

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5329451号
(P5329451)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)		HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 4/131 (2010.01)		HO 1 M 4/131	
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/485 (2010.01)		HO 1 M 4/485	

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-15513 (P2010-15513)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成22年1月27日 (2010.1.27)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2011-154879 (P2011-154879A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成23年8月11日 (2011.8.11)	(74) 代理人	110000187
審査請求日	平成24年10月5日 (2012.10.5)		特許業務法人ウィンテック
		(72) 発明者	高橋 健太郎
			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	官部 裕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極合剤層が形成された正極極板と、負極極板と、セパレータと、非水電解質とを備える非水系二次電池において、

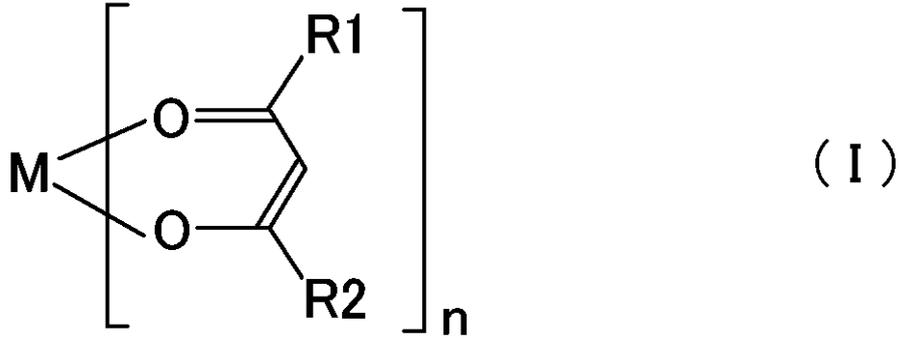
前記正極活物質の平均粒径が $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.13 \sim 0.80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、

前記正極合剤層がシランカップリング剤もしくは下記一般式(I)で表されるカップリング剤の少なくとも1種を前記正極活物質の質量に対して 0.003 質量%以上 5 質量%以下含有し、

前記非水電解質は、下記一般式(II)で表されるフッ素化環状炭酸エステルを非水電解質総質量に対して 0.3 質量%以上含有することを特徴とする非水系二次電池。

10

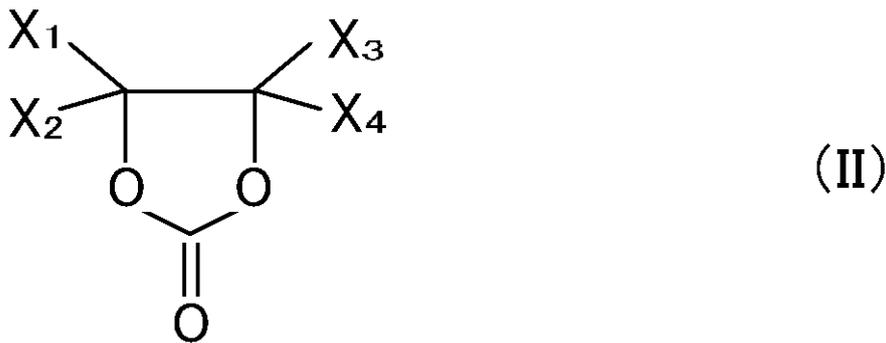
【化 4】



10

(ただし、MはAl、Ti、Zrから選択される1種であり、R1及びR2は炭素原子数1～18のアルキル基又はアルコキシ基であり、nは1～4の整数を表す。)

【化 5】



20

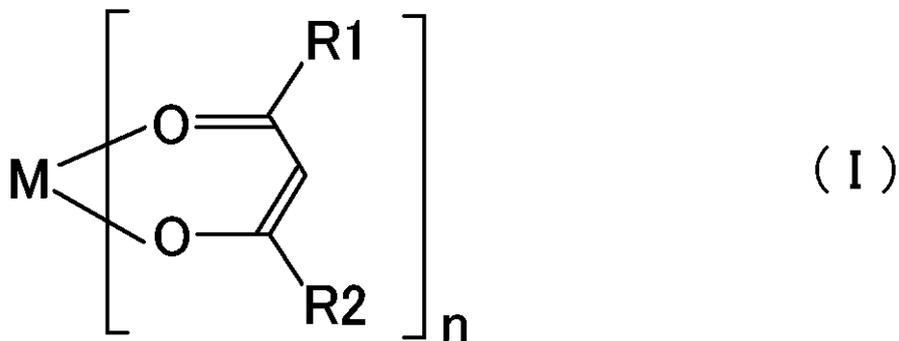
(ただし、X1～X4はフッ素基、アルキル基あるいはフッ素化アルキル基であり、それらは互いに同一でもよいし異なってもよいが、それらのうちの少なくとも1つはフッ素基あるいはフッ素化アルキル基である。)

【請求項 2】

前記正極合剤層が下記一般式 (I) で表されるカップリング剤を含有し、前記MがAlであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系二次電池。

30

【化 6】



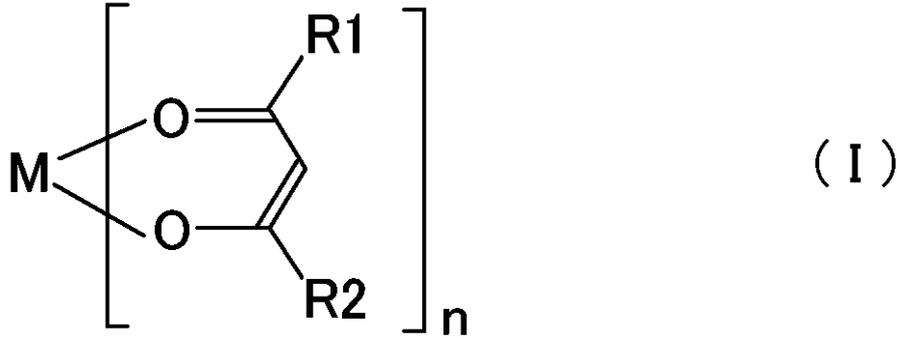
40

(ただし、R1及びR2は炭素原子数1～18のアルキル基又はアルコキシ基であり、nは1～4の整数を表す。)

【請求項 3】

前記正極合剤層が下記一般式 (I) で表されるカップリング剤を含有し、前記R1及びR2は、少なくとも一方がアルコキシ基であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系二次電池。

