

(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2017-10767

(P2017-10767A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)	H 0 1 M 10/0566	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-124944 (P2015-124944)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年6月22日 (2015. 6. 22)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72) 発明者	竹林 義友
			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

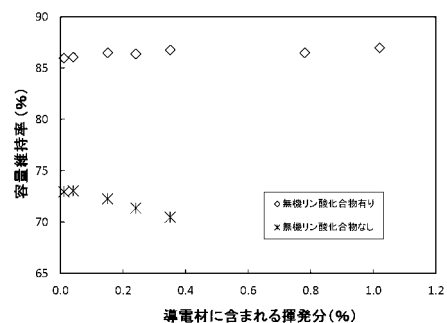
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】優れた入出力特性と高い耐久性とを兼ね備える非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明によって、正極と負極と非水電解液とを備える非水電解液二次電池が提供される。上記正極は、正極集電体と当該正極集電体上に形成された正極活物質層とを有する。上記正極活物質層は、正極活物質と、イオン伝導性を有する無機リン酸化合物と、導電材と、を含む。上記導電材は、J I S K 6 2 2 1 (1 9 8 2 年) に準じて測定される揮発分が少なくとも0. 1 5 質量%である。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極と非水電解液とを備える非水電解液二次電池であって、
前記正極は、正極集電体と当該正極集電体上に形成された正極活物質層とを有し、
前記正極活物質層は、正極活物質と、イオン伝導性を有する無機リン酸化合物と、導電材と、を含み、

前記導電材は、J I S K 6 2 2 1 (1 9 8 2 年) に準じて測定される揮発分が少なくとも 0 . 1 5 質量 % である、非水電解液二次電池。

【請求項 2】

前記揮発分が 1 . 0 2 質量 % 以下である、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

10

【請求項 3】

前記揮発分が前記正極活物質層の全固形分に占める質量割合を C_v (質量 %) とし、前記無機リン酸化合物が前記正極活物質層の全固形分に占める質量割合を C_p (質量 %) としたときに、 C_v に対する C_p の比 (C_p / C_v) が 3 6 以上 3 5 7 以下である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】

前記正極活物質を 1 0 0 質量部としたときに、前記無機リン酸化合物の含有割合が、1 質量部以上 1 0 質量部以下である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池では、性能向上の一環として更なる高エネルギー密度化が検討されている。かかる高エネルギー密度化は、例えば正極の作動電位を従来に比べて高くすることで実現し得る。しかしながら、正極の作動電位を一般的な非水電解液二次電池よりも高く、例えば金属リチウム基準で 4 . 3 V 以上に設定した場合、電池の耐久性が大きく低下することがある。このため、本発明者は鋭意検討を重ね、正極に無機リン酸化合物（リン酸塩および／またはピロリン酸塩）を含む非水電解質二次電池を創出した（特許文献 1 参照）。上記構成によれば、正極活物質からの遷移金属元素の溶出を防止して、電池の耐久性を向上することができる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2 0 1 4 - 1 0 3 0 9 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 4 - 1 9 4 9 0 1 号公報

【特許文献 3】国際公開 2 0 0 9 / 1 1 7 8 6 9 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者は、上記の技術について更なる評価検討を重ねた。その結果、上記の技術を、ハイレート充放電を繰り返す態様で使用する電池に適用する場合、更なる改善の余地があった。すなわち、一般に無機リン酸化合物は電子伝導性が極めて低い。このため、正極に無機リン酸化合物を含有すると、耐久性向上の背反として抵抗が増大することがある。その結果、入出力特性が低下することがあり得る。

【0005】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた入出力特性と高い耐久性とを兼ね備える非水電解液二次電池を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によって、正極と負極と非水電解液とを備える非水電解液二次電池が提供される。上記正極は、正極集電体と当該正極集電体上に形成された正極活物質層とを有する。上記正極活物質層は、正極活物質と、イオン伝導性を有する無機リン酸化合物と、導電材と、を含む。上記導電材は、揮発分が少なくとも0.15質量%である。

【0007】

上述の通り、無機リン酸化合物は相対的に電子伝導性が低い。また一般に、導電材に含まれる揮発分は電気化学的な副反応を生じ易い。このため、ガス発生や電池の容量劣化が増大する

がある。しかしながら、本発明者の検討によれば、正極に無機リン酸化合物と揮発分の高い導電材とを共存させることで、上記問題を払拭して、ポジティブな効果を得ることができる。すなわち、正極の電子伝導性を高め、かつ容量劣化を抑制することができる。したがって、上記構成によれば、高入出力特性と高耐久性とを兼ね備えた電池を実現することができる。

【0008】

なお、本明細書における「揮発分」とは、JIS K6221(1982年)に準じて測定した値をいう。具体的には、まず、測定用試料(導電材)を105~110℃で2時間加熱して乾燥させる。次に、乾燥させた測定用試料を、3torrの真空下において、950℃で10分間加熱焼成する。そして、加熱焼成前後の質量(減量分)から、次の式：揮発分(%) = [(加熱焼成前の質量) - (加熱焼成後の質量)] / (加熱焼成前の質量) × 100；で算出した値を揮発分という。該揮発分は、例えば、ヒドロキシル基やカルボキシル基などである。

【0009】

ここに開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、上記導電材の揮発分が1.02質量%以下である。揮発分を低く抑えることで、耐久性を維持向上することができる。これによって、本発明の効果をさらに高いレベルで発揮することができる。

