

(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2012-146549

(P2012-146549A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7	5 HO 1 7
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 4/70 A	5 HO 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2011-4824 (P2011-4824)
(22) 出願日 平成23年1月13日 (2011.1.13)

(71) 出願人 511084555
日立マクセルエナジー株式会社
京都府乙訓郡大山崎町小泉 1 番地
(74) 代理人 100104444
弁理士 上羽 秀敏
(74) 代理人 100112715
弁理士 松山 隆夫
(74) 代理人 100125704
弁理士 坂根 剛
(74) 代理人 100123906
弁理士 竹添 忠
(72) 発明者 石 軍
大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号 日立
マクセル株式会社内

最終頁に続く

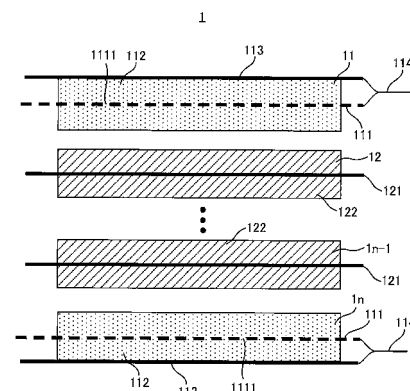
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】電極の曲がりを防止可能なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムイオン二次電池は、電極積層体 1 を備える。電極積層体 1 は、電極 1 1 ~ 1 n を含む。電極 1 1, 1 n は、電極積層体 1 の最外層に配置される。電極 1 1, 1 n の各々は、金属支持体 1 1 1 と、電極活物質層 1 1 2 と、集電体 1 1 3 と、リード 1 1 4 とを含む。電極活物質層 1 1 2 は、金属支持体 1 1 1 の両面および貫通孔の内部に形成される。集電体 1 1 3 は、電極 1 1, 1 n の外側で電極活物質層 1 1 2 に接して配置される。金属支持体 1 1 1 は、リード 1 1 4 によって集電体 1 1 3 に電気的に接続される。電極 1 2 ~ 1 n - 1 は、電極 1 1 と電極 1 n との間に配置される。電極 1 2 ~ 1 n - 1 の各々は、集電体 1 2 1 と電極活物質層 1 2 2 とを含む。電極活物質層 1 2 2 は、集電体 1 2 1 の両面に形成される。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とを少なくとも 1 枚ずつ積層させた電極積層体を備え、
前記電極積層体の最外層に配置された 2 つの電極の各々は、
複数の貫通孔を有する金属支持体と、
前記金属支持体の両面および前記貫通孔の内部に形成された電極活物質層と、
前記電極積層体の最外層側で前記電極活物質層に接して形成された集電体とを含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記集電体の面積は、前記最外層に位置する電極の電極活物質層の面積以上である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。 10

【請求項 3】

前記金属支持体は、前記集電体に電氣的に接続されている、請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記電極積層体は、前記 2 つの電極の内側に、金属箔の両面に電極活物質層を形成した電極を更に含む、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記 2 つの電極は、前記電極積層体が奇数枚の電極を含む場合、相互に同じ極性を有する、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。 20

【請求項 6】

前記 2 つの電極は、前記電極積層体が偶数枚の電極を含む場合、相互に異なる極性を有する、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、リチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、貫通孔を有する支持体の両面に正極活物質層を形成した正極と、貫通孔を有する支持体の両面に負極活物質層を形成した負極とをセパレータを介して積層した積層体を備える非水系二次電池が知られている（特許文献 1）。 30

【0003】

そして、非水系二次電池においては、積層体の最外層側には、支持体の片面に活物質層が形成された電極が配置されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008-059765 号公報 40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、従来の非水系二次電池においては、積層体の最外層に配置された電極は、支持体の片面に活物質層が形成された構造からなるので、プレス時に電極が曲がるという問題がある。

【0006】

そこで、この発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、その目的は、電極の曲がり防止可能なリチウムイオン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

【0007】

この発明の実施の形態によるリチウムイオン二次電池は、電極積層体を備える。電極積層体は、正極と負極とを少なくとも1枚ずつ積層させた構造からなる。電極積層体の最外層に配置された2つの電極の各々は、金属支持体と、電極活物質層と、集電体とを含む。金属支持体は、複数の貫通孔を有する。電極活物質層は、金属支持体の両面および貫通孔の内部に形成される。集電体は、電極積層体の最外層側で電極活物質層に接して形成される。

