

(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2005-285447

(P2005-285447A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

A

5 H O 1 7

H O 1 M 2/16

H O 1 M 2/16

P

5 H O 2 1

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 2 9

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

D

5 H O 5 0

H O 1 M 4/80

H O 1 M 4/58

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-95402 (P2004-95402)

(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004. 3. 29)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(74) 代理人 100085501

弁理士 佐野 静夫

(74) 代理人 100111811

弁理士 山田 茂樹

(72) 発明者 西村 直人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(72) 発明者 西島 主明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

最終頁に続く

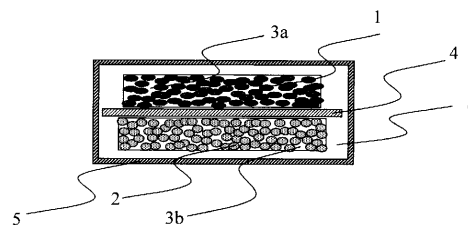
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、特に電池容量が5 A h以上で、正極及び負極の1 c m²当たりの電気容量が10 m A h以上の大型リチウムイオン二次電池において、安全性に優れ、電池性能の良好なりチウムイオン二次電池を提案することを目的としている。

【解決手段】 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質として、高電位・高エネルギー密度と、高い安全性・安定性という相反する要素を両立するばかりでなく、鉄を主成分とした、低環境負荷を実現する材料であるオリビン型LiFePO₄を用いる。又、高誘電率と低粘度とを兼ね備えた性質を有し、更に、耐酸化性に優れ、高沸点、低蒸気圧、高引火点である等の利点を有しているγ-ブチロラクトンを非水電解液に使用する。これらのことで、従来の携帯機器用電源としてのリチウムイオン二次電池に比べて、大型で安全性に優れたリチウムイオン二次電池を提供できる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を有する集電体を備えた正極と、負極活物質を有する集電体を備えた負極と、セパレータと、リチウム塩を含む非水系電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、

電池容量が 5 A h 以上で、且つ、前記正極及び前記負極の 1 cm^2 当たりの電気容量が 10 mA h 以上であるとともに、

前記正極活物質がオリビン型 LiFePO_4 であり、

前記非水電解液に少なくとも γ -ブチロラクトンが含まれていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 2】

前記非水電解液に含まれている前記 γ -ブチロラクトンの含有率が、体積分率で 50 % 以上 80 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚さが、1 mm 以上 10 mm 未満であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記負極及び前記セパレータを複数備えるとともに、

前記セパレータを介して前記正極を挟むように前記正極の両側に前記負極を配置することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 5】

前記セパレータの空隙率が、30 % 以上 90 % 以下であるとともに、前記セパレータの厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記非水電解液に溶解されるリチウム塩の塩濃度が 0.5 mol/l 以上 3 mol/l 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記集電体が、複数の空孔を備える三次元構造の金属多孔体であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

30

【請求項 8】

前記集電体を構成する前記金属多孔体の空孔の大きさが 1 mm 以下であるとともに、前記集電体の空隙率が、50 % 以上 98 % 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記負極の空隙率が 30 % 以上 90 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質が黒鉛粉末と炭素繊維粉末との混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

40

【請求項 11】

前記負極活物質が結晶性の良い黒鉛を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

前記負極活物質が気相成長炭素繊維を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 11 のいずれか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】

50

本発明は充放電可能な二次電池に関するもので、特に大型の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】

正極に金属酸化物、電解質には有機電解液、負極に黒鉛などの炭素材料を用いるリチウムイオン二次電池は、1991年に初めて製品化され、それ以来、そのエネルギー密度の高さから小型、軽量化が進むビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコン、ミニディスクなどの携帯用電子機器向けに急速に普及してきた。

【0003】

これら携帯用電子機器の電源であるリチウムイオン二次電池の多くは、電極活物質を含有する合材を有孔金属板や金属箔からなる集電体に塗布もしくは圧着した厚さ200～300 μ mのフィルム状電極を、セパレータと共に捲回あるいは積層し、更に、この捲回あるいは積層したフィルム状電極を、円筒型や角型の外装缶に封入したものである。これら電池の電極は薄いため、電極面積が大きくすることができ、高レート充放電を可能としている。

【0004】

又、リチウムイオン二次電池の電解質として、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート、或いは、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステルや、これら2種以上を混合した有機溶媒に、Li塩を溶解した非水電解液が使用されている。特に低温環境下におけるリチウムイオンの移動を円滑に行うために、環状カーボネートに鎖状カーボネートを混合して用いるのが一般的である。

【0005】

このようなリチウムイオン二次電池のうち、角型電池は円筒型電池よりも、機器に実装した場合に空間が無駄なく利用でき、また、組電池として電源に利用することも容易である。又、この角型電池の場合、電池内部の体積に対する電極群の充填率を高くしようとすると、短冊形電極の積層構造の方が捲回構造よりも有利である。

【0006】

又、積層式の角型電池の場合、電気容量を高くすると、多数の正極と負極の位置を正確に合わせて積層する技術が必要となる。それに対して、電極の厚さを厚くすると、そのような多数の正極と負極の位置を合わせる必要はなくなるが、新たに、充放電中に電極活物質が脱落し、電池の容量が低下するなどの問題が生じる。そこで、そのような問題に対して、例えば、従来技術として、アルミニウム繊維からなる多孔質シートを正極の芯材に使用する技術や（特許文献1参照）、金属多孔体に負極活物質を保持させた電極の技術（特許文献2参照）などが提案されている。

【0007】

又、これまでに正極に用いられてきたコバルト(Co)を含むコバルト酸リチウム(LiCoO₂)は、Coが鉄(Fe)やMn(マンガン)と比較して埋蔵量が少なく、使用し続けるには問題がある。その問題に対して、近年、低環境負荷、超低コスト正極材料として、鉄を主成分としたオリビン型LiFePO₄が注目されている。例えば、従来技術として、オリビン型LiFePO₄の活物質に、それより酸化還元電位の貴な導電性物質を混合することで正極の電子伝導性改善を図る技術や（特許文献3参照）、オリビン型LiFePO₄の一部をフッ素で置換することにより正極活物質の電気抵抗を低減させ導電性を高める技術（特許文献4参照）などが提案されている。

【0008】

又、上述したように、リチウムイオン二次電池は電解質として有機電解液が用いられている。このため、安全性に関しては、幾つもの対策が施されており、過酷な使用条件においても破裂や発火などの事故に至らないように設計されている。例えば、保護回路をつけることで、過充電、過放電による事故が回避されるように設計されており、また、電池の温度が上昇した場合の安全対策として、端子から電池内部への導電経路の一部に、温度が

