

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7524956号
(P7524956)

(45)発行日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(24)登録日 令和6年7月22日(2024.7.22)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/36 (2010.01)	H 0 1 M	10/36	A
H 0 1 M	4/485(2010.01)	H 0 1 M	4/485	
H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131	

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号 特願2022-547425(P2022-547425)
 (86)(22)出願日 令和3年7月20日(2021.7.20)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/027133
 (87)国際公開番号 WO2022/054415
 (87)国際公開日 令和4年3月17日(2022.3.17)
 審査請求日 令和5年1月20日(2023.1.20)
 (31)優先権主張番号 特願2020-151932(P2020-151932)
 (32)優先日 令和2年9月10日(2020.9.10)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74)代理人 110002147
 弁理士法人酒井国際特許事務所
 (74)代理人 110001357
 弁理士法人つばさ国際特許事務所
 (72)発明者 日浅 巧
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 審査官 鈴木 雅雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵放出する正極と、
 前記リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質を含む負極活物質層と、前記負極活物質層を支持する負極集電体とを含む負極と、
 水性溶媒を含む電解液と
 を備え、
 前記負極活物質は、チタン含有化合物を含み、
 前記電解液は、11以上であるpHを有し、
 X線光電子分光分析法を用いて前記負極活物質層の表面を分析した際、全ての金属元素の検出量の和に対する、リチウム、およびチタンのそれぞれの検出量の和の割合は、99原子%以上であり、
 X線光電子分光分析法を用いて前記負極集電体の表面を分析した際、全ての金属元素の検出量の和に対する、リチウム、およびチタンのそれぞれの検出量の和の割合は、99原子%以上であり、
 前記負極は、炭素材料を含まないか、炭素材料を含む場合には、前記負極の重量に対する前記炭素材料の重量の割合は、0.1重量%未満である、
 リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記電解液の濃度は、0.2mol/kg以上4mol/kg以下である、

10

20

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

正極空間と負極空間との間に配置され、リチウムイオンを透過させる隔壁と、
 前記正極空間の内部に配置され、前記リチウムイオンを吸蔵放出する正極と、
 前記負極空間の内部に配置され、前記リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質を含む
負極活物質層と、前記負極活物質層を支持する負極集電体とを含む負極と、
 前記正極空間の内部に収容され、水性溶媒を含む正極電解液と、
 前記負極空間の内部に収容され、前記水性溶媒を含む負極電解液と
 を備え、

前記負極活物質は、チタン含有化合物を含み、

10

前記正極電解液は、11未満である pH を有し、

前記負極電解液は、11以上である pH を有し、

X線光電子分光分析法を用いて前記負極活物質層の表面を分析した際、全ての金属元素の検出量の和に対する、リチウム、およびチタンのそれぞれの検出量の和の割合は、99原子%以上であり、

X線光電子分光分析法を用いて前記負極集電体の表面を分析した際、全ての金属元素の検出量の和に対する、リチウム、およびチタンのそれぞれの検出量の和の割合は、99原子%以上であり、

前記負極は、炭素材料を含まないか、炭素材料を含む場合には、前記負極の重量に対する前記炭素材料の重量の割合は、0.1重量%未満である、

20

リチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記負極電解液の濃度は、0.2 mol / kg 以上 4 mol / kg 以下である、

請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

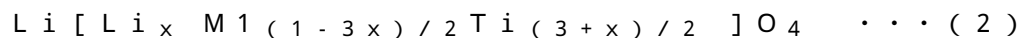
前記チタン含有化合物は、式(1)で表されるチタン酸化物および式(2)~式(4)のそれぞれで表されるリチウムチタン複合酸化物のうちの少なくとも1種を含む、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

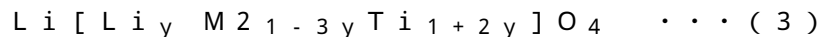


(wは、1.85 ≤ w ≤ 2.15を満たす。)

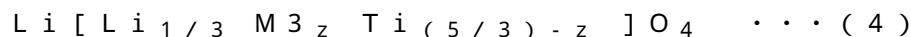
30



(M1は、Mg、Ca、Cu、ZnおよびSrのうちの少なくとも1種である。xは、0 ≤ x ≤ 1/3を満たす。)



(M2は、Al、Sc、Cr、Mn、Fe、GeおよびYのうちの少なくとも1種である。yは、0 ≤ y ≤ 1/3を満たす。)



(M3は、V、ZrおよびNbのうちの少なくとも1種である。zは、0 ≤ z ≤ 2/3を満たす。)

【請求項 6】

40

前記チタン酸化物は、アナターゼ型の酸化チタンを含む、

請求項 5 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】

本技術は、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度を得ることが可能である電源としてリチウムイオン二次電池の開発が進めら

50

れている。このリチウムイオン二次電池としては、水性溶媒を含む電解液（いわゆる水系電解液）を備えたリチウムイオン二次電池が開発されており、そのリチウムイオン二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

【0003】

具体的には、充放電時において水系電解液の電気分解を抑制するために、リチウムイオン、イミド系アニオンおよび金属カチオンを含むと共に3～12であるPHを有する水系電解液が用いられている（例えば、特許文献1参照。）。バインダおよび集電体を含まない自立電極を実現するために、カーボンナノチューブの三次元架橋網目構造中に電極活物質粒子が含有された複合材料が用いられており、その複合材料を含む本体に電池タブが固定されている（例えば、特許文献2参照。）。優れた充放電効率および貯蔵性能を得るために、Ti含有複合酸化物を含む負極活物質が用いられており、その負極活物質を含む負極の表面にHgなどが存在している（例えば、特許文献3参照。）。 10

【0004】

可撓性電池化学セルを実現するために、繊維状活性電極材料により形成された不織布が電極として用いられている（例えば、特許文献4参照。）。サイクル安定性を確保するために、チタン酸化物を含む負極活物質の表面にカーボンコート層が設けられている（例えば、特許文献5参照。）。優れたレート特性を得るために、マクロポアを有するチタン酸リチウムが蓄電デバイスの電極活物質として用いられている（例えば、特許文献6参照。）。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2019-121537号公報

【文献】特開2019-075367号公報

【文献】特開2019-169458号公報

【文献】特開2014-107276号公報

【文献】特開2019-053931号公報

【文献】国際公開第2010/137582号パンフレット

【発明の概要】

【0006】

水系電解液を備えたリチウムイオン二次電池の電池特性に関する様々な検討がなされているが、そのリチウムイオン二次電池の充放電特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。 30

【0007】

よって、優れた充放電特性を得ることが可能であるリチウムイオン二次電池が望まれている。

【0008】

本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出する正極と、そのリチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質を含む負極と、水性溶媒を含む電解液とを備えたものである。負極活物質はチタン含有化合物を含み、電解液は11以上であるpHを有する。X線光電子分光分析法を用いて負極の表面を分析した際、全ての金属元素の検出量の和に対するリチウム、チタン、スズ、ジルコニウム、ビスマスおよびインジウムのそれぞれの検出量の和の割合は、99原子%以上である。 40

【0009】

また、本技術の一実施形態の他のリチウムイオン二次電池は、正極空間と負極空間との間に配置され、リチウムイオンを透過させる隔壁と、その正極空間の内部に配置され、リチウムイオンを吸蔵放出する正極と、その負極空間の内部に配置され、リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質を含む負極と、その正極空間の内部に収容され、水性溶媒を含む正極電解液と、その負極空間の内部に収容され、水性溶媒を含む負極電解液とを備えたものである。負極活物質はチタン含有化合物を含み、正極電解液は11未満であるpHを有 50

し、負極電解液は11以上であるpHを有する。X線光電子分光分析法を用いて負極の表面を分析した際、全ての金属元素の検出量の和に対するリチウム、チタン、スズ、ジルコニウムおよびビスマスおよびインジウムのそれぞれの検出量の和の割合は、99原子%以上である。

【0010】

ここで、「全ての金属元素」とは、X線光電子分光分析法を用いて分析（検出）可能である全ての金属元素であり、より具体的には、長周期型周期表のうちの第1族～第7族に属する全ての金属元素（リチウムを含む。）である。

【0011】

また、上記した割合を算出するために、X線光電子分光分析法を用いて負極の表面を分析する場合には、その負極の表面のうちの任意の10箇所を分析する。これにより、割合は、上記した10箇所のそれぞれにおいて算出された10個の割合の平均値である。なお、X線光電子分光分析法を用いた分析手順および割合の算出手順のそれぞれの詳細に関しては、後述する。

10

【0012】

本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池によれば、負極の負極活物質がチタン含有化合物を含み、水性溶媒を含む電解液が11以上であるpHを有し、X線光電子分光分析法を用いて負極の表面を分析した際の割合が上記した範囲であるので、優れた充放電特性を得ることができる。

【0013】

また、本技術の一実施形態の他のリチウムイオン二次電池によれば、負極の負極活物質がチタン含有化合物を含み、水性溶媒を含む正極電解液が11未満であるpHを有し、水性溶媒を含む負極電解液が11以上であるpHを有し、X線光電子分光分析法を用いて負極の表面を分析した際の割合が上記した範囲であるので、優れた充放電特性を得ることができる。

