

(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2011-150873

(P2011-150873A)

(43) 公開日 平成23年8月4日(2011.8.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 10/0567 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/00 112	5H029
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/62 Z	5H050
<b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/00 102	
<b>HO 1 M 10/058 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/00 115	
<b>HO 1 M 4/131 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/02 102	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-10821 (P2010-10821)	(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
(22) 出願日	平成22年1月21日 (2010.1.21)	(74) 代理人	110000187 特許業務法人 ウィンテック
		(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
		(72) 発明者	白方 宏宜 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 AJ02 AJ05 AK03 AL03 AL07 AL12 AM02 AM03 AM04 BJ27 DJ08 EJ03 EJ11 HJ01 HJ02

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】正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物を含むものを用い、高温充電保存特性及び充放電サイクル特性に優れ、しかも過充電時における安全性が向上した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、正極活物質を含む正極合剤を備える正極極板と、負極極板と、非水電解質と、内圧の上昇により作動する感圧式安全機構と、を備えた非水電解質二次電池であって、正極活物質は、マンガン元素を10～61質量%含むリチウムマンガン複合酸化物を含み、正極合剤は、炭酸リチウム又は炭酸カルシウムと、リン酸リチウムとを含み、非水電解質は、ビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物から選択される少なくとも1種からなる有機添加剤を含んでいる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含む正極合剤を備える正極極板と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極合剤を備える負極極板と、非水電解質と、内圧の上昇により作動する感圧式安全機構と、を備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、マンガン元素を10～61質量%含むリチウムマンガン複合酸化物を含み、

前記正極合剤は、炭酸リチウム又は炭酸カルシウムと、リン酸リチウムとを含み、

前記非水電解質は、ビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物から選択される少なくとも1種からなる有機添加剤を含んでいることを特徴とする非水電解質二次電池。10

## 【請求項 2】

前記正極合剤は、前記炭酸リチウム又は炭酸カルシウムを前記正極活物の総質量に対して0.1質量%以上5.0質量%以下含んでい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】

前記正極合剤は、前記リン酸リチウムを前記正極活物の総質量に対して0.1質量%以上5.0質量%以下含んでい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。20

## 【請求項 4】

前記非水電解質は、前記有機添加剤を0.1質量%以上5.0質量%以下含んでい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 5】

前記非水電解質は、前記シクロアルキルベンゼン化合物としてシクロヘキシリベンゼンを含むことを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 6】

前記非水電解質は、前記ベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物としてtert-アミルベンゼンを含むことを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池。30

## 【請求項 7】

前記非水電解質は、さらにビニレンカーボネートを1.5～5質量%含むことを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の非水電解質二次電池。30

## 【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し、特に、正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物を含むものを用い、高温充電保存特性及び充放電サイクル特性に優れ、しかも過充電時における安全性を向上させた非水電解質二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の携帯用機器の普及に伴い、これらの携帯用機器の電源として小型、軽量かつ高エネルギー密度の密閉型電池が求められている。密閉型電池の中でも、経済性の観点から、ニッケル水素蓄電池やリチウムイオン二次電池等の充放電が可能な二次電池が多く使用されるようになっている。特に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、他の二次電池よりも軽量かつ高エネルギー密度であるということから、多く使用されるようになっている。40

## 【0003】

このような非水電解質二次電池として、一般に正極活物質としてLiCO<sub>2</sub>を用いると共に、負極活物質としてリチウム金属やリチウム合金、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用い、また非水電解液として、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の有機溶媒にLiBF<sub>4</sub>やLiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩からなる電解質を溶解させたもの

10

20

30

40

50

が使用されている。

【0004】

しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ に含まれるコバルトは高価であると共に資源としての埋蔵量が限られており、稀少な資源であるため、生産コストが高くなる。このため $\text{LiCoO}_2$ に替わる正極材料として、リチウムニッケル複合酸化物( $\text{LiNiO}_2$ 等)やリチウムマンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等)等の利用が検討されている。このうち、リチウムマンガン複合酸化物は、マンガン資源が豊富で安価であるという特徴を有するが、低エネルギー密度であり、高温でリチウムマンガン複合酸化物自体が溶解するという課題を有している。

【0005】

また、非水電解質二次電池は、正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物を用いたものや $\text{LiCoO}_2$ 用いたものを問わず、充電時に通常よりも長く電流が供給される過充電状態になったり、誤使用や使用する機器の故障などにより大電流が流れて短絡状態になったりすると、電解液が分解してガスが発生し、このガスの発生によって電池内圧が上昇してしまう。さらに、このような過充電あるいは短絡状態が続くと、正極活物質の急速な分解や電解液の燃焼等による発熱により電池温度が急激に上昇し、密閉された二次電池が突然に爆発して使用している機器を破損してしまうことがある。そのため、特に非水電解質二次電池の場合には、従来から防爆用の安全弁を備えたものが使用されている。

