

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5070657号  
(P5070657)

(45) 発行日 平成24年11月14日 (2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日 (2012.8.31)

(51) Int.Cl.	F I
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
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 1
請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-35817 (P2001-35817)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成13年2月13日 (2001.2.13)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2002-246020 (P2002-246020A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成14年8月30日 (2002.8.30)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成20年1月15日 (2008.1.15)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335
			弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	川瀬 賢一
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		審査官	青木 千歌子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池の負極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極および非水電解質を備える非水電解質二次電池において、

上記負極に、メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面が水溶性ポリマーで被覆されている活物質と、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも1種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴムのうち少なくとも1種以上のバインダーとが含有され、

上記メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素は、真密度が  $2.0 \text{ g/cc}$  以上であり、且つ、C軸方向の平均面間隔  $d(002)$  が  $3.39$  以下であり、

上記水溶性ポリマーは、カルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩であり、被覆量が、上記活物質あたり  $0.02$  重量%以上、 $10$  重量%以下の範囲である非水電解質二次電池。

【請求項 2】

上記活物質が含有されている負極に、リチウムと合金を形成しない金属粒子が含有されている請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

上記非水電解質に、 $\gamma$ -ブチロラクトンが含有されている請求項1又は請求項2記載の非水電解質二次電池。

10

20

## 【請求項 4】

上記非水電解質に、プロピレンカーボネートが含有されている請求項 1 又は請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 5】

メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面を水溶性ポリマーで被覆して活物質を調製し、

上記活物質と、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも 1 種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン・ブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種以上のバインダーとを非水溶媒に分散して合剤を調製し、

上記合剤を集電体上に塗布して合剤層を形成し、

上記合剤層を乾燥し、

上記メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素は、真密度が  $2.0 \text{ g/cc}$  以上であり、且つ、C 軸方向の平均面間隔  $d(002)$  が  $3.39$  以下であり、

上記水溶性ポリマーは、カルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩であり、被覆量が、上記活物質あたり  $0.02$  重量%以上、 $10$  重量%以下の範囲である非水電解質二次電池の負極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池の負極の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

低結晶炭素や黒鉛質炭素等の炭素粒子は、様々な化合物やイオン、例えばリチウムイオンを吸蔵、放出可能であるという性質を有している。そこで、これら炭素粒子を活物質として用い、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵、放出可能であるという炭素粒子の性質を利用してなる非水電解質電池、いわゆるリチウムイオン電池が実現されている。

## 【0003】

例えば、負極に炭素粒子が含有され、正極にリチウム含有金属酸化物等が含有されているリチウムイオン電池では、初充電により、リチウムが負極の炭素粒子に吸蔵され、放電により、リチウムが負極の炭素粒子から放出され、電極間のリチウムイオンの移動により充放電反応が進行している。

## 【0004】

このようなリチウムイオン電池は、鉛電池やニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の従来の二次電池と比較して、高容量であり、サイクル特性に優れるという利点を有している。このように、種々の利点を有するリチウムイオン電池は、様々な分野における各種電子機器の駆動用電源として期待されている。

## 【0005】

たとえば、携帯電子機器の駆動用電源としてリチウムイオン電池が使用されている。また、ピュア EV (Electric Vehicle) やロードレベリング用途等の大型リチウムイオン電池、ハイブリッド EV や燃料電池のアシスト用リチウムイオン電池、電気自転車や電動工具等の電源用で、高出力であり小型あるいは中型リチウムイオン二次電池の本格的な商用も近い。

## 【0006】

しかし、リチウムイオン電池には、(1) 更なる高容量化、(2) 高温サイクル、高温保存等による劣化改善、(3) 高分解性電解液の使用による高性能化、低コスト化、高安全化等、改善すべき点も多数ある。

## 【0007】

また、近年、携帯電子機器は多機能化しており、その消費電力は増加している。このため

10

20

30

40

50

、駆動用電源として用いられるリチウムイオン電池に対しては、負極活物質の主流である黒鉛質炭素等の初充電時における容量ロスをもっと低減し、更なる高容量化を実現することが切望されている。また、リチウムイオン電池の使用環境が多様化しているが、高温使用時の低容量化やインピーダンス上昇等の問題は未だ未解決である

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、リチウムイオン電池の安全性や低温特性を改善するためには、非水溶媒および電解質塩を含有する非水電解液組成の幅広い選択性が重要となる。しかしながら、非水電解質電池の活物質として炭素粒子を用いた場合、非水溶媒や電解質塩を含有する非水電解質と炭素粒子との反応性が高いため、非水電解質が分解されるという問題がある。その結果、非水電解質電池では、サイクル特性や大電流特性等の電池特性が劣化してしまう。

10

【 0 0 0 9 】

負極に含有される活物質として炭素粒子を使用する場合、低温特性や安全性が良好な非水溶媒や電解質塩であっても、負極上での継続的な還元分解が懸念されるため、限られた非水溶媒や電解質塩を含有する非水電解質しか実使用に耐えられない。

【 0 0 1 0 】

そこで、リチウムイオン二次電池に携わる研究者により、非水電解質と炭素粒子との反応性を制御するために、添加剤や、非水電解質に含有される非水溶媒や電解質塩による初充電時における良質な被膜の形成や、炭素粒子自体の結晶性や表面異種カーボンコート等の手法を用いることが提案されている。

20

【 0 0 1 1 】

しかしながら、これらすべての手法では初充電時における炭素と非水電解質との反応性を正確に予測することは困難である。多数の炭素粒子を含んだ電極合剤中では、各炭素のバインダー被覆量や電位分布、合剤中の濃度勾配等のばらつきの影響により、炭素表面で均一な反応が起こりにくいことが考えられる。

【 0 0 1 2 】

例えば、従来の非水電解液電池の負極では、水溶性ポリマーを増粘剤やバインダーとして負極合剤層中に添加することにより、活物質として含有されている炭素粒子の表面に水溶性ポリマーを被着させ、活物質と非水電解液との分解反応を抑制することが提案されている。しかしながら、水溶性ポリマーは、負極合剤層中に分散するものの、活物質炭素表面に必ずしも選択的に被着されない。

30

【 0 0 1 3 】

このため、多数の炭素粒子を活物質として含有してなる負極合剤層中では、各炭素のバインダー被着量や電位分布、負極合剤中の非水電解液の濃度勾配等のばらつきが影響し、均一な酸化反応あるいは還元反応が炭素粒子表面で進行し難かった。

【 0 0 1 4 】

また、リチウムイオン電池の負極活物質として広く用いられている高結晶性黒鉛質炭素活物質に対しては、添加剤や炭素表面の結晶性変化だけでは、 $\gamma$ -ブチロラクトンやプロピレンカーボネート等の分解性の高い溶媒を高温で長時間作動させる用途等の電池系では未だ改善の必要があると思われる。

40

【 0 0 1 5 】

つまり、リチウムイオン電池等の非水電解質電池に活物質として炭素材料を用いる場合、非水系溶媒や電解質塩を含有する非水電解質と、炭素材料との酸化、還元反応を回避できず、リチウムイオン電池の初期容量の低下、サイクル特性、大電流特性の劣化が生じていた。

【 0 0 1 6 】

本発明は、非水溶媒および非水電解質塩を含有する非水電解質との反応性が抑制されている活物質を用いることにより、初期効率、サイクル特性および大電流特性に優れる非水電解質二次電池を提供することを目的に提案されたものである。

