

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7681021号
(P7681021)

(45)発行日 令和7年5月21日(2025.5.21)

(24)登録日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	E
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485	
H 0 1 M 10/0566(2010.01)	H 0 1 M 10/0566	
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M 10/0569	
請求項の数 8 (全25頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-530503(P2022-530503)	(73)特許権者	000000387 株式会社 A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(86)(22)出願日	令和3年6月2日(2021.6.2)	(74)代理人	100110423 弁理士 曾我 道治
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/020975	(74)代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(87)国際公開番号	WO2021/251234	(74)代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏
(87)国際公開日	令和3年12月16日(2021.12.16)	(74)代理人	100209495 弁理士 佐藤 さおり
審査請求日	令和6年5月20日(2024.5.20)	(72)発明者	攪上 健二 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内
(31)優先権主張番号	特願2020-102128(P2020-102128)	(72)発明者	金子 真梨恵
(32)優先日	令和2年6月12日(2020.6.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 電極及びリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体上に硫黄変性ポリアクリロニトリル及びリチウムチタン酸化物を含有する活物質層が形成された電極であって、

前記硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均二次粒子径が、前記リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径よりも大きく、かつ、前記活物質層における前記硫黄変性ポリアクリロニトリルの含有量が、5質量%～85質量%であり、前記活物質層における前記リチウムチタン酸化物の含有量が、5質量%～85質量%である電極。

【請求項2】

前記硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均二次粒子径が、0.1μm～50μmである、請求項1に記載の電極。

【請求項3】

前記リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径が、0.05μm～30μmである、請求項1又は2に記載の電極。

【請求項4】

正極と、
負極と、
リチウム塩を含有する非水電解質と
を具備するリチウムイオン二次電池であって、
前記正極又は前記負極が、請求項1～3の何れか一項に記載の電極であるリチウムイオ

ン二次電池。

【請求項 5】

前記リチウム塩を含有する非水電解質が、液体状非水電解質、高分子ゲル状非水電解質、高分子非水電解質、錯体水素化物系固体電解質又は無機系固体電解質である、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記リチウム塩を含有する非水電解質が、液体状非水電解質であり、前記液体状非水電解質が、環状カーボネート化合物を含有する、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記液体状非水電解質が、鎖状カーボネート化合物を更に含有する、請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 8】

前記リチウム塩を含有する非水電解質が、無機系固体電解質であり、前記無機系固体電解質が、硫化物系固体電解質又は酸化物系固体電解質である、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄変性ポリアクリロニトリル及びリチウムチタン酸化物を電極活物質として含む電極、並びに該電極を具備するリチウムイオン二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、従来のニッケル・水素二次電池と比較して、セル電圧が高く、エネルギー密度が高い。このため、スマートフォン等のモバイル機器に加え、ハイブリッド自動車や電気自動車、定置型蓄電池、ノートパソコンなどの電子機器への適用が進められている。しかしながら、高容量化、高出力、長寿命化、安全性の向上、低コスト化等の課題があり、電極材料、電解液及びセパレータの開発が盛んに行われている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、正極に、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一種を用い、負極にリチウムチタン酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている。

30

【0004】

また、特許文献 2 には、正極に、リン酸鉄リチウムを用い、負極に、炭素被覆 LTO 電極（アクリロニトリルモノマーの乳化重合によって、リチウムチタン酸化物粒子の表面及び内部にポリアクリロニトリルを形成させ、さらに炭化処理をしてリチウムチタン酸化物粒子の表面が炭素で被覆された粒子を用いた電極）を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。

【0005】

特許文献 3 には、正極に硫黄変性ポリアクリロニトリルを用い、負極に金属リチウム箔を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第 3769291 号

【文献】特表 2019-521488 号公報

【文献】国際公開第 2010/044437 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

従来のリチウムイオン二次電池は高速充放電を行うと、充放電できる電気容量が低下するという課題があった。従って、本発明は、高速充放電時に得られる電気容量が高く、かつ高温安定性にも優れる電極を提供することを目的とする。また、本発明は、該電極を正極又は負極として具備するリチウムイオン二次電池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】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、平均二次粒子径が特定の関係を満たす硫黄変性ポリアクリロニトリル及びリチウムチタン酸化物が特定の割合で含まれる活物質層とすることで、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0009】

即ち、本発明は、集電体上に硫黄変性ポリアクリロニトリル及びリチウムチタン酸化物を含有する活物質層が形成された電極であって、硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均二次粒子径が、リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径よりも大きく、かつ、活物質層における硫黄変性ポリアクリロニトリルの含有量が5質量%～85質量%であり、活物質層におけるリチウムチタン酸化物の含有量が5質量%～85質量%である電極である。

【0010】

本発明の電極において、硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均二次粒子径が、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0011】

本発明の電極において、リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径が、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

20

【0012】

また、本発明は、正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを具備するリチウムイオン二次電池であって、正極又は負極が上記電極であるリチウムイオン二次電池である。

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池において、リチウム塩を含有する非水電解質が、液体状非水電解質、高分子ゲル状非水電解質、高分子非水電解質、錯体水素化物系固体電解質又は無機系固体電解質であることが好ましい。

30

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池において、リチウム塩を含有する非水電解質が、液体状非水電解質であり、液体状非水電解質が、環状カーボネート化合物を含有することが好ましい。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池において、液体状非水電解質が、鎖状カーボネート化合物を更に含有することがより好ましい。

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池において、リチウム塩を含有する非水電解質が、無機系固体電解質であり、無機系固体電解質が、硫化物系固体電解質又は酸化物系固体電解質であることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、高速充放電時に得られる電気容量が高く、かつ高温安定性にも優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図2】本発明のリチウムイオン二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

50

【図3】本発明のリチウムイオン二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

【図4】本発明のリチウムイオン二次電池のラミネート型電池の内部の積層型電極群を模式的に示す分解斜視図である。

【図5】本発明のリチウムイオン二次電池のラミネート型電池を模式的に示す分解斜視図である。

【図6】本発明のリチウムイオン二次電池のラミネート型電池を模式的に示す外観平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の電極及びリチウムイオン二次電池について、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

【0020】

本発明の電極は、集電体上に、硫黄変性ポリアクリロニトリルとリチウムチタン酸化物とを含有する活物質層が形成されていることを特徴とするものである。

<硫黄変性ポリアクリロニトリル>

硫黄変性ポリアクリロニトリル（以下、「SPAN」と称することがある。）は、ポリアクリロニトリル化合物と、硫黄とを混合し、非酸化雰囲気中、250 ~ 600 で加熱処理して変性させることによって製造することができる。非酸化雰囲気とは、酸素濃度が5体積%未満、好ましくは2体積%未満、更に好ましくは、酸素を実質的に含有しない雰囲気を表し、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気や、硫黄ガス雰囲気等が挙げられる。

また、SPANは、ポリアクリロニトリル化合物と硫黄とを混合する際に、他の活物質や導電助剤を添加してから製造してもよい。

【0021】

ポリアクリロニトリル化合物は、アクリロニトリルのホモポリマーであっても、アクリロニトリルと他のモノマーとのコポリマーであってもよい。ポリアクリロニトリル化合物におけるアクリロニトリルの含有量が低くなると活物質による電池の高容量化を図れず、電池性能が低下する観点から、アクリロニトリルと他のモノマーとのコポリマーにおけるアクリロニトリルの含有量は少なくとも90質量%であることが好ましく、ポリアクリロニトリルホモポリマーが更に好ましい。他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、酢酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N,N'-メチレンビス（アクリルアミド）が挙げられる。

