

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108455 A1

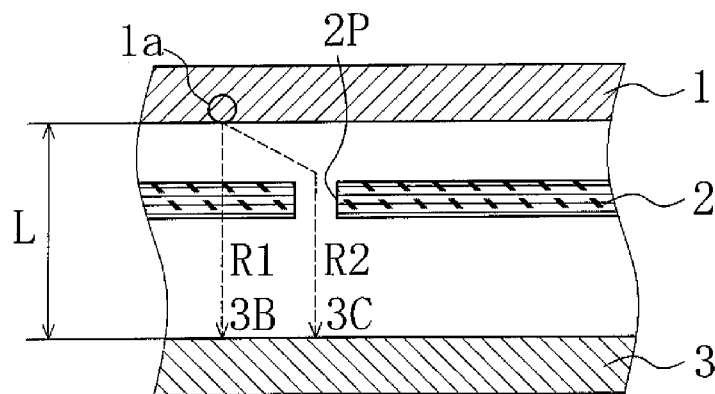
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 2/18 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054300
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 25 日(25.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-045802 2010 年 3 月 2 日(02.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO Electric Co., Ltd) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横井 麻衣 (YOKOI, Mai) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP). 井町 直希 (IMACHI, Naoki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 来代 哲男, 外 (KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 2 番 5 - 6 0 5 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

[図5]



(57) Abstract: Disclosed is a safe lithium secondary battery which has a low risk of short circuit and can be produced at low cost. Specifically disclosed is a lithium secondary battery which comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator and a nonaqueous electrolyte solution. The negative electrode active material in the negative electrode contains an oxide that absorbs and desorbs lithium at a potential lower than 1.0 V and/or a molybdenum oxide, and a nonwoven fabric is used as the separator. The thickness of the nonwoven fabric is preferably 10-25 μm . The negative electrode active material preferably contains an oxide that contains Si and/or Sn. The negative electrode active material is preferably composed of an oxide that contains molybdenum, and the negative electrode collector is preferably composed of an Al foil.

(57) 要約: 内部短絡の危険性が低くて安全であり、かつ低コストで安価に作製することが可能なりチウム二次電池を提供すること。正極と負極とセパレータと非水電解液を有するリチウム二次電池において、負極における負極活物質を、1.0Vよりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物およびモリブデン酸化物のうちの少なくとも一方を含むものとし、セパレータとして不織布を用いる。不織布の厚みを、望ましくは10~25 μm とする。負極活物質を、望ましくはSiおよびSnのうちの少なくとも1つを含む酸化物を含有してなるものとする。負極活物質を望ましくはモリブデンを含む酸化物とし、負極集電体を望ましくはAl箔とする。



WO 2011/108455 A1

WO 2011/108455 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池をはじめとする非水電解質電池の改良に関し、特に安価で容量および信頼性の高い電池構造に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、PDAなどの移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源として、電池は更なる高容量化が要求されている。二次電池の中でも高エネルギー密度であるLiイオン電池の高容量化は年々進んでおり、特に携帯電話のカラー機能、動画機能、通信機能、音楽機能等の高機能化に伴い、更に消費電力は増大する傾向にあり、長時間再生や出力改善等のための高容量化および高性能化が強く望まれている。その一方で、新規用途への展開も進められている。

[0003] 非水電解質電池は、電解液の種類を変更することによって様々な電位を選択でき、水の電気分解の電位に左右される水溶液系の電池よりも活物質の組み合わせの選択肢が多い。

[0004] リチウムイオン電池は、開発当初からコバルト酸リチウム正極と黒鉛負極との組み合わせが主流であるが、正極活物質としては、NiCoMnの3元系酸化物、スピネル型マンガン酸リチウムなどの4V系材料や、高出力用に開発されたオリビン型磷酸鉄リチウム、高容量向けのLi過剰型酸化物などが挙げられる。また、負極活物質としては、黒鉛やSiやSn等が挙げられる。

[0005] このようにリチウムイオン電池は、各種材料の組み合わせで特徴づけを行うことで、新規用途への展開が検討されている。この中で、新しい電池系との比較対象となるのは、コバルト酸リチウム／黒鉛のリチウムイオン電池や、置き換えが進んでいるニッケル水素電池、ニカド電池、鉛蓄電池である。性能面では前者と、価格面では後者との比較となり、高性能で安価なリチウ

ムイオン電池の開発が必要とされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：2007-48533号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述のような背景の中、セパレータは、正負極の隔離の他に、異常時の充放電反応に伴うLiデンドライドの析出を防止する等の安全機能が必要であることから、孔構造の複雑なポリオレフィン系の微多孔膜が用いられる。しかし、電池構成の中でもセパレータの占めるコスト割合は高く、セパレータを如何に変更できるかが、低コスト化に際しての大きな課題である。

[0008] ここで、メモリーバックアップ用途などのコイン電池では、非水電解質電池でありながら、セパレータとして、微多孔膜ではなく、ガラス繊維や樹脂繊維等を材質とする不織布などの簡易なセパレータが用いられている。コイン電池の場合、使用する電流が最大で0.1C程度と小さく、また、民生用の電池におけるセパレータが20 μ m前後であるのに比べてセパレータが最薄でも60 μ m以上と厚いことから、複雑な孔構造を有する微多孔膜をセパレータとして用いずともLiデンドライドの析出は起こり難く、不織布などの簡易で安価なセパレータを使用することが出来る。

