

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4441935号
(P4441935)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.

F 1

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 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平10-160114

(22) 出願日

平成10年6月9日(1998.6.9)

(65) 公開番号

特開平11-354126

(43) 公開日

平成11年12月24日(1999.12.24)

審査請求日

平成16年11月12日(2004.11.12)

(73) 特許権者 000005821

パナソニック株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(74) 代理人 100109151

弁理士 永野 大介

(74) 代理人 100120156

弁理士 藤井 兼太郎

(72) 発明者 井上 黒

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 後藤 周作

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解液二次電池用負極およびそれを用いた電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸収、放出することのできる炭素材料と結着剤を含む非水電解液二次電池用負極において、前記負極材料の結着剤としてポリアクリル酸またはアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体から選ばれる少なくとも1種以上の結着剤(A)と、結合スチレン量が80%以上100%未満のスチレンブタジエン共重合体もしくはポリスチレンから選ばれる結着剤(B)とを混合して用いたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極であって、炭素材料に対する前記結着剤(A)および結着剤(B)の比率は、重量比で炭素材料100に対して、結着剤(A)の比率を0.3以上5以下および結着剤(B)の比率を0.3以上5以下としたことを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項 2】

炭素材料は、平均粒子径が5~30μmの黒鉛材料であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 3】

非水電解液と、正極と、リチウムを吸収・放出することのできる負極を有する非水電解液二次電池において、請求項1または2のいずれかに記載の負極を備えたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 4】

リチウム含有金属化合物を活物質とする正極を備えたことを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】

リチウム塩を炭酸エステル系有機溶媒に溶かした状態の非水電解液を備えたことを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池用負極及びそれを用いた電池に関するもので、特に、負極材料用接着剤に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の電源として非水電解液二次電池が注目され、数多くの研究が行われている。

【0003】

従来、非水電解液二次電池としてリチウム二次電池が注目され、検討されてきた。リチウム二次電池は、正極活物質に LiCoO_2 、 LiNiO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物や MnS_2 等のカルコゲン化合物が用いられ、これらは層状の結晶構造を有し、リチウムイオンを可逆的に挿入、脱離することができる。一方、負極活物質には金属リチウムが用いられてきた。しかし、負極活物質に金属リチウムを用いると、充放電に伴いリチウムが溶解、析出反応を繰り返し、リチウム表面上に樹枝状のリチウムが形成される。この樹枝状リチウムの形成は充放電効率を低下させたり、あるいはセパレータを貫通して正極と接触して内部短絡を生じるという問題を有していた。

20

【0004】

このような問題を解決するために、リチウムを可逆的に吸収、放出することのできるリチウム合金板、金属粉末、黒鉛質または炭素質（非晶質）の炭素材料、種々の酸化物もしくは硫化物が金属リチウムに代わる負極材料として検討されている。

【0005】

しかしリチウム合金板を用いた場合、深い充放電を繰り返すと合金の微細化により集電性が低下し、充放電サイクル特性が低いという問題があった。一方、金属粉末、炭素材料、酸化物または硫化物等の粉体を用いた場合は、通常これら単独では電極が形成できないため、接着剤を添加している。例えば、炭素材料に関しては、弾性をもったゴム系の高分子材料を接着剤として添加して、極板を形成する方法が、特開平4-255670号公報に示されている。そして酸化物、硫化物に関しては充放電特性を高めるために接着剤に加えてさらに導電材を添加している。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

通常、炭素材料を負極として用いる場合、炭素材料は粉碎して粉体とし、接着剤を用いて極板を形成している。炭素材料として結晶性の高い黒鉛材料を用いた場合、炭素材料と比較して高容量で高電圧の電池が得られる。しかしながら、黒鉛材料を粉碎すると鱗片状の形状になり、この材料で負極板を形成するとリチウムの挿入、脱離反応に関与しない鱗片状黒鉛粒子の平面部が極板面に対して平行に配向するために、高率放電特性が低下する。さらには、従来のゴム系高分子材料を接着剤として用いた場合、接着剤が黒鉛粒子を被覆してしまい、リチウムの挿入、脱離反応が阻害され、電池の高率放電特性、特に低温における放電特性が著しく低下してしまう。

