

(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2019-160616

(P2019-160616A)

(43) 公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(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	5H029
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5H050
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2018-46698 (P2018-46698)  
 (22) 出願日 平成30年3月14日 (2018.3.14)

(71) 出願人 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号  
 (72) 発明者 長谷川 智彦  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式  
 会社内  
 (72) 発明者 荻宿 洋  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式  
 会社内  
 Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK03 AL02 AL03 AL06  
 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05  
 AM07 BJ04 BJ12 DJ09 EJ07  
 EJ11 HJ02 HJ07 HJ10

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】

高温保存特性を改善することが可能なリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が  $Li_w Ni_x (M_1)_y (M_2)_z O_2$  (ただし、 $M_1$  は Co、Mn から選ばれた少なくとも一種、 $M_2$  は Al、Fe、Cr および Mg から選ばれた少なくとも一種の元素を示す。また、 $0.9 \leq w \leq 1.3$ ;  $0.75 \leq x \leq 0.95$ ;  $0.01 \leq y \leq 0.25$ ;  $0 \leq z \leq 0.25$ ) で表されるリチウムニッケル化合物を含み、

前記電解液がエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含み、

前記電解液の総体積に対する前記エチレンカーボネートが占める割合を A 体積%、前記プロピレンカーボネートが占める割合を B 体積%としたとき、 $0.1 \leq A \leq 5$ 、かつ、 $0 \leq A + B \leq 30$  であり、

前記電解液が、モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩から選択される少なくとも一種の第一の添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が  $Li_w Ni_x (M_1)_y (M_2)_z O_2$  (ただし、 $M_1$  は Co、Mn から選ばれた少なくとも一種、 $M_2$  は Al、Fe、Cr および Mg から選ばれた少なくとも一種の元素を示す。また、 $0.9 < w < 1.3$ ;  $0.75 < x < 0.95$ ;  $0.01 < y < 0.25$ ;  $0 < z < 0.25$ ) で表されるリチウムニッケル化合物を含み、

前記電解液がエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含み、

前記電解液の総体積に対する前記エチレンカーボネートが占める割合を A 体積%、前記プロピレンカーボネートが占める割合を B 体積%としたとき、 $0.1 < A < 5$ 、かつ、 $10 < A + B < 30$  であり、

前記電解液が、モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩から選択される少なくとも一種の第一の添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 2】

前記第一の添加剤が、電解液中に  $0.01 \sim 1.0$  質量% 含まれることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 3】

前記電解液が更に、炭素 - 炭素二重結合を有する第二の添加剤を含む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。

## 【請求項 4】

前記第二の添加剤が、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 5】

前記第二の添加剤が、電解液中に  $0.1 \sim 5.0$  質量% 含まれることを特徴とする請求項 3 または 4 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、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯電話やパソコン等の電子機器の小型化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、このような状況下において、充放電容量が大きく、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化には高電位・高容量の正極活物質の開発が急務である。近年、電池電圧が 4 V 前後を示すものが現れ、そのうち  $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$  などのニッケルやコバルトを主体とするリチウム遷移金属複合酸化物が有望な材料の一つとして考えられている。この中でも、NCA や NCM811 といったニッケル比率が高いリチウムニッケル化合物は放電容量が  $200 \text{ mAh/g}$  を超えるものも存在し、これを用いることでリチウムイオン二次電池のエネルギー密度が飛躍的に向上することが期待されている。

## 【0004】

しかしながら、上記リチウムニッケル化合物はその表面で  $LiOH$  や  $Li_2CO_3$  等のアルカリ化合物を生成しやすく、ガスが発生しやすいという問題が存在する。この問題は特に、ラミネート型電池のように変形しやすい外装体を用いた際に、外観や安全性を損ねるといった問題に繋がってしまう。

