

(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2012-174416
(P2012-174416A)

(43) 公開日 平成24年9月10日 (2012.9.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3	5 H O 5 0
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 6	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)		

(21) 出願番号	特願2011-33448 (P2011-33448)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成23年2月18日 (2011. 2. 18)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100159651
			弁理士 高倉 成男
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

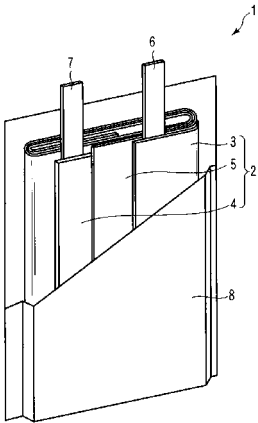
(57) 【要約】

【課題】電池貯蔵時のガス発生が抑制され、且つ、自己放電反応が抑制された非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極3と、負極4と、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池1が提供される。前記正極3及び負極4の少なくとも一つの電極は、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が、該電極に含まれる活物質層の単位重量あたり0.1ml以上10ml以下である。

【選択図】図1

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質層を含む正極と、
活物質層を含む負極と、
非水電解質と、を具備し、

前記正極及び負極の少なくとも一つの電極において、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が、該電極に含まれる活物質層の単位重量あたり、0.1ml以上10ml以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記少なくとも一つの電極が、以下の式を満たすことを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池：

$$a \leq b$$

ここで、aは、5℃/分の昇温条件による熱分解GC/MS測定によって得られるピーク図において120℃～350℃の範囲に表れる二つのピークのうち、低温側のピークのピーク強度であり、bは高温側のピークのピーク強度である。

【請求項 3】

前記負極がリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含み、

前記負極が、5℃/分の昇温条件による熱分解GC/MS測定によって得られるピーク図において、前記低温側のピークが120℃以上200℃未満の範囲に表れ、前記高温側のピークが200℃以上350℃以下の範囲に表れることを特徴とする、請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記負極において、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が、該負極に含まれる活物質層の単位重量あたり0.1ml以上5ml以下であることを特徴とする、請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記正極が、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及びリチウム複合リン酸化合物からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質を含み、

前記正極が、5℃/分の昇温条件による熱分解GC/MS測定によって得られるピーク図において、前記低温側のピークが120℃以上250℃未満の範囲に表れ、前記高温側のピークが250℃以上350℃以下の範囲に表れることを特徴とする、請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記正極において、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が、該正極に含まれる活物質層の単位重量あたり0.5ml以上10ml以下であることを特徴とする、請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のようなチタン酸リチウムを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池が開発されている。そのようなリチウムイオン二次電池では、負極に二酸化炭素が吸着していることが知られている。二酸化炭素のような不純物は、特に室温以上の高温で電池を貯蔵した時に負極活物質と反応し、多量のガスが発生する要因となる。多量のガスが発生すると、電池内圧が上昇し、また、電池の塑性変形をもたらし得るという問題がある。

【0003】

また、リチウムイオン二次電池では、負極活物質の表面にSEI被膜（SEI：Solid

10

20

30

40

50

Electrolyte Interface、以降は「被膜」と称する。)が存在することが知られている。この被膜は、主に非水電解質が還元分解されることにより生じ、活物質と非水電解質との反応を抑制する働きを有している。しかしながら、被膜が厚くなると、リチウムイオンの拡散抵抗が大きくなり、大電流特性が低下するという問題がある。一方で、被膜が薄すぎると、活物質と非水電解質の反応が抑制され難く、電池貯蔵時の自己放電が大きくなるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-216843号公報

10

【特許文献2】特開平11-339856号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電池貯蔵時のガス発生が抑制され、且つ、自己放電反応が抑制された非水電解質二次電を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

実施形態によれば、正極と、負極と、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池が提供される。前記正極及び負極の少なくとも一つの電極は、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が、該電極に含まれる活物質層の単位重量あたり0.1ml以上10ml以下である。

20

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施形態の非水電解質二次電池の切欠斜視図。

【図2】実施例1、実施例3、比較例1の負極の熱分解GC/MS測定図。

【図3】実施例1の正極の熱分解GC/MS測定図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、実施の形態について、図面を参照して説明する。

