

(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2014-10989
(P2014-10989A)

(43) 公開日 平成26年1月20日 (2014.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8	5 H 0 2 1
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 1	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	5 H 0 5 0
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	
	HO 1 M 2/16 M	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号	特願2012-146152 (P2012-146152)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)		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	100080621
			弁理士 矢野 寿一郎
		(74) 代理人	100124730
			弁理士 正津 秀明
		(72) 発明者	早稲田 哲也
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	徳永 敬士
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 AA06 CC04 HH03
		最終頁に続く	

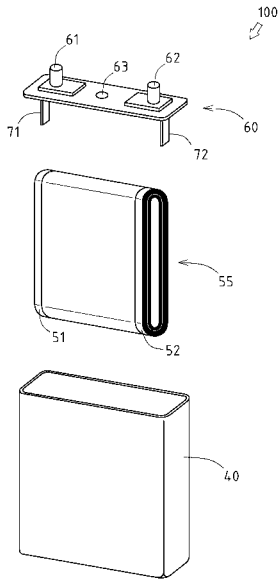
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】入力特性及び安全性を両立することができる非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極10と負極20とをセパレータ30を介して捲回して構成される捲回電極体55を備え、負極20の表面には負極合剤層22が形成され、負極合剤層22には負極活物質が含まれ、セパレータ30の少なくとも一方の表面にHRL層32が形成されるリチウムイオン二次電池100であって、負極活物質のキャパシタンスが1.0F以上かつ1.6F以下であって、HRL層32の厚みTが2μm以上かつ10μmである。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とをセパレータを介して捲回して構成される捲回電極体を備え、前記負極の表面には負極合剤層が形成され、前記負極合剤層には負極活物質が含まれ、前記セパレータの少なくとも一方の表面に耐熱層が形成される非水電解質二次電池であって、
前記負極活物質のキャパシタンスが 1.0 F 以上かつ 1.6 F 以下であって、
前記耐熱層の厚みが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、
非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池の技術に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、例えばリチウムイオン二次電池が良く知られている。リチウムイオン二次電池は、近年、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両搭載用電源、あるいは、パソコン及び携帯端末その他の電気製品等に搭載される電源として重要性が高まっている。

【0003】

20

リチウムイオン二次電池は、例えば、箱形の電池ケースと、電池ケースの内部に收容される電極体と、電池ケースにレーザ溶接により接合されることで電池ケースの開口部を封口する封口体（蓋体）と、から構成されている。また、リチウムイオン二次電池の電極体は、例えば、負極とセパレータと正極とを積層した状態で捲回し、さらに偏平させた捲回電極体として構成されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、入力特性を向上させ、かつ電極の膨張を抑制すべく、黒鉛系炭素質物に、より結晶性の劣る炭素材料を被覆させた構造を有する粉体状の負極材料であって、該負極材料と結着剤とから作製されたリチウム二次電池用負極の抵抗（ R ）が、 $6.5\text{ }\Omega\text{m}$ 以下、負極 / 電解液界面の二重層容量（ C_{dl} ）が、 $7.0 \times 10^{-4}\text{ F}$ 以上、 $1.0 \times 10^{-4}\text{ F}$ 未満の範囲にあることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料が開示されている。しかし、上記特許文献 1 に開示される電気二重層容量は電池を充放電させた後に測定される電気二重層容量であり、表面皮膜（SEI 皮膜）の電気二重層容量と電池を用いる場合、車両性能を満足するための入力特性を確保することが出来ないという課題があった。

30

【0005】

また、特許文献 2 には負極活物質における小さい粒子径の割合を多くすると、比表面積が大きくなり、電解液との接触面積が大きいと、電解液の分解が起り易く、ガス発生、電池の内部圧力が上がり安全性に課題があった。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2003 - 272621 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 332465 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の解決しようとする課題は、入力特性及び安全性を両立することができる非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 8 】

本発明の解決しようとする課題は以上の如くであり、次にこの課題を解決するための手段を説明する。

【 0 0 0 9 】

即ち、請求項 1 においては、正極と負極とをセパレータを介して捲回して構成される捲回電極体を備え、前記負極の表面には負極合剤層が形成され、前記負極合剤層には負極活物質が含まれ、前記セパレータの少なくとも一方の表面に耐熱層が形成される非水電解質二次電池であって、前記負極活物質のキャパシタンスが 1 . 0 F 以上かつ 1 . 6 F 以下であって、前記耐熱層の厚みが 2 μ m 以上かつ 1 0 μ m 以下であるものである。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 0 】

本発明の非水電解質二次電池によれば、入力特性及び安全性の向上を両立することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 リチウムイオン二次電池の全体的な構成を示した模式図。

【 図 2 】 電極体を示した断面模式図。

【 図 3 】 キャパシタンス測定装置を示した模式図。

【 図 4 】 キャパシタンスによる特性を示したグラフ図。

【 図 5 】 セパレータの H R L 層の特性を示したグラフ図。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

