(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4022933号
(P4022933)
(45)発行日　平成19年12月19日(2007.12.19)　(24)登録日　平成19年10月12日(2007.10.12)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	104
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z
H01M 10/36	(2006.01)	H01M	10/00	103
		H01M	10/00	111
		H01M	10/00	118

請求項の数 1　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-315425
(22)出願日　平成8年11月11日(1996.11.11)
(65)公開番号　特開平9-320605
(43)公開日　平成9年12月12日(1997.12.12)
審査請求日　平成15年10月23日(2003.10.23)
(31)優先権主張番号　特願平8-96199
(32)優先日　平成8年3月25日(1996.3.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　304021440
株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
(72)発明者　福永　孝夫
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
日本電池株式会社内

審査官　青木　千歌子

(56)参考文献　特開平０６－１４００７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２１３３３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０６３５９０（ＪＰ，Ａ）

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】
リチウムイオンをドープ、脱ドープ可能な炭素材料と結着剤とを少なくとも含む負極合剤層が銅箔の両面に保持された負極（４）と、リチウムと遷移金属との複合酸化物を活物質とし、前記活物質と導電剤と結着剤とを少なくとも含む正極合剤層がアルミニウム箔の両面に保持された正極（３）とがセパレータを介して渦巻き状に巻回されてなる非水電解液二次電池（１）において、前記負極の結着剤がゴム系高分子（但し、ゴム系高分子はスチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴムの中から選ばれる少なくとも一種）とポリフッ化ビニリデンとを有しており、該ゴム系高分子の量が負極合剤層１００重量部に対して少なくとも１重量部であって、かつ該ポリフッ化ビニリデンの量が負極合剤層１００重量部に対して少なくとも２重量部であることを特徴とする非水電解液二次電池（但し、ゴム系高分子とポリフッ化ビニリデンと負極活物質であるカーボンの重量比が３：５：１００であるもの、及び、（ゴム系高分子＋ポリフッ化ビニリデン）と負極炭素材料の重量比が１：９であるものを除く）。
【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に関し、特に負極の改良に関する。
【０００２】

