

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4789330号
(P4789330)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 4
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 5
請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2001-47062 (P2001-47062)
 (22) 出願日 平成13年2月22日(2001.2.22)
 (65) 公開番号 特開2002-251992 (P2002-251992A)
 (43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)
 審査請求日 平成20年1月8日(2008.1.8)

(73) 特許権者 000001100
 株式会社クレハ
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 (74) 代理人 100077757
 弁理士 猿渡 章雄
 (72) 発明者 石川 実
 福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内
 (72) 発明者 清水 和彦
 福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内
 (72) 発明者 若徳 尚志
 福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池用電極材料、電極および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

それぞれがリチウムを吸蔵・放出する能力を有する金属材料と容量性炭素材料と、微細導電助剤との粉末混合物からなり、該金属材料を5～60重量%、該容量性炭素材料を40重量%以上且つ該微細導電助剤を1～10重量%含み、且つ該容量性炭素材料が、

(i i) X線回折法で求められる平均層面間隔が0.345nm以下、窒素吸着によるBET法により求められる比表面積が1m²/g未満であることで特徴付けられる粒状黒鉛、または

(i i i) X線回折法で求められる平均層面間隔0.345nm以上、窒素吸着によるBET法により求められる比表面積が2.0m²/g以上であることで特徴付けられる非黒鉛質多孔性炭素材料

である非水溶媒二次電池用電極材料。

【請求項2】

該金属材料が、Cu、Mg、Mo、FeおよびNiから選ばれた少なくとも一種の金属とSnとの金属間化合物である請求項1の電極材料。

【請求項3】

該金属材料がCuとSnとの金属間化合物である請求項1の電極材料。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかの電極材料をバインダーとともに成形してなる非水溶媒二次電池用電極。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかの電極を、正極および負極のいずれかとして含む非水溶媒二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかの電極を負極として含む非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、非水溶媒二次電池用電極に関するものであり、特に体積当りのドープ容量が大きく、高エネルギー密度の非水溶媒二次電池を与えるために好適な負極を形成する電極材料（組成物）、ならびに該電極材料を用いて得られる電極および非水溶媒二次電池に関する。

10

【0002】**【従来の技術】**

高エネルギー密度の二次電池として、炭素質材料を負極として用いる非水溶媒系リチウム二次電池が提案されている（例えば、特開昭57-208079号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開平2-66856号公報参照）。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものであり、この電池を充電すると、例えば LiC_6O_2 等のカルコゲン化合物からなる正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドープされる。そして、リチウムをドープした炭素は、リチウム電極として作用し、放電に伴ってリチウムは炭素層間から脱ドープされ、正極中に戻る。

20

【0003】

このような負極材料としての炭素質材料、あるいはリチウム源をドープする正極材料としての炭素質材料においても、単位重量当たり利用できる電気量は、リチウムの脱ドープ量によって決まるため、これら電極材料を構成する炭素質材料は、リチウムの脱ドープ量を大きくすることが望ましい。

【0004】

最近、携帯機器の多様化に伴いその電源である二次電池に対して一層の高容量化が求められている。このため、本質的にリチウムを原子の形態で吸蔵する炭素材料と比べ、少なくともより高い割合で原子よりはるかに小さいイオンの形態でリチウムを吸蔵できるため体積当りの容量が大きい各種金属間化合物を負極活物質として用いることが提案されている（例えば、特開平11-86853号公報）。

30

【0005】

しかしながら、これらの金属間化合物を負極材料として使用した非水溶媒二次電池では、金属間化合物におけるリチウムのドープ容量と脱ドープ容量の差として表わされる不可逆容量（非脱ドープ容量）が大きいため正極中のリチウムが無駄に消費されるという問題、金属間化合物へのドープ・脱ドープ反応の繰り返しに伴う膨張収縮により、金属間化合物の結晶構造が破壊されて、微粉化が進み、得られる二次電池のサイクル特性（繰り返し充放電特性）が悪くなる等の欠点があった。

40

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、大きな充放電容量を有し、ドープ容量と脱ドープ容量の差として求められる不可逆容量が小さく、サイクル特性の優れた非水溶媒二次電池を与える活物質として作用する複合電極材料、ならびにこれから得られる電極および二次電池を提供することを目的とする。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上述の目的で研究した結果、活物質として、上記したような金属間化合物をはじめとする高体積容量の Li 吸蔵性金属材料を用いる場合の不可逆容量の増大なら

