

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4228593号
(P4228593)

(45) 発行日 平成21年2月25日(2009.2.25)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 O 5

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-156271 (P2002-156271)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成14年5月29日(2002.5.29)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2003-346907 (P2003-346907A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成15年12月5日(2003.12.5)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成16年4月28日(2004.4.28)		弁理士 藤島 洋一郎
		(72) 発明者	藤野 剛正
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	谷崎 博章
			福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内
		審査官	植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スズ(Sn)と銅(Cu)または鉄(Fe)との化合物を含む負極活物質と、集電体とからなる負極と、

正極活物質と、集電体とからなる正極と、

非水電解質と、

上記負極と上記正極及び上記非水電解質とを封装する容器とから構成され、

上記負極の負極活物質に、DBP吸油値150ml/100g乃至250ml/100g、比表面積値50m²/g乃至150m²/gの特性を有するカーボンブラックが含有される

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

上記負極の負極活物質に繊維状黒鉛が含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、負極活物質としてリチウムと化合物が可能な元素或いはこの元素の化合物を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

二次電池は、小型軽量化、高機能化が図られているカメラ一体型ビデオテープレコーダ、ラップトップ型コンピュータ或いは各種の携帯型電子機器や通信機器等のポータブル電源として利用されている。中でもリチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム系電池等と比較して高エネルギー容量特性を有しており、さらなる特性向上が図られている。リチウムイオン二次電池は、従来負極材として、比較的高容量特性及び良好なサイクル特性を発現する難黒鉛化炭素や黒鉛等の炭素質材料が用いられていた。

【0003】

リチウムイオン二次電池においては、炭素質材料に代わる新規材料の選択或いは製造工程の改善等によって、更なる高容量化の課題への対応が図られている。例えば、特開平8-315825号公報には、炭素化原料と製作条件とを選択することにより、炭素質材料負極で高容量化を達成する技術が提案されている。かかる炭素質材料負極は、負極放電電位が対リチウム0.8V~1.0Vであるために、電池を構成した時の電池放電電圧が低くなって電池エネルギー密度の特性向上がさほど見込み得ない。また、かかる炭素質材料負極は、充放電曲線形状のヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いといった問題があるために理想的な負極材を構成し得ない。

【0004】

一方、リチウムイオン二次電池においては、ある種のリチウム合金、例えばLi-Alが電気化学的に可逆的に生成/分解する特性を有することから、炭素質材料に代わる高容量負極材としてその応用について研究が進められている。例えば、米国特許第4950566号には、Si合金を用いた高容量負極材が開示されている。しかしながら、かかるリチウム合金負極材は、充放電に伴って素材の膨張収縮特性が大きく、亀裂や剥離が生じるとともに充放電サイクルを繰り返す毎に微粉化現象が発生してサイクル特性が悪いといった問題があった。

【0005】

したがって、リチウムイオン二次電池においては、リチウム合金について、リチウムのドーピング/脱ドーピングに伴う膨張収縮に関与しない元素を添加することによりサイクル特性を向上させる負極材の検討が進められている。例えば、特開平6-325765号公報には、 $Li_x SiO_y$ ($x > 0, 2 > y > 0$)の組成を有するリチウム合金からなる負極材が開示されている。また、特開平7-230800号公報には、 $Li_x Si_{1-y} M_y O_z$ ($x > 0, 1 > y > 0, 2 > z > 0$)の組成を有するリチウム合金からなる負極材が開示されている。さらに、特開平7-288130号公報には、Li-Ag-Te系合金からなる負極材が開示されている。また、特開平11-102705号公報には、炭素を除く4B族元素に1つ以上の非金属元素を含む化合物からなる高容量負極材が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、リチウムイオン二次電池は、上述した各リチウム合金を負極材として用いた場合であっても充放電サイクルを繰り返す毎にまだまだ素材の合金の膨張収縮による亀裂や剥離が発生して微粉化が十分に抑制し得ないことから、充放電サイクル特性の劣化が大きくなってしまふ。このため、リチウムイオン二次電池は、新規な高容量化負極材を用いても、その特性を十分に発揮することができないといった問題があった。

【0007】

したがって、本発明は、高容量化とともに充放電サイクル特性を向上させる非水電解質二次電池を提供することを目的に提案されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成する本発明にかかる非水電解質二次電池は、スズと銅または鉄との化合物を含む負極活物質と集電体とからなる負極と、正極活物質と集電体とからなる正極と、非水電解質と、負極と正極及び非水電解質とを封装する容器とから構成され、負極の

10

20

30

40

50

負極活物質に、DBP吸油値150ml/100g乃至250ml/100g、比表面積値50m²/g乃至150m²/gの特性を有するカーボンブラックを含有するものである。

