

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-160345

(P2012-160345A)

(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-19247 (P2011-19247)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成23年1月31日 (2011.1.31)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100149803
			弁理士 藤原 康高
		(72) 発明者	竹内 陽一郎
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
			東芝内
		(72) 発明者	小杉 伸一郎
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
			東芝内
		Fターム(参考)	5H029 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK16
			AL02 AL03 AL04 AM03 AM05
			AM07
			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】 工程管理の簡便化が可能な二次電池を提供すること。

【解決手段】 LiBF_4 を電解質としリン酸エステルを溶媒とする非水電解液と、前記非水電解液が含浸されたリチウムチタン酸化物あるいはリチウムチタン複合酸化物を負極活物質とする負極と、前記非水電解液が含浸された前記負極活物質よりもリチウム吸蔵電位が高い金属酸化物を正極活物質とする正極と、前記非水電解液と前記正極と前記負極とを内部に気密保持する容器と、を具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

LiBF₄ を電解質としリン酸エステルを溶媒とする非水電解液と、
リチウムイオンを吸蔵可能であり前記非水電解液が含浸されたりチウムチタン酸化物あるいはリチウムチタン複合酸化物を負極活物質とする負極と、
前記非水電解液が含浸された前記負極活物質よりも対リチウム金属電位が高くリチウムイオンを吸蔵可能な金属酸化物を正極活物質とする正極と、
前記非水電解液と前記正極と前記負極とを内部に気密保持する容器と、
を具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

10

請求項 1 記載の非水電解液に代えて、LiBF₄ を電解質とし、γ-ブチロラクトンとリン酸エステルとの混合液を溶媒とする非水電解液としたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】

請求項 2 記載の γ-ブチロラクトンに代えて、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートのうち少なくとも一種を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

二次電池の構成に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸リチウムを負極とするリチウムイオン電池では、従来の炭素負極と比較し、リチウムイオンの挿入・離脱での反応が安定で、活物質の劣化がほとんどないため、高サイクル寿命の電池用として採用されている。

炭素系活物質を負極に用いるリチウムイオン電池では、電位が水の分解電圧を超える 4V 以上で動作すること、および、リチウムイオンの水との反応を回避するため、炭酸エステルなどの高誘電率有機物質による非水電解液および、LiBF₄、LiPF₆ などのフッ化物リチウム電解質が用いられる。

30

非水電解液および電解質に用いられるこれらの物質は、水が非水電解液内に混入した場合、活物質の分解反応が起こり、電池性能を著しく劣化させることがわかっている。また、非水電解液および電解質に用いられるこれらの物質は、熱的安定性が不足する場合が多く、相互に熱的に分解、反応した場合、H⁺ イオンおよび OH⁻ イオンを生成し、さらなる反応の連鎖を引き起こす可能性がある。従来の炭素負極を用いるリチウムイオン電池では、これらの分解反応の発生が実用上の弊害にならないよう水分の混入を管理し、かつ、安定動作温度範囲を規定して、それを使用制限として課すことで製品化されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

40

【特許文献 1】特開平 10 - 69922 号公報

【特許文献 2】特許第 3866740 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

負極活物質にチタン酸リチウム (LTO) を用いる Li イオンのロッキングチェア型二次電池は、典型的には、正極は 4V、負極は 1.5V 程度の対リチウム金属電位を有しており、2.5V 動作の電源となる。従来の炭素負極と比較し、使用可能な電解液・電解質の制約がほとんどないため、高性能と安全性を両立できる電解液と電解質の組み合わせ、例えば、γ-ブチロラクトン (GBL) と LiBF₄ の混合物など、が選択しやすく、より

50

安全で高性能な電池を構成することができる。

しかしながら、水分の混入による電極活物質の溶解作用は程度の差はあっても同様に起きるので、安定的に動作する電池を得るためには、製造環境を厳密に管理し、不純物の混入を防ぐ必要があることは従来と同様であった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記した課題を解決するために本発明は、 LiBF_4 を電解質としリン酸エステルを溶媒とする非水電解液と、前記非水電解液が含浸されたりチウムチタン酸化物あるいはリチウムチタン複合酸化物を負極活物質とする負極と、前記非水電解液が含浸された前記負極活物質よりもリチウム吸蔵電位が高い金属酸化物を正極活物質とする正極と、前記非水電解液と前記正極と前記負極とを内部に気密保持する容器と、を具備する非水電解質二次電池を提供する。

