

(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2005-129446

(P2005-129446A)

(43) 公開日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 10/40

H O 1 M 4/66

H O 1 M 4/80

F I

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

H O 1 M 4/66

H O 1 M 4/80

テーマコード (参考)

5 H O 1 7

5 H O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-365961 (P2003-365961)

(22) 出願日 平成15年10月27日 (2003.10.27)

(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 100068504

弁理士 小川 勝男

(74) 代理人 100086656

弁理士 田中 恭助

(74) 代理人 100094352

弁理士 佐々木 孝

(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

(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学エネルギー貯蔵デバイス

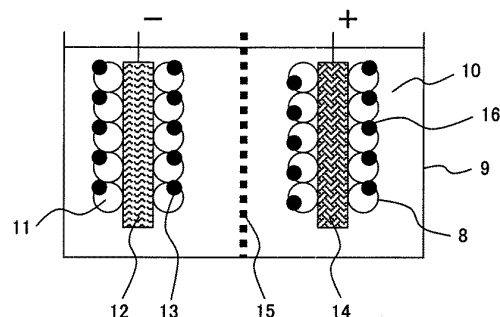
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 作動電圧範囲の広い、高出力の電気化学エネルギー貯蔵デバイスを得る。

【解決手段】 正極集電体14と該正極集電体に担持され金属イオンを吸蔵・放出可能な正極活物質8を有する正極と、負極集電体12と該負極集電体に担持され該金属イオンを吸蔵・放出可能な負極活物質11を有する負極と、上記正極と負極に挟まれた微多孔質セパレータ15及び有機電解液10を備え、動作電圧範囲が2V未満から4V以上の範囲にある電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【選択図】 図1

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体と該正極集電体に担持され金属イオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を有する正極と、負極集電体と該負極集電体に担持され該金属イオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と負極に挟まれた微多孔質セパレータ及び有機電解液を備え、動作電圧範囲が 2 V 未満から 4 V 以上の範囲にあることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 2】

上記動作電圧範囲が 0 V から 4 . 2 V であることを特徴とする請求項 1 記載の電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

10

【請求項 3】

上記正極集電体及び負極集電体が炭素質材を含む材料から構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 4】

炭素質材を有する正極集電体と該正極集電体に担持され金属イオンを吸蔵・放出可能な正極活物質とを有する正極と、炭素質材を有する負極集電体と該負極集電体に担持され金属イオンを吸蔵・放出可能な負極活物質とを有する負極と、上記正極と負極とに挟まれた微多孔質セパレータ及び有機電解液とを備えることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 5】

20

請求項 4 において、上記正極集電体及び負極集電体のいずれか又は双方が炭素繊維であることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 6】

請求項 5 において、上記炭素繊維が織布であることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 7】

請求項 6 において、上記炭素繊維に上記正極活物質又は上記負極活物質が塗布されていることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 8】

請求項 4 において、上記正極集電体と上記正極活物質及び上記負極集電体と上記負極活物質のいずれか又は双方が金属箔上に担持されていることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

30

【請求項 9】

請求項 4 において、上記正極集電体と上記正極活物質及び上記負極集電体と上記負極活物質のいずれか又は双方がプラスチックシート上に担持されていることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【請求項 10】

請求項 4 において、上記正極集電体と上記正極活物質及び上記負極集電体と上記負極活物質のいずれか又は双方がメタライズされたプラスチックシート上に担持されていることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

40

【請求項 11】

請求項 4 において、上記有機電解液にリチウム塩が溶解されていることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学エネルギーを繰り返し貯蔵し、その電気化学エネルギーを繰り返し利用できる電気化学エネルギー貯蔵デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来、電気化学エネルギーを貯蔵する装置としては水系電解液を用いた鉛電池、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池、あるいは、非水電解液を用いたリチウム二次電池が社会生活で広く用いられている。

【0003】

これらの電池は電圧範囲が2V以下と狭く、電気自動車や電動工具などの大きな電圧を必要とするパワー・ユースでは、電池の直列数が多くなり不利である。具体的には、水系電解液電池では電圧範囲は1.5～2Vであり、リチウム二次電池も動作電圧は高い(2.5～4.2V)が、電圧範囲としては1.7V程度である。

