

(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2017-76484

(P2017-76484A)

(43) 公開日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16 L	5 H 0 2 1
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	5 H 0 2 9
	H 0 1 M 2/16 P	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-202342 (P2015-202342)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年10月13日 (2015.10.13)		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	100130605
			弁理士 天野 浩治
		(72) 発明者	武田 和久
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 AA06 BB12 EE04 EE07 EE08 EE12 EE21 EE22
		最終頁に続く	

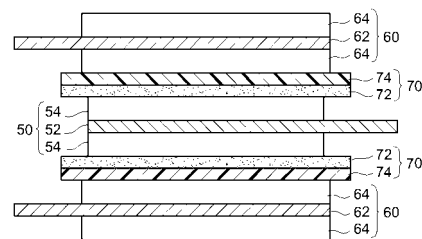
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性の高い非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】ここに開示される非水電解質二次電池は、正極活物質層54を備える正極50、負極60、および該正負極間に介在するセパレータ70を有する電極体と、非水電解質と、電極体および非水電解質を収容するケースとを備える。セパレータ70は、耐熱層72を有しており、耐熱層72は、酸捕捉材である無機リン酸塩を含み、耐熱層72は、正極活物質層54に対向している。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極活物質層を備える正極、負極、および該正負極間に介在するセパレータを有する電極体と、

非水電解質と、

前記電極体および前記非水電解質を収容するケースとを備える非水電解質二次電池であって、

前記セパレータは、耐熱層を有しており、

前記耐熱層は、酸捕捉材である無機リン酸塩を含み、

前記耐熱層は、前記正極活物質層に対向している、

非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記無機リン酸塩が、リン酸リチウムである、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン二次電池（リチウム二次電池）等の非水電解質二次電池は、既存の電池に比べて軽量且つエネルギー密度が高いことから、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（EV）、ハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）等の車両の駆動用高出力電源として今後ますます普及していくことが期待されている。

20

【0003】

非水電解質二次電池においては、正極電位が所定値を超えると、正極活物質と非水電解質とが反応して非水電解質が分解することにより、酸が発生することが知られている。正極活物質には遷移金属酸化物、リチウム遷移金属リン酸化合物等の遷移金属含有化合物が用いられるが、この酸によって、正極活物質から遷移金属が溶出し、電池特性に悪影響を及ぼすことが知られている。例えば、溶出した遷移金属は、負極上に堆積して、負極の活性面を閉塞する。負極の活性面が閉塞された部分においては、金属リチウムが析出し易いため、非水電解質二次電池を繰り返し充放電した場合の金属リチウム析出耐性が低下する。このため、非水電解質の分解により発生した酸に対する対策が種々検討されている。

30

【0004】

例えば、特許文献 1 では、正極活物質層を有する正極と、負極と、非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、正極活物質層に無機リン酸塩を含有させることが提案されている。特許文献 1 には、無機リン酸塩は、電解液中の酸と反応することによって電解液中の酸を消費する酸消費材としての機能を果たすこと、およびこれにより正極活物質からの遷移金属の溶出を防止できることが記載されている。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2014 - 103098 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明者が鋭意検討した結果、正極活物質層内においては、電位ムラが発生し、正極活物質層表面において最も電位が高くなり、正極活物質層表面において、非水電解質の分解が最も起こり易いことがわかった。そのため、特許文献 1 に記載のように、正極活物質層

50

に無機リン酸塩を含有させた（分散させた）場合には、非水電解質の分解により発生した酸を無機リン酸塩が有効に捕捉できていないことがわかった。したがって、従来技術においては、非水電解質二次電池を繰り返し充放電した場合の金属リチウム析出耐性に改善の余地があることがわかった。

【０００７】

そこで本発明の目的は、繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性の高い非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

ここに開示される非水電解質二次電池は、正極活物質層を備える正極、負極、および該正負極間に介在するセパレータを有する電極体と、非水電解質と、前記電極体および前記非水電解質を収容するケースとを備える。前記セパレータは、耐熱層を有している。前記耐熱層は、酸捕捉材である無機リン酸塩を含んでいる。前記耐熱層は、前記正極活物質層に対向している。

