

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3956384号
(P3956384)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C
	HO 1 M 4/02 D
	HO 1 M 4/58

請求項の数 27 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2001-525790 (P2001-525790)	(73) 特許権者 000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(86) (22) 出願日 平成12年9月11日(2000.9.11)	(74) 代理人 100098785 弁理士 藤島 洋一郎
(86) 国際出願番号 PCT/JP2000/006181	(72) 発明者 藤田 茂 日本国東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(87) 国際公開番号 W02001/022519	(72) 発明者 明石 寛之 日本国東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(87) 国際公開日 平成13年3月29日(2001.3.29)	(72) 発明者 足立 百恵 日本国東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
審査請求日 平成16年5月26日(2004.5.26)	
(31) 優先権主張番号 特願平11-266017	
(32) 優先日 平成11年9月20日(1999.9.20)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
早期審査対象出願	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極および正極と共に電解質を備えた二次電池であって、
前記負極は軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、
前記軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる前記負極の容量は前記正極の容量よりも小さく、

開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において前記負極に前記軽金属が析出していることを特徴とする二次電池。

【請求項2】

前記軽金属にはリチウム(Li)が含まれていることを特徴とする請求項1記載の二次電池。 10

【請求項3】

開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内において前記負極にリチウムが析出していることを特徴とする請求項2記載の二次電池。

【請求項4】

前記負極材料を、完全充電状態において、⁷Li多核種核磁気共鳴分光法により測定すると、リチウムイオンに帰属されるピークと、リチウム金属に帰属されるピークとが得られることを特徴とする請求項2記載の二次電池。

【請求項5】

前記負極材料を、完全放電状態において、⁷Li多核種核磁気共鳴分光法により測定す 20

ると、完全充電状態において測定されるリチウム金属に帰属されるピークが消失していることを特徴とする請求項4記載の二次電池。

【請求項6】

前記軽金属は、前記負極材料に析出することを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項7】

開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において前記負極に析出する前記軽金属の最大析出容量は、前記負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項8】

前記負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。 10

【請求項9】

前記負極は、前記負極材料を含有する負極合剤層を有すると共に、この負極合剤層の厚さは10μm以上300μm以下であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項10】

前記負極は、前記負極材料を負極活物質において50質量%以上含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項11】

前記負極は、前記負極材料として炭素材料を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。 20

【請求項12】

前記正極は、前記軽金属を含有する酸化物を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項13】

前記正極は、炭酸金属塩を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項14】

前記炭酸金属塩は、炭酸リチウムであることを特徴とする請求項13記載の二次電池。

【請求項15】

前記電解質は、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートのうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。 30

【請求項16】

前記電解質は非水溶媒を含んでおり、この非水溶媒においてプロピレンカーボネートを30質量%未満の濃度範囲で含有することを特徴とする請求項15記載の二次電池。

【請求項17】

前記電解質はエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを含んでおり、プロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)は0.5以上であることを特徴とする請求項15記載の二次電池。

【請求項18】

前記電解質は、鎖状炭酸エステル、2,4-ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。 40

【請求項19】

前記電解質は非水溶媒を含んでおり、この非水溶媒において2,4-ジフルオロアニソールを15質量%以下の濃度範囲で含有することを特徴とする請求項18記載の二次電池。

【請求項20】

前記電解質は非水溶媒を含んでおり、この非水溶媒においてビニレンカーボネートを15質量%以下の濃度範囲で含有することを特徴とする請求項18記載の二次電池。

【請求項21】

前記電解質は、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およびエチルメチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項22】

前記電解質は、 LiPF_6 を含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項23】

前記電解質は、固体状であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項24】

負極および正極と共に電解質を備えた二次電池であって、

前記負極は軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、

前記軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる前記負極の容量は前記正極の容量よりも小さく、

前記負極の容量は、前記軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる容量成分と、前記軽金属が析出および溶解する際に得られる容量成分とを含み、かつ、それらの和で表されることを特徴とする二次電池。

【請求項25】

前記軽金属にはリチウム(Li)が含まれていることを特徴とする請求項24記載の二次電池。

【請求項26】

前記負極材料を、完全充電状態において、⁷Li多核種核磁気共鳴分光法により測定すると、リチウムイオンに帰属されるピークと、リチウム金属に帰属されるピークとが得られることを特徴とする請求項25記載の二次電池。

【請求項27】

前記負極材料を、完全放電状態において、⁷Li多核種核磁気共鳴分光法により測定すると、完全充電状態において測定されるリチウム金属に帰属されるピークが消失していることを特徴とする請求項26記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極および正極と共に電解質を備えた二次電池に係り、特に、軽金属を電極反応に用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子技術の進歩により、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに代表される多数のポータブル電子機器が開発されており、それらの小型化および軽量化が図られている。それに伴って、それらに使用するポータブル電源としての電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】

従来より、二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、負極に炭素材料などのリチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池あるいは負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池などが広く知られている。中でも、非水系の電解液を用いた二次電池、特に、リチウムイオン二次電池は、従来の水溶性の電解液を用いた鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度を得ることができることから大きく期待されており、その市場も著しく成長している。また、リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が 2054 mA h / dm^3 と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛材料の2.5倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度が期待でき、活発にその研究がなされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

しかしながら、リチウム二次電池は、大きな容量が得られる反面、充放電効率が低く、しかも充放電を繰り返すと充放電容量が低下してしまい充放電サイクル特性に劣るといった問題があった。特に、この問題は、大電流により短時間で急速充電を行う際により顕著に現れ、リチウム二次電池では急速充電を行うことが難しかった。また、リチウム二次電池では充放電の繰り返しによりリチウムが消費されるので、予め過剰な量のリチウムを含んでいる必要があり、実際の充放電容量はそれほど大きくすることができないという問題もあった。

【 0 0 0 5 】

なお、これらの問題は、充放電時におけるリチウム金属の溶解・再結晶化過程で、負極を構成するリチウム金属が微粉化してしまうことが直接的な原因となっている。この微粉化を抑制する技術としては、非特許文献1などに記載されているように、例えば、負極材料としてリチウムアルミニウム合金などのリチウム合金を用いたり、電解液に種々の添加剤を加えたり、あるいはリチウム金属の表面を炭素材料で薄く被覆するなどの様々な改善方法が提案されている。しかし、これらの方法はいずれも十分ではなく、リチウム二次電池の実用化は未だ困難な状況にある。

【非特許文献1】“Lithium Batteries” (JEAN-PAUL GABANO編, ACADEMIC PRESS, 1983, London, New York)

【 0 0 0 6 】

このようにリチウム金属の微粉化を抑制することが難しいのは、充放電時にリチウム金属よりなる負極の体積が大きく変化してしまうことが一原因として挙げられる。例えば、市販のマンガンリチウム二次電池の特性からも明らかのように、充放電深度が浅い場合には、正負極間距離の変位量が小さいので、負極表面の電極反応も均一に進み易い。しかし、充放電深度が深い場合には、正負極間距離の変位量が大きく、かつこの変位現象は不均一に進行し易いことから、正負極間距離は不均一となり易い。これにより、充放電時においてリチウム金属の微粉化が促進されるものと考えられる。

【 0 0 0 7 】

この仮説によれば、リチウム金属の微粉化は正負極間距離の変位を可能な限り小さくすることで抑制することが可能となり、充放電サイクル特性を向上させることができるものと推察される。

【 0 0 0 8 】

例えば、正負極間距離の変位量を小さくする方法としては、リチウム金属よりなる負極の反応量を最小限にすることが考えられる。しかし、リチウム金属を集電体層上に配した従来のリチウム二次電池においてこの方法を適用すると、電池エネルギー密度が著しく損なわれ、本来高い電気化学当量を有するはずのリチウム金属を負極に用いる意義が薄れてしまう。

【 0 0 0 9 】

また、正負極間距離の変位量を小さくする他の方法としては、電池内にばねなどを配し、正負極間に常時圧力を印加してその距離を一定に保持することが考えられる。しかし、電極活性のないばねなどを電池内部に配すると、その体積分だけ電池内における電極活物質材料の体積比が相対的に低くなってしまい、電池の放電容量およびエネルギー密度が低くなってしまふ。

【 0 0 1 0 】

よって、高エネルギー密度を得ることができるという特性を損ねることなく、正負極間距離の変位量を小さくすることができる二次電池の開発が望まれていた。なお、このような二次電池の開発に際しては、電極材料の検討に加えて、電解質の組成についても検討を進め、電極の容量を十分に活用できるようにする必要がある。

【 0 0 1 1 】

本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、高いエネルギー密度を得ることができ、かつ充放電サイクル特性を向上させることができる二次電池を提供するこ

10

20

30

40

50

とにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明による二次電池は、負極および正極と共に電解質を備えたものであって、負極は軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる負極の容量は正極の容量よりも小さく、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極に軽金属が析出しているものである。

【0013】

本発明による他の二次電池は、負極および正極と共に電解質を備えたものであって、負極は軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる負極の容量は正極の容量よりも小さく、負極の容量は、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出および溶解する際に得られる容量成分とを含み、かつ、それらの和で表されるものである。