【 0 0 1 7 】

50

## 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極、負極および非水電解質を備える非水電解質電池において、負極に、メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面が水溶性ポリマーで被覆されている活物質と、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも１種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴムのうち少なくとも１種以上のバインダーとが含有され、メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素は、真密度が $2.00\text{ g/cc}$ 以上であり、且つ、 $C$ 軸方向の平均面間隔 $d(002)$ が $3.39$ 以下であり、水溶性ポリマーは、カルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩であり、被覆量が、上記活物質あたり $0.02$ 重量%以上、 $10$ 重量%以下の範囲である。

10

## 【0020】

以上のように構成される本発明に係る非水電解質二次電池では、真密度が $2.00\text{ g/cc}$ 以上であり、且つ、 $C$ 軸方向の平均面間隔 $d(002)$ が $3.39$ 以下でメソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面が予め、 $0.02$ 重量%以上、 $10$ 重量%以下の範囲で水溶性ポリマーのカルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩で被覆されている活物質が、負極に含有されているので、非水溶媒や電解質塩を含有する非水電解質等と活物質表面との反応性が抑制されている。また、本発明に係る非水電解質二次電池では、負極に気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも１種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴムのうち少なくとも１種以上のバインダーとが含有されている。したがって、この非水電解質二次電池では、非水電解液の分解反応が抑制されており、従来では、炭素材料によっては分解性が高いため使用困難であったプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン等の非水溶媒を含有する非水電解質を用いることができ、電池特性を向上させることができる。

20

## 【0021】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の負極の製造方法は、真密度が $2.00\text{ g/cc}$ 以上であり、且つ、 $C$ 軸方向の平均面間隔 $d(002)$ が $3.39$ 以下であるメソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面を $0.02$ 重量%以上、 $10$ 重量%以下の範囲で水溶性ポリマーのカルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩で被覆して活物質を調製し、活物質と、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも１種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴムのうち少なくとも１種以上のバインダーとを非水溶媒に分散して合剤を調製し、合剤を集電体上に塗布して合剤層を形成し、合剤層を乾燥する。

30

## 【0022】

以上のように構成される本発明にかかる非水電解質二次電池の負極の製造方法では、メソフェーズピッチマイクロビーズで焼成した黒鉛質炭素の表面を $0.02$ 重量%以上、 $10$ 重量%以下の範囲で水溶性ポリマーのカルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩で被覆しているので、非水溶媒や電解質塩を含有する非水電解質等と活物質表面との反応性が抑制されている電極を得ることができる。また、活物質を非水溶媒に分散しているので、炭素粒子の表面に被覆されている水溶性ポリマーが破壊されない。また、本発明に係る非水電解質二次電池の負極の製造方法では、負極に、活物質とともに、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも１種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴムのうち少なくとも１種以上のバインダーとが含有されている。したがって、この電極の製造方法によれば、炭素粒子の表面に被覆されている水溶性ポリマーを破壊することなく、活物質を含有する合剤を集電体上に塗布し、合剤層を形成することが可能となり、電極の特性を向上させることができる。

40

## 【0023】

50

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明に係る非水電解質二次電池について詳細に説明する。

**【0024】**

本発明を適用した非水電解液電池は、基本的な構成要素として、正極、負極および非水電解液とを備えている。そして、この非水電解液電池には、炭素粒子の表面が水溶性ポリマーで被覆されている活物質（以下、ポリマー被覆炭素粒子と称する。）が、正極及び／又は負極に含有されている。

**【0025】**

ところで、従来の非水電解液電池では、水溶性ポリマーを増粘剤やバインダーとして負極合剤層中に添加することにより、活物質として含有されている炭素粒子の表面に水溶性ポリマーを被着させていた。しかしながら、水溶性ポリマーは、負極合剤層中に分散するものの、活物質炭素表面に必ずしも選択的に被着されず、活物質と非水電解液との分解反応を確実に抑制することができなかった。

10

**【0026】**

これに対して、本発明を適用した非水電解液電池では、ポリマー被覆炭素粒子、すなわち、水溶性ポリマーが炭素粒子の表面に予め選択的に担持されている活物質が、正極及び／又は負極に含有されている。なお、このポリマー被覆炭素粒子とは、炭素粒子の表面の一部に水溶性ポリマーが担持されていてもよく、炭素粒子の表面全部を水溶性ポリマーで被覆されていてもよい。

**【0027】**

このポリマー被覆炭素粒子は、炭素粒子の表面が予め水溶性ポリマーで被覆されているので、非水溶媒や電解質塩を含有する非水電解液、バインダー等と活物質表面との反応性が抑制されている。

20

**【0028】**

したがって、この非水電解液電池は、非水電解液の分解反応が抑制されており、初期効率、サイクル特性および大電流特性に優れる。また、この非水電解液電池では、従来では、炭素材料によっては分解性が高いため使用困難であったプロピレンカーボネートや - ブチロラクトン等の非水溶媒を含有する非水電解液を用いることができる。

**【0029】**

水溶性ポリマーに被覆される炭素粒子としては、特に限定されず、従来より公知である低結晶性炭素から黒鉛質炭素まで従来公知の炭素材料を使用できるが、特に、真密度が  $2.00 \text{ g/cc}$  以上であり、且つ、C軸方向の平均面間隔  $d(002)$  が  $3.39$  以下である炭素粒子を使用することが好ましい。

30

**【0030】**

真密度が  $2.00 \text{ g/cc}$  以上であり、且つ、C軸方向の平均面間隔  $d(002)$  が  $3.39$  以下である炭素粒子は、黒鉛質の高結晶性であり、電解液の分解もより激しい。例えばリチウムイオン二次電池の負極活物質への応用を考慮した場合、密度や電位的に有利な黒鉛質炭素負極が現在商品化されている電池の主流である。これに本発明活物質を導入すれば、サイクル特性や大電流特性を大幅に改善できる。

**【0031】**

水溶性ポリマーとしては、具体的には、ポリアクリル酸やメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等、およびこれらの水溶性塩等を使用できる。

40

**【0032】**

ここで、水溶性ポリマーの水に対する溶解性は、水  $100 \text{ g}$  に対し  $1 \text{ g}$  以上であることが好ましい。水に難溶性であると、一部の非水溶媒を電解液として用いた場合、電解液中へ水溶性ポリマーが溶解、拡散し、本発明の効果が十分に得られない。また、非水溶媒に不溶で、且つ、水にも難溶性である場合、活物質の製法自体が限定される。したがって、水に適度に溶解し、非水溶媒に不溶なポリマーであることが好ましい。

**【0033】**

50

炭素粒子の表面を水溶性ポリマーが被覆する被覆量、すなわち水溶性ポリマーの被覆量は、活物質あたり0.02重量%以上、10重量%以下の範囲であることが好ましい。水溶性ポリマーの被覆量が活物質あたり0.02重量%未満である場合、本発明の効果を十分に得られない虞がある。一方、水溶性ポリマーの被覆量が活物質あたり10重量%を越え、被覆量が多すぎる場合、水溶性ポリマーは絶縁性であるので炭素粒子同士の電氣的なコンタクトが阻害されて、電極の大電流特性が低下する虞がある。なお、水溶性ポリマーの被覆量は、活物質あたり0.1重量%以上、5重量%以下であることがより好ましい。