上述のように、正極活物質層表面において最も電位が高くなり、正極活物質層表面において非水電解質の分解が最も起こり易い。すなわち、正極活物質層表面において最も酸が発生しやすい。よって、このような構成によれば、酸捕捉材である無機リン酸塩を含む、セパレータの耐熱層が、正極活物質層表面に対向しているため、最も酸が発生しやすい正極活物質層の表面近傍に、無機リン酸塩を選択的に配置することができる。よって、正極活物質中に無機リン酸塩を含有させる従来技術に比べて、発生する酸を有効に無機リン酸塩によって捕捉することができ、これにより、非水電解質二次電池の繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性を向上させることができる。したがって、このような構成によれば、繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

【０００９】

ここに開示される非水電解質二次電池の好ましい一態様では、前記無機リン酸塩が、リン酸リチウムである。

このような構成によれば、リン酸リチウムは酸捕捉能が特に高いため、繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性のより高い非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【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内部構造を模式的に示す断面図である。

【図２】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の捲回電極体の構成を示す模式図である。

【図３】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の捲回電極体の積層構造の一部を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、本発明を特徴付けない非水電解質二次電池の一般的な構成および製造プロセス）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。また、以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。

【００１２】

なお、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な蓄電デバイス一般をいい、リチウムイオン二次電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄

10

20

30

40

50

電素子を包含する用語である。

以下、扁平角型のリチウムイオン二次電池を例にして、本発明について詳細に説明するが、本発明をかかの実施形態に記載されたものに限定することを意図したものではない。

【0013】

図1に示すリチウムイオン二次電池100は、扁平形状の捲回電極体20と非水電解質（図示せず）とが扁平な角形の電池ケース（即ち外装容器）30に収容されることにより構築される密閉型のリチウムイオン二次電池100である。電池ケース30には外部接続用の正極端子42および負極端子44と、電池ケース30の内圧が所定レベル以上に上昇した場合に該内圧を開放するように設定された薄肉の安全弁36が設けられている。また、電池ケース30には、非水電解質を注入するための注入口（図示せず）が設けられている。正極端子42は、正極集電板42aと電氣的に接続されている。負極端子44は、負極集電板44aと電氣的に接続されている。電池ケース30の材質としては、例えば、アルミニウム等の軽量で熱伝導性の良い金属材料が用いられる。

10

【0014】

捲回電極体20は、図1および図2に示すように、長尺状の正極集電体52の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って正極活物質層54が形成された正極シート50と、長尺状の負極集電体62の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って負極活物質層64が形成された負極シート60とが、2枚の長尺状のセパレータシート70を介して重ね合わされて長手方向に捲回された形態を有する。なお、捲回電極体20の捲回軸方向（上記長手方向に直交するシート幅方向をいう。）の両端から外方にはみ出すように形成された正極活物質非形成部分52a（即ち、正極活物質層54が形成されずに正極集電体52が露出した部分）と負極活物質層非形成部分62a（即ち、負極活物質層64が形成されずに負極集電体62が露出した部分）には、それぞれ正極集電板42aおよび負極集電板44aが接合されている。

20

【0015】

正極シート50および負極シート60には、従来のリチウムイオン二次電池に用いられているものと同様のものを特に制限なく使用することができる。典型的な一態様を以下に示す。

【0016】

正極シート50を構成する正極集電体52としては、例えばアルミニウム箔等が挙げられる。正極活物質層54に含まれる正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属酸化物（例、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等）、リチウム遷移金属リン酸化合物（例、 LiFePO_4 等）等が挙げられる。正極活物質層54は、活物質以外の成分、例えば導電材やバインダ等を含み得る。導電材としては、例えばアセチレンブラック（AB）等のカーボンブラックやその他（例、グラファイト等）の炭素材料を好適に使用し得る。バインダとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を使用し得る。

30

【0017】

正極活物質は、典型的には粒子状である。粒子状正極活物質の平均粒径は、特に制限はないが、通常 $20\mu\text{m}$ 以下（典型的には $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、例えば $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ）である。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・光散乱法により測定される粒度分布において、微粒子側からの累積50%に相当する粒径（メジアン径）のことをいう。また、正極活物質のBET比表面積は、特に制限はないが、通常 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上（典型的には $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 以上、例えば $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上）であり、一方、通常 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下（典型的には $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下、例えば $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下）である。