30

【0009】

図1は、薄型非水電解質二次電池1の部分切欠斜視図である。扁平型の電極群2は、正極3、負極4、及びセパレータ5から構成されている。正極3と負極4は、間にセパレータ5を介して積層される。この積層体を扁平形状に捲回することにより電極群2が形成される。正極3には帯状の正極端子6が電氣的に接続されている。負極4には帯状の負極端子7が電氣的に接続されている。電極群2は、ラミネートフィルム製の外装袋8内に正極端子6及び負極端子7の端部を外装袋8から延出させた状態で収容されている。ラミネートフィルム製外装袋8内には、図示しない非水電解質が収容されている。ラミネートフィルム製外装袋8の開口部を、正極端子6及び負極端子7が延出した状態でヒートシールすることにより、電極群2及び非水電解質が密封される。

40

【0010】

正極3は、正極集電体及び正極活物質層を備える。正極活物質層は、正極活物質、及び任意に導電剤及び結着剤を含む。正極活物質層は、正極集電体の片面又は両面に形成される。

【0011】

負極4は、負極集電体及び負極活物質層を備える。負極活物質層は、負極活物質、及び任意に導電剤及び結着剤を含む。負極活物質層は、負極集電体の片面又は両面に形成される。

【0012】

本実施形態に従って、正極及び負極の少なくとも一つの電極は、350℃で1分間加熱

50

したときに放出される二酸化炭素量が、該電極に含まれる活物質層の単位重量（g）あたり0.1ml以上10ml以下である。

【0013】

電極中には、不純物として二酸化炭素が含まれている。二酸化炭素は、活物質に吸着した状態で、或いは、炭酸リチウムのような化合物として含まれている。負極に含まれる二酸化炭素は、充放電によって活物質表面で還元されてCOガスとして放出され得る。一方、正極に含まれる二酸化炭素は、負極に移動して還元され、COガスとして放出されると考えられる。

【0014】

二酸化炭素は、ガスとして放出される他に、電解質中のリチウムイオンと反応して、或いは、リチウムチタン複合酸化物のような負極活物質と反応して、 Li_2CO_3 （炭酸リチウム）を生成する。炭酸リチウムは、無機系の被膜を形成するとともに、有機系高分子の生成を促す作用を有すると考えられる。よって、電極中に二酸化炭素が含まれていることにより、被膜の生成が促進され、自己放電が抑制される。しかしながら、二酸化炭素量が多すぎる場合、発生するガス量が多くなるほか、被膜が厚くなり、レート特性が低下する。

【0015】

よって、電極中には、ガス発生が抑制され、また、適度な被膜が生成される程度の二酸化炭素が含まれていることが必要であり、活物質層の単位重量（g）あたり、0.1ml以上10ml以下の二酸化炭素が含まれていることが必要である。

【0016】

活物質層1gあたりの二酸化炭素量が0.1ml未満であると、電極に安定した被膜が生成されにくい。一方、活物質層1gあたりの二酸化炭素量が10mlを超えると、電池を高温貯蔵した際のガス発生が顕著である。

【0017】

電極に含まれる二酸化炭素の量は、ガスクロマトグラフィー（GC）により測定することができる。本実施形態では、電極を350℃で1分間保持した時に発生した二酸化炭素量を測定する。350℃を超える温度に加熱した場合、また、加熱保持時間が1分を超える場合、不純物として含まれている二酸化炭素以外に、導電剤や結着剤が熱分解や燃焼することによって発生した二酸化炭素までも測定される恐れがある。

【0018】

GC測定は、次のように行うことができる。不活性雰囲気グローブボックス内にて、スパチュラ等で集電体から導電剤、結着剤を含む活物質層を数mg掻き出す。その後、測定容器に掻き出した活物質層を、不活性雰囲気を保ったまま装置内に導入し測定を行う。試料測定までに二酸化炭素や水分を吸着させないように、不活性雰囲気を維持するように注意する。

【0019】

また、非水電解質電池を解体して測定する場合、電池を不活性雰囲気内で解体した後、電極をメチルエチルカーボネート（MEC）で10分間洗浄する。その後、大気曝露しないように-80kPaの減圧雰囲気下にて1時間、室温で乾燥し、その後、上記と同様に、集電体から導電剤、結着剤を含む活物質層を数mg掻き出し、測定を行う。

