

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7008262号
(P7008262)

(45)発行日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(24)登録日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M	10/0525(2010.01)	H 0 1 M	10/0525	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C

請求項の数 3 (全17頁)

(21)出願番号 特願2017-199478(P2017-199478)
 (22)出願日 平成29年10月13日(2017.10.13)
 (65)公開番号 特開2019-75237(P2019-75237A)
 (43)公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)
 審査請求日 令和2年2月19日(2020.2.19)

(73)特許権者 000003207
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 山本 雄治
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 杉浦 隆太
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自
動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒状の負極活物質を含有する負極合材層を、箔状の負極集電体の表面に付与することによって構成されるリチウムイオン二次電池用負極であって、
 前記負極合材層に、酢酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムの何れかのリチウム塩が添加されており、
 前記負極合材層を厚み方向に3つの領域に等分し、当該3つの領域を前記負極集電体側から前記負極合材層の表面に向かって第1領域、第2領域、第3領域としたとき、
 前記第1領域におけるリチウム塩成分量 S_1 と、前記第3領域におけるリチウム塩成分量 S_3 とが下記の式(1)の関係を満たすとともに、
 前記負極合材層に存在する前記リチウム塩の凝集物の最大粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であり、
 前記負極合材層の全固形分質量を $100\text{wt}\%$ としたとき、前記リチウム塩の含有量が $0.1\text{wt}\% \sim 5\text{wt}\%$ である、リチウムイオン二次電池用負極。

$$0 < S_3 / S_1 < 4 \quad (1)$$

【請求項2】

少なくとも前記第1領域における前記負極活物質の表面が前記リチウム塩によって被覆されている、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項3】

正極合材層が正極集電体の表面に形成された正極と、負極合材層が負極集電体の表面に形成された負極と、前記正極と前記負極との間に充填された電解液とを備えたリチウムイオ

ン二次電池であって、
 前記負極合材層において、酢酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムの何れかのリチウム塩が負極活物質を被覆しており、
 前記負極合材層を厚み方向に3つの領域に等分し、当該3つの領域を前記負極集電体側から前記負極合材層の表面に向かって第1領域、第2領域、第3領域としたとき、
 前記第1領域におけるリチウム塩成分量 S_1 と、前記第3領域におけるリチウム塩成分量 S_3 とが下記の式(1)の関係を満たすとともに、
 前記負極合材層に存在する前記リチウム塩の凝集物の最大粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であり、
 前記負極合材層の全固形分質量を $100\text{wt}\%$ としたとき、前記正極と前記負極と前記電解液に含まれる前記リチウム塩の合計含有量が $0.1\text{wt}\% \sim 5\text{wt}\%$ であり、
 前記電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される少なくとも一種を支持塩として含有する、リチウムイオン二次電池。

$$0 < S_3 / S_1 < 4 \quad (1)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。具体的には、リチウムイオン二次電池に用いられる電極と、当該電極を使用したリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池等の二次電池は、近年、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源や車両駆動用電源として好ましく用いられている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両に用いられる高出力電源（例えば、車両の駆動輪に連結されたモータを駆動させる電源）として重要性が高まっている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ともいう）は、正極と負極とからなる一対の電極の間に電解液が充填されることによって構成されており、正極および負極の各々の合材層には、リチウム(Li)を挿入・脱離できる活物質（正極活物質及び負極活物質）が含まれている。そして、このリチウムイオン二次電池では、電解液を介して正極と負極との間でLiイオンが移動することによって充放電が行われる。

【0004】

かかるリチウムイオン二次電池では、Liイオン吸引機能を有するリチウム塩を電池内部（例えば、電解液や正極合材層など）に添加する技術が従来から提案されている。例えば、特許文献1には、第1のリチウム塩（リン酸リチウム）と第2のリチウム塩（炭酸リン酸リチウムなど）とを正極合材層に添加し、これらのリチウム塩の割合を所定の値に調整する技術が開示されている。かかる特許文献1に記載の技術によれば、リチウムイオン二次電池の耐久性と内部抵抗とを改良することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2016-51610号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、近年では、車両用の高出力電源等に更に好ましく使用することができるように、リチウムイオン二次電池の性能向上に対する要請が益々強くなっている。そして、上述したようなリチウム塩の添加に関する技術についても更なる改良が望まれている。

本発明は、かかる要請に応じてなされたものであり、電池内部にリチウム塩が添加される

10

20

30

40

50

リチウムイオン二次電池において、当該電池の性能をより好適に向上させることができる技術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】

【0007】

上記目的を実現するべく、本発明の一態様として、以下の構成のリチウムイオン二次電池用電極（以下、単に「電極」ともいう）が提供される。

【0008】

ここで開示されるリチウムイオン二次電池用電極は、粒状の電極活物質を含有する電極合材層を、箔状の電極集電体の表面に付与することによって構成される。

そして、かかる電極では、電極合材層に、リチウムイオン吸引機能を有するリチウム塩が添加されており、電極合材層を厚み方向に3つの領域に等分し、当該3つの領域を電極集電体側から電極合材層の表面に向かって第1領域、第2領域、第3領域としたとき、第1領域におけるリチウム塩成分量 S_1 と、第3領域におけるリチウム塩成分量 S_3 とが下記の式(1)の関係を満たすとともに、電極合材層に存在するリチウム塩の凝集物の最大粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満である。

$$0 < S_3 / S_1 \leq 4 \quad (1)$$

【0009】

本発明者は、リチウムイオン二次電池の性能を従来よりも向上させるために、リチウム塩の添加に関する技術を改良することを考えた。

そして、種々の検討を行った結果、電池内部にリチウム塩を添加した場合には、電極合材層におけるリチウム塩の分布状態によって、電池の入出力特性が大きく変化することを見出した。具体的には、電解液にリチウム塩を添加した場合、図4に示すように、電極120の電極合材層124の表面近傍の領域（第3領域A3）に電解液が接触し易いため、当該第3領域A3にリチウム塩125が多く存在し易くなる。このように電極合材層124の表面近傍にリチウム塩125が偏在すると、当該表面近傍の領域における Li イオン吸引性のみが増大し、電極集電体122近傍の領域（第1領域A1）の電極活物質123に効率良く Li イオンを供給することが難しくなる。この結果、電極合材層124の第1領域A1における抵抗が部分的に上昇するため、リチウム塩を添加しているにも関わらず、電池の入出力特定を適切に向上させることができなくなる。

