

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5115781号
(P5115781)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012.10.26)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 8
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-287770 (P2006-287770)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成18年10月23日 (2006.10.23)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2008-108462 (P2008-108462A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成20年5月8日 (2008.5.8)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成21年2月19日 (2009.2.19)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100115510
			弁理士 手島 勝
		(72) 発明者	森島 龍太
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	池田 博昭
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、フッ素を構成元素とするリチウム塩を含む非水電解質とを備えるリチウム二次電池を製造する方法であって、

正極活物質、バインダ、導電材および水を混合して水混練タイプの正極用合材を調製する工程、

前記水混練タイプの正極用合材を正極集電体の表面に塗布して乾燥することにより正極活物質層を形成する工程、

を包含し、

前記正極活物質層に含まれる水分濃度を、前記乾燥の条件を制御することによりほぼ 1 0 0 0 p p m 以上 3 0 0 0 p p m 以下に調整することを特徴とする、リチウム二次電池製造方法。

【請求項 2】

前記正極活物質層に含まれる水分濃度を、ほぼ 1 5 0 0 p p m 以上 2 5 0 0 p p m 以下に調整する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記電解質は、前記リチウム塩として六フッ化リン酸リチウムを含む、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、リチウム二次電池の製造方法と該方法によって得られるリチウム二次電池に関する。また、フッ素を構成元素とするリチウム塩を含む非水電解質を備えるリチウム二次電池に使用される正極の調製技術に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

軽量で高出力が得られるリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）は、車両搭載用電源、或いはパソコンや携帯端末の電源として今後益々の需要増大が見込まれている。

かかるリチウム二次電池の一形態として、フッ素を構成元素とするリチウム塩を含有する非水電解質を備えるものが挙げられる。例えば、リチウム塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を含む非水電解液が高エネルギー密度および高出力を得るために使用されている。

【 0 0 0 3 】

ところで、所望する電池性能を維持するために非水電解液には水を含ませないのが原則であるが（特許文献 3）、当該非水電解液にあえて少量の水分を添加することによって電池の特定の性状を改良しようという試みが従来報告されている。特許文献 1 および 2 には、電解液に予め水を添加しておくことによって金属リチウムから成る負極の表面にフッ化リチウム被膜を形成し、当該負極にデンドライトが析出することを防止する技術が記載されている。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 7 - 2 8 2 8 4 8 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 3 0 2 6 1 7 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 2 8 3 6 7 1 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記特許文献 1 および 2 に記載される技術は、金属リチウム製負極についての特有の問題を解決することを目的として創出されたものである。従って、広くリチウム二次電池（特にリチウムイオン電池）の出力向上やサイクル特性（容量維持特性）の向上に広く適用し得る技術ではない。特許文献 1 および 2 に記載される発明の目的であるフッ化リチウム被膜は、例えばリチウムイオン電池における負極（銅等）においては過剰に形成（厚膜形成）されるとリチウムイオンの拡散を妨げる要因となり、逆に好ましくない結果となる。

本発明は、上記従来のアプローチとは異なる視点に立ち、非水電解質を備えるリチウム二次電池において非水電解質に溶出され得る水分を所定の濃度範囲に制御することによって、全く水分を含まない非水電解質を使用した場合よりも出力が向上した出力特性に優れたリチウム二次電池を提供すること、ならびにそのような電池を製造する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 】

【 0 0 0 6 】

本発明者は、リチウム二次電池の正極構成材料と非水電解質の構成に着目し、正極から溶出される水分濃度を所定範囲に設定することで、正極からの水分溶出により水分が全く溶出されない場合よりも却って出力が向上し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によってリチウム二次電池を製造する方法が提供される。ここで開示される方法は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、フッ素を構成元素とするリチウム塩を含む非水電解質とを備えるリチウム二次電池を製造する方法であって、正極活物質、バインダ、導電材および水を混合して水混練タイプの正極用合材を調製する工程、上記水混練タイプの正極用合材を正極集電体の表面に塗布して乾燥することに

