

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4192574号
(P4192574)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/50	(2006.01)	HO 1 M	4/50	1 O 2
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	D
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-344890 (P2002-344890)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成14年11月28日(2002.11.28)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2004-179019 (P2004-179019A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成16年6月24日(2004.6.24)	(74) 代理人	100122884
審査請求日	平成17年9月8日(2005.9.8)		弁理士 角田 芳末
		(74) 代理人	100113516
			弁理士 磯山 弘信
		(72) 発明者	影山 雅之
			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	新居田 知生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

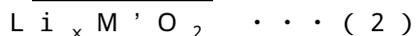
【請求項1】

一般式(1)



(式中のMは鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、xは0.9 x、yは0.01 y 0.5、を示す)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物と、

一般式(2)



(式中のM'は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、バナジウム及びチタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、xは0.05 x 1.10、を示す)で表されるリチウム複合酸化物との混合活物質からなる電極活物質と、

導電材と、

繊維状炭素と、

結着剤と

を含有する電極合剤を集電体に被覆して成り、

前記繊維状炭素が、前記電極合剤の総量に対して0.2~5.0%の割合で含まれる

非水電解質二次電池用電極。

【請求項2】

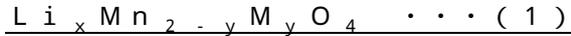
上記電極活物質が正極活物質であり、正極として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 3】

上記電極合剤が正極合剤であり、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム複合酸化物の混合比率が 9.9 : 1 ~ 5 : 9.5 である混合活物質を含んで成ることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用電極。

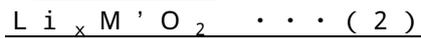
【請求項 4】

一般式 (1)



(式中の M は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、x は 0.9 < x < 1.0、y は 0.01 < y < 0.5、を示す) で表されるリチウム・マンガン複合酸化物と、

一般式 (2)



(式中の M' は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、バナジウム及びチタンから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の遷移金属元素、x は 0.05 < x < 1.10、を示す) で表されるリチウム複合酸化物との混合活物質からなる電極活物質と、

導電材と、

繊維状炭素と、

結着剤と

を含有する電極合剤を集電体に被覆して成り、

前記繊維状炭素が、前記電極合剤の総量に対して 0.2 ~ 5.0 % の割合で含まれる正極と、

負極と、

非水電解質と

を備える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、非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池に関する。詳しくは、電極中の電気導電性を向上させ、重負荷放電特性に優れた非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池に係るものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩により、電子器機の高性能化、小型化、ポータブル化が進行しており、これら電子器機の駆動用電源として、エネルギー密度の高い二次電池が求められている。これら電子器機には、ニッケル・カドミウム二次電池、鉛電池、ニッケル水素電池、及びリチウムのドーブ、脱ドーブ反応を利用した非水電解質電池、いわゆるリチウムイオン二次電池等の二次電池が使用されている。

特に、これら二次電池の中でもリチウムイオン二次電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、且つサイクル特性に優れているという利点を有している。

【0003】

リチウムイオン二次電池としては、従来、負極に炭素材料を用い、正極にリチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物又はリチウム・ニッケル複合酸化物などのリチウム含有酸化物を用いたものなどが知られている。このうち、正極材料にリチウム・マンガン複合酸化物を用いたものは、容量的に若干劣ることと電気導電性が劣ることの他は、原料の価格及び安定供給の面で優れており、また、熱的安定性などの面でも優れていることから、今後の活用に向け研究が進められている。

10

20

30

40

50

また、リチウム・マンガン複合酸化物の容量的な欠点を補う方法として、容量の比較的高いリチウム・ニッケル複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物を混合して用いる手法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

【特許文献1】

特開平3-49155号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年の高負荷用途への要求が増しており、高温使用環境下での電池内抵抗の増加及び重負荷放電特性の低下を抑制することが課題となっている。

10

【0006】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電極合剤中の電気導電性が確保され、高温環境使用時での電池内抵抗の増加を低減でき、重負荷放電特性に優れた非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、電極活物質を含む電極中に、導電材と繊維状炭素を共存させることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0008】

即ち、本発明の非水電解質二次電池用電極は、電極活物質と、導電材と、繊維状炭素と、結着剤とを含有する電極合剤を集電体に被覆して成る。そして、電極活物質が、一般式

(1)

