

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5081886号
(P5081886)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58 1 O 1

HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/52 1 O 2

HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/50 1 O 2

HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 E

HO 1 M 10/0566 (2010.01) HO 1 M 10/00 1 1 1

請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-236469 (P2009-236469)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成21年10月13日(2009.10.13)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2011-86405 (P2011-86405A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成23年4月28日(2011.4.28)	(73) 特許権者	000003609
審査請求日	平成24年7月4日(2012.7.4)		株式会社豊田中央研究所
早期審査対象出願			愛知県長久手市横道41番地の1
		(74) 代理人	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100115510
			弁理士 手島 勝
		(72) 発明者	原 富太郎
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液型リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、有機溶媒中にリチウム塩を含む非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質は、リチウムを含有する二相共存型化合物を95質量%以上含み、層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなる粒子を0.1～5質量%の割合で更に含有し、

ここで、前記層状リチウム遷移金属酸化物粒子は、平均粒径が0.1μm～2μmである、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記二相共存型化合物が、以下の一般式(I)：

$$Li_xFe_{1-y}M_yZO_4 \quad (I)$$

(ここで、Mは、Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Gaからなる群から選択される少なくとも一種であり；Zは、PまたはSiであり；xは、0.05 ≤ x ≤ 1.2を満たし；yは、0 ≤ y ≤ 0.5を満たす。)；

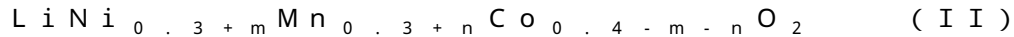
で表されるオリビン型化合物である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

20℃にて0.2Cの定電流でSOC0%から100%まで充電する電圧傾斜測定試験において、SOC50%～100%の領域でSOC-電圧曲線の微分値dV/d(SOC)が0.125以下に維持される、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記層状リチウム遷移金属酸化物粒子は、以下の一般式 (I I) :



(ここで、mは、0 ≤ m ≤ 0.4を満たし; nは、0 ≤ n ≤ 0.4を満たす。);

で表される組成を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池を備える、車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二相共存型正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出可能な正負の電極と、それら両電極間に介在された電解質とを備え、該電解質中のリチウムイオンが両電極間を行き来することにより充放電を行う。軽量でエネルギー密度が高いため、各種携帯機器の電源として普及している。また、ハイブリッド車両や電気自動車等のように大容量の電源を要する分野においても利用が期待されており、安全性や耐久性の更なる向上が求められている。リチウムイオン二次電池の種々の性能向上に関する技術文献として、特許文献 1 ~ 2 が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 317534 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 34218 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、電池の安全性向上に繋がる正極活物質として、オリビン型化合物やリシコン型化合物 (ナシコン型化合物と称されることもある。) 等の二相共存型化合物 (例えば LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等) が注目されている。これらの化合物では、酸素元素がポリアニオン中で強く共有結合した状態で存在し、従来の一般的な正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物 (コバルト酸リチウム等) に比べて、酸素ガスを発生させ難いことから、より安全性に優れた正極材料として期待されている。このため、正極活物質として二相共存型化合物を用いたリチウムイオン二次電池 (以下、単に二相共存型リチウムイオン二次電池ということもある。) であって、より高性能な電池が求められている。例えば、耐久試験による性能 (充放電サイクル特性等) の低下が抑制された二相共存型リチウムイオン二次電池が提供されれば有益である。

【0005】

本発明は、正極活物質として二相共存型化合物を用いつつ、優れた耐久性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを一つの目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、二相共存型リチウムイオン二次電池に車両用レベルの耐久試験を行うと、小型機器用レベルの耐久試験に比べて性能 (充放電サイクル特性等) が著しく劣化する場合があることを見出した。そして、二相共存型リチウムイオン二次電池では、充電末期に電圧が急激に上昇する場合があることに着目し、上記充電末期の電圧上昇を緩やかにすることにより耐久性を向上させ得ることを見出して、本発明を完成した。

【0007】

本発明によると、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と

10

20

30

40

50

、有機溶媒中にリチウム塩を含む非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池が提供される。上記正極活物質は、リチウムを含有する二相共存型化合物を主体としつつ、層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなる粒子を更に含有する。上記層状リチウム遷移金属酸化物（以下、層状Li酸化物ともいう。）の粒子は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、且つ上記正極活物質における含有割合が5質量%以下である。なお、二相共存型化合物とは、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出可能で、かつリチウムイオンを含む相とリチウムイオンを含まない相とが同じ結晶構造内に同時に安定して存在し得る化合物を意味する。

このように正極活物質としての二相共存型化合物に層状Li酸化物を添加することにより、充電後期（SOC（State of Charge）が50～100%の領域；典型的には、SOC75～100%の充電末期）の電圧上昇が緩やかになり、電池の劣化が抑制され得る。これにより、より厳しい条件での充放電サイクルを繰り返しても、容量（放電容量）を高レベルに維持することができる。したがって、かかる構成によると、車両用その他、厳しい使用条件を伴う用途にも対応し得る耐久性（充放電サイクル特性等）を備えたリチウムイオン二次電池が提供され得る。