【化7】



10

(ただし、MはAl、Ti、Zrから選択される1種であり、R1及びR2は炭素原子数1～18のアルキル基又はアルコキシ基であり、nは1～4の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム複合酸化物を正極活物質とし、フッ素化環状炭酸エステルを含有する非水電解質を使用した非水系二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、リチウム複合酸化物を正極活物質とし、フッ素化環状炭酸エステルを含有する非水電解質を使用した際に、釘刺し特性が向上し、しかも、サイクル特性に優れた非水系二次電池に関する。

20

【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、更には、ハイブリッド電気自動車(HEV)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系二次電池が広く利用されている。

【0003】

これらの非水系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 $LiMO_2$ (但し、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種である)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ ($y=0.01\sim0.99$)、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCo_xMn_yNi_zO_2$ ($x+y+z=1$)、又は $LiFePO_4$ などのオリビン構造を有するリン化合物が一種単独もしくは複数種を混合して用いられている。

30

【0004】

また、非水系二次電池に使用される負極活物質としては、黒鉛、非晶質炭素などの炭素質材料が広く用いられている。その理由は、炭素質材料は、リチウム金属やリチウム合金に匹敵する放電電位を有しながらも、デンドライトが成長することがないため、安全性が高く、更に初期効率に優れ、電位平坦性も良好であり、また、密度も高いという優れた性質を有しているためである。

【0005】

40

また、非水電解質の非水溶媒としては、炭酸エステル(カーボネートとも称される)類、ラクトン類、エーテル類、エステル類などが単独であるいは2種類以上が混合されて使用されているが、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くなる炭酸エステル類が多く使用されている。この炭酸エステル類の内、フッ素化環状炭酸エステル及びフッ素化鎖状炭酸エステルの双方を含んでいると、非水電解質の分解が抑制され、その非水電解質が電気化学的に安定化するために、サイクル特性が向上することが知られている(下記特許文献1参照)。

【0006】

なお、下記特許文献2には、非水系二次電池の高電圧かつ重負荷放電条件下でのサイクル特性の向上を目的として、正極合剤中にアルミニウム系カップリング剤を混合した例が

50

示されている。また、下記特許文献3には、非水系二次電池の低温における正極と電解液との濡れ性を改善し、低温での出力特性が良好となるようにすることを目的として、正極合剤中にエポキシ基、アミノ基等の有機反応基と、メトキシ基、エトキシ基等の結合基と、を有するシランカップリング剤を分散させた例が示されている。

【0007】

また、下記特許文献4には、非水系二次電池の間欠サイクルを繰り返す場合のサイクル特性の向上を目的として、正極活物質を複数の結合基を有するシランカップリング剤で処理した例が示されている。更に、下記特許文献5には、非水系二次電池のサイクル特性の向上を目的として、正極合剤層の圧縮時に生じる正極活物質の破断面近傍にシランカップリング剤を存在させた例が示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-123714号公報

【特許文献2】特開平09-199112号公報

【特許文献3】特開2002-319405号公報

【特許文献4】特開2007-242303号公報

【特許文献5】特開2007-280830号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

上記特許文献1に開示されている発明によれば、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステル及びフッ素化鎖状炭酸エステルの双方を含んでいるため、サイクル特性が向上していることが認められる。しかしながら、非水電解質中の非水溶媒として少なくともフッ素化環状炭酸エステルを含んでいるものを使用すると、釘刺し特性が低下してしまう。釘刺し特性とは、電池に釘を貫通させた際の発煙性ないし発火性の程度を示すものである。釘刺し特性の試験では、強制的に電池内部に短絡状態を作り出した状態となるため、電池内部が局部的に異常高温になる。そのため、釘刺し特性は、電池の熱暴走性の程度を示す指標の1つとして測定されている。

【0010】

30

このようなフッ素化環状炭酸エステルの特性は、以下の理由によって生じているものと考えられている。すなわち、フッ素化環状炭酸エステルは、耐酸化性が強いために、正極表面に安定な表面被膜を形成し難い。そのため、フッ素化環状炭酸エステルを非水電解質に添加した非水系二次電池では、正極表面で非水電解質の酸化分解が起こり易くなるので、釘刺し等の異常発熱環境下において熱暴走を起こし易くなる。それに対し、負極では安定な表面被膜を形成するため、サイクル特性は向上する。

【0011】

また、上記特許文献2～5に開示されている発明によれば、正極合剤中にシラン系ないしアルミニウム系カップリング剤を混合すると、一応サイクル特性の向上と低温環境下での出力特性の向上が達成し得ることが示唆されている。しかしながら、上記特許文献2～5には、正極合剤中にシラン系ないしアルミニウム系カップリング剤を混合した際の釘刺し特性については何も示されていない。

40

【0012】

発明者は、上述のような非水電解質中の非水溶媒として少なくともフッ素化環状炭酸エステルを含んでいるものを使用した際の釘差し安全性を確保すべく種々検討を重ねた結果、正極合剤中にシラン系又はアルミニウム系カップリング剤を所定量含有させると共に、リチウム複合酸化物からなる正極活物質の平均粒径及び比表面積を所定範囲に維持すると解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0013】

すなわち、本発明は、リチウム複合酸化物を正極活物質とし、フッ素化環状炭酸エステ

50

ルを含有する非水電解質を使用した非水系二次電池において、釘刺し特性が向上し、しかも、サイクル特性に優れた非水系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】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明の非水系二次電池は、

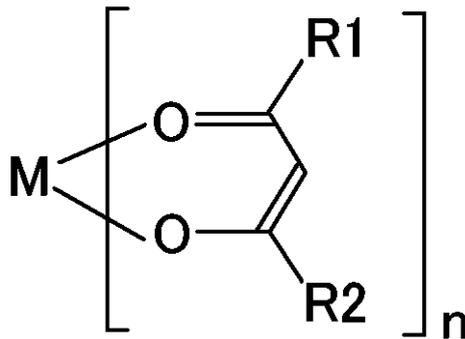
リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極合剤層が形成された正極極板と、負極極板と、セパレータと、非水電解質とを備える非水系二次電池において、

前記正極活物質の平均粒径が $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.13 \sim 0.80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、

