

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6269475号
(P6269475)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/36 Z
請求項の数 14 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-502090 (P2014-502090)	(73) 特許権者	000004237
(86) (22) 出願日	平成25年2月4日(2013.2.4)		日本電気株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/052484		東京都港区芝五丁目7番1号
(87) 国際公開番号	W02013/129033	(74) 代理人	100106297
(87) 国際公開日	平成25年9月6日(2013.9.6)		弁理士 伊藤 克博
審査請求日	平成28年1月12日(2016.1.12)	(74) 代理人	100129610
(31) 優先権主張番号	特願2012-47364 (P2012-47364)		弁理士 小野 暁子
(32) 優先日	平成24年3月2日(2012.3.2)	(72) 発明者	川崎 大輔
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		(72) 発明者	松本 和明
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		審査官	赤樫 祐樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液と、前記電極素子および前記電解液を内包する外装体とを有し、

前記負極は、リチウムと合金可能な金属(a)、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(b)、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料(c)を含む負極活物質が、負極結着剤によって負極集電体と結着されてなり、

前記電解液が、65vol%以上のリン酸エステル化合物と、0vol%超、20vol%未満のフッ素化カーボネート化合物を含む溶媒に、リチウム塩を溶解してなることを特徴とする二次電池。

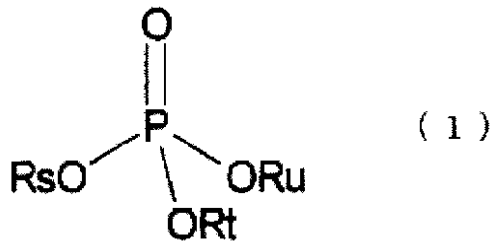
【請求項2】

前記電解液の溶媒が、70~99vol%のリン酸エステル化合物と、1~15vol%のフッ素化カーボネート化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記リン酸エステル化合物が、下記式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【化 1】



[式 (1) 中、R_s、R_tおよびR_uは、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基またはシリル基であるか、または、R_s、R_tおよびR_uは、いずれか2つ、または全てが結合して環状構造を形成している。]

10

【請求項 4】

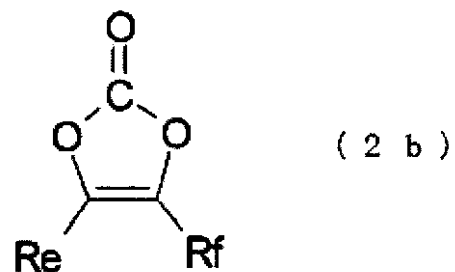
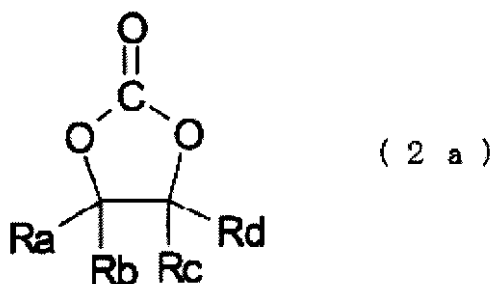
前記式 (1) 中のR_s、R_tおよびR_uがいずれも炭素数10以下のアルキル基であることを特徴とする請求項3に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記フッ素化カーボネート化合物が、下記式 (2 a) または (2 b) で表される化合物、または下記式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の二次電池。

20

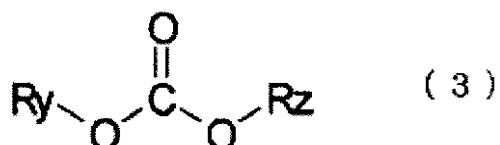
【化 2】



[式 (2 a) 及び式 (2 b) 中、R_a、R_b、R_c、R_d、R_eおよびR_fは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基またはシリル基である。ただし、R_a、R_b、R_cおよびR_dのうち少なくとも1つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルコキシ基またはフッ素化シクロアルキル基であり、R_eおよびR_fのうち少なくとも1つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルコキシ基またはフッ素化シクロアルキル基である。]

30

【化 3】



[式 (3) 中、R_yおよびR_zは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基またはシリル基である。ただし、R_yおよびR_zのうち少なくとも1つがフッ素原子、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルコキシ基またはフッ素化シクロアルキル基である。]

40

50

【請求項 6】

前記フッ素化カーボネート化合物が、フルオロエチレンカーボネート、またはジフルオロエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項 5 に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記金属 (a) の全部または一部が、前記金属酸化物 (b) 中に分散していることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 8】

前記金属酸化物 (b) の全部または一部が、アモルファス構造を有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 9】

前記炭素材料 (c) の全部または一部が、前記アモルファス構造を有する金属酸化物 (b) 中に前記金属 (a) が分散している粒子の表面付近に局在化していることを特徴とする請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記金属 (a) がシリコンであり、前記酸化物 (b) が酸化シリコンであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 11】

前記負極結着剤が、ポリイミド、ポリアミドイミド、または、ポリイミドとポリアミドイミドの混合物からなることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 12】

前記電極素子が、平面的な積層構造を有していることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 13】

前記外装体が、アルミニウムラミネートフィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の二次電池の製造方法であって、負極活物質を、水素化リチウムおよび/または水素化リチウムアルミニウムと混合した後、温度 200 以上 800 以下で加熱処理する工程を有することを特徴とする、二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池、特にリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、高エネルギー密度の二次電池が求められている。高エネルギー密度の二次電池を得る手段として、容量の大きな負極材料を用いる方法や、安定性に優れた非水電解液を使用する方法などが挙げられる。

