(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3555124号
(P3555124)
(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 10/40	H01M	10/40	Z
H01M 2/02	H01M	2/02	K
H01M 4/02	H01M	4/02	D
H01M 4/58	H01M	4/58	

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-26013
(22)出願日　平成8年1月19日(1996.1.19)
(65)公開番号　特開平9-199179
(43)公開日　平成9年7月31日(1997.7.31)
審査請求日　平成14年11月13日(2002.11.13)

前置審査

(73)特許権者　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地
(72)発明者　塚本　寿
京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地
日本電池株式会社内
(72)発明者　小松　茂生
京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地
日本電池株式会社内

審査官　青木　千歌子

(56)参考文献　特開平０８－００７９２６（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
$LiTi_2O_4$もしくはＸ線広角回折法による（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上である炭素材料を負極材料に用いた極板群を、金属とポリマーをラミネートした機能性フィルム部材よりなる袋状収納体に収納したことを特徴とするリチウムイオン電池。
【請求項２】
極板群が平板状極板と平板状セパレータとの積層式極板群であることを特徴とする請求項１記載のリチウムイオン電池。
【請求項３】
極板群が極板とセパレータとの巻回式極板群であることを特徴とする請求項１記載のリチウムイオン電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明はリチウムイオン電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小形・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、電源である電池に対しても、一層の小型化、軽量化、高エネルギー密度化が

求められるようになっている。

【０００３】

ポータブル機器電源に使用される各種小形二次電池のおおよそのネルギー密度を比較してみると、鉛電池では２０～４０Ｗｈ／ｋｇ，５０～１００Ｗｈ／ｌ、ニッケルカドミウム電池では３０～６０Ｗｈ／ｋｇ，１００～１６０Ｗｈ／ｌ、ニッケル水素電池では４５～６５Ｗｈ／ｋｇ，１６０～２００Ｗｈ／ｌなのに対し、リチウムイオン電池では６０～１２５Ｗｈ／ｋｇ，１９０～３１０Ｗｈ／ｌと言われている。このように、リチウムイオン電池は他の電池に比べネルギー密度が高いことから、その実用化が期待されている。

【０００４】

従来から携帯機器用として一般的に開発されているリチウムイオン電池には、巻回した極板群を円筒形や角型のケースに収納したものや、平板状の極板とセパレータとを積層して角型のケースに収納したものがある。

【０００５】

ところが、これらリチウムイオン電池に使用されるケースは負極端子を兼ねる金属容器で形成されるため、薄形化や軽量化が困難である。そこで、薄形で軽量なリチウムイオン電池を提供する手段として、各１枚づつの正負極板とセパレータとをポリエチレンシートやアルミシートをラミネートし非ガス透過性を持たせたフィルム部材よりなる袋状体に収納し、熱溶着等により接合密閉したものが提案されている。このような模式構造は、リチウムイオン電池のものとしてではないが、例えば、実開昭６０－１６２３６２号に開示されているように、内側から感熱性接着層、アルミニウム箔および高分子フィルムからなるラミネートフィルムで平板状極板を封止し、ラミネートフィルムの感熱層にリード体となる金属蒸着膜を形成し、金属の蒸着膜の一端を電極棒に接触させてラミネートフィルムで封止したもの（図１参照）や、特開昭６１－２０６１５７号に開示されているように、平板状極板をチューブ状のラミネートフィルム部材に挿入した後、両端部を熱溶着して密閉したもの（図２参照）などがある。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

周知の通り、電極の中には、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりすると、膨潤するものがある。電極を自由に膨潤させると、電極が変形して短絡を生じたり、電極反応が不均一になって容量低下が生じたりする。リチウムイオン電池についてもまたしかりである。金属電槽や剛性樹脂電槽を用いた電池では極板群に圧迫がかかるので、電極自由膨潤に起因する前記のような問題は比較的少ない。

【０００７】

しかしながら、フィルム部材よりなる袋状体に極板群を収納する形の上記のような構造のリチウムイオン電池は、構造的に極板群平板面方向の圧迫力が弱いため、充放電を繰り返したり長期放置したりすると、電極の膨潤が生じやすく、短絡や容量低下が生じやすいという問題がある。前述した特開昭６１－２０６１５７号の場合は、実開昭６０－１６２３６２号のものに比べ、多少極板圧迫の配慮がなされているが、未だ実用に耐えうるものではない。

