

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月6日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/128652 A1

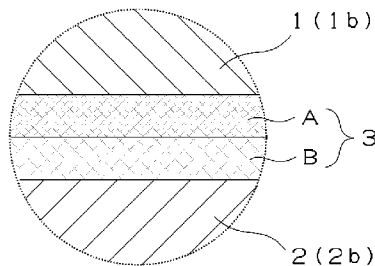
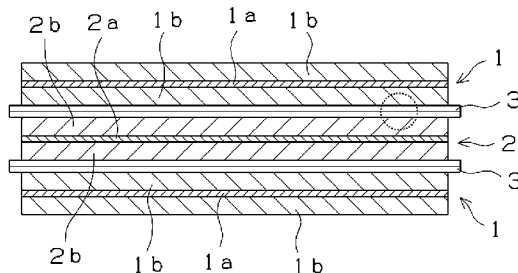
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056998
- (22) 国際出願日: 2012年3月19日(19.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-041928 2012年2月28日(28.02.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エス・イー・アイ株式会社 (SEI Corporation) [JP/JP]; 〒5141118 三重県津市久居新町862-2 Mie (JP). ニッポン高度紙工業株式会社 (NIPPON KODOSHI CORPORATION) [JP/JP]; 〒7810395 高知県高知市春野町弘岡上648番地 Kochi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤井 岳彦 (SAWAI, Takehiko). 齊藤 慎治 (SAITO, Shinji). 浦尾 和憲 (URAO, Kazunori). 丑本 順一 (USHIMOTO, Jyunichi). 上田 昌彦 (UETA, Masahiko). 和田 典弘 (WADA, Norihiro).
- (74) 代理人: 和気 操, 外 (WAKI, Misao et al.); 〒5110233 三重県員弁郡東員町城山一丁目2番6 Mie (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LIQUID HOLDING BODY FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用液保持体およびリチウム二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a liquid holding body for lithium secondary batteries, which is capable of holding an electrolyte solution within an electrode or at the interface between the electrode and a separator, thereby preventing depletion of the electrolyte solution within the electrode, and which is also capable of suppressing deposition and growth of dendrite; and a lithium secondary battery which uses the liquid holding body for lithium secondary batteries and is capable of achieving cycle life that is suitable for industrial applications. A liquid holding body (3) for lithium secondary batteries, which is obtained by having an organic electrolyte solution permeate into or impregnated into an electrode group that is obtained by winding or laminating a positive electrode plate (2) and a negative electrode plate (1) with the liquid holding body (3) that serves as a separator being interposed therebetween. This liquid holding body (3) for lithium secondary batteries has a multilayer structure which has two hydrophilic fiber layers (A, B) that have different porosities. The porosity (40-80%) of the fiber layer (A) that is on the side of the interface with the negative electrode plate (1) is lower than the porosity (60-90%) of the fiber layer (B) that is on the side of the interface with the positive electrode plate (2), and the average porosity of these fiber layers as a whole is 50% or more. In addition, the fiber layers are mainly formed from a cellulose fiber, and the negative electrode plate active material used for the negative electrode plate (1) is a carbon material.

(57) 要約:

[続葉有]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

電極内または電極とセパレータ界面に電解液の保持が可能であり、電極内での液枯れを防止できるとともに、デンドライトの析出と成長を抑制できるリチウム二次電池用液保持体、および、これを用いた産業用用途として使用可能なサイクル寿命を達成できるリチウム二次電池を提供する。正極板 2 および負極板 1 間にセパレータとなる液保持体 3 を介して捲回または積層してなる電極群に有機電解液を浸透または浸漬させてなるリチウム二次電池用の液保持体 3 は、空孔率の異なる親水性の繊維層を 2 層 (A, B) 有する多層構造であり、負極板 1 との界面側の繊維層 A の空孔率 (40%~80%) が、正極板 2 との界面側の繊維層 B の空孔率 (60%~90%) よりも小さく、これら繊維層全体における平均の空孔率が 50% 以上である。また、繊維層がセルロース繊維を主材料として形成され、負極板 1 に用いる負極活物質が、炭素材である。

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用液保持体およびリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明はリチウム二次電池用の電解液保持体と、それを用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いて形成したリチウム二次電池は、金属リチウム負極を用いたリチウム電池に比べて、デンドライトの析出を抑制することができ、安全性を高めた電池として市場投入されてきた。近年、このリチウム二次電池を車載や定置形電源用途を始めとする産業用途に開発が進められており、出力（大電流充放電）とその繰り返しによる長寿命化の両立が大きな課題となっている。

