

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6500920号  
(P6500920)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0569 (2010.01)		HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568 (2010.01)		HO 1 M 10/0568
HO 1 M 4/131 (2010.01)		HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-6890 (P2017-6890)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成29年1月18日(2017.1.18)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2018-116840 (P2018-116840A)		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(43) 公開日	平成30年7月26日(2018.7.26)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成30年7月5日(2018.7.5)		弁理士 棚井 澄雄
早期審査対象出願		(74) 代理人	100163496
			弁理士 荒 則彦
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人
		(74) 代理人	100169694
			弁理士 荻野 彰広
		(72) 発明者	▲高▼木 靖博
			東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

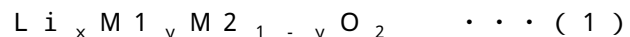
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、イオン液体及びリチウム塩を含む電解液とを含み、  
 前記電解液は、粘度が  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  より大きく  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であり、  
 前記イオン液体は、カチオンが N - メチル - N - プロピルピロリジニウムであって、アニオンがビス(フルオロスルホニル)イミドであり、  
 前記リチウム塩は  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  であり、  
 前記正極は、密度が  $2.5 \text{ g/cm}^3$  以上  $3.0 \text{ g/cm}^3$  以下の正極活物質層を有し、  
 前記正極活物質層が、以下の一般式(1)で表記される正極活物質を有する、リチウム二次電池。



一般式(1)において、M1はNiとCoであり、M2はAlであり、xは  $0.05 \leq x \leq 1.1$  を満たし、yは  $0.3 \leq y \leq 1$  を満たす。

【請求項2】

前記正極における前記正極活物質層のローディング量が  $25 \text{ mg/cm}^2$  以下である、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム二次電池は、高容量化を実現することができ、携帯電話やノートパソコン等のモバイルバッテリーから自動車用バッテリーや大型の電力貯蔵用バッテリーまで広く利用されている。

## 【0003】

リチウム二次電池は、イオンの移動の媒体となる電解質を用いて充放電を行う。液体の電解質は液漏れ等の問題があり、液漏れは発火の原因となる。そこで、電解質を難燃化し、安全性を高める検討が進められている。

## 【0004】

例えば、特許文献1には、非水電解質にイオン液体を用いたリチウム二次電池が記載されている。イオン液体は、不揮発性で、分解温度が高く、化学的安定性に優れることから電解質材料として注目が集まっている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開平9-259929号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、イオン液体を用いると安全性は高まるが、正極の性能を十分発揮できないという問題がある。

## 【0007】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、安全性に優れるイオン液体を用いた場合でも正極の理論容量を満たすことができる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】

## 【0008】

本発明者らは、イオン液体は有機溶媒と比較して粘性が高いため、イオン液体を含む電解液が正極活物質層の内部まで浸透できていないことを見出した。すなわち、イオン液体にあわせて正極を設定しないと、正極の性能を最大限利用できないことを見出した。その結果、リチウム二次電池の高容量化が実現できていないことを見出した。

すなわち、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

## 【0009】

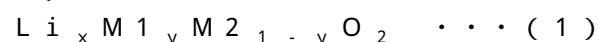
(1) 第1の態様にかかるリチウム二次電池は、正極と、負極と、イオン液体及びリチウム塩を含む電解液とを含み、前記電解液は、粘度が $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より大きく、前記正極は、密度が $2.0\text{ g/cm}^3$ 以上 $3.5\text{ g/cm}^3$ 以下の正極活物質層を有する。

## 【0010】

(2) 上記態様にかかるリチウム二次電池は、前記正極における前記正極活物質層のローディング量が $25\text{ mg/cm}^2$ 以下であってもよい。

## 【0011】

(3) 上記態様にかかるリチウム二次電池において、前記正極活物質層が、以下の一般式(1)で表記される正極活物質のうち少なくとも一つ以上を有してもよい。



一般式(1)において、 $\text{M}_1$ は $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ からなる群から選択される少なくとも1種以上であり、 $\text{M}_2$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 及び $\text{Mn}$ からなる群から選択される少なくとも1種以上であり、 $x$ は $0.05 \leq x \leq 1.1$ を満たし、 $y$ は $0.3 \leq y \leq 1$ を満たす。

## 【発明の効果】

## 【0012】

上記態様に係るリチウム二次電池によれば、安全性に優れるイオン液体を用いた場合で

10

20

30

40

50

も正極の理論容量を満たすことができるリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本実施形態にかかるリチウム二次電池の断面模式図である。

