

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4590680号  
(P4590680)

(45) 発行日 平成22年12月1日 (2010. 12. 1)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010. 01)

HO 1 M 10/00 1 1 2

HO 1 M 10/0569 (2010. 01)

HO 1 M 10/00 1 1 4

HO 1 M 10/0525 (2010. 01)

HO 1 M 10/00 1 0 3

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111590 (P2000-111590)  
 (22) 出願日 平成12年4月13日 (2000. 4. 13)  
 (65) 公開番号 特開2001-297793 (P2001-297793A)  
 (43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)  
 審査請求日 平成19年4月9日 (2007. 4. 9)

(73) 特許権者 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都港区芝4丁目14番1号  
 (72) 発明者 鈴木 裕文  
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社筑波研究所内  
 (72) 発明者 近藤 寿子  
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社筑波研究所内  
 (72) 発明者 布施 亨  
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社筑波研究所内  
 (72) 発明者 木下 信一  
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能なスピネル構造を有するリチウムマンガ  
 複合酸化物を主成分とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材  
 料を主成分とする負極と、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを少なくとも含む混合  
 非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二  
 次電池に用いられる非水系電解液であって、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水シトラ  
 コン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカ  
 ルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4 - シクロヘキセン - 1 ,  
 2 - ジカルボン酸無水物、3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、5 - ノルボル  
 ネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2 - フェニルグルタル酸  
 無水物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状酸無水物を含有し、混合非水溶媒及  
 び環状酸無水物の合計量に対する環状酸無水物の割合が0 . 0 1 ~ 1 0 重量%であり、且  
 つ混合非水溶媒の9 5 重量%以上が環状カーボネート及び鎖状カーボネートであることを  
 特徴とする非水系電解液。

【請求項 2】

混合非水溶媒が環状カーボネート及び鎖状カーボネートをそれぞれ2 0 重量%以上含有  
 し、且つ混合非水溶媒の9 5 重量%以上がこれらのカーボネートである請求項 1 に記載の  
 非水系電解液。

【請求項 3】

リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能なスピネル構造を有するリチウムマンガ  
ン複合酸化物を主成分とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材  
料を主成分とする負極と、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを少なくとも含む混合  
非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二  
次電池であって、該電解液が無水コハク酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水グ  
ルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物  
、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン  
酸無水物、3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、5 - ノルボルネン - 2 , 3 -  
ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2 - フェニルグルタル酸無水物よりなる  
群から選ばれる少なくとも1種の環状酸無水物を含有し、混合非水溶媒及び環状酸無水物  
の合計量に対する環状酸無水物の割合が0 . 0 1 ~ 1 0 重量%であり、且つ混合非水溶媒  
の9 5 重量%以上が環状カーボネート及び鎖状カーボネートであることを特徴とする非水  
系電解液二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液に関する。詳しくは、特  
定の非水系電解液を用いるところのリチウムマンガン酸化物正極を有する非水系電解液二  
次電池の改良及びそれに用いる非水系電解液に関する。

本発明の二次電池は、高温雰囲気下においてもサイクル特性及び保存特性に優れている。

20

【0002】

【従来の技術】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の  
開発が進められている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善  
も要望されている。

金属リチウムを負極とする二次電池は高容量化を達成できる電池として古くから盛んに研  
究が行われているが、金属リチウムが充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長し、  
最終的には正極に達して、電池内部において短絡が生じてしまうことが実用化を阻む最大  
の技術的な課題となっている。

【0003】

30

そこで負極に、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムイオンを吸蔵・放出す  
ることが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。前記非水系  
電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制さ  
れ、電池寿命と安全性を向上することができる。

正極には、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガ  
ン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料が用いられているが、その中でも資源  
的に豊富で、安価な材料であるスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物が、  
注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

40

しかしながら、このリチウムマンガン複合酸化物を正極に用いた場合には、初期特性はほ  
ぼ満足できるレベルにあるものの、充放電サイクルの進行や長期保存により、正極中のマ  
ンガンイオンが電解液中に溶出してゆき、結果として電池特性が低下することが判明して  
いる。

