

(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2012-230839

(P2012-230839A)

(43) 公開日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H 0 3 2
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁)		

(21) 出願番号 特願2011-98906 (P2011-98906)
(22) 出願日 平成23年4月27日 (2011. 4. 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 100100310
弁理士 井上 学
(74) 代理人 100098660
弁理士 戸田 裕二
(74) 代理人 100091720
弁理士 岩崎 重美
(72) 発明者 西村 悦子
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

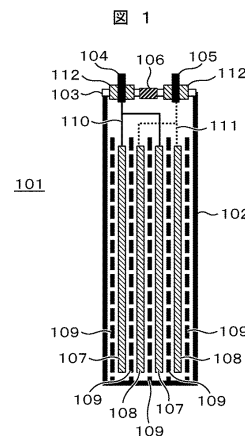
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】充放電サイクルを経ても特性の劣化しない長寿命の電池を提供する。

【解決手段】正極と、負極と、電解質を含有する非水電解液を備えた非水電解質二次電池であって、正極及び負極の少なくともいずれか一方に、電子伝導性の層を表層に有するバインダを含むことを特徴とする。金属を表層に有するバインダは、バインダ本来の結着性を損なうことなく、電池の活物質の粒子同士の接触性や、電極内部の導電性を向上させる。特に、前記金属がリチウムと合金を形成しない材料を選択したときに、電池の寿命を改善する効果が得られる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と、負極と、電解質を含有する非水電解液を備えた非水電解質二次電池において、前記正極及び前記負極の少なくともいずれか一方に、電子伝導性の層を表層に有するバインダを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記電子伝導性の層は、金属からなる導電層であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記バインダは、金属と炭素を表層に有することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 4】

前記正極及び負極の少なくとも一方に、前記電子伝導性の層を表層に有するバインダのほか、前記電子伝導性の層を表層に有さないバインダが含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記金属からなる導電層は、電極の作動電位において、リチウムと合金を形成しない金属よりなることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記金属からなる導電層は、前記金属が銅，ニッケル，鉄，チタン，アルミニウムのいずれか、またはそれらの合金であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 7】

前記電子伝導性の層は、厚さが 10 ないし 300 ナノメートルであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記電子伝導性の層は、金属を含む均一膜、または金属が島状に形成された層であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記正極に、前記電子伝導性の層を表層に有するバインダを含み、前記金属がチタン，アルミニウムのいずれかを含むことを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 10】

前記負極に、前記金属からなる導電層を有するバインダを含み、前記金属が銅，ニッケル，鉄，チタンのいずれかを含むことを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池と、それを利用した電源および機器システムに関する。

40

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン電池を代表とする非水電解質二次電池は高いエネルギー密度を有し、電気自動車用や電力貯蔵用の電池として注目されている。特に、電気自動車では、エンジンを搭載しないゼロエミッション電気自動車，エンジンと二次電池の両方を搭載したハイブリッド電気自動車、さらには系統電源から直接充電させるプラグインハイブリッド電気自動車がある。また、太陽光発電・風力発電と電力系統とを円滑に連携させるための定置式電力貯蔵システムとしての用途も期待されている。

【0003】

このような多様な用途に対し、リチウムイオン電池に大きな出力が要求されている。す

50

なわち、移動体用電源では起動停止時に0.1時間率以上の出力性能が必要とされている。また、系統連系、停電時の電力バックアップあるいは負荷平準化を目的とした定置用電源においても1時間率から0.2時間率の出力性能が要求されている。ここで、1時間率とはリチウムイオン電池の定格容量を1時間で使い切るときの充電または放電の速度を表す。0.2時間率では1時間率の電流の5倍、0.1時間率ではさらに10倍に相当する大電流にて充電または放電する速度である。

【0004】

リチウムイオン電池の充電または放電の電流値を大きくすると、電極単位面積当たりの電流（すなわち電流密度）が増大するために、反応抵抗、電気抵抗あるいはイオン拡散抵抗による電圧低下が起こる。特に、充放電サイクルを繰り返すことにより、電圧低下が顕著となる。これは、充放電サイクルによって、電池活物質の粒子が膨張・収縮を繰り返し、徐々に粒子間の電子ネットワークが切断されてしまうためである。なお、本明細書の中で用いる電池活物質とは、正極活物質または負極活物質とする。

10

【0005】

この問題を回避するために、密着性の高いゴム系バインダを用いたり、カーボンブラックのような微細な粒子構造をもつ導電剤を添加して、充放電サイクル寿命を改善しようとする試みがなされている（特許文献1～9）。密着性の高いゴム系バインダは、電池活物質の粒子の膨張・収縮があったときに、その体積変化をバインダの柔軟性で吸収しようとするものである。カーボンブラックのような微細な導電剤は、電池活物質の粒子の間に導電剤を充填し、電池活物質の体積変化があっても導電剤が粒子間の電子ネットワークを維持しようとするものである。

20

【0006】

特許文献1は、実質的にリチウムと合金を形成しない金属のみを担持した炭素粒子を導電剤に用いた負極に関する発明である。特許文献2は、表面が導電性重合体で被覆された非導電性重合体からなるリチウムイオン二次電池電極用バインダを用いて電極を製造する発明である。特許文献3は、集電体と電池活物質と電気的に導通する中間層領域を含むナノコンポジット電極に関する発明である。特許文献4は、電極中に粉末、疑似球状もしくは柱状の支持材料粉末を添加し、電極に電子伝導性を付与しようとする発明である。特許文献5は、活物質含有層の全質量に対して、導電剤と結着剤の含有率を0.5～6質量%とし、活物質含有層の厚さを120～2000 μm とした電極に関する発明である。特許文献6は、電池活物質粒子と導電剤粒子と結着剤粒子からなる複合粒子を用いた発明である。特許文献7は、導電性カーボン等からなる導電性付与剤と結着材を含有してなる重合体粒子を、電池活物質と混合したことを特徴とする発明である。特許文献8は、合剤層と集電体の間に導電性中間層を配置させた電極構造に関する発明である。特許文献9は、表面粗さ R_a が0.2 μm 以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素等を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を前記集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して製作した負極に関する発明である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

40

【特許文献1】特開2000-173622号公報

【特許文献2】特開2001-155737号公報

【特許文献3】特表2009-538495号公報

【特許文献4】特開2007-165061号公報

【特許文献5】特開2005-190831号公報

【特許文献6】特開2005-78933号公報

【特許文献7】特開2005-63846号公報

【特許文献8】特開2004-288520号公報

【特許文献9】特開2002-260637号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

本発明は、充放電サイクルを経てもさらに電極内部の電子ネットワークが劣化しにくく、長寿命な電池を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

非水電解液二次電池は、正極と、負極と、電解質を含有する非水電解液を備える。発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、電子伝導性を表面に付与したバインダを、正極または負極に用いることによって、電池の長寿命化を可能にする手段を見出すに至った。電子伝導性を表面に付与されたバインダとしては、金属を表層に有するバインダ、もしくは金属と炭素を表層に有するバインダが好適である。表層には、金属層等が均一膜として、もしくは、島状に形成されて存在することが好ましい。

10

【0010】

表層に用いられる金属としては、銅、ニッケル、鉄、チタン、アルミニウムのいずれかまたはそれらの合金が例示される。電極の作動電位においてリチウムと合金を形成しない材料とすることが好ましい。また、表層の厚さは、10ないし300ナノメートルが好ましい。

【0011】

なお、本発明は、負極に非水電解液を用いる電極とし、正極は空気極とする空気二次電池にも適用可能であるので、本明細書の非水電解液二次電池とはリチウム-空気二次電池を含む。

20

【発明の効果】**【0012】**

上記の構成によれば、電池の活物質の粒子同士の接触が改善され、電池の長寿命化が可能となる。

【図面の簡単な説明】**【0013】**

【図1】非水電解質二次電池の断面構造の例を示す。

【図2】電池システムの例を示す。

【図3】他の電池システムの例を示す。

30

【発明を実施するための形態】**【0014】**

本発明は、正極と、負極と、電解質を含有する非水電解液を備えた非水電解質二次電池であって、正極及び負極の少なくともいずれか一方に、電子伝導性の層を表層に有するバインダを含むことを特徴とする。金属を表層に有するバインダは、バインダ本来の結着性を損なうことなく、電池の活物質の粒子同士の接触性や、電極内部の導電性を向上させる。特に、前記金属がリチウムと合金を形成しない材料を選択したときに、電池の寿命を改善する効果が得られ、充放電サイクルを経ても特性の劣化しない長寿命の電池を提供できる。以下、上記の表層に金属を有するバインダを正極または負極に用いることにより、寿命を改善する非水電解質二次電池の内容をさらに詳細に説明する。