50

びにサイクル特性の悪化という問題が、それ自体Li吸蔵・放出性を有する容量性炭素材料および微細導電助剤との共存下に著しく改善されることを見出した。この際、容量性炭素材料および微細導電助剤は、金属材料粒子間に良好な電氣的接触状態で介在し、且つ充放電におけるLiの吸蔵・放出に際して起る金属材料粒子の膨張・収縮応力を吸収する一種の潤滑剤としての機能を果しているものと解される。

【0008】

すなわち、本発明の非水溶媒二次電池用電極材料は、それぞれがリチウムを吸蔵・放出する能力を有する金属材料と容量性炭素材料と、微細導電助剤との粉末混合物からなり、該金属材料を5～60重量%、該容量性炭素材料を40重量%以上且つ該微細導電助剤を1～10重量%含み、且つ該容量性炭素材料が、

(i i) X線回折法で求められる平均層面間隔が0.345nm以下、窒素吸着によるBET法により求められる比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることで特徴付けられる粒状黒鉛、または

(i i i) X線回折法で求められる平均層面間隔0.345nm以上、窒素吸着によるBET法により求められる比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることで特徴付けられる非黒鉛質多孔性炭素材料

であることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明によれば、更に上記電極材料をバインダーとともに成形してなる電極、ならびに該電極を正極および負極の少なくとも一方、好ましくは負極として含む非水溶媒二次電池が提供される。

【0010】

【発明の具体的説明】

非水溶媒二次電池の電極活物質として作用する本発明の電極材料の第一の成分は、Liの吸蔵・放出能力を有する金属材料(粉末)であり、これには、Liとの合金形成可能なAg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、BiおよびTe等(A群元素)の単体、あるいはこれらの少なくとも1種と、Cu、Mg、Mo、Fe、Ni、Co等の金属(B群元素)との金属間化合物が用いられる。中でも、Snと、Cu、Mg、Mo、FeおよびNiからなる群、より好ましくはCu、MgおよびFeからなる群より選ばれた金属との金属間化合物が、体積当りの容量およびサイクル特性のよい電極材料を与えるために好ましく、特に少なくともCuとSnとを含む金属間化合物が好ましく用いられる。このようなCu-Sn金属間化合物は、 $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{M}_z$ (ここで、Mは任意に含まれるCu、Snと金属間化合物を形成し得る一種以上の元素であり、x、yおよびzは、これら元素間の原子比を表わす正数である)。Mとしては、上記した元素中のCu、Sn以外のものが用いられるほか、更にLi、Na、K、Ca、Ti、Zr、V、Nb、Ta、W、Mn、Rh、Ir、Zn等も用いられる。原子比x/yは、0.2～5、更に0.4～4、特に0.5～3.5の、範囲が好ましい。x/yが大き過ぎると容量が減少するため好ましくない。またx/yが小さ過ぎると初期のドープ容量および脱ドープ容量は大きい、繰返し充放電による容量が低下、すなわちサイクル特性が悪化する傾向になる。上記Cu-Sn間のx/y原子比の好ましい範囲は、CuとSn以外の、B群元素とA群元素の原子比にも当てはまる。任意の第三元素Mの量を定める原子比z/yは、1.0以下であることが好ましい。

【0011】

上記した金属材料は、一般に体積平均粒径が0.05～100 μm 、特に0.1～30 μm の範囲、の粉末状態で用いることが好ましい。体積平均粒径が小さ過ぎると、粒子の表面積が増加するために酸化等の化学反応の影響を受けやすくなる。また、表面が水素引き抜きの反応等の活性点となりやすいために、初回充電時の電解液分解が著しくなるので好ましくない。体積平均粒径が大き過ぎると、電極厚みが増すために電極の内部抵抗が増加し、かつLiの粒子内への拡散距離が長くなるため、レート特性、充放電効率に悪影響を及ぼすので好ましくない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

本発明の電極材料において、上記金属材料は、5～60重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは5～40重量%を占める量で用いられる。少な過ぎると、金属材料の使用に伴う電極体積当りのドープ容量、脱ドープ容量の増大効果が乏しくなる。また多過ぎると容量性炭素材料の配合による不可逆容量の低下ならびにサイクル特性の改良効果が得難くなる。

