

(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2016-207571

(P2016-207571A)

(43) 公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5 H O 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-90557 (P2015-90557)
 (22) 出願日 平成27年4月27日 (2015. 4. 27)

(71) 出願人 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
 (74) 代理人 110000604
 特許業務法人 共立
 (72) 発明者 吉田 周平
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
 社デンソー内
 (72) 発明者 大平 耕司
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
 社デンソー内
 (72) 発明者 内山 正規
 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】ガス発生が抑制された非水電解質二次電池を得ることが可能な非水電解質二次電池用電極活物質を提供すること。

【解決手段】本発明の非水電解質二次電池用電極活物質は、無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つを有するコア部と、コア部を炭素被覆したシェル部と、を備える非水電解質二次電池用電極活物質であって、電極活物質の比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、大気中に暴露して水分を飽和吸着させた後に、加熱気化方式を用いて加熱し、大気に暴露することなく、連続して250 で40分間保持したときのカールフィッシャー法で測定される水分量が400 ppm以下であることを特徴とする。本発明の非水電解質二次電池1は、この電極活物質を用いてなることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機酸化物，炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つを有するコア部と、該コア部を炭素被覆したシェル部と、を備える非水電解質二次電池用電極活物質であって、該電極活物質の比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、

大気中に暴露して水分を飽和吸着させた後に、加熱気化方式を用いて加熱し、大気に暴露することなく、連続して 250 で 40 分間保持したときのカールフischer 法で測定される水分量が 400 ppm 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用電極活物質。

【請求項 2】

10

前記シェル部は、N を含まない複素環化合物の 1 級アミン、2 級アミン、3 級アミン、アミド基の化合物，N を有する官能基よりも電子供与性が低い主鎖化合物の 1 級アミン、2 級アミン、3 級アミン、アミド基の化合物の少なくとも一種よりなり、水又は酸に可溶の化合物を有する請求項 1 記載の非水電解質二次電池用電極活物質。

【請求項 3】

前記電極活物質全体の質量を 100 mass % としたときに、前記シェル部の質量が 0.5 ~ 5.0 mass % である請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極活物質。

【請求項 4】

正極活物質、負極活物質の少なくとも一方である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極活物質。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極活物質を用いてなることを特徴とする非水電解質二次電池 (1) 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用電極活物質及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

30

ノート型コンピュータ、携帯電話、デジタルカメラ等の普及に伴い、これら小型の電子機器を駆動するための二次電池の需要が拡大している。そして、これら電子機器には、高容量化が可能であることから、非水電解質二次電池 (特に、リチウムイオン二次電池) の使用が進められている。

【0003】

非水電解質二次電池は、小型の電子機器への利用に加えて、車両 (EV , HV , PHV) や家庭用電源 (HEMS) 等の大電力が求められる用途への適用も検討されている。この場合、非水電解質二次電池の電極板の大型化，多数の電極板を積層させて電極体を形成する，多数の電池セルを組み合わせる組電池とすること等の手段により、大電力を得られるようにしている。

40

【0004】

非水電解質二次電池は、通常、正極板及び負極板の間にセパレータを介した状態で積層し、非水電解質とともにケースに収容している。電極板 (正極板、負極板) は、導電性の金属 (金属箔) よりなる集電体の表面に、電極活物質 (正極活物質、負極活物質) を含むペーストを塗布・乾燥し、所定の形状に成形して製造される。

非水電解質二次電池は、その系内 (ケース内) に水分が存在すると、電池反応が進行したときに副反応としてガス発生するおそれがあった。

【0005】

このガス発生の問題に対する技術として、特許文献 1 には、非水電解質に添加された添加剤から被膜を負極の表面に形成することが記載されている。

50

【 0 0 0 6 】

非水電解質二次電池の電極活物質として用いられるリチウム金属酸化物は、その表面にルイス塩基性が高い酸素原子が存在している。酸素原子のルイス塩基性が高いと、空気中（雰囲気中）の水分と反応しやすくなる。水分と反応した結果、水酸基が多く形成され、水との結合（水素結合）が強固になる。この結合した水は、電池製造時の乾燥（例えば、150 以下の加熱）では除去が困難となっていた。

【 0 0 0 7 】

電極活物質として利用されるリチウム金属酸化物の中で、オリビン構造を有する金属酸化物（正極活物質）や、スピネル型のチタン酸リチウム（負極活物質）は、拡散係数が低い。このため、これらの金属酸化物は、ナノサイズの微粒化が必要となっていた。そうすると、比表面積が増加し、水分との反応の問題が顕著となっていた。

10

【 0 0 0 8 】

電極活物質としては、電極活物質の導電性を確保するために、リチウム金属酸化物の表面に炭素複合あるいは炭素被覆を形成する技術が知られている。この電極活物質は、電極活物質表面と大気中の水分との接触を防ぐことも可能となっていると考えられる。

【 0 0 0 9 】

電極活物質の表面を炭素被覆する技術として、有機高分子からなる電子導電性物質（前駆体）を、電極活物質の粒子に混合後、熱分解反応させ電子導電性皮膜を形成する方法がある。

特許文献 2 には、電極活物質（負極活物質：チタン酸リチウム）の表面に、熱処理を用いて炭素皮膜を形成することが記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 2 2 9 3 4 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 2 2 1 8 8 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

しかしながら、電極活物質の表面を炭素被覆する従来の技術では、導電性の向上の効果は発揮されたが、水分の吸着量を削減できないことが確認された。すなわち、この電極活物質を利用した非水電解質二次電池では、ガス発生の問題が依然として残っていた。

30

【 0 0 1 2 】

この問題は、電極活物質の表面を炭素被覆する従来の技術では、炭素被覆を均一に行うことが困難であることに由来する。すなわち、均一な炭素被覆が形成できず、結果として電極活物質が露出している部分が残存し、雰囲気中の水分と接触してガスが発生していた。

【 0 0 1 3 】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、ガス発生が抑制された非水電解質二次電池を得ることが可能な非水電解質二次電池用電極活物質を提供することを本発明の課題とする。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決するために本発明者らはコア - シェル構造の電極活物質のシェル部について検討を重ねた結果、本発明を完成させた。

【 0 0 1 5 】

本発明の非水電解質二次電池用電極活物質は、無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つを有するコア部と、コア部を炭素被覆したシェル部と、を備える非水電解質二次電池用電極活物質であって、電極活物質の比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、大気中に暴露して水分を飽和吸着させた後に、加熱気化方式を用いて加熱し、大気

50

に暴露することなく、連続して250で40分間保持したときのカールフィッシャー法で測定される水分量が400ppm以下であることを特徴とする。

【0016】

本発明の電極活物質は、この構成となることで、電極活物質に含まれる水分量が少なくなっている。特に、電極活物質のコア部に吸着した水分量が少なくなっている。この結果、含まれていた水分が反応してガスを発生することが抑えられ、電極活物質を用いた二次電池の安全性を低下することが抑えられる。

【0017】

本発明の電極活物質において、シェル部は、Nを含まない複素環化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物、Nを有する官能基よりも電子供与性が低い主鎖化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物の少なくとも一種よりなり、水又は酸に可溶の化合物を有することが好ましい。

シェル部がこれらから選ばれる化合物を有することで、上記の効果を確実に発揮できる。

【0018】

本発明の電極活物質は、正極活物質、負極活物質の少なくとも一方であることが好ましい。本発明の電極活物質は、正極活物質、負極活物質のいずれの活物質にも適用できる。

【0019】

本発明の非水電解質二次電池は、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用電極活物質を用いてなることを特徴とする。本発明の非水電解質二次電池は、上記の電極活物質を用いてなるものであり、上記の効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施形態1のリチウムイオン二次電池1の構成を模式的に示した図である。

【図2】実施形態4のリチウムイオン二次電池1の構成を示した斜視図である。

【図3】実施形態4のリチウムイオン二次電池1の構成を示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の非水電解質二次電池用電極活物質及び非水電解質二次電池を、リチウムイオン二次電池用電極活物質及びそれを用いたリチウムイオン二次電池で実施した形態として、図面を参照しながら具体的に説明する。

【0022】

[実施形態1]

本形態は、本発明の電極活物質を正極活物質とした形態である。

本形態の二次電池は、図1にその構成を模式的に示したリチウムイオン二次電池1である。リチウムイオン二次電池1は、正極2、負極3、非水電解質4を有する。

【0023】

[正極]

