

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6403278号
(P6403278)

(45) 発行日 平成30年10月10日(2018.10.10)

(24) 登録日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/0567	(2010.01)	HO 1 M	10/0567
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/505
HO 1 M	10/0525	(2010.01)	HO 1 M	10/0525
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16

P

請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2015-131993 (P2015-131993)

(22) 出願日

平成27年6月30日 (2015.6.30)

(65) 公開番号

特開2017-16879 (P2017-16879A)

(43) 公開日

平成29年1月19日 (2017.1.19)

審査請求日

平成29年8月29日 (2017.8.29)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者

507357232
オートモーティブエナジーサプライ株式会社

(74) 代理人

110000165
グローバル・アイピー東京特許業務法人

(72) 発明者

中川 喬
神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

(72) 発明者

米原 清佳
神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $L_{1-x}N_{i-y}C_{o-z}M_{e(1-y-z)}O_2$ (ここで M_e は、 A_1 、 Mn 、 Na 、 Fe 、 Cr 、 Cu 、 Zn 、 Ca 、 K 、 Mg 、 および Pb からなる群より選択される、 少なくとも 1 種以上の金属であり、 式中の x は $1 - x = 1 . 2$ であり、 y および z は $y + z < 1$ を満たす正の数であり、 y の値が $0 . 5$ 以下であり、 $y > 1 - y - z$ 、 および $y > z$ である。) で表される遷移金属複合酸化物を含む正極活性物質層が正極集電体に配置された正極と、

負極活性物質層が負極集電体に配置された負極と、

セパレータと、

電解液と、

を含む発電要素を、 外装体内部に含むリチウムイオン二次電池であって、
該セパレータが、 オレフィン樹脂系樹脂層と耐熱性微粒子層とを含み、
該電解液が、

硫黄を含む添加剤 A と、

不飽和結合を有する、 添加剤 A とは異なる環状カーボネート添加剤 B および / または
ハロゲンを有する、 添加剤 A および B とは異なる環状カーボネート添加剤 C と

を含み、

該リチウムイオン二次電池の初期充放電の後に、 該添加剤 A と添加剤 B と添加剤 C の合計モル量を 100 としたときの該添加剤 A のモル比率が、 該添加剤 B のモル比率、 添加剤

10

20

C のモル比率、または添加剤 B と添加剤 C の合計モル比率の何れかよりも小さく、該添加剤 A が、メチレンメタンジスルホン酸エステルから選択される、前記リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

該添加剤 A のモル比率が、50 モル%以下である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

該添加剤 B および該添加剤 C を含む、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

該添加剤 B が、ビニレンカーボネートである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 5】

該添加剤 C が、4 - フルオロエチレンカーボネートである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

該負極に存在する硫黄の重量が、該正極に存在する硫黄の重量よりも大きい、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

該負極が、負極活物質を含む負極活物質層が負極集電体に配置された負極であり、該負極活物質が、黒鉛粒子および / または非晶質炭素粒子である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 8】

該耐熱性微粒子層が、アルミナまたはベーマイトのうち少なくとも 1 つを含む、請求項 1 ~ 7 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池、特にリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

30

【0002】

非水電解質電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車等を含む自動車用電池として実用化されている。このような車載電源用電池としてリチウムイオン二次電池が使用されている。リチウムイオン二次電池は、出力特性、エネルギー密度、容量、寿命、高温安定性等の種々の特性を併せ持つことが要求されている。特に電池寿命（すなわちサイクル特性）を改善するために、電解液について様々な改良が図られている。

【0003】

たとえば、特許文献 1 には、電池の高温保存後のレート特性を改善することを目的に、環状ジスルホン酸エステルを電解液に含有させることが開示されている。特許文献 1 の実施例では、リチウムマンガンアルミニウム系複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解液としてジメチレンメタンジスルホネートを添加したものを使用したことが開示されている。

