

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5831426号  
(P5831426)

(45) 発行日 平成27年12月9日(2015.12.9)

(24) 登録日 平成27年11月6日(2015.11.6)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58  
 HO 1 M 10/44 (2006.01) HO 1 M 10/44 A  
 HO 1 M 10/0525 (2010.01) HO 1 M 10/0525

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-240139 (P2012-240139)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成24年10月31日(2012.10.31)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2014-89907 (P2014-89907A)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(43) 公開日	平成26年5月15日(2014.5.15)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
審査請求日	平成26年10月28日(2014.10.28)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	山村 英行 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用負極活物質、リチウムイオン電池、及び、リチウムイオン電池の使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$TiPO_4$  であることを特徴とする、リチウムイオン電池用負極活物質。

【請求項2】

正極と、負極と、電解質層と、を備えるリチウムイオン電池であって、  
前記負極は、少なくとも前記請求項1に記載のリチウムイオン電池用負極活物質を含む負極活物質層を備えることを特徴とする、リチウムイオン電池。

【請求項3】

前記請求項2に記載のリチウムイオン電池の使用方法であって、  
前記負極の電位の下限値が、 $0.1 \sim 1.0 V (vs. Li/Li^+)$  の範囲内となる  
ように使用することを特徴とする、リチウムイオン電池の使用方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用負極活物質、当該リチウムイオン電池用負極活物質を用いたリチウムイオン電池、及び、当該リチウムイオン電池の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池等のリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いため、車両搭載用電源、或いは、ノート型のパーソナルコンピューターや、携帯電話機等の携 20

帯機器の電源として幅広く応用されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池では、正極活物質を含む正極と負極活物質を含む負極との間で、リチウムイオンを授受することで充放電が行われる。

すなわち、充電時にはリチウムが正極活物質から引き抜かれ、リチウムイオンとして電解液（電解質）中に放出され、負極活物質の構造内に入り、ここで正極活物質から外部回路を通過してきた電子を得て、吸蔵される。従って、充電時の負極電位は、分極されて低下し、充電終了時に下限値に達する。また、充電時の正極電位は、分極されて上昇し、充電終了時に上限値に達する。

一方、放電時はこの逆であって、負極活物質からリチウムがリチウムイオンとして電解液中に放出され、正極活物質の構造内に入る。従って、放電時の負極電位は、分極されて上昇し、放電終了時に上限値に達する。また、放電時の正極電位は、分極されて低下し、放電終了時に下限値に達する。

そして、電池の起電力、すなわち、電池の電圧は、正極と負極の間の電位差であり、充電終了時点の正極電位の上限値と負極電位の下限值との差を充電終止電圧（上限電圧）、また、放電終了時点の正極電位の下限值と負極電位の上限値との差を放電終止電圧（下限電圧）と称する。

【0004】

リチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質は、負極活物質の種類によって異なるが、充放電時にリチウムイオンの吸蔵及び放出に伴って負極活物質が大きく体積変化するため、充放電を繰り返すと負極活物質の結晶構造の崩壊や、負極活物質の体積変化に伴う集電体や導電材との接触抵抗の増大によって容量が低下するため、リチウムイオン二次電池の容量の確保及びサイクル特性の向上が求められている。

【0005】

リチウムイオン二次電池に用いる負極活物質の研究は盛んに行われており、例えば、特許文献1には、負極活物質に  $FePO_4 \cdot xH_2O$  ( $0 < x$ ) を用いることで、充電時に負極の電位が結晶の分解電位よりも低くなるまで負極活物質にリチウムイオンを吸蔵させ、 $Li_2O$  や  $Li_3P$  等のリチウム吸蔵物質を生成させることにより、充放電時の負極活物質の体積変化を小さくし、サイクル特性を向上するリチウムイオン二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-192500号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1（特許文献1の段落0052～0054）で開示されているリチウムイオン二次電池は、初回放電容量の確保の観点から、負極の電位の下限值を低く設定している。このように、負極の電位の下限值を低く設定すると、充電処理の進行に伴って負極の電位が低下し、負極の電位が金属リチウム析出電位（金属リチウムの酸化還元電位）に近づいてしまう。負極の電位が金属リチウム析出電位に近づくと、リチウムイオンの一部が金属リチウムとして析出し、負極活物質の体積変化や結晶構造の崩壊が懸念される。