20

【0014】

なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本技術の第1実施形態のリチウムイオン二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】本技術の第2実施形態のリチウムイオン二次電池の構成を表す断面図である。

【図3】変形例1のリチウムイオン二次電池の構成を表す断面図である。

【図4】変形例2のリチウムイオン二次電池の構成を表す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 第1実施形態（リチウムイオン二次電池）

1-1. 構成

1-2. 物性

1-3. 動作

1-4. 製造方法

1-5. 作用および効果

2. 第2実施形態（リチウムイオン二次電池）

2-1. 構成

2-2. 物性

2-3. 動作

2-4. 製造方法

2-5. 作用および効果

30

40

50

3. 変形例

4. リチウムイオン二次電池の用途

【0017】

< 1. 第1実施形態（リチウムイオン二次電池）>

まず、本技術の第1実施形態のリチウムイオン二次電池に関して説明する。

【0018】

ここで説明するリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの吸蔵放出を利用する二次電池であり、正極および負極と共に、水性溶媒を含む液状の電解質である電解液（水系電解液）を備えている。このリチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの吸蔵放出を利用して充放電反応が進行するため、電池容量が得られる。

10

【0019】

< 1-1. 構成 >

図1は、第1実施形態のリチウムイオン二次電池の断面構成を表している。このリチウムイオン二次電池は、図1に示したように、外装部材11と、正極12と、負極13と、電解液14とを備えている。図1では、電解液14に淡い網掛けを施している。

【0020】

以下の説明では、図1中の上側をリチウムイオン二次電池の上側とすると共に、図1中の下側をリチウムイオン二次電池の下側とする。

【0021】

[外装部材]

外装部材11は、正極12、負極13および電解液14などを収納するための内部空間Sを有する略箱状の部材である。

20

【0022】

この外装部材11は、金属材料、ガラス材料および高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。具体的には、外装部材11は、剛性を有する金属缶、ガラスケースおよびプラスチックケースなどでもよいし、柔軟性（または可撓性）を有する金属箔および高分子フィルムなどでもよい。

【0023】

[正極]

正極12は、内部空間Sに配置されており、リチウムイオンを吸蔵放出する。ここでは、正極12は、一対の面を有する正極集電体12Aと、その正極集電体12Aの両面に形成された正極活物質層12Bとを含んでいる。ただし、正極活物質層12Bは、正極12が負極13に対向する側において正極集電体12Aの片面だけに形成されていてもよい。

30

【0024】

なお、正極集電体12Aは、省略されてもよい。このため、正極12は、正極活物質層12Bだけでもよい。

【0025】

(正極集電体)

正極集電体12Aは、正極活物質層12Bを支持しており、金属材料、炭素材料および導電性セラミックス材料などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。金属材料の具体例は、チタン、アルミニウムおよびそれらの合金などである。導電性セラミックス材料の具体例は、酸化インジウムスズ（ITO）などである。ここでは、正極集電体12Aの一部（接続端子部12AT）に正極活物質層12Bが形成されておらずに、その接続端子部12ATが外装部材11の外部に導出されている。

40

【0026】

中でも、正極集電体12Aの形成材料は、電解液14に対して不溶性、難溶性および耐食性を有していると共に、正極活物質に対して低反応性を有していることが好ましい。このため、正極集電体12Aは、上記した金属材料を含んでいることが好ましく、すなわちチタン、アルミニウムおよびそれらの合金などを含んでいることが好ましい。リチウムイオン二次電池を使用しても正極集電体12Aが劣化しにくくなるからである。

50

【 0 0 2 7 】

なお、正極集電体 1 2 A は、上記した金属材料、炭素材料および導電性セラミックス材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上が表面を被覆するように鍍金された導電体でもよい。導電体の材質は、導電性を有していれば、特に限定されない。

【 0 0 2 8 】

(正極活物質層)

正極活物質層 1 2 B は、リチウムイオンを吸蔵放出する正極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層 1 2 B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などを含んでいてもよい。

【 0 0 2 9 】

正極活物質は、リチウム含有化合物などを含んでいる。リチウム含有化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム複合酸化物およびリチウムリン酸化合物などである。リチウム複合酸化物は、リチウムと 1 種類または 2 種類以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物であると共に、リチウムリン酸化合物は、リチウムと 1 種類または 2 種類以上の遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物である。遷移金属元素の種類は、特に限定されないが、具体的には、ニッケル、コバルト、マンガンおよび鉄などである。

【 0 0 3 0 】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム複合酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ などである。スピネル型の結晶構造を有するリチウム複合酸化物の具体例は、 LiMn_2O_4 などである。オリビン型の結晶構造を有するリチウムリン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ および $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ などである。

【 0 0 3 1 】

正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴムなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドなどである。

【 0 0 3 2 】

正極導電剤は、炭素材料などの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、その炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。ただし、導電性材料は、金属材料、導電性セラミックス材料および導電性高分子などでもよい。

【 0 0 3 3 】

[負極]

負極 1 3 は、正極 1 2 から離隔されるように内部空間 S に配置されており、リチウムイオンを吸蔵放出する。ここでは、負極 1 3 は、一対の面を有する負極集電体 1 3 A と、その負極集電体 1 3 A の両面に形成された負極活物質層 1 3 B とを含んでいる。ただし、負極活物質層 1 3 B は、負極 1 3 が正極 1 2 に対向する側において負極集電体 1 3 A の片面だけに形成されていてもよい。

【 0 0 3 4 】

負極 1 3 を構成している負極集電体 1 3 A および負極活物質層 1 3 B のうちの一方または双方は、特定金属材料を表面に有しているため、その負極 1 3 は、後述する強アルカリ性の電解液 1 4 に対して反応および溶解しにくい性質を発現する。この特定金属材料は、特定の種類の金属元素を構成元素として含む材料であり、より具体的には、チタン、スズ、ジルコニウム、ピスマスおよびインジウムのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含む材料である。特定金属材料の種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

ただし、特定金属材料は、単体（金属単体）でもよいし、合金でもよいし、酸化物（伝導体である金属酸化物）でもよいし、それらの2種類以上でもよい。酸化物の具体例は、上記したチタンなどの金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含む酸化物であり、より具体的には、酸化チタンなどである。

【 0 0 3 6 】

これに対して、負極13を構成している負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方または双方が非特定金属材料を表面に有しているとき、その負極13は、強アルカリ性の電解液14に対して反応および溶解しやすい性質を発現する。この非特定金属材料は、上記した特定の金属元素以外の他の金属元素を構成元素として含む材料であり、より具体的には、アルミニウム、銅、鉛、亜鉛、マグネシウムおよび鉄などのうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含む材料である。

10

【 0 0 3 7 】

負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方または双方が特定金属材料を表面に有しているのは、後述する元素割合Aに関する適正条件が満たされているとき、強アルカリ性の電解液14に対して負極13が反応および溶解しにくくなるため、その電解液14中に負極13の構成原子が溶出されにくくなるからである。これにより、電解液14が劣化および分解しにくくなるため、リチウムイオン二次電池の充放電特性が低下しにくくなる。なお、元素割合Aの詳細に関しては、後述する。

【 0 0 3 8 】

中でも、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方または双方は、特定金属材料として、チタンを構成元素として含む材料を表面に有していることが好ましい。強アルカリ性の電解液14に対して負極13が十分に反応および溶解しにくくなるため、その電解液14が十分に劣化および分解しにくくなるからである。

20

【 0 0 3 9 】

特に、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bの双方は、特定金属材料を表面に有していることが好ましく、チタンを構成元素として含む材料を表面に有していることがより好ましい。強アルカリ性の電解液14に対して負極13がより反応および溶解しにくくなるため、その電解液14がより劣化および分解しにくくなるからである。

【 0 0 4 0 】

また、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方だけが特定金属材料を表面に有している場合には、その負極集電体13Aは、特定金属材料を表面に有していることが好ましく、チタンを構成元素として含む材料を表面に有していることがより好ましい。負極集電体13Aが負極活物質（後述するチタン含有化合物）に対して高い親和性を有するため、負極活物質層13Bが負極集電体13Aに対して安定に密着しやすくなると共に、その負極活物質層13Bにおいて充放電反応が安定に進行しやすくなるからである。

30

【 0 0 4 1 】

なお、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方または双方の表面は、特定金属材料により被覆されていてもよい。この場合において、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方または双方の表面は、特定金属材料により鍍金されていてもよい。

40

【 0 0 4 2 】

また、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのうち的一方または双方は、特定金属材料を表面に有していれば、さらに、非特定金属材料を含んでいてもよいし、その非特定金属材料以外の他の材料を含んでいてもよい。

【 0 0 4 3 】

（負極集電体）

負極集電体13Aは、負極活物質層13Bを支持しており、導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この導電性材料は、金属材料、炭素材料および導電性セラミックス材料などであり、その金属材料の具体例は、ステンレス鋼（SUS）

