

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3968772号
(P3968772)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/58 (2006.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02 (2006.01)

H O 1 M 4/02

C

H O 1 M 10/40 (2006.01)

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 10/40

A

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-363942 (P2001-363942)
 (22) 出願日 平成13年11月29日(2001.11.29)
 (65) 公開番号 特開2003-168427 (P2003-168427A)
 (43) 公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)
 審査請求日 平成16年11月12日(2004.11.12)

(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 岡田 幹雄
 京都府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 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式が $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$) である活物質を備えた正極と、負極と、非水電解質を備えた非水電解質電池であって、前記負極が難黒鉛化性炭素を含み、前記非水電解質中にプロピレンカーボネートを含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】

非水電解質中の溶媒に占めるプロピレンカーボネートの重量比が 10% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【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電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、大気中の二酸化炭素濃度の増加に起因する地球温暖化が、大きな環境問題として報告されている。この問題を解決する手段として、従来のガソリン自動車よりも二酸化炭素排出量の少ないハイブリッド自動車(HEV)や、二酸化炭素を排出しない電気自動車(EV)を普及させることが試みられている。HEVとは、エンジンの動力によって発電した電気を電池に蓄え、その電気によって動くモーターをエンジンの補助動力として使用す

ることによって、走行に必要な燃料および排気ガスの少量化が可能となる自動車である。これらのHEVやEVで使用される電池としては、エネルギー密度および入出力密度の高いものが求められている。

【0003】

また、近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度であるものが採用されている。

【0004】

そのような要求を満たす典型的な電池は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非プロトン性有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した電解液を用いる非水電解質電池である。この電池は、理論分解電圧が1.23Vである水を電解質溶媒とした電池と異なって、3V以上の高電圧系とすることができる。そのために、非水電解質電池は高エネルギー密度となりうる。

【0005】

このような電池の例のひとつは、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 または LiMn_2O_4 などを用い、負極活物質として炭素を用いたリチウムイオン電池である。この電池は、充放電が可能な二次電池である。このリチウムイオン電池は、金属リチウム、またはリチウム合金を負極活物質として用いた従来のリチウム二次電池よりも充放電サイクル寿命に優れることから、実用に適している。

【0006】

上記非水電解質の正極および負極は、いずれも薄いシートないし箔状に成形される。そののちに、これらの正極および負極は、セパレータを介して順に積層又は渦巻き状に巻回される。このようにして作製したエレメントは、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はアルミニウム製等の金属缶からなる電池容器に収納される。この容器に電解液を注液したのちに注液口を密封することによって、電池が組み立てられる。また、電池容器の材質に金属箔を樹脂フィルムでラミネートしたものを用いる方法も適用されている。この方法においては、電池の軽量化を図ることができる。

【0007】

LiCoO_2 、 LiNiO_2 および LiMn_2O_4 正極活物質の平均放電電位は、 Li/Li^+ 基準でいずれも4V以下である。これらのリチウムイオン電池をさらに高エネルギー密度化するために、 Li/Li^+ 基準で4.7Vの放電電位を有する $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極活物質をリチウム電池に適用することが試みられている（特表2000-515672、第41回電池討論会要旨集p450、452、454、456（平成12年）など）。

【0008】

リチウムイオン電池の負極に用いる炭素材料としては、難黒鉛化性炭素、黒鉛、低結晶性炭素、低温焼成炭素などが報告されている（最新二次電池材料の技術、監修：小久見善八、シーエムシー、p57～65）。これらの炭素材料のうち、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）をHEV用リチウムイオン電池に用いた例が報告されている（自動車技術、Vol.54, No.1, 2000, p85）。この報告において難黒鉛化性炭素が用いられている理由は、電圧から電池の残存容量を精度良く検地可能であり、組電池において電池容量がばらつかないからである。

【0009】

リチウムイオン電池の安全性を向上させることなどを目的として、ポリマー電解質を適用することが試みられている（最新二次電池材料の技術、監修：小久見善八、シーエムシー、p127～137）。このようなポリマー電解質の例としては、ポリエチレンオキシドとリチウム塩との錯体や、ポリビニリデンフルオライドなどのポリマーを電解液で膨潤させたゲル状のものなどがある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

平均放電電圧が4.5Vを超えるような高電圧電池の使用は、多くの電池を直列に接続してモジュールとする際の電池数が少なくすむことから、モジュールのコストが安くなるというメリットがある。しかし、このような高電圧電池は、正極の電位が非常に貴となるために、電解液が正極で酸化分解されて、自己放電性能がよくない、液枯れが生じる、電解液の分解生成物である気体によって電池容器が膨れるなどの問題点があった。45や60などの高温で電池を充放電または放置した場合には、これらの問題点はさらに深刻化する。

