

(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2006-331702

(P2006-331702A)

(43) 公開日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z H V Z	5 HO 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5 HO 5 0
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	
HO 1 M 8/00 (2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 M 8/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-150315 (P2005-150315)

(22) 出願日 平成17年5月24日 (2005.5.24)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

(74) 代理人 100100310

弁理士 井上 学

(72) 発明者 山本 孝博

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所

日立研究所内

(72) 発明者 新井 寿一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所

日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス

(57) 【要約】

【課題】

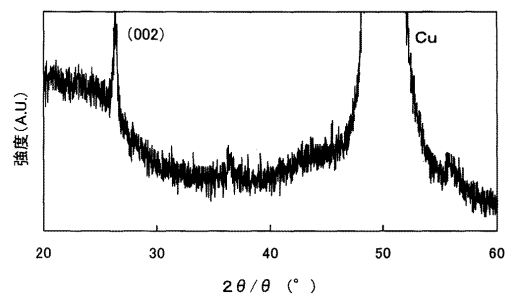
本発明は、高入出力負荷耐性に優れた長寿命の蓄電デバイスを実現することにある。

【解決手段】

本発明は、ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域と、を具備する正極と、ファラデー的な反応機構を有する領域を具備する負極と、を有する蓄電デバイスであって、負極に含まれる炭素材料を、X線回折法による回折線で表した場合、実質的に(001(エル))面が主として検出されることを特徴とする。

【選択図】 図2

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域と、を具備する正極と、

ファラデー的な反応機構を有する領域を具備する負極と、を有する蓄電デバイスであって、

前記負極に含まれる炭素材料を、X線回折法による回折線で表した場合、実質的に(001(エル))面が主として検出されることを特徴とする蓄電デバイス。

【請求項 2】

前記ファラデー的な反応機構を有する領域と、前記非ファラデー的な反応機構を有する領域とが、層状に形成されることを特徴とする請求項 1 記載の蓄電デバイス。 10

【請求項 3】

前記ファラデー的な反応機構を有する領域内に、前記非ファラデー的な反応機構を有する領域が、分散配置されることを特徴とする請求項 1 記載の蓄電デバイス。

【請求項 4】

ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域と、を具備する正極と、

ファラデー的な反応機構を有する領域を具備する負極と、を有する蓄電デバイスであって、

前記負極に含まれる炭素材料を、X線回折法による回折線で表した場合、(002)面のピーク強度と(hk0)面のピーク強度とのピーク強度比((hk0)/(002))が、0.01以下であることを特徴とする蓄電デバイス。 20

【請求項 5】

前記ファラデー的な反応機構が、リチウムイオンの挿入・脱離反応であることを特徴とする請求項 1 記載の蓄電デバイス。

【請求項 6】

前記非ファラデー的な反応機構が、陰リチウムイオンの吸着・脱離反応であることを特徴とする請求項 1 記載の蓄電デバイス。

【請求項 7】

前記負極に含まれる炭素材料が、リチウムイオンの挿入・脱離反応を行う負極活物質であることを特徴とする請求項 1 記載の蓄電デバイス。 30

【請求項 8】

前記負極活物質が、

(1) X線回折法による(002)面の面間隔(d値)が0.343~0.390nm、

(2) X線回折法による(002)面のC軸方向の結晶子厚み(Lc)が1.6nm~100nm、

であることを特徴とする請求項 7 記載の蓄電デバイス。

【請求項 9】

前記負極における負極合剤の密度が、1.1g/cm³~1.7g/cm³であることを特徴とする請求項 1 記載の蓄電デバイス。 40

【請求項 10】

前記負極活物質が、

(1) ヘリウム吸着法による真密度が1.6g/cm³~2.1g/cm³、

(2) ブタノール法による真密度が1.5g/cm³~2.0g/cm³、

(3) X線回折法による(002)面の面間隔(d値)が0.343~0.365nm、

(4) X線回折法による(002)面のC軸方向の結晶子厚み(Lc)が3.0nm~100nm、

であることを特徴とする請求項 9 記載の蓄電デバイス。

【請求項 11】

請求項 1 記載の蓄電デバイスを電氣的に複数接続した構成を有する蓄電モジュール。 50

【請求項 1 2】

請求項 1 記載の蓄電デバイスを動力源の少なくとも一部として用いることを特徴とする移動用機器。

【請求項 1 3】

請求項 1 記載の蓄電デバイスを動力源の少なくとも一部として用い、内燃機関若しくは燃料電池を有し、前記内燃機関若しくは燃料電池を動力源の他の一部として、蓄電デバイスの充電のためのエネルギー源として用いることを特徴とするハイブリッド型電気自動車。

【請求項 1 4】

ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域と、
を具備する正極と、 10

ファラデー的な反応機構を有する領域を具備する負極と、を有する蓄電デバイスであって、

前記負極が、リチウムイオンの挿入・脱離反応を行う負極活物質を有し、

前記負極活物質が、

(1) X 線回折法による (002) 面の面間隔 (d 値) が $0.343 \sim 0.365 \text{ nm}$ 、

(2) X 線回折法による (002) 面の C 軸方向の結晶子厚み (Lc) が $3.0 \text{ nm} \sim$

100 nm 、

であることを特徴とする蓄電デバイス。

【請求項 1 5】

前記非ファラデー的な反応機構を有する領域が、活性炭からなることを特徴とする請求項 1 4 記載の蓄電デバイス。 20

【請求項 1 6】

リチウムイオンの充電・放電を行う第一の領域と、前記第一の領域におけるリチウムイオンの充電・放電よりも速いスピードでリチウムイオンの充電・放電を行う第二の領域と、
を具備する正極と、

