

(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2012-104335

(P2012-104335A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(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 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H O 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-251064 (P2010-251064)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成22年11月9日 (2010.11.9)		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	100125863
			弁理士 大橋 雅昭
		(72) 発明者	ユ デニスヤウワイ
			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	柳田 勝功
			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	山本 英和
			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】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】本願発明の課題は、高容量でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記正極活物質が、一般式(1) $Li_{1-x}Mn_yM_zO_2$ (ここで、 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 及び $x + y + z = 1$ を満たし、 M は1種類以上の金属元素で少なくとも Ni 又は Co を含む)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、前記非水溶媒が、2個以上のフッ素原子がカーボネート環に直接結合したフッ素化環状カーボネートを含むことを特徴としている。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、

前記正極活物質が、一般式 (1) $Li_{1+x}Mn_yM_zO_2$ (ここで、 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 及び $x + y + z = 1$ を満たし、 M は 1 種類以上の金属元素で少なくとも Ni 又は Co を含む) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、

前記非水溶媒が、2 個以上のフッ素原子がカーボネート環に直接結合したフッ素化環状カーボネートを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

10

【請求項 2】

前記 x が $0.12 < x < 0.40$ を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

前記リチウム含有遷移金属酸化物が、一般式 (2) $Li_{1+x}Mn_yNi_{z1}Co_{z2}O_2$ (ここで x 、 y 、 $z1$ 及び $z2$ は、 $0 < x < 0.4$ 、 $0.4 < y < 1$ 、 $0 < z1 < 0.4$ 、 $0 < z2 < 0.4$ 、 $0 < z1 + z2$ 及び $x + y + z1 + z2 = 1$ を満たす) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

20

【請求項 4】

前記フッ素化環状カーボネートが前記非水電解液全量に対し 10 体積% ~ 40 体積% 含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】

前記フッ素化環状カーボネートの少なくとも 1 種が、ジフルオロエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】

前記非水溶媒が、少なくともエチルメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート又はメチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

30

【請求項 7】

前記正極活物質粒子の表面に少なくともホウ素含有酸化物又はホウ素含有水酸化物が付着していることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】

前記正極活物質全量に対する前記ホウ素含有酸化物、ホウ素含有水酸化物又はその両方の付着量が、0.05 質量% 以上 5 質量% 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】

前記リチウム含有遷移金属酸化物が、空間群 $C2/m$ または $C2/c$ に属する構造を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

40

【請求項 10】

前記リチウム含有遷移金属酸化物がさらに空間群 $R-3m$ に属する構造を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】

前記負極がシリコンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 12】

前記正極の電位が、金属リチウム基準で 4.5 V 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本願発明は、非水電解液二次電池に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、携帯用電気機器の消費電力が増加しており、電源として使用される非水電解液二次電池に対し高容量化の要望が強くなっている。

【 0 0 0 3 】

前記非水電解液二次電池の正極活物質としては、これまでに LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などのリチウム含有層状酸化物が研究されている。しかし、例えば $\text{Li}_{1-a}\text{CoO}_2$ の場合、 $a = 0.6$ になるまで充電すると結晶構造が崩れるため、高い正極電位範囲を利用することができず、高容量化に問題があった。他の正極活物質にも同様の問題があった。

10

【 0 0 0 4 】

こうした中、 Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) 及びその固溶体に代表されるリチウム過剰型遷移金属酸化物は、 LiCoO_2 と同様に層状構造を有し、リチウム層以外に遷移金属層にもリチウムを含有することから、充放電に關与する Li が多く、高容量正極材料として注目されている (特許文献 1)。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、リチウム過剰型遷移金属酸化物を正極活物質として用いた非水電解液二次電池は、高いサイクル特性が得られないという問題があった。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 米国特許公報 6,677,082 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本願発明の目的は、高容量でかつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 0 8 】

本願発明の非水電解液二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記正極活物質が、一般式 (1) $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (ここで、 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 及び $x + y + z = 1$ を満たし、 M は 1 種類以上の金属元素で少なくとも Ni 又は Co を含む) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、前記非水溶媒が、2 個以上のフッ素原子がカーボネート環に直接結合したフッ素化環状カーボネートを含むことを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

本願発明の構成によると、正極活物質表面に被膜が形成される。その結果、正極活物質と電解液との反応を抑制することができるため、サイクル特性が向上する。

40

【 0 0 1 0 】

前記 x が $0.12 < x < 0.40$ を満たすことが好ましい。さらに、前記 y が $0.4 < y < 1$ 、前記 z が $0 < z < 0.6$ を満たすことが好ましい。