40

【0004】

環状ジスルホン酸エステルは、電極（特に負極）表面上で分解し、被膜を形成することが知られており、形成された被膜が電池のサイクル特性を向上させることができる。なかでもメチレンメチルジスルホネート（以下「M M D S」と称する。）は負極の保護効果が高いことが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【特許文献 1】特開 2012 - 94454 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、高温環境下において、MMD Sとニッケルを含有するリチウム・ニッケル系複合酸化物を含有する正極活物質とを併用すると、MMD Sがリチウム・ニッケル系複合酸化物を攻撃して正極を劣化させる可能性があることがわかった。

したがって、高温下で正極活物質としてリチウム・ニッケル系複合酸化物を用いたときに、正極の劣化が防止され、かつ負極に形成された被膜による効果により電池のサイクル寿命（放電容量維持率）が向上するリチウムイオン二次電池を提供すること目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の実施形態におけるリチウムイオン二次電池は、正極活物質層が正極集電体に配置された正極と、負極活物質層が負極集電体に配置された負極と、セパレータと、電解液とを含む発電要素を外装体内部に含むリチウムイオン二次電池である。そして、電解液が、硫黄を含む添加剤 A と、不飽和結合を有する添加剤 A とは異なる環状カーボネート添加剤 B および / またはハロゲンを有する添加剤 A および B とは異なる環状カーボネート添加剤とを含む。ここで添加剤 A と、添加剤 B と、添加剤 C との合計モル量を 100 としたときの添加剤 A のモル比率は、添加剤 B のモル比率、添加剤 C のモル比率、または添加剤 B と添加剤 C との合計モル比率の何れかよりも小さくなっていることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明のリチウムイオン二次電池は、電解液添加剤による負極表面上の保護被膜が好適に形成され、電解液添加剤が、高温下でリチウム・ニッケル系複合酸化物正極をほとんど攻撃しないため、正極の劣化が防止される。したがって本発明のリチウムイオン二次電池は、高温下でのサイクル特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、本発明の一の実施形態のリチウムイオン二次電池を表す模式断面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の実施形態を以下に説明する。本実施形態において正極とは、正極活物質と、バインダーと、必要な場合導電助剤との混合物を金属箔等の正極集電体に塗布または圧延および乾燥して正極活物質層を形成した薄板状あるいはシート状の電池部材である。負極とは、負極活物質と、バインダーと、必要な場合導電助剤との混合物を負極集電体に塗布して負極活物質層を形成した薄板状あるいはシート状の電池部材である。セパレータとは、正極と負極とを隔離して負極・正極間のリチウムイオンの伝導性を確保するための膜状の電池部材である。電解液とは、イオン性物質を溶媒に溶解させた電気伝導性のある溶液のことであり、本実施形態においては特に非水電解液を用いることができる。正極と負極とセパレータと電解液とを含む発電要素とは、電池の主構成部材の一単位であり、通常、正極と負極とがセパレータを介して重ねられて（積層されて）、この積層物が電解液に浸漬されている。

40

【0011】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、外装体の内部に該発電要素が含まれて成り、好ましくは、発電要素は該外装体内部に封止されている。封止されているとは、発電要素が外気に触れないように、外装体材料により包まれていることを意味する。すなわち外装体は、発電要素をその内部に封止することが可能な袋形状をしている。

【0012】

50

ここで電解液は、硫黄を含む添加剤Aと、不飽和結合を有する、添加剤Aとは異なる環状カーボネート添加剤Bと、ハロゲンを有する、添加剤AおよびBとは異なる環状カーボネート添加剤Cとを含む。このとき、添加剤Aと、添加剤Bと、添加剤Cとの合計モル量を100としたときの添加剤Aのモル比率は、添加剤Bのモル比率、添加剤Cのモル比率、または添加剤Bと添加剤Cとの合計モル比率の何れかよりも小さくなっていることを特徴とする。このようなバランスで電解液添加剤を含有していると、負極被膜の形成性能を低下させず、正極の劣化を防ぐことができるので、電池のサイクル特性が向上する。