10

【0014】

本発明による二次電池では、軽金属イオンが電解質を介して正極から負極へ移動することにより充電し、軽金属イオンが電解質を介して負極から正極へ移動することにより放電する。ここでは、軽金属イオンを吸蔵および離脱する際に得られる負極の容量が正極の容量よりも小さくなっており、充電の過程において、開回路電圧が過充電電圧よりも低い時点で負極に軽金属が析出する。

20

【0015】

本発明による他の二次電池では、軽金属イオンが電解質を介して正極から負極へ移動することにより充電し、軽金属イオンが電解質を介して負極から正極へ移動することにより放電する。ここでは、軽金属イオンを吸蔵および離脱する際に得られる負極の容量が正極の容量よりも小さくなっており、負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出および溶解する際に得られる容量成分との和で表される。

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように本発明に係る二次電池によれば、負極に軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる負極の容量が正極の容量よりも小さく、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極に軽金属が析出しているように構成したので、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるという効果を奏する。

30

【0017】

特に、本発明の一局面に係る二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料に軽金属が析出するようにしたので、サイクル特性および急速充電特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【0018】

また、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極に析出する軽金属の最大析出容量を、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下とするようにしたので、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができるという効果を奏する。

40

【0019】

更に、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力を150mAh/g以上とするようにしたので、または、負極合剤層の厚さを10μm以上300μm以下とするようにしたので、または、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料を負極活物質において50質量%以上含むようにしたので、サイクル特性

50

および急速充電特性をより改善することができるという効果を奏する。

【0020】

加えて、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を含むようにしたので、充放電時に生じる結晶構造の変化を小さくすることができ、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、安定したサイクル特性を得ることができるという効果を奏する。

【0021】

更にまた、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、正極に軽金属を含有する酸化物を含むようにしたので、より高いエネルギー密度を得ることができるという効果を奏する。

10

【0022】

加えてまた、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、正極に炭酸金属塩を含むようにしたので、または、電解質にエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートのうちの少なくとも1種を含むようにしたので、または、電解質にLiPF₆を含むようにしたので、サイクル特性および急速充電特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【0023】

更にまた、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、電解質が非水溶媒においてプロピレンカーボネートを30質量%未満の濃度範囲で含有するようにしたので、または、電解質におけるプロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比を0.5以上としたので、例えば負極材料に黒鉛を用いても、サイクル特性を向上させることができるという効果を奏する。

20

【0024】

加えてまた、本発明の他の一局面に係る二次電池によれば、電解質に鎖状炭酸エステル、2,4-ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートからなる群のうちの少なくとも1種を含むようにしたので、特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【0025】

また、本発明に係る他の二次電池によれば、負極に軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる負極の容量が正極の容量よりも小さく、負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵および離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出および溶解する際に得られる容量成分とを含み、かつ、それらの和で表されるようにしたので、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるという効果を奏する。

30

【0026】

本発明の他の目的、特徴および効果は、以下の説明によってさらに明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

40

【0028】

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。ちなみに、図1に示した二次電池はいわゆるコイン型といわれるものである。この二次電池は、外装缶11内にスペーサ12を介して収容された円板状の正極13と、外装カップ14内に収容された円板状の負極15とを、セパレータ16を間に挟んで積層したものである。外装缶11および外装カップ14の内部は液状の電解質である電解液17により満たされており、外装缶11および外装カップ14の周縁部は絶縁ガスケット18を介してかきめられることにより密閉されている。

50

【0029】

外装缶11および外装カップ14は、例えば、表面をニッケル(Ni)によりめっきした鉄(Fe)によりそれぞれ構成されている。スペーサ12は、電池の厚さを調節するためであり、例えば銅(Cu)により構成されている。

【0030】

正極13は、例えば、正極合剤層13aと、この正極合剤層13aの外装カップ14側に設けられた正極集電体層13bとを有している。正極集電体層13bは、例えばアルミニウム(Al)箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層13aは、例えば、正極活物質と、グラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。

10

【0031】

正極活物質としては、軽金属であるリチウムを含有する化合物、例えばリチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、正極活物質として Li_xMO_2 を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)およびチタン(Ti)のうちの少なくとも1種が好ましい。また、xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 < x < 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ あるいは $Li_xMn_2O_4$ （但し、これらの式中 $x > 1$ 、 $0 < y < 1$ である）などが挙げられる。

20

【0032】

なお、このようなリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において600~1000の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

【0033】

正極合剤層13aは、また、充放電容量を大きくするという見地からいうと、定常状態（例えば5回程度充放電を繰り返した後）において、負極活物質1gあたり280mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含んでいることが好ましい。また、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含んでいればより好ましい。但し、このリチウムは必ずしも正極合剤層13a、すなわち正極13から全て供給される必要はなく、電池内全体において存在するようにしてもよい。例えば、負極15にリチウム金属などを貼り合わせることで電池内のリチウムを補充することも可能である。なお、電池内のリチウム量は、電池の放電容量を測定することにより定量される。

30

【0034】

正極合剤層13aは、更に、例えば、炭酸リチウム(Li_2CO_3)などの炭酸金属塩を含有していてもよい。このように炭酸金属塩を含むようにすれば、サイクル特性を更に向上させることができ好ましい。これは、正極13において炭酸金属塩が一部分解し、負極15に安定な被膜を形成するためであると考えられる。

40

【0035】

負極15は、例えば、負極合剤層15aと、この負極合剤層15aの外装缶11側に設けられた負極集電体層15bとを有している。負極合剤層15aは、例えば、負極活物質として、軽金属であるリチウムをイオン状態で吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含んで構成されている。なお、軽金属をイオン状態で吸蔵というのは、例えば黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応に代表されるように、軽金属がイオン状態で存在するものを言い、軽金属の金属状態による析出とは異なる概念である。以下の説明では、説明を簡素化するために、単に軽金属を吸蔵と表現する場合もある。このような負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物、ケイ素、ケイ素化合物あるいは高分子材料が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用い

50

られている。

【0036】

炭素材料としては、難黒鉛化性炭素，易黒鉛化性炭素，黒鉛，熱分解炭素類，コークス類，ガラス状炭素類，有機高分子化合物焼成体，炭素繊維あるいは活性炭などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス，ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものを言い、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、金属化合物としては $SnSiO_3$ あるいは SnO_2 などの酸化物などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

10

【0037】

このような負極材料としては、充放電電位が比較的リチウム金属に近いものが好ましい。負極15の充放電電位が低いほど電池の高エネルギー密度化が容易となるからである。中でも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。

【0038】

黒鉛としては、例えば、真密度が 2.10 g/cm^3 以上のものが好ましく、 2.18 g/cm^3 以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには(002)面のC軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔が 0.340 nm 未満であることが好ましく、 0.335 nm 以上 0.337 nm 以下の範囲内であればより好ましい。

20

【0039】

黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素(N_2)などの不活性ガス気流中において $300 \sim 700$ で炭化し、毎分 $1 \sim 100$ の速度で $900 \sim 1500$ まで昇温してこの温度を0時間 \sim 30時間程度保持し仮焼すると共に、 2000 以上、好ましくは 2500 以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

30

【0040】

出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール，エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留(真空蒸留，常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)，熱重縮合，抽出，化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、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または3，5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高 400 程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約 500 以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる(液相炭素化過程)。

40

【0041】

有機材料としては、また、ナフタレン，フェナントレン，アントラセン，トリフェニレン，ピレン，ペリレン，ペンタフェン，ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体(例えば、上述した化合物のカルボン酸，カルボン酸無水物，カルボン酸イミド)、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、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，フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0042】

なお、粉碎は、炭化，仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行って

50

もよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

【0043】

例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を1000以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が高いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いても良い。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【0044】

また、難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度が 1.70 g/cm^3 未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis; DTA)において700以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0045】

このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300～700で炭化した(固相炭素化過程)のち、毎分1～100の速度で900～1300まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

【0046】

出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素(O)を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)させた化合物を用いることもできる。

【0047】

この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい(特開平3-252053号公報参照)。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留(真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

【0048】

なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、他のあらゆる有機材料、すなわち酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化炭素材料となり得るものであれば

10

20

30

40

50

よい。

【0049】

難黒鉛化炭素材料としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン(P)と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

ちなみに、本実施の形態において、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料には、リチウムが析出・溶出することにより負極活物質として機能するリチウム金属およびリチウムアルミニウム合金などのリチウム合金を含まない。但し、この二次電池では、負極合剤層15aに負極活物質としてリチウム金属あるいはリチウム合金を含んでいてもよく、また、図示しないが、負極合剤層15aとは別に、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる金属層を負極15に有していてもよい。

10

【0050】

負極合剤層15aは、また、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤を含んで構成されていてもよい。負極集電体層15bは、例えば、銅(Cu)箔などの金属箔により構成されている。

