

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4199839号

(P4199839)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 8

H O 1 M 10/04 (2006.01)

H O 1 M 10/04 W

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-302563	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成9年11月5日(1997.11.5)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-144762		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成11年5月28日(1999.5.28)	(73) 特許権者	000156938
審査請求日	平成16年8月24日(2004.8.24)		関西電力株式会社
			大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号
		(74) 代理人	100087701
			弁理士 稲岡 耕作
		(74) 代理人	100101328
			弁理士 川崎 実夫
		(74) 代理人	100102691
			弁理士 中野 稔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 渦巻型リチウムイオン電池用電極およびそれを用いた渦巻型リチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

片面が十点平均粗さ  $R(\mu m)$  の値で3以上の粗面をなし、他面は  $0.5 < R < 7$  の平滑面をなし、粗面と平滑面の粗さの差が1.5以上である金属基体からなる集電体と、該集電体の両面に塗布され、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層とからなり、前記集電体が粗面である片面側を外側に平滑面である前記他面を内側になるように巻回してなることを特徴とする渦巻型リチウムイオン電池用電極。

【請求項 2】

金属箔を片面から針で穿孔して形成された、針の先が出た他面をバリ高さが10から300  $\mu m$  で穿孔密度が100～1000個/cm<sup>2</sup>である粗面とした集電体と、該集電体の両面に塗布され、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層とからなり、前記集電体が粗面である他面側を外側になるように巻回してなることを特徴とする渦巻型リチウムイオン電池用電極。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の活物質層が鱗片状活物質の集合体からなることを特徴とする渦巻型リチウムイオン電池用電極。

【請求項 4】

集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層が設けられてなる電極と、該電極の少なくとも片面に貼り合わされたセパレータとが共に巻回されて電池ケースに収納された渦巻型リチウムイオン電池であって、前記集電体は、その片面は十点平均粗さ  $R(\mu m)$  の値で3以上の粗面をなし、他面は  $0.5 < R < 7$  の平滑面をなし、粗面と平滑面の粗さの差が1.5以上である金属基体からなる集電体と、該集電体の両面に塗布され、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層とからなり、前記集電体が粗面である片面側を外側に平滑面である前記他面を内側になるように巻回してなることを特徴とする渦巻型リチウムイオン電池用電極。

10

20

$\mu\text{m}$ ) の値で 3 以上の粗面をなし、他面は  $0.5 < R < 7$  の平滑面をなし、粗面と平滑面の粗さの差が 1.5 以上であり、前記集電体の粗面である片面側が平滑面である他面より外側になるように巻回されていることを特徴とする渦巻型リチウムイオン電池。

【請求項 5】

集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層が設けられてなる電極と、該電極の少なくとも片面に貼り合わされたセパレータとが共に巻回されて電池ケースに収納された渦巻型リチウムイオン電池であって、前記集電体は、金属箔を片面から針で穿孔して形成された、針の先が出た他面をバリ高さが 10 から 300  $\mu\text{m}$  で穿孔密度が 100 ~ 1000 個 /  $\text{cm}^2$  である粗面としてなり、前記集電体の粗面である他面が外側になるように巻回されていることを特徴とする渦巻型リチウムイオン電池。

10

【請求項 6】

前記集電体を用いた電極が正極及び負極であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の渦巻型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、電極とセパレータとが共に巻回されて電池ケースに収納されている所謂渦巻型リチウムイオン電池に用いられる電極およびその電極を用いた渦巻型リチウムイオン電池に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が進んでいく中で、高エネルギー密度を有する二次電池に対する期待が高まっている。このような背景の下でリチウム二次電池が各種機器の電源として開発されている。アルカリ二次電池の中でもリチウムイオン電池は、高信頼性が期待でき、小型軽量化も可能なことから、携帯電話やビデオカメラ等へ搭載されるようになった。

【0003】

リチウムイオン電池は、通常、正極には例えばコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極には炭素が、電解質にはリチウム塩を溶解した有機溶媒がそれぞれ利用されている。