10

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明の実施形態を以下に説明する。

本実施形態の二次電池は、 LiBF_4 を電解質としリン酸エステルを溶媒とする非水電解液と、前記非水電解液が含浸されたりチウムチタン酸化物あるいはリチウムチタン複合酸化物を負極活物質とする負極と、前記非水電解液が含浸された前記負極活物質よりも対リチウム金属電位が高い金属酸化物を正極活物質とする正極と、前記非水電解液と前記正極と前記負極とを液密に保持する容器と、を具備することを特徴とする二次電池である。

20

本実施形態では、高性能、高寿命、高安全の電池を実現するため、下記の原理を用いる。

【0007】

[原理1：水酸化リチウムからの水酸イオンの除去]

水は非水電解液内で電離して存在する。リチウムイオンを自由に動作させることが可能な電解液中において、リチウムイオンと電気的特性が同等でイオン半径がはるかに小さい水素イオンを、これのみ捕らえて処理することは著しく困難である。

一方、水素イオンは、崩壊する活物質との反応によって、いずれ負極で水酸イオンに置き換えられる。過放電などの特別な場合以外、負極活物質中には、リチウムイオンが豊富に存在するため、水酸イオンは速やかにリチウムイオンと結合して負極表面に水酸化リチウムとして蓄積される。

30

従って、水酸化リチウムを非水電解液との反応で処理することを考えれば、結果として水を反応系から取り除くことが可能となる。

【0008】

[原理2：エステル分解反応の利用]

一般に、酸とアルコールの脱水縮合であるエステルは、強アルカリ塩と接触すると加水分解反応を起こし、アルコールと中性塩を生成する。この反応を利用することにより、通常は何も反応を起こさず、水酸化リチウムの水酸イオンに対しては効果的に反応してこれを取り除き、かつ新たに生じた水酸化リチウムも速やか処理することができる。

この反応において相補的に発生するアルコール成分は、他の電池構成物質、たとえばアルミやチタン酸リチウムなど、と再反応せず、かつ安定で、蒸気圧が電池膨れをおこさない程度に十分低ければ問題ない。

40

発生するリチウム塩は、安定かつ不活性で、再度分解して、酸素、水素、その他ガスを発生することがなければ支障にならない。また、電極面に付着して層を形成した場合、電解液と活物質との電気伝導性を断たず、かつリチウムイオンの伝導性を妨げない物質が望ましい。

【0009】

[原理3：リン酸エステルの非水電解液への添加]

上記[原理1]の目的で[原理2]の反応を効果的に起こす電解液への添加剤の一例としてリン酸エステルをあげることができる。

50

リン酸エステルと水酸化リチウムとの反応では、リン酸リチウムが生成される。リン酸リチウムは、安定で絶縁性およびリチウム伝導性に優れ、電極上に析出しても電池性能を劣化させることはない。

生成されるアルコールはできるだけ重く、不活性で蒸気圧の低いものがのぞましい。このような物質の一例として、リン酸トリオクチル（TOP：C₂₄H₅₁O₄P：ジエチルヘキサノール）をあげることができる。

【0010】

[原理4：保護皮膜の生成]

混入する水分（水素イオン、または水酸イオン）の量を適切に制御し、かつ、高温過熱保存（エージング）などの手法と併用することにより、上記[原理3]の反応によって、電極上に意図的にリチウム塩、リン酸エステルを用いる場合ならリン酸リチウム、を発生させ、電極全体に被覆させることによって、活物質や集電体を保護する皮膜を生成することができる。

この皮膜は、水素イオン、水酸イオンを除去するのみならず、リチウムの移動度、電導性能を損なうことなく、かつ電極から電解液への直接的な電気伝導経路を遮断し、電解液の電氣的な分解および自己放電を阻止して電池性能および電池寿命を従来に比して飛躍的に向上させることができる。

【0011】

[構成例1]

