

(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2014-11023

(P2014-11023A)

(43) 公開日 平成26年1月20日(2014.1.20)

| (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 0 2 | 5 H 0 2 9 |
| HO 1 M 10/0567 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 2 | 5 H 0 5 0 |
| HO 1 M 10/0568 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 3 | |
| HO 1 M 10/0569 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 4 | |
| HO 1 M 4/525 (2010.01) | HO 1 M 4/52 1 0 2 | |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-146870 (P2012-146870)
 (22) 出願日 平成24年6月29日 (2012.6.29)

(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
 (74) 代理人 110001232
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
 (72) 発明者 樋口 貴俊
 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 田中 忠佳
 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 大北 一成
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

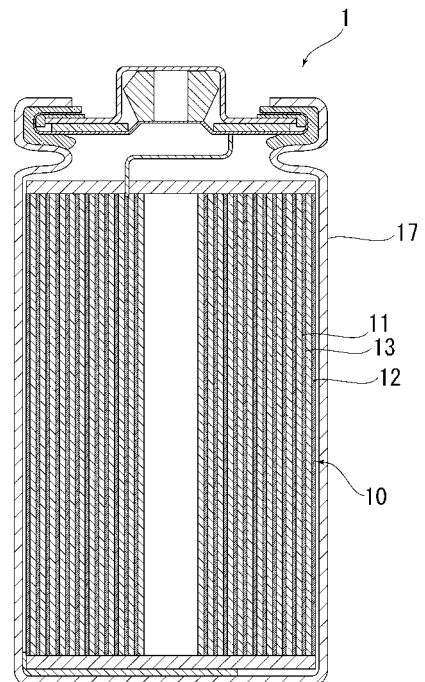
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】改善された熱安定性を有する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池1は、正極12と、負極11と、非水電解液とを備える。正極12は、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含む。負極11は、負極活物質を含む。非水電解液は、溶質及び非水系溶媒を含む。非水系溶媒は、 - プチロラクトン、環状ハロゲン化カーボネート、及び鎖状カーボネートを含む。溶質は、オキサレート錯体を含むリチウム塩を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含む正極と、
負極活物質を含む負極と、
溶質及び非水系溶媒を含む非水電解液と、
を備え、
前記非水系溶媒は、 γ -ブチロラクトン、環状ハロゲン化カーボネート、及び鎖状カーボネートを含み、

前記溶質は、オキサレート錯体を含むリチウム塩を含む、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記非水系溶媒は、鎖状カーボネートを 50 体積%以上、90 体積%以下含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記環状ハロゲン化カーボネートは、環状フッ素化カーボネートである、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

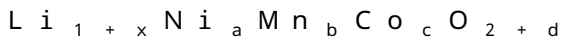
前記オキサレート錯体を含むリチウム塩は、リチウムビスオキサレートポレートである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Li、Ni 及び Mn を含み、層状構造を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式：



[式中、x、a、b、c、及び d は、 $x + a + b + c = 1$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 \leq c / (a + b) < 0.65$ 、 $0.7 \leq a / b \leq 2.0$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす。]

で表される、請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記非水系溶媒は、鎖状カーボネートを 60 体積%以上、80 体積%以下含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記非水系溶媒は、 γ -ブチロラクトンを 5 体積%以上、30 体積%以下含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記非水系溶媒は、環状ハロゲン化カーボネートを 0.5 体積%以上、20 体積%以下含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】

前記非水電解液は、オキサレート錯体を含むリチウム塩を 0.01 mol/l 以上、0.5 mol/l 以下含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、携帯電話、ノートパソコン、PDA などの電子デバイスなどには、非水電解質二次電池が広く使用されている。例えば、特許文献 1 には、非水電解液として環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステルなどを含む非水電解液を用いることが開示されている。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-113952号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、非水電解質二次電池の熱安定性のさらなる向上が求められている。

