

(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2016-134198

(P2016-134198A)

(43) 公開日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C
H O 1 M 4/1397 (2010.01)	H O 1 M 4/1397	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-5996 (P2015-5996)	(71) 出願人	000004260
(22) 出願日	平成27年1月15日 (2015.1.15)		株式会社デンソー
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
		(74) 代理人	110000604
			特許業務法人 共立
		(72) 発明者	大平 耕司
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	柴田 大輔
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	吉田 周平
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】安全性に優れた電極及び非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明の電極2は、M nを含有したポリアニオン構造を有する活物質よりなるコア部と、コア部の表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する電極材料を備えた電極であって、加熱して吸着した水を揮発した後に、250 で40分間保持したときにカールフィッシャー法で測定される水分量が1500 p p m以下であることを特徴とする。本発明の非水電解質二次電池1は、この電極2を正極に用いてなることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mn を含有したポリアニオン構造を有する活物質よりなるコア部と、該コア部の表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する電極材料を備えた電極（2）であって、加熱により吸着した水を揮発した後に、250 で40分間保持したときにカールフッシャー法で測定される水分量が1500 ppm以下であることを特徴とする電極。

【請求項 2】

吸着した水の揮発が、120 に加熱することで行われる請求項1記載の電極。

【請求項 3】

120 で30分間保持したときにカールフッシャー法で測定される水分量が2000 ppm以下である請求項2記載の電極。 10

【請求項 4】

前記電極材料は、前記活物質の比表面積（ A （ m^2/g ））と、コア・シェル構造の該電極材料に占める前記シェル部を形成するカーボンの質量割合（ B （mass %））と、の関係が、

$$0.07 \times A < B$$

の関係を満たす請求項1～3のいずれか1項に記載の電極。

【請求項 5】

前記電極（2）は、集電体（20）の表面に前記電極材料を含む活物質層（21）を形成してなる請求項1～4のいずれか1項に記載の電極。 20

【請求項 6】

前記活物質層は、比表面積が5（ m^2/g ）～20（ m^2/g ）である請求項5記載の電極。

【請求項 7】

前記活物質層は、活物質層全体の質量を100 mass %としたときに、含まれる炭素質材料の総質量が4～8 mass %である請求項5～6のいずれか1項に記載の電極。

【請求項 8】

前記活物質層は、その密度が1.8（ g/cm^3 ）～2.3（ g/cm^3 ）である請求項5～7のいずれか1項に記載の電極。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の電極（2）を正極として有することを特徴とする非水電解質二次電池（1）。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ノート型コンピュータ、携帯電話、デジタルカメラ等の普及に伴い、これら小型の電子機器を駆動するための二次電池の需要が拡大している。そして、これら電子機器には、高容量化が可能であることから、非水電解質二次電池（特に、リチウムイオン二次電池）の使用が進められている。 40

【0003】

非水電解質二次電池は、小型の電子機器への利用に加えて、車両（EV，HV，PHV）や家庭用電源（HEMS）等の大電力が求められる用途への適用も検討されている。この場合、非水電解質二次電池の電極板の大型化，多数の電極板を積層させて電極体を形成する，多数の電池セルを組み合わせる組電池とすること等の手段により、大電力を得られるようにしている。

【0004】

非水電解質二次電池は、通常、正極板及び負極板の間にセパレータを介した状態で積層 50

して電極体を形成し、非水電解質とともにケースに収容している。電極板は、金属板（金属箔）よりなる集電体の表面に、電極活物質を含むペーストを塗布・乾燥し、所定の形状に成形して製造される。

【 0 0 0 5 】

非水電解質二次電池は、例えば、特許文献 1 に記載されている。特許文献 1 には、正極と負極とを備えた電極体と、非水電解質と、が収容された非水電解質二次電池であって、正極がリチウム遷移金属酸化物よりなる正極活物質を含む正極合剤層（正極活物質層）を備え、正極合剤層は、カールフィッシャー法によって、120 で30分経過後に検出される水分量が300ppm以下であり、300 で30分経過後に検出される水分量が3000ppm以上10000ppm以下である非水電解質二次電池が記載されている。この非水電解質二次電池は、電極合剤層内に含有される水分の量を好適な範囲に調整することで優れた電池特性と高い信頼性（内部短絡時の耐性）とが両立される。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 4 - 1 0 9 8 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、従来の非水電解質二次電池は、正極が水分を含有しており（水分量が3000ppm～10000ppm）、この水分が非水電解質二次電池の信頼性を低下するという問題が生じていた。より具体的には、非水電解質二次電池を使用しているときに、長期間にわたって水分が二次電池内に放出され、長期間にわたってガスを発生したり、電池性能を低下させるという問題があった。

20

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、安全性に優れた電極及び非水電解質二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するために本発明者らは非水電解質二次電池の電極について検討を重ねた結果、電極に含まれる水には吸着した水と結合した水とがあることを見出し、この両者の水を含まない電極とすることで本発明を完成させた。

30

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の電極は、Mnを含有したポリアニオン構造を有する活物質よりなるコア部と、コア部の表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する電極材料を備えた電極であって、加熱して吸着した水を揮発した後に、250 で40分間保持したときにカールフィッシャー法で測定される水分量が1500ppm以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の電極は、この構成となることで、電極に含まれる水分量が少なくなっている。この結果、電極に含まれていた水分が電極内で活物質や電解質と反応して電極の安全性を低下することが抑えられ、安全性に優れた電極となる。

40

本発明の電極において、電極が集電体の表面に電極材料を含む活物質層を形成してなることが好ましい。

そして、活物質層は、比表面積が5（ m^2 / g ）～20（ m^2 / g ）であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

活物質層は、活物質層全体の質量を100mass%としたときに、含まれる炭素質材料の総質量が4～8mass%であることが好ましい。なお、炭素質材料は、シェル部を形成するカーボンだけでなく、活物質層に含まれる導電材等のカーボン（炭素）よりなる部材を含む。

50

活物質層は、その密度が $1.8 \text{ (g/cm}^3\text{)} \sim 2.3 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であることが好ましい。

活物質層がこれらの範囲に含まれることで、活物質層に含まれる水分量の増加が抑えられた電極となる。

【0012】

また、本発明の非水電解質二次電池は、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の電極を正極として有することを特徴とする。

本発明の非水電解質二次電池は、上記した電極を正極として用いてなるものであり、上記した効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

