.25	88.2	83.8	122.5	4.5
実施例8	サマリウム	0.5	87.1	82.3	121.0	4.7
実施例9	サマリウム	1	84.4	82.3	117.1	5.0
比較例10	プラセオジウム	0	83.1	80.0	127.1	0.4
実施例10	プラセオジウム	0.25	86.6	83.0	121.2	4.2
実施例11	プラセオジウム	0.5	83.2	80.2	114.2	4.1
実施例12	プラセオジウム	1	86.3	85.2	114.1	5.0

【0097】

表 2 及び図 3 から明らかなように、希土類元素としてサマリウム及びプラセオジウムを用いた場合にも、本発明に従い、EC の正極での分解が抑制されるだけでなく、FEC が負極側で還元分解された分解物と、正極との反応をも抑制することができるため、図 3 に示すように EC と FEC を混合しても連続充電後の容量残存率及び容量復帰率を高めることができる。従って、サマリウムやプラセオジウムを用いた場合であっても実施例 1 ~ 6 と同様の傾向が見られる。よって、エルビウムに限られず、希土類化合物を正極活物質の表面に分散等させることによって、本願の発明の効果を得られることが分かる。

【 0 0 9 8 】

< 保存後効率の評価 >

実験 1 における実施例 1 ～ 6 及び比較例 1、7 及び 8、並びに実験 2 における実施例 7 ～ 12 及び比較例 9 ～ 10 について、以下の式により、保存後効率を算出した。

【 0 0 9 9 】

保存後効率 (%) = [連続充電試験後 2 回目の放電容量 / 連続充電試験後 1 回目の充電容量] × 1 0 0

保存後効率のデータを表 3 及び表 4 に示す。

【 0 1 0 0 】

なお、保存後効率は、保存後に 1 回放電した後の充放電サイクルの効率を意味している。

【 0 1 0 1 】

【表 3】

	希土類元素化合物	FEC割合	保存後効率 (%)
比較例 1	エルビウム	0	96.2
実施例 1	エルビウム	0.1	95.5
実施例 2	エルビウム	0.2	99.0
実施例 3	エルビウム	0.25	99.5
実施例 4	エルビウム	0.5	100.8
実施例 5	エルビウム	0.75	100.2
実施例 6	エルビウム	1	101.3
比較例 7	—	0	82.5
比較例 8	—	1	93.4

【 0 1 0 2 】

【表 4】

	希土類元素化合物	FEC割合	保存後効率 (%)
比較例 9	サマリウム	0	89.6
実施例 7	サマリウム	0.25	99.3
実施例 8	サマリウム	0.5	99.1
実施例 9	サマリウム	1	100.6
比較例 10	プラセオジム	0	94.7
実施例 10	プラセオジム	0.25	99.3
実施例 11	プラセオジム	0.5	99.2
実施例 12	プラセオジム	1	100.8

【 0 1 0 3 】

表 3 及び表 4 に示す結果から明らかなように、保存後効率は、F E C 割合が 0 . 2 以上であるときに、9 9 % 以上となっている。従って、F E C 割合は 0 . 2 以上であることが

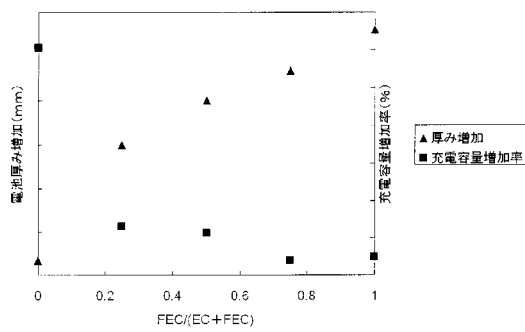
好ましいことがわかる。

【符号の説明】

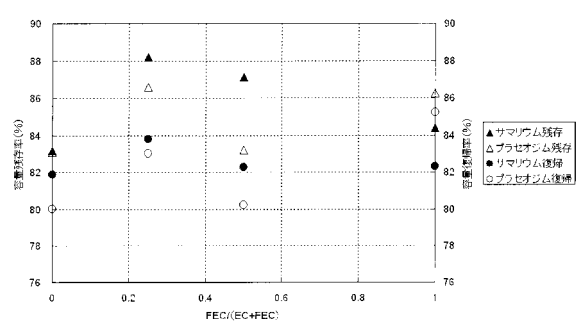
【0104】

- 1 ... 正極集電タブ
- 2 ... 負極集電タブ
- 3 ... 電極体
- 4 ... 外装体の電極体部
- 5 ... 外装体の予備室部
- 6 ... ヒートシール閉口部

