

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6898853号
(P6898853)

(45) 発行日 令和3年7月7日(2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月15日(2021.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-554772 (P2017-554772)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成28年10月18日 (2016.10.18)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/004614		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02017/098682	(74) 代理人	110001427
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		特許業務法人前田特許事務所
審査請求日	令和1年8月30日 (2019.8.30)	(72) 発明者	▲高▼岡 歩
(31) 優先権主張番号	特願2015-241483 (P2015-241483)		大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
(32) 優先日	平成27年12月10日 (2015.12.10)	(72) 発明者	カネカ内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		協 晶子
			大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
			カネカ内
		審査官	原 和秀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、非水電解液と、負極と、前記正極と前記負極との間に挟持された電気絶縁材料からなるセパレータと、が封入されてなる封入体を有する非水電解液二次電池であって、前記負極が負極活物質とバインダーを含む負極活物質層を集電体上に塗布してなり、前記負極活物質がチタン化合物を主成分とし、前記チタン化合物の平均粒径が0.1~20.0 μmであり、

前記バインダーがポリフッ化ビニリデン (PVdF) にカルボキシ基を導入した酸変性PVdFであり、

前記封入体内の負極水分量が400ppm以下であり、

前記酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率が、前記酸変性PVdF中の全モノマー単位の0.1mol%~1.0mol%であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】

電池の充電状態(SOC)を50%以上とし、25℃で14日以上保管したときの電池電圧変動が、0.01V以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】

前記チタン化合物がチタン酸化合物、チタン酸リチウム、および二酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の

非水電解液二次電池。

【請求項 4】

前記チタン酸化合物が、 $H_2Ti_{1.2}O_{2.5}$ であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】

前記チタン酸リチウムが、スピネル型の $Li_4Ti_5O_{12}$ であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】

前記二酸化チタンが、ブロンズ型構造であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液二次電池。

10

【請求項 7】

前記正極が、正極活物質としてスピネル型マンガン酸リチウムを含むことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】

前記正極が、前記正極活物質として層状岩塩型化合物を更に含み、前記正極活物質に対して、前記層状岩塩型化合物が 2 質量 % 以上 5 質量 % 以下含まれることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】

前記層状岩塩型化合物が、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム、およびニッケルコバルトマンガン酸リチウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

負極活物質にチタン化合物を用いた非水電解液二次電池は、高安全性、長寿命性、およびレート特性に優れて安定性のある電池が求められる分野で用いられている。一方で非水電解液二次電池の出力を高めることも市場から求められている。

30

【0003】

例えば、負極活物質の粒径を小さくして比表面積を広げることで、電池の出力を高める方法がある。しかし、活物質の粒径を小さくすると、電極の基材との結着性が弱くなる。その結果、活物質が脱落し、電池が微小短絡を起こすことが問題である。

【0004】

その対策として、特許文献 1 にはカルボキシ基を有する PVdF を負極バインダーとして用いることで、負極基材と負極活物質との結着力を向上させる技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】国際公開第 2012/049967 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 の技術は、チタン化合物を用いた非水電解液二次電池において、電解液由来のガスを発生させることが問題である。そして充放電を繰り返すことでガスが蓄積されると、電池性能を悪化させる原因となる。

【0007】

本発明は、前記の問題を解決するためになされたものである。その目的は、優れたレート特性を発揮しつつ、ガスの発生と負極電極の微小短絡とが抑制される非水電解液二次電

50

池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

正極と、非水電解液と、負極と、電気絶縁材料からなるセパレータと、が封入されてなる封入体を有する非水電解液二次電池において、負極は、少なくとも負極活物質と負極バインダーとを含む負極活物質層を集電体上に塗布することにより形成される。負極活物質はチタン化合物を主成分とし、チタン化合物の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下である。負極バインダーはポリフッ化ビニリデン(PVdF)にカルボキシ基を導入した酸変性PVdFである。そして、封入体内の負極水分量が $400\ \text{ppm}$ 以下である。

【0009】

酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率は、酸変性PVdF中の全モノマー単位の $0.05\ \text{mol}\%$ 以上 $1.0\ \text{mol}\%$ 以下が好ましい。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明の非水電解液二次電池によると、優れたレート特性を発揮しつつ、ガスの発生と負極電極の微小短絡とが抑制される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】は、封入体の電極部分の拡大図である。

20

【図2】は、非水電解液二次電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の一実施形態について説明する。