【0051】

また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極15にリチウム金属が析出し始めるようになっている。すなわち、この二次電池では、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極15にリチウム金属が析出しており、負極15の容量は、リチウムをイオン状態で吸蔵・離脱する際に得られる容量成分と、リチウム金属が析出・溶解する際に得られる容量成分との和で表される。

20

【0052】

ここにおいて過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会(電池工業会)の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」(SBA G1101)の6ページに記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

30

【0053】

よって、完全充電状態において負極15(具体的にはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料)を例えば⁷Li多核種核磁気共鳴分光法により測定すると、リチウムイオンに帰属されるピークと、リチウム金属に帰属されるピークとが得られる。これに対して、完全放電状態においては、リチウムイオンに帰属されるピークは得られるが、リチウム金属に帰属されるピークは消失している。なお、完全放電というのは、負極15から正極13への電極反応種(本実施の形態ではリチウムイオン)の供給がなくなった場合に相当する。例えば、本実施の形態における二次電池またはリチウムイオン二次電池の場合には、開回路電圧が2.75Vに達した時点で「完全放電された」と見なすことができる。

40

【0054】

これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極15にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

【0055】

第1に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、

50

それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶出に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第3に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしま

10

【0056】

これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極15に析出するリチウムの最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウムの析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150 mA h / g 以上であること

20

【0057】

更に、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含む負極合剤層15aの正極13との対向方向における厚さは、10 μm 以上300 μm 以下であることが好ましい。負極合剤層15aが厚過ぎると厚さ方向において負極材料に析出するリチウムの量が不均一となり、サイクル特性が劣化してしまうと共に、薄過ぎると相対的にリチウムの析出量が多くなるので、従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまうからである。加えて、例えば、負極15が負極活物質としてリチウム金属あるいはリチウム合金などのリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料以外の材料を含む場合には、負極活物質におけるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の割合は50質量%以上であることが好ましい。リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の割合が少ないと、従来のリチウム二次電池の問題を十分に改善できないからである。

30

【0058】

セパレータ16は、正極13と負極15とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ16は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100 以上160 以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ16を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

40

【0059】

このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融

50

状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

【0060】

低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

10

【0061】

ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140以上250以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

【0062】

冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取っても良い。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

20

【0063】

ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の溶融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

30

【0064】

なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物100質量部に対して1質量部未満となるまで行う。

40

【0065】

電解液17は、非水溶媒に電解質塩としてリチウム塩を溶解させたものである。非水溶媒というのは、例えば、25における固有粘度が10.0mPa・s以下の非水化合物を言う。この非水溶媒は、例えば、エチレンカーボネート(ethylene carbonate; EC)およびプロピレンカーボネート(propylene carbonate; PC)のうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。特に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを混合して用いるようにすれば、よ

50

りサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【0066】

但し、負極15に黒鉛を用いる場合には、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートの濃度を30質量%未満とすることが好ましい。プロピレンカーボネートは黒鉛に対して比較的高い反応性を有しているため、プロピレンカーボネートの濃度が高すぎると特性が劣化してしまうからである。非水溶媒にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを含む場合には、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)、すなわちエチレンカーボネートの含有率をプロピレンカーボネートの含有率で割った値を0.5以上とすることが好ましい。

10

【0067】

非水溶媒は、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate; DMC)、エチルメチルカーボネート(ethyl methyl carbonate; EMC)あるいはメチルプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステルを少なくとも1種含んでいることが好ましい。サイクル特性をより向上させることができるからである。

【0068】

非水溶媒は、更に、2,4-ジフルオロアニソール(difluoro anisole; DFA)およびビニレンカーボネート(vinylene carbonate; VC)のうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を改善することができ、ビニレンカーボネートはサイクル特性をより向上させることができるからである。特に、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を共に向上させることができるのでより好ましい。

20

【0069】

非水溶媒における2,4-ジフルオロアニソールの濃度は、例えば、15質量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎると放電容量を改善することができないからである。非水溶媒におけるビニレンカーボネートの濃度は、例えば、15質量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎるとサイクル特性を向上させることができないからである。

【0070】

更に、非水溶媒は、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、これら化合物の水素基の一部または全部をフッ素基で置換したもの、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、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどのいずれか1種または2種以上を含んでいてもよい。

30

【0071】

リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl あるいは LiBr が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。なお、リチウム塩の非水溶媒に対する濃度は特に限定されないが、 0.1 mol/dm^3 以上 5.0 mol/dm^3 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 0.5 mol/dm^3 以上 3.0 mol/dm^3 以下の範囲内である。このような濃度範囲において電解液17のイオン伝導度を高くすることができるからである。

40

【0072】

このような構成を有する二次電池は次のように作用する。

50

【0073】

この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層13aに含まれる正極活物質からリチウムイオンが離脱し、電解液17を介してセパレータ16を通過して、まず、負極合剤層15aに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。具体的には、電極材料にもよるが、開回路電圧として0V以上4.2V以下の範囲内のいずれかの時点で、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そのうち、開回路電圧として例えば4.2Vとなる時点、すなわち充電を終了するまで、負極15にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層15aの外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を用いる場合など、黒色から黄金色、更には銀色へと変化する。

10

【0074】

次いで、放電を行うと、まず、負極15に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液17を介してセパレータ16を通過して、正極合剤層13aに含まれる正極活物質に吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層15a中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたイオン状のリチウムが離脱し、正極活物質に吸蔵される。

【0075】

よって、この二次電池では、充電初期においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムを吸蔵し、開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中からリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出するので、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性が得られる。すなわち、高いエネルギー密度が得られると共に、サイクル特性および急速充電特性が改善される。

20

【0076】

このように本実施の形態に係る二次電池によれば、負極15にリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含むと共に、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極15にリチウムが析出するように構成し、負極15の容量がリチウムをイオン状態で吸蔵・離脱する際に得られる容量成分と、リチウムが析出・溶解する際に得られる容量成分との和で表されるようにしたので、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができる。

30

【0077】

特に、負極合剤層15aに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱を利用するようにすると共に、この負極材料の表面にリチウムを析出させるようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0078】

また、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極に析出するリチウムの最大析出容量を、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上とするようにすれば、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、3.0倍以下とするようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができる。

【0079】

更に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力を150mAh/g以上とすれば、また、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の負極活物質における割合を50質量%以上とすれば、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができる。

40

【0080】

加えて、負極合剤層15aの厚さを10 μ m以上とするようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができると共に、300 μ m以下とするようにすれば、厚さ方向におけるリチウム金属の析出量を均一とすることができ、サイクル特性を向上させることができる。

【0081】

更にまた、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を含むようにすれば、

50

充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に小さいので、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性をより向上させることができる。

【0082】

加えてまた、正極合剤層13aに正極活物質としてリチウムを含有する酸化物を含むようにすれば、より高いエネルギー密度を得ることができる。

【0083】

更にまた、正極合剤層13aに炭酸金属塩を含むようにすれば、また、電解液17に非水溶媒としてエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートのうちの少なくとも1種を含むようにすれば、また、電解質17に電解質塩としてLiPF₆を含むようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより向上させることができる。

10

【0084】

加えてまた、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートの濃度を30質量%未満、または電解液17におけるプロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比を0.5以上とすれば、負極材料に黒鉛を用いても、サイクル特性を向上させることができる。

【0085】

更にまた、電解液17に非水溶媒として鎖状炭酸エステル、2,4-ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートからなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、特性をより向上させることができる。

【0086】

(第1の変形例)

上記第1の実施の形態では、いわゆるコイン型の二次電池を例に挙げて説明したが、本発明は、ボタン型、ペーパー型、またはスパイラル構造を内部に有する円筒型あるいは角型などの他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

20

【0087】

図2は、いわゆる円筒型といわれる二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、ほぼ中空円柱状の電池缶21の内部に、帯状の正極31と負極32とがセパレータ33を介して巻回された巻回電極体30を有している。電池缶21は、例えば、ニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶21の内部には、巻回電極体30を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板22, 23がそれぞれ配置されている。

30

【0088】

電池缶21の開放端部には、電池蓋24と、この電池蓋24の内側に設けられた安全弁機構25および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)26とが、ガスケット27を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶21の内部は密閉されている。電池蓋24は、例えば、電池缶21と同様の材料により構成されている。安全弁機構25は、熱感抵抗素子26を介して電池蓋24と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板25aが反転して電池蓋24と巻回電極体30との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子26は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット27は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

40

【0089】

巻回電極体30は、例えばセンターピン34を中心にして巻回されている。巻回電極体30の正極31にはアルミニウムなどよりなる正極リード35が接続されており、負極32にはニッケルなどよりなる負極リード36が接続されている。正極リード35は安全弁機構25に溶接されることにより電池蓋24と電氣的に接続されており、負極リード36は電池缶21に溶接され電氣的に接続されている。また、正極31と負極32との間のセパレータ33には、電解液が含浸されている。

50

【0090】

この二次電池についても、第1の実施の形態と同様に、正極31、負極32、セパレータ33および電解液を構成することができ、同様の効果を得ることができる。

【0091】

(第2の変形例)

