

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6991876号

(P6991876)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月10日(2021.12.10)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/133(2010.01)

H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 4/587(2010.01)

H 0 1 M 4/587

H 0 1 M 10/058(2010.01)

H 0 1 M 10/058

H 0 1 M 10/0525(2010.01)

H 0 1 M 10/0525

H 0 1 M 10/054(2010.01)

H 0 1 M 10/054

請求項の数 8 (全15頁)

(21)出願番号 特願2018-18579(P2018-18579)

(22)出願日 平成30年2月5日(2018.2.5)

(65)公開番号 特開2019-135702(P2019-135702
A)

(43)公開日 令和1年8月15日(2019.8.15)

審査請求日 令和2年12月25日(2020.12.25)

(73)特許権者 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県長久手市横道4 1 番地の1

(73)特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1 番地

(74)代理人 110000017

特許業務法人アイテック国際特許事務所

(72)発明者 奥田 匠昭

愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式

会社豊田中央研究所内

(72)発明者 松永 拓郎

愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式

会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岸田 佳大

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を有する正極と、

放射光を用いてX線小角散乱測定をイメージング法で行い(結晶部002回折ピーク面積)
(結晶部002回折ピーク面積+非晶質部面積)の計算式で求められる結晶化度が0
.78以上であり空孔率が6体積%未満である炭素繊維の負極活物質を有する線状の負極
と、イオン伝導性を有し前記正極と前記負極とを絶縁する分離膜と、
を備えた二次電池。

【請求項2】

前記炭素繊維は、前記結晶化度が0.80以上である、請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記炭素繊維は、前記空孔率が5体積%以下である、請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記負極は、エネルギー密度が1.10Wh/g以上である、請求項1~3のいずれか1
項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記炭素繊維は、C/4レート充電容量に対する60Cレート充電容量の割合であるレー
ト特性(%)が80%以上である、請求項1~4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記炭素繊維は、放電容量が 320 mAh/g 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記正極は、前記負極の周りに形成された前記正極活物質を含む活物質層により形成され、前記分離膜は、前記負極の端面以外の外周面に形成されており、前記分離膜を介して前記正極と隣り合う状態で複数の前記負極が結束された構造を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 8】

前記負極は、50 本以上が結束されている、請求項 7 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本明細書で開示する発明は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、この種の二次電池としては、電解質を含むリチウムイオン供給コア部と、このコア部の外面を囲んで形成され内部電極活物質が外面にコーティングされた 3 次元網状構造の集電体を含む内部電極と、内部電極の外面を囲んで形成され外部電極活物質層を含む外部電極を含むケーブル型二次電池が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この二次電池では、コア部の電解質が電極の活物質に浸透しやすく、電池の容量特性及びサイクル特性に優れる、としている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特表 2014 - 532277 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、近年、リチウム二次電池は、その高容量化、単位体積あたりの高エネルギー密度化が望まれている。例えば、電極を積層した二次電池の電池容量を増加させるには、活物質層の厚さを厚くする必要があるが、このように電極を高厚膜化すれば、電解液の厚さ方向の流れ道が長くなり、厚さ方向のイオンの濃度勾配を緩和しにくくなり、出力が低下することがあった。一方、上述した特許文献 1 のリチウムイオン二次電池では、電池の容量特性やサイクル特性に優れるものとしているが、エネルギー密度をより高めることはまだ十分でなく、レート特性の向上やエネルギー密度をより向上することが望まれていた。

30

【0005】

本開示は、このような課題に鑑みなされたものであり、出力特性をより高めると共にエネルギー密度をより向上することができる新規な二次電池を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

40

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、所定の結晶化度及び空孔率を有する炭素繊維を負極活物質とする負極の表面に、イオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜と正極活物質層を形成し、この負極を複数結束すると、出力特性及びエネルギー密度をより向上することができることを見だし、本明細書で開示する発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本明細書で開示する二次電池は、正極活物質を有する正極と、

放射光を用いて X 線小角散乱測定をイメージング法で行い（結晶部 002 回折ピーク面積） / （結晶部 002 回折ピーク面積 + 非晶質部面積）の計算式で求められる結晶化度が 0

50

． 7 8 以上であり空孔率が 6 体積 % 未満である炭素繊維の負極活物質を有する線状の負極と、
イオン伝導性を有し前記正極と前記負極とを絶縁する分離膜と、
を備えたものである。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本開示は、出力特性及びエネルギー密度をより向上した新規な二次電池を提供することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推察される。例えば、リチウムイオン二次電池などの二次電池の負極を線状とし、炭素繊維を用いることにより、全周からキャリアのイオンを吸蔵放出させることができる。全周からの吸蔵放出反応は、正負極対向面積の増加による反応促進に加えて、深部（奥部）に行くほど対向面積当たりの活物質質量が減少することによる平均反応速度の向上効果が期待でき、高出力化が達成できる。なお、深部での活物質質量の減少は、深部の活物質ほど反応しにくいために好適と考えられる。また、平均反応速度の向上は、正 / 負極活物質間の平均距離低下に基づく。また、X 線小角散乱測定で求められる結晶化度が 0 . 7 8 以上であり空孔率が 6 体積 % 未満の黒鉛化した炭素繊維では、負極容量がより高く、負極のエネルギー密度をより高めることができるものと推察される。これらの複合的な理由により、本開示の二次電池では、出力特性、例えば、高容量での急速充放電などの出力特性や、エネルギー密度などをより向上することができるものと推察される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】二次電池 1 0 の一例を示す模式図。

