

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6770716号
(P6770716)

(45) 発行日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(24) 登録日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-13415 (P2017-13415)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ
(22) 出願日	平成29年1月27日(2017.1.27)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(65) 公開番号	特開2018-120829 (P2018-120829A)	(74) 代理人	100074332 弁理士 藤本 昇
(43) 公開日	平成30年8月2日(2018.8.2)	(74) 代理人	100114432 弁理士 中谷 寛昭
審査請求日	平成31年3月27日(2019.3.27)	(72) 発明者	大山 純 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ内
		(72) 発明者	下川 亮介 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極とを含む電極体を備え、

前記正極は、正極活物質と黒鉛とを含有する正極活物質層を有し、

前記正極活物質は、 $Li_p Ni_q Mn_r Co_s O_t$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物(ただし、 $0 < p \leq 1.3$ であり、 $q + r + s = 1$ であり、 $0 < q \leq 1$ であり、 $0 < r \leq 1$ であり、 $0 < s \leq 1$ であり、 $1.7 \leq t \leq 2.3$ である)であり、

前記正極活物質層は、前記正極活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含み、前記二次粒子の内部には、前記一次粒子よりも大きい空孔が形成され、

前記正極活物質層の比表面積は、 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、

前記黒鉛のアスペクト比は、3以上15以下である、リチウムイオン二次電池。

10

【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などの蓄電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、正極活物質と導電助剤とを含む正極活物質層を有する正極を備えたリチウムイオン二次電池が知られている(例えば、特許文献1)。

20

【0003】

特許文献1に記載の電池では、正極活物質は、内部に複数の空隙を有する二次粒子を含み、導電助剤は、例えばグラファイトなどの炭素材料である。

【0004】

特許文献1に記載の電池では、比較的高温で充放電が繰り返されたあとに出力が低下する場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2014/024571号

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本実施形態は、比較的高温で充放電が繰り返されたあとに出力が低下することを抑制できる蓄電素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本実施形態の蓄電素子は、活物質と黒鉛とを含有する活物質層を有する電極を備え、活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含み、二次粒子の内部には、一次粒子よりも大きい空隙が形成され、活物質層の比表面積は、 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、黒鉛のアスペクト比は、3以上15以下である。上記の構成により、比較的高温で充放電が繰り返されたあとに出力が低下することを抑制できる。

20

【発明の効果】

【0008】

本実施形態によれば、比較的高温で充放電が繰り返されたあとに出力が低下することが抑制された蓄電素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本実施形態に係る蓄電素子の斜視図である。

【図2】図2は、図1のII-II線位置の断面図である。

30

【図3】図3は、図1のIII-III線位置の断面図である。

【図4】図4は、同実施形態に係る蓄電素子の電極体の構成を説明するための図である。

【図5】図5は、重ね合わされた正極、負極、及びセパレータの断面図(図4のV-V断面)である。

【図6】図6は、正極の金属箔及び正極活物質層を模式的に表した断面図である。

【図7】図7は、同実施形態に係る蓄電素子を含む蓄電装置の斜視図である。

【図8】図8は、比較的高温で充放電が繰り返されたあとの出力保持率と黒鉛のアスペクト比との関係を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

40

以下、本発明に係る蓄電素子の一実施形態について、図1～図6を参照しつつ説明する。蓄電素子には、二次電池、キャパシタ等がある。本実施形態では、蓄電素子の一例として、充放電可能な二次電池について説明する。尚、本実施形態の各構成部材(各構成要素)の名称は、本実施形態におけるものであり、背景技術における各構成部材(各構成要素)の名称と異なる場合がある。

【0011】

本実施形態の蓄電素子1は、非水電解質二次電池である。より詳しくは、蓄電素子1は、リチウムイオンの移動に伴って生じる電子移動を利用したリチウムイオン二次電池である。この種の蓄電素子1は、電気エネルギーを供給する。蓄電素子1は、単一又は複数で使用される。具体的に、蓄電素子1は、要求される出力及び要求される電圧が小さいとき

50

には、単一で使用される。一方、蓄電素子1は、要求される出力及び要求される電圧の少なくとも一方が大ききときには、他の蓄電素子1と組み合わせられて蓄電装置100に用いられる。前記蓄電装置100では、該蓄電装置100に用いられる蓄電素子1が電気エネルギーを供給する。

【0012】

蓄電素子1は、図1～図6に示すように、正極11と負極12とを含む電極体2と、電極体2を収容するケース3と、ケース3の外側に配置される外部端子7であって電極体2と導通する外部端子7と、を備える。また、蓄電素子1は、電極体2、ケース3、及び外部端子7の他に、電極体2と外部端子7とを導通させる集電体5等を有する。

【0013】

電極体2は、正極11と負極12とがセパレータ4によって互いに絶縁された状態で積層された積層体22が巻回されることによって形成される。

【0014】

正極11は、金属箔111(集電箔)と、金属箔111の表面に重ねられ且つ活物質を含む活物質層112と、を有する。本実施形態では、活物質層112は、金属箔111の両面にそれぞれ重なる。なお、正極11の厚さは、通常、40 μm 以上150 μm 以下である。

【0015】

金属箔111は帯状である。本実施形態の正極11の金属箔111は、例えば、アルミニウム箔である。正極11は、帯形状の短手方向である幅方向の一方の端縁部に、正極活物質層112が形成されていない非被覆部115を有する。

【0016】

正極活物質層112は、粒子状の活物質(活物質粒子)と、粒子状の導電助剤と、バインダとを含有する。正極活物質層112(1層分)の厚さは、通常、12 μm 以上70 μm 以下である。正極活物質層112(1層分)の目付量は、通常、4 mg/cm^2 以上17 mg/cm^2 以下である。正極活物質層112の密度は、通常、1.5 g/cm^3 以上3.0 g/cm^3 以下である。目付量及び密度は、金属箔111の一方の面を覆うように配置された1層分におけるものである。

