

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3692656号
(P3692656)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年7月1日(2005.7.1)

(51) Int. Cl. ⁷	F I
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 C
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/02 D
HO 1 M 10/40	HO 1 M 4/58
	HO 1 M 10/40 A

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-272280	(73) 特許権者 000000206
(22) 出願日 平成8年10月15日(1996.10.15)	宇部興産株式会社
(65) 公開番号 特開平9-223496	山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日 平成9年8月26日(1997.8.26)	(72) 発明者 富山 秀樹
審査請求日 平成15年7月17日(2003.7.17)	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
(31) 優先権主張番号 特願平7-321507	真フィルム株式会社内
(32) 優先日 平成7年12月11日(1995.12.11)	(72) 発明者 兜森 眞州雄
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
	真フィルム株式会社内
	審査官 天野 斉
	(56) 参考文献 特開昭62-160656(JP, A)
	特開平07-288123(JP, A)
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤を塗布してなる正極シートと、リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料を含有する合剤を塗布してなる負極シートと、リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質に於いて、該正極シートが、電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子および結着剤を含む該正極活物質非含有層を、リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤の間または該合剤の最下層に存在させたものであり、且つ、該正極活物質非含有層に含有される電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子の割合が、1:99~50:50重量%であるものを使用することを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】

該正極活物質非含有層より上にある合剤層と、下にある合剤層の塗設量の比が10:0~1:9であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】

該電子伝導性粒子が、カーボンブラック類、グラファイト類および金属紛から選ばれる少なくとも1化合物である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】

該非導電性粒子が、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸ジルコニウム、雲母、カオリナイト、スメクナイト、パイロフィライトからなる群より選ばれる少なくとも1化合物である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項 5】

該結着剤が、分解温度が300以上の多糖類、熱可塑性樹脂およびゴム弾性を有するポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1ポリマーである請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項 6】

正極活物質として、リチウム含有遷移金属複合酸化物を少なくとも1種類含むことを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項 7】

該リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質を構成する電解液が、環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含む溶媒であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の非水二次電池。

10

【請求項 8】

該リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質を構成するリチウム金属塩が、LiPF₆を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項 9】

負極材料が金属または半金属酸化物であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項 10】

該負極材料の金属または半金属酸化物を主体とした層が、周期律表13から15族の金属、半金属元素の酸化物を少なくとも1種類含む層であることを特徴とする請求項9に記載の非水二次電池。

20

【請求項 11】

請求項10の負極材料が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする非水二次電池。



式中、M¹はAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。

【請求項 12】

該錫を含む複合酸化物が次の一般式(4)の複合酸化物であることを特徴とする請求項11に記載の非水二次電池。

30



式中、M³はAl、B、P、Geの少なくとも1種を、M⁴は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、0.2 < c + d < 2、tは1以上、6以下の数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極シートの柔軟性を改良し巻回時の合剤脱落を防止した非水二次電池に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、ビデオカメラやノート型パソコン等の電子機器の電源として高容量の二次電池、特にリチウムイオンの挿入放出反応を利用した非水二次電池の需要が高まってきているが、これら電子機器の機能向上と共に二次電池の更なる高容量化が望まれている。そこで、本発明者らは負極活物質としてリチウムイオン吸蔵能力の高い特定の金属酸化物を使うことによって高容量化を達成した。しかし、正極活物質の能力は従来そのままなので電池内に充填する量としては従来よりも正極活物質の割合を多くしなければならず、そのためには正極シートの合剤層厚みを厚くすることになる。

50

非水二次電池の形態としては、シート状の正極、負極及びセパレータを積層したものを渦巻き状に巻回した巻回群を容器内に納め、円筒型電池とするのが一般的である。シートが割れず正しい真円状に巻回するためには正極及び負極シートが柔軟でなければならないが、高容量を得るためには合剤中の活物質含率を出来るだけ多くする必要があり、その結果柔軟性が不十分となる。柔軟性が不十分だと合剤層が厚くなるほどシートが割れやすく、活物質が脱落し易くなる。従って本発明の金属酸化物負極活物質を使った系では正極シートの柔軟性を向上する必要があった。