【0004】

30

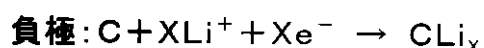
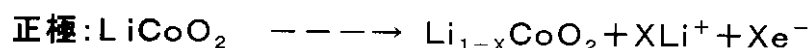
この電池の充電反応は、充電時には、正極に保持されていたリチウムイオンが脱インカレートし、一方負極の炭素ではリチウムイオンが吸蔵される。また放電時に吸蔵されたりチウムイオンがイオンの状態で放出され、一方正極にはリチウムイオンがインカレートすることにより進行する。

その電池反応は次の通りである。

【0005】

【化 1】

40



【0006】

式中  $\text{e}^-$  は電子を、C は炭素を表している。

【0007】

50

このようなりチウムイオン電池は、単セルで3～4Vの高い電圧が得られ高エネルギー密度、高エネルギー効率を有し、更に負極にはリチウム金属を利用する場合と比較し、安全性が高く、サイクル寿命が長いと言う優れた特性を示す。

【0008】

この種の二次電池の正極には上記のコバルトの他、マンガン、モリブデン、バナジウムなどの酸化物、硫化物、セレン化物等が研究されている。

一方負極には、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、天然黒鉛、メソフェーズ小球体などのリチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料が利用されている。この種の炭素材料を利用することにより、金属リチウムを利用した場合と比較して、リチウムと電解液との反応やデントライト状の析出が抑制できるので負極特性を改善することができる。

10

【0009】

電解質には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等のリチウムイオンやリチウムイオン伝導性の固体電解質等を溶解したものが利用される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のこの種の電池は、充放電時の活物質の膨脹、収縮に伴って、活物質が電極から剥離し、更には脱落したりするために、充放電サイクルを長期間繰返すと電池容量が低下するという問題があった。

20

【0011】

上記の問題は、正負極とセパレータとを積層し、渦巻状に巻き取って電池ケースに収納することによりなる、円筒状もしくは角型の電池などいわゆる渦巻型リチウムイオン電池において特に顕著であった。

【0012】

この問題を解決するために、活物質をバインダーにより結着する電極として、このバインダーの濃度勾配により生ずる粘着部を用いて活物質を集電体に圧着する電極が提案されている(特開平4-82156号公報)。この提案によれば、そのバインダーの濃度勾配により生ずる粘着部を用いて活物質を集電体に圧着しているから、活物質の集電体からの脱落をある程度防止することができる。

30

【0013】

或は、渦巻状負極の内面側の炭素層の炭素充填密度を外側のそれよりも5～20%少ない電池などが提案されている(特開平6-290774号公報)。これらの試みにより、特に内面側の炭素量を減らすことができることで、脱落量を減らすことができ、ある程度充放電サイクルによる電池容量の低下は抑えられる。

【0014】

しかし、活物質の脱落防止のためにバインダーを用いると、そのバインダーが却って電池の内部抵抗を上げることになり、電池のエネルギー密度を下げることになって、リチウムイオン電池本来の優れた特性を十分に発揮させることができないという問題があった。

40

【0015】

また、負極の内面側の炭素充填密度に外面側より相対的に小さくしても、内面側の炭素充填密度は一定の電気量を確保する必要から、内外面の炭素充填密度の差を設けるには限界があった。そのため、上記従来の技術は、一層の充放電サイクルでの電池容量の低下の抑制が求められているが、この要求を満たす高エネルギー密度を達成することができなかった。

【0016】

本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、電極に用いる集電体として特定形態のものを用い、かつその集電体を特定の加工によって電極とすることによって上記問題点を解決することができた。