特に、高温雰囲気では、サイクル特性や保存特性の低下が急激に進行する問題がある。

本発明は、リチウムマンガン複合酸化物を正極に用いた非水系電解液二次電池において、  
高温雰囲気下においてもサイクル特性、保存特性の優れた電池を提供することを目的とす  
る。

【0005】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能なリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材料を主成分とする負極と、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを少なくとも含む混合非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、電解液が特定の化合物を含有し、且つ混合非水溶媒中における前記カーボネートの合計量を限定することにより、高温雰囲気下においても、サイクル特性、保存特性を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

即ち、本発明の要旨は、

1. リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能なスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材料を主成分とする負極と、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを少なくとも含む混合非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、電解液が無水コハク酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状酸無水物を含有し、混合非水溶媒及び環状酸無水物の合計量に対する環状酸無水物の割合が0.01~10重量%であり、且つ混合非水溶媒の95重量%以上が環状カーボネート及び鎖状カーボネートであることを特徴とする非水系電解液二次電池、

#### 【0007】

2. リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能なスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材料を主成分とする負極を少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、非水系電解液が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを少なくとも含む混合溶媒にリチウム塩を溶解してなり、且つ、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状酸無水物を含有し、混合非水溶媒及び環状酸無水物の合計量に対する環状酸無水物の割合が0.01~10重量%であり、更に、混合非水溶媒の95重量%以上が環状カーボネート及び鎖状カーボネートであることを特徴とする非水系電解液、にある。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能なリチウムマンガン複合酸化物を主成分とする正極、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材料を主成分とする負極、及びその95重量%以上が環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる混合非水溶媒にリチウム塩及び該溶媒及び環状酸無水物の合計量の0.01~10重量%の環状酸無水物を溶解してなる非水系電解液から少なくとも構成される。

#### 【0009】

電解液の混合非水溶媒は、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを95重量%以上含み、好ましくは環状カーボネート及び鎖状カーボネートをそれぞれ20重量%以上含むものである。

#### 【0010】

混合非水系溶媒に用いられる環状カーボネートについては、特に限定されるものではないが、アルキレンカーボネート及びアルケニレンカーボネートが好ましい。特にアルキレン基の炭素数が2～4のアルキレンカーボネートが好適である。このような環状カーボネートの具体例として、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、等を挙げることができ、中でもエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが好ましい。

これらのアルキレン基又はアルケニレン基については、本発明の所期の効果を過度に阻害しない範囲内で置換基を有していてもよい。

#### 【0011】

混合非水溶媒に用いられる鎖状カーボネートについては、特に限定されるものではないが、アルキルカーボネートが好ましく、特にアルキル基の炭素数が1～4であるアルキルカーボネートが好ましい。このようなアルキルカーボネートの具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等を挙げることができ、中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。これらのカーボネートのアルキル基については、本発明の所期の効果を過度に阻害しない範囲内で置換基を有していてもよい。

#### 【0012】

環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組合わせについては、特に限定されるものではないが、アルキレン基の炭素数が2～4のアルキレンカーボネートとアルキル基の炭素数が1～4のジアルキルカーボネートとの組合わせが好ましい。その具体例としては、エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種との組合わせを挙げることができる。

#### 【0013】

混合非水溶媒中には、所望により、環状カーボネート及び鎖状カーボネート以外の溶媒を含有してもよいが、その量は5重量%以下である。

カーボネート以外の溶媒としては、-ブチロラクトン、-バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、スルホラン、ジエチルスルホン、エチレンサルファイト、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、プロパンスルトン等の含硫黄有機溶媒、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の含磷有機溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は二種類以上混合して用いてもよい。