【0008】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい一態様では、上記二相共存型化合物が、一般式（I）： $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{ZO}_4$ で表されるオリビン型化合物（オリビン型の結晶構造を有する化合物）である。上記式（I）中、Mは、Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Gaから選択される少なくとも一種である。Zは、PまたはSiである。xは、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ を満たす。また、yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ を満たす。このようにメタル価格の安い鉄元素を含む正極活物質は、コスト低減に繋がり得るため好ましい。

【0009】

他の好ましい一態様では、上記電池が、上記温度20℃にて0.2Cの定電流でSOC0%から100%まで充電する電圧傾斜測定試験において、SOC50%～100%の領域でSOC-電圧曲線の微分値 $dV/d(\text{SOC})$ が0.125以下に維持される、という特性を有する。かかる特性を有する二相共存型リチウムイオン二次電池は、充電末期の電圧上昇がより適切に緩和され、より優れた耐久性が実現され得る。

【0010】

他の好ましい一態様では、上記層状リチウム遷移金属酸化物粒子が、一般式（II）： $\text{LiNi}_{0.3+m}\text{Mn}_{0.3+n}\text{Co}_{0.4-m-n}\text{O}_2$ で表される組成を有する。上記式（II）中、mは、 $0 \leq m \leq 0.4$ を満たす。また、nは、 $0 \leq n \leq 0.4$ を満たす。かかる三元系複合酸化物はコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムよりも製造コストが低いため、優れた充放電サイクル特性を有するリチウムイオン二次電池がより安価に提供され得る。

【0011】

また、ここに開示されるリチウムイオン二次電池は、正極活物質として、上記二相共存型化合物とともに上記層状Li酸化物を用いることにより、厳しい条件での充放電サイクル（例えば、急速充放電等）にも耐え得る優れた耐久性を示し得るため、車載用電池として好適である。したがって、本発明によると、更に他の側面として、ここに開示されるリチウムイオン二次電池を備えた車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】一実施形態に係る電池を示す模式的斜視図である。

【図2】一実施形態に係る電池を構成する正負極およびセパレータを示す模式的平面図である。

【図3】図1のIII-III線断面図である。

【図4】例5に係る電池の充電曲線および電圧傾斜を示すグラフである。

【図5】例9に係る電池の充電曲線および電圧傾斜を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 6】本発明のリチウムイオン二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0014】

ここに開示される技術は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な二相共存型化合物を正極活物質として含む正極を備えたリチウムイオン二次電池に適用することができる。この二次電池の外形は用途に応じて適切に変更することができ、特に限定されないが、例えば直方体状、扁平形状、円筒状等の外形であり得る。また、上記正極を含む電極体の形状は、上記二次電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はない。例えば、シート状の正極および負極をシート状のセパレータとともに捲回してなる電極体を好ましく採用し得る。

【0015】

以下、かかる捲回電極体を備えたリチウムイオン二次電池の一実施形態につき、図 1～3 に示す模式図を参照しつつ本発明をより具体的に説明するが、本発明の適用対象はかかる電池に限定されない。図示されるように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 は、金属製（樹脂製またはラミネートフィルム製も好適である。）の筐体 12 を備えている。この筐体 12 の中には、長尺状の正極シート 30、セパレータ 50A、負極シート 40 およびセパレータ 50B をこの順に積層し次いで扁平形状に捲回して構築された捲回電極体 20 が収容される。

【0016】

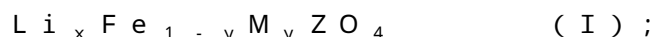
正極シート 30 は、例えば、正極合材を正極集電体 32 の少なくとも片面（好ましくは両面）に塗布乾燥して正極合材層 35 を形成することにより作製することができる。上記正極合材としては、正極活物質を、必要に応じて導電材、結着剤（バインダ）等とともに、適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物を使用することができる。

【0017】

正極集電体 32 としては、導電性の良好な金属材料からなる導電性部材が用いられる。例えば、アルミニウムやアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状は、リチウムイオン二次電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。本実施形態では、シート状の正極集電体が好適に採用され得る。

【0018】

上記正極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な二相共存型化合物を主体とする。例えば、オリビン型化合物、リシコン型化合物等から選択される一種、または二種以上を含み得る。中でも、下記一般式（I）：



で表されるオリビン型化合物の使用が好ましい。上記式（I）中、M は、Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Ga から選択される少なくとも一種である。Z は、P または Si である。x は、0.05 ≤ x ≤ 1.2 を満たす。また、y は、0 ≤ y ≤ 0.5 を満たす。かかるオリビン型化合物の具体例としては、LiFePO₄, Li₂FeSiO₄, LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄, LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO₄, LiNi_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ 等が挙げられる。特に好ましい例として、LiFePO₄ が挙げられる。また、リシコン型化合物としては、Li₃Fe₂(PO₄)₃, Li₂ZnGeO₄ 等が挙げられる。

