

(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2009-37891
(P2009-37891A)

(43) 公開日 平成21年2月19日(2009.2.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 0 3	5H029
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 1 0 2	5H050
	HO 1M 4/02 1 0 4	
	HO 1M 10/00 1 1 3	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-201608 (P2007-201608)
(22) 出願日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(71) 出願人 000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100097445
弁理士 岩橋 文雄
(74) 代理人 100109667
弁理士 内藤 浩樹
(74) 代理人 100109151
弁理士 永野 大介
(72) 発明者 畑中 剛
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(72) 発明者 永山 雅敏
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

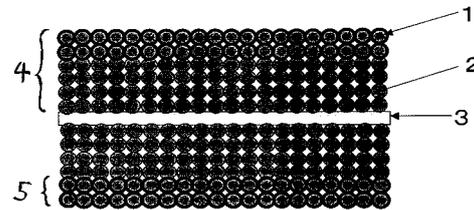
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】HEVやバックアップ電源のような用途に適した出力特性を示しつつ、サイクル寿命特性および保存特性を向上できる、高性能なリチウムイオン二次電池を供給する。

【解決手段】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物からなる正極合剤層を正極集電体の上に配置した正極板と、負極活物質である炭素からなる負極合剤層を負極集電体の上に配置した負極板と、セパレータと、リチウム塩と非水溶媒とからなる電解液とを備え、正極合剤層あるいは負極合剤層のいずれか一方の少なくとも表面を、樹脂膜で被覆された正極活物質あるいは負極活物質を有する第1の層としたことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質であるリチウム含有複合酸化物からなる正極合剤層を正極集電体の上に配置した正極板と、負極活物質である炭素からなる負極合剤層を負極集電体の上に配置した負極板と、セパレータと、リチウム塩と非水溶媒とからなる電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極合剤層あるいは前記負極合剤層のいずれか一方の少なくとも表面を、樹脂膜で被覆された正極活物質あるいは負極活物質を有する第 1 の層としたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記正極合剤層あるいは負極合剤層の総厚 A と、前記第 1 の層の厚み B との比 B/A を、20%以上50%以下としたことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記第 1 の層において、前記樹脂膜で被覆された前記正極活物質あるいは前記負極活物質の存在比率を、前記正極合剤層あるいは前記負極合剤層の表面から前記正極集電体あるいは前記負極集電体に向かって漸減させたことを特徴とする、請求項 2 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】

本発明はリチウムイオン二次電池に関し、より詳しくはハイブリッド電気自動車などの高出力用途のリチウムイオン二次電池を長寿命できる極板構造に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度の高い蓄電池として、各種ポータブル機器の主電源として用いられている。さらに近年では、極板構造や集電構造の工夫により高出力特性化が図られ、小型、軽量という特徴を活かしてハイブリッド電気自動車（HEV）の電源としての展開が期待されている。これらリチウムイオン二次電池は、合剤層と集電体からなる帯状の正極板および負極板と、これら極板を電氣的に絶縁しつつ電解液を保持する役目を持つセパレータを捲回して、極板群が構成される。ここでセパレータには主にポリエチレンからなる厚み数十 μm の微多孔性薄膜シートが使われる。

【0003】

リチウムイオン二次電池を高出力用途に設計する際、長寿命化に留意する必要がある。例えばポータブル機器に使用する場合の要求寿命が 3 ~ 5 年であるのに対し、HEV やバックアップ電源のような高出力用途に使用する場合の要求寿命は 10 年以上となる。特に使用状況を鑑みた場合、例えば HEV で実際の走行時間に比べて停車時間の方がはるかに長いことから、充放電回数に依存するサイクル寿命特性とともに、充放電を行わない時間に依存する保存特性が要求される。

【0004】

ところでリチウムイオン電池の劣化は主に容量低下と抵抗増加とに大別できる。容量低下は、負極活物質である炭素材料中にインターカレートされているリチウムと電解液とが負極板の上で化学反応することによって、リチウムの一部が電気化学的に不活性なリチウム塩（酸化物や炭酸塩）となって容量に寄与しなくなることが主因と考えられる。抵抗増加は、上述したリチウムの損失に伴って生成する不活性なリチウム塩が、負極板のみならず正極板の上にも堆積し、電池反応を阻害することが主因と考えられる。このようにいずれの場合も活物質と電解液の界面での劣化反応を抑制することが肝要となる。

