

(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2006-172860

(P2006-172860A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO29
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5HO50
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-362628 (P2004-362628)
 (22) 出願日 平成16年12月15日 (2004.12.15)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100097445
 弁理士 岩橋 文雄
 (74) 代理人 100103355
 弁理士 坂口 智康
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (72) 発明者 井上 利弘
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

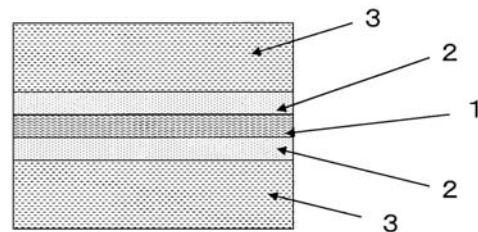
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極およびその製造方法、ならびにリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 集電体と高容量負極材料の界面における強固な結合を保持し、高容量負極材料の微細化による集電体からの脱落・剥離を防止することによって、高容量でかつ長寿命なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 結着剤を含まず集電体 1 上に直接形成された複合微粒子からなる第 1 の活物質層 2 と、結着剤を用いて第 1 の活物質層の上に形成された第 2 の活物質層 3 とからなり、第 1 の活物質層は複合微粒子を含むリチウム二次電池用負極を作製する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出可能な活物質からなる活物質層と、集電体とからなるリチウム二次電池用電極であって、前記活物質層は、結着剤を含まず集電体上に直接形成された第 1 の活物質層と、結着剤を用いて前記第 1 の活物質層の上に形成された第 2 の活物質層とからなり、前記第 1 の活物質層は複合微粒子を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

前記第 1 の活物質層は、厚みが $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

前記複合微粒子は、シリコン、ゲルマニウム、錫から選ばれる少なくとも 1 種の元素からなる母粒子上に、炭素を付着させてなることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

前記複合微粒子は、最大粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 3 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

集電体上にめっき法あるいは電気泳動電着法によりリチウムを吸蔵・放出可能な複合微粒子を積層し、第 1 の活物質層を形成させる第 1 の工程と、前記第 1 の活物質層の上に活物質および結着剤を含むペーストを塗布し、第 2 の活物質層を形成させる第 2 の工程とからなることを特徴とする、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の負極と、正極と、非水電解液とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池用負極に関するものであり、より詳しくは体積膨張を抑制するための電極構造に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、そのエネルギー密度の高さゆえ各種電子機器の電源として用いられているが、小型軽量化を目指した高容量化のために、負極の改良が強く求められている。現在、負極材料として広く用いられている黒鉛の理論容量は 372mAh/g に過ぎないので、従来より高容量化を図る場合、黒鉛とは異なる材料の開発が必要となる。

【0003】

一方、シリコンなどリチウムと合金化が可能な材料（以下、高容量負極材料と略記）は、黒鉛の 10 倍相当の理論容量を有するため、高容量化に適した材料として注目を集めている。しかしながらこれらの材料を負極活物質として用いた場合、充放電反応においてリチウムを吸蔵・放出を繰り返すことにより高容量負極材料の体積が膨張・収縮するため、結果としてこれら材料が微細化し、集電体から脱落・剥離するという課題があった。

【0004】

そこで、負極活物質として従来より黒鉛材料を用いたときの集電体の改良技術、具体的には銅箔集電体表面にカーボン層を塗布し、銅箔表面のカーボン層の濡れ性を改善することによって、電池製造工程内でのカーボン層の剥離や脱落を防ぐ技術（例えば、特許文献 1

10

20

30

40

50

)を本課題の解決に展開することが考えられる。また、銅などから選ばれた集電体金属箔にクロム含有層をクロメート処理によってもうけ、集電体と活物質薄膜との良好な密着性を付与し、充放電サイクル寿命に優れた電極とする技術(例えば、特許文献2)を展開することも有効と考えられる。

【特許文献1】特開2000-294251号公報

【特許文献2】特開2002-319407号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1および2の技術を用いても、充放電の繰返しによる高容量負極材料の微細化による集電体からの脱落・剥離という課題は完全には解決されなかった。