【0011】

以上のように構成された本発明にかかる非水電解質二次電池によれば、負極活物質に添加したカーボンブラックがこの負極活物質の素材ネットワーク間でストラクチャーを構成して介在することにより、導電性を向上させるとともにいわゆるクッション材として機能して柔軟性、耐屈曲亀裂特性を向上させる。したがって、非水電解質二次電池によれば、充放電時の膨張収縮に伴う負極活物質の微粉化が抑制されるようになり、初回充放電効率（クーロン効率）が大きく高容量化特性を有するとともに充放電サイクル特性の向上が図られる。

10

【0012】

また、本発明にかかる非水電解質二次電池によれば、負極材料にカーボンブラックとともに繊維状黒鉛が含有される場合には、その繊維状黒鉛が、負極活物質の素材ネットワーク間の結合性を向上させて充放電時の膨張収縮に伴う亀裂や剥離の発生を低減して微粉化を抑制する作用を奏する。したがって、その場合の非水電解質二次電池によれば、初回充放電効率（クーロン効率）が大きく高容量化特性を有するとともにさらなる充放電サイクル特性の向上が図られる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。非水電解質二次電池は、高容量化特性を有するリチウムと化合物が可能な元素或いはこの元素の化合物からなる負極活物質と集電体等とからなる負極材と、正極活物質と集電体とからなる正極材と、非水電解質と、これら負極材と正極材及び非水電解質とを封装する容器から構成される。非水電解質二次電池は、詳細を省略するが、容器に設けた負極端子及び正極端子から電源出力を得るとともにこれら電極端子を介して充電が行われる。

20

【0014】

負極材は、上述したように負極活物質にリチウムと合金を形成可能とする金属或いはこの金属の合金化合物が用いられる。負極活物質には、リチウムと合金を形成可能なある金属元素をM1としたときに、この金属元素M1として例えば、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y等が用いられる。負極活物質には、これら金属元素M1の中でも、例えばSiやSnの4B族典型元素が好適に用いられ、さらにSnが好適に用い等れる。なお、本明細書においては、リチウムと化合物が可能な半導体元素であるB、Si、As等についても金属元素に含むものとする。

30

【0015】

負極活物質には、金属元素M1の合金化合物として、化学式がM1xM2yLiz（M2は、Li及びM1以外の1つ以上の金属元素。xは、0より大きい整数値。y、zは、0以上の整数値。）で表される合金化合物が用いられる。負極活物質には、例えばLi-AlやLi-Al-M3（M3は、2A族、3B族、4B族遷移金属元素の内のいずれか1つの金属。）或いはAlSb、CuMgSb等の金属元素M1の合金化合物が用いられる。

40

【0016】

負極活物質には、化学式がM4xSiやM4xSn（M4は、SiやSnを除く1つ以上の金属元素。）で表される4B族典型元素のSiやSnの合金化合物が用いられる。負極活物質には、これら合金化合物として、例えばCuSn、SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Mg₂Sn、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂等が用いられる。

【0017】

50

また、負極活物質には、1つ以上の非金属元素を含む、炭素を除く4B族元素の化合物も用いられる。かかる負極活物質は、1種類以上の4B族元素を含む化合物であってもよく、またリチウムを含む4B族元素以外の金属元素を含む化合物であってもよい。負極活物質としては、例えば SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_x ($0 < x \leq 2$)や、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 LiSiO 或いは LiSnO 等の化合物が用いられる。なお、負極活物質は、上述した各素材を単独に用いるばかりでなく、2種類以上を混合して用いるようにしてもよい。

【0018】

負極材は、負極活物質にリチウムをドーブする場合に、電池を製作した後にこの電池内で電気化学的に行うようにしてもよく、また電池の製作前或いは製作後に正極又は正極以外のリチウム供給源から供給されて電気化学的にドーブするようにしてよい。負極材は、負極活物質にリチウムをドーブする場合に、材料合成の際にリチウム含有材料として合成して電池製作時に含有されるようにしてもよい。負極材は、例えばメカニカルアロイング法、液体アトマイズ法及びガスアトマイズ法を含むアトマイズ法、単ロール法と双ロール法を含むロール急冷法或いは回転電極法等によって電極形成が行われる。

10

【0019】

負極材は、上述した高容量化特性を有する負極活物質が、充放電時の際に大きな膨張収縮が生じて微粉化現象を生じやすいといった特性を有している。負極材には、負極活物質に、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能であり素材間において同心球状に近い配向性を示したストラクチャーを形成して導電性を向上させる導電材として機能する無定形炭素質であって補強性、耐摩耗性、耐屈曲亀裂性等の向上を目的として添加材として用いられるカーボンブラックが混合される。負極材は、添加されたカーボンブラックがストラクチャー特性により負極活物質の各素材ネットワーク間にいわゆるクッション材として介在することによって柔軟性を向上させることで、充放電時の膨張収縮に伴う負極活物質の微粉化が抑制されて充放電サイクル特性の向上が図られるようになる。