【 0 0 1 1 】

前記リチウム含有遷移金属酸化物が、一般式 (2) $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_{z1}\text{Co}_{z2}\text{O}_2$ (ここで x 、 y 、 $z1$ 及び $z2$ は、 $0 < x < 0.4$ 、 $0.4 < y < 1$ 、 $0 < z1 < 0.4$ 、 $0 < z2 < 0.4$ 、 $0 < z1 + z2$ 及び $x + y + z1 + z2 = 1$ を満たす) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であることが好ましい。特に、 $z2$ が上記範囲にある場合、正極活物質とフッ素化環状カーボネートとの反応によるガスの発生が抑制される。

50

【 0 0 1 2 】

前記フッ素化環状カーボネートの好ましい量は、前記非水電解液全量に対し5体積%～50体積%、より好ましくは10体積%～40体積%である。前記フッ素化環状カーボネートの含有量が前記範囲より少ないと、前述した正極活物質と電解液との反応を抑制する効果が小さくなる。また、フッ素化環状カーボネートの含有量が前記範囲より多すぎると、負極に形成される被膜が厚くなりすぎて、サイクル特性の向上効果が小さくなる。

【 0 0 1 3 】

前記フッ素化環状カーボネートの少なくとも1種が、ジフルオロエチレンカーボネートであることが好ましく、4,5-ジフルオロエチレンカーボネートであることがさらに好ましい。4,5-ジフルオロエチレンカーボネートにはシス異性体とトランス異性体があるが、どちらを用いてもよい。また、前記フッ素化環状カーボネートを1種のみ用いても、複数種を組み合わせて用いてもよい。

10

【 0 0 1 4 】

前記非水溶媒が、少なくともエチルメチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート又はメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネートを含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記正極活物質粒子の表面に少なくともホウ素含有酸化物又はホウ素含有水酸化物が付着している場合、高い充電電圧で電解液の分解が抑制される。その結果、サイクル特性がさらに向上する。

20

【 0 0 1 6 】

前記正極活物質全量に対する前記ホウ素含有酸化物、ホウ素含有水酸化物又はその両方の好ましい付着量の下限值は、0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、好ましい上限値は5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。前記付着量が前記下限値より少ないと、サイクル特性のさらなる向上効果が小さくなり、前記付着量が前記上限値より多いと、高容量化の効果が小さくなる。

【 0 0 1 7 】

付着形態としては、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に突起状のホウ素含有酸化物又はホウ素含有水酸化物が均一に分散されて付着されていることが好ましい。

前記リチウム含有遷移金属酸化物が、空間群C2/mまたはC2/cに属する構造を含むことが好ましい。また、前記リチウム含有遷移金属酸化物が、さらに空間群R-3mに属する構造を含むことが好ましい。

30

【 0 0 1 8 】

前記負極活物質がシリコンを含む場合、従来の炭素負極より体積当たりの電池容量が高くなるだけでなく、負極とフッ素化環状カーボネートとが反応してガスが発生するのを抑制することができるため好ましい。

【 0 0 1 9 】

本願発明において、前記正極の電位が、金属リチウム基準で4.5V以上である場合、質量当たり及び体積当たりの電池容量が高くなるため好ましい。前記正極の電位を、金属リチウム基準で4.7V以上とすることでさらに電池容量を高くすることができる。前記正極の電位の上限については特に定められるものではないが、高すぎると電解液の分解などを引き起こすため、5.0V以下が好ましい。

40

【 0 0 2 0 】

本願発明に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の合成にあたっては、固相法など、通常、リチウム含有遷移金属酸化物の合成に用いられる方法が使用可能である。例えば、リチウム塩、マンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩を、所定のモル比となるように混合し、700～900℃にて焼成することにより合成できる。

【 0 0 2 1 】

本願発明で用いられる負極活物質には、リチウムを吸蔵、放出可能な材料を用いるのが好ましく、例えば、リチウム、シリコン、リチウム合金、炭素質物、金属化合物等を挙げ

50

ることができる。またこれらの負極活物質を一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 2 2 】

前記リチウム合金の例としては、リチウムアルミニウム合金、リチウム珪素合金、リチウムスズ合金、リチウムマグネシウム合金などが挙げられる。また、前記炭素質物の例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

