

(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2016-81801

(P2016-81801A)

(43) 公開日 平成28年5月16日(2016.5.16)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------|----------------|-------------|
| HO 1 M 4/133 (2010.01) | HO 1 M 4/133 | 5H029 |
| HO 1 M 4/583 (2010.01) | HO 1 M 4/583 | 5H050 |
| HO 1 M 4/62 (2006.01) | HO 1 M 4/62 Z | |
| HO 1 M 10/0568 (2010.01) | HO 1 M 10/0568 | |
| HO 1 M 4/1393 (2010.01) | HO 1 M 4/1393 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-213534 (P2014-213534)
 (22) 出願日 平成26年10月20日(2014.10.20)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100116481
 弁理士 岡本 利郎
 (72) 発明者 広渡 杏奈
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 木村 興利
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 日比野 栄子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極用電極、非水電解液蓄電素子

(57) 【要約】

【課題】非水電解液蓄電素子の容量を落とすことなく充放電効率を向上させ、自己放電を抑制することができる正極用電極の提供。

【解決手段】(1) 正極集電体上に、アニオンを挿入及び脱離可能なソフトカーボンからなる正極活物質と導電助剤を少なくとも含有する正極材層を形成した、非水電解液蓄電素子の正極用電極であって、正極材層の厚み方向の単位面積当たりの導電助剤の量が、正極集電体界面 > 電解液界面であることを特徴とする正極用電極。

(2) 少なくとも、正極、負極及び非水電解液を有し、前記正極として(1)の正極用電極を用いた非水電解液蓄電素子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体上に、アニオンを挿入及び脱離可能なソフトカーボンからなる正極活物質と導電助剤を少なくとも含有する正極材層を形成した、非水電解液蓄電素子の正極用電極であって、正極材層の厚み方向の単位面積当たりの導電助剤の量が、正極集電体界面 > 電解液界面であることを特徴とする正極用電極。

【請求項 2】

正極集電体側に、正極活物質を含まず導電助剤を含む正極材層を形成し、その上に正極活物質を含み導電助剤を含まない正極材層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の正極用電極。

10

【請求項 3】

正極集電体側に、正極活物質と導電助剤を含む正極材層を形成し、その上に正極活物質を含み導電助剤を含まない正極材層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の正極用電極。

【請求項 4】

少なくとも、正極、負極及び非水電解液を有し、前記正極として請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の正極用電極を用いたことを特徴とする非水電解液蓄電素子。

【請求項 5】

前記非水電解液に含まれる電解質塩の濃度が、 2 mol/L 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液蓄電素子。

20

【請求項 6】

前記正極の使用電圧範囲が、 $2.5 \text{ V} \sim 5.5 \text{ V vs Li/Li}^+$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解液蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極用電極、及びこれを用いた非水電解液蓄電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯機器の小型化、高性能化に伴い、高いエネルギー密度を持つ非水電解液二次電池が普及している。また、電気自動車への応用展開を目指して非水電解液二次電池の重量エネルギー密度を向上させる試みが進められている。

30

従来、リチウムコバルト複合酸化物等の正極と、炭素の負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液とを有するリチウムイオン二次電池が多く使用されている。

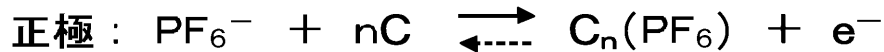
一方、正極に導電性高分子、炭素質材料等の材料を用い、非水電解液中のアニオンを、正極へ挿入したり脱離させたりし、非水電解液中のリチウムイオンを、炭素質材料からなる負極へ挿入したり脱離させたりして充放電を行う非水電解液二次電池（以下、「デュアルカーボン電池」と称することがある）が知られている（非特許文献 1 参照）。

【0003】

前記デュアルカーボン電池では、例えば、下記反応式に示すように、非水電解液中から正極に PF_6^- 等のアニオンが挿入され、非水電解液中から負極に Li^+ が挿入されることにより充電が行われ、正極から PF_6^- 等のアニオンが脱離し、負極から Li^+ が脱離することにより放電が行われる。