【0011】

通常リチウムイオン電池の負極活物質として用いられる黒鉛は、その平均充放電電位が金属リチウムの析出電位に近い。そのために、黒鉛を負極活物質に用いた電池を急速充電した場合には、分極の増大によって負極に微粉状の金属リチウムが析出して、その高い反応性のために電池の安全性が低下するばかりでなく、微粉状に析出したリチウムが負極から切り離されて、電池の容量が低下することが問題となる。したがって、この電池は急速充電ができないという問題点があった。

10

【0012】

つまり、従来においては、モジュールのコストが安く、電解液の分解が抑制され、かつ入力特性に優れることのすべてを満たした電池は存在しなかった。なお、ここで「入力特性に優れる」とは、高率充電した場合においても、電池が劣化しないことを意味する。

【0013】

本発明は上記問題を鑑みてなされたものであり、高電圧モジュールのコストが安く、電解液の分解が抑制され、かつ入力特性にすぐれる非水電解質電池を提供するものである。

20

【0014】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、一般式が $Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$)である活物質を備えた正極と、負極と、非水電解質を備えた非水電解質電池であって、前記負極が難黒鉛化性炭素を含み、前記非水電解質中にプロピレンカーボネートを含むことを特徴とする。

【0015】

請求項1の発明によれば、正極における電解液の分解を抑制することによって、高温においても自己放電性能に優れ、液枯れおよび電池容器の膨れが生じることがない非水電解質電池を提供することができる。

30

【0016】

請求項2の発明は、上記非水電解質電池において、非水電解質中の溶媒に占めるプロピレンカーボネートの重量比が10%以上であることを特徴とする。

【0017】

請求項2の発明によれば、正極における電解液の分解を抑制することによって、高温においても自己放電性能に優れ、液枯れおよび電池容器の膨れが生じることがない非水電解質電池を提供することができる。

【0018】

本発明においては、上記非水電解質電池において、正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に高分子電解質を備えることが好ましい。

40

【0019】

正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に高分子電解質を備えることにより、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、それらの負極への析出、および正極での電解液の分解を抑制することができる。

【0020】

本発明においては、上記請求項3の非水電解質電池において、高分子電解質が、多孔性高分子電解質であることが好ましい。

【0021】

50

多孔性高分子電解質を用いることにより、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、それらの負極への析出、および正極での電解液の分解を抑制することができる。さらに、高分子電解質が多孔性であるために、孔中の電解液を通してイオンが速やかに拡散することができるため、高率充放電性能に優れた電池となる。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明は、一般式が $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$)である活物質を備えた正極と、負極と、非水電解質を備えた非水電解質電池であって、前記負極が難黒鉛化性炭素を含み、前記非水電解質中にプロピレンカーボネートを含むことを特徴とする。

10

【0023】

本発明において、正極活物質に使用する $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$)とは、ニッケルとマンガンとのモル数の和と酸素のモル数との比が厳密に2:4に限定されるものではなく、酸素原子が過剰であるまたは不足しているものも含むものとする。また、ニッケルまたはマンガンの一部がコバルト、鉄、亜鉛、アルミニウム、バナジウムなどの他の元素で置換されたものも含むものとする。

【0024】

また、正極活物質のyの値が $0.45 < y < 0.6$ の範囲内にあれば、 $4.7 V$ vs. Li/Li^+ 領域を充放電に使用した場合に、実用的な放電容量が得られる。

20

【0025】

さらに、正極活物質のxの値は、実際に電池を充放電する過程で $0 < x < 1$ の範囲を利用するものである。したがって、電池組立時にはxの値が1よりも大きくてもよく、また、xが1よりも大きい範囲まで放電してもよいが、電圧が低くて実用的意味はなくなる。

【0026】

また、本発明に用いる一般式が $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$)である正極活物質の代表例としては、特表2000-515672号に記載されているような、充放電反応によって結晶構造が変化せず、充放電を繰り返した場合の体積変化が少なくかつ容量の減少が少ない、格子定数が 8.190 Å以下のスピネル構造を有するものが挙げられる。

30

【0027】

本発明においては、 Li/Li^+ 基準で $4.7 V$ の放電電位を有する $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$)を正極活物質として用いる。このため、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、およびリチウムマンガンスピネルなどの、平均放電電位が Li/Li^+ 基準で $4 V$ よりも卑な正極活物質を用いた通常のリチウムイオン電池と比較して、本発明による電池の電圧は高くなる。