【0020】

電極中での二酸化炭素の存在形態は、熱分解GC/MS測定によって確認することができる。ここで指す熱分解GC/MSとは、パイロライザーを具備したGC（ガスクロマトグラフィー）と、MS（質量分析）を直結した装置である。電極に二酸化炭素が含まれている場合、あるいは加熱により二酸化炭素発生を促す物質が存在する場合、熱分解GC/MS測定によって得られるピーク図においてピークが表れる。

【0021】

電極を熱分解GC/MS測定に供すると、120℃～350℃にかけて2つのピークが観測される。この二つのピークは、二酸化炭素が少なくとも二つの異なる形態で電極中に存在していることを示している。120℃～350℃に表れる主なピークの内、低温側の

10

20

30

40

50

ピークをピークAと称し、高温側のピークをピークBと称することとする。なお、本実施形態では、5℃/分の昇温条件によって測定した。

【0022】

乾燥した二酸化炭素雰囲気下で長時間曝露した電極を測定したところ、ピークAのみが強くなることが観察された。このことから、低温側のピークAは、電極に二酸化炭素がゆるく物理吸着されている状態であると考えられる。

【0023】

このように物理吸着している二酸化炭素は、ガス発生に大きく影響するため、少ない方が好ましい。しかしながら、物理吸着している二酸化炭素は、電池内の水分及び電解質中のリチウムイオンと反応して炭酸リチウムを生じるため、脱水効果を有すると共に、生じた炭酸リチウムにより被膜の生成が期待できる。よって、物理吸着している二酸化炭素は少量存在していることが好ましい。

10

【0024】

一方、高温側のピークBは、XRD等で測定をした結果、二酸化炭素としてではなく炭酸リチウム (Li_2CO_3) を主成分とする別の化合物として存在していると考えられる。

【0025】

このように化合物として存在する二酸化炭素は、電解質中の酸成分と反応してガス化する可能性があるため、少ないほうが好ましい。但し、化合物として存在する二酸化炭素は、無機系の被膜を生成すると共に、有機系高分子の生成を促して有機系の被膜を生成すると考えられる。よって、化合物として存在する二酸化炭素も少量存在していることが好ましい。

20

【0026】

従って、電極に含まれる二酸化炭素量には、ピークAに表れる物理吸着している二酸化炭素と、ピークBに表れる化合物として存在する二酸化炭素の両方が含まれていることが好ましい。

【0027】

本実施形態では、さらに、120℃～350℃の範囲に表れる二つのピークのうち、低温側のピークAのピーク強度aと、高温側のピークBのピーク強度bとが、 $a \leq b$ を満たすことが好ましい。

【0028】

ピークBに表れる化合物として存在する二酸化炭素は、有機系高分子被膜を生成する。有機系高分子被膜は、ピークAに表れる物理吸着している二酸化炭素の還元反応を緩やかにするため、貯蔵時のガス発生量の減少にも貢献する。 $a \leq b$ であると、相対的に有機系高分子被膜が多くなるため、ガス発生を効果的に減少することができる。

30

【0029】

よって、 $a \leq b$ である場合、ガス発生が顕著に抑制される。また、適度な被膜が生成されるため、良好なレート特性を維持しながらも自己放電反応が抑制される。

【0030】

電極に含まれる二酸化炭素の量を、活物質層の単位重量 (g) あたり、0.1ml以上10ml以下の範囲にするには、電極を作製する際の雰囲気制御することによって行うことができる。

40

【0031】

電極の作製は、次のように行う。まず、活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、活物質層を形成した後、圧延する。

【0032】

スラリーを調製する工程において、雰囲気中の二酸化炭素濃度及び水分量、スラリーの攪拌時間及び分散強度のいずれかを調整することにより、電極に含まれる二酸化炭素の量を制御することができる。

【0033】

50

特に、雰囲気中の二酸化炭素濃度を低下させることにより、ピークAに表れる物理吸着している二酸化炭素の量を減少させることができる。また、雰囲気中の水分量を低下させることにより、ピークBに表れる化合物として存在する二酸化炭素の量を減少させることができる。雰囲気中の二酸化炭素濃度と水分量が高い場合、負極活物質表面に吸着した二酸化炭素と活物質中のリチウムとが反応し、炭酸リチウムが増加する傾向がある。

