

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6083289号
(P6083289)

(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)

(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/1395
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38
	Z
	請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-66569 (P2013-66569)
 (22) 出願日 平成25年3月27日(2013.3.27)
 (65) 公開番号 特開2013-229320 (P2013-229320A)
 (43) 公開日 平成25年11月7日(2013.11.7)
 審査請求日 平成27年12月15日(2015.12.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-70960 (P2012-70960)
 (32) 優先日 平成24年3月27日(2012.3.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003067
 T D K 株式会社
 東京都港区芝浦三丁目9番1号
 (72) 発明者 大沼 弘和
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号T D
 K 株式会社内
 審査官 ▲辻▼ 弘輔

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】

正極、負極、電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、
 前記負極は Si と、 SiO からなる負極活物質を含み、かつ、満充電時における示差走査熱量計で 210 から 380 の範囲で計測される発熱量が $850 J/g$ 以下であり、
 前記電解液は鎖状カーボネート及び環状カーボネートを含有し、
 前記鎖状カーボネートは化学式が $R_1 - O - CO - R_2$ で表され R_1 及び R_2 が炭素数2以上のアルキル基である化合物であり、
 前記環状カーボネートはエチレンカーボネートを含むリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記鎖状カーボネートがジエチルカーボネートである請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記負極が不活性雰囲気下で熱処理されている請求項1または2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】

【背景技術】

【0001】

リチウムイオン二次電池は従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池と比較して小型軽量で単セルの電圧が高く、エネルギー密度が高い、メモリ効果が少ない、自己放電が少ないとい

う特徴を有している。その特徴から、携帯電話、ノートパソコンなど小型で持ち運びを行う機器に搭載されており、さらに一部のハイブリッドカーにまで使用され始めている。

【0002】

電池のエネルギー密度を高めるためには正極、負極それぞれの容量を増加させる必要があるが、こと負極に関しては、現在の電池で使われている黒鉛の実効容量は約 360 mAh g^{-1} であり、ほぼ理論容量 (372 mAh g^{-1}) に匹敵する値となっている。そのため、負極の容量を増加させるためには材料の変更が必要となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-108915

【0004】

容量が高く放電電位が低い負極の材料としてはシリコン（以下Siと記す）がある。ところがSiは充放電時の体積変化が大きく、充放電サイクルを繰り返す内に粒子の微細化が進み、集電体や導電助剤との接触性が低下するため特性の劣化が起きやすい。

そこで、Siの充放電サイクルでの劣化を抑制するため各種の方法が提案されている。たとえば、特許文献1に記載されたようにSiの利用率を制限する方法が挙げられる。しかし、Siの利用率を制限しては実質的な放電容量が低下してしまい、充放電サイクルを繰り返した場合の特性の劣化を防ぐことはできない。また、Siを使用した電池の安全性向上を目的とした検討はこれまでなされていなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで本発明は負極にシリコンを用い、サイクル特性が十分に高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、電解液を備え、前記負極はシリコンを含み、かつ、満充電における示差走査熱量計で 210 から 380 の範囲で計測される発熱量が 850 J/g 以下であり、電解液は鎖状カーボネート及び環状カーボネートを有し、鎖状カーボネートは化学式が $R_1 - O - CO - OR_2$ で表され、 R_1 及び R_2 が炭素数2以上のアルキル基である化合物であり、環状カーボネートがエチレンカーボネートを含むことを特徴とする。

【0007】

上述の構成のリチウムイオン二次電池を用いることにより、サイクル特性ならびに熱的安定性が向上する。これは、鎖状カーボネートに化学式が $R_1 - O - CO - OR_2$ で表され、 R_1 及び R_2 が炭素数2以上のアルキル基である化合物を使用するため、負極が安定するためだと推察される。

【0008】

本発明のリチウムイオン二次電池は、鎖状カーボネートがジエチルカーボネートであることが好ましい。

【0009】

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極が不活性雰囲気下で熱処理されていることがさらに好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、負極にシリコンを用い、サイクル特性が十分に高い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】

【0011】

10

20

30

40

50

【図1】リチウムイオン二次電池の模式断面図である

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、必要により図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[リチウムイオン二次電池]

【0013】

リチウムイオン二次電池100は、主として、積層体30、積層体30を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体30に接続された一対のリード60、62を備えている。