$Li_x Mn_{2-y} M_y O_4 \dots (1)$
(式中のMは鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、xは0.9 x、yは0.01 y 0.5、を示す)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物と、一般式(2)

$Li_x M' O_2 \dots (2)$

(式中のM'は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、バナジウム及びチタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、xは0.05 x 1.10、を示す)で表されるリチウム複合酸化物との混合活物質からなる。また、繊維状炭素が電極合剤の総量に対して0.2~5.0%の割合で含まれる。

30

このような電極構成により、本発明の電極を用いた非水電解質二次電池は、60程度

の高温使用時でも電池内抵抗の増加が低減され、重負荷放電特性が良好と成り得る。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の非水電解質二次電池用電極について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を示すものとする。

40

【0010】

上述の如く、本発明の非水電解質二次電池用電極は、電極活物質と導電材と繊維状炭素と結着剤を含有する電極合剤を集電体に被覆して成る。

ここで、正極として用いられるときの電極活物質、即ち正極活物質としては、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム複合酸化物との混合活物質を用いることが好適である。具体的には、リチウム・マンガン複合酸化物は、例えば、次の一般式 1

$Li_x Mn_{2-y} M_y O_4 \dots 1$

(式中のMは鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)又はストロンチウム(Sr)、

50

及びこれら元素を任意に組合せたの、 x は $0.9 > x > 0$ 、 y は $0.5 > y > 0.01$ 、を示す)で表されるものを使用できる。

また、上記リチウム複合酸化物は、例えば、次の一般式 2



(式中の M' は鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)又はチタン(Ti)、及びこれら遷移金属元素を任意に組合せたもの、 x は $0.05 < x < 1.10$ 、を示す)で表されるものを使用できる。

これより、正極合剤中の電気導電性が確保され、高温環境使用時での電池内抵抗の増加を低減でき、本電極を用いた非水電解質二次電池は重負荷放電特性に優れたものとなる。

10

【0011】

更に、正極活物質として次の一般式 3



(式中の y は $0 < y < 1$ を示す)で表されるものや、 LiMn_2O_4 や、次の一般式 4



(式中の M'' はFe等又は1種以上の遷移金属元素を示す)で表されるもの等も使用できる。かかるリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となりうる。正極活物質としてこれら複数種を併用しても良い。

なお、上記 x 値及び y 値は通常は上記範囲内であるが、電池の充放電状態によっては上記範囲と若干異なることがある。

20

【0012】

一方、負極として用いられるときの電極活物質、即ち負極活物質としては、代表的にはリチウムを吸蔵・放出(ドーブ・脱ドーブ)することができるものが望ましく、その形状や種類には依存しない。例えば、難黒鉛化性炭素、熱分解性炭素類、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)、黒鉛類(天然黒鉛、人造黒鉛、グラファイト)、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たもの)、炭素繊維、活性炭及びカーボンブラック類などが使用可能である。特に、 2000°C 以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、 3000°C 近くの高温で処理した人造黒鉛及び天然黒鉛等の高結晶性炭素材料などを使用する

30

のが望ましい。また、この他にもリチウムとアルミニウム、鉛、銅及びインジウム等とのリチウム合金や酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズなどの比較的電位が卑な電位でリチウムを吸蔵・放出できる金属酸化物や金属間化合物を形成する材料、同様にリチウムを吸蔵・放出できる窒化物、更にリチウムを吸蔵・放出できるポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーも使用可能である。

【0013】

なお、上述した炭素質材料や合金材料などへのリチウムのドーブは、電池作製後に電池内で電気化学的に行ってもよいし、電池作製後又は電池作製前に、正極又は正極以外のリチウム源から供給して電気化学的にドーブしてもよい。また、材料合成の際にリチウム含有材料として合成し、電池作製時には負極活物質に含有されている状態としてもよい。

40

【0014】

本発明の非水電解質二次電池用電極、即ち正極又は負極は、代表的には、帯状乃至は矩形をなす集電体の両面に、上述の各活物質と結着剤を含む正極合剤又は負極合剤を被覆した正極合剤層又は負極合剤層を形成することにより作製される。