10

20

30

40

50

より正極活物質層を形成する工程とを包含する。

そして、上記正極活物質層の形成において、正極活物質層に含まれる水分濃度を、前記乾燥の条件を制御することによりほぼ1000ppm以上3000ppm以下(1~3mg/g)に調整することを特徴とする。

なお本明細書において「リチウム二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間のリチウムイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般にリチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等と呼ばれる二次電池は本明細書におけるリチウム二次電池に包含される典型例である。

【0007】

かかる製造方法によって構築されたりチウム二次電池では、正極活物質層を形成している材料(合材)からリチウム塩含有電解質に適量の水分が溶出され得る。そして適量の水分(典型的には150ppm~600ppm程度)の溶出によって、正極活物質層の周囲、特にその表面(非水電解質との界面)において電解質中のフッ素含有リチウム塩と水との反応物が生成され、正極活物質層と非水電解質との界面に形成される電気二重層の電位を当該反応生成物によって低下させることができる。かかる電気二重層の電位低下は内部抵抗の増大を抑制し、延いては電池の出力を向上させる要因であり好ましい。

従って、本発明の製造方法によると、電極および電解質の構成が同じである従来のリチウム二次電池(即ち正極からの制御された水分溶出が行われない点だけが異なる同構成のリチウム二次電池)と比べて、より出力の向上したリチウム二次電池を提供することができる。

【0008】

また、本構成の製造方法では、水分の添加(溶出)領域を正極周囲に制限し得ることから、非水電解質の全体に過度に水分が添加されることを防止することができる。

このため、水とフッ素含有リチウム塩との反応によってフッ化水素が非水電解質中に大量に生成されることを防止することができる。フッ化水素が電解質中に過剰に生成されると、正極活物質層を劣化ないし分解する虞があるため好ましくない。また、フッ化リチウムの析出によって負極表面にリチウムイオンの拡散を阻害し得る厚いフッ化リチウム被膜が形成される虞があるため好ましくない。

【0009】

また、かかるリチウム二次電池製造方法においては、上記水分濃度の調整が正極集電体の表面に水を含む正極活物質層形成材料(典型的には、正極活物質等に水を添加し、混練して成るペースト状正極活物質層形成材料)を塗布した後、該正極集電体表面上の塗布物を乾燥させる条件を制御することにより行われる。乾燥条件(温度、湿度、時間、風量、加熱の態様、等)の制御によって上記所望する濃度の水分を残留させた状態の正極活物質層を好適に形成することができる。

【0010】

また、ここで開示されるリチウム二次電池製造方法の特に好ましい一態様では、上記電解質が上記リチウム塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を含むことを特徴とする。

六フッ化リン酸リチウムが水と反応することにより、特に出力向上に資する反応生成物(具体的にはリチウムのフッ化リン酸塩)が生成される。従って、本態様の製造方法によると、六フッ化リン酸リチウムを電解質として含む非水電解質(典型的には非水電解液)を備え、出力特性に優れるリチウム二次電池を提供することができる。また、本態様の製造方法によると、サイクル特性にも優れるリチウム二次電池を製造することができる。

【0011】

以上のここに開示される発明のリチウム二次電池製造方法によると、正極活物質層を有する正極、負極活物質層を有する負極およびフッ素を構成元素とするリチウム塩を含む非水電解質を備えたりチウム二次電池(典型的にはリチウムイオン電池)が提供される。

例えば本発明によって提供される特に好ましい態様のリチウム二次電池として、上記電解質に上記リチウム塩として六フッ化リン酸リチウムが含まれており、該電解質のうち正

10

20

30

40

50

極活物質層に接する部分（即ち正極活物質層との界面を包含する部分）に、水と六フッ化リン酸リチウムとの反応生成物であるリチウムのフッ化リン酸塩が偏在していることを特徴とするリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）が挙げられる。

かかる構成のリチウム二次電池（リチウムイオン電池）では、上記六フッ化リン酸リチウムと正極から溶出した水との反応によって、出力向上に資する反応生成物（リチウムのフッ化リン酸塩）が正極周囲（特に正極活物質層の表面）に偏在的に生成され、効率よく電気二重層の電位を低下させ得る。また、過剰なフッ化水素の生成を防止する。このため、本態様のリチウム二次電池では出力向上と、優れたサイクル特性を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0012】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば、正極の構成や正極活物質層の形成方法、非水電解質の組成）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、負極の構成および負極活物質層の形成方法、セパレータの構成、活物質層を形成するための電極材料（ペースト等の合材）の調製、車両への搭載方法）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

