

(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2017-16945

(P2017-16945A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-134306 (P2015-134306)	(71) 出願人	000005810
(22) 出願日	平成27年7月3日 (2015.7.3)		日立マクセル株式会社
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号
		(72) 発明者	柴 貴子
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	川邊 啓祐
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	阿部 浩史
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	後藤 大輔
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】高容量であるとともに高い充放電サイクル特性を発揮したリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極およびセパレータより構成される電極体と、非水電解液とが、外装体内に収容されてなるリチウムイオン二次電池であって、負極が、負極活物質としてケイ素および黒鉛からなる複合体を含有し、複合体は層状配列した複数の鱗片状黒鉛と、鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれたケイ素粒子を備えており、非水電解液はホスホノアセテート類化合物を0.5～5.0%含有していることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極およびセパレータより構成される電極体と、非水電解液とが、外装体内に收容されてなるリチウムイオン二次電池であって、

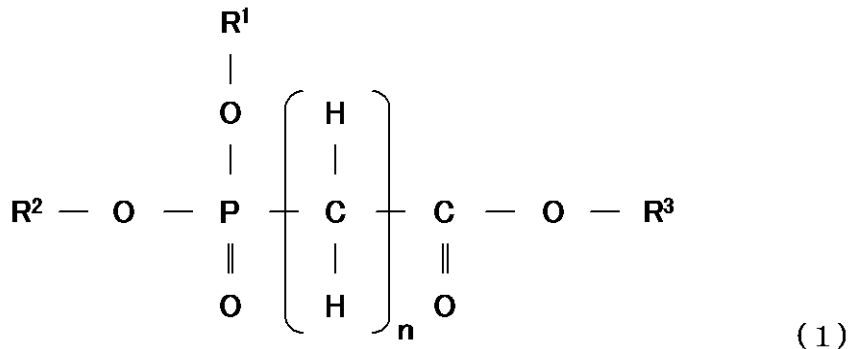
前記負極が、負極活物質としてケイ素および黒鉛からなる複合体を含有し、

前記複合体は層状配列した複数の鱗片状黒鉛と前記鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれたケイ素粒子を備えており、

前記非水電解液は下記一般式（１）で表されるホスホノアセテート類化合物を 0.5 ～ 5 質量％含有していることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【化 1】

10



20

〔一般式（１）中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、 n は 0 ～ 6 の整数を示す。〕

【請求項 2】

前記複合体が、層状配列した複数の鱗片状黒鉛と前記鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれたケイ素粒子を備えており、さらに前記ケイ素粒子が非晶質炭素で前記鱗片状黒鉛に固定化された状態の複合化粒子である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質膜（I）と、耐熱温度が 150℃ 以上のフィラーを主体として含む多孔質層（II）とを有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

30

【請求項 4】

前記非水電解液に LiBOB（リチウムリチウムビスオキサレートボレート）を含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量でしかも充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

電気化学素子の 1 種であるリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯機器、自動車、電動工具、電動椅子や家庭用、業務用の電力貯蔵システムへの適用が検討されている。特に携帯機器としては、携帯電話やスマートフォン、またはタブレット型 PC などの電源として広く用いられている。

【0003】

そして、リチウムイオン二次電池には、その適用機器の広がりなどに伴って、高容量化と共に各種の電池特性を向上させることが求められている。特に二次電池であるため、充放電サイクル特性の向上は強く求められている。

【0004】

50

通常、リチウムイオン二次電池の負極活物質には、 Li イオンを挿入および脱離可能な、炭素材料が用いられている。特に天然または人造の黒鉛は高容量で充放電サイクル特性に優れるため広く適用されている。

【0005】

しかし、前記黒鉛は理論容量が 372 mAh/g であり、さらなる高容量化を図るうえで、ケイ素やスズなどの金属系化合物が注目されている。これら金属系化合物は 1000 mAh/g を超える材料が提案されている。

【0006】

前記金属系化合物は、容量が高い一方で充放電時に生じる粒子の大きな膨張と収縮によるサイクル特性の劣化、電解液との過度な反応によりガスを発生して充放電効率を低下させる問題があった。

10

【0007】

そこで、サイクル特性の改善のため、多環式芳香族分子からなる複数のグラフェンシート間にケイ素などの金属間化合物を挟み込んだ層構造の複合化物（特許文献1）、層状配列した複数の鱗片状黒鉛と前記鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれたケイ素粒子を備え、さらに前記ケイ素粒子が非晶質炭素で前記鱗片状黒鉛に固定化された状態の複合化粒子（特許文献2）、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の黒鉛とシリコンおよび二酸化ケイ素からなる複合物（特許文献3）などが提案されている。

また、比較的高温下でのサイクル特性を改善するために、負極に単体の Si を用いて有機リン酸化合物を含有する非水電解液を用いる蓄電デバイスが開示されている（特許文献4）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-054958号公報

【特許文献2】国際公開2013-141104号公報

【特許文献3】特開2015-037057号公報

【特許文献4】国際公開2012/141270号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

前記の複合化物はグラフェンや鱗片状などの黒鉛の積層構造で構成されるので、充放電の際に生じるガスの逃げ道に限られる。結果として粒子内でのガス圧上昇に伴い、黒鉛とケイ素粒子との接点が断絶され、ケイ素粒子間の導電性が著しく低下し、セルの容量劣化を起こす問題があった。また、ケイ素を含む負極活物質は、高温下での貯蔵特性が劣化しやすいことが知られている。本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、充放電サイクル特性に優れ、且つ高温貯蔵特性が優れた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】