【図2】本実施形態にかかるリチウム二次電池の正極活物質層近傍を拡大した断面模式図である。

【図3】イオン液体の分子量とイオン液体を含む電解液の粘度の関係をイオン液体の種類ごとに並べたグラフである。

【図4】本実施形態にかかるリチウム二次電池の正極活物質層の密度と、リチウム二次電池の理論容量に対する実現された容量比率の関係を示すグラフである。

【図5】本実施形態にかかるリチウム二次電池の正極活物質層のローディング量に対するリチウム二次電池の実測容量の関係を示す。

【図6】実施例5-1～実施例5-4のリチウム二次電池の電池容量を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0015】

[リチウム二次電池]

図1は、本実施形態にかかるリチウム二次電池の断面模式図である。図1に示すリチウム二次電池100は、主として積層体40、積層体40を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体40に接続された一对のリード60、62を備えている。また図示されていないが、積層体40とともに電解液が、ケース50内に収容されている。

【0016】

積層体40は、正極20と負極30とが、セパレータ10を挟んで対向配置されたものである。正極20は、板状(膜状)の正極集電体22上に正極活物質層24が設けられたものである。負極30は、板状(膜状)の負極集電体32上に負極活物質層34が設けられたものである。

【0017】

正極活物質層24及び負極活物質層34は、セパレータ10の両側にそれぞれ接触している。正極集電体22及び負極集電体32の端部には、それぞれリード62、60が接続されており、リード60、62の端部はケース50の外部にまで延びている。図1では、ケース50内に積層体40が一つの場合を例示したが、複数積層されていてもよい。

【0018】

図2は、本実施形態にかかるリチウム二次電池の正極活物質層近傍を拡大した断面模式図である。図2に示すように正極活物質層24は、正極活物質26と導電材28と正極バインダー(図示略)を有する。正極活物質26及び導電材28の間に形成された空隙K内には、電解液が存在する。

【0019】

(電解液)

電解液は、イオン液体及びリチウム塩を含む。イオン液体は、カチオンとアニオンの組合せによって得られる100未満でも液体状の塩である。イオン液体は、イオンのみからなる液体であるため、静電的な相互作用が強く、不揮発性、不燃性と言う特徴を有する。電解液としてイオン液体を用いたリチウム二次電池は、安全性に優れる。

【0020】

イオン液体は、カチオンとアニオンの組合せによって様々な種類がある。例えば、イミダゾリウム塩、ピロリジニウム塩、ピペリジニウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩

10

20

30

40

50

等の窒素系のイオン液体、ホスホニウム塩等のリン系のイオン液体、スルホニウム塩等の硫黄系のイオン液体等が挙げられる。窒素系のイオン液体は、環状のアンモニウム塩と鎖状のアンモニウム塩とに分けることができる。

【0021】

イオン液体のカチオンとしては、窒素系、リン系、硫黄系等のものが報告されている。窒素系カチオンは、原料の入手性、多様性、安全性、操作性、価格等の面で優れている。窒素系カチオンの中でも、イミダゾリウム系、アンモニウム系及びピリジニウム系のカチオンは、原料が比較的安価で入手が容易である。

【0022】

イオン液体のアニオンとしては、 $AlCl_4^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $I^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $NbF_6^-$ 、 $TaF_6^-$ 、 $F(HF)_{2-3}^-$ 、 $p-CH_3PhSO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ 、 $(CN)_2N^-$ 等が挙げられる。アニオンが $(CF_3SO_2)_2N^-$ （以下、TFSIという）の場合は、カチオン種によらずイオン液体の粘度が低くなる傾向にある。

10

【0023】

リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiBOB$ 等の無機酸陰イオン塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることができる。

20

【0024】

イオン液体は、カチオンとアニオンの間に強い静電的な相互作用を有するため、水や有機溶媒などの分子性液体と比較して溶液粘度が高い。一般にイオン液体の粘度は、有機電解液の粘度の10倍以上である。

【0025】

イオン液体の粘度は、カチオンとアニオンの組合せによって異なる。イオン液体の分子量が大きいと、イオン液体の粘度が増加する傾向にある。一方で、イオン液体の粘度は、分子量のみで決定することはできず、イオン液体の種類によって異なる。

【0026】

図3は、イオン液体の分子量と粘度の関係をイオン液体の種類ごとに並べたグラフである。図3に示すように、同一分子量で比較すると、イミダゾリウム系及びピロリジニウム系のイオン液体の粘度は、アンモニウム系及びピペリジニウム系のイオン液体の粘度より低い。同一化合物群においては、カチオン部分のアルキル鎖が長くなり、分岐が起こると粘度が増加する傾向にある。

30

【0027】

以下の表1に、イオン液体の一部について、具体的なカチオンとアニオンの組合せ、分子量、粘度を示す。ここで表1中の粘度は、リチウム塩として $(FSO_2)_2NLi$ を1 mol/Lとなるように溶解し調整したものである。

