

(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2018-6046

(P2018-6046A)

(43) 公開日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(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	5HO 1 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO 2 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5HO 2 9
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K	5HO 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-128117 (P2016-128117)
 (22) 出願日 平成28年6月28日 (2016. 6. 28)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 SAMSUNG SDI Co., LTD.
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢稅路150-20
 150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si,
 Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
 (74) 代理人 110000981
 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人

最終頁に続く

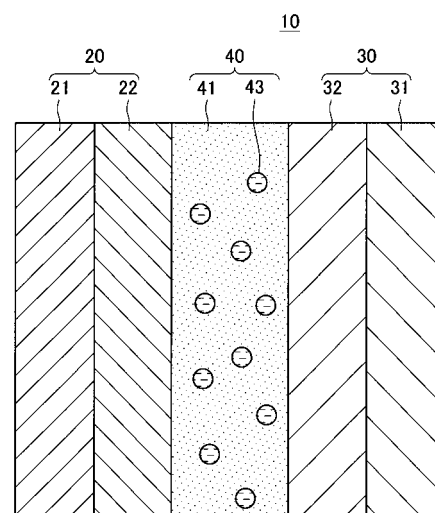
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温保存時の膨れが抑制されたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 コバルト酸リチウムを正極活物質の総質量に対して75質量%以上で含有する正極20と、2種のカルボン酸エステルと、分子量が110以上のニトリル化合物とを含有する電解液43と、を備え、前記2種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低い一方のカルボン酸エステルの含有量は、粘度が高い他方のカルボン酸エステルの含有量よりも多く、前記電解液43の20℃での粘度は、4.0mPa・s以上である、リチウムイオン二次電池10。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コバルト酸リチウムを正極活物質の総質量に対して 75 質量%以上で含有する正極と、
2 種のカルボン酸エステルと、分子量が 110 以上のニトリル化合物とを含有する電解液と、
を備え、

前記 2 種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低い一方のカルボン酸エステルの含有量は、粘度が高い他方のカルボン酸エステルの含有量よりも多く、

前記電解液の 20℃での粘度は、4.0 mPa・s 以上である、リチウムイオン二次電池。

10

【請求項 2】

前記 2 種のカルボン酸エステルは、いずれも鎖状カルボン酸エステルである、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記一方のカルボン酸エステルの 20℃での粘度は、0.50 mPa・s 以上 0.64 mPa・s 以下である、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】

前記他方のカルボン酸エステルの 20℃での粘度は、0.65 mPa・s 以上 0.75 mPa・s 以下である、請求項 1～3 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】

前記正極の圧延後の正極活物質層の密度は、4.0 g/cm³ 以上 4.3 g/cm³ 以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 6】

前記正極の圧延後の正極活物質層の密度は、4.2 g/cm³ 以上 4.3 g/cm³ 以下である、請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

満充電時における前記正極の電位は、リチウムに対して、4.4 V 以上である、請求項 1～6 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 8】

前記正極と対向する負極と、

30

前記正極と、前記負極との間で挟持されたセパレータ層と、
をさらに備え、

前記正極または前記負極の少なくともいずれかと、前記セパレータ層との間には、ポリマー層が設けられる、請求項 1～7 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 9】

前記リチウムイオン二次電池の外装材は、ラミネート構造を有する樹脂フィルムである、請求項 1～8 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】

40

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、リチウムイオン (l i t h i u m i o n) 二次電池が広く普及している。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高容量であるため、ラップトップコンピュータ (l a p t o p c o m p u t e r)、タブレット (t a b l e t) 端末または携帯電話などの電源として期待されている。

【0004】

特に、アルミニウム (a l u m i n i u m) 箔に樹脂をラミネート (l a m i n a t e

50

した樹脂フィルム (film) を外装体に用いたラミネート型のリチウムイオン二次電池は、形状の自由度および軽さの点から、携帯機器の電源として期待されている。

【0005】

ただし、ラミネート型のリチウムイオン二次電池は、円筒型または角型の金属缶を外装体に用いたリチウムイオン二次電池と比較して、形状変化を起こしやすい。そのため、充放電に伴ってリチウムイオン二次電池の内部でガス (gas) が発生した場合、ラミネート型のリチウムイオン二次電池では、外装体が大きく膨張してしまうことがあった。

【0006】

例えば、下記の特許文献1には、鎖状プロピオン酸エステル (propionic acid ester) と、環状カーボネート (carbonate) とを電解液に含有させることにより、充放電に伴うリチウムイオン二次電池の膨れを抑制すると共に、放電特性を向上させる技術が開示されている。

10

【0007】

また、下記の特許文献2には、炭素数が2以上の鎖状飽和炭化水素基を有するニトリル (nitrile) 化合物を電解液に含有させることにより、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル (cycle) 特性、および充電状態での保存特性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

20

【特許文献1】国際公開第2009/084928号

【特許文献2】特開2009-231261号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、上記の特許文献1および2に開示された技術では、リチウムイオン二次電池の膨れを十分に抑制することは困難であった。また、リチウムイオン二次電池の膨れが抑制された場合でも、サイクル特性などの電池特性が低下してしまうことがあった。

【0010】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、サイクル特性を同等以上に維持しつつ、高温保存時の膨れを抑制することが可能な、新規かつ改良されたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、コバルト酸リチウムを正極活物質の総質量に対して75質量%以上で含む正極と、2種のカルボン酸エステルと、分子量が110以上のニトリル化合物とを含む電解液と、を備え、前記2種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低い一方のカルボン酸エステルの含有量は、粘度が高い他方のカルボン酸エステルの含有量よりも多く、前記電解液の20℃での粘度は、4.0 mPa・s以上である、リチウムイオン二次電池が提供される。

40

【0012】

このような本実施形態に係るリチウムイオン二次電池によれば、サイクル特性を同等以上に維持しつつ、高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

