

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4524713号
(P4524713)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 1
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 O 2
HO 1 M	2/10	(2006.01)	HO 1 M	2/10	S
HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/00	1 1 5

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-285835 (P2008-285835)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成20年11月6日(2008.11.6)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2010-113966 (P2010-113966A)	(74) 代理人	100117606 弁理士 安部 誠
(43) 公開日	平成22年5月20日(2010.5.20)	(74) 代理人	100136423 弁理士 大井 道子
審査請求日	平成21年10月6日(2009.10.6)	(74) 代理人	100115510 弁理士 手島 勝
		(72) 発明者	池田 博昭 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	松岡 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池とその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、該電極体を電解質とともに収容する電池ケースと、を備えたリチウム二次電池であって、

前記正極と負極のうちの少なくとも一方のセパレータ側の表面には、金属酸化物からなる絶縁粒子が充填成形されてなる多孔質絶縁層が形成されており、

ここで前記多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ のものが使用されているとともに、

前記電極体に加わる前記積層方向の圧力が $4 \text{ kgf/cm}^2 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲に設定されていることを特徴とする、リチウム二次電池。

10

【請求項2】

前記電池ケースは、アルミニウムまたはアルミニウム合金製である、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記負極には、金属製の負極集電体の上に負極活物質を含む負極活物質層が形成されており、

前記多孔質絶縁層は、前記負極のセパレータ側の表面であって、前記負極活物質層の表面を被覆するように形成されている、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記負極集電体は銅製であり、前記負極活物質は炭素系材料から構成されている、請求

20

項 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子は、アルミナ粒子である、請求項 1 から 4 の何れか一つに記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

リチウム二次電池が複数直列に接続して構成された組電池であって、

前記リチウム二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、該電極体を電解質とともに収容する電池ケースとを備えており、

前記正極と負極のうちの少なくとも一方のセパレータ側の表面には、金属酸化物からなる絶縁粒子が充填成形されてなる多孔質絶縁層が形成されており、

前記多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ のものが使用されており、

ここで前記組電池を構成する各リチウム二次電池は、前記電極体の前記積層方向に配列されるとともに該配列方向に相互に拘束されており、且つ、前記電池ケースの表面に加わる拘束圧が $4 \text{ kgf/cm}^2 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲に設定されていることを特徴とする、組電池。

【請求項 7】

前記電池ケースは、アルミニウムまたはアルミニウム合金製である、請求項 6 に記載の組電池。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 の何れか一つに記載のリチウム二次電池、または請求項 6 若しくは 7 に記載の組電池を備える、車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池、特に電極の表面に多孔質絶縁層が形成されている電極体を備えたりチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池、ニッケル水素電池その他の二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。なかでも、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。

【0003】

この種のリチウム二次電池の一つの典型的な構成では、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出し得る材料（電極活物質）が導電性部材（電極集電体）の上に形成された構成の電極を備える。例えば、負極に用いられる電極活物質（負極活物質）の代表例としては、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料が挙げられる。また、負極に用いられる電極集電体（負極集電体）の代表例としては、銅を主体とするシート状または箔状の部材が挙げられる。

【0004】

この種の電極活物質を備えたりチウム二次電池においては、充放電時のリチウムイオンの吸蔵放出に伴って電極活物質が膨張収縮して体積変化する。この体積変化により、電極活物質を含む電極活物質層が電極集電体から浮き上がったたり滑落したりして、電極の集電性能が低下する場合がある。また、充放電時だけに限らず、電極活物質層を形成してから電池ケース内に収納するまでの間に（例えば正極と負極とセパレータとの積層工程などに際して）、電極活物質層が電極集電体から脱落するという問題がある。そのような問題に対処すべく、電極活物質層の上に多孔質絶縁層を形成した電極構造が提案されている。例えば、特許文献 1 には、正極活物塗布質、負極活物塗布質のいずれかの表面に多孔質保護膜が形成されている二次電池が開示されている。また、この種の多孔質保護膜に関する従

10

20

30

40

50

来技術として、例えば特許文献2、3が挙げられる。

【特許文献1】特開平7-220759号公報

【特許文献2】特開2005-174792号公報

【特許文献3】特開2005-327680号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、この種のリチウム二次電池を自動車等の車両に搭載する場合、高出力を得るために該電池を複数直列接続して成る組電池が構築される。その際、搭載スペースが制限されることに加えて振動が発生する状態での使用が前提となることから、多数の単電池を配列し且つ拘束した状態で組電池が構築され得る。かかる拘束時には組電池を構成する個々の電池に相当な圧力が加えられることとなる。

10

【0006】

本願発明者は、前述した電極活物質層の上に多孔質絶縁層が形成されている電池において、電池を拘束して使用すると、初期の電池特性は得られるものの、電池使用中に電池出力が大きく低下するという新規な課題を見つけ、それらの課題を解決するように試みた。本発明は係る点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、電池出力を長期に亘って維持し得るサイクル寿命に優れた電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によって提供されるリチウム二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、該電極体を電解質とともに収容する電池ケースと、を備えた電池である。上記正極と負極のうちの少なくとも一方のセパレータ側の表面には、金属酸化物からなる絶縁粒子が充填成形されてなる多孔質絶縁層が形成されている。そして、上記多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ のものが使用されているとともに、上記電極体に加わる上記積層方向の圧力が $4 \text{ kgf/cm}^2 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ ($1 \text{ kgf/cm}^2 = 0.098 \text{ MPa}$ 程度)の範囲に設定されていることを特徴とする。