【0006】

本発明は上述した課題に基づいてなされたものであり、集電体と高容量負極材料の界面における強固な結合を保持し、高容量負極材料の微細化による集電体からの脱落・剥離を防止することによって、高容量でかつ長寿命なリチウム二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した課題を解決するために、本発明のリチウム二次電池用負極は、結着剤を含まず集電体上に直接形成された複合微粒子からなる第1の活物質層と、結着剤を用いて第1の活物質層の上に形成された第2の活物質層とからなり、第1の活物質層は複合微粒子を含むことを特徴とする。

【0008】

また上述した負極を具現化するために、本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、集電体上にめっき法あるいは電気泳動電着法によりリチウムを吸蔵・放出可能な複合微粒子を積層し第1の活物質層を形成させる第1の工程と、第1の活物質層の上に活物質および結着剤を含むペーストを塗布し第2の活物質層を形成させる第2の工程とからなることを特徴とする。

【0009】

集電体表面に第1の活物質層として高容量負極材料からなる複合微粒子を電着させることにより、集電体と複合微粒子との界面における結合が強固となり、高容量負極材料が微細化した際もこれが集電体から脱落・剥離を防止することが回避できる。またこの第1の活物質層表面に第2の活物質層を塗布して設けることにより、活物質層の体積膨張を緩衝することができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高容量負極材料を活用しつつこれらの脱落・剥離を抑制することができるので、高容量でかつ長寿命なリチウム二次電池を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図を用いて説明する。

【0012】

図1は本発明の負極を表す概略図である。集電体1の上に、結着剤を含まない第1の活物質層2が形成されており、さらにその上に結着剤を含む第2の活物質層3が形成されている。

【0013】

集電体1には、銅箔のほかに銅合金箔や、銅で被覆された金属箔などを用いることができる。その厚みは特に限定されないが、厚さ4~25 μ mのものを用いることが好ましい。

【0014】

複合微粒子を含む第1の活物質層2は、分散めっきを含む各種めっき法または電気泳動

電着法にて形成される。結着剤を用いず、高容量負極材料からなる複合微粒子を電着金属とともに集電体 1 上に電着させることにより、複合微粒子と集電体 1 との界面における結合を強固にし、これらの脱落・剥離を回避することが可能となる。上述しためっきおよび電気泳動電着は水溶液中で行われても、溶融塩を含む非水溶液中で行われてもよい。

【0015】

ここで複合微粒子に用いられる高容量負極材料としては、鉛、亜鉛、アンチモン、インジウムなどが挙げられるが、中でもシリコン、ゲルマニウム、錫から選ばれる少なくとも 1 種を主成分とすることが好ましい。これら材料に炭素を付着させることにより、複合微粒子の電子伝導性が飛躍的に向上し、高率放電時の容量が大きくなる。これら材料は理論容量が大きいので、電着に不可欠な金属や付着させる炭素を勘案しても、黒鉛よりも理論容量を高くすることができる。この複合微粒子の最大粒子径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、活物質が電着金属内に被覆・埋没される形となるため高容量化が困難となり、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合、電着効率が低下する。さらには第 1 の活物質層 2 の厚みは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、本願の効果である高容量化が困難となる一方、 $20 \mu\text{m}$ を超える場合、微細化の影響が大きくなり、脱落・剥離が起こりやすくなる。

10

【0016】

第 2 の活物質層 3 は、結着剤を含むペーストを塗布することにより形成されるので柔軟性に富んでおり、集電体との密着性は第 1 の活物質層が良好な結合を維持し、さらに第 1 の活物質層と第 2 の活物質層が密着することにより活物質層の脱落・剥離を防止し、かつ集電体と活物質層の抵抗が小さくなり、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

20

【0017】

本発明の負極を用いてリチウム二次電池を構成する場合、正極としては、従来からリチウム二次電池の正極として用いられているものを活物質に用いることができる。具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物、 Li-Ti-O などのチタンスピネル化合物のようなスピネル化合物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0018】

また、リチウム二次電池に用いる電解液の溶媒は、特に限定されるものではないが、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などの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと 1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) を主成分とするような溶融塩、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明の二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電位で分解しない限り、制約なく用いることができる。

30

40

【0019】

以下、実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨の範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【実施例】

【0020】

(実施例 1)