【0010】

かかる知見に基づいて、本発明者は、電極集電体近傍の第1領域の電極合材層にリチウム塩を適切に存在させることができれば、電極合材層の抵抗が部分的に上昇することを抑制できると考えた。そして、種々の実験の結果、上記の第1領域におけるリチウム塩成分量 S_1 と、第3領域におけるリチウム塩成分量 S_3 とが $0 < S_3 / S_1 \leq 4$ の関係を満たすような電極合材層を形成することに思い至った。

この場合、電極集電体近傍の第1領域に十分な量のリチウム塩が存在しているため、当該第1領域に効率良く Li イオンを供給できるようになり、電極合材層の抵抗が部分的に上昇することを抑制できる。

【0011】

そして、本発明者は、上述した改良に留まらず、電池性能の更なる向上のために検討を重ねた。かかる検討において、本発明者は、電池の入出力特性が、上述した電極合材層の厚み方向におけるリチウム塩の分布状態だけでなく、リチウム塩の凝集状態も影響していると考えた。具体的には、リチウム塩は電極合材層中に好適に分散させることが難しいため、図5に示すように、電極220の電極合材層224内でリチウム塩の凝集物225が形成されることがある。このような凝集物225が形成されると、当該凝集物225に向かって Li イオンが集中的に吸引される。この場合、電極集電体222近傍（第1領域A1）に十分なリチウム塩が存在していたとしても、電極合材層224全体の電極活物質223に Li イオンを効率良く供給することが難しくなるため、電極合材層224の抵抗が部分的に上昇し、入出力特性が低下する恐れがある。

上述の知見に基づいて種々の実験を行った結果、本発明者は、高性能のリチウムイオン二

10

20

30

40

50

次電池用電極を創作するには、リチウム塩の凝集物の最大粒子径を1 μm 未満にする（換言すれば、1 μm 以上の大きな凝集物が存在しないようにする）必要があることを見出した。

【0012】

ここで開示される電極は、以上の知見に基づいてなされたものであり、電極集電体近傍の第1領域に十分な量のリチウム塩が存在するように上述の式(1)を満たすと共に、当該リチウム塩の凝集物の最大粒子径が1 μm 未満となるように電極合材層が形成されている。かかるリチウムイオン二次電池用電極によれば、電極合材層の全体に効率良くLiイオンを供給することができるため、当該電極合材層の抵抗が部分的に上昇することを確実に抑制できる。したがって、かかる電極をリチウムイオン二次電池に使用することによって、

10

入出力特性が従来よりも大きく向上した電池を得ることができる。

【0013】

なお、本明細書における「リチウム塩の成分量」は、厚み方向に3等分されるように電極合材層を剥離し、当該3等分された各々の電極合材層に対してイオンクロマトグラフィー(IC: Ion Chromatography)を実施することによって求めることができる。また、「リチウム塩の凝集物の粒子径」は、電極合材層の厚み方向に沿った切断面のSEM(Scanning Electron Microscope)写真を撮影し、当該SEM画像にEDS解析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を行い、電極合材層の断面におけるリチウム塩の元素マッピングを行うことによって求めることができる。

20

【0014】

ここで開示されるリチウムイオン二次電池用電極の好ましい一態様では、少なくとも第1領域における電極活物質の表面がリチウム塩によって被覆されている。

このように、電極活物質の表面をリチウム塩で被覆することによって、電極活物質にLiイオンをより効率良く供給することができると共に、電極活物質表面における電解液の分解を抑制して電池容量の低下を防止することができるため、リチウムイオン二次電池の電池性能をさらに好適に向上させることができる。特に、電極集電体近傍の第1領域は、Liイオンを効率良く供給することが難しいため、上述したリチウム塩を被覆することによる効果を特に好適に発揮させることができる。

【0015】

また、ここで開示されるリチウムイオン二次電池用電極の好ましい他の一態様では、リチウム塩が、酢酸リチウム、フルオロリン酸リチウム、硫酸リチウムの何れかである。これらのリチウム塩は、好適なLiイオン吸引機能を有しているため、電極合材層における抵抗を好適に低下させることができる。

30

【0016】

また、ここで開示されるリチウムイオン二次電池用電極の好ましい他の一態様では、フルオロリン酸リチウムがジフルオロリン酸リチウムである。

上述したリチウム塩の具体例の中でも、フルオロリン酸リチウムの一種であるジフルオロリン酸リチウムは、電池性能の向上に更に好適に貢献することができる。かかる原因は不明であるが、ジフルオロリン酸リチウムは、他のリチウム塩よりもLiイオン吸引機能が強く、さらに、電極活物質表面における電解液の分解を抑制する機能を備えているためと推測される。

40

【0017】

また、ここで開示されるリチウムイオン二次電池用電極の好ましい他の一態様では、電極合材層の全固形分質量を100wt%としたとき、リチウム塩の含有量が0.1wt%~5wt%である。

