

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6596877号
(P6596877)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int.Cl.		F I			
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/02	D
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/02	B
			B 2 2 F	1/00	N

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-70591 (P2015-70591)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成27年3月31日(2015.3.31)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2016-191101 (P2016-191101A)		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(43) 公開日	平成28年11月10日(2016.11.10)	(72) 発明者	長谷川 智彦
審査請求日	平成29年12月13日(2017.12.13)		東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		(72) 発明者	土屋 匡広
			東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		審査官	藤長 千香子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化リチウム粉及びそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属リチウム粒子の表面に無機化合物と有機高分子化合物を含有する安定化膜を有し、前記安定化膜中の前記無機化合物と前記有機高分子化合物の質量部比率が80：20～95：5であって、

前記無機化合物が、リチウム化合物あるいは無機固体電解質から選択される少なくとも1種を含み、

前記リチウム化合物があるいは無機固体電解質は、 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 、 $LiAlTiPO_4$ から選択される少なくとも1種を含み、

前記有機高分子化合物が熱可塑性高分子化合物であって、

前記熱可塑性高分子化合物が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフロオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドの群から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする、安定化リチウム粉。

【請求項2】

前記安定化リチウム粉の粒径比が0.2以下であることを特徴とする請求項1に記載の安定化リチウム粉。ただし、前記安定化リチウム粉の平均フェレ径をFD1、前記無機化合物の平均フェレ径をFD2としたとき、粒径比は下記式1で定義される。

$$\text{式1：粒径比} = FD2 / FD1$$

【請求項 3】

前記安定化膜の断面における前記有機高分子化合物が占める面積率が5%以上50%以下であることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載の安定化リチウム粉。

【請求項 4】

前記安定化膜が安定化リチウム粉全体に対して占める安定化膜比率が、1質量%以上10質量%以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の安定化リチウム粉。

【請求項 5】

請求項1ないし4のいずれか1項に記載の安定化リチウム粉を用いてドーピングを施した負極と、正極と、電解質と、を有するリチウムイオン二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化リチウム粉及びそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等と比べ、軽量、高容量であるため、携帯電子機器用電源として広く応用されている。また、ハイブリッド自動車や、電気自動車用に搭載される電源として有力な候補ともなっている。そして、近年の携帯電子機器の小型化、高機能化に伴い、これらの電源となるリチウムイオン二次電池への更なる高容量化が期待されている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池の容量は主に電極の活物質に依存する。負極活物質には、一般に黒鉛が利用されているが、上記の要求に対応するためにはより高容量な負極活物質を用いることが必要である。そのため、黒鉛の理論容量(372mAh/g)に比べてはるかに大きな理論容量(4210mAh/g)をもつ金属シリコン(Si)が注目されている。

【0004】

一方、金属シリコンよりもサイクル特性が優れる酸化シリコン(SiO_x)の使用も検討されている。しかし、酸化シリコンは金属シリコンに比べ不可逆容量が大きい。充放電に寄与するリチウムの量は正極中のリチウム量で一義的に決定されるため、負極における不可逆容量の増加は電池全体の容量低下に繋がる。

30

【0005】

この不可逆容量を低減するため、充放電を開始する前にあらかじめ金属リチウムを負極に接触させ、リチウムを負極にドーブする技術(リチウムプレドーブ)が提案されている(例えば、特許文献1~2参照)。特許文献1には、リチウムを含む膜を負極に形成することでリチウムを負極にドーブする方法が開示されている。また、特許文献2には、リチウム粒子を負極活物質層中に含有させることでリチウムを負極にドーブする方法が開示されている。

40

【0006】

このようなドーブ作業に用いるリチウムは、その反応性の高さからより安全性に優れたものが要望され、リチウム粒子の表面を大気中で安定な被膜で覆い安全性を高め、取扱いを改善した安定化リチウム粉が提案されている(特許文献3参照)。

【0007】

通常、リチウムイオン二次電池に用いる負極は負極活物質を含む層を集電体上に形成した後、プレスにより密着させる工程を有するが、このプレスによって安定化リチウム粉のリチウム金属が露出することで負極へのドーブが進行する。したがって、安定化リチウム粉に求められる特性は、リチウムの安定性向上のみならず、優れた電池特性を生み出すためのドーブ特性も求められている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第5196118号公報