【0006】

非水電解質二次電池の電池内圧の上昇による爆発を防止するためには、電池内圧が上昇した際に安全弁が正確に動作するようになることが必要である。しかしながら、非水電解質二次電池では、電池内圧がそれほど上昇しないうちに、急激な温度上昇による発熱の結果として安全弁が作動する前に電池が爆発してしまうことがある。このような問題を解決するため、下記特許文献1には、正極合剤中に炭酸リチウムを添加することにより、過充電時に正極電位が高電位になった場合、炭酸リチウムが分解して炭酸ガスが発生することで、安全弁が作動するようにした非水電解質二次電池の発明が開示されている。

【0007】

このような正極での炭酸リチウムの分解による炭酸ガスの発生は、炭酸リチウムが電気化学的に分解されて炭酸ガスを発生することから、炭酸ガスが何等かの形で過充電中の異常反応を抑制し、また発生した炭酸ガスが安全弁を確実に作動させるために、急激な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損を防止するものと考えられている(下記特許文献1の段落[0015]参照)。

【0008】

なお、下記特許文献2には、非水電解質二次電池の正極活物質としてリチウムマンガン系複合酸化物を含む正極合剤中に炭酸リチウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩を添加すると、室温を越える高温状態での充放電サイクルを繰り返した際の電池特性の劣化を抑制することができることが示されている。また、下記特許文献3には、非水電解質二次電池において、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物を含む正極合剤中にリン酸リチウムを添加すると、リン酸イオンがマンガン捕捉剤として機能するため、高温での充電保存特性及び充放電サイクル特性が改善されることが示されている。

【0009】

また、下記特許文献4には、非水電解質二次電池において、正極合剤中にリン酸リチウムを添加すると、過充電時の非水電解液の反応を抑制することができることが示されている。また、下記特許文献5には、非水電解質二次電池において、非水電解液中にtert-アミルベンゼン及びビフェニルを添加すると、過充電時などの安全性、サイクル特性、電池容量及び保存特性などの電池特性を改善し得ることが示されている。さらに、下記特許文献6には、正極合剤中に炭酸リチウムを含有させ、非水電解液中にシクロアルキルベンゼン、ベンゼン環に第4級炭素を有する化合物を添加すると、過充電安全性及び高温充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られることが示されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】特開平 4-328278号公報

【特許文献2】特開平10-188953号公報

【特許文献3】特開2000-11996号公報

【特許文献4】特開平10-154532号公報

【特許文献5】国際公開2002/059999号公報

【特許文献6】特開2008-186792号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

## 【0011】

しかし、上記特許文献1及び2に記載されている非水電解質二次電池によれば、正極合剤中に炭酸リチウム等を添加することによって過充電時の安全性の確保が可能であるが、高温充放電サイクル特性及び高温充電保存特性の確保が困難である。また、上記特許文献3には、非水電解質二次電池の正極合剤中に炭酸リチウムに代えてリン酸リチウムを添加することにより、過充電特性が改善されることの示唆があるが、正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする正極極板を用いた場合には、過充電特性の改善効果はほとんど生じない。

## 【0012】

20

一方、上記特許文献5に記載されている非水電解質二次電池によれば、非水電解液中に有機添加剤を添加すると一応過充電時の安全性の確保が可能であるが、過充電時に十分な安全性を確保するためには多量の有機添加剤を非水電解液中に添加する必要がある。しかしながら、過充電時の安全性を確保するために十分な有機添加剤を非水電解液中に添加すると、副反応生成物による内部抵抗上昇等の弊害が生じるため、非水電解液中への有機添加剤の添加のみで十分な安全性の確保と良好な性能の両立は困難である。

## 【0013】

30

また、従来から、有機添加剤は、非水電解質二次電池のサイクル特性、充電保存特性等の改善に寄与することが知られており、非水電解液中に少量の有機添加剤を添加することは必須の構成要件である。そのため、上記特許文献6の記載をも考慮すると、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池では、過充電時の安全性の確保、高温充電保存特性及び充放電サイクル特性の向上のためには、非水電解液中へ少量の有機添加剤の添加及び正極合剤中へ炭酸リチウム等の炭酸塩の添加が望ましいと考えられる。

## 【0014】

30

しかしながら、非水電解液中への有機添加剤の添加は、過充電時などに際して非水電解液の分解を抑制することによってガスの発生を抑制する効果を利用するものである。それに対し、正極合剤中への炭酸リチウム等の添加は、過充電時などに際して積極的に炭酸リチウムの分解を促進して炭酸ガスを発生させて安全装置を正確に作動させるものである。

## 【0015】

40

特にリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とした非水電解質二次電池では、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いた場合よりも、過充電時の電位上昇が早い。そのため、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とした非水電解質二次電池では、非水電解液中への有機添加剤の添加及び正極合剤中への炭酸リチウム等の炭酸塩の添加を併用すると、両者の反応が協奏反応となり、炭酸塩の添加効果が十分に奏されなくなってしまう。

## 【0016】

50

具体的には、過充電時には、正極合剤中の炭酸塩の分解反応と、非水電解液の発熱を伴った分解反応とが並行して急激に起こるため、安全性確保のためには非水電解液中の有機添加剤や正極合剤中の炭酸塩の多量添加が必要となる。しかしながら、上述したように、各種の添加剤の多量添加は各種電池特性の低下を引き起こす。