【0034】

以上のように構成される活物質は、非水電解質電池の正極及び/負極に含有されることにより、初期効率、サイクル特性および大電流特性に優れた非水電解液電池を実現する。なお、本発明を適用した活物質は、非水電解液電池の正極のみに含有されてもよく、負極のみに含有されてもよく、両方の電極に含有されてもよい。

10

【0035】

以下、炭素粒子の表面が水溶性ポリマーで被覆されてなる活物質、即ち、ポリマー被覆炭素粒子が負極に含有される非水電解液電池について、図面を参照して詳細に説明する。

【0036】

本発明を適用してなる非水電解液電池1は、図1に示すように、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、負極2と正極4との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5に非水電解液が充填されてなる。

20

【0037】

負極2は、負極集電体と、この負極集電体上に、負極活物質を含有する負極合剤を塗布して形成される負極合剤層とを備える。負極集電体としては、例えば銅箔等を使用できる。

【0038】

負極活物質としては、炭素粒子の表面が水溶性ポリマーで被覆されている活物質、すなわち、上述したポリマー被覆炭素粒子を含有する。ポリマー被覆炭素粒子は、炭素粒子の表面が予め水溶性ポリマーで被覆されているので、非水溶媒や電解質塩、バインダー等と活物質表面との反応性が抑制されている。

【0039】

ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として用いると、負極合剤層中においてバインダーの不均一分布、負極内電位や濃度勾配のばらつきが起きても、特定電位で炭素材表面で起きる酸化又は還元反応の大部分の基質は、炭素粒子表面を被覆している水溶性ポリマーとなる。すなわち、炭素粒子表面には、特定のポリマーが局在化されていることが最も重要であり、これにより電極中の電位が不均一であっても、微視的な非水電解組成が不均一であっても、初充電時に炭素粒子表面に形成される還元被膜は非常に均質なものと考えられる。

30

【0040】

したがって、負極活物質としてポリマー被覆炭素粒子を含有する非水電解液電池1は、非水電解液の分解反応が防止されており、初期効率、サイクル特性および大電流特性に優れる。

40

【0041】

負極2には、ポリマー被覆炭素粒子と併せて、水溶性ポリマーで表面が被覆されていない炭素粒子(以下、単に炭素粒子と称する。)が含有されることが好ましい。ポリマー被覆炭素粒子は、その表面が絶縁性の水溶性ポリマーで被覆されている。このため、ポリマー被覆炭素粒子は、表面が水溶性ポリマーで被覆されていない炭素粒子と比較すると、表面の電子伝導性が低下している。そこで、ポリマー被覆炭素粒子を含有する負極2に炭素粒子を添加して、ポリマー被覆炭素粒子の電子伝導性の低下分を補うことにより、非水電解液電池1の大電流特性を高めることができる。

【0042】

電極プレス時における活物質内部の炭素粒子同士の接触により、電極自体の電子伝導性が

50

保たれることは、研究者等により確認されている。しかし、ポリマー被覆炭素粒子のみからなる負極を備える場合、電池系によっては、初期の負荷特性が低下する可能性がある。

【0043】

そこで、表面が水溶性ポリマーで被覆されていない炭素粒子を含むことにより、負極2内の電子伝導性を高めることができる。つまり、表面が水溶性ポリマーで被覆されていない炭素粒子は、非水電解液電池1において、導電剤として機能している。

【0044】

炭素粒子としては、気相成長炭素繊維やアセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛、繊維状人造黒鉛のうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これらの炭素粒子は、それ自身の形状や粒径、導電性等が特徴的なものであり、導電剤として機能する効果が高い。

10

【0045】

炭素粒子の含有量は、負極2において20重量%以下の範囲であることが好ましい。負極2における炭素粒子の含有量が20重量%を越える場合、炭素粒子表面と非水電解液との反応を無視できず、非水電解液の分解反応が進行し、電池性能の低下を招く虞がある。したがって、炭素粒子の含有量を負極2において20重量%以下とすることにより、非水電解液電池1の大電流特性および電極内の電子伝導性を、確実に高めることができる。

【0046】

さらにまた、ポリマー被覆炭素粒子を含有する負極2には、リチウムと合金を形成しない金属粒子を添加することが好ましい。リチウムと合金を形成しない金属粒子を添加することにより、導電性が向上し、負荷特性の低下を回避することが可能である。リチウムと合金化し、充放電反応の進行に伴い非水電解液の分解を生じる金属を用いると、本発明の効果が得られない虞がある。リチウムと合金を形成しない金属粒子としては、例えば、銅や鉄、Co、ステンレス鋼等を使用できる。

20

【0047】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、非水電解液電池1の外部端子(負極)となる。

【0048】

正極4は、正極集電体と、この正極集電体上に、正極活物質を含有する正極合剤を塗布して形成される正極合剤層とを備える。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等を使用できる。

30

【0049】

正極活物質としては、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物や金属硫化物、特定の高分子等を含有してなる。例えばリチウムイオン電池を構成する場合、従来公知の正極活物質、例えば、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$ 、 $V_2O_5$ 、ポリピロール、ポリアニリン、ジスフィロド系化合物、 $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ 等のリチウムイオンを吸蔵/放出可能なリチウムと遷移金属との複合酸化物等を使用できる。これら正極活物質のなかでも、特に、 $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ 等のリチウムイオンを吸蔵/放出可能なリチウムと遷移金属との複合酸化物等を使用することが好ましい。

【0050】

40

また、正極4を形成するに際して、従来公知の導電剤や結着剤等を添加することが可能である。

【0051】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、非水電解液電池1の外部端子(正極)となる。

【0052】

セパレータ6は、負極2と正極4とを離間させるものである。セパレータ6としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等の多孔性フィルムや不織布等、耐有機溶媒性の高いものを使用できる。

【0053】

50

絶縁ガasket 7 は、負極缶 3 に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket 7 は、負極缶 3 及び正極缶 5 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0054】

非水電解液は、非水溶媒中に電解質塩を溶解して調製されたものである。

【0055】

電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$  や  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等を使用できる。

【0056】

非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネートや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、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等、従来公知の有機溶媒を何れも使用できる。これら非水溶媒を単独で用いてもよく、少なくとも2種以上を混合して使用してもよい。

【0057】

ところで、従来のリチウムイオン二次電池では、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水電解液中に含有する場合、負極活物質として炭素粒子を用いると、充放電反応を繰り返すに伴い、非水電解液が継続的に分解され、可逆リチウム量の低下や電極剥離等により、電池特性が急激に劣化していた。また、プロピレンカーボネートを非水電解液中に含有する場合、負極活物質として炭素粒子を用いると、初回充電時における非水電解液の分解が激しいため、初充電時に容量ロスが生じてしまい、その容量ロス分だけ電池容量が低下していた。さらに、充放電反応を繰り返すと非水電解液が継続的に分解され、電池性能が低下していた。さらにまた、プロピレンカーボネートや $\gamma$ -ブチロラクトンは、誘電率が高く、ポリマーの溶解性が高いことから、初充電時やその後の充放電サイクル中に負極 2 で形成される表面被膜を溶解させている可能性もあった。

【0058】

これに対し、本発明を適用した非水電解質電池では、プロピレンカーボネートや $\gamma$ -ブチロラクトンを含有する非水電解液を用いた場合であっても、炭素粒子の表面が水溶性ポリマーで被覆されてなる活物質を負極活物質として用いているので、非水電解液の分解反応が抑制され、電池特性の劣化や電池容量の低下が防止されている。