40

【0015】

図1は、非水電解質二次電池101の内部構造を模式的に示している。非水電解質二次電池101とは、非水電解質中における電極へのイオンの吸蔵・放出により、電気エネルギーを貯蔵・利用可能とする電気化学デバイスの総称である。

【0016】

電極は、電極活物質、表層に電子伝導性層を有するバインダ、集電体から構成される。バインダは、弾性を有するバインダ主成分とする内部と、電子伝導性を有する表層から構成される。本発明のバインダ表層に用いる材料は金属が望ましく、炭素を代用することも可能である。このような二重構造にしたことにより、バインダが導電体と弾性体としての両方の機能を有することになる。その結果、導電剤と表層に電子伝導性層を有さないバイ

50

ンダとを独立にそれぞれ混合した場合と比べて、以下の３つの効果を得られる。

【００１７】

第一の効果は、少量のバインダ添加量で、無駄なく複数の電池活物質粒子を電氣的に結合することができるので、バインダ量を削減することができる点である。多用されていた炭素質の導電剤に比べ、金属の方が導電性に優れるため、少量の金属によって電極全体の電気抵抗を下げるができる。その結果、バインダや導電性材料が削減されるので、電池のエネルギー密度が向上する。

【００１８】

第二の効果は、バインダが集電体表面を覆ってしまっても、バインダ自身が導電性を有しているので、電池活物質と集電体の間の電子の移動を妨げないことである。通常のバインダは電子絶縁性であるために、集電体表面上のバインダは、電子の移動を妨げる。

10

【００１９】

第三の効果は、本発明のバインダが弾性を有しているため、充放電サイクルによる電池活物質の体積変化があっても、電極内部の電子ネットワークが常に維持されることである。導電剤とバインダと一体になっているので、膨張収縮に追随して、ネットワークを保持することが可能になり、活物質の膨張収縮に応じて、バインダが圧縮・復元し、電子ネットワークが破壊されることがない。これは、電池の長寿命化に有効に働き、充放電サイクル時のように活物質の体積変化を伴う場合に、特に有効である。

【００２０】

バインダの主成分は、フッ素系ゴム，スチレン－ブタジエンゴム，エチレン－プロピレンゴム，アクリルゴムなどの種々の弾性材料から選択される。特に、弾性と化学的安定性に優れるフッ素系ゴム，スチレン－ブタジエンゴムが適している。ゴム成分の一部に酸素やハロゲンなどの官能基を導入し、金属が結合するための基点を設けても良い。

20

【００２１】

リチウムを吸蔵する金属または合金を負極に用いる場合には、吸蔵放出に伴う金属等の体積変化が大きい。体積変化による負極の崩壊を防止するために、弾性に富むゴムではなく、熱硬化性樹脂を用いる方が望ましい場合がある。本発明では、ポリイミド樹脂，フェノール樹脂，エポキシ樹脂の表面に、金属あるいは炭素からなる導電層を形成し、バインダとして用いても良い。特に、体積変化の大きな負極の長寿命化に有効である。

【００２２】

バインダ表面に導電性の表層を形成する方法は適宜選択できる。以下、表層に導電性を付与する方法の一例を説明する。なお、バインダ表面に導電性の表層を形成する方法は、後述の方法に限定されない。まず、バインダを微細な粉体に加工する。形状は球状，ひも状，繊維状など任意である。サイズは電極厚さ以下の長さを選別する。バインダが球状の場合は直径をサイズとする。バインダが楕円の場合は、長軸の長さでサイズを選定する。ひも状または繊維状であれば、圧力を印加しない状態での直線長さをサイズとする。電極内部でバインダが屈曲していても、直線長さが電極厚さを超えなければ、電極を製造可能であるためである。

30

【００２３】

バインダ粉体のサイズを電池活物質粉末の平均粒径の２倍長さ以下に小さくすれば、さらに好適である。平均粒径より２倍まではバインダが２個の電池活物質と接触させることのできるサイズである。仮にバインダの長さが電池活物質の平均粒径の２より超えた長さになると、２個の活物質粒子の幅からはみ出してしまい、電極の充填性が悪化するためである。また、電池活物質粒子の平均直径以下の細かいバインダを選択すれば、活物質の粒子の隙間にバインダを充填しやすくなり、さらに好適である。

40

【００２４】

上述のバインダ粉体に、金属を有する表層を形成する。金属は、銅，ニッケル，鉄，チタンなどの純金属、あるいはこれらを含む合金を選択することができる。ただし、特に導電性の表層を有するバインダを正極に使用する場合には、チタン，アルミニウム等、正極の作動電位にて溶解しない金属を選択することが重要である。

50

【0025】

金属を有する表層の形成方法としては、無電解メッキなどを使用できる。金属塩のアニオンは水洗や熱分解によって除去できる。したがって、塩の種類は、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩など任意の塩であり、製法に応じて適切な化合物を選択する。例えば、銅をバインダ表面に形成するときには、硫酸銅水溶液にバインダを添加し、十分に攪拌した状態にて、水素化ホウ素ナトリウムを滴下して、銅をバインダ表面に析出させる。その後、水洗して乾燥した銅メッキバインダを得ることができる。硫酸銅水溶液の他に他の銅塩を溶解させた市販のメッキ浴を用いても良い。メッキするための金属としては、銅の他に、ニッケル、鉄が容易である。ニッケル塩または鉄塩を溶解させた溶液にバインダを添加し、還元剤を滴下することにより、バインダ表面にニッケルまたは鉄を析出させることができる。

10

【0026】

金属を有する表層の他の形成方法としては、粉体の衝撃を利用したメカニカルフュージョン法を用いても良い。この場合は、メッキのようにバインダ表層を緻密な金属で被覆することはできないが、高密度で金属粒子を付着させ、同等の電子ネットワークを電極内部に形成することができる。また、バインダ粉末を攪拌しながら、蒸着法により金属をバインダ表面に付着させることも可能である。

【0027】

金属層の厚さは10nm以上、500nm以下であれば、バインダ自身の弾性を維持しつつ、金属層の導電性を利用することが可能である。10~300nmの厚さの金属をバインダ表面に形成すれば、金属層が良好な導電性を示し、さらに好適である。バインダ表面の金属層の厚さは、透過型電子顕微鏡で測定することができる。

20

【0028】

炭素を有する表層の形成方法としては、有機物の熱分解、酸化分解などがある。有機物としては、ポリビニルアルコール等のアルコール類、オリゴ糖類、デキストリン類などの糖類、水溶性食物繊維および水溶性のセルロース分解物がある。これらをバインダと混合し、酸化雰囲気、還元雰囲気または不活性雰囲気中にて熱処理を施し、有機物を炭化させることができる。有機物とバインダの混合は、乾式混合法を適用することができる。低級アルコールや水などの溶媒を用いた有機物の溶液にバインダを添加し、スラリー状態のものを熱処理によって、溶媒を気化させると、ごく少量の有機物が付着したバインダを得ることができる。熱処理温度は、前記有機物の分解温度であり、かつバインダが分解する温度以下とする。有機高分子系バインダを用いた場合には、熱処理温度を100以上、400以下の範囲に調整することが望ましい。

30

【0029】

炭素層の厚さは、10nm以上、1000nm以下であれば、バインダ自身の弾性を維持しつつ、金属層の導電性を利用することが可能である。炭素のグラフェン構造は柔軟であるので、金属よりも厚膜化に適している。なお、バインダ表面の炭素層の厚さは、透過型電子顕微鏡で測定することができる。バインダをオスミニウム等で着色する方法、バインダに含まれるフッ素等の元素により識別する方法により、バインダと炭素層との界面を区別することができる。

40

【0030】

この炭素層に MnO_2 、 Fe_2O_3 、 RuO_2 、 IrO_2 、 TiO_2 、 MoO_2 、Pt-Ni合金などの酸素還元能を有する触媒を混合または担持すれば、リチウム-空気二次電池の空気極に用いることができる。

