

(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2012-248514

(P2012-248514A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/131 (2010.01)	HO 1M 4/02 102	5H050
HO 1M 4/1391 (2010.01)	HO 1M 4/02 109	
HO 1M 4/485 (2010.01)	HO 1M 4/48 102	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2011-121678 (P2011-121678)
 (22) 出願日 平成23年5月31日 (2011.5.31)

(71) 出願人 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 福島 孝明
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 Fターム(参考) 5H050 AA01 AA07 AA08 BA17 CA02
 CA05 CA07 CA08 CA09 CB03
 FA14 FA19 GA02 HA02 HA08

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

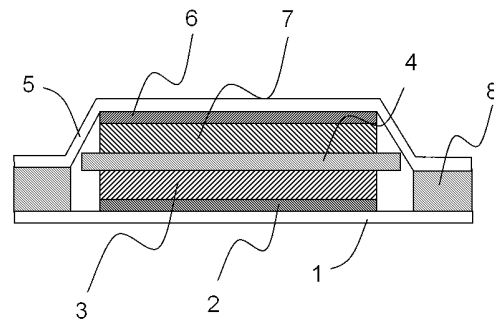
(57) 【要約】

【課題】

リチウム二次電池のエネルギー密度及び電極の体積に対する電池容量が低いという課題があった。

【解決手段】

正極と負極との間に電解質を有するリチウム二次電池において、負極が、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶しているラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムからなるチタン酸リチウム焼結体により形成されている。



【選択図】 図1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と負極との間に電解質を有するリチウム二次電池であって、前記負極が、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶しているラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムからなるチタン酸リチウム焼結体により形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記チタン酸リチウム焼結体の相対密度が、90%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が、前記チタン酸リチウムを構成するTi元素と置換しているとした場合の置換量が、1~20モル%の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

10

20

30

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【0001】

本発明は、高容量、高出力のリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、二次電池は携帯電話やノートPCだけでなく、電気自動車用バッテリーとしてもその用途を広げている。

【0003】

これらの電池の負極活物質として、ラムスデライト型チタン酸リチウム ($\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) を使用する電池が提案されており、たとえば特許文献1では $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末に電子伝導助剤、バインダ、分散剤を加え加圧成形して固めた電極を用い、良好な急速充放電性能および繰り返し充放電性能 (サイクル特性) を達成している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-91079号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載されている電池は、電極が $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末に電子伝導助剤、バインダ、分散剤を加え、単に加圧成形して固められたものであり、電池特性に直接寄与しないバインダや電子伝導助剤が多く含まれているために、電極内における活物質充填率が低かった。そのため、電池のエネルギー密度が低く、また電極の体積に対する電池容量も小さいという問題があった。

20

【0006】

本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、その目的はサイクル特性に優れ、エネルギー密度及び電極の体積に対する電池容量が高いリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のリチウム二次電池は、正極と負極との間に電解質を有し、前記負極が、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶しているラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムからなるチタン酸リチウム焼結体により形成されていることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明に係るリチウム二次電池によれば、エネルギー密度及び電極の体積に対する電池容量を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一実施形態であるリチウム二次電池の断面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

図1は本発明の一実施形態であるリチウム二次電池を示す断面図で、正極3と負極7とからなる1対の電極の間に、電解質4が挟持されている。正極缶1は正極集電体2を介して正極3に接着されており、負極集電体6を介して負極7に接着されている負極缶5と、絶縁パッキング8を介してかしめ合わされている。

【0011】

正極集電体2または負極集電体6は、正極3または負極7の集電のために配置され、このような集電体6、7を形成する材質としては、たとえば、カーボンブラック、グラファイト、金、銀、ニッケル、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化チタン、チタン酸化

50

カリウムのうちの少なくとも一種類からなる導電性フィラーと、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド系樹脂のうちの少なくとも一種類の高分子粘着材とからなる混合物をあげることができる。

【0012】

負極7は、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶したラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムからなるチタン酸リチウム焼結体により形成されている。

