

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6399388号
(P6399388)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

| | |
|--------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| HO 1 M 10/052 (2010.01) | HO 1 M 10/052 |
| HO 1 M 10/0569 (2010.01) | HO 1 M 10/0569 |
| HO 1 M 4/505 (2010.01) | HO 1 M 4/505 |
| HO 1 M 4/525 (2010.01) | HO 1 M 4/525 |
| HO 1 M 4/36 (2006.01) | HO 1 M 4/36 |

E 請求項の数 6 (全 12 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-154631 (P2014-154631) | (73) 特許権者 | 314012076 |
| (22) 出願日 | 平成26年7月30日 (2014.7.30) | | パナソニックIPマネジメント株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2015-128044 (P2015-128044A) | | 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 |
| (43) 公開日 | 平成27年7月9日 (2015.7.9) | (74) 代理人 | 110001210 |
| 審査請求日 | 平成29年6月13日 (2017.6.13) | | 特許業務法人YKI国際特許事務所 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2013-245608 (P2013-245608) | (72) 発明者 | 木下 昌洋 |
| (32) 優先日 | 平成25年11月28日 (2013.11.28) | | 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (72) 発明者 | 川田 浩史 |
| | | | 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 |
| | | 審査官 | 近藤 政克 |

最終頁に続く

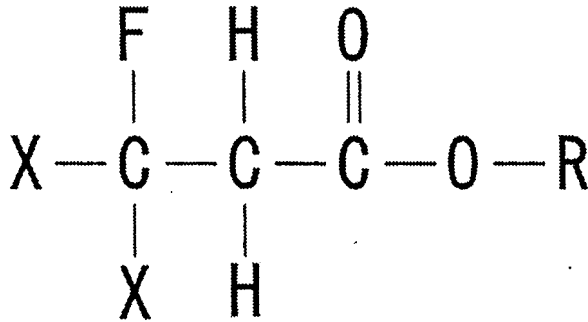
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体(MはNi、Co、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及びBiから選択される少なくとも1つ)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である第1正極活物質と、少なくともNiを有し、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上であり、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物である第2正極活物質と、を含む正極と、環状炭酸エステルと、構造式1で表されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルを含む非水電解質と、を含む

[構造式1]



10

(R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 X は F、 H、 炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 当該アルキル基の H の少なくとも一部を F に置換したもの、 又はこれらの組み合わせである) を備え、

前記環状炭酸エステルは、非フッ素系炭酸エステル及び/または分子内に 1 つのみのフッ素原子を有するフッ素化環状炭酸エステルからなる、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記第 1 正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1+a}(\text{Mn}_b\text{M}_{1-b})_{1-a}\text{O}_{2+c}$ { $0.1 \leq a < 0.33$, $0.5 \leq b < 1.0$, $-0.1 \leq c < 0.1$ } で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、

20

前記第 2 正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1+p}(\text{Ni}_q\text{M}^*_{1-q})_{1-p}\text{O}_{2+r}$ { $0 \leq p < 0.1$, $0.5 \leq q < 1.0$, $-0.1 \leq r < 0.1$, M^* は Co、Mn、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及び Bi から選択される少なくとも 1 つ } で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記第 1 正極活物質の含有量が、正極活物質の総重量に対して 40 重量% ~ 90 重量% であり、前記第 2 正極活物質の含有量が、前記正極活物質の総重量に対して 10 重量% ~ 60 重量% である、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量が、前記非水電解質の非水溶媒の総体積に対して 30 体積% 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 5】

前記フッ素化鎖状カルボン酸エステルが、フッ素化プロピオン酸メチルである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

充電終止電圧が、4.4 V ~ 5.0 V である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 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】

40

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

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リッチ型の遷移金属酸化物は、Li 層以外の遷移金属層にも Li が含有され充放電に参与する Li が多いことから、高容量正極材料として注目されている (例えば、特許文献 1 参照)。また、高電圧用の電解質溶媒として、フッ素化プロピオン酸メチル等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルを用いることが提案されている (例えば、特許文献 2 参照)。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許公報6,677,082号

【特許文献2】特開2012-104335号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、従来の非水電解質二次電池は、エネルギー密度が低く、耐久性が十分でなかった。