## 【0017】

また、正極合剤中への炭酸塩の多量添加は、電池内圧の上昇に対する安全性確保には有効であるが、電池容量が低下してしまい、それと共に炭酸塩の高いアルカリ性により電池系内へ水分を持ち込みやすく、水分との反応によって電池系内で生じた酸やガス発生によって電池性能低下を招き易いといった弊害が起こり得る。

## 【0018】

本発明は、上述のような従来技術の問題点を解決すべくなされたものであり、特に正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物を用い、高温充電保存特性及び充放電サイクル特性に優れ、しかも過充電時における安全性の向上を達成し得る非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0019】

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、

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含む正極合剤を備える正極極板と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極合剤を備える負極極板と、非水電解質と、内圧の上昇により作動する感圧式安全機構と、を備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、マンガン元素を10～61質量%含むリチウムマンガン複合酸化物を含み、

前記正極合剤は、炭酸リチウム又は炭酸カルシウムと、リン酸リチウムとを含み、

20

前記非水電解質は、ビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物から選択される少なくとも1種からなる有機添加剤を含んでいることを特徴とする。

## 【0020】

本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質としてマンガン元素を10～61質量%含むリチウムマンガン複合酸化物を含んでいる。このような正極活物質としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （マンガン含有量=61質量%）、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （マンガン含有量=19質量%）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （マンガン含有量=17質量%）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （マンガン含有量=11質量%）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と他のリチウムマンガン複合酸化物との混合物等から選択されたものが含まれる。なお、リチウムマンガン複合酸化物におけるマンガン以外の金属元素としては、上述したNi及びCo以外の他の遷移金属源を含んでいてもよい。

30

## 【0021】

そして、本発明の非水電解質二次電池は、電池内圧の上昇により作動する感圧式安全機構を備えていると共に、正極合剤として炭酸リチウム又は炭酸カルシウムと、リン酸リチウムと、を含み、かつ、非水電解質は、ビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物から選択される少なくとも1種からなる有機添加剤を含んでいる。

## 【0022】

本発明の非水電解質二次電池によれば、以下に各種実施例及び比較例に基いて詳細に説明するように、非水電解質中に有機添加剤が存在していても、正極合剤中のリン酸リチウムの存在によって、過充電等の異常状態が生じると迅速に正極合剤中の炭酸リチウム又は炭酸カルシウムが分解して炭酸ガスが発生し、この炭酸ガスが感圧式安全機構を作動させるので、安全性に優れた非水電解質二次電池が得られる。加えて、有機添加剤の存在による高温充放電サイクル特性、高温充電保存特性の向上効果が得られると共に、正極活物質として用いたリチウムマンガン複合酸化物が安価であるため、安価な非水電解質二次電池が得られる。

30

## 【0023】

なお、本発明の非水電解質二次電池においては、正極活物質中のマンガン元素の含有量が10質量%未満であると、その他の条件が上述の条件を満たしていても、過充電時の安

40

50

全性は十分な効果が得られるが高温サイクル特性には効果は得られない。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のマンガン含有量は 61 質量 % であるから、正極活物質中のマンガン元素 61 質量 % を超えるリチウムマンガン複合酸化物は得難い。

【0024】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、正極合剤中にリン酸リチウムが添加されているが炭酸リチウム又は炭酸カルシウムが添加されていない場合、或いは、正極合剤中に炭酸リチウム又は炭酸カルシウムが添加されているがリン酸リチウムが添加されていない場合には、その他の条件が上述の条件を満たしても、高温充電保存特性は良好であるが過充電時の安全性が劣るようになる。

【0025】

さらに、本発明の非水電解質二次電池においては、非水電解質中にビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物から選択される少なくとも1種からなる有機添加剤を含まない場合、たとえ、その他の条件が上述の条件を満たしても、過充電時の安全性は良好であるが高温充電保存特性及び高温充電サイクル特性が劣るようになる。

【0026】

なお、本発明の非水電解質二次電池の非水電解質で用いることができる非水溶媒は、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等が挙げられる。

【0027】

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能であり、例えばトリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチルカーボネートなどを用いることができる。また、鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどを用いることができ、これらの水素の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能である。

【0028】

また、エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、-ブチロラクトンなどが挙げられる。環状エーテル類としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテルなどが挙げられる。

【0029】

鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ベンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

【0030】

ニトリル類としては、アセトニトリル等、アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0031】

そして、本発明の非水電解質二次電池の非水電解質で用いることができる非水溶媒は、

これらの中から選択される少なくとも1種を用いることができる。なお、本発明の非水電解質二次電池においては、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。

【0032】

また、本発明の非水電解質二次電池の非水電解質で用いることができる電解質塩としては、従来の非水電解質二次電池において電解質塩として一般に使用されているものを用いることができ、例えば、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウムから選択される少なくとも1種を用いることができる。これらの中でも、LiPF<sub>6</sub>が特に好ましい。前記非水溶媒に対する溶質の溶解量は、0.5~2.0mol/Lとするのが好ましい。

10

【0033】

また、本発明で用いる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、黒鉛等の炭素材料、珪素材料、リチウム複合酸化物などのリチウムを吸蔵・放出することができる材料が挙げられる。