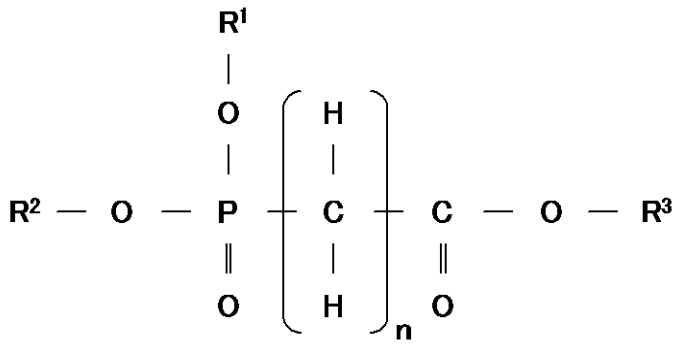
40

本発明は、正極、負極およびセパレータより構成される電極体と、非水電解液とが、外装体内に収容されてなるリチウムイオン二次電池において、前記負極が、負極活物質としてケイ素および黒鉛からなる複合体を含有し、

前記複合体は層状配列した複数の鱗片状黒鉛と前記鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれたケイ素粒子を備えており、前記非水電解液は下記一般式（1）で表されるホスホノアセテート類化合物を0.5～5質量%含有していることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【0011】

【化 1】



10

〔一般式（１）中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、 n は 0 ～ 6 の整数を示す。〕

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、高容量であるとともに、充放電サイクル特性に優れた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形態】

【００１３】

本発明のリチウムイオン二次電池に係る負極には、負極活物質やバインダなどを含有する負極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用される。

20

【００１４】

本発明における負極活物質は、負極活物質としてケイ素および黒鉛からなる複合体を含有し、さらに非水電解液には、一般式（１）で表されるホスホノアセテート類化合物を含有する。

【００１５】

本発明の負極活物質として用いられるケイ素および黒鉛からなる複合体は、層状配列した複数の鱗片状黒鉛粒子間にケイ素粒子を挟み込んだもの（以下、複合体と表現することがある）を用いる。中でも、層状配列した複数の鱗片状粒子間にケイ素粒子を挟み込み、さらに前記ケイ素粒子を非晶質炭素で前記鱗片状黒鉛に固定化した複合化粒子が高いサイクル特性を示すので好ましい。非晶質炭素は、複合体 100 質量部に対して 1 質量部以上 8 質量部以下であると、充放電を阻害することなくケイ素粒子を固定化できるので好ましい。尚、本発明の複合体の鱗片状黒鉛粒子とは、鱗片状の天然黒鉛や人造黒鉛、グラフェンなどが挙げられる。

30

【００１６】

本発明における複合体のケイ素含有量は、黒鉛とケイ素の合計 100 質量部に対して、1 質量部以上 50 質量部以下であることが好ましく、1 質量部以上 30 質量部以下であることがより好ましく、1 質量部以上 15 質量部以下であることがさらに好ましい。ケイ素含有量が上記範囲内にあることで、黒鉛粒子の最表面にケイ素が露出することなく、黒鉛層間に固定化されるため充放電効率および放電容量が良好となる。

40

【００１７】

本発明における複合体の形状は、特に限定されないが、板状、鱗片状、球状などの形状のものを用いることができる。このような形状は、例えば鱗片状の黒鉛の層間にケイ素を挟み込んだ後に、公知の方法で形状を加工するよう処理することで得られる。また、本発明におけるケイ素および黒鉛からなる複合体のアスペクト比は 1 以上 10 以下であることが好ましく、1 以上 5 以下であることがより好ましい。アスペクト比が上記範囲内にあることで、合剤層中の負極活物質の充填性が良好となり、プレス性が良好でかつ高密度電極の作製が可能となる。

【００１８】

50

本明細書でいうアスペクト比とは、例えば、走査型電子顕微鏡を用いて観察される粒子の最短径の平均に対する最長径の平均の比によって算出することができる。

【0019】

本発明におけるケイ素および黒鉛からなる複合体の平均粒子径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒子径が上記範囲内にあることで、充放電効率および放電容量が良好となる。

【0020】

本明細書でいう平均粒子径とは、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置「HRA9320」）を用い、複合体を溶解したり膨潤したりしない媒体に、複合体を分散させて測定した粒度分布の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における50%径の値（ $D_{50\%}$ ）メディアン径である。

【0021】

本発明におけるケイ素および黒鉛からなる複合体の比表面積（BET法による。装置例は日本ベル社製「ベルソープミニ」など。）は、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

【0022】

本発明における負極活物質は、負極活物質としてケイ素および黒鉛からなる複合体を含有していればよく、従来のリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボンのほか、シリコンやスズなどの金属化合物などと併用してもよい。ただし、本発明の効果を確保するために、ケイ素および黒鉛からなる複合体の含有量は、全負極活物質中50質量%以上とすることが望ましい。

【0023】

負極合剤層に係るバインダとしては、例えば、負極の使用電位範囲において、Liに対して電気化学的に不活性であり、他の物質にできるだけ影響を及ぼさない材料が選択される。具体的には、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体（P(VDF-CTFE)）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、ポリイミド、ポリアミドイミドなどが好適なものとして挙げられる。これらのバインダは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

また、負極合剤層には、導電助剤として、アセチレンブラックなどの各種カーボンブラックやカーボンナノチューブ、炭素繊維などを添加してもよい。

【0025】

負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助剤を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）や水などの溶剤に分散させた負極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理を施す工程を経て製造される。ただし、負極の製造方法は、前記の方法に制限される訳ではなく、他の製造方法で製造してもよい。

【0026】

負極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、負極合剤層の密度（集電体に積層した単位面積あたりの負極合剤層の質量と、厚みから算出される）は、電池の高容量化を図る意味で $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上とすることが望ましい。また、負極合剤層の組成としては、例えば、負極活物質の量が $80\sim99$ 質量%であることが好ましく、バインダの量が $0.5\sim10$ 質量%であることが好ましく、導電助剤を使用する場合には、その量が $1\sim10$ 質量%であることが好ましい。

