

(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2006-310010

(P2006-310010A)

(43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40	Z 5HO21
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	P 5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	C 5HO50
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/02	D
	HO 1 M 4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願2005-129286 (P2005-129286)
 (22) 出願日 平成17年4月27日 (2005.4.27)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100097445
 弁理士 岩橋 文雄
 (74) 代理人 100103355
 弁理士 坂口 智康
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (72) 発明者 大花 頼人
 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニック
 クバッテリーエレクトロード株式会社内
 (72) 発明者 福政 猛志
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
 業株式会社内

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】 リチウムイオン電池において従来のように正負極極板を構成した場合、正極極板面積を負極極板より必ず小さく構成する必要があるために電池容量が小さくなるということがあった

【解決手段】 正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上に構成することによって高容量で安定なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合リチウム酸化物からなる正極板と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料からなる負極板との間に、セパレータを介して渦巻き状に捲回された極板群は、非水電解液と共に電池ケースの封入されたリチウムイオン二次電池において、前記正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

10

前記多孔膜の空孔率が 60 % 以下である請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

複合リチウム酸化物からなる正極板と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料からなる負極板とを渦巻き状に捲回された極板群は、非水電解液と共に電池ケースの封入されたリチウムイオン二次電池において、前記正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

20

前記多孔膜の空孔率が 60 % 以下である請求項 3 記載のリチウムイオン二次電池。

30

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高エネルギー密度でサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

50

【背景技術】

【0002】

ノートパソコンや小型電子機器に使われる非水電解液二次電池において使用される電極は、重負荷放電やサイクル寿命等に対して良好な特性を得るために、炭素材料よりなる負極板とリチウムコバルト複合酸化物等からなる正極板をセパレータを介して積層巻回した巻回型構造をとることが多い。この巻回電極体においては、負極板が正極板よりも幅および／または長さが大となるような構成とすることにより、安定したサイクル寿命が達成されることが提案されている（例えば、特許文献1参照のこと）。

【特許文献1】実開平2-150760号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

前述した正負極板の構成において、例えば、負極板が正極板よりも幅および／または長さが大きくなるような構成にすれば、充放電を繰り返すと負極板端面にリチウムのデントライトが発生し正極板と負極板とが微小な内部短絡を起こし、著しく電池容量が劣化するという問題があった。また、高温下で充電した場合においても、電池容量が劣化するという問題があった。そのため、正極板を負極板より小さくせざる得ないこととなり、電池容量を向上させることの妨げになっていたという課題があった。

【0004】

そこで本発明は、このような従来の課題を解決するもので、サイクル特性にすぐれた高エネルギー密度なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記課題を解決するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正極板と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料からなる負極板との間に、セパレータを介して渦巻き状に捲回された極板群は、非水電解液と共に電池ケースの封入されたリチウムイオン二次電池において、前記正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上である。

30

【0006】

別の本発明のリチウムイオン二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正極板と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料からなる負極板とを渦巻き状に捲回された極板群は、非水電解液と共に電池ケースの封入されたリチウムイオン二次電池において、前記正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上である。

【発明の効果】

【0007】

40

本発明によるリチウムイオン二次電池は、正極板が負極板よりも幅および／または長さが同等以上となるような構成となっているため、決められた一定容積内での電池容量を最大にすることが可能となる。また無機酸化物フィラーを正負極板表面のどちらか少なくとも一方に形成されていることによって、充電時に正極から溶出した金属が負極板に析出し、セパレーターを貫通し微小短絡を起こしたとしてもその短絡電流によって微小短絡部が溶断され結果的に高温充放電においても容量低下を引き起こすことなく、高温充電特性と高エネルギー密度に優れたリチウムイオン二次電池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】

【0008】

50

本発明のリチウムイオン二次電池は、
複合リチウム酸化物からなる正極板と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料からなる負極板との間に、セパレータを介して渦巻き状に捲回された極板群は、非水電解液と共に電池ケースの封入されたリチウムイオン二次電池において、
前記正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、
前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上である。

【0009】

ここで、負極板が正極板よりも幅および／または長さが大きくなるような構成にしても、充放電を繰り返した時に負極板端面にリチウムのデントライトが発生し、正極板と負極板との間で微小な内部短絡が発生しても、無機フィラーを主体とした多孔膜が正極板の表面および／または負極板の表面に形成されているため、セパレータが発熱により溶解したとしても多孔膜は溶解せず、正極板と負極板とを隔離する役目を維持することができるために電池容量の劣化を抑制することができる。