10

【0013】

【図 1】実施形態 1 のリチウムイオン二次電池 1 の構成を模式的に示した図である。

【図 2】実施形態 2 のリチウムイオン二次電池 1 の構成を示した斜視図である。

【図 3】実施形態 2 のリチウムイオン二次電池 1 の構成を示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の電極及び非水電解質二次電池を、リチウムイオン二次電池用正極及びそれを用いたリチウムイオン二次電池で実施した形態として、図面を参照しながら具体的に説明する。

【0015】

20

〔実施形態 1〕

本形態の二次電池は、図 1 にその構成を模式的に示したリチウムイオン二次電池 1 である。リチウムイオン二次電池 1 は、正極 2，負極 3，非水電解質 4 を有する。

【0016】

〔正極〕

正極 2 は、正極材料（電極材料，正極活物質）を含有する。正極 2 は、正極集電体 20 の表面に、正極材料を含む正極活物質層 21 を有する。正極活物質層 21 は、正極材料（正極活物質）と導電材と結着材とを混合して得られた正極合剤を正極集電体 20 の表面に塗布、乾燥して形成される。正極合剤は、適当な溶媒によりペースト状（スラリー状）をなしている。

30

【0017】

正極材料は、Mn を含有したポリアニオン構造を有する活物質よりなるコア部と、コア部の表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。この正極材料は、導電性の低いコア部を、導電性の高いカーボンよりなるシェル部で被覆したことで、導電性（電子伝導性）が向上する。

【0018】

Mn を含有したポリアニオン構造を有する活物質（正極材料のコア部を形成する活物質）は、その組成中に Mn を含有する。このコア部を形成する活物質は、Mn を含まない正極活物質と比較して高い安全性（耐短絡性）を有する。また、このコア部を形成する活物質は、Mn を含まない活物質と比較して高い電池電位を実現できる。

40

電池の平均電位は、3.6 V 以上が好ましく、より好ましくは 3.7 V 以上である。Mn を含有したポリアニオン構造を有する活物質では、3.6 V 以上の電池電位が実現できるため、好ましい。平均電位を向上することで、電池のエネルギー密度を上げることができる。

【0019】

コア部を形成する Mn を含有したポリアニオン構造を有する活物質は、限定されるものではないが、 $\text{Li}_\alpha \text{Mn}_{1-\beta} \text{M}_\beta \text{X}_\eta \text{O}_{4-\gamma} \text{Z}_\gamma$ とすることができる。（なお、M：Co，Ni，Fe，Cu，Cr，Mg，Ca，Zn，Ti より選ばれる 1 種以上、X：P，As，Si，Mo，Ge より選ばれる 1 種以上、Z：Al，Mg，Ca，Zn，Ti より選ばれる 1 種以上を任意で含有可能、 $0 < \alpha \leq 2.0$ 、 $0 \leq \beta < 1.5$ 、 $1 \leq \eta \leq 1$ 、

50

5、 $0 < y < 1.5$) これらのうち、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0 < x < 0.5$, $\text{Mn} > \text{Fe}$) であることがより好ましい。

正極材料は、上記した組成式に示された範囲内で、2種以上の異なる組成を有するものから形成されていてもよい。

【0020】

正極2は、上記した正極材料のみを正極活物質として含有していても、他の正極活物質と混合していても、いずれでもよい。他の正極活物質は、従来のリチウムイオン二次電池で正極活物質として使用されている物質である。従来のリチウムイオン二次電池で正極活物質としては、例えば、種々の酸化物、硫化物、リチウム含有酸化物、導電性高分子などを挙げることができる。リチウム-遷移金属複合酸化物であることが好ましい。

10

【0021】

リチウム-遷移金属複合酸化物は、上記した組成式中において、($0 < \alpha < 2.0$, $0 < \beta < 1.5$, $1 < \eta < 1.5$, $0 < \gamma < 1.5$) を満たす複合酸化物を挙げることができる。

【0022】

ここで、他の正極活物質については、ポリアニオン構造であっても、ポリアニオン構造以外の構造であっても、いずれでもよい。例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ で表される層状構造の酸化物をあげることができる。この酸化物は水との反応性に乏しい(ほとんど吸水しない)ことから、他の正極活物質は、吸水性に乏しいことが好ましく、水分と反応しないことがより好ましい。

20

他の正極活物質においても、上記した正極材料と同様に、その表面をカーボンで被覆していてもよい。

【0023】

正極2が、上記した正極材料と、他の正極活物質と、の混合物を含有する場合、後述の水分量を満たすことができる割合であれば、その混合割合が限定されるものではない。上記した正極材料がリッチな状態、すなわち、正極活物質のLi原子の合計数を100%としたときに、上記した正極材料のLi原子数が50%以上であることが好ましい。また、正極活物質の正極活物質の合計の質量を100mass%としたときに、上記した正極材料の質量が50mass%以上であることが好ましい。

【0024】

正極2において、コア-シェル構造を形成する正極材料(電極材料)は、コア部(活物質)の比表面積($A(\text{m}^2/\text{g})$)の0.07倍と、シェル部のカーボンコート(割合($B(\text{mass}\%)$))とを比較したときに、カーボンコートの割合の方が大きい($(0.07 \times A) < B$ の関係を満たす)ことが好ましい。ここで、 $B(\text{mass}\%)$ で示されるカーボンコートの割合は、コア-シェル構造を形成する正極材料の質量を100mass%としたときの、シェル部を形成するカーボンの質量割合を示す。

30

【0025】

すなわち、正極材料(電極材料)は、コア部(活物質)の比表面積($A(\text{m}^2/\text{g})$)と、コア-シェル構造の正極材料(電極材料)に占めるシェル部を形成するカーボンの質量割合($B(\text{mass}\%)$)と、の関係が、 $0.07 \times A < B$ の関係を満たすことが好ましい。

40

($0.07 \times A < B$) の関係を満たすことで、コア-シェル構造を有する正極材料は、水分含有量を低減できる。この関係は、コア-シェル構造を有する正極材料において、シェル部のカーボンコートの割合が大きいことを示す。シェル部を形成するカーボンは、コア部が吸水することを防止する。このため、シェル部のカーボンコートの割合が大きいほど、正極材料の水分含有量を低減できる。

【0026】

導電材は、正極2の電気伝導性を確保する。導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバーなどのカーボンブラック、ニードルコークスなどの無定形炭素の微粒子などを使用できるが、これらに限定されない。

50

【0027】

正極合剤の結着材は、正極活物質粒子や導電材を結着する。結着材としては、例えば、P V D F , E P D M , S B R , N B R , フッ素ゴムなどを使用できるが、これらに限定されない。