[0009] 一方、民生用のリチウムイオン電池（コバルト酸リチウム／黒鉛）のセパレータに不織布を用いた場合、上述の20 μ m前後の厚みでは孔構造の複雑さの度合いが全く不十分であった。つまり、不織布にピンホールがあると、充電中にLiデンドライドが生じ、電圧印加時は微小内部短絡が発生することになって、正常な充電が出来ないという課題があった（充放電効率の低下及び短絡による発熱）。これは、黒鉛のリチウムイオンの吸蔵・脱離の電位が0.1VとLi析出電位である0.0Vに近いことに起因するものと推測される。また、通常使用電流値が1C程度であることも要因のひとつと推測

される。

- [0010] したがって、本発明は、内部短絡の危険性が低くて安全であり、かつ低コストで安価に作製することが可能なリチウム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

- [0011] 上記目的を達成する為に、本発明に係るリチウム二次電池は、正極と負極とセパレータと非水電解液を有するリチウム二次電池において、前記負極における負極活物質が、1. 0 Vよりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物およびモリブデン酸化物のうちの少なくとも一方を含み、前記セパレータとして不織布が用いられていることを特徴とする。
- [0012] 上記本発明の構成によれば、負極活物質に1. 0 Vよりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物およびモリブデン酸化物のうちの少なくとも一方を用いることで、セパレータを不織布にすることが可能となり、ポリオレフィン系の微多孔膜よりも安価に電池を作製することが出来る。
- [0013] 酸化物負極は、リチウムを吸蔵脱離する電位が、例えばS iの場合で約0. 4 Vと、黒鉛負極の0. 1 Vに比べて高く、L i析出までの電位差を大きくすることができる。このため、L iデンドライド析出の問題を回避することができ、充電時の内部短絡の危険性を低くすることができる。このため、高価なポリオレフィン系の微多孔膜を使用しなくても、貫通孔が存在するような薄い不織布でもセパレータに使用できる。
- [0014] ただし、酸化物負極であっても、リチウムチタン複合酸化物などは、リチウムを吸蔵脱離する電位が1. 55 Vと高く、0. 1 V程度の黒鉛と比べてエネルギー密度的に不利になる。例えば、コバルト酸リチウムを正極に用いた場合、黒鉛では通常4. 2 V (4. 3 - 0. 1) の電位差があるのに対して、リチウムチタン複合酸化物では2. 75 V (4. 3 - 1. 55) しかない。この分、エネルギー密度 (Wh/l) は低下することになり、ニッケル水素電池などの水溶液系電池と比べ、リチウムイオン電池を用いるメリットが小さい。

これに対して、負極活物質に 1. 0 V よりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物、例えば特に後述するような、S i および S n のうち少なくとも 1 つを含む酸化物を用いることで、電位によるデメリットを低減できる。また、これらの化合物は比容量も大きい為、黒鉛負極に対してもエネルギー密度的なデメリットを軽減できる。

[0015] また、負極活物質にモリブデンを含む酸化物を用いることでリチウムチタン複合酸化物に比べて容量を増大することができ、ニッケル水素電池等の水溶液系電池と比べて、容量的なメリットを見出すことができる。なお、モリブデン酸化物のリチウムイオン吸蔵・脱離の電位はおよそ 1. 5 V と、リチウムチタン複合酸化物の 1. 5 5 V と近い程度に高いが、リチウムチタン複合酸化物の理論密度は 3. 5 g / c c、比容量は 1 7 5 m A h / g であり、単位体積あたり 6 1 3 m A h / c c となるのに対して、モリブデン酸化物の理論密度は 6. 4 g / c c、比容量は 2 1 0 m A h / g であり、単位体積あたり 1 3 4 4 m A h / c c である。したがって、モリブデン酸化物の単位体積あたりの比容量は、リチウムチタン複合酸化物の単位体積あたりの比容量のおよそ 2. 2 倍であるため、モリブデン酸化物を用いるほうが、リチウムチタン複合酸化物を用いるよりも、容量面でのメリットが大きい。

[0016] 前記不織布の厚みが 1 0 - 2 5 μ m、より好適には 1 6 - 2 0 μ m であることが望ましい。

[0017] 民生用の電池で用いられるセパレータの場合には、エネルギー密度を低く抑えておく必要から、前述のコイン電池で用いられている不織布製のセパレータのように 6 0 μ m 以上のセパレータを用いることは好ましくなく、上述のような厚み 1 0 - 2 5 μ m 程度の範囲内の薄いものを用いることが好ましい。ここで、従来の黒鉛負極では L i デンドライドが生じて内部短絡が発生するという問題があったが、酸化物負極を用いることで、不織布の厚みが 1 0 - 2 5 μ m の範囲内であっても、L i デンドライド析出の問題を回避することができる。

[0018] 前記負極活物質が、W、S i および S n のうち少なくとも 1 つを含む酸化

物を含有してなるものであることが望ましく、特に、 S_i および S_n のうち少なくとも1つを含む酸化物を含有してなるものであることが望ましい。

[0019] 酸化物負極は、負荷特性に優れ、また、比容量が大きい。このため、酸化物負極を用いた負極は、同一容量の黒鉛負極と比較して、電極塗布量を少なく出来る。特に比容量の大きい S_i や S_n の酸化物は、本発明の効果が発揮し易い。このため、電極構成の面でも負極が薄くなる分、 Li イオンの受入れ性が有利になり、充電中にリチウムデンドライドは発生し難くなる。この点もセパレータに不織布を用いることに適していると考えられる。

[0020] 前記負極活物質がモリブデンを含む酸化物であり、負極集電体が Al 箔であることが望ましい。

[0021] モリブデン酸化物は、前述の通りリチウムイオン吸蔵・脱離の電位が高い。このためモリブデン酸化物を負極活物質として用いた場合には、集電体に Cu 箔ではなく、より安価な Al 箔を使用することもできるため、さらにコストを低減することができる。また、 $Li-A$ の合金化電位が $0.6V$ であることから、 Li デンドライドの成長を更に抑制できる。