【0028】

多くの電池を直列に接続する、ハイブリッド自動車(HEV)用のモジュールなどにおいては、単電池の電圧が高いほど、モジュールに必要な電池数が少なくなり、コストにおいて有利となる。したがって、本発明による非水電解質電池は、高電圧のモジュールとする際に、コストにおいて有利である。

40

【0029】

各種非水電解液の耐酸化性は、使用される正極活物質の種類によって異なる。その理由は、その活物質の種類によって、各種電解液の酸化分解反応に対する触媒活性度がそれぞれ異なるからである。したがって、耐酸化性に優れる電解液の探索は、実際に電池で使用する正極を用いておこなう必要がある。

【0030】

発明者は、研究の結果、 $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0.45 < y < 0.6$)である正極活物質を用いた場合には、非水電解質中にプロピレンカーボネート(PC)を含む場合に、特異的に電解液の分解が抑制されることを見いだした。本発明を用いる

50

ことによって、正極における電解液の分解が抑制されるために、高温においても自己放電性能に優れ、液枯れおよび電池容器の膨れが生じない非水電解質電池が得られる。このような効果は、非水電解質の溶媒中に占めるPCの重量比が10%以上の場合に、とくに顕著となる。

【0031】

また、非水電解質中の溶媒のすべてをPCとした場合よりも、粘性の低い鎖状カーボネートなどを重量比で10%以上混合した場合の方が、高率や低温での放電性能にすぐれる電池となることから、非水電解質中の溶媒に占めるPCの重量比は、10%以上90%以下であることが最も好ましい。

【0032】

非水電解質中にPCを含む場合には、リチウムイオン電池において一般的に負極活物質として用いられている黒鉛の初回充電時の不可逆容量が大きくなるために、その後の電池の充放電容量が小さくなることが問題となる。特に、非水電解質中に占めるPCの比率が高い場合には、黒鉛負極上に安定な皮膜が形成されないため、電解液が分解しつづける。

【0033】

そこで、本発明においては、負極活物質として難黒鉛化性炭素を負極に含むことを特徴とする。本発明によって、PCを用いた場合においても、初回充電時の負極不可逆容量の増加や、継続的な負極での電解液の分解を抑制することができる。

【0034】

本発明においては、リチウムイオン電池用負極活物質として通常用いられている黒鉛と比較して充放電電位が貴である難黒鉛化性炭素を負極に備えることを特徴とする。このことによって、急速充電によって分極が増大した場合においても、負極を金属リチウムの析出電位よりも貴に維持することができる。したがって、本発明の適用によって、急速充電時にも負極に金属リチウムが析出しない、入力特性にすぐれた非水電解質電池が得られる。

【0035】

つまり、本発明は、一般式が $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ ($0 < x < 1$, $0.45 < y < 0.6$)である正極活物質と、負極活物質としての難黒鉛化性炭素と、電解質溶媒としてのPCとを組み合わせることで用いることによって、高電圧モジュールのコストが安く、電解液の分解が抑制され、かつ入力特性にすぐれることのすべてを満たした、従来には無かった非水電解質電池を提供するものである。

【0036】

HEV用電池は、多くの電池を直列に接続した高電圧のモジュールとして用いられる。また、HEVにおいてブレーキによって減速する際には、車の運動エネルギーを回生して発電し、直ちに電池に充電する必要があることから、その電池は入力特性にすぐれることが必要となる。本発明による非水電解質電池は、上記したように、高電圧モジュールのコストが安く、かつ入力特性にすぐれることから、HEV用として用いることが特に適している。

【0037】

本発明においては、正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に高分子電解質を備えることが好ましい。液体の電解質のみを用いた従来の電池では、正極および負極の活物質粒子間は導電材および結着材を除いてすべて電解液で占められているのに対し、正極活物質粒子間に高分子電解質を備えることによって、高分子の体積に相当する分だけ確実に正極中の電解液量を減少させることができる。さらに、正極または負極の活物質粒子と高分子電解質との接触面積に相当する分だけ活物質粒子と電解液との直接の接触面積が減少する。

【0038】

以上述べたように、本発明においては、正極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極近傍の電解液量が大幅に小さくなるため、正極による電解液の酸化分解反応が抑制される。結果として、液がれおよび電池容器の膨れを、さらに抑制することができる。