上述したように、大きな凝集物を形成させることなく、電極集電体近傍の領域(第1領域)に十分な量のリチウム塩を存在させることによって、Liイオンを効率良く電極活物質に供給することができる。しかし、電極合材層におけるリチウム塩の含有量が多くなり過ぎると、当該リチウム塩によるLiイオン吸引効果が強くなり過ぎて、電極合材層におけ

50

る抵抗が却って向上する恐れがある。このことを考慮すると、リチウム塩の含有量は0.1 wt% ~ 5 wt%であることが好ましい。なお、電極合材層におけるリチウム塩の含有量は、イオンクロマトグラフィー (IC) を用いてリチウム塩の定量分析を行うことによって測定することができる。

【0018】

また、本発明の他の態様として、以下の構成のリチウムイオン二次電池が提供される。

【0019】

ここで開示されるリチウムイオン二次電池は、正極合材層が正極集電体の表面に形成された正極と、負極合材層が負極集電体の表面に形成された負極と、正極と負極との間に充填された電解液とを備えている。

そして、ここで開示される電池では、正極および負極の少なくとも一方に、上述した各態様の何れかに係るリチウムイオン二次電池用電極が用いられている。

【0020】

上述した各態様に係る電極は、電極集電体近傍の第1領域に十分な量のリチウム塩が存在しており、かつ、粒径1 μm以上という大きな凝集物が形成されていないため、リチウム塩によるLiイオンの吸引機能を適切に発揮させることができる。これによって、電極合材層の全体に効率良くLiイオンを供給し、電極合材層における抵抗を好適に低下させることができる。

従って、上述した各態様に係る電極を使用することによって、入出力特性が大きく向上したリチウムイオン二次電池を構築することができる。そして、このようなリチウムイオン二次電池は、車両用の高出力電源等に好適に使用することができる。

【0021】

また、ここで開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい他の一態様では、上述した各態様の何れかに係るリチウムイオン二次電池用電極が正極に用いられている。

上述した各態様に係る電極は、リチウムイオン二次電池の正極と負極の何れにも好適に用いることができる。しかし、電解液の還元分解を好適に抑制するという点を考慮すると、上述した各態様に係る電極は、リチウムイオン二次電池の正極に用いる方が好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【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負極を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図3】本発明の他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極体を模式的に示す斜視図である。

【図4】従来のリチウムイオン二次電池用電極の一例を模式的に示す断面図である。

【図5】従来のリチウムイオン二次電池用電極の他の例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

なお、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電解質イオンとしてLiイオンを利用し、正負極間におけるLi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。一般にリチウム二次電池(若しくはリチウムイオン電池)等と称される二次電池は、本明細書におけるリチウムイオン二次電池に包含される典型例である。

【0024】

1. リチウムイオン二次電池用電極

以下、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用電極について説明する。ここで開示される電極は、リチウムイオン二次電池の正極と負極の何れにも使用できるが、以下の実施形態ではリチウムイオン二次電池の負極として使用する場合を主に説明する。

【0025】

10

20

30

40

50

図 1 は本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用の負極を模式的に示す断面図である。なお、図 1 は負極合材層 2 4 の厚み方向 Y に沿った断面を示している。

図 1 に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用の負極 2 0 は、箔状の負極集電体 2 2 と、負極集電体 2 2 の表面に付与される負極合材層 2 4 とを備えている。そして、かかる負極合材層 2 4 には、L i イオンを挿入・脱離させることができる物質である負極活物質 2 3 が含まれている。

【 0 0 2 6 】

(1) 負極集電体

負極集電体 2 2 は、箔状の導電性部材である。かかる負極集電体 2 2 には、従来の一般的なリチウムイオン二次電池の負極集電体に用いられ得る構造および材料を採用することができる。このため、本明細書では詳細な説明は省略するが、負極集電体 2 2 の具体的な一例として厚み 5 μm ~ 3 0 μm の銅箔を用いることができる。

10

【 0 0 2 7 】

(2) 負極合材層

負極合材層 2 4 には、負極活物質 2 3 とその他の添加物とが含まれている。そして、本実施形態に係る負極 2 0 の負極合材層 2 4 には、負極活物質 2 3 や添加物以外に、リチウム塩 2 5 が含まれている。以下、負極合材層に含まれる各材料について説明する。

【 0 0 2 8 】

(a) 負極活物質

負極活物質 2 3 は、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る粒状の材料である。負極活物質 2 3 の材料は特に制限されず、リチウムイオン二次電池の負極活物質として使用し得る各種の材料の 1 種を単独で、または 2 種以上を組み合わせる（混合または複合化する）等したものをを用いることができる。かかる負極活物質 2 3 の好適例として、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）、カーボンナノチューブ、或いはこれらを組み合わせた構造を有するもの等の炭素材料が挙げられる。エネルギー密度の観点から、これらの中でも黒鉛系材料（天然黒鉛）や人造黒鉛等を好ましく用いることができる。

20

なお、負極合材層 2 4 の全固形分質量を 1 0 0 w t % としたときの負極活物質 2 3 の含有量は、8 0 w t % ~ 9 9 . 4 5 w t % （好ましくは 9 0 w t % ~ 9 8 . 9 w t % 、例えば 9 7 w t % ）の範囲内に設定すると好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

(b) 添加物

負極合材層 2 4 に含有され得る添加物としては、バインダや増粘剤などが挙げられる。バインダには、例えば、スチレンブタジエンゴム（S B R）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリエチレン（P E）、ポリアクリル酸（P A A）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリ塩化ビニリデン（P V d C）等の各種ポリマー材料を使用することができる。また、増粘剤には、カルボキシメチルセルロース（C M C）やメチルセルロース（M C）などを好適に使用することができる。

また、負極合材層 2 4 の全固形分質量を 1 0 0 w t % としたときの添加物の含有量は、0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % （好ましくは 1 w t % ~ 5 w t % 、例えば 2 w t % ）の範囲内に設定すると好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