40

【0007】

また、上記接着剤を用いた場合、金属製の芯材との接着力が弱いため接着剤を多量に添加する必要があり、これによりさらに高率放電特性が低下する。逆に接着剤の添加量を少なくすると接着力が弱いために、製造工程において極板の合剤剥がれ等、不良率が高くなるという課題があり、未だ充分な特性が得られていない。

50

【0008】

本発明は、このような課題を解決するものであり、高率放電特性、特に低温における放電特性に優れた電池を安定して量産し、供給することを目的とするものである。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

上記の課題を解決するために本発明は、負極材料としてリチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料と結着剤からなる非水電解液二次電池用負極において、前記負極材料の結着剤としてポリアクリル酸またはアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはポリメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体から選ばれる少なくとも1種以上の結着剤(A)と、結合スチレン量が80%以上100%未満のスチレンブタジエン共重合体もしくはポリスチレンから選ばれる結着剤(B)とを混合して用いたものであり、炭素材料に対する前記結着剤(A)および結着剤(B)の比率は、重量比で炭素材料100に対して、結着剤(A)の比率を0.3以上5以下および結着剤(B)の比率を0.3以上5以下としたことを特徴とするものである。10

【0010】**【発明の実施の形態】**

本発明は、各請求項に特定した構成を実施の形態とすることができます。すなわち、本発明の非水電解液二次電池用負極は、請求項1記載のように、負極材料としてリチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料と結着剤を含有する非水電解液二次電池用負極において、前記負極材料の結着剤としてポリアクリル酸またはアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体から選ばれる少なくとも1種以上の結着剤(A)と、結合スチレン量が80%以上100%未満のスチレンブタジエン共重合体もしくはポリスチレンから選ばれる結着剤(B)とを混合して用いるものであり、炭素材料に対する前記結着剤(A)および結着剤(B)の比率は、重量比で炭素材料100に対して、結着剤(A)の比率を0.3以上5以下および結着剤(B)の比率を0.3以上5以下としたことを特徴とするものである。20

【0011】

さらに請求項2記載のように、請求項1記載の非水電解液二次電池用負極の炭素材料が、平均粒子径が5~30μmの黒鉛材料であるものである。30

【0012】

また、本発明の非水電解液二次電池は、請求項3記載のように、非水電解液と、正極と、リチウムを吸蔵・放出することができる負極を有する非水電解液二次電池において、請求項1または2記載の負極を備えたものである。さらに、請求項4記載のように、リチウム含有遷移金属化合物を正極活性物質とする正極を備えたものであり、請求項5記載のようにリチウム塩を炭酸エステル系有機溶媒に溶かした状態の非水電解液を備えたものである。40

【0013】

尚、これらは本発明の好ましい態様についてであり、本発明はこれらに限定されるものではない。40

【0014】

このような構成とすることにより、結合スチレン量の多いスチレンブタジエン共重合体もしくはポリスチレンから選ばれる結着剤(B)が炭素粒子をほとんど被覆せずに付着し、ポリアクリル酸またはアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体から選ばれる少なくとも1種以上の結着剤(A)が、結着剤(B)を通じて炭素粒子どうしを接着するため、極板の剥がれ強度が強く取り扱いに優れた非水電解液二次電池用負極が得られ、これを電池に用いると、非水電解液二次電池の低温放電特性を向上させることが可能となる。結着剤(50

B) が炭素粒子をほとんど被覆する事がないのは、結合スチレン量を多くするとガラス転移温度が高くなるために成膜性が低下するためであると考えられる。この結合スチレン量としては 80% 以上 100% 以下であることが望ましい。接着剤 (A) は、結合スチレン量の多いスチレンブタジエン共重合体もしくはポリスチレンから選ばれる接着剤 (B) 単独では 2 重結合を有するブタジエン量が少なくなるためにゴム弾性がなくなり脆くなるため、接着性を高めるために用いられる。ポリアクリル酸またはアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体の接着性が優れているのは、これらが極性の高い官能基を有しているためであると考えられる。