【課題を解決するための手段】

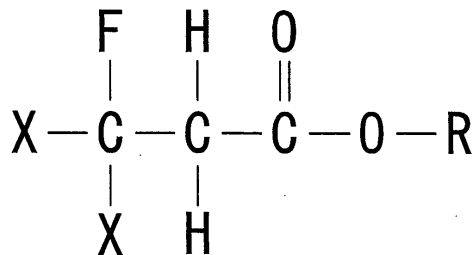
10

【0005】

本開示に係る非水電解質二次電池は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ 固溶体（MはNi、Co、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及びBiから選択される少なくとも1つ）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である第1正極活物質と、少なくともNiを有し、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上であり、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物である第2正極活物質とを含む正極と、構造式1で表されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルを含む非水電解質と、を備えることを特徴とする。

[構造式1]

20



（Rは炭素数1～4のアルキル基、XはF、H、炭素数1～4のアルキル基、当該アルキル基のHの少なくとも一部をFに置換したものの、又はこれらの組み合わせである）

【発明の効果】

30

【0006】

本開示によれば、エネルギー密度が高く、耐久性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、本開示の実施形態の一例である非水電解質二次電池における金属溶出量（高温充電時の保存特性）を示す図である。

【図2】図2は、本開示の実施形態の一例である非水電解質二次電池におけるサイクル特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0008】

（本開示の基礎となった知見）

ところで、電解質としてフッ素化プロピオン酸メチル等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルを用いる場合、正極表面でフッ素化鎖状カルボン酸エステルが酸化分解してフッ酸（HF）が発生する。このHFは、正極活物質を構成する金属を溶出させるため、サイクル特性及び保存特性を悪化させる原因となる。かかる不具合は、電池電圧が高い場合に、またMnを多く含むリチウムリッチ型の正極活物質を用いた場合により顕著に現れる。

【0009】

本発明者らは、フッ素化鎖状カルボン酸エステルを用いた場合に問題となる金属溶出を抑制して、エネルギー密度が高く耐久性に優れた非水電解質二次電池を開発すべく鋭意検

50

討した。その結果、正極活物質として、Mnを多く含むリチウムリッチ型の正極活物質（第1正極活物質）と、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上とした正極活物質（第2正極活物質）を共存させることで、金属溶出量を大幅に抑制できることを見出した。このような特異的な効果が得られる理由、さらにはHFによる電池劣化のメカニズムは未だ明らかではないが、本発明者らは、以下の通りであると考えている。

正極表面でフッ素化鎖状カルボン酸エステルが酸化分解するとHFが発生する。HFは、正極活物質中の金属、特にMnを還元する。これにより、金属溶出量が増えて電池の劣化が促進する。一方、第2正極活物質に含まれるNiは、HFを効率良くトラップすることができる。そのため、遷移金属元素に対するNiの割合を50%以上とした第2正極活物質を第1正極活物質と混合することにより当該還元反応を抑制できる。その結果、金属溶出量を大幅に抑制できる。本知見は、従来予期できない特異的なものである。

上記知見に基づき、本発明者らは、以下に説明する各態様の発明を想到するに至った。

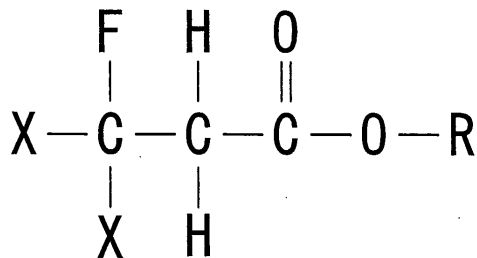
【0010】

本開示の第1態様にかかる非水電解質二次電池は、例えば、

$\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ 固溶体（MはNi、Co、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及びBiから選択される少なくとも1つ）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である第1正極活物質と、少なくともNiを有し、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上であり、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物である第2正極活物質と、を含む正極と、

構造式1で表されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルを含む非水電解質と、

[構造式1]



（Rは炭素数1～4のアルキル基、XはF、H、炭素数1～4のアルキル基、当該アルキル基のHの少なくとも一部をFに置換したものの、又はこれらの組み合わせである）

を備えた、ものである。

第1態様によれば、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上とした第2正極活物質を含む。第2正極活物質は、正極活物質として機能するだけでなく、フッ素系溶媒の分解により発生するHFを効率良くトラップして、正極からの金属溶出を抑制し、サイクル特性を改善する役割を果たす。これにより、エネルギー密度が高く、耐久性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【0011】

