

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196909号  
(P5196909)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-217329 (P2007-217329)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成19年8月23日(2007.8.23)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2009-54318 (P2009-54318A)		愛知県長久手市横道41番地の1
(43) 公開日	平成21年3月12日(2009.3.12)	(73) 特許権者	000002200
審査請求日	平成22年3月24日(2010.3.24)		セントラル硝子株式会社
前置審査			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100079142
			弁理士 高橋 祥泰
		(72) 発明者	伊藤 勇一
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	長谷川 円
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

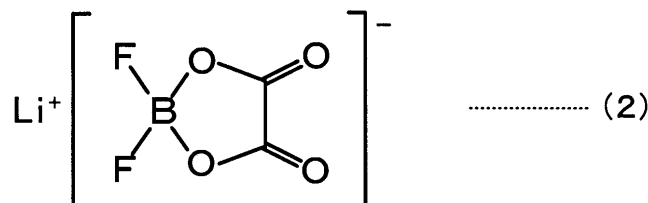
正極と、負極と、非水溶媒中に電解質を溶解してなる非水電解液とを少なくとも備えた非水電解液リチウムイオン二次電池において、

上記正極は、正極活物質と導電材と結着材と水分が吸着した活性炭との混合物を含有する正極合材を有し、

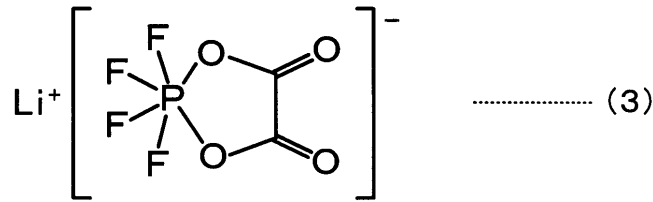
上記負極は、炭素材料と結着材とを含有する負極合材を有し、

上記電解質としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、及びLiSbF<sub>6</sub>から選ばれる1種以上からなる主成分電解質と、下記の式(2)~(5)で表される少なくとも1種の化合物からなる副成分電解質とが採用されていることを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池。

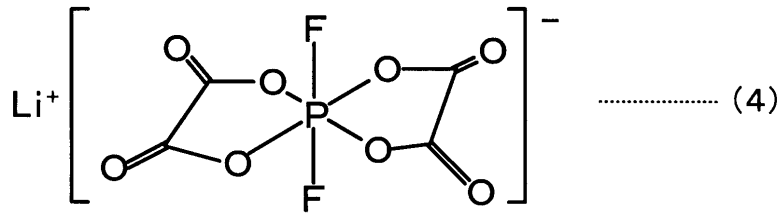
【化1】



【化2】

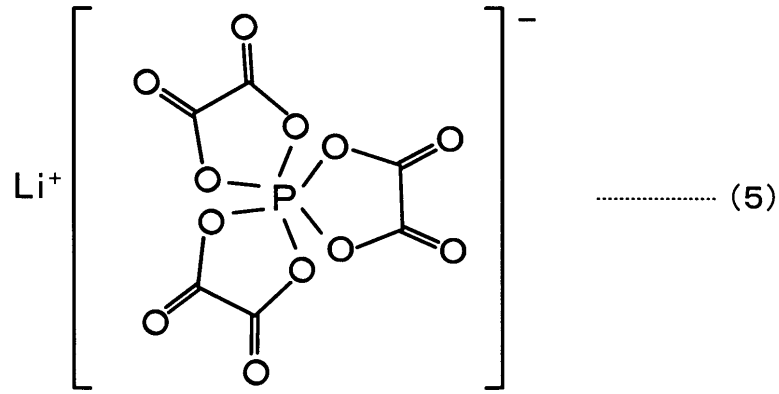


【化3】



10

【化4】



20

【請求項2】

30

請求項1において、上記正極は、正極集電体と、該正極集電体の表面に形成され、上記正極合材からなる正極合材層とを有し、上記負極は、負極集電体と、該負極集電体の表面に形成され、上記負極合材からなる負極合材層とを有することを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池。

【請求項3】

請求項1又は2において、上記活性炭は、その比表面積が500m<sup>2</sup>/g以上であり、上記正極合材中に0.5wt%~20wt%含有されていることを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池。

【請求項4】

40

請求項1~3のいずれか一項において、上記正極活物質として、基本組成LiNiO<sub>2</sub>で表される層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を含有することを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池。

【請求項5】

請求項4において、上記リチウムニッケル複合酸化物としては、一般式LiNi<sub>c</sub>M<sub>1-d</sub>O<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>は、Mg、Co、Mn、Alから選ばれる1種以上の金属元素、0.4<c<0.95、c+d=1)で表される複合酸化物を用いることを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、電解液として、有機系の非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を含有する非水電解液リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解液を用いた非水電解液リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の小型携帯機器の電源として、広く普及している。最近では、非水電解液リチウムイオン二次電池は、小型携帯機器だけでなく、電気自動車等のパワーソースとしての用途も検討されている。

【0003】

非水電解液リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、これらの正極及び負極間でリチウムイオンを移動させる非水電解液とを主要な構成としてなっている。

非水電解液リチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等が知られている。正極活物質は、導電性がほとんどないため、一般に、正極活物質と導電性のカーボンと結着剤等とを混合して正極合材を作製し、この正極合材を集電体に塗布することにより正極が形成されている。

また、電解液としては、一般に、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液が用いられている。

【0004】

しかし、このような構成の従来の非水電解液リチウムイオン二次電池は、特に低温での出力特性が低いという問題があった。また、高温で充放電を繰り返したときに出力が低下し易く、高温耐久性が不十分であるという問題があった。

また、非水電解液リチウムイオン二次電池においては、非水電解液に水分が混入すると、 $\text{LiPF}_6$ 等の電解質が加水分解し、フッ化水素 ( $\text{HF}$ ) を生成してしまう。この  $\text{HF}$  は、集電体などの電池内の構成材料を腐食させ、電池特性を低下させるという問題があった。また、特に、高温環境下においては  $\text{HF}$  による悪影響が大きくなるため、特に車載用途等では大きな問題となっていた。

これまでに、出力特性を向上させるために、例えば非水電解液リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタとを組み合わせるハイブリッド素子を形成する技術が開発されている (特許文献1参照)。また、活性炭を正極合材中に含有させて出力を向上させる技術も開発されている。

【0005】

【特許文献1】特開平10-294135号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記ハイブリッド素子は、非水電解液リチウムイオン二次電池とキャパシタとを用いるため、製造コストが高くなってしまふ。また、非水電解液リチウムイオン二次電池中に水分が混入したときに生じる問題点は解消することはできず、非水電解液リチウムイオン二次電池の作製時及び使用中等に電池内に混入した微量の水分によって、耐久性が低下するという問題があった。

また、活性炭を用いた場合においては、耐久性が悪くなるという問題があった。活性炭は比表面積が大きく、水分を吸着し易いため、活性炭を電池内に用いると非水電解液中に水分が混入し易くなるからである。

【0007】

本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたものであって、低温での出力特性が高く、高温での耐久性に優れた非水電解液リチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