【図 2】二次電池 1 0 の A - A 断面図。

【図 3】二次電池 1 0 の製造工程の一例を示す説明図。

【図 4】結束構造及び積層構造における正負極対向面積及びセルエネルギー密度の関係図。

【図 5】負極繊維径又は負極合材の膜厚に対するセルエネルギー密度及び電極対向面積の関係図。

【図 6】評価セル 3 0 の説明図。

【図 7】実施例 1 の炭素繊維の X 線小角散乱測定結果。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

実施形態で説明する二次電池は、正極活物質を有する正極と、炭素繊維の負極活物質を有する線状の負極と、イオン伝導性を有し正極と負極とを絶縁する分離膜とを備えている。この負極は、放射光を用いて X 線小角散乱測定をイメージング法で行い（結晶部 0 0 2 回折ピーク面積） / （結晶部 0 0 2 回折ピーク面積 + 非晶質部面積）の計算式で求められる結晶化度が 0 . 7 8 以上であり空孔率が 6 体積 % 未満である炭素繊維の負極活物質を有する。正極及び負極には、活物質のほか導電材や結着材を含むものとしてもよい。この負極は、線状であればよく、その断面は円形であってもよいし、多角形であってもよい。また、正極は、炭素繊維の負極の周りに存在するものとしてもよいし、負極の間の空間に充填されているものとしてもよい。この二次電池は、正極、負極及び分離膜のうち 1 以上に電解液を含むものとしてもよい。あるいは、分離膜が固体電解質であるものとしてもよい。また、この二次電池は、分離膜を介して正極と隣り合う状態で複数の負極が結束された構造を有するものとしてもよい。また、正極及び負極には、集電線などの集電部材が埋設されているものとしてもよいし、この集電部材を備えないものとしてもよい。ここでは、説明の便宜のため、リチウムイオンをキャリアとするリチウム二次電池をその主たる一例として以下説明する。

【 0 0 1 1 】

次に、本実施形態で開示する二次電池について図面を用いて説明する。図 1 は、二次電池 1 0 の一例を示す模式図である。図 2 は、図 1 の二次電池 1 0 の A - A 断面図である。この二次電池 1 0 は、図 1、2 に示すように、負極 1 1 と、負極集電体 1 2 と、正極 1 6 と

、正極集電体 17 と、分離膜 21 とを備えている。この二次電池 10 は、炭素繊維を負極活物質とする負極 11 と、負極 11 の周りに形成された正極活物質層からなる正極 16 とを備えている。この二次電池 10 は、分離膜 21 を介して正極 16 と隣り合う状態で複数の負極 11 が結束された構造を有するものとする。また、この二次電池 10 では、50 本以上の負極 11 が結束された構造を有しているものとしてもよい。

【0012】

負極 11 は、炭素繊維の負極活物質からなる線状体であるものとしてもよい。負極 11 は、端面以外の外周が分離膜 21 を介して正極 16 に対向している。例えば、負極 11 は、セル全体の負極容量の $1/n$ の容量を有し、 n 個が負極集電体 12 に並列接続されているものとしてもよい。この負極 11 は、長手方向に垂直な断面の長さ（直径）が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。この長さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、電極構造体としての強度を担保することができ安定した充放電ができる。また、この長さが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下ではキャリアのイオンの移動距離が長くなりすぎず、高出力性能が得られる。また、この長さがこの範囲では、単位体積あたりのエネルギー密度をより高めることができる。あるいは、この範囲では、キャリアのイオンの移動距離をより短くすることができ、より大きな電流で充放電を行うことができる。この炭素繊維の長手方向の長さは、二次電池の用途などに応じて適宜定めることができ、例えば、 20 mm 以上 200 mm 以下の範囲などとしてもよい。炭素繊維の長さが 20 mm 以上では、電池容量をより高めることができ好ましく、 200 mm 以下では、負極の電気抵抗をより低減することができ好ましい。

【0013】

負極 11 は、放射光を用いて X 線小角散乱測定をイメージング法で行い、計算式 (1) で表される結晶化度が 0.78 以上の範囲である炭素繊維を活物質とする。この結晶化度が 0.78 以上では、炭素繊維の電子抵抗が低くなることに起因して、電池内部抵抗が低下して出力性能が高くなると共に、負極の平均充放電電位が低くなるため、電池のエネルギー密度がより向上する。また、この結晶化度が 0.78 以上では、負極容量をより大きくすることができる。この結晶化度は、より高いことが好ましく、 0.80 以上であることが好ましく、 0.85 以上であることがより好ましく、 0.90 以上であることが更に好ましい。この結晶化度は、製造工程の制約などを考慮すると 0.95 以下であるものとしてもよいし、 0.90 以下としてもよいし、 0.85 以下としてもよい。負極 11 に含まれる炭素繊維は、結晶性の高い炭素（例えば黒鉛）が主成分であるものとしてもよい。ここで「主成分」とは、全体に占める割合がより多い成分をいうものとする。