ここで、集電体としては、集電機能を有する限り特に限定されず、形状的には、上記以外にも箔状、メッシュ及びエキスパンドメタル等の網状のものも用いられる。また、材質としては、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス及びニッケル等が用いられ、負極集電体にはリチウムと合金を形成しない銅箔、ステンレス及びニッケル箔が用いられる。

また、正極合剤又は負極合剤は、上記の活物質以外にポリビニルピロリドン等の公知の結

50

着剤や、必要に応じてグラファイト等の導電剤など公知の添加剤を混合して得ることができる。

正極合剤層又は負極合剤層の形成は、代表的には、集電体の両面に正極合剤又は負極合剤を塗布し、乾燥させることによって行われる。具体的には、結着材及び有機溶剤等を混合してスラリー状とした後、集電体上に塗布、乾燥して作成することができる。なお、結着材の有無にかかわらず、活物質に熱を加えたまま加圧成型することにより、強度を付与した電極を作成することも可能である。

【0015】

上記導電材としては、代表的にはグラファイト、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどの公知の炭素系材料、Al、Ti及びPtなどが挙げられる。

また、上記繊維状炭素は、繊維状に紡糸させた高分子やピッチからなるプリカーサーを熱処理する方法や、ベンゼン等の有機物蒸気を1000程度の基板上に直接流し、鉄微粒子等を触媒として炭素結晶を成長させる方法（気相成長法）などにより得ることができる。

【0016】

熱処理によって繊維状炭素を得る場合の、高分子系のプリカーサーとしては、ポリアクリロニトリル(PAN)やレーヨンの他、ポリアミド、リグニン及びポリビニルアルコール等が使用できる。また、ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類や、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等が使用できる。ピッチとなる出発原料としては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及び3,5-ジメチルフェノール樹脂等が挙げられる。これら石灰、ピッチは、炭素化の途中最高400程度で液状として存在し、その温度を保持す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500程度以上の温度になると固体の炭素前駆体、即ちセミコックスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

その他、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、ペンタフェン及びペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、これらの誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物及びカルボン酸イミド等）、又は混合物、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、フラジジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン及びフェナントリジン等の縮合複素環化合物、更にはこれらの誘導体も原料として使用可能である。

【0017】

また、上述の高分子系プリカーサー又はピッチ系プリカーサーを不融化又は安定化し、その後更に高温中で熱処理することで繊維状炭素が得られる。

まず、この不融化工程又は安定化工程では、繊維表面を酸、酸素及びオゾン等を用いて酸化を行い、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する。この際、処理方法はプリカーサーの種類によって適宜選択できる。但し、処理温度はプリカーサーの融点以下を選択する必要がある。また、必要に応じて複数回処理を繰り返し、安定化が十分に施されるようにしても良い。

次いで、この不融化又は安定化が施された高分子系プリカーサーやピッチ系プリカーサーを、窒素等の不活性ガス気流中、温度300~700で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1~100、到達温度900~1500、保持時間0~30時間程度の条件で焼することで繊維状炭素が得られる。なお、上記炭化工程は適宜省略しても良い。

【0018】

一方、繊維状炭素を気相成長法によって得る場合は、出発原料として気体状となり得る有機物であればいずれでも使用できる。例えば、エチレン、プロパン等の常温で気体状で存在するもの、又は熱分解温度以下の温度で加熱気化し得る有機物などを使用できる。

気化した有機物は、直接高温の基盤上に放出されることで繊維状炭素として結晶成長する。この際の温度は、400～1500程度が望ましく、出発原料である有機物の種類によって適宜選択できる。また、基盤の種類は、石英、ニッケル等が望ましく、出発原料である有機物の種類によって適宜選択できる。

このとき、結晶成長を促進するために触媒を用いることができる。例えば、鉄やニッケル又はその混合物等を微粒子化したものを使用できる他、黒鉛化触媒と称される金属やその酸化物も触媒として機能する。これらの触媒は、出発原料である有機物の種類によって適宜選択できる。

【0019】

繊維状炭素の外径や長さは調製条件によって適宜制御可能である。例えば、高分子を原料にする場合には繊維状に成形する際の吹き出しノズル内径などや、吹き出し速度によって適当な繊維径や長さを得ることができる。また、気相成長法による場合は、基盤や触媒などの結晶成長の核となる部分の大きさを適宜選択することで最適な繊維径を得ることができる。更に、原料となるエチレン、プロパン等の有機物の供給量を規定することにより繊維径や直線性を制御できる。