10

さらに、炭素材料に対して特定の比率で接着剤 (A) および接着剤 (B) を用いることで、なお一層、低温放電特性、合剤剥がれにおいて優れた強度をもつ非水電解液二次電池用負極を提供することができる。その比率は炭素材料 100 に対して、接着剤 (A) を 0.3 以上 5 以下及び接着剤 (B) を 0.3 以上 5 以下にすることが好ましい。

【0015】

また、請求項 2 記載の構成のとおり、炭素材料に結晶性の高い黒鉛材料を用いることで、高容量で高電圧の電池が得られ、その黒鉛材料の平均粒子径は 5 ~ 30 μm であることが好ましい。これは、黒鉛粒子の平均粒径が小さいと負極炭素材の不可逆容量が増大するために電池容量が著しく低下し、逆に大きいと低温放電特性が低下するためである。

【0017】

以下に本発明の実施にあたり使用する材料について詳述する。

本発明に用いられる負極は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出できる炭素材料に前記接着剤を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作成されたものである。

【0018】

炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、石油、石炭ピッチもしくはコークスから得られる易黒鉛化性炭素を 650 ~ 1000 の温度範囲で焼成した炭素、石油、石炭ピッチもしくはコークスの不融化処理したものや、樹脂等を 600 ~ 1300 の温度範囲で焼成した難黒鉛化性炭素等があり、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。なかでも天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。また、結晶構造上からは、炭素六角平面の間隔 (d(002)) が 3.35 ~ 3.40 で c 軸方向の結晶子の大きさ (Lc) が 100 以上の黒鉛が好ましい。尚、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiC、B₄Cなどの異種化合物を含んでもよい。さらに、本発明で示される炭素材料の平均粒子径は 5 ~ 30 μm であることが好ましい。

30

【0019】

負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、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。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。

【0020】

本発明に用いられる正極は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出できる正極活物質に導電材、接着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作成されたものである。

40

【0021】

本発明に用いられる正極活物質には、遷移金属酸化物、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム含有遷移金属硫化物、有機高分子化合物等がある。なかでも、リチウムを含有する Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W 等の 1 種類以上の遷移金属の複合酸化物や複合硫化物等の化合物を使用することが好ましく、特に高電圧、高エネルギーに関しては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ 等が好適である。尚、これらは単独で用いても、複数の異なった正極活物質を併用してもよい。

【0022】

本発明における正極合剤中の導電材は、構成された電池において、化学変化を起こさない

50

電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカーレ、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。

【0023】

本発明において好ましい正極活物質用の結着剤は、分解温度が300以上10のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーカルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。特に、この中最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTE）である。

【0024】

正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてアルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムの表面にカーボン、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。

【0025】

電極合剤には、導電材や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電材、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。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。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。

【0026】

本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸類、-ブチロラクトン等の-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、リン酸トリエスチル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかで

10

20

30

40

50

も環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カーボネートとの混合系が好ましい。

【0027】

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせて使用することができるが、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

10

【0028】

本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として LiPF_6 を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0029】

【実施例】

以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20

【0030】

(実施例1)

図1に本発明に用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において1は正極を示し、活物質である LiCoO_2 と導電材としてのアセチレンブラックと、さらに結着剤としてのポリ四フッ化エチレンを重量比で 100 : 3 : 7 の割合で混合し、増粘剤を用いてペースト状にしたものアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥、圧延した後、所定の寸法 ($37 \text{ mm} \times 390 \text{ mm}$) に切断したものである。さらにこの正極1には2のアルミニウム製リード板を溶接している。3は負極で、炭素材料として平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛と結着剤(A)としてポリアクリル酸および結着剤(B)として結合スチレン量が 85 % のスチレンブタジエン共重合体とを重量比で 100 : 2 : 2 の割合で混合し、増粘剤を用いてペースト状にものを銅箔の両面に塗着、乾燥、圧延した後、所定の寸法 ($39 \text{ mm} \times 465 \text{ mm}$) に切断したものである。この負極3にも4のニッケル製のリード板を溶接している。5はポリエチレン製の微孔性フィルムからなるセパレータで、正極1と負極3との間に介在し、全体が渦巻状に捲回されて極板群を構成している。この極板群の上下の端には、それぞれポリプロピレン製の絶縁板6, 7を配して鉄にニッケルメッキしたケース8に挿入する。そして正極リード2を安全弁を設けた封口板10に、負極リード4をケース8の底部にそれぞれ溶接した。さらにエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 1 : 3 の混合溶媒に電解質として LiPF_6 を濃度が 1.5 mol/l となるように溶かして得た電解液を加え、ガスケット9を介して封口板10で封口し、本発明における実施例の電池Aを作製した。なお11は電池の正極端子で、負極端子はケース8がこれを兼ねている。電池の寸法は直径 17 mm 、高さ 50 mm である。

