

(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2019-61826

(P2019-61826A)

(43) 公開日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5H029
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5H050
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-184606 (P2017-184606)  
 (22) 出願日 平成29年9月26日 (2017.9.26)

(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 角田 宏郁  
 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 AJ05 AK01 AK03 AL02 AL03  
 AL06 AL07 AL11 AL12 AL18  
 AM03 AM05 AM07 HJ01 HJ02  
 HJ07 HJ09

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】

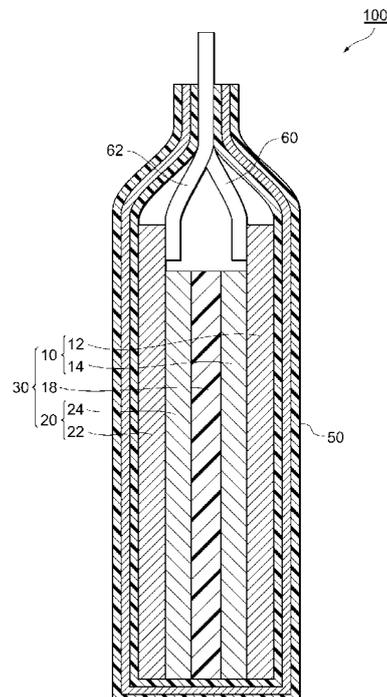
【課題】

サイクル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、  
 前記負極がケイ素またはケイ素の化合物を含み、前記負極の多孔度が25%以上38%以下であって、  
 前記電解液がフッ化炭酸エステルを0.1体積%以上5.0体積%以下と、カルボン酸エステルとを含み、  
 前記正極および前記負極の合計質量に対する前記電解液の質量が30質量%以上45質量%以下で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】

正極活物質層と正極集電体から成る正極と、負極活物質層と負極集電体から成る負極と、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、

前記負極活物質層がケイ素またはケイ素の化合物を含み、前記負極活物質層の多孔度が 25 % 以上 38 % 以下であって、

前記電解液がフッ化炭酸エステルを 0.1 体積 % 以上 5.0 体積 % 以下と、カルボン酸エステルとを含み、

前記正極活物質層および前記負極活物質層の合計質量に対する前記電解液の質量が 30 質量 % 以上 45 質量 % 以下で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】

前記負極活物質層の多孔度が 30 % 以上 35 % 以下であ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。

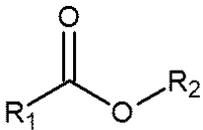
## 【請求項 3】

前記カルボン酸エステルが、下記化学式 (1) で表され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。

(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐状のアルキル基または置換アルキル基であり、 $R_1$  と  $R_2$  の炭素数の合計が 5 以下である。)

## 【化 1】

20



## 【請求項 4】

前記カルボン酸エステルが、プロピオン酸エステルまたは酢酸エステルであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 5】

前記カルボン酸エステルが、前記電解液中に 50 体積 % 以上 90 体積 % 以下含まれることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

30

## 【請求項 6】

前記正極が  $LiVOPO_4$  を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項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】

40

## 【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】

現在、リチウムイオン二次電池等の電気化学デバイスの負極活物質として、黒鉛等の炭素材料より充放電容量の大きいシリコンや酸化シリコン等の合金系負極活物質が数多く研究されている。しかし、負極活物質としてこのような材料を用いた場合、負極活物質が充放電に伴って膨張収縮するため、充放電を繰り返すことによりバインダーが伸長し、活物

50

質粒子と集電体との間の導電経路が分断されることから、サイクル特性が炭素材料に比べて著しく低下する。

【0004】

そこで、合金系負極活物質の表面を弾性に富んだ無機化合物で被覆することで膨張収縮を抑え、サイクル特性の向上を図る技術が報告されている。(特許文献1)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-69863号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来技術の方法では負極活物質の膨張収縮を完全に抑えることはできず、サイクル特性の更なる改善が求められている。