20

【0008】

ここで「タップ密度」とは、JIS-R9301-2-3(重装かさ密度)に規定される方法に準拠して測定した粉体の密度であり、単位は g/cm^3 である。

30

【0009】

本発明のリチウム二次電池によれば、電池ケース内の電極体に加わる上記積層方向の圧力(面圧)が $4 \text{ kgf/cm}^2 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲に設定されているので、充放電に伴って電極体が膨張収縮した場合でも、正極-負極間の距離を一定に保つことができ、これにより、電池出力の低下を抑制することができる。加えて、多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ のものが使用されているので、上記圧力が加わった状態で電極体が膨張収縮したとしても、多孔質絶縁層の圧縮を回避することができ、電池出力の低下を抑制することができる。すなわち、本発明によれば、使用中における電池出力の低下を抑制することができ、サイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

40

【0010】

ここに開示される構成の好ましい一態様では、上記負極には、金属製の負極集電体の上に負極活物質を含む負極活物質層が形成されている。そして、上記多孔質絶縁層は、上記負極のセパレータ側の表面であって、上記負極活物質層の表面を被覆するように形成されている。充放電により負極活物質層が膨張収縮を繰り返すと、負極活物質層が負極集電体から浮き上がったたり剥がれ落ちたりして、負極の集電性能が低下する場合があるが、上記の構成によれば、多孔質絶縁層が負極活物質層を被覆しているため、負極活物質層と負極集電体との密着性を高めることができ、負極活物質層と負極集電体の剥がれを抑制することができる。

50

【0011】

ここに開示される構成の好ましい一態様では、上記負極集電体は銅製であり、上記負極活物質は炭素系材料から構成されている。銅と炭素系材料とは密着が悪いため、負極集電体と負極活物質層の剥がれが生じがちとなる。したがって、負極集電体が銅で、負極活物質層が炭素系材料の場合、多孔質絶縁層で負極活物質層を被覆することにより負極活物質層と負極集電体の剥れを抑制するという本発明の効果が特によく発揮され得る。

【0012】

ここに開示される構成の好ましい一態様では、上記多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子は、アルミナ粒子である。アルミナ粒子は化学的安定性に優れ、かつ高い耐電解液性を有するため、本発明の目的に適した絶縁粒子として好ましく使用することができる。

10

【0013】

本発明は、また、上述の目的を実現するための組電池を提供する。この組電池は、単電池としてのリチウム二次電池が複数直列に接続して構成された組電池である。上記リチウム二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、該電極体を電解質（典型的には非水電解液等の液状電解質）とともに収容する電池ケースとを備えている。また、上記正極と負極のうちの少なくとも一方のセパレータ側の表面には、金属酸化物からなる絶縁粒子が充填成形されてなる多孔質絶縁層が形成されている。そして、上記多孔質絶縁層を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ のものが使用されている。かかる組電池を構成する各リチウム二次電池は、上記電極体の上記積層方向に配列されるとともに該配列方向に相互に拘束されている。そして、配列する各リチウム二次電池の表面に加わる拘束圧が $4 \text{ kgf/cm}^2 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲に設定されていることを特徴とする。

20

かかる構成によれば、積層構造の電極体の該積層方向に配列された複数のリチウム二次電池を該配列方向に荷重が加えられた状態で拘束するとともに、該拘束時に加わる拘束圧によって、電池ケース内の電極体に対して本発明の目的に適した積層方向の圧力を加えることができる。

【0014】

ここに開示されるリチウム二次電池（ならびに組電池）の好ましい一態様では、上記電池ケースは、アルミニウムまたはアルミニウム合金製の電池ケース（典型的には厚さが 2 mm 以下、例えば $0.3 \text{ mm} \sim 1 \text{ mm}$ 程度）である。アルミニウムまたはアルミニウム合金は、比較的軽量であり且つ拘束時の拘束圧によって歪みやすい材質なため、拘束時に加わる拘束圧を電池ケース内の電極体に対して適切に加えることができる。

30

【0015】

本発明に係る電池は、例えばサイクル後の出力特性に優れることから、自動車等の車両に搭載される電池（典型的にはリチウムイオン二次電池）として好適である。したがって本発明によると、例えばリチウムイオン二次電池（複数の二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として搭載した車両（例えば自動車）を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本願発明者は、高出力型のリチウム二次電池において、電極体の正極 負極間距離を一定に保つために電池を拘束した状態で使用すると、使用中に電池出力が低下してサイクル寿命が短くなるという新規な課題を見つけ、そして、電極体に使用している多孔質絶縁層のタップ密度と、電池を拘束している拘束圧を適切に規定することで、そのような電池出力低下を効果的に抑制できることを見出し、本発明を完成した。

40

【0017】

以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例え

50

ば、正極活物質および負極活物質の製造方法、セパレータや電解質の構成および製法、リチウム電池その他の電池の構築に係る一般的技術等)は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

【0018】

本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池(ここではリチウムイオン電池)は、図1に示すように、正極10と負極20がセパレータ30を介して積層した構造を有する電極体80を備えている。電極体80は、典型的なリチウムイオン電池と同様、所定の電池構成材料(正負極それぞれの活物質、正負極それぞれの集電体、セパレータ等)から構成されている。この実施形態では、正極10には、正極集電体(ここではアルミニウム製)12の上に、正極活物質を含む正極活物質層14が形成されている。また、負極20には、負極集電体22(ここでは銅製)の上に、負極活物質を含む負極活物質層24が形成されている。

10

【0019】

また、正極10と負極20のうちの少なくとも一方の電極は、セパレータ30との界面に絶縁粒子が充填成形された多孔質絶縁層40を有する。この実施形態では、多孔質絶縁層40は、負極20のセパレータ30側の表面に設けられ、負極活物質層24の表面を被覆するように形成されている。多孔質絶縁層40で負極活物質層24を覆うと、負極活物質層24と負極集電体22との密着が強くなり、負極活物質層24と負極集電体22の剥がれを抑制することができる。