本実施形態の二次電池は、LiBF₄を電解質としリン酸エステルを溶媒とする非水電解液と、LTOを負極活物質とする負極と、前記負極活物質よりも対リチウム金属電位が高い正極活物質による正極と、を具備することを特徴とする二次電池である。

【0012】

この実施例のような構成の電池は以下のような作用効果を有する。

TOP自体が不燃性を有する。万が一外装容器が破壊されて液が漏れても、引火したり、爆発したりせず、安全性が高い物質である。リン酸エステルとしてはTOPのほか、人体への毒性が低いとされ入手性の良いリン酸トリエチル（TEP）を利用することもできる。TEPも難燃性の材料として知られている。

TOPは電池製造時にコンタミとして容器内に混入する水分が電離して発生するOH⁻と反応してアルコールC₈H₁₇OHとPO₄⁻を生成する。PO₄⁻は製造時に正極活物質にふんだんに供給されている余剰Liと反応してLi₃PO₄となり電解液中にコロイド化し浮遊、正負極活物質表面に安定な皮膜として析出する。他方H⁺は充電中にLTOと酸化還元反応してOH⁻に転化するので、これもいずれアルコールとリチウム塩として安定化することになる。

【0013】

したがって、本実施形態の二次電池においては、OH⁻がTOPと反応する結果、安定な物質が精製されることで系全体の化学反応が収束するため、電極活物質が連続的に溶解し電極が劣化することがなくなるので、反応性の不純物が含まれている場合でも電池として機能しなくなることは少ない。したがって品質管理が容易で歩留まりの高い二次電池を提供することが可能となる。

LTOは低温でもLi析出電位に達せずデンドライトを生成して正極活物質と短絡を起こさない性質を有するほか、TOPの融点は-90℃であり、低温でのイオン移動を可能にするので、本実施形態の二次電池においては、極低温環境下で使用しても安全な二次電池を提供することも可能にしている。

【0014】

電解質には溶媒中での電離度が大きく、溶解性も良好であるテトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）を利用する。LiBF₄は反応系においてHFを発生させない電解質であることが知られており、出力特性を確保しながらも系の安定性確保に寄与する。

【0015】

[構成例2]

10

20

30

40

50

構成例 1 に示した非水電解液に代えて、 LiBF_4 を電解質とし、 γ -ブチロラクトンとリン酸エステルとの混合液を溶媒とする非水電解液を用いた二次電池とする。

【0016】

γ -ブチロラクトン ($\text{GBL} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) は、イオン伝導性が高く、 Li イオンのモビリティが向上するため、リン酸エステルのみで構成する電解液よりも入出力可能な電流値の向上が期待できる。

GBL と TOP との混合比率は適宜設定可能であるが、 GBL のみで構成された非水電解液は、本実施例のスコープから除外される。

【0017】

GBL は融点 - 42 で発火点が 455 の性質を有する。他方、 TOP は不燃性である。不燃性を重視する設定においては、実使用中における二次電池を構成している非水電解液における TOP の組成比率が、20% 以上 100% 以下となっていることが望ましい。

10

二次電池が破壊作用を受けにくい状況においては、非水電解液の発火性を懸念する必要がないこともある。その場合は Li イオンのモビリティ向上を図るため、実使用中における二次電池を構成している非水電解液における TOP の組成比率が、20% 以下となっていることも許容される。

【0018】

[構成例 3]

構成例 2 の GBL に代えて、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートやプロピレンカーボネート、あるいはこれらの混合液、もしくはこれらと GBL との混合液を用いた二次電池とする。

20

【0019】

GBL はイオン伝導性に優れた物質であるため好んで利用されるが、 GBL は粘度が高いため、濃度を高めた場合にはセパレータへの含浸時間が長く、単位時間当たりの生産数を高めにくい場合がある。 TOP 自体が界面活性剤としての利用実績を有する物質であり含浸性は良好であるが、さらなる粘度低減を図りたい場合は GBL の代替物質として、エチレンカーボネート ($\text{EC} : \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$: 炭酸エチレン) やジエチルカーボネート ($\text{DEC} : \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$: 炭酸ジエチル) やプロピレンカーボネート ($\text{PC} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$: 炭酸プロピレン)、あるいはこれらの混合液が適用可能である。これらと GBL との混合液にして、総合的な粘度を調製することも可能である。

