

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-179682

(P2019-179682A)

(43) 公開日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	5H029
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/525	5H050
H01M 10/0569 (2010.01)	H01M 10/0569	
H01M 10/0585 (2010.01)	H01M 10/0585	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-68679 (P2018-68679)	(71) 出願人	310010081
(22) 出願日	平成30年3月30日 (2018. 3. 30)		株式会社エンビジョンAESCエナジーデバイス
			神奈川県相模原市中央区下九沢1120番地
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	高橋 牧子
			神奈川県相模原市中央区下九沢1120番地
			NECエナジーデバイス株式会社内

最終頁に続く

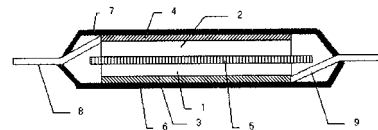
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高いエネルギー密度でサイクル特性が良好なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解液と、外装体を含み、前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x+y+z=1$) で表され、X線回折法による満充電時のH2相(003)ピーク位置(2θ)と完全放電時のH1相(003)ピーク位置(2θ)との差Δ2θ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解液と、外装体を含み、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x + y + z = 1$) で表され、

X線回折法による満充電時のH2相(003)ピーク位置(2θ)と完全放電時のH1相(003)ピーク位置(2θ)との差 $\Delta 2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 2】

充電上限電圧が $4.25 \sim 4.45 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+)の範囲にある、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記電解液が、フッ素化エーテル、フッ素化リン酸エステル、環状スルホン酸エステルから選ばれる少なくとも1種含む、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解液と、外装体を含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

20

正極を形成する工程と、

負極を形成する工程と、

前記正極と前記負極と前記電解液を前記外装体に収容する工程を有し、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x + y + z = 1$) で表され、

X線回折法による前記リチウムニッケル複合酸化物の満充電時のH2相(003)ピーク位置(2θ)と完全放電時のH1相(003)ピーク位置(2θ)との差 $\Delta 2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあるように充電上限電圧を設定することを特徴とする、リチウムイオン二次電池の製造方法。

30

【請求項 5】

前記充電上限電圧を $4.25 \sim 4.45 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+)の範囲に設定する、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 6】

前記電解液が、フッ素化エーテル、フッ素化リン酸エステル、環状スルホン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を含む、請求項4又は5に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、リチウムイオン二次電池及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れるため、携帯電話やノート型パソコン等の小型のモバイル機器用の電源として広く用いられている。また、近年では、環境問題に対する配慮と省エネルギー化に対する意識の高まりから、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の車両用の蓄電池、家庭用蓄電システム等の電力貯蔵システムといった大容量で長寿命が要求される大型電源への需要も高まっている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の特性改善のために種々の検討が行われている。

50

【0004】

特許文献1には、X線解析分析において面間隔 $2.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$ のピーク強度に対する面間隔 $4.72 \pm 0.03 \text{ \AA}$ のピーク強度が1.2倍以上である組成式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （Mは LiNiO_2 のNiを部分的に置換するNi、Co以外の陽イオンとなり得る元素、 $0 < x \leq 0.5$ ）で与えられる複合酸化物を正極活物質として含有し、リチウムまたはその化合物を負極活物質として含むリチウム電池が記載されている。この特許文献に記載された発明は、高電圧部の充放電容量が不十分、保存特性が悪いという課題を解決し、充放電エネルギーが大きく保存特性に優れたリチウム電池を提供することを目的としている。

【0005】

特許文献2には、リチウムを含む複合酸化物を正極活物質とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする負極と、非水電解液とを具備してなる非水電解液二次電池において、上記正極活物質が $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ $0.50 \leq y \leq 1.00$ ）で表され、且つ充電終止時のx値が $0.65 \leq x \leq 0.92$ に設定されるリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物からなることを特徴とする非水電解液二次電池が記載されている。この特許文献に記載された発明は、電池容量を確保しつつ、優れたサイクル特性を得ることができ、寿命に到達するまでの積算エネルギーが大きな非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

【0006】

特許文献3には、組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0.05 \leq x \leq 0.3$ ）で表され、粉末X線回折法による（003）面の回折線の強度 I_{003} と（104）面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下であるリチウム複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料を負極活物質として含む負極と、を有するリチウム二次電池が記載されている。この特許文献に記載された発明は、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0007】

特許文献4には、層状岩塩構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解質と、外装体を含み、前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （xは0.75～1の数値を示し、MはNi以外のニッケルサイトを占める少なくとも一種の金属元素を示す）で表され、満充電時に、完全放電時の面間隔d（003）より大きい面間隔d（003）の結晶相を有する、リチウムイオン二次電池が記載されている。この特許文献に記載された発明は、入出力特性の良好なリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平6-215800号公報

【特許文献2】特開平7-320721号公報

【特許文献3】特開2000-294240号公報

【特許文献4】WO2017/082083号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、リチウムイオン二次電池のサイクル特性についてより一層の改善が求められている。そこで、本発明の目的は、高いエネルギー密度でサイクル特性が良好なリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様によれば、層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極

10

20

30

40

50

活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解液と、外装体を含み、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x + y + z = 1$) で表され、

X線回折法による満充電時のH2相(003)ピーク位置(2θ)と完全放電時のH1相(003)ピーク位置(2θ)との差 $\Delta 2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあることを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。

【0011】

本発明の他の態様によれば、層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解液と、外装体を含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

正極を形成する工程と、

負極を形成する工程と、

前記正極と前記負極と前記電解液を前記外装体に収容する工程を有し、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x + y + z = 1$) で表され、

X線回折法による前記リチウムニッケル複合酸化物の満充電時のH2相(003)ピーク位置(2θ)と完全放電時のH1相(003)ピーク位置(2θ)との差 $\Delta 2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあるように充電上限電圧を設定することを特徴とする、リチウムイオン二次電池の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の実施形態によれば、高いエネルギー密度でサイクル特性が良好なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の一例を説明するための断面図である。

【図2】リチウムニッケル複合酸化物を用いて作製したセルのIn-situ XRDの測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、電解質と、外装体を含む。