正極2は、正極活物質を含有する。正極2は、正極集電体20の表面に、正極活物質を含む正極活物質層21を有する。正極活物質層21は、正極活物質と導電材と結着材とを混合して得られた正極合剤を正極集電体20の表面に塗布、乾燥して形成される。正極合剤は、適当な溶媒によりペースト状（スラリー状）をなしている。

【0024】

(正極活物質)

正極活物質は、無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つを有するコア部と、コア部を炭素被覆したシェル部と、を有する。この正極活物質は、導電性の低いコア部を、導電性の高い炭素（カーボン）で炭素被覆（シェル部を形成）したことで、導電性（電子伝導性）が向上する。また、シェル部がコア部を被覆した部位では、シェル部が露出しなくなり、コア部がさらに水分を吸着することが防止できる。

【0025】

10

20

30

40

50

コア部は、無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つ（以下、正極複合酸化物と称する）を有する。この正極複合酸化物は、二次電池の正極活物質として機能する。

【0026】

正極複合酸化物（無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物）は、その具体的な組成が限定されるものではない。従来のリチウムイオン二次電池（非水電解質二次電池）の正極活物質として用いられている複合酸化物とすることができる。

【0027】

正極複合酸化物（無機酸化物）は、例えば、ポリアニオン構造を有する無機酸化物、リチウムシリケート化合物を挙げることができる。

ポリアニオン構造を有する無機酸化物は、例えば、 $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{X}_\eta \text{O}_{4-y} \text{Z}_y$ とすることができる。（なお、 $\text{M} : \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Ti}$ より選ばれる1種以上、 $\text{X} : \text{P}, \text{As}, \text{Si}, \text{Mo}, \text{Ge}$ より選ばれる1種以上、 $\text{Z} : \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Ti}$ より選ばれる1種以上を任意で含有可能、 $0 < \alpha \leq 2.0$ 、 $0 \leq \beta < 1.5$ 、 $1 \leq \eta \leq 1.5$ 、 $0 \leq y \leq 1.5$ ）これらのうち、 $\text{LiFe}_x \text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x} \text{Fe}_x \text{PO}_4$ （ $0 < x < 0.5$ 、 $\text{Mn} > \text{Fe}$ ）であることがより好ましい。

正極複合酸化物は、上記した組成式に示された範囲内で、2種以上の異なる組成を有するものから形成されていてもよい。

【0028】

正極2は、上記した正極複合酸化物のみを正極活物質として含有していても、他の正極活物質と混合していても、いずれでもよい。他の正極活物質は、従来のリチウムイオン二次電池で正極活物質として使用されている物質である。従来のリチウムイオン二次電池で正極活物質としては、例えば、種々の酸化物、硫化物、リチウム含有酸化物、導電性高分子などを挙げることができる。リチウム-遷移金属複合酸化物であることが好ましい。

【0029】

リチウム-遷移金属複合酸化物は、上記した組成式中において、（ $0 < \alpha \leq 2.0$ 、 $0 \leq \beta < 1.5$ 、 $1 \leq \eta \leq 1.5$ 、 $0 \leq y \leq 1.5$ ）を満たす複合酸化物を挙げることができる。

【0030】

ここで、他の正極活物質については、ポリアニオン構造であっても、ポリアニオン構造以外の構造であっても、いずれでもよい。例えば、 $\text{LiNi}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ で表される層状構造の酸化物をあげることができる。この酸化物は水との反応性に乏しい（ほとんど吸水しない）ことから、他の正極活物質は、吸水性に乏しいことが好ましく、水分と反応しないことがより好ましい。

【0031】

正極2が、上記した正極複合酸化物と、他の正極活物質と、の混合物を含有する場合、後述の水分量を満たすことができる割合であれば、その混合割合が限定されるものではない。上記した正極複合酸化物がリッチな状態、すなわち、正極活物質のLi原子の合計数を100%としたときに、上記した正極複合酸化物のLi原子数が50%以上であることが好ましい。また、正極活物質の合計の質量を100mass%としたときに、上記した正極複合酸化物の質量が50mass%以上であることが好ましい。

【0032】

正極活物質において、上記した正極複合酸化物及び他の正極活物質は、その製造方法が限定されるものではなく、従来公知の製造方法を用いて製造することができる。これらの正極複合酸化物及び他の正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を形成していてもよい。二次粒子は、その形状が限定されるものではなく、鱗片状、球状、ポテトライク状を挙げることができる。また、一次粒子は、短径が1μm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましい。

【0033】

10

20

30

40

50

シェル部は、コア部を被覆した炭素（カーボン）よりなる。シェル部は、カーボンよりなり、正極活物質の導電性を高めるとともに、コア部の正極複合酸化物が露出して雰囲気中の水分と接触して吸着（反応）することを防止する。

【0034】

シェル部は、その形成方法が限定されるものではなく、従来公知の方法でコア部の表面に形成できる。具体的には、カーボン源となる有機高分子からなる炭素被覆前駆体（水や酸溶液）を、コア部の粒子に混合（乾燥混合又は湿式混合）、熱分解反応（例えば、600の後800で焼成）で被膜を形成する方法や、コア部の粒子と炭素被覆前駆体を混合後、一次乾燥（例えば、250以下）ののちに焼成する方法をあげることができる。なお、スプレードライなどで造粒してもよい。

10

【0035】

炭素被覆前駆体は、Nを含まない複素環化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物、Nを含まない鎖状化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物の少なくとも一種よりなり、水又は酸に可溶の化合物であることが好ましい。すなわち、シェル部は、Nを含まない複素環化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物、Nを含まない鎖状化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物の少なくとも一種よりなり、水又は酸に可溶の化合物を有することが好ましい。

【0036】

炭素被覆前駆体は、Nを含まない複素環化合物又は主鎖化合物の1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物よりなる。炭素被覆前駆体は、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物よりなることで、Nに由来する電子供与型の構造をもつこととなる。電子供与型の構造をもつことで、コア部に含まれる正極複合酸化物のルイス塩基性をもつ金属原子に前駆体が吸着される。そして、吸着された状態で、シェル部が生成される。このため、コア部の表面に均一なシェル部（炭素被覆）が形成できる。なお、複素環化合物がNを含有するようになると、アミン、アミド基の電子供与型の構造の効果が低減する。

20

【0037】

主鎖化合物は、Nを有する官能基よりも電子供与性が低い化合物である。なお、主鎖化合物は、鎖状構造だけでなく環状構造の化合物であってもよい。主鎖化合物は、Nを含有した場合でも、電子供与性が低いため、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アミド基の化合物の電子供与型の構造による効果を発揮できる。具体的には、後述の（4）式で示したナイシンアミドは、Nを含む複素環を備えているが、アミノ基（第1級アミン）による電子供与性が強く（高く）、上記の効果を発揮できる。

30

【0038】

炭素被覆前駆体は、水又は酸に可溶の化合物であることが好ましい。なお、酸は、酸溶液（酸水溶液）を含む。炭素被覆前駆体が水又は酸に可溶の化合物となることで、コア部に含まれる正極複合酸化物のルイス塩基性をもつ金属原子に前駆体が吸着されるようになる。炭素被覆前駆体が有機溶剤のみに可溶の化合物となると、炭素被覆前駆体がコア部の表面に吸着されるように移動することが阻害され、均一な被膜が形成されにくくなる。