【0010】

また、正極板は負極板とまったく同面積部分で対向してることが電池の容量密度上最も好ましいが、正極板と負極板とを、セパレータを介して渦巻き状に捲回して極板群を作製する時に、それら極板を捲回する際のばらつきなどによって、正極板の一部が負極板よりも幅および／または長さが小さくなっていても構わない。

【0011】

セパレータは、リチウムイオン二次電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムを用いることが一般的である。微多孔フィルムは、1種のポリオレフィン系樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン系樹脂からなる多層膜であってもよい。

【0012】

本発明の別の実施の形態におけるリチウムイオン二次電池は、
複合リチウム酸化物からなる正極板と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出し得る材料からなる負極板とを渦巻き状に捲回された極板群は、非水電解液と共に電池ケースの封入されたリチウムイオン二次電池において、
前記正極板の表面および／または前記負極板の表面に多孔膜が形成され、前記多孔膜は主体となる無機酸化物フィラーと、結着剤からなるリチウムイオン二次電池であって、
前記正極板が、前記負極板よりも幅および／または長さが同等以上である。

【0013】

ここで、負極板が正極板よりも幅および／または長さが大きくなるような構成にしても、充放電を繰り返した時に負極板端面にリチウムのデントライトが発生し、正極板と負極板との間で微小な内部短絡が発生しても、無機フィラーを主体とした多孔膜が正極板の表面および／または負極板の表面に形成されているため、発熱しても多孔膜が溶解することなく正極板と負極板とを隔離する役目を維持できるため電池容量の劣化を抑制することができる。

【0014】

本発明の好ましい多孔膜の無機酸化物フィラーは、アルミナ、酸化チタン (TiO_2)、酸化ケイ素 (SiO_2) などを主成分とし、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、異種のフィラーからなる複数の多孔膜を積層しても良い。

【0015】

本発明の好ましい多孔膜の結着剤は、結晶融点もしくは分解開始温度が 250°C 以上のものである。

【0016】

内部短絡が発生した場合において、短絡部の発熱温度は 100°C 程度になる。結着剤は

10

20

30

40

50

、その結晶融点が低い場合や、分解開始温度が低い場合は、軟化したり焼失したりする。このことにより、多孔膜が変形し、さらに短絡個所が拡大する。このような不具合を回避しなければならないためである。

【0017】

本発明の好ましい実施の形態におけるリチウムイオン二次電池は、多孔膜の空孔率が60%以下である。

【0018】

これは多孔膜の空孔率が60%より大きくなると、電池を充放電している間に負極板端面に発生したデンドライトが正極板とのパスが大きくなる。その結果、内部短絡による発熱でデンドライトが溶断されないまま残ることとなるため、電池電圧の降下不良、すなわち電池容量の不良となるためである。このことから、多孔膜の空孔率は60%以下が好ましい。

10

【0019】

正極板は、少なくとも正極活物質と結着剤と導電剤を含む。

正極活物質としては、複合酸化物を挙げることができる。複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。

【0020】

20

正極板に用いる結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略す）、変性アクリロニトリルゴム粒子（日本ゼオン（株）製BM-500B（以下、BM-500Bと略す））、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。

【0021】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0022】

負極板は、少なくとも負極活物質と結着剤を含む。

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンおよびその変性体を始め各種バインダーを用いることができる。

30

【0023】

非水電解液には、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウムなどの各種リチウム塩を溶質として用いることができる。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。また、添加剤としては、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ジフェニルエーテルなどを用いることもできる。

【実施例】

40

【0024】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0025】

（a）正極板の作製

コバルト酸リチウム3kgと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製#1320（固形分12重量%のN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略す）溶液）（以下、PVDFと略す））を1kgと、アセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを15μm厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成する。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを160μmとする。その後、その極板は、

50

下記の実施比較例に示すように所定の幅に裁断し、正極板を得る。

【0026】

(b) 負極板の作製

人造黒鉛 3 kg と、結着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体（日本ゼオン（株）製 BM-400B、固形分 40 重量%の水性分散液）75 g と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース 30 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製する。このペーストを 10 μ m 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成する。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 180 μ m とする。その後、その極板は、前記電池ケースに挿入可能な幅 58.5 mm に裁断し、負極板を得る。

【0027】

(c) 電解液の調製

エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、メチルエチルカーボネートとを体積比 2 : 3 : 3 で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを 1 mol / L の濃度で溶解し、さらに添加剤として、ビニレンカーボネートを 3 重量% 加え、電解液を調製する。