【0015】

一般に充電電圧を高くすると、エネルギー密度が高くなり、充電容量を向上することができる。しかしながら、充電電圧を高くすると、サイクル特性が低下する傾向がある。本発明者は、この問題に着目し、鋭意検討した結果、高いエネルギー密度を確保しながら、サイクル特性に優れた二次電池が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0016】

すなわち、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、主な特徴の一つとして、正極活物質として、下記組成式で示される層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を用いることにある。



($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x + y + z = 1$)

【0017】

このリチウムニッケル複合酸化物において、ニッケル含有量 (x) は 0.75 以上の高含有量であるため、高エネルギー密度化に寄与している。また、ニッケルサイトを占めるニッケル以外の金属元素がコバルト (Co) とアルミニウム (Al) であり、これらが上記組成式の比率 (y 、 z) で含有していることにより、サイクル特性の向上に寄与している。上記の組成式における x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0.75 \leq x \leq 0.90$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ であることが好ましく、 $0.75 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ であることがより好ましい。

【0018】

さらに、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、主な特徴の一つとして、X線回折法による満充電時の $H2$ 相 (003) ピーク位置 $P2$ (2θ) と完全放電時の $H1$ 相 (003) ピーク位置 $P1$ (2θ) との差 ($P2 - P1$) = $\Delta 2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にある。充電時と放電時の c 軸長をできるだけ近づけることで結晶構造を安定化でき、結果、サイクル特性を向上することができる。この差 $\Delta 2\theta$ は、 $-0.2^\circ \sim 0.2^\circ$ の範囲にあることが好ましく、 $-0.2^\circ \sim 0.1^\circ$ の範囲にあることがより好ましい。

【0019】

また本実施形態によるリチウムイオン二次電池の充電上限電圧は、上記組成式で示されるリチウムニッケル複合酸化物を用いた場合、 $4.25 \sim 4.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲にあることが好ましく、 $4.25 \sim 4.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲にあることがより好ましく、 $4.25 \sim 4.35 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲にあることがさらに好ましい。このような高い充電上限電圧を有し、上記組成式の高ニッケル含有量と相俟って、高いエネルギー密度を実現することができる。

【0020】

また、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の製造方法の主な特徴は、正極活物質として、組成式 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ 、 $x + y + z = 1$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用い、X線回折法による前記リチウムニッケル複合酸化物の満充電時の $H2$ 相 (003) ピーク位置 (2θ) と完全放電時の $H1$ 相 (003) ピーク位置 (2θ) との差 ($P2 - P1$) = $\Delta 2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあるように充電上限電圧を設定することにある。この充電上限電圧は、 $\Delta 2\theta$ が $-0.2^\circ \sim 0.2^\circ$ の範囲にあるように設定することが好ましく、 $\Delta 2\theta$ が $-0.2^\circ \sim 0.1^\circ$ の範囲にあるように設定することがより好ましい。また、この充電上限電圧は $4.25 \sim 4.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲に設定することが好ましく、 $4.25 \sim 4.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲に設定することがより好ましく、 $4.25 \sim 4.35 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲に設定することがさらに好ましい。

【0021】

上記の通り、本実施形態による製造方法では、リチウムニッケル複合酸化物において、ニッケル含有量 (x) は 0.75 以上の高含有量であるため、高エネルギー密度化に寄与している。また、ニッケルサイトを占めるニッケル以外の金属元素がコバルト (Co) とアルミニウム (Al) であり、上記組成式の比率 (y 、 z) で含有していることにより、サイクル特性の向上に寄与している。上記の組成式における x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0.75 \leq x \leq 0.90$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.15$ であることが好ましく、 $0.75 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ であることがより好ましい。また、充放電サイクルにおいて、充電時と放電時の c 軸長をできるだけ近づけることで結晶構造を安定化でき、その結果、サイクル特性を向上することができる。

【0022】

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、電解液が、フッ素化エーテル、フッ素化リン酸エステル、環状スルホン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの成分は、電解液の耐酸化性を高めることができ、充電電圧の上昇に

伴うガス発生量の増大や電極（特に正極側）での抵抗上昇を抑えることができる。

【0023】

本発明の実施形態において、正極中のリチウムニッケル複合酸化物は、X線回折法により分析することができる。このX線解析法として、リチウムニッケル複合酸化物の(003)面からの回折に注目したIn-situ XRD (X-ray diffraction) 測定を行うことができる。このIn-situ XRD測定では、セルに電圧をかけて充電する過程においてX線を照射してX線回折パターンを得ることができる。

【0024】

図2に後述の実施例で得られたX線回折パターン（横軸が回折角度(2θ)、縦軸が回折強度）を示す。セルに3.0～5.2 V vs. Li/Li⁺の範囲で電圧をかけて充電する過程で、充電開始前（完全放電時）の2θが20.1°付近のH1相(003)ピークは電圧上昇とともに強度が弱くなる。これに伴い、H1相(003)ピーク位置に対して低角度側(2θが19.5～20°の領域内)にH2相(003)ピークが出現し、徐々に強度が強くなる。さらに電圧が上昇すると、4.4 Vに近づくにしたがってH2相(003)ピークは高角度側にシフトし、4.4 V付近でH1相(003)ピーク位置に重なる。さらに、電圧が上昇すると、H2相(003)ピークは、H1相(003)ピークよりも高角度側へシフトしている。なお、5.2 VではH3相(003)ピークが高角度側にショルダーとして観察できる。

【0025】

充電電圧に伴うH2相(003)ピークのこのような変化は、c軸が充電初期に伸びて充電最後に縮むことを示している。そして4.4 V付近ではH2相(003)ピーク位置(2θ)は放電状態のH1相(003)ピーク位置(2θ)と一致している。この一致した状態の電圧が上限電圧（終止電圧）であれば、満充電時と完全放電時のc軸長を一致させることができ、結晶構造を安定化できる。したがって、このような結晶構造の安定化を達成する観点から、満充電時のH2相(003)ピーク位置(2θ)と完全放電時のH1相(003)ピーク位置(2θ)との差Δ2θ(λ=1.54 Å)が-0.3°～0.3°の範囲にあることが好ましく、-0.2°～0.2°の範囲にあることがより好ましく、-0.2°～0.1°の範囲にあることが特に好ましい。