[0003] この課題に対して、主としてリチウム金属酸化物正極材や、炭素系、チタン酸化物や合金系の負極材の高容量化等の改善により、大電流を流せるように工夫してきた。また、当該活物質粒子の小粒径化による比表面積の増加や電極設計による電極面積の増加等の工夫で電流密度負荷低減がなされてきた。これらの工夫によって大電流充放電は可能な方向へ進んだものの、長寿命対策に対しては不十分であった。そこで、正極ではリチウム金属酸化物の金属元素の置換配合比やドーパ金属の置換を検討し、炭素系負極では電解液の分解による抵抗被膜の生成防止を工夫した添加剤を提案されてきた。また、半導体特性を有する合金系負極では、合金組成や導電材の添加、さらには合金の体積膨張を抑制するためにバインダーに工夫を施したものが提案されてきた。例えば、活物質粉末と炭素材料から形成され活物質粉末の表面に付着する導電材料と、導電材料に結合した繊維状導電材料とを持つ電極材料を有することを特徴とする二次電池電極等が知られている（特許文献1参照）。

[0004] また、正極板と負極板との間に介在されるセパレータとしては、空孔率が

40%程度のポリエチレンフィルムなどが主に使用されている。その他、高温貯蔵性能や、高温から低温までの出力特性を向上させる目的で、耐熱性や非水電解質の含浸性に優れるセルロース繊維からなるセパレータを用いたものが知られている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-277128号公報

特許文献2：特開2009-81048号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1などの上記提案手段だけでは、数百サイクルであったサイクル寿命を2000から3000サイクルレベルにすることは可能であるが、車載や定置用としての10～20年、10000～20000サイクルを実現するには不十分であった。特に、合金系負極のバインダーの接着力強化で合金の体積膨張を緩和する方式では、合金活物質の微細化や集電箔からの剥離防止技術としてバインダーの使用量が増えるため、設計容量に満たなかったり、コストアップに繋がり、産業用電池としての要求性能を満足させるには困難であった。

[0007] 従来の提案は二次電池の主材に関する提案が多く、一応の効果が期待できる。しかし、電池の寿命故障原因を調べてみると、電池の寿命原因は、主材である活物質の劣化よりも、電極間の微少短絡や電極内での液枯れに起因する場合が多く見られた。

[0008] 特許文献2の提案は、含浸性に優れるセルロース繊維をセパレータに利用することで、ポリエチレンフィルムなどを用いる場合よりも電解液を保持しやすい。しかし、空孔率が一定の単層構造であるため、正・負電極板のそれぞれの性状に合わせて界面での空孔率を調整できないことや、電解液が電池缶壁へ移動しやすいこと等により、液枯れを十分に防止できない場合がある

。また、特許文献2の技術は、デンドライトの析出を防止し得るリチウムイオン吸蔵電位が0.2 V (vs. Li/Li⁺) 以上のリチウムチタン酸化物等を負極活物質として用いることを前提としており、それ以外の炭素材などの負極活物質を用いる場合に適用すること困難である。

[0009] 本発明はこのような問題に対処するためになされたものであり、電極内または電極とセパレータ界面に電解液の保持が可能であり、電極内での液枯れを防止できるとともに、デンドライトの析出と成長を抑制できるリチウム二次電池用液保持体、および、これを用いた産業用用途として使用可能なサイクル寿命を達成できるリチウム二次電池の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明のリチウム二次電池用液保持体は、正極板および負極板間にセパレータとなる液保持体を介して捲回または積層してなる電極群に有機電解液を浸透または浸漬させてリチウムイオンの吸蔵・放出を繰返し行なう二次電池に用いられるリチウム二次電池用液保持体であって、上記液保持体は、空孔率の異なる親水性の繊維層を少なくとも2層有する多層構造であり、上記負極板との界面側の繊維層の空孔率が、上記正極板との界面側の繊維層の空孔率よりも小さく、これら繊維層全体における平均の空孔率が50%以上であることを特徴とする。

[0011] 上記負極板との界面を構成する繊維層Aの空孔率が40%～80%であり、上記正極板との界面を構成する繊維層Bの空孔率が60%～90%であることを特徴とする。また、上記液保持体は、(1)上記繊維層Aと、上記繊維層Bとの2層構造、または、(2)上記繊維層Aと、上記繊維層Bと、これらの層間に設けられた合成樹脂フィルムの層との3層構造、であることを特徴とする。