【0022】

SPANは、粉碎や造粒等の方法により所望の粒子径にすることが好ましい。粉碎は、気体中で行う乾式粉碎でも、水等の液体中で行う湿式粉碎でもよい。工業的な粉碎方法としては、例えば、ボールミル、ローラーミル、ターボミル、ジェットミル、サイクロンミル、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、アトライター、ビーズミル等が挙げられる。

【0023】

粉碎したSPANは、さらに分級することが好ましい。分級の方法としては特に限定されないが、重力分級、慣性分級、遠心分級などの乾式分級法；沈降分級、機械式分級、水力分級などの湿式分級法；振動篩いや面内運動篩いやなどの篩い網を用いた、篩い分け分級法；などの分級法を採用することができる。中でも、篩い分け分級法が好ましい。

粉碎、分級工程を実施することで、本発明の電極に適した粒子径を有するSPANを効率的に製造することができる。

【0024】

SPANとしては、一次粒子、一次粒子の凝集体である二次粒子、又は一次粒子と二次粒子との双方を含むものを用いることができる。SPANの平均二次粒子径(D50)は50 μm以下が好ましく、30 μm以下がより好ましく、20 μm以下がさらに好ましい

10

20

30

40

50

。一方、SPANの平均二次粒子径が小さ過ぎるとハンドリング性の悪化や、粒子の比表面積の増加に伴って副反応が生じやすくなり、リチウムイオン二次電池の充放電安定性に悪影響を及ぼすため、SPANの平均二次粒子径(D50)は0.1 μm以上が好ましく、0.5 μm以上がより好ましく、1 μm以上がさらに好ましい。

【0025】

SPANの平均二次粒子径は、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径である。レーザー回折光散乱法では、粒子径は体積基準の直径であり、SPANの二次粒子径が測定される。レーザー回折光散乱法でSPANの平均二次粒子径を測定する場合は、SPANを水、アルコール等の分散媒に分散して測定する。

【0026】

本発明において、SPANの形状は繊維状であってもよい。繊維状のSPANを用いる場合、好ましい平均繊維径は、0.05 μm以上、10 μm以下である。繊維径は小さい方が好ましいが、SPANの原料となるポリアクリロニトリルは、平均繊維径が0.05 μm未満のポリアクリロニトリルの工業製品の入手が困難である。また、平均繊維径が10 μmよりも大きい場合、大きな充放電容量が得られない場合がある。より大きな充放電容量を得る観点や入手容易とする観点から、繊維状SPANの平均繊維径は0.1 μm～5 μmが好ましく、0.15 μm～2 μmが更に好ましい。

【0027】

繊維状SPANのアスペクト比を繊維長/繊維径の比率で表す場合、繊維状SPANの平均アスペクト比は3以上が好ましく、5以上がさらに好ましい。アスペクト比が大きくなると、大きな充放電容量が得られることから繊維長は大きい方が好ましいが、繊維長があまりに大きいとSPANを含有する活物質層の表面が平滑にならない場合がある。繊維状SPANの平均繊維長は300 μm以下が好ましく、150 μm以下が更に好ましい。同様の観点から、繊維状SPANの平均アスペクト比は5000以下が好ましく、1000以下が更に好ましい。繊維状SPANの繊維長及び繊維径は、走査型電子顕微鏡の画像(SEM画像)から求めることができる。繊維長は、繊維の長さを表し、繊維径は、繊維の長手方向と直行する断面が円形である場合はその円の径を表し、断面が円形でない場合は断面の短径と長径との平均を表す。一本の繊維状SPANにおける繊維径の測定箇所は任意で行うことができる。

【0028】

繊維状SPANの平均アスペクト比は、平均繊維長/平均繊維径を計算した値であり、平均繊維長及び平均繊維径は、10個以上の繊維状SPANのSEM画像から計測した繊維径及び繊維長を算術平均した値を表す。

【0029】

SPANにおける硫黄含有量は、大きな充放電容量と優れたサイクル特性が得られるので、30質量%～45質量%が好ましく、35質量%～43質量%がより好ましい。

なお、本明細書において、SPANの硫黄含有量は、硫黄及び酸素が分析可能なCHN分析装置、例えば、エレメンター社製vario MICRO cubeを用いた元素分析の結果から算出した数値を表す。

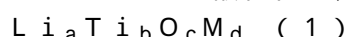
【0030】

SPAN及びリチウムチタン酸化物を含有する活物質層において、SPANの含有量は、5質量%～85質量%の範囲であり、10質量%～80質量%の範囲が好ましい。SPANの含有量が85質量%を超える場合、リチウムイオン二次電池のレート特性が大幅に低下する。一方、SPANの含有量が5質量%未満の場合、リチウムイオン二次電池の高速充電時の放電容量が低下する。

【0031】

<リチウムチタン酸化物>

リチウムチタン酸化物は、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。



(式中、Mは、Zr、B、Sn、S、Be、Ge及びZnからなる群から選択される一種

10

20

30

40

50

又は2種以上の混合物を表し、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 $0.5 \leq a \leq 5$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $2 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d < 0.1$ を表す。)

【0032】

本発明の電極に好適なリチウムチタン酸化物としては、スピネル構造リチウムチタン酸化物、ラムスデライト構造リチウムチタン酸化物が挙げられる。スピネル構造リチウムチタン酸化物は、例えば、 $Li_{4+e}Ti_5O_{12}$ が挙げられる。ラムスデライト構造リチウムチタン酸化物は、例えば、 $Li_{2+e}Ti_3O_7$ 、 $Li_{1+f}Ti_2O_4$ 、 $Li_{1.1+f}Ti_{1.8}O_4$ 、 $Li_{1.07+f}Ti_{1.86}O_4$ 等が挙げられる。なお、 e 、 f は、それぞれ $-1 \leq e \leq 1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ を表す。

本発明の電極において、スピネル構造リチウムチタン酸化物が、充電時の体積変化が少ないので好ましい。

10

【0033】

リチウムチタン酸化物は、一次粒子、一次粒子の凝集体である二次粒子、又は一次粒子と二次粒子の双方を含むものを用いることができる。

【0034】

リチウムチタン酸化物の平均一次粒子径(D_{50})は、 $0.01 \mu m$ 以上、 $10 \mu m$ 以下が好ましく、 $0.05 \mu m$ 以上、 $1 \mu m$ 以下が好ましい。 $0.01 \mu m$ 未満の平均一次粒子径を有するリチウムチタン酸化物は、製造が困難である。一方、リチウムチタン酸化物の平均一次粒子径が $10 \mu m$ を超えると、電極表面の凹凸が大きくなって表面積が小さくなり、電極の非水電解質との親和性が低下して、放電サイクル寿命が短くなる場合がある。

20

【0035】

リチウムチタン酸化物の平均一次粒子径は、SEM画像により10個以上のリチウムチタン酸化物を測定した長径を算術平均した値を表す。

【0036】

リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径(D_{50})は、 $0.05 \mu m$ 以上、 $30 \mu m$ 以下が好ましく、 $0.5 \mu m$ 以上、 $10 \mu m$ 以下がより好ましい。リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径が $0.05 \mu m$ 未満であると、取扱いにくく、バインダーが多量に必要となり、かつ一次粒子の凝集が顕著になって、電極と非水電解質との親和性が低下し、電極界面の抵抗が増加してリチウムイオン二次電池の出力特性や充放電サイクル特性が低下する場合がある。一方、リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径が $30 \mu m$ を超えると、拡散抵抗が増大し、出力特性や充放電サイクル特性に悪影響する場合がある。

30

ただし、本発明の電極における活物質層においては、SPANの平均二次粒子径が、リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径よりも大きくなるように、SPAN及びリチウムチタン酸化物を選択する必要がある。SPANの平均二次粒子径が、リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径以下であると、高速での充放電が困難となる。