【0034】

雰囲気中の二酸化炭素濃度は、0.003%～0.03%の範囲であることが好ましい。また、雰囲気中の水分量は、露点が-10℃以下であることが好ましい。

【0035】

なお、雰囲気中の水分量が低すぎると、ピークBの強度が著しく低くなり、高温側のピークBのピーク強度bが低温側のピークAのピーク強度aよりも低くなり得る。よって、雰囲気中には適度な水分量が含まれることが好ましく、例えば、露点が-20℃以上であることが好ましい。

【0036】

また、活物質の種類により二酸化炭素の吸着のしやすさが異なるため、異なる活物質を組合せて用いることによっても、電極に含まれる二酸化炭素の量を制御することが可能である。

【0037】

(1) 負極

本実施形態の非水電解質に含まれる負極は、リチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含むことが好ましい。

【0038】

リチウムチタン複合酸化物は、リチウムイオン吸蔵電位が0.4V（対Li/Li⁺）以上であることが好ましい。リチウムイオン吸蔵電位が0.4V（対Li/Li⁺）以上の活物質の例には、スピネル構造のチタン酸リチウム（Li_{4+x}Ti₅O₁₂）、及び、ラムスデライト構造のチタン酸リチウム（Li_{2+x}Ti₃O₇）が含まれる。上記のリチウムチタン酸化物は、単独で用いてもよいが、二種以上を混合して用いてもよい。また、充放電によりリチウムチタン酸化物となるチタン酸化物（例えばTiO₂）を活物質として用いてもよい。

【0039】

リチウムチタン酸化物は、平均一次粒子径が5μm以下であることが好ましい。平均一次粒子径が5μm以下であると、電極反応に寄与する有効面積が十分であり、良好な大電流放電特性を得ることができる。

【0040】

また、リチウムチタン酸化物は、比表面積が1～10m²/gであることが好ましい。比表面積が1m²/g以上であると、電極反応に寄与する有効面積が十分であり、良好な大電流放電特性を得ることができる。一方、比表面積が10m²/g以下であると、非水電解質との反応が抑制され、充放電効率の低下や貯蔵時のガス発生を抑制することができる。

【0041】

負極においては、ピークAは、120℃以上200℃未満の範囲に表れる最も強度の高いピークである。また、ピークBは、200℃以上350℃以下の範囲に表れる最も強度の高いピークである。

【0042】

負極は、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が、活物質層の単位重量あたり0.1ml以上5ml以下であることがより好ましい。

【0043】

負極は、例えば、負極活物質、導電剤及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体に塗布し、乾燥し、負極層を形成した後、圧延することにより作製することができる。溶媒には、例えばNメチルエチルピロリドンを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0044】

導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック及び黒鉛のような炭素質物が含まれる。アルカリ金属の吸蔵性及び導電性の高い炭素質物が好適に用いられる。

【0045】

結着剤の例には、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 (SBR)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、及びカルボキシメチルセルロース (CMC) が含まれる。

【0046】

負極活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、負極活物質70～95重量%、導電剤0～25重量%、結着剤2～10重量%であることが好ましい。

10

【0047】

負極集電体は、アルミニウム箔、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及びSiから成る群より選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金箔、又は銅箔であることが好ましい。

【0048】

(2) 正極

本実施形態の非水電解質に含まれる正極は、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、及び、リチウム複合リン酸化合物からなる群より選択される少なくとも一つの正極活物質を含むことが好ましい。

【0049】

リチウムマンガン複合酸化物の例には、 LiMn_2O_4 のような酸化物、及び、例えば、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ($x+y=1$) のようなMnの一部を異種元素で置換した酸化物が含まれる。

20

【0050】

リチウムニッケル複合酸化物の例には、 LiNiO_2 などの酸化物、及び、例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 及び $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) のようなNiの一部を異種元素で置換した酸化物が含まれる。

【0051】

リチウム複合リン酸化合物の例には、 LiFePO_4 などのリン酸化合物、及び、 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_y)\text{PO}_4$ ($x+y=1$) のようなFeの一部を異種元素で置換した酸化物が含まれる。