【0007】

筆者らは鋭意研究の結果、サイクルに伴い負極活物質が膨張収縮を繰り返した際、電極の空孔分布が不均一となって電解液が均等に浸透しないことが、サイクル悪化の原因の一つとなっていることを見出した。

【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、サイクル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。

20

【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、正極活物質層と正極集電体から成る正極と、負極活物質層と負極集電体から成る負極と、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、上記負極活物質層がケイ素またはケイ素の化合物を含み、上記負極活物質層の多孔度が25%以上38%以下であって、上記電解液がフッ化炭酸エステルを0.1体積%以上5.0体積%以下と、カルボン酸エステルとを含み、上記正極活物質層および上記負極活物質層の合計質量に対する上記電解液の質量が30質量%以上45質量%以下であることを特徴とする。

30

【0010】

これによれば、負極活物質層の多孔度を25%以上38%以下、正極活物質層および負極活物質層の合計質量に対する電解液の質量を30質量%以上45質量%以下とし、粘度が低く、濡れ性の高いカルボン酸エステルを用いることで、サイクル後であっても電解液を電極に均一に浸透させることができる。更に、フッ化炭酸エステルによってカルボン酸エステルの還元分解が抑制され、電解液の消費を防止することができ、サイクル特性が改善する。

【0011】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記負極活物質層の多孔度が30%以上35%以下であることが好ましい。

40

【0012】

これによれば、負極活物質層の多孔度として好適であり、サイクル特性が更に改善する。

【0013】

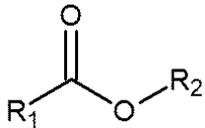
本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記カルボン酸エステルが、下記化学式(1)で表されることが好ましい。

(ここで、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基または置換アルキル基であり、 $R_1$ と $R_2$ の炭素数の合計が5以下である。)

【0014】

50

## 【化 1】



## 【0015】

これによれば、カルボン酸エステルとして好適であり、高温保存特性が更に改善する。

## 【0016】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記カルボン酸エステルが、プロピオン酸エステルまたは酢酸エステルであることが好ましい。

10

## 【0017】

これによれば、カルボン酸エステルとして好適であり、高温保存特性が更に改善する。

## 【0018】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記カルボン酸エステルが、前記電解液中に50体積%以上90体積%以下含まれることが好ましい。

## 【0019】

これによれば、カルボン酸エステルの比率として好適であり、高温保存特性が更に改善する。

## 【0020】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記リチウムバナジウム化合物がLiVOPO<sub>4</sub>であることが好ましい。

20

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明によれば、サイクル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。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【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】

## 【0023】

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。

30

## 【0024】

<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。

40

## 【0025】

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。

## 【0026】

<正極>

50

本実施形態に係る正極は、正極活物質層と正極集電体から構成されるものである。

【0027】

(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。

【0028】

(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。

【0029】

(正極活物質)

正極活物質としては、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)、又は、該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 $\text{PF}_6^-$ )のドーブ及び脱ドーブ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、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、化学式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{MaO}_2$  ( $x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 $\text{Li}_a(\text{M})_b(\text{PO}_4)_c$ (ただし、 $M=\text{VO}$ またはV、かつ、 $0.9 < a < 3.3$ 、 $0.9 < b < 2.2$ 、 $0.9 < c < 3.3$ )、オリビン型 $\text{LiMPO}_4$ (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0.9 < x+y+z < 1.1$ )等の複合金属酸化物が挙げられる。

【0030】

上記正極活物質のうち、リチウムバナジウム化合物を用いた場合、本実施形態に係る負極および電解液と組み合わせた際に、サイクル特性の改善効果が強く得られる。リチウムバナジウム化合物の中でも、特に $\text{LiVOPO}_4$ でサイクル特性の改善効果がより強く得られる。上記作用の正確なメカニズムはいまだ不明であるが、バナジウムイオンがカルボン酸エステルと錯形成し、負極上で皮膜を形成しているものと推測される。