【発明の効果】

【0008】

この発明の実施の形態によるリチウムイオン二次電池の電極積層体において、最外層に配置される2つの電極の各々は、電極活物質層が金属支持体の両面および貫通孔の内部に形成され、集電体が電極積層体の最外層側で電極活物質層に接した構造からなる。その結果、2つの電極の各々は、電極活物質層の材料となる塗料を金属支持体の両面に塗布して乾燥し、その後、電極活物質層に接して集電体を配置した状態で金属支持体、電極活物質層および集電体を加圧成形して作製される。つまり、電極活物質層は、金属支持体の両面に塗布された状態で加圧成形される。

【0009】

従って、電極の曲がりを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、この発明の実施の形態によるリチウムイオン二次電池の平面図である。

【図2】図2は、図1に示す線I I - I I間におけるリチウムイオン二次電池の断面図である。

【図3】図3は、図1および図2に示す電極積層体の構成図である。

【図4】図4は、図1および図2に示すリチウムイオン二次電池の製造方法を示す工程図である。

【図5】図5は、図4に示すステップS1における電極の作製方法の詳細を示す工程図である。

【図6】図6は、実施例1, 2および比較例1, 2のリチウムイオン二次電池の出力測定結果を示す図である。

【図7】図7は、実施例1, 2および比較例1, 2のリチウムイオン二次電池のサイクル測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰返さない。

【0012】

図1は、この発明の実施の形態によるリチウムイオン二次電池の平面図である。また、図2は、図1に示す線I I - I I間におけるリチウムイオン二次電池の断面図である。

【0013】

図1および図2を参照して、この発明の実施の形態によるリチウムイオン二次電池10は、電極積層体1、ラミネートフィルム2と、正極タブ3と、負極タブ4とを備える。

【0014】

電極積層体1は、ラミネートフィルム2によってラミネートされる。ラミネートフィルム2は、略四角形の平面形状を有し、電極積層体1、正極タブ3の一部および負極タブ4の一部を収納する。そして、ラミネートフィルム2は、その縁部にシール部21を有する。

【0015】

正極タブ3は、リード体5を介して電極積層体1の正極に接続される。そして、正極タブ3は、その一部がラミネートフィルム2によってラミネートされ、その他の部分がラミ

ネートフィルム 2 の外部に引き出される。負極タブ 4 は、リード体（図示せず）によって電極積層体 1 の負極に接続される。そして、負極タブ 4 は、その一部がラミネートフィルム 2 によってラミネートされ、その他の部分がラミネートフィルム 2 の外部に引き出される。

【0016】

図 3 は、図 1 および図 2 に示す電極積層体 1 の構成図である。なお、図 3 においては、セパレータが省略されている。

【0017】

図 3 を参照して、電極積層体 1 は、電極 11 ～ 1n（n は 2 以上の整数）を含む。2 つの電極 11, 1n は、電極積層体 1 の最外層に配置される。

10

【0018】

電極 11, 1n の各々は、金属支持体 111 と、電極活物質層 112 と、集電体 113 と、リード 114 とを含む。金属支持体 111 は、例えば、エキスパンドルメタル、パンチングメタル、網および発泡体からなり、複数の貫通孔 1111 を有する。そして、金属支持体 111 の材料は、アルミニウム、ステンレス、銅およびニッケル等からなり、金属支持体 111 の開孔率は、30% 以上 70% 以下であり、好ましくは、40% 以上 60% 以下である。また、金属支持体 111 における貫通孔 1111 の形成方法は、特に制限されることはなく、公知のパンチングメタルのように、金属支持体 111 の材料となる箔に打ち抜きにより形成してもよく、公知のエキスパンドルメタルのように、金属支持体 111 の材料となる箔に切り込みを入れつつ押し広げて形成してもよい。更に、金属支持体 111 として金網または発泡体を使用してもよい。