50

Li_2CO_3 及び CoCO_3 を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比が 1:1 となるように秤量して乳鉢で混合し、これをプレスし加圧成形した後、空気中において 800 で 24 時間焼成し、 LiCoO_2 の焼成体を得た。これを乳鉢で平均粒子径 20 μm となるまで粉碎した。得られた LiCoO_2 粉末が 100 重量部、導電材としてのアセチレンブラックが 10 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが 10 重量部となるように混合し、ペースト状正極合剤を得た。この合剤を厚さ 20 μm のアルミ箔からなる正極集電体に塗工後、乾燥および圧延を行い、正極を得た。この正極に正極リードをスポット溶接して取り付けた後、110 にて 3 時間の真空乾燥を行った。

【0021】

一方、負極集電体として圧延銅箔（厚み 14 μm ）を用い、シリコン粒子の表面に TVD 法（Journal of The Electrochemical Society, Vol. 149, A1598 (2002) に詳細を記載）により、炭素を付着させた表面改質シリコンを複合微粒子として用いた。この表面改質シリコンの平均粒子径は 5 μm である。この複合微粒子を、分散めっき法を用いて圧延銅箔上に電着させることにより、第 1 の活物質層を得た。具体的には、電解液として硫酸銅を 210 g/L と硫酸を 52 g/L の硫酸酸性硫酸銅水溶液を用い、表面改質シリコン微粒子を電解液に 45 g/L 懸濁させ、アノードには高純度銅板を、カソードには前記圧延銅箔を用い、電流密度 1 A/dm² で、5 分間の分散めっきを行った。ここで得られた第 1 の活物質層の厚みはおよそ 15 μm であった。

10

【0022】

前記複合微粒子が 100 重量部、結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体が 2 重量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースが 1 重量部となるように混合し、ペースト状負極合剤を得た。この負極合剤を、集電体と第 1 の活物質層との複合物上に塗布して第 2 の活物質層を形成した後、60 で 8 時間乾燥し、圧延して負極を得た。この負極の総厚みは 140 μm であった。この負極に負極リードをスポット溶接して、110 にて 3 時間の真空乾燥を行った。

20

【0023】

得られた正極と負極とを厚さ 25 μm のポリエチレン製セパレータを介して長円状に捲回し、極板群を作製した。この電極群をアルミニウム製の電池ケースに挿入し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル/リットル溶解してなる電解液を注入した。これにより、幅 5.2 mm、長さ 34 mm、総高 36 mm の角形リチウム二次電池を作製した。これを実施例 1 の電池とする。

30

【0024】

（実施例 2 ~ 5）

実施例 1 と同様の TVD 法にて、平均粒子径 0.1、3、10、12 μm 複合微粒子を作製した以外は、実施例 1 と同様の電池を作製した。これを実施例 2 ~ 5 の電池とする。

【0025】

（実施例 6 ~ 10）

実施例 1 と同様の TVD 法にて、種々の平均粒子径を有する複合微粒子（0.05、0.1、3 μm ）を作製し、分散めっきの通電時間を変えることにより、第 1 の活物質層の厚みを 0.05、0.1、10、20、25 μm とした以外は、負極の総厚みも含め実施例 1 と同様の電池を作製した。これを実施例 6 ~ 10 の電池とする。

40

【0026】

（実施例 11 ~ 13）

実施例 1 で第 1 の活物質層に用いたシリコンを、ゲルマニウム、錫、亜鉛とした以外は、実施例 1 と同様の電池を作製した。これを実施例 11 ~ 13 の電池とする。

【0027】

（実施例 14）

実施例 1 において、第 1 の活物質層の形成手段が分散めっきであったところを、分散剤としてアセトニトリルに 1% トリエチルアミンを加え、上記 3 μm の表面改質シリコン粒

50

子を10g/L加えたものを電着浴とし、対極に白金板を用いて同様な圧延銅箔上に電着させて得られた複合微粒子の第1の活物質層を得た。これ以外は、実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例14の電池とする。

【0028】

(比較例)

実施例1のように第1の活物質層を設けず、実施例1の総厚みと同様の第2の活物質層を設けた以外は、実施例1と同様の電池を作製した。これを比較例の電池とする。

【0029】

上記の負極および電池について、以下に示す評価を行った。

【0030】

(密着強度測定)

微粒子複合層を形成す負極合剤層と負極集電体の密着強度を測定した。密着強度は集電体である銅箔と負極合剤層の密着強度を測定することによって行われ、幅50mmの粘着テープを合剤層に貼り付け、このテープを1mm/分の速度で90°方向に引っ張ったときの銅箔と負極合剤層が剥離するときの最大引張強度を密着強度として、(表1)に示す。