【0013】

前記2種のカルボン酸エステルは、いずれも鎖状カルボン酸エステルであってもよい。

【0014】

このようなカルボン酸エステルを用いることにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

【0015】

前記一方のカルボン酸エステルの20℃での粘度は、0.50 mPa・s以上0.64

50

mPa・s 以下であってもよい。

【0016】

低粘度のカルボン酸エステルの20℃での粘度を上記の範囲とすることにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、サイクル特性の低下を防止することが可能である。

【0017】

前記他方のカルボン酸エステルの20℃での粘度は、0.65mPa・s以上0.75mPa・s 以下であってもよい。

【0018】

高粘度のカルボン酸エステルの20℃での粘度を上記の範囲とすることにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

10

【0019】

前記正極の圧延後の正極活物質層の密度は、4.0g/cm³以上4.3g/cm³以下であってもよい。

【0020】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上記のように設計容量が大きく、エネルギー密度が高い場合に、より好適に高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

【0021】

前記正極の圧延後の正極活物質層の密度は、4.2g/cm³以上4.3g/cm³以下であってもよい。

20

【0022】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上記のように設計容量がさらに大きい場合に、より好適に高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

【0023】

満充電時における前記正極の電位は、リチウムに対して、4.4V以上であってもよい。

【0024】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上記のように正極の電位が高く、エネルギー密度が高い場合に、より好適に高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

【0025】

前記正極と対向する負極と、前記正極と、前記負極との間で挟持されたセパレータ層と、をさらに備え、前記正極または前記負極の少なくともいずれかと、前記セパレータ層との間には、ポリマー層が設けられてもよい。

30

【0026】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、電極とセパレータ層との間にポリマー層が設けられることにより、より好適にサイクル特性の低下を防止することができる。

【0027】

前記リチウムイオン二次電池の外装材は、ラミネート構造を有する樹脂フィルムであってもよい。

【0028】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、ラミネート構造を有する樹脂フィルムで外装材が形成される場合に、より好適に高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

40

【発明の効果】

【0029】

以上説明したように本発明によれば、サイクル特性を同等以上に維持しつつ、高温保存時の膨れを抑制することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の内部構成を示す模式図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0032】

<1. リチウムイオン二次電池の構成>

まず、図1を参照して、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池10の構成について説明する。

【0033】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極にコバルト酸リチウムを正極活物質の総質量に対して75質量%以上で含有し、電解液に2種のカルボン酸エステルと、分子量が110以上のニトリル化合物とを含有する。また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10では、電解液に含まれる2種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低いカルボン酸エステルの含有量が、粘度が高いカルボン酸エステルの含有量よりも多く、電解液の20℃での粘度は、4.0mPa・s以上である。

【0034】

以下では、図1を参照して、上述した本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10について詳細に説明する。

【0035】

図1に示すように、リチウムイオン二次電池10は、正極20と、負極30と、電解液43を含浸させたセパレータ(separator)層40とを備える。リチウムイオン二次電池10の形態は、特に限定されず、例えば、円筒型、角型、ラミネート(laminate)型、またはボタン(button)型等のいずれであってもよい。

【0036】

ただし、リチウムイオン二次電池10は、ラミネート構造を有する樹脂フィルムを外装体とするラミネート型のリチウムイオン二次電池であることが好ましい。なお、ラミネート構造を有する樹脂フィルムとは、例えば、アルミニウム箔の両面を樹脂でラミネートしたフィルムなどである。

【0037】

ラミネート型のリチウムイオン二次電池10では、正極20、負極30、およびセパレータ層40と接する外装体の表面が樹脂で覆われている。そのため、リチウムイオン二次電池10では、外装体が金属で形成される円筒型または角型のリチウムイオン二次電池と比較して、電解液43に含有させた分子量110以上のニトリル化合物が外装体の金属と反応することを抑制することができる。

【0038】

正極20は、集電体21と、正極活物質層22とを備える。集電体21は、導電体であればどのようなものでも良く、例えば、アルミニウム(aluminium)、ステンレス鋼(stainless steel)、およびニッケルメッキ鋼(nickel-plated steel)等であってもよい。

【0039】

正極活物質層22は、少なくとも正極活物質および導電剤を含有し、バインダ(binder)をさらに含有してもよい。なお、正極活物質、導電剤、およびバインダの含有量の比率は、特に制限されず、従来のリチウムイオン二次電池において適用される含有量を使用することが可能である。

【0040】

正極活物質は、コバルト酸リチウムを含有する。また、コバルト酸リチウムの含有量は、正極活物質の総質量に対して、75質量%以上である。

【0041】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、正極活物質としてコバルト酸リチウ

ムを75質量%以上含有することにより、後述する実施例にて示すように、サイクル特性を向上させることができる。一方、コバルト酸リチウムの含有量が75質量%未満である場合、電解液43中の分子量110以上のニトリル化合物が正極20に過度に吸着し、正極20上でのリチウムイオンの吸蔵および放出を妨げてしまうため、サイクル特性が低下し、好ましくない。

【0042】

また、正極活物質は、総質量の0質量%以上25質量%以下の範囲でコバルト酸リチウム以外の活物質を1種または2種以上含有してもよい。正極活物質に含有される活物質は、例えば、リチウムを含む遷移金属酸化物もしくは固溶体酸化物、または電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出することができる物質である。例えば、リチウムを含む遷移金属酸化物としては、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 等のLi/Ni/Co/Mn系複合酸化物、 LiNiO_2 等のLi/Ni系複合酸化物、または LiMn_2O_4 等のLi/Mn系複合酸化物等を例示することができる。また、リチウムを含む固溶体酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($1.150 \leq a \leq 1.430$ 、 $0.45 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.15$ 、 $0.20 \leq z \leq 0.28$)、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($0.3 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.10 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.3$)、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等を例示することができる。

