

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4204231号
(P4204231)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 8	
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 0 2	
HO 1 M 2/04 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 3	
HO 1 M 2/12 (2006.01)	HO 1 M 2/16	Z H V N	
HO 1 M 2/36 (2006.01)	HO 1 M 2/04	F	
請求項の数 15 (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-14362 (P2002-14362)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成14年1月23日 (2002. 1. 23)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2003-208924 (P2003-208924A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成15年7月25日 (2003. 7. 25)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成16年8月20日 (2004. 8. 20)		弁理士 渡邊 一平
(31) 優先権主張番号	特願2001-343552 (P2001-343552)	(72) 発明者	中川 敏彦
(32) 優先日	平成13年11月8日 (2001. 11. 8)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	鬼頭 賢信
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	根本 宏
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質が集電基板に塗工された正極板、及び負極活物質が集電基板に塗工された負極板が、セパレータを介して巻芯の外周壁を圍繞するように捲回されてなる捲回型電極板が、端部に開口部を有する円筒状の電池ケースに収納されるとともに非水電解液が含浸されており、かつ、前記開口部が封止されているリチウム二次電池であって、

前記セパレータが、乾燥処理が実施されているものであるとともに、

前記非水電解液が、LiPF₆を溶媒に溶解したものであり、かつ、

前記開口部が、放圧孔を有する封止部材で封止されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記正極活物質が、マンガン酸リチウムである請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記マンガン酸リチウムの組成が、LiMn₂O₄で表される請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記セパレータが、紙である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記紙が、実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物からなる請求項 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記乾燥処理が、加熱処理である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記乾燥処理が、前記捲回型電極体が捲回されてなる状態で実施されている請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記乾燥処理が、前記捲回型電極体が前記電池ケースに収納された状態で実施されている請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

前記乾燥処理が実施されると同時に、前記開口部を通じて前記電池ケースの内部が減圧処理されている請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項 10】

前記減圧処理に次いで、前記電池ケース内に前記非水電解液が注入されている請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記開口部が、前記非水電解液の注入口である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】

電池容量が 2 A h 以上である請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 13】

車載用電池である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】

電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられる請求項 13 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】

エンジン起動用に用いられる請求項 13 又は 14 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温条件下においても高出力であるとともにサイクル特性が良好であり、かつ、製造コスト低減のなされたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）用のモータ駆動用バッテリー、或いは夜間電力の保存による電力の有効利用手段としても期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急がれている。

40

【0003】

リチウム二次電池には、一般的にリチウム遷移金属複合酸化物等が正極活物質として、またハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料が負極活物質としてそれぞれ用いられる。リチウム二次電池の反応電位は約 4.1 V と高いために、電解液として従来のような水系電解液を用いることができず、このため電解質であるリチウム化合物を有機溶媒に溶解した非水電解液が用いられる。そして、充電反応は正極活物質中の Li^+ が、非水電解液中を

50

通って負極活物質へ移動して捕捉されることで起こり、放電時には逆の電池反応が起こる

。

【 0 0 0 4 】

これらの中で、EV、HEV等に好適に用いられる比較的容量の大きいリチウム二次電池においては、電極体として、図1に示すように、リード線として機能する集電タブ（正極集電タブ5、負極集電タブ6）が取り付けられた電極板（正極板2、負極板3）を、互いに接触しないように、間にセパレータ4を介しつつ、巻芯7の外周に捲回してなる捲回型電極体1が好適に用いられる。

【 0 0 0 5 】

正極板2及び負極板3は、金属箔等の集電基板の両表面に電極活物質（正極活物質と負極活物質の両方を指す。）層を形成したものであり、正極集電タブ5及び負極集電タブ6は、正極板2、負極板3、及びセパレータ4を巻芯7の外周に巻き取る作業中に、超音波溶接等の手段を用いて、正極板2及び負極板3の端部の金属箔を露出させた部分に所定間隔で取り付けることができる。

10

【 0 0 0 6 】

EV、HEV等に用いられる電池には、大容量であることその他、特にエンジン起動や登坂等に際して、瞬間的な大電流の放電が要求される場合がある。即ち、より限界放電電流が大きいという特性を具備する電池の開発が望まれている。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

ここで、正・負両電極板間に介在するポリオレフィン等の多孔質膜からなるセパレータに注目すると、当該セパレータは必ずしも非水電解液に対する濡れ性、即ち親和性や、透過性に優れるものとはいえず、このことが電池特性に少なからず影響を及ぼしているものと考えられる。