【0027】

負極の集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンド

10

20

30

40

50

メタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は30 μmであることが好ましく、機械的強度を確保するために下限は5 μmであることが望ましい。

【0028】

本発明の非水電解液中には、下記一般式(1)で表わされるホスホノアセテート類化合物を含有する。ケイ素を負極活物質として含むと、充放電に伴う膨張収縮が大きいため、充放電に伴ってケイ素が膨張収縮して割れが発生し、電解液と反応する面積が増加する。高温下においてはさらに激しく反応してガスが発生し、電池膨れがより顕著になる。(貯蔵特性が劣化する。)また、一般にガスが発生すると導電ネットワークが切れたり、ガスの存在により正負極の対向間隔が不均一になることで充放電反応に偏りが起こり、局所的に活物質の劣化が進行するなどして、サイクル特性が低下する。

10

【0029】

本願では、ケイ素粒子が鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれた複合体を用いて一般式(1)であらわされるホスホノアセテート類化合物を用いると、従来のケイ素を含む複合体を用いた場合と比べて、サイクル特性が向上することが分かった。

【0030】

本発明で用いる負極活物質は、ケイ素粒子は導電性が低いために鱗片状黒鉛と接点を取ることで導電ネットワークを形成する。しかし、鱗片状黒鉛粒子間に存在するSiが膨張し収縮すると、Siが存在する箇所の鱗片状黒鉛粒子間の距離が広がってしまい、収縮後のSiと鱗片状黒鉛との接点が切れて導通を確保できなくなる時がある。更に、鱗片状黒鉛粒子間にガスが入り込むと、鱗片状という形状のためにガスが抜けにくく、鱗片状黒鉛粒子間の距離が広がりを維持したり、さらに広げたりしてしまう。その為、ガス発生による貯蔵特性劣化とサイクル特性劣化は、従来のケイ素を含む負極活物質を用いた場合と比べて顕著であると推察される。

20

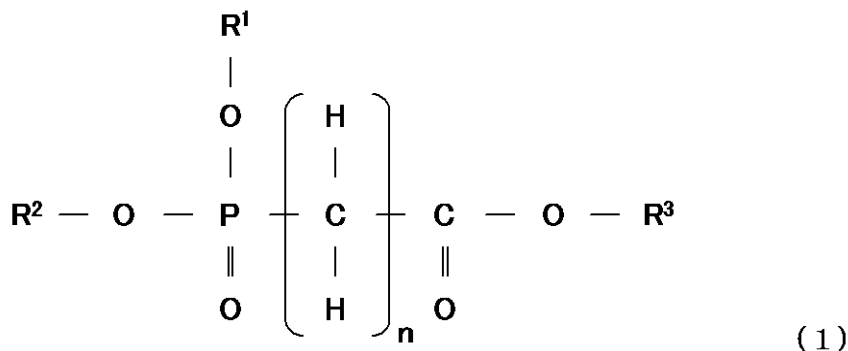
【0031】

そこで、下記一般式(1)のホスホノアセテート類化合物を電解液に添加すると、サイクル特性・貯蔵特性ともに従来よりも向上する。これは、一般式(1)のホスホノアセテート類化合物は、負極活物質表面の皮膜形成に寄与し、その被膜は高温においても耐性が高く、より強固で柔軟性の高い被膜を生成することが出来る。それ故に、Siの膨張収縮が起こっても被膜の破壊が起こりにくいので、新たに電解液と反応する面を発生させず、電解液が消費されてガスが発生するのを防止することができる。

30

【0032】

【化2】



40

[一般式(1)中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、nは0～6の整数を示す。]

【0033】

本発明における、前記一般式(1)で表わされるホスホノアセテート類化合物の含有量は0.5～5質量%である。0.5質量%以上含有させることで、高温度下における電池の貯蔵安定性、すなわち電池の膨れや回復容量の低下を著しく抑制することができる。ま

50

た含有量を5質量%以下とすることで、前述の貯蔵安定性を保ちつつ、高いサイクル維持率も確保できる。

【0034】

前記一般式(1)で表わされるホスホノアセテート類化合物の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0035】

<前記一般式(1)において $n = 0$ である化合物>

トリメチル ホスホノフォルメート、メチル ジエチルホスホノフォルメート、メチルジプロピルホスホノフォルメート、メチル ジブチルホスホノフォルメート、トリエチル ホスホノフォルメート、エチルジメチルホスホノフォルメート、エチル ジプロピルホスホノフォルメート、エチルジブチルホスホノフォルメート、トリプロピル ホスホノフォルメート、プロピル ジメチルホスホノフォルメート、プロピルジエチルホスホノフォルメート、プロピル ジブチルホスホノフォルメート、トリブチル ホスホノフォルメート、ブチルジメチルホスホノフォルメート、ブチル ジエチルホスホノフォルメート、ブチル ジプロピルホスホノフォルメート、メチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、エチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、プロピル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、ブチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメートなど。

【0036】

<前記一般式(1)において $n = 1$ である化合物>

トリメチル ホスホノアセテート、メチル ジエチルホスホノアセテート、メチルジプロピルホスホノアセテート、メチル ジブチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、エチルジメチルホスホノアセテート、エチル ジプロピルホスホノアセテート、エチルジブチルホスホノアセテート、トリプロピルホスホノアセテート、プロピル ジメチルホスホノアセテート、プロピルジエチルホスホノアセテート、プロピル ジブチルホスホノアセテート、トリブチル ホスホノアセテート、ブチルジメチルホスホノアセテート、ブチル ジエチルホスホノアセテート、ブチルジプロピルホスホノアセテート、メチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、エチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、プロピルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、ブチル ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、アリル ジメチルホスホノアセテート、アリルジエチルホスホノアセテート、2-プロピニル ジメチルホスホノアセテート、2-プロピニル ジエチルホスホノアセテートなど。