【0013】

図1は封入体の電極部分の拡大図である。電極部分は、少なくとも負極30と、正極40と、セパレータ50とから成る。負極30は、負極バインダー11および負極活物質12を含む負極活物質層21、ならびに集電体22から成る。正極40は、正極活物質42を含む正極活物質層41および集電体22から成る。

【0014】

負極バインダー11は負極活物質層21と集電体22との結着性を高める材料である。負極バインダー11として、酸変性PVdFを使用する。酸変性PVdFを用いることで、負極バインダー11を多く用いない場合であっても、負極活物質層21と集電体22との結着において十分な接着強度が得られる。

30

【0015】

酸変性PVdFとは、少なくとも酸性基を有するPVdFを指し、酸性基はカルボキシ基である。

【0016】

酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率は、酸変性PVdF中の全モノマー単位の $0.05\ \text{mol}\%$ 以上 $1.5\ \text{mol}\%$ 以下が好適に用いられる。負極活物質層21の剥離がより抑制されるとの観点から $0.05\ \text{mol}\%$ 以上 $1.0\ \text{mol}\%$ 以下が好ましく、ガス発生がより抑制されるとの観点から $0.1\ \text{mol}\%$ 以上 $1.0\ \text{mol}\%$ 以下がより好ましく、 $0.2\ \text{mol}\%$ 以上 $0.5\ \text{mol}\%$ 以下がさらに好ましい。

40

【0017】

特に酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率が $0.05\ \text{mol}\%$ 以上 $1.0\ \text{mol}\%$ 以下である非水電解液二次電池10は、負極30において微小短絡の発生が抑制される。その結果、電池の充電状態(SOC)が50%であって、25で14日間静置したとしても、保管試験前の電池電圧と、保管試験後の電池電圧との差が $0.01\ \text{V}$ 以下となる。

【0018】

50

酸変性 P V d F 中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率は、例えば、 ^1H NMR を用いて測定したカルボキシ基および P V d F の主鎖 ($\text{C H}_2\text{C F}_2$ -) の C H_2 由来のピークの面積比から求められる。

【 0 0 1 9 】

酸変性の P V d F の平均分子量 [単位 : g / mol] は 6.0×10^5 以上 1.0×10^6 以下であれば好適に用いられる。この範囲内であれば、P V d F を容易に取り扱えるため、その結果として負極活物質層 2 1 が生産性良く作製される。

【 0 0 2 0 】

負極バインダー 1 1 の量は、結着力とエネルギー密度とのバランスの観点から、活物質 1 0 0 質量部に対して 1 質量部以上 3 0 質量部以下が好ましく、2 質量部以上 1 5 質量部以下がより好ましい。このような範囲内とすることで、負極 3 0 の導電性が確保され、かつ負極活物質層 2 1 と集電体 2 2 との結着性を十分に得ることができる。

10

【 0 0 2 1 】

負極活物質 1 2 は、リチウムイオン電池において、リチウムイオンの挿入・脱離の反応に用いられる。

【 0 0 2 2 】

負極活物質 1 2 は、チタン化合物を主成分とする。主成分であるためには、全負極活物質に対してチタン化合物が 5 0 質量% 以上含まれていることを要し、8 0 質量% 以上が好ましい。また主成分とは別にチタン化合物以外の化合物が負極活物質 1 2 に含まれていてもよい。

20

【 0 0 2 3 】

チタン化合物として、チタン酸化合物、チタン酸リチウムまたは二酸化チタンが好適に用いられる。

【 0 0 2 4 】

チタン酸化合物は、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ または $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ が好適に用いられ、長期保管時の特性が安定であるとの観点から、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

チタン酸リチウムは、スピネル型またはラムズデライト型構造のものが好適に用いられ、リチウムイオンの挿入・脱離の反応における活物質の膨張収縮が小さいことから、スピネル型が好ましい。安全性および安定性の点から、スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がさらに好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

二酸化チタンは、アナターゼ型、ブロンズ型 ($\text{TiO}_2(\text{B})$) 構造のものが好適に用いられ、リチウムの挿入・脱離が効率よく進むことから $\text{TiO}_2(\text{B})$ がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

これらチタン化合物は、1 種類で使用してもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

【 0 0 2 8 】

またこれらチタン化合物は、導電性向上および安定性向上のため、炭素、金属酸化物、または高分子で被覆されていてもよい。

40

【 0 0 2 9 】

チタン化合物の平均粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20.0 \mu\text{m}$ 以下であることを要する。平均粒径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上とすることで、良好な負極活物質層 2 1 の結着性が得られるとともに、平均粒径を $20.0 \mu\text{m}$ 以下とすることで、良好なレート特性が得られる。