20

【0019】

なお、この発明の実施の形態においては、金属支持体の開孔率とは、平面視による金属支持体の面積に対する貫通孔の合計面積の割合を百分率で表したものを言う。

【0020】

電極活物質層 112 は、金属支持体 111 の両面および貫通孔 1111 の内部に形成される。集電体 113 は、アルミニウム、ステンレス、銅およびニッケル等からなる。そして、集電体 113 は、電極積層体 1 の最外層側から電極活物質層 112 に接して配置される。また、集電体 113 の面積は、電極活物質層 112 の面積以上である。集電体 113 の面積を電極活物質層 112 の面積以上に設定することによって、電極活物質層 112 のうち、金属支持体 111 と集電体 113 との間に配置された電極活物質層も充放電に利用できる。

30

【0021】

リード 114 は、金属支持体 111 を集電体 113 に電氣的に接続する。そして、リード 114 は、電極 11, 1n が正極である場合、正極タブ 3 に接続され、電極 11, 1n が負極である場合、負極タブ 4 に接続される。

【0022】

なお、この発明の実施の形態においては、リード 114 を設けなくてもよい。この場合、集電体 113 は、電極 11, 1n が正極であれば、正極タブ 3 に接続され、電極 11, 1n が負極であれば、負極タブ 4 に接続される。

40

【0023】

電極 12 ～ 1n-1 は、電極 11 と電極 1n との間に積層される。電極 12 ～ 1n-1 の各々は、集電体 121 と、電極活物質層 122 とを含む。

【0024】

集電体 121 は、金属箔からなる。より具体的には、集電体 121 は、電極 12 ～ 1n-1 が正極である場合、アルミニウム箔およびステンレス箔等からなり、電極 12 ～ 1n-1 が負極である場合、銅箔およびニッケル箔等からなる。また、負極活物質の電位が 1.5 V（対 Li/Li^+ ）に位置する場合（例えば、負極活物質がチタン酸リチウムである場合）、集電体 121 は、アルミニウム箔とすることも可能である。

【0025】

50

電極活物質層 1 2 2 は、集電体 1 2 1 の両面に形成される。

【0026】

電極積層体 1 は、少なくとも電極 1 1, 1 n を含んでいればよい。そして、電極積層体 1 は、2 つの電極 1 1, 1 n のみからなる場合、電極 1 1, 1 n の一方が正極であり、電極 1 1, 1 n の他方が負極である。

【0027】

また、電極積層体 1 が 4 以上の偶数枚の電極を含んでいる場合（即ち、n が 4 以上の偶数である場合）、電極 1 1, 1 n の一方が正極であり、電極 1 1, 1 n の他方が負極である。

【0028】

従って、電極積層体 1 が偶数枚の電極を含んでいる場合（即ち、n が 2 以上の偶数である場合）、電極 1 1, 1 n の一方が正極であり、電極 1 1, 1 n の他方が負極である。

【0029】

一方、電極積層体 1 が奇数枚の電極を含んでいる場合（即ち、n が 3 以上の奇数である場合）、電極 1 1, 1 n は、相互に同じ極性を有する。即ち、電極積層体 1 が奇数枚の電極を含んでいる場合、電極 1 1, 1 n の両方は、負極または正極である。

【0030】

電極 1 2 ~ 1 n - 1 の各々は、電極の総枚数（= n）および電極 1 1, 1 n の極性に応じて、正極または負極からなる。

【0031】

そして、電極 1 1 ~ 1 n は、電極 1 1, 1 n が最外層に配置されるようにセパレータを介して積層される。この場合、電極 1 1, 1 n の集電体 1 1 3 は、電極 1 1, 1 n の外側に配置される。

【0032】

電極 1 1, 1 n は、負極である場合、負極活物質、導電助剤となる導電性粉末およびバインダーを含有する塗料を金属支持体 1 1 1 の両面に塗布し、乾燥させることにより負極合剤層を形成し、集電体 1 1 3 を負極合剤層に接して配置した状態で加圧成形することにより作製される。

【0033】

また、電極 1 1, 1 n は、正極である場合、正極活物質、導電助剤となる導電性粉末およびバインダーを含有する塗料を金属支持体 1 1 1 の両面に塗布し、乾燥させることにより正極合剤層を形成し、集電体 1 1 3 を正極合剤層に接して配置した状態で加圧成形することにより作製される。

【0034】

更に、電極 1 2 ~ 1 n - 1 は、負極である場合、負極活物質、導電助剤となる導電性粉末およびバインダーを含有する塗料を集電体 1 2 1 の両面に塗布し、乾燥させることにより負極合剤層を形成し、加圧成形することにより作製される。

