

(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2014-10990

(P2014-10990A)

(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 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2012-146153 (P2012-146153)
 (22) 出願日 平成24年6月28日 (2012.6.28)

(71) 出願人 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 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 高畑 浩二
 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) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM02
 AM07 BJ02 DJ08 HJ01 HJ07
 5H050 AA07 AA15 BA17 CA07 CA08
 CA09 CB08 DA10 HA01 HA07

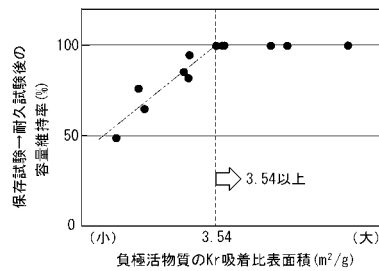
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、車両搭載での使用状態において長期にわたる耐久性を有するように、構成部材の選択を適切に行って構成した非水電解質二次電池、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】Kr吸着法により測定された負極活物質の比表面積が、 $3.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $4.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、正極31に含まれる導電材量が、4wt%以上かつ12wt%以下である、非水電解質二次電池。前記負極活物質は、黒鉛系炭素材料により構成されている。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Kr 吸着法により測定された負極活物質の比表面積が、 $3.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $4.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、
正極に含まれる導電材量が、 $4 \text{ wt}\%$ 以上かつ $12 \text{ wt}\%$ 以下である、
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記負極活物質は、黒鉛系炭素材料により構成されている、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

Kr 吸着法により測定された比表面積が、 $3.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $4.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である負極活物質を含む負極と、 $4 \text{ wt}\%$ 以上かつ $12 \text{ wt}\%$ の導電材を含む正極とを用いて、非水電解質二次電池を製造する、
ことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記負極活物質を、黒鉛系炭素材料により構成する、
ことを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、車両搭載での使用状態において長期にわたる耐久性を有する非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池として、ハイブリッド自動車等に搭載される車両用の非水電解質二次電池が知られている。

この車両用の非水電解質二次電池においては、一般的に、正極は、正極活物質、導電材、結着材（バインダ）、および溶剤などを混練して得られたペースト状の正極合材を、正極用の集電体に塗布して乾燥させることによって製造されており、負極は、負極活物質や結着材などを混練して得られたペースト状の負極合材を、負極用の集電体に塗布して乾燥させることにより製造されている。

前記正極活物質としては、三元系活物質である「 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 系活物質」や、「リン酸鉄リチウム（ LiFeO_2 ）」などが用いられており、負極活物質としては、黒鉛系活物質などが用いられている。

そして、前記非水電解質二次電池は、前記正極、負極、および前記正極と負極との間に介装されるセパレータを巻回して電極体を構成し、その電極体に電解液を含浸させたものをケースに封入することによって構成されている。

【0003】

ここで、車両用の非水電解質二次電池においては、高い出入力特性が求められるところ、出入力特性を向上させるためには、負極の抵抗を低くすることが重要である。そして、負極の抵抗を低くするために、負極活物質の N_2 （窒素）吸着比表面積を向上させることが一般的に行われている。しかし、前記負極活物質の N_2 吸着比表面積が大きすぎると、電池保存時の容量維持率が悪化してしまうことがわかっている。つまり、非水電解質二次電池の出入力特性や電池保存時の容量維持率などの諸特性は、負極活物質の N_2 吸着比表面積の大きさにより変化することがわかっている。

【0004】

そのため、非水電解質二次電池において、所望の諸特性を得るために、負極活物質の N_2 吸着比表面積を所定の値に規定することが行われている。

負極活物質の N_2 吸着比表面積を所定の範囲の値に規定した非水電解質二次電池としては、例えば特許文献 1 に示すようなものがある。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-110233号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述のような車両用の非水電解質二次電池には、車両搭載での使用状態において長期（例えば10年以上）にわたって容量維持率を維持するなどの耐久性を有することが求められている。