【0005】

一般的にリチウムイオン二次電池の長寿命化に関しては、活物質の比表面積を抑制する方法や活物質の表面を他の材料で修飾する方法のほかに、活物質に保護皮膜を形成する方

10

20

30

40

50

法（例えば特許文献1）などが有効と考えられる。これらは活物質と電解液との接触面積を減少させることによって前述の劣化反応を抑制しようとするものである。

【特許文献1】特開平09-219188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

リチウムイオン二次電池を高出力化するためには、部品抵抗や反応抵抗の低減が必要である。特に反応抵抗は、極板の単位面積あたり活物質重量を小さくする以外に、活物質の比表面積を高くすることによって低減できる。ところが上述した特許文献1などの技術は、活物質の比表面積を相対的に抑制する技術なので、反応抵抗の増加によりリチウムイオン二次電池が高出力用途に適さない形態となる。より詳しくは、HEVやバックアップ電源では複数の電池を接続しパック化して使用するが、反応抵抗に劣る電池を使用する場合、低下した出力分を補うために余分に電池の本数を増やすことになり、コスト増大やパック電池の大型化、重量増加などに直結することになる。

10

【0007】

本発明は前記の課題を解決するものであり、HEVやバックアップ電源のような用途に適した出力特性を示しつつ、サイクル寿命特性および保存特性を向上できる、高性能なリチウムイオン二次電池を供給することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述した課題を解決するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物からなる正極合剤層を正極集電体の上に配置した正極板と、負極活物質である炭素からなる負極合剤層を負極集電体の上に配置した負極板と、セパレータと、リチウム塩と非水溶媒とからなる電解液とを備え、正極合剤層あるいは負極合剤層のいずれか一方の少なくとも表面を、樹脂膜で被覆された正極活物質あるいは負極活物質を有する第1の層としたことを特徴とする。

20

【0009】

リチウムイオン二次電池の充放電を休止して保存すると、電解液のリチウムイオン濃度は極板の内部に比べてセパレータと接している極板の表面付近で高くなる。よって活物質と電解液の界面の中でも、特に極板表面で劣化反応が加速することになる。

30

【0010】

本発明はこの知見を活かし、劣化反応が進みやすい極板の表面付近の活物質を選択的に保護し、効果的に保存時の劣化反応を抑制するものである。特許文献1のように全ての活物質表面を被覆しないので反応抵抗はさほど増えず、出力特性の低下が抑制できる。

【0011】

さらに本発明の場合、ハイレート充放電において極板の深さ方向で均一に電池反応が進むので、充放電回数に依存するサイクル寿命特性が向上できることを見出した。具体的には、電解液を保持するセパレータと接した極板表面に反応抵抗のやや大きい樹脂膜で被覆された活物質を配置し、電解液が乏しいゆえに反応抵抗が高くならざるを得ない極板内部に反応抵抗の小さい樹脂膜で被覆されない活物質を配置することにより、結果として極板全体の反応が均一になってサイクル寿命が向上すると考えられる。

40

【発明の効果】

【0012】

このように本発明によれば、極板構造が最適化できるので、高出力特性を維持しつつサイクル寿命特性および保存特性の優れたリチウムイオン二次電池を供給することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、添付図面を参照しながら本発明の実施形態について説明する。なお、以下に示す実施形態は本発明の一例であって、技術的範囲を限定するものではない。

50

【0014】

第1の発明は、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物からなる正極合剤層を正極集電体の上に配置した正極板と、負極活物質である炭素からなる負極合剤層を負極集電体の上に配置した負極板と、セパレータと、リチウム塩と非水溶媒とからなる電解液とを備え、正極合剤層あるいは負極合剤層のいずれか一方の少なくとも表面を、樹脂膜で被覆された正極活物質あるいは負極活物質を有する第1の層としたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。

【0015】

図1は本発明の極板の断面模式図である。活物質2を含み集電体3の上に配置した合剤層4の少なくとも表面は、樹脂膜1で被覆された活物質2を有する第1の層5となっている。