【0003】

特許文献 1 には、負極活物質として、リチウムを含有するケイ素の酸化物またはケイ酸塩を用いた二次電池が開示されている。特許文献 2 には、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料粒子、リチウムと合金可能な金属粒子、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る酸化物粒子を含む活物質層を備えた二次電池用負極が開示されている。特許文献 3 には、ケイ素の微結晶がケイ素化合物に分散した構造を有する粒子の表面を炭素でコーティングした二次電池用負極材料が開示されている。さらに、特許文献 4 には、炭素で被覆されたケイ素 - ケイ素酸化物系複合体にリチウムをドーピングする技術が開示されている。

10

20

30

40

50

【0004】

特許文献5および特許文献6には、負極活物質がケイ素を含む場合に、負極用結着剤として加熱により脱水縮合反応を生じる熱硬化性樹脂や、ポリイミドを用いることが開示されている。

【0005】

特許文献7には、トリアルキルホスフェート、具体的にはトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等を含む非水電解液が提案されている。特許文献8には、負極が、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料と、リチウムと合金可能な金属と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物とを含む負極活物質が負極用結着剤によって負極集電体と結着されてなるものであり、電解液が、10～80vol%の濃度で二酸化炭素を発生しにくい液媒体、例えばリン酸エステル化合物やフッ素化リン酸エステル化合物を含むことを特徴とする二次電池が開示されている。

10

【0006】

また、特許文献9には、リン酸エステル化合物とハロゲン含有環状炭酸エステルとを含む二次電池用の非水電解液が開示されており、ハロゲン含有環状炭酸エステルとリン酸エステルとの比率は、体積比で、好ましくは10:1～1:2の範囲(すなわち、ハロゲン含有環状炭酸エステルが約90.9～33.3vol%、リン酸エステルが約9.1～66.7vol%)であることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】特開平6-325765号公報

【特許文献2】特開2003-123740号公報

【特許文献3】特開2004-47404号公報

【特許文献4】特開2011-222151号公報

【特許文献5】特開2004-22433号公報

【特許文献6】特開2008-153117号公報

【特許文献7】特開平11-317232号公報

【特許文献8】特開2011-96638号公報

【特許文献9】特開平10-154528号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1に記載されたケイ素の酸化物を負極活物質に利用した二次電池を45以上で充放電させると、充放電サイクルに伴う容量低下が著しく大きいという問題点があった。

【0009】

特許文献2に記載された二次電池用負極は、3種の成分の充放電電位の違いにより、リチウムを吸蔵、放出する際、負極全体としての体積変化を緩和させる効果がある。特許文献3に記載された二次電池用負極材料も、負極全体としての体積変化を緩和させる効果がある。また、特許文献4に記載された二次電池用負極材料は、二次電池のエネルギー密度を向上させることが出来る。しかしながら、特許文献2～4では、リチウムイオン二次電池を形成する上で不可欠な結着剤、電解液、電極素子構造、および外装体について、十分に検討されていない点が見られた。

40

【0010】

特許文献5および特許文献6では、負極活物質の状態に関する検討が不十分であることに加え、リチウムイオン二次電池を形成する上で不可欠な電解液、電極素子構造、および外装体について、十分に検討されていない点が見られた。

【0011】

特許文献7では、リチウムイオン二次電池を形成する上で不可欠な結着剤、電極素子構

50

造、外装体、および負極の材質・状態について、十分に検討されていない点が多く見られた。

【0012】

特許文献8では、電解液の溶媒としてリン酸エステル化合物が記載されているが、その共溶媒や、電解液添加剤について、十分に検討されていない点が見られた。

【0013】

また、特許文献9では、リチウムイオン二次電池を形成する上で不可欠な結着剤、電極素子構造、外装体、および負極の材質・状態について、十分に検討されていない点が見られた。

【0014】

特に、シリコンやシリコン酸化物を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、高容量であるが、初回の充電時に不可逆となる容量成分が多く、また、高温環境下で充放電させると二次電池が膨れ、容量維持率が低下する等のサイクル特性の低下が問題となる場合がある。

【0015】

また一方で、リチウムイオン二次電池は、衝撃を受けると、セルの温度が急激に上昇することがある。一般に、セルの温度が上昇すると、電解液の粘度が下がってイオン伝導度が上がる。そのため、一部の電池特性向上の観点では、セルの温度が上昇することは望ましい。しかしながら、セルの温度が上がりすぎると、活物質の劣化や、電解液が蒸発して液枯れが起きる。また、衝撃により急激な温度上昇があると、デバイスに二次電池を組み込んだ場合に、IC回路や周辺機器に悪影響を与える懸念もあり、温度制御装置などの機構を備え付ける必要が生じる。

【0016】

そこで、本発明は、上述した課題を解決し、高エネルギー密度で、かつ高温サイクル特性が良好であり、さらには衝撃を受けても温度上昇が少ない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】

【0017】

本発明は、正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液と、前記電極素子および前記電解液を内包する外装体とを有し、前記負極は、リチウムと合金可能な金属(a)、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(b)、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料(c)を含む負極活物質が、負極結着剤によって負極集電体と結着されてなり、前記電解液が、65vol%以上のリン酸エステル化合物と、0vol%超、20vol%未満のフッ素化カーボネート化合物を含む溶媒に、リチウム塩を溶解してなることを特徴とする二次電池に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高エネルギー密度で、かつ高温サイクル特性が良好であり、さらには衝撃を受けても温度上昇が少ない二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0021】

本発明の二次電池は、正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液とが外装体に内包されている。負極は、リチウムと合金可能な金属(a)、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(b)、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料(c)

10

20

30

40

50

を含む負極活物質が、負極結着剤によって負極集電体と結着されてなる。電解液は、65 vol%以上のリン酸エステル化合物と、0 vol%超、20 vol%未満のフッ素化カーボネート化合物を含む溶媒に、リチウム塩を溶解してなる。

【0022】

本発明の二次電池の形状は特に限定されず、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型および積層ラミネート型のいずれでもよいが、積層ラミネート型が好ましい。