【0034】

また、本発明の非水電解質二次電池における電池外装缶の形状については、安全弁機構を備える封口板により封止されているならば、角型、円筒形、コイン形などのものを使用できる。

【0035】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記正極合剤は、前記炭酸リチウム又は炭酸カルシウムを前記正極活物の総質量に対して0.1質量%以上5.0質量%以下含んでいることが好ましい。

20

【0036】

本発明の非水電解質二次電池によれば、正極合剤中の炭酸リチウム又は炭酸カルシウムの含有量が0.1質量%未満であると、その他の条件が上述の条件を満たしても、過充電時の安全性確保ができず、炭酸リチウム又は炭酸カルシウム添加の効果が得られない。また、正極合剤中の炭酸リチウム又は炭酸カルシウム含有割合が5質量%を越えると、その分だけ単位体積当たりの正極活物質の添加量が減少するため、電池容量の低下となって現れるので好ましくない。

30

【0037】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記正極合剤は、前記リン酸リチウムを前記正極活物の総質量に対して0.1質量%以上5.0質量%以下含んでいることが好ましい。

【0038】

本発明の非水電解質二次電池によれば、正極合剤中のリン酸リチウムの含有量が0.1質量%未満であると、その他の条件が上述の条件を満たしても、過充電時の安全性確保ができず、リン酸リチウム添加の効果が得られない。また、正極合剤中のリン酸リチウム含有割合が5質量%を越えると、その分だけ単位体積当たりの正極活物質の添加量が減少するため、電池容量の低下となって現れるので好ましくない。

40

【0039】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記非水電解質は、前記有機添加剤を0.1質量%以上5.0質量%以下含んでいることが好ましい。

【0040】

本発明の非水電解質二次電池によれば、ビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物から選択される少なくとも1種からなる有機添加剤の添加量が0.1質量%未満の場合は、その他の条件が上述の条件を満たしても、有機添加剤の添加効果が表れず、同じく5.0質量%を超える場合は高温充電保存特性及び充放電サイクル特性が低下するので好ましくない。

【0041】

50

また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記非水電解質は、前記シクロアルキルベンゼン化合物としてはシクロヘキシリルベンゼンを、前記ベンゼン環に隣接する第4級炭素を有する化合物としてtert-アミルベンゼンを用いることができる。また、本発明の非水電解質二次電池においては、前記非水電解質は、さらにビニレンカーボネートを1.5~5質量%含むことができる。

【発明を実施するための形態】

【0042】

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。但し、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の一例を示すものであって、本発明をこの実施例に限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。

10

【0043】

【実施例1~6】

最初に、実施例1~6に共通する非水系二次電池の具体的製造方法について説明する。

【正極極板の作製】

まず、各種組成のNi、Co、Mnを適宜含む硫酸塩水溶液に、炭酸水素ナトリウムを加えることによって炭酸塩を共沈させた。この後、これらの共沈炭酸塩を熱分解反応させることにより、原料となる酸化物の混合物を得た。次いで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を用い、酸化物の混合物と炭酸リチウムとを乳鉢で混合し、得られた混合物を空气中で焼成して、所定のリチウムマンガン複合酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)ないし各種組成のリチウム含有ニッケルコバルトマンガン複合酸化物の焼成体を合成した。

20

【0044】

この後、合成した焼成体を平均粒径が10μmになるまで粉碎して正極活物質を得た。なお、合成した焼成体中のNi、Co、Mnの含有量はICP(Inductively Coupled Plasma: 誘導結合プラズマ)発光分析法により分析した。なお、実施例1~6で用いた正極活物質は、それぞれLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(実施例1)、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=6:4(実施例2)、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=8:2(実施例3)、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(実施例4)、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>(実施例5)及びLiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>(実施例6)である。なお、実施例2及び3の混合割合は質量比である(以下、他の実施例や比較例においても同じ)。

30

【0045】

このようにして作製された正極活物質が92質量%、炭酸リチウムが1質量%、リン酸リチウムが1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)が3質量%となるように混合し、これにN-メチルピロリドン(NMP)を加えてスラリー状の正極合剤を得た。得られたスラリー状の正極合剤を厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布した後、加熱乾燥し、圧縮ローラーを用いて圧縮し、所定の大きさに切り出して正極極板を得た。

40

【0046】

【負極極板の作製】

黒鉛からなる負極活物質を97質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)を2質量%、結着材としてのスチレンブタジエンゴム(SBR)を1質量%の割合で混合し、これに水を加えてスラリー状の負極合剤を得た。スラリー状の負極合剤を厚さ12μmの銅箔の両面にドクターブレード法により塗布した後、加熱乾燥し、圧縮ローラーを用いて圧縮し、所定の大きさに切り出して負極極板を作製した。

【0047】

なお、黒鉛の電位はLi基準で0.1V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において、正極と負極の充電容量比(負極充