20

【0020】

カーボンブラックとしては、特にその種類を限定され無いが、例えばサーマル法、アセチレン分解法、コンタクト法、ランプ・松煙法、ガスファーネス法、オイルファーネス法等によって作製されたアセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック或いはファーネスブラック等の各種カーボンブラックが用いられる。カーボンブラックは、特にアセチレン分解法によって製作されたアセチレンブラックが好適に用いられる。

30

【0021】

カーボンブラックには、ASTM D2414、JIS K6221 A法に規定するDBP (dibutylphthalate) アブソメータにより測定した100g当たりのDBP吸油値が150ml/100g以上250ml/100g以下の特性を有するカーボンブラックが用いられる。さらに、カーボンブラックには、ASTM D3037-84 B法の規定に基づいて測定した単位重量当たりの窒素吸着比表面積値特性が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックが用いられる。

【0022】

カーボンブラックは、DBP吸油値が150ml/100gよりも小さい特性を有する場合にはストラクチャーが未発達な状態であるために、充放電時に膨張収縮が生じる負極活物質の各素材間において剥離や亀裂の発生を抑制する十分なクッション作用を奏し得なくなつて、微粉化現象を発生させてしまう。したがって、かかるカーボンブラックは、電池の放電容量維持率を十分に向上させることが困難となる。また、カーボンブラックは、DBP吸油値が250ml/100gよりも大きい特性を有する場合には、発達したストラクチャーによる微粉化現象の抑制効果が大きくなる反面負極活物質内での分散性が低下する。したがって、かかるカーボンブラックは、それ自体の導電性は高いものの負極活物質内での分散性が低下するために負極材の導電性を低下させ、電池特性を劣化させてしまう。

40

【0023】

50

負極材には、負極活物質に、上述した特性を有するカーボンブラックばかりでなく種々の炭素質材料も混合される。炭素質材料としては、例えば難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、各種コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したもの）、活性炭或いは繊維状黒鉛等が用いられる。負極活物質には、充放電特性に影響を及ぼさないその他の素材を混合するようにしてもよい。

【 0 0 2 4 】

繊維状黒鉛は、負極活物質の素材ネットワーク間の結合性を向上させることによって、充放電時に膨張収縮が生じる負極活物質の微粉化を抑制する作用を奏する。繊維状黒鉛は、繊維状炭素に黒鉛化処理を施して生成される。繊維状炭素には、繊維状に紡糸された高分子やピッチからなるプリカーサーを熱処理することによって得る繊維状炭素や、ベンゼン等の有機物上記を 1 0 0 0 程度の温度に加熱した基盤上に直接流すことにより鉄粒子等を触媒として炭素結晶を成長させて得る気相成長炭素等が用いられる。プリカーサーには、例えばポリアクリロニトリル（PAN）、レーヨン或いはポリアミド、リグニンやポリビニルアルコール等が用いられる。

10

【 0 0 2 5 】

ピッチは、例えばコールタール、エチレンボトム油、原油等を高温熱分解して得られる各種のタール類、アスファルト等に各種蒸留処理（真空蒸留、常圧蒸留或いはスチーム蒸留等）、熱重縮合処理、抽出処理、化学的重縮合処理等を施して得たピッチや、木材乾留時に生成するピッチ等が用いられる。また、このピッチの出発原料には、例えばポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート或いは 3, 5 - ジメチルフェノール樹脂等が用いられる。石炭やピッチは、炭素化の途中で最高 4 0 0 程度の雰囲気中で液状として存在し、この温度が保持されることで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後 5 0 0 程度以上の温度となることにより固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスを形成する。かかる形成過程は、液相炭素化過程と称されて易黒鉛化炭素の典型的な形成過程である。

20

【 0 0 2 6 】

繊維状炭素には、その他の原料として、例えばナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニリン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン或いはペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物或いはカルボン酸イミド等のその他誘導体、混合物等が用いられる。また、繊維状黒鉛には、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン或いはフェナントリジン等の縮合複素環化合物やこれらの誘導体も原料として用いられる。

30

【 0 0 2 7 】

上述した各高分子系プリカーサーやピッチ系プリカーサーは、不融化工程や安定化工程を経て、その後さらに高温中で熱処理を施されることによって繊維状炭素を製造する。なお、不融化工程や安定化工程は、高分子等が炭素化の際に溶融や熱分解を起こさないように繊維の表面を酸、酸素オゾン等を用いて酸化を行う工程であり、プリカーサーの種類によって適宜選択されるとともに必要に応じて複数回処理が繰り返されて十分に安定化が行われるようにする。ただし、不融化工程或いは安定化工程は、処理温度をプリカーサーの融点以下に設定する必要がある。