【0031】

(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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩とを複合化させたもの等が挙げられる。

【0032】

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の質量に対して0.5~5質量部であることが好ましい。

【0033】

(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

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 3 4 】

< 負極 >

本実施形態に係る負極は、負極活物質層と負極集電体から構成されるものであって、上記負極活物質層がケイ素またはケイ素の化合物を含み、多孔度が 2 5 % 以上 3 8 % 以下であるものである。

( 負極集電体 )

負極集電体 2 2 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。

【 0 0 3 5 】

( 負極活物質層 )

負極活物質層 2 4 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。

【 0 0 3 6 】

負極活物質層の多孔度は 2 5 % 以上 3 8 % 以下である。特に、3 0 % 以上 3 5 % 以下であることが好ましい。上記多孔度の場合、本実施形態に係る電解液と組み合わせた際に、サイクル後であっても電解液を電極に均一に浸透させることができ、サイクル特性が改善する。

【 0 0 3 7 】

ここで、負極活物質層の多孔度 = 負極活物質層の密度 / 使用した負極活物質の真密度 × 1 0 0 [ % ] を示す。負極活物質層が負極活物質を 2 種類以上含む場合、それぞれの負極活物質の真密度を組成比に従って乗じ、それらを合計した値を多孔度とする。

【 0 0 3 8 】

( 負極活物質 )

負極活物質は、ケイ素またはケイ素の化合物を含む。例えば、金属シリコン ( S i ) や酸化シリコン ( S i O <sub>x</sub> ) が挙げられ、これらを任意の割合で含んでも良い。上記負極活物質は充放電に伴って膨張収縮を繰り返すため、活物質に微細なクラックが生じる。本実施形態に係る電解液と組み合わせた際に、この微細なクラックの深部まで電解液が均等に浸透するため、サイクル特性が改善する。特に、ケイ素材料を 5 質量部以上、4 0 質量部以下含むときに、上記の改善効果が顕著になる。

【 0 0 3 9 】

また、本実施形態に係る負極は、ケイ素またはケイ素の化合物以外のその他の負極活物質を含んでも良い。その他の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、チタン酸リチウム ( L T O ) 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。

【 0 0 4 0 】

( 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。

【 0 0 4 1 】

( 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。

【 0 0 4 2 】

< 電解液 >

本実施形態に係る電解液は、フッ化炭酸エステルを 0 . 1 体積 % 以上 5 . 0 体積 % 以下と、カルボン酸エステルとを含むものである。また、上記正極活物質層および上記負極活物質層の合計質量に対する電解液の質量は 3 0 質量 % 以上 4 5 質量 % である。

10

20

30

40

50

## 【0043】

これによれば、粘度が低く、濡れ性の高いカルボン酸エステルを用いることで、サイクル後であっても電解液を電極に均一に浸透させることができる。更に、フッ化炭酸エステルによってカルボン酸エステルの還元分解が抑制され、電解液の消費を防止することができ、サイクル特性が改善する。

## 【0044】

本実施形態に係る電解液はさらに、上記カルボン酸エステルが、化学式(1)で表されることが好ましく、プロピオン酸エステルまたは酢酸エステルであることがより好ましい。

## 【0045】

これによれば、カルボン酸エステルとして好適であり、サイクル特性が更に改善する。

## 【0046】

本実施形態に係る電解液はさらに、上記カルボン酸エステルが、電解液中に50体積%以上90体積%以下含まれることが好ましい。

## 【0047】

これによれば、カルボン酸エステルの比率として好適であり、サイクル特性が更に改善する。

## 【0048】

(その他の溶媒)

本実施形態に係る電解液は、上記カルボン酸エステル以外にも一般にリチウムイオン二次電池に用いられている溶媒を用いることができる。上記溶媒としては特に限定はなく、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、等を任意の割合で混合して用いることができる。

## 【0049】

(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。

## 【0050】

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】

## 【0051】

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。

## 【0052】

[実施例1]

(正極の作製)