(c) リチウム塩

そして、本実施形態に係る負極 2 0 では、負極合材層 2 4 にリチウム塩 2 5 が添加されている。かかるリチウム塩 2 5 は、L i イオン吸引機能を有している。具体的には、リチウム塩 2 5 が存在している部分では、局所的に電荷密度が高くなるため、L i イオンの吸引力が増大する。このため、リチウム塩 2 5 が負極合材層 2 4 に存在していると、負極活物質 2 3 に L i イオンを効率良く供給し、負極合材層 2 4 における抵抗を低下させることができる。

【 0 0 3 1 】

50

リチウム塩 25 としては、例えば、酢酸リチウム、フルオロリン酸リチウム、硫酸リチウムなどが用いられる。これらは、好適な Li イオン吸引機能を有しているため、より好適に負極合材層 24 の抵抗を低下させることができる。また、フルオロリン酸リチウムとしては、モノフルオロリン酸リチウムやジフルオロリン酸リチウムなどが挙げられるが、ジフルオロリン酸リチウムを用いると、より好適に電池性能を向上させることができる。

【0032】

また、負極合材層 24 におけるリチウム塩 25 の含有量が少なくなり過ぎると、好適な Li イオン吸引機能を発揮することができなくなる一方で、多くなり過ぎると、負極活物質 23 の含有量が相対的に少なくなって入出力特性が低下する可能性がある。このことを考慮すると、負極合材層 24 の全固形分質量を 100 wt % とした場合のリチウム塩 25 の含有量は、0.05 wt % ~ 10 wt % (好ましくは 0.1 wt % ~ 5 wt %、例えば 1 wt %) であると好ましい。

10

【0033】

そして、本実施形態に係る負極 20 では、図 1 に示すように、負極合材層 24 を厚み方向 Y に 3 つの領域に等分し、当該 3 つの領域を負極集電体 22 側から負極合材層 24 の表面に向かって (図 1 の下方から上方に向かって) 第 1 領域 A1、第 2 領域 A2、第 3 領域 A3 としたとき、第 1 領域 A1 におけるリチウム塩成分量 S1 と、第 3 領域 A3 におけるリチウム塩成分量 S3 とが下記の式 (1) の関係を満たすように負極合材層 24 が形成されている。

$$0 < S3 / S1 \leq 4 \quad (1)$$

20

【0034】

このように、第 1 領域 A1 のリチウム塩成分量 S1 に対する第 3 領域 A3 のリチウム塩成分量 S3 の割合 (S3 / S1) が 0 を超え、かつ、4 以下である負極 20 では、負極集電体 22 近傍の領域 (第 1 領域 A1) に十分な量のリチウム塩 25 が存在している。これによって、第 1 領域 A1 の負極活物質 23 に効率良く Li イオンを供給することができるため、負極合材層 24 の抵抗を好適に低下させることができる。

なお、S3 / S1 の下限値は、0.1 以上であると好ましく、0.5 以上であるとより好ましい。また、上限値は、3 以下であると好ましく、2 以下であるとより好ましい。そして、S3 / S1 が 1 である場合 (第 1 領域 A1 と第 3 領域 A3 とのリチウム塩成分量が同じ場合) には、負極合材層 24 の全体に均一にリチウム塩が存在しているため、特に効率良く Li イオンを供給することができる。

30

【0035】

さらに、本実施形態では、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が 1 μm 未満である。これによって、1 μm 以上という大きなリチウム塩の凝集物に集中的に Li イオンが吸引されることを防止できるため、負極合材層 24 の全体に効率良く Li イオンを供給し、負極合材層 24 の抵抗を更に好適に低下させることができる。

このとき、リチウム塩 25 は、上述したような凝集物ではなく、図 1 のような薄膜の状態を負極活物質 23 の表面を被覆していると好ましい。このように、リチウム塩 25 の薄膜で負極活物質 23 の表面を被覆すると、各々の負極活物質 23 に Li イオンをより効率良く供給できると共に、活物質表面における電解液の分解を抑制することができるため、電池性能の更なる向上に貢献することができる。

40

なお、上述したように、リチウム塩は、最大粒子径が 1 μm 未満の状態を負極合材層に含まれていればよく、図 1 に示すような薄膜の状態である必要はない。例えば、粒子径 1 μm 未満である粒子状のリチウム塩が負極合材層に分散されている場合であっても、負極合材層の全体に効率良く Li イオンを供給し、負極合材層の抵抗を好適に低下させることができる。

【0036】

以上のように、本実施形態に係る負極 20 は、第 1 領域 A1 のリチウム塩成分量 S1 と第 3 領域 A3 のリチウム塩成分量 S3 とが $0 < S3 / S1 \leq 4$ の関係を満たしていると共に、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が 1 μm 未満である。

50

これによって、好ましい分布でリチウム塩 25 を負極合材層 24 中に存在させることができるため、負極合材層 24 全体の負極活物質 23 に効率良く Li イオンを供給し、負極合材層 24 の抵抗を好適に低下させることができる。

従って、本実施形態に係る負極 20 を使用することによって、従来よりも好適に入出力特性が向上したリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0037】

2. リチウムイオン二次電池用負極の製造

次に、本実施形態に係る負極 20 を製造する方法について説明する。

本実施形態に係る負極 20 を製造するには、種々の方法を採用することができるため、かかる製造方法は本発明を限定するものではないが、例えば以下のような方法を採用することができる。

10

【0038】

一般的なリチウムイオン二次電池用の負極を製造する場合には、まず、負極活物質と添加物（バインダ等）とを所定の溶媒に分散させ、ペースト状の負極合材を調製する。そして、当該負極合材を負極集電体の表面に塗布した後に、加熱処理を行って負極合材を乾燥させる。これによって、負極集電体の表面に負極合材層が形成された負極が得られる。