【0028】

(d) 電池の組立

正極板フープと、負極板フープとを、厚み 20 μ m のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入する。次いで、前記の電解液を 5.5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口する。こうして、円筒形リチウムイオン二次電池を作製する。

【0029】

(e) 多孔膜の作製

以下に、負極板上に多孔膜を作製する場合について説明する。

【0030】

《実施例 1 ~ 3》

負極板上に 1 層の多孔膜を作製した。無機酸化物フィラーとしてメディアン径 0.3 μ m のアルミナ 960 g と、結着剤として変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製 BM-720H、固形分 8 重量%、NMP 92 重量%）（以下、BM-720H と略す）500 g と、適量の NMP とを双腕式練合機に入れ、攪拌分散し、多孔膜用ペーストを作製した。このペーストを負極板の両面に塗布し、乾燥して厚みが 6 μ m、空孔率 50% の多孔膜を作製した。なお空孔率は、多孔膜厚みおよび結着剤、無機化合物フィラーの真密度から計算した。

【0031】

このように作成した負極板とこの極板幅以上に切断した正極板 60.5 mm、59.5 mm、58.5 mm を組み合わせて電池を組み立てた。

【0032】

《実施例 4》

実施例 1 ~ 3 において同様多孔膜の材料を用いて、練合攪拌を双腕式練合機の代わりにディスパーを用いて弱く分散させることによって、空孔率 60% のみ異なる多孔膜を有した負極板を作成した。

【0033】

このように作成した負極板と 59.5 mm の幅に切断した正極板とを組み合わせて電池を組み立てた。

【0034】

《実施例 5》

多孔膜用ペーストを作成する際に分散をさらに弱くすることによって多孔膜の空孔率を 70% とした以外は実施例 2 と同様の電池を組み立てた。

【0035】

《比較例 1、2》

10

20

30

40

50

実施例 1～3 で作成した負極板に 57.5 mm 幅、56.5 mm 幅で切断した正極板とをそれぞれ組み合わせて電池を組み立てた。

【0036】

《比較例 3～6》

実施例 1～3 で多孔膜を形成しない負極板をもちい、正極板をそれぞれ 60.5 mm、59.5 mm、58.5 mm、57.5 mm の幅に切断した正極板と組み合わせて電池を組み立てた。

【0037】

《比較例 7》

多孔膜のフィラーとして、アルミナ代わりにポリエチレン（以下、PE と略す）製ビーズを用いた。これ以外は、実施例 2 と同様とした。 10

【0038】

上述した実施例と比較例の電池について、次の充放電条件で電池の容量を測定した。

【0039】

〔放電特性〕

作製した電池について、以下に示したパターンで予備充放電を行い、45℃環境下で 7 日間保存した。

【0040】

1) 定電流充電：400 mA（終止電圧 4.0 V）

【0041】

2) 電流放電：400 mA（終止電圧 3.0 V） 20

【0042】

3) 電流充電：400 mA（終止電圧 4.0 V）

【0043】

4) 電流放電：400 mA（終止電圧 3.0 V）

【0044】

5) 電流充電：400 mA（終止電圧 4.0 V）

【0045】

その後、20℃環境下で、以下のパターンの充放電を行った。

【0046】

（1）予備放電

定電流放電：400 mA（終止電圧 3.0 V）

（2）第 1 パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧 4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流 100 mA）

定電流放電：400 mA（終止電圧 3.0 V）

（3）第 2 パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧 4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流 100 mA）

定電流放電：4000 mA（終止電圧 3.0 V） 40

この時の放電容量の結果を表 1 中に示した。

【0047】

〔短絡発生数〕

短絡発生数を評価後の電池について、以下の充放電を行った。

【0048】

定電流充電：1400 mA（終止電圧 4.25 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流 100 mA）

定電流放電：2200 mA（終止電圧 3.0 V）

これらの充放電を実施例、比較例ともに各々 20 セルを 300 サイクル繰り返した後、充電状態で 1 週間放置後、内部短絡により大幅に電圧が低下した電池の数を数えて表 1 に 50

記載した。

【0049】

【表1】

	フィラー	空孔率 (%)	負極板幅 (mm)	正極板幅 (mm)	極板幅差 (負極板幅－正極板幅) (mm)	電池容量 (mAh)	20セル中の短絡発生数 (個)
実施例 1	アルミナ	50	58.5	60.5	-2	2263	0
実施例 2				59.5	-1	2246	0
実施例 3				58.5	0	2241	0
実施例 4				59.5	-1	2247	0
実施例 5				59.5	-1	2245	2
比較例 1	なし	なし		57.5	1	2203	0
比較例 2				56.5	2	2165	0
比較例 3				60.5	-2	2264	10
比較例 4				59.5	-1	2245	12
比較例 5				58.5	0	2240	5
比較例 6	PE製ビーズ	50		57.5	1	2202	0
比較例 7				59.5	-1	2248	6