上記第1の実施の形態では、液状の電解質である電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、固体状の電解質を用いるようにしてもよく、このように構成すれば第1の実施の形態と同等あるいはそれ以上の効果を得ることができる。固体状の電解質としては、例えば、高分子化合物に電解質塩が溶解された有機固体電解質や、または高分子化合物に電解液(すなわち非水溶媒および電解質塩)が分散あるいは保持されたゲル電解質などがある。

10

【0092】

このうち高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはその架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物、またはポリビニリデンフルオロライドあるいはポリビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、非水溶媒および電解質塩については上記実施の形態と同様のものが用いられる。なお、電解質における電解質塩の濃度は特に限定されないが、例えばゲル電解質であれば、非水溶媒に対して 0.1 mol/dm^3 以上 5.0 mol/dm^3 以下の範囲内であることが好ましく、

20

より好ましくは 0.5 mol/dm^3 以上 2.0 mol/dm^3 以下の範囲内である。

【実施例】

【0093】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0094】

(実施例1-1、実施例1-2)

実施例1-1として、図1と同様のコイン型二次電池を下記のようにして作製した。なお、ここでは図1を参照し、図1に示した符号と同一の符号を用いて説明する。

【0095】

まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを、 Li_2CO_3 : $\text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (モル比)の割合で混合し、空気中において 900°C で5時間焼成することにより、正極活物質としてのリチウム・コバルト複合酸化物(LiCoO_2)を得た。得られたリチウム・コバルト複合酸化物についてX線回折測定を行ったところ、JCPDSファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉砕し、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が $15 \mu\text{m}$ の粉末状としたのち、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末91質量部と、導電剤であるグラファイト6質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体層13bの片面に均一に塗布し、乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層13aを形成した。そののち、これを打ち抜いて円板状の正極13を作製した。

30

40

【0096】

また、石油ピッチを不活性ガス気流中において 1000°C で焼成し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としてガラス状炭素に近い性質を有する難黒鉛化炭素材料を得た。得られた難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の格子面間隔は 0.376 nm であった。また、JIS 7212に定められた「ブタノール法による真密度」に従い真密度(真比重)を求めたところ、 1.58 g/cm^3 であった。

【0097】

次いで、得られた難黒鉛化炭素材料を粉砕して平均粒径が $1 \mu\text{m}$ の粉末状としたのち、この粉末状の難黒鉛化炭素材料90質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質

50

量部とを混合して負極合剤を調整した。続いて、この負極合剤を溶媒であるN - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、厚さ10 μm の銅箔よりなる負極集電体層15bの片面に均一に塗布し、乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して厚さ80 μm の負極合剤層15aを形成した。そののち、これを打ち抜いて円板状の負極15を作製した。

【0098】

正極13および負極15をそれぞれ作製したのち、外装缶11の内側に、銅製のスペーサ12、正極13、厚さ50 μm の微孔性ポリピロピレンフィルムよりなるセパレータ16、負極15および外装カップ14をこの順に積層し、外装缶11の内部に電解液17を注入した。その際、電解液17としては、プロピレンカーボネート50体積%と、ジメチルカーボネート50体積%とを混合した非水溶媒に、リチウム塩であるLiPF₆を1 mol / dm³溶解させたものを用いた。そののち、絶縁ガスケット18を介して外装缶11の周縁部をかしめることにより、直径20 mm、高さ1.6 mmの二次電池を得た。

10

【0099】

なお、この二次電池では開回路電圧が4.2 Vを超えると過充電となるので、充電において開回路電圧が4.2 Vとなるまでに、充電容量が負極15に含まれる難黒鉛化炭素材料の充電容量能力を上回って負極15にリチウム金属が析出するよう正極13と負極15とのバランスを設定した。具体的には、ここで用いた難黒鉛化炭素材料の充放電容量能力を測定したところ、充電容量能力は500 mA h / g、放電容量能力は400 mA h / gであったので、4.2 Vまで充電する際に難黒鉛化炭素材料に吸蔵されるリチウムの量は難黒鉛化炭素材料1 g当たり500 mA hとなり、これに対して負極15に析出するリチウム金属の析出容量が難黒鉛化炭素材料1 g当たり250 mA hとなるようにした。すなわち、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極15に析出するリチウム金属の最大析出容量が難黒鉛化炭素材料の充電容量能力の0.5倍となるように設定した。

20

【0100】

その際、難黒鉛化炭素材料の充電容量能力および放電容量能力は、次のようにしてそれぞれ求めた。まず、この二次電池で用いた負極15とリチウム金属とを対極したコインセルを作製し、0.2 C (1.56 mA)の電流で0 Vに達するまで定電流充電を行い、更に電流が絞れるまで十分な時間定電圧充電を行ったのち、0.01 C (0.078 mA)の定電流で2.5 Vに達するまで放電を行った。次いで、この時の充電容量と放電容量とをそれぞれ求め、それを充電容量能力および放電容量能力とした。なお、ここでは、難黒鉛化炭素材料1 g当たりの容量をそれぞれ求めた。

30

【0101】

得られた二次電池について、次のように一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行い、サイクル特性および急速充電特性をそれぞれ調べた。その際、一般の充放電試験では、1サイクルの充放電を、1 mAの定電流で開回路電圧(電池電圧)が4.2 Vに達するまで定電流充電を行い、次いで4.2 Vの定電圧で充電時間の総計が10時間に達するまで定電圧充電を行ったのち、1 mAの定電流で開回路電圧が3.0 Vに達するまで定電流放電を行うようにした。また、急速充放電試験では、1サイクルの充放電を、5 mAの定電流で開回路電圧が4.2 Vに達するまで定電流充電を行い、次いで4.2 Vの定電圧で充電時間の総計が3時間に達するまで定電圧充電を行ったのち、5 mAの定電流で開回路電圧が3.0 Vに達するまで定電流放電を行うようにした。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。

40

【0102】

このようにして、一般充放電試験および急速充放電試験について充放電を100サイクル目まで行い、1サイクル目の放電容量と100サイクル目の放電容量とから1サイクル目に対する100サイクル目の容量維持率をそれぞれ求めた。なお、これらの充放電は23の室温でそれぞれ行った。表1にそれらの結果をそれぞれ示す。

【0103】

50

また、この二次電池について0.1C(0.78mA)の定電流で充電を行い、開回路電圧として3.7Vに達したところで電池を解体したところ、負極15にリチウム金属の析出は認められなかった。同様にして、開回路電圧として4.1Vに達したところで電池を解体したところ、負極15にリチウム金属の析出が認められた。すなわち、この二次電池では開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中で負極15にリチウム金属が析出することが確認された。

【0104】

実施例1-2として、負極合剤層15aの正極13側に負極活物質となる図示しないリチウム金属層を貼り付けたことを除き、実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。その際、負極活物質におけるリチウム金属と難黒鉛化炭素材料との割合は、リチウム金属が60質量%、難黒鉛化炭素材料が40質量%となるようにした。この二次電池についても、実施例1-1と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表1にそれらの結果もそれぞれ示す。

10

【0105】

なお、本実施例に対する比較例1-1として、負極をリチウム金属により構成したことを除き、実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。この二次電池についても、実施例1-1と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表1にそれらの結果もそれぞれ示す。

【0106】

表1から分かるように、実施例1-1および実施例1-2によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、1サイクル目の放電容量については比較例1-1とほぼ同等の値がそれぞれ得られ、容量維持率については比較例1-1よりも高い値がそれぞれ得られた。また、実施例1-2は比較例1-1に比べて僅かに容量維持率が改善されたに過ぎないのに対し、実施例1-1は比較例1-1に比べて大幅に容量維持率が改善され、高い容量維持率が得られた。なお、実施例1-2は、負極合剤層15aの正極13側にリチウム金属層を貼り付けたので、充放電において難黒鉛化炭素材料があまり関与せず、比較例1-1と同様に、リチウム金属層の表面においてリチウム金属の析出・溶出が繰り返され、そのため容量維持率が十分に改善されなかったものと考えられる。

20

【0107】

すなわち、負極15にリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含めるようにし、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極15にリチウム金属が析出するようにすれば、高い充放電容量を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を改善できることが分かった。また、特に、実施例1-1のように、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料におけるリチウムの吸蔵・離脱を利用すると共に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより大きく改善できることが分かった。

30

【0108】

(実施例1-3～実施例1-8)

実施例1-3～実施例1-8として、開回路電圧として4.2Vとなるまで充電する際に負極15に析出するリチウム金属の析出容量と難黒鉛化炭素材料の充電容量能力との関係を表2に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池をそれぞれ作製した。その際、難黒鉛化炭素材料には実施例1-1と同様のものを用い、リチウム金属の析出容量をそれぞれ変化させることにより、リチウム金属の析出容量と難黒鉛化炭素材料の充電容量能力との関係が表2に示したようになるように正極13と負極15とのバランスを調整した。これらの二次電池についても、実施例1-1と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表2にそれらの結果を実施例1-1の結果と共にそれぞれ示す。