【0026】

なお、満充電とは、電池の電圧が上限電圧となった状態を意味し、完全放電とは、電池の電圧が下限電圧（終止電圧）となった状態を意味する。上限電圧および下限電圧は、一般に電池の材料で理論的な値が決まるが、電池の劣化を抑えるために、理論的な上限電圧を下回る電圧を上限電圧として設定することができ、理論的な下限電圧を上回る電圧を下限電圧として設定することができる。

【0027】

また、充電率(SOC)は、満充電容量に対する残容量の比率(%)である。満充電容量は、満充電から規定の温度(例えば25℃)と一定電流で完全放電した際に放電した総電荷量である。電荷量は電流(一定)を積分することで求めることができる。満充電容量は初回充電時の満充電容量(Initial Full Charge Capacity)とすることができる。

【0028】

上記のリチウムイオン二次電池およびその製造方法における下限電圧は、2～3.5 V (vs.Li/Li⁺)の範囲にあることが好ましく、2～3 V (vs.Li/Li⁺)の範囲にあることがより好ましく、2.5～3 V (vs.Li/Li⁺)の範囲にあることがさらに好ましい。

【0029】

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、次の好適な構成をとることができる。

【0030】

(正極)

正極は、集電体と、この集電体上に形成された正極活物質層を含む構造を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0031】

正極活物質層は、高エネルギー密度化の点から、上記の層状岩塩構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含む。正極活物質層は、このリチウムニッケル複合酸化物以外の他の活物質を含んでいてもよいが、エネルギー密度の点から、このリチウムニッケル複合酸化物の含有率は80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

【0032】

正極活物質のBET比表面積（窒素吸着法による77Kでの測定に基づく）は、 $0.1 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.3 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。正極活物質の比表面積が過度に小さい場合は、粒径が大きいため、電極作製時のプレス時やサイクル時に割れが生じやすくなり、特性劣化が顕著になる傾向があり、電極の高密度化も困難になる。逆に、比表面積が過度に大きい場合は、活物質に接触させる導電助剤の必要量が増大し、結果、高エネルギー密度化が困難になる。正極活物質の比表面積が、上記の範囲にあることにより、エネルギー密度とサイクル特性の観点から、優れた正極を得ることができる。

【0033】

正極活物質の平均粒径は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。ここで、平均粒径は、レーザ回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。正極活物質の比表面積が前述の範囲にあり、且つ平均粒径が上記の範囲にあることにより、エネルギー密度とサイクル特性の観点から、優れた正極を得ることができる。

【0034】

正極活物質層は、次のようにして形成することができる。まず、正極活物質、バインダー及び溶媒（さらに必要により導電助剤）を含むスラリーを調製し、これを正極集電体上に塗布し、乾燥し、必要によりプレスすることにより形成することができる。正極作製時に用いるスラリー溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。

【0035】

バインダーとしては、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）等の通常正極用バインダーとして使用できるものを用いることができる。

【0036】

正極活物質層中のバインダーの含有量は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、1～15質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

【0037】

正極活物質層中の正極活物質の割合が多い方が質量当たりの容量が大きくなるため好ましいが、電極の低抵抗化の点からは導電助剤を添加することが好ましく、電極強度の点からバインダーを添加することが好ましい。導電助剤の割合が少なすぎると十分な導電性を保つことが困難になり、電極の抵抗増加につながりやすくなる。バインダーの割合が少なすぎると集電体や活物質、導電助剤との接着力が保つことが困難になり、電極剥離が生じる場合がある。

【0038】

導電助剤としては、アセチレンブラック等のカーボンブラックが挙げられる。導電助剤の活物質層中の含有量は、1～10質量%の範囲に設定できる。

【0039】

また、正極を構成する正極活物質層（集電体は含まない）の空孔率は、30%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。空孔率が高い（すなわち電極密度が低い）と、接触抵抗や電荷移動抵抗が大きくなる傾向があるため、このように空孔率を低くすることが好ましく、結果、電極密度も高めることができる。一方、空孔率が低すぎると（電極密度が高すぎると）、接触抵抗は低くなるが、電荷移動抵抗が高くなったり、レート特性が低下したりするため、ある程度の空孔率を確保することが望ましい。この観点から、空孔率は

10

20

30

40

50

10%以上が好ましく、12%以上がより好ましく、15%以上に設定してもよい。

【0040】

空孔率とは、活物質層の全体としての見かけの体積のうち、活物質や導電助剤などの粒子が占める体積を引いた残りの体積の占める割合を意味する（下記式を参照）。よって、活物質層の厚さと単位面積当たりの質量、活物質や導電助剤などの粒子の真密度から、計算により求めることができる。

空孔率 = (活物質層の見かけ体積 - 粒子の体積) / (活物質層の見かけの体積)

【0041】

なお、上記式中の「粒子の体積」（活物質層に含まれる粒子の占める体積）は下記式で計算できる。

粒子の体積 =

(活物質層の単位面積当たりの重量 × 活物質層の面積 × その粒子の含有率) ÷ 粒子の真密度

ここで、「活物質層の面積」は、集電体側とは反対側（セパレータ側）の平面の面積をいう。

【0042】

正極活物質層の厚みは特に限定されるものではなく、所望の特性に応じて適宜設定することができる、例えばエネルギー密度の観点からは厚く設定することができ、また出力特性の観点からは薄く設定することができる。正極活物質層の厚みは、例えば10～250 μmの範囲で適宜設定でき、20～200 μmが好ましく、40～180 μmがより好ましい。

【0043】

正極用の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができる。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特にアルミニウム箔を好適に用いることができる。

【0044】

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、上記の正極と、負極と、非水電解質（例えばリチウム塩が溶解した電解液）を含む。また、正極と負極との間にセパレータを設けることができる。正極と負極の電極対は複数設けることができる。