【0059】

以上のように構成される非水電解液電池 1 は、以下のようにして製造される。

【0060】

はじめに、負極 2 を作製する。まず、炭素粒子の表面を水溶性ポリマーで被覆して、ポリマー被覆炭素粒子を調製する。

【0061】

水溶性ポリマーを炭素粒子の表面に被覆する方法としては、例えば、水溶性ポリマーと炭素粒子とを適当な溶媒に分散させて噴霧状態で乾燥させる方法や、ポリマー融解溶液中に炭素粒子を分散させ、これを噴霧状態で乾燥させる方法、ポリマー融解溶液中に炭素粒子を分散させ、これを固化した後に粉碎する方法等を適用できる。

【0062】

ついで、ポリマー被覆炭素粒子およびバインダーを非水溶媒中に分散させて、スラリー状の負極合剤を調製する。

【0063】

スラリー状の負極合剤を調製する際には、非水溶媒中にポリマー被覆炭素粒子を分散させる。水系にポリマー被覆炭素粒子を分散させた場合、被覆させた水溶性ポリマーが破壊されてしまい、本発明の効果を達成することができない。したがって、非水溶媒中にポリマー被覆炭素粒子を分散させ、スラリー状の負極合剤を調製することにより、被覆させた水溶性ポリマーを破壊することなく、負極 2 を作製できる。

【0064】

非水溶媒としては、例えば N - メチル - 2 - ピロリドンやジメチルスルホキシド、ジメチ

10

20

30

40

50



ルスルホアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等を使用できる。

【0065】

ついで、この負極合剤を負極集電体上に均一に塗布して負極合剤層を形成する。

【0066】

ついで、負極合剤層を乾燥させ、さらにプレスすることにより、負極2を得る。

【0067】

次に、正極4を作製する。まず、正極活物質とバインダーとを溶媒中に分散させて、スラリー状の正極合剤を調製する。ついで、この正極合剤を正極集電体上に均一に塗布後、プレス、乾燥することにより、正極4を得る。

10

【0068】

次に、電解質塩を非水溶媒中に溶解し、非水電解液を調製する。

【0069】

次に、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガasket7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、コイン型の非水電解液電池1を得る。

【0070】

なお、本発明を適用した非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、ゲル電解質を用いたゲル状電解質電池にも適用可能である。

20

【0071】

ところで、ゲル状電解質電池において、ゲル電解質の安定性は、マトリックスポリマーと非水溶媒との相溶性に依存している。例えば、マトリックスポリマーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、非水溶媒としてジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等の低粘度溶媒を用いた場合、マトリックスポリマーと非水溶媒との相溶性が低いため、安定したゲル電解質を得られない。また、非水溶媒としてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の混合溶媒を用いた場合、負極活物質として炭素粒子を用いると、非水溶媒の分解反応が激しい。

【0072】

30

そこで、非水電解質電池の活物質としてポリマー被覆炭素粒子を用いることにより、従来では、炭素材料によっては分解性が高いため使用困難であったプロピレンカーボネートやブチロラクトン等の非水溶媒系を用いてなるゲル状電解質電池を実現できる。

【0073】

なお、その他のマトリックスポリマーにおいてもそれぞれ、最適な非水電解液系が存在し、本発明の活物質または電極または電池系を用いることにより、溶媒選択の自由度が増加する。

【0074】

ゲル電解質の構成についても特に限定されるものではないが、マトリックスポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド等のポリエーテル化合物や、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート等を使用できる。

40

【0075】

これらのマトリックスポリマーによりゲル化される非水溶媒としては、エチレンカーボネートや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、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、ブチロラクトン、ジメトキシエタン等を使用できる。

【0076】

電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$  や  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等を使用できる。

50

## 【0077】

また、本発明を適用した非水電解質電池として、ポリマー被覆炭素粒子が負極に含有されている非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、ポリマー被覆炭素粒子が正極に含有される非水電解質電池としてもよい。

## 【0078】

ポリマー被覆炭素粒子が正極に含有される非水電解質電池では、負極に含有される負極活物質として、従来公知の材料を何れも使用できる。例えば、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類やコークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス上炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用できる。このほか、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や、 $\text{SnO}_2$ 等の酸化物等を使用できる。

10

## 【0079】

## 【実施例】

以下、本発明について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。

## 【0080】

## &lt;実験1&gt;

負極活物質として炭素粒子を含有してなる非水電解液電池と、負極活物質として表面が水溶性ポリマーで被覆されている炭素粒子を含有してなる非水電解液電池を作製した。

20

## 【0081】

## サンプル1-1

## 〔負極活物質の調製〕

まず、炭素粒子として平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ である天然黒鉛粉末をアセトン中に分散させ、これをカルボキシメチルセルロース（Na塩）が溶解した水溶液中へ投入し、さらに70で攪拌したのち、130 オープン中へ噴霧、乾燥した。これにより、水溶性ポリマーで表面を被覆されてなる天然黒鉛を負極活物質として得た。なお、水溶性ポリマーの被覆量は、負極活物質あたり1重量%とした。また、この負極活物質は、真空中、100で24時間乾燥させた後に使用した。

## 【0082】

## 〔セルの作製〕

上述のようにして調製した負極活物質を95重量%と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを、N-メチル-2-ピロリドン溶液中に分散させて、スラリー状の負極合剤を調製した。ついで、スラリー状の負極合剤を、負極集電体となる厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ である銅箔上に塗布し、70 環境下にて3時間乾燥させてN-メチル-2-ピロリドンを蒸発させ、さらに、真空中、100 環境下において24時間乾燥させた後、2016型コインセル用の大きさに打ち抜いた。さらに、ハンドプレス装置でプレスすることで、負極合剤層の体積密度が $1.6\text{ g/cc}$ である負極を得た。

30

## 【0083】

ついで、金属リチウムを負極と略同型に打ち抜いて、対極を得た。

40

## 【0084】

ついで、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とを、重量比で3:3:4の割合で混合した溶液に、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{ mol/kg}$ の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

## 【0085】

ついで、上述のようにして得た対極と負極との間にセパレータが配されてなる電池素子を備え、非水電解液が充填されてなる2016型のコイン型セルを作製した。

## 【0086】

## サンプル1-2

負極活物質として、天然黒鉛を用いること以外はサンプル1-1と同様にしてセルを作製

50

した。

【 0 0 8 7 】

サンプル 1 - 3

負極活物質として、メソフェーズピッチマイクロビーズ（以下、M C M B と称する。）を 2 8 0 0 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面が、水溶性ポリマーで被覆されてなる活物質を用いること以外は、サンプル 1 - 1 と同様にしてセルを作製した。

【 0 0 8 8 】

サンプル 1 - 4

負極活物質として、M C M B を 2 8 0 0 で焼成してなる黒鉛質炭素を使用すること以外はサンプル 1 - 1 と同様にしてセルを作製した。

10

【 0 0 8 9 】

サンプル 1 - 5

負極活物質として、M C M B を 1 2 0 0 で焼成してなる低結晶性炭素の表面が、水溶性ポリマーで被覆されてなる活物質を用いること以外は、サンプル 1 - 1 と同様にしてセルを作製した。

