

(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2016-152202

(P2016-152202A)

(43) 公開日 平成28年8月22日 (2016. 8. 22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0525 (2010. 01)	HO 1 M 10/0525	5 H O 2 9
HO 1 M 4/131 (2010. 01)	HO 1 M 4/131	5 H O 4 3
HO 1 M 2/26 (2006. 01)	HO 1 M 2/26 A	5 H O 5 0
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-30716 (P2015-30716)
 (22) 出願日 平成27年2月19日 (2015. 2. 19)

(71) 出願人 507357232
 オートモーティブエナジーサプライ株式会社
 神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
 (74) 代理人 110000165
 グローバル・アイビー東京特許業務法人
 (72) 発明者 須賀 創平
 神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
 オートモーティブエナジーサプライ株式会社
 社内
 (72) 発明者 篠原 功一
 神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
 オートモーティブエナジーサプライ株式会社
 社内

最終頁に続く

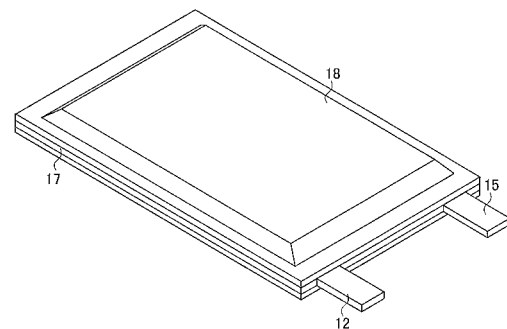
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性を維持しつつ電池の出力を向上させたリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】 少なくとも1の正極板と、少なくとも1の負極板と、少なくとも1のセパレータと、が積層された発電要素を含むリチウムイオン二次電池であって、該正極板の1枚当たりの面積 A (cm^2) と該発電要素の体積比抵抗 B ($\text{m}\Omega \text{cm}^3$) との比 B/A ($\text{m}\Omega \text{cm}$) の値が0.4以上0.9未満であることを特徴とする、前記リチウムイオン二次電池を提供する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 の正極板と、
少なくとも 1 の負極板と、
少なくとも 1 のセパレータと、

が積層された発電要素を含むリチウムイオン二次電池であって、

該正極板の 1 枚当たりの面積 A (cm^2) と該発電要素の体積比抵抗 B ($\text{m}\Omega\text{cm}^3$) との比 B/A ($\text{m}\Omega\text{cm}$) の値が 0.4 以上 0.9 未満であることを特徴とする、前記リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

該正極板には正極活物質を含む正極活物質層が配置され、該正極活物質層の密度が 2.3 以上 2.9 以下である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

該正極活物質が一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ で表される層状結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物である、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

該負極板には負極活物質を含む負極活物質層が配置され、該負極活物質が黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

該発電要素の形状が矩形であり、該矩形の一の辺に正極リードおよび負極リードが接続され、該正極リードおよび負極リードが該発電要素の外側に導出されている、請求項 1～4 のいずれか一項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】

本発明は、非水電解質電池、特にリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車等を含む自動車用電池として実用化されている。このような車載電源用電池としてリチウムイオン二次電池を使用する場合に、自動車の発進時の加速性能を向上させるために高出力化を図ることが求められている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の高出力化のために、電流コレクターの陽極（正極）活性物質の電極層の面積と厚さとの比を所定の範囲とすることが提案されている（特許文献 1）。特許文献 1 では、陽極活性物質の電極層の面積と厚さとの比を所定の範囲とすることにより、電極の抵抗を下げ電池の出力を向上させることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 2007-184219 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電池の出力を向上すべく電極層の抵抗を下げると、電解液のイオン伝導度が電極層の電子伝導に対して相対的に遅くなる。すると電極内での電極反応に分布が生じて副反応が進行しうするため、電池のサイクル寿命が低下するおそれがあった。そこで本発明は、電池のサイクル特性を維持しつつ電池の出力を向上させたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一の態様は、少なくとも1の正極板と、少なくとも1の負極板と、少なくとも1のセパレータと、が積層された発電要素を含むリチウムイオン二次電池であって、該正極板の1枚当たりの面積 A (cm^2)と該発電要素の体積比抵抗 B ($\text{m}\Omega\text{cm}^3$)との比 B/A ($\text{m}\Omega\text{cm}$)の値が0.4以上0.9未満であることを特徴とする、前記リチウムイオン二次電池である。