【 0 0 1 3 】

本発明の電極材料の第二の成分は、それ自身が、Liの吸蔵・放出能力を有する容量性炭素材料である。一般に、後述の測定法により単独で、300mAh/g以上の脱ドープ容量を有するものが好ましく用いられる。容量性炭素材料には大別して、(i) X線回折法で求められる平均層面間隔(d_{002})が0.345nm以下(好ましくは0.340nm以下、更に好ましくは0.338nm以下)、窒素吸着によるBET法により求められる比表面積(S_{BET})が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることで特徴付けられる鱗片状黒鉛(天然黒鉛)、(ii) d_{002} が0.345nm以下(好ましくは0.340nm以下、特に好ましくは0.338nm以下)、 S_{BET} が $1\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることで特徴付けられる粒状黒鉛(人造黒鉛)、および(iii) d_{002} が0.345nm以上、好ましくは0.365nm以上、 S_{BET} が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることで特徴付けられる非黒鉛質多孔性炭素材料、がある。但し、本発明では、(ii)の粒状黒鉛(人造黒鉛)または(iii)の非黒鉛質多孔性炭素材料を容量性炭素材料として用いる。金属材料と混合した際のサイクル特性改善効果は、いずれの容量性炭素材料においても発現するがその特性は異なる。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明者等の研究によれば、複合電極材料が良好なサイクル特性を持続するためには、電極が繰り返し充放電に付されたときに、金属材料と容量性炭素材料との間の導電性が良好に保たれる必要がある。この観点で(i)大なる外表面積(S_{BET} が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることで代表される)を有し、且つ延性も優れた鱗片状黒鉛は理想的であり、良好なサイクル特性を与える。これに対し(ii)粒状黒鉛(人造黒鉛)は、それ自体のリチウム吸蔵・放出容量は大であるが、単独で用いると金属材料粒子と黒鉛粒子との間の電氣的導通が繰り返し充放電により損われかねないので、両者間の導通を、後述する微細導電助剤を添加することにより良好に保つ必要がある。但し、微細導電助剤とともに用いられる粒状黒鉛は、等方性であり、金属材料粒子および後述するバインダーとともに塗布により電極層を形成するに当っては好都合であり、その大なるリチウム吸蔵・放出容量と相まって、本発明で用いるに好ましい容量性炭素材料である。

【 0 0 1 5 】

他方、非黒鉛質炭素材料(iii)は、相当に大なるリチウム吸蔵・放出容量を示すが、例えばやし殻等の植物由来の炭素材料は、導電性が若干劣るため、これを用いるときは、微細導電助剤を併用することが好ましい。他方、ピッチ系炭素材料は、それ自体良好な導電性を示すので、微細導電助剤を併用することなく用いることもできる。本発明で好ましく用いられるピッチ系非黒鉛質多孔性炭素材料としては、例えば以下のようにして得られたものを用いることができる。すなわち、石油系または石炭系ピッチに対し、添加剤として沸点200以上の2乃至3環の芳香族化合物又はその混合物を加えて加熱して熔融混合した後、成形しピッチ成型体を得る。次にピッチに対し低溶解度を有しかつ添加剤に対して高溶解度を有する溶剤で、ピッチ成型体から添加剤を抽出除去し、得られた多孔性ピッチを酸化して不融化した後、10kpa以下の減圧下で900～1500で炭素化することにより炭素材料を得る。

【 0 0 1 6 】

上述したように(ii)粒状黒鉛(人造黒鉛)あるいは(iii)植物由来の非黒鉛質多孔性炭素材料等を、容量性炭素材料として用いるときは、微細導電助剤を併用することにより、炭素材料と金属材料間の良好な電氣的導通を確保することが、良好なサイクル特

10

20

30

40

50

性を維持する上で著しく好ましい。この目的で用いられる微細導電助剤には、導電性の炭素あるいは金属の粉末あるいは繊維がある。微細導電助剤は、平均粒径（又は直径）が $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく用いられる。特に好ましく用いられる微細導電助剤としては、アセチレンブラックやファーネスブラックといったカーボンブラックが挙げられる。これらカーボンブラックを含む微細導電助剤は、それ自体でのリチウム吸蔵・放出容量は小さい（例えば $25\ \text{mAh/g}$ 以下である）が、金属材料-炭素材料間の電氣的導通を確保して、良好なサイクル特性の維持に寄与するものである。微細導電助剤は、一般に本発明の電極材料中に、 $1\sim 10$ 重量%の割合で含まれる。より多量に用いることは、得られる電極の容量低下につながるの好ましくない。