40

【 0 0 2 8 】

高分子系プリカーサー或いはピッチ系プリカーサーは、不融化工程や安定化工程を経た後に、窒素等の不活性ガス雰囲気中で 3 0 0 乃至 7 0 0 の温度に加熱されることによって炭化され、さらに不活性ガス雰囲気中で昇温速度が 1 乃至 1 0 0 / 分、到達温度 9 0 0 乃至 1 5 0 0 、到達温度での保持時間 0 時間乃至 3 0 時間程度のか焼き処理が施されることにより繊維状炭素を製造する。高分子系プリカーサー或いはピッチ系プリカーサーは、場合によってはかかる炭化処理工程を省略して用いてもよい。

50

【 0 0 2 9 】

一方、気相成長法によって生成される繊維状炭素は、出発原料として気体状となり得る有機物が用いられる。出発原料には、例えばエチレン、プロパン等のように常温で気体の態を呈するものや、熱分解温度以下の温度で加熱気化する有機物が用いられる。出発原料は、気化状態で直接基盤上に放出されることによって繊維状炭素として結晶成長する。気相成長法は、温度条件を好ましくは400乃至1500に設定するが、原料の種類によって適宜設定する。また、気相成長法は、石英やニッケル等を材質とした基盤が好適に用いられるが、原料の種類によって適宜の材質の基盤が用いられる。

【 0 0 3 0 】

気相成長法においては、結晶成長を促進するために原料の種類によって適宜選択された触媒が用いられる。触媒には、例えば鉄、ニッケル或いはこれらの混合物等を微粒子化したものが用いられ、またいわゆる黒鉛化触媒と称される各種金属やその酸化物も用いられる。

10

【 0 0 3 1 】

繊維状炭素は、製造条件によって適宜の外径や長さにより製造することが可能である。繊維状炭素は、高分子を原料とする場合に、繊維状に形成する際の吹き出ノズルの内径及び吹き出速度を適宜設定することにより適当な繊維径及び繊維長を得ることができる。繊維状炭素は、気相成長法によって製造する場合に、基盤や触媒等の結晶成長の核となる部分の大きさを適宜設定することにより適当な繊維径を得ることができる。また、繊維状炭素は、原料となるエチレンやプロパン等の有機物の供給量を適宜規定することにより適当な繊維径や直線性を得ることが可能である。

20

【 0 0 3 2 】

上述した各方法によって製造された繊維状炭素は、不活性ガス雰囲気中で、昇温速度が1乃至100/分、到達温度が2000以上、好ましくは2500以上、到達温度での保持時間が0時間乃至30時間の条件で繊維状黒鉛化処理が施される。繊維状炭素は、負極の厚みや負極活物質の粒径等により適宜の粒径に粉碎処理を施して使用してもよく、また紡糸時に単繊維で形成されたものを使用してもよい。なお、繊維状炭素は、粉碎処理が、炭化処理やか焼処理の前後の工程或いは黒鉛化前の昇温過程で適宜行われる。

【 0 0 3 3 】

負極材は、電池形状によって具体的な電極構造を異にするが、上述した負極活物質が集電体に塗布等されてなる。負極材は、負極活物質に、例えば結合材としてポリビニリデンフルオライド(PVdF)を混合するとともに溶剤としてn-メチルピロリドン(NMP)を加えてスラリー状とし、これをドクターブレード法等によって集電体の主面上に均一に塗布する。負極材は、高温乾燥処理が施されてNMPを飛ばし、ロールプレスによる加圧処理を施して高密度化が図られて集電体の主面上に負極活物質層が成膜形成されてなる。負極材は、集電体に、例えば銅箔が用いられる。

30

【 0 0 3 4 】

正極材は、正極活物質と、主面上に正極活物質層が成膜形成される集電体とからなる。正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物或いは特定のポリマー等が用いられる。正極活物質には、例えばTiS、MoS、NbSe、VO等のリチウムを含有しない金属硫化物或いは酸化物や、化学式が Li_xM_5O (M5は、1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、一般に0.05 < x < 1.10である)で表される化合物を主体とするリチウム複合酸化物等が用いられる。遷移金属M5としては、例えばCo、Ni、Mn等が好適に用いられる。

40

【 0 0 3 5 】

リチウム複合酸化物としては、例えば $LiCoO$ や $LiNiO$ 或いは化学式が Li_xNi_yCoO (x、yは、電池の充放電状態によって異なり、一般に0 < x < 1、0.7 < y < 1.02である)やスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等が用いられる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生する特性を有しており、エネルギー密度的に優れた正極活物質を構成する。正極活物質は、上述した各素材を単独に用いるばかり