多孔質絶縁層40は、絶縁粒子および結着剤を含んでおり、結着剤により絶縁粒子が負極活物質層24の表面に固着化されるとともに、絶縁粒子同士が接着されている。隣り合う絶縁粒子間には、結着剤で接着されていない部位に多数の空隙が形成されている。それらの空隙に電解液を保持させることにより(多孔質絶縁層40に電解液を染み込ませることにより)、十分な電池出力を得ることができる。

20

【0020】

電極体80には、該電極体80の積層方向92に圧力90が加えられている。充放電によって電極体80が膨張収縮すると、正極10-負極20間の距離が大きくなって電池抵抗が増大する要因になるが、このように電極体80に対して圧力90を加えることにより、正負極間距離を一定に保つことができ、電池出力の低下を抑制することができる。電極体80に加わる積層方向の圧力は、例えば 4 kgf/cm^2 以上であって 50 kgf/cm^2 以下であればよい。これにより、電極体80が膨張収縮する場合でも正負極間距離を一定に保つことができる。

30

【0021】

ここで、上述のように電極体80に圧力を加えている電池において、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子のタップ密度が適切でないと、かえって電池出力が低下する場合がある。すなわち、絶縁粒子のタップ密度が適切でないと、図2に示すように、電極体80に加わる圧力によって、多孔質絶縁層40が圧縮(例えば圧延)され、絶縁粒子間の空隙が押し潰される。絶縁粒子間の空隙が潰されると、多孔質絶縁層40に電解液を保持することができなくなるので、電池出力が大幅に低下してしまう。本実施形態では、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子のタップ密度と、電極体80に加わる積層方向92の圧力90を適切に規定することで、そのような電池出力の低下を効果的に抑制している。すなわち、本実施形態に係る電池は、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4\text{ g/cm}^3 \sim 0.9\text{ g/cm}^3$ のものを使用するとともに、電極体80に加わる積層方向92の圧力90が $4\text{ kgf/cm}^2 \sim 50\text{ kgf/cm}^2$ の範囲に設定されていることを特徴とする。

40

【0022】

さらに図3を加えて、絶縁粒子のタップ密度と電極体に加わる圧力との関係について説明する。図3は、電極体に加わる圧力を変えたときのタップ密度と電池抵抗との関係を示すグラフである。このグラフは、後述する抵抗測定試験により得られたものである。横軸はタップ密度(g/cm^3)を、縦軸は電池抵抗(m)を表している。

50

【0023】

図3から明らかなように、電極体80に加わる積層方向の圧力90が $4\text{ kg f / cm}^2 \sim 50\text{ kg f / cm}^2$ のとき、電池抵抗が低くなる(破線R1、R2、R3領域)。すなわち、圧力90が 4 kg f / cm^2 よりも小さいと、充放電における電極体80の膨張収縮によって正負極間距離が大きくなる。そのため、電極体80の内部抵抗が増大し、電池出力が悪くなる。その一方で、電極体80に加わる積層方向の圧力90が 50 kg f / cm^2 を超えると、多孔質絶縁層40に大きな荷重が加わるため、多孔質絶縁層40が圧縮される。そのため、多孔質絶縁層40の電解液保持能力が下がり、電池出力が悪くなる。したがって、電極体80に加わる積層方向の圧力90が $4\text{ kg f / cm}^2 \sim 50\text{ kg f / cm}^2$ の範囲に設定されていればよい。

10

【0024】

また、電極体80に加える積層方向の圧力90が $4\text{ kg f / cm}^2 \sim 50\text{ kg f / cm}^2$ の範囲に設定されている場合でも、絶縁粒子としてタップ密度が $0.4\text{ g / cm}^3 \sim 0.9\text{ g / cm}^3$ のものを使用すると、電池抵抗がさらに低くなる(破線R1領域)。すなわち、絶縁粒子としてタップ密度が 0.9 g / cm^3 を超えるものを使用すると、絶縁粒子が緻密に充填成形されるとともに流動し易くなるため、負極活物質層24の膨張収縮により、多孔質絶縁層40が圧縮される。そのため、多孔質絶縁層40の電解液保持能力が下がり、電池出力が悪くなる(破線R3領域)。その一方で、絶縁粒子としてタップ密度が 0.4 g / cm^3 より小さいものを使用すると、絶縁粒子が疎密に充填成形されるとともに多孔質絶縁層40が厚くなるため、正負極間距離が大きくなる。そのため、電極体80の内部抵抗が増大し、電池出力が悪くなる。したがって、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子としては、タップ密度が $0.4\text{ g / cm}^3 \sim 0.9\text{ g / cm}^3$ のものが使用されていればよい。

20

【0025】

本実施形態に係るリチウム二次電池(リチウムイオン電池)によれば、電極体80に加わる積層方向の圧力90が $4\text{ kg f / cm}^2 \sim 50\text{ kg f / cm}^2$ の範囲に設定されているので、充放電に伴って電極体80が膨張収縮した場合でも、正極10-負極20間の距離を一定に保つことができ、これにより、電池出力の低下を抑制することができる。加えて、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子として、タップ密度が $0.4\text{ g / cm}^3 \sim 0.9\text{ g / cm}^3$ のものが使用されているので、上記圧力が加わった状態で電極体80が膨張収縮したとしても、多孔質絶縁層40の圧縮を回避することができ、電池出力の低下を抑制することができる。すなわち、本発明によれば、使用中における電池出力の低下を抑制することができ、サイクル寿命に優れたリチウム二次電池(典型的にはリチウムイオン電池)を提供することができる。