【0028】

【表1】

	カチオン	アニオン	分子量	粘度 (mPa·s)	
窒素系	イミダゾリウム	1エチル3メチルイミダゾリウム	391	66	
		1ブチル3メチルイミダゾリウム	419	91	
		1オクシル3メチルイミダゾリウム	475	134	
	ピロリジニウム	1ブチル3ドデシルイミダゾリウム	TFSI	574	-
		1メチル1プロピルピロリジニウム	TFSI	408	101
		1ブチル1メチルピロリジニウム	TFSI	422	114
	ピペリジニウム	1メチル1ペンチルピロリジニウム	TFSI	436	133
		プロピルメチルピペリジニウム	TFSI	422	181
		ブチルメチルピペリジニウム	TFSI	436	181
	ピリジニウム	1ヘキサ4メチルピリジニウム	TFSI	458	90
		1オクシル4メチルピリジニウム	TFSI	486	109
		トリメチルプロピルアンモニウム	TFSI	382	119
	アンモニウム	トリメチルブチルイミダゾリウム	TFSI	396	154
		トリメチルヘキシルアンモニウム	TFSI	424	183
		ドリブチルドデシルホスホニウム	TFSI	652	-
リン系	スルホニウム	TFSI	399	-	
硫黄系					

## 【0029】

本実施形態にかかるリチウム二次電池において、イオン液体及びリチウム塩を含む電解液は粘度が10 mPa・sより大きいものを用いる。イオン液体及びリチウム塩を含む電解液の粘度は、10 mPa・sより大きく200 mPa・s以下であることが好ましく、70 mPa・s以上160 mPa・s以下であることがより好ましい。

## 【0030】

また本実施形態にかかるリチウム二次電池において、イオン液体の分子量は200以上700以下であることが好ましく、300以上500以下であることがより好ましい。イオン液体の分子量は、イオン液体の粘度に影響を及ぼすパラメータである。また同一粘度の場合でも、分子量が小さい方が、分子サイズが小さくなり、空隙K内におけるイオン液体の流動しやすさが高まる。

## 【0031】

「正極」

(正極活物質層)

本実施形態にかかるリチウム二次電池100の正極活物質層24の密度は、2.0~3

10

20

30

40

50

、 $5 \text{ g/cm}^3$  である。ここで、正極活物質層 24 の密度とは、正極活物質 26、導電材 28 及びバインダーを含んだ密度を意味する。正極活物質層 24 における導電材 28 及びバインダーの量は、正極活物質 26 に比べて少ないため、正極活物質 26 の密度として換算してもよい。また正極活物質層 24 の密度は、厳密には充電状態と放電状態で異なる。ここでの正極活物質層 24 は、リチウム二次電池 100 を組み立てた時点での密度であり、放電状態の密度に対応する。

【0032】

正極活物質層 24 の密度が高いと、正極活物質層 24 における空隙 K が占める領域が少なくなる。イオン液体は、有機電解液と比較して粘度が高いため、空隙 K 内に含浸され難い。リチウム二次電池 100 は、イオン液体及びリチウム塩を含む電解液を介して Li イオンの授受を行う。電解液が空隙 K 内に充分含浸しないと、電解液を介したリチウム二次電池の伝導経路が制限され、正極の性能を最大限発揮できなくなる。すなわち、正極の理論容量を満たすことができず、高容量なリチウム二次電池の実現を阻害する。

10

【0033】

一方で、正極活物質層 24 の密度が低いと、正極活物質 26 と正極集電体 22 との間の導電性が低下する。正極活物質層 24 は、正極集電体 22 上に正極活物質 26、導電材 28 及びバインダーを含む塗料を塗工した後に、プレスして作製される。プレス圧が小さい場合、正極活物質層 24 は低密度となる。プレス圧が小さいと、正極集電体 22 の表面に被覆した酸化被膜を貫通できる正極活物質 26 が少なくなる。その結果、正極活物質 26 と正極集電体 22 の導電性が低下する。

20

【0034】

また正極活物質層 24 のローディング量は  $25 \text{ mg/cm}^2$  以下であることが好ましく、 $10 \text{ mg/cm}^2$  以上  $25 \text{ mg/cm}^2$  以下であることがより好ましく、 $15 \text{ mg/cm}^2$  以上  $25 \text{ mg/cm}^2$  以下であることがさらに好ましい。正極活物質層 24 のローディング量とは、単位面積当たりの正極集電体 22 の表面に担持された正極活物質と導電材とバインダーの総量を示す指標である。

【0035】

一般にローディング量が増えると、正極として機能する正極活物質の量が増える。そのため、リチウム二次電池 100 の容量は大きくなる。しかしながら、イオン液体を用いた場合は、ローディング量が多すぎると容量が低下する傾向がある。一方で、正極活物質 26 のローディング量が少なすぎると、正極として機能する正極活物質の絶対量が少なくなるため、リチウム二次電池の容量が小さくなる。