10

20

30

40

50

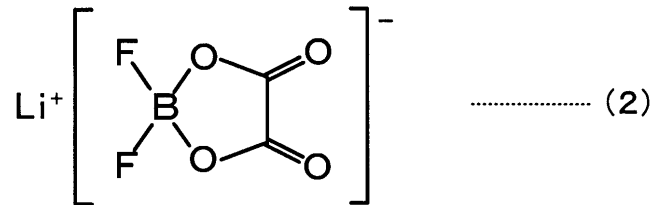
本発明は、正極と、負極と、非水溶媒中に電解質を溶解してなる非水電解液とを少なくとも備えた非水電解液リチウムイオン二次電池において、

上記正極は、正極活物質と導電材と結着材と水分が吸着した活性炭との混合物を含有する正極合材を有し、

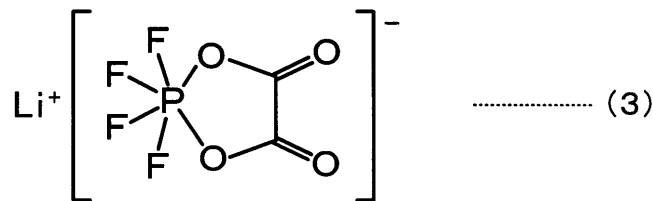
上記負極は、炭素材料と結着材とを含有する負極合材を有し、

上記電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、及び $\text{LiSbF}_6$ から選ばれる1種以上からなる主成分電解質と、下記の式(2)~(5)で表される少なくとも1種の化合物からなる副成分電解質とが採用されていることを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池にある(請求項1)。

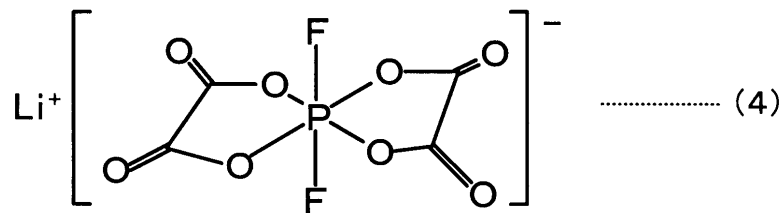
【化1】



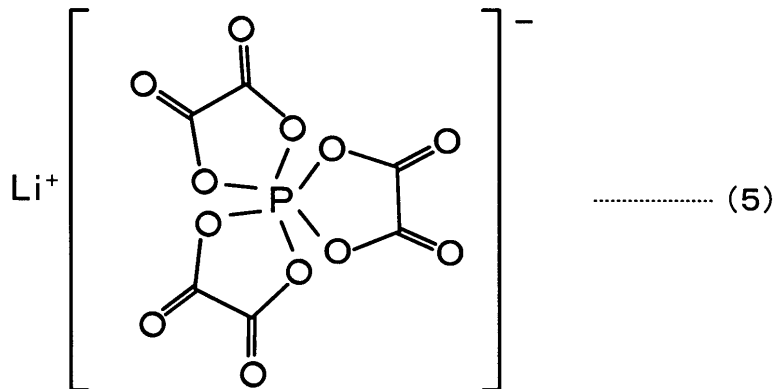
【化2】



【化3】



【化4】



【0009】

本発明の非水電解液リチウムイオン二次電池において、上記正極は、上記活性炭を含有する正極合材を有する。そのため、キャパシタンスが大きくなり、上記非水電解液リチウムイオン二次電池は、低温でも高い出力を発揮することができる。

10

20

30

40

50

その一方で、上記非水電解液リチウムイオン二次電池は、比表面積の大きい上記活性炭を有するため、例えば上記非水電解液リチウムイオン二次電池の作製時等により上記活性炭に吸着した水分が上記非水電解液中に持ち込まれやすい。本発明の非水電解液リチウムイオン二次電池においては、上記特定の副電解質成分を含有しており、該副成分電解質は、上記非水電解液中の水分を捕獲することができるため、高温環境下においても上記主成分電解質と水分とが反応してHFが発生することを防止することができる。また、HFが発生したとしても、上記副電解質成分は、HFをトラップすることができる。そのため、HFによって正極等が腐食されることを抑制し、上記非水電解液リチウムイオン二次電池は、高温環境下においても優れた耐久性を示すことができる。

【0010】

したがって、本発明によれば、低温での出力特性が高く、高温での耐久性に優れた非水電解液リチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

次に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

本発明の非水電解液リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液とを有する。

上記非水電解液リチウムイオン二次電池は、例えば上記正極及び上記負極と、これらの正極と負極との間に狭装されるセパレータと、正極と負極との間でリチウムを移動させる上記非水電解液等を主要構成要素として構成することができる。

上記正極は、正極集電体と、該正極集電体の表面に形成され、上記正極合材からなる正極合材層とを有し、上記負極は、負極集電体と、該負極集電体の表面に形成され、上記負極合材からなる負極合材層とを有することができる（請求項2）。この場合には、上記正極及び上記負極を簡単に形成することができる。

【0012】

正極としては、例えば上記正極活物質に導電材、結着材、及び活性炭を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状又はスラリー状の正極合材としたものを金属箔製の正極集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮形成したシート電極等を用いることができる。この場合には、上記正極は、金属製の正極集電体と、該正極集電体の表面に形成された正極合材層とを有する。

また、上記正極としては、上記正極合材をプレス成形して得られるペレット電極等を用いることもできる。

【0013】

上記正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な化合物を用いることができる。具体的には、例えばリチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。また、例えばリチウム鉄リン酸等のリチウム遷移金属リン酸化合物等を用いることができる。

【0014】

好ましくは、上記正極活物質として、基本組成  $LiNiO_2$  で表される層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を含有することがよい（請求項4）。

層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物は、資源が比較的豊富で、安定して供給できるため、この場合には、上記非水電解液リチウムイオン二次電池の量産性を向上させることができる。また、層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物は、比較的高温での耐久性に優れているため、この場合には、上記非水電解液リチウムイオン二次電池の高温での安定性を向上させることができる。なお、上述の「基本組成  $LiNiO_2$ 」は、その組成式で表される組成のものだけでなく、結晶構造におけるLi、Niのサイトの一部を他の元素で置換したものも含むことを意味する。さらに、化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損等した非化学量論組成のものも含むことを意味する。

【0015】

上記リチウムニッケル複合酸化物としては、一般式  $LiNi_cM_{1-d}O_2$  ( $M_1$  は、Mg、Co、Mn、Al から選ばれる 1 種以上の金属元素、 $0.4 < c < 0.95$ 、 $c + d = 1$ ) で表される複合酸化物を用いることが好ましい (請求項 5)。

この場合には、上記リチウムニッケル複合酸化物の層状岩塩構造を安定化させることができる。一般式  $LiNi_cM_{1-d}O_2$  において、 $c$  及び  $d$  が  $0.4 < c < 0.95$  及び  $c + d = 1$  という関係を満足しない場合には、上記リチウムニッケル複合酸化物の層状岩塩構造が不安定化するおそれがある。