40

【0109】

本実施例に対する比較例1-2として、開回路電圧として4.2Vまで充電する際に、負極にリチウム金属が析出しないように正極と負極とのバランスを設定したことを除き、

50

実施例 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。この二次電池について 0.1 C (0.59 mA) の定電流で充電を行い、開回路電圧として 4.1 V に達したところで電池を解体したところ、負極 15 にリチウム金属の析出は認められなかった。同様にして、開回路電圧として 4.2 V に達したところで電池を解体しても、負極 15 にリチウム金属の析出は認められなかった。すなわち、この二次電池では開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中で負極 15 にリチウム金属が析出しないことが確認された。この二次電池についても、実施例 1 - 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 2 にそれらの結果を比較例 1 - 1 の結果も合わせてそれぞれ示す。

【 0 1 1 0 】

表 2 から分かるように、実施例 1 - 1 および実施例 1 - 3 ~ 実施例 1 - 6 によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、比較例 1 - 1 よりも高い容量維持率がそれぞれ得られた。また、実施例 1 - 7 によれば、急速充放電試験の容量維持率については比較例 1 - 1 よりも高い値が得られ、一般充放電試験の容量維持率については比較例 1 と同等であった。更に、実施例 1 - 1 および実施例 1 - 3 ~ 実施例 1 - 8 によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、比較例 1 - 2 よりも 1 サイクル目の放電容量について高い値がそれぞれ得られた。

【 0 1 1 1 】

更にまた、実施例 1 - 1 および実施例 1 - 3 ~ 実施例 1 - 8 においては、リチウム金属の析出容量が大きくなるほど一般充放電試験における 1 サイクル目の放電容量は大きくなる傾向が見られ、逆に、容量維持率は低下する傾向が見られた。急速充放電試験においては、リチウム金属の析出容量が大きくなるほど容量維持率の低下がより顕著に見られ、1 サイクル目の放電容量はリチウム金属の析出容量が難黒鉛化炭素材料の充電容量能力の 2 倍程度までは大きくなるが、それよりも大きくなると逆に小さくなる傾向が見られた。これはあまりリチウム金属の析出容量が大きくなると充放電効率が悪くなることを示しており、リチウム金属を負極に用いた比較例 1 - 1 の放電容量がそれほど大きくないことと対応している。

【 0 1 1 2 】

すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力に対するリチウム金属の析出容量の比を 0.05 以上とすれば、放電容量を十分に大きくすることができ、3.0 以下とすれば、サイクル特性および急速充放電特性を向上させることができ、従来のリチウム二次電池における問題を改善できることが分かった。

【 0 1 1 3 】

(実施例 1 - 9 ~ 実施例 1 - 14)

実施例 1 - 9 ~ 実施例 1 - 14 として、難黒鉛化炭素材料の放電容量能力を表 3 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にして二次電池をそれぞれ作製した。その際、1 サイクル目の放電容量が実施例 1 - 3 とほぼ同等となるように、正極 13 と負極 15 とのバランスをそれぞれ調整した。また、難黒鉛化炭素材料の放電容量能力は実施例 1 - 1 と同様にしてそれぞれ求めた。これらの二次電池についても、実施例 1 - 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 3 にそれらの結果をそれぞれ示す。なお、表 3 には、実施例 1 - 3, 比較例 1 - 1 および比較例 1 - 2 の結果も合わせてそれぞれ示す。ちなみに、実施例 1 - 3 における難黒鉛化炭素材料の放電容量能力は、実施例 1 - 1 と同様に 400 mA h / g である。

【 0 1 1 4 】

表 3 から分かるように、実施例 1 - 3 および実施例 1 - 9 ~ 実施例 1 - 14 によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、比較例 1 - 1 よりも高い容量維持率がそれぞれ得られ、比較例 1 - 2 よりも 1 サイクル目の放電容量について高い値がそれぞれ得られた。また、実施例 1 - 3 および実施例 1 - 9 ~ 実施例 1 - 14 においては、一般充放電試験および急速充放電試験共に、難黒鉛化炭素材料の放電容量能力が高いほど容量維持率が高くなる傾向が見られた。これは、難黒鉛化炭素材料の吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出容量を相対的に小さくできるためであると考えられる。

10

20

30

40

50

【0115】

すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力を150mAh/g以上とすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。

【0116】

(実施例1-15~実施例1-21)

実施例1-15~実施例1-21として、負極合剤層15aの正極13との対向方向における厚さを表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池をそれぞれ作製した。その際、難黒鉛化炭素材料の充電容量能力に対するリチウム金属の析出容量の比が実施例1-3とほぼ同等(すなわち、0.1)となるように、正極13と負極15とのバランスをそれぞれ調整した。これらの二次電池についても、実施例1-1と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表4にそれらの結果を実施例1-3の結果と共にそれぞれ示す。なお、実施例1-3における負極合剤層15aの厚さは、実施例1-1と同様に80μmである。

10

【0117】

表4から分かるように、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、負極合剤層15aの厚さが厚くなるほど、容量維持率が低くなる傾向が見られた。これは、負極合剤層15aがあまり厚いと厚さ方向においてリチウム金属が不均一に析出するためであると考えられる。すなわち、負極合剤層15aの厚さを300μm以下とすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。但し、負極合剤層15aの厚さがあまり薄すぎると相対的にリチウム金属の析出容量が大きくなってしまふので、負極合剤層15aの厚さは10μm以上であることが好ましいと考えられる。

20

【0118】

(実施例1-22)

実施例1-22として、正極合剤を、リチウム・コバルト複合酸化物(LiCoO₂)90質量部と、黒鉛6質量部と、ポリフッ化ビニリデン3質量部と、炭酸リチウム(Li₂CO₃)1質量部とを混合して調整したことを除き、実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。この二次電池についても、実施例1-1と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表5にそれらの結果を実施例1-1の結果と共にそれぞれ示す。

30

【0119】

表5から分かるように、実施例1-22によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、実施例1-1よりも高い容量維持率が得られた。これは、正極13において炭酸リチウムが一部分解し、負極15に安定な被膜を形成するためであると考えられる。すなわち、正極13に炭酸リチウムを含めるようにすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、炭酸リチウム以外の炭酸金属塩を用いるようにしても、同様の結果を得ることができる。

【0120】

(実施例1-23~実施例1-27)

実施例1-23~実施例1-27として、電解液17の非水溶媒または電解質塩を表6に示したように変化させたことを除き、実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。なお、表6の非水溶媒の欄において、PCはプロピレンカーボネートを、DMCはジメチルカーボネートを、ECはエチレンカーボネートをそれぞれ表し、括弧の中の数字はそれらの混合比(体積%)を表している。これらの二次電池についても、実施例1-1と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表6にそれらの結果を実施例1-1の結果と共にそれぞれ示す。

40

【0121】

表6から分かるように、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートを用いた

50

実施例 1 - 1 , 実施例 1 - 2 3 ~ 実施例 1 - 2 7 によれば、いずれも良好な容量維持率を得られた。また、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの両方を用いた実施例 1 - 2 4 および実施例 1 - 2 6 の方が、そのいずれか一方のみを用いた実施例 1 - 1 , 実施例 1 - 2 3 または実施例 1 - 2 5 よりも高い容量維持率を得られた。更に、ジメチルカーボネートを用いた実施例 1 - 1 および実施例 1 - 2 4 の方が、ジメチルカーボネートを含まない実施例 1 - 2 5 または実施例 1 - 2 6 よりも高い容量維持率を得られた。加えて、 LiPF_6 を用いた実施例 1 - 1 の方が、 LiBF_4 を用いた実施例 1 - 2 7 よりも高い容量維持率を得られた。

【 0 1 2 2 】

すなわち、電解液 1 7 にプロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートを含むようにすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善でき、両方を含むようにすれば更に改善できることが分かった。また、電解液 1 7 にジメチルカーボネートを含むようにしても同様に改善でき、電解液 1 7 に LiPF_6 を含むようにしても同様に改善できることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、ジメチルカーボネート以外の鎖状炭酸エステルを用いるようにしても、同様の結果を得ることができる。

10

【 0 1 2 3 】

(実施例 1 - 2 8)

実施例 1 - 2 8 として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に黒鉛を用いると共に、電解液 1 7 にエチレンカーボネート 5 0 体積%とジメチルカーボネート 5 0 体積%とを混合した非水溶媒に LiPF_6 を $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 溶解させたものを用いたことを除き、実施例 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、黒鉛には、ロンザ社製の KS - 7 5 ((0 0 2) 面の格子面間隔が 0.3358 nm) を用いた。この二次電池についても、実施例 1 - 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 7 にそれらの結果を実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の結果と共にそれぞれ示す。

20

表 7 から分かるように、実施例 1 - 2 8 についても実施例 1 - 1 と同等の結果が得られた。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として黒鉛を用いても同様の効果を得られることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として、実施例 1 - 1 および実施例 1 - 2 8 以外のものを用いても、同様の結果を得ることができる。

【 0 1 2 4 】

(実施例 1 - 2 9)