【0037】

<前記一般式(1)において $n = 2$ である化合物>

トリメチル 3-ホスホノプロピオネート、メチル 3-(ジエチルホスホノ)プロピオネート、メチル3-(ジプロピルホスホノ)プロピオネート、メチル 3-(ジブチルホスホノ)プロピオネート、トリエチル 3-ホスホノプロピオネート、エチル3-(ジメチルホスホノ)プロピオネート、エチル 3-(ジプロピルホスホノ)プロピオネート、エチル 3-(ジブチルホスホノ)プロピオネート、トリプロピル3-ホスホノプロピオネート、プロピル 3-(ジメチルホスホノ)プロピオネート、プロピル3-(ジエチルホスホノ)プロピオネート、プロピル 3-(ジブチルホスホノ)プロピオネート、トリブチル 3-ホスホノプロピオネート、ブチル3-(ジメチルホスホノ)プロピオネート、ブチル 3-(ジエチルホスホノ)プロピオネート、ブチル 3-(ジプロピルホスホノ)プロピオネート、メチル3-(ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノ)プロピオネート、エチル 3-(ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノ)プロピオネート、プロピル 3-(ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノ)プロピオネート、ブチル3-(ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノ)プロピオネートなど。

【0038】

<前記一般式(1)において $n = 3$ である化合物>

トリメチル 4-ホスホノブチレート、メチル 4-(ジエチルホスホノ)ブチレート、メチル 4-(ジプロピルホスホノ)ブチレート、メチル 4-(ジブチルホスホノ)ブチレート、トリエチル 4-ホスホノブチレート、エチル 4-(ジメチルホスホノ)ブチレート、エチル 4-(ジプロピルホスホノ)ブチレート、エチル 4-(ジブチルホスホノ)ブチレート、トリプロピル 4-ホスホノブチレート、プロピル 4-(ジメチルホスホノ)ブチレート、プロピル 4-(ジエチルホスホノ)ブチレート、プロピル ジブチルホスホノ)ブチレート、トリブチル 4-ホスホノブチレート、ブチル 4-(ジメチルホスホノ)ブチレート、ブチル 4-(ジエチルホスホノ)ブチレート、ブチル 4-(ジプロピルホスホノ)ブチレートなど。

10

【0039】

ホスホノアセテート類化合物の中でも、2-プロピニルジエチルホスホノアセテート(PDEA)、エチルジエチルホスホノアセテート(EDPA)を使用することが好ましい。

【0040】

本発明の非水電解液中には、リチウムビスオキサレートボレート(以下、「LiBOB」という)を含有することが好ましい。LiBOBは、負極での還元電位が金属Li電位に対して1.5V程度であることから、充放電によりLiBOBが優先的に負極表面に皮膜を形成する。負極表面に形成されるLiBOB由来の皮膜は強固であり、かつリチウムイオン伝導性を有していることから、負極表面での非水電解質成分の分解反応をより抑制することができる。また、上記一般式(1)のホスホノアセテート類化合物よりも先に皮膜形成がされる上、負極全体に対して皮膜を形成するので、一般式(1)のホスホノアセテート類化合物が電解液中に残存しやすく、充放電を繰り返すうちにLiBOB由来の皮膜が維持できなくなったときに、電解液中に残存する一般式(1)のホスホノアセテート類化合物が皮膜形成を行うので、よりサイクル特性が向上する。

20

【0041】

前記非水電解液中におけるLiBOBの含有量は、その使用による効果を良好に確保する観点から、0.05質量%以上であり、0.25質量%以上であることが好ましい。ただし、非水電解液中のLiBOBの量が多すぎると、電池の放電状態での貯蔵特性が低下してしまう。よって、リチウムイオン二次電池に使用する非水電解液中におけるLiBOBの含有量は、5.0質量%以下である。

30

【0042】

また、前記非水電解液中には、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)およびシアノ基を二つ以上含むニトリル化合物を含有してもよい。

【0043】

高温下において、正極活物質中のCoやMnが溶出する原因として、電解質中のLiPF₆が分解してフッ化水素(HF)が発生し、このHFが正極活物質の結晶構造を破壊してCo、Mnの溶出が起こっていることが考えられる。LiBF₄およびニトリル化合物といった、正極上に高温下においても安定性の高い被膜を作る化合物を非水電解質中に含有することで、HFと正極活物質とが反応するのを抑制し、CoやMnの溶出自体を抑制することが出来、高温サイクル特性や高温貯蔵特性を向上させることが出来る。

40

【0044】

前述の負極の構成と合わせて非水電解液についてもこのような構成を採用することで相互に作用し、充放電サイクル特性および高温貯蔵特性に優れ、また、過充電時の安全性にも優れたリチウムイオン二次電池とすることが出来る。

【0045】

LiBF₄はLiPF₆よりも高温下における安定性が高く、LiBF₄自身の分解によりHFの発生量が増加することはない。また、LiBF₄は低分子量のため、同じ効果を引き出すための添加量が他の添加剤に比べ少ない量で効果を発現することができる。また、LiBF₄は無機質の緻密な負極皮膜を形成するため、皮膜そのものが低抵抗となり

50

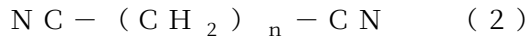
、負荷特性が上昇を抑制することが出来る。更に、高温貯蔵時のガス発生に寄与しない。

【0046】

前記シアノ基を二つ以上含むニトリル化合物は、例えば、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1, 4-ジシアノヘプタン、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、2, 6-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、2, 7-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、2, 8-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 6-ジシアノデカン、2, 4-ジメチルグルタロニトリルなどがある。