【0016】

また、上記導電材は、電気伝導性を確保するためのものであり、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類等の炭素物質粉末状体の 1 種又は 2 種以上を混合したものをを用いることができる。

10

【0017】

上記結着剤は、活物質粒子及び導電材粒子等を繋ぎ止める役割を果たすものであり、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂等を用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴムの水分散体等を用いることもできる。

【0018】

上記活性炭は、多孔質の炭素材料である。

上記活性炭は、その比表面積が  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、上記正極合材中に  $0.5 \text{ wt} \% \sim 20 \text{ wt} \%$  含有されていることが好ましい (請求項 3)。

20

上記活性炭の比表面積が  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の場合又は上記活性炭の含有量が  $0.5 \text{ wt} \%$  未満の場合には、出力を十分に向上させることができなくなるおそれがある。一方、 $20 \text{ wt} \%$  を超える場合には、電池容量が低下したり、体積エネルギー密度が低下したりするおそれがある。

【0019】

また、上記正極合材は、上記正極活物質を 50 ~ 98 重量部、上記導電材を 30 ~ 1 重量部、及び上記結着材を 20 ~ 1 重量部含有することが好ましい。

上記正極活物質が 50 重量部未満の場合には、容量等の電池性能が低下するおそれがある。一方、98 重量部を越える場合には、結着材量が不十分になって正極活物質の粒子が十分に結着されず、正極から滑落したり、導電材量が不十分になって導電性が低下するおそれがある。また、上記導電材が 30 重量部を超える場合には、正極活物質量が不十分になって容量等の電池性能が低下したり、結着材量が不十分になって正極活物質の粒子が滑落するおそれがある。一方、導電材が 1 重量部未満の場合には、導電性が不十分になるおそれがある。また、上記結着材が 20 重量部を越える場合には、正極活物質量が不十分になって容量等の電池性能が低下したり、導電材量が不十分になって導電性が低下するおそれがある。また、結着材が 1 重量部未満の場合には、正極活物質の粒子が十分に結着されず、正極から滑落するおそれがある。

30

より好ましくは、上記正極活物質層は、上記正極活物質を 70 ~ 96 重量部、上記導電材を 15 ~ 2 重量部、上記バインダーを 15 ~ 2 重量部含有することがよい。

40

【0020】

また、活物質、導電材、結着剤、及び活性炭を分散させる溶剤としては、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0021】

また、正極集電体の材質としては、アルミニウム、チタン等の金属、又はその合金等を用いることができる。好ましくは、アルミニウム又はその合金を用いることがよい。この場合には、軽量化が図れ、エネルギー密度を向上させることができる。

【0022】

次に、負極としては、負極活物質としての炭素材料に結着剤等を混合し、分散材として適当な溶媒を加えてペースト状又はスラリー状にした負極合材を、金属箔製の負極集電体

50

の表面に塗布、乾燥し、その後に圧縮形成したシート電極等を用いることができる。この場合には、上記負極は、金属製の負極集電体と、該負極集電体の表面に形成された負極合材層とを有する。

また、上記負極としては、上記負極合材をプレス成形して得られるペレット電極等を用いることもできる。

【0023】

上記負極活物質に用いる上記炭素材料としては、黒鉛、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、及び非晶質炭素等から選ばれる1種以上を用いることができる。

また、上記正極の場合と同様に、負極活物質に混合する結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0024】

上記負極合材は、上記負極活物質を80重量部～99重量部、上記結着剤を1重量部～20重量部含有することができる。

上記負極活物質が80重量部未満の場合又は上記結着剤が20重量部を超える場合には、容量等の電池性能が低下するおそれがある。一方、上記結着剤が1重量部未満の場合又は上記負極活物質が99重量部を超える場合には、負極活物質の粒子が十分に結着されず、負極から滑落するおそれがある。

【0025】

また、負極集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス等の金属を用いることができる。薄膜等の形状に加工し易く低コストであるという観点から、好ましくは銅がよい。

【0026】

また、上記セパレーターとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる多孔性シート、又は不織布等を用いることができる。

【0027】

次に、上記非水電解液は、非水溶媒に、電解質として上記主成分電解質と上記副成分電解質とを溶解してなる。

上記非水溶媒としては、非プロトン性有機溶媒を用いることができる。具体的には、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等の環状カーボネート類、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）等のラクトン類、アセトニトリル等のニトリル類、酢酸メチル、ギ酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類等を用いることができる。これらは単独で用いることもできるが、二種以上を混合して用いることもできる。

【0028】

上記主成分電解質としては、F元素を含有するLi塩を含有する。

上記主成分電解質は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、及び $\text{LiSbF}_6$ から選ばれる1種以上からなることが好ましい。

この場合には、上記非水電解液の導電性を向上させ、上記リチウムイオン二次電池の出力をより向上させることができる。

【0029】

上記副成分電解質としては、下記の一般式（1）で表される化合物を含有することができる。上記副成分電解質は、上記非水電解液中では少なくとも部分的に電離しており、カチオン（一般式（1）における $\text{A}^{a+}$ ）と、アニオン（一般式（1）における $\text{A}^{a+}$ 以外の部分）とになっている。

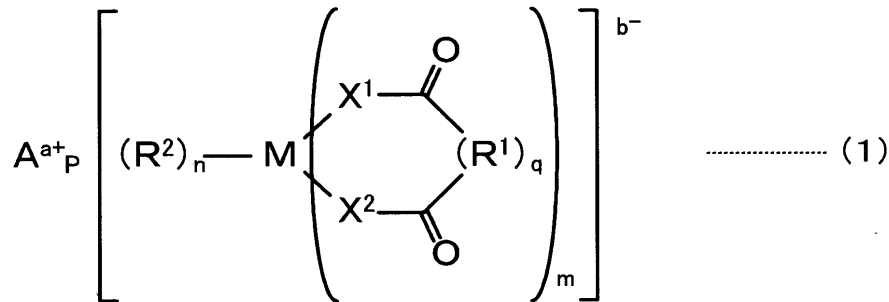
10

20

30

40

## 【化5】



10

{但し、Mは、遷移金属、周期律表のIII族、IV族、又はV族元素、 $A^{a+}$ は、金属イオン、プロトン、又はオニウムイオン、 $a$ は1~3、 $b$ は1~3、 $p$ は $b/a$ 、 $m$ は1~4、 $n$ は0~8、 $q$ は0又は1をそれぞれ表し、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキレン、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリーレン、又は $C_6 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリーレン（これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また $m$ 個存在する $R^1$ はそれぞれが結合してもよい。）、 $R^2$ は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリール、又は $X^3 R^3$ （これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また $n$ 個存在する $R^2$ はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ は、O、S、又は $NR^4$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれが独立で、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリールをそれぞれ示す（これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また複数個存在する $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）。}

20

## 【0030】

上記一般式(1)における $A^{a+}$ としては、例えばリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、セシウムイオン、銀イオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、チタンイオン、鉛イオン、クロムイオン、バナジウムイオン、ルテニウムイオン、イットリウムイオン、ランタノイドイオン、アクチノイドイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、プロトン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン等が挙げられる。