10

20

30

40

50

ある値を越えると電気抵抗がほぼ無限大にまで大きくなる PTC (Positive Temperature Coefficient) 素子を用いられている。

【0009】

このような安全対策が実施されても、外部からの要因（例えば釘が刺さった場合など）や、内部短絡によって、短絡箇所に電流が集中して流れ、抵抗発熱により発熱し、その熱によって電池の中の活物質や電解液の化学反応を引き起こす、いわゆる「熱暴走」が起こり、最終的に破裂、発火に至る可能性がある。その対策の一つとして、小型のリチウムイオン二次電池では、電池温度が上昇した場合に、セパレータが溶融して、セパレータの穴が塞がれ絶縁フィルムとなり電流を流れないようにする、いわゆる「シャットダウン機能」などの機能が備えられている。また、リチウムイオン二次電池の内圧が異常に上昇した場合に、電池が破裂しないよう、安全弁などが設けられている。

10

【0010】

又、リチウムイオン二次電池は充放電におけるエネルギー効率（電力効率）が鉛蓄電池やニッケル水素に比べ高いため、電気自動車や電力貯蔵用途としても有望であり、中型、大型化への開発が積極的に推進されている。又、中型のリチウムイオン二次電池は電動アシスト付き自転車などの用途で、一部実用化されている。これら中型から大型電池への開発は、従来、小型電池の開発で得られた電池構造を踏襲することによって、推進されている。

【特許文献1】特開平6-196170号公報

【特許文献2】特開平7-22021号公報

20

【特許文献3】特開2001-110414号公報

【特許文献4】特開2003-187799号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

この、従来技術によるリチウムイオン二次電池を作製するとともに、作製されたリチウムイオン二次電池の充放電試験を行った。まず、作製されたリチウムイオン二次電池について、以下に説明する。正極活物質にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用い、導電材としてケッチェンブラックを20重量部、結着材（バインダー）としてポリフッ化ビニリデン（以下PVdF）を10重量部加え、溶剤にN-メチル-2-ピロリドン（以下NMP）を用い正極のペーストを作製した。このようにして得られたペーストを発泡状アルミ（サイズ：10cm×20cm、厚さ4mm、空隙率92%）に充填し、十分に乾燥した後、油圧プレスを用いてプレスし、厚さ3.0mmの電極を得た。この得られた電極の面積当たりの活物質重量は210mg/cm²で、正極の空隙率は55%であった。尚、本明細書において「重量部」とは、正極活物質の重量に対する重量比を、%表示で表した値とする。

30

【0012】

負極活物質には、人造黒鉛粉末（平均粒径12μm、 $d_{002} = 0.3365\text{nm}$ 、BET比表面積7m²/g）を用い、バインダーとしてPVdFを12重量部加え、溶剤にNMPを用い負極のペーストを作製した。このようにして得られたペーストを銅の繊維による不織布（サイズ：10.2cm×20.2cm、厚さ2.5mm、空隙率88%）に充填し、充分乾燥した後、油圧プレスを用いてプレスし、厚さ1.5mmの電極を得た。この得られた電極の面積当たりの活物質重量は95mg/cm²で、負極の空隙率は50%であった。尚、本明細書において「 d_{002} 」とは、層状な結晶構造を有する黒鉛で、隣接する層と層の間隔（ (002) 面間の間隔）とする。又、「BET比表面積」とは、単分子層吸着理論を多分子層に拡張したBET式を用いて求められた77Kにおいて窒素が吸着可能な孔隙の重量当たりの面積とする。

40

【0013】

又、正極と負極が直接接触してショートすることを防止するための両極を分離する部材であるセパレータとして、厚さ25μmのポリエチレン製の微多孔質膜を2枚使用し、得

50

られた電極を正極 1 枚、負極 1 枚が対向するように積層し、袋状のアルミラミネートに挿入した。

【0014】

そして、非水電解液として、 γ -ブチロラクトン（以下 GBL）とエチレンカーボネート（以下 EC）を体積比で 7 : 3 になるように混合した溶媒に、濃度が 1.5 mol/l になるようにホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）を溶解させたものを用いる。この非水電解液が、電極の積層体が挿入されたアルミのラミネート袋に注液された後、熱融着により封止されることで、設計容量 5 Ah のリチウムイオン二次電池が作製される。

【0015】

上述のようにして得られた電池を、以下の条件にて充放電試験を行った。充電するときは、充電電流が 1.5 A で電圧が 4.2 V になるまで充電し、その後電圧 4.2 V で 15 時間経過するか、又は、充電電流が 0.1 A になると充電終了とする。又、放電するときは、放電電流が 1.5 A で電圧が 2.75 V になるまで放電する。このような条件で 100 回充放電を繰り返した後に、更に、容量一杯まで充電する。このようにして満充電状態とされたリチウムイオン二次電池の電池容量を測定し、更に、当該電池を横に寝かせた状態で、 2.5 mm ϕ の釘を貫通させる釘刺し試験を実施した。その結果を、図 5 に示すように、充放電を 100 回繰り返した後の電池容量が低下するだけではなく、釘刺し試験の結果、白煙が発生し危険な状態を招くこととなり、安全上に問題がある。

【0016】

このように、従来の小型電池の構造を踏襲して、単に大型化を図られて作製された大型リチウムイオン二次電池では、上述した小型のリチウムイオン二次電池に適用されていた安全対策だけでは不十分である。

【0017】

又、エチレンカーボネートのような鎖状カーボネートを電解液に使用すると、溶媒の蒸気圧が高くなり、高温環境下では大量のガスが発生する。このため、鎖状カーボネートを多く含むリチウムイオン二次電池では、外装体が膨れて変形する等の問題が生じる。更に、鎖状カーボネートを電解液に含む場合は、製造時における電池の過充電試験やサーマル試験を行った場合の発熱量が大きい。このため、十分な安全性を確保するために、過充電防止のための保護回路を設ける他、安全弁、電流遮断弁、PTC 素子等の保護機構を複数併用する必要がある、電池の製造工程が複雑になり、更に、電池のエネルギー密度が低下するという課題が生じていた。この問題は、特に大型のリチウムイオン二次電池において顕著となる。