40

炭素被覆前駆体が溶解する酸は、その後の工程で除去（又は消失）できる酸であれば限定されるものではない。

【0039】

炭素被覆前駆体を形成する化合物は、上記の特性を有する化合物であれば、限定されるものではない。

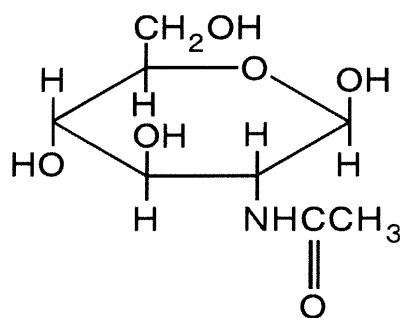
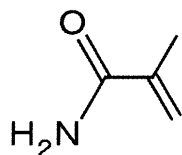
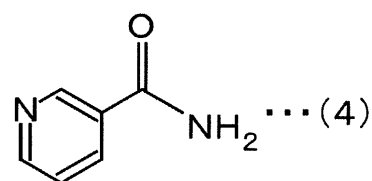
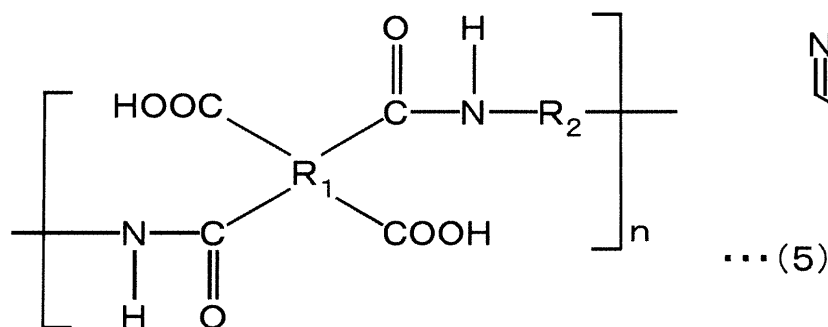
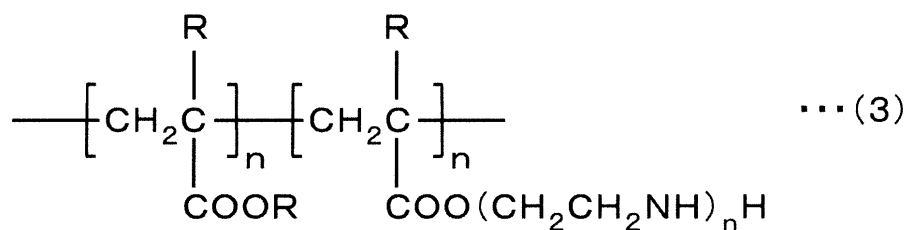
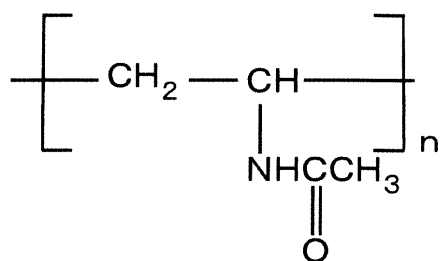
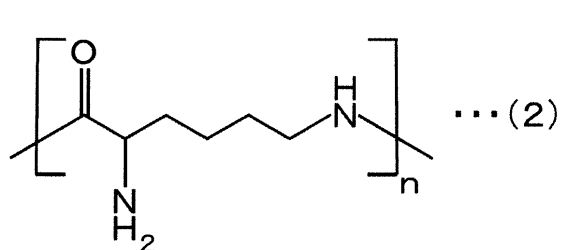
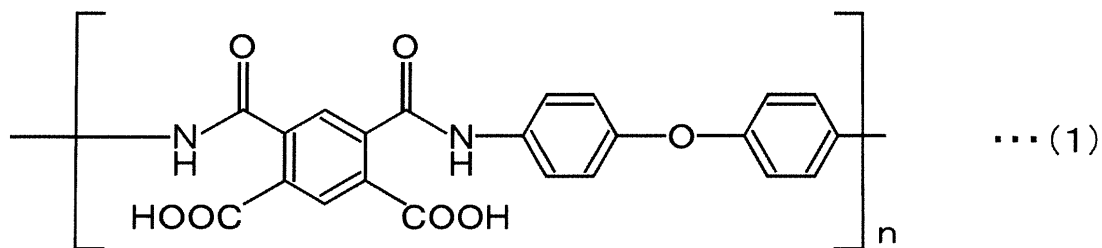
炭素被覆前駆体としては、下記の構造の化合物を挙げることができる。なお、（5）式に示された化合物は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが反応して得られる化合物であり、（5）式中のR₁は、フッ素基を含有しない芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価の基、脂肪族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価の基、及びフッ素基を含有する芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価の

50

基からなる群から選択される１種以上であり、 R_2 は、 25°C の水に対する溶解度が 0.1 g/L 以上であるフッ素基を含有しない芳香族ジアミンからアミノ基を除いた２価の基、分子量が 500 以下である脂肪族ジアミンからアミノ基を除いた２価の基、及びフッ素基を含有する芳香族ジアミンからアミノ基を除いた２価の基からなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

【 0040 】

【化 1】



【 0 0 4 1 】

また、炭素被覆前駆体としては、以下の化合物を挙げることができる。

第 1 級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n - プロピルアミン、2 - エタノールアミン、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールなどを挙げることができる。

第 1 級アミンとしては、ジメチルアミン、2 - (メチルアミノ) エタノール、2 - (エ

10

20

30

40

50

チルアミノ)エタノールなどを挙げることができる。

第3級アミンとしては、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノールなどを挙げることができる。

また、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイドなどのアンモニウム塩の置換体とみなしうる第4級アミンを使用することもできる。

【0042】

炭素被覆前駆体は、上記した化合物以外の他の有機化合物を含有してもよい。他の有機化合物としては、上記の電子供与型の化合物の電子供与性を阻害しない化合物であることが好ましい。例えば、スクロースに代表される糖類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

炭素被覆前駆体が、他の有機化合物を含有する場合、上記した化合物が最も質量の多い成分(主成分)であることが好ましく、固形分換算で上記した化合物が50mass%以上であることがより好ましい。

炭素被覆前駆体は、上記した化合物のみから形成されることが最も好ましい。

【0043】

本形態の正極活物質は、その比表面積が $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。なお、本形態での比表面積は、BET比表面積である。正極活物質の比表面積は、電池反応を生じるための導電性イオン(二次電池1ではLiイオン)との接触量と関係する。すなわち、正極活物質の比表面積が $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上と高まることで、より多くの導電性イオン(Liイオン)と接触でき、電池性能の向上の効果を発揮する。本形態の正極活物質の比表面積は、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。

【0044】

正極活物質の比表面積が大きくなると、正極活物質が雰囲気と接触する面積が増加する。すなわち、雰囲気中の水分と接触して、水分を吸着するおそれが高まる。本形態の正極活物質は、コア部の表面に均一なシェル部(炭素被覆)が形成されており、比表面積が大きくなっても、ガスの発生が抑えられる。

【0045】

本形態の正極活物質は、大気中に暴露して水分を飽和吸着させた後に、加熱気化方式を用いて加熱し、大気に暴露することなく、連続して250で40分間保持したときのカールフッシャー法(以下、KF法)で測定される水分量が400ppm以下である。KF法で測定される水分量が400ppm以下となることで、本形態の正極活物質は、水分によるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる。

正極活物質に吸着した水分には、正極活物質の表面に物理的に吸着した吸着水と、正極活物質との間で反応により化学結合した水と、の2種類が存在する。

この2種類の水のうち、吸着水は、加熱により揮発(蒸発)させることができる。

【0046】

化学結合した水は、その結合の種類から、吸着水よりも揮発(蒸発)しにくい。化学結合した水は、吸着水の揮発よりも厳しい条件とすることで、揮発(蒸発)させることができる(化学結合を切ることができる)。そして、化学結合した水は、250で40分間保持したときに、KF法で測定される。

【0047】

KF法で測定される水分量が400ppm以下となることで、本形態の正極活物質は化学結合した水の含有割合が少なくなり、二次電池1を形成したときに水分によるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる。

【0048】

なお、化学結合した水は、二次電池1で充放電を繰り返すと、徐々に正極活物質から揮発(蒸発)する。つまり、KF法で測定される水分量が400ppmを超えて大きくなると、本形態の二次電池1で充放電を繰り返したときに、水分によるガスの発生や電池性能

10

20

30

40

50

の低下が生じやすくなる。

K F 法による測定は、市販のカールフイッシャー試験装置を用いて行うことができる。

【 0 0 4 9 】

K F 法による測定は、まず、正極活物質を大気中に暴露して水分を飽和吸着させる。これにより、正極活物質のうち、正極活物質の水分を吸着可能な部位の全てに、水分が吸着する（化学結合を生じる）。

【 0 0 5 0 】

次に、加熱気化方式を用いて加熱する。この加熱により、吸着した水分のうち上記した吸着水が揮発（蒸発）する。吸着水を揮発させるための加熱は、吸着水を揮発（蒸発）させることができる条件であればその条件（加熱温度等）が限定されるものではない。水の沸点以上の温度に加熱して吸着水を揮発させることが好ましい。より好ましくは、120に加熱することである。

【 0 0 5 1 】

なお、吸着水を揮発（蒸発）させるための加熱は、所定の温度に所定の時間保持することが好ましい。ここで、所定の温度は上記した120が好ましい。所定の時間については、限定されるものではなく、吸着水を揮発（蒸発）させることができる時間として任意に設定できる。例えば、30分とすることができる。