前記正極合剤層がシランカップリング剤もしくは下記一般式 (I) で表されるカップリング剤の少なくとも 1 種を前記正極活物質の質量に対して 0.003 質量%以上 5 質量%以下含有し、

前記非水電解質は、下記一般式 (II) で表されるフッ素化環状炭酸エステルを非水電解質総質量に対して 0.3 質量%以上含有することを特徴とする。

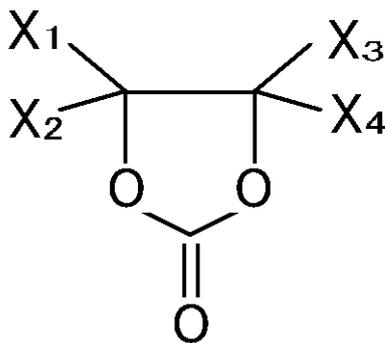
【化1】



(I)

(ただし、MはAl、Ti、Zrから選択される1種であり、R1及びR2は炭素原子数1~18のアルキル基又はアルコキシ基であり、nは1~4の整数を表す。)

【化2】



(II)

(ただし、X1~X4は、フッ素基、アルキル基あるいはフッ素化アルキル基であり、それらは互いに同一でもよいし異なってもよいが、それらのうちの少なくとも1つはフッ素基あるいはフッ素化アルキル基である。)

【0015】

本発明の非水系二次電池においては、上記一般式 (II) で表されるフッ素化環状炭酸エステルが非水電解質総質量に対して 0.3 質量%以上含有されている。このような構成を採用すると、非水電解質の分解が抑制され、その非水電解質が電気化学的に安定化するために、サイクル特性が向上する。非水電解質中のフッ素化環状炭酸エステルの含有量が非水電解質の総質量に対して 0.3 質量%未満であると、フッ素化環状炭酸エステル添加の効果が現れなくなる。フッ素化環状炭酸エステルの添加量は、多くても釘刺し特性は維持できるが、多すぎるとサイクル特性が低下し出すので、 40.0 質量%を超えないことが望ましい。

【0016】

このフッ素化環状炭酸エステルとしては、例えば2-フルオロ-1,3ジオキソラン-2-オン(フルオロエチレンカーボネート:FEC)、trans-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン2-オン(trans-ジフルオロエチレンカーボネート:trans-DFEC)、cis-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン2-オン(cis-ジフルオロエチレンカーボネート:cis-DFEC)が挙げられる。これらのフッ素化環状炭酸エステルのうちでは、FECが好ましい。

【0017】

また、本発明の非水系二次電池においては、正極合剤層はシランカップリング剤もしくは上記一般式(I)で表されるカップリング剤の少なくとも1種からなるカップリング剤を含有していることが必要である。

10

【0018】

正極合剤層がこのようなカップリング剤を含有していない場合、或いは他の種類のカップリング剤を含有している場合には、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、釘刺し特性及びサイクル特性共に低下する。

【0019】

また、本発明の非水系二次電池においては、正極合剤層はシランカップリング剤もしくは上記一般式(I)で表されるカップリング剤の少なくとも1種からなるカップリング剤を正極活物質の質量に対して0.003質量%以上5質量%以下含有していることが必要である。これらのカップリング剤の含有量が正極活物質の質量に対して0.003質量%未満であると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、少なすぎてカップリング剤添加の効果が現れなくなる。これらのカップリング剤の含有量が正極活物質の質量に対して5質量%を超えると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、カップリング剤は電極反応に関与しないので、その分だけ正極活物質の添加量が減少すると共に正極抵抗が大きくなるため、初期容量が小さくなってしまふ。

20

【0020】

このような正極合剤層中にカップリング剤を混入することの効果は、以下の理由によって奏されるものと推定される。すなわち、カップリング剤とフッ素化炭酸エステルとの酸化分解化合物の相互作用によって安定な正極表面被膜が形成され、それにより、正極表面での非水電解質の分解反応が抑制されて、正極の熱安定性が向上し、釘刺し特性の向上に寄与したものと推定される。なお、より好ましいカップリング剤の添加量は、0.01質量%以上1.0質量%以下であり、最も好ましくは0.1質量%以上0.5質量%以下である。

30

【0021】

また、本発明の非水系二次電池においては、正極活物質の平均粒径は4.5~15.5 μm 、比表面積は0.13~0.80 m^2/g であることが必要である。正極活物質の平均粒径が4.5 μm 未満であると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、サイクル特性及び釘刺し特性共に低下する。また、正極活物質の平均粒径が15.5 μm を超えると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、釘刺し特性は良好であるが、サイクル特性が低下し出す。

40

【0022】

また、本発明の非水系二次電池においては、正極活物質の比表面積が0.13 m^2/g 未満であると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、釘刺し特性は良好であるが、サイクル特性が低下する。また、正極活物質の比表面積が0.80 m^2/g を超えると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、釘刺し特性及びサイクル特性共に低下する。

【0023】

このような正極活物質の平均粒径及び比表面積を限定することの効果は、以下の理由によって生じたものと推定される。すなわち、正極活物質の平均粒径が小さ過ぎる場合又は比表面積が大き過ぎる場合は、釘刺し時の短絡電流が大きくなりすぎる結果として、形成

50

された正極表面被膜を熱分解させてしまうために、熱安定性が損なわれることになる。更に、正極活物質の平均粒径が大き過ぎる場合又は比表面積が小さ過ぎる場合は、形成された正極表面被膜の抵抗が大きくなるため、サイクル特性が低下してしまうことになる。

【0024】

なお、本発明の非水系二次電池で使用する正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$ 、 $x + y + z = 1$) などのリチウム複合酸化物が好ましい。

【0025】

また、本発明の非水系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、又は Sn-Co 合金等が挙げられる。

10

【0026】

また、本発明の非水系二次電池において、上記一般式(II)で表されるフッ素化環状炭酸エステルと混合して使用し得る他の非水溶媒としては、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、 γ -ブチラクトン(BL)、 γ -バレロラクトン(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(DNBC)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。この中でもEC、PC、鎖状炭酸エステル、フッ素化された鎖状炭酸エステル、3級カルボン酸エステルが特に好ましい。