図 1 を用いて、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の構成について説明する。

なお、図 1 では、説明を分かり易くするため、電池ケース 4 0 と、捲回電極体 5 5 と、蓋体 6 0 と、を分離して模式的に表している。

【 0 0 1 3 】

リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、本発明の非水電解質二次電池に係る実施形態である。リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、電池ケース 4 0 と、捲回電極体 5 5 と、蓋体 6 0 と、を具備している。

【 0 0 1 4 】

30

電池ケース 4 0 は、上面が開口された略直方体の箱体として構成されている。電池ケース 4 0 の開口された上面は、蓋体 6 0 によって封口される。また、電池ケース 4 0 の内部には、捲回電極体 5 5 が収容される。

【 0 0 1 5 】

捲回電極体 5 5 は、負極 2 0 と正極 1 0 との間にセパレータ 3 0 が介在するように、負極 2 0 と正極 1 0 とセパレータ 3 0 とを積層した電極体 5 0 (図 2 参照) を捲回し、さらに偏平させたものである。

【 0 0 1 6 】

捲回電極体 5 5 は、捲回電極体 5 5 の軸方向と蓋体 6 0 による電池ケース 4 0 の開口部の封口方向とが直交するように電池ケース 4 0 に収容される。

40

【 0 0 1 7 】

捲回電極体 5 5 の軸方向一側の端部には、正極集電体 5 1 (後述する集電箔 1 1 のみが捲かれたもの) が露出している。一方、捲回電極体 5 5 の軸方向他側の端部には、負極集電体 5 2 (後述する集電箔 2 1 のみが捲かれたもの) が露出している。

【 0 0 1 8 】

蓋体 6 0 は、電池ケース 4 0 の上面を封口するものである。より詳しくは、蓋体 6 0 は、電池ケース 4 0 の上面にレーザ溶接によって接合されることで、電池ケース 4 0 の上面を封口するものである。すなわち、リチウムイオン二次電池 1 0 0 においては、電池ケース 4 0 の開口部に蓋体 6 0 をレーザ溶接により接合することで、電池ケース 4 0 の開口部が封口される。

50

【 0 0 1 9 】

蓋体 6 0 の上面には、正極集電端子 6 1 と、負極集電端子 6 2 と、が設けられている。正極集電端子 6 1 には、下方に延設される脚部 7 1 が形成されている。同様に、負極集電端子 6 2 には、下方に延設される脚部 7 2 が形成されている。

【 0 0 2 0 】

捲回電極体 5 5 が電池ケース 4 0 に収容されるときには、正極集電端子 6 1 の脚部 7 1 に、捲回電極体 5 5 の正極集電体 5 1 が接合される。同様に、捲回電極体 5 5 が電池ケース 4 0 に収容されるときには、負極集電端子 6 2 の脚部 7 2 に、捲回電極体 5 5 の負極集電体 5 2 が接合される。つまり、捲回電極体 5 5 は、正極集電端子 6 1 及び負極集電端子 6 2 を備えた蓋体 6 0 と接合された状態で、電池ケース 4 0 に収容される。

10

【 0 0 2 1 】

蓋体 6 0 の上面には注液孔 6 3 が設けられており、捲回電極体 5 5 が正極集電端子 6 1 及び負極集電端子 6 2 を備えた蓋体 6 0 と接合された状態で電池ケース 4 0 に収容され、蓋体 6 0 と電池ケース 4 0 の上面とをレーザ溶接によって接合した後、注液孔 6 3 から電解液を注入することで電池が完成する。

【 0 0 2 2 】

図 2 を用いて、電極体 5 0 について説明する。

なお、図 2 では、電極体 5 0 の一部を断面視にて模式的に表している。

【 0 0 2 3 】

電極体 5 0 は、負極 2 0 と正極 1 0 との間にセパレータ 3 0 が介在するように、負極 2 0 と正極 1 0 とセパレータ 3 0 とを積層したものである。

20

【 0 0 2 4 】

〔 正極活物質 〕

正極 1 0 にはリチウムを挿入脱離する正極活物質が含まれる。正極活物質としては、典型的には層状の結晶構造（典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造）を有するリチウム遷移金属複合酸化物（ LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiCoMnO_2 等。一部 W、Cr、Mo、Zr、Mg、Ca、Na、Fe、Zn、Si、Sn、Al 等の添加元素を含んでもよい）やスピネル型の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物（ LiMn_2O_4 、 $\text{LiNiMn}_2\text{O}_4$ 等）、オリビン型構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物（ LiFePO_4 等）が挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

〔 正極合剤 〕

正極 1 0 には、正極活物質の他、必要に応じて導電材、結着材（バインダ）等の添加材が含有される。導電材としては、カーボン粉末（黒鉛粉末、カーボンブラック：アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉末等）、導電性炭素繊維等の導電性物質を 1 種単独で、または 2 種以上の混合物として含ませることができる。

