

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5329453号
(P5329453)

(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 10/0567 (2010.01)		HO 1 M 10/0567	
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 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-16697 (P2010-16697)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成22年1月28日 (2010.1.28)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2011-154949 (P2011-154949A)		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、

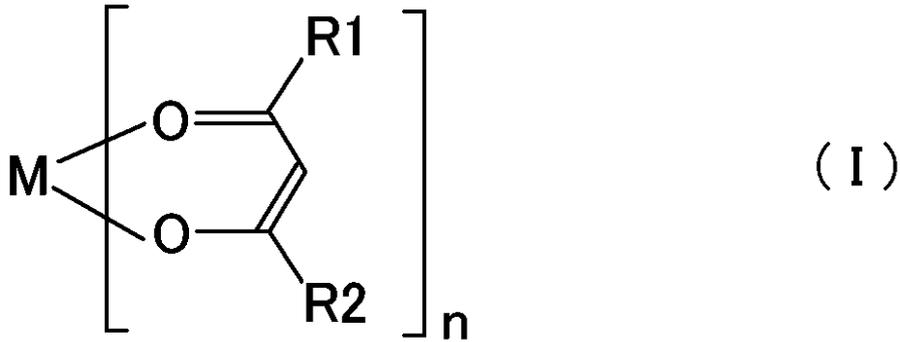
前記正極活物質の平均粒径が $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.13 \sim 0.80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、

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 DOX 誘導体を非水電解質総質量に対して 0.05 質量%以上 3.0 質量%以下含有することを特徴とする非水系二次電池。

10

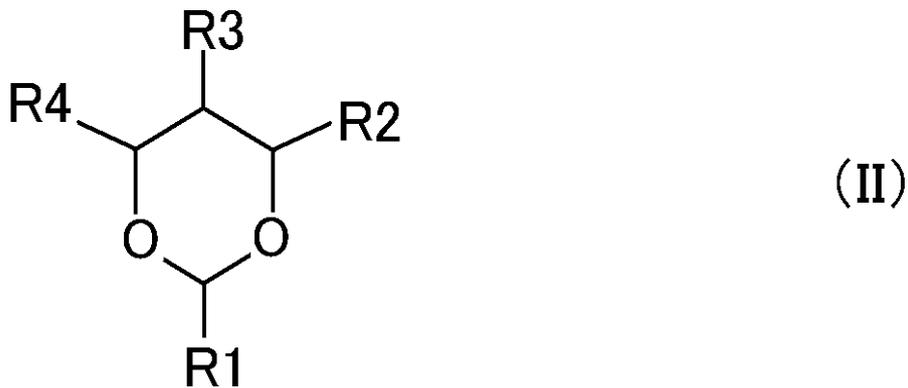
【化 4】



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

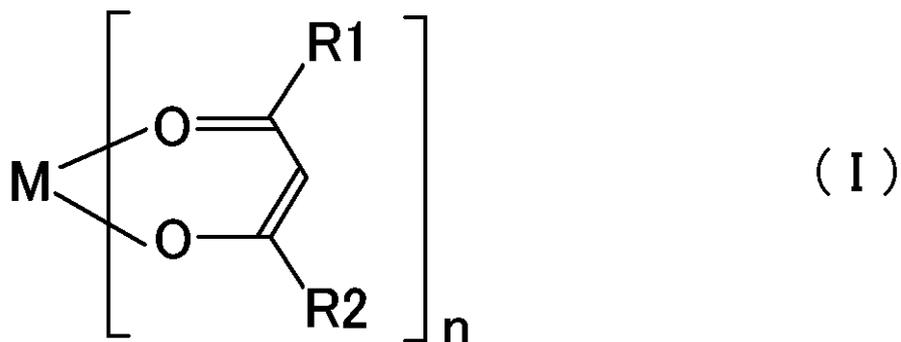
30

(ただし、R1～R4は、水素原子、フッ素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルキル基あるいはアルコキシ基、アリール基、ビニル基又はアリル基である。)