第2態様において、例えば、第1態様にかかる非水電解質二次電池の前記第1正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1+a}(\text{Mn}_b\text{M}_{1-b})_{1-a}\text{O}_{2+c}\{0.1 \leq a \leq 0.33, 0.5 \leq b \leq 1.0, -0.1 \leq c \leq 0.1\}$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であってもよい。第1態様にかかる非水電解質二次電池の前記第2正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1+p}(\text{Ni}_q\text{M}_{1-q})_{1-p}\text{O}_{2+r}\{0 \leq p < 0.1, 0.5 \leq q \leq 1.0, -0.1 \leq r \leq 0.1, \text{M}^*$ はCo、Mn、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及びBiから選択される少なくとも1つ}で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であってもよい。

【0012】

第3態様において、例えば、第1態様又は第2態様にかかる非水電解質二次電池の前記第1正極活物質の含有量が、正極活物質の総重量に対して40重量%～90重量%であっ

10

20

30

40

50

てもよい。第1態様又は第2態様にかかる非水電解質二次電池の前記第2正極活物質の含有量が、前記正極活物質の総重量に対して10重量%~60重量%であってもよい。

第3態様によれば、高容量化と高耐久性とを両立することが可能になる。

【0013】

第4態様において、例えば、第1態様~第3態様のいずれか1つにかかる非水電解質二次電池の前記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量が、前記非水電解質の非水溶媒の総体積に対して30体積%以上であってもよい。

フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、例えばフッ素化環状エステル等の他のフッ素系溶媒と比べて粘度が低く、また非フッ素系溶媒と比べて分解され難い。第4態様によれば、フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量が、非水電解質の非水溶媒の総体積に対して30体積%以上であることから、高い電池電圧を実現することができる。

10

【0014】

第5態様において、例えば、第1態様~第4態様のいずれか1つにかかる非水電解質二次電池の前記フッ素化鎖状カルボン酸エステルが、フッ素化プロピオン酸メチルであってもよい。

【0015】

第6態様において、例えば、第1態様~第5態様のいずれか1つにかかる非水電解質二次電池は、充電終止電圧が、4.4V~5.0Vであってもよい。

【0016】

以下、本開示に係る実施の形態について詳細に説明する。

20

本開示の実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。また、正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して巻回される電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造を有する。

【0017】

充電終止電圧は、特に限定されないが、好ましくは4.4V以上であり、より好ましくは4.5V以上であり、特に好ましくは4.55V~5.0Vである。本開示の非水電解質二次電池は、充電終止電圧が4.4V以上の高電圧用途において特に好適である。

【0018】

〔正極〕

30

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電剤及び結着剤を含むことが好適である。

【0019】

正極活物質としては、少なくとも2種類の活物質(第1正極活物質及び第2正極活物質)が含まれる。第1正極活物質は、 $Li_2MnO_3-LiMO_2$ 固溶体(MはNi、Co、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及びBiから選択される少なくとも1つ)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である。第2正極活物質は、少なくともNiを有し、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上であり、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物である。

40

【0020】

第1正極活物質は、Li層以外の遷移金属層にもLiが含有されたりチウムリッチ型のリチウム含有遷移金属酸化物である。当該酸化物の粉末X線回折パターンには、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 付近に超格子構造に由来するピークが観測される。具体的には、放電状態又は未反応状態において、一般式： $Li_{1+a}(Mn_bM_{1-b})_{1-a}O_{2+c}\{0.1 \leq a \leq 0.33, 0.5 \leq b \leq 1.0, -0.1 \leq c \leq 0.1\}$ 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。

【0021】

好適な第1正極活物質は、MとしてNi及びCoを含有する $Li_2MnO_3-LiMO_2$

50

固溶体であって、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.13}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 等が例示できる。第1正極活物質において、 $0.1 < a < 0.33$ とすることにより、構造安定性が向上し安定した充放電特性を実現することができると考えられる。また、 $0.5 < b < 1.0$ とすることにより、高容量化を実現することができる。