【 0 0 2 6 】

結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、分散媒として水を主体とする溶媒を用いる場合には、水に溶解または分散するポリマー材料を好ましく採用し得る。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系ポリマー、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂、酢酸ビニル重合体、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム類、が挙げられる。分散媒として N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）等の有機溶媒系を主体とする溶媒を用いる場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。前述の結着材は、2 種以上を組み合わせ用いてもよく、増粘材その他の添加材としても使用され得る。

40

【 0 0 2 7 】

正極合剤層中の正極活物質、導電材、結着材等の各構成成分割合は、正極集電体への合

50

剤層保持や電池性能の観点から決定されるものである。典型的には、正極活物質は例えば 75 ~ 95 wt %、導電材は 3 ~ 18 wt %、結着材は 2 ~ 7 wt % 程度であることが好ましい。

【0028】

[正極の作製方法]

まず、正極活物質、導電材、結着材等を適当な溶媒と共に混合してペーストを調製する。この混合調整は、例えばプラネタリーミキサー、ホモディスパー、クレアミックス、フィルムミックス等の混練機を用いて行うことができる。

【0029】

こうして調製した上記ペーストをスリットコーター、ダイコーター、グラビアコーター、コンマコーター等の塗工装置により正極集電体に塗工、乾燥により溶媒を揮発させた後、圧縮（プレス）する。以上の工程により正極合剤層が正極集電体上に形成された正極が得られる。

【0030】

正極集電体上への正極合剤層の単位面積当たりの目付量 (mg / cm^2) は、ハイブリッド自動車等の高出力用途においてはエネルギーだけでなく合剤層中の電子伝導性やリチウムイオン拡散性の観点から、正極集電体の片面当たり $6 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることが好ましい。正極合剤層の密度についても同様の理由から、 $1.7 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 2.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ とすることが好ましい。

【0031】

正極集電体には、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられ、アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状、厚みについて特に制限はなく、シート状、箔状、メッシュ状等の形状で厚みは例えば $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが出来る。

【0032】

[負極活物質]

負極 20 にはリチウムを挿入脱離する負極活物質が含まれる。負極活物質としては、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合剤料等種々挙げられるが、コスト、生産性、エネルギー密度、長期信頼性の各観点を総合すると黒鉛を主成分とする炭素材料活物質が最も好ましい。中でもハイブリッド自動車等の高出力用途においては、リチウムの挿入脱離性を向上させ得る、黒鉛を書くとした粒子の表面を非晶質炭素で被覆した複合剤料がより好適である。また、難黒鉛性非晶質炭素、易黒鉛性非晶質炭素等の黒鉛以外の炭素材料を混合してもよい。

【0033】

[負極合剤]

負極 20 には、負極活物質の他、増粘材、結着材等の添加材が含有される。

増粘材、結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、分散媒として水を主体とする溶媒を用いる場合には、水に溶解または分散するポリマー材料を好ましく採用し得る。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等のセルロース系ポリマー、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素系樹脂、酢酸ビニル重合体、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等のゴム類、が挙げられる。分散媒として N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 等の有機溶媒系を主体とする溶媒を用いる場合には、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリエチレンオキサイド (PEO) 等のポリアルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。前述の結着材は、2 種以上を組み合わせ用いてもよく、増粘材その他の添加材としても使用され得る。

【0034】

負極合剤層中の負極活物質、増粘材、結着材等の各構成成分割合は、負極集電体への合剤層保持や電池性能の観点から決定されるものである。典型的には、負極活物質は例えば 90 ~ 99 wt %、wt %、増粘材、結着材は 1 ~ 10 wt % 程度であることが好ましい

10

20

30

40

50

。

【 0 0 3 5 】

〔 負極の作製方法 〕

まず、負極活物質、増粘材、結着材等を適当な溶媒と共に混合してペーストを調製する。この混合調整は、例えばプラネタリーミキサー、ホモディスパー、クレアミックス、フィルミックス等の混練機を用いて行うことができる。

【 0 0 3 6 】

こうして調製した上記ペーストをスリットコーター、ダイコーター、グラビアコーター、コンマコーター等の塗工装置により負極集電体に塗工、乾燥により溶媒を揮発させた後、圧縮（プレス）する。以上の工程により負極合剤層が負極集電体上に形成された負極が得られる。

10

【 0 0 3 7 】

負極集電体上への負極合剤層の単位面積当たりの目付量（ mg / cm^2 ）は、ハイブリッド自動車等の高出力用途においてはエネルギーだけでなく合剤層中の電子伝導性やリチウムイオン拡散性の観点から、負極集電体の片面当たり $3 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とすることが好ましい。正極合剤層の密度についても同様の理由から、 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 1.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ とすることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

負極集電体には、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられ、銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。負極集電体の形状、厚みについて特に制限はなく、シート状、箔状、メッシュ状等の形状で厚みは例えば $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ とすることができる。