正極活物質及び負極活物質は、導電剤及び結着剤と混合し、合剤として使用してもよい。活物質の導電性が優れている場合は、導電剤を混合する必要はないが、活物質の導電性が低い場合は、導電剤を混合することが好ましい。導電剤としては、導電性を有する材料であればよく、特に導電性が優れている酸化物、炭化物、窒化物、炭素材料の少なくとも一種を用いることができる。酸化物の例としては、酸化スズ、酸化インジウム等が挙げられる。炭化物の例としては、炭化タングステン、炭化ジルコニウムが挙げられる。窒化物の例としては、窒化チタン、窒化タンタル等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

導電剤の混合量が少なくなりすぎると、合剤の導電性が充分でない場合がある。一方、導電剤の混合量が多くなりすぎると、合剤における活物質の割合が小さくなって高いエネルギー密度が得られなくなる場合がある。このため、導電剤の量が活物質の総量に対し 0 質量% より多く 3 0 質量% 以下であることが好ましく、さらに 1 質量% 以上 2 0 質量% 以下、さらに 2 質量% 以上 1 0 質量% 以下の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

結着剤の例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、スチレン - ブタジエンラバー、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

結着剤の混合量が少なくなりすぎると、合剤と集電体との密着性が充分でない場合がある。一方、結着剤の混合量が多くなりすぎると、合剤における活物質の割合が小さくなって高いエネルギー密度が得られなくなる場合がある。このため、結着剤の量が活物質の総量に対し 0 質量% より多く 3 0 質量% 以下であることが好ましく、さらに 1 質量% 以上 2 0 質量% 以下、さらに 2 質量% 以上 1 0 質量% 以下の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

本願発明に用いるフッ素化環状カーボネートの例としては、4 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 , 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4 , 4 , 5 - トリフルオロエチレンカーボネート、4 , 4 , 5 , 5 - テトラフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

本願発明で用いる非水溶媒は、さらに環状炭酸エステル、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、アミド類等を含んでいてもよい。

【 0 0 2 9 】

前記環状炭酸エステルの例としては、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る。また、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能である。

【 0 0 3 0 】

前記鎖状炭酸エステルの例としては、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が挙げられる。これらの鎖状炭酸エステルの水素の一部または全部をフッ素化してもよい。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

前記エステル類の例としては、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、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0032】

前記環状エーテル類の例としては、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。

【0033】

前記鎖状エーテル類の例としては、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、ペ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などが挙げられる。

【0034】

前記ニトリル類の例としては、アセトニトリル等が挙げられる。また、前記アミド類の例としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0035】

前記非水溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0036】

非水溶媒に加える電解質としては、従来の非水電解液二次電池において電解質として一般に使用されているリチウム塩を用いることができ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$) (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}\{\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}$ (ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム (LiBOB))、 $\text{Li}\{\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2\}$ 、 $\text{Li}\{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4\}$ 、 $\text{Li}\{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2\}$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0037】

(非水電解液二次電池)

本願発明に係わる非水電解液二次電池は、正極活物質、負極活物質、非水電解液の他にセパレータ、電池ケース、及び活物質を保持すると共に集電を担う集電体などの電池構成部材を有して構成することができる。そして、前記正極活物質、及び非水溶媒以外の構成要素については特段の制限はなく、公知の種々の部材を選択的に使用すればよい。

【発明の効果】

【0038】

本願発明によれば、高容量でかつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】実施例及び比較例で作製した電池の概略図

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本願発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本願発明は以下の実施例により何ら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

10

20

30

40

50

施することが可能なものである。

【実施例】

【0041】

<実験1>

(実施例1)

〔正極の作製〕

水酸化リチウム (LiOH) と、共沈法により作製した $\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ とを $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の化学量論比に合うよう混合した。混合した粉末をペレットに成型し、空気中において 900 で 24 時間焼成を行うことにより正極活物質を合成した。その後、正極活物質を 1 質量% H_3BO_3 溶液に漬けた後、空気中において 80 で乾燥し、さらに空気中において 300 で 10 時間焼成を行った。

10

【0042】

得られた正極活物質について、粉末 X 線回折法により解析し、相の同定を行った。その結果、空間群 $R\bar{3} - m$ に属する構造と、空間群 $C2/m$ に属する構造との混合相が確認された。

【0043】

次に、得られた正極活物質とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを 92 : 4 : 4 の質量割合で混合させた後、この混合物に N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を加えてスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、これを空気中において 120 で乾燥させた後、圧延し、所定の大きさに切り出した。次にこの電極の未塗布部にアルミニウム製の正極タブ 1 を取り付け、正極 2 を作製した。

