

(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2012-74167

(P2012-74167A)

(43) 公開日 平成24年4月12日(2012.4.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/13 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/02 1 0 1	5 H O 2 9
<b>HO 1 M 4/139 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/02 1 0 8	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 10/0568 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/00 1 1 3	
<b>HO 1 M 10/0525 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/00 1 0 3	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-216351 (P2010-216351)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成22年9月28日 (2010.9.28)	(74) 代理人	100146835 弁理士 佐伯 義文
		(74) 代理人	100134544 弁理士 森 隆一郎
		(74) 代理人	100126882 弁理士 五十嵐 光永
		(74) 代理人	100147267 弁理士 大槻 真紀子
		(72) 発明者	今野 義治 茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極及びその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池

## (57) 【要約】

【課題】簡便に製造でき、固体電解質又はゲル状電解質を使用した場合であっても、十分な電池性能が得られるリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】ポリアニオン型リチウム塩を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極；かかる電極を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池；電極活物質及びポリアニオン型リチウム塩水溶液を混合し、得られた混合物を乾燥及び粉碎して粉体を作製する工程と、該粉体、結着剤及び導電剤を混合して電極用ペーストを作製する工程と、を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリアニオン型リチウム塩を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

## 【請求項 2】

前記ポリアニオン型リチウム塩が、ポリカルボン酸リチウム塩及びポリスルホン酸リチウム塩からなる群から選択される一種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の電極を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、  
電極活物質及びポリアニオン型リチウム塩水溶液を混合し、得られた混合物を乾燥及び粉砕して粉体を作製する工程と、該粉体、結着剤及び導電剤を混合して電極用ペーストを作製する工程と、  
を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電極及びその製造方法、並びに該電極を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、鉛蓄電池、ニッケル水素電池に比べて、エネルギー密度及び起電力が高いという特徴を有するため、小型、軽量化が要求される携帯電話やノートパソコン等の電源として広く使用されている。現在、これらの機器に使用されているリチウムイオン二次電池の多くには、電解液として、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解液が使用されている。

しかしながら、非水系電解液を使用した二次電池は、有機溶媒の液漏れに伴う充放電サイクル寿命特性の低下や、負極から正極方向に成長するデンドライドの析出に伴う内部短絡発生などの危険性を有しており、最悪の場合、発火事故の原因ともなる。一方で、近年は、リチウムイオン二次電池を電力貯蔵用の大型定置用電源や電気自動車用の電源として利用することが期待されており、リチウムイオン二次電池のさらなる高エネルギー密度化と安全性の向上が強く望まれている。

30

## 【0003】

そこで、電解質として固体又はゲル状のものを利用する系が考案され、さかんに研究が進められている。これらの電解質を使用することにより、電解液の揮発拡散や液漏れが防止されるため、電池としての信頼性、安全性が向上する。さらに、電解質自体を薄膜化、積層化することが容易となるため、プロセス性の向上とパッケージの簡略化が期待されている。

40

リチウムイオン二次電池の基本構造は、電解液又は固体もしくはゲル状電解質と、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極とから構成されている。正極及び負極は、活物質を含む組成物を集電体に塗布して乾燥させることで作製され、前記組成物は集電体の片面及び両面のいずれに塗布されても良い。両面塗布の場合に、電極は積層構造を有し、これによりリチウムイオン二次電池の大容量化が可能となる。

## 【0004】

リチウムイオン二次電池において電解液を使用する場合には、電解液が電極の細孔部にまで浸透するため、リチウムイオンが効率よく移動できる。しかし、固体又はゲル状電解質を使用する場合には、固体又はゲル状であるがゆえに、これら電解質と電極との間の界面抵抗が大きくなり、充放電特性が不十分となって電池の大容量化が困難であるという問

50

題点があった。

【0005】

そこで、これら問題点を解決しようとする技術が種々検討されている。特許文献1には、固体電解質と電極活物質との間に、この固体電解質と電極活物質を含む中間層が設けられたリチウムイオン二次電池が開示されている。また、特許文献2には、固体電解質を加熱融解したものを電極に塗布し、電極と電極を貼り合わせて得られたリチウムイオン二次電池が開示されている。これら特許文献では、電極と固体電解質との間の界面抵抗を低減できるため、充放電特性の改善やエネルギー密度の増加などの電池特性の向上が可能であるとされている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-164252号公報