【0039】

上記した本実施形態に係る負極 20 を製造する場合には、例えば、ペースト状の負極合材を調製する際に、リチウム塩を添加し、かつ、分散用の溶媒に塩溶解性溶媒を使用すると好ましい。これによって、上述した式（1）を満たし、かつ、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が 1 μm 未満である負極 20 を容易に製造することができる。

20

具体的には、電解液にリチウム塩を添加すると、図 4 に示すように、電極合材層 124 の表面近傍（第 3 領域 A3）にリチウム塩 125 が偏在する恐れがある。このことを考慮し、電極集電体 122 の近傍（第 1 領域 A1）にリチウム塩を存在させるには、負極合材層を形成する前のペーストにリチウム塩を添加するという手段が挙げられる。

しかし、このときに、リチウム塩同士が凝集して大きな凝集物 225（図 5 参照）を形成する恐れがある。上述した製造方法は、これらの点を考慮したものであって、分散用の溶媒に塩溶解性溶媒が使用されている。この「塩溶解性溶媒」とは、誘電率（ ϵ ）が 40 以上の高極性溶媒を指すものであり、例えば、水（誘電率：80）やプロピレンカーボネート（誘電率：65）などが挙げられる。かかる塩溶解性溶媒を使用することによって、負極合材にリチウム塩を添加した際に当該リチウム塩を溶解させることができるため、リチウム塩同士が凝集することを防止し、当該リチウム塩を負極合材に好適に分散させることができる。これによって、上述した式（1）を満たし、かつ、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が 1 μm 未満の負極合材層 24 を形成することができる。一方、N-メチルピロリドン（誘電率：32.2）などの低極性溶媒（塩不溶性溶媒）は、リチウム塩が溶解しにくいいため、かかる溶媒を使用すると、リチウム塩同士が凝集して図 5 に示すような大きな凝集物 225 が形成される恐れがある。

30

【0040】

なお、上述した負極を製造する方法は、本発明を限定するものではなく、種々の方法を採用することができる。

40

例えば、本実施形態に係る負極 20 を製造する他の方法として、ペースト状の負極合材を調製する前に、粒状の負極活物質の各々にリチウム塩を付着させるという方法が挙げられる。このとき、負極活物質にリチウム塩を付着させる手段としては、物理蒸着や化学蒸着などの蒸着法や、ボールミル等を用いた物理的な複合化などを採用することができる。

かかる方法を用いた場合には、N-メチルピロリドン（NMP）などの塩不溶性溶媒を使用したとしても、上述した式（1）を満たし、かつ、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が 1 μm 未満である本実施形態に係る負極 20 を製造することができる。

【0041】

3. リチウムイオン二次電池

次に、本発明の他の実施形態としてリチウムイオン二次電池について説明する。本実施形

50

態において説明するリチウムイオン二次電池には、上述した実施形態に係る負極 20 が用いられている。

図 2 は本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を模式的に示す斜視図であり、図 3 は本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極体を模式的に示す斜視図である。

【0042】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 は、図 2 に示すような角形のケース 50 を備えており、当該ケース 50 の内部に、図 3 に示す電極体 80 と、電解液（図示省略）とを収容することによって構成される。以下、各構成について説明する。

【0043】

(1) ケース

ケース 50 は、上端が開放された扁平なケース本体 52 と、その上端を塞ぐ蓋体 54 とから構成されている。蓋体 54 には、正極端子 70 および負極端子 72 が設けられている。図示は省略するが、正極端子 70 はケース 50 内で電極体の正極と電氣的に接続され、負極端子 72 は負極と電氣的に接続される。

【0044】

(2) 電極体

本実施形態における電極体 80 は、図 3 に示すように、長尺シート状のセパレータ 40 を介して正極 10 と負極 20 とを積層し、当該積層体を捲回した捲回電極体である。なお、電極体の構造は、図 3 のような捲回電極体に限定されず、種々の構造を採用することができる。かかる電極体の構造の他の例としては、シート状の正極と負極を、セパレータを介して複数枚積層させた積層電極体が挙げられる。

【0045】

(a) 正極

正極 10 は、長尺な箔状の正極集電体 12 と、当該正極集電体 12 の表面（両面）に形成された正極合材層 14 とを備えている。この正極合材層 14 には、Li イオンを吸蔵・放出する正極活物質が含まれている。

なお、正極 10 の幅方向の一方の側縁部には、正極合材層 14 が形成されていない正極合材層非形成部 16 が設けられており、この正極合材層非形成部 16 が上述の正極端子 70（図 3 参照）と電氣的に接続される。

【0046】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 では、正極活物質にリチウム複合酸化物が用いられている。かかるリチウム複合酸化物の一例として、リチウム元素と、1 種または 2 種以上の遷移金属元素とを含むリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。かかるリチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、リチウムニッケル系複合酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト系複合酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムマンガン系複合酸化物（例えば LiMn_2O_4 ）、リチウムニッケルマンガン系複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）等が挙げられる。また、リチウム遷移金属複合酸化物には、一般式が LiMPO_4 （式中の M は Co、Ni、Mn、Fe のうちの少なくとも一種以上の遷移金属元素）で表記されるポリアニオン系（例えばオリビン系）の化合物（例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 ）を用いることもできる。

【0047】

なお、本明細書における「リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物」は、Li、Ni、Co、Mn のみを構成金属元素とする酸化物だけでなく、Li、Ni、Co、Mn 以外の金属元素を一種以上含む酸化物等を包含する意味である。かかる Li、Ni、Co、Mn 以外の金属元素としては、Ni、Co、Mn 以外の遷移金属元素および / または典型金属元素（例えば、Al、Ca、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、Ce）などが挙げられる。また、「リチウムニッケル系複合酸化物」、「リチウムコバルト系複合酸化物」、「リチウムマンガン系複合酸化物」、「ポリアニオン系化合物」についても同様に、他の金属元素を一種以上含