【0023】

図1に、積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図を示す。この電極素子は、複数の正極cおよび複数の負極aが、セパレータbを挟みつつ交互に積み重ねられて形成されている。各正極cが有する正極集電体eは、正極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所に正極端子fが溶接されている。各負極aが有する負極集電体dは、負極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所に負極端子gが溶接されている。

10

【0024】

このような平面的な積層構造を有する電極素子は、Rの小さい部分（同心円型捲回構造の巻き芯に近い領域、あるいは、扁平型捲回構造の端部に当たる折り返し領域）がないため、捲回構造を持つ電極素子に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する悪影響を受けにくいという利点がある。すなわち、体積膨張を起こしやすい活物質を用いた電極素子として特に有効である。捲回構造を持つ電極素子では、電極が湾曲しているため、体積変化が生じた場合にその構造が歪みやすい。特に、ケイ素酸化物のように充放電に伴う体積変化が大きい負極活物質を用いた場合、捲回構造を持つ電極素子を用いた二次電池では、充放電に伴う容量低下が大きいと考えられる。

20

【0025】

一方で、平面的な積層構造を有する電極素子には、電極間にガスが発生した際に、その発生したガスが電極間に滞留しやすいという問題点がある。これは、捲回構造を持つ電極素子の場合には、電極に張力が働いているため電極間の間隔が広がりにくいのに対して、積層構造を持つ電極素子の場合には、電極間の間隔が広がりやすいためである。外装体がラミネートフィルムであった場合、この問題は特に顕著になる。

30

【0026】

また、例えば特許文献4（特開2011-222151号公報）に記載されている、いわゆるリチウムドーブプロセスにより、粉末の状態であらかじめケイ素系負極活物質にリチウムをドーブさせる技術はエネルギー密度の向上のために有効である。しかしながら、本発明者らの検討の結果、(1)リチウムとの反応物による負極表面の活性点が増える、(2)電池内の水分との反応性が上がる、(3)負極の不可逆容量が減少し、正極の充放電範囲が広がるため正極の劣化が進む、などの理由によりガスの発生量が増加し、特にラミネート型セルでは特性劣化が引き起こされやすいことが判明した。

【0027】

本発明によれば、特に、上記のリチウムドーブプロセスにより、粉末の状態であらかじめ負極活物質にリチウムをドーブした負極を用いた高エネルギー密度の積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池においても、長寿命駆動が可能となる。

40

【0028】

以下、本発明の二次電池の各構成要素について、詳細に説明する。なお、以下に示すものは一例であって、これに限定されるものではない。

【0029】

[1] 負極

負極は、負極活物質が負極用結着剤によって負極集電体を覆うように結着されてなる。そして、本発明では、リチウムと合金可能な金属(a)、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(b)、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料(c)を含む

50

負極活物質を用いる。

【0030】

金属(a)としては、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金を用いることができる。特に、金属(a)としてシリコン(Si)を含むことが好ましい。

【0031】

負極活物質中の金属(a)の含有率は、特に限定されないが、金属(a)、金属酸化物(b)および炭素材料(c)の合計に対し、5質量%以上95質量%以下であることが好ましく、10質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、20質量%以上50質量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0032】

金属酸化物(b)としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物を用いることができる。特に、金属酸化物(b)として酸化シリコンを含むことが好ましい。これは、酸化シリコンは比較的安定で、他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。

【0033】

また、金属酸化物(b)に、窒素、ホウ素およびイオウの中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1~5質量%添加することもできる。これにより、金属酸化物(b)の電気伝導性を向上させることができる場合がある。

【0034】

また、金属酸化物(b)は、金属(a)を構成する金属の酸化物であることも好ましい。

20

【0035】

負極活物質中の金属酸化物(b)の含有率は、特に限定されないが、金属(a)、金属酸化物(b)および炭素材料(c)の合計に対し、5質量%以上90質量%以下であることが好ましく、40質量%以上80質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上70質量%以下であることがさらに好ましい。

【0036】

金属酸化物(b)は、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。アモルファス構造の金属酸化物(b)は、他の負極活物質である炭素材料(c)や金属(a)の体積膨張を抑制したり、電解液の分解を抑制したりすることができる。このメカニズムは明確ではないが、金属酸化物(b)がアモルファス構造であることにより、炭素材料(c)と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推定される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。

30

【0037】

なお、金属酸化物(b)の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エクス線回折測定(一般的なXRD測定)にて確認することができる。具体的には、金属酸化物(b)がアモルファス構造を有しない場合には、金属酸化物(b)に固有のピークが観測されるが、金属酸化物(b)の全部または一部がアモルファス構造を有する場合、金属酸化物(b)に固有のピークがブロードとなって観測される。

40

【0038】

また、金属(a)は、その全部または一部が金属酸化物(b)中に分散していることが好ましい。金属(a)の少なくとも一部を金属酸化物(b)中に分散させることで、負極全体としての体積膨張をより抑制することができ、電解液の分解も抑制することができる。

【0039】

なお、金属(a)の全部または一部が金属酸化物(b)中に分散していることは、透視型電子顕微鏡観察(一般的なTEM観察)とエネルギー分散型X線分光法測定(一般的なEDX測定)を併用することで確認することができる。具体的には、金属粒子(a)を含

50

むサンプルの断面を観察し、金属酸化物 (b) 中に分散している金属粒子 (a) の酸素濃度を測定し、金属粒子 (a) を構成している金属が酸化物となっていないことを確認することで、金属 (a) が金属酸化物 (b) 中に分散していることを確認できる。

【 0 0 4 0 】

炭素材料 (c) としては、例えば、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物を用いることができる。ここで、結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる正極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

10

【 0 0 4 1 】

負極活物質中の炭素材料 (c) の含有率は、特に限定されないが、金属 (a) 、金属酸化物 (b) および炭素材料 (c) の合計に対し、2 質量 % 以上 5 0 質量 % 以下であることが好ましく、2 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 2 】