【0028】

正極合剤の溶媒としては、通常は結着材を溶解する有機溶媒を使用する。例えば、N M P , ジメチルホルムアミド, ジメチルアセトアミド, メチルエチルケトン, シクロヘキサノン, 酢酸メチル, アクリル酸メチル, ジエチルトリアミン, N - N - ジメチルアミノプロピルアミン, エチレンオキシド, テトラヒドロフランなどを挙げることができるが、これらに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤などを加えてP T F Eなどで正極活物質をスラリー化する場合もある。

10

【0029】

正極集電体20は、例えば、アルミニウム, ステンレスなどの金属を加工したもの、例えば板状に加工した箔, 網, パンチドメタル, フォームメタルなどを用いることができるが、これらに限定されない。

本形態の正極2の正極活物質層21は、比表面積が $5 \sim 20 (\text{m}^2 / \text{g})$ であることが好ましい。ここで、比表面積は、B E T比表面積である。

【0030】

正極活物質層21の比表面積は、非水電解質4との接触に影響を及ぼす。つまり、比表面積が $5 (\text{m}^2 / \text{g})$ 未満では、正極活物質層21に含まれる正極活物質と非水電解質4との接触面積が小さくなりすぎ(L i イオンとの反応量が減少し)、電池性能が低下する。また、比表面積が $20 (\text{m}^2 / \text{g})$ を超えて大きくなると、比表面積に対応した水分吸着面積が大きくなり、正極活物質層21に含まれる水分量が増加し、長期の信頼性が確保できなくなる。

20

【0031】

本形態の正極2の正極活物質層21は、正極活物質層21全体(電極活物質層全体)の質量を $100 \text{mass} \%$ としたときに、含まれる炭素質材料の総質量が $4 \sim 8 \text{mass} \%$ であることが好ましい。正極活物質層21に含まれる炭素質材料の総質量がこの範囲内となることで、リチウムイオン二次電池1の電池性能を維持できるだけ電子伝導性を付与できるようになるとともに、水分量を規定の範囲内に抑制することができ、長期の信頼性を維持することが可能となる。そして、総質量が $4 (\text{mass} \%)$ 未満では、電子伝導性が不足し、電池性能が低下する。総質量が $8 (\text{mass} \%)$ を超えると、水分量が増加するため、長期信頼性を維持できなくなる。

30

【0032】

本形態の正極2の正極活物質層21は、活物質層21の密度が $1.8 \sim 2.3 (\text{g} / \text{cm}^3)$ であることが好ましい。正極活物質層21の密度がこの範囲内となることで、リチウムイオン二次電池1の電池性能を維持できる。そして、密度が $1.8 (\text{g} / \text{cm}^3)$ 未満では、乾燥状態の正極2に含まれる水分を抑制することは可能となるが、電子伝導性が小さくなる。密度が $2.3 (\text{g} / \text{cm}^3)$ を超えると、乾燥状態の正極2の水分量が大きくなるとともに、電極内の電解液量が低下するためイオン伝導性が不足する。

40

【0033】

本形態の正極2は、加熱により吸着した水を揮発した後に、 250°C で40分間保持したときにカールフィッシャー法(以下、K F法)で測定される水分量が 1500ppm 以下である。K F法で測定される水分量が 1500ppm 以下となることで、本形態の正極2は、水分によるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる。

【0034】

具体的には、正極活物質層21に含まれる水分には、正極活物質層21を構成する物質(正極活物質や導電材)の表面に物理的に吸着した吸着水と、正極活物質層21を構成する物質のうち水との反応性を有する物質(例えば、正極材料(正極活物質))との間で反応により化学結合した水と、の2種類が存在する。

50

この２種類の水のうち、吸着水は、加熱により揮発（蒸発）させることができる。

【００３５】

化学結合した水は、その結合の種類から、吸着水よりも揮発（蒸発）しにくい。化学結合した水は、吸着水の揮発よりも厳しい条件とすることで、揮発（蒸発）させることができる（化学結合を切ることができる）。そして、化学結合した水は、２５０ で４０分間保持したときに、ＫＦ法で測定される。ＫＦ法で測定される水分量が１５００ppm以下となることで、本形態の正極２は化学結合した水の含有割合が少なくなり、水分によるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる。

【００３６】

なお、化学結合した水は、本形態のリチウムイオン二次電池１で充放電を繰り返すと、徐々に正極材料から揮発（蒸発）する。つまり、ＫＦ法で測定される水分量が１５００ppmを超えて大きくなると、本形態のリチウムイオン二次電池１で充放電を繰り返したときに、水分によるガスの発生や電池性能の低下が生じやすくなる。

カールフィッシャー法（ＫＦ法）による測定は、市販のカールフィッシャー試験装置を用いて行うことができる。

【００３７】

ＫＦ法による測定の前に行われる、吸着水を揮発（蒸発）させるための加熱は、吸着水を揮発（蒸発）させることができる条件であればその条件（加熱温度等）が限定されるものではない。水の沸点以上の温度に加熱して吸着水を揮発させることが好ましい。より好ましくは、１２０ に加熱することである。

【００３８】

なお、吸着水を揮発（蒸発）させるための加熱は、所定の温度に所定の時間保持することが好ましい。ここで、所定の温度は上記した１２０ が好ましい。所定の時間については、限定されるものではなく、吸着水を揮発（蒸発）させることができる時間として任意に設定できる。

【００３９】

吸着水を揮発（蒸発）させるための加熱は、常圧で行うことが好ましいが、減圧下で行うこともできる。減圧下で加熱するときには、加熱温度を下げるができる。

本形態の正極２において、吸着水も少ないことが好ましい。

【００４０】

本形態の正極２は、１２０ で５分間保持したときにＫＦ法で測定される水分量が８００ppm以上であることが好ましい。ＫＦ法で測定される水分量が８００ppm以上となることで、乾燥後の活物質表面に電解液を含有する空隙を持つこととなり、電池特性を得ることが可能となる。水分量が８００ppm未満では、乾燥後の活物質表面に反応点が不足するため、電池性能が低下する。

【００４１】

本形態の正極２は、１２０ で３０分間保持したときにカールフィッシャー法で測定される水分量が２０００ppm以下であることが好ましい。ＫＦ法で測定される水分量が２０００ppm以下となることで、吸着水も少ない正極２となる。水分量が２０００ppmを超えて大きくなると、吸着水を完全に除去することが難しくなり、電池の長期信頼性を損なうこととなる。