【発明の効果】

【0007】

所望の電極面積に適した電池の体積比抵抗の範囲を設定した本発明のリチウムイオン二次電池は、サイクル寿命を維持しつつ高い出力特性を有している。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明の一の実施形態のリチウムイオン二次電池内に配置される発電要素を模式的に表した斜視図である。

【図2】図2は、本発明の一の実施形態のリチウムイオン二次電池を模式的に表した斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の実施形態を以下に説明する。本実施形態において正極板とは、正極活物質と、必要な場合導電助剤およびバインダーの混合物を金属箔等の正極集電体に塗布または圧延および乾燥して正極活物質層を形成した薄板状あるいはシート状の電池部材である。負極板とは、負極活物質と、必要な場合導電助剤およびバインダーの混合物を負極集電体に塗布して負極活物質層を形成した薄板状あるいはシート状の電池部材である。セパレータとは、正極板と負極板とを隔離して負極・正極間のリチウムイオンの伝導性を確保するための膜状の電池部材である。正極板と、負極板と、セパレータとが積層された、とは、正極板と負極板とがセパレータを介して重ねられていることを意味する。

【0010】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、該正極板の1枚当たりの面積を、単位 cm^2 で表した値を A とし、正極板と、負極板と、セパレータとが積層された発電要素の体積比抵抗を単位 $\text{m}\Omega\text{cm}^3$ で表した値を B としたときに、比 B/A (単位は $\text{m}\Omega\text{cm}$)の値が0.4以上0.9未満であることを特徴とする。発電要素の体積比抵抗とは、該発電要素の体積 (単位は cm^3)の値と、リチウムイオン二次電池の直流抵抗 (単位は $\text{m}\Omega$)の値との積のことである。ここで発電要素の体積とは、電極材料 (電極活物質、電極集電体、導電助剤、およびバインダー)、セパレータ、ならびに電解液から構成される、発電に関わる部材の総体積のことである。電池の直流抵抗は、電池の残容量 (State of charge、以下「SOC」と称する。) 50%の状態から10秒間放電したときの抵抗値とする。電池の構成要素である電極材料 (たとえば正極活物質および負極活物質を含む電極活物質、電極集電体、導電助剤、バインダー)、セパレータ、電解液、ならびに正極リードおよび負極リードを含むリード等の各材料の種類、組成、配合量、物性、形状、サイズ、各部材の配置等を適宜変更することにより、所望の体積比抵抗を有する発電要素を設計することができる。

【0011】

従来から電池の出力向上を目指して電極の抵抗を下げる試みが行われてきたが、単に電極の抵抗を下げるだけでは、電極内での電極反応に分布が生じうる。一般に、電極内の電子移動速度は電解液中のリチウムイオン伝導速度よりも大きいため、リチウムイオンが電極表面に到達することが電極反応の律速となる。このとき電極反応は電極表面及びその近傍で起こっている。ここで電極の抵抗を下げれば下げるほど電極内での電子移動速度は大きくなるが、電解液中のイオン伝導の速度はさほど大きくならないため、電極の抵抗を下げると電極の厚さ方向ならびに電極面内に電子密度分布を生じやすくなると考えられる。

電極内において電子密度の分布が生じると、リチウムイオンの挿脱以外の副反応（たとえば、電解液の分解）が電極内のいずれかの箇所で起こり得る。このため、電極劣化の程度にも電極内で分布が生じることとなり、電池のサイクル寿命（特に低温下でのサイクル寿命）が低下しうる。ここで本発明者らは、所望の電極面積を有する電池に見合う体積比抵抗を設定することにより、電極内での電極反応の分布を生じ難くして電池のサイクル寿命を維持しつつ、電池出力を向上させることができることを見いだした。

【0012】

本実施形態において、正極板には少なくとも正極活物質を含む正極活物質層が配置されている。好ましくは、正極板は、正極活物質、導電助剤およびバインダーの混合物を正極集電体に塗布して得た正極活物質層を有している。本実施形態において該正極活物質層の密度が2.3以上2.9以下の範囲であることが好ましい。正極活物質層の密度を適切な範囲にすることにより、正極上での電気化学反応を速やかに進行させることができる。正極活物質層の密度は、正極活物質層に含まれている正極活物質、導電助剤およびバインダーの種類や配合比を変更して、適正な範囲に調整することが可能である。正極活物質層の密度が適正な範囲にあると、正極活物質層に存在する空間（リチウムイオンの経路となる。）と正極活物質層に含まれている導電物質（電子の経路となる。）とのバランスが適切になり、正極上での電気化学反応が進行しやすくなると考えられる。