20

【 0 0 3 9 】

〔 セパレータ 〕

セパレータ 30 は、正極合剤層と負極合剤層とを絶縁するとともに、通常使用時は電解質の移動を許容し、電池内部が異常現象により高温（例えば 130 以上）になった場合に電解質の移動を遮断する機構を備える。セパレータは多孔質樹脂層からなるものが挙げられ、樹脂層は例えばポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂を好適に用いることができる。なかでも、PP、PE、PP が順に積層された三層構造のセパレータが好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

多孔質樹脂層は、例えば一軸延伸または二軸延伸することによって多孔質化することができる。なかでも、長手方向に一軸延伸する場合は幅方向の熱収縮が少ないため、上記捲回電極体を構成するセパレータの一要素として特に好適である。

【 0 0 4 1 】

セパレータの厚さは特に限定されるものではないが、例えば $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、典型的には $15 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。セパレータの厚さが上記の範囲内であることにより、セパレータのイオン通過性がより良好となり、また、特に高温時収縮や溶融による破膜が生じにくくなる。

【 0 0 4 2 】

耐熱層は前記樹脂層の少なくとも片方の面に構成されるものであり、電池内部が高温になった際に樹脂層の収縮を抑制し、さらには樹脂層が破膜しても正極と負極との直接接触による短絡を抑制する。前記耐熱層は例えばアルミナ、ベーマイト、シリカ、チタニア、ジルコニア、カルシア、マグネシア等の無機酸化物や無機窒化物、炭酸塩、硫酸塩、フッ化物、共有結合性結晶等の無機フィラーを主成分として含む。なかでも、耐熱性、サイクル特性に優れるという理由から、アルミナ、ベーマイト、シリカ、チタニア、ジルコニア、カルシア、マグネシアが好ましく、ベーマイト、アルミナが特に好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

無機フィラーの形状は特に限定するものではないが、樹脂層破膜時の正負極短絡を抑制するという観点から板状（フレーク状）の粒子であることが好ましい。無機フィラーの平

50

均粒径は特に限定されないが、膜表面の平滑性や入出力性能、高温時機能確保の観点から $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ とするのが適当である。

【0044】

セパレータ樹脂層への耐熱層保持の観点から、耐熱層には結着材等の添加材を含有することが好ましい。耐熱層は、一般的には無機フィラーや添加材を溶媒に分散させてペーストを作製し、樹脂層上へ塗工・乾燥することで形成する。分散溶媒としては、水形容媒、有機溶媒等得に限定されるものではないが、コストや取り扱い性を考慮すると、水系溶媒を使用することが好ましい。水系を主成分とする溶媒を用いる際の添加材としては、水系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン系樹脂、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系ポリマー、ポリビニルアルコール（PVA）等のフッ素系樹脂、ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイド、等を用いることができる。また、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーを1種類で重合した単独重合体等のアクリル系樹脂が挙げられる。前記添加材は前記モノマーの2種以上を重合した共重合体であってもよい。さらに、前記単独重合体および共重合体の2種類以上を混合したものであってもよい。

10

【0045】

耐熱層全体に占めるフィラーの割合は特に限定されないが、高温時機能確保の観点から90質量%以上、典型的には95質量%以上であることが好ましい。

20

【0046】

ここに開示される技術における耐熱層の厚さは、 $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0047】

耐熱層の形成方法については、例えば以下の方法によって形成することができる。まず、上述したフィラー、添加材を分散溶媒中に分散させ、ペーストを作製する。ペースト作製は、ディスパーミル、クレアミックス、フィルミックス、ボールミル、ホモディスパー、超音波分散機等の混練機が使用可能である。得られたペーストを樹脂層表面にグラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、ディップコート等の塗工装置で塗工、乾燥することで耐熱層を形成する。上記乾燥時乾燥温度については、セパレータの収縮が発生する温度以下、例えば110℃以下であることが好ましい。

30

【0048】

〔非水電解液〕

リチウム二次電池に注入される非水電解液を構成する非水溶媒と電解質塩は、従来からリチウム二次電池に用いられるものを特に限定なく使用することができる。上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトンが挙げられ、これらは1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なかでも、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）およびエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒が好ましい。

40

【0049】

また、上記電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等のリチウム化合物（リチウム塩）の1種または2種以上を用

50

いることができる。なお、電解質塩の濃度は特に限定されないが、典型的には $0.8 \text{ mol/L} \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とすることができる。

【0050】

非水電解液は、本発明の目的を大きく損なわない範囲で添加剤を含んでもよい。上記添加剤は、例えば、フルオロリン酸塩（好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、 LiPO_2F_2 で表されるジフルオロリン酸リチウム）、リチウムビスオキサレートボレート（ LiBOB ）等が挙げられ、出力性能向上、耐久信頼性の向上（容量低下、抵抗上昇の抑制等）等の目的で使用され得る。非水電解液における各添加剤の濃度は、目的に応じて適時変更可能であり、例えば $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ である。