【0017】

本発明の電極材料は、上記金属材料、炭素材料および微細導電助剤を粉体混合することにより得られる。

【0018】

本発明の二次電池用電極は、本発明の電極材料あるいは、これを構成する金属材料、炭素材料および微細導電助剤に、更に結合剤（バインダー）を添加し、適当な溶媒を適量添加、混練し、電極合剤ペーストとした後、例えば、円形あるいは矩形の金属板等からなる導電性の集電材に塗布・乾燥後、加圧成形することにより、厚さが例えば $10\sim 200\ \mu\text{m}$ の層を形成する等の方法により製造することができる。結合剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、およびSBR等、電解液と反応しないものであれば特に限定されない。結合剤の好ましい添加量は、本発明の電極材料100重量部に対して $0.5\sim 10$ 重量部である。結合剤の添加量が多すぎると、得られる電極の電気抵抗が大きくなり電池の内部抵抗が大きくなり電池特性を低下させるので好ましくない。また、結合剤の添加量が少なすぎると、電極材料粒子相互及び集電材との結合が不充分となり好ましくない。本発明の電極材料は、その良好なドープ特性を利用して、非水溶媒型二次電池の正極材料として用いることも可能であるが、上述したように、非水溶媒型二次電池の負極、特にリチウム二次電池の負極活物質として、リチウムドープ用負極の構成に用いることが好ましい。

【0019】

本発明の電極材料を用いて、非水溶媒二次電池の負極を形成した場合、正極材料、セパレータ、電解液など電池を構成する他の材料としては特に制限されることなく、非水溶媒二次電池として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0020】

例えば、正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等の複合金属カルコゲン化合物が好ましく、適当なバインダーと電極に導電性を付与するための炭素材料とともに成形して、導電性の集電材上に層形成することにより正極が形成される。

【0021】

これら正極及び負極との組合せで用いられる非水溶媒型電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキサラン等の有機溶媒の一種または二種以上を組合せて用いることが出来る。また電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等が用いられる。二次電池は、一般に上記のようにして形成した正極層と負極層とを、必要に応じて不織布、その他の多孔質材料等からなる透液性セパレータを介して、対向させ電解液中に浸漬することにより形成される。

【0022】

なお、本明細書に記載する炭素材料の d_{002} 、及び S_{BET} （比表面積）の値は以下

10

20

30

40

50

の測定法による測定値を基準とするものである。

【0023】

「炭素材料の平均層面間隔 (d_{002})」

炭素材料粉末をアルミニウム製試料セルに充填し、グラファイトモノクロメーターにより単色化したCuK α 線(波長 = 0.15418 nm)を線源とし、反射式デフラクトメーター法によりX線回折図形を得る。回折図形の補正には、ローレンツ偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正を行わず、K α_1 、K α_2 の2重線の補正のみをRachingerの方法により行った。(002)回折線のピーク位置は、重心法(回折線の重心位置を求め、これに対応する2 θ でピーク位置を求める方法)により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の(111)回折線を用いて補正し、下記Braggの公式より

d_{002} を計算した：

$$d_{002} = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) \quad (\text{Braggの公式})$$

【0024】

「窒素吸着による比表面積 (S_{BET}) の測定」

BETの式から誘導された近似式

$$V_m = 1 / V(1 - x)$$

を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による1点法(相対圧力 $x = 0.3$)により V_m を求め、次式により試料の比表面積を計算した：

$$\text{比表面積} = 4.35 \times V_m \quad (\text{m}^2 / \text{g})$$

【0025】

ここに、 V_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量 (cm^3 / g)、 V は実測される吸着量 (cm^3 / g)、 x は相対圧力である。具体的には、MICROMERITICS社製「Flow Sorb II 2300」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素材料への窒素の吸着量を測定した。粒子径約5~50 μm に粉砕した炭素材料を試料管に充填し、窒素ガスを30モル%濃度で含有するヘリウムガスを流しながら、試料管を-196 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、炭素材料に窒素を吸着させる。つぎに試験管を室温に戻す。このとき試料から脱離してくる窒素量を熱伝導度型検出器で測定し、吸着ガス量 V とした。

【0026】

【実施例】

以下、実施例、参考例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0027】

(参考例1)

磁製坩堝に銅粉末(和光純薬工業(株)製)2.11gと錫粉末(関東化学(株)製)7.89g(Cu/Sn = 1/2(原子比))を入れ、混合した後、縦型管状炉中、アルゴン雰囲気下で、合金化処理を行った。すなわち、400 $^{\circ}\text{C}$ /hの速度で665 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、この温度で2.5時間保持したのち、冷却し金属材料(金属間化合物)を得た。得られた金属間化合物をロッドミル(HEIKO社製)で粉砕後、篩分し、粒径が75 μm 以下(平均粒径30 μm)の金属材料粉末を得た。

【0028】

次いで、上記金属材料粉末0.36gと、鱗片状黒鉛粉末(ブラジル産天然黒鉛、平均粒径40 μm ; $S_{BET} = 3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $d_{002} = 0.336 \text{ nm}$)1.44g(すなわち金属/炭素 = 20/80(wt.))とを混合して、本発明の電極材料を得た。