【0035】

更に、電極 1 2 ~ 1 n - 1 は、正極である場合、正極活物質、導電助剤となる導電性粉末およびバインダーを含有する塗料を集電体 1 2 1 の両面に塗布し、乾燥させることにより正極合剤層を形成し、加圧成形することにより作製される。

【0036】

本発明は、主に電池構造に関するものであり、電極活物質に対する制限がない。本発明の実施の形態および実施例を説明するために、負極活物質には、チタン酸リチウム材料を用いる。負極活物質（チタン酸リチウム）の B E T 比表面積は、 $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $20.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0037】

チタン酸リチウム材料は、導電性は乏しいので、負極合剤層の導電性向上などのために、チタン酸リチウム材料と共に導電助剤として炭素材料あるいは他の材料を共存させる必要がある。この場合、負極合剤層全体におけるチタン酸リチウム材料の割合を 85 質量%

10

20

30

40

50

以上とすればよい。

【0038】

導電助剤となる導電性粉末として、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、繊維状炭素、黒鉛などの炭素粉末やニッケル粉末などの金属粉末を利用することができる。

【0039】

バインダー材としては、ポリエチレン、ポリオレフィン及びそれらの誘導体、ポリエチレンオキサイドおよびアクリルポリマー（ポリメタクリレートを含む）等のポリマー、合成ゴム等がある。バインダーは、更に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）コポリマー（PVDF-HEP）等も含む。バインダーは、PEO（ポリエチレンオキサイド）、PAN（ポリアクリロニトリル）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、SBR（スチレンーブタジエンゴム）、または複合材、コポリマー等を含む化合物の混合物を含むことができる。

【0040】

前述のように、本発明は、主に電池構造に関するものであり、電極活物質に対する制限がない。本発明の実施の形態および実施例を説明するために、正極活物質には、リチウムが90%まで脱離しても安定性を持つスピネル構造のリチウム含有複合酸化物を用いる。そして、正極活物質としては、一般式 $LiMn_2O_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物が好ましい。

【0041】

スピネル構造のリチウムマンガン酸化物としては、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M^3_yO_4$ （ただし、 M^3 は、Co、Ni、Al、Mg、ZrおよびTiより選択される少なくとも1種の元素を含む置換元素であり、 $-0.05 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ ）等が好ましい。

【0042】

導電助剤は、正極合剤層の導電性向上などの目的で必要に応じて添加すればよく、導電助剤となる導電性粉末として、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、繊維状炭素、および黒鉛などの炭素粉末を利用することができる。

【0043】

バインダー材としては、ポリエチレン、ポリオレフィン及びそれらの誘導体、ポリエチレンオキサイドおよびアクリルポリマー（ポリメタクリレートを含む）等のポリマー、合成ゴム等がある。バインダーは、更にポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）コポリマー（PVDF-HEP）等も含む。バインダーは、PEO（ポリエチレンオキサイド）、PAN（ポリアクリロニトリル）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、SBR（スチレンーブタジエンゴム）、または複合材、コポリマー等を含む化合物の混合物を含むことができる。

【0044】

リチウムイオン二次電池10に用いるセパレータとしては、十分な強度を有し、電解液を多く保持できるものが良く、この点から、10~50 μm の厚み、および30~70%の空孔率を有するポリプロピレン製、ポリエチレン製、またはポリプロピレンとポリエチレンのコポリマー製のセパレーターや不織布などが好ましい。

【0045】

リチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液としては、特に限定されるものではなく、有機溶媒などの非水溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させた汎用の非水電解液が一般に用いられる。

【0046】

非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート

10

20

30

40

50

ト、ブチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの溶媒を単独あるいは数種類混合した混合溶媒を用いることができる。

【0047】

電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ (ここでRfはフルオロアルキル基)などが挙げられる。電解液中の電解質塩の濃度としては、0.3~1.7 mol/l、特に0.5~1.5 mol/lが好ましい。