(1) X 線回折法による (002) 面の面間隔 (d 値) が $0.343 \sim 0.365 \text{ nm}$ 、

(2) X 線回折法による (002) 面の C 軸方向の結晶子厚み (Lc) が $3.0 \text{ nm} \sim$

100 nm 、

である負極と、 30

を有することを特徴とする蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池等の蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電気自動車やハイブリッド型電気自動車等の動力用電源として、高い入出力特性を有し、さらに高入出力負荷耐性に優れた長寿命の電源が求められている。

【0003】

同時に、望ましくは、よりエネルギーを蓄えられる高容量の電源が求められている。 40

【0004】

これまでは、以上の要求に対し、リチウム二次電池やニッケル水素電池等の反応機構が主にファラデー的である二次電池の高性能化や、反応機構が非ファラデー的であり、瞬間的な入出力特性が良好な電気二重層キャパシタと二次電池との併用で対処してきた。

【0005】

また、特許文献 1 には、リチウム二次電池の正極合材中に活性炭を添加して、電気二重層容量を大きくすることが記載されている。

【0006】

【特許文献 1】特開平 2002 - 260634 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、高入出力負荷耐性に優れた長寿命の蓄電デバイスを実現することにある。

【0008】

望ましくは長寿命・高出力であって、高容量の蓄電デバイスを実現することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の解決手段の一実施形態は、ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域と、を具備する正極と、ファラデー的な反応機構を有する領域を具備する負極と、を有する蓄電デバイスであって、負極に含まれる炭素材料を、X線回折法による回折線で表した場合、実質的に(001(エル))面が主として検出されることを特徴とする。 10

【発明の効果】

【0010】

本発明により、高入出力負荷耐性に優れた長寿命の蓄電デバイスが実現され、より望ましくは、長寿命・高出力であって、高容量の蓄電デバイスが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の蓄電デバイスの一形態は、ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域と、を具備する正極と、ファラデー的な反応機構を有する領域を具備する負極と、を有するものである。 20

【0012】

そして、負極に含まれる炭素材料を、X線回折法による回折線で表した場合、実質的に(001(エル))面が主として検出されることを特徴とする。

【0013】

つまり、このような蓄電デバイスでは、正極と負極との両方を考慮し、バランスさせることが重要である。

【0014】

ここで、ファラデー的な反応機構を有する領域と、非ファラデー的な反応機構を有する領域とが、層状に形成されることが好ましく、ファラデー的な反応機構を有する領域内に、非ファラデー的な反応機構を有する領域が、分散配置されてもよい。 30

【0015】

また、負極に含まれる炭素材料を、X線回折法による回折線で表した場合、(002)面のピーク強度と(hk0)面のピーク強度とのピーク強度比((hk0)/(002))が、0.01以下であることが好ましい。

【0016】

なお、ファラデー的な反応機構が、リチウムイオンの挿入・脱離反応であり、非ファラデー的な反応機構が、陰リチウムイオンの吸着・脱離(吸脱着)反応であることが好ましい。 40

【0017】

負極に含まれる炭素材料が、リチウムイオンの挿入・脱離反応を行う負極活物質であり、この負極活物質は、

(1) X線回折法による(002)面の面間隔(d値)が0.343~0.390nm、

(2) X線回折法による(002)面のC軸方向の結晶子厚み(Lc)が1.6nm~100nm、

である。

【0018】

好ましくは、負極活物質が、

(1) ヘリウム吸着法による真密度が1.6g/cm³~2.1g/cm³、 50

(2) ブタノール法による真密度が $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、
(3) X線回折法による(002)面の面間隔(d値)が $0.343 \sim 0.365 \text{ nm}$ 、
(4) X線回折法による(002)面のC軸方向の結晶子厚み(Lc)が $3.0 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、
である。

【0019】

炭素材料は、炭素原子からなる六角網面が積層した単位構造(結晶子)が集合した構造を有する。この六角網面の層間隔は、X線回折法による(002)面の面間隔(d値)として測定され、またその積層数はX線回折法によるC軸方向の結晶子厚み(Lc)として測定される。

10

【0020】

負極活物質として炭素材料の層間にリチウムイオンを脱離・挿入させる際、その層間隔は変化し、例えば高結晶性の黒鉛においては 0.336 nm から 0.370 nm に変化する。

【0021】

本発明者等は、特定の範囲のd値とLc値とを有する炭素材料を負極活物質に用いることで、高入出力負荷耐性に優れた蓄電デバイスが得られることを見出した。

【0022】

すなわち、d値が 0.343 未満では、リチウムイオンを脱離・挿入させる際の層間隔の変化が大きく、高入出力の繰り返しにより、その結晶子が崩壊し、性能が著しく低下する。一方、d値が 0.390 nm を超えると、六角網面の積層間隔が大きくなり、結晶子の構造が乱れるため、リチウムイオンの脱離・挿入を阻害し、十分なデバイス性能が得られない。

20

【0023】

また、Lc値が 1.6 nm 未満では、リチウムイオンを脱離・挿入させる積層数が少なく、十分なデバイス性能が得られない。一方、Lc値が 100 nm を超えると、リチウムイオンを脱離・挿入させる際の結晶子の膨張収縮が大きくなり、高入出力の繰り返しによりその結晶子が崩壊し、性能が著しく低下する。

【0024】

なお、Lc値は、より望ましくは、 16.0 nm 以下とすることが好ましい。

30

【0025】

このような負極活物質である炭素材料のd値とLc値を測定するには、反射回折式の粉末X線回折法を用いることが好ましい。

【0026】

Cuをターゲットとし、管電圧 50 kV 、管電流 150 mA でCu K α 線を、望ましくは若干量のSi粉末等を内部標準として混合した炭素材料粉末に照射し、回折線をゴニオメータで測定し、粉末X線回折スペクトルを得る。