【0029】

更に、上記電極材料1.8gとポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製：ジメチルホルムアミド中濃度4g/リットルの溶液のインヘレント粘度(30 $^{\circ}\text{C}$) = 1.1 dl/g)0.2gに、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状としたのち、アルミ箔上に均一に塗布し、乾燥した後、アルミ箔より剥離させ、直径15mmの円盤状に打ち抜いて、円盤膜状電極を得た。該電極の嵩密度は2.28 g/cm 3 であった。

【0030】

10

20

30

40

50

上記電極材料および電極の組成等の概容を、以下の参考例および比較例のそれとともに後記表 1 にまとめて記す。

【0031】

(参考例 2 ~ 参考例 4)

Cu / Sn の原子比を表 1 のように変える以外は参考例 1と同様にして金属材料(金属間化合物)を得、これを用いる以外は参考例 1と同様にして、本発明の電極材料および円盤膜状電極を得た。

【0032】

(参考例 5)

参考例 4の Cu / Sn = 3 / 1 (原子比)の金属材料粉末を同重量の鱗片状黒鉛粉末と混合して、本発明の電極材料を得、以後これを用いて参考例 1と同様にして、円盤膜状電極を得た。

【0033】

(参考例 6)

Mg / Sn の原子比が 2 / 1 となるように、Mg 粉末(和光純薬工業(株)製)と Sn 粉末を用いる以外は参考例 1と同様にして金属材料(金属間化合物)を得、これを用いる以外は参考例 1と同様にして、本発明の電極材料および円盤膜状電極を得た。

【0034】

(参考例 7)

Fe / Sn の原子比が 2 / 1 となるように、Fe 粉末(和光純薬工業(株)製)と Sn 粉末を用いる以外は参考例 1と同様にして金属材料(金属間化合物)を得、これを用いる以外は実施例 1と同様にして、本発明の電極材料および円盤膜状電極を得た。

【0035】

(参考例 8)

粒径が 25 μm 以下(平均粒径 16 μm)の市販の Al 粉末(関東化学(株)製)を金属材料としてそのまま用いる以外は、参考例 1と同様にして鱗片状黒鉛粉末と混合して、本発明の電極材料を得、以後、これを用いて、参考例 1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0036】

(比較例 1)

金属材料を用いず、参考例 1で用いた鱗片状黒鉛粉末のみを電極材料として用いる以外は参考例 1と同様にして、円盤膜状電極を得た。

【0037】

(比較例 2)

参考例 2で得た Cu / Sn = 1 / 1 (原子比)の金属材料(金属間化合物)と、参考例 1で用いた鱗片状黒鉛粉末とを 80 : 20 の重量比で混合して電極材料を得、これを用いる以外は参考例 1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0038】

(比較例 3)

参考例 6で得た Mg / Sn = 2 / 1 (原子比)の金属材料(金属間化合物)と、参考例 1で用いた鱗片状黒鉛粉末とを 70 : 30 の重量比で混合して電極材料を得、これを用いる以外は参考例 1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0039】

(比較例 4)

参考例 7で得た Fe / Sn = 1 / 1 (原子比)の金属材料(金属間化合物)と、参考例 1で用いた鱗片状黒鉛粉末とを 70 : 30 の重量比で混合して電極材料を得、これを用いる以外は参考例 1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0040】

(比較例 5)

参考例 8で用いた Al 単体金属材料粉末と、参考例 1で用いた鱗片状黒鉛粉末とを 70

10

20

30

40

50

：30の重量比で混合して電極材料を得、これを用いる以外は参考例1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0041】

上記参考例および比較例で得た電極(材料)の概容をまとめて後記表1に記す。

【0042】

(ドープ・脱ドープ試験)

上記参考例および比較例で得られた電極を用いて、以下のようにして非水溶媒二次電池を作成し、その特性を評価した。

【0043】

本発明の電極材料は非水溶媒二次電池の負極を構成するのに適しているが、本発明の効果である電池活物質のドープ容量、脱ドープ容量及び非脱ドープ容量を、対極の性能のバラツキに影響されることなく精度良く評価するために、特性の安定したリチウム金属を負極とし、上記で得られた電極を正極とするリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した、すなわち、上記各実施例、参考例あるいは比較例で得られた直径15mmの円盤膜状電極を、2016サイズ(すなわち直径20mm、厚さ1.6mm)のコイン型電池用缶の内蓋にスポット溶接された直径17mmのステンレススチール網円盤に、プレスにより加圧して圧着して正極とした。なお正極中の電極材料は約20mgとした。