【0013】

ラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウム ($\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、以下、単にチタン酸リチウムという場合もある) は、サイクル特性に優れており、スピネル型化合物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などに比べてリチウムイオンの拡散性が良好である。ただし、ラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムは高温安定相であり、冷却時に低温安定相への体積膨張を伴う相転移が起きるが、本実施形態では、ラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムに、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を固溶させているため、ラムスデライト型結晶構造の熱的安定性を向上させ、低温でも相転移を起こさずにラムスデライト型結晶構造を有するチタン酸リチウムを維持できる。そのため、例えば電解質4に固体酸化物を用い、熱処理によって電解質4と一体化するなど、電池製造において熱処理を必要とする場合においても好適に用いることができる。特にFeが固溶したチタン酸リチウムは、700の熱処理においても相転移しないため、高温での熱処理を行うような場合にはチタン酸リチウムにFeを固溶されたものを用いることが好ましい。

10

20

【0014】

また、ラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムに、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を固溶させているため、焼結性が向上して焼結体内部の気孔を減少させ、緻密な焼結体とすることが可能となる。また、添加物が固溶していない従来のチタン酸リチウムを焼結するには少なくとも1100以上の温度が必要だが、本実施形態におけるラムスデライト型のチタン酸リチウム焼結体は、1000程度の焼成温度で緻密な焼結体を得ることができる。特に焼結体をより緻密化させるためには、チタン酸リチウムにNbまたはTaを固溶させたものを用いることが好ましい。

30

【0015】

さらに、本実施形態のチタン酸リチウム焼結体は、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶したラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムからなるもので、他の成分は実質的に含んでおらず、他の成分を含んでも1質量%以下、さらには0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下である。そのため、チタン酸リチウム焼結体中には、電池特性に直接寄与しないバインダや電子伝導助剤が実質的に含まれていないため、負極7内における活物質充填率を高めることができる。その結果、二次電池のエネルギー密度を高め、また体積あたりの電池容量を大きくすることができる。

40

【0016】

またさらに、チタン酸リチウム焼結体の相対密度は高いほうが好ましく、85%以上、さらには90%以上がより好ましい。焼結体の相対密度を高くすることで、活物質充填率が高く、エネルギー密度の高い負極7を実現できる。

【0017】

本実施形態において、ラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムに固溶している元素の比率は、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素がチタン酸リチウムを構成するTi元素と置換しているとした場合の置換量として、1~20モル%の範囲とすることが好ましく、特に、Nb、TaおよびAlにおいては1~10モル%、Feにおいては1~15モル%の範囲とすることが好ましい。このよ

50

うな範囲とすることにより、ラムスデライト構造の熱的安定性がより向上する。なお、2種以上の元素が固溶していても構わない。この場合、Ti元素との置換量としては、2種以上の元素による置換量の合計を1~20モル%の範囲とすることが好ましい。

【0018】

焼結体におけるTi元素の添加物元素との置換量は、X線回折(XRD)測定により得られるチタン酸リチウム焼結体のラムスデライト型結晶の単位格子体積の、無添加の何も固溶していない場合に対する変化率から求められる。なお、本明細書においては、XRD測定によりラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウム以外の結晶相が確認されず、固溶元素を含むラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムの単位格子体積が、無添加のラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムの単位格子体積と異なる場合には、ICPにより検出された添加物元素の全てがラムスデライト型チタン酸リチウムの結晶格子内に固溶し、Ti元素と置換しているものとみなした。

10

【0019】

また、負極7の厚さは20 μ m~200 μ mが好ましい。これにより、二次電池のエネルギー密度および電池容量を向上させるために必要な活物質の絶対量が確保できるとともに、充放電特性が良好で、ハンドリング性もよく取り扱いが容易な負極7となる。

【0020】

次に、正極3に用いる活物質としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、酸化バナジウムなどが挙げられる。

20

【0021】

正極3は負極7と同様に、相対密度の高い焼結体として用いることが好ましく、その相対密度は85%以上、さらには90%以上であることが好ましい。

【0022】

電解質4としては、有機電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質のいずれも用いることができる。