【0043】

導電剤は、例えば、ケッチェンブラック (ketjen black)、およびアセチレンブラック (acetylene black) 等のカーボンブラック (carbon black)、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノチューブ (carbon nanotubes)、グラフェン (graphene)、およびカーボンナノファイバ (carbon nanofibers) 等の繊維状炭素、または、これら繊維状炭素とカーボンブラック (carbon black) との複合体等を用いることができる。ただし、導電剤は、正極の導電性を高めるためのものであれば、上記の物質に限定されない。

【0044】

バインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene difluoride)、エチレンプロピレンジエン三元共重合体 (ethylene-propylene-diene terpolymer)、スチレンブタジエンゴム (styrene-butadiene rubber)、アクリロニトリルブタジエンゴム (acrylonitrile-butadiene rubber)、フッ素ゴム (fluoroelastomer)、ポリ酢酸ビニル (polyvinyl acetate)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリエチレン (polyethylene)、またはニトロセルロース (nitrocellulose) 等を用いることができる。ただし、バインダは、正極活物質および導電剤を集電体21上に結着させ、かつ正極の高電位に耐える耐酸化性と、電解液43に対する安定性を有するものであれば、特に制限されない。

【0045】

正極活物質層22は、例えば、上記の正極活物質、導電剤、およびバインダを適当な有機溶媒 (例えば、N-メチル-2-ピロリドン (N-methyl-2-pyrrolidone) など) に分散させて正極スラリー (slurry) を形成し、該正極スラリーを集電体21上に塗工した後、乾燥および圧延することで形成することができる。

【0046】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10では、圧延後の正極活物質層22の密度が 4.0 g/cm^3 以上 4.3 g/cm^3 以下であることが好ましく、 4.2 g/cm^3 以上 4.3 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。また、このような場合の満充電時における正極20の電位は、リチウムに対して、4.4V以上であることが好ましい。本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、後述する実施例にて示すように、特に、圧延後の正極活物質層22の密度が高く、正極20のエネルギー密度が高い場合に、より効果的にサイクル特性を維持しつつ、高温保存時の膨れを抑制することができる。

【0047】

負極30は、集電体31と、負極活物質層32とを備える。集電体31は、導電体であればどのようなものでも良く、例えば、銅、銅合金、アルミニウム、ステンレス鋼、およびニッケルメッキ鋼等であってもよい。

【0048】

負極活物質層32は、少なくとも負極活物質を含有し、導電剤およびバインダ(binder)をさらに含有してもよい。なお、負極活物質、導電剤、およびバインダの含有量の比率は、特に制限されず、従来のリチウムイオン二次電池において適用される含有量を使用することが可能である。

【0049】

負極活物質は、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛との混合物、人造黒鉛で被覆した天然黒鉛、ケイ素(Si)もしくはスズ(Sn)の微粒子、ケイ素(Si)もしくはスズ(Sn)の酸化物の微粒子、ケイ素もしくはスズを基本材料とした合金、および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の酸化チタン(TiO_x)系化合物等を使用することができる。また、これらの混合物も使用可能である。なお、ケイ素の酸化物は、 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$)で表される。また、負極活物質としては、これらの他に、例えば金属リチウム(lithium)等を使用することができる。

【0050】

導電剤は、正極活物質層22で用いた導電剤と同様のものが使用可能である。また、バインダについても、正極活物質層22で用いたバインダと同様のものが使用可能である。

【0051】

負極活物質層32は、例えば、上記の負極活物質、およびバインダを適当な溶媒(例えば、水など)に分散させて負極スラリーを形成し、該負極スラリーを集電体31上に塗工した後、乾燥および圧延することで形成することができる。なお、圧延後の負極活物質層32の密度は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池の負極活物質層に適用可能な密度であればよい。

【0052】

セパレータ層40は、セパレータ41と、電解液43とを含有する。

【0053】

セパレータ41は、リチウムイオン二次電池のセパレータとして使用されるものであれば、特に制限されず、どのようなものも使用可能である。セパレータ41としては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を単独あるいは併用することが好ましい。また、セパレータ41は、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の無機物、またはポリフッ化ビニリデンなどのポリマー(polymer)によってコーティング(coating)されていてもよい。また、セパレータ41は、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の無機物をフィラー(filler)として含んでいてもよい。

【0054】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10では、セパレータ41をポリマーでコーティングすることにより、または正極20もしくは負極30のいずれかをポリマーでコーティングすることにより、正極20または負極30の少なくともいずれかと、セパレータ41との間にポリマー層が設けられることが好ましい。正極20または負極30の少なくともいずれかと、セパレータ41との間に設けられたポリマー層は、セパレータ41と、正極20または負極30との密着性を高めるため、リチウムイオン二次電池10の歪みを小さくし、かつ形状を保持しやすくすることができる。

【0055】

ただし、ポリマー層は導電性が低いため、ポリマー層を設けた場合、正極20と負極30との間で、抵抗が上昇してしまう可能性がある。本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10では、電解液43に2種のカルボン酸エステルを用い、かつ粘度が低いカルボン酸エステルの含有量を多くすることで、電解液43の流動性を向上させ、導電性を向上させることができる。そのため、リチウムイオン二次電池10は、正極20または負極30

の少なくともいずれかと、セパレータ 41 との間にポリマー層を設けた場合であっても、正極 20 と負極 30 との間で、抵抗を上昇させることなく、より好適に用いることができる。