【0005】

本発明の主な目的は、改善された熱安定性を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを備える。正極は、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含む。負極は、負極活物質を含む。非水電解液は、溶質及び非水系溶媒を含む。非水系溶媒は、 γ -ブチロラクトン、環状ハロゲン化カーボネート、及び鎖状カーボネートを含む。溶質は、オキサレート錯体を含むリチウム塩を含む。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、改善された熱安定性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の略図的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

【0010】

また、実施形態において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率などは、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

30

【0011】

図1に示されるように、非水電解質二次電池1は、電池容器17を備えている。本実施形態では、電池容器17は、円筒型である。但し、本発明において、電池容器の形状は、特に限定されない。電池容器17は、例えば、扁平型、角型などであってもよい。

【0012】

電池容器17内には、非水電解液を含浸した電極体10が収納されている。

【0013】

非水電解液は、非水系溶媒及び溶質を含む。溶質は、少なくともオキサレート錯体を含むリチウム塩を含む。非水系溶媒は、 γ -ブチロラクトン、環状ハロゲン化カーボネート、及び鎖状カーボネートを含む。

40

【0014】

上述のように、非水電解質二次電池用の非水電解液として、エチレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの環状エステルなどを含む非水電解液が知られている。例えば、 γ -ブチロラクトンは、非水電解液と正極との反応性を低下させる効果を奏するため、電池の熱安定性を向上させ得ると考えられる。しかしながら、本発明者が検討したところ、 γ -ブチロラクトンは、負極との反応性が高いため、単に γ -ブチロラクトンを非水電解液に配合するだけ

50

では、電池の熱安定性を高めることは難しいことが明らかとなった。また、例えば、フッ素化エチレンカーボネートなどは、負極の表面上に保護被膜を形成することが知られている。この保護被膜は、60 ~ 80 程度の範囲内では、非水電解液中で安定に存在する。よって、フッ素化エチレンカーボネートなどを非水電解液中に配合することにより、電池の高温での保存特性を向上させ得ると考えられる。しかしながら、フッ素化エチレンカーボネートを非水電解液に配合した場合にも、例えば、内部短絡が生じた場合など、電池温度が150 以上といった高温になった場合には、電池の熱安定性は不十分となる場合がある。

【0015】

これに対して、非水電解質二次電池1においては、非水電解液の非水系溶媒が、 - ブチロラクトン、環状ハロゲン化カーボネート、及び鎖状カーボネートを含み、さらに、非水電解液の溶質がオキサレート錯体を含むリチウム塩を含む。これにより、非水電解質二次電池1の熱安定性が効果的に向上している。この理由の詳細は、必ずしも明確ではないが、例えば、次のように考えることができる。

10

【0016】

オキサレート錯体を含むリチウム塩と環状ハロゲン化カーボネートを共存させることにより、オキサレート錯体を含むリチウム塩と環状ハロゲン化カーボネート双方の分解により形成される被膜が、環状ハロゲン化カーボネートのみの分解により形成される被膜より熱安定性が向上すると考えられる。さらに、誘電率が低い鎖状カーボネートを主溶媒（体積比率で50%超）とすることで、高温下での被膜の分解や、分解を伴う電解液への溶解が抑制され、被膜が維持されるため、 - ブチロラクトンと負極の高温下での反応も抑制されて、電池としての熱安定性が向上すると考えられる。

20

【0017】

非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させるために、オキサレート錯体を含むリチウム塩としては、リチウムビスオキサレートボレート ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$: LiBOB) が好ましい。

【0018】

また、非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させるために、オキサレート錯体を含むリチウム塩を、0.01 mol/l 以上、0.5 mol/l 以下含むことが好ましく、0.03 mol/l 以上、0.2 mol/l 以下含むことがより好ましい。