【0037】

リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径は、例えば、ボールミルやジェットミル等の粉碎機を用いて粉碎処理すること、造粒処理すること、篩分け等による分級処理を行うことなどにより調整することができる。

40

【0038】

リチウムチタン酸化物の平均二次粒子径(D_{50})は、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径であり、レーザー回折光散乱法では、粒子径は体積基準の直径である。レーザー回折光散乱法でリチウムチタン酸化物の平均二次粒子径を測定する場合は、リチウムチタン酸化物を水、アルコール等の分散媒に分散して測定する。

【0039】

リチウムチタン酸化物の比表面積は、 $1 m^2/g \sim 200 m^2/g$ の範囲が好ましく、 $3 m^2/g \sim 50 m^2/g$ の範囲がより好ましい。リチウムチタン酸化物の比表面積が $1 m^2/g$ 未満の場合、活物質層内のリチウムイオンの取り込みが不十分になる場合がある。一方、リチウムチタン酸化物の比表面積が $200 m^2/g$ を超えると、非水電解質の分布に偏

50

りが生じ、リチウムイオン二次電池の出力特性やサイクル特性に悪影響する場合がある。

【0040】

本発明の電極において、リチウムチタン酸化物の表面の少なくとも一部が炭素材料で被覆されたものを用いると、電極抵抗を低減することができるので、リチウムチタン酸化物が炭素材料で被覆されていてもよい。炭素材料で被覆されたリチウムチタン酸化物の製造方法としては、例えば、リチウムチタン酸化物、炭素材料のプリカーサ及び水等の分散媒を混合し、これを不活性雰囲気下、500 以上で焼成する方法が挙げられる。

【0041】

S P A N 及びリチウムチタン酸化物を含有する活物質層において、リチウムチタン酸化物の含有量は、5 質量% ~ 85 質量% の範囲であり、10 質量% ~ 80 質量% の範囲が好ましい。リチウムチタン酸化物の含有量が5 質量% 未満の場合、リチウムイオン二次電池のレート特性が大幅に低下する。一方、リチウムチタン酸化物の含有量が85 質量% を超える場合、リチウムイオン二次電池の高速充電時の放電容量が低下する。

10

【0042】

なお、リチウム塩を含有する非水電解質が、液体状非水電解質又は高分子ゲル状非水電解質であるリチウムイオン二次電池は、液体電池である。液体電池の電極における活物質層とは、活物質、バインダー及び導電助剤を含有する電極合剤ペーストを集電体上に塗布した塗膜から、溶媒等の揮発成分を揮発させた電極合剤層を表す。

【0043】

リチウム塩を含有する非水電解質が、高分子非水電解質、錯体水素化物系固体電解質又は無機系固体電解質であるリチウムイオン二次電池は、固体電池である。固体電池の電極における活物質層は、これらの非水電解質を含む場合がある。なお、本発明において固体電池は、全固体電池及び半固体電池を含む。

20

【0044】

液体電池の電極における活物質層に含まれる S P A N 及びリチウムチタン酸化物の合計量は、電池性能を十分に発揮する観点から、活物質層に対して、55 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましい。

【0045】

固体電池の電極における活物質層に含まれる S P A N 及びリチウムチタン酸化物の合計量は、電池性能を十分に発揮する観点から、活物質層に対して、40 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましい。

30

【0046】

< 電極の製造方法 >

本発明の電極は、公知の方法に準じて製造することができる。例えば、S P A N 及びリチウムチタン酸化物を含む活物質、バインダー及び導電助剤を含む配合物を、有機溶媒又は水でスラリー化して電極合剤ペーストを製造し、該電極合剤ペーストを集電体上に塗布して乾燥することにより、集電体上に活物質層が形成された電極を製造することができる。

【0047】

上記バインダーとしては、特に限定されないが、公知のバインダーを用いることができる。バインダーの具体的な例としては、例えば、スチレン - ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、エチレン - プロピレン - ジエンゴム、スチレン - イソプレングム、フッ素ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリル酸、ポリアクリル酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、セルロースナノファイバー、デンプン等が挙げられる。バインダーは、1 種のみを使用してもよいし、2 種以上を組合せて使用してもよい。

40

50

【0048】

バインダーの含有量は、SPAN及びリチウムチタン酸化物を含む活物質100質量部に対して、0.5質量部～30質量部であることが好ましく、作用極の安定性が良好になるという観点から、1質量部～20質量部であることがより好ましい。

【0049】

導電助剤は、電極の導電助剤として公知のものを用いることができる。導電助剤の具体的な例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コールタールピッチ、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)、剥片化黒鉛、グラフェン、フラーレン、ニードルコークス等の炭素材料；アルミニウム粉、ニッケル粉、チタン粉等の金属粉末；酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物； La_2S_3 、 Sm_2S_3 、 Ce_2S_3 、 TiS_2 等の硫化物が挙げられる。

10

【0050】

導電助剤の平均一次粒子径は、 $0.0001\mu m$ ～ $100\mu m$ であることが好ましく、 $0.001\mu m$ ～ $50\mu m$ であることがより好ましい。

【0051】

導電助剤の含有量は、SPAN及びリチウムチタン酸化物を含む活物質100質量部に対して、通常0.1質量部～50質量部であり、0.5質量部～30質量部であることが好ましく、1質量部～20質量部であることがより好ましい。

20

【0052】

上記有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、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、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N,N-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、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、アルコール等が挙げられる。有機溶媒又は水の使用量は、電極合剤ペーストを塗布する際に選択する塗布方法にあわせて調整することができ、例えば、ドクターブレード法による塗布の場合、活物質、バインダー及び導電助剤の合計量100質量部に対して、10質量部～300質量部であることが好ましく、20質量部～200質量部であることがより好ましい。

30

【0053】

電極合剤ペーストの製造において、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤、pH調整剤、分散剤等の他の成分を電極合剤ペーストに含有させてもよい。これらの他の成分としては公知のものを、公知の配合比率で使用することができる。

【0054】

電極合剤ペーストの製造において、活物質としてのSPAN及びリチウムチタン酸化物、バインダー及び導電助剤を有機溶媒又は水に分散又は溶解させる際、すべてを一括して有機溶媒又は水に加えて分散処理してもよいし、別々に加えて分散処理してもよい。有機溶媒又は水中に、バインダー、導電助剤、活物質の順番で逐次添加して分散処理を行なうと、これらを溶媒に均一に分散するため好ましい。電極合剤ペーストが他の成分を含有する場合、他の成分を一括して加えて分散処理することができるが、他の成分を1種添加するごとに分散処理することが好ましい。

40

【0055】

分散処理の方法は特に制限されないが、工業的な方法として、例えば、通常のボールミル、サンドミル、ピーズミル、サイクロンミル、ゼロミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、ディスパー、自転・公転ミキサー、プラネタリーミキサー、

50

フィルミックス、ジェットペースタ等を使用することができる。

【0056】

集電体としては、チタン、チタン合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、カーボン、導電性樹脂等の導電材料が挙げられる。集電体の形状としては、箔状、板状、網状、三次元網目状、発泡状、不織布状等が挙げられ、集電体は多孔質又は無孔のどちらでも構わない。また、これらの導電材料は、密着性や電気特性を改良するために表面処理が施されていてもよい。これらの導電材料の中でも、導電性及び価格の観点からアルミニウムが好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。集電体の厚みは、特に制限されないが、箔状の場合は通常5 μm ~ 30 μmである。

【0057】

電極合剤ペーストを集電体上に塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、ダイコーター法、コンマコーター法、カーテンコーター法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、フレキシコーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法、リバースロール法、ハケ塗り法、ディップ法等を用いることができる。電極合剤ペーストの粘性及び乾燥性に合わせて、良好な塗膜の表面状態を得ることが可能となる点で、ダイコーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法及びコンマコーター法が好ましい。