[0022] なお、負極活物質としては、 $1.0V$ よりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物およびモリブデン酸化物のうち、いずれか1種の酸化物を単独で用いるほうが、当該酸化物による作用をより効果的に発揮できて望ましいが、これらのうちの複数種の酸化物を混合して用いてもよい。また、これらの酸化物以外の負極活物質をさらに含有していてもよいが、黒鉛は含有しないものとすることが望ましい。負極活物質が黒鉛を含有していると、リチウムイオン吸蔵・脱離の電位が $0.0V$ に近づくこととなってリチウムデンドライドが発生しやすくなる惧れがある。

発明の効果

[0023] 本発明のリチウム二次電池は、負極活物質として特定の酸化物を用いることによって、 Li デンドライドの析出による内部短絡の問題を回避しながら、セパレータとして高価なポリオレフィン系の微多孔膜にかえて安価な不織布を用いることを可能としたものである。したがって本発明により、安全性

に優れるとともに安価に作製することが可能なリチウム二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] 黒鉛負極および不織布セパレータを用いた試験用電池（比較電池 R 3）の初回充電プロファイルを示すグラフである。

[図2] 黒鉛負極およびポリエチレン製微多孔膜セパレータを用いた試験用電池（比較電池 R 4）の初回充電プロファイルを示すグラフである。

[図3] 二酸化シリコン SiO_2 の充放電プロファイルを示すグラフである。

[図4] 酸化タングステン WO_2 の充放電プロファイルを示すグラフである。

[図5] 内部短絡が生じる経緯を説明する模式図である。

[図6] チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および二酸化モリブデン MoO_2 の充放電プロファイルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を図面を参照しながら更に詳細に説明するが、本発明は以下の最良の形態になんら限定されるものではなく、その趣旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0026] [正極の作製]

正極活物質であるコバルト酸リチウム LiCoO_2 と、炭素導電剤であるアセチレンブラック（AB）と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを 95 : 2.5 : 2.5 の質量比で N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を希釈溶媒として、プライミクス社製コンビミックスを用いて攪拌し、正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して正極板とした。

[0027] [負極の作製]

二酸化シリコン SiO_2 と AB とポリイミド（PI）とを 89 : 4 : 7 の質量比で NMP 中にて混合し、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを、負極集電体としての銅箔の両面に塗着した後、乾燥後圧延して負極板とした。この後、Ar 雰囲気中で 400℃ で 10 時間熱処理を行い、イミ

ド化処理を行った。

[0028] 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とが体積比で30：70の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 を1.0mol／lの割合で溶解・混合して、電解液を得た。

[0029] 〔電池の組立〕

正極板および負極板のそれぞれにリード端子を取り付け、セパレータ（ポリプロピレン製不織布：膜厚20 μm 、空孔率70%、透気度1s／100cc air）を介して渦巻状に巻き取ったものをプレスして扁平状に押し潰した電極体を、電池外装体としてのアルミニウムラミネートを用いたものに入れて電解液を注液し、封止して試験用電池とした。尚、本試作電池の設計容量は78mAhである。

実施例

[0030] 〔第1実施例〕

（実施例1）

実施例の試験用電池としては、上記発明を実施する為の形態で説明した試験用電池と同様に作製したものをを用いた。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池T1と称す。

[0031] （実施例2）

負極活物質に酸化タングステン WO_2 を用い、負極合剤組成を質量比で WO_2 ：AB：PVDF＝90：5：5とした点、ならびに熱処理工程を加えないようにした点以外は、前記本発明電池T1の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池T2と称す。

[0032] （比較例1）

セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜（膜厚20 μm 、空孔率45%、透気度110s／100cc air）を用いた点以外は、前記本発明電池T1の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R 1 と称す。

[0033] (比較例 2)

セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜 (膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率 45%、透気度 $110\ \text{s}/100\ \text{cc air}$) を用いた点以外は、前記本発明電池 T 2 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R 2 と称す。

[0034] (比較例 3)

負極活物質として黒鉛 (組成 黒鉛 : カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) : スチレン・ブタジエンゴム (SBR) = 98 : 1 : 1) を用いた点、ならびに熱処理工程を加えないようにした点以外は、前記本発明電池 T 1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R 3 と称す。

[0035] (比較例 4)

負極活物質として黒鉛 (組成 黒鉛 : カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) : スチレン・ブタジエンゴム (SBR) = 98 : 1 : 1) を用いた点、ならびに熱処理工程を加えないようにした点以外は、前記比較電池 R 1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R 4 と称す。

[0036] [試験用電池の評価試験]

○充電試験

1. $0.1\ \text{t}$ ($75\ \text{mA}$) の電流で $4.2\ \text{V}$ (WO_2 負極の場合 $3.7\ \text{V}$) まで定電流充電を行い、 $4.2\ \text{V}$ (WO_2 負極の場合 $3.7\ \text{V}$) の定電圧で電流 $1/20\ \text{t}$ ($3.75\ \text{mA}$) になるまで充電した。通常、本条件では 1.5 時間程度で充電は完了する。本試験については、最大の充電時間を 3 時間と限定して充電を行なった。

○放電試験

1. $0.1\ \text{t}$ ($75\ \text{mA}$) の電流で $2.5\ \text{V}$ (WO_2 負極の場合 $1.5\ \text{V}$) まで定電流放電を行った。

○休止

充電試験と放電試験との間隔は10分とした。

[0037] [25℃サイクル試験]