金属 (a) 、金属酸化物 (b) および炭素材料 (c) は、特に制限するものではないが、それぞれ粒子状のものを用いることができる。また、例えば、金属 (a) の平均粒子径は、金属酸化物 (b) の平均粒子径および炭素材料 (c) の平均粒子径よりも小さい構成とすることができる。このようにすれば、充放電時に伴う体積変化の大きい金属 (a) が相対的に小粒径となり、体積変化の小さい金属酸化物 (b) や炭素材料 (c) が相対的に大粒径となるため、 dendrite 生成および合金の微粉化がより効果的に抑制される。また、充放電の過程で大粒径の粒子、小粒径の粒子、大粒径の粒子の順にリチウムが吸蔵、放出されることとなり、この点からも、残留応力、残留歪みの発生が抑制される。金属 (a) の平均粒子径は、例えば 1 0 μm 以下とすることができ、5 μm 以下とすることが好ましい。

20

【 0 0 4 3 】

また、炭素材料 (c) は、その全部または一部が被覆のような状態で、金属 (a) と金属酸化物 (b) からなる粒子の表面付近に局在化していることが好ましい。炭素材料 (c) を金属 (a) と金属酸化物 (b) からなる粒子の表面付近に局在化させることで、炭素の凝集を防ぐことができ、電極全体としての観点では体積膨張の緩和や電子伝導性の均一化に効果がある。

30

【 0 0 4 4 】

負極活物質が金属 (a) と金属酸化物 (b) と炭素材料 (c) とを含み、金属酸化物 (b) の全部または一部がアモルファス構造であり、金属 (a) の全部または一部が金属酸化物 (b) 中に分散しており、炭素材料 (c) が金属 (a) と金属酸化物 (b) からなる粒子の表面付近に局在化している負極活物質は、例えば、特許文献 3 (特開 2 0 0 4 - 4 7 4 0 4 号公報) で開示されているような方法で作製することができる。すなわち、金属酸化物 (b) をメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下で CVD 処理を行うことで、金属酸化物 (b) 中の金属 (a) がナノクラスター化し、かつ表面が炭素材料 (c) で被覆された複合体を得ることができる。また、金属 (a) と金属酸化物 (b) と炭素材料 (c) とを、段階的にメカニカルミリングで混合することでも、上記負極活物質を作製することができる。

40

【 0 0 4 5 】

負極活物質は、例えば特許文献 4 (特開 2 0 1 1 - 2 2 2 1 5 1 号公報) で開示されているような手法に基づき、粉末の状態ではリチウムをドープすることができる。すなわち、負極活物質とリチウムドープ剤を混合した後、温度 2 0 0 以上 8 0 0 以下で加熱処理を行うことで、粉末の状態では負極活物質にリチウムをドープすることができる。その際のリチウムドープ剤としては、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、または水素化リチウムと水素化リチウムアルミニウムの混合物が好ましい。

【 0 0 4 6 】

50

負極用結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド - テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができるが、ポリイミド、ポリアミドイミド、またはポリイミドとポリアミドイミドの混合物を用いることが好ましい。これにより、高温サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0047】

負極中の負極用結着剤の含有率は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、5 ~ 20 質量%が好ましく、8 ~ 15 質量%が好ましい。

【0048】

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

【0049】

負極は、負極集電体上に、負極活物質と負極用結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極集電体とすることもできる。

【0050】

[2] 正極

正極は、例えば、正極活物質が正極用結着剤によって正極集電体を覆うように結着されてなる。

【0051】

正極活物質としては、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等の層状構造を有するマンガン酸リチウムまたはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； LiCoO_2 、 LiNiO_2 またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの特定の遷移金属が半数を超えないリチウム遷移金属酸化物；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの等が挙げられる。正極活物質としては、特に、 LiNiCoAlO_2 ($1 \quad 1.2, \quad + \quad + = 1, \quad 0.7, \quad 0.2$)、または LiNiCoMnO_2 ($1 \quad 1.2, \quad + \quad + = 1, \quad 0.6, \quad 0.2$) が好ましい。正極活物質は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。

【0052】

正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものを用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2 ~ 10質量部が好ましい。

【0053】

正極集電体としては、負極集電体と同様のものを用いることができる。

【0054】

正極活物質を含む正極活物質層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

【0055】

正極も、負極と同様の方法で、正極集電体上に、正極活物質と正極用結着剤を含む正極活物質層を形成することで作製することができる。

【0056】

[3] 電解液

10

20

30

40

50

本発明で用いる電解液は、65 vol%以上のリン酸エステル化合物と、0 vol%超、20 vol%未満のフッ素化カーボネート化合物を含む溶媒に、支持塩であるリチウム塩を溶解したものである。この電解液の溶媒は、70～99 vol%のリン酸エステル化合物と、1～15 vol%のフッ素化カーボネート化合物を含むことが好ましい。溶媒中のリン酸エステル化合物の含有率は、85～99 vol%がより好ましく、90～95 vol%がさらに好ましい。溶媒中のフッ素化カーボネート化合物の含有率は、1～15 vol%がより好ましく、2～5 vol%がさらに好ましい。フッ素化カーボネート化合物を混合することで、シリコンのような非炭素系負極の表面に被膜を形成し、リン酸エステル化合物系電解液の分解を抑制することができる。さらに、溶媒中のリン酸エステル化合物の含有率を65 vol%以上、溶媒中のフッ素化カーボネート化合物の含有率を20 vol%未満とすることにより、衝撃を受けても温度上昇が少ない二次電池を得ることができる。衝撃による温度上昇が少ない二次電池を用いることで、二次電池を組み込んだデバイスに温度制御装置等の余分な機構を備え付ける必要がなくなる。