40

【0018】

正極活物質層54の片面当たりの平均厚みは、特に制限はないが、例えば $20\mu\text{m}$ 以上（典型的には $40\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上）であり、一方 $100\mu\text{m}$ 以下（典型的には $80\mu\text{m}$ 以下）である。また、正極活物質層54の密度は、特に制限はないが、

50

例えば $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上（典型的には $1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上）であり、一方、例えば $4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下（典型的には $3.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下）である。

【0019】

負極シート60を構成する負極集電体62としては、例えば銅箔等が挙げられる。負極活物質層64に含まれる負極活物質としては、例えば黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料を使用し得る。負極活物質層64は、活物質以外の成分、例えばバインダや増粘剤等を含み得る。バインダとしては、例えばスチレンブタジエンラバー（SBR）等を使用し得る。増粘剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）等を使用し得る。

【0020】

負極活物質は、典型的には粒子状である。粒子状負極活物質の平均粒径は、特に制限はないが、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下（典型的には $20 \mu\text{m}$ 以下、例えば $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ ）である。また、負極活物質のBET比表面積は、特に制限はないが、通常 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上（典型的には $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、例えば $2.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上）であり、一方、通常 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下（典型的には $3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、例えば $3.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下）である。

【0021】

負極活物質層64の片面当たりの厚みは、特に制限はないが、通常 $40 \mu\text{m}$ 以上（典型的には $50 \mu\text{m}$ 以上）であり、一方、通常 $100 \mu\text{m}$ 以下（典型的には $80 \mu\text{m}$ 以下）である。また、負極活物質層64の密度は、特に制限はないが、通常 $0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上（典型的には $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上）であり、一方、通常 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下（典型的には $1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下）である。

【0022】

本実施形態では、図3に示すように、セパレータ70として、耐熱層（HRL）72を有するものを使用する。図3では、セパレータ70は、耐熱層72と基材層（ここでは多孔質樹脂シート層74）とを有している。耐熱層72は、正極50の正極活物質層54に対向するように配置されている。本実施形態では、耐熱層72は、正極50の正極活物質層54と接している。耐熱層72は、酸捕捉材である無機リン酸塩を含んでいる。

【0023】

従来は、特許文献1に記載の技術のように、酸捕捉材である無機リン酸塩を正極活物質層に含有させていた。従来技術（特許文献1に記載の技術）のように、無機リン酸塩を正極活物質層に含有させる場合には、無機リン酸塩は、正極活物質層内に分散して存在する。

【0024】

これに対し、本発明者が鋭意検討した結果、正極活物質層内においては、電位ムラが発生し、正極活物質層表面において最も電位が高くなり、正極活物質層表面において、非水電解質の分解が最も起こり易いことがわかった。すなわち、正極活物質層表面において最も酸が発生しやすいことがわかった。そのため、特許文献1に記載のように、正極活物質層に無機リン酸塩を含有させた場合には、非水電解質の分解により発生した酸を、正極活物質層の表層部に存在する無機リン酸塩が捕捉することはできるが、正極活物質層の表層部以外に存在する無機リン酸塩は、ほとんど酸を捕捉できない。すなわち、従来技術においては、無機リン酸塩によって酸を有効に捕捉できておらず、非水電解質二次電池を繰り返し充放電した場合の金属リチウム析出耐性に改善の余地があることがわかった。

【0025】

従来技術において、正極活物質層中の無機リン酸塩の含有量を増加させることにより、正極活物質層の表層部に存在する無機リン酸塩の量を増やすことは可能であるが、過剰に無機リン酸塩を正極活物質層中に含有させることは、正極（正極活物質層）の抵抗の増大を招くために現実的ではない。

【0026】

そこで本実施形態においては、セパレータ70の耐熱層72中に酸捕捉材である無機リ

10

20

30

40

50

ン酸塩を含有させる。加えて、セパレータ 70 の耐熱層 72 を正極活物質層 54 に対向させる。これにより、最も酸が発生しやすい正極活物質層 54 の表面近傍に、無理リン酸塩を選択的に配置することができる。よって、正極活物質層中に無機リン酸塩を含有させる従来技術に比べて、発生する酸を無機リン酸塩によって有効に捕捉することができ、繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性を向上させることができる。さらには無機リン酸塩が耐熱層 72 中に存在するために、無機リン酸塩の量が多くなっても、正極（正極活物質層）の抵抗を増大させることもない。よって、酸捕捉材である無機リン酸塩の量を多くすることもでき、捕捉する酸の量を増やすことができるという利点も有する。