30

【0026】

なお、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子の材料としては、例えば粉末状の金属酸化物を挙げることができる。好適例として、アルミナ粒子(Al_2O_3)やマグネシア粒子(MgO)などが挙げられる。金属酸化物粒子は化学的安定性に優れ、かつ、高い耐電解液性を有するため、本発明の目的に適した絶縁粒子として好ましく使用することができる。絶縁粒子の平均粒径、例えば一般的な市販の粒度計(レーザ回折式粒度分布測定装置等)を用いて測定される体積基準の平均粒径(D_{50})は、好ましくは概ね $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。また、多孔質絶縁層40の厚さは、特に制限はないが、好ましくは概ね $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。特に $2\text{ }\mu\text{m} \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの多孔質絶縁層が好ましい。

40

【0027】

次に、本実施形態に係るリチウム二次電池(リチウムイオン電池)100の全体構成について、図4~図6に示す模式図を参照しつつ説明する。図4に示すように、リチウムイオン電池100は、電極体80と、該電極体80を収容する電池ケース70とを備えている。

【0028】

50

電極体 80 は、上述したように、典型的なリチウム二次電池（リチウムイオン電池）に装備される電極体と同様、所定の電池構成材料（正負極それぞれの活物質層、正負極それぞれの集電体、セパレータ等）と多孔質絶縁層とから構成されている。ここでは電極体 80 として扁平形状の捲回電極体 80 が用いられている。電池ケース 70 は、上記扁平形状の捲回電極体 80 を収容し得る形状（図示した例では箱型）を有する。また、電池ケースの材質は、従来の単電池で使用されるものと同じであればよく特に制限はないが、上記従来の課題を解決するという観点から本発明の実施に好適なものとしては、比較的軽量であり且つ拘束時の拘束圧によって歪みやすい材質が挙げられる。例えば電池ケース 70 として、長辺部のサイズが 50 mm 以上、例えば 100 ~ 200 mm、短辺部のサイズが 5 mm 以上、例えば 10 ~ 50 mm、高さが 50 mm 以上、例えば 50 ~ 200 mm 程度で、厚さ（肉厚）が全周にわたって 0.2 ~ 2 mm（典型的には 0.3 ~ 1 mm）であるアルミニウム製の角型ケース（箱形ケース）が好適例として挙げられる。電池ケース 70 の上面（蓋体）には、電極体 80 の正極 10 と電氣的に接続する正極端子 76 および該電極体 80 の負極 20 と電氣的に接続する負極端子 78 が設けられている。

10

【0029】

捲回電極体 80 は、図 5 に示すように、シート状電極体 82 を捲回することによって形成されている。シート状電極体 82 は、捲回電極体 80 を組み立てる前段階における長尺状（帯状）のシート構造を有している。シート状電極体 82 は、典型的な捲回電極体と同様に正極シート 10 と負極シート 20 を計 2 枚のセパレータシート 30 と共に積層して形成されている。

20

【0030】

正極シート 10 は、長尺シート状の箔状の正極集電体 12 の両面に正極活物質層 14 が付着されて形成されている。ただし、正極活物質層 14 はシート状電極体の幅方向の端辺に沿う一方の側縁には付着されず、正極集電体 12 を一定の幅にて露出させている。正極集電体 12 には、アルミニウム箔（本実施形態）その他の正極に適する金属箔が好適に使用される。正極活物質層 14 は、正極活物質と、必要に応じて使用される他の正極活物質層形成成分（例えば導電助剤やバインダ等）とから構成されている。正極活物質としては、例えばリチウムと一種または二種以上の遷移金属元素とを構成金属元素として含むリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とするものが好ましく用いられる。好適例として、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 （本実施形態）等が挙げられる。

30

【0031】

負極シート 20 も正極シート 10 と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体 22 の両面に負極活物質層 24 が付着されて形成されている。ただし、負極活物質層 24 はシート状電極体の幅方向の端辺に沿う一方の側縁には付着されず、負極集電体 22 を一定の幅にて露出させている。負極集電体 22 には、銅箔（本実施形態）その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質層 24 は、負極活物質と、必要に応じて使用される他の負極活物質層形成成分（例えば導電助剤やバインダ等）とから構成されている。負極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。好適例として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料（本実施形態では黒鉛）、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。

40

【0032】

また、負極シート 20 は、セパレータ 30 との界面に多孔質絶縁層 40 を有している。すなわち、多孔質絶縁層 40 は、負極シート 20 のセパレータ 30 側の表面であって、負極集電体 22 の両面に付着した負極活物質層 24 の表面を覆うように形成されている。充放電により負極活物質層 24 が膨張収縮を繰り返すと、負極活物質層 24 が負極集電体 22 から浮き上がったたり剥がれ落ちたりして、負極 20 の集電性能が低下する場合があるが、上記の構成によれば、多孔質絶縁層 40 が負極活物質層 24 を被覆しているため、負極活物質層 24 と負極集電体 22 との密着性を高めることができ、負極活物質層 24 と負極集電体 22 の剥がれを抑制することができる。特に銅と炭素系材料とは密着が悪いため、

50

負極集電体と負極活物質層の剥がれが生じがちとなる。したがって、負極集電体が銅で、負極活物質層が炭素系材料の場合、多孔質絶縁層で負極活物質層を被覆することにより負極活物質層と負極集電体の剥れを抑制するという本発明の効果が特によく発揮され得る。

【0033】

捲回電極体80を構築する際には、正極シート10と負極シート20とをセパレータシート30を介して積層したシート状電極体を用意する。このとき、セパレータシート30は正極シート10の正極活物質層非形成部(正極集電体12の露出部分)16が外方にはみ出るように(即ち正極活物質層14とセパレータシート30とが対向するように)重ね合わせられる。負極シート20も正極シート10と同様に積層され、負極活物質層非形成部(負極集電体22の露出部分)26がセパレータシート30から外方にはみ出るように(即ち負極活物質層24及び多孔質絶縁層40と、セパレータシート30とが対向するように)重ね合わせられる。かかるシート状電極体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして上げさせることによって扁平形状の捲回電極体80が得られる。