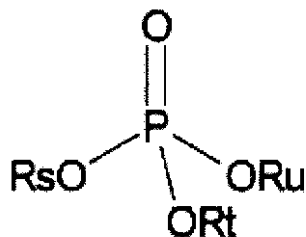
10

【0057】

リン酸エステル化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0058】

【化1】



(1)

20

式(1)中、Rs、RtおよびRuは、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基またはシリル基であるか、または、Rs、RtおよびRuは、いずれか2つ、または全てが結合して環状構造を形成している。

【0059】

アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基およびハロゲン化シクロアルキル基の炭素数は10以下が好ましい。ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化シクロアルキル基が有するハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

30

【0060】

式(1)において、Rs、RtおよびRuは、いずれも炭素数10以下のアルキル基であることが好ましい。

【0061】

リン酸エステル化合物の具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリペンチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリヘプチル、リン酸トリオクチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルメチル(DMMP)、リン酸ジエチルメチル等のアルキルリン酸エステル化合物；リン酸トリフェニル等のアリールリン酸エステル化合物；リン酸メチルエチレン、リン酸エチルエチレン(EEP)、リン酸エチルブチレン等の環状構造を有するリン酸エステル化合物；トリス(トリフルオロメチル)ホスフェート、トリス(ペンタフルオロエチル)ホスフェート、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェート、トリス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)ホスフェート、トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)ホスフェート、トリス(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)ホスフェート等のハロゲン化アルキルリン酸エステル化合物が挙げられる。中でも、リン酸エステル化合物としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル

40

50

、リン酸トリペンチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリヘプチル、リン酸トリオクチル等のトリアルキルリン酸エステル化合物を用いることが好ましい。

【0062】

リン酸エステル化合物は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0063】

なお、リン酸エステル化合物が多くのフッ素原子を有していると、支持塩として用いるリチウム塩が溶解しにくくなるため、リン酸エステル化合物は、フッ素原子を有していないことが好ましい。

【0064】

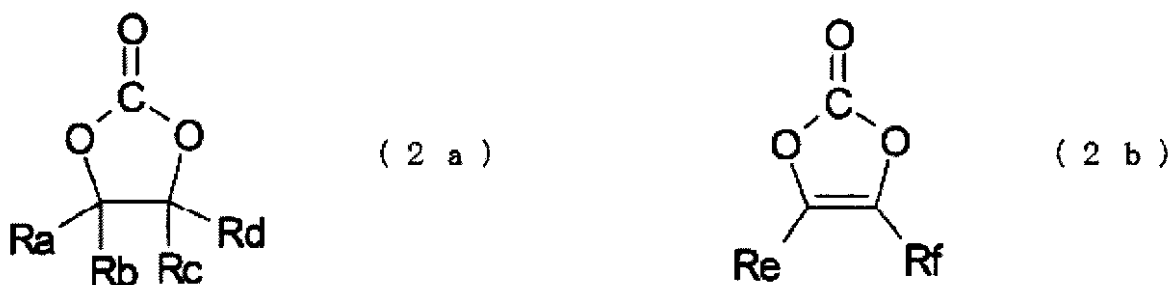
フッ素化カーボネート化合物は、フッ素化環状カーボネート化合物でもよく、フッ素化鎖状カーボネート化合物でもよい。

【0065】

フッ素化環状カーボネート化合物としては、例えば、下記式(2a)または(2b)で表される化合物が挙げられる。

【0066】

【化2】



式(2a)または(2b)中、Ra、Rb、Rc、Rd、ReおよびRfは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基またはシリル基である。ただし、Ra、Rb、RcおよびRdのうち少なくとも1つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルコキシ基またはフッ素化シクロアルキル基であり、ReおよびRfのうち少なくとも1つが、フッ素原子、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルコキシ基またはフッ素化シクロアルキル基である。

【0067】

アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シクロアルキル基およびハロゲン化シクロアルキル基の炭素数は10以下が好ましく、5以下がより好ましい。ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルコキシ基およびハロゲン化シクロアルキル基のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0068】

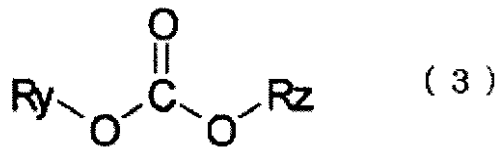
フッ素化環状カーボネート化合物の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、またはビニルエチレンカーボネートの全部または一部をフッ素化した化合物が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートの一部をフッ素化した化合物を用いることが好ましい。すなわち、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート(cis-またはtrans-ジフルオロエチレンカーボネート)を用いることが好ましい。中でも、フルオロエチレンカーボネートを用いることが好ましい。

【0069】

フッ素化鎖状カーボネート化合物としては、例えば、下記式(3)で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

【 化 3 】



式(3)中、RyおよびRzは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン化シクロアルキル基またはシリル基である。ただし、RyおよびRzのうち少なくとも1つがフッ素原子、フッ素化アルキル基、フッ素化アルケニル基、フッ素化アルコキシ基またはフッ素化シクロアルキル基である。

10

【 0 0 7 1 】

アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シクロアルキル基およびハロゲン化シクロアルキル基の炭素数は10以下が好ましく、5以下がより好ましい。ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルコキシ基およびハロゲン化シクロアルキル基のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

フッ素化鎖状カーボネート化合物の具体例としては、ビス(1-フルオロエチル)カーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、3-フルオロプロピルメチルカーボネート、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルカーボネートが挙げられる。