【0045】

（負極）

負極活物質としては、リチウム金属、炭素質材料、Si系材料などのリチウムを吸蔵、放出できる材料を用いることができる。炭素質材料としては、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが挙げられる。Si系材料としては、Si、SiO₂、SiO_x（0 < x ≤ 2）、Si含有複合材料などを用いることができ、あるいはこれらの2種以上を含む複合物を用いても構わない。

【0046】

負極活物質としてリチウム金属を用いる場合は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾル-ゲル方式、などの方式により負極を形成することができる。

【0047】

負極活物質として炭素質材料やSi系材料を用いる場合は、炭素質材料（又はSi系材料）とポリビニリデンフルオライド（PVDF）等のバインダーを混合し、NMP等の溶剤中に分散混練し、得られたスラリーを負極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じてプレスすることで負極を得ることができる。また、予め負極活物質層を形成した後に、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法により集電体となる薄膜を形成して負極を得ることができる。このようにして作製される負極は、負極用集電体と、この集電体上に形成された負極活物質層を有する。

【0048】

負極活物質の平均粒径は、充放電時の副反応を抑えて充放電効率の低下を抑える点から

10

20

30

40

50

、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、入出力特性の観点や電極作製上の観点（電極表面の平滑性等）から、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ここで平均粒径は、レーザ回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値 50% での粒子径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。

【0049】

負極活物質層は、必要に応じて導電助剤を含有してもよい。この導電助剤としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料などの一般に負極の導電助剤として使用されている導電性材料を用いることができる。

【0050】

負極用のバインダーとしては、特に制限されるものではないが、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ビニリデンフルオライドー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ーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンー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、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴムが挙げられる。スラリー溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）や水を用いることができる。水を溶媒として用いる場合、さらに増粘剤として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコールを用いることができる。

【0051】

この負極用のバインダーの含有率は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、負極活物質に対する含有率として $0.5\sim 30$ 質量%の範囲にあることが好ましく、 $0.5\sim 25$ 質量%の範囲がより好ましく、 $1\sim 20$ 質量%の範囲がさらに好ましい。

【0052】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

【0053】

（電解液）

電解液としては、1種又は2種以上の非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。

【0054】

非水溶媒としては、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、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類；1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル類が挙げられる。これらの非水溶媒のうちの1種を単独で、または2種以上の混合物を使用することができる。

【0055】

非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、特に制限されるものではないが、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、リチウムビスオキサトボレートが挙げられる。これらのリチウム塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。また、非水系電解質としてポリマー成分を含んでもよい。リチウム塩の濃度は、 $0.8\sim 1.2\text{ mol/L}$ の範囲に設定することができ、 $0.9\sim 1.1\text{ mol/L}$ が好ましい。

【0056】

10

20

30

40

50

(耐酸化性向上剤)

高電圧でのガス発生、抵抗上昇を抑える点から、電解液には耐酸化性向上剤を含有することが好ましい。耐酸化性向上剤として、フッ素化エーテル化合物、フッ素化リン酸エステル化合物、環状スルホン酸エステルから選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。

【００５７】

(フッ素化エーテル化合物)

フッ素化エーテル化合物としては、以下のフッ素含有鎖状エーテル化合物が挙げられる。

フッ素含有鎖状エーテル化合物は、鎖状エーテル化合物の水素の一部または全部がフッ素で置換された化合物である。フッ素含有鎖状エーテル化合物を用いると、電解液の耐酸化性が高くなり、特に、高電位で動作する正極を含む電池に好適である。フッ素含有鎖状エーテル化合物は、フッ素の置換数が多いほど耐酸化性は高まるが、フッ素の置換数が多すぎると、還元分解が起きやすくなって、負極側で電解液が分解したり、他の電解液溶媒と相溶しなくなったりする場合がある。したがって、フッ素含有鎖状エーテル化合物中の水素原子の数とフッ素原子の数の和に対するフッ素原子の数の比が、３０％以上９５％以下であることが好ましく、４０％以上９０％以下であることがより好ましく、５０％以上８５％以下であることがさらに好ましい。

【００５８】

フッ素含有鎖状エーテル化合物の炭素数は、特に限定されないが、４以上１０以下であることが好ましく、５以上１０以下であることがより好ましい。フッ素含有鎖状エーテル化合物の沸点および融点は、その炭素数によって変化するが、炭素数の総和が４以上であると、二次電池の実動作の温度範囲で液体であるため好ましい。また、炭素数の総和が１０以下であると、粘度が高くなりすぎず、リチウムイオンの良好な伝導性が得られるため好ましい。フッ素含有鎖状エーテル化合物の酸素原子に結合するアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。

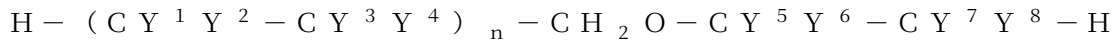
【００５９】

フッ素含有鎖状エーテル化合物としては、例えば、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，２－トリフルオロエチルエーテル、１Ｈ，１Ｈ，２’Ｈ，３Ｈ－デカフルオロジプロピルエーテル、１，１，１，２，３，３－ヘキサフルオロプロピル－２，２－ジフルオロエチルエーテル、イソプロピル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、プロピル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－パーフルオロペンチル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、１Ｈ，１Ｈ，２’Ｈ－パーフルオロジプロピルエーテル、１Ｈ－パーフルオロブチル－１Ｈ－パーフルオロエチルエーテル、メチルパーフルオロペンチルエーテル、メチルパーフルオロヘキシルエーテル、メチル１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－２－（トリフルオロメチル）プロピルエーテル、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピル２，２，２－トリフルオロエチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、エチル１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルエーテル、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、１Ｈ，１Ｈ，２’Ｈ－パーフルオロジプロピルエーテル、ヘプタフルオロプロピル１，２，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、メチルノナフルオロブチルエーテル、ビス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）エーテルが挙げられる。これらは耐電圧と沸点などの観点から適宜選択することができ、一種を単独で使用しても二種以上を併用してもよい。これらの中でも、１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル、１Ｈ，１Ｈ，２’Ｈ，３Ｈ－デカ