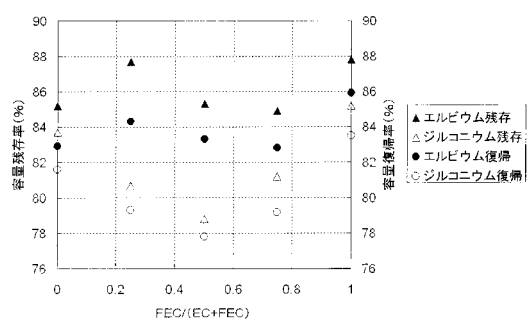
【図1】



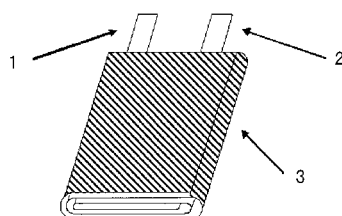
【図3】



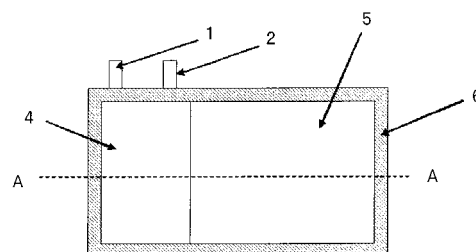
【図2】



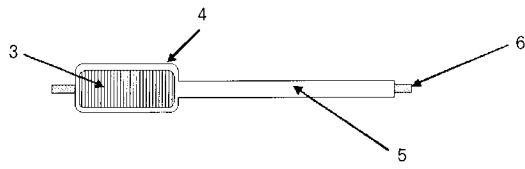
【図4】



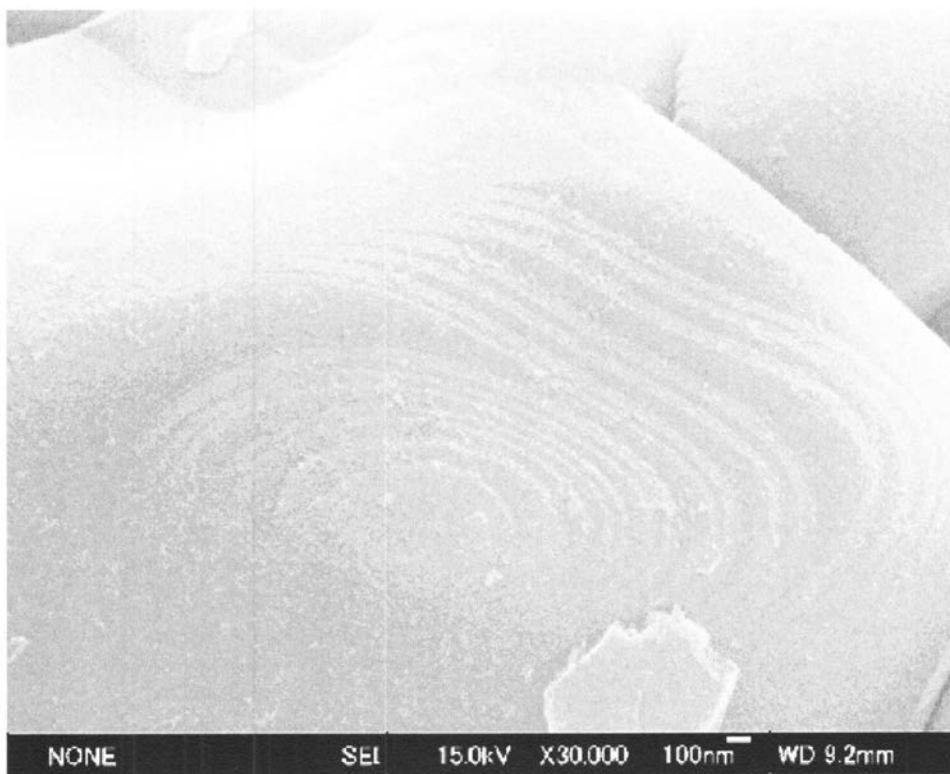
【図5】



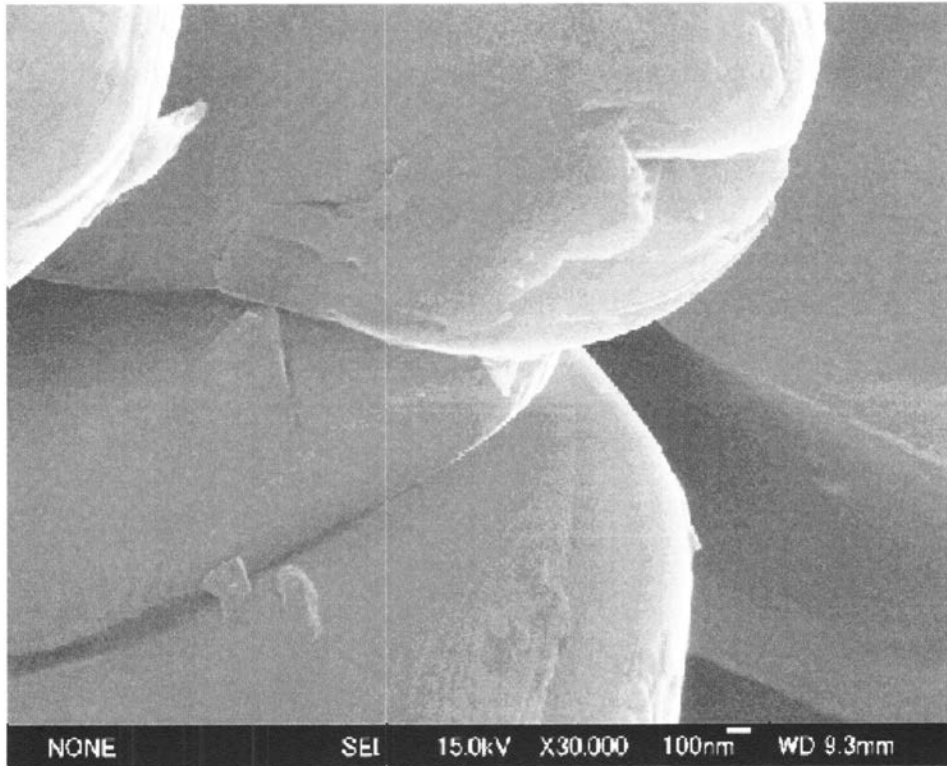
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 井町 直希
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

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開2009-123464(JP,A)
特開2007-128765(JP,A)
国際公開第2005/008812(WO,A1)
特開2005-196992(JP,A)
特開2006-344523(JP,A)
国際公開第2010/004973(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	10/052
H01M	10/0567
H01M	10/0569
H01M	4/36