【特許文献2】特開2001-140725号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、これら特許文献で開示されているリチウムイオン二次電池は、製造時に固体電解質又は電極表面に、さらに電解質材料を塗布するという手法が必要であり、製造方法が煩雑で、しかも界面抵抗の低減や電池の大容量化も不十分であるという問題点があった。

20

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、簡便に製造でき、固体電解質又はゲル状電解質を使用した場合であっても、十分な電池性能が得られるリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、

本発明は、ポリアニオン型リチウム塩を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極を提供する。

本発明のリチウムイオン二次電池用電極においては、前記ポリアニオン型リチウム塩が、ポリカルボン酸リチウム塩及びポリスルホン酸リチウム塩からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。

30

また、本発明は、上記本発明の電極を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

また、本発明は、上記本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、電極活物質及びポリアニオン型リチウム塩水溶液を混合し、得られた混合物を乾燥及び粉碎して粉体を作製する工程と、該粉体、結着剤及び導電剤を混合して電極用ペーストを作製する工程と、を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を提供する。

【発明の効果】

40

【0010】

本発明によれば、簡便に製造でき、固体電解質又はゲル状電解質を使用した場合であっても、十分な電池性能が得られるリチウムイオン二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を例示するフローチャートである。

【図2】本発明のリチウムイオン二次電池を例示する概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

以下、本発明について詳しく説明する。

<リチウムイオン二次電池用電極>

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、ポリアニオン型リチウム塩を含有することを特徴とする。ここで、「ポリアニオン型リチウム塩を含有する」とは、電極の構成成分としてポリアニオン型リチウム塩が含まれることを指し、例えば、電極表面にポリアニオン型リチウム塩が単に付着している場合など、電極からのポリアニオン型リチウム塩の脱離を自在に行える場合を除く。

このような電極を使用することで、固体電解質又はゲル状電解質を使用した場合であっても、十分な電池性能が得られるリチウムイオン二次電池が得られる。また、かかるリチウムイオン二次電池は、簡便に製造できる。

10

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極としては、前記ポリアニオン型リチウム塩を含有する電極用ペーストが集電体上に塗布され、乾燥されたものを、好ましいものとして例示できる。

【0014】

ポリアニオン型リチウム塩は、特に限定されず、ポリマー構造中に複数のアニオン部及び該アニオン部と塩を形成するリチウムカチオン（リチウムイオン、 $Li^+$ ）を含むものであれば、いずれも好適に使用できる。好ましいものとしては、酸のリチウム塩である部位を複数含むものが例示でき、該酸としては、カルボン酸及びスルホン酸が例示できる。

すなわち、ポリアニオン型リチウム塩の好ましいものとしては、ポリカルボン酸リチウム塩及びポリスルホン酸リチウム塩が例示できる。

20

【0015】

前記ポリカルボン酸リチウム塩の好ましいものとしては、ポリ（（メタ）アクリル酸リチウム）、ポリマレイン酸リチウム、ポリフマル酸リチウム、ポリムコン酸リチウム、ポリソルビン酸リチウム、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン-アクリル酸リチウム）共重合体、ポリ（tert-ブチルアクリレート-エチルアクリレート-メタクリル酸リチウム）共重合体、ポリ（エチレン-アクリル酸リチウム）共重合体、ポリ（メチルメタクリレート-メタクリル酸リチウム）共重合体が例示でき、ポリ（アクリル酸リチウム）がより好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の双方を指すものとする。