【 0 0 9 0 】

サンプル 1 - 6

負極活物質として、M C M B を 1 2 0 0 で焼成してなる黒鉛質炭素を使用すること以外はサンプル 1 - 1 と同様にしてセルを作製した。

【 0 0 9 1 】

20

サンプル 1 - 7

負極活物質として、フルフリルアルコール樹脂を 1 2 0 0 で焼成した低結晶性炭素の表面が、水溶性ポリマー被覆されてなる活物質を用いること以外は、サンプル 1 - 1 と同様にしてセルを作製した。

【 0 0 9 2 】

サンプル 1 - 8

負極活物質として、フルフリルアルコール樹脂を 1 2 0 0 で焼成した低結晶性炭素を使用すること以外はサンプル 1 - 1 と同様にしてセルを作製した。

【 0 0 9 3 】

以上のようにして作製したサンプル 1 - 1 ~ サンプル 1 - 8 のセルに対して、下記に示す充放電試験を行い、初回の充放電効率（初期電池効率）を求めた。

30

【 0 0 9 4 】

まず、初期充電として、開放電圧から 1 m A で 0 V まで定電流充電し、ついで、0 V で電流値が 0 . 0 1 m A になるまで定電圧充電を行った。ついで、初期放電として、0 . 5 m A の定電流で、セル電圧が 1 . 5 V になるまで放電した。そして、初期充電容量に対する初期放電容量の割合を求め、この割合を初期電池効率（単位：％）とした。

【 0 0 9 5 】

以上の測定結果を、炭素粒子の親密度、X 線パラメータ d ( 0 0 2 )、および、水溶性ポリマー被覆量と併せて表 1 に示す。

【 0 0 9 6 】

40

【表 1】

	炭素粒子	真密度 (g/cc)	X線パラメータ d002 (nm)	水溶性ポリマー 被覆量 (重量%)	初期 電池効率 (%)
サンプル1-1	天然黒鉛	2.23	0.3359	1	85
サンプル1-2				0	56
サンプル1-3	2800°C焼成 MCMB	2.21	0.3361	1	89
サンプル1-4				0	74
サンプル1-5	1200°C焼成 MCMB	1.59	0.3820	1	83
サンプル1-6				0	75
サンプル1-7	1200°C焼成 フルフリルアルコール樹脂	1.55	0.3880	1	84
サンプル1-8				0	77

10

## 【0097】

表1から明らかなように、サンプル1-1、1-3、1-5、1-7のセルは、初期電池効率が非常に高く、何れも80%を越えている。

## 【0098】

これに対して、サンプル1-2、1-4、1-6、1-8のセルは、非水電解液の還元分解に使用されるロス容量が多いため、初期電池効率が何れも80%未満であり、実用上好ましくない。

## 【0099】

したがって、表面が水溶性ポリマーで被覆されている炭素粒子を負極活物質として用いることにより、初期電池効率に優れる非水電解液電池を実現できることがわかる。

20

## 【0100】

また、炭素粒子の真密度が2.0 g/ccであるサンプル1-1、1-3のセルは、炭素粒子の真密度が2.0 g/cc未満であるサンプル1-5、1-7のセルと比較すると、初期電池効率の改善幅がより大きい。したがって、結晶性の高い炭素粒子の表面を水溶性ポリマーで被覆してなる負極活物質を用いることにより、初期電池効率に非常に優れる非水電解質電池を実現できることがわかる。

## 【0101】

<実験2>

負極活物質として水溶性ポリマーの被覆量を変えたポリマー被覆炭素粒子を調製し、これを含む非水電解液電池を作製した。

30

## 【0102】

サンプル2-1～2-9

負極活物質を調製する際に、炭素粒子と水溶性ポリマーとの混合条件を適宜調整することで、活物質あたりの水溶性ポリマーの被覆量を下記表2に示すとおりにしたこと以外はサンプル1-1と同様にしてセルを作製した。

## 【0103】

以上のようにして作製したサンプル2-1～2-9のセルに対して、実験1にて行った充放電試験を同様にして行い、初期電池効率を求めた。さらに、サンプル2-1～2-9のセル、およびサンプル1-1、1-2のセルに対して、下記に示す充放電試験を行い、大電流特性を評価した。

40

## 【0104】

まず、初期充電と同一条件で0Vまで充電し、6mAの定電流で放電し、ついで、初期充電と同一の条件で0Vまで充電し、12mAの定電流で放電した。そして、先に測定した0.5mA放電容量に対する6mA放電容量、および、先に測定した0.5mA放電容量に対する12mA放電容量の割合を求め、この割合を6mA放電容量維持率(単位: %)、12mA放電容量維持率(単位: %)とした。

## 【0105】

以上の測定結果を、負極活物質における炭素粒子の重量比、および水溶性ポリマーの被覆

50

量とあわせて表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 2】

	炭素粒子 (重量%)	水溶性ポリマー 被覆量 (重量%)	初期 電池効率 (%)	6mA放電時 容量維持率 (%)	12mA放電時 容量維持率 (%)
サンプル1-2	100	0	56	85	66
サンプル2-1	99.99	0.01	57	84	67
サンプル2-2	99.98	0.02	62	85	66
サンプル2-3	99.90	0.10	64	89	72
サンプル2-4	99.50	0.50	80	88	72
サンプル1-1	99.00	1.00	85	85	70
サンプル2-5	98.00	2.00	88	86	64
サンプル2-6	95.00	5.00	77	79	59
サンプル2-7	90.00	10.0	72	70	51
サンプル2-8	85.00	15.0	67	59	29
サンプル2-9	80.00	20.0	64	54	22

【 0 1 0 7 】

負極活物質における水溶性ポリマーの被覆量が 0 . 0 2 重量%であるサンプル 2 - 2 のセルは、負極活物質における水溶性ポリマーの被覆量が 0 . 0 2 重量%未満であるサンプル 2 - 1 のセルと比較して、初期電池効率の改善幅が大きいことがわかる。

【 0 1 0 8 】

また、負極活物質における水溶性ポリマーの被覆量が 1 0 重量%であるサンプル 2 - 7 のセルは、負極活物質における水溶性ポリマーの被覆量が 1 0 重量%を越えるサンプル 2 - 8 のセルと比較して、初期電池効率の改善幅には差がみられないが、6 m A 放電時容量維持率および 1 2 m A 放電時容量維持率が良好であることがわかる。

【 0 1 0 9 】

したがって、炭素粒子の表面を水溶性ポリマーで被覆する際、水溶性ポリマーの被覆量を、負極活物質あたり 0 . 0 2 重量%以上、1 0 重量%以下の範囲として負極活物質を調製することにより、初期電池効率に優れ、且つ、大電流特性に優れる非水電解液電池を実現

【 0 1 1 0 】

<実験 3>

負極合剤を調製する際に用いる溶剤を変えて負極を作製し、この負極を備える非水電解液電池を作製した。

【 0 1 1 1 】

サンプル 3 - 1

負極を作製する際に、負極活物質を 9 5 重量%と、ポリビニルアルコールを 3 重量%と、スチレン - ブタジエンゴムを 2 重量%とを、水中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を負極集電体となる厚み 1 5  $\mu$ m である銅箔上に塗布した後、乾燥してプレスし、2 0 1 6 型コインセル用の大きさに打ち抜いて負極を得ること以外はサンプル 1 - 3 と同様にして、セルを作製した。なお、負極活物質としては、サンプル 1 - 3 と同様に、M C M B を 2 8 0 0 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面を水溶性ポリマーで被覆してなり、水溶性ポリマーの被覆量が 1 重量%である活物質を使用した。

