

(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2020-53282
(P2020-53282A)

(43) 公開日 令和2年4月2日(2020.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/13 (2010.01)	HO 1M 4/13	5H050
HO 1M 4/133 (2010.01)	HO 1M 4/133	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2018-182192 (P2018-182192)</p> <p>(22) 出願日 平成30年9月27日 (2018.9.27)</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 100207756 弁理士 田口 昌浩</p> <p>(74) 代理人 100129746 弁理士 虎山 滋郎</p> <p>(74) 代理人 100135758 弁理士 伊藤 高志</p> <p>(72) 発明者 緑川 文 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5H050 AA02 AA08 AA12 AA14 BA17 CA01 CA08 CA09 CB08 HA00 HA05 HA07 HA08</p>
--	---

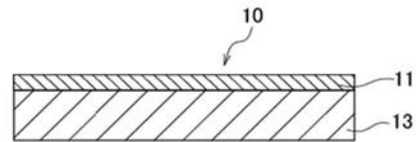
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】良好なエネルギー密度を有する負極電極を提供する。

【解決手段】集電体と、該集電体上に形成されてなる活物質層とを含むリチウムイオン二次電池用負極であって、前記活物質層の電極密度が 1.4 g/cm^3 以上であり、前記活物質層中への電解液浸透速度が 0.04 cm/min 以上である、リチウムイオン二次電池用負極である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体と、該負極集電体上に形成されてなる負極活物質層とを含むリチウムイオン二次電池用負極であって、

前記負極活物質層の電極密度が 1.4 g/cm^3 以上であり、

前記負極活物質層中への電解液浸透速度が 0.04 cm/min 以上である、リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 2】

前記負極活物質層に含まれる負極活物質のメジアン径 (D_{50}) が $7 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

10

【請求項 3】

前記負極活物質の比表面積が $0.5 \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 4】

負極活物質が、天然黒鉛と人造黒鉛を含む請求項 2 又は 3 に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極を含むリチウムイオン二次電池。

20

【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負極及び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、金属箔の表面に電極活物質層を形成した両電極と、両電極の間に配置されるセパレータを備えるものが一般的である。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いことから、電力貯蔵用の大型定置用電源、電気自動車用等の電源として利用されており、近年では電池の小型化及び薄型化の研究が進展している。このような中、機器の高性能化に伴ってリチウムイオン二次電池の高容量化がさらに要求され、エネルギー密度をより向上させることが重要となる。

30

【0003】

リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させる手段として、集電体上の活物質層を厚くすることが行なわれている。しかし、活物質層の厚さを大きくすると、活物質層から集電体までの距離が長くなるため、活物質層の表面から集電体近傍まで電解液が浸透しにくくなり、充放電特性が向上しない場合がある。

【0004】

そこで、特許文献 1 では、活物質層の厚さが集電体の片面あたり $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、活物質含有層へのジエチルカーボネートの浸透速度が $0.1 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{分}$ 以上である電極が提案されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 62226 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

しかし、特許文献 1 では、負極活物質含有層の空隙率を、集電体近傍で大きくしているため、集電体近傍での負極活物質含有層の剥離が生じやすくなり、耐久性の低下が懸念される。

また、エネルギー密度が高くなると電解液の浸透速度が遅くなり良好な充放電特性が得られにくくなる。一方で、電解液の浸透速度を早くするために電極密度を低くすることが考えられるが、電極密度が低くなるとエネルギー密度も低下してしまう。

【0007】

そこで、本発明は、良好なエネルギー密度を有し、充放電特性や耐久性といった電極特性の優れた負極電極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】

10

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の結果、負極における活物質層の電極密度と、活物質層への電解液浸透速度とを特定の範囲とすることで、上記課題が解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。本発明の要旨は、下記のとおりである。

【0009】

[1] 負極集電体と、該負極集電体上に形成されてなる負極活物質層とを含むリチウムイオン二次電池用負極であって、前記負極活物質層の電極密度が 1.4 g/cm^3 以上であり、前記負極活物質層中への電解液浸透速度が 0.04 cm/min 以上である、リチウムイオン二次電池用負極。

[2] 前記負極活物質層に含まれる負極活物質のメジアン径 (D_{50}) が $7 \sim 15 \mu\text{m}$ である [1] に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