【0052】

正極においては、ピークAは、120℃以上250℃未満の範囲に表れる最も強度の高いピークである。また、ピークBは、250℃以上350℃以下の範囲に表れる最も強度の高いピークである。

30

【0053】

また、そのような正極では、350℃で1分間加熱したときに放出される二酸化炭素量が活物質層の単位重量あたり0.5ml以上10ml以下であることが好ましい。

【0054】

正極と負極の電位の違いから、正極近傍では、二酸化炭素の還元速度が負極と比べて緩やかである。また、正極において有機系高分子から構成される被膜が生成するためには、負極よりも多量の炭酸リチウムが必要だと考えられる。従って、正極表面で安定な被膜が生成され、また、ガス発生を効果的に抑制するためには、正極に含まれる二酸化炭素の量が負極に含まれる二酸化炭素量より多いことが好ましい。

40

【0055】

正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体に塗布し、乾燥し、正極層を形成した後、圧延することにより作製することができる。溶媒には、例えばNメチルエチルピロリドンを用いることができる。

【0056】

導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、及び黒鉛が含まれる。

【0057】

結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (

50

P V d F)、フッ素系ゴム、エチレン-ブタジエンゴム (S B R)、ポリプロピレン (P P)、ポリエチレン (P E)、及びカルボキシメチルセルロース (C M C) が含まれる。

【0058】

正極活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～18重量%、結着剤2～7重量%であることが好ましい。

【0059】

正極集電体は、アルミニウム箔又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及びSiから成る群より選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

【0060】

(3) 非水電解質

非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。非水溶媒は、リチウム電池に用いられることが公知の非水溶媒を用いることができる。非水溶媒の例は、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C) のような環状カーボネート；環状カーボネートと該環状カーボネートより低粘度の非水溶媒（以下第2の溶媒）との混合溶媒を含む。

【0061】

第2の溶媒の例は、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート又はジエチルカーボネートの鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル；テトラヒドロフラン又は2-メチルテトラヒドロフランのような環状エーテル；ジメトキシエタン又はジエトキシエタンの鎖状エーテルを含む。

【0062】

電解質は、アルカリ塩を用いることができる。好ましくはリチウム塩が用いられる。リチウム塩の例は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化ヒ素リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) を含む。特に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4) が好ましい。非水溶媒中の電解質の濃度は0.5～2モル/Lであることが好ましい。

【0063】

(4) セパレータ

セパレータは、正極と負極の間に配置され、正極と負極が接触するのを防止する。セパレータは、絶縁性材料で構成される。また、セパレータは、正極及び負極の間を電解質が移動可能な形状を有する。セパレータの例には、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、及び、セルロース系のセパレータが含まれる。

【0064】

以上の実施形態によれば、電池貯蔵時のガス発生が抑制され、且つ、自己放電反応が抑制された非水電解質二次電池を提供することができる。

【0065】

なお、上記の実施形態では、外装部材としてラミネートフィルム製外装袋を用いた例を示したが、これに限定されず、外装部材として、例えば金属製の缶などを用いることもできる。

【実施例】

【0066】

(実施例1)

<負極の作製>

負極活物質として、リチウム吸蔵電位が1.55V (対 Li/Li^+) であるスピネル構造のリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末90重量%と、グラファイト5重量%と、P V d F 5重量%とを、N M Pに加えて混合し、スラリーを調製した。

【0067】

スラリーの調製は、二酸化炭素濃度が0.01%であり、露点が -10°C である雰囲気下で、ジルコニアビーズを用いたスラリー分散を3時間行った。

【0068】

このスラリーを厚さ $11\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、スラリー作製条件と同じ雰囲気下にて乾燥、プレスすることにより密度 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ の負極活物質層を有する負極を作製した。

【0069】

<正極の作製>

正極活物質としてリチウムニッケルコバルト酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)粉末91重量%と、アセチレンブラック2.5重量%と、グラファイト3重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)3.5重量%とを、N-メチルピロリドンに加えて混合し、スラリーを調製した。

【0070】

スラリーの調製は、二酸化炭素濃度が0.02%であり、露点が -13°C である雰囲気下で、ジルコニアビーズを用いたスラリー分散を2時間行った。

【0071】

このスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることにより、密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ の正極活物質層を有する正極を作製した。