これら二相共存型化合物としては、例えば、従来公知の方法で製造または提供されるも

のをそのまま使用することができる。例えば、平均粒径が $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の粉末状に調製されたものを好ましく使用することができる。

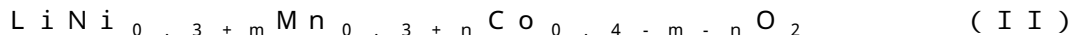
上記正極活物質に占める上記二相共存型化合物の配合量は、凡そ 95 質量%以上とする。この配合量は、好ましくは凡そ 97 質量%以上、より好ましくは凡そ 98 質量%以上とすることができる。

【0019】

上記正極活物質は、上記二相共存型化合物に加えて、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能であり、且つ層状構造を有する各種リチウム遷移金属酸化物（層状 Li 酸化物）を一種または二種以上含む。かかる層状 Li 酸化物は、例えば、一般的なりチウムイオン二次電池の正極に用いられる層状構造の各種リチウム遷移金属酸化物であり得る。上記層状 Li 酸化物としては、その遷移金属として少なくともニッケルを含む酸化物（ニッケル含有リチウム複合酸化物）、少なくともコバルトを含む酸化物、少なくともマンガンを含む酸化物等が挙げられる。

【0020】

層状構造のリチウム遷移金属酸化物の一好適例として、ニッケル含有リチウム複合酸化物（以下、層状 Li Ni 酸化物ともいう。）が挙げられる。この層状 Li Ni 酸化物は、Li および Ni 以外に、他の一種または二種以上の金属元素（すなわち、リチウムおよびニッケル以外の遷移金属元素および/または典型金属元素）を含むものであり得る。例えば、Li および Ni 以外に、Mn, Co, Mg, Al からなる群から選択される一種または二種以上を含むものであり得る。遷移金属元素のうちの主成分が Ni であるか、あるいは遷移金属元素として Ni と他の一種または二種以上の遷移金属元素（例えば、Mn および Co）とを概ね同程度の割合で含有するものが好ましい。特に好ましい層状 Li Ni 酸化物として、下記一般式 (II)：



；

で表される酸化物が例示される。上記式 (II) 中、m は、 $0 \leq m \leq 0.4$ を、n は、 $0 \leq n \leq 0.4$ を満たす。好適例として、Ni と Mn と Co とを概ね同程度の割合で含む、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0021】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の正極に用いられる層状 Li 酸化物としては、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子状のものを用いる。上記層状 Li 酸化物粒子の好ましい平均粒径は $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、例えば $1 \mu\text{m}$ 程度またはそれ以下のものを好ましく使用し得る。平均粒径の下限は特に限定されないが、通常は平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の層状 Li 酸化物粒子の使用が好ましい。

上記正極活物質に占める層状 Li 酸化物の配合量は、凡そ 5 質量%以下とする。この配合量は、3 質量%以下が好ましく、2 質量%以下がより好ましく、1 質量%程度またはそれ以下であってもよい。多すぎると、正極活物質の主体として二相共存型化合物を用いることの利点が損なわれやすくなる。層状 Li 酸化物の配合量の下限は特に限定されないが、通常は、0.1 質量%以上とすることが好ましい。配合量が少なすぎると、十分な電圧上昇緩和効果が発揮され難くなる。例えば、二相共存型化合物として LiFePO_4 を、層状 Li 酸化物として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いる場合、その配合量を上記範囲から適宜選択することができる。

【0022】

好ましい一態様では、層状 Li 酸化物粒子の平均粒径および配合量を、後述する好ましい $dV/d(SOC)$ を満たす電池が得られるように設定する。かかる構成によると、二相共存型化合物に加えて少量の層状 Li 酸化物粒子を用いることにより、充電末期の急激な電圧上昇を効果的に緩和することができる。これにより電池の耐久性が向上する。ここで、一般的なサイズ（典型的には $10 \mu\text{m}$ 程度またはそれ以上）の層状 Li 酸化物粒子を使用する場合には、該層状 Li 酸化物粒子の使用量を多くすると、活物質として二相共存型化合物を用いることの利点（充放電時の電圧一定性、安全性向上等）が損なわれやすく

10

20

30

40

50

なる。一方、層状Li酸化物粒子の使用量を少なくすると、電圧急上昇を緩和する効果が十分に発揮され難くなる。本発明の構成によると、平均粒径の小さな層状Li酸化物粒子を使用することにより、少量の添加によっても十分な電圧上昇緩和効果が得られる。したがって、正極活物質として二相共存型化合物を用いることの利点をよりよく活かしつつ、電池の耐久性を向上させることができる。