30

【0036】

正極活物質層 24 に用いる正極活物質 26 は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンとリチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 $\text{PF}_6^-$ ）とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能な電極活物質を用いることができる。

【0037】

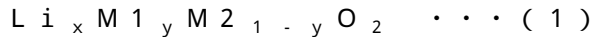
例えば、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$  ( $x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、M は Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Cr より選ばれる 1 種類以上の元素) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ )、オリビン型  $\text{LiMPO}_4$  (ただし、M は、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zr より選ばれる 1 種類以上の元素又は VO を示す)、チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0.9 < x+y+z < 1.1$ ) 等の複合金属酸化物が挙げられる。

40

【0038】

また正極活物質層 24 に用いる正極活物質 26 は、以下の一般式 (1) で表記される正極活物質のうち少なくとも一つ以上を有することが好ましい。

50



一般式(1)において、M1はNiとCoからなる群から選択される少なくとも1種以上であり、M2はAl、Mg及びMnからなる群から選択される少なくとも1種以上であり、xは0.05 ≤ x ≤ 1.1を満たし、yは0 ≤ y ≤ 1を満たす。

【0039】

一般式(1)で表記される正極活物質の具体例としては、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム(NCA)、コバルト酸リチウム(LCO)、ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム(NCM)等が挙げられる。

【0040】

一般式(1)で表記される正極活物質26は、高い理論容量を有し、リチウム二次電池100の高容量化に寄与する。

【0041】

正極活物質層24における正極活物質26の構成比率は、質量比で80%以上90%以下であることが好ましい。また正極活物質層24における導電材28の構成比率は、質量比で0.5%以上10%以下であることが好ましく、正極活物質層24におけるバインダーの構成比率は、質量比で0.5%以上10%以下であることが好ましい。

【0042】

一般に正極活物質層24の主となる構成材料は正極活物質26である。正極活物質26に対して導電材28及びバインダーは、粒径、質量等が異なる。そのため、導電材28及びバインダーの比率が高まると、正極活物質層24内を占める構成材料の充填度合が変化する。正極活物質層24の充填度合いは、イオン液体及びリチウム塩を含む電解液が正極活物質24内への含浸しやすさに影響を及ぼす。正極活物質層24を構成する各物質が上記の範囲内で存在すれば、イオン液体及びリチウム塩を含む電解液の正極活物質層24内への含浸しやすさを確保しつつ、リチウム二次電池100の性能を確保できる。

【0043】

(導電材)

導電材28は、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。正極活物質26のみで十分な導電性を確保できる場合は、リチウム二次電池100は導電材28を含んでいなくてもよい。

【0044】

(正極バインダー)

バインダーは、活物質同士を結合すると共に、活物質と正極集電体22とを結合する。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエーテルスルホン(PESU)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂が挙げられる。

【0045】

また、上記の他に、バインダーとして、例えば、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFPTFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等のビニリデン

10

20

30

40

50

フルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。

【0046】

また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電材の機能も発揮するので導電材を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等の高分子化合物にリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。

【0047】

バインダーは、正極活物質26の表面に付着する。イオン液体及びリチウム塩を含む電解液が含浸する空隙Kは、正極活物質26によって囲まれている。すなわち、バインダー種は、イオン液体の空隙K内への含浸しやすさに影響を及ぼす。この観点で選択すると上記したバインダーのうちポリフッ化ビニリデン(PVDF)やポリエーテルスルホン(PESU)が好ましい。

10

【0048】

(正極集電体)

正極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0049】

「負極」

20

(負極活物質層)

負極は、負極活物質層を有する。負極活物質層は、負極活物質を有し、必要に応じて負極バインダーと導電材とをさらに有する。

【0050】

(負極活物質)

負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウム二次電池用の負極活物質を使用できる。負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛)、カーボンナノチューブ、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、スズ等のリチウムと化合することのできる金属、 $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ )、二酸化スズ等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム( $Li_4Ti_5O_{12}$ )等を含む粒子が挙げられる。

30

【0051】

(負極集電体)

負極集電体32は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0052】

(負極導電材)

導電材としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

40

【0053】

(負極バインダー)

負極に用いるバインダーは正極と同様のものを使用できる。またこの他に、バインダーとして、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アクリル樹脂等を用いてもよい。

【0054】

また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電助剤粒子の機能も発揮するので導電助剤を添加しなく

50



てもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等のイオンの伝導性を有するものを使用することができ、例えば、高分子化合物（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等）のモノマーと、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