【0004】

リチウム二次電池を電気自動車や電動工具などに利用しようとする場合、出力特性を高める必要がある。その方法の一つに電極に電気化学的なイオン吸着に起因するキャパシタ容量を付与する工夫が挙げられる。例えば、特許文献1によれば、正極電極中にキャパシタ特性を発現可能な活性炭を混合する方法が開示されている。

【0005】

また、負極については、活性炭を含有させたリチウム二次電池が比較例として記載されているが、この場合、正極には活性炭は添加されていない構成を示している。このような二次電池は、負極に活性炭を含有させないものに比べて、定放電容量及び定電流定電圧放電電流容量のいずれも低下していると記載されている。また、特許文献1には、正極及び負極の両者に活性炭等の炭素質材を添加することは示されていない。また、特許文献1では集電体としてアルミニウムを用いているため、放電の終止電圧は最大でも2V程度に規制されている。

【0006】

【特許文献1】特開2002-260634号公報(要約)、(段落0056、0061)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は高電圧で、かつ、動作電圧範囲の広いパワー・ユースにも有効な新しい電気化学エネルギー貯蔵デバイスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は新しい電気化学エネルギー貯蔵デバイスを提供し、上記の問題を解決するものである。すなわち、本発明は、正極集電体と該正極集電体に担持され金属イオンを吸蔵・放出可能な正極活物質とを有する正極と、負極集電体と該負極集電体に担持され該金属イオンを吸蔵・放出可能な負極活物質とを有する負極と、上記正極と負極に挟まれた微多孔質セパレータ及び有機電解液とを備え、動作電圧範囲が2V未満から4V以上の範囲にあることを特徴とする電気化学エネルギー貯蔵デバイスを提供するものである。

【0009】

本発明の好ましい実施態様においては、正極集電材として、充放電時に電解液存在下においても溶出しない材料、例えば、炭素質材を用い、あるいは炭素質材により金属基体の表面を被覆して充放電時に電解液存在下においても溶出しない構成にしたものである。これにより、エネルギー貯蔵デバイスの動作電圧範囲を、従来のリチウム電池よりもはるかに広い領域(2V未満から4V以上、特に0Vから4.2Vの範囲まで)に拡大することができる。

【0010】

本発明の1態様によれば、炭素質材を有する正極集電体と該正極集電体に担持され金属イオンを吸蔵・放出する正極活物質とを有する正極と、炭素質材の負極集電体と該負極集電体に担持され該金属イオンを吸蔵・放出する負極活物質とを有する負極と、該正極及び負極間に挿入された微多孔質セパレータ及び有機電解質とを備えた電気化学エネルギー貯蔵デバイスを提供することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

本発明者は、高出力を得るために放電の終止電圧を 0 V までに設定可能にし、更に電気二重層によるキャパシタ容量を利用し、高電圧化することを考えた。これを達成するために、キャパシタ容量を付与可能な炭素繊維や活性炭などの炭素質材料を上記正極集電体及び負極集電体として使用した。この炭素繊維や活性炭などのキャパシタ特性を有する炭素質材料は電極材料の一部として機能すると共に集電体としての機能を担っている。なお、炭素繊維自身が活性炭であっても良い。

【 0 0 1 2 】

従来のリチウム二次電池においては、正極の集電体としてアルミニウム箔を用い、負極の終電体として銅箔を用いるのが一般的であるが、過放電により電圧が 0 V 付近になると、銅の溶出が始まり、電池容量が著しく劣化する。そのため、放電電圧が 2 . 5 V 以下にならないように過放電制御回路が必要になる。本発明では、本質的に過放電となっても溶出する集電体を使用しないので、放電電圧が 2 . 5 V 以下でも使用することが出来、実質的な電池容量を高めることができる。また、上記炭素質材のキャパシタ容量の分が電池容量に加算されるという効果もある。