本発明に係るリチウム二次電池は、上記のとおり、サイクル特性に優れ、高出力を実現することができる。かかる特性により、本発明に係るリチウム二次電池は、特に自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用電源として好適に使用し得る。従って、本発明は、図6に模式的に示すように、かかるリチウム二次電池10（典型的には当該リチウム二次電池10を複数直列に接続して形成される組電池）を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）1を提供する。

20

【0013】

上述したように本発明のリチウム二次電池製造方法は、リチウム二次電池を製造するのに適当な組成の正極活物質層および負極活物質層をそれぞれ有する正極および負極をフッ素含有リチウム塩を含む非水電解質と共に使用し、その正極活物質層に含まれる水分濃度をほぼ1000ppm以上3000ppm以下に調整したうえで、所望する形状・容量のリチウム二次電池を構築することにより特徴付けられる方法であり、当該水分濃度の調整以外の製造プロセスについては、従来のこの種の二次電池製造方法と同様でよく、特に制限はない。

30

本発明は、種々の構成のリチウム二次電池の製造に適用可能であるが、一般にリチウムイオン電池と呼ばれる構成の二次電池の構築に特に好適な方法である。リチウムイオン電池は高エネルギー密度で高出力を実現できる二次電池であるため、例えば車両搭載用電池（電池モジュール）として利用することができる。

以下、本発明の好適な一実施形態としてリチウムイオン電池の製造方法に係る好適な実施形態を説明する。

【0014】

40

本発明の製造方法によって製造され得るリチウムイオン電池は、典型的には、適当な材質の正極集電体の表面に正極活物質層が形成されて成る正極と、適当な材質の負極集電体の表面に負極活物質層が形成されて成る負極と、該正負極間に配置される非水電解質と、典型的には正負極を離隔するセパレータ（電解質が固体である場合には不要であり得る。）とを備える。電池の外容器の構造（例えば金属製の筐体やラミネートフィルム構造物）やサイズ、或いは正負極集電体を主構成要素とする電極体の構造（例えば捲回構造や積層構造）等について特に制限はない。

【0015】

一例を示すと、図1～図3に模式的に示すようないわゆる捲回型の電極を備えるリチウム二次電池10が挙げられる。

50

図示されるように、本実施形態に係る二次電池 10 は、金属製（樹脂製又はラミネートフィルム製も好適である。）の筐体（外容器）12 を備えており、この筐体 12 の中には、長尺シート状の正極 30、セパレータ 50A、負極 40 およびセパレータ 50B をこの順に積層し次いで捲回する（本実施形態では扁平形状に捲回する）ことにより構成された捲回電極体 20 が収容される。正極 30 は長尺状の正極集電体 32 とその表面に形成された正極活物質層 35 とから構成されている。また、負極 40 は長尺状の負極集電体 42 とその表面に形成された負極活物質層 45 とから構成されている。

【0016】

正極集電体 32 はアルミニウム、ニッケル、チタン等の金属から成るシート材（典型的にはアルミ箔等の金属箔）を使用し得る。他方、負極集電体 42 としては銅等の金属から成るシート材（典型的には銅箔等の金属箔）を使用し得る。

10

また、正負極と重ね合わせて使用されるセパレータ 50A、50B としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂から成る多孔質フィルムが好適に使用し得る。

正極活物質層 35 および負極活物質層 45 は、それぞれ、正極活物質および負極活物質を主成分とし、それにバインダ（結着材）、導電材のような種々の副成分が配合された合材によって構成されている。本発明の製造方法では、かかる合材の水分を所望する範囲に調整するが、このことは後述する。