## 【0005】

10

20

30

40

50

上記の問題を解決するため、正極活物質表面を酸化物被膜や炭素等でコートする方法が提唱されている。例えば、特許文献1では正極活物質の表面にタングステン酸化合物を主体とする皮膜を形成することで、電解液の分解が抑制されることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-229303号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来技術の方法では未だ諸特性は満足されず、特にラミネート電池の信頼性で重要となる、高温保存特性の改善が求められている。

【0008】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高温保存特性を改善することが可能な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】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、上記正極と上記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、前記正極が  $Li_w Ni_x (M_1)_y (M_2)_z O_2$  (ただし、 $M_1$  は  $Co$ 、 $Mn$  から選ばれた少なくとも一種、 $M_2$  は  $Al$ 、 $Fe$ 、 $Cr$  および  $Mg$  から選ばれた少なくとも一種の元素を示す。また、 $0.9 < w < 1.3$ ;  $0.75 < x < 0.95$ ;  $0.01 < y < 0.25$ ;  $0 < z < 0.25$ ) で表されるリチウムニッケル化合物を含み、上記電解液がエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含み、上記電解液の総体積に対する上記エチレンカーボネートが占める割合をA体積%、上記プロピレンカーボネートが占める割合をB体積%としたとき、 $0.1 < A < 5$ 、かつ、 $10 < A + B < 30$  であり、上記電解液が、モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩から選択される少なくとも一種の第一の添加剤を含むことを特徴とする。

【0010】

これによれば、ニッケル比率が高いリチウムニッケル化合物を用いると、モノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩のアニオンがニッケルに強く配位し、ニッケルを取り込みながら正極上で緻密な皮膜を形成する。上記皮膜により、正極表面に存在する  $LiOH$  や  $Li_2CO_3$  が効果的にカバーされると共に、ガスの主原因となるエチレンカーボネートを含む電解液の組成を上記のように最適化することで、高温保存特性が改善する。

【0011】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記第一の添加剤が、電解液中に  $0.01 \sim 1.0$  質量%含まれることが好ましい。

【0012】

これによれば、添加量として最適であり、高温保存特性が更に改善する。

【0013】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記電解液が更に、炭素-炭素二重結合を有する第二の添加剤を含むことが好ましい。

【0014】

これによれば、第一の添加剤が、炭素-炭素二重結合を有する第二の添加剤の分解を促進し、正極上でより緻密な皮膜が形成されて高温保存特性が更に改善する。上記反応のメカニズムは未だ明らかではないが、第一の添加剤によって、第二の添加剤がアニオン重合のような連鎖的な反応で分解していると推測される。

【0015】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記第二の添加剤が、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートであることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0016】

これによれば、添加剤として好適であり、高温保存特性が更に改善する。

## 【0017】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記第二の添加剤が、電解液中に0.1～5.0質量%含まれることが好ましい。

## 【0018】

これによれば、添加量として最適であり、高温保存特性が更に改善する。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、高温保存特性を改善することが可能なリチウムイオン二次電池が提供される。 10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】本実施形態の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】

## 【0021】

以下、図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想到できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。 20

## 【0022】

<リチウムイオン二次電池>

図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極20及び板状の正極10と、負極20と正極10との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える積層体30と、リチウムイオンを含む電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード62と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード60とを備える。 30

## 【0023】

正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。また、負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。 40

## 【0024】

<正極>

本実施形態に係る正極は、 $Li_w Ni_x (M_1)_y (M_2)_z O_2$  (ただし、 $M_1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも一種、 $M_2$ はAl、Fe、CrおよびMgから選ばれた少なくとも一種の元素を示す。また、 $0.9 \leq w \leq 1.3$ ;  $0.75 \leq x \leq 0.95$ ;  $0.01 \leq y \leq 0.25$ ;  $0 \leq z \leq 0.25$ )で表されるリチウムニッケル化合物を含むものである。 40

(正極集電体)

正極集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

## 【0025】

(正極活物質層)

正極活物質層14は、正極活物質、正極用バインダー、および正極用導電助剤から主に構成されるものである。

## 【0026】

(正極活物質)