シートからの活物質脱落防止のため、特開昭63-121265では金属集電体に導電性塗膜を被覆することが開示されている。該特許では導電性塗膜はカーボンブラックや金属粉などの導電フィラーと結着剤で構成されているが、このような構成では上記柔軟性を満足するには不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、正極シートの柔軟性を改良し巻回時の合剤脱落を防止し、高い放電電流依存性に優れた非水二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、

リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤を塗布してなる正極シートと、リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料を含有する合剤を塗布してなる負極シートと、リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質に於いて、該正極シートが、電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子および結着剤を含む該正極活物質非含有層を、リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤の間または該合剤の最下層に存在させたものであり、且つ、該正極活物質非含有層に含有される電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子の割合が、1：99～50：50重量%であるものを使用することを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0005】

本発明の好ましい態様は以下の通りであるが、これらは1例であって、これらに限定する必要はない。

(1) リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤を塗布してなる正極シートと、リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料を含有する合剤を塗布してなる負極シートと、リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質に於いて、該正極シートが、電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子および結着剤を含む該正極活物質非含有層を、リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤の間または該合剤の最下層に存在させたものであり、且つ、該正極活物質非含有層に含有される電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子の割合が、1：99～50：50重量%であるものを使用することを特徴とする非水二次電池。

(2) 該正極活物質非含有層より上にある合剤層と、下にある合剤層の塗設量の比が10：0～1：9であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 該電子伝導性粒子が、カーボンブラック類、グラファイト類および金属紛から選ばれる少なくとも1化合物である項1に記載の非水二次電池。

(4) 該非導電性粒子が、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸ジルコニウム、雲母、カオリナイト、スメクナイト、パイロフィライトからなる群より選ばれる少なくとも1化合物である項1に記載の非水二次電池。

(5) 該結着剤が、分解温度が300以上の多糖類、熱可塑性樹脂およびゴム弾性を有するポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1ポリマーである項1に記載の非水二次電池。

(6) 正極活物質として、リチウム含有遷移金属複合酸化物を少なくとも1種類含むことを特徴とする項1から5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(7) 該リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質を構成する電解液が、環状カー

10

20

30

40

50

ポネート及び/または非環状カーボネートを含む溶媒であることを特徴とする項1から6のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(8) 該リチウム金属塩を含む非水電解質よりなる電解質を構成するリチウム金属塩が、LiPF₆を含むことを特徴とする項1から7のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(9) 負極材料が金属または半金属酸化物であることを特徴とする項1から8のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(10) 該負極材料の金属または半金属酸化物を主体とした層が、周期律表13から15族の金属、半金属元素の酸化物を少なくとも1種類含む層であることを特徴とする項9に記載の非水二次電池。

(11) 項10の負極材料が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする非水二次電池。 10



式中、M¹はAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。

(12) 該錫を含む複合酸化物が次の一般式(4)の複合酸化物であることを特徴とする項11に記載の非水二次電池。



式中、M³はAl、B、P、Geの少なくとも1種を、M⁴は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、0.2 < c + d < 2、tは1以上、6以下の数を示す。 20

【0006】

本発明において、正極シートは、電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子および結着剤を含む正極活物質非含有層を、リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質を含有する合剤の間または該合剤の最下層に存在させたものである。