#### 【0055】

負極活物質層34中の負極活物質、導電材及びバインダーの含有量は特に限定されない。負極活物質層34における負極活物質26の構成比率は、質量比で70%以上98%以下であることが好ましい。また負極活物質層34における導電材の構成比率は、質量比で1%以上20%以下であることが好ましく、負極活物質層34におけるバインダーの構成比率は、質量比で1%以上10%以下であることが好ましい。

10

#### 【0056】

負極活物質とバインダーの含有量を上記範囲とすることにより、得られた負極活物質層34において、バインダーの量が少なすぎて強固な負極活物質層を形成できなくなる傾向を抑制できる。また、電気容量に寄与しないバインダーの量が多くなり、十分な体積エネルギー密度を得ることが困難となる傾向も抑制できる。

#### 【0057】

##### 「セパレータ」

セパレータ10は、電気絶縁性の多孔質構造から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いはセルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

20

#### 【0058】

##### 「ケース」

ケース50は、その内部に積層体40及び電解液を密封するものである。ケース50は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウム二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。

#### 【0059】

例えば、ケース50として、図1に示すように、金属箔52を高分子膜54で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔52としては例えばアルミ箔を、高分子膜54としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜54の材料としては融点の高い高分子、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド等が好ましく、内側の高分子膜54の材料としてはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等が好ましい。

30

#### 【0060】

##### 「リード」

リード60、62は、アルミ等の導電材料から形成されている。リード60、62を正極集電体22、負極集電体32にそれぞれ溶接し、正極20の正極活物質層24と負極30の負極活物質層34との間にセパレータ10を挟んだ状態で、電解液と共にケース50内に挿入し、ケース50の入り口をシールする。

40

#### 【0061】

##### 「リチウム二次電池の製造方法」

本実施形態にかかるリチウム二次電池100の製造方法について説明する。

#### 【0062】

まず正極活物質26、バインダー及び溶媒を混合する。必要に応じ導電材28を更に加えても良い。溶媒としては例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン等を用いることができる。正極活物質26、導電材28、バインダーの構成比率は、質量比で80wt%~98wt%：0.1wt%~10wt%：0.1wt%~10wt%であることが好ましい

50

。これらの質量比は、全体で100wt%となるように調整される。

【0063】

塗料を構成する成分の混合方法は特に制限されず、混合順序もまた特に制限されない。上記塗料を、正極集電体22に塗布する。塗布方法としては、特に制限はなく、通常電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。負極についても、同様に負極集電体32上に塗料を塗布する。

【0064】

続いて、正極集電体22及び負極集電体32上に塗布された塗料中の溶媒を除去する。除去方法は特に限定されない。例えば、塗料が塗布された正極集電体22及び負極集電体32を、80～150の雰囲気下で乾燥させればよい。

10

【0065】

そして、このようにして正極活物質層24、負極活物質層34が形成された電極を必要に応じ、ロールプレス装置等によりプレス処理を行う。ロールプレスの線圧は用いる材料によって異なるが、正極活物質層24の密度が所定の値となるように調整する。正極活物質層24の密度と線圧との関係は、正極活物質層24を構成する材料比率との関係を踏まえた事前検討により求めることができる。

【0066】

次いで、正極活物質層24を有する正極20と、負極活物質層34を有する負極30と、正極と負極との間に介在するセパレータ10と、電解液と、をケース50内に封入する。

20

【0067】

例えば、正極20と、負極30と、セパレータ10とを積層し、予め作製した袋状のケース50に、積層体40を入れる。

【0068】

最後に電解液をケース50内に注入し、ケース50を真空封止することにより、リチウム二次電池が作製される。なお、ケースに電解液を注入するのではなく、積層体40を電解液に含浸させてもよい。正極活物質層24は所定の密度に調整されているため、電解液は正極活物質層24内に形成される空隙K内に充分含浸する。

【0069】

30

上述のように、本実施形態にかかるリチウム二次電池は、正極活物質層24が所定の密度である。そのため、粘度の高いイオン液体及びリチウム塩を含む電解液を用いた場合でも、正極活物質層24内に形成される空隙K内にイオン液体及びリチウム塩を含む電解液を充分供給することができる。つまり、理論的に求められる正極の理論容量に近い程度まで、正極の性能を引き出すことができ、リチウム二次電池の高容量化を実現できる。

【0070】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

【実施例】

40

【0071】

「実施例1」

まず実施例1として、リチウム二次電池を構成する各要素を変更しながら、得られたリチウム二次電池の正極の理論容量に対して実際に得られた電池容量を求めた。

【0072】

(実施例1-1)

正極活物質としてNCA(組成式： $Li_{1.0}Ni_{0.78}Co_{0.19}Al_{0.03}O_2$ )、導電材としてカーボンブラック、バインダーとしてPVDFを準備した。これらを溶媒中で混合し、塗料を作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布した。正極活物質と導電材とバインダーの質量比は、95：2：3とした。塗布後に、溶媒は除去した。