10

【0014】

積層体30は、一対の正極10、負極20がセパレータ18を挟んで対向配置されたものである。正極10は、板状(膜状)の正極集電体12上に正極活物質層14が設けられたものである。負極20は、板状(膜状)の負極集電体22上に負極活物質層24が設けられたものである。正極活物質層14及び負極活物質層24がセパレータ18の両側にそれぞれ接触している。正極集電体12及び負極集電体22の端部には、それぞれリード60、62が接続されており、リード60、62の端部はケース50の外部にまで延びている。

【0015】

以下、正極10及び負極20を総称して、電極10、20といい、正極集電体12及び負極集電体22を総称して集電体12、22といい、正極活物質層14及び負極活物質層24を総称して活物質層14、24という。

20

【0016】

[電極]

電極10、20について具体的に説明する。電極10、20は、集電体12、22と、集電体12、22の表面に形成された活物質及びバインダーを含む活物質層14、24とを備える。

【0017】

(正極10)

正極集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミ、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

30

【0018】

正極活物質層14は、本実施形態に係る活物質、バインダー、必要に応じた量の導電材を含むものである。

【0019】

正極活物質としては、リチウムイオンを含有し、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Al}_y)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ 、 LiVOPO_4 、 LiFePO_4 等のリチウム含有金属酸化物が挙げられる。バインダーは、活物質同士を結合すると共に、活物質と正極集電体12とを結合している。

40

【0020】

バインダーは、活物質同士を結合すると共に、活物質と正極集電体12とを結合している。

バインダーの材質としては、上述の結合が可能であればよく、例えば、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)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(ECTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ

50

素樹脂が挙げられる。

【0021】

また、上記の他に、バインダーとして、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド(PA)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、芳香族ポリアミド、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等を用いてもよい。また、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子を用いてもよい。更に、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン(炭素数2~12)共重合体等を用いてもよい。

10

【0022】

また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電材の機能も発揮するので導電材を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等の高分子化合物にリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。

【0023】

正極活物質層14に含まれるバインダーの含有率は、活物質層の質量を基準として0.5~6質量%であることが好ましい。バインダーの含有率が0.5質量%未満となると、バインダーの量が少なすぎて強固な活物質層を形成できなくなる傾向が大きくなる。また、バインダーの含有率が6質量%を超えると、電気容量に寄与しないバインダーの量が多くなり、十分な体積エネルギー密度を得ることが困難となる傾向が大きくなる。また、この場合、特にバインダーの電子伝導性が低いと活物質層の電気抵抗が上昇し、十分な電気容量が得られなくなる傾向が大きくなる。

20

【0024】

導電材としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

30

【0025】

(負極20)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミ、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0026】

負極活物質は、シリコンまたはシリコンを含む酸化物が用いられ、これらを両方含んでも良い。シリコンを含む酸化物としては、一酸化シリコン(SiO)、二酸化シリコン(SiO₂)などを用いることができる。これらは1種を単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0027】

負極は満充電における示差走査熱量計で210 から380 の範囲で計測される発熱量が850 J/g以下である。

40

ここで、満充電とは、負極ハーフセルを負極活物質に対する電流密度が10 mA/gとなる電流値で負極の電位が5 mV (vs. Li/Li⁺)となるまで充電を行った状態のことを指す。

【0028】

また、示差走査熱量計で210 から380 の範囲で計測される発熱量が850 J/g以下であると、加熱試験や過充電試験等といった過酷な条件下においても発火を防ぐ確率が高まるため、安定性が向上する。

【0029】

50

負極活物質はリチウムイオン二次電池として組み立てる前に熱処理が施されていることが好ましい。この熱処理は、負極活物質単体の時でもよいし、負極活物質層24を負極集電体22上に形成したのち、つまり負極電極を作成した後でもよい。また、熱処理時の雰囲気は真空中、 N_2 中、 Ar 中などの不活性雰囲気下で行うが、真空中が好ましい。

【0030】

熱処理時の温度についてであるが、充電されていない負極活物質、 Si と SiO の混合物について示差走査熱量計により熱量を測定すると、220 付近に発熱ピークが存在する。しかし、負極活物質を不活性雰囲気下で熱処理することによってこのピークが発生しないようにすることができる。従って、負極活物質の熱処理は220 以上の温度で行うことが好ましい。また熱処理時間は1時間以上あればよい。

