

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4795019号  
(P4795019)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 0 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 0 2

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-380230 (P2005-380230)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成17年12月28日(2005.12.28)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2006-236981 (P2006-236981A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成18年9月7日(2006.9.7)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成20年8月6日(2008.8.6)		弁理士 石井 和郎
(31) 優先権主張番号	特願2005-18068 (P2005-18068)	(74) 代理人	100117972
(32) 優先日	平成17年1月26日(2005.1.26)		弁理士 河崎 真一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	出口 正樹
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	松井 徹
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質としてニッケル含有リチウム複合酸化物を含む正極と、充放電が可能な負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、溶質を溶解させた非水溶媒を含む非水電解質とを具備し、

前記非水電解質が、前記非水溶媒100重量部あたり1~30重量部のフッ素原子含有芳香族化合物を含み、かつ、前記非水溶媒100重量部あたり0.5~10重量部の、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記ニッケル含有リチウム複合酸化物は、一般式(1)： $LiNi_xM_{1-x-y}L_yO_2$ で表され、

元素Mは、CoおよびMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、

元素Lは、Al、Sr、Y、Zr、Ta、Mg、Ti、Zn、B、Ca、Cr、Si、Ga、Sn、P、V、Sb、Nb、Mo、WおよびFeよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、

xおよびyは、 $0.1 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 0.1$ を満たす、請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

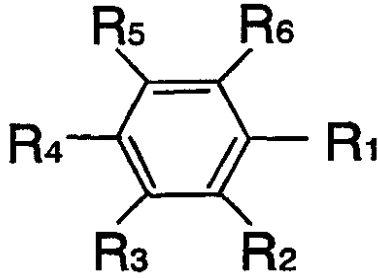
元素Lは、Al、Sr、Y、ZrおよびTaよりなる群から選ばれた少なくとも1種で

ある、請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記フッ素原子含有芳香族化合物は、一般式 (2) :

【化 1】



10

で表され、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ は、それぞれ独立して、フッ素原子または水素原子であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ の少なくとも1つは、フッ素原子である、請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記フッ素原子含有芳香族化合物は、フルオロベンゼンである、請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

20

【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、詳しくは非水電解質の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解質を含む二次電池（非水電解質二次電池）、なかでも高電圧で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の研究が盛んである。現在、市販されているリチウム二次電池の大半は、正極活物質として、高い充放電電圧を示す  $LiCoO_2$  を用いている。また、非水電解質には、溶質を溶解させた非水溶媒が一般的に用いられている。非水溶媒には、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられている。溶質には、六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $LiBF_4$ ) などが用いられている。

30

【0003】

非水電解質二次電池の高容量化に対する要望は強く、 $LiCoO_2$  に代わる更に高容量の正極活物質についての研究開発が盛んに行われている。その中でも、ニッケルを主成分とするニッケル含有リチウム複合酸化物（例えば  $LiNiO_2$ ）の研究が精力的に行われ、既に商品化されているものもある。

【0004】

非水電解質二次電池の高信頼性化および長寿命化も望まれている。しかし、 $LiNiO_2$  を用いた電池は、 $LiCoO_2$  を用いた電池に比べて、一般にサイクル特性および熱的安全性が低い。よって、 $LiNiO_2$  を用いた電池は、未だ市場を占有するに至っていない。

40

【0005】

そこで、ニッケル含有リチウム複合酸化物の改良が活発に行われている。例えば  $Li_a M_b Ni_c Co_d O_e$  (元素 M は、Al、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn および Mo よりなる群から選択される少なくとも1種、 $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 < b < 0.5$ 、 $0.02 < d / (c + d) < 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ 、 $b + c + d = 1$ ) を用いることが提案されている。この活物質は、結晶構造の変化を生じにくく、そのため高容量化が可能であり、熱的安全性も向上すると報告されている（特許文献 1 参照）。