【0022】

第2正極活物質は、正極活物質として機能するだけでなく、フッ素系溶媒の分解により発生するHFを効率良くトラップして、正極からの金属溶出を抑制し、サイクル特性を改善する役割を果たす。正確には、第1正極活物質と第2正極活物質とが共存する場合のみ、特異的に金属溶出が抑制され、サイクル特性が改善される。このような特異的な効果が得られる理由、さらにはHFによる電池劣化のメカニズムは未だ明らかではないが、本発明者らは、第1正極活物質中のMnがHFにより特に還元され易く、これが原因で金属溶出量が増えて電池の劣化を促進すると考えている。そして、遷移金属元素に対するNiの割合を50%以上とした第2正極活物質を第1正極活物質と混合することにより当該還元反応を抑制できると考えて検討した結果、上記作用効果を見出したのである。

10

【0023】

第2正極活物質は、上記のように、Liを除く金属元素のモル総量に対するNiの割合が50モル%以上である層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物である。具体的には、放電状態又は未反応状態において、一般式： $\text{Li}_{1+p}(\text{Ni}_q\text{M}^{1-q})_{1-p}\text{O}_{2+r}$ { $0 < p < 0.1$, $0.5 < q < 1.0$, $-0.1 < r < 0.1$, M^+ はCo、Mn、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、及びBiから選択される少なくとも1つ } 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。

20

【0024】

好適な第2正極活物質は、遷移金属としてNiの他にCo及びMnを含有するリチウム含有遷移金属酸化物であって、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等が例示できる。第2正極活物質において、 $0.5 < q < 1.0$ とすることは、上記のようにHFによる電池劣化の抑制を可能とし、また高容量化の観点からも好ましい。なお、第2正極活物質は、第1正極活物質と同様の方法により合成できる。

【0025】

第1正極活物質の含有量は、正極活物質の総重量に対して40重量%~90重量%であることが好ましく、50重量%~80重量%であることがより好ましい。第2正極活物質の含有量は、正極活物質の総重量に対して10重量%~60重量%であることが好ましく、20重量%~50重量%であることがより好ましい。両者の含有率を当該範囲内とすることにより、高容量化と高耐久性とを両立することが可能になる。正極活物質は、例えば、第1正極活物質と第2正極活物質とを1:1の重量比で混合したものである。

30

【0026】

正極活物質は、本開示の目的を損なわない範囲で他の金属酸化物等を混合物又は固溶体の形で含んでいてもよい。また、正極活物質の表面は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)等の金属酸化物、フッ化アルミニウム(AlF_3)等の金属フッ素化物、リン酸化合物、ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

40

【0027】

上記導電剤は、正極活物質層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

上記結着剤は、正極活物質及び導電剤間の良好な接触状態を維持し、かつ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着剤としては、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)、又はこれらの変性体等が例示できる。結着剤は、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレンオキシド(PEO)等の増粘剤と併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2

50

種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

〔負極〕

負極は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、銅などの負極の電位範囲で安定な金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様に P T F E 等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエン共重合体 (S B R) 又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、C M C 等の増粘剤と併用されてもよい。

10

【0030】

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素並びに珪素、及びこれらの合金並びに混合物等を用いることができる。

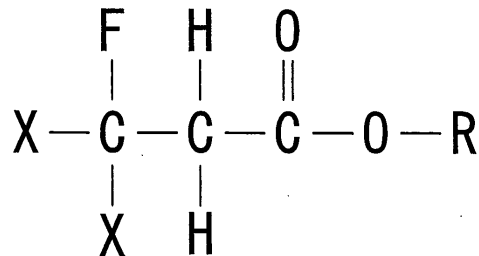
【0031】

〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒は、少なくとも構造式 1 で表されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルを含有する。なお、非水電解質は、液体電解質 (非水電解液) に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

20

[構造式 1]



30

ここで、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、X は F、H、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、当該アルキル基の H の少なくとも一部を F に置換したものの、又はこれらの組み合わせである。

【0032】

上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、例えばフッ素化環状エステル等の他のフッ素系溶媒と比べて粘度が低く、また非フッ素系溶媒と比べて分解され難いことから、特に電池電圧が高い場合に好適な溶媒である。但し、カルボキシル基に隣接する炭素原子は正電荷を帯び、当該炭素原子に結合した水素がプロトンとして脱離し易くなる。このため、上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは他のフッ素系溶媒と比べて H F を発生させ易いが、上記のように、第 2 正極活物質が H F トラップ剤として機能し金属溶出を抑制する。