上記本発明電池T1、T2および比較電池R1～R4を用いて、上記充放電条件で25℃雰囲気における1.0It充放電サイクルを実施し、下記の式に従って充放電の効率を算出した。

$$\text{充放電効率 (\%)} = \text{放電容量} / \text{充電容量} \times 100$$

表1に、上記本発明電池T1、T2および比較電池R1～R4の初回充放電効率を示す。

[0038] [表1]

試験電池	電池構成 (負極/セパレータ/集電体)	初回充放電効率 (%)	充電時の内部短絡発生 の有無
本発明電池 T1	SiO ₂ /不織布/Cu	86.3	無
本発明電池 T2	WO ₂ /不織布/Cu	74.5	無
比較電池 R1	SiO ₂ /微多孔膜/Cu	86.3	無
比較電池 R2	WO ₂ /微多孔膜/Cu	74.4	無
比較電池 R3	黒鉛/不織布/Cu	47.4	有
比較電池 R4	黒鉛/微多孔膜/Cu	92.1	無

[0039] [評価試験の結果]

上記本発明電池T1、T2と、セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜を用いた比較電池R1、R2、R4とを比較した場合、充放電効率はほぼ同等であった。つまり、材料固有の性能からも妥当な結果が得られ、本発明電池T1、T2の構成で十分にリチウムイオン電池として機能することがわかった。

[0040] 一方、負極として黒鉛を、セパレータとして不織布をそれぞれ用いた比較電池R3では、図1に示すように、最大充電時間の3時間が経過しても電流が下がらないままであり、この時点で充電を終了した。これは、不織布の製法に特有のピンホールが存在により、充電中に内部短絡が発生したため、電流が下がらないままであったと考えられる。この結果、充電は完了していな

いため、充放電効率は47.4%と低かった。

他方、負極として黒鉛を、セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜をそれぞれ用いた比較電池R4では、図2に示すように、問題なく充放電を完了することが可能であった。

[0041] [考察]

上記比較電池R3でみられた内部短絡の発生は、黒鉛がリチウムイオンを吸蔵脱離する電位が0.1Vであり、Liの析出電位である0Vとのマージンが小さい為と考えられる。ここで、Liデンドライドの析出による内部短絡を抑制する為には、正負極間の抵抗を一定以上確保し、短絡し難い構造を作ることが必要であり、セパレータとしては、微多孔膜のように、連続貫通孔のない構造を有するものとするのが効果的であると考えられる。しかしながら、不織布の場合、複数の繊維を重ねてカレンダー処理しているに過ぎないため、ピンホールのような貫通孔が生じ易い。したがって、比較電池R3では貫通孔が影響して内部短絡が発生したものと考えられる。さらに、リチウムイオン電池の場合、高い出力密度を得る為には、電極面積を大きくする必要があり、これに伴い、セパレータの面積も増加するため、それだけ内部短絡の発生し易い状況が形成されることとなる。

[0042] 上記内部短絡が生じる経緯の詳細は不明であるが、発明者による検討結果を図5を用いて説明する。例えば図5に示すように、正極1と負極3とが不織布セパレータ2を介して対向配置された構成において、ピンホール（貫通孔）2P近傍の活物質1aは、ピンホール2Pを通ることなく最短距離で直行する経路R1を経由して、直近に対向するLiイオン吸蔵先3Bに吸蔵されることが好ましい。しかしながら、ピンホール2Pの存在により、ピンホール2P近傍の活物質1aは、ピンホール2Pを通る経路R2を経由して、該ピンホール2Pに対向するLiイオン吸蔵先3Cに吸蔵される。これは、ピンホール2Pを通る経路R2を移動する方が低抵抗であるため、優先してLiイオン吸蔵先3Cに吸蔵されるものと考えられる。そして、Liイオン吸蔵先3Cにおける負極活物質のLiイオン吸蔵量が限度を超えると、内部

短絡が発生するものと考えられる。すなわち、内部短絡発生の要因は、両極間距離 L が短く、析出に至るまでの電位差が小さいためであると考えられる。つまり、ピンホール2 P 近傍の活物質 1 a は、最短距離で直行する経路 R 1 を通って直近に対向する Li イオン吸蔵先 3 B に移動すべきであるのに、ピンホール 2 P を経由する経路 R 2 を通って、より遠い Li イオン吸蔵先 3 C に吸蔵される。

[0043] これに対し、酸化物負極は負荷特性に優れ、また、比容量が大きいことから、同一容量の黒鉛負極と比較して電極塗布量を少なく出来る。特に比容量の大きい Si や Sn の酸化物は、本発明の効果が発揮し易い。このため、電極構成の面でも負極が薄くなる分、 Li イオンの受入れ性は有利になり、充電中にリチウムデンドライドは発生し難い。この点もセパレータに不織布を用いることに適していると考えられる。

[0044] また、本評価試験を実施した小型サイズの電池では容量が小さく、比較電池 R 3 のように内部短絡が生じた場合でも発熱量は小さい為、比較的安全に充電できたが、例えば、比較電池 R 3 の電池構成で容量を 10 倍の 780 mAh とした場合、充電中の内部短絡により電池の表面温度は 60℃ 以上に上昇し、破裂や発火等の危険性が高くなる。従って黒鉛負極では不織布の使用は困難であると考えられる。

[0045] 以上のことから、酸化物を負極活物質として用いれば、不織布をセパレータに用いることができ、これにより材料コストを安価にすることが可能となるということが出来る。

[0046] [第2実施例]

(実施例3)