【0044】

負極(リチウム極)の調製はAr雰囲気中のグローブボックス内で行った。予め2016サイズのコイン型電池用缶の外蓋に直径17mmのステンレススチール網円盤をスポット溶接した後、厚さ0.5mmの金属リチウム薄板を直径15mmの円盤状に打ち抜いたものをステンレススチール網円盤に圧着し負極とした。

【0045】

このようにして製造した正極及び負極を用い、電解液としてはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを容量比で1:1:1で混合した混合溶媒に1mol/リットルの割合でLiPF₆を加えたものを使用し、ポリプロピレン製微細孔膜をセパレータとし、ポリエチレン製のガスケットを用いてArグローブボックス中で2016サイズのコイン型非水溶媒系リチウム二次電池を組み立てた。

【0046】

このような構成のリチウム二次電池において電極材料にリチウムのドープ・脱ドープを行い、そのときの容量を求めた。ドープは、電位が端子間の平衡電位が0Vになるまで1.0mA/cm²の電流密度で定電流充電を行い、0Vに達した後、今度は0Vの一定電圧のまま電流値を減衰させながら定電圧充電を行い、電流値が200μAに達した時点でドープ終了とした。このときの電気量を使用した電極材料の重量で除した値をドープ容量(A)と定義し、mAh/gを単位として表した。次に同様にして逆方向に電流を流し炭素質材料にドープされたリチウムを脱ドープした。脱ドープは1.0mA/cm²の電流密度で定電流放電を行い、端子間の平衡電位が1.5Vに達した時点で脱ドープ終了とした。このときの電気量を、使用した炭素質材料の重量で除した値を脱ドープ容量(B)と定義し、mAh/gを単位として表した。次いでドープ容量と脱ドープ容量との差として非脱ドープ容量を求めた。脱ドープ容量(B)をドープ容量(A)で除した値に100を乗じて、放電効率(%)を求めた。これは活物質がどれだけ有効に使用されたかを示す値である。また、脱ドープ容量(B)に電極嵩密度(単位:mg/cm³)を乗じて脱ドープ体積容量(単位:mAh/cm³)を求めた。更に10回目の放電容量(脱ドープ容量)を1回目の脱ドープ容量で除した値に100を乗じて、放電容量保持率(%)を求めた。更に、10回目の放電時の脱ドープ体積容量(単位:mAh/cm³)も求めた。

【0047】

以上のようにして求めた各参考例および比較例の電極を正極としたリチウム二次電池の電池特性を表2にまとめて示す。

【0048】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1:電極(材料)概要

参考例 比較例	電 極 材 料							電 極	
	金属材料		導電助 剤含有 量 (wt%)	炭素材料				バインダー 含有量 (wt%)	嵩密度 (g/cm ³)
	組成 (原子比)	含有量 (wt%)		性 状	S _{BET} (m ² /g)	d ₀₀₂ (nm)	含有量 (wt%)		
参考例1	Cu:Sn=1:2	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	2.28
参考例2	Cu:Sn=1:1	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	2.33
参考例3	Cu:Sn=2:1	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	2.30
参考例4	Cu:Sn=3:1	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	2.29
参考例5	Cu:Sn=3:1	50	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	50	10	2.62
参考例6	Mg:Sn=2:1	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	1.92
参考例7	Fe:Sn=2:1	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	2.02
参考例8	Alのみ (25μm以下)	20	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	80	10	1.99
比較例1	なし	0	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	100	10	1.82
比較例2	Cu:Sn=1:1	80	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	20	10	3.62
比較例3	Mg:Sn=2:1	70	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	30	10	2.06
比較例4	Fe:Sn=1:1	70	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	30	10	3.41
比較例5	Alのみ (25μm以下)	70	0	鱗片状黒鉛	3.5	0.336	30	10	2.23