30

## 【0031】

また、上記一般式(1)において、 $A^{a+}$ のカチオンの価数 $a$ は1~3である。 $a$ が3より大きい場合には、上記副成分電解質の結晶格子エネルギーが大きくなるため、上記有機溶媒に溶解するのが困難になる。そのため、最も好ましくは $a=1$ である。このようなカチオン $A^{a+}$ としては、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、プロトン等がある。

40

また、同様にアニオンの価数 $b$ も1~3であり、 $b=1$ が最も好ましい。

また、カチオンとアニオンの比を表す定数 $p$ は、両者の価数の比 $b/a$ により必然的に決まってくる。

## 【0032】

上記副成分電解質は、イオン性金属錯体構造をとっており、その中心となるMは、遷移金属、周期律表のIII族、IV族、又はV族元素から選ばれる。

## 【0033】

上記一般式(1)において、 $A^{a+}$ は、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ から選ばれる少なくとも一種

50

であることが好ましい。

また、上記一般式(1)におけるMは、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf、またはSbのいずれかであることが好ましい。

これらの場合には、上記副成分電解質の合成が容易となる。

【0034】

より好ましくは、上記一般式(1)中のMは、Al、B、又はPがよい。この場合には、上記副成分電解質の合成が容易になることに加えて、上記副成分電解質の毒性を低くすることができ、また製造コストを低くすることができる。

【0035】

次に、上記副成分電解質(イオン性金属錯体)の配位子の部分について説明する。以下、ここでは上記一般式(1)において、Mに結合している有機又は無機の部分を配位子とよぶ。

【0036】

一般式(1)中の $R^1$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキレン、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリーレン、又は $C_6 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリーレンから選ばれるものよりなる。これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってよい。具体的には、アルキレン及びアリーレン上の水素の代わりに、ハロゲン、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基、また、アルキレン及びアリーレン上の炭素の代わりに、窒素、硫黄、酸素が導入された構造等を挙げることができる。

さらには、 $R^1$ が複数存在する場合( $q = 1$ 、 $m = 2 \sim 4$ の場合)には、それぞれが結合してもよく、例えばエチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

【0037】

$R^2$ は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリール、又は $X^3 R^3$ から選ばれるものよりなる。これらも $R^1$ と同様に、アルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってよく、また $R^2$ が複数個存在する場合( $n = 2 \sim 8$ の場合) $R^2$ はそれぞれが結合して環を形成してもよい。

好ましくは、 $R^2$ としては、電子吸引性の基がよく、特にフッ素がよい。この場合には、上記副成分電解質の溶解度や解離度が向上し、これに伴ってイオン伝導度が向上するという効果を得ることができる。さらにこの場合には、耐酸化性が向上し、これにより副反応の発生を防止することができる。

【0038】

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ は、それぞれ独立で、O、S、又は $NR_4$ であり、これらのヘテロ原子を介して配位子がMに結合する。ここで、O、S、N以外で結合することが、不可能ではないが、合成上非常に煩雑なものとなる。上記一般式(1)で表される化合物の特徴として、同一の配位子内における $X^1$ と $X^2$ によるMとの結合があり、これらの配位子はMとキレート構造を形成している。この配位子中の定数 $q$ は、0又は1である。 $q = 0$ の場合には、キレートリングが五員環となり、上記副成分電解質の錯体構造が安定化する。そのため、この場合には、上記副成分電解質が上記被覆物の形成以外の副反応を起こすことを防止することができる。

【0039】

$R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれが独立で、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のハロゲン化アリールであり、これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってよく、また $R^3$ 、 $R^4$ が複数個存在する場合には、それぞれが結合して環を形成してもよい。

【0040】

また、上述した配位子の数に関係する定数 $m$ 及び $n$ は、中心のMの種類によって決まっ

10

20

30

40

50

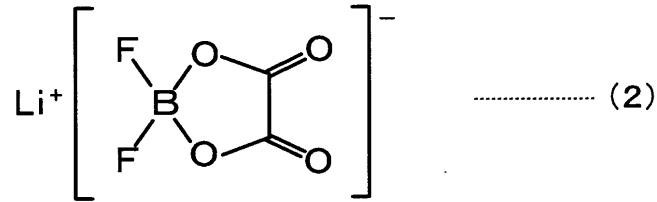
てくるものであるが、 $m$ は1～4、 $n$ は0～8である。

また、上述の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ において、 $C_1 \sim C_{10}$ は炭素数が1～10であることを示し、 $C_6 \sim C_{20}$ は炭素数が6～20であることを示す。

【0041】

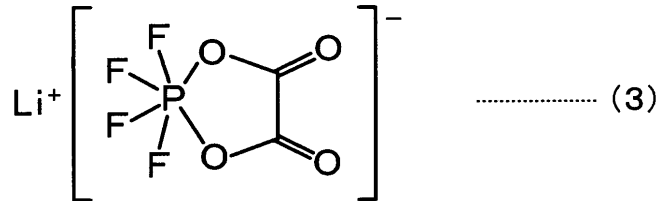
次に、上記一般式(1)で表される上記副成分電解質としては、下記の式(2)～(5)で表される少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。

【化6】



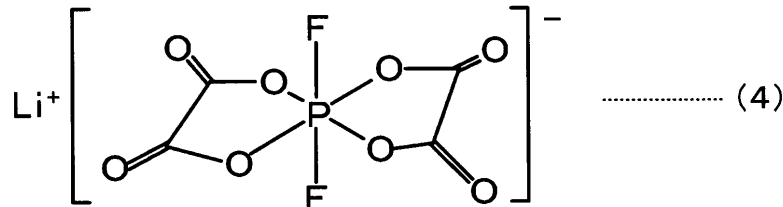
10

【化7】



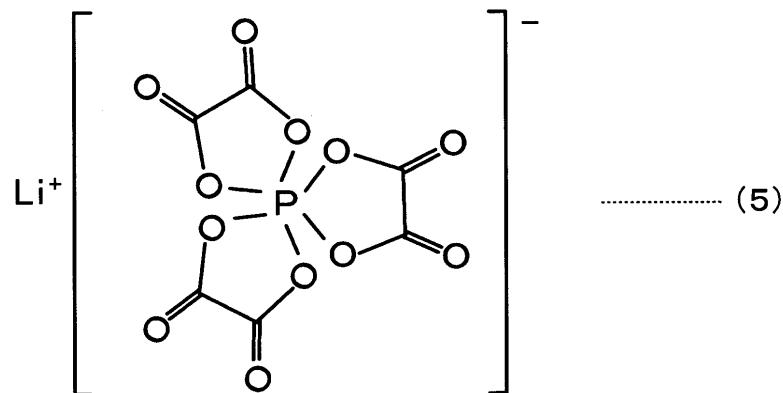
20

【化8】



30

【化9】



40

【0042】

上記式(2)～式(5)で表される化合物は、比較的容易に合成することができる。また、上記式(2)～式(5)で表される化合物を上記副成分電解質として用いることにより、上記非水電解液リチウムイオン二次電池は、高温での耐久性の向上効果をより顕著に発揮することができる。より好ましくは、上記副成分電解質は、式(3)～(5)のように、一般式(1)における元素MとしてPを含有する化合物であることが好ましい。

