

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4184583号
(P4184583)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 O 1
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 5
HO 1 M 2/08 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 4
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 3
	HO 1 M 4/48	1 O 2
請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-248750 (P2000-248750)	(73) 特許権者	000002325
(22) 出願日	平成12年8月18日(2000.8.18)		セイコーインスツル株式会社
(65) 公開番号	特開2002-63942 (P2002-63942A)		千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地
(43) 公開日	平成14年2月28日(2002.2.28)	(74) 代理人	100079212
審査請求日	平成16年10月15日(2004.10.15)		弁理士 松下 義治
		(72) 発明者	高杉 信一
			宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1
			株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ
			内
		(72) 発明者	菅野 佳実
			宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1
			株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ
			内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 コイン型非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極と非水溶媒、支持塩を含む電解液とセパレータ、ガスケットの部材からなるコイン型非水電解質電池において、正極活物質が $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ のいずれかであり、負極活物質が酸化タングステンまたはモリブデンとタングステンの複合酸化物からなり、前記正極活物質及び前記負極活物質の平均粒径が $10\mu m$ 以上で、 $10\mu m$ 以下の粒径のものを 40% 以上含まない、かつ前記非水溶媒の常圧での沸点が 200 以上であり、かつ前記支持塩がフッ素を含有し、かつ前記セパレータがガラス繊維または熱変形温度 230 以上の樹脂からなり、かつ前記ガスケットが熱変形温度 230 以上の樹脂からなることを特徴とするコイン型非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記常圧での沸点が 200 以上の非水溶媒が、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、 γ -ブチロラクトン(BL)から選ばれる単独または複合物であり、かつ前記支持塩が、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)、ホウフッ化リチウム($LiBF_4$)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム($LiCF_3SO_3$)から選ばれる単独または複合物であり、かつ前記熱変形温度が 230 以上の樹脂がポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、液晶ポリマーであることを特徴とする請求項1記載のコイン型非水電解質二次電池。

以 上

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な物質を負極及び正極の活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いるコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来よりコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池は、高エネルギー密度、軽量であるといった特徴により、機器のバックアップ用の電源としての用途が増加している。

10

【0003】

従来のコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池のほとんどは、何等かの形で負極の活物質にリチウムを加える必要があった。例えば、負極にリチウム - アルミニウム合金と正極に3V級のリチウム含有マンガ氧化物を用いた電池の場合、負極のアルミニウムにリチウムを圧着する必要があった。また、負極に炭素、正極に3V級のリチウム含有マンガ氧化物を用いた電池の場合、負極にリチウムを電気化学的に挿入する必要があった。

【0004】

該電池においては、電池の気密、液密、および正・負極缶の絶縁を保つガasketの材質が極めて重要である。従来ガasket材質としては、耐薬品性、弾力性、耐クリープ性にすぐれ、成形性がよく、射出成形可能で安価なポリプロピレンが用いられてきた。該電池は、主にメモリーバックアップ電源として用いる場合、該電池にハンダ付用の端子を溶接した後、メモリー素子とともにプリント基板上にハンダ付されることが多い。従来、プリント基板上へのハンダ付は、ハンダこてを用いて行なわれていたが、機器の小型化あるいは高機能化にともない、プリント基板の同一面積内に搭載される電子部品を多くする必要が生じハンダ付のためにハンダこてを挿入する隙間を確保することが困難となってきた。また、ハンダ付け作業もコストダウンのため自動化が求められていた。そこであらかじめプリント基板上のハンダ付を行なう部分にハンダクリーム等を塗布しておきその部分に部品を載置するか、あるいは、部品を載置後ハンダ小球をハンダ付部分に供給し、ハンダ付部分がハンダの融点以上、例えば、200～230 となるように設定された高温雰囲気

20

30

の炉内に部品を搭載したプリント基板を通過させることにより、ハンダを熔融させてハンダ付を行なう方法が用いられている（以下リフローハンダ付という）。従来の構成のコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池では、耐熱を考慮した材料が用いられていないため、リフローハンダ付時に電池としての機能が損なわれるという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように従来のコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池のほとんどは、製造工程において何等かの形で負極の活物質にリチウムを加える必要があったため、製造上、取扱いにくいリチウムの金属を使わなければならなかった。リチウムを金属の状態に加えるためには、さまざまな工程や設備が必要であった。例えば、リチウムを打ち抜きにより加える場合は、抜き型等にリチウムが付着しやすいため拭き取り等のメンテナンスをたびたび行う必要があった。また、危険物であるリチウムを保管する設備も必要であった。