20

[3] 前記負極活物質の比表面積が $0.5 \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ である [1] 又は [2] に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[4] 負極活物質が、天然黒鉛と人造黒鉛を含む [2] 又は [3] に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[5] [1] ~ [4] のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極を含むリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、良好なエネルギー密度を有し、充放電特性や耐久性といった電極特性の優れた負極電極を提供することができる。

30

【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負極の一実施形態を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

<リチウムイオン二次電池用負極>

以下、本発明のリチウムイオン二次電池用負極について詳細に説明する。

図 1 に示すように、リチウムイオン二次電池用負極 10 は、負極集電体 13 と、該集電体上に形成されてなる負極活物質層 11 とを含む。なお、負極活物質層 11 は、負極集電体 13 の両表面に積層されてもよい。

40

【0013】

ここで、負極活物質層 11 の電極密度は 1.4 g/cm^3 以上であり、負極活物質層 11 中への電解液浸透速度は 0.04 cm/min 以上となっている。

【0014】

電極密度が 1.4 g/cm^3 未満であると、単位体積当たりの負極活物質量が減少し容量低下によりエネルギー密度が下がってしまう。電極密度は、 1.55 g/cm^3 以上が好ましく、 1.56 g/cm^3 以上がより好ましい。また、負極活物質層の破損を防ぎ、良好な初期容量を維持する観点から、 2.0 g/cm^3 以下が好ましく、 1.8 g/cm^3 以下がより好ましい。電極密度は実施例に記載の方法により測定することができる。

50

【0015】

電解液浸透速度が0.04 cm/min未満であると、Li移動速度が低減し入力特性といった電極性能が低下してしまう。電解液浸透速度は、0.041 cm/min以上が好ましく、0.043 cm/min以上がより好ましい。また、電極密度を1.4 g/cm³以上に維持する観点から、電解液浸透速度は、0.1 cm/min以下が好ましく、0.06 cm/min以下がより好ましい。電解液浸透速度は実施例に記載の方法により測定することができる。

【0016】

電極密度及び電解液の浸透速度を上記の範囲とするには、例えば、負極活物質層を形成する際のプレス圧を400~1200 N/mの範囲で調整すればよい。また、電解液の浸透速度を所望の範囲とするために、例えば、負極活物質の粒度(メジアン径)を調整することが好ましい。そのほか、粒子形状や配向性等を調整してもよい。

10

以下、リチウムイオン二次電池用負極の構成をさらに詳細に説明する。

【0017】

[負極活物質層]

負極活物質層は、典型的には、負極活物質と、負極用バインダーとを含み、適宜導電助剤等が含まれる。

【0018】

(負極活物質)

負極活物質層に使用される負極活物質としては、黒鉛、スズ化合物とシリコンと炭素の複合体、リチウムなどが挙げられるが、これら中では黒鉛が好ましく、黒鉛としては、天然黒鉛及び人造黒鉛が挙げられるが、少なくとも天然黒鉛を含むことが好ましい。

20

【0019】

天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壌黒鉛等が挙げられるが、これらの天然黒鉛の中で、土壌黒鉛は一般に粒径が小さいうえ、純度が低い。これに対して、鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛は、黒鉛化度が高く不純物量が低い等の長所があるため、本発明において好ましく使用することができる。

【0020】

天然黒鉛は、薄片状、繊維状、不定形粒子などから適宜選択して用いることができるが、球状化されていることが好ましい。黒鉛粒子は一般的に平板状であるがために比表面積が高く、高充填化が難しいほか、リチウムイオンの吸脱着がエッジ面でしか起きないことが課題であった。このため、比表面積の低減と、等方的な結晶構造を取らせることを目的に球状化処理が行われる。この球状化処理を行うことにより、黒鉛粒子の形状を制御することもできる。球状化処理された球状化黒鉛のアスペクト比(短径/長径)は0.7~1であることが好ましい。