【0058】

電極合剤ペーストの集電体上への塗布は、集電体の片面に行ってもよいし、両面に行ってもよい。集電体の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次塗布してもよいし、両面同時に塗布してもよい。また、集電体の表面に連続的に塗布してもよいし、間欠的に塗布してもよいし、ストライプ状に塗布してもよい。塗膜の厚さ、長さ及び幅は、電池の大きさ等に応じて、適宜、決定することができる。

【0059】

集電体上に塗布された電極合剤ペーストの塗膜を乾燥させる方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、加熱炉などに静置する、遠赤外線や赤外線、又は電子線等を照射することによる乾燥が挙げられる。これらの乾燥方法は組合せて実施してもよい。加熱する場合の温度は、一般的には50 ~ 180 程度であるが、温度などの条件は電極合剤ペーストの塗布量、使用した溶媒の沸点やバインダーの種類等に応じて適宜設定することができる。この乾燥により、電極合剤ペーストの塗膜から溶媒等の揮発成分が揮発し、集電体上に電極合剤層が形成される。

【0060】

S P A Nは、元来リチウムを含まない材料であるが、不可逆容量を有することから、リチウムをあらかじめドーブしてもよい。S P A Nにリチウムドーブする方法としては、例えば、対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドーブする電解ドーブ法によってリチウムを挿入する方法や、金属リチウム箔を電極に貼り付けた後、電解液の中に放置し、電極へのリチウムの拡散を利用してドーブする貼り付けドーブ法によりリチウムを挿入する方法、S P A Nを含む活物質層とリチウム金属とを機械的に衝突させ、リチウムを挿入するメカニカルドーブ法、リチウムナフタレニド溶液中に電極を浸漬させてリチウムを挿入するケミカルドーブ法等が挙げられるが、本発明は、これらの方法に限定されるものではない。

【0061】

次に、本発明のリチウムイオン二次電池について説明する。本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを具備し、正極又は負極に上述の電極を用いることを特徴とする。

【0062】

<対極の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池において、本発明の電極に対する対極としては、金属リチウム、または、活物質として、リチウムを含有する複合酸化物、ケイ素、ケイ素酸化物、黒鉛、カーボン等を含有する電極が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0063】

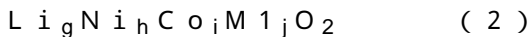
金属リチウムを対極にする場合、金属リチウム及び/又はリチウム合金により対極を構成することができる。あるいは、対極は金属リチウム及び/又はリチウム合金の導電性材料で構成される集電体を具備してもよい。この場合、リチウム金属を含む活物質層が形成されていてもよい。活物質層は、例えば、箔状の金属リチウムの貼り付け、金属リチウムの電析又は蒸着等の処理によって形成することができる。

【0064】

上記リチウムを含有する複合酸化物は、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム遷移金属ケイ酸塩化合物、リチウム遷移金属硫酸化合物からなる群から選択される。これらの化合物に含まれる遷移金属は、特に限定されないが、リチウムイオン二次電池の充放電安定性が良好であることから、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、ホウ素、カルシウム、モリブデン、及びタングステンが好ましく、アルミニウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅が本発明の効果が顕著になるので好ましく、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケルが、本発明の効果が更に顕著になるので好ましい。

【0065】

リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、下記一般式(2)で表される化合物及び下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。



式中、g、h、i及びjは、 $0.9 < g < 1.2$ 、 $0.3 < h < 1$ 、 $0 < i < 0.5$ 、 $0 < j < 0.5$ 、 $h + i + j = 1$ を満たし、xは、 $0 < x < 0.5$ を満たし、yは、 $0 < y < 0.5$ を満たす。M₁はアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、ホウ素、カルシウム、モリブデン、及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

【0066】

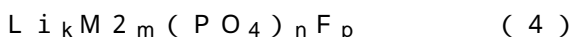
一般式(2)で表される化合物又は一般式(3)で表される化合物の具体的な例としては、例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、 $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.80}Co_{0.17}Al_{0.03}O_2$ 、 $LiNi_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 、 $LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$ 、 $Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O_4$ 、 $Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$ 、 $Li_2MnO_3 - LiMO_2$ (M = コバルト、ニッケル、マンガン)等が挙げられる。

【0067】

上記リチウム遷移金属複合酸化物としては、充放電安定性が良好なことから、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ が好ましい。

【0068】

上記リチウム遷移金属リン酸化合物としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。



式中、kは $0 < k < 3$ であり、mは $0.5 < m < 2$ であり、nは $1 < n < 3$ であり、pは $0 < p < 1$ である。M₂は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、銅、チタン、タングステン、モリブデン、クロム、バナジウム、及び一酸化バナジウム(II)からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、充放電安定性が良好であることから、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、銅、バナジウム、及び一酸化バナジウム(II)からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。また、M₂の一部がアルミニウム、亜鉛、マグネシ

10

20

30

40

50

ウム、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ等の他の1種以上の金属で置換されていてもよい。
【0069】

上記リチウム遷移金属リン酸化合物の具体的な例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 、 LiCuPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVOPO_4 、 Li_2FePO_4 、 Li_2NiPO_4 、 Li_2CoPO_4 、 Li_2MnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiMn}_{7/8}\text{Fe}_{1/8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.75}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.19}\text{Mn}_{0.75}\text{Zr}_{0.03}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

【0070】

上記リチウム遷移金属リン酸化合物としては、充放電安定性が良好なことから、 LiFePO_4 、 LiCuPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVOPO_4 が好ましく、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 がより好ましい。

【0071】

対極の活物質は、粉碎や造粒等の方法により所望の粒子径とすることが好ましく、さらに分級することが好ましい。粉碎や分級する方法は、SPANの粉碎や分級する方法で記載したものと同一ものが挙げられる。

【0072】

対極の活物質の平均二次粒子径(D50)は、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。対極の活物質の平均二次粒子径が $50\mu\text{m}$ を超えると、均一で平滑な活物質層を形成できない場合がある。一方、対極の活物質の平均二次粒子径が $0.1\mu\text{m}$ よりも小さいとハンドリング性の悪化や、比表面積の増加によって副反応が生じやすくなり、充放電安定性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0073】

対極は、公知の方法に準じて製造することができる。対極の活物質、バインダー及び導電助剤を含む配合物を、有機溶媒又は水でスラリー化した電極合剤ペーストを製造し、該電極合剤ペーストを集電体に塗布して乾燥することにより、集電体上に活物質層が形成された対極を製造することができる。

【0074】

対極に用いられるバインダーは上記に記載したものと同一ものが挙げられるが、充放電安定性が良好なことから、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースナトリウムが好ましい。

【0075】

バインダーの含有量は、対極の活物質100質量部に対して、0.5質量部~30質量部であることが好ましく、1質量部~20質量部であることがより好ましい。

【0076】

対極に用いられる導電助剤は、上記に記載したものと同一ものが挙げられる。

【0077】

導電助剤の含有量は、対極の活物質100質量部に対して、0.1質量部~50質量部であることが好ましく、0.5質量部~30質量部がより好ましく、1質量部~20質量部がさらに好ましい。

【0078】

対極の電極合剤ペーストを調製するための溶媒としては、上記の電極合剤ペーストを調製するための溶媒と同じものを使用することができる。溶媒の使用量は、電極合剤ペーストを塗布する際に選択する塗布方法にあわせて調整することができ、例えば、ドクターブレード法による塗布の場合、対極の活物質、バインダー及び導電助剤の合計量100質量部に対して、10質量部~300質量部であることが好ましく、20質量部~200質量