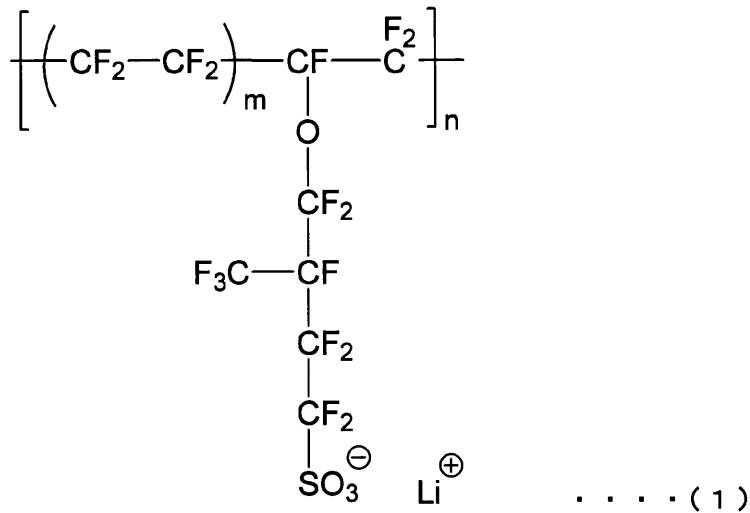
30

【0016】

前記ポリスルホン酸リチウム塩の好ましいものとしては、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸リチウム）、ポリ（スチレンスルホン酸リチウム）、ポリ（ビニルスルホン酸リチウム）、ポリ（パーフルオロスルホン酸リチウム）が例示できる。ポリ（パーフルオロスルホン酸リチウム）としては、ポリ（パーフルオロアルケンスルホン酸リチウム）や、下記一般式（1）で表されるものが例示できる。

【0017】

## 【化 1】



10

(式中、m及びnはそれぞれ独立して1以上の整数である。)

## 【0018】

前記ポリアニオン型リチウム塩は、一種を単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。二種以上を併用する場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すれば良い。

20

## 【0019】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極としては、前記ポリアニオン型リチウム塩で被覆された電極活物質を含有するものが例示できる。そして、かかる電極活物質を含むこと以外は、従来の電極と同様の構成とすることができ、例えば、かかる電極活物質、導電剤、結着剤等が配合されてなる電極用ペーストが、集電体上に塗布され、乾燥されたものが例示できる。電極用ペーストが乾燥され、形成された層は、集電体の片面のみに設けられていても良いし、両面に設けられていても良い。

## 【0020】

前記電極活物質のうち、正極用活物質としては、エネルギー密度が高く、リチウムイオンの可逆的な脱離及び進入を可能とする機能に優れた、リチウムを含有する遷移金属酸化物が好ましい。このような正極用活物質として、具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 等のコバルト複合酸化物； $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のマンガン複合酸化物； $\text{LiNiO}_2$ 等のニッケル複合酸化物；これら酸化物からなる群から選択される二種以上の混合物； $\text{LiNiO}_2$ 等のニッケル複合酸化物においてニッケル(Ni)の一部がコバルト(Co)やマンガン(Mn)に置換された複合酸化物； $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiFeVO}_4$ 等の鉄複合酸化物等が例示できる。

30

## 【0021】

前記電極活物質のうち、負極用活物質としては、リチウムイオンの可逆的な進入及び脱離を可能とする材料であれば特に限定されないが、好ましいものとして炭素材料が例示できる。そして、かかる炭素材料として具体的には、天然黒鉛、アモルファスカーボン、グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、樹脂単体を炭化処理した炭素材等が例示できる。

40

## 【0022】

前記電極活物質の平均粒径は、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

## 【0023】

前記導電剤は、各種カーボンブラックであれば特に限定されない。具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相法炭素繊維(VGCF)等が例示できる。

前記導電剤は、負極の場合、添加しなくても良い。

50

## 【0024】

前記結着剤は、前記活物質及び導電剤を集電体に結着させるものであれば特に限定されない。具体的には、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミド等が例示できる。

## 【0025】

前記集電体のうち、正極集電体の材質としては、例えば、アルミニウムが好ましく、負極集電体の材質としては、例えば、銅が好ましい。

## 【0026】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、あらかじめポリアニオン型リチウム塩を含有しているので、固体電解質又はゲル状電解質を使用した場合であっても、得られるリチウムイオン二次電池は、これら電解質と電極との間の界面抵抗が効果的に抑制され、充放電特性に優れるなど、十分な電池性能を有する。

