

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5245203号  
(P5245203)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 4/583 (2010.01) HO 1 M 4/583  
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 D

請求項の数 2 (全 20 頁)

|  |  |
|--|--|
| <p>(21) 出願番号 特願2006-90059 (P2006-90059)<br/>                 (22) 出願日 平成18年3月29日 (2006.3.29)<br/>                 (65) 公開番号 特開2007-265831 (P2007-265831A)<br/>                 (43) 公開日 平成19年10月11日 (2007.10.11)<br/>                 審査請求日 平成21年1月29日 (2009.1.29)</p> <p>前置審査</p> | <p>(73) 特許権者 507151526<br/>                 株式会社GSユアサ<br/>                 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町<br/>                 1番地<br/>                 (72) 発明者 青木 寿之<br/>                 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町<br/>                 1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポ<br/>                 レーション内<br/>                 (72) 発明者 佐々木 丈<br/>                 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町<br/>                 1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポ<br/>                 レーション内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p> |
|--|--|

(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】

正極と、炭素材料を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記炭素材料は少なくともコークスを含み、前記コークスは前記炭素材料の総質量の15質量%以上75質量%以下含まれ、前記炭素材料の真密度が $1.55 \text{ g/cm}^3$ 以上、 $2.15 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、かつ電池の充電状態における前記炭素材料の単位重量あたりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾きが、 $-9.5 \times 10^{-4} \text{ V/(mAh/g)}$ 以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

電池の放電状態に対する充電状態の負極合材層の膨張率が1.10以下であ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】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

民生用の携帯電話、ポータブル機器や携帯情報端末などの急速な小型軽量化・多様化に伴い、その電源である電池に対して、小型で軽量かつ高エネルギー密度で、さらに長期間繰り返し充放電が実現できる二次電池の開発が強く要求されている。なかでも、水溶液系

電解液を使用する鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して、これらの欲求を満たす二次電池としてリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池が最も有望であり、活発な研究がおこなわれている。

【0003】

非水電解質二次電池の負極活物質には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料などの種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料を使用すると、サイクル寿命の長い電池が得られ、かつ安全性が高いという利点がある。

【0004】

炭素材料の中でも、グラファイトは真密度が高く、粒子が軟質であり、初期不可逆容量が比較的小さいために、高エネルギー密度化の要求が高い民生用の携帯電話、ポータブル機器や携帯情報端末用の電池用負極活物質として、実用化されている。

10

【0005】

一方、コークスやハードカーボンに代表される非晶質炭素は、グラファイトに比べて真密度が低く、また、粒子が硬いうえに塊状であり、初期不可逆容量が比較的大きいために、高エネルギー密度化の要求が高い電池には不向きであるが、これらの非晶質炭素の充放電曲線がなだらかであり、電解液との反応性が比較的低いことから、高入出力特性や優れたサイクル寿命特性の要求が高い電池には非常に有望である。

【0006】

リチウムイオン二次電池において、入出力特性やサイクル寿命特性を向上させるために、正極材料、負極材料、非水電解質の開発が進められており、特に負極活物質に非晶質炭素を用いる方法が近年盛んに研究されている。

20

【0007】

なお「入出力特性」とは、充電時あるいは放電時の電池の直流抵抗のことであり、この値が小さいものが入出力特性に優れていることを示唆している。

【0008】

例えば特許文献1には、易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素との混合物の焼成物を負極に用いることによって放電容量の大きいリチウム二次電池が得られることが例示されている。また、特許文献2には、負極にリチウムがインターカレートした炭素層と金属リチウムの二層が形成されていることで、充電状態の正極の電位を一定にすることができ、サイクル寿命特性が向上することなどが例示されている。

30

【0009】

さらに、特許文献3では、炭素材料を負極活物質に用いたリチウムイオン電池において、負極の充放電利用範囲を、2時間率の電流値で充電したときの負極電位の変化が $-1\text{ mV} / (\text{mA h} / \text{g})$ の範囲とすることにより、大電流でのパルス充放電サイクルの寿命特性を改善する技術が開示されている。

【特許文献1】特開平11-265718号公報

【特許文献2】特開平10-112307号公報

【特許文献3】特開2004-152708号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

近年では、従来から重要視されてきた高エネルギー密度であること以外に、高い入出力性能が長期にわたって持続すること、および長期にわたって高い放電容量を維持する非水電解質二次電池の要求が高まってきている。

【0011】

特許文献1で開示された技術では、負極活物質に真密度が $1.80\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下で、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ が100以上である炭素材料を用いることにより、放電容量の大きいリチウム二次電池が得られることが記載されているが、充放電サイクル特性については記載がない。

【0012】

50

また、特許文献2で開示された技術は、正極にスピネル系リチウム含有マンガン酸化物を用いた場合の、充放電サイクルに伴う容量劣化を十分に少ないものにするものである。

【0013】

さらに、特許文献3で開示された技術は、負極に炭素材料を用いる場合、充電容量に対する電位変化が滑らかな電位傾斜を有する部分を用いるもので、炭素材料としては「非晶質炭素」が例示されているにすぎない。

【0014】

充放電サイクルに伴う非水電解質二次電池の放電容量の減少は、電極上での非水電解質の分解反応によって正極と負極の充電レベルのバランスが変化することが主な原因の1つであり、この問題を解決するため負極の観点からも活発な検討がなされてきたが、上記特許文献1～3に見られるように、いまだにその具体的な手段が見出されていない。

10

【0015】

そこで本発明の目的は、非水電解質二次電池において、特定の性質をもつ炭素材料を負極活物質に使用することにより、長期間の使用において、充放電サイクルに伴う放電容量の低下の小さい非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

請求項1の発明は、正極と、炭素材料を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、電池の充電状態における前記炭素材料の単位重量あたりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾きが、 $-9.5 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh/g)}$ 以上であり、かつ前記炭素材料は、コークスを前記炭素材料の総質量に対して15質量%以上75質量%以下含有し、真密度が $1.55 \text{ g/cm}^3$ 以上、 $2.15 \text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

20

【0017】

請求項2の発明は、上記の非水電解質二次電池において、電池の放電状態に対する充電状態の負極合材層の膨張率が1.10以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

