

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



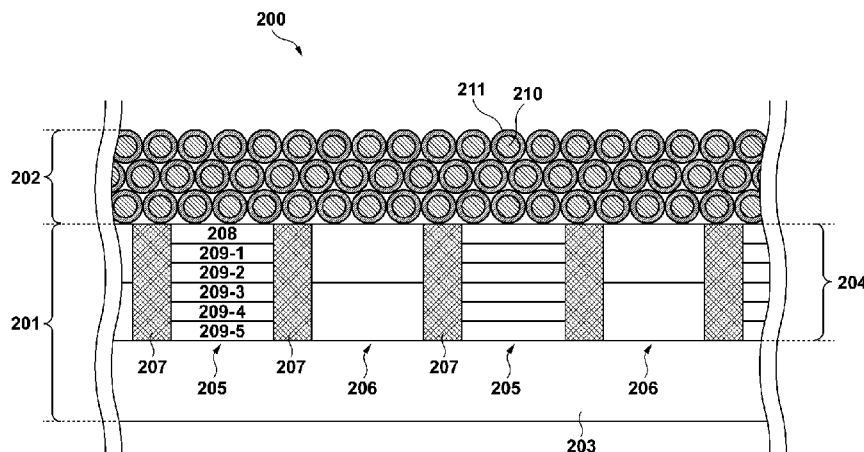
(10) 国際公開番号
WO 2015/029084 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/04 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005062
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 27 日(27.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 新日本金属鉱業株式会社(NEW NIPPON METAL MINING INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010032 東京都千代田区岩本町 3-1-10 カネヒロビル 7F Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 清水 健三 (SHIMIZU, Kenzo); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 3-1-10 カネヒロビル 7F 新日本金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 大見 忠弘 (OHMI, Tadahiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 後藤 哲也 (GOTO, Tetsuya); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 大塚 康德, 外 (OHTSUKA, Yasunori et al.); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町 3 番 6 号 紀尾井町パークビル 7F Tokyo (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, BN, 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, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE STRUCTURE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電極構造体及び二次電池



(57) Abstract: The main objective of the present invention is to achieve: a high-performance lithium ion storage battery which has significantly more excellent charge/discharge characteristics in comparison to conventional lithium ion storage batteries; and a small-sized secondary battery which has a large storage capacity and is able to be charged at a high rate. The main solution according to the present invention is an electrode structure which has an electron-donating region, an electron-withdrawing region that is different from the electron-donating region, and a region that electrically insulates at least the surfaces of the electron-donating region and the electron-withdrawing region from each other.

(57) 要約: 本発明の主な課題は、従前に比して格段に充放電特性に優れた高性能なリチウムイオン蓄電池と小形で大きな蓄電量と急速充電が可能な二次電池の実現にある。本発明における主な解決手段は、電子供与領域部と該電子供与領域部とは異なる電子引抜領域部と少なくともこれらの表面を電氣的に隔離する領域を有する電極構造体である。

WO 2015/029084 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電極構造体及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電極構造体及び二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 温暖化、オゾンホール等の地球環境問題、資源問題などの点で、最近は、再生エネルギー、特に大型の太陽電池の施設建築が脚光を浴びている。しかしながら、太陽電池を地球全般に普及させるには、日照量の多くない地域や日照時間の短い地域にも適した太陽電池システムが必要である。例えば、日本地域では、平均的に日照量は、 1 kW/m^2 、発電可能時間は、3時間/日である。このような条件下では、一日の残りの時間帯、21時間は、蓄電池に蓄積した電力の供給で賄う必要があるが、現行の性能の蓄電池では、超大型となり現実的ではない。又、ハイブリッド車、EV等の乗用車や自立電力供給タイプの電車等の移動手段、電動フォークリフトの様な自立運搬作業手段の分野に於いても、充放電に優れた高性能で環境に優しい蓄電池の実現には、強い要求がある。

[0003] 一方、蓄電池の中で、最近有望視されているのは、リチウムイオン電池であり、特に正極材料に、リン酸鉄リチウム (LiFePO_3) を使用する蓄電池である (特許文献1)。従前のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が、 180°C 程度の温度で大量の酸素を放出し、異常加熱 (過熱) や破裂、強いては発火事故を招くことがあるのに対して、リン酸鉄リチウムは、 400°C までは、酸素を放出しないので、安全な正極材料と言われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許3484003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従前のリチウムイオン電池の電極構造では、前述の需要を満たす性能のリチウムイオン蓄電池を得るには自ずと限界があった。

[0006] 本発明は、上記の点に鑑みなされたものであって、従前に比して格段に充放電特性に優れた高性能なリチウムイオン蓄電池の実現が可能な電極構造体及びその電極構造体を具備する蓄電池を提供することを目的の一つとする。

[0007] 本発明のもう一つの目的は、電子供与機能と電子引抜機能を合わせ持つ電極構造体を提供することである。

[0008] 本発明の更にもう一つの目的は、小形で大きな蓄電量と急速充電が可能な二次電池の実現に適した電極構造体及びその電極構造体を備えた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

[0009] 本発明に於ける上記課題を解決する手段の一つは、電子供与領域面と該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域を有することを特徴とする電極構造体である。

[0010] 本発明に於ける上記課題を解決する手段のもう一つは、電子供与領域部と該電子供与領域部とは異なる電子引抜領域部と少なくともこれらの表面を電氣的に隔離する領域を有することを特徴とする電極構造体である。

[0011] 本発明の上記課題を解決する更にもう一つの手段は、電子供与領域面と該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域を有する電極構造体の少なくとも一対と、この一対の電極構造体の間に設けられたセパレータと、この一対の電極構造体に挟まれた空隙に貯留されている電解質と、を備えたことを特徴とする蓄電池である。

[0012] 本発明の上記課題を解決する更に別の手段は、電子供与領域面と該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域を有する電極構造体の少なくとも一対と、この一対の電極構造体の間に設けられたセパレータと、この一対の電極構造体に挟まれ、電解質を貯蔵する空隙と、を備えたことを特徴とする蓄電池である。

[0013] 本発明の上記課題を解決する更にもう一つ別の手段は、電子供与領域面と

該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域を表裏面に有する電極構造体の一対と、この一対の電極構造体の間に設けられたセパレータと、この一対の電極構造体に挟まれ、電解質を貯蔵する空隙と、を備え、前記一対の電極構造体が複数積層されていることを特徴とする蓄電池である。

発明の効果

[0014] 本発明の電極構造体の採用により、従前に比して格段に充放電特性に優れた高性能なりチウムイオン蓄電池が実現できる。更には、小形で大きな蓄電量と急速充電が可能な二次電池も実現できる。

[0015] 本発明のその他の特徴及び利点は、添付図面を参照とした以下の説明により明らかになるであろう。なお、添付図面においては、同じ若しくは同様の構成には、同じ参照番号を付す。