【0027】

2θ が $20 \sim 30^\circ$ の範囲にある(002)面の回折ピークを基に、Braggの式により(002)面の面間隔(d値)を求め、Scherrerの式によりC軸方向の結晶子厚み(Lc)を求める。

40

【0028】

また、負極の回折線を測定するには、炭素材料の粉末と同様にX線を負極に照射し、 2θ を $20 \sim 60^\circ$ の範囲で測定し、 $20 \sim 30^\circ$ の範囲にある(002)面の回折線と $40 \sim 45^\circ$ の範囲にある(004)面の回折線とを検出する。そして、これら以外のピークがあるか否かを確認する。通常、これら以外の回折線は、実質的に観測されない。

【0029】

なお、 2θ を $20 \sim 60^\circ$ の範囲での測定は、経験則に基づくものである。

【0030】

また、蓄電デバイスは、これを電氣的に複数接続した構成を有する蓄電モジュール、蓄

50

電デバイスを動力源の少なくとも一部として用いる移動用機器、蓄電デバイスを動力源の少なくとも一部として用いて、内燃機関若しくは燃料電池を有して、内燃機関若しくは燃料電池を動力源の他の一部として、蓄電デバイスの充電のためのエネルギー源として用いるハイブリッド型電気自動車等に使用することができる。

【0031】

なお、非ファラデー的な反応機構を有する領域が、活性炭からなることが好ましい。

【0032】

さらに、本発明の蓄電デバイスの一形態として、リチウムイオンの充電・放電を行う第一の領域と、第一の領域におけるリチウムイオンの充電・放電よりも速いスピードでリチウムイオンの充電・放電を行う第二の領域と、を具備する正極を用いることも可能である

10

【0033】

以下、本発明の蓄電デバイスの一形態を説明する。

【0034】

正極が、ファラデー的なリチウムイオンの脱離・挿入反応機構を有する領域と非ファラデー的なリチウムイオンの吸脱着反応機構を有する領域とを含む。

【0035】

具体的な例として、金属アルミニウムの集電体（箔）上に、ファラデー的領域として、ファラデー的なリチウムイオンの脱離・挿入反応をする正極活物質を有する合剤層を設ける。

20

【0036】

その合剤層上に、非ファラデー的領域として、非ファラデー的なリチウムイオンの吸脱着反応をする、例えば、活性炭を有する層を設ける。ここで、非ファラデー的な反応機構とは、電荷を有するイオン（ここでは、リチウムイオン）の吸脱着反応を行う機構のことである。

【0037】

このファラデー的な反応に比較して、非ファラデー的な反応は、反応速度の速い。反応速度が速い非ファラデー的な反応機構を有する領域を設けることで、高入出力負荷耐性に優れた蓄電デバイスを得ることができる。

【0038】

このような作用については、ファラデー的な反応機構、例えばリチウムイオンの脱離・挿入反応機構を有する領域に、若干量の非ファラデー的な反応をする材料、例えば活性炭を混在させても、同様の作用が期待できる。

30

【0039】

また、その混在の形態として、正極活物質と非ファラデー的な反応をする材料との複合材の形態であっても、同様の作用が期待できる。

【0040】

正極活物質の複合材の形態や製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、正極活物質に炭素源として樹脂を混合し、若干の酸化雰囲気酸化で熱処理し、樹脂を活性炭とする方法が挙げられる。

40

【0041】

また、蓄電デバイスの正極の形態として、ファラデー的な反応機構を有する正極活物質と、非ファラデー的な反応機構を有する材料とを、実質的に均質に存在させることが可能である。

【0042】

具体的には、金属アルミニウムの集電体（箔）上に、正極活物質と非ファラデー的な反応機構を有する材料、例えば活性炭とを、混合させた合剤層を有するものである。

【0043】

このように正極合剤層に反応速度の速い非ファラデー的な反応を有する材料を混合させることで、高入出力負荷耐性に優れ、かつ、高出力の蓄電デバイスを得ることができる。

50

【 0 0 4 4 】

ただし、このような正極の形態では、活性炭から吸脱着（吸着・脱離）したイオンが、正極合剤層中を拡散移動するため、その拡散速度が低くなる恐れがあり、非ファラデー的な反応機構を有する領域を設けた形態に比較すると、高入出力負荷耐性と出力は若干劣るものとなる。

【 0 0 4 5 】

また、負極活物質である炭素材料の X 線回折法による回折線は、実質的に（ 0 0 1（エル））面のみが検出される。

【 0 0 4 6 】

これは、炭素材料の結晶子が六角網面の積層数で数十層程度と小さく、このため X 線回折法では六角網面の積層方向の回折面（例えば（ h k l（エル））（ h k 0 ））による回折線が実質的に得られないことによる。 10

【 0 0 4 7 】

なお、負極における負極合剤の密度は、 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。負極の合剤密度を大きくすることで、単位体積あたりの容量が増大し、より高容量のデバイスを得ることができる。

【 0 0 4 8 】

炭素材料の六角網面の層間隔である d 値が大きくなるに従い、その真密度は低下する。また、炭素材料の結晶子の大きさを示す L c 値が小さい程、結晶子の隙間に存在する空隙の体積も増えることから、その真密度が低下する。 20

【 0 0 4 9 】

従って、炭素材料の d 値が $0.343 \sim 0.365 \text{ nm}$ であり、L c 値が $3.0 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であることが、ヘリウム吸着法による真密度が $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であり、ブタノール法による真密度が $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ である炭素材料とすることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