【0008】

本発明は、上記実情を鑑み成し遂げられたものであり、金属リチウムの析出を抑制することができるリチウムイオン電池用負極活物質、当該リチウムイオン電池用負極活物質を用いたリチウムイオン電池、及び、当該リチウムイオン電池の使用方法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】

10

20

30

40

50

本発明においては、 $TiPO_4$ であることを特徴とする、リチウムイオン電池用負極活物質を提供する。

【0010】

本発明においては、正極と、負極と、電解質層と、を備えるリチウムイオン電池であって、

前記負極は、少なくとも前記リチウムイオン電池用負極活物質を含む負極活物質層を備えることを特徴とする、リチウムイオン電池を提供する。

【0011】

本発明においては、前記リチウムイオン電池の使用方法であって、

前記負極の電位の下限値が、 $0.1 \sim 1.0 V (vs. Li/Li^+)$  の範囲内となるように使用することを特徴とする、リチウムイオン電池の使用方法を提供する。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、負極の電位の下限値を金属リチウム析出電位よりもはるかに高く設定することができるため、金属リチウムの析出を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明のリチウムイオン電池の一例を示す図である。

【図2】生成した $TiPO_4$ のX線回折(XRD)パターンである。

【図3】実施例6、実施例5における充放電曲線である。

20

【図4】本発明のリチウムイオン電池のCV測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

1. リチウムイオン電池用負極活物質

本発明においては、 $TiPO_4$ を含むことを特徴とする、リチウムイオン電池用負極活物質を提供する。

【0015】

金属単体の状態で比較した場合、鉄やバナジウムよりもチタンの酸化還元電位の方が低い。一般的には、 $FePO_4$ 等のポリアニオン系の金属化合物の酸化還元電位の準位は、対比される2つの化合物のポリアニオン種が共通し、金属種が異なるだけであるなら、金属単体の準位と同じになるはずである。つまり、 $FePO_4$ や $VPO_4$ よりも $TiPO_4$ の酸化還元電位の方が低くなるはずである。

30

従って、 $TiPO_4$ を含むリチウムイオン電池用負極活物質をリチウムイオン電池の負極に用いた場合、酸化還元を利用するためには、 $FePO_4$ や $VPO_4$ を含むリチウムイオン電池用負極活物質をリチウムイオン電池の負極に用いた場合よりも、負極の電位の下限値を低く設定しなければならず、金属リチウムの析出がより甚だしくなると予想される。

しかしながら、本発明者は、鋭意検討した結果、実際に $TiPO_4$ を含むリチウムイオン電池用負極活物質をリチウムイオン電池の負極に用いた場合、 $FePO_4$ や $VPO_4$ を含むリチウムイオン電池用負極活物質をリチウムイオン電池の負極に用いた場合よりも、負極の電位の下限値を高く設定することができることを見出した。

40

これは、 $TiPO_4$ は、X線回折(XRD)測定により、空間群 $Cmcm$ に属することが判明し、 $FePO_4$ や $VPO_4$ の属する空間群である、空間群 $P2_1/n$ とは異なる空間群に属し、結晶構造が異なるためであると推測される。

そのため、金属単体の場合と異なり、鉄やバナジウムとチタンの酸化還元電位の準位が逆転したと推測される。

また、 $TiPO_4$ を含むリチウムイオン電池用負極活物質をリチウムイオン電池の負極に用いた場合、チタンの酸化還元( $Ti^{2+}/Ti^{3+}$ )を利用することができるためであると推測される。