30

【0031】

(実施例2)

負極の結着剤(A)をポリアクリル酸メチルとした以外は、実施例1と同じようにして本発明における実施例の電池Bを作製した。

40

【0032】

(実施例3)

負極の結着剤(A)をポリメタクリル酸とした以外は、実施例1と同じようにして本発明における実施例の電池Cを作製した。

50

【0033】

(実施例4)

負極の結着剤(A)をポリメタクリル酸メチルとした以外は、実施例1と同じようにして本発明における実施例の電池Dを作製した。

【0034】

(実施例5)

負極の結着剤(A)をエチレン・アクリル酸共重合体とした以外は、実施例1と同じようにして本発明における実施例の電池Eを作製した。

【0035】

(実施例6)

負極の結着剤(A)をエチレン・メタクリル酸共重合体とした以外は、実施例1と同じようにして本発明における実施例の電池Fを作製した。

10

【0036】

(比較例1)

炭素材料として平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛と結着剤としてポリアクリル酸単独とを重量比で100:4の割合で混合して用いた以外は、実施例1と同じようにして作製した電池Gを比較例1とした。

【0037】

(比較例2)

負極の結着剤を結合スチレン量が85%のスチレンブタジエン共重合体単独とした以外は、比較例1と同じようにした作製した電池Hを比較例2とした。

20

【0038】

以上負極結着剤の異なる8種類の電池A~Hについて、低温放電特性、負極板の強度の比較を行った。さらに、極板群を構成した後に極板群を解いて負極板の状態を観察し、負極板合剤のひび割れの有無を観察した。

【0039】

電池容量は20℃で充電電流630mA、充電電圧4.2V、充電時間2時間の定電流定電圧充電を行った後、放電電流180mAの定電流で、放電終止電圧3.0Vの放電を行い、その値を求めた。低温放電特性は、20℃で充電電流630mA、充電電圧4.2V、充電時間2時間の定電流定電圧充電を行った後、-20℃の環境下で放電電流900mAの定電流で、放電終止電圧3.0Vの放電を行い評価した。負極板の強度評価は、幅4mmのステンレス製の引掻き棒を極板に対して垂直にあて、この引掻き棒にかかる垂直荷重を走査しながら極板方向に対して水平方向に引掻き、合剤が芯材から剥離する時の垂直荷重を測定し、これを表1において合剤剥離強度として極板強度を示した。併せて、負極板合剤のひび割れの有無を示した。

30

【0040】

(表1)に各電池の低温放電特性と、合剤剥離強度および合剤のひび割れの有無を示す。なお、合剤剥離強度の値が大きいほど極板強度が強いことを示している。

【0041】

【表1】

40

電池	A	B	C	D	E	F	G	H
-20℃放電容量/mAh	320	325	325	320	320	320	270	335
合剤剥離強度 垂直荷重/g	520	520	520	550	500	650	500	480
合剤ひび割れ 有:X 無:○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0042】

50

(表1)に示す通り低温放電特性においては、比較例の電池Hが最も優れた特性を示した。しかしながら、負極板合剤のひび割れが観察された。これは、結合スチレン量を多くするとガラス転移温度が高くなるために成膜性が低下し、結着剤が黒鉛粒子を被覆することが少ないからであると考えられる。しかしながら、2重結合を有するブタジエン量が少なくなるためにゴム弾性がなくなり脆くなるために、極板が割れやすくなつたと考えられる。

