

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6947182号
(P6947182)

(45) 発行日 令和3年10月13日(2021.10.13)

(24) 登録日 令和3年9月21日(2021.9.21)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/13 (2010.01) HO 1 M 4/13
 HO 1 M 4/139 (2010.01) HO 1 M 4/139

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-538430 (P2018-538430)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ
(86) (22) 出願日	平成29年9月6日(2017.9.6)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/032039	(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
(87) 国際公開番号	W02018/047843	(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
(87) 国際公開日	平成30年3月15日(2018.3.15)	(72) 発明者	伊藤 祥太 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
審査請求日	令和2年7月10日(2020.7.10)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-174499 (P2016-174499)		
(32) 優先日	平成28年9月7日(2016.9.7)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電素子及び蓄電素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質層を有する正極を備え、
 前記正極活物質層は、少なくとも正極活物質粒子を含み、
 前記正極活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有し、
 前記粒径頻度分布にて、前記第1のピークと前記第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径をDxとしたときに、粒子径がDx以下の粒子の体積割合は、前記正極活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下である、蓄電素子。

【請求項2】

前記正極活物質層は、正極活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含む、請求項1に記載の蓄電素子。

【請求項3】

前記正極活物質の二次粒子の内部には、該二次粒子を構成する一次粒子の粒子径以上の空隙が形成されている、請求項1又は2に記載の蓄電素子。

【請求項4】

前記一次粒子の平均径Dpと、前記第1のピークの粒子径D1とは、 $0.5 \leq D1 / Dp \leq 2$ の関係式を満たす、請求項2又は3に記載の蓄電素子。

【請求項5】

前記第2のピークの粒子径D2は、2µm以上5µm以下である、請求項1～4に記載の

蓄電素子。

【請求項6】

少なくとも正極活物質粒子を含む正極活物質層を有する正極を作製することを備え、前記正極を作製することは、正極活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含む正極活物質層をプレスすることを有し、

前記正極活物質層をプレスすることでは、前記プレス後の前記正極活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布が、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有するように、前記二次粒子の一部を解砕させ、且つ、前記粒径頻度分布にて、前記第1のピークと前記第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径を $D \times$ としたときに、粒子径が $D \times$ 以下の粒子の体積割合が、前記正極活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下となるように、前記二次粒子の一部を解砕させる、蓄電素子の製造方法。

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、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、集電体と、活物質の粒子を含む活物質層と、を有する電極を備えたり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、活物質層は、単斜晶系型チタン複合酸化物の粒子と、スピネル構造のチタン酸リチウムの粒子を含む。特許文献1に記載の電池では、活物質層に含まれる粒子の粒径の頻度分布をレーザー回折散乱方式により測定したとき、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下の範囲に第1のピークP1が表れ、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の範囲に第2のピークP2が表れ、第1のピークP1の頻度FP1の第2のピークP2の頻度FP2に対する比FP1/FP2は、0.4以上2.3以下である。

【0004】

特許文献1に記載の電池では、低温での出力性能が十分でない場合があり、低温での出力性能が向上された蓄電素子が要望されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-105703号公報

【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、低温での出力性能が向上された蓄電素子を提供することを課題とする。また、該蓄電素子の製造方法を提供することを課題とする。

40

【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、少なくとも活物質粒子を含み、活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有し、粒径頻度分布にて、第1のピークと第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径を $D \times$ としたときに、粒子径が $D \times$ 以下の粒子の体積割合は、活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下である。斯かる構成により、低温での出力性能が向上された蓄電素子を提供できる。

50

【0008】

上記の蓄電素子では、活物質層は、活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含み、活物質の二次粒子の内部には、該二次粒子を構成する一次粒子の粒子径以上の空孔が形成されていてもよい。斯かる構成により、二次粒子に内表面が形成される分、二次粒子の比表面積が大きくなり、出力時の活物質表面での反応が効率良く進む。