【0072】

<電極群の作製>

上記で作製した正極と、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータと、上記で作製した負極と、セパレータとを、この順序で積層した後、負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。これを 90°C で加熱プレスすることにより、幅 58mm 、高さ 95mm 、厚さ 3.0mm の扁平状電極群を作製した。得られた電極群を、厚さが $40\mu\text{m}$ のアルミニウム箔とそのアルミニウム箔の両面に形成されたポリプロピレン層とで構成された、厚さが 0.1mm のラミネートフィルムからなる外装部材に収容し、 80°C で24時間真空乾燥した。

【0073】

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とを体積比で1:2になるように混合して混合溶媒を調製した。この混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を $1.0\text{mol}/\text{L}$ の濃度で溶解して非水電解液を調製した。

【0074】

<電池の作製>

電極群を収容した外装部材に非水電解液を注入し、密封して、図1に示すような二次電池を作製した。

【0075】

<負極の二酸化炭素量の測定>

上記と同様に作製した負極を解体して二酸化炭素量を測定した。まず、負極からアルミニウム箔を引き剥がした後、不活性雰囲気下にて導電剤および結着剤を含む活物質層部分をGC測定に供し、 350°C 、1分間加熱して発生する二酸化炭素量を測定した。その結果、活物質層の単位重量あたり 2.4ml の二酸化炭素が確認された。

【0076】

また、同様に熱分解GC/MS測定を行ったところ、 120°C から 350°C にかけてピークが2つあることが確認された。得られた2つのピークの強度から図2のように低温側を基にひいたベースライン部を差し引いた値を読み込み、 200°C 以上の高温側ピークBの強度に対する、 200°C 未満の低温側のピークAの強度の比率(a/b)を算出したところ、0.75であった。

【0077】

10

20

30

40

50

＜正極の二酸化炭素量の測定＞

上記と同様に作製した正極を解体して二酸化炭素量を測定した。まず、正極からアルミニウム箔を引き剥がした後、不活性雰囲気下にて導電剤および結着剤を含む活物質層部分をGC測定に供し、350℃、1分間加熱して発生する二酸化炭素量を測定した。その結果、活物質層の単位重量あたり3.2mlの二酸化炭素が確認された。

【0078】

また、同様に熱分解GC/MS測定を行ったところ、120℃から350℃にかけてピークが2つあることが確認された。得られた2つのピークトップの強度から図3のように低温側を基にひいたベースライン部を差し引いた値を読み込み、250℃以上の高温側ピークBの強度に対する、250℃未満の低温側のピークAの強度の比(a/b)を算出したところ、0.71であった。

10

【0079】

(実施例2～15)

負極及び正極のスラリー作製時の雰囲気及び条件を変更した以外は、実施例1と同じように二次電池を作製した。各電極について、実施例1と同様に測定を行った。二酸化炭素量、120℃から350℃の範囲における2つ以上のピークの有無、及び、ピーク強度比(a/b)を表1及び表2に示した。

【0080】

(比較例1)

負極及び正極のスラリー作製時の雰囲気において二酸化炭素濃度を0.08%にした以外は、実施例1と同じように二次電池を作製した。各電極について、実施例1と同様に測定を行った。その結果を表1及び表2に示した。

20

【0081】

(比較例2)

負極及び正極のスラリー作製時の雰囲気を湿度管理されていない環境下(露点14℃)にし、水分量を多くした以外は、実施例1と同じように二次電池を作製した。各電極について、実施例1と同様に測定を行った。その結果を表1及び表2に示した。

【0082】

(比較例3)

負極及び正極のスラリー作製時の雰囲気を不活性雰囲気にした以外は、実施例1と同じように二次電池を作製した。各電極について、実施例1と同様に測定を行った。その結果を表1及び表2に示した。

30

【0083】

(結果)