二酸化モリブデン MoO_2 と AB と PVDF とを 90 : 5 : 5 の質量比で NMP 中にて混合し、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを、負極集電体としての Cu 箔の両面に塗着した後、乾燥後圧延して負極板とした。この負極板を用いるようにした点以外は、前記第1実施例における本発明電池 T 1 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池 T 3 と称す。

[0047] (実施例 4)

負極集電体として A I 箔を用いるようにした点以外は、前記本発明電池 T 3 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、本発明電池 T 4 と称す。

[0048] (比較例 5)

セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜（膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率 45%、透気度 $110\text{ s}/100\text{ cc air}$ ）を用いた点以外は、前記本発明電池 T 3 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R 5 と称す。

[0049] (比較例 6)

セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜（膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率 45%、透気度 $110\text{ s}/100\text{ cc air}$ ）を用いた点以外は、前記本発明電池 T 4 の場合と同様にして試験用電池を作製した。

このようにして作製した試験用電池を、以下、比較電池 R 6 と称す。

[0050] [試験用電池の評価]

○充電試験

1. 0.1 t (75 mA) の電流で 3.3 V まで定電流充電を行い、 3.3 V の定電圧で電流 $I_{\text{t}}/20$ (3.75 mA) になるまで充電した。通常、本条件では 1.5 時間程度で充電は完了する。本試験については、最大の充電時間を 3 時間と限定して充電を行なった。

○放電試験

1. 0.1 t (75 mA) の電流で 1.0 V まで定電流放電を行った。

○休止

充電試験と放電試験との間隔は 10 分とした。

[0051] [25℃サイクル試験]

上記本発明電池 T 3、T 4 および比較電池 R 5～R 6 を用いて、上記充電条件で 25℃雰囲気における 1.0 I t 充放電サイクルを実施し、下記の

式に従って充放電の効率を算出した。

$$\text{充放電効率 (\%)} = \text{放電容量} / \text{充電容量} \times 100$$

表 2 に、上記本発明電池 T 3、T 4 および比較電池 R 3～R 6 の初回充放電効率を示す。

[0052] [表2]

試験電池	電池構成 (負極/セパレータ/集電体)	初回充放電効率 (%)	充電時の内部短絡発生 の有無
本発明電池 T3	MoO ₂ /不織布/Cu	96.2	無
本発明電池 T4	MoO ₂ /不織布/Al	96.3	無
比較電池 R5	MoO ₂ /微多孔膜/Cu	96.1	無
比較電池 R6	MoO ₂ /微多孔膜/Al	96.2	無
比較電池 R3	黒鉛/不織布/Cu	47.4	有
比較電池 R4	黒鉛/微多孔膜/Cu	92.1	無

[0053] [評価試験の結果]

上記本発明電池 T 3、T 4 と、セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜を用いた比較電池 R 4、R 5、R 6 とを比較した場合、充放電効率はほぼ同等であった。つまり、材料固有の性能からも妥当な結果が得られ、前述の第 1 実施例における本発明電池 T 1、T 2 の場合と同様に、本発明電池 T 3、T 4 の構成で十分にリチウムイオン電池として機能することがわかった。

[0054] [考察]

負極として黒鉛を、セパレータとして不織布をそれぞれ用いる（比較電池 R 3）と内部短絡が生じる経緯については、前述の第 1 実施例における考察で述べた通りである。一方、上記本発明電池 T 3、T 4 で負極活物質として用いている二酸化モリブデン MoO₂ は酸化物であるから、これがセパレータに不織布を用いることに適しているのも、前述の第 1 実施例における考察で述べた酸化物の場合と同様である。従って、モリブデン酸化物を負極活物質として用いることによっても、不織布をセパレータに用いることができ、これにより材料コストを安価にすることが可能となる。また、モリブデン酸化物がリチウムイオンを吸蔵脱離する電位が 1.5 V と高いことから、Al 箔

を集電体に用いることができる。この点でも、Cu箔からの置き換えにより、さらに安価にすることができる。また、Alはリチウムと0.6V付近で合金化するため、万が一活物質のリチウム吸蔵量の限度を超えたとしても、リチウムが析出することを抑制できる。したがってLiデンドライドの析出による内部短絡の問題に対して二重の対策を講じることができることとなる。

[0055] モリブデン酸化物と同様の機能を発現する負極活物質としては、1.5V付近にリチウムイオンの吸蔵脱離の電位を有するリチウムチタン複合酸化物が考えられる。しかしながら前述の通り、リチウムチタン複合酸化物を用いた場合は、水溶液系の電池とほぼ同一の容量となるため容量メリットは殆ど無く、水溶液系の電池よりも価格面で劣ると考えられることから、実用化し難いと考えられる。これに対して、モリブデン酸化物を用いた場合は、図6に示すように、容量面でもメリットが出せることから、新規用途展開においても競合できると考えられる。図6は単位重量あたりの比較になるが、単位体積あたりでは前述したようにおよそ2.2倍となり、容量増大の効果はより顕著になる。

[0056] [その他の事項]

(1) 正極活物質としては、上記コバルト酸リチウムに限定されるものではなく、コバルト-ニッケル-マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム-ニッケル-マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム-ニッケル-コバルトのリチウム複合酸化物等のコバルト、ニッケル或いはマンガンを含むリチウム複合酸化物や、スピネル型マンガン酸リチウム等でも構わない。その他の正極活物質も使用できるが、エネルギー密度の確保の目的からすれば、4V以上の電位を有するリチウム複合化合物が望ましい。

[0057] (2) 電解液としても特に本実施例で示したものに限定されるものではなく、リチウム塩としては例えば LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [但し、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ 又は 2] 等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を混合して使