図面の簡単な説明

[0016] 添付図面は明細書に含まれ、その一部を構成し、本発明の実施の形態を示し、その記述と共に本発明の原理を説明するために用いられる。

[図1]図1は、本発明に係る電池セルの構造の主要部の代表的例を説明するための模式的説明図である。

[図2]図2は、本発明の電極構造体の好適な例の構造を説明するための模式的説明図である。

[図3]図3は、図2における電極構造体の集電体の上段部の表面のレイアウトを説明するための模式的説明図である。

[図4]図4は、本発明の電極構造体のもう一つの好適な例の構造を説明するための模式的説明図である。

[図5]図5は、本発明の蓄電池の好適な例の構造を説明するための模式的説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について図面を用いてより具体的に詳述するが、本発明は以下の記述内容に必ずしも限定されるものではなく、本発明の課題を解決する

ものであれば、本発明の範疇に入るものである。

[0018] 図1は、リチウムイオン電池（二次電池、蓄電池）セルのセル構造の主要部100の代表的例を説明するための模式的説明図である。図1において、電池のセル構造の主要部100は、正極101、負極102、その間に設けられたセパレータ（不図示）、及び該セパレータに含浸された電解質（不図示）で基本的に構成される。即ち、本発明におけるリチウムイオン電池は、基本的には正極101、セパレータ（不図示）、負極102の三層から構成され、これらが電解質に覆われた構造を有する（電池主要部100）。

[0019] リチウムイオン電池内の電気化学反応は、電池内に配置される正極、負極、電解質をもって説明される。正極、負極は、どちらもその構成部材内に、リチウムイオン（ Li^+ ）が入り込むことが出来る構造になっている。リチウム（ Li ）が、正極や負極に移動することをインサージョン(Insertion)又はインターカレーション(Intercalation)と呼び、逆にリチウムが外部に出ていく事はエクストラクション(Extraction)又はデインターカレーション(De-intercalation)と呼ばれている。

[0020] 電池内では、充電時にリチウムは正極から出て負極に入る。放電時には、逆にリチウムは負極から出て正極に入る。尚、リチウムイオン電池を含む二次電池一般では、充電中に正極でアノード反応（酸化反応）が進むが、放電中（電池作動中）を基準と考え、正極をカソード(Cathode)、負極をアノード(Anode)と呼ぶことが通常である。本願に於いても、特に断りがない場合は、その様な呼び方をする場合もある。

[0021] 本発明における典型的なリチウムイオン電池では、正極の活物質にリチウム金属酸化物、正極の集電体103にアルミ箔、負極の活物質に炭素材料、負極の集電体104に銅箔、セパレータにポリオレフィンの微多孔膜、電解質としてカーボネート系の有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものが使用される。また、活物質のバインダー（決着剤）としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）やスチレンブタジエンゴム（SBR）などが使用され、導電助剤としては、活性炭や黒鉛微粉、炭素繊維等が使用される。

[0022] 図1において、本発明に於ける電池のセル構造の主要部100は、正極体101、負極体102、その間に設けられたセパレータ（不図示）、及び該セパレータに含浸された電解質（不図示）で基本的に構成される。例えば、正極体101は、アルミニウム（Al）の集電体103とその表面にリン酸鉄リチウムの粒子107を主体にした正極活物質層104で構成する。負極体102は、銅（Cu）の集電体105とその表面にカーボン（C）粒子109を主体にした負極活物質層106で構成する。リン酸鉄リチウムの粒子107は、表面電気抵抗を下げるためにカーボンなどの導電物質で構成された導電性被覆層108で被覆される。

[0023] この場合の電池内での充放電時の化学反応は、以下の通りである。

[0024] (1) 充電時

集電体103に正電圧、集電体105に負電圧を印加すると、正極体101では電子が引き抜かれてリチウムイオン（ Li^+ ）が放出される。放出されたリチウムイオン（ Li^+ ）は、負極体102で電子（ e^- ）が与えられる。

[0025] 次の様な反応が起きて電池セルは充電される。即ち、正極体101では、
 $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$ （ x ：正整数）・・・（式A）
 （モルで記述できるように係数「 x 」を使用して表示）

負極体102では、



（ e^- ：電子）

の化学反応が起きる。

[0026] (2) 放電時（電池動作時）

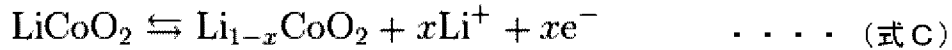
負極体102で C_6Li から電子が引き抜かれてリチウムイオン（ Li^+ ）が発生し、リチウムイオン（ Li^+ ）は、正極体101に向かって移動する。正極体101では、移動してきたリチウムイオン（ Li^+ ）に電子が与えられて、 LiFePO_4 が生成される。即ち、正極体101では、式Aの可逆反応が起こり、負極体102では、式Bの可逆反応が起こる。

[0027] 正極活物質層104を、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）で構成する場合

合は、以下の通りの反応が各電極体で起こる。

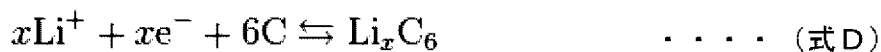
正極体 101 での反応は、

[化1]



負極体 102 での反応は、

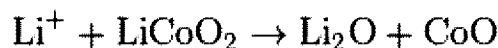
[化2]



(x : 正整数)

[0028] 全体的な反応には以下の通りの限界がある。即ち、過放電によりコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が過飽和して酸化リチウムの生成に至る以下の反応が認められることがある。

[化3]



[0029] 5. 2V以上に過充電することによってコバルト (IV) 酸化物が以下の反応で生成することがX線解析で確認されたという報告もされている。

[化4]



[0030] リチウムイオン電池内において、リチウムイオン (Li^+) は負極や正極へ運ばれて還元されて金属になり、片や Li_xCoO_2 内のコバルトは充電によって Co^{3+} から Co^{4+} へ酸化され放電によって Co^{4+} から Co^{3+} へ還元される。

[0031] 本発明において採用される正極活物質には、層状酸化物、スピネル、リン酸塩 (オリビン)、遷移金属酸化物、サルファイド、カルコゲナイト (セレン, テルル) 他が挙げられる。本発明において、正極活物質として具体的には、先記したコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)

LiFePO_3) の他、以下の材料の中から適宜選択して採用される。

マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)

ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)

フッ化リン酸鉄リチウム ($\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$)

コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)

リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト酸リチウム ($\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$)

[0032] これらのマンガン、ニッケル、リン酸鉄などを使用する材料は、リチウムイオン二次電池のコストが正極活物質（正極材料）に使われる希少元素のコバルトがその7割を占めることから、大幅な低コストを目指して開発されたものである。本発明においては、組立てた電池の性能とその安定性、組立工程の容易性、信頼性コスト、安全性、使用実績の視点から、リン酸鉄リチウム (LiFePO_3) が好適に採用される。

[0033] 前記の正極活物質（正極材料）を使用した場合の発生平均電圧 (V)、単位容量 ($\text{mA} \cdot \text{h} / \text{g}$)、発生単位エネルギー ($\text{kW} \cdot \text{h} / \text{kg}$) を以下の表1にまとめて示す。

[0034] [表1]