【 0 0 3 0 】

平均粒径とは、一次粒子が凝集した二次粒子の数平均粒子径を指し、一次粒子が凝集した二次粒子が存在しない場合は一次粒子の数平均粒子径を指す。

【 0 0 3 1 】

数平均粒径とは、粒子の個数で粒子径の平均を算出した値である。数平均粒子径の平均

50

値を算出する際は、粒子50個以上を測定することが好ましい。

【0032】

粒子径とは、粒子が球状の場合は直径の測定値を指し、また球状以外の場合は粒子の最大辺を粒子毎に測定した値を指す。

【0033】

粒子径の測定方法は、測定対象のサイズまたは性質によって適宜選択される。具体的にはSEM観察、TEM観察、レーザー顕微鏡観察、または光散乱法を用いた測定が挙げられる。

【0034】

負極活物質層21の厚みは、30 μm 以上200 μm 以下が好ましい。負極活物質層21の厚みを30 μm 以上とすることで、電池として十分な電気容量が得られるとともに、200 μm 以下とすることで、十分な出力が得られる。

10

【0035】

負極活物質層21の密度は、1.0 g/cm^3 以上2.5 g/cm^3 以下が好ましく、1.5 g/cm^3 以上2.5 g/cm^3 以下がより好ましく、1.6 g/cm^3 以上2.3 g/cm^3 以下がさらに好ましく、1.8 g/cm^3 以上2.2 g/cm^3 以下が最も好ましい。

【0036】

負極活物質層21の密度が1.0 g/cm^3 以上の場合、負極活物質12と、集電体22とが密に接触するため、電子伝導性が良好となる。一方で負極活物質層21の密度が2.5 g/cm^3 以下の場合、非水電解液が負極活物質層21に浸透する空間が十分に確保されるため、電子伝導性が良好となる。

20

【0037】

負極活物質層21の厚みまたは密度を調整するため、および負極活物質層21と、集電体22との結着性を強くするために、負極活物質層21を圧延してもよい。圧延方法としては、ロールプレスまたは油圧プレスが好適に用いられる。

【0038】

正極活物質42は、リチウムイオン電池において、リチウムイオンの挿入・脱離の反応に用いられる。

【0039】

正極活物質42として、リチウム遷移金属化合物であれば特に限定されないが、リチウムコバルト化合物、リチウムニッケル化合物、リチウムマンガン化合物、リチウム鉄化合物が好ましく、リチウムマンガン化合物がより好ましい。電池の充放電を繰り返した場合の安定性に優れる点から、スピネル型マンガン酸リチウム42Aがさらに好ましい。

30

【0040】

スピネル型マンガン酸リチウム42Aとは、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.6$ 、Mは2族から13族かつ第3周期または第4周期に属する元素)で表される化合物を指す。

【0041】

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ のMは、マンガン溶出などが起こりにくい点、および長期保管時の安定性向上の効果が大きい点から、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、鉄(Fe)およびクロム(Cr)が好ましく、Al、Mg、ZnまたはCrがより好ましく、Al、Mg、またはZnがさらに好ましい。

40

【0042】

正極活物質42に層状岩塩型化合物42Bを含んでもよい。層状岩塩型化合物42Bが、電池内に発生するガスを吸収することにより、非水電解液二次電池の寿命が延長される。

【0043】

層状岩塩型化合物42Bは、層状岩塩型構造を有する化合物であれば特に限定されない

50

。例えば、 LiMO_2 (Mは遷移金属)で表されるニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム($\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$)もしくはニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、またはリチウムを過剰に含むマンガン酸リチウム(LiMnO_3)、または LiMO_2 と Li_2MnO_3 との固溶体等が好ましく、 LiCoO_2 がより好ましい。

【0044】

これら層状岩塩型化合物42Bは1種類でもよいし、2種類以上用いてもよい。

【0045】

層状岩塩型化合物42Bの量は、正極活物質42の全質量に対して2質量%以上10質量%以下が好ましく、2質量%以上5質量%以下がより好ましい。このような範囲とすることで、電池内に発生したガスを層状岩塩型化合物が吸収しつつ、後記のサイクル特性に優れた非水電解液二次電池10が得られる。