10

【0048】

上述した電解液に、充放電サイクル特性の更なる向上や貯蔵特性の向上のために、ビニレンカーボネートまたはその誘導体、シクロヘキシルベンゼンやターシャリーブチルベンゼンなどのアルキルベンゼン類、ビフェニル、プロパンスルホンなどの環状スルホン、ジフェニルジスルフィドなどのスルフィド類などの添加剤を含有させてもよい。添加量は、電解液中で0.1~10質量%とすればよく、0.5質量%以上がより好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0049】

図4は、図1および図2に示すリチウムイオン二次電池10の製造方法を示す工程図である。図4を参照して、リチウムイオン二次電池10の製造が開始されると、電極積層体1の最外層に配置される電極11, 1nを作製する(ステップS1)。

20

【0050】

そして、上述した方法によって電極12~1n-1を作製し(ステップS2)、セパレータを作製する(ステップS3)。

【0051】

その後、電極11, 1nが最外層に配置されるように電極11~1nをセパレータを介して積層し、電極積層体1を作製する(ステップS4)。

【0052】

引き続き、電極積層体1の正極に正極タブ3を接続し、電極積層体1の負極に負極タブ4を接続する(ステップS5)。この場合、正極タブ3を接続する電極積層体1の正極が電極11, 1nである場合、正極タブ3は、リード114に接続される。また、負極タブ4を接続する電極積層体1の負極が電極11, 1nである場合、負極タブ4は、リード114に接続される。また、リード114が設けられない場合、正極タブ3を接続する電極積層体1の正極が電極11, 1nであれば、正極タブ3は、集電体113に接続される。また、負極タブ4を接続する電極積層体1の負極が電極11, 1nであれば、負極タブ4は、集電体113に接続される。

30

【0053】

そして、二つ折にしたラミネートフィルム2によって電極積層体1、正極タブ3の一部および負極タブ4の一部を挟み込み、二つ折にしたラミネートフィルム2の3辺のうち、2辺をシールする(ステップS6)。

40

【0054】

そして、二つ折にしたラミネートフィルム2の残りの1辺から電解液を電極積層体1に注入する(ステップS7)。

【0055】

そうすると、二つ折にしたラミネートフィルム2の残りの1辺をシールする(ステップS8)。これによって、リチウムイオン二次電池10が完成する。

【0056】

図5は、図4に示すステップS1における電極11, 1nの作製方法の詳細を示す工程図である。

50

【0057】

図5を参照して、電極11, 1nが正極である場合、正極活物質、導電助剤となる導電性粉末およびバインダーを含有する塗料を金属支持体111の両面に塗布し、乾燥して電極活物質層112を金属支持体111の両面および貫通孔1111内に形成する。

【0058】

また、電極11, 1nが負極である場合、負極活物質、導電助剤となる導電性粉末およびバインダーを含有する塗料を金属支持体111の両面に塗布し、乾燥して電極活物質層112を金属支持体111の両面および貫通孔1111内に形成する（工程（a）参照）。

【0059】

そして、集電体113を電極活物質層112の一方の面に接するように配置し（工程（b）参照）、電極活物質層112の厚み方向（図5の矢印参照）から加圧して電極活物質層112を成形する（工程（c）参照）。その後、リード114を金属支持体111および集電体113に接続する（工程（d）参照）。これによって、電極11, 1nが作製される。

【0060】

このように、この発明の実施の形態においては、金属支持体111の両面および貫通孔1111内に電極活物質層112を形成した後に、集電体113を電極活物質層112に接した状態で加圧成形して電極11, 1nを作製するので、電極11, 1nの曲がりを防止できる。つまり、電極活物質層112は、金属支持体111の両面に形成された状態で加圧成形されるので、電極11, 1nの曲がりを防止できる。また、曲がり防止して集電体113の片面に電極活物質層112を形成できる。

【0061】

更に、図2に示すように、電極11, 1nにおいては、集電体113は、電極11, 1nの外側に配置されるので、電極活物質層112のうち、金属支持体111と集電体113との間に配置された電極活物質層も充放電に利用できる。その結果、電極11, 1nの活物質量を内側の電極12～1n-1の活物質量の約半分にすることができる。従って、電極11, 1nの厚みを薄くできる。