【0056】

セパレータ 41 を構成する材料としては、例えば、ポリエチレン (polyethylene)、ポリプロピレン (polypropylene) 等に代表されるポリオレフィン (polyolefin) 系樹脂、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate)、ポリブチレンテレフタレート (polybutylene terephthalate) 等に代表されるポリエステル (polyester) 系樹脂、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene difluoride)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (vinylidene difluoride-hexafluoropropylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル (vinylidene difluoride-perfluorovinylether) 共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン (vinylidene difluoride-tetrafluoroethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン (vinylidene difluoride-trifluoroethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン (vinylidene difluoride-fluoroethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン (vinylidene difluoride-hexafluoroacetone) 共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン (vinylidene difluoride-ethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン (vinylidene difluoride-propylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン (vinylidene difluoride-trifluoropropylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン (vinylidene difluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoroethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン (vinylidene difluoride-ethylene-tetrafluoroethylene) 共重合体等を使用することができる。なお、セパレータの気孔率は、特に制限されず、従来のリチウムイオン二次電池のセパレータが有する気孔率を任意に適用することができる。

【0057】

なお、セパレータ 41 をポリマーでコーティングする場合、コーティングには、例えば、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride: PVDF) などを用いることができる。また、正極 20 または負極 30 の少なくともいずれかをポリマーでコーティングする場合にも、同様のポリマーを用いることができる。

【0058】

電解液 43 は、リチウム塩と、少なくとも 2 種のカルボン酸エステルと、分子量が 110 以上のニトリル化合物とを含有する。また、電解液 43 の 20 °C での粘度は、4.0 mPa・s 以上である。なお、上述した粘度は、回転式粘度計を用いて、20 °C の環境下にて 60 rpm の回転数で測定した値である (以下、同じ)。

【0059】

リチウム塩は、電解液 43 の電解質である。リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiI 、 LiCl 、 LiF 、 $\text{LiPF}_5(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等であってもよい。なお、これらのリチウム塩は、単独、あるいは 2 種類以上を混合して使用することが可能である。また、リチウム塩の濃度は、特に制限はないが、例えば、0.5 ~ 2.0 mol/L 程度の濃度であってもよい。

【0060】

2種のカルボン酸エステルは、リチウム塩および各種添加剤の各々を溶解する非水溶媒である。また、2種のカルボン酸エステルは、それぞれ粘度が異なり、2種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低いカルボン酸エステルは、粘度が高いカルボン酸エステルよりも多く電解液43に含有される。

【0061】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10では、電解液43に2種のカルボン酸エステルを含有させることにより、電解液43において電気化学的安定性と、流動性とを両立させることができる。具体的には、粘度が低いカルボン酸エステルのみでは、各電極での副反応を抑制することができないため、好ましくない。また、粘度が高いカルボン酸エステルのみでは、電解液43の流動性が低下してしまうため、好ましくない。

10

【0062】

また、2種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低いカルボン酸エステルの含有量を粘度が高いカルボン酸エステルの含有量よりも多くすることにより、電解液43の流動性を確保し、後述する実施例にて示すように、リチウムイオン二次電池10のサイクル特性の低下を防止することができる。

【0063】

ここで、2種のカルボン酸エステルのうち、粘度が低いカルボン酸エステルの20℃での粘度は、例えば、0.50 mPa・s以上0.64 mPa・s以下であってもよい。また、粘度が高いカルボン酸エステルの20℃での粘度は、例えば、0.65 mPa・s以上0.75 mPa・s以下であってもよい。

20

【0064】

2種のカルボン酸エステルの20℃での粘度を上述した範囲内の値とすることにより、電解液43の20℃での粘度を4.0 mPa・s以上とすることができる。これにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10では、後述する実施例にて示すように、高温保存時の膨れを抑制することができる。なお、電解液43の20℃での粘度の上限値は、例えば、4.5 mPa・sである。

【0065】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10にて、電解液43に含有されるカルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル (methyl acetate: MA)、酢酸エチル (ethyl acetate: EA)、酢酸プロピル (propyl acetate: PA)、酢酸ブチル (butyl acetate: EB)、プロピオン酸メチル (methyl propionate: MP)、プロピオン酸エチル (ethyl propionate: EP)、プロピオン酸プロピル (propyl propionate: PP)、プロピオン酸ブチル (butyl propionate: BP)、酪酸メチル (butyrate methyl: MB)、酪酸エチル (ethyl butyrate: EB)、酪酸プロピル (propyl butyrate: PB)、酪酸ブチル (butyl butyrate: BB) などの鎖状カルボン酸エステル、γ-ブチロラクトン (γ-butyrolactone: GBL)、γ-バレロラクトン (γ-valerolactone: GVL)、α-アセチル-γ-ブチロラクトン (α-acetyl-γ-butyrolactone)、α-メチル-γ-ブチロラクトン (α-methyl-γ-butyrolactone)、β-メチル-γ-ブチロラクトン (β-methyl-γ-butyrolactone)、α-アングリカラクトン (α-angelicalactone)、α-メチレン-γ-ブチロラクトン (α-methylene-γ-butyrolactone)、γ-ヘキサノラクトン (γ-hexanolactone)、γ-ノナノラクトン (γ-nonanolactone)、γ-オクタノラクトン (γ-octanolactone)、およびγ-メチル-γ-デカノラクトン (γ-methyl-γ-decanolactone) などを例示することができる。なお、電解液43に含有されるカルボン酸エステルとしては、鎖状カルボン酸エステルが好ましい。

30

40

50

【0066】

分子量が110以上のニトリル化合物は、電解液43に含有されるカルボン酸エステルの電気化学的安定性を向上させる。具体的には、分子量が110以上のニトリル化合物は、正極20に吸着することで、正極20の表面での副反応を抑制することができる。これにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、高温保存時の膨れを抑制することができる。なお、ニトリル化合物の分子量が110未満である場合、後述する実施例にて示すように、正極20表面で副反応を抑制する効果が低下するため、高温保存時の膨れを十分抑制することができない。ただし、電解液43には、分子量が110以上のニトリル化合物と併せて、分子量が110未満のニトリル化合物（例えば、スクシノニトリルなど）が含有されていてもよいことは言うまでもない。