50

、チタン、亜鉛、スズ、鉛およびそれらの２種類以上の合金などである。

【 0 0 4 4 】

ここでは、負極集電体 1 3 A の一部（接続端子部 1 3 A T）に負極活物質層 1 3 B が形成されておらずに、その接続端子部 1 3 A T が外装部材 1 1 の外部に導出されている。接続端子部 1 3 A T の導出方向は、特に限定されないが、具体的には、接続端子部 1 2 A T の導出方向と同様である。

【 0 0 4 5 】

（負極活物質層）

負極活物質層 1 3 B は、リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層 1 3 B は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などを含んでいてもよい。負極結着剤に関する詳細は、正極結着剤に関する詳細と同様であると共に、負極導電剤に関する詳細は、正極導電剤に関する詳細と同様である。なお、負極導電剤が金属材料である場合には、その金属材料は、上記した特定金属材料を表面に有していることが好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

負極活物質は、チタン含有化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。強アルカリ性の電解液 1 4 を用いた場合においても、充放電反応が円滑かつ安定に進行しやすくなるからである。この負極活物質は、上記した特定金属材料を表面に有していることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

このチタン含有化合物とは、チタンを構成元素として含む化合物の総称であり、具体的には、チタン酸化物、リチウムチタン複合酸化物、チタンリン酸化物、リチウムチタンリン酸化合物および水素チタン化合物などである。

20

【 0 0 4 8 】

チタン酸化物は、式（ 1 ）で表される化合物（いわゆる酸化チタン）であり、すなわちブロンズ型の酸化チタンなどである。

【 0 0 4 9 】



（w は、1 . 8 5 ≤ w ≤ 2 . 1 5 を満たす。）

【 0 0 5 0 】

このチタン酸化物は、アナターゼ型、ルチル型およびブルッカイト型の酸化チタン（ TiO_2 ）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。ただし、チタン酸化物は、チタンと共にリン、バナジウム、スズ、銅、ニッケル、鉄およびコバルトなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含む複合酸化物でもよい。この複合酸化物の具体例は、 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2$ および $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeO}$ などである。ただし、Me は、Cu、Ni、Fe および Co などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

30

【 0 0 5 1 】

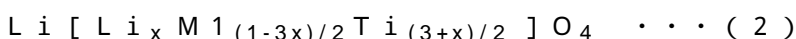
中でも、チタン酸化物は、アナターゼ型の酸化チタンであることが好ましい。アナターゼ型の酸化チタンは強アルカリ性の電解液 1 4 に対して安定であるため、リチウムイオン二次電池が安定に動作（充放電）するからである。

40

【 0 0 5 2 】

リチウムチタン複合酸化物は、式（ 2 ）～式（ 4 ）のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上であり、すなわちラムスデライト型のチタン酸リチウムなどである。式（ 2 ）に示した M 1 は、2 価イオンになり得る金属元素である。式（ 3 ）に示した M 2 は、3 価イオンになり得る金属元素である。式（ 4 ）に示した M 3 は、4 価イオンになり得る金属元素である。

【 0 0 5 3 】



（M 1 は、Mg、Ca、Cu、Zn および Sr のうちの少なくとも 1 種である。x は、0

50

x 1/3を満たす。)

【0054】

$Li [Li_y M_{2(1-3y)} Ti_{1+2y}] O_4 \cdots (3)$

(M2は、Al、Sc、Cr、Mn、Fe、GeおよびYのうちの少なくとも1種である。yは、0 ≤ y ≤ 1/3を満たす。)

【0055】

$Li [Li_{1/3} M_{3z} Ti_{(5/3)-z}] O_4 \cdots (4)$

(M3は、V、ZrおよびNbのうちの少なくとも1種である。zは、0 ≤ z ≤ 2/3を満たす。)

【0056】

式(2)に示した化合物の具体例は、 $Li_{3.75} Ti_{4.875} Mg_{0.375} O_{12}$ などである。式(3)に示した化合物の具体例は、 $LiCrTiO_4$ などである。式(4)に示した化合物の具体例は、 $Li_4 Ti_5 O_{12}$ および $Li_4 Ti_{4.95} Nb_{0.05} O_{12}$ などである。

【0057】

チタンリン酸化物の具体例は、リン酸チタン(TiP_2O_7)などである。リチウムチタンリン酸化合物の具体例は、 $LiTi_2(PO_4)_3$ などである。水素チタン化合物の具体例は、 $H_2Ti_3O_7(3TiO_2 \cdot 1H_2O)$ 、 $H_6Ti_{12}O_{27}(3TiO_2 \cdot 0.75H_2O)$ 、 $H_2Ti_6O_{13}(3TiO_2 \cdot 0.5H_2O)$ 、 $H_2Ti_7O_{15}(3TiO_2 \cdot 0.43H_2O)$ および $H_2Ti_{12}O_{25}(3TiO_2 \cdot 0.25H_2O)$ などである。

【0058】

中でも、チタン含有化合物は、チタン酸化物およびリチウムチタン複合酸化物のうちの一方または双方であることが好ましく、チタン酸化物であることがより好ましい。強アルカリ性の電解液14を用いた場合においても、充放電反応が十分に進行するからである。

【0059】

なお、負極活物質は、上記したチタン含有化合物と共に、さらに、チタンを構成元素として含んでいない他の化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。この他の化合物の種類は、特に限定されないが、アルカリ金属チタン複合酸化物(ただし、上記したリチウムチタン複合酸化物を除く。)、アルカリ金属チタンリン酸化合物(ただし、上記したリチウムチタン複合酸化物を除く。)、ニオブ含有化合物、バナジウム含有化合物、鉄含有化合物およびモリブデン含有化合物などである。

【0060】

ニオブ含有化合物は、リチウムニオブ複合酸化物、水素ニオブ化合物およびチタンニオブ複合酸化物などである。ただし、ニオブ含有化合物に該当する材料は、チタン含有化合物から除かれる。リチウムニオブ複合酸化物の具体例は、 $LiNbO_2$ などである。水素ニオブ化合物の具体例は、 $H_4Nb_6O_{17}$ などである。チタンニオブ複合酸化物の具体例は、 $TiNb_2O_7$ および $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ などである。ただし、チタンニオブ複合酸化物には、リチウムがインターカレートされていてもよい。

【0061】

バナジウム含有化合物は、バナジウム酸化物およびアルカリ金属バナジウム複合酸化物などである。ただし、バナジウム含有化合物に該当する材料は、チタン含有化合物およびニオブ含有化合物のそれぞれから除かれる。バナジウム酸化物の具体例は、二酸化バナジウム(VO_2)などである。アルカリ金属バナジウム複合酸化物であるリチウムバナジウム複合酸化物の具体例は、 LiV_2O_4 および LiV_3O_8 などである。

【0062】

鉄含有化合物は、鉄水酸化物などである。ただし、鉄含有化合物に該当する材料は、チタン含有化合物、ニオブ含有化合物およびバナジウム含有化合物のそれぞれから除かれる。鉄水酸化物の具体例は、オキシ水酸化鉄($FeOOH$)などである。ただし、オキシ水酸化鉄は、 $-$ オキシ水酸化鉄でもよいし、 $-$ オキシ水酸化鉄でもよいし、 $-$ オキシ水酸化鉄でもよいし、 $-$ オキシ水酸化鉄でもよいし、それらのうちの任意の2種類以上

10

20

30

40

50

でもよい。

【0063】

モリブデン含有化合物は、モリブデン酸化物およびコバルトモリブデン複合酸化物などである。ただし、モリブデン含有化合物に該当する材料は、チタン含有化合物、ニオブ含有化合物、バナジウム含有化合物および鉄含有化合物のそれぞれから除かれる。モリブデン酸化物の具体例は、二酸化モリブデン (MoO_2) などである。コバルトモリブデン複合酸化物の具体例は、 CoMoO_4 などである。

【0064】

(炭素材料の有無)

なお、負極13は、炭素材料を含んでいてもよいし、炭素材料を含んでいなくてもよい。ここで説明する負極13が炭素材料を含んでいる場合とは、負極集電体13Aが炭素を構成元素として含んでいる場合、負極集電体13Aが炭素被覆層を含んでいる場合、負極活物質層13Bが負極導電剤として炭素材料を含んでいる場合、負極活物質層13Bが炭素被覆層を含んでいる場合および負極活物質が炭素被覆層を含んでいる場合などである。

10

【0065】

ただし、炭素被覆層は、負極集電体13Aの表面の全体を被覆していてもよいし、その負極集電体13Aの表面の一部だけを被覆していてもよい。後者の場合には、互いに離隔された複数の炭素被覆層が負極集電体13Aの表面を被覆していてもよい。ここで説明した炭素被覆層の被覆範囲に関する詳細は、その炭素被覆層が負極活物質層13Bの表面を被覆している場合および炭素被覆層が負極活物質層の表面を被覆している場合に関しても同様である。

20

【0066】

中でも、負極13は、炭素材料を含んでいないことが好ましい。炭素材料の水素過電圧は低いため、負極13中に炭素材料が含まれていると、その負極13の表面において電解液14中の水性溶媒が分解しやすくなるからである。よって、水性溶媒の分解反応を抑制するためには、負極13は炭素材料を含んでいないことが好ましい。