30

【0021】

球状化処理は、機械的な処理であっても、ピッチ等を使用して造粒を行う方法のいずれによってもよい。

黒鉛を複数集合させて黒鉛造粒物を形成する方法としては、たとえば、黒鉛原料のバインダー共存下で複数の鱗片状黒鉛を混合する方法、複数の鱗片状黒鉛に機械的外力を付与する方法、及び、上述の2つの方法を併用する方法がある。好ましくは、バインダー成分を用いずに機械的外力を付与して造粒する方法である。機械的外力を付与するための装置としては、たとえば、カウンタジェットミルAFG(登録商標、ホソカワミクロン株式会社製)、カレントジェット(登録商標、日清エンジニアリング株式会社製)、ACMパルペライザ(登録商標、ホソカワミクロン株式会社製)等の粉砕機、ハイブリダイゼーションシステム(登録商標、株式会社奈良機械製作所製)、メカノハイブリッド(登録商標、日本コークス工業株式会社製)である。

40

【0022】

人造黒鉛としては、例えば、コールタール・ピッチを原料としてメソフェーズ焼成炭素(バルクメソフェーズ)、コークス類(生コークス、グリーンコークス、ピッチコークス

50

、ニードルコークス、石油コークス等)等を黒鉛化したもの、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール、ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機物を焼成し、2500 ~ 3200 の温度で黒鉛化したものが挙げられる。なかでも、メソフェーズ焼成炭素やコークス類が好ましい。

【0023】

天然黒鉛及び人造黒鉛は、それぞれ単独で使用してもよいが、少なくとも、天然黒鉛を使用することが好ましい。また、耐久性をはじめとした電極性能の向上の観点からは、天然黒鉛及び人造黒鉛を混合して使用することが好ましく、この場合の質量比は、天然黒鉛/人造黒鉛で90/10~50/50であることが好ましく、85/15~60/40であることがより好ましい。上記範囲であれば、良好な電極特性と耐久性を発揮しやすくなる。

10

【0024】

負極活物質は特に限定されないが、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布において、体積積算が50%でのメジアン径(D50)は、パッキングの低下による電極密度低下の抑制の観点及び比表面積増加による副反応を抑制し初期充放電効率を向上させる観点から、7~15 μm であることが好ましい。上記観点から、14 μm 以下であることがより好ましく、また、9 μm 以上であることがより好ましい。なお、負極活物質が複数種ある場合は、これらを含めた全体で、D50が上記範囲を満たすことが好ましい。

20

【0025】

負極活物質の比表面積は、アンカー効果を得てピール強度を上げる観点及び比表面積増加による副反応を抑制し初期充放電効率を向上させる観点から、0.5~7 m^2/g であることが好ましい。上記観点から、0.8 m^2/g 以上であることがより好ましく、また、6 m^2/g 以下であることがより好ましい。なお、負極活物質が複数種ある場合は、これらを含めた全体で、比表面積が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0026】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、負極活物質の機能を効率的に発揮させる観点から、負極活物質層全量基準で、50~98.5質量%が好ましく、60~98質量%がより好ましい。

30

【0027】

負極活物質の嵩密度は、初期充放電効率の向上の観点から、0.35 g/cm^3 以上であることが好ましく、0.4 g/cm^3 以上であることがより好ましい。また、パッキングの低下による電極密度低下の抑制の観点から、0.75 g/cm^3 以下であることが好ましく、0.7 g/cm^3 以下であることがより好ましい。なお、負極活物質が複数種ある場合は、これらを含めた全体で、嵩密度が上記範囲を満たすことが好ましい。嵩密度は実施例に記載の方法により測定することができる。

【0028】

負極活物質層は、導電助剤を含有してもよい。導電助剤は、上記負極活物質よりも導電性が高い材料が使用され、具体的には、カーボンブラック、カーボンナノファーバー、カーボンナノチューブ、黒鉛粒子などの炭素材料が挙げられる。

40

負極活物質層において、導電助剤が含有される場合、その含有量は、負極活物質層全量基準で、1~30質量%であることが好ましく、2~25質量%であることがより好ましい。

【0029】

負極活物質層に含有される負極用バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、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(PVDF-HFP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素含有樹脂、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などのアクリル樹脂、ポリ酢酸ビ

50

ニル、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアクリロニトリル（PAN）、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリ（メタ）アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びポリビニルアルコール等が挙げられる。これらバインダーは、1種単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、カルボキシメチルセルロースなどは、ナトリウム塩などの塩の態様にて使用されていてもよい。

