

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6880488号  
(P6880488)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月10日(2021.5.10)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 4/13 (2010.01) HO 1 M 4/13  
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-40248 (P2017-40248)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ
(22) 出願日	平成29年3月3日(2017.3.3)		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2018-147644 (P2018-147644A)	(74) 代理人	100074332 弁理士 藤本 昇
(43) 公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)	(74) 代理人	100114432 弁理士 中谷 寛昭
審査請求日	令和1年12月27日(2019.12.27)	(72) 発明者	松好 翼 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	荒木 貴葉 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】

活物質層を有する正極を備え、  
 前記活物質層は、活物質粒子と導電助剤とを含み、  
 前記活物質層の比表面積を  $s$  [ $m^2/g$ ] とし、前記活物質粒子に対する前記導電助剤の質量比を  $r$  [質量%] としたときに、  
前記比表面積  $s$  が  $2.5 m^2/g$  以上  $4.0 m^2/g$  以下であり、且つ、前記質量比  $r$  が 5% 以上 7% 以下であり、

さらに、下記の関係式(1)が満たされる、リチウムイオン二次電池。

$$s > 0.263r + 1.62 \quad \text{関係式(1)}$$

10

【請求項2】

前記活物質層は、前記活物質粒子を 85 質量% 以上 95 質量% 以下含み、前記導電助剤を 4 質量% 以上 7 質量% 以下含み、バインダを 1 質量% 以下 8 質量% 以下含む、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記活物質層は、  
前記活物質粒子として  $Li_p Ni_q Mn_r Co_s O_t$  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、 $0 < q < 1$  であり、 $0 < r < 1$  であり、 $0 < s < 1$  であり、 $1.7 \leq t \leq 2.3$  である)を含み、

前記導電助剤としてアセチレンブラックを含み、

20

バインダとしてポリエチレンのフルオロ化物及びポリフッ化ビニリデンのうち少なくとも一方を含む、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記比表面積  $s$  及び前記質量比  $r$  が、下記の関係式 (3) を満たす、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

$$0.263r + 1.62 < s < 0.263r + 2.00 \quad \text{関係式 (3)}$$

【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。

10

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極とを隔離するセパレータとを備えたリチウムイオン二次電池であって、正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成され且つ正極活物質を含む正極合剤層とを有し、正極活物質は、層状固溶体化合物である、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）。

【0003】

特許文献 1 に記載の電池では、層状固溶体化合物の二次粒子内の空隙率は、2%以上 10%以下であり、正極合剤層の空隙率は、30%以上 40%以下である。

20

【0004】

特許文献 1 に記載の電池では、高温保管後に出力性能が低下する可能性があることから、高温保管後に出力性能が低下することが抑制された蓄電素子が要望されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2016 - 054101 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

本実施形態は、高温保管後に出力性能が低下することが抑制された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、活物質層を有する電極を備え、活物質層は、活物質粒子と導電助剤とを含み、活物質層の比表面積を  $s$  [ $\text{m}^2 / \text{g}$ ] とし、活物質粒子に対する導電助剤の質量比を  $r$  [質量%] としたときに、下記の関係式 (1) が満たされる。

$$s > 0.263r + 1.62 \quad \text{関係式 (1)}$$

斯かる構成により、高温保管後に出力性能が低下することが抑制された蓄電素子を提供できる。

40

【発明の効果】

【0008】

本実施形態によれば、高温保管後に出力性能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 I I - I I 線位置の断面図である。

【図 3】図 3 は、図 1 の I I I - I I I 線位置の断面図である。

50

【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、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7】図7は、正極活物質層の比表面積と、高温保管後の出力維持率との関係を表すグラフである。

【図8】図8は、正極活物質粒子に対する導電助剤の質量比と、正極活物質層の比表面積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】

10

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5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いときは、他の蓄電素子1と組み合わされて蓄電装置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。

20

【0012】

蓄電素子1は、図1～図5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。

30

【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の表面に接し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、65 $\mu\text{m}$ 以上120 $\mu\text{m}$ 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。