10

【0016】

樹脂膜1の形成方法として、集電体3の上に合剤層4を形成する前に予め活物質2に形成する方法、または集電体3の上に合剤層4を形成したあとで原材料となる樹脂を含んだ溶液を合剤層4の上から塗工して形成する方法をとることができる。樹脂膜1の原材料には種々のものを選ぶことができ、例えばリチウムイオン二次電池の製造に用いる溶剤として一般的なN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し150℃まで熱分解しないポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)や、界面活性剤により水に分散でき120℃まで熱分解しないポリエチレン、スチレンブタジエンラバー(SBR)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などを使用することができる。また樹脂膜1の厚みは一般的に1~4μmとなる。

20

【0017】

一般にリチウムイオン電池の劣化反応は極板の表面付近で促進される。これは電解液を蓄えているセパレータと極板の表面とが接しているためである。そこで上述したメカニズムに則り、第1の層5を合剤層4のうち極板の表面付近に設けたものであり、この第1の層5を合剤層4の全領域に亘って設ける必要はない。

【0018】

第1の発明によれば、寿命末期や高温保存後に発生するガスの量を削減することも可能になるので、角形電池(金属缶の代わりにラミネートを外装体としたものを含む)などのように膨張しやすい形状を採る民生用途にも有効である。また第1の発明によれば、寿命末期や高温保存後に分解しにくいプロピレンカーボネートを用いることができるようになるので、発生するガスの量をさらに削減することも可能になる。

30

【0019】

第2の発明は、第1の発明において、合剤層4の総厚Aと、第1の層5の厚みBとの比 B/A を、20%以上50%以下としたことを特徴とする。上述したように第1の層5を合剤層4の全領域に亘って設ける必要はなく、比 B/A が50%を超えると出力特性の低下がやや顕在化する。一方比 B/A が20%未満であると第1の層5の効果がやや薄れる。

【0020】

第3の発明は、第1の発明において、第1の層5の構造として、樹脂膜1で被覆された活物質2の存在比率を、合剤層4の表面から集電体3に向かって漸減させたことを特徴とする。一般にリチウムイオン電池の極板内のリチウムイオン濃度は、電解液を蓄えているセパレータ側の濃度が高く、極板の厚み方向で集電体側の濃度が低くなっている。そこで上述したメカニズムに則り、第1の層5の構造として、樹脂膜1で被覆された活物質2の存在比率を、合剤層4の表面から集電体3に向かって漸減させることによって、リチウムイオン濃度の高いところでは第1の層5の存在比率が高く、リチウムイオン濃度の低い極板内部に向かって第1の層の存在比率が低くなると効果的である。

40

【0021】

本発明について、さらに詳述する。

【0022】

50

活物質 2 が正極活物質の場合、リチウム複合金属酸化物を用いることができる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $LiMePO_4$ 、 Li_2MePO_4F ($M = Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B$ のうち少なくとも一種)が挙げられる。ここで、 $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ であるのが好ましい。なお、リチウムのモル比を示す x 値は、活物質作製直後の値であり、充放電により増減する。さらにこれら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換してもよい。などを用いることができる。

【0023】

また活物質 2 が負極活物質の場合、例えば、金属、金属繊維、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、各種合金材料等を用いることができる。炭素材料としては、例えば各種天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、各種人造黒鉛、非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。また、珪素 (Si) や錫 (Sn) などの単体、または合金、化合物、固溶体などの珪素化合物や錫化合物が容量密度の大きい点から好ましい。例えば珪素化合物としては、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、またはこれらのいずれかに B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Sn からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上の元素で Si の一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。錫化合物としては Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ などが適用できる。負極活物質は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

集電体 3 が正極集電体の場合、例えばステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどが用いられる。また集電体 3 が負極集電体の場合、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅などが用いられる。これら集電体の厚さは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu m$ が好ましく、 $5 \sim 20 \mu m$ がより望ましい。集電体の厚さを上記範囲とすることにより、極板の強度を保持しつつ軽量化することができる。

【0025】

合剤層 4 が正極合剤層の場合、上述した正極活物質のほかに導電剤としてアセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが用いられる。