【0017】

正極活物質層112の比表面積は、2.5 m^2/g 以上である。正極活物質層112の比表面積は、通常、5.0 m^2/g 以下である。正極活物質層112の比表面積は、4.0 m^2/g 以下であるとよい。

【0018】

正極活物質層112の比表面積は、BET法によって測定する。具体的に、斯かる比表面積は、実施例に記載された方法によって測定される。

【0019】

正極活物質層112の比表面積は、例えば、正極活物質の比表面積を変えること、正極活物質の平均粒子径を変えること、又は、正極活物質の二次粒子の内部に存在する中空部(直径の大きさが活物質粒子の一次粒子径よりも大きいもの)の数を変化させることによって調整できる。具体的に、正極活物質の比表面積を大きくすること、正極活物質の平均粒子径を小さくすること、又は、正極活物質の二次粒子の内部に存在する中空部の数を多くすることによって、比表面積を大きくすることができる。一方、正極活物質の比表面積を小さくすること、正極活物質の平均粒径D50を大きくすること、又は、正極活物質の二次粒子の内部に存在する中空部の数を少なくすることによって、比表面積を小さくすることができる。

【0020】

正極活物質層112は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子Aを活物質粒子として含む。詳しくは、正極活物質層112は、複数の一次粒子同士が凝集した二次粒子Aを活物質として含む。二次粒子Aでは、一次粒子同士が互いに固着している。二次粒子Aの内部には、空孔が形成されている。二次粒子の内部の空孔の大きさは、二次粒子を構成する一次

10

20

30

40

50

粒子のうち最も大きい一次粒子の大きさよりも大きい。斯かる空孔の大きさは、正極活物質層 1 1 2 の厚さ方向の断面を電子顕微鏡で観察した観察像において、空孔を形成する内表面に内接する最も大きい円（真円）の直径によって決める。一次粒子の大きさは、上記と同様な電子顕微鏡の観察像において、二次粒子を構成する一次粒子の各直径を測定することによって決める。一次粒子の断面が楕円状であれば、短径でなく長径の方を一次粒子の大きさとする。

【0021】

正極 1 1 の活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物である。正極 1 1 の活物質の上記二次粒子の平均粒子径は、通常、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。二次粒子の平均粒子径は、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。上記二次粒子の平均粒子径は、下記のよう

10

【0022】

正極 1 1 の活物質は、例えば、リチウム金属酸化物である。具体的に、正極の活物質は、例えば、 $\text{Li}_p\text{Me}_t\text{O}_t$ （Me は、1 又は 2 以上の遷移金属を表す）によって表される複合酸化物（ $\text{Li}_p\text{Co}_s\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_p\text{Mn}_r\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{Co}_s\text{Mn}_r\text{O}_2$ 等）である。

【0023】

より具体的に、正極 1 1 の活物質は、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{Co}_s\text{O}_t$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物（ただし、 $0 < p < 1.3$ であり、 $q + r + s = 1$ であり、 $0 < q < 1$ であり、 $0 < r < 1$ であり、 $0 < s < 1$ であり、 $1.7 < t < 2.3$ である）であつてもよい。なお、 $0 < q < 1$ であり、 $0 < r < 1$ であり、 $0 < s < 1$ であつてもよい。

20

【0024】

上記のごとき $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{Co}_s\text{O}_t$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物は、例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 などである。このとき、リチウム金属複合酸化物は、当該化学組成で示される以外の微量元素が含まれてもよい。

【0025】

正極 1 1 の活物質は、例えば、 $\text{Li}_p\text{Me}_u(\text{XO}_v)_w$ （Me は、1 又は 2 以上の遷移金属を表し、X は例えば P、Si、B、V を表す）によって表されるポリアニオン化合物であつてもよい。ただし、 $0 < p < 1.3$ であり、 $0.8 < u < 1.2$ であり、 $3.8 < v < 4.2$ であり、 $0.8 < w < 1.2$ である。ポリアニオン化合物は、例えば、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMnSiO_4 、 LiCoPO_4F 、 LiFePO_4F 等である。

30

【0026】

正極活物質層 1 1 2 に用いられるバインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンブタジエンゴム（SBR）である。本実施形態のバインダは、ポリフッ化ビニリデンである。

40

【0027】

正極活物質層 1 1 2 は、少なくとも黒鉛 B を導電助剤として含有する。斯かる黒鉛 B は、通常、鱗片状黒鉛である。正極活物質層 1 1 2 は、例えば、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック、鱗片状黒鉛以外の黒鉛等を導電助剤としてさらに含有してもよい。正極活物質層 1 1 2 において、導電助剤のうち、黒鉛 B（鱗片状黒鉛）の占める割合は、30 質量% 以上であつてもよい。

【0028】

鱗片状黒鉛は、通常、板状である。鱗片状黒鉛は、炭素原子同士が共有結合してなる層

50

が積層された構造を有する。鱗片状黒鉛において、積層の方向が、通常、鱗片状黒鉛の厚さ方向に相当する。

【0029】

正極活物質層112の黒鉛B（鱗片状黒鉛）のアスペクト比は、下記の方法によって測定した測定値の平均値によって決める。斯かるアスペクト比は、3以上15以下である。斯かるアスペクト比は、5以上12以下であってもよい。斯かるアスペクト比は、詳しくは、以下のようにして測定する。正極11を厚さ方向に切断し、切断によって現れた断面を電子顕微鏡で観察する。断面において少なくとも100個の黒鉛B（鱗片状黒鉛）をランダムに選ぶ。ただし、黒鉛B（鱗片状黒鉛）を選ぶときに、金属箔111に接する黒鉛B、及び、少なくとも一部が正極活物質層112の表面に出ている黒鉛Bを除く。選んだ各黒鉛Bの断面に外接する最小面積の長方形の長辺長さと短辺長さとを測定し、短辺長さに対する長辺長さをアスペクト比として算出する。測定した値の平均値を求める。