【0013】

まず実施形態に使用する電解液について説明する。電解液は、非水電解液であって、ジメチルカーボネート(以下「DMC」と称する。)、ジエチルカーボネート(以下「DEC」と称する。)、ジ-n-プロピルカーボネート、ジ-t-プロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジ-イソブチルカーボネート、またはジ-t-ブチルカーボネート等の鎖状カーボネートと、プロピレンカーボネート(以下「PC」と称する。)、エチレンカーボネート(以下「EC」と称する。)等の環状カーボネートとを含む混合物であることが好ましい。電解液は、このようなカーボネート混合物に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)等のリチウム塩を溶解させたものである。

【0014】

電解液は、上記の成分の他、添加剤を含有することができる。本実施形態において電解液に加えることができる添加剤は、その機能に応じて3種類に分類することができる：硫黄を含む添加剤A、不飽和結合を有する、添加剤Aとは異なる環状カーボネート添加剤B、およびハロゲンを有する、添加剤AおよびBとは異なる環状カーボネート添加剤Cである。硫黄を含む添加剤Aは、電池の充放電の過程で電気化学的に分解し、後述するすべての実施形態において使用する電極表面上に被膜を形成して電極構造を安定化させることができる添加剤である。このような添加剤として、環状ジスルホン酸エステル(たとえば、メチレンメタンジスルホン酸エステル(MMDS)、エチレンメタンジスルホン酸エステル、プロピレンメタンジスルホン酸エステル)、環状スルホン酸エステル(たとえば、スルトン)、および鎖状スルホン酸エステル(たとえば、メチレンビスベンゼンスルホン酸エステル、メチレンビスフェニルメタンスルホン酸エステル、メチレンビスエタンスルホン酸エステル)等が挙げられる。

【0015】

不飽和結合を有する、添加剤Aとは異なる環状カーボネート添加剤Bは、添加剤Aと同様、電池の充放電過程において正極ならびに負極の保護被膜を形成する添加剤であるが、特に、添加剤Aによる、リチウム・ニッケル系複合酸化物を含有する正極活性物質への攻撃を防ぐことができる添加剤である。このような添加剤として、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、メタクリル酸プロピレンカーボネート、アクリル酸プロピレンカーボネート等を挙げができる。添加剤Bとしてビニレンカーボネート(以下、「VC」と称する。)は特に好ましい。

【0016】

ハロゲンを有する、添加剤AおよびBとは異なる環状カーボネート添加剤Cは、添加剤Aと同様、電池の充放電過程において正極ならびに負極の保護被膜を形成する添加剤であるが、添加剤Aによる、リチウム・ニッケル系複合酸化物を含有する正極活性物質への攻撃を防ぐことができる添加剤である。このような添加剤として、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、トリフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、トリクロロエチレンカーボネート等を挙げができる。添加剤Cとしてフルオロエチレンカーボネート(以下、「FEC」と称する。)は特に好ましい。

【0017】

添加剤は、電解液仕込み時に、電解液全体の重量に対して、20重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下の割合で加えられる。所定量の各電

10

20

30

40

50

解液成分を混合して非水電解液を作製し、正極、負極、セパレータおよび外装体と共に電池を組み上げた後、充放電等の所定の操作を行うことにより電池を出荷することができる状態（出荷前状態）に仕上げる。電池を充放電する過程で、上記の添加剤は電気化学的反応あるいは化学反応により、それぞれ分解して電極表面上の被膜を形成するのに消費される。これにより電解液中の添加剤の量はそれぞれ減少する。電池を出荷前状態にしたときに、添加剤Aと、添加剤Bと、添加剤Cとの合計モル量を100としたときの添加剤Aのモル比率が、添加剤Bのモル比率、添加剤Cのモル比率、または添加剤Bと添加剤Cとの合計モル比率の何れかよりも小さくなっていることが非常に好ましい。硫黄を含有する環状カーボネート添加剤Aが、充放電の過程で電解液中に多く残存せず、もれなく電極表面上の被膜を形成するのに消費されることが望ましい。