40

【化 1】



————→ 充電反応

←----- 放電反応

【0004】

10

前記デュアルカーボン電池の放電容量は、正極のアニオン吸蔵量、正極のアニオン放出可能量、負極のカチオン吸蔵量、負極のカチオン放出可能量、非水電解液中のアニオン量及びカチオン量で決まる。このため、前記デュアルカーボン電池の放電容量を増加させるためには、正極活物質及び負極活物質のほか、リチウム塩を含む非水電解液の量も増やす必要がある（非特許文献1参照）。

前記デュアルカーボン電池は、5V以上の高電圧充電が可能であるが、高電圧下では電解液の分解が多くなり充放電効率が悪くなるが、電解液と電極が接する表面積を小さくすれば、電解液の反応面積が小さくなり充放電効率を向上させることができる。反応面積を小さくするには、表面積が小さい活物質を選ぶか、電極内の導電助剤の量を減らせばよいが、電池の性能は活物質に依存するため、活物質を変えることは難しい。

20

したがって、充放電効率の向上には電解液界面付近の電極内の導電助剤を減らすことが有効である。ただし、電池の能力を引き出すためには、集電体と電極の導電パスが十分でなければならぬため、電解液と電極界面には最低限の導電助剤が存在し、集電体と電極界面には十分存在していることが電池の特性向上に有効である。

【0005】

また、前記デュアルカーボン電池には、自己放電の抑制という課題がある。自己放電の抑制には電解液と電極の界面の抵抗を大きくして、電極内のイオンを出にくくさせることが有効である。

公知技術として、特許文献1に、集電体表面に電着塗装法で導電性被膜を形成し、電極と集電体の密着性を上げて内部抵抗を下げた発明が開示されている。

30

特許文献2には、電極内の導電助剤の含有率を変えて、蓄電素子の高出力を可能にした発明が開示されている。

非特許文献2には、アルミニウム集電体にカーボンの下地層を適用し、電池の内部抵抗を低減させる技術が開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、非水電解液蓄電素子の容量を落とすことなく充放電効率を向上させ、自己放電を抑制することができる正極用電極の提供を目的とする。

なお、前記特許文献1～2の発明は、本発明とは課題及び構成が異なり本発明の課題の解決は期待できない。また、前記非特許文献2には、本発明の課題に関する記載はなく、本発明の課題を解決できるかどうか不明である。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、次の1)の発明によって解決される。

1) 正極集電体上に、アニオンを挿入及び脱離可能なソフトカーボンからなる正極活物質と導電助剤を少なくとも含有する正極材層を形成した、非水電解液蓄電素子の正極用電極であって、正極材層の厚み方向の単位面積当たりの導電助剤の量が、正極集電体界面 > 電解液界面であることを特徴とする正極用電極。

【発明の効果】

50

【0008】

本発明によれば、非水電解液蓄電素子の容量を落とすことなく充放電効率を向上させ、自己放電を抑制することができる正極用電極を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の正極用電極の構成を示す模式図である。

【図2】実施例1～2及び比較例1の各サイクルにおける放電容量を示す図。

【図3】実施例1～2及び比較例1の各サイクルにおける充放電効率を示す図。

【図4】実施例1～2及び比較例1の容量維持率を示す図。

【発明を実施するための形態】

10

【0010】

以下、上記本発明1)について詳しく説明するが、その実施の形態には次の2)～6)も含まれるので、これらについても併せて説明する。

2) 正極集電体側に、正極活物質を含まず導電助剤を含む正極材層を形成し、その上に正極活物質を含み導電助剤を含まない正極材層を形成したことを特徴とする1)に記載の正極用電極。

3) 正極集電体側に、正極活物質と導電助剤を含む正極材層を形成し、その上に正極活物質を含み導電助剤を含まない正極材層を形成したことを特徴とする1)に記載の正極用電極。

4) 少なくとも、正極、負極及び非水電解液を有し、前記正極として1)～3)のいずれかに記載の正極用電極を用いたことを特徴とする非水電解液蓄電素子。

20

5) 前記非水電解液に含まれる電解質塩の濃度が、 2 mol/L 以上であることを特徴とする4)に記載の非水電解液蓄電素子。

6) 前記正極の使用電圧範囲が、 $2.5\text{ V} \sim 5.5\text{ V vs Li/Li}^+$ であることを特徴とする5)に記載の非水電解液蓄電素子。