結晶化度 = (結晶部 002 回折ピーク面積) / (結晶部 002 回折ピーク面積 + 非晶質部面積) ... 計算式 (1)

【0014】

また、この炭素繊維は、空孔率が 6 体積%未満である。空孔率が 6 体積%未満では、例えば、炭素繊維が電解液を含みにくいものとして行うことができる。この場合、負極中のイオン伝導が電解液を通じて行われるよりも炭素の固体内拡散で行われる方が圧倒的に多くなるため、急速充放電など、より良好な出力特性を有するものとして行うことができる。また、空孔率が 6 体積%未満では、負極の体積容量がより高くなるため、二次電池のエネルギー密度をより高めることができる。この空孔率は、より低いことが好ましく、5 体積%以下が好ましく、3 体積%以下がより好ましく、2 体積%以下が更に好ましい。この空孔率は、放射光を使ったナノ CT で求めた値とする。

【0015】

この炭素繊維は、例えば、炭素繊維の長手方向に結晶が配向したものが好ましい。また、長手方向に直交する方向に断面視したときに結晶が中心から外周面側に放射状に配向したものであることが好ましい（図 1、2 参照）。このような炭素繊維では、外周からキャリアであるリチウムイオンを吸蔵放出することができ、イオン伝導性が高く好ましい。

【0016】

炭素繊維は、1 サイクル目の C/4 レート充電容量に対する 1 サイクル目の 60 C レート充電容量の割合であるレート特性 (%) が 80% 以上であることが好ましい。このレート

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

10

20

30

40

$1/3\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ などが好ましい。なお、「基本組成式」とは、他の元素、例えば、 Al や Mg などの成分を含んでもよい趣旨である。

【0021】

正極に含まれる導電材は、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着材は、活物質粒子や導電材粒子を繋ぎ止めて所定の形状を保つ役割を果たすものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDMゴム、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルローズ系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。

10

【0022】

正極16において、正極活物質の含有量は、より多いことが好ましく、正極16の質量全体に対して70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。導電材の含有量は、正極16の全体の質量に対して0質量%以上20質量%以下の範囲であることが好ましく、0質量%以上10質量%以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、電池容量の低下を抑制し、導電性を十分に付与することができる。また、結着材の含有量は、正極16の質量全体に対して0.1質量%以上5質量%以下の範囲であることが好ましく、0.2質量%以上3質量%以下の範囲であることがより好ましい。

20

【0023】

正極集電体17は、導電性を有する部材であり、正極16に電気的に接続されている。正極集電体17には、50本以上の正極16の端面が並列接続されている。この正極集電体17は、負極集電体12と同様の部材とするものとしてもよい。

【0024】

分離膜21は、キャリアであるイオン（例えばリチウムイオン）のイオン伝導性を有し負極11と正極16とを絶縁するものである。分離膜21は、正極16と対向する負極11の外周面の全体、及び負極11と対向する正極16の外周面の全体に形成されており、負極11と正極16との短絡を防止している。分離膜21は、イオン伝導性と絶縁性とを有するポリマーが好適である。この分離膜21は、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体や、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、及びPMMAとアクリルポリマーとの共重合体などが挙げられる。例えば、PVdFとHFPとの共重合体では、電解液の一部がこの膜を膨潤ゲル化し、イオン伝導膜となる。この分離膜21の厚さ t は、例えば、0.5 μm 以上であることが好ましく、2 μm 以上であることがより好ましく、5 μm 以上であるものとしてもよい。厚さ t が0.5 μm 以上では、絶縁性を確保する上で好ましい。また、分離膜21の厚さ t は、20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下であることがより好ましい。厚さ t が20 μm 以下では、イオン伝導性の低下を抑制できる点で好ましい。厚さ t が0.5～20 μm の範囲では、イオン伝導性及び絶縁性が好適である。この分離膜21は、例えば、原料を含む溶液へ負極11を浸漬させてその表面にコートすることにより形成されるものとしてもよい。

30

40

【0025】

分離膜21は、キャリアであるイオンを伝導する電解液を含むものとしてもよい。この電解液は、例えば、非水系溶媒などが挙げられる。電解液の溶媒としては、例えば、非水電解液の溶媒などが挙げられる。この溶媒としては、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、フラン類、スルホラン類及びジオキソラン類などが挙げられ、これらを単独又は混合して用いることができる。具体的には、カーボネート類としてエ