40

【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、バインダとを含む。正極活物質層112（1層分）の厚さは、通常、30 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下である。正極活物質層112（1層分）の目付量は、通常、8 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上12 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下である。正極活物質層112の密度は、通常、2.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ 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において、正極活物質層112の比表面積を $s$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]とし、

50

活物質粒子に対する導電助剤の質量比を  $r$  [質量%] としたときに、下記の関係式 (1) が満たされる。

$$s > 0.263r + 1.62 \quad \text{関係式 (1)}$$

【0018】

本実施形態の正極活物質層 112 において、下記の関係式 (2) がさらに満たされることが好ましい。

$$s < 0.263r + 2.00 \quad \text{関係式 (2)}$$

すなわち、下記関係式 (3) が満たされることが好ましい。

$$0.263r + 1.62 < s < 0.263r + 2.00 \quad \text{関係式 (3)}$$

【0019】

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、(例えばJIS R 5201 JIS Z 8830 JIS R 1626) に準じた方法によって測定する。より具体的に、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する。

正極活物質層 112 の比表面積  $s$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] は、通常、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である。

【0020】

正極活物質層 112 の比表面積は、例えば、活物質層を形成するときのプレス圧を変化させること、活物質の平均粒径  $D_{50}$  を変化させること、又は、活物質の比表面積を変化させること、によって調整できる。具体的に、プレス圧を大きくすること、活物質の平均粒径  $D_{50}$  を小さくすること、又は、活物質の比表面積を大きくすること、によって、正極活物質層 112 の比表面積を大きくすることができる。一方、プレス圧を小さくすること、活物質の平均粒径  $D_{50}$  を大きくすること、又は、活物質の比表面積を小さくすることによって、正極活物質層 112 の比表面積を小さくすることができる。

【0021】

正極活物質層 112 において、活物質粒子に対する導電助剤の質量比  $r$  [質量%] は、通常、4%以上7%以下である。活物質粒子に対する導電助剤の質量比  $r$  [質量%] は、5%以上であるとよい。活物質粒子に対するバインダの質量比は、通常、2%以上6%以下である。

【0022】

正極活物質層 112 の活物質粒子の比表面積は、通常、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である。正極活物質層 112 の活物質粒子の比表面積は、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であるとよい。正極活物質層 112 の活物質粒子の比表面積を大きくすることによって、正極活物質層 112 の比表面積  $s$  を  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上とすることが容易になる。正極活物質層 112 の活物質粒子の平均粒径  $D_{50}$  は、通常、 $2.0 \mu\text{m}$  以上  $5.0 \mu\text{m}$  以下である。活物質粒子の平均粒径  $D_{50}$  は、下記のようにして粒度分布を測定することによって求める。

【0023】

粒度分布は、レーザ回折・散乱式の粒度分布測定装置を用いた測定によって求められる。粒度分布は、粒子の体積基準によって求められる。測定条件は、実施例において詳しく説明されている。

【0024】

正極 11 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 11 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)、又は、 $\text{Li}_p\text{Me}_u(\text{XO}_v)_w$  (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 ( $\text{Li}_p\text{Fe}_u\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_p\text{Mn}_u\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_p\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_p\text{Co}_u\text{PO}_4\text{F}$  等) である。

【0025】

正極 11 の活物質は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$  の化学組成で表され

10

20

30

40

50

るリチウム金属複合酸化物であってもよい。ただし、 $0 < x < 1$ であり、 $a + b + c + d = 1$ であり、 $0 < a < 1$ であり、 $0 < b < 1$ であり、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < d < 1$ であり、 $0 < e < 0.5$ であり、Mは、B、Mg、Al、Ti、V、Zn、Y、Zr、Mo、Wからなる群より選択された少なくとも1種である。

【0026】

本実施形態では、正極11の活物質は、 $Li_p Ni_q Mn_r Co_s O_t$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物（ただし、 $0 < p < 1.3$ 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）である。なお、 $0 < q < 1$ であり、 $0 < r < 1$ であり、 $0 < s < 1$ であってもよい。

【0027】

上記のごとき $Li_p Ni_q Mn_r Co_s O_t$ の化学組成で表されるリチウム金属複合酸化物は、例えば、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{1/6}Co_{1/6}Mn_{2/3}O_2$ 、 $LiCoO_2$ 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。