【 0 0 5 2 】

吸着水を揮発（蒸発）させるための加熱は、常圧で行うことが好ましいが、減圧下で行うこともできる。減圧下で加熱するときには、加熱温度を下げることもできる。

【 0 0 5 3 】

つづいて、大気に暴露することなく、連続して250で40分間保持したときのK F法で測定する。吸着水が揮発した後、大気に暴露することなく、連続してK F法での測定を行うことで、揮発した吸着水の再吸着が抑えられる。

【 0 0 5 4 】

本形態の正極活物質は、全体の質量を100mass%としたときに、シェル部の質量が0.5～5.0mass%であることが好ましい。この範囲内となることで、コア・シェル構造を有する正極活物質は、上記した水分含有量（化学結合した水）を低減できる効果を確実に発揮できる。なお、シェル部の質量が0.5mass%未満では、十分なシェル部（炭素被覆）が形成されにくくなり、5mass%を超えるとシェル部の占める割合が過剰となり、炭素被覆が過剰に厚くなる。1～4mass%がより好ましく、1～3mass%がさらに好ましい。

シェル部の質量比は、炭素・硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製、商品名：EMIA-920V2）を用いて測定できる。

【 0 0 5 5 】

本形態の正極活物質において、コア部を形成する正極複合酸化物の比表面積については、限定されるものではないが、 $3 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。正極複合酸化物の比表面積がこの範囲となることで、 $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を持ち、かつシェル部が0.5～5.0mass%の正極活物質が得られる。本形態の正極複合酸化物の比表面積は、 $3 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましく、 $3 \sim 6 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。

【 0 0 5 6 】

（正極活物質以外の構成）

導電材は、正極2の電気伝導性を確保する。導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバーなどのカーボンブラック、ニードルコークスなどの無定形炭素の微粒子などを使用できるが、これらに限定されない。

【 0 0 5 7 】

正極合剤の結着材は、正極活物質粒子や導電材を結着する。結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴムなどを使用できるが、これらに限定されない。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

正極合剤の溶媒としては、通常は結着材を溶解する有機溶媒を使用する。例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) , ジメチルホルムアミド, ジメチルアセトアミド, メチルエチルケトン, シクロヘキサノン, 酢酸メチル, アクリル酸メチル, ジエチルトリアミン, N - N - ジメチルアミノプロピルアミン, エチレンオキシド, テトラヒドロフランなどを挙げることができるが、これらに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤などを加えてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などで正極活物質をスラリー化する場合もある。

【 0 0 5 9 】

正極集電体 2 0 は、例えば、アルミニウム, ステンレスなどの金属を加工したもの、例えば板状に加工した箔, 網, パンチドメタル, フォームメタルなどを用いることができるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 6 0 】

[負 極]

負極 3 は、負極活物質を含有する。負極 3 は、負極集電体 3 0 の表面に負極活物質層 3 1 を有する。負極活物質層 3 1 は、負極活物質と結着材とを混合して得られた負極合剤を負極集電体 3 0 の表面に塗布、乾燥して形成される。負極合剤は、適当な溶媒によりペースト状 (スラリー状) をなしている。

【 0 0 6 1 】

負極 3 の負極活物質は、従来の負極活物質を用いることができる。S n , S i , S b , G e , C の少なくともひとつの元素を含有する負極活物質を挙げることができる。これらの負極活物質のうち、C は、リチウムイオン二次電池の電解質イオンを吸蔵・脱離可能な (L i 吸蔵能がある) 炭素材料であることが好ましく、グラファイトであることがより好ましい。

20

【 0 0 6 2 】

また、これらの負極活物質のうち、S n 、S b 、G e は、特に、体積変化の多い合金材料である。これらの負極活物質は、T i - S i 、A g - S n 、S n - S b 、A g - G e 、C u - S n 、N i - S n などのように、別の金属と合金をなしていてもよい。

【 0 0 6 3 】

負極 3 の導電材としては、炭素材料、金属粉、導電性ポリマーなどを用いることができる。導電性と安定性の観点から、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックなどの炭素材料を使用することが好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

負極 3 の結着材としては、P T F E 、P V D F 、フッ素樹脂共重合体 (四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体) 、S B R 、アクリル系ゴム、フッ素系ゴム、ポリビニルアルコール (P V A) 、スチレン・マレイン酸樹脂、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース (C M C) などを挙げることができる。

負極 3 の合剤の溶媒としては、N M P などの有機溶媒、又は水などを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

負極集電体 3 0 は、従来の集電体を用いることができ、銅、ステンレス、チタンあるいはニッケルなどの金属を加工したもの、例えば板状に加工した箔, 網, パンチドメタル, フォームメタルなどを用いることができるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 6 6 】

[非水電解質]

非水電解質 4 は、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。本形態の非水電解質 4 (非水電解液とも称される) は、従来公知の非水電解質と同様に、支持塩が有機溶媒に溶解してなるものであることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

非水電解質の支持塩は、その種類が特に限定されるものではなく、例えば、L i P F ₆ , L i B F ₄ , L i C l O ₄ 及び L i A s F ₆ から選ばれる無機塩、これらの無機塩の誘

50

導体， LiSO_3CF_3 ， $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ ，から選ばれる有機塩、並びにこれらの有機塩の誘導体の少なくとも１種であることが好ましい。これらの支持塩は、電池性能を更に優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても更に高く維持することができる。支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、支持塩及び有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

【 0 0 6 8 】

支持塩が溶解する有機溶媒（非水溶媒）は、通常の水電解質に用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類，ハロゲン化炭化水素，エーテル類，ケトン類，ニトリル類，ラクトン類，オキサラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート，エチレンカーボネート，１，２－ジメトキシエタン，ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，エチルメチルカーボネート，ビニレンカーボネート等及びそれらの混合溶媒が好ましい。これらの有機溶媒のうち、特にカーボネート類，エーテル類からなる群より選ばれた１種以上の非水溶媒を用いることが、支持塩の溶解性、誘電率及び粘度において優れ、リチウムイオン二次電池１の充放電効率が高くなるため好ましい。

本形態の二次電池１において、最も好ましい非水電解質は、支持塩が有機溶媒に溶解したものである。

【 0 0 6 9 】

[その他の構成]

本形態の二次電池１は、正極２及び負極３を、正極活物質層２１と負極活物質層３１とが対向した状態で、セパレータ５を介した状態で非水電解質４とともに、電池ケース６内に収容する。

【 0 0 7 0 】

(セパレータ)

セパレータ５は、正極２及び負極３を電氣的に絶縁し、非水電解質４を保持する役割を果たす。セパレータ５は、例えば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン）の多孔膜を用いることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

(電池ケース)

電池ケース６は、正極２及び負極３を、セパレータ５を介した状態で非水電解質４とともに、その内部に収容（封入）する。

電池ケース６は、内部と外部との間で水分の透過を阻害する材質よりなる。このような材質としては、金属層を有する材質を挙げることができる。

【 0 0 7 2 】

[効果]

上記したように本形態の二次電池１は、コア－シェル構造の正極活物質が大きな比表面積と、水分（特に、コア部に化学結合した水分）の含有量が少なくなっている。このため、充放電を繰り返したときに、水分が原因となるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる効果を発揮する。

【 0 0 7 3 】

本形態では、炭素被覆前駆体として、高い電子供与性を備えたアミノ系の官能基を有している。この結果、シェル部がコア部の表面に均一に形成され、上記の効果をより発揮できる。

【 0 0 7 4 】

本形態では、シェル部の含有割合が限定されている。この結果、コア－シェル構造の正極活物質が均一なシェル部を持つことができ、上記の効果をより発揮できる。

本形態によると、本発明を正極活物質に適用することで、上記の効果を発揮できる。

【 0 0 7 5 】

〔実施形態 2〕

本形態は、本発明の電極活物質を負極活物質とした形態である。

本形態の二次電池は、特に言及しない構成は、実施形態 1 と同様な構成のリチウムイオン二次電池 1 である。

【0076】

〔正極〕

正極 2 は、正極活物質がコア - シェル構造を有していないこと以外は、実施形態 1 と同様な構成である。

【0077】

〔負極〕

10

(負極活物質)

負極 3 は、負極活物質を含有する。負極 3 は、負極集電体 30 の表面に負極活物質層 31 を有する。負極活物質層 31 は、負極活物質と結着材とを混合して得られた負極合剤を負極集電体 30 の表面に塗布、乾燥して形成される。負極合剤は、適当な溶媒によりペースト状（スラリー状）をなしている。