【0023】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池では、正極活物質として二相共存型化合物と層状Li酸化物粒子を含む構成により、充電時、電圧が充電後期半ば（例えば、SOC 80%）程度から段階的かつ緩やかに上昇し、その充電曲線（SOCの変化に対する電圧の推移を示すグラフ）には、充電後期半ば程度から緩やかな電圧上昇を意味する「肩」（例えば、図4における充電曲線のSOC 85%前後の部分）が現れる。更に詳しくは、ここに開示されるリチウムイオン二次電池は、充電後期において、上記充電曲線の微分値 $dV/d(SOC)$ （以下、電圧傾斜ともいう。）が 0.125 （単位は「V/%」である。他の箇所においても同じ。）以下（更には 0.10 以下）であるという特性を有し得る。かかる特性を有するリチウムイオン二次電池では、充電末期の電圧上昇が緩やかであることにより、容量劣化が抑制され得る。

10

【0024】

ここに開示される技術は、他の側面として、リチウムを含有する二相共存型化合物を主体とする正極活物質を含む正極を備え；且つ、温度 20°C にて 0.2C の定電流でSOC 0%からSOC 100%まで充電する電圧傾斜測定試験において、SOCの上昇に対する電圧変化を示す充電曲線の微分値 $dV/d(SOC)$ が、SOC 50%～100%の領域で 0.125 （V/%）以下となるように構築された、リチウムイオン二次電池；が含まれる。上記微分値は、 0.10 以下であることが好ましい。特に、充電末期（SOC 100%近傍；例えば、SOC 80%以上の領域）において、上記微分値が 0.125 以下（より好ましくは 0.10 以下）となるように構築されることが好ましい。かかる充電特性を有する二相共存型リチウムイオン二次電池は、充電末期の電圧急上昇が緩和されることにより、より優れた耐久性を有するものとなり得る。

20

【0025】

したがって、かかる特性を付与し得る技術の好適な適用対象として、層状Li酸化物粒子を含まない構成においては上記微分値が（典型的には、SOC 100%近傍で） 0.125 を超えるような二相共存型リチウムイオン二次電池が挙げられる。かかる二次電池は、例えば、上述のような層状Li酸化物粒子を含む正極活物質構成を適用して、充電末期の $dV/d(SOC)$ を引き下げることが特に有意義である。かかる構成の二相共存型リチウムイオン二次電池は、上記電圧傾斜測定試験において、電圧が充電後期半ば（例えば、SOC 80%）程度から段階的かつ緩やかに上昇し、その充電曲線にかかる緩やかな電圧上昇を意味する「肩」（例えば、図4における充電曲線のSOC 85%前後の部分）が現れる。これにより、充電後期（すなわち、SOC 50%からSOC 100%の領域）においても、上記微分値が 0.125 以下（好ましくは 0.10 以下）に抑えられた電池となり得る。

30

【0026】

なお、充電末期の急激な電圧上昇を防いで電池を保護する手法として、例えば、電圧が所定上限値に到達した時点で充電を自動終了するような装置を併せて用いることも考えられる。しかし、かかるシステムが装備されている場合でも、二相共存型リチウムイオン二次電池のように充電末期の電圧上昇が急激すぎると、充電が自動終了しても、その直前の瞬間電圧傾斜が過大になり、部分的に過充電領域が発生するなどして、電池が著しく劣化する虞がある。したがって、かかるシステムと併せて二相共存型リチウムイオン二次電池を用いる場合であっても、充電末期の電圧上昇は緩やかであることが望ましい。

40

【0027】

また、かかる電池の保護システムを用いる場合、所定電圧値に到達して充電が自動終了する前により多くの電気を充電するためには、上記充電曲線に上述のような「肩」が現れ

50

るSOCレベルを可能な限り高くして（すなわち、SOC100%により近づけて）、電圧がほぼ平坦なまま（すなわち、電圧傾斜がほぼゼロの状態）で充電が進行するSOC領域をより長く継続させることが望ましい。例えば、平均粒径のより小さい（例えば、サブミクロンレベル（1μm未満））層状Li酸化物を用いることにより、電圧上昇緩和効果の効率が高まり、より少ない配合量（好ましくは1質量%未満、例えば0.4質量%程度）であっても優れた耐久性を実現し、且つ充電可能な電気量を増加させ得る。

【0028】

上記正極合材に含まれ得る導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバー等の導電性粉末材料が好ましく用いられる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉末等が好ましい。導電材は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。正極合材に含まれる導電材の量は、正極活物質の種類や量に応じて適宜選択すればよい。

10

導電材を使用する代わりに、あるいは導電材の使用と併せて、上記正極活物質の粒子表面に導電性を高める処理を施したものをを用いてもよい。例えば、公知の方法により粒子表面に炭素被膜（炭素コーティング）を付与したものを好ましく使用し得る。

【0029】

上記結着剤（増粘剤としても把握され得る。）としては、例えば、水に溶解する水溶性ポリマーや、水に分散するポリマー、非水溶媒（有機溶媒）に溶解するポリマー等から適宜選択して用いることができる。また、一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせる用いてもよい。

20

【0030】

水溶性ポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、酢酸フタル酸セルロース（CAP）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート（HPMCP）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。