【0010】

ここに開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、上記揮発分が上記正極活物質層の全固形分に占める質量割合をC_v(質量%)とし、上記無機リン酸化合物が上記正極活物質層の全固形分に占める質量割合をC_p(質量%)としたときに、C_vに対するC_pの比(C_p/C_v)が36以上357以下である。導電材の揮発分に対する無機リン酸塩の割合を上記範囲とすることで、抵抗の抑制と、耐久性の維持向上とを、更に高いレベルで兼ね備えることができる。したがって、本発明の効果を、より高いレベルで発揮することができる。

【0011】

ここに開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、上記正極活物質を100質量部としたときに、上記無機リン酸化合物の含有割合が、1質量部以上10質量部以下である。無機リン酸化合物の含有割合を必要最小限に抑えることで、正極の抵抗を、より低減することができる。したがって、高い耐久性を維持しつつ、一層優れた入出力特性を実現することができる。

【0012】

上述の通り、ここに開示される非水電解液二次電池(例えばリチウムイオン二次電池)は、優れた入出力特性と高い耐久性とを兼ね備えるものである。したがって、かかる特徴を活かして、車両に搭載されるモーター駆動のための動力源(駆動用電源)等として好適に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】一実施形態に係る非水電解液二次電池を模式的に示す縦断面図である。

【図2】導電材に含まれる揮発分と初期抵抗との関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 3】導電材に含まれる揮発分と容量維持率との関係を示すグラフである。

【図 4】 C_p/C_v と電池特性（初期抵抗および容量維持率）との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の好適な一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）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、負極や非水電解液の構成、電池の構築に係る一般的技術等）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。

10

【0015】

ここに開示される非水電解液二次電池は、正極と負極と非水電解液とを備えている。

以下、各構成要素について順に説明する。

【0016】

《正極》

正極は、正極集電体と当該正極集電体上に形成された正極活物質層とを有している。正極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば、アルミニウム、ニッケル等）からなる導電性部材が好適である。正極活物質層は、（a）正極活物質と、（b）イオン伝導性を有する無機リン酸化合物と、（c）揮発分が少なくとも 0.15 質量%の導電材（以下、「高揮発性導電材」ともいう。）と、を含んでいる。

20

【0017】

正極活物質層に（b）無機リン酸化合物を含むことで、以下の（1）～（3）：

（1）初期充放電により、正極活物質の表面に無機リン酸化合物由来の成分を含んだ保護被膜（例えば LiF を含む被膜）が形成される；

（2）非水電解液の酸化分解が抑制される；

（3）非水電解液（例えば支持塩）の酸化分解によって生じる酸（例えばフッ酸）が無機リン酸化合物に捕捉されて、非水電解液の酸性度が緩和される；

のうち少なくとも 1 つの効果を奏する。その結果、正極活物質からの構成金属元素（特に遷移金属元素）の溶出が減り、正極活物質の劣化が抑制される。

【0018】

30

また、正極活物質層に（c）高揮発性導電材を含むことで、（b）無機リン酸化合物の添加に伴う問題を補完して、正極の導電性をより良く高めることができる。この理由として、本発明者は、導電材の分散性が高まることや、正極活物質の表面に導電材がより強く吸着されるようになること、を考えている。

つまり、正極活物質層は、典型的には次の手順で形成する。まず、正極活物質層の構成材料と溶媒とを混合し、スラリー状に調製する。次に、調製したスラリーを正極集電体上に付与する。これを乾燥させて溶媒成分を除去し、正極活物質層を形成する。

ここで、導電材に含まれる揮発分は、主に導電材表面に存在する官能基成分である。官能基成分は、例えばヒドロキシル基やカルボキシル基等の親水性官能基（もしくは極性基）である。したがって、高揮発性導電材は、溶媒やバインダ、正極活物質との馴染みが良いと考えられる。そのため、正極活物質層中の導電材の分散状態を良好にしたり、導電材と正極活物質との密着性を高めたりする効果があると考えられる。

40

【0019】

さらに、上述の通り、（c）高揮発性導電材を単独で用いる場合には、揮発分の電気化学的な副反応が問題となる。しかしながら、（b）無機リン酸化合物と（c）高揮発性導電材とを併用することで、この問題を補完することができる。そして、両者の優れた点のみをより良く享受することができる。したがって、抵抗が低く、かつ耐久性にも優れた電池を実現することができる。

【0020】

（a）正極活物質

50

正極活物質としては、一般的な非水電解液二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られている材料を1種または2種以上採用し得る。好適例として、リチウムと少なくとも1種の遷移金属元素とを含むリチウム複合酸化物が挙げられる。

【0021】

好適な一態様では、正極活物質は、金属リチウム基準で4.3V以上、好ましくは4.5V以上の作動電位を有するリチウム複合酸化物を含んでいる。これにより、正極の作動電位を高く設定することができ、エネルギー密度の高い電池を実現することができる。このようなリチウム複合酸化物の一例として、一般式(I)： $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z)\text{O}_{4+\alpha}\text{A}_q$ ；で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物が挙げられる。

10

【0022】

一般式(I)にはM元素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。M元素を含む場合、M元素は、Ni, Mn以外の任意の遷移金属元素または典型金属元素(例えば、Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, AlおよびWから選択される1種または2種以上)であり得る。あるいは、M元素は、半金属元素(例えば、B, SiおよびGeから選択される1種または2種以上)や非金属元素であってもよい。Li, Ni, Mn以外の異種元素をドーピングすることにより、高い構造安定性を実現することができる。なかでも、M元素が、TiおよびFeを含むことが好ましい。本発明者の検討によれば、一般式(I)にTiおよびFeを含むことで、熱安定性が高まる。したがって、一層高い耐久性(例えば高温サイクル特性)を実現することができる。