## 【0027】

<リチウムイオン二次電池用電極の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、例えば、前記電極活物質及びポリアニオン型リチウム塩水溶液を混合し、得られた混合物を乾燥及び粉碎して粉体を作製する工程と、該粉体、結着剤及び導電剤を混合して電極用ペーストを作製する工程と、を有する方法で製造できる。

前記製造方法の一例について、フローチャートを図1に示す。

## 【0028】

前記電極活物質と混合するポリアニオン型リチウム塩は、電極活物質100質量部に対して0.001~20質量部であることが好ましく、0.01~10質量部であることがより好ましい。

## 【0029】

前記電極活物質及びポリアニオン型リチウム塩水溶液を混合する方法は、特に限定されず、ボールミル、ホモジナイザー、スターラー、超音波分散機、自公転ミキサー等を使用する方法が例示できる。

得られた混合物は、乾燥機を使用して乾燥させれば良く、乾燥温度は水を除去できるように、例えば、80~100程度とすれば良い。また、乾燥は、常圧下及び減圧下のいずれで行っても良い。そして、乾燥時間は、乾燥温度に応じて適宜調節すれば良い。

混合物の粉碎は、例えば、粉碎機や乳鉢を使用して行えば良い。

## 【0030】

前記混合物を乾燥及び粉碎して得られた粉体は、前記ポリアニオン型リチウム塩で被覆された電極活物質が主成分であると考えられる。かかる粉体の平均粒径は、混合に供する前の前記電極活物質の平均粒径と同様であることが好ましい。

## 【0031】

前記粉体、結着剤及び導電剤を混合して電極用ペーストを作製する工程は、従来と同様の方法で行うことができる。例えば、前記粉体、結着剤及び導電剤を、溶媒存在下で混合し、電極用ペーストを作製する方法が例示できる。

## 【0032】

前記結着剤の配合量は、特に限定されないが、前記電極活物質100質量部に対して1~30質量部であることが好ましい。

また、前記導電剤の配合量も特に限定されないが、前記結着剤の配合量と同様で良い。

## 【0033】

混合時に使用する溶媒は、各配合成分と反応しないものであれば特に限定されない。溶媒は、例えば、前記結着剤の種類に応じて選択することが好ましく、結着剤がPVDFである場合には、好ましいものとしてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が例示でき、結着剤がSBR又はPTFEである場合には、好ましいものとして水が例示できる。

## 【0034】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、例えば、前記電極用ペーストを前記集電体

10

20

30

40

50

上に塗布して、乾燥させることで得られる。

電極用ペーストの塗布方法は特に限定されないが、電極用ペーストを均一に塗布できる方法が好ましく、ドクターブレード、アプリケーター、バーコータ等を使用する塗布方法が例示できる。

乾燥は、常圧下及び減圧下のいずれで行っても良い。

乾燥温度は、電極用ペーストの溶媒成分を除去できる温度であれば良く、例えば、80～140 とすることが好ましい。乾燥時間は、乾燥温度に応じて適宜調節すれば良い。

#### 【0035】

乾燥後の電極において、集電体上の前記電極用ペーストから形成される層の厚さは、目的とする電池容量に応じて適宜調節すれば良いが、通常は20～300 μmであることが好ましい。そして、かかる層の厚さは、例えば、電極用ペーストの塗布量で調節でき、さらに、ロールプレス機等のプレス機を使用して、乾燥中又は乾燥後の電極用ペーストを圧縮成形することでも調節できる。

10

#### 【0036】

前記電極用ペーストは、目的とする電池の構成に応じて、集電体の片面のみに塗布しても良いし、両面に塗布しても良い。

#### 【0037】

<リチウムイオン二次電池及びその製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記本発明の電極を備えたことを特徴とし、固体電解質又はゲル状電解質を備えたものが好適である。

20

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の電極を備えたこと以外は、従来のリチウムイオン二次電池と同様の構成とすることができ、例えば、その形状は、円筒型、角型、コイン型、シート型等、種々のものに調節できる。