【０００８】

この発明は上記ような課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりしても電極自由膨潤による短絡や容量低下が生ずることなく、しかも製造コストの安いリチウムイオン電池を提供することである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、$LiTi_2O_4$もしくはＸ線広角回折法による（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上である炭素材料を負極材料に用いた極板群を、金属とポリマーをラミネートした機能性フィルム部材よりなる袋状収納体に収納したことを特徴とするリチウムイオン電池の発明により、上記課題を解決するものである。

【００１０】
すなわち、本発明者らは、$LiTi_2O_4$やX線広角回折法による（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上である炭素材料を負極材料に用いた極板群では、リチウムの可逆的なインターカレーション、デインタカレーションに伴う電極の膨張収縮が著しく小さく、これを用いた電池では充放電の繰り返しや長期放置による電池特性の劣化を抑制することを見いだし、本発明の完成に至った。
【００１１】
尚、本発明において、機能性フィルム部材とは、正極、負極、セパレータ等よりなる極板群や電解液等と接した時、化学変化を生じたり、電解液が漏出したり、酸素や水素あるいは有機蒸気や水蒸気等の気体が容易に透過したり、容易に破れたりすることのないよう各種機能性が付与されたシート状部材の総称である。これは例えば、アルミニウムなどの金属やガラスなどの無機材料からなる箔膜によって形成されるガスバリヤ層と合成樹脂からなる補強層と接着層とを多重積層したものを上げることができる。
【００１２】
また、本発明において、機能性フィルム部材よりなる袋状収納体とは、前記機能性フィルム部材を主たる構成部材とし、極板群や電解液を、収納体自体は発電要素の自由膨潤を抑止しうるほどの圧迫力を有することなく、機能性フィルム部材自身の熱溶着性もしくは他の接合部材等により、密閉収納しうるよう構成された電池容器の総称である。
【００１３】
また、本発明において、極板群とは少なくとも１つの正極と少なくとも１つの負極と少なくとも１つのセパレータ部材（固体電解質もこれに含める）との集合体を意味しているが、極板群が巻回されるとき、短絡を防止するため複数のセパレータが使用されたり、出力リードの取り付け個所に配慮がなされたりすることは、当業者における周知・慣用の技術的手段である。
【００１４】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。
【００１５】
［正極活物質の調整］　$LiNi_{0.75}Co_{0.2}Al_{0.05}O_2$の組成の複合酸化物を調整した。調整方法としては、共沈合成した$\beta-Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$と$Al(OH)_3$とを所定割合で混合した後、酸素中において７２０℃で４０時間かけて焼成合成した。焼成後、これらを平均３．５μｍに粉砕して、リチウム二次電池用正極活物質を得た。尚、焼成温度としては６００～９００℃の範囲で適宜設定してもよい。
［正極の調整］　９３重量部の$LiNi_{0.75}Co_{0.2}Al_{0.05}O_2$に対し、アセチレンブラックを２．５重量部混合し、そこにバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンが全体の４．５重量部となるよう添加し、さらに溶剤としてＮ－メチルピロリドンを加えて混練することにより、活物質ペーストを得た。次にこの活物質ペーストをアルミニウム箔よりなる幅５０ｍｍの電極基体に塗布、乾燥させ、リチウム二次電池用正極を調整した。
【００１６】
尚、バインダーとしては、上記以外のものとして、ポリテトラフルオロエチレン、ゴム系高分子もしくはこれらとセルロース系高分子との混合物またはポリフッ化ビニリデンを主体とするコポリマー等が例示される。
【００１７】
［負極の調整］平均粒径３μｍの$LiTi_2O_4$粉末を９２重量部に対してポリフッ化ビニリデンを８重量部加え、さらにＮ－メチルピロリドン溶液を加えてペースト化したものを、厚さ２０μｍの銅箔の両面に塗布して負極板を作成した。また、Ｘ線広角回折法によ