【0031】

(設計容量)

上述した各電池は、正負極およびセパレータで構成される電極群の体積、および正極理論容量に対する負極理論容量の比率が同一となるよう設計した。このときの正極理論容量を設計容量として、(表1)に示す。

【0032】

(寿命特性)

20において充電制御電圧4.2V、最大電流0.4CAの定電圧定電流充電を34mA終止まで行い、20分間の休止後1CAの定電流にて3.0Vまで連続放電するサイクルを1サイクルとして繰り返し、充放電サイクル寿命を測定した。このときの1サイクル目に対する200サイクル目の放電容量比を、(表1)に示す。

【0033】

【表1】

	第1の活物質層				第2の活物質層	密着強度 kgf/mm	設計容量 mAh	200サイクル 容量維持 %	
	活物質	粒径 μm	厚み μm	電着法					
実施例	1	複合シリコン	0.05	15	めっき	複合シリコン	9.7	795	90
	2	複合シリコン	0.1	15	めっき	複合シリコン	11.2	795	91
	3	複合シリコン	1	15	めっき	複合シリコン	12.6	795	94
	4	複合シリコン	10	15	めっき	複合シリコン	11.9	795	93
	5	複合シリコン	12	15	めっき	複合シリコン	8.9	795	92
	6	複合シリコン	0.05	0.05	めっき	複合シリコン	8.8	740	88
	7	複合シリコン	0.1	0.1	めっき	複合シリコン	9	735	85
	8	複合シリコン	0.1	1	めっき	複合シリコン	11.1	780	88
	9	複合シリコン	1	20	めっき	複合シリコン	11.7	810	94
	10	複合シリコン	1	30	めっき	複合シリコン	11.2	820	91
	11	複合ゲルマニウム	1	10	めっき	複合シリコン	11.8	740	90
	12	複合錫	1	10	めっき	複合シリコン	10.5	760	93
	13	複合亜鉛	1	10	めっき	複合シリコン	9.7	730	93
	14	複合シリコン	1	10	電気泳動	複合シリコン	12.1	780	93
比較例		—	—	—	複合シリコン	8.6	700	61	

表1からも明らかなように、比較例が高い設計容量を示しているにもかかわらず寿命特性が低いのに対し、本発明の各実施例は、良好な寿命特性を示した。中でも第1の活物質層における複合微粒子の平均粒子径が0.1~10μmの場合、あるいは第1の活物質層の厚みが0.1~20μmの場合、分散めっきにおける銅イオンと複合微粒子の泳動と吸

10

20

30

40

50

着が均一に進むために電着性が向上し、また密着強度も高い、実用性の高い電池を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明は高容量化に適した材料を用いてサイクル寿命特性を飛躍的に向上させることができるので、あらゆる用途のリチウム二次電池に適用が可能であるので、利用価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の負極を表す概略図

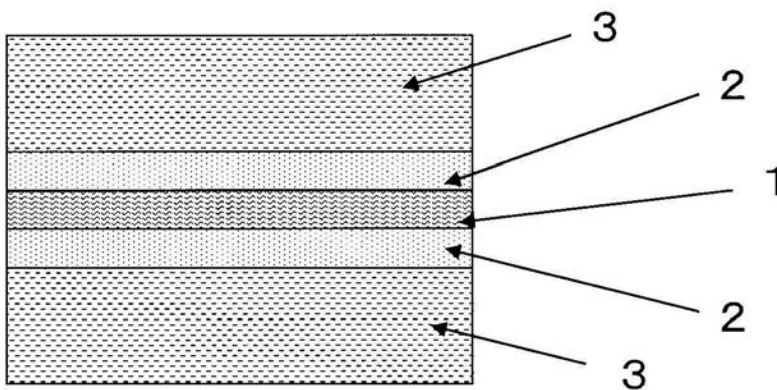
【符号の説明】

【0036】

- 1 集電体
- 2 第1の活物質層
- 3 第2の活物質層

10

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL11 AL19 AM03 AM04 AM05 AM07
AM09 AM12 AM16 CJ22 CJ24 DJ08 DJ16 DJ17 EJ04 EJ12
EJ14 HJ04 HJ05
5H050 AA07 AA08 BA16 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09 CB11 CB29
DA09 DA11 EA08 EA24 EA28 FA02 FA17 GA10 GA22 GA24
HA04 HA05