#### 【0038】

図2は、本発明のリチウムイオン二次電池を例示する概略断面図である。

ここに示すリチウムイオン二次電池1は、コイン型であり、ケース14内において正極11、電解質膜12及び負極13がこの順に積層され、この積層体が絶縁性ガスケット15を介してキャップ16で密封され、概略構成されている。ただし、ここに示すリチウムイオン二次電池は、本発明の一例を示すに過ぎず、本発明はここに示すものに何ら限定されるものではない。

30

#### 【0039】

本発明のリチウムイオン二次電池は、公知の方法に従って、例えば、グローブボックス内又は乾燥空気雰囲気下で、電解質及び本発明の電極を使用して製造すれば良い。

#### 【0040】

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記本発明の電極を使用することにより、固体電解質又はゲル状電解質を使用した場合であっても、例えば製造時において、電解質又は電極表面に、さらに電解質材料を塗布する等の操作が不要なので、従来のリチウムイオン二次電池よりも簡便に製造できる。そして、電極がポリアニオン型リチウム塩を含有していることにより、十分な電池性能が得られ、大容量化も容易である。

#### 【実施例】

40

#### 【0041】

以下、具体的実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0042】

<原料・部材の製造>

#### [製造例1]

(ポリ(アクリル酸リチウム)(PAC-Li)の製造)

ポリアクリル酸(PAC)(10.0g、138.8mmol)を丸底フラスコに量り取り、これを100mLの蒸留水に溶解させた。水酸化リチウム・一水和物(LiOH·H<sub>2</sub>O)(5.99g、139.5mmol)を60mLの蒸留水に溶かした溶液を、こ

50

れにゆっくりと滴下した。室温で24時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターで得られた溶液を濃縮した。濃縮した溶液を500mLのメタノールにゆっくりと滴下し、析出した固体をメタノールで洗浄することで、白色のPAC-Liを得た。

#### 【0043】

##### [製造例2]

(ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸リチウム)(PAMPS-Li)の製造)

ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(PAMPS)15質量%水溶液(33.3g、24.1mmol)を丸底フラスコに量り取り、水酸化リチウム・一水和物(LiOH·H<sub>2</sub>O)(1.05g、24.6mmol)を60mLの蒸留水に溶かした溶液を、これにゆっくりと滴下した。室温で24時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターで溶液を濃縮した。濃縮した溶液を400mLの2-プロパノールにゆっくりと滴下し、析出した固体を2-プロパノールで洗浄することで、淡黄色のポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸リチウム(PAMPS-Li))を得た。

10

#### 【0044】

##### [製造例3]

(電解質膜の製造)

濃度が10質量%のPVdF-HFP(ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)テトラヒドロフラン溶液(5.0g)、製造例1で得られたPAC-Li(0.45g)、BF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(0.82g)、有機溶媒としてエチエンカーボネート(EC)及びγ-ブチロラクトン(GBL)の混合溶媒(EC:GBL=30:70(体積比))(4.5g)をサンプル瓶に量り取り、テトラヒドロフラン(5mL)を加えた後、48時間攪拌した。PAC-Liが完全に溶解していることを確認した後、得られた溶液をポリテトラフルオロエチレン製のシャーレ(直径5.0cm)にキャストした。次いで、前記シャーレを真空デシケータ内に移し、ここに乾燥窒素を2L/分の流量で流しながら24時間以上乾燥させることによって、固体電解質膜を得た。

20

#### 【0045】

<電極の製造>

##### [実施例1]

(PAC-Liを含有する電極の製造)

正極用活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)(日本化学工業社製セルシードC-5H、平均粒径6.7μm)10gと、製造例1で得られたPAC-Liの1質量%水溶液10gとを秤量し、これを自公転ミキサーで1分間混合して、コバルト酸リチウムがPAC-Liで被覆された正極用の混合物を得た。

また、負極用活物質であるグラファイト(日本黒鉛工業社製CGB-10、平均粒径12.13μm)10gと、製造例1で得られたPAC-Liの1質量%水溶液10gとを秤量し、これを自公転ミキサーで1分間混合して、グラファイトがPAC-Liで被覆された負極用の混合物を得た。