【従来の技術】
一般に非水電解液二次電池は、高エネルギー密度に優れるという特徴を有しており、携帯電話等の電子機器用電源から、さらには、電動車両用電源等に好適である。
【０００３】
ところで、非水電解液二次電池の正極活物質としては、リチウムマンガン酸化物（$LiMn_2O_4$）やリチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）、リチウムニッケル酸化物（$LiNiO_2$）等のリチウム金属酸化物が用いられる。負極の構成要素の一つとして、リチウムイオンをドープ、脱ドープ可能な炭素材料が使用され、例えば、人造黒鉛や天然黒鉛等が挙げられる。
【０００４】
電解液としての溶媒は、リチウム塩を溶解し得るものであれば制限されないが、特に非プロトン性の誘電率が大きい有機溶媒が好ましい。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、アセトニトリル等である。これらの溶媒を単独あるいは適宜混合して用いることが可能である。また、電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化アンチモン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム等の安定なアニオンを生成するリチウム塩が使用される。
【０００５】
セパレータとしてはポリオレフィン系の微多孔膜が一般に使用される。
【０００６】
電池ケースや電池を密封する蓋板は、ステンレス鋼、アルミもしくはアルミ合金や鉄にニッケルメッキを施したものが用いられる。
【０００７】
正極は、活物質に導電剤と結着剤とを混合し、ペースト状にして集電体であるアルミの金属箔に塗布、圧延後、所定の寸法に切断して作製される。ここで、結着剤としては、例えば、耐溶剤性の観点からポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）が用いられる。負極は、活物質に結着剤を混合し、ペースト状にして集電体である銅やニッケルの金属箔に塗布、圧延後、所定の寸法に切断して作製される。
【０００８】
ここで、結着剤として、ポリフッ化ビニリデンやゴム系高分子が用いられる。正極に用いたポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）が負極に用いられない理由は、リチウムとＰＴＦＥとが反応しフッ化リチウムを生成するためである。そして、円筒形の電池としては、該正極および負極をセパレータを介して渦巻き状に巻回し、その電極体の最外周をテープで巻き止めし、電池ケースに収納して、電解液を注液後、蓋板で密封固着して組み立てられる。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
ところが、負極の結着剤としてポリフッ化ビニリデンを使用した場合には、集電体である金属箔と合剤層との密着性がよい反面、可塑性がなく、渦巻き状電極体とする工程で合剤層に割れが生じ、合剤層の脱落が生じてしまう。また、ゴム系高分子を用いた場合には、可塑性はよいが、集電体である金属箔と合剤層との密着性が劣り、これもポリフッ化ビニリデンを使用した場合と同様に、渦巻き状電極体にする工程で合剤層の脱落が生じてしまう。
【００１０】
そして、正極及び負極をセパレータを介して巻回する時に、脱落した合剤が負極とセパレータとの間に噛み込み、セパレータにピンホールが発生して短絡の原因となる。
【００１１】
そこで、本発明は、金属箔と合剤層との密着性および合剤層の可塑性とに優れた結着剤を提供するとともにサイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【００１２】
【課題を解決するための手段】
本発明になる非水電解液二次電池は、 リチウムイオンをドープ、脱ドープ可能な炭素材料と結着剤とを少なくとも含む負極合剤層が銅箔の両面に保持された負極と、リチウムと遷移金属との複合酸化物を活物質とし、前記活物質と導電剤と結着剤とを少なくとも含む正極合剤層がアルミニウム箔の両面に保持された正極とがセパレータを介して渦巻き状に巻回されてなり、前記負極の結着剤がゴム系高分子（但し、ゴム系高分子はスチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴムの中から選ばれる少なくとも一種）とポリフッ化ビニリデンとを有し、該ゴム系高分子の量が負極合剤層１００重量部に対して少なくとも１重量部であって、かつ該ポリフッ化ビニリデンの量が負極合剤層１００重量部に対して少なくとも２重量部であることを特徴とする（但し、ゴム系高分子とポリフッ化ビニリデンと負極活物質であるカーボンの重量比が３：５：１００であるもの、及び、（ゴム系高分子＋ポリフッ化ビニリデン）と負極炭素材料の重量比が１：９であるものを除く）。
【００１３】
前記発明にかかる第二の発明は、前記ゴム系高分子が、スチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴムの中から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする。
【００１４】
【発明の実施の形態】
本発明によれば、負極の結着剤としてポリフッ化ビニリデンとゴム系高分子とを組み合わせて用いることにより、両者の相乗効果もあいまって合剤層と金属箔との密着性が飛躍的に向上し、かつ可塑性も飛躍的に富むことが示された。これにより極板を渦巻き状電極体とする工程で合剤層の脱落がなくなり、合剤の噛み込みによる短絡もなくなって製造上の不良が低減される。
【００１５】
　また、ゴム系高分子を結着剤として単独で使用した場合、電池の充電・放電に伴う活物質の膨張・収縮がおこり、サイクルの進行にともなって合剤層が徐々に膨れ、電池としての性能が低下してしまうが、本発明者の鋭意研究により、ポリフッ化ビニリデンとゴム系高分子との両者を有し、かつ両者の配合量を負極合剤層１００重量部に対して、該ゴム系高分子の量が少なくとも１重量部であって、かつポリフッ化ビニリデンの量が少なくとも２重量部と特定することにより、ゴム系高分子単独で用いた場合の合剤層の膨れをポリフッ化ビニリデンが効果的に抑制し、電池性能の低下を防げることが明らかとなった。
【００１６】
さらに、ゴム系高分子を特定のものとすることにより、上記効果がより一層高められた。
【００１７】
言うまでもないが、本発明は、断面円筒形の渦巻き状電極体に限らず、断面楕円状又は略楕円状の渦巻き状電極体を備えた非水電解液二次電池であってもよい。　加えて、積層体からなる電極体（極板群）の非水電解液二次電池に本発明を適用した場合にもサイクル寿命特性の向上ができる。
【００１８】
【実施例】
［実施例１］
以下本発明を好適な実施例に基づき詳述する。
【００１９】
図１は、一実施例にかかる非水電解液二次電池の正極の説明図である。
【００２０】
図２は、本発明になる一実施例にかかる非水電解液二次電池の負極の説明図である。
【００２１】
図３は、一実施例にかかる非水電解液二次電池の渦巻状電極の説明図である。