用できる。支持塩の濃度は特に限定されないが、電解液 1 リットル当り 0.8 ~ 1.8 モルが望ましい。また、溶媒種としては上記 EC や DEC 以外にも、プロピレンカーボネート (PC)、γ-ブチロラクトン (GBL)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 等のカーボネート系溶媒が好ましく、更に好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せが望ましい。

[0058] (3) 本発明に用いられるモリブデン酸化物は、モリブデンが 4, 5, 6 価をとることで複数の構造が考えられるが、ルチル型の二酸化モリブデンが初回の充放電効率が高く好適である。他に三酸化モリブデンや、中間組成のものも用いることができるが、初回の充放電効率が良好でないため、容量を確保する為には Li のプリドープなどを行うことが望ましい。プリドープは Li 箔を貼り付けるなどして対応することができる。

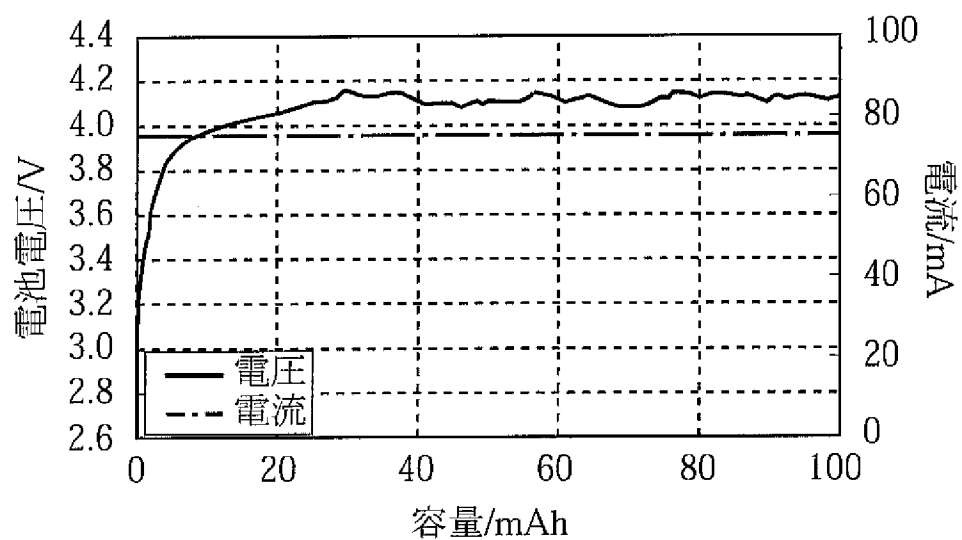
産業上の利用可能性

[0059] 本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA 等の移動情報端末の駆動電源用途、特にニッケル水素電池などの水溶液電池が使用される用途に好適に適用することができる。

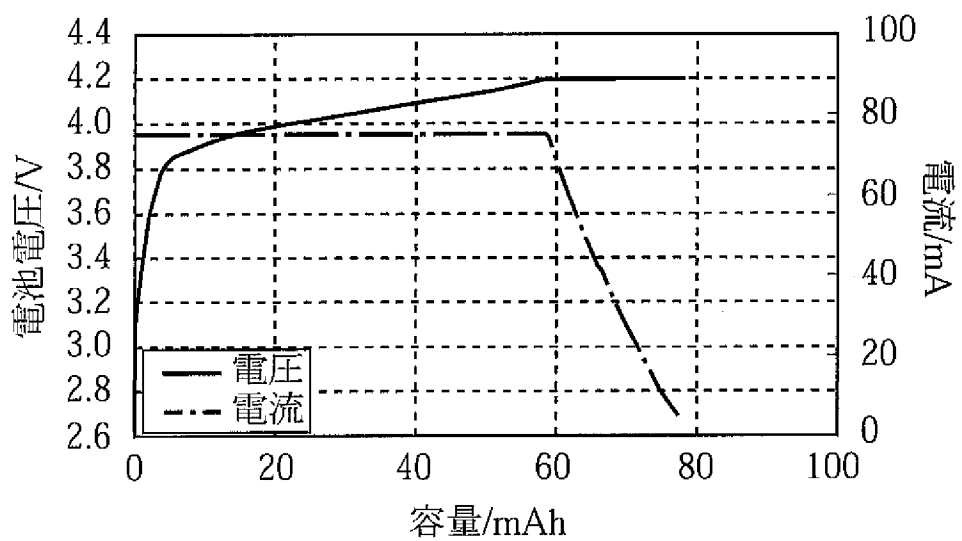
請求の範囲

- [請求項1] 正極と負極とセパレータと非水電解液を有するリチウム二次電池において、
- 前記負極における負極活物質が、1. 0 V よりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物およびモリブデン酸化物のうちの少なくとも一方を含み、前記セパレータとして不織布が用いられていることを特徴とするリチウム二次電池。
- [請求項2] 前記不織布の厚みが10～25 μm である、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記不織布の厚みが16～20 μm である、請求項2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記負極における負極活物質が、1. 0 V よりも卑な電位でリチウムを吸蔵脱離する酸化物およびモリブデン酸化物のうち、いずれか1種の酸化物を単独で用いたものである、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項5] 前記負極活物質が、W、S_i およびS_nのうち少なくとも1つを含む酸化物を含有してなるものである、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項6] 前記負極活物質が、S_i およびS_nのうち少なくとも1つを含む酸化物を含有してなるものである、請求項5に記載のリチウム二次電池。
- [請求項7] 前記負極活物質がモリブデンを含む酸化物であり、前記負極の負極集電体がA1箔である、請求項1に記載のリチウム二次電池。