50

電容量 / 正極充電容量 ) を 1 . 1 となるように調整した。

【 0 0 4 8 】

[ 非水電解液の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) 、ジメチルカーボネート ( D M C ) 、メチルエチルカーボネート ( M E C ) 、ビニレンカーボネート ( V C ) 、 t e r t - アミルベンゼンの混合溶媒に、 L i P F <sub>6</sub> を溶解して非水電解液を調製した。得られた非水電解液の組成は、総電解液質量に対するそれぞれの質量割合が、 E C : 2 5 % 、 D M C : 5 2 % 、 M E C : 8 % 、 V C : 2 % 、 t e r t - アミルベンゼン : 1 % 、 L i P F <sub>6</sub> : 1 2 % である。

【 0 0 4 9 】

[ 電池の作製 ]

上述のようにして作製された正極極板、負極極板及び非水電解液を用いて、実施例 1 ~ 6 に係る円筒形の非水電解質二次電池 ( 容量 1 5 0 0 m A h 、高さ 6 5 m m 、直径 1 8 m m ) を作製した。なお、セパレータにはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。

【 0 0 5 0 】

[ 比較例 1 ~ 1 8 ]

比較例 1 ~ 1 8 の電池は、実施例 1 ~ 6 における非水電解質二次電池において、非水電解液中に t e r t - アミルベンゼンを添加しない場合を比較例 1 ~ 6 の電池とし、正極合剤中にリン酸リチウムを添加しない場合を比較例 7 ~ 1 2 の電池とし、正極合剤中に炭酸リチウムを添加しない場合を比較例 1 3 ~ 1 8 の電池とした。なお、比較例 1 ~ 6 、比較例 7 ~ 1 2 及び比較例 1 3 ~ 1 8 で使用した正極活物質は、それぞれ順次実施例 1 ~ 6 の場合と同様である。

【 0 0 5 1 】

[ 比較例 1 9 及び 2 0 ]

比較例 1 9 及び 2 0 の電池は、正極活物質として L i N i <sub>0 . 5</sub> C o <sub>0 . 4</sub> M n <sub>0 . 1</sub> O <sub>2</sub> ( 比較例 1 9 ) 又は L i C o O <sub>2</sub> ( 比較例 2 0 ) を用いた以外は、実施例 1 ~ 6 の電池と同様にして作成した。

【 0 0 5 2 】

[ 実施例 7 及び 8 ]

実施例 7 及び 8 の電池は、正極活物質として実施例 3 と同じ L i N i <sub>1 / 3</sub> C o <sub>1 / 3</sub> M n <sub>1 / 3</sub> O <sub>2</sub> : L i M n <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 8 : 2 を用い、この正極活物質の正極合剤中の含有量を 0 . 1 質量 % ( 実施例 7 ) 又は 5 . 0 質量 % ( 実施例 8 ) とした以外は、実施例 3 の電池と同様にして作成した。

【 0 0 5 3 】

[ 実施例 9 及び 1 0 ]

実施例 9 及び 1 0 の電池は、正極活物質として実施例 3 と同じ L i N i <sub>1 / 3</sub> C o <sub>1 / 3</sub> M n <sub>1 / 3</sub> O <sub>2</sub> : L i M n <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 8 : 2 を用い、この正極活物質と炭酸リチウムの正極合剤中の含有量を実施例 3 と同様にし、正極合剤中のリン酸リチウムの含有量を 0 . 1 質量 % ( 実施例 9 ) 又は 5 . 0 質量 % ( 実施例 1 0 ) とした以外は、実施例 3 の電池と同様にして作成した。

【 0 0 5 4 】

[ 実施例 1 1 、 1 2 及び 比較例 2 1 ]

実施例 1 1 、 1 2 及び 比較例 2 1 の電池は、正極活物質として実施例 3 と同じ L i N i <sub>1 / 3</sub> C o <sub>1 / 3</sub> M n <sub>1 / 3</sub> O <sub>2</sub> : L i M n <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 8 : 2 を用い、この正極活物質、炭酸リチウム及びリン酸リチウムの正極合剤中の含有量を実施例 3 と同様にし、非水電解液中の t e r t - アミルベンゼンの含有量を 0 . 1 質量 % ( 実施例 1 1 ) 、 5 . 0 質量 % ( 実施例 1 2 ) 及び 7 . 0 質量 % ( 比較例 2 1 ) とした以外は、実施例 3 の電池と同様にして作成した。

【 0 0 5 5 】

[ 過充電試験 ]

過充電試験は以下のとおりに行つた。各電池について、 2 5 において、 1 I t = 1 5

10

20

30

40

50

0 0 mA の定電流で充電し、電池電圧が 4 . 2 V に達した後は 4 . 2 V の一定電圧で充電電流が ( 1 / 5 0 )  $I_t = 3 0 \text{ mA}$  となるまで充電し、満充電状態とした。その後、1 3 0 0 mA の定電流値で過充電を続行し、発煙・発火に至った場合に異常 ( N G ) と判定する過充電試験を行った。過充電試験時に発煙・発火しなかったものは正常 ( O K ) と判定した。