【特許文献2】特開2010-160986号公報

【特許文献3】特許第2699026号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献に記載されている安定化リチウム粉を用いても電池にした際の初期充放電効率の劣化を十分には改善できていない。本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、安定化リチウム粉をプレスによって密着させる工程において、負極にクラック等の欠陥が生じていることが原因だということを見出した。

10

【0010】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、電池にした際の初期充放電効率を向上させることが可能な安定化リチウム粉及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明の安定化リチウム粉は、金属リチウム粒子の表面に無機化合物と有機高分子化合物を含有する安定化膜を有することを特徴とする。

20

【0012】

これによれば、安定化膜を無機化合物と有機高分子化合物で形成すると、従来の安定化リチウム粉よりも安定化膜の密度が低下するので、負極にダメージを与えない小さなプレス圧で安定化リチウム粒子の破碎が可能となり、初期充放電効率を劣化させずにリチウムのドーピングを行うことが可能となる。

【0013】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記無機化合物が、リチウム化合物あるいは無機固体電解質から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0014】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記リチウム化合物が、 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiOH から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

30

【0015】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記有機高分子化合物が熱可塑性高分子化合物であることが好ましい。

【0016】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記熱可塑性高分子化合物がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドの群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

40

【0017】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記安定化膜中の前記無機化合物と前記有機高分子化合物の質量部比率が50：50～95：5であることが好ましい。

【0018】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに粒径比が0.2以下であることが好ましい。ここで、前記安定化リチウム粉の平均フェレ径をFD1、前記無機化合物の平均フェレ径をFD2としたとき、粒径比は下記式1で定義される。また、フェレ径は観察像に外接する長方形の長辺の長さで定義される。

$$\text{式1：粒径比} = \text{FD2} / \text{FD1}$$

50

【0019】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記安定化膜の断面における前記有機高分子化合物が占める面積率が5%以上50%以下であることが好ましい。

【0020】

本発明の安定化リチウム粉は、さらに前記安定化膜が安定化リチウム粉全体に対して占める安定化膜比率が、1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

【0021】

このように、安定化膜中に有機高分子化合物を含有させることで、従来の安定化膜が無機化合物のみから成る安定化リチウム粉よりも安定化膜の密度が低くなり、破碎されやすい安定化リチウム粉を得ることが可能となる。更に、この安定化リチウム粉を用いることでリチウムイオン二次電池の初期充放電効率を向上させることができる。

10

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、電池にした際の初期充放電効率を向上させることが可能な安定化リチウム粉及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本実施形態の安定化リチウム粉の模式断面図である。

【図2】本実施形態のリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0024】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

【0025】

<安定化リチウム粉>

本実施形態の安定化リチウム粉は金属リチウム粒子の表面に無機化合物と有機高分子化合物を含有する安定化膜を有することを特徴とする。

【0026】

30

上記無機化合物としてはリチウム化合物や無機固体電解質等が挙げられ、前記リチウム化合物として、 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiOH 等が挙げられる。

【0027】

上記無機固体電解質としては、Ti、Al、La、Zr、Ge及びSiからなる群より選択される少なくとも1種の元素の酸化物、硫化物、窒化物又はリン酸化合物の固体電解質が好ましい。例えば、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 GeO_2 、 LiZnGeO (LISICON)、 LiAlTiPO_4 (LATP)、 LiLaZrO (LLZ)、 LiPO_4N (LiPON)、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Si}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ge}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。

【0028】

40

また、上記有機高分子化合物としては熱可塑性高分子化合物であることが好ましく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。

【0029】

上記無機化合物と有機高分子化合物の質量部比率は、安定化膜の密度と保存安定性の観点から50:50~95:5であることが好ましく、80:20~95:5であることがより好ましい。

【0030】

50

また、上記安定化リチウム粉の粒径比 (FD2 / FD1) は、安定化膜の破碎を容易にするために 0.2 以下であることが好ましく、0.1 以下であることがより好ましい。

【0031】

安定化リチウム粉のFD1は、安定化膜の破碎を容易にするためにFD1 53 μmであることが好ましい。

【0032】

更に、上記安定化膜の断面における上記有機高分子化合物が占める面積率は、安定化膜の密度と保存安定性の観点から5%以上50%以下であることが好ましく、5%以上20%以下であることがより好ましい。