【0009】

上記の蓄電素子では、粒子径が上記D×以下の粒子の体積割合は、活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、52%以上60%以下であってもよい。斯かる構成により、低温での出力性能が向上される。

【0010】

本実施形態の蓄電素子の製造方法は、少なくとも活物質粒子を含む活物質層を有する電極を作製することを備え、電極を作製することは、活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含む活物質層をプレスすることを有し、活物質層をプレスすることでは、プレス後の活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布が、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有するように、二次粒子の一部を解砕させ、且つ、粒径頻度分布にて、第1のピークと第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径をD×としたときに、粒子径がD×以下の粒子の体積割合が、活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下となるように、二次粒子の一部を解砕させる。斯かる構成の製造方法により、低温での出力性能が向上された蓄電素子を提供できる。

【発明の効果】

【0011】

本実施形態によれば、低温での出力性能が向上された蓄電素子、及び、該蓄電素子の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【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。

【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、蓄電素子の製造方法の工程を表したフローチャート図である。

【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、活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布図である。

【図9】図9は、同実施形態における正極活物質粒子の模式図である。

【図10】図10は、同実施形態における正極活物質粒子の中空率の定量における画像処理図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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、一次電池、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。

【0014】

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に

10

20

30

40

50

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。

【0015】

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。

【0016】

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。

【0017】

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の厚みは、通常、40 μ m以上150 μ m以下である。

【0018】

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の非被覆部(正極活物質層が形成されていない部位)115を有する。

【0019】

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)の厚みは、通常、12 μ m以上70 μ m以下である。正極活物質層112(1層分)の目付量は、通常、6mg/cm²以上17mg/cm²以下である。正極活物質層112の密度は、通常、1.5g/cm³以上3.0g/cm³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。

【0020】

正極活物質層112に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有する。粒径頻度分布にて、第1のピークと第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径をD_xとしたときに、粒子径がD_x以下の粒子の体積割合は、活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下である。斯かる体積割合は、52%以上60%以下であってもよい。なお、粒径頻度分布が3以上のピークを有する場合、第1のピーク及び第2のピークは、最も大きいピークと、最も大きいピークの隣りの1つのピークと、である。最も大きいピークの隣りのピークが小粒子径側と大粒子径側とにある場合、より大きい方のピークを第2のピークとして採用する。

【0021】

正極活物質層112は図9に示すように、活物質の一次粒子1121と、複数の一次粒子1121が凝集した二次粒子1122とを含む。詳しくは、正極活物質層112は、単独で存在する一次粒子1121と、複数の一次粒子同士が凝集した二次粒子1122とを含む。二次粒子1122では、一次粒子同士が互いに固着している。二次粒子1122の少なくとも一部には、空孔1123が形成されている。なお、空孔1123は、イオンビームを用いて、正極活物質層を厚み方向に裁断した断面をSEM観察したSEM画像を二値化処理することで確認することができる。図10は、空孔率の異なる3種類の正極活物質のSEM画像を二値化処理した画像である。ここで、白色領域の外周で囲まれる領域を二次粒子と定義し、当該二次粒子の内側に存在する黒色領域を空孔であると定義する。また、当該空孔の面積を二次粒子の面積(空孔の面積も含む)で除した値の百分率を、空孔率と定義する。図11に示された各粒子の空孔率は、(a)0%、(b)9.9%、(c)11.4%

10

20

30

40

50

と算出される。なお、正極活物質の空孔率は好ましくは5%以上であり、より好ましくは10%以上である。また、空孔の大きさは、前述の画像における各黒色領域の最長の大きさを10点測定し、平均した値とする。同一の二次粒子内で10点の測定が可能でない場合は、複数の二次粒子に亘って測定してもよい。なお、正極活物質の二次粒子の内部には、二次粒子を構成する一次粒子の粒子径以上の空孔が形成されていることが好ましい。