20

【0023】

一般式(I)におけるx、y、zは、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ ； $0 < y$ ； $0 \leq z$ ； $y + z < 2$ (典型的には $y + z \leq 1$)；を満たす値であり、αは、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ で電荷中性条件を満たすように定まる値であり、qは、 $0 \leq q \leq 1$ である。

好適な一態様では、yは、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ 、より好ましくは $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、例えば $0.45 \leq y \leq 0.55$ である。これにより、本発明の効果を一層高いレベルで実現することができる。

好適な他の一態様では、zは、 $0 \leq z < 1.0$ 、例えば $0 \leq z \leq 0.3$ 、好ましくは $0.05 \leq z \leq 0.2$ である。これにより、本発明の効果を一層高いレベルで実現することができる。

30

好適な他の一態様では、qは、 $0 \leq q \leq 1$ である。qが0より大きい場合、Aは、FまたはClであり得る。

【0024】

一般式(I)で表されるリチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Fe}_{0.025}\text{Mn}_{1.475}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0025】

正極活物質は、当該正極活物質に含まれる遷移金属の合計を100mol%としたときに、Mnの占める割合が概ね30mol%以上、例えば50mol%以上であり得る。Mnは、正極が高電位になると溶出し易い傾向にある。このため、例えば上記割合で正極活物質にMnを含む場合には、ここに開示される技術を適用することが好ましい。つまり、上記割合でMnを含む正極活物質を備えた電池では、上述の耐久性向上の効果がより好ましく発揮される。

40

【0026】

正極活物質の性状は特に限定されないが、典型的には粒子状や粉末状である。かかる粒子状の正極活物質の平均粒径は、概ね20μm以下、典型的には1~20μm、例えば5~15μm程度であるとよい。なお、本明細書において「平均粒径」とは、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく体積基準の粒度分布において、粒径が小さい微粒子側からの累積頻度50体積%に相当する粒径(D₅₀、メジアン径ともいう。)をいう。

50

【0027】

正極活物質層全体（全固形分）に占める正極活物質の質量割合は特に限定されないが、概ね50質量%以上、典型的には80質量%以上であって、例えば95質量%以下であるといふ。これにより、高エネルギー密度と高出力密度とを高いレベルで両立することができる。

【0028】

(b) 無機リン酸化合物

無機リン酸化合物としては、イオン伝導性を有する化合物を特に限定なく用いることができる。一好適例として、全固体電池の電解質として機能し得ることが知られている無機固体電解質材料が挙げられる。

好適な一態様では、無機リン酸化合物が、アルカリ金属元素、第2族元素（広義のアルカリ土類金属元素）および水素原子のうち少なくとも1つを含んでいる。

また、好適な他の一態様では、上記無機リン酸化合物がリン酸塩およびピロリン酸（二リン酸）塩のうち少なくとも1つを含んでいる。

具体例として、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 LiPON （リン酸リチウムオキシナイトライド）等のリン酸系イオン伝導体； $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等のナシコン型イオン伝導体；ペロブスカイト型イオン伝導体； thio-LISICON 型イオン伝導体；等が挙げられる。なかでも Li_3PO_4 が好ましい。

【0029】

無機リン酸化合物の性状は特に限定されないが、典型的には粒子状や粉末状である。かかる粒子状の無機リン酸化合物の平均粒径は、通常は上記正極活物質の平均粒径と同等かそれよりも小さく、概ね $20\mu\text{m}$ 以下、典型的には $1\sim 10\mu\text{m}$ 、例えば $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度であるとよい。上記平均粒径であると、正極活物質の隙間に無機リン酸化合物が充填され易くなる。その結果、正極活物質間の導電経路（導電パス）を保って、高いレベルで正極の抵抗を低減することができる。さらに、正極活物質と無機リン酸化合物とが隣接していると、上記(3)の酸を捕捉する効果がより良く発揮される。したがって、正極活物質の劣化を一層高いレベルで抑制し得る。

【0030】

無機リン酸化合物の含有割合は特に限定されないが、正極活物質100質量部に対して、概ね0.1～15質量部、典型的には1～10質量部、例えば1～3質量部であるといふ。

また、正極活物質層全体（全固形分）に占める無機リン酸化合物の質量割合は特に限定されないが、概ね0.1質量%以上、典型的には0.5質量%以上、例えば1質量%以上であって、概ね15質量%以下、典型的には10質量%以下、例えば3質量%以下であるといふ。

無機リン酸化合物の含有割合を所定値以上とすることで、正極活物質の劣化を的確に抑制して、耐久性の向上の効果をいかに発揮することができる。また、無機リン酸化合物の含有割合を所定値以下とすることで、正極の抵抗を一層高いレベルで低減して、入出力特性向上の効果をいかに発揮することができる。

【0031】

(c) 高揮発性導電材

高揮発性導電材は、揮発分が少なくとも0.15質量%である。好ましくは、0.24質量%以上、例えば0.35質量%以上である。高揮発性導電材は、典型的には当該導電材の表面に通常よりも多くの官能基を有する。本発明者の検討によれば、高揮発性導電材は、バインダや正極活物質、ならびに正極活物質層の形成時に使用する溶媒と馴染みやすい性質がある。したがって、高揮発性導電材には、揮発分が0.15質量%未満の導電材（低揮発性導電材）に比べて、正極活物質間に良好な導電パスをより良く形成する効果がある。その結果、高揮発性導電材を有する正極では、抵抗を低減することができる。