【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。

【化 6】



40

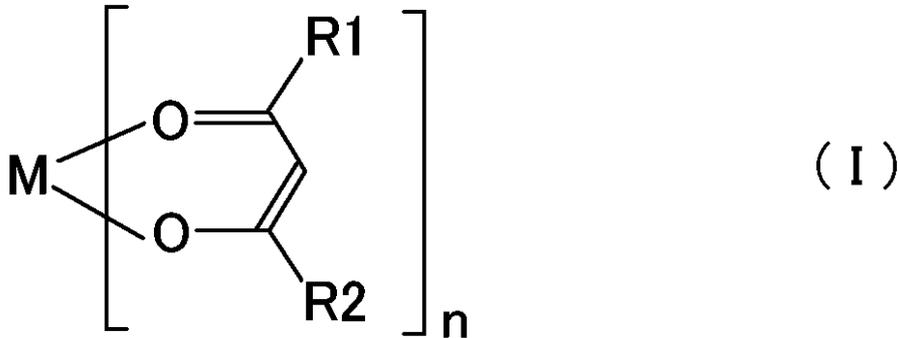
50

(ただし、R 1 及び R 2 は炭素原子数 1 ~ 1 8 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 R 1 及び R 2 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

20

(ただし、M は A l 、 T i 、 Z r から選択される 1 種であり、R 1 及び R 2 は炭素原子数 1 ~ 1 8 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、1, 3 - ジオキサン誘導体 (以下、「DOX 誘導体」という。) 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、DOX 誘導体を含有する非水電解質を使用した際に、良好な高温充放電サイクル特性 (以下、「高温サイクル特性」という。) を有しながらも、高温充放電サイクルを繰り返した後の自己放電の増大化を抑制した非水系二次電池に関する。

30

【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。

40

【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、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ ($y = 0.01 \sim 0.99$)、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCo_xMn_yNi_zO_2$ ($x + y + z = 1$)、又は $LiFePO_4$ などのオリビン構造を有するリン酸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。

【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

50

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。

【 0 0 0 5 】

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。この非水溶媒として、下記特許文献 1 には、エチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）の両者を含む混合溶媒に DOX 誘導体を含有させると、非水電解質の酸化分解が抑制され、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示されている。

10

【 0 0 0 6 】

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充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。

【 0 0 0 7 】

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。また、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。更に、下記特許文献 6 には、電極活物質合剤のスラリー中に表面処理剤を混合して、電極活物質を表面処理した例が示されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 0 8 4 7 0 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 0 9 - 1 9 9 1 1 2 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 3 1 9 4 0 5 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 7 - 2 4 2 3 0 3 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 0 8 3 0 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 7 - 3 0 5 4 5 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

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 DOX 誘導体を含んでいるため、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、非水電解質中に DOX 誘導体を含んでいるものを使用すると、高温下で充放電サイクルを繰り返した後の自己放電が増大化してしまうという課題が存在している。

40

【 0 0 1 0 】

また、上記特許文献 2 ~ 6 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 ~ 6 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、非水電解質中に DOX 誘導体を添加した場合の作用効果については何も示されていない。

【 0 0 1 1 】

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 DOX 誘導体を含んでいるものを使用した際の高温充放電サイクルを繰り返した後の自己放電の増大化を抑制

50

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。

【0012】

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、DOX誘導体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、高温下で充放電サイクルを繰り返した後の自己放電の増大化を抑制し、しかも、高温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】

10

【0013】

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、

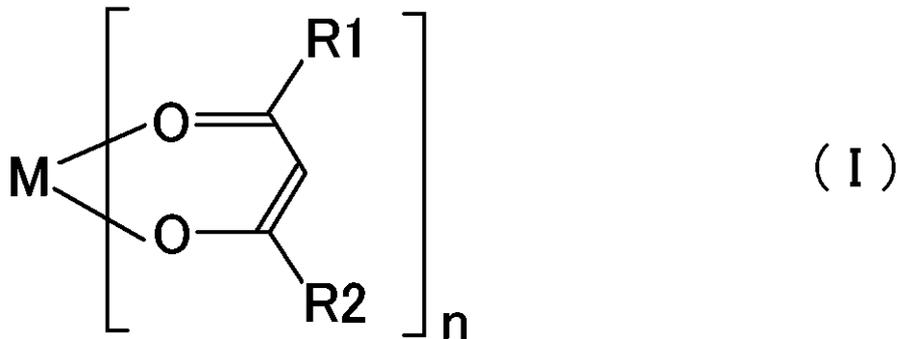
前記正極活物質の平均粒径が4.5～15.5 μm、比表面積が0.13～0.80 m²/gであり、