【0033】

これらによれば、従来技術の安定化リチウム粉の安定化膜に対して、上記安定化膜は密度が小さく、また破碎しやすい形態であるため、負極へダメージを与えずにリチウムをドープすることが可能となる。上記安定化リチウム粉を用いてリチウムをドープした負極を用いることでリチウムイオン二次電池の初期充放電効率が向上する。

【0034】

また、上記安定化リチウム粉において、ドープ効率の観点から上記安定化膜の占める割合が1質量%以上、10質量%以下であることが好ましい。

【0035】

(安定化リチウム粉の製造方法)

次に本発明の安定化リチウム粉の製造方法について説明する。まず、炭化水素油にリチウムインゴットを投入し、これをリチウムの融点以上に加熱し、この熔融リチウム-炭化水素油混合物を十分な時間攪拌して分散液を作ったのち、冷却することで金属リチウム粒子を作製する。

【0036】

本発明の安定化リチウム粉を作製する際の原料となる金属リチウムとしては、リチウムイオン二次電池の使用に支障のない範囲のリチウムであれば特に限定されず、角状、粒状、粉末状、箔状等の金属リチウムを用いることができる。

【0037】

本発明の安定化リチウム粉を作製するために必要な炭化水素油は、多様な炭化水素油を使用することができる。本明細書中で使用される炭化水素油とは、主に炭化水素混合物からなる種々の油性液体を含み、鉱油、即ち油と認識される粘度制限を有する鉱物起源の液体産物を含み、従って、石油、ケツ岩油、パラフィン油等を含むが、これらに限定はされない。典型的な炭化水素油は、例えば、三光化学工業社製の流動パラフィン、Sタイプ、工業用タイプ、MORESCO社の商品名：モレスコホワイトP-40、P-55、P-60、P-70、P-80、P-100、P-120、P-150、P-200、P-260、P-350Pや、カナダ社製のハイコールMシリーズ(ハイコールM-52、ハイコールM-72、ハイコールM-172、ハイコールM-352、Kシリーズ(ハイコールK-140N、ハイコールK-160、ハイコールK-230、ハイコールK-290、ハイコールK-350、およびハイコールE-7のような炭化水素油である。これらに限らずリチウム又はナトリウム金属の融点以上で沸騰する精製炭化水素溶媒であれば使用

【0038】

上記炭化水素油は、リチウムインゴットを1質量部としたとき、熔融後の均一分散性の観点から1~30質量部であることが好ましく、2~15質量部であることがより好ましい。

【0039】

本発明の安定化リチウム粉を作製するために必要な温度は、リチウム金属が熔融する温度以上であることが好ましい。具体的には、190 ~ 250、好ましくは195 ~ 240、より好ましくは200 ~ 220 である。低すぎるとリチウムが固体化しリチウムの粉末の製造が困難となり、温度が高すぎると炭化水素油の種類によっては気化が

10

20

30

40

50

起こり、製造上扱いにくくなるためである。

【 0 0 4 0 】

本発明の安定化リチウム粉を作製するために必要な攪拌能力は、その容器サイズや処理量にもよるが、所望の粒径が得られる攪拌方法であれば、攪拌装置を限定する必要はなく、様々な攪拌、分散機での微粒子化が可能である。

【 0 0 4 1 】

その後、上記金属リチウム粒子に無機化合物を加え、粉碎機によって乾式粉碎することによって、金属リチウム粒子が無機化合物で被覆された安定化リチウム粉前駆体が得られる。

【 0 0 4 2 】

上記無機化合物としては特に限定ないが、例えば、リチウム化合物や無機固体電解質を用いることができる。また、上記無機化合物の粒径を変えることで安定化リチウム粉の粒径比を制御することが可能となる。

【 0 0 4 3 】

上記粉碎機としては、例えば、アトライター装置、遊星ボールミル、振動ミル、コニカルミル、チューブミル等が挙げられる。ボールミルでの乾式粉碎は、基本的には粉碎機内において鋼球等のボール同士の衝突により、粒子が衝撃作用を受けて粉碎や、合金化、非晶質化が起こるが、微粒子においては、この衝撃作用によって粒子同士が凝集、凝着して複合粒子を形成する。