10

【0034】

このようにして得られた捲回電極体80は、図4に示すように捲回軸方向が水平方向(図では左右方向)となるように電池ケース70に收容される。そして、正極活物質層非形成部(正極集電体12の露出部分)16および負極活物質層非形成部(負極集電体22の露出部分)26には、正極リード端子84および負極リード端子86がそれぞれ付設されており、それぞれ、上述の正極端子76および負極端子78と電氣的に接続される。

20

【0035】

捲回電極体80を收容したら、次いで、液状電解質(電解液)を電池ケース70に收容する。捲回電極体80と共に收容される電解液は、例えばLiPF₆等のリチウム塩である。例えば、適量(例えば濃度1M)のLiPF₆等のリチウム塩をエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒(例えば体積比3:7)のような非水電解液に溶解して電解液として使用すればよい。捲回電極体80を電池ケース70に收容するとともに、上記電解液を注入して封口することによって本実施形態のリチウムイオン電池100を構築することができる。

【0036】

次に、図6および図7を加えて、本発明の目的を実現するための組電池200について説明する。この組電池200は、図6に示すように、リチウム二次電池(ここではリチウムイオン電池)100が複数直列に接続して構成された組電池である。このリチウムイオン電池100は、図1および図4に示したように、正極10と負極20がセパレータ30を介して積層した構造を有する電極体80と、該電極体80を電解液とともに收容する電池ケース70を備えている。また、負極20のセパレータ30側の表面には、絶縁粒子が充填成形されてなる多孔質絶縁層40が形成されている。そして、多孔質絶縁層40を構成する絶縁粒子として、タップ密度が0.4g/cm³~0.9g/cm³のものが使用されている。

30

かかる組電池200を構成する各リチウム二次電池(ここではリチウムイオン電池)100は、図6および図7に示すように、電極体80の上記積層方向92に配列されるとともに該配列方向に相互に拘束されている。そして、図7に示すように、電池ケース70の表面(即ち配列方向に対向するケース表面)に加わる拘束圧が4kgf/cm²~50kgf/cm²の範囲に設定されている。

40

【0037】

かかる拘束圧の設定は、次のようにして行うことができる。すなわち、図6に示すように、複数のリチウムイオン電池100が積層方向92に配列され、それぞれの負極端子78および正極端子76が交互に配置されるように一つずつ反転させて配置される。また、配列したリチウムイオン電池100の周囲に、複数の電池100をまとめて拘束する拘束部材が配備される。即ち、電池配列方向の最外側に位置する電池100の更に外側に、一对の拘束板60A、60Bが配置される。また、当該一对の拘束板60A、60Bを架橋するように締付け用ビーム材62が取り付けられる。そして、ビーム材62の端部をビス

50

66により拘束板60A、60Bに締め付け且つ固定することによって、上記リチウムイオン電池100をその配列方向に所定の荷重(すなわち電池ケース70の表面に加わる圧力(拘束圧)が $4\text{ kgf/cm}^2 \sim 50\text{ kgf/cm}^2$)が加わるように拘束すればよい。ビーム材62の締め付け具合に応じたレベルで、締め付け方向(即ち配列方向)への拘束荷重(拘束圧90)が各電池100の電池ケース70に加えられる。

【0038】

上述したように本実施形態の電池ケース70は軽量化の観点から歪みやすい薄い材質(ここではアルミニウム製)で構成されているため、リチウムイオン電池100の配列方向に加わった拘束圧90は、電池ケース70の側壁を介して、図7に示すように、電池ケース70の内壁と密着配置された電極体80に伝達される。すなわち、ビーム材62の締め付け具合に応じたレベルで締め付け方向(即ち配列方向)に加わった拘束圧によって、本発明の目的に適した上記積層方向の圧力を、電池ケース70内の電極体80に対して加えることができる。

なお、電池ケース70が異なる材質(例えばアルミニウムよりも歪みにくい硬い材質)によって形成されている場合、或いはアルミニウム製でもより肉厚に形成されている場合には、電池ケース70に收容された電極体80に適切な圧力が加わる(即ち、本実施形態のような薄いアルミニウム製電池ケースを採用した場合において $4\text{ kgf/cm}^2 \sim 50\text{ kgf/cm}^2$ の拘束圧をかけたときに該ケース内部の電極体に加わる圧力と同等の圧力(面圧)がケース内部の電極体に加わる)ように、実際の電池ケースの性状に応じてビーム材62の締め付け具合を適宜調整して適切な拘束圧を設定すればよい。

【0039】

以下、試験例1~6を示して本発明の電池についてさらに具体的に説明する。この試験例では、多孔質絶縁層のタップ密度と、電極体に加わる圧力とをそれぞれ変えて試験用リチウム二次電池を構築し、それらの電池抵抗試験を実施して電池出力を評価した。

【0040】

<正極の作製>

正極活物質としての LiNiO_2 の粉末94質量%を、増粘剤としてのCMC1質量%および結着剤としてのPTFE5質量%とともに適当な溶媒に分散させてペーストを調製した。次いで、このペーストを正極集電体(厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔)に塗布して溶媒を揮発させ、正極集電体の片面に正極活物質層が設けられた正極シートを作製した。

【0041】

<負極の作製>

一方、負極活物質としての天然黒鉛の粉末98質量%を、増粘剤としてのCMC1質量%および負極結着剤としてのSBR1質量%とともに適当な溶媒に分散させてペーストを調製した。次いで、このペーストを負極集電体(厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔)に塗布して溶媒を揮発させることにより、負極集電体の片面に負極活物質層を形成した。

【0042】

また、絶縁粒子としてのアルミナ粉末97質量%を、結着剤としてのPVdF3質量%とともに分散溶媒としてのNMPに分散させてペーストを調製した。ペースト中の固形分は47質量%となるように調製した。次いで、このペーストを負極活物質層の表面に塗布してNMPを揮発させることにより、負極活物質層の表面に多孔質絶縁層が形成された負極シートを得た。