[0012] 上記繊維層が、セルロース繊維を主材料として形成されることを特徴とする。また、上記負極板に用いる負極活物質が、炭素材であることを特徴とする。

[0013] 本発明のリチウム二次電池は、正極板と負極板とがセパレータとなる液保

持体を介して捲回または積層して形成される電極群と、上記電極群に浸透または浸漬される有機電解液とを備えてなり、リチウムイオンの吸蔵・放出を繰返し行なうリチウム二次電池であって、上記液保持体が、本発明のリチウム二次電池用液保持体であることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明のリチウム二次電池電用液保持体は、空孔率の異なる親水性の繊維層を少なくとも2層有する多層構造であり、これら繊維層全体における平均の空孔率が50%以上であるので、従来のフィルムセパレータと比較して液保持体としての空孔率が大きく、保持できる電解液量が多くなる。また、空孔率の異なる繊維層の多層構造であるので、各電極板における活物質表面の性状に合わせて、これらと隣接する繊維層の空孔率をそれぞれ適宜設定できる。活物質表面に合わせた空孔率を有する繊維層を設けることで、電極界面において、充放電中にリチウムイオンが容易に移動可能となり、この界面でのリチウムイオンの易動状態を長期にわたり維持できる。このため、容易に大電流充放電が可能となり、電解液の電極界面での保液量も変化しにくく、液保持体から電池缶壁への電解液の移動も少なく、電極内および電極界面における液枯れを防止できる。さらに、液保持体を全体としては高い空孔率を有しながら、負極板側に空孔率の低い繊維層を向けた構造とすることで、大電流充放電時、特に充電時の負極表面での金属リチウムによるデンドライトの析出と成長を抑制できる。これらの結果、この液保持体をセパレータとして用いることで、電極材抵抗が極めて低くでき大電流充放電（高出力）が可能であるとともに、サイクル寿命特性が極端に改善される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のリチウム二次電池電用液保持体を用いたリチウム二次電池の一例を示す断面図および一部拡大図である。

発明を実施するための形態

[0016] リチウム二次電池において、セパレータとする液保持体の空孔率は、本来、正極・負極の活物質表面の空孔率に合わせて十分に高くすることが好まし

い。これは、リチウムイオンの移動を容易とし、電解液の電極界面での保液性を向上させるためである。しかし、負極表面では金属リチウムによるデンドライト析出が起こり、液保持体の空孔率が高いほど、デンドライトが析出・成長しやすく、これにより短絡も起こり易くなる。これらの点を考慮し、本発明では、液保持体を全体としては高い空孔率を有しながら、負極板側に空孔率の低い繊維層を向けた多層構造とすることで、大電流充放電時、特に充電時の負極表面での金属リチウムによるデンドライトの析出と成長を抑制し、電池内部短絡を防止している。

[0017] 本発明のリチウム二次電池用液保持体は、正極板および負極板間にセパレータを介して捲回または積層してなる電極群に有機電解液を浸透または浸漬させてリチウムイオンの吸蔵・放出を繰返し行なう二次電池において、このセパレータとして用いられる。

[0018] 本発明のリチウム二次電池用液保持体を用いたリチウム二次電池の一例について図に基づいて説明する。図1は本発明のリチウム二次電池の一例を示す断面図および一部拡大図であり、特に正極板、負極板および液保持体が積層されて形成された電極群の断面図を示す。図1に示すように、本発明のリチウム二次電池は、負極合剤層1bと箔状負極集電体1aとを有する負極板1と、正極合剤層2bと箔状正極集電体2aとを有する正極板2とが、セパレータとなる液保持体3を介して積層されることにより形成される電極群を備える。この電極群は上記のように積層されるものの他に、負極板および正極板が液保持体を介して捲回されているものも挙げられる。上記電極群は封口される電池ケースの内部で電解液に浸漬されている（図示省略）。

[0019] まず、液保持体3について詳細に説明する。

液保持体は、少なくとも2層の繊維層を有する多層構造体である。各繊維層は、正極板および負極板と並行に積層されている。積層方法は、図1に示すように、これらの層（A，B）が直接に接触して積層するほか、間に別のフィルム層などを介在させて積層させてもよい。各繊維層は、親水性の繊維状形成体からなる層であり、有機電解液を保持できる空孔部分（繊維間空隙

）を有する構造である。この繊維状形成体は、後述する繊維材料を材料として用いた不織布や、該材料を用いて抄造された紙である。また、各繊維層間で空孔率が異なる。空孔率の異なる複数の繊維層からなる多層構造を採用することで、各電極板における活物質表面の性状（形状や空孔率）に合わせて、これらと隣接する繊維層の空孔率をそれぞれ適宜設定でき、充放電中における電極界面でのリチウムイオンの易動状態の維持が図れる。

[0020] リチウム二次電池の有機電解液は、その溶媒として極性有機溶媒を用いることから、親水性の液保持体と親和性を有する。よって、この液保持体は、有機電解液を含浸しやすく、保持しやすい。

[0021] 上記フィルム層は、繊維層の空孔率を高くした際における電池内部短絡や発熱などを防止し、安全性向上を図るために、必要に応じて追加するものである。本発明で使用できるフィルム層としては、例えば、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂からなる合成樹脂フィルムが挙げられる。

[0022] 液保持体の全体の厚みは、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。液保持体を構成する各繊維層の厚みは、全体の厚みが上記範囲に収まる範囲で適宜決定できる。また、各繊維層の厚みは、同じであっても異なってもよい。

[0023] 液保持体は、繊維層全体における平均の空孔率が50%以上である。該空孔率を50%以上とすることで、保持体の繊維間空隙に保持される有機電解質の保液量が多くなり、液枯れを防止し得る。ここで、「繊維層全体における平均の空孔率」とは、各繊維層の空孔率から算出した平均の値である。各繊維層の平面サイズは同じであり、各繊維層の厚みは適宜決定できることから、第1層（空孔率 X ：厚み a ）と、第2層（空孔率 Y ：厚み b ）との2層構成である場合、平均の空孔率 α は、 $\alpha = aX / (a + b) + bY / (a + b)$ で算出できる。第1層と第2層との厚みが同じである場合、平均の空孔率 α は、 $\alpha = (X + Y) / 2$ となる。3層以上の場合も、これに準じて算出できる。