$\text{LiVOPO}_4$  50質量部、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  35質量部、カーボンブラック5質量部、PVDf 10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。

## 【0053】

(負極の作製)

ケイ素材料として $\text{SiO}_2$  20質量部、天然黒鉛70質量部、カーボンブラック5質量部、PVDf 5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

10

20

30

40

50

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、 $100^\circ\text{C}$ 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負極活物質層の多孔度が $32\%$ となるように加圧成形し、負極を作製した。

【0054】

(電解液の作製)

カルボン酸エステルとしてプロピオン酸エチルを用い、体積比でEC：プロピオン酸エチル =  $30 : 70$ の組成比となるように調整し、これに $1.0\ \text{mol}/\text{L}$ の濃度となるようにLiPF<sub>6</sub>を溶解させた。上記の通り調製した溶液に対し、フッ化炭酸エステルとしてフルオロエチレンカーボネート(FEC)を $2.0\ \text{wt}\%$ となるように添加し、電解液を作製した。

10

【0055】

(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、正極活物質層および負極活物質層の合計質量に対して $35\%$ となるように注入した後、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。なお、実施例2以降では、この電解液量を「注液量」と標記する。

【0056】

(300サイクル後容量維持率の測定)

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(北斗電工株式会社製)を用い、充電レート $1.0\ \text{C}$ ( $25^\circ\text{C}$ で定電流充電を行ったときに1時間で充電終了となる電流値)の定電流充電で電池電圧が $4.2\ \text{V}$ となるまで充電を行い、放電レート $1.0\ \text{C}$ の定電流放電で電池電圧が $2.8\ \text{V}$ となるまで放電を行った。上記充放電を1サイクルとし、続けて300サイクルの充放電を行い、300サイクル後容量維持率( $300\ \text{サイクル目放電容量} / 1\ \text{サイクル目放電容量} \times 100$ )を求めた。得られた結果を表1に示す。

20

【0057】

[実施例2]

負極の作製において、負極活物質層の多孔度を表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。

30

【0058】

[実施例3]

負極の作製において、負極活物質層の多孔度を表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。

【0059】

[実施例4]

負極の作製において、負極活物質層の多孔度を表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。

40

【0060】

[実施例5]

負極の作製において、負極活物質層の多孔度を表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。

【0061】

[実施例6]

負極の作製において、負極活物質層形成用のスラリーの組成を、ケイ素材料としてSiO<sub>4</sub>質量部、天然黒鉛86質量部、カーボンブラック5質量部、PVDF5質量部とし、負極を作製した。それ以外は実施例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。

【0062】

50

## [ 実施例 7 ]

負極の作製において、負極活物質層形成用のスラリーの組成を、ケイ素材料として SiO<sub>5</sub> 質量部、天然黒鉛 85 質量部、カーボンブラック 5 質量部、P V D F 5 質量部とし、負極を作製した。それ以外は実施例 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。

【 0 0 6 3 】

## [ 実施例 8 ]

負極の作製において、負極活物質層形成用のスラリーの組成を、ケイ素材料として SiO<sub>4</sub> 質量部、天然黒鉛 50 質量部、カーボンブラック 5 質量部、P V D F 5 質量部とし、負極を作製した。それ以外は実施例 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。

10

【 0 0 6 4 】

## [ 実施例 9 ]

負極の作製において、負極活物質層形成用のスラリーの組成を、ケイ素材料として SiO<sub>4</sub> 質量部、天然黒鉛 49 質量部、カーボンブラック 5 質量部、P V D F 5 質量部とし、負極を作製した。それ以外は実施例 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 5 】

## [ 実施例 10 ]

評価用リチウムイオン二次電池の作製において、注液量を表 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 10 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

20

【 0 0 6 6 】

## [ 実施例 11 ]

評価用リチウムイオン二次電池の作製において、注液量を表 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 11 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 12 ]

評価用リチウムイオン二次電池の作製において、注液量を表 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 12 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 13 ]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表 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 13 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【 0 0 6 9 】