20

【0027】

また、本発明の非水系二次電池で使用するセパレータとしては、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン材料から形成された微多孔膜からなるセパレータが選択できる。セパレータのシャットダウン応答性を確保するために、融点の低い樹脂を混合してもよく、更には、耐熱性を得るために高融点樹脂との積層体や無機粒子を担持させた樹脂としてもよい。

30

【0028】

なお、本発明の非水系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、更に、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、ピフェニル(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。

【0029】

また、本発明の非水系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、非水系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。このようなリチウム塩としては、 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。

40

【0030】

50

更に、本発明の非水系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。

【0031】

また、本発明の非水系二次電池で採用し得るシランカップリング剤としては、分子内に少なくとも1つの有機官能基と、複数の結合基とを有するものを使用し得る。有機官能基は、様々な炭化水素骨格を有するものであればよい。この有機官能基としては、例えばアルキル基、メルカプトプロピル基、トリフルオロプロピル基などが挙げられる。また、結合基としては、加水分解性のアルコキシ基などが挙げられる。

【0032】

また、上記一般式(I)の構造を有するカップリング剤におけるMとしては、Al、Ti、Zrから選択される1種とすることができるが、特にMをAlとすることが好ましい。MをAlとすると、安価に合成でき、しかも、MをTi又はZrとした場合よりも良好な結果が得られる。

【0033】

また、上記一般式(I)の構造を有するカップリング剤としては、R1又はR2の少なくとも一つがアルコキシ基(エトキシ基、iso-プロポキシ基、tert-ブトキシ基等)である場合、特性改善効果が大きい。また上記一般式(I)のM原子にアルコキシ基(iso-プロポキシ基、tert-ブトキシ基等)が結合している場合、正極活物質に対する反応性が向上するため好ましい。なお、M原子に結合するアルコキシ基の数は、化合物の耐加水分解性を高めるために、二つまでが好ましい。

【0034】

また、本発明の非水系二次電池の正極合剤層中に含有させるカップリング剤の含有方法については、正極極板に直接塗布あるいは正極合剤スラリーに混合してもよい。このカップリング剤は、特に限定されないが、適当な有機溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン(MEK)などのケトン類、テトラヒドロフラン(THF)などのエーテル類、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、シリコンオイル等を用いて希釈して使用してもよい。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明を実施するための形態を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系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。

【0036】

最初に、各種実施例及び比較例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。

[正極の作製]

各種正極活物質を95質量%、導電剤としての無定形炭素HS-100(商品名)2.5質量%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)2.5質量%の割合で混合して正極合剤とし、これに正極合剤質量の50質量%のN-メチルピロリドン(NMP)を加えてスラリー状にした。得られたスラリーに各種カップリング剤を所定量添加し、十分に攪拌した後、ドクターブレード法により厚さ12 μ mのアルミ箔の両面に塗布(塗布量400g/m²)した。その後、加熱乾燥(70~140)してNMPを除去した後、加圧成型して充填密度3.70g/cm³(LiMn₂O₄、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂については3.12g/cm³)となるようにし、所定の大きさに切り出して正極板を得た。なお、正極活物質の平均粒径及び比表面積については、ミックスマラーによる粉碎及び分級操作にて制御し、平均粒径についてはレーザー回折式粒度分布測定装置にて測定し、比表面積については窒素吸着によるBET比表面積測定法により測定して、所定の平均粒径及び比表面積であることを確認した。

【 0 0 3 7 】

[負極の作製]

人造黒鉛 ($d = 0.335 \text{ nm}$) 97質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース (CMC) 2質量%、結着材としてのスチレンブタジエンゴム (SBR) 1質量%の割合で混合し、これに水を加えてスラリー状にして厚さ $8 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布 (塗布量 210 g/m^2) した。その後、これを乾燥させて水分を除去した後、圧縮ローラーを用いて充填密度 1.6 g/cm^3 となるまで圧縮し、所定の大きさに切り出して負極極板を作製した。

【 0 0 3 8 】

[注液前電池の作製]

所定の寸法にスリットした正極板と負極板に集電タブを溶接し、厚さ $16 \mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜のセパレータを挟んで捲回し、巻回電極体を作製した。得られた巻回電極体をカップ成型したラミネート外装体内に収納し、注液口を除いて熱シールすることにより注液前電池を作製した。

10

【 0 0 3 9 】

[電池の作製]

非水電解質としては、EC / PC / EMC / ビバリン酸メチルをそれぞれ質量比で 25 / 5 / 30 / 40 となるように混合した非水溶媒を用い、これに電解質塩としての LiPF₆ 濃度が 1M となるように溶解したものをを用いた。この非水電解質を 14 ml を注液口より注入した後に真空含浸処理を行い、その後注液口を熱シールして充放電を行い、設計容量 2800 mAh ($1 \text{ It} = 2800 \text{ mA}$) の非水系二次電池を完成させた。なお、環状炭酸エステルは、フッ素化環状炭酸エステル含有割合が 25 質量% 以下の場合、対応する質量の EC をフッ素化環状炭酸エステルに置換して添加した。また、フッ素化環状炭酸エステル含有割合が 25 質量% を越える場合 (実施例 9 及び 10) は、対応する EC の全量及び EMC の一部をフッ素化環状炭酸エステルに置換して添加した。

20

【 0 0 4 0 】

[電池特性の測定]

上述のようにして作製された各実施例及び比較例の電池のそれぞれに対し、以下の測定方法に従って、初期容量、サイクル特性、及び、釘刺し特性を求めた。

【 0 0 4 1 】

[初期容量の測定]

各実施例及び比較例の電池のそれぞれに対し、23 の恒温槽中で、 $0.5 \text{ It} = 1400 \text{ mA}$ の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電し、更に電池電圧が 4.2 V に達した後は、4.2 V の定電圧で電流値が $(1/50) \text{ It} = 56 \text{ mA}$ になるまで充電した。このときの充電容量を常温充電容量として求めた。その後、 $0.5 \text{ It} = 1400 \text{ mA}$ の定電流で電池電圧が 2.75 V になるまで放電した。このときの放電容量を初期容量として求めた。

30

【 0 0 4 2 】

[サイクル特性の測定]