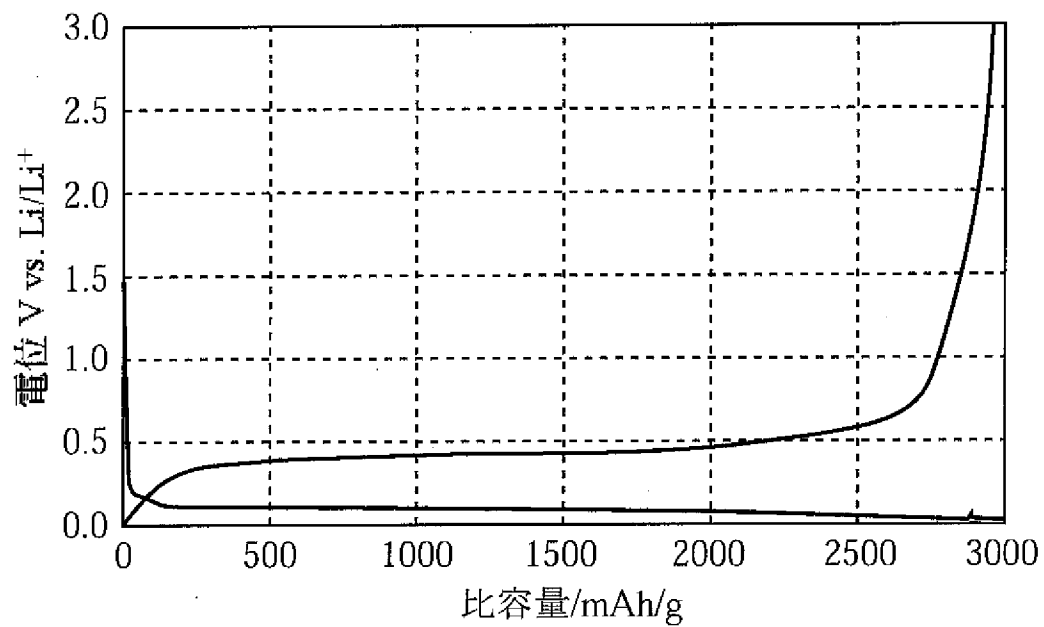
[図1]



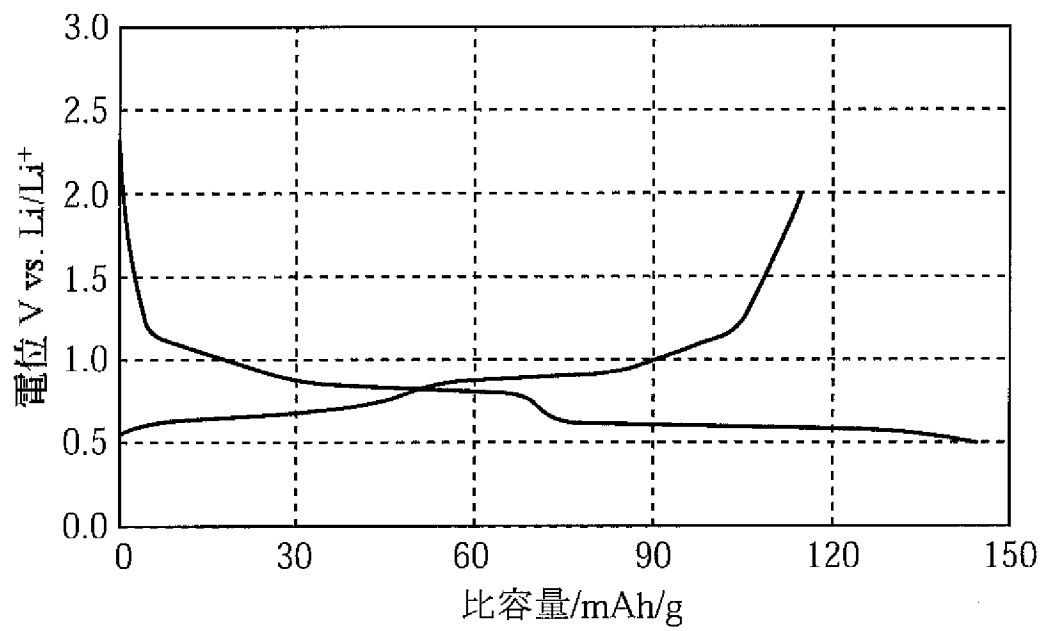
[図2]



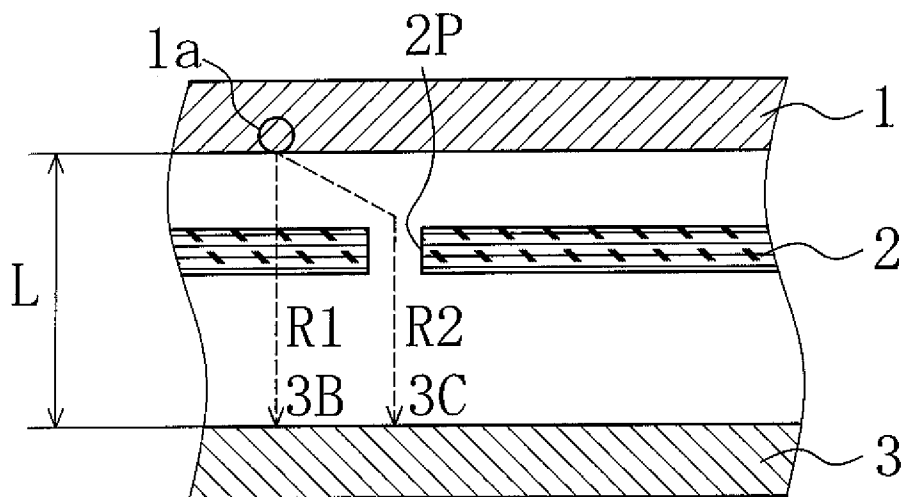
[図3]