10

【0018】

添加剤Aと、添加剤Bと、添加剤Cとの合計モル量を100としたときの、添加剤Aのモル比率は、好ましくは50モル%以下である。すなわち、添加剤Aは、添加剤の総モル量の半量を超えない。添加剤Bと添加剤Cは、いずれか一方のみを加えることができ、また両方加えてもよい。添加剤Bと添加剤Cとを共に加える場合、そのモル比率は1:1.0~1.0:1程度とすることができる。実施形態において、添加剤Aと添加剤Bと添加剤Cとをすべて加えた電解液は、特に好ましく用いられる。実施形態の添加剤を用いることによって、負極に存在する硫黄の重量が正極に存在する硫黄の重量よりも大きくなり、非常に好ましい。

【0019】

20

すべての実施形態において用いることができる負極は、負極活物質を含む負極活物質層が負極集電体に配置された負極を含む。好ましくは、負極は、負極活物質、バインダーおよび場合により導電助剤の混合物を銅箔などの金属箔からなる負極集電体に塗布または圧延し、乾燥して得た負極活物質層を有している。各実施形態において、負極活物質が、黒鉛粒子および/または非晶質炭素粒子を含むことが好ましい。黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とをともに含む混合炭素材を用いると、電池の回生性能が向上する。

【0020】

黒鉛は、六方晶系六角板状結晶の炭素材料であり、石墨、グラファイト等と称されることがある。黒鉛は粒子の形状をしていることが好ましい。また非晶質炭素は、部分的に黒鉛に類似するような構造を有していてもよい、微結晶がランダムにネットワークした構造をとった、全体として非晶質である炭素材料のことを意味する。非晶質炭素として、カーボンブラック、コークス、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボン等が挙げられる。非晶質炭素は粒子の形状をしていることが好ましい。

30

【0021】

負極活物質層に場合により用いられる導電助剤として、カーボンナノファイバー等のカーボン纖維、アセチレンブラック、ケッテンブラック等のカーボンブラック、活性炭、メゾポーラスカーボン、フラーレン類、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。その他、負極活物質層には増粘剤、分散剤、安定剤等の、電極形成のために一般的に用いられる添加剤を適宜使用することができる。

40

【0022】

負極活物質層に用いられるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVD F）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマー、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ブタジエンラバー（BR）、クロロプロレンラバー（CR）、イソプレンラバー（IR）、アクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）等の合成ゴム、あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）、キサンタンガム、グアーガム、ペクチン等の多糖類を用いることができる。

【0023】

すべての実施形態において用いることができる正極は、正極活物質を含む正極活物質層

50

が正極集電体に配置された正極を含む。好ましくは、正極は、正極活物質、バインダーおよび場合により導電助剤の混合物をアルミニウム箔などの金属箔からなる正極集電体に塗布または圧延し、乾燥して得た正極活物質層を有している。正極活物質として、リチウム遷移金属酸化物を用いることができ、一般式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_z \text{Me}_{(1-y-z)} \text{O}_2$ (ここで Me は、Al、Mn、Na、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、K、Mg、および Pb からなる群より選択される、少なくとも 1 種以上の金属である。) で表される遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。このような遷移金属複合酸化物として、たとえば、リチウム・ニッケル系酸化物 (たとえば LiNiO_2)、リチウム・コバルト系酸化物 (たとえば LiCoO_2)、リチウム・マンガン系酸化物 (たとえば LiMn_2O_4) およびこれらの混合物を使用することができる。特に、一般式 $\text{Li}_{x+y} \text{Ni}_y \text{Co}_z \text{Mn}_{(1-y-z)} \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いることが好ましい。ここで、一般式中の x は 1 - x - 1.2 であり、y および z は $y + z < 1$ を満たす正の数であり、y の値が 0.5 以下である。なお、マンガンの割合が大きくなると単一相の複合酸化物が合成されにくくなるため、 $1 - y - z = 0.4$ とすることが望ましい。また、コバルトの割合が大きくなると高コストとなり容量も減少するため、 $z < y$ 、 $z < 1 - y - z$ とすることが望ましい。高容量の電池を得るためにには、 $y > 1 - y - z$ 、 $y > z$ とすることが特に好ましい。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、層状結晶構造を有することが好ましい。