【0051】

このような構成を有するリチウム二次電池は入出力特性と過充電時における熱安定性の双方に優れるため、特にハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車の駆動モータ等の駆動源用の電源（典型的には複数直列接続してなる組電池）として好適に利用することができる。

【0052】

（正極シートの作製）

硫酸Niと硫酸Coと硫酸Mn溶液の混合液を水酸化Naにて中和し、 $\text{NiO} \cdot 0.34 \text{CoO} \cdot 0.33 \text{MnO} \cdot 0.33 (\text{OH})_2$ を基本構成とする前駆体を作製した。得られた前駆体を炭酸Liと混合し、大気雰囲気中にて $800 \sim 950$ にて $5 \sim 15 \text{ hr}$ で任意に焼成を実施し、 $\text{Li}1.14 \text{NiO} \cdot 0.34 \text{CoO} \cdot 0.33 \text{MnO} \cdot 0.33 \text{O}_2$ を作製した。上記、正極活物質は粒径D50が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、比表面積が $0.5 \sim 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で調整した。

【0053】

上記正極活物質と、AB（導電材）と、PVDF（結着材）とを、これらの材料の質量比が $90:8:2$ となるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）と混合して、スラリーを作製した。厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗付した。両面の塗付量が約 11.3 mg/cm^2 （乾燥後、固形分基準）となるように調節した。上記組成物を乾燥させた後、圧延プレス機によりプレスして、正極活物質層の密度を $1.8 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ に調整した。得られた電極をスリットし、長さ 3000 mm 、幅 98 mm の帯状の正極電極を作製した。

【0054】

〔負極シートの作製〕

風力分級機を用いて天然黒鉛の粒度を調整し、異なる粒径の活物質を得た。得られた活物質をピッチと混合して（天然黒鉛粉末：ピッチの質量比 $96:4$ ）、 N_2 雰囲気下において $800 \sim 1300$ で 10 時間焼成した。上記工程により異なる微粉量と異なる表面積を持つ負極活物質を得た。この負極活物質とSBRとCMCとを、（重量比 $97.0:1.5:1.5$ ）をイオン交換水と混合しプラネタリーにてせん断を加え、スラリーを作製した。このスラリーを、厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗付した。塗付量は、両面の塗付量が約 7.0 mg/cm^2 （乾燥後、固形分基準）となるように調節した。乾燥後、圧延プレス機によりプレスして、負極活物質層の密度を約 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ に調整した。得られた電極をスリットし、長さ 3200 mm 、幅 102 mm の帯状の負極電極を作製した。

【0055】

〔耐熱性セパレータの作製〕

無機フィラーとしてのアルミナ粉末と、アクリル系バインダと、増粘剤としてのCMCとを、 Al_2O_3 ：バインダ：CMCの配合比が $98:1.3:0.7$ となるように、イオン交換水を溶媒として混練した。このスラリーを、厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリエチレン製単層多孔質シートの片面に塗付し、 70 で乾燥させて無機多孔質層を形成することにより耐熱性セパレータを得た。上記スラリーの塗付量（目付量）は、固形分基準で 0.7 mg/

10

20

30

40

50

cm^2 となるように調整した。乾燥後の無機多孔質層の厚みは $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0056】

〔電解液の調整〕

非水電解液としてはエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とジメチルカーボネート (DMC) を 3 : 3 : 4 で混合し、 1.1 mol/L の LiPF_6 を溶解させた。また、ジフルオロリン酸塩 (LiPO_2F_2) とリチウムビスオキサレートボレート (LiBOB) をそれぞれ溶解させた電解液を使用した。添加剤の混合比率は実施例に示す通りである。

【0057】

〔セルの作製〕

上記正極シートおよび上記負極シートを、2枚の上記耐熱性セパレータを介して重ね合わせ、扁平形状の捲回電極体を作製した。

この捲回電極体を、非水電解液とともに箱型の電池容器に密閉した。上記のように作製した電池セルに対し、初回充放電を実施後、セル評価を行った。

【0058】

〔キャパシタンス測定法〕

フロー式粒子像分析装置 (sysmex FPIA-3000) を用いて微粉量の測定を行った。分散条件は RO 水と界面活性剤 (ナローアクティー) を用いて、攪拌速度 30 rpm で行った。

【0059】

〔漏れ電流測定法〕

セルを -10 、SOC 30% で調整し、電流値 40 A で充電を行い、セパレータ基材がシャットダウンした後の 10 分後の最大電流値を測定した。

【0060】

〔充電抵抗測定法〕

セルを SOC 60% に調整された評価用電池の 25 における充電抵抗を、以下の手順 1 ~ 5 により測定した。

(1) 25 の温度環境にて、 1 C の定電流で 3 V から SOC 60% まで充電 (CC 充電) し、次いで同電圧で 2.5 時間充電 (CV 充電) する。