揮発分の上限値は特に限定されないが、典型的には1.02質量%以下、例えば0.7

10

20

30

40

50

8質量%以下である。これにより、更なる高耐久性を実現することができる。

【0032】

なお、特許文献2には、一次粒子の平均粒径が20nm以下で、揮発分が0.20%以下であるリチウムイオン二次電池用カーボンブラックが開示されている。特許文献2の段落0014や実施例に記載されるように、揮発分の高い導電材を単独で使用する場合（換言すれば、無機リン酸化合物と併用しない場合）には、上記した副反応の問題が顕著になる。そのため、電池用途としては、一般に揮発分の小さな導電材ほど好ましいとされている。

【0033】

好適な一態様では、上記揮発分が正極活物質層全体に占める質量割合を C_v （質量%）とし、上記（b）無機リン酸化合物が正極活物質層全体に占める質量割合を C_p （質量%）としたときに、 C_v に対する C_p の比（ C_p/C_v ）が、概ね10以上、好ましくは30以上、より好ましくは36以上、例えば48以上であって、概ね500以下、好ましくは400以下、より好ましくは357以下、例えば250以下である。上記範囲であれば、導電材に含まれる揮発分と無機リン酸化合物とがより良くバランスされる。その結果、揮発分の増加に伴う問題を補完して、本発明の効果を高いレベルで発揮することができる。

10

なお、上記 C_v は、次の式： C_v （質量%）＝正極活物質層の全固形分に占める導電材の質量割合（質量%）× $JIS\ K6221$ （1982年）に準じて測定される導電材中の揮発分（質量%）／100；で算出することができる。

20

【0034】

なお、導電材に含まれる揮発分は、例えば、以下の方法：導電材を酸素雰囲気下で加熱焼成する方法（酸化処理）；導電材と官能基付与剤（例えば酸素含有基を有する化合物）とを混合して、加熱焼成する方法；酸素プラズマの照射（プラズマ処理）；等によって調整することができる。

【0035】

高揮発性導電材の揮発分以外の性状（例えば、粒径や比表面積）は特に限定されない。一般には、導電材の一次粒子の粒径が小さいほど、比表面積が広がる。このため、正極活物質と導電材との接触面積が広くなり、導電経路（導電パス）を形成するには有利である。その一方で、比表面積の広い導電材は、嵩高くなる傾向がある。このため、エネルギー密度が低下したり、非水電解液との反応性が高まったりする傾向がある。これらの理由から、高揮発性導電材の一次粒子の平均粒径は、概ね1～200nm、典型的には10～100nm、例えば30～50nmであるとよい。また、高揮発性導電材の比表面積は、概ね25～1000m²/g、典型的には50～500m²/g、例えば50～200m²/gであるとよい。

30

なお、「一次粒子の平均粒径」とは、電子顕微鏡（走査型または透過型のいずれも使用可能である。）によって30個以上（例えば30～100個）の一次粒子を観察し、得られた粒径の算術平均値をいう。また、「比表面積」とは、窒素吸着法で測定した表面積をBET法（例えばBET1点法）で解析した値をいう。

【0036】

高揮発性導電材としては、一般的な非水電解液二次電池の導電材として使用し得ることが知られている材料を1種または2種以上採用し得る。好適例として、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック）、活性炭、黒鉛、炭素繊維等の炭素材料が挙げられる。なかでも上述した性状（揮発分、一次粒子の平均粒径および比表面積）を好適に実現する点からは、カーボンブラックが好ましい。特にアセチレンブラックが好ましい。

40

【0037】

正極活物質層全体（全固形分）に占める高揮発性導電材の質量割合は特に限定されないが、概ね20質量%以下、典型的には15質量%以下、例えば10質量%以下、好ましく

50

は8質量%以下であるとよい。導電材の含有割合を所定値以下とすることで、充放電時の副反応を一層抑制することができる。したがって、正極活物質の劣化を高いレベルで抑制して、耐久性の向上の効果をいかに発揮することができる。また、導電材の含有割合を低く抑えることで、エネルギー密度を高める効果もある。

高揮発性導電材の質量割合の下限は、概ね0.1質量%以上、典型的には1質量%以上、例えば5質量%以上であるとよい。導電材の含有割合を所定値以上とすることで、正極活物質層の電子伝導性を一層向上することができる。したがって、正極の抵抗を高いレベルで低減して、入出力特性向上の効果をいかに発揮することができる。

【0038】

正極活物質層は、必要に応じて、上述の(a)～(c)以外の任意成分を1種または2種以上含有し得る。典型例として、バインダが挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のハロゲン化ビニル樹脂、ポリエチレンオキサイド(PEO)等のポリアルキレンオキサイドが好適である。また、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、正極活物質層は、さらに各種添加剤(例えば、過充電時にガスを発生させる無機化合物、分散剤、増粘剤等)を含有し得る。

バインダを使用する場合、正極活物質層全体(全固形分)に占めるバインダの質量割合は特に限定されないが、典型的には0.1～10質量%、例えば1～5質量%であるとよい。これにより、正極の機械的強度(形状保持性)を、よりの確にすることができる。

【0039】

好適な一態様において、正極の開回路電圧(OCV)は、金属リチウム基準で4.3V以上、好ましくは4.5V以上、より好ましくは4.6V、さらには4.7V以上である。正極のOCVを高くすることで、正負極間の電位差(電圧)を大きくすることができ、高エネルギー密度の電池を実現することができる。正極のOCVは、金属リチウム基準で、概ね7.0V以下、典型的には6.0V以下、例えば5.5V以下であり得る。