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1,3-ジオキサン誘導体を非水電解質総質量に対して0.05質量%以上3.0質量%以下含有することを特徴とする。

20

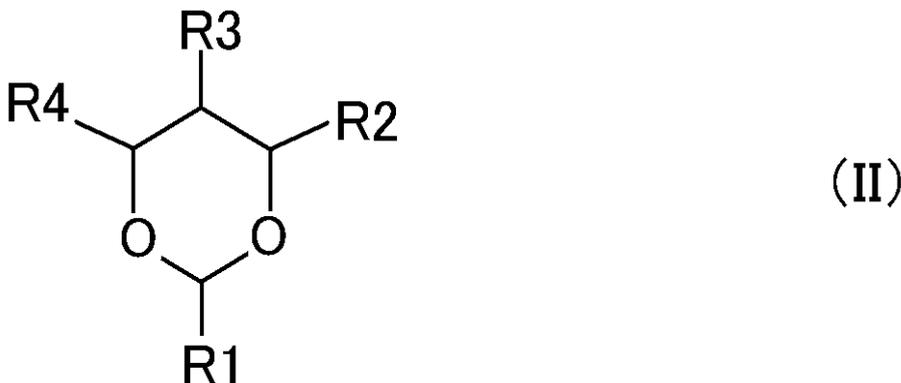
【化1】



30

(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】



40

(ただし、R1～R4は、水素原子、フッ素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルキル基あるいはアルコキシ基、アリール基、ビニル基又はアリル基である。)

【0014】

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DOX誘導体が非水電解質総質量に対して0.05質量%以上3.0質量%以下含有されている。このような

50

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高温サイクル特性が向上し、更に、高温下で充放電サイクルを繰り返した後の自己放電の増大化が抑制される。非水電解質中のDOX誘導体の含有量が非水電解質の総質量に対して0.05質量%未満であると、DOX誘導体添加の効果が現れなくなる。非水電解質中のDOX誘導体の含有量が非水電解質の総質量に対して3.0質量%を越えると、高温サイクル特性が低下し出すので、3.0質量%を超えないことが好ましい。

【0015】

このようなDOX誘導体の特性は、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、DOX誘導体は、酸化電位が低く、正極表面に安定な表面被膜を形成する作用を有するために、非水電解質の酸化分解が抑制され、サイクル特性の維持に効果を発揮しているものと考えられる。しかしながら、DOX誘導体を非水電解質に添加した非水系二次電池では、酸化被膜形成時の副生成物によるものと思われるが、正極活物質からの遷移金属の溶出量が多くなる。この遷移金属の溶出は、高温になるほど促進される。更に、溶出した遷移金属は負極表面に析出することがあるが、この負極表面に析出した遷移金属の表面にDOX誘導体によって安定な保護膜が形成され易いと考えられるため、高温下で充放電サイクルを繰り返した後には微小短絡パスを形成し易く、自己放電が進行すると考えられる。

【0016】

なお、DOX誘導体としては、例えば、1-3ジオキサン、2-メチル-1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサン、2,4-ジメチル-1,3-ジオキサン、4-4-ジメチル-1,3-ジオキサン、4-フェニル-1,3-ジオキサン、2,2-ジメチル-5-ヒドロキシ-1,3-ジオキサン、4,4,6-トリメチル-2-ビニル-1,3-ジオキサン、5-アリール-1,3-ジオキサン、5-エトキシ-1,3-ジオキサン、等が挙げられる。これらのDOX誘導体は2種以上混合して用いてもよい。

【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。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、自己放電特性及び高温サイクル特性共に低下する。

【0018】

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、初期容量が小さくなってしまふ。

【0019】

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、カップリング剤が正極合剤中に予め添加されていると、カップリング剤とDOX誘導体の酸化分解化合物が相互作用する結果、正極表面により強固な被膜形成が進み、正極活物質からの遷移金属の溶出が抑制され、高温充放電サイクル後の自己放電が起こり難くなっているものと推察される。一方、正極合剤中のカップリング剤の含有量が多すぎると、正極表面に形成される被膜が強固すぎて正極抵抗が大きくなること、及びカップリング剤は電極反応に直接関与する成分ではないために単位体積当たりの正極活物質含有量が減少するため、初期容量の低下に繋がったものと推察される。

