

(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2010-267540

(P2010-267540A)

(43) 公開日 平成22年11月25日(2010.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 4	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 0 3	5 H 0 5 0
CO 1 B 31/04 (2006.01)	CO 1 B 31/04 1 0 1 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-118965 (P2009-118965)
 (22) 出願日 平成21年5月15日 (2009.5.15)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 眞一
 (72) 発明者 村岡 芳幸
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 武野 光弘
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

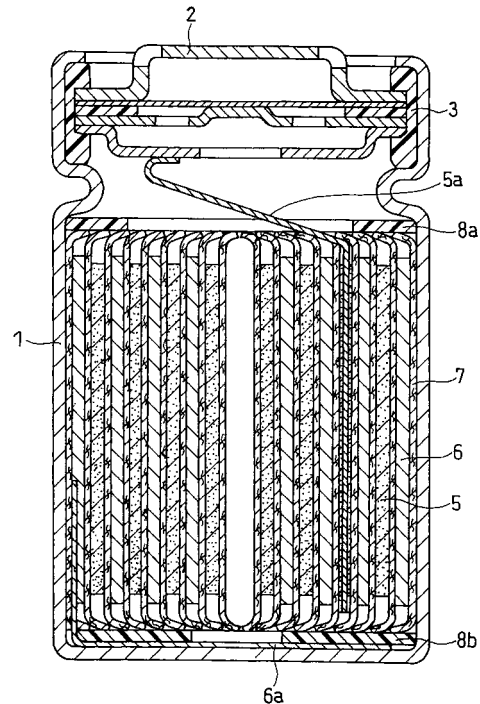
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池容量を維持するとともに、負極表面でのリチウムの析出を抑制することで、サイクル寿命特性と、電池容量とを優れたバランスで両立した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極集電体と正極活物質層とを含む正極、負極集電体と負極活物質層とを含む負極、正極と負極との間に介在する多孔質絶縁層および非水電解質を備え、負極活物質層は、黒鉛粒子を含み、負極活物質層の表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度が、負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低い、非水電解質二次電池。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体と正極活物質層とを含む正極、負極集電体と負極活物質層とを含む負極、前記正極と前記負極との間に介在する多孔質絶縁層および非水電解質を備え、

前記負極活物質層は、黒鉛粒子を含み、

前記負極活物質層の表面側に分布する前記黒鉛粒子の黒鉛化度が、前記負極集電体側に分布する前記黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低い、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記負極活物質層の表面側に分布する前記黒鉛粒子の表面の少なくとも一部が非晶質化している、請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 3】

前記負極活物質層の厚さ方向において、前記黒鉛粒子の黒鉛化度が段階的に変化している、請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記負極活物質層の厚さ方向において、前記黒鉛粒子の黒鉛化度が連続的に変化している、請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

波長 5 1 4 3 のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、Gバンドのピークの強度をIGとし、Dバンドのピークの強度をIDとするとき、前記負極活物質層の表面側におけるピーク強度比ID/IGが0.25以上、1.0以下であり、負極活物質層の集電体側におけるピーク強度比ID/IGが0.01以上、0.25未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池の負極の改良に関し、特に負極活物質層に含まれる黒鉛粒子の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解質二次電池は、高い作動電圧と高エネルギー密度とを有する二次電池として、携帯電話、ノートパソコン、ビデオカムコーダなどのポータブル電子機器の駆動用電源として広く用いられている。最近では、上記のような小型民生用途のみならず、電力貯蔵用や電気自動車用の高出力型非水電解質二次電池の開発も急速に進められている。

30

【0003】

代表的な非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、金属リチウムに対して4V級の高電位を有するリチウム含有複合酸化物が用いられている。例えば、六方晶構造を有するLiCoO₂、LiNiO₂、およびスピネル構造を有するLiMn₂O₄が代表的なリチウム含有複合酸化物である。これらの中でも、作動電圧が高く、高エネルギー密度が得られるLiCoO₂が主に正極活物質として用いられている。

【0004】

また、負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る炭素材料が用いられている。特に、フラットな放電電位と高容量とを実現する観点から、黒鉛粒子が主に用いられている。黒鉛化度が高いほど、すなわち、黒鉛の含有率が大きいほど、炭素材料は高い容量密度を有する。