【0027】

酸捕捉材として機能する無機リン酸塩としては、例えば、リン酸またはピロリン酸の、アルカリ金属塩または第 2 族元素の塩が挙げられる。当該塩は、非水電解質中の酸を捕捉し、酸と反応することで、非水電解質中の酸を消費する。アルカリ金属の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。第 2 族元素の例としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。なかでも、酸捕捉能が高いことから、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属と、リン酸との塩が好ましく、リン酸リチウム (Li_3PO_4) がより好ましい。

【0028】

耐熱層 72 は、通常、リチウムイオン二次電池のセパレータの耐熱層に用いられている材料を含み得る。具体的には、無機フィラーを含み、必要に応じ、バインダ、増粘剤等を含み得る。

【0029】

無機フィラーとしては、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO)、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2) 等の無機酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、マイカ、タルク、ペーマイト、ゼオライト、アバタイト、カオリン等の粘土鉱物、ガラス繊維等が挙げられる。なかでも、アルミナ、ペーマイト、およびマグネシアが好ましく用いられる。これらの無機フィラーは融点が高く、耐熱性に優れる。またモース硬度が比較的高く、機械的強度および耐久性にも優れる。さらに比較的安価なため原料コストを抑えることができる。

【0030】

無機フィラーの形状には特に制限はなく、粒子状、繊維状、板状（フレーク状）等であってよい。また、無機フィラーの平均粒径は、分散安定性等の観点から、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。下限値は特に限定されないが、取扱性等の観点から、好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上である。BET 比表面積は、通常 $1\ \text{m}^2/\text{g} \sim 100\ \text{m}^2/\text{g}$ （例えば $1.5\ \text{m}^2/\text{g} \sim 50\ \text{m}^2/\text{g}$ 、典型的には $2\ \text{m}^2/\text{g} \sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$ ）である。

【0031】

耐熱層 72 のバインダとしては、例えば、アクリル系バインダ、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリオレフィン系バインダ等が挙げられ、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) 等のフッ素系ポリマーを用いることもできる。

【0032】

耐熱層 72 の増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC) 等が挙げられる。

【0033】

耐熱層 72 中の無機フィラーの割合は、例えば 50 質量% 以上であり、好ましくは、70 質量% $\sim$ 87 質量% である。耐熱層 72 中の無機リン酸塩の割合は、例えば 5 質量% $\sim$ 30 質量% であり、好ましくは 10 質量% 超 20 質量% 以下、より好ましくは 11 質量%

10

20

30

40

50

以上 15 質量% 以下である。耐熱層 72 中のバインダの割合は、例えば 1 質量% ~ 10 質量% であり、好ましくは 1 質量% ~ 5 質量% である。耐熱層 72 中の増粘剤の割合は、例えば 1 質量% ~ 10 質量% であり、好ましくは 1 質量% ~ 5 質量% である。

【0034】

耐熱層 72 の厚みは特に限定されないが、通常 0.5 μm 以上であり、典型的には 1 μm 以上、好ましくは 2 μm 以上、より好ましくは 5 μm 以上である。一方、耐熱層 72 の厚みは、通常 20 μm 以下であり、典型的には 15 μm 以下、好ましくは 10 μm 以下である。

【0035】

多孔質樹脂シート層 74 を構成する樹脂としては、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、ポリアミドが挙げられる。多孔質樹脂シート層 74 は、単層構造であってもよく、二層以上の積層構造 (例えば、PE 層の両面に PP 層が積層された三層構造) であってもよい。

多孔質樹脂シート層 74 の厚みは、通常 10 μm 以上であり、典型的には 15 μm 以上、例えば 17 μm 以上である。一方で、多孔質樹脂シート層 74 の厚みは、通常 40 μm 以下であり、典型的には 30 μm 以下、例えば 25 μm 以下である。

【0036】

多孔質樹脂シート層 74 の負極と対向する面に、別の耐熱層を設けてもよい。当該別の耐熱層は、酸捕捉材である無機リン酸塩を含んでいても含んでいなくてもよい。当該別の耐熱層は、リチウムイオン二次電池のセパレータの一般的な耐熱層と同様の構成を有していてもよい。