【0028】

正極活物質層112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）、ポリエチレンのフルオロ化物、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、ポリエチレンのフルオロ化物及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）のうち少なくとも一方を含む。本実施形態のバインダは、通常、電解液によって膨潤する。

【0029】

正極活物質層112の導電助剤は、炭素を98質量%以上含む炭素質材料である。炭素質材料は、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、黒鉛等である。本実施形態の正極活物質層112は、導電助剤としてアセチレンブラックを有する。

【0030】

正極活物質層112は、通常、活物質粒子を85質量%以上95質量%以下含む。正極活物質層112は、通常、導電助剤を4質量%以上7質量%以下含む。正極活物質層112は、通常、バインダを1質量%以上8質量%以下含む。

【0031】

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、 $65 \mu m$ 以上 $120 \mu m$ 以下である。

【0032】

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。

【0033】

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。

【0034】

負極活物質層122（1層分）の厚さは、通常、 $30 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下である。負極活物質層122の目付量（1層分）は、通常、 $3.0 mg/cm^2$ 以上 $5.0 mg/cm^2$ 以下である。

10

20

30

40

50

$m^2$  以下である。負極活物質層 1 2 2 の密度 ( 1 層分 ) は、通常、 $0.8 g / cm^3$  以上  $1.2 g / cm^3$  以下である。

【 0 0 3 5 】

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ものであってもよい。本実施形態のバインダは、ポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) である。

【 0 0 3 6 】

負極活物質層 1 2 2 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、3 質量 % 以上 8 質量 % 以下であってもよい。

【 0 0 3 7 】

負極活物質層 1 2 2 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 1 2 2 は、導電助剤を有していない。

【 0 0 3 8 】

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 1 1 と負極 1 2 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 1 1 、負極 1 2 、及びセパレータ 4 の積層体 2 2 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 1 1 と負極 1 2 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 2 2 ) において、正極 1 1 と負極 1 2 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 1 1 と負極 1 2 との間を移動する。

【 0 0 3 9 】

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 4 1 を有する。セパレータ 4 は、正極 1 1 及び負極 1 2 間の短絡を防ぐために正極 1 1 及び負極 1 2 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 4 1 のみを有する。

【 0 0 4 0 】

セパレータ基材 4 1 は、多孔質に構成される。セパレータ基材 4 1 は、例えば、織物、不織布、又は多孔膜である。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る。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル ( P A N ) 、ポリアミド ( P A ) 、ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) などのポリエステル、ポリプロピレン ( P P ) 、ポリエチレン ( P E ) などのポリオレフィン ( P O ) 、及び、セルロースからなる群より選択された少なくとも 1 種が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

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 1 2 2 の幅より僅かに大きい。セパレータ 4 は、正極活物質層 1 1 2 及び負極活物質層 1 2 2 が重なるように幅方向に位置ずれした状態で重ね合わされた正極 1 1 と負極 1 2 との間に配置される。このとき、図 4 に示すように、正極 1 1 の非被覆部 1 1 5 と負極 1 2 の非被覆部 1 2 5 とは重なっていない。即ち、正極 1 1 の非被覆部 1 1 5 が、正極 1 1 と負極 1 2 との重なる領域から幅方向に突出し、且つ、負極 1 2 の非被覆部 1 2 5 が、正極 1 1 と負極 1 2 との重なる領域から幅方向 ( 正極 1 1 の非被覆部 1 1 5 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 1 1 、負極 1 2 、及びセパレータ 4 、即ち、積層体 2 2 が巻回されることによって、電極体 2 が形成される。正極 1 1 の非被覆部 1 1 5 又は負極 1 2 の非被覆部 1 2 5 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 2 6 が構成される。

【 0 0 4 2 】

非被覆積層部 2 6 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 2 6 は、巻回された正極 1 1 、負極 1 2 、及びセパレータ 4 の巻回中心方向視において、中空部 2 7 ( 図 4 参照 ) を挟んで二つの部位 ( 二分された非被覆積層部 ) 2 6 1 に分けられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