【0031】

水分散性ポリマーとしては、例えば、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-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、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）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）等のフッ素系樹脂、酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエンブロック共重合体（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）、アラビアゴム等のゴム類等が挙げられる。

30

【0032】

非水溶媒（有機溶媒）に溶解するポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体（PEO-PPO）等が挙げられる。

結着剤の添加量は、正極活物質の種類や量に応じて適宜選択すればよい。

【0033】

上記正極シート30とともに電極体20を構成する負極シート40は、例えば、負極合材を負極集電体42の少なくとも片面（好ましくは両面）に塗布乾燥して負極合材層45を形成することにより作製することができる。

40

上記負極合材としては、負極活物質を、必要に応じて一種または二種以上の結着剤（バインダ）等とともに、適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物が使用され得る。

【0034】

負極集電体42としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。例えば、銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。また、負極集電体42の形状は、リチウムイオン二次電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく

50

、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。本実施形態ではシート状の銅製の負極集電体 42 が用いられ、捲回電極体 20 を備えるリチウムイオン二次電池 100 に好ましく使用され得る。

【0035】

負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、好適な負極活物質としてカーボン粒子が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が好ましく用いられる。いわゆる黒鉛質のもの（グラファイト）、難黒鉛化炭素質のもの（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質のもの（ソフトカーボン）、これらを組み合わせた構造を有するもののいずれの炭素材料も好適に使用され得る。中でも特に、天然黒鉛等の黒鉛粒子を好ましく使用することができる。

10

【0036】

結着剤（増粘剤としても把握され得る。）には、上述の正極と同様のものを、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせ用いることができる。結着剤の添加量は、負極活物質の種類や量に応じて適宜選択すればよい。

【0037】

また、正極シート 30 および負極シート 40 と重ね合わせて使用されるセパレータ 50 A, 50 B としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂から成る多孔質フィルムを好適に使用し得る。該フィルムは単層であってもよく多層であってもよい。二枚のセパレータ 50 A, 50 B は、同一のものを使用してもよく、異なるものを使用してもよい。

20

【0038】

図 2 に示すように、正極シート 30 の長手方向に沿う第 1 の端部は正極合材層 35 が形成されておらず（または形成後除去されており）、正極集電体 32 が露出している。負極シート 40 についても同様に第 1 の端部は負極集電体 42 が露出している。正負極シート 30, 40 をセパレータ 50 A, 50 B とともに重ね合わせて積層体を形成する際には、正極シートの第 1 端部（正極集電体露出部）と負極シートの第 1 端部（負極集電体露出部）とが該積層体の長手方向の軸に対称に配置され、かつ両合材層 35, 45 が重なり合うように、正負極シート 30, 40 をややずらして重ね合わせる。この積層体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状の捲回電極体 20 が得られる。

30

【0039】

得られた捲回電極体 20 を筐体 12 に収容するとともに（図 3）、正極集電体 32 の露出部を外部接続用正極端子 14 に、負極集電体 42 の露出部を外部接続用負極端子 16 に、それぞれ電氣的に接続する。この際、これら端子が筐体 12 の外部に一部配置されるようにする。そして、非水電解液を筐体 12 内に配置（注入）し、筐体 12 の開口部を当該筐体とそれに対応する蓋部材 13 との溶接等により封止して、リチウムイオン二次電池 100 の組み立てが完了する。なお、筐体 12 の封止や電解液の配置は、従来のリチウムイオン二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。

【0040】

上記非水電解液は、適当な電解質を有機溶媒に溶解して調製することができる。電解質としては、一般的なリチウムイオン二次電池に用いられる電解質を特に制限なく使用することができる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等から選択される一種または二種以上のリチウム塩を用いることができる。電解液中の電解質の濃度は特に制限されず、例えば従来のリチウムイオン二次電池に用いられる電解液の濃度と同等とすることができる。また、上記電解液には、上記電解質に加えて、各種添加剤等を加えてもよい。

40

【0041】

また、上記非水電解液に用いられる有機溶媒（非水溶媒）としては、カーボネート類、

50

エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性溶媒を好ましく用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1, 2 - ジメトキシエタン（DME）、1, 2 - ジエトキシエタン、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 - ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ - ブチロラクトン（BL）等の、一般にリチウムイオン二次電池に用いられる有機溶媒を、一種のみを単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0042】

上述のように、二相共存型化合物は、結晶構造を維持したまま、リチウムイオンを含まない相（例えば FePO_4 ）とリチウムイオンを含む相（例えば LiFePO_4 ）との二相が安定して共存し得る。すなわち、二相共存型化合物の結晶内では、リチウムイオン含有相とリチウムイオン非含相との間でリチウムイオンの拡散がほとんど起こらず、リチウムイオンが拡散した中間相が存在しないことにより、充放電中の電位がほぼ一定に保たれ得る。したがって、車両や風力発電等、深度やレートが不規則な出入力が繰り返される用途にも、安定した電源となり得る。また、リチウムイオンのほとんどが放出されても結晶構造が壊れないため、理論容量と略同等の実効容量（可逆的に利用できる実際のリチウム量）を得ることができ、従来のリチウムイオン二次電池に匹敵する容量を得ることも可能である。したがって、二相共存型化合物を用いることによる安全性に加え、これらの特性からも、二相共存型リチウムイオン二次電池は、車両用電源として適したものとなり得る。