50

## 【0073】

負極活物質として金属リチウムを用い、厚さ100 $\mu\text{m}$ の金属リチウム箔を銅箔からなる負極集電体上へ貼り付けたものを準備した。

## 【0074】

そして正極活物質層が塗布された正極と、セパレータと、金属リチウム箔を負極集電体へ貼り付けた負極と、を順に積層し積層体を作製した。また正極と負極の積層数は1層とした。

## 【0075】

積層体を形成した後の正極の密度は、2.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、単位面積当たりの正極集電体が担持した正極活物質層のローディング量は、15 $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

10

## 【0076】

得られた積層体を電解液中に含浸させてから、ケース内に封入した。電解液はイオン液体のカチオンが1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、イオン液体のアニオンがビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウム塩が $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を用い、粘度は15 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。リチウム塩は1 $\text{mol}/\text{L}$ となるようにイオン液体へ溶解させ、電解液を調整した。

## 【0077】

得られたリチウム二次電池を充電電圧4.3V、放電電圧3Vで、充放電レート0.1Cで動作させ、電池の容量を測定した。その結果、実施例1-1のリチウム二次電池の容量は2.6 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、理論容量の90%の性能を示した。

20

## 【0078】

(実施例1-2)

実施例1-2は、プレス圧を変更し、正極の密度を2.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ とした点のみが実施例1-1と異なり、その他の構成は実施例1-1と同様とした。

得られたリチウム二次電池の容量は2.9 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、理論容量の100%の性能を示した。

## 【0079】

(実施例1-3)

実施例1-3は、プレス圧を変更し、正極の密度を3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ とした点のみが実施例1-1と異なり、その他の構成は実施例1-1と同様とした。

30

得られたリチウム二次電池の容量は2.9 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、理論容量の100%の性能を示した。

## 【0080】

(実施例1-4)

実施例1-4は、プレス圧を変更し、正極の密度を3.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ とした点のみが実施例1-1と異なり、その他の構成は実施例1-1と同様とした。

得られたリチウム二次電池の容量は2.7 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、理論容量の95%の性能を示した。

## 【0081】

(比較例1-1)

比較例1-1は、プレス圧を変更し、正極の密度を1.6 $\text{g}/\text{cm}^3$ とした点のみが実施例1-1と異なり、その他の構成は実施例1-1と同様とした。

40

得られたリチウム二次電池の容量は2.0 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、理論容量の70%の性能を示した。

## 【0082】

(比較例1-2)

比較例1-2は、プレス圧を変更し、正極の密度を4.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ とした点のみが実施例1-1と異なり、その他の構成は実施例1-1と同様とした。

得られたリチウム二次電池の容量は2.0 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、理論容量の70%の性能を示した。

50

## 【0083】

(実施例1-5～実施例1-8、比較例1-3及び比較例1-4)

実施例1-5～実施例1-8、比較例1-3及び比較例1-4は、電解液の粘度を変えた点のみが異なる。イオン液体はカチオンがN-メチル-N-プロピルピロリジニウム、アニオンがビス(フルオロスルホニル)イミドを用い、リチウム塩は $(FSO_2)_2NLi$ を用い、粘度を $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ とした。リチウム塩は $1\text{ mol/L}$ となるようにイオン液体へ溶解させ、調整した。実施例1-5～実施例1-8、比較例1-3及び比較例1-4のそれぞれの密度は、実施例1-1～実施例1-4、比較例1-1及び比較例1-2と対応し、対応関係及びそれぞれのリチウム二次電池の電池特性を表2にまとめた。

## 【0084】

## 【表2】

	正極活物質層			電解液	リチウム電池	
	構成材料	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	ローディング量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )	理論容量に対する 容量比率 (%)
比較例1-1	NCA	1.6	15	15	2.0	70
実施例1-1		2.0			2.6	90
実施例1-2		2.5			2.9	100
実施例1-3		3.0			2.9	100
実施例1-4		3.5			2.7	95
比較例1-2		4.0			2.0	70
比較例1-3		1.6		60	2.0	70
実施例1-5		2.0			2.6	90
実施例1-6		2.5			2.9	100
実施例1-7		3.0			2.9	100
実施例1-8		3.5			2.4	85
比較例1-4		4.0			1.6	55

## 【0085】

また図4に、正極活物質層の密度と、リチウム二次電池の理論容量に対する実際のリチウム二次電池で得られた電池容量の容量比率の関係を示す。図4に示すように、正極活物質層の密度が、 $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、理論容量に対して実現された容量比率が80%以上であり、イオン液体を用いた場合でも正極の性能を十分引き出している。