【0023】

次に、本実施形態のリチウム二次電池を作製する方法について、一例を示す。

【0024】

本実施形態のチタン酸リチウム焼結体からなる負極7の製造には、下記の(1)から(3)のいずれを用いても良い。

30

(1) 活物質を、成形助剤、必要に応じて分散剤、可塑剤を加えた水もしくは溶剤と混合してスラリーを調整し、このスラリーを基材フィルムに塗布、乾燥した後、基材フィルムから剥離させ、焼結させる。

(2) 活物質を直接もしくは造粒したものを金型に投入し、プレス機で加圧成形した後、焼結させる。

(3) 造粒した活物質をロールプレス機で加圧成形してシート上に加工し、焼結させる。

なお、(2)及び(3)の造粒については、(1)の方法で述べたスラリーから造粒する湿式造粒であっても乾式造粒であってもよい。また、(1)~(3)において、焼結される活物質は、焼結後の活物質自体であっても良いし、焼結過程における反応により焼結後の活物質を形成する材料であっても構わない。

40

【0025】

負極7の原料としては、活物質としての、Nb、Ta、AlおよびFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶したラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムの形成に必要な材料以外、例えば電子伝導助剤や結合材は積極的に添加しない。ただし原料やバインダ、さらには工程に起因する不純物としてCa、Na、Si、Zr、Zn、C等が含まれる可能性があるが、このような不純物が含まれたとしてもその量は、1質量%以下、さらには0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下とすることが良

50

い。

【0026】

活物質であるチタン酸リチウムの素原料粉末としては、比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、一次粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の炭酸リチウム、酸化チタンの微粉を用いる。このような微粉を用いることで、後述する仮焼粉末の製作工程において、平均粒径の小さい仮焼粉末が得られ、また、焼結後に気孔が少なく、相対密度の高い焼結体を得られる。さらに工程上スラリー化を行う場合には、比表面積 $20 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、一次粒径 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のものを用いるのが好ましい。

【0027】

そして、これらに添加物として、Nb、Ta、Al および Fe からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、好ましくは酸化物粉末を加え、ボールミル等の混合手段を用いて混合した後、 $450 \sim 850$ の温度で仮焼して仮焼粉末を得る。なお、焼成前の仮焼粉末の段階では、必ずしもラムスデライト構造を有していたり、添加物が固溶している必要はなく、焼結性の点からは、焼成によって Nb、Ta、Al および Fe からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が固溶したラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを形成するものであればよい。

10

【0028】

次に、(1)の製法によってチタン酸リチウム焼結体を製造する方法を具体的に説明する。

【0029】

まず、得られた仮焼粉末に、バインダ、成形助剤、および水を混合してスラリーを調整する。バインダにはブチラール系バインダが好ましい。ブチラール系バインダは強度が高いため添加量を削減でき、高密度の焼結体を得られる。バインダ量は活物質である仮焼粉末に対して10体積%以下とすることが好ましい。

20

【0030】

成形助剤としては、例えばポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロライド、ポリビニルピロリドン、ブチラールなどの1種もしくは2種以上の混合物が挙げられる。

【0031】

そして、得られたスラリーを基材フィルムに塗布し、乾燥させる。基材フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、テトラフルオロエチレン等の樹脂フィルムを用いることができる。

30

【0032】

次いで、スラリーを乾燥させた成形シートを基材フィルムから剥離させ、焼結させる。

【0033】

チタン酸リチウムの最高焼成温度は、組成に応じて $1000 \sim 1300$ の範囲で適宜選択すればよい。最高焼成温度をこのような範囲とすることで、ラムスデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを生成し、異相のない焼結体とすることができるとともに、溶融による変形を防止できる。また、本実施形態では通常の炉冷で実現可能な冷却速度、例えば最高温度から 300 まで 1500 / 時間以下の冷却速度でも作製することが可能となり、急冷するための設備や冷却能の高い媒体を使用する必要がない。

40

【0034】

このようにして得られたチタン酸リチウム焼結体を負極7として用いるとともに、別途準備したリチウムコバルト複合酸化物等の焼結体を正極3として用い、カーボンファイバーとしたエポキシ樹脂系接着剤を用いてそれぞれ負極缶5および正極缶1に接着したのち、負極缶5と正極缶1とを、負極7と正極3とが有機電解液を含んだセパレータを介して対向するように配置して、絶縁パッキング8を介してかしめ合わせて封口することで、リチウム二次電池を得ることができる。