以下、評価結果について説明する。

【0050】

実施例1～5の電池のように、フィラーとしてアルミナを用いた多孔膜を負極板上に形成した場合は、電池容量も大きく、充放電サイクルをしても短絡発生による電池容量の低下も観察されなかった。実施例1～5の電池は比較1、2の電池をに比べて、電池容量が大きくなった。これは、実施例1～5の電池と比較例1、2の電池において、正極幅が大きくなるにしたがって電池容量も大きくなっていることから、。正極板と負極板が対向している部分が充放電に寄与しているためである。したがって、電池の容量を大きくするためには、正極板の幅が負極板の幅と同一以上であると良いと言える。

【0051】

比較例3～6の電池の容量は、前述と同様に、正極板の幅が負極板の幅に対して大きくなるにしたがって電池の容量が増加している。比較例5の電池のように、正極板の幅が負極板の幅と同じになった場合は、実施例3の電池と同等の電池容量を示した。ただし、比較例3～5の電池は、サイクル試験後に短絡した電池数が多く観察され、比較例6の電池は電池容量の大幅な低下が観察された。

【0052】

サイクル試験後に短絡した電池を分解してみると、正極板、負極板、およびセパレータを観察すると、負極板端面上にデントライトが形成されていた。このことより、電池の短絡は負極板端面上に発生したデンドライトが原因であることがわかった。

【0053】

これは、短絡した箇所が短絡によるジュール熱によって、セパレータのような耐熱性の低い材料が溶融し、さらに大きな短絡部を形成し、短絡箇所の拡大により電池容量が大きく低下したものと考えている。一方、本発明の電池では、デントライトにより短絡しても無機フィラーを主体とする多孔膜の中をデンドライトが生成し、短絡するため、最初の短絡によるジュール熱でセパレータのような耐熱性の低い材料が収縮したとしても、その短絡箇所が大きくならず、結果的に大幅な電圧降下による電池容量の低下をもたらすことはない。

【0054】

比較例7のように低温で溶融するフィラーとしてPE製ビーズを用いて多孔膜を形成したものは、サイクル後に短絡するものが発生したが、これも上記内容を裏付けている。

【0055】

したがって、フィラーには無機酸化物を選択することが必須である。

【0056】

また実施例2、4、および5を比較すると、多孔膜の空孔率が50%、60%、および70%と大きくなるにしたがって、サイクル試験後の短絡した電池数が増えている。これは多孔膜の空孔率が大きくなるにしたがって、最初に発生したデントライトによる短絡が

大きくなり、結果的にセパレーターなどを溶融させなくてもその短絡部の電流のみで自己放電し結果的に大きな電圧降下になったためと考えられる。このことから、多孔膜の空孔率は60%以下が好ましいと言える。

【0057】

前述した実施例では記載していないが、これら原理からするとアルミナの代わりにチタニアを用いた場合、アルミナと同様の効果を確認できた。このことから、アルミナ以外の無機酸化物フィラーも使用可能である。

【0058】

なお、実施例では、負極板上に多孔膜を形成した場合について説明したが、正極板上に形成しても、両極上に形成しても、同様の効果が得られる。

10

【0059】

また、この原理に従えば、今回の実施例では幅方向の実施例を記述したが本発明によれば、極板長手方向についても同様に正極板は負極板以上に配置することにより同様の効果を得ることができる。

【0060】

また、実施例では、セパレータを有する場合について説明したが、セパレータがない場合についても、同様の効果が得られる。

【0061】

以上のように本発明電池は、無機酸化物多孔膜を正負極板間に配置し、正極板幅を負極板幅以上にすることによって高エネルギー密度と同時に安定なサイクル特性を得ることができるものである。

20

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明は、電極上に耐熱性に優れた多孔膜を形成することにより、高品質で高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を提供することができる。このことにより、リチウムイオン二次電池を駆動電源として用いる電子機器、例えば、ノートパソコン、携帯電話、デジタルスチルカメラなどに用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB12 CC04 EE06 EE22 HH02 HH04
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ14 CJ22
DJ04 DJ08 DJ13 EJ05 EJ12 HJ07
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB01 CB08 DA09 DA19 EA12 EA24
EA28 FA05 GA22 HA07