【0022】

上記の体積割合は、正極11を作製するときのプレス圧を上げることにより、大きくすることができる。即ち、プレス圧を上げることにより、一次粒子が凝集した二次粒子をより多く解砕することができるため、正極活物質層112における、より粒径が小さい粒子の割合を大きくすることができる。また、あらかじめ準備した二次粒子と一次粒子とを混合

10

【0023】

粒径頻度分布では、活物質及び導電助剤の粒径に対する頻度が表される。一方、バインダは、粒径頻度分布の結果に反映されない。粒径頻度分布は、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。粒径頻度分布は、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。なお、製造された電池の活物質層に含まれる粒子の粒径頻度分布を測定する場合、例えば、1.0Cレートで4.2Vに達するまで電池を充電した後、さらに4.2Vの定電圧で電池を3時間放電し、その後、1.0Cレートで2.0Vまで定電流放電する。続いて、2.0Vで5時間の定電圧放電を行う。そして、電池を乾燥雰囲気下で解体する。活物質層を取り出してジメチルカーボネートで洗浄して砕いた後、2時間以上真空乾燥する。その後、粒度分布測定装置を用いて測定する。

20

【0024】

上述したように、正極活物質層112に含まれる粒子の体積基準の粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有する。活物質の一次粒子の平均径 D_p と、第1のピークの粒子径 D_1 とは、 $0.5 \leq D_1 / D_p \leq 2$ の関係式を満たしてもよい。 D_1 / D_p の値は、正極活物質層112を作製するための、活物質粒子の粒子径を変えることによって調整することができる。例えば、活物質の二次粒子を構成する一次粒子の粒子径に対する、二次粒子の粒子径がより大きい二次粒子を採用し、斯かる二次粒子を配合した合剤(後述)から正極活物質層112を作製することによって、 D_1 / D_p の値を大きくすることができる。

30

【0025】

正極活物質層112における活物質粒子の一次粒子の平均径 D_p は、通常、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下である。一次粒子の平均径 D_p は、正極活物質層112にて単独で存在する(互いに独立して存在する)一次粒子の平均径である。一次粒子の平均径 D_p は、正極活物質層112の厚み方向断面の走査型電子顕微鏡観察像において、少なくとも100個の一次粒子径の直径を測定し、測定値を平均することによって求められる。一次粒子が真球状でない場合、最も長い径を直径として測定する。

【0026】

上記の粒径頻度分布において、第1のピークの粒子径 D_1 は、通常、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下である。第2のピークの粒子径 D_2 は、通常、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下である。第1のピークと第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径 D_x は、通常、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である。第1のピークの粒子径 D_1 に対する、第2のピークの粒子径 D_2 の比は、通常、 0.02 以上 0.5 以下である。

40

【0027】

正極活物質層112の多孔度は、通常、25%以上45%以下である。多孔度は、水銀圧入法による測定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。多孔度 $P(\%)$ は、水銀圧入法によって測定された水銀圧入量 $A(\text{cm}^3)$ と、正極活物質層のみかけ体積 $V(\text{cm}^3)$ とから、 $P = (A / V) \times 100$

50

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) に活物質層の厚み (cm) を乗じたものである。なお、製造された電池における正極活物質層 112 の多孔度を測定する場合、例えば、電池を放電した後、該電池を乾燥雰囲気下で解体する。次に、正極活物質層 112 を取り出してジメチルカーボネートで洗浄した後、2 時間以上真空乾燥する。その後、水銀圧入ポロシメーターを用いた測定結果を基にして、正極活物質層 112 の多孔度を算出することができる。

【0028】

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。

10

【0029】

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、 $0 \leq a \leq 1$ であり、 $0 \leq b \leq 1$ であり、 $0 \leq c \leq 1$ であり、 $0 \leq d \leq 1$ であり、 $0 \leq M \leq 0.5$ 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。