【 0 0 4 4 】

その後、上記安定化リチウム粉前駆体を高分子有機化合物が溶解した有機溶媒中に分散させ、加熱乾燥して前記有機溶媒を除去することで無機化合物と有機高分子化合物を含有する安定化膜を備えた安定化リチウム粉を得た。

【 0 0 4 5 】

上記加熱乾燥は上記有機溶媒が蒸発する温度であれば特に制限はなく、例えば、有機溶媒としてメチルエチルケトンを用いた場合は 1 0 0 で乾燥できる。

【 0 0 4 6 】

< リチウムをドーブした負極 >

(リチウムをドーブした負極の製造方法)

リチウムをドーブした負極は、前記安定化リチウム粉を負極作製時に負極にドーブし、その後リチウムイオン二次電池を完成させることにより初期充放電効率を改善させたリチウムイオン二次電池が得られる。負極 2 0 は後述するように負極用集電体 2 2 上に負極活物質層 2 4 を形成することで作製することができる。

【 0 0 4 7 】

(負極用集電体)

負極用集電体 2 2 は、導電性の板材であればよく、例えば、銅、ニッケル又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板 (金属箔) を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

(負極活物質層)

負極活物質層 2 4 は、負極活物質、負極用バインダー、及び、必要に応じた量の負極用導電助剤から主に構成されるものである。

【 0 0 4 9 】

(負極活物質)

負極活物質としては不可逆容量が大きいものが好ましく、例えば、金属シリコン (S i) 、酸化シリコン (S i O _x) 等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

(負極用バインダー)

負極用バインダーは、負極活物質同士を結合すると共に、負極活物質と集電体 2 2 とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 等のフッ素樹脂が

10

20

30

40

50

挙げられる。更に、上記の他に、バインダーとして、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電助剤粒子の機能も発揮するので導電助剤を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等のイオンの伝導性を有するものを使用することができ、例えば、高分子化合物（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等）のモノマーと、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

10

【0051】

負極活物質層24中のバインダーの含有量も特に限定されないが、添加する場合には正極活物質の質量に対して0.5～5質量%であることが好ましい。

【0052】

(負極用導電助剤)

負極用導電助剤も、負極活物質層24の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

20

(負極の製造方法)

上記安定化リチウム粉を溶媒に分散させた分散液を、負極用集電体上に形成した負極活物質層の上に塗布し、乾燥後にこれをプレスすることで負極活物質へのリチウムのドーブが進行し、リチウムをドーブした負極が完成する。

【0053】

上記分散液の溶媒としては蒸気圧が高いものが好ましく、例えば、ノルマルヘプタン、ノルマルヘキサン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0054】

上記プレス方法としては特に限定は無く、ハンドプレスやローラープレス等、既知の方法を使うことが可能である。

30

【0055】

<リチウムイオン二次電池>

図2に本実施形態のリチウムイオン二次電池の模式断面図を示す。

【0056】

上記の通り作製されたリチウムをドーブした負極20と、正極10と、電解質を含浸させたセパレータ18とを図2のように作製することでリチウムイオン二次電池100を作製することができる。ここで、正極10は、正極集電体12上に正極活物質層14を形成することで作製することができる。なお、図面中60と62は、それぞれ正極と負極の引出し電極を示す。

40

【0057】

<正極>

(正極用集電体)

正極用集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

【0058】

(正極活物質層)

正極活物質層14は、正極活物質、正極用バインダー、及び、必要に応じた量の正極用導電助剤から主に構成されるものである。

【0059】

50

(正極活物質)

正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、リチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 PF_6^-)とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、リチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4)、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{MaO}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物(LiV_2O_5)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x+y+z < 1.1$)等の複合金属酸化物が挙げられる。

10

【0060】

(正極用バインダー)

正極用バインダーとしては特に限定は無く、上記で記載した負極用バインダーと同様のものを用いることが出来る。

【0061】

(正極用導電助剤)

正極用導電助剤としては特に限定は無く、上記で記載した負極用導電助剤と同様のものを用いることが出来る。

20

【0062】

<電解質>

電解質は、正極活物質層14、負極活物質層24、及び、セパレータ18の内部に含有させるものである。電解質としては、特に限定されず、例えば、本実施形態では、リチウム塩を含む電解液を使用することができる。