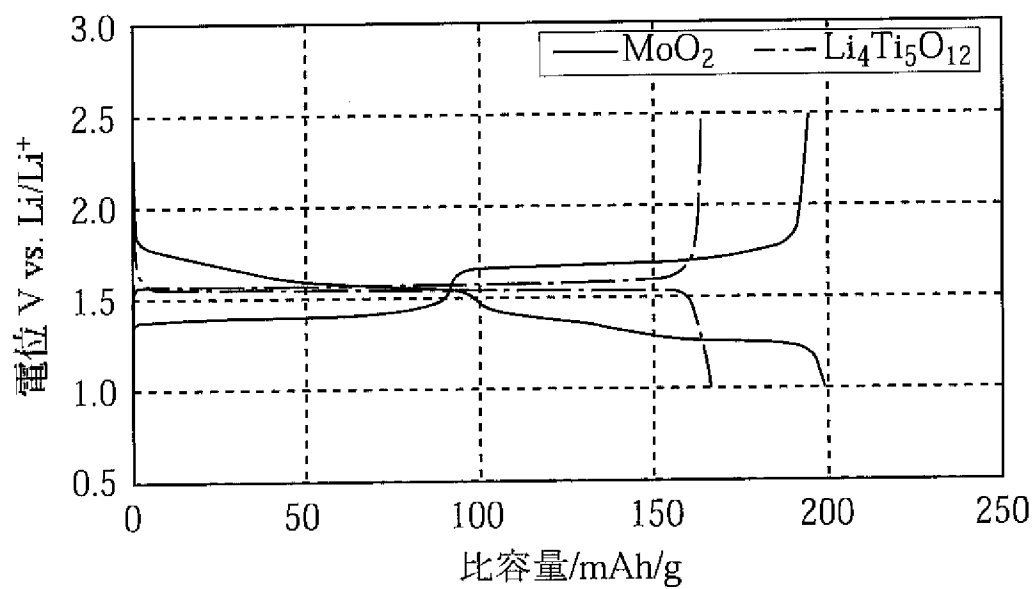
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01) i, H01M2/18(2006.01) i, H01M4/48(2010.01) i, H01M4/66(2006.01) i, H01M10/0566(2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/052, H01M2/18, H01M4/48, H01M4/66, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-273143 A (Toshiba Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), claim 1; paragraphs [0026] to [0029], [0043], [0066] & US 2007/0231702 A1 & EP 1840987 A1 & DE 602007000447 D & CN 101047270 A & KR 10-2007-0098667 A	1-6 1-7
X Y	JP 2009-81048 A (Toshiba Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claim 1; paragraphs [0018], [0023], [0028], [0045] to [0047] & US 2009/0081534 A1 & CN 101399370 A & KR 10-2009-0032002 A	1-6 1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May, 2011 (17.05.11)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054300

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-323893 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Osaka-Shi), 14 November 2003 (14.11.2003), paragraphs [0019] to [0020], [0070] to [0071], [0077] to [0079], [0084], [0087], [0092] & US 2005/0170250 A1 & US 2006/0275664 A1 & EP 1487039 A1 & WO 2003/075376 A1 & CN 1692511 A	1-7
Y	JP 2002-343427 A (Yuasa Corp., The Kansai Electric Power Co., Inc.), 29 November 2002 (29.11.2002), claim 1; paragraphs [0010], [0015], [0020], [0044] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-227358 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; paragraph [0003] & US 2007/0196735 A1 & US 2009/0325077 A1	1-7
A	JP 2008-198593 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; paragraph [0003] & US 2008/0171264 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/052 (2010.01) i, H01M2/18 (2006.01) i, H01M4/48 (2010.01) i, H01M4/66 (2006.01) i, H01M10/0566 (2010.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/052, H01M2/18, H01M4/48, H01M4/66, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-273143 A（株式会社東芝）2007.10.18, 【請求項1】，【0026】－【0029】，【0043】， 【0066】& US 2007/0231702 A1 & EP 1840987 A1 & DE 602007000447 D & CN 101047270 A & KR 10-2007-0098667 A	1-6 1-7
X Y	JP 2009-81048 A（株式会社東芝）2009.04.16, 【請求項1】， 【0018】，【0023】，【0028】， 【0045】－【0047】& US 2009/0081534 A1 & CN 101399370 A & KR 10-2009-0032002 A	1-6 1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 1 7 . 0 5 . 2 0 1 1	国際調査報告の発送日 3 1 . 0 5 . 2 0 1 1		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 青木 千歌子	4 X	4 7 6 1
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-323893 A (松下電器産業株式会社, 大阪市) 2003. 11. 14, 【0019】－【0020】, 【0070】－【0071】, 【0077】－【0079】, 【0084】, 【0087】, 【0092】 & US 2005/0170250 A1 & US 2006/0275664 A1 & EP 1487039 A1 & WO 2003/075376 A1 & CN 1692511 A	1-7
Y	JP 2002-343427 A (株式会社ユアサコーポレーション, 関西電力株 式会社) 2002. 11. 29, 【請求項1】, 【0010】, 【0015】, 【0020】, 【0044】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-227358 A (三洋電機株式会社) 2007. 09. 06, 【特許請求の範囲】, 【0003】 & US 2007/0196735 A1 & US 2009/0325077 A1	1-7
A	JP 2008-198593 A (三洋電機株式会社) 2008. 08. 28, 【特許請求の範囲】, 【0003】 & US 2008/0171264 A1	1-7