【0018】

本発明は、このような問題を鑑みて、特に電池容量が 5 Ah 以上で、正極及び負極の 1 cm^2 当たりの電気容量が 10 mAh 以上の大型リチウムイオン二次電池において、安全性に優れ、電池性能の良好なリチウムイオン二次電池を提案することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記目的を達成するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質を有する集電体を備えた正極と、負極活物質を有する集電体を備えた負極と、前記正極と前記負極とが物理的接触をして短絡することを防止するセパレータと、リチウム塩を含む非水系電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、電池容量が 5 Ah 以上で、且つ、前記正極及び前記負極の 1 cm^2 当たりの電気容量が 10 mAh 以上であるとともに、前記正極活物質がオリビン型 LiFePO_4 であり、前記非水電解液に少なくとも γ -ブチロラクトンが含まれていることを特徴とする。

【0020】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記非水電解液に含まれている前記 γ -ブチロラクトンの含有率が、体積分率で 50 % 以上 80 % 以下であることを特徴とする。

【0021】

このようなリチウムイオン二次電池では、前記非水電解液における前記 γ -ブチロラク

トンの含有率が体積分率で50%より小さいために大型リチウムイオン二次電池の安全性が低下することが防止される。又、前記 γ -ブチロラクトンの含有率が80%より大きいために電極だけでなく、リチウムイオン二次電池を構成するその他の部材、例えば、前記セパレータ等への前記非水電解液の浸透性が低くなり、リチウムイオン二次電池の性能が低下することが防止される。尚、前記非水電解液として、ゲル電解質などを用いても構わない。

【0022】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚さが、1mm以上10mm未満であることを特徴とする。

【0023】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚さが10mm以上であり、その結果、前記非水電解液が十分に前記正極及び前記負極に浸透しなくなり、性能を維持することが困難となることを防止される。又、電極の厚さが1mmより小さいために電極内部の空隙率が低くなり、又、前記正極活物質及び前記負極活物質の重量が減少し、積層枚数が増えてしまうこともない。

【0024】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極及び前記セパレータを複数備えるとともに、前記セパレータを介して前記正極を挟むように前記正極の両側に前記負極を配置することを特徴とする。

【0025】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記正極を厚くすることにより、前記正極の両側に前記負極を配置する構造をとり、前記負極の分極を低減できるので、リチウム析出を回避することが可能となる。この場合は、厚型正極を、前記正極の約半分の容量をもつ前記負極で挟むという構造となる。

【0026】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記セパレータの空隙率が、30%以上90%以下であるとともに、前記セパレータの厚さが5 μ m以上100 μ m以下であることを特徴とする。

【0027】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記セパレータの空隙率が30%より低いために前記非水電解液の含有量が減りリチウムイオン二次電池の内部抵抗が高くなることを防止される。又、前記セパレータの空隙率が90%より高いために正極と負極が物理的な接触を起こしてしまい、リチウムイオン二次電池の内部短絡することが防止される。更に、前記セパレータの厚さが5 μ mより薄く、そのため、前記セパレータの機械的強度が不足し、前記リチウムイオン二次電池の内部短絡の原因となることも防止される。又、前記セパレータの厚さが100 μ mより厚く、そのため、正極負極間の距離が長くなり、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が高なることも防止される。尚、前記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどから成る不織布や微多孔質膜の中から選択可能であるが、前記セパレータがポリエステルから成る不織布である場合、前記不織布は前記微多孔質膜よりも前記 γ -ブチロラクトンを含む前記非水電解液の浸透性が高く、より好適である。

【0028】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記非水電解液に溶解される電解質塩の塩濃度が0.5mol/l以上3mol/l以下であることを特徴とする。

【0029】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記非水電解液の塩濃度を、0.5mol/l以下であるために電解液中のキャリア濃度が低くなり、前記非水電解液の抵抗が高くなることを防止される。又、前記非水電解液の塩濃度が3mol/lより高いために塩自体の解離度が低くなり、前記非水電解液中のキャリア濃度が上がらなくなることも防止される。

10

20

30

40

50

【0030】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記集電体が、複数の空孔を備える三次元構造の金属多孔体であることを特徴とする。

【0031】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記電極を構成する前記集電体に複数の空孔を備える三次元構造の前記金属多孔体を用いると、当該リチウムイオン二次電池内部に熱伝導度の優れた金属が前記電極全体にわたり均一に存在することにより、前記電極内の放熱性を高めることが可能となる。このことにより、さらに安全性を高めることが可能となる。

【0032】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記集電体を構成する前記金属多孔体の空孔の大きさが1mm以下であるとともに、前記集電体の空隙率が、50%以上98%以下であることを特徴とする。

【0033】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記集電体を構成する前記金属多孔体の空孔の大きさが1mmより大きいために、前記正極活物質及び負極活物質から前記集電体の前記空孔内壁までの距離が大きくなり、その結果、抵抗が大きくなることが防止される。又、金属多孔体の空孔がサイズは1mm以下であると、前記空孔中にある前記正極活物質又は前記負極活物質が前記金属多孔体の空孔からはずれる可能性が低くなり、好ましい。更に、前記集電体の空隙率について、上述の範囲の値であれば、空隙率が低いために活物質が十分に充填できず、前記リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の低下を招くことが防止される。逆に、空隙率が高いために前記電極の強度が弱くなり、又、放熱の効果が十分に得られなくなることが防止される。

【0034】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極の空隙率が30%以上90%以下であることを特徴とする。

【0035】

このようなりチウムイオン二次電池では、三次元構造の前記金属多孔体に前記負極活物質をバインダーなどと混合しペースト状にして充填した後、前記金属多孔体をプレスして前記負極電極を形成する。当該負極電極は、前記負極活物質として黒鉛系材料を用いた場合、前記非水電解液に前記 γ -ブチロラクトンが含まれていると、前記負極への前記非水電解液の浸透率が低くなり、前記リチウムイオン二次電池の放電特性、充放電サイクル特性、低温特性が悪化する。このため、これらの問題を抑制するために、前記負極内部に空隙が、上述の範囲の値の空隙率で存在するのが好ましい。

【0036】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極活物質が黒鉛粉末と炭素繊維粉末との混合物であることを特徴とする。

【0037】

上述した前記非水電解液用溶媒に前記 γ -ブチロラクトンを使用すると、前記負極への前記非水電解液浸透性が低くなるという問題を、更に改善するために、前記負極活物質を黒鉛粉末と炭素繊維粉末とを混合物とする。特に、天然黒鉛粉末の場合は鱗片状の形状であり、前記電極内部で前記天然黒鉛粉末が配向して前記空隙が減少してしまうという問題があった。このようなりチウムイオン二次電池では、前記天然黒鉛とは異形状である前記炭素繊維粉末を混合することで前記負極の前記空隙の減少を抑え、また、前記炭素繊維粉末も前記負極活物質として寄与し、容量損失を抑制できる。