【0037】

非水電解質は従来のリチウムイオン二次電池と同様のものを使用可能であり、典型的には有機溶媒 (非水溶媒) 中に、支持塩を含有させたものを用いることができる。非水溶媒としては、一般的なリチウムイオン二次電池の電解液に用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の有機溶媒を、特に限定なく用いることができる。具体例として、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、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 (DFEC)、モノフルオロメチルジフルオロメチルカーボネート (F - DMC)、トリフルオロジメチルカーボネート (TFDMC) 等が例示される。このような非水溶媒は、1 種を単独で、あるいは 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等のリチウム塩 (好ましくは LiPF_6) を好適に用いることができる。支持塩の濃度は、0.7 mol/L 以上 1.3 mol/L 以下が好ましい。

【0038】

なお、上記非水電解質は、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、例えば、ビフェニル (BP)、シクロヘキシルベンゼン (CHB) 等のガス発生剤；ホウ素原子および/またはリン原子を含むオキサラト錯体化合物、ビニレンカーボネート (VC) 等の被膜形成剤；分散剤；増粘剤等の各種添加剤を含み得る。

【0039】

以上のようにして構成されるリチウムイオン二次電池 100 は、各種用途に利用可能である。好適な用途としては、電気自動車 (EV)、ハイブリッド自動車 (HV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHV) 等の車両に搭載される駆動用電源が挙げられる。リチウムイオン二次電池 100 は、典型的には複数個を直列および/または並列に接続してなる組電池の形態でも使用され得る。

【0040】

なお、一例として扁平形状の捲回電極体 20 を備える角形のリチウムイオン二次電池 100 について説明した。しかしながら、リチウムイオン二次電池は、積層型電極体を備えるリチウムイオン二次電池として構成することもできる。また、リチウムイオン二次電池

10

20

30

40

50

は、円筒形リチウムイオン二次電池として構成することもできる。また、ここに開示される技術は、リチウムイオン二次電池以外の非水電解質二次電池にも適用可能である。

【0041】

以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかえる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0042】

<セパレータAの作製>

ベーマイト、アクリル系バインダ、およびCMCを、これらの質量比が、95:2.5:2.5となるように秤量した。これらの材料を水に分散させて、ペースト状の耐熱層形成用組成物を得た。この耐熱層形成用組成物を、PEの両面にPPが積層された多孔質ポリオレフィンシート（平均厚み20 μ m）の片面に0.75mg/cm²の塗布量で塗布し、乾燥させた。このようにして多孔質ポリオレフィン層と耐熱層とを有するセパレータAを作製した。

10

【0043】

<セパレータBの作製>

ベーマイト、Li₃PO₄、アクリル系バインダ、およびCMCを、これらの質量比が、81.9:13.8:2.2:2.2となるように秤量した。これらの材料を水に分散させて、ペースト状の耐熱層形成用組成物を得た。この耐熱層形成用組成物を、PEの両面にPPが積層された多孔質ポリオレフィンシート（平均厚み20 μ m）の片面に0.87mg/cm²の塗布量で塗布し、乾燥させた。このようにして多孔質ポリオレフィン層と耐熱層とを有するセパレータBを作製した。セパレータBにおいて、Li₃PO₄の塗布量は、0.12mg/cm²であった。

20

【0044】

<電池No.1の作製>

正極活物質粉末としてのLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂（LNCM）と、導電材としてのABと、バインダとしてのPVDFとを、LNCM:AB:PVDF=90:8:2の質量比でN-メチルピロリドン（NMP）と混合し、正極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、長尺状のアルミニウム箔（正極集電体）の両面に帯状に塗布し（塗布量：片面あたり6mg/cm²）、乾燥して、正極を作製した。

また、負極活物質としての黒鉛（C）と、バインダとしてのSBRと、増粘剤としてのCMCとを、C:SBR:CMC=98:1:1の質量比でイオン交換水と混合して、負極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、長尺状の銅箔（負極集電体）の両面に帯状に塗布して乾燥した後、プレスすることにより、負極を作製した。

30

【0045】

作製した正極と負極と2枚のセパレータAとを重ね合わせ、捲回して捲回電極体を作製した。このとき、正極と負極との間にセパレータAを介在させ、セパレータAの耐熱層が正極（正極活物質層）に対向するようにした。