【 0 0 1 3 】

また、上記正極集電体及び負極集電体のいずれか又は双方の上記炭素質材が、基体の形状を維持するのに好都合な炭素繊維であることが好ましい。更に、上記正極及び負極のいずれか又は双方の上記炭素繊維が織布であることが更に好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明において、上記正極（炭素質材を含む集電体 + 活物質）及び負極（炭素質材を含む集電体 + 活物質）のいずれか又は双方をプラスチックシート上に担持しても良い。また、上記正極及び負極のいずれか又は双方の集電基体をメタライズされたプラスチックシート上に担持させてもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明においては、上記炭素質の正極集電体及び炭素質の負極集電体のいずれか又は双方に正極活物質又は負極活物質を混合するか、又は活物質を塗布することが好ましい。また、上記正極集電体及び負極集電体のいずれか又は双方が集電基体であり、この場合には他の基体材料を省略しても良い。

【 0 0 1 6 】

更に、上記正極及び負極のいずれか又は双方の上記正極活物質及び負極活物質をそれぞれ正極の炭素質基体及び負極の炭素質基体に塗布しても良い。上記正極及び負極のいずれか又は双方の炭素質材が上記金属イオンを電気化学的に吸着又は放出するものであることが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の新規な電気化学エネルギー貯蔵デバイスを用いれば、高容量、高エネルギー密度、高電圧、広動作電圧なデバイスを得ることができ、直列数の多い電源モジュールをより小型、軽量化することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の具体的態様を説明する。勿論、本発明は以下のものに限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

上記正極及び負極のいずれか又は双方の炭素質材を含む集電体が上記金属イオンを電気化学的に吸着又は放出するものである。更に活性炭を上記炭素質集電体に担持させるのが好ましい。用いられる活性炭の平均粒径は、5 ~ 150 マイクロメートルであることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

正極において金属イオンを吸蔵・放出する物質は、リチウム金属酸化物、リチウムを含

10

20

30

40

50

むリン酸化合物、リチウムを含む金属錯体、アルカリ金属の遷移金属複合酸化物、アルカリ土類金属の遷移金属複合酸化物などである。

【0021】

負極において金属イオンを吸蔵・放出する物質は、リチウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属、珪素、珪素酸化物、錫、錫酸化物、ゲルマニウム、ゲルマニウム酸化物、アルミニウム、アルミニウム酸化物、亜鉛、亜鉛酸化物、又はこれらと炭素質材料（黒鉛を含む）の混合物あるいは炭素質材料（黒鉛を含む）である。これらの正極活物質又は負極活物質は炭素質材と混合、混練し、または炭素質材を基体としてこれに上記活物質を塗布する。塗布することにより、活物質が炭素質材特に炭素繊維の内部にも入り込む。

【0022】

電解液にはリチウム塩を溶解してなる有機溶媒を用いた有機電解液、これに高分子を混合してなるゲル電解質、または、高分子マトリックスにリチウム塩を固溶してなる固体電解質を用いることができる。さらに、電解液にはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属の塩を溶解してなる有機溶液、ゲル電解質又は固体電解質を利用することができる。

【0023】

リチウムはすべての元素のなかで最も卑な酸化還元電位を有するので、リチウム塩を溶解した有機電解液とリチウムを可動イオンに用いることのできる正極、負極を用いれば最も電圧の高いデバイスを得ることができる。

【0024】

また、アルカリ土類金属の塩を用いた電解液を利用すると、可動イオンの価数が多いので充放電時の電流密度を高くできる。電極には、リチウム金属酸化物、リチウムを含むリン酸化合物、リチウムを含む金属錯体、アルカリ金属の遷移金属複合酸化物及びアルカリ土類金属の遷移金属複合酸化物からなる群から選ばれた材料と炭素質材とを含む集電基体に形成したものを正極として用いる。

【0025】

また、炭素質材を有する集電基体に、上記正極活物質又は負極活物質を担持して用いる。担持する方法としては、上記炭素質材と上記活物質との混合物や炭素質材に上記活物質を塗布したりする方法がある。炭素質材からなる集電基体が織布の場合、正極および負極は炭素質繊維の空隙に侵入して成型することができ、エネルギー密度や出力密度の点で有利となる。

【0026】

正極と負極の間に挿入して、金属イオンを通し、両極の短絡を防ぐためのセパレータとしては、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂の微多孔質膜を用いる。良く知られているように、電池温度が異常上昇したときは、微多孔が塞がれて、電池反応を停止して安全性を確保する。