チタンの酸化還元( $Ti^{2+}/Ti^{3+}$ )の利用により、負極の電位の下限値を金属リ

50

チウム析出電位よりもはるかに高く設定することができ、金属リチウムの析出を抑制することができる。

また、リチウムイオン二次電池の場合は、チタンの酸化還元 ( $Ti^{2+} / Ti^{3+}$ ) の利用により、充放電時にリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができることにより、充放電に伴う負極活物質の体積変化を小さくし、負極活物質の結晶構造の崩壊を抑制することができるため、サイクル特性を向上することができる。

#### 【0016】

以下、本発明の構成及び実施態様について詳しく説明する。なお本発明は、図面及び実施例などにより詳しく説明されるが、本発明はこれら図面及び実施例に限定されない。

#### 【0017】

本発明のリチウムイオン電池用負極活物質は、少なくとも  $TiPO_4$  を含むものであり、必要に応じて導電材等を含有していても良い。

導電材としては、負極活物質の導電性を向上させることができるものであれば特に限定されないが、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック等を挙げることができる。また、負極活物質における導電材の含有割合は、導電材の種類によって異なるものであるが、負極活物質の総質量を100質量%としたとき、通常、1~30質量%である。

#### 【0018】

本発明のリチウムイオン電池用負極活物質を製造する方法は、特に限定されない。例えば、リン酸二水素アンモニウム及びリン酸水素二アンモニウムの少なくともいずれか一方と、 $TiO_2$  とをモル比1:1で混合し、その後、導電材を加えて混合し、還元雰囲気下、焼成することによって得ることができる。

本発明に用いる  $TiO_2$  の結晶構造は、特に限定されず、例えば、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型等を挙げることができる。

混合方法は特に限定されず、例えば、乳鉢、ボールミル、メカノケミカル法等が挙げられる。

反応雰囲気は、少なくとも  $H_2$  ガスを含む還元雰囲気であればよく、必要に応じて Ar ガス等の不活性ガスを含有していても良い。還元雰囲気であれば  $H_2$  ガス濃度は特に限定されない。

焼成方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

焼成容器は、特に限定されず、例えば、カーボン坩堝、アルミナ坩堝、白金坩堝等を用いることができる。

焼成温度は、少なくとも850 以上であれば特に限定されない。

焼成時間は、少なくとも3時間以上であれば特に限定されず、3~24時間が好ましい。

#### 【0019】

##### 2. リチウムイオン電池

本発明のリチウムイオン電池は、正極と、負極と、電解質層と、を備えるリチウムイオン電池であって、

前記負極は、少なくとも前記リチウムイオン電池用負極活物質を含む負極活物質層を備えることを特徴とする。

#### 【0020】

図1は、本発明におけるリチウムイオン電池の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面の模式図である。なお、本発明のリチウムイオン電池は、必ずしもこの例のみに限定されない。

リチウムイオン電池100は、正極活物質層2及び正極集電体4を含む正極6と、負極活物質層3及び負極集電体5を含む負極7と、当該正極6及び当該負極7に挟持される電解質層1を備える。以下、本発明のリチウムイオン電池に用いられる負極、正極、及び電解質層、並びに本発明のリチウムイオン電池に好適に用いられるセパレータ及び電池ケースについて、詳細に説明する。

10

20

30

40

50

## 【0021】

本発明に用いる負極は、少なくとも本発明のリチウムイオン電池用負極活物質を含む負極活物質層を備えるものである。本発明に用いられる負極は、負極活物質層に加えて、負極集電体、及び当該負極集電体に接続された負極リードを備えることが好ましい。

## 【0022】

負極活物質層は、少なくとも本発明のリチウムイオン電池用負極活物質を含むものであり、必要に応じて結着剤等を含有していても良い。

結着剤としては、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)、スチレンブタジエンゴム-カルボキシメチルセルロース(SBR-CMC)、ポリアクリル酸、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミドイミド等を挙げることができる。また、負極活物質層における結着剤の含有割合は、負極活物質等を固定化できる程度であれば良く、より少ないことが好ましい。結着剤の含有割合は、負極活物質層の総質量を100質量%としたとき、通常、1~10質量%である。