30

【0020】

EC の添加は、 PC や DEC と比較すると粘度降下への寄与は小さいが、二次電池の高温環境下での出力特性が高まる効果がある。

ただし、 EC 、 PC 、 DEC などは GBL に比較して分解しやすい物質であり、ガスを発生させてセルの膨張の要因になることもあるので、二次電池の使用環境に合わせた配合比率となるよう調製されていることが望まれる。

【0021】

[その他の構成要素について]

本発明に係る非水電解質二次電池は、角形、円筒形、扁平型、薄型、コイン型等の様々な形態の非水電解質二次電池に適用することが可能である。

40

上記した以外の構成要素に関して以下に説明する。

【0022】

1) 負極

この負極は、負極集電体と、負極集電体の片面もしくは両面に担持され、負極活物質、導電剤および結着剤を含む負極層とを含む。

【0023】

負極集電体は、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔であり、その平均結晶粒子径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0024】

50

平均結晶粒子径の範囲が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、実施例にて述べるように、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の強度を飛躍的に増大させることができる。この負極集電体強度の増大により、物理的および化学的安定性が向上し、負極集電体の断絶が生じにくくなる。特に、 40 以上の高温環境下での過放電長期サイクルにおいて顕著であった、負極集電体の溶解による劣化を防ぐことができ、電極抵抗の増大を抑制できる。

さらに、電極抵抗の増大を抑制することによりジュール熱が低下し、電極の発熱を抑制することができる。

【0025】

また、負極集電体強度の増大により、負極集電体を断絶させずに負極を高密度化することが可能となり、容量密度が向上する。また、負極の高密度化により、熱伝導率が増加し、電極の放熱性を向上できる。

【0026】

さらに、電池の発熱の抑制と電極の放熱性向上の相乗効果により、電池温度の上昇を抑制することが可能になる。

【0027】

なお、より好ましい平均結晶粒子径は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。実施例にて述べるように、これにより上述した効果がさらに高まる。平均結晶粒子径が小さいほど、負極集電体の化学的及び物理的強度が高くなるものの、優れた導電性を得るためには微細組織が結晶質であることが望ましいことから、平均結晶粒子径の下限値は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ にすることが望ましい。

【0028】

平均結晶粒子径の範囲が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、材料組成、加工条件、加熱条件および冷却条件などの因子に複雑に影響され、平均結晶粒子径は、製造工程の中で、諸因子を有機的に組み合わせ調整される。なお、負極集電体のアルミニウム箔として、日本製箔製の高性能アルミ箔 P A C A L 2 1 (商品名) を用いてもよい。

【0029】

具体的には、平均結晶粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム箔は、平均結晶粒子径が $90\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を $50\sim 250$ で焼鈍処理後、室温に冷却することにより作製することができる。一方、平均結晶粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム合金箔は、平均結晶粒子径が $90\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔を $50\sim 250$ で焼鈍処理後、室温に冷却することにより作製することができる。あるいは、平均結晶粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム合金箔は、Fe を $0.8\sim 2$ 重量% 含む合金を焼鈍処理することによっても作製可能である。

【0030】

アルミニウムおよびアルミニウム合金の平均結晶粒子径は、以下に説明する方法で測定される。負極集電体表面の組織を金属顕微鏡観察し、 $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ の視野内に存在する結晶粒子数 n を測定し、下記 (0) 式より平均結晶粒子面積 $S\text{ (}\mu\text{m}^2\text{)}$ を算出する。

【0031】

$$S = (1 \times 10^6) / n \quad (0)$$

ここで、 (1×10^6) で表わされる値は $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ の視野面積 (μm^2) で、 n は結晶粒子数である。

【0032】

得られた平均結晶粒子面積 S を用いて下記 (1) 式から平均結晶粒子径 $d\text{ (}\mu\text{m)}$ を算出した。このような平均結晶粒子径 d の算出を 5 箇所 (5 視野) について行ない、その平均値を平均結晶粒子径とした。なお、想定誤差は約 5 % である。

