

(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2007-227239
(P2007-227239A)

(43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)

(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 4/58 (2006.01)	HO 1 M	4/58		5HO50
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M	4/38	Z	
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 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-48738 (P2006-48738)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成18年2月24日 (2006.2.24)	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597 弁理士 宮▲崎▼主税
		(72) 発明者	佐藤 和之 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	澤 勝一郎 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

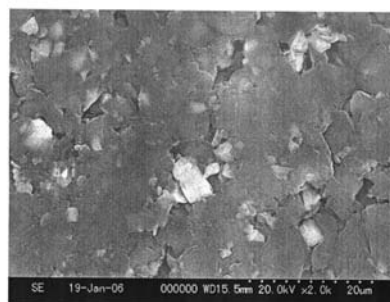
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】集電体から合剤層の剥離による電極内の集電性の低下を抑制することができ、充放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極及びそれを用いたリチウム二次電池を得る。

【解決手段】リチウムを吸蔵・放出することにより体積が膨張・収縮する金属材料と、鱗片状黒鉛とを、乾式においてせん断応力をかけながら混合して得られる混合物を活物質として用いることを特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出することにより体積が膨張・収縮する金属材料と、鱗片状黒鉛とを、乾式においてせん断応力をかけながら混合して得られる混合物を活物質として用いることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

前記混合物における鱗片状黒鉛の混合割合が、体積比率で 70% 以上 100% 未満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】

前記金属材料が Si を含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の負極と、正極と、非水電解質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及びそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池の 1 つとして、非水電解液を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにしたリチウム二次電池が利用されている。

【0003】

このようなリチウム二次電池においては負極材料として 372 mAh/g の理論容量をもつ黒鉛が用いられているが、電池の高容量化のためには負極材料の高容量化が不可欠である。黒鉛よりも大きな理論容量を持つ負極材料の 1 つとして、負極活物質にリチウムと合金化する材料を用い、この負極活物質を負極集電体に付与させたものが使用されている。

【0004】

しかしながら、このようなリチウム二次電池用電極においては、充放電反応に伴う活物質の体積の膨張・収縮により合剤層中に発生する応力により、合剤層の集電体からの剥離が生じ、電極内の集電性が低下し、充放電特性が低下するという問題が生じる場合があった。

【0005】

特許文献 1 においては、黒鉛粒子の表面に、リチウムを吸蔵・放出可能な金属などをメカノケミカル処理により固定し、さらにその表面に炭素層を形成した 3 層構造を有するリチウム二次電池負極用の複合炭素材料が開示されている。

【0006】

しかしながら、このような従来の複合材料を用いても、集電体からの合剤層の剥離による電極内の集電性の低下を抑制することができず、良好な充放電サイクル特性を得ることができなかった。

【特許文献 1】特開 2004 - 185975 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、集電体からの合剤層の剥離による電極内の集電性の低下を抑制することができ、充放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極及びそれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のリチウム二次電池用負極は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積が膨張・収縮する金属材料と、鱗片状黒鉛とを、乾式においてせん断応力をかけながら混合して得られる混合物を活物質として用いることを特徴としている。

【0009】

本発明においては、上記金属材料と鱗片状黒鉛とを、乾式においてせん断応力をかけながら混合して得られる混合物を活物質として用いている。混合時に乾式でせん断応力をかけながら混合しているので、鱗片状黒鉛に対して上記金属材料が強い力で圧着され、金属材料と鱗片状黒鉛とが強固に密着する。特に、鱗片状黒鉛は、層状構造を有するものである。従って、充放電時に金属材料が膨張・収縮しても、活物質層が集電体から剥離するのを抑制することができる。

10

【0010】

鱗片状黒鉛は、一次粒子の形状が鱗片状であり、配向性が高い黒鉛材料である。鱗片状黒鉛のc方向の厚みは一般に3 μ m以下であり、好ましくは0.1~3 μ mである。また、鱗片状黒鉛のa方向及びb方向のそれぞれの幅の平均値は、c方向の厚みの3倍以上である。

【0011】

また、本発明において、金属材料と鱗片状黒鉛の混合物における鱗片状黒鉛の混合割合は、体積比率で70%以上100%未満であることが好ましく、さらに好ましくは70~95%の範囲であり、さらに好ましくは70~90%の範囲である。