50

チレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類や、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート、エチル - n - ブチルカーボネート、メチル - t - ブチルカーボネート、ジ - i - プロピルカーボネート、t - ブチル - i - プロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、 γ - ブチラクトン、 γ - バレロラクトンなどの環状エステル類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチルなどの鎖状エステル類、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、などのフラン類、スルホラン、テトラメチルスルホランなどのスルホラン類、1, 3 - ジオキソラン、メチルジオキソランなどのジオキソラン類などが挙げられる。この電解液には、二次電池10のキャリアであるイオンを含む支持塩を溶解したものとしてもよい。支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_6 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlCl_4 などが挙げられる。このうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などの無機塩、及び LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などの有機塩からなる群より選ばれる1種又は2種以上の塩を組み合わせて用いることが電気特性の点から見て好ましい。この支持塩は、電解液中の濃度が0.1 mol/L以上5 mol/L以下であることが好ましく、0.5 mol/L以上2 mol/L以下であることがより好ましい。

10

20

【0026】

この二次電池10において、正極活物質の容量に対する負極活物質の容量の比である正負極容量比（負極容量/正極容量）は、1.0以上1.5以下の範囲とすることが好ましく、より好ましくは1.2以下の範囲である。正極の形成厚さX（図4参照）は、負極の直径及び正負極容量比に応じて適宜設定されるが、例えば、5 μm 以上50 μm 以下の範囲としてもよい。正極の形成厚さは、例えば、負極上に形成された部分のうち最大の厚さというものとする。

【0027】

次に、二次電池の製造方法について説明する。この製造方法は、熱処理工程と、分離膜形成工程と、正極活物質形成工程と、結束工程とを含むものとしてもよい。熱処理工程では、炭素原料を熱処理して炭素繊維を得る。なお、炭素繊維を別に用意し、この工程を省略してもよい。分離膜形成工程では、炭素繊維の負極活物質を有する線状体である負極の表面に、イオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜を形成する。正極活物質形成工程では、分離膜を形成した炭素繊維上に正極活物質を含む正極合材を形成する。この正極活物質形成工程のあとに、導電材を追加形成する導電材添加工程を行ってもよい。結束工程では、分離膜を介して正極活物質を有する正極と隣り合う状態で複数の負極を結束する。ここでは、具体例として、二次電池10の製造工程について説明する。図3は、二次電池10の製造工程の一例を示す説明図であり、図3（a）が熱処理工程、図3（b）が分離膜形成工程、図3（c）が正極活物質形成工程、図3（d）が導電材添加工程、図3（e）が結束工程である。なお、二次電池に用いる材料などは、上述したいずれかを適宜用いることができる。

30

40

【0028】

熱処理工程では、炭素材料の原料を熱処理し、炭素繊維を作製する（図3（a））。この工程では、炭素材料の原料を紡糸したのち熱処理するものとしてもよい。炭素繊維の原料は、易黒鉛化炭素など、黒鉛化して結晶化度をより高める炭素を用いることができる。熱処理は、不活性雰囲気中で、800 以上1200 以下の範囲で行うものとしてもよい。この熱処理温度は、900 以上1100 以下の範囲で行うことが好ましい。不活性雰囲気としては、窒素中や希ガス中などが挙げられ、このうちアルゴン雰囲気が好ましい。この工程では、結晶化度が0.78以上の炭素繊維となるよう処理を行うものとする。また、この工程では、空孔率が6体積%未満の炭素繊維となるよう処理するものとする。

50

また、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲の直径で炭素繊維を形成することが好ましい。空孔率は、炭素材料の原料粒径や、成形圧力などにより調整することができる。長手方向に垂直な断面の長さ（直径）は、紡糸時の条件により調整することができる。

【0029】

次に、分離膜形成工程では、炭素繊維の外表面に分離膜を形成する（図3（b））。この工程では、上述した分離膜の原料を塗布し、乾燥させるものとしてもよい。あるいは、この工程では、分離膜の原料溶液中に炭素繊維を浸漬させるものとしてもよい。次に、正極活物質形成工程では、分離膜上に正極活物質を形成する（図3（c））。この正極活物質は、例えば、活物質の微粒子に導電材や結着材を付着させたものとしてもよい。このような正極活物質粒子をスラリー状にした正極合材を調製し、分離膜上に塗布するものとしてもよい。正極合材には、必要に応じて導電材を添加する処理を行う（図3（d））。導電材としては、炭素材料や金属粒子（例えばCu、Ni、Alなど）を用いてもよい。そして、結束工程では、上記作製された負極の炭素繊維を複数並べ、結束する（図3（e））。この工程では、結束体に対して圧力を付与してもよい。このようにして、二次電池10を作製することができる。