50

## 【 0 0 1 7 】

## 【課題を解決するための手段】

この発明は、活物質が充放電サイクルに伴う電極からの剥離や脱落による容量低下を抑制し、エネルギー密度およびエネルギー効率のより優れたリチウムイオン電池を提供するためになされた電極であって、その電極に用いる集電体として、十点平均粗さ  $R(\mu m)$  の値で 3 以上の粗面をなし、他面は  $0.5 < R < 7$  の平滑面をなし、粗面と平滑面の粗さの差が 1.5 以上である金属基体からなる集電体、または金属箔を片面から針で穿孔して形成された、針の先が出た他面をバリ高さが 10 から 300  $\mu m$  で穿孔密度が 100 ~ 1000 個 /  $cm^2$  である粗面とした集電体を用い、該集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層を塗布してなる電極であって、前記集電体が粗面である片面側を外側に平滑面である前記他面を内側になるように巻回してなる電極である。

10

## 【 0 0 1 8 】

この電極を渦巻型リチウムイオン電池に用いることによって電池の充放電サイクルによる容量の低下を著しく抑制することができ、電池の寿命を飛躍的に向上することができるものである。

## 【 0 0 1 9 】

本発明において、正極の活物質として、例えば、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な五酸化バナジウム、二酸化マンガン、三酸化モリブデンのような遷移金属酸化物や硫化鉄等の遷移金属カルコゲン化合物、更にはこれらとリチウムの複合化合物を用いることができる。特に、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiAl_{0.25}Ni_{0.75}O_2$ 、 $LiFeO_2$  は高いエネルギー密度が得られる、すなわち高起電力が得られるので好適である。

20

## 【 0 0 2 0 】

負極活性物質として、例えば、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な錫系酸化物、カーボンが用いられるが、コークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、天然黒鉛、メソフェーズ小球体が好ましい。取り分け、その形状が鱗片状の天然黒鉛であると高エネルギー密度が得られより好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

本発明において集電体としては、例えば、 $Al$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Fe$ 、ステンレス等の金属箔を用いることができ、または、例えば、電気化学的に金属を還元析出して作成した金属箔を用いてもよい。

30

## 【 0 0 2 2 】

片面を他面よりも粗面にするには、片面をサンドブラスト法、電気めっき法、エッチング法、或は、片面より針などによって穴開け処理（針を突き刺す側が平滑面に針の先端が突き出た側がバリにより粗面になる）などの粗面化処理することにより行われる。集電体は、また、平滑な基材面に金属を電気化学的に還元析出することにより、多結晶面からなる析出面側の粗面と基材面側の平滑面とを備えた金属箔を得ることができる。

## 【 0 0 2 3 】

活物質を集電体に塗布して固着するために用いられるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフッ化エチレン、フッ素ゴム等が用いられる。

40

## 【 0 0 2 4 】

## 【発明の実施の形態】

図面を使って、本発明の実施の形態を説明する。

図 1 は、本発明の渦巻型リチウムイオン電池用電極の巻回前の断面図で、集電体 1 の片面 2 は粗面（以下「粗面化面」と言う）で、他面 3 は平滑面である。両面に活物質と導電剤を添加したバインダーとからなる活物質層 4 が設けられている。

## 【 0 0 2 5 】

本発明は、上記に示した集電体、活物質を組み合わせることによって、以下の形態で実施することができる。

集電体として片面のみをサンドブラスト法により粗面化したアルミ箔を用い、その両面を

50

ポリフッ化ビニリデン粉末と $\text{LiNiO}_2$ と $n$ -メチル-2-ピロリドンのペースト状混合物を片面 $0.09\text{ mm}$ 、両面箔込みで $0.2\text{ mm}$ 厚に塗布し、ピロリドンを乾燥除去して電極とすることができる。

【0026】

本発明の他の形態として、集電体はアルミ箔の片面をエッチング処理して得たアルミ箔である。未処理面側が平滑面であり、その反対側面が粗面になる。そのアルミ箔の両面にバインダーとしてのフッ素ゴムと活物質である $\text{LiCoO}_2$ 粉末と導電助剤のアセチレンブラックの混合物を例えば $0.01 \sim 0.4\text{ mm}$ の厚さで塗着させて電極とすることができる。