【0047】

中でも特に、特に一般式(2)で示される化合物とすることが望ましい。



〔前記一般式(2)中、nは2～4の整数である。〕

【0048】

これらの化合物は正極上に高温・高電圧下においても安定性の高い被膜を作ることが出来る。これにより、HFによって正極活物質の結晶構造を破壊されるのを抑制することが出来て、CoやMnの溶出を抑制することが可能になる。中でもアジポニトリル、スクシノニトリルは高温化での安定性が高く、汎用的で好ましい。

【0049】

前述の効果を得るためには、LiBF₄の非水電解液中の含有量は0.05質量%以上であり、0.1質量%以上がより好ましい。また、2.5質量%以下であり、0.5質量%以下がより好ましい。

【0050】

シアノ基を二つ以上含むニトリル化合物の非水電解液中の含有量は0.05質量%以上であり、0.1質量%以上がより好ましい。また、5質量%以下であり、2質量%以下がより好ましい。

【0051】

本発明では、非水電解液に係るリチウム塩としては、LiPF₆を含む。LiPF₆は、解離度が高く、Liイオンの輸送率が高い、最も汎用性の高いリチウム塩である。LiPF₆以外に、LiClO₄、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、Li₂C₂F₄(SO₃)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC_nF_{2n+1}SO₃(n ≥ 2)、などの他のリチウム塩を本願発明の効果を阻害しない程度に含んでいても良い。非水電解液中のリチウム塩の濃度としては、0.6～1.8mol/lとすることが好ましく、0.9～1.6mol/lとすることがより好ましい。

【0052】

本発明の非水電解液としては、例えば、下記の非水系溶媒中に、上記のリチウム塩とLiBF₄、ニトリル化合物とを溶解させることで調製した溶液(非水電解液)が使用できる。

【0053】

溶媒としては、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)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテルなどの非プロトン性有機溶媒を1種単独で、または2種以上を混合した混合溶媒として用いることができる。

【0054】

本発明のリチウムイオン二次電池に使用する非水電解液には、充放電サイクル特性の更

なる改善や、高温貯蔵性や過充電防止などの安全性を向上させる目的で、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ジオキサン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン等のフッ素化カーボネート、無水酸、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、ト-ブチルベンゼンなどの添加剤（これらの誘導体も含む）を適宜加えることもできる。

【0055】

中でも、1, 3-ジオキサンを含有していることが好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池の高温化での充放電サイクル特性を更に高めることができる。

【0056】

リチウムイオン二次電池に使用する非水電解液における1, 3-ジオキサンの含有量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。ただし、非水電解液中の1, 3-ジオキサンの量が多すぎると、電池の負荷特性が低下したり、充放電サイクル特性の向上効果が小さくなったりする虞がある。よって、リチウムイオン二次電池に使用する非水電解液における1, 3-ジオキサンの含有量は、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

【0057】

また、ビニレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを含有すると、充放電サイクル特性を更に向上させることが出来る。これらの非水電解液中の含有量は、それぞれ0.1～5.0質量%、0.05～5.0質量%が好ましい。

【0058】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を備えており、かつ負極と非水電解液が前記のものであればよく、その他の構成および構造については特に制限はなく、従来から知られているリチウムイオン二次電池で採用されている構成および構造を適用することができる。

【0059】

本発明のリチウムイオン二次電池に係る正極としては、少なくとも正極活物質を含むが、例えば、正極活物質を含有する正極合剤層を、集電体の片面または両面に形成したものが挙げられる。正極合剤層は、正極活物質の他に、結着剤や、必要に応じて導電助剤を含有しており、例えば、正極活物質および結着剤（更には導電助剤）などを含む混合物（正極合剤）に、適当な溶剤を加えて十分に混練して得られる正極合剤含有組成物（スラリーなど）を、集電体表面に塗布し乾燥することで、所望の厚みとしつつ形成することができる。また、正極合剤層形成後の正極には、必要に応じてプレス処理を施して、正極合剤層の厚みや密度を調節することもできる。

【0060】

本発明では正極活物質として、従来のリチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質を使用することが出来る。このような正極活物質の具体例としては、例えば、 $Li_{1+x}MO_2$ （ $-0.1 < x < 0.1$ 、M：Co、Ni、Mn、Al、Mgなど）で表される層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 $LiMn_2O_4$ やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、 $LiMPO_4$ （M：Co、Ni、Mn、Feなど）で表されるオリビン型化合物などが挙げられる。前記層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ などの他、少なくともCo、NiおよびMnを含む酸化物（ $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$ など）などを例示することができる。

【0061】

特に、リチウムイオン二次電池を、その使用に先立って、通常よりも高い終止電圧で充電するような場合には、高電圧に充電された状態での正極活物質の安定性を高めるために、前記例示の各種活物質が、更に安定化元素を含んでいることが好ましい。このような安定化元素としては、例えば、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、Snなどが挙げられる。

正極活物質には、上記のようなC oおよび／またはM nを含むリチウム含有酸化物のみを使用することができるが、C oおよび／またはM nを含むリチウム含有酸化物と他の正極活物質とを併用することもできる。

【0062】

C oおよび／またはM nを含むリチウム含有酸化物と併用し得る他の正極活物質としては、例えば、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物； $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造のリチウム含有金属酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などが挙げられる。ただし、前記の効果をより良好に確保する観点からは、正極合剤層が含有する正極活物質全量中の、C oおよび／またはM nを含むリチウム含有酸化物の含有量が、50質量%以上であることが好ましい。

10

【0063】

正極に係るバインダとしては、負極用のものとして例示した前記の各バインダを用いることができる。また、正極に係る導電助剤についても、負極用のものとして例示した前記の各導電助剤を使用できる。