正極材料	平均電圧 (V)	重量毎の容量 ($\text{mA} \cdot \text{h} / \text{g}$)	重量毎のエネルギー ($\text{kW} \cdot \text{h} / \text{kg}$)
LiCoO_2	3.7	140	0.518
LiMn_2O_4	4.0	100	0.400
LiNiO_2	3.5	180	0.630
LiFePO_4	3.3	150	0.495
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$	3.6	115	0.414
$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	3.6	160	0.576
$\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$	4.2	220	0.920

表1

[0035] 正極活物質は、図1に例示するように粒子状とされ、或いは粉末状、繊維状、針状、チップ状などにして、必要に応じて結着剤とともに混練して集電

体 103 上に塗布される。例えば、これらの正極活物質に P V D F などのバインダーや、カーボンブラック、黒鉛微粉、炭素繊維などの導電助剤を N-メチルピロリドン (NMP) などの溶媒中で混練してペーストを作り、アルミ箔製などの集電体に塗工して正極体が作製される。

[0036] 図 1 においては、正極活物質は球状として示してあるが、その表面は球状に限定されるものではなく、凹凸状、刺状であっても良い。また、単位容量を増すために、内部及び表面がポーラスな粒状とされるのが、好ましい。正極活物質を粒状で使用する場合は、必要に応じてその電気抵抗を下げるために粒子の表面をカーボンなどの導電率の高い物質でコートして被覆する（被覆層の形成）のが望ましい。該被覆層は、内部の正極活物質から形成される、リチウムイオン (Li^+) の出入りが効率よく行えるように、適度な空隙サイズを有したポーラス（多孔質）状とされるのが好ましい。即ち、空隙サイズは、リチウムイオン (Li^+) のイオンの大きさより大き目とされる。

[0037] 更には、正極活物質と結着剤と、必要に応じて溶剤とを混練して混練組成物を作り、その混練組成物を集電体 103 上に塗布して、正極活物質層 104 を形成する。正極活物質層 104 から溶剤が揮発すると、正極活物質層 104 内部は、無数の空隙が網目状に形成され、充電時のリチウムイオン (Li^+) の生成効率を飛躍的に向上させて単位容量を大きくすることが出来る。この場合の空隙サイズも、リチウムイオン (Li^+) のイオンの大きさより大き目とされるのが望ましい。

[0038] 本発明において採用される負極活物質としては、本発明の効果を妨げない範囲において大概のものを採用することが出来る。本発明において好ましく採用される主な負極活物質の一つに、炭素材料が挙げられる。炭素材料は、安定性が高く、サイクル寿命が長いので望ましい負極活物質である。負極炭素材料は、炭素原子によるグラフェン面が積層した結晶性の高い黒鉛（グラファイト）系と、結晶の配向がランダムで規則性を持たないハードカーボン系に大別される。多種類の炭素材料の開発によって、不可逆容量の減少やサイクル特性の向上など、電池性能が大幅に向上した。最近、カーボンナノチ

ューブやフラーレン等の新しい炭素材料、及び、スズ化合物やシリコンと炭素の複合体等の炭素材料以外の新しい負極活物質の開発が進められている。

[0039] グラファイトとハードカーボンの放電特性は、グラファイトが放電初期から放電末期までほぼなだらかな平坦に近い電圧での放電をし、放電末期に急激に電圧を降下させるのに対し、ハードカーボンの場合は放電終了電圧まで均一に電圧が降下していくという異なる特徴を持つことが良く知られている。このためハードカーボンでは電圧を測定することにより電池の容量を直接・正確に知ることができ、グラファイトでは電圧変化が少ないため、放電末期まで比較的安定して高い電圧を保つ事が可能となる。ハードカーボンは、1000回を越す優れたサイクル特性を持つので、本発明においては特に好ましく使用される。

[0040] この他、チタン酸リチウム（LTO）も、安全性が高く、低温特性に優れ、約6000回以上の充放電サイクルが可能であることから、本発明においては好ましく使用される。

[0041] 更には、本発明においては、カーボンナノチューブやフラーレン等の炭素材料、及び、スズ化合物やシリコンと炭素の複合体等も目的に応じて適宜使用される。負極活物質としてシリコン粒子を採用する場合、電気抵抗を下げるためにリン（P）もしくは砒素（As）を $8 \times 10^{19} \sim 7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度添加した $n^+ \text{ Si}$ 粒子を採用するのが望ましい。このようにすることで、シリコン粒子の電気抵抗をより小さくすることが出来、電流取り出し量をより大きくすることが出来る。又、シリコン粒子を主体にして形成した負極活物質層は、充放電の際の体積膨張・収縮の繰り返しで層が割れる場合があるが、多孔質のシリコン粒子を採用して実効表面積を増加させることで回避できる。

[0042] 上記した負極活物質に、PVDF、SBRなどのバインダーをNMPや水などの溶媒中で混練してペースト（正極と同様に、カーボンブラックなどの導電助剤が添加されることがある）を作り、銅箔製の集電体に塗工して負極102が作製される。

[0043] 前記の負極活物質（負極材料）の中のいくつかについて、発生平均電圧（V）、単位容量（mA・h/g）、発生単位エネルギー（kW・h/kg）を以下の表2にまとめて示す。

[0044] [表2]

負極材料	平均電圧 (V)	重量毎の容量 (mA・h/g)	重量毎のエネルギー (kW・h/kg)
黒鉛 (LiC ₆)	0.1 - 0.2	372	0.0372 - 0.0744
チタネイト (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	1 - 2	160	0.16 - 0.32
Si (Li _{4.4} Si)	0.5 - 1	4212	2.106 - 4.212
Ge (Li _{4.4} Ge)	0.7 - 1.2	1624	1.137 - 1.949

表 2

[0045] 本発明において使用される電解質は、水溶液系電解質だとリチウムによって電気分解されるので、非水溶液系電解質である。リチウムイオン電池の電解質は、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）の環状カーボネート、及び、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートの有機溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）や四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）などの支持塩を溶解して使用される。この他、液を非流動化したリチウムゲルポリマー電解質も好ましい。具体的には、ポリエチレンオキサイド（PEO）やポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物に有機溶媒を加えてゲル化したゲルポリマー電解質が挙げられる。更に、本発明においては、イオン伝導性をもつポリエーテルなどの真性ポリマー電解質も好ましいものの一つである。

[0046] 本発明においては、セパレータは電池の正極体と負極体に挟まれる形で構成される。その機能は、両極の接触に伴う短絡防止や電解液を保持してイオン導電性を確保するために具備される。本発明においては、リチウムイオン（Li⁺）の移動性を確保するためにフィルム状の微多孔質膜として用いるのが好ましい。セパレータの素材として、ポリエチレンやポリプロピレンなど

のポリオレフィンが好ましい材料として使用される。セパレータは、電池内部に充填する電極材料の量を増大させるために、徹底して薄膜化するのが望ましい。セパレータは電池内部温度の上昇に伴ってポリオレフィンが溶融して微細孔を塞ぐ、いわゆる「シャットダウン」機能を有し、リチウムイオン電池の安全装置の役割も担っている。