10

【0030】

製造された蓄電素子について、黒鉛B（鱗片状黒鉛）のアスペクト比を測定する場合、定電圧放電を行った後に測定する。例えば、1Cレートで3.0Vまで放電した後に3.0Vで5時間の定電圧放電を行い、蓄電素子を解体して正極11を取り出し、洗浄する。洗浄した正極11を上記のごとく厚さ方向に切断し、クロスセクションポリッシャー（CP）加工した断面を電子顕微鏡で観察し、上記のアスペクト比を測定する。

【0031】

正極活物質層112の厚さ方向の断面において、黒鉛Bの平均長さ（上記の長方形の長辺長さの平均）は、通常、10 μ m以上20 μ m以下である。斯かる平均長さは、上記のアスペクト比の測定方法に従って決定する。黒鉛Bの平均厚さ（上記の長方形の短辺長さの平均）は、通常、0.1 μ m以上2.0 μ m以下である。斯かる平均厚さは、上記のアスペクト比の測定方法に従って決定する。

20

【0032】

正極活物質層112では、図6に示すように、活物質の二次粒子Aが、鱗片状黒鉛Bに接している。図示されていないが、正極活物質層112は、互いに独立して存在する一次粒子も含む。一次粒子は、二次粒子からも独立して存在する。斯かる一次粒子は、例えば、二次粒子が解砕されることによって生じる。二次粒子の解砕は、製造時のプレスや充放電時の活物質の膨張収縮によって、二次粒子に力が加わることによって起こる。

30

【0033】

正極活物質層112において、活物質の二次粒子Aの大きさの平均値は、黒鉛B（鱗片状黒鉛）の平均長さ（上記の長方形の長辺長さの平均）よりも小さくてもよい。活物質の二次粒子Aの大きさの平均値に対する、黒鉛B（鱗片状黒鉛）の平均長さの比は、2以上10以下であってもよい。二次粒子Aの大きさの平均値は、上述した方法によって測定する。黒鉛B（鱗片状黒鉛）の平均長さは、上述した黒鉛の長方形の長辺長さを測定する方法と同じ方法によって測定する。

【0034】

正極活物質層112において、活物質に対する黒鉛の質量比は、1質量%以上10質量%以下であってもよい。具体的に、活物質の二次粒子に対する鱗片状黒鉛の質量比は、1質量%以上10質量%以下であってもよい。

40

【0035】

正極活物質層112の空隙率 p [%]は、通常、30%以上45%以下である。正極活物質層112の空隙率 p [%]は、35%以上であるとよい。正極活物質層112の空隙率 p [%]は、水銀圧入法によって測定した結果を基にして算出される。水銀圧入法は、水銀圧入ポロシメーターを用いて実施できる。具体的に、水銀圧入法は、日本工業規格（JIS R1655：2003）に準じて実施する。空隙率 p (%)は、水銀圧入法によって測定された水銀圧入量 A (cm^3)と、正極活物質層のみかけ体積 V (cm^3)とから、 $p = (A / V) \times 100$ により算出される。ここで、みかけ体積 V (cm^3)とは、活物質層を平面視したときの面積 (cm^2) に活物質層の厚さ (cm) を乗じたものであ

50

る。

【0036】

負極12は、金属箔121（集電箔）と、金属箔121の上に形成された負極活物質層122と、を有する。本実施形態では、負極活物質層122は、金属箔121の両面にそれぞれ重ねられる。金属箔121は帯状である。本実施形態の負極の金属箔121は、例えば、銅箔である。負極12は、帯形状の短手方向である幅方向の一方の端縁部に、負極活物質層122が形成されていない非被覆部125を有する。負極12の厚さは、通常、40 μm 以上150 μm 以下である。

【0037】

負極活物質層122は、粒子状の活物質（活物質粒子）と、バインダと、を含む。負極活物質層122は、セパレータ4を介して正極11と向き合うように配置される。負極活物質層122の幅は、正極活物質層112の幅よりも大きい。

10

【0038】

負極12の活物質は、負極12において充電反応及び放電反応の電極反応に寄与し得るものである。例えば、負極12の活物質は、グラファイト、非晶質炭素（難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素）などの炭素材料、又は、ケイ素（Si）及び錫（Sn）などリチウムイオンと合金化反応を生じる材料である。本実施形態の負極の活物質は、非晶質炭素である。より具体的には、負極の活物質は、難黒鉛化炭素である。

【0039】

負極活物質層122（1層分）の厚さは、通常、10 μm 以上50 μm 以下である。負極活物質層122の目付量（1層分）は、通常、3 mg/cm^2 以上10 mg/cm^2 以下である。負極活物質層122の密度（1層分）は、通常、0.9 g/cm^3 以上1.6 g/cm^3 以下である。

20

【0040】

負極活物質層に用いられるバインダは、正極活物質層に用いられるバインダと同様ののものであってもよい。本実施形態のバインダは、スチレンブタジエンゴム（SBR）である。

【0041】

負極活物質層122では、バインダの割合は、活物質粒子とバインダとの合計質量に対して、2質量%以上10質量%以下であってもよい。

30

【0042】

負極活物質層122は、ケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック、黒鉛等の導電助剤をさらに有してもよい。本実施形態の負極活物質層122は、導電助剤を有していない。

【0043】

本実施形態の電極体2では、以上のように構成される正極11と負極12とがセパレータ4によって絶縁された状態で巻回される。即ち、本実施形態の電極体2では、正極11、負極12、及びセパレータ4の積層体22が巻回される。セパレータ4は、絶縁性を有する部材である。セパレータ4は、正極11と負極12との間に配置される。これにより、電極体2（詳しくは、積層体22）において、正極11と負極12とが互いに絶縁される。また、セパレータ4は、ケース3内において、電解液を保持する。これにより、蓄電素子1の充放電時において、リチウムイオンが、セパレータ4を挟んで交互に積層される正極11と負極12との間を移動する。

40

【0044】

セパレータ4は、帯状である。セパレータ4は、多孔質なセパレータ基材を有する。セパレータ4は、正極11及び負極12間の短絡を防ぐために正極11及び負極12の間に配置されている。本実施形態のセパレータ4は、セパレータ基材41のみを有する。