50

でなく2種類以上を混合して用いるようにしてもよく、また導電材として人工黒鉛やカーボンブラック等を混合してもよい。

【0036】

正極材は、電池形状によって具体的な電極構造を異にするが、上述した正極活物質が集電体に塗布等されてなる。正極材は、正極活物質に、例えば結合材としてポリビニリデンフルオライド(PVdF)を混合するとともに溶剤としてn-メチルピロリドン(NMP)を加えてスラリー状とし、これをドクターブレード法等によって集電体の主面上に均一に塗布する。正極材は、高温乾燥処理が施されてNMPを飛ばし、ロールプレスによる加圧処理を施して高密度化が図られて集電体の主面上に正極活物質層が成膜形成されてなる。正極材は、集電体に、例えばアルミ箔が用いられる。

10

【0037】

非水電解質には、目的とする電池の仕様によって、例えば非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質或いは非水溶媒と電解質塩とを有機高分子に含浸させてゲル状としたゲル状電解質等が適宜選択して用いられる。電解質塩には、非水電解液系の電池に一般に使用される電解質塩が用いられ、例えば、LiClO、LiAsF、LiPF、LiBF、LiB(CH)、CHSOLi、CFSOLi、LiCl、LiBr等が用いられる。

【0038】

非水電解液は、非水電解液系の電池に一般に使用される有機溶媒と電解質塩とを適宜組み合わせ合わせて調製される。有機溶媒は、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、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、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4メチル1,3ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が用いられる。

20

【0039】

固体電解質は、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いられる。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が用いられる。高分子固体電解質としては、上述した電解質塩を含有する高分子化合物からなり、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系及びアクリレート系などを単独或いは分子中に共重合又は混合して用いられる。

30

【0040】

ゲル状電解質のマトリックスは、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の有機高分子を使用することが可能であり、例えばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)等のフッ素系高分子、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体等のエーテル系高分子又はポリ(アクリロニトリル)等が用いられる。特に、ゲル状電解質のマトリックスには、酸化還元安定性からフッ素系高分子を用いることが望ましい。また、ゲル状電解質のマトリックスは、非水電解液中の電解質塩を含有させることによりイオン導電性が付与されている。

40

【0041】

非水電解質二次電池は、所定の形状を有する電池容器内に上述した負極材、正極材及び非水電解液が封装される。非水電解質二次電池は、例えばコイン型やボタン型等の小型電池の場合に、電池容器の形状に合わせて形成された複数の負極材と正極材とが、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して交互に積層されて電池容器内に収納される。非水電解質二次電池は、負極材と正極材の各集電体をそれぞれに接続して電極に接続し、非水電解液を注入した後に電池容器を密封する。

【0042】

非水電解質二次電池は、例えば円筒型電池の場合に、長尺の負極材と正極材とがセパレータを介して重ね合わされた後に螺旋状に巻回されて電池容器内に収納される。非水電解質

50

二次電池は、例えば角型電池の場合に、長尺の負極材と正極材とがセパレータを介して重ね合わされた後に折り畳まれて電池容器内に収納される。

【0043】

【実施例】

以下、本発明の実施例として示すリチウムイオン二次電池と比較例とについて具体的に説明する。なお、リチウムイオン二次電池は、コイン型セルにより構成されるが、円筒型やその他の電池でも同様の特性差異を奏する。以下の説明において、実施例1及び比較例1は、それぞれ特性を異にしたカーボンブラックを含有した負極活物質を有するリチウムイオン二次電池であり、実施例2及び比較例2は、カーボンブラックと繊維状黒鉛とを含有した負極活物質を有するリチウムイオン二次電池或いは繊維状黒鉛が含有されない負極活物質を有するリチウムイオン二次電池である。

10

【0044】

実施例1-1

負極：銅50重量部と錫50重量部とを溶融し、ガスアトマイズ法により負極活物質のCu-Sn粉体を合成した。このCu-Sn粉体53重量部に対して、DBP吸油量が150ml/100g、比表面積値が100m²/gの特性を有するカーボンブラック1重量部、人造黒鉛35重量部、結合材としてPVdF10重量部を混合して負極合剤を調製し、この負極合剤にNMPを溶媒として加えてスラリー状の負極活物質を得た。このスラリー状負極活物質を、銅箔集電体上に塗布し、乾燥後にロールプレス機で圧縮成型した後に直径15.5mmのペレットに打ち抜いて製作した。