[0047] 本発明において使用される液状の電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 或いは LiClO_4 のようなリチウム塩とエチレンカーボネートのような溶媒によって構成されるのが好ましい。液体の電解質では正極と負極の間に満たされ充放電によってリチウムイオンが移動する。一般的に室温（ 20°C ）での電解質の導電性は 10 mS/cm （ 1 S/m ）で 40°C ではおよそ $30-40\%$ で 0°C 付近ではさらに下がるので、使用環境温度は、室温（ 20°C ）の前後 10°C 辺りとするのが望ましい。

[0048] 電池は、例えば、以下の様に製造される。まず、正極体 101 は、例えば、アルミニウム箔の両面にコバルト酸リチウムなどの活物質溶液を塗布・乾燥した後、プレスして密度を上げ製作する。負極体 102 は、例えば、銅箔に炭素材料などの溶液を塗布・乾燥した後、プレスして密度を上げ製作する。電極材料は、長い帯状で製造される電極箔に対して横向きの縞状に間欠塗布され、製品となる電池の大きさや形に合わせて裁断される。電極材料が塗布されていない部分は、電力を入出力するための接続端子（タブ）が溶接される部分になる。正極にはアルミタブ、負極にはニッケルタブが用いられる。

[0049] 正極体 101 と負極体 102 との間にはイオンが移動できる多孔質の絶縁フィルム（セパレータ）をはさみ、バウムクーヘンの様に正極体 101 と負極体 102 と絶縁フィルムが幾層にも重なるように巻く。電池の形状が円筒形の場合、電極（101, 102）は円筒形に巻かれてニッケルメッキされた鉄製の缶に入れられる。負極体 102 を缶底に溶接して電解液を注入後、正極体 101 を蓋（トップキャップ）に溶接し、プレス機で食品缶詰缶の様に封口する。角型電池の場合、電極（101, 102）は缶に合わせて扁平

形に巻かれ、アルミ外装缶に正極体 101 が溶接される。また、角型の場合レーザー溶接で封口することも出来る。

[0050] リチウムイオン電池は、常用領域と危険領域が非常に接近しているため、安全性確保のために充放電を監視する保護回路を設ける。これは、充電時に電圧が上昇する際に、正極および負極が極めて強い酸化状態・還元状態に置かれ、他の低電圧の電池に比べて材料が不安定化しやすいためである。過度に充電すると正極側では電解液の酸化・結晶構造の破壊により発熱し、負極側では金属リチウムが析出する。この現象は、電池を急激に劣化させるだけでなく、最悪の場合は破裂・発火する原因になる。この防御は、充電において、極めて高い精度（数十 mV のレベル）での電圧制御により解決される。

[0051] 過放電では、正極のコバルト（Co）が溶出したり負極の集電体の銅が溶出してしまい二次電池として機能しなくなり、場合によっては電池の異常発熱にも繋がるので、過放電は極力避けることが望ましい。このことから、過放電防止回路を設けるのが望ましい。

[0052] 更には、エネルギー密度が高いという特性があるため、短絡時には急激に過熱する危険性を孕むし、有機溶剤の電解液が揮発し、発火事故を起こす恐れもあるので、短絡防止対策を施すことが望ましい。又、短絡は外力が加わることにより電池内部で発生する場合もあり、衝撃に対する保護を施すことが望ましい。具体的には、内部短絡などで温度が上がり、内圧が上昇した場合に備えて、電流遮断機能付き安全弁を内蔵することで予防することが出来る。この安全弁は、例えば、正極の凸部に設ける。この安全弁の解放により、一定以上の圧力がかかるとガスを外部に放出する。また、円筒形電池のトップカバーには、温度上昇により内部抵抗が増大する PTC 素子を内蔵し、温度上昇が起こった際には電流を電氣的に遮断する構造とする。

[0053] この他、

（１）電池素子の中心にステンレス製のピンを入れて缶の折り曲げに対する強度を高める、

（２）電極のタブその物やタブ取り付け部に絶縁テープを貼りタブのエッジ

からの内部短絡を防止する、

(3) 電極の巻始め部・巻終り部全体に絶縁テープを貼りデンドライトの発生を抑制する(デンドライト形成には、リチウム金属だけでなく、アルミ箔などに含まれる不純物の亜鉛などの析出が原因となることもある)、

(4) 微小セラミック粉を電極やセパレータの一部或いはほぼ全域に塗布し絶縁層の強度を上げる、

等の安全対策が施されるのが望ましい。

[0054] 前述から分かるように、正極負極共に、電子を与える機能と電子を引き抜く機能が必要とされる。本発明においては、この両機能を従前の二次電池セルに比べ飛躍的に向上させることが出来る。

[0055] 図2に、本発明の電極構造体の好適な例の一つが示される。図2に示す電極構造体は正極体200の例である。図2に示す正極体200は、電極構造体として、集電体201と正極活物質層202とを備えている。正極活物質層202は、例えば、図1で示したような表面をカーボン等の導電物質からなる導電性被覆層210で被覆された LiFePO_4 粒子211を主体とする被覆層である。 LiFePO_4 粒子は適当なバインダーと混練されて、集電体201上にコートされる。

[0056] 集電体201は、下段部203、上段部204から構成されている。下段部203は、集電機能を有し、アルミニウム(Al)等の金属からなる。上段部204は、電子供与領域部205、電子引抜領域部206を備えている。電子供与領域部205と電子引抜領域部206とは、隣接していても隔絶されていてもいいが、好ましくは図2に示す様に電氣的に隔絶されているのが望ましい。

[0057] 隔絶領域部207は、単なる空溝でもよく、電氣的絶縁物質で構成してもいいが、上段部204の機械的強度をより強化することと電氣的絶縁性を確実にする点で、空溝に電氣的絶縁物質を埋設して形成するのが望ましい。隔絶領域部207は、図2においては、上段部204の厚み方向全体に亘って設けてあるが、上段部204の表層部(正極活物質層202側)に適度の厚

みで設けても良い。

[0058] 化学反応式を交えながら前述したことからも理解できるように、リチウムイオン電池では、正極、負極ともに交互に、電子注入（供与）機能と電子引き抜き機能が求められる。電子供与領域部205を構成する材料には、電子供与力（電子注入機能）に優れた材料が採用される。電子注入機能が優れる材料としては、仕事関数の小さい（低仕事関数の）材料が挙げられる。

[0059] 本発明に於いて使用される低仕事関数の材料としては、3 e V以下の低仕事関数の材料が選択されるのが望ましい。本発明に於いて使用される低仕事関数の材料として好ましいのは、具体的には、バリウム（Ba）、 LaB_6 、 CeB_6 、 W-Cs 、 W-Ba 、 W-O-Cs 、 W-O-Ba 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （C12A7）エレクトライドなどが挙げられる。化学的安定性に優れることから、特に、N（窒素）含有の LaB_6 は好ましい材料である。より一層好ましいのは、0.4%程度窒素添加 LaB_6 （2.4 e V）である。

