

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-97751

(P2010-97751A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	5 H O 5 O
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 9	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-266165 (P2008-266165)	(71) 出願人	000005810
(22) 出願日	平成20年10月15日 (2008.10.15)		日立マクセル株式会社
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
		(74) 代理人	100078064
			弁理士 三輪 鐵雄
		(74) 代理人	100115901
			弁理士 三輪 英樹
		(72) 発明者	枝元 俊之
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 伸将
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高出力で、長期信頼性に優れ、急速充電特性も良好な非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、セパレータおよび非水電解質を備えた非水二次電池であって、正極および負極のいずれか一方は、集電体の少なくとも片面に、リチウムチタン複合酸化物とバインダとを少なくとも含有する電極合剤層がカーボン含有層を介して形成された電極であり、電極合剤層におけるリチウムチタン複合酸化物は、比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、電極合剤層は、バインダとしてフッ素樹脂を含み、かつ電極合剤層におけるバインダの量が、リチウムチタン複合酸化物 100 質量部に対して、3～10 質量部であり、カーボン含有層は、カーボンを 80 質量%以上、およびバインダとしてポリビニルピロリドンを 20 質量%以下で含んでおり、かつ厚みが 0.5～10 μm であることを特徴とする非水二次電池により、前記課題を解決する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、セパレータおよび非水電解質を備えた非水二次電池であって、

前記正極および前記負極のいずれか一方は、集電体の少なくとも片面に、リチウムチタン複合酸化物とバインダとを少なくとも含有する電極合剤層がカーボン含有層を介して形成された電極であり、

前記電極合剤層における前記リチウムチタン複合酸化物は、比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、

前記電極合剤層は、バインダとしてフッ素樹脂を含み、かつ前記電極合剤層におけるバインダの量が、前記リチウムチタン複合酸化物 100 質量部に対して、3～10 質量部であり、

前記カーボン含有層は、カーボンを 80 質量%以上、およびバインダとしてポリビニルピロリドンで 20 質量%以下を含んでおり、かつ厚みが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 2】

前記電極合剤層の厚みが $40 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の非水二次電池。

【請求項 3】

前記電極は、集電体の少なくとも片面に、カーボンおよびポリビニルピロリドンを含むカーボン含有層形成用組成物を塗布する工程と、

カーボン含有層表面またはカーボン含有層形成用組成物の未乾燥塗膜表面に、リチウムチタン複合酸化物およびバインダを含む電極合剤層形成用組成物を塗布する工程とを経て作製される請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高出力で長期信頼性に優れ、急速充電が可能な非水二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、非水二次電池には、産業機械用または車載用電源としての用途に適用させるべく、高出力化と長期信頼性の向上が望まれている。

【0003】

こうした非水二次電池の改良手法の一つとして、正極や負極に使用する活物質の選定が考えられ、例えば、高出力時に熱安定性のあるリチウムチタン複合酸化物の使用が検討されている（特許文献 1 など）。

【0004】

ところで、非水二次電池の高出力化と長期信頼性向上とを図るには、正極および負極の面積を増大させることが効果的であることが知られている。正極と負極との対向面積を大きくすること、すなわち、電極の反応面積を大きくすることで、大きな電流値での放電が可能になって高出力化を図ることができ、また、電極の単位面積あたりの反応量を低下させ得るために反応に伴う電極の劣化を抑制できることから、長期信頼性を高めることが可能となる。

【0005】

非水二次電池に係る電極（正極および負極）には、例えば、活物質やフッ素樹脂などのバインダ、導電助剤などを含有する電極合剤層を、集電体の表面に形成した態様のものが使用されているが、こうした非水二次電池の有する電極の面積を増大させるには、例えば、活物質の比表面積を大きくする方法が有効である。この場合、活物質の微粒子化が必要となる。