【0043】

特に好ましくは、上記副成分電解質としては、上記式(4)で表される化合物を用いる

50

ことがよい。

上記式(4)で表される化合物においては、構造中のキレートリングが対象に配置されているため、錯体構造が安定化する。そのためこの場合には、上記非水電解液リチウムイオン二次電池の耐久性をより向上させることができる。

【0044】

また、上記副成分電解質の合成方法としては、例えば上記式(2)に示した化合物の場合には、非水溶媒中でLiBF<sub>4</sub>と2倍モルのリチウムアルコキシドを反応させた後、シュウ酸を添加して、ホウ素に結合しているアルコキシドをシュウ酸で置換する方法等がある。

【0045】

また、上記非水電解液中には、上記主成分電解質と上記副成分電解質とが、モル比で、主成分電解質：副成分電解質 = 98 ~ 55 : 2 ~ 45 となるように添加されていることが好ましい。

上記主成分電解質に対する上記副成分電解質のモル比が2未満の場合、又は上記副成分電解質に対する上記主成分電解質のモル比が98を越える場合には、高温条件下で充放電を繰り返し行ったときに、上記非水電解液リチウムイオン二次電池の出力が低下し易くなるおそれがある。一方、上記主成分電解質に対する上記副成分電解質のモル比が45を越える場合、又は上記副成分電解質に対する上記主成分電解質のモル比が55未満の場合には、非水電解液リチウムイオン二次電池の初期出力が低下するおそれがある。より好ましくは、主成分電解質：副成分電解質 = 97 ~ 80 : 3 ~ 20 がよく、さらに好ましくは、主成分電解質：副成分電解質 = 96 ~ 90 : 4 ~ 10 がよい。

【0046】

また、上記非水電解液リチウムイオン二次電池の形状としては、例えばシート状の電極(正極及び負極)及びセパレータをスパイラル状にした円筒型、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造の円筒型、ペレット電極及びセパレータを積層したコイン型等がある。

【実施例】

【0047】

(実施例1)

次に、本発明の実施例につき、図1を用いて説明する。

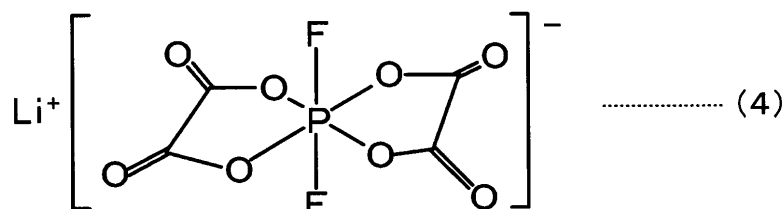
本例においては、正極に活性炭を有する非水電解液リチウムイオン二次電池を作製し、その電池特性を評価する例である。

図1に示すごとく、本例の非水電解液リチウムイオン二次電池1は、正極2と負極3と非水電解液とを備える。正極2は、正極活物質と導電材と結着材と活性炭とを含有する正極合材を有し、正極活物質としては、ニッケル酸リチウム(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>)が採用されている。また、負極3は、炭素材料と結着材とを含有する負極合材を有する。

【0048】

非水電解液は、非水溶媒中に電解質を溶解してなり、非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒を含有する。また、電解質としては、主成分電解質(LiPF<sub>6</sub>)と下記の式(4)で表される副成分電解質(LiPF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)とを含有する。

【化10】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

以下、本例の非水電解液リチウムイオン二次電池 1 につき、図 1 を用いて詳細に説明する。

図 1 に示すごとく、本例の非水電解液リチウムイオン二次電池 1 は、正極 2、負極 3、セパレータ 4、ガスケット 5、及び電池ケース 6 等よりなっている。電池ケース 6 は、18650 型の円筒形状の電池ケースであり、キャップ 6 1 及び外装缶 6 2 よりなる。電池ケース 6 内には、シート状の正極 2 及び負極 3 が、該正極 2 及び負極 3 の間に挟んだセパレータ 4 と共に捲回した状態で配置されている。

また、電池ケース 6 のキャップ 6 1 の内側には、ガスケット 5 が配置されており、電池ケース 6 の内部には、非水電解液が注入されている。

10

## 【 0 0 5 0 】

また、正極 2 は、正極活物質としてニッケル酸リチウム ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) を含有し、負極 3 は、負極活物質として炭素材料 (人造球状黒鉛) を含有している。

正極 2 及び負極 3 には、それぞれ正極集電リード 2 8 及び負極集電リード 3 8 が溶接により設けられている。正極集電リード 2 8 は、キャップ 6 1 側に配置された正極集電タブ 2 8 5 に溶接により接続されている。また、負極集電リード 3 8 は、外装缶 6 2 の底に配置された負極集電タブ 3 8 5 に溶接により接続されている。

## 【 0 0 5 1 】

また、非水電解液は、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを含有する非水溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  を溶解してなり、電池ケース 6 内に注入されている。

20

## 【 0 0 5 2 】

本例の非水電解液リチウムイオン二次電池 1 の製造方法につき、説明する。

まず、正極活物質として、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) を準備し、この正極活物質 8 5 重量部と、導電材としてのカーボンブラック (東海カーボン (株) 製の TB5500) 10 重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン (呉羽化学工業 (株) 製の KF ポリマ) 5 重量部とを混合した。この混合物 (正極合材) に、比表面積  $2000\text{ m}^2/\text{g}$  の活性炭 (大阪ガスケミカル (株) 製の NP-20) を 2 wt % となるように添加し、さらに分散剤としての N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量

30

## 【 0 0 5 3 】

この正極合材を厚み  $20\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔集電体の両面に、均一に塗布し、乾燥させた。その後、ロールプレスで高密度化し、シート状の正極を作製した。この正極は、正極集電体と、その表面に形成された正極合材層とからなる。このようにして作製したシート状の正極を、幅  $54\text{ mm}$  × 長さ  $450\text{ mm}$  のサイズに切り出し、本例の非水電解液リチウムイオン二次電池用の正極 2 とした (図 1 参照)。

## 【 0 0 5 4 】

次に、負極活物質として、人造球状黒鉛 (大阪ガスケミカル (株) 製の MCMB) を準備し、この負極活物質 9 5 重量部と結着材としてのポリフッ化ビニリデン (呉羽化学工業 (株) 製の KF ポリマ) 5 重量部とを混合し、分散材としての N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量添加し、分散させてスラリー状の負極合材を得た。

40

次いで、上記のようにして得られた負極合材を、厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の銅箔集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた。その後、ロールプレスで高密度化し、シート状の負極を作製した。この負極は、負極集電体と、その表面に形成された負極合材層とからなる。このようにして作製したシート状の負極を、幅  $56\text{ mm}$  × 長さ  $500\text{ mm}$  のサイズに切り出し、本例の非水電解液リチウムイオン二次電池用の負極 3 とした (図 1 参照)。

## 【 0 0 5 5 】

次に、以下のようにして、上記非水電解液を準備した。

即ち、まずエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを 3 :