40

【0006】

また、製造工程において何等かの形で負極の活物質にリチウムを加えたものはリフローハンダ付けにおいて安定性を欠いていた。

【0007】

例えば、3V級のリチウム含有マンガ氧化物 $Li_4Mn_5O_{12}$ を正極とし、リチウム - アルミ合金を負極とするコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池では、リフローハンダ付時、ほとんどの組み合わせの電解液や耐熱性の電池部材において電解液とリチウム合金が反応して、急激な膨らみや破裂が起こってしまう。

50

【0008】

また、3V級のリチウム含有マンガン酸化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を正極とし、リチウムを接触または電気化学的にドーブした炭素を負極とするコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池においても、電解液とリチウムがドーブした負極が反応して、急激な膨らみや破裂が起こってしまう。

【0009】

さらに、従来のコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池では、電解液、セパレータ、ガスケットともリフロー温度に耐えうるものとなっていないため、沸騰や溶解が起こってしまうという問題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の様な課題を解決するため、移動可能なリチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または LiNiO_2 または LiMnO_2 を正極活物質として用いた。負極としては、酸化タングステン、または、タングステンとモリブテンの複合酸化物を電極として用いた。

【0011】

移動可能なリチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または LiNiO_2 または LiMnO_2 や、酸化タングステンまたはモリブテンとタングステンの複合酸化物はリフロー温度でも電極と急激な反応をしにくい。そこで、リフローハンダ付けを可能とする電池とするため、さらに、電池の構成要素である電解液、セパレータ、ガスケットにおいても耐熱性があり、しかも電極との組み合わせにおいても電池性能を損なわないものをあらゆる検討の結果見つけ出した。それにより、リフロー温度にたえうるコイン型（ボタン型）非水電解質二次電池を提供することができた。

【0012】

【発明の実施の形態】

移動可能なリチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または LiNiO_2 または LiMnO_2 を用いることにより、製造工程で活物質にリチウムを加える必要がなくなった。 LiCoO_2 を正極として用いると、初期の電圧は約3Vであるが、電圧をかけること（充電）によりリチウムが移動し4Vとなる。移動したリチウムを吸蔵するように負極側に酸化タングステンやモリブテンとタングステンの複合酸化物を用いると電池電圧が3から2V程度の電池を作ることができる。

【0013】

リチウムアルミ合金または、リチウムを接触または電気化学的にドーブした炭素や酸化物を負極とすると電解液と負極が200℃を越えるリフロー温度において急激な反応が起こることが、われわれの実験により確認できた。一方、リチウムを原料の合成段階で焼成等により、予め含ませた酸化物である LiCoO_2 や LiNiO_2 は、リフロー温度においても、電解液と急激に反応しないことがわかった。

【0014】

そこで、移動可能なリチウムを含む LiCoO_2 または LiNiO_2 または LiMnO_2 からなる正極活物質と、酸化タングステンまたはモリブデンとタングステンの複合酸化物からなる負極活物質を電極として用いることとした。それにより、充放電時に移動するリチウムイオンをリフロー温度で不安定なリチウム合金または、リチウムを接触または電気化学的にドーブした炭素または酸化物の負極に頼らなくてよくなった。

【0015】

正極活物質として用いる LiCoO_2 または LiNiO_2 または LiMnO_2 は、移動可能なリチウムを含む酸化物であり、リフロー温度で安定であることが確認できた。

【0016】

また、コバルトとニッケルは複合化することが可能で $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ の形にしてもよい。さらに、コバルトまたはニッケルの一部をB、P、SiおよびMg等で置き換えることも可能である。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明で用いる活物質の平均粒子サイズは、リフローハンダ付け用途意外に用いる場合は、 $500\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下、特に $50\sim 0.1\ \mu\text{m}$ が良い。活物質の形態は、平均粒径 0.1 ミクロン以上 2.5 ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径 1 ミクロン以上 20 ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましく、特に好ましくは、平均粒径 0.1 ミクロン以上 2.5 ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径 3.5 ミクロン以上 9.5 ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましい。更に、上記一次粒子集合体において全体積の 80% 以上が粒径 1 ミクロン以上 15 ミクロン以下であることが好ましく、更に好ましくは全体積の 85% 以上であり、更に好ましく全体積の 90% 以上である。比表面積は $0.05\sim 100\ \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 50\ \text{m}^2/\text{g}$ 、特に $0.1\sim 30\ \text{m}^2/\text{g}$ が良い。