以上のように構成される非被覆積層部 2 6 は、電極体 2 の各極に設けられる。即ち、正極 1 1 の非被覆部 1 1 5 のみが積層された非被覆積層部 2 6 が電極体 2 における正極 1 1 の非被覆積層部を構成し、負極 1 2 の非被覆部 1 2 5 のみが積層された非被覆積層部 2 6 が電極体 2 における負極 1 2 の非被覆積層部を構成する。

## 【 0 0 4 4 】

ケース 3 は、開口を有するケース本体 3 1 と、ケース本体 3 1 の開口を塞ぐ（閉じる）蓋板 3 2 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。

10

## 【 0 0 4 5 】

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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、及び $\text{LiPF}_6$  等である。有機溶媒として、環状炭酸エステル類と鎖状カーボネート類とを混合した混合溶媒を用いるとよい。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、 $0.5 \text{ mol/L}$  以上  $1.5 \text{ mol/L}$  以下の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものである。

20

## 【 0 0 4 6 】

ケース 3 は、ケース本体 3 1 の開口周縁部と、長方形の蓋板 3 2 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 3 1 と蓋板 3 2 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 3 1 の開口周縁部と蓋板 3 2 の周縁部とは、溶接によって接合される。

## 【 0 0 4 7 】

以下では、図 1 に示すように、蓋板 3 2 の長辺方向を X 軸方向とし、蓋板 3 2 の短辺方向を Y 軸方向とし、蓋板 3 2 の法線方向を Z 軸方向とする。ケース本体 3 1 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。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。

30

## 【 0 0 4 8 】

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 4 9 】

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。

40

## 【 0 0 5 0 】

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 1 】

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

50

いて矩形状の板状である。

【 0 0 5 2 】

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 3 】

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。

10

【 0 0 5 4 】

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 5 5 】

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。

20

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

例えば、蓄電素子 1 の製造方法では、まず、金属箔 (電極基材) に活物質を含む合剤を塗布し、活物質層を形成し、正極 1 1 及び負極 1 2 をそれぞれ作製する。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 5 8 】

正極 1 1 の作製では、例えば、金属箔の両面に、活物質と、バインダと、導電助剤と、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。正極活物質層 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。塗布された正極活物質層 1 1 2 を所定の圧力でロールプレスする。このとき、ロールプレスのプレス圧を大きくすることによって、上記の正極活物質層 1 1 2 の比表面積を上げることができる。また、プレス圧を調整することにより、正極活物質層 1 1 2 の厚さや密度を調整できる。なお、負極 1 2 も同様にして作製する。

30

【 0 0 5 9 】

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。

40

【 0 0 6 0 】

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 1 】

50



上記のように構成された本実施形態の蓄電素子 1 は、正極活物質層 1 1 2 を有する正極 1 1 を備える。正極活物質層 1 1 2 は、活物質粒子と導電助剤とを含む。正極活物質層 1 1 2 の比表面積を  $s$  [ $\text{m}^2 / \text{g}$ ] とし、活物質粒子に対する導電助剤の質量比を  $r$  [質量 %] としたときに、下記の関係式 ( 1 ) が満たされる。

$$s > 0.263r + 1.62 \quad \text{関係式 ( 1 )}$$

斯かる構成により、高温保管後に出力性能が低下することが抑制された蓄電素子を提供できる。

#### 【 0 0 6 2 】

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

#### 【 0 0 6 3 】

上記の実施形態では、上記関係式 ( 1 ) が満たされる正極活物質層 1 1 2 について詳しく説明したが、本発明では、負極活物質層 1 2 2 において上記関係式 ( 1 ) が満たされてもよい。

#### 【 0 0 6 4 】

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。

20

#### 【 0 0 6 5 】

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。

#### 【 0 0 6 6 】

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。

30

#### 【 0 0 6 7 】

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。

#### 【 0 0 6 8 】

蓄電素子 1 (例えば電池) は、図 6 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。

40

#### 【実施例】

#### 【 0 0 6 9 】

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。

#### 【 0 0 7 0 】

#### (試験例 1)

#### (1) 正極の作製

溶剤として 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) と、バインダ (PVdF) と、活物質 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) の