10

このような要求に対して、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験を行った後の容量維持率と負極活物質などの非水電解質二次電池の構成部材の物性（例えば、負極活物質の N_2 吸着比表面積の大きさ）との間に一定の関係があることを見い出すことができれば、前記耐久試験後において高い容量維持率を維持可能な物性を有する前記構成部材を用いて非水電解質二次電池を製造することが可能となる。つまり、前記構成部材を適切に選択して、長期にわたって使用可能な耐久性を有する非水電解質二次電池を構成することが可能となる。

【0007】

しかし、例えば、前記耐久試験後の容量維持率と負極活物質の N_2 吸着比表面積の大きさの間には相関がなく、前記耐久試験後の容量維持率に優れた非水電解質二次電池を製造するために、 N_2 吸着比表面積を用いて適切な負極活物質を選択することは困難であった。

20

このように、従来においては、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後において高い容量維持率を発揮できる、負極活物質などの非水電解質二次電池の構成部材の物性は見い出せておらず、車両搭載状態での長期にわたる耐久性を有する非水電解質二次電池を構成するための前記構成部材の選択を、適切に行うことが困難であった。

【0008】

そこで、本発明においては、車両搭載での使用状態において長期にわたる耐久性を有するように、構成部材の選択を適切に行って構成した非水電解質二次電池、およびその製造方法を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決する非水電解質二次電池、およびその製造方法は、以下の特徴を有する。

即ち、請求項1記載の如く、 K_r 吸着法により測定された負極活物質の比表面積が、 $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、正極に含まれる導電材量が、 $4\text{ wt}\%$ 以上かつ $12\text{ wt}\%$ 以下である、非水電解質二次電池。

【0010】

また、請求項2記載の如く、前記負極活物質は、黒鉛系炭素材料により構成されている。

40

【0011】

また、請求項3記載の如く、 K_r 吸着法により測定された比表面積が、 $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である負極活物質を含む負極と、 $4\text{ wt}\%$ 以上かつ $12\text{ wt}\%$ の導電材を含む正極とを用いて、非水電解質二次電池を製造する、非水電解質二次電池の製造方法。

【0012】

また、請求項4記載の如く、前記負極活物質を、黒鉛系炭素材料により構成する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、負極活物質などの非水電解質二次電池の構成部材の選択を適切に行っ

50

て、車両搭載での使用状態において長期にわたる耐久性を有する非水電解質二次電池を構成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】リチウムイオン二次電池を示す側面図である。

【図2】リチウムイオン二次電池に対して保存試験を行い、さらに車両搭載での使用状態を想定した耐久試験を行った後のリチウムイオン二次電池の容量維持率と、リチウムイオン二次電池における負極活物質の K_r 吸着比表面積との関係を示す図である。

【図3】リチウムイオン二次電池に対して保存試験を行い、さらに車両搭載での使用状態を想定した耐久試験を行った後のリチウムイオン二次電池の容量維持率と、リチウムイオン二次電池における負極活物質の N_2 吸着比表面積との関係を示す図である。

【図4】リチウムイオン二次電池をSOC150%の状態にしたときの発熱量と、リチウムイオン二次電池における負極活物質の K_r 吸着比表面積との関係を示す図である。

【図5】リチウムイオン二次電池をSOC150%の状態にしたときの発熱量と、リチウムイオン二次電池における負極活物質の N_2 吸着比表面積との関係を示す図である。

【図6】リチウムイオン二次電池に対して保存試験を行い、さらに車両搭載での使用状態を想定した耐久試験を行った後のリチウムイオン二次電池の容量維持率と、リチウムイオン二次電池における正極に含まれる導電材量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

次に、本発明を実施するための形態を、添付の図面を用いて説明する。

【0016】

図1に示す、本実施形態に係る非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池1は、一面（上面）が開口した有底角筒形状のケース本体21と、平板状に形成されケース本体21の開口部を閉塞する蓋体22とで構成される電池ケース2に、電解液とともに電極体3を収容して構成されている。