【0043】

本発明の実施例の電池A、B、C、D、E、Fは比較例の電池Gよりも優れた低温放電特性を示した。また、極板強度においても優れ、合剤のひび割れは観察されなかった。この理由については定かではないが、おそらく、結合スチレン量の多いスチレンブタジエン共重合体が黒鉛粒子をほとんど被覆せずに付着し、例えば実施例の電池Aであれば、ポリアクリル酸がこのスチレンブタジエン共重合体を通じて黒鉛粒子どうしを接着しているためであると考えられる。さらに、本発明で用いているポリアクリル酸またはアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体は、極性の高い官能基を有するために金属製の集電体との接着性にも優れているためであると考えられる。

10

【0044】

(表2)に本発明における実施例の電池A～Fについて、スチレンブタジエン共重合体の結合スチレン量を変化させたときの低温放電特性、極板強度および負極板合剤のひび割れの有無を示す。

20

【0045】

【表2】

電池	スチレンブタジエン共重合体	-20°C放電容量 /mAh	合剤剥離強度 垂直荷重/g	合剤ひび割れ 有:X 無:○
	結合スチレン量 /%			
A	70	140	490	○
	80	300	500	○
	85	320	520	○
	95	320	530	○
	100	330	530	○
B	70	130	500	○
	80	300	510	○
	85	325	520	○
	95	320	540	○
	100	330	540	○
C	70	135	490	○
	80	310	510	○
	85	325	520	○
	95	320	510	○
	100	325	530	○
D	70	145	500	○
	80	305	520	○
	85	320	550	○
	95	320	550	○
	100	330	560	○
E	70	140	490	○
	80	295	500	○
	85	320	500	○
	95	320	510	○
	100	320	520	○
F	70	140	600	○
	80	300	630	○
	85	320	650	○
	95	325	650	○
	100	325	650	○
G		270	500	○
H	70	130	495	○
	80	280	490	×
	85	335	480	×
	95	320	460	×
	100	340	430	×

【0046】

(表2)に示す通り、結合スチレン量が70%のスチレンブタジエン共重合体を用いた場合は低温放電特性が著しく低下した。結合スチレン量としては80%以上スチレンブタジエン共重合体、もしくは、結合スチレン量100%のポリスチレンが優れた低温放電特性と極板強度を示し、合剤のひび割れは観察されなかった。従って、スチレンブタジエン共重合体の結合スチレン量は80%以上100%未満およびポリスチレンが望ましい。

【0047】

(表3)に本発明における実施例の電池A～Fについて、鱗片状黒鉛の平均粒子径を変化させたときの不可逆容量および低温放電特性との関係を示す。

【0048】

【表3】

10

20

30

40

電池	鱗片状黒鉛 平均粒子径 / μm	電池容量 / mAh	-20°C放電容量 / mAh
A	3	880	290
	5	910	340
	20	920	320
	30	925	295
	40	928	220
B	3	885	280
	5	900	335
	20	915	325
	30	920	300
	40	925	230
C	3	890	290
	5	910	340
	20	920	325
	30	930	300
	40	930	240
D	3	880	310
	5	920	340
	20	925	320
	30	930	305
	40	930	235
E	3	870	300
	5	900	340
	20	910	320
	30	920	305
	40	925	275
F	3	890	310
	5	910	340
	20	925	320
	30	925	300
	40	930	245
G	3	890	290
	5	915	290
	20	930	270
	30	935	240
	40	935	175
H	3	875	320
	5	900	350
	20	910	335
	30	910	310
	40	920	265

10

20

30

40

【0049】

(表3)に示す通り、鱗片状黒鉛の平均粒径が5 μm より小さくなると、負極炭素材の不可逆容量が増大するために電池容量の低下が著しく、また30 μm を超えると高率放電特性が低下し、鱗片状黒鉛の平均粒径としては5~30 μm が望ましい。