20

【0043】

ここに開示される二相共存型リチウムイオン二次電池は、正極活物質として二相共存型化合物を用いたことによる上記特性に加え、正極活物質に層状 Li 酸化物が配合されていることから、更に、上述のように厳しい充放電サイクルにも対応し得る優れた耐久性を有し得る。そのため、自動車等の車両に搭載されるモータ（電動機）用電源として好適に使用され得る。かかる二次電池は、それらの複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態で使用されてもよい。したがって本発明は、図5に模式的に示すように、かかるリチウムイオン二次電池（組電池の形態であり得る。）100を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）1を提供する。

30

【0044】

なお、本発明を実施する上で、ここに開示される二相共存型リチウムイオン二次電池において、車両用レベルの耐久試験でも電池性能が劣化し難くなる機構について解明する必要はないが、以下のようなことが考えられる。

【0045】

二相共存型リチウムイオン二次電池は、上述のように、リチウムイオンが拡散した中間相が存在しないことで充電中の電位がほぼ一定に保たれ、また理論容量のほとんどが利用可能な半面、充電末期には正極中のリチウムイオンのほとんどが放出された状態になるため、電圧が急激に上昇して過充電状態に陥ることがある。車両用の耐久試験では、かかる過充電状態が生じる可能性がより高いため、著しい性能劣化（正極集電体の腐食や負極表面でのリチウム析出等）が起こり得る。

40

これに対し、正極活物質に層状 Li 酸化物を配合してなる二相共存型リチウムイオン二次電池では、二相共存型化合物と層状 Li 酸化物との充放電電位に差があり、前者の電位が後者の電位よりも低いため、電池全体では二段階の充放電電位を有することになる。このことにより、上述の充電曲線に「肩」が生じ、充電末期の電圧上昇が段階的かつ緩やかになる。換言すれば、上記層状 Li 酸化物中のリチウムイオンが、充電末期まで使用されないリザーバタンクとして確保されており、充電末期に二相共存型化合物のリチウムイ

50

オンが不足して電圧が上昇し始めると、そのリザーバータンクのリチウムイオンがリチウムイオン不足を補うようになる。また、層状Li酸化物では、リチウムイオンが拡散しながら充電が進むため、充電中の電位も徐々に上昇していく。これらのことから、充電末期における電圧上昇が段階的かつ緩やかになり、電極の過充電状態が抑制されて電池の劣化を低減することができる。

【0046】

また、上記層状Li酸化物の平均粒径をより小さくすると、その分布がより均一（緻密）になるため、正極合材層中のリチウムイオン不足をより均一かつ迅速に緩和することができる。したがって、同じ配合量であっても、平均粒径の違いによって、効果の程度に差が生じ得る。そして、平均粒径がより小さい層状Li酸化物を、より少ない配合量で用いることにより、十分な電圧上昇緩和効果（すなわち、容量劣化抑制効果）に加えて、電圧を一定に維持したまま充電可能な電気量をより多くする効果を得ることができる。

10

【0047】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかると具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0048】

<例1>

LiFePO₄を、公知文献（Kaoru Dokkoら、Journal of Power Sources, vol. 165, pp. 656-659, 2007）に従い、水熱合成法により合成した。得られたLiFePO₄を、ボールミルを用いて平均粒径約0.7 μmの粒子状に調製した。

20

次いで、特開2008-311067号公報に従い、得られた粒子状のLiFePO₄の表面に炭素コーティングを付与した。すなわち、100質量部のLiFePO₄に対して、5質量部のポリビニルアルコールを加えて水に分散させたスラリー状の組成物から、旋回流動層方式により、平均粒径20 μmのLiFePO₄-ポリビニルアルコール凝集体を得た。これを水素雰囲気下にて800℃で1.5時間焼成し、ポリビニルアルコールを還元、炭素化して炭素コート付LiFePO₄を得た。

【0049】

得られた炭素コート付LiFePO₄（化合物A）に、LiFePO₄：炭素コート：結着剤（PVDF）が質量比で88：2：10となるようにPVDFを加え、NMPを分散媒としてビーズミルにて均一に粉碎混練して、固形分（NV）が40質量%のスラリー状の正極合材を得た。この正極合材に対し、平均粒径1 μmのLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂（化合物B）を、化合物AとBとの質量比A：Bが90：10となるように添加し、よく混ぜ合わせた。

30

上記正極合材を、厚さ約15 μm、10.0 cm×100 cmのアルミニウム箔（正極集電体）の両面に、塗布量（NV基準）が両面合わせて約30 mg/m²となるように塗布した。これを乾燥した後、全体の厚みが約150 μmとなるようにプレスして正極シートを得た。