る（００２）面の面間隔が３．８、３．７、３．４８及び３．３７オングストロームの４種類の炭素材を$LiTi_2O_4$の代わりに用いて、それぞれ同様の負極板を作成した。

【００１８】

［セパレータの調整］　厚さ２５μｍのポリエチレン微多孔膜をセパレータとして使用した。セパレータについても、特に制限されず、従来から使用されている種々のセパレータを用いることができる。

【００１９】

［極板群の調整］上記正負両極とセパレータとを扁平渦巻状に巻回した極板群と、正負両極とセパレータとを平板状として積層した積層式極板群とを準備した。前者を図３に、また後者を図４に示す。これらの図において、１は正極板、２はセパレータ、３は負極板、４は出力リード、７は巻回式極板群、８は積層式極板群である。各々の極板群の端部は、極板群の離散解離を防ぐため、テープ（図示せず）で固定してある。この実施例での巻回式極板群の扁平部の厚みは１０ｍｍであり、積層式極板群の厚みは９ｍｍであった。

【００２０】

［非水電解液の調整］　エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比４：６の混合溶媒に、$LiPF_6$　を１モル／ｌ溶かして非水系電解液を調整した。非水系電解液についても、上記に制限されるものではなく、プロピレンカーボネート、１，２－ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ガンマブチロラクトン等の溶媒との混合溶媒に$LiBF_6$、$LiClO_4$　等の溶質を溶かした溶液など、種々のものを用いることができる。

【００２１】

［電池の調整］

次に、３０μｍのアルミニウム箔の両面に６０μｍのポリエチレンをラミネートしたフィルムよりなる、一端が開口した袋状収納体５に上記極板群を収納し、所定量の電解液を注入した後、袋状収納体５の開口部を熱溶着法により密閉した。図５は巻回式極板群７を収納したリチウムイオン電池の側壁部欠裁模式図であり、図６は積層式極板群８を収納したリチウムイオン電池の側壁部欠裁模式図である。６は袋状収納体５に取りつけられた圧力開放弁であり、袋状収納体内部圧力が設定値以上になった場合にのみ開口するよう構成されている。このようにして、電極の構造及び負極材料の種類に応じて、表１のイ～ヌの１０種類の電池を作成した。

【００２２】

上記実施例では、アルミニウム箔の両面にポリエチレンをラミネートしたシートを用いたが、ポリエチレンの代わりポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロン等の熱可塑性樹脂を用いたり、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニル共重合ケン化物、ポリアクリロニトリル等のバリアー層をラミネートした機能性フィルムを使用することもできる。

【００２３】

また、上記実施例では一端が開口した袋状収納体を用いたが、２枚の機能性フィルム部材の間に極板群をはさみ込み周囲を接合する方法や、両端が開口した筒状体を用い両端開口部を接合する方法などを採用することもできる。更に、本発明は有機電解液電池だけではなく、固体電解質電池に適用してもよい。。

【００２４】

［試験］

上記２種類のリチウムイオン電池を充放電サイクル試験に供した。尚、試験条件は次の通りである。

【００２５】

充電：２００ｍＡ定電流／４．１Ｖ定電圧×５ｈ（２５℃）

放電：４００ｍＡ定電流，終止定電圧３．０Ｖ（２５℃）

［試験結果］　図７～１０に、５００サイクル目までの放電容量の平均値（各々１０セル

づつ）を示す。図７、８は巻回式極板群を用いたリチウムイオン電池のものであり、図９、１０は積層式極板群を用いたリチウムイオン電池のものである。また、図７、９は炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン電池のものであり、図８、１０はチタン酸リチウムを負極に用いたリチウムイオン電池のものである。

【００２６】

図７、８の結果より、チタン酸リチウムもしくは（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上の炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン電池のサイクル寿命性能は、（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以下の炭素質材料を用いたリチウムイオン電池よりも優れていることがわかる。

【００２７】

同様に、図９、１０の結果より、全体としては図７、８の結果よりも多少劣るものの、チタン酸リチウムもしくは（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上の炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン電池のサイクル寿命性能は、（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以下の炭素質材料を用いたリチウムイオン電池よりも優れていることがわかる。