20

【0044】

〔負極の作製〕

シリコンと炭素とポリイミドとを 86 : 4 : 3 : 6 : 6 : 5 の質量割合で混合させた後、この混合物に NMP を加えてスラリーを調製した。このスラリーを銅箔からなる集電体の両面に塗布し、これを空気中において 120 で乾燥させた後、圧延した。得られた電極をアルゴン雰囲気下で 400 で 10 時間熱処理した。その後、所定の大きさに切り出し、電極の未塗布部にニッケル製の負極タブ 3 を取り付け、負極 4 を作製した。

30

【0045】

〔非水電解液の調製〕 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを 2 : 8 の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させて非水電解液 5 を調製した。

【0046】

〔電池の作製〕

正極 2 と負極 4 とをポリエチレン製のセパレータ 6 を介して巻回し、電池缶 7 に挿入した。その後、上記で調整した非水電解液 5 を電池缶 7 に注入し、蓋を閉じて電池 A 1 を作製した。

40

【0047】

(実施例2)

4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートとメチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートとを 2 : 8 の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させることにより非水電解液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電池 A 2 を作製した。

【0048】

(比較例1)

4 - フフルオロエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを 2 : 8 の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させることにより非水電解液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電池 X 1 を作製した。

50

【 0 0 4 9 】

〔 サイクル特性の評価 〕

電池 A 1、A 2 及び X 1 の各電池について、0.5 I t の定電流で電池電圧が 4.45 V となるまで充電し、さらに 4.45 V の定電圧で電流値が 0.05 I t となるまで定電圧充電させた。尚、このときの正極の電位は金属リチウム基準で 4.60 V であった。その後、0.5 I t の定電流で電池電圧 1.50 V になるまで放電させて、電池の初期放電容量 Q 1 を測定した。さらに、前述した本実験の充放電条件で充放電サイクルを行い、100 サイクル目の放電容量 Q 2 を測定した。100 サイクル目の容量維持率を、Q 1 に対する Q 2 の比率 ($Q 2 / Q 1$) $\times$ 100 として求め、表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

10

【 表 1 】

	非水溶媒	初期放電容量 (mAh)	100 サイクル 目の容量維持率 (%)
電池 A 1	4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート	1180	76.9
電池 A 2	4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート／メチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネート	1180	90.9
電池 X 1	4 - フルオロエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート	1200	0

20

【 0 0 5 1 】

表 1 の電池 A 1 と電池 X 1 から、電解液に 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートを入れることにより、サイクル特性が大きく向上することが分かる。この理由は定かではないが以下のように考えられる。前記一般式 (1) を満たす場合、初回充電時に酸素が正極活物質から放出される。4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートが正極活物質から放出された酸素と反応することで、正極活物質表面に被膜を形成する。その結果、正極活物質と電解液との反応を抑制することができる。この被膜は 4 - フルオロエチレンカーボネートが形成する被膜より安定であるため、電池 A 1 の方が電池 X 1 よりサイクル特性が向上していると考えられる。

30

【 0 0 5 2 】

電池 A 1 と電池 A 2 から、非水溶媒にメチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートを入れることによって、サイクル特性がさらに向上することが分かる。その理由の一つとして、メチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートの粘度がエチルメチルカーボネートより低く、電解液の合剤中への浸透性が向上していることが考えられる。また、高電位におけるメチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートの耐酸化性がエチルメチルカーボネートの耐酸化性より高いことも理由の一つとして考えられる。

40

【 0 0 5 3 】

< 実験 2 >

(実施例 3)

正極活物質の組成を $Li_{1.04}Mn_{0.32}Co_{0.32}Ni_{0.32}O_2$ としたこと以外は、実施例 2 と同様にして電池 A 3 を作製した。

【 0 0 5 4 】

50

(比較例 2)

4 - フルオロエチレンカーボネートとメチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネートとを 2 : 8 の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させることにより非水電解液を調製した。この非水電解液を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして電池 X 2 を作製した。

【0055】

〔サイクル特性の評価〕

電池 A 3 及び電池 X 2 の各電池について、0.5 It の定電流で電池電圧が 4.45 V となるまで充電し、さらに 4.45 V の定電圧で電流値が 0.05 It となるまで定電圧充電させた。尚、このときの正極の電位は金属リチウム基準で 4.60 V であった。その後、0.5 It の定電流で電池電圧 2.50 V になるまで放電させて、各電池の初期放電容量 Q 3 を測定した。さらに、前述した本実験の充放電条件で充放電サイクルを行い、150 サイクル目の放電容量 Q 4 を測定した。150 サイクル目の容量維持率を、Q 3 に対する Q 4 の比率 ($Q 4 / Q 3$) $\times$ 100 として求め、表 2 に示す。