30

【0019】

なお、他のオキサレート錯体を含むリチウム塩としては、例えば、 $\text{Li}[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x\text{R}_y]$ (式中、Mは遷移金属、周期律表のIIIB族、IVB族、VB族から選択される元素、Rはハロゲン、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基から選択される基、xは正の整数、yは0又は正の整数である。) で表わされる、中心原子に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が配位したアニオンを有するリチウム塩が挙げられる。他のオキサレート錯体を含むリチウム塩の具体例としては、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ などが挙げられる。

【0020】

溶質は、オキサレート錯体を含むリチウム塩以外の他のリチウム塩などをさらに含んでもよい。このような他のリチウム塩としては、従来公知の非水電解質二次電池に用いられている他のリチウム塩が挙げられる。他のリチウム塩としては、例えば、P、B、F、O、S、N、Clのうち少なくとも1種以上の元素を含むリチウム塩が挙げられる。他のリチウム塩の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、及びこれらのうち少なくとも2種以上の混合物などが挙げられる。特に、非水電解質二次電池1における充放電特性や耐久性を高めるためには、溶質は、 LiPF_6 をさらに含むことが好ましい。

40

【0021】

非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させるために、非水系溶媒は、 - ブチロ

50

ラク톤を5体積%以上、30体積%以下含むことが好ましく、10体積%以上、20体積%以下含むことがより好ましい。非水系溶媒が - ブチロラク톤を5体積%以上含むことにより、正極12と非水電解液との反応をより効果的に抑制し得る。また、非水系溶媒が - ブチロラク톤を30体積%以下含むことにより、 - ブチロラク톤と負極11との反応による発熱を抑制し得る。

【0022】

非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させるために、環状ハロゲン化カーボネートとしては、環状フッ素化カーボネートが好ましい。環状フッ素化カーボネートの具体例としては、モノフルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネートなどのフッ素化エチレンカーボネートなどが挙げられる。環状ハロゲン化カーボネートは、1種類のみであってもよいし、2種類以上の混合物であってもよい。

10

【0023】

非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させるために、非水系溶媒は、環状ハロゲン化カーボネートを0.5体積%以上、20体積%以下含むことが好ましく、1体積%以上、10体積%以下含むことがより好ましい。非水系溶媒が環状ハロゲン化カーボネートを0.5体積%以上含むことにより、負極11上に保護被膜が効果的に形成され、非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上し得る。また、非水系溶媒が環状ハロゲン化カーボネートを20体積%以下含むことにより、非水電解液のイオン伝導率が低下して、非水電解質二次電池1の出力特性が低下することを抑制し得る。

【0024】

鎖状カーボネートの具体例としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートは、1種類のみであってもよいし、2種類以上の混合物であってもよい。非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させるために、非水系溶媒は、鎖状カーボネートを50体積%以上、90体積%以下含むことが好ましく、60体積%以上、80体積%以下含むことがより好ましい。非水系溶媒は、鎖状カーボネートを50体積%以上、90体積%以下含むことにより、非水電解質二次電池1の熱安定性をより向上させつつ、非水電解質二次電池1の出力特性の低下を抑制し得る。

20

【0025】

非水系溶媒は、 - ブチロラク톤、環状ハロゲン化カーボネート、及び鎖状カーボネート以外の他の非水系溶媒を含んでいてもよい。このような他の非水系溶媒としては、従来公知の非水電解質二次電池に用いられている非水系溶媒が挙げられる。他の非水系溶媒の具体例としては、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、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネートなどが挙げられる。

30

【0026】

電極体10は、負極11と、正極12と、負極11及び正極12の間に配置されているセパレータ13とが巻回されてなる。

【0027】

セパレータ13は、負極11と正極12との接触による短絡を抑制でき、かつ非水電解液を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られるものであれば特に限定されない。セパレータ13は、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製の多孔膜、ポリプロピレン製の多孔膜とポリエチレン製の多孔膜との積層体などが挙げられる。