【0043】

その後、アルミナ粉末のタップ密度を変えることにより、タップ密度が互いに異なるアルミナ粉末を用いた負極シートを作製した。具体的には、タップ密度がそれぞれ 0.4 g/cm^3 、 0.5 g/cm^3 、 0.7 g/cm^3 、 0.9 g/cm^3 、 1.0 g/cm^3 、 1.2 g/cm^3 のアルミナ粉末を使用した。タップ密度は、JIS-R9301-2-3に規定される方法に準拠して測定した。

【0044】

<試験用電池の構築>

次いで、厚さ25 μm の微細多孔質ポリプロピレン製セパレータシートを介してこれらの正極シートおよび負極シートを積層し、その積層体を捲回して捲回電極体を作製した。次いで、捲回電極体の軸方向両端に正極端子および負極端子をそれぞれ接続し、これを電解液とともに箱型の電池ケース（即ち、サイズが110mm（長辺部） \times 15mm（短辺部） \times 90mm（高さ）であり、厚みが全周にわたって0.5mmであるアルミニウム製の角形ケース）に収容し、試験用リチウムイオン電池を作製した。電解液としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの3：7（体積比）混合溶媒に約1mol/リットルの（LiPF₆）を溶解させたものを用いた。そして、電池ケースに収容した電極体に対して所定の圧力が加わるように、作製した試験用電池を拘束部材で拘束した。

10

【0045】

<抵抗試験>

以上のように作製した試験例1～6の試験用電池に対して電池抵抗試験を実施し、それらの出力特性を評価した。上記抵抗試験の条件としては、測定温度60 $^{\circ}\text{C}$ で、充電終止電圧4.1Vまで2Cレートで充電し、休止後、充電終止電圧3.0Vまで2Cレートで放電することを1サイクルとし、これを3000サイクル繰り返した。そして、3000サイクル後の電池抵抗を測定して評価した。

【0046】

20

得られた測定結果を図3および表1に示す。図3中の横軸はタップ密度（ g/cm^3 ）を、縦軸は電池抵抗（ $\text{m}\Omega$ ）を表している。また、図3中の、 \square 、 \triangle 、 \circ 、 \times 、 $*$ の各プロットは、電極体に加わる圧力がそれぞれ、圧力なし、2 kgf/cm^2 、4 kgf/cm^2 、16 kgf/cm^2 、50 kgf/cm^2 、60 kgf/cm^2 のときに対応する。なお、参考例として多孔質絶縁層を形成しなかったときの電池抵抗をラインLで示す。

【0047】

【表1】

	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6
粉体タップ密度	拘束なし抵抗	2 kgf/cm^2	4 kgf/cm^2	16 kgf/cm^2	50 kgf/cm^2	60 kgf/cm^2
0.35 g/cm^3	5.6	5.68	4.8	4.9	4.86	5.2
0.4 g/cm^3	5.64	5.62	3.3	3.2	3.34	4.9
0.5 g/cm^3	5.8	5.64	3.3	3.22	3.2	4.8
0.7 g/cm^3	5.66	5.6	3.33	3.4	3.26	4.84
0.9 g/cm^3	5.62	5.64	3.3	3.36	3.28	4.88
1 g/cm^3	5.64	5.8	4.65	4.7	4.74	5.2
1.2 g/cm^3	5.68	5.64	4.86	4.8	4.72	5.24

30

【0048】

図3および表1から明らかなように、電極体に加わる圧力を4 kgf/cm^2 ～50 kgf/cm^2 の範囲に設定した試験用電池では、3000サイクルの充放電を繰り返した後も電池抵抗の増加が抑制されることが分かった（破線R1、R2、R3領域）。さらに、電極体に加わる圧力が4 kgf/cm^2 ～50 kgf/cm^2 の場合でも、タップ密度が0.4 g/cm^3 ～0.9 g/cm^3 のアルミナ粉末を使用した試験用電池では、電池抵抗の増加が顕著に抑制されることが分かった（破線R1領域）。このことから、電極体に使用している多孔質絶縁層のタップ密度と、電極体に加わる圧力を適切に規定することで、サイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供し得ることが確認された。

40

【0049】

50

以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

【0050】

例えば、本実施形態に係る電極体の形態は、図5に示したように、1枚の正極シート10と1枚の負極シート20とをセパレータと共に捲回して積層する捲回積層タイプであるが、これに限定されない。例えば、複数枚の正極と複数枚の負極をセパレータと共に交互に積層した交互積層タイプであってもよい。また、電極体の積層方向に加わる圧力は、図6および図7に示したような、組電池化したときの拘束圧に限定されない。例えば、組電池化せずに各リチウム二次電池を単独で拘束してもよい。さらに、拘束部材を使用せずに押圧スペーサのようなもので電極体に直接圧力を加える態様であってもよい。

10

【0051】

また、本発明の構成は、電極の正負の区別なく適用することができる。例えば、多孔質絶縁層を負極側に限らず正極側に形成してもよい。すなわち、正極10のセパレータ30側の表面に、絶縁粒子が充填成形されてなる多孔質絶縁層40を形成してもよい。この場合でも、絶縁粒子としてタップ密度が $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ のものが使用されているとともに、電極体に加わる積層方向の圧力が $4 \text{ kgf/cm}^2 \sim 50 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲に設定されていることで、同様の効果を得ることができ、サイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0052】

上記実施形態に係るリチウムイオン電池100のような本発明によって提供されるリチウム二次電池は、上述したように耐久性やサイクル寿命に優れているため、自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用電源として好適に使用し得る。すなわち、図7に示すように、上記リチウム二次電池イオン電池100を単電池として所定の方向に配列し、当該単電池をその配列方向に拘束することによって組電池200を構築し（図6参照）、そして図8に示すようにかかる組電池200を電源として備える車両1（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の一実施形態に係る電極体の要部を模式的に示す断面図である。