【0046】

作製した捲回電極体を電池ケースに収容した。続いて、電池ケースの開口部から非水電解質を注入し、当該開口部を気密に封止してリチウムイオン二次電池組立体を作製した。なお、非水電解質には、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジメチルカーボネート（DMC）とをEC:EMC:DMC=3:3:4の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としてのLiPF₆を1.1mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。得られたリチウムイオン二次電池組立体に初期充電を施し、No.1に係るリチウムイオン二次電池を得た。

40

【0047】

<電池No.2の作製>

正極活物質粉末としてのLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂（LNCM）と、導電材としてのABと、バインダとしてのPVDFと、酸捕捉材としてのLi₃PO₄とを、LNCM:AB:PVDF:Li₃PO₄=90:8:2:2の質量比でN-メチルピ

50

ロリドン (NMP) と混合し、正極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、長尺状のアルミニウム箔 (正極集電体) の両面に帯状に塗布し (塗布量: 片面あたり 6.12 mg/cm^2)、乾燥して、正極を作製した。

また、No. 1 に係るリチウムイオン二次電池の作製例と同様にして、負極を作製した。

【0048】

作製した正極と負極と2枚のセパレータAとを重ね合わせ、捲回して捲回電極体を作製した。このとき、正極と負極との間にセパレータAを介在させ、セパレータAの耐熱層が正極 (正極活物質層) に対向するようにした。

【0049】

作製した捲回電極体を用いてNo. 1 に係るリチウムイオン二次電池の作製例と同様にしてリチウムイオン二次電池組立体を作製し、当該リチウムイオン二次電池組立体に初期充電を施してNo. 2 に係るリチウムイオン二次電池を得た。

【0050】

< 電池No. 3の作製 >

No. 1 に係るリチウムイオン二次電池の作製例と同様にして、正極および負極を作製した。

作製した正極と負極と2枚のセパレータBとを重ね合わせ、捲回して捲回電極体を作製した。このとき、正極と負極との間にセパレータBを介在させ、セパレータBの耐熱層が負極 (負極活物質層) に対向するようにした。

作製した捲回電極体を用いてNo. 1 に係るリチウムイオン二次電池の作製例と同様にしてリチウムイオン二次電池組立体を作製し、当該リチウムイオン二次電池組立体に初期充電を施してNo. 3 に係るリチウムイオン二次電池を得た。

【0051】

< 電池No. 4の作製 >

No. 1 に係るリチウムイオン二次電池の作製例と同様にして、正極および負極を作製した。

作製した正極と負極と2枚のセパレータBとを重ね合わせ、捲回して捲回電極体を作製した。このとき、正極と負極との間にセパレータBを介在させ、セパレータBの耐熱層が正極 (正極活物質層) に対向するようにした。

作製した捲回電極体を用いてNo. 1 に係るリチウムイオン二次電池の作製例と同様にしてリチウムイオン二次電池組立体を作製し、当該リチウムイオン二次電池組立体に初期充電を施してNo. 4 に係るリチウムイオン二次電池を得た。

【0052】

< 実験1 (初期限界電流値評価) >

No. 1 ~ No. 4 に係るリチウムイオン二次電池を、 -10 の環境下に置き、所定の電流値で、5秒間充電、10分間休止、5秒間放電、10分間休止を1サイクルとする充放電サイクルを1000サイクル実施した。その後、各リチウムイオン二次電池を解体し、負極上での金属リチウムの析出の有無を確認した。負極上での金属リチウムの析出が確認されなかった電流値のうち、最大の電流値を限界電流値とした。No. 1 に係るリチウムイオン二次電池の限界電流値を基準としたときの、No. 2 ~ 4 に係るリチウムイオン二次電池の限界電流値の比を百分率 (%) で求めた。結果を表1に示す。

【0053】

< 実験2 (耐久後限界電流値評価) >

No. 1 ~ No. 4 に係るリチウムイオン二次電池を、 75 の高温環境下で60日間保管して劣化させた。その後No. 1 ~ No. 4 に係るリチウムイオン二次電池を、 -10 の環境下に置き、所定の電流値で、5秒間充電、10分間休止、5秒間放電、10分間休止を1サイクルとする充放電サイクルを1000サイクル実施した。その後、各リチウムイオン二次電池を解体し、負極上での金属リチウムの析出の有無を確認した。負極上での金属リチウムの析出が確認されなかった電流値のうち、最大の電流値を限界電流値と

