

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4746275号
(P4746275)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 4
HO 1 M	4/587	(2010.01)	HO 1 M	4/58	1 O 3

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-36685 (P2004-36685)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成16年2月13日 (2004.2.13)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2005-228620 (P2005-228620A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年8月25日 (2005.8.25)	(74) 代理人	100091351
審査請求日	平成19年2月13日 (2007.2.13)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物及び結着剤を含む負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、前記炭素質物は、X線回折法による(100)面の回折を表すピークの高さ(I_{100})に対する(101)面の回折を表すピークの高さ(I_{101})の比を I_{101}/I_{100} とした際に、 $1.5 < I_{101}/I_{100} < 2.7$ で、(002)面の面間隔 d_{002} が 0.3365 nm 以下で、かつBET法による比表面積が $2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、前記結着剤は、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を含むことを特徴とする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】

近年、移動体通信機、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブルCD(MD)プレーヤー、コードレス電話等の電子機器の小形化、軽量化を図る上で、これらの電子機器の電源として、特に小型で大容量の電池が求められている。

【0003】

これら電子機器の電源として普及している電池としては、アルカリマンガン電池のような一次電池や、ニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池等の二次電池が挙げられる。その中でも、正極にリチウム複合酸化物を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素質物を用いた非水電解質二次電池が、小型軽量で単電池電圧が高く、高エネルギー密度を得られることから注目されている。

【0004】

特許文献1には、正極活物質及び負極活物質のうち少なくとも一方の活物質表面の結着材の膜厚を15nm以下にすることにより、活物質へのリチウムイオンの出入りを円滑にして高負荷放電特性を改善することが記載されている。

【0005】

しかしながら、結着材の膜厚を薄くするだけでは活物質のリチウム吸蔵放出特性の本質的な改善には至らず、低温（例えば、-20程度）環境下で使用した際に高容量が得られないという問題点を生じた。

【特許文献1】特開平11-86866号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、低温放電特性が改善された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物及び結着剤を含む負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、前記炭素質物は、X線回折法による(100)面の回折を表すピークの高さ(I_{100})に対する(101)面の回折を表すピークの高さ(I_{101})の比を I_{101}/I_{100} とした際に、 $1.5 < I_{101}/I_{100} < 2.7$ で、(002)面の面間隔 d_{002} が 0.3365nm 以下で、かつBET法による比表面積が $2 \sim 5\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であり、前記結着剤は、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を含むことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、低温放電特性に優れる非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池の一実施形態を説明する。

【0010】

この非水電解質二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物及び結着剤を含む負極と、非水電解質とを具備した非水電解質二次電池であって、前記結着剤は、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩($\text{R}_{\text{cell}}-\text{OCH}_2\text{COONa}$)を含むことを特徴とするものである。

【0011】

以下、正極、負極及び非水電解質について説明する。

【0012】

1) 正極

この正極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持され、活物質を含む正極層とを含む。

【0013】

前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中で

10

20

30

40

50

も、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。なお、正極活物質としては、1種類の酸化物を単独で使用しても、あるいは2種類以上の酸化物を混合して使用しても良い。

【0014】

正極層には導電剤を含有させても良い。前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0015】

正極層には結着剤を含有させることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエーテルサルフォン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

10

【0016】

前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0017】

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

20

【0018】

前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0019】

2) 負極

前記負極は、集電体と、集電体の片面もしくは両面に担持される負極層とを含む。

【0020】

前記負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（ $\text{R}_{\text{cell}}-\text{OCH}_2\text{COONa}$ ）を含有する結着剤とを含む。

【0021】

カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩のpHは5～8の範囲にすることが望ましい。これは、pHが5～8の範囲を外れると、スチレンブタジエンラバー（SBR）のエマルジョンを併用した場合に前記エマルジョンが変質する恐れがあるからである。