【0067】

一方、負極13が炭素材料を含んでいる場合には、その負極13中における炭素材料の含有量は、できるだけ小さいことが好ましい。具体的には、負極13の重量に対する炭素材料の重量の割合(炭素割合C(重量%))は、0.1重量%未満であることが好ましい。負極13の表面において水性溶媒が分解しにくくなるからである。この炭素割合Cは、炭素割合C(重量%) = (炭素材料の重量 / 負極13の重量) × 100という計算式に基づいて算出される。この炭素割合Cの値は、小数点第二位の値を四捨五入した値である。

30

【0068】

[電解液]

電解液14は、内部空間Sに收容されており、上記したように、水性溶媒を含む水系電解液である。すなわち、電解液14は、水性溶媒中において電離可能であるイオン性物質が溶解または分散されている溶液である。

【0069】

具体的には、電解液14は、水性溶媒と共に、その水性溶媒中において電離可能であるイオン性物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。より具体的には、電解液14は、正極12および負極13のそれぞれにおいて吸蔵放出されるリチウムイオンを含んでいる。

40

【0070】

水性溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、純水などである。イオン性物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、酸、塩基および電解質塩などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。酸の具体例は、炭酸、シュウ酸、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸およびクエン酸などである。

【0071】

電解質塩は、カチオンおよびアニオンを含む塩であり、より具体的には、リチウム塩の

50

うちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。リチウム塩の具体例は、炭酸リチウム、シュウ酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム、水酸化リチウムおよびイミド塩などである。このイミド塩は、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウムおよびビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムなどである。

【0072】

特に、電解液 14 は、上記したように、11 以上である pH を有しているため、強アルカリ性を有している。電解液 14 中においてリチウムイオンが移動しやすくなるため、充放電反応が進行しやすくなるからである。この pH の値は、小数点第一位の値を四捨五入した値であり、ここで説明した pH の値の定義は、以降においても同様である。

10

【0073】

このため、中でも、電解質塩は、水酸化リチウムなどであることが好ましい。電解液 14 の pH が 11 以上になりやすいため、強アルカリ性の電解液 14 が容易かつ安定に実現されるからである。

【0074】

イオン性物質の含有量、すなわち電解液 14 の濃度 (mol/kg) は、特に限定されないため、任意に設定可能である。具体的には、電解液 14 の濃度は、0.2 mol/kg ~ 4 mol/kg であることが好ましい。強アルカリ性の電解液 14 が容易かつ安定に実現されるからである。

【0075】

なお、電解質塩は、上記したリチウム塩と共に、さらに、他の金属塩のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。他の金属塩の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属塩(リチウム塩を除く)、アルカリ土類金属塩および遷移金属塩などである。アルカリ金属塩の具体例は、ナトリウム塩およびカリウム塩などである。アルカリ土類金属塩の具体例は、カルシウム塩およびマグネシウム塩などである。

20

【0076】

ここで、電解液 14 は、電解質塩の飽和溶液であることがより好ましい。充放電時においてリチウムイオンが安定に吸蔵放出されやすくなるため、充放電反応が安定に進行しやすくなるからである。

【0077】

電解液 14 が電解質塩の飽和溶液であるか否かを確認するためには、リチウムイオン二次電池を解体したのち、内部空間 S において電解質塩が析出しているか否かを調べればよい。この内部空間 S とは、具体的には、電解液 14 の液中、正極 12 の表面および外装部材 11 の内壁面などである。電解質塩が析出しているため、内部空間 S において電解液 14 (液体) と電解質塩の析出物(固体) とが共存している場合には、その電解液 14 が電解質塩の飽和溶液であると考えられる。なお、析出物の組成を調べるためには、X 線光電子分光分析法(XPS)などの表面分析法を用いることができると共に、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法などの組成分析法を用いることができる。

30

【0078】

< 1 - 2 . 物性 >

このリチウムイオン二次電池では、優れた充放電特性を得るために、負極 13 の物性が適正化されている。

40

【0079】

[元素割合 A]

具体的には、XPS を用いて負極活物質層 13 B および負極集電体 13 A のそれぞれの表面を分析した際、第 1 元素群の検出量に対する第 2 元素群の検出量の割合(元素割合 A (原子%)) は、99 原子% 以上である。

【0080】

ここで、第 1 元素群とは、負極集電体 13 A および負極活物質層 13 B のそれぞれの構成元素となり得る一連の金属元素であり、より具体的には、上記したように、長周期型周

50

期表のうちの第1族～第17族に属する全ての金属元素（リチウムを含む。）である。このため、第1元素群の検出量は、全ての金属元素の検出量の総和である。

【0081】

一方、第2元素群とは、負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bのそれぞれの構成元素となり得る一連の元素のうち、上記した特定金属材料を構成する一連の金属元素と、リチウムとである。この一連の金属元素は、上記したように、チタン、スズ、ジルコニウム、ビスマスおよびインジウムのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

【0082】

このため、第2元素群の検出量は、チタン、スズ、ジルコニウム、ビスマスおよびインジウムのうちのいずれか1種類または2種類以上の検出量の和と、リチウムの検出量との総和である。

10

【0083】

よって、元素割合Aは、 $\text{元素割合A (原子\%)} = (\text{第2元素群の検出量} / \text{第1元素群の検出量}) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。この元素割合Aの値は、小数点第一位の値を四捨五入した値である。

【0084】

なお、リチウムが第1元素群および第2元素群の双方に含まれているのは、リチウムイオン二次電池では負極13においてリチウムイオンが吸蔵されるため、XPSを用いて負極活物質層13Bの表面を分析した際にリチウムが検出され得ると共に、XPSを用いて負極集電体13Aの表面を分析した際にリチウムが検出され得るからである。

20

【0085】

ただし、元素割合Aは、上記したように、XPSを用いた負極13の表面分析結果に基づいて算出される平均値である。XPSを用いて負極13の表面を分析する場合には、その負極13の表面のうちの任意の10箇所を分析する。これにより、元素割合Aは、上記した10箇所のそれぞれにおいて算出された10個の元素割合Aの平均値である。

【0086】

ここでは、上記したように、負極13が負極集電体13Aおよび負極活物質層13Bを含んでいる。この場合には、以下で説明する手順により、元素割合Aを算出する。

【0087】

具体的には、XPSを用いて負極活物質層13Bおよび負極集電体13Aのそれぞれの表面を分析する場合には、その負極活物質層13Bの表面のうちの任意の9箇所を分析すると共に、その負極集電体13Aの表面のうちの任意の1箇所を分析する。

30

【0088】

負極活物質層13Bの表面のうちの任意の9箇所とは、その負極活物質層13Bの表面において互いに十分に離隔された9個の場所とする。また、負極集電体13Aの表面のうちの任意の1箇所とは、負極集電体13Aのうちの負極活物質層13Bが形成されていない部分（接続端子部13ATなど）とする。

【0089】

このため、元素割合Aは、負極活物質層13Bうちの9箇所において算出された9個の元素割合Aと、負極集電体13Aのうちの1箇所において算出された1個の元素割合Aとを合計した10個の元素割合Aの平均値である。

40

【0090】

元素割合Aが99原子%以上であるのは、負極13（負極集電体13Aおよび負極活物質層13B）の表面の構成材料（構成元素）に関して、特定金属材料を構成する金属元素の存在量が非特性金属材料を構成する金属元素の存在量に対して十分に大きくなるからである。これにより、負極13の構成原子が強アルカリ性の電解液14に溶出しにくくなるため、その電解液14が劣化および分解しにくくなる。よって、強アルカリ性の電解液14を用いても充放電反応が安定に進行しやすくなると共に、充放電を繰り返しても放電容量が減少しにくくなる。

【0091】

50

なお、XPSを用いた負極活物質層13Bおよび負極集電体13Aのそれぞれの表面分析結果に基づいて元素割合Aを算出する場合には、市販の解析ソフトウェアを用いてもよい。解析ソフトウェアの種類は、特に限定されないが、具体的には、各構成元素に関するXPSスペクトルのピーク面積に基づいて原子分率を算出する日本電子株式会社(JEOL)製のSpec Surfなどである。

【0092】

[元素割合B]

特に、XPSを用いて負極活物質層13Bおよび負極集電体13Aのそれぞれの表面を分析した際、第1元素群の検出量に対する第3元素群の検出量の割合(元素割合B(原子%))は、99原子%以上であることが好ましい。

10

【0093】

第3元素群とは、上記した特定金属材料を構成する一連の金属元素のうちチタンと、リチウムとである。このため、第3元素群の検出量は、チタンの検出量と、リチウムの検出量との総和である。

【0094】

よって、元素割合Bは、 $\text{元素割合B(原子\%)} = (\text{第3元素群の検出量} / \text{第1元素群の検出量}) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。この元素割合Bの値は、小数点第一位の値を四捨五入した値である。

【0095】

ただし、元素割合Bは、上記した元素割合Aと同様に、XPSを用いた負極13(負極集電体13Aおよび負極活物質層13B)の表面分析結果に基づいて算出される平均値である。