10

20

30

40

50

む酸化物等を包含し得る。

【0048】

また、正極合材層14には、上述した正極活物質以外に、種々の添加物が含まれ得る。かかる添加物としては、例えば、導電材が挙げられる。導電材としてはカーボン粉末（アセチレンブラック等）やカーボンファイバー等の炭素系材料が好ましく用いられるが、ニッケル粉末等の導電性金属を用いることもできる。

また、他の添加物としては、バインダ（結着剤）などが挙げられる。かかる正極合材層14用のバインダには、上記した負極合材層用のバインダと同種の高分子材料を使用することができる。

【0049】

(b) 負極

負極20は、長尺な箔状の負極集電体22と、当該負極集電体22の表面（両面）に形成された負極合材層24とを備えている。また、負極20の幅方向の一方の側縁部に負極合材層非形成部26が形成されており、この負極合材層非形成部26が負極端子72（図3参照）と電気的に接続される。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100の負極には、図1に示される負極20が用いられている。上述の実施形態で既に説明したため、ここでは詳細な説明を省略するが、この負極20の負極合材層24にはリチウム塩25が含まれている。そして、第1領域A1のリチウム塩成分量S1と、第3領域A3のリチウム塩成分量S3とが $0 < S3 / S1 < 4$ の関係を満たすと共に、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が1 μm未満となるように負極合材層24が形成されている。

【0050】

(c) セパレータ

セパレータ40は、上記した正極10と負極20との間に介在するように配置されている。このセパレータ40には、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材が用いられる。例えば、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のシート材或いは積層構造のシート材を用いることができる。また、かかるシート材の表面には、絶縁性を有する粒子の層（フィラー層）をさらに形成してもよい。この絶縁性を有する粒子としては、絶縁性を有する無機フィラー（例えば、金属酸化物、金属水酸化物などのフィラー）、或いは、絶縁性を有する樹脂粒子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの粒子）などが挙げられる。

【0051】

(3) 電解液

電解液（非水電解液）は、上述した電極体80と共にケース50内に収容されており、電極体80を構成する正極10と負極20との間に充填されている。かかる電解液には、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液と同様のものを特に限定なく使用することができる。かかる非水電解液は、典型的には、非水溶媒に支持塩を含有させることによって構成される。

非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、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、1,3-ジオキサラン等からなる群から選択された一種または二種以上を用いることができる。

また、支持塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0052】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、上述した各材料によって構成されている。そして、このリチウムイオン二次電池100では、負極合材層24中にリチウム塩25が好適な分布で存在している負極20が用いられているため、当該負極合材層24中の負極活物質23にLiイオンを効率良く供給することができる。これによって、負極合

10

20

30

40

50

材層 2 4 の抵抗が低下し、入出力特性を大きく向上させることができるため、車両用の高出力電源等に特に好ましく使用することができる。

【 0 0 5 3 】

4 . 他の実施形態

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は、かかる実施形態に限定されるものではなく、種々の変更を行うことができる。

例えば、上述の実施形態ではリチウムイオン二次電池の負極を対象にしているが、ここで開示される電極は、リチウムイオン二次電池の正極に使用することもできる。

ここで開示される電極を正極に使用すると、負極に使用した場合と同様に、入出力特性の向上という効果を得ることができるだけでなく、電解液の分解の抑制による電池容量の維持という効果も得ることができる。

10

一方、上述の実施形態のように、リチウムイオン二次電池の負極を対象にした場合には、リチウム塩の還元分解に起因して生成された被膜によって耐久特性が向上するという特有の効果を得ることができる。このため、ここで開示される電極は、リチウムイオン二次電池の正極と負極の何れに使用するかを目的に応じて選択すると好ましい。また、ここで開示される電極は、正極と負極の両方に使用することができる。

【 0 0 5 4 】

[試験例]

以下、本発明に関する試験例を説明するが、試験例の説明は本発明を限定することを意図したものではない。

20

【 0 0 5 5 】

1 . 各試験例

(1) 試験例 1

試験例 1 では、比較基準として、負極合材層にリチウム塩が添加されていない負極を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。

具体的には、先ず、正極活物質 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) と導電材 (アセチレンブラック) とバインダ (ポリアクリル酸) とを 9 4 : 3 : 3 の割合で混合し、溶媒 (水) に分散させることによってペースト状の正極合材を調製した。そして、この正極合材を正極集電体 (厚み 1 5 μm のアルミ箔) の両面に塗布した後に、乾燥、圧延することによってシート状の正極を作製した。

30

【 0 0 5 6 】

次に、本試験例では、負極活物質 (球形化黒鉛) と増粘剤 (C M C) とバインダ (P V d F) とを 9 8 : 1 : 1 の割合で混合し、塩不溶性溶媒 (N M P) に分散させることによってペースト状の負極合材を調製した。そして、この負極合材を負極集電体 (厚み 1 0 μm の銅箔) の両面に塗布した後に、乾燥、圧延することによってシート状の負極を作製した。

【 0 0 5 7 】

また、本試験例では、2 層のポリプロピレン (P P) 層の間に、ポリエチレン (P E) 層が挟み込まれた 3 層構造のセパレータ (厚み 2 0 μm) を使用した。

そして、かかるセパレータを介して正極と負極とを積層させた後、当該積層体を捲回して扁平状の捲回電極体を作製した。そして、作製した捲回電極体と電極端子 (正極端子および負極端子) と接続した後、電解液とともに角型ケースに収容した。そして、ケースを密閉することによって、試験例 1 のリチウムイオン二次電池 (電池容量 5 A h) を作製した。なお、電解液には、E C と D M C と E M C とを 3 : 4 : 3 の体積比で含む混合溶媒に支持塩 (LiPF_6) を約 1 . 0 M の濃度で含有させた非水電解液を使用した。