[0024] また、各繊維層自体の空孔率は、次のように計算できる。繊維層を一定体

積（実体積 V 、実重量 W ）取り出し試験片とする。この繊維層を形成する繊維の真密度を A とすると、試験片における繊維占有体積は W/A となる。実体積 V から、繊維占有体積 W/A を引くと、計算上の空孔体積が求められる。よって、空孔率（％）＝ $100 \times (V - W/A) / V$ となる。これは、 $100 \times (1 - (W/V) / A)$ と表現でき、 W/V は試験片の見掛け密度であることから、空孔率（％）＝ $100 \times (1 - \text{見掛け密度} / \text{繊維の真密度})$ として計算できる。

[0025] 液保持体は、負極板との界面側の繊維層の空孔率が、正極板との界面側の繊維層の空孔率よりも小さい構造としている。「負極板との界面側の繊維層の空孔率が、正極板との界面側の繊維層の空孔率よりも小さい」とは、液保持体を構成する任意の2つの層に着目した際に、その2つの層を、極板との位置関係により正極界面側と負極界面側とに区別すると、負極界面側の繊維層の空孔率が、正極界面側の繊維層の空孔率よりも小さい、ことを意味する。すなわち、負極板に近い繊維層ほど空孔率が小さく、正極板に近い繊維層ほど空孔率が大きい構造とする。負極板側に空孔率の低い繊維層を向けることで、大電流充放電時、特に充電時の負極表面での金属リチウムによるデンドライトの析出と成長を抑制でき、この結果、電池内部短絡を防止することができる。

[0026] 各繊維層の空孔率としては、上述したように、繊維層全体における平均の空孔率で50％以上を確保できる範囲であればよい。具体的な範囲としては、負極板と隣接し、該負極板との界面を構成する繊維層Aの空孔率が40％～80％であり、正極板と隣接し、該正極板との界面を構成する繊維層Bの空孔率が60％～90％であることが好ましい。この範囲内とすることで、充放電中における正・負電極界面でのリチウムイオンの易動状態を維持し得る。また、繊維層Aの空孔率が80％をこえると、デンドライトの析出・成長を抑制できないおそれがある。また、繊維層Aの空孔率が40％未満であると、それ以上の場合と比較して、有機電解液の保液量が少なくなるため、少ないサイクルでの液枯れのおそれがある。繊維層Bの空孔率は高い方が好

ましいが、90%をこえると、引張強度の低下により、実使用できなくなるおそれがある。

[0027] また、繊維層Aの空孔率が50%~60%、繊維層Bの空孔率が70%~80%であることがより好ましい。空孔率が最も小さくなる繊維層Aの空孔率を50%以上にし、すべての繊維層の空孔率を50%以上とすることで、有機電解質の保液量が多くなり、液枯れをより防止しやすくなる。

[0028] 繊維層は、親水性と絶縁性を有するものであれば、その主材料としては、無機繊維および有機繊維のいずれを用いてもよい。また、本来、親水性を有さない繊維表面に対して、酸素および／または硫黄含有官能基（スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホフルオライド基、カルボキシル基、カルボニル基など）を導入する、親水性モノマーをグラフト重合する、界面活性剤を付着させる、などの親水性処理を施したものであってもよい。

[0029] 本発明に使用できる無機繊維としては、ガラス繊維、セラミックス繊維などが挙げられる。本発明に使用できる有機繊維としては、セルロースなどの天然繊維、天然繊維から再生・精製した再生繊維、合成樹脂繊維などが挙げられる。合成樹脂繊維の材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびそれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられる。これらの繊維は、単独でも、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0030] これらの中でも、別途表面処理などを施さずに親水性を有し、耐熱性等にも優れることから、天然物由来のセルロース繊維、特に再生セルロース繊維を主材料として用いることが好ましい。セルロース繊維の原料としては、特に限定されず、針葉樹クラフトパルプ、広葉樹クラフトパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、竹パルプ、エスパルトパルプ、コットンパルプなどが挙げられる。また、再生セルロース繊維としては、低酸溶紡糸による高重合度の再生セルロース繊維（ポリノジックレーヨン）、アミン・オキサイ

ド系有機溶剤を用いた溶剤紡糸レーヨンなどが挙げられる。なお、セルロース繊維は、洗浄、脱水、除塵などにより、不純物を除去したものをを用いる。

[0031] また、短絡などを防止するため、これら繊維を叩解機で叩解して、繊維層を高密度化することが好ましい。叩解することで、繊維層が高密度となり引張強度に優れ、また、イオン透過性にも優れる。ただし、高密度化が過ぎると繊維間空隙が減少して所定の空孔率を維持できなくなるため、叩解度（J I S P 8 1 2 1）は本発明の空孔率を確保できる範囲とする。また、叩解した繊維と、他の繊維とを混合して使用することもできる。