30

【図2】多孔質絶縁層が圧縮される事象を説明するための断面図である。

【図3】電極体に加わる圧力を変えたときのタップ密度と電池抵抗との関係を示すグラフである。

【図4】本発明の一実施形態に係る電池を模式的に示す斜視図である。

【図5】本発明の一実施形態に係る電極体を模式的に示す図である。

【図6】本発明の一実施形態に係る組電池を模式的に示す斜視図である。

【図7】本発明の一実施形態に係る組電池を構成する電池の断面を模式的に示す断面図である。

【図8】本発明の一実施形態に係る車両を模式的に示す側面図である。

40

【符号の説明】

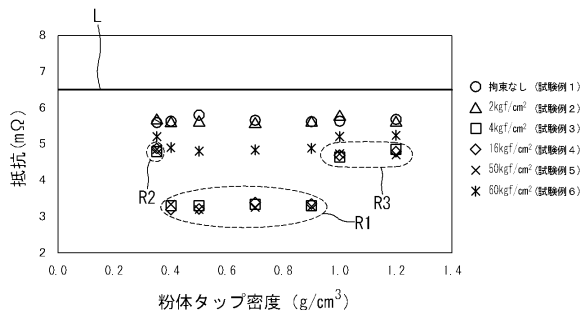
【0054】

- 1 車両
- 10 正極
- 12 正極集電体
- 14 正極活物質層
- 20 負極
- 22 負極集電体
- 24 負極活物質層
- 30 セパレータ
- 40 多孔質絶縁層

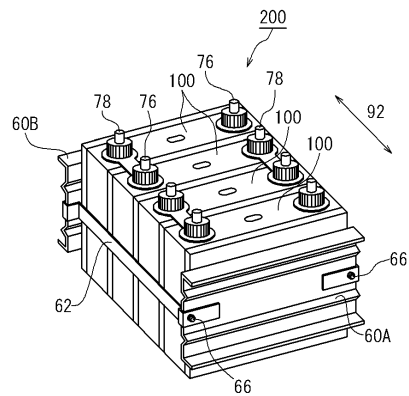
50

- 60 A、60 B 拘束板
- 62 ビーム材
- 66 ビス
- 70 電池ケース
- 76 正極端子
- 78 負極端子
- 80 電極体
- 82 シート状電極体
- 84 正極リード端子
- 86 負極リード端子
- 90 圧力
- 92 積層方向
- 100 リチウムイオン電池
- 200 組電池