【0040】

なお、正極活物質の開回路電圧は、例えば以下のように測定することができる。まず、作用極(WE)としての正極と、対極(CE)としての金属リチウムと、参照極(RE)としての金属リチウムと、非水電解液とを用いて三極式セルを構築する。次に、上記三極式セルの理論容量に基づいて、当該三極式セルをSOC(State of Charge: 充電状態)0～100%の範囲に調整する。かかるSOCの調整は、例えば一般的な充放電装置やポテンショスタット等を用いて、WE-CE間を充電処理することで行い得る。そして、各SOCにおけるWE-RE間の電圧を測定して、当該電圧を開回路電圧(vs. Li/Li⁺)とみなすことができる。

【0041】

《負極》

負極は、典型的には、負極集電体と、当該負極集電体上に形成された負極活物質層と、を有する。負極集電体としては、導電性の良好な金属(例えば、銅、ニッケル等)からなる導電性部材が好適である。

【0042】

負極活物質層は負極活物質を含む。負極活物質としては、一般的な非水電解液二次電池の負極活物質として使用し得ることが知られている材料を1種または2種以上採用し得る。好適例として、黒鉛(グラファイト)、難黒鉛化炭素(ハードカーボン)、易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)、および、これらを組み合わせた構成の炭素材料(例えば、表面に非晶質炭素を付着させた黒鉛)が挙げられる。なかでも、負極活物質の全質量のうちの50質量%以上を黒鉛が占める、黒鉛系炭素材料が好適である。

【0043】

負極活物質層は、必要に応じて、上記負極活物質以外の任意成分を1種または2種以上含有し得る。そのような任意成分の典型例として、バインダが挙げられる。バインダとしては、スチレンブタジエンゴム(SBR)等のゴム類、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)等のフッ素系樹脂、カルボキシメチルセル

10

20

30

40

50

ロース（CMC）等のセルロース系ポリマー等が好適である。また、負極活物質層は、必要に応じて、さらに各種添加剤（例えば、分散剤や増粘剤、導電材等）を含有し得る。

【0044】

《非水電解液》

非水電解液は、常温（例えば25℃）において液状を呈する。非水電解液は、好ましくは電池の使用温度域（例えば-20～+60℃）において常に液状を呈する。非水電解液としては、非水溶媒中に支持塩を含有させたものが好適である。

支持塩としては、一般的な非水電解液二次電池の支持塩として使用し得ることが知られている各種の化合物を1種または2種以上採用し得る。例えば電荷担体をリチウムイオン（ Li^+ ）とする場合は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が好適である。なかでも、 LiPF_6 が好ましい。支持塩の濃度は、0.7～1.3 mol/Lであるとよい。

10

【0045】

非水溶媒としては、一般的な非水電解液二次電池の非水溶媒として使用し得ることが知られている各種の有機溶媒を1種または2種以上採用し得る。具体例として、カーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等が挙げられる。なかでも耐酸化性に優れた（すなわち酸化分解電位の高い）ものが好ましい。好適例として、フッ素系溶媒（フッ素含有非水溶媒）が挙げられる。フッ素系溶媒としては、フッ素を含まない有機溶媒の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子によって置換された化学構造の有機溶媒を考慮し得る。

20

【0046】

フッ素系溶媒のなかでは、特にフッ素化カーボネートが好ましい。非水電解液にフッ素化カーボネートを含むことによって、当該非水電解液の酸化電位をより良く高めることができる。その結果、正極の電位が高くなる場合（例えば4.3 V（vs. Li/Li^+ ）以上になる場合）にも、非水電解液の酸化分解を高度に抑制することができる。

好適な一態様において、フッ素系溶媒は、非水溶媒全体の概ね10質量%以上、例えば30～100質量%、好ましくは50～100質量%の割合を占める。例えば、実質的に100質量%、例えば99質量%以上であってもよい。

【0047】

フッ素化カーボネートとしては、モノフルオロエチレンカーボネート（M FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（D FEC）等のフッ素化環状カーボネート；フルオロジメチルカーボネート、ジフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジメチルカーボネート（T F D M C）、フルオロメチルジフルオロメチルカーボネート等のフッ素化鎖状カーボネート；が挙げられる。

30

好適な一態様では、非水電解液に、少なくとも1種のフッ素化鎖状カーボネートと、少なくとも1種のフッ素化環状カーボネートとを含む。フッ素化鎖状カーボネート（好ましくは、フッ素化直鎖状カーボネート）は、非水電解液の粘度を低く抑えるために有効である。フッ素化環状カーボネートは、非水電解液のイオン伝導性の向上するために有効である。また、両者の混合比は、概ね1：3～3：1（例えば、概ね1：1）であるとよい。これにより、上記特性を高いレベルでバランスすることができる。

40

【0048】

非水電解液には、非水溶媒および支持塩以外の成分を適宜含有し得る。そのような任意成分としては、例えば、リチウムビス（オキサラト）ボレート（ LiBOB ）、ビニレンカーボネート（V C）、ビニルエチレンカーボネート（V E C）、フルオロエチレンカーボネート（F E C）等の被膜形成剤；ビフェニル（B P）、シクロヘキシルベンゼン（C H B）等の過充電時にガスを発生させ得る化合物；粘度調整剤；が挙げられる。

【0049】

《非水電解液二次電池の一実施形態》

特に限定することを意図したものではないが、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の概略構成として、図1に模式的に示す非水電解液二次電池（単電池）を例として

50

、本発明を詳細に説明する。以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

【0050】

図1は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池（単電池）100の縦断面図である。非水電解液二次電池100は、扁平形状の捲回電極体80と、図示しない非水電解液と、これらを収容する扁平な直方体形の電池ケース50と、を備える。