40

【 0 0 5 8 】

(2) 試験例 2 ~ 1 6

ここでは、負極合材のペーストを調製する際に、当該ペーストにリチウム塩を添加すると共に、溶媒に塩溶解性溶媒 (水) を使用した。そして、当該溶媒の変更に合わせてバインダを C M C に変更したことを除いて、試験例 1 と同じ条件で試験例 2 ~ 1 6 のリチウムイオン二次電池をそれぞれ作製した。

50

なお、試験例 2 ~ 16 のリチウムイオン二次電池では、表 1 に示すように、使用するリチウム塩の種類と、当該リチウム塩の添加量をそれぞれ異ならせた。

【 0 0 5 9 】

(3) 試験例 17 ~ 20

試験例 17 ~ 20 では、負極合材のペーストにリチウム塩を添加すると共に、溶媒に塩不溶性溶媒 (N M P) を使用した。そして、当該溶媒の変更に合わせてバインダを P V d F にしたことを除いて、試験例 2 ~ 16 と同じ条件でリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 0 】

(4) 試験例 21

試験例 21 では、上述の試験例 1 ~ 20 と異なり、正極合材層にリチウム塩が添加されたリチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、ペースト状の正極合材を調製する際に、当該正極合材にリチウム塩 (ジフルオロリン酸リチウム) を添加すると共に、当該正極合材の調製に塩溶解性溶媒 (水) を使用した。なお、その他の条件は、試験例 1 と同条件に設定した。

【 0 0 6 1 】

2 . 評価試験

(1) S 3 / S 1 の測定

次に、本試験例では、上述した試験例 1 ~ 21 のリチウムイオン二次電池について、第 1 領域のリチウム塩成分量 S 1 に対する第 3 領域のリチウム塩成分量 S 3 の割合 (S 3 / S 1) を測定した。

ここでは、先ず、作製後のリチウムイオン二次電池を分解して負極を取り出し、当該負極の負極合材層を厚み方向に 3 等分した。具体的には、負極合材層の 3 分の 1 が剥離するように粘着力が調整された粘着テープを負極合材層に貼り付けて当該粘着テープを剥がす剥離処理を 3 回繰り返し、負極合材層の第 1 領域が付着した粘着テープと、第 2 領域が付着した粘着テープと、第 3 領域が付着した粘着テープを得た。

そして、得られた第 1 領域と第 3 領域の負極合材層に対して I C (イオンクロマトグラフィー) 分析を行うことによって、第 1 領域のリチウム塩成分量 S 1 と、第 3 領域のリチウム塩成分量 S 3 を測定し、測定結果に基づいて S 3 / S 1 を算出した。

【 0 0 6 2 】

(2) 凝集物の粒径の測定

また、本試験例では、試験例 1 ~ 21 のリチウムイオン二次電池に対して、断面 E D S 解析を実施して、リチウム塩の凝集物の粒子径を測定した。

具体的には、作製後のリチウムイオン二次電池から取り出した負極を負極合材層の厚み方向に沿って切断した。そして、切断面の S E M (Scanning Electron Microscope) 画像を取得し、当該 S E M 画像に対して E D S 解析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を行うことによって、負極合材層の断面におけるリチウム塩の元素マッピングを行った。そして、得られたマッピング画像を解析し、0 . 5 μ m 以上の凝集物が確認された場合には、当該凝集物の最大粒径を測定した。

【 0 0 6 3 】

(3) I V 抵抗比率

また、試験例 1 ~ 21 の各電池の I V 抵抗比率を測定した。具体的には、25 の温度環境下で各試験例の電池を S O C 50 % まで充電した後、100 A h の電流値で 10 秒間放電を行い、放電中の電圧降下量と放電電流値とに基づいて電池抵抗 (I V 抵抗) を求めた。そして、試験例 1 の I V 抵抗値を基準値 (100 %) として、各試験例の I V 抵抗比率を算出した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

試験例	電極	リチウム塩	添加量 (w t %)	S 3 / S 1	凝集物の粒子径 (μ m)	I V抵抗比率 (%)
1	—	—	—	—	—	100
2	負極	ジフルオロリン酸リチウム	0.05	1	—	80
3	負極	ジフルオロリン酸リチウム	0.1	1	—	69
4	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	0.5	—	68
5	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	1	—	63
6	負極	ジフルオロリン酸リチウム	5	1	—	79
7	負極	ジフルオロリン酸リチウム	6	1	—	85
8	負極	ジフルオロリン酸リチウム	10	1	—	87
9	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	3	—	69
10	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	4	—	72
11	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	1	0.5	75
12	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	1	0.8	77
13	負極	硫酸リチウム	1	1	—	75
14	負極	酢酸リチウム	1	1	—	65
15	負極	モノフルオロリン酸リチウム	1	1	—	79
16	負極	モノフルオロリン酸リチウム	1	1	—	66
17	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	0	—	85
18	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	5	—	95
19	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	1	1	99
20	負極	ジフルオロリン酸リチウム	1	1	2	100
21	正極	ジフルオロリン酸リチウム	1	1	—	60

【0065】

試験例 1 と試験例 2 ~ 20 を比較した結果、負極合材層にリチウム塩を添加した試験例の殆どにおいて、I V抵抗の低下が確認された。このことから、リチウム塩には、Li 吸引機能があり、かかるリチウム塩を添加することによって、負極合材層中の負極活物質に効率良く Li イオンを供給し、入出力特性を向上できることが確認できた。