50

## 【0006】

また、正極活物質、負極活物質および非水電解質に、種々の添加剤を混合することも試みられている。例えば、フッ素原子含有芳香族化合物を非水電解質に添加することが提案されている（特許文献2、3参照）。特許文献2の目的は、充放電サイクル特性の向上である。フッ素原子含有芳香族化合物は、負極表面に吸着し、または負極表面と反応して、被膜を形成する。よって、非水電解質と負極活物質との副反応が抑制されると報告されている。また、特許文献3では、フッ素原子含有芳香族化合物は、連続充電時のガス発生を抑制するために用いられている。

【特許文献1】特開平5-242891号公報

【特許文献2】特開2003-132950号公報

【特許文献3】特開2004-139963号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

上述のように、ニッケル含有リチウム複合酸化物の改良が進められているが、現状では十分なサイクル特性は得られていない。また、フッ素原子含有芳香族化合物を非水電解質に含有させても、依然としてサイクル特性を改善することは困難である。特に高温環境下においては、非水電解質と正極活物質との副反応が激しくなり、サイクル特性が大きく低下するという知見が得られている。

特許文献2は、非水電解質と負極活物質との副反応を抑制することを意図したものである。よって、高温下で充放電サイクルを繰り返す場合の非水電解質と正極活物質との副反応の抑制に関しては、有効な提案がなされていない。

また、特許文献3は、正極活物質が一般的な $LiCoO_2$ である電池の連続充電（静的なトリクル充電）時のガス発生を抑制を意図したものである。よって、高温下で動的な充放電サイクルを繰り返す場合の非水電解質と正極活物質との副反応の抑制に関しては、有効な提案がなされていない。

## 【0008】

本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、正極活物質として、ニッケル含有リチウム複合酸化物を用いる場合において、高温環境下においても良好な充放電サイクル特性を示す高容量タイプの非水電解質二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、正極活物質としてニッケル含有リチウム複合酸化物を含む正極と、充放電が可能な負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、溶質を溶解させた非水溶媒を含む非水電解質とを具備し、非水電解質が、フッ素原子含有芳香族化合物を含む非水電解質二次電池に関する。

## 【0010】

ニッケル含有リチウム複合酸化物は、一般式(1)： $LiNi_xM_{1-x-y}L_yO_2$ で表され、元素Mは、CoおよびMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素Lは、Al、Sr、Y、Zr、Ta、Mg、Ti、Zn、B、Ca、Cr、Si、Ga、Sn、P、V、Sb、Nb、Mo、WおよびFeよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、xおよびyは、 $0.1 < x < 1$ および $0 < y < 0.1$ を満たすことが好ましい。

## 【0011】

フッ素原子含有芳香族化合物は、一般式(2)：

## 【0012】

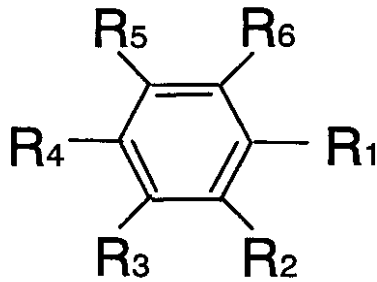
10

20

30

40

## 【化1】



10

## 【0013】

で表されることが好ましい。ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ は、それぞれ独立して、フッ素原子または水素原子であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ の少なくとも1つは、フッ素原子である。

## 【0014】

非水電解質に含まれるフッ素原子含有芳香族化合物の量は、非水溶媒100重量部あたり、1～30重量部である。

非水電解質は、さらに、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。非水電解質に含まれるビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種の量は、非水溶媒100重量部あたり、0.5～10重量部である。

20

## 【0015】

本発明者らは、検討を重ねた結果、フッ素原子含有芳香族化合物は、ニッケル含有リチウム複合酸化物からなる正極活物質に対して、特に有効に作用し、非水電解質と正極活物質との副反応が顕著に抑制されることを見出した。この理由は以下のように考えられる。

## 【0016】

正極活物質の結晶構造中にNiを固溶させることにより、正極活物質表面には金属酸化物であるNiOが生成する。NiOは塩基性酸化物であるため、NiOの酸素原子上の電子密度は高くなっている。一方、フッ素原子含有芳香族化合物の芳香環は、フッ素の強い電子吸引力により、正の四極子モーメントを持っており、芳香環上の電子密度は低くなっている。このため、非水電解質中のフッ素原子含有芳香族化合物は、NiOの酸素原子に引き寄せられ、正極活物質表面に吸着して被膜を形成する。この被膜により、高温環境下においても、非水電解質と正極活物質との副反応が抑制され、サイクル特性が向上すると考えられる。