20

【0045】

正極：炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル：1モルの比率で混合し、空气中で900℃で5時間焼成して正極活物質のLiCoO₂を合成した。このLiCoO₂を91重量部、導電材としてグラファイト6重量部、結合材としてPVdF3重量部を混合して正極合剤を調製し、この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドンに溶媒として加えてスラリー状の正極活物質を得た。このスラリー状正極活物質を、アルミニウム箔集電体上に塗布し、乾燥後にロールプレス機で圧縮成型した後に直径15.5mmのペレットに打ち抜いて製作した。

【0046】

非水電解質液：エチレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%の混合溶媒中に、LiPF₆1.0モル/lを溶解させて調製した。

30

【0047】

上述した負極材と正極材とを、厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して交互に積層して電池容器内に収納し、非水電解質液を注入してコイン型電池を作製した。

【0048】

実施例1-2

Cu-Sn粉体に混合するカーボンブラックに、DBP吸油量が175ml/100g、比表面積値が68m²/gの特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例1-1と同様の条件により作製した。

40

【0049】

実施例1-3

Cu-Sn粉体に混合するカーボンブラックに、DBP吸油量が220ml/100g、比表面積値が133m²/gの特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例1-1と同様の条件により作製した。

【0050】

実施例1-4

Cu-Sn粉体に混合するカーボンブラックに、DBP吸油量が230ml/100g、比表面積値が150m²/gの特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例1-1と同様の条件により作製した。

50

【 0 0 5 1 】

上述した各実施例に対して、以下の比較例を作製した。

【 0 0 5 2 】

比較例 1 - 1

Cu - Sn 粉体に混合するカーボンブラックに、DBP 吸油量が 105 ml / 100 g、比表面積値が 50 m² / g の特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例 1 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 5 3 】

比較例 1 - 2

Cu - Sn 粉体に混合するカーボンブラックに、DBP 吸油量が 137 ml / 100 g、比表面積値が 25 m² / g の特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例 1 - 1 と同様の条件により作製した。

10

【 0 0 5 4 】

比較例 1 - 3

Cu - Sn 粉体に混合するカーボンブラックに、DBP 吸油量が 250 ml / 100 g、比表面積値が 170 m² / g の特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例 1 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 5 5 】

比較例 1 - 4

Cu - Sn 粉体に混合するカーボンブラックに、DBP 吸油量が 300 ml / 100 g、比表面積値が 250 m² / g の特性を有するカーボンブラックを用いた以外は、上述した実施例 1 - 1 と同様の条件により作製した。

20

【 0 0 5 6 】

評価

上述した各実施例 1 と比較例 1 とについて、次の方法によってそれぞれ評価を行った。評価は、各リチウムイオン二次電池に対して、20、1 mA の定電流定電圧充電を上限 4.2 V まで行った後に 1 mA の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行ったときの充電量に対する放電量の割合を効率 (%) として求めた。また、評価は、同一の充放電条件で 10 サイクルの充放電操作を行って、1 サイクル目の放電容量を 100 としたときの 10 サイクル目の放電容量の維持率 (%) として求めた。評価結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	DBP吸油量(ml/100g)	比表面積(m ² /g)	維持率(%)	効率(%)
実施例1	150	100	84	89.9
実施例2	175	68	87	88.3
実施例3	220	133	90	89.6
実施例4	230	150	92	89.1
比較例1	105	50	47	89.6
比較例2	137	25	70	88.7
比較例3	250	170	92	81.4
比較例4	300	250	93	74.7

40

【 0 0 5 8 】

また、図 1 は、横軸をカーボンブラックの DBP 吸油量 (ml / 100 g) とし、縦軸を容量維持率として上述した各実施例と比較例の結果をプロットした図である。さらに、図 2 は、横軸をカーボンブラックの比表面積 (m² / g) とし、縦軸を効率として上述した各実施例と比較例の結果をプロットした図である。

50

【 0 0 5 9 】

リチウムイオン二次電池は、上述した評価結果から明らかなように、カーボンブラックのDBP吸油量が150ml/100gの場合(実施例1-1)では容量維持率が84%であったが、カーボンブラックのDBP吸油量が105ml/100gの場合(比較例1-2)では容量維持率が47%と著しく低下する。リチウムイオン二次電池は、カーボンブラックがDBP吸油量を150ml/100gよりも下回る特性を有する場合に、このカーボンブラックのストラクチャーが未発達な状態で充放電時に膨張収縮が生じるCu-Sn粉体間において亀裂や剥離を抑制する十分なクッション作用を奏し得ないために、微粉化現象を発生させて容量維持率が低下する。

【 0 0 6 0 】

リチウムイオン二次電池は、カーボンブラックのDBP吸油量が300ml/100gの場合(比較例1-4)では容量維持率が93%と良好な特性を示しているが、効率が74.7%と低下した結果となっている。リチウムイオン二次電池は、DBP吸油量を250ml/100gを上回る特性を有するカーボンブラックを用いた場合に、過大なストラクチャーの発達によりCu-Sn粉体間における分散性が低下して導電性が悪くなった状態を呈している。リチウムイオン二次電池は、このために負極側の電池特性が低下し、全体の効率も低下した結果となる。

