(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3541481号

(P3541481)

(45)発行日　平成16年7月14日(2004.7.14)　(24)登録日　平成16年4月9日(2004.4.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 4/02	H01M	4/02	D
H01M 4/58	H01M	4/58	
H01M 4/62	H01M	4/62	Z
H01M 10/40	H01M	10/40	Z

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-42456
(22)出願日　平成7年2月6日(1995.2.6)
(65)公開番号　特開平8-213001
(43)公開日　平成8年8月20日(1996.8.20)
審査請求日　平成14年1月29日(2002.1.29)

(73)特許権者　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地
(72)発明者　岡本　朋仁
京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内
(72)発明者　寺崎　正直
京都市南区吉祥院西ノ圧猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内

審査官　高木　正博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解液二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウムイオンを含有する充放電可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極とを備えた非水電解液二次電池において、ポリエチレンオキサイドで表面を被覆した炭素材料を負極に用い、負極結着剤として、ＰＶｄＦ、ＰＶＰ、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンからなる群から選ばれた少なくとも１種を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項２】

ポリエチレンオキサイドの量が炭素材料の重量当たり０．１～２０％である請求項１記載の非水電解液二次電池。

【請求項３】

ポリエチレンオキサイドの平均分子量が３０００～６０００００である、請求項１もしくは２記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、炭素材料を負極に用いる非水電解液二次電池に関し、初期クーロン効率と放電容量の向上、及び充放電サイクル寿命の安定を目的とした当該負極の改良に関する。

【０００２】

【従来の技術】

負極活物質としてリチウムを、正極活物質として金属カルコゲン化物や金属酸化物を用い、電解液として非プロトン性溶媒に種々の塩を溶解させたものを用いた非水電解液二次電池は、高エネルギー密度の二次電池として注目され、研究がさかんに行われている。

【０００３】

しかしながら、従来の非水電解液二次電池には、充放電を繰り返すうちに、負極活物質のリチウムがデンドライト状リチウムとして析出することによる内部短絡や、リチウムと電解液との副反応による劣化などの問題点を有している。

【０００４】

このような欠点の少ない負極として、炭素材料が非水電解液二次電池に用いられるようになってきた。また炭素を負極に用いることに伴い、正極活物質として、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$や、これら活物質のＣｏ、Ｎｉ、及びＭｎの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物などの利用が考えられている。$LiCoO_2$などのリチウム含有複合金属酸化物を正極に用い、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る炭素材料を負極に用いた非水電解液二次電池は、４Ｖ程の高電圧を有する高エネルギー密度の二次電池である。

【０００５】

これらの電池は、放電状態で組み立てられ、充電を行って、正極のリチウム含有複合金属酸化物からリチウムイオンを抜き取り、負極の炭素材料に保持させることにより、電池が放電可能になる。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、炭素材料を負極に用いて充放電した場合には、１サイクル目の充電効率が悪く、正極のリチウムイオンを有効に利用することができなかった。効率の悪い原因は、１サイクル目の充電の初期に観察される、リチウム電位に対して０．８Ｖ付近で電位のプラトーを示す不可逆反応に起因している。

【０００７】

これは溶媒の分解による炭素負極表面への皮膜形成反応であることが、多くの研究で明らかになりつつある。しかし、その不働態皮膜がどの様な反応で生成し、どの様な化学組成、あるいは構造を有しているかは明らかになっていない。

【０００８】

また、この不可逆反応は、炭素材料表面に存在する有機官能基（－ＯＨ、－ＣＯＯＨなどの官能基）とリチウムとの反応に起因すると考え、熱処理、還元処理などにより有機残基を除去する研究も行われている。（菊池ら、第３３回電池討論会講演要旨集、ｐ１９３、１９９３）（駒沢ら、電気化学会秋季大会講演要旨集、ｐ２０５、１９９３）

このような不可逆反応のために、正極のリチウムイオンが有効に利用されず、電池のエネルギー密度は低下した。また、不可逆反応にともないガスの発生が観察され、充放電サイクル寿命にも悪影響があった。