正極活物質非含有層より上層にある合剤層と下層にある合剤層との塗設量の比は10:0から1:9が好ましく、10:0から2:8が更に好ましい。活物質非含有層の厚みは合剤層の0.8%~50%が好ましく、更に好ましくは1.5%~40%である。活物質非含有層を構成する材料は、電子伝導性粒子、非電子伝導性粒子および結着剤を含むものである。電子伝導性粒子としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネストブラックなどのカーボンブラック類、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、または金属紛が好ましい。非電子伝導性粒子としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸ジルコニウム、雲母、カオリナイト、スメクタイト、パイロフィライトなどが好ましい。また、結着剤としては合剤層で使用できるものならば何でも良く、合剤層に含有される結着剤と同じであっても異なっても良い。具体的な結着剤については後述する。活物質非含有層を構成する電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子の使用割合は、1:99~50:50重量%が好ましく、さらに好ましくは5:95~50:50重量%である。 30

【0007】

本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正・負極は、正極活物質あるいは負極材料を含む合剤層の他に、合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0008】

本発明で用いられる正極活物質は、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよいが、特に、遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲナイドから選ばれる。特に遷移金属酸化物が好ましく、更にリチウムを含む遷移金属酸化物が特に好ましい。 40

10

20

30

40

50

【0009】

本発明で用いられる好ましい遷移金属としてはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Wを挙げることができ、これら遷移金属の化合物の中では、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、硫化チタンなどが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。又、リチウムを含む遷移金属酸化物として用いることもできる。

【0010】

リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 Ca^{2+} のようにイオン伝導性を高める化合物、あるいは、P、B、Siを含むような非晶質網目形成剤（例えば、 P_2O_5 、 Li_3PO_4 、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 など）と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはSi、Sn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含む化合物と混合して焼成しても良い。リチウムを含む遷移金属酸化物は、例えば、リチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することができる。

10

【0011】

本発明で用いられる好ましい正極活物質の具体例は、特開昭61-5262号公報、米国特許第4、302、518号明細書、特開昭63-299056号、特開平1-294364号、特公平4-30146号、米国特許第5、240、794号、同5、153、081号、特開平4-328、258号、特開平5-54、889号等に記載されている。代表的な化合物を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0012】

$Li_x CoO_2$ 、 $Li_x NiO_2$ 、 $Li_x Co_a Ni_{1-a} O_2$ 、 $Li_x Co_b V_{1-b} O_z$ 、 $Li_x Co_b Fe_{1-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_2 O_4$ 、 $Li_x MnO_2$ 、 $Li_x Mn_2 O_3$ 、 $Li_x Mn_b Co_{2-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_b Ni_{2-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_b V_{2-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_b Fe_{1-b} O_z$ 、 $Li_x Co_c B_{1-c} O_2$ （ここで $x = 0.05 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.8 \sim 0.98$ 、 $c = 0.85 \sim 0.99$ 、 $z = 1.5 \sim 5$ ）があげられる。

【0013】

本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。

30

焼成の為の詳細は、特開平6-60、867号の段落【0035】、特開平7-14、579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やプチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0014】

本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu m$ が好ましい。 $0.5 \sim 30 \mu m$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3 \mu m$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15 \mu m$ 以上 $25 \mu m$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 m^2 / g$ が好ましく、特に $0.2 m^2 / g \sim 1 m^2 / g$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

40

【0015】

本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500 \sim 1500$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700 \sim 1200$ であり、特に好ましくは $750 \sim 1000$ である。焼成時間としては $4 \sim 30$ 時間が好ましく、さらに好ましくは $6 \sim$

50

20時間であり、特に好ましくは6～15時間である。

【0016】

本発明で用いられる負極材料としては、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。特に、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物が好ましい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属と炭素質化合物と無機酸化物の組み合わせなどが挙げられる。これらの負極材料は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。

【0017】

軽金属としてはリチウムが好ましい。軽金属合金としては、リチウムと合金を作る金属あるいはリチウムを含む合金が挙げられる。Al, Al-Mn, Al-Mg, Al-Sn, Al-In, Al-Cdが特に好ましい。

炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB, P, N, S, SiC, B₄Cを0～10重量%含んでもよい。