次いで、得られた正極用及び負極用の前記混合物を、それぞれ乾燥機を使用して80で1時間乾燥させた後、乳鉢で粉砕して、正極用及び負極用の粉体を得た。この時、粉体の平均粒径は、活物質の元の平均粒径と同等程度とした。

40

次いで、得られた正極用の粉体8.9g、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)(クレハ社製KFポリマー#1120、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒、固形分12質量%)を固形分換算で0.6g、アセチレンブラック(電気化学工業社製デンカブラック)0.5g、NMP10gを秤量して、自公転ミキサーで1分間混合し、さらに超音波ホモジナイザーで5分間混合し、自公転ミキサーで1分間脱泡することで、正極用ペーストを得た。

また、得られた負極用の粉体9.0g、前記PVDFを固形分換算で1.0g、NMP8gを秤量して、自公転ミキサーで1分間混合し、さらに超音波ホモジナイザーで5分間

50



混合し、自公転ミキサーで1分間脱泡することで、負極用ペーストを得た。

次いで、アプリケーターを使用して、得られた正極用ペーストを厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで30分程度加熱した後、ロールプレス機で圧縮成形し、さらに80 $^{\circ}$ C、12時間減圧乾燥することで、PAC-Liを含有する厚さが50 $\mu$ mの正極を得た。

また、アプリケーターを使用して、得られた負極用ペーストを厚さ20 $\mu$ mの銅箔に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで30分程度加熱した後、ロールプレス機で圧縮成形し、さらに80 $^{\circ}$ C、12時間減圧乾燥することで、PAC-Liを含有する厚さが30 $\mu$ mの負極を得た。

得られた電極の組成を表1に示す。

【0046】

10

[実施例2]

(PAMPS-Liを含有する電極の製造)

正極用活物質であるコバルト酸リチウム(日本化学工業社製セルシードC-5H、平均粒径6.7 $\mu$ m)10gと、製造例2で得られたPAMPS-Liの1質量%水溶液10gとを秤量し、これを自公転ミキサーで1分間混合して、コバルト酸リチウムがPAMPS-Liで被覆された正極用の混合物を得た。

また、負極用活物質であるグラファイト(日本黒鉛工業社製CGB-10、平均粒径12.13 $\mu$ m)10gと、製造例2で得られたPAMPS-Liの1質量%水溶液10gとを秤量し、これを自公転ミキサーで1分間混合して、グラファイトがPAMPS-Liで被覆された負極用の混合物を得た。

20

以下、PAC-Liで被覆された正極用及び負極用の混合物に代えて、得られた正極用及び負極用の前記混合物を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で、PAMPS-Liを含有する正極及び負極をそれぞれ得た。

得られた電極の組成を表1に示す。

【0047】

<従来の電極の製造>

[比較例1]

前記正極用及び負極用の粉体に代えて、コバルト酸リチウム(日本化学工業社製セルシードC-5H、平均粒径6.7 $\mu$ m)及びグラファイト(日本黒鉛工業社製CGB-10、平均粒径12.13 $\mu$ m)をそれぞれ使用して、正極用ペースト及び負極用ペーストを作製したこと以外は、実施例1と同様の方法で、ポリアニオン型リチウム塩を含有しない従来の正極及び負極をそれぞれ製造した。

30

得られた電極の組成を表1に示す。

【0048】

【表 1】

		配合量(質量部)						厚さ ( $\mu\text{m}$ )
		活物質		導電剤		結着剤		
実施例 1	正極	LiCoO <sub>2</sub> + Pac-Li	89	アセチレン ブラック	5	PVDF	6	50
	負極	グラファイト + Pac-Li	90	—	—	PVDF	10	30
実施例 2	正極	LiCoO <sub>2</sub> + PAMPS-Li	89	アセチレン ブラック	5	PVDF	6	50
	負極	グラファイト + PAMPS-Li	90	—	—	PVDF	10	30
比較例 1	正極	LiCoO <sub>2</sub>	89	アセチレン ブラック	5	PVDF	6	50
	負極	グラファイト	90	—	—	PVDF	10	30

10

## 【0049】

20

&lt;リチウムイオン二次電池の製造&gt;