10

220 付近の発熱ピークが発生しないとは、基本的に、220 付近の発熱ピークが消滅していることを指す。熱処理前と比較して、ピーク面積が1/10以下となっていれば好ましい。

【0031】

示差走査熱量計の測定は試料への空気中の酸素や水分との反応を防ぐためにも N_2 中もしくは Ar 中を行うことが好ましい。また、測定時の昇温速度は任意の数値でよいが、速すぎるとピークの分離が悪くなり、また遅すぎると微少なピークが出ないことがあるため、ある程度緩やかな速度で行った方がよい。5~20 /minが好ましく、10 /minがより好ましい。また、測定温度範囲は広い方がよいが、210 から380 の範囲にほとんどのピークが出るため、室温~400 が好ましい。発熱量はこの温度範囲に現れるピークの面積の積算で計算できる。なお、この方法による発熱量の測定では±5%の誤差がある。850 J/g以下だと好ましい。

20

【0032】

バインダー、導電材は、それぞれ、正極と同様のものを使用できる。ただし、負極のバインダーの含有量は3~30質量%が好ましい。負極の活物質であるシリコンはリチウムの吸蔵および放出に伴う体積変化が大きいため、強固な活物質層を形成するために正極よりも多くのバインダーが必要となるためである。

【0033】

次に、本実施形態に係る電極10, 20の製造方法について説明する。

【0034】

(電極10, 20の製造方法)

本実施形態に係る電極10, 20の製造方法は、電極活物質層14, 24の原料である塗料を、集電体上に塗布する工程(以下、「塗布工程」ということがある。)と、集電体上に塗布された塗料中の溶媒を除去し、電極活物質層を形成する工程(以下、「溶媒除去工程」ということがある。)と、を備える。

30

【0035】

(塗布工程)

塗料を集電体12, 22に塗布する塗布工程について説明する。塗料は、上記活物質、バインダー、及び溶媒を含む。塗料には、これらの成分の他に、例えば、活物質の導電性を高めるための導電材が含まれていてもよい。溶媒としては、例えば、水、 N -メチル-2-ピロリドン、 N, N -ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

40

活物質、バインダー、溶媒、導電材等の塗料を構成する成分の混合方法は特に制限されず、混合順序もまた特に制限されない。例えば、まず、活物質、導電材及びバインダーを混合し、得られた混合物に、 N -メチル-2-ピロリドンを加えて混合し、塗料を調整する。

上記塗料を、集電体12, 22に塗布する。塗布方法としては、特に制限はなく、通常電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。

【0036】

(溶媒除去工程)

50

続いて、集電体 12、22 上に塗布された塗料中の溶媒を除去する。除去法は特に限定されず、塗料が塗布された集電体 12、22 を、例えば 80 ~ 150 の雰囲気下で乾燥させればよい。

【0037】

(圧延工程)

そして、このようにして活物質層 14、24 が形成された電極を、その後、必要に応じて例えば、ロールプレス装置等によりプレス処理すればよい。ロールプレスの線圧は例えば、10 ~ 50 kgf/cm とすることができる。

【0038】

以上の工程を経て、集電体 12、22 上に電極活物質層 14、24 が形成される。さらに負極のところでも説明したが、本発明では圧延工程が終わった時点で負極の熱処理を行ってもよい。負極の熱処理時の雰囲気は真空中、 N_2 中、Ar 中など不活性雰囲気下で行うが、真空中が好ましい。充電されていない負極活物質、Si と SiO は示差走査熱量計により熱量を測定すると、220 付近に発熱ピークが存在するが、負極活物質を不活性雰囲気下で熱処理することによってこのピークが発生しないようにすることができる。熱処理は 220 以上の温度で行うことが好ましい。また熱処理時間は 1 時間以上あればよい。

10

【0039】

(電解液)

本発明にかかる電解液は環状カーボネートと鎖状カーボネートからなる溶媒に支持塩となる各種電解質、および各種添加剤からなる。

20

環状カーボネートとしては例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどが挙げられ、少なくともエチレンカーボネートを含む。

鎖状カーボネートとしては、化学式が $R_1 - O - CO - OR_2$ で表され、 R_1 及び R_2 が炭素数 2 以上のアルキル基であるカーボネートが用いられる。例えばジエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどが挙げられる。特に、ジエチルカーボネートを用いるのが電解液の導電性の観点から好ましい。