30

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、高容量化のためにニッケル含有リチウム複合酸化物を正極活物質に用いる場合でも、高温環境下における非水電解質と正極活物質との副反応が抑制され、サイクル特性の劣化が回避される。よって、良好な特性を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質としてニッケル含有リチウム複合酸化物を含む正極を具備する。ニッケル含有リチウム複合酸化物を用いる場合、 $LiCoO_2$ を用いる場合に比べて、安価で高容量の電池を得ることが可能である。ただし、ニッケル含有リチウム複合酸化物を用いるだけでは、高容量は得られても、十分なサイクル特性を得ることは困難である。そこで、本発明では、非水電解質に、フッ素原子含有芳香族化合物を含ませている。

## 【0019】

ニッケル含有リチウム複合酸化物は、一般式(1)： $LiNi_xM_{1-x-y}LyO_2$ で表され

50

ることが望ましい。ここで、結晶構造を安定化させるとともに、良好な電池特性を得る観点から、元素Mは、CoおよびMnよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、元素Lは、Al、Sr、Y、Zr、Ta、Mg、Ti、Zn、B、Ca、Cr、Si、Ga、Sn、P、V、Sb、Nb、Mo、WおよびFeよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが望ましい。元素Mには、容量をあまり低下させずに結晶構造を安定化させる働きがあり、元素Lには、結晶構造を安定化させるとともに、正極活物質表面のNiOの電子供与性を高める働きがある。正極活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0020】

元素Lの中では、特にAl、Sr、Y、ZrおよびTaが好ましい。これらの元素から生成する金属酸化物（例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSrO）は、正極活物質表面のNiOの電子供与性を高める効果が大きく、正極表面上に良質な保護被膜が形成される。よって、特に良好なサイクル特性を得るためには、元素Lが、Al、Sr、Y、ZrおよびTaよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが望ましい。

#### 【0021】

元素Mの効果を得るとともに、高容量を維持する観点から、一般式(1)中のxは、 $0.1 < x < 1$ を満たすことが望ましく、 $0.3 < x < 0.9$ を満たすことが更に望ましく、 $0.7 < x < 0.9$ を満たすことが特に望ましい。

#### 【0022】

元素Lは必須ではないが、元素Lの効果を得るとともに、高容量を維持する観点から、一般式(1)中のyは、 $0 < y < 0.1$ を満たすことが望ましく、 $0.02 < y < 0.08$ を満たすことが更に望ましく、 $0.02 < y < 0.06$ を満たすことが特に望ましい。なお、yが0.1を超えると、NiOの電子供与性が活性化し過ぎて、高温でのサイクル特性が若干ながら低下する。

#### 【0023】

本発明の非水電解質二次電池は、充放電が可能な負極を具備する。充放電が可能な負極は、負極活物質としてリチウムの吸蔵および放出が可能な材料やリチウム金属を含む。リチウムの吸蔵および放出が可能な材料には、金属、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪化物などを用いることができる。金属には、金属単体、合金、金属繊維などが含まれる。炭素材料には、例えば黒鉛類、難黒鉛化炭素、カーボンブラック類、炭素繊維などが含まれる。黒鉛類には、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）および人造黒鉛が含まれる。カーボンブラック類には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等が含まれる。負極活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0024】

正極および負極は、それぞれ上記の正極活物質および負極活物質を必須成分として含み、任意成分として結着剤、導電材、増粘剤などを含む。結着剤には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが用いられる。導電材には、例えば黒鉛類、カーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などが用いられる。

#### 【0025】

正極は、例えば、正極活物質と任意成分からなる正極合剤を液状成分と混合して正極合剤スラリーを調製し、得られたスラリーを正極集電体に塗布し、乾燥させて作製する。負極も、同様に、負極活物質と任意成分からなる負極合剤を液状成分と混合して負極合剤スラリーを調製し、得られたスラリーを負極集電体に塗布し、乾燥させて作製する。