【0033】

$$d = 2 (S / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

負極集電体の厚さは、高容量化のため、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましい範囲は

12 μm 以下である。また、負極集電体の厚さの下限値は、3 μm にすることが望ましい。

【0034】

負極集電体に用いられるアルミニウムの純度は、耐食性の向上および高強度化のため、99.99%以上が好ましい。アルミニウム合金としては、アルミニウムの他に、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン及びケイ素よりなる群から選択される1種類以上の元素を含む合金が好ましい。例えば、Al-Fe合金、Al-Mn系合金およびAl-Mg系合金は、アルミニウムよりさらに高い強度を得ることが可能である。一方、アルミニウムおよびアルミニウム合金中のニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は100ppm以下(0ppmを含む)にすることが好ましい。例えば、Al-Cu系合金では、強度は高まるが、耐食性は悪化するので、集電体としては不適である。

10

【0035】

アルミニウム合金中のアルミニウム含有量は、95重量%以上、99.5重量%以下にすることが望ましい。この範囲を外れると、平均結晶粒子径を50 μm 以下にしても十分な強度を得られない恐れがあるからである。より好ましいアルミニウム含有量は、98重量%以上、99.5重量%以下である。

【0036】

負極活物質の一次粒子の平均粒子径は1 μm 以下とすることが望ましい。

【0037】

これにより、実施例において後述するように、サイクル性能を向上させることができる。特に、高出力放電時においてこの効果は顕著となる。これは、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質については、粒子径が微小になるほど、活物質内部でのリチウムイオンの拡散距離が短くなり、比表面積が大きくなるためである。

20

【0038】

なお、より好ましい平均粒子径は、0.3 μm 以下である。実施例にて述べるように、これにより、上述した効果がさらに高まる。但し、平均粒径が小さいと、一次粒子の凝集が起こりやすくなったり、非水電解質の分布が負極に偏って正極での電解質の枯渇を招く恐れがあることから、下限値は0.001 μm にすることが望ましい。

【0039】

一般に、電極のプレス工程の際には、活物質の平均粒子径が小さくなるほど、集電体への負荷は大きくなる。この負極活物質は平均粒子径1 μm 以下なので、負極集電体に与える負荷も大きいため、従来の負極集電体では断絶が生じやすい。けれども、本発明で用いる負極集電体は強度が高いために、平均粒子径1 μm 以下の粒子に起因する強い負荷にも耐えることができる。

30

【0040】

一次粒子の平均粒子径1 μm 以下である負極活物質は、活物質原料を反応合成して活物質プリカーサーを作製した後、焼成処理を行い、ボールミルやジェットミルなどの粉碎機を用いて粉碎処理を施すことにより得られる。なお、焼成処理において、活物質プリカーサーの一部は凝集し粒子径の大きい二次粒子に成長することがある。このため、負極活物質に二次粒子を含むことを許容する。粒子径の小さい物質の方が粉碎処理は簡便であるので、活物質プリカーサーは1 μm 以下の粉末であることが好ましい。

40

【0041】

負極活物質としては、リチウムを吸蔵放出する物質を使用することができ、中でも、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、合金などが挙げられる。金属酸化物としては、例えば、例えば WO_3 などのタングステン酸化物、例えば $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ などのアモルファススズ酸化物、例えば SnSiO_3 などのスズ珪素酸化物、例えば SiO などの酸化珪素、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのスピネル構造のチタン酸リチウムなどが挙げられる。

金属酸化物の中でも好ましいのは、チタン酸リチウムのようなリチウムチタン酸化物(リチウムチタン複合酸化物)である。一方、好ましい金属硫化物としては、例えば、例えば TiS_2 などの硫化リチウム、例えば MoS_2 などの硫化モリブデン、例えば FeS 、 F

50

FeS_2 、 Li_xFeS_2 などの硫化鉄が挙げられる。また、好ましい金属窒化物としては、例えば $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{N}$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 0.5$)などのリチウムコバルト窒化物等が挙げられる。特に、サイクル性能の点ではチタン酸リチウムが好ましい。これは、チタン酸リチウムのリチウム吸蔵電位が約1.5Vであり、アルミニウム箔集電体もしくはアルミニウム合金箔集電体に対して電気化学的に安定な材料であるためである。