10

20

30

40

50

部であることがより好ましい。

【0079】

対極の電極合剤ペーストには、本発明の効果を損なわない範囲で、前記成分に加え、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤、pH調整剤、分散剤等の他の成分を含有させてもよい。これらの他の成分としては公知のものを、公知の配合比率で使用することができる。

【0080】

対極の電極合剤ペーストの製造において、対極の活物質、バインダー及び導電助剤を有機溶媒又は水に分散又は溶解させる際、すべてを一括して溶媒に加えて分散処理してもよいし、別々に加えて分散処理してもよい。有機溶媒又は水中に、バインダー、導電助剤、対極の活物質の順番で逐次添加して分散処理を行なうと、これらを溶媒に均一に分散させるため好ましい。対極の電極合剤ペーストが他の成分を含有する場合、他の成分を一括して加えて分散処理することができるが、他の成分を1種添加することに分散処理することが好ましい。

10

【0081】

対極の電極合剤ペーストの製造における分散処理の方法や集電体としては、上記の電極合剤ペーストの製造に記載したものと同一ものが挙げられる。

【0082】

対極の電極合剤ペーストを集電体上に塗布する方法や、対極の電極合剤ペーストを乾燥させる方法は、上記の電極合剤ペーストを集電体上に塗布する方法及び電極合剤ペーストを乾燥させる方法として記載したものと同一方法で利用することができる。

20

【0083】

<リチウムイオン二次電池の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池は、作用極としてSPAN及びリチウムチタン酸化物を含有する電極を用いること以外は公知のリチウムイオン二次電池の製造方法を用いて製造することができる。例えば、該作用極と対極との間をセパレータで挟み電池セル内に保持し、電池セル内に非水電解液を導入後、密閉・封止することで製造することができる。以下、リチウムイオン二次電池の各材料について説明する。

【0084】

<非水電解質>

本発明のリチウムイオン二次電池で用いることができる非水電解質は、リチウム塩を有機溶媒に溶解して得られる液体状非水電解質、溶媒又は分散媒として、有機溶媒に高分子化合物を溶解してゲル化した高分子ゲルを用い、リチウム塩を溶解又は分散して得られる高分子ゲル状非水電解質、分散媒として高分子を用い、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子非水電解質（本明細書では、溶媒を用いず、高分子を分散媒としてリチウム塩を分散して得られる電解質を高分子電解質と定義する）、錯体水素化物系固体電解質、無機系固体電解質等を挙げることができる。

30

【0085】

<リチウム塩>

非水電解質に用いられるリチウム塩としては、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池のリチウム塩として使用できる、公知のリチウム塩を使用することができる。リチウム塩の具体的な例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、これらの誘導体等が挙げられる。

40

【0086】

液体状電解質及び高分子ゲル状電解質に用いるリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$

50

、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが好ましい。

【0087】

高分子電解質(あるいは、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子電解質)に用いるリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが好ましい。

【0088】

非水電解質中のリチウム塩の濃度は、低過ぎると十分な電流密度が得られないことがあり、一方、高過ぎると非水電解質の安定性を損なう恐れがある。そのため、リチウム塩の濃度は、 $0.5\text{mol/L} \sim 7\text{mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8\text{mol/L} \sim 1.8\text{mol/L}$ であることがより好ましい。

【0089】

<液体状非水電解質>

非水電解質として液体状非水電解質を用いる場合、環状カーボネート化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、1,1-ジメチルエチレンカーボネート等の飽和環状カーボネート化合物、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート等の不飽和環状カーボネート化合物が挙げられる。これらの環状カーボネート化合物は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0090】

非水電解質として環状カーボネート化合物を含む場合、粘度が低下してイオン伝導性が向上することから、さらに鎖状カーボネート化合物を含むことが好ましい。鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の飽和鎖状カーボネート化合物、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ビス(1-メチルプロパルギル)カーボネート、ビス(1-ジメチルプロパルギル)カーボネート等の不飽和鎖状カーボネート化合物が挙げられる。これらの鎖状カーボネート化合物は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0091】

液体状非水電解質は、リチウムイオン二次電池の性能及び保存安定性の点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒が好ましく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒がより好ましい。

【0092】

液体状非水電解質が鎖状カーボネート化合物を更に含む場合、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との混合比率は、環状カーボネート化合物100体積部に対し、鎖状カーボネート化合物が10体積部～1000体積部であることが好ましい。鎖状カーボネート化合物が10体積部未満では、リチウムイオン二次電池の性能が低くなる場合

10

20

30

40

50

がある。一方、鎖状カーボネート化合物が1000体積部を超えると、リチウムイオン二次電池の高温での充放電安定性が低下する場合がある。

【0093】

液体状非水電解質は、リチウムイオン二次電池の非水電解質に通常使用される有機溶媒が含まれていてもよい。有機溶媒の具体例としては、例えば、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種のみを加えてもよいし、2種以上を加えて使用してもよい。

【0094】

飽和環状エステル化合物としては、例えば、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -ヘキサノラクトン、 ϵ -オクタノラクトン等が挙げられる。

10

【0095】

スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフエン等が挙げられる。

【0096】

スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン(テトラメチレンスルホンともいう)、3-メチルスルホラン、3,4-ジメチルスルホラン、3,4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-プロモメチルスルホレン等が挙げられる。これらの中でも、スルホラン及びテトラメチルスルホランが好ましい。

20

【0097】

アמיד化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0098】

鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、プロピレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキソランが好ましい。

30

【0099】

飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素原子数の合計が2~8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

40

【0100】

その他の有機溶媒として、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体、各種イオン液体を用いることもできる。

【0101】

<高分子ゲル状非水電解質>

高分子ゲルとして利用可能な高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリス

50

チレンスルホン酸等が挙げられる。高分子を溶解してゲル化する有機溶媒、リチウム塩と高分子ゲルの配合比率、高分子ゲルの製造方法としては、特に制限なく、本技術分野で公知の有機溶媒、公知のリチウム塩、公知の製造方法を採用することができる。

【0102】

<高分子非水電解質>

分散媒として高分子を用い、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子非水電解質として用いることができる高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。

高分子非水電解質のリチウム塩と高分子の配合比率、高分子非水電解質の製造方法については特に制限なく、本技術分野で公知の配合比率、公知の製造方法を採用することができる。

10

【0103】

<錯体水素化物系固体電解質>

錯体水素化物系固体電解質としては、 $Li(CB_9H_{10})$ 、 $Li(CB_{11}H_{12})$ 、 $Li_2(B_{12}H_{12})$ 、 $Li(BH_4)$ 、 $3(LiBH_4) - LiI$ 、 $Li(NH_2)$ 、 $Li(AlH_4)$ 、 $Li_3(AlH_6)$ 、 $3(LiBH_4) - Li(NH_2)$ 、 $Li(BH_4) - Li(NH_2)$ 、 $0.7Li(CB_9H_{10}) - 0.3Li(CB_{11}H_{12})$ 、 $Li(BH_4) - 3KI$ 、 $Li(BH_4) - P_2I_4$ 、 $Li(BH_4) - P_2S_5$ 、 $Li_2(NH_2)$ 、 $Li(BH_4) - GdCl_3$ 、 $Li(BH_4) - NaI$ 、 $Li(BH_4) - 3Li(NH_2)$ 等が挙げられる。

【0104】

<無機系固体電解質>

無機系固体電解質としては、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、リン酸系固体電解質等が挙げられる。