50

粒子とを、混合し、混練することで、正極用の合剤を調製した。導電助剤、バインダ、活物質の配合量は、それぞれ5.0質量%、4.5質量%、90.5質量%とした。従って、活物質粒子に対する導電助剤の質量比( $r$ )は、5.52[質量%]であった。調製した正極用の合剤を、金属箔に、乾燥後の目付量が $9.53\text{ mg/cm}^2$ となるようにそれぞれ塗布した。乾燥後、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。プレス後の活物質層(1層分)の厚さは、 $34.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。活物質層の密度は、 $2.7\text{ g/cm}^3$ であった。

・正極活物質層の比表面積について

後述する測定方法によって測定した正極活物質層の比表面積 $s$ は、 $3.20\text{ [m}^2/\text{g}]$ であった。

10

・活物質粒子の平均粒子径 $D_{50}$ について

後述するレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定した活物質の粒子の平均粒子径 $D_{50}$ (体積基準)は、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

・正極の活物質粒子の比表面積について

後述する測定方法によって測定した正極の活物質粒子の比表面積は、 $1.48\text{ [m}^2/\text{g}]$ であった。

【0071】

(2)負極の作製

活物質としては、平均粒径 $D_{50}$ が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ の粒子状の非晶質炭素(難黒鉛化炭素)を用いた。また、バインダとしては、PVdFを用いた。負極用の合剤は、溶剤としてNMPと、バインダと、活物質とを混合、混練することで調製した。バインダは、5質量%となるように配合し、活物質は、95質量%となるように配合した。調製した負極用の合剤を、乾燥後の目付量が $4.25\text{ mg/cm}^2$ となるように、銅箔(厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$ )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、 $37\text{ }\mu\text{m}$ であった。活物質層の密度は、 $1.1\text{ g/cm}^3$ であった。

20

【0072】

(3)セパレータ

セパレータとして厚さが $21\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を用いた。

【0073】

30

(4)電解液の調製

電解液としては、以下の方法で調製したものをを用いた。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 $1.2\text{ mol/L}$ となるようにLiPF<sub>6</sub>を溶解させ、電解液を調製した。

【0074】

(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気的に接続させた。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

【0075】

・正極活物質層の比表面積について

正極活物質層の比表面積は、BET一点法により測定した。

まず、 $1.0\text{ C}$ レートで $4.2\text{ V}$ に達するまで電池を充電した後、さらに $4.2\text{ V}$ の定電圧で電池を1時間充電し、その後、 $1.0\text{ C}$ レートで $2.0\text{ V}$ まで定電流放電した。続

50

いて、2.0 Vで5時間の定電圧放電を行った。そして、電池を乾燥雰囲気下で解体した。解体した電池から、2 cm × 5 cmの正極11を4枚切り出した。切り出した正極11の活物質層112をジメチルカーボネートで洗浄し、その後、2時間以上真空乾燥を行った。乾燥後の正極11を測定試料とし、micromeritics社製比表面積測定装置（商品名：フローソープIII2310）を用いて、一点法により、測定試料に対する窒素吸着量 $[m^2]$ を求めた。予備加熱は110 90分とした。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 $(g)$ で除した値を活物質粒子の比表面積とした。

#### 【0076】

・正極活物質層に含まれる活物質粒子の平均粒径D50について

10

まず、活物質粒子の測定試料及び分散溶媒を含む分散液を調製した。測定試料の粒度分布の測定では、測定装置としてレーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製「LA-910W」）を用いた。具体的な測定手法としては、散乱式の測定モードを採用し、上記分散液が循環する湿式セルを、2分間超音波環境下に置いた後に、レーザー光を照射し、測定試料から散乱光分布を得た。そして、散乱光分布を対数正規分布により近似し、その粒度分布（横軸、）において最小を $0.021 \mu m$ 、最大を $2000 \mu m$ に設定した範囲で測定を行った。活物質粒子の体積基準による平均粒径D50は、 $4.0 \mu m$ であった。

#### 【0077】

・正極活物質層に含まれる活物質粒子の比表面積について

20

活物質粒子の比表面積の測定は、次の条件で行うものとする。活物質粒子を測定試料とし、micromeritics社製の比表面積測定装置（商品名：フローソープIII2310）を用いて、一点法により、測定試料に対する窒素吸着量 $[m^2]$ を求めた。測定試料の投入量は、 $0.5 g \pm 0.01 g$ とした。予備加熱は110 90 minとした。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 $(g)$ で除した値を活物質粒子の比表面積とした。