#### 【0026】

正極集電体には、例えばステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどからなるシート（箔）が用いられる。また、負極集電体には、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅などからなるシート（箔）が用いられる。これら集電体の厚さは、特に限定されないが、1~500

10

20

30

40

50

$\mu\text{m}$ が好適である。

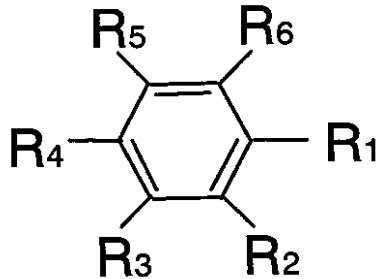
【0027】

本発明の非水電解質二次電池は、溶質を溶解させた非水溶媒を含む非水電解質を具備し、非水電解質は、フッ素原子含有芳香族化合物を含む。非水電解質における溶質濃度は、特に限定されないが、例えば $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ が好適である。

ここで、フッ素原子含有芳香族化合物には、一般式(2)：

【0028】

【化2】



10

【0029】

で表されるフッ素原子含有芳香族化合物を用いることが好ましい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、それぞれ独立して、フッ素原子または水素原子であるが、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の少なくとも1つは、フッ素原子である。一般式(2)で表される化合物では、芳香環に、電子吸引力の強いフッ素原子が直接結合しているため、芳香環の電子密度は低くなりやすい。よって、芳香環が正極活物質表面に引き寄せられやすく、正極表面上に強固な被膜を形成することができる。フッ素原子含有芳香族化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0030】

一般式(2)において、ベンゼン環に結合するフッ素原子の数は、1~6個のいずれでもよいが、少ない方が好ましい。フッ素原子数が多くなると、フッ素原子含有芳香族化合物が過剰に正極表面に吸着し、充放電反応が阻害される場合がある。従って、フッ素原子含有芳香族化合物としては、フルオロベンゼン(FB)を用いることが最も好ましい。FBの場合、芳香環に直接結合しているフッ素原子が1個であるため、芳香環の電子密度が適度に低くなる。よって、FBは、正極表面に吸着しやすく、かつ、正極表面に過剰に吸着することがない。

30

【0031】

非水電解質に含まれるフッ素原子含有芳香族化合物の量は、非水溶媒100重量部あたり、1~30重量部であり、5~20重量部が好ましい。フッ素原子含有芳香族化合物の量が1重量部未満では、正極表面に被膜を形成する能力が小さくなり、30重量部を超えると、被膜が厚くなり過ぎ、充放電反応が阻害される場合がある。

【0032】

非水溶媒には、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)、 $\gamma$ -バレロラクトン(GVL)などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0033】

非水溶媒に溶解させる溶質には、例えばLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、L

50

i Br、Li I、クロロランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類などを用いることができる。ホウ酸塩類としては、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O,O')ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム( $(CF_3SO_2)_2NLi$ )、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム( $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ )、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム( $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ )等が挙げられる。溶質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

## 【0034】

非水電解質には、更に、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを含ませることができる。炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート(VC)、3-メチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3-フェニルビニレンカーボネート、3,4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらも電極表面で被膜を形成し、副反応を抑制する作用を有する。

20

## 【0035】

本発明では、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルこれらの中では、特にビニレンカーボネート(VC)およびビニルエチレンカーボネート(VEC)よりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いる。VCおよびVECは、負極表面で分解して被膜を形成することが知られているが、正極表面でも薄い被膜を形成していると考えられる。正極がニッケル含有リチウム複合酸化物を含む場合、正極表面には、フッ素原子含有芳香族化合物に由来するユニットと、VCやVECに由来するユニットとを含む混成被膜(コポリマー)が形成される。この混成被膜は、正極とセパレータとの密着性を大幅に高める働きがある。