本実施形態に係る正極は、 $Li_w Ni_x (M_1)_y (M_2)_z O_2$  (ただし、 $M_1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも一種、 $M_2$ はAl、Fe、CrおよびMgから選ばれた少なくとも一種の元素を示す。また、 $0.9 < w < 1.3$ ;  $0.75 < x < 0.95$ ;  $0.01 < y < 0.25$ ;  $0 < z < 0.25$ )で表されるリチウムニッケル化合物を含むものである。

#### 【0027】

これによれば、正極にニッケル比率が高いリチウムニッケル化合物を用いると、モノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩のアニオンがニッケルに強く配位し、ニッケルを取り込みながら正極上で緻密な皮膜を形成する。上記皮膜により、正極表面に存在するLiOHや $Li_2CO_3$ が効果的にカバーされると共に、ガスの主原因となるエチレンカーボネートを含む電解液の組成を上記のように最適化することで、高温保存特性が改善する。

10

#### 【0028】

(正極用バインダー)

正極用バインダーは正極活物質同士を結合すると共に、正極活物質層14と正極用集電体12とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、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)等のフッ素樹脂や、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。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、ポリチオフェン、ポリアニリン等が挙げられる。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ポリエーテル系高分子化合物と、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩とを複合化させたもの等が挙げられる。

20

#### 【0029】

正極活物質層14中のバインダーの含有量は特に限定されないが、添加する場合には正極活物質100質量部に対して0.5~5.0質量部であることが好ましい。

#### 【0030】

(正極用導電助剤)

正極用導電助剤としては、正極活物質層14の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

30

#### 【0031】

<負極>

(負極集電体)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、銅等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

#### 【0032】

(負極活物質層)

負極活物質層24は、負極活物質、負極用バインダー、および負極用導電助剤から主に構成されるものである。

40

#### 【0033】

(負極活物質)

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)を可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素系材料、酸化シリコン( $SiO_x$ )、金属シリコン(Si)等の珪素系材料、チタン酸リチウム(LTO)等の金属酸化物、リチウム、スズ、亜鉛等の金属材料が挙げられる。

#### 【0034】

50

負極活物質として金属材料を用いない場合、負極活物質層 2 4 は更に、負極用バインダーおよび負極用導電助剤を含んでいてもよい。

【0035】

(負極用バインダー)

負極用バインダーとしては特に限定は無く、上記で記載した正極用バインダーと同様のものを用いることができる。

【0036】

(負極用導電助剤)

負極用導電助剤としては特に限定は無く、上記で記載した正極用導電助剤と同様のものを用いることができる。

10

【0037】

<電解液>

本実施形態に係る電解液は、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含み、上記電解液の総体積に対する上記エチレンカーボネートが占める割合を A 体積%、上記プロピレンカーボネートが占める割合を B 体積%としたとき、 $0.1 \leq A \leq 5$ 、かつ、 $10 \leq A + B \leq 30$ であり、上記電解液が、モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩から選択される少なくとも一種の第一の添加剤を含むものである。

【0038】

これによれば、モノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩のアニオンがニッケルに強く配位し、ニッケルを取り込みながら正極上で緻密な皮膜を形成する。上記皮膜により、正極表面に存在する  $LiOH$  や  $Li_2CO_3$  が効果的にカバーされると共に、ガスの主原因となるエチレンカーボネートを含む電解液の組成を上記のように最適化することで、高温保存特性が改善する。

20

【0039】

本実施形態に係る電解液は更に、上記第一の添加剤が、電解液中に  $0.01 \sim 1.0$  質量%含まれることが好ましい。

【0040】

これによれば、第一の添加剤の添加量として最適であり、高温保存特性が更に改善する。

【0041】

本実施形態に係る電解液は更に、炭素 - 炭素二重結合を有する第二の添加剤を含むことが好ましい。

30

【0042】

これによれば、第一の添加剤が、炭素 - 炭素二重結合を有する第二の添加剤の分解を促進し、正極上でより緻密な皮膜が形成されて高温保存特性が更に改善する。上記反応のメカニズムは未だ明らかではないが、第一の添加剤によって、第二の添加剤がアニオン重合のような連鎖的な反応で分解していると推測される。