請求項1の発明によれば、長期間の使用において放電容量の低下の小さい非水電解質二次電池を得ることができる。この理由は、充放電サイクルにともなう電極上での非水電解質の分解反応によって正極と負極の充電レベルのバランスが変化することに起因するものと考えられ、本発明では、負極の充電レベルのバランスが変化する際の充電時の開回路電位変化が小さいことから、充電時の正極の開回路電位変化を小さくすることが可能となり、このため正極上での電解質の分解反応が抑制できるものであると考えられる。

30

【0019】

請求項2の発明によれば、長期間の使用において放電容量の低下の小さい非水電解質二次電池を得ることができる。これは、負極合材の膨張率が小さいために、充放電サイクルにともなう電解液との反応面積の増加量が少なく、正極と負極の充電レベルのバランスの変化が小さくなることおよび活物質粒子間あるいは活物質と集電体との密着性および導電性の低下が小さくなるものと考えられる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明は、正極と、炭素材料を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、電池の充電状態における前記炭素材料の単位重量あたりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾きが $-9.5 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh/g)}$ 以上であり、かつ、前記炭素材料の真密度が $1.55 \text{ g/cm}^3$ 以上、 $2.15 \text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とするものである。

【0021】

炭素材料を初充電すると、まず、炭素材料の表面でリチウムと電解液とが反応してSEI被膜が形成される。このSEI (Solid Electrolyte Interp

50

h a s e ) 被膜とは、非水電解質中で金属リチウムや炭素材料の初充電をおこなった場合、電解質中の溶媒が還元されて、金属リチウムや炭素材料の表面に形成されるパシベーション膜をさす(芳尾真幸、小沢昭弥編集、「リチウムイオン二次電池 - 材料と応用」、日刊工業新聞社(1996))。そして、金属リチウムや炭素材料の表面に形成されたSEI被膜が、リチウムイオン伝導性の保護膜として働き、その後の金属リチウムや炭素材料と溶媒との反応が抑制されるものである。

【0022】

さらに充電を続けると、炭素材料がリチウムを吸蔵し、充電電気量が増えるに従って炭素材料の電位は低下し、炭素材料がリチウムを吸蔵できなくなって、炭素材料の表面にリチウムが析出し始めた時に、電位は $0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ となる。

10

【0023】

つぎに放電を開始すると、炭素材料からリチウムが放出され、放電電気量が増えるに従って炭素材料の電位は上昇するが、初充電で吸蔵されたりリチウムの一部は炭素材料中に蓄積されて放出されないため、放電電気量は、初充電時の充電電気量よりも小さくなる。しかし、数サイクル目以後は、充電電気量と放電電気量はほぼ等しくなる。

【0024】

炭素材料を充放電した場合の、2サイクル目以後の充放電電気量と開回路電位との関係を図1に示す。図1において、横軸は炭素材料単位重量当たりの充放電電気量( $\text{mAh/g}$ )で、縦軸はリチウム基準電極に対する炭素材料の開回路電位( $\text{vs. Li/Li}^+$ )である。なお、図1では、充放電容量が約 $100\text{ mAh/g}$ より小さい部分は省略した。

20

【0025】

炭素材料としては $2.0 \sim 0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲で充放電可能であるが、通常の非水電解質二次電池では、図1のA点~B点の範囲を使用している。図1のA点より電位の高い領域では電位変化が大きく、電池電圧が低くなりすぎ、また、B点~C点の範囲では電位が $0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ に近いため、炭素材料の表面にリチウムが析出しやすい状態にあり、炭素材料の表面にリチウムが析出すると、内部短絡などが起こり易くなる。

【0026】

図1の曲線において、点Bは炭素材料の組成はおおよそ $\text{Li}_{0.75}\text{C}_6$ となっており、この点で充電を終われば、炭素材料の表面にリチウムは析出しない。なお、B点の電位 $E_1$ はリチウム基準電極に対し、やや貴の方向にずれている。本発明においては、 $E_1 = 20\text{ mV}$ とする。

30

【0027】

本発明において「炭素材料における、電池の充電状態における単位重量当たりの充電電気量の変化に対する $\text{Li/Li}^+$ 基準での開回路電位の傾き」とは、図1の点Bにおける曲線の接線(図1のX)の傾きを意味する。

【0028】

本発明では、負極活物質として、電池の充電状態における単位重量あたりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾きが、 $-9.5 \times 10^{-4}\text{ V/(mAh/g)}$ 以上である炭素材料を用いる。そのことによって、長期間の使用において放電容量の低下の小さい非水電解質二次電池を得ることができる。

40

【0029】

非水電解質二次電池において、充放電サイクルに伴い、電極上で非水電解質が分解し、その結果、正極と負極の充電レベルのバランスが変化する。電池が充電状態における負極の電位は、電池が正常な場合には図1のB点の $E_1\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ にあるが、負極の充電レベルのバランスが変化した場合、充電時の負極の電位は図1のD点の $E_2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ に移動する。

【0030】

非水電解質二次電池の充電は定電流充電と定電圧充電を組み合わせで行うが、例えば定電圧充電の電圧が $E\text{ V}$ の場合、電池が正常な場合の正極の単極電位は $(E + E_1)\text{ V (vs. Li/Li}^+)$

50

s . L i / L i <sup>+</sup> ) である。この定電圧充電の電圧 E V は、正極の単極電位は ( E + E <sub>1</sub> ) V ( v s . L i / L i <sup>+</sup> ) では電解液が分解しない値に設定されている。

【 0 0 3 1 】

ところが、充電時の負極の電位が図 1 の D 点に移動した場合、正極の単極電位は ( E + E <sub>2</sub> ) V ( v s . L i / L i <sup>+</sup> ) となる。負極の充電レベルのバランスが変化が大きい場合には、E <sub>2</sub> の値も大きくなって、正極の単極電位が ( E + E <sub>2</sub> ) V ( v s . L i / L i <sup>+</sup> ) では、電解液が分解する。

【 0 0 3 2 】

本発明では、負極の充電レベルのバランスが変化する際の、充電時の L i / L i <sup>+</sup> 基準での開回路電位の変化、すなわち E <sub>2</sub> の値を小さくすることにより、充電時の正極の単極電位 ( 対基準電極 ) の変化を小さくし、電解液の分解電位よりも小さくすることが可能となり、正極上での電解質の分解反応が抑制できるものであると考えられる。