なお、得られた繊維状炭素は、更に不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100、到達温度2000以上、望ましくは2500以上、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で黒鉛化処理しても良い。

また、得られた繊維状炭素は、電極の厚みや活物質の粒径等に合わせて粉碎しても良く、紡糸時に単繊維となったものも使用可能である。粉碎は炭化、か焼の前後、又は黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行っても良い。

【0020】

また、本発明の電極が正極であるときは、導電材と繊維状炭素の総和（導電材比率＋繊維状炭素比率）は、正極形成に用いる正極合剤の総量に対して10%以下であることが好適である。添加量が10%を超える場合は、正極合剤中に含まれる正極活物質量が減少してしまい、十分な容量が得られにくい。また、繊維状炭素などが凝集し、スラリー状合剤の分散状態が良好でなくなり、電極塗布長、塗布厚みなどのバラツキの発生が起こり易い。更に、繊維状炭素は正極合剤の総量に対して0.2～5.0%添加することが好適である。添加量が0.2%未満では重負荷放電特性向上の効果が小さく、抵抗上昇が大きくなり易い。5.0%を超える場合は、正極合剤中で繊維状炭素などが凝集し、スラリー状合剤の分散状態が良好でなくなり、電極塗布長、塗布厚みなどのバラツキの発生が起こり易い。また、製造が困難となり易い。

【0021】

更にまた、上記正極合剤は、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム複合酸化物の混合活物質を含み、これらの混合比率は99：1～5：95であることが好適である。かかる混合比率とすることにより、リチウム・マンガン複合酸化物のメリットである、低価格、安定供給、熱的安定性に優れる特徴が得られるので有効である。

【0022】

次に、本発明の非水電解質二次電池について詳細に説明する。

かかる非水電解質二次電池は、正極活物質を含有する正極、負極及び非水電解質を備え、更に正極に導電材と繊維状炭素を含有して構成される。電池形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型、角型、コイン型及びボタン型等の種々の電池形状を採用することができる。

また、より安全性の高い密閉型非水電解液二次電池を得るべく、過充電等の異常時には電池内圧上昇により作動して電流を遮断させる安全弁等の手段を備えたものであることが望ましい。

本発明の非水電解質二次電池は、各種材料、特に正極に特定の導電材と繊維状炭素を用いて構成されているので、高容量で充放電サイクルに伴う容量維持率が高いものとなっている。

【0023】

代表的には、後述のように巻回電極を非水電解質とともに金属製やプラスチック製のケース等に收容して成るが、軽量性や薄さの観点からはフィルム状外装ケースに收容するのが望ましく、かかるフィルム状外装ケースを形成するラミネートフィルムの材料には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、溶融ポロプロピレン（PP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、ポリエチレン（PE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）及びポリアミド系合成高分子材料（商品名：ナイロン：Ny）等のプラスチック材料が用いられ、耐透湿性のバリア膜としてアルミニウム（Al）が用いられる。

【0024】

上記ラミネートフィルムの最も一般的な構成としては、外装層／金属膜（バリア膜）／シーラント層がPET／Al／PEのものを例示できる。また、この組み合わせに限らず、外装層／金属膜／シーラント層の構成において、Ny／Al／CPP、PET／Al／CPP、PET／Al／PET／CPP、PET／Ny／Al／CPP、PET／Ny／Al／Ny／CPP、PET／Ny／Al／Ny／PE、Ny／PE／Al／LLDPE、PET／PE／Al／PET／LDPE及びPET／Ny／Al／LDPE／CPP等の組み合わせを採用することもできる。なお、金属膜にAl以外の金属を採用し得ることはもちろんである。

10

【0025】

また、「非水電解質」については、本明細書では、電解質を非水媒体に分散乃至溶解したもの、及び固体電解質をいい、電解質をプロピレンカーボネートなどの非水溶媒に溶解した非水電解液の外、電解質をゲル状をなす非水分散媒（ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー）に溶解したもの、及びリチウムイオン伝導性を有する固体電解質をいうものとする。