50

7の体積比で混合した有機溶媒に、主成分電解質としての $\text{LiPF}_6$ を濃度 $1\text{mol/L}$ となるように加えて主成分電解質溶液を作製した。また、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを3:7の体積比で混合した有機溶媒に、上記の式(4)で表される化合物( $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )を濃度 $1\text{mol/L}$ となるように加えて副成分電解質溶液を作製した。

次いで、上記主成分電解質溶液と上記副成分電解質溶液とを混合し、非水電解液を作製した。このとき、主成分電解質と副成分電解質とがそれぞれ95:5(モル比)となるように混合した。

【0056】

次に、図1に示すごとく、上記のようにして得られたシート状の正極2及び負極3にそれぞれ正極集電リード28及び負極集電リード38を熔接した。

10

これらの正極2及び負極3の間に、厚さ $25\mu\text{m}$ ×幅 $58\text{mm}$ のポリエチレン製のセパレータ4を挟み、正極2、負極3、及びセパレータ4を捲回し、スパイラル状のロール電極体7を作製した。

【0057】

続いて、このロール電極体7を、外装缶62及びキャップ61よりなる18650型の円筒形状の電池ケース6に挿入した。このとき、電池ケース6のキャップ61側に配置した正極集電タブ285に、正極集電リード28を熔接により接続すると共に、外装缶62の底に配置した負極集電タブ385に負極集電リード38を熔接により接続した。

【0058】

20

次に、非水電解液を電池ケース6内に含浸させた。そして、キャップ61の内側にガスケット5を配置すると共に、このキャップ61を外装缶62の開口部に配置した。続いて、キャップ61にかしめ加工を施すことにより電池ケース6を密閉し、円筒型の非水電解液リチウムイオン二次電池1を作製した。これを電池E1とする。

【0059】

また、本例においては、上記電池E1とは正極中の活性炭の含有量、及び非水電解液中の副成分電解質の種類等が異なる10種類の非水電解液リチウムイオン二次電池(電池E2~電池E6及び試料C1~試料C5)を作製した。

電池E2は、正極合材中の活性炭の含有量を5wt%にした点を除いては上記電池E1と同様にして作製した。即ち、電池E2の作製にあたっては、まず、正極活物質としてのニッケル酸リチウム( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )85重量部と、導電材としてのカーボンブラック(東海カーボン(株)製のTB5500)10重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製のKFポリマ)5重量部とを混合した。次いで、この混合物に、比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭(大阪ガスケミカル(株)製のNP-20)を5wt%となるように添加し、さらに分散剤としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量添加して混合し、ペースト状の正極合材を作製した。その後、この正極合材を用いて、上記電池E1と同様にして非水電解液リチウムイオン二次電池(電池E2)を作製した。

30

【0060】

また、電池E3は、正極合材中の活性炭の含有量を10wt%にした点を除いては上記電池E1と同様にして作製した。即ち、電池E3の作製にあたっては、まず、正極活物質としてのニッケル酸リチウム( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )85重量部と、導電材としてのカーボンブラック(東海カーボン(株)製のTB5500)10重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製のKFポリマ)5重量部とを混合した。次いで、この混合物に、比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭(大阪ガスケミカル(株)製のNP-20)を10wt%となるように添加し、さらに分散剤としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量添加して混合し、ペースト状の正極合材を作製した。その後、この正極合材を用いて、上記電池E1と同様にして非水電解液リチウムイオン二次電池(電池E3)を作製した。

40

【0061】

50



即ち、電池 E 6 の作製にあたっては、まずエチレンカーボネート ( E C ) とジエチルカーボネート ( D E C ) とを 3 : 7 の体積比で混合した有機溶媒に、主成分電解質としての  $\text{LiPF}_6$  を濃度  $1 \text{ mol/L}$  となるように加えて主成分電解質溶液を作製した。また、エチレンカーボネート ( E C ) とジエチルカーボネート ( D E C ) とを 3 : 7 の体積比で混合した有機溶媒に、上記の式 ( 5 ) で表される副成分電解質 (  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ) を濃度  $1 \text{ mol/L}$  となるように加えて副成分電解質溶液を作製した。

次いで、上記主成分電解質溶液と上記副成分電解質溶液とを混合し、非水電解液を作製した。このとき、主成分電解質と副成分電解質とがそれぞれ 95 : 5 ( モル比 ) となるように混合した。その後、この非水電解液を用いて、上記電池 E 1 と同様にして非水電解液リチウムイオン二次電池 ( 電池 E 6 ) を作製した。

10

**【 0 0 6 6 】**

また、電池 C 1 は、正極合材中に、活性炭を添加しなかった点を除いては、上記電池 E 1 と同様にして作製した。即ち、電池 C 1 の作製にあたっては、まず、正極活物質としてのニッケル酸リチウム (  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  ) 85 重量部と、導電材としてのカーボンブラック ( 東海カーボン ( 株 ) 製の T B 5 5 0 0 ) 10 重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン ( 呉羽化学工業 ( 株 ) 製の K F ポリマ ) 5 重量部とを混合し、分散剤としての N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) を適量添加して混合し、ペースト状の正極合材を作製した。その後、この正極合材を用いて、上記電池 E 1 と同様にして非水電解液リチウムイオン二次電池 ( 電池 C 1 ) を作製した。この電池 C 1 は、正極中に活性炭を含有していない点を除いては上記電池 E 1 と同様のリチウムイオン二次電池である。

20

**【 0 0 6 7 】**

電池 C 2 は、非水電解液中に副成分電解質を添加しなかった点を除いては、上記電池 E 1 と同様にして作製した。即ち、電池 C 2 の作製にあたっては、まずエチレンカーボネート ( E C ) とジエチルカーボネート ( D E C ) とを 3 : 7 の体積比で混合した有機溶媒に、主成分電解質としての  $\text{LiPF}_6$  を濃度  $1 \text{ mol/L}$  となるように加え、非水電解液を作製した。この非水電解液を用いて、上記電池 E 1 と同様にして非水電解液リチウムイオン二次電池 ( 電池 C 2 ) を作製した。この電池 C 2 は、非水電解液中に副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 1 と同様の非水電解液リチウムイオン二次電池である。

30

**【 0 0 6 8 】**

電池 C 3 は、正極合材中の活性炭の含有量を 5 w t % にし、非水電解液中の副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 1 と同様にして作製した。即ち、電池 C 3 の作製にあたっては、まず、正極活物質としてのニッケル酸リチウム (  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  ) 85 重量部と、導電材としてのカーボンブラック ( 東海カーボン ( 株 ) 製の T B 5 5 0 0 ) 10 重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン ( 呉羽化学工業 ( 株 ) 製の K F ポリマ ) 5 重量部とを混合した。次いで、この混合物に、比表面積  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  の活性炭 ( 大阪ガスケミカル ( 株 ) 製の N P - 2 0 ) を 5 w t % となるように添加し、さらに分散剤としての N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) を適量添加して混合し、ペースト状の正極合材を作製した。次いで、エチレンカーボネート ( E C ) とジエチルカーボネート ( D E C ) とを 3 : 7 の体積比で混合した有機溶媒に、主成分電解質としての  $\text{LiPF}_6$  を濃度  $1 \text{ mol/L}$  となるように加え、非水電解液を作製した。その後、この正極合材及び非水電解液を用いて、上記電池 E 1 と同様にして非水電解液リチウムイオン二次電池 ( 電池 C 3 ) を作製した。この電池 C 3 は、非水電解液中に副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 2 と同様の非水電解液リチウムイオン二次電池である。