【0030】

以上詳述した二次電池10及びその製造方法では、出力特性及びエネルギー密度をより向上した新規なものを提供することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推察される。例えば、リチウムイオン二次電池などの二次電池の負極を線状とし、炭素繊維を用いることにより、全周からキャリアのイオンを吸蔵放出させることができる。全周からの吸蔵放出反応は、正負極対向面積の増加による反応促進に加えて、深部（奥部）に行くほど対向面積当たりの活物質量が減少することによる平均反応速度の向上効果が期待でき、高出力化が達成できる。なお、深部での活物質量の減少は、深部の活物質ほど反応しにくいために好適と考えられる。また、平均反応速度の向上は、正／負極活物質間の平均距離低下に基づく。また、X線小角散乱測定で求められる結晶化度が0.78以上であり空孔率が6体積％未満の黒鉛化した炭素繊維では、負極容量がより高く、負極のエネルギー密度をより高めることができるものと推察される。これらの複合的な理由により、二次電池10では、出力特性、例えば、高容量での急速充放電などの出力特性や、エネルギー密度などをより向上することができるものと推察される。また、この製造方法によれば、炭素繊維の表面に分離膜と正極活物質層とを形成して結束するという比較的簡便な工程で二次電池10を作製することができる。

【0031】

また、例えば、金属箔の集電体上に活物質を形成しセパレータを介して積層した従来の電極構造では、エネルギー密度を高めようとすると、集電箔上の電極合材の塗布量や密度を高めなければならず、イオン伝導性が低下するなどの弊害が生じうる。これに対して、本開示の二次電池10では、炭素繊維の電極を結束した構造を採用することによって、イオンの伝導距離をより短くすることができる。また、本開示の二次電池10では、構造内部に箔状の集電体を設けなくてもよく、更に、セパレータなどを分離膜に変更してより薄くするなど、活物質による空間の占有率をより高めることができる。このため、よりエネルギー密度を高めることもできる。

【0032】

なお、本開示は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【0033】

例えば、上述した実施形態では、二次電池10において、負極や正極は、集電線を有しないものとして説明したが、特にこれに限定されず、各電極は、集電線を埋設していてもよい。

【0034】

また、上述した実施形態では、二次電池のキャリアをリチウムイオンとしたが、特にこれに限定されず、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、カルシウ

10

20

30

40

50

ムイオンやマグネシウムイオンなどの2族元素イオンとしてもよい。また、正極活物質は、キャリアのイオンを含むものとすればよい。また、電解液を非水系電解液としたが、水溶液系電解液としてもよい。

【0035】

上述した実施形態では、炭素繊維は、円柱形状である例を説明したが、特にこれに限定されず、四角柱や六角柱などの形状としてもよい。

【実施例】

【0036】

以下には、上述した二次電池を具体的に作製した例を実施例として説明する。まず、二次電池の構造について考察した結果を実験例として説明する。

【0037】

図4は、二次電池10における、炭素繊維の結束構造及び電極箔の積層構造における正負極合材の径や厚さ、正負極対向面積及びセルエネルギー密度を計算によって求めた関係図である。図5は、炭素繊維の結束構造及び電極箔の積層構造における負極繊維径又は負極合材の膜厚に対するセルエネルギー密度及び電極対向面積の関係図である。図4に示した負極の直径A、正極の厚さX及び分離膜の厚さtなどを用いて実験例1～3を計算した。なお、実験例6は、積層構造の従来電極をモデルとし、実験例4は、従来電極の電極合材を厚膜化した高エネルギー型の電極とした。また、正負極容量比は結束構造（実験例1～3）ではLi移動距離が短いことから負極過剰量は不要として1.0とし、従来型の積層構造（実験例4～6）では従来どおり1.2とした。また、セル効率については、積層構造ではLi移動距離が長い場合70%とし、結束構造では80%として計算した。図4、5に示すように、二次電池10の結束構造を採用した場合、負極の径を20～100μmとし、正極の厚さを5～15μmとすると、セルエネルギー密度を650Wh/L以上とし、正負極の対向面積を100cm²以上とすることができることがわかった。以上のように、図1に示した電極構造は、Li電池用に使用されている正極活物質、負極活物質、有機電解液を使用して、エネルギー密度をEV車に適した600Wh/L（電極合材の体積分率が88%程度）まで向上することができることがわかった。一方、従来の積層構造では、電極対向面積が100cm²以上、エネルギー密度が700Wh/L以上を示すものとするのは困難であることがわかった。また、電池容量をより高めようとするキャリアイオンの移動距離が長くなるため、出力特性を向上し、且つ高エネルギー密度を得るのは困難であることがわかった。

【0038】

次に、この負極の外周に正極合材を形成して結束した結束構造を有する二次電池に最適な炭素繊維について具体的に検討した。二次電池の性能は、正極と負極とを組み合わせたフルセルで評価するのが一般的であるが、フルセルの電池性能は、正極及び負極の仕上がり状態の影響を受ける。ここでは、対極をLi金属としたハーフセル（図6参照）を用いることにより、炭素繊維の特性について詳細に評価した。なお、上述した実験例により、最適な繊維径の範囲が把握されたが、本実施例では表1に示した繊維径にて測定を行い、炭素繊維の材質による充放電の影響について検討した。

【0039】

[実施例1]