10

20

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表2: 充放電性能

参考例 比較例	電極金属材料		1回目充放電					10回目放電	
	組成	含有量	ドーブ 容量	脱ドーブ 容量	非脱ドー ブ容量	放電 効率	脱ドーブ 体積容量	放電容量 保持率	脱ドーブ 体積容量
	(原子比)	(wt%)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/cm ³)	(%)	(mAh/cm ³)
参考例1	Cu:Sn=1:2	20	439	375	64	85.4	855	85.6	732
参考例2	Cu:Sn=1:1	20	422	369	53	87.4	861	87.5	753
参考例3	Cu:Sn=2:1	20	384	338	46	88.0	774	91.4	707
参考例4	Cu:Sn=3:1	20	356	319	37	89.6	731	96.6	706
参考例5	Cu:Sn=3:1	50	303	263	40	86.8	689	70.7	487
参考例6	Mg:Sn=2:1	20	431	389	42	90.2	747	74.6	557
参考例7	Fe:Sn=2:1	20	419	365	54	87.2	737	88.2	650
参考例8	Alのみ (25μm以下)	20	473	425	48	89.9	844	82.4	695
比較例1	なし	0	366	338	28	92.3	615	100	615
比較例2	Cu:Sn=1:1	80	443	225	218	50.8	814	18.7	152
比較例3	Mg:Sn=2:1	70	604	401	203	66.3	826	10.7	88
比較例4	Fe:Sn=1:1	70	451	235	216	50.9	801	18.7	150
比較例5	Alのみ (25μm以下)	70	849	662	187	78.0	1476	12.6	186

【0050】

(実施例9)

参考例1で得られたCu/Sn=1/2(原子比)の金属材料(金属間化合物)と、平均粒径が25μmの粒状黒鉛(人造黒鉛)粉末(不融化处理していないコークスを2800で焼成したもの、 $S_{BET}=0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{002}=0.338\text{nm}$)と、微細導電助剤として平均粒径が約0.04μmのカーボンブラック(東海カーボン製、#4500)とを、20:75:5の重量比で混合して、電極材料を得、これを用いる以外は参考例1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0051】

(実施例10)

実施例9と同じ電極材料を用い、電極材料とバインダーとの比を90:10(重量比)から95:5(重量比)に変更する以外は、実施例9と同様にして、円盤膜状電極を得た。

【0052】

(実施例11)

金属材料として参考例4で得られたCu/Sn=3/1(原子比)の金属材料(金属間化合物)を用いる以外は、実施例9と同様にして、電極材料を得、更に実施例9と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0053】

(比較例12)

Cu/Sn=1/2(原子比)の金属材料(金属間化合物)と、粒状黒鉛(人造黒鉛)とを20:80(重量比)で混合し、微細導電助剤(カーボンブラック)を添加せずに電極材料を得、これを用いる以外は実施例9と同様にして、円盤膜状電極を得た。

【0054】

(実施例13)

粒径が75μm以下(平均粒径35μm)のSn粉末(関東化学(株)製)を金属材料

10

20

30

40

50

としてそのまま用いる以外は、実施例9と同様にして電極材料を得、これを用いる以外は実施例9と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0055】

(比較例6)

Sn粉末と、粒状黒鉛と、カーボンブラックとを80:15:5(重量比)で混合する以外は実施例9と同様にして電極材料を得、この電極材料を用いる以外は実施例9と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0056】

(比較例7)

粒状黒鉛とカーボンブラックとを、95:5(重量比)で混合して電極材料を得、この電極材料を用いる以外は実施例9と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0057】

(比較例8)

実施例9で用いたCu/Sn=1/2(原子比)金属材料(金属間化合物)と、粒状黒鉛と、微細導電助剤(カーボンブラック)とを、80:15:5(重量比)で混合する以外は、実施例9と同様にして電極材料を得、この電極材料を用いる以外は実施例9と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0058】

上記実施例9~11および13ならびに比較例6~8、12で得られた電極(材料)の概容をまとめて、後記表3に記す。

【0059】

(ドープ-脱ドープ試験)

上記実施例9~11および13ならびに比較例6~8、12で得られた円盤膜状電極を正極として用いる以外は参考例1~8等と同様にして非水溶媒二次電池を作成し、その特性を評価した。その結果を、表4に記す。

【0060】

【表3】

表3:電極(材料)概容

実施例 比較例	電極材料							電極	
	金属材料		導電助 剤含有 量 (wt%)	炭素材料			含有量 (wt%)	嵩密度 (g/cm ³)	
	組成 (原子比)	含有量 (wt%)		性状	S _{BET} (m ² /g)	d ₀₀₂ (nm)			含有量 (wt%)
実施例9	Cu:Sn=1:2	20	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	75	10	1.69
実施例10	Cu:Sn=1:2	20	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	75	5	1.89
実施例11	Cu:Sn=3:1	20	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	75	10	1.70
比較例12	Cu:Sn=1:2	20	0	粒状黒鉛	0.5	0.338	80	10	1.82
実施例13	Snのみ	20	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	75	10	1.68
比較例6	Snのみ	80	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	15	10	3.34
比較例7	なし	0	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	95	10	1.50
比較例8	Cu:Sn=1:2	80	5	粒状黒鉛	0.5	0.338	15	10	3.40