【0038】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極活物質が結晶性の良い黒鉛を備えることを特徴とする。

【0039】

リチウムイオン二次電池用負極活物質としては、広く炭素質材料が使用されてきている

10

20

30

40

50

が、特に充放電電位の平坦性や充放電効率の高さ等から鑑みて、結晶性の高い黒鉛質材料が好適である。このような高結晶性を有する前記黒鉛質材料として、例えば、天然黒鉛を用いても構わない。この天然黒鉛は世界的に埋蔵量が多いだけでなく、人工黒鉛と比べて結晶性が高いので、本発明の前記負極活物質として好適である。

【0040】

又、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極活物質が気相成長炭素繊維を備えることを特徴とする。

【0041】

前記負極活物質に用いる炭素繊維として、気相成長黒鉛繊維 (Vapor Grown Carbon Fibers: 以下 V G C F) を用いており、V G C F は炭素繊維の形状でありながら天然黒鉛と

10

【発明の効果】

【0042】

本発明の構成によって、大型リチウムイオン二次電池の性能が優れ、かつ安全性も向上させることが可能となる。

【0043】

本発明によると、正極活物質として、高電位・高エネルギー密度と、高い安全性・安定性という相反する要素を両立するばかりでなく、鉄を主成分とした、低環境負荷を実現する材料であるオリビン型 LiFePO_4 を用いる。又、高誘電率と低粘度とを兼ね備えた性質を有し、更に、耐酸化性に優れ、高沸点、低蒸気圧、高引火点である等の利点を有している γ -ブチロラク톤を非水電解液に使用することで、高温保存した場合や過充電した場合の発熱量が少なく、ガス発生も少なくなる。よって、従来の携帯機器用電源としてのリチウムイオン二次電池に比べて安全性を高くすることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

本発明の実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本実施形態のリチウムイオン二次電池の概略断面図である。当該リチウムイオン二次電池は、バインダー、導電材など (図示せず) が混合されてペースト状物質とされる正極活物質1及び負極活物質2と

30

【0045】

このようなリチウムイオン二次電池において、集電体3aに正極活物質1が塗り込まれて正極が構成されるとともに、集電体3bに負極活物質2が塗り込まれて負極が構成される。セパレータ4が集電体3a、3bの間に設けられることで、正極側と負極側とが直接接触して、短絡することが防がれる。充電時にはリチウムイオンが正極側から抜け出し負極に移動し、放電時には逆に負極側からリチウムイオンが抜け出して正極側に戻ってくる

40

【0046】

図1のように構成されるリチウムイオン二次電池の詳細について、以下に説明する。まず、このようなリチウムイオン二次電池を、家庭用分散型電源及び太陽光発電システムの蓄電システムのような大容量を必要とするシステムに用いるとき、大容量を得るには組電池とする必要がある。しかしながら、単電池として充放電容量の小さい小型のリチウムイオン二次電池を使用すると数百～数千個の単電池が必要になり、蓄電システムのメンテナンスなどが大変煩雑になる。このため、リチウムイオン二次電池を、その充放電容量の大きい中、大型とし、好ましくは単電池としての充放電容量を、5Ah以上とする。

【0047】

50

又、このとき、正極活物質 1 と集電体 3 a とで構成される正極、及び負極活物質 2 と集電体 3 b とで構成される負極において、 1 cm^2 当たりの電気容量が 10 mAh 未満になると単電池当たりの積層枚数が十数枚～数十枚となり、単電池製造の作業が煩雑になる。このため、正極、及び負極の 1 cm^2 当たりの電気容量は 10 mAh 以上とする。このような容量値を持つリチウムイオン二次電池の構成について、以下に述べる。

【0048】

(正極及び負極)

まず、正極及び負極の厚さが 10 mm 以上であると、十分に電解液が浸透しなくなり、性能を維持することが困難となる。又、電極の厚さが 1 mm より小さくなると、電極内部の空隙率が低くなり、また、電極活物質の重量が減少してしまい積層枚数が増えてしまう。このため、本実施形態において、正極及び負極の厚さは、その活物質の密度や混合するバインダー、導電材の種類や、電極のプレス圧等にもよるが、 1 mm 以上 10 mm 未満とする。

【0049】

又、本実施形態で使用される正極及び負極の厚さは、どちらか一方の電極を厚型電極とする場合には、正極を厚くすることが好ましい。これは、リチウムイオン二次電池では、負極がリチウム金属に近い電位で充放電するため、負極の分極が大きくなるとリチウムが析出する恐れがあるからである。又、後述するように正極を厚くすることにより、正極の両側に負極を配置する構造をとり、負極の分極を低減できるので、リチウム析出を回避することが可能となる。この場合は、厚型正極を、正極の約半分の容量をもつ負極で挟むという構造となる(図3参照)。

【0050】

又、これまでに正極に用いられてきた通常用いられる LiCoO_2 などの正極材料は温度上昇に伴い、酸素が放出され、電解液が燃焼し激しく発熱する。又、コバルト(Co)を含む LiCoO_2 は、 Co が鉄(Fe)や Mn (マンガン)と比較して埋蔵量が少なく、使用し続けるには問題がある。その問題に対して、近年、低環境負荷・超低コスト正極材料として、鉄を主成分としたオリビン型 LiFePO_4 が注目されている。この LiFePO_4 は高電位・高エネルギー密度と高い安全性・安定性という双方の要素を両立するだけでなく、鉄を主成分としており環境にかかる負荷も低い。又、 LiFePO_4 は全ての酸素が強固な共有結合によって燐と結合しているため、上述した LiCoO_2 などの他の正極材料のような発熱もなく、温度上昇による酸素を放出が非常に起こりにくく、安全性の観点から好ましい。また、燐を含んでいるため、正極が発熱し、電解液が漏れた際にも、消炎作用も期待でき、好ましい。このため、本実施形態の正極は、オリビン型 LiFePO_4 を正極活物質 1 として用いるものとする。

【0051】

このようにオリビン型 LiFePO_4 を正極活物質 1 に用いたリチウムイオン二次電池は、その充電電圧が 3.5 V 程度であり、 3.8 V でほぼ充電が完了するため、電解液の分解を引き起こす電圧である略 4.5 V までには、余裕がある。尚、充電電圧が 4.0 V 以上に達する正極材料を正極活物質 1 に用いた場合は、それ以上に充電電圧を上げると電解液の分解が起こりやすくなるため、好ましくない。