#### 【 0 0 5 6 】

##### [ 高温充電保存特性 ]

高温充電保存特性は以下のとおりにして測定した。各電池を 2 5 において、1  $I_t = 1 5 0 0 \text{ mA}$  の定電流で充電し、電池電圧が 4 . 2 V に達した後は 4 . 2 V の一定電圧で充電電流が ( 1 / 5 0 )  $I_t = 3 0 \text{ mA}$  となるまで充電し、満充電状態とした。その後、1  $I_t = 1 5 0 0 \text{ mA}$  の定電流で電池電圧が 2 . 7 5 V まで放電し、この放電時に流れた電荷量を測定して保存前容量とした。

10

#### 【 0 0 5 7 】

その後再び、各電池を 2 5 において、1  $I_t = 1 5 0 0 \text{ mA}$  の定電流で充電し、電池電圧が 4 . 2 V に達した後は 4 . 2 V の一定電圧で充電電流が ( 1 / 5 0 )  $I_t = 3 0 \text{ mA}$  となるまで充電し、満充電状態とした後、7 0 に維持された恒温槽中に 3 0 0 時間保存した。その後、各電池を 2 5 になるまで冷却し、2 5 において 1  $I_t = 1 5 0 0 \text{ mA}$  の定電流で電池電圧が 2 . 7 5 V まで放電した。この放電時に流れた電荷量を測定して保存後容量として求め、以下の計算式により高温充電保存特性値 ( % ) として求めた。

$$\text{高温充電保存特性値 ( % )} = (\text{保存後容量} / \text{保存前容量}) \times 1 0 0$$

20

#### 【 0 0 5 8 】

##### [ 高温充放電サイクル特性 ]

高温充放電サイクル特性は以下のとおりにして測定した。各電池を 7 0 に維持された恒温槽中で、1  $I_t = 1 5 0 0 \text{ mA}$  の定電流で充電し、電池電圧が 4 . 2 V に達した後は 4 . 2 V の低電圧で充電電流が ( 1 / 5 0 )  $I_t = 3 0 \text{ mA}$  となるまで充電し、満充電状態とした。その後、1  $I_t = 1 5 0 0 \text{ mA}$  の定電流で電池電圧が 2 . 7 5 V まで放電し、この放電時に流れた電荷量を測定してこれを高温時の 1 サイクル目の放電容量とした。次いで、このような充放電を 3 5 0 サイクル繰り返して行い、以下の計算式に基いて高温充放電サイクル特性値 ( % ) として求めた。

30

##### 高温充放電サイクル特性値 ( % )

$$= (3 5 0 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 1 0 0$$

#### 【 0 0 5 9 】

上述のようにして測定された各測定結果を、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 1 8 について表 1 に、実施例 1 ~ 6 、比較例 1 9 及び 2 0 について表 2 に、比較例 1 5 、実施例 3 、7 及び 8 について表 3 に、比較例 9 、実施例 3 、9 及び 1 0 について表 4 に、さらに、比較例 3 及び 2 1 、実施例 3 、1 1 及び 1 2 について表 5 に、それぞれまとめて示した。

#### 【 0 0 6 0 】

【表1】

	正極	Mn濃度 (質量%)	炭酸リチウム (質量%)	リン酸リチウム (質量%)	アミルベンゼン (質量%)	高温保存 (%)	過充電
実施例 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61%	1.0	1.0	1.0	85	OK
実施例 2	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =6:4	36%	1.0	1.0	1.0	90	OK
実施例 3	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =8:2	27%	1.0	1.0	1.0	93	OK
実施例 4	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	19%	1.0	1.0	1.0	94	OK
実施例 5	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	17%	1.0	1.0	1.0	92	OK
実施例 6	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	11%	1.0	1.0	1.0	93	OK
比較例 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61%	1.0	1.0	0	79	OK
比較例 2	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =6:4	36%	1.0	1.0	0	83	OK
比較例 3	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =8:2	27%	1.0	1.0	0	83	OK
比較例 4	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	19%	1.0	1.0	0	83	OK
比較例 5	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	17%	1.0	1.0	0	84	OK
比較例 6	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	11%	1.0	1.0	0	84	OK
比較例 7	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61%	1.0	0	1.0	81	NG
比較例 8	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =6:4	36%	1.0	0	1.0	88	NG
比較例 9	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =8:2	27%	1.0	0	1.0	91	NG
比較例10	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	19%	1.0	0	1.0	91	NG
比較例11	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	17%	1.0	0	1.0	90	NG
比較例12	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	11%	1.0	0	1.0	90	NG
比較例13	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61%	0	1.0	1.0	82	NG
比較例14	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =6:4	36%	0	1.0	1.0	89	NG
比較例15	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =8:2	27%	0	1.0	1.0	92	NG
比較例16	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	19%	0	1.0	1.0	92	NG
比較例17	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	17%	0	1.0	1.0	91	NG
比較例18	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	11%	0	1.0	1.0	91	NG

## 【0061】

表1は、Mn濃度が11～61質量%の範囲内であり、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている電池（実施例1～6）、電解液中にtert-アミルベンゼンが含まれていない電池（比較例1～6）、正極合剤中にリン酸リチウムが含まれていない電池（比較例7～12）及び正極合剤中に炭酸リチウムが含まれていない電池（比較例13～18）の測定結果をまとめたものである。