#### 【0014】

本発明で用いられる電解液は、環状酸無水物を含有する。本発明で用いられる環状酸無水物は、環状構造の一部に酸無水物構造を有する化合物であれば特にその種類は限定されない。また、酸無水物の構造を一分子中に複数個有する化合物であってもよい。本発明で用いられる環状酸無水物の具体例としては、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物等を挙げることができる。中でも好ましいのは、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸である。これらの酸無水物は二種以上混合して用いてもよい。

なお、環状酸無水物の含有量は、混合非水溶媒及び環状酸無水物の合計量の0.01～10重量%であり、好ましくは0.05～7重量%である。

#### 【0015】

本発明で用いられる電解液は、溶質としてリチウム塩を含有する。リチウム塩としては、電解液の溶質として使用し得るものであれば、特に限定はされないが、その具体例としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ から選ばれる無機リチウム塩又はLi

10

20

30

40

50

$\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩を挙げることができる。これらの溶質は二種類以上混合して用いてもよい。

電解液中のリチウム塩のモル濃度は、0.5～3.0モル/リットルであることが望ましい。0.5モル/リットル未満もしくは3.0モル/リットル超では、電解液の電気伝導率が低く、電池の性能が低下するため好ましくない。

#### 【0016】

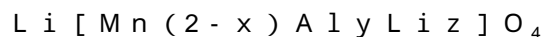
本発明で用いられる正極は、リチウムマンガン複合酸化物（以下、複合酸化物（A）ということがある）を主成分とするものである。特にスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物が好ましい。このようなリチウムマンガン複合酸化物としては、そのマンガンサイトの一部を置換したものであることが好ましい。特に典型元素により置換されたものであることが好ましい。このようなマンガンサイトを置換する典型元素としては、Li、B、Na、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge等が挙げられる。無論複数の元素でマンガンサイトを置換することも可能である。マンガンサイトの置換元素としては、Li、Mg、Al、Gaが好ましく、特にアルミニウム及び/又はリチウムが好ましい。典型元素の置換量はマンガン2モルの中の0.03モル以上が好ましく、更に好ましくは0.05モル以上、最も好ましくは0.07モル以上である。

#### 【0017】

特に好ましいリチウムマンガン複合酸化物（A）は、一般式

#### 【0018】

#### 【数1】



#### 【0019】

（式中、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ はそれぞれ0以上の数であり、 $x = y + z$ である。但し、 $y$ と $z$ は同時に0でない）で表される化合物である。

ここで、 $y$ としては、通常0.5以下、好ましくは0.25以下であり、また通常は0.1以上である。また、 $z$ としては、通常0.1以下、好ましくは0.08以下であり、また通常0.02以上である。 $y$ や $z$ が小さすぎると高温特性が悪化することがあり、一方大きすぎると容量が低下する傾向にある。

#### 【0020】

なお、上記において、複合酸化物（A）の酸素原子は不定比性を有していてもよく、また酸素原子の一部がフッ素等のハロゲン元素で置換されていてもよい。

本発明の複合酸化物（A）の比表面積は、好ましくは $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が大きすぎると、改良効果が薄れる。

#### 【0021】

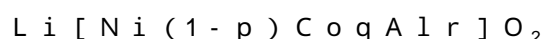
更に、本発明における正極は、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物（以下、複合酸化物（B）ということがある）が混合されていると、高温雰囲気下における、サイクル特性、保存特性を向上させることもできることも見い出されている。複合酸化物（B）としては、基本的な組成式 $\text{LiNiO}_2$ を有するものが一般的である。複合酸化物（A）と同様に、複合酸化物（B）のニッケルの一部が置換されていることが好ましい。置換元素として好ましい元素としては、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Mn等の金属元素を挙げることができる。無論複数の元素でニッケルサイトを置換することも可能である。特にアルミニウム及び/又はコバルトで置換されていることが好ましい。