【0052】

又、大型電池における安全性は、その発熱挙動と放熱速度によって大きく左右される。大型リチウムイオン二次電池においては、その電池サイズが大きいため、内部に熱がたまりやすい。しかしながら、電極を構成する集電体 3 a、3 b に金属の三次元構造体を用いると、リチウムイオン二次電極内部に熱伝導度の優れた金属が電極全体にわたり均一に存在することにより、電極内の放熱性を高めることが可能となる。このため、本実施形態において、集電体 3 a、3 b に三次元に連なった金属多孔体を用いることとし、このことにより、さらに安全性を高めることが可能となる。

【0053】

又、上述の集電体 3 a、3 b に用いる三次元に連なった金属多孔体の空孔において、そ

10

20

30

40

50

の大きさが1mmより大きいと、活物質から集電体3a、3bの空孔内壁までの距離が大きくなり、その結果、抵抗が大きくなる。更に、金属多孔体の空孔がサイズは1mm以下であると、空孔中にある正極活物質1又は負極活物質2が金属多孔体の空孔からはずれる可能性が低くなり、好ましい。このため、本実施形態において、集電体3a、3bそれぞれに使用される三次元に連なった金属多孔体の空孔のサイズを1mm以下とし、より好ましくは0.5mm以下とする。

【0054】

更に、上述の金属多孔体の空隙率について、空隙率が低い場合、活物質が十分に充填できないため、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の低下を招く。又、空隙率が高い場合には、電極の強度が弱くなり、又、放熱の効果が十分に得られなくなる。このため、

10

【0055】

このような三次元に連なった金属多孔体を集電体3a、3bとして用いた電極は、従来のように金属箔に塗布されていた電極とは異なり、裏から表へイオンが通り抜けることが可能となる。よって、両側に対極を配置することにより、両面からイオンが供給されるため、サイクル特性が向上する効果も有する。

【0056】

このような三次元に連なった金属多孔体に負極活物質2をバインダーなどと混合しペースト状にして充填した後、金属多孔体をプレスして負極電極を形成する。この負極電極は、負極活物質2として黒鉛系材料を用いた場合、非水電解液6に後述するγ-ブチロラクトンが含まれていると、負極への非水電解液6の浸透率が低くなり、リチウムイオン二次電池の放電特性、充放電サイクル特性、低温特性が悪化する。このため、これらの問題を抑制するために、負極内部に空隙が存在するのが好ましい。このため、本実施形態において、負極の空隙率を30%以上90%以下とする。

20

【0057】

上述した三次元構造体を集電体3a、3bとして用いた電極は、三次元的に熱伝導度の高い金属が配置されているので、電極内の温度を均一に保つことが可能となり、大型リチウムイオン二次電池の場合に問題となってくる局所的な温度上昇などに起因するサイクル劣化を抑えることが可能となる。又、本実施形態で使用される電極は、活物質間の導電性の向上、放熱性の向上のために、正極活物質1又は負極活物質2中に金属繊維を分散させても構わない。金属繊維の長さは、集電体3a、3bとして用いる三次元構造体の空隙のサイズと同等程度の長さがあることが好ましい。

30

【0058】

尚、「三次元に連なった金属多孔体」とはスポンジ状の金属構造体、金属繊維による不織布、金蔵粉末を焼結したもの、金属箔をハニカム構造に成型したものなどを指す。又、これら集電体3a、3bそれぞれに用いられる金属多孔体の素材は特に限定されないが、正極用となる集電体3aに使用する素材にはアルミニウム、チタニウム、ステンレススチール等が耐酸化性が高いため好ましく、又、負極用となる集電体3bに使用する素材には銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール等がリチウムと合金化しにくく、電気伝導性が高いので好ましい。

40

【0059】

(非水電解液)

γ-ブチロラクトン(GBL)は高誘電率と低粘度とを兼ね備えた性質を有し、しかも、耐酸化性に優れ、高沸点、低蒸気圧、高引火点であるなどの利点がある。このため、非水電解液に使用した場合、高温で保存した場合や過充電した場合の発熱量が少なく、更にガスの発生量も少なく、従来の小型リチウムイオン二次電池に比べて非常に高い安全性を要求される大型リチウムイオン二次電池の電解液用溶媒として好適である。このため、本実施形態で使用される非水電解液6には、GBLが含まれているものとする。

【0060】

50

又、この非水電解液 6 において、G B L に混合して使用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート (P C)、エチレンカーボネート (E C)、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (D M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられ、これらの 1 種以上を混合して用いても構わない。特に、P C、E C 及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類が高沸点溶媒であるので好ましい。

10

【 0 0 6 1 】

又、非水電解液 6 における G B L の含有率に関して、G B L の含有率が体積分率で 5 0 % より少なくなると、大型リチウムイオン二次電池の安全性が低下してしまう。又、G B L の含有率が 8 0 % より多くなると、電極だけでなく、リチウムイオン二次電池を構成するその他の部材、例えば、セパレータ等への電解液の浸透性が低くなり、リチウムイオン二次電池の性能が低下する。このため、本実施形態のリチウムイオン二次電池の非水電解液 6 において、非水電解液用溶媒における G B L の含有率は体積分率を、5 0 % 以上 8 0 % 以下とする。尚、非水電解液 6 として、上記溶媒により構成される電解液をポリマーマトリックス中に保持したゲル電解質などを用いても構わない。

20

【 0 0 6 2 】

又、この非水電解液 6 内に溶解される電解質塩として、ホウフッ化リチウム (L i B F₄)、六フッ化リン酸リチウム (L i P F₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (L i C F₃ S O₃)、トリフルオロ酢酸リチウム (L i C F₃ C O O)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド (L i N (C F₃ S O₂)₂) 等のリチウム塩が挙げられ、これらの 1 種以上を混合して用いても構わない。

【 0 0 6 3 】

上述した非水電解液 6 の塩濃度を、0 . 5 m o l / l 以下とすると、電解液中のキャリア濃度が低くなるため、非水電解液 6 の抵抗が高くなる。又、非水電解液 6 の塩濃度が 3 m o l / l より高いと塩自体の解離度が低くなり、非水電解液 6 中のキャリア濃度が上がらない。このため、本実施形態における非水電解液 6 の塩濃度は、0 . 5 ~ 3 m o l / l

30

【 0 0 6 4 】

(セパレータ)

本実施形態で使用されるセパレータ 4 は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどから成る不織布や微多孔質膜の中から選択可能であるが、当該セパレータ 4 がポリエステルから成る不織布である場合、この不織布は微多孔質膜よりも G B L を含む非水電解液 6 の浸透性が高く、より好適である。