また、このような真密度の炭素材料を負極に用いることが、 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ の負極合剤密度とするためにも好ましい。

【 0 0 5 1 】

ここで、炭素材料の真密度に対して、負極合剤密度には上限があることは明らかである。 30

【 0 0 5 2 】

従って、その炭素材料の真密度の上限、すなわちヘリウム吸着法による真密度が 2.1 g/cm^3 であり、ブタノール法による真密度が 2.0 g/cm^3 である炭素材料においては、その負極合剤密度の上限は 1.7 g/cm^3 である。

【 0 0 5 3 】

このような上限値を超えた負極合剤密度を得ようとした場合、製造上、困難を伴い、炭素材料の粉末粒子の崩壊等により、その特性は低下する。

【 0 0 5 4 】

なお、ヘリウム法による真密度測定は、体積既知の試料容器に、重量既知の炭素材料がある場合とない場合との二つの容器から、その体積の差を測定し、そして、求められた体積の差を用いて、重量を割ることにより、求めることができる。 40

【 0 0 5 5 】

また、ブタノール法による真密度測定は、ピクノメータを用いて体積を求め、重量で割ることにより、測定することができる。

【 0 0 5 6 】

これら二つの方法で真密度を測定することにより、炭素材料の表面形状及び内部形状を規定することが可能となり、蓄電デバイスに用いられる負極活物質として、望ましい炭素材料が特定できる。

【 0 0 5 7 】

更に、負極の炭素材料のより望ましい物性として、波長 514.5 nm , 出力 50 W のアルゴンレーザを照射した際のラマン分光スペクトルで測定される $1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度 (I_D) と $1580 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度 (I_G) との強度比である R 値 (I_D / I_G) が、 $0.6 \sim 1.5$ の炭素材料であることが好ましい。

【0058】

さらに、負極の炭素材料のより望ましい物性としては、光回折法を用いた平均粒径が、 $2\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0059】

さらに、負極の炭素材料のより望ましい物性としては、ヘリウム吸着法を用いた比表面積が、 $2\text{ m}^2/\text{g} \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。 10

【0060】

こうした炭素材料により、高入出力特性に優れる炭素材料が提供可能となる。

【0061】

ここで、蓄電デバイスを実現するための具体的な手段の例を説明する。

【0062】

正極を作成する。

【0063】

まず、ファラデー的な反応を有する正極活物質と、非ファラデー的な反応を有する材料とを選定する。 20

【0064】

正極活物質としては、一般式 LiMO_2 (M を構成する主元素が Co , Mn , Ni の1種以上) である層状系酸化物、 LiMn_2O_4 に代表されるスピネル系正極材料、あるいは一般式 LiMPO_4 (M は Mn , Fe 等) で表されるリン酸化合物等の多孔質体を用いることができる。

【0065】

また、非ファラデー的な反応を有する材料としては、望ましくはその比表面積が、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭等の多孔質炭素材料、多孔質性の無機化合物を用いることができる。

【0066】

さらに、正極活物質と非ファラデー的な反応を有する、例えば活性炭の複合材料を用いることができる。 30

【0067】

次に、ファラデー的な反応機構を有する領域を作製する。

【0068】

正極活物質に、黒鉛、炭素、カーボンブラック、炭素繊維等の導電剤を適量(乾燥後の正極合剤重量、 $1 \sim 15$ 重量%) 加え、必要に応じて多孔質体の粉末を加える。さらに、適当な溶媒に溶解もしくは分散させた結着剤(乾燥後の正極合剤重量、 $2 \sim 10$ 重量%) を加えて、よく混練して、正極合剤スラリーを作製する。

【0069】

結着剤として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF) 等のフッ素系樹脂を用いることができ、これを溶解する溶媒として、例えば N - メチル - ピロリドン(NMP) を用いることができる。 40

【0070】

この正極合剤スラリーをアルミニウム等の金属箔上に塗布後、乾燥させる。

【0071】

さらに、同様の工程で、金属箔の両面に正極合剤スラリーを塗布後、乾燥し、必要に応じて圧縮成型する。

【0072】

さらに、非ファラデー的な反応機構を有する領域を作製するためには、圧縮成型後、多 50

孔質体に適当な溶媒に溶解もしくは分散させた結着剤を加えて、よく混練して、作製した正極合剤スラリーと同様に塗布後、乾燥する。

【0073】

さらに、圧縮成型後、所望の大きさに切断して、正極を作成する。

【0074】

ここでは、ファラデー的な反応機構を有する領域に重ねて非ファラデー的な反応を有する材料を形成した、いわゆる層構造の正極を示したが、これに限定されるものではない。例えば、負極に対して略垂直方向であってストライプ状に、ファラデー的な反応機構を有する領域と非ファラデー的な反応を有する材料とを形成してもよい。

【0075】

負極を作成する。

【0076】

負極活物質としては、X線回折法による(002)面の面間隔(d値)が $0.343 \sim 0.390 \text{ nm}$ であり、(002)面のC軸方向の結晶子厚み(Lc)が $1.6 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ である炭素材料を、望ましくはヘリウム吸着法による真密度が $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であり、ブタノール法による真密度が $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ であり、X線回折法によるd値が $0.343 \sim 0.365 \text{ nm}$ であり、Lc値が $3.0 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ である炭素材料を選定することができる。

【0077】

負極活物質に、望ましくはカーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等の導電剤(乾燥後の負極合剤重量、1~10重量%)を加え、これに結着剤として、例えば、NMPに溶解したPVDFを加えて、よく混練して、負極合剤スラリーを作製する。