各実施例及び比較例のそれぞれの電池について、23 の恒温槽中で、 $1 \text{ It} = 2800 \text{ mA}$ の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電し、更に電池電圧が 4.2 V に達した後は、4.2 V の定電圧で電流値が $(1/50) \text{ It} = 56 \text{ mA}$ になるまで充電した。その後、 $1 \text{ It} = 2800 \text{ mA}$ の定電流で電池電圧が 2.75 V になるまで放電した。このときの放電容量を 1 サイクル時の放電容量として求めた。同様の充放電を 300 回繰り返す、300 回目の放電容量を 300 サイクル時の放電容量として求め、以下の計算式に基いてサイクル特性 (%) を求めた。

40

サイクル特性 (%)

$$= (300 \text{ サイクル時の放電容量} / 1 \text{ サイクル時の放電容量}) \times 100$$

【 0 0 4 3 】

[釘刺し特性の測定]

50

各実施例及び比較例のそれぞれの電池各30個について、23の恒温槽中で、 $1\text{ It} = 2800\text{ mA}$ の定電流で電池電圧が4.35Vに達するまで充電し、更に電池電圧が4.35Vに達した後は、4.35Vの定電圧で電流値が $(1/50)\text{ It} = 56\text{ mA}$ になるまで充電した。この過充電状態の各電池について、23で、電極体の中央部に直径2.5mmの鉄製の釘を10mm/sの速度で貫通させた。釘を貫通させた後、30分間放置して、発煙もしくは燃焼に至った電池数をカウントし、以下の計算式に従って釘刺し特性(%)を求めた。

$$\text{釘刺し特性}(\%) = (\text{発煙もしくは燃焼に至った電池数} / 30) \times 100$$

【0044】

[実施例1~10、比較例1~10]

実施例1~10、比較例1~10の非水系二次電池としては、正極活物質として平均粒径が $13.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、比表面積が $0.25\text{ m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 を用いた。なお、以下においては、各種フッ素化環状炭酸エステルの添加量は非水電解質の総質量に対する割合を示し、各種カップリング剤の添加量は正極活物質に対する割合を示している。

【0045】

比較例1は、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルを含まず、正極合剤層中にカップリング剤も添加しなかったものである。また、比較例2~7は、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルとしてFECを0.10~10.0質量%まで変化させて添加し、正極合剤層中にカップリング剤を添加しなかったものである。

【0046】

また、比較例8及び9は、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルを添加せず、正極合剤層中にカップリング剤としてアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート(比較例8)ないしメチルトリエトキシシラン(比較例9)を添加したものである。更に、比較例10は非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルとしてFECを0.10質量%添加し、正極合剤層中にカップリング剤としてアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートを0.20質量%添加したものである。

【0047】

更に、実施例1~3は、正極合剤層中にカップリング剤としてアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートをそれぞれ0.20質量%添加し、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルとしてのFEC(実施例1)、cis-DFEC(実施例2)及びtrans-DFEC(実施例3)をそれぞれ5.00質量%添加したものである。

【0048】

また、実施例4~10は、正極合剤層中にカップリング剤としてアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートをそれぞれ0.20質量%添加し、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルとしてFECを0.30~40.0質量%まで変化させて添加したものである。これらの実施例1~10及び比較例1~10の測定結果を纏めて表1に示す。なお、表1では、理解を容易にするため、実施例1の結果は2箇所に記載されている。

【0049】

10

20

30

40

【表 1】

正極: LiCoO₂ 平均粒径: 13.1 μm 比表面積: 0.25 m²/g

	フッ素化環状炭酸エステル		カップリング剤		初期容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	釘刺し特性 (%)
	名称	添加量 (質量%)	名称	添加量 (質量%)			
比較例 1	なし	0	なし	—	2813	66	53
比較例 2	FEC	0.1	なし	—	2800	67	97
比較例 3	"	0.3	なし	—	2812	71	100
比較例 4	"	1	なし	—	2803	77	90
比較例 5	"	3	なし	—	2809	78	93
比較例 6	"	5	なし	—	2809	77	100
比較例 7	"	10	なし	—	2806	79	93
比較例 8	なし	—	アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート	0.2	2807	69	47
比較例 9	なし	—	メチルトリエトキシシラン	1	2806	67	53
実施例 1	FEC	5	アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート	0.2	2812	93	0
実施例 2	cis-DFEC	5	"	0.2	2807	94	0
実施例 3	trans-DFEC	5	"	0.2	2813	94	0
比較例 10	FEC	0.1	"	0.2	2809	71	83
実施例 4	"	0.3	"	0.2	2810	85	7
実施例 5	"	1	"	0.2	2806	90	0
実施例 6	"	3	"	0.2	2804	92	0
実施例 7	"	5	"	0.2	2812	93	0
実施例 8	"	10	"	0.2	2806	93	0
実施例 9	"	20	"	0.2	2800	93	0
実施例 10	"	30	"	0.2	2805	84	0
実施例 10	"	40	"	0.2	2801	82	0

【0050】

表 1 に示した結果から、以下のことが分かる。すなわち、正極合剤層中にカップリング剤が添加されていない比較例 1 ~ 7 の結果は、非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルを添加すると、フッ素化環状炭酸エステルが添加されていない場合よりも、釘刺し特性は大幅に悪化している。ただし、サイクル特性はフッ素化環状炭酸エステルの添加量が増大するに従って僅かであるが増大する傾向があるが、初期容量はあまり変化しない。

【0051】

また、正極合剤層中にカップリング剤が添加されているが非水電解質中にフッ素化環状炭酸エステルが添加されていない比較例 8 及び 9 の測定結果は、初期容量、サイクル特性及び釘刺し特性共に、カップリング剤及び非水電解質中のフッ素化環状炭酸エステルが無添加の比較例 1 の電池とほぼ同等の結果が得られている。

【0052】

それに対し、正極合剤層中にカップリング剤としてのアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートが 0.20 質量% 添加されていると、非水電解質中に各種のフッ素化環状炭酸エステルが 5.00 質量% 添加 (実施例 1 ~ 3) されていれば、初期容量は比較例 1 ~ 9 のものとほぼ同等であるが、サイクル特性及び釘刺し特性ともに比較例 1 ~ 9 のものよりも大幅に優れている結果が得られている。