【0018】

酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。

【0019】

遷移金属化合物としては、特にV, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moの単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44,972号記載のLi_pCo_qV_{1-q}O_r（ここでp=0.1～2.5、q=0～1、z=1.3～4.5）を挙げる事が出来る。

【0020】

遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族～15族の元素、Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。

例えば、Al₂O₃、Ga₂O₃、SiO、SiO₂、GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、SnSiO₃、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅、SnSiO₃、GeS、GeS₂、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えばLi₂GeO₃、Li₂SnO₂であってもよい。

【0021】

上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuK線を用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0022】

上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、遷移金属、周期律表13から15族元素からなる複合化合物であり、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Biの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。更に好ましくは複合酸化物である。

特に好ましいのは、B, Al, Si, Ge, Sn, Pの中の2種以上の元素を主体とする複合酸化物である。

これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周

10

20

30

40

50

期律表の1族から3族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。また遷移金属を含んでもよい。

【0023】

上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(1)または(2)で表される。



式中、 M^1 はAl, B, P, Si, Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。

【0024】



式中、Tは遷移金属金属を表し、V, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moを表す。xは0.1以上、0.9以下の数を表す。 M^1 、a、tは一般式(1)と同じである。

【0025】

一般式(1)の化合物の中で、次の一般式(3)の化合物がより好ましい。



式中、 M^2 はAl, B, P, Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、bは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。

【0026】

一般式(3)の化合物の中で、次の一般式(4)の化合物が更に好ましい。



式中、 M^3 はAl, B, P, Geの少なくとも1種を、 M^4 は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、tは1以上6以下の数を表す。

【0027】

本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0028】

焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5以上200以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500以上1500以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2以上10⁷以下であることが好ましい。

本発明における昇温速度とは「焼成温度(表示)の50%」から「焼成温度(表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における下降温速度とは「焼成温度(表示)の80%」から「焼成温度(表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラ法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0029】

焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましく

10

20

30

40

50

は不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0030】

本発明で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60 μmが好ましい。寄り詳しくは、平均粒径が0.7~25 μmであり、かつ全体積の60%以上が0.5~30 μmであることが好ましい。また、本発明の負極活物質の粒径1 μm以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径20 μm以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。

所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。

【0031】

本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、
 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、
 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{3.83}$ 、
 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、

$\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、
 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$

【0032】

$\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}$ 、
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、
 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、
 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、
 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、
 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、

【0033】

$\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、
 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、
 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、
 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.64}$ 、
 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.68}$ 、
 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、
 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ 、
 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.45}$ 、
 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ 、
 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.4}$ 、
 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}$

$O_{4.63} Sn_{1.5} Al_{0.4} P Cs_{0.05} Mg_{0.1} F_{0.2} O_{4.63}$

【0034】

$SnSi_{0.5} Al_{0.1} B_{0.2} P_{0.1} Ca_{0.4} O_{3.1}$ 、 $SnSi_{0.4} Al_{0.2} B_{0.4} O_{2.7}$

、 $SnSi_{0.5} Al_{0.2} B_{0.1} P_{0.1} Mg_{0.1} O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.2} B_{0.2} O_{2.8}$

、 $SnSi_{0.5} Al_{0.3} B_{0.4} P_{0.2} O_{3.55}$ 、 $SnSi_{0.5} Al_{0.3} B_{0.4} P_{0.5} O_{4.30}$ 、

$SnSi_{0.6} Al_{0.1} B_{0.1} P_{0.3} O_{3.25}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.1} B_{0.1} P_{0.1} Ba_{0.2}$

$O_{2.95}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.1} B_{0.1} P_{0.1} Ca_{0.2} O_{2.95}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.4} B_{0.2}$

$Mg_{0.1} O_{3.2}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.1} B_{0.3} P_{0.1} O_{3.05}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.2} M$

$g_{0.2} O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.2} Ca_{0.2} O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.2} P_{0.2} O_3$

、 $SnSi_{0.6} B_{0.2} P_{0.2} O_3$ 、 $SnSi_{0.8} Al_{0.2} O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.8} Al_{0.3} B$