【００４２】

〔負極〕

負極３は、負極活物質を含有する。負極３は、負極集電体３０の表面に負極活物質層３１を有する。負極活物質層３１は、負極活物質と結着材とを混合して得られた負極合剤を負極集電体３０の表面に塗布、乾燥して形成される。負極合剤は、適当な溶媒によりペースト状（スラリー状）をなしている。

負極３の負極活物質は、従来の負極活物質を用いることができる。Sn, Si, Sb, Ge, Cの少なくともひとつの元素を含有する負極活物質を挙げることができる。これらの負極活物質のうち、Cは、リチウムイオン二次電池の電解質イオンを吸蔵・脱離可能な

10

20

30

40

50

(Li 吸蔵能がある)炭素材料であることが好ましく、アモルファスコート天然黒鉛であることがより好ましい。

【0043】

また、これらの負極活物質のうち、Sn、Sb、Geは、特に、体積変化の多い合金材料である。これらの負極活物質は、Ti-Si、Ag-Sn、Sn-Sb、Ag-Ge、Cu-Sn、Ni-Snなどのように、別の金属と合金をなしていてもよい。

【0044】

負極3の導電材としては、炭素材料、金属粉、導電性ポリマーなどを用いることができる。導電性と安定性の観点から、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックなどの炭素材料を使用することが好ましい。

10

【0045】

負極3の結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ素樹脂共重合体(四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体)SBR、アクリル系ゴム、フッ素系ゴム、ポリビニルアルコール(PVA)、スチレン・マレイン酸樹脂、ポリアクリル酸塩、カルボキシルメチルセルロース(CMC)などを挙げることができる。

負極3の合剤の溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの有機溶媒、又は水などを挙げることができる。

【0046】

負極集電体30は、従来の集電体を用いることができ、銅、ステンレス、チタンあるいはニッケルなどの金属を加工したもの、例えば板状に加工した箔、網、パンチドメタル、フォームメタルなどを用いることができるが、これらに限定されない。

20

【0047】

[非水電解質]

非水電解質4は、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。本形態の非水電解質4(非水電解液とも称される)は、従来公知の非水電解質と同様に、支持塩が有機溶媒に溶解してなるものであることが好ましい。

【0048】

非水電解質の支持塩は、その種類が特に限定されるものではなく、たとえば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 及び $LiAsF_6$ から選ばれる無機塩、これらの無機塩の誘導体、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiC(SO_3CF_3)_3$ 及び $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、から選ばれる有機塩、並びにこれらの有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。これらの支持塩は、電池性能を更に優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても更に高く維持することができる。支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、支持塩及び有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

30

【0049】

支持塩が溶解する有機溶媒(非水溶媒)は、通常の水電解質に用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、たとえば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキサラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、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、ビニレンカーボネート等及びそれらの混合溶媒が好ましい。これらの有機溶媒のうち、特にカーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた1種以上の非水溶媒を用いることが、支持塩の溶解性、誘電率及び粘度において優れ、リチウムイオン二次電池1の充放電効率が高くなるため好ましい。

40

本形態のリチウムイオン二次電池1において、最も好ましい非水電解質は、支持塩が有機溶媒に溶解したものである。

【0050】

50

[その他の構成]

本形態の非水電解質二次電池 1 は、正極 2 及び負極 3 を、正極活物質層 2 1 と負極活物質層 3 1 とが対向した状態で、セパレータ 5 を介した状態で非水電解質 4 とともに、電池ケース 6 内に収容する。

【 0 0 5 1 】

(セパレータ)

セパレータ 5 は、正極 2 及び負極 3 を電氣的に絶縁し、非水電解質 4 を保持する役割を果たす。セパレータ 5 は、たとえば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子 (ポリエチレン、ポリプロピレン) の多孔膜を用いることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

(電池ケース)

電池ケース 6 は、正極 2 及び負極 3 を、セパレータ 5 を介した状態で非水電解質 4 とともに、その内部に収容 (封入) する。

電池ケース 6 は、内部と外部との間で水分の透過を阻害する材質よりなる。このような材質としては、金属層を有する材質を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

(実施形態 1 の効果)

上記したように本形態のリチウムイオン二次電池 1 は、正極 2 が水分の含有量が少なくなっている。このため、充放電を繰り返したときに、リチウムイオン二次電池 1 内に水分が溶出することが抑えられる。この結果、水分が原因となるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる効果を発揮する。

【 0 0 5 4 】

[実施形態 2]

本形態は、実施形態 1 のリチウムイオン二次電池 1 をラミネート型の電池に適用した形態であり、正極 2 , 負極 3 , 非水電解質 4 等の構成は、実施形態 1 と同様である。本形態の二次電池 1 の構成を、図 2 ~ 図 3 に示した。図 2 では二次電池 1 を斜視図で、図 3 では図 2 中の I I I - I I I 断面における断面図で、それぞれ構成を示した。

【 0 0 5 5 】

本形態のリチウムイオン二次電池 1 は、正極 2 及び負極 3 をラミネートケースよりなる電池ケース 6 に収容 (封入) してなる。なお、本形態で特に限定されない構成は、実施形態 1 と同様とする。

【 0 0 5 6 】

正極 2 は、略方形状の正極集電体 2 0 の表面 (両面) に、正極活物質層 2 1 を形成してなる。正極 2 は、方形状の 1 辺に、正極集電体 2 0 が露出した (正極活物質層 2 1 が形成されない) 未塗布部 2 2 を有する。

【 0 0 5 7 】

負極 3 は、略方形状の負極集電体 3 0 の表面 (両面) に、負極活物質層 3 1 を形成してなる。負極 3 は、方形状の 1 辺に、負極集電体 3 0 が露出した (負極活物質層 3 1 が形成されない) 未塗布部 3 2 を有する。

【 0 0 5 8 】

負極 3 は、負極活物質層 3 1 が、正極 2 の正極活物質層 2 1 よりも広く形成される。負極 3 の負極活物質層 3 1 を正極活物質層 2 1 に重ねたときに、正極活物質層 2 1 を露出することなく完全に被覆できる大きさに形成されている。

正極 2 及び負極 3 は、セパレータ 5 を介して積層した状態で、非水電解質 4 とともにラミネートフィルムから形成される電池ケース 6 に収容 (封入) される。

セパレータ 5 は、負極活物質層 3 1 よりも広い面積で形成される。

【 0 0 5 9 】

正極 2 及び負極 3 は、セパレータ 5 を介した状態で、正極活物質層 2 1 と負極活物質層 3 1 との中心が重なる状態で積層される。このとき、正極 2 の未塗布部 2 2 と、負極 3 の未塗布部 3 2 と、が反対方向 (互いに背向する方向) に配される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