10

【0018】

リフローハンダ付けに用いる場合は、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上で、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒径のものを 40% 以上含まないことが好ましいことが実験によりわかった。平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の場合や、 $10\ \mu\text{m}$ 以下粒径のものを 40% 以上含む場合は、電解液と急激に反応して電池が膨らんでしまう場合があった。

【0019】

一方、負極活物質として用いる酸化物としては、電極電位が $1.5\sim 2.5\ \text{V}$ 付近であるものを用いた。

【0020】

本発明の酸化タングステン、またはタングステンとモリブデンの複合酸化物は、リフロー温度で安定で、しかも可逆的にリチウムを出し入れでき、電位的にも正極活物質より低い。

20

【0021】

酸化タングステン W_xO_y は、 $2 < x < 3$ 範囲で用いることができる。

【0022】

モリブデンとタングステンの複合酸化物 $\text{M}_x\text{W}_y\text{O}_z$ は、 $0 < x < 1$ 、 $2 < y < 3$ の範囲で用いることができる。

【0023】

電解液は、特に限定されることなく従来の非水二次電池に用いられている有機溶媒が用いられる。上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が用いられ、具体的には、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ピニレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、 γ -ブチロラクトン（BL）、2メチルブチロラクトン、アセチルブチロラクトン、バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル、テトラヒドロフラン（THF）、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステルなどの有機溶媒およびこれらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。

30

40

【0024】

50

また、上記有機溶媒の他にポリマーを用いることもできる。ポリマーとしては、従来より一般に使用されているものを用いることができ、例えば、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレングリコールジアクリレート架橋体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフォスファゼン架橋体、ポリプロピレングリコールジアクリレート架橋体、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体、ポリプロピレングリコールメチルエーテルアクリレート架橋体等が好ましく用いられる。

【0025】

電解液（非水溶媒）中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物（例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類）などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛化物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温（60以上）貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下であることが好ましい。

10

【0026】

リフローハンダ付けを行うには、電解液として、常圧での沸点が200以上の非水溶媒を用いることがリフロー温度で安定であることがわかった。リフロー温度は250程度に上がる場合があるが、その温度で電池内部の圧力が上がっているせいか常圧での沸点が204のγ-ブチロラクトン（BL）を用いた場合でも電池の破裂はなかった。正負極との組み合わせにおいて、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、γ-ブチロラクトン（BL）から選ばれる単独または複合物で用いることが良好であった。

20

【0027】

支持塩としては過塩素酸リチウム（LiClO₄）、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）、ホウフッ化リチウム（LiBF₄）、六フッ化砒素リチウム（LiAsF₆）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などのリチウム塩（電解質）の1種以上の塩を用いることができる。非水溶媒に対する溶解量は、0.5～3.0モル/lとすることが望ましい。

【0028】

リフローハンダ付けを行うには、LiClO₄等の塩素系のもよりフッ素を含有する支持塩である六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）、ホウフッ化リチウム（LiBF₄）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）が、熱的にも電気特性的にも安定であった。

30

【0029】

ポリマーと支持塩を混合して用いる固体電解質は、溶媒除去法などで作製される。ポリマーと支持塩をアセトニトリルや1、2-ジメトキシエタンなどに溶解した後、本発明のセパレーターに塗布し乾燥する方法である。また、PEOと支持塩を溶解した溶液にポリピロールを分散させ、溶媒を除去する方法もある。メタクリル酸エステルを骨格に持つ複合体（POE-PMMA）では、モノマーと支持塩の混合物を加熱や光照射により重合させることもできる。

40

【0030】

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。リフローハンダ付け用としては、ガラス繊維が最も安定して用いることができるが、熱変形温度が230以上のポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドなどの樹脂を用いることもできる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01～10μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる例えば、5～300μmが用いられる。