【0078】

この負極合剤スラリーを銅等の金属箔上に塗布後、乾燥させる。

【0079】

さらに、同様の工程で、金属箔の両面に負極合剤スラリーを塗布後、乾燥し、必要に応じ圧縮成型する。

【0080】

圧縮成型後、所望の大きさに切断して、負極を作成する。

【0081】

なお、圧縮成型後の合剤密度は、望ましくは $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ とする。

【0082】

円筒型の蓄電デバイスを作製する場合には、以下のように、実施することが好ましい。

【0083】

得られた正極と負極とを用いる。正極と負極とを電氣的に絶縁する機構として、厚さ $15 \sim 50 \mu\text{m}$ の多孔質絶縁物フィルムからなるセパレータを、正極と負極との間に挟む。これを円筒状に捲回して電極群を作製し、ステンレスやアルミニウムで成型された容器に挿入する。

【0084】

セパレータとしては、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)等の樹脂製多孔質絶縁物フィルム、その積層体、アルミナなどの無機化合物を分散させたもの等を用いることができる。

【0085】

この容器に、乾燥空気中または不活性ガス雰囲気中の作業容器内で、正極と負極とを電気化学的に結合させるリチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液を注入し、容器を封止してデバイスとする。

【0086】

リチウム塩は、電池の充放電により電解液中を移動するリチウムイオンを供給するものであり、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などを用いることができ、これらを2種類以上組み合わせて用いることもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

有機溶媒としては、直鎖状もしくは環状カーボネート類を主成分とすることができる。これにエステル類，エーテル類等を混合することもできる。

【 0 0 8 8 】

カーボネート類としては、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，ブチレンカーボネート，ジメチルカーボネート（ＤＭＣ），ジエチルカーボネート（ＤＥＣ），メチルエチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルアセテートなどがあげられる。これらを単独あるいは混合した非水溶媒を用いる。

【 0 0 8 9 】

また、電池の副反応の抑制や高温での安定性を高める等の目的で、必要に応じて、各種の添加剤を添加してもよい。用いられる添加剤は、ビニレンカーボネート等の二重結合を有する有機化合物，硫黄系化合物，リン系化合物等であり、先に記載した溶媒に溶解するもの、または溶媒をかねるものがある。

【 0 0 9 0 】

また、角形の蓄電デバイスを作製する場合には、以下のように、実施することが好ましい。

【 0 0 9 1 】

正極及び負極の塗布は、円筒型の蓄電デバイスを作製する場合と同様である。

【 0 0 9 2 】

角形の蓄電デバイスを作製するためには、角形のセンターピンを中心として、捲回群を作製する。円筒型の蓄電デバイスと同様に、角型容器に捲回群を収納し、電解液を注入後、密封する。

【 0 0 9 3 】

また、捲回群の代わりに、セパレータ，正極，セパレータ，負極，セパレータの順に積層する積層体を用いることもできる。

【 0 0 9 4 】

さらに、こうした蓄電デバイスを使用する形態として、蓄電デバイスを複数個電氣的に接続した構成を有する蓄電モジュールがあげられる。

【 0 0 9 5 】

複数の蓄電デバイスを直列，並列、あるいは直列及び並列の併用の接続方法で接続した構成とすることで、蓄電モジュールが得られる。

【 0 0 9 6 】

蓄電デバイスは、高出力で高負荷耐性に優れることから、高出力で長寿命の蓄電モジュールが実現できる。

【 0 0 9 7 】

また、このような蓄電デバイスを移動用機器の動力源の少なくとも一部として用いることができる。この蓄電デバイスにより稼動する、例えばモータといった動力部を有し、この動力部により駆動する駆動部を有する機器である。

【 0 0 9 8 】

さらに、このような蓄電デバイスを動力源の少なくとも一部として用いて、内燃機関もしくは燃料電池を有し、内燃機関もしくは燃料電池を蓄電デバイスとは異なる動力源の他の一部として用いる。

【 0 0 9 9 】

こうした内燃機関もしくは燃料電池を蓄電デバイスの充電のためのエネルギー源として用いる。こうした使用形態では、ハイブリッド型電気自動車と考えられる。

【 0 1 0 0 】

このようなハイブリッド型電気自動車は、その電源に高出力で高負荷耐性に優れる蓄電デバイスを用いていることから、加速性能や燃費に優れる。

【 0 1 0 1 】

そのほか考えられる移動用機器としては、例えば動力部としてモータを有し、駆動部と

10

20

30

40

50

して車輪を有する電気自動車や、二輪車等の軽車両，内燃機関等により駆動される発電機を搭載する自動車があげられる。

【0102】

蓄電デバイスの用途としては、先に記載した移動用機器に限定されるものではなく、各種携帯型機器や情報機器，家庭用電気機器，電動工具等の電源として、あるいはエレベータ等の産業用機器用の動力電源として、また各種業務用や家庭用の蓄電システム用の電源として用いることができる。

【0103】

このような形態により、高用量化と出力性能の向上とを実現することが可能となる。

【0104】

このような形態は、反応機構が主にファラデー的であるリチウムイオン二次電池の正極に、反応機構が主に非ファラデー的である電気二重層キャパシタの要素を加味（領域を分けて形成）した蓄電デバイスにより実現でき、例えば、ファラデー的な反応を有する正極活物質と電気二重層キャパシタの材料として用いられる活性炭とを領域を分けて形成した正極と、リチウム二次電池の負極として本形態の炭素材料を用いた蓄電デバイスにより実現できる。