フルオロジプロピルエーテル、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、エチル 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル、1 H, 1 H, 2' H-パーフルオロジプロピルエーテル、ビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)エーテルが好ましく、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルがより好ましい。

【0060】

また、耐電圧性と他の電解質との相溶性の観点から、フッ素化エーテルは、下記式で表される化合物であることが好ましい。



【0061】

上記の式において、nは1、2、3または4である。Y¹～Y⁸は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、Y¹～Y⁴の少なくとも1つはフッ素原子であり、Y⁵～Y⁸の少なくとも1つはフッ素原子である。Y¹～Y⁴は、nの単位毎にそれぞれ独立していてもよい。

【0062】

フッ素含有鎖状エーテル化合物の含有量(フッ素含有リン酸エステル化合物と併用する場合は合計の含有量)は、電解液を構成する溶媒(このフッ素含有鎖状エーテル化合物およびフッ素含有リン酸エステル化合物を溶媒として含む)中、1～95体積%の範囲にあることが好ましく、5体積%以上がより好ましく、10体積%以上がさらに好ましく、20体積%以上が特に好ましく、また、90体積%以下がより好ましく、80体積%以下がさらに好ましく、70体積%以下に設定してもよい。フッ素含有鎖状エーテル化合物を1体積%以上十分に含有させることにより、耐酸化性を向上でき、低温特性や導電率を向上することもできる。また、フッ素含有鎖状エーテル化合物の含有量を溶媒中95体積%以下にすることにより、他の溶媒成分との相溶性を高め、電池特性を安定的に得ることができる。

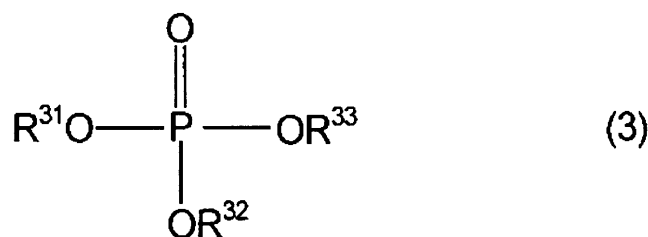
【0063】

(フッ素化リン酸エステル化合物)

本発明に用いるフッ素含有リン酸エステル化合物は、下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【0064】

【化1】



【0065】

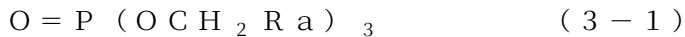
式(3)中、R³¹、R³²およびR³³は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のフッ素置換アルキル基を示し、これらのうち少なくとも一つがフッ素置換アルキル基である。

【0066】

フッ素含有リン酸エステル化合物を電解液に含有することにより、電解液の耐酸化性を高めることができ、また、他の溶媒成分との相溶性、および電解液のイオン伝導性を高めることができる。特に、高電位で動作する正極を含む電池にフッ素含有リン酸エステル化合物を電解液溶媒として用いると、高電位における電解液の分解が抑制され好適である。フッ素含有リン酸エステル化合物は、フッ素の置換数が多いほど耐酸化性は高まるが、フッ素の置換数が多すぎると、還元分解が起きやすくなって、負極側で電解液が分解したり

、他の電解液溶媒と相溶しなくなったりする場合がある。したがって、フッ素含有リン酸エステル化合物中の水素原子の数とフッ素原子の数の和に対するフッ素原子の数の比が、30%以上100%以下であることが好ましく、35%以上95%以下であることがより好ましく、40%以上90%以下であることがさらに好ましい。式(3)で表される化合物のうち、下記式(3-1)で表されるフッ素含有リン酸エステル化合物が特に好ましい。

【0067】



[式(3-1)中、Raは、それぞれ独立に、炭素数1～4のフッ素置換アルキル基を示す。]

【0068】

式(3-1)中、3つのRaは同じフッ素置換アルキル基であることが好ましく、Raは炭素数が1～3であることがより好ましい。さらに、Raは、各炭素原子にフッ素原子が少なくとも一つ結合していることが好ましい。

【0069】

本発明に用いるフッ素含有リン酸エステル化合物としては、例えば、リン酸2, 2, 2-トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス(トリフルオロエチル)メチル、リン酸ビス(トリフルオロエチル)エチル、リン酸トリス(トリフルオロメチル)、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルメチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルエチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルエチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルジプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルジプロピル、リン酸トリフルオロエチルプロピルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルプロピルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルプロピルブチル、リン酸トリフルオロエチルジブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジブチル、リン酸トリス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)、リン酸トリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1H, 1H-ヘプタフルオロブチル)、リン酸トリス(1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル)が挙げられる。これらのうち、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1H, 1H-ヘプタフルオロブチル)が好ましく、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)が特に好ましい。

【0070】

これらフッ素含有リン酸エステル化合物は、一種を単独で又は二種以上を併用して用いることができる。

【0071】

フッ素含有リン酸エステル化合物の含有量(上記フッ素含有鎖状エーテルと併用する場合は合計の含有量)は、電解液を構成する溶媒(このフッ素含有リン酸エステル化合物およびフッ素含有鎖状エーテルを溶媒として含む)中、1～95体積%の範囲であることが好ましく、5体積%以上がより好ましく、10体積%以上がさらに好ましく、20体積%以上が特に好ましく、また、90体積%以下がより好ましく、80体積%以下がさらに好ましく、70体積%以下に設定してもよい。フッ素含有リン酸エステル化合物を1体積%以上十分に含有させることにより、耐酸化性を向上でき、低温特性や導電率を向上することもできる。また、フッ素含有リン酸エステル化合物の含有量を溶媒中95体積%以下に

10

20

30

40

50

することにより、他の溶媒成分との相溶性を高め、電池特性を安定的に得ることができる。

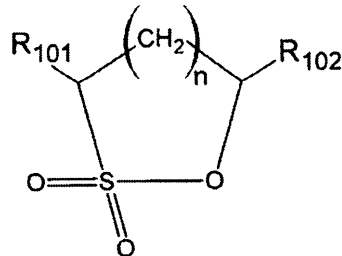
【0072】

(環状スルホン酸化合物)