【0063】

前記電解液としては高い電圧で作動可能な有機溶媒を使用することが好ましく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、等の非プロトン性高誘電率溶媒や、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等の酢酸エステル類あるいはプロピオン酸エステル類等の非プロトン性低粘度溶媒が挙げられる。更に、これらの非プロトン性高誘電率溶媒と非プロトン性低粘度溶媒は適当な混合比で併用されて使用することが望ましい。

30

【0064】

また、前記有機溶媒としてイミダゾリウム、アンモニウム、及びピリジニウム型のカチオンを用いたイオン性液体を使用しても良い。対アニオンは特に限定されるものではないが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が挙げられ、前述の有機溶媒と混合して使用しても良い。

【0065】

前記リチウム塩としては特に限定されず、リチウムイオン二次電池の電解質として用いられるリチウム塩を用いることが出来る。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiFSI 、 LiBOB 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることが出来る。

40

【0066】

更に、前記リチウム塩の濃度は、電気伝導性の点から、 $0.5 \sim 2.0 \text{ M}$ が好ましい。なお、この電解質の温度 25°C における導電率は 0.01 S/m 以上であることが好ましく、リチウム塩の種類あるいはその濃度により調整される。

【0067】

電解質を固体電解質やゲル電解質とする場合には、ポリ(ピニリデンフルオライド)等を高分子材料として含有することが可能である。

50

【0068】

更に、本実施形態の電解液中には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、サイクル寿命向上を目的としたビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート等や、過充電防止を目的としたピフェニル、アルキルピフェニル等や、脱酸や脱水を目的とした各種カーボネート化合物、各種カルボン酸無水物、各種含窒素及び含硫黄化合物が挙げられる。

【0069】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0070】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0071】

[実施例1]

(安定化リチウム粉の製造)

ステンレススチール樹脂フラスコ反応器に関東化学社のリチウムインゴット100gおよびWitco社のCarnation炭化水素油を加え、容器内を乾燥アルゴンで置換した。次いでこの反応器を200℃まで加熱し、リチウムを熔融させた。熔融状態でこの混合物を5分間高速度攪拌した。これを室温まで冷却した後、得られた粉をヘキサンで洗淨することで金属リチウム粒子を得た。

【0072】

上記の方法で得られた金属リチウム粒子95質量部に、無機化合物としてFD2が4.8μmであるLi₂O4質量部を加え、アルゴン雰囲気下、ボールミルによって回転速度300rpm/minで2分間回転させ、安定化リチウム粉前駆体を得た。

【0073】

上記の方法で得られた安定化リチウム粉前駆体99質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン1質量部、および溶媒としてメチルエチルケトン200質量部を混合し、オーバーヘッドスターラーによって回転速度300rpm/minで10時間攪拌後、混合物を100℃で10時間乾燥させることで安定化リチウム粉を得た。

【0074】

(リチウムをドーブした負極の作製)

酸化シリコン(SiO_x)83質量部、アセチレンブラック2質量部、ポリアミドイミド15質量部、N-メチルピロリドン100質量部を混合し、負極活物質層形成用のスラリーを調製した。このスラリーを、集電体として厚さ14μmの銅箔の一面に、負極活物質の塗布量が2.0mg/cm²となるように塗布し、100℃で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、真空中、350℃で3時間熱処理することで、負極活物質層の厚さが22μmである負極を得た。

【0075】

上記の方法で得られた負極の上に、上記安定化リチウム粉100質量部をメチルエチルケトン100質量部に分散させた分散液を、安定化リチウム粉の塗布量が0.5mg/cm²となるように塗布し、100℃で乾燥を行った。その後、ハンドプレスによって30kNの力で加圧して負極へリチウムをドーブさせ、リチウムをドーブした負極を得た。

【0076】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したリチウムをドーブした負極と、対極として銅箔にリチウム金属箔を貼り付けた対極と、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んでアルミラミネートパックに入れ、このアルミラミネートパックに、電解液として1MのLiPF₆溶液(溶媒:エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=3/7(体積比))を注入した後、真空シールし、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

< 粒径比の測定 >

上記の方法で作製した安定化リチウム粉および上記で用いた無機化合物 (Li_2O) について、光学顕微鏡を用いて粒子を観察した。得られた観察像を二値化し、画像解析によって粒子のフェレ径を求めた。ここで、フェレ径は観察像に外接する長方形の長辺の長さで定義される。