【0026】

正極または負極の結着剤には、結着剤として PVDF、PTFE、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、SBR、カルボキシメチルセルロース (CMC) などが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された 2 種以上の材料の共重合体を用いてもよい。またこれらのうちから選択された 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0027】

セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度と、絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布、不織布などが用いられる。セパレータの材質としては、例え

10

20

30

40

50

ば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが耐久性に優れ、かつシャットダウン機能を有しているため、非水電解質二次電池の安全性の観点から好ましい。セパレータの厚さは、一般的に10～300 μmであるが、40 μm以下とすることが望ましい。また、5～30 μmの範囲とするのがより好ましく、さらに好ましいセパレータ厚さの範囲は10～25 μmである。さらに微多孔フィルムは、1種の材料からなる単層膜であってもよく、2種以上の材料からなる複合膜または多層膜であってもよい。セパレータの空孔率は、30～70%の範囲であることが好ましい。ここで空孔率とは、セパレータ体積に占める孔部の体積比を示す。セパレータの空孔率のより好ましい範囲は、35～60%である。

【0028】

また電解液としては、リチウム塩にLiPF₆やLiBF₄、非水溶媒にエチレンカーボネート(EC)やジエチルカーボネート(DEC)やジメチルカーボネート(DMC)を用いることができる。

【0029】

以上の各構成要素を組み合わせることにより、本発明のリチウムイオン二次電池が構成できる。

【実施例1】

【0030】

< 検討1 >

(比較例1)

正極活物質には組成式LiNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O₂で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いた。NiSO₄水溶液に、所定比率のCoおよびAlの硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液をゆっくりと滴下し中和することによって三元系の水酸化ニッケルNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}(OH)₂の沈殿物を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、80で乾燥を行った。得られた水酸化ニッケルは平均粒径10 μmであった。

【0031】

その後、得られたNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}(OH)₂を大気中900で10時間の熱処理を行い、酸化物Ni_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}Oを得た。得られた酸化物は粉末X線回折により単一相の酸化ニッケルと同じであることを確認した。そしてNi、Co、Alの原子数の和とLiの原子数が等量になるように水酸化リチウム1水和物を加え、乾燥空气中800で10時間の熱処理を行うことにより、LiNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O₂を得た。得られたリチウムニッケル複合酸化物は粉末X線回折により単一相の六方晶層状構造であると共に、CoおよびAlが固溶していることを確認した。そして粉碎、分級の処理を経て正極活物質(平均粒径9.5 μm、BET法による比表面積0.5 m²/g)を得た。導電材にアセチレンブラック(AB)、結着剤にPTFE、増粘剤にCMCを用い、活物質：導電剤：結着剤の固形分重量比率が90：6：4となるように調整し、さらに水を溶媒として混練し、正極合剤ペーストを作製した。合剤ペーストを厚み15 μmのアルミニウム箔(正極集電体)の両面に長辺方向の一端に連続して6 mm幅のアルミニウム箔の露出部ができるようにダイコーターで塗布し、乾燥した後、圧延、スリット加工を施し、厚み0.11 mm、幅118 mm(合剤幅112 mm)、長さ3090 mmの正極板を作製した。

【0032】

負極活物質に人造黒鉛(平均粒径10 μm)、結着剤にSBRの水性ディスパーションとCMCを用い、活物質：導電剤：結着剤の固形分重量比率が96：3：1重量となるように調整し、さらに水を溶媒として混練し、負極合剤ペーストを作製した。これを厚み10 μmの銅箔(負極集電体)の両面に長辺方向の一端に連続して10 mm幅の銅箔露出部ができるようにダイコーターで塗布し、乾燥した後、圧延、スリット加工を施し、厚み0.1 mm、幅127 mm(合剤幅117 mm)、長さ3300 mmの負極板を作製した。