10

【 0 0 3 3 】

なお、図 1 においては、炭素材料の開回路電位はリチウム電極 ( v s . L i / L i <sup>+</sup> ) 基準で表示したが、基準電極としては、非水電解質二次電池に用いる非水電解質中で長期間にわたって電位が安定な電極なら、どのような電極でも用いることができる。そして、あらかじめ使用する非水電解質中での金属リチウム電極に対する基準電極の電位を求めておくことにより、基準電極に対する炭素材料の開回路電位を金属リチウム電極に対する電位に換算することができる。

【 0 0 3 4 】

20

基準電極としては、金属リチウム電極が適しているが、その他にも、「非水溶液の電気化学」(伊豆津公佑著、1995年2月、培風館発行)の137~140ページに記載されている、銀 - 銀イオン電極、銀 - 銀クリプテート電極、銀 - 塩化銀電極、P t / I <sub>3</sub><sup>-</sup> , I<sup>-</sup> 電極などを、塩橋と組み合わせて、非水電解質二次電池に用いる非水電解質に応じて適宜選択して用いることができる。

【 0 0 3 5 】

本発明では、あらかじめ負極活物質の炭素材料の、電池の充電状態における単位重量あたりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾きを測定し、その値が  $-9.5 \times 10^{-4} \text{ V} / (\text{mA h} / \text{g})$  以上である炭素材料を非水電解質二次電池の負極活物質に用いるものである。

30

【 0 0 3 6 】

なお、非水電解質二次電池に用いられた負極活物質である炭素材料についての、電池の充電状態における単位重量あたりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾きは、つぎのようにして測定する。なお、以下の操作、測定は、すべて、アルゴン置換グローブボックス中で行うものとする。

【 0 0 3 7 】

負極活物質に炭素材料を用いた非水電解質二次電池を解体し、負極板を取り出し、リード端子が接続されている部分を一定の寸法に切り出し、特性測定用負極とした。

【 0 0 3 8 】

負極板の他の部分を切り出し、ジメチルカーボネート ( D M C ) で洗浄後、乾燥し、寸法を測定し、負極合材を取り出し、負極の単位面積に含まれる炭素材料の重量を求め、この値から、特性測定用負極に含まれる炭素材料の重量を算出した。

40

【 0 0 3 9 】

つぎに、対極および参照電極に金属リチウム電極、作用電極に特性測定用負極、非水電解液を用いた 3 極式ガラスセルを作製し、特性測定をおこなった。測定条件は、温度 25 で、炭素材料 1 g 当たり 25 mA の電流密度で、電位範囲 0 . 0 V ~ 2 . 0 V ( v s . L i / L i <sup>+</sup> ) での充電 ( リチウム挿入 ) 及び放電 ( リチウム脱離 ) を 1 サイクルとする充放電を 3 サイクル行い、放電終了後、電流密度 25 mA / g で 0 . 0 V ( v s . L i / L i <sup>+</sup> ) まで充電した。この充電中に、充電電気量 6 . 25 mA h / g ごとに充電を中断し、端子電圧が一定となった値を O C V とした。

50

## 【0040】

この測定結果から、図1に示したような、充放電電気量と電位の関係を求め、縦軸の電位が20mV (vs. Li/Li<sup>+</sup>)の点での曲線の接線の傾きを求め、その値を「電池の充電状態における単位重量当たりの充電電気量の変化に対する開回路電位の傾き」とした。

## 【0041】

本発明においては、負極活物質に炭素材料を用い、この炭素材料の真密度の範囲を1.55g/cm<sup>3</sup>以上、2.15g/cm<sup>3</sup>以下とする。なお、炭素材料の真密度の測定は、ブタノールを用いたピクノメータ法でおこなった。

## 【0042】

炭素材料の真密度が1.55g/cm<sup>3</sup>より小さい場合には、電池容量を確保するために、所定の負極合材密度を得るのに高いプレス圧力を必要とする。そのため、粒子同士あるいは粒子と集電体間の密着性が大きく低下してしまうので好ましくない。また、炭素材料の真密度が2.15g/cm<sup>3</sup>より大きい場合には、通常、負極の膨張率も大きくなるので好ましくない。

## 【0043】

なお、請求項1に記載の「真密度」は、つぎの式で定義される「負極平均真密度」とは同じものであり、各種活物質を混合して用いる際に適用するものである。

## 【0044】

負極平均真密度 =  $1 / ( ( \text{全負極活物質に対する炭素材料Aの割合(質量\%)} / 100 ) / ( \text{炭素材料Aの真密度} ) + ( \text{全負極活物質に対する炭素材料Bの割合(質量\%)} / 100 ) / ( \text{炭素材料Bの真密度} ) + ( \text{全負極活物質に対する炭素材料Cの割合(質量\%)} / 100 ) / ( \text{炭素材料Cの真密度} ) + \dots )$

本発明においては、請求項1記載の非水電解質二次電池において、電池の放電状態に対する充電状態の負極合材層の膨張率が1.10以下であることが好ましい。電池の放電状態に対する充電状態の負極合材層の膨張率が1.10を越える場合には、充放電サイクルに伴う電解液との反応面積の増加量が多く、正極と負極の充電レベルのバランスの変化が大きくなること、および活物質粒子間あるいは活物質と集電体との密着性の低下が大きくなるので好ましくない。

## 【0045】

さらに、電池の放電状態に対する充電状態の負極合材層の膨張率は、つぎのように定義される。

膨張率 = (充電状態における負極合材の厚み) / (放電状態における負極合材の厚み)

本発明を適用する非水電解質二次電池の負極活物質としては、本発明を超えない範囲で、以下のような材料を用いることができる。

## 【0046】

負極活物質の好適な例としては、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料が挙げられる。この炭素材料の例としては、コークス類(石油コークス、ピッチコークス、石炭コークスなど)、ハードカーボン類、熱分解炭素類、炭素繊維、ガラス状炭素類、天然黒鉛あるいは人造黒鉛等のグラファイト類等が挙げられ、上記各種活物質を混合して用いてもよい。中でも、コークス類あるいはハードカーボン類は、入出力特性やサイクル寿命特性の観点から、特に好ましい。

## 【0047】

本発明を適用する非水電解質二次電池の非水電解質としては、電解液または固体電解質のいずれも使用することができる。電解液を用いる場合には、電解液溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサランやハロゲン化ジオキサラン、トリフルオロエチルメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジア

10

20

30

40

50

セテート、エチレングリコールジプロピオネート、プロピレングリコールジプロピオネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、フルオロ酢酸メチル、フルオロ酢酸エチル、フルオロ酢酸プロピル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、アセトニトリル、フルオロアセトニトリル、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエトキシテトラフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンなどのアルコキシおよびハロゲン置換環状ホスファゼン類および、鎖状ホスファゼン類、リン酸トリエチル、リン酸トリメチル、リン酸トリオクチルなどのリン酸アルキルエステル類、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチルなどのホウ酸エステル類、N - メチルオキサゾリジノン、N - エチルオキサゾリジノン等の非水溶媒を、単独でまたはこれらの混合溶媒を使用することができる。

10

## 【0048】

非水電解質は、これらの非水溶媒に支持塩を溶解して使用する。支持塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  および  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  などの塩もしくはこれらの混合物を使用することができる。

20

## 【0049】

また、電池特性向上のために、少量の添加剤を非水電解質中に混合してもよく、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどのカーボネート類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、ジアリルスルフィド、アリルフェニルスルフィド、アリルビニルスルフィド、アリルエチルスルフィド、プロピルスルフィド、ジアリルジスルフィド、アリルエチルジスルフィド、アリルプロピルジスルフィド、アリルフェニルジスルフィド等のスルフィド類、1、3 - プロパンスルトン、1、4 - ブタンスルトン、1、3 - プロパ - 2 - エンスルトン等の環状スルホン酸エステル類、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸フェニル、エタンスルホン酸フェニル、プロパンスルホン酸フェニル、ベンジルスルホン酸メチル、ベンジルスルホン酸エチル、ベンジルスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ベンジル、エタンスルホン酸ベンジル、プロパンスルホン酸ベンジル、等の鎖状スルホン酸エステル類、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、エチルメチルサルファイト、メチルプロピルサルファイト、エチルプロピルサルファイト、ジフェニルサルファイト、メチルフェニルサルファイト、エチルメチルサルファイト、エチレンサルファイト、ビニルエチレンサルファイト、ジビニルエチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ビニルプロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ビニルブチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、フェニルエチレンサルファイト、などの亜硫酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピフェニル、シクロヘキシルベンゼン、2 - フルオロビフェニル、4 - フルオロビフェニル、ジフェニルエーテル、tert - ブチルベンゼン、オルトターフェニル、メタターフェニル、ナフタレン、フルオロナフタレン、クメン、フルオロベンゼン、2、4 - ジフルオロアニソールなどの芳香族化合物、パーフルオロオクタンなどのハロゲン置換アルカン、ホウ酸トリメチルシリル、ホウ酸トリエチルシリルなど、目的に応じて適宜添加してもよい。

30

40

50

## 【0050】

固体電解質を用いる場合は、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を用い、高分子固体電解質にさらに電解液を含有させることで良い。また、ゲル状の高分子固体電解質を用いる場合には、ゲルを構成する電解液と、細孔中等に含有されている電解液とは異なっているがよい。ただし、高い入出力が要求される電池においては、固体電解質や高分子固体電解質を用いるよりは電解質として非水電解液を単独で用いるほうがより好ましい。

## 【0051】

本発明を適用する非水電解質二次電池の正極活物質としては、特に制限はなく、種々の材料を適宜使用できる。例えば、二酸化マンガ、五酸化バナジウムのような遷移金属化合物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらの遷移金属とリチウムの複合酸化物  $Li_xMO_2$ （ただし、Mは、Co、NiまたはMnを表し、 $0.4 < x < 1.2$ 、 $0 < 0.5$ である複合酸化物）、またはこれらの複合酸化物にAl、Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Znから選ばれる少なくとも一種の元素、または、P、Bなどの非金属元素を含有した化合物を使用することができる。

## 【0052】

さらに、好ましくはリチウムとマンガとコバルトとニッケルの複合酸化物、すなわち一般式  $Li_aMn_bCo_cNi_dO_2$ （但し、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ ）で表される正極活物質を用いることができる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

## 【0053】

また、本発明に係る非水電解質電池の隔離体としては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に、合成樹脂微多孔膜を好適に用いることができる。中でもポリエチレン及びポリプロピレン製微多孔膜、アラミドやポリイミドと複合させたポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜またはこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

## 【0054】

さらに、高分子固体電解質等の固体電解質を用いることで、セパレータを兼ねさせることもできる。さらに、合成樹脂微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。この場合、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を用い、高分子固体電解質にさらに電解液を含有させることで良い。ただしこの場合、電池出力が低下する原因となるので、好ましくは高分子固体電解質は最小限の量にとどめるほうが好ましい。

## 【0055】

また、電池の形状は特に限定されるものではなく、角形、長円筒形、コイン形、ボタン形、シート形、円筒型電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

## 【実施例】

## 【0056】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて具体的に説明するが、本発明は、本実施例によって何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

## 【0057】

## 〔負極活物質の調整〕

負極活物質である炭素材料をつぎのようにして調整した。平均粒径  $15 \mu m$  でブタノールを用いたピクノメータ法による真密度が  $1.92 g/cm^3$  のコークスを炭素材料Aとし、平均粒径  $9 \mu m$  でブタノールを用いたピクノメータ法による真密度が  $1.52 g/cm^3$  のハードカーボンを炭素材料Bとした。

## 【0058】

炭素材料Aを負極活物質aとし、炭素材料A 75質量%と炭素材料B 25質量%とを混合したものを負極活物質bとし、炭素材料A 50質量%と炭素材料B 50質量%とを混合

10

20

30

40

50



したものを負極活物質 c とし、炭素材料 A 25 質量%と炭素材料 B 75 質量%とを混合したものを負極活物質 d とし、炭素材料 A 15 質量%と炭素材料 B 85 質量%とを混合したものを負極活物質 e とし、炭素材料 B を負極活物質 f とした。

【0059】

また、真密度が  $2.25 \text{ g/cm}^3$  のグラファイトを炭素材料 C とし、これを負極活物質 g とした。さらに、真密度が  $2.17 \text{ g/cm}^3$  のコークスを炭素材料 D とし、これを負極活物質 h とした。