【0024】

正極活物質層に場合により用いられる導電助剤として、カーボンナノファイバー等のカーボン纖維、アセチレンブラック、ケッテンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛、メゾポーラスカーボン、フラー・レン類、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。その他、正極活物質層には増粘剤、分散剤、安定剤等の、電極形成のために一般的に用いられる添加剤を適宜使用することができる。

【0025】

正極活物質層に用いられるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニル (PVF) 等のフッ素樹脂、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマー、スチレンブタジエンラバー (SBR)、ブタジエンラバー (BR)、クロロプロレンラバー (CR)、イソブレンラバー (IR)、アクリロニトリルブタジエンラバー (NBR) 等の合成ゴム、あるいはカルボキシメチルセルロース (CMC)、キサンタンガム、グアーガム、ペクチン等の多糖類を用いることができる。

【0026】

すべての実施形態において用いられるセパレータは、オレフィン系樹脂層から構成される。オレフィン系樹脂層は、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの - オレフィンを重合または共重合させたポリオレフィンから構成される層である。実施形態において、電池温度上昇時に閉塞される空孔を有する構造、すなわち多孔質あるいは微多孔質のポリオレフィンから構成される層であることが好ましい。オレフィン系樹脂層がこのような構造を有していることにより、万一電池温度が上昇しても、セパレータが閉塞して (シャットダウンして)、イオン流を寸断することができる。シャットダウン効果を発揮するためには、多孔質のポリエチレン膜を用いることが非常に好ましい。セパレータは、場合により耐熱性微粒子層を有していてよい。この際、電池の異常発熱を防止するために設けられた耐熱性微粒子層は、耐熱温度が 150 以上の中熱性を有し、電気化学反応に安定な無機微粒子から構成される。このような無機微粒子として、シリカ、アルミナ (- アルミナ、- アルミナ、- アルミナ)、酸化鉄、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニアなどの無機酸化物；ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリין、スピネル、マイカ、ムライトなどの鉱物を挙げることができる。このように、耐熱性樹脂層を有するセパレータは、一般に「セラミックセパレータ」と称される。

【0027】

10

20

30

40

50

ここで、実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の構成例を、図面を用いて説明する。図1はリチウムイオン二次電池の断面図の一例を表す。リチウムイオン二次電池10は、主な構成要素として、負極集電体11、負極活性物質層13、セパレータ17、正極集電体12、正極活性物質層15を含む。図1では、負極集電体11の両面に負極活性物質層13が設けられ、正極集電体12の両面に正極活性物質層15が設けられているが、各々の集電体の片面上のみに活性物質層を形成することもできる。負極集電体11、正極集電体12、負極活性物質層13、正極活性物質層15、及びセパレータ17が一つの電池の構成単位、すなわち発電要素である(図中、単電池19)。このような単電池19を、セパレータ17を介して複数積層する。各負極集電体11から伸びる延出部を負極リード25上に一括して接合し、各正極集電体12から伸びる延出部を正極リード27上に一括して接合する。なお正極リードとしてアルミニウム板、負極リードとして銅板が好ましく用いられ、場合により他の金属(たとえばニッケル、スズ、はんだ)または高分子材料による部分コーティングを有していてもよい。正極リードおよび負極リードはそれぞれ正極および負極に溶接される。このように複数の単電池を積層してできた電池は、溶接された負極リード25および正極リード27を外側に引き出す形で、外装体29により包装される。外装体29の内部には電解液31が注入されている。外装体29は、2枚の積層体を重ね合わせ、周縁部を熱融着した形状をしている。