20

【 0 0 7 3 】

フッ素化カーボネート化合物は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。

【 0 0 7 4 】

本発明で用いる電解液は、リン酸エステル化合物の含有率およびフッ素化カーボネート化合物の含有率が上記の範囲内であれば、他の有機溶媒を含んでいてもよい。

【 0 0 7 5 】

他の有機溶媒としては、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)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、エチレンサルファイト(ES)、プロパンサルトン(PS)、ブタンサルトン(BS)、ジオキサチオラン-2,2-ジオキサイド(DD)、スルホレン、3-メチルスルホレン、スルホラン(SL)、無水コハク酸(SUCAH)、無水プロピオン酸、無水酢酸、無水マレイン酸、ジアリルカーボネート(DAC)、ジフェニルジサルファイド(DPS)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、クロロエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメトキシエタン(DME)、ジメトキシメタン(DMM)、ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテル、フェニルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、1,4-ジオキサン(DIOX)、1,3-ジオキサラン(DOL)、カーボネート電解液、エーテル類、アセトニトリル、プロピオンニトリル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、イオン液体、ホスファゼン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類が挙げられる。中でも、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンが好ましい。

30

40

【 0 0 7 6 】

これらの他の有機溶媒は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用すること

50

ができる。

【0077】

本発明で用いる電解液は、支持塩であるリチウム塩を含む。支持塩の具体例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、5員環構造を有する $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2(\text{CF}_2)$ 、6員環構造を有する $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2(\text{CF}_2)_2$ 、 LiPF_6 の少なくとも一つのフッ素原子をフッ化アルキル基で置換した $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_3$ 等のリチウム塩が挙げられる。

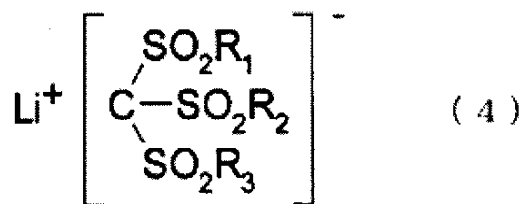
10

【0078】

また、支持塩として、下記式(4)で表される化合物を用いることもできる。

【0079】

【化4】



20

式(4)中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子またはフッ化アルキル基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、フッ化アルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましい。式(4)で表される化合物の具体例としては、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ が挙げられる。

【0080】

支持塩(リチウム塩)は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。

30

【0081】

電解液中の支持塩(リチウム塩)の濃度は、0.01mol/L以上、3mol/L以下が好ましく、0.5mol/L以上、1.5mol/L以下がより好ましい。

【0082】

[4] セパレータ

セパレータとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等の多孔質フィルムや、不織布を用いることができる。また、セパレータとして、それらを積層したものを用いることもできる。

【0083】

[5] 外装体

外装体としては、電解液に対して安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば特に限定されず、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、アルミニウムまたはシリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。特に、体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。

40

【0084】

外装体としてラミネートフィルムを用いた二次電池の場合、外装体として金属缶を用いた二次電池に比べて、ガスが発生すると電極素子の歪みが大きくなる。これは、ラミネートフィルムが、金属缶に比べて、二次電池の内圧により変形しやすいためである。さらに

50

、外装体としてラミネートフィルムを用いた二次電池の場合、封止する際には、通常、電池内圧を大気圧より低くするため、内部に余分な空間がなく、ガスが発生した場合にそれが直ちに電池の体積変化や電極素子の変形につながりやすい。しかしながら、本発明によれば、上記問題を克服することができ、それにより、安価かつ積層数の変更によるセル容量の設計の自由度に優れた、積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【0085】

なお、本発明の二次電池は、従来公知の方法を用いて製造することができる。

【実施例】

【0086】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0087】

(実施例1)

金属(a)としての平均粒径5 μ mのすずと、酸化物(b)としての平均粒径10 μ mのシリコン酸化物と、炭素材料(c)としての平均粒径20 μ mの黒鉛とを、30:60:10の質量比で計量・混合して、負極活物質を得た。この負極活物質と、負極用結着剤としてのポリアミドイミド(PAI, 東洋紡績株式会社製、商品名:パイロマックス(登録商標))とを、85:15の質量比で計量し、それらをn-メチルピロリドンと混合して、負極スラリーとした。負極スラリーを厚さ15 μ mの銅箔に塗布した後に乾燥し、さらに窒素雰囲気300の熱処理を行うことで、負極を作製した。

【0088】

正極活物質としてのニッケル酸リチウム(LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)と、導電補助材としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、90:5:5の質量比で計量し、それらをn-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーとした。正極スラリーを厚さ20 μ mのアルミ箔に塗布した後に乾燥し、さらにプレスすることで、正極を作製した。

【0089】

得られた正極の3層と負極の4層を、セパレータとしてのポリプロピレン多孔質フィルムを挟みつつ交互に重ねた。正極活物質に覆われていない正極集電体および負極活物質に覆われていない負極集電体の端部をそれぞれ溶接し、さらにその溶接箇所に、アルミニウム製の正極端子およびニッケル製の負極端子をそれぞれ溶接して、平面的な積層構造を有する電極素子を得た。

【0090】

一方、電解液としては、リン酸トリエチル(以下、TEPと略記する)とフルオロエチレンカーボネート(以下、FECと略記する)を99:1(体積比)の割合で混合し、さらに支持塩としてLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解したものをを用いた。

【0091】

上記電極素子を外装体としてのアルミニウムラミネートフィルムで包み、内部に電解液を注液した後、0.1気圧まで減圧しつつ封止することで、二次電池を作製した。

【0092】

<充放電評価>

得られた二次電池を、20環境下で0.1Cの電流にて、上限電圧4.2V、下限電圧2.7Vで充放電を行い、そのときの初回放電容量を測定した。結果を表1に示す。

【0093】

<サイクル試験>

45に保った恒温槽中で、0.5Cの電流にて、上限電圧4.2V、下限電圧2.7Vで50回充放電を繰り返し、1回目の放電容量に対する50回目の放電容量の比率を維持率とした。結果を表1に示す。