【0067】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10にて、電解液43に含有されるニトリル化合物としては、ニトリル基（すなわち、CN基）を有しており、かつ分子量が110以上であれば、特に限定されるものではないが、例えば、ヘプタンニトリル（heptanenitrile）、オクタンニトリル（octanenitrile）、ノナンニトリル（nonanenitrile）、デカンニトリル（decanenitrile）、ドデカンニトリル（dodecanenitrile）（ラウロニトリル：lauronitrile）、トリデカンニトリル（tridecanenitrile）、テトラデカンニトリル（tetradecanenitrile）（ミリストニトリル：myristonitrile）、ヘキサデカンニトリル（hexadecanenitrile）、ペンタデカンニトリル（pentadecanenitrile）、ヘプタデカンニトリル（heptadecanenitrile）、オクタデカンニトリル（octadecanenitrile）（ステアロニトリル：stearonitrile）、ノナデカンニトリル（nonadecanenitrile）、イコサンニトリル（icosanenitrile）、およびシンナモニトリル（cinnamonitrile）等のモノニトリル（mononitrile）化合物、ピメロニトリル（pimelonitrile）、スベロニトリル（suberonitrile）、アゼラニトリル（azelanitrile）、セバコニトリル（sebaconitrile）、ウンデカンジニトリル（undecanedinitrile）、ドデカンジニトリル（dodecanedinitrile）、tert-ブチルマロニトリル（tert-butylmalononitrile）、トリメチルスクシノニトリル（trimethylsuccinonitrile）、テトラメチルスクシノニトリル（tetramethylsuccinonitrile）、3,3'-オキシジプロピオニトリル（3,3'-oxydipropionitrile）、3,3'-チオジプロピオニトリル（3,3'-thiodipropionitrile）、3,3'-（エチレンジオキシ）ジプロピオニトリル（3,3'-（ethylenedioxy）dipropionitrile）、および3,3'-（エチレンジチオ）ジプロピオニトリル（3,3'-（ethylenedithio）dipropionitrile）等のジニトリル（dinitrile）化合物、ならびに1,2,3-プロパントリカルボニトリル（1,2,3-propanetricarbonitrile）、1,3,5-ペンタントリカルボニトリル（1,3,5-pentanetricarbonitrile）、1,3,6-ヘキサントリカルボニトリル（1,3,6-hexanetricarbonitrile）、1,2,3-トリス（2-シアノエトキシ）プロパン（1,2,3-tris（2-cyanoethoxy）propane）、トリス（2-シアノエチル）アミン（tris（2-cyanoethyl）amine）等の3以上のニトリル基を有する化合物等を例示することができる。電解液43に含有されるニトリル化合物としては、ジニトリル化合物、またはトリニトリル化合物がより好ましい。

【0068】

なお、電解液43には、カルボン酸エステル以外の非水溶媒が含有されていてもよい。例えば、電解液43は、溶媒として、プロピレンカーボネート（propylene carbonate）、（ethylene carbonate）、ブチレンカーボネー

10

20

30

40

50

ト (buthylene carbonate)、またはクロロエチレンカーボネート (chloroethylene carbonate) 等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (dimethyl carbonate)、ジエチルカーボネート (diethyl carbonate)、またはエチルメチルカーボネート (ethylmethyl carbonate) 等の鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) またはその誘導体、1, 3-ジオキサン (1, 3-dioxane)、1, 4-ジオキサン (1, 4-dioxane)、1, 2-ジメトキシエタン (1, 2-dimethoxyethane)、1, 4-ジブトキシエタン (1, 4-dibutoxyethane)、またはメチルジグリム (methyl diglyme) 等のエーテル (ether) 類、ジオキソラン (dioxolane) またはその誘導体、エチレンスルフィド (ethylene sulfide)、スルホラン (sulfolane)、スルトン (sultone) またはその誘導体等を、単独で、またはそれら 2 種以上を混合して含有してもよい。

10

【0069】

さらに、電解液 43 は、負極 SEI (Solid Electrolyte Interface) 形成剤、または界面活性剤等の各種添加剤が添加されてもよい。

【0070】

このような添加剤としては、例えば、コハク酸無水物 (succinic anhydride)、リチウムビスオキサレートボレート (lithium bis(oxalate) borate)、テトラフルオロホウ酸リチウム (lithium tetrafluoroborate)、プロパンスルトン (propane sultone)、ブタンスルトン (butane sultone)、プロペンスルトン (propene sultone)、3-スルフォレン (3-sulfolene)、フッ素化アリルエーテル (fluorinated ary ether)、フッ素化アクリレート (fluorinated methacrylate) 等を使用することができる。また、上記の添加剤の含有量は、一般的なリチウムイオン二次電池における添加剤の含有量が使用可能である。

20

【0071】

<2. リチウムイオン二次電池の製造方法>

続いて、リチウムイオン二次電池 10 の製造方法について説明する。ただし、リチウムイオン二次電池 10 の製造方法は、以下の方法に制限されず、公知の他の製造方法を適用することも可能である。

30

【0072】

正極 20 は、以下のように製造される。まず、正極活物質、導電剤、およびバインダを所望の割合で混合したものを、有機溶媒 (例えば、N-メチル-2-ピロリドン) に分散させて正極スラリーを形成する。次に、正極スラリーを集電体 21 上に形成 (例えば、塗工) し、乾燥させることで、正極活物質層 22 を形成する。

【0073】

なお、塗工の方法は、特に限定されないが、例えば、ナイフコーター (knife coater) 法、グラビアコーター (gravure coater) 法等を用いてもよい。以下の各塗工工程も同様の方法により行われる。

40

【0074】

さらに、圧縮機により正極活物質層 22 を所望の密度となるように圧縮する。これにより、正極 20 が製造される。ここで、正極活物質層 22 の密度は、従来のリチウムイオン二次電池の正極活物質層が有する密度であってもよく、上述した好ましい密度であってもよい。