20

【0030】

本実施形態では、正極 11 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、 $0 < p \leq 1.3$ であり、 $q + r + s = 1$ であり、 $0 \leq q \leq 1$ であり、 $0 \leq r \leq 1$ であり、 $0 \leq s \leq 1$ であり、 $1.7 \leq t \leq 2.3$ 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。

【0031】

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。

【0032】

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)、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。

30

【0033】

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。

【0034】

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 の非被覆部 (負極活物質層が形成されていない部位) 125 を有する。負極 12 の厚みは、通常、 $40 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下である。

40

【0035】

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。

50

【0036】

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。

【0037】

負極活物質層122（1層分）の厚みは、通常、10 μ m以上50 μ m以下である。負極活物質層122の目付量（1層分）は、通常、0.3g/100cm²以上1.0g/100cm²以下である。負極活物質層122の密度（1層分）は、通常、0.9g/cm³以上1.2g/cm³以下である。

10

【0038】

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る。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。

【0039】

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、5質量%以上10質量%以下であってもよい。

【0040】

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。

20

【0041】

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。

30

【0042】

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。

【0043】

セパレータ基材41は、多孔質に構成される。セパレータ基材41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（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）、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。

40

【0044】

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し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

50

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 5 】

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 に区分けされる。

【 0 0 4 6 】

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。

10

【 0 0 4 7 】

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。

20

【 0 0 4 8 】

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。

【 0 0 4 9 】

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。

30

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

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。

40

【 0 0 5 2 】

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。

【 0 0 5 3 】

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

50

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 4 】

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 に沿って拡がる板状である。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。

【 0 0 5 5 】

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。

10

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

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。

20

【 0 0 5 8 】

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 5 9 】

次に、上記実施形態の蓄電素子の製造方法について、図 6 を参照しつつ説明する。

【 0 0 6 0 】

上記の製造方法では、少なくとも活物質粒子を含む活物質層を有する電極を作製する (ステップ 1 S 1)。さらに、上記の製造方法では、通常、作製した電極と、電解液と、ケースとを用いて蓄電素子を組み立てる (ステップ 2)。

30

【 0 0 6 1 】

ステップ 1 では、正極及び負極の少なくともいずれか一方の活物質層を作製するために、活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含む活物質層をプレスすることによって二次粒子の一部を解砕させる。プレス後の前記活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布は、第 1 のピークと、該第 1 のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第 2 のピークとを有し、粒径頻度分布にて、第 1 のピークと第 2 のピークとの間で頻度が極小となる粒子径を D_x としたときに、粒子径が D_x 以下の粒子の体積割合は、活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下である。

40

【 0 0 6 2 】

例えば、ステップ 1 では、活物質粒子と粒子状の導電助剤とバインダと有機溶媒とを混合した正極用の合剤を調製する。正極用の金属箔 1 1 1 の両方の面に、正極用の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。さらに、正極活物質層 1 1 2 をロールプレス等によってプレスする。プレス圧を変えることによって、上記の粒子径が D_x 以下の粒子の体積割合を調整できる。具体的には、プレス圧を大きくすることによって、二次粒子をより多く解砕させることができ、よって、粒子径が D_x 以下の粒子の体積割合を多くすることができる。なお、負極活物質層 1 2 2 も同様にして形成することができる。

50

【0063】

ステップ2では、正極11と負極12との間にセパレータ4を挟み込んだ積層体22を巻回することにより、電極体2を形成する。電極体2の形成では、正極活物質層112と負極活物質層122とがセパレータ4を介して互いに向き合うように、正極11とセパレータ4と負極12とを重ね合わせ、積層体22を作る。次に、積層体22を巻回して、電極体2を形成する。

【0064】

ステップ2では、ケース3のケース本体31に電極体2を入れ、ケース本体31の開口を蓋板32で塞ぎ、電解液をケース3内に注入する。ケース本体31の開口を蓋板32で塞ぐときには、ケース本体31の内部に電極体2を入れ、正極11と一方の外部端子7とを導通させ、且つ、負極12と他方の外部端子7とを導通させた状態で、ケース本体31の開口を蓋板32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32の注入孔から電解液をケース3内に注入する。