20

【0012】

本発明における金属材料は、Si、Sn、Ge、Alなどの、炭素材料よりエネルギー密度が大きく、リチウムの吸蔵・放出に伴い体積が膨張・収縮する金属材料が用いられる。これらの金属材料の中で、特にSiが理論容量4200mAh/gとエネルギー密度が大きく、電池の高容量化に適している。また、Siは材料自身の導電性が低いため、鱗片状黒鉛と併用して用いることにより、電圧を降下させることができる。

【0013】

本発明において用いる金属材料は、SiやSnを含む合金材料であってもよい。このような合金材料としては、SiやSnと他の1種以上の元素との金属間化合物、SiやSnと他の1種以上の元素との共晶合金などが挙げられる。合金の作製方法としては、アーク溶解法、液体急冷法、メカニカルアロイング法、スパッタリング法、化学気相成長法、焼成法などが挙げられる。特に、液体急冷法としては、単ロール急冷法、双ロール急冷法、及びガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスクアトマイズ法などの各種アトマイズ法が挙げられる。

30

【0014】

また、本発明で用いる金属材料粒子は、その表面を金属等で被覆したものであってもよい。被覆方法としては、無電解めっき法、電解めっき法、化学還元法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などが挙げられる。

40

【0015】

本発明において用いる金属材料粒子の平均粒径は、特に限定されないが100 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは50 μ m以下、最も好ましくは10 μ m以下である。金属材料粒子の粒径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。

【0016】

本発明におけるリチウム二次電池用負極は、上記金属材料及び鱗片状黒鉛の混合物と、バインダーとを含むスラリーを金属箔集電体の上に塗布し集電体上に合剤層を形成することにより製造することができる。

【0017】

合剤層中のバインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましい。

50

【0018】

本発明において用いる金属箔集電体としては、例えば、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金のものを挙げることができる。特に、銅元素を含む金属箔が好ましく、さらに好ましくは銅箔または銅合金箔である。

【0019】

本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法としては、上記金属材料と鱗片状黒鉛とを、乾式においてせん断応力をかけながら混合して混合物を作製する工程と、得られた混合物とバインダーとを均一に混合してスラリーを調製する工程と、集電体上にこのスラリーを塗布し乾燥して合剤層を形成する工程とを備える方法を挙げることができる。

【0020】

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

10

【0021】

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 が特に好ましく用いられる。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、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのリチウム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圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

20

【0022】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 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。

30

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、集電体からの合剤層の剥離による電極内の集電性の低下を抑制することができ、充放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0024】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0025】

〔負極1の作製〕

活物質材料のうち、炭素材料として平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の鱗片状人造黒鉛を用い、金属材料として平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ の Si 粉末を用いた。これらの材料を体積比が炭素：合金 = 9：1 となるように秤量し、混合して電極合剤とした。その後、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを含む N-メチルピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。

50

電極合剤とバインダーの重量比は 95 : 5 とした。

【0026】

この負極合剤スラリーを、集電体である銅箔上に塗布し、乾燥した。得られたものを $20 \times 20 \text{ mm}$ の正方形に切り抜き、圧延して集電リードタブを取り付け、負極とした。

【0027】

〔負極2の作製〕

負極1に対して、炭素材料と合金材料を混合する際にメカノフュージョン(ホソカワミクロン製)を使用し、せん断応力をかけながら混合すること以外は負極1と同様の手順で、負極2を作製した。

【0028】

〔負極3の作製〕

負極1に対して、炭素材料として人造球状黒鉛を用いたこと以外は負極1と同様の手順で、負極3を作製した。

【0029】

〔負極4の作製〕

負極2に対して、炭素材料として人造球状黒鉛を用いたこと以外は負極2と同様の手順で、負極4を作製した。

【0030】

〔負極5の作製〕

負極2に対して、炭素材料：合金材料の体積比が 3 : 7 となるよう秤量して用いたこと 20
以外は負極2と同様の手順で、負極5を作製した。

【0031】

〔負極6の作製〕

負極2に対して、炭素材料：合金材料の体積比が 7 : 3 となるよう秤量して用いたこと
以外は負極2と同様の手順で、負極6を作製した。

【0032】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 の割合で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解して電解液を作製した。