20

【 0 0 0 8 】

特開2001-6747公報においては、所定の物理的特性を有する紙をセパレータとして使用し、電池特性の向上がなされた非水電解液二次電池が開示されている。しかしながら、当該公報記載の非水電解液二次電池であっても、瞬間的な大電流の放電が要求される電池の性能としては充分であるとはいえなかった。また、低温条件下での設置・使用が想定される電池、例えば車載用等の電池はこのような条件下においても十分な電池特性を示すことが必要であり、更なる改良が望まれている。

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低温条件下においても限界放電電流が大きいとともにサイクル特性が良好であり、かつ、製造コスト低減のなされたリチウム二次電池を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

即ち、本発明によれば、正極活物質が集電基板に塗工された正極板、及び負極活物質が集電基板に塗工された負極板が、セパレータを介して巻芯の外周壁を囲繞するように捲回されてなる捲回型電極体が、端部に開口部を有する円筒状の電池ケースに収納されるとともに非水電解液が含浸されており、かつ、前記開口部が封止されているリチウム二次電池であって、前記セパレータが、乾燥処理が実施されているものであるとともに、前記非水電解液が、LiPF₆を溶媒に溶解したものであり、かつ、前記開口部が、放圧孔を有する封止部材で封止されていることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。正極活物質がマンガン酸リチウムであることが好ましく、マンガン酸リチウムの組成がLiMn₂O₄で表されることが好ましい。本発明においては、セパレータが紙であることが好ましい。

40

【 0 0 1 1 】

本発明においては、前記紙が、実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物からなることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

50

本発明においては、乾燥処理が加熱処理であることが好ましく、当該加熱処理が高周波加熱又はマイクロ波加熱による処理であることが好ましく、更には、当該誘電加熱処理が、電池ケースに捲回型電極体が収納された後、非水電解液が注入される前に、正極板及び負極板に高周波又はマイクロ波が印加されることにより実施されたものであることが好ましい。

【0013】

また、本発明においては、乾燥処理が、捲回型電極体が捲回されてなる状態で実施されていることが、更には、当該捲回型電極体が電池ケースに収納された状態で実施されていることが好ましい。

【0014】

本発明においては、乾燥処理が実施されると同時に、開口部を通じて電池ケースの内部が減圧処理されていることが好ましく、減圧処理に次いで、電池ケース内に非水電解液が注入されていることが好ましい。

【0015】

本発明においては、開口部の個数が1であることが好ましく、巻芯が中空状であるとともに開口部が巻芯の中心軸に対応する位置に設けられていることが好ましい。

【0016】

また、本発明においては、開口部が非水電解液の注入口であることが好ましい。

【0017】

本発明のリチウム二次電池は、電池容量が2 Ah以上の大型電池に好適に採用され、また、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0019】

本発明は、正極活物質が集電基板に塗工された正極板、及び負極活物質が集電基板に塗工された負極板が、セパレータを介して巻芯の外周壁を囲繞するように捲回されてなる捲回型電極体が、端部に開口部を有する円筒状の電池ケースに収納されるとともに非水電解液が含浸されており、かつ、開口部が封止されているリチウム二次電池であり、セパレータが、乾燥処理が実施されているものであるとともに、非水電解液が、LiPF₆を溶媒に溶解したものであり、かつ、開口部が、放圧孔を有する封止部材で封止されていることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0020】

図1は、捲回型電極体の構造を示す斜視図であり、リード線として機能する集電タブ（正極集電タブ5、負極集電タブ6）が取り付けられた正負各電極板（正極板2、負極板3）が、互いに接触しないように、間にセパレータ4を介しつつ、巻芯7の外周に捲回してなる状態を示している。本発明に係るリチウム二次電池は、セパレータ4に乾燥処理が実施されていることを特徴としている。乾燥処理が実施されているセパレータが用いられることにより、電解質であるリチウムイオンの移動が妨げられず、分極が起こり難くなる。その結果、電池の充放電サイクル特性（充放電の繰り返しによる電池容量変化特性を指す。以下、「サイクル特性」と記す。）が良好であるという特性を示す。