【0020】

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 $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.13 \sim 0.80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが必要である。正極活物質の平均粒径が $4.5 \mu\text{m}$ 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、自己放電特性及び高温サイクル特性共に低下する。また、正極活物質の平均粒径が $15.5 \mu\text{m}$ を超えると、その他の本発明の上記条件を全て満たしていても、自己放電特性は良好であるが、高温サイクル特性が低下し出す。

【0021】

また、本発明の非水系二次電池においては、正極活物質の比表面積が $0.13 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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、自己放電特性は良好であるが、高温サイクル特性が低下する。また、正極活物質の比表面積が $0.80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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、自己放電特性及び高温サイクル特性共に低下する。

10

【0022】

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、正極活物質表面の反応に関与する部分の面積が増大化することにより、DOX誘導体の酸化分解化合物が過剰に生産される結果、DOX誘導体の酸化分解化合物とカップリング剤との間の反応が十分に進行できなかったものと考えられる。逆に、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には、形成された正極表面被膜の抵抗が大きくなるため、高温サイクル特性が低下してしまうことになるものと考えられる。

20

【0023】

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。

【0024】

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。

30

【0025】

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DOX誘導体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、フッ素化された環状炭酸エステル、 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等の鎖状炭酸エステル、フッ素化された環状炭酸エステル、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。

40

【0026】

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

50

としてもよい。

【0027】

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、ビフェニル(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。

【0028】

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。このようなりチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 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。

10

【0029】

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。

20

【0030】

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。

【0031】

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。

30

【0032】

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。

【0033】

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。

40

【発明を実施するための形態】

【0034】

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

50

すものである。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。

【0035】

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。

10

【0036】

なお、正極活物質粒子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より制御し、平均粒径についてはレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定し、比表面積は窒素吸着によるBET比表面積測定法により測定し、所定の平均粒径及び比表面積であることを確認した。

20

【0037】

[負極の作製]

人造黒鉛(d=0.335nm)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 μ mの銅箔の両面に塗布(塗布量210g/m²)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1.6g/cm³となるまで圧縮し、所定の大きさに切り出して負極板を作製した。

30

【0038】

[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 μ 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。

【0039】

[電池の作製]

非水電解質としては、EC/PC/ピバリン酸メチルをそれぞれ体積比で30/20/50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。更に、DOX誘導体を添加する場合には、非水電解質総質量に対して所定量添加した。この非水電解質6ml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1500mAh(1It=1500mA)の非水系二次電池を完成させた。

40

【0040】

[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、高温サイクル特性、及び、自己放電量を求めた。

【0041】

[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、0.5It=75

50

0 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 $0.12 I_t = 180 \text{ mA}$ になるまで充電した。その後、 $0.5 I_t = 750 \text{ mA}$ 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。

【0042】

[高温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、60 の恒温槽中で、 $1 I_t = 1500 \text{ mA}$ 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 $0.1 I_t = 150 \text{ mA}$ になるまで充電した。その後、20 分間休止した後、 $1 I_t = 1500 \text{ mA}$ 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 60 の恒温槽中で 400 回繰り返す、400 回目の放電容量を 400 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高温サイクル特性 (%) を求めた。

高温サイクル特性 (%)

$$= (400 \text{ サイクル時の放電容量} / 1 \text{ サイクル時の放電容量}) \times 100$$

【0043】

[自己放電量の測定]

前記の高温サイクル特性の測定を行った各電池について、23 の恒温槽中で、 $0.5 I_t = 750 \text{ mA}$ 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 $(1/50) I_t = 30 \text{ mA}$ になるまで充電して満充電状態とした。この満充電状態の電池を 23 で 3 ヶ月間放置した。その後、 $0.01 I_t = 15 \text{ mA}$ の定電流で、電池の開回路電圧が保管前の電池の開回路電圧に等しくなるまで再充電を行い、このとき流れた充電量を自己放電量として求めた。

【0044】

[実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 10]

実施例 1 ~ 15、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 $13.1 \mu\text{m}$ 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 DOX 誘導体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質量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 DOX 誘導体を含まず、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 DOX 誘導体として 1, 3 - ジオキサンを 0.05 ~ 2.00 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 DOX 誘導体を添加せず、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 DOX 誘導体として 1, 3 - ジオキサンを 0.03 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 ~ 9 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 DOX 誘導体として 1, 3 - ジオキサン (実施例 1)、2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン (実施例 2)、4 - メチル - 1, 3 - ジオキサン (実施例 3)、2, 4 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサン (実施例 4)、4 - フェニル - 1, 3 - ジオキサン (実施例 5)、2, 2 - ジメチル - 5 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジオキサン (実施例 6)、4, 4, 6 - トリメチル - 2 - ビニル - 1, 3 - ジオキサン (実施例 7)、5 - アリール - 1, 3 - ジオキサン (実施例 8) 及び 5 - エトキシ - 1, 3 - ジオキサン (実施例 9) をそれぞれ 1.