20

なお、かかる非水電解質は、電解質を非水溶媒に溶解した非水電解液と、電解質をゲル状をなす非水分散媒に溶解したゲル状電解質と、固体電解質とに大別できる。

【0026】

ここで、非水溶媒に溶解させ又はゲル状非水分散媒に分散させる電解質としては、各種リチウム塩、例えば、LiCl、LiBr、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃又はLiB(C₆H₅)₄及びこれらを任意に組合わせた混合物などを使用でき、このうちでも特にLiPF₆やLiBF₄を使用することが望ましい。

30

【0027】

また、非水溶媒としては、従来の非水系リチウム電池と同様に非プロトン性溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -ブチロラクタン、スルホラン、メチルスルホラン、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、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、プロピ

40

オニトリル、アセトニトリル、アニソール、ジエチルエーテル、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル等を挙げることができる。特に、電圧安定性の観点からは、例えば、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン及び ϵ -バレロラクトン等の環状エステル、酢酸エチル及びプロピオン酸メチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン及び1,2-ジメトキシエタン等のエーテル等を使用することが望ましい。

また、これら非水溶媒は1種を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0028】

50

一方、ゲル状をなす非水分散媒としては、上記非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子が利用できる。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などのフッ素系高分子、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、またポリアクリロニトリルなどを使用できる。特に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。これらポリマーの分子量としては、30万～80万程度が適当である。

なお、ポリマーへの電解質の分散は、代表的には、電解質を非水溶媒に溶解した非水電解液にポリフッ化ビニリデン等のポリマーを溶解させ、ゾル化させることにより行うことができる。

【0029】

更に、固体電解質としては、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ることができる。無機固体電解質としては、窒化リチウム (Li_3N)、ヨウ化リチウム (LiI) などの結晶質固体電解質や、 $LiI \cdot Li_2S \cdot P_2S_6$ 系ガラス及び $LiI \cdot Li_2S \cdot B_2S_6$ 系ガラスなどリチウムイオン伝導性ガラスなどに代表される非晶質固体電解質等が挙げられる。また、高分子固体電解質としては、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物から成り、その高分子化合物は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、アクリレート系などを単独又は分子中に共重合、混合して用いることができる。

【0030】

次に、本発明の非水電解質二次電池の実施形態につき、図面を参照して具体的に説明する。

図1及び図2に示すように、非水電解液二次電池1はいわゆるリチウムイオン二次電池であり、帯状の正極2及び帯状の負極3がセパレータ4を介して積層されて長手方向に巻回されている楕円形状の電池素子が、電池缶5に収容されると共に、非水電解液が電池缶5に注入されてなる。なお、電池缶5の開口部は、電池蓋6により封口されている。

また、端子ピン7には、正極2から引き出された正極リード8が接続されており、電池缶5には、負極3から引き出された負極リード9が接続されている。従って、非水電解液二次電池1において、電池缶5は負極端子、端子ピン7は正極端子となる。

【0031】

正極2は、正極活物質を含有する正極活物質層が、正極集電体の両面上に形成されている。

この正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。また、負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極活物質層が、負極集電体の両面上に形成されている。負極集電体としては、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0032】

セパレータ4としては、例えば微孔性ポリプロピレンフィルム等を使用できる。

電池缶5及び電池蓋6としては、鉄、アルミニウム等を使用できる。但し、アルミニウム製の電池缶5及び電池蓋6を使用した場合は、リチウムとアルミニウムとの反応を防止する為に、正極リード8を電池缶5と溶接し、負極リード9を端子ピン7と接続する構造とする必要がある。

【0033】

以上のような構成の非水電解質二次電池1は、負極合剤中にセルローズ系増粘剤を含まず、フッ素系結着剤の含有量が多い従来の非水電解液二次電池と比較して、急速充放電でのサイクル特性が向上したものとなる。

【0034】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0035】

(実施例1)