【0021】

セパレータ4の材質としては、例えばリチウム二次電池に用いられる一般的な多孔質ポリマー、例えばLi⁺透過性のポリエチレンフィルム（PEフィルム）を多孔性のLi⁺透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んで3層構造（以下、「ポリオレフィン3層構造」と記す。）としたもの、或いは紙等が採用される。ここで、本発明においては当該セパレータが紙であることが好ましい。セパレータが紙であることにより、一般的

10

20

30

40

50

な多孔質ポリマーよりなるセパレータが用いられた場合に比して、限界放電電流が大きいといった効果を示す。

【0022】

なお、紙は吸湿性を示す材質であるために、これをセパレータとして用いると含まれていた極微量の水分に起因してフッ化水素(HF)が電池系内において発生し易くなり、正極活物質が反応してMnが溶出してしまうことがサイクル特性劣化の一因となると考えられる。しかし、本発明に係るリチウム二次電池のセパレータは乾燥処理されているために、電池系内におけるフッ化水素の発生が極力回避され、何ら乾燥処理されていないセパレータを用いたリチウム二次電池に比してサイクル特性が良好であるという効果を示す。

【0023】

また、紙は安価であるために、これを用いて作製されたセパレータはポリオレフィン3層構造のセパレータに比して極めて安価である。従って、紙よりなるセパレータを用いて作製された本発明のリチウム二次電池は限界放電電流が大きいという特性を示すだけでなく、製造コストの低減も図られている。

【0024】

本発明においては、セパレータを構成する紙の材質が、実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物であることが好ましい。これらの材質は安価で入手も容易であり、かつ、適当なサイズのマイクロポアを有するものは、リチウム二次電池用のセパレータとして好適な物理的特性を示すものであり、製造コスト低減及び電池特性向上の両側面において好ましいものである。

【0025】

なお、電解質であるリチウムイオンの透過性を向上させるため、セルロース又はセルロース誘導体の種類によっては、界面活性剤等の化学薬品を用いて表面処理が施されていてもよい。更に、耐電解液性を向上させるため、セルロース又はセルロース誘導体に表面処理が施されていてもよい。

【0026】

次に、本発明のリチウム二次電池の構造及びこれを構成する主要部材に関して、その製造方法の一例を挙げながら説明する。

正極板は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ(網)を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)やコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられる。

【0027】

なお、前述の正極活物質には、アセチレンブラック等の炭素微粉末を導電助剤として添加することが好ましく、2~10質量%の範囲で任意に添加すればよい。

【0028】

正極活物質として、LiとMnを主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム(以下、単に「マンガン酸リチウム」と記す。)を用いると、他の正極活物質を用いた場合と比較して、内部電極体の抵抗を小さくすることができるために好ましい。

【0029】

マンガン酸リチウムの化学量論組成はLiMn₂O₄で表されるが、本発明においては、このような化学量論組成のものに限られず、遷移元素Mnの一部を、Tiを含み、その他に、Li、Fe、Ni、Mg、Zn、B、Al、Co、Cr、Si、Sn、P、V、Sb、Nb、Ta、Mo及びWからなる群から選ばれる1種類以上の元素からなる、2種類以上の元素で置換してなるLiM_ZMn_{2-Z}O₄(但し、Mは置換元素で、Zは置換量を示す。)も好適に用いられる。

【0030】

前記のような元素置換を行った場合には、そのLi/Mn比(モル比)は、MnをLiで

10

20

30

40

50

置換したLi過剰の場合には $(1 + Z) / (2 - Z)$ となり、またLi以外の置換元素Mで置換した場合には $1 / (2 - Z)$ となるので、いずれの場合であっても常にLi/Mn比 > 0.5 となる。

【0031】

本発明においては、上述の如くLi/Mn比が0.5超であるマンガン酸リチウムを用いることが好ましい。このことにより、化学量論組成のものを用いた場合と比較して結晶構造が更に安定化されるため、サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

【0032】

なお、置換元素Mにあつては、理論上、Liは+1価、Fe、Mn、Ni、Mg、Znは+2価、B、Al、Co、Crは+3価、Si、Ti、Snは+4価、P、V、Sb、Nb、Taは+5価、Mo、Wは+6価のイオンとなり、 $LiMn_2O_4$ 中に固溶する元素であるが、Co、Snについては+2価の場合、Fe、Sb及びTiについては+3価の場合、Mnについては+3価、+4価の場合、Crについては+4価、+6価の場合もあり得る。従つて、各種の置換元素Mは混合原子価を有する状態で存在する場合があります。また、酸素の量については、必ずしも理論化学組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