10

【0065】

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112を有する正極11を電極として備える。正極活物質層112は、少なくとも活物質粒子と粒子状の導電助剤とを含む。正極活物質層112に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布は、第1のピークと、該第1のピークよりも粒子径が大きい方に現れる第2のピークとを有する。粒径頻度分布にて、第1のピークと第2のピークとの間で頻度が極小となる粒子径を $D \times$ としたときに、粒子径が $D \times$ 以下の粒子の体積割合は、活物質層に含まれる全粒子の体積に対して、49%以上62%以下である。斯かる構成により、低温での出力性能が向上された蓄電素子を提供できる。

20

【0066】

上記の蓄電素子1では、正極活物質層112は、活物質の一次粒子が凝集した二次粒子を含み、活物質の二次粒子の内部には、該二次粒子を構成する一次粒子の粒子径以上の空孔が形成されていてもよい。斯かる構成により、二次粒子に内表面が形成される分、二次粒子の比表面積が大きくなり、出力時の活物質表面での反応が効率良く進む。また、二次粒子を含む正極活物質層112をプレスして正極11を作製するとき、内部に空孔が形成された二次粒子がプレスされて、二次粒子が比較的容易に解砕され、二次粒子を比較的簡便に一次粒子にまで解砕させることができる。

30

【0067】

上記の蓄電素子1では、粒子径が上記 $D \times$ 以下の粒子の体積割合は、正極活物質層112に含まれる全粒子の体積に対して、52%以上60%以下であってもよい。斯かる構成により、低温での出力性能がより向上される。

【0068】

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。

40

【0069】

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。

【0070】

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11又は負極12は、活物質層を金属箔の片面側にのみ備えてもよい。

【0071】

上記実施形態では、積層体22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

50

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 22 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。

【0072】

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、一次電池や、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。

10

【0073】

蓄電素子 1（例えば電池）は、図 7 に示すような蓄電装置 100（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 100 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 91 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】

【0074】

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。

【0075】

（試験例 1）

20

（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）とを、混合し、混練することで、導電層用の組成物を調製した。導電助剤、バインダの配合量は、それぞれ 50 質量%、50 質量%とした。調製した導電層用の組成物を、アルミニウム箔（15 μm 厚み）の両面に、乾燥後の塗布量（目付量）が 0.1 mg/cm² となるようにそれぞれ塗布し、乾燥させた。

次に、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 4.5 質量%、4.5 質量%、91 質量%とした。調製した正極用の合剤を、導電層に、乾燥後の塗布量（目付量）が 10 mg/cm² となるようにそれぞれ塗布した。乾燥後、350 kgf・mm⁻¹ の線圧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。プレス後の活物質層（1 層分）の厚みは、30 μm であった。活物質層の密度は、2.6 g/cm³ であった。活物質層の多孔度は、38% であった。プレス後の導電層の厚みは、1 μm であった。導電層の密度は、1.0 g/cm³ であった。

30

・活物質粒子について

合剤に配合する活物質として、一次粒子が凝結した二次粒子（凝結粒子）を用いた。二次粒子を構成する一次粒子の平均粒子径は、0.8 μm であった。斯かる平均粒子径は、上述した平均径 D_p である。斯かる平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察像において、100 個の一次粒子径の直径を測定し、測定値を平均することによって求めた。一次粒子が真球状でない場合、最も長い径を直径として測定した。なお、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 D₅₀（体積基準）は、5 μm であった。導電助剤の粒子の平均粒子径 D₅₀（体積基準）は、40 nm であった。

40

【0076】

（2）負極の作製

活物質としては、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、7 質量% となるように配合し、活物質は、93 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）

50

が 4.0 mg/cm^2 となるように、銅箔 ($10 \mu\text{m}$ 厚み) 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) の厚みは、 $35 \mu\text{m}$ であった。活物質層の密度は、 1.2 g/cm^3 であった。