電池ケース50は、上端が開放された扁平な直方体形状の電池ケース本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54と、を備える。電池ケース50の材質は、例えばアルミニウム等の軽量の金属であり得る。電池ケースの形状は特に限定されず、直方体、円筒形等であり得る。電池ケース50の上端（すなわち蓋体54）には、外部接続用の正極端子70と負極端子72が設けられている。それら端子70、72の一部は蓋体54の表面側に突出している。正極端子70は、電池ケース50側で捲回電極体80の正極10と電氣的に接続している。負極端子72は、電池ケース50側で捲回電極体80の負極20と電氣的に接続している。蓋体54にはまた、電池ケース50の内部で発生したガスを外部に排出するための安全弁55が設けられている。

【0051】

捲回電極体80は、長尺状の正極シート10と、長尺状の負極シート20と、を備える。正極シート10は、長尺状の正極集電体と、その表面（典型的には両面）に長尺方向に沿って形成された正極活物質層14と、を備えている。負極シート20は、長尺状の負極集電体と、その表面（典型的には両面）に長尺方向に沿って形成された負極活物質層24と、を備えている。また、捲回電極体80は、2枚の長尺状のセパレータシート40を備える。正極シート10（正極活物質層14）と負極シート20（負極活物質層24）は、セパレータシート40で絶縁されている。セパレータシート40の材質は、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、ポリアミド等の樹脂であり得る。セパレータシート40の表面には、内部短絡の防止等を目的として、無機化合物粒子（無機フィラー）を含む多孔質な耐熱層が設けられていてもよい。

なお、この捲回電極体80は扁平状であるが、例えば電池の形状や使用目的等に応じて、適切な形状、構成を採用することができる。

【0052】

《非水電解液二次電池の用途》

ここに開示される非水電解液二次電池は、優れた入出力特性と高い耐久性とを兼ね備える。ここに開示される非水電解液二次電池は各種用途に利用可能ではあるが、上記特徴を活かして、高入出力密度と高耐久性との両立が要求される用途で好ましく用いることができる。かかる用途としては、例えば、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の車両に搭載されるモーター用の動力源（駆動用電源）が挙げられる。

【0053】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に限定することを意図したものではない。

【0054】

〔I. 導電材の揮発分に関する検討〕

＜正極の作製（例1～5、参考例1、2）＞

正極活物質として、平均粒径が $7\mu\text{m}$ の NiMn スピネル（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Ti}\cdot\text{Fe}$ ドープ品）を用意した。また、無機リン酸化合物として、平均粒径が $3\mu\text{m}$ の市販の Li_3PO_4 を用意した。また、導電材として、当該導電材に含まれる揮発分が $0.01\sim 1.02$ 質量％である7種類のアセチレンブラックを用意した。なお、従来汎用されているアセチレンブラックの揮発分は 0.01 質量％程度である。

そして、まず、上記 NiMn スピネルと、 Li_3PO_4 とを、 $100:3$ の質量比で混合した。かかる混合物と、表1に示す揮発分のアセチレンブラック（AB）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 + \text{L}$

10

20

30

40

50

Li_3PO_4) : AB : PVdF = 89 : 8 : 3 の質量比となるよう秤量し、N-メチル-2-ピロリドン (溶媒、NMP) と混合して、スラリーを調製した。この正極活物質層形成用スラリーをアルミニウム箔 (正極集電体) に塗付し、乾燥させた。これにより、正極集電体上に正極活物質層を備えた正極を得た。

【0055】

〈正極の作製 (参考例 3 ~ 7) 〉

参考例 3 ~ 7 では、 Li_3PO_4 を使用せずに正極を作製した。すなわち、上記 NiMnスピネルと、表 1 に示す揮発分のアセチレンブラック (AB) と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: AB : PVdF = 89 : 8 : 3 の質量比となるよう秤量し、N-メチル-2-ピロリドン (溶媒、NMP) と混合して、ス

10

【0056】

〈負極の作製〉

負極活物質としてのグラファイト (C) と、バインダとしてのカルボキシメチルセルローズ (CMC) およびスチレンブタジエンゴム (SBR) とを、C : CMC : SBR = 98 : 1 : 1 の質量比となるよう秤量し、イオン交換水 (溶媒) と混合して、スラリーを調製した。この負極活物質層形成用スラリーを銅箔 (負極集電体) に塗付し、乾燥させた。これにより、負極集電体上に負極活物質層を備えた負極を得た。

【0057】

〈非水電解液二次電池の構築〉

上記作製した正極および負極をセパレータを介して積層し、電極体を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン (PP) / ポリエチレン (PE) / ポリプロピレン (PP) の三層構造の多孔質フィルムを用いた。

また、非水電解液として、環状カーボネートとしてのモノフルオロエチレンカーボネート (MFE C) と、鎖状カーボネートとしてのトリフルオロジメチルカーボネート (TFDM C) とを 50 : 50 の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を 1.0 mol / L の濃度となるように溶解させたものを用意した。

そして、上記作製した電極体と非水電解液とをラミネート製の電池ケースに封入して、リチウムイオン二次電池 (例 1 ~ 5、参考例 1 ~ 7) を構築した。

20

30

【0058】

〈コンディショニング処理〉

25℃の温度環境下で、上記構築した電池に対して、以下の充放電操作 (1), (2) を 3 サイクル繰り返し、コンディショニング処理を施した。

(1) 1 / 3 C のレートで 4.9 V まで定電流 (CC) 充電した後、10 分休止する。

(2) 1 / 3 C のレートで 3.5 V まで CC 放電した後、10 分休止する。

【0059】

〈初期抵抗〉

25℃の温度環境下で、コンディショニング処理後の電池を SOC 60% の状態に調整した。この電池を、1 C, 3 C, 5 C, 10 C の各レートで CC 放電して、それぞれ放電開始から 10 秒間の電圧変化 (電圧降下) を測定した。この電圧変化量 (V) を対応する電流値で除して I V 抵抗を算出した。ここでは、その I V 抵抗の算術平均値を初期抵抗 (Ω) とした。結果を表 1 に示す。また、図 2 には、導電材に含まれる揮発分と初期抵抗との関係を示す。