[0032] 繊維層は、上記繊維を原料とし、例えば、長網式、短網式、円網式などの抄紙機を用いて抄造することで製造できる。また、長網式と円網式とを組み合わせた長網・円網コンビネーション抄紙機などを用いて、空孔率の異なる繊維層を重ね抄き合わせるにより、繊維層間の密着性に優れる。

[0033] 液保持体の構造は、デンドライトの析出と成長の抑制が可能であり、かつ、構造が単純で生産性にも優れることなどから、負極板との界面を構成する繊維層 A と、正極板との界面を構成する繊維層 B との 2 層構造（図 1 参照）、または、必要に応じてこれら繊維層間に 1 層の合成樹脂フィルムの層を設けた 3 層構造とすることが好ましい。

[0034] 次に、液保持体 3 以外の構成について詳細に説明する。

負極板 1 は、箔状負極集電体 1 a と、この両面に形成された負極合剤層 1 b とからなる。負極合剤層 1 b は、活物質となるリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な材料を主材料とし、該材料と、結着剤と、分散溶媒等とを混練してペースト状にし、これを箔状負極集電体 1 a の両面に塗布して形成される。箔状負極集電体 1 a としては、電気化学的性質、箔状への加工性やコスト面から、銅箔が用いられている。

[0035] リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な材料としては、炭素材、リチウムアルミニウム合金、シリコン系またはスズ系リチウム合金やそれらの酸化物混合体、さらにはチタン酸リチウムなどが挙げられる。この中で、不可逆容量が小さいなどの理由から、炭素材を用いることが好ましいが、近年、チタ

ン酸リチウムやシリコン酸化物およびシリコン金属混合体が高容量材料として用いられつつある。

[0036] 本発明の液保持体は、いずれの負極活物質を用いる場合にも使用可能であるが、特に、金属リチウムによるデンドライト析出が起こる範囲のリチウムイオン吸蔵電位である物質を用いる場合に有効である。すなわち、リチウムイオン吸蔵電位が $0.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ よりも卑な電位でリチウムを吸蔵する活物質を用いる場合に適用することが好ましい。このような負極活物質としては、炭素材が挙げられる。

[0037] 正極板2は、箔状正極集電体2aと、この両面に形成された正極合剤層2bとからなる。正極合剤層2bは、活物質となる、層状またはスピネル状のリチウム含有金属酸化物やその固溶体、リチウム含有金属リン酸化合物やリチウム含有金属珪酸化物およびそれらのフッ化物、さらにはリチウム含有化合物を主材料とし、該材料と、結着剤と、分散溶媒等を混練してペースト状にし、これを箔状正極集電体2aの両面に塗布して形成される。箔状正極集電体2aとしては、性能上、アルミニウム箔が用いられている。

[0038] 層状またはスピネル状リチウム含有金属酸化物としては、 LiCoO_2 、 Li(Ni/Co/Mn)O_2 、 LiMn_2O_4 が挙げられ、その固溶体としては、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$) などが挙げられる。リチウム含有金属リン酸化合物としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 などが挙げられ、リチウム含有金属珪酸化物としては、 LiFeSiO_4 などが挙げられ、そのフッ化物としては、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\cdot\text{F}$ などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeO_2 などが挙げられる。これらの中で、電気化学特性、安全性やコスト面で、 LiCoO_2 、 Li(Ni/Co/Mn)O_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 を用いることが好ましい。

[0039] 正極集電体を除く正極合剤層の密度は $1.8\sim 3.6\text{ g/cc}$ であり、負極集電体を除く負極合剤層の密度は $1.2\sim 1.7\text{ g/cc}$ であることが好ましい。上記範囲外であると、特に下限側は活物質である合剤層と集電体との密着性が低下し

、サイクル性能が低下するおそれがある。また、上限側では極板の多孔性が確保されず、電解液の拡散性が抑制されて、結果、大電流充放電性能が低下するおそれがある。このような密度範囲とする場合、負極合剤層は、正極合剤層よりも、空孔率が高くなるため、本来であれば、液保持体は負極界面側の繊維層の空孔率を正極界面側よりも高くすることが好ましい。本発明では、金属リチウムによるデンドライトの析出と成長を抑制するため、あえて、負極界面側の繊維層の空孔率を小さく設定しつつ、全体としては高い空孔率（50%以上）を確保している。