【0013】

ここで正極活物質が一般式 $Li_x Ni_y Mn_z Co_{(1-y-z)} O_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物であることが好ましい。ここで、一般式中の x は $0 < x < 1.2$ であり、 y および z は $y + z < 1$ を満たす数である。マンガンの割合が大きくなると単一相の複合酸化物が合成されにくくなるため、 $z \leq 0.4$ とすることが望ましい。また、コバルトの割合が大きくなると高コストとなり容量も減少するため、 $1 - y - z < y$ 、 $1 - y - z < z$ とすることが望ましい。高容量の電池を得るためには、 $y > z$ 、 $y > 1 - y - z$ とすることが特に好ましい。本実施形態に用いるリチウム複合酸化物は、層状結晶構造を有することが好ましい。

【0014】

正極活物質層に用いられる導電助剤として、カーボンナノファイバー等のカーボン繊維、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、活性炭、メソポーラスカーボン、フラーレン類、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。正極活物質層に用いられるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル等のフッ素樹脂、またはポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマーが挙げられる。その他、正極活物質層には増粘剤、分散剤、安定剤等の、電極形成のために一般的に用いられる添加剤を適宜使用することができ、これら全てを含めた正極活物質層の密度が2.3以上2.9以下の範囲であることが好ましい。

【0015】

本実施形態において、負極板には少なくとも負極活物質を含む負極活物質層が配置されている。好ましくは、負極板は、負極活物質、導電助剤およびバインダーの混合物を金属箔などの負極集電体に塗布または圧延および乾燥して得た負極活物質層を有している。本実施形態において、負極活物質が、黒鉛粒子および／または非晶質炭素粒子を含むことが好ましく、特に黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とをともに含む混合炭素材料であることが好ましい。本実施形態に用いる黒鉛は、六方晶系六角板状結晶の炭素材料であり、石墨、グラファイト等と称されることがある。黒鉛は粒子の形状をしていることが好ましく、そのメジアン径（ D_{50} ）の値が $8.0 \mu m$ 以上 $14.0 \mu m$ 以下であることが特に好ましい。

【0016】

本実施形態に用いる非晶質炭素は、部分的に黒鉛に類似するような構造を有していてもよい、微結晶がランダムにネットワークした構造をとった、全体として非晶質である炭素材料のことを意味する。非晶質炭素として、カーボンブラック、コークス、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボン等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。本実施形態に用いる非晶質炭素は粒子の形状をしていることが好ましく、そのメジアン径（D50）は2.5 μm 以上9.0 μm 以下であることが特に好ましい。

【0017】

負極活物質層に用いられる導電助剤として、カーボンナノファイバー等のカーボン繊維、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、活性炭、メゾポーラスカーボン、フラーレン類、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。負極活物質層に用いられるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル等のフッ素樹脂、またはポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマーが挙げられる。その他、負極活物質層には増粘剤、分散剤、安定剤等の、電極形成のために一般的に用いられる添加剤を適宜使用することができる。

10

【0018】

黒鉛粒子、および非晶質炭素粒子とも、電池の充放電サイクル中に膨張と収縮を繰り返すが、黒鉛粒子や非晶質炭素粒子の膨張により、負極活物質層に応力が生じることがあり、生じた応力が負極板に不利な影響を及ぼしうる。一方、非晶質炭素粒子は、黒鉛粒子よりも膨張しにくい物質であることが知られている。そこで、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子と併用することによって、黒鉛粒子の膨張により生じうる電極層の応力を緩和することが可能となる。黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とは、通常の方法で混合することができる。たとえば、これらの粒子ならびに場合により添加剤を所定の重量比で量り取り、ボールミル、ミキサー等に代表される機械的混合手段を用いて混合することができる。黒鉛粒子と非晶質炭素粒子との混合比は、重量比で95/5~70/30の範囲であることが好ましい。非晶質炭素粒子の混合比が少なすぎると、電池の出力特性の向上がさほど期待できず、また非晶質炭素粒子の混合比が多すぎると、電池のSOCが少ない時に電池電圧が低下し、電池エネルギー低下時の電池出力が低下する、という不都合が生じうる。したがって黒鉛粒子と非晶質炭素粒子との混合比は、重量比で80/20程度とすることが特に好ましい。