[0060] 電子供与領域部205は、同一材料で構成しても良いが、電子供与領域部205の正極活物質層1と直接電氣的に接触する最表層208を低仕事関数の材料で構成し、下段部203との間に、下段部203を構成する金属材料の仕事関数に段階的に近くなる金属材料で構成する遷移層を介在させても良い。

[0061] 図2においては、遷移層209を5層設けた場合が例示されている。例えば、最表層208をN（窒素）添加 LaB_6 （2.4 e V）で構成し、下段部203をアルミニウム（Al）（4.28 e V）で構成する場合は、好ましい一例として、以下の5層の遷移層209が挙げられる。即ち、最表層208側から順に、Sm or Pr（2.7 e V）層（第一遷移層（209-1））、Er（3.1 e V）層（第二遷移層（209-2））、La（3.5 e V）層（第三遷移層（209-3））、Hf（3.8 e V）層（第四遷移層（209-4））、Zr（4.1 e V）層（第五遷移層（209-5））の5層構造である。

[0062] 電池では、電流パスにおける抵抗を出来る限り小さくすることで、電流取り出し効率を向上させることが出来る。上記の例では、集電体201の下段部403をアルミニウム（Al）箔で構成する例を示したが、アルミニウム（Al）は酸化され易く、従って、アルミニウム（Al）箔の表面は酸化されて Al_2O_3 の膜が形成されて抵抗が大きくなり易い。この点から、上記のことが起こりにくい、銅（Cu）箔で下段部403を構成するのが望ましい。

[0063] 図3には、集電体201の上段部204の表面のレイアウトが示される。図3においては、上段部304の少なくとも表層部では、電子供与領域部305と電子引抜領域部306とが隔絶領域部207で互いに隔絶されている。即ち、電子供与領域部205と電子引抜領域部206とは、粗、四角状表面形状でアイランド状に交互に配置されている。アイランドの寸法は、目的に応じて適宜選択されて決定されるが、好ましくは、 $0.5\mu m$ から $10\mu m$ 角とされるのが望ましい。隔絶領域部207の幅も目的に応じて適宜選択されて決定されるが、好ましくは、 $0.2\mu m \sim 0.5\mu m$ とされるのが望ましい。

[0064] 図4に、本発明の電極構造体の好適なもう一つの例が示される。図4に示す電極構造体は負極体400の例である。図4に示す負極体400は、電極構造体として、集電体401と負極活物質層402とを備えている。負極活物質層402は、例えば、図1で示したようにカーボン粒子410を主体とする被覆層である。カーボン粒子は適当なバインダーと混練されて、集電体401上にコートされる。

[0065] 集電体341は、集電体201と同様に、下段部403、上段部404から構成されている。下段部343は、集電機能を有し、銅（Cu）等の金属からなる。上段部404は、電子供与領域部405、電子引抜領域部406を備えている。電子供与領域部405と電子引抜領域部406とは、隣接していても隔絶されていてもいいが、好ましくは図4に示す様に電氣的に隔絶されているのが望ましい。

[0066] 集電体401は、電子供与領域部405が7層構造であり、電子引抜領域部406が単層構造であるのが、集電体201と異なる。電子供与領域部405の最表層408は、最表層208と同様の機能を備え、同様の材料で構成される。

[0067] 図4においては、遷移層409を6層設けた場合が例示されている。例えば、最表層408をN（窒素）添加LaB₆（2.4 eV）で構成し、下段部403を銅（Cu）（4.6 eV）で構成する場合は、好ましい一例として、以下の6層の遷移層309が挙げられる。即ち、最表層408側から順に、Sm or Pr（2.7 eV）層（第一遷移層（409-1））、Er（3.1 eV）層（第二遷移層（409-2））、La（3.5 eV）層（第三遷移層（409-3））、Hf（3.8 eV）層（第四遷移層（409-4））、Zr（4.1 eV）層（第五遷移層（409-5））、Al（4.3 eV）層（第六遷移層（409-6））の6層構造とされる。

[0068] 次に、電子供与領域部と電子引抜領域部を備えた集電体の製造方法の一例を以下に具体的に説明する。

正極活物質層形成組成物（A）

・・・LiFePO₄：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン
＝91：4：5

負極活物質層形成組成物（B）

・・・カーボン粒子：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン ＝
93：2：5

電解液（C）

・・・電解質材料／LiPF₆

溶剤／炭酸エチレン：炭酸エチルメチル ＝ 30：70

[0069] スリットコートで高温耐熱性プラスチック材料（日本ゼオン（株）製）を集電体の下段部である銅箔の上に所定の厚さに塗布した後、大気中90℃でプリバークし（120秒）、g線、h線もしくはi線で露光する。

[0070] まず、電子引抜領域部となる箇所を露光し、0.4%のTMAH溶液を用い

て室温で現像する（70秒程度）。穴が開いた所に電気メッキで、Cu箔の下段部を備えた集電体にはNi層を成膜して電子引抜領域部を形成する。

[0071] 次に、電子供与領域部になる所をパターンニングして、本件に係る発明者が提唱する回転マグネツトスパッタ装置により、Al/Zr/Hf/La/Er/Sm or Pr/窒素添加LaB₆を連続成膜する。

[0072] 成膜後、N₂雰囲気、230℃で、約60分の焼成処理を施すことで、電子供与領域部と電子引抜領域部を備えた負極用集電体が製造される。

[0073] この上に、正極活物質層形成組成物（A）を塗布して正極活物質層を形成する事で正負極体が形成される。

[0074] Al箔の下段部を備えた集電体の場合は、Cu層、Ni層の順で電気メッキにより成膜して電子引抜領域部を形成する。

[0075] 次に、電子供与領域部になる所をパターンニングして、本件に係る発明者が提唱する回転マグネツトスパッタ装置により、Zr/Hf/La/Er/Sm or Pr/窒素添加LaB₆を連続成膜する。

[0076] 成膜後、N₂雰囲気、230℃で、約60分の焼成処理を施すことで、電子供与領域部と電子引抜領域部を備えた正極用集電体が製造される。

[0077] この上に、カーボン粒子を主体とする負極活物質層形成組成物（B）を塗布して負極活物質層を形成する事で負極体が形成される。この場合、Al箔に代えてCu箔を使用する方がより好ましい。

[0078] 実際にLiイオン電池を製造する場合のより好適な例を、図5を参考に以下に説明する。図5は、両面に正若しくは負の活物質層を備えた電極体を、「正・負・正・負・・・」と交互に配した積層電池の模式的説明図である。

[0079] 積層電池500の製造に際しては、先ず、例えば、正極体用のCu製集電体下段部シート（寸法：150mm×100mm×厚さ15μm）と負極のCu集電体極体用のCu製集電体下段部シート（寸法：150mm×100mm×厚さ15μm）を用意する。

[0080] このシートの両面に、前述した電子引抜領域部（Ni層）と電子供与領域部（窒素添加LaB₆/Sm or Pr/Er/La/Hf/Zr/Alの

7層構造)を交互に格子状に形成する。正極体用のものの表面には、カーボンコートを施した正極活物質層形成組成物(A)を塗布して正極活物質層を設けて両面正極体501を製造する。負極正極体用のものの表面には、負極活物質層形成組成物(B)を塗布して負極活物質層を設けて両面負極体502を製造する。