(電池ケース)

電池ケース 6 は、ラミネートフィルム 6 0 から形成される。ラミネートフィルムは、可塑性樹脂層 6 0 1 / 金属箔 6 0 2 / 可塑性樹脂層 6 0 3 をこの順で含む。電池ケース 6 は、予め所定の形状に曲成されたラミネートフィルム 6 0 を、熱や何らかの溶媒により可塑性樹脂層 6 0 1 , 5 0 3 を軟化させた状態で別のラミネートフィルムなどに押圧することにより接着される。

【 0 0 6 1 】

電池ケース 6 は、正極 2 及び負極 3 を収容可能な形状に予め成形（エンボス加工）されたラミネートフィルム 6 0 を重ね合わせ、外周の端縁部を全周にわたって接着して、正極 2 及び負極 3 を内部に封入して形成される。外周の接着により、封止部が形成される。本形態での外周の接着は、融着でなされた。

10

【 0 0 6 2 】

電池ケース 6 は、ラミネートフィルム 6 0 に、別のラミネートフィルム 6 0 を重ね合わせて形成される。ここで、別のラミネートフィルム 6 0 とは、接着（融着）されるラミネートフィルムを示すものである。すなわち、電池ケース 6 は、2 枚以上のラミネートフィルム 6 0 から形成する態様だけでなく、1 枚のラミネートフィルムを折り返して形成する態様も含む。

【 0 0 6 3 】

電池ケース 6 の外周の接着（組み立て）は、減圧雰囲気下（好ましくは真空）で行われる。これにより、電池ケース 6 内に大気（それに含まれる水分）が含まれることなく、電極体のみが封入される。

20

【 0 0 6 4 】

予め成形されたラミネートフィルム 6 0 は、図 2 ~ 図 3 に示したように、重ね合わされたときに別のラミネートフィルム 6 0 との間で封止部 6 2 を形成する平板部 6 1 と、平板部 6 1 の中央部に形成された正極 2 及び負極 3 を収容可能な槽状部 6 3 と、を有する。

【 0 0 6 5 】

ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 は、図 2 ~ 図 3 に示したように、正極 2 及び負極 3 を収容可能な凹字状をなすように曲成（成形）されている。ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 は、同一形状をなし、互いに対向した向きで重ね合わせたときに、平板部 6 1 , 6 1 が完全に重なり合う。

30

【 0 0 6 6 】

ラミネートフィルム 6 0 は、平板部 6 1 及び槽状部 6 3 の底部 6 3 A（リチウムイオン二次電池 1 の積層方向の端部を形成する部分）が平行に形成されている。平板部 6 1 と槽状部 6 3 の底部 6 3 A とは、立設部 6 3 B により接続されている。立設部 6 3 B は、平板部 6 1 及び底部 6 3 A の平行な方向に対して交差する方向（傾斜した方向）に伸びている。底部 6 3 A は、槽状部 6 3 の開口部（平板部 6 1 の内方の端部）よりも小さく形成されている。

【 0 0 6 7 】

電池ケース 6 において、平板部 6 1 , 6 1 の周縁部に封止部 6 2 が形成され、封止部 6 2 の内方（電極体に近接する方向）には、平板部 6 1 , 6 1 が重なり合った未接着の部分が形成されている。平板部 6 1 , 6 1 が重なり合った未接着の部分は、当接した状態であっても、隙間を形成した状態であっても、いずれでもよい。更に、電極板 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 やセパレータ 5 が介在していてもよい。

40

ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 は、図 2 ~ 図 3 に示された形状に予め成形されている。この形状への成形は、従来公知の成形方法が用いられる。

リチウムイオン二次電池 1 は、正極 2 と負極 3 のそれぞれが、電極端子（正極端子 6 5 , 負極端子 6 6 ）に接続される。

【 0 0 6 8 】

(電極端子)

50

正極端子 6 5 は、正極 2 の未塗布部 2 2 に電氣的に接続されている。負極端子 6 6 は、負極 3 の未塗布部 3 2 に電氣的に接続されている。本形態では、電極端子 6 5 , 6 6 のそれぞれには、電極 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 が溶接（振動溶接）で接合されている。電極 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 の幅方向の中央部が、電極端子 6 5 , 6 6 に接合される。

【 0 0 6 9 】

電極端子 6 5 , 6 6 のそれぞれは、電池ケース 6 を貫通する部分では、ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 の可塑性樹脂層 6 0 1 と電極端子 6 5 , 6 6 とが密封状態を保つように、シーラント 6 4 を介して接合されている。

【 0 0 7 0 】

電極端子 6 5 , 6 6 はシート状（箔状）の金属よりなり、シーラント 6 4 は、シート状の電極端子 6 5 , 6 6 を被覆する樹脂よりなる。シーラント 6 4 は、電極端子 6 5 , 6 6 が平板部 6 1 と重なる部分を被覆する。電極端子 6 5 , 6 6 がシート状をなすことで、電池ケース 6 を貫通する部分で電極端子 6 5 , 6 6 が介在することによるラミネートフィルム 6 0 の変形の応力を低減できる。また、電極 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 との溶接（振動溶接）を簡単に行うことができる。

【 0 0 7 1 】

（実施形態 2 の効果）

本形態のリチウムイオン二次電池 1 は、形状が異なること以外は、実施形態 1 と同様な構成であり、実施形態 1 と同様な効果を発揮する。

すなわち、本形態のリチウムイオン二次電池 1 はラミネート型の電池に適用しているが、本発明はこの形態に限定されるものではない。例えば、実施形態 2 のラミネート型の不定形のリチウムイオン二次電池 1 以外に、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池とすることができる。

また、リチウムイオン二次電池 1 を直列及び / 又は並列に組み合わせた組電池を形成してもよい。

【実施例】

【 0 0 7 2 】

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

本発明を具体的に説明するための実施例として、正極活物質（正極材料）を有する正極（電極）を製造した。そして、正極（電極）を用いたリチウムイオン二次電池を製造した。なお、各例の正極 2 及びリチウムイオン二次電池 1 の製造は、ドライボックス中で乾燥雰囲気下で行われた。

【 0 0 7 3 】

（実施例 1）

本例の正極は、オリビン構造（ポリアニオン構造の一種）の $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極材料を正極活物質として用いてなる。