20

【0096】

元素割合Bが99原子%以上であるのは、負極13の構成原子が強アルカリ性の電解液14により溶出しにくくなるため、その電解液14がより劣化および分解しにくくなる。よって、強アルカリ性の電解液14を用いても充放電反応がより安定に進行しやすくなると共に、充放電を繰り返しても放電容量がより減少しにくくなる。

【0097】

なお、XPSを用いた負極活物質層13Bおよび負極集電体13Aのそれぞれの表面分析結果に基づいて元素割合Bを算出する場合には、上記した元素割合Aを算出する手順と同様である。

30

【0098】

<1-3.動作>

リチウムイオン二次電池の充電時には、正極12からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが電解液14を介して負極13に移動する。これにより、負極13においてリチウムイオンが吸蔵される。

【0099】

一方、リチウムイオン二次電池の放電時には、負極13からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが電解液14を介して正極12に移動する。これにより、正極12においてリチウムイオンが吸蔵される。

40

【0100】

<1-4.製造方法>

リチウムイオン二次電池を製造する場合には、以下で説明するように、正極12および負極13のそれぞれを作製すると共に電解液14を調製したのち、リチウムイオン二次電池を作製する。

【0101】

[正極の作製]

最初に、正極活物質、正極結着剤および正極導電剤を互いに混合させることにより、正極合剤とする。続いて、溶媒に正極合剤を投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。この溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。最後に、正極

50

集電体 1 2 A (接続端子部 1 2 A T を除く。) の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層 1 2 B を形成する。こののち、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 1 2 B を圧縮成型してもよい。この場合には、正極活物質層 1 2 B を加熱してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。これにより、正極 1 2 が作製される。

【 0 1 0 2 】

[負極の作製]

上記した正極 1 2 の作製手順と同様の手順により、負極集電体 1 3 A の両面に負極活物質層 1 3 B を形成する。具体的には、チタン含有化合物を含む負極活物質と共に負極結着剤および負極導電剤を互いに混合させることにより、負極合剤としたのち、溶媒に負極合剤を投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。続いて、負極集電体 1 3 A (接続端子部 1 3 A T を除く。) の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層 1 3 B を形成する。こののち、負極活物質層 1 3 B を圧縮成型してもよい。これにより、負極 1 3 が作製される。

10

【 0 1 0 3 】

[電解液の調製]

水性溶媒にイオン性物質を添加する。これにより、水性溶媒中においてイオン性物質が分散または溶解されるため、電解液 1 4 が調製される。この場合には、イオン性物質の種類および濃度 (mol / kg) などの条件を調整することにより、電解液 1 4 の pH を 1 1 以上とする。

20

【 0 1 0 4 】

[リチウムイオン二次電池の組み立て]

最初に、外装部材 1 1 の内部空間 S に正極 1 2 および負極 1 3 を収納する。この場合には、外装部材 1 1 の外部に接続端子部 1 2 A T , 1 3 A T のそれぞれを導出させる。

【 0 1 0 5 】

続いて、内部空間 S に連通された注入孔 (図示せず) から、その内部空間 S に電解液 1 4 を供給する。これにより、内部空間 S に電解液 1 4 が充填される。こののち、注入孔を封止する。

【 0 1 0 6 】

よって、正極 1 2 および負極 1 3 のそれぞれが収納されている内部空間 S に電解液 1 4 が收容されるため、1 種類の水系電解液 (電解液 1 4) を用いたリチウムイオン二次電池が完成する。

30

【 0 1 0 7 】

< 1 - 5 . 作用および効果 >

このリチウムイオン二次電池によれば、負極 1 3 の負極活物質がチタン含有化合物を含んでおり、水性溶媒を含む電解液 1 4 が 1 1 以上である pH を有しており、元素割合 A が 9 9 原子 % 以上である。

【 0 1 0 8 】

この場合には、上記したように、元素割合 A が適正化されることに応じて、負極 1 3 の構成原子が強アルカリ性の電解液 1 4 に溶出しにくくなるため、その電解液 1 4 が劣化および分解しにくくなる。これにより、チタン含有化合物を含む負極 1 3 と共に強アルカリ性の電解液 1 4 を用いても、充放電反応が安定に進行しやすくなると共に、充放電を繰り返しても放電容量が減少しにくくなる。よって、優れた充放電特性を得ることができる。

40

【 0 1 0 9 】

特に、元素割合 B が 9 9 原子 % 以上であれば、負極 1 3 の構成原子が強アルカリ性の電解液 1 4 により溶出しにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

【 0 1 1 0 】

また、負極 1 3 が炭素材料を含んでいると共に、炭素割合 C が 0 . 1 重量 % 未満であれば、電解液 1 4 がより劣化および分解しにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

50

【0111】

また、電解液14の濃度が0.2mol/kg～4mol/kgであれば、強アルカリ性の電解液14が容易かつ安定に実現されるため、より高い効果を得ることができる。

【0112】

また、チタン含有化合物がチタン酸化物およびリチウムチタン複合酸化物のうち的一方または双方を含んでいれば、強アルカリ性の電解液14を用いても充放電反応が十分に進行するため、より高い効果を得ることができる。

【0113】

この場合には、チタン酸化物がアナターゼ型の酸化チタンを含んでいれば、高い電圧が得られるため、より高い効果を得ることができる。

10

【0114】

また、負極13が負極活物質層13Bを含んでいると共に、XPSを用いて負極活物質層13Bの表面が分析されれば、その負極活物質層13Bの構成原子が強アルカリ性の電解液14に十分に溶出しにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

【0115】

この場合には、負極13がさらに負極集電体13Aを含んでいると共に、XPSを用いて負極活物質層13Bおよび負極集電体13Aのそれぞれの表面が分析されれば、その負極活物質層13Bの構成原子だけでなく負極集電体13Aの構成原子も強アルカリ性の電解液14に溶出しにくくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

【0116】

<2. 第2実施形態(リチウムイオン二次電池)>

次に、本技術の第2実施形態のリチウムイオン二次電池に関して説明する。

20

【0117】

<2-1. 構成>

図2は、第2実施形態のリチウムイオン二次電池の断面構成を表している。この第2実施形態のリチウムイオン二次電池は、以下で説明することを除いて、上記した第1実施形態のリチウムイオン二次電池の構成(図1)と同様の構成を有している。

【0118】

このリチウムイオン二次電池は、図2に示したように、新たに隔壁15を備えていると共に、電解液14の代わりに正極電解液16および負極電解液17を備えている。図2では、正極電解液16に淡い網掛けを施していると共に、負極電解液17に濃い網掛けを施している。

30

【0119】

外装部材11は、隔壁15により離隔された2個の空間(正極空間である正極室S1および負極空間である負極室S2)を有している。

【0120】

隔壁15は、正極12と負極13との間に配置されており、外装部材11の内部空間を正極室S1および負極室S2に分離している。これにより、正極12および負極13は、隔壁15を介して互いに離隔されていると共に、その隔壁15を介して互に対向している。

40

【0121】

この隔壁15は、正極室S1と負極室S2との間において、アニオンを透過させずに、正極12および負極13のそれぞれにおいて吸蔵放出されるリチウムイオン(カチオン)などの物質(アニオンを除く。)を透過させる。正極電解液16と負極電解液17との混合が防止されるからである。すなわち、隔壁15は、正極室S1から負極室S2に向けてリチウムイオンを透過させると共に、負極室S2から正極室S1に向けてリチウムイオンを透過させる。

【0122】

具体的には、隔壁15は、イオン交換膜および固体電解質膜のうち的一方または双方を含んでいる。イオン交換膜は、リチウムイオンを透過可能な多孔質膜(陽イオン交換膜)

50

である。固体電解質膜は、リチウムイオンの伝導性を有している。隔壁 15 においてリチウムイオンの透過性が向上するからである。

【0123】

中でも、隔壁 15 は、固体電解質膜よりもイオン交換膜を含んでいることが好ましい。正極電解液 16 中の水性溶媒および負極電解液 17 中の水性溶媒のそれぞれが隔壁 15 の内部に浸透しやすくなるため、その隔壁 15 の内部においてリチウムイオン伝導性が向上するからである。

【0124】

正極 12 は、正極室 S1 の内部に配置されており、リチウムイオンを吸蔵放出すると共に、負極 13 は、負極室 S2 の内部に配置されており、リチウムイオンを吸蔵放出する。この負極 13 は、上記したように、負極活物質としてチタン含有化合物を含んでいる。

10

【0125】

正極電解液 16 および負極電解液 17 のそれぞれは、水性溶媒を含む水系電解液である。正極電解液 16 は、正極室 S1 の内部に収容されていると共に、負極電解液 17 は、負極室 S2 の内部に収容されている。このため、正極電解液 16 および負極電解液 17 は、互いに混合されないように隔壁 15 を介して互いに分離されている。

【0126】

すなわち、正極電解液 16 は、正極室 S1 の内部に収容されているため、負極 13 に接触しておらずに正極 12 に接触している。一方、負極電解液 17 は、負極室 S2 の内部に収容されているため、正極 12 に接触しておらずに負極 13 に接触している。