40

【0028】

負極11は、負極集電体と、負極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された負極活物質層とを有する。負極集電体は、例えば、Cuなどの金属や、Cuなどの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。

【0029】

負極活物質層には、負極活物質が含まれる。負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものであれば特に限定されない。負極活物質としては、例えば、炭素材料、リ

50

チウムと合金化する材料、金属酸化物などが挙げられる。負極活物質としては、これらの中でも、炭素材料が好ましい。炭素材料の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス、ハードカーボンなどが挙げられる。リチウムと合金化する材料としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、またはシリコン、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属を含む合金からなるものが挙げられる。非水電解質二次電池1の充放電特性を向上させるためには、負極活物質として、黒鉛材料を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を用いることが特に好ましい。

【0030】

負極活物質層には、グラファイトなどの炭素導電剤、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)などの結着剤などが含まれていてもよい。

【0031】

正極12は、正極集電体と、正極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された正極活物質層とを有する。正極集電体は、例えば、Alなどの金属、Alなどの金属を含む合金により構成することができる。

【0032】

正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、正極活物質に加えて、結着剤、導電剤などの適宜の材料を含んでいてもよい。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。好ましく用いられる導電剤の具体例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。

【0033】

正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む。正極活物質は、層状構造を有することが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物は、Li、Ni及びMnを含み、層状構造を有することが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式： $Li_{1-x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$ [式中、x、a、b、c及びdは、 $x+a+b+c=1$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < c/(a+b) < 0.65$ 、 $0.7 < a/b < 2.0$ 、 $-0.1 < d < 0.1$ の条件を満たす。]で表され、層状構造を有することがより好ましい。なお、上記の一般式で表されるリチウム遷移金属複合酸化物において、コバルトの組成比cと、ニッケルの組成比aと、マンガンの組成比bとが、 $0 < c/(a+b) < 0.65$ の条件を満たすことにより、コバルトの割合を低くして、材料コストを低減でき、工具用や自動車等の電源として好適に利用することができる。

【0034】

また、上記の一般式で表されるリチウム遷移金属複合酸化物において、ニッケルの組成比aと、マンガンの組成比bとが $0.7 < a/b < 2.0$ の条件を満たすことにより、非水電解質二次電池1の熱安定性を高めることができる。なお、a/bの値が0.7未満になると、マンガン組成の割合が多くなり、不純物層が生じて容量が低下する場合がある。非水電解質二次電池1の熱安定性を高めると共に容量の低下を抑制するためには、上記一般式で表されるリチウム遷移金属複合酸化物において、 $0.7 < a/b < 1.5$ の条件を満たすことがより好ましい。

【0035】

また、上記の一般式で表されるリチウム遷移金属複合酸化物において、リチウムの組成比(1+x)におけるxが $0 < x < 0.1$ の条件を満たすことにより、非水電解質二次電池1の出力特性がより向上され得る。なお、 $x > 0.1$ になると、このリチウム遷移金属複合酸化物の表面に残留するアルカリが多くなって、電池を作製する工程においてスラリーにゲル化が生じると共に、酸化還元反応を行う遷移金属量が低下して電池容量が低下する場合がある。上記一般式で表されるリチウム遷移金属複合酸化物において、 $0.05 < x < 0.1$ の条件を満たすことがより好ましい。

【0036】

10

20

30

40

50

また、上記の一般式で表されるリチウム遷移金属複合酸化物において、酸素の組成比 ($2+d$) における d が $-0.1 < d < 0.1$ の条件を満たすことにより、リチウム遷移金属複合酸化物が酸素欠損状態や酸素過剰状態になって、その結晶構造が損なわれるのを防止し得る。

【0037】

なお、上記のリチウム遷移金属複合酸化物には、ホウ素 (B)、フッ素 (F)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、錫 (Sn)、タングステン (W)、ナトリウム (Na)、及びカリウム (K) からなる群から選択された少なくとも一種が含まれていてもよい。