【0075】

負極 30 も、正極 20 と同様の方法に製造される。まず、負極活物質、バインダを所望の割合で混合したものを、溶媒 (例えば、水) に分散させることで負極スラリーを形成する。次に、負極スラリーを集電体 31 上に形成 (例えば、塗工) し、乾燥させて、負極活

50

物質層 32 を形成する。

【0076】

さらに、圧縮機により負極活物質層 32 を所望の密度となるように圧縮する。これにより、負極 30 が製造される。ここで、負極活物質層 32 の密度は特に制限されず、従来のリチウムイオン二次電池の負極活物質層が有する密度であればよい。なお、負極活物質層 32 として金属リチウムを用いる場合、集電体 31 に金属リチウム箔を貼り合わせることで、負極 30 を製造することができる。

【0077】

続いて、セパレータ 41 を正極 20 および負極 30 にて挟み込むことで、電極構造体を製造する。次に、製造した電極構造体を所望の形態（例えば、円筒型、角型、ラミネート型、ボタン型等）に加工し、該形態の容器に挿入する。さらに、上述した各成分を含有する電解液 43 を該容器内に注入することで、セパレータ 41 内の各気孔に電解液 43 を含浸させる。これにより、リチウムイオン二次電池 10 が製造される。

10

【実施例】

【0078】

以下では、実施例および比較例を参照しながら、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池について具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、あくまでも一例であって、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池が下記の例に限定されるものではない。

【0079】

<リチウムイオン二次電池の製造>

20

（実施例 1）

実施例 1 に係るリチウムイオン二次電池を以下の方法にて製造した。

【0080】

まず、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウム（平均粒子径 $13\text{ }\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ ）と、炭素材料からなる導電剤と、ポリフッ化ビニリデンとを 97 : 1.5 : 1.5 の質量比で N-メチル-2-ピロリドンに分散させ、正極スラリーを形成した。

【0081】

続いて、厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 269 mm 、幅 27 mm のアルミニウム箔からなる集電体に、 $253\text{ mm} \times 27\text{ mm}$ （表面）、および $206\text{ mm} \times 27\text{ mm}$ （裏面）の面積で正極スラリーを塗布し、乾燥および圧延した。さらに、正極スラリーの未塗布部に、厚み $70\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 35 mm 、幅 4 mm のアルミニウム平板からなる集電タブ（tab）を取り付け、正極を製造した。なお、製造された正極の総厚みは、 $121\text{ }\mu\text{m}$ であり、圧延後の正極活物質層の密度は、 $4.1\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

30

【0082】

次に、人造黒鉛（平均粒子径 $11\text{ }\mu\text{m}$ ）と、カルボキシメチルセルロース（carboxymethylcellulose : CMC）と、スチレンブタジエンコポリマー（styrene-butadiene copolymers : SBR）とを 97.5 : 1 : 1.5 の質量比で純水に分散させ、負極スラリーを形成した。続いて、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 336 mm 、幅 30 mm の電解銅箔からなる集電体の両面に負極スラリーを塗布し、乾燥した。さらに、負極スラリーの未塗布部に、厚み $70\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 35 mm 、幅 4 mm のニッケル平板からなる集電タブを取り付けることで、負極を製造した。なお、製造された負極の総厚みは、 $148\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極活物質層の密度は、 $1.7\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

40

【0083】

続いて、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、プロピオン酸エチル（EP）、プロピオン酸プロピル（PP）をそれぞれ 20 : 10 : 40 : 30 の体積比で混合した溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を $1.2\text{ mol}/\text{L}$ の濃度で溶解させ、電解液を製造した。

【0084】

50

なお、プロピオン酸エチル（EP）、およびプロピオン酸プロピル（PP）が、本発明における２種のカルボン酸エステルである。また、プロピオン酸エチルの方が、プロピオン酸プロピルよりも粘度が低い。

【００８５】

また、製造した電解液には、添加剤として、電解液（EC+PC+EP+PP+LiPF₆）の総質量に対して、フルオロエチレンカーボネート（fluoroethylene carbonate：FEC）を５質量％、ビニレンカーボネート（vinylene carbonate：VC）を１質量％、１，３－プロパンスルトン（１，３－propanesultone：PS）を２質量％、分子量が８０のニトリル化合物であるスクシニノトリルを３質量％で添加し、さらに分子量が１１０以上のニトリル化合物として分子量１６１の１，３，６－ヘキサントリカルボニトリルを電解液の総質量に対して２質量％で添加した。

10

【００８６】

さらに、厚み７μmのポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータの両面にPDVFおよびAl₂O₃からなるコーティング層を１．５μmの厚みで形成した。コーティング層が形成されたセパレータを上記で製造した正極および負極にて挟持して巻き回し、圧縮することで扁平型の電極構造体を製造した。製造した電極構造体は、アルミニウムラミネートフィルムで形成された電池容器内に収納した。

【００８７】

電極構造体を収納した電池容器内に上述した組成の電解液を注入し、セパレータ内の各気孔に電解液を含浸させた。さらに、正極および負極の集電タブを外部に取り出すことで、実施例１に係るリチウムイオン二次電池を製造した。なお、実施例１に係るリチウムイオン二次電池の電池規格は、縦３．８cm×横３．１cm×厚み３．２mmであり、設計容量は４５０mAhである。

20

【００８８】

（実施例２）

正極活物質として、１００質量％のLiCoO₂に替えて、８０質量％のLiCoO₂と、２０質量％のLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂との混合物を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、実施例２に係るリチウムイオン二次電池を製造した。

【００８９】

（実施例３～５）

電解液において、分子量が１１０以上のニトリル化合物をそれぞれ変更した以外は、実施例１と同様の方法で、実施例３～５に係るリチウムイオン二次電池を製造した。なお、用いたニトリル化合物は、表１に示す。

30

【００９０】

（実施例６）

電解液において、プロピオン酸プロピル（PP）に替えて、酢酸ブチル（EB）を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、実施例６に係るリチウムイオン二次電池を製造した。