30

【0022】

カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の1%濃度水溶液の粘度は、400～1000 mPa・s（B型粘度計を使用し、25、60回転）の範囲にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。前記粘度を400 mPa・s未満にすると、ボールミル以外の手段で攪拌を行なった場合に負極スラリーの調製が困難になる恐れがある。一方、前記粘度を1000 mPa・sより大きくすると、攪拌手段にボールミルを用いても負極スラリーの調製が困難になる恐れがある。好ましい粘度範囲は、800～1000 mPa・sである。

40

【0023】

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩の数平均分子量は100000～300000の範囲にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。数平均分子量を100000未満にすると、活物質同士を結着する機能が低下するため、活物質間の導通が不十分になって高い低温放電特性を得られない恐れがある。一方、数平均分子量が300000を超えるものは、炭素質物におけるリチウムイオンの吸蔵放出を阻害する恐れがある。数平均分子量のより好ましい範囲は、120000～200000である。

【0024】

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩のエーテル化度（カルボキシメチル基の置換

50

度)は、0.6 ~ 1.5の範囲にすることが好ましい。これは以下に説明する理由によるものである。エーテル化度を0.6未満にすると、ペースト中の溶媒(水)に対する膨潤性と可溶性が低下するため、負極中にナトリウム塩が均一に分散しなくなって高い低温放電特性を得られない恐れがある。一方、エーテル化度が1.5を超えると、炭素質物の表面が前記ナトリウム塩で覆われてリチウムイオンの吸蔵放出が阻害される恐れがある。

【0025】

カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の配合量は、炭素質物100重量部に対して0.5 ~ 2.5重量部の範囲にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。配合量を0.5重量部未満にすると、ナトリウム塩添加による効果を十分に得られない恐れがある。一方、配合量が2.5重量部を超えると、炭素質物表面がナトリウム塩で覆われて高い低温放電特性を得られない可能性がある。配合量のより好ましい範囲は、炭素質物100重量部に対して1 ~ 1.8重量部である。

10

【0026】

炭素質物間の結着強度を高くするためにスチレンブタジエンラバー(SBR)を併用することが望ましい。なお、SBRはエマルジョンの形態で使用することができる。SBRを併用する場合、SBRの配合量は、炭素質物100重量部に対して0.5 ~ 2重量部の範囲にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。配合量を0.5重量部未満にすると、炭素質物間の結着強度が低下して負極の導電性が低くなる恐れがある。一方、配合量を2重量部より多くするには、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の配合量を少なくする必要があるため、低温放電特性が改善されない恐れがある。配合量のより好ましい範囲は、炭素質物100重量部に対して1 ~ 1.8重量部である。

20

【0027】

前記炭素質物としては、例えば、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、熱分解気相炭素質物、樹脂焼成体などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料；熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ系炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体などに500 ~ 3000で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料；等を挙げることができる。

【0028】

中でも、X線回折法による(100)面の回折を表すピークの高さ(I_{100})に対する(101)面の回折を表すピークの高さ(I_{101})の比を I_{101}/I_{100} とした際に、1.5 I_{101}/I_{100} 2.7で、(002)面の面間隔 d_{002} が0.3365 nm以下で、かつBET法による比表面積が2 ~ 5 m²/gの範囲である炭素質物が好ましい。

30

【0029】

ピーク高さ比(1.5 I_{101}/I_{100} 2.7)を前記範囲に規定するのは以下に説明する理由によるものである。ピーク高さ比($I_{(101)}/I_{(100)}$)を1.5未満にすると、炭素の結晶構造の六角網面間の配列の規則性が著しく損なわれるため、面内方向のLiイオンの拡散が妨げられる恐れがある。一方、ピーク高さ比($I_{(101)}/I_{(100)}$)が2.7を超えると、六角網面の配列の規則性が高くなるため、結晶子端部に非水電解質に対して活性な構造が露出しやすく、負極と非水電解質との反応により負極表面に高抵抗な皮膜が形成される恐れがある。ピーク高さ比($I_{(101)}/I_{(100)}$)のさらに好ましい範囲は、1.7 I_{101}/I_{100} 2.7である。