10

【0038】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に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施することが可能である。

【0039】

(実施例1)

[正極の作製]

Li_2CO_3 と、共沈法によって得た $Ni_{0.46}Co_{0.28}Mn_{0.26}(OH)_2$ とを所定の割合で混合した。得られた混合物を空气中において $900^\circ C$ で焼成させて、層状構造を有する正極活物質としての $Li_{1.08}Ni_{0.43}Co_{0.26}Mn_{0.24}O_2$ を得た。得られた正極活物質の平均粒子径は、約 $8\ \mu m$ であった。この正極活物質と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させた N-メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質と導電剤と結着剤との質量比が $92:5:3$ となるように調整し、これらを混練して正極合剤のスラリーを作製した。次に、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の上に塗布し、これを乾燥させた。その後、圧延ローラーにより圧延し、これにアルミニウムの集電タブを取りつけて正極を作製した。

20

【0040】

[負極の作製]

増粘剤としての CMC (カルボキシメチルセルロース) を水に溶解した溶液に、黒鉛粉末を投入し、攪拌混合した。次に、バインダーとしての SBR (スチレンブタジエンゴム) を混合してスラリーを調製した。黒鉛、CMC、及び SBR の質量比は、 $98:1:1$ とした。このスラリーを、銅箔からなる負極集電体の上に塗布し、これを乾燥させた。その後、圧延ローラーにより圧延し、これにニッケルの集電タブを取りつけて負極を作製した。

30

【0041】

[非水電解液の作製]

エチレンカーボネート (EC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、及びフッ素化エチレンカーボネート (FEC) をそれぞれ体積比で $22.5:22.5:30:20:5$ となるように混合したものを非水系溶媒とした。得られた非水系溶媒を溶質としての $LiPF_6$ を $1\ mol/l$ 溶解させ、さらにビニレンカーボネートを $1\ 質量\ \%$ 添加した。さらに、溶質としてのリチウムビスオキサレートポレート (LiBOB) が、非水電解液中において $0.1\ mol/l$ となるよう添加して非水電解液を作製した。

40

【0042】

[非水電解質二次電池の作製]

上記で作製した正極及び負極を、ポリエチレン製のセパレータを介して対向するように巻き取って巻取体を作製した。次に、アルゴン雰囲気下のドライボックス中にて、この巻取体を非水電解液とともに電池缶に封入することにより、円筒形 18650 サイズの非水電解質二次電池 A (充電終止電圧: $4.2\ V$ 、放電終止電圧: $2.5\ V$ での定格容量: 1

50

200 mAh) を作製した。

【0043】

(比較例1)

非水電解液の作製において、EC、MEC、DMCをそれぞれ体積比で30:30:40となるように混合したものを非水系溶媒として用いたこと以外は、電池Aと同様にして非水電解質二次電池Bを作製した。

【0044】

(比較例2)

非水電解液の作製において、EC、MEC、DMC及び γ -BLをそれぞれ体積比で24:24:32:20となるように混合したものを非水系溶媒として用いたこと以外は、電池Aと同様にして非水電解質二次電池Cを作製した。

【0045】

(比較例3)

非水電解液の作製において、EC、MEC、DMC及びFECをそれぞれ体積比で28.5:28.5:38:5となるように混合したものを溶媒として用いたこと以外は、電池Aと同様にして非水電解質二次電池Dを作製した。

【0046】

[充電状態での釘刺し試験]

電池A～電池Dを、それぞれ、充電電流1200 mAで4.2 Vになるまで定電流で充電した。次に、電圧4.2 Vで充電電流が20 mAになるまで定電圧で充電した。充電後の電池A～電池Dに、それぞれ、東洋システム社製釘刺し試験装置にて $\phi = 2.45$ mmの釘を1 mm/秒の速度で貫通させた後の電池A～電池Dの最高到達温度を計測した。電池A～電池Dの釘刺し試験における最高到達温度を、電池Bの到達温度を基準として表1にまとめた。