【0035】

50

なお、本発明のリチウム二次電池の形状は角型、円筒型、ボタン型、コイン型、扁平型などに限定されるものではなく、また、正極缶 1 及び負極缶 5 に換えて、正極端子および負極端子を備える絶縁性の容器を用いてもよい。

【0036】

また、本実施形態では、電解質に有機電解液を含んだセパレータを用いたが、固体電解質を用いても良く、この場合、負極 7 および正極 3 の表面に固体電解質のスラリーを塗布したあと、各電極 3、7 のスラリー同士を接触させた状態で固体電解質を焼結させることができる温度で焼成することにより全固体酸化物型のリチウム二次電池とすることもできる。

【実施例】

【0037】

チタン酸リチウム原料として、炭酸リチウムおよび酸化チタンと、添加物として酸化ニオブ、酸化鉄、酸化タンタルおよび酸化アルミニウムのうちいずれか 1 種とを用い、添加物の添加量を、Ti 元素との置換量として表 1 に示す量になるように秤量してボールミルにて混合し、550~750 で仮焼して平均粒径 0.2 μm のチタン酸リチウム原料を作製した。このチタン酸リチウム原料に、成形助剤、可塑剤、分散剤、溶剤を加えて混合してスラリーを調整した。このスラリーをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にドクターブレード法にて塗布した後乾燥させて、厚さ 70~80 μm のグリーンシートを作製した。このグリーンシートを、焼成後の寸法が直径 15 mm の円形になるように打ち抜き、大気中にて最高温度 1100 で焼成した後、表 1 に示す冷却条件で冷却して、厚さ 60 μm のチタン酸リチウム焼結体を得た。なお、表 1 において急冷とは最高温度で保持後、炉から取り出して室温で放置したことを指す。

【0038】

そして、得られたチタン酸リチウム焼結体の相対密度および結晶構造、チタン酸リチウムの含有量、単位格子体積、固溶元素及びその Ti 元素置換量をそれぞれ確認および算出した。また、表 1 において結晶構造は、ラムスデライト型を、それ以外を x として示した。

【0039】

焼結体の相対密度は、アルキメデス法により測定した焼結体密度とラムスデライト型のチタン酸リチウムの理論密度 3.63 g/cm^3 とから算出した。チタン酸リチウム焼結体の結晶構造は、X 線回折 (XRD) 測定により確認した。さらに、チタン酸リチウム焼結体におけるチタン酸リチウムの単位格子体積は、XRD パターンにおけるラムスデライト型のチタン酸リチウムの複数の回折ピークから最小二乗法を用いて算出した。チタン酸リチウムの Ti 元素置換量は、Nb、Ta、Fe および Al 元素の含有量を ICP 分析により測定し、X 線回折測定によりいずれの試料においても添加成分に起因する結晶相が確認できず、かつラムスデライト型チタン酸リチウムの単位格子体積が無添加の場合と比較して変化していることから、ICP により測定された Nb、Ta、Fe および Al 元素のすべてがチタン酸リチウム結晶格子内に固溶し、Ti 元素と置換しているものとした。

【0040】

さらに、これらの焼結体を作用極として、Li 金属箔を集電金属板に圧着した対極とを、セパレータを介して対向させ電池セルを組み立てた。セパレータには、有機電解液を含浸させたポリエチレン製の不織布を用い、有機電解液としてエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を体積比 3:7 の比で混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を 1 mol/L で溶解させたものを用いた。

【0041】

また、試料 No. 10 の作用極を以下のようにして作製した。原料として試料 No. 9 の仮焼したチタン酸リチウム原料を 1100 で焼成した後急冷し、粉碎処理した粉末と、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを 10 質量%と、導電材としてカーボンブラックを 5 質量%とを用い、これらを混合して、分散剤を加えてスラリーを作製した。次に得られたスラリーをアルミニウム箔上に塗布しプレス処理した後、直径 15 mm に打ち抜き電