【 0 0 7 4 】

そして、正極 2 は、正極活物質 8 8 質量部、アセチレンブラック（AB）4 質量部、気相成長炭素繊維（VGCF）2 質量部、PVDフバインダ 6 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 2 0 に塗布、乾燥して正極活物質層 2 1 を形成したものをを用いた。正極活物質層 2 1 は、 $50\mu\text{m}$ の厚さで形成された。

【 0 0 7 5 】

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $15.9\text{ (m}^2/\text{g)}$ 、炭素質材料の総質量割合： $7.6\text{ (mass\%)}$ 、密度： $1.87\text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

【 0 0 7 6 】

また、正極材料のコア部の比表面積： $15\text{ (m}^2/\text{g)}$ 、シェル部のカーボンコートの割合： $2.5\text{ (mass\%)}$ であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値（ 1.05 ）は、シェル部のカーボンコートの割合の値（ 2.5 ）よりも小さい。

本例の正極の特性を表 1 に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

【 表 1 】

	正極材料			第二の正極活物質		混合比	正極活物質層		
	コア部 化学式	構造	比表面積 (m^2/g)	コート割合 (mass%)	コア部 化学式	構造	比表面積 (m^2/g)	炭素質材料割合 (mass%)	密度 (g/cm^3)
実施例1	$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	オリビン	15	2.5	—	—	15.9	7.6	1.87
実施例2	$\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$	オリビン	20	2.5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	層状	18.8	7.3	2.05
実施例3	$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	オリビン	13	1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	層状	10.3	4.4	2.14
実施例4	$\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$	オリビン	9	1.5	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	層状	7.4	6.2	2.26
比較例1	$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	オリビン	20	2.5	—	—	21.7	10.4	2.01
比較例2	$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	オリビン	25	2.8	—	—	25.3	7.6	2.21
比較例3	$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	オリビン	15	1	—	—	13.8	8.1	1.98
比較例4	$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	オリビン	15	2.5	—	—	15.9	7.6	2.31
比較例5	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{PO}_4$	層状	1	0	—	—	2.5	3.7	3.1
比較例6	LiFePO_4	オリビン	10	2	—	—	11.2	7.1	1.95

【 0 0 7 8 】

(実施例 2)

本例の正極は、オリビン構造（ポリアニオン構造の一種）の $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}$

10

20

30

40

50

PO_4 よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極材料と、第二の正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ と、の混合物を正極活物質として用いてなる。本例の正極活物質は、正極材料と第二の正極活物質とを 90 : 10 の質量比で混合してなる。

【0079】

そして、正極 2 は、正極活物質 94 質量部，AB 3 質量部，VGC F 3 質量部，PVDF バインダ 6 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 20 に塗布、乾燥して正極活物質層 21 を形成したものをを用いた。正極活物質層 21 は、50 μm の厚さで形成された。

【0080】

なお、本例において、正極活物質層 21 は、比表面積：18.8 (m^2/g)，炭素質材料の総質量割合：7.3 (mass%)，密度：2.05 (g/cm^3) であった。

【0081】

また、正極材料のコア部の比表面積：20 (m^2/g)，シェル部のカーボンコートの割合：2.5 (mass%) であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値 (1.4) は、シェル部のカーボンコートの割合の値 (2.5) よりも小さい。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0082】

(実施例 3)

本例の正極は、オリビン構造 (ポリアニオン構造の一種) の $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極材料と、第二の正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ と、の混合物を正極活物質として用いてなる。本例の正極活物質は、正極材料と第二の正極活物質とを 70 : 30 の質量比で混合してなる。

【0083】

そして、正極 2 は、正極活物質 92 質量部，AB 2 質量部，VGC F 2 質量部，PVDF バインダ 4 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 20 に塗布、乾燥して正極活物質層 21 を形成したものをを用いた。正極活物質層 21 は、50 μm の厚さで形成された。

【0084】

なお、本例において、正極活物質層 21 は、比表面積：10.3 (m^2/g)，炭素質材料の総質量割合：4.4 (mass%)，密度：2.14 (g/cm^3) であった。

【0085】

また、正極材料のコア部の比表面積：13 (m^2/g)，シェル部のカーボンコートの割合：1.0 (mass%) であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値 (0.91) は、シェル部のカーボンコートの割合の値 (1.0) よりも小さい。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0086】

(実施例 4)

本例の正極は、オリビン構造 (ポリアニオン構造の一種) の $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極材料と、第二の正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、の混合物を正極活物質として用いてなる。本例の正極活物質は、正極材料と第二の正極活物質とを 70 : 30 の質量比で混合してなる。

【0087】

そして、正極 2 は、正極活物質 92 質量部，AB 2 質量部，VGC F 2 質量部，PVDF バインダ 4 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 20 に塗布、乾燥して正極活物質層 21 を形成したものをを用いた。正極活物質層 21 は、50 μm の厚さで形成された。

【0088】

10

20

30

40

50

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $7.4 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質材料の総質量割合： $6.2 \text{ (mass \%)}$ ，密度： $2.26 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

【0089】

また、正極材料のコア部の比表面積： $9.0 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，シェル部のカーボンコート
の割合： $1.5 \text{ (mass \%)}$ であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値
(0.63) は、シェル部のカーボンコートの割合の値 (1.5) よりも小さい。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0090】

(比較例 1)

本例の正極は、オリビン構造（ポリアニオン構造の一種）の $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ よりなる正極材料を正極活物質として用いてなる。本例の正極活物質は、実施例 2
の正極材料において、コア部を形成する活物質である。

【0091】

そして、正極 2 は、正極活物質 90 質量部，AB 10 質量部，P V D F バインダ 10 質
量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 2 0 に塗布
、乾燥して正極活物質層 2 1 を形成したものをを用いた。正極活物質層 2 1 は、 $50 \mu\text{m}$ の
厚さで形成された。

【0092】

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $21.7 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質
材料の総質量割合： $10.4 \text{ (mass \%)}$ ，密度： $2.01 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0093】

(比較例 2)

本例の正極は、オリビン構造（ポリアニオン構造の一種）の $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極
材料を正極活物質として用いてなる。

【0094】

そして、正極 2 は、正極活物質 88 質量部，AB 4 質量部，V G C F 2 質量部，P V D
F バインダ 6 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集
電体 2 0 に塗布、乾燥して正極活物質層 2 1 を形成したものをを用いた。正極活物質層 2 1
は、 $50 \mu\text{m}$ の厚さで形成された。

【0095】

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $25.3 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質
材料の総質量割合： $7.6 \text{ (mass \%)}$ ，密度： $2.21 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