【0043】

本実施形態に係る電解液は更に、上記第二の添加剤が、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートであることが好ましい。

40

【0044】

これによれば、第二の添加剤として好適であり、高温保存特性が更に改善する。

【0045】

本実施形態に係る電解液は更に、上記第二の添加剤が、電解液中に  $0.1 \sim 5.0$  質量%含まれることが好ましい。

これによれば、第二の添加剤の添加量として最適であり、高温保存特性が更に改善する。

【0046】

(溶媒)

電解液の溶媒としては、一般にリチウムイオン二次電池に用いられている溶媒であれば

50

特に限定はなく、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化合物、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化合物、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸エチル、酢酸エチル等の鎖状エステル化合物、等を任意の割合で混合して用いることができる。

#### 【0047】

（電解質）

電解質は、リチウムイオン二次電池の電解質として用いられるリチウム塩であれば特に限定は無く、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、リチウムビスオキサレートポレート等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることができる。

10

#### 【0048】

以上、本発明に係る好適な実施形態について説明したが、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】

#### 【0049】

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。

#### 【0050】

〔実施例1〕

20

（正極の作製）

リチウムニッケル化合物として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  85質量部、カーボンブラック5質量部、PVDF10質量部をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させ、正極活物質層形成用のスラリーを調整した。このスラリーを、厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ金属箔の一面に、正極活物質の塗布量が9.0 $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、100℃で乾燥することで正極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、正極を作製した。

#### 【0051】

（負極の作製）

30

天然黒鉛90質量部、カーボンブラック5質量部、PVDF5質量部をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させ、負極活物質層形成用のスラリーを調整した。上記スラリーを、厚さ20 $\mu\text{m}$ の銅箔の一面に、負極活物質の塗布量が6.0 $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、100℃で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、負極を作製した。

#### 【0052】

（電解液の作製）

体積比で $\text{EC}/\text{PC}/\text{DEC} = 5/25/70$ となるように混合し、これに1.0 $\text{mol}/\text{L}$ の濃度となるように $\text{LiPF}_6$ を溶解させた。その後、この溶液に対し、第一の添加剤としてジフルオロリン酸リチウム（ $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ）を0.10質量%、第二の添加剤としてビニレンカーボネートを1.0質量%の濃度となるように添加し、電解液を作製した。

40

#### 【0053】

（評価用リチウムイオン二次電池の作製）

上記で作製した正極および負極と、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んでアルミラミネートパックに入れた。このアルミラミネートパックに、上記で作製した電解液を注入した後、真空シールし、評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0054】

（初回放電容量の測定）

上記で作製した評価用リチウムイオン二次電池を、充放電試験装置（北斗電工株式会社

50

製)を用い、25の恒温槽(エスペック株式会社製)内で電流密度 $80\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流充電で電池電圧が4.2Vとなるまで充電を行った後、電流密度 $80\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流放電で電池電圧が2.8Vとなるまで放電を行った。得られた初回放電容量を表1に示す。

【0055】

(高温保存試験時ガス量の測定)

上記で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置を用い、充電レート0.2Cの定電流充電で電池電圧が4.2Vとなるまで充電を行った。ここで、X(C)とは、25で定電流充電を行ったときに1/X時間で充電終了となる電流値を示す。充電終了後、アルミラミネートパックの一部に切れ込みを入れてガス抜きを行い、再び真空シールした。この電池の体積をアルキメデス法にて測定し、高温保存試験前の電池体積 $V_1$ を求めた。

10

【0056】

上記で電池体積 $V_1$ を求めた電池を、温度を85に設定した恒温槽(エスペック株式会社製)内で4時間静置させた。4時間後、電池を取り出して室温で15分間放熱させた後、再びアルキメデス法にて電池体積を測定し、高温保存試験後の電池体積 $V_2$ を求めた。