【 0 0 6 1 】

リチウムイオン二次電池は、以上の結果から明らかなように、カーボンブラックのDBP吸油量の特性が、DBP吸油値150ml/100g乃至250ml/100gにおいて最適な特性を奏する。

【 0 0 6 2 】

次に所定の割合でカーボンブラックと繊維状黒鉛とを混合したリチウムイオン二次電池の実施例と、カーボンブラック又は繊維状黒鉛のいずれか一方を混合したリチウムイオン二次電池の比較例を作製してそれぞれの評価を行った。

【 0 0 6 3 】

実施例 2 - 1

負極：銅50重量部と錫50重量部とを溶融し、ガスアトマイズ法により負極活物質のCu-Sn粉体を合成した。このCu-Sn粉体53重量部に対して、アセチレンブラック1重量部、繊維状黒鉛1重量部、人造黒鉛35重量部、結合材としてPVdF10重量部を混合して負極合剤を調製し、この負極合剤にNMPを溶媒として加えてスラリー状の負極活物質を得た。このスラリー状負極活物質を、銅箔集電体上に塗布し、乾燥後にロールプレス機で圧縮成型した後に直径15.5mmのペレットに打ち抜いて製作した。

【 0 0 6 4 】

正極：炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル：1モルの比率で混合し、空気中で900℃で5時間焼成して正極活物質のLiCoO₂を合成した。このLiCoO₂を91重量部、導電材としてグラファイト6重量部、結合材としてPVdF3重量部を混合して正極合剤を調製し、この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン溶媒として加えてスラリー状の正極活物質を得た。このスラリー状正極活物質を、アルミニウム箔集電体上に塗布し、乾燥後にロールプレス機で圧縮成型した後に直径15.5mmのペレットに打ち抜いて製作した。

【 0 0 6 5 】

非水電解質液：エチレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%の混合溶媒中に、LiPF₆1.0モル/lを溶解させて調製した。

【 0 0 6 6 】

上述した負極材と正極材とを、厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して交互に積層して電池容器内に収納し、非水電解質液を注入してコイン型電池を作製した。

【 0 0 6 7 】

実施例 2 - 2

10

20

30

40

50

Cu - Sn 粉体 5 1 重量部と、アセチレンブラック 2 重量部と、繊維状黒鉛 2 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 6 8 】

実施例 2 - 3

Cu - Sn 粉体 5 1 重量部と、アセチレンブラック 3 重量部と、繊維状黒鉛 1 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 6 9 】

実施例 2 - 4

Cu - Sn 粉体 5 1 重量部と、アセチレンブラック 1 重量部と、繊維状黒鉛 3 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 7 0 】

実施例 2 - 5

Cu - Sn 粉体に代えて F e S n 5 1 粉体を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 7 1 】

比較例 2 - 1

Cu - Sn 粉体 5 3 重量部と、アセチレンブラック 2 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 7 2 】

比較例 2 - 2

Cu - Sn 粉体 5 3 重量部と、繊維状黒鉛 2 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 7 3 】

比較例 2 - 3

Cu - Sn 粉体 5 1 重量部と、アセチレンブラック 4 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 7 4 】

比較例 2 - 4

Cu - Sn 粉体 5 1 重量部と、繊維状黒鉛 4 重量部と、人造黒鉛 3 5 重量部と、結合材として P V d F 1 0 重量部とを混合して調製した負極合剤を用いた以外は上述した実施例 2 - 1 と同様の条件により作製した。

【 0 0 7 5 】

評価

上述した各実施例 2 と比較例 2 とについて、次の方法によりそれぞれ評価を行った。評価は、各リチウムイオン二次電池に対して、2 0 、 1 0 m A の定電流定電圧充電を上限 4 . 2 V まで行い、次に 1 0 m A の定電流放電を終止電圧 2 . 5 V まで行った 1 サイクル目の放電容量 (m A h) を測定した。また、評価は、同一の充放電条件で 1 0 0 サイクルの充放電操作を行って、1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 としたときの 1 0 0 サイクル目の放電容量の維持率 (%) として求めた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

10

20

30

40

	カーボンブラック 添加量(重量部)	繊維状黒鉛 添加量(重量部)	放電容量 1サイクル(mAh)	容量維持率 100サイクル後(%)
実施例1	1	1	14.1	85.0
実施例2	2	2	13.0	87.1
実施例3	3	1	13.5	86.5
実施例4	1	3	13.3	87.3
実施例5	1	1	13.9	85.5
比較例1	2	0	12.0	77.0
比較例2	0	2	12.5	75.5
比較例3	4	0	11.0	82.1
比較例4	0	4	11.8	81.5