【0033】

以上の正極および負極を残存水分の除去を目的として、それぞれ大気中で100 10

10

20

30

40

50

時間、80～10時間乾燥炉で乾燥させた。その後セパレータとして厚み25 μ mのポリエチレン・ポリプロピレン複合フィルム（セルガード（株）製2300 / 商品名）を介して正極と負極を捲回した群を作製した。この電極群の正極アルミ箔露出部に正極集電端子をレーザー溶接し、負極銅箔露出部に負極集電端子を抵抗溶接した。その群を電池ケースに挿入し、正極集電端子を封口板にレーザー溶接し、負極集電端子を電池ケース底部に抵抗溶接した。EC : DEC : DMC = 20 : 40 : 40（重量%）の溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解させた電解液を加えた後、金属缶の開口部を封口し、公称容量7Ahのリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例1とする。

【0034】

（比較例2）

比較例1に用いた人造黒鉛を、ポリアクリロニトリルの1.0重量% NMP溶液中に分散し、得られた分散液をスプレードライヤーに投入して150℃で乾燥した。このようにして表面上に樹脂膜（厚さ2 μ m）が形成された負極活物質を用い、比較例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例2とする。

10

【0035】

（実施例1）

負極板を以下のように作製した。第一段階として、比較例1と同様の負極合剤ペーストを厚み10 μ mの銅箔の両面に長辺方向の一端に連続して10mm幅の銅箔露出部ができるようにダイコーターで塗布し、乾燥した。第二段階として、比較例2と同様の負極合剤ペーストを第一段階で塗布した層の上に第1の層として塗布し、合剤層の総厚Aにおける第1の層の厚みBとの比B/Aを20%とした。このような負極板を用いたこと以外は、比較例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例1とする。

20

【0036】

（実施例2～4）

実施例1に対し、比B/Aを90%（実施例2）、75%（実施例3）および50%（実施例4）としたこと以外は実施例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例2～4とする。

【0037】

（比較例3）

比較例1に用いたリチウムニッケル複合酸化物を、ポリアクリロニトリルの1.0重量% NMP溶液中に分散し、得られた分散液をスプレードライヤーに投入して150℃で乾燥した。このようにして表面上に樹脂膜（厚さ2 μ m）が形成された正極活物質を用い、比較例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例3とする。

30

【0038】

（実施例5）

正極板を以下のように作製した。第一段階として、比較例1と同様の正極合剤ペーストを厚み15 μ mのアルミニウム箔の両面に長辺方向の一端に連続して6mm幅のアルミニウム箔露出部ができるようにダイコーターで塗布し、乾燥した。第二段階として、比較例3と同様の正極合剤ペーストを、第一段階で塗布した層の上に第1の層として塗布し、合剤層の総厚Aにおける第1の層の厚みBとの比B/Aを20%とした。このような正極板を用いたこと以外は、比較例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例5とする。

40

【0039】

（実施例6～8）

実施例5に対し、比B/Aを90%（実施例6）、75%（実施例7）および50%（実施例8）としたこと以外は実施例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例6～8とする。

【0040】

（比較例4）

負極板を以下のように作製した。第一段階として、比較例2と同様の負極合剤ペースト

50

を厚み10 μ mの銅箔の両面に長辺方向の一端に連続して10mm幅の銅箔露出部ができるようにダイコーターで塗布し、乾燥した。第二段階として、比較例1と同様の負極合剤ペーストを第一段階で塗布した層の上に塗布した。なお第一段階で塗布した層と第二段階で塗布した層の単位面積あたりの活物質重量比は50:50であった。このような負極板を用いたこと以外は、比較例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例4とする。

【0041】

(比較例5)

正極板を以下のように作製した。第一段階として、比較例3と同様の正極合剤ペーストを厚み15 μ mのアルミニウム箔の両面に長辺方向の一端に連続して6mm幅のアルミニウム箔露出部ができるようにダイコーターで塗布し、乾燥した。第二段階として、比較例1と同様の正極合剤ペーストを第一段階で塗布した層の上に塗布した。なお第一段階で塗布した層と第二段階で塗布した層の単位面積あたりの活物質重量比は50:50であった。このような正極板を用いたこと以外は、比較例1と同様の方法でリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例5とする。