【0039】

10

20

30

40

50

$\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0.45 < y < 0.6$) / 炭素系非水電解質電池においては、一般的に負極の方が正極よりも大きい初期不可逆容量を有するため、放電時には、正極よりも先に負極の残存容量が無くなる、いわゆる負極制限電池となる。この電池においては、初回充放電以降においても、負極において充電電気量よりも放電容量の方が小さくなるという現象が観察されていた。その結果、正極と負極とに含まれる、充放電に関与するリチウムの総量が、充放電サイクルの進行にともなって減少するために、電池容量が低下するという問題点があった。初回充放電以降においても、負極において充電電気量よりも放電容量の方が小さくなることの原因は、正極から溶出したMnまたはNiなどが負極に影響を与えているものと推察される。

【0040】

10

本発明においては、正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に高分子電解質を備えた場合、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、またはそれらの負極への析出を抑制することができる。その結果として、炭素系負極の充電電気量と放電容量との差を十分に小さくすることができ、充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができる。

【0041】

本発明で用いる多孔性高分子電解質とは、高分子の多孔体であって、孔以外の高分子の部分がりチウムイオン伝導性を有する電解質となっているものである。この孔中に有機電解液を保持させることによって高いリチウムイオン拡散係数が得られるため、多孔性高分子電解質を用いた電池は、孔のない高分子電解質を用いた場合と比較して非常にすぐれた高率放電性能を示す。

20

【0042】

この場合においても、孔のない高分子電解質を用いた場合と同様に、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、またはそれらの負極への析出を抑制することができる。

【0043】

また、本発明において、「活物質粒子間に高分子電解質を備えた」とは、高分子電解質が、活物質粒子間に均一に分布していても、また活物質粒子の表面に膜状に存在していてもよい。

30

【0044】

本発明における多孔性高分子の多孔度は25%から90%が望ましく、その孔径は0.003 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。高分子が高多孔度である場合、電極を電子顕微鏡などで観察すると、高分子は多孔性というよりはむしろ網状のように観察されるが、この場合も本明細書記載の多孔性高分子に含まれるものとする。

【0045】

また、本発明において、一般式が $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0.45 < y < 0.6$)である活物質粒子を高分子で被覆した後に集電体に固着する場合、前記正極活物質に対する前記高分子の重量比は、0.01%から5%が望ましい。

40

【0046】

さらに、本発明においては、電解液中にビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートまたはピリジンを含む場合に、特に高温での充放電サイクル寿命性能が優れる。さらに、支持電解質塩として、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を備える場合に特に高温での充放電サイクル寿命性能が優れる。

【0047】

本発明において、高分子電解質の高分子としては、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアル

50

コール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記有機高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。ただし、耐酸化性に優れることから、ポリビニリデンフルオライド、テフロン、 $P(VdF/HFP)$ などのフッ素樹脂が本発明に特に適している。

【0048】

また、本発明になる非水電解質電池においては、正・負極間に用いる短絡防止膜として、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンの積層体等を使用することができる。また、正極又は負極の少なくとも一方に塗布した高分子膜によって正・負極間の短絡が防止される場合には、これとは別に短絡防止膜を用いなくともよい。

10

【0049】

また、電極が備える多孔性高分子および正・負極間の短絡防止のための高分子膜の多孔化法は、延伸法、溶媒抽出法、発泡剤を用いる方法、粉末を接着する方法、膜中に固体を析出させる方法のいずれであってもよい。ただし、高分子を簡便に3次元連通多孔体とすることができることから、特に溶媒抽出法が優れている。

【0050】

溶媒抽出法とは、固体高分子を溶解する第1の溶媒と、固体高分子溶液から第1の溶媒を抽出する抽出用の第2の溶媒とを用いて有孔性固体高分子を得る方法であって、固体高分子を第1の溶媒に溶解した固体高分子溶液を、第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒中に浸漬することによって、固体高分子溶液から第1の溶媒を抽出し、固体高分子の第1の溶媒が除去された部分が孔となって、有孔性固体高分子が形成されるものである。そして、この湿式法により、固体高分子に開口部が円形の貫通孔を形成することができる。

20

【0051】

また、本発明においては、電池が備える電解液量が、正・負極および正・負極間の短絡防止膜の孔体積の和に対して90%以下である場合に、高温放置後の電池の膨れがとくに小さくなるものである。

【0052】

本発明になる非水電解質電池の電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、またはこれらの混合物を、PCと混合して使用してもよい。

30

【0053】

さらに、非水電解液に含有させる塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiSCN$ 、 LiI 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiCF_3CO_2$ 等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。これらのなかでは、耐酸化性にすぐれることから、とくに $LiPF_6$ が優れている。