【0047】

【表1】

| | 非水系溶媒の組成 | | | | | 非水系電解液中のLiBOB (mol/l) | 最高到達温度 (°C) |
|-----|----------|-----------|-----------|--------------------|---------------|-----------------------|-------------|
| | 環状カーボネート | 鎖状カーボネート | | γ -BL (体積%) | 環状ハロゲン化カーボネート | | |
| | EC (体積%) | MEC (体積%) | DMC (体積%) | | FEC (体積%) | | |
| 電池A | 22.5 | 22.5 | 30 | 20 | 5 | 0.1 | -20 |
| 電池B | 30 | 30 | 40 | — | — | 0.1 | 0 (基準) |
| 電池C | 24 | 24 | 32 | 20 | — | 0.1 | >100 |
| 電池D | 28.5 | 28.5 | 38 | — | 5 | 0.1 | 1 |

【0048】

表1に示されるように、EC、MEC、DMC、 γ -BL、及びFECを含み、さらにLiBOBを含む電池Aは、 γ -BL及びFECを含まない電池Bよりも最高到達温度が20℃低く、熱安定性が高かった。また、 γ -BLを含むが、FECを含まない電池Cでは、最高到達温度は、電池Bよりも100℃以上高くなり、電池の熱安定性はより低かった。また、FECを含むが、 γ -BLを含まない電池Dは、電池Bと同等の最高到達温度であり、電池の熱安定性向上の効果は確認されなかった。

【0049】

(実施例2)

[正極の作製]

Li_2CO_3 と、共沈法によって得た $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}(\text{OH})_2$ とを所定の割合で混合した。得られた混合物を空気中において900℃で焼成させて、層状構造を有する正極活物質としての $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$ を得た。正極活物質の平均粒子径は、約8 μm であった。この正極活物質と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質と導電剤と結着剤との質量比が、92:5

：3となるように調整し、これらを混練させて正極合剤のスラリーを作製した。このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の上に塗布し、これを乾燥させた。その後、圧延ローラーにより圧延し、これにアルミニウムの集電タブを取りつけて正極を作製した。

【0050】

[負極の作製]

増粘剤としてのCMC（カルボキシメチルセルロース）を水に溶解した溶液に、黒鉛粉末を投入し、攪拌混合した後、バインダーであるSBR（スチレンブタジエンゴム）を混合してスラリーを調製した。黒鉛、CMC、及びSBRの質量比は、98：1：1とした。このスラリーを、銅箔からなる負極集電体の上に塗布し、これを乾燥させた。その後、圧延ローラーにより圧延し、これにニッケルの集電タブを取りつけて負極を作製した。

10

【0051】

[非水電解液の作製]

エチレンカーボネート（EC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、及びフッ素化エチレンカーボネート（FEC）をそれぞれ体積比で22.5：22.5：30：20：5となるように混合したものを非水系溶媒とした。このように作製した非水系溶媒に溶質としてのLiPF₆を1mol/l溶解させ、さらにビニレンカーボネートを1質量%添加した。さらに、溶質としてのリチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）が、非水電解液中において0.1mol/lとなるよう添加して非水電解液を作製した。

【0052】

20

[非水電解質二次電池の作製]

上記で作製した正極及び負極、ポリエチレン製のセパレータを介して対向するように巻き取って巻取体（電極体）を作製した。次に、アルゴン雰囲気下のドライボックス中にて、この巻取体を電解液とともにラミネート外装体に封入することにより、4.1V充電での定格容量が16mAhである非水電解質二次電池Eを作製した。

【0053】

（実施例3）

非水電解液の作製において、EC、MEC、DMC、 γ -BL及びFECをそれぞれ体積比で15：50：20：10：5となるように混合したものを非水系溶媒として用いたこと以外は、電池Eと同様にして非水電解質二次電池Fを作製した。