【0042】

負極活物質のリチウム吸蔵電位は、リチウム金属の開回路電位に対して開回路電位で0.4V以上であることが好ましい。これにより、負極集電体のアルミニウム成分とリチウムとの合金化反応の進行および負極集電体の微粉化を抑制できる。さらに、リチウム吸蔵電位は、リチウム金属の開回路電位に対して開回路電位で0.4V以上、3V以下の範囲であることが好ましい。これにより、電池電圧を向上させることができる。さらに好ましい電位範囲は、0.4V以上、2V以下である。

10

【0043】

0.4V以上、3V以下の範囲でリチウムを吸蔵することが可能な金属酸化物としては、例えば TiO_2 などのチタン酸化物、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x は-1 ~ 3)や $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などのリチウムチタン酸化物、例えば WO_3 などのタングステン酸化物、例えば $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ などのアモルファススズ酸化物、例えば SnSiO_3 などのスズ珪素酸化物、例えば SiO などの酸化珪素などが挙げられる。中でも、リチウムチタン酸化物が好ましい。

【0044】

0.4V以上、3V以下の範囲でリチウムを吸蔵することが可能な金属硫化物としては、例えば TiS_2 などの硫化リチウム、例えば MoS_2 などの硫化モリブデン、例えば FeS 、 FeS_2 、 Li_xFeS_2 などの硫化鉄等が挙げられる。

20

【0045】

0.4V以上、3V以下の範囲でリチウムを吸蔵することが可能な金属窒化物としては、例えば $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{N}$ ($0 < x < 4$, $0 < y < 0.5$)などのリチウムコバルト窒化物等が挙げられる。

【0046】

電子伝導性を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための導電剤として、炭素材料を用いることができる。例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、コークス、炭素繊維、黒鉛等を挙げることができる。

30

【0047】

活物質と導電剤を結着させるための結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴムなどが挙げられる。

【0048】

負極の活物質、導電剤及び結着剤の配合比については、負極活物質は80重量%以上95重量%以下、導電剤は3重量%以上18重量%以下、結着剤は2重量%以上7重量%以下の範囲にすることが好ましい。導電剤については、3重量%以上であることにより上述した効果を発揮することができ、18重量%以下であることにより、高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤については、2重量%以上であることにより十分な電極強度が得られ、7重量%以下であることにより、電極の絶縁部を減少させることができる。

40

【0049】

負極の密度は、1.5 g/cm³以上、5 g/cm³以下にすることが望ましい。これにより、高い電池容量を得ることができる。さらに好ましい範囲は、2 g/cm³以上、4 g/cm³以下である。

【0050】

負極は、例えば、負極活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物をアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すこと

50

により作製される。

【0051】

2) 正極

この正極は、正極集電体と、正極集電体の片面もしくは両面に担持され、正極活物質、導電剤および結着剤を含む正極層とを含む。

【0052】

正極集電体としては、例えば、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔を挙げることができる。アルミニウム箔及びアルミニウム合金箔は、それぞれ、平均結晶粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $3\mu\text{m}$ 以下である。これにより、正極集電体の強度が増大し、正極集電体を断絶させずに正極を高密度化することが可能となり、容量密度を向上することができる。平均結晶粒子径が小さいほど、ピンホール及びクラックの発生を少なくすることが可能になると共に、正極集電体の化学的強度及び物理的強度を高くすることができる。集電体の微細組織を結晶質を有するものとして適度な硬さを確保するために、平均結晶粒子径の下限値は $0.01\mu\text{m}$ にすることが望ましい。

10

【0053】

正極集電体の厚さは、高容量化のため、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましい範囲は $15\mu\text{m}$ 以下である。また、正極集電体の厚さの下限値は、 $3\mu\text{m}$ にすることが望ましい。