【0045】

セパレータ基材41は、例えば、織物、不織布、又は多孔膜によって多孔質に構成される。セパレータ基材の材質としては、高分子化合物、ガラス、セラミックなどが挙げられ

50

る。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアミド（PA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）などのポリオレフィン（PO）、又は、セルロースが挙げられる。

【0046】

セパレータ4の幅（帯形状の短手方向の寸法）は、負極活物質層122の幅より僅かに大きい。セパレータ4は、正極活物質層112及び負極活物質層122が重なるように幅方向に位置ずれた状態で重ね合わされた正極11と負極12との間に配置される。このとき、図4に示すように、正極11の非被覆部115と負極12の非被覆部125とは重なっていない。即ち、正極11の非被覆部115が、正極11と負極12との重なる領域から幅方向に突出し、且つ、負極12の非被覆部125が、正極11と負極12との重なる領域から幅方向（正極11の非被覆部115の突出方向と反対の方向）に突出する。積層された状態の正極11、負極12、及びセパレータ4、即ち、積層体22が巻回されることによって、電極体2が形成される。正極11の非被覆部115又は負極12の非被覆部125のみが積層された部位によって、電極体2における非被覆積層部26が構成される。

10

【0047】

非被覆積層部26は、電極体2における集電体5と導通される部位である。非被覆積層部26は、巻回された正極11、負極12、及びセパレータ4の巻回中心方向視において、中空部27（図4参照）を挟んで二つの部位（二分された非被覆積層部）261に区分けされる。

20

【0048】

以上のように構成される非被覆積層部26は、電極体2の各極に設けられる。即ち、正極11の非被覆部115のみが積層された非被覆積層部26が電極体2における正極11の非被覆積層部を構成し、負極12の非被覆部125のみが積層された非被覆積層部26が電極体2における負極12の非被覆積層部を構成する。

【0049】

ケース3は、開口を有するケース本体31と、ケース本体31の開口を塞ぐ（閉じる）蓋板32と、を有する。ケース3は、電極体2及び集電体5等と共に、電解液を内部空間に収容する。ケース3は、電解液に耐性を有する金属によって形成される。ケース3は、例えば、アルミニウム、又は、アルミニウム合金等のアルミニウム系金属材料によって形成される。ケース3は、ステンレス鋼及びニッケル等の金属材料、又は、アルミニウムにナイロン等の樹脂を接着した複合材料等によって形成されてもよい。

30

【0050】

電解液は、非水溶液系電解液である。電解液は、有機溶媒に電解質塩を溶解させることによって得られる。有機溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類である。電解質塩は、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、及び $LiPF_6$ 等である。本実施形態の電解液は、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネートを所定の割合で混合した混合溶媒に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ の $LiPF_6$ を溶解させたものである。

40

【0051】

ケース3は、ケース本体31の開口周縁部と、長方形の蓋板32の周縁部とを重ね合わせた状態で接合することによって形成される。また、ケース3は、ケース本体31と蓋板32とによって画定される内部空間を有する。本実施形態では、ケース本体31の開口周縁部と蓋板32の周縁部とは、溶接によって接合される。

【0052】

以下では、図1に示すように、蓋板32の長辺方向をX軸方向とし、蓋板32の短辺方向をY軸方向とし、蓋板32の法線方向をZ軸方向とする。ケース本体31は、開口方向（Z軸方向）における一方の端部が塞がれた角筒形状（即ち、有底角筒形状）を有する。

50

蓋板 3 2 は、ケース本体 3 1 の開口を塞ぐ板状の部材である。

【 0 0 5 3 】

蓋板 3 2 は、ケース 3 内のガスを外部に排出可能なガス排出弁 3 2 1 を有する。ガス排出弁 3 2 1 は、ケース 3 の内部圧力が所定の圧力まで上昇したときに、該ケース 3 内から外部にガスを排出する。ガス排出弁 3 2 1 は、X 軸方向における蓋板 3 2 の中央部に設けられる。

【 0 0 5 4 】

ケース 3 には、電解液を注入するための注液孔が設けられる。注液孔は、ケース 3 の内部と外部とを連通する。注液孔は、蓋板 3 2 に設けられる。注液孔は、注液栓 3 2 6 によって密閉される（塞がれる）。注液栓 3 2 6 は、溶接によってケース 3（本実施形態の例では蓋板 3 2）に固定される。

10

【 0 0 5 5 】

外部端子 7 は、他の蓄電素子 1 の外部端子 7 又は外部機器等と電氣的に接続される部位である。外部端子 7 は、導電性を有する部材によって形成される。例えば、外部端子 7 は、アルミニウム又はアルミニウム合金等のアルミニウム系金属材料、銅又は銅合金等の銅系金属材料等の溶接性の高い金属材料によって形成される。

【 0 0 5 6 】

外部端子 7 は、バスバ等が溶接可能な面 7 1 を有する。面 7 1 は、平面である。外部端子 7 は、蓋板 3 2 に沿って広がる板状である。詳しくは、外部端子 7 は、Z 軸方向視において矩形状の板状である。

20

【 0 0 5 7 】

集電体 5 は、ケース 3 内に配置され、電極体 2 と通電可能に直接又は間接に接続される。本実施形態の集電体 5 は、クリップ部材 5 0 を介して電極体 2 と通電可能に接続される。即ち、蓄電素子 1 は、電極体 2 と集電体 5 とを通電可能に接続するクリップ部材 5 0 を備える。

【 0 0 5 8 】

集電体 5 は、導電性を有する部材によって形成される。図 2 に示すように、集電体 5 は、ケース 3 の内面に沿って配置される。集電体 5 は、蓄電素子 1 の正極 1 1 と負極 1 2 とにそれぞれ配置される。本実施形態の蓄電素子 1 では、集電体 5 は、ケース 3 内において、電極体 2 の正極 1 1 の非被覆積層部 2 6 と、負極 1 2 の非被覆積層部 2 6 とにそれぞれ配置される。