上記例示の中でも、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの塩との組み合わせが好ましい。この場合、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの塩との質量比率（スチレンブタジエンゴム／カルボキシメチルセルロースの塩）は、30／70～70／30であることが好ましく、40／60～60／40であることがより好ましい。

【0030】

負極活物質層における負極用バインダーの含有量は、負極活物質層全量基準で、1.5～40質量％であることが好ましく、2.0～25質量％がより好ましい。

【0031】

負極活物質層の厚みは、特に限定されないが、10～200 μm であることが好ましく、50～150 μm であることがより好ましく、70～110 μm であることがさらに好ましい。

【0032】

[負極集電体]

負極集電体を構成する材料としては、例えば、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル、ステンレス鋼等の導電性を有する金属が挙げられ、これらの中ではアルミニウム又は銅が好ましく、銅がより好ましい。負極集電体は、一般的に金属箔からなり、その厚さは、特に限定されないが、1～50 μm が好ましい。

【0033】

[負極の製造方法]

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極活物質、負極用バインダー、及び必要に応じて配合される導電助剤、溶媒を含有する負極活物質層用組成物を、負極集電体上に塗布し乾燥した後、加圧プレスすることにより製造することができる。

【0034】

負極活物質層用組成物における溶媒としては、水、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミドなどを使用する。負極活物質層用組成物の固形分濃度は、好ましくは5～75質量％、より好ましくは20～65質量％である。

【0035】

加圧プレスは、ロールプレスなどにより行えばよい。所望の電極密度及び電解液浸透速度を得る観点から、既述のとおり、プレス圧は400～1200N/mの範囲、好ましくは500～1000N/mの範囲、より好ましくは550～900N/mの範囲で調整することが好ましい。

【0036】

<リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を含み、具体的には、正極と、正極と対向するように配置される上記負極と、正極と負極との間に配置されるセパレータとを備えている。

【0037】

(正極)

本発明のリチウムイオン二次電池における正極は、正極活物質層を有し、好ましくは正極集電体と、正極集電体上に積層された正極活物質層とを有する。

【0038】

10

20

30

40

50

正極活物質層に使用される正極活物質としては、金属酸リチウム化合物が挙げられる。金属酸リチウム化合物としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等が例示できる。また、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などであってもよい。さらに、リチウム以外の金属を複数使用したものでよく、三元系と呼ばれるNCM (ニッケルコバルトマンガン) 系酸化物、NCA (ニッケルコバルトアルミニウム系) 系酸化物などを使用してもよい。これら中では、NCAが好ましい。

正極活物質層における正極活物質の含有量は、正極活物質層全量基準で、50~98.5質量%が好ましく、70~98質量%がより好ましく、85~96質量%がさらに好ましい。

【0039】

正極活物質は、粒子状であることが好ましい。正極活物質は、特に限定されないが、そのメジアン径が0.5~50 μm であることが好ましく、1~30 μm であることがより好ましい。

【0040】

(正極活物質用バインダー)

正極活物質層は、正極活物質及び導電助剤が正極用バインダーによって結着されて構成される。正極用バインダーの具体例としては、負極活物質層に含有される負極用バインダーで挙げられたものと同様である。

【0041】

正極活物質層における正極用バインダーの含有量は、正極活物質層全量基準で、1~40質量%であることが好ましく、2~20質量%がより好ましく、3~10質量%がさらに好ましく、3~7質量%が特に好ましい。

【0042】

正極活物質層の厚みは特に限定されないが、10~200 μm であることが好ましく、50~150 μm であることがより好ましい。

【0043】

正極集電体を構成する材料としては、例えば、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル、ステンレス鋼等の導電性を有する金属が挙げられ、好ましくはアルミニウム又は銅、より好ましくはアルミニウムが使用される。正極集電体は、一般的に金属箔からなり、その厚さは、特に限定されないが、1~50 μm が好ましい。

【0044】

正極は、正極活物質、正極用バインダー、及び必要に応じて配合される導電助剤、溶媒を含有する正極活物質層用組成物を、正極集電体上に塗布し乾燥した後、加圧プレスすることにより製造することができる。加圧プレスは、ロールプレスなど公知の方法によって行うことができる。加圧する際の圧力(線圧)は、好ましくは100~500kN/mである。

【0045】

(セパレータ)