【0105】

ファラデー的であるリチウムイオン二次電池の正極に電気二重層キャパシタの要素を加味し、負極に本形態の炭素材料を用いた蓄電デバイスであるため、使用時においては、リチウムイオン二次電池の負荷を超える高い入出力負荷が負極にかかった場合であっても良好な特性を提供できる。

【0106】

高入出力負荷が繰り返される場合であっても、その性能が低下することはなく、十分な高入出力負荷耐性が得られる。このため蓄電デバイスの長寿命化という課題が解決される。

【0107】

以下、本形態の蓄電デバイスの詳細な実施例を示し、具体的に説明する。但し、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0108】

コイン型蓄電デバイス（デバイスA，デバイスB，デバイスC，デバイスD）を以下のとおり作製した。

【0109】

正極を作製した。

【0110】

正極活物質として、組成式 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ である複合酸化物粉末を用いた。

【0111】

まず、この正極活物質 85 重量％に、導電剤として 9 重量％の鱗片状黒鉛と 1.7 重量％のアセチレンブラックと、あらかじめ結着剤として 4.3 重量％の P V D F を N M P に溶解した溶液と、を加えて混合し、正極合剤スラリーを作製した。

【0112】

次いで、比表面積 $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の活性炭 90 重量％と、10 重量％の P V D F を N M P に溶解した溶液と、を加えて混合し、活性炭スラリーを作製した。

【0113】

正極合剤スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）に実質的に均一かつ均等に塗布後、乾燥させ、さらに、活性炭スラリーを塗布後、乾燥させ、正極集電体，ファラデー的反應機構を有する領域，非ファラデー的反應機構を有する領域を設けた。

【0114】

このとき、正極活物質の重量 95 ％に対して、重量 5 ％の活性炭となるように塗布量を

10

20

30

40

50

調整した。

【0115】

その後、径15mmに打ち抜いたものをプレス機により圧縮成形し、正極を作製した。このとき得られた正極の厚さをマイクロメータで測定した。

【0116】

次に、負極を作製した。

【0117】

負極活物質として、表1の物性値を有する炭素材料Ⅰ，炭素材料Ⅱ，炭素材料Ⅲ，炭素材料Ⅳを選択した。

【0118】

【表1】

10

表 1

炭素材料	d(002) (nm)	Lc (nm)	真密度(ヘリウム) (g/cm ³)	真密度(ブタノール) (g/cm ³)
炭素HⅠ	0.391	1.5	1.52	1.37
炭素Ⅰ	0.380	1.6	1.57	1.49
炭素Ⅱ	0.365	4	1.77	1.69
炭素Ⅲ	0.346	16	2.02	1.86
炭素Ⅳ	0.343	98	2.10	1.92
炭素HⅡ	0.337	200	2.12	2.01

20

【0119】

この炭素材料Ⅰ～Ⅳを負極活物質として用い、負極活物質90重量％に、導電剤として5重量％のアセチレンブラックと、あらかじめ結着剤として5重量％のPVDFをNMPに溶解した溶液と、を加えて混合し、負極合剤スラリーを作製した。

【0120】

負極合剤スラリーを、正極と同様の手順で、厚さ15μmの圧延銅箔（負極集電体）に実質的に均一かつ均等に塗布後、80℃の温度で乾燥させた。

30

【0121】

このとき、乾燥後の負極合剤の重量が、各デバイスで一定になるように塗布量を調整した。

【0122】

その後、径16mmに打ち抜いたものをプレス機により圧縮成形し、負極を作製した。このときのプレス圧は各デバイスで一定とした。

【0123】

このとき得られた負極の厚さをマイクロメータで測定し、負極面積と負極合剤の重量とを基に負極合剤密度を算出した。

40

【0124】

また、別途打ち抜いて作製した負極のX線回折測定を、CuKα線を用い、2θが20～60°の範囲で測定した。

【0125】

表2に実施例1で作製したデバイスA～Dの負極の使用炭素材料，合剤密度，(001(エル))以外の回折線の有無，出力，容量を示す。

【0126】

【表 2】

表 2

	デバイス	炭素材料 (負極活物質)	合材密度 (g/cm ³)	(001)以外の 回折線	出力 (W/cm ³)	容量 (mAh/cm ³)
実施例1	デバイスA	炭素Ⅰ	1.00	なし	10.0	51
	デバイスB	炭素Ⅱ	1.30	なし	11.6	59
	デバイスC	炭素Ⅲ	1.35	なし	11.3	58
	デバイスD	炭素Ⅳ	1.38	なし	10.1	56
比較例1	デバイスHA	炭素HⅠ	0.81	なし	8.0	37
	デバイスHB	炭素HⅡ	1.40	有	12.4	72
比較例2	デバイスHC	炭素Ⅱ	1.30	なし	9.9	65

10

【0127】

また、図2に、デバイスAにおける負極のX線の回折線図形を示す。図2に示すようにデバイスAの負極からは(002)面以外の回折線は認められず、デバイスB、デバイスC、デバイスDの負極からも(002)面以外の回折線は実質的に認められなかった。

【0128】

20

作製した正極と負極とを用いて、図1に示すコイン型蓄電デバイスを作製した。

【0129】

正極11と負極12とを用いて、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレン製セパレータ13を挟みこみ、電極群を作製した。

【0130】

電極群の体積を、正極、負極の面積、正極、負極及びセパレータの厚さから算出した。この電極群を、負極端子を兼ねるステンレス製の電池缶14に挿入した。電池缶14の内部に電解液を注入した後に、正極端子が取り付けられた密閉ふた部15を、パッキン16を介して、電池缶14にかしめて密閉して、コイン型蓄電デバイスを作製した。