【0027】

図1及び図2を用いて本発明の電気化学エネルギーデバイスの概要を説明する。図1において、デバイス容器9に、正極18と負極17、正極と負極間に配置されたセパレータ15、及び電解液又は電解質10を含んでいる。正極18は、炭素質基体14に正極物質8と、必要に応じ活性炭16を担持させる。炭素質基体14及び活性炭16は BF_4^- や PF_6^- などの陰イオンを吸着して電気二重層キャパシタを形成する。負極17は炭素質基体12に負極物質11と活性炭13を担持させて構成される。この炭素質集電体及び活性炭も正極と同様に、電気二重層キャパシタを形成する。炭素質基体12、14が活性炭からなる場合、例えば活性炭繊維を用いたときは、活性炭8、13は用いなくとも良い。

【0028】

前述のように、従来の銅などの金属を負極集電体としているリチウム二次電池においては、充放電電圧が2.5V以下になると溶出してしまうので、図2(a)に示すように、放電の終端電圧を過放電制御回路により、2.5V以上に設定していた。従って、その利用できる充放電容量は図2(a)のハッチング領域は利用されないで、その上部領域が利用されるだけであった。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明においては、正極集電体及び負極集電体を炭素質材とするので、過放電時に集電体の溶出を起こさず、放電電圧の終端を2.5Vに設定する必要が無くなった。そのため、本発明においては、図2(b)の点線斜線で囲まれた範囲の充放電容量となる。更に、本発明においてキャパシタ機能が付与されるので、図2(b)の点線曲線19のように、放電電圧が更に高くなり、その分充放電容量が高くなるという効果がある。

【0030】

(実施例)

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】

(実施例1)

正極活物質としてMn、Ni、Coからなる酸化物の共沈体と Li_2CO_3 を混合し、次いで大気雰囲気下1050℃で焼結して $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を得た。これを、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVDF)をバインダーとし、これらを溶剤であるN-メチルピロリドンと混練し、正極材ペーストを作製した。炭素質材を有する集電基体として、活性炭の炭素質繊維からなる織布(厚さ280 μm)に、先に作製した正極材ペーストを塗布し、加熱・加圧して本発明の電気エネルギー貯蔵デバイスに係わる正極電極2を作製した。

【0032】

この様に炭素質繊維からなる織布を用いると集電基体内部の空隙まで正極材料を侵入させることができるので、電極の有効利用容積を高めることができ、デバイスのエネルギー密度をさらに向上させることができる。

【0033】

次に、負極材料として人造黒鉛炭素を用い、バインダーとしてPVDFを用い、これらを溶剤であるN-メチルピロリドンと混練し、負極材ペーストを作製した。炭素質材を有する集電基体として炭素質繊維からなる織布(日本カイノール製ACC-561)を用いて、先に作製した負極材ペーストを塗布し、加熱・加圧して本発明の電気エネルギー貯蔵デバイスに係わる負極電極4を作製した。これらの電極を直径15mmに打ち抜き加工した。直径17mmに加工したポリエチレン製の微多孔質セパレータ3を上記電極により挟んだ。電解液として炭酸エチレン(以下、EC)と炭酸ジメチル(以下、DMC)とを容量比で1:2(EC:DMC)とした混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/dm^3 の濃度になるように調整し、図3に示す構造の試験用デバイスを作製した。図3において、正極キャップ1と、負極缶5の間に、正極2とセパレータ3及び負極4を配置し、ガスケット6により電池を密閉した。

【0034】

この試験用デバイスを用いて充放電試験を行った。電流値1mAで4Vまで充電し、30分放置後、電流値1mAで0Vまで放電した。この充放電試験を3回繰り返した。その結果を図4に示す。

【0035】

この結果から、本発明のデバイスは初回の充放電時から良好な充放電の効率(充電量と放電量の比)を有していること、また、0Vまで放電する動作を繰り返しても良好に動作を繰り返すことが示された。1回目の放電では、3Vでの放電容量が3.60mAhだったのに対して、0Vまでの放電容量は3.81mAhで、4V-3V動作に対して4V-0V動作では0.21mAh、容量が5.8%向上した。以上の様に、本発明によれば、4Vという高い電圧と、4Vの動作電圧範囲を有する高出力な電気エネルギー貯蔵デバイスが得られることが確認できた。

【0036】

(実施例2)