負極活物質層の層厚としては、特に限定されるものではないが、例えば10~100 $\mu$ m、中でも10~50 $\mu$ mであることが好ましい。

## 【0023】

負極集電体は、上記負極活物質層の集電を行う機能を有するものである。負極集電体の材料は特に限定されないが、負極の使用電位領域における副反応防止の観点から、1.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下でリチウムと合金化反応を起こさない金属が好ましく、例えば銅、SUS、ニッケル、鉄及びチタン等を挙げることができる。負極集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができ、メッシュ状が好ましい。

## 【0024】

負極を製造する方法は、上記負極が得られる方法であれば特に限定されない。例えば、本発明のリチウムイオン電池用負極活物質に結着剤を加えて混合したものを用意し、該混合物を分散媒に分散させてスラリーを調製し、該スラリーを負極集電体上に塗布、乾燥、圧延する方法等が挙げられる。

分散媒は、特に限定されず、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

塗布方法としては、ドクターブレード法、メタルマスク印刷法、静電塗布法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

## 【0025】

本発明に用いられる正極は、少なくとも正極活物質を含む正極活物質層を備えるものである。本発明に用いられる正極は、正極活物質層に加えて、正極集電体、及び当該正極集電体に接続された正極リードを備えることが好ましい。

正極活物質としては、リチウムを含有しており、リチウムイオンを吸蔵、放出することができるものであれば特に限定されない。

正極活物質の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。

## 【0026】

正極活物質層は、必要に応じて導電材及び結着剤等を含有していても良い。

導電材、及び結着剤の詳細は、上述した負極活物質における導電材、及び負極活物質層における結着剤と同様である。

本発明に用いられる正極活物質層の厚さは、目的とするリチウムイオン電池の用途等により異なるものであるが、10~250 $\mu$ mであるのが好ましく、20~200 $\mu$ mであるのがより好ましく、30~150 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

正極集電体は、上記正極活物質層の集電を行う機能を有するものである。正極集電体の材料としては、上述した負極集電体の材料と同様のものを用いることができる。また、正

10

20

30

40

50

極集電体の形状としては、上述した負極集電体の形状と同様のものを採用することができる。

本発明に用いられる正極を製造する方法は、特に限定されるものではない。なお、正極活物質層を形成した後、電極密度を向上させるために、正極活物質層をプレスしても良い。

#### 【0027】

本発明に用いられる電解質層は、正極及び負極の間に保持され、正極及び負極の間でリチウムイオンを交換する働きを有する。

電解質層には、電解液、ゲル電解質、及び固体電解質等を用いることができる。これらは、1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

#### 【0028】

電解液としては、非水系電解液を用いることができる。

非水系電解液としては、通常、リチウム塩及び非水溶媒を含有したものをを用いる。

リチウム塩としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  及び  $\text{LiAsF}_6$  等の無機リチウム塩； $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{Li-TFSI}$ )、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  及び  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  等の有機リチウム塩等を挙げることができる。

非水溶媒としては、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)、エチルメチルカーボネート (EMC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル (AcN)、ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME)、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド (DMSO) 及びこれらの混合物等を挙げることができ、高誘電率、低粘度を確保する観点から、高誘電率、高粘度を有する EC、PC、BC 等の環状カーボネート化合物と、低誘電率、低粘度を有する DMC、DEC、EMC 等の鎖状カーボネート化合物の混合物が好ましく、EC と DEC の混合物がより好ましい。

20

非水系電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば 0.3 ~ 5 M であればよく、0.8 ~ 3 M であると好ましく、1 ~ 2.5 M であるとより好ましく、1 ~ 1.5 M であると特に好ましい。リチウム塩濃度が 3 M を超えると、電解液の粘度が過度に高められ、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下する。一方、リチウム塩の濃度が 1 M 未満となると、リチウムイオンの消費に対して供給が追従できなくなり、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下する。