【0078】

負極活物質は、無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つを有するコア部と、コア部を炭素被覆したシェル部と、を有する。この負極活物質は、導電性の低いコア部を、導電性の高いカーボン（炭素被覆）よりなるシェル部で被覆したことで、導電性（電子伝導性）が向上する。また、シェル部がコア部を被覆した部位では、シェル部が露出しなくなり、被覆部位でのコア部の水分の吸着が防止できる。

20

【0079】

コア部は、無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物の少なくとも一つ（以下、負極複合酸化物と称する）を有する。この負極複合酸化物は、二次電池の負極活物質として機能する。

【0080】

負極複合酸化物（無機酸化物、炭素複合された無機複合酸化物）は、複合酸化物であればその具体的な組成が限定されるものではない。従来のリチウムイオン二次電池（非水電解質二次電池）の負極活物質として用いられている複合酸化物とすることができる。

【0081】

30

負極複合酸化物（無機酸化物）は、例えば、チタン酸リチウム、タングステン酸化物（ WO_3 ）、アモルファススズ酸化物（例えば、 $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ ）、スズ珪素酸化物（ SnSiO_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_x ）などの化合物を挙げることができる。なお、負極複合酸化物は、その表面に酸化物が位置していればよく、 Sn や Si のように純金属でも負極活物質として機能する（電極反応を生じる）元素よりなる粒子の表面に酸化物が位置する構成でも良い。具体的には、純金属の表面に酸化物を付着させた構成であっても、純金属の表面に部分的に酸化を生じさせた構成であっても、いずれでもよい。

【0082】

負極複合酸化物は、これらのうち 2 種以上の異なる化合物を有するものから形成されていてもよい。負極複合酸化物（無機酸化物）は、チタン酸リチウムのみからなることが最も好ましい。

40

【0083】

チタン酸リチウムは、従来知られた酸化物を用いることができ、例えば、特開 2014 - 192154 号明細書に記載のチタン酸リチウムを用いることができる。

【0084】

負極 3 は、上記した負極複合酸化物のみを負極活物質として含有していても、他の負極活物質と混合していても、いずれでもよい。他の負極活物質は、従来のリチウムイオン二次電池で負極活物質として使用されている物質である。従来のリチウムイオン二次電池で負極活物質としては、例えば、 Sn 、 Si などの純金属、 Sn 、 Si 、 Sb 、 Ge 、 C の少なくともひとつの元素を含有する負極活物質を挙げることができる。これらの負極活物

50

質のうち、Cは、リチウムイオン二次電池の電解質イオンを吸蔵・脱離可能な(Li吸蔵能がある)炭素材料であることが好ましく、アモルファスコート天然黒鉛であることがより好ましい。

【0085】

また、これらの負極活物質のうち、Sn、Sb、Geは、特に、体積変化の多い合金材料である。これらの負極活物質は、Ti-Si、Ag-Sn、Sn-Sb、Ag-Ge、Cu-Sn、Ni-Snなどのように、別の金属と合金をなしていてもよい。

【0086】

負極3が、上記した負極複合酸化物と、他の負極活物質と、の混合物を含有する場合、その混合割合が限定されるものではない。上記した負極複合酸化物がリッチな状態、すなわち、負極活物質の合計の質量を100mass%としたときに、上記した負極複合酸化物の質量が50mass%以上であることが好ましい。

10

【0087】

負極活物質において、上記した負極複合酸化物及び他の負極活物質は、その製造方法が限定されるものではなく、従来公知の製造方法を用いて製造することができる。これらの負極複合酸化物及び他の負極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を形成していてもよい。一次粒子は、その形状が限定されるものではなく、鱗片状、球状、ポテトライク状を挙げることができる。また、一次粒子は、短径が1μm以下であることが好ましく、500μm以下であることがより好ましい。

【0088】

シェル部は、コア部を被覆したカーボン(炭素被覆)よりなる。本形態の負極活物質のシェル部は、実施形態1の正極活物質のシェル部と同様の構成とすることができ、同様の機能・効果を発揮する。

20

【0089】

本形態の負極活物質は、実施形態1の正極活物質と同様に、その比表面積が6.0m²/g以上である。この構成によると、実施形態1の正極活物質と同様に、電池性能の向上の効果を発揮する。本形態の負極活物質の比表面積は、6m²/g以上が好ましく、10m²/g以上がより好ましく、15m²/g以上がさらに好ましい。

【0090】

負極活物質の比表面積が大きくなると、負極活物質が雰囲気と接触する面積が増加する。すなわち、雰囲気中の水分と接触して、水分を吸着するおそれが高まる。本形態の負極活物質は、コア部の表面に均一なシェル部(炭素被覆)が形成されており、比表面積が大きくなっても、ガスの発生が抑えられる。

30

【0091】

本形態の負極活物質は、実施形態1の正極活物質と同様に、大気中に暴露して水分を飽和吸着させた後に、加熱気化方式を用いて加熱し、大気中に暴露することなく、連続して250で40分間保持したときのカルフィッシャー法(以下、KF法)で測定される水分量が400ppm以下である。KF法で測定される水分量が400ppm以下となることで、本形態の負極活物質は、水分によるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる。

KF法の構成や効果については、実施形態1の正極活物質と同様である。

40

【0092】

本形態の負極活物質は、全体の質量を100mass%としたときに、シェル部の質量が0.5~5.0mass%であることが好ましい。この範囲内となることで、コア-シェル構造を有する負極活物質は、上記した水分含有量(化学結合した水)を低減できる効果を確実に発揮できる。なお、シェル部の質量が0.5mass%未満では、十分なシェル部(炭素被覆)が形成されにくくなり、5mass%を超えるとシェル部の占める割合が過剰となり、炭素被覆が過剰に厚くなる。0.5~3mass%がより好ましく、0.5~2mass%がさらに好ましい。

【0093】

本形態の負極活物質において、コア部を形成する負極複合酸化物の比表面積については

50

、限定されるものではないが、 $3 \sim 25 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。負極複合酸化物の比表面積がこの範囲となることで、 $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を持ち、かつシェル部が $0.5 \sim 5.0 \text{ mass \%}$ の負極活物質が得られる。本形態の負極複合酸化物の比表面積は、 $3 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましく、 $3 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。

【0094】

（負極活物質以外の構成）

負極3の負極活物質以外の構成は、実施形態1と同様な構成である。

【0095】

〔効果〕

本形態の負極活物質は、実施形態1の正極活物質と同様な構成を有している。すなわち、本形態のリチウムイオン二次電池1は、負極3の負極活物質が水分の含有量が少なくなっている。このため、実施形態1の正極活物質と同様に、充放電を繰り返したときに、水分が原因となるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる効果を発揮する。

その他、本形態は、実施形態1と同様な効果を、発揮できる。

【0096】

〔実施形態3〕

本形態は、本発明の電極活物質を正極活物質及び負極活物質とした形態である。

本形態の二次電池1は、特に言及しない構成は、実施形態1と同様な構成のリチウムイオン二次電池1である。

〔正極〕

正極2は、実施形態1の正極2と同様な構成である。

〔負極〕

負極3は、実施形態2の負極3と同様な構成である。

【0097】

〔効果〕

本形態の二次電池1は、実施形態1の正極2と、実施形態2の負極3と、を用いている。すなわち、上記した各形態の効果を同時に発揮できる。

この構成では、充放電を繰り返したときに、二次電池1内に電極2，3から水分が溶出することが抑えられる。この結果、水分が原因となるガスの発生や電池性能の低下が抑えられる効果をより発揮する。

【0098】

〔実施形態4〕

本形態は、実施形態1の二次電池1をラミネート型の電池に適用した形態であり、正極2，負極3，非水電解質4等の構成は、実施形態1と同様である。本形態の二次電池1の構成を、図2～図3に示した。図2では二次電池1を斜視図で、図3では図2中のⅠⅠⅠ-ⅠⅠⅠ断面における断面図で、それぞれ構成を示した。

【0099】

本形態のリチウムイオン二次電池1は、正極2及び負極3をラミネートケースよりなる電池ケース6に収容（封入）してなる。なお、本形態で特に限定されない構成は、実施形態1と同様とする。

【0100】

正極2は、略方形状の正極集電体20の表面（両面）に、正極活物質層21を形成してなる。正極2は、方形状の1辺に、正極集電体20が露出した（正極活物質層21が形成されない）未塗布部22を有する。