$R_1 - O - CO - OR_2$ の R_1 及び R_2 の片方、もしくは両方がメチル基であるカーボネート、例えばジメチルカーボネートを用いた場合、シリコン電極上で分解が起こり、負極の充電がなされないため不向きである。

30

【0040】

電解質としては電気化学デバイスがリチウム二次電池の場合、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiN(CF_3CF_2CO)_2$ 等が挙げられる。なお、これらの塩は 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0041】

また、添加剤としては公知の添加剤を加えてもよい。例えば、ビニルカーボネート、ビニレンカーボネートなどを添加剤量程度添加してもよい。

40

【0042】

セパレータ 18 は、電気絶縁性の多孔体であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも 1 種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【0043】

ケース 50 は、その内部に積層体 30 及び電解液を密封するものである。ケース 50 は、電解液の外部への漏出や、外部からの電気化学デバイス 100 内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。例えば、ケース 50 として、図 1 に示すように、金属箔 52 を高分子膜 54 で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利

50

用できる。金属箔52としては例えばアルミ箔を、高分子膜54としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜54の材料としては融点の高い高分子例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド等が好ましく、内側の高分子膜54の材料としてはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等が好ましい。

【0044】

リード60, 62は、アルミ等の導電材料から形成されている。

【0045】

そして、公知の方法により、リード60、62を正極集電体12、負極集電体22にそれぞれ溶接し、正極10の正極活物質層14と負極20の負極活物質層24との間にセパレータ18を挟んだ状態で、電解液と共にケース50内に挿入し、ケース50の入り口をシールすればよい。

10

以上、本発明の非水電解液、電極、ならびに、当該電解液及び電極を備えるリチウムイオン二次電池およびそれらの製造方法の好適な一実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0046】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】

(実施例1)

20

[負極の作成]

負極活物質として、Si、SiOをSi/SiO=1/2(重量比)で混合し、遊星ボールミルを用いて粉碎混合を行ったものを使用した。

遊星ボールミルのメディアは直径3mmのアルミナビーズを用い、回転数は500rpmとし、粉碎混合時間は60minとした。

負極活物質として前記SiとSiOの混合物を87質量部、導電助剤としてアセチレンブラックを3質量部、バインダーとしてポリアミドイミドを10質量部とを混合して負極合剤とした。この負極合剤にN-メチル-2-ピロリドンを溶媒として混合し、塗料を作成した。この塗料を集電体である銅箔(厚さ15 μ m)にドクターブレード法で塗布し、80 $^{\circ}$ Cで乾燥させた後、圧延し、銅箔表面に負極活物質層を形成した。銅箔には、外部引き出し端子を接続するために、塗料を塗布しない部分を設けておいた。これを350 $^{\circ}$ Cで3時間真空中で乾燥した。外部引き出し端子としては、外装体とのシール性を向上させる目的で、ニッケル箔に、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレンを巻き付けたものを用意した。このニッケル箔と上記塗料を塗布し乾燥した後の銅箔とを超音波溶接した。

30

【0048】

[正極の作成]

正極活物質としてLi(Ni_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05})O₂、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、導電助剤としてカーボンブラック及び黒鉛を、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として混合し、塗料を作成した。この塗料を集電体であるアルミ箔(厚さ20 μ m)にドクターブレード法で塗布し、100 $^{\circ}$ Cで乾燥させた後、圧延し、アルミ箔表面に正極活物質層を形成した。なお、アルミ箔には、外部引き出し端子を接続するために、塗料を塗布しない部分を設けておいた。外部引き出し端子としては、外装体とのシール性を向上させる目的で、アルミ箔に、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレンを巻き付けたものを用意した。このアルミ箔と上記塗料を塗布し乾燥した後のアルミ箔とを超音波溶接した。

40

【0049】

[電解液の作成]

エチレンカーボネートを30vol%、ジエチルカーボネートを70vol%の割合で混合した溶液に、濃度1MでLiPF₆を溶解させ、電解液を作成した。

【0050】

50

〔リチウムイオン二次電池セルの作製〕

上述のようにして作製した正極、負極、並びにセパレータ（ポリオレフィン製の微多孔質膜）を所定の寸法に切断した。切断した正極、負極、セパレータを負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順序で積層し、フルセル用積層体を作製した。この積層体を封入する外装体はアルミラミネート材料から成り、その構成は、ポリエチレンテレフタレート（ $12\ \mu\text{m}$ ）/Al（ $40\ \mu\text{m}$ ）/ポリプロピレン（ $50\ \mu\text{m}$ ）であった。なお、この時ポリプロピレンが内側となるように製袋した。この外装体の中に上記積層体を入れ、上述のようにして作製した電解液を適量添加し外装体を真空密封し、リチウムイオン二次電池セル（以下セル）を作製した。