【０００９】

この発明の目的は、このような従来のリチウムイオンを含有する充放電可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料を主体とする負極とを備えた非水電解液二次電池の問題点を解決し、初期クーロン効率、放電容量の向上、及び充放電サイクル寿命の安定した非水電解液二次電池を提供することである。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

炭素負極に起因する不可逆反応を解明するために、各種炭素材料を用いて検討した結果、不可逆反応は炭素負極の比表面積に比例することが判明した。そこで、各種樹脂を負極に添加し、炭素材料の表面を被覆することを検討した。その結果、炭素負極の被覆剤としてポリエチレンオキサイドが優れていることが判明した。本発明は、リチウムイオンを含有する充放電可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料を負極に備えた非水電解液二次電池において、炭素負極の被覆剤としてポリエチレンオキサイドを用い、負極

結着剤として、ＰＶｄＦ、ＰＶＰ、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンからなる群から選ばれた少なくとも１種を用いたことを特徴とする。

【００１１】

【作用】

本発明電池は、炭素負極をポリエチレンオキサイドで被覆し、負極結着剤として、ＰＶｄＦ、ＰＶＰ、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンからなる群から選ばれた少なくとも１種を用いることにより、初期のクーロン効率と放電容量を高めることができ、ガスの発生も少なく、充放電サイクル数が経過しても基板からの剥離も生じないことから、安定したサイクル特性も得ることができる。また、この方法には、熱処理や還元処理といったような工程が不要であり、電極の作製が簡単にできるという利点がある。

【００１２】

従来、炭素材料の結着剤として使用されているポリフッ化ビニリデンやポリオレフィン、ポリビニルピロリドン、各種エラストマー等は絶縁性が高く、多量に使用して炭素材料の表面を被覆すると、導電性が低下し、充放電ができなくなった。

【００１３】

本発明の作用は明らかでないが、ポリエチレンオキサイドは電極反応を妨げることなく、不可逆反応を減少させることから、非水電解液を吸収して膨潤し、リチウムイオン伝導性の被膜として炭素負極の表面を被覆しているものと考えられる。

【００１４】

【実施例】

以下に、好適な実施例と比較例を用いて本発明を説明する。

［実施例１］

図１は、コイン形電池の縦断面図である。１はステンレス（SUS316）鋼板を打ち抜き加工した正極端子を兼ねる正極ケース、２はステンレス（SUS316）鋼板を打ち抜き加工した負極端子を兼ねる封口板である。３は正極、４は負極、５は非水電解液を含浸した微孔性ポリプロピレンからなるセパレーターである。非水電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比１：１で混合した溶媒に、六フッ化燐酸リチウムを１モル／リットルの濃度で溶解させたものを、１５０μｌ注液した。このコイン形電池は、正極ケース１の開口端部を内方へかしめ、ガスケット６を介して封口板２の外周を締めつけることにより、密閉封口されている。電池寸法は、直径２０ｍｍ、高さ２．０ｍｍである。

【００１５】

正極は、リチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）と導電剤としての炭素および結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを９０：３：７の重量比で充分混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えてペースト状にした後、ステンレス箔上に厚さ約２５０μｍで塗布し、温度２００℃で真空乾燥後、圧延して、直径１６ｍｍの円板状に打ち抜いたものである。ここで使用した正極の電気容量は、負極の完全充放電サイクル試験を行うため、負極の電気容量に対して充分大きな容量を持つような構成とした。

【００１６】

負極は、炭素材料として人造黒鉛粉末を用いた。人造黒鉛粉末１００に対して２重量部（２％）のポリエチレンオキサイド（分子量１８０，０００）を加え、Ｎ，Ｎジメチルホルムアミドを適量加えてペースト状にし、温度１５０℃で真空乾燥した。乾燥後、乳鉢で軽く粉砕し、ポリエチレンオキサイドで被覆された炭素材料を得た。

【００１７】

ポリエチレンオキサイドで被覆された炭素材料１０２部に対して、１６部のポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を結着剤として混合し、ＮＭＰを適量加えてペーストとし、銅箔上に約２００μｍの厚さに塗布した。１５０℃で真空乾燥後、圧延して、直径１６ｍｍの円板状に打ち抜いて負極とした。この負極を用いた電池を本発明実施電池Ａとした。