【実施例】

【0028】

<負極の作製：実施例および比較例3～10>

負極活性物質として、負極活性物質として、BET比表面積 $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粉末を用いた。この黒鉛粉末と、導電助剤としてBET比表面積 $6.2\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末(以下、「CB」と称する。)と、バインダー樹脂としてカルボキシメチルセルロース(以下、「CMC」と称する。)およびスチレンブタジエン共重合体ラテックス(以下、「SBR」と称する。)とを、固形分質量比でCB:CMC:SBR=0.3:1.0:2.0の割合で混合しイオン交換水に添加して攪拌し、これらの材料を水中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。次いで、125にて10分間、電極を加熱し、水を蒸発させることにより負極活性物質層を形成した。更に、負極活性物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活性物質層を塗布した負極を作製した。

【0029】

<負極の作製：比較例1および2>

負極活性物質としてBET比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質炭素粉末(ハードカーボン)を使用したこと以外は、上記の負極の作製方法と同様に負極を作製した。この負極を比較例1の電池に使用した。

また、負極活性物質としてBET比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粉末を使用したこと以外は、上記の負極の作製方法と同様に負極を作製した。この負極を比較例2の電池に使用した。

【0030】

<正極の作製：実施例および比較例1～10>

正極活性物質としてニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム(NCM523、すなわちニッケル:コバルト:マンガン=5:2:3、リチウム/メタル比=1.04、BET比表面積 $0.67\text{ m}^2/\text{g}$)とリチウム・マンガン酸化物(LiMn_2O_4)とを70:30(重量比)で混合した混合酸化物と、導電助剤としてBET比表面積 $6.2\text{ m}^2/\text{g}$ のCBと、BET比表面積 $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粉末(GR)と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、固形分質量比でCB:GR:PVDFが3:1:3の割合となるように、溶媒であるN-メチルピロリドン(以下、「NMP」と称する。)に添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水ショウ酸(分子量90)を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で遊星方式の分散混合を30分間実施することで、これらの材料を均一に分散させてスラ

10

20

30

40

50

リーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み 20 μm のアルミニウム箔上に塗布した。次いで、125 °C にて 10 分間、電極を加熱し、NMP を蒸発させることにより正極活性物質層を形成した。さらに、正極活性物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に正極活性物質層を塗布した正極を作製した。

【0031】

<セパレータ>

耐熱微粒子としてアルミナを用いた厚さ 5 μm の耐熱微粒子層とポリプロピレンからなる厚さ 25 μm のオレフィン系樹脂層とから構成されるセラミックセパレータを使用した。

【0032】

<電解液>

非水電解液として、非水電解液として、エチレンカーボネート（以下、「EC」と称する。）とジエチルカーボネート（以下、「DEC」と称する。）とエチルメチルカーボネート（以下、「EMC」と称する。）とを EC : DEC : EMC = 30 : 60 : 10（体積比）の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を濃度が 0.9 mol/L となるように溶解させたものに対して、添加剤として環状ジスルホン酸エステル（メチレンメタンジスルホンネート（MMDSS）；添加剤 A と、ビニレンカーボネート（VC）；添加剤 B と、フルオロエチレンカーボネート（FEC）；添加剤 C とを、それぞれ各割合で溶解させたものを用いた。各実施例の電池に用いた添加剤の組成は、仕込み添加剤の総量を 100% として、表 1 のようになる。