【0096】

また、正極材料のコア部の比表面積： $25 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，シェル部のカーボンコート
の割合： $2.8 \text{ (mass \%)}$ であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値 (1.75) は、シェル部のカーボンコートの割合の値 (2.8) よりも小さい。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0097】

(比較例 3)

本例の正極は、オリビン構造（ポリアニオン構造の一種）の $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極
材料を正極活物質として用いてなる。

【0098】

そして、正極 2 は、正極活物質 85 質量部，AB 6 質量部，V G C F 3 質量部，P V D
F バインダ 6 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集
電体 2 0 に塗布、乾燥して正極活物質層 2 1 を形成したものをを用いた。正極活物質層 2 1
は、 $50 \mu\text{m}$ の厚さで形成された。

【0099】

10

20

30

40

50

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $13.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質材料の総質量割合： $8.1 \text{ (mass \%)}$ ，密度： $1.98 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

【0100】

また、正極材料のコア部の比表面積： $15 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，シェル部のカーボンコート
の割合： $1 \text{ (mass \%)}$ であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値 (1.05) は、シェル部のカーボンコートの割合の値 (1) よりも大きい。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0101】

(比較例 4)

本例の正極は、実施例 1 の正極 2 に対して、プレス成形を行ったものである。

10

本例の正極は、プレス成形後の密度が $2.31 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ となっている。

また、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $15.9 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質材料の総質量割合： $7.6 \text{ (mass \%)}$ であった。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0102】

(比較例 5)

本例の正極は、層状構造の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ よりなる正極材料
を正極活物質として用いてなる。本例の正極活物質は、実施例 2 の正極材料において、コ
ア部を形成する活物質である。

20

【0103】

そして、正極 2 は、正極活物質 9 6 質量部，AB 2 質量部，VGC 2 質量部，PVD
F バインダ 6 質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集
電体 2 0 に塗布、乾燥して正極活物質層 2 1 を形成したものをを用いた。正極活物質層 2 1
は、 $50 \mu\text{m}$ の厚さで形成された。

【0104】

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $2.5 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質材
料の総質量割合： $3.7 \text{ (mass \%)}$ ，密度： $3.1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0105】

(比較例 6)

30

本例の正極は、オリビン構造（ポリアニオン構造の一種）の LiFePO_4 よりなるコ
ア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する正極材料を正極活物質
として用いてなる。

そして、正極 2 は、正極活物質 9 0 質量部，AB 4 質量部，PVD F バインダ 6 質量部
を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 2 0 に塗布、乾
燥して正極活物質層 2 1 を形成したものをを用いた。正極活物質層 2 1 は、 $50 \mu\text{m}$ の厚さ
で形成された。

【0106】

なお、本例において、正極活物質層 2 1 は、比表面積： $11.2 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，炭素質
材料の総質量割合： $7.1 \text{ (mass \%)}$ ，密度： $1.95 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であった。

40

また、正極材料のコア部の比表面積： $10 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，シェル部のカーボンコート
の割合： $2 \text{ (mass \%)}$ であった。すなわち、コア部の比表面積の 0.07 倍の値 (0.7) は、シェル部のカーボンコートの割合の値 (1) よりも小さい。

本例の正極の特性を表 1 に合わせて示した。

【0107】

(正極の評価)

各例の正極の評価として、含まれる水分量を測定した。

【0108】

(水分量の測定)

正極の水分量は、カールフィッシャー試験装置を用いて測定した。

50

具体的には、加熱気化方式を用いて、120 × 5分、30分での水分量を測定後に、大気に暴露することなく、連続して250 での測定を実施した。測定結果を表2に示した。

【0109】

【表2】

	水分量			安全試験		電池特性 平均電位 (V)
	120°C×5分 (ppm)	120°C×30分 (ppm)	250°C×40分 (ppm)	釘刺し試験	ガス発生試験	
実施例1	1218	1558	1233	○	○	3.76
実施例2	1088	1324	1132	○	○	3.81
実施例3	849	1210	957	○	○	3.73
実施例4	1233	1651	1455	○	○	3.8
比較例1	1847	2278	1826	○	×	3.75
比較例2	2218	4211	2841	○	×	3.71
比較例3	1318	1618	1697	○	×	3.72
比較例4	1228	2855	1448	○	×	3.75
比較例5	244	298	651	×	○	3.7
比較例6	1335	1541	1011	○	○	3.18

10

20

30

40

【0110】

表2に示したように、実施例1～4の正極は、120 × 5分、30分での吸着した水を揮発した後に、250 で40分間保持したときにKF法で測定される水分量が1500 ppm以下となっている。これに対し、比較例1～4の正極は、水分量が1500 ppmより多くなっている。なお、比較例5の正極は、正極活物質がポリアニオン構造とは異なる構造である層状構造を有する。

【0111】

(安全性の評価)

上記した各正極を用いてリチウムイオン二次電池を製造し、安全性の評価を行った。

安全性の評価としては、釘刺し試験及びガス発生試験が行われた。

50

【0112】

(リチウムイオン二次電池)

上記した各例の正極を用いて、実施形態2のラミネート型のリチウムイオン二次電池1を製造した。

リチウムイオン二次電池1は、正極板2、負極板3を、セパレータ5を介して積層し、非水電解質4とともに電池ケース6に封入して形成される。

正極板2は、上記した各例の正極である。なお、正極集電体20には、厚さ0.015mmのアルミニウム箔が用いられた。

【0113】

負極板3は、負極活物質として黒鉛を用いてなる。まず、負極活物質(黒鉛/SMG:98質量部)、結着剤(スチレンブタジエンゴム/SBR:1質量部)、結着剤(カルボキシメチルセルロース/CMC:1質量部)を溶媒に混合して得られた負極合剤を調製した。負極合剤を厚さ0.01mmの銅箔よりなる負極集電体30の両面に塗布、乾燥、圧縮し、 0.0886 mg/mm^2 の片面目付け重量を有する負極活物質層21を得た。

セパレータ5には、ポリエチレンよりなる厚さ0.016mmの多孔質膜が用いられた。

【0114】

非水電解質4には、EC:DMC:EMCが30:30:40の割合(vol%)になるように混合した混合溶媒に、LiPF₆を1mol%となるように溶解させたものが用いられた。

【0115】

(釘刺し試験)

まず、各例のリチウムイオン二次電池1の電池容量を3時間で充電できる電流値(1/3C)で充電上限電圧(4.2V)まで定電流充電を行い、その後、定電圧で電流値が1/10Cになるまで充電を行った。