【 0 0 6 5 】

又、上述のセパレータ 4 について、空隙率が 3 0 % より低いと、非水電解液 6 の含有量が減りリチウムイオン二次電池の内部抵抗が高くなり、9 0 % より高いと、正極と負極が物理的な接触を起こしてしまい、リチウムイオン二次電池の内部短絡の原因となる。又、セパレータ 4 の厚さが 5 μ m より薄くなるとセパレータ 4 の機械的強度が不足し、リチウムイオン二次電池の内部短絡の原因となり、1 0 0 μ m より厚くなると正極負極間の距離が長くなり、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が高なる。このため、本実施形態において、セパレータ 4 の空隙率を、3 0 % 以上 9 0 % 以下とし、又、セパレータ 4 の厚さを、5 μ m 以上 1 0 0 μ m 以下とする。

40

【 0 0 6 6 】

(外装材)

又、本実施形態で使用されるリチウムイオン二次電池の外装材 5 は、金属製の缶、例えば鉄、ステンレススチール、アルミニウムなどから成る缶が好ましい。また、極薄のアル

50

ミを樹脂でラミネートしたフィルム状の袋を使用しても構わない。外装材 5 の形状は円筒型、角型、薄型等いずれでも構わないが、大型リチウムイオン二次電池は組電池として使用する機会が多いので、角型または薄型であるのが好ましい。

【0067】

尚、本発明の実施形態のリチウムイオン二次電池は図 1 のような構成のものとしたが、図 2 のように集電体 3 a、3 b の間にセパレータ 4 a、4 b を備えた構成のものとして構わない。又、図 3 のように、負極活物質 2 及び集電体 3 b より成る負極とセパレータ 4 とを、それぞれ 2 つ備えるものとしても構わない。

【0068】

以下に、本実施形態により作製したリチウムイオン二次電池の実施例 1 ~ 実施例 3 及び各実施例における評価結果について説明する。尚、それぞれ、実施例 1 は図 1、実施例 2 は図 2 及び実施例 3 は図 3 のような構成とした。

【実施例 1】

【0069】

正極活物質 1 にオリビン型 LiFePO_4 を用い、導電材としてアセチレンブラックを 20 重量部、バインダーとして PVdF を 10 重量部加え、溶剤に NMP を用い正極のペーストを作製する。得られたペーストを集電体 3 a として用いる発泡状アルミ（サイズ：10 cm × 20 cm、厚さ 4 mm、空隙率 92 %）に充填し、十分に乾燥した後、油圧プレスを用いてプレスし、厚さ 3.0 mm の電極を得る。このようにして得られた電極の面積当たりの活物質重量は $210 \text{ mg} / \text{cm}^2$ で、正極の空隙率は 55 % であった。

【0070】

負極活物質 2 には、中国産の天然黒鉛粉末（平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、BET 比表面積 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）と VGCf 粉末（平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.3359 \text{ nm}$ 、BET 比表面積 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）とを重量比 50 : 50 で混合した物を用い、バインダーとして PVdF を 12 重量部加え、溶剤に NMP を用い負極のペーストを作製する。得られたペーストを集電体 3 b として用いる銅の繊維による不織布（サイズ：10.2 cm × 20.2 cm、厚さ 2.5 mm、空隙率 88 %）に充填し、充分乾燥した後、油圧プレスを用いてプレスし、厚さ 1.5 mm の電極を得る。このようにして得られた電極の面積当たりの活物質重量は $95 \text{ mg} / \text{cm}^2$ で、負極の空隙率は 50 % であった。

【0071】

又、セパレータ 4 として厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエステル製の不織布を 1 枚使用し、上述した方法で得られた電極を正極 1 枚、負極 1 枚が対向するように積層し、袋状のアルミラミネートに挿入した。

【0072】

又、非水電解液 6 は、GBL と EC を体積比で 7 : 3 になるように混合した溶媒に、濃度が $1.5 \text{ mol} / \text{l}$ になるように LiBF_4 を溶解した物を用い、電極の積層体をアルミのラミネート袋に挿入し、その電解液を注液後、熱融着により封止し、本実施例による設計容量 5 Ah のリチウムイオン二次電池を作製した。このようにして作製されたリチウムイオン二次電池を試験した。尚、この試験及び試験結果については、後述する。

【実施例 2】

【0073】

正極については、実施例 1 と同様であるので、その詳細な説明は、実施例 1 を参照するものとして省略する。

【0074】

負極活物質 2 には、中国産の天然黒鉛粉末（平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、BET 比表面積 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）と PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維粉末（平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.3400 \text{ nm}$ 、BET 比表面積 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）を、重量比 80 : 20 で混合した物を用い、バインダーとしてラテックス系ゴムを 6 重量部と、増粘剤として CMC（カルボキシメチルセルロース）- NH_4 を 6 重量部とを加え、水に溶解・分散して負極のペーストを作製する。得られたペーストを集電体 3 b として用いる

10

20

30

40

50

発泡ニッケル（サイズ：10.2 cm × 20.2 cm、厚さ2.5 mm、空隙率90%）に充填し、充分乾燥した後、油圧プレスを用いてプレスし、厚さ1.8 mmの電極を得る。このようにして得られた電極の面積当たりの活物質量は99 mg / cm²で、負極の空隙率は60%であった。

【0075】

又、セパレータ4a、4b（図2参照）として厚さ25 μmのポリエチレン製の不織布を2枚使用し、得られた電極を正極1枚、負極1枚が対向するように積層し、袋状のアルミラミネートに挿入した。

【0076】

又、非水電解液6は、GBLとECを体積比で5：5になるように混合した溶媒に、濃度が1.7 mol / lになるようにLiBF₄を溶解したものをを用い、電極の積層体をアルミのラミネート袋に挿入し、その電解液を注液後、熱融着により封止し、本実施例による設計容量5 Ahのリチウムイオン二次電池を作製した。このようにして作製されたりチウムイオン二次電池を実施例1と同様に試験した。尚、この試験及び試験結果については、実施例1と同様、後述する。

【実施例3】

【0077】

以下に、本実施形態により作製したリチウムイオン二次電池の評価結果について説明する。正極については、実施例1と同様であるので、その詳細な説明は、実施例1を参照するものとして省略する。

【0078】

負極活物質2には人造黒鉛粉末（平均粒径12 μm、d₀₀₂ = 0.3365 nm、BET比表面積7 m² / g）を用い、バインダーとしてラテックス系ゴムを4重量部と、増粘剤としてCMC - NH₄を4重量部とを加え、水に溶解・分散して負極のペーストを作製する。得られたペーストを集電体3bとして用いる発泡ニッケル（サイズ：10.2 cm × 20.2 cm、厚さ1.4 mm、空隙率95%）に充填し、充分乾燥した後、油圧プレスを用いてプレスし、厚さ1.1 mmの電極を2枚得る。このようにして得られた電極の面積当たりの活物質量は45 mg / cm²で、負極の空隙率は70%であった。