環状スルホン酸化合物としては、下記式(5)又は(6)で表される化合物を用いることができる。

【0073】

【化2】



(5)

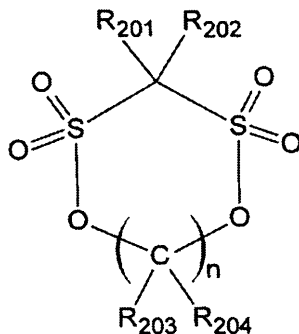
10

【0074】

式(5)中、 R_{101} 及び R_{102} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 n は1、2、3、又は4である。

【0075】

【化3】



(6)

30

【0076】

式(6)中、 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 及び R_{204} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 n は1、2、3、又は4である。

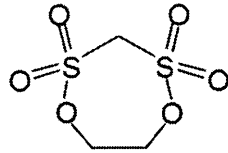
【0077】

環状スルホン酸エステルとしては、例えば、1,3-プロパンスルトン、1,2-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,2-ブタンスルトン、1,3-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,3-ペンタンスルトン等のモノスルホン酸エステル；下記式で示されるエチレンメタンジスルホン酸エステル(EMDS)、下記式で示される α メチルエチレンメタンジスルホン酸エステル(α Me-EMDS)、下記式で示されるメチレンメタンジスルホン酸エステル(MMDS)、下記式で示される α メチルメチレンメタンジスルホン酸エステル(3MDT)等のジスルホン酸エステルなどが挙げられる。

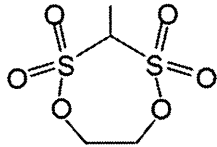
40

【0078】

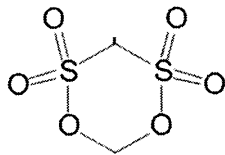
【化 4】



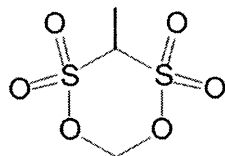
EMD S



α Me-EMD S



MMD S



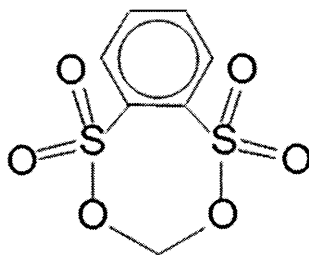
3 MDT

【0079】

また、その他の環状ジスルホン酸エステルとしては下記式で表される化合物（BDT）も挙げられる。

【0080】

【化 5】



【0081】

これらの中でも、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホン酸エステル（MMD S）、エチレンメタンジスルホン酸エステル（EMD S）、αメチルエチレンメタンジスルホン酸エステル（α Me-EMD S）、αメチルメチレンメタンジスルホン酸エステル（3 MDT）、BDTが好ましく、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホン酸エステル（MMD S）、エチレンメタンジスルホン酸エステル（EMD S）、αメチルエチレンメタンジスルホン酸エステル（α Me-EMD S）、αメチルメチレンメタンジスルホン酸エステル（3 MDT）がより好ましく、特にMMD S及び1, 3-プロパンスルトンが好ましい。

【0082】

環状スルホン酸エステルの電解液中の含有量は、0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましい。環状スルホン酸エステルの含有量

が0.01質量%以上の場合、正極表面に被膜をより効果的に形成して電解液の分解を抑制することができる。環状スルホン酸エステルの含有量が10質量%以下の場合、電解液の粘度や導電性をより適正な範囲内に調整でき、20℃での充電で十分な初期容量を確保することができる。

【0083】

本実施形態における電解液は、非水溶媒として、カーボネート化合物を含むことが好ましく、カーボネート化合物としては前述の環状カーボネート化合物や鎖状カーボネート化合物を用いることができる。カーボネート化合物としては環状カーボネート化合物を少なくとも含むことが好ましい。環状カーボネート化合物を用いることにより、電解液のイオン解離性が向上し、また電解液の粘度が下がる。そのため、イオン移動度を向上することができる。環状カーボネート化合物の全溶媒中の含有量は、5体積%以上が好ましく、10体積%以上がより好ましく、また70体積%以下が好ましく、50体積%以下がより好ましく、40体積%以下がさらに好ましい。

【0084】

カーボネート化合物として鎖状カーボネートを含む場合、鎖状カーボネート化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、電解液の粘度を下げる観点から、電解液を構成する溶媒において、1～90体積%の範囲であることが好ましく、十分な添加効果を得る観点から3体積%以上がより好ましく、他の溶媒との十分な配合効果を得る点から70体積%以下がより好ましく、50体積%以下がより好ましく、30体積%以下がさらに好ましい。

【0085】

本実施形態における電解液は、フッ素化エーテル、フッ素化リン酸エステル、環状スルホン酸エステルから選ばれる少なくとも1種と、環状カーボネート化合物を含むことが好ましく、フッ素化エーテル及びフッ素化リン酸エステルの少なくとも一方と、環状スルホン酸エステルと、環状カーボネート化合物を含むことがより好ましい。環状カーボネート化合物は、比誘電率が大きいことため電解液のイオン解離性が向上し、さらに、電解液の粘度が下がるのでイオン移動度が向上するという利点がある。しかし、環状カーボネート化合物を電解液として用いると、環状カーボネート化合物が分解して CO_2 からなるガスが発生しやすい傾向がある。とくに4.5V以上の電位で動作する正極活物質を含む二次電池の場合は、ガスが発生しやすい傾向がある。そこで、本実施形態では、フッ素化エーテル、フッ素化リン酸エステル、環状スルホン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を含む電解液を用いることにより、比較的高い電位で動作する正極活物質を用いた電池であってもサイクル特性の向上効果を得ることができる。これは、フッ素化エーテルやフッ素化リン酸エステルが溶媒として働くだけでなく、環状スルホン酸エステルの被膜形成を補助することにより得られる効果と推測される。