【0060】

負極活物質 a ~ h の、電池の充電状態における前記炭素材料の単位重量当たりの充電電気量の変化に対する  $\text{Li/Li}^+$  基準での開回路電位の傾きはつぎのようにして求めた。

10

【0061】

アルゴン置換グローブボックス中で、対極および参照電極に金属リチウム電極を用い、作用電極に特性測定用負極を用い、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との体積比 1 : 1 混合溶媒に  $1 \text{ mol/l}$  の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた非水電解液を用いた 3 極式ガラスセルを作製し、特性測定をおこなった。

【0062】

測定条件は、温度  $25^\circ\text{C}$  で、炭素材料 1 g 当たり  $25 \text{ mA}$  の電流密度で、電位範囲  $0.0 \text{ V} \sim 2.0 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) での充電 (リチウム挿入) 及び放電 (リチウム脱離) を 1 サイクルとする充放電を 10 サイクル行い、放電終了後、電流密度  $25 \text{ mA/g}$  で  $0.0 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) まで充電した。この充電中に、充電電気量  $6.25 \text{ mAh/g}$  ごとに充電を中断し、端子電圧が一定となった値を OCV とした。

20

【0063】

この測定結果から、図 1 に示したような関係を求め、縦軸の電位が  $20 \text{ mV}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) の点での曲線の接線の傾きを求め、その値を「電池の充電状態における単位重量当たりの充電電気量の変化に対する  $\text{Li/Li}^+$  基準での開回路電位の傾き」とした。

【0064】

負極平均真密度 (= 真密度) は、前述の式から計算で求めた。

【0065】

さらに、電池の放電状態に対する充電状態の負極合材層の膨張率は、つぎのようにして測定し、つぎの定義に基づいて計算によって求めた。

30

膨張率 = (充電状態における負極合材の厚み) / (放電状態における負極合材の厚み)

測定は、対極および参照電極に金属リチウム電極を用い、作用電極に特性測定用負極を用い、EC と DEC (体積比 1 : 1) 混合溶媒に  $1 \text{ mol/l}$  の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた非水電解液を用いた 3 極式ガラスセルを用い、温度  $25^\circ\text{C}$  で、電流密度  $25 \text{ mA/g}$  で  $E_1 = 20 \text{ mV}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) まで定電流にて充電を行い、その後で定電圧にて合計 20 時間の充電を行った後、および、 $0.5 \text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) まで放電した後、3 極式ガラスセルから取り出した負極板を DMC で洗浄後、 $25^\circ\text{C}$  で 2 時間の真空乾燥をおこない、その電極厚みをマイクロメータで測定し、あらかじめ測定しておいた集電体の厚みを差し引いたものを、その合材厚みとした。

40

【0066】

負極活物質 a ~ h の組成を表 1 にまとめた。

【0067】

【表 1】

| 負極活物質 | コークス |     | ハードカーボン |     | グラファイト |     |
|-------|------|-----|---------|-----|--------|-----|
|       | 種類   | 質量% | 種類      | 質量% | 種類     | 質量% |
| a     | A    | 100 | —       | 0   | —      | —   |
| b     | A    | 75  | B       | 25  | —      | —   |
| c     | A    | 50  | B       | 50  | —      | —   |
| d     | A    | 25  | B       | 75  | —      | —   |
| e     | A    | 15  | B       | 85  | —      | —   |
| f     | —    | 0   | B       | 100 | —      | —   |
| g     | —    | —   | —       | —   | C      | 100 |
| h     | D    | 100 | —       | —   | —      | —   |

10

## 【0068】

[ 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 ]

[ 実施例 1 ]

図 2 は本発明に係る非水電解質二次電池の構成例を示す断面図である。図 2 において、1 は非水電解質二次電池（以下、電池という）、2 は発電要素、3 は負極、4 は正極、5 はセパレータ、6 は電池ケース、7 は電池蓋、8 は安全弁、9 は負極端子、10 は負極リードである。発電要素 2 は、正極 4 と負極 3 とをセパレータ 5 を介して扁平状に巻回したものである。発電要素 2 は角型の電池ケース 6 に収納されており、電池ケース 6 の開口部は、安全弁 8 及び負極端子 9 が設けられた電池蓋 7 をレーザー溶接して密閉している。負極 3 は負極リード 10 を介して負極端子 9 と接続され、正極 4 は電池ケース 6 内面と接続されている。

20

## 【0069】

正極については、活物質として正極活物質  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2.8}$  6 質量%と、導電助剤としてアセチレンブラック（AB）6 質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）8 質量%とを混合して正極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させることによりペーストを調製した。このペーストを厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム集電体に均一に塗布して、乾燥させた後、150 で 5 時間真空乾燥させ、ロールプレスで圧縮成形することにより正極を作製した。

30

## 【0070】

負極については、負極活物質 b 95 質量%と、ポリフッ化ビニリデン 5 重量%を N-メチルピロリドンに加えてペースト状に調製した。このペーストを厚さ 15  $\mu\text{m}$  の銅集電体に均一に塗布し、乾燥させた後、100 で 5 時間真空乾燥させ、ロールプレスで圧縮成形することにより負極を作製した。

40

## 【0071】

セパレータには、厚さ 20  $\mu\text{m}$  程度の微多孔性ポリエチレンフィルムを用い、また、電解液には、エチレンカーボネート（EC）：ジメチルカーボネート（DMC）：エチルメチルカーボネート（EMC）= 3：2：5（体積比）の混合溶媒に、更に  $\text{LiPF}_6$  を調整後に 1 mol/L となるように溶解させたものを用いた。

## 【0072】

以上の構成・手順で実施例 1 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

## 【0073】

[ 実施例 2 ]

50

負極活物質 c を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 2 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

【 0 0 7 4 】

[ 実施例 3 ]

負極活物質 d を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 3 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

【 0 0 7 5 】

[ 実施例 4 ]

負極活物質 e を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 4 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

10

【 0 0 7 6 】

[ 比較例 1 ]

負極活物質 a を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 1 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

【 0 0 7 7 】

[ 比較例 2 ]

負極活物質 f を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 2 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

20

【 0 0 7 8 】

[ 比較例 3 ]

負極活物質 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 3 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

【 0 0 7 9 】

[ 比較例 4 ]