【0017】

正極活物質としては、一般的なりチウムイオン電池に用いられる層状構造の酸化物系正極活物質、スピネル構造の酸化物系正極活物質等を好ましく用いることができる。例えば、リチウムコバルト系複合酸化物（典型的には LiCoO_2 ）、リチウムニッケル系複合酸化物（典型的には LiNiO_2 ）、リチウムマンガン系複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）等を主成分とする正極活物質を用いることができる。

20

【0018】

リチウムコバルト系複合酸化物の使用が本発明の実施に好適である。従来、 LiCoO_2 等を使用する場合の正極活物質の水分濃度（含量）は数十 ppm が好ましいとされていたが、ここで開示される製造方法では、かかる水分濃度をほぼ 1000 ppm 以上 3000 ppm 以下となるように調整する。

又、リチウムニッケル系複合酸化物の使用が本発明の実施に好適である。従来、 LiNiO_2 等を使用する場合、水を含む正極活物質層形成材料（典型的には正極活物質等に水を添加し混練して成るペースト状正極活物質層形成材料、即ち水混練タイプのペースト状正極用合材）を用いて形成された正極活物質の水分濃度（含量）は 4000 ~ 6000 ppm 程度であったが、ここで開示される製造方法では、かかる水分濃度をほぼ 1000 ppm 以上 3000 ppm 以下となるように調整する。

30

【0019】

他方、負極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出し得る材料（例えばスズ等を含む合金系負極材料）であれば使用可能であるが、少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む炭素材料を好適に使用することができる。いわゆる黒鉛質のもの（グラファイト）、難黒鉛化炭素質のもの（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質のもの（ソフトカーボン）、これらを組み合わせた構造を有するもののいずれの炭素材料も好適に使用し得る。例えば、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）等を用いることができる。

40

【0020】

正極活物質層 35 および負極活物質層 45 を形成するために上述したような活物質とともに使用されるバインダとしては、従来この種の二次電池の構築に使用されているものであればよく特に限定されない。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）、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVDF-HFP）、スチレンブタジエンブロック共重合体（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を好適に用いることができる。

50

また、導電材としては、種々のカーボンブラック（アセチレンブラック、ファーンズブラック、ケッチェンブラック、等）、グラファイト粉末のような炭素粉末、或いはニッケル粉末等の金属粉末等を用いることができる。これらは例示にすぎず、本発明の実施を限定するものではない。

【0021】

典型的には、上述したような好適な負極活物質を適当なバインダおよび必要に応じて導電材ならびに水（好ましくはイオン交換水）と混合して調製した負極活物質層形成材料（ここでは水混練タイプのペースト状負極用合材）を負極集電体42の両サイドの表面に塗布する。かかる塗布物には水分が含まれているため、次に活物質が変性しない適当な温度域（典型的には70～150）で塗布物を乾燥させる。これにより、負極集電体42の両サイドの表面の所望する部位に負極活物質層45を形成することができる（図2）。また、必要に応じて適当なプレス処理（例えばロールプレス処理）を施すことによって、負極活物質層45の厚みや密度を適宜調整することができる。特に限定するものではないが、負極活物質100質量部に対するバインダの使用量は例えば0.5～10質量部の範囲とすることができる。なお、負極集電体42に活物質層45を形成する技法自体は当該分野で公知のため、これ以上の詳細な説明は省略する。

10

【0022】

他方、負極用と同様、上述したような好適な正極活物質を適当な導電材（負極側と同様のものを使用することができる。）およびバインダならびに水（好ましくはイオン交換水）と混合して調製した正極活物質層形成材料（ここでは水混練タイプのペースト状正極用合材）を正極集電体32の両サイドの表面に塗布する。

20

かかる塗布物には水分が含まれているため、負極と同様、次に適当な乾燥処理を行うが、本発明の実施にあたっては、好ましくは、かかる乾燥条件を適当に制御することによって、塗布物即ち正極集電体32の表面に形成された正極活物質層35の水分濃度を所望する範囲内とする。好ましくは、1000～3000ppm（即ち活物質層の質量1gあたりに含まれる水分が1～3mg存在する）、特に好ましくは1500～2500ppm（1.5～2.5mg/g）となるように乾燥処理を行う。