10

20

30

40

50

した。N o . 1に係るリチウムイオン二次電池の限界電流値を基準としたときの、N o . 2～4に係るリチウムイオン二次電池の限界電流値の比を百分率(%)で求めた。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

表1

電池	実験1	実験2
	初期限界電流値比 (%)	耐久後限界電流値比 (%)
N o . 1	100	100
N o . 2	103	105
N o . 3	100	101
N o . 4	106	109

10

【0055】

表1において、限界電流値比の値が大きいほど、金属リチウム析出耐性が高いことを意味する。基準としたN o . 1に係るリチウムイオン二次電池には、無機リン酸塩(酸捕捉材)は添加されていない。従来技術のように正極活物質層に無機リン酸塩を添加したN o . 2に係るリチウムイオン二次電池では、初期限界電流値比が103%、耐久後限界電流値比が105%であり、高い金属リチウム析出耐性を示した。セパレータの耐熱層に無機リン酸塩が添加されているが、耐熱層が負極活物質層と対向しているN o . 3に係るリチウムイオン二次電池では、限界電流値は、N o . 1に係るリチウムイオン二次電池とはほとんど変わらなかった。しかしながら、セパレータの耐熱層に無機リン酸塩が添加され、耐熱層が正極活物質層と対向しているN o . 4に係るリチウムイオン二次電池では、初期限界電流値比が106%、耐久後限界電流値比が109%であり、N o . 2に係るリチウムイオン二次電池よりもはるかに高い金属リチウム析出耐性を示した。

20

【0056】

以上の結果より、セパレータの耐熱層が酸捕捉材である無機リン酸塩を含み、かつセパレータの耐熱層が正極活物質層に対向している本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、繰り返し充放電時の金属リチウム析出耐性が高いことがわかる。

【0057】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

30

【符号の説明】

【0058】

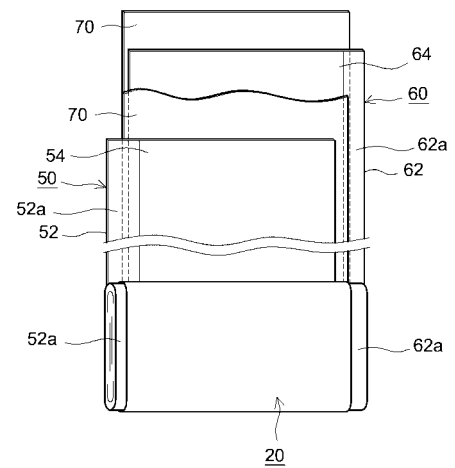
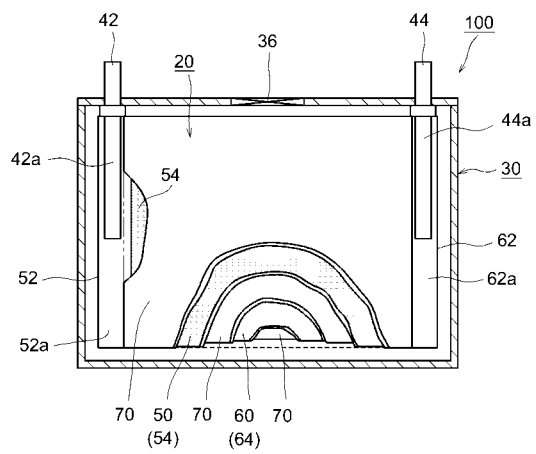
- 20 捲回電極体
- 30 電池ケース
- 36 安全弁
- 42 正極端子
- 42a 正極集電板
- 44 負極端子
- 44a 負極集電板
- 50 正極シート(正極)
- 52 正極集電体
- 52a 正極活物質層非形成部分
- 54 正極活物質層
- 60 負極シート(負極)
- 62 負極集電体
- 62a 負極活物質層非形成部分
- 64 負極活物質層

40

50

7 0	セパレータシート（セパレータ）
7 2	耐熱層
7 4	多孔質樹脂シート層
1 0 0	リチウムイオン二次電池

【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK03 AL06 AL07 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ04 EJ03 EJ12