【 0 0 7 8 】

最低 500 個以上の粒子に対して上記の画像解析を行い、安定化リチウム粉の平均フェレ径 $FD1$ と無機化合物の平均フェレ径 $FD2$ を測定し、粒径比を求めた。

【 0 0 7 9 】

< 面積率の測定 >

上記の方法で作製した安定化リチウム粉の中心部を通る任意の断面について、光学顕微鏡を用いて粒子を観察した。得られた観察像について、安定化膜中の無機化合物と有機高分子化合物が明確に区別されるように二値化を行い、画像解析によってそれぞれの面積を求め、面積率を測定した。ここで、無機化合物の占める面積を $S1$ 、有機化合物の占める面積を $S2$ としたとき、面積率は下記式 2 で定義される。

$$\text{式 2 : 面積率 (\%)} = \{ S2 / (S1 + S2) \} \times 100$$

【 0 0 8 0 】

< 安定化膜比率の測定 >

上記の方法で作製した安定化リチウム粉を厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔の一面に 1g 散布し、ハンドプレスによって 20kN の力で加圧して圧着させた。前記銅箔を負極とし、正極として新たな銅箔と、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んでアルミラミネートパックに入れ、このアルミラミネートパックに、電解液として 1M の LiPF_6 溶液 (溶媒: エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート = $3/7$ (体積比)) を注入した後、真空シールし、安定化膜比率測定用のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 8 1 】

上記の方法で作製した安定化膜比率測定用のリチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置を用い、電圧範囲を 0.005V から 2.5V として 100mA の電流値で放電を行った。ここで得られた放電容量 $C (\text{mAh})$ を、金属リチウムの理論容量 3861mAh/g で割ると、式 3 に示すように安定化リチウム粉中の金属リチウムの質量 w が得られる。

$$\text{式 3 : } w = C (\text{mAh}) / 3861 (\text{mAh/g})$$

w は、安定化リチウム粉の質量 W から充放電に寄与しない安定化膜の質量だけ減少した値となる。したがって、 W と w の差が安定化膜の質量となり、これより安定化膜の比率は式 4 で表される。

$$\text{式 4 : 安定化膜比率 (質量 \%)} = (W (\text{g}) - w (\text{g})) / W (\text{g}) \times 100$$

用いた安定化リチウム粉は 1g であるから、安定化膜比率は最終的に式 5 で求めることができる。

$$\text{式 5 : 安定化膜比率 (質量 \%)} = (1 - C / 3861) \times 100$$

【 0 0 8 2 】

< 初期充放電効率の測定 >

上記の方法で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置を用い、電圧範囲を 0.005V から 2.5V までとし、 $1 \text{C} = 1600 \text{mA/h}$ として 0.05C での電流値で充放電を行った。これにより、初期放電容量を求めた。この初期放電容量が高いほど、不可逆容量が低減されており、優れたドーピング効率が得られていることを意味する。初期充放電効率は従来技術である無機化合物のみの安定化被膜を有する安定化リチウム粉を使用した比較例 1 の結果を 100% とした時の比較値として表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

[実施例 2]

10

20

30

40

50

無機化合物として Li_2CO_3 を用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0084】

[実施例3]

無機化合物として LiOH を用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0085】

[実施例4]

有機高分子化合物としてポリエチレンを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0086】

[実施例5]

有機高分子化合物としてポリプロピレンを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0087】

[実施例6]

有機高分子化合物としてポリ塩化ビニルを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0088】

[実施例7]

有機高分子化合物としてポリ塩化ビニリデンを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0089】

[実施例8]

有機高分子化合物としてポリフッ化ビニルを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0090】

[実施例9]

有機高分子化合物としてポリフッ化ビニリデンを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0091】

[実施例10]

有機高分子化合物としてポリテトラフルオロエチレンを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0092】

[実施例11]

有機高分子化合物としてポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0093】

[実施例12]

有機高分子化合物としてポリアセタールを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0094】

[実施例13]

有機高分子化合物としてポリアクリル酸を用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0095】

[実施例14]

有機高分子化合物としてポリアクリル酸メチルを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

50

【 0 0 9 6 】

[実施例 1 5]

有機高分子化合物としてポリアミドを用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 9 7 】

[実施例 1 6]