【0033】

<リチウムイオン二次電池の作製>

上記のように作製した各負極と正極を、各々所定サイズの矩形に切り出した。このうち、端子を接続するための未塗布部にアルミニウム製の正極リード端子を超音波溶接した。同様に、正極リード端子と同サイズのニッケル製の負極リード端子を負極板における未塗布部に超音波溶接した。厚さ 25 μm のポリプロピレン多孔質セパレータの両面に上記負極板と正極板とを両活性物質層がセパレータを隔てて重なるように配置して電極板積層体を得た。2 枚のアルミニウムラミネートフィルムの長辺の一方を除いて三辺を熱融着により接着して袋状のラミネート外装体を作製した。ラミネート外装体に上記電極板積層体を挿入した。電解液を注液して真空含浸させた後、減圧下にて開口部を熱融着により封止することによって、積層型リチウムイオン電池を得た。この積層型リチウムイオン電池について高温エージングを数回行い、電池容量 5 Ah の積層型リチウムイオン電池を得た。

【0034】

<初期充放電>

電池の残容量（以下、「SOC」と称する。）0% から 100% まで、雰囲気温度 55 °C で、1C 電流、上限電圧 4.15 V での定電流定電圧充電を行い、次いで SOC 0% になるまで 1C 電流での定電流放電を行った。

【0035】

<各添加剤残存量の測定>

リチウムイオン二次電池の初期充放電を行った後、電池を解体し、電解液中に残存している各添加剤の量を、核磁気共鳴法（NMR）により測定した。

【0036】

<電極の硫黄含有量>

リチウムイオン二次電池の初期充放電を行い、電池を解体した後、燃焼イオンクロマトグラフィ法により、各電極の硫黄含有量を測定した。

【0037】

<サイクル特性試験>

電解液中に残存する各添加剤の量を測定した後、上記と同様の手順で再度電池を封止した。作製した電池の SOC 0% と 100% までの間で、1C 電流、4.15 V での定電流定電圧充電（CCCV 充電）と、1C 電流での定電流放電（CC 放電）を、55 °C 環境下

10

20

30

40

50

で1ヶ月間繰り返した。これによる容量維持率を、(1ヶ月間サイクル後の電池容量)/(初期電池容量)なる計算式で計算した。

【0038】

【表1】

	添加剤総モル量に対する割合 (%) (仕込み量)			添加剤総モル量に対する割合 (%) (残存量)			正極硫黄含有量 ($\mu\text{ g}/\text{cm}^2$)	負極硫黄含有量 ($\mu\text{ g}/\text{cm}^2$)	放電容量維持率 (%)
	添加剤A	添加剤B	添加剤C	添加剤A	添加剤B	添加剤C			
実施例 1	13.7	56.0	30.3	86.3	0.3	70.5	29.2	99.7	14
実施例 2	13.7	56.0	30.3	86.3	0.2	73.7	26.1	99.8	15
実施例 3	18.8	77.0	4.2	81.2	0.2	99.8	0.0	99.8	16
実施例 4	28.6	7.8	63.5	71.4	0.2	0.0	99.8	99.8	17
実施例 5	33.5	36.7	29.8	66.5	0.2	62.1	37.7	99.8	17
実施例 6	44.3	27.7	28.1	55.7	4.4	52.8	42.8	95.6	20
実施例 7	33.2	42.3	24.5	66.8	1.1	70.3	28.5	98.9	18
実施例 8	36.6	37.4	26.0	63.4	12.8	56.4	30.8	87.2	21
実施例 9	41.4	32.3	26.2	58.6	32.3	41.9	25.8	67.7	24
実施例 10	61.8	29.7	8.5	38.2	48.4	38.7	12.9	51.6	26
比較例 1	66.9	18.3	14.8	33.1	100.0	0.0	0.0	0.0	17
比較例 2	80.2	11.0	8.9	19.8	100.0	0.0	0.0	0.0	22
比較例 3	89.0	6.1	4.9	11.0	100.0	0.0	0.0	0.0	34
比較例 4	80.2	11.0	8.9	19.8	100.0	0.0	0.0	0.0	23
比較例 5	77.9	12.2	9.9	22.1	100.0	0.0	0.0	0.0	20
比較例 6	80.2	11.0	8.9	19.8	100.0	0.0	0.0	0.0	22
比較例 7	71.4	20.3	8.3	28.6	55.6	22.2	22.2	44.4	20
比較例 8	75.1	18.8	6.1	24.9	58.8	23.5	17.6	41.2	28
比較例 9	79.6	14.8	5.6	20.4	61.8	23.5	14.7	38.2	39
比較例 10	88.8	8.1	3.1	11.2	69.5	18.3	12.2	30.5	42