#### 【0078】

（試験例2～14）

正極を作製するときのロールプレスのプレス圧を変えること、また、活物質粒子及び導電助剤の配合%を変えること等によって、電池を表1に示す構成に変更した点以外は、試験例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。なお、試験例2～14において、正極の活物質粒子はいずれも同じものであることから、活物質粒子の比表面積は、いずれの試験例1でも同じである。

30

#### 【0079】

<高温保管後（サイクル試験後）の出力（25）の評価>

・放電容量の確認

各電池について、25の恒温槽中で5 Aの充電電流、4.2 Vの定電流定電圧充電を3時間行い、10分の休止後、5 Aの放電電流にて2.4 Vまで定電流放電を行うことで、電池の放電容量を測定した。

・初期の出力確認試験

40

放電容量を測定した電池を、25の恒温槽中でSOC（充電状態、State Of Charge）55%に調整し、60 Aの電流値で12秒間放電した。60秒間の休止後、5.0 Aの電流値で斯かる放電による電気量と同じ電気量を充電した。300秒間の休止後、放電電流値を90 A、120 A、150 A、230 A、280 A、300 Aと変化した点以外、同じ条件で各電流値での放電を実施した。その後、各放電電流値を横軸に、各電流値の1秒目の電圧を縦軸に、それぞれプロットし、最小二乗法により、直線線形による近似直線を作成した。その直線の傾きを電池の抵抗Rとした。算出したRに基づいて、電池の出力Pを以下の式により算出した。

$$P [W] =$$

$$2.5 V \times (50\% SOC \text{の開回路電圧} (3.65 V) - 2.4 V) / R$$

50

・高温保管試験

SOC 95%に調整した電池を85℃にて30日間保管した後、25℃で3日間保管した。その後、前述の出力確認試験を行った。出力維持率は、高温保管試験前の出力（初期出力）をP1、高温保管試験後の出力（試験後出力）をP2としたとき、出力維持率 =  $P2 / P1 \times 100$  の式から算出した。

【0080】

【表1】

試験例	活物質質量 /mass.%	導電助剤量 /mass.%	導電助剤/活物質 質量比 r/%	バインダ量 /mass.%	比表面積 s /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	高温保管試験後 出力維持率 /%
1	90.5	5	5.52	4.5	3.20	85
2	90.5	5	5.52	4.5	3.18	85
3	90.5	5	5.52	4.5	3.10	83
4	90.5	5	5.52	4.5	2.97	79
5	90.5	5	5.52	4.5	2.76	46
6	90	5.5	6.11	4.5	3.33	83
7	90	5.5	6.11	4.5	3.24	83
8	90	5.5	6.11	4.5	3.09	71
9	90	5.5	6.11	4.5	2.97	47
10	89.5	6	6.70	4.5	3.57	82
11	89.5	6	6.70	4.5	3.49	82
12	89.5	6	6.70	4.5	3.41	82
13	89.5	6	6.70	4.5	3.32	69
14	89.5	6	6.70	4.5	3.28	61

10

20

【0081】

各試験例の電池の構成、及び、上記の高温保管後の出力の結果を表1に示す。また、正極活物質層の比表面積を横軸に、また、出力の維持率を縦軸にとり、上記の高温保管後の出力の維持率をプロットしたグラフを図7に示す。また、活物質粒子に対する導電助剤の質量比（r）を横軸に、正極活物質層の比表面積（s）を縦軸にとり、各試験例をプロットしたグラフを図8に示す。なお、図8に示すグラフにおいて、出力の維持率が80%よりも大きくなる範囲の境界を表す直線を一次関数式で示す。

30

【0082】

図7から認識されるように、正極活物質層の比表面積が所定の値より小さくなった場合、出力維持率が急に小さくなることが認識できる。このとき、導電助剤の質量比が小さいほど、正極活物質層の比表面積が比較的小さい値であっても出力維持率が小さくなっていないことが認識できる。また、図8から認識されるように、図8のグラフに示す一次関数式の直線よりも上側の範囲において、高温保管後に出力が低下することが十分に抑制されることが認識できる。