20

【0019】

本実施形態において、セパレータとして、ポリオレフィン類の多孔性膜や微孔性膜を用いることができる。

【0020】

本実施形態において、発電要素から外部に電気を取り出すために、発電要素には正極リードおよび負極リードが接続され、これらのリードが発電要素から導出される。正極リードとしてアルミニウム板、負極リードとして銅板が好ましく用いられ、場合により他の金属（たとえばニッケル、スズ、はんだ）または高分子材料による部分コーティングを有していてもよい。正極リードおよび負極リードはそれぞれ正極板および負極板に溶接される。

30

【0021】

本実施形態において、発電要素の形状は矩形であることが好ましい。矩形の発電要素は四辺を有し、そのうちの一つの辺に正極リードおよび負極リードを接続することが好ましい。矩形の一边から正極リードおよび負極リードを導出させる、いわゆる片タブ型の発電要素は、電極平面内における電極反応の分布が小さくなる傾向にあり、これにより電池のサイクル特性の低下を防ぐことが可能となる。正極リードおよび負極リードを接続する一边は、矩形の長辺であっても短辺であってもよい。

40

【0022】

このように発電要素に正極リードおよび負極リードが接続されたものが電池の一単位（すなわち単電池）であり、一般的にはこれらを複数組み合わせた組電池として用いられる。複数の発電要素を組み合わせる際には、各々に接続されている正極リード同士および負極リード同士を溶接して発電要素同士を重ね合わせて組電池を作製し、これを電池外装体内に入れ、外装体内部に電解液を充填した後に外装体を封じてリチウムイオン二次電池を作製することができる。ここで本実施形態のリチウムイオン二次電池においては、非水電解液を用いることができる。非水電解液は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネ

50

ート等の環状カーボネート、および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等の鎖状カーボネートから選ばれる１種またはそれ以上の有機溶媒の混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）等のリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。

【００２３】

次に本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の構成例を、図面を用いて説明する。図１は本実施形態に用いる発電要素の模式図である。発電要素１１は、矩形を有しており、その主な構成要素として、正極板１３、セパレータ１４、負極板１６を有する。正極板１３、セパレータ１４、負極板１６は積層されている。正極板１３には正極リード１２が接続され、負極板１６には負極リード１５が接続されている。正極リード１２と負極リード１５は、矩形の発電要素１１の一辺に接続された、いわゆる片タブ型発電要素となっている。正極リード１２および負極リード１５は、図１のように矩形の一辺に接続することが好ましいが、一辺に正極リード１２を、他の辺に負極リード１５を接続することも可能である。

10

【００２４】

図２は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の模式図である。発電要素１７を１つ用いて、これを外装体１８内に封入してある。この際正極リード１２と負極リード１５は外装体１８の外側に導出してある。外装体１８内部には電解液（図示せず）が封入されている。

20

【実施例】

【００２５】

<負極板の作製>

負極活物質として、 BET 比表面積 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粉末と、 BET 比表面積 $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質性炭素粉末（ハードカーボン）とを $80:20$ （重量比）で混合したものを用いた。この混合材料と、導電助剤として BET 比表面積 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で $92:2:6$ の割合で N -メチル- 2 -ピロリドン（以下、「 NMP 」と称する。）中に添加して攪拌し、これらの材料を NMP 中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み $8 \mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。次いで、 125°C にて 10 分間、スラリーを加熱し、 NMP を蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

30

【００２６】

<正極板の作製>

正極活物質としてニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム（ NCM433 、すなわちニッケル：コバルト：マンガン＝ $4:3:3$ 、リチウム：ニッケル＝ $1:0.4$ 、 BET 比表面積 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と、導電助剤として BET 比表面積 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンと、固形分質量比で $88:8:4$ の割合で、溶媒である NMP に添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸（分子量 90 ）を、上記混合物から NMP を除いた固形分 100 質量部に対して 0.03 質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布した。次いで、 125°C にて 10 分間、スラリーを加熱し、 NMP を蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に密度 $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ の正極活物質層を塗布した正極を作製した。