1) 正極2の作製

10

20

30

40

50

正極活物質 I としてリチウム・マンガン複合酸化物を調整した。

まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と二酸化マンガン (MnO_2) と三酸化ニクロム (Cr_2O_3) とを混合し、空気中において 850 で 5 時間焼成してリチウムとマンガンと第 1 の元素 (M_a) としてクロムとを含むマンガン含有酸化物 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ を作製した。このとき Cr の y 値は 0.15 とした。得られた材料を X 線回折法 (X 線管球 Cuk) で調べたところ、JCPDS と比較してスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物とほぼ一致する回折ピークを有する化合物であった。次いで、得られたマンガン含有酸化物を粉砕し、平均粒径を 20 μm とした。平均粒径の測定はレーザ回折法により行った。

【0036】

次に、正極活物質 II としてリチウム・ニッケル複合酸化物を調整した。

水酸化ニッケル: 0.8 mol、水酸化コバルト: 0.15 mol、アルミ原子比: 0.05 mol に対して、水酸化リチウム: 0.95 mol を混合した。このようにして、 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の前駆体の混合物とし、次いで、この混合物を酸素雰囲気中、780 で 5 時間焼成することにより、リチウム・ニッケル複合酸化物として、 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を得た。得られた化合物について X 線回折法 (Cuk 線) で回折ピークを調べた。この結果、JCPDS に登録された LiNiO_2 にほぼ一致する回折ピークを有する化合物であった。次いで、得られたリチウム・ニッケル複合酸化物を粉砕し、平均粒径を 10 μm とした。平均粒径の測定は同様にレーザ回折法により行った。

【0037】

正極活物質 III としてリチウム・コバルト複合酸化物の調整を調整した。

炭酸リチウムと炭酸コバルトを 0.5 モル: 1.0 モルの比率で混合し、900 で 5 時間空気中で焼成し、粒径が $10.0 \pm 2.0 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 を得た。平均粒径の測定は同様にレーザ回折法により行った。

【0038】

このようにして得られたリチウム・ニッケル複合酸化物 0.93 重量部とリチウム・マンガン複合酸化物 92.07 重量部と、導電材であるグラファイトを 2 重量部と、繊維状炭素 (昭和電工株式会社製: 気相法炭素繊維) を 2 重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量部とを混合して正極混合物を調製し、この正極混合物を溶剤である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させてスラリー状にし、正極スラリー (正極合剤) を調製した。

得られた正極スラリーを正極集電体となる厚さ 20 μm の帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型し、帯状の正極 2 を作製した。

【0039】

2) 負極 3 の作製

フィラーとして石炭系コークス 100 重量部に、バインダとしてのコールタール系ピッチを 30 重量部を加え、約 100 で混合した後、プレス機により圧縮成型し、1000 以下の温度で熱処理することにより炭素成型体を作製した。次いで、この炭素成型体に 200 以下で溶融させたコールタール系ピッチを含浸し、1000 以下で熱処理するというピッチ含浸/熱処理工程を数回繰り返した後、不活性雰囲気中において 2700 で熱処理し、黒鉛化成型体を作製した。その後、この黒鉛化成型体を粉砕分級し、粉末状とした。

得られた黒鉛化粉末について、X 線回折法により構造解析を行ったところ、(002) 面の面間隔は 0.337 nm であり、(002) 面の C 軸結晶子厚みは 50.0 nm であった。また、ピクノメータ法により求めた真密度は 2.23 g/cm^3 であり、嵩密度は 0.83 g/cm^3 であり、更に、BET (Brunauer Emmett Teller) 法により求めた比表面積は $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、レーザ回折法により求めた粒度分布は、平均粒径が 31.2 μm であり、累積 10% 粒径が 12.3 μm であり、累積 50% 粒径が 29.5 μm であり、累計 90% 粒径が 53.7 μm であった。

10

20

30

40

50

負極活物質として上記の黒鉛を94重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を6重量部を混合した後、NMP中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。

次いで、この負極合剤を、負極集電体となる厚み15 μ mの銅箔の両面に塗布して乾燥した。その後、この電極を圧縮成形し、所定の寸法に裁断することにより負極3を得た。

【0040】

3) 非水電解液二次電池の作製

以上のようにして作製した帯状の負極3と正極2とを、厚さ20 μ mの微多孔性ポリプロピレンよりなるセパレータ4を介して負極3、セパレータ4、正極2セパレータ4の順に積層し、多数回巻回した。そして、最外周に位置する負極集電体である銅箔の最終端部を幅30mmのポリプロピレン製テープで固定することにより電極素子を作製した。