【0094】

10

20

30

40

50

< 衝撃試験 >

正極 1 層および負極 1 層をセパレータを介して配置し、電解液を注入したこと以外は、上記と同様の方法でアルミラミネートセルを作製した。得られたセルのコンディショニングを行った後、0.2 C の電流にて上限電圧 4.3 V まで充電し、セルの外側に熱電対を取り付けてセルの温度を測定した。そして、充電状態のセルに対して、上から重さ 5 kg の重りを高さ 50 cm から落とすことで衝撃を与えた後、セルの外側に取り付けた熱電対によりセルの温度を測定した。衝撃試験後のセル上昇温度（＝（衝撃試験後のセル最高到達温度）－（衝撃試験前のセル温度））を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

（実施例 2）

電解液として、TEP と FEC を 98 : 2（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 6 】

（実施例 3）

電解液として、TEP と FEC を 95 : 5（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 7 】

（実施例 4）

電解液として、TEP と FEC を 90 : 10（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

（実施例 5）

電解液として、TEP と FEC と混合カーボネート電解液（エチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / ジエチルカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート = 2 / 2 / 2 / 2 / 2（体積比））を 70 : 1 : 29（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

（実施例 6）

電解液として、TEP と FEC と混合カーボネート電解液（エチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / ジエチルカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート = 2 / 2 / 2 / 2 / 2（体積比））を 70 : 15 : 15（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

（比較例 1）

電解液として、TEP と混合カーボネート電解液（エチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / ジエチルカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート = 2 / 2 / 2 / 2 / 2（体積比））を 99 : 1（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

（比較例 2）

電解液として、TEP と混合カーボネート電解液（エチレンカーボネート / プロピレンカーボネート / ジエチルカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジメチルカーボネート = 2 / 2 / 2 / 2 / 2（体積比））を 65 : 35（体積比）の割合で混合し、さらに支持塩として LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と

10

20

30

40

50

同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

(比較例 3)

電解液として、TEPとFECと混合カーボネート電解液(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/ジエチルカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジメチルカーボネート = 2 / 2 / 2 / 2 / 2 (体積比))を63 : 2 : 35 (体積比)の割合で混合し、さらに支持塩としてLiPF₆を1 mol / Lの濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

(比較例 4)

電解液として、TEPとFECを80 : 20 (体積比)の割合で混合し、さらに支持塩としてLiPF₆を1 mol / Lの濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

(比較例 5)

負極活物質として、平均粒径20 μmの黒鉛を用いた以外は、実施例 2 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 5 】

(比較例 6)

負極活物質として、金属(a)としての平均粒径5 μmのシリコンと、炭素材料(c)としての平均粒径20 μmの黒鉛とを、80 : 20の質量比で計量し、いわゆるメカニカルミリングで24時間混合を行って作製した物質を用いた以外は、実施例 2 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

(実施例 7)

実施例 2 と同じ負極活物質に水素化リチウムを質量比(1 : 10)で混合し、アルゴンガス中、600 で1時間の熱処理を行った(リチウムドーブ処理)。負極活物質に熱処理を行った後は、実施例 2 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

(実施例 8)

実施例 2 と同じ負極活物質に水素化アルミニウムリチウムを質量比(1 : 10)で混合し、アルゴンガス中、600 で1時間の熱処理を行った(リチウムドーブ処理)。負極活物質に熱処理を行った後は、実施例 2 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

(実施例 9)

金属(a)としての平均粒径5 μmのすずと、酸化物(b)としての平均粒径10 μmのシリコン酸化物を30 : 60の質量比で計量し、いわゆるメカニカルミリングで24時間混合して、平均粒径D50 = 5 ~ 10 μmのすず粒子が酸化物マトリックスに分散した金属・酸化物複合粒子を得た。メカニカルミリング処理により、酸化物はアモルファス化が進んでいた。この金属・酸化物複合粒子と、炭素材料(c)としての平均粒径20 μmの黒鉛とを、90 : 10の質量比で計量・混合して、負極活物質を得た。この負極活物質を用いたこと以外は、実施例 7 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

(実施例 10)

金属(a)としての平均粒径5 μmのすずと、酸化物(b)としての平均粒径10 μmのシリコン酸化物と、炭素材料(c)としての平均粒径20 μmの黒鉛とを、30 : 60 : 10の質量比で計量し、いわゆるメカニカルミリングで24時間混合して、平均粒径D50 = 5 ~ 10 μmの負極活物質を得た。メカニカルミリング処理により、すず粒子は酸

10

20

30

40

50

化物マトリックス中に分散し、酸化物はアモルファス化が進み、炭素粒子は、すず・酸化物複合粒子の表面付近に局在化していた。この負極活物質を用いたこと以外は、実施例 7 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

(実施例 1 1)

一般式 SiO_2 で表されるケイ素 - 酸化ケイ素混合粉末 (酸化ケイ素とケイ素との混合物) を、メタンガスを含む雰囲気下 1150 °C で 6 時間 CVD 処理を行うことで、酸化ケイ素中のケイ素が酸化物マトリックス中に分散し、酸化物はアモルファスであり、炭素粒子が被覆されたケイ素 - 酸化ケイ素混合粉末の表面付近に局在化した負極活物質を得た。ケイ素 / 酸化ケイ素 / カーボンの質量比は、およそ 30 / 60 / 10 となるように調整した。この負極活物質を用いたこと以外は、実施例 7 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 1 】

(実施例 1 2)

電解液として、トリメチルフォスフェート (MEP) と TEP と FEC を 10 : 88 : 2 (体積比) の割合で混合し、さらに支持塩として $LiPF_6$ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 2 】

(実施例 1 3)

電解液として、トリス(トリフルオロメチル)フォスフェート (TFEP) と TEP と FEC を 10 : 88 : 2 (体積比) の割合で混合し、さらに支持塩として $LiPF_6$ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 3 】

(実施例 1 4)