【0077】

実施例2-1のリチウムイオン二次電池は、表2に示すように1サイクル目の放電容量が14.1mAh、容量維持率が85.0%であった。これに対して、比較例2-1及び比較例2-2のリチウムイオン二次電池は、負極活物質に添加するカーボンブラックと繊維状黒鉛との総添加量が同一量であるがカーボンブラック又は繊維状黒鉛のいずれか一方のみを混合してなり、1サイクル目の放電容量がそれぞれ12.0mAhと12.5mAhであり、容量維持率がそれぞれ77.0%と75.5%であった。

【0078】

また、比較例2-3及び比較例2-4のリチウムイオン二次電池は、カーボンブラックと繊維状黒鉛のいずれか一方のみが混合され、その添加量が実施例2-1のリチウムイオン二次電池のカーボンブラックと繊維状黒鉛との総添加量よりも多い。比較例2-3及び比較例2-4のリチウムイオン二次電池は、1サイクル目の放電容量がそれぞれ11.0mAhと11.8mAhであり、容量維持率がそれぞれ82.10%と81.5%であった。

【0079】

リチウムイオン二次電池は、上述した評価結果から明らかなように、負極活物質にカーボンブラックと繊維状黒鉛とを混合することによって放電容量特性と容量維持率特性の向上が図られる。

【0080】

リチウムイオン二次電池は、カーボンブラックと繊維状黒鉛とを添加することによって全体的に容量維持率特性が向上する。リチウムイオン二次電池は、負極材内においてCu-Sn粉体間の亀裂や剥離を抑制する上述したカーボンブラックのクッション作用とともに、繊維状黒鉛がCu-Sn粉体間の結合強度を向上させて負極活物質の微粉化を抑制することで容量維持率特性がさらに向上する。

【0081】

一方、リチウムイオン二次電池は、カーボンブラックと繊維状黒鉛との添加量を増やすことによって単位量当たりの負極活物質量が相対的に減少するために、放電容量特性が低下する。したがって、リチウムイオン二次電池は、カーボンブラックと繊維状黒鉛の総添加量を10重量部、好ましくは5重量部程度とする。

【0082】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明によれば、負極活物質に少なくともカーボンブラックを添加することによって、このカーボンブラックが負極活物質の素材ネットワーク間にストラクチャーを構成して導電性を向上させるとともにいわゆるクッション材として介在することにより柔軟性、耐屈曲亀裂特性を向上させて充放電時の膨張収縮に伴う微粉化を抑

10

20

30

40

50

制する作用を奏することから、初回充放電効率（クーロン効率）が大きく高容量化特性を有するとともに充放電サイクル特性の向上が図られるようになる。

【 0 0 8 3 】

また、本発明によれば、負極活物質にカーボンブラックとともに繊維状黒鉛を添加することによって、繊維状黒鉛が負極活物質の素材ネットワーク間の結合性を向上させて充放電時の膨張収縮に伴う亀裂や剥離の発生をさらに低減して微粉化を抑制することから、初回充放電効率（クーロン効率）が大きく高容量化特性を有するとともにさらなる充放電サイクル特性の向上が図られるようになる。

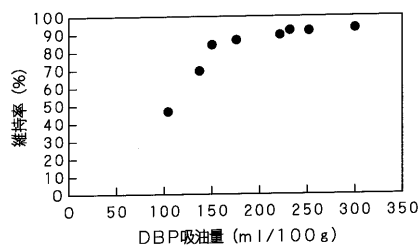
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例及び比較例として製作したリチウムイオン二次電池のDBP吸油量に対する放電容量維持率の特性を示した図である。

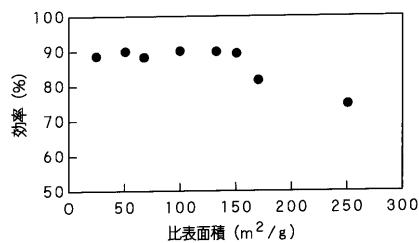
10

【図 2】 実施例及び比較例として製作したリチウムイオン二次電池の比表面積に対する効率の特性を示した図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-266866(JP,A)
特開2001-196052(JP,A)
特開平11-265716(JP,A)
特開2001-185125(JP,A)
特開平11-297327(JP,A)
特開2002-083601(JP,A)
特開2000-058066(JP,A)
特開2000-243395(JP,A)
特開平06-290772(JP,A)
特開2000-285919(JP,A)
特開2000-030703(JP,A)
特開2001-345098(JP,A)
特開2000-212677(JP,A)
特開2003-036851(JP,A)
特開2003-303588(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38
H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/40