【0083】

活物質層において、導電助剤が活物質粒子に対して比較的少ない場合、導電助剤と接触できていない活物質粒子が存在する確率が上がるため、出力の維持率が小さくなると推測される。しかし、本発明の発明者らは、導電助剤の質量比（活物質粒子に対する導電助剤の質量比）と、活物質層の比表面積との間に相関性があることを見出した。そして、導電助剤の質量比が比較的少ない場合でも、活物質層の比表面積をより小さくすることで、出力の維持率がより大きくなることを見出したのである。

40

【0084】

活物質粒子に対する導電助剤の質量比が大きくなるほど、導電助剤の一部がポリフッ化ビニリデン等のバインダと凝集して凝集体を形成しやすくなり、当該凝集体が活物質粒子の細孔を部分的に覆いやすくなる可能性がある。これにより、活物質粒子における反応に寄与できない細孔が多くなり、出力の維持率が小さくなる傾向があると推測される。

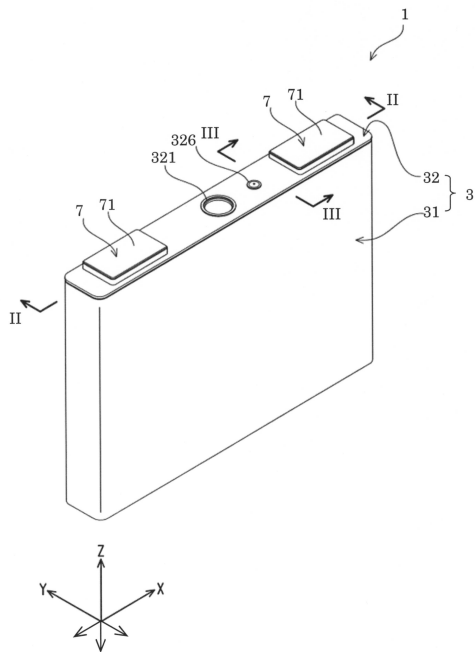
【符号の説明】

50

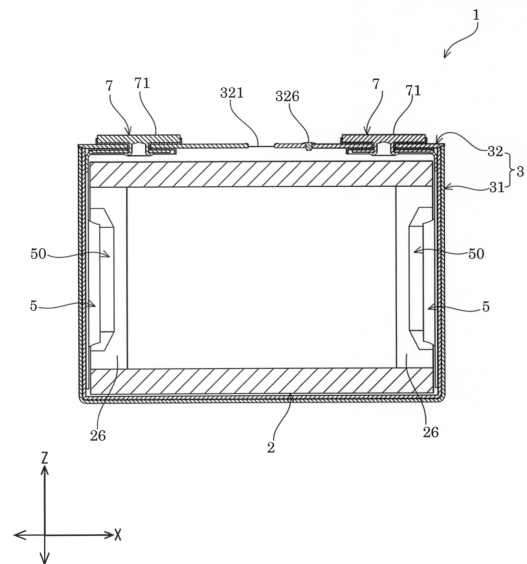
【 0 0 8 5 】

- 1 : 蓄電素子 ( 非水電解質二次電池 ) 、
- 2 : 電極体、
- 2 6 : 非被覆積層部、
- 3 : ケース、 3 1 : ケース本体、 3 2 : 蓋板、
- 4 : セパレータ、
- 5 : 集電体、 5 0 : クリップ部材、
- 6 : 絶縁カバー、
- 7 : 外部端子、 7 1 : 面、
- 1 1 : 正極、
- 1 1 1 : 正極の金属箔 ( 集電箔 ) 、 1 1 2 : 正極活物質層、
- 1 2 : 負極、
- 1 2 1 : 負極の金属箔 ( 集電箔 ) 、 1 2 2 : 負極活物質層、
- 9 1 : バスバ部材、
- 1 0 0 : 蓄電装置。