【0086】

(セパレータ)

セパレータとしては、樹脂製の多孔質膜、織布、不織布等を用いることができる。多孔質膜を構成する樹脂としては、例えばポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、またはナイロン樹脂等が挙げられる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性と、正極と負極とを物理的に隔離する性能に優れているため好ましい。また、必要に応じて、セパレータには無機物粒子を含む層を形成してもよく、無機物粒子としては、絶縁性の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物などを挙げることができ、なかでも TiO_2 や Al_2O_3 を含むことが好ましい。

【0087】

(外装体)

外装体(外装容器)には可撓性フィルムからなるケースや缶ケース等を用いることができ、電池の軽量化の観点からは可撓性フィルムを用いることが好ましい。

【0088】

可撓性フィルムには、基材となる金属層の表裏面に樹脂層が設けられたものを用いるこ

とができる。金属層には、電解液の漏出や外部からの水分の浸入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウム、ステンレス鋼などを用いることができる。金属層の少なくとも一方の面には、変性ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂層が設けられる。可撓性フィルムの熱融着性樹脂層同士を対向させ、電極積層体を収納する部分の周囲を熱融着することで外装容器が形成される。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面にはナイロンフィルム、ポリエステルフィルムなどの樹脂層を設けることができる。

【0089】

(電極の作製)

電極の作製において、集電体上に活物質層を形成するための装置としては、ドクターブレードや、ダイコータ、グラビアコータ、転写方式、蒸着方式などの様々な塗布方法を実施する装置や、これらの塗布装置の組み合わせを用いることが可能である。活物質の塗布端部を精度良く形成するためには、ダイコータを用いることが特に好ましい。ダイコータによる活物質の塗布方式としては、大別して、長尺の集電体の長手方向に沿って連続的に活物質を形成する連続塗布方式と、集電体の長手方向に沿って活物質の塗布部と未塗布部を交互に繰り返して形成する間欠塗布方式の2種類があり、これらの方式を適宜選択することができる。

【0090】

(リチウムイオン二次電池の構成例)

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の一例(ラミネート型)の断面図を図1に示す。図1に示すように、本例のリチウムイオン二次電池は、アルミニウム箔等の金属からなる正極集電体3と、その上に設けられた正極活物質を含有する正極活物質層1とからなる正極、及び銅箔等の金属からなる負極集電体4と、その上に設けられた負極活物質を含有する負極活物質層2とからなる負極を有する。正極および負極は、正極活物質層1と負極活物質層2とが対向するように、不織布やポリプロピレン微多孔膜などからなるセパレータ5を介して積層されている。この電極対は、アルミニウムラミネートフィルムからなる外装フィルム6、7で形成された容器内に収容されている。正極集電体3には正極タブ9が接続され、負極集電体4には負極タブ8が接続され、これらのタブは容器の外に引き出されている。容器内には電解液が注入され封止される。複数の電極対が積層された電極群が容器内に収容された構造とすることもできる。

【実施例】

【0091】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

【0092】

(正極活物質のIn-situ XRD測定)

本実施例、比較参考例および比較例に用いた層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物について、次のようにして、In-situ XRD測定を行った。測定結果から求めた $\Delta 2\theta$ を表1に示す。

【0093】

リチウムニッケル複合酸化物(組成式： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)と、導電助剤、バインダー、溶媒(NMP)を混合してスラリーを形成し、これをAl箔上に塗布し乾燥して正極を得た。この正極と対極(金属リチウム)をセパレータを介して積層し、さらに正極集電体側にベリリウム板を配置して、ベリリウム窓付きのセルを作製した。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)の混合溶媒(容量比EC:DEC=3:7)に1mol/Lの六弗化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解した溶液を用いた。

【0094】

このセルに3.0~5.2V(vs. Li/Li^+)の範囲で電圧をかけて充電する過程で、ベリリウム板側からX線を照射してXRD測定を行った。

【0095】

図2に、リチウムニッケル複合酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）の（003）面からの回折に注目したIn-situ XRDの測定結果を示す。この図は、3.0～5.2 V（vs. Li/Li^+ ）の範囲の結果を示している。縦軸は強度（任意単位：arb. unit）を示し、横軸は 2θ （ $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ）である。

【0096】

この図に示されるように、充電の過程において3種類の相（H1、H2、H3）を經由して反応（リチウムイオンの脱離）が進行していることが分かる。充電初期（3.0 V（vs. Li/Li^+ ）付近）から4.1 V（vs. Li/Li^+ ）付近まで第1相（H1）のピークが観測され、その間、ピーク位置が変化することなく、徐々にピークの強度が小さくなっている。また、充電開始後しばらくして3.9 V（vs. Li/Li^+ ）付近に至るまでの間に低角側に第2相（H2）のピークが生じ、その後、徐々に強度が大きくなり、4.2 V（vs. Li/Li^+ ）付近あたりから高角側へ移動し、4.4 V（vs. Li/Li^+ ）付近で、第1相（H1）のピーク位置と重なっている。その後、第2相（H2）のピークは、第1相（H1）のピーク位置より高角度側へ移動している。さらに5 V（vs. Li/Li^+ ）を超えたあたりで、高角側に第3相（H3）が生じている。4.4 V（vs. Li/Li^+ ）を超えたあたり、すなわち、第2相（H2）のピークが第1相（H1）のピーク位置を大きく超えると相変化（構造変化）が大きくなり、サイクル特性低下の原因になると考えられる。

【0097】

本願発明による二次電池は、X線回折法による満充電時のH2相（003）ピーク位置（ 2θ ）と完全放電時のH1相（003）ピーク位置（ 2θ ）との差 $\Delta 2\theta$ （ $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ）が $-0.3^\circ \sim 0.3^\circ$ の範囲にあるため、上記のような相変化が大きくなる前の状態が維持され良好なサイクル特性を得ることができる。

【0098】

（電池の作製とサイクル特性の評価）

層状岩塩構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いて次のようにしてリチウムイオン二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