【００２２】
これらの図において、２は渦巻状電極、３は帯状の正極、４は帯状の負極、５はセパレータである。６は巻き止めテープ、７は正極リード、８は負極リード、１４はリード７，８の超音波溶接箇所である。
【００２３】
正極３は、厚み０．０２㎜のアルミ箔の両面にコバルト酸リチウム８５重量部と導電剤であるグラファイト７重量部および結着剤としてＰＴＦＥ８重量部をペースト状にして塗布、乾燥、圧延を施し、幅５４㎜、厚み０．１８８㎜、長さ５４０㎜の寸法に製作した。その後、正極３の端部にアルミニウム製の正極リード７を超音波溶接にて取り付けた。
【００２４】
負極４は、厚み０．０１㎜の銅箔の両面にリチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な天然黒鉛と結着剤としてのポリフッ化ビニリデンおよびゴム系高分子としてのスチレン・ブタジエンゴムとを表１に示す組成で混合し、ペースト状にして塗布、乾燥、圧延して幅５６㎜、厚み０．１６０㎜、長さ４９０㎜の寸法に製作した。その後、負極４の端部にニッケル製の負極リード８を超音波溶接にて取り付けた。
【００２５】
次に、正極３と負極４とを真空中にて１２０℃で１０時間乾燥し、セパレータ５を介して渦巻き状に巻回し、最外周をポリイミド樹脂からなる粘着テープ８で巻き止めした。
【００２６】
なお、セパレータ５は、幅５８㎜、厚み０．０２５㎜のポリエチレン樹脂製微多孔膜を用いた。
【００２７】
【表１】

電池	炭素材料	結着剤	
	天然黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	スチレン・ブタジエンゴム
比較例電池３	９８重量部	１重量部	１重量部
比較例電池４	９７重量部	１重量部	２重量部
比較例電池５	９６重量部	１重量部	３重量部
比較例電池６	９４重量部	１重量部	５重量部
実施例電池１	９７重量部	２重量部	１重量部
実施例電池２	９６重量部	２重量部	２重量部
実施例電池３	９５重量部	２重量部	３重量部
実施例電池４	９３重量部	２重量部	５重量部
実施例電池５	９６重量部	３重量部	１重量部
実施例電池６	９５重量部	３重量部	２重量部
実施例電池７	９４重量部	３重量部	３重量部
実施例電池８	９２重量部	３重量部	５重量部
実施例電池９	９４重量部	５重量部	１重量部
実施例電池１０	９３重量部	５重量部	２重量部
実施例電池１１	９２重量部	５重量部	３重量部
参考例電池	９０重量部	５重量部	５重量部
比較例電池１	９８重量部	２重量部	０重量部
比較例電池２	９７重量部	０重量部	３重量部

【００２８】
図において、１は電極２を用いて組み立てた、直径１８㎜、高さ６５㎜の円筒形リチウムイオン二次電池、９は電池ケース、１０は蓋板、１１は絶縁パッキング、１２は缶上部絶縁板、１３は缶底絶縁板であり、他の符号は前記のとおりである。
【００２９】
本発明になる円筒形非水電解液二次電池１は、電極２が電池ケース９内に挿入され、正極リード７および負極リード８が蓋板１０および電池ケース９底部に溶接され、電解液が注液された後、絶縁パッキング１１を介して蓋板１０で密封固着されたものである。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の混合溶媒の中に六フッ化リン酸リチウムを１モル／１の割合で溶解したものを用いた。このようにして組み立てた電