40

【００２７】

<リチウムイオン二次電池の作製>

上記のように作製した各負極板と正極板を、各々所定サイズの矩形に切り出した。この

50

うち、端子を接続するための未塗布部にアルミニウム製の正極リード端子を超音波溶接した。同様に、正極リード端子と同サイズのニッケル製の負極リード端子を負極板における未塗布部に超音波溶接した。膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 55% のポリプロピレンからなるセパレータの両面に上記負極板と正極板とを両活物質層がセパレータを隔てて重なるように配置して電極板積層体を得た。2枚のアルミニウムラミネートフィルムの長辺の一方を除いて三辺を熱融着により接着して袋状のラミネート外装体を作製した。ラミネート外装体には上記電極積層体を挿入した。下記非水電解液を注液して真空含浸させた後、減圧下にて開口部を熱融着により封止することによって、積層型リチウムイオン電池を得た。この積層型リチウムイオン電池について高温エージングを数回行い、電池容量 5 Ah の積層型リチウムイオン電池を得た。

10

【0028】

なお非水電解液として、プロピレンカーボネート（以下、「PC」と称する。）とエチレンカーボネート（以下、「EC」と称する。）とジエチルカーボネート（以下、「DEC」と称する。）とを $\text{PC}:\text{EC}:\text{DEC}=5:25:70$ （体積比）の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を濃度が 0.9 mol/L となるように溶解させたものに対して、添加剤として鎖状ジスルホン酸エステル（メチレンメタンジスルホン酸エステル（MMDS）とビニレンカーボネートとをそれぞれ濃度が $1\text{ 重量}\%$ となるように溶解させたものを用いた。

【0029】

＜電池の体積比抵抗＞

20

電池の体積は、JIS Z 8807「固体の密度及び比重の測定法―液中ひょう量法による密度及び比重の測定方法」にしたがい測定した。電池抵抗は、SOC 50% の電池を用意し、 25°C 下で 10 A での定電流放電を 10 秒間行い放電終了時の電圧を測定することにより電池抵抗を求めた。このように求めた電池の体積および電池抵抗値から電池の体積比抵抗の値と電池の単位体積当たりの出力密度とを算出した。

【0030】

＜電池の出力密度＞

SOC 50% の状態の電池を 25°C で 10 秒間定出力放電可能な最大出力を、電池の出力とした。これを電池体積で除した値を出力密度とした。

【0031】

30

＜サイクル特性試験＞

上記のように作製した積層型リチウムイオン電池について、SOC 0% と 100% までの間で、 1 C 電流での充放電を 55°C 環境下で 1 ヶ月間繰り返した。これによる容量維持率を、 $(1\text{ ヶ月間サイクル後の電池容量}) / (\text{初期電池容量})$ なる計算式で計算した。また抵抗増加率を、 $(1\text{ ヶ月間サイクル後の抵抗値}) / (\text{初期抵抗値})$ なる計算式で計算した。同じサイクル試験を 0°C 環境下で行い、同様に容量維持率ならびに抵抗増加率を計算した。

【0032】

＜リチウムイオン電池の電圧降下量の測定＞

40

上記のように作製した積層型リチウムイオン電池について、 4.2 V まで充電して電池の電圧を電圧計にて測定した。次いで太さ $\phi=3\text{ mm}$ の釘を 80 mm/秒 の速度で電池に貫通させた。釘の貫通から 5 分間経過した後に再度電池の電圧を測定した。（釘の貫通前の電池電圧）－（釘の貫通後の電池電圧）（V）を求め、電圧降下量とした。

【0033】

（実施例1～実施例6）

上記の通り作製した負極板と正極板、ならびにセパレータ、非水電解液および外装体を各々組み合わせて、所望の B/A の値（電池の体積比抵抗と正極板一層当たりの面積との比）を有する積層型リチウムイオン二次電池を作製した。なお、負極板および正極板にリードを接続する際に、実施例1および2については矩形の一辺に接続した、いわゆる片タブ型とした。実施例3～6については、矩形の一辺より正極リードを溶着し、これと対向