【0046】

集電体22は、導電体であれば特に限定されないが、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)もしくはチタン(Ti)などの金属、またはこれら金属の合金、ステンレス、またはこれら金属もしくは合金に、正極電位および負極電位で反応しない金属もしくは合金を被覆したものが好ましく、安価かつ簡便に入手できる点から、Alがより好ましい。

【0047】

負極30または正極40の作製方法は、例えば、活物質と、バインダーと、溶媒とを含むスラリーを集電体22上に被覆させた状態から、溶媒を乾燥して除去する方法が好適に用いられる。

【0048】

集電体22の両面または片面に、スラリーを被覆させる方法としては、ドクターブレード、ダイコータもしくはコンマコーターによりスラリーを塗布する方法、スプレーにより集電体にスラリーを付着させる方法、またはスラリーに集電体を含浸させる方法が好適に用いられる。

【0049】

スラリーの溶媒は特に限定されないが、負極30および正極40の材料から水を予め除いておくとの観点から、非水溶媒が好ましい。

【0050】

上記非水溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、またはテトラヒドロフラン(THF)などが挙げられる。上記非水溶媒は1種類を用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。

【0051】

負極活物質層21および正極活物質層41には、導電助材が含まれていてもよい。

【0052】

導電助材としては、導電性があれば特に限定されないが、金属または炭素が好ましい。上記金属としては、Cuおよび/またはNiがより好ましい。上記炭素としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、およびファーネスブラックからなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。

【0053】

正極40の導電助材の量は、正極活物質42の100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下が好ましく、2質量部以上10質量部以下がより好ましい。このような範囲内とすることで、正極40の導電性が確保される。

【0054】

10

20

30

40

50

負極 30 の導電助材の量は、負極活物質 12 の 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 30 質量部以下が好ましく、電池の出力とエネルギー密度とのバランスが良いことから、1 質量部以上 10 質量部以下がより好ましい。このような範囲内とすることで、負極 30 の導電性が確保され、かつ負極活物質層 21 と集電体 22 との接着性が十分に得られる。

【0055】

セパレータ 50 は、正極 40 および負極 30 間の電子やホールの伝導を阻止しつつ、電極間のリチウムイオンの伝導を仲介する媒体としての機能を有する。

【0056】

セパレータ 50 の材料は、少なくとも比抵抗 10^3 以上の電気絶縁材料であれば好適に用いられる。

10

【0057】

具体的には、ナイロン、セルロース、ポリスルホン、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドおよびポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む織布、不織布、または微多孔膜が挙げられる。

【0058】

実用性の点から、セルロース、PE、PP および PET を少なくとも 1 つ含む不織布が好ましい。

【0059】

20

図 2 は、非水電解液二次電池の断面図である。非水電解液二次電池 10 は、封入体 70 と、負極端子 71 と、正極端子 72 とから成る。

【0060】

封入体 70 は負極 30、正極 40 およびセパレータ 50 が捲回または積層された電極群と、非水電解液 60 とを封入している。

【0061】

正極 40 および負極 30 の端部には、少なくとも 1 つの端子が接続されている。そして少なくとも 1 つの負極端子 71 および正極端子 72 の一部が、封入体 70 の外部に延出している。そして負極端子 71 および正極端子 72 は外部機器と電氣的に接続される。

【0062】

30

非水電解液二次電池 10 中に水分が含まれる場合がある。その原因として、電池の製造過程で水分が混入する、電池の材料に水分が含まれる、または電池内の水分が十分に除去しきれず残存するなどが挙げられる。

【0063】

特に負極中の水分は、電池特性、および電池の長期使用またはエージングにおけるガス発生量に影響すると考えられる。ガス発生の原因の 1 つは、チタン化合物の活性点における、酸変性 P V d F のカルボキシ基と、水分の分解物との相互作用による電解液の分解と推定される。

【0064】

そのため、非水電解液二次電池 10 は、負極水分量をコントロールする必要がある。負極水分量のコントロールの方法は、例えば低水分雰囲気での乾燥、減圧乾燥、加熱乾燥または減圧加熱乾燥が挙げられる。水分のコントロールが容易である点から、減圧乾燥または減圧加熱乾燥が好ましい。

40

【0065】

これら負極水分量のコントロールは負極 30 を組み立てる前に行ってもよいし、組み立てた後に行ってもよい。

【0066】

負極水分量は 400 ppm 以下であることを要する。ガス発生抑制の観点から、300 ppm 以下が好ましい。

【0067】

50

非水電解液二次電池 10 を組み立てた後に、電池内の水分を分解除去する目的で、養生工程（エージング）が含まれてもよい。

【0068】

エージングの方法としては、非水電解液二次電池 10 の繰り返し充放電の実施、または特定の充電状態（SOC）における非水電解液二次電池 10 の保存が好適に用いられる。