40

**【 0 0 6 9 】**

電池 C 4 は、正極合材中の活性炭の含有量を 10 w t % にし、非水電解液中の副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 1 と同様にして作製した。即ち、電池 C 4 の作製にあたっては、まず、正極活物質としてのニッケル酸リチウム (  $\text{LiNi}_{0.8}\text{C}$

50

0.15 Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>) 85 重量部と、導電材としてのカーボンブラック(東海カーボン(株)製のTB5500) 10 重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製のKFポリマ) 5 重量部とを混合した。次いで、この混合物に、比表面積 2000 m<sup>2</sup>/g の活性炭(大阪ガスケミカル(株)製のNP-20) を 10 wt% となるように添加し、さらに分散剤としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP) を適量添加して混合し、ペースト状の正極合材を作製した。次いで、エチレンカーボネート(EC) とジエチルカーボネート(DEC) とを 3 : 7 の体積比で混合した有機溶媒に、主成分電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を濃度 1 mol/L となるように加え、非水電解液を作製した。その後、この正極合材及び非水電解液を用いて、上記電池 E 1 と同様に非水電解液リチウムイオン二次電池(電池 C 4) を作製した。この電池 C 4 は、非水電解液中に副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 3 と同様の非水電解液リチウムイオン次電池である。

10

## 【0070】

電池 C 5 は、正極合材中の活性炭の含有量を 20 wt% にし、非水電解液中の副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 1 と同様に作製した。即ち、電池 C 5 の作製にあたっては、まず、正極活物質としてのニッケル酸リチウム(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>) 85 重量部と、導電材としてのカーボンブラック(東海カーボン(株)製のTB5500) 10 重量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製のKFポリマ) 5 重量部とを混合した。次いで、この混合物に、比表面積 2000 m<sup>2</sup>/g の活性炭(大阪ガスケミカル(株)製のNP-20) を 20 wt% となるように添加し、さらに分散剤としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP) を適量添加して混合し、ペースト状の正極合材を作製した。次いで、エチレンカーボネート(EC) とジエチルカーボネート(DEC) とを 3 : 7 の体積比で混合した有機溶媒に、主成分電解質としてのLiPF<sub>6</sub>を濃度 1 mol/L となるように加え、非水電解液を作製した。その後、この正極合材及び非水電解液を用いて、上記電池 E 1 と同様に非水電解液リチウムイオン二次電池(電池 C 5) を作製した。この電池 C 5 は、非水電解液中に副成分電解質を含有していない点を除いては、上記電池 E 4 と同様の非水電解液リチウムイオン次電池である。

20

## 【0071】

(実験例)

次に、実施例 1 で作製した各非水電解液リチウムイオン二次電池(電池 E 1 ~ 電池 E 6 及び電池 C 1 ~ 電池 C 5) の電池特性を評価する。

30

まず、電池 E 1 と電池 C 1 について、低温環境下で電流を流したときにおける電池電圧の変化を調べた。

具体的には、電池 E 1 と電池 C 1 とを 20 °C の温度条件下で電池容量の 50% (SOC = 50%) に調整し、-30 °C の温度条件下で 1.2 A の電流を流したときの電池電圧を測定した。電流を流し始めてからの時間と電池電圧との関係を図 2 に示す。

## 【0072】

図 2 より知られるごとく、約 10 秒後の電圧及び電圧変化は、正極中に活性炭を含有する電池 E 1 と活性炭を含有していない電池 C 1 とでほとんど差はないが、2 秒後の電圧は、電池 E 1 の方が高く、電池 E 1 は電池 C 1 よりも通電を開始してからの電圧降下が小さくなっている。このことから、活性炭の添加により、短時間での出力の向上が見込まれる。

40

## 【0073】

次に、各電池(電池 E 1 ~ 電池 E 6 及び電池 C 1 ~ 電池 C 5) について、下記の出力試験を行い、低温環境下での出力を測定した。その結果を表 1 に示す。

また、各電池について、下記の充放電サイクル試験を行い、その後再び出力試験を行って、充放電サイクル試験後の各電池の出力を測定した。その結果を表 2 に示す。

## 【0074】

「出力試験」

50

各電池を温度 20 の条件下で、電池容量の 50% (SOC = 50%) に調整し、温度 -30 の条件下で、0.12 A、0.4 A、1.2 A、2.4 A、4.8 A の電流を流し、2 秒後及び 10 秒後の電池電圧を測定した。このとき、流した電流と電池電圧を直線近似し、電圧 2.5 V 時の電流値を 2 秒後及び 10 秒後について求め、下記の式 a 及び式 b から 2 秒後の出力 ( $W_{(2)}$ ) と 10 秒後の出力 ( $W_{(10)}$ ) とを算出した。

$$W_{(2)} = A_{(2)} \times 2.5 \quad (\text{但し、} A_{(2)} \text{ は電圧 } 2.5 \text{ V 時における } 2 \text{ 秒後の電流値}) \cdot \cdot (a)$$

$$W_{(10)} = A_{(10)} \times 2.5 \quad (\text{但し、} A_{(10)} \text{ は電圧 } 2.5 \text{ V 時における } 10 \text{ 秒後の電流値}) \cdot \cdot \cdot (b)$$

【0075】

10

「充放電サイクル試験」

電池の実使用温度範囲の上限と目される 60 の温度条件下で、各電池 (電池 E1 ~ 電池 E6 及び電池 C1 ~ 電池 C5) を、電流密度  $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の定電流で、充電上限電圧 4.1 V まで充電し、次いで電流密度  $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の定電流で放電下限電圧 3.0 V まで放電を行う充放電を 1 サイクルとし、このサイクルを合計 500 サイクル行った。

【0076】

【表 1】

(表1) 初期出力

電池No.	活性炭含有率 (wt%)	副成分電解質 の種類	主成分電解質：副成分電解質 (モル比)	2秒出力(W)	10秒出力(W)
E1	2	化(4)	95:5	6.5	4.3
E2	5	化(4)	95:5	6.4	4.3
E3	10	化(4)	95:5	6.6	4.2
E4	20	化(4)	95:5	6.6	4.1
E5	2	化(3)	95:5	6.5	4.3
E6	2	化(5)	95:5	6.4	4.1
C1	0	化(4)	95:5	4.9	4.2
C2	2	-	0	6.5	4.3
C3	5	-	0	6.4	4.3
C4	10	-	0	6.6	4.2
C5	20	-	0	6.6	4.1