【0027】

本発明は、更に、集電体に多孔質チタン基体にチタン箔を被覆することによって、多孔質チタン基体側の表面を粗面とし、チタン箔側の表面を平滑面としたものを用い、活物質である $\text{LiCoO}_2$ 粉末とポリフッ化ビニリデンとの混合物を塗着させて電極とすることも可能である。

【0028】

本発明は、また、高電流密度の電気めっきにより片面を粗面化した銅箔の両面に、天然黒鉛粉とポリフッ化ビニリデンとのペースト状混合物を塗布、乾燥したものを電極とすることができる。

【0029】

上記の種々の方法により平滑面と粗面が形成された集電体は、その片面は十点平均粗さ $R(\mu\text{m})$ の値で3以上、特に $3 < R < 20$ の粗面をなし、他面は $0.5 < R < 7$ の平滑面をなし、粗面と平滑面の粗さの差が1.5以上、特に1.5以上1.8以下であると、電池に収納した状態が粗面を外側に平滑面を内側にした場合に、電池のサイクル寿命が改善される。また、金属箔を片面から針で穿孔して形成された、針の先が出た他面をバリ高さが10から300 $\mu\text{m}$ で穿孔密度が100～1000個/ $\text{cm}^2$ である粗面とした集電体を用いても、同様に電池のサイクル寿命が改善される。

【0030】

本発明の電極を渦巻型リチウムイオン電池に組み込む場合は、本発明の電極の集電体として、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ を用いた場合は正極とし、隔膜と負極を介して積層したものを電池ケースの形状に合わせて巻回し、それを電池ケース内に収納する。一方、集電体として、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、ステンレス等を用いた場合は、負極として用いることができる。集電体は、粗面側が平滑面より外側になるように巻回される。

【0031】

正極からは正極リードが引き出されて封口板の正極端子に接続される。一方、負極からは負極リードが引き出されて封口板の負極端子に接続される。

正極である本発明の電極と隔膜と負極を積層して巻回してなる極板群の両端縁には絶縁リングがそれぞれ設けられ、その上に設けられた封口板には互いに絶縁シールで隔離された正極端子が設けられている。

【0032】

【実施例】

次に、本発明にかかる電極を組み込んで、渦巻型リチウムイオン電池について具体的に説明する。

まず、正極、負極はそれぞれ次に示す条件で作製した。

【0033】

(正極1)

正極活性物質である $\text{LiCoO}_2$ 粉末100重量部に、グラファイト10重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、 $N$ -メチル-2-ピロリドンに溶解した後、ペースト状にした。次に、このペーストを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面(両面共 $R = 0.7$ )に塗布し、乾燥後、ロールプレスした。このようにして厚さ0.20 $\text{mm}$ 、幅50 $\text{mm}$ 、長さ250 $\text{mm}$ の極板を作製した。

## 【 0 0 3 4 】

## ( 正 極 2 )

片面のみエッチング処理したアルミ箔を集電体としたことを除くと、正極 1 と同様の方法で極板を作製した。アルミ箔のエッチング処理した面の十点平均粗さ  $R(\mu m)$  は 7 で、処理しない面の  $R$  は 1 である。

## 【 0 0 3 5 】

## ( 負 極 1 )

鱗片状天然黒鉛粉末 1 0 0 重量部にポリフッ化ビニリデン 2 0 重量部を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解した後、ペースト状にした。このペーストを厚さ  $20 \mu m$  の圧延銅箔の両面 (両面共  $R = 1.1$ ) に塗工し、乾燥後、ロールプレスした。このようにして、厚さ  $0.20 mm$ 、幅  $55 mm$ 、長さ  $280 mm$  の極板を作製した。

10

## 【 0 0 3 6 】

## ( 負 極 2 )

高電流密度 ( $10 A / dm^2$ ) で光沢剤を入れずに電解還元析出処理によって得られた銅箔 (銅析出側である粗面  $R = 5.6$  , 基材面側である平滑面  $R = 1.1$ ) を集電体として用いた他は、負極 1 と同様の方法で負極板を作製した。