【0031】

導電性の表層はバインダの全面を被覆することが望ましい。ただし、バインダ表面の一部が露出していても、その露出面を電池活物質粒子と接触させることによって、バインダと電池活物質粒子の結合を形成することができれば、より好適である。必ずしも、金属層がバインダの全面を被覆することが要件ではなく、表面の一部を被覆する状態、すなわち島状に金属層がバインダ表面に形成されていても良い。導電性の表層の分布状態は、走査

50

型顕微鏡を用いて確認することが可能で、金属の組成はエネルギー分散型 X 線分析法で同定することが可能である。

【0032】

電池活物質が細孔を有していると、バインダと電極活物質粒子との結合力が増加し、より耐久性に優れた導電性能を得ることができる。電極活物質の細孔にバインダの一部が入り込み、強い結合力が生じるためである。この状態で、バインダに導電性表層を作製し、複数の電極活物質粒子を連結させれば、それらの粒子間に電子を流すネットワークを形成することができる。

【0033】

電極活物質の表面に存在する細孔径は 10 nm から 1 μm の範囲にあり、バインダの先端の一部が細孔に入り込むことができれば十分である。

10

【0034】

多孔質の正極活物質は、リチウムまたは遷移金属を含む硝酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩、水酸化物あるいはアルコキシドなどを湿式で混合し、アルカリ沈殿法、ゾルゲル法、噴霧熱分解法などの公知の技術により、リチウムと遷移金属の複合物を調整する。これらの複合物を熱処理により、多孔質の正極活物質粒子を得ることができる。

【0035】

多孔質の負極活物質は、黒鉛粉末または非黒鉛粉末を粉砕、造粒により 10 nm から 1 μm の細孔を有する炭素粒子を得ることができる。導電性表層を形成するときの有機物を炭素粒子に添加し、炭素被覆を行っても良い。

20

【0036】

上述のバインダは正極活物質または負極活物質のいずれか、または両方にそれぞれ混合して、正極または負極を製造することができる。電池活物質と金属層を有するバインダを混合し、溶媒を混合して、正極または負極のスラリーを調製する。バインダの種類は、正極と負極において同一であっても良いし、異なっても良い。本発明で用いられる溶媒は、バインダに浸透しにくいものが望ましい。溶媒がバインダに浸透すると、バインダが膨潤し、表層の金属が剥離する恐れがあるためである。この剥離の問題は、金属層を有するバインダに溶媒を添加し、バインダが膨潤した後の表層の剥離の有無を確認すれば、適切な溶媒を選定することができる。その確認方法に、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などを適用することができる。

30

【0037】

以下、リチウムイオン電池を代表例として説明する。図 1 の非水電解質二次電池 101 において、正極 107、負極 108、および両電極の間に挿入されたセパレータ 109 からなる電極群を、電池容器 102 に密閉状態にて収納されている。電池容器 102 の上部に蓋 103 があり、その蓋 103 に正極外部端子 104、負極外部端子 105、注液口 106 を有する。電池容器 102 に電極群を収納した後に、蓋 103 を電池容器 102 に被せ、蓋 103 の外周を溶接して電池容器 102 と一体にした。電池容器 102 への蓋 103 の取り付けには、溶接の他に、かしめ、接着などの他の方法を採用することができる。

【0038】

その正極活物質を例示すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が代表例である。他に、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ta}$ であって、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、 $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (ただし、 $\text{A} = \text{Mg}, \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ca}$ であって、 $x = 0.01 \sim 0.1$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ga}$ 、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$ であって、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ca}, \text{Mg}$ であって、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 LiFePO_4 、 LiMnXPO_4 (X は Fe, Ni など)、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{LiMnO}_2$ 固溶体などを列挙することができる。

40

50

【 0 0 3 9 】

正極活物質の粒径は、合剤層の厚さ以下になるように規定される。正極活物質粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級、風流分級などにより粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製する。

【 0 0 4 0 】

正極に金属層を有するバインダを用いる場合は、正極活物質粉末と金属層を有するバインダを混合し、ついで溶媒を添加し、十分に混練または分散させて、スラリを調製する。溶媒は、有機溶媒、水などであって、バインダを変質させないものであれば、任意に選択することができる。

【 0 0 4 1 】

正極活物質とバインダの混合比は、重量比率で 8 0 : 2 0 ~ 9 9 : 1 の範囲になるようにする。導電性を十分に発揮させ、大電流の充放電を可能にするために、上記重量組成は 9 9 : 1 に対し正極活物質比率の小さい値になるようにすることが望ましい。逆に、電池のエネルギー密度を高めるために、9 0 : 1 0 よりも大きな正極活物質比率になるように、配合することが好適である。

【 0 0 4 2 】

また、バインダとして導電性の表層を有するバインダを主に用いているならば、すなわち、正極中の正極活物質以外の残りの組成の中で本発明のバインダの添加量が 5 0 % を超えていれば、炭素質の導電剤または金属を被覆していないバインダ単体を一部添加しても何ら差し支えはない。炭素質導電剤や導電性の表層を持たないバインダ単体が同時に用いられていても、導電性の表層を有するバインダが主成分であるので、導電性の表層を有するバインダの上記の 3 つの機能が主に発揮されるためである。

【 0 0 4 3 】

バインダの表層に適用する金属とは、リチウムと合金や金属間化合物を形成しない金属を意味している。リチウムと合金を形成すると、電解液と反応して電子やイオンを通しにくい被膜を形成し、あるいは金属の体積変化により金属がバインダから脱落して金属層を有するバインダが変質するからである。リチウムと反応しなければ、上述の材料に限定されない。ただし、正極に用いる場合には、リチウムと合金や金属間化合物を形成しないことの他に、正極の作動電位にて溶解しない金属を選択することが特に重要である。正極にはチタン、アルミニウムが適している。

【 0 0 4 4 】

導電剤には、黒鉛、非晶質炭素、易黒鉛化炭素、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの公知の材料を用いることができる。導電性繊維は、気相成長炭素、またはピッチ（石油、石炭、コールタールなどの副生成物）を原料に高温で炭化して製造した繊維、アクリル繊維（Polyacrylonitrile）から製造した炭素繊維などがある。また、正極の充放電電位（通常は 2.5 ~ 4.2 V である。）にて酸化溶解しない材料であり、正極活物質よりも電気抵抗の低い金属材料、例えばチタン、金等の耐食性金属、SiC や WC などのカーバイド、 Si_3N_4 、BN などの窒化物からなる繊維を用いても良い。製造方法は熔融法、化学気相成長法など既存の製法を利用することができる。

【 0 0 4 5 】

上述のスラリを、正極集電体に塗布し、溶媒を蒸発させて乾燥することによって、正極 1 0 7 を製造する。正極集電体には、材質、形状、製造方法などに制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。例えば、厚さが 1 0 ~ 1 0 0 μm のアルミニウム箔、厚さが 1 0 ~ 1 0 0 μm 、孔径 0.1 ~ 1 0 mm のアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板などが用いられ、材質もアルミニウムの他に、ステンレス鋼、チタンなども適用可能である。

【 0 0 4 6 】

正極の塗布には、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの既知の製法を採ることができ、手段に制限はない。また、正極スラリを集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって正極を加圧成形することにより、正極を作製するこ

10

20

30

40

50

とができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の合剤層を集電体に積層化させることも可能である。

【0047】

負極108は、負極活物質、バインダ、集電体からなる。次に、負極活物質粉末とバインダとを混合し、負極に導電性層を有するバインダを用いる場合について説明する。負極活物質には特に制限がなく、負極活物質は、リチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、スズ、マグネシウム、あるいはこれらの合金、さらにはチタン酸リチウムなどの金属酸化物がある。また、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能な黒鉛や非晶質炭素からなる炭素質材料などもあり、適宜選択して本発明の負極に利用することができる。例えば、負極活物質は、グラフェン構造を有する炭素材料である。黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素等の材料の混合負極、または前記炭素材料に金属または合金の混合負極または複合負極であってもよい。すなわち、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能な天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズ炭素、膨張黒鉛、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコークス、石油コークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンブラックのなどの炭素質材料、あるいは5員環または6員環の環式炭化水素または環式含酸素有機化合物を熱分解によって合成した非晶質炭素材料、などが利用可能である。また、黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素等のグラフェン構造を有する炭素材料と組み合わせ、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレンからなる導電性高分子材料も負極に用いることができる。

【0048】

一般に使用される負極活物質は粉末であるため、それにバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に集電体へ接着させている。負極活物質の粒径を合剤層の厚さ以下にすることが望ましい。負極活物質粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級、風流分級などにより粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を使用する。