40

【0054】

さらに、本発明は、一般式が $Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ ($0 < x < 1$, $0.45 < y < 0.6$)である活物質粒子を正極に備えるものであるが、これのみを正極活物質として用いられる場合に限定されるものではなく、つぎに記す活物質を混合して用いてもよい。無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 、又は $Li_yM_2O_4$ (ただし、Mは遷移金属、 $0 < x < 1$, $0 < y < 2$)で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物などを用いることができる。その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 $NiOOH$ 、 $FeOOH$ などが挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性有機高分子等が挙げられる。さ

50

らに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0055】

さらに、本発明は、難黒鉛化性炭素を負極に含むものであるが、これのみを負極活物質として用いる場合に限定されるものではなく、球状グラファイトであるMCMB、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛などを混合して使用することができる。また、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 等の遷移金属複合酸化物、 MoO_2 、スズ酸化物等の遷移金属酸化物、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔などを難黒鉛化性炭素と混合して用いてもよい。

【0056】

【実施例】

以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【0057】

【実施例1】

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末70wt%と、導電材としてのアセチレンブラック6wt%と、結着材としてのポリビニリデンフルオライド(PVdF)9wt%と、結着材を溶解する溶剤としてのn-メチルピロリドン(NMP)15wt%とを混合したものを幅120mm、長さ500mm、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこない、両面に活物質を含む合剤層を備えた正極板を製作した。

【0058】

難黒鉛化性炭素粉末81wt%と、PVdF9wt%と、NMP10wt%とを混合した活物質ペーストを幅120mm、長さ500mm、厚さ14 μm の銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活物質を含む合剤層を備えた負極板を製作した。

【0059】

このようにして製作した正極板および負極板は、プレスしたのちに、正極板は幅19mm、長さ480mmに、負極板は幅20mm、長さ500mmのサイズに切断した。このようにして準備した正極板及び負極板を、厚さ20ミクロン、多孔度40%の連通多孔体であるポリエチレンセパレータを間に挟んで重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのアルミニウム容器中に挿入して、角形電池を組み立てた。

【0060】

この電池の内部に、電解質塩として1.2mol/lの LiPF_6 を含む非水電解液を減圧注液によって加えた。その際、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)およびジメチルカーボネート(DMC)を表1に示す比率で混合した10種類の電解液溶媒を用いることによって、10種類の本発明による電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)および(J)を製作した。これらの電池の設計容量は、500mAhとした。

【0061】

【表1】

10

20

30

電池	電解質溶媒中の重量比 (%)			負極活物質
	P C	E C	DMC	
本発明電池 (A)	1 0	4 5	4 5	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (B)	2 0	4 0	4 0	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (C)	3 0	3 5	3 5	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (D)	4 0	3 0	3 0	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (E)	5 0	2 5	2 5	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (F)	6 0	2 0	2 0	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (G)	7 0	1 5	1 5	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (H)	8 0	1 0	1 0	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (I)	9 0	5	5	難黒鉛化性炭素
本発明電池 (J)	1 0 0	0	0	難黒鉛化性炭素
比較電池 (K)	0	5 0	5 0	難黒鉛化性炭素
比較電池 (L)	1 0 0	0	0	黒鉛

【 0 0 6 2 】

つぎに、電解質溶媒として、重量比が 5 0 : 5 0 の E C と D M C との混合液を用いて、P C を用いなかったこと以外は、本発明による電池 (A) ~ (J) と同様にして、比較電池 (K) を製作した。さらに、負極活物質として黒鉛粉末を用いたこと以外は、本発明による電池 (J) と同様にして、比較電池 (L) を製作した。

【 0 0 6 3 】

上記のようにして製作した本発明による電池 (A) ~ (J) および比較電池 (K) を用いて、2 5 において、1 C m A の電流で 4 . 9 V まで充電し、続いて 4 . 9 V の定電圧で 5 時間充電した後、これらの電池を 6 0 で 2 日間放置した。この放置の前後での電池の厚さの変化を図 1 に示した。

【 0 0 6 4 】

図 1 から、本発明による電池 (A) ~ (J) は、電解液中に P C を用いることによって、6 0 2 日間放置による厚さの増加が、著しく抑制されていることが理解される。これは、電解液中に P C を用いることによって、電解液の正極による分解が抑制され、電池内で発生する気体の量が減少したためであると考えられる。