[0040] 本発明の液保持体は、上述した以外の任意の正・負電極材に対しても適用可能である。本発明においては、リチウム二次電池の出力特性向上、長寿命化だけでなく、車載用として将来求められる小形軽量電池としての高容量材料として効果の大きい正・負電極材の組み合わせとして、特に次の組み合わせを想定している。すなわち、正極板の正極合剤層には、主材として、長寿命で低コスト、かつ安全性の高い粉体表面に導電性カーボンコートを施したオリビン形 LiFePO_4 を用い、この主材にカーボン導電材であるアセチレンブラックとカーボンナノチューブとを結合させて用いる。一方、対向の負極板の負極合剤層には、高容量、高回生および長寿命を考慮して導電性カーボンをコートした黒鉛粉体（人造黒鉛または易黒鉛粉体）と導電性カーボンであるアセチレンブラックやカーボンナノチューブ等と結合させた炭素材を用いることが最良と考える。この正・負電極材の組み合わせにおいても、本発明の液保持体をセパレータとして介在させることで、金属リチウムによるデンドライトの析出と成長を抑制でき、電池内部短絡を防止できる。

[0041] リチウム二次電池において、上述する電極群が浸漬される有機電解液としては、リチウム塩を含む非水電解液またはイオン伝導ポリマーなどを用いることが好ましい。

[0042] リチウム塩を含む非水電解液における非水溶媒としては、極性有機溶媒が挙げられ、具体的には、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)、メチルエチルカーボネート(MEC)などが挙げられる。これらの極性有機溶媒は、親水性の液保持体と親和性を有する。

[0043] また、上記溶媒に溶解できるリチウム塩としては、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiSO_3CF_3)などが挙げられる。

[0044] その他、図1の構成のリチウム二次電池において、箔状負極集電体1aおよび箔状正極集電体2aに、これら集電体を貫通する複数の孔を設け、該孔の周囲を箔状集電体の少なくとも一方の面側へ突出させた構造とすることもできる。

実施例

[0045] 実施例1

リチウム二次電池の正極板を以下の方法で製造した。

二次粒子径が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の導電性カーボンが表面にコートされたオリビン型リン酸鉄リチウムを正極活物質とし、該活物質86重量部に、導電剤として8重量部の導電性カーボンおよび導電性カーボン繊維体の混合体と、結着剤として6重量部のポリフッ化ビニリデンを添加した。これに分散溶媒として、N-メチルピロリドンを追加し、混練して、正極合剤(正極スラリー)を作製した。 $20 \mu\text{m}$ 厚さで、 150mm 幅のアルミニウム箔を準備する。上記正極スラリーを該アルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した。その後、プレス、裁断してリチウム二次電池用の正極板を得た。アルミニウム箔の両面に正極スラリーを塗布・乾燥後、プレスした時の正極総厚さは $160 \mu\text{m}$ であった。

[0046] 次に、リチウム二次電池の負極板を以下の方法で製造した。

表面にカーボンコートした炭素材(ソフトカーボン)を90重量部とこれに導電剤としてアセチレンブラックとカーボンナノチューブをさらに複合化して、この複合粉体95重量部に結着剤として5重量部のポリフッ化ビニリデンを追加し、これに分散溶媒としてN-メチルピロリドンを追加し混練して、負極合剤(負極スラリー)を作製した。 $10 \mu\text{m}$ 厚さで、 150mm 幅

の銅箔を準備する。上記負極スラリーを塗工乾燥し、その後、プレス、裁断してリチウム二次電池用の負極板を得た。銅箔の両面に負極スラリーを塗布・乾燥後、プレスした時の負極総厚さは $120\mu\text{m}$ であった。

[0047] これらの正・負極電極板を用いて $3.4\text{V}-500\text{mAh}$ のPouch形電池を試作した。正・負極電極板間に介在させる隔離体および液保持体として、セルロース繊維製で、液保持体全体としての平均の空孔率が 70% で、正極界面側に空孔率 80% 、負極界面側に空孔率 60% で各 $40\mu\text{m}$ の繊維層をオンマシンで2層貼りせた、総厚さ $80\mu\text{m}$ のものをを用いた。セルロース繊維としては、溶剤紡糸再生セルロース繊維を用い、該繊維を所定の叩解度まで叩解し、長網・円網コンビネーション抄紙機により2層紙を抄造した。長網で抄紙した層の空孔率が 60% 、円網で抄紙した層の空孔率が 80% となる二重紙となっている。

[0048] 比較例 1

実施例1の正極板および負極板を用いて、隔離体および液保持体として、ポリエチレン製の一層 $80\mu\text{m}$ 、空孔率 40% のフィルムセパレータを用いて同様の電池を試作した。

[0049] 比較例 2

実施例1の正極板および負極板を用いて、隔離体および液保持体として、セルロース繊維製の一層 $80\mu\text{m}$ 、空孔率 45% のセパレータを用いて同様の電池を試作した。

[0050] 比較例 3

実施例1の正極板および負極板を用いて、隔離体および液保持体として、セルロース繊維製で、液保持体全体としての平均の空孔率が 40% で、正極界面側に空孔率 50% 、厚さ $40\mu\text{m}$ の繊維層を、負極界面側に空孔率 30% 、厚さ $40\mu\text{m}$ の繊維層を有するものをを用いて同様の電池を試作した。