池を実施例電池１～１１とした。天然黒鉛９０重量部、ポリフッ化ビニリデン５重量部、スチレン－ブタジエンゴム５重量部のものは参考例電池である。

【００３０】

［比較例１］

負極４の結着剤として、ポリフッ化ビニリデン２重量部を用いた他は実施例１と同様にして電池を組み立てた。この電池を比較例電池１とする。

【００３１】

［比較例２］負極体（４）の結着剤として、スチレン・ブタジエンゴム３重量部を用いた他は実施例１と同様にして電池を組み立てた。この電池を比較例電池２とする。

［比較例３～６］比較例３～６の電池では、いずれも負極体（４）の結着剤として、ポリフッ化ビニリデン１重量部を用いた。そして、スチレン・ブタジエンゴム１重量部を用いた電池を組み立て、この電池を比較例電池３とし、スチレン・ブタジエンゴム２重量部を用いた電池を組み立て、この電池を比較例電池４とし、スチレン・ブタジエンゴム３重量部を用いた電池を組み立て、この電池を比較例電池５とし、スチレン・ブタジエンゴム５重量部を用いた電池を組み立て、この電池を比較例電池６とする。比較例１～６の電池の結着剤組成の内容も表１に示した。

【００３２】

［実験１］実施例１－１１、参考例、および比較例１～６の電池において、渦巻き状電極体２をそれぞれ１００個製造後の短絡状態を調べた。方法としては、正極３と負極４とをセパレータ５を介して巻回し、渦巻き状電極体２とした後、正極リード６と負極リード７との間に２５０Ｖの交流電圧を印加し、その時に０.５ｍＡ以上電流が流れたものを不良とした。

【００３３】

その結果を表２に示す。

【００３４】

【表２】

電池	不良率
比較例電池３	２０％
比較例電池４	１８％
比較例電池５	１８％
比較例電池６	１７％
実施例電池１	１２％
実施例電池２	６％
実施例電池３	０％
実施例電池４	０％
実施例電池５	１２％
実施例電池６	５％
実施例電池７	０％
実施例電池８	０％
実施例電池９	１０％
実施例電池１０	４％
実施例電池１１	０％
参考例電池	０％
比較例電池１	１３％
比較例電池２	２１％

【００３５】
これらのことより、ポリフッ化ビニリデンの量は２重量部以上、スチレン・ブタジエンゴムの量は１重量部以上必要であることがわかる。
【００３６】
［実験２］
実験１の電池について、電池を組み立て、サイクル試験を行った。サイクル試験の条件としては、
充電
電流：５００ｍＡ
上限電圧：４．１Ｖ
時間：５時間
定電流・定電圧充電
放電
電流：５００ｍＡ
終止電圧：２．７Ｖ
とした。
【００３７】
表３にサイクル試験の結果を示す。
【００３８】

【表３】

電池	初期容量	300 サイクル後の容量	300 サイクル後の容量保持率
比較例電池３	１１１５mAh	５０６mAh	４５．４％
比較例電池４	１０８２mAh	７３２mAh	４６．７％
比較例電池５	１０３３mAh	８０７mAh	５５．２％
比較例電池６	１０１０mAh	８１１mAh	６６．３％
実施例電池１	１０７５mAh	７５３mAh	８０．１％
実施例電池２	１０２２mAh	７３８mAh	８２．３％
実施例電池３	１０１８mAh	８２０mAh	８０．６％
実施例電池４	９６０mAh	７８６mAh	８１．９％
実施例電池５	１０２０mAh	８１７mAh	８０．１％
実施例電池６	１０１５mAh	８１６mAh	８０．４％
実施例電池７	１００１mAh	８２９mAh	８２．９％
実施例電池８	９２０mAh	７５９mAh	８２．６％
実施例電池９	９９８mAh	８１６mAh	８１．８％
実施例電池１０	９９０mAh	８１６mAh	８２．５％
実施例電池１１	９８７mAh	８１０mAh	８２．１％
参考例電池	９００mAh	７４０mAh	８２．３％
比較例電池１	１０９０mAh	８７８mAh	８０．６％
比較例電池２	１１２０mAh	４７２mAh	４２．２％

表３より、実施例電池１～１１、参考例および比較例１においては良好なサイクル特性を示しているが、比較例電池２～６はサイクル進行に伴う容量低下が著しかった。これは、負極４の合剤層の膨張による性能低下と考えられる。

【００３９】

［結果］以上のことより、スチレン・ブタジエンゴムの量が１重量部以上、ポリフッ化ビニリデンの量が２重量部以上とすることで、電池製造時の不良が低減され、かつサイクルが進行しても容量低下が抑制されることがわかった。