10

20

30

40

50

0.0質量%添加したものである。

【0048】

また、実施例10～15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DOX誘導体として1,3-ジオキサンを0.05～3.0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1～15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】

【表1】

正極:LiCoO₂ 平均粒径:13.1μm 比表面積:0.25m²/g

	DOX誘導体		カップリング剤		初期容量 (mAh)	高温サイクル 特性(%)	自己放電 量(mAh)
	名称	添加量 (質量%)	名称	添加量 (質量%)			
比較例 1	なし	—	なし	—	1505	54	9
比較例 2	1,3-ジオキサン	0.05	なし	—	1511	62	29
比較例 3	〃	0.20	なし	—	1500	65	33
比較例 4	〃	0.50	なし	—	1502	70	44
比較例 5	〃	1.00	なし	—	1510	72	46
比較例 6	〃	1.50	なし	—	1504	73	55
比較例 7	〃	2.00	なし	—	1505	72	61
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	0.20	1509	57	17
比較例 9	なし	—	メチルトリエトキシラン	1.00	1500	55	14
実施例 1	1,3-ジオキサン	1.00	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	1507	88	3
実施例 2	2-メチル-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1502	87	3
実施例 3	4-メチル-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1502	87	4
実施例 4	2,4-ジメチル-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1508	86	3
実施例 5	4-フェニル-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1509	82	2
実施例 6	2,2-ジメチル-5-ヒドロキシ-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1507	84	3
実施例 7	4,4,6-トリメチル-2-ピニル-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1504	84	3
実施例 8	5-アリール-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1504	86	2
実施例 9	5-エトキシ-1,3-ジオキサン	1.00	〃	0.20	1505	88	3
比較例 10	1,3-ジオキサン	0.03	〃	0.20	1506	58	21
実施例 10	〃	0.05	〃	0.20	1502	74	7
実施例 11	〃	0.20	〃	0.20	1508	81	5
実施例 12	〃	0.50	〃	0.20	1500	85	3
実施例 1	〃	1.00	〃	0.20	1507	88	3
実施例 13	〃	1.5	〃	0.20	1505	86	3
実施例 14	〃	2.0	〃	0.20	1506	77	2
実施例 15	〃	3.0	〃	0.20	1502	73	3

【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1,3-ジオキサンを添加(比較例2～7)すると、1,3-ジオキサンが添加されていない(比較例1)場合よりも、自己放電量は大幅に大きくなっている。ただし、高温サイクル特性及び初期容量は1,3-ジオキサンの添加の有無によりあまり変化しない。

【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DOX誘導体が添加されていない比較例8及び9の測定結果は、初期容量及び高温サイクル特性はカップリング剤及び非水電解質中の1,3-ジオキサンが無添加の比較例1の電池とほぼ同等の結果が得られているが、自己放電量は比較例1の電池よりも大きくなっている。

【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DOX誘導体が1.00質量%添加(実施例1～9)されていれば、初期容量は比較例1～9のものと同様であるが、比較例1～9のものよりも、高温サイクル特性は良好となっており、自己放電量も非常に小さく、優れた結果が得られている。

【0053】

10

20

30

40

50

また、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1,3-ジオキサンの添加量が非水電解質の総質量に対して0.05質量%未満(比較例10)であると、初期容量は実施例1、10~15のものとはほぼ同等であるが、高温サイクル特性は大きく低下し、自己放電量は大きくなっており、いずれも実施例1、10~15のものよりも劣る結果となっている。したがって、非水電解質中のDOX誘導体の添加量は0.05質量%以上とすればよい。

【0054】

なお、実施例1、10~15の結果から、非水電解質中の1,3-ジオキサンの添加量が1.0質量%以上では1,3-ジオキサンの添加量が増大すると高温サイクル特性が低下していく傾向があるので、非水電解質中の1,3-ジオキサン等のDOX誘導体の添加割合は3.0質量%を超えない方がよい。