30

#### 【0029】

ゲル電解質は、通常、非水系電解液にポリマーを添加してゲル化したものである。

ゲル電解質として、具体的には、上述した非水系電解液に、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリビニリデンフロライド (PVdF)、ポリウレタン、ポリアクリレート、セルロース等のポリマーを添加し、ゲル化することにより得られる。

#### 【0030】

固体電解質としては、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、及びポリマー電解質等を用いることができる。

硫化物系固体電解質としては、具体的には、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{Si}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4 - \text{Li}_4\text{GeS}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  等を例示することができる。

40

酸化物系固体電解質としては、具体的には、 $\text{LiPON}$  (リン酸リチウムオキシナイト

50

ライド)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{0.74}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 等を例示することができる。

ポリマー電解質は、通常、リチウム塩及びポリマーを含有する。

リチウム塩としては、上述した無機リチウム塩、有機リチウム塩等を使用できる。ポリマーとしては、リチウム塩と錯体を形成するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

#### 【0031】

本発明のリチウムイオン電池には、セパレータを用いることができる。セパレータは、正極及び負極の間に配置されるものであり、通常、正極活物質層と負極活物質層との接触を防止し、電解質を保持する機能を有する。上記セパレータの材料としては、多孔質膜であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル、セルロース及びポリアミド等の樹脂を挙げることができ、中でもポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。また、上記セパレータは、単層構造であっても良く、複層構造であっても良い。複層構造のセパレータとしては、例えばPE/PPの2層構造のセパレータ、又は、PP/PE/PP若しくはPE/PP/PEの3層構造のセパレータ等を挙げることができる。

10

本発明においては、上記セパレータが、樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等であっても良い。また、上記セパレータの膜厚は、特に限定されるものではなく、一般的なリチウムイオン電池に用いられるセパレータの膜厚と同様である。

20

また、セパレータには、上述した電解液等の電解質を含浸させて用いてもよい。

#### 【0032】

本発明のリチウムイオン電池は、正極、電解質層及び負極等を収納する電池ケースを備えていてもよい。電池ケースの形状としては、具体的にはコイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等を挙げることができる。

#### 【0033】

##### 3. リチウムイオン電池の使用法

本発明のリチウムイオン電池の使用法は、前記リチウムイオン電池の使用法であって、

前記負極の電位の下限値が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲内となるように使用することを特徴とする。

30

#### 【0034】

負極の電位の下限値が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲内となるように前記リチウムイオン電池を使用することによって、リチウムの析出を抑制することができる。また、リチウムイオン二次電池の場合は、リチウムの析出を抑制し、サイクル特性を向上させることができる。

負極の電位の下限値の範囲は、リチウムの析出の抑制及びサイクル特性向上の観点から、 $0.25 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上が好ましく、 $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上がさらに好ましい。

また、当該負極の電位の下限値の範囲は、 $0.8 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下が好ましく、 $0.7 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下がさらに好ましい。

40

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0036】

##### (実施例1)

本発明のリチウムイオン電池用負極活物質は、リン酸二水素アンモニウム(和光純薬工業株式会社製)と $\text{TiO}_2$ (アルドリッチ社製:アナターゼ型)とをモル比1:1で混合し、その後、当該混合物100質量部に対して、カーボンブラック(電気化学工業株式会

50

社製)を10質量部混合し、Ar/H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>:5%)還元雰囲気下で850、3時間焼成して得た。

その後、得られたリチウムイオン電池用負極活物質について10°〜80°の範囲のX線回折(XRD)測定を行った。結果を図2に示す。

図2に示す通り、回折角2θ=25°、35°のピークが存在することにより、得られたリチウムイオン電池用負極活物質に含まれるTiPO<sub>4</sub>は、空間群Cmcmに属することがわかる。