【 0 0 6 5 】

つぎに、本発明による電池 (J) と比較電池 (L) とを用いて、2 5 において、1 C m A の電流で 4 . 9 V まで充電し、続いて 4 . 9 V の定電圧で 5 時間充電した後、1 C m A の電流で 3 . 5 V まで放電した。その後、再度 1 C m A の電流で 4 . 9 V まで充電し、続いて 4 . 9 V の定電圧で 5 時間充電した後に、1 C m A の電流で 3 0 分間放電した。その後、1 5 C m A の 2 秒間の充電と、1 5 C m A の 2 秒間の放電とを 1 0 0 , 0 0 0 回繰

10

20

30

40

50

り返した。その後、1 C m A の電流で 4 . 9 V まで充電し、続いて 4 . 9 V の定電圧で 5 時間充電した後、1 C m A の電流で 3 . 5 V まで放電した。これらの電池の、1 5 C m A での充放電サイクルの前後の放電容量を表 2 に示した。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

電池	負極 活物質	電池容量 (mA h)		容量 維持率 (%)
		充放電 サイクル前	充放電 サイクル後	
本発明電池 (J)	難黒鉛化性 炭素	5 0 7	5 0 4	9 9 . 4
比較電池 (L)	黒鉛	5 0 3	4 1 2	8 1 . 9

10

【 0 0 6 7 】

表 2 から、本発明による電池 (J) は、負極活物質として難黒鉛化性炭素を用いることによって、1 5 C m A での充放電サイクルによる電池容量の低下が著しく抑制されていることが理解される。さらに、これらの電池を解体したところ、本発明電池 (J) の負極上には金属リチウムの析出がなかったのに対し、比較電池 (L) の負極上には多量の金属リチウムが析出していた。以上の結果から、負極に難黒鉛化性炭素を用いることによって、高率充電時においても負極への金属リチウムの析出が抑制され、その結果として電池容量の低下も抑制されたことが理解される。

20

【 0 0 6 8 】

[実施例 2]

まず第 1 工程として、ピニリデンフルオライド / ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (P (V d F / H F P)) を N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) に 1 w t % の濃度で溶解した溶液 (P (V d F / H F P) / N M P 溶液) を製作した。

30

【 0 0 6 9 】

つぎに第 2 工程では、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極活物質粒子を P (V d F / H F P) で被覆した。まず、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 1 k g と第 1 工程で製作した P (V d F / H F P) / N M P 溶液 1 . 5 リットルを混合し、それを 6 0 ° に加熱したあと、0 . 1 T o r r の減圧状態で 3 0 分間保持した。 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ と P (V d F / H F P) / N M P 溶液との混合物を取り出し、吸引濾過によって余分な P (V d F / H F P) / N M P 溶液を除去した。

【 0 0 7 0 】

その後、1 0 0 ° で乾燥をおこなって N M P を除去した。このあと減圧乾燥をおこなって、P (V d F / H F P) で被覆された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極活物質粒子を得た。正極活物質粒子に対する、P (V d F / H F P) 被膜の重量比は、約 0 . 1 % であった。

40

【 0 0 7 1 】

さらに、第 3 工程では、難黒鉛化性炭素粉末を P (V d F / H F P) で被覆した。まず、難黒鉛化性炭素粉末 1 k g と第 1 工程で製作した P (V d F / H F P) / N M P 溶液 1 . 5 リットルを混合し、それを 6 0 ° に加熱したあと、0 . 1 T o r r の減圧状態で 3 0 分間保持した。M C M B と P (V d F / H F P) / N M P 溶液の混合物を取り出し、吸引濾過によって余分な P (V d F / H F P) / N M P 溶液を除去した。その後、M C M B / P (V d F / H F P) / N M P 混合物を 1 0 0 ° で乾燥して N M P を除去した。このあと減圧乾燥をおこない、P (V d F / H F P) で被覆された黒鉛化 M C M B を得た。負極活

50

質粒子に対する、 $P(VdF/HFP)$ 被膜の重量比は、約0.1%であった。

【0072】

上記のようにして $P(VdF/HFP)$ で被覆した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ を70wt%、導電材としてのアセチレンブラック6wt%、結着材としてのポリビニリデンフルオライド($P(VdF/HFP)$)9wt%、および結着材を溶解する溶剤としてのNMP15wt%を混合したものを幅120mm、長さ500mm、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこない、両面に活物質を含む合剤層を備えた正極板を製作した。

【0073】

上記のようにして $P(VdF/HFP)$ で被覆した難黒鉛化性炭素粉末81wt%、 $P(VdF/HFP)$ 9wt%、NMP10wt%を混合した活物質ペーストを幅120mm、長さ500mm、厚さ14 μm の銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活物質を含む合剤層を備えた負極板を製作した。