【0017】

電池ケース2は、一面（上面）が開口した直方体状の有底角筒形状に形成されるケース本体21の開口部を、平板状の蓋体22にて閉塞した角型ケースに構成されている。

蓋体22の長手方向一端部（図1における左端部）には正極端子4aが設けられ、蓋体22の長手方向他端部（図1における右端部）には負極端子4bが設けられている。

【0018】

電極体3は、正極31、負極32、およびセパレータを、正極31と負極32との間にセパレータが介在するように積層し、積層した正極31、負極32、およびセパレータを巻回して扁平させることにより構成されている。

【0019】

電池ケース2に電極体3および電解液を収容して二次電池1を構成する際には、まず電極体3の正極31および負極32に、それぞれ蓋体22の正極端子4aおよび負極端子4bを接続して、電極体3を蓋体22に組み付けて、蓋体サブアッシーを形成する。

その後、電極体3および電解液をケース本体21内に収容するとともに、ケース本体21の開口部に蓋体22を嵌合して、蓋体22とケース本体21とを溶接により密封することにより、二次電池1を構成する。

【0020】

正極31は、正極活物質、導電材、および結着材等の電極材料を溶媒とともに混練して得られた正極合材ペーストを、箔状に形成される集電体の表面（片面又は両面）に塗布するとともに乾燥・加圧して構成されている。正極活物質としては、三元系活物質である「 $Li(Ni, Mn, Co)O_2$ 系活物質」や、「リン酸鉄リチウム($LiFeO_2$)」などを用いることができる。

【0021】

同様に、負極32は、負極活物質や増粘剤や結着材等の電極材料を混練して得られた負

10

20

30

40

50

極合材ペーストを、箔状に形成される集電体の表面（片面又は両面）に塗布するとともに乾燥・加圧して構成されている。負極活物質としては、天然黒鉛系活物質などを用いることができる。

【0022】

セパレータは、例えば多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されるシート状部材であり、正極31と負極32との間に配置される。

【0023】

本実施形態におけるリチウムイオン二次電池1は、Kr吸着法により測定された比表面積（以降、「Kr吸着比表面積」と記載する）が、 $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である負極活物質を含む負極32、および4wt%以上かつ12wt%の導電材を含む正極31とを用いて構成されている。

10

なお、前述の「Kr吸着法により測定された比表面積」とは、吸着ガスにクリプトン（Kr）ガスを用いて容量法によりガス吸着量を測定し、BET法で比表面積の計算を行ったものである。

【0024】

リチウムイオン二次電池1は、このように構成することにより、車両搭載での使用状態において長期にわたる耐久性を有するとともに、過充電状態における発熱量を抑えた、優れた耐久性を備えたリチウムイオン二次電池となっている。

これは、以下の理由によるものである。

【0025】

20

図2には、リチウムイオン二次電池1に対して保存試験を行い、さらに耐久試験を行った後のリチウムイオン二次電池1の容量維持率と、リチウムイオン二次電池1における負極32の負極活物質のKr吸着比表面積との関係を示している。

前記保存試験の試験条件は、SOC（state of charge）80%の状態にあるリチウムイオン二次電池1を60の環境下で90日間保存するものである。

【0026】

また、前記耐久試験は、短周期（例えば0.1sec周期）の電流パルスを入力するものである。

この耐久試験は、ハイブリッド自動車などの駆動輪においてスリップが発生し、その後グリップが回復した際に過大な電流パルスがリチウムイオン二次電池1に入力される状態を想定したものである。つまり、リチウムイオン二次電池1の車両搭載での使用状態を想定した耐久試験であり、スリップグリップ試験と呼ばれるものである。

30

また、図2におけるリチウムイオン二次電池1の負極活物質は、天然黒鉛系炭素材料により構成されている。

【0027】

図2によれば、負極活物質のKr吸着比表面積が増加するに従って、リチウムイオン二次電池1の前記耐久試験後における容量維持率が上昇していき、Kr吸着比表面積が $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ に達した時点で前記容量維持率は略100%となる。その後、Kr吸着比表面積が増加しても、前記容量維持率は略100%を維持して一定となっている。