【0062】

更に、リード114によって金属支持体111と集電体113とを電氣的に接続することによって、集電性を向上できる。

【0063】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

【0064】

（実施例）

実施例1

負極活物質として、BET比表面積が $11.0\text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸リチウム粉末 $\text{Li}_4\text{T}_{15}\text{O}_{12}$ を用い、導電助剤としてデンカブラックを用い、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンと共に負極活物質と導電助剤とバインダーとの質量比を85:7:8の割合で混合し、スラリー状の負極合剤含有ペーストを調製した。得られた負極合剤含有ペーストを厚さ $240\text{ }\mu\text{m}$ （気孔率88%）のアルミニウムエキスパンドメタル（LW: 2mm, SW: 1mm）の両面に成形し（両面合計の塗布量は、電極積層体の最外層以外の負極の片面の塗布量と同じ）、乾燥して最外層の負極を得た。また、同じペーストを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、電極積層体の最外層以外の負極を得た。両者をローラーで加圧成形した後、 150°C で真空乾燥し、所定の幅および長さになるように切断して負極を作製した。

【0065】

正極活物質として、BET比表面積が $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ のスピネルマンガン酸リチウム粉末 LiMn_2O_4 を用い、導電助剤としてデンカブラックを用い、バインダーとしてポリ

10

20

30

40

50

フッ化ビニリデンを用い、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンと共に正極活物質と導電助剤とバインダーとの質量比を85:7:8の割合で混合し、スラリー状の正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを厚さ15 μ mのアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、ローラーで加圧成形した後、150℃で真空乾燥し、所定の幅および長さになるように切断して正極を作製した。

【0066】

負極合剤層の面積寸法と正極合剤層の面積寸法をそれぞれ104mm×117mmと98mm×109mmにして、負極の合計枚数を12枚とし、正極の合計枚数を11枚とした。負極および正極の間にポリプロピレンからなるセパレーターを配置して電極積層体を作製し、その作製した電極積層体を外装のラミネート袋内に挿入した。

10

【0067】

非水電解液に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比で1:2の割合で混合した溶媒中に、LiPF₆を1.2モル/リットルの割合で溶解し、さらに、ビニレンカーボネートを2質量%添加した溶液を用い、これをラミネート袋内に注入した後、ラミネート袋を封止して、ラミネート積層型リチウムイオン二次電池を作製した。作製しらリチウムイオン二次電池の容量は、1030mAhである。

【0068】

実施例2

電池の作製方法は、実施例1と同様であり、正極と負極の枚数は、各1枚である。また、正極と負極の金属支持体は、共に厚さ240 μ m（気孔率88%）のアルミニウムエキスパンドメタル(LW:2mm, SW:1mm)を使用して、93.64mAhの容量を有するリチウムイオン二次電池を得た。

20

【0069】

比較例1

最外層の負極の集電体としてアルミ箔を使用すること以外は、実施例1のリチウムイオン二次電池と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0070】

比較例2

正極および負極の集電体は、アルミ箔を使用すること以外は、実施例2のリチウムイオン二次電池と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0071】

上述した実施例1, 2と比較例1, 2の電池について、化成後、出力の測定を行った。

【0072】

0.2Cの定電流定電圧充電を6時間（終止電圧2.65V）行ったの後、0.2Cの定電流放電（終止電圧1.0V）を行った。その後、0.2Cの定電流定電圧で充電を6時間（終止電圧2.65V）行い、10Cの定電流放電（終止電圧1.0V）を行った。

【0073】

図6は、実施例1, 2および比較例1, 2のリチウムイオン二次電池の出力測定結果を示す図である。

【0074】

図6において、縦軸は、電圧を表し、横軸は、10Cの放電容量を初回0.2C放電容量で除算した結果を表す。

40

【0075】

サイクル測定の場合、10Cの定電流充電（終止電圧2.9V）を行った後、10Cの定電流放電（終止電圧1.0V）を行った。

【0076】

図7は、実施例1, 2および比較例1, 2のリチウムイオン二次電池のサイクル測定結果を示す図である。

【0077】

図7において、縦軸は、放電維持率を表し、横軸は、サイクルを表す。

50

【0078】

以下、測定結果について説明する。

【0079】

図6を参照して、出力に関しては、実施例1＝実施例2＞比較例1＞比較例2である。比較例2の場合、正負極の集電体は、箔なので、電解液中のリチウムイオンは、電力線に沿って移動し、両極外側にある活物質への出入りはできない。従って、充電末期に、正負極の両極内側にある活物質共に過充電の状態にある。放電初期に正負極共に電位は、充電状態SOC＝約50%の電位を持つので、出力にかなりのマイナスの影響を与えた。