30

【0054】

（比較例4）

非水電解液の作製において、EC、MEC、DMCをそれぞれ体積比で30：30：40となるように混合したものを溶媒として用いたこと以外は、電池Eと同様にして非水電解質二次電池Gを作製した。

【0055】

（カルベ式熱量計を用いた熱量測定）

電池E～電池Gを、それぞれ、充電電流4mAで電圧4.1Vになるまで定電流充電を行った。次に、電圧4.1Vで充電電流が0.8mAになるまで定電圧で充電し、休止後、電流4mAで電圧2.5Vまで放電を行った。この充放電サイクルを2回行った後、充電電流4mAで電圧4.1Vになるまで定電流充電を行った。さらに、電圧4.1Vで充電電流が0.8mAになるまで定電圧で充電した。それぞれ満充電の状態の電池E～電池Gのラミネートを開封し、巻取体を取り出した。次に、巻取体を熱量測定用の耐圧容器に入れ、160～290の発熱量を求めた。発熱量の測定には、Setaram社製のカルベ式熱量計C-80を用い、30～300、昇温速度1.0/分の条件とした。電池Gの発熱量を100として求めた各電池の相対発熱量を表2に示す。

40

【0056】

【表 2】

| | 非水系溶媒の組成 | | | | | 非水系電 解液中の LiBOB (mol/l) | 相対発熱量 |
|-----|--------------|--------------|--------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------|
| | 環状カー ボネート | 鎖状カーボネート | | γ -BL (体積%) | 環状ハロゲン化 カーボネート | | |
| | EC (体積%) | MEC (体積%) | DMC (体積%) | | FEC (体積%) | | |
| 電池E | 22.5 | 22.5 | 30 | 20 | 5 | 0.1 | 92 |
| 電池F | 15 | 50 | 20 | 10 | 5 | 0.1 | 79 |
| 電池G | 30 | 30 | 40 | - | - | 0.1 | 100 (基準) |

【0057】

10

表 2 に示されるように、EC、MEC、DMC、 γ -BL、及び FEC を含み、さらに LiBOB を含む電池 E 及び電池 F は、 γ -BL 及び FEC を含まない電池 G よりも発熱量が低く、熱安定性が高かった。この結果は上記の釘刺し試験の結果と対応していることが分かる。すなわち、電池 A では、釘刺し試験での発熱量が低減した結果、最高到達温度が低下したものと考えられる。非水系溶媒中の鎖状カーボネートの割合 (MEC 及び DMC の合計量) を電池 E よりも多くした電池 F では、電池 E よりも発熱量が低くなり、熱安定性がさらに高かった。

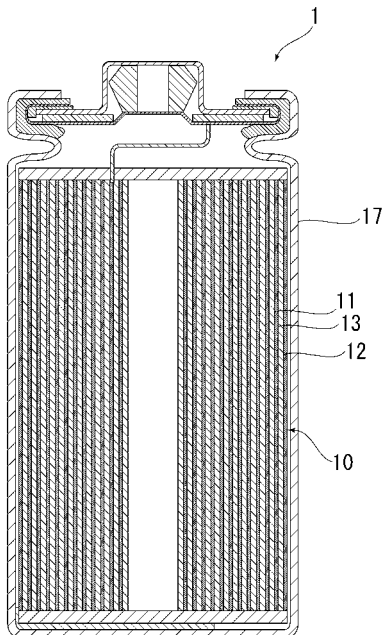
【符号の説明】

【0058】

20

- 1 ... 非水電解質二次電池
- 10 ... 電極体
- 11 ... 負極
- 12 ... 正極
- 13 ... セパレータ
- 17 ... 電池容器

【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 4/505 (2010.01) H 0 1 M 4/50 1 0 2

(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 藤本 洋行
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 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07 HJ02
HJ07 HJ10
5H050 AA15 BA15 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11 CB12 HA02 HA07
HA10