【0069】

負極水分量は、以下の方法により測定することができる。まず電解液注液直前の非水電解液二次電池 10 から負極 30 のサンプルを採取する。その後、カールフィッシャー法を用い、加熱温度 190 以上で、負極の単位重量分の水分量を測定する。

10

【0070】

負極 30 は、非水電解液二次電池 10 の充電時に、リチウムイオンを受け入れる機能と、集電体 22 および負極端子 71 を介して電子を受け取る機能とを有する。ならびに、非水電解液二次電池 10 の放電時に、リチウムイオンを放出する機能と、負極端子 71 を介して電子を供給する機能とを有する。

【0071】

正極 40 は、非水電解液二次電池 10 の放電時に、リチウムイオンを受け入れる機能と、集電体 22 および正極端子 72 を介して電子を受け取る機能とを有する。ならびに、非水電解液二次電池 10 の充電時に、リチウムイオンを放出する機能と、正極端子 72 を介して電子を供給する機能とを有する。

20

【0072】

電極の面積当たりの電気容量 Q における最大電気容量 Q_{max} と最小電気容量 Q_{min} との比率 (Q_{max} / Q_{min}) は、電極反応の均一性を高められる点、および電池がコンパクトにされる点から、1.0 以上 1.3 以下であることが好ましい。

【0073】

Q_{min} と Q_{max} とが実質的に等しい場合がある。この場合、正極の単位面積当たりの電気容量 Q_p および負極の単位面積当たりの電気容量の電気容量比 Q_n について、(Q_n / Q_p) の値は 0.8 以上 1.3 以下が好ましい。

【0074】

(Q_n / Q_p) の値が 0.8 以上である場合は、過充電した場合のショートが発生が抑えられる。一方、(Q_n / Q_p) の値が 1.3 以下の場合、負極活物質 12 における副反応が起きにくくなるため、ガス発生が抑えられる。

30

【0075】

(Q_n / Q_p) の値が 1.0 を超える場合、充放電に伴う電圧変化が正極電位変化で規制される。即ち、正極規制となり、長期使用において正極由来のガス発生の原因となる正極異常活性点が生じにくくなる。その結果、正極活物質 42 の使用量が必要最小限に留められる。

【0076】

(Q_n / Q_p) の値が 1.0 未満である場合、充放電に伴う電圧変化が負極電位変化で規制される。即ち、負極規制となり、長期使用において負極由来のガス発生の原因となる負極異常活性点が生じにくくなる。その結果、負極活物質 12 の使用量が必要最小限に留められる。

40

【0077】

非水電解液 60 は、電解質と非水溶媒とを含み、リチウムイオン電池の電極反応においてリチウムイオンを媒介する。

【0078】

非水電解液 60 の量は、リチウムイオンの伝導が十分に担保されるとの観点から、電池容量 1 Ah あたり、0.1 mL 以上であることが好ましい。

【0079】

電解質としては、非水溶媒に溶解するリチウム塩であれば特に限定されないが、LiC

50

LiO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBOB (Lithium Bis (Oxalato) Borate)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が好ましく、非水溶媒に溶解しやすいことから LiPF_6 がより好ましい。

【0080】

上記非水溶媒としては、電池の作動電位において溶媒の分解が起こりにくいとの観点から、非プロトン性溶媒が好ましく、非プロトン性極性溶媒がより好ましく、環状非プロトン性極性溶媒または鎖状非プロトン性極性溶媒がさらに好ましい。

【0081】

環状非プロトン性極性溶媒としては、環状エステル、環状スルホン、環状エーテル、または環状カーボネートなどが挙げられる。

10

【0082】

鎖状非プロトン性極性溶媒としては、アセトニトリル、鎖状カーボネート、カルボン酸エステルまたは鎖状エーテルなどが挙げられる。

【0083】

環状非プロトン性極性溶媒および鎖状非プロトン性極性溶媒の具体的としては、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、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチラクトン、1、2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジオキソラン、またはプロピオン酸メチルなどが挙げられる。

20

【0084】

これら非水溶媒は1種類を用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。支持塩である電解質の溶解性を向上させるとの観点、およびリチウムイオンの伝導性が高められるとの観点から、2種類以上を用いることが好ましい。