表1：電池特性評価

【0039】

電解液中に残存するM M D Sのモル比率が50%を超えない実施例1～10は、サイクル充放電を繰り返した後の放電容量維持率が高い。すなわち電解液中に残存するM M D Sのモル比率が、V Cのモル比率、またはF E Cのモル比率、またはV CとF E Cの合計のモル比率の何れかよりも小さい場合、放電容量維持率が高くなることが分かる。これは、M M D Sが負極の活物質に作用することで負極に保護被膜を形成し負極の保護効果が高くなる。一方で、高温下において、M M D Sは正極活物質であるニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムにアタックする為、正極における可逆リチウムが減少する。この時、正極保護と負極保護のバランスが良いV C、及び／またはF E Cが存在することで高温下におけるM M D Sの正極へのアタックを保護でき、放電容量維持率が向上すると考えられる。すなわち、M M D SとV Cおよび／またはF E Cがバランス良く電解液中に所定量残存することで、放電容量維持率が顕著に向上すると考えられる。例えば、電解液中にV Cおよび／またはF E Cが過剰に存在するとガス発生が多くなり寿命が劣化する。

また、負極に存在する硫黄の重量が正極に存在する硫黄の重量よりも大きいことで、負極に十分な保護被膜が形成されており、負極の保護効果がより一層高くなり放電容量維持率が更に改善される。

【0040】

以上、本発明の実施例について説明したが、上記実施例は本発明の実施形態の一例を示したに過ぎず、本発明の技術的範囲を特定の実施形態あるいは具体的構成に限定する趣旨ではない。

【符号の説明】

【0041】

1 0 リチウムイオン二次電池

1 1 負極集電体

1 2 正極集電体

1 3 負極活物質層

1 5 正極活物質層

1 7 セパレータ

2 5 負極リード

2 7 正極リード

2 9 外装体

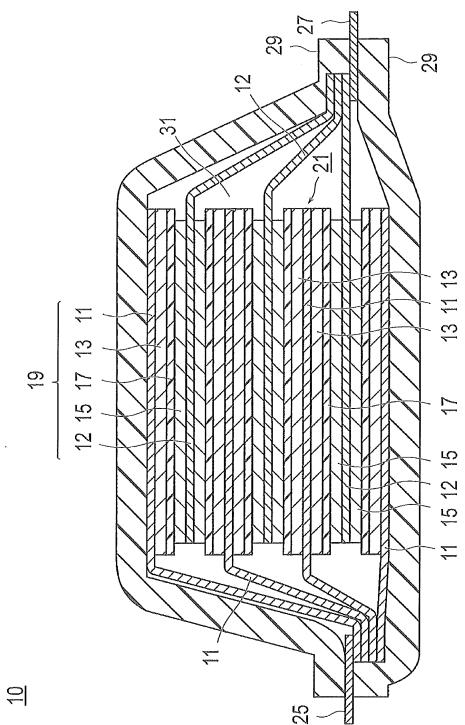
3 1 電解液

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M 2/16

L

H 01M 2/16

M

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2015-069702 (JP, A)

中国特許出願公開第102709602 (CN, A)

国際公開第2014/080871 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 10/0567、10/0525、4/505、4/525