【００２８】

本願発明者らは、これら性能の差異が何に起因しているのかを調査した結果、負極活物質の充放電に伴う極板の膨潤の程度の差異に基づくことを見いだした。５００サイクル終了時における極板群の膨れ（巻回式極板群の場合には扁平部の中央部、積層式極板群の場合には中央部）を表１に示す。

【００２９】

【表１】

電池記号	極板	負極材料	面間隔 オングストローム	膨れ ミリ
イロハニホヘトチリヌ	巻回式極板	炭素材料	３．８	０．５
			３．７	０．４
			３．４８	２．２
			３．３７	２．０
		チタン酸リチウム	—	０．５
	積層式極板	炭素材料	３．８	０．６
			３．７	０．７
			３．４８	２．４
			３．３７	２．３
		チタン酸リチウム	—	０．７

この表より明らかなように、チタン酸リチウムと、（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上の炭素材料とを負極材料に用いた場合には、膨れ度合いが小さいことがわかる。これは、充放電の繰り返しにともなう結晶格子間へのリチウムイオン出入りに伴い、（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以下の炭素材では結晶格子の膨張が著しく大きいことによるものと推測される。その結果、（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以下の炭素材料を負極に用いた電池では、電極が変形して電極反応が不均一

になり容量低下が生じたのであろう。

【００３０】

尚、積層式極板群より巻回式極板群の方が全体としてサイクル特性が良かった理由は、前者に比べ後者のほうが、巻回による極板群相互の拘束力により、充放電に伴う負極板の自由膨潤が制限され、極板の膨張がより少なかったことによるものと推測される。本実施例では、巻回式極板群として扁平渦巻状のものについて説明したが、円筒渦巻状の巻回式極板群の方が相互の拘束力がつよく膨潤抵抗は大きいので、実施の態様によっては円筒型巻回式極板群を用いた方がよいこともある。

【００３１】

以上の結果より、負極に$LiTi_2O_4$もしくは（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上である炭素材料を用いた極板群を、金属とポリマーをラミネートした機能性フィルム部材よりなる袋状収納体に収納したことを特徴とするリチウムイオン電池とすることにより、従来、実用に供し難かった薄型で安価なリチウムイオン電池の提供が可能になったばかりではなく、巻回式極板群や積層式極板群を用いることで従来にも増して高容量のリチウムイオン電池を安価に提供することができる。

【００３２】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明にかかるリチウムイオン電池は、$LiTi_2O_4$もしくはＸ線広角回折法による（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上である炭素材料を負極材料に用いた極板群を、金属とポリマーをラミネートした機能性フィルム部材よりなる袋状収納体に収納したことを特徴とするものである。

【００３３】

これにより、充放電に伴う電極の自由膨潤が極めて少なく、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりしても短絡や容量低下が生ずることがなく、しかも金属ケースを使用しないので製造容易でコストも安いリチウムイオン電池の提供可能となった。さらに、平板状の電極とセパレータとを幾層にも積層した発電要素や渦巻状に巻回した極板群を用いることで、従来のこの種収納容器を用いた電池に比べ、はるかに高容量の電池を構成することができる。

【００３４】

本願発明を評価する上で、まず再認識されるべきは、従来の機能性シート部材よりなる袋状収納体に極板群を収納するこの種電池においては、薄型化が設計思想の中心であり、勢い放電容量も少ないものしかなく、しかも充放電サイクルの進行に伴う容量低下の度合いが大きいため、実用に耐え得るものはなかったということである。

【００３５】

本願発明者らは、製造コストが易く、しかも性能のよいリチウムイオン電池を提供するにはどのような手段を講ずるとよいかという課題解決手段の模索の過程で、負極材料に$LiTi_2O_4$もしくは（００２）面の面間隔が３．７オングストローム以上である炭素材料を用いれば、電極の自由膨潤が極めてすくなく、サイクル性能が良いという知見とともに、機能性フィルム部材を用いた袋状収納体方式のリチウムイオン電池であっても薄型化のみが追求されたものではなくてもよいという発想の転換とを得て、本願発明の着想・完成に至ったものであり、本発明は、当業者が容易に想定し得える程度のものでないということこそ銘記されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図１】従来例を示す図である。