【００９１】

（比較例１）

正極活物質として、１００質量％のLiCoO₂に替えて、６０質量％のLiCoO₂と、４０質量％のLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂との混合物を用いた以外は、実施例１と同様の方法で、比較例１に係るリチウムイオン二次電池を製造した。

40

【００９２】

（比較例２～４）

電解液において、プロピオン酸エチル（EP）、およびプロピオン酸プロピル（PP）の含有量の割合をそれぞれ変更した以外は、実施例１と同様の方法で、比較例２～４に係るリチウムイオン二次電池を製造した。なお、変更後のプロピオン酸エチル（EP）、およびプロピオン酸プロピル（PP）の含有量の割合は、表１に示す。

50

【0093】

(比較例5)

電解液において、分子量が110以上のニトリル化合物を、分子量が110未満のニトリル化合物に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、比較例5に係るリチウムイオン二次電池を製造した。なお、用いたニトリル化合物は、表1に示す。

【0094】

(比較例6～8)

電解液において、プロピオン酸エチル(E P)に替えて、それぞれ他の溶媒を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、比較例6～8に係るリチウムイオン二次電池を製造した。なお、用いた溶媒は、表1に示す。

10

【0095】

(実施例7)

また、リチウムイオン二次電池の設計容量を520mAhに変更することで、エネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池における本発明の効果を検討した。

【0096】

実施例7では、リチウムイオン二次電池の設計容量を520mAhに変更した以外は、実施例1と同様の方法で、リチウムイオン二次電池を製造した。具体的には、正極に対する正極スラリーの塗布量および圧延の強さを変更し、圧延後の正極活物質層の密度を4.2g/cm³とし、正極の総厚みを135μmとした。また、負極に対する負極スラリーの塗布量を変更し、負極の総厚みを163μmとした。他の構成については、実施例1と同様の構成で、実施例7に係るリチウムイオン二次電池を製造した。

20

【0097】

(比較例9)

電解液において、プロピオン酸エチル(E P)、およびプロピオン酸プロピル(P P)の含有量の割合を体積比で20:50とした以外は、実施例7と同様の方法で、比較例9に係るリチウムイオン二次電池を製造した。比較例9に係るリチウムイオン二次電池の設計容量は、実施例7と同様に520mAhである。

【0098】

<リチウムイオン二次電池の評価方法>

上記にて製造した実施例1～7、および比較例1～9に係るリチウムイオン二次電池について、電解液の粘度、サイクル特性、および高温保存による厚み増加を評価した。実施例1～6、および比較例1～8の評価結果を表1に示し、実施例7および比較例9の評価結果を表2に示す。

30

【0099】

(電解液の粘度)

各リチウムイオン二次電池の電解液の粘度は、回転式粘度計(ブルックフィールド社製デジタル粘度計LV DV-E)を用い、20℃の環境下で、回転数60rpmにて測定した。測定結果を表1および表2に示す。

【0100】

(サイクル特性)

45℃の環境下で、各リチウムイオン二次電池を90mAの定電流で4.4Vになるまで充電した後、4.4Vの定電圧で電流値が11mAになるまで定電圧充電を行った。その後、90mAの定電流で3.0Vまで放電させ、初期充放電を行った。

40

【0101】

次に、室温で、450mAの定電流で4.4Vになるまで充電した後、4.4Vの定電圧で電流値が11mAになるまで定電圧充電を行った。その後、450mAの定電流で3.0Vまで放電させた。このような充放電を1サイクルとして繰り返し、300サイクルまで充放電を行った。

【0102】

ここで、300サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除算した値を容量維

50

持率として算出することで、サイクル特性を評価した。結果を表1および表2に示す。なお、表1では、実施例1に係るリチウムイオン二次電池を100とした相対値で各リチウムイオン二次電池のサイクル特性を示し、表2では、実施例7に係るリチウムイオン二次電池を100とした相対値で各リチウムイオン二次電池のサイクル特性を示した。

【0103】

（高温保存による厚み増加）

まず、上記のように1サイクル目の充放電を行った後、各リチウムイオン二次電池を450mAの定電流で4.4Vになるまで充電し、4.4Vの定電圧で電流値が11mAになるまで定電圧充電を行った。続いて、充電後の各リチウムイオン二次電池の厚み（最も厚い箇所）をノギス等で測定し、保存前の電池厚みを測定した。その後、各リチウムイオン二次電池を60℃の恒温槽内に20日間放置し、放置後の各リチウムイオン二次電池の厚み（最も厚い箇所）をノギス等で測定し、保存後の電池厚みを測定した。

【0104】

ここで、保存後の電池厚みを保存前の電池厚みで除算した値を厚み増加量として算出することで、高温保存における厚み増加を評価した。結果を表1および表2に示す。なお、表1では、実施例1に係るリチウムイオン二次電池を100とした相対値で各リチウムイオン二次電池のサイクル特性を示し、表2では、実施例7に係るリチウムイオン二次電池を100とした相対値で各リチウムイオン二次電池のサイクル特性を示した。

【0105】

<リチウムイオン二次電池の評価結果>

上記で評価した結果を以下の表1および表2に示す。

【0106】

まず、設計容量が450mAhであるリチウムイオン二次電池の評価結果を表1に示す。

【0107】

【表1】

（表1）

	正極	電解液							電池特性			
	LiCoO ₂ 含有量 [質量%]	カルボン酸エステル				ニトリル 化合物		粘度 [mPa・s]	サイクル 特性	厚み 増加量		
		低粘度 材料	割合 [体積%]	高粘度 材料	割合 [体積%]	材料	分子量					
実施例1	100	EP	40	PP	30	HTCN	161	4.1	100	100		
実施例2	80							4.1	99	99		
実施例3	100							SBRN	136	4.0	104	99
実施例4								SBCN	164	4.1	100	99
実施例5						nPA	HTCN	161	4.2	101	99	
実施例6				EP		EB		4.1	99	99		
比較例1	60	EP	40	PP	30	HTCN	161	4.1	75	101		
比較例2	20		50		4.5			79	95			
比較例3	0		70		4.9			69	92			
比較例4	70		0		3.7			105	105			
比較例5	100					ADPN	108	3.9	102	111		
比較例6			MP		HTCN	161	3.7	110	105			
比較例7			EA				3.8	100	120			
比較例8			DMC				4.1	105	163			