30

【 0 0 5 9 】

正極 1 1 の集電体 5 と負極 1 2 の集電体 5 とは、異なる材料によって形成される。具体的に、正極 1 1 の集電体 5 は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金によって形成され、負極 1 2 の集電体 5 は、例えば、銅又は銅合金によって形成される。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の蓄電素子 1 では、電極体 2 とケース 3 とを絶縁する袋状の絶縁カバー 6 に収容された状態の電極体 2（詳しくは、電極体 2 及び集電体 5）がケース 3 内に収容される。

【 0 0 6 1 】

次に、上記実施形態の蓄電素子 1 の製造方法について説明する。

40

【 0 0 6 2 】

蓄電素子 1 の製造方法では、まず、金属箔（集電箔）に活物質を含む合剤を塗布し、活物質層を形成し、電極（正極 1 1 及び負極 1 2）を作製する。次に、正極 1 1、セパレータ 4、及び負極 1 2 を重ね合わせて電極体 2 を形成する。続いて、電極体 2 をケース 3 に入れ、ケース 3 に電解液を入れることによって蓄電素子 1 を組み立てる。

【 0 0 6 3 】

電極（正極 1 1）の作製では、金属箔の両面に、活物質とバインダと溶媒とを含む合剤をそれぞれ塗布することによって正極活物質層 1 1 2 を形成する。合剤の塗布量を変化させることによって、正極活物質層 1 1 2 の厚さや目付量を調整することができる。正極活

50

物質層 1 1 2 を形成するための塗布方法としては、一般的な方法が採用される。そして、正極活物質層 1 1 2 を所定の圧力でロールプレスする。プレス圧を変化させることにより、正極活物質層 1 1 2 の密度や比表面積を調整できる。なお、同様にして、負極 1 2 を作製する。

【 0 0 6 4 】

電極体 2 の形成では、正極 1 1 と負極 1 2 との間にセパレータ 4 を挟み込んだ積層体 2 2 を巻回することにより、電極体 2 を形成する。詳しくは、正極活物質層 1 1 2 と負極活物質層 1 2 2 とがセパレータ 4 を介して互いに向き合うように、正極 1 1 とセパレータ 4 と負極 1 2 とを重ね合わせ、積層体 2 2 を作る。積層体 2 2 を巻回して、電極体 2 を形成する。なお、積層体 2 2 を巻回するとき、正極 1 1 又は負極 1 2 の外側に、さらなるもう 1 つのセパレータ 4 を配置する。

10

【 0 0 6 5 】

蓄電素子 1 の組み立てでは、ケース 3 のケース本体 3 1 に電極体 2 を入れ、ケース本体 3 1 の開口を蓋板 3 2 で塞ぎ、電解液をケース 3 内に注入する。ケース本体 3 1 の開口を蓋板 3 2 で塞ぐときには、ケース本体 3 1 の内部に電極体 2 を入れ、正極 1 1 と一方の外部端子 7 とを導通させ、且つ、負極 1 2 と他方の外部端子 7 とを導通させた状態で、ケース本体 3 1 の開口を蓋板 3 2 で塞ぐ。電解液をケース 3 内へ注入するときには、ケース 3 の蓋板 3 2 の注入孔から電解液をケース 3 内に注入する。

【 0 0 6 6 】

上記のように構成された本実施形態の蓄電素子 1 は、正極活物質と黒鉛とを含有する正極活物質層 1 1 2 を有する正極 1 1 を備える。正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含み、二次粒子の内部には、一次粒子よりも大きい空孔が形成されている。正極活物質層 1 1 2 の比表面積は、 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、黒鉛のアスペクト比は、3 以上 1 5 以下である。斯かる構成により、比較的高温で充放電が繰り返されたあとに出力が低下することを抑制できる。

20

【 0 0 6 7 】

本実施形態の蓄電素子 1 において、活物質の二次粒子に空孔が形成されている分、活物質の表面積が増えるため、出力を向上させることができる。

また、本実施形態の蓄電素子 1 において、比較的高温で充放電が繰り返されたあとに出力が低下することが抑制される理由として、下記のことを考えられる。充放電等によって、正極活物質層 1 1 2 が膨張収縮したり蓄電素子の内圧が増加したりすることにより、活物質の二次粒子が外方から受ける力（圧縮力等）が増大する。二次粒子がこのような力を受けても、黒鉛のアスペクト比が 3 以上であることによって、二次粒子が黒鉛に当接しつつ、黒鉛の長手方向に沿って二次粒子が移動できる。従って、上記力を緩衝する緩衝材として黒鉛がはたらき、二次粒子の割れが抑制されると考えられる。その結果、充放電を繰り返したあとの出力が維持されると推測される。一方、黒鉛のアスペクト比が 3 未満であると、上記のような緩衝作用が起こりにくくなり、充放電を繰り返したあとの出力が維持されにくくなると推測される。また、黒鉛のアスペクト比が 1 5 以下であることによって、黒鉛の長手方向が同じ方向に揃うことが抑えられ、黒鉛の長手方向がランダムになりやすいと考えられる。黒鉛の長手方向がよりランダムである分、上記力（圧縮力等）の向きにかかわらず、上述した緩衝作用が確実に発揮され、上述したように二次粒子の割れが抑制されると考えられる。

30

40

【 0 0 6 8 】

なお、正極活物質層 1 1 2 の比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である状態は、二次粒子の表面の凹凸が比較的少ない状態を反映していると考えられる。二次粒子の表面の凹凸が比較的少なければ、例えば二次粒子同士が当接するように上記の力（圧縮力等）が加わったとしても、二次粒子同士が表面で当接しつつ互いに反対方向に相対移動して、上記の力（圧縮力等）が二次粒子に直接加わることが抑制され得る。これにより、黒鉛の有無にかかわらず、また、黒鉛のアスペクト比にかかわらず、二次粒子の割れが抑制されると考えら