(2) (1) 後の電池を、25 にて、で充電させ、充電開始から電圧が 4.15 V (充電カット電圧) になるまでの秒数を測定する。

(3) (2) の定ワット充電における充電入力 (定ワット充電の充電電力量) を 80 W ~ 200 W の間で異ならせて (より具体的には、手順 3 の定ワット放電における充電入力を、1 回目 80 W 、2 回目 90 W 、3 回目 100 W ... と 10 W ずつ 200 W まで上げながら)、上記手順 1 ~ 3 を繰り返す。

〔手順 4〕手順 3 の各定ワット放電において測定された電圧 2.0 V までの秒数を横軸にとり、そのときの定ワット充電入力を縦軸にとったプロットの近似曲線から、電圧 4.15 V までの秒数が 2 秒となるときの入力値 (SOC 60% 入力) を求める。

【0061】

正極 10 は、集電箔 11 と、正極合剤層 12 と、を具備している。正極合剤層 12 は、集電箔 11 の両面に形成されている。正極合剤層 12 は、例えば、正極活物質 ($\text{LiJ}_{1.14}\text{NJ}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) と導電剤 (AB) と結着剤 (PVdF) とを所定の割合で溶媒 (NMP) と共に混練した正極ペーストを塗布乾燥させたものである。

【0062】

セパレータ 30 は、基材層 31 と、耐熱層としての Heat Resistance layer (HRL) 層 32 と、を具備している。HRL 層 32 は、基材層 31 の両面に形成されている。本実施形態の HRL 層 32 は、多孔質の無機フィラーから形成されている。ここで、HRL 層 32 の厚みを、厚み T と定義する。

【0063】

10

20

30

40

50

負極 20 は、集電箔 21、負極合剤層 22 と、を具備している。負極合剤層 22 は、負極活物質と増粘剤（CMC）と結着剤（SBR）とを所定の割合で水と共に混練した負極ペーストを塗布乾燥させたものである。本実施形態の負極活物質は、低結晶性炭素被膜された球形化天然黒鉛に対して所定割合のピッチを混合及び含浸させ、不活性雰囲気下において焼成して作成されたものである。

【0064】

図 3 を用いて、キャパシタンス C について説明する。

なお、図 3 は、負極活物質のキャパシタンス C を測定するキャパシタンス測定装置 80 を模式的に表している。

【0065】

キャパシタンス C とは、負極活物質の電気容量であって、負極活物質がリチウムイオンをどれくらい吸着できるかの指標である。キャパシタンス C は、キャパシタンス測定装置 80 によって測定される。

【0066】

キャパシタンス測定装置 80 は、電解液を満たしたセル 81 内に、集電箔 21 の片面に負極合剤層 22 を形成したものを負極合剤層 22 が対向するように、セパレータ 30 を介して対向させて配置している。キャパシタンス測定装置 80 では、セル 81 を仮想コンデンサとして捉え、セル 81（一对の負極合剤層 22 間）に電圧を印加して仮想コンデンサの電気容量を測定することによって、負極合剤層 22（負極活物質）のキャパシタンス C を測定するものである。

【0067】

なお、前記電解液としては、EC（エチレンカーボネート）、DMC（ジメチルカーボネート）、および EMC（エチルメチルカーボネート）を、3：4：3（重量比）の割合にて混合した溶媒に、LiPF₆ を 1.1 mol/L の濃度で溶解させたものが用いられている。

【0068】

図 4 を用いて、キャパシタンス C の特性について説明する。

なお、図 4（A）は、横軸を負極活物質のキャパシタンス C とし、縦軸をリチウムイオン二次電池 100 の入力特性を示す充電抵抗比 R とし、キャパシタンス C と入力特性との関係を表している。また、図 4（B）は、横軸を負極活物質のキャパシタンス C とし、縦軸をリチウムイオン二次電池 100 の安全性を示す漏れ電流 J とし、キャパシタンス C と安全性との関係を表している。

【0069】

図 4（A）に示すように、負極活物質のキャパシタンス C と充電抵抗比 R とには相関があり、キャパシタンス C が大きいほど充電抵抗比 R は小さくなることが分かっている。

【0070】

なお、充電抵抗比 R とは、あるキャパシタンス C に対するリチウムイオン二次電池 100 の充電抵抗値を 100 としたときの、各キャパシタンス C に対する充電抵抗の値を示すものであり、各キャパシタンス C に対する充電抵抗を無次元化したものである。ここで、リチウムイオン二次電池 100 の入力特性を示す充電抵抗比 R のクライテリア（基準を満たすための判定条件）を R 1 以下としたとき、キャパシタンス C は、1.0 F 以上であることが要求される。

【0071】

図 4（B）に示すように、負極活物質のキャパシタンス C と漏れ電流 J とには相関があることが分かっている。なお、漏れ電流 J とは、所定の条件で測定された漏れ電流値の最大値である。ここで、リチウムイオン二次電池 100 の安全性を示す漏れ電流 J のクライテリア（基準を満たすための判定条件）を E 1 以下としたとき、キャパシタンス C は、1.6 F 以下であることが要求される。