40

【0030】

面間隔 d_{002} を0.3365 nm以下にするのは、面間隔 d_{002} が0.3365 nmを超える炭素質物は、活性が低いため、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を添加しても低温放電特性を改善できない恐れがある。面間隔 d_{002} のさらに好ましい範囲は、0.336 nm以下である。また、面間隔 d_{002} の下限値は、完全な黒鉛結晶における(002)面の面間隔 d_{002} 、すなわち0.3354 nmにすることが好ましい。

【0031】

BET法による比表面積を前記範囲に規定するのは以下に説明する理由によるものである。比表面積を2 m²/g未満にすると、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を添

50

加しても低温放電特性を改善できない恐れがある。一方、比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える炭素質物は、活性が高いため、表面がカルボキシメチルセルロースナトリウム塩で覆われて高い低温放電特性を得られない可能性がある。比表面積のさらに好ましい範囲は、 $2 \sim 4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0032】

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0033】

前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

10

【0034】

3) 非水電解質

非水電解質は、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解される電解質（例えば、リチウム塩）とを含むものである。非水電解質の形態は、液状、ゲル状あるいは固体状にすることができる。

【0035】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、六フッ化砒素酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を用いることができ、2種類以上混合して使用してもよい。

20

【0036】

非水溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、1,3-プロペンスルトン (PRS)、1,4-ブチレンスルトン (BTS)、1,3-プロパンスルトン (PS) 等を用いることができ、2種類以上混合して

30

【0037】

前記非水溶媒に界面活性剤、例えばトリオクチルフォスフェート (TOP) を添加することが好ましい。このような界面活性剤の添加により非水電解質のセパレータに対する濡れ性を改善することが可能になる。

【0038】

前記非水溶媒中の前記電解質の濃度は、0.5モル/L以上にすることが好ましい。

【0039】

上述した正極及び負極を用いて電極群を作製することができる。電極群は、例えば、正極と負極の間にセパレータあるいは固体電解質層を介在させることにより形成される。具

40

【0040】

(i) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回する。

【0041】

(ii) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回する。

【0042】

(iii) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮する。

【0043】

(iv) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて1回以上折り曲げる。

50

【0044】

(v) 正極と負極とをその間にセパレータを介在させながら積層する。

【0045】

電極群には、プレスを施さなくても良いが、正極、負極及びセパレータの一体化強度を高めるためにプレスを施しても良い。また、プレス時に加熱を施すことも可能である。

【0046】

電極群には、正極、負極及びセパレータの一体化強度を高めるために、接着性高分子を含有させることができる。接着性高分子としては、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、またはポリエチレンオキサイド(PEO)等を挙げることができる。

10

【0047】

セパレータとしては、微多孔性の膜、織布、不織布、これらのうち同一材または異種材の積層物等を用いることができる。セパレータを形成する材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー等を挙げることができる。セパレータの形成材料としては、前述した種類の中から選ばれる1種類または2種類以上を用いることができる。

【0048】

前記セパレータの厚さは、30 μm 以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は25 μm 以下である。また、厚さの下限値は5 μm にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は8 μm である。

20

【0049】

前記セパレータは、120、1時間での熱収縮率を20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0050】

前記セパレータは、多孔度が30~60%の範囲であることが好ましい。多孔度のより好ましい範囲は、35~50%である。

【0051】

前記セパレータは、空気透過率が600秒/100 cm^3 以下であることが好ましい。空気透過率は、100 cm^3 の空気がセパレータを透過するのに要した時間(秒)を意味する。空気透過率の上限値は500秒/100 cm^3 にすることがより好ましい。また、空気透過率の下限値は50秒/100 cm^3 にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は80秒/100 cm^3 である。

30

【0052】

セパレータの幅は、正極と負極の幅に比べて広くすることが望ましい。このような構成にすることにより、正極と負極がセパレータを介さずに直接接触するのを防ぐことができる。