【0050】

負極合材として、天然黒鉛粉末とSBRとCMCとを、これら材料の質量比が95：2.5：2.5であり、かつNVが45質量%となるように、イオン交換水と混合してスラリー状組成物を調製した。この負極合材を、厚さ約12 μm、10.5 cm×100 cmの銅箔（負極集電体）の両面に塗布した。これを乾燥した後、全体の厚みが100 μmとなるようにプレスして負極シートを得た。

40

【0051】

得られた正極シートおよび負極シートを、厚さ20 μmのポリプロピレン/ポリエチレン複合体多孔質シート二枚とともに重ね合わせて捲回し、得られた捲回電極体を正極端子および負極端子が取り出せる構造の内容積100 mLの容器に電解液とともに収容し、該容器を封止して例1に係る電池を得た。電解液としては、ECとDMCとEMCとを1：1：1の体積比で混合した溶媒に、1 mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解したものを

50

いた。

この電池に対し、コンディショニング処理として、 $1/5\text{C}$ のレートで定電流充電を行い、次いで $1/3\text{C}$ のレートで 4.1V まで充電する操作と、 $1/3\text{C}$ のレートで 3.0V まで放電させる操作とを3回繰り返し、例1に係る電池を得た。なお、ここで 1C とは、正極の理論容量より予測した電池容量(Ah)を1時間で充電できる電流量を意味する。

【0052】

<例2>

正極活物質として、化合物Aと化合物Bとの質量比を $95:5$ としたこと以外は例1と同様に、例2に係る電池を得た。

<例3>

正極活物質として、化合物Aと化合物Bとの質量比を $97:3$ としたこと以外は例1と同様に、例3に係る電池を得た。

<例4>

正極活物質として、化合物Aと化合物Bとの質量比を $99:1$ としたこと以外は例1と同様に、例4に係る電池を得た。

<例5>

平均粒径が $10\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例1と同様に、例5に係る電池を得た。

<例6>

平均粒径が $10\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例2と同様に、例6に係る電池を得た。

【0053】

<例7>

平均粒径が $10\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例3と同様に、例7に係る電池を得た。

<例8>

平均粒径が $10\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例4と同様に、例8に係る電池を得た。

<例9>

LiFePO_4 のみを使用した(すなわち、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用しなかった)こと以外は例1と同様に、例9に係る電池を得た。

【0054】

[電圧傾斜測定試験]

例5および例9の電池を $\text{SOC } 0\%$ の状態に調製し、温度 20°C にて、 0.2C のレートで $\text{SOC } 0\%$ から $\text{SOC } 100\%$ となるまで充電する操作を行い、その間の電圧値の変化(充電曲線)を記録し、その充電曲線の微分値 $dV/d(\text{SOC})$ を電圧傾斜として算出した。これらの電池について、充電曲線および電圧傾斜をプロットしたグラフを、それぞれ図4、図5に示す。

【0055】

[充放電サイクル試験]

各電池に対し、 60°C において、端子間電圧が 4.1V となるまで 2C で充電する操作と、 4.1V から 2.5V まで 2C で放電させる操作とを1充放電サイクルとして、これを1000サイクル繰り返した。

【0056】

[容量維持率]

各電池につき、上記サイクル試験前後において、 $\text{SOC}(\text{State of Charge})$ 100% の状態に調製したのち、温度 25°C にて、 $\text{SOC } 0\%$ となるまで 0.2C のレートで放電させ、このときの放電容量を測定した。容量維持率($\%$)を、耐久試験後の放電容量に対する耐久試験前の放電容量の百分率として求めた。

また、容量維持率の向上比として、層状Li酸化物を使用しなかった例9の電池の容量維持率（82％）と例4の電池（平均粒径10 μ m；配合量1質量％）の容量維持率（82.5％）との差（0.5％）を基準値1とし、当該基準値に対する各電池の容量維持率向上分の比を、容量維持率向上比として算出した。

【0057】

例1～9の電池について、これらの結果を、各電池における層状Li酸化物の平均粒径（ μ m）および正極活物質の総量に対する配合比率（質量％）とともに表1に示す。

【0058】

【表1】

表 1

表 1 例	層状Li酸化物		容量維持率 (%)	容量維持率 向上比
	平均粒径 (μ m)	配合比率 (質量%)		
1	1	10	89	14
2	1	5	88	12
3	1	3	87	10
4	1	1	85.5	7
5	10	10	85	5
6	10	5	84	4
7	10	3	83	2
8	10	1	82.5	1
9	—	0	82	—