【0031】

50

ガスケットも通常ポリプロピレン等が用いられるがリフローハンダ付けを行う場合は、熱変形温度が230以上の樹脂であるポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドがリフロー温度での破裂等がなく、しかもリフロー後の保存においてもガスケットの変形による漏液などの問題がなかった。

【0032】

この他、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、液晶ポリマーが使用できる。また、この材料に10重量%程度以下の添加量でガラス繊維、マイカウイスキー、セラミック微粉末等を添加したものであっても、本実験と同様の効果を発揮することが実験によって判明している。

10

【0033】

電極形状は、電池の形状がコインやボタンの場合、正極活物質や負極活物質の合剤をペレットの形状に圧縮し用いられる。また、薄型のコインやボタンのときは、シート状に成形した電極を打ち抜いて用いてもよい。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。

【0034】

ペレットのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~5t/cm²が好ましい。プレス温度は、室温~200が好ましい。

20

【0035】

電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤の種類は特に限定されず、金属粉末でもよいが、炭素系のものが特に好ましい。炭素材料はもっとも一般的で、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等が使われる。また、金属では、銅、ニッケル、銀等の金属粉、金属繊維が用いられる。導電性高分子も使用される。

【0036】

炭素の添加量は、混合比は活物質の電気伝導度、電極形状等により異なり特に限定されないが、負極の場合1~50重量%が好ましく、特に2~40重量%が好ましい。

30

【0037】

炭素の粒径は平均粒径で0.5~50μmの範囲、好ましくは0.5~15μmの範囲、より好ましくは0.5~6μmの範囲にすると活物質間の接触性が良好になり、電子伝導のネットワーク形成が向上し、電気化学的な反応に関与しない活物質が減少する。

【0038】

結着剤は、電解液に不溶のものが好ましいが特に限定されるものではない。通常、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸中和物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー(EPM)、スルホン化EPM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの多糖類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましい。

40

【0039】

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。本発明の場合、炭素、ガラスなどの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

50

【 0 0 4 0 】

電極活物質の集電体としては、電気抵抗の小さい金属板が好まれる。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、タングステン、金、白金、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。ステンレス鋼は二相ステンレスが腐食に対して有効である。コイン、ボタン電池の場合は電池の外部になる方にニッケルめっきすることが行われる。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

【 0 0 4 1 】

負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、タングステン、金、白金、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al - Cd合金などが用いられる。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

10

【 0 0 4 2 】

電極活物質と集電体を導電性の接着剤により固定することも可能である。導電性の接着剤としては、溶剤に溶かした樹脂に炭素や金属の粉末や繊維を添加したのや導電性高分子を溶解したの等が用いられる。

【 0 0 4 3 】

ペレット状の電極の場合は、集電体と電極ペレットの間に塗布し電極を固定する。この場合の導電性接着剤には熱硬化型の樹脂が含まれる場合が多い。

20

【 0 0 4 4 】

コイン、ボタン電池の場合、ガスケットと正・負極缶の間にアスファルトピッチ、ブチルゴム、フッ素系オイル、クロロスルホン化ポリエチレン、エポキシ樹脂等の1種または混合物のシール剤が用いられる。シール剤が透明の場合は着色して、塗布の有無を明確にすることも行われる。シール剤の塗布法としては、ガスケットへのシール剤の注入、正・負極缶への塗布、ガスケットのシール剤溶液へのディッピング等がある。

【 0 0 4 5 】

本発明の非水電解質二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、携帯電話、ページャー等のバックアップ電源、発電機能を有する腕時計の電源等がある。

【 0 0 4 6 】

本発明の電池は除湿雰囲気または、不活性ガス雰囲気で組み立てることが望ましい。また、組み立てる部品も事前に乾燥するところが好ましい。ペレットやシートおよびその他の部品の乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが好ましい。温度は80～350の範囲が好ましく、特に100～250の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ50ppm以下にすることが充放電サイクル性向上の点で好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

40

【 0 0 4 8 】

【実施例】

本実施例は、正極活物質としてLiCoO₂、負極活物質としWO₂を用いた場合である。下記のようにして作製した正極、負極及び電解液を用いた。また、電池の大きさは外径4.8mm、厚さ1.4mmであった。電池断面図を図1に示した。