【0033】

〔3電極式セルの作製〕

上記負極1～6を作用極として用い、3電極式セルを作製した。電解液としては上記電
解液を用い、対極及び参照極としてはリチウム金属を用いた。

【0034】

〔充放電試験〕

上記の3電極式セルを用いて充放電試験を行った。 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 0 V (vs. Li / Li^+) まで定電流で充電した後、 $0.125 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 0 V まで定電流で充電を行
った。放電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 2.0 V まで定電流で行った。

【0035】

上記充放電試験で測定された1サイクル目放電容量 / 1サイクル目の充電容量を初期効
率として、表1に示した。また、5サイクル目放電容量 / 1サイクル目充電容量を5サイ
クル後放電率として表1に示した。 40

【0036】

実施例1の電極の充電容量は $700 \text{ mA h} / \text{g}$ であり、放電容量は $616 \text{ mA h} / \text{g}$ で
あった。従って、鱗片状黒鉛を単独で用いた場合よりも、大幅に充放電容量が増加してい
ることがわかる。

【0037】

【表 1】

	せん断応力 による混合	炭素材料	体積比 (炭素:合金)	初期効率 (%)	5 サイクル後放電率 (%)
負極 1(比較例 1)	無	鱗片状	9 : 1	80	46
負極 2(実施例 1)	有	鱗片状	9 : 1	88	60
負極 3(比較例 2)	無	球状	9 : 1	50	35
負極 4(比較例 3)	有	球状	9 : 1	67	38
負極 5(実施例 2)	有	鱗片状	7 : 3	85	45
負極 6(実施例 3)	有	鱗片状	3 : 7	40	30

10

【0038】

表 1 に示すように、鱗片状黒鉛と Si 粉末をせん断応力をかけながら混合した実施例 1 の負極 2 は、せん断応力をかけずに混合した比較例 1 の負極 1 に比べ、初期効率（初期充放電効率）が高くなっており、また 5 サイクル後放電率も高くなっている。従って、充放電サイクル特性も向上していることがわかる。

20

【0039】

炭素材料として球状黒鉛を用いた比較例 2 及び比較例 3 においては、せん断応力により混合しても、5 サイクル後放電率の向上割合が、鱗片状黒鉛を用いた場合に比べ低くなっており、充放電サイクル特性の向上は、鱗片状黒鉛を用いた場合に顕著に得られる効果であることがわかる。鱗片状黒鉛は、球状黒鉛よりも表面積が大きいいため、金属材料との接触面積が大きく、また層状構造を有するものであるため、金属材料をより強固に保持することができ、本発明の効果が得られるものと思われる。

【0040】

また、負極 2（実施例 1）、負極 5（実施例 2）、及び負極 6（実施例 3）の比較から明らかなように、鱗片状黒鉛の混合割合を 70% 以上 100% 未満とすることにより、初期効率及び 5 サイクル後放電率が高くなっており、本発明の効果がより効果的に得られることがわかる。

30

【0041】

〔負極の顕微鏡観察〕

図 1 は、負極 2（実施例 1）の表面を示す顕微鏡写真であり、図 2 は負極 1（比較例 1）の表面を示す顕微鏡写真である。図 1 及び図 2 において、明るい粒子が Si 粉末である。図 1 と図 2 の比較から明らかなように、せん断応力をかけながら Si 粉末と鱗片状黒鉛を混合した負極 2 においては、鱗片状黒鉛中に Si 粉末が取り込まれていることが観察される。従って、このように鱗片状黒鉛中に Si 粉末が強固に取り込まれることにより、集電体からの合剤層の剥離が抑制され、良好な充放電サイクル特性が得られるものと思われる。