有機高分子化合物としてポリイミドを用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 9 8 】

[実施例 1 7]

有機高分子化合物としてポリアミドイミドを用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 9 9 】

[実施例 1 8]

無機化合物として $\text{Li}_2\text{O} 2.5$ 質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン 2.5 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 0 】

[実施例 1 9]

無機化合物として $\text{Li}_2\text{O} 3.5$ 質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン 1.5 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 1 】

[実施例 2 0]

無機化合物として $\text{Li}_2\text{O} 4.75$ 質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン 0.25 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 2 】

[実施例 2 1]

有機高分子化合物としてポリスチレン 5 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 3 】

[実施例 2 2 ~ 2 4]

無機化合物として $\text{FD} 2$ が $6.5 \mu\text{m} \sim 13.1 \mu\text{m}$ の LiO_2 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 4 】

[実施例 2 5]

金属リチウム粒子 90 質量部、無機化合物として $\text{Li}_2\text{O} 9$ 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 5 】

[実施例 2 6]

金属リチウム粒子 88 質量部、無機化合物として $\text{Li}_2\text{O} 9.6$ 質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン 2.4 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 6 】

[実施例 2 7]

金属リチウム粒子 99 質量部、無機化合物として $\text{Li}_2\text{O} 0.8$ 質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン 0.2 質量部として用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

10

20

30

40

50

【0107】

[実施例28]

金属リチウム粒子99.5質量部、無機化合物として Li_2O 0.4質量部、有機高分子化合物としてポリスチレン0.1質量部として用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0108】

[実施例29]

無機化合物としてLATPを用いた以外は実施例1と同様の方法を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0109】

実施例2～29の評価用リチウムイオン二次電池に対し、実施例1に記載される各種試験を実施した結果を表1に示す。実施例1～3では無機化合物の種類によらず、また実施例4～17では有機高分子化合物の種類によらず、比較例1に対して140%以上の高い充放電効率を示した。また、実施例1～17に示されるように、無機：有機高分子質量部比率が80：20、粒径比が0.1以下、面積率が20%以下、安定化膜比率が10%以下の条件を満たす場合は、いずれも比較例1に対して140%以上の高い充放電効率を示した。

【0110】

[比較例1]

安定化リチウム粒子としてFMC社の無機化合物のみからなる安定化被膜を有する安定化リチウム粉（商品名：SLMP）を用いた以外は実施例1と同様にして比較例1の評価用リチウムイオン二次電池を作製し、実施例1に記載される各種試験を実施したところ、表1に示すように実施例に比べて劣る結果が得られた。これは、無機化合物のみで被膜が形成されているため、安定化リチウム粉をプレスによって密着させる工程において、負極にクラック等の欠陥が生じていたためである。

【0111】

[比較例2]

実施例1の方法に従い無機化合物として Li_2O 5質量部を用い、得られた安定化リチウム前駆体を用いて安定化リチウム粉と評価用リチウムイオン二次電池を作製し、実施例1に記載される各種試験を実施したところ、表1に示すように実施例に比べて劣る結果が得られた。比較例1と同様、無機化合物のみで被膜が形成されているため、安定化リチウム粉をプレスによって密着させる工程において、負極にクラック等の欠陥が生じていたためである。

【0112】

[比較例3]

実施例1の方法において無機化合物を用いず、安定化リチウム前駆体を有機高分子化合物としてポリスチレン10質量部で直接被覆することで安定化リチウム粉と、評価用リチウムイオン二次電池を作製し、実施例1に記載される各種試験を実施したところ、表1に示すように実施例に比べて劣る結果が得られた。有機高分子化合物のみで形成された安定化膜は水分や酸素を通しやすく、安定化リチウム粉内部の金属リチウムがドープ工程中に水分や酸素と反応してしまったために、安定化リチウム粉全体に占める金属リチウムの割合が減少し、負極への十分なドープが進行しなかったためである。