【0079】

又、セパレータ4として厚さ25 μmの表面に界面活性剤をコートしたポリプロピレン製の不織布を2枚使用し、図3のように得られた正極1枚を2枚の負極で挟んで積層し、袋状のアルミラミネートに挿入した。

【0080】

又、非水電解液6は、GBLとDECを体積比で5：5になるように混合した溶媒に、濃度が1.2 mol / lになるようにLiBF₄を溶解したものをを用い、電極の積層体をアルミのラミネート袋に挿入し、その電解液を注液後、熱融着により封止し、本実施例による設計容量5 Ahのリチウムイオン二次電池を作製した。このようにして作製されたりチウムイオン二次電池を実施例1と同様に試験した。尚、この試験及び試験結果については、実施例1、実施例2と同様、後述する。

【0081】

実施例1～実施例3で得られたリチウムイオン二次電池それぞれについて、以下の条件にて充放電試験を行った。充電については、充電電流が1.5 Aで電圧が4.2 Vになるまで充電し、その後電圧4.2 Vで15時間経過するか、又は、充電電流が0.1 Aになると充電終了とする。放電については、放電電流が1.5 Aで電圧が2.75 Vになるまで放電する。このような条件で100回充放電を繰り返した後、その時の容量一杯まで充電された満充電状態のリチウムイオン二次電池の電池容量を測定し、更に、当該リチウムイオン二次電池を横に寝かせた状態で、2.5 mm φの釘を貫通させる釘刺し試験を実施した。その結果を図4に示す。

【0082】

図4と図5により本発明と従来技術とを比較すると、正極活物質1にオリビン型LiF

10

20

30

40

50

e P O₄と非水電解液 6 に G B L を使用した本発明のリチウムイオン二次電池は、釘刺し試験を実施しても、白煙などが発生せず、内部で異常な発熱を起こすこともなく、従来技術によるリチウムイオン二次電池より、安全上、改善されている。又、実施例 1 と実施例 2 の評価結果を比較すると、負極活物質 2 に V G C F を混合した実施例 1 の方が、電池容量の減少が小さく、サイクル特性が優れることが分かる。同様に、実施例 1 と実施例 3 を比較すると、負極活物質 2 には V G C F 粉末を混合した実施例 1 の方がサイクル特性が優れており、又、負極活物質 2 に天然黒鉛を使用した実施例 1 及び実施例 2 の方が、人造黒鉛を使用した実施例 3 よりもサイクル特性が優れていることが分かる。更に、実施例 3 と、実施例 1 又は実施例 2 を比較すると、実施例 3 の表面最高温度が低い。このことより、正極を 2 枚の負極で挟む構造を有する実施例 3 の方が、電極を正極 1 枚、負極 1 枚が対向するように積層する構造を有する実施例 1 及び実施例 2 よりも、熱の拡散効率が高いことが分かる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 3 】

【図 1】本発明のリチウムイオン二次電池の構成を示す概略断面図である。

【図 2】本発明のリチウムイオン二次電池の変形例の構成を示す概略断面図である。

【図 3】本発明のリチウムイオン二次電池の変形例の構成を示す概略断面図である。

【図 4】本発明の実施例 1、実施例 2 及び実施例 3 におけるリチウムイオン二次電池の試験結果を示す図である。

【図 5】従来技術によるリチウムイオン二次電池の試験結果を示す図である。

20

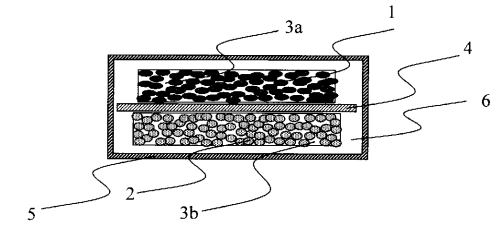
【符号の説明】

【 0 0 8 4 】

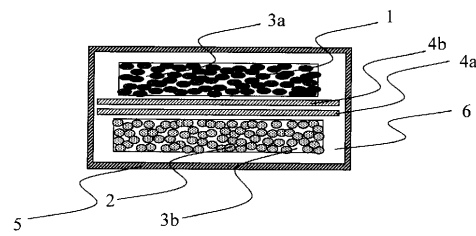
- 1 正極活物質
- 2 負極活物質
- 3 a 集電体
- 3 b 集電体
- 4 セパレータ
- 4 a セパレータ
- 4 b セパレータ
- 5 外装材
- 6 非水電解液

30

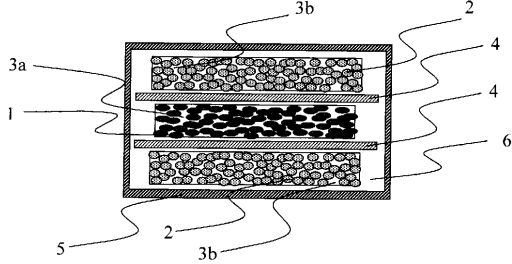
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 5】

従来技術による電池	電池容量 (A h)	100サイクル後の 電池容量 (A h)	針刺し試験結果	
			状態	表面最高温度 (℃)
	5.3	4.5	白腐発生	483

【図 4】

実施例 1 による電池	電池容量 (A h)	100サイクル後の 電池容量 (A h)	針刺し試験結果	
			状態	表面最高温度 (℃)
実施例 1 による電池	5.3	5.2	水膨	136
実施例 2 による電池	5.3	5.1	変色なし	138
実施例 3 による電池	5.4	5.1	変色なし	132

【手続補正書】

【提出日】平成17年6月20日(2005.6.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を有する集電体を備えた正極と、負極活物質を有する集電体を備えた負極と、セパレータと、リチウム塩を含む非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、

電池容量が5 A h以上で、且つ、前記正極及び前記負極の1 c m²当たりの電気容量が10 m A h以上であるとともに、

前記正極活物質がオリビン型L i F e P O₄であり、

前記集電体が、複数の空孔を備える三次元構造の金属多孔体であり、

前記非水電解液に少なくともγ - ブチロラクトンが含まれ、

前記非水電解液に含まれている前記γ - ブチロラクトンの含有率が、体積分率で50%以上80%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚さが、1 mm以上10 mm未満であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記負極及び前記セパレータを複数備えるとともに、