#### 【0022】

特に好ましい複合酸化物（B）は、一般式

#### 【0023】

#### 【数2】



## 【 0 0 2 4 】

(式中、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ はそれぞれ0以上の数であり、 $p = q + r$ である。但し、 $q$ と $r$ は同時に0ではない)で表される化合物である。ここで、 $q$ 及び $r$ は、それぞれ独立に、通常0.5以下、好ましくは0.25以下であり、また通常は0.1以上である。また、 $r$ は、通常0.1以下、好ましくは0.08以下であり、また通常0.02以上である。 $q$ や $r$ が小さすぎると高温特性が良くない傾向にあり、一方大きすぎると容量が低下する傾向にある。

## 【 0 0 2 5 】

なお、上記において、複合酸化物(B)の酸素原子は不定比性を有してもよく、また酸素素子の一部がフッ素等のハロゲン元素で置換されていてもよい。

複合酸化物(B)の比表面積は、好ましくは $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、更に好ましくは $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、最も好ましくは $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。複合酸化物(B)の比表面積が小さいと高温特性改良効果が低い。

## 【 0 0 2 6 】

複合酸化物(A)に対する複合酸化物(B)の添加割合の上限としては、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは50重量%以下、最も好ましくは30重量%以下である。また、下限は、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上である。リチウムニッケル複合酸化物(B)の混合比率が少なすぎると、高温特性の改善効果が小さくなる傾向にあり、逆に多すぎるとコストアップや安全性の面で問題が生じることがある。

## 【 0 0 2 7 】

また、複合酸化物(A)若しくは(B)、又はこれらの複合体の粒径は通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、また通常 $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。また、これらの窒素吸着法による比表面積は通常 $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、また通常 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。粒径が小さすぎたり比表面積が大きいと、電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりすることがある。粒径が大きすぎたり、比表面積が小さすぎると、電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出しにくくなることがある。

## 【 0 0 2 8 】

正極は、通常、活物質、結着剤及び導電剤とを含有する正極合剤層を集電体上に形成してなる。正極合剤層は、通常、上記構成成分を含有するスラリーを調製し、これを集電体上に塗布・乾燥することにより得ることができる。

正極に使用される結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。

## 【 0 0 2 9 】

正極合剤層に含まれる導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料を挙げることができる。

## 【 0 0 3 0 】

また、スラリー溶媒としては、通常はバインダーを溶解或いは分散する有機溶媒が使用される。その具体例としては、例えば、N-メチルピリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

## 【 0 0 3 1 】

正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の

10

20

30

40

50

点で好ましい。

#### 【0032】

電池を構成する負極材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素質材料を含むものであれば特に限定されないが、その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物である非晶質炭素材料、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。

非晶質炭素材料については、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.34~0.38nm、より好ましくは0.34~0.37nm、特に好ましくは0.34~0.36nmであるものが好ましい。X線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が15nm以下であることが好ましく、10nm以下がより好ましく、5nm以下であるものが最も好ましい。また、メジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、1~50 $\mu$ m、好ましくは2~40 $\mu$ m、より好ましくは3~30 $\mu$ m、更に好ましくは5~25 $\mu$ mである。真密度は2.1g/cc以下であるのが好ましい。

10

#### 【0033】

人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系材料については、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が主として使用される。

#### 【0034】

これらの黒鉛材料は学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335~0.34nm、より好ましくは0.335~0.337nmであるものが好ましい。これら黒鉛材料は、灰分が1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下で且つ学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が30nm以上であることが好ましい。更に結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm以上であるのが最も好ましい。また、黒鉛材料のメジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、1~100 $\mu$ m、好ましくは3~50 $\mu$ m、より好ましくは5~40 $\mu$ m、更に好ましくは7~30 $\mu$ mである。黒鉛材料のBET法比表面積は、0.3~25.0m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは0.5~20.0m<sup>2</sup>/g、より好ましくは0.7~15.0m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは0.8~10.0m<sup>2</sup>/gである。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>A</sub>(ピーク強度I<sub>A</sub>)及び1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>B</sub>(ピーク強度I<sub>B</sub>)の強度比R=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>が0~1.2が好ましく、1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅が26cm<sup>-1</sup>以下、特に25cm<sup>-1</sup>以下であるのが好ましい。