実施例 1 - 2 9 として、電解液 1 7 に代えて、ゲル電解質を用いた二次電池を作製した。まず、正極 1 3 および負極 1 5 を実施例 1 - 1 と同様にそれぞれ形成したのち、負極合剤層 1 5 a および正極合剤層 1 3 a の表面にゲル電解質をそれぞれ形成した。その際、ゲル電解質は、エチレンカーボネート 5 0 体積%とプロピレンカーボネート 5 0 体積%とを混合した非水溶媒に LiPF_6 を $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 溶解した電解液を調整したのち、この電解液 3 0 質量部と、高分子化合物であるポリビニリデンフルオライドとポリヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体 1 0 質量部と、ジメチルカーボネート 6 0 質量部とを混合した混合溶液を負極合剤層 1 5 a および正極合剤層 1 3 a の表面に均一に塗布し、常温で 8 時間放置してジメチルカーボネートを気化し除去することにより形成した。次いで、ゲル電解質が形成された側を向き合わせて正極 1 3 と負極 1 5 とを圧着し、電池缶 1 1 の内部に収納して実施例 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

30

40

【 0 1 2 5 】

この二次電池についても、実施例 1 - 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 8 にそれらの結果をそれぞれ示す。なお、表 8 には、実施例 1 - 1 , 実施例 1 - 2 6 および比較例 1 - 1 の結果も合わせてそれぞれ示す。ちなみに、実施例 1 - 2 6 は、電解液 1 7 にエチレンカーボネート 5 0 体積%とプロピレンカーボネート 5 0 体積%とを混合した非水溶媒を用いたものである。

【 0 1 2 6 】

表 8 から分かるように、実施例 1 - 2 9 についても実施例 1 - 1 と同等の結果が得られ

50

た。また、電解液の非水溶媒が同一の実施例 1 - 26 と実施例 1 - 29 とでは、電解液を高分子化合物により保持させた実施例 1 - 29 の方が、より高い容量維持率が得られた。すなわち、ゲル電解質を用いても同様の効果が得られ、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、電解液を高分子化合物に分散あるいは保持させたゲル電解質に限らず、高分子化合物に電解質塩が溶解された有機固体電解質を用いるようにしても、同様の結果を得ることができる。

【0127】

(実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4)

実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 として、図 2と同様の円筒型二次電池を下記のようにして作製した。なお、ここでは図 2を参照し、図 2に示した符号と同一の符号を用いて説明する。

10

【0128】

まず、実施例 1 - 1 と同様にして得たりチウム・コバルト複合酸化物粉末を用意し、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末 95 質量部に対して炭酸リチウム粉末 5 質量部を混合した混合物 94 質量部と、導電剤であるケッチェンブラック 3 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調製した。次いで、この正極合剤を溶剤である N - メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ 20 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体層の両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極 31 を作製した。その際、正極 31 の総厚さ、すなわち正極集電体層と正極合剤層とを合わせた厚さを 150 μm とした。続いて、正極集電体層の一端側にアルミニウム製の正極リード 35 を取り付けた。

20

【0129】

また、充電容量能力が 320 mAh/g の人造黒鉛を負極材料として用意し、この人造黒鉛 90 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合して負極合剤を調製した。次いで、この負極合剤を溶剤である N - メチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとし、厚さ 15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体層の両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極 32 を作製した。その際、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 で、負極 32 の総厚さ、すなわち負極集電体層と負極合剤層とを合わせた厚さを表 9 に示したようにそれぞれ変化させ、正極 31 と負極 32 とのバランスを変化させた。続いて、負極集電体層の一端側にニッケル製の負極リード 36 を取り付けた。

30

【0130】

正極 31 および負極 32 をそれぞれ作製したのち、厚さ 27 μm の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ 33 を用意し、負極 32, セパレータ 33, 正極 31, セパレータ 33 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、外径 14 mm の巻回電極体 30 を作製した。

【0131】

巻回電極体 30 を作製したのち、巻回電極体 30 を一對の絶縁板 22, 23 で挟み、負極リード 36 を電池缶 21 に溶接すると共に、正極リード 35 を安全弁機構 25 に溶接して、巻回電極体 30 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 21 の内部に収納した。そののち、電池缶 21 の内部に電解液を注入した。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを等体積混合した非水溶媒に電解質塩として LiPF₆ を 1.5 mol/dm³ の割合で溶解させたものを用いた。

40

【0132】

電池缶 21 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット 27 を介して電池蓋 24 を電池缶 21 にかしめることにより、直径 14 mm、高さ 65 mm の円筒型二次電池を得た。

【0133】

なお、これらの二次電池についても、実施例 1 - 1 と同様に、開回路電圧が 4.2 V を超えると過充電となるので、充電において開回路電圧が 4.2 V となるまでに、負極 32

50

にリチウム金属が析出するよう正極 3 1 と負極 3 2 とのバランスを設定した。

【 0 1 3 4 】

得られた実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 の二次電池について、充放電試験を行い、電池の放電容量、エネルギー密度および放電容量維持率をそれぞれ求めた。その際、充電は、400 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、4.2 V の定電圧で充電時間の総計が 4 時間に達するまで行った。充電終了直前の正極 3 1 と負極 3 2 との間の電圧は 4.2 V、電流値は 5 mA 以下であった。一方、放電は、400 mA の定電流で電池電圧が 2.75 V に達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。なお、電池の放電容量およびエネルギー密度は、2 サイクル目の放電容量およびエネルギー密度とし、放電容量維持率は 2 サイクル目の放電容量に対する 300 サイクル目の放電容量の比率として算出した。得られた結果を表 9 にそれぞれ示す。

10

【 0 1 3 5 】

また、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 の二次電池について、2 サイクル目の完全充電状態のものを解体し、負極材料の固体 ^7Li -NMR スペクトルを測定した。その際、二次電池内から負極 3 2 を取り出して多量の炭酸ジメチルで洗浄したのち、60 の温風乾燥機中において完全に乾燥させ、負極合剤層を負極集電体層から剥離して測定試料とした。測定試料の作製における一連の作業は、露点 -50 の雰囲気下において行った。測定装置にはフーリエ変換 NMR 測定装置（日本電子社製；GSX 270、外部磁場；6.34 T）を用い、測定は交差分極法およびマジックアングルスピニング法（いわゆる CPMA S 法）により行った。積算回数は 50 回、測定温度は 27 とした。外部標準物質には、イオン性結晶である塩化リチウム（LiCl）の粉末を用い、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 と同一の条件で固体 ^7Li -NMR スペクトルを測定した。リチウム金属の固体 ^7Li -NMR スペクトルについても、薄板状の試料を用い、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 と同一の条件で測定した。

20

【 0 1 3 6 】

それらの結果を図 3 ないし図 8 にそれぞれ示す。図 3 は実施例 2 - 1 の固体 ^7Li -NMR スペクトルであり、図 4 は実施例 2 - 2 の固体 ^7Li -NMR スペクトルであり、図 5 は実施例 2 - 3 の固体 ^7Li -NMR スペクトルであり、図 6 は実施例 2 - 4 の固体 ^7Li -NMR スペクトルであり、図 7 は外部標準物質である塩化リチウムの固体 ^7Li -NMR スペクトルであり、図 8 はリチウム金属の固体 ^7Li -NMR スペクトルである。

30

【 0 1 3 7 】

なお、本実施例に対する比較例 2 - 1 として、負極合剤層をリチウム金属箔に変え、負極の総厚さを 140 μm としたことを除き、他は実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 と同様にして二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例 2 - 2 および比較例 2 - 3 として、負極の総厚さを表 9 に示したように変化させ、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極にリチウム金属が析出しないようにしたことを除き、他は実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 と同様にして二次電池を作製した。なお、比較例 2 - 2 および比較例 2 - 3 は、一般に市販されているリチウムイオン二次電池である。

【 0 1 3 8 】

比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 3 の二次電池についても、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 と同様にして、電池の放電容量、エネルギー密度および放電容量維持率をそれぞれ求めた。表 9 にそれらの結果も合わせて示す。また、比較例 2 - 2 および比較例 2 - 3 の二次電池について、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 と同様にして、完全充電状態における負極材料の固体 ^7Li -NMR スペクトルを測定した。それらの結果を図 9 および図 10 にそれぞれ示す。図 9 は比較例 2 - 2 の固体 ^7Li -NMR スペクトルであり、図 10 は比較例 2 - 2 の固体 ^7Li -NMR スペクトルである。

40

【 0 1 3 9 】

図 3 ないし図 6 から分かるように、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 では、塩化リチウムを基準とした場合における +240 ppm ~ +280 ppm の範囲内および -10 ppm ~

50

+ 50 ppmの範囲内にピークが存在した。このうち、- 10 ppm ~ + 50 ppmの範囲内のピークは、図7との比較から分かるように、リチウムイオンに帰属されるものである。一方、+ 240 ppm ~ + 280 ppmの範囲内のピークは、図8との比較から分かるように、リチウム金属に帰属されるものである。