40

【0033】

上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの具体例としては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル等の水素の一部をフッ素で置換したものが挙げられる。これらのうち、フッ素化プロピオン酸メチル (F M P)、フッ素化プロピオン酸エチルが好ましく、中でも 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオン酸メチルが好ましい。フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1 種類で使用してもよく、また 2 種類以上組み合わせ使用してもよい。

50

【 0 0 3 4 】

非水溶媒としては、上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルのみを用いてもよいが、これ以外のフッ素系溶剤、例えばフッ素化環状炭酸エステル又はフッ素化鎖状炭酸エステルを併用することが好適であり、フッ素化環状炭酸エステルを併用することが特に好適である。但し、フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、他のフッ素系溶媒よりも多いことが好ましく、全ての溶媒成分の中で最も多いことがより好ましい。具体的には、非水溶媒の総体積に対して30体積%以上が好ましく、35体積%～90体積%がより好ましく、40体積%～85体積%が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

上記フッ素化環状炭酸エステルには、フルオロエチレンカーボネート又はその誘導体を用いることが好ましい。フルオロエチレンカーボネートとしては、4-フルオロエチレンカーボネートが挙げられる。

10

【 0 0 3 6 】

上記フッ素化鎖状炭酸エステルとしては、低級鎖状炭酸エステル、例えば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、又はメチルイソプロピルカーボネート等の水素の一部をフッ素で置換したものが好適である。

【 0 0 3 7 】

非水溶媒は、コスト削減等の観点から非フッ素系溶媒を併用することも可能である。但し、上記フッ素系溶媒以外の溶媒の含有量は、非水溶媒の総体積に対して50体積%未満とすることが好ましく、40体積%未満がより好ましく、30体積%未満が特に好ましい。非フッ素系溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、カルボン酸エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの混合溶媒等が例示できる。

20

【 0 0 3 8 】

上記環状カーボネート類の例としては、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等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

上記鎖状カーボネート類の例としては、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、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等が挙げられる。

30

【 0 0 4 0 】

上記カルボン酸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 -ブチロラクトン等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

上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、1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

40

【 0 0 4 2 】

上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等が挙げられる。

50

【0043】

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

【0044】

上記電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩には、従来の非水電解質二次電池において支持塩として一般に使用されているものを用いることができる。具体例としては、 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、1種類で使用してもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。

10

【0045】

〔セパレータ〕

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、セルロース、又はポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂が好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。

20

【実施例】

【0046】

以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】

<実施例1>

〔正極の作製〕

【0048】

正極活物質が9.2質量%、アセチレンブラックが5質量%、ポリフッ化ビニリデンが3質量%となるように混合し、当該混合物をN-メチル-2-ピロリドンと共に混練してスラリー化した。その後、正極集電体であるアルミニウム箔集電体上に当該スラリーを塗布し、乾燥後圧延して正極を作製した。

30

正極活物質には、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (以下、「第1正極活物質」とする)と、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (以下、「第2正極活物質」とする)を重量比で1:1となるように混合したものをを用いた。

(第1正極活物質の合成)

硫酸マンガン(MnSO_4)、硫酸ニッケル(NiSO_4)、硫酸コバルト(CoSO_4)を水溶液中で混合し、共沈させることで前駆体物質である($\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$)(OH)₂を得た。その後、この前駆体物質と水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)を混合し、この混合物を850℃で12時間焼成することによって第1正極活物質を得た。

40

(第2正極物質の合成)

硝酸リチウム(LiNO_3)、酸化ニッケル(IV)(NiO_2)、酸化コバルト(II, III)(Co_3O_4)及び、酸化マンガン(III)(Mn_2O_3)を混合し、その後、この混合物を焼成温度700℃で10時間焼成することによって第2正極活物質を得た。

【0049】

〔負極の作製〕

黒鉛が9.8質量%、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩が1質量%、スチレン-ブタジエン共重合体が1質量%となるように混合し、当該混合物を水と共に混練してスラリー化した。その後、負極集電体である銅箔集電体上に当該スラリーを塗布し、乾燥後圧延して負極を作製した。

50

【0050】

[非水電解質の作製]

4 - フルオロエチレンカーボネートと、3, 3, 3 - トリフルオロプロピオン酸メチルとを体積比で1 : 3となるように調整し、この溶媒にLiPF₆を1.0 mol/lとなるように加えて非水電解質を作製した。