【0054】

正極活物質としては、酸化物、硫化物、ポリマーなどが挙げられる。

20

【0055】

酸化物として、例えば、二酸化マンガン(MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または Li_xMnO_2 などのリチウムマンガン複合酸化物、例えば Li_xNiO_2 などのリチウムニッケル複合酸化物、例えば Li_xCoO_2 などのリチウムコバルト複合酸化物、例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ などのリチウムニッケルコバルト複合酸化物、例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ などのリチウムマンガンコバルト複合酸化物、例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ などのスピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、例えば Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 などのオリビン構造を有するリチウムリン酸化物、例えば $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などの硫酸鉄、例えば V_2O_5 などのバナジウム酸化物などが挙げられる。なお、 x 、 y は $0\sim 1$ の範囲であることが好ましい。

30

【0056】

例えば、ポリマーとしては、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などが挙げられる。その他に、イオウ(S)、フッ化カーボンなども使用できる。

【0057】

好ましい正極活物質としては、高い正極電圧が得られるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のようなリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、 Li_xFePO_4 のようなリチウムリン酸鉄などが挙げられる。

40

【0058】

電子伝導性を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0059】

活物質と導電剤を結着させるための結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【0060】

正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比については、正極活物質は80重量%以上95重量%以下、導電剤は3重量%以上18重量%以下、結着剤は2重量%以上7重量%以下

50

の範囲にすることが好ましい。導電剤については、3重量%以上であることにより上述した効果を発揮することができ、18重量%以下であることにより、高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤については、2重量%以上であることにより十分な電極強度が得られ、7重量%以下であることにより、電極の絶縁部を減少させることができる。

【0061】

正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を正極集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。

【0062】

3) 非水電解質

非水電解質としては、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質、またはリチウム塩電解質と高分子材料を複合化した固体非水電解質が挙げられる。また、リチウムイオンを含有した常温溶融塩（イオン性融体）を非水電解質として使用してもよい。

【0063】

液状非水電解質は、電解質を0.5～2mol/Lの濃度で有機溶媒に溶解することにより、調製される。

【0064】

電解質としては、 LiBF_4 が挙げられる。使用する電解質の種類は、反応形に影響を及ぼさない範囲のリチウム塩で2種類以上混合することができる。

【0065】

有機溶媒は、上記した構成例で説示したとおりであり、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。

【0066】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサイド（PEO）等を挙げることができる。

【0067】

また、常温溶融塩（イオン性融体）は、リチウムイオン、有機物カチオンおよび有機物アニオンから構成されることが好ましい。また、常温溶融塩は、100以下、好ましくは室温以下で液体状であることが望ましい。

【0068】

上述した本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池は、正極及び負極の間に配置されるセパレータと、これらが収容される外装部材（容器）とをさらに備えることができる。

【0069】

4) セパレータ

セパレータとしては、例えば、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを用いることができる。

【0070】

5) 外装部材

外装部材としては、肉厚0.2mm以下のラミネートフィルム製容器や、肉厚0.5mm以下の金属製容器などが挙げられる。容器の形状は非水電解質二次電池の形態に応じたものにする。非水電解質二次電池の形態としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、電気自動車等に積載される大型電池等が挙げられる。

【0071】

ラミネートフィルムの厚さのより好ましい範囲は、0.5mm以下である。また、ラミネートフィルムの厚さの下限値は、0.01mmにすることが望ましい。

【0072】

一方、金属製容器の板厚のより好ましい範囲は、0.5mm以下である。また、金属製容器の板厚の下限値は、0.05mmにすることが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

ラミネートフィルムとしては、例えば、金属層と金属層を被覆する樹脂層とを含む多層フィルムを挙げることができる。軽量化のために、金属層はアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔であることが好ましい。樹脂層は、金属層を補強するためのものであり、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの高分子から形成することができる。

【 0 0 7 4 】

ラミネートフィルム製容器は、例えば、ラミネートフィルムを熱融着により貼り合わせることで得られる。

【 0 0 7 5 】

金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から形成されていることが望ましい。アルミニウム及びアルミニウム合金それぞれの平均結晶粒子径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均結晶粒子径を $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることにより、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属製容器の強度が増大し、容器の肉厚を薄くしても十分な機械的強度を確保することができる。これにより、容器の放熱性を向上させることができるため、電池温度の上昇を抑制することができる。また、エネルギー密度の向上により電池の軽量化および小型化も可能となる。なお、より好ましくは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。実施例にて述べるように、これにより上述した効果がさらに高まる。平均結晶粒子径が小さいほど、容器の化学的及び物理的強度が高くなるものの、優れた導電性を得るためには微細組織が結晶質であることが望ましいことから、平均結晶粒子径の下限値は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ にすることが望ましい。