【0064】

なお、前記正極に係る正極合剤層においては、正極活物質の含有量が、例えば、79.5～99質量%であり、バインダの含有量が、例えば、0.5～20質量%であり、導電助剤の含有量が、例えば、0.5～20質量%であることが好ましい。

【0065】

セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートや共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。なお、セパレータは、100～140℃において、その孔が閉塞する性質（すなわちシャットダウン機能）を有していることが好ましい。そのため、セパレータは、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が、100～140℃の熱可塑性樹脂を成分とするものがより好ましく、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜であるか、ポリエチレンとポリプロピレンとを2～5層積層した積層多孔質膜などの多孔質膜を構成要素とする積層多孔質膜であることが好ましい。ポリエチレンとポリプロピレンなどのポリエチレンより融点の高い樹脂を混合または積層して用いる場合には、多孔質膜を構成する樹脂としてポリエチレンが30質量%以上であることが望ましく、50質量%以上であることがより望ましい。

20

30

【0066】

このような樹脂多孔質膜としては、例えば、従来から知られている非水電解質二次電池などで使用されている前記例示の熱可塑性樹脂で構成された多孔質膜、すなわち、溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより作製されたイオン透過性の多孔質膜を用いることができる。

【0067】

セパレータの平均孔径は、好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.05μm以上であって、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下である。

40

【0068】

また、セパレータの特性としては、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、0.879g/mm²の圧力で100mlの空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、10～500secであることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。更に、セパレータの強度としては、直径1mmのニードルを用いた突き刺し強度で50g以上であることが望ましい。

【0069】

前記セパレータとして、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層（I）と、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含む多孔質層（II）とを有する積層型のセパレータを使

50

用してもよい。前記セパレータは、シャットダウン特性と耐熱性（耐熱収縮性）および高い機械的強度とを兼ね備えている。また積層型セパレータを用いることで、さらにサイクル特性が改善されることも見出した。理由は定かではないが、このセパレータの示す高い機械的強度が充放電サイクルに伴う負極の膨張・収縮に対し高い耐性を示し、セパレータのよれを抑制して負極とセパレータと正極間の密着性を保つことが原因と考える。

【0070】

本明細書において、「耐熱温度が150℃以上」とは、少なくとも150℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。

【0071】

セパレータに係る多孔質層（I）は、主にシャットダウン機能を確保するためのものであり、電池が多孔質層（I）の主体となる成分である熱可塑性樹脂の融点以上に達したときには、多孔質層（I）に係る熱可塑性樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

【0072】

多孔質層（I）の主体となる熱可塑性樹脂としては、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が140℃以下の樹脂が好ましく、具体的には、例えばポリエチレンが挙げられる。また、多孔質層（I）の形態としては、電池用のセパレータとして通常用いられている微多孔膜や、不織布などの基材にポリエチレンの粒子を含む分散液を塗布し、乾燥するなどして得られるものなどのシート状物が挙げられる。ここで、多孔質層（I）の構成成分の全体積中〔空孔部分を除く全体積。セパレータに係る多孔質層（I）および多孔質層（II）の構成成分の体積含有率に関して、以下同じ。〕において、主体となる熱可塑性樹脂の体積含有率は、50体積%以上であり、70体積%以上であることがより好ましい。なお、例えば多孔質層（I）を前記ポリエチレンの微多孔膜で形成する場合は、熱可塑性樹脂の体積含有率が100体積%となる。

【0073】

セパレータに係る多孔質層（II）は、電池の内部温度が上昇した際にも正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものであり、耐熱温度が150℃以上のフィラーによって、その機能を確保している。すなわち、電池が高温となった場合には、たとえ多孔質層（I）が収縮しても、収縮し難い多孔質層（II）によって、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負極の直接の接触による短絡を防止することができる。また、この耐熱性の多孔質層（II）がセパレータの骨格として作用するため、多孔質層（I）の熱収縮、すなわちセパレータ全体の熱収縮自体も抑制できる。

【0074】

多孔質層（II）に係るフィラーは、耐熱温度が150℃以上で、電池の有する電解液に対して安定であり、更に電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定なものであれば、無機粒子でも有機粒子でもよいが、分散などの点から微粒子であることが好ましく、また、無機酸化物粒子、より具体的には、アルミナ、シリカ、ベーマイトが好ましい。アルミナ、シリカ、ベーマイトは、耐酸化性が高く、粒径や形状を所望の数値などに調整することが可能であるため、多孔質層（II）の空孔率を精度よく制御することが容易となる。なお、耐熱温度が150℃以上のフィラーは、例えば前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0075】

本発明のリチウムイオン二次電池は、従来のリチウムイオン二次電池と同様に充電の上限電圧を4.2V程度として使用することもできるが、充電の上限電圧を、これよりも高い4.4V以上に設定して使用することも可能であり、これにより高容量化を図りつつ、長期にわたって繰り返し使用しても、安定して優れた特性を発揮することが可能である。なお、リチウムイオン二次電池の充電の上限電圧は、4.7V以下であることが好ましい。

【0076】

本発明のリチウムイオン二次電池は、従来から知られているリチウムイオン二次電池と同様の用途に適用することができる。

【実施例】

【0077】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

【0078】

実施例 1

<負極活物質の複合体>

鱗片状黒鉛粉末 97 質量部とケイ素粉末 3 質量部に圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合して得られた混合物 A 100 質量部に非黒鉛質炭素材料 3 質量部を圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合し、混合物 B を調製した。

前記の混合物 B を非活性雰囲気下、1000℃で1時間加熱した後、解砕処理を施し、鱗片状黒鉛粒子間に挟み込まれたケイ素が非晶質炭素によって固定化された複合化粒子（以下、ケイ素／黒鉛複合体と示す）を得た。