【0006】

ところが、微細な活物質を使用して、物理的に安定な電極合剤層を形成するには、比較

10

20

30

40

50

的粒径の大きな活物質を使用して電極合剤層を形成する場合によりも多量のバインダを使用する必要がある。これは、以下のような理由による。活物質が微細であると、活物質同士の隙間が増え、活物質同士の結着に使用されるバインダ量が多くなる。そのため、比較的粒径の大きな活物質を使用した場合と同等程度のバインダ量では、電極合剤層と集電体との結着に利用されるバインダが不足しがちになって電極合剤層と集電体との接着が不十分となり、却って電池の長期信頼性が損なわれやすくなる。よって、微細な活物質を使用する場合では、電極合剤層と集電体との接着を強固にするために、比較的粒径の大きな活物質を使用する場合よりも多くのバインダ量が必要となるのである。

【0007】

しかし、多量のバインダを使用すると、電極合剤層中の活物質量を減らすことになるため、非水二次電池の容量低下を招いてしまうという問題もある。

【0008】

電極合剤層と集電体との接着を強固にする技術も開発されている。例えば、特許文献1および2には、カーボンを含有する導電層を、電極合剤層と集電体との間に設けることで、電極合剤層と集電体との接着性を高める技術が提案されている。

【0009】

【特許文献1】特開平7-2013163号公報

【特許文献2】特開平9-97625号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところで、電池の高出力化や長期信頼性の向上を図るために電極面積を大きくするにあたっては、活物質の微粒子化と共に、電極厚みを小さくする手法も有効であるが、特許文献1や特許文献2に記載の方法を、微細な活物質を含む電極合剤層を有する電極に適用すると、電極全体の厚みを小さくすることが困難になって、微細な活物質の使用による電極面積増大の効果が有効に発揮され難くなる。

【0011】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高出力で、長期信頼性に優れ、急速充電特性も良好な非水二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解質を備えた非水二次電池であって、前記正極および前記負極のいずれか一方は、集電体の少なくとも片面に、リチウムチタン複合酸化物とバインダとを少なくとも含有する電極合剤層がカーボン含有層を介して形成された電極であり、前記電極合剤層における前記リチウムチタン複合酸化物は、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記電極合剤層は、バインダとしてフッ素樹脂を含み、かつ前記電極合剤層におけるバインダの量が、前記リチウムチタン複合酸化物100質量部に対して、3～10質量部であり、前記カーボン含有層は、カーボンを80質量%以上、およびバインダとしてポリビニルピロリドンを20質量%以下で含んでおり、かつ厚みが $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするものである。

【0013】

本発明では、電極の面積を大きくするために、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な形態の活物質を使用し、電池の高出力化および急速充電特性の向上を図っている。

【0014】

また、本発明では、高出力時に熱安定性の高いリチウムチタン複合酸化物を使用し、更に、前記のような微細な活物質を使用することによる電極合剤層と集電体との接着に関する問題を、前記のカーボン含有層を電極合剤層と集電体との間に介在させることで回避し、これらによって電池の長期信頼性を高めている。

【0015】

なお、本発明では、カーボン含有層におけるバインダにポリビニルピロリドンを使用し

10

20

30

40

50

て、カーボン含有層中のカーボンの分散の均一性を高めており、これにより、カーボン含有層の厚みを $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ と非常に薄くしつつ、電極合剤層と集電体との強固な接着を可能としている。そのため、本発明では、カーボン含有層の形成による電極全体の厚みの増大を可及的に抑制して、微細な活物質の使用による高出力化および急速充電特性の向上効果が損なわれることを抑えつつ、電池の長期信頼性向上を達成している。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高出力で長期信頼性に優れ、急速充電特性も良好な非水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】

【0017】

本発明の非水二次電池は、正極または負極のいずれか一方が、リチウムチタン複合酸化物を活物質とし、かかる活物質とバインダとを少なくとも有する電極合剤層が、集電体の少なくとも片面に、カーボン含有層を介して設けられた構造の電極である（以下、前記のリチウムチタン複合酸化物を活物質とする電極を、「本発明に係る電極」という場合がある。）。

【0018】

図1は、本発明に係る電極の一例を示す断面模式図である。図1の電極1は、集電体4の片面（図中上側）に、リチウムチタン複合酸化物を活物質とする電極合剤層2が、カーボン含有層3を介して設けられている。

【0019】

活物質であるリチウムチタン複合酸化物は、熱的安定性が高く、また、このような活物質を用いた電極を有する電池では、リチウムデンドライトが生じ難い。そのため、充電電流値を大きくしても電池の信頼性および安全性を確保することが可能となる。