【0053】

上記電極群が収納される容器の形状は、例えば、有底円筒形、有底矩形筒型、袋状、カップ状等にすることができる。

【0054】

この容器は、例えば、樹脂層を含むラミネートフィルム、金属板、金属フィルム等から形成することができる。

40

【0055】

前記ラミネートフィルムに含まれる樹脂層は、例えば、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)、ポリアミド等から形成することができる。樹脂層は、1種類もしくは2種類以上の樹脂から形成することが可能である。特に、金属層と前記金属層の少なくとも一部に形成された樹脂層とを含むラミネートフィルムを用いることが望ましい。前記金属層は、水分を遮断する役割と容器の形状保持を担う。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類または2

50

種類以上の金属から形成することができる。

【0056】

前記金属板及び前記金属フィルムは、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムからそれぞれ形成することができる。

【0057】

本発明は、薄型、角形、円筒形あるいはコイン型等の様々な形態の非水電解質二次電池に適用可能である。このうちの薄型、角形、円筒形非水電解質二次電池の一例を図1～図4を参照して説明する。

【0058】

図1は、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す斜視図、図2は図1の薄型非水電解質二次電池を短辺方向に沿って切断した部分断面図で、図3は本発明に係る非水電解質二次電池の一例である角形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図、図4は本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図である。

10

【0059】

まず、薄型非水電解質二次電池について説明する。

【0060】

図1に示すように、矩形のカップ状をなす容器本体1内には、電極群2が収納されている。電極群2は、正極3と、負極4と、正極3と負極4の間に配置されるセパレータ5を含む積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。非水電解質は、電極群2に保持されている。容器本体1の縁の一部は幅広になっており、蓋板6として機能する。容器本体1と蓋板6は、それぞれ、ラミネートフィルムから構成される。このラミネートフィルムは、樹脂層7と、熱可塑性樹脂層8と、樹脂層7と熱可塑性樹脂層8の間に配置される金属層9とを含む。容器本体1には蓋体6が熱可塑性樹脂層8を用いてヒートシールによって固定され、それにより容器内に電極群2が密封される。正極3には正極タブ10が接続され、負極4には負極タブ11が接続され、それぞれ容器の外部に引き出されて、正極端子及び負極端子の役割を果たす。

20

【0061】

次いで、角形非水電解質二次電池について説明する。

【0062】

図3に示すように、例えばアルミニウムのような金属製の有底矩形筒状容器12内には、電極群13が収納されている。電極群13は、正極14、セパレータ15及び負極16がこの順序で積層され、扁平状に捲回されたものである。中央付近に開口部を有するスペーサ17は、電極群13の上方に配置されている。

30

【0063】

非水電解質は、電極群13に保持されている。防爆機構18aを備え、かつ中央付近に円形孔が開口されている封口板18bは、容器12の開口部にレーザ溶接されている。負極端子19は、封口板18bの円形孔にハーメチックシールを介して配置されている。負極16から引き出された負極タブ20は、負極端子19の下端に溶接されている。一方、正極タブ(図示しない)は、正極端子を兼ねる容器12に接続されている。

40

【0064】

次いで、円筒形非水電解質二次電池について説明する。

【0065】

ステンレスからなる有底円筒状の容器21は、底部に絶縁体22が配置されている。電極群23は、前記容器21に収納されている。前記電極群23は、正極24、セパレータ25、負極26及びセパレータ25を積層した帯状物を前記セパレータ25が外側に位置するように渦巻き状に捲回した構造になっている。

【0066】

前記容器21内には、非水電解質が収容されている。中央部が開口された絶縁紙27は、前記容器21内の前記電極群23の上方に配置されている。絶縁封口板28は、前記容

50

器 2 1 の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板 2 8 は前記容器 2 1 に固定されている。正極端子 2 9 は、前記絶縁封口板 2 8 の中央に嵌合されている。正極リード 3 0 の一端は、前記正極 2 4 に、他端は前記正極端子 2 9 にそれぞれ接続されている。前記負極 2 6 は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器 2 1 に接続されている。

【 0 0 6 7 】

以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池は、負極の結着剤にカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を含むため、低温放電特性を向上することができる。