【0101】

負極3は、略方形状の負極集電体30の表面（両面）に、負極活物質層31を形成してなる。負極3は、方形状の1辺に、負極集電体30が露出した（負極活物質層31が形成されない）未塗布部32を有する。

【0102】

負極3は、負極活物質層31が、正極2の正極活物質層21よりも広く形成される。負

10

20

30

40

50

極 3 の負極活物質層 3 1 を正極活物質層 2 1 に重ねたときに、正極活物質層 2 1 を露出することなく完全に被覆できる大きさに形成されている。

正極 2 及び負極 3 は、セパレータ 5 を介して積層した状態で、非水電解質 4 とともにラミネートフィルムから形成される電池ケース 6 に収容（封入）される。

セパレータ 5 は、負極活物質層 3 1 よりも広い面積で形成される。

【 0 1 0 3 】

正極 2 及び負極 3 は、セパレータ 5 を介した状態で、正極活物質層 2 1 と負極活物質層 3 1 との中心が重なる状態で積層される。このとき、正極 2 の未塗布部 2 2 と、負極 3 の未塗布部 3 2 と、が反対方向（互いに背向する方向）に配される。

【 0 1 0 4 】

10

（電池ケース）

電池ケース 6 は、ラミネートフィルム 6 0 から形成される。ラミネートフィルムは、可塑性樹脂層 6 0 1 / 金属箔 6 0 2 / 可塑性樹脂層 6 0 3 をこの順で含む。電池ケース 6 は、予め所定の形状に曲成されたラミネートフィルム 6 0 を、熱や何らかの溶媒により可塑性樹脂層 6 0 1 , 5 0 3 を軟化させた状態で別のラミネートフィルムなどに押圧することにより接着される。

【 0 1 0 5 】

電池ケース 6 は、正極 2 及び負極 3 を収容可能な形状に予め成形（エンボス加工）されたラミネートフィルム 6 0 を重ね合わせ、外周の端縁部を全周にわたって接着して、正極 2 及び負極 3 を内部に封入して形成される。外周の接着により、封止部が形成される。本形態での外周の接着は、融着でなされた。

20

【 0 1 0 6 】

電池ケース 6 は、ラミネートフィルム 6 0 に、別のラミネートフィルム 6 0 を重ね合わせて形成される。ここで、別のラミネートフィルム 6 0 とは、接着（融着）されるラミネートフィルムを示すものである。すなわち、電池ケース 6 は、2 枚以上のラミネートフィルム 6 0 から形成する態様だけでなく、1 枚のラミネートフィルムを折り返して形成する態様も含む。

【 0 1 0 7 】

電池ケース 6 の外周の接着（組み立て）は、減圧雰囲気下（好ましくは真空）で行われる。これにより、電池ケース 6 内に大気（それに含まれる水分）が含まれることなく、電極体のみが封入される。

30

【 0 1 0 8 】

予め成形されたラミネートフィルム 6 0 は、図 2 ~ 図 3 に示したように、重ね合わされたときに別のラミネートフィルム 6 0 との間で封止部 6 2 を形成する平板部 6 1 と、平板部 6 1 の中央部に形成された正極 2 及び負極 3 を収容可能な槽状部 6 3 と、を有する。

【 0 1 0 9 】

ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 は、図 2 ~ 図 3 に示したように、正極 2 及び負極 3 を収容可能な凹字状をなすように曲成（成形）されている。ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 は、同一形状をなし、互いに対向した向きで重ね合わせたときに、平板部 6 1 , 6 1 が完全に重なり合う。

40

【 0 1 1 0 】

ラミネートフィルム 6 0 は、平板部 6 1 及び槽状部 6 3 の底部 6 3 A（リチウムイオン二次電池 1 の積層方向の端部を形成する部分）が平行に形成されている。平板部 6 1 と槽状部 6 3 の底部 6 3 A とは、立設部 6 3 B により接続されている。立設部 6 3 B は、平板部 6 1 及び底部 6 3 A の平行な方向に対して交差する方向（傾斜した方向）に伸びている。底部 6 3 A は、槽状部 6 3 の開口部（平板部 6 1 の内方の端部）よりも小さく形成されている。

【 0 1 1 1 】

電池ケース 6 において、平板部 6 1 , 6 1 の周縁部に封止部 6 2 が形成され、封止部 6 2 の内方（電極体に近接する方向）には、平板部 6 1 , 6 1 が重なり合った未接着の部分

50

が形成されている。平板部 6 1 , 6 1 が重なり合った未接着の部分は、当接した状態であっても、隙間を形成した状態であっても、いずれでもよい。更に、電極板 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 やセパレータ 5 が介在していてもよい。

ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 は、図 2 ~ 図 3 に示された形状に予め成形されている。この形状への成形は、従来公知の成形方法が用いられる。

リチウムイオン二次電池 1 は、正極 2 と負極 3 のそれぞれが、電極端子（正極端子 6 5 , 負極端子 6 6 ）に接続される。

【 0 1 1 2 】

（電極端子）

正極端子 6 5 は、正極 2 の未塗布部 2 2 に電氣的に接続されている。負極端子 6 6 は、負極 3 の未塗布部 3 2 に電氣的に接続されている。本形態では、電極端子 6 5 , 6 6 のそれぞれには、電極 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 が溶接（振動溶接）で接合されている。電極 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 の幅方向の中央部が、電極端子 6 5 , 6 6 に接合される。

10

【 0 1 1 3 】

電極端子 6 5 , 6 6 のそれぞれは、電池ケース 6 を貫通する部分では、ラミネートフィルム 6 0 , 6 0 の可塑性樹脂層 6 0 1 と電極端子 6 5 , 6 6 とが密封状態を保つように、シーラント 6 4 を介して接合されている。

【 0 1 1 4 】

電極端子 6 5 , 6 6 はシート状（箔状）の金属よりなり、シーラント 6 4 は、シート状の電極端子 6 5 , 6 6 を被覆する樹脂よりなる。シーラント 6 4 は、電極端子 6 5 , 6 6 が平板部 6 1 と重なる部分を被覆する。電極端子 6 5 , 6 6 がシート状をなすことで、電池ケース 6 を貫通する部分で電極端子 6 5 , 6 6 が介在することによるラミネートフィルム 6 0 の変形の応力を低減できる。また、電極 2 , 3 の未塗布部 2 2 , 3 2 との溶接（振動溶接）を簡単に行うことができる。

20

【 0 1 1 5 】

〔効果〕

本形態の二次電池 1 は、形状が異なること以外は、実施形態 1 と同様な構成であり、実施形態 1 と同様な効果を発揮する。

【 0 1 1 6 】

すなわち、本形態の二次電池 1 はラミネート型の電池に適用しているが、本発明はこの形態に限定されるものではない。例えば、本形態のラミネート型の不定形の二次電池 1 以外に、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池とすることができる。

30

また、本形態は、実施形態 1 をラミネート型の不定形の二次電池 1 とした形態であるが、実施形態 2 ~ 3 に適用しても、同様の効果を発揮できる。

さらに、二次電池 1 を直列及び / 又は並列に組み合わせた組電池を形成してもよい。

【実施例】

【 0 1 1 7 】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

本発明を具体的に説明するための実施例として、表 1 に示した構成の正極活物質（実施例 1 ~ 4 , 比較例 1 ~ 6 ）, 負極活物質（実施例 5 ~ 6 , 比較例 7 ）を以下の製造方法で製造した。そして、これらの電極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を製造した。なお、各例の製造は、ドライボックス中で乾燥雰囲気下で行われた。

40

【 0 1 1 8 】

【表 1】

	コア部	シェル部		比表面積 (m^2/g)	水分量 (ppm)
	酸化物種	炭素前駆体	炭素量 (mass%)		
実施例1	LFP	ポリアミック酸	2.4	6.2	137
比較例1	LFP	—	—	5.6	1246
比較例2	LFP	スクロース	2.1	8.1	615
実施例2	LMFP	ポリアミック酸	2.5	16.7	218
実施例3	LMFP	ポリリジン／スクロース	3.4	19.3	192
実施例4	LMFP	アミノエチル化アクリルポリマー	1.8	9.4	333
比較例3	LMFP	—	—	18.1	1792
比較例4	LMFP	スクロース	3.1	24.8	850
比較例5	LMFP	PVP/スクロース	2.7	21.1	921
比較例6	NMC	—	—	1.2	418
実施例5	LTO	スクロース	0.9	21	978
実施例6	LTO	ポリリジン／スクロース	1.4	19.3	387
比較例7	LTO	—	—	17.3	1723