[0081] このようにして製造された正極体501と負極体502は、電解液(C)を含浸させたセパレータ(不図示)を挟持するように積層して積層電池500を形成する。積層電池500内には、電池セル505、506、507が所望に応じて所定数積層されている。これらの電池セルを所定数、並列若しくは直列に電氣的に接続することで、所望の値の電流や電圧を任意に取り出すことが出来る。

[0082] 本発明においては、前記した各種金属の中、例えば、La(-3.5 eV)に代えてSc(-3.5 eV)を、Er(-3.2 eV)に代えて、Y、Ce、Tb、或いはHo(いずれも、-3.1 eV)を代替金属として使用することが出来る。

[0083] 以上説明した通り、本発明の電極構造体を採用すれば、電子注入(供与)機能・電子引抜機能が圧倒的に向上し大電流が流せるようになる。本発明の電極構造体は、所謂リチウムイオン二次電池に限らず、リチウムイオンポリマー二次電池、ナノワイヤーバッテリーなどにも適用することができる。本発明の電極構造体を採用した電池は、作動電圧が高く、大容量で、軽量の蓄電池であり、各種携帯機器の小型・軽量化を飛躍的に向上させることが出来る。又、ハイブリッド車や電気自動車等の自動車用蓄電池や、太陽電池・風力発電などの新エネルギーシステムと組み合わせた電力貯蔵用蓄電池として大いに期待される。

[0084] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために、以下の請求項を添付する。

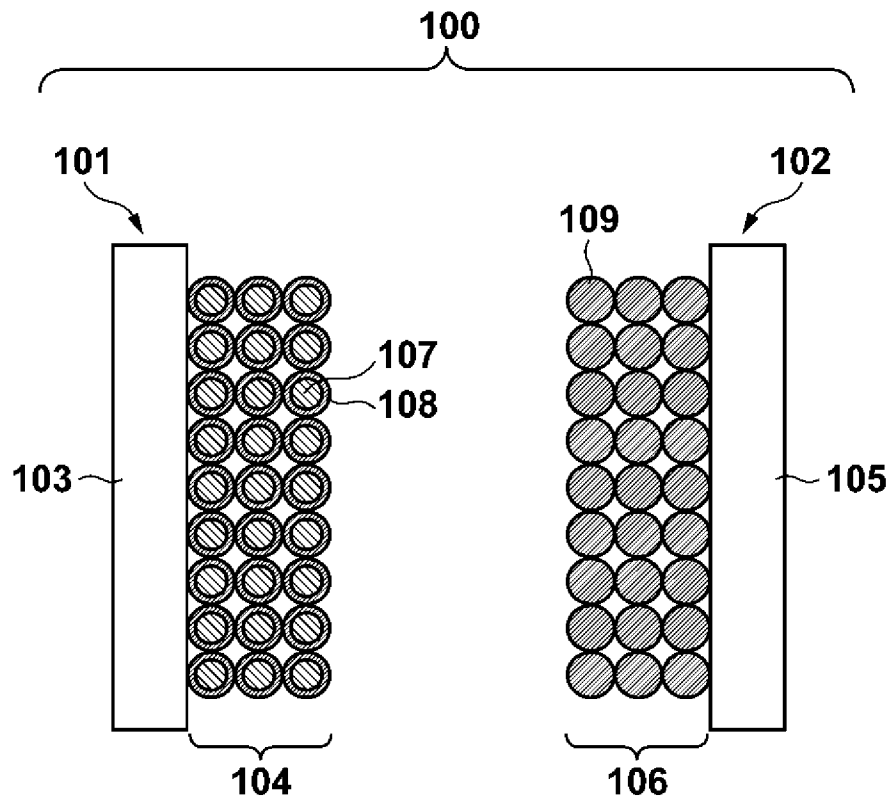
符号の説明

- [0085] 1 0 0 . . . 電池主要部
- 1 0 1 . . . 正極体
- 1 0 2 . . . 負極体
- 1 0 3、1 0 5 . . . 集電体
- 1 0 4 . . . 正極活物質層
- 1 0 6 . . . 負極活物質層
- 1 0 7 . . . リン酸鉄リチウムの粒子
- 1 0 8 . . . 導電性被覆層
- 2 0 0 . . . 正極体
- 2 0 1、4 0 1 . . . 集電体（電極構造体）
- 2 0 2 . . . 正極活物質層
- 2 0 3、4 0 3 . . . 下段部
- 2 0 4、4 0 4 . . . 上段部
- 2 0 5、4 0 5 . . . 電子供与領域部
- 2 0 6、4 0 6 . . . 電子引抜領域部
- 2 0 7、4 0 7 . . . 隔絶領域部
- 2 0 8、4 0 8 . . . 最表層
- 2 0 9、4 0 9 . . . 遷移層
- 2 1 0 . . . 導電性被覆層
- 2 1 1 . . . LiFeP04粒子
- 4 0 0 . . . 負極体
- 4 0 2 . . . 負極活物質層
- 4 1 0 . . . カーボン粒子
- 5 0 0 . . . 積層電池
- 5 0 1、5 0 3 . . . 両面正極体
- 5 0 2、5 0 4 . . . 老面負極体
- 5 0 5、5 0 6、5 0 7 . . . 電池セル