【0011】

<正極用電極の構成>

図1は本発明の正極用電極の構成を示す模式図である。

図1に示すように、本発明の正極用電極は、正極集電体上に、アニオンを挿入及び脱離可能なソフトカーボンからなる正極活物質と導電助剤を少なくとも含む正極材層を有し、該正極材層における導電助剤の分布状態(電極厚み方向の単位面積当たりの導電助剤の量)が、正極集電体界面>電解液界面であることを特徴とする。この特徴により、従来の正極用電極に比べて電解液と正極用電極の界面に存在する導電助剤が少なくなるので充放電効率が向上し、該界面の抵抗が大きくなるので自己放電が抑制される。

30

正極材層における正極集電体界面と電解液界面の導電助剤の量の差は大きい方が好ましい。また、正極集電体界面の正極材層が正極活物質を含まず導電助剤を含む正極材で構成されていてもよいし、電解液界面の正極材層が正極活物質を含み導電助剤を含まない正極材で構成されていてもよい。

【0012】

上記のような正極剤層は、例えば正極活物質を含まず導電助剤を含むスラリー状の正極材組成物(1)又は正極活物質と導電助剤を含むスラリー状の正極材組成物(2)、及び正極活物質を含み導電助剤を含まないか又は導電助剤の含有量が(2)よりも少ないスラリー状の正極材組成物(3)を用意し、正極集電体上に正極材組成物(1)又は(2)を塗布し、次いで、その上に正極材組成物(3)を塗布し乾燥することにより形成できる。上記正極材組成物(1)～(3)からなる各層の厚みには特に制限はなく、目的に応じて適宜変更することができる。

40

また、必要に応じて、正極集電体界面>電解液界面となるように導電助剤の含有量を変化させた3層以上の積層構成の正極剤層とすることも可能である。

【0013】

<非水電解液蓄電素子>

50

本発明の非水電解液蓄電素子は、正極、負極、非水電解液、セパレータ、及びその他の部材からなる。

< 正極 >

正極（正極用電極）の構成は前述したとおりであり、少なくとも正極材層と正極集電体を有する。

正極の形状には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば平板状などが挙げられる。

【0014】

<< 正極材 >>

正極材には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、アニオンを挿入及び脱離可能なソフトカーボンからなる正極活物質と導電助剤を少なくとも含み、必要に応じて、バインダ、増粘剤などを含む。

【0015】

- 正極活物質 -

正極活物質としては、X線回折で測定した(002)面の面間隔 $d(002)$ が $0.34\text{ nm} \sim 0.36\text{ nm}$ であるソフトカーボンを用いる。 $d(002)$ が 0.34 nm より小さいと一般的に黒鉛の性質を示し、高容量であるが、負荷特性、特に大電流充電特性に乏しくなる。一方、 $d(002)$ が 0.36 nm より大きいと、一般的に難黒鉛化炭素、又は活性炭の性質を示し、アニオンは表面に吸着するだけで層間への挿入が起こり難く、容量の高いものが得られない。

上記ソフトカーボンとしては、コークスやメゾフェースピッチ等を2000 以下程度の温度で焼成したものが挙げられる。

【0016】

- 導電助剤 -

導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料、などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】

- バインダ -

バインダとしては、正極用電極作製時に使用する溶媒や電解液、印加される電位に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

その例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソブレンゴム、ポリアクリル酸エステルなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】

- 増粘剤 -

増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0019】

<< 正極集電体 >>

正極集電体の材質、形状、大きさ、構造には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

正極集電体の材質は、導電性材料で形成され、印加される電位に対して安定であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンタル、などが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチール、アルミニウムが特に好ましく、製法が容易で安価なアルミニウムが特に好ましい。

10

20

30

40

50

正極集電体の形状には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

正極集電体の大きさは、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0020】

- 正極の作製方法 -

正極は、正極活物質、導電助剤、更に必要に応じてバインダ、増粘剤、溶媒等を加えてスラリー状とした正極材組成物を正極集電体上に塗布し乾燥することにより製造できる。導電助剤のみからなる層や導電助剤の含有量が異なる層を形成する場合は、適宜導電助剤の含有量を変えた正極材組成物を用意すればよい。

前記溶媒としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒、などが挙げられる。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコール、などが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエン、などが挙げられる。

なお、前記正極活物質をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0021】

< 負極 >

負極には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、負極集電体上に負極活物質を有する負極材層を形成した負極、などが挙げられる。