50

れる。

これに対し、正極活物質層 1 1 2 の比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である状態は、二次粒子の表面の凹凸が比較的多い状態を反映していると考えられる。二次粒子の表面の凹凸が比較的多いときには、上記力（圧縮力等）を緩衝する緩衝材として特定アスペクト比の黒鉛が有効と考えられる。実験データからも把握されるように、黒鉛のアスペクト比が上記の範囲内であることの技術的意義は、正極活物質層 1 1 2 の比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるときに、重要であると考えられる。

【0069】

尚、本発明の蓄電素子は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。例えば、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を追加することができ、また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることができる。さらに、ある実施形態の構成の一部を削除することができる。

10

【0070】

上記の実施形態では、活物質を含む活物質層が金属箔に直接接した正極について詳しく説明したが、本発明では、正極が、バインダと導電助剤とを含む導電層であって活物質層と金属箔との間に配置された導電層を有してもよい。

【0071】

上記実施形態では、活物質層が各電極の金属箔の両面側にそれぞれ配置された電極について説明したが、本発明の蓄電素子では、正極 1 1 又は負極 1 2 は、活物質層を金属箔の片面側にのみ備えてもよい。

20

【0072】

上記実施形態では、積層体 2 2 が巻回されてなる電極体 2 を備えた蓄電素子 1 について詳しく説明したが、本発明の蓄電素子は、巻回されない積層体 2 2 を備えてもよい。詳しくは、それぞれ矩形状に形成された正極、セパレータ、負極、及びセパレータが、この順序で複数回積み重ねられてなる電極体を蓄電素子が備えてもよい。

【0073】

上記実施形態では、蓄電素子 1 が充放電可能な非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）として用いられる場合について説明したが、蓄電素子 1 の種類や大きさ（容量）は任意である。また、上記実施形態では、蓄電素子 1 の一例として、リチウムイオン二次電池について説明したが、これに限定されるものではない。例えば、本発明は、種々の二次電池、その他、電気二重層キャパシタ等のキャパシタの蓄電素子にも適用可能である。

30

【0074】

蓄電素子 1（例えば電池）は、図 7 に示すような蓄電装置 1 0 0（蓄電素子が電池の場合は電池モジュール）に用いられてもよい。蓄電装置 1 0 0 は、少なくとも二つの蓄電素子 1 と、二つの（異なる）蓄電素子 1 同士を電氣的に接続するバスバ部材 9 1 と、を有する。この場合、本発明の技術が少なくとも一つの蓄電素子に適用されていればよい。

【実施例】

【0075】

以下に示すようにして、非水電解質二次電池（リチウムイオン二次電池）を製造した。

40

【0076】

（試験例 1）

（1）正極の作製

有機溶媒としての N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）と、導電助剤（アセチレンブラック及び鱗片状黒鉛）と、バインダ（PVdF）と、活物質粒子（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）とを混合し、混練することで、正極用の合剤を調製した。活物質粒子は、一次粒子が凝集し且つ内部に中空が形成されていない二次粒子であった。導電助剤、バインダ、活物質粒子の配合量は、それぞれ 8 質量%（アセチレンブラック）、3 質量%、89 質量%とした。調製した正極用の合剤を、アルミニウム箔（厚さ $15 \mu\text{m}$ ）の

50

両面に、乾燥後の塗布量（目付量）が 8.6 mg/cm^2 となるようにそれぞれ塗布した。乾燥後、所定の圧力でロールプレスを行った。その後、真空乾燥して、水分等を除去した。活物質層（1層分）の厚さは、 $32 \mu\text{m}$ であった。活物質層の密度は、 2.6 g/cm^3 であった。活物質粒子の二次粒子の平均粒子径は、 $4.0 \mu\text{m}$ であった。

・正極活物質層の比表面積

下記のようにして、正極活物質層のBET比表面積を測定した。詳しくは、比表面積測定装置「MONOSORB」（ユアサイオニクス社製）を使用して、一点法により求められた測定資料に対する窒素吸着量 [m^2] からBET比表面積を算出した。具体的には、測定試料の投入量を、 $0.5 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ とし、予備加熱の条件を 120 、 15 分とした。また、液体窒素を用いて冷却を行い、冷却過程の窒素ガス吸着量を測定した。測定された吸着量 (m^2) を活物質質量 (g) で除することにより、BET比表面積を算出した。

10

【0077】

(2) 負極の作製

活物質粒子としては、非晶質炭素（難黒鉛化炭素）の粒子を用いた。バインダとしては、スチレンブタジエンゴムを用いた。負極用の合剤は、溶剤としての水と、バインダと、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、活物質粒子とを混合、混練することで調製した。CMCは、 1.0 質量%となるように配合し、バインダは、 2.0 質量%となるように配合し、活物質粒子は、 97.0 質量%となるように配合した。調製した負極用の合剤を、乾燥後の塗布量（目付量）が 3.8 mg/cm^2 となるように、銅箔（厚さ $10 \mu\text{m}$ ）の両面にそれぞれ塗布した。乾燥後、ロールプレスを行い、真空乾燥して、水分等を除去した。活物質層（1層分）の厚さは、 $39 \mu\text{m}$ であった。活物質層の密度は、 0.974 g/cm^3 であった。

20

【0078】

(3) セパレータ

セパレータ基材として厚さが $22 \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を用いた。ポリエチレン製微多孔膜の透気抵抗度は、 $100 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ であった。

【0079】

(4) 電解液の調製

電解液としては、以下の方法で調製したのものを用いた。非水溶媒として、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを、いずれも1容量部ずつ混合した溶媒を用い、この非水溶媒に、塩濃度が 1 mol/L となるように LiPF_6 を溶解させ、電解液を調製した。