【0077】

(3) セパレータ

セパレータとして厚みが $22 \mu\text{m}$ 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。

【0078】

(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 mol/L となるように LiPF_6 を溶解させ、電解液を調製した。

【0079】

(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。

【0080】

・正極活物質層に含まれる粒子の粒径頻度分布について

いったん製造した電池から正極を取り出した。取り出した正極を50倍以上の質量のNMPに浸漬し、15分間の超音波分散によって前処理を施した。さらに、正極から金属箔を取り除き、正極活物質層をNMPに浸漬した状態で15分間の超音波分散処理を施した。測定試料(活物質及び導電助剤)を含む分散液を調製した。測定試料の粒径頻度分布の測定では、測定装置としてレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製「SALD2300」)、測定制御ソフトとして専用アプリケーションソフトウェアDMS ver2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、その粒径頻度分布(横軸、)において最小を $0.021 \mu\text{m}$ 、最大を $2000 \mu\text{m}$ に設定した範囲で測定を行った。

【0081】

・第1のピークの粒子径 D_1 、第2のピークの粒子径 D_2

粒径頻度分布において、2つのピークが存在した。粒子径が小さい方のピークの極大点における粒子径を第1のピークの粒子径 D_1 とした。粒子径が大きい方のピークの極大点における粒子径を第2のピークの粒子径 D_2 とした。

・粒子径が D_x (2つのピーク間の極小点の粒子径) 以下の粒子の体積割合

上記粒径頻度分布において、 D_1 と D_2 との間に極小点が存在した。極小点における粒子径を D_x とした。粒子径が D_x 以下の粒子の体積割合を、上記の専用アプリケーションソフトウェアによって算出した。

【0082】

(試験例2~7)

正極を作製するときの表1に示すプレス圧に変えることによって、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。

【0083】

10

20

30

40

50

試験例 4 ~ 7 で製造した各電池について、正極活物質層に含まれる粒子の体積基準による粒径頻度分布を図 8 に示す。

【 0 0 8 4 】

【 表 1 】

試験例	粒子径がDx以下の粒子の体積割合/%	D1/Dp	マイナス10℃SOC15% 出力比/% (試験例7の相対値)	マイナス10℃SOC85% 入力比/% (試験例7の相対値)	プレス線圧 / kgf mm-1
1	63	0.78	103	101	350
2	62	0.79	109	102	235
3	60	0.80	115	104	158
4	54	0.82	114	104	48
5	52	0.82	112	104	27
6	49	0.82	107	102	15
7	37	0.84	100	100	8

10

【 0 0 8 5 】

< 低温での出力性能及び入力性能の評価 >

1 . 初期容量

2 5 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、初期放電容量を測定した。

2 . 電池出力 (W 1)

2 5 において 5 A 定電流で初期容量の 1 5 % 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。温度調整のため、マイナス 1 0 環境下で 4 時間保管した。マイナス 1 0 において 2 0 0 A 定電流放電を、電圧が 2 . 5 V になるまで行った。放電開始後 1 秒目の電流値 A 1 と、電圧値 V 1 と、から、出力 W 1 ($W 1 = A 1 \times V 1$) を算出した。各試験例において算出された W 1 について、試験例 7 の W 1 に対する比率 (マイナス 1 0 S O C 1 5 % 出力比) を算出した。

20

3 . 電池入力 (W 2)

上記 1 . の操作を行った後の電池を 2 5 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。2 5 において 5 A 定電流で初期容量の 8 5 % 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。温度調整のため、マイナス 1 0 環境下で 4 時間保管した。マイナス 1 0 において 2 0 0 A 定電流放電を、電圧が 4 . 3 V になるまで行った。放電開始後 1 秒目の電流値 A 2 と、電圧値 V 2 と、から、入力 W 2 ($W 2 = A 2 \times V 2$) を算出した。各試験例において算出された W 2 について、試験例 7 の W 2 に対する比率 (マイナス 1 0 S O C 8 5 % 入力比) を算出した。