40

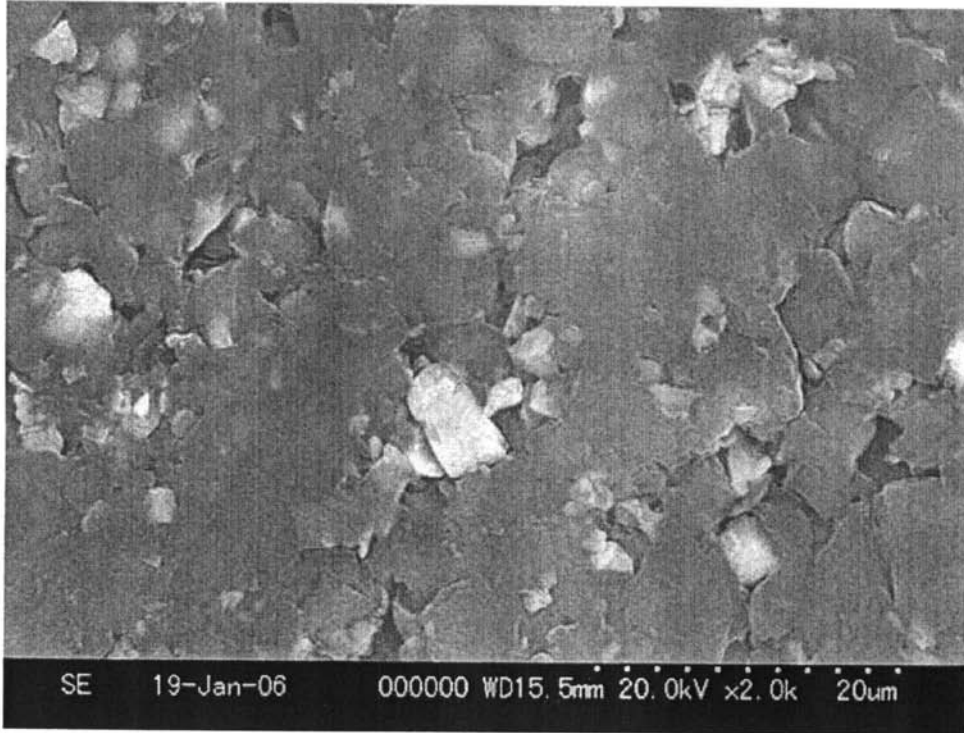
【図面の簡単な説明】

【0042】

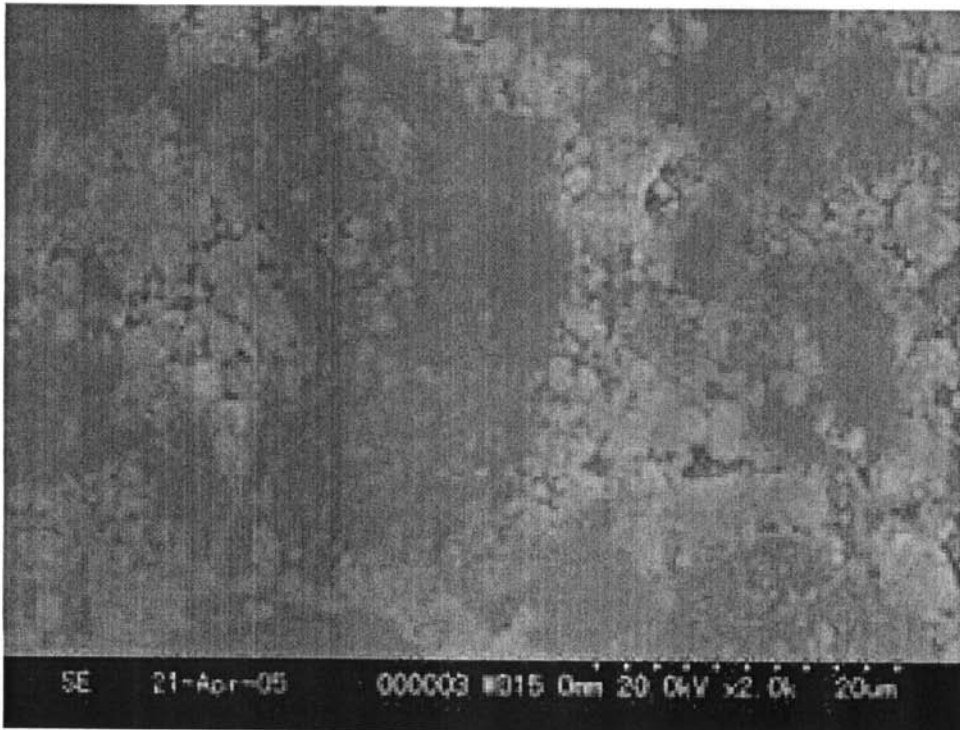
【図 1】負極 2（実施例 1）の表面を示す顕微鏡写真。

【図 2】負極 1（比較例 1）の表面を示す顕微鏡写真。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 砂野 泰三

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 樽井 久樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL07 AL11 AL18 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 CJ08 HJ07
5H050 AA07 AA08 BA17 CA05 CA08 CA09 CB08 CB11 CB29 GA10
HA07