40

【0060】

〈高温耐久試験〉

次に、初期抵抗測定後の電池を、温度 60℃ に設定された恒温槽内に静置した。そして、60℃の温度環境下で、電池に対して、以下の充放電操作 (1), (2) を 200 サイクル繰り返した。

(1) 2 C のレートで 4.75 V まで CC 充電した後、10 分休止する。

50

(2) 2 C のレートで 3.5 V まで C C 放電した後、10 分休止する。

高温耐久試験終了後、1 サイクル目の C C 放電容量と 200 サイクル目の C C 放電容量から、次の式：(200 サイクル目の C C 放電容量 / 1 サイクル目の C C 放電容量) × 100；によって容量維持率(%)を算出した。結果を表 1 に示す。また、図 3 には、導電材に含まれる揮発分と容量維持率との関係を示す。

【0061】

【表 1】

表 1

	Li ₃ PO ₄		導電材			Cp / Cv	電池特性	
	含有量 (質量部)	含有量 Cp* (質量%)	導電材中 の揮発分** (質量%)	含有量 (質量%)	揮発分 含有量 Cv* (質量%)		初期 抵抗 (Ω)	容量 維持率 (%)
参考例 1	3.0	2.91	0.01	8	0.001	3750	1.64	86.0
参考例 2	3.0	2.91	0.04	8	0.003	938	1.65	86.1
例 1	3.0	2.91	0.15	8	0.012	250	1.53	86.5
例 2	3.0	2.91	0.24	8	0.019	156	1.48	86.4
例 3	3.0	2.91	0.35	8	0.028	107	1.45	86.8
例 4	3.0	2.91	0.78	8	0.062	48	1.46	86.5
例 5	3.0	2.91	1.02	8	0.082	37	1.44	87.0
参考例 3	0	0	0.01	8	0.001	—	1.26	73.0
参考例 4	0	0	0.04	8	0.003	—	1.26	73.1
参考例 5	0	0	0.15	8	0.012	—	1.23	72.3
参考例 6	0	0	0.24	8	0.019	—	1.23	71.4
参考例 7	0	0	0.35	8	0.028	—	1.24	70.5

* : 正極活物質層の全固形分に占める質量割合。

** : JIS K6221(1982年)に準じて測定される、導電材中の揮発分。

【0062】

参考例 3～7 は、正極に Li₃PO₄ を含まない系で、導電材中の揮発分の影響を比較・検討した試験例である。表 1 および図 2 から、Li₃PO₄ を含まない系では、初期抵抗が低く抑えられていた。しかし、表 1 および図 3 から、Li₃PO₄ を含まない系では、導電材中の揮発分が多くなるにつれて、高温耐久性(容量維持率)が低下した。この理由としては、揮発分が電気化学的に反応(分解)したことが考えられる。そして、上記反応によって副生成物が生じ、電池特性に悪影響を及ぼしたことが考えられる。

【0063】

参考例 1, 2 と例 1～5 は、正極に Li₃PO₄ を含む系で、導電材中の揮発分の影響を比較・検討した試験例である。

表 1 および図 2 から、Li₃PO₄ を含む系では、導電材に含まれる揮発分が所定値以上であると、初期抵抗が大きく低減された。特に、導電材に含まれる揮発分が 0.15 質量%以上、好ましくは 0.24 質量%以上、より好ましくは 0.35 質量%以上のアセチレンブラックを用いた場合に、抵抗低減効果が顕著に認められた。このことから、Li₃PO₄ を含む系では、正極の電子伝導性が電池抵抗に大きく影響していると考えられる。そして、高揮発性導電材を用いることで、Li₃PO₄ の低い電子伝導性を補完することができ、正極活物質層内に良好な導電パスを形成することができると考えられる。

また、表 1 および図 3 から、Li₃PO₄ を含む系では、容量維持率がいずれも高い値を示していた。つまり、参考例 3～7 とは異なり、揮発分との相関が認められなかった。この理由は明らかではないが、一因として、Li₃PO₄ が揮発分由来の副生成物を捕捉し、これによって容量劣化が抑制されたことが考えられる。

【0064】

また、図 4 には、Cp / Cv と電池特性(初期抵抗および容量維持率)との関係を示し

ている。表 1 および図 4 から、揮発分の質量割合 C_v に対する無機リン酸化合物の質量割合 C_p の比 (C_p / C_v) が、概ね 500 以下、例えば 30～400 であると、導電材に含まれる揮発分と無機リン酸化合物とをより良くバランスすることができる。その結果、初期抵抗低減の効果と耐久性向上の効果とを高いレベルで兼ね備えることができる。

【0065】

〔I I. 無機リン酸化合物の含有割合に関する検討〕

Li_3PO_4 の質量比率を表 2 に示すように異ならせたこと以外は例 3 と同様にして、例 6, 7 のリチウムイオン二次電池を構築した。また、 Li_3PO_4 の質量比率を表 2 に示すように異ならせたこと以外は参考例 1 と同様にして、参考例 8, 9 のリチウムイオン二次電池を構築した。そして、例 3 や参考例 3 と同様に、初期抵抗の測定と高温耐久試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0066】