30

【 0 0 8 6 】

上記の低温での出力性能の評価結果を表 1 に示す。表 1 から認識されるように、試験例 2 ~ 6 の電池では、低温での出力性能が十分に向上されていた。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

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、

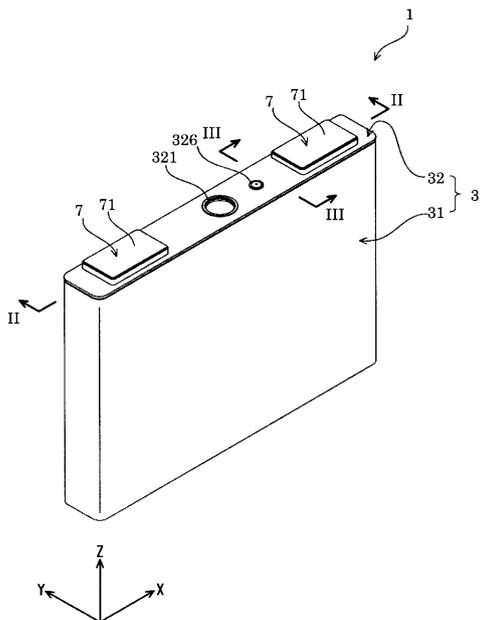
1 2 : 負極、

40

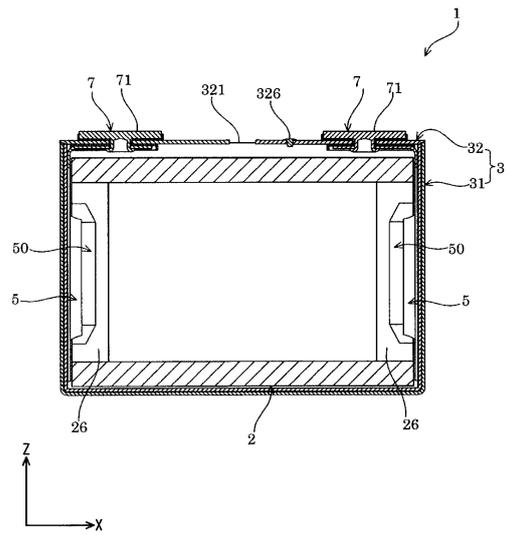
50

1 2 1 : 負極の金属箔 (集電箔)、 1 2 2 : 負極活物質層、
9 1 : パスバ部材、
1 0 0 : 蓄電装置。

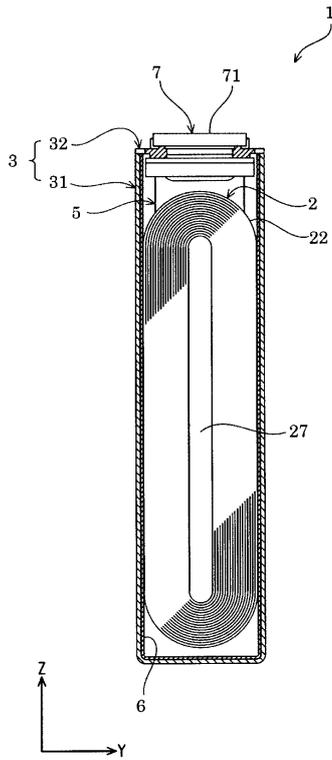
【 図 1 】



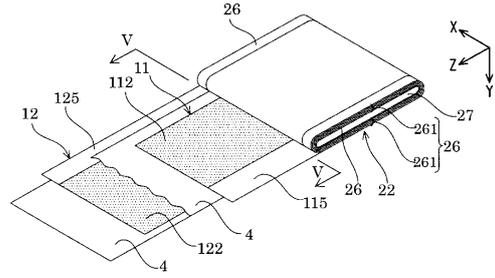
【 図 2 】