【0023】

例えば、適当なチャンバー（密閉容器）内に正極集電体を収容し、活物質が変性しない程度の温度域（典型的には70～150）で且つ湿気を帯びた高湿潤高温雰囲気（例えば窒素ガスあるいは空気）中あるいは当該高湿潤温風を塗布物の表面に連続的に吹き付けることにより乾燥処理を行う。このような処理によって（例えば乾燥処理雰囲気の湿度をコントロールすることによって）、所望する水分濃度で安定した正極活物質層を形成することができる。また、必要に応じて適当なプレス処理を施すことによって、正極活物質層35の厚みや密度を適宜調整することができる。特に限定するものではないが、正極活物質100質量部に対する導電材の使用量は例えば1～20質量部（好ましくは5～15質量部）の範囲とすることができる。また、正極活物質100質量部に対するバインダの使用量は、例えば0.5～10質量部の範囲とすることができる。なお、上記乾燥処理以外の正極集電体32に活物質層35を形成する技法自体は当該分野で公知のためこれ以上の詳細な説明は省略する。

30

40

【0024】

而して、正負極30, 40を2枚のセパレータ50A, 50Bとともに重ね合わせる際には、両活物質層35, 45が重ね合わさると同時に正極活物質層未形成部分と負極活物質層未形成部分とが長手方向に沿う一方の端部と他方の端部に別々に配置されるように正負極集電体32, 42をややずらして重ね合わせる（図2参照）。この状態で計4枚のシート32, 42, 50A, 50Bを捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状の捲回電極体20が得られる。

【0025】

次いで、得られた捲回電極体20を上記筐体12に収容するとともに、正極活物質層未形成部分および負極活物質層未形成部分を、それぞれ、一部が筐体12の外部に配置され

50

る外部接続用正極端子 1 4 および外部接続用負極端子 1 6 と電氣的に接続する。

そして、フッ素を構成元素とするリチウム塩を含む非水電解質（典型的には液状電解質或いは固体（若しくはゲル状）電解質）を筐体 1 2 内に配置し、筐体 1 2 の開口部を当該筐体とそれに対応する蓋部材 1 3 との溶接等により封止し、本実施形態に係るリチウム二次電池 1 0 の構築（組み立て）が完成する。なお、筐体 1 2 の封止プロセスや電解質配置（注液）プロセスは、従来のリチウムイオン電池の製造で行われている手法と同様でよく、本発明を特徴付けるものではない。

【 0 0 2 6 】

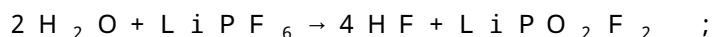
本発明の実施に特に好適な非水電解質として、非水系溶媒とフッ素含有リチウム塩（支持塩）とを含む非水電解液が挙げられる。

非水系溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性の溶媒を用いることができる。プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（EMC）、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ - ブチロラクトン等の、一般にリチウム二次電池の非水電解液に使用し得るものとして知られている非水系溶媒から選択される一種または二種以上を用いることができる。

【 0 0 2 7 】

かかる電解液に含有させる支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等から選択される一種または二種以上のフッ素含有リチウム塩を用いることができる。

上述の通り、特に LiPF_6 の使用が好ましい。作用機序を特に限定するものではないが、水と六フッ化リン酸リチウムとの反応によって、次式：



によって示されるような反応が正極活物質層周囲、特にその表面（非水電解質との界面）において生じ、リチウムのフッ化リン酸塩（典型的には LiPO_2F_2 ）が生成される。かかる生成物は正極活物質層の表面（電解質との界面）に形成される電気二重層の電位を低下させ得る。このため、内部抵抗の増大を抑制し、電池の出力を向上あるいは維持させることができる。

【 0 0 2 8 】

また、本実施形態に係る電池では、正極活物質層の表面に形成される電気二重層の電位低下に有効な部位において上記リチウムのフッ化リン酸塩（ LiPO_2F_2 等）が偏在する一方で、あまり有効とはいえない部位（例えば正極から離れた電解質の正負極の中間付近）においては上記リチウムのフッ化リン酸塩（ LiPO_2F_2 ）の生成が抑えられるように、水分を正極から溶出させている。