【0050】

(表4)に本発明における実施例の電池Aについて結着剤の添加量を変化させたときの低温放電特性および極板強度、合剤ひび割れの有無との関係を示す。

【0051】

【表4】

電池	ポリアクリル酸 混合比率／重量%	スチレンブタジエン共重合体 混合比率／重量%	-20°C放電容量 /mAh	合剤剥離強度 垂直荷重/g	合剤ひび割れ 有: × 無: ○	評価基準 放電容量 >300mAh 極板強度 >500g ひび割れ無し
A	0. 2	0. 2	410	410	○	×
		0. 3	390	460	○	×
		2. 0	370	480	○	×
		5. 0	360	490	○	×
		6. 0	340	490	×	×
	0. 3	0. 2	400	425	○	×
		0. 3	380	500	○	○
		2. 0	360	510	○	○
		5. 0	350	525	○	○
		6. 0	340	530	×	×
	2. 0	0. 2	300	440	○	×
		0. 3	300	505	○	○
		2. 0	320	520	○	○
		5. 0	305	540	○	○
		6. 0	270	555	○	×
	5. 0	0. 2	290	485	○	×
		0. 3	310	515	○	○
		2. 0	315	530	○	○
		5. 0	300	550	○	○
		6. 0	280	560	○	×
	6. 0	0. 2	220	500	○	×
		0. 3	290	530	○	×
		2. 0	275	550	○	×
		5. 0	240	580	○	×
		6. 0	200	585	○	×

注) 表中の混合比率は、重量比で炭素材料100に対する接着剤の比率を示す。

【0052】

ポリアクリル酸の添加量が0.2%の場合、合剤剥離強度が500gを下回り、6%を超えると低温放電容量が300mAhを下回った。また、ポリアクリル酸の添加量が0.3%で、スチレンブタジエン共重合体の添加量を6%とした場合、合剤のひび割れが見られた。ポリアクリル酸に対するスチレンブタジエン共重合体の添加比率が高い場合には極板が脆くなると推測される。従って、接着剤の添加比率については炭素材料の重量100に対して、ポリアクリル酸については0.3以上5以下、スチレンブタジエン共重合体については0.3以上5以下が望ましい。なお、本実施例では、ポリアクリル酸の場合についてのみ記載したが、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸またはメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸またはアクリル酸塩共重合体、エチレン・メタクリル酸またはメタクリル酸塩共重合体とスチレンブタジエン共重合体の添加比率についても、同様の結果が得られることを確認している。

【0053】

また、本発明の実施例では負極炭素材として鱗片状黒鉛を用いたが、炭素材の種類、形状について特に限定されることなく同様の効果が得られることは明確である。

【0054】

また、本発明では正極活物質としてLiCoO₂を用いたが、他の正極活物質、例えばLiNiO₂やLiMn₂O₄でも同様の効果が得られることは明確である。

【0055】

【発明の効果】

以上のように本発明は、低温放電特性、合剤剥がれにおいて優れた強度をもち、取り扱い易いという特徴を有した非水電解液二次電池用負極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

40

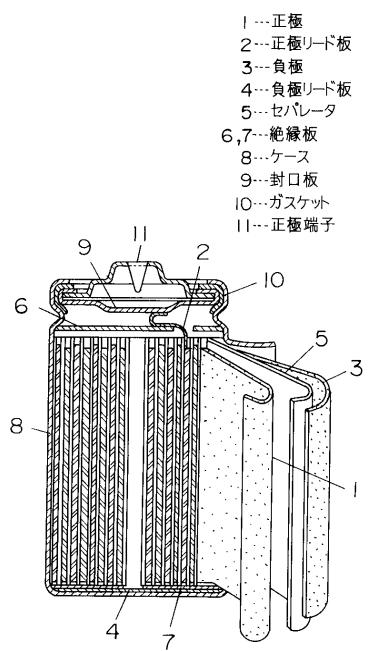
50

【図1】本発明の実施例における非水電解液二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 正極
 2 正極リード板
 3 負極
 4 負極リード板
 5 セパレータ
 6 上部絶縁板
 7 下部絶縁板
 8 ケース
 9 ガスケット
 10 封口板
 11 正極端子 10
 12 負極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 由衣
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 杉本 豊次
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平05-021068(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40