10

【0041】

このようにして作製した電極素子を、図2に示すようにニッケルめっきを施した鉄製扁平型電池缶5に収納し、負極リード9を電池缶5に溶接した。なお、電極素子の上下端面に絶縁シートを配置した。

次いで、アルミニウム製正極リード8を正極集電体から導出して、電池蓋6に取り付けられた正極端子7に溶接し、電池缶5と電池蓋とをレーザー溶接により固定した。

そして、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒にLiPF₆を1.0mol/lの割合で溶解電解液注入口から注入し、電解液注入口を溶接することで電池内の気密性を保持させ、図1及び図2に示すような、高さ(H)48mm、幅(W)34mm、厚み(T)6mmの角型非水電解液二次電池を作製した。

20

【0042】

(実施例2~20、比較例1~7)

表1に示す組成の正極合材を用いた以外は、実施例1と同様な操作を繰り返して、非水電解液二次電池を作製した。

図3に実施例で得られた電極(繊維状炭素添加品)と比較例で得られた電極(繊維状炭素添加無し品)の拡大写真を示す。

【0043】

<性能評価測定>

実施例1~20及び比較例1~7で得られた非水電解液二次電池を、重負荷放電した後、60℃環境にて充電状態で10日保存し、その後室温に戻して重負荷放電を2サイクル実施した。60℃保存前の容量に対する、60℃保存後での2サイクル目の容量を容量維持率として表1に示す。このとき、充電は1.0A、4.20V、3時間の定電流定電圧充電で行い、放電は5Aの定電流で3.0Vまで行った。

30

【0044】

【表1】

	正極合剤組成						導電材、 繊維状炭素 の総和	高温保存後 の容量維持率 (%)
	正極活物質 (%)			正極活物質 混合比 (I : II or III)	導電材 A グラファイト (%)	繊維状炭素 B (%)		
	I	II	III					
実施例1	92.07	0.93	—	99 : 1	2.0	2.0	4.0	95
実施例2	93.85	0.95	—	99 : 1	2.0	0.2	2.2	91
実施例3	93.56	0.94	—	99 : 1	2.0	0.5	2.5	92
実施例4	93.06	0.94	—	99 : 1	2.0	1.0	3.0	94
実施例5	91.08	0.92	—	99 : 1	2.0	3.0	5.0	96
実施例6	89.10	0.90	—	99 : 1	2.0	5.0	7.0	96
実施例7	89.78	4.72	—	95 : 5	2.0	0.5	2.5	92
実施例8	88.35	4.65	—	95 : 5	2.0	2.0	4.0	95
実施例9	70.88	23.62	—	75 : 25	2.0	0.5	2.5	92
実施例10	69.75	23.25	—	75 : 25	2.0	2.0	4.0	96
実施例11	47.25	47.25	—	50 : 50	2.0	0.5	2.5	93
実施例12	46.50	46.50	—	50 : 50	2.0	2.0	4.0	96
実施例13	23.62	70.88	—	25 : 75	2.0	0.5	2.5	94
実施例14	23.25	69.75	—	25 : 75	2.0	2.0	4.0	96
実施例15	9.45	85.05	—	10 : 90	2.0	0.5	2.5	94
実施例16	9.30	93.70	—	10 : 90	2.0	2.0	4.0	96
実施例17	4.72	89.78	—	5 : 95	2.0	0.5	2.5	94
実施例18	4.65	88.35	—	5 : 95	2.0	2.0	4.0	96
実施例19	93.56	—	0.94	99 : 1	2.0	0.5	2.5	91
実施例20	92.07	—	0.93	99 : 1	2.0	2.0	4.0	94
比較例1	94.05	0.95	—	99 : 1	2.0	0	2.0	89
比較例2	47.50	47.50	—	50 : 50	2.0	0	2.0	90
比較例3	4.75	90.25	—	5 : 95	2.0	0	2.0	93
比較例4	94.05	—	0.95	99 : 1	2.0	0	2.0	88
比較例5	47.50	—	47.50	50 : 50	2.0	0	2.0	89
比較例6	4.75	—	90.25	5 : 95	2.0	0	2.0	92
比較例7	94.05	0.95	—	99 : 1	5.0	0	5.0	89