【0051】

[電池の作製]

作製した正極(30 × 40 mm)及び負極(32 × 42 mm)に、それぞれリード端子を取り付けた。次に、正極及び負極がセパレータを介して対向するように電極体を作製し、当該電極体を非水電解質と共にアルミニウムのラミネート外装体に封入した。こうして、設計容量が50 mAhの電池A1を作製した。作製した電池A1を0.5 It(25 mA)で、電圧が4.6 Vになるまで定電流充電を行った。次に、電圧4.6 Vの定電圧で電流が0.05 It(2.5 mA)になるまで電池A1を充電した後、20分間放置した。その後、0.5 It(25 mA)で、電圧が2.5 Vになるまで定電流放電を行った。この充放電試験を5サイクル行い、電池A1を安定化させた。

10

【0052】

<比較例1>

正極活物質として上記第1正極活物質のみを用いた以外は、実施例1と同様にして電池X1を作製した。

【0053】

<比較例2>

正極活物質として上記第2正極活物質のみを用いた以外は、実施例1と同様にして電池X2を作製した。

20

【0054】

[充電保存後の金属溶出量の評価]

実施例及び比較例の各電池について、0.5 It(25 mA)で、電圧が4.6 Vになるまで定電流充電を行った後、電圧4.6 Vの定電圧で電流が0.05 It(2.5 mA)になるまで充電した。その後、85 °Cの恒温槽内において、電池を10日間保存した。その後、電池を解体して、負極(32 × 42 mm)を回収し、酸を加えて加熱した後、酸不溶分を濾別し、溶液中に含まれる遷移金属(Co、Ni、Mn)をICPにより定量分析した。得られたCo、Ni、Mn量を合算して、正極活物質の重量で除した値を正極活物質から溶出した金属溶出量とした。なお、充電電圧を2.0 Vとした場合の金属溶出量についても同様にして評価した。評価結果を図1に示す。

30

【0055】

[サイクル特性の評価]

実施例及び比較例の各電池について、0.5 It(25 mA)で、電池電圧が4.6 Vに達するまで定電流充電を行い、その後4.6 Vの定電圧で電流が0.05 It(2.5 mA)になるまで定電圧充電した後20分間放置し、0.5 It(25 mA)の定電流で、電池電圧が2.0 Vに達するまで放電することにより、電池の充放電容量(mAh)を測定した。その後、上記充放電を繰り返し行い、各サイクル後の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した値に100をかけて、容量維持率を評価した。評価結果を図2に示す。

40

【0056】

図1に示すように、実施例の電池A1は、比較例の電池X1, X2と比較して、高温充電保存後の金属溶出量が大幅に少なかった。特に、充電電圧が高い場合において、その差は顕著であった。また、図2に示すように、実施例の電池A1は、比較例の電池X1, X2と比較して、良好なサイクル特性を有していた。

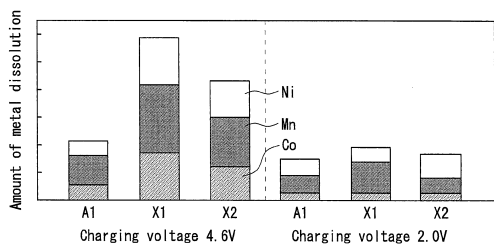
【0057】

つまり、フッ素化鎖状カルボン酸エステルを非水溶媒とする二次電池において、第1正極活物質、第2正極活物質をそれぞれ単独で用いた場合には、金属溶出量が多く、良好なサイクル特性を得ることはできないが、第1正極活物質と第2正極活物質との相乗効果に

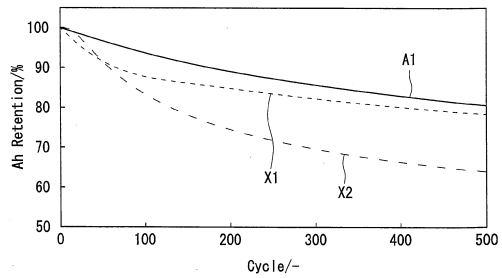
50

よって、特異的に金属溶出量が減少しサイクル特性が改善する。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-104335(JP,A)
特開2011-171012(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0228718(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052
H01M 4/36
H01M 4/505
H01M 4/525
H01M 10/0569