30

【0080】

(5) ケース内への電極体の配置

上記の正極、上記の負極、上記の電解液、セパレータ、及びケースを用いて、一般的な方法によって電池を製造した。

まず、セパレータが上記の正極および負極の間に配されて積層されてなるシート状物を巻回した。次に、巻回されてなる電極体を、ケースとしてのアルミニウム製の角形電槽缶のケース本体内に配置した。続いて、正極及び負極を2つの外部端子それぞれに電氣的に接続させた。さらに、ケース本体に蓋板を取り付けた。上記の電解液を、ケースの蓋板に形成された注液口からケース内に注入した。最後に、ケースの注液口を封止することにより、ケースを密閉した。

40

【0081】

(試験例2～18)

活物質粒子の形状を表1に示すものとなるように変化させること、及び正極活物質層を形成する際のロールプレス圧を変化させることによって、正極活物質層のBET比表面積が表1に示す値となるように電池を製造した点、所定のアスペクト比の黒鉛を用いて黒鉛のアスペクト比が表1に示す値となるように電池を製造した点以外は、試験例1と同様にして電池を製造した。試験例2～18において、正極活物質層の活物質及びバインダの配

50

含量は、それぞれ試験例 1 と同様である。なお、活物質粒子の形状が「中空」とは、正極活物質層の断面において、二次粒子の内部に中空部（直径の大きさが活物質粒子の一次粒子径よりも大きいもの）が二以上形成されているものを意味する。活物質粒子の形状が「中実」とは、二次粒子の内部に中空部（直径の大きさが活物質粒子の一次粒子径よりも大きいもの）が形成されていないものを意味する。

・鱗片状黒鉛のアスペクト比

導電助剤として黒鉛を配合した試験例において、上記のようにして黒鉛のアスペクト比を測定した結果、黒鉛のアスペクト比は、表 1 に示す通りとなった。

【 0 0 8 2 】

< 出力性能の評価 >

電池の直流抵抗（DCR）を測定することによって、各電池の出力性能を評価した。

1. 25 において 5 A 定電流で 4.2 V まで充電し、さらに 4.2 V 定電圧で合計 3 時間充電した。その後、5 A 定電流で、終止電圧 2.4 V の条件で放電することにより、初期放電容量 C1 を測定した。

2. 25 において 5 A 定電流で初期容量の 50 % 相当の電気量になる電圧まで充電し、さらに当該電圧で合計 2 時間充電した。

3. 25 において、2 C1 [A] の定電流放電を行い、放電開始後 1 秒目の電流値 A1 と、電圧値 V1 とを測定した。

4. 上記 3. の後の電池を 25 において、5 A 定電流で、終止電圧 2.4 V の条件で放電した。

5. 上記 2. の条件で充電後、25 において、4 C1 [A] の定電流放電を行い、放電開始後 1 秒目の電流値 A2 と、電圧値 V2 とを測定した。

6. 上記 4. の条件での放電、上記 2. の条件での充電後、6 C1 [A] の定電流放電を行い、放電開始後 1 秒目の電流値 A3 と、電圧値 V3 とを測定した。

7. 上記 4. の条件での放電、上記 2. の条件での充電後、8 C1 [A] の定電流放電を行い、放電開始後 1 秒目の電流値 A4 と、電圧値 V4 とを測定した。

8. 上記 4. の条件での放電、上記 2. の条件での充電後、10 C1 [A] の定電流放電を行い、放電開始後 1 秒目の電流値 A5 と、電圧値 V5 とを測定した。

9. 測定された A1 ~ A5 を X 軸、V1 ~ V5 を Y 軸にプロットし、最小二乗法により傾きを算出した。V = IR の関係から、算出した傾きを直流抵抗 R（DCR）とした。

【 0 0 8 3 】

< 繰り返し充放電試験（サイクル試験）の方法 >

電池を 25 において、5 A 定電流で、終止電圧 2.4 V の条件で放電した。

初期容量の 20 % 相当の電気量（SOC 20 %）から、初期容量の 80 % 相当の電気量（SOC 80 %）の範囲において、55、8 C1 [A] の条件で充放電サイクルを 1000 時間行った。

【 0 0 8 4 】

各試験例で製造した電池について、繰り返し充放電試験の前の直流抵抗に対して、試験の後の直流抵抗を除することにより、出力保持率を算出した。結果を表 1 に示す。また、表 1 の評価結果のうち、試験例 9 ~ 18 の結果をグラフにしたものを図 8 に示す。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 1】

試験例	二次粒子形状	アセトンラック配合量 / mass%	黒鉛配合量 / mass%	正極活物質層 BET比表面積 / m ² g ⁻¹	黒鉛アスペクト比	55℃サイクル後出力保持率 / %
1	中実	8	0	1.65	-	82.3
2	中実	5	3	1.6	2	82
3	中実	5	3	1.55	5	81.4
4	中実	5	3	1.51	12	82.0
5	中空	8	0	2.12	-	82.3
6	中空	5	3	2.06	2	83.2
7	中空	5	3	2.05	5	82.9
8	中空	5	3	2.01	12	82.4
9	中空	8	0	3.14	-	78.2
10	中空	5	3	3.11	2	78
11	中空	5	3	2.98	5	81.9
12	中空	5	3	2.9	12	82.5
13	中空	5	3	2.8	20	77.5
14	中空	8	0	4.05	-	78.7
15	中空	5	3	3.98	2	79.5
16	中空	5	3	3.8	5	82.8
17	中空	5	3	3.75	12	83.2
18	中空	5	3	3.68	20	79.8

10

20

【0086】

表 1 及び図 8 から把握されるように、内部に空孔が形成された二次粒子を活物質として含む正極活物質層の BET 比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、黒鉛のアスペクト比が 3 以上 15 以下である各試験例では、充放電を繰り返した後に出力性能が低下することが抑制されている。