【 0 0 6 8 】

すなわち、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、X線回折法による(100)面の回折を表すピークの高さ(I_{100})に対する(101)面の回折を表すピークの高さ(I_{101})の比を I_{101}/I_{100} とした際に、 $1.5 < I_{101}/I_{100} < 2.7$ で、(002)面の面間隔 d_{002} が 0.3365 nm 以下で、かつBET法による比表面積が $2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である炭素質物を用いる際に、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を含む結着剤を使用すると、炭素質物の表面を覆うことなく炭素質物同士を良好に結着することができるため、 -20 程度の低温においても高容量が得られることを見出したのである。

【 0 0 6 9 】

さらに、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩とSBRを併用すると、炭素質物間の導通をさらに良好にすることができ、低温放電特性をより向上できることも究明することができた。

【 0 0 7 0 】

[実施例]

以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【 0 0 7 1 】

(実施例 1)

< 正極の作製 >

まず、リチウムコバルト酸化物(Li_xCoO_2 ; 但し、 x は $0 < x < 1$ である)粉末90重量%に、アセチレンブラック5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%のジメチルフォルムアミド(DMF)溶液とを加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。

【 0 0 7 2 】

< 負極の作製 >

粉末X線回折による(002)面の面間隔(d_{002})、ピーク高さ比($I_{(101)}/I_{(100)}$)及びBET法による比表面積が下記表1に示す値である人造黒鉛(日立化成製の型番MAG)を用意した。

【 0 0 7 3 】

なお、(002)面の面間隔 d_{002} は、粉末X線回折スペクトルから半値幅中点法により求めた値である。この際、ローレンツ散乱等の散乱補正は、行わなかった。

【 0 0 7 4 】

また、ピーク高さ比($I_{(101)}/I_{(100)}$)は、同様にCuK α 線を用いて測定されたスペクトルから、ベースラインを差し引いた後決定した。

【 0 0 7 5 】

BET法による比表面積の測定は、以下に説明する方法で行なった。

【 0 0 7 6 】

測定装置には、ユアサイオニクス製の商品名がカンタソープを用いた。サンプル量は、 0.5 g 前後に設定し、また、試料に前処理として $120 \sim 15$ 分の脱気を行った。

【 0 0 7 7 】

得られた黒鉛質材料粉末100重量%に対してカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩(以下、Na-CMCと称し、pHが 6.8 で、1%濃度水溶液の粘度(B型粘度計を

10

20

30

40

50

使用し、25、60回転)が900 mPa・sである)を1重量部添加すると共に、SBRのエマルジョンをSBR成分が黒鉛質材料粉末100重量に対して1.5重量部となるように添加し、これらを水の存在下で混練してスラリーを調製した。前記スラリーを厚さが12 μmの銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。なお、負極層の厚さは、片面当り55 μmであった。

【0078】

<セパレータ>

厚さが25 μmの微多孔性ポリエチレン膜からなるセパレータを用意した。

【0079】

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比率(EC:MEC)が1:2になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)をその濃度が1モル/Lになるように溶解させて、非水電解液(液状非水電解質)を調製した。

【0080】

<電極群の作製>

前記正極の集電体に帯状アルミニウム箔からなる正極リードを超音波溶接し、前記負極の集電体に帯状ニッケル箔からなる負極リードを超音波溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

【0081】

アルミニウム製の角形缶に電極群を収納した後、金属缶内の電極群に80℃で真空乾燥を12時間施すことにより電極群及び金属缶に含まれる水分を除去した。

【0082】

引き続き、金属缶内の電極群に液状非水電解質を電池容量1Ah当たりの量が4.8gとなるように注入し、注液孔を溶接により封止することにより、前述した図3に示す構造を有し、厚さが4.8mm、幅が30mm、高さが48mmの角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0083】

(実施例2~3)

Na-CMCとSBRのエマルジョンの配合量を下記表1に示すように設定すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0084】

(実施例4)