即ち、前記容量維持率と負極活物質のKr吸着比表面積の間には相関関係が認められ、前記容量維持率は、Kr吸着比表面積が $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の範囲において略100%の一定値を示している。

40

【0028】

これにより、Kr吸着比表面積が $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の負極活物質を用いることで、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後の容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池1を構成することができるといえる。

即ち、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後の容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池1を製造するために、Kr吸着比表面積を用いて適切な負極活物質を選択することが可能となっている。

【0029】

50

一方、図3には、リチウムイオン二次電池1に対して保存試験を行い、さらに耐久試験を行った後のリチウムイオン二次電池1の容量維持率と、リチウムイオン二次電池1における負極32の負極活物質の N_2 (窒素)吸着比表面積との関係を示しているが、前記容量維持率と N_2 吸着比表面積との間には相関関係が認められず、 N_2 吸着比表面積を用いて適切な負極活物質を選択することは困難である。

【0030】

また、図4には、リチウムイオン二次電池1をSOC150%の状態にしたときの発熱量と、リチウムイオン二次電池1における負極32の負極活物質のKr吸着比表面積との関係を示している。

SOC150%状態でのリチウムイオン二次電池1の発熱量は、リチウムイオン二次電池1の過充電状態での発熱量を示すものであり、過充電状態での発熱量が多いということは、過充電状態でリチウムイオン二次電池1に熱暴走が発生し易いということであるため、SOC150%状態での発熱量が少ない方が好ましい。

なお、図4における発熱量は、DSC(Differential Scanning Calorimeter)測定により測定したものである。

また、図4におけるリチウムイオン二次電池1の負極活物質は、天然黒鉛系炭素材料により構成されている。

【0031】

図4によれば、負極活物質のKr吸着比表面積が $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ となるまでは、Kr吸着比表面積の増加に伴う発熱量の増加は緩やかであり、発熱量は全体的に低い略一定の値を示している。これに対し、前記Kr吸着比表面積が $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、Kr吸着比表面積の増加に伴って発熱量が急激に増大し、高い値を示すようになっている。

即ち、SOC150%状態でのリチウムイオン二次電池1の発熱量と、負極活物質のKr吸着比表面積との間には相関関係が認められ、Kr吸着比表面積が $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲において、発熱量が低い値を示している。

【0032】

これにより、Kr吸着比表面積が $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の負極活物質を用いることで、過充電状態での熱的安定性(つまり、熱的耐久性)に優れたリチウムイオン二次電池1を構成することができるといえる。

即ち、過充電状態での熱的安定性に優れたリチウムイオン二次電池1を製造するために、Kr吸着比表面積を用いて適切な負極活物質を選択することが可能となっている。

【0033】

一方、図5には、リチウムイオン二次電池1をSOC150%の状態にしたときの発熱量と、リチウムイオン二次電池1における負極32の負極活物質の N_2 吸着比表面積との関係を示しているが、前記発熱量と N_2 吸着比表面積との間には相関関係が認められず、 N_2 吸着比表面積を用いて適切な負極活物質を選択することは困難である。

【0034】

また、図6には、リチウムイオン二次電池1に対して保存試験を行い、さらに耐久試験を行った後のリチウムイオン二次電池1の容量維持率と、リチウムイオン二次電池1における正極31に含まれる導電材量との関係を示している。

【0035】

図6におけるリチウムイオン二次電池1は、Kr吸着比表面積が $3.64\text{ m}^2/\text{g}$ である負極活物質を用いて構成されており、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後の容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池1を構成することができる、負極活物質のKr吸着比表面積が $3.54\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるという条件と、過充電状態での熱的安定性に優れたリチウムイオン二次電池1を構成することができる、負極活物質のKr吸着比表面積が $4.23\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるという条件の両方を満たすものである。

また、図6におけるリチウムイオン二次電池1の負極活物質は、天然黒鉛系炭素材料により構成されている。

【0036】

10

20

30

40

50

図 6 によれば、正極 3 1 に含まれる導電材量が 4 w t % 以上かつ 1 2 w t % 以下の範囲では、前記容量維持率は略 1 0 0 % で一定である。これに対し、正極 3 1 に含まれる導電材量が 4 w t % よりも少なくなると前記容量維持率が低下し、同様に正極 3 1 に含まれる導電材量が 1 2 w t % よりも多くなると前記容量維持率が低下している。