30

【符号の説明】

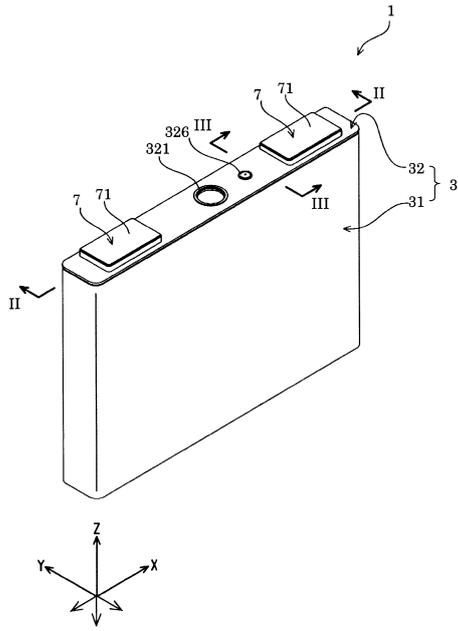
【0087】

- 1 : 蓄電素子 (非水電解質二次電池)、
- 2 : 電極体、
- 26 : 非被覆積層部、
- 3 : ケース、 31 : ケース本体、 32 : 蓋板、
- 4 : セパレータ、
- 5 : 集電体、 50 : クリップ部材、
- 6 : 絶縁カバー、
- 7 : 外部端子、 71 : 面、
- 11 : 正極、
- 111 : 正極の金属箔 (集電箔)、 112 : 正極活物質層、
- 12 : 負極、
- 121 : 負極の金属箔 (集電箔)、 122 : 負極活物質層、
- 91 : バスバ部材、
- 100 : 蓄電装置。

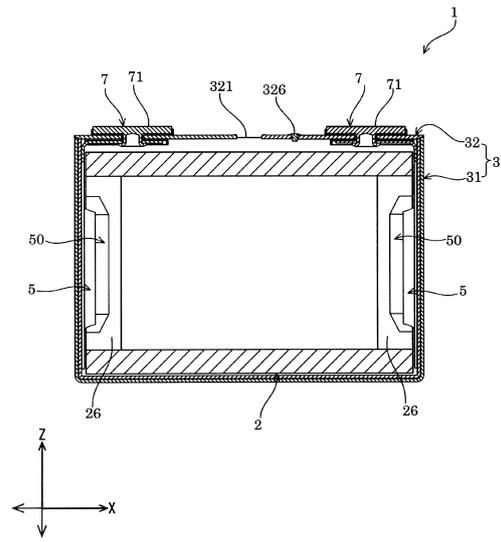
40

50

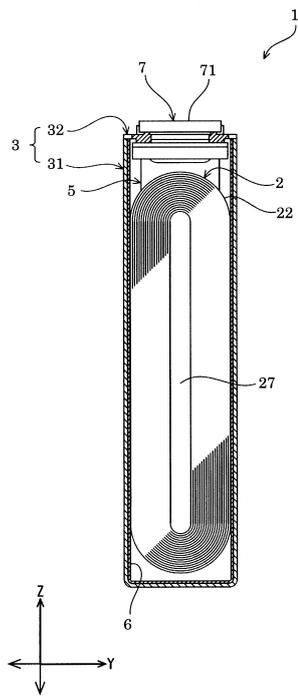
【図1】



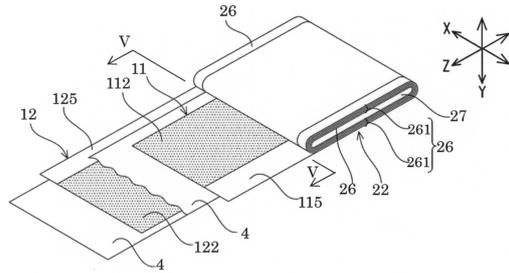
【図2】



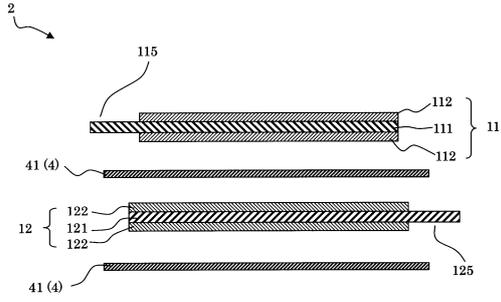
【図3】



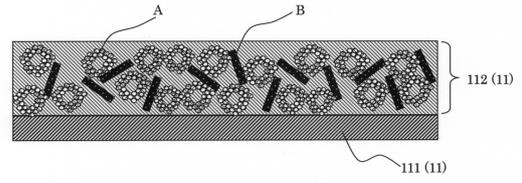
【図4】



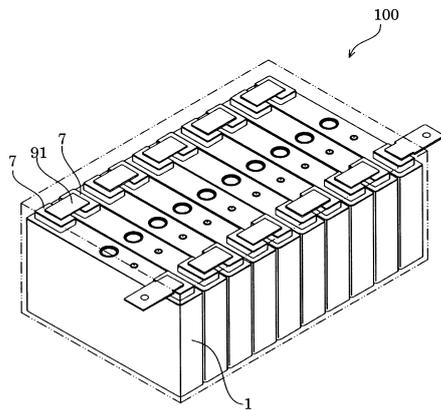
【図5】



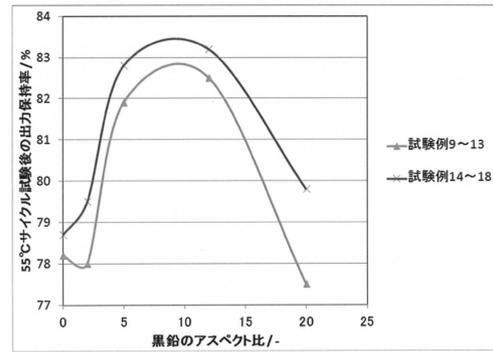
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 川口 和輝
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内
- (72)発明者 加古 智典
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 国際公開第2014/024571(WO, A1)
特開2011-238415(JP, A)
特開2005-317512(JP, A)
特開平07-122262(JP, A)
特開2013-218895(JP, A)
国際公開第2012/049779(WO, A1)
特開2012-114048(JP, A)
特開2012-254889(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/131
H01M 4/505
H01M 4/525
H01M 4/62
H01M 10/0525
H01G 11/06
H01G 11/32