【図２】従来例を示す図である。

【図３】扁平渦巻回式極板群を示す図である。

【図４】平板状積層極板群を示す図である。

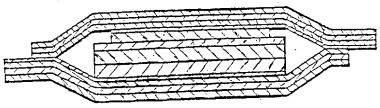
【図５】本発明の実施例を示す図である。

【図６】本発明の比較例を示す図である。

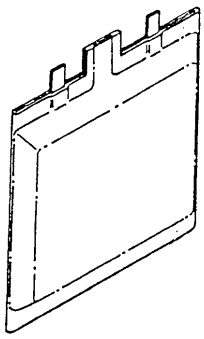
【図７】試験結果を示す図である。

【図８】試験結果を示す図である。
【図９】試験結果を示す図である。
【図１０】試験結果を示す図である。
【符号の説明】
1　正極
2　セパレータ
3　負極
4　出力リード
5　袋状収納体
6　圧力開放弁
7　　扁平渦巻状巻回式極板群
8　平板積層式極板群

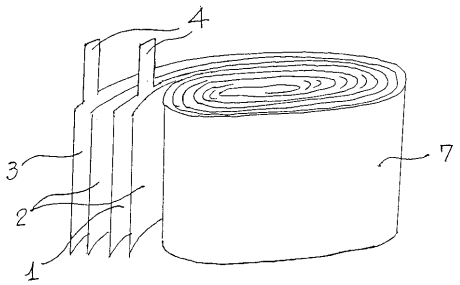
【図１】



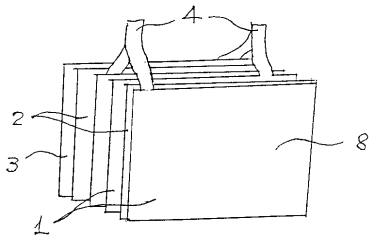
【図２】



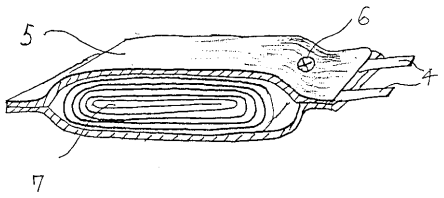
【図３】



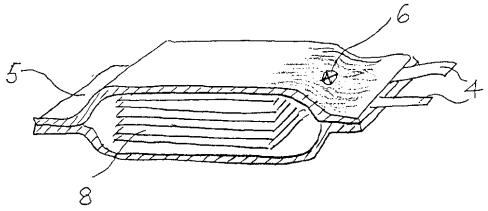
【図４】



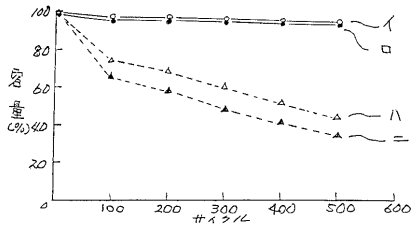
【図５】



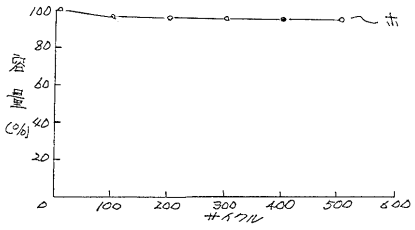
【図６】



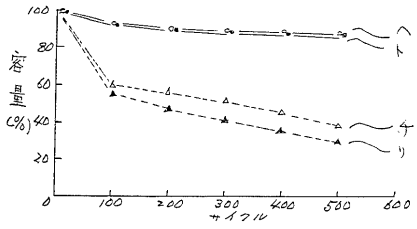
【図７】



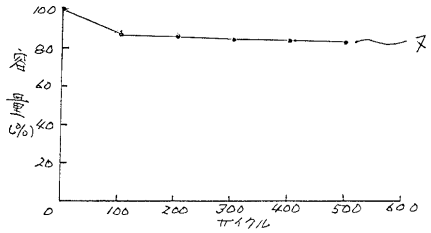
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
H01M 10/40
H01M 4/00-4/62
H01M 2/02