負極の形状には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、などが挙げられる。

【0022】

<< 負極材 >>

負極材は、負極活物質を少なくとも含み、更に必要に応じてバインダ、導電助剤などを含む。

【0023】

- 負極活物質 -

負極活物質としては、少なくとも非水溶媒系で機能する物質であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛(グラファイト)、ハードカーボン、ソフトカーボン、コークス、チタン酸リチウム、スピネル化合物などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンが特に好ましい。

【0024】

- バインダ -

バインダとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム(EPBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、カルボキシメチルセルロース(CMC)、などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、PVDF、PTFE等のフッ素系バインダとCMCが好ましく、他のバインダに比べて繰り返し充放電回数が向上する点からCMCが特に好ましい。

【0025】

- 導電助剤 -

導電助剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料、などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0026】

<< 負極集電体 >>

負極集電体の材質、形状、大きさ、構造には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

10

20

30

40

50

負極集電体の材質は、導電性材料で形成されたものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、などが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチールや銅が特に好ましい。

負極集電体の形状には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

負極集電体の大きさは、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0027】

- 負極の作製方法 -

負極は、負極活物質に、必要に応じてバインダ、導電助剤、溶媒等を加えてスラリー状とした負極材組成物を、負極集電体上に塗布し乾燥することにより製造できる。

前記溶媒としては、前記正極の作製方法の場合と同様の溶媒を用いることができる。

また、負極活物質にバインダ、導電助剤等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着、スパッタ、メッキ等の手法で負極集電体上に負極活物質の薄膜を形成することもできる。

【0028】

< 非水電解液 >

非水電解液は、非水溶媒、及び電解質塩を含有する電解液である。

【0029】

<< 非水溶媒 >>

非水溶媒としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、非プロトン性有機溶媒が好適である。

前記非プロトン性有機溶媒としては、鎖状カーボネート、環状カーボネート等のカーボネート系有機溶媒が用いられ、低粘度な溶媒が好ましい。これらの中でも、低粘度で電解質塩の溶解力が高い点から、鎖状カーボネートが好ましい。

前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、などが挙げられ、適宜混合して使用することができる。これらの中でもDMCが好ましい。

前記鎖状カーボネートの含有量には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0030】

前記環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、などが挙げられる。

前記環状カーボネートのECと、前記鎖状カーボネートのDMCの混合溶媒を用いる場合の混合割合には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、質量比でEC:DMC=3:10~1:99が好ましく、3:10~1:20がより好ましい。

【0031】

なお、前記非水溶媒としては、必要に応じて、環状エステル、鎖状エステル等のエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテル等のエーテル系有機溶媒、などを用いることができる。

前記環状エステルとしては、例えば、
- ブチロラクトン(BL)、
2 - メチル -
- ブチロラクトン、
アセチル -
- ブチロラクトン、
- パレロラクトン、
などが挙げられる。

前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル(酢酸メチル、酢酸エチル等)、ギ酸アルキルエステル(ギ酸メチル、ギ酸エチル等)、などが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3 - ジオキソラン、アルキル - 1,3 - ジオキソラン、1,4 - ジオキソラン、などが挙げられる。

前記鎖状エーテルとしては、例えば、1,2 - ジメトシキエタン(DME)、ジエチル

10

20

30

40

50

エーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、などが挙げられる。

【0032】

<< 電解質塩 >>

電解質塩としては、ハロゲン原子を含み、非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものであれば特に制限はないが、リチウムと種々のアニオンからなる塩が好ましい。

前記アニオンとしては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、などが挙げられる。

10

【0033】

前記リチウム塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、塩化リチウム (LiCl)、ホウ弗化リチウム (LiBF_4)、六弗化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド [$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$]、リチウムビスファーフルオロエチルスルホニルイミド [$\text{LiN}(\text{CF}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$]、などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から、 LiPF_6 が特に好ましい。

20

【0034】

本発明の非水電解液蓄電素子ではアニオンとカチオンの共挿入により充電を行う。したがって電解質塩の濃度は、エネルギー密度向上の点から、非水溶媒中に 2mol/L 以上とすることが好ましい。また、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が大きくなり高抵抗化することがないように 5mol/L 以下が好ましい。特に蓄電素子の容量と出力の両立の点から、 $2.5 \sim 4\text{mol/L}$ が好ましい。