【0066】

しかし、試験例 2 ~ 20 の中には、試験例 17 ~ 20 のように、リチウム塩を添加することによる効果が小さく、I V抵抗を十分に低下させることができないものもあった。具体的には、S 3 / S 1 = 0 である試験例 17 や S 3 / S 1 = 5 である試験例 18 では、I V抵抗の低下の度合いが低く、入出力特性を十分に向上させることができなかった。これは、電極合材層の特定の領域にリチウム塩が偏在し、電極合材層全体の電極活物質に効率良く Li イオンを供給できなかったためと解される。

また、試験例 19、20 でも、I V抵抗の低下の度合いが低くなり、特に試験例 20 では、リチウム塩の添加による効果が全く発揮されなかった。これは、試験例 19、20 では、最大粒子径が 1 μ m 以上という大きなリチウム塩の凝集物が形成され、当該凝集物に向かって集中的に Li イオンが吸引されたため、電極合材層全体の電極活物質に効率良く Li イオンを供給できなくなったと考えられる。

【0067】

これに対して、試験例 2 ~ 16 では、I V抵抗が好適に低下されており、入出力特性が十分に向上していることが確認された。このことから、第 1 の領域 A 1 と第 3 の領域 A 3 とのリチウム塩の成分量の比率である S 3 / S 1 が $0 < S 3 / S 1 \leq 4$ の関係を満たすと共に、リチウム塩の凝集物の最大粒子径が 1 μ m 未満になるように負極合材層を形成するこ

とによって、リチウム塩を好適に分布させて、各々の負極活物質に効率良く Li イオンを供給できるようになることが分かった。

【0068】

また、試験例 5、13、14、15 を比較すると、何れの試験例でも十分に I V 抵抗が低下していたが、試験例 5 の I V 抵抗が最も低くなっていた。このことから、負極合材層に添加するリチウム塩には、少なくとも、硫酸リチウム、酢酸リチウム、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムを使用できるが、これらの中でもジフルオロリン酸リチウムが特に好ましいことが確認できた。

【0069】

また、試験例 2 ~ 8 を比較すると、リチウム塩の添加量が I V 抵抗に影響しており、試験例 3 ~ 6 のようにリチウム塩の添加量を 0.1 wt% ~ 5 wt% の範囲内に調整することによって、 I V 抵抗をより好適に低下させて入出力特性を向上できることが分かった。

【0070】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態は例示にすぎず、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。

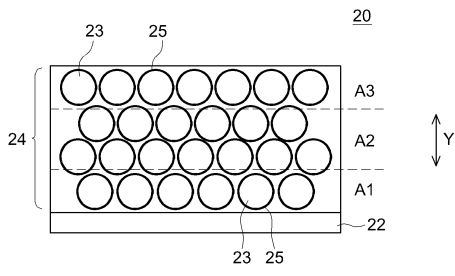
【符号の説明】

【0071】

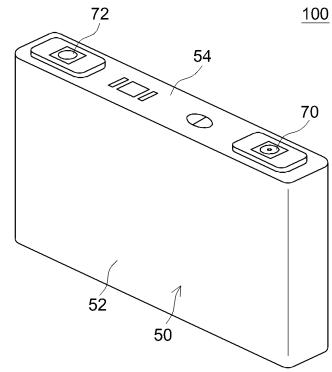
10	正極	
12	正極集電体	
14	正極合材層	20
16	正極合材層非形成部	
20	負極	
22	負極集電体	
23	負極活物質	
24	負極合材層	
25、125	リチウム塩	
26	負極合材層非形成部	
40	セパレータ	
50	ケース	
52	ケース本体	30
54	蓋体	
70	正極端子	
72	負極端子	
80	電極体	
100	リチウムイオン二次電池	
120、220	電極	
122、222	電極集電体	
123、223	電極活物質	
124、224	電極合材層	
225	凝集物	40
A1	第1の領域	
A2	第2の領域	
A3	第3の領域	
Y	厚み方向	

【図面】

【図 1】

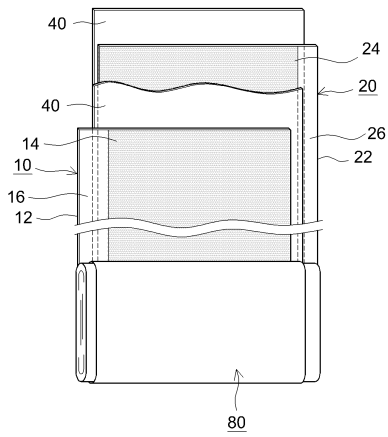


【図 2】



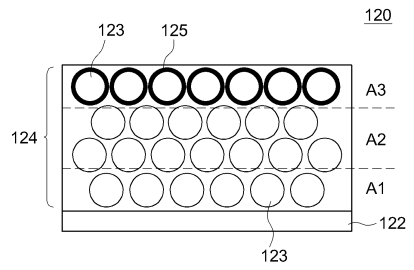
10

【図 3】



20

【図 4】

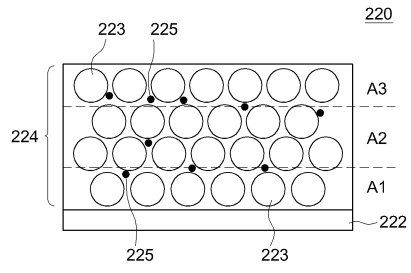


30

40

50

【 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 特開 2015 - 187934 (JP, A)
特開 2015 - 176744 (JP, A)
国際公開第 2014 / 184925 (WO, A1)
特開 2006 - 073482 (JP, A)
特開平 11 - 265710 (JP, A)
特開 2009 - 099462 (JP, A)
特開 2016 - 085873 (JP, A)
特開 2011 - 014254 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/00 - 10/0587