本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、負極と正極との間に配置されるセパレータを備える。セパレータにより、正極及び負極の間の短絡が効果的に防止される。また、セパレータは、後述する電解質を保持してもよい。

セパレータとしては、多孔性の高分子膜、不織布、ガラスファイバー等が挙げられ、これらの中では多孔性の高分子膜が好ましい。多孔性の高分子膜としては、エチレン系多孔質フィルムなどのオレフィン系多孔質フィルムが例示される。

【0046】

(絶縁層)

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極活物質層上又は正極活物質層上に絶縁層を備えるものであってもよい。絶縁層により正極及び負極の間の短絡が効果的に防止される。絶縁層は、好ましくは、絶縁性微粒子と絶縁層用バインダーとを含み、絶縁性微粒子が絶

10

20

30

40

50

縁層用バインダーによって結着されて構成された多孔質構造を有する層である。

【0047】

絶縁性微粒子は、絶縁性であれば特に限定されず、有機粒子、無機粒子の何れであってもよい。具体的な有機粒子としては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋スチレン-アクリル酸共重合体、架橋アクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸リチウム)、ポリアセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の有機化合物から構成される粒子が挙げられる。無機粒子としては二酸化ケイ素、窒化ケイ素、アルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニア、窒化ホウ素、酸化亜鉛、二酸化スズ、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、フッ化カリウム、フッ化リチウム、クレイ、ゼオライト、炭酸カルシウム等の無機化合物から構成される粒子が挙げられる。また、無機粒子は、ニオブ-タンタル複合酸化物、マグネシウム-タンタル複合酸化物等の公知の複合酸化物から構成される粒子であってもよい。絶縁性微粒子は1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

10

絶縁性微粒子のメジアン径は、絶縁層の厚さよりも小さければ特に限定されず、例えば0.001~1 μm 、好ましくは0.05~0.8 μm 、より好ましくは0.1~0.6 μm である。

絶縁層に含有される絶縁性微粒子の含有量は、絶縁層全量基準で、好ましくは15~95質量%、より好ましくは40~90質量%、更に好ましくは60~85質量%である。絶縁性微粒子の含有量が上記範囲内であると、絶縁層は、均一な多孔質構造が形成でき、かつ適切な絶縁性が付与される。

20

【0048】

絶縁層用バインダーとしては、上記した負極用バインダーと同種のものが使用できる。絶縁層における絶縁層用バインダーの含有量は、絶縁層全量基準で、5~50質量%であることが好ましく、10~45質量%がより好ましく、15~40質量%が更に好ましい。

絶縁層の厚さは、1~10 μm が好ましく、2~8 μm がより好ましく、3~7 μm が更に好ましい。

【0049】

(電解質)

本発明のリチウムイオン二次電池は、電解質を備える。電解質は特に限定されず、リチウムイオン二次電池で使用される公知の電解質を使用すればよい。電解質としては例えば電解液を使用する。

30

【0050】

電解液としては、有機溶媒と、電解質塩を含む電解液が例示できる。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、メチルアセテートなどの極性溶媒、又はこれら溶媒の2種類以上の混合物が挙げられる。

40

電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiPF_6SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 、リチウムビスオキサレートポラート($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)等のリチウムを含む塩が挙げられる。また、有機酸リチウム塩-三フッ化ホウ素錯体、 LiBH_4 等の錯体水素化物等の錯体が挙げられる。これらの塩又は錯体は、1種単独で使用してもよいが、2種以上の混合物であってもよい。

【0051】

また、電解質は、上記電解液に更に高分子化合物を含むゲル状電解質であってもよい。

50

高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸メチル等のポリアクリル系ポリマーが挙げられる。なお、ゲル状電解質は、セパレータとして使用されてもよい。

【0052】

電解質は、負極及び正極間に配置されればよく、例えば、電解質は、上記した負極、正極、及びセパレータが内部に収納されたバッテリーセル内に充填される。また、電解質は、例えば、負極又は正極上に塗布されて負極及び正極間に配置されてもよい。

【0053】

リチウムイオン二次電池は、負極、正極がそれぞれ複数積層された多層構造であってもよい。この場合、負極及び正極は、積層方向に沿って交互に設けられればよい。また、セパレータは各負極と各正極の間に配置されればよく、絶縁層を設ける場合は、負極 - セパレータ間又は正極 - セパレータ間に設けられればよい。