【0057】

上記で求めた高温保存試験前後の体積 $V_1$ 、 $V_2$ から、式(2)に従い、高温保存試験時のガス発生量 $V$ を求めた。得られた結果を表1に示す。

20

$$V = V_2 - V_1 \quad \dots (2)$$

【0058】

[実施例2]

電解液の溶媒組成を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例2の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0059】

[実施例3]

電解液の溶媒組成を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例3の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0060】

30

[実施例4]

電解液の溶媒組成を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例4の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0061】

[実施例5]

電解液の溶媒組成を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例5の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0062】

[実施例6]

電解液の溶媒組成を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例6の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0063】

[実施例7]

電解液の溶媒組成を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例7の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0064】

[実施例8]

電解液の作製で用いた第二の添加剤の添加量を、表1に示した通りに変更した以外は実施例1と同様として、実施例8の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0065】

50

## [ 実施例 9 ]

電解液の作製で用いた第二の添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 9 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 6 】

## [ 実施例 1 0 ]

電解液の作製で用いた第二の添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 0 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 7 】

## [ 実施例 1 1 ]

電解液の作製で用いた第二の添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 8 】

## [ 実施例 1 2 ]

電解液の作製で用いた第二の添加剤を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 2 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 9 】

## [ 実施例 1 3 ]

電解液の溶媒組成を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 2 と同様として、実施例 1 3 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 0 】

## [ 実施例 1 4 ]

電解液の作製で用いた第二の添加剤を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 1 】

## [ 実施例 1 5 ]

電解液の溶媒組成を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 4 と同様として、実施例 1 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 2 】

## [ 実施例 1 6 ]

電解液の作製で用いた第一の添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 6 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 3 】

## [ 実施例 1 7 ]

電解液の作製で用いた第一の添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 7 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 4 】

## [ 実施例 1 8 ]

電解液の作製で用いた第一の添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 8 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 5 】

## [ 実施例 1 9 ]

電解液の作製において、第一の添加剤としてモノフルオロリン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) を用いた以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 9 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 6 】

## [ 実施例 2 0 ]

電解液の作製において、第二の添加剤を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様として、実施例 2 0 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 7 】

## [ 実施例 2 1 ]

10

20

30

40

50

正極の作製で用いたリチウムニッケル化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 2 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 8 】

[ 実施例 2 2 ]

正極の作製で用いたリチウムニッケル化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 2 2 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 9 】

[ 比較例 1 ]

電解液の溶媒組成を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、比較例 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

10

【 0 0 8 0 】

[ 比較例 2 ]

電解液の溶媒組成を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、比較例 2 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 8 1 】

[ 比較例 3 ]

電解液の溶媒組成を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、比較例 3 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 8 2 】

[ 比較例 4 ]

電解液の作製において、第一の添加剤を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様として、比較例 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

20

【 0 0 8 3 】

[ 比較例 5 ]

正極の作製で用いたリチウムニッケル化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、比較例 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 8 4 】

[ 比較例 6 ]

正極の作製で用いたリチウムニッケル化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、比較例 6 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【 0 0 8 5 】

実施例 2 ~ 2 2、および比較例 1 ~ 6 で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、実施例 1 と同様に、初回放電容量および高温保存試験時ガス量の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 ~ 2 2 はいずれも、環状カーボネート比率を最適化しなかった比較例 1 ~ 3 に対し、高温保存試験時ガス量が減少しており、高温保存特性が改善した。

【 0 0 8 7 】

更に、実施例 2 0 の結果から、第二の添加剤を添加することで、高温保存特性がより改善することが確認された。また、実施例 1 2 ~ 1 5 の結果から、第二の添加剤としてはビニルカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートであることがより好ましい。