20

30

#### 【0035】

これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されず、上記正極の製造方法に準じて製造することができる。

負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

本発明の電池に使用するセパレータの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

40

#### 【0036】

負極、正極及び非水系電解液を少なくとも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

#### 【0037】

50

## 【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0038】

## (実施例1)

正極活物質として、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物85重量部にカーボンブラック6重量部、ポリフッ化ビニリデンKF-1000(呉羽化学社製、商品名)9重量部を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

10

負極活物質として、X線回折における格子面(002面)のd値が0.336nm、晶子サイズ(Lc)が、100nm以上(264nm)、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が17 $\mu$ m、BET法比表面積が8.9m<sup>2</sup>/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>A</sub>(ピーク強度I<sub>A</sub>)及び1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>B</sub>(ピーク強度I<sub>B</sub>)の強度比R=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>が0.15、1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅が22.2cm<sup>-1</sup>である人造黒鉛粉末KS-44(ティムカル社製、商品名)95重量部にポリフッ化ビニリデン5重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

20

## 【0039】

電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を溶質として用い、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物(35:65重量比)に無水コハク酸を2重量%の割合で溶解し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した。

これらの正極、負極、電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型電池を作製した。

30

## 【0040】

## (比較例1)

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物(35:65重量比)に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

## 【0041】

## (実施例2)

負極活物質として、人造黒鉛粉末KS-44の代りに、コールタールピッチを不活性雰囲気中1100℃で3時間焼成後、粉碎して得られた、X線回折における格子面(002面)のd値が0.344nm、晶子サイズ(Lc)が、2.39nm、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が16 $\mu$ m、真密度が、2.1g/ccである非晶質炭素粉末を使用した以外は実施例1と同様に負極を作製し、コイン型電池を作製した。

40

## 【0042】

## (比較例2)

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物(35:65重量比)に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例2と同様にしてコイン型電池を作製した。

これらの実施例1、2及び比較例1、2の電池を50℃において、1.0mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vで充放電試験を行った。

それぞれの電池における放電容量維持率を図1に示す。

図1から明らかなようにこれらの実施例が、50℃と比較的高温下でサイクルを行っても

50



容量維持率が向上し、サイクル特性が優れることが明らかである。

【 0 0 4 3 】

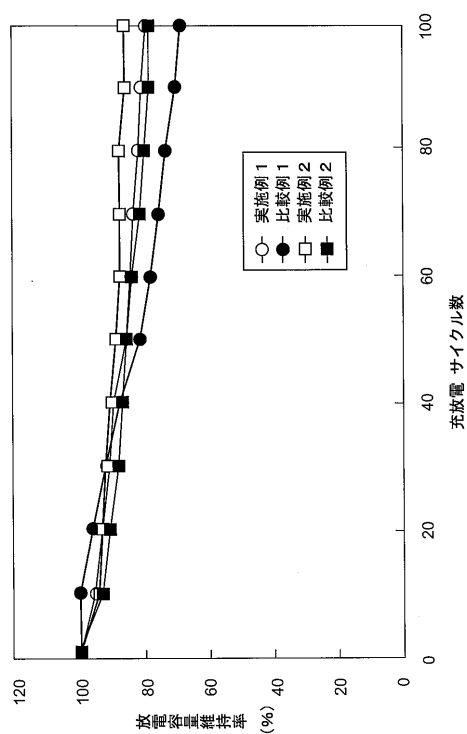
【発明の効果】

本発明によれば、リチウムマンガン複合酸化物を正極に用いた非水系電解液二次電池において、高温雰囲気下においても、サイクル特性、保存特性の優れた電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1、2 及び比較例 1、2 の 50 における充放電サイクル数と放電容量維持率との関係を表した図である。

【図 1】



---

フロントページの続き

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平05-082168(JP,A)  
特開平07-122297(JP,A)  
特開2001-057234(JP,A)  
特開2001-057235(JP,A)  
特開2001-202992(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 10/05- 10/0587