【0049】

負極活物質とバインダからなる混合物に溶媒を添加し、十分に混練または分散させて、スラリーを調製する。溶媒は、有機溶媒、水などであって、バインダを変質させないものであれば、任意に選択することができる。

【0050】

バインダ表面に導電性の表層を形成する方法は、表層に導電性を付与できる方法であれば限定されない。以下、表層を形成する方法の例を説明する。まず、バインダを微細な粉体に加工する。形状、サイズ、製法は正極に用いるバインダの場合と同様である。負極の場合も、バインダのサイズは負極活物質を含む層の厚さ未満とし、バインダのサイズ負極活物質の平均直径からその2倍長さ以下とすることがより望ましく、負極活物質の平均直径以下にすればさらに好適である。

【0051】

上述のバインダ粉体に、金属を有する表層を形成するとき、金属とは、リチウムと合金や金属間化合物を形成しない金属を意味している。リチウムと合金を形成すると、電解液と反応して電子を通しにくい被膜(Solid-Electrolyte Interface)を形成したり、金属の体積変化により金属がバインダから脱落して導電性の表層を有するバインダが変質するからである。金属は、銅、ニッケル、鉄、チタンなどの純金属、あるいはこれらを含む合金を選択することができる。リチウムと反応しなければ、上述の材料に限定されない。負極の作動電位は低いので、金属の溶解の問題よりも、リチウムとの反応性の方が重要であるので、負極には銅、ニッケル、鉄、チタンが適している。金属を有する表層の形成方法は、正極のバインダの製法で説明したように、メッキ法、メカニカルフュージョン法などを適用することができる。

【0052】

金属を含む表層の厚さは、厚すぎると電池のエネルギー密度が低下し、薄すぎると亀裂が発生して電子ネットワークが途切れてしまい不適當である。金属よりなる導電性の表層

10

20

30

40

50

は、10ナノメートル以上300ナノメートル以下であることが好ましい。特に、10ないし200ナノメートルであれば、活物質粒子に押しつぶされたときに表層に亀裂が入りにくくなり、形状を柔軟に変形させることができて好適である。

【0053】

上述の方法により製造したバインダを負極活物質と混合して、負極を製作する。負極活物質とバインダを混合し、溶媒を混合して、負極スラリを調製する。用いる溶媒は、バインダに浸透しにくいものが望ましい。溶媒がバインダに浸透すると、バインダが膨潤し、表層の金属が剥離する恐れがあるためである。この剥離の問題は、導電性の表層を有するバインダに溶媒を添加し、バインダが膨潤した後の表層の剥離の有無を確認すれば、適切な溶媒を選定することができる。

10

【0054】

負極活物質とバインダの混合比は、重量比率で80:20~99:1の範囲になるようにする。バインダの導電性を十分に発揮させ、大電流の充放電を可能にするために、上記重量組成は99:1に対し負極活物質比率の小さい値になるようにすることが望ましい。逆に、電池のエネルギー密度を高めるために、90:10よりも大きな負極活物質比率になるように、配合することが好適である。

【0055】

導電性の表層を有するバインダを主に用いているならば、すなわち、負極の合剤中の、負極活物質以外の残りの組成の中でバインダが50%を超える量であれば、炭素質の導電剤または金属を被覆していないバインダ単体を添加しても、何ら差し支えはない。炭素質導電剤やバインダ単体が同時に用いられていても、導電性の表層を有するバインダが主成分なので、導電性の表層を有するバインダの3つの機能が主に発揮されるためである。導電剤には、黒鉛、非晶質炭素、易黒鉛化炭素、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの公知の材料を用いることができる。導電性繊維は、気相成長炭素、またはピッチ（石油、石炭、コールタールなどの副生成物）を原料に高温で炭化して製造した繊維、アクリル繊維（Polyacrylonitrile）から製造した炭素繊維などがある。

20

【0056】

上述のスラリを負極集電体に塗布し、溶媒を蒸発させて乾燥することによって、負極108を製造する。負極集電体には、材質、形状、製造方法などに制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。厚さが10~100μmの銅箔、厚さが10~100μm、孔径0.1~10mmの銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板などが用いられ、材質も銅の他に、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなども適用可能である。

30

【0057】

負極の塗布には、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの既知の製法を採ることができ、手段に制限はない。また、負極スラリを集電体へ付着させた後、溶媒を乾燥し、ロールプレスによって負極を加圧成形することにより、負極を作製することができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の合剤層を集電体に積層化させることも可能である。

【0058】

負極スラリをドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などによって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって負極を加圧成形することにより、負極108を作製することができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、多層合剤層を集電体に形成させることも可能である。

40

【0059】

なお、上記の導電性の表層を有するバインダは、正極及び負極の両方に混合しても、いずれか一方に混合して用いてもよい。例えば、負極108は従来の方法で製作し、正極107に導電性の表層を有するバインダを用いることも可能である。負極の製造に従来の方法を適用するときには、負極活物質とフッ素系やゴム系の従来のバインダの混合物に、溶媒を添加して、負極スラリを調製する。このスラリは負極集電体に塗布し、乾燥すること

50

によって負極 108 を製造する。負極集電体には、材質、形状、製造方法などに制限されることがなく、任意の集電体を使用することができる。また、負極スラリの製造には、上述の既知の製法を採ることができ、手段に制限はない。

【0060】

導電性の表層を有するバインダを正極 107 または負極 108 の少なくとも一方に添加し、正極 107 と負極 108 の間にセパレータ 109 を挿入し、正極 107 と負極 108 の短絡を防止する。

【0061】

セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからなるポリオレフィン系高分子シート、あるいはポリオレフィン系高分子と 4 フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた多層構造のセパレータ 109 などを使用することが可能である。電池温度が高くなったときにセパレータ 109 が収縮しないように、セパレータ 109 の表面にセラミックスとバインダの混合物を薄層状に形成しても良い。セパレータ 109 は、電池の充放電時にリチウムイオンを透過させる必要があるため、一般に細孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、気孔率が $20 \sim 90\%$ であれば、非水電解質二次電池 101 に使用可能である。

【0062】

セパレータ 109 は、電極群の末端に配置されている電極と電池容器 102 の間にも挿入し、正極 107、負極 108 が電池容器 102 を通じて短絡しないようにしている。セパレータ 109 と正極 107、負極 108 の表面および細孔内部に、電解質と非水溶媒からなる電解液が保持されている。

【0063】

電解液には、リチウムを含む塩を、上述の溶媒に溶解してできた非水電解液を使用することができる。電池に内蔵される正極あるいは負極上で分解するなどの問題がなければ、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されず、適宜使用できる。電解液の代表例として、エチレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどを混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、あるいはホウフッ化リチウム (LiBF_4) を溶解させた溶液がある。電解液に使用可能な溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、トリメトキシメタン、ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、クロルプロピレンカーボネートなどの非水溶媒がある。電解質には、化学式で LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 あるいはリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩などの多種類のリチウム塩がある。

【0064】

これらの電解液にトリメチルリン酸エステル、トリエチルリン酸エステル、トリメチル亜リン酸エステル、トリエチル亜リン酸エステルなどの難燃性材料を添加すると、電解液の燃焼を防止することができるので、好適である。

【0065】

固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いる場合には、エチレンオキシド、アクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、メタクリル酸メチル、ヘキサフルオロプロピレンのポリエチレンオキサイドなどのイオン導電性ポリマーを電解質に用いることができる。電解質は、イオン伝導性高分子に含有させた状態で使用する。これらの固体高分子電解質を用いた場合、前記セパレータ 109 を省略することができる利点がある。

【0066】

さらに、イオン性液体を用いることができる。例えば、1 - e t h y l - 3 - methylimidazolium tetrafluoroborate (E M I - B F₄) , リチウム塩 L i N (S O₂ C F₃)₂ (L i T F S I) とトリグライムとテトラグライム) の混合錯体, 環状四級アンモニウム系陽イオン (N - m e t h y l - N - propylpyrrolidinium が例示される。) とイミド系陰イオン (b i s (fluorosulfonyl) i m i d e が例示される。) より、正極と負極にて分解しない組み合わせを選択して、非水電解質二次電池に用いることができる。