【0116】

満充電状態になった二次電池1に対して、25の試験温度で、二次電池1の中央(電極活物質層21、31の中央)付近に直径3mmの鉄製の釘を10mm/secの速度で貫通させた。

このときの二次電池1の外表面に熱電対を設置しておき、二次電池1の最高温度を測定した。最高温度が300以下の場合を、良品と判定し、表2に○として合わせて示した。300を超えたものは×とした。

【0117】

(ガス発生試験)

電池容量が5Ahのラミネート型のリチウムイオン二次電池1に対して、上限電位:4.2V、下限電位:2.6Vとし、60-0.1Cでの充放電を100サイクル繰り返した。

【0118】

100サイクル後の二次電池1の内部でのガス発生の確認を行った。ガス発生の確認は、ラミネート型の電池ケース6の体積変化(膨張)を目視で確認することで行った。膨張が見られなかった電池を良品と判定し、表2に○として合わせて示した。膨張が見られたものは、×とした。

【0119】

表2に示したように、実施例1~4及び比較例1~4の二次電池1は、正極活物質にオリビン構造(ポリアニオン構造)の酸化物(化合物)を用いたことで、釘刺し試験を行っても、二次電池1の温度が過剰に上昇することが抑えられている。これに対し、正極活物質に層状構造の酸化物(化合物)を用いた比較例5では、釘刺し試験における二次電池1の温度が300を超える度状まで上昇している。

【0120】

また、実施例1~4の二次電池1は、100サイクルの充放電を行った後でも、ガスの

10

20

30

40

50

発生が確認できなかった。これに対し、比較例 1 ～ 4 の二次電池 1 は、100 サイクルの充放電を行った後に、電池ケース 6 の膨らみが確認され、ガスの発生が確認された。

以上に示したように、実施例 1 ～ 4 の正極 2 を用いてなる二次電池 1 は、ガスの発生が抑えられ、かつ安全性に優れた二次電池となっていることが確認できた。

【0121】

(平均電位)

電池容量が 5 A h のラミネート型のリチウムイオン二次電池 1 に対して、上限電位：4 . 2 V、下限電位：2 . 6 V とし、0 . 1 C での充放電を行った。得られた電気量 (W h) を電池容量 (A h) で割った値を平均電位とした。得られた平均電位を表 2 に合わせて示した。

10

【0122】

表 2 に示したように、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 4 の二次電池 1 は、正極活物質のコア部に Mn を含有したオリビン構造 (ポリアニオン構造) の酸化物 (化合物) を用いたことで、3 . 7 (V) 以上の高い平均電位となっている。これに対し、正極活物質のコア部に Mn を含有しないオリビン構造 (ポリアニオン構造) の酸化物 (化合物) を用いた比較例 6 では、平均電位が 3 . 1 8 (V) と大幅に低下している。

【0123】

以上に示したように、正極活物質のコア部に Mn を含有したオリビン構造 (ポリアニオン構造) の酸化物 (化合物) を用いることで、二次電池 1 の平均電位を 3 . 7 (V) 以上と高くすることができる。すなわち、平均電位が高いことから、エネルギー密度の高い二次電池となることが確認できた。

20

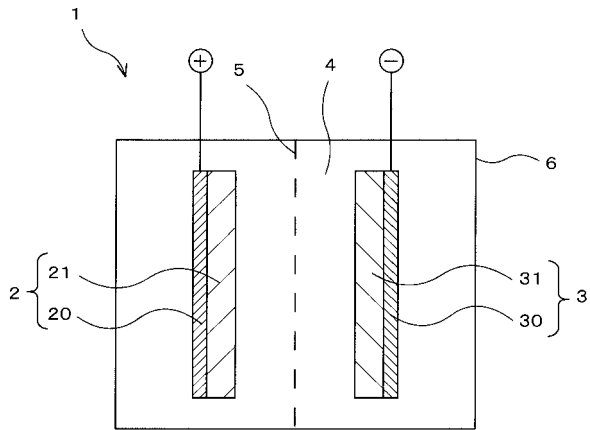
【符号の説明】

【0124】

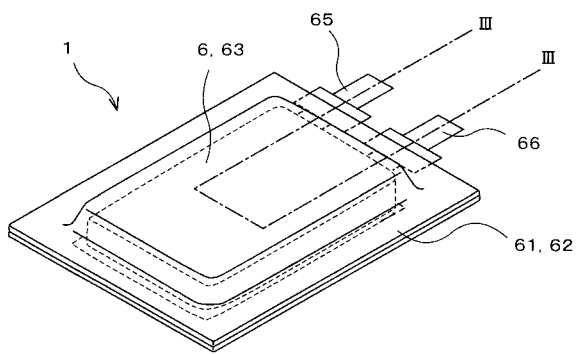
- | | |
|-----------------|-------------|
| 1 : リチウムイオン二次電池 | |
| 2 : 正極 | |
| 20 : 正極集電体 | 21 : 正極活物質層 |
| 3 : 負極 | |
| 30 : 負極集電体 | 31 : 負極活物質層 |
| 4 : 非水電解質 | |
| 5 : セパレータ | |
| 6 : 電池ケース | |
| 60 : ラミネートフィルム | 61 : 平板部 |
| 62 : 封止部 | 63 : 槽状部 |
| 64 : シーラント | 65 : 正極端子 |
| 66 : 負極端子 | |

30

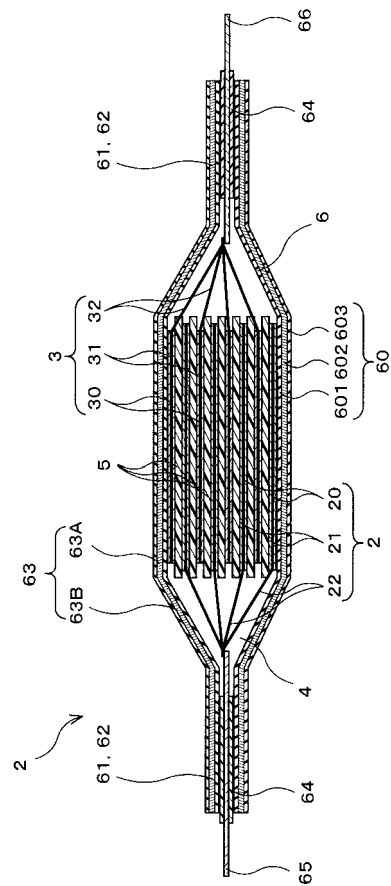
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 ▲高▼橋 圭太

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

F ターム(参考) 5H050 AA15 BA17 CA01 CB08 CB11 HA02 HA07 HA08