【００４０】

また本発明では、負極４の合剤層におけるゴム系高分子の量が１重量部以上、ポリフッ化ビニリデンの量が２重量部以上であれば、電池製造時の不良が低減されるが、電池の高容量化を図るためには、合剤層における結着剤の量は少ないほうがよい。

【００４１】

さらに、本実施例では、ゴム系高分子としてスチレン・ブタジエンゴムを使用したが、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴムでも同様の効果が得られ、また、これらゴム系高分子を２種以上混合して使用してもよい。

【００４２】

【発明の効果】

本発明になる第一の発明は、非水電解液二次電池は、リチウムイオンをドープ、脱ドープ可能な炭素材料と結着剤とを少なくとも含む負極合剤層を有する負極と、リチウムと遷移金属との複合酸化物を活物質とし、前記活物質と導電剤と結着剤とを少なくとも含む正極合剤層を有する正極とを備えており、前記負極の結着剤がゴム系高分子とポリフッ化ビニリデンとを有しており、該ゴム系高分子の量が負極合剤層１００重量部に対して少なくとも１重量部であって、かつ該ポリフッ化ビニリデンの量が負極合剤層１００重量部に対して少なくとも２重量部であることを特徴とする。

【００４３】

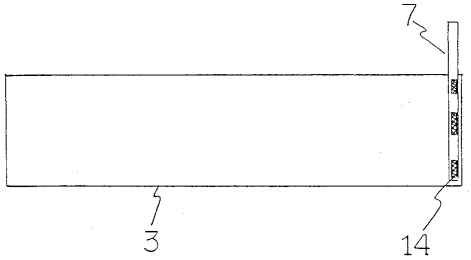
前記発明にかかる第二の発明は、前記ゴム系高分子が、スチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴムの中から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする。

【００４４】

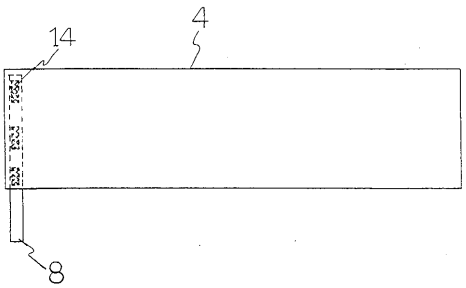
本発明によれば、非水電解液二次電池のサイクル寿命特性を向上させることができ、渦巻き状電極体を有する電池では、製造時に合剤層の脱落による不良が低減できる。それゆえに、この工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】
【図１】非水電解液二次電池の正極の説明図である。
【図２】本発明になる一実施例にかかる非水電解液二次電池の負極の説明図である。
【図３】一実施例にかかる非水電解液二次電池の渦巻状電極の説明図である。
【図４】本発明になる一実施例にかかる円筒形非水電解液二次電池の断面図である。
【符号の説明】
１　非水電解液二次電池
２　電極
３　正極
４　負極
５　セパレータ
６　巻き止めテープ
７　正極リード
８　負極リード
９　電池ケース
１０　蓋板
１１　絶縁パッキング
１２　缶上部絶縁板
１３　缶底絶縁板
１４　超音波溶接個所

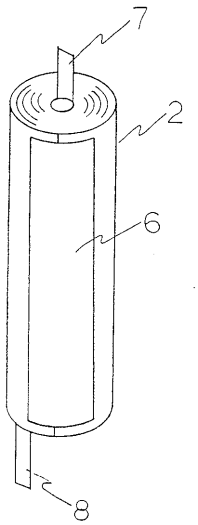
【図１】



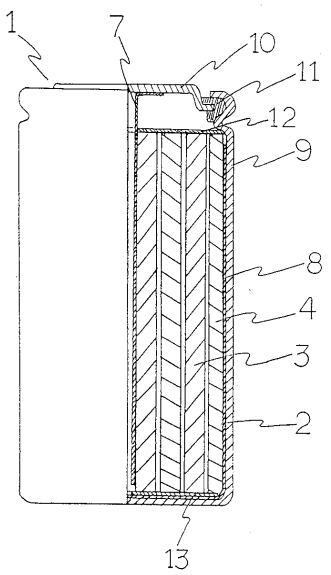
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01M 4/00- 4/62
H01M 10/40