【 0 0 6 7 】

積層体の上部は、リード線を介して外部端子に電氣的に接続されている。正極 1 0 7 は正極リード線 1 1 0 を介して正極外部端子 1 0 4 に接続されている。負極 1 0 8 は負極リード線 1 1 1 を介して負極外部端子 1 0 5 に接続されている。なお、リード線 1 1 0 , 1 1 1 は、ワイヤ状, 板状などの任意の形状を採ることができる。電流を流したときにオーム損失を小さくすることのできる構造であり、かつ電解液と反応しない材質であれば、リード線 1 1 0 , 1 1 1 の形状, 材質は任意である。

10

【 0 0 6 8 】

また、正極外部端子 1 0 4 または負極外部端子 1 0 5 と、電池容器 1 0 2 の間には絶縁性シール材料 1 1 2 を挿入し、両端子が蓋 1 0 3 を介して短絡しないようにしている。絶縁性シール材料 1 1 2 にはフッ素樹脂, 熱硬化性樹脂, ガラスハーメチックシールなどから選択することができ、電解液と反応せず、かつ気密性に優れた任意の材質を使用することができる。

20

【 0 0 6 9 】

正極リード線 1 1 0 または負極リード線 1 1 1 の途中、あるいは正極リード線 1 1 0 と正極外部端子 1 0 4 の接続部、または負極リード線 1 1 1 と負極外部端子 1 0 5 の接続部に、正温度係数 (P T C ; Positive temperature coefficient) 抵抗素子を利用した電流遮断機構を設けると、電池内部の温度が高くなったときに、非水電解質二次電池 1 0 1 の充放電を停止させ、電池を保護することが可能となる。

【 0 0 7 0 】

電極群の構造は、図 1 に示した短冊状電極の積層したもの、あるいは円筒状, 扁平状などの任意の形状に捲回したものなど、種々の形状にすることができる。電池容器の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒型, 偏平長円形状, 角型などの形状を選択してもよい。

30

【 0 0 7 1 】

電池容器 1 0 2 の材質は、アルミニウム, ステンレス鋼, ニッケルメッキ鋼製など、非水電解質に対し耐食性のある材料から選択される。また、電池容器 1 0 2 を正極リード線 1 1 0 または負極リード線 1 1 1 に電氣的に接続する場合は、非水電解質と接触している部分において、電池容器の腐食やリチウムイオンとの合金化による材料の変質が起こらないように、リード線の材料を選定する。その後、蓋 1 0 3 を電池容器 1 0 2 に密着させ、電池全体を密閉する。電池を密閉する方法には、溶接, かしめなど公知の技術がある。

【 0 0 7 2 】

電解液の注入方法は、蓋 1 0 3 を電池容器 1 0 2 から取り外して電極群に直接、添加する方法、あるいは蓋 1 0 3 に設置した注液口 1 0 6 から添加する方法がある。図 1 に示したリチウムイオン電池の注液口 1 0 6 は、電池容器 1 0 2 の上面に設置している。電極群を電池容器 1 0 2 に収納し密閉した後に、電解質と非水溶媒からなる電解液を注液口 1 0 6 より滴下し、所定量の電解液を充填した後に、注液口 1 0 6 を密封する。注液口 1 0 6 に安全機構を付与することも可能である。その安全機構として、電池容器内部の圧力を解放するための圧力弁を設けても良い。

40

【 0 0 7 3 】

このようなりチウムイオン電池は、充放電サイクルを経ても電極内部の電子ネットワークが劣化しにくく、長寿命な電池であり、電気自動車等の移動体用途あるいは電力貯蔵等の定置用途のりチウムイオン電池として好適である。

【 0 0 7 4 】

以下、実施例を用いて、さらに詳細を説明する。なお、本発明の要旨を変更しない範囲

50

で、具体的な構成材料，部品などを変更しても良い。また、本発明の構成要素を含んでいれば、公知の技術を追加し、あるいは公知の技術で置き換えることも可能である。

【実施例 1】

【0075】

本実施例では、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と、カーボンブラックを導電剤と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) をバインダに用いて製作した正極を用いて、以下の試験を行った。正極活物質，導電剤，バインダの重量組成は、88 : 7 : 5 とした。正極スラリを塗布した電極面積は $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、合剤厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ とした。なお、正極には導電性の表層を有するバインダを用いなかった。

【0076】

負極は、平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の天然黒鉛を用いた。これに Cu 層を表面に形成したバインダを用いた。金属を被覆したバインダはスチレン - ブタジエンゴム (SBR) である。増粘剤として、カルボキシメチルセルロース (CMC) を SBR と等量分、用いた。天然黒鉛とバインダの混合組成は、重量単位で、98 : 2 になるようにした。負極スラリを塗布した電極面積は $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、合剤厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ とした。

【0077】

金属の被覆には、Cu 硝酸塩水溶液にヒドラジンを添加して無電解メッキ法を適用した。メッキ前のバインダは SBR とし、そのサイズが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるようにカットミキサで切断し、微粉化したものを用いた。金属被覆量は、透過型電子顕微鏡観察より決定し、バインダの粒子ごとに多少のばらつきはあるものの、90 ~ 100 % の範囲にあることを確認した。また、金属層の厚さは、100 ~ 200 nm の範囲にあった。

【0078】

負極粉末と導電性の表層を有するバインダを混合し、2 - プロパノールを溶媒として滴下して、スラリを調製した。分散処理には、ブラネタリーミキサーとディスパーを用いた。そのスラリを厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、溶媒を蒸発させ乾燥させた。さらに、ロールプレス機を用いて、合剤層が $1.4 \sim 1.5\text{ g/cm}^3$ の密度になるまで圧縮した。

【0079】

正極 107 と負極 108 は短冊状に切断し、正極 107 と負極 108 の間にセパレータ 109 を挿入し、電極群を作製した。セパレータには、ポリエチレンの両面にポリプロピレンを張り合わせた三層型微多孔構造のセパレータ (厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。電極，セパレータは積層構造とした。積層数は 20 セルになるようにした。

【0080】

電極群を電池容器 102 に収納した後、電解液を注液口 106 より添加した。電解液にはエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を体積比 1 : 2 の混合溶媒に 1 M LiPF_6 を溶解させた溶液を用いた。微量の添加剤として、電解液の総体積に対し、1 % のビニレンカーボネートを添加した。

【0081】

蓋 103 と電池容器 102 を溶接して、図 1 に示す角型リチウムイオン電池を 5 個、製作した。これらの電池を 4.2 V の 5 時間率の充電 (電流値として 2 A) を行った後に、1 時間率の電流 (10 A) で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は $10 \pm 0.1\text{ Ah}$ であった。

【0082】

これらの電池を 40°C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500 サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。その結果は、表 1 の実施例 1 の欄に記入した。500 サイクル経過後の容量維持率 (初期の容量 $10 \pm 0.1\text{ Ah}$ に対する放電容量の比率) は、 $91 \pm 2\%$ であった。

【0083】

【比較例 1】

実施例 1 の本発明のバインダを、金属を被覆しない SBR に置き換え、他の構成を同一

10

20

30

40

50

とした電池を製作した。その結果を表 1 の比較例 1 に示した。この結果と実施例 1 の結果を比較すると、本発明の電池の容量維持率が大幅に改善されたことがわかった。サイクルに伴う負極活物質の体積変化に追従して、本発明のバインダが電子のネットワークを維持したためと推定される。

【実施例 2】

【0084】

導電性の表層を有するバインダの作製条件のみを変更し、他の条件を実施例 1 と同じとして、図 1 に示す角型リチウムイオン電池を 5 個、製作した。

【0085】

本実施例 2 で用いたバインダは、金属の被覆量が実施例 1 の金属被覆量の約半分になるように、金属の被覆時間を短くした。実施例 1 と同様に、Cu 硝酸塩水溶液にヒドラジンを添加し、反応時間を 1 / 2 として、銅の還元量を制御した。温度を低温にして銅の還元量を制御することも可能である。金属被覆量は、透過型電子顕微鏡観察より決定し、バインダの粒子ごとに多少のばらつきはあるものの、40 ~ 60 % の範囲にあることを確認した。また、金属層の厚さは、40 ~ 100 nm の範囲にあった。本発明のバインダを負極に添加し、負極合剤層の密度を 1.4 ~ 1.5 g / cm³ にした後の透過型電子顕微鏡写真によると、黒鉛粒子によるバインダの圧縮により 10 nm まで金属層が薄くなる部分があった。しかしながら、このような局所的な導電性表層の薄膜化が起こっても、後述の試験結果（表 1 の実施例 2）より電池寿命の改善効果が得られている。