正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた他は、実施例1と同様にして実施例2の試験

10

20

30

40

50

電池を作製し、実施例 1 と同様の条件で充放電試験をした。負極活物質、セパレータは実施例 1 と同じである。

【0037】

(実施例 3)

負極活物質として d 値 (炭素面間距離) が 0.35 nm の黒鉛質炭素を用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の試験電池を作製し、実施例 1 と同様の条件で充放電試験をした。正極活物質及びセパレータは実施例 1 と同じである。

【0038】

(実施例 4)

集電体基体としてアルミニウム箔に気相成長法で炭素層を形成したものをを用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の試験電池を作製し、実施例 1 と同様の条件で充放電試験をした。正極活物質、負極活物質及びセパレータは実施例 1 と同じである。

【0039】

(実施例 5)

集電体基体としてポリエチレンテレフタレートフィルムにアルミニウムを蒸着して形成した後、気相成長法で炭素層を形成したものをを用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 5 の試験電池を作製した。正極活物質、負極活物質、セパレータは実施例 1 と同じである。

【0040】

(実施例 6)

正極材料として LiCoO_2 を用いた他は、実施例 1 と同様にして実施例 6 の試験電池を作製した。負極活物質、セパレータ、炭素質基材は実施例 1 と同じである。以上の充放電試験の結果、これらの電池は 3 回の充放電後も短絡などの障害は発生しなかった。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1】本発明の電気化学エネルギーデバイスの概念を説明する概略図。

【図 2】本発明の電気化学エネルギーデバイスと従来の電池の作用を説明するグラフ。

【図 3】本発明の一実施例による試験評価用デバイスの構造を示す横断面図。

【図 4】本発明の実施例 1 による電気エネルギー貯蔵デバイスの動作特性試験の結果を示すグラフ。

【符号の説明】

【0042】

1 ... 正極キャップ、2 ... 正極、3 ... セパレータ、4 ... 負極、5 ... 負極缶、6 ... ガスケット、8 ... 正極活物質、9 ... デバイス容器、10 ... 有機電解液、11 ... 負極活物質、12 ... 負極集電基体、13、16 ... 活性炭、14 ... 正極集電体、15 ... セパレータ、17 ... 負極、18 ... 正極。

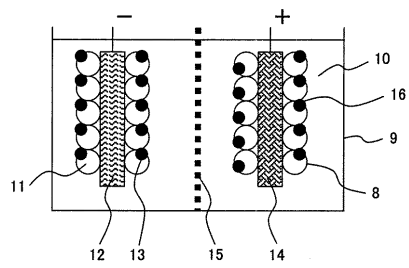
10

20

30

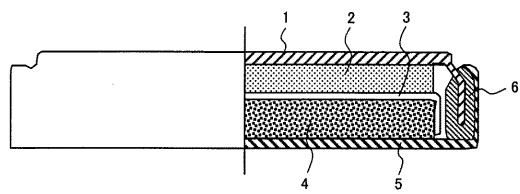
【 図 1 】

図 1



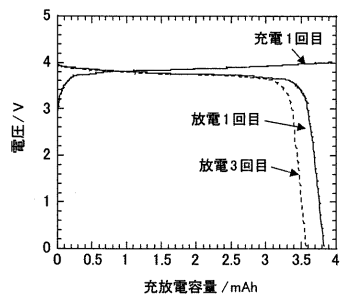
【 図 3 】

図 3



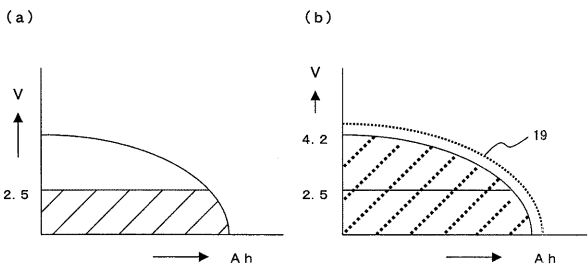
【 図 4 】

図 4



【 図 2 】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 小林 満

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) 5H017 AA03 AS02 AS10 CC25 DD05 DD06 EE06 HH10

5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12 AL18 AM03 AM05

AM07 AM16 BJ03 CJ22 DJ04 DJ07 DJ15 EJ12 HJ18