【0140】

これに対して、比較例2-2および比較例2-3では、図9および図10を見れば分かるように、塩化リチウムを基準とした場合における- 10 ppm ~ + 50 ppmの範囲内のリチウムイオンに帰属されるピークは存在したが、+ 240 ppm ~ + 280 ppmの範囲内のリチウム金属に帰属されるピークは存在しなかった。

【0141】

つまり、実施例2-1 ~ 実施例2-4では、完全充電状態において、黒鉛に電気化学的に格納されたリチウムイオンと、黒鉛上に析出したリチウム金属とが負極32に共存しているのに対して、比較例2-2および比較例2-3では、黒鉛上にリチウム金属が析出していないことが分かった。

【0142】

また、表9から分かるように、実施例2-1 ~ 実施例2-4によれば、放電容量およびエネルギー密度については比較例2-1とほぼ同等の値が得られ、放電容量維持率については比較例2-1よりも大幅に高い値が得られた。更に、放電容量およびエネルギー密度については比較例2-2および比較例2-3よりも高い値が得られ、放電容量維持率については比較例2-2および比較例2-3とほぼ同等の値が得られた。加えて、実施例2-1 ~ 実施例2-4においては、リチウム金属の析出量が多くなるほど放電容量およびエネルギー密度が大きくなる傾向が見られ、逆に放電容量維持率は低下する傾向が見られた。

【0143】

すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態においてリチウム金属が析出するようにし、負極32の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表されるようにすれば、高い充放電容量を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を改善できることが分かった。

【0144】

(実施例2-5 ~ 実施例2-11)

実施例2-5 ~ 実施例2-11として、電解液の非水溶媒を表10に示したように変化させ、電解液におけるLiPF₆の濃度を1.6 mol/dm³とし、かつ正極31の総厚さおよび負極32の総厚さを共に165 μmとしたことを除き、実施例2-1と同様にして二次電池を作製した。これらの二次電池についても、実施例2-1と同様にして放電容量および放電容量維持率をそれぞれ求めた。表10にそれらの結果をそれぞれ示す。

【0145】

また、実施例2-6の二次電池について、2サイクル目の完全充電状態のものを解体して負極32を観察したところ、黒鉛上にリチウム金属の析出が認められた。

【0146】

表10から分かるように、実施例2-5 ~ 実施例2-11によれば、いずれも良好な放電容量および放電容量維持率を得られた。また、プロピレンカーボネートの濃度を高くすると放電容量維持率も高くなり、プロピレンカーボネートの濃度が12.5質量%の実施例2-6の付近において放電容量維持率が最大となる傾向が見られた。更に、プロピレンカーボネートの濃度が30.0質量%の実施例2-11については、特性の低下が見られた。これは、負極32に黒鉛を用いているので、プロピレンカーボネートと黒鉛とが反応してしまうためであると考えられる。実施例2-11のプロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比は0.53である。

【0147】

すなわち、電解液にエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含むようにすれば、リチウム金属の析出・溶解

10

20

30

40

50

を効率的に反応させることができ、良好な特性を得られることが分かった。また、負極 32 に黒鉛を用いる場合には、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートの濃度を 30 質量%未満、または非水溶媒におけるプロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比を 0.5 以下とすれば、サイクル特性を改善できることが分かった。

【0148】

(実施例 2 - 12 ~ 実施例 2 - 16)

実施例 2 - 12 ~ 実施例 2 - 16 として、電解液の非水溶媒を表 11 に示したように変化させ、電解液における LiPF_6 の濃度を 1.6 mol / dm^3 とし、かつ正極 31 の総厚さおよび負極 32 の総厚さを共に $165 \mu\text{m}$ としたことを除き、実施例 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、実施例 2 - 12 ~ 実施例 2 - 16 は、電解液に 2, 4 - ジフルオロアニソール (DFA) を含ませたものである。これらの二次電池についても、実施例 2 - 1 と同様にして放電容量および放電容量維持率をそれぞれ求めた。表 11 にそれらの結果をそれぞれ示す。

10

【0149】

表 11 から分かるように、2, 4 - ジフルオロアニソールの濃度が 1.2 質量%の実施例 2 - 14 の付近において放電容量が最大となる傾向が見られた。また、2, 4 - ジフルオロアニソールの濃度が 15.8 質量%の実施例 2 - 16 については、特性の低下が見られた。すなわち、電解液に 2, 4 - ジフルオロアニソールを含むようにすれば、放電容量を改善できることが分かった。また、2, 4 - ジフルオロアニソールの濃度を 15 質量%以下とすれば、より大きな放電容量を得られることも分かった。

20

【0150】

(実施例 2 - 17 ~ 実施例 2 - 21)

実施例 2 - 17 ~ 実施例 2 - 21 として、電解液の非水溶媒を表 12 に示したように変化させ、電解液における LiPF_6 の濃度を 1.6 mol / dm^3 とし、かつ正極 31 の総厚さおよび負極 32 の総厚さを共に $165 \mu\text{m}$ としたことを除き、実施例 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、実施例 2 - 17 ~ 実施例 2 - 21 は、電解液にビニレンカーボネート (VC) を含ませたものである。これらの二次電池についても、実施例 2 - 1 と同様にして放電容量および放電容量維持率をそれぞれ求めた。表 12 にそれらの結果をそれぞれ示す。

【0151】

表 12 から分かるように、ビニレンカーボネートの濃度が 1.2 質量%の実施例 2 - 19 の付近において放電容量維持率が最大となる傾向が見られた。また、ビニレンカーボネートの濃度が 15.8 質量%の実施例 2 - 21 については、特性の低下が見られた。すなわち、電解液にビニレンカーボネートを含むようにすれば、サイクル特性を改善できることが分かった。また、ビニレンカーボネートの濃度を 15 質量%以下とすれば、サイクル特性をより改善できることも分かった。

30

【0152】

(実施例 2 - 22 ~ 実施例 2 - 24)

実施例 2 - 22 ~ 実施例 2 - 24 として、電解液の非水溶媒を表 13 に示したように変化させ、電解液における LiPF_6 の濃度を 1.6 mol / dm^3 とし、かつ正極 31 の総厚さおよび負極 32 の総厚さを共に $165 \mu\text{m}$ としたことを除き、実施例 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、実施例 2 - 22 ~ 実施例 2 - 23 は、電解液に 2, 4 - ジフルオロアニソール (DFA) およびビニレンカーボネート (VC) を含ませたものである。これらの二次電池についても、実施例 2 - 1 と同様にして放電容量および放電容量維持率をそれぞれ求めた。表 13 にそれらの結果をそれぞれ示す。

40

【0153】

表 13 から分かるように、実施例 2 - 22 および実施例 2 - 23 によれば、放電容量も放電容量維持率も共に改善された。また、2, 4 - ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートの濃度がそれぞれ 15.2 質量%の実施例 2 - 24 については、特性の低下が見られた。すなわち、電解液に 2, 4 - ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネ

50

ートを含むようにすれば、放電容量およびサイクル特性を共に改善できることが分かった。また、2, 4 - ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートの濃度をそれぞれ15質量%以下とすれば、より特性を改善できることも分かった。

【0154】

(実施例2-25, 実施例2-26)

実施例2-25および実施例2-26として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に、充電容量能力が450mAh/gの難黒鉛化性炭素材料と、充電容量能力が512mAh/dm³の人造黒鉛とを、7:3の質量比で混合した炭素材料を用い、実施例2-1と同様にして二次電池を作製した。その際、電解液の非水溶媒は表14に示したように変化させ、電解液におけるLiPF₆の濃度は1.6mol/dm³とし、正極31の総厚さおよび負極32の総厚さを共に165μmとした。これらの二次電池についても、実施例2-1と同様にして放電容量および放電容量維持率をそれぞれ求めた。表14にそれらの結果をそれぞれ示す。

10

【0155】

表14から分かるように、実施例2-25および実施例2-26についても実施例2-1と同等の結果が得られた。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として他の炭素材料を用いても同様の効果を得られることが分かった。また、実施例2-25によれば、実施例2-26に比べて放電容量は若干低下するものの、放電容量維持率については高い値が得られた。すなわち、電解液にエチレンカーボネート, ジメチルカーボネート, エチルメチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含むようにすれば、サイクル

20

【0156】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウム(Mg)あるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウム(Al)などの他の軽金属、またはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。

30

【0157】

また、上記実施の形態および実施例においては、固体状の電解質として有機固体電解質あるいはゲル電解質を例に挙げて説明したが、他の固体状の電解質を用いるようにしてもよい。他の固体状の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス, イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

40

【0158】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】本発明の第1の変形例に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図3】本発明の実施例2-1に係る負極の固体⁷Li多核種核磁気共鳴分光スペクトル(固体⁷Li-NMRスペクトル)を表すものである。