得られたリチウムイオン電池用負極活物質と結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)(株式会社クレハ製)を90:10の質量比で混合し、溶媒N-メチル-2-ピロリドン(和光純薬工業株式会社製)に分散させてスラリーを調製した。該スラリーをドクターブレード法で銅箔(負極集電体)上に塗布して乾燥、圧延し、負極を得た。

正極として、箔状のリチウム金属(本城金属株式会社製)をローラーで平滑化し、19mmに打抜いたものを用いた。

電解液として、体積比エチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC)=3:7とした混合溶媒に、電解質であるリチウム塩(LiPF<sub>6</sub>)を1Mの濃度になるように溶解したものを用いた。

セパレータとして、ポリプロピレン(PP)からなる多孔質膜を用いた。

上記正極、負極、電解液、及び、セパレータと、2032型コインセルを用いてリチウムイオン二次電池(コイン型)を作製した。

負極の電位の上限値を2.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)、下限値を0.1V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)に設定し、作製したリチウムイオン二次電池の充放電試験を行った。

【0037】

(実施例2)

負極の電位の下限値を0.25V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)にしたこと以外は実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0038】

(実施例3)

負極の電位の下限値を0.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)にしたこと以外は実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0039】

(実施例4)

負極の電位の下限値を0.75V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)にしたこと以外は実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0040】

(実施例5)

負極の電位の下限値を1.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)にしたこと以外は実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0041】

(実施例6)

負極の電位の下限値を0.01V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)にしたこと以外は実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0042】

[充放電試験]

実施例1〜6に対して全て同等の評価を行った。

60環境下で電流レート0.1Cにて実施例1〜6のそれぞれの負極電位の下限値に達するまで充電し、その後、負極電位が上限値2.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)に達するまで放電し、総通電量から負極活物質の単位質量当たりの初回放電容量(mAh/g)を算出した。結果を表1に示す。なお、実施例6における初回充放電時の充放電曲線を図3(1)に、実施例5における初回充放電時の充放電曲線を図3(2)に示す。

上記初回充放電操作を行った後、60環境下で電流レート0.1Cにて、実施例1〜

10

20

30

40

50



6のそれぞれの負極電位範囲で充放電を50サイクル行い、50サイクル後の放電時の総通電量から、負極活物質の単位質量当たりの50サイクル後放電容量(mAh/g)を算出した。

算出した50サイクル後放電容量(mAh/g)を初回放電容量(mAh/g)で割り、50サイクル後の容量維持率(%)を算出した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	負極電位の下限値 (V vs. Li/Li <sup>+</sup> )	初回放電容量 (mAh/g)	50サイクル後放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	0.1	600	93	15.5
実施例2	0.25	563	98	17.4
実施例3	0.5	100	97	97.0
実施例4	0.75	57	55	96.5
実施例5	1.0	28	26	92.9
実施例6	0.01	623	121	19.4

10

【0044】

[サイクリックボルタンメトリー測定]

作製したリチウムイオン二次電池に対してサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。電位走査範囲0.01~3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度0.5mV/sで掃引したときのサイクリックボルタモグラムを図4(1)に、電位走査範囲0.6~2.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電位走査速度0.5mV/sで掃引したときのサイクリックボルタモグラムを図4(2)に示す。

20

【0045】

[評価結果]

表1に示すように、実施例6と実施例1の初回放電容量は、それぞれ623mAh/g、600mAh/gであることから、負極の電位の下限値を0.1V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)に設定して電池を作動させても、負極の電位の下限値を0.01V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)に設定して電池を作動させたときと同等の初回放電容量を確保することができ、TiPO<sub>4</sub>を含むリチウムイオン電池用負極活物質をリチウムイオン二次電池の負極に用いることにより、従来よりも負極の電位の下限値を高く設定して電池を作動させても、初回放電容量を確保することができることがわかる。負極の電位の下限値を高く設定できることにより、金属リチウムの析出を抑制することができる。

30

また、図3(1)に示すように、実施例6では、初回充放電の際にすでに、容量を維持できていないことがわかる。一方、図3(2)に示すように、実施例5では、初回充放電の際には、容量を維持していることがわかる。