易黒鉛化ピッチ材料を紡糸後、不活性雰囲気下で高温処理して得られた炭素繊維（日本グラファイトファイバー社製XN-60-60S）を負極活物質とした。この炭素繊維は、直径が10μm、長さが32mm、放射光を使ったナノCTで測定した空孔率が2体積%であった。この炭素繊維を炭素繊維測定用の評価セル（ハーフセル）に装着して充放電特性を測定した。図6は、評価セル30の説明図であり、図6Aが評価セル30の側面図、図6Bが図6AのA-A断面図である。この評価セル30は、支持集電体32、対極33、集電体34、セパレータ35、保持部材36、電解液37及び収容部材38を備えている。炭素繊維31は、測定対象である負極活物質である。支持集電体32は、炭素繊維31の一端を把持する導電部材であり、金属薄板で形成されている。支持集電体32は、炭

10

20

30

40

50

素繊維 3 1 の他端側にも設けられており、炭素繊維 3 1 の電気抵抗も測定可能である。この支持集電体 3 2 の先端には N i 製のタブが配設されている。対極 3 3 は、幅 2 1 m m の L i 金属とした。集電体 3 4 は、対極 3 3 に接続され、その先端に N i 製のタブが配設されている。セパレータ 3 5 は、厚さ 1 5 μ m、空孔率 5 0 体積 % であり、ハイレート充放電用のポリエチレン製のものを用いた。保持部材 3 6 は、厚さ 8 m m のポリエーテルエーテルケトン樹脂製の部材である。この保持部材 3 6 は、炭素繊維 3 1 の両側面に支持集電体 3 2、セパレータ 3 5 及び対極 3 3 を配置した状態で挟み込んでこれらを固定する。電解液 3 7 は、エチレンカーボネート、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体積比で 3 0 / 4 0 / 3 0 で混合した混合溶媒に L i P F₆ を 1 . 0 M の濃度で溶解させたものとした。収容部材 3 8 は、A 1 ラミネート製の密閉袋とした。測定対象の炭素繊維 3 1 は、空気雰囲気下、4 5 0 の加熱処理を 2 時間行い、表面の油脂分を除去後、長さ 3 2 m m に切りそろえた約 2 m g (5 0 本程度) を用いた。

10

【 0 0 4 0 】

[実施例 2]

易黒鉛化ピッチ材料を紡糸後、不活性雰囲気下で高温処理して得られた直径が 1 1 μ m、空孔率が 1 . 5 体積 % の炭素繊維 (日本グラファイトファイバー社製 X N - 6 0 - 9 0 S) を用いた以外は、実施例 1 と同様に作製した評価セルを実施例 2 とした。

【 0 0 4 1 】

[比較例 1、2]

易黒鉛化ピッチ材料を紡糸後、不活性雰囲気下で高温処理して得られた直径が 1 0 μ m、空孔率が 2 . 5 体積 % の炭素繊維 (三菱ケミカル社製 K 6 3 7 1 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様に作製した評価セルを比較例 1 とした。易黒鉛化ピッチ材料を紡糸後、不活性雰囲気下で高温処理して得られた直径が 1 1 μ m、空孔率が 2 . 5 体積 % の炭素繊維 (三菱ケミカル社製 K 1 3 9 1 6) を用いた以外は、実施例 1 と同様に作製した評価セルを比較例 2 とした。

20

【 0 0 4 2 】

[比較例 3]

ポリアクリロニトリルの繊維を不活性雰囲気下で高温処理して得られた直径が 1 3 μ m、空孔率が 3 体積 % の炭素繊維 (東レ社製 T 3 0 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様に作製した評価セルを比較例 3 とした。

30

【 0 0 4 3 】

[比較例 4、5]

難黒鉛化原料である難黒鉛化ピッチ材料を径 5 0 μ m のノズルから噴出させて紡糸したのち、不活性雰囲気 (A r) 中で 2 0 0 0 、5 分間高温処理して得られた難黒鉛化性炭素繊維を用いた以外は、実施例 1 と同様に作製した評価セルを比較例 4 とした。この炭素繊維は、直径が 1 4 μ m、長さが 3 2 m m、空孔率が 5 体積 % であった。高温処理を 1 0 0 0で行った以外は比較例 4 と同様の工程を経て得られた難黒鉛化性炭素繊維を用いた以外は、比較例 4 と同様に作製した評価セルを比較例 5 とした。この難黒鉛化性炭素繊維は、直径が 1 2 μ m、空孔率が 3 体積 % であった。

【 0 0 4 4 】

40

(X 線小角散乱測定)

X 線小角散乱測定は、あいちシンクロトロンにて以下の条件で行った。測定は、波長 0 . 9 2 (1 3 . 5 k e V) の放射光を用い、ビームサイズを縦 0 . 2 8 m m × 横 0 . 9 9 m m とし、露光時間 1 8 0 秒の条件で行った。実施例 1 の測定結果を図 7 に示す。算出式 (結晶部 0 0 2 回折ピーク面積) / (結晶部 0 0 2 回折ピーク面積 + 非晶質部面積) を用いて結晶化度を算出した。

【 0 0 4 5 】

(炭素繊維の空孔率の測定)

空孔率は、S P r i n g 8 でのナノ C T を用い、3 次元断面像を構築し、この 3 次元像から炭素領域の体積 P a と空孔領域の体積 P p とを求め、空孔率 (%) = P p / (P a + P