【0131】

30

なお、非水電解液は、EC、DMC、DECの体積比1:1:1の混合溶媒に1モル/リットルのLiPF₆を溶解させたものを用いた。

【0132】

また、図1において、負極12は、負極集電体17と負極合剤層18とを有し、正極11は、ファラデー的反応機構を有する領域19と、正極集電体20と、非ファラデー的反応機構を有する領域21とを有する。

【0133】

この場合は、正極11が、正極集電体20に、ファラデー的反応機構を有する領域19が形成され、ファラデー的反応機構を有する領域19に、非ファラデー的反応機構を有する領域21が形成されているが、ファラデー的反応機構を有する領域19と非ファラデー的反応機構を有する領域21とが、負極12に対して、それぞれ面している構造であってもよい。

40

【0134】

〔比較例1〕

比較例1として、コイン型蓄電デバイス(デバイスHA、デバイスHB)を以下のとおり作製した。

【0135】

負極活物質として、表1の物性値を有する炭素材料HⅠ、炭素材料HⅡを選択し、それ以外は実施例1と同様にコイン型蓄電デバイスを作製した。

【0136】

50

また、作製した負極について、実施例 1 と同様に、X 線回折測定を行った。

【0137】

表 2 に比較例 1 で作製したデバイス H A , H B の負極の使用炭素材料 , 合剤密度 , (0 0 1 (エル)) 以外の回折線の有無 , 出力 , 容量を示す。

【0138】

また、デバイス H B における負極の X 線の回折線図形を確認すると、デバイス H B の負極からは 2θ が 45° 付近にわずかな (1 0 1) 面が認められることがわかった。

【0139】

〔比較例 2〕

比較例 2 として、コイン型蓄電デバイス (デバイス H C) を以下のとおり作製した。

10

【0140】

デバイス H C は、正極の作製において、非ファラデー的反応機構を有する領域を設けなかったもの (リチウムイオン二次電池) で、それ以外は実施例 1 のデバイス B と同様にコイン型蓄電デバイスを作製した。

【0141】

表 2 に比較例 1 で作製したデバイス H C の負極の使用炭素材料 , 合剤密度 , (0 0 1 (エル)) 以外の回折線の有無 , 出力 , 容量を示す。

【0142】

(容量の測定)

ここで、作製した実施例 1 , 比較例 1 及び比較例 2 のコイン型蓄電デバイスの容量を以下のよう

20

【0143】

作製した蓄電デバイスについて、20 で充電と放電とを 3 回繰り返し、3 回目の放電容量を電池の定格容量と定めた。

【0144】

充放電条件は、1 mA で上限電圧 4.1 V , 2.5 時間の間、定電流定電圧で充電した後、1 mA で下限電圧 2.7 V、定電流で放電した。

【0145】

3 回目の放電容量を電極群の体積で除した値を蓄電デバイスの容量とした。

【0146】

30

(出力の測定)

作製した実施例 1 , 比較例 1 及び比較例 2 のコイン型蓄電デバイスの出力を以下のよう

【0147】

容量測定後、1 mA で上限電圧 3.9 V , 2 時間の間、定電流定電圧で充電した後、出力測定を開始した。

【0148】

放電電流 2 mA で 10 秒間放電し、放電前の開回路電圧 (V_0) と放電 10 秒後の電圧 (V_{10}) とを測定し、両者の差 ($V_0 - V_{10}$) である電圧降下 (ΔV) を求めた。

【0149】

40

この後、放電した電気量に相当する充電を行い、順次、放電電流を 10 mA , 20 mA と変化させ、同様に電圧降下 (ΔV) を求めた。

【0150】

放電電流値に対する電圧降下 (ΔV) を外挿し、10 秒間で放電終止電圧 2.5 V に到達すると仮定した場合の最大電流値 (I_{MAX}) を求め、 I_{MAX} に 2.5 V を乗じた値を電極群の体積で除したものを蓄電デバイスの出力とした。

【0151】

表 2 に実施例 1 , 比較例 1 及び比較例 2 のコイン型蓄電デバイスの出力と容量との測定結果をあわせて示した。

【0152】

50

実施例 1 の各コイン型蓄電デバイスは、比較例 1 のデバイス H A , 比較例 2 のデバイス H C に比べ、高い出力が得られる効果があった。実施例 1 の各コイン型蓄電デバイスは、 $10.0 \text{ W} / \text{cm}^3$ 以上の出力が得られる。

【0153】

また、実施例 1 の各々のコイン型蓄電デバイスに関しても、デバイス A に比べ、デバイス B , デバイス C 及びデバイス D は、高い容量 ($56 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上) が得られる効果があった。

【0154】

さらに、実施例 1 の各々のコイン型蓄電デバイスに関して、デバイス A , デバイス D に比べ、デバイス B 及びデバイス C は高い出力 ($11.3 \text{ W} / \text{cm}^3$ 以上) が得られる効果があ

10

【0155】

(高入出力負荷耐性の評価)

作製した実施例 1 , 比較例 1 及び比較例 2 のコイン型蓄電デバイスの高入出力負荷耐性に関する評価を以下のように実施した。

【0156】

出力の測定と同様に、放電電流 2 mA , 10 mA , 20 mA の各々における放電 10 秒後における電圧降下 (ΔV) を測定した。

【0157】

この電圧降下 (ΔV) を放電電流値に対して、プロットした $I - \Delta V$ プロットの傾きよりデバイスの抵抗を測定した。

20

【0158】

抵抗測定後の蓄電デバイスに、高負荷充放電サイクルを行った。 3.6 V まで充電後、 40 mA で 10 秒の放電と 40 mA で 10 秒の充電とを 1 サイクルとして、連続してサイクル試験を行った。