## 【0036】

フッ素原子含有芳香族化合物に由来する被膜は、強固で硬く、正極表面から剥がれにくい、その反面、柔軟性に乏しい。よって、正極とセパレータとの密着性が低下しやすい。一方、VCやVECに由来するユニットを含む混成被膜(コポリマー)は、ガラス転移温度が低く、低温から高温領域にかけての弾性率が低い、柔軟性を有する。よって、正極とセパレータとの密着性が向上する。これにより、過充電や高温に電池が晒され、セパレータがシャットダウンする際に、セパレータの収縮を抑制することができ、負極と正極とが接触する内部短絡を防止することができる。なお、セパレータのシャットダウンとは、電池が高温に曝された際に、セパレータの細孔が閉塞する現象のことである。

30

## 【0037】

非水電解質に含まれる炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルの量は、非水溶媒100重量部あたり、0.5~10重量部が好適であり、0.5~7重量部が特に好ましい。炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルの量が0.5重量部未満では、正極とセパレータとの密着性を改善する効果が小さくなり、10重量部を超えると、混成被膜が厚くなり過ぎ、充放電反応が阻害される場合がある。

40

## 【0038】

非水溶媒には、過充電時に分解して電極上に被膜を形成し、電池を不活性化させる添加剤を少量含ませることができる。このような添加剤には、フェニル基およびフェニル基に隣接する環状化合物基からなるベンゼン誘導体を用いることが好ましい。ここで、環状化合物基としては、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、フェノキシ基などが好ましい。ベンゼン誘導体の具体例としては、シクロヘキシルベンゼン

50

、ピフェニル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。ただし、ベンゼン誘導体の含有率は、非水溶媒全体の10体積%以下であることが好ましい。

#### 【0039】

正極と負極との間に介在するセパレータには、大きなイオン透過度と、所定の機械的強度と、絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布、不織布などが用いられる。セパレータの材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましいが、ガラス繊維などを用いてもよい。特に、シャットダウン機能を有するポリオレフィン製の微多孔薄膜が好ましく用いられる。セパレータの厚さは、一般的に10～300μmである。

10

#### 【0040】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

#### 《参考例1》

##### (i) 非水電解質の調製

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との混合溶媒(体積比1:4)に、1.0mol/Lの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解した。得られた溶液に対し、非水溶媒100重量部あたり、5重量部のフルオロベンゼン(FB)を添加し、非水電解質を得た。

#### 【0041】

20

##### (ii) 正極の作製

正極活物質のLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末85重量部と、導電材のアセチレンブラック10重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合した正極合剤を、脱水N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、正極合剤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正極集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延して、正極を得た。

#### 【0042】

##### (iii) 負極の作製

負極活物質の人造黒鉛粉末75重量部と、導電材のアセチレンブラック20重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合した負極合剤を、脱水NMPに分散させて、負極合剤スラリー状を調製した。このスラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延して、負極を得た。

30

#### 【0043】

##### (iv) 円筒型電池の製造

図1に示す概略縦断面を有する円筒型電池を以下の要領で作製した。

正極11と負極12とを、セパレータ13を介して渦巻状に捲回して、極板群を作製した。極板群はニッケルメッキを施した鉄製電池ケース18内に収納した。正極11にはアルミニウム製正極リード14の一端を接続し、他端を正極端子20に導通した封口板19の裏面に接続した。負極12にはニッケル製負極リード15の一端を接続し、他端を電池ケース18の底部に接続した。極板群の上部には絶縁板16を、下部には絶縁板17をそれぞれ配した。そして、所定の非水電解質を電池ケース18内に注液し、封口板19を用いて電池ケース18の開口部を密封した。

40

#### 【0044】

##### (v) 電池の評価

得られた電池に対して、充放電サイクルを45で繰り返した。そして、3サイクル目の放電容量を100%とみなし、500サイクルを経過した電池の放電容量の割合を百分率で求め、容量維持率とした。結果を表1に示す。

#### 【0045】

充放電サイクルでは、最大電流1050mA、上限電圧4.2Vの条件で、2時間30分の定電流・定電圧充電を行い、10分の休止後、放電電流1500mA、放電終止電圧

50



3.0 Vの条件で定電流放電を行い、10分の休止を行った。このサイクルを繰り返した。

【0046】

《比較例1》

非水電解質中にFBを含ませなかったこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

【0047】

《比較例2》

正極活物質として、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

10

【0048】

《比較例3》

比較例1と同じ非水電解質を用い、更に、比較例2と同じ正極活物質を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