【0020】

リチウムチタン複合酸化物としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 などの組成で代表される酸化物を用いることができ、特に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に代表されるスピネル構造を有するものが好ましく用いられる。

【0021】

また、ラムスデライト型結晶構造を有するリチウムチタン複合酸化物を使用することもできる。このようなリチウムチタン複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの組成で代表される酸化物が挙げられ、特に $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ で表されるものが好ましく用いられる。この $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の場合、CuをターゲットとしたX線回折法による主たるピークのd値が、 0.445 nm 、 0.269 nm 、 0.224 nm 、 0.177 nm （それぞれ $\pm 0.0002 \text{ nm}$ ）にあることが好ましい。

【0022】

前記いずれのリチウムチタン複合酸化物も、その構成元素の一部が他の元素、例えば、Ca、Mg、Sr、Sc、Zr、V、Nb、W、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Si、Ga、Ge、Snなどの元素で置換されていてもよい。この場合の他の元素による置換量は、置換される元素の $10 \text{ mol}\%$ 以下とすることが好ましい。

【0023】

本発明に係る電極では、活物質をリチウムチタン複合酸化物のみとしてもよく、リチウムチタン複合酸化物以外の活物質（以下、「他の活物質」という。）を併用してもよい。他の活物質としては、本発明に係る電極が負極の場合、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）、炭素繊維などの炭素材料；Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどのリチウムと合金可能な元素の単体、その合金またはその酸化物；などが挙げられる。なお、リチウムチタン複合酸化物と他の活物質とを併用する場合、電極における全活物質中、前記リチウムチタン複合酸化物が、 $80 \text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $100 \text{ 質量}\%$ であ

10

20

30

40

50

ること（すなわち、リチウムチタン複合酸化物のみを使用すること）が更に好ましい。

【0024】

また、本発明に係る電極におけるリチウムチタン複合酸化物は、その比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。本発明の電池では、電極に係る電極合剤層の含有するリチウムチタン複合酸化物の比表面積を前記のように大きくすることで、電極面積を増大させて、高い出力特性を確保と、長期信頼性の向上を図っている。すなわち、リチウムチタン複合酸化物の比表面積が小さすぎると、電極面積を大きくし難くなり、電池の急速充放電特性（高負荷での充放電特性）が低下して、高出力の電池とし難くなる。また、リチウムチタン複合酸化物の比表面積は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

10

【0025】

なお、リチウムチタン複合酸化物の比表面積は、多分子層吸着の理論式である BET 式を用いて、表面積を測定、計算したもので、活物質の表面と微細孔の比表面積である。具体的には、窒素吸着法による比表面積測定装置（Mountech 社製「Mac sorb HM model e-1201」）を用いて、BET 比表面積として得た値である。

【0026】

リチウムチタン複合酸化物の粒径は、平均粒径で、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このような微細な形態のリチウムチタン複合酸化物であれば、前記のように比表面積を大きくできる。また、前記のような微細な形態のリチウムチタン複合酸化物を用いれば、電極合剤層の厚みの小さな電極とすることができ、これによっても電極面積を更に増大させることが可能となる。

20

【0027】

本明細書でいうリチウムチタン複合酸化物の平均粒径は、マイクロトラック社製「MICROTRAC HRA (model: 9320-X100)」を用いてレーザー回折式粒度分布測定法により測定した体積平均値を意味している。

【0028】

本発明に係る電極における電極合剤層には、バインダとして、通常の水二次電池に係る電極の電極合剤層にも汎用されているフッ素樹脂を使用する。フッ素樹脂としては、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）、フッ素ゴムなどが挙げられる。

30

【0029】

また、電極合剤層には、フッ素樹脂と共に、これら以外のバインダを併用してもよい。フッ素樹脂以外のバインダとしては、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、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などの多糖類やそれらの変成体；ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂やそれらの変成体；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドなどのゴム状弾性を有するポリマーやそれらの変成体；などのバインダが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

40

【0030】

電極合剤層に導電助剤を含有させる場合、導電助剤としては、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）、粉碎した黒鉛などの炭素材料などが挙げられる。