10

【0119】

[正極活物質のコア部の製造]

Li源 (Li_2SO_4)、P源 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、Co源 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、Mn源 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、Fe源 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)の化合物を、それぞれ所定の原子比となるように準備(秤量)する。所定の原子比とは、 LiFePO_4 (表1中、LFPと表記)、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (表1中、LMFPと表記)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (表1中、NMCと表記)となる原子比である。

20

準備したそれぞれの原料の化合物を湿式混合した後に、200℃、1時間の水熱合成した。その後、脱水処理を施して、正極活物質のコア部を得た。

【0120】

[負極活物質のコア部の製造]

TiO_2 と $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、それぞれ所定の原子比(1:1)となるように準備(秤量)する。

30

【0121】

準備したそれぞれの原料の化合物を湿式混合した後に、炭酸リチウム(Li_2CO_3)を混合し、900℃、3時間の焼成を行った。その後、焼成体をボールミルで破碎して負極活物質のコア部を得た。

【0122】

[コア-シェル構造の製造]

炭素被覆前駆体の化合物を表1に示したように準備する。炭素被覆前駆体を水または酸に溶解し、コア部の複合酸化物を混合した後に、600℃、1時間の加熱後、800℃、0.5時間の加熱焼成を行った。

これにより、コア-シェル構造の電極活物質(正極活物質、負極活物質)が製造された。

40

【0123】

[吸着水量の測定]

まず、電極活物質を大気中で暴露し、大気中の水分を飽和吸着させる。次に、加熱気化方式を用いて、120℃で30分加熱する。加熱後、大気に暴露することなく、連続して250℃で40分間保持する。このとき(40分間)の水分量をKF法で測定する。測定された水分量を、電極活物質の吸着水の水分量とした。

KF法による水分量の測定は、カールフィッシャー水分計(京都電子工業株式会社製、商品名:MKC610)を用いて行った。

【0124】

50

(実施例 1)

本例の正極活物質は、オリビン構造の LiFePO_4 (LFP) よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、上記の (1) 式で示されるポリアミック酸を炭素被覆前駆体として用いて形成された。

本例の正極活物質は、比表面積が $6.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 137 ppm 、シェル部の質量比が $2.4 \text{ mass \%}$ であった。

【0125】

(比較例 1)

本例の正極活物質は、LFP のみからなる。本例は、コア - シェル構造を有していない。

本例の正極活物質は、比表面積が $5.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 1246 ppm であった。

【0126】

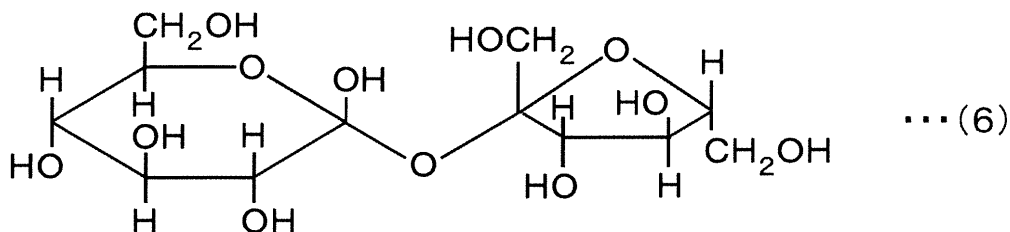
(比較例 2)

本例の正極活物質は、LFP よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、糖類であるスクロースを炭素被覆前駆体として用いて形成された。スクロースは、(6) 式に示したように、組成中に N を含まない。すなわち、アミド基の化合物でも、アミン化合物でもない。

本例の正極活物質は、比表面積が $8.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 615 ppm 、シェル部の質量比が $2.1 \text{ mass \%}$ であった。

【0127】

【化 2】



【0128】

(実施例 2)

本例の正極活物質は、オリビン構造の $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (LMFP) よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、上記の (1) 式で示されるポリアミック酸を炭素被覆前駆体として用いて形成された。

本例の正極活物質は、比表面積が $16.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 218 ppm 、シェル部の質量比が $2.5 \text{ mass \%}$ であった。

【0129】

(実施例 3)

本例の正極活物質は、LMFP よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、上記の (2) 式で示されるポリリジンとスクロースを質量比で 6 : 4 の割合で混合したものを炭素被覆前駆体として用いた。炭素被覆前駆体のスクロースは、シェル部のカーボン源としてだけでなく、粘度調整剤としても機能する。

本例の正極活物質は、比表面積が $19.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 192 ppm 、シェル部の質量比が $3.4 \text{ mass \%}$ であった。

【0130】

(実施例 4)

本例の正極活物質は、LMFP よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、上記の (3) 式で示されるアミノエチル化アクリルポリマーを炭素被覆前駆体として用いて形成された。

本例の正極活物質は、比表面積が $9.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 333 ppm 、シェル部の質量比が $1.8 \text{ mass \%}$ であった。

【0131】

(比較例3)

本例の正極活物質は、LMFPのみからなる。本例は、コア-シェル構造を有していない。

本例の正極活物質は、比表面積が $18.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 1792 ppm であった。

【0132】

(比較例4)

本例の正極活物質は、LMFPよりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、糖類であるスクロースを炭素被覆前駆体として用いて形成された。スクロースは、比較例2と同様である。

本例の正極活物質は、比表面積が $24.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 850 ppm 、シェル部の質量比が $3.1 \text{ mass \%}$ であった。

【0133】

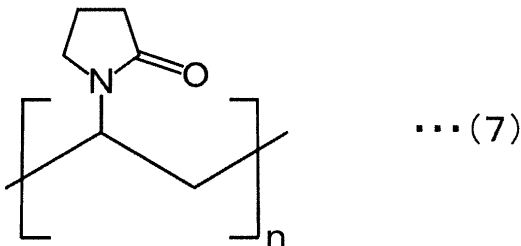
(比較例5)

本例の正極活物質は、LMFPよりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、(7)式で示されるポリビニルピロリドン(PVP)とスクロースを質量比で6:4の割合で混合したものを炭素被覆前駆体として用いた。

本例の正極活物質は、比表面積が $21.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 921 ppm 、シェル部の質量比が $2.7 \text{ mass \%}$ であった。

【0134】

【化3】



【0135】

(比較例6)

本例の正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)のみからなる。本例は、コア-シェル構造を有していない。

本例の正極活物質は、比表面積が $1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 418 ppm であった。

【0136】

(実施例5)

本例の負極活物質は、チタン酸リチウム(LTO)よりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、上記の(1)式で示されるポリアミク酸を炭素被覆前駆体として用いて形成された。

本例の負極活物質は、比表面積が $21.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 978 ppm 、シェル部の質量比が $0.9 \text{ mass \%}$ であった。

【0137】

(実施例6)

本例の負極活物質は、LMFPよりなるコア部と、その表面をカーボンで被覆してなるシェル部と、を有する。シェル部は、上記の(2)式で示されるポリリジンとスクロースを質量比で6:4の割合で混合したものを炭素被覆前駆体として用いた。

本例の負極活物質は、比表面積が $19.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 387 ppm 、シェル部の質量比が $1.4 \text{ mass \%}$ であった。

【0138】

(比較例7)

本例の負極活物質は、LTOのみからなる。本例は、コア-シェル構造を有していない。

本例の負極活物質は、比表面積が $17.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、吸着水の水分量が 1723 ppm であった。

【0139】

[二次電池]

上記した各例の電極活物質を用いて、実施形態4のラミネート型の二次電池1を製造した。

二次電池1は、正極2、負極3を、セパレータ5を介して積層し、非水電解質4とともに電池ケース6に封入して組み付けられる。

【0140】

正極2は、正極活物質85質量部、アセチレンブラック(AB)10質量部、PVDF5質量部を溶媒に混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体20に塗布、乾燥して正極活物質層21を形成したものをを用いた。

【0141】

負極3は、負極活物質98質量部、スチレンブタジエンゴム(SBR)1質量部、カルボキシメチルセルロース(CMC)1質量部を溶媒に混合して得られた負極合剤を調製した。負極合剤を厚さ 0.01 mm の銅箔よりなる負極集電体30の両面に塗布、乾燥して負極活物質層31を形成したものをを用いた。