負極活物質 h を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 4 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

30

【 0 0 8 0 】

[ 特性測定 ]

電池の試験条件は、つぎの通りとした。実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 の電池を、充電は 5 0 0 m A の電流で 4 . 2 V まで 3 時間定電流定電圧充電し、その後 5 0 0 m A の電流で 2 . 5 V まで放電をおこない、初期の放電容量を確認した。その後、同様の充放電サイクルを 5 0 0 サイクル繰り返し、5 0 0 サイクル後の容量保持率 ( % ) を測定した。ここで「容量保持率」とは、初期の放電容量に対する 5 0 0 サイクル後の放電容量の比率 ( % ) を示すものとする。データは、3 セルの平均値とした。

40

【 0 0 8 1 】

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 の電池の、負極活物質の性質およびサイクル容量保持率の測定結果を表 2 にまとめた。

【 0 0 8 2 】

【表 2】

|      | 負極活物質 | 負極平均真密度<br>g/cm <sup>3</sup> | 負極合材膨張率<br>% | 電位の傾き<br>$\times 10^{-4}V$<br>/(mAh/g) | サイクル容量保持率<br>% |
|------|-------|------------------------------|--------------|--|----------------|
| 比較例1 | a     | 1.92                         | 1.07         | 8.1                                    | 81.5           |
| 実施例1 | b     | 1.80                         | 1.06         | 4.4                                    | 82.9           |
| 実施例2 | c     | 1.70                         | 1.04         | 3.6                                    | 83.8           |
| 実施例3 | d     | 1.60                         | 1.02         | 2.7                                    | 85.2           |
| 実施例4 | e     | 1.57                         | 1.02         | 2.5                                    | 85.3           |
| 比較例2 | f     | 1.52                         | 1.02         | 2.0                                    | 73.2           |
| 比較例3 | g     | 2.25                         | 1.19         | 1.4                                    | 62.2           |
| 比較例4 | h     | 2.17                         | 1.06         | 9.8                                    | 78.3           |

10

## 【0083】

[実施例6～13]

平均粒径15  $\mu\text{m}$ であり、ブタノールを用いたピクノメータ法による真密度が2.14 g/cm<sup>3</sup>のコークスを炭素材料Eとする。また、平均粒径15  $\mu\text{m}$ であり、ブタノールを用いたピクノメータ法による真密度が1.84 g/cm<sup>3</sup>のコークスを炭素材料Fとする。

20

## 【0084】

そして、炭素材料Eを負極活物質iとし、炭素材料E75質量%と炭素材料B25質量%とを混合したものを負極活物質jとし、炭素材料E50質量%と炭素材料B50質量%とを混合したものを負極活物質kとし、炭素材料E25質量%と炭素材料B75質量%とを混合したものを負極活物質lとした。

## 【0085】

また、炭素材料Fを負極活物質mとし、炭素材料F75質量%と炭素材料B25質量%とを混合したものを負極活物質nとし、炭素材料F50質量%と炭素材料B50質量%とを混合したものを負極活物質oとし、炭素材料F25質量%と炭素材料B75質量%とを混合したものを負極活物質pとした。

30

## 【0086】

負極活物質i～pの組成を表3にまとめた。

## 【0087】

【表 3】

| 負極<br>活物質 | コークス |     | ハードカーボン |     |
|-----------|------|-----|---------|-----|
|           | 種類   | 質量% | 種類      | 質量% |
| i         | E    | 100 | —       | 0   |
| j         | E    | 75  | B       | 25  |
| k         | E    | 50  | B       | 50  |
| l         | E    | 25  | B       | 75  |
| m         | F    | 100 | —       | 0   |
| n         | F    | 75  | B       | 25  |
| o         | F    | 50  | B       | 50  |
| p         | F    | 25  | B       | 75  |

10

20

【0088】

[比較例5]

負極活物質 i を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 5 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

【0089】

[実施例5]

負極活物質 j を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 5 の非水電解質二次電池を 3

30

【0090】

[実施例6]

負極活物質 k を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 6 の非水電解質二次電池を 3

【0091】

[実施例7]

負極活物質 l を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 7 の非水電解質二次電池を 3

40

【0092】

[比較例6]

負極活物質 m を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 6 の非水電解質二次電池を 3

【0093】

[実施例8]

負極活物質 n を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 7 の非水電解質二次電池を 3

50

セル作製した。

【0094】

[実施例9]

負極活物質oを用いたこと以外は実施例1と同様の、実施例9の非水電解質二次電池を3セル作製した。

【0095】

[実施例10]

負極活物質pを用いたこと以外は実施例1と同様の、実施例10の非水電解質二次電池を3セル作製した。

10

【0096】

実施例5～10および比較例5～6で作製した電池について、実施例1と同様の条件で、負極膨張率およびサイクル容量保持率を測定した。

【0097】

実施例5～10および比較例5～6の電池の、負極活物質の性質およびサイクル容量保持率の測定結果を表4にまとめた。

20

【0098】

【表4】

|       | 負極活物質 | 負極平均真密度<br>g/cm <sup>3</sup> | 負極合材膨張率<br>% | 電位の傾き<br>×10 <sup>-4</sup> V<br>/(mAh/g) | サイクル容量保持率<br>% |
|-------|-------|------------------------------|--------------|--|----------------|
| 比較例5  | i     | 2.14                         | 1.05         | 9.5                                      | 85.2           |
| 実施例5  | j     | 1.94                         | 1.05         | 4.8                                      | 87.6           |
| 実施例6  | k     | 1.78                         | 1.03         | 4.2                                      | 89.8           |
| 実施例7  | l     | 1.64                         | 1.02         | 3.8                                      | 90.2           |
| 比較例6  | m     | 1.84                         | 1.08         | 7.3                                      | 80.2           |
| 実施例8  | n     | 1.75                         | 1.06         | 3.9                                      | 81.1           |
| 実施例9  | o     | 1.66                         | 1.05         | 3.3                                      | 81.6           |
| 実施例10 | p     | 1.59                         | 1.03         | 1.5                                      | 83.4           |