【 0 1 1 2 】

サンプル 3 - 2

負極を作製する際に、負極活物質を 9 5 重量%と、カルボキシメチルセルロース ( N a 塩 ) を 3 重量%と、スチレン - ブタジエンゴムを 2 重量%とを、水中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を負極集電体となる厚み 1 5  $\mu$ m である銅箔上に塗布した後、乾燥してプレスし、2 0 1 6 型コインセル用の大きさに打ち抜いて

負極を得ること以外はサンプル 1 - 3 と同様にして、セルを作製した。なお、負極活物質としては、サンプル 1 - 3 と同様に、M C M B を 2 8 0 0 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面を水溶性ポリマーで被覆してなり、水溶性ポリマーの被覆量が 1 重量 % であるものを使用した。

【 0 1 1 3 】

以上のようにして作製したサンプル 3 - 1 , 3 - 2 のセル、およびサンプル 1 - 3 のセルに対し、下記に示す充放電試験を行い、サイクル特性を評価した。

【 0 1 1 4 】

まず、開放電圧から 1 m A で 0 V まで定電流充電し、ついで、0 V で電流値が 0 . 0 1 m A になるまで定電圧充電を行った。ついで、0 . 5 m A の定電流でセル電圧が 1 . 5 V になるまで放電した。このときの充電容量に対する放電容量の割合を求め、これを初期電池効率 ( 単位 : % ) とした。ついで、同一条件で充放電サイクルを行い、各サイクルにおける電池効率を求めた。

【 0 1 1 5 】

以上の、各サイクルにおける電池効率の測定結果を、図 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

図 2 から、非水溶媒である N - メチル - 2 - ピロリドン中に負極活物質を分散してなる負極合剤を用いて作製された負極を備えるサンプル 1 - 3 のセルでは、初期電池効率が非常に高く、電池の初期容量として高い値を与えることがわかる。また、サイクル中の電池効率の変化も 1 0 0 % に近い値を推移しており、サイクル性がよいことがわかる。

【 0 1 1 7 】

これに対して、水中に負極活物質を分散してなる負極合剤を用いて作製された負極を備えるサンプル 3 - 1 , 3 - 2 のセルでは、初期電池効率が低く、サイクル中の電池効率の変化も、サンプル 1 - 3 のセルの電池効率の変化を下回っている。この原因とし、サンプル 3 - 1 , 3 - 2 のセルでは、継続的な非水電解液の分解が生じていることが考えられる。これより、サンプル 3 - 1 , 3 - 2 の負極と、コバルト酸リチウム等のようなリチウム吸蔵放出型の正極と組み合わせたリチウムイオン二次電池を試作した場合、充放電サイクルに伴う容量低下がより激しいと考えられる。

【 0 1 1 8 】

したがって、水溶性ポリマーを炭素粒子の表面に選択的に担持し、この選択制が破壊されないように、ポリマー被覆炭素粒子を非水溶媒中に分散させて負極合剤を調製し、この負極合剤を用いてセルを作製することで、初期効率が高く、高容量であり、且つサイクル特性に優れた非水電解液電池を実現できることがわかる。

【 0 1 1 9 】

< 実験 4 >

ポリマー被覆炭素粒子を含有する負極を備える非水電解液電池と、ポリマー被覆炭素粒子および導電剤として機能する炭素粒子又は金属粒子を含有する負極を備える非水電解液電池とを作製した。

【 0 1 2 0 】

サンプル 4 - 1

負極を作製する際に、負極活物質を 9 4 重量 % と、ポリフッ化ビニリデンを 5 重量 % と、黒鉛化気相成長炭素繊維を 1 重量 % とを、N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を負極集電体となる厚み 1 5  $\mu$  m である銅箔上に塗布した後、乾燥してプレスし、2 0 1 6 型コインセル用の大きさに打ち抜いて負極を得ること以外はサンプル 1 - 3 と同様にして、セルを作製した。なお、負極活物質としては、サンプル 1 - 3 と同様に、M C M B を 2 8 0 0 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面を水溶性ポリマーで被覆してなり、水溶性ポリマーの被覆量が 1 重量 % である活物質を使用した。

【 0 1 2 1 】

サンプル 4 - 2

負極を作製する際に、負極活物質を 94 重量%と、ポリフッ化ビニリデンを 5 重量%と、アセチレンブラックを 1 重量%とを、N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を負極集電体となる厚み 15  $\mu\text{m}$  である銅箔上に塗布した後、乾燥してプレスし、2016 型コインセル用の大きさに打ち抜いて負極を得ること以外はサンプル 1 - 3 と同様に、セルを作製した。なお、負極活物質としては、サンプル 1 - 3 と同様に、MCMB を 2800 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面を水溶性ポリマーで被覆してなり、水溶性ポリマーの被覆量が 1 重量%である活物質を使用した。

【0122】

サンプル 4 - 3

負極を作製する際に、負極活物質を 94 重量%と、ポリフッ化ビニリデンを 5 重量%と、ニッケル微粒子を 1 重量%とを、N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を負極集電体となる厚み 15  $\mu\text{m}$  である銅箔上に塗布した後、乾燥してプレスし、2016 型コインセル用の大きさに打ち抜いて負極を得ること以外はサンプル 1 - 3 と同様に、セルを作製した。なお、負極活物質としては、サンプル 1 - 3 と同様に、MCMB を 2800 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面を水溶性ポリマーで被覆してなり、水溶性ポリマーの被覆量が 1 重量%である活物質を使用した。

【0123】

以上のようにして作製したサンプル 4 - 1 ~ 4 - 3 のセル、およびサンプル 1 - 3 のセルに対して、上述した実験 1 および実験 2 において行った充放電試験を同様に行い、初期電池効率、6 mA 放電時の容量維持率、および 12 mA 放電時の容量維持率を求めた。

【0124】

以上の測定結果を表 3 に示す。

【0125】

【表 3】

	添加材	初期 電池効率 (%)	6mA放電時 容量維持率 (%)	12mA放電時 容量維持率 (%)
サンプル1-3	なし	89	88	72
サンプル4-1	気相成長炭素繊維	91	93	85
サンプル4-2	アセチレンブラック	87	92	83
サンプル4-3	ニッケル微粒子	88	90	82

【0126】

導電剤を含有しない負極を備えるサンプル 1 - 3 のセルと、導電剤として機能する炭素粒子又は金属粒子を含有する負極を備えるサンプル 4 - 1 ~ 4 - 3 のセルとを比較すると初期電池効率に大きな変化はみられないが、サンプル 4 - 1 ~ 4 - 3 のセルでは、負荷特性が大幅に向上していることがわかる。

【0127】

ポリマー被覆炭素粒子は、表面を絶縁性の水溶性ポリマーで広く被覆されているため、電極プレス時等の負極活物質粒子間の微少な電氣的接触では、大電流放電用途の場合に負荷特性の低下が見られることがある。

【0128】

したがって、負極に導電剤として機能する炭素粒子又は金属粒子を添加することにより、活物質炭素表面の安定性と活物質間の集電性を同時に満たす負極となり、初期効率が極めて高容量であり、且つサイクル特性及び大電流特性に非常に優れる非水電解液電池を実現できることがわかる。