ここで、正極2と負極3は、(負極容量)/(正極容量)の値が 1.3 となるように形成されている。

【0142】

実施例1~4、比較例1~6の二次電池1の負極活物質には、黒鉛が用いられた。実施例5~6、比較例7の二次電池1の正極活物質には、比較例6のNMCが用いられた。

セパレータ5には、ポリエチレンよりなる厚さ 0.016 mm の多孔質膜が用いられた。

【0143】

非水電解質4には、EC:DCが $30:70$ の割合(vol%)になるように混合した混合溶媒に、LiPF₆を $1 \text{ mol \%}$ となるように溶解させたものが用いられた。非水電解質4は、添加剤として、ビニレンカーボネート(VC)が、 $2 \text{ mass \%}$ の割合で添加された。VCの添加割合は、VCを除いた非水電解質4の質量を 100% としている。

【0144】

二次電池1は、各要素が組み付けられた後、 0.2 C で充放電を行い、電池ケース6内のガス抜きを行う(一次ガス抜き)。その後、 40°C で1日保持してエージングを行い、再度ガス抜きを行う(二次ガス抜き)。組み付け後の各工程は、二次電池1の外部を積層方向に 0.1 MPa で加圧した状態(圧縮状態)で行われた。

二次ガス抜き後に、電池ケース6を本封止して、二次電池1が得られる。

【0145】

[評価]

各例の二次電池1の評価として、SOC 100% とした状態で 60°C で1ヶ月保持した。その後、内部のガス発生量を求めた。SOC 100% の各電池の電池電圧は、表2に合わせて示した。

【0146】

ガス発生量は、まず、シリンジで所定量のArガスを、電池ケース6内に注入するとともに拡散させる。その後、シリンジで電池ケース6内のガスを抜き取る。抜き取ったガスに含まれるArとH₂をガスクロで測定する。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 7 】

測定された A_r 及び H_2 量と、電池ケース 6 内に注入した A_r 量とから、電池ケース 6 内の H_2 ガスの発生量を算出する。この H_2 ガスの発生量を、二次電池 1 のガス発生量とし表 2 に示した。なお、表 2 では、実施例 1 のガス発生量は、比較例 2 のガス発生量を 100 % としたときの値を示した。同様に、実施例 2 ~ 4 (及び比較例 5 ~ 6) は比較例 4 のガス発生量を 100 % とした値を、実施例 5 ~ 6 は比較例 7 のガス発生量を 100 % とした値を、それぞれ示した。

【 0 1 4 8 】

【表 2】

	正極活物質	負極活物質	ガス発生量 (mass%)	SOC100%電圧 (V)
実施例1	LFP/C	C	41	4.0
比較例1	LFP	C	—	4.0
比較例2	LFP/C	C	100	4.0
実施例2	LMFP/C	C	31	4.2
実施例3	LMFP/C	C	24	4.2
実施例4	LMFP/C	C	34	4.2
比較例3	LMFP	C	—	4.2
比較例4	LMFP/C	C	100	4.2
比較例5	LMFP/C	C	106	4.2
比較例6	NMC	C	31	4.2
実施例5	NMC	LTO/C	97	2.5
実施例6	NMC	LTO/C	14	2.5
比較例7	NMC	LTO	100	2.5

10

20

【 0 1 4 9 】

表 2 に示したように、実施例 1 ~ 4 の正極活物質を用いた二次電池 1 では、各比較例と比べると、ガス発生量が大幅に低減していることが確認できる。すなわち、コア - シェル構造の正極活物質において、特定の構造の化合物よりなる炭素被覆前駆体から形成されたシェル部を有することで、二次電池 1 のガス発生量を低減する効果が得られる。

【 0 1 5 0 】

その上で、実施例 3 では、炭素被覆前駆体が特定の構造の化合物に糖 (スクロース) が混合されたものであっても、他の実施例と同様な効果を得られることが確認できる。

すなわち、炭素被覆前駆体が特定の構造の化合物を有する正極活物質は、二次電池 1 のガス発生量を低減する効果が得られる。

【 0 1 5 1 】

また、実施例 5 ~ 6 の負極活物質を用いた二次電池 1 では、比較例 7 と比べると、ガス発生量が大幅に低減していることが確認できる。すなわち、上記した正極活物質の場合と同様に、コア - シェル構造の負極活物質において、特定の構造の化合物よりなる炭素被覆前駆体から形成されたシェル部を有することで、二次電池 1 のガス発生量を低減する効果が得られる。

40

【 0 1 5 2 】

その上で、実施例 6 では、炭素被覆前駆体が特定の構造の化合物に糖 (スクロース) が混合されたものであっても、実施例 5 と同様な効果を得られることが確認できる。

すなわち、炭素被覆前駆体が特定の構造の化合物を有することで、二次電池 1 のガス発生量を低減する効果が得られる。

以上の各実施例から、炭素被覆前駆体が特定の構造の化合物を有する正極活物質、負極活物質は、二次電池 1 のガス発生量を低減する効果が得られる。

【符号の説明】

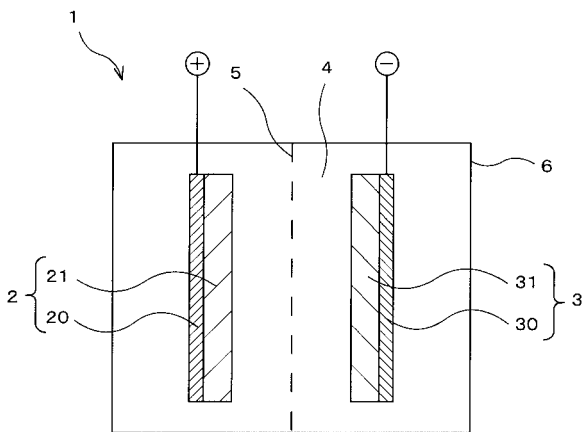
【 0 1 5 3 】

1 : リチウムイオン二次電池

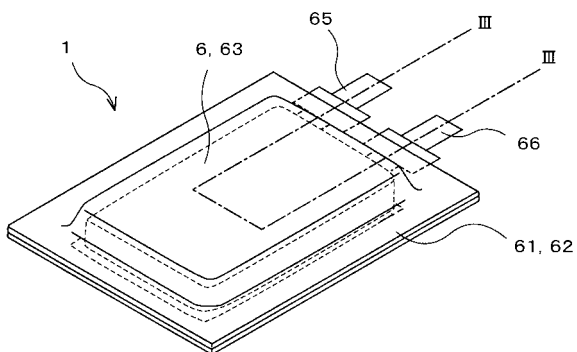
50

- | | |
|----------------|-------------|
| 2 : 正極 | |
| 20 : 正極集電体 | 21 : 正極活物質層 |
| 3 : 負極 | |
| 30 : 負極集電体 | 31 : 負極活物質層 |
| 4 : 非水電解質 | |
| 5 : セパレータ | |
| 6 : 電池ケース | |
| 60 : ラミネートフィルム | 61 : 平板部 |
| 62 : 封止部 | 63 : 槽状部 |
| 64 : シーラント | 65 : 正極端子 |
| 66 : 負極端子 | |

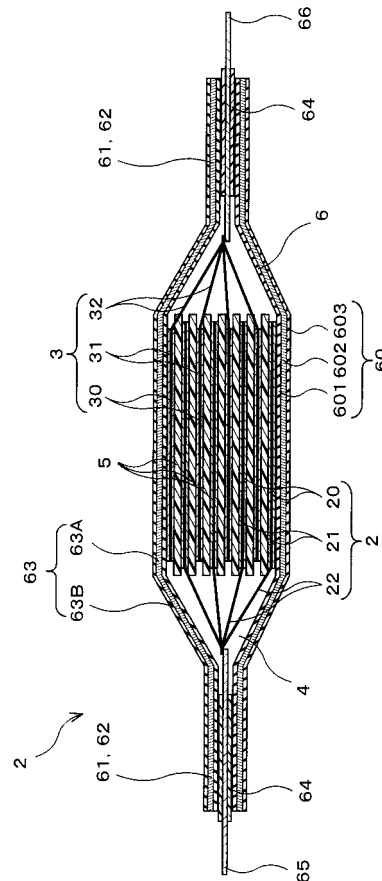
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/052

(72)発明者 柴田 大輔

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

F ターム(参考) 5H029 AJ07 AK01 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AL18
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ12 DJ08 EJ04 HJ01
HJ07
5H050 AA13 BA16 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03 CB07 CB08
CB11 CB29 DA09 EA02 EA08 EA10 EA22 EA23 EA24 EA28
FA02 FA18 HA01 HA07