10

【0074】

上記のようにして製作した正極板および負極板を、 $P(VdF/HFP)$ を6wt%の濃度でNMPに溶解したペースト中に浸漬して、 $P(VdF/HFP)$ を活物質粒子間の隙間に $P(VdF/HFP)$ ペーストを充填した。これらの正極板および負極板をペースト中から引き上げ、ローラーの間を通すことによって、電極内に浸透せず、電極上に付着している状態の高分子ペーストを除去した。

20

【0075】

この電極を100℃において30分間乾燥して、活物質粒子間の $P(VdF/HFP)$ を固化した。その後、プレスをおこない、正極板は幅19mm、長さ480mmに、負極板は幅20mm、長さ500mmのサイズに切断した。以上の方法によって、活物質粒子間に高分子を備えた正極板および負極板を製作した。

【0076】

これ以後の工程は、実施例1における本発明による電池(J)と同様にして、本発明による電池(M)を製作した。さらに、正・負極活物質を被覆した $P(VdF/HFP)$ および正・負極の孔中に充填した $P(VdF/HFP)$ を多孔化したこと以外は、本発明による電池(M)と同様にして、本発明による電池(N)を製作した。 $P(VdF/HFP)$ の多孔化は、つぎのようにしておこなった。

30

【0077】

まず、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 1kgと第1工程で製作した $P(VdF/HFP)/NMP$ 溶液1.5リットルを混合し、それを60℃に加熱したあと、0.1Torrの減圧状態で30分間保持した。 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ と $P(VdF/HFP)/NMP$ 溶液との混合物を取り出し、吸引濾過によって余分な $P(VdF/HFP)/NMP$ 溶液を除去した。

【0078】

その後、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4/P(VdF/HFP)/NMP$ 混合物を10分間エタノールに浸漬した後、100℃で乾燥をおこなってエタノールとNMPを除去する溶媒抽出法によって $P(VdF/HFP)$ を多孔化した。このあと減圧乾燥をおこなって、多孔性 $P(VdF/HFP)$ で被覆された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極活物質粒子を得た。正極活物質粒子に対する、多孔性 $P(VdF/HFP)$ 被膜の重量比は、約0.1%であった。

40

【0079】

さらに、難黒鉛化性炭素粉末1kgと第1工程で製作した $P(VdF/HFP)/NMP$ 溶液1.5リットルを混合し、それを60℃に加熱したあと、0.1Torrの減圧状態で30分間保持した。MCMBと $P(VdF/HFP)/NMP$ 溶液の混合物を取り出し、吸引濾過によって余分な $P(VdF/HFP)/NMP$ 溶液を除去した。

【0080】

50

その後、M C M B / P (V d F / H F P) / N M P 混合物を 1 0 分間水に浸漬した後、1 0 0 で乾燥をおこなって水と N M P を除去する溶媒抽出法によって P (V d F / H F P) を多孔化した。このあと減圧乾燥をおこない、多孔性 P (V d F / H F P) で被覆された難黒鉛化性炭素粉末を得た。負極活物質粒子に対する、多孔性 P (V d F / H F P) 被膜の重量比は、約 0 . 1 % であった。

【 0 0 8 1 】

上記のようにして多孔性 P (V d F / H F P) で被覆した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および難黒化性炭素粉末は、実施例 1 と同様にして集電体に塗布および乾燥した。

【 0 0 8 2 】

上記のようにして製作した正極板および負極板を、P (V d F / H F P) を 6 w t % の濃度で N M P に溶解したペースト中に浸漬して、P (V d F / H F P) を活物質粒子間の隙間に P (V d F / H F P) ペーストを充填した。これらの正極板および負極板をペースト中から引き上げ、ローラーの間を通すことによって、電極内に浸透せず、電極上に付着している状態の高分子ペーストを除去した。

【 0 0 8 3 】

その後、正極は $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のリン酸水溶液に、負極は脱イオン水に 5 分間浸漬して、P (V d F / H F P) を溶解している N M P を水で置換するという溶媒抽出法によって、活物質粒子間の P (V d F / H F P) を連通多孔化处理し、固化した。

【 0 0 8 4 】

この電極を 1 0 0 において 3 0 分間乾燥して水を除去した後にプレスをおこない、正極板は幅 1 9 m m 、長さ 4 8 0 m m に、負極板は幅 2 0 m m 、長さ 5 0 0 m m のサイズに切断した。以上の方法によって、活物質粒子間に多孔性高分子を備えた正極板および負極板を製作した。