【0080】

比較例1の場合、すべての集電体は、箔である。特に最外層の負極の集電体は、箔なので、電解液中のリチウムイオンは、電力線に沿って移動し、最外層の負極の外側にある活物質への出入りはできない。従って、充電末期に、最外層の負極の内側にある活物質は、過充電の状態にある。放電初期に負極の電位は、 $SOC = (1 - 1/12) \times 100\%$ の電位を持つので、出力にマイナスの影響を与えた。その影響の程度は、比較例2より小さい。

10

【0081】

実施例1および実施例2の場合、それぞれ、最外層の負極の集電体、または、ただ1枚の負極の集電体は、アルミニウムエキスパンドメタルであるので、電解液中のリチウムイオンは、最外層の負極(またはただ1枚の負極)の外側にある活物質への出入りはでき、比較例1および比較例2のような問題は無いので、出力を向上できた。

20

【0082】

図7を参照して、サイクル特性に関しては、実施例1＝実施例2＞比較例1＞比較例2である。比較例2の場合、正負極の集電体は、箔なので、電解液中のリチウムイオンは、電力線に沿って移動し、両極外側にある活物質への出入りはできない。従って、充電末期に、正負極の両極内側にある活物質共に過充電の状態にある。放電初期に、正負極共に電位は、SOC＝約50%の電位を持つので、出力にだけではなく、サイクル特性にもかなりのマイナスの影響を与えた。

【0083】

比較例1の場合、すべての集電体は、箔である。特に最外層の負極の集電体は、箔なので、電解液中のリチウムイオンは、電力線に沿って移動し、最外層の負極の外側にある活物質への出入りはできない。従って、充電末期に、最外層の負極の内側にある活物質は、過充電の状態にある。放電初期に、負極の電位は、 $SOC = (1 - 1/12) \times 100\%$ の電位を持つので、出力にだけではなく、サイクル特性にもマイナスの影響を与えた。その影響の程度は、比較例2より小さい。

30

【0084】

実施例1および実施例2の場合、それぞれ、最外層の負極の集電体、または、ただ1枚の負極の集電体は、アルミニウムエキスパンドメタルであるので、電解液中のリチウムイオンは、最外層の負極(またはただ1枚の負極)の外側にある活物質への出入りはでき、比較例1および比較例2のような問題は無いので、サイクル特性を向上できた。

【0085】

なお、上記においては、ラミネート型のリチウムイオン二次電池について説明したが、これに限らず、この発明の実施の形態によるリチウムイオン二次電池は、電極積層体1を電池缶に収納したものであってもよく、一般的には、電極積層体1を備えているものであれば、どのようなものであってもよい。

40

【0086】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

50

【0087】

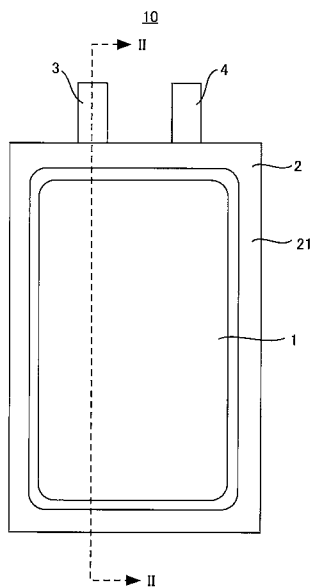
この発明は、リチウムイオン二次電池に適用される。

【符号の説明】

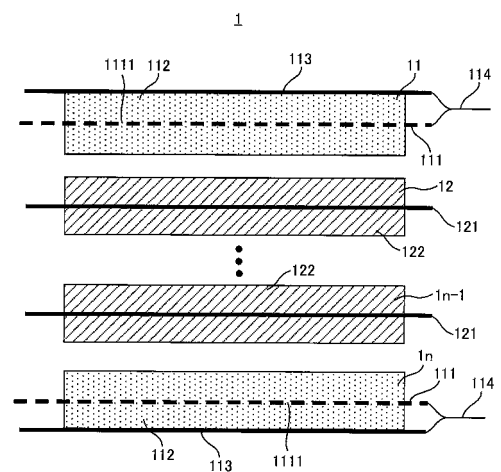
【0088】

1 電極積層体、2 ラミネートフィルム、3 正極タブ、4 負極タブ、5 リード体、10 リチウムイオン二次電池、11～1n 電極、21 シール部、111 金属支持体、112, 122 電極活物質層、113, 121 集電体、114 リード。