50

p) × 100 の式から算出した。

【0046】

(充放電評価)

上記作製した評価セルを用い、25 の温度環境下、CCで1.5Vまで充電(還元)する処理とCCCVで0.01Vまで放電(酸化)する処理とを種々のレートで充放電を行い、C/4レートでの平均充電電圧を求めると共に、C/4レートでの充電容量に対する60Cレートでの充電容量の割合とするレート特性(60Cレート充電容量/(C/4レート充電容量) × 100%)を求めた。また、1Cレートで充放電を30回繰り返し、サイクル維持率を(30サイクル目の容量)/(1サイクル目の容量) × 100%との式より求めた。また、正極の平均電位をLi基準電位で3.85Vと仮定し、この3.85VとC/4レートでの放電容量との積から負極のエネルギー密度(Wh/g)を求めた。

10

【0047】

(結果と考察)

炭素繊維の原料、直径(μm)、X線小角散乱測定による結晶化度、C/4レート充電における平均充電電圧(V)、1Cレートでの放電容量(mAh/g)、レート特性(%)及び負極のエネルギー密度(Wh/g)を表1にまとめた。表1に示すように、炭素繊維の種別に応じて、平均充電電圧、放電容量、レート特性などが異なることがわかった。高エネルギー密度と急速充電が両立可能である特性を考慮すると、平均充電電圧がより低く、放電容量がより高く、レート特性がより大きいことが必要である。実施例1、2では、平均充電電圧がLi基準電位で0.3V以下であり、負極のエネルギー密度が1.10Wh/g以上を示し、且つレート特性が80%以上を示した。また、実施例1、2では、放電容量が320mAh/g以上と高い値を示した。この結果より、易黒鉛化炭素を原料として黒鉛化した炭素繊維であり、X線小角散乱測定による結晶化度が0.78以上を示すものが、エネルギー密度及びレート特性が高い炭素繊維であることがわかった。また、空隙率が6.0体積%未満である炭素繊維では、レート特性及びエネルギー密度が上記実用的な範囲に入るものであると推察された。

20

【0048】

30

40

50

【表 1】

	原料	直径 (μm)	結晶 化度 ¹⁾ (—)	平均 充電 電圧 ²⁾ (V)	放電 容量 ³⁾ (mAh/g)	レート 特性 ⁴⁾ (%)	負極 エネルギー 密度 ⁵⁾ (Wh/g)
実施例1	易黒鉛化 ピッチ	10	0.80	0.25	324	83	1.17
実施例2	易黒鉛化 ピッチ	11	0.83	0.23	329	81	1.19
比較例1	易黒鉛化 ピッチ	10	0.77	0.29	312	75	1.11
比較例2	易黒鉛化 ピッチ	11	0.55	0.30	309	72	1.10
比較例3	ポリアクリロ ニトリル	13	0.19	0.41	237	51	0.82
比較例4	難黒鉛化 ピッチ	14	—	0.49	302	85	1.01
比較例5	難黒鉛化 ピッチ	12	—	0.51	307	82	1.03

1) X線小角散乱測定により求めた

2) C/4レートの充電における平均値

3) 1Cレートの放電容量

4) レート特性(%) = (60Cレート充電容量) / (C/4レート充電容量) × 100

5) 正極の平均電圧を3.85Vと仮定して求めた

【0049】

上記結果より、炭素繊維を負極活物質とした線状の負極の外周に分離膜が形成され、負極間に正極合材を充填した結束構造を有する二次電池（図1参照）に対して、結晶化度が0.78以上で、空孔率が6体積%未満である炭素繊維を用いることが好ましいことがわかった。

【0050】

なお、本開示は上述した実施例に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【符号の説明】

【0051】

10 二次電池、11 負極、12 負極集電体、16 正極、17 正極集電体、21 分離膜、30 評価セル、31 炭素繊維、32 支持集電体、33 対極、34 集電体、35 セパレータ、36 保持部材、37 電解液、38 収容部材。