かかる部位制限的な水分溶出によって、ごく少ない水分溶出によって、換言すれば過剰な水分溶出を行うことなく所望する効果を上げることができる。このことは同時に、上記化学反応式におけるフッ化水素（HF）の総生成量を抑え得ることを意味する。このため、非水電解質におけるフッ化水素の過剰生成による不具合、例えば、HF の化学的浸食作用による正負極材料の劣化や分解に伴う反応抵抗増大あるいは負極におけるフッ化リチウム厚膜形成に起因する出力低下を抑止することができる。また、発生ガス量を抑制し得るため、コンディショニングによる電池間の特性ばらつきを小さくすることができる。

【 0 0 2 9 】

以下、本発明に関する試験例につき説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【 0 0 3 0 】

以下のような手順で、実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 2 の計 5 種類の直径 18 mm、高さ 65 mm（即ち 18650 型）の一般的な円筒型リチウムイオン電池 100（図 5 参照）を作製した。なお、以下の電池構築工程において、後述する正負極乾燥工程以降は全てドライブース（少なくとも温度および湿度を制御可能な空間）で実施することにより、正負極（正負極活物質層）の水分量は電池構築後も当該乾燥処理後の状態を維持させた。

即ち、正極用材料として、コバルト酸リチウムと黒鉛とポリテトラフルオロエチレンとカルボキシメチルセルロースの質量比が 93 : 5 : 1 : 1 であり且つ固形分濃度が 45 質量%となるように、これら材料と水とを混合して水混練タイプの正極活物質層形成用ペースト（合材）を調製した。かかる合材を、正極集電体としての厚み約 15 μm の長尺状アルミニウム箔の両面に塗布して乾燥させ、アルミニウム箔集電体両面に厚み 120 μm の正極活物質層を形成した。次いで全体の厚みが 85 μm となるようにプレスした。このようにして実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 2 用の計 5 種のシート状正極を作製した。このときドライブース内での湿度条件を制御することによって、各正極の乾燥状態を調整した。各正極（活物質層）の水分濃度（ppm）を表 1 の該当欄に示す。なお、表示の水分濃度は一般的なカールフィッシャー法（KF 法；120 加熱）により測定した値である。

【0031】

一方、負極用材料として、天然黒鉛とスチレンブタジエンラバーとカルボキシメチルセルロースの質量比が 98 . 5 : 0 . 5 : 1 であり且つ固形分濃度が 45 質量%となるように、これら材料と水とを混合して水混練タイプの負極活物質層形成用ペースト（合材）を調製した。かかる合材を、負極集電体としての厚み約 15 μm の長尺状銅箔の両面に塗布して乾燥させ、銅箔集電体両面に厚み 120 μm の負極活物質層を形成した。次いで全体の厚みが 85 μm となるようにプレスした。このようにして実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 2 用の計 5 種のシート状負極を作製した。このとき上記正極の作製時と同様、ドライブース内での湿度条件を制御することによって、各負極の乾燥状態を調整した。各負極（活物質層）の水分濃度（ppm）を表 1 の該当欄に示す。なお、表示の水分濃度は一般的なカールフィッシャー法（KF 法；120 加熱）により測定した値である。

【0032】

【表 1】

表 1

サンプル	正極水分量(ppm)	負極水分量(ppm)
比較例 1	810	85
実施例 1	1020	83
実施例 2	1970	90
実施例 3	2980	88
比較例 2	3450	84

【0033】

非水系電解質としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との 3 : 7（体積比）混合溶媒に 1 mol/L の LiPF₆ を溶解した非水電解質（電解液）を調製した。

そして作製した正極シート及び負極シートを 2 枚のセパレータ（ここでは多孔質ポリエチレンシートを用いた。）とともに積層し、この積層シートを捲回して円筒状の捲回電極体を作製した。この電極体を非水電解質とともに容器に収容して、容器開口部を封止後、適当なコンディショニングを行うことによって、負極の水分含量が相互に異なる実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 2 の計 5 種の 18650 型円筒形状リチウムイオン電池 100（図 5 参照）を作製した。