30

【0099】

実施例1～10および比較例1～6の結果から、開回路電位の傾きが小さいものはサイクル容量保持率が高かった。これは、充放電にともなう電極上での非水電解質の分解反応によって正極と負極の充電レベルのバランスが変化することが主な原因であり、このバランスの変化による負極開回路電位の変化が比較的小さいものは、サイクル経過ごとの負極の開回路電位が貴にシフトしにくくなり、それによって正極の開回路電位が貴にシフトしにくくなることで、正極上での電解液の酸化分解反応がより進行にくくなり、放電容量が低下しにくいと考えられる。

40

【0100】

比較例1では、負極活物質として、ハードカーボン単体を用いているが、その真密度が

50

小さく、また不可逆容量が大きいいため、実施例 1 と同等の電池容量が得られるような負極合材密度にして電池を作製した。その結果、負極合材膨張率は  $1.02$  と小さく、また開回路電位の傾きも  $2.0 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh / g)}$  と大きいにもかかわらず、サイクル容量保持率は、 $73.2\%$  と低かった。これは、ハードカーボン粒子が比較的硬質であるために、電池作製の際に所定の負極合材密度を得るのに、高いプレス圧を必要とし、そのため、粒子同士あるいは粒子 - 集電体間の密着性が大きく低下してしまったことで、サイクル特性が悪くなったものと考えられる。よって、負極真密度は  $1.55 \text{ g / cm}^3$  以上が好ましい。

【0101】

以上の結果から、充放電にともなう電極上での非水電解質の分解反応によって正極と負極の充電レベルのバランスが変化することが主な原因であり、このバランスの変化による負極開回路電位の変化が比較的小さいものは、サイクル経過ごとの負極の開回路電位が貴にシフトしにくくなり、それによって正極の開回路電位が貴にシフトしにくくなることで、正極上での電解液の酸化分解反応がより進行しにくくなり、放電容量が低下しにくいと考えられる。

【0102】

すなわち、開回路電位の傾きを  $-9.5 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh / g)}$  以上とすることで、サイクル寿命特性の大幅な向上を実現できることを示唆している。しかしながら、比較例 2 では、開回路電位の傾きが  $-1.4 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh / g)}$  と大きいにもかかわらず、サイクル容量保持率は、 $62.2\%$  と低かった。これは、充放電にともなう負極上での電解液の還元分解による低下が原因と考えられ、比較例 2 のように、開回路電位の傾きをより大きくするために、負極の充電深度を高くしすぎると、その分解反応が促進されてしまう。よって、開回路電位の傾きは  $-1.5 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh / g)}$  以下とすることが好ましい。

【0103】

[ 参考例 1 1、実施例 1 2、実施例 1 3 および比較例 7 ~ 8 ]

炭素材料 A 10 質量%と炭素材料 C 90 質量%とを混合したものを負極活物質 q とし、炭素材料 A 20 質量%と炭素材料 C 80 質量%とを混合したものを負極活物質 r とし、炭素材料 A 40 質量%と炭素材料 C 60 質量%とを混合したものを負極活物質 s とし、炭素材料 A 70 質量%と炭素材料 C 30 質量%とを混合したものを負極活物質 t とし、炭素材料 A 90 質量%と炭素材料 C 10 質量%とを混合したものを負極活物質 u とした。

【0104】

負極活物質 q ~ u の組成を表 5 にまとめた。

【0105】

【表 5】

| 負極<br>活物質 | コークス |     | グラファイト |     |
|-----------|------|-----|--------|-----|
|           | 種類   | 質量% | 種類     | 質量% |
| q         | A    | 10  | C      | 90  |
| r         | A    | 20  | C      | 80  |
| s         | A    | 40  | C      | 60  |
| t         | A    | 70  | C      | 30  |
| u         | A    | 90  | C      | 10  |

## 【0106】

## [比較例7]

負極活物質 q を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 7 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

## 【0107】

## [比較例8]

負極活物質 r を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、比較例 8 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

10

## 【0108】

## [実施例12]

負極活物質 s を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 1 2 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

## 【0109】

## [実施例13]

負極活物質 t を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、実施例 1 3 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

## 【0110】

## [参考例11]

負極活物質 u を用いたこと以外は実施例 1 と同様の、参考例 1 1 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

20

## 【0111】

参考例 1 1、実施例 1 2、実施例 1 3 および比較例 7 ~ 8 で作製した電池について、実施例 1 と同様の条件で、負極膨張率およびサイクル容量保持率を測定した。

## 【0112】

参考例 1 1、実施例 1 2、実施例 1 3 および比較例 7 ~ 8 の電池の、負極活物質の性質およびサイクル容量保持率の測定結果を表 6 にまとめた。なお、表 6 には、比較のため、比較例 1 および比較例 3 のデータも示した。

## 【0113】

## 【表 6】

30

|       | 負極活物質 | 負極平均真密度<br>g/cm <sup>3</sup> | 負極合材膨張率<br>% | 電位の傾き<br>× 10 <sup>-4</sup> V / (mAh/g) | サイクル容量保持率<br>% |
|-------|-------|------------------------------|--------------|---|----------------|
| 比較例1  | a     | 1.92                         | 1.07         | 8.1                                     | 81.5           |
| 比較例3  | g     | 2.25                         | 1.19         | 1.4                                     | 62.2           |
| 比較例7  | q     | 2.21                         | 1.18         | 2.1                                     | 63.4           |
| 比較例8  | r     | 2.18                         | 1.18         | 2.6                                     | 64.8           |
| 実施例12 | s     | 2.11                         | 1.14         | 2.9                                     | 70.1           |
| 実施例13 | t     | 2.01                         | 1.11         | 3.4                                     | 68.2           |
| 参考例11 | u     | 1.95                         | 1.09         | 8.0                                     | 74.2           |

40

## 【0114】

これらの比較から、開回路電位の傾きが、 $-9.5 \times 10^{-4} \text{ V} / (\text{mAh/g})$  以上  $-1.5 \times 10^{-4} \text{ V} / (\text{mAh/g})$  以下である負極の中でも、負極合材の膨張率が小さい方がサイクル容量保持率が高い傾向を示した。

## 【0115】

50



これは、負極合材の膨張率が小さいために、充放電サイクルにともなう電解液との反応面積の増加量が少なく、正極と負極の充電レベルのバランスの変化が小さくなることおよび活物質粒子間あるいは活物質と集電体との密着性および導電性の低下が小さくなることが理由であると考えられる。