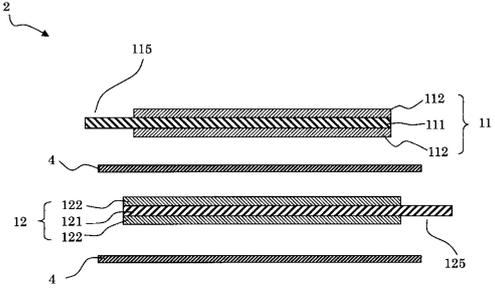
【図3】



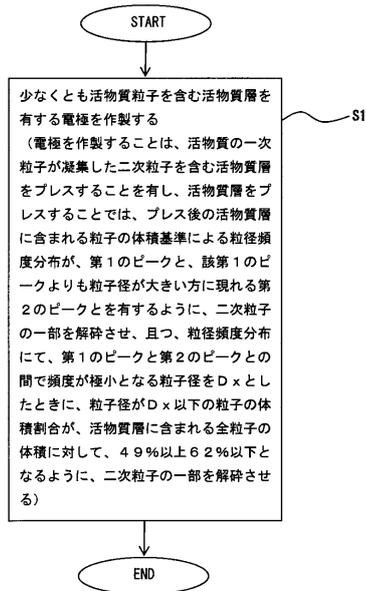
【図4】



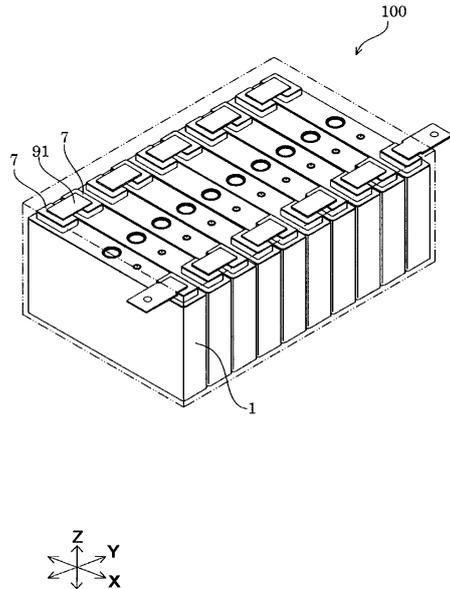
【図5】



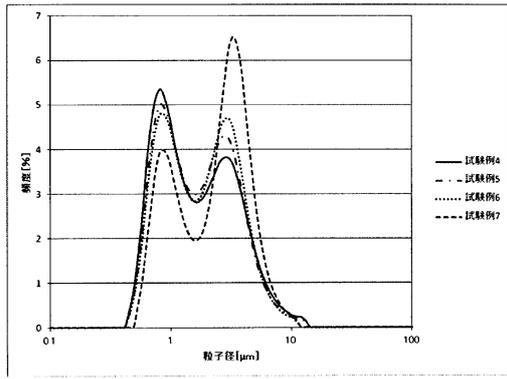
【図6】



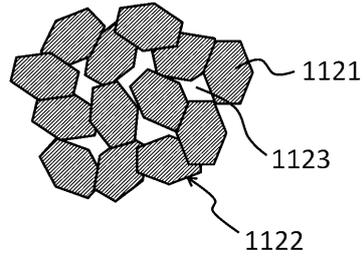
【図7】



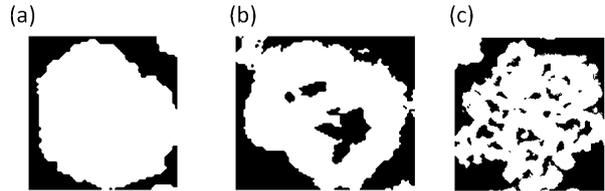
【図8】



【図9】



【図10】



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

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 国際公開第2009/141991(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13

H01M 4/139