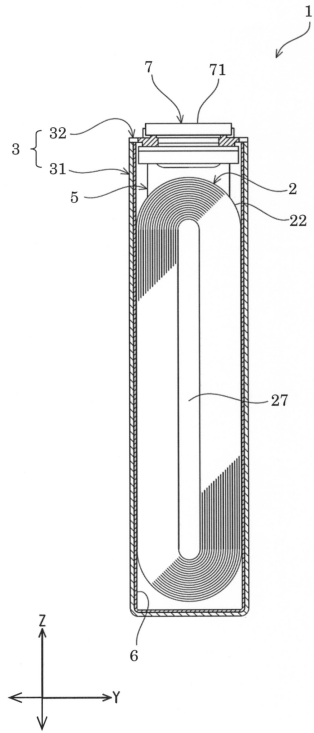
【 図 1 】



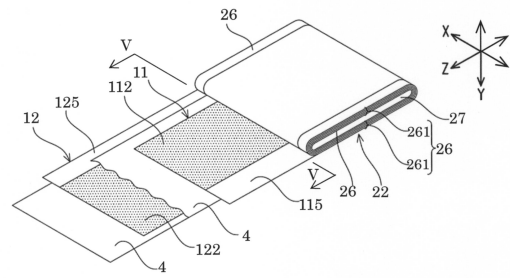
【 図 2 】



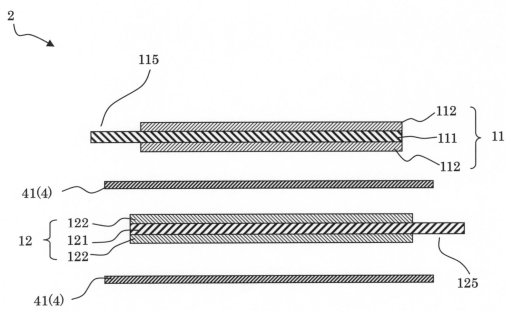
【図3】



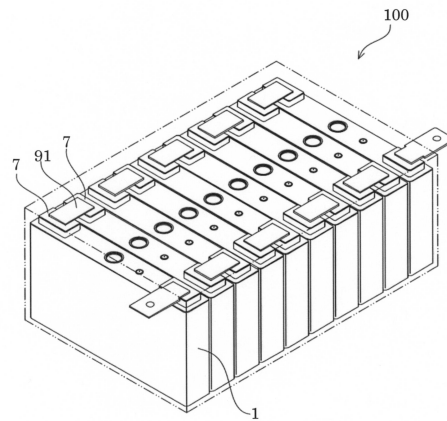
【図4】



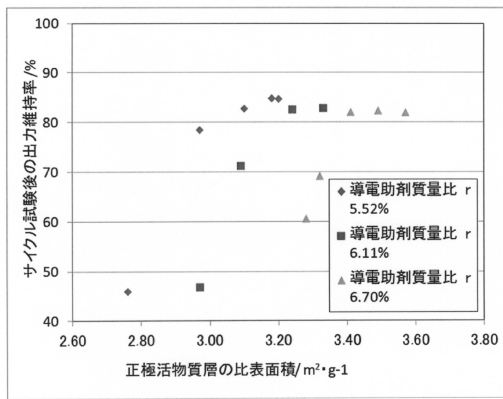
【図5】



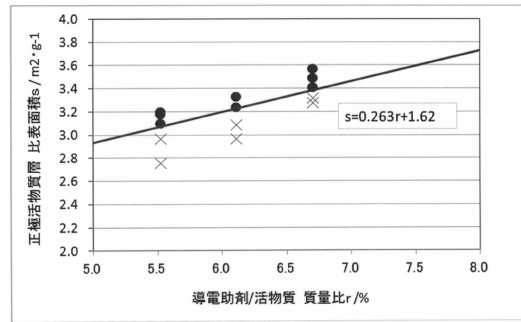
【図6】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

審査官 福井 晃三

- (56)参考文献 特開平07 - 122262 (JP, A)  
特開2005 - 197073 (JP, A)  
特開2016 - 134198 (JP, A)  
国際公開第2015 / 012375 (WO, A1)  
特開2011 - 238415 (JP, A)  
特開2003 - 272611 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62  
H01M 10/05 - 10/0587  
H01G 11/00 - 11/86