そして、非水電解液の容器への注液から 6 時間後、電解液に存在する水分濃度（KF 法）および水と六フッ化リン酸リチウムとの反応により生じたフッ化水素（上記の反応式参

照)の濃度(滴定法)を測定し、それら測定結果から溶出水分量を算出した。なお、上記反応式より明らかなように、水と六フッ化リン酸リチウムとの反応により生じ得る LiPO_2F_2 は、水分子2に対して1分子が生成することになり、HF量の4分の1(モル比)が生成する計算である。結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

表2

サンプル	水分量(KF法 ppm)	HF量(滴定法 ppm)	溶出水分量(ppm) (KF法+滴定法)
比較例1	115	55	140
実施例1	135	95	178
実施例2	310	190	396
実施例3	440	255	555
比較例2	540	330	689

10

【0035】

表1、2および図4から明らかなように、本試験例において電池構築時に正極に残留させておいた水分量と、正極から非水電解液に溶出した水分量または当該溶出水分の反応により生成したフッ化水素量とは、ほぼ正比例の関係にある。すなわち、正極の残留水分が増大するに従って非水電解液に溶出する水分量も増大する。

20

【0036】

次に、各実施例および比較例の電池についてサイクル特性を調べた。即ち、各電池を60雰囲気中にて500mAの定電流充電を4.2Vまで行った。次いで4.2Vで電流値が0.1Aに収束するまで定電圧充電を行った。その後、1000mAの定電流放電を3.0Vまで行った。この充放電サイクルを5000サイクル繰り返し、充放電サイクル前の初期放電容量と1000サイクル後および5000サイクル後の放電容量とをともに、各電池における容量維持率(%)を計算した。結果を表3に示す。

30

【0037】

【表3】

表3

サンプル	1000サイクル後 容量維持率(%)	5000サイクル後 容量維持率(%)
比較例1	90	42
実施例1	92	74
実施例2	93	73
実施例3	92	72
比較例2	86	40

40

【0038】

次に、各実施例および比較例の電池についての出力特性を評価する指標として、各電池の25および-30におけるIV抵抗値を測定した。

即ち、各電池を25の温度条件下、3.0V迄の定電流放電後、定電流定電圧で充電を行ってSOCを60%に調整した。その後、25にて5C、10C、25Cおよび50Cの条件で10秒間の放電と充電を交互に行い、放電開始から10秒後の電圧値をプロ

50

ットし、各電池の I - V 特性グラフを作成した。そして、I - V 特性グラフの傾きから 25 における I V 抵抗値 (mΩ) を算出した。

さらに、同様の条件で上記 SOC を 60 % に調整した後、雰囲気温度を - 30 に設定して各電池を 3 時間放置した。その後、- 30 にて 1 C、2 C、5 C および 10 C の条件で 10 秒間の放電と充電を交互に行い、放電開始から 10 秒後の電圧値をプロットし、各電池の I - V 特性グラフを作成した。そして、I - V 特性グラフの傾きから - 30 における I V 抵抗値 (mΩ) を算出した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 4】

表 4

サンプル	25℃の I V 抵抗 (mΩ)	- 30℃の I V 抵抗 (mΩ)
比較例 1	55	585
実施例 1	50	450
実施例 2	45	435
実施例 3	47	440
比較例 2	62	650

【 0 0 4 0 】

表 3 および表 4 に示す結果から明らかなように、各実施例の電池はいずれも比較例 1 および 2 の電池よりも容量維持率 (特に 5000 サイクル後) に優れ、且つ、常温 (25) および低温条件 (- 30) の何れについても優れた出力特性を示した。

このことは、電池構築時において正極 (正極活物質層) に適切な濃度範囲の水分 (1000 ~ 3000 ppm 程度) を含ませておくことにより、水分が少なすぎる電池および水分が多すぎる電池よりもサイクル特性に優れ、および出力特性の向上したリチウム二次電池を提供できることを示している。例えば、正極に含まれる水分が 1000 ppm を下回る (比較例 1) 場合、上記電気二重層の電位を下げる効果が小さい等の理由によって、出力の向上 (特に低温下の出力向上) が十分ではない。他方、正極に含まれる水分が 3000 ppm を上回る (比較例 2) 場合、フッ化水素の生成量が増大してしまい、電解液や正負極に悪影響が現れることによって容量維持率および出力 (特に低温出力) が共に低下してしまうことが確認された。