【0033】

正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作製したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後必要に応じてプレス処理等が施される。

【0034】

負極板についても、正極板と同様にして作製することができる。負極板の構成部材である集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素材料が、更に、前記高黒鉛化炭素材料としては繊維状のものが好適に用いられる。

【0035】

セパレータとしては、既述の如く、 Li^+ 透過性の多孔質ポリマー（ポリオレフィン3層構造）のものや、紙製のものを好適に用いることができる。ポリオレフィン3層構造のセパレータは、電極体の温度が上昇した場合にPEフィルムが約130で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板と負極板の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となるものである。

【0036】

次に、非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。本発明においては、特に電解質であるリチウム化合物の溶解性や、電池の使用温度範囲等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートを任意の割合で混合した混合溶媒を好適に用いることができる。

【0037】

電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）やホウフッ化リチウム（ $LiBF_4$ ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を上述した有機溶媒（混合溶媒）に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く非水電解液の導電性の高い $LiPF_6$ を用いる。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明のリチウム二次電池に用いられるセパレータは、既述の如く乾燥処理が実施されているものであるが、当該乾燥処理は加熱処理であることが好ましく、セパレータを構成する材質に不可避免的に含まれている水分を効率的に除去することができる。

【0039】

電極板とセパレータの捲回作業時に、各電極板の電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、集電タブがそれぞれ取り付けられる。集電タブとしては、それぞれの電極板の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。集電タブの電極板への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。

【0040】

本発明においては、セパレータを乾燥するための加熱処理が誘電加熱処理であることが好ましく、また、当該誘電加熱処理が、具体的には、高周波加熱又はマイクロ波加熱による処理であることが好ましい。更に、本発明においては前述の誘電加熱処理が、電池ケースに捲回型電極体が収納された後、非水電解液が注入される前に、正極板及び負極板に高周波又はマイクロ波が印加されることにより実施されたものであることが好ましい。非水電解液が含浸される以前の捲回型電極体における正極板及び負極板は、セパレータを介して、いわゆるコンデンサを構成している状態である。この状態において、正極板及び負極板に高周波又はマイクロ波を印加するとセパレータを介したコンデンサの誘電率、誘電損失により、セパレータ部分のみが加熱される。即ち、外部からヒーター等の熱源を使用して実施する乾燥処理等に比して、投入エネルギーを効率的に乾燥対象たるセパレータ部分の加熱に使用することができる。

【0041】

電流を外部に取り出すための端子と集電タブとの導通を確保しつつ作製された捲回型電極体を電池ケースに収納し、安定な位置にホールドする。ここで、本発明においてはセパレータの乾燥処理が、捲回型電極体が捲回されてなる状態で実施されていることが好ましく、捲回型電極体が電池ケースに収納された状態で実施されていることが好ましい。セパレータの乾燥処理は捲回前の段階において実施することも可能であるが、その後の捲回操作等の段階において再度水分を吸収してしまう事態が想定される。このような事態を回避するためには乾燥処理後の電池組立てプロセスの全体をドライに保つ必要があるが、操作が煩雑となる場合もある。従って、セパレータを用いて予め捲回型電極体を作製しておき、当該捲回型電極体の状態、更には捲回型電極体が電池ケースに収納された状態で乾燥処理を実施するとすれば、電池組立てプロセスの全体をドライに保つ必要性がなくなり、操作の簡略化、製造コスト低減が達成される。

【0042】

捲回型電極体の作製工程、即ちセパレータの乾燥工程と、非水電解液の含浸工程とが別個独立した工程として実施されると、以下に示すような電池の組立て工程が想定される。即ち、1 開口部を通じて減圧処理を行いながら加熱、2 電池ケースの内部を乾燥空気又は窒素等で置換、3 仮蓋等で開口部を封止した後に非水電解液を注入、4 2回目の減圧処理、5 非水電解液の真空含浸、6 開口部の封止、の各工程を経由することにより組立てが終了する。ここで、本発明においては、乾燥処理が実施されると同時に、開口部を通じて電池ケースの内部が減圧処理されていることが、セパレータの効果的な乾燥が達成されるとともに、その後に非水電解液を含浸するための減圧処理も同時に実施されることとなるために好ましい。即ち、上述の1～6の工程のうち、2～4の工程が省略されるために、電池の組立て操作が簡略化されて製造コストを低減することができる。更には、電池構造を簡単にすることが可能であるといった効果をも奏する。