## 【0062】

表1に示した測定結果によれば、Mn濃度が11～61質量%の範囲内で、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている電池（実施例1～6）は、高温充電保存特性は全て85%以上及び過充電特性も良好であり、優れた結果が得られている。

## 【0063】

しかしながら、Mn濃度が11～61質量%の範囲内であっても、電解液中にtert-アミルベンゼンが含まれていない電池（比較例1～6）では、過充電特性は良好であるが、僅かに高温充電保存特性が実施例1～6の電池よりも低下している。同じく、正極合剤中にリン酸リチウムが含まれていない電池（比較例7～12）では、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（比較例7）の場合を除いて高温充電保存特性は良好であるが、過充電特性は全て劣っている。同じく、正極合剤中に炭酸リチウムが含まれていない電池（比較例13～18）で、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（比較例13）の場合を除いて高温充電保存特性は良好であるが、過充電特性は全て劣っている。

## 【0064】

上のことから、少なくとも、正極活物質中のマンガン濃度が11～61質量%の範囲内であれば、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている電池では、高温充電保存特性及び過充電特性共に良好な結果が得られることが分かる。

## 【0065】

10

20

30

40

【表2】

	正極	Mn濃度 (質量%)	炭酸リチウム (質量%)	磷酸リチウム (質量%)	アミルベンゼン (質量%)	高温サイクル (%)	過充電
実施例 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61%	1.0	1.0	1.0	72	OK
実施例 2	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =6:4	36%	1.0	1.0	1.0	75	OK
実施例 3	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =8:2	27%	1.0	1.0	1.0	73	OK
実施例 4	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	19%	1.0	1.0	1.0	75	OK
実施例 5	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	17%	1.0	1.0	1.0	74	OK
実施例 6	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	11%	1.0	1.0	1.0	74	OK
比較例19	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	6%	1.0	1.0	1.0	69	OK
比較例20	LiCoO <sub>2</sub>	0%	1.0	1.0	1.0	71	OK

10

【0066】

表2は、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている場合において、正極活物質中のマンガン濃度の変化による高温充放電サイクル特性と過充電特性の測定結果をまとめたものである。表2に示した結果によれば、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている電池では、マンガン濃度によらず過充電特性は良好な結果が得られているが、マンガン濃度が11%以上(実施例1~6)であれば高温充放電サイクル特性が良好であるが、マンガン濃度が11%未満となる(比較例19)と高温充放電サイクル特性が実施例1~6の電池よりも劣っている。

20

【0067】

なお、正極活物質中のマンガン濃度0質量%である比較例20の電池は本発明の主題から外れるものである。また、マンガン濃度が61%以上のリチウムマンガン複合酸化物を得ることは困難である。そのため、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている場合、内挿すると正極活物質中のマンガン濃度が10~61質量%の電池であれば、高温保存特性(表1参照)、高温充放電特性及び過充電特性共に優れた結果が得られることが分かる。

【0068】

【表3】

30

	正極	炭酸リチウム (質量%)	磷酸リチウム (質量%)	アミルベンゼン (質量%)	高温保存 (%)	過充電
比較例15	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> :LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> =8:2	0	1.0	1.0	92	NG
実施例 7	〃	0.1	1.0	1.0	93	OK
実施例 3	〃	1.0	1.0	1.0	93	OK
実施例 8	〃	5.0	1.0	1.0	93	OK

【0069】

表3は、正極活物質がLiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>:LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=8:2(マンガン濃度=27質量%)の場合において、正極合剤中にリン酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている場合において、正極合剤中の炭酸リチウム含有量を変えた場合の高温充電保存特性及び過充電特性の測定結果を示している。表3に示した結果によれば、正極合剤中に炭酸リチウムが含有されているか否かによらず高温充電保存特性は良好であるが、正極合剤中に炭酸リチウムが含有されていない電池(比較例15)では過充電特性が劣っている。

40

【0070】

また、正極合剤中の炭酸リチウム含有量は0.1~5.0質量%の範囲の電池(実施例7、3及び8)では、高温充電保存特性に実質的に差異が生じていないことから、正極合剤中の炭酸リチウムの添加効果は0.1質量%以上であれば生じることがわかる。しかしながら、炭酸リチウムは電極反応に関与しないため、5.0質量%を超えて添加しても、電池外装缶内の体積には限界があるため、その分だけ正極活物質の添加量を減らす必要が生じる。そのため、正極合剤中の炭酸リチウムの添加量は、5質量%以下とすべきである

50

。

## 【0071】

## 【表4】

	正極	炭酸リチウム (質量%)	磷酸リチウム (質量%)	アミルベンゼン (質量%)	高温保存 (%)	過充電
比較例 9	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	1.0	0	1.0	91	NG
実施例 9	"	1.0	0.1	1.0	93	OK
実施例 3	"	1.0	1.0	1.0	93	OK
実施例 10	"	1.0	5.0	1.0	93	OK