【0105】

硫化物系固体電解質としては、 $Li_2S - P_2S_5$ 系化合物、 $Li_2S - SiS_2$ 系化合物、 $Li_2S - GeS_2$ 系化合物、 $Li_2S - B_2S_3$ 系化合物、 $Li_2S - P_2S_3$ 系化合物、 $LiI - Si_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2S - P_2O_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 等を挙げることができる。なお、本明細書において、「系化合物」という表現は、「系化合物」の前に記載した「 Li_2S 」「 P_2S_5 」等の原料を主として含む固体電解質の総称として用いる。例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 系化合物には、 Li_2S と P_2S_5 とを主として含み、他の原料を更にも含む固体電解質が含まれる。また、 $Li_2S - P_2S_5$ 系化合物には、 Li_2S と P_2S_5 との混合比が異なる固体電解質も含まれる。

20

30

【0106】

$Li_2S - P_2S_5$ 系化合物としては、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiCl$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiBr$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O - LiI$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Z_mS_n$ (Z は、 Ge 、 Zn 又は Ga であり、 m 及び n は正の数である)等を挙げることができる。

【0107】

$Li_2S - SiS_2$ 系化合物としては、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiBr$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiCl$ 、 $Li_2S - SiS_2 - B_2S_3 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_2SO_4$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_xMO_y$ (M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 又は In であり、 x 及び y は正の数である)等を挙げることができる。

40

【0108】

$Li_2S - GeS_2$ 系化合物としては、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_2S - GeS_2 - P_2S_5$ 等を挙げることができる。

【0109】

酸化物系固体電解質としては、ペロブスカイト型酸化物、ナシコン(Nasicon)型酸化物、リシコン(Lisicon)型酸化物、ガーネット型及びアルミナ等の酸化物が挙げられる。

50

【0110】

ペロブスカイト型酸化物としては、例えば、 $Li_aLa_{1-a}TiO_3$ 等のように表される $Li-La-Ti$ 系ペロブスカイト型酸化物、 $Li_bLa_{1-b}TaO_3$ 等のように表される $Li-La-Ta$ 系ペロブスカイト型酸化物、 $Li_cLa_{1-c}NbO_3$ 等のように表される $Li-La-Nb$ 系ペロブスカイト型酸化物等が挙げられる ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ である)。

【0111】

ナシコン型酸化物としては、例えば、 $Li_{d+1}Al_dTi_{2-d}(PO_4)_3$ 等に代表される結晶を主晶とする $Li_eX_fY_gPhO_j$ (X は、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Sb 又は Se であり、 Y は、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 In 、 Ga 、 Sn 又は Al であり、 $0 < d < 1$ 、 e 、 f 、 g 、 h 及び j は、正の数である)で表される酸化物等が挙げられる。ナシコン型酸化物の具体例として、 $LiTi_2(PO_4)_3$ が挙げられる。

10

【0112】

リシコン型酸化物としては、例えば、 $Li_4XO_4-Li_3YO_4$ (X は、 Si 、 Ge 又は Ti であり、 Y は、 P 、 As 又は V である)で表される酸化物等が挙げられる。

【0113】

ガーネット型酸化物としては、例えば、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 等に代表される $Li-La-Zr$ 系酸化物及びその誘導体等が挙げられる。

【0114】

本発明のリチウムイオン二次電池において、非水電解質の形態は特に制限されるものではないが、製造工程が簡便であることから、液体状非水電解質を用いることが好ましい。

20

【0115】

非水電解質は、電池寿命の向上、安全性向上等のため、電極被膜形成剤、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、公知の電解質添加剤を更に含んでもよい。電解質添加剤を用いる場合の濃度は、非水電解質に対し、 0.01 質量%～ 10 質量%であることが好ましく、 0.1 質量%～ 5 質量%であることがより好ましい。 0.01 質量%より少ないと添加効果が発揮できない場合があり、 10 質量%を超えるとリチウムイオン二次電池の特性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0116】

<セパレータ>

30

本発明のリチウムイオン二次電池において、非水電解質として液体状非水電解質を用いる場合、作用極と対極との間にセパレータを介在させることが好ましい。セパレータは、リチウムイオン二次電池に通常用いられる高分子フィルム、不織布及びガラスフィルターを特に限定なく選択して使用することができる。高分子フィルムの具体的な例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられ、これらの高分子フィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされていてもよい。これらの高分子フィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらの高分子フィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらの高分子フィルムの中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンから選択されてなるフィルムが好ましく用いられる。

40

【0117】

これらの高分子フィルムは、非水電解質がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされたものが用いられる。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の

50

溶液をミクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、更に延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられる高分子フィルムによって適宜選択される。

【0118】

非水電解質として高分子ゲル状電解質、高分子電解質（あるいは、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子電解質）、錯体水素化物系固体電解質、無機系固体電解質を用いるときは、セパレータを含まなくてもよい。

【0119】

<外部包装>

本発明のリチウムイオンの形状は、特に制限がなく、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート型電池等、種々の形状の電池とすることができ、外部包装部材として金属製容器又はラミネートフィルムを用いることができる。外部包装部材の厚さは、通常0.5mm以下であり、好ましくは0.3mm以下である。外部包装部材の形状としては、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。

【0120】

金属製容器としては、例えば、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金等から形成したものが挙げられる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金において、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量を1%以下にすることで、高温環境下での長期信頼性及び放熱性を飛躍的に向上させることができる。

【0121】

ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を有する多層フィルムを用いることができる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材を形成することができる。

【0122】

図1は、本発明のリチウムイオン二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例を、図4～図6はラミネート型電池の一例をそれぞれ示したものである。

【0123】

図1に示すコイン型リチウムイオン二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる負極、2aは負極集電体、3は非水電解質、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

【0124】

図2及び図3に示す円筒型リチウムイオン二次電池10'において、11は負極、12は負極集電体、13は正極、14は正極集電体、15は非水電解質、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

【0125】

図4は、ラミネート型リチウムイオン二次電池28の電極群29を模式的に示す分解斜視図である。後述の実施例では、ラミネート型リチウムイオン二次電池を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。電極群29は、例えば、シート状の負極11と、シート状の正極13と、負極11及び正極13を仕切るシート状のセパレータ16を交互に積層した構造を有する。17は正極端子、18は負極端子である。

【0126】

図5は、ラミネート型リチウムイオン二次電池28を模式的に示す分解斜視図であり、

10

20

30

40

50

図6は、ラミネート型リチウムイオン二次電池28を模式的に示す外観平面図である。17は正極端子、18は負極端子、29は電極群、30はケース側ラミネートフィルム、31はふた側ラミネートフィルムである。

【0127】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【実施例】

【0128】

以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0129】

〔製造例1〕SPANの製造

硫黄（シグマアルドリッチ製、粒子径200 μ m、粉末）200質量部と、ポリアクリロニトリル粉末（シグマアルドリッチ製、開口径30 μ mの篩を用いて分級）100質量部とを混合した混合物を、アルミナタンマン管に入れた後、アルミナタンマン管の開口部を、熱電対、ガス導入管及びガス排出管が取り付けられたゴム栓で蓋をした。アルミナタンマン管内にアルゴンガスを100cc/分の流量で導入しながら、混合物を5/分の昇温速度で加熱し、360に到達した時点で加熱を止めたが、温度は400まで上昇した。自然放冷で室温まで冷却した後、アルミナタンマン管から反応生成物を取り出した。得られた反応生成物を加熱により単体硫黄を除去した後に粉碎して、SPANを得た。得られたSPANの平均二次粒子径は9 μ mであり、硫黄含有量は38質量%であった。

【0130】

〔製造例2〕炭素被覆LTOの製造

250mlの丸底フラスコに、リチウムチタン酸化物（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）（石原産業株式会社製、平均粒子径：7 μ m）、純水100mlを加え、1時間攪拌させ、さらに超音波を6分間照射した。得られたスラリーを氷浴中で冷却後、アクリロニトリル3g、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）25mgを加え、超音波を6分間照射した。次に、窒素還流下、スラリーを30分間脱気後、70に昇温して12時間加熱した。得られたスラリーを真空乾燥させた後、常温（25）静置した。