50

する一辺より負極リードを溶着し、2枚のアルミニウムラミネートフィルムを熱融着する際にはこれらのリードをアルミニウムラミネートフィルムの外側に導出して、いわゆる両タブ型の積層型リチウムイオン二次電池とした。作製した積層型リチウムイオン二次電池の特性評価を表1に示す。

【0034】

(実施例7)

正極活物質としてBET比表面積 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ のスピネル型マンガンとBET比表面積 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ のニッケル酸リチウムの一部元素をコバルトおよびアルミニウムに置換した複合酸化物(ニッケル:コバルト:アルミニウム=80:15:5、リチウム:ニッケル=1:0.8)とを75/25(重量比)で混合した混合正極活物質を用いたこと以外は上記の正極板の作成方法に従った。これと、上記にならい作製した負極板と正極板、ならびにセパレータ、非水電解液および外装体を各々組み合わせて、上記と同様に所望のB/Aの値(電池の体積比抵抗と正極板一層当たりの面積との比)を有する積層型リチウムイオン二次電池を作製した。なお、正極および負極リードの配置は両タブ型とした。作製した積層型リチウムイオン二次電池の特性評価を表1に示す。

【0035】

(比較実施例1)

比較実施例1にかかる負極板は以下のように作製した:負極活物質として、BET比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ のハードカーボンを用いた。この炭素材料と、導電助剤としてBET比表面積 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で92:1:7の割合でNMP中に添加して攪拌し、これらの材料をNMP中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。次いで、 125°C にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

【0036】

また比較実施例1にかかる正極板は以下のように作製した:正極活物質としてBET比表面積 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ のスピネル型マンガンとBET比表面積 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ のニッケル酸リチウムの一部元素をコバルトおよびアルミニウムに置換した複合酸化物(ニッケル:コバルト:アルミニウム=80:15:5、リチウム:ニッケル=1:0.8)とを75/25(重量比)で混合した混合正極活物質と、導電助剤としてBET比表面積 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で92:5:3の割合で、溶媒であるNMPに添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸(分子量90)を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布した。次いで、 125°C にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に密度 $3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ の正極活物質層を塗布した正極を作製した。

【0037】

これらの負極板と正極板、ならびにセパレータ、非水電解液および外装体を各々組み合わせて、表1のB/Aの値(電池の体積比抵抗と正極板一層当たりの面積との比)を有する積層型リチウムイオン二次電池を作製した。なお、正極および負極リードの配置は両タブ型とした。作製した積層型リチウムイオン電池の特性評価を表1に示す。

【0038】

(比較実施例2)

比較実施例2にかかる負極板は以下のように作製した:負極活物質として、BET比表面積 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛を用いた。この炭素材料と、導電助剤としてBET比表面積 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを

、固形分質量比で92：2：6の割合でNMP中に添加して攪拌し、これらの材料をNMP中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み8 μ mの銅箔上に塗布した。次いで、125℃にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

【0039】

また比較実施例2にかかる正極板は以下のように作製した：正極活物質としてBET比表面積0.8m²/gのスピネル型マンガンをBET比表面積0.4m²/gのニッケル酸リチウムの一部元素をコバルトおよびアルミニウムに置換した複合酸化物（ニッケル：コバルト：アルミニウム＝80：15：5、リチウム：ニッケル＝1：0.8）とを75/25（重量比）で混合した混合正極活物質と、導電助剤としてBET比表面積65m²/gのカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で93：3：4の割合で、溶媒であるNMPに添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸（分子量90）を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み15 μ mのアルミニウム箔上に塗布した。次いで、125℃にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に密度2.5g/cm³の正極活物質層を塗布した正極を作製した。

【0040】

これらの負極板と正極板、ならびにセパレータ、非水電解液および外装体を各々組み合わせて、表1のB/Aの値（電池の体積比抵抗と正極板一層当たりの面積との比）を有する積層型リチウムイオン二次電池を作製した。なお、正極および負極リードの配置は片タブ型とした。作製した積層型リチウムイオン電池の特性評価を表1に示す。

【0041】

（比較実施例3）

比較実施例3にかかる負極板は以下のように作製した：負極活物質として、BET比表面積0.9m²/gの黒鉛を用いた。この炭素材料と、導電助剤としてBET比表面積65m²/gのカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で92：2：6の割合でNMP中に添加して攪拌し、これらの材料をNMP中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み8 μ mの銅箔上に塗布した。次いで、125℃にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