【0072】

以上を踏まえ、入力特性及び安全性のクライテリアを考慮して、本実施形態の負極活物

10

20

30

40

50

質のキャパシタンスCは、1.0 F以上かつ1.6 F以下とする。

【0073】

なお、1.0 F以上かつ1.6 F以下のキャパシタンスCである負極活物質については、Krガス吸着法によって測定される比表面積が2.0～5.0 m²/gとなることが分かっている。前記Krガス吸着法とは、紛体粒子の表面に占有面積の分かった分子(Kr)を吸着させ、その吸着量から試料紛体の比表面積を求める手法である。また、比表面積とは、単位質量の紛体中に含まれる全粒子の表面積の総和のことである。

【0074】

また、キャパシタンスCは、例えば負極活物質の比表面積が増減することにより変化し、負極活物質のキャパシタンスCを増加させるには、負極活物質の球形化天然黒鉛について粒子径の小さいものの割合を増やす、或いは、球形化天然黒鉛に混合されるピッチの割合を少なくして、負極活物質の比表面積を増加させることなどが挙げられる。そのため、従って、負極活物質の比表面積の大きさを適宜調整することによって、キャパシタンスCが異なる負極活物質を作成することができる。

【0075】

図5を用いて、厚みTの特性について説明する。

なお、図5(A)は、横軸をHRL層32の厚みTとし、縦軸をリチウムイオン二次電池100の入力特性を示す充電抵抗比Rとして、厚みTと入力特性との関係を表している。また、図5(B)は、横軸をHRL層32の厚みTとし、縦軸をリチウムイオン二次電池100の安全性を示す漏れ電流Jとして、厚みTと安全性との関係を表している。

【0076】

図5(A)に示すように、HRL層32の厚みTと充電抵抗比Rとは相関があり、厚みTが大きいほど充電抵抗比Rは大きくなることが分かっている。ここで、充電抵抗比Rのクライテリア(基準を満たすための判定条件)をR1以下としたとき、厚みTは、10 μm以下であることが要求される。

【0077】

図5(B)に示すように、HRL層32の厚みTと漏れ電流Jとは相関があることが分かっている。ここで、漏れ電流Jのクライテリア(基準を満たすための判定条件)をE1以下としたとき、厚みTは、2 μm以上であることが要求される。

【0078】

以上を踏まえ、入力特性及び安全性のクライテリアを考慮して、本実施形態のセパレータ30の厚みTは、2 μm以上かつ10 μm以下とする。

【0079】

リチウムイオン二次電池100の効果について説明する。

リチウムイオン二次電池100によれば、入力特性及び安全性を両立することができる。

すなわち、負極活物質のキャパシタンスCと充電抵抗比Rとは相関があり、キャパシタンスCと漏れ電流Jとは相関があることから、入力特性の指標である充電抵抗比Rと、安全性の指標である漏れ電流Jとのクライテリアを満足するキャパシタンスCを定義し、入力特性と安全性とを両立することができる。

【0080】

また、HRL層32の厚みTと充電抵抗比Rとは相関があり、HRL層32の厚みTと漏れ電流Jとは相関があることから、入力特性の指標である充電抵抗比Rと、安全性の指標である漏れ電流Jとのクライテリアを満足する厚みTを定義し、入力特性と安全性とを両立することができる。