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 2】

(表2) 充放電サイクル試験後の出力

電池No.	活性炭含有率 (wt%)	副成分電解質 の種類	主成分電解質：副成分電解質 (モル比)	2秒出力(W)	10秒出力(W)
E1	2	化(4)	95:5	6.1	4.2
E2	5	化(4)	95:5	6.0	4.1
E3	10	化(4)	95:5	6.1	4.0
E4	20	化(4)	95:5	6.1	4.0
E5	2	化(3)	95:5	5.9	4.2
E6	2	化(5)	95:5	5.8	4.0
C1	0	化(4)	95:5	4.6	4.0
C2	2	-	0	4.9	3.2
C3	5	-	0	4.8	3.2
C4	10	-	0	4.8	3.1
C5	20	-	0	4.8	3.0

## 【 0 0 7 8 】

表 1 より知られるごとく、活性炭を正極中に含有する電池 E 1 ~ 電池 E 6 と、活性炭を正極中に含有していない電池 C 1 とは、10 秒後の出力はほとんど同じであるが、2 秒後の出力は、電池 E 1 ~ 電池 E 6 の方が電池 C 1 よりも大きくなっている。

この理由を図 3 の等価回路を用いて説明する。等価回路は、電池内部の反応成分を電気回路に置き換えて考察する電気化学的解析手法である。

図 3 において、「 $R_s$ 」は電池の純抵抗成分、「 $R_f$ 」は反応抵抗成分、「 $C$ 」は電気二重層容量である。電池 E 1 ~ 電池 E 6 と電池 C 1 とでは、「 $R_s$ 」及び「 $R_f$ 」の値は

10

20

30

40

50

、ほぼ同じであると考えられるが、「C」の値は、活性炭の添加により、電池E1の方が電池C1よりも大きくなっている。

【0079】

一般に、電池に直流電流を通電すると、通電直後の短時間の間では、Rs Cの経路で電流が流れ、時間が経過して電気二重層容量Cが満充電状態になったときに、Rs Rfの経路で電流が流れるため、電池C1においては、通電から2秒後には「C」がほぼ完全に充電されて、Rs Rfの経路で電流が流れている状態となっていると考えられる。これに対し、電池E1～電池E6においては、容量「C」の値が大きくなっているため、2秒後においても完全に充電されておらず、電池系の全抵抗が電池C1よりも小さくなり、出力が向上したと考えられる。ただし、10秒後においては、満充電状態となるため、電池E1～電池E6の場合においてもRs Rfの経路で電流が流れ、電池C1とほぼ同等の出力になったと考えられる。

10

なお、正極中に活性炭を含有する電池C2～電池C5においても、活性炭を含有していない電池C1よりも出力が大きくなっている。これも、上記電池E1～電池E6の場合と同様の理由によるものであると考えられる。

【0080】

また、表2には、温度60の条件下で充放電を500回繰り返した後の、各電池(電池E1～電池E6及び電池C1～電池C5)の出力(通電開始から2秒後の出力及び10秒後の出力)を示している。

表2より知られるごとく、充放電サイクル試験後においても、活性炭を正極中に含有する電池E1～電池E6は、活性炭を含有していない電池C1よりも2秒後の出力が多くなっている。

20

また、副成分電解質を含有する電池E1と、副成分電解質を含有していない点を除いては電池E1と同様の構成を有する電池C2とを比較すると、充放電サイクル試験後は、電池E2の方が電池C2に比べて、高い出力を示すことがわかる。また、電池E2と電池C3、電池E3と電池C4、電池E4と電池C5とをそれぞれ比較しても、同様である。よって、副成分電解質を添加することにより、耐久性を向上させることができることがわかる。

また、電池E1～電池E4とは異なる副成分電解質を含有する電池E5及び電池E6についても、副成分電解質を含有していない電池(例えば電池C2)に比べて耐久性の向上が確認できる(表2参照)。

30

【0081】

このように、本例によれば、低温での出力特性が高く、高温での耐久性に優れた非水電解液リチウムイオン二次電池(電池E1～電池E6)を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】実施例1にかかる、リチウムイオン二次電池の構成を示す説明図。

【図2】実験例1にかかる、非水電解液リチウムイオン二次電池(電池E1及び電池C1)に通電したときにおける通電開始からの時間と電池電圧との関係を示す線図。

【図3】実験例1にかかる、等価回路図を示す説明図。

40

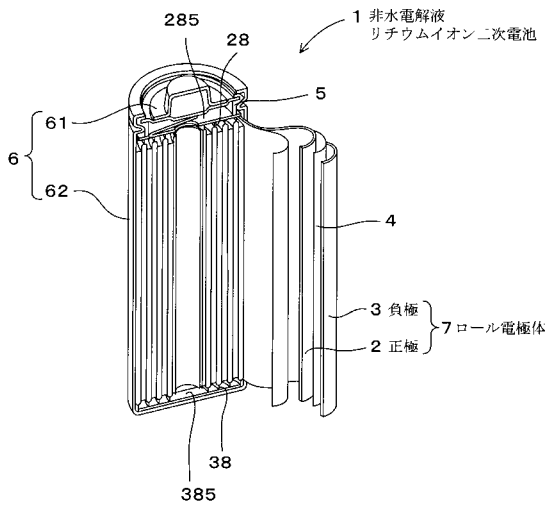
【符号の説明】

【0083】

- 1 非水電解液リチウムイオン二次電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 6 電池ケース

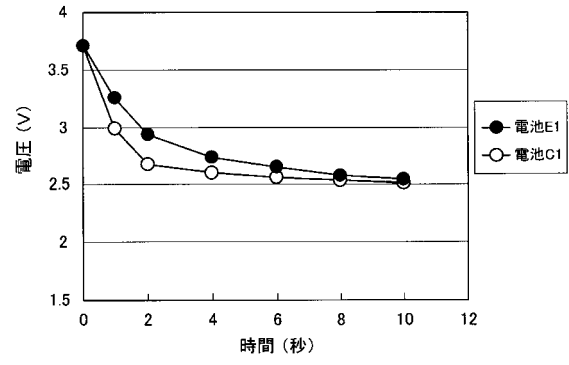
【図1】

(図1)



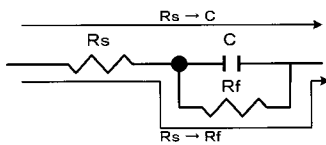
【図2】

(図2)



【図3】

(図3)



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z

- (72)発明者 牧村 嘉也  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 佐々木 巖  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 近藤 広規  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 奥田 匠昭  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 蛭田 修  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 竹内 要二  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 右京 良雄  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 辻岡 章一  
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内

審査官 吉田 安子

- (56)参考文献 特開2003-077458(JP,A)  
 特開2002-260634(JP,A)  
 特開2003-331917(JP,A)  
 特開2005-032716(JP,A)  
 特開2007-165125(JP,A)  
 特開2006-196250(JP,A)  
 特開2007-311296(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7  
 H 0 1 M 4 / 1 3 1  
 H 0 1 M 4 / 1 3 3  
 H 0 1 M 4 / 5 0 5  
 H 0 1 M 4 / 5 2 5  
 H 0 1 M 4 / 6 2  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5  
 H 0 1 M 4 / 3 8