【0159】

2000 サイクル毎に抵抗測定を行い、0 サイクルの抵抗値を 100 とした場合のサイクルの進行に伴う抵抗上昇率を評価した。

【0160】

図 3 に実施例 1 の各蓄電デバイス (デバイス A ~ D) 、比較例 1 のデバイス H B 及び比較例 2 のデバイス H C のサイクル数に対する抵抗上昇率を示す。

30

【0161】

実施例 1 の蓄電デバイスは、比較例 1 のデバイス H B 及び比較例 2 のデバイス H C に比べ、抵抗上昇率が小さく、高入出力負荷耐性 (サイクル特性) が高い効果があった。

【0162】

さらに、実施例 1 の各々のコイン型蓄電デバイスに関して、デバイス D に比べ、デバイス A , デバイス B 及びデバイス C は高いサイクル特性を示すことがわかる。

【実施例 2】

【0163】

コイン型蓄電デバイス (デバイス E , デバイス F) を以下のとおり作製した。

40

【0164】

負極作製時のプレス圧を制御し、その負極合剤密度を調整した以外は実施例 1 のデバイス C と同様にコイン型蓄電デバイスを作製した。

【0165】

表 3 に実施例 1 のデバイス C 及び実施例 2 における各デバイスの負極の合剤密度と出力と容量の測定結果を示す。

【0166】

【表 3】

表 3

	デバイス	炭素材料 (負極活物質)	合材密度 (g/cm ³)	(001)以外の 回折線	出力 (W/cm ³)	容量 (mAh/cm ³)
実施例1	デバイスC	炭素Ⅲ	1.35	なし	11.3	58
実施例2	デバイスE	炭素Ⅲ	1.00	なし	11.0	54
	デバイスF	炭素Ⅲ	1.45	なし	10.2	60

10

【0167】

また、図4に、実施例2の各デバイスのサイクル数に対する抵抗上昇率を示す。

【0168】

実施例2の各コイン型蓄電デバイスに関して、デバイスFに比べ、デバイスEは高いサイクル特性を示すことがわかる。

【0169】

炭素Ⅲを用いたコイン型蓄電デバイスは、負極の合剤密度を大きくすることができ、負極の合剤密度を1.30 g/cm³以上とすることで、より好ましい高容量の蓄電デバイスが得られる効果があった。

20

【0170】

また、比較例1のデバイスHB及び比較例2のデバイスHCに比べても、抵抗上昇率が小さく、高入出力負荷耐性(サイクル特性)が高い効果があった。

【図面の簡単な説明】

【0171】

【図1】本実施の形態における蓄電デバイスの断面を示す模式図。

【図2】本実施の形態におけるデバイスAの負極X線回折線を示す図。

【図3】本実施の形態における蓄電デバイスの抵抗上昇率に対するサイクル数の関係を示す図。

【図4】本実施の形態(実施例2)における蓄電デバイスの抵抗上昇率に対するサイクル数の関係を示す図。

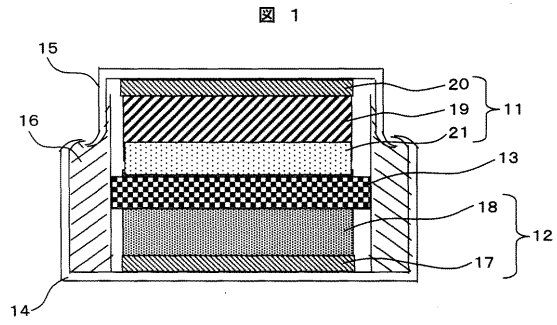
30

【符号の説明】

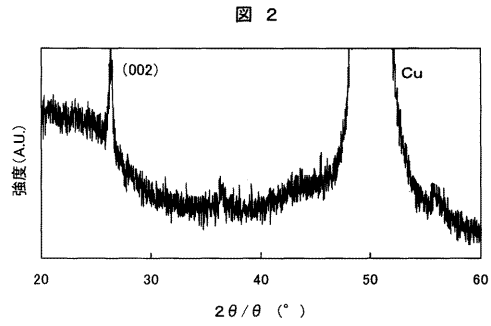
【0172】

11...正極、12...負極、13...セパレータ、14...電池缶、15...密閉ふた部、16...パッキン、17...負極集電体、18...負極合剤層、19...ファラデー的反応機構を有する領域、20...正極集電体、21...非ファラデー的反応機構を有する領域。

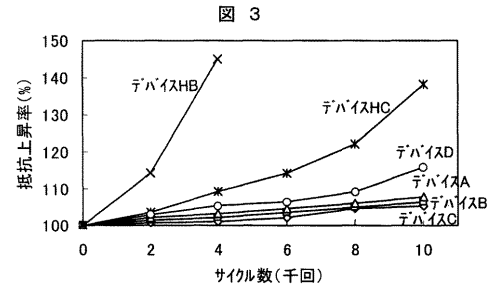
【図 1】



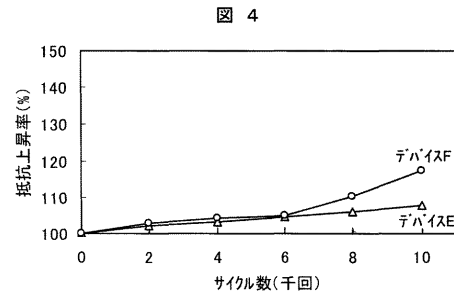
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/00 3 0 1 A

(72)発明者 熊代 祥晃

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号

株式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK06 AK07 AK08 AL06 AL08 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ12 HJ08 HJ13
5H050 AA02 AA07 BA15 BA17 CA14 CA15 CA16 CB07 CB09 FA18
HA08 HA13