【符号の説明】

【0081】

- 10 正極
- 11 金属箔
- 12 正極合剤層

10

20

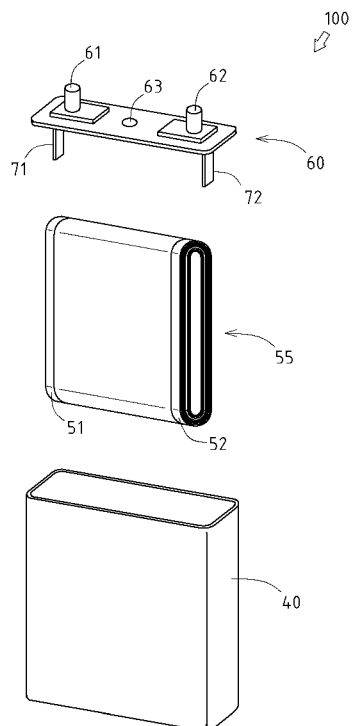
30

40

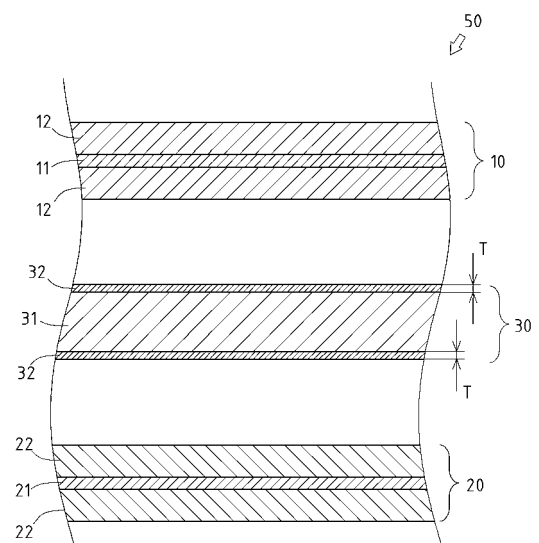
50

2 0 負 極
 2 1 金 属 箔
 2 2 負 極 合 剤 層
 3 0 セ パ レ ー タ
 5 5 捲 回 電 極 体
 1 0 0 リ チ ウ ム イ オ ン 二 次 電 池

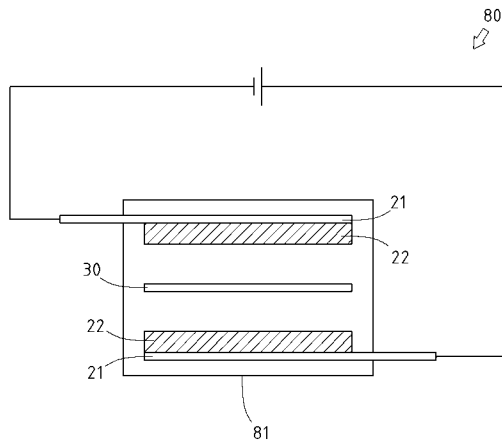
【 図 1 】



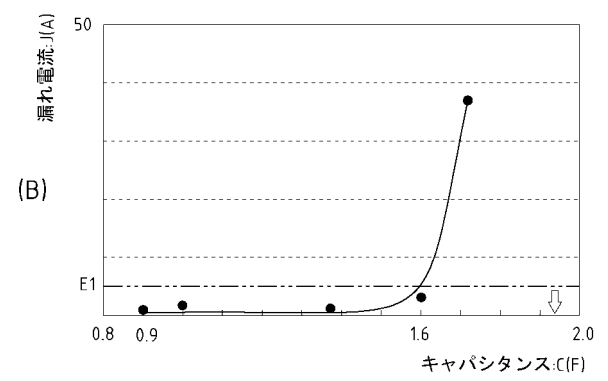
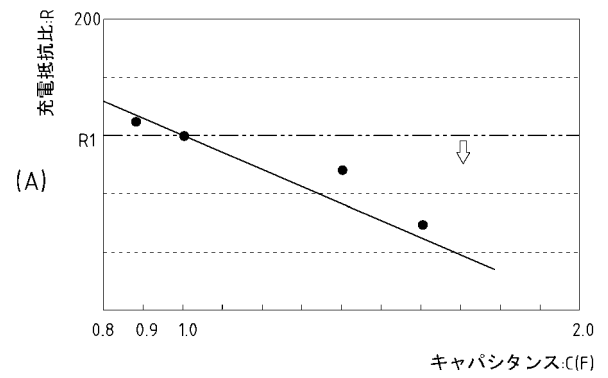
【 図 2 】



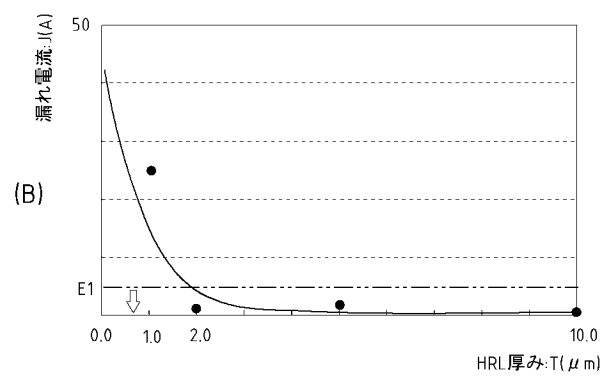
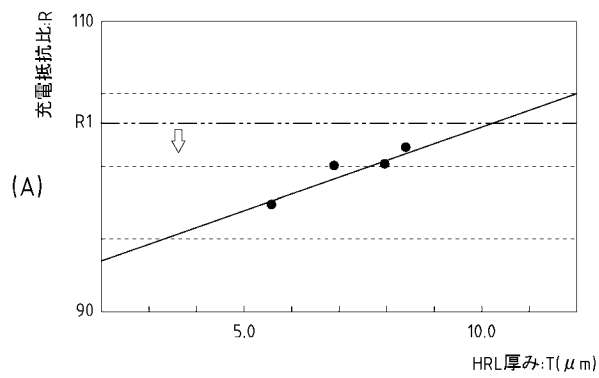
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK01 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 BJ14
DJ04 DJ17 EJ08 HJ04 HJ19
5H050 AA02 AA15 BA15 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
CB11 DA09 DA19 FA05 FA18 HA04 HA19