## 【0072】

表4は、正極活物質が  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$  (マンガン濃度 = 27質量%) の場合において、正極合剤中に炭酸リチウムが含有されており、また、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されている場合において、正極合剤中のリン酸リチウム含有量を変えた場合の高温充電保存特性及び過充電特性の測定結果を示している。表4に示した結果によれば、正極合剤中にリン酸リチウムが含有されているか否かによらず高温充電保存特性は良好であるが、正極合剤中にリン酸リチウムが含有されていない電池(比較例9)では過充電特性が劣っている。

## 【0073】

また、正極合剤中のリン酸リチウム含有量は0.1~5.0質量%の範囲の電池(実施例9、3及び10)では、高温充電保存特性に実質的に差異が生じていないことから、正極合剤中の炭酸リチウムの添加効果は0.1質量%以上であれば生じることがわかる。しかしながら、リン酸リチウムは電極反応に関与しないため、5.0質量%を超えて添加しても、電池外装缶内の体積には限界があるので、その分だけ正極活物質の添加量を減らす必要が生じる。そのため、正極合剤中のリン酸リチウムの添加量は、5質量%以下とすべきである。

## 【0074】

## 【表5】

	正極	炭酸リチウム (質量%)	磷酸リチウム (質量%)	アミルベンゼン (質量%)	高温サイクル (%)	高温保存 (%)	過充電
比較例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	1.0	1.0	0	71	83	OK
実施例 11	"	1.0	1.0	0.1	73	92	OK
実施例 3	"	1.0	1.0	1.0	73	93	OK
実施例 12	"	1.0	1.0	5.0	72	93	OK
比較例 21	"	1.0	1.0	7.0	68	84	OK

## 【0075】

表5は、正極活物質が  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$  (マンガン濃度 = 27質量%) の場合において、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムが含有されている場合において、有機電解液中のtert-アミルベンゼン含有量を変えた場合の高温充放電サイクル特性、高温充電保存特性及び過充電特性の測定結果を示している。表5に示した結果によれば、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されているか否かによらず過充電特性は良好であるが、有機電解液中にtert-アミルベンゼンが含有されていない電池(比較例3)及び有機電解液中のtert-アミルベンゼン含有量が7質量%の電池(比較例21)では高温充電保存特性が劣っている。なお、有機電解液中のtert-アミルベンゼン含有量が7質量%の電池(比較例21)は、高温充放電特性も実施例11、3及び12の電池よりも劣っている。

## 【0076】

すなわち、有機電解液中のtert-アミルベンゼン含有量は0.1~5.0質量%の範囲の電池(実施例11、3及び12)では、高温充放電サイクル特性及び高温充電保存特性に実質的に差異が生じていないことから、有機電解液中のtert-アミルベンゼンの添加効果は0.1質量%以上であれば生じることがわかる。しかしながら、有機電解液

10

20

30

40

50

中の *tert* - アミルベンゼン含有量が 7 . 0 質量 % の電池（比較例 7 ）では、高温充電保存特性が有機電解液中に *tert* - アミルベンゼンを含まない電池（比較例 3 ）と同程度で、更に、高温充放電サイクル特性は有機電解液中に *tert* - アミルベンゼンを含まない電池よりも劣っている。従って、有機電解液中の *tert* - アミルベンゼンの添加量は、5 質量 % 以下とすべきである。

#### 【 0 0 7 7 】

以上の測定結果をまとめると、非水電解質二次電池として、電池内圧の上昇により作動する感圧式安全機構を備えており、正極活物質としてマンガン元素を 10 ~ 61 質量 % 含むリチウムマンガン複合酸化物を用い、正極合剤中に炭酸リチウムとリン酸リチウムとを含み、かつ、非水電解質中に *tert* - アミルベンゼンを含んでいれば、高温充放電サイクル特性、高温充電保存特性が良好であり、さらに、過充電特性も良好な非水電解質二次電池が得られることが分かる。10

#### 【 0 0 7 8 】

この場合、正極合剤中に炭酸リチウム及びリン酸リチウムの添加量が共に 0 . 1 ~ 5 質量 % の範囲内であり、また、非水電解質中の *tert* - アミルベンゼン含有量が 0 . 1 ~ 5 質量 % の範囲内であれば、電池容量の低下も生じることがなく、高温充放電サイクル特性、高温充電保存特性及び過充電特性も良好な非水電解質二次電池が得られるようになる。。

#### 【 0 0 7 9 】

加えて、正極活物質として用いたリチウムマンガン複合酸化物が安価であるため、安価な非水電解質二次電池が得られるようになる。20

#### 【 0 0 8 0 】

なお、上記実施形態では正極合剤中に炭酸リチウムを添加した例のみを示したが、炭酸リチウムに代えて炭酸カルシウムを用いても同様の効果を生じる。同様に有機電解液中に添加する有機添加剤として *tert* - アミルベンゼンを添加した例のみを示したが、ビフェニル、シクロアルキルベンゼン化合物及びベンゼン環に隣接する第 4 級炭素から選択される少なくとも 1 種であれば同様の効果を奏する。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 01M 4/505 (2010.01) H 01M 4/50 102

F ターム(参考) 5H050 AA03 AA05 AA07 BA17 CA08 CA09 CB03 CB08 CB12 DA09  
DA18 EA11 HA01 HA02