20

【0127】

正極電解液 16 の pH と負極電解液 17 の pH とは、互いに異なっている。具体的には、負極 13 に接触している負極電解液 17 は、第 1 実施形態における電解液 14 と同様に、11 以上である pH を有している。これに対して、正極 12 に接触している正極電解液 16 は、11 未満である pH を有している。この pH に関する大小関係が満たされていれば、正極電解液 16 および負極電解液 17 のそれぞれの組成（水性溶媒の種類、イオン性物質の種類および濃度など）は、任意に設定可能である。

【0128】

正極電解液 16 が 11 未満である pH を有していると共に、負極電解液 17 が 11 以上である pH を有しているのは、両者の pH が互いに等しい場合などと比較して、両者の pH の差異に起因して水性溶媒の分解電位がシフトするからである。これにより、充放電時において水性溶媒の分解反応が熱力学的に抑制されながら、その水性溶媒の電位窓が拡大する。よって、高い電圧が得られながら、リチウムイオンの吸蔵放出を利用した充放電反応が十分かつ安定に進行する。

30

【0129】

中でも、負極電解液 17 の組成式（電解質塩の種類）は、正極電解液 16 の組成式（電解質塩の種類）と異なっていることが好ましい。上記した pH に関する大小関係が満たされやすくなるからである。

【0130】

上記した pH に関する大小関係が満たされていれば、正極電解液 16 および負極電解液 17 のそれぞれの pH の値は、特に限定されない。

40

【0131】

中でも、負極電解液 17 の pH は、12 以上であることが好ましく、13 以上であることがより好ましい。負極電解液 17 の pH が十分に大きくなるため、上記した pH に関する大小関係が満たされやすくなるからである。また、正極電解液 16 の pH と負極電解液 17 の pH との差異が十分に大きくなるため、両者の pH の大小関係が維持されやすくなるからである。

【0132】

また、正極電解液 16 の pH は、3 ~ 8 であることが好ましく、4 ~ 8 であることがより好ましく、4 ~ 6 であることがさらに好ましい。正極電解液 16 の pH と負極電解液 1

50

7のpHとの差異が十分に大きくなるため、両者のpHの大小関係が維持されやすくなるからである。また、外装部材11が腐食されにくくなると共に、正極集電体12Aおよび負極集電体13Aなどの電池構成部材が腐食されにくくなるため、リチウムイオン二次電池の電気化学的耐久性(安定性)が向上するからである。

【0133】

なお、正極電解液16および負極電解液17のうち的一方または双方は、第1実施形態の電解液14と同様に、電解質塩(リチウム塩)の飽和溶液であることが好ましい。充放電時において充放電反応(リチウムイオンの吸蔵放出反応)が安定に進行するからである。正極電解液16および負極電解液17のそれぞれがリチウム塩の飽和溶液であるか否かを確認する方法は、電解液14がリチウム塩の飽和溶液であるか否かを確認する方法と同様である。

10

【0134】

<2-2.物性>

このリチウムイオン二次電池では、上記した第1実施形態のリチウムイオン二次電池と同様に、優れた充放電特性を得るために負極13の物性が適正化されている。すなわち、XPSを用いて負極活物質層13Bおよび負極集電体13Aのそれぞれの表面を分析した際の元素割合Aは、99原子%以上である。この場合には、さらに、元素割合Bは99原子%以上であることが好ましい。

【0135】

<2-3.動作>

リチウムイオン二次電池の充電時には、正極12からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが正極電解液16、隔壁15および負極電解液17を介して負極13に移動する。これにより、負極13においてリチウムイオンが吸蔵される。

20

【0136】

一方、リチウムイオン二次電池の放電時には、負極13からリチウムイオンが放出されると、そのリチウムイオンが負極電解液17、隔壁15および正極電解液16を介して正極12に移動する。これにより、正極12においてリチウムイオンが吸蔵される。

【0137】

<2-4.製造方法>

このリチウムイオン二次電池の製造手順は、以下で説明する事を除いて、上記した第1実施形態におけるリチウムイオン二次電池の製造手順と同様である。

30

【0138】

正極電解液16および負極電解液17のそれぞれを調製する場合には、水性溶媒にイオン性物質を添加する。この場合には、イオン性物質の種類および濃度(mol/kg)などの条件を調整することにより、正極電解液16のpHを11未満とすると共に、負極電解液17のpHを11以上とする。

【0139】

リチウムイオン二次電池を組み立てる場合には、最初に、あらかじめ隔壁15が取り付けられた外装部材11(正極室S1および負極室S2)を準備する。続いて、正極室S1の内部に正極12を収納すると共に、その正極室S1の外部に接続端子部12ATを導出させる。また、負極室S2の内部に負極13を収納すると共に、その負極室S2の外部に接続端子部13ATを導出させる。最後に、正極室S1に連通された正極注入孔(図示せず)から、その正極室S1の内部に正極電解液16を供給すると共に、負極室S2に連通された負極注入孔(図示せず)から、その負極室S2の内部に負極電解液17を供給する。こののち、正極注入孔および負極注入孔のそれぞれを封止する。これにより、正極12が配置されている正極室S1の内部に正極電解液16が収容されると共に、負極13が配置されている負極室S2の内部に負極電解液17が収容される。よって、2種類の水系電解液(正極電解液16および負極電解液17)を用いたリチウムイオン二次電池が完成する。

40

【0140】

<2-5.作用および効果>

50

このリチウムイオン二次電池によれば、負極 1 3 の負極活物質がチタン含有化合物を含んでおり、水性溶媒を含む正極電解液 1 6 が 1 1 未満である pH を有しており、水性溶媒を含む負極電解液 1 7 が 1 1 以上である pH を有しており、元素割合 A が 9 9 原子% 以上である。よって、上記した第 1 実施形態のリチウムイオン二次電池と同様の理由により、優れた充放電特性を得ることができる。

【 0 1 4 1 】

このリチウムイオン二次電池に関する他の作用および効果は、第 1 実施形態におけるリチウムイオン二次電池に関する他の作用および効果と同様である。

【 0 1 4 2 】

< 3 . 変形例 >

リチウムイオン二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例のうちの任意の 2 種類以上は、互いに組み合わされてもよい。

【 0 1 4 3 】

[変形例 1]

第 1 実施形態および第 2 実施形態のそれぞれでは、負極 1 3 が負極活物質層 1 3 B と共に負極集電体 1 3 A を含んでいる。しかしながら、負極 1 3 は、負極集電体 1 3 A (接続端子部 1 3 A T を除く。) を含んでいないため、負極活物質層 1 3 B だけを含んでもよい。この場合には、X P S を用いた負極 1 3 の表面分析において、負極活物質層 1 3 B の表面のうちの任意の 1 0 箇所が分析されることにより、元素割合 A が算出される。

【 0 1 4 4 】

この場合においても、元素割合 A に関して上記した適正条件が満たされているため、同様の効果を得ることができる。

【 0 1 4 5 】

[変形例 2]

第 1 実施形態および第 2 実施形態のそれぞれでは、塗布法を用いて負極活物質層 1 3 B を形成している。すなわち、負極活物質層 1 3 B の形成工程において、チタン含有化合物を含む負極活物質と共に負極結着剤および負極導電剤を含むペースト状の負極合剤スラリーを負極集電体 1 3 A の両面に塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させている。

【 0 1 4 6 】

しかしながら、塗布法の代わりに焼結法を用いて負極活物質層 1 3 B を形成してもよい。すなわち、負極活物質層 1 3 B の形成工程において、負極合剤スラリーを塗布すると共に、その負極合剤スラリーを乾燥させたのち、その負極合剤スラリーを高温で焼成してもよい。これにより、負極合剤スラリー中の負極活物質が焼結されるため、負極活物質層 1 3 B が形成される。

【 0 1 4 7 】

詳細には、チタン含有化合物を含む負極活物質と共に負極結着剤であるポリエチレンオキサイドなどを互いに混合させることにより、負極合剤としたのち、溶媒に負極合剤を投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。続いて、負極合剤スラリーを塗布したのち、酸素雰囲気中において負極合剤スラリーを焼成する。焼成温度は、特に限定されないが、具体的には、5 0 0 ~ 1 2 0 0 である。焼成時間は、特に限定されないため、任意に設定可能である。これにより、負極合剤スラリー中の負極活物質が焼結されると共に、その負極活物質が、負極集電体 1 3 A の表面に固定されるため、負極活物質層 1 3 B が形成される。

【 0 1 4 8 】

なお、焼結法を用いて負極活物質層 1 3 B を形成する場合には、負極合剤スラリー中に負極結着剤および負極導電剤のうち的一方または双方を含有させなくてもよい。焼結法を用いる場合には負極活物質が焼結されるため、負極結着剤を用いなくても負極集電体 1 3 A に負極活物質が固定されると共に、負極導電剤を用いなくても負極活物質層 1 3 B の電気伝導性が確保されるからである。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 9 】

この場合においても、元素割合 A に関して上記した適正条件が満たされているため、同様の効果を得ることができる。

【 0 1 5 0 】

[変形例 3]