## [ 実施例 14 ]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表 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 14 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 15 ]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表 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 15 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

40

【 0 0 7 1 】

## [ 実施例 16 ]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表 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 16 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 17 ]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 17 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 7 3 】

50

## [ 実施例 18 ]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 18 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0074 】

## [ 実施例 19 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 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 19 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0075 】

## [ 実施例 20 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 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 20 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0076 】

## [ 実施例 21 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 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 21 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0077 】

## [ 実施例 22 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 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 22 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0078 】

## [ 実施例 23 ]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 23 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0079 】

## [ 実施例 24 ]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 24 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0080 】

## [ 実施例 25 ]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 25 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0081 】

## [ 実施例 26 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 23 と同様として、実施例 26 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0082 】

## [ 実施例 27 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 23 と同様として、実施例 27 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0083 】

## [ 実施例 28 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 23 と同様として、実施例 28 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0084 】

## [ 実施例 29 ]

電解液の作製において、電解液の組成比を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 23 と同様として、実施例 29 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0085 】

## [ 実施例 30 ]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 1 に示した通りに変更した以外は実施

10

20

30

40

50

例 1 と同様として、実施例 30 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0086】

[実施例 31]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 31 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0087】

[実施例 32]

電解液の作製において、カルボン酸エステルを表 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 32 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0088】

[実施例 33]

負極の作製において、ケイ素材料を表 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 33 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0089】

[実施例 34]

負極の作製において、ケイ素材料を表 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 34 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0090】

[実施例 35]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルとしてジフルオロカーボネート (DFEC) を使用した以外は実施例 1 と同様として、実施例 35 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0091】

[実施例 36]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 35 と同様として、実施例 36 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0092】

[実施例 37]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 35 と同様として、実施例 37 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0093】

[比較例 1]

負極の作製において、負極活物質層の多孔度を表 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。

【0094】

[比較例 2]

負極の作製において、負極活物質層の多孔度を表 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。

【0095】

[比較例 3]

評価用リチウムイオン二次電池の作製において、注液量を表 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、比較例 3 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0096】

[比較例 4]

評価用リチウムイオン二次電池の作製において、注液量を表 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、比較例 4 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0097】

[比較例 5]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルを添加しなかったこと以外は実施例 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。

10

20

30

40

50

【0098】

[比較例6]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの添加量を表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、比較例6の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0099】

[比較例7]

負極の作製において、ケイ素材料および負極活物質層の多孔度を表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7の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0100】

[比較例8]

電解液の作製において、フッ化炭酸エステルの構造および添加量を表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、比較例8の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0101】

実施例2～37、および比較例1～8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、300サイクル後容量維持率の測定を行った。結果を表1に示す。

【0102】

実施例1～37はいずれも、比較例1～8に対し、300サイクル後容量維持率が改善した。

【0103】

実施例1～5、および比較例1～2より、負極活物質層の多孔度を最適化することで、300サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

【0104】

実施例6～9より、負極におけるケイ素化合物の割合を5質量部以上40質量部以下とすることで、300サイクル後容量維持率がより改善することが確認された。

【0105】

実施例10～12、および比較例3～4より、電解液の注液量を最適化することで、300サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

【0106】

実施例13～16、および比較例5～6より、フッ化炭酸エステルの添加量を最適化することで、300サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

【0107】

実施例17～18、および実施例23～25の結果から、カルボン酸の総炭素数を5以下とすることで、300サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

【0108】

実施例19～22、および実施例26～29の結果から、電解液の組成を最適化することで、300サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