前記セパレータを介して前記正極を挟むように前記正極の両側に前記負極を配置することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記セパレータの空隙率が、30%以上90%以下であるとともに、前記セパレータの厚さが5 μ m以上100 μ m以下であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記非水電解液に溶解されるリチウム塩の塩濃度が0.5 m o l / l以上3 m o l / l以下であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記集電体を構成する前記金属多孔体の空孔の大きさが1 mm以下であるとともに、前記集電体の空隙率が、50%以上98%以下であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】

前記負極の空隙率が30%以上90%以下であることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】

前記負極活物質が黒鉛粉末と炭素繊維粉末との混合物であることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】

前記負極活物質が結晶性の良い黒鉛を備えることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項10】

前記負極活物質が気相成長炭素繊維を備えることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

又、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等のような鎖状カーボネートを電解液に使用すると、溶媒の蒸気圧が高くなり、高温環境下では大量のガスが発生する。このため、鎖状カーボネートを多く含むリチウムイオン二次電池では、外装体が膨れて変形する等の問題が生じる。更に、鎖状カーボネートを電解液に含む場合は、製造時における電池の過充電試験やサーマル試験を行った場合の発熱量が大きい。このため、十分な安全性を確保するために、過充電防止のための保護回路を設ける他、安全弁、電流遮断弁、PTC素子等の保護機構を複数併用する必要があり、電池の製造工程が複雑になり、更に、電池のエネルギー密度が低下するという課題が生じていた。この問題は、特に大型のリチウムイオン二次電池において顕著となる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

上記目的を達成するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質を有する集電体を備えた正極と、負極活物質を有する集電体を備えた負極と、前記正極と前記負極とが物理的接触をして短絡することを防止するセパレータと、リチウム塩を含む非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、電池容量が5Ah以上で、且つ、前記正極及び前記負極の1cm²当たりの電気容量が10mAh以上であるとともに、前記正極活物質がオリビン型LiFePO₄であり、前記集電体が、複数の空孔を備える三次元構造の金属多孔体であり、前記非水電解液に少なくともγ-ブチロラクトンが含まれ、前記非水電解液に含まれている前記γ-ブチロラクトンの含有率が、体積分率で50%以上80%以下であることを特徴とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

このようなリチウムイオン二次電池では、前記非水電解液における前記γ-ブチロラクトンの含有率が体積分率で50%より小さくなると大型リチウムイオン二次電池の安全性が低下する。又、前記γ-ブチロラクトンの含有率が80%より大きくなると電極だけでなく、リチウムイオン二次電池を構成するその他の部材、例えば、前記セパレータ等への前記非水電解液の浸透性が低くなり、リチウムイオン二次電池の性能が低下する。尚、前記非水電解液として、ゲル電解質などを用いても構わない。また、前記電極を構成する前記集電体に複数の空孔を備える三次元構造の前記金属多孔体を用いるので、当該リチウムイオン二次電極内部に熱伝導度の優れた金属が前記電極全体にわたり均一に存在することにより、前記電極内の放熱性を高めることが可能となる。このことにより、さらに安全性

を高めることが可能となる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚さが10mm以上になると、その結果、前記非水電解液が十分に前記正極及び前記負極に浸透しなくなり、性能を維持することが困難となる。又、電極の厚さが1mmより小さくなると電極内部の空隙率が低くなり、又、前記正極活物質及び前記負極活物質の重量が減少し、積層枚数が増えてしまう。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記セパレータの空隙率が30%より低くなると前記非水電解液の含有量が減りリチウムイオン二次電池の内部抵抗が高くなる。又、前記セパレータの空隙率が90%より高くなると正極と負極が物理的な接触を起こしてしまい、リチウムイオン二次電池の内部短絡が生じる。更に、前記セパレータの厚さが5μmより薄くなると、そのため、前記セパレータの機械的強度が不足し、前記リチウムイオン二次電池の内部短絡の原因となる。又、前記セパレータの厚さが100μmより厚くなると、そのため、正極負極間の距離が長くなり、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が高くなる。尚、前記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどから成る不織布や微多孔質膜の中から選択可能であるが、前記セパレータがポリエステルから成る不織布である場合、前記不織布は前記微多孔質膜よりも前記γ-ブチロラクトンを含む前記非水電解液の浸透性が高く、より好適である。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記非水電解液の塩濃度を、0.5mol/l以下にすると電解液中のキャリア濃度が低くなり、前記非水電解液の抵抗が高くなる。又、前記非水電解液の塩濃度が3mol/lより高くなると塩自体の解離度が低くなり、前記非水電解液中のキャリア濃度が上がらなくなる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

このようなりチウムイオン二次電池では、前記集電体を構成する前記金属多孔体の空孔の大きさが1mmより大きくなると、前記正極活物質及び負極活物質から前記集電体の前記空孔内壁までの距離が大きくなり、その結果、抵抗が大きくなる。逆に、金属多孔体の空孔の大きさが1mm以下であると、前記空孔中にある前記正極活物質又は前記負極活物質が前記金属多孔体の空孔からはずれる可能性が低くなり、好ましい。更に、前記集電体の空隙率について、空隙率が50%より低くなると活物質が十分に充填できず、前記リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の低下を招く。逆に、空隙率が98%より高くなると前記電極の強度が弱くなり、又、放熱の効果が十分に得られなくなる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

本発明によると、正極活物質として、高電位・高エネルギー密度と、高い安全性・安定性という相反する要素を両立するばかりでなく、鉄を主成分とした、低環境負荷を実現する材料であるオリビン型 LiFePO_4 を用いる。又、電極を構成する集電体に複数の空孔を備える三次元構造の金属多孔体を用いる。又、高誘電率と低粘度とを兼ね備えた性質を有し、更に、耐酸化性に優れ、高沸点、低蒸気圧、高引火点である等の利点を有している γ -ブチロラク톤を非水電解液に使用し、非水電解液に含まれている γ -ブチロラク톤の含有率を、体積分率で50%以上80%以下にすることで、高温保存した場合や過充電した場合の発熱量が少なく、ガス発生も少なくなる。よって、従来の携帯機器用電源としてのリチウムイオン二次電池に比べて安全性を高くすることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/80

C

(72)発明者 山田 和夫

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 CC25 EE01 HH02 HH03

5H021 CC02 EE04 EE08 HH02 HH03

5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL06 AL07 HJ04 HJ09 HJ10 HJ19

5H050 AA08 AA15 BA17 CA01 CA07 CB07 CB08 CB29 DA04 DA19

FA13 FA16 FA17 HA04 HA06 HA09 HA10 HA13