【0085】

非水電解液60の濃度は、リチウムイオン伝導性が良好であるとの観点、および電解質の溶解性が良好であるとの観点から、 0.5 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下が好ましい。

【実施例】

30

【0086】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これら実施例により限定されるものではない。

【0087】

[実施例1]まず、文献(*Electrochemical and Solid-State Letters*、9(12)、A557(2006))に記載されている方法を用いて、スピネル型マンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$)の粉末を得た。

【0088】

次に、コバルト原子とリチウム原子の原子比が1:1.03となるように水酸化コバルトと水酸化リチウム一水和物を秤量し、十分に混合した。その後、混合物を大気雰囲気中で850の温度で所定の時間、焼成および粉碎した。そして、コバルト酸リチウムを得た。

40

【0089】

次にスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを95:5の質量比で混合して正極活物質を得た。その後、正極バインダーとしてPVdF5質量部をNMPに溶かした固形分濃度8質量%の溶液、正極活物質100質量部、および導電助材としてアセチレンブラック5質量部を混合して、正極スラリーを得た。

【0090】

そして、厚さ15 μm のアルミニウム箔に正極スラリーを塗工して、正極シートを得た

50

。その後、正極シートを170 で真空乾燥した。そして、正極シートを4 cm × 6 cmの大きさに打ち抜いた。以上の工程を経て、正極を得た。

【0091】

次に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を、文献(Journal of Electrochemical Society、142、1431(1995))に記載されている方法を用いて作製した。そして、平均粒径を7.0 μm としたチタン酸リチウム粉末(LTO)を得た。

【0092】

次に、負極バインダーとしてカルボキシ基含有量0.3 mol%の酸変性PVdF5質量部をNMPに溶かした固形分濃度5質量%の溶液、LTO粉末100質量部、および導電助材としてアセチレンブラック5質量部を混合して、負極スラリーを得た。

10

【0093】

そして、厚さ15 μm のアルミニウム箔に負極スラリーを塗工して、負極シートを得た。その後、負極シートを170 で真空乾燥した。そして、負極シートを4.3 cm × 6.3 cmの大きさに打ち抜いた。以上の工程を経て、負極を得た。

【0094】

次に、正極13枚および負極14枚を、厚さ25 μm かつ面積30 cm^2 のセルロース不織布を介して積層させた。その後、正極をまとめて正極端子1個に繋げ、負極をまとめて負極端子1個に繋げた。そして、端子と電極とを振動溶着させた。以上の工程を経て、負極端子および正極端子を備える電極群を得た。

20

【0095】

次に、電極群を、端子が部分的に外側に延在するようにして、アルミラミネートシートの袋に入れた。その後、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶媒に、溶質として LiPF_6 を加えて、濃度1 mol/Lとした非水電解液を袋内に加えた。そして、負極水分量が400 ppm以下になるまで、真空乾燥によって袋内の水分が除去された。

【0096】

そして、袋内を減圧しながら袋の開口部を封止した封入体を、室温で12時間静置した。以上の工程を経て、非水電解液二次電池を得た。

30

【0097】

正極の単位面積当たりの電気容量は、いずれも1.6 mAh/cm²以上1.7 mAh/cm²以下の範囲内であった。負極の単位面積当たりの電気容量は、いずれも1.8 mAh/cm²であった。

【0098】

[実施例2] LTOの平均粒径を0.4 μm とした以外は、実施例1と同じにした。

【0099】

[実施例3] LTOの平均粒径を19.0 μm とした以外は、実施例1と同じにした。

【0100】

[実施例4] 酸変性PVdFのカルボキシ基含有量を0.05 mol%とした以外は、実施例1と同じにした。

40

【0101】

[実施例5] 酸変性PVdFのカルボキシ基含有量を0.9 mol%とした以外は、実施例1と同じにした。

【0102】

[実施例6] 酸変性PVdFのカルボキシ基含有量を1.5 mol%とした以外は、実施例1と同じにした。

【0103】

[実施例7] まず、文献(Journal of Electrochemical Society、159、A49-A54(2012))に記載されている方法を用い

50

て、平均粒径を $4.0 \mu\text{m}$ とした TiO_2 (B) 粉末を得た。そして、負極活物質を TiO_2 (B) 粉末とした以外は、実施例 1 と同じにした。