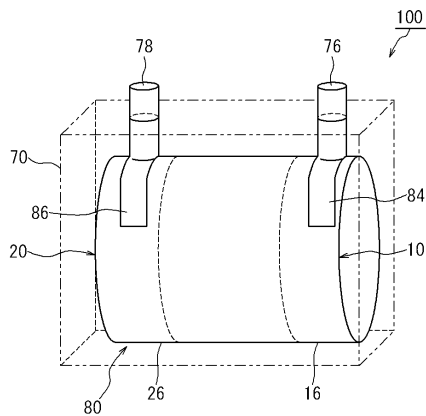
【図3】



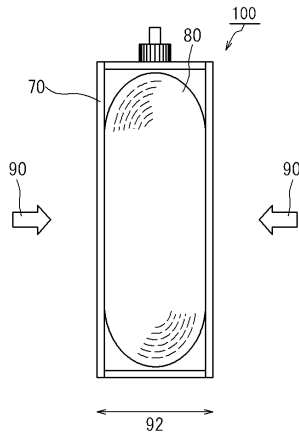
【図6】



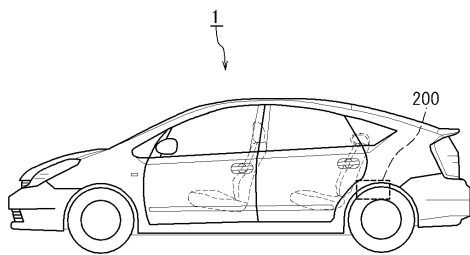
【図4】



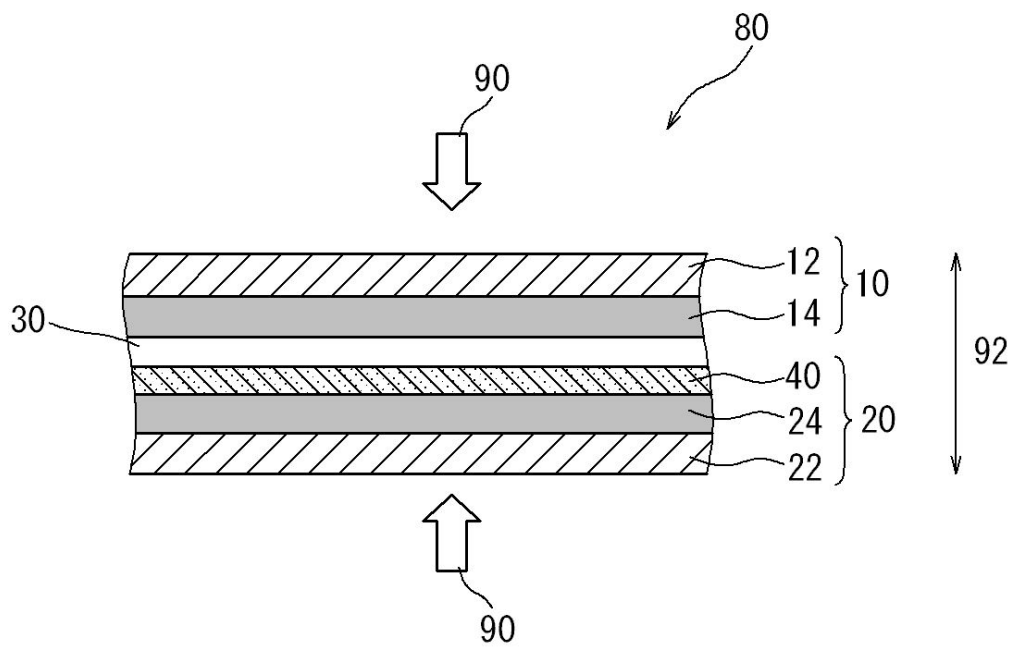
【図7】



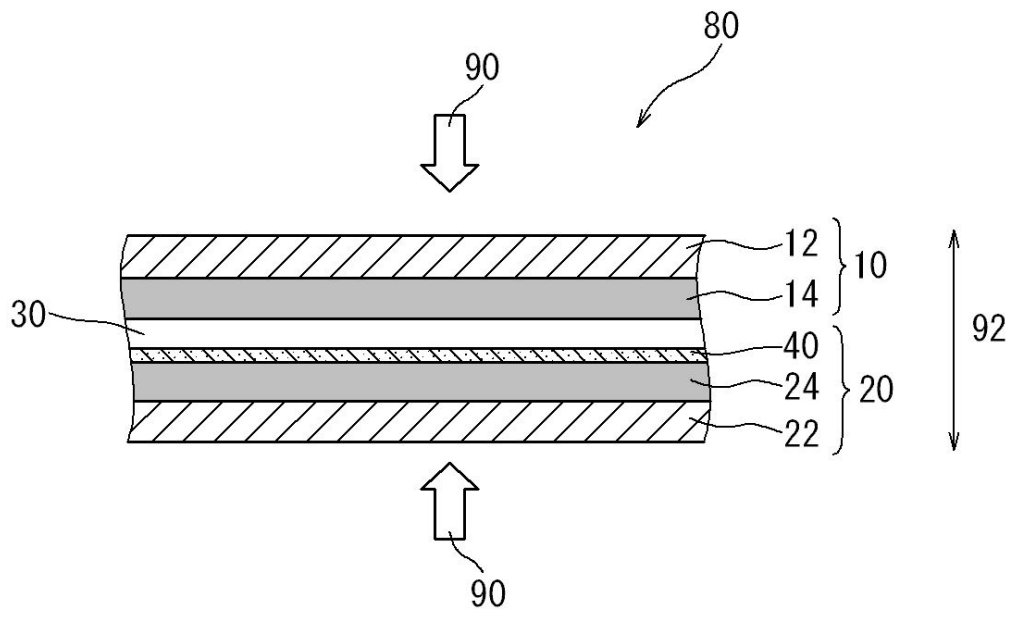
【図8】



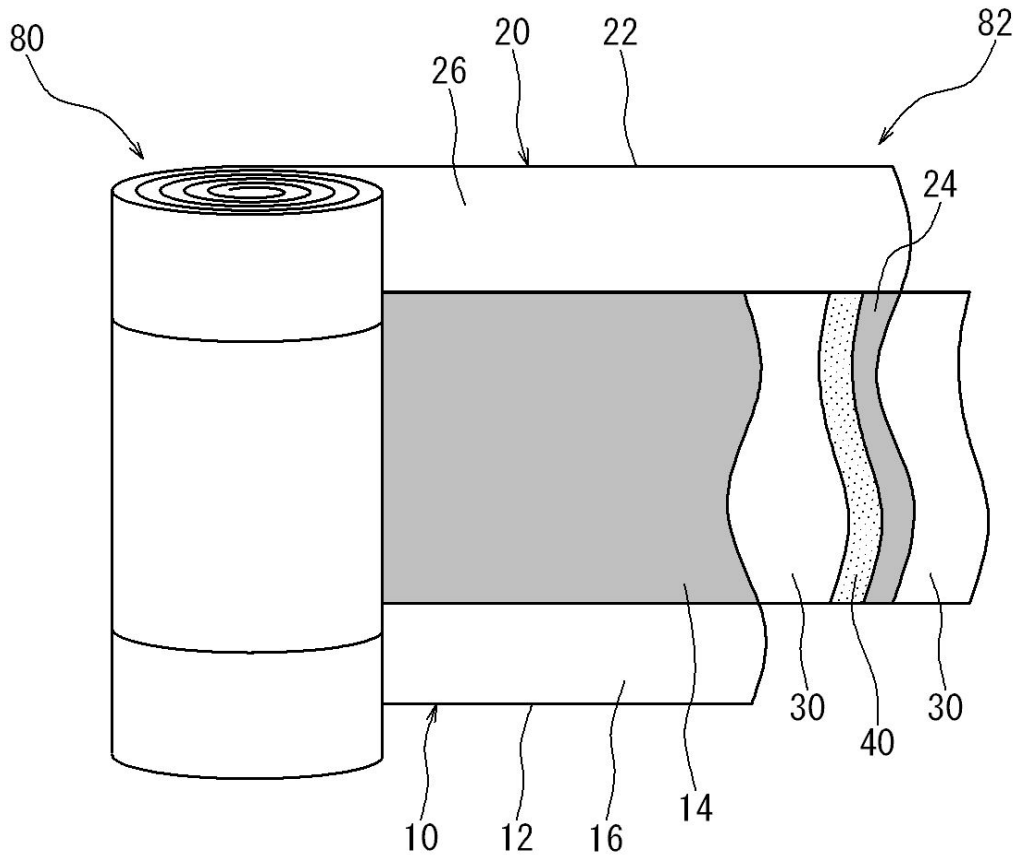
【図1】



【図2】



【 図 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-078008(JP,A)
国際公開第2005/098997(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/05 - 10/0587