《比較例4～8》

比較例1と同じ非水電解質を用い、正極活物質として、表1記載の組成を有するニッケル含有リチウム複合酸化物を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

20

	正極活物質	フルオロベンゼン (重量部)	容量維持率 (%)
参考例1	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	5	86.5
比較例1	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	なし	38.3
比較例2	LiCoO <sub>2</sub>	5	40.1
比較例3	LiCoO <sub>2</sub>	なし	39.5
比較例4	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	なし	38.0
比較例5	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	なし	38.2
比較例6	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	なし	37.1
比較例7	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	なし	36.7
比較例8	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Ta <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	なし	36.8

30

【0050】

表1より、ニッケル含有リチウム複合酸化物を正極活物質に用い、FBを非水電解質に含ませた場合のみ、良好なサイクル特性が得られることがわかる。これは、電子密度が高いNiOを含む正極活物質表面上に、電子密度が低い非水電解質中のFBが吸着し、正極表面上に保護被膜が形成されたためと推察できる。

40

【0051】

《参考例2》

正極活物質として、表2に示す組成のニッケル含有リチウム複合酸化物を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表2に示す。

【0052】

【表 2】

	正極活物質	フルオロベンゼン (重量部)	容量維持率 (%)
参考例 2	$\text{LiNi}_{0.005}\text{Co}_{0.995}\text{O}_2$	5	80.2
	$\text{LiNi}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	5	80.9
	$\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$	5	83.0
	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$	5	85.1
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	5	85.3
	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	5	86.0
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	5	86.5
	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	5	86.1
	$\text{LiNiO}_2$	5	81.3
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	5	88.2
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_2$	5	87.9
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$	5	87.5
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	5	87.7
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_2$	5	88.0
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.2
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.9
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_2$	5	86.1
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$	5	86.1
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$	5	84.6
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.5
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	5	84.4
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_2$	5	86.0
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.8
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{P}_{0.05}\text{O}_2$	5	84.7
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$	5	84.5
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$	5	84.8
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.3
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	5	84.5
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{W}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.0
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	5	85.0
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	5	85.2
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	5	85.3
$\text{LiNi}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	5	85.0	

## 【0053】

表 2 より、一般式 (1) :  $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x-y}\text{L}_y\text{O}_2$  で表され、元素 M が、Co および Mn よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、元素 L が、Al、Sr、Y、Zr、Ta、Mg、Ti、Zn、B、Ca、Cr、Si、Ga、Sn、P、V、Sb、Nb、Mo、W および Fe よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、x および y が、 $0.1 \leq x \leq 1$  および  $0 \leq y \leq 0.1$  を満たすニッケル含有リチウム複合酸化物と、FB を含ませ

10

20

30

40

50

た非水電解質とを組み合わせることにより、高温でのサイクル特性に優れた電池が得られることがわかる。

【0054】

また、正極活物質中のNi含有量を示すx値は、0.1 x 0.9の範囲が好ましく、0.3 x 0.9の範囲が更に好ましく、0.7 x 0.9の範囲が特に好ましいことがわかる。

【0055】

また、表2より、一般式(1)中の元素Lが、Al、Sr、Y、ZrおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも1種である場合に、特に高温サイクル特性に優れた電池が得られることがわかる。

【0056】

《参考例3》

非水電解質に含ませるフッ素原子含有芳香族化合物として、表3に示す化合物を用いたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

	フッ素原子含有芳香族化合物	容量維持率 (%)
参考例3	フルオロベンゼン	86.5
	1,2-ジフルオロベンゼン	85.1
	1,2,3-トリフルオロベンゼン	85.0
	1,2,3,4-テトラフルオロベンゼン	84.8
	ペンタフルオロベンゼン	84.5
	ヘキサフルオロベンゼン	84.2
	2-フルオロトルエン	82.7
	$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトルエン	80.3
	3-フルオロ- <i>o</i> -キシレン	81.4
	ビストリフルオロメチルベンゼン	80.8
	2-フルオロスチレン	82.2
	4-フルオロスチレン	82.9