【 0 0 8 5 】

上記のようにして製作した本発明による電池 (M) および (N) を、実施例 1 において製作した本発明による電池 (J) とともに、2 5 において、1 C m A の電流で 4 . 9 V ままで充電し、続いて 4 . 9 V の定電圧で 5 時間充電した後、これらの電池を 6 0 で 2 日間放置した。この放置の前後での電池の厚さの変化を表 3 に示した。

【 0 0 8 6 】

【表 3】

電池	ポリマー電解質	電池厚さの増加 (mm)
本発明電池 (J)	適用せず	0 . 2 1
本発明電池 (M)	無孔性	0 . 0 9
本発明電池 (N)	多孔性	0 . 1 1

【 0 0 8 7 】

表 3 から、本発明による電池においては、活物質粒子間に高分子電解質を備えることによって、高温放置時の電池厚さの増加が著しく抑制されることがわかった。これは、活物質粒子間に高分子電解質を備えることによって、電解液の正極による分解が抑制され、電池内で発生する気体の量が減少したためであると考えられる。

【 0 0 8 8 】

つぎに、本発明による電池 (J) 、 (M) および (N) を用いて、2 5 において 1 C m A の電流で 4 . 9 V ままで充電し、続いて 4 . 9 V の定電圧で 5 時間充電した後に、1 C m A の電流で 3 . 5 V ままで放電することを 1 サイクルとして、5 0 サイクルの充放電試験をおこなった。これらの電池の 1 サイクル目に対する 5 0 サイクル目の容量維持率を表 4 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表 4】

電池	ポリマー電解質	1 サイクル目に対する 5 0 サイクル目の容量維持率 (%)
本発明電池 (J)	適用せず	7 5
本発明電池 (M)	無孔性	9 2
本発明電池 (N)	多孔性	8 9

10

【 0 0 9 0 】

表 4 から、本発明による電池においては、活物質粒子間に高分子電解質を備えることによって、充放電サイクルによる容量の低下が著しく抑制されることがわかった。これは、正極活物質粒子間に高分子電解質を備えることによって、正極からのマンガンおよびニッケルの溶出が抑制され、加えて負極活物質粒子間に高分子電解質を備えることによって正極から溶出したマンガンおよびニッケルの負極への析出が抑制されたためであると考えられる。

20

【 0 0 9 1 】

つぎに、本発明による電池 (M) および (N) を用いて、2.5 V において 1 C m A の電流で 4.9 V まで充電し、続いて 4.9 V の定電圧で 5 時間充電した後に、0.2 C m A の電流で 3.5 V まで放電した。そののちに、再度 1 C m A の電流で 4.9 V まで充電し、続いて 4.9 V の定電圧で 5 時間充電した後に、今度は 2 C m A の電流で 3.5 V まで放電した。これらの電池の 0.2 C m A に対する 2 C m A 放電時の容量の比率を表 5 に示す。

【 0 0 9 2 】

【表 5】

電池	ポリマー電解質	0.2 C m A に対する 2 C m A 放電の容量比 (%)
本発明電池 (M)	無孔性	7 3
本発明電池 (N)	多孔性	9 1

30

【 0 0 9 3 】

表 5 から、本発明による電池においては、活物質粒子間に備える高分子電解質を多孔性とすることによって、高分子電解質の適用による高率放電性能の低下が著しく抑制されることがわかった。これは、多孔性高分子電解質の孔中の電解液部分をリチウムイオンが速やかに拡散することができるためであると考えられる。

40

【 0 0 9 4 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明は、高電圧モジュールのコストが安く、電解液の分解が抑制され、かつ入力特性にすぐれることのすべてを満たした非水電解質電池を提供するものである。

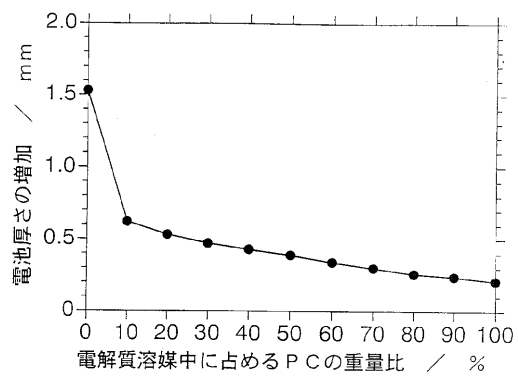
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による非水電解質電池および比較電池における、電解質溶媒中に占める P

50

Cの重量比と、60 での2日間放置による電池厚さの増加との関係を示す図。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-167767(JP,A)
特開2001-319696(JP,A)
特開2000-82466(JP,A)
特開2000-48807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58

H01M 10/40