[0051] 実施例 2

実施例1の正極板および負極板を用い、隔離体および液保持体としてセルロース繊維製で、液保持体全体としての平均の空孔率が 70% で、正極界面

側に空孔率80%、負極界面側に空孔率60%で各30 μ mの繊維層を2層と、より安全性を配慮して、この2層間にポリオレフィン製フィルムを1層加えて張り合わせた総厚さ80 μ mのものを用いて同様の電池を試作した。

[0052] 実施例1～2と、比較例1～3の5種類の電池を作製し、まずは0.5Aと1.5Aの定電流にて2.0Vまでの放電容量を測定し、0.5A時の容量に対する1.5A時の容量比率を算出した。次いで、それぞれの電池を50%充電した状態に調整し、それぞれ0.1, 0.5, 1, 1.5, 2.5Aで回路解放時から10秒間だけ放電し、10秒後の電圧を測定して、それぞれの放電電流時の開路電圧からの電圧降下に対する電流値との関係をプロットしたI-V特性直線から、直線の傾きを最小二乗法にて算出した値を求め、これを電池の50%充電時の直流抵抗値として比較した。

[0053] さらに、同5種類の電池を用いて、1.5A放電(4.0～2.0V)と1.5A定電流の4.0V定電圧充電(0.025A時充電終了)の充放電条件にて25℃中で、充放電間は10分の休止を入れたサイクル寿命試験を行った。寿命判定はそれぞれの電池の初期容量に対する70%放電容量に達した際のサイクル数とした。それぞれの充放電試験結果を下記の表1～3に纏めた。

[0054] [表1]

1.5A/0.5A放電容量比率比較結果

電池番号	放電容量比率(%)
比較例1	15
比較例2	21
比較例3	68
実施例1	55
実施例2	42

[0055]

[表2]

充電50%時放電直流抵抗比較結果

電池番号	直流抵抗(mΩ)
比較例1	74
比較例2	62
比較例3	20
実施例1	46
実施例2	51

[0056] [表3]

充放電サイクル寿命試験結果

電池番号	70%容量時サイクル数
比較例1	1700
比較例2	4500
比較例3	5900
実施例1	16000
実施例2	14000

[0057] 表1～3に示すとおり、本発明の液保持体を用いることで、車載または定置用として低抵抗、高出力でかつ長寿命の電池を提供可能となった。これは、親水性の繊維状液保持体により、正・負電極界面で電解液が豊富に確保されたこと、またそのことにより、界面でのリチウムイオンの移動状態が長期にわたり維持された結果と考える。

[0058] 次に、過充電安全性試験を各電池で行った。方法としては、25℃の恒温槽中に各電池を宙吊り状態で保持し、満充電から300%の過充電状態にした際の発煙、発火、電池の温度上昇について調べた。結果を表4に示す。

[0059]

[表4]

過充電試験結果

電池番号	300%過充電時状況
比較例1	発煙あり
比較例2	発煙、発火無し、温度80°C
比較例3	発煙、発火無し、温度50°C
実施例1	発煙、発火無し、温度50°C
実施例2	発煙、発火無し、温度40°C

[0060] 従来のポリエチレン製フィルムセパレータ（比較例1）では、正極が LiFePO_4 であるが故に発火はないものの、負極での金属リチウムのデンドライト析出により一部が発煙した。これに対して、繊維状の液保持体では、いずれの例でも発火、発煙はなかった。しかし、デンドライト析出による発熱や電解液の分解による発熱が、同じ繊維状の液保持体でも空孔率の低い比較例2のものに比して本発明の実施例のものは抑制されることが分かった。さらに、繊維状の液保持体中にフィルム層が入った実施例2のものは、フィルムによるデンドライト析出がさらに抑制され発熱が抑えられた。これらは繊維状の液保持体によって電解液がフィルム状セパレータよりも多く入り、電解液の熱伝導性向上により発熱抑制できたものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明のリチウム二次電池用液保持体を用いたリチウム二次電池は、大電流充放電が繰り返し可能であり、10年～20年レベルで、10000～20000サイクルのサイクル性能を有し、車載や定置等の産業用電池への展開が可能となった。