【0108】

表1において、EPは、プロピオン酸エチルを表し、nPAは、酢酸n-プロピルを表

し、P Pは、プロピオン酸プロピルを表し、E Bは、酢酸ブチルを表す。また、M Pは、プロピオン酸メチルを表し、E Aは、酢酸エチルを表し、D M Cは、ジメチルカーボネートを表す。なお、E P、n P A、M P、E A、およびD M Cの方が、P P、およびE Bよりも粘度が低い。

【0109】

また、表1において、H T C Nは、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリルを表し、S B R Nは、スベロニトリルを表し、S B C Nは、セバコニトリルを表し、A D P Nは、アジボニトリル (a d i p o n i t r i l e) を表す。

【0110】

表1の結果を参照すると、実施例1～6に係るリチウムイオン二次電池は、比較例1～8と比較して、サイクル特性を同等以上に維持しつつ、高温保存における厚み増加量を減少させることができることがわかる。

【0111】

例えば、比較例1は、正極活物質中のL i C o O₂の含有量が75質量%未満であるため、サイクル特性が低下している。比較例2および3は、低粘度のカルボン酸エステルが含有されていない、または低粘度のカルボン酸エステルの含有量が高粘度のカルボン酸エステルよりも少ないため、サイクル特性が低下している。比較例4は、高粘度のカルボン酸エステルが含有されていないため、高温保存における厚み増加量が増加してしまっている。

【0112】

また、比較例5は、含有されるすべてのニトリル化合物の分子量が110未満であるため、高温保存における厚み増加量が増加してしまっている。比較例6および7は、電解液の20℃での粘度が4.0 mPa・s未満であるため、高温保存における厚み増加量が増加してしまっている。さらに、比較例8は、一方の溶媒がD M Cであり、2種のカルボン酸エステルが含有されていないため、高温保存における厚み増加量が増加してしまっている。

【0113】

次に、設計容量が520 m A hであるリチウムイオン二次電池の評価結果を表2に示す。

【0114】

【表2】

(表2)

	正極	電解液						電池特性		
	LiCoO ₂ 含有量 [質量%]	カルボン酸エステル				ニトリル 化合物		粘度 [mPa・s]	サイクル 特性	厚み 増加量
		低粘度 材料	割合 [体積%]	高粘度 材料	割合 [体積%]	材料	分子量			
実施例7	100	EP	40	PP	30	HTCN	161	4.1	100	100
比較例9			20		50			4.5	65	95

【0115】

表2において、E Pは、プロピオン酸エチルを表し、P Pは、プロピオン酸プロピルを表す。なお、E Pの方が、P Pよりも粘度が低い。また、H T C Nは、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリルを表す。

【0116】

表2に示す結果を参照すると、実施例7に係るリチウムイオン二次電池は、比較例9と比較して、サイクル特性を同等以上に維持しつつ、高温保存における厚み増加量を減少させることができることがわかる。

【0117】

また、実施例 7 と比較例 9 との間の評価結果の差は、設計容量以外の構成が同じである実施例 1 と比較例 2 との間の評価結果の差よりも大きい。したがって、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、設計容量が大きく、エネルギー密度が高い場合に、より好適にサイクル特性を維持しつつ、高温保存における厚み増加量を減少させられることがわかる。

【0118】

以上の評価結果からわかるように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池によれば、サイクル特性を同等以上に維持しつつ、高温保存時の膨れを抑制することができる。

【0119】

以上、添付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したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

【0120】

- 10 リチウムイオン二次電池
- 20 正極
- 21 集電体
- 22 正極活物質層
- 30 負極
- 31 集電体
- 32 負極活物質層
- 40 セパレータ層
- 41 セパレータ
- 43 電解液

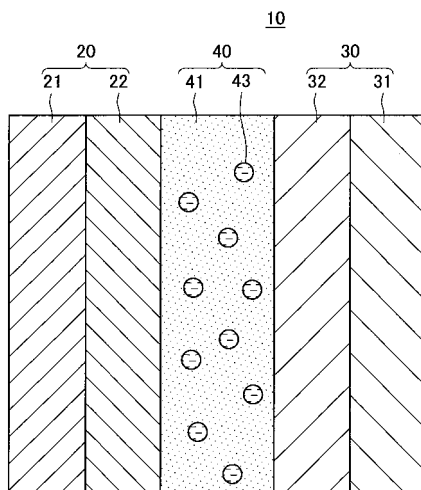
10

20

(18)

JP 2018-6046 A 2018.1.11

【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)
H O 1 M 4/131 (2010.01)	H O 1 M 4/131	
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	

(72)発明者 山本 英和

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内

F ターム(参考) 5H011 AA01 BB04 CC02 KK00 KK02 KK04 KK05 KK06
5H021 AA01 CC04 EE02 HH00 HH01 HH05 HH06 HH07 HH10
5H029 AJ04 AJ05 AJ07 AK03 AL02 AL03 AL07 AL11 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 BJ12 DJ02 DJ04 DJ06 DJ09 DJ11 EJ12
HJ00 HJ01 HJ08 HJ10 HJ12 HJ14 HJ18
5H050 AA07 AA10 AA13 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB03 CB08
CB11 CB12 DA01 DA13 DA19 EA23 FA04 HA00 HA01 HA08
HA10 HA12 HA14 HA18