10

【0055】

[実施例16~33、比較例11及び12]

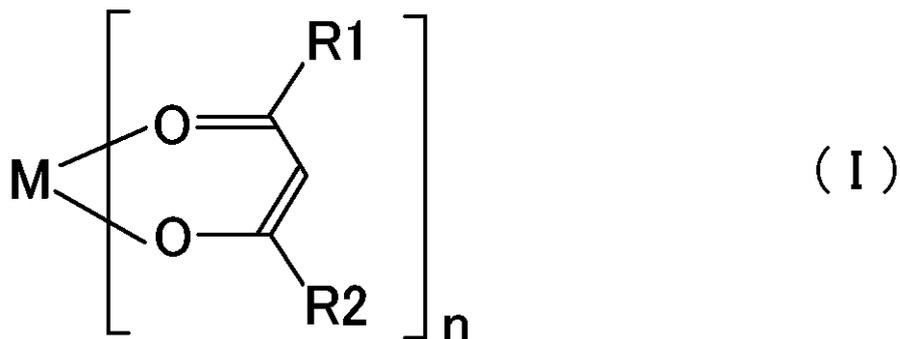
実施例16~33、比較例11及び12の非水系二次電池としては、正極活物質として平均粒径が13.1 μm であり、比表面積が0.25 m^2/g の LiCoO_2 を用い、更に非水電解質中に添加するDOX誘導体としては1,3-ジオキサンを1.0質量%となるように添加したものをを用いた。

【0056】

比較例11としては、カップリング剤として鉄トリスアセチルアセテートを用いた。実施例16~21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22~26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16~21で使用したカップリング剤のうち、実施例18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21で使用したジルコニウムテトラキシ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16~26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。

20

【化3】



30

(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。)

【0057】

また、実施例27~33及び比較例12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0.003~5.00質量%(実施例27~33)及び7.00質量%(比較例12)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16~33、比較例11~12の結果を、実施例1及び比較例5の結果と共に、纏めて表2に示す。

40

【0058】

【表 2】

正極:LiCoO₂ 平均粒径:13.1 μm 比表面積:0.25m²/g
DOX誘導体:1,3-ジオキサン 1.0質量%

	カップリング剤		初期容量 (mAh)	高温サイクル 特性(%)	自己放電量 (mAh)
	名称	添加量 (質量%)			
比較例 5	なし		1510	72	46
実施例16	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	1511	85	4
実施例17	アルミニウムトリスエチルアセトアセテート	0.20	1501	86	3
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	1507	88	3
実施例18	アルミニウムトリスアセチルアセトアセテート	0.20	1500	83	3
実施例19	チタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロピレート	0.20	1502	80	4
実施例20	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	1501	81	5
実施例21	ジルコニウムテトラキシアセチルアセトネート	0.20	1504	78	2
比較例11	鉄トリスアセチルアセトネート	0.20	1507	66	44
実施例22	メチルトリメキシラン	1.00	1512	77	5
実施例23	ジメチルジメキシラン	1.00	1500	77	4
実施例24	メチルトリエキシラン	1.00	1502	76	6
実施例25	ヘキシルトリメキシラン	1.00	1506	79	4
実施例26	3-アクリロキシプロピルトリメキシラン	1.00	1504	76	3
実施例27	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	1503	78	5
実施例28	〃	0.01	1510	81	6
実施例29	〃	0.10	1502	84	3
実施例30	〃	0.50	1508	88	3
実施例31	〃	1.00	1505	84	4
実施例32	〃	2.00	1507	80	4
実施例33	〃	5.00	1512	79	3
比較例12	〃	7.00	1492	75	3

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1, 3-ジオキサン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、16~21及びシランカップリング剤を用いた実施例22~26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、高温サイクル特性及び自己放電量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。

30

【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、16~21のうち、MがAlである実施例1、16~18の結果は、MがTiである実施例19、20及びMがZrである実施例21のものよりも、初期容量及び自己放電量はほぼ同等であるが、高温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。

40

【0061】

更に、MがAlである実施例1、16~18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、16及び17の結果は、R1及びR2が共にアルコキシ基ではない実施例18のものよりも僅かに高温サイクル特性が優れていることがわかる。