10

20

30

40

50

極とした。この電極の活物質充填率は55%であった。

【0042】

以上のようにして作製した電池セルについて、定電流充放電方式にて10時間率に相当する電流値にて充放電試験を行った。

【0043】

充放電レート：0.1C

充放終止電圧：2.5V

充放終止電圧：1.0V

測定温度：30

サイクル：放電 - 充電1回を1サイクルとし、3サイクル繰り返し

なお、充放電レート0.1Cとは、10時間で電池容量の全てを放電または充電しきる電流値である。

【0044】

充放電試験の結果を表1に示す。なお、放電容量、3サイクル容量維持率は以下のようにして算出した。

【0045】

放電容量1：放電時間×電流値/負極重量

放電容量2：放電時間×電流値/負極体積

容量維持率：サイクル試験後の放電容量/初期の放電容量

【0046】

【表1】

試料 No.	試料作製条件			焼結体特性					電極特性			
	添加 元素	置換 量 モル%	冷却 条件 °C/時間	相対 密度 %	結晶 構造	チタン酸 リチウム 含有量	単位 格子 体積	固 溶 元 素	置換 量 モル%	放電 容量1 mAh/g	放電 容量2 mAh/cm ³	3サイ クル 容量 維持率 %
						質量%	Å ³					
1	Nb	4	500	93	○	100	141.36	Nb	4.16	144	486.1	100
2	Nb	4	500	86	○	100	141.36	Nb	4.13	150	468.3	100
3	Fe	1	500	90	○	100	140.88	Fe	1.05	134	437.8	45
4	Fe	4	500	91	○	100	140.92	Fe	3.92	134	442.6	70
5	Fe	10	500	91	○	100	141.01	Fe	9.53	141	465.8	100
6	Ta	4	500	95	○	100	141.27	Ta	4.08	131	451.8	100
7	Al	4	500	90	○	100	140.23	Al	3.94	119	388.8	63
8	-	0	500	破壊	×	-	-	-	0	-	-	-
9	-	0	急冷	89	○	100	140.86	-	0	132	426.5	22
10	-	0	急冷	-	○	85	140.86	-	0	138	275.5	90

【0047】

表1に示すように、試料No. 1~7では、XRD測定によりラムスデライト型チタン酸リチウムの構造が維持されていることが確認された。また、ICP測定では、調合時に用いた元素と同じ元素が検出され、不純物の検出は確認されなかった。特に試料No. 1、3~7では90%以上の相対密度を有する緻密な電極が得られた。放電容量は、試料No. 1~5において高い値を示した。さらに、試料No. 1~7すべてが優れたサイクル特性を示し、特に実施例1、2、5、6は、3サイクルでほとんど劣化がなかった。

【0048】

一方、何も固溶させないチタン酸リチウムを用いた試料No. 8は、冷却速度500/時間で炉冷したことによりサンプルが破壊した。これは冷却時の相転移に伴う体積膨張によるものであり、XRD測定においても異相の生成が確認された。また、何も固溶させないチタン酸リチウムを焼成後に急冷した試料No. 9では、ラムスデライト構造を有し相対密度89%の焼結体を得られたが、サイクル特性に劣るものであった。さらに、チタ

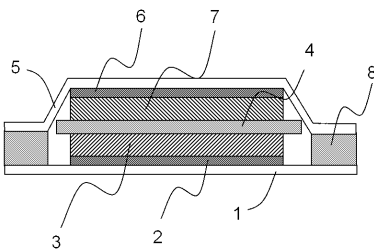
ン酸リチウム粉末を加圧成形しただけの試料 No. 10 では、負極にバインダや導電剤が多く含まれるため、負極の単位体積あたりの放電容量が低いものとなった。

【符号の説明】

【0049】

1：正極缶、2：正極集電体、3：正極、4：電解質、5：負極缶、6：負極集電体、7：負極、8：絶縁パッキング

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成24年1月13日(2012.1.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

充放電レート：0.1C

充電終止電圧：2.5V

放電終止電圧：1.0V

測定温度：30

サイクル：放電 - 充電1回を1サイクルとし、3サイクル繰り返し

なお、充放電レート0.1Cとは、10時間で電池容量の全てを放電または充電しきる電流値である。