例えば、セパレータの気孔率が限りなく0に近いと仮定した場合、活物質比容量 180mAh 、直径 16mm 、厚さ $150\mu\text{m}$ の電極において、正極の気孔率 0.5 、負極の気孔率 0.6 としたときに、正極に保持できる電解液は 0.01mL 、負極に保持できる電解液は 0.016mL となり、正極と負極に保持している電解液から蓄電素子の充電時必要な電解質 $67\mu\text{mol}$ を得るには、最低 2.6mol/L の電解質濃度の電解液が必要である。

30

【0035】

<< 添加剤 >>

添加剤としては、ハロゲン原子を含むアニオンを化学的に結合可能な部位を有する化合物であるトリスヘキサフルオロイソプロピルボレート (THFIPB) やトリスペンタフルオロフェニルボラン (TPFPB) が好ましい。また、負極表面に相間固体電解質 (SEI) を形成する化合物としては、環状カーボネートが好ましく、特に負極に良好な SEI を形成するフルオロエチレンカーボネート (FEC) や EC が好ましい。

前記ハロゲン原子を含むアニオンを結合可能な部位を有する化合物の含有量は、目的に応じて適宜選択することができる。

40

なお、非水電解液蓄電素子の内部にハロゲン原子を含むアニオンを結合可能な部位を有する化合物が含まれているか否かは、非水電解液蓄電素子を分解し、非水電解液をガスクロマトグラフィーなどで分析することにより確認できる。

【0036】

< セパレータ >

セパレータは、正極と負極の短絡を防ぐために正極と負極の間に設けられる。

セパレータの材質、形状、大きさ、構造には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

セパレータの材質としては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙

50

等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布、などが挙げられる。

セパレータの形状としては、例えば、シート状、などが挙げられる。

セパレータの大きさは、非水電解液蓄電素子に使用可能な大きさであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

セパレータの構造は、単層構造でも積層構造でもよい。

【0037】

<その他の部材>

その他の部材としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、電池缶、電極取り出し線、などが挙げられる。

10

【0038】

<非水電解液蓄電素子の製造方法>

本発明の非水電解液蓄電素子は、前述した正極、負極、非水電解液と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造できる。更に、必要に応じて電池外装缶等の他の構成部材を用いることも可能である。

前記組み立て方法には特に制限はなく、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

前記非水電解液蓄電素子の形状には特に制限はなく、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。

その例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、シート電極及びセパレータを積層したラミネートセルタイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ、などが挙げられる。

20

【0039】

<非水電解液蓄電素子の運転方法>

本発明の非水電解液蓄電素子の使用電圧範囲は、 $2.5\text{ V} \sim 5.5\text{ V}$ vs Li / Li^+ が望ましい。 2.5 V vs Li / Li^+ 未満の電圧では、十分な蓄電素子の容量を得ることができず、 5.5 V vs Li / Li^+ を超える電圧では、電解液の分解反応が優勢となり、蓄電素子が壊れてしまうためである。

【0040】

<非水電解液蓄電素子の用途>

本発明の非水電解液蓄電素子の用途には特に制限はなく、各種用途に用いることができる。その例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、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、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、などが挙げられる。

30

【実施例】

【0041】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、例中の「%」は「質量%」である。

40

【0042】

比較例 1

正極 A の作製

(正極 A は本発明の要件を満たさず、電極厚み方向の単位面積当たりの導電助剤の量が、集電体界面 = 電解液界面である。)

<<正極材組成物 A>>

増粘剤のカルボキシメチルセルロース (CMC) 2% 水溶液 19 g、導電助剤の 20% アセチレンブラック水分散液 (御国色素社製) 3.75 g、正極活物質のソフトカーボン

50

粉末（日立化成社製 SMC）10 g、アクリレート系バインダ（JSR社製：TRD202A）0.746 gに、純水2 gを加えて混練し、スラリー状の正極材組成物A（スラリーA）を作製した。

【0043】

<<正極材層A及び正極Aの作製>>

スラリーAをアルミニウム箔集電体上に塗布し、室温で2時間乾燥させ、更に120で5分間温風乾燥させて正極材層Aを形成した。次いで、得られた積層体を直径16 mmの丸型に打ち抜き加工して正極Aを作製した。正極A中の正極活物質の質量は20 mg、正極材層Aの平均厚みは142 μmであった。