第 1 実施形態では、図 1 に示したように、液状の電解質である電解液 1 4 を用いた。しかしながら、図 1 に対応する図 3 に示したように、電解液 1 4 の代わりに、ゲル状の電解質である電解質層 1 8 , 1 9 を用いてもよい。図 3 に示したリチウムイオン二次電池の構成は、以下で説明することを除いて、図 1 に示したリチウムイオン二次電池の構成と同様である。

10

【 0 1 5 1 】

ここでは、リチウムイオン二次電池は、さらに、セパレータ 2 0 を備えており、そのセパレータ 2 0 は、電解質層 1 8 , 1 9 の間に介在している。これにより、電解質層 1 8 は、正極 1 2 とセパレータ 2 0 との間に配置されていると共に、電解質層 1 9 は、負極 1 3 とセパレータ 2 0 との間に配置されている。すなわち、電解質層 1 8 は、正極 1 2 およびセパレータ 2 0 のそれぞれに隣接されていると共に、電解質層 1 9 は、負極 1 3 およびセパレータ 2 0 のそれぞれに隣接されている。

【 0 1 5 2 】

具体的には、電解質層 1 8 , 1 9 のそれぞれは、電解液 1 4 と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液 1 4 は、高分子化合物により保持されている。高分子化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、ポリフッ化ビニリデンおよびポリエチレンオキサイドなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。図 3 では、電解質層 1 8 , 1 9 のそれぞれに淡い網掛けを施している。

20

【 0 1 5 3 】

セパレータ 2 0 は、電解質層 1 8 , 1 9 を互いに離隔させながらリチウムイオンを透過させる絶縁性の多孔質膜であり、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

【 0 1 5 4 】

電解質層 1 8 を形成する場合には、電解液 1 4 および高分子化合物と共に溶媒を互いに混合させることにより、ゾル状の前駆溶液を調製したのち、正極 1 2 の表面に前駆溶液を塗布する。電解質層 1 9 の形成手順は、負極 1 3 の表面に前駆溶液を塗布することを除いて、電解質層 1 8 の形成手順と同様である。

30

【 0 1 5 5 】

この場合においても、正極 1 2 と負極 1 3 との間において電解質層 1 8 , 1 9 を介してリチウムイオンが移動可能になるため、図 1 に示した場合と同様の効果を得ることができる。

【 0 1 5 6 】

[変形例 4]

第 2 実施形態では、図 2 に示したように、液状の電解質である正極電解液 1 6 および負極電解液 1 7 を用いた。しかしながら、図 2 に対応する図 4 に示したように、正極電解液 1 6 および負極電解液 1 7 の代わりに、ゲル状の電解質である電解質層 2 1 , 2 2 を用いてもよい。図 4 に示したリチウムイオン二次電池の構成は、以下で説明することを除いて、図 2 に示したリチウムイオン二次電池の構成と同様である。

40

【 0 1 5 7 】

ここでは、電解質層 2 1 は、正極 1 2 と隔壁 1 5 との間に配置されていると共に、電解質層 2 2 は、負極 1 3 と隔壁 1 5 の間に配置されている。すなわち、電解質層 2 1 は、正極 1 2 および隔壁 1 5 のそれぞれに隣接されていると共に、電解質層 2 2 は、負極 1 3 および隔壁 1 5 のそれぞれに隣接されている。

【 0 1 5 8 】

具体的には、電解質層 2 1 は、正極電解液 1 6 と共に高分子化合物を含んでおり、その正極電解液 1 6 は、高分子化合物により保持されている。電解質層 2 2 は、負極電解液 1

50

7と共に高分子化合物を含んでおり、その負極電解液17は、高分子化合物により保持されている。高分子化合物の種類に関する詳細は、上記した通りである。図4では、正極電解液16を含んでいる電解質層21に淡い網掛けを施していると共に、負極電解液17を含んでいる電解質層22に濃い網掛けを施している。

【0159】

電解質層21を形成する場合には、正極電解液16および高分子化合物と共に溶媒を互いに混合させることにより、ゾル状の前駆溶液を調製したのち、正極12の表面に前駆溶液を塗布する。電解質層22を形成する場合には、負極電解液17および高分子化合物と共に溶媒を互いに混合することにより、ゾル状の前駆溶液を調製したのち、負極13の表面に前駆溶液を塗布する。

10

【0160】

この場合においても、正極12と負極13との間において電解質層21, 22を介してリチウムイオンが移動可能になるため、図4に示した場合と同様の効果を得ることができる。

【0161】

<4. リチウムイオン二次電池の用途>

リチウムイオン二次電池の用途(適用例)は、特に限定されない。電源として用いられるリチウムイオン二次電池は、電子機器および電動車両などの主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源、または主電源から切り替えられる電源である。

20

【0162】

リチウムイオン二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車(ハイブリッド自動車を含む。)などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1個のリチウムイオン二次電池が用いられてもよいし、複数個のリチウムイオン二次電池が用いられてもよい。

30

【0163】

電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、リチウムイオン二次電池を駆動用電源として作動(走行)する車両であり、そのリチウムイオン二次電池以外の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源であるリチウムイオン二次電池に蓄積された電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能である。

【0164】

もちろん、リチウムイオン二次電池の用途は、ここで例示した一連の用途以外の他の用途でもよい。

40

【実施例】

【0165】

本技術の実施例に関して説明する。

【0166】

<実施例1~6および比較例1~3>

以下で説明するように、リチウムイオン二次電池を製造したのち、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。

【0167】

[リチウムイオン二次電池の製造]

以下の手順により、図1に示した1種類の水系電解液(電解液14)を用いたリチウム

50

イオン二次電池を製造した。

【0168】

(正極の作製)

最初に、正極活物質(リチウムリン酸化合物である LiFePO_4 (LFP))91質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)3質量部と、正極導電剤(黒鉛)6質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒(有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン)に正極合剤を投入したのち、その溶媒を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。最後に、コーティング装置を用いて、接続端子部12ATを除いた正極集電体12A(厚さ=10 μm であるチタン箔)の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層12Bを形成した。これにより、正極12が作製された。

10

【0169】

(負極の作製)

実施例1~5では、塗布法を用いて負極活物質層13Bを形成した。この場合には、最初に、負極活物質(チタン含有化合物)89質量部と、負極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)11質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。また、負極活物質(チタン含有化合物)89質量部と、負極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)10質量部と、負極導電剤(炭素材料であるカーボンブラック(CB))1質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。

【0170】

チタン含有化合物としては、チタン酸化物であるアナターゼ型の酸化チタン(TiO_2)と、リチウムチタン複合酸化物である($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO))と、炭素材料であるカーボン層(炭素被覆層)により表面が被覆されたリチウムチタン複合酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (CLTO))とを用いた。

20

【0171】

続いて、溶媒(有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン)に負極合剤を投入したのち、その溶媒を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。最後に、コーティング装置を用いて、接続端子部13ATを除いた負極集電体13A(厚さ=10 μm であるチタン(Ti)箔)の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層13Bを形成した。これにより、負極13が作製された。

30

【0172】

実施例6では、焼結法を用いて負極活物質層13Bを形成した。この場合には、最初に、負極活物質(チタン含有化合物であるアナターゼ型の酸化チタン)89質量部と、負極結着剤(ポリエチレンオキサイド)11質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。続いて、溶媒(水性溶媒である純水)に負極合剤と共に界面活性剤を投入したのち、その溶媒を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて、接続端子部13ATを除いた負極集電体13A(厚さ=10 μm であるチタン箔)の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させた。最後に、酸素雰囲気中において負極合剤スラリーを焼成(焼成温度=700, 焼成時間=1時間)することにより、負極活物質層13Bを形成した。これにより、負極13が作製された。

40

【0173】

負極13に関する炭素割合C(重量%)は、表1に示した通りである。また、XPSを用いて負極13(負極集電体13Aおよび負極活物質層13B)を表面分析したのち、上記した解析ソフトウェアを用いて表面分析結果に基づいて元素割合A, B(原子%)を算出したところ、表1に示した結果が得られた。

【0174】

(電解液の調製)

水性溶媒(純水)にイオン性物質を投入したのち、その水性溶媒を攪拌することにより

50

、電解液 1 4 を調製した。イオン性物質の種類と、電解液 1 4 の濃度 (m o l / k g) および p H とは、表 1 に示した通りである。この場合には、電解液 1 4 の p H を 1 1 以上とした。イオン性物質としては、電解質塩 (リチウム塩) である水酸化リチウム (L i O H) および炭酸リチウム (L i ₂ C O ₃) を用いた。

【 0 1 7 5 】

(リチウムイオン二次電池の組み立て)

最初に、ガラス製である外装部材 1 1 (ガラスビーカー) の内部空間 S に正極 1 2 および負極 1 3 のそれぞれを収納した。この場合には、外装部材 1 1 の外部に接続端子部 1 2 A T , 1 3 A T のそれぞれを導出させた。続いて、内部空間 S に参照電極 (銀 - 塩化銀電極) を設置した。最後に、内部空間 S に電解液 1 4 を供給した。これにより、内部空間 S に電解液 1 4 が収容されたため、リチウムイオン二次電池が完成した。