【表 2】

表2

	Li_3PO_4		導電材			C_p / C_v	電池特性	
	含有量 (質量部)	含有量 C_p^* (質量%)	導電材中 の揮発分** (質量%)	含有量 (質量%)	揮発分 含有量 C_v^* (質量%)		初期 抵抗 (Ω)	容量 維持率 (%)
参考例7	0	0	0.35	8	0.028	—	1.24	70.5
例6	1	0.99	0.35	8	0.028	36	1.4	82.8
例3	3	2.91	0.35	8	0.028	107	1.45	86.8
例7	10	9.09	0.35	8	0.028	357	1.49	85.0
参考例3	0	0	0.01	8	0.001	—	1.26	73.0
参考例8	1	0.99	0.01	8	0.001	1250	1.58	83.0
参考例1	3	2.91	0.01	8	0.001	3750	1.64	86.0
参考例9	10	9.09	0.01	8	0.001	12500	1.62	85.1

* : 正極活物質層の全固形分に占める質量割合。

** : JIS K6221(1982年)に準じて測定される、導電材中の揮発分。

【0067】

参考例 7、例 6, 3, 7 は、揮発分が 0.15 質量% 以上の導電材 (高揮発性導電材) を含む試験例である。また、参考例 3, 8, 1, 9 は、揮発分が 0.15 質量% 未満の導電材 (低揮発性導電材) を含む試験例である。

表 2 から、 Li_3PO_4 を含む例 6, 3, 7 および参考例 8, 1, 9 は、 Li_3PO_4 を含まない参考例 7, 3 に比べて容量維持率が高かった。また、高揮発性導電材を含む試験例と低揮発性導電材を含む試験例とを比較すると、高揮発性導電材を含む試験例で初期抵抗が相対的に低く抑えられていた。また、参考例 7、例 6, 3, 7 の結果から、 Li_3PO_4 の含有量が、正極活物質 100 質量部に対して少なくとも 1～10 質量部の範囲にあると、耐久性向上と初期抵抗低減の効果とをより良くバランスすることができる。

【0068】

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、ここに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。

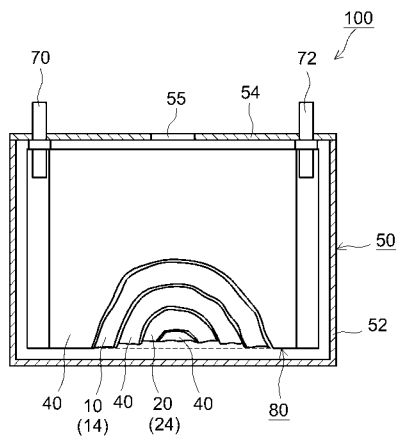
【符号の説明】

【0069】

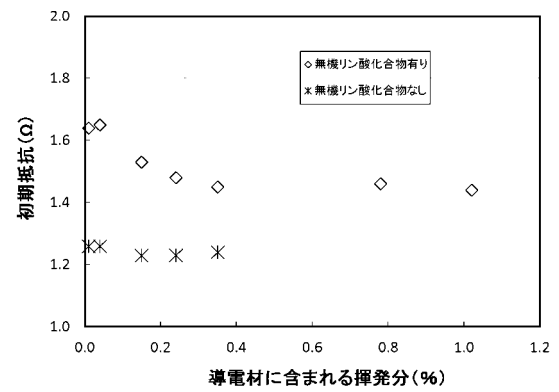
- 10 正極シート (正極)
- 14 正極活物質層
- 20 負極シート (負極)
- 24 負極活物質層
- 40 セパレータシート (セパレータ)
- 50 電池ケース

- 5 2 電池ケース本体
- 5 4 蓋体
- 5 5 安全弁
- 7 0 正極端子
- 7 2 負極端子
- 8 0 捲回電極体
- 1 0 0 非水電解液二次電池

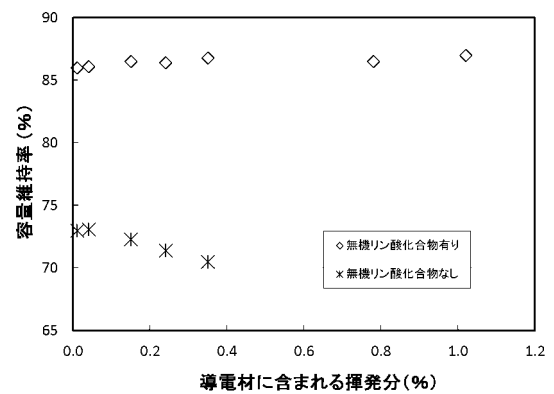
【図 1】



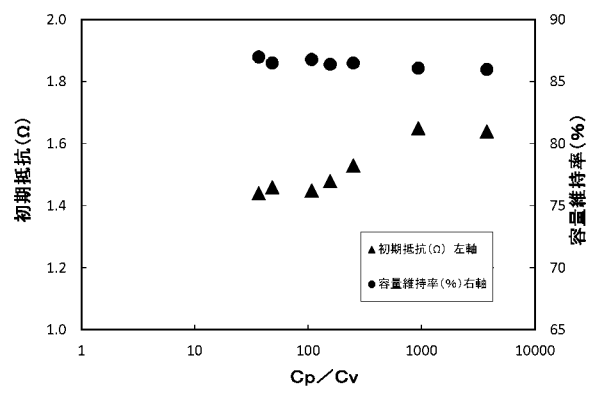
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK03 AL06 AL07 AL18 AM02 AM03 AM05
BJ02 BJ14 DJ08 EJ03 EJ04 HJ00 HJ01
5H050 AA02 AA07 AA12 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 DA09 DA10
EA01 EA14 EA23 EA24 EA28 FA05 HA00 HA01