【0044】

- 負極Aの作製 -

負極活物質の炭素粉末（黒鉛：日立化成工業社製、MAGD）10 g、導電助剤の20%アセチレンブラック水分散液（御国色素社製）2.5 gに水を加えて混練し、更に増粘材のCMC2%水溶液を10 g加えて混練し、スラリー状の負極材層組成物を作製した。次いで、このスラリーを銅箔集電体上に塗布し、室温で2時間乾燥させ、更に、120で5分間乾燥させて負極材層を形成した。次いで、得られた積層体を直径16 mmの丸型に打ち抜き加工して負極Aを作製した。負極A中の炭素粉末（黒鉛）の質量は20 mg、負極材層の平均厚みは130 μmであった。

【0045】

<非水電解液>

ジメチルカーボネート（DMC）とエチレンカーボネート（EC）とフルオロエチレンカーボネート（FEC）の混合物〔DMC/EC/FEC=96/2/2（vol%）〕に、2.0 mol/LのLiPF₆を溶解させた非水電解液を作製した。

【0046】

<セパレータ>

ガラス製セパレータ、GA-100 GLASS FIBER（GF） FILTER（ADVANTEC社製）を用意した。

【0047】

<正極Aを使用した非水電解液蓄電素子（二次電池）Aの充放電効率の測定>

コイン型蓄電素子作製の缶（2032型、宝泉社製）に、正極A、前記セパレータ、前記非水電解液、及び負極Aを入れ、非水電解液蓄電素子Aを作製した。

この蓄電素子Aについて、試験装置としてTOSCAT-3100（東洋システム社製）を用いて、以下の充放電試験を行った。

蓄電素子Aに、室温（25）下、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で充電終止電圧5.2 Vまで充電した。次いで、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で放電終止電圧3.0 Vまで放電した。これを1サイクルとして、10サイクル充放電を行った。

各サイクルにおける放電容量を図2に示す。

また、各サイクルにおける放電容量/充電容量の値が充放電効率であり、これを表1、及び図3に示す。

【0048】

<正極Aを使用した非水電解液蓄電素子（二次電池）Aの自己放電の測定>

前記蓄電素子Aについて、前記と同じ試験装置を用いて、以下の試験を行った。

蓄電素子Aに、室温（25）下、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で充電終止電圧5.2 Vまで充電した。次いで、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で放電終止電圧3.0 Vまで放電した。このときの放電容量を放電容量X1とする。

その後、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で、充電終止電圧5.2 Vまで放置した後、更に6時間放置した。その後、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で放電終止電圧3 Vまで放電した。このときの放電容量を放電容量Y1とする。

放電容量X1/放電容量Y1が、6時間自己放電での容量維持率である。

次に、室温（25）下、0.5 mA/cm²：2 mAの定電流で充電終止電圧5.2

10

20

30

40

50

Vまで充電した。次いで、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で放電終止電圧 3.0 V まで放電した。このときの放電容量を放電容量 X 2 とする。

その後、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で、充電終止電圧 5.2 V まで放置した後、更に 12 時間放置した。その後、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で、放電終止電圧 3 V まで放電した。このときの放電容量を放電容量 Y 2 とする。

放電容量 X 2 / 放電容量 Y 2 が、12 時間自己放電での容量維持率である。

上記試験の結果、6 時間自己放電での容量維持率は 86.34% 、12 時間自己放電での容量維持率は 79.41% であった。これを図 4 に示す。

【0049】

実施例 1

- 正極 B の作製 -

<< 正極材組成物 B >>

増粘剤の CMC 2% 水溶液 19 g 、正極活物質のソフトカーボン粉末（日立化成社製 SMC） 10 g 、アクリレート系バインダ（JSR 社製：TRD202A） 0.746 g に、純水 2 g を加えて混練し、スラリー状の正極材組成物 B（スラリー B）を作製した。

【0050】

<< 正極材層 B 及び正極 B の作製 >>

比較例 1 で作製したスラリー A をアルミニウム箔集電体上に塗布し、 120°C で 5 分間温風乾燥させた後、その上にスラリー B を塗布し、室温で 2 時間乾燥させ、更に 120°C で 5 分間温風乾燥させて 2 層構造の正極材層 B を形成した。次いで、得られた積層体を直径 16 mm の丸型に打ち抜き加工して正極 B を作製した。正極 B 中の正極材組成物 A の厚みは $35 \mu\text{m}$ 、正極材組成物 B の厚みは $125 \mu\text{m}$ であった。また正極 B 中の正極活物質の質量は 20 mg 、正極材層 B の平均厚みは $141 \mu\text{m}$ であった。