空気下、25から5/分の速度で240まで昇温し、240で1時間保持した。さらに窒素還流下、5/分の速度で700まで昇温し、リチウムチタン酸化物の表面が炭素で被覆された炭素被覆LTOを作製した。得られた炭素被覆LTOの平均粒子径は、8 μ mであった。

【0131】

〔実施例1〕電極Aの製造

電極活物質として、製造例1で製造したSPAN 45.0質量部及びリチウムチタン酸化物（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）（石原産業株式会社製、平均二次粒子径7 μ m）45.0質量部、導電助剤として、アセチレンブラック（デンカ株式会社製）5.0質量部、バインダーとして、スチレン-ブタジエンゴム（40質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製）3.0質量部（固形分）、及びカルボキシメチルセルロースナトリウム（ダイセルファインケム株式会社製）2.0質量部を、溶媒である水110質量部に添加し、これらを自転・公転ミキサーを用いて、公転1600rpm、自転640rpmの条件で30分間混合して、電極合剤ペーストを調製した。

【0132】

得られた電極合剤ペーストを、ドクターブレード法によりカーボンコートされたアルミニウム箔（厚さ22 μ m）からなる集電体の片面に塗布し、80で1時間静置して乾燥した後、プレス成型して集電体上に活物質層を形成した。その後、活物質層が形成されたアルミニウム箔を所定の大きさ（円形状）にカットし、更に使用直前に130で2時間真空乾燥して電極Aを作製した。

10

20

30

40

50

【0133】

〔実施例2〕電極Bの製造

実施例1における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 72質量部及びリチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\mu\text{m}$) 18質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の手順にて電極Bを作製した。

【0134】

〔実施例3〕電極Cの製造

実施例1における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 18質量部及びリチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\mu\text{m}$) 72質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の手順にて電極Cを作製した。

10

【0135】

〔比較例1〕電極Dの製造

実施例1における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 45質量部及びリチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $15\mu\text{m}$) 45質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の手順にて電極Dを作製した。

【0136】

〔比較例2〕電極Eの製造

実施例1における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 90質量部のみに変更したこと以外は、実施例1と同様の手順にて電極Eを作製した。

【0137】

〔比較例3〕電極Fの製造

実施例1における電極活物質を、リチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\mu\text{m}$) 90質量部のみに変更したこと以外は、実施例1と同様の手順にて電極Fを作製した。

20

【0138】

〔比較例4〕電極Gの製造

実施例1における電極活物質を、製造例2で製造した炭素被覆LTO 90質量部のみに変更したこと以外は、実施例1と同様の手順で電極Gを作製した。

【0139】

〔比較例5〕電極Hの製造

実施例1における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 88質量部及びリチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\mu\text{m}$) 2質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の手順で電極Hを作製した。

30

【0140】

〔比較例6〕電極Iの製造

実施例1における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 2質量部及びリチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\mu\text{m}$) 88質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の手順で電極Iを作製した。

【0141】

〔実施例4〕リチウムイオン二次電池Aの製造

作用極として、電極Aを用い、対極として、円形上にカットした厚み $500\mu\text{m}$ のリチウム金属を用い、セパレータとして、作用極及び対極の間をガラスフィルターで挟みケース内に保持した。非水電解液として、エチレンカーボネート30体積%及びエチルメチルカーボネート70体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 が 1.0ml/L の濃度になるように調整した非水電解液をケース内に封入し、かしめ機を用いてケースを密閉、封止して、 20mm 、厚み 3.2mm のコイン型のリチウムイオン二次電池Aを作製した。電池の容量は、 3mAh であった。このコイン型のリチウムイオン二次電池の模式図を図1に示す。

40

【0142】

〔実施例5〕リチウムイオン二次電池Bの製造

50

作用極としての電極 A を、電極 B に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 B を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

【0143】

〔実施例 6〕リチウムイオン二次電池 C の製造

作用極としての電極 A を、電極 C に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 C を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

【0144】

〔比較例 7〕リチウムイオン二次電池 D の製造

作用極としての電極 A を、電極 D に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 D を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

10

【0145】

〔比較例 8〕リチウムイオン二次電池 E の製造

作用極としての電極 A を、電極 E に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 E を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

【0146】

〔比較例 9〕リチウムイオン二次電池 F の製造

作用極としての電極 A を、電極 F に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 F を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

【0147】

〔比較例 10〕リチウムイオン二次電池 G の製造

作用極としての電極 A を、電極 G に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 G を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

20

【0148】

〔比較例 11〕リチウムイオン二次電池 H の製造

作用極としての電極 A を、電極 H に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 H を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

【0149】

〔比較例 12〕リチウムイオン二次電池 I の製造

作用極としての電極 A を、電極 I に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の手順でリチウムイオン二次電池 I を作製した。電池の容量は、3 mA h であった。

30

【0150】

実施例 4 ~ 実施例 6 及び比較例 7 ~ 比較例 12 で製造したリチウムイオン二次電池 A ~ I を用いて、下記の評価を行った。

【0151】

(1) レート特性

リチウムイオン二次電池を 25 の恒温槽に入れ、充電終止電圧を 3.0 V、放電終止電圧を 1.0 V とし、充電レート 0.1 C、放電レート 0.1 C の条件で充放電試験を 5 回連続で実施し、続いて、充電レート 0.1 C、放電レート 5.0 C の条件で充電試験を 3 回連続で実施し、さらに、充電レート 0.1 C、放電レート 0.1 C の条件で充放電試験を 3 回連続で実施し、計 11 回の充放電試験を行い、放電容量を測定した。5 回目の放電容量及び 8 回目の放電容量と、8 回目の放電容量 / 5 回目の放電容量の比をレート特性 (%) として算出した。これらの結果についてそれぞれ表 1 に示す。放電容量の単位は mA h / g である。

40

【0152】

【表 1】

表 1

	作用極	対極	5回目の放電容量 [mAh/g]	8回目の放電容量 [mAh/g]	レート特性 [%]
実施例 4	電極 A	Li 金属	350	301	86
実施例 5	電極 B	Li 金属	460	368	80
実施例 6	電極 C	Li 金属	250	220	88
比較例 7	電極 D	Li 金属	348	209	60
比較例 8	電極 E	Li 金属	530	212	40
比較例 9	電極 F	Li 金属	168	146	87
比較例 10	電極 G	Li 金属	168	151	90
比較例 11	電極 H	Li 金属	520	215	41
比較例 12	電極 I	Li 金属	175	152	87

10

【 0 1 5 3 】

(2) 高温保存安定性試験 (カレンダー寿命)

作製したリチウムイオン二次電池を 25 の恒温槽に入れ、充電終止電圧を 3.0 V、放電終止電圧を 1.0 V とし、充電レート 0.1 C、放電レート 0.1 C の条件で、充放電試験を 5 回連続で実施し、続いて、充電レート 0.1 C の充電のみを行った。充電された非水電解質二次電池を、80 で 10 日間保存し、その後、充電レート 0.1 C、放電レート 0.1 C の条件で、充放電試験を 3 回行い、計 8 回の充放電試験を行い、放電容量を測定した。5 回目の放電容量、8 回目の放電容量、及び 8 回目の放電容量 / 5 回目の放電容量の比を、カレンダー寿命 (%) として算出した。これらの結果を表 2 にそれぞれ示す。放電容量の単位は mAh / g である。