【0129】

< 実験 5 >

負極活物質として炭素粒子またはポリマー被覆炭素粒子を含有し、且つ、分解性の高い非水溶媒を含有する非水電解液を併用してなる非水電解液電池を作製した。

【0130】

サンプル5 - 1

非水電解液を調製する際に、エチレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンとを、重量比で3 : 7の割合で混合した溶液に、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/kg}$ の濃度で溶解させたこと以外はサンプル1 - 1と同様にしてセルを作製した。

【0131】

サンプル5 - 2

非水電解液を調製する際に、エチレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンとを、重量比で3 : 7の割合で混合した溶液に、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/kg}$ の濃度で溶解させたこと以外はサンプル1 - 2と同様にしてセルを作製した。

【0132】

以上のようにして作製したサンプル5 - 1, 5 - 2のセルに対して、以下に示す充放電試験を行い、サイクル特性を評価した。

【0133】

まず、開放電圧から $1\text{mA}$ で $0\text{V}$ まで定電流充電し、ついで、 $0\text{V}$ で電流値が $0.01\text{mA}$ になるまで定電圧充電を行った。ついで、 $3\text{mA}$ の定電流でセル電圧が $1.5\text{V}$ になるまで放電した。この充放電サイクルをくり返し行い、初期放電容量に対する各サイクル時点での放電容量の割合を求め、この割合を容量維持率(%)とした。

【0134】

以上の測定結果を、図3に示す。

【0135】

図3から、ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として含有するサンプル5 - 1のセルでは、 $\gamma$ -ブチロラクトンの含有率が高い非水電解液を用いているにもかかわらず、容量維持率の急激な低下はみられず、安定したサイクル特性を示していることがわかる。

【0136】

これに対し、表面を水溶性ポリマーで被覆されてない炭素粒子を負極活物質として含有するサンプル5 - 2のセルでは、急激に容量維持率が減少していることがわかる。

【0137】

したがって、ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として含有することにより、分解性の高い非水溶媒を含有する非水電解液を用いた場合であっても、安定したサイクル特性を有する非水電解液電池を実現できることがわかる。

【0138】

< 実験6 >

負極活物質として炭素粒子またはポリマー被覆炭素粒子を含有し、且つ、分解性の高い非水溶媒を含有する非水電解液を併用してなる非水電解液電池を作製した。

【0139】

サンプル6 - 1

非水電解液を調製する際に、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートとを、重量比で3 : 7の割合で混合した溶液に、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/kg}$ の濃度で溶解させたこと以外はサンプル1 - 1と同様にしてセルを作製した。

【0140】

サンプル6 - 2

非水電解液を調製する際に、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートとを、重量比で3 : 7の割合で混合した溶液に、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/kg}$ の濃度で溶解させたこと以外はサンプル1 - 3と同様にしてセルを作製した。

【0141】

サンプル6 - 3

非水電解液を調製する際に、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートとを、重

10

20

30

40

50



量比で 3 : 7 の割合で混合した溶液に、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/kg}$  の濃度で溶解させたこと以外はサンプル 1 - 2 と同様にしてセルを作製した。

【 0 1 4 2 】

#### サンプル 6 - 4

非水電解液を調製する際に、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートとを、重量比で 3 : 7 の割合で混合した溶液に、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/kg}$  の濃度で溶解させたこと以外はサンプル 1 - 4 と同様にしてセルを作製した。

【 0 1 4 3 】

以上のようにして作製したサンプル 6 - 1 ~ 6 - 4 のセルに対して、実験 1 にて行った充放電試験を同様に行い、初期電池効率を求めた。

【 0 1 4 4 】

以上の測定結果を、表 4 に示す。

【 0 1 4 5 】

【表 4】

	炭素粒子	水溶性ポリマー被覆量 (重量%)	初期電池効率 (%)
サンプル 6-1	天然黒鉛	1	72
サンプル 6-2		0	28
サンプル 6-3	2800°C 焼成 MCMB	1	79
サンプル 6-4		0	52

【 0 1 4 6 】

ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として含有するサンプル 6 - 1 , 6 - 2 のセルでは、プロピレンカーボネートの含有率が高い非水電解液を用いているにもかかわらず、初期電池効率が非常に高い。

【 0 1 4 7 】

これに対し、表面を水溶性ポリマーで被覆されていない炭素粒子を負極活物質として含有するサンプル 6 - 3 , 6 - 4 のセルでは、非水電解液の分解に使用されるロス容量が非常に大きいため、初期電池効率が低い。

【 0 1 4 8 】

したがって、ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として含有することにより、分解性の高い非水溶媒を含有する非水電解液を用いた場合であっても、初期電池効率に優れた非水電解液電池を実現できることがわかる。

【 0 1 4 9 】

< 実験 7 >

ゲル状電解質を用いた電池を作製した。

【 0 1 5 0 】

#### サンプル 7 - 1

まず、正極を以下に示すようにして作製した。まず、正極活物質としてコバルト酸リチウムを 91 重量%と、導電剤として黒鉛を 6 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%とを混合した後、N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させてスラリー状の正極合剤を調製した。ついで、このスラリー状の正極合剤を、厚み  $20 \mu\text{m}$  のアルミ箔の片面に均一に塗布して乾燥し、アルミ箔上に正極合剤層を形成した。さらにロールプレス機を用いて圧縮成形した後、セルの径に準じて円形に打ち抜くことで、正極を得た。

【 0 1 5 1 】

ついで、負極を以下に示すようにして作製した。まず、負極活物質として、MCMB を 2800 で焼成してなる黒鉛質炭素の表面が、水溶性ポリマーで被覆されてなり、水溶性ポリマーの被覆量が活物質あたり 1 重量%である活物質を調製した。ついで、この負極活物質を 90 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%とを混合した後、

N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。ついで、このスラリー状の正極合剤を、厚み 10  $\mu$ m の銅箔の片面に均一に塗布して乾燥し、銅箔上に負極合剤層を形成した。さらにロールプレス機を用いて圧縮成形した後、セルの径に準じて円形に打ち抜くことで、負極を得た。

【0152】

ついで、電解質溶液を以下に示すようにして調製した。まず、エチレンカーボネートを 42.5 重量%と、 $\gamma$ -ブチロラクトンを 42.5 重量%とを混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 15 重量%として溶解してなる可塑剤を調製した。ついで、この可塑剤を 30 重量%と、ブロック共重合ポリ(ビニリデンフルオロライド)を 10 重量%と、ジメチルカーボネートを 60 重量%とを混合溶解させてなる電解質溶液を調製した。

10

【0153】

ついで、上記電解質溶液を正極合剤層上および負極合剤層上に塗布して含浸させ、常温で 8 時間放置し、ジメチルカーボネートを気化、除去した。このようにして、正極合剤層上および負極合剤層上に、ゲル状電解質層を形成した。

【0154】

ついで、正極合剤層上に形成されたゲル状電解質層と、負極合剤層上に形成されたゲル状電解質層とを張り合わせて圧着し、電池素子を作製した。そして、この電池素子をラミネートフィルム中に収容し、縦幅 2.5 cm、横幅 4.0 cm、厚み 0.3 mm の平板型のゲル状電解質電池を作製した。

【0155】

20

サンプル 7 - 2

負極を作製する際、負極活物質として M C M B を 2800 で焼成してなる黒鉛質炭素を 89.1 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10.9 重量%とを混合した後、N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させてスラリー状の負極合剤を調製し、このスラリー状の負極合剤を銅箔の片面に均一に塗布して負極合剤層を形成する事以外はサンプル 7 - 1 と同様にして、ゲル状電解質電池を作製した。