さらに、図4(1)に示すように、サイクリックボルタモグラム上の0.4V付近で分解反応ピークが現れている。一方、図4(2)に示すように、サイクリックボルタモグラム上の1.1V付近において酸化電流ピークが現れ、0.9V付近において還元電流ピークが現れていることから、本発明のリチウムイオン二次電池を負極の電位の下限値が0.4~0.8V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の範囲となるように使用することによって、充放電時にチタンの酸化還元(Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup>)を利用することができ、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができるため、サイクル特性を向上することができることがわかる。

40

従って、表1、図3及び図4に示すように、実施例1~6の充放電試験結果、及び、CV測定結果から、負極の電位の下限値が0.1~1.0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の範囲であれば、必要な初回放電容量を確保することができ、負極の電位の下限値が0.4~0.8V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の範囲であれば、充放電時にチタンの酸化還元(Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup>)を利用することができるため、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができ、充放電に伴う負極活物質の体積変化を小さくし、負極活物質の結晶構造の崩

50

壊を抑制することができるため、サイクル特性を向上することができることがわかる。

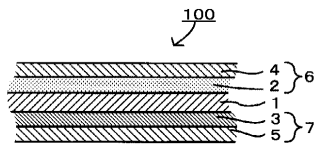
【符号の説明】

【 0 0 4 6 】

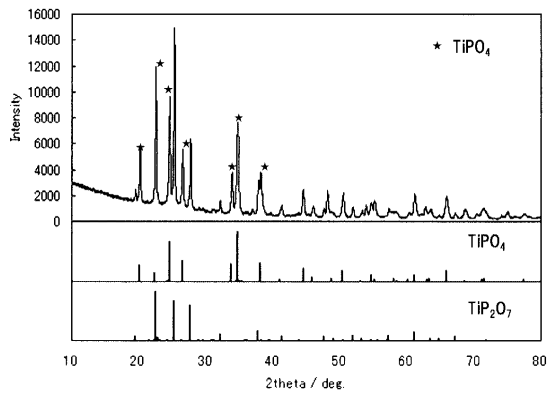
- 1 電解質層
- 2 正極活物質層
- 3 負極活物質層
- 4 正極集電体
- 5 負極集電体
- 6 正極
- 7 負極