## 【0116】

よって、膨張率は1.10以下が好ましい。また、真密度が比較的高いものは、負極の膨張率も大きくなる傾向にあることから、負極真密度は $2.15 \text{ g/cm}^3$ 以下が好ましい。

## 【0117】

[比較例11~20]

[比較例11]

正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例11の非水電解質二次電池を3セル作製した。

10

## 【0118】

[比較例12]

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例12の非水電解質二次電池を3セル作製した。

## 【0119】

[比較例13]

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例13の非水電解質二次電池を3セル作製した。

20

## 【0120】

[比較例14]

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例14の非水電解質二次電池を3セル作製した。

## 【0121】

[比較例15]

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例15の非水電解質二次電池を3セル作製した。

30

## 【0122】

[比較例16]

正極活物質として $\text{LiNiO}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例16の非水電解質二次電池を3セル作製した。

## 【0123】

[比較例17]

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例17の非水電解質二次電池を3セル作製した。

40

## 【0124】

[比較例18]

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたこと以外は比較例1と同様の、比較例18の非水電解質二次電池を3セル作製した。

## 【0125】

50

## 【比較例 19】

正極活物質として  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  を用いたこと以外は比較例 1 と同様の、比較例 19 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

## 【0126】

## 【比較例 20】

正極活物質として  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  を用いたこと以外は比較例 1 と同様の、比較例 20 の非水電解質二次電池を 3 セル作製した。

## 【0127】

なお、比較例 11 ~ 20 の電池には負極活物質として a を用いたため、負極合材の膨張率は 1.07 であり、電位の傾きは  $-8.1 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh / g)}$ 。

比較例 11 ~ 20 で作製した電池について、比較例 1 と同様の条件で、負極膨張率およびサイクル容量保持率を測定した。

10

## 【0128】

比較例 11 ~ 20 の電池についてのサイクル容量保持率の測定結果を表 7 にまとめた。なお、表 7 には、比較のため、比較例 1 のデータも示した。

## 【0129】

## 【表 7】

20

|        | 正極活物質   | サイクル容量保持率 % |
|--------|---|-------------|
| 比較例 1  | $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$   | 81.5        |
| 比較例 11 | $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$                    | 76.2        |
| 比較例 12 | $\text{LiCoO}_2$  | 76.0        |
| 比較例 13 | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$                  | 77.2        |
| 比較例 14 | $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$                  | 77.9        |
| 比較例 15 | $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$                  | 79.1        |
| 比較例 16 | $\text{LiNiO}_2$  | 76.4        |
| 比較例 17 | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ | 80.1        |
| 比較例 18 | $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$   | 81.2        |
| 比較例 19 | $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$   | 80.8        |
| 比較例 20 | $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$                  | 76.1        |

30

40

## 【0130】

比較例 1 および比較例 11 ~ 20 の結果から、正極活物質の種類に係わらず、負極活物質の電位の傾きが  $-8.1 \times 10^{-4} \text{ V / (mAh / g)}$  の場合には、優れたサイクル容量保持率が得られることがわかった。

## 【0131】

また、理由は明らかではないが、正極活物質として、リチウムとマンガンとコバルトとニッケルの複合酸化物、すなわち一般式  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  (但し、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ ) で表される活物質を用いた場合、比較的

50

良好な結果を示すことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】炭素材料を充放電した場合の、充放電電気量と電位との関係を示す図。

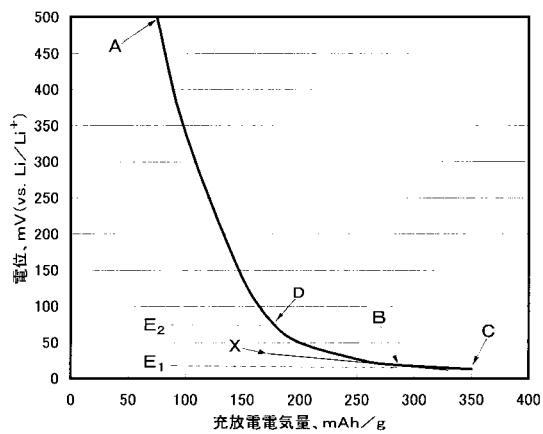
【図2】本発明の実施例および比較例の角形電池の断面構造を示す図。

【符号の説明】

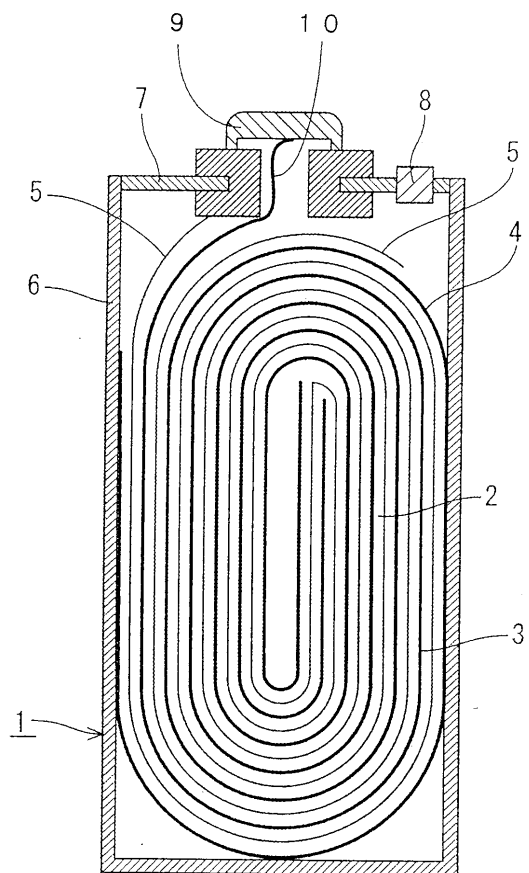
【0133】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 発電要素
- 3 負極
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 電池蓋

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 和田 隆

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内

(72)発明者 手嶋 稔

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平07-302594(JP,A)  
特開平07-302593(JP,A)  
特開2006-032091(JP,A)  
特開2001-196053(JP,A)  
特開平05-174820(JP,A)  
特開2004-152708(JP,A)  
特開平07-192724(JP,A)  
特開2000-294240(JP,A)  
特開2005-032593(JP,A)  
国際公開第2005/098999(WO,A1)  
特開2000-260472(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/583

H01M 4/36