【0109】

実施例30～32の結果から、カルボン酸エステルとしてプロピオン酸または酢酸エステルを使用することで、300サイクル後容量維持率が改善することが確認された。

【0110】

10

20

30

40

【表 1】

	負極		電解液					300サイクル後 維持率 [%]
	ケイ素材料	多孔度 [%]	カルボン酸エステル (X)	組成比 [vol%]	注液量 [%]	フッ化炭酸エステル	添加量 [wt%]	
実施例1	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	81
実施例2	SiO	25	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	68
実施例3	SiO	30	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例4	SiO	35	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例5	SiO	38	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	68
実施例6	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	78
実施例7	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例8	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例9	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	78
実施例10	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	30	FEC	2.0	80
実施例11	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	40	FEC	2.0	80
実施例12	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	45	FEC	2.0	81
実施例13	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	0.1	78
実施例14	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	0.5	81
実施例15	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	3.0	81
実施例16	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	5.0	78
実施例17	SiO	32	プロピオン酸プロピル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例18	SiO	32	プロピオン酸ブチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	70
実施例19	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=51:49	35	FEC	2.0	77
実施例20	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=50:50	35	FEC	2.0	80
実施例21	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=10:90	35	FEC	2.0	80
実施例22	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=9:91	35	FEC	2.0	77
実施例23	SiO	32	酢酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例24	SiO	32	酢酸ブチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例25	SiO	32	酢酸ペンチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	70
実施例26	SiO	32	酢酸エチル	EC:X=51:49	35	FEC	2.0	76
実施例27	SiO	32	酢酸エチル	EC:X=50:50	35	FEC	2.0	80
実施例28	SiO	32	酢酸エチル	EC:X=10:90	35	FEC	2.0	80
実施例29	SiO	32	酢酸エチル	EC:X=9:91	35	FEC	2.0	77
実施例30	SiO	32	酪酸ブチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	65
実施例31	SiO	32	吉草酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	64
実施例32	SiO	32	ピバル酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	65
実施例33	Si	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	80
実施例34	Si	35	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	79
実施例35	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	DFEC	2.0	78
実施例36	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	DFEC	0.5	78
実施例37	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	DFEC	3.0	77
比較例1	SiO	24	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	58
比較例2	SiO	40	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	55
比較例3	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	29	FEC	2.0	52
比較例4	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	47	FEC	2.0	56
比較例5	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	-	-	50
比較例6	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	5.2	53
比較例7	Si	40	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	FEC	2.0	49
比較例8	SiO	32	プロピオン酸エチル	EC:X=30:70	35	DFEC	5.2	52

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0111】

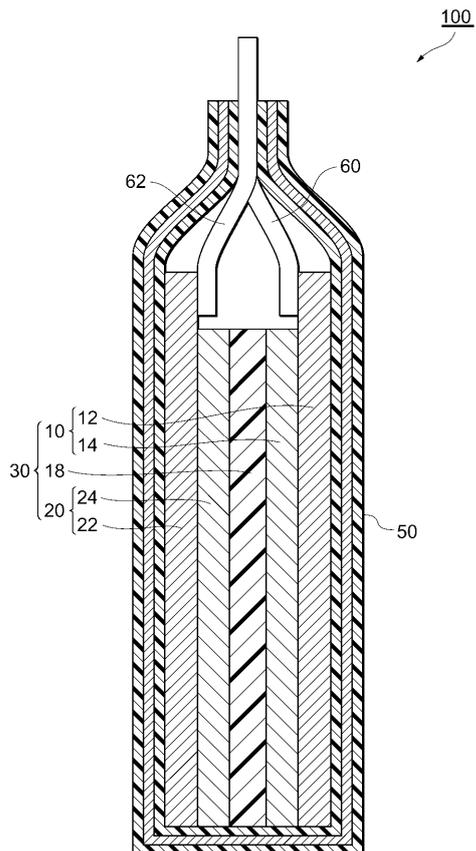
本発明により、サイクル特性を改善することが可能なリチウムイオン二次電池が提供される。

【符号の説明】

【0112】

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。

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13</i>	<i>(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/13		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	<i>(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/58		

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA16 CA01 CA07 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03 CB07  
CB08 CB11 CB12 CB29 DA03 HA01 HA02 HA07 HA09