【００１８】

一方、本発明の実施例と比較する従来例として、被覆剤で処理しない炭素材料を用い、結着剤として、炭素材料１００部に対して１６部のＰＶｄＦを使用した負極を作製した。それ以外は、本発明の実施例と全く同様に電池を構成し、従来例の電池アとした。

【００１９】

これらの電池を、１ｍＡの定電流で端子電圧４．１Ｖまで充電し、その後端子電圧２．７５Ｖまで放電して、電池の初期特性を求めた。表１に実施例および従来例の電池について、１サイクル目の充電容量、放電容量および初期クーロン効率を示した。充電容量、放電容量は、負極に使用した炭素材料の単位重量当たりの容量に換算して表示した。

【００２０】

被覆剤にポリエチレンオキサイドを用いたものは、放電容量、初期クーロン効率ともに向上し、不可逆反応が抑制されていることがわかる。

【００２１】

［実施例２］

本発明実施電池Ａと同じ正極を使用し、ポリエチレンオキサイドで被覆された炭素材料の負極の結着剤として、ＰＶｄＦの代わりにポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を使用して試験電池を構成した。すなわち、ポリエチレンオキサイドで被覆された炭素材料１０２部に対して、１６部のＰＶＰを結着剤として混合し、ＮＭＰを適量加えてペーストとし、銅箔上に約２００μｍの厚さに塗布した。１５０℃で真空乾燥後、圧延して、直径１６ｍｍの円板状に打ち抜いて負極とした。この負極を用いた電池を本発明実施電池Ｂとした。

【００２２】

一方、本発明の実施例電池Ｂと比較する従来例として、被覆剤で処理しない炭素材料を用い、結着剤として炭素材料１００部に対して１６部のＰＶＰを使用した負極を作製した。それ以外は、本発明の実施例電池Ｂと全く同様に電池を構成し、従来例の電池イとした。

【００２３】

これらの電池を、１ｍＡの定電流で端子電圧４．１Ｖまで充電し、その後端子電圧２．７５Ｖまで放電して、電池の初期特性を求めた。表２に実施例および従来例の電池について、１サイクル目の充電容量、放電容量および初期クーロン効率を示した。充電容量、放電容量は、負極に使用した炭素材料の単位重量当たりの容量に換算して表示した。

【００２４】

被覆剤にポリエチレンオキサイドを用いたものは、放電容量、初期クーロン効率ともに向上し、不可逆反応が抑制されていることがわかる。なお、結着剤としてＰＶＰを用いたものは、負極の集電性が悪いために、充電容量、放電容量、クーロン効率はＰＶｄＦを用いたものより少なかった。

【００２５】

［実施例３］

実施例１及び２で作製した本発明電池ＡとＢおよび従来電池アとイを用いて、１ｍＡの電流で４．１Ｖまで充電し、同じく１ｍＡの電流で２．７５Ｖまで放電する充放電サイクル試験を１００サイクル行った。

【００２６】

試験開始前の電池高さは、何れも２．０ｍｍであり、内部抵抗は０．８Ωであった。１００サイクル試験後、本発明電池ＡとＢは何れも電池高さ２．１ｍｍとなり、内部抵抗は１．０Ωと１．３Ωとなっていた。本発明電池は、内部抵抗の増加割合が少なく、安定した充放電特性が得られた。一方従来電池アは、電池高さが２．３ｍｍとなり、内部抵抗は１．５Ωと増加していた。従来電池イは、電池高さが２．５ｍｍとなり、内部抵抗は３０Ωとなって、放電できなくなった。従来電池アとイは、非水電解液の分解によりガスを発生し、内圧の増加により電池高さが高くなり、また電池内部での接触が悪くなって内部抵抗が増加したものと思われる。

【００２７】

［実施例４］

負極は、炭素材料として人造黒鉛粉末を用いた。人造黒鉛粉末１００部に対して０．０５

～２０部（０．０５～２０％）のポリエチレンオキサイド（分子量１８０，０００）を加え、Ｎ，Ｎジメチルホルムアミドを適量加えてペースト状にし、温度１５０℃で真空乾燥した。乾燥後、乳鉢で軽く粉砕し、各種濃度のポリエチレンオキサイドで被覆された炭素材料を得た。