【0113】

10

20

30

40

【表 1】

	無機化合物	有機高分子化合物	無機:有機高分子 質量部比率	粒径比	面積率 [%]	安定化膜比率 [質量%]	初期充放電効率 [%]
実施例1	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.09	19	5.1	146
実施例2	Li ₂ CO ₃	ポリスチレン	80 : 20	0.08	20	5.2	145
実施例3	LiOH	ポリスチレン	80 : 20	0.10	20	5.0	146
実施例4	Li ₂ O	ポリエチレン	80 : 20	0.06	20	4.8	142
実施例5	Li ₂ O	ポリプロピレン	80 : 20	0.07	20	5.1	145
実施例6	Li ₂ O	ポリ塩化ビニル	80 : 20	0.07	20	5.0	146
実施例7	Li ₂ O	ポリ塩化ビニリデン	80 : 20	0.08	20	5.0	148
実施例8	Li ₂ O	ポリフッ化ビニル	80 : 20	0.10	19	4.8	145
実施例9	Li ₂ O	ポリフッ化ビニリデン	80 : 20	0.08	19	4.9	144
実施例10	Li ₂ O	ポリテトラフルオロエチレン	80 : 20	0.09	20	5.1	149
実施例11	Li ₂ O	ポリビニルアルコール	80 : 20	0.10	20	4.9	145
実施例12	Li ₂ O	ポリアセタール	80 : 20	0.08	19	5.1	145
実施例13	Li ₂ O	ポリアクリル酸	80 : 20	0.06	20	4.9	144
実施例14	Li ₂ O	ポリアクリル酸メチル	80 : 20	0.06	20	4.8	146
実施例15	Li ₂ O	ポリアミド	80 : 20	0.09	19	5.1	147
実施例16	Li ₂ O	ポリイミド	80 : 20	0.08	20	4.8	144
実施例17	Li ₂ O	ポリアミドイミド	80 : 20	0.07	20	4.9	144
実施例18	Li ₂ O	ポリスチレン	50 : 50	0.07	48	4.9	125
実施例19	Li ₂ O	ポリスチレン	70 : 30	0.09	30	5.0	126
実施例20	Li ₂ O	ポリスチレン	95 : 5	0.10	5	4.8	143
実施例21	Li ₂ O	ポリスチレン	45 : 55	0.10	56	4.9	109
実施例22	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.19	19	4.9	124
実施例23	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.12	20	4.9	126
実施例24	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.21	19	5.0	111
実施例25	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.10	19	9.8	143
実施例26	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.11	20	11.6	108
実施例27	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.10	20	1.0	140
実施例28	Li ₂ O	ポリスチレン	80 : 20	0.10	19	0.4	124
実施例29	LATP	ポリスチレン	80 : 20	0.10	20	4.7	142
比較例1	Li ₂ O	-	-	-	-	5.0	100
比較例2	Li ₂ O	-	100 : 0	0.10	2	4.9	96
比較例3	-	ポリスチレン	0 : 100	-	99	5.0	93

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0114】

本発明の安定化リチウム粉を用いてドーブした負極を用いることで、初期充放電効率が改善されたりチウムイオン二次電池を提供することができる。

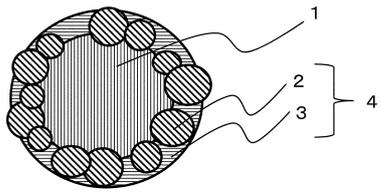
【符号の説明】

【0115】

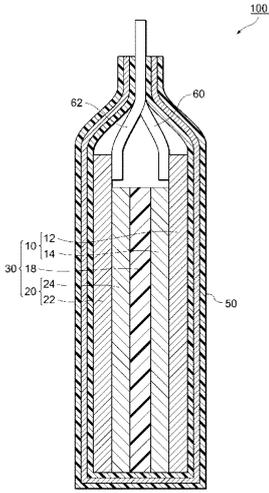
1 ... 金属リチウム、2 ... 無機化合物、3 ... 有機高分子化合物、4 ... 安定化膜、10 ... 正極、12 ... 正極集電体、14 ... 正極活物質層、18 ... セパレータ、20 ... 負極、22 ... 負極集電体、24 ... 負極活物質層、30 ... 積層体、50 ... ケース、60, 62 ... リード、100 ... リチウムイオン二次電池。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2014/170429(WO, A1)
特開2010-160986(JP, A)
特開2012-209195(JP, A)
特開2007-250207(JP, A)
米国特許出願公開第2014/0272567(US, A1)
特表2010-538424(JP, A)
特表2010-507197(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00 - 8/00
C22C 1/04 - 1/05
C22C 33/02
H01M 4/00 - 4/62