【0053】

また、比較例 10 及び実施例 4 ~ 10 の結果から、正極合剤層中にカップリング剤としてのアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートが 0.20 質量% 添加されている場合、非水電解質中のフッ素化環状炭酸エステルの添加量が非水電解質の総質量に対して 0.30 質量% 未満であると、初期容量は実施例 4 ~ 10 のものとほぼ同等であるが、サイクル特性及び釘刺し特性ともに実施例 4 ~ 10 のものよりも大幅に劣る結果となっている。したがって、非水電解質中のフッ素化環状炭酸エステルの添加量は 0.30 質量% 以上とすればよい。

【0054】

なお、比較例 10 及び実施例 4 ~ 10 の結果から、非水電解質中のフッ素化環状炭酸エステルの添加量は、多くても良好な結果が得られているが、添加量が増大するとサイクル特性が低下する傾向があるので、非水電解質中のフッ素化環状炭酸エステルの添加割合は 40.0 質量% を超えない方がよい。

【0055】

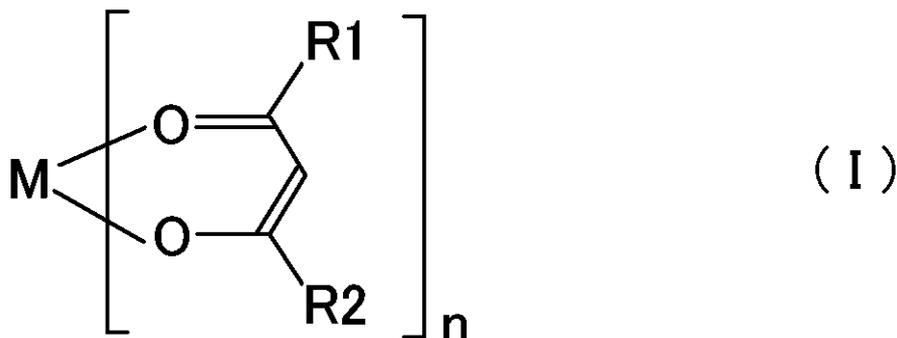
[実施例 1 1 ~ 2 8、比較例 1 1 及び 1 2]

実施例 1 1 ~ 2 8、比較例 1 1 及び 1 2 の非水系二次電池としては、正極活物質として平均粒径が $1.3 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、比表面積が $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の LiCoO_2 を用い、更に非水電解質中に添加するフッ素化環状炭酸エステルとしては FEC を 5.0 質量%となるように添加したものをを用いた。

【 0 0 5 6 】

比較例 1 1 としては、カップリング剤として鉄トリスアセチルアセトネートを用いた。実施例 1 1 ~ 1 6 はカップリング剤として各種の下記一般式 (I) で表される各種化合物を用いたものであり、実施例 1 7 ~ 2 1 は各種のシランカップリング剤を用いたものである。なお、実施例 1 1 ~ 1 6 で使用したカップリング剤のうち、実施例 1 3 で使用したアルミニウムトリスアセチルアセトネート及び実施例 1 6 で使用したジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート以外は、全てアルコキシ基を有する化合物である。また、実施例 1 1 ~ 2 1 で用いた各種カップリング剤名は表 2 に纏めて示してある。

【 化 3 】



(ただし、MはAl、Ti、Zrから選択される1種であり、R1及びR2は炭素原子数1~18のアルキル基又はアルコキシ基であり、nは1~4の整数を表す。)

【 0 0 5 7 】

また、実施例 2 2 ~ 2 8 及び比較例 1 2 は、カップリング剤としてアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートをそれぞれ $0.003 \sim 5.00$ 質量% (実施例 2 2 ~ 2 8) 及び 7.00 質量% (比較例 1 2) まで変化させて正極合剤中に添加したものである。実施例 1 1 ~ 2 8、比較例 1 1 ~ 1 2 の結果を、実施例 1 及び比較例 6 の結果と共に、纏めて表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

【表 2】

正極:LiCoO₂ 平均粒径:13.1μm 比表面積:0.25m²/g
 フッ素化環状炭酸エステル:FEC 5.0質量%

	カップリング剤		初期容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	釘刺し特性 (%)
	名称	添加量 (質量%)			
比較例 6	なし		2809	77	100
実施例 11	アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート	0.20	2804	91	0
実施例 12	アルミニウムトリスエチルアセトアセテート	0.20	2808	94	0
実施例 1	アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート	0.20	2812	93	0
実施例 13	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.20	2806	87	0
実施例 14	チタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシド	0.20	2801	85	3
実施例 15	チタニウムビスエチルアセトアセテートビスアセチルアセトネート	0.20	2808	85	7
実施例 16	ジルコニウムテトラキシアセチルアセトネート	0.20	2808	84	0
比較例 11	鉄トリスアセチルアセトネート	0.20	2809	76	83
実施例 17	メチルトリメトキシシラン	1.00	2801	83	10
実施例 18	ジメチルジメトキシシラン	1.00	2802	82	13
実施例 19	メチルトリエトキシシラン	1.00	2811	83	7
実施例 20	ヘキシルトリメトキシシラン	1.00	2805	81	7
実施例 21	3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1.00	2812	84	0
実施例 22	アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート	0.003	2802	82	7
実施例 23	"	0.01	2812	89	13
実施例 24	"	0.10	2811	93	0
実施例 25	"	0.50	2804	93	0
実施例 26	"	1.00	2807	91	0
実施例 27	"	2.00	2805	88	0
実施例 28	"	5.00	2807	81	0
比較例 12	"	7.00	2789	80	0

10

20

【0059】

表 2 に示した結果から以下のことが分かる。すなわち、非水電解質中に F E C が添加されている場合、カップリング剤として上記化学式 (I) で表される化合物を用いた実施例 1、11 ~ 16 及びシランカップリング剤を用いた実施例 17 ~ 21 の結果は、カップリング剤として鉄トリスアセチルアセトネートを用いた比較例 11 の結果よりも、初期容量はほぼ同等であるが、サイクル特性及び釘刺し特性において非常に優れた結果が得られている。そのため、カップリング剤としては、上記化学式 (I) で表される化合物又はシランカップリング剤が好ましいことが分かる。