$_{0.2} P_{0.2} O_{3.85}$ 、 $SnSi_{0.8} B_{0.2} O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.8} Ba_{0.2} O_{2.8}$ 、 $SnSi$

$_{0.8} Mg_{0.2} O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.8} Ca_{0.2} O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.8} P_{0.2} O_{3.1}$

【0035】

$Sn_{0.9} Mn_{0.3} B_{0.4} P_{0.4} Ca_{0.1} Rb_{0.1} O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.9} Fe_{0.3} B_{0.4} P_{0.4}$

$Ca_{0.1} Rb_{0.1} O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.8} Pb_{0.2} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.3} Ge_{0.7} B$

$a_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.9} Mn_{0.1} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2} Mn_{0.8} Mg_{0.1}$

$P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.7} Pb_{0.3} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2} Ge_{0.8} Ba_{0.1} P$

$_{0.9} O_{3.35}$ 。

【0036】

上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0037】

本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0038】

本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属（Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や、電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル%が好ましい。

【0039】

本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに、電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO などやまたはこれらの酸化物にドーパント（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO_2 である。

【0040】

表面処理された金属酸化物の量は、該正極活物質あるいは負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましい。また、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げられる。

また、負極材料の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けるなどにより処理することが挙げられる。また、正極活物質や負極材料は水洗などの精製工程を経てもよい。

【 0 0 4 2 】

電極合剤には、導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。

導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファースブラック、ランプブラック、サーマルブラック、等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。水分散の合剤を作成する場合には、導電剤は予め水中に分散したものをを用いるのが好ましい。

導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【 0 0 4 3 】

合剤層及び活物質非含有層に使用する結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、分解温度が300以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリふっ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ふっ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ふっ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ふっ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。

【 0 0 4 4 】

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～

10

20

30

40

50

30重量%が好ましい。

【0045】

イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0046】

電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、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、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ 、 $(1,2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ 、低級脂肪族カルボン酸イオン、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。それらの支持塩では、 LiPF_6 を含ませることが特に好ましい。

【0047】

これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。

支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0048】

また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

【0049】

有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0050】

また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例え

10

20

30

40

50

ば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノンと*N*, *N*'-置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0051】

また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0052】

また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0053】

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプレピレンおよび/またはポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用セパレーターとして用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μm が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用セパレーターの範囲で用いられる。例えば、5~300 μm が用いられる。セパレーターの製造は、ポリマーの合成後、孔の作り方としては、乾式、延伸法でも溶液、溶媒除去法あるいはそれらの組み合わせでもよい。

【0054】

電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが用いられる。

【0055】

電池の形状はシート、シリンダー、偏平、角などいずれにも適用できる。

正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μm が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0056】

シートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350の範囲が好ましく、特に100～250の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200が好ましい。正極シートに対する負極シートとの幅の比率は、0.9～1.1が好ましい。特に、0.95～1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

10

【0057】

該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガasket亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては、Li₂CO₃、LiHCO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、CaCO₃、MgCO₃などの炭酸塩などがあげられる。

20

缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

30

【0058】

本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット(パームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器(ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など)などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

40

【0059】

本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xMn₂O₄(ここでx=0.05～1.2)から選ばれる少なくとも1種の化合物を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス

50

鋼がアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料として、リチウム金属、リチウム合金(Li-Al)、炭素質化合物、酸化物(LiCoVO₄、SnO₂、SnO、SiO、GeO₂、GeO、SnSiO₃、SnSi_{0.3}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.3}O_{3.2})、硫化物(TiS₂、SnS₂、SnS、GeS₂、GeS)などを含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、LiPF₆を含み、さらに、LiBF₄、LiCF₃SO₃などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、シリンダー、偏平、角型のいづれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段(例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター)を備えることが好ましい。