【0079】

<負極の作製>

前記の通り作製したケイ素／黒鉛複合体 98 質量部、CMC：1.0 質量部、および SBR：1.0 質量部を、イオン交換水と混合して、水系の負極合剤含有ペーストを調製した。

前記の負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ 6 μm の集電体の両面に間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、合剤層の塗膜密度が 1.5 g/cm³ となるように負極合剤層の厚みを調整した。さらに、塗布面積 3.2 cm² 角となるように切り出した後、銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0080】

<正極の作製>

正極活物質として、LiCoO₂（80 質量部）および Li_{1.02}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（20 質量部）と、バインダである P（VDF-CTFE）を N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させた溶液 20 質量部と、導電助剤である人造黒鉛 1 質量部およびケッチェンブラック 1 質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更に NMP を加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ 12 μm のアルミニウム箔の両面に、間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、合剤層の塗膜密度が 3.80 g/cm³ となるように正極合剤層の厚みを調整した。さらに、塗布面積 3 cm² 角となるように切り出した後、アルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0081】

<非水電解液の調整>

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 = 3：7 で混合した溶媒に、LiPF₆ を 1.1 mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に 4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを 3.0 質量%、ビニレンカーボネートを 1.0 質量%、2-プロピニル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテートを 1.0 質量% となる量で添加し、非水電解液を調整した。

【0082】

<電池の組み立て>

前記のようにして得た正極および負極と重ね合わせ、間にセパレータ（厚さ 14 μm のリチウムイオン電池用ポリエチレン製微多孔膜）を配置し、ラミネートフィルムの外挿体に装填した。これに前記非水電解液を注入し、熱溶着して封止し、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0083】

実施例 2

10

20

30

40

50

＜非水電解液の調整＞

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比＝３：７で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.1mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンを３．０質量％、ビニレンカーボネートを１．０質量％、２－プロピニル２－（ジエトキシホスホリル）アセテートを５．０質量％となる量で添加し、非水電解液を調整した。

この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【００８４】

実施例３

＜非水電解液の調整＞

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比＝３：７で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.1mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンを３．０質量％、ビニレンカーボネートを１．０質量％、２－プロピニル２－（ジエトキシホスホリル）アセテートを０．５質量％となる量で添加し、非水電解液を調整した。

この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【００８５】

実施例４

＜非水電解液の調整＞

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比＝３：７で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.1mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンを３．０質量％、ビニレンカーボネートを１．０質量％、２－プロピニル２－（ジエトキシホスホリル）アセテートを１．０質量％、 LiBOB を０．５質量％となる量で添加し、非水電解液を調整した。

この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【００８６】

実施例５

＜負極活物質の複合体＞

鱗片状黒鉛粉末９０質量部とケイ素粉末１０質量部に圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合して得られた混合物Ａ１００質量部に非黒鉛質炭素材料３質量部を圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合し、混合物Ｂを調製した。

前記の混合物Ｂを非活性雰囲気下、 1000°C で１時間加熱した後、解砕処理を施し、ケイ素／黒鉛複合体を得た。このケイ素／黒鉛複合体を用いた以外は実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【００８７】

実施例６

＜負極活物質の複合体＞

鱗片状黒鉛粉末８５質量部とケイ素粉末１５質量部に圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合して得られた混合物Ａ１００質量部に非黒鉛質炭素材料３質量部を圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合し、混合物Ｂを調製した。

前記の混合物Ｂを非活性雰囲気下、 1000°C で１時間加熱した後、解砕処理を施し、ケイ素／黒鉛複合体を得た。このケイ素／黒鉛複合体を用いた以外は実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【００８８】

実施例７

＜セパレータの作製＞

変性ポリブチルアクリレートの樹脂バインダ：３質量部と、ベーマイト粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）：９７質量部と、水：１００質量部とを混合し、絶縁層形成スラリーを作製した。このスラリーを、厚さ $12\mu\text{m}$ のリチウムイオン電池用ポリエチレン製微多孔膜；多孔質層（Ｉ）の片面に塗布、乾燥をした。多孔質層（Ｉ）の片面にベーマイトを主体とした多

10

20

30

40

50

孔質層（II）を形成したセパレータを得た。なお、多孔質層（II）の厚みは $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。このセパレータを用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0089】

実施例8

<負極活物質の複合体>

鱗片状黒鉛粉末97質量部とケイ素粉末3質量部に圧縮力とせん断力を伴う混合方法によって混合してケイ素／黒鉛複合体を得た。

このケイ素／黒鉛複合体を用いた以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を得た。

【0090】

比較例1

<非水電解液の調整>

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比＝3：7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.1mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを3.0質量%、ビニレンカーボネートを1.0質量%となる量で添加し、非水電解液を調整した。

この非水電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0091】

比較例2

<非水電解液の調整>

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比＝3：7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.1mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを3.0質量%、ビニレンカーボネートを1.0質量%、2-プロピニル2-（ジエトキシホスホリル）アセテートを0.4質量%となる量で添加し、非水電解液を調整した。

この非水電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0092】

比較例3

<非水電解液の調整>

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比＝3：7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.1mol/l の濃度になるように溶解させ、この溶液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを3.0質量%、ビニレンカーボネートを1.0質量%、2-プロピニル2-（ジエトキシホスホリル）アセテートを6.0質量%となる量で添加し、非水電解液を調整した。

この非水電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0093】

比較例4

<負極の作製>

SiO 表面を炭素材料で被覆した、 SiO 複合体（平均粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積が $7.9\text{ m}^2/\text{g}$ で、 SiO 複合体における炭素材料の量が20質量%）と表面を非晶質炭素で被覆した球状型天然黒鉛97質量部を混合して得た混合物を98質量部、CMC：1.0質量部、およびSBR：1.0質量部を、イオン交換水と混合して、水系の負極合剤含有ペーストを調製した。