【0060】

また、カップリング剤として上記化学式 (I) で表される化合物を用いた実施例 1、11 ~ 16 のうち、M が Al である実施例 1、11 ~ 13 の結果は、M が Ti である実施例 14 及び 15 のものよりも、初期容量はほぼ同等であるが、サイクル特性及び釘刺し特性において優れており、また、M が Zr である実施例 16 のものよりも、初期容量及び釘刺し特性はほぼ同等であるが、サイクル特性において優れている。そのため、カップリング剤として上記化学式 (I) で表される化合物を用いる場合、M が Al の方が好ましいことが分かる。

30

【0061】

更に、M が Al である実施例 1、11 ~ 13 の結果を対比すると、R1 又は R2 がアルコキシ基である実施例 1、11 及び 12 の結果は、R1 及び R2 が共にアルコキシ基ではない実施例 13 のものよりも僅かにサイクル特性が優れていることがわかる。

40

【0062】

また、カップリング剤としてアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートをそれぞれ 0.003 ~ 7.00 質量%まで変化させた実施例 1、22 ~ 28 及び比較例 12 の結果によれば、カップリング剤の添加量は 0.003 質量%の添加でカップリング剤の無添加の場合 (比較例 6) の場合に比してサイクル特性及び釘刺し特性共に十分に良好な結果が得られているが、カップリング剤の添加量が多くなって 7.00 質量% (比較例 12) となると初期容量が低下してしまう。そのため、非水電解質中に F E C 等のフッ素化環状炭酸エステルが添加されている場合、カップリング剤としての上記化学式 (I) で表される化合物ないしシランカップリング剤の添加量は正極活物質の質量に

50

対して 0.003 質量% 以上 5 質量% 以下とすることが好ましいことが分かる。

【0063】

[実施例 29 ~ 42 及び比較例 13 ~ 31]

実施例 29 ~ 42 及び比較例 13 ~ 31 の非水系二次電池としては、非水電解質中に添加するフッ素化環状炭酸エステルとしては FEC を用い、正極合剤層中に添加するカップリング剤としてはアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートを用いた。

【0064】

そして、実施例 29 ~ 37 及び比較例 13 ~ 26 では、正極活物質として LiCoO_2 の平均粒径を 3.3 ~ 16.4 μm まで、比表面積を 0.11 ~ 0.90 m^2/g まで種々変化させて用い、かつ、FEC 及びカップリング剤の添加の有無の場合について測定したものである。また、実施例 38 ~ 42 及び比較例 27 ~ 31 は、 LiCoO_2 以外の各種の正極活物質について、FEC 及びカップリング剤の添加の有無の場合について測定したものである。

【0065】

なお、実施例 29 ~ 42 及び比較例 13 ~ 31 では、FEC を非水電解質に添加する場合には 5.00 質量% となるように添加し、カップリング剤を添加する場合には 0.20 質量% となるように添加した。実施例 29 ~ 42 及び比較例 13 ~ 31 の測定結果を、実施例 1、比較例 1 及び 6 の結果と共に、纏めて表 3 に示した。

【0066】

【表 3】

カップリング剤: アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート

	正極物性			FEC (質量%)	カップリング剤 (質量%)	初期容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	釘刺し特性 (%)
	正極活物質種	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)					
比較例 13	LiCoO_2	3.3	0.85	5.00	0.20	2812	68	100
比較例 14	"	3.5	0.63	—	—	2808	62	47
比較例 15	"	3.5	0.63	5.00	—	2810	65	87
比較例 16	"	3.5	0.63	5.00	0.20	2804	77	100
実施例 29	"	4.5	0.55	5.00	0.20	2810	83	7
実施例 30	"	4.6	0.72	5.00	0.20	2805	84	3
比較例 17	"	5.2	0.90	—	—	2811	58	60
比較例 18	"	5.2	0.90	5.00	—	2801	67	100
比較例 19	"	5.2	0.90	5.00	0.20	2804	73	100
比較例 31	"	5.5	0.80	5.00	0.20	2809	85	0
実施例 32	"	5.7	0.67	5.00	0.20	2811	90	0
実施例 33	"	6.1	0.49	5.00	0.20	2804	91	0
実施例 34	"	9.7	0.38	5.00	0.20	2804	93	0
比較例 20	"	14.3	0.11	—	—	2807	63	40
比較例 21	"	14.3	0.11	5.00	—	2805	66	90
比較例 22	"	14.3	0.11	5.00	0.20	2805	58	0
比較例 1	"	13.1	0.25	—	—	2813	66	53
比較例 6	"	13.1	0.25	5.00	—	2809	77	100
実施例 1	"	13.1	0.25	5.00	0.20	2812	93	0
実施例 35	"	14.6	0.22	5.00	0.20	2808	93	0
実施例 36	"	15.2	0.18	5.00	0.20	2803	87	0
実施例 37	"	15.5	0.13	5.00	0.20	2802	84	0
比較例 23	"	16.4	0.16	—	—	2810	67	50
比較例 24	"	16.4	0.16	5.00	—	2808	66	97
比較例 25	"	16.4	0.16	5.00	0.20	2812	64	0
比較例 26	"	16.6	0.12	5.00	0.20	2800	54	0
比較例 27	$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	10.3	0.49	—	—	2812	69	30
実施例 38	"	10.3	0.49	5.00	0.20	2803	84	0
比較例 28	LiMn_2O_4	12.7	0.58	—	—	2803	78	23
実施例 39	"	12.7	0.58	5.00	0.20	2803	90	0
比較例 29	LiNiO_2	10.8	0.32	—	—	2812	75	100
実施例 40	"	10.8	0.32	5.00	0.20	2806	82	20
比較例 30	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	10.2	0.31	—	—	2806	77	100
実施例 41	"	10.2	0.31	5.00	0.20	2804	85	13
比較例 31	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	9.3	0.44	—	—	2803	79	50
実施例 42	"	9.3	0.44	5.00	0.20	2801	92	0

【0067】

表 3 に示した結果から以下のことが分かる。すなわち、正極活物質として LiCoO_2 を用い、その平均粒径を 3.3 μm 、比表面積を 0.85 m^2/g とした比較例 13 では、FEC 及びカップリング剤を添加しているが、サイクル特性及び釘刺し特性共に非常に