電解液として、TEP と cis - 1, 2 - ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC) を 98 : 2 (体積比) の割合で混合し、さらに支持塩として $LiPF_6$ を 1 mol / L の濃度で溶解したものをを用いた以外は、実施例 1 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 1 4 】

(実施例 1 5)

負極用結着材として、ポリイミド (PI, 宇部興産株式会社製、商品名: Uワニス A) をを用いた以外は、実施例 1 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 5 】

(実施例 1 6)

負極用結着材として、ポリアミドイミド (PAI, 東洋紡績株式会社製、商品名: パイロマックス (登録商標)) と、ポリイミド (PI, 宇部興産株式会社製、商品名: Uワニス A) の重量比 1 : 1 の混合物を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に二次電池を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 1 6 】

【表 1】

表 1

	負極活物質	金属の存在状態	酸化物の存在状態	成素の存在状態	電解液溶媒			リチウムドーブ処理の有無	ハインダ	初回放電容量 (mAh)	50サイクル後の維持率 (%)	衝撃試験後の温度上昇 (°C)
					リン酸エステル (Vol%)	フッ素化カーボネート (Vol%)	環状/鎖状カーボネート (Vol%)					
実施例1	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	99FEC	1	0なし	PAI	810	55.5°C以下	
実施例2	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	98FEC	2	0なし	PAI	805	52.5°C以下	
実施例3	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	95FEC	5	0なし	PAI	811	52.5°C以下	
実施例4	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	90FEC	10	0なし	PAI	791	51.5°C以下	
実施例5	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	70FEC	15	29なし	PAI	825	56.5°C以下	
実施例6	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	99FEC	0	1なし	PAI	775	61.5°C以下	
比較例1	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	65FEC	0	35なし	PAI	35	-	
比較例2	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	63FEC	2	35なし	PAI	823	54	
比較例3	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	80FEC	20	0なし	PAI	905	51	
比較例4	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	98FEC	2	0なし	PAI	85	-	
比較例5	C	-	-	非局在化	TEP	98FEC	2	0なし	PAI	1818	12.5°C以下	
比較例6	Si-C	-	-	非局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1055	53.5°C以下	
実施例7	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	98FEC	2	0水素化アルミニウムリチウム	PAI	901	51.5°C以下	
実施例8	Sn-SiO-C	非分散	結晶性	非局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1109	59.5°C以下	
実施例9	Sn-SiO-C	分散	アモルファス	非局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1188	65.5°C以下	
実施例10	Sn-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1612	84.5°C以下	
実施例11	Si-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1533	81.5°C以下	
実施例12	Si-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP+MEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1556	84.5°C以下	
実施例13	Si-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP+TTFP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI	1551	79.5°C以下	
実施例14	Si-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP	98DFEC	2	0水素化リチウム	PAI	1497	88.5°C以下	
実施例15	Si-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PI	1550	85.5°C以下	
実施例16	Si-SiO-C	分散	アモルファス	局在化	TEP	98FEC	2	0水素化リチウム	PAI+PI	1550	85.5°C以下	

10

20

30

40

【0117】

リン酸エステル (TEP) を含みフッ素化カーボネート (FEC) を含まない電解液では、電池が動作しないか、初回放電容量が極端に低かった (比較例 1 ~ 2)。これは、T

50

EPの分解が起きているためと考えられる。しかしながら、TEPにFECを少量添加することで、電池が動作するようになり、初回放電容量が高くなることを見出した(実施例1~16)。これは、FECを添加することにより、非炭素系負極の表面に電解液中のリチウムイオンと反応しやすい良好な被膜が形成されたためと考えられる。

【0118】

この効果は、負極活物質として黒鉛のみを用いた場合には観測することができず(比較例5)、非炭素系負極活物質を用いた場合に特有の効果であることが確認された。炭素負極は層間にリチウムイオンが挿入される時、リチウムイオンに配位したTEPが層間に入り込み、黒鉛層を破壊することが考えられる。なお、合金・酸化物・炭素が負極中に複合化もしくは混在している場合は、段階的に黒鉛層にリチウムイオンが挿入されるため、急激な劣化は起こらないと考えられる(実施例1~16)。

10

【0119】

また、衝撃試験結果より、TEPの含有率が70vol%以上である電解液を用いたセルでは、衝撃を与えてもセルの温度変化は小さかった(実施例1~16)。一方で、FECが含まれていても、TEPの含有率が63vol%である電解液を用いたセルでは、衝撃試験後のセルの温度変化が大きいことが確認された(比較例3)。また、TEPの含有率が70vol%以上であっても、FECの含有率が20vol%である電解液を用いたセルでは、衝撃試験後のセルの温度変化が大きかった(比較例4)。

【産業上の利用可能性】

【0120】

20

本発明の二次電池は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などの電動車両を含む、電車や衛星や潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；UPSなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備などに利用することができる。

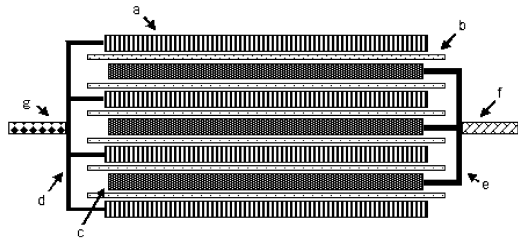
【符号の説明】

【0121】

- a 負極
- b セパレータ
- c 正極
- d 負極集電体
- e 正極集電体
- f 正極端子
- g 負極端子

30

【 図 1 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
H 0 1 M	2/02 (2006.01)	H 0 1 M	4/48	
H 0 1 M	10/0525 (2010.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	10/0585 (2010.01)	H 0 1 M	2/02	K
		H 0 1 M	10/0525	
		H 0 1 M	10/0585	

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 1 5 4 5 2 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 9 5 5 4 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 1 2 0 8 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 3 8 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 9 9 5 4 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2