【 0 0 4 9 】

実施例1として、正極は次の様にして作製した。市販のLiCoO₂を粉碎したものに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を重量比LiCoO₂：グラファイト：ポリアクリル酸=90：8：2の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm²で直径2.4mmのペレットに加圧成形した。その後、この様に

50

して得られた正極ペレット101を炭素を含む導電性樹脂接着剤からなる電極集電体102を用いて正極ケース103に接着し一体化した後、250℃で12時間加熱乾燥した。

【0050】

負極は、次の様にして作製した。市販のWO₂を粉砕したものを活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比70：25：5の割合で混合して負極合剤とし、この合剤を2ton/cm²で直径2.4mmのペレットに加圧成形したものを用いた。その後、この様にして得られた負極ペレット104を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体2を用いて負極ケース105に接着し一体化した後、250℃で12時間加熱乾燥した。

【0051】

電解液107は、BL、ECの体積比1：1混合溶媒にLiBF₄を1mol/l溶解したものを5μL、電池缶内に封入した。ガスケット108は、PPS製のものをを用いた実施例2として、正極は次の様にして作製した。市販のLiCoO₂を粉砕したものに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を重量比LiCoO₂：グラファイト：ポリアクリル酸=90：8：2の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm²で直径2.4mmのペレットに加圧成形した。その後、この様にして得られた正極ペレット101を炭素を含む導電性樹脂接着剤からなる電極集電体102を用いて正極ケース103に接着し一体化した後、250℃で12時間加熱乾燥した。

【0052】

負極は、次の様にして作製した。市販のWO₃を粉砕したものを活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比70：25：5の割合で混合して負極合剤とし、この合剤を2ton/cm²で直径2.4mmのペレットに加圧成形したものをを用いた。その後、この様にして得られた負極ペレット104を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体2を用いて負極ケース105に接着し一体化した後、250℃で12時間加熱乾燥した。

【0053】

電解液107は、BL、ECの体積比1：1混合溶媒にLiBF₄を1mol/l溶解したものを5μL、電池缶内に封入した。ガスケット108は、PPS製のものをを用いた実施例3として、正極は次の様にして作製した。市販のLiCoO₂を粉砕したものに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸を重量比LiCoO₂：グラファイト：ポリアクリル酸=90：8：2の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm²で直径2.4mmのペレットに加圧成形した。その後、この様にして得られた正極ペレット101を炭素を含む導電性樹脂接着剤からなる電極集電体102を用いて正極ケース103に接着し一体化した後、250℃で12時間加熱乾燥した。

【0054】

負極は、次の様にして作製した。市販のWO₂とMoO₂をモル比で1：1になるようにしたものを自動乳鉢で30分粉砕し、窒素中で700℃12時間焼成しそれを活物質として用いた。この活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤としてポリアクリル酸をそれぞれ重量比70：25：5の割合で混合して負極合剤とし、この合剤を2ton/cm²で直径2.4mmのペレットに加圧成形したものをを用いた。その後、この様にして得られた負極ペレット104を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる電極集電体2を用いて負極ケース105に接着し一体化した後、250℃で12時間加熱乾燥した。

【0055】

電解液107は、BL、ECの体積比1：1混合溶媒にLiBF₄を1mol/l溶解したものを5μL、電池缶内に封入した。ガスケット108は、PPS製のものをを用いた図2に実施例1の、図3に実施例2の、図4に実施例3の充放電曲線を示した。図2は、正極活物質としてLiCoO₂、負極活物質としてWO₂を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：50μA定電流、3.3V48時間定電圧保持、放電：10μA定電流、終止電圧1.8Vで行った時の充放電特性を示す図である。

10

20

30

40

50

【0056】

図3は、正極活物質として LiCoO_2 、負極活物質とし WO_3 を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：50 μA 定電流、3.3V48時間定電圧保持、放電：10 μA 定電流、終止電圧1.8Vで行った時の充放電特性である。図4は、正極活物質として LiCoO_2 、負極活物質とし MoO_5WO_2 を用いたコイン型リチウム二次電池を充電：50 μA 定電流、3V48時間定電圧保持、放電：10 μA 定電流、終止電圧2Vで行った時の充放電特性である。