10

【0060】

【実施例】

20

以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 - 1

負極活物質としてSnB_{0.2}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.1}O_{2.8}を86重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンを4重量部及びカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。該スラリーを厚さ10μmの銅箔の両面にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ82μm、幅55mm長さ490mmの帯状の負極シート(2)を作成した。正極活物質としてLiCoO₂を87重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト6重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてNipol 820B(日本ゼオン製)3重量部とカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練して正極合剤スラリーを得た。また、表1に示す割合で電子伝導性粒子と非電子伝導性粒子を混合した粉体混合物94重量部とポリフッ化ビニリデン4重量部とカルボキシメチルセルロース2重量部を水を媒体として混練して活物質非含有層のスラリーを得た。該スラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にエクストルージョン式塗布機を使って表1に示す層構成で塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ260μm、幅53mm、長さ445mmの帯状の正極シート(1)を作成した。

30

【0061】

上記負極シート(2)及び正極シート(1)のそれぞれも端部にニッケル及びアルミニウム製のリード板をそれぞれ溶接した後、露点-40以下の乾燥空气中で230で1時間熱処理した。熱処理は遠赤外線ヒーターを用いて行った。さらに、熱処理済みの正極シート(1)、微多孔性ポリエチレン/ポリプロピレンフィルム製セパレータ(3)、熱処理済みの負極シート(2)及びセパレータ(3)の順で積層し、これを渦巻状に巻回した。巻回時に正極シートの割れと合剤脱落の様子を観察した。

40

この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶(4)に収納した。さらに、電解質として1mol/リットルLiPF₆(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2対8重量比混合液)を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋(5)をガスカート(6)を介してかして高さ65mm、外径18mmの円筒型電池を作成した。なお、正極端子(5)正極シート(1)と、電池缶(4)は負極シート

50

と予めリード端子により接続した。なお、(7)は安全弁である。1 mA/cm² で4.2 Vまで充電し、その後2.8 Vまで放電した。放電電流は1 mA/cm²、5 mA/cm²の二種類について行い両者の比をとって放電電流依存性を算出した。正極シートの割れと放電電流依存性の結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

表1

No.	電子伝導性粒子	非電子伝導性粒子	活物質非含有層厚 (対合剤層総厚比)	合剤層上層 /下層比	巻回時 正極割れ	放電電流 依存性(%)
1	本発明	グラファイト(20)	4%	10/0	無し	88
2	"	"	4	7/3	"	87
3	"	"	4	3/7	"	87
4	"	グラファイト(10)	6	10/0	"	86
5	"	グラファイト(8)	3	9/1	"	88
6	"	アセチレンブラック(5)	8	8/2	"	87
7	"	アセチレンブラック(4)	7	10/0	"	86
8	"	ケッチェンブラック(2)	10	10/0	"	86
9	"	グラファイト(10)	8	9/1	"	87
10	"	グラファイト(40)	20	2/8	"	85
11	比較例	グラファイト(20)	4	0/10	"	79
12	"	なし	-	-	有り	84

【0063】

【発明の効果】

表1の結果からあきらかな様に、正極に活物質非含有層を設けた本発明の電池は、巻回時の正極割れが改良され放電電流依存性も最上層に活物質非含有層を設けた場合より優れている。

10

20

30

40

50

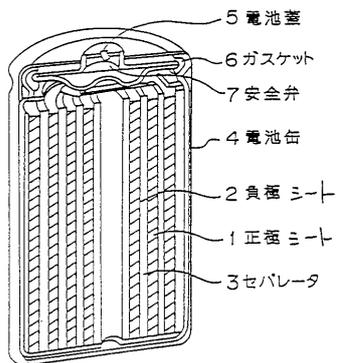
【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な円筒型電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1．正極シート
- 2．負極シート
- 3．セパレータ
- 4．電池缶
- 5．電池蓋
- 6．ガスケット
- 7．安全弁

【図1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/00-04

H01M 4/36-62

H01M 10/40