【 0 0 4 1 】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態および実施例は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば、上記実施形態では特にリチウムイオン電池について詳細に説明したが、本発明は他の形態のリチウム二次電池に関しても好適に実施可能である。また、上述した捲回型の電池に限られず、種々の形状のリチウム二次電池の製造に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】一実施形態に係るリチウム二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図 2】一実施形態に係る捲回電極体を構成する正負極およびセパレータを示す一部破断の平面図である。

【図 3】図 1 における III - III 線断面図である。

【図 4】実施例として作製した幾つかのリチウムイオン電池についての正極残留水分量と非水電解液に溶出する水分量または HF 生成量との関係を示すグラフであり、横軸は正極水分量 (ppm)、縦軸は電解液中の水分量および HF 量 (ppm) である。

【図 5】実施例として作製した 18650 型リチウムイオン電池の形状を模式的に示す斜

視図である。

【図6】本発明のリチウム二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

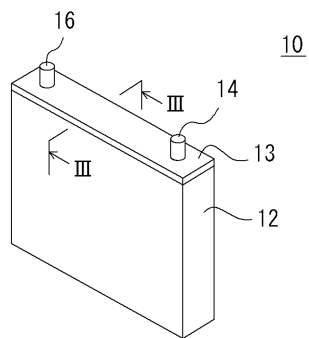
【符号の説明】

【0043】

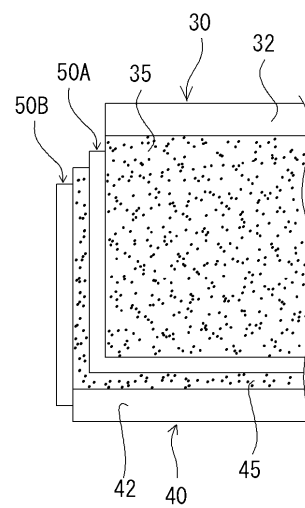
- 1 車両（自動車）
- 10, 100 リチウム二次電池
- 12 筐体
- 20 捲回電極体
- 30 正極
- 32 正極集電体
- 35 正極活物質層
- 40 負極
- 42 負極集電体
- 45 負極活物質層
- 50A, 50B セパレータ

10

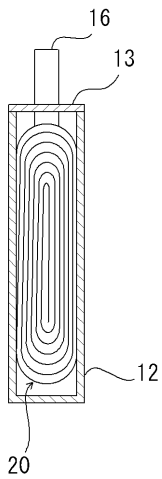
【図1】



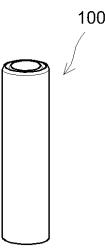
【図2】



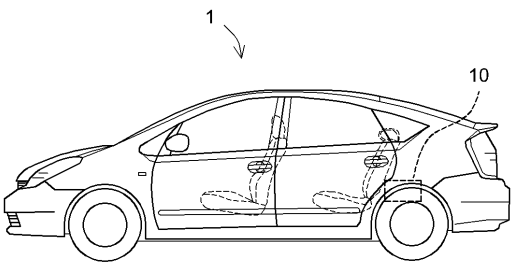
【図 3】



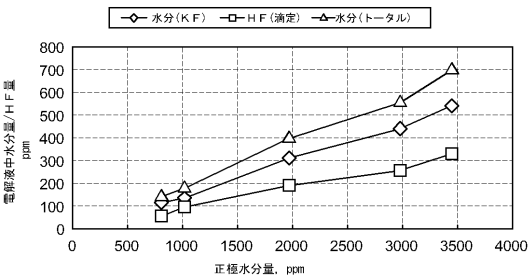
【図 5】



【図 6】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 林 聖
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 横山 康一
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 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平10-040921(JP,A)
特開2001-223030(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-----------------|
| H01M | 4/00 - 4/62 |
| H01M | 10/05 - 10/0587 |