天然黒鉛に球状化処理を施した後、ベンゼン/N₂気流下1000℃で化学蒸着処理を行い、黒鉛質材料を得た。得られた黒鉛質材料の粉末X線回折による(002)面の面間隔(d₀₀₂)、ピーク高さ比(I₍₁₀₁₎/I₍₁₀₀₎)及びBET法による比表面積を下記表1に示す。

【0085】

上記黒鉛質材料を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0086】

(実施例5~6)

Na-CMCとSBRのエマルジョンの配合量を下記表1に示すように設定すること以外は、前述した実施例4で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0087】

(参照例1)

10

20

30

40

50

メソフェーズピッチ系炭素繊維を3000 で熱処理することにより黒鉛質材料を得た。

【0088】

得られた黒鉛質材料の粉末X線回折による(002)面の面間隔(d_{002})、ピーク高さ比($I_{(101)} / I_{(100)}$)及びBET法による比表面積を下記表1に示す。

【0089】

上記黒鉛質材料を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0090】

(参照例2~3)

Na-CMCとSBRのエマルジョンの配合量を下記表1に示すように設定すること以外は、前述した参照例1で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0091】

(比較例1, 2)

Na-CMCの代わりにカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩($\text{NH}_4\text{-CMC}$)を使用すること以外は、前述した実施例2, 3で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0092】

(比較例3, 4)

Na-CMCの代わりにカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩($\text{NH}_4\text{-CMC}$)を使用すること以外は、前述した実施例5, 6で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0093】

(比較例5, 6)

Na-CMCの代わりにカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩($\text{NH}_4\text{-CMC}$)を使用すること以外は、前述した参照例2, 3で説明したのと同様な構成の角形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0094】

得られた実施例1~6、参照例1~3及び比較例1~6の二次電池それぞれに、初充放電工程として、室温で0.2Cで4.2Vまで定電流・定電圧充電を15時間行い、その後、室温で0.2Cで3.0Vまで放電した。

【0095】

次に、温度-20 の環境下で、放電レート0.5C、放電終止電圧3.0Vの条件で放電させることにより、低温での放電容量を測定した。室温において同条件1.0Cで放電した場合の放電容量を100%として低温放電容量を表わし、その結果を-20 での放電容量維持率として下記表1に示す。

【0096】

ここで、1Cとは公称容量(Ah)を1時間で放電するために必要な電流値である。よって、0.2Cは、公称容量(Ah)を5時間で放電するために必要な電流値である。

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	CMCの種類	CMC 配合量 (重量部)	SBR 配合量 (重量部)	炭素質物			低温放電容量 (%)
				I ₁₀₁ /I ₁₀₀	d ₀₀₂ (nm)	比表面積 (m ² /g)	
実施例 1	Na-CMC	1	1.5	2.2	0.3359	4	55
実施例 2	Na-CMC	1.5	1	2.2	0.3359	4	53
実施例 3	Na-CMC	2	1	2.2	0.3359	4	50
実施例 4	Na-CMC	1	1	2.6	0.3356	2.9	58
実施例 5	Na-CMC	1.5	1.5	2.6	0.3356	2.9	55
実施例 6	Na-CMC	2	1.5	2.6	0.3356	2.9	49
参照例 1	Na-CMC	1	1.5	1.9	0.3359	1.8	47
参照例 2	Na-CMC	1.5	1	1.9	0.3359	1.8	44
参照例 3	Na-CMC	2	1	1.9	0.3359	1.8	43
比較例 1	NH ₄ -CMC	1.5	1.5	2.2	0.3359	4	43
比較例 2	NH ₄ -CMC	2	1	2.2	0.3359	4	44
比較例 3	NH ₄ -CMC	1.5	1	2.6	0.3356	2.9	47
比較例 4	NH ₄ -CMC	2	1.5	2.6	0.3356	2.9	47
比較例 5	NH ₄ -CMC	1.5	1.5	1.9	0.3359	1.8	45
比較例 6	NH ₄ -CMC	2	1.5	1.9	0.3359	1.8	41