10

【実施例】

【0054】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】

[測定及び評価]

得られたリチウムイオン二次電池用負極等は、以下の方法により測定、評価した。結果を下記表1に示す。

20

【0056】

(負極活物質層の電極密度)

各実施例で作製した負極電極の質量をA(g)とし、負極集電体の質量をB(g)とし、負極電極における負極活物質層の表面積をC(cm²)とし、負極活物質層の厚みをD(cm)として、下記式から電極密度を求めた。

$$\text{式：電極密度 (g / cm}^3\text{)} = (A - B) / (C \times D)$$

【0057】

(電解液浸透速度)

各実施例で作製した負極電極を10×70mmに切り出し、後述の手順で作製した電解液が底面から10mm入ったピーカーの電解液の液面に、負極電極の負極活物質層表面が接触するように固定した。

30

電極の負極活物質層表面と電解液が接触した直後を0秒とし、そこから30分間保持した。

液面以上に電解液(エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を3:7の体積比(EC:DEC)で混合した溶媒)が上がった部分を計測し、下記式により浸透速度を算出した。

$$\text{(電解液浸透速度)} = \text{(電解液の液面からの上昇距離 (cm))} / \text{(浸漬時間 (分))}$$

【0058】

(負極活物質の嵩密度)

JIS K 6219-2に準拠して、負極活物質の嵩密度を求めた。

40

【0059】

(充放電初期効率)

各実施例及び比較例で作製した試験用コインセルを用い、初回の充放電において、0.25mAの定電流で0Vまで充電を行い、次いで0V(V vs Li/Li⁺)の定電圧で0.05mAになるまで充電した。その後、0.25mAの定電流で1.5V(V vs Li/Li⁺)まで放電した。その際の充放電効率を下記の式で計算した

$$\text{(充放電効率 (\%))} = \text{(放電容量 (mAh))} / \text{(充電容量 (mAh))}$$

【0060】

初期充放電効率評価結果 (%)

A: 90%以上

50

- B : 88%以上90%未満
 C : 85%以上88%未満
 D : 85%未満

なお、A及びBが合格である。

【0061】

(入力特性)

実施例及び比較例で作製した試験用コインセルを用い、0.25mAもしくは1.25mAの定電流で0Vまで充電を行い、次いで0V (V vs Li/Li⁺)の定電圧で0.05mAになるまで充電した。その後、0.25mAの定電流で1.5V (V vs Li/Li⁺)まで放電した地点で放電完了とする。この際の充電容量の比を計算し以下基準で入力特性を評価した。

(入力特性(%)) = (1.25mA時充電容量) / (0.25mA時充電容量(mAh))

【0062】

入力特性評価結果(%)

- A : 60%以上
 B : 45%以上60%未満
 C : 30%以上45%未満
 D : 30%未満

なお、A及びBが合格である。

【0063】

(容量)

0.25mAの定電流で0Vまで充電を行い、次いで0V (V vs Li/Li⁺)の定電圧で0.05mAになるまで充電した。その後、0.25mAの定電流で1.5V (V vs Li/Li⁺)まで放電した。上記の充放電サイクルを3回繰り返し3回目の放電容量を容量値とした。

【0064】

容量(mAh)の評価結果

- A : 6.5mAh以上
 B : 5mAh以上6.5mAh未満
 C : 4mAh以上5mAh未満
 D : 4mAh未満

なお、A及びBが合格である。

【0065】

(ピール試験)

実施例及び比較例で得られた負極電極を幅10mm、長さ150mmに切り出した。負極活物質層を両面テープで剥離試験用治具に貼り付けて、負極を貼り付けた面に対して平行に、長さ方向の片端をつまんで電極を5cm/minで引っ張り、負極活物質層がはがれるときの強度(ピール強度)を測定した。

【0066】

ピール試験測定結果(N/m)

- A : 7以上
 B : 5以上~7未満
 C : 3.5以上~5未満
 D : 3.5未満の場合

なお、A及びBが合格である。

【0067】

[使用した材料]

(1)負極活物質

天然黒鉛A・・・比表面積：4.9m²/g、D50：12μm、嵩密度：0.5g/

10

20

30

40

50

cm^3

天然黒鉛 B・・・比表面積： $0.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、D50： $13 \mu\text{m}$ 、嵩密度： $0.46 \text{ g} / \text{cm}^3$