40

【 0 0 8 8 】

実施例 2 1 および 2 2 と、比較例 6 の結果から、所定のニッケル比率のリチウムニッケル化合物を使用することで、高温保存特性が改善することが確認された。

【 0 0 8 9 】

実施例 1、2 1 および 2 2 と、比較例 5 の結果から、高温保存特性の改善と高い初期放電容量の両立を達成することが確認された。

50

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

	リチウムニッケル化合物	溶媒組成			第一の添加剤		第二の添加剤		初回放電容量 [mAh/g]	高温保存時 ガス量 [mL]
		EC [vol%]	PC [vol%]	DEC [vol%]	化合物	添加量 [質量%]	化合物	添加量 [質量%]		
実施例1	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	167	8.5
実施例2	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	10	85	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	168	8.5
実施例3	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	5	90	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	168	8.4
実施例4	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	3	27	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	167	8.2
実施例5	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	3	10	87	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	168	8.1
実施例6	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	0.1	29.9	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	170	8.4
実施例7	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	0.1	10	90	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	169	8.3
実施例8	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	0.10	168	8.5
実施例9	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	5.0	169	8.7
実施例10	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	0.09	168	9.8
実施例11	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	5.1	168	9.9
実施例12	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニルエチレンカーボネート	1.0	169	8.8
実施例13	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	3	10	87	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニルエチレンカーボネート	1.0	168	8.4
実施例14	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	1-プロペン1,3-スルトン	1.0	170	10.6
実施例15	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	3	10	87	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	1-プロペン1,3-スルトン	1.0	168	10.2
実施例16	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.01	ビニレンカーボネート	1.0	169	8.5
実施例17	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.0	ビニレンカーボネート	1.0	170	8.5
実施例18	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.1	ビニレンカーボネート	1.0	170	11.7
実施例19	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	Li <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	168	8.5
実施例20	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	-	-	167	9.2
実施例21	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.10</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	168	8.7
実施例22	LiNi <sub>0.90</sub> Co <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	184	8.7
比較例1	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	6	25	69	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	169	13.7
比較例2	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	3	28	69	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	167	13.5
比較例3	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	6	24	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	169	13.6
比較例4	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	-	-	ビニレンカーボネート	1.0	168	15.2
比較例5	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.20</sub> Mn <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	147	9.0
比較例6	LiNiO <sub>2</sub>	5	25	70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.10	ビニレンカーボネート	1.0	169	18.9

10

20

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 1 】

本発明により、高温保存特性を改善することが可能なリチウムイオン二次電池が提供される。

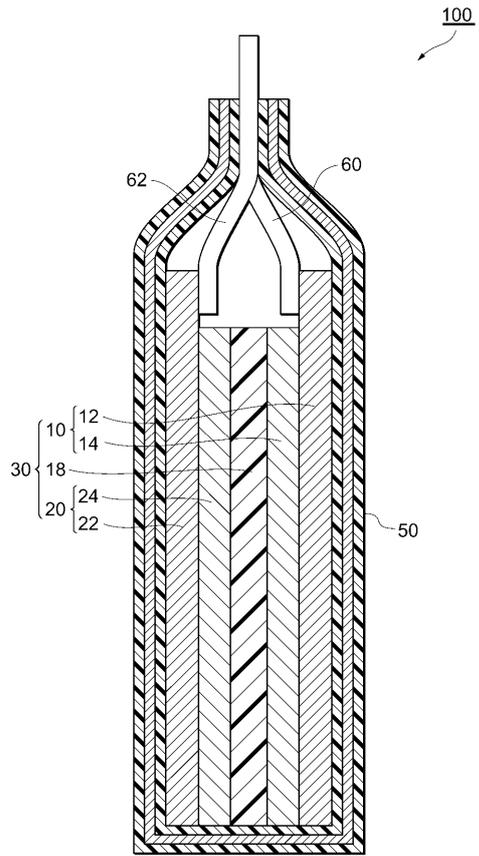
【 符号の説明 】

【 0 0 9 2 】

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

40

【 図 1 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA10 BA16 BA17 CA08 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12  
EA10 EA24 FA02 HA02 HA07 HA10