【0042】

上述した各例の極板の構成条件を(表1)にまとめた。

【0043】

【表1】

	正極		負極		
	結着剤種	B/A(%)	結着剤種	B/A(%)	
実施例	1	PTFE	-	SBR/CMC	20
	2	PTFE	-	SBR/CMC	90
	3	PTFE	-	SBR/CMC	75
	4	PTFE	-	SBR/CMC	50
	5	PTFE	20	SBR/CMC	-
	6	PTFE	90	SBR/CMC	-
	7	PTFE	75	SBR/CMC	-
	8	PTFE	50	SBR/CMC	-
比較例	1	PTFE	-	SBR/CMC	-
	2	PTFE	-	SBR/CMC	100
	3	PTFE	100	SBR/CMC	-
	4	PTFE	-	SBR/CMC	50
	5	PTFE	50	SBR/CMC	-

次にこれらの各例からそれぞれ20セルずつ用意し、室温下で

(1) 1.4Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまでの充電

(2) 20分間の無負荷状態

(3) 1.4Aの定電流で電池電圧が3.0Vに達するまでの放電

(4) 20分間の無負荷状態

を交互に繰り返す初期充放電を行った。なおここで充電は4回、放電は3回行った。この後、充電状態で下記の方法で温度60 $^{\circ}$ Cの環境下で7日間エージング処理を行ってから出力特性を測定し、さらに10セルずつに分割してそれぞれ保存特性とサイクル寿命特性とを評価した。結果を(表2)に示す。

【0044】

(初期容量)

前述したエージングが終了した電池を25 $^{\circ}$ Cの環境下で10時間放置した後、

- (1) 1.4 A の定電流で電池電圧が 3.0 V に達するまで放電。
- (2) 20 分間の無負荷状態
- (3) 1.4 A の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電
- (4) 20 分間の無負荷状態

を 1 サイクルとして充放電を行い、3 サイクル目の放電容量を電池容量とした。

【0045】

(初期出力)

まず電池の充電深さ (SOC) を実使用での頻度が高い 60% にし、25 °C 下で 10 時間放置した後、以下の手順で定電流充放電を行った。なお放電中に電池電圧が 2.0 V を下回った場合、試験を終了してさらなる放電は行わないようにした。

- (1) 1 時間率 (7 A) で 10 秒間放電、その後 30 秒間の無負荷状態
- (2) 1 時間率 (7 A) で 10 秒間充電、その後 30 秒間の無負荷状態
- (3) 1/2 時間率 (1.4 A) で 10 秒間放電、その後 30 秒間の無負荷状態
- (4) 1/2 時間率 (1.4 A) で 10 秒間充電、その後 30 秒間の無負荷状態
- (5) 1/5 時間率 (3.5 A) で 10 秒間放電、その後 30 秒間の無負荷状態
- (6) 1/5 時間率 (3.5 A) で 10 秒間充電、その後 30 秒間の無負荷状態
- (7) 1/10 時間率 (7.0 A) で 10 秒間放電、その後 60 秒間の無負荷状態
- (8) 1/5 時間率 (3.5 A) で 20 秒間充電、その後 60 秒間の無負荷状態
- (9) 1/20 時間率 (1.4 A) で 10 秒間放電、その後 60 秒間の無負荷状態
- (10) 1/5 時間率 (3.5 A) で 40 秒間充電、その後 60 秒間の無負荷状態
- (11) 1/30 時間率 (2.1 A) で 10 秒間放電、その後 60 秒間の無負荷状態
- (12) 1/5 時間率 (3.5 A) で 60 秒間、その後 60 秒間の無負荷状態
- (13) 1/40 時間率 (2.8 A) で 10 秒間放電、その後 60 秒間の無負荷状態
- (14) 1/5 時間率 (3.5 A) で 80 秒間充電、その後 60 秒間の無負荷状態

上述した条件での放電において、各電流値で電流が印加されてから 10 秒後の電圧を読み取り、電流 - 電圧特性 (I - V 特性) 図を作成した。I - V 特性図の一例を図 2 に示す。電池の出力特性としてはこの I - V 特性図を用いて 1.50 A 放電時の電圧を読み取り、その積 ($V \times I$) をこの電池の出力値として、20 セルの平均値を (表 2) に示した。

【0046】

(保存特性)