【0099】

（実施例1）

正極活物質に層状岩塩型構造を有するリチウムニッケル複合酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）（BET比表面積： $0.46 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、導電助剤にカーボンブラック、バインダーにポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用い、質量比が正極活物質：導電助剤：バインダー＝93：4：3となるようにこれらを混合して有機溶媒中に分散させたスラリーを調製した。これを正極集電体（アルミニウム箔）に塗布し、乾燥し、正極活物質層を両面に形成した。これをローラープレス機で圧延し、所定のサイズに加工して正極シートを得た。

【0100】

負極活物質として表面を非晶質炭素で被覆した黒鉛を用い、バインダーとしてPVDFを用い、これらを混合して有機溶媒中に分散したスラリーを調製した。これを負極集電体（銅箔）に塗布し、乾燥し、負極活物質層を両面に形成した。これをローラープレス機で圧延し、所定のサイズに加工して負極シートを得た。

【0101】

作製した正極シート1枚と負極シート2枚を、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンからなるセパレータを介して交互に積層した。これに負極端子と正極端子を取り付け、アルミラミネートフィルムからなる外装容器に収容し、リチウム塩が溶解した電解液を加え、封止して、積層型のリチウムイオン二次電池を得た。なお、電解液の溶媒としてECとDECの混合液（EC/DEC＝3/7（体積比））を用い、この混合溶媒にリチウム塩として LiPF_6 を 1 mol/L 溶解させた。

【0102】

得られた電池について、次のようにして、充放電試験を行って容量維持率を求めた。結

10

20

30

40

50

果を図 3 に示す。

【0103】

(充放電サイクル試験)

45℃で、充放電サイクル試験 (Cycle-Rate: 1C、CC-CV 充電、定電圧充電時間: 2.5 時間、充電電圧 (上限電圧): 表 1 に記載、CC 放電、下限電圧: 2.5V) を行い、300 サイクルまでの試験を行った。初回の放電容量に対する 300 サイクル後の放電容量の割合を容量維持率 (%) とした。結果を表 1 に示す。

【0104】

(実施例 2 ~ 4)

充電上限電圧を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。その結果を実施例 1 の結果と併せて表 1 に示す。

【0105】

(実施例 5)

正極活物質を、ニッケルの含有率が高いリチウムニッケル複合酸化物 (組成式: $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) (BET 比表面積: $0.46 \text{ m}^2/\text{g}$) に代え、充電上限電圧を表 1 に示す通りとした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0106】

(比較例 1 及び 2)

正極活物質を、Mn を含有するリチウムニッケル複合酸化物 (NCM: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) に代え、充電上限電圧を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0107】

(比較参考例 1 及び 2)

充電上限電圧を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。その結果を実施例 1 の結果と併せて表 1 に示す。

【0108】

(比較参考例 3 及び 4)

充電上限電圧を表 1 に示す通りとした以外は、実施例 5 と同様にして二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。その結果を実施例 1 の結果と併せて表 1 に示す。

【0109】

【表 1】

	正極種	上限電圧 (V.S.Li/Li ⁺)	初回充電容量 [mAh/g]	45℃300サイクル 容量維持率(%)	$\Delta\theta$
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	4.28V	229.8	63.1	-0.19
実施例 2		4.3V	231.0	65.0	-0.16
実施例 3		4.32V	232.8	63.1	-0.11
実施例 4		4.4V	238.2	61.2	0.02
比較参考例 1		4.1V	216.0	54.5	-0.39
比較参考例 2		4.2V	224.0	53.6	-0.32
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	4.3V	245.5	67.8	-0.15
比較参考例 3		4.2V	239.2	44.7	-0.31
比較参考例 4		4.1V	232.3	50.5	-0.40
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	4.1V	222.6	63.6	-0.35
比較例 2		4.3V	239.4	48.3	-

【0110】

表1に示すように、比較参考例1及び2の二次電池に対して実施例1～4の二次電池は、容量とサイクル特性が優れることが分かる。同様に、比較参考例3及び4の二次電池に対して実施例5の二次電池は、容量とサイクル特性が優れることが分かる。また、実施例1～4の $\Delta 2\theta$ の絶対値は、比較参考例1及び2の $\Delta 2\theta$ の絶対値より小さく、実施例5の $\Delta 2\theta$ の絶対値は、比較参考例3及び4の $\Delta 2\theta$ の絶対値より小さいことが分かる。

【0111】

また、表1に示すように、充電上限電圧が4.1Vの比較例1の二次電池に対して、充電上限電圧が4.3Vの比較例2の二次電池は、容量は大きい、サイクル特性が劣ることが分かる。また、充電上限電圧が4.3Vの比較例2の二次電池は、充電上限電圧が同じ4.3Vの実施例2及び5に比べて容量維持率が劣ることが分かる。このように、通常の二次電池では充電電圧を4.3V付近まで上げるとサイクル特性が低いことが分かる。なお、比較例2で用いた正極活物質のn-situ XRD測定では、4.3VにおいてH2相(003)ピークが消失し、H3相(003)ピークが観測された。

10

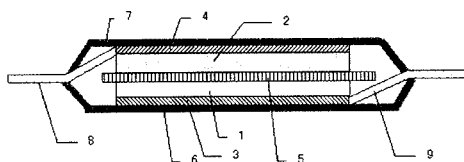
【符号の説明】

【0112】

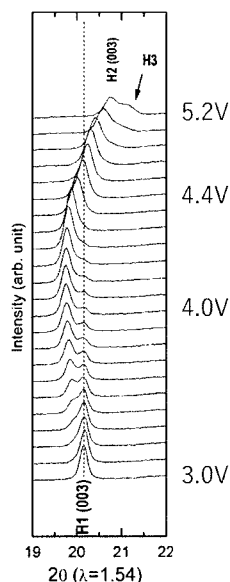
- 1 正極活物質層
- 2 負極活物質層
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 ラミネート外装フィルム
- 7 ラミネート外装フィルム
- 8 負極タブ
- 9 正極タブ

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL18
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04 HJ02 HJ13 HJ18
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11
CB12 CB29 HA02 HA13 HA18