【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、27~33

50

及び比較例 1 2 の結果によれば、カップリング剤の添加量は 0 . 0 0 3 質量% 以上の添加でカップリング剤の無添加の場合（比較例 5）の場合に比して高温サイクル特性及び自己放電量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 . 0 0 質量%（比較例 1 2）となると初期容量及び高温サイクル特性の低下が見られる。そのため、非水電解質中に 1 , 3 - ジオキサン等の DOX 誘導体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対して 0 . 0 0 3 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。

【 0 0 6 3 】

[実施例 3 4 ~ 4 6 及び比較例 1 3 ~ 3 1]

実施例 3 4 ~ 4 6 及び比較例 1 3 ~ 3 1 の非水系二次電池としては、非水電解質中に添加する DOX 誘導体としては 1 , 3 - ジオキサンを用い、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。

【 0 0 6 4 】

そして、実施例 3 4 ~ 4 2 及び比較例 1 3 ~ 2 6 では、正極活物質として LiCoO_2 の平均粒径を 3 . 3 ~ 1 6 . 4 μm まで、比表面積を 0 . 1 1 ~ 0 . 9 0 m^2 / g まで種々変化させて用い、かつ、1 , 3 - ジオキサン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 4 3 ~ 4 6 及び比較例 2 7 ~ 3 0 は、 LiCoO_2 以外の各種の正極活物質について、1 , 3 - ジオキサン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。

【 0 0 6 5 】

なお、実施例 3 4 ~ 4 6 及び比較例 1 3 ~ 3 0 では、1 , 3 - ジオキサンを非水電解質に添加する場合には 1 . 0 0 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 . 2 0 質量% となるように添加した。実施例 3 4 ~ 4 6 及び比較例 1 3 ~ 3 0 の測定結果を、実施例 1、比較例 1 及び 5 の結果と共に、纏めて表 3 に示した。

【 0 0 6 6 】

10

20

【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			1,3-ジオキサン (質量%)	カップリング 剤添加量 (質量%)	初期容量 (mAh)	高温サイクル 特性(%)	自己放電量 (mAh)
	正極活物質	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)					
比較例13	LiCoO ₂	3.3	0.85	1.00	0.20	1511	77	89
比較例14	"	3.5	0.63	—	—	1512	48	19
比較例15	"	3.5	0.63	1.00	—	1503	68	122
比較例16	"	3.5	0.63	1.00	0.20	1512	82	89
実施例34	"	4.5	0.55	1.00	0.20	1500	85	3
実施例35	"	4.6	0.72	1.00	0.20	1508	84	2
比較例17	"	5.2	0.90	—	—	1511	51	13
比較例18	"	5.2	0.90	1.00	—	1513	70	87
比較例19	"	5.2	0.90	1.00	0.20	1505	83	76
実施例36	"	5.5	0.80	1.00	0.20	1504	85	4
実施例37	"	5.7	0.67	1.00	0.20	1509	89	2
実施例38	"	6.1	0.49	1.00	0.20	1506	88	3
実施例39	"	9.7	0.38	1.00	0.20	1510	87	2
比較例20	"	14.3	0.11	—	—	1513	54	6
比較例21	"	14.3	0.11	1.00	—	1511	61	34
比較例22	"	14.3	0.11	1.00	0.20	1511	51	3
比較例 1	"	13.1	0.25	—	—	1505	54	9
比較例 5	"	13.1	0.25	1.00	—	1510	72	46
実施例 1	"	13.1	0.25	1.00	0.20	1507	88	3
実施例40	"	14.6	0.22	1.00	0.20	1500	87	2
実施例41	"	15.2	0.18	1.00	0.20	1510	83	3
実施例42	"	15.5	0.13	1.00	0.20	1512	81	4
比較例23	"	16.4	0.16	—	—	1510	56	6
比較例24	"	16.4	0.16	1.00	—	1510	60	41
比較例25	"	16.4	0.16	1.00	0.20	1512	49	3
比較例26	"	16.6	0.12	1.00	0.20	1502	47	4
比較例27	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	10.3	0.49	—	—	1511	55	11
実施例43	"	10.3	0.49	1.00	0.20	1507	86	4
比較例28	LiNiO ₂	10.8	0.32	—	—	1501	56	21
実施例44	"	10.8	0.32	1.00	0.20	1501	84	3
比較例29	LiNi _{0.85} Co _{0.15} O ₂	10.2	0.31	—	—	1503	60	16
実施例45	"	10.2	0.31	1.00	0.20	1506	86	3
比較例30	LiCo _{0.99} Al _{0.01} O ₂	9.3	0.44	—	—	1509	67	6
実施例46	"	9.3	0.44	1.00	0.20	1512	89	4