この負極を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0094】

<初期充放電試験>

実施例・比較例の各リチウムイオン二次電池において、初回の充電容量と、初回の放電容量の比率（初期効率）を算出した。試験は室温（ 23°C ）で行い、初回充電と初回放電を以下の条件で行い、初回充電の充電容量と初回放電の放電容量を測定した。その後、初

10

20

30

40

50

期効率を、以下の式で求めた。

$$\text{初期効率} = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$$

初回充電：0.1 Cの電流値で4.4 Vまで定電流充電し、引き続いて4.4 Vの定電圧充電し、電流値が0.02 Cとなった時に充電を終了した。

初回放電：0.2 Cで放電し、電圧が2.75 Vとなった時に放電を終了した。

【0095】

<45℃充放電サイクル特性評価>

実施例および比較例のリチウムイオン二次電池を45℃の恒温槽内に5時間静置し、その後、各電池について、0.2 Cの電流値で4.4 Vまで定電流充電し、引き続いて4.4 Vで定電圧充電し電流値が0.02 Cとなった時に充電を終了した。その後、0.2 Cの定電流で2.75 Vまで放電を行って、45℃初回放電容量を求めた。次に、各電池について、45℃で、0.2 Cの電流値で4.4 Vまで定電流充電し、引き続いて4.4 Vの定電圧で電流値が0.02 Cになるまで充電した後に、0.2 Cの電流値で2.75 Vまで放電する一連の操作を1サイクルとして、これを50サイクル繰り返した。そして、各電池について、前記の45℃初回放電容量測定時と同じ条件で定電流一定電圧充電および定電流放電を行って、45℃50サイクル放電容量を求めた。そして、45℃50サイクル放電容量を初回放電容量で除した値を百分率で表して、45℃サイクル維持率を算出した。

10

【0096】

<充電状態での60℃貯蔵試験>

20

実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池について、室温（23℃）環境下で0.1 Cの電流値で4.4 Vまで定電流充電し、引き続いて4.4 Vの定電圧充電し、電流値が0.02 Cとなった時に充電を終了させた。その後、0.2 Cの電流値で2.75 Vに到達するまで放電し、貯蔵前の容量を求めた。この時の電池厚みをシックネスゲージで測定し、貯蔵前の電池厚みとした。

その後、再度室温（23℃）環境下で0.1 Cの電流値で4.4 Vまで定電流充電し、引き続いて4.4 Vの定電圧充電し、電流値が0.02 Cとなるまで充電し、85℃の環境下で24時間貯蔵した。

貯蔵後、2時間かけてリチウムイオン二次電池をクールダウンさせてから、電池厚みをノギスで測定し、貯蔵後の電池厚みを得た。その電池を0.2 Cの電流値で2.75 Vに到達するまで放電し、残存容量を求めた。その後、0.2 Cの電流値で4.4 Vまで定電流充電を行い、続いて4.4 Vの電圧で定電圧充電を行い、0.02 Cとなった時に充電を終え、0.2 Cの電流値で2.75 Vに到達するまで放電し、貯蔵後の容量を求めた。

30

下記式に従って、貯蔵後の膨れ率（%）、貯蔵後の容量残存率（%）、高温貯蔵後の容量回復率（%）を求めた。

$$\text{貯蔵後の膨れ率} = ((\text{貯蔵後の電池厚み} - \text{貯蔵前の電池厚み}) / \text{貯蔵前の電池厚み}) \times 100$$

$$\text{貯蔵後の容量残存率} = (\text{残存容量} / \text{貯蔵前の容量}) \times 100$$

$$\text{貯蔵後の容量回復率} = (\text{貯蔵後の容量} / \text{貯蔵前の容量}) \times 100$$

【0097】

40

【表 1】

	負極活物質 複合体組成		電解液添加剤	
	鱗片状黒鉛 (質量%)	ケイ素粒子 (質量%)	ホスホノアセテート類化合物 (質量%)	LiBOB (質量%)
実施例1	97	3	1.0	0
実施例2	97	3	5.0	0
実施例3	97	3	0.5	0
実施例4	97	3	1.0	0.5
実施例5	90	10	1.0	0
実施例6	85	15	1.0	0
実施例7	97	3	1.0	0
実施例8	97	3	1.0	0
比較例1	97	3	0	0
比較例2	97	3	6.0	0
比較例3	97	3	0.4	0
比較例4	黒鉛97重量部、SiO複合体3重量部		1.0	0

10

20

30

40

【 0 0 9 8 】

【表 2】

	電気化学特性				
	初期効率 (%)	サイクル 維持率 (%)	60℃貯蔵		
			膨れ (%)	容量残存率 (%)	容量回復率 (%)
実施例1	86	82	1	75	83
実施例2	84	80	1	71	78
実施例3	85	81	2	72	77
実施例4	86	87	1	87	91
実施例5	83	81	2	73	81
実施例6	81	79	2	71	80
実施例7	86	85	1	77	84
実施例8	82	80	1	74	81
比較例1	83	76	5	63	70
比較例2	81	73	1	72	81
比較例3	85	79	4	68	72
比較例4	85	76	2	75	81

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H01M	2/16	(2006.01)	H01M	2/16		L
			H01M	4/36		E

(72)発明者 上荊 春樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC04 EE02 HH06

5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK03 AL07 AL11 AL18 AM03 AM04 AM05

AM07 DJ04 HJ01 HJ02 HJ14

5H050 AA07 AA08 BA16 CA01 CA08 CA09 CB08 CB11 CB29 DA19

HA01 HA02 HA14