【0031】

電極合剤層においては、バインダの使用による効果（電極合剤層中の各種成分を結着する効果）を良好に確保する観点から、リチウムチタン複合酸化物 100 質量部に対して、バインダの量が、3 質量部以上であり、5 質量部以上であることが好ましい。また、電極合剤層におけるバインダ量が多すぎると、活物質であるリチウムチタン複合酸化物の量が少なくなって、電池の容量が低下する虞がある。よって、電極合剤層におけるバインダ量

50

は、リチウムチタン複合酸化物 100 質量部に対して、10 質量部以下であり、8 質量部以下であることが好ましい。なお、バインダとして、フッ素樹脂以外のバインダをフッ素樹脂と併用する場合には、電極合剤層中における全バインダ量のうち、フッ素樹脂の量を、90 質量%以上とすることが好ましい。

【0032】

また、電極合剤層におけるリチウムチタン複合酸化物の量は、80 質量%以上であることが好ましく、85 質量%以上であることがより好ましい。更に、電極合剤層に導電助剤を用いる場合、その量は、3～10 質量%であることが好ましい。

【0033】

よって、電極合剤層にリチウムチタン複合酸化物以外の活物質を用いる場合には、電極合剤層中におけるリチウムチタン複合酸化物、バインダ、および導電助剤の量が、前記の値を満足する範囲で用いることが好ましい。

10

【0034】

電極合剤層の厚みは、より薄くすることで電池内に導入できる電極の面積をより大きくでき、電池の出力や長期信頼性をより向上させ得ることから、集電体の片面あたりの厚みで、40 μm 以下であることが好ましく、30 μm 以下であることがより好ましい。ただし、非常に薄い電極合剤層は形成が困難であるなどの理由から、電極合剤層の厚みは、集電体の片面あたりの厚みで、10 μm 以上であることが好ましく、20 μm 以上であることがより好ましい。

【0035】

本発明に係る電極において、電極合剤層と集電体との間に設けられるカーボン含有層は、少なくともカーボンとポリビニルピロリドンとを含有する層である。

20

【0036】

カーボン含有層に用いられるカーボンは、カーボン含有層の導電性を確保するためのものであり、各種のカーボン（炭素材料）が使用できる。具体的には、黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）などが挙げられる。

【0037】

また、ポリビニルピロリドンは、バインダとして用いられる。また、カーボン含有層は、カーボンおよびポリビニルピロリドンを含むカーボン含有層の構成材料を、溶剤に分散（バインダは溶剤に溶解していてもよい。）にさせたカーボン含有層形成用組成物を調製し、これを集電体表面に塗布し、乾燥する工程を経て形成されるが、ポリビニルピロリドンは、前記組成物において、カーボンをより均一に分散させ得る作用を有している。そのため、このような組成物を用いることで、カーボンなどの凝集を抑制して、より均一にカーボンが分散したカーボン含有層を形成することができる。よって、厚みを小さくしても、状態が良好なカーボン含有層とすることが可能であり、電極合剤層と集電体との接着を強固にできる。また、カーボン含有層内でのカーボンの分散が良好であることから、カーボン含有層の導電性の均一性が高いため、より良好な充放電特性を有する電池を構成できる。

30

【0038】

カーボン含有層のバインダには、ポリビニルピロリドンと共に、ポリビニルピロリドン以外のバインダも併用することができる。このようなバインダとしては、例えば、本発明に係る電極における電極合剤層用のバインダとして先に例示した各種バインダが挙げられる。

40

【0039】

カーボン含有層におけるカーボン量は、カーボン含有層の導電性を良好に確保する観点から、80 質量%以上であり、90 質量%以上であることが好ましい。

【0040】

カーボン含有層におけるポリビニルピロリドンの量は、あまり多すぎると、カーボン量が少なくなると、カーボン含有層の導電性が低下する虞があることから、20 質量%以下であり、15 質量%以下であることが好ましい。また、カーボン含有層にポリビニルピロ

50

リドンを含有させることによる効果（カーボンの分散性を高める効果）を良好に確保する観点からは、カーボン含有層におけるポリビニルピロリドンの量を、5質量%以上とすることが好ましく、10質量%以上とすることがより好ましい。