【0059】

表1に示されるように、正極活物質として二相共存型化合物（ここではLiFePO₄）および層状Li酸化物（ここではLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂）を用いてなる例1～8の電池は、例9の電池と比べ、いずれも充放電サイクル試験後の容量維持率が向上した。中でも、平均粒径が1 μ mの層状Li酸化物を用いてなる例1～4の電池は、平均粒径が10 μ mの層状Li酸化物を用いてなる例5～8の電池と比べ、容量維持率の向上比が約3～7倍高かった。詳しくは、配合量が1質量％のものでは、平均粒径が1 μ mの場合（例4）は、平均粒径が10 μ mの場合（例8）と比べ、7倍の向上比を示した。同様に、平均粒径が1 μ mの場合と平均粒径が10 μ mの場合とを向上比で比べた場合、配合量3質量％では前者（例3）が後（例7）の5倍、配合量5質量％では前者（例2）が後（例6）の3倍、配合量1質量％では前者（例1）が後（例5）の略3倍と、より高い容量劣化抑制効果を示した。例えば、平均粒径が1 μ mの層状Li酸化物を用いた場合、わずか1質量％の配合量で、平均粒径が10 μ mの層状Li酸化物を5質量％配合した場合に勝る高容量維持率が得られた。

また、図5に示されるように、正極活物質として二相共存型化合物のみを用いてなる例9の電池は、充電末期に、電圧傾斜が0.125を超える急激な電圧上昇が起こった。これに対し、図4から明らかなように、層状Li酸化物を用いてなる例5の電池は、充電曲線がSOC80％を超える時点まで平坦に維持され、充電末期近く（ここでは、SOC80～100％の領域）において、電圧傾斜が0.125以下（ここでは凡そ0.075以下）という緩やかな電圧上昇を示した。また、平均粒径1 μ mの層状Li酸化物を例5の電池の1/10の配合量で用いた例4の電池では、上記充電曲線の平坦部分が更に長く（すなわち、よりSOC100％に近い領域まで）継続し、一定電圧で充電できる電氣量が

さらに増加し得る。

【 0 0 6 0 】

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

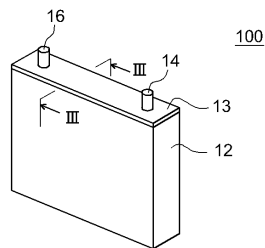
【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

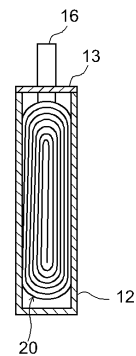
- 1 車両（自動車）
- 20 捲回電極体
- 30 正極シート（正極）
- 32 正極集電体
- 35 正極合材層
- 40 負極シート（負極）
- 42 負極集電体
- 45 負極合材層
- 50A, 50B セパレータ
- 100 リチウムイオン二次電池

10

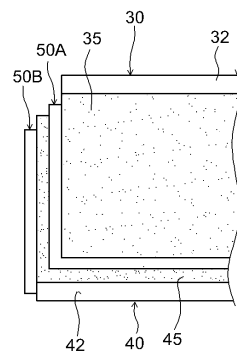
【図 1】



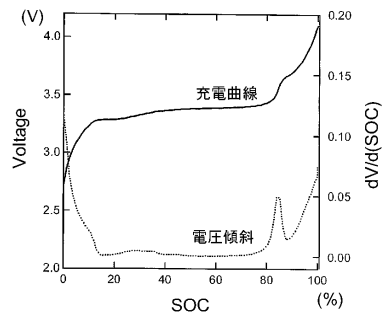
【図 3】



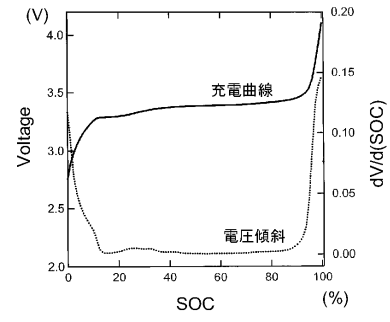
【図 2】



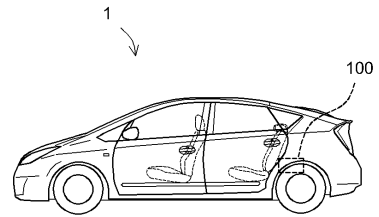
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/136	(2010.01)	H 0 1 M	4/02	1 0 6
C 0 1 B	25/45	(2006.01)	C 0 1 B	25/45	Z
C 0 1 G	53/00	(2006.01)	C 0 1 G	53/00	A

- (72)発明者 辻子 曜
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 湯浅 幸恵
愛知県岡崎市康生通西3-15-7 岡崎タワーレジデンス504
- (72)発明者 今峰 崇仁
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 佐々木 巖
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 勇一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 竹内 要二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 蛭田 修
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 奥田 匠昭
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 水谷 守
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 佐和田 博
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開2007-250299(JP,A)
特開2005-044722(JP,A)
特開2007-317534(JP,A)
特開2008-198596(JP,A)
特開2002-216755(JP,A)
特開2007-026676(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 5 8
C 0 1 B 2 5 / 4 5
C 0 1 G 5 3 / 0 0
H 0 1 M 4 / 1 3 6
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6