【 0 0 3 7 】

これにより、4 w t % 以上かつ 1 2 w t % 以下の範囲の導電材を含む正極 3 1 を用いることで、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後の容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池 1 を構成することができるといえる。

即ち、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後の容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池 1 を製造するために、正極 3 1 に含まれる導電材量を適切に選択することが可能となっている。

10

【 0 0 3 8 】

以上のことから、K r 吸着比表面積が 3 . 5 4 m² / g 以上かつ 4 . 2 3 m² / g 以下の範囲にある負極活物質を含む負極と、4 w t % 以上かつ 1 2 w t % の導電材を含む正極とを用いて、リチウムイオン二次電池を製造することで、車両搭載での使用状態を想定した耐久試験後の容量維持率、および熱的安定性に優れており、車両搭載での使用状態において長期にわたる耐久性を有するリチウムイオン二次電池 1 を構成することが可能となる。

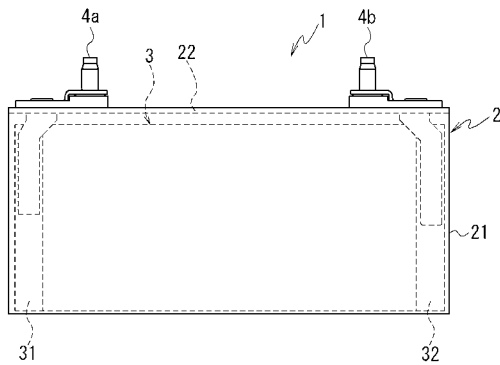
【 符号の説明 】

【 0 0 3 9 】

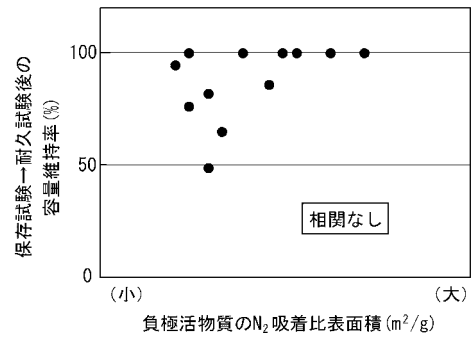
- 1 リチウムイオン二次電池
- 2 電池ケース
- 3 電極体
- 3 1 正極
- 3 2 負極

20

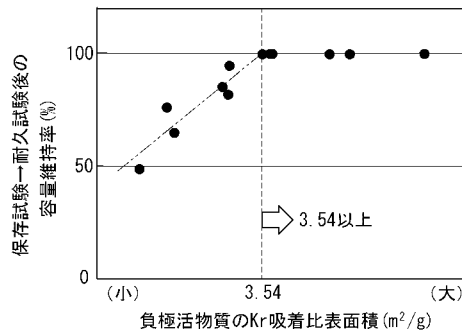
【 図 1 】



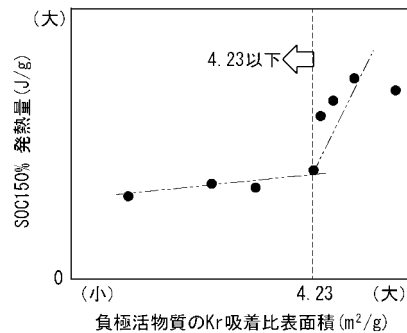
【 図 3 】



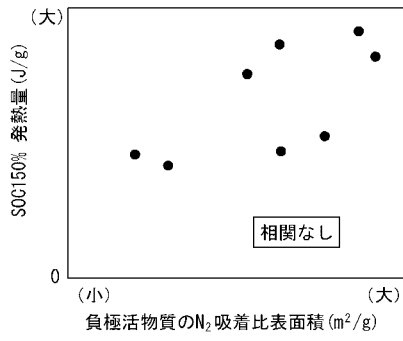
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