【図4】本発明の実施例2-2に係る負極の固体⁷Li-NMRスペクトルを表すものである。

【図5】本発明の実施例2-3に係る負極の固体⁷Li-NMRスペクトルを表すものである。

【図6】本発明の実施例2-4に係る負極の固体⁷Li-NMRスペクトルを表すもので

50

ある。

【図7】外部標準物質である塩化リチウムの固体⁷Li-NMRスペクトルを表すものである。

【図8】リチウム金属の固体⁷Li-NMRスペクトルを表すものである。

【図9】比較例2-2に係る負極の固体⁷Li-NMRスペクトルを表すものである。

【図10】比較例2-3に係る負極の固体⁷Li-NMRスペクトルを表すものである。

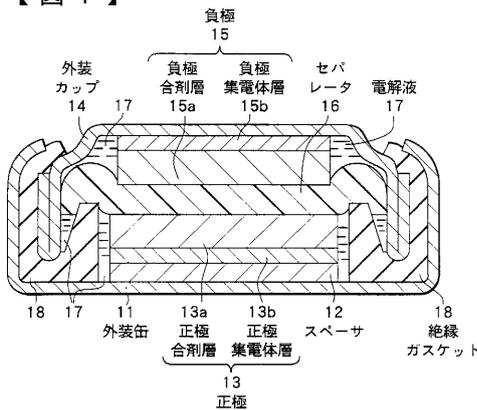
【符号の説明】

【0159】

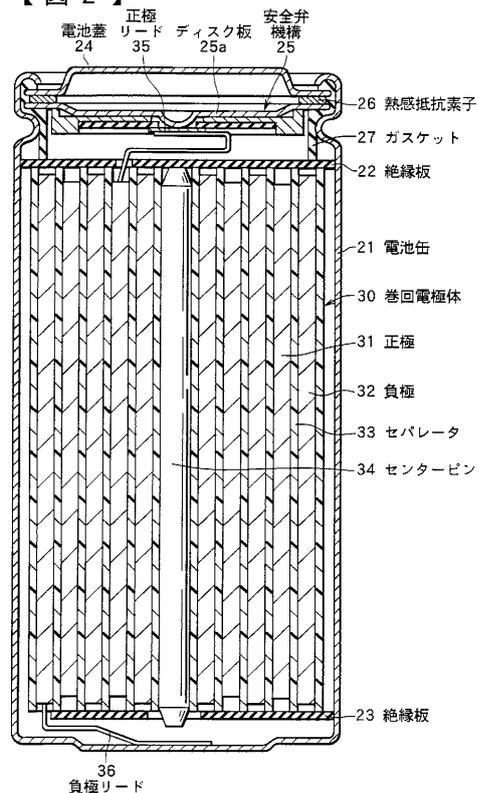
11...外装缶、12...スペーサ、13, 31...正極、13a...正極合剤層、13b...正極集電体層、14...外装カップ、15, 32...負極、15a...負極合剤層、15b...負極集電体層、16, 33...セパレータ、17...電解液、18...絶縁ガスケット、21...電池缶、22, 23...絶縁板、24...電池蓋、25...安全弁機構、25a...ディスク板、26...熱感抵抗素子、27...ガスケット、30...巻回電極体、34...センターピン、35...正極リード、36...負極リード。

10

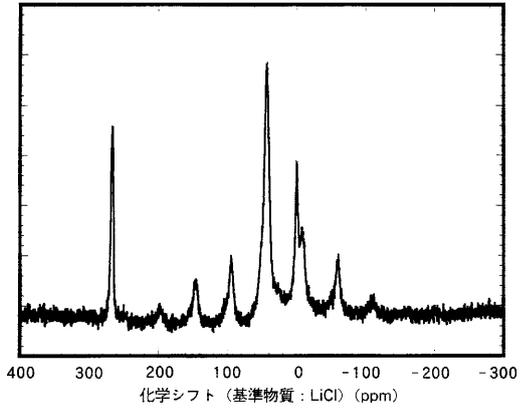
【図1】



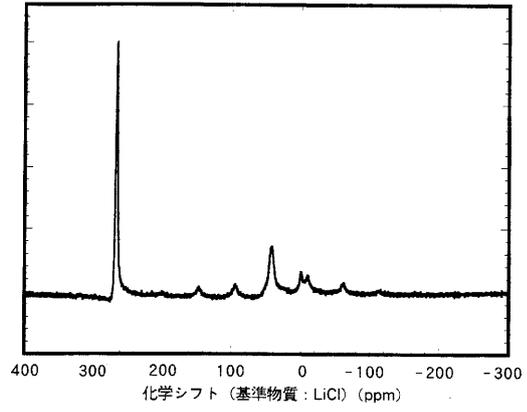
【図2】



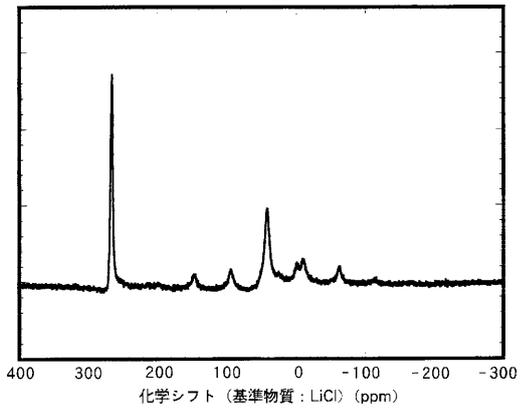
【 図 3 】



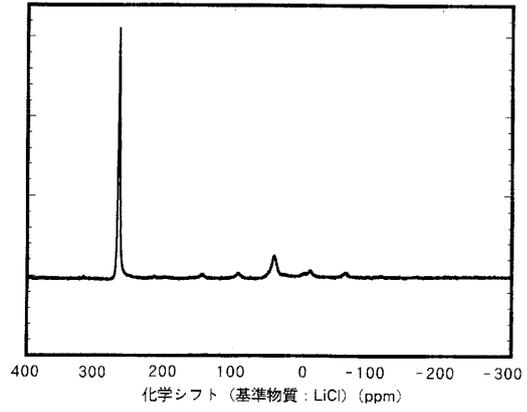
【 図 5 】



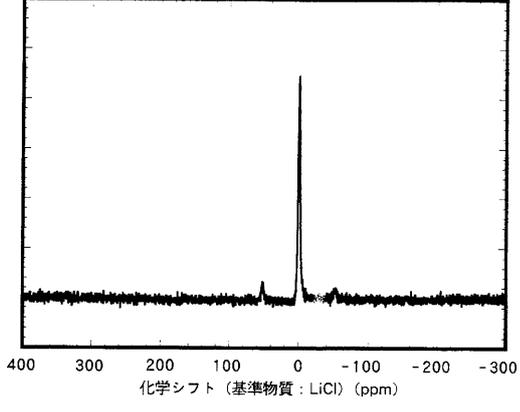
【 図 4 】



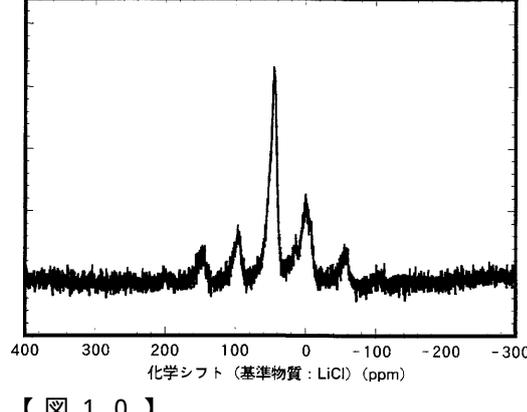
【 図 6 】



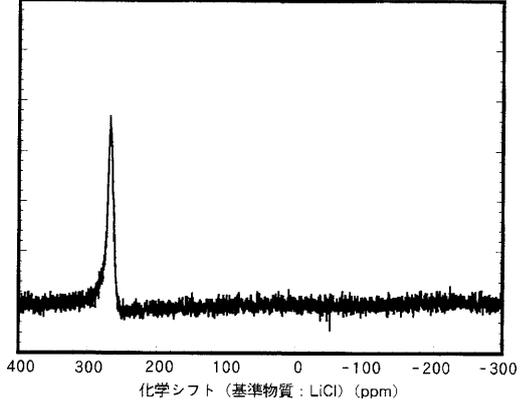
【 図 7 】



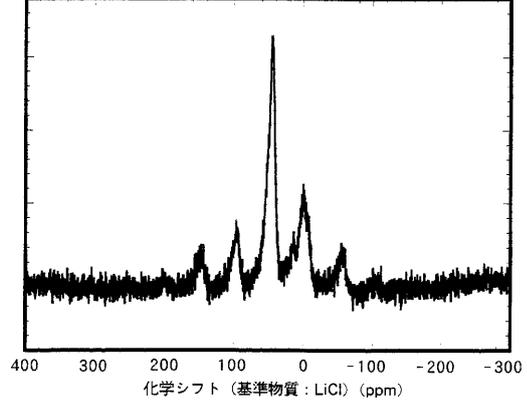
【 図 9 】



【 図 8 】



【 図 10 】



フロントページの続き

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平09 - 027344 (JP, A)
特開平08 - 096852 (JP, A)
特開平05 - 067467 (JP, A)
特開平04 - 328278 (JP, A)
特開平11 - 238515 (JP, A)
特開平11 - 204107 (JP, A)
特開平07 - 254434 (JP, A)
特開平10 - 027625 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58