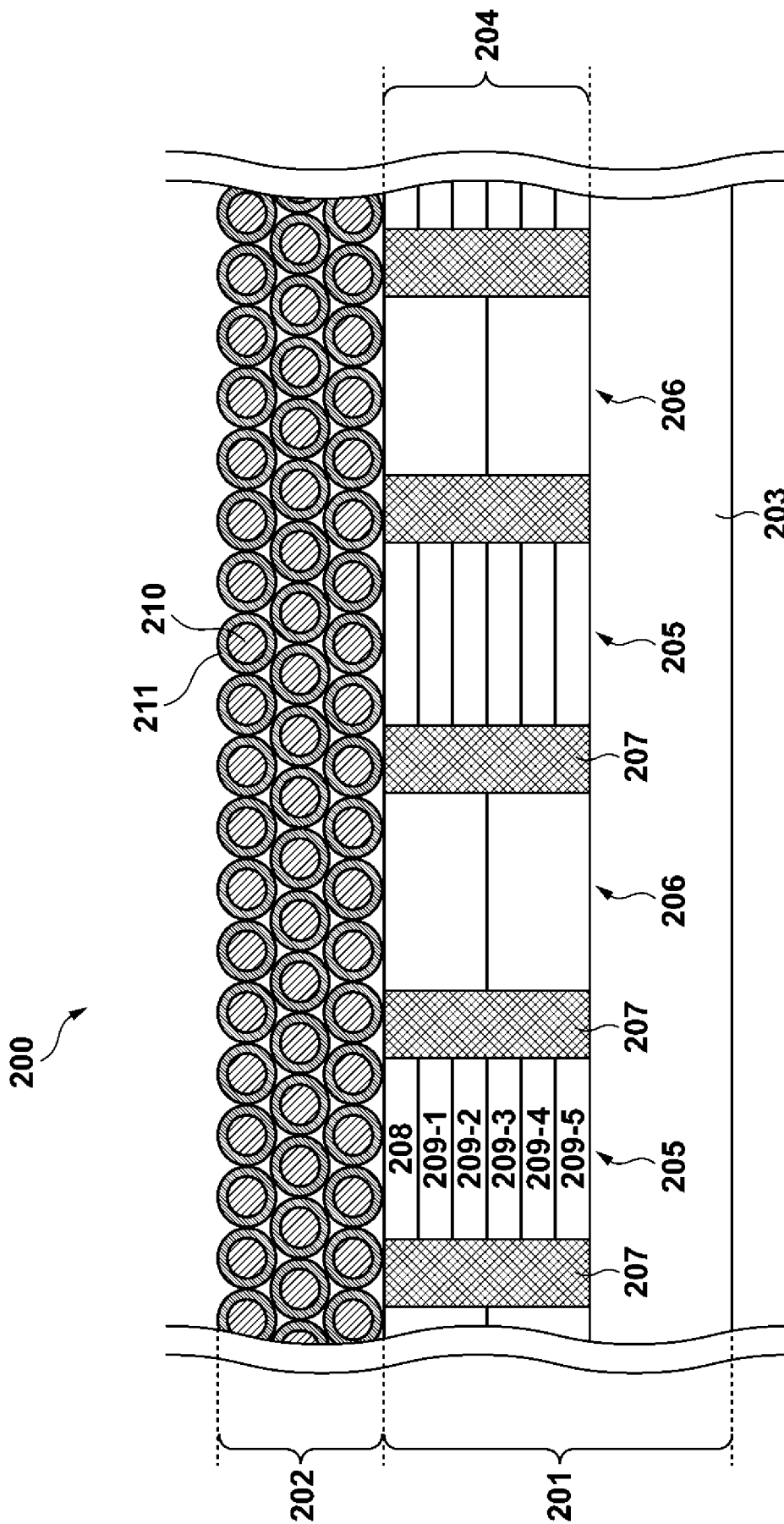
請求の範囲

- [請求項1] 電子供与領域部と該電子供与領域部とは異なる電子引抜領域部と少なくともこれらの表面を電氣的に隔離する領域を有することを特徴とする電極構造体。
- [請求項2] 電子供与領域部と該電子供与領域部とは異なる電子引抜領域部と少なくともこれらの表面を電氣的に隔離する領域を表裏面に有することを特徴とする電極構造体。
- [請求項3] 電子供与領域面と該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域を有する電極構造体の少なくとも一対と、この一対の電極構造体の間に設けられたセパレータと、この一対の電極構造体に挟まれ、電解質を貯蔵する空隙と、を備えたことを特徴とする蓄電池。
- [請求項4] 電子供与領域面と該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域とを有する電極構造体の少なくとも一対と、この一対の電極構造体の間に設けられたセパレータと、この一対の電極構造体に挟まれた空隙に貯留されている電解質と、を備えたことを特徴とする蓄電池。
- [請求項5] 電子供与領域面と該電子供与領域面とは異なる電子引抜領域面とこれらの面を電氣的に隔離する領域を表裏面に有する電極構造体の一対と、この一対の電極構造体の間に設けられたセパレータと、この一対の電極構造体に挟まれ、電解質を貯蔵する空隙と、を備え、前記一対の電極構造体が複数積層されていることを特徴とする蓄電池。

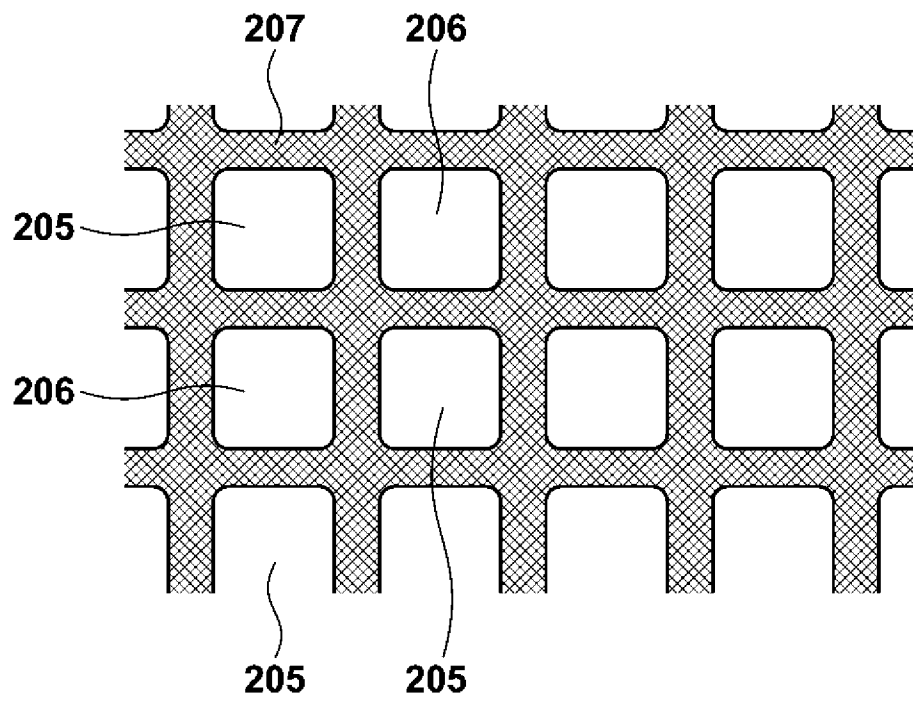
[図1]