【表 1】

	負極層			
	負極材料	二酸化炭素量	二つのピークの 有無	ピーク強度比 (a/b)
実施例 1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.4 ml	有り	0.75
実施例 2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.1 ml	有り	0.68
実施例 3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	5.0 ml	有り	0.98
実施例 4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.4 ml	有り	0.75
実施例 5	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.4 ml	有り	0.75
実施例 6	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	3.2 ml	有り	0.98
実施例 7	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	3.1 ml	有り	0.31
実施例 8	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.4 ml	有り	0.75
実施例 9	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.4 ml	有り	0.75
実施例 10	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.2 ml	有り	0.65
実施例 11	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.2 ml	有り	0.65
実施例 12	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.2 ml	有り	0.65
実施例 13	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.2 ml	有り	0.65
実施例 14	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.2 ml	有り	0.65
実施例 15	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.2 ml	有り	0.65
比較例 1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	6.5 ml	有り	1.56
比較例 2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	9.8 ml	無し	—
比較例 3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.02 ml	有り	2.3

10

20

30

40

【表 2】

	正極層			
	正極材料	二酸化炭素量	二つのピークの有無	ピーク強度比 (a/b)
実施例 1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	3.2 ml	有り	0.71
実施例 2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	3.2 ml	有り	0.71
実施例 3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	3.2 ml	有り	0.71
実施例 4	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	0.5 ml	有り	0.38
実施例 5	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	10 ml	有り	0.95
実施例 6	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	3.2 ml	有り	0.68
実施例 7	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	3.2 ml	有り	0.68
実施例 8	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	6.8 ml	有り	0.93
実施例 9	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	7.0 ml	有り	0.55
実施例 10	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	2.8 ml	有り	0.86
実施例 11	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$	1.4 ml	有り	0.55
実施例 12	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ LiMn_2O_4 1:1 混合	0.9 ml	有り	0.78
実施例 13	$\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_4$	1.0 ml	有り	0.68
実施例 14	LiFePO_4	0.8 ml	有り	0.85
実施例 15	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ LiFePO_4 2:1 混合	0.9 ml	有り	0.88
比較例 1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	11.6 ml	有り	1.8
比較例 2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	25 ml	無し	—
比較例 3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$	0.2 ml	有り	3.2

【0085】

実施例 1～15 は何れも、正負極の両極ともに二酸化炭素量が比較例 1 及び 2 よりも低

10

20

30

40

50

かった。また、120℃から350℃の範囲において二つのピークが確認され、何れも、低温側のピークAの強度（a）が高温側のピークBの強度（b）よりも小さかった。

【0086】

二酸化炭素濃度が高い条件で作製した比較例1は、二酸化炭素量が多かった。また、低温側のピークAの強度（a）が高温側のピークBの強度（b）よりも大きかった。よって、雰囲気中の二酸化炭素濃度が高いと、物理吸着した二酸化炭素の量が多くなることが示された。

【0087】

高湿度雰囲気で作製した比較例2は、120℃から350℃の範囲において低温側のピークAが確認されなかった。これは、これは、水分が活物質に吸着した二酸化炭素と反応して炭酸リチウムに変化したためと考えられる。

10

【0088】

不活性雰囲気で作製した比較例3は、二酸化炭素量が少なかった。

【0089】

（貯蔵試験）

得られた実施例1～15および比較例1～3の二次電池について、SOC50%状態における電池の厚さを測定した。その後、1Cレートにて30%充電状態にし、その後65℃環境下で1ヶ月間貯蔵した。貯蔵後の電池を、25℃の環境下にて、充電せずに再度1Cレートにて放電を行い、電池の残存容量を測定した。貯蔵前の容量に対する貯蔵後の容量を算出し、容量維持率を算出した。

20

【0090】

また、その後、1Cレートにて充放電試験を1回行った後、再びSOC50%に調整し、厚さを測定し、貯蔵前の厚さに対する変化率を算出した。これらの結果を下記表3に示す。

【表 3】

	厚さ変化率	容量維持率
実施例 1	108%	87%
実施例 2	101%	92%
実施例 3	115%	86%
実施例 4	102%	88%
実施例 5	112%	80%
実施例 6	110%	81%
実施例 7	106%	90%
実施例 8	108%	85%
実施例 9	103%	88%
実施例 10	102%	90%
実施例 11	101%	88%
実施例 12	102%	85%
実施例 13	101%	84%
実施例 14	102%	85%
実施例 15	102%	86%
比較例 1	160%	72%
比較例 2	210%	85%
比較例 3	100%	65%