20

【 0 1 5 4 】

【表 2】

表 2

	作用極	対極	5回目の放電容量 (@25℃) [mAh/g]	8回目の放電容量 (@80℃) [mAh/g]	カレンダー寿命 [%]
実施例 4	電極 A	Li 金属	350	323	92
実施例 5	電極 B	Li 金属	460	422	92
実施例 6	電極 C	Li 金属	250	225	90
比較例 7	電極 D	Li 金属	348	318	91
比較例 8	電極 E	Li 金属	530	493	93
比較例 9	電極 F	Li 金属	168	102	61
比較例 10	電極 G	Li 金属	168	111	66
比較例 11	電極 H	Li 金属	520	478	92
比較例 12	電極 I	Li 金属	175	114	65

30

40

【 0 1 5 5 】

表 1 及び表 2 に示される比較例 7 ~ 比較例 12 の結果より、本発明の構成とは異なるリチウムイオン二次電池は、レート特性とカレンダー寿命とを高い水準で両立することができなかつた。これに対し、実施例 4 ~ 6 の結果より、本発明のリチウムイオン二次電池は、レート特性とカレンダー寿命とを高い水準で両立することができることを確認できた。

【 0 1 5 6 】

〔実施例 7〕全固体二次電池 J の製造

電極活物質として、製造例 1 で製造した SPAN 25.0 質量部及びリチウムチタン

50

酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\ \mu\text{m}$) 25.0 質量部、導電助剤として、アセチレンブラック (デンカ株式会社製) 5.0 質量部、及び固体電解質として $75\ \text{Li}_2\text{S} \cdot 25\ \text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$ のモル比 = $75 : 25$) 45.0 質量部を混合し、プレス処理により成形し、直径 $10\ \text{mm}$ の円形の作用極合剤層を作製した。次に、SUS箔 / 作用極合剤層 / 固体電解質層 ($75\ \text{Li}_2\text{S} \cdot 25\ \text{P}_2\text{S}_5$) / In-Li合金 / SUS箔の順で積層し、荷重 $20\ \text{kN}$ でプレス成型して全固体電池評価セル (宝泉株式会社製、型式 KP-SolidCell) 内に密閉することで、全固体二次電池 J を製造した。

【0157】

〔比較例13〕全固体二次電池 K の製造

実施例7における電極活物質を、製造例1で製造したSPAN 50.0 質量部のみに変更したこと以外は、実施例7と同様の手順で全固体二次電池 K を製造した。

【0158】

〔比較例14〕全固体二次電池 L の製造

実施例7における電極活物質を、リチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (石原産業株式会社製、平均二次粒子径 $7\ \mu\text{m}$) 50.0 質量部のみに変更したこと以外は、実施例7と同様の手順で全固体二次電池 L を製造した。

【0159】

実施例7、比較例13及び比較例14で製造した全固体二次電池 J ~ L を用いて、下記の評価を行った。

【0160】

(1) レート特性

全固体二次電池を 60°C の恒温槽に入れ、充電終止電圧を $2.38\ \text{V}$ 、放電終止電圧を $0.38\ \text{V}$ とし、充電レート $0.05\ \text{C}$ 、放電レート $0.05\ \text{C}$ の条件で充放電試験を5回連続で実施し、さらに充電レート $0.05\ \text{C}$ 、放電レート $1.0\ \text{C}$ の条件で充放電試験を3回連続で実施し、計8回の充放電試験を行い、放電容量を測定した。8回目の放電容量 / 5回目の放電容量の比をレート特性 (%) として算出した。これらの結果について表3に示す。

【0161】

【表3】

表3

	全固体二次電池	レート特性 [%]
実施例7	全固体二次電池J	73
比較例13	全固体二次電池K	60
比較例14	全固体二次電池L	67

【符号の説明】

【0162】

1 正極

1 a 正極集電体

2 負極

2 a 負極集電体

3 非水電解質

4 正極ケース

5 負極ケース

6 ガスケット

7 セパレータ

10 コイン型リチウムイオン二次電池

10

20

30

40

50

10' 円筒型リチウムイオン二次電池

- 11 負極
- 12 負極集電体
- 13 正極
- 14 正極集電体
- 15 非水電解質
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極板
- 22 正極リード
- 23 ケース
- 24 絶縁板
- 25 ガスケット
- 26 安全弁
- 27 PTC素子

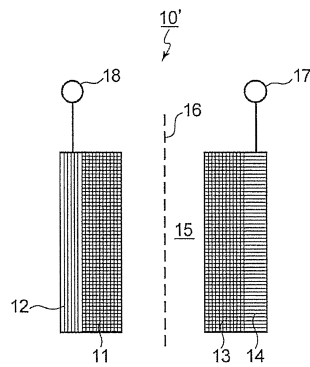
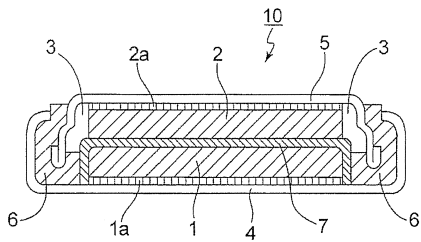
28 ラミネート型リチウムイオン二次電池

- 29 電極群
- 30 ケース側ラミネートフィルム
- 31 ふた側ラミネートフィルム

【図面】

【図1】

【図2】



10

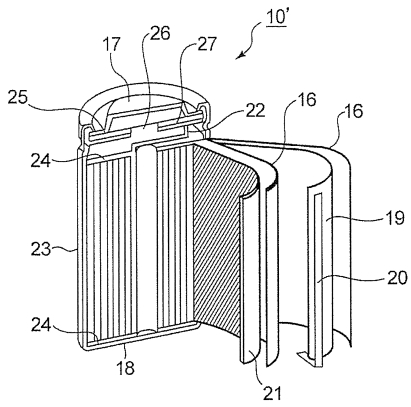
20

30

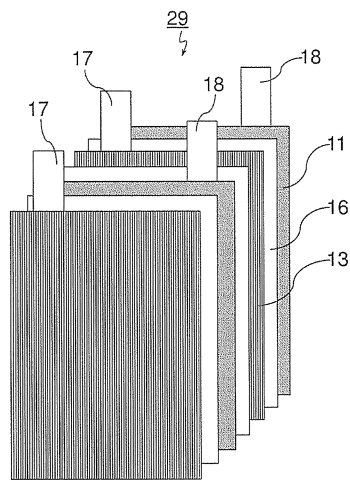
40

50

【 図 3 】

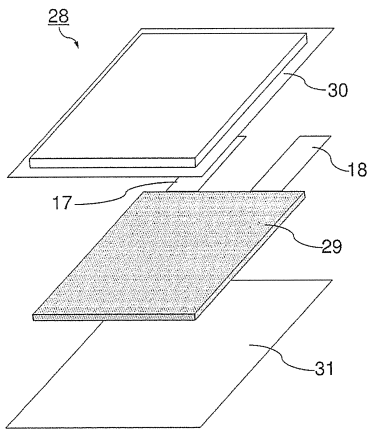


【 図 4 】

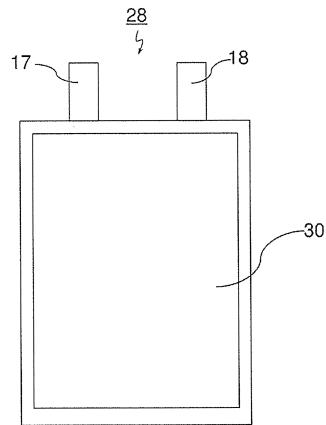


10

【 図 5 】



【 図 6 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0565(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0565</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/60 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/60</i>

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社A D E K A内

審査官 渡辺 努

(56)参考文献 特開2018-174136(JP,A)
国際公開第2013/076958(WO,A1)
国際公開第2012/114651(WO,A1)
国際公開第2019/167875(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/00 - 4/62
H 0 1 M 10/05 - 10/0587