## 【0086】

「実施例2～4」

実施例2～4では、正極活物質層の密度とローディング量を変えて、リチウム二次電池の電池容量を測定した。

## 【0087】

(実施例2-1)

実施例2-1は、実施例1-5に対応する。

## 【0088】

(実施例2-2～実施例2-6)

実施例2-2～実施例2-6は、正極活物質層のローディング量を変えた。ローディング量は、正極活物質層を形成する際に用いる正極活物質量を変えて制御した。実施例2-2～実施例2-6のそれぞれにおけるローディング量及びリチウム二次電池の特性を表3に示す。

## 【0089】

(実施例 3 - 1 )

実施例 3 - 1 は、実施例 1 - 7 に対応する。実施例 2 - 1 とは、正極活物質層の密度が異なる。

【 0 0 9 0 】

(実施例 3 - 2 ~ 実施例 3 - 6 )

実施例 3 - 2 ~ 実施例 3 - 6 は、正極活物質層のローディング量を変えた。ローディング量は、正極活物質層を形成する際に用いる正極活物質質量を変えて制御した。実施例 3 - 2 ~ 実施例 3 - 6 のそれぞれにおけるローディング量及びリチウム二次電池の特性を表 4 に示す。

【 0 0 9 1 】

10

(実施例 4 - 1 )

実施例 4 - 1 は、実施例 1 - 8 に対応する。実施例 2 - 1 とは、正極活物質層の密度が異なる。

【 0 0 9 2 】

(実施例 4 - 2 ~ 実施例 4 - 6 )

実施例 4 - 2 ~ 実施例 4 - 6 は、正極活物質層のローディング量を変えた。ローディング量は、正極活物質層を形成する際に用いる正極活物質質量を変えて制御した。実施例 4 - 2 ~ 実施例 4 - 6 のそれぞれにおけるローディング量及びリチウム二次電池の特性を表 5 に示す。

【 0 0 9 3 】

20

【表 3】

	正極活物質層			電解液	リチウム電池
	構成材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ローディング量 (mg/cm <sup>2</sup> )	粘度 (mPa・s)	容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )
実施例2-6	NCA	2.0	10	60	1.9
実施例2-1			15		2.6
実施例2-2			20		3.2
実施例2-3			25		3.8
実施例2-4			28		3.5
実施例2-5			30		0.9

30

【 0 0 9 4 】

【表 4】

	正極活物質層			電解液	リチウム電池
	構成材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ローディング量 (mg/cm <sup>2</sup> )	粘度 (mPa・s)	容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )
実施例3-6	NCA	3.0	10	60	1.9
実施例3-1			15		2.9
実施例3-2			20		3.8
実施例3-3			25		3.8
実施例3-4			28		3.2
実施例3-5			30		0.9

40

【 0 0 9 5 】

【表 5】

	正極活物質層			電解液	リチウム電池
	構成材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ローディング量 (mg/cm <sup>2</sup> )	粘度 (mPa・s)	容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )
実施例4-6	NCA	3.5	10	60	1.9
実施例4-1			15		2.4
実施例4-2			20		3.2
実施例4-3			25		3.8
実施例4-4			28		3.2
実施例4-5			30		1.1

10

## 【0096】

また図5に、正極活物質層のローディング量に対するリチウム二次電池の実測した電池容量の関係を示す。図5に示すように、ローディング量が25 mg/cm<sup>2</sup>以下の範囲では、ローディング量が増えるに従い、実測されるリチウム二次電池の電池容量が増加している。これに対し、ローディング量が多すぎると、リチウム二次電池の電池容量が低下し始めた。これは、空隙Kの厚みが増えたことでイオン液体が十分に含浸されないためと考えられる。

## 【0097】

20

「実施例5」

実施例5では、正極活物質層の材料種を変えて、リチウム二次電池の電池容量を測定した。

## 【0098】

(実施例5-1)

実施例5-1は正極活物質として、NCAを用いた。実施例5-1は、実施例1-7及び実施例3-1に対応する。

## 【0099】

(実施例5-2)

実施例5-2は正極活物質として、LCO(組成式:  $Li_{1.0}CoO_2$ )を用いた。その他の条件は、実施例5-1と同様にした。

30

## 【0100】

(実施例5-3)

実施例5-3は正極活物質として、NCM(組成式:  $Li_{1.0}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ )を用いた。その他の条件は、実施例5-1と同様にした。

## 【0101】

(実施例5-4)

実施例5-4は正極活物質として、LMO(組成式:  $Li_{1.0}Mn_2O_4$ )を用いた。その他の条件は、実施例5-1と同様にした。

## 【0102】

40

実施例5-1～実施例5-4の条件を以下の表6にまとめた。

## 【0103】

【表 6】

	正極活物質層			電解液	リチウム電池
	構成材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ローディング量 (mg/cm <sup>2</sup> )	粘度 (mPa・s)	容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )
実施例5-1	NCA	3.0	15	60	2.9
実施例5-2	LCO				2.4
実施例5-3	NCM				2.4
実施例5-4	LMO				1.5