【0086】

本実施例 2 で製作した 5 個の電池をそれぞれ 4.2 V の 5 時間率の充電（電流値として 2 A）を行った後に、1 時間率の電流（10 A）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は 10 ± 0.1 A h であった。

【0087】

これらの電池を 40 °C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500 サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。この結果は、表 1 の実施例 2 の欄に記入した。500 サイクル経過後の容量維持率（初期の容量 10 ± 0.1 A h に対する放電容量の比率）は、89 ± 2 % であった。実施例 1 の結果と比べて、わずかに容量維持率が低下した理由は、バインダ表面の金属被覆量の減少に関係があると考えられる。しかしながら、比較例 1 の結果と比較すると、実施例 2 の条件にて導電性表層を薄くしても、電池寿命の改善効果が得られていることは明らかである。

【実施例 3】

【0088】

実施例 1 のバインダと、銅を析出させていないバインダを混合して、負極に用いた角型リチウムイオン電池を 5 個、製作した。

【0089】

導電性の表層を有するバインダ（実施例 1 のバインダと同じ。）と、銅を析出していないバインダを、体積比で 80 : 20 になるように混合した。その混合物を、実施例 1 の天然黒鉛と混合した。天然黒鉛とバインダ混合物は、重量比率として 90 : 10 とした。負極作製条件、正極仕様、電解液組成などの他の条件は、実施例 1 と同一として、図 1 に示す電池を製作した。

【0090】

本実施例 3 で製作した 5 個の電池をそれぞれ 4.2 V の 5 時間率の充電（電流値として 2 A）を行った後に、1 時間率の電流（10 A）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は 10 ± 0.1 A h であった。

【0091】

これらの電池を 40 °C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500 サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。この結果は、表 1 の実施例 3 の欄に記入した。500 サイクル経過

後の容量維持率（初期の容量 10 ± 0.1 A h に対する放電容量の比率）は、 $93 \pm 2\%$ であった。実施例 1 の結果と比べて、わずかに容量維持率が増加した理由は、金属が表面全体を被覆したバインダが電子のネットワークを維持し、少量の金属無添加のバインダが結着力を補強する作用があったためと推定される。

【実施例 4】

【0092】

バインダの原料をポリアクリル酸とし、Cu の析出をさせた導電性の表層を有するバインダを製作した。ポリアクリル酸は、そのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等に変更しても良い。銅の析出には Cu 硝酸塩の水・アルコール混合溶液にヒドラジンを添加して無電解メッキ法を適用した。金属被覆量は、透過型電子顕微鏡観察より決定し、バインダの粒子ごとに多少のばらつきはあるものの、 $40 \sim 60\%$ の範囲にあることを確認した。また、金属層の厚さは、 $40 \sim 100$ nm の範囲にあった。そのバインダを、実施例 1 の天然黒鉛と混合した。天然黒鉛とバインダの混合比は、重量比率として $90:10$ とした。

10

【0093】

負極作製条件、正極仕様、電解液組成などの他の条件は、実施例 1 と同一として、図 1 に示す電池を製作した。本実施例 4 で製作した 5 個の電池をそれぞれ 4.2 V の 5 時間率の充電（電流値として 2 A）を行った後に、1 時間率の電流（ 10 A）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は 10 ± 0.1 A h であった。

【0094】

これらの電池を 40°C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500 サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。この結果は、表 1 の実施例 4 の欄に記入した。500 サイクル経過後の容量維持率（初期の容量 10 ± 0.1 A h に対する放電容量の比率）は、 $80 \pm 3\%$ であった。

20

【0095】

〔比較例 2〕

実施例 4 の本発明のバインダを、金属を被覆しないポリアクリル酸に置き換え、他の構成を同一とした電池を製作した。その結果を表 1 の比較例 2 に示した。この結果と実施例 4 の結果を比較すると、本発明の電池の容量維持率が大幅に改善されたことがわかった。サイクルに伴う負極活物質の体積変化に追従して、本発明のバインダが電子のネットワークを維持したためと推定される。

30

【実施例 5】

【0096】

バインダの原料をポリフッ化ビニリデン（PVDF）とし、Cu の析出をさせた導電性の表層を有するバインダを製作した。PVDF は、そのサイズが $5\ \mu\text{m}$ 以下になるようにカッタミキサで切断し、微粉化したものを用いた。銅の析出には Cu 硝酸塩の水・アルコール混合溶液にヒドラジンを添加して無電解メッキ法を適用した。金属被覆量は、透過型電子顕微鏡観察より決定し、バインダの粒子ごとに多少のばらつきはあるものの、 $40 \sim 60\%$ の範囲にあることを確認した。また、金属層の厚さは、 $40 \sim 100$ nm の範囲にあった。そのバインダを、実施例 1 の天然黒鉛と混合した。天然黒鉛とバインダの混合比は、重量比率として $90:10$ とした。負極作製条件、正極仕様、電解液組成などの他の条件は、実施例 1 と同一として、図 1 に示す電池を製作した。

40

【0097】

本実施例 5 で製作した 5 個の電池をそれぞれ 4.2 V の 5 時間率の充電（電流値として 2 A）を行った後に、1 時間率の電流（ 10 A）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は 10 ± 0.1 A h であった。

【0098】

これらの電池を 40°C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500 サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電

50

・放電試験を行った。この結果は、表 1 の実施例 5 の欄に記入した。500 サイクル経過後の容量維持率（初期の容量 10 ± 0.1 A h に対する放電容量の比率）は、 $86 \pm 3\%$ であった。

【0099】

〔比較例 3〕

実施例 5 の本発明のバインダを、金属を被覆しない P V D F に置き換え、他の構成を同一とした電池を製作した。その結果を表 1 の比較例 3 に示した。この結果と実施例 5 の結果を比較すると、本発明の電池の容量維持率が大幅に改善されたことがわかった。サイクルに伴う負極活物質の体積変化に追従して、本発明のバインダが電子のネットワークを維持したためと推定される。

10

【実施例 6】

【0100】

バインダの原料を 400 以上の高温で熱可塑性を有するポリイミド樹脂とし、ポリビニルアルコールを熱分解させた炭素被覆バインダを製作した。まず、平均サイズ $5 \mu\text{m}$ のポリイミド樹脂粉末を、カッターミキサを用いて製造した。これにポリビニルアルコールを添加し、攪拌装置にて均質に混合し、1～5%の酸素を含むアルゴンガス雰囲気にて $200 \sim 300$ の熱処理を行った。なお、無酸素ガス雰囲気とすると、分解反応速度は遅くなるが、炭素層の収率を高めるメリットがある。このような熱処理によって、ポリビニルアルコールをバインダ表面上で炭化させ、ポリイミド樹脂粉末に炭素層を形成することができた。炭素被覆厚さは、透過型電子顕微鏡観察より測定し、バインダの粒子ごとに多少のばらつきはあるものの、主に $20 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲にあった。なお、ロールプレスによって負極合剤層を圧縮した後では、負極活物質粒子によって圧縮された炭素被覆層の厚さが $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にあることを確認した。そのバインダを、実施例 1 の天然黒鉛と混合した。天然黒鉛とバインダの混合比は、重量比率として 95：5 とした。バインダ添加量が実施例 1 の添加量よりも小さくすることができた理由は、導電性表層が密度の低い炭素になったためである。負極作製条件，正極仕様，電解液組成などの他の条件は、実施例 1 と同一として、図 1 に示す電池を製作した。

20

【0101】

本実施例 6 で製作した 5 個の電池をそれぞれ 4.2 V の 5 時間率の充電（電流値として 2 A）を行った後に、1 時間率の電流（10 A）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は 10 ± 0.1 A h であった。

30

【0102】

これらの電池を 40 の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500 サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。この結果は、表 1 の実施例 6 の欄に記入した。500 サイクル経過後の容量維持率（初期の容量 10 ± 0.1 A h に対する放電容量の比率）は、 $94 \pm 2\%$ であった。

【実施例 7】

【0103】

導電性の表層を有するバインダを正極に適用し、図 1 に示す角型リチウムイオン電池を 5 個、製作した。負極，セパレータ，電解液などの正極以外のものは、実施例 1 で製作したものを用了。本実施例で用いたバインダは、ポリアクリル酸リチウムにチタンを被覆したバインダである。その粉末を、蒸着装置の内部に設置し、チタンを真空中で蒸着させた。蒸着後、粉末を十分に攪拌し、再度の蒸着を行った。これらの一連の工程を 5 回繰り返した後に、正極のバインダに用いた。金属被覆量は、透過型電子顕微鏡観察より決定し、バインダの粒子ごとに多少のばらつきはあるものの、 $40 \sim 60\%$ の範囲にあることを確認した。また、金属層の厚さは、 $20 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲にあった。

40

【0104】

正極粉末と導電性の表層を有するバインダを混合し、2 - プロパノールを溶媒として滴下して、スラリーを調製した。分散処理には、プラネタリーミキサーとディスパーを用了

50

。そのスラリを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、溶媒を蒸発させ乾燥させた。さらに、ロールプレス機を用いて、合剤層が $3.4 \sim 3.7\text{ g/cm}^3$ の密度になるまで圧縮した。正極活物質粒子により圧縮された部分におけるチタン表層は、 $10 \sim 50\text{ nm}$ であった。

【0105】

本実施例で製作した5個の電池をそれぞれ 4.2 V の5時間率の充電（電流値として 2 A ）を行った後に、1時間率の電流（ 10 A ）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は $10 \pm 0.1\text{ Ah}$ であった。

【0106】

これらの電池を 40°C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。この結果は、表1の実施例7の欄に記入した。500サイクル経過後の容量維持率（初期の容量 $10 \pm 0.1\text{ Ah}$ に対する放電容量の比率）は、 $95 \pm 2\%$ であった。実施例1の負極と本実施例の正極の組み合わせによって、実施例1の結果よりも優れた容量維持率を得ることができた。

10

【0107】

導電性の表層を有するバインダを正極に添加した効果は、容量低下率の減少量として評価することができる。実施例1で得た容量維持率は $91 \pm 2\%$ であったが、容量低下率は 100% からの差分、すなわち $9 \pm 2\%$ である。これに対し、本実施例の低下率は $5 \pm 2\%$ であるので、約 4% の容量改善効果があったと言える。

20

【実施例8】

【0108】

正極は実施例7の方法にて、負極は実施例6の条件にて製作し、電解液は実施例1の組成にて図1に示す角型リチウムイオン電池を5個、製作した。本実施例で製作した5個の電池をそれぞれ 4.2 V の5時間率の充電（電流値として 2 A ）を行った後に、1時間率の電流（ 10 A ）で 3.0 V まで放電させた。そのときの電池の容量は $10 \pm 0.1\text{ Ah}$ であった。これらの電池を 40°C の恒温槽に設定し、上述の充電・放電の条件にてサイクル試験を行った。500サイクルの試験を終えた後に、電池温度を室温に戻して同一の条件に充電・放電試験を行った。この結果は、表1の実施例2の欄に記入した。500サイクル経過後の容量維持率（初期の容量 $10 \pm 0.1\text{ Ah}$ に対する放電容量の比率）は、 $96 \pm 2\%$ であった。実施例7の正極と実施例6の負極の組み合わせによって、実施例1の結果よりも優れた容量維持率を得ることができた。

30

【0109】

導電性の表層を有するバインダを正極に添加した効果は、容量低下率の減少量として評価することができる。実施例1で得た容量維持率は $91 \pm 2\%$ であったが、容量低下率は 100% からの差分、すなわち $9 \pm 2\%$ である。これに対し、本実施例の低下率は $4 \pm 2\%$ であるので、約 5% の容量改善効果があったと言える。

【0110】

【表 1】

表 1

本発明のバインダの種類と電池性能

試験	導電層の種類	金属厚さ (nm)	金属被覆率 (%)	バインダの種類	500サイクル経過時の容量維持率 (%)
実施例1	Cu	150±50	95±5	SBR	91±2
実施例2	Cu	70±30	50±10	SBR	89±2
実施例3	Cu	150±50	95±5	SBR(注1)	93±2
実施例4	Cu	70±30	50±10	ポリアクリル酸	80±3
実施例5	Cu	70±30	50±10	PVDF	86±3
実施例6	炭素	40±20	50±10	ポリイミド樹脂	94±2
実施例7	Ti	40±20	50±10	ポリアクリル酸 リチウム	95±2
比較例1	—	0	0	SBR	80±5
比較例2	—	0	0	ポリアクリル酸	70±5
比較例3	—	0	0	PVDF	75±5

(注1)金属を被覆していないバインダを、金属被覆バインダの20%(体積比率)で混合

【実施例 9】

【0111】

実施例3の電池の電極サイズと積層数を5倍に増加させ、50Ahの角型リチウムイオン電池、2個を製作した。図2はその非水電解質二次電池201a, 201bを直列に接続した電池システムを示す。本システムをS1とする。

【0112】

各非水電解質二次電池201a, 201bは、正極207, 負極208, セパレータ209からなる同一仕様の電極群を電池容器202に挿入した構造を有し、蓋203の上面に正極外部端子204, 負極外部端子205を設けている。外部端子204, 205の蓋203の間には、絶縁性シール材料212を挿入し、外部端子同士が蓋203を介して短絡しないようにした。図中の正極と負極はそれぞれ1個ずつに表示されているが、実際は20枚の正極207と負極208がセパレータ209を介して交互に積層されている。電極の数は各外部端子と電池容器202の間には絶縁性シール材料212を挿入し、外部端子同士が短絡しないようにしている。なお、図2では図1の正極リード線110と負極リード線111に相当する部品が省略されているが、非水電解質二次電池201a, 201bの内部の構造は図1と同様である。蓋203の上部に注液口206を設けた。

【0113】

非水電解質二次電池201aの負極外部端子205は、電力ケーブル213により充放電制御器216の負極入力ターミナルに接続されている。非水電解質二次電池201aの正極外部端子204は、電力ケーブル214を介して、非水電解質二次電池201bの負極外部端子205に連結されている。非水電解質二次電池201bの正極外部端子204は、電力ケーブル215により充放電制御器216の正極入力ターミナルに接続されている。このような配線構成によって、2個の非水電解質二次電池201a, 201bを充電または放電させることができる。

【0114】

充放電制御器216は、電力ケーブル217, 218を介して、外部に設置した機器(

以下では外部機器と称する。) 219との間で電力の授受を行う。外部機器219は、充放電制御器216に給電するための外部電源や回生モータ等の各種電気機器、ならびに本システムが電力を供給するインバータ、コンバータおよび負荷が含まれている。外部機器が対応する交流、直流の種類に応じて、インバータ等を設ければ良い。これらの機器類は、公知のものを任意に適用することができる。

【0115】

非水電解質二次電池201a, 201bを定格容量が得られる通常の充電を行う。例えば、0.5時間率の充電電流(25A)にて、4.2Vの定電圧充電を1時間、実行することができる。充電条件は、リチウムイオン電池の材料の種類、使用量などの設計で決まるので、電池の仕様ごとに最適な条件とする。

10

【0116】

非水電解質二次電池201a, 201bを充電した後は、充放電制御器216を放電モードに切り替えて、各電池を放電させる。通常は、一定の下限電圧に到達したときに放電を停止させる。本実験では、各電池の電圧の下限電圧を3.0Vとした。

【0117】

以上で説明したシステムS1は、外部機器219は充電時に電力を供給し、放電時に電力を消費するように動作させた。本実施例では、2時間率の充電を行い、1時間率の放電を行う。初期の放電容量を求めた。その結果、各非水電解質二次電池201a, 201bの設計容量50Ahの99.5~100%の容量を得た。その後、環境温度20~30の条件で、2時間率の充電を行った後に1時間率の放電のサイクルを500回繰り返したところ、初期の放電容量に対し、98~99%の高い容量を得た。本実施例の充放電サイクルは、S1の性能にほとんど影響を与えないことがわかった。なお、外部機器219は電気モータなどの駆動装置に置き換えると、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、運搬機器、建設機械、介護機器、軽車両、電動工具、ゲーム機、映像機、テレビ、掃除機、ロボット、携帯端末情報機器、離島や宇宙ステーションの電源、さらには船舶、海底探索機、潜水艦などの電源にも利用することも可能である。

20

【実施例10】

【0118】

実施例9と同一仕様の角型のリチウムイオン電池を製作した。電池の容量は1時間率放電条件にて50Ahであった。図3は2個の非水電解質二次電池301a, 301bを直列に接続した電池システムを示す。本システムをS2とする。