【0057】

図2と図3の充電は50 μA 定電流、3.3V、48時間定電圧保持、放電は10 μA 定電流、終止電圧1.8V、図4の充電は50 μA 定電流、3V、48時間定電圧保持、放電は10 μA 定電流、終止電圧2Vで行った。

10

【0058】

図2から図4に示した結果より、正極活物質が LiCoO_2 または LiNiO_2 からなり、負極活物質が酸化タングステンまたは MoO_5WO_2 からなる非水電解質二次電池は、容量およびサイクル特性において良好な結果を示した。

【0059】

リフローハンダ付けを行うことにおいては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、 γ -ブチロラクトン(BL)から選ばれるもの、と六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)から選ばれるものを電解液として用いることにおいて良好な結果を示した。

20

【0060】

【発明の効果】

以上詳述した様に、本発明は、移動可能なリチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または LiNiO_2 からなる正極活物質と、酸化タングステンまたは、タングステンとモリブデンの複合酸化物からなる負極活物質を用いることにより、取扱い上煩雑であった金属リチウムを組立の製造工程で用いなくともよくなった。

【0061】

さらに、移動可能なリチウムを含む酸化物である LiCoO_2 または LiNiO_2 や酸化タングステンまたはモリブデンとタングステンの複合酸化物はリフロー温度でも電極と急激な反応をしにくいため、電池の構成要素である電解液、セパレータ、ガスケットにおいても耐熱性があるものを組み合わせることにより、リフロー温度に耐え得るコイン型(ボタン型)非水電解質二次電池を提供することができた。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン型リチウム二次電池の断面図

【図2】本発明の実施例1の電池の放電特性を示す図である。

【図3】本発明の実施例2の電池の放電特性を示す図である。

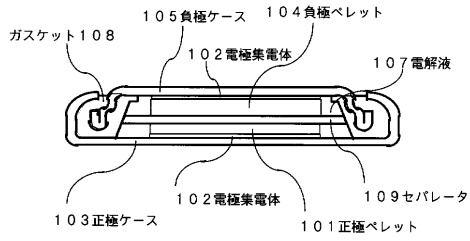
【図4】本発明の実施例3の電池の放電特性を示す図である。

【符号の説明】

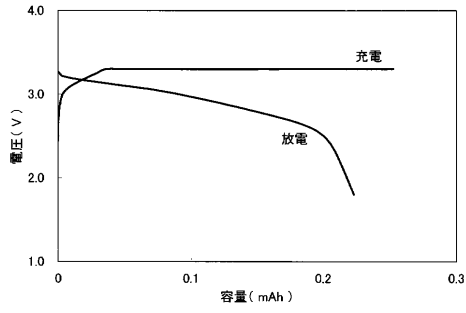
- 101 正極ペレット
- 102 電極集電体
- 103 正極ケース
- 104 負極ペレット
- 105 負極ケース
- 107 電解液
- 108 ガスケット
- 109 セパレータ

40

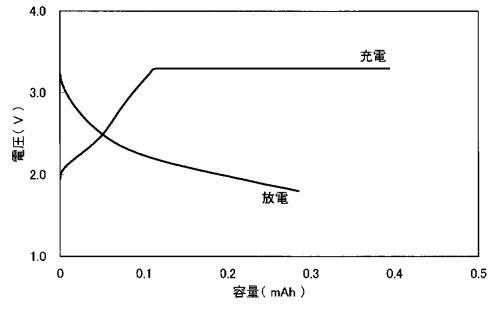
【図1】



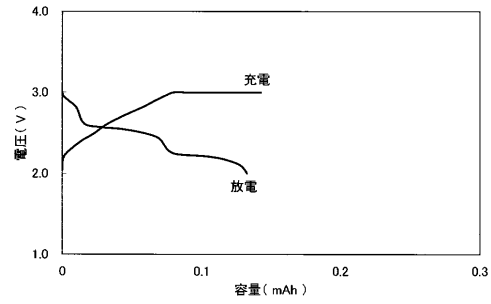
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M	4/48	1 0 1
H 0 1 M	2/08	W
H 0 1 M	2/16	F
H 0 1 M	2/16	P

(72)発明者 渡邊 俊二

宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1 株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ内

(72)発明者 酒井 次夫

宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1 株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開平08-213008(JP,A)

特開平06-215770(JP,A)

特開平10-040960(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 10/40、4/00-4/62、2/14-2/16