【0061】

【表4】

表4: 充放電性能

実施例 比較例	電極金属材料			1回目充放電					10回目放電	
	組成 (原子比)	含有量 (wt%)	導電助 剤含有 量 (wt%)	ドーブ	脱ドーブ	非脱ドー	放電	脱ドーブ	放電容量	脱ドーブ
				容量	容量	ブ容量	効率	体積容量	保持率	体積容量
(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/cm ³)	(%)	(mAh/cm ³)				
実施例9	Cu:Sn=1:2	20	5	453	365	88	80.6	617	84.4	521
実施例10	Cu:Sn=1:2	20	5	383	326	57	85.1	551	85.0	468
実施例11	Cu:Sn=3:1	20	5	364	308	56	84.6	524	87.7	460
比較例12	Cu:Sn=1:2	20	0	378	306	72	81.0	557	73.2	408
実施例13	Snのみ	20	5	468	370	98	79.1	622	80.3	499
比較例6	Snのみ	80	5	795	508	287	63.9	1697	13.5	229
比較例7	なし	0	5	359	324	35	90.3	486	98.5	479
比較例8	Cu:Sn=1:2	80	5	483	306	177	63.4	1040	17.3	180

【0062】

(参考例14)

参考例4で得られたCu/Sn=3/1(原子比)の金属材料(金属間化合物)と、平均粒径が25μmのピッチ系非黒鉛質多孔性炭素材料(呉羽化学工業(株)製「カーボトロンP」; $S_{BET}=5.9\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{002}=0.383\text{nm}$;)とを、20:80(重量比)で混合して電極材料を得、これを用いる以外は参考例1と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0063】

(比較例9)

参考例14で用いたCu/Sn=3/1(原子比)の金属材料(金属間化合物)と、ピッチ系非黒鉛質多孔性炭素材料とを70:30(重量比)で混合して電極材料を得、これを用いる以外は参考例14と同様にして円盤膜状電極を得た。

【0064】

上記参考例14および比較例9で得られた電極(材料)の概容をまとめて、後記表5に記す。

【0065】

(ドーブ-脱ドーブ試験)

上記参考例14および比較例9で得られた円盤膜状電極を正極として用いる以外は参考例1~8等と同様にして非水溶媒二次電池を作成し、その特性を評価した。その結果を、表6に記す。

【0066】

【表5】

表5: 電極(材料)概容

参考例 比較例	電極材料							電極	
	金属材料		導電助 剤含有 量 (wt%)	炭素材料				バインダー 含有量 (wt%)	高密度 含有量 (g/cm ³)
	組成 (原子比)	含有量 (wt%)		性状	S_{BET} (m ² /g)	d_{002} (nm)	含有量 (wt%)		
参考例14	Cu:Sn=3:1	20	0	非黒鉛質	5.9	0.383	80	10	1.90
比較例9	Cu:Sn=3:1	70	0	非黒鉛質	5.9	0.383	30	10	2.77

【0067】

【表 6】

表6:充放電性能

参考例 比較例	電極金属材料		1回目充放電					10回目放電	
	組成	含有量	ドーブ 容量	脱ドーブ 容量	非脱ドー ブ容量	放電 効率	脱ドーブ 体積容量	放電容量 保持率	脱ドーブ 体積容量
	(原子比)	(wt%)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/cm ³)	(%)	(mAh/cm ³)
参考例14	Cu:Sn=3:1	20	362	306	55	84.7	582	99.2	577
比較例9	Cu:Sn=3:1	70	487	337	150	69.2	933	22.0	205

10

【0068】

【発明の効果】

上記表1～表6により明らかなように、本発明によれば、高い体積当り充電容量（ドーブ容量）を有するが、不可逆容量が大きく、且つサイクル特性が悪いという欠点を有する金属（金属間化合物）電極材料に対し、それ自体Liの吸蔵・放出能力を有する容量性炭素材料を、微細導電助剤とともに配合することにより、上記金属電極材料の欠点を著しく改善した、全体として高い体積当り放電容量（脱ドーブ容量）と改善されたサイクル特性を有する非水溶媒二次電池用ドーブ容量、ならびにこれを含む電極ならびに二次電池が得られる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0566 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 1
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 0 2

(72)発明者 森西 秀次
福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内
(72)発明者 園部 直弘
福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内
(72)発明者 星 昭夫
福島県いわき市錦町落合16番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開平10-308207(JP,A)
特開平10-321225(JP,A)
特開平11-054155(JP,A)
特開2000-090926(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38
H01M 4/133
H01M 4/134
H01M 4/36
H01M 4/587
H01M 10/052
H01M 10/0566