【 0 0 7 6 】

これらの特徴は、高温条件、高エネルギー密度等が求められる電池、例えば、車載用二次電池に好適である。

【 0 0 7 7 】

負極集電体と同様の理由で、アルミニウムの純度は 99.99% 以上が好ましい。アルミニウム合金としては、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。

一方、アルミニウム及びアルミニウム合金は、それぞれ、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量を 100 ppm 以下にすることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

金属製容器の封口は、レーザーにより行うことができる。このため、ラミネートフィルム製容器に比べて封止部の体積を少なくすることができ、エネルギー密度を向上することができる。

【 0 0 7 9 】

以下、製作例について、説明する。

なお、本発明の主旨を超えない限り変形可能であり、本発明は以下に掲載される実施例に限定されるものではない。

【 0 0 8 0 】

< 負極の作製 >

活物質として、平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ でLi吸蔵電位が $1.55\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ のチタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）粉末と、導電剤として平均粒子径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の炭素粉末と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを重量比で $90:7:3$ となるように配合し、これらをn-メチルピロリドン（NMP）溶媒に分散してスラリーを調製した。

【 0 0 8 1 】

なお、活物質の粒子径の測定には、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所 型番SALD-300）を用いた。まず、ピーカー等に試料約 0.1 g を入れた後、界面活性剤と $1\sim 2\text{ mL}$ の蒸留水を添加して十分に攪拌し、攪拌水槽に注入した。2秒間隔で、64回光強度分布を測定し、粒度分布データを解析し、累積度数分布が 50% の粒径（ D_{50} ）を平均粒子径とした。

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

一方、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ で平均結晶粒子径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（純度 99.99% ）を負極集電体として用意した。

【0083】

得られた負極集電体にスラリーを塗布し、乾燥した後、プレスを施すことにより電極密度 2.4 g/cm^3 の負極を作製した。

【0084】

< 正極の作製 >

活物質としてリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）と、導電材として黒鉛粉末と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ PVdF ）とを重量比で $87:8:5$ となるように配合し、これらを n -メチルピロリドン（ NMP ）溶媒に分散させてスラリーを調製した。厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の平均結晶粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（純度 99.99% ）にスラリーを塗布し、乾燥した後、プレスすることにより電極密度 3.5 g/cm^3 の正極を作製した。

10

【0085】

容器（外装部材）の形成材料として、厚さが 0.1 mm のアルミニウム含有ラミネートフィルムを用意した。このアルミニウム含有ラミネートフィルムのアルミニウム層は、膜厚約 0.03 mm であり、平均結晶粒子径は約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。アルミニウム層を補強する樹脂には、ポリプロピレンを使用した。このラミネートフィルムを熱融着で貼り合わせるにより、容器（外装部材）を得た。

【0086】

次いで、正極に帯状の正極端子を電氣的に接続すると共に、負極に帯状の負極端子を電氣的に接続した。厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを正極に密着させて被覆した。セパレータで被覆された正極に負極を対向するように重ね、これらを渦巻状に捲回して電極群を作製した。この電極群をプレスして扁平状に成形した。

20

容器（外装部材）に扁平状に成形した電極群を挿入した。

【0087】

EC と GBL と TOP が体積比（ $\text{EC}:\text{GBL}:\text{TOP}$ ）で $1:2:7$ の割合で混合された有機溶媒に、リチウム塩の LiBF_4 を 1.5 mol/L 溶解させ、液状の非水電解質を調製した。

【0088】

得られた非水電解質をラミネート絶縁シートを袋状に加工した容器内に注液し、厚さ 3.8 mm 、幅 63 mm 、高さ 95 mm の扁平型の非水電解質二次電池を作製した。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09 CA20
CA22 CA25 CB01 CB02 CB03 CB05 EA08 EA09 EA10 EA24
EA28