【0051】

< 正極 B を使用した非水電解液蓄電素子（二次電池）B の充放電効率の測定 >

比較例 1 の蓄電素子 A における正極 A を正極 B に変えた点以外は、比較例 1 と同様にして非水電解液蓄電素子 B を作製し、充放電試験を行った。

各サイクルにおける放電容量を図 2 に示す。

また、各サイクルにおける充放電効率を表 1 及び図 3 に示す。

【0052】

< 正極 B を使用した非水電解液蓄電素子（二次電池）B の自己放電の測定 >

前記蓄電素子 B について、比較例 1 と同様にして試験を行った。

即ち、蓄電素子 B に、室温（ 25°C ）下、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で充電終止電圧 5.2 V まで充電した。次いで、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で放電終止電圧 3.0 V まで放電した。このときの放電容量を放電容量 X 3 とする。

その後、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で、充電終止電圧 5.2 V まで放置した後、更に 6 時間放置した。その後、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で放電終止電圧 3 V まで放電した。このときの放電容量を放電容量 Y 3 とする。

放電容量 X 3 / 放電容量 Y 3 が、6 時間自己放電での容量維持率である。

次に、室温（ 25°C ）下、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で充電終止電圧 5.2 V まで充電した。次いで、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で放電終止電圧 3.0 V まで放電した。このときの放電容量を放電容量 X 4 とする。

その後、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で、充電終止電圧 5.2 V まで放置した後、更に 12 時間放置した。その後、 0.5 mA/cm^2 : 2 mA の定電流で、放電終止電圧 3 V まで放電した。このときの放電容量を放電容量 Y 4 とする。

放電容量 X 4 / 放電容量 Y 4 が、12 時間自己放電での容量維持率である。

上記試験の結果、6 時間自己放電での容量維持率は 91.96% 、12 時間自己放電での容量維持率は 88.67% であった。これを図 4 に示す。

【0053】

実施例 2

10

20

30

40

50

- 正極 C の作製 -

< < 正極材層 C 及び正極 C の作製 > >

導電助剤の 20% アセチレンブラック水分散液（御国色素社製）をアルミニウム箔集電体上に塗布し、120℃で5分間温風乾燥させた後、その上に実施例1で作製したスラリー-Bを塗布し、室温で2時間乾燥させ、更に120℃で5分間温風乾燥させて2層構造の正極材層Cを形成した。次いで、得られた積層体を直径16mmの丸型に打ち抜き加工して正極Cを作製した。正極C中のアセチレンブラック層の厚みは20μm、正極材組成物Bの厚みは145μmであった。また、正極C中の正極活物質の質量は20mg、正極材層の平均厚みは、145μmであった。

【0054】

< 正極Cを使用した非水電解液蓄電素子（二次電池）Cの充放電効率の測定 >

比較例1の蓄電素子Aにおける正極Aを正極Cに変えた点以外は、比較例1と同様にして非水電解液蓄電素子Cを作製し、充放電試験を行った。

各サイクルにおける放電容量を図2に示す。

また、各サイクルにおける充放電効率を表1及び図3に示す。

【0055】

< 正極Cを使用した非水電解液蓄電素子（二次電池）Cの自己放電の測定 >

前記蓄電素子Cについて、比較例1と同様にして試験を行った。

即ち、蓄電素子Cに、室温（25℃）下、0.5mA/cm²：2mAの定電流で充電終止電圧5.2Vまで充電した。次いで、0.5mA/cm²：2mAの定電流で放電終止電圧3.0Vまで放電した。このときの放電容量を放電容量X5とする。

その後、0.5mA/cm²：2mAの定電流で、充電終止電圧5.2Vまで放置した後、更に6時間放置した。その後、0.5mA/cm²：2mAの定電流で放電終止電圧3Vまで放電した。このときの放電容量を放電容量Y5とする。