【0041】

また、カーボン含有層において、ポリビニルピロリドン以外のバインダをポリビニルピロリドンと併用する場合には、カーボン含有層におけるポリビニルピロリドン以外のバインダの量は、カーボンおよびポリビニルピロリドンの量が前記の値を満足する範囲とすることが好ましい。

【0042】

カーボン含有層の厚みは、電極全体の厚みの増大によって、電極面積を大きくすることによる高出力化効果や長期信頼性向上効果が損なわれることを抑制する観点から、集電体の片面あたりの厚みで、10 μm 以下であり、8 μm 以下であることが好ましい。なお、前記の通り、本発明では、カーボン含有層にポリビニルピロリドンを用いることで、層内のカーボンの分散状態が良好となることから、前記のように薄いカーボン含有層を、良好な状態で形成できる。

【0043】

ただし、非常に薄いカーボン含有層は形成が困難であるなどの理由から、カーボン含有層の厚みは、集電体の片面あたりの厚みで、0.5 μm 以上であり、1 μm 以上であることが好ましい。

【0044】

本発明の電極に係る集電体には、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、チタンなどからなる箔、平織り金網、エキスパンドメタル、ラス網、パンチングメタルなどを用いることができる。集電体の厚みは30 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上であることが好ましい。

【0045】

本発明に係る電極は、例えば、カーボンおよびポリビニルピロリドンなどのバインダなどを溶剤に分散させて調製したカーボン含有層形成用組成物（スラリー、ペーストなど。なお、ポリビニルピロリドンなどのバインダは溶剤に溶解していてもよい。）を集電体表面に塗布する工程と、活物質、バインダおよび必要に応じて使用される導電助剤などからなる電極合剤を、溶剤に分散させて調製した電極合剤層形成用組成物（スラリー、ペーストなど。なお、バインダは溶剤に溶解していてもよい。）を、カーボン含有層表面またはカーボン含有層形成用組成物の未乾燥塗膜（カーボン含有層形成用組成物が完全に乾燥する前の塗膜）表面に塗布する工程とを有する方法により作製される。

【0046】

すなわち、前記の作製方法の第一の態様では、まず、集電体表面にカーボン含有層形成用組成物を塗布し、乾燥し、必要に応じてプレス処理によって厚み調整を行う工程を経てカーボン含有層を形成する。その後、形成されたカーボン含有層表面に電極合剤層形成用組成物を塗布し、乾燥し、プレス処理による厚み調整を行って、カーボン含有層表面に電極合剤層を形成する。

【0047】

また、前記の作製方法の第二の態様では、まず、集電体表面にカーボン含有層形成用組成物を塗布し、該組成物の塗膜が完全に乾燥する前に、その表面に電極合剤層形成用組成物を塗布し、乾燥し、プレス処理による厚み調整を行って、電極合剤層とカーボン含有層とを同時に形成する。

【0048】

なお、本発明に係る電極は、前記の方法以外の方法によって作製されたものであってもよい。

【0049】

本発明の非水二次電池は、前記の本発明に係る電極を正極および負極のいずれか一方に用いたものである。以下に、（1）本発明に係る電極を負極に用いて電池を構成する場合

、および（２）本発明に係る電極を正極に用いて電池を構成する場合について、本発明に係る電極の対極の構成例を説明する。

【００５０】

（１）本発明に係る電極を負極に用いて電池を構成する場合、正極としては、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤層を集電体の片面または両面に形成した電極が用いられる。正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどからなる正極合剤を、溶剤に分散させて調製した正極合剤層形成用組成物（スラリー、ペーストなど。なお、バインダは溶剤に溶解していてもよい。）を集電体表面に塗布し、乾燥し、プレス処理によって正極合剤層の厚みを調整する工程を経て作製できる。正極は、他の方法により作製したものであってもよい。

10

【００５１】

（１）の場合における正極活物質には、従来から知られている非水二次電池に用いられている正極活物質が使用できる。具体的には、マンガン酸リチウム、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、酸化バナジウム、酸化モリブデンなどが挙げられる。

【００５２】

（１）の場合における正極の導電助剤としては、黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）などが挙げられるが、カーボンブラックを主成分として用いることが好ましい。