## 【 0 0 3 7 】

## ( 負 極 3 )

厚さ  $20 \mu m$  の銅箔を片面より径  $0.5 mm$  の針で穿孔し、針の先が出た他面をバリ高さが 1 0 から  $300 \mu m$  で穿孔密度が  $100 \sim 1000$  個 /  $cm^2$  である粗面とした銅箔を集電体として用いた以外は、負極 1 と同様の方法で負極板を作成した。

20

## 【 0 0 3 8 】

## ( 負 極 4 )

片面のサンドブラスト処理した銅箔 (粗面  $R = 10$  , 平場面  $R = 1.1$ ) を集電体とした他は、負極 1 と同様の方法で負極板を作製した。

## 【 0 0 3 9 】

## ( 実施例 1 )

正極 2 と負極 2 の電極板にそれぞれリードを取付け、この正極、負極の電極板と厚さ  $0.025 mm$ 、幅  $57 mm$ 、長さ  $290 mm$  のポリエチレンの隔膜とを積層して、15 重に巻回した極板群を構成し、それを直径  $4 mm$ 、高さ  $80 mm$  の電池ケース内に収納した。これに、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1 : 1 の体積比率で混合し、六フッ化リン酸リチウムを  $1 mol / l$  となるように溶解したものを注入し、しかる後、封口して試験電池とした。

30

## 【 0 0 4 0 】

## ( 実施例 2 ~ 7 )

各実施例は、表 1 に示す正極及び負極の組合せて、実施例 1 と同様の試験電池を作製した。

## 【 0 0 4 1 】

## ( 比較例 1 )

実施例 1 において使用した正極 2 の代わりに正極 1 を、負極 2 に代わり負極 1 を用いた以外は、実施例 1 と同様の試験電池を作製した。

40

## 【 0 0 4 2 】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 については、正極リードと負極リードを外部充放電電源に接続し、電流  $250 mA$  で  $4.2 V$  まで 2 時間充電した後、電流  $250 mA$  で  $3.0 V$  まで放電させる条件でサイクル試験を実施し、サイクルに伴う放電容量の変化によりサイクル寿命を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 3 】

## 【 表 1 】

	使用した正極及び負極		サイクル寿命
実施例 1	正極 2	負極 2	6 8 0
実施例 2	正極 1	負極 2	5 1 0
実施例 3	正極 2	負極 1	4 8 0
実施例 4	正極 1	負極 3	5 2 0
実施例 5	正極 2	負極 3	7 0 0
実施例 6	正極 1	負極 4	5 3 0
実施例 7	正極 2	負極 4	7 6 0
比較例 1	正極 1	負極 1	4 3 0

10

## 【 0 0 4 4 】

## 【 発明の効果 】

以上説明したように、片面が他面より粗面である集電体の両面にリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質層を設け、かつ隔膜と積層して粗面側を外側になるように巻回されてなる本発明にかかる電極は、渦巻型リチウムイオン電池に用いると、容量低下の少ない長寿命の電池が得られる。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

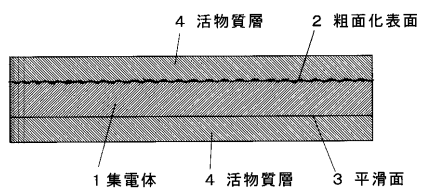
【 図 1 】 本発明の電極の巻回前の状態を示す電極板の断面図である。

## 【 符号の説明 】

- 1 集電体
- 2 粗面化表面
- 3 平滑面
- 4 活物質層

【図 1】

【図1】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 真嶋 正利  
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
- (72)発明者 吉田 裕宇  
大阪市北区中之島三丁目3番22号 関西電力株式会社内
- (72)発明者 矢ヶ崎 えり子  
大阪市北区中之島三丁目3番22号 関西電力株式会社内
- (72)発明者 多田 利春  
大阪市北区中之島三丁目3番22号 関西電力株式会社内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平07-192767(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40