【 0 0 4 5 】

表1及び図3から明らかなように、実施例1～20で得られた非水電解液二次電池は、本発明の好適形態であるので、60℃高温保存後での重負荷放電容量維持率が91%以上と重負荷放電特性が改善されていることがわかる。これに対して、繊維状炭素を添加しない従来型の二次電池(比較例1～6)は、容量維持率が低いことがわかる。更に、比較例7より、導電材を5%添加した場合でも、繊維状炭素を添加しないと同様に容量維持率が低いことがわかる。

正極活物質については、正極合剤中に占めるリチウム・マンガン複合酸化物Iと Li_xMnO_2 で表されるリチウム複合酸化物(リチウム・ニッケル複合酸化物II、又はリチウム・コバルト複合酸化物III)とをI : II (III) = 99 : 1 ~ 5 : 95の範囲で混合したところ、容量維持率の改善が認められた。

また、導電材Aと繊維状炭素Bの総和が10%を超えると、正極合剤中で導電材及び繊維状炭素などが凝集し、スラリー状合剤の性状(分散状態)が良好でなくなり、電極塗布長

10

20

30

40

50

、塗布厚みなどにバラツキが発生し易い。

以上の結果から、本発明は非水電解質二次電池の高温保存時の重負荷放電容量劣化改善に著しい効果があることがわかる。

【0046】

以上、本発明を若干の好適実施例により詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。即ち、高分子材料に電解質塩を溶解してなる固体電解質、又は電解質塩を非水溶媒に溶解した溶液を高分子マトリックス中に保持させたゲル状電解質を用いた非水電解質電池、いわゆる固体電解質電池にも適用可能である。固体電解質電池では、正極及び負極は、上述した非水電解液二次電池1の正極2及び負極3と同様の構成が採用できる。これら固体電解質やゲル状電解質を構成する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変性ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びこれらの複合ポリマーとして、ポリ(ビニリデンフルオロライド)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)、及びこれらを任意に組合わせた混合物が使用できる。なお、非水電解質として固体電解質又はゲル状電解質を使用する場合、セパレータを必ずしも設けなくともよく、これら固体電解質またはゲル状電解質がセパレータの代わりになる。

10

【0047】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、電極活物質を含む電極中に、導電材と繊維状炭素を共存させることとしたため、電極合剤中の電気導電性が確保され、高温環境使用時の電池内抵抗の増加を低減でき、重負荷放電特性に優れた非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】角型非水電解液二次電池の外観を示す斜視図である。

【図2】角型非水電解液二次電池の内部構成を示す断面図である。

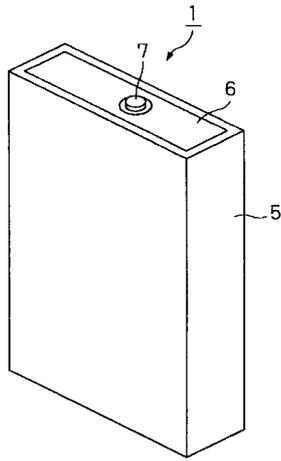
【図3】電極(繊維状炭素添加品と繊維状炭素添加無し品)の拡大写真である。

【符号の説明】

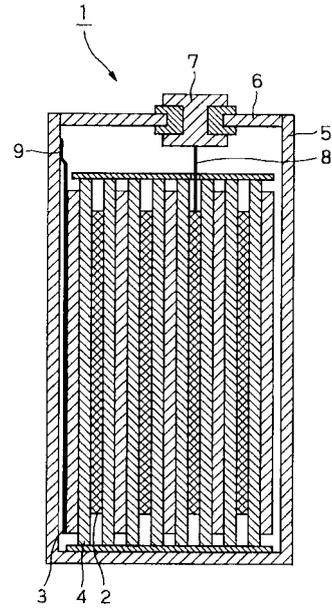
- 1 非水電解液二次電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電池缶
- 6 電池蓋
- 7 端子ピン
- 8 正極リード
- 9 負極リード

30

【図1】



【図2】



【図3】

繊維状炭素添加品(例)



繊維状炭素添加無し品(例)



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 7 6 4 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 6 8 0 9 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 3 8 6 7 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 2 7 3 4 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 0 8 1 4 7 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 4 5 6 0 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/36
H01M 4/50
H01M 4/62