【0051】

10

〔初期充放電〕

上述のようにして作製したセルを充放電試験機で、正極活物質に対する電流密度が $10\ \text{mA/g}$ となる電流値で3時間充電を行った。その後セルの内部に発生したガスを取除いたあと、再び充放電試験機を用いて正極活物質に対する電流密度が $19\ \text{mA/g}$ となる電流値で正極の電位が $4.2\ \text{V}$ （vs. Li/Li^+ ）になるまで充電し、そのあと正極活物質に対する電流密度が $19\ \text{mA/g}$ となる電流値で正極の電位が $2.5\ \text{V}$ （vs. Li/Li^+ ）になるまで放電を行った。

【0052】

〔放電容量の測定〕

上述のようにして作成したセルを充放電試験機で、充放電レートを $0.5\ \text{C}$ （ 25°C で定電流放電を行ったときに5時間で放電終了となる電流値）でセル電圧が $4.2\ \text{V}$ となるまで充電したあとセル電圧が $2.5\ \text{V}$ となるまで放電した場合の放電容量（単位： mAh ）を測定した。これを400回繰り返した。そのときの放電容量の変化を表1に示す。

20

【0053】

〔負極電極の発熱量の測定〕

発熱量の測定用に対極がリチウム金属箔である負極ハーフセルを別途作製し、使用した。負極電極、セパレータを所定の寸法に切断した後、負極、セパレータ、リチウム金属をこの順序で積層し、負極ハーフセル用積層体を作成した。作製した電解液を適量添加し外装体を真空密封し、負極ハーフセルを作製した。なお、負極電極をハーフセル用に集電体の片側のみに負極活物質層を形成したこと以外は上述したリチウムイオン二次電池セルと同じ部材を使用した。作製したセルを負極活物質に対する電流密度が $10\ \text{mA/g}$ となる電流値で負極の電位が $5\ \text{mV}$ （vs. Li/Li^+ ）となるまで充電を行った。この状態を満充電状態とする。その後、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で負極活物質層を一部取り出し、約 $1\ \text{mg}$ を直径 $5\ \text{mm}$ の SUS 製の容器に入れ SUS 製の蓋で密閉した。そして試料をグローブボックスから出し、示差走査熱量計にて発熱量を測定した。なお、測定範囲は $25 \sim 400^\circ\text{C}$ 、昇温速度は 10°C/min であり、参照物質は、アルミナ（示差走査熱量計付属品）であった。また、発熱量は 210 から 380 の範囲に現れるピークの面積の積算で計算した。

30

【0054】

（実施例2）

40

電解液としてエチレンカーボネートを $10\ \text{vol}\%$ 、プロピレンカーボネートを $20\ \text{vol}\%$ 、ジエチルカーボネートを $70\ \text{vol}\%$ の割合で混合した溶液に、濃度 $1\ \text{M}$ の LiPF_6 を溶解させたものを使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0055】

（実施例3）

負極活物質を 350 、3時間の条件で真空乾燥を行い、その後負極電極を作製した。負極電極とした後には熱処理は行わなかった。それ以外は実施例1と同じである。

【0056】

（実施例4）

電解液としてエチレンカーボネートを $30\ \text{vol}\%$ 、ジエチルカーボネートを $40\ \text{vol}\%$

50

1%、エチルプロピルカーボネートを30vol%の割合で混合した溶液に、濃度1MでLiPF₆を溶解させたものを使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0057】

(実施例5)

電解液としてエチレンカーボネートを30vol%、ジエチルカーボネートを50vol%、ジプロピルカーボネートを20vol%の割合で混合した溶液に、濃度1MでLiPF₆を溶解させたものを使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0058】

(比較例1)

電解液としてエチレンカーボネートを30vol%、エチルメチルカーボネートを70vol%の割合で混合した溶液に、濃度1MでLiPF₆を溶解させたものを使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0059】

(比較例2)

負極電極を真空中で乾燥させずにそのまま使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0060】

(比較例3)