放電容量X5/放電容量Y5が、6時間自己放電での容量維持率である。

次に、室温（25℃）下、0.5mA/cm²：2mAの定電流で充電終止電圧5.2Vまで充電した。次いで、0.5mA/cm²：2mAの定電流で放電終止電圧3.0Vまで放電した。このときの放電容量を放電容量X6とする。

その後、0.5mA/cm²：2mAの定電流で、充電終止電圧5.2Vまで放置した後、更に12時間放置した。その後、0.5mA/cm²：2mAの定電流で、放電終止電圧3Vまで放電した。このときの放電容量を放電容量Y6とする。

放電容量X6/放電容量Y6が、12時間自己放電での容量維持率である。

上記試験の結果、6時間自己放電での容量維持率は92.23%、12時間自己放電での容量維持率は90.19%であった。これを図4に示す。

【0056】

【表1】

| サイクル | 充放電効率% | | |
|------|--------|--------|--------|
| | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 |
| 1 | 66.171 | 67.307 | 65.309 |
| 2 | 85.886 | 90.423 | 88.937 |
| 3 | 89.088 | 92.870 | 91.656 |
| 4 | 89.492 | 94.105 | 93.063 |
| 5 | 85.173 | 94.879 | 94.026 |
| 6 | 85.553 | 95.130 | 94.844 |
| 7 | 88.072 | 95.289 | 94.930 |
| 8 | 91.603 | 95.479 | 94.988 |
| 9 | 92.124 | 95.983 | 95.158 |
| 10 | 92.611 | 96.286 | 95.489 |

10

20

30

40

50

【0057】

本発明の正極用電極を用いた非水電解液蓄電素子は、比較例の非水電解液蓄電素子に比べて、図2から分かるように放電容量を同程度維持し、図4から分かるように容量維持率が高く自己放電を抑制できる上に、表1及び図3から分かるように充放電効率が良い。

このように、本発明の正極用電極を用いると、非水電解液蓄電素子の容量を落とすことなく、充放電効率の向上と自己放電の抑制を実現できる。

これは、本発明の正極用電極では、電解液との界面に存在する導電助剤が少ないため、該界面における電解液の反応が少ないことによると考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0058】

【特許文献1】特開2013-235680号公報

【特許文献2】特開2007-280687号公報

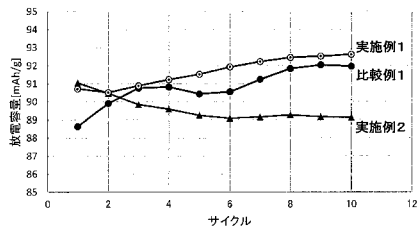
【非特許文献】

【0059】

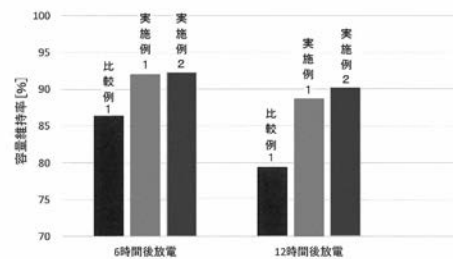
【非特許文献1】Journal of The Electrochemical Society, 147(3)899-901(2000)

【非特許文献2】Abstract #1097, Honolulu PRiME 2012, c 2012 The Electrochemical Society

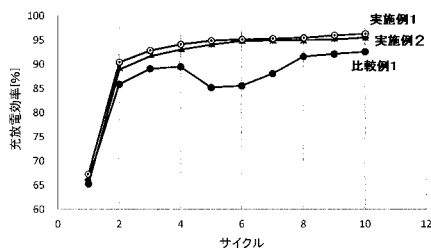
【図2】



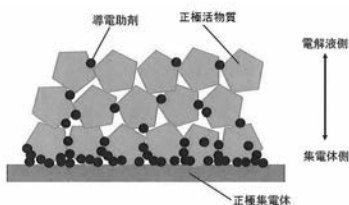
【図4】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中島 聡

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ07 AK06 AK08 AL03 AL06 AL07 AL08
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ12 DJ08 DJ12 EJ04 HJ01
HJ10 HJ12 HJ18
5H050 AA02 AA08 AA09 AA13 BA15 CA14 CA16 CB03 CB07 CB08
CB09 DA04 DA10 EA10 EA23 EA27 FA02 FA08 FA12 FA18
HA01 HA10 HA12 HA18