1 0 0 リチウムイオン電池

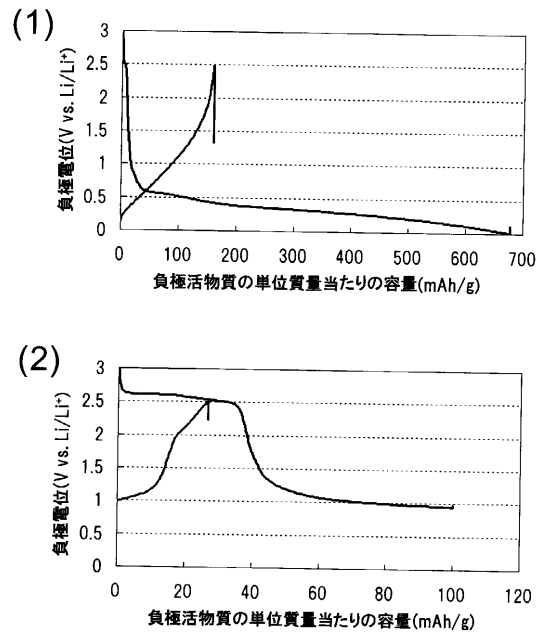
【 図 1 】



【 図 2 】

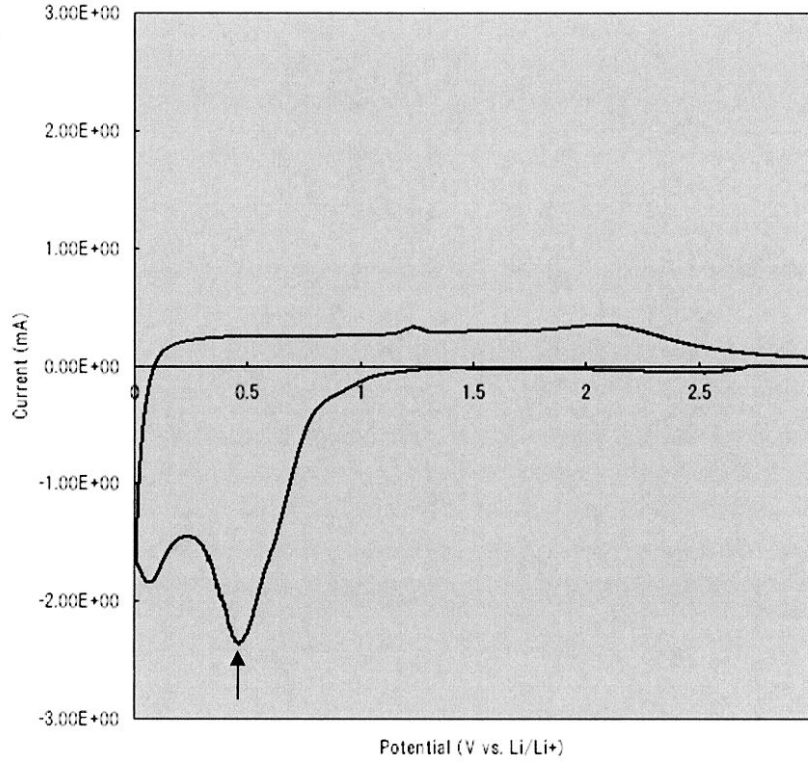


【 図 3 】

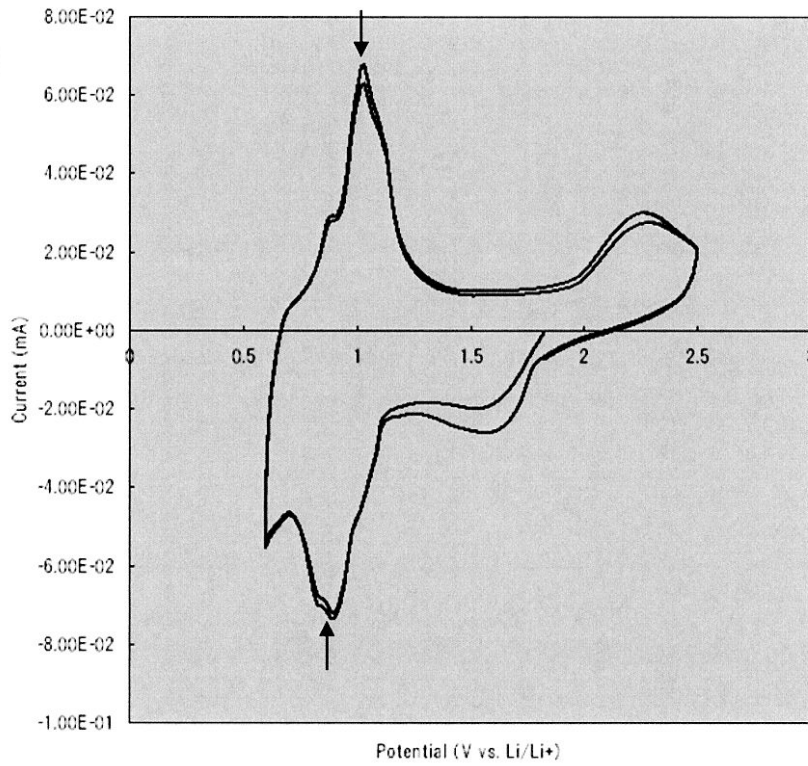


【 図 4 】

(1)



(2)



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-027377(JP,A)  
特開2005-158673(JP,A)  
特開平08-130014(JP,A)  
特表2009-531265(JP,A)  
特開平10-312789(JP,A)  
特開2008-053220(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)