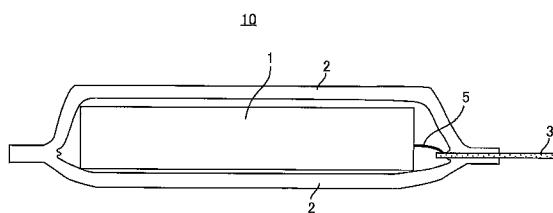
【図1】



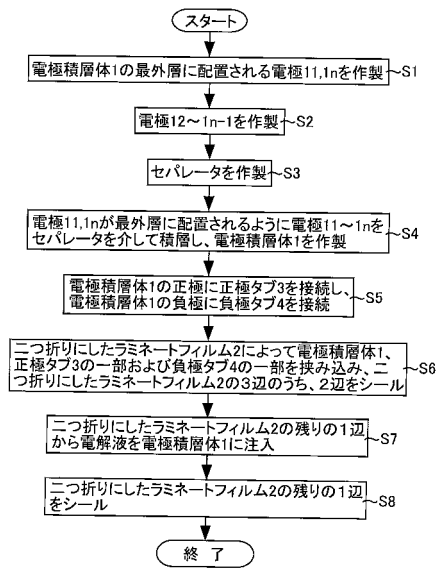
【図3】



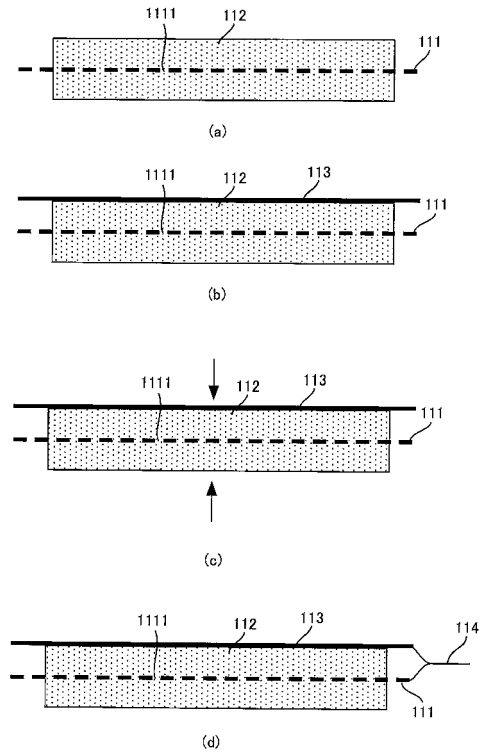
【図2】



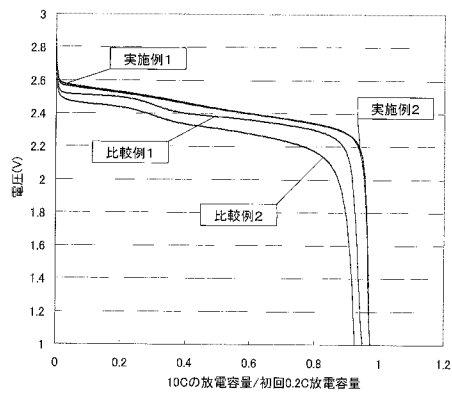
【図 4】



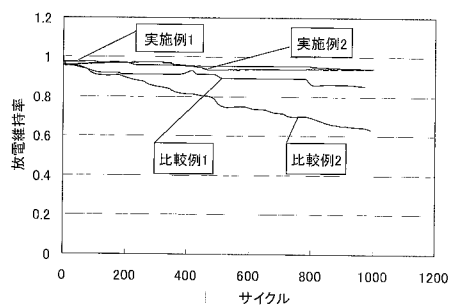
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 伸将

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 児島 克典

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS01 AS07 BB06 CC05 EE01 EE04 EE05 HH04

5H029 AJ14 AK03 AL03 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ12 CJ02 CJ03

CJ06 CJ08 CJ22 DJ07 DJ13 DJ16 EJ01 HJ07