【００５３】

（１）の場合における正極のバインダとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）の粉末やディスパージョン、ゴム系バインダ、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などが挙げられる。ポリイミド、ポリアミドイミドおよびポリアミドについては、本発明に係る電極におけるバインダとして先に例示したものをを用いることができる。

20

【００５４】

（１）の場合における正極の集電体には、アルミニウムやチタンで構成された箔、平織り金網、エキスパンドメタル、ラス網、パンチングメタルなどを用いることができる。

【００５５】

（１）の場合、正極における正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり $20 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、集電体の厚みは、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

30

【００５６】

（２）本発明に係る電極を正極に用いて電池を構成する場合、負極としては、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて用いられる導電助剤などを含有する負極合剤層を集電体の片面または両面に形成した電極が用いられる。負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて用いられる導電助剤などからなる負極合剤を、溶剤に分散させて調製した負極合剤層形成用組成物（スラリー、ペーストなど。なお、バインダは溶剤に溶解していてもよい。）を集電体表面に塗布し、乾燥し、プレス処理によって負極合剤層の厚みを調整する工程を経て作製できる。負極は、他の方法により作製したものであってもよい。

40

【００５７】

（２）の場合における負極活物質には、従来から知られている非水二次電池に用いられている負極活物質が使用できる。具体的には、天然黒鉛、メソフェーズカーボン、非晶質カーボンなどの炭素材料；リチウム合金；などが使用できる。

【００５８】

（２）の場合における負極のバインダとしては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類；スチレンブタジエンゴム、アクリルゴムなどのゴム系バインダ；などが挙げられ、これらを１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【００５９】

50

(2)の場合において、負極に導電助剤を用いる場合には、(1)の場合における正極の導電助剤として先に例示した各種導電助剤と同じものが使用できる。

【0060】

(2)の場合における負極の集電体には、銅やニッケル、ステンレス鋼などで構成された箔、平織り金網、エキスパンドメタル、ラス網、パンチングメタルなどを用いることができる。

【0061】

(2)の場合、負極における負極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり20～40 μm であることが好ましい。また、集電体の厚みは、5～20 μm であることが好ましい。

【0062】

なお、(1)の場合において正極活物質に酸化バナジウムや酸化モリブデンを使用するときや、(2)の場合において負極活物質に炭素材料を使用するときには、電池の充放電に使用するリチウムを導入する必要がある。このリチウムは、例えば、正極または負極の表面にリチウム箔を貼り付けるなどして導入することができる。

【0063】

本発明の電池において、電極以外の構成・構造については特に制限はなく、従来から知られている非水二次電池において採用されている各種構成・構造を適用することができる。なお、本発明の電池における電極以外の構成・構造については、前記(1)の本発明に係る電極を負極に用いて電池を構成する場合、および前記(2)の本発明に係る電極を負極に用いて電池を構成する場合のいずれにおいても同じ構成・構造が採用可能であるため、以下に説明する本発明の電池の電極以外の構成・構造については、(1)、(2)の場合分けをしない。

【0064】

本発明の電池に用い得る非水電解質としては、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液(非水電解液)が挙げられる。

【0065】

リチウム塩としては、溶媒中で解離して Li^+ イオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限はない。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基]などの有機リチウム塩などを用いることができる。

【0066】

前記有機溶媒としては、前記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。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、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル； γ -ブチロラクトンなどの環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどの鎖状エーテル；ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類；エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類；などが挙げられ、これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒などのように、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。また、これらの非水電解液に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、1,3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル、フルオロベンゼン、 α -ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

【0067】

非水電解液中のリチウム塩の濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0068】

本発明の電池に使用し得るセパレータとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリエステル；ポリフェニレンスルフィド（PPS）；などで形成された微孔性フィルム、不織布などが挙げられる。

【0069】

本発明の非水二次電池は、例えば、本発明に係る電極と対極（正極または負極）とを、前記のセパレータを介して積層した積層した積層電極体としたり、更にこれを渦巻状に巻回して巻回電極体とし、このような電極体を電池容器（外装体）に装填し、非水電解質（前記の非水電解液）を注入した後に電池容器を封止する工程を経て得ることができる。