## [実施例 3]

(Pac-Liを含有する電極を備えたリチウムイオン二次電池の製造)

実施例 1 で得られた Pac-Li を含有する正極及び負極、並びに製造例 3 で得られた固体電解質膜を使用し、不活性ガス又は乾燥空気雰囲気下で、図 2 に示すコイン型のリチウムイオン二次電池を製造した。より具体的には、正極及び負極は直径 16 mm の大きさ、電解質膜は直径 17 mm の大きさに、それぞれ切断した。そして、コイン型電池のケース内で正極、電解質膜及び負極をこの順に積層し、絶縁性ガasket を介してステンレス製のキャップにより密封した。

## 【0050】

30

## [実施例 4]

(PAMPS-Liを含有する電極を備えたリチウムイオン二次電池の製造)

実施例 1 で得られた Pac-Li を含有する正極及び負極に代えて、実施例 2 で得られた PAMPS-Li を含有する正極及び負極を使用したこと以外は、実施例 3 と同様の方法で、コイン型のリチウムイオン二次電池を製造した。

## 【0051】

## [比較例 2]

(従来の電極を備えたリチウムイオン二次電池の製造)

実施例 1 で得られた Pac-Li を含有する正極及び負極に代えて、比較例 1 で得られた、ポリアニオン型リチウム塩を含有しない従来の正極及び負極を使用したこと以外は、実施例 3 と同様の方法で、コイン型のリチウムイオン二次電池を製造した。

40

## 【0052】

&lt;電池性能(レート特性)の評価&gt;

上記各実施例及び比較例のリチウムイオン二次電池について、25 の環境下で上限電圧 4.2 V まで充電した後、下限電圧 2.5 V まで定電流放電するという操作を繰り返す充放電サイクルを行った。ここで、充放電時の電流量は 0.2 C、1 C、3 C とした。ここで「1 C」とは、活物質より算出した容量を 1 時間で充放電するのに必要な電流量であり、同様に「0.2 C」とは 5 時間、「3 C」とは 20 分で、それぞれ充放電するのに必要な電流量である。そして、この充放電サイクルの 10 回目の放電容量を測定し、電流量が 0.2 C の場合の放電容量を 100 とした時の、電流量が 1 C と 3 C の場合の放電容

50

量の比率をそれぞれ求めて、レート特性を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

電池	電極	レート特性 (10回目の放電容量比較)		
		0.2C	1C	3C
実施例 3	実施例 1	100	70	40
実施例 4	実施例 2	100	65	30
比較例 2	比較例 1	100	40	5

10

【 0 0 5 4 】

表 2 から明らかなように、本発明の電極を使用することで、電解質が固体であっても、電池のレート特性が大きく改善されており、電池性能が大きく向上することが確認できた。電解質がゲル状であっても同様の効果が得られる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 5 】

本発明は、リチウムイオン二次電池に利用可能である。

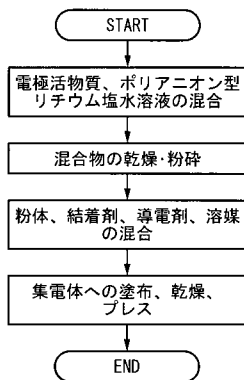
20

【 符号の説明 】

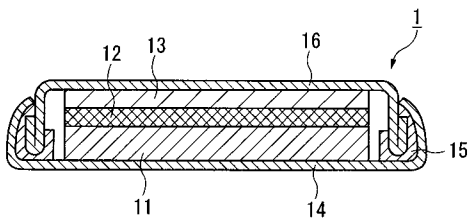
【 0 0 5 6 】

1・・・リチウムイオン二次電池、11・・・正極、12・・・電解質膜、13・・・負極、14・・・ケース、15・・・絶縁性ガスケット、16・・・キャップ

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 新明 健一

茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 安宅 元晴

茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AL06 AL07 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ03 BJ12 CJ02 CJ08 CJ13 DJ09 DJ16  
EJ03  
5H050 AA02 AA08 AA12 AA19 BA18 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08  
CB11 DA13 EA11 FA02 FA17 GA02 GA05 GA10 GA13