劣る結果となっている。ただし、比較例 13 では初期容量は良好な結果が得られている。

【0068】

また、正極活物質として LiCoO_2 を用い、平均粒径を $3.5 \mu\text{m}$ 、比表面積を $0.63 \text{m}^2/\text{g}$ とした比較例 14 ~ 16 では、FEC のみ添加 (比較例 15) した場合及び FEC とカップリング剤とを共に添加 (比較例 16) した場合、両者共に無添加 (比較例 14) の場合よりも、初期容量はほぼ同等の結果が得られているが、サイクル特性及び釘刺し特性共に大きく低下している。また、正極活物質として LiCoO_2 を用い、平均粒径を $5.2 \mu\text{m}$ 、比表面積を $0.90 \text{m}^2/\text{g}$ とした比較例 17 ~ 19 では、FEC のみ添加 (比較例 18) した場合、FEC とカップリング剤とを共に添加 (比較例 19) した場合及び両者共に無添加 (比較例 14) の場合共に、初期容量はほぼ同等の結果が得られているが、サイクル特性及び釘刺し特性共に極めて悪化している。

10

【0069】

また、正極活物質として LiCoO_2 を用い、平均粒径を $14.3 \mu\text{m}$ 、比表面積を $0.11 \text{m}^2/\text{g}$ とした比較例 20 ~ 22 では、FEC のみ添加 (比較例 21) した場合は、両者共に無添加 (比較例 20) の場合よりも、初期容量はほぼ同等の結果が得られ、サイクル特性も僅かであるが良好な結果が得られているが、釘刺し特性は大幅に悪化しており、また、FEC 及びカップリング剤共に添加 (比較例 22) した場合、両者共に無添加 (比較例 20) の場合よりも、初期容量はほぼ同等の結果が得られており、釘刺し特性は非常に良好な結果が得られているが、サイクル特性が劣るようになる。

【0070】

また、正極活物質として LiCoO_2 を用い、平均粒径を $16.4 \mu\text{m}$ 、比表面積を $0.16 \text{m}^2/\text{g}$ とした比較例 23 ~ 25 では、FEC のみ添加 (比較例 24) した場合は、両者共に無添加 (比較例 23) の場合よりも、初期容量及びサイクル特性共にほぼ同等の結果が得られているが、釘刺し特性は大幅に悪化しており、また、FEC 及びカップリング剤共に添加 (比較例 22) した場合、両者共に無添加 (比較例 23) の場合よりも、初期容量はほぼ同等の結果が得られており、釘刺し特性は非常に良好な結果が得られているが、サイクル特性が劣るようになる。更に、正極活物質として LiCoO_2 を用い、平均粒径を $16.6 \mu\text{m}$ 、比表面積を $0.12 \text{m}^2/\text{g}$ とし、FEC 及びカップリング剤共に添加 (比較例 26) した場合は、比較例 23 の場合と比べると、初期容量はほぼ同等の結果が得られており、釘刺し特性も非常に良好な結果が得られているが、サイクル特性はより劣るようになる。

20

30

【0071】

それに対し、正極活物質として LiCoO_2 を用い、FEC 及びカップリング剤共に添加しており、平均粒径を $4.5 \mu\text{m} \sim 15.5 \mu\text{m}$ 、比表面積を $0.13 \sim 0.80 \text{m}^2/\text{g}$ とした実施例 1、29 ~ 37 では、何れも初期容量が 2800mAh 以上、サイクル特性が 83% 以上、釘刺し特性が 7% 以下という優れた効果が得られている。

【0072】

これらの各比較例の内、FEC 及びカップリング剤共に添加した比較例 13、16、19、22、25 及び 26 の結果を実施例 1、29 ~ 37 の結果と対比すると、正極活物質が LiCoO_2 の場合の結果であるが、以下のことが分かる。すなわち、正極活物質の平均粒径が $4.5 \mu\text{m}$ 未満であると、比表面積が $0.13 \sim 0.80 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であっても、初期容量はほぼ同等であるが、サイクル特性が低下し、しかも、釘刺し特性が大幅に低下する。また、正極活物質の平均粒径が $15.5 \mu\text{m}$ を超えると、正極活物質の平均粒径が $15.5 \mu\text{m}$ 以下の場合よりも、比表面積が $0.13 \sim 0.80 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であっても、初期容量はほぼ同等であり、釘刺し特性も同等の結果が得られているが、サイクル特性が低下している。

40

【0073】

更に、正極活物質の比表面積が $0.13 \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、正極活物質の平均粒径が $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ であっても、初期容量はほぼ同等であり、釘刺し特性も同等の結果が得られているが、サイクル特性が低下している。また、正極活物質の比表面積が 0 .

50

80 m²/gを超えると、正極活物質の平均粒径が4.5~15.5 μmであっても、初期容量はほぼ同等であるが、サイクル特性が低下しており、更に、釘刺し特性は大幅に悪化している。

【0074】

したがって、本発明の非水系二次電池においては、FEC等のフッ素化環状炭酸エステル及びカップリング剤共に含有されており、正極活物質の平均粒径は4.5~15.5 μm、比表面積は0.13~0.80 m²/gであることが好ましいことが分かる。

【0075】

次に、実施例38~42及び比較例27~31の測定結果について検討する。実施例38~42及び比較例27~31は、正極活物質としてLiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂、及び、LiCo_{0.99}Al_{0.01}O₂をそれぞれ用い、FEC及びカップリング剤共に含有しない場合(比較例27~31)及びFEC及びカップリング剤共に含有する場合(実施例38~42)について測定した結果を示している。ただし、実施例38~42及び比較例27~31のいずれにおいても、正極活物質の平均粒径は4.5~15.5 μmの範囲内及び比表面積は0.13~0.80 m²/gの範囲内とされている。

10

【0076】

表3に示した結果によれば、正極活物質としてLiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂、及び、LiCo_{0.99}Al_{0.01}O₂の何れを用いた場合であっても、FEC及びカップリング剤共に含有する場合(実施例38~42)は、FEC及びカップリング剤共に含有しない場合(比較例27~31)に比して、初期容量は僅かに低下しているが、サイクル特性、釘刺し特性共に良好な結果が得られている。そのため、正極活物質としてLiCoO₂を用いた場合の検討結果は、非水系二次電池で普通に採用されているリチウム複合酸化物からなる正極活物質に対して均しく適用できることは明らかである。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-149832(JP,A)
特開平9-199112(JP,A)
特開2007-280830(JP,A)
国際公開第2007/142275(WO,A1)
特開2007-242303(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0569

H01M 4/62