【0091】

実施例 1～15 の非水電解質二次電池は、貯蔵後の厚さがほとんど増加していなかった。また、比較例 1 及び 3 よりも容量維持率が高かった。よって、実施例 1～15 の電池は、貯蔵時のガス発生量が少なく、また、貯蔵時の自己放電量が小さいことが示された。

【0092】

比較例 1 は、ガス発生量が多く、また、容量維持率も低かった。よって、 $a > b$ である

場合、自己放電量が多いことが示された。

【0093】

比較例2は、容量維持率は高かったが、厚さ変化率が大きく、多量のガスが発生していることが示された。

【0094】

比較例3は、厚さは変化しなかったものの、容量維持率が低かった。よって、二酸化炭素量が少なすぎると被膜が形成されにくく、自己放電量が増加することが示された。

【0095】

(熱分解GC/MS測定図)

図2に、実施例1(α)、実施例3(β)及び比較例1(γ)の負極の熱分解GC/MS測定図を示す。図2に示すように、それぞれ120℃から350℃の範囲において二つのピークが確認された。二酸化炭素濃度が高い雰囲気中で作製された比較例1は、低温側のピークAの強度が著しく高かった。実施例3(β)は、低温側のピークAの強度が実施例1(α)よりも低かった。これは、スラリー調製時の雰囲気において、水分量を低下させたためである。

【0096】

図3に、実施例1の正極の熱分解GC/MS測定図を示す。図3に示すように、正極のピーク図は明瞭さがやや欠けている。これは、正極活物質にはNi、Mn及びCoのような遷移金属が含まれており、その影響が現れたためと考えられる。但し、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、又は、リチウム複合リン酸化合物を用いた正極間においては、ピーク図は同様の挙動を示した。また、二つのピークが負極に比べて高温側に観察されたことも、活物質中に含まれる遷移金属種に起因するものと考えられる。

【0097】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【符号の説明】

【0098】

1…非水電解質二次電池、2…電極群、3…正極、4…負極、5…セパレータ、6…正極端子、7…負極端子、8…外装袋。

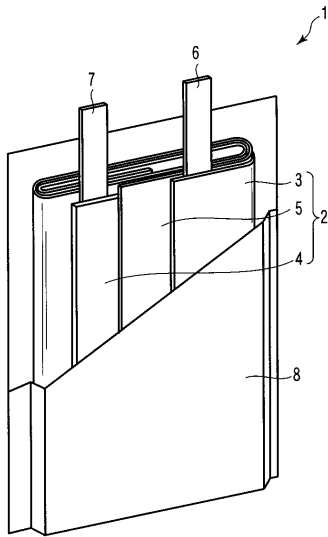
10

20

30

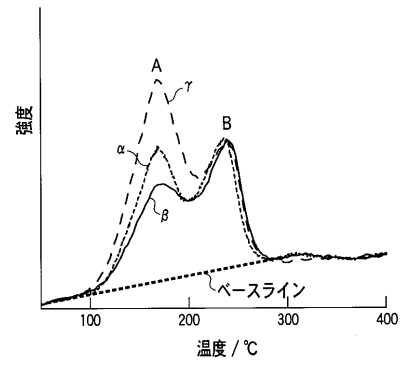
【図 1】

図 1



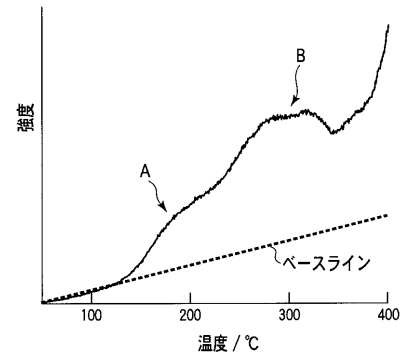
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



フロントページの続き

(74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
(74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
(74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
(74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
(74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
(72)発明者 松野 真輔
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 栗山 博道
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 佐竹 秀喜
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 久保木 貴志
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 AJ04 AJ07 AK01 AK03 AL03 AM03 AM04 AM05 BJ04 BJ14
HJ01
5H050 AA09 AA13 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 DA02 DA03 FA05
HA00 HA01 HA14