【0097】

表 1 から明らかなように、ピーク強度比 (I_{101}/I_{100}) が 1.5 ~ 2.7 で、面間隔 d_{002} が 0.3365 nm 以下で、かつ BET 法による比表面積が 2 ~ 5 m²/g の炭素質物を負極に用いる際、Na-CMC を含む実施例 1 ~ 6 の二次電池は、Na-CMC の代わりに NH₄-CMC を用いた比較例 1 ~ 4 の二次電池に比較して、-20 °C での低温放電容量維持率が高いことが理解できる。比較例 1 ~ 4 の二次電池によると低温放電容量維持率が低くなるのは、炭素質物の活性が高いために NH₄-CMC との反応性が高く、炭

10

20

30

40

50

素質物の表面全体がNH₄-CMCで厚く覆われるからである。

【0098】

また、参照例1～3と比較例5～6を比較することによって、前述した条件を満たさない炭素質物を用いる場合には、Na-CMCを用いても高い低温容量維持率を得られないことがわかる。

【0099】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

10

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】本発明に係わる非水電解質二次電池の一実施形態である薄型非水電解質二次電池を示す斜視図。

【図2】図1の非水電解質二次電池を短辺方向に沿って切断した部分断面図。

【図3】本発明に係わる非水電解質二次電池の一実施形態である角形非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図4】本発明に係わる非水電解質二次電池の一実施形態である円筒形非水電解質二次電池を示す部分切欠断面図。

20

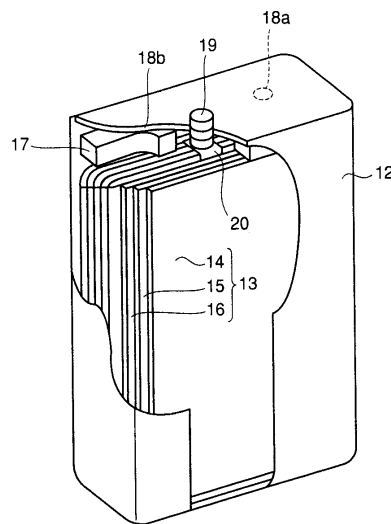
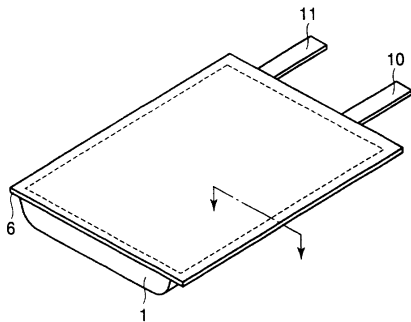
【符号の説明】

【0101】

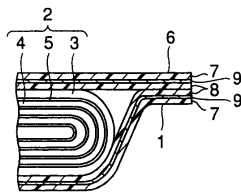
1...容器本体、2...電極群、3...正極、4...負極、5...セパレータ、6...蓋板、7...樹脂層、8...熱可塑性樹脂層、9...金属層、10...正極タブ、11...負極タブ。

【図1】

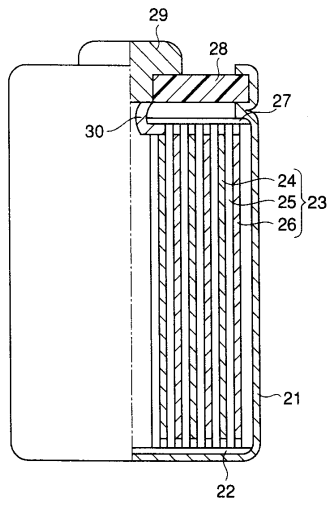
【図3】



【図2】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 松本 浩一
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 遠藤 昌太
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
- (72)発明者 佐藤 麻子
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2000-226206(JP,A)
特開平10-208731(JP,A)
特開2001-068114(JP,A)
特開2003-157849(JP,A)
特開2003-272619(JP,A)
特開平08-007885(JP,A)
特開平10-312807(JP,A)
特開平11-111297(JP,A)
特開2000-164215(JP,A)
特開2005-203370(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62