【0104】

[実施例 8] まず、文献 (Journal of Electrochemical Society、158、A546 - A549 (2011)) に記載されている方法を用いて、平均粒径を $5.0 \mu\text{m}$ とした $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 粉末を得た。そして、負極活物質を $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 粉末とした以外は、実施例 1 と同じにした。

【0105】

[実施例 9] 正極活物質をスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを 9 : 8 : 2 の質量比で混合して得たこと以外は、実施例 1 と同じにした。

【0106】

[比較例 1] 負極バインダーとしてカルボキシル基を含まない PVdF を 5 質量部用いたこと以外は、実施例 1 と同じにした。

【0107】

[比較例 2] LTO の平均粒径を $0.05 \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同じにした。

【0108】

[比較例 3] LTO の平均粒径を $25.0 \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同じにした。

【0109】

[比較例 4] 負極水分量が 450 ppm となるように、真空乾燥によって袋内の水分が除去されたこと以外は、実施例 1 と同じにした。

【0110】

< 特性測定 >

以上の実施例 1 から 9、および比較例 1 から 4 の非水電解液二次電池に対して、以下の特性測定を行った。測定に関する結果は、表 1 に示す。

【0111】

(保管試験) まず、充電状態 (SOC) を 50% とした非水電解液二次電池を 100 個準備し、次に外部に延在した端子を絶縁体で保護し、25 で 14 日間静置した。このとき、保管試験前の電池電圧と、保管試験後の電池電圧を測定した。

【0112】

保管試験前の電池電圧と、保管試験後の電池電圧との差を電池電圧変動とし、電池電圧変動が 0.01V 以上のとき、微小短絡発生による不良と判断した。100 個の電池を評価したときの不良発生割合を微小短絡発生率とした。

【0113】

(充電レート試験) 充電レート試験は保管試験の前後に実施した。まず非水電解液二次電池に対して充電条件 1 で充電し、次に放電条件 1、充電条件 2、放電条件 2 の順番に充放電を実施する。上記充放電の電池環境温度は 25 とした。

【0114】

充電条件 1 および 2、ならびに放電条件 1 および 2 における電圧とは、非水電解液二次電池の電圧である。C について、非水電解液二次電池の全容量を 1 時間で充電、または放電するために必要な電流値を 1 C と定義する。例えば 0.02C とはその電流値の 0.02 倍を指す。

充電条件 1 : 電圧が 2.7V に達するまでは 0.2C の定電流で充電し、その後、 2.7V を維持して定電圧で充電し、その後、電流が 0.02C となった時点で充電を終了する。

放電条件 1 : 電圧が 2.0V まで減少するまでは 0.2C の定電流で放電し、 2.0V となった時点で放電を終了する。

充電条件 2 : 電圧が 2.7V に達するまでは 1C の定電流で充電し、その後、 2.7V

10

20

30

40

50

を維持して定電圧で充電し、その後、電流が 0.02C となった時点で充電を終了する。

放電条件 2：電圧が 2.0V まで減少するまでは 2.0C の定電流で放電し、 2.0V となった時点で放電を終了する。

【0115】

放電条件 2 の放電容量を放電条件 1 の放電容量で割った値から、レート特性を算出した。保管試験後のレート特性に対する、保管試験前レート特性の百分率を、レート特性維持率とした。

【0116】

(充放電サイクル試験) 充放電サイクル試験は、保管試験後に実施した。まず充電条件 3 で非水電解液二次電池を充電し、次に放電条件 3 および充電条件 3 で、充電 1 回および放電 1 回を 1 サイクル単位とする充放電を、400 サイクル繰り返し、そして放電条件 3 で電池を放電した。上記充電および上記放電の電池環境温度は 60°C とした。

充電条件 3：電圧が 2.7V に達するまでは 0.5C の定電流で充電し、その後、 2.7V を維持して定電圧で充電し、その後、電流が 0.02C となった時点で充電を終了する。

放電条件 3：電圧が 2.0V まで減少するまでは 1.0C の定電流で放電し、 2.0V となった時点で放電を終了する。

【0117】

充放電サイクル試験完了後の電池の放電容量に対する、充放電サイクル試験の 1 サイクル目の放電容量のパーセント値を容量維持率とした。

【0118】

(ガス発生量測定試験) まず保管試験前の電池を用意し、電池のアルミラミネートシートに、封入体の容積の一部としてガスポケットを設けた。次に電池の保管試験を行い、発生したガスをガスポケットに溜めた。そして、保管試験前後における電池の体積変化をアルキメデス法で測定し、増加した体積をガス発生量とした。