【0156】

以上のようにして作製されたサンプル 7 - 1, 7 - 2 のゲル状電解質電池に対して、以下に示す充放電試験を行い、サイクル特性を評価した。

【0157】

30

まず、開放電圧から 100 mA で 4.20 V まで定電流充電し、ついで、4.20 V で電流値が 2 mA になるまで定電圧充電を行った。ついで、500 mA の定電流で、セル電圧が 3.0 V になるまで放電した。この充放電サイクルを繰り返し行い、初期放電容量に対する各サイクル時点での放電容量の割合を求め、この割合を容量維持率(単位: %)とした。

【0158】

以上の測定結果を、図 4 に示す。

【0159】

図 4 から明らかなように、ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として含有するサンプル 7 - 1 のセルは、充放電サイクルを繰り返しても、安定した容量維持率を示している。これに対し、表面を水溶性ポリマーで被覆されていない炭素粒子を負極活物質として含有するサンプル 7 - 2 のセルは、充放電サイクルを繰り返すと、容量維持率が低下している。

40

【0160】

したがって、ポリマー被覆炭素粒子を負極活物質として含有することにより、安定したサイクル特性を有するゲル状電解質電池を実現できることがわかる。

【0161】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明では、活物質が、真密度が 2.00 g/cc 以上であり、且つ、C 軸方向の平均面間隔 d (002) が 3.39 以下のメソフェーズピッチマイクロピーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面が 0.02 重量%以上、10 重量%

50

以下の範囲で水溶性ポリマーのカルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩で被覆されているので、非水溶媒や電解質塩を含有する非水電解質や、バインダー等との反応性が抑制されている。したがって、この活物質によれば、非水電解質の分解反応が抑制されており、初期効率、サイクル特性、および大電流特性に優れた非水電解質二次電池を実現できる。

#### 【0162】

本発明に係る非水電解質二次電池は、メソフェーズピッチマイクロビーズを焼成してなる黒鉛質炭素の表面が0.02重量%以上、10重量%以下の範囲で水溶性ポリマーのカルボキシメチルセルロース又はその水溶性塩で被覆されている活物質と、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック、片状天然黒鉛、片状人造黒鉛及び繊維状人造黒鉛のうち少なくとも1種以上の炭素粒子と、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴムのうち少なくとも1種以上のバインダーとを負極に含有するので、非水電解質の分解反応が抑制され、初期効率、サイクル特性、および大電流特性に優れる。

#### 【0163】

また、本発明に係る電極の製造方法によれば、炭素粒子の表面を被覆している水溶性ポリマーを破壊することなく、電極を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解液電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】充放電サイクル数と電池効率との関係を示す特性図である。

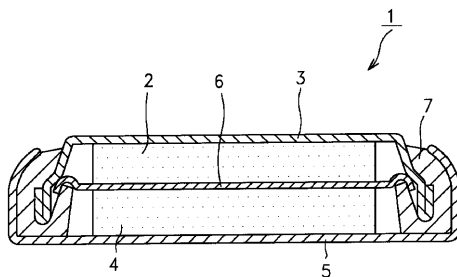
【図3】充放電サイクル数と容量維持率との関係を示す特性図である。

【図4】充放電サイクル数と容量維持率との関係を示す特性図である。

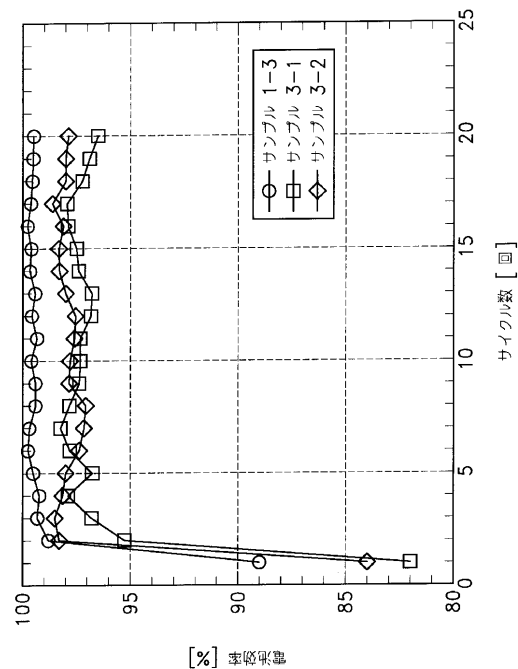
#### 【符号の説明】

- 1 非水電解液電池、2 負極、3 正極、4 負極缶、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガasket

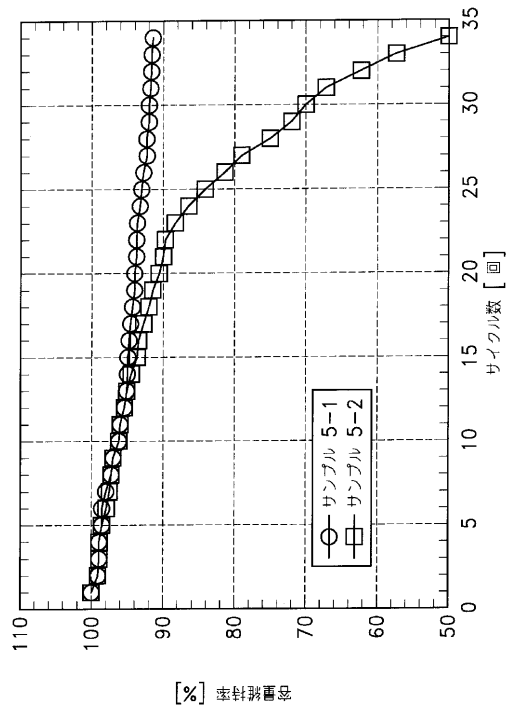
【図1】



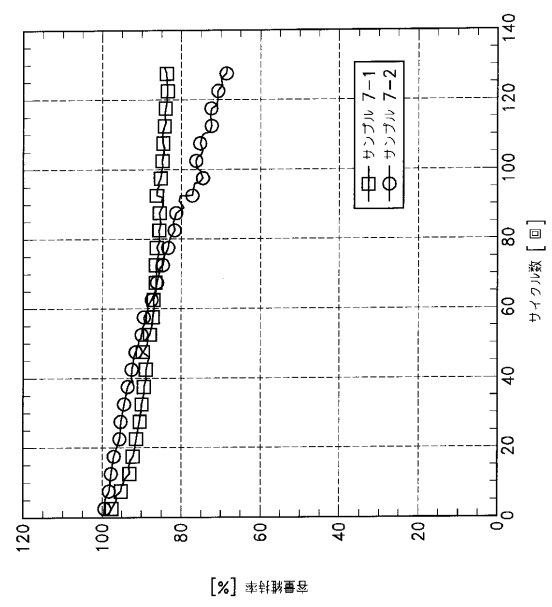
【図2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	10/0569	(2010.01)	H 0 1 M	10/00	1 1 4
H 0 1 M	10/0525	(2010.01)	H 0 1 M	10/00	1 0 3

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 3 4 1 7 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 6 7 7 5 5 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 2 0 7 2 5 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 1 3 0 0 1 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 8 3 1 4 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 6 8 8 7 9 ( J P , A )  
国際公開第 9 9 / 0 0 1 9 0 4 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H01M 4/00- 4/62