【0043】

本発明においては、開口部の個数は1であれば、電池ケースの内部を十分に減圧状態とすることができ、かつ、電池の構造、特に開口部が設けられる部分（電極蓋等）の構造が簡単となるために好ましい。

10

20

30

40

50

【0044】

ここで、本発明においては開口部が非水電解液の注入口であることが好ましく、このことにより、電池ケース内部を減圧状態として紙を乾燥すること、及び、減圧状態の電池ケース内部に非水電解液を含浸することが、同一の開口部を通じて実施可能となる。

【0045】

図2は、本発明のリチウム二次電池の一実施態様を示す断面図であり、円筒状の電池ケース73の内部に捲回型電極体61が収納されており、この捲回型電極体61の両端には電流を導出するための集電部材50が接合されており、当該集電部材50には各々電極リード部材72を介して外部端子(正極外部端子70A、負極外部端子70B)が接合されている。本発明においては、捲回型電極体61の構成部材である巻芯67が中空状であるとともに、開口部が巻芯67の中心軸に対応する位置に設けられていることが好ましい。更に、開口部を封止する封止部材が放圧孔75を備えている。このような構造であると、巻芯67の中心軸の延長線上に放圧孔75が配置されることとなるために、内圧が上昇した場合であっても極めて速やかに、かつ、均一に放圧することができ、製造コストの低減だけでなく安全性確保の観点からも好ましい。

10

【0046】

なお、本発明においては、図1に示す捲回型電極体1のような正極集電タブ5及び負極集電タブ6は必須の構成部材ではなく、図2に示すように集電部材50に捲回型電極体61を構成する正・負各電極板が直接的に接続された構造であってもよく、更には、集電部材50と内部端子69A、69Bとが、電極リード部材72を介さずに直接的に接合された構造であってもよい。

20

【0047】

以上、本発明に係るリチウム二次電池について、その実施形態を示しながら説明してきたが、本発明が上記の実施形態に限定されるものでないことはいうまでもない。また、本発明に係るリチウム二次電池は、特に、電池容量が2Ah以上である大型の電池に好適に採用されるが、このような容量以下の電池に適用することを妨げるものではない。また、本発明のリチウム二次電池は、大容量、低コスト、高信頼性という特徴を生かし車載用電池として、さらには、電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源に用いることが好ましいとともに、高電圧を必要とされるエンジン起動用としても好適に用いることができる。

30

【0048】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(捲回型電極体の作製)

LiMn₂O₄スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4質量%添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて調製した正極剤スラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にそれぞれ約100μmの厚みとなるように塗工して作製した正極板と、グラファイト粉末を負極活物質として、厚さ10μmの銅箔の両面にそれぞれ約80μmの厚みとなるように塗工して作製した負極板とを用意した。

40

【0049】

次いで、厚さ30μmの紙製、及び厚さ30μmのポリオレフィン3層構造(ポリプロピレン(PP)/ポリエチレン(PE)/ポリプロピレン(PP))のセパレータ、並びにアルミニウム製の中空状の巻芯を用意し、巻芯の外周に、各々のセパレータを介して前述の正極板及び負極板を捲回することにより捲回型電極体を作製した。その後、これらの捲回型電極体を電池ケースに収納し、温度100、圧力1Paで24時間真空脱気を行い、十分に乾燥処理を行った(実施例1、2)。

また、乾燥処理を行わないこと以外は実施例1、2の場合と同じ厚さ30μmの紙製、及び厚さ30μmのポリオレフィン3層構造(ポリプロピレン(PP)/ポリエチレン(PE)/ポリプロピレン(PP))のセパレータを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケー

50

スに収納した（比較例 1、2）。

【0050】

（非水電解液の調製）

EC、DMC、及びEMCの各種有機溶媒を体積比で1：1：1となるように混合して混合溶媒を調製し、これに1mol/lの濃度となるように電解質であるLiPF₆を溶解して非水電解液を調製した。

【0051】

（電池の作製）

捲回型電極体を収納した電池ケースに非水電解液を充填し、電池ケースを封止して電池を作製した（実施例 1、2、比較例 1、2）。なお、電池の作製は全てドライプロセスにより行った。更に、電池の封止不良等による電池外部からの水分浸入等の影響も排除した。作製した各電池の初回充電後の電池容量は、全て約8Ahであった。