10

20

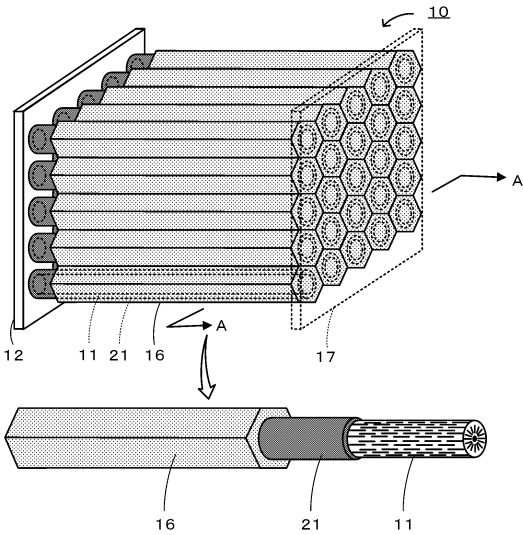
30

40

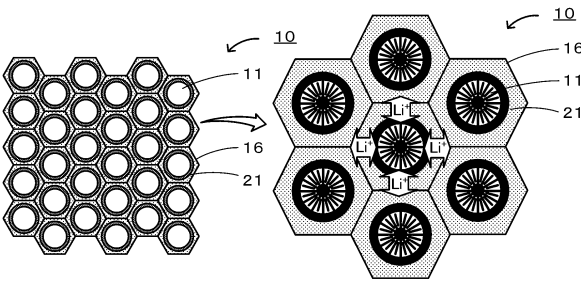
50

【図面】

【図 1】

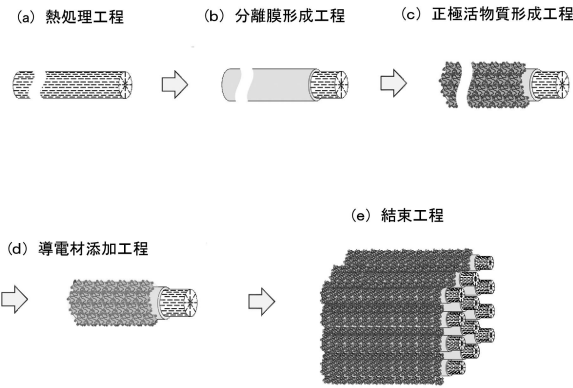


【図 2】



10

【図 3】



【図 4】

構造: 結束			
	実験例1	実験例2	実験例3
負極: 径A (μm)	15	20	50
分離膜: 厚さt (μm)	5	5	5
正極: 厚さX (μm)	4.1	5.5	15
正負極容量比 (mAh)/(mAh)	1.0	1.0	1.0
負極容量 (mAh/g)	350	350	350
正極容量 (mAh/g)	190	190	190
電極エネルギー密度 (Wh/L)	650	815	1060
セル効率 (%)	80	80	80
正負極対向面積 (cm ²)	660	580	300
セルエネルギー密度 (Wh/L)	550	650	850
構造: 積層			
	実験例4	実験例5	実験例6
正極: 厚さA (μm)	115	58	14
集電箔: 厚さB (μm)	6	6	6
分離膜: 厚さt (μm)	5	5	5
負極: 厚さC (μm)	160	80	20
集電箔: 厚さD (μm)	6	6	6
正負極容量比 (mAh)/(mAh)	1.2	1.2	1.2
負極容量 (mAh/g)	350	350	350
正極容量 (mAh/g)	190	190	190
電極エネルギー密度 (Wh/L)	914	865	645
セル効率 (%)	70	70	70
正負極対向面積 (cm ²)	35	65	200
セルエネルギー密度 (Wh/L)	635	605	450

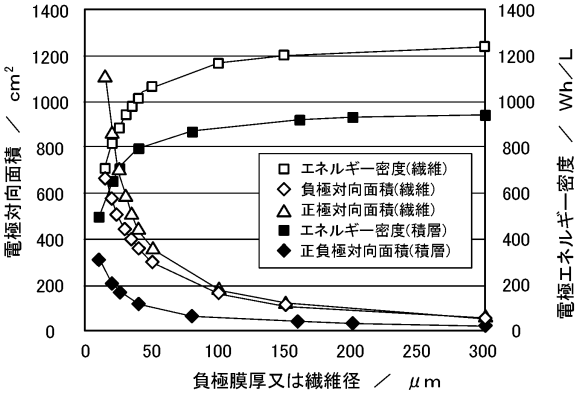
20

30

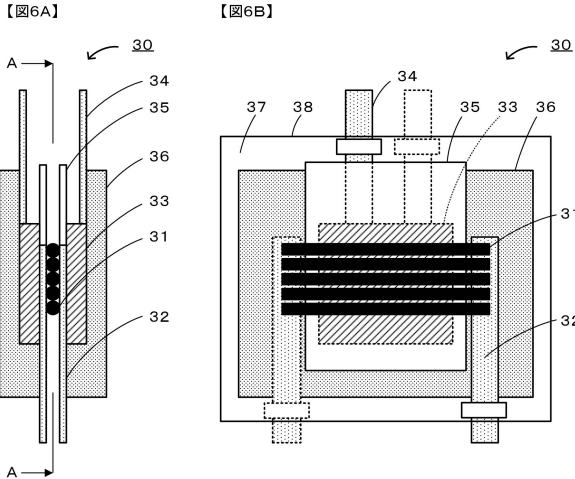
40

50

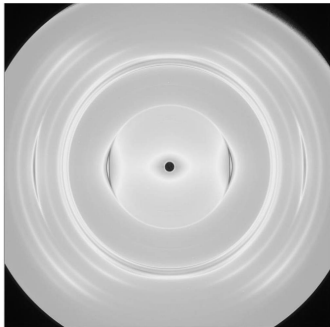
【図 5】



【図 6】



【図 7】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 佐々木 巖
愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内
審査官 菊地 リチャード平八郎
(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 0 8 0 4 9 9 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 7 3 5 3 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 6 0 2 4 7 (W O , A 1)
特開平 9 - 2 1 3 3 3 1 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 4