符号の説明

- [0062] 1 負極板
 1 a 負極集電体
 1 b 負極合剤層

- 2 正極板
- 2 a 正極集電体
- 2 b 正極合剤層
- 3 液保持体

請求の範囲

- [請求項1] 正極板および負極板間にセパレータとなる液保持体を介して捲回または積層してなる電極群に有機電解液を浸透または浸漬させてリチウムイオンの吸蔵・放出を繰返し行なう二次電池に用いられるリチウム二次電池用液保持体であって、
- 前記液保持体は、空孔率の異なる親水性の繊維層を少なくとも2層有する多層構造であり、
- 前記負極板との界面側の繊維層の空孔率が、前記正極板との界面側の繊維層の空孔率よりも小さく、これら繊維層全体における平均の空孔率が50%以上であることを特徴とするリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項2] 前記負極板との界面を構成する繊維層Aの空孔率が40%～80%であり、前記正極板との界面を構成する繊維層Bの空孔率が60%～90%であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項3] 前記繊維層が、セルロース繊維を主材料として形成されることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項4] 前記負極板に用いる負極活物質が、炭素材であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項5] 前記液保持体は、前記繊維層Aと、前記繊維層Bとの2層構造であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項6] 前記液保持体は、少なくとも1層の合成樹脂フィルムの層を有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項7] 前記液保持体は、前記繊維層Aと、前記繊維層Bと、これらの層間に設けられた合成樹脂フィルムの層との3層構造であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池用液保持体。
- [請求項8] 前記繊維層が、セルロース繊維を主材料として形成され、
- 前記負極板との界面を構成する繊維層の空孔率が40%～80%で

あり、前記正極板との界面を構成する繊維層の空孔率が60%～90%であり、

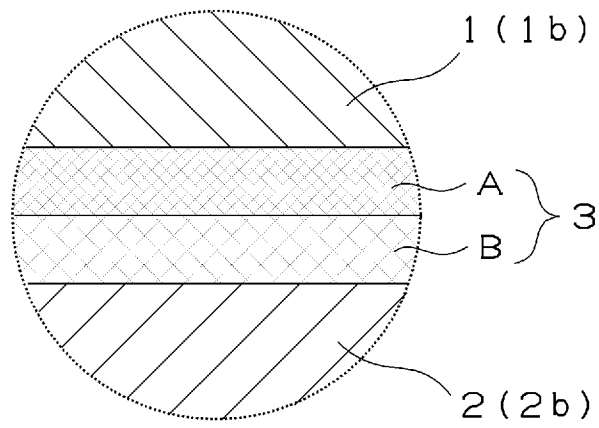
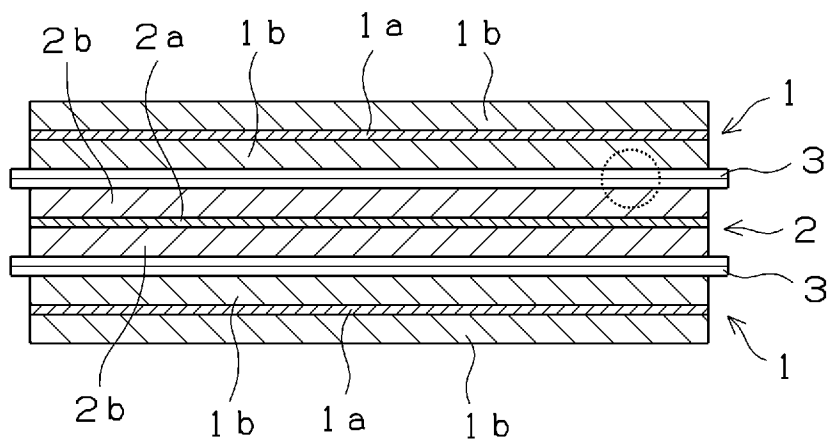
前記負極板に用いる負極活物質が、炭素材であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用液保持体。

[請求項9]

正極板と負極板とがセパレータとなる液保持体を介して捲回または積層して形成される電極群と、前記電極群に浸透または浸漬される有機電解液とを備えてなり、リチウムイオンの吸蔵・放出を繰返し行なうリチウム二次電池であって、

前記液保持体が、請求項1記載のリチウム二次電池用液保持体であることを特徴とするリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0587, H01M2/16, H01M10/0525, H01M10/0566, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-018861 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0019], [0022], [0028], [0043], [0063], [0064], [0110], [0125]; fig. 2 (Family: none)	1-6, 8, 9 7
X A	JP 2007-125821 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claim 4; paragraphs [0017], [0025], [0030], [0033], [0060]; table 1 (Family: none)	1-6, 8, 9 7
A	JP 2011-233354 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claim 2; paragraphs [0041], [0042]; fig. 2, 8 & KR 10-2011-0119563 A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2012 (27.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0587 (2010. 01) i, H01M2/16 (2006. 01) i, H01M10/0525 (2010. 01) i, H01M10/0566 (2010. 01) i, H01M10/0585 (2010. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0587, H01M2/16, H01M10/0525, H01M10/0566, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-018861 A（日産自動車株式会社）2007.01.25, 【0019】、 【0022】、【0028】、【0043】、【0063】、【0064】、 【0110】、【0125】、【図2】等（ファミリーなし）	1-6, 8, 9 7
X A	JP 2007-125821 A（東洋紡績株式会社）2007.05.24, 請求項4、【0 017】、【0025】、【0030】、【0033】、【0060】、【表 1】等（ファミリーなし）	1-6, 8, 9 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 能宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 1 2 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-233354 A (日産自動車株式会社) 2011. 11. 17, 請求項 2、【0 0 4 1】、【0 0 4 2】、【図 2】、【図 8】等 & KR 10-2011-0119563 A	1-9