負極電極を真空中で乾燥させずにそのまま使用した。さらに、電解液としてエチレンカーボネートを10vol%、プロピレンカーボネートを20vol%、ジエチルカーボネートを70vol%の割合で混合した溶液に、濃度1MでLiPF₆を溶解させたものを使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0061】

(比較例4)

電解液としてプロピレンカーボネートを30vol%、ジエチルカーボネートを70vol%の割合で混合した溶液に、濃度1MでLiPF₆を溶解させたものを使用した。それ以外は実施例1と同様である。

【0062】

【表1】

サンプル	溶媒組成(vol%)						負極の熱処理	400サイクル後の容量変化率	負極電極の発熱量(J/g)
	EC	PC	DEC	EPC	DPC	EMC			
実施例1	30		70				負極活物質層形成後に実施	-45.3%	785.5
実施例2	10	20	70				負極活物質層形成後に実施	-53.8%	695.0
実施例3	30		70				負極活物質のみに実施	-64.9%	704.7
実施例4	30		40	30			負極活物質層形成後に実施	-69.0%	842.2
実施例5	30		50		20		負極活物質層形成後に実施	-63.4%	816.8
比較例1	30					70	負極活物質層形成後に実施	-99.7%	発熱せず
比較例2	30		70				なし	-79.0%	1814.7
比較例3	10	20	70				なし	-69.2%	1095.2
比較例4		30	70				負極活物質層形成後に実施	充放電せず	発熱せず

EC:エチレンカーボネート
 PC:プロピレンカーボネート
 DEC:ジエチルカーボネート
 EPC:エチルプロピルカーボネート
 DPC:ジプロピルカーボネート
 EMC:エチルメチルカーボネート

【0063】

表1に示すとおり、実施例は400サイクル後の容量変化率が比較例と比べて改善されている。

さらに負極電極の発熱量も実施例は比較例と比べていずれも低下しており、安全性が向上している。

なお、比較例1および比較例4はいずれも発熱していない。これは負極電極は充電がなされていない場合ほとんど発熱ピークを示さないことに起因している。比較例1および4は初回充放電時に実施例や他の比較例と比べて放電容量が大幅に低く、実質的にほとんど

充電されていない状態となっている。発熱量測定用のハーフセルでもほとんど充電されなかった。そのため、示差走査熱量計による測定でも充電されていない電極と同じように発熱ピークを示さなかったものと推察される。

出願当時はわからなかったが、負極活物質である SiO を 220 以上で熱処理することによって相変化が起こり、より安定な物質になるために、満充電状態での発熱量が低下することが後にわかった。従って、真空乾燥以外にも Ar などの不活性雰囲気下での高圧加熱や長時間のメカニカルミリングによる相変化でも同様の効果が期待できる。

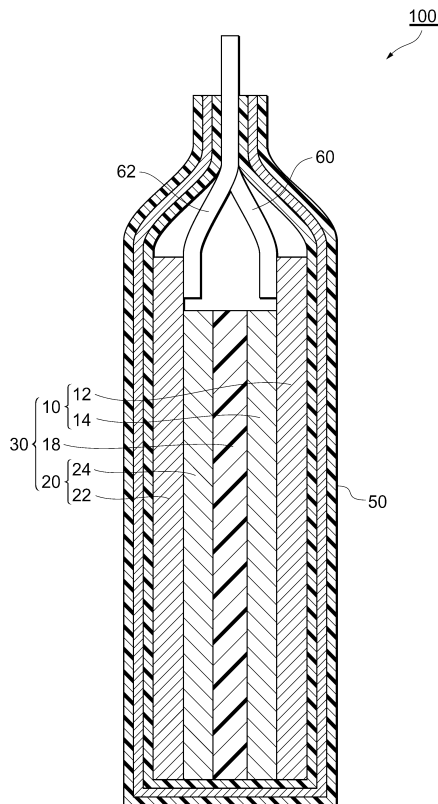
【符号の説明】

【0064】

10・・・正極電極、20...負極電極、12...正極集電体、14...正極活物質層、18...セパレータ、22...負極集電体、24...負極活物質層、30...積層体、50...ケース、52・・・金属箔、54・・・高分子膜、60,62...リード、100...リチウムイオン二次電池。

10

【図1】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/48</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/48</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	A
			<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	E

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 9 3 8 7 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 0 - 1 0 2 8 4 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 2 4 3 5 3 5 (J P , A)
 特開平 0 6 - 3 2 5 7 6 5 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2