【0042】

また比較実施例3にかかる正極板は以下のように作製した：正極活物質としてBET比表面積0.8m²/gのスピネル型マンガンをBET比表面積0.4m²/gのニッケル酸リチウムの一部元素をコバルトおよびアルミニウムに置換した複合酸化物（ニッケル：コバルト：アルミニウム＝80：15：5、リチウム：ニッケル＝1：0.8）とを75/25（重量比）で混合した混合正極活物質と、導電助剤としてBET比表面積65m²/gのカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で93：3：4の割合で、溶媒であるNMPに添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸（分子量90）を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み15 μ mのアルミニウム箔上に塗布した。次いで、125℃にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に密度3.0g/cm³の正極活物質層を塗布した正極を作製した。

【0043】

これらの負極板と正極板、ならびにセパレータ、非水電解液および外装体を各々組み合わせて、表1のB/Aの値（電池の体積比抵抗と正極板一層当たりの面積との比）を有する積層型リチウムイオン二次電池を作製した。なお、正極および負極リードの配置は片タブ型とした。作製した積層型リチウムイオン電池の特性評価を表1に示す。

【0044】

（比較実施例4）

比較実施例4にかかる負極板は以下のように作製した：負極活物質として、BET比表面積 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛を用いた。この炭素材料と、導電助剤としてBET比表面積 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で92：2：6の割合でNMP中に添加して攪拌し、これらの材料をNMP中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。次いで、 125°C にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

【0045】

また比較実施例4にかかる正極板は以下のように作製した：正極活物質としてBET比表面積 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ のスピネル型マンガンとBET比表面積 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ のニッケル酸リチウムの一部元素をコバルトおよびアルミニウムに置換した複合酸化物（ニッケル：コバルト：アルミニウム＝80：15：5、リチウム：ニッケル＝1：0.8）とを75/25（重量比）で混合した混合正極活物質と、導電助剤としてBET比表面積 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で93：3：4の割合で、溶媒であるNMPに添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸（分子量90）を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布した。次いで、 125°C にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に密度 $2.2\text{ g}/\text{cm}^3$ の正極活物質層を塗布した正極を作製した。

【0046】

（比較実施例5）

比較実施例5にかかる負極板は以下のように作製した：負極活物質として、BET比表面積 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛とBET比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ のハードカーボンとを重量比80：20で混合した炭素材料を用いた。この炭素材料と、導電助剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で92：2：6の割合でNMP中に添加して攪拌し、これらの材料をNMP中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み $8\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。次いで、 125°C にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

【0047】

また比較実施例5にかかる正極板は以下のように作製した：正極活物質としてニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム（NCM433、すなわちニッケル：コバルト：マンガン＝4：3：3、リチウム：ニッケル＝1：0.4、BET比表面積 $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ ）と、導電助剤としてBET比表面積 $45\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック粉末と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンとを、固形分質量比で88：8：4の割合で、溶媒であるNMPに添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸（分子量90）を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得ら

れたスラリーを、正極集電体となる厚み $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布した。次いで、 $125\ ^\circ\text{C}$ にて 10 分間、スラリーを加熱し、NMP を蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に密度 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極活物質層を塗布した正極を作製した。

【0048】

これらの比較実施例にかかる負極板と正極板、ならびに上記のセパレータ、非水電解液および外装体を各々組み合わせて、表 1 の B/A の値（電池の体積比抵抗と正極板一層当たりの面積との比）を有する積層型リチウムイオン電池を作製した。なお、正極および負極リードの配置は、比較実施例 1 については両タブ型、比較実施例 2～5 については片タブ型とした。作製した積層型リチウムイオン電池の特性評価を表 1 に示す。