10

【 0 1 7 6 】

[比較用のリチウムイオン二次電池の製造]

負極集電体 1 3 A としてアルミニウム (A l) 箔および銅 (C u) 箔を用いたことを除いて同様の手順により、リチウムイオン二次電池を製造した。また、イオン性物質として硝酸リチウム (L i N O ₃) を用いることにより、電解液 1 4 の p H を 1 1 未満としたことを除いて同様の手順により、リチウムイオン二次電池を製造した。イオン性物質の種類と、電解液 1 4 の濃度 (m o l / k g) および p H とは、表 1 に示した通りである。

【 0 1 7 7 】

[電池特性の評価]

リチウムイオン二次電池の電池特性として充放電特性 (充放電の可否および充放電効率) を評価したところ、表 1 に示した結果が得られた。

20

【 0 1 7 8 】

充放電の可否を調べる場合には、リチウムイオン二次電池を充放電させることができるか否か、すなわち充電容量および放電容量の双方が得られるか否かを調べた。

【 0 1 7 9 】

リチウムイオン二次電池を充放電させることができた場合には、充放電効率 (%) = (放電容量 / 充電容量) × 1 0 0 という計算式に基づいて、その充放電効率を算出した。

【 0 1 8 0 】

ここで、負極活物質としてチタン酸化物を用いた場合には、1 C の電流で電圧が - 1 . 3 V に到達するまで定電流充電したと共に、1 C の電流で電圧が - 1 . 0 V に到達するまで定電流放電したのち、その - 1 . 0 V の電圧で電流が 0 . 1 C に到達するまで定電圧放電した。1 C とは、電池容量 (理論容量) を 1 時間で放電しきる電流値であると共に、0 . 1 C とは、電池容量を 1 0 時間で放電しきる電流値である。

30

【 0 1 8 1 】

また、負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物を用いた場合には、1 C の電流で電圧が - 1 . 6 5 V に到達するまで定電流充電したと共に、1 C の電流で電圧が - 1 . 3 5 V に到達するまで定電流放電したのち、その - 1 . 3 5 V の電圧で電流が 0 . 1 C に到達するまで定電圧放電した。

【 0 1 8 2 】

40

【表 1】

表 1

	正極 正極 活物質	負極						電解液			充放電 効率 (%)
		負極 集電体	負極 活物質	負極 導電剤	元素割合 A (原子%)	元素割合 B (原子%)	炭素割合 C (重量%)	イオン性 物質	濃度 (mol/kg)	pH	
実施例 1	LFP	Ti	TiO ₂	—	99	99	0	LiOH	4	12	80
実施例 2	LFP	Ti	TiO ₂	—	99	99	0	Li ₂ CO ₃	0.1	11	70
実施例 3	LFP	Ti	LTO	—	99	99	0	LiOH	4	12	50
実施例 4	LFP	Ti	TiO ₂	CB	99	99	3.0	LiOH	4	12	35
実施例 5	LFP	Ti	CLTO	—	99	99	0.1	LiOH	4	12	25
実施例 6	LFP	Ti	TiO ₂	—	99	99	0	LiOH	4	12	83
比較例 1	LFP	Al	TiO ₂	CB	88	88	3.0	LiOH	4	12	不可
比較例 2	LFP	Cu	TiO ₂	—	89	89	0	LiOH	4	12	10
比較例 3	LFP	Ti	TiO ₂	—	99	99	0	LiNO ₃	1	5	不可

10

20

30

40

【 0 1 8 3 】

[考 察]

表 1 に示したように、充放電効率は、負極 1 3 の物性（元素割合 A）および電解液 1 4 の物性（pH）に応じて変動した。

【 0 1 8 4 】

具体的には、電解液 1 4 の pH は 11 以上であるが、負極集電体 1 3 A の形成材料として非特定金属材料を構成する金属元素（Al, Cu）からなる金属材料を用いたことに起因して元素割合 A が 99 原子%未満である場合（比較例 1, 2）には、リチウムイオン二次電池を充放電させることができないか、そのリチウムイオン二次電池を充放電させるこ

50

とができたとしても充放電効率が著しく低下した。

【0185】

また、負極集電体13Aの形成材料として特定金属材料を構成する金属元素(Ti)からなる金属材料を用いたことに起因して元素割合Aは99原子%以上であるが、電解液14のpHが11未満である場合(比較例3)には、リチウムイオン二次電池を充放電させることができなかった。

【0186】

これに対して、負極集電体13Aの形成材料として特定金属材料を構成する金属元素(Ti)からなる金属材料を用いたことに起因して元素割合Aが99原子%以上であると共に、電解液14のpHが11以上である場合(実施例1~6)には、リチウムイオン二次電池を充放電させることができたと共に、充放電効率が増加した。

10

【0187】

この場合には、特に、以下で説明する傾向が得られた。第1に、元素割合Bが99原子%以上であると、高い充放電効率が得られた。第2に、炭素割合Cが0.1原子%未満であると、充放電効率がより増加した。第3に、電解液14の濃度が0.2mol/kg~4mol/kgであると、充放電効率がより増加した。第4に、負極活物質としてチタン酸化物(アナターゼ型の酸化チタン)を用いると、充放電効率がより増加した。

【0188】

[まとめ]

表1に示した結果から、負極13の負極活物質がチタン含有化合物を含んでおり、水性溶媒を含む電解液14が11以上であるpHを有しており、元素割合Aが99原子%以上であると、リチウムイオン二次電池を充放電させることができたと共に、高い充放電効率も得られた。よって、リチウムイオン二次電池において優れた充放電特性が得られた。

20

【0189】

以上、一実施形態および実施例を挙げながら、本技術のリチウムイオン二次電池の構成に関して説明した。しかしながら、本技術のリチウムイオン二次電池の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限られず、種々に変形可能である。

【0190】

本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して他の効果が得られてもよい。

30

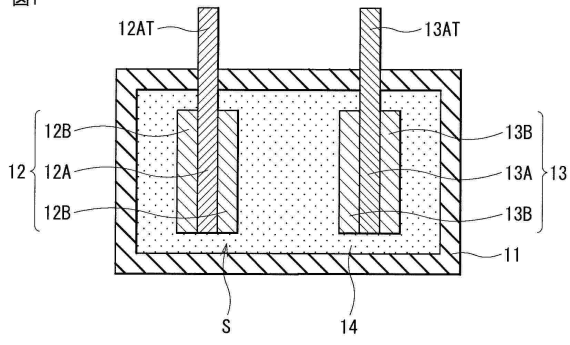
40

50

【図面】

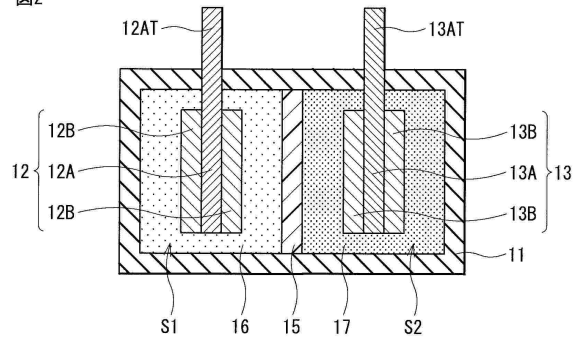
【図 1】

図1



【図 2】

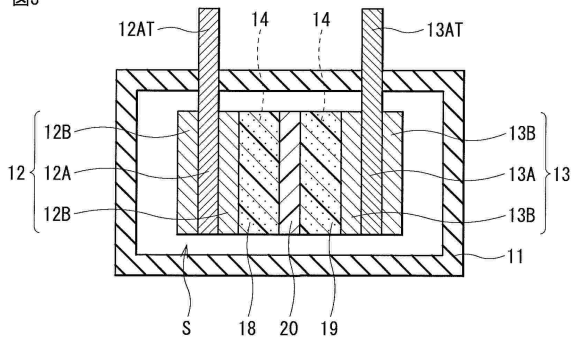
図2



10

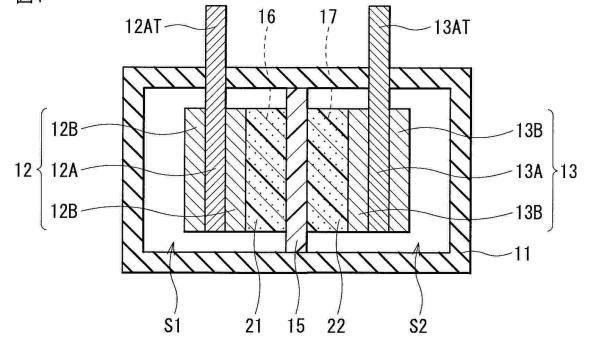
【図 3】

図3



【図 4】

図4



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2017/135323(WO, A1)
特開2009-094034(JP, A)
特開2019-057373(JP, A)
特許第6383038(JP, B2)
国際公開第2013/137273(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 10/36 |
| H01M | 4/485 |
| H01M | 4/48 |
| H01M | 4/62 |
| H01M | 4/131 |