【0070】

電池容器には、アルミニウムラミネートシートや、アルミニウム製またはステンレス鋼製の缶が使用できる。前記ラミネートシートの場合は、熱融着樹脂を介して、電極体や非水電解質を収容した電池容器を密封する。また、前記缶の場合には、電極体や非水電解質を収容した缶と、缶の開口端に配置した蓋とを、レーザー溶接やパッキングを介したクリンプシールによって密閉する。なお、前記ラミネートシートの場合、前記缶の場合のいずれにおいても、正極と負極とは硝子や樹脂の絶縁体を介して、電池容器から隔離される。

【0071】

また、前記缶を使用して電池を構成する場合、蓋または缶底に薄肉部（ベント）を設けることで、内圧が急激に上昇したときの対策を施すこともできる。

【0072】

本発明の非水二次電池は、高出力であり、かつ長期信頼性に優れていることから、こうした特性を生かして、各種産業機器用の電源用途や、車載用電源用途を始めとして、従来から知られている非水二次電池が適用されている各種用途（携帯機器などの各種電子機器の電源用途など）に好ましく用いることができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

【0074】

実施例 1

<正極の作製>

正極活物質（マンガン酸リチウム）：94質量%、カーボンブラック：3質量%、およびPVDF：3質量%からなる正極合剤に、適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加し、十分に混合して正極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に一定厚みで塗布し、 $110 \pm 10^\circ\text{C}$ で乾燥した後、プレス処理を施して、厚みが $32 \mu\text{m}$ の正極合剤層を形成し、その後正極合剤層の面積が $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ となるように裁断して、正極を得た。

【0075】

<負極の作製>

カーボンブラック：90質量%、およびポリビニルピロリドン：10質量%を水に分散させて、カーボン含有層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが $10 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に一定厚みで塗布し、 80°C で乾燥して、厚みが $10 \mu\text{m}$ のカーボン含有層を形成した。

【0076】

次に、比表面積が $11 \text{ m}^2/\text{g}$ のリチウムチタン複合酸化物（スピネル構造の $\text{Li}_4\text{T i}_5\text{O}_{12}$ 、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ ）：88質量%、カーボンブラック：6質量%、およびPV

D F : 6 質量%からなる負極合剤に、適量のN M Pを添加し、十分に混合して負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、前記の銅箔表面に形成したカーボン含有層の表面に塗布し、 $110 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で乾燥した後、プレス処理を施して、厚みが $35\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成し、その後負極合剤層の面積が $33\text{mm} \times 53\text{mm}$ となるように裁断して、負極を得た。

【0077】

<電池の組み立て>

前記の正極と負極とを、P E製微多孔膜セパレータ（幅 40.5mm 、厚み 0.0018mm ）を介して重ね合わせて積層電極体とし、この積層電極体を、 $50\text{mm} \times 110\text{mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体に収容し、非水電解質（エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1 : 2の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.0Mの濃度で溶解した溶液）を注入した後、外装体を封止して、ラミネート非水二次電池（電池容量： 10mAh ）を得た。

【0078】

比較例1

負極集電体である銅箔表面にカーボン含有層を形成しない以外は、実施例1と同様にして負極を作製しようとしたが、プレス処理の段階で負極合剤層が集電体（銅箔）から剥がれたため、非水二次電池を作製することができなかった。

【0079】

比較例2

カーボン含有層形成用スラリーに代えて、公知の導電性ペースト（黒鉛：90質量部およびケイ酸カリウム10質量部を含有）を銅箔の片面に塗布して、黒鉛：90質量%およびケイ酸カリウム：10質量%を含有する層を形成し、この表面に実施例1と同様にして電極合剤層を形成して負極を作製した。そして、この負極を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート非水二次電池を作製した。

【0080】

比較例3

負極合剤含有スラリーの調製に際し、リチウムチタン複合酸化物（スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）を比表面積が $4\text{m}^2/\text{g}$ のもの（平均粒径 $20\mu\text{m}$ ）に変更し、負極合剤層の厚みを $60\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネート非水二次電池を作製した。