まず初期容量測定と同じ条件にて電池を放電した後、5 時間率の定電流によって初期容量の 80% の容量だけ充電して、SOC を 80% とした。これを 65 °C 下で 230 日放置した後、25 °C 下で 10 時間放置して安定化させた。さらに初期充放電と同じ条件で充放電を行った後、前述の初期出力と同様の評価を実施した。このときの I - V 特性図から導いた出力値の平均と併せて、前述した初期出力の評価結果との比率を (表 2) に示す。なお保存期間を 230 日とした根拠は、10 °C 2 倍則 (環境温度が 10 °C 上昇すれば劣化速度が倍加するという一般則) を活用して 25 °C における 10 年間の使用を想定したことによる。

【0047】

(サイクル寿命特性)

40 °C 下で 1/3 時間率 (2.1 A) の定電流充電 (上限電圧 4.2 V) と 1/3 時間率の定電流放電 (下限電圧 3.0 V) とを 2000 サイクル繰り返した後、前述の初期出力と同様の評価を実施した。このときの I - V 特性図から導いた出力値の平均と併せて、前述した初期出力の評価結果との比率を (表 2) に示す。

【0048】

【表 2】

		初期容量 (Ah)	初期出力 (W)	保存後		サイクル後	
				出力(W)	維持率(%)	出力(W)	維持率(%)
実施例	1	7.21	441	340	77	340	77
	2	7.23	380	296	78	235	62
	3	7.22	390	300	77	246	63
	4	7.21	437	341	78	332	76
	5	7.2	436	341	78	327	75
	6	7.21	351	288	82	214	61
	7	7.2	362	293	81	228	63
	8	7.23	427	345	81	320	75
比較例	1	7.21	450	270	60	216	48
	2	7.22	350	283	81	182	52
	3	7.23	351	284	81	179	51
	4	7.22	420	260	62	185	44
	5	7.22	377	241	64	177	47

表面上に樹脂膜が形成されない活物質のみを用いた比較例 1 は、初期出力は良好なものの、保存後およびサイクル寿命後の出力が芳しくなかった。これに比べて正極活物質あるいは負極活物質のいずれかを樹脂膜で被覆し、これを合剤層の表面に配置して第 1 の層とした実施例 1 ~ 8 は、初期出力を維持しつつ保存後およびサイクル寿命後の出力を向上することができた。ただし合剤層の総厚 A と第 1 の層の厚み B との比 B/A が 50% を超える実施例 1 および 5 は、保護膜という反応抵抗成分が過剰になる影響を受けて初期出力が若干低下したことに加えて、サイクル寿命後の出力も低下した。本発明は極板全体の充放電反応を均一にするため、充放電反応が活発な極板表面のみにあえて反応抵抗成分である樹脂層を有する第 1 の層を設けたものである。ただし本実施例のように高電流で充放電を繰り返した場合、反応抵抗成分の分布を精度よく適正化しないと、かえって充放電反応が極板全体で不均一になりやすくなると考えられる。よって比 B/A は 50% 以下であるのが好ましい。なお、第 1 の層を合剤層の表面に設ける代わりに集電体近傍に設けた比較例 4 および 5 は、初期出力のみならず保存特性やサイクル寿命特性も低下する結果となった。

< 検討 2 >

(比較例 6)

比較例 1 と同様の正極活物質と、導電剤として AB、結着剤として PVDF を用い、活物質：導電剤：結着剤の固形分重量比率を 90 : 6 : 4 に調整し、NMP を溶剤として全固形分重量比率が 55% の正極合剤ペーストを作製し、これを用いて比較例 1 と同様にして正極板を作製した。一方、比較例 1 と同様の負極活物質と、結着剤として PVDF を用い、活物質：結着剤の固形分重量比率を 93 : 7 に調整し、NMP を溶剤として全固形分重量比率が 48% の負極合剤ペーストを作製し、これを用いて比較例 1 と同様にして負極板を作製した。これ以外は比較例 1 と同様に作製したりチウムイオン二次電池を、比較例 6 とする。

【 0049 】

(実施例 9)