【００２８】

ポリエチレンオキサイドの重量を除いた炭素材料のみの重量１００部に対して、１６部のポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を結着剤として混合し、ＮＭＰを適量加えてペーストとし、銅箔上に約２００μｍの厚さに塗布した。１５０℃で真空乾燥後、圧延して、直径１６ｍｍの円板状に打ち抜いて負極とした。

【００２９】

負極以外は、実施例１と同様の正極及び電池構成を使用してボタン形電池を作製した。これらの電池を、１ｍＡの定電流で端子電圧４．１Ｖまで充電し、その後端子電圧２．７５Ｖまで放電して、電池の初期特性を求めた。表３に各種電池の、１サイクル目の充電容量、放電容量および初期クーロン効率を示した。充電容量、放電容量は、負極に使用した炭素材料の単位重量当たりの容量に換算して表示した。

【００３０】

被覆剤に使用したポリエチレンオキサイドの量が０．１％以上で、放電容量、初期クーロン効率ともに向上し、負極の不可逆反応が抑制された。ポリエチレンオキサイドの添加量は２０％以上でも効果が期待されるが、添加量が多いと電極容積が増大し、容積当たりのエネルギー密度が低下するために２０％以下で充分と思われる。

【００３１】

【発明の効果】

本発明は、炭素負極の被覆剤としてポリエチレンオキサイドを用いることにより、放電容量が高く、サイクル劣化も少ない等の優れた効果を有する、炭素材料からなる負極を備える非水電解液二次電池を提供するものである。

【００３２】

ポリエチレンオキサイドは種々の分子量の製品があるが、平均分子量３０００～６０００００程度のものが取扱いが容易であり、本発明に使用可能である。なお、負極結着剤としては、結着効果の高いＰＶｄＦ、ＰＶＰ、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンからなる群から選ばれた少なくとも１種を用いる。

【００３３】

本発明の実施例では正極に$LiCoO_2$を用いたが$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$などのリチウム複合酸化物や、$LiTiS_2$、LiV_2O_5、$LiMoO_3$などいた場合においても、同様の効果が得られる。また、負極の炭素材料には高温で熱処理した人造黒鉛を用いたが、低温焼成のカーボンや炭素繊維などの種々炭素材料単体もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【００３４】

なお、実施例における電池は、いずれもコイン形電池であるが、本発明は円筒形、角形またはペーパー形電池にも適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一例であるコイン形非水電解液二次電池の内部構造を示した図である。

【符号の説明】

１　正極ケース
２　封口板
３　正極
４　負極
５　セパレーター
６　ガスケット

【表１】

記号	被覆剤 （結着剤）	充電容量 ｍＡｈ／ｇ	放電容量 ｍＡｈ／ｇ	クーロン効率 ％
Ａ （本発明）	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｵｷｻｲﾄﾞ （ＰＶｄＦ）	４０２	３５２	８７．６
ア （従来例）	な　し （ＰＶｄＦ）	４１２	３２６	７９．１

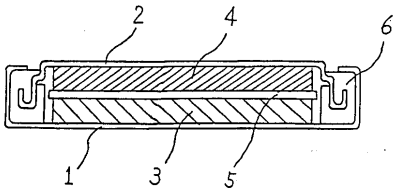
【表２】

記号	被覆剤 （結着剤）	充電容量 ｍＡｈ／ｇ	放電容量 ｍＡｈ／ｇ	クーロン効率 ％
Ｂ （本発明）	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｵｷｻｲﾄﾞ （ＰＶＰ）	４０１	３４８	８６．８
イ （従来例）	な　し （ＰＶＰ）	２７６	１２８	４６．４

【表３】

添加量 ％	充電容量 ｍＡｈ／ｇ	放電容量 ｍＡｈ／ｇ	クーロン効率 ％
０．０５	４１１	３２７	７９．６
０．１	４０８	３４２	８３．８
１．０	４０２	３４８	８６．６
３．０	４００	３５２	８８．０
１０．０	３９７	３５０	８８．２
２０．０	３９２	３４６	８８．３

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－１９８２９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０２５８６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３４９８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０１３５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３５３２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２０７２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 4/00 - 4/62