【0052】

（限界放電電流の測定）

満充電後の各電池について、放電電流を徐々に上げていき、1C（放電レート）相当の電流で測定した、放電容量の80%以上となる最大電流値を限界放電電流とした。結果を表1に示す。

【0053】

（パルスサイクル試験）

上述した実施例 1、2 及び比較例 1、2 の各リチウム二次電池についてパルスサイクル試験を行った。1サイクルは放電深度50%の充電状態の電池を20C（放電レート）相当の電流200Aにて3秒間放電した後3秒間休止し、その後200Aで3秒間充電後、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。また、電池容量の変化を知るために、1Cの電流強さで充電停止電圧4.1V、放電停止電圧2.5Vとした容量測定を行い、20000サイクル経過後の電池容量を各々初回の電池容量で除した値を百分率で算出して相対放電容量（%）を求めた。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	セパレータ	乾燥処理	限界放電電流 (A、-25℃)	相対放電容量 (%、20000サイクル経過後)
実施例 1	紙	あり	300	85
実施例 2	PP/PE/PP 3層	あり	100	87
比較例 1	紙	なし	300	30
比較例 2	PP/PE/PP 3層	なし	100	65

【0055】

（考察）

表1に示すように、実施例 1、2 のリチウム二次電池は、比較例 1、2 のリチウム二次電池に比してパルスサイクル試験20000回を経過した後も、相対放電容量が85%以上と依然高いことが判明した。また、紙製のセパレータを用いた実施例 1 のリチウム二次電池については、相対放電容量が高いのみならず、-25℃における限界放電電流の数値が、ポリオレフィン3層構造のセパレータを用いた場合に比して大きいことが判明した。従って、本発明の優位性を確認することができた。

【0056】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のリチウム二次電池は、構成材料の一つとして用いられるセパレータに乾燥処理が実施されているため、サイクル特性が良好である。また、低温条件下においても限界放電電流が大きく、更に、セパレータの乾燥処理が、電池の作製工程中

に実施されるものであるために製造効率に優れており、製造コストの低減がなされている。

【図面の簡単な説明】

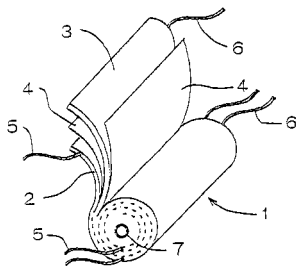
【図 1】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

【図 2】 本発明のリチウム二次電池の一実施態様を示す断面図である。

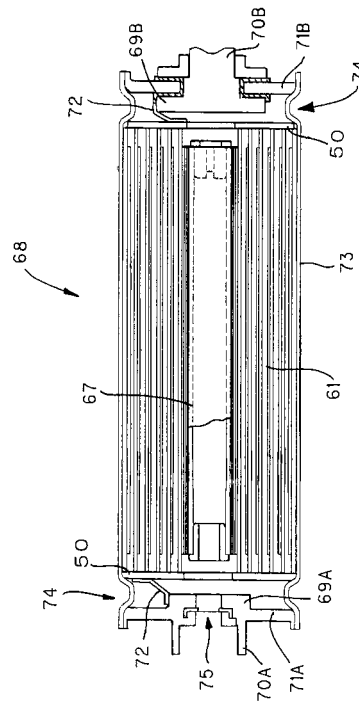
【符号の説明】

1 ... 捲回型電極体、2 ... 正極板、3 ... 負極板、4 ... セパレータ、5 ... 正極集電タブ、6 ... 負極集電タブ、7 ... 巻芯、50 ... 集電部材、61 ... 捲回型電極体、67 ... 巻芯、68 ... 電池、69A ... 正極内部端子、69B ... 負極内部端子、70A ... 正極外部端子、70B ... 負極外部端子、71A ... 正極電池蓋、71B ... 負極電池蓋、72 ... 電極リード部材、73 ... 電池ケース、74 ... くびれ加工部、75 ... 放圧孔。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/12 1 0 1
H 0 1 M 2/36 1 0 1 F

(72)発明者 吉田 俊広
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平09-274901(JP,A)
特開2000-012070(JP,A)
特開2001-006747(JP,A)
特開2001-102025(JP,A)
特開2001-283824(JP,A)
特開2001-319641(JP,A)
特開平06-168721(JP,A)
特開平09-283123(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/40
H01M 2/14- 2/18
H01M 2/36