【0081】

実施例1および比較例2、3のラミネート非水二次電池について、下記の出力特性評価および充放電サイクル特性評価を行った。

【0082】

<出力特性評価>

実施例1および比較例2、3の電池について、 0.2C の電流値（ 2mA ）で 2.65V まで定電流充電した後、 2.65V の定電圧で充電する定電流定電圧充電（総充電時間6時間）を行い、所定の電流値で 1.0V まで放電させて、放電容量を測定した。なお、放電電流値は、 0.2C （ 2mA ）、 1C （ 10mA ）、 10C （ 100mA ）および 20C （ 200mA ）とした。そして、各放電容量を 0.2C での放電容量で除し、百分率で表して、各放電条件での容量維持率を算出した。より大きな電流値での容量維持率が大きいほど、電池の出力特性が優れていることを意味している。

【0083】

<充放電サイクル特性評価>

実施例1および比較例2、3の電池について、 10C の電流値（ 100mA ）で 2.9V まで定電流充電を行い、その後、 10C の電流値で 1V まで放電させる一連の操作を1サイクルとして1000サイクル目まで充放電を繰り返し、各サイクルでの放電容量を測定した。すなわち、この充放電サイクル特性評価での結果が良好であるということは、電池の長期信頼性に優れていることを意味している。また、前記の充電条件は高負荷である

ことから、この充放電サイクル特性評価での結果が良好であるということは、電池が短時間で充電可能であること、すなわち、電池の急速充電特性が良好であることも意味している。

【0084】

図2に、出力特性評価の結果を示しており、この図2では、横軸に放電レート（放電電流値）を、縦軸に容量維持率を表している。図2から明らかなように、実施例1および比較例2の電池では、20℃の放電条件でも容量維持率が80%以上と高く、高出力の電池であるといえる。

【0085】

また、図3に、充放電サイクル特性評価の結果を示しており、この図3では、横軸に充放電のサイクル数を、縦軸に容量（放電容量）を表している。図3から明らかなように、実施例1の電池では、放電初期の容量劣化が少なく、1000回の充放電を経ても容量が良好に維持されており、長期信頼性が優れている。また、実施例1の電池は、急速充電特性も良好である。これに対し、比較例2、3の電池は、充放電の繰り返しに伴う容量劣化が大きく、長期信頼性が劣っている。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】本発明の非水二次電池に係る電極の一例を示す断面模式図である。

【図2】実施例における出力特性評価の結果を示すグラフである。

【図3】実施例における充放電サイクル特性評価の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

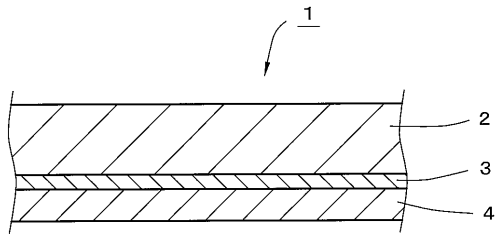
【0087】

- 1 電極
- 2 電極合剤層
- 3 カーボン含有層
- 4 集電体

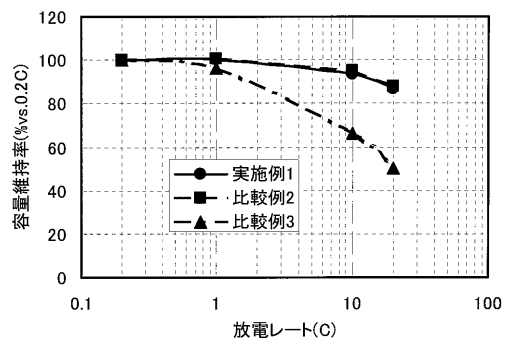
10

20

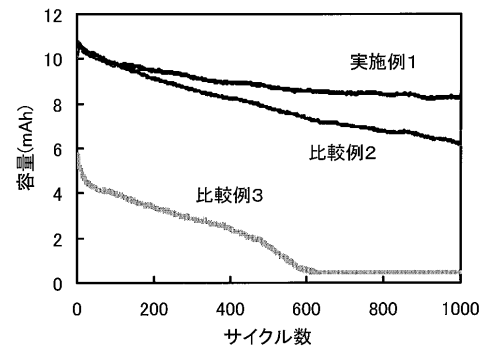
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA15 CA02 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07
CB08 CB11 CB12 CB29 DA11 EA24 FA02 GA22 HA01 HA04
HA07