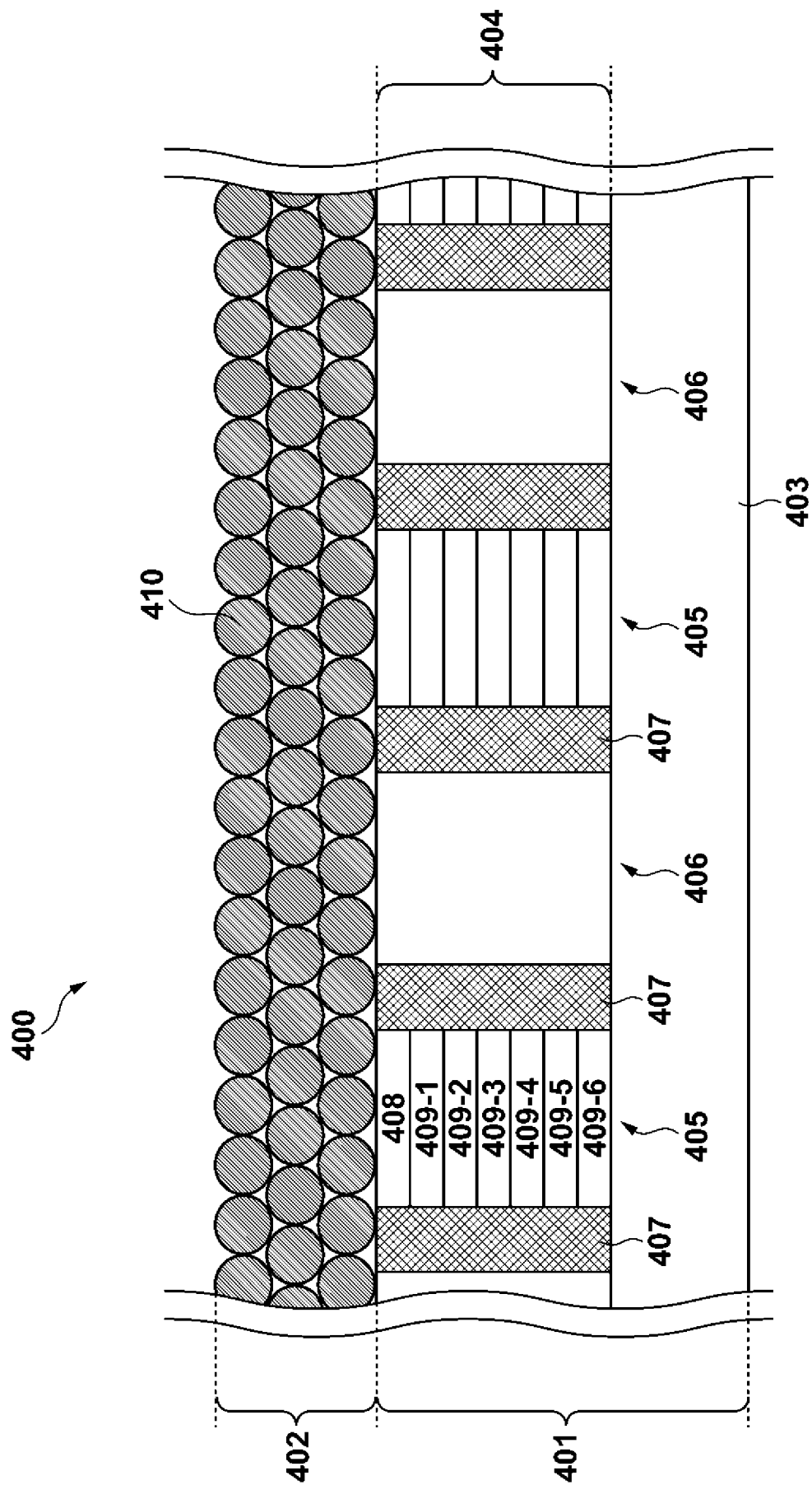
[図2]



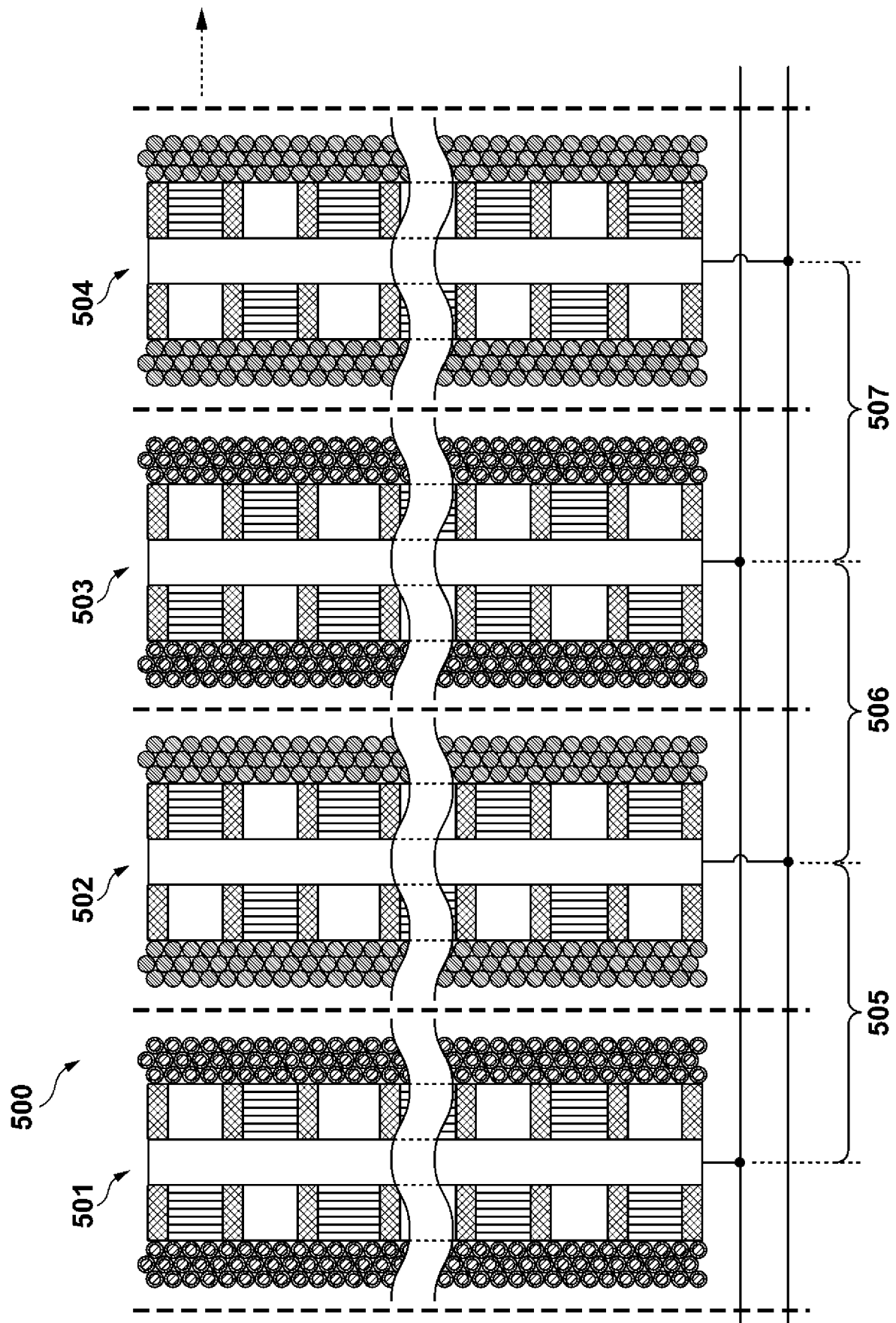
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/66(2006.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)n, H01M10/052(2010.01)n, H01M10/0585(2010.01)n

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)

H01M4/66, H01M10/04, H01M4/13, H01M10/052, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2009-146712 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2009/035040 A1 (Yukinobu MORI), 19 March 2009 (19.03.2009), entire text (Family: none)	1-5

☐ 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
18 November, 2013 (18.11.13)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)

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. H01M4/66(2006.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)n, H01M10/052(2010.01)n,
H01M10/0585(2010.01)n

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. H01M4/66, H01M10/04, H01M4/13, H01M10/052, 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2009-146712 A（日産自動車株式会社）2009.07.02, 全文 （ファミリーなし）	1 - 5
A	WO 2009/035040 A1（森幸信）2009.03.19, 全文 （ファミリーなし）	1 - 5

☐ 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

1 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7