【0119】

(電池の評価基準) 非水電解液二次電池の微小短絡発生率が 2% 以下であって、レート特性維持率が 94% 以上であって、単位容量当たりのガス発生量が 0.3mL/Ah 以下である場合を合格とした。合格の範囲内であって、充放電サイクル試験における容量維持率(サイクル特性)が 91% 以上である場合には特に優れた性能であると評価した(×：不合格、○：合格、△：特に優れた性能であり合格)。

【0120】

10

20

30

【表 1】

水準	構成					特性評価					
	負極活物質		負極P V d F のカルボキシ 基含有量 (mol%)	水分 (p p m)	正極活物質		微小短絡 発生率 (%)	レート特性 維持率 (%)	ガス発生量 (m L/A.h)	サイクル特 性	結果
	チタン化合物	粒径 (μ m)			マンガン酸 リチウム	コバルト酸 リチウム					
実施例 1	LT0	7.0	0.3	400	95	5	0	97	0	95	◎
実施例 2	LT0	0.4	0.3	400	95	5	0	98	0	92	◎
実施例 3	LT0	19.0	0.3	400	95	5	0	95	0	95	◎
実施例 4	LT0	7.0	0.05	330	95	5	2	96	0	90	○
実施例 5	LT0	7.0	0.9	240	95	5	0	98	0	93	◎
実施例 6	LT0	7.0	1.5	290	95	5	0	94	0.3	88	○
実施例 7	TiO ₂ (B)	4.0	0.3	250	95	5	0	98	0	93	◎
実施例 8	H ₂ Ti ₁₂ O ₂₅	5.0	0.3	250	95	5	0	98	0	95	◎
実施例 9	LT0	7.0	0.3	400	98	2	0	97	0	94	◎
比較例 1	LT0	7.0	0	400	95	5	3	95	0	93	×
比較例 2	LT0	0.05	0.3	400	95	5	4	99	0.2	87	×
比較例 3	LT0	25.0	0.3	400	95	5	0	88	0	96	×
比較例 4	LT0	7.0	0.3	450	95	5	0	91	1	89	×

10

20

30

40

【0121】

【表 1 の総評】比較例 1 から 4 の電池は、評価基準に満たなかった。一方で、実施例 1 から 9 の電池は、評価基準に合格する性能であった。実施例 1、2、3、5、7、8 および 9 の電池は、負極 P V d F のカルボキシ基含有量が 0.1 mol % 以上 1.0 mol % 以下であったため、評価基準に合格し、かつ特に優れた性能であった。

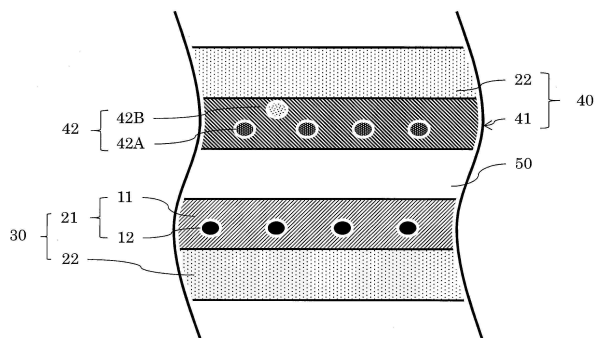
【符号の説明】

50

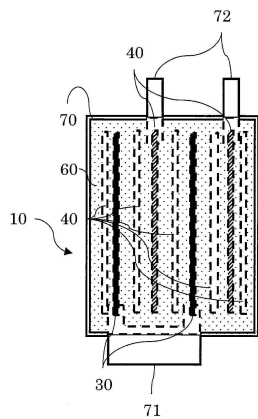
【 0 1 2 2 】

- 1 0 非水電解液二次電池
- 1 1 負極バインダー
- 1 2 負極活物質
- 2 1 負極活物質層
- 2 2 集電体
- 3 0 負極
- 4 0 正極
- 4 1 正極活物質層
- 4 2 正極活物質
- 4 2 A スピネル型マンガン酸リチウム
- 4 2 B 層状岩塩型化合物
- 5 0 セパレータ
- 6 0 非水電解液
- 7 0 封入体
- 7 1 負極端子
- 7 2 正極端子

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
H 0 1 M 4/525 (2010.01)		H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)		H 0 1 M 10/0566
H 0 1 M 10/0525 (2010.01)		H 0 1 M 10/0525

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

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 4 8
H 0 1 M 4 / 4 8 5
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6