【0058】

表3より、フッ素原子含有芳香族化合物の種類にかかわらず、ニッケル含有リチウム複合酸化物からなる正極活物質と、フッ素原子含有芳香族化合物を含む非水電解質とを組み合わせることにより、高温でのサイクル特性に優れた電池が得られることがわかる。

【0059】

フッ素原子含有芳香族化合物の中では、一般式(2)で表される化合物、具体的にはFB、1,2-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,3,4-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼンおよびヘキサフルオロベンゼンを用いた場合に、特に高温でのサイクル特性が優れていた。これらのフッ素原子含有芳香族化合物では、芳香環に電子吸引力の強いフッ素原子が直接結合しているため、芳香環の電子密度が低くなりやすい。そのため、正極活物質表面に引き寄せられて吸着するフッ素原子含有芳香族化合物の量が増加し、強固な被膜が形成されたものと考えられる。

【0060】

また、一般式(2)で示される化合物の中でも、FBを用いた場合が、特にサイクル特性に優れていた。FBの場合、芳香環に直接結合しているフッ素原子が1個であるため、芳香環の電子密度が過度に低くなって正極表面に過剰に吸着することがないと考えられる。よって、充放電反応が阻害されることがないため、良好なサイクル特性が得られたと考

10

20

30

40

50

えられる。

【0061】

《参考例4》

非水電解質に含ませるFBの量(重量部)を、非水溶媒100重量に対して表4記載のように変化させたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表4に示す。

【0062】

【表4】

	フルオロベンゼン (重量部)	容量維持率 (%)
参考例4	0.5	70.9
	1	81.9
	2	85.3
	5	86.5
	10	88.5
	20	87.4
	30	82.0
	40	71.2

10

20

【0063】

表4より、FBの量が、非水溶媒100重量部あたり1重量部未満では、サイクル特性を向上させる効果が小さくなることがわかる。また、FBの量が、30重量部を超える場合にも、正極表面に形成される被膜が厚くなり過ぎて、充放電反応が阻害されるため、サイクル特性を向上させる効果が小さくなることがわかる。フッ素原子含有芳香族化合物の量は、非水溶媒100重量部あたり、1~30重量部が好適であり、5~20重量部が特に好適であった。

【0064】

《実施例1》

非水電解質に含ませるフッ素原子含有芳香族化合物として、表5に示す化合物を用い、更に、非水溶媒100重量に対して表5記載の量(重量部)のビニレンカーボネート(VC)またはノおよびビニルエチレンカーボネート(VEC)を非水電解質に含ませたこと以外、参考例1と同様の電池を作製し、同様に評価した。結果を表5に示す。

【0065】

30

【表 5】

	VC (重量部)	VEC (重量部)	フッ素原子含有 芳香族化合物	容量維持率 (%)	セパレータ 収縮時間 (分)
実施例 1	0	0	フルオロベンゼン	86.5	22.5
	0	0	1,2-ジフルオロベンゼン	85.1	22.3
	0	0	ヘキサフルオロベンゼン	84.2	22.2
	0	0	2-フルオロトルエン	82.7	23.0
	0	0	4-フルオロスチレン	82.9	21.9
	1	0	フルオロベンゼン	86.8	50.5
	1	0	1,2-ジフルオロベンゼン	85.3	50.7
	1	0	ヘキサフルオロベンゼン	84.5	50.0
	1	0	2-フルオロトルエン	82.9	49.5
	1	0	4-フルオロスチレン	83.3	49.6
	0	1	フルオロベンゼン	87.9	51.9
	0	1	ヘキサフルオロベンゼン	86.0	50.8
	1	1	フルオロベンゼン	88.1	52.2
	1	1	ヘキサフルオロベンゼン	86.4	51.4
比較例 9	2	0	なし	23.3	21.0
	0	2	なし	82.8	21.0
	2	2	なし	83.1	21.2