10

【0056】

【表 2】

	非水溶媒	初期放電容量 (mAh)	150 サイクル 目の容量維持率 (%)
電池 A 3	4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート / メチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネート	1100	81.6
電池 X 2	4 - フルオロエチレンカーボネート / メチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネート	1100	32.4

20

30

【0057】

表 2 の電池 A 3 と電池 X 2 から、電解液に 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートを入れることにより、サイクル特性が大きく向上することが分かる。また、表 1 の電池 A 2 と表 2 の電池 A 3 から、前記一般式 (1) の x が $0.12 < x < 0.40$ を満たす場合、サイクル特性がさらに向上することが分かる。

【0058】

< 実験 3 >

(比較例 3) Li_2CO_3 及び Co_3O_4 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして正極活物質 LiCoO_2 を作製した。得られた正極活物質と以下の非水電解液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電池 X 3 を作製した。

40

【0059】

〔非水電解液の調製〕

4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを 2 : 8 の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0060】

(比較例 4)

4 - フルオロエチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを 2 : 8 の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させることにより非水電解液を調製したこと以外は、比較例 3 と同様にして電池 X 4 を作製した。

50

【 0 0 6 1 】

〔 サイクル特性の評価 〕

電池 X 3 及び X 4 の各電池について、1 . 0 I t の定電流で電池電圧が 4 . 2 0 V となるまで充電し、さらに 4 . 2 0 V の定電圧で電流値が 0 . 0 5 I t となるまで定電圧充電させた。尚、このときの正極の電位は金属リチウム基準で 4 . 3 5 V であった。その後、1 . 0 I t の定電流で電池電圧 2 . 7 5 V になるまで放電させて、電池の初期放電容量 Q 5 を測定した。さらに、前述した本実験の充放電条件で充放電サイクルを行い、1 0 0 サイクル目の放電容量 Q 6 を測定した。1 0 0 サイクル目の容量維持率を、Q 5 に対する Q 6 の比率 ($Q 6 / Q 5$) × 1 0 0 として求め、表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

【 表 3 】

	非水溶媒	初期放電容量 (mA h)	1 0 0 サイクル 目の容量維持率 (%)
電池 X 3	4 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネート／プロピオン酸メチル	9 0 0	7 7 . 3
電池 X 4	4 - フルオロエチレンカーボネート／プロピオン酸メチル	9 0 0	7 4 . 2

【 0 0 6 3 】

電池 X 3 及び電池 X 4 から、正極活物質が $LiCoO_2$ の場合、4 - フルオロエチレンカーボネートと比較して 4 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネートによるサイクル特性の向上効果はあまりないことが分かる。また、電池 A 1 ~ A 3 及び電池 X 3 から、前記一般式 (1) を満たす場合、高い初期放電容量が得られることが分かる。

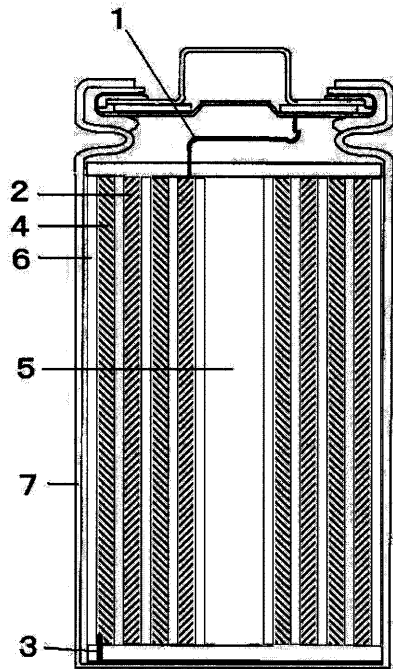
以上より、本願発明によれば高容量でかつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 4 】

- 1 . . . 正極タブ
- 2 . . . 正極
- 3 . . . 負極タブ
- 4 . . . 負極
- 5 . . . 非水電解液
- 6 . . . セパレータ
- 7 . . . 電池缶

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 10/00 1 1 2

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07
HJ01 HJ02 HJ07 HJ13 HJ18
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11 CB12
DA09 EA01 EA12 EA23 EA24 EA28 FA17 FA19 HA01 HA02
HA07 HA13 HA18