30

【0119】

各非水電解質二次電池301a, 301bは、正極307, 負極308, セパレータ309からなる同一仕様の電極群を電池容器302に挿入した構造を有し、蓋303の上面に正極外部端子304, 負極外部端子305を設けている。各外部端子と蓋303の間には絶縁性シール材料312を挿入し、外部端子同士が蓋303を介して短絡しないようにしている。なお、図3では図1の正極リード線110と負極リード線111に相当する部品が省略されているが、非水電解質二次電池301a, 301bの内部の構造は図1と同様である。蓋303の上部に注液口306を設けた。

【0120】

40

非水電解質二次電池301aの負極外部端子305は、電力ケーブル313により充放電制御器316の負極入力ターミナルに接続されている。非水電解質二次電池301aの正極外部端子304は、電力ケーブル314を介して、非水電解質二次電池301bの負極外部端子305に連結されている。非水電解質二次電池301bの正極外部端子304は、電力ケーブル315により充放電制御器316の正極入力ターミナルに接続されている。このような配線構成によって、2個の非水電解質二次電池301a, 301bを充電または放電させることができる。

【0121】

充放電制御器316は、電力ケーブル317, 318を介して、外部に設置した機器(以下では外部機器と称する。)319との間で電力の授受を行う。外部機器319は、充

50

放電制御器 316 に給電するための外部電源や回生モータ等の各種電気機器、ならびに本システムが電力を供給するインバータ、コンバータおよび負荷が含まれている。外部機器が対応する交流、直流の種類に応じて、インバータ等を設ければ良い。これらの機器類は、公知のものを任意に適用することができる。

【0122】

また、再生可能エネルギーを生み出す機器として風力発電機の動作条件を模擬した発電装置 322 を設置し、電力ケーブル 320、321 を介して充放電制御器 316 に接続した。発電装置 322 が発電するときには、充放電制御器 316 が充電モードに移行し、外部機器 319 に給電するとともに、余剰電力を非水電解質二次電池 301a と 312b の充電に利用される。また、風力発電機を模擬した発電量が外部機器 319 の要求電力よりも少ないときには、非水電解質二次電池 301a と 312b を放電させるように充放電制御器 316 が動作する。なお、発電装置 722 は他の発電装置、すなわち太陽電池、地熱発電装置、燃料電池、ガスタービン発電機などの任意の装置に置換することができる。充放電制御器 316 は上述の動作をするように自動運転可能なプログラムを記憶させておく。

10

【0123】

非水電解質二次電池 301a、301b を定格容量が得られる通常の充電を行う。例えば、1 時間率の充電電流にて、4.2 V の定電圧充電を 0.5 時間、実行することができる。充電条件は、リチウムイオン電池の材料の種類、使用量などの設計で決まるので、電池の仕様ごとに最適な条件とする。

20

【0124】

非水電解質二次電池 301a、301b を充電した後は、充放電制御器 316 を放電モードに切り替えて、各電池を放電させる。通常は、一定の下限電圧に到達したときに放電を停止させる。

【0125】

以上で説明したシステムを S2 とし、外部機器 319 は充電時に電力を供給し、放電時に電力を消費させた。本実施例では、2 時間率の充電を行い、1 時間率の放電を行う。初期の放電容量を求めた。その結果、各非水電解質二次電池 301a、301b の設計容量 50 Ah の 99.5 ~ 100 % の容量を得た。

【0126】

その後、環境温度 20 ~ 30 の条件で、以下で述べる充放電サイクル試験を行った。まず、2 時間率の電流 (25 A) にて充電を行い、充電深度 50 % (25 Ah 充電した状態) になった時点で、充電方向に 5 秒のパルスを、放電方向に 5 秒のパルスを非水電解質二次電池 301a、301b に与え、発電装置 322 からの電力の受け入れと外部機器 319 への電力供給を模擬するパルス試験を行った。なお、電流パルスの大きさは、ともに 150 A とした。続けて、残りの容量 25 Ah を 2 時間率の電流 (25 A) で各電池の電圧が 4.2 V に達するまで充電し、その電圧で 1 時間の定電圧充電を行い、充電を終了させた。その後、1 時間率の電流 (50 A) にて各電池の電圧が 3.0 V まで放電した。このような一連の充放電サイクル試験を 500 回繰り返したところ、初期の放電容量に対し、98 ~ 99 % の高い容量を得た。電力受け入れと電力供給の電流パルスを電池に与えても、S2 の性能はほとんど低下しないことがわかった。本実施例の方法を適用すれば、大電流の充電や放電を可能とするリチウムイオン電池を提供することができる。

30

40

【実施例 11】

【0127】

正極を酸素と反応する空気極とし、負極にリチウムイオンを吸蔵放出するリチウム - 空気電池とし、本発明の導電性バインダを空気極または負極に適用すれば、長寿命なリチウム - 空気電池を提供することができる。負極には実施例 1 の黒鉛負極を用いる。空気極には、MnO₂ 粉末、実施例 7 の導電性バインダを添加し、多孔質シート電極とする。配合組成は、MnO₂ を 70 重量 %、導電性バインダを 30 重量 % とした。正極と負極の間に、ポリエチレンオキシドシート (厚さ 100 μm) を挿入し、リチウムイオンが透過する

50

が、空気極から酸素が透過しないようにポリエチレンオキシドシートで空気を遮断した。空気極に供給するガスは、モレキュラーシーブを通過させ、ドライ状態とした。環境温度を50℃に保持し、この空気電池を電流密度0.1 mA/cm²（負極面積当たり）で充放電試験を行い、50サイクル後の容量維持率が80%であることを確認した。

【符号の説明】

【0128】

101, 201a, 201b, 301a, 301b 非水電解質二次電池

102, 202, 302 電池容器

103, 203, 303 蓋

104, 204, 304 正極外部端子

105, 205, 305 負極外部端子

106, 206, 306 注液口

107, 207, 307 正極

108, 208, 308 負極

109, 209, 309 セパレータ

110 正極リード線

111 負極リード線

112, 212, 312 絶縁性シール材料

213, 214, 215, 217, 218, 313, 314, 315, 317, 318,

320, 321 電力ケーブル

216, 316 充放電制御器

219, 319 外部機器

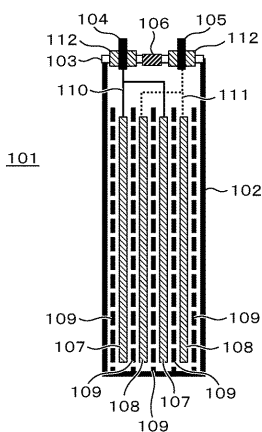
322 再生可能なエネルギーの発電装置

10

20

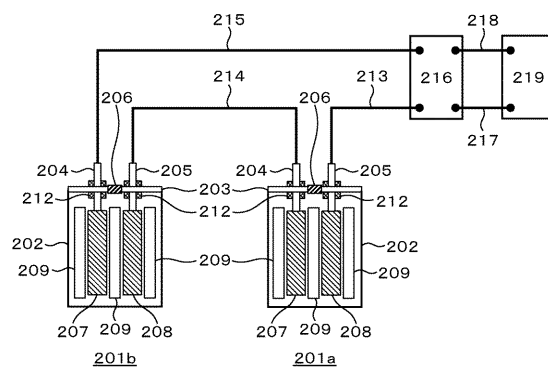
【図1】

図1



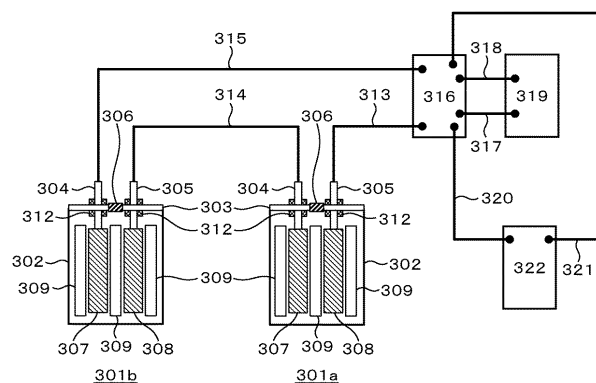
【図2】

図2



【図3】

図3



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 登志雄
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 荒木 千恵子
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 西村 勝憲
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 鈴木 孝明
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 AJ05 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL11 AL16 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ12 CJ22 DJ08 EJ01 EJ12 HJ04
5H032 AA02 AS02 AS11 BB05 CC14 EE01 EE12 HH04
5H050 AA07 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB03 CB07 CB08 CB11
CB20 CB22 CB25 DA11 EA02 EA04 EA08 EA10 EA23 EA24
EA28 FA18 GA22 HA04