天然黒鉛 C・・・比表面積： $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、D50： $10 \mu\text{m}$ 、嵩密度： $0.6 \text{ g} / \text{cm}^3$

天然黒鉛 D・・・比表面積： $4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、D50： $13 \mu\text{m}$ 、嵩密度： $0.65 \text{ g} / \text{cm}^3$

【0068】

人造黒鉛 A・・・比表面積： $0.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、D50： $10 \mu\text{m}$ 、嵩密度： $0.7 \text{ g} / \text{cm}^3$

人造黒鉛 B・・・比表面積： $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、D50： $6 \mu\text{m}$ 、嵩密度： $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$

【0069】

(2) 導電助剤

super P：カーボンブラック

【0070】

[実施例1]

(負極の作製)

負極活物質として天然黒鉛 A を 98 質量部と、負極用バインダーとして、スチレンブタジエンゴム 1 質量部、カルボキシメチルセルロース (CMC) のナトリウム塩を 1 質量部と、溶媒として水とを混合し、固形分 55 質量% に調整した負極活物質層用組成物を得た。この負極活物質層用組成物を、負極集電体としての厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布して 100 で乾燥した。その後、両面に負極活物質層用組成物を塗布した負極集電体を、線圧 $600 \text{ kN} / \text{m}$ でローラにより加圧プレスし負極とした。負極活物質層の密度は $1.6 \text{ g} / \text{cc}$ であった。作製した負極電極を打ち抜き、セル作製に使用した。なお、負極の寸法は 16 mm であり、該寸法のうち、負極活物質層が塗布された寸法は 16 mm であった。また、両面に形成された負極活物質層の厚さは、片面あたり $80 \mu\text{m}$ であった。

【0071】

(電解液の調製)

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を 3 : 7 の体積比 (EC : DEC) で混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解して、電解液を調製した。

【0072】

(リチウムイオン二次電池 (試験用コインセル) の製造)

作製した負極と、対極として 16 mm に打ち抜いたリチウム金属箔、セパレータとして厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔質 PP 膜、電解液を用い、試験用コインセル (CR2032 型) を作製した。

【0073】

[実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 4]

下記表 1 に記載の配合、プレス圧とした以外は実施例 1 と同様にして負極を作製した。なお、負極活物質を 2 種使用している場合の D50、比表面積、嵩密度は、負極活物質全体の値である。

その後、実施例 1 と同様にして試験用コインセルを作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0074】

10

20

30

40

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
負極活物質層の材料	負極活物質 :天然黒鉛	種類	A	A	B	C	A	D	-	A	A
		量(質量部)	98.0	78.4	98.0	98.0	59.0	96.0	-	78.4	78.4
	負極活物質 :人造黒鉛	種類	-	A	-	-	A	-	B	A	A
		量(質量部)	-	19.6	-	-	39.0	-	98.0	19.6	19.6
	導電助剤の量(質量部)		-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
	負極用 バインダー	SBRの量 (質量部)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00	1.00	1.00
cmcの量 (質量部)		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00	1.00	1.00	
負極活物質層中への電解液浸透速度 (cm/min)		0.045	0.040	0.042	0.050	0.044	0.03	0.015	0.01	0.05	
負極活物質層の電極密度(g/cm ³)		1.6	1.7	1.6	1.6	1.57	1.6	1.5	2.1	1.2	
負極活物質のD50(μm)		12	12	13	10	11	13	6	12	12	
負極活物質の比表面積(m ² /g)		5	5	0.9	1.5	3	4.5	8	5	5	
負極活物質のかさ密度(g/cm ³)		0.50	0.50	0.46	0.60	0.48	0.68	0.30	0.50	0.50	
作製条件	プレス圧(N/m)	600	700	750	600	800	500	800	1000	150	
評価	充放電初期効率	A	A	A	A	B	D	D	D	A	
	入力特性	B	B	B	A	A	D	A	A	A	
	容量	A	A	A	A	A	A	A	C	D	
	ピール強度	A	A	B	B	A	A	C	A	D	

10

20

【符号の説明】

【0075】

10 リチウムイオン二次電池用電極

11 電極活物質層

13 電極集電体

【図 1】