比較例 6 と同様に作製した正極板の表面に、PTFE 水性ディスパーション（固形分 60%）をダイコーターにて塗工し、乾燥炉で乾燥した。塗工量は正極活物質重量に対して PTFE 重量が 1.5% となるように調整した。この工程によって、正極活物質の表面を PTFE 樹脂が被覆することによって樹脂膜（厚さ 2 μm ）を形成しつつ、正極板の細孔を通して PTFE が正極板の内部にまで浸透させた。また同時に、樹脂膜で被覆された正極活物質の存在比率を、正極合剤層の表面から正極集電体に向かって漸減させた。ここでダイコーターにて塗工してから乾燥炉に入るまでの時間を 20 秒に調整することにより PTFE が浸透して形成される第 1 の層の割合（比 B/A ）を 20% に調整した。この正極板を用いたこと以外は比較例 1 と同様に作製したりチウムイオン二次電池を、実施例 9 と

する。

【 0 0 5 0 】

(実施例 1 0 ~ 1 2)

実施例 9 に対し、ダイコーターにて塗工してから乾燥炉に入るまでの時間を 4 0 秒 (実施例 1 0)、7 0 秒 (実施例 1 1) および 1 1 0 秒 (実施例 1 2) に調整することにより P T F E が浸透して形成される第 1 の層 (厚さ 2 μ m) の割合 (比 B / A) を 3 5 % (実施例 1 0)、5 0 % (実施例 1 1) および 6 5 % (実施例 1 0) に調整した。この正極板を用いたこと以外は実施例 9 と同様に作製したリチウムイオン二次電池を、実施例 1 0 ~ 1 2 とする。

【 0 0 5 1 】

これらの各例の電池について、上述した方法と同様にして初期容量、初期出力、保存特性およびサイクル寿命特性を評価した。結果を (表 3) に示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 3 】

	正極		初期容量 (Ah)	初期出力 (W)	保存後		サイクル後		
	結着剤種	B/A(%)			出力(W)	維持率(%)	出力(W)	維持率(%)	
実施例	9	PVDF	20	7.25	441	340	77	326	74
	10	PVDF	35	7.26	437	345	79	319	73
	11	PVDF	50	7.25	391	312	80	285	73
	12	PVDF	65	7.24	385	308	80	211	55
比較例	6	PVDF	-	7.24	456	255	56	196	43

正極合剤層の表面に第 1 の層を設けなかった比較例 6 に対し、第 1 の層を設けた実施例 9 ~ 1 2 は、初期出力はやや低下したものの良好な保存特性を示した。ただし比 B / A が 5 0 % を超える実施例 1 2 のサイクル寿命特性は、比較例 6 に比べて良好なものの他の実施例よりはやや低下する結果となった。この理由は前述した通りと考える。

【 0 0 5 3 】

本実施例では正極合剤層の表面のみあるいは負極合剤層の表面のみに第 1 の層を設けた場合について説明したが、双方の合剤層の表面に第 1 の層を設けた場合でも同様の効果が得られるのはいうまでもない。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 4 】

本発明の技術は、高出力用途の電源に用いるリチウムイオン二次電池全般の耐久性を高める技術として幅広く適用できるので、その利用可能性および有用性は高い。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 5 】

【 図 1 】 本発明の極板の断面模式図

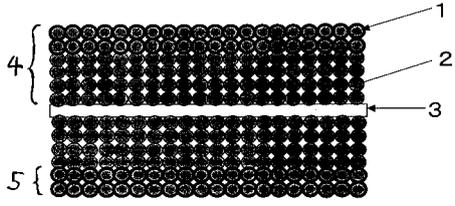
【 図 2 】 出力特性評価としての電流 - 電圧 (I - V) 特性図の一例を示す図

【 符号の説明 】

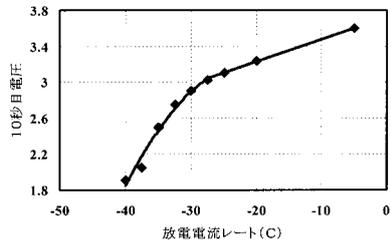
【 0 0 5 6 】

- 1 樹脂膜
- 2 活物質
- 3 集電体
- 4 合剤層
- 5 第 1 の層

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ06 AK01 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07
AL08 AL11 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ13 BJ14 DJ12 EJ04
EJ05 HJ04
5H050 AA02 AA07 AA09 AA12 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02
CB07 CB08 CB09 CB11 DA09 EA23 EA24 FA04 FA05 FA12
HA04