10

20

【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LiCoO₂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、1,3-ジオキサン及びカップリング剤を添加しているが、自己放電量が非常に大きく、また、高温サイクル特性も劣る結果となっている。ただし、比較例13では初期容量は一応良好な結果が得られている。

30

【0068】

また、正極活物質としてLiCoO₂を用い、平均粒径を3.5 μm 、比表面積を0.63 m^2/g とした比較例14~16では、1,3-ジオキサンのみ添加(比較例15)した場合及び1,3-ジオキサンとカップリング剤とを共に添加(比較例16)した場合は、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であり、高温サイクル特性は良好な結果が得られているが、自己放電量が非常に大きくなっている。また、正極活物質としてLiCoO₂を用い、平均粒径を5.2 μm 、比表面積を0.90 m^2/g とした比較例17~19では、1,3-ジオキサンのみ添加(比較例18)した場合及び1,3-ジオキサンとカップリング剤とを共に添加(比較例19)した場合は、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であり、高温サイクル特性は良好な結果が得られているが、自己放電量が非常に大きくなっている。

40

【0069】

また、正極活物質としてLiCoO₂を用い、平均粒径を14.3 μm 、比表面積を0.11 m^2/g とした比較例20~22では、1,3-ジオキサンのみ添加(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

50

が得られ、高温サイクル特性も良好な結果が得られているが、自己放電量は大幅に大きくなっており、また、1, 3 - ジオキサン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、高温サイクル特性が僅かに劣っているが、自己放電量は小さく、非常に良好な結果が得られている。

【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、1, 3 - ジオキサンのみ添加（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、初期容量はほぼ同等であり、高温充電保存特性は僅かに良好な結果が得られているが、自己放電量は大幅に大きくなっており、更に、1, 3 - ジオキサン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、自己放電量は非常に良好な結果が得られているが、高温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、1, 3 - ジオキサン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、自己放電量も非常に良好な結果が得られているが、高温サイクル特性はより劣るようになる。

【0071】

それに対し、正極活物質として LiCoO_2 を用い、1, 3 - ジオキサン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、34 ~ 42 では、何れも初期容量が 1500mAh 以上、サイクル特性が 81% 以上、自己放電量が 4mAh 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、1, 3 - ジオキサン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 34 ~ 42 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、初期容量及び高温サイクル特性はほぼ同等であるが、自己放電量が大幅に大きくなっている。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、初期容量及び自己放電量はほぼ同等の結果が得られているが、高温サイクル特性が低下している。

【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、初期容量及び自己放電量はほぼ同等の結果が得られているが、高温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 $0.80 \text{m}^2/\text{g}$ を超えると、正極活物質の平均粒径が $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ であっても、初期容量及び高温サイクル特性はほぼ同等であるが、自己放電量は大幅に増大している。

【0074】

したがって、本発明の非水系二次電池においては、1, 3 - ジオキサン等の DOX 誘導体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 $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.13 \sim 0.80 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましいことが分かる。

【0075】

次に、実施例 43 ~ 46 及び比較例 27 ~ 30 の測定結果について検討する。実施例 43 ~ 46 及び比較例 27 ~ 30 は、正極活物質として $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、及び、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ をそれぞれ用い、1, 3 - ジオキサン及びカップリング剤共に含有しない場合（比較例 27 ~ 30）及び 1, 3 - ジオキサン及びカップリング剤

10

20

30

40

50

共に含有する場合（実施例 43～46）について測定した結果を示している。ただし、実施例 43～46 及び比較例 27～30 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。

【0076】

表 3 に示した結果によれば、正極活物質として $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、及び、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ の何れを用いた場合であっても、1,3-ジオキサン及びカップリング剤共に含有する場合（実施例 38～42）は、1,3-ジオキサン及びカップリング剤共に含有しない場合（比較例 27～30）に比して、初期容量はほぼ同等の結果が得られているが、高温サイクル特性、自己放電量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 LiCoO_2 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。

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10-116631(JP,A)
特開2007-280830(JP,A)
特開2007-200821(JP,A)
特開2007-232303(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567

H01M 4/62