【0104】

10

図6に、実施例5-1～実施例5-4のリチウム二次電池の電池容量を示す。LMOを正極活物質として用いた実施例5-4よりその他の材料を用いた実施例5-1～実施例5-3は電池容量が優れていた。

【符号の説明】

【0105】

10...セパレータ、20...正極、22...正極集電体、24...正極活物質層、26...正極活物質、28...導電材、30...負極、32...負極集電体、34...負極活物質層、40...積層体、50...ケース、60、62...リード、100...リチウム二次電池、K...空隙

【図 1】

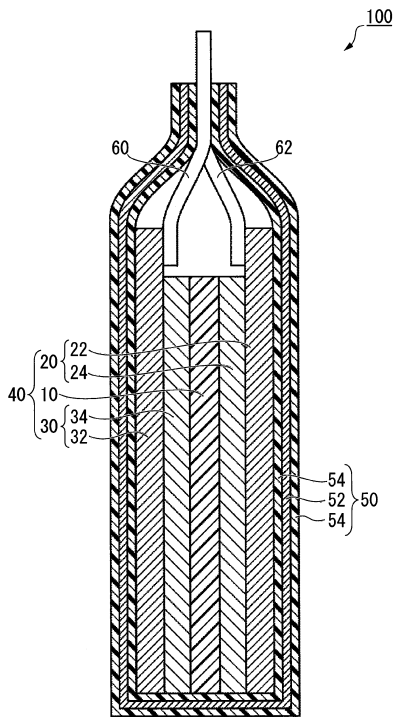


図1

【図 2】

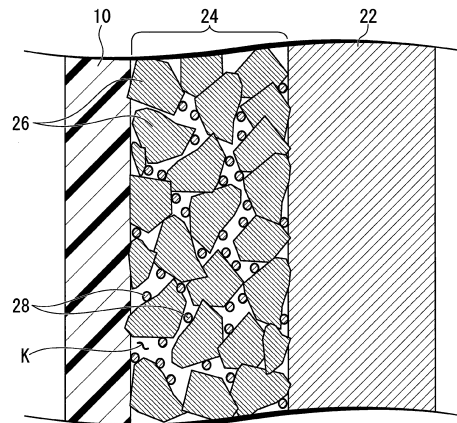


図2

【 図 3 】

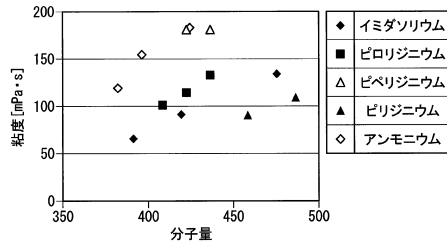


図 3

【 図 5 】

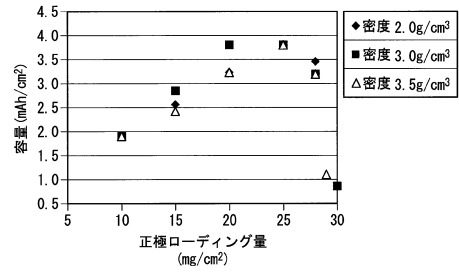


図 5

【 図 4 】

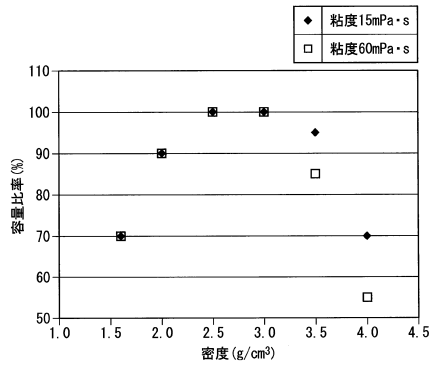


図 4

【 図 6 】

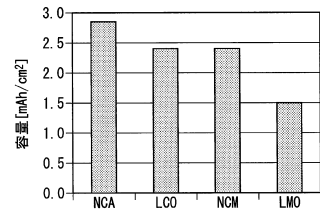


図 6



---

フロントページの続き

- (72)発明者 江元 和敏  
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 中村 匡佑  
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開2016-189239(JP,A)  
国際公開第2015/046468(WO,A1)  
特開2016-149189(JP,A)  
特開2004-362872(JP,A)  
国際公開第2016/084792(WO,A1)  
特開2009-170279(JP,A)  
特開2004-296108(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052  
H01M 4/131  
H01M 4/505  
H01M 4/525  
H01M 10/0568  
H01M 10/0569