10

【0049】

【表 1】

表 1：電池特性評価

	正極密度 (g/cm^3)	セル厚み (mm)	セル面積比抵抗 ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)	B/A の値 ($\text{m}\Omega\text{cm}$)	出力密度 (W/L)	55℃サイクル特性維持率 (%)	0℃サイクル特性維持率 (%)	電圧降下量 (V)
実施例 1	2.5	1.4	20.8	0.492	6800	83	98	0.1
実施例 2	2.5	1.8	20.8	0.488	6800	83	98	0.1
実施例 3	2.5	2.5	19.3	0.784	7400	81	97	0.1
実施例 4	2.5	2.9	15.3	0.720	8100	80	97	0.1
実施例 5	2.5	3.1	19.3	0.776	7500	82	98	0.1
実施例 6	2.5	3.6	15.3	0.714	8100	80	98	0.1
実施例 7	2.5	3.2	15.6	0.800	7300	79	96	0.1
比較例 1	3.0	3.0	26.2	1.260	4600	73	92	0.1
比較例 2	2.5	6.9	19.9	0.960	3500	73	89	0.1
比較例 3	3.0	6.9	19.9	0.960	3500	70	88	0.1
比較例 4	2.2	6.9	19.9	0.960	3500	70	88	0.1
比較例 5	2.5	1.8	15.8	0.372	8900	83	98	4.0

【0050】

リチウムイオン二次電池の体積比抵抗 B と正極板の 1 枚当たりの面積 A との比 B/A ($\text{m}\Omega\text{cm}$) の値が本発明の範囲を満たしているとき、サイクル特性に優れている。電極リードの配置の影響は、出力密度に表れているが、サイクル特性とのバランスを考慮すると、片タブ型の方がより好ましい形状であると云える。正極活物質の影響はサイクル特性（特に 55℃サイクル特性）に表れている。サイクル特性を維持するためには NCM 系の正

10

20

30

40

50

極活物質を用いることが好ましいと云える。なお、リチウムイオン二次電池の体積比抵抗 B と正極板の 1 枚当たりの面積 A との比 B/A ($\text{m}\Omega\text{cm}$) の値が低すぎると、短絡時の電圧降下量が大きくなる。電池の安全性を確保するために、比 B/A ($\text{m}\Omega\text{cm}$) の値を本発明の範囲とすることが重要であると云える。

【0051】

以上、本発明の実施例について説明したが、上記実施例は本発明の実施形態の一例を示したに過ぎず、本発明の技術的範囲を特定の実施形態あるいは具体的構成に限定する趣旨ではない。

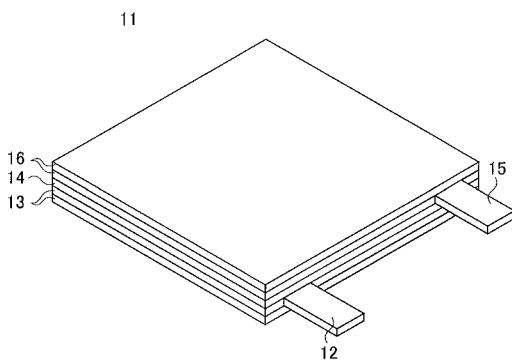
【符号の説明】

【0052】

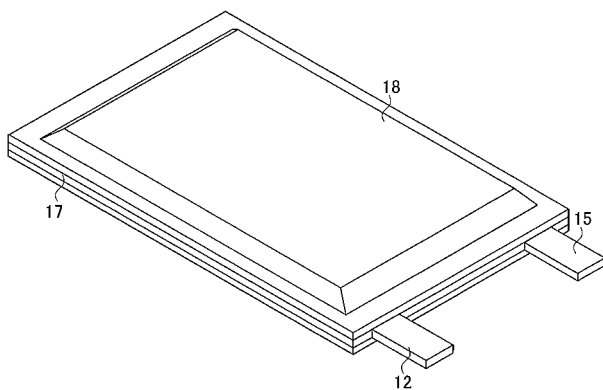
- 1 1 発電要素
- 1 2 正極リード
- 1 3 正極板
- 1 4 セパレータ
- 1 5 負極リード
- 1 6 負極板
- 1 7 発電要素
- 1 8 外装体

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 D

(72)発明者 小原 健児
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内
(72)発明者 堀内 俊宏
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内
(72)発明者 青柳 成則
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内
(72)発明者 西山 淳子
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK03 AL07 AL08 AL18 AM03 AM05 AM07
BJ04 BJ12 CJ05 DJ05 HJ02 HJ07 HJ08 HJ20
5H043 AA02 AA13 BA19 CA08 CA13 EA01 HA17E LA21E
5H050 AA02 AA07 AA12 BA17 CA08 CA09 CB08 CB09 CB29 EA08
EA10 EA23 EA24 EA26 EA27 GA07 HA02 HA07 HA09 HA17