## 【0066】

次に、実施例 1 の電池に対して、150 での耐熱試験を実施し、セパレータの収縮時間を測定した。試験方法は以下の通りである。

まず、電池に対し、最大電流 1050 mA、上限電圧 4.2 V の条件で、2 時間 30 分の定電流・定電圧充電を行った。次に、充電状態の電池を、5 / 分の一定速度で 20 から 150 まで昇温させ、150 到達後はその温度で 3 時間保持した。このとき、セパレータがシャットダウンし、セパレータの収縮が起これると、負極と正極とが接触（短絡）するため、電池電圧は約 4.2 V から約 0 V まで急激に低下する。そこで、150 で保持中の電池の電圧を常にモニタし、試験開始から電池電圧が急激に低下するまでの時間を測定し、収縮時間とした。結果を表 5 に示す。

## 【0067】

## 《比較例 9》

非水電解質中にフッ素原子含有芳香族化合物を含ませず、非水溶媒 100 重量に対して表 5 記載の量（重量部）のビニレンカーボネート（VC）またはノおよびビニルエチレンカーボネート（VEC）を非水電解質に含ませたこと以外、参考例 1 と同様の電池を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

## 【0068】

表 5 より、フッ素原子含有芳香族化合物と、VC およびノまたは VEC とを併用することにより、高温でのサイクル特性が更に向上するだけでなく、電池の耐熱性が大幅に改善されることがわかる。耐熱性が大幅に改善されたのは、ニッケル含有リチウム複合酸化物からなる正極活物質の表面に、フッ素原子含有芳香族化合物に由来するユニットと、VC や VEC に由来するユニットとを含む混成被膜が形成されたためと考えられる。すなわち、混成被膜が、正極とセパレータとの密着性を大幅に高めたため、セパレータのシャットダウン時にセパレータの収縮が抑制され、負極と正極との接触（短絡）が防止され、安全性が向上したものと考えられる。

## 【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

本発明は、正極活物質としてニッケル含有リチウム複合酸化物を用いる非水電解質二次電池全般に適用可能であるが、特に高温での寿命特性に優れた非水電解質二次電池を提供する場合に有用である。本発明の非水電解質二次電池は、例えば小型携帯機器用電源として有用である。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 7 0 】

【 図 1 】 円筒型非水電解質二次電池の概略縦断面図である。

## 【 符号の説明 】

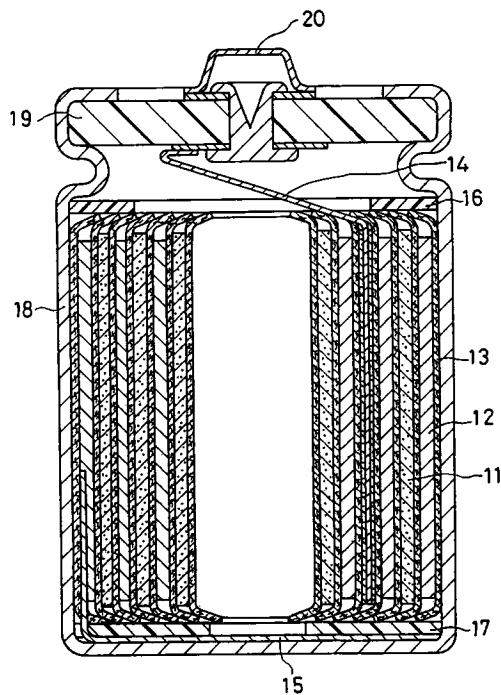
## 【 0 0 7 1 】

- |     |       |  |
|-----|-------|--|
| 1 1 | 正極    |  |
| 1 2 | 負極    |  |
| 1 3 | セパレータ |  |
| 1 4 | 正極リード |  |
| 1 5 | 負極リード |  |
| 1 6 | 上部絶縁板 |  |
| 1 7 | 下部絶縁板 |  |
| 1 8 | 電池ケース |  |
| 1 9 | 封口板   |  |
| 2 0 | 正極端子  |  |

10

20

## 【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 芳澤 浩司  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2001-185213(JP,A)  
特開2001-256996(JP,A)  
特開2004-103573(JP,A)  
特開2003-163032(JP,A)  
特開2003-203673(JP,A)  
特開2000-156243(JP,A)  
特開2000-223150(JP,A)  
特開平11-329490(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052  
H01M 10/0567  
H01M 4/505  
H01M 4/525  
H01M 10/0569