40

【0005】

ここで、正極および負極を作製する際には、正極活物質層および負極活物質層の圧延を行う。ただし、黒鉛を含む負極活物質層を圧延すると、黒鉛のベール面が一方に配向しやすい。その結果、リチウムイオンが挿入する入口となる黒鉛のエッジ面が負極表面側に配向しなくなり、充放電反応時の正負極間の反応抵抗が大きくなる傾向がある。反応抵抗が大きくなると、金属リチウムが負極表面に析出し、サイクル寿命特性が低下する。

50

【0006】

そこで、特許文献1は、黒鉛層とアモルファスカーボン層とを有する多層膜で構成された負極を用いることを提案している。アモルファスカーボン層は、電解液と接触しやすい位置に配置されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平8-153514号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

特許文献1のように黒鉛層とアモルファスカーボン層とを有する多層膜を用いる場合、充放電反応時の正負極間の反応抵抗を小さくすることができると考えられる。しかし、アモルファスカーボン層は容量密度が小さいため、電池容量が大きく低下する。また、アモルファスカーボン層は不可逆容量が大きいため、電池のエネルギー密度が低下する。

【0009】

そこで、本発明は、電池容量を維持するとともに、負極活物質層の表面でのリチウムの析出を抑制することで、サイクル寿命特性と、電池容量とを優れたバランスで両立した非水電解質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】

20

【0010】

本発明は、正極集電体と正極活物質層とを含む正極、負極集電体と負極活物質層とを含む負極、正極と負極との間に介在する多孔質絶縁層および非水電解質を備え、

負極活物質層は、黒鉛粒子を含み、負極活物質層の表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度が、負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低い、非水電解質二次電池を提供する。

【0011】

負極活物質層の表面側に黒鉛化度が低い黒鉛粒子を分布させることで、充放電反応時の反応抵抗を小さくすることができる。そのため、負極活物質層の表面におけるリチウムの析出が抑制され、電極の不可逆容量を小さくすることができる。よって、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性が大きく向上する。

30

さらに、本発明によれば、圧延によるベール面の配向が起こりにくいため、負極活物質層の表面側においてリチウムイオンの負極への挿入が容易になる。これにより、非水電解質の粘度が高くなる低温でも良好な充放電特性が得られる。

【0012】

また、負極活物質層の集電体側においては、黒鉛化度が高い黒鉛粒子が分布しているため、電池容量および活物質密度を良好に維持することができる。すなわち、本発明によれば、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性と、電池容量とを優れたバランスで両立することができる。

【0013】

40

ここで、負極活物質層の表面側とは、負極活物質層の表面から、負極活物質層の全厚の50%以下の領域をいい、負極活物質層の集電体側とは、負極活物質層の集電体との接触面から、負極活物質層の全厚の50%未満の領域をいう。

【0014】

負極活物質層の表面側に分布する黒鉛粒子としては、表面の少なくとも一部が、非晶質化した黒鉛粒子が好ましい。

黒鉛粒子の黒鉛化度は、負極活物質層の厚さ方向において、段階的に変化していてもよく、連続的に変化していてもよい。この場合、黒鉛化度は、平均的に負極活物質層の表面側から集電体側に向かって高くなっていけばよい。

本発明の負極は、波長5143 nmのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析

50

において、Gバンドのピークの強度を I_G とし、Dバンドのピークの強度を I_D とすると、前記負極活物質層の表面側におけるピーク強度比 I_D / I_G が、0.25以上、1.0以下であり、負極活物質層の集電体側におけるピーク強度比 I_D / I_G が0.01以上、0.25未満であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、電池容量を維持するとともに、負極活物質層の表面におけるリチウムの析出が抑制されるため、サイクル寿命特性と、電池容量とを優れたバランスで両立した非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0016】

【図1】本発明の一実施形態に係る円筒型の非水電解質二次電池を概略的に示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

非水電解質二次電池の負極は、シート状の負極集電体と、この片面または両面に形成された負極活物質層とを含む。負極活物質層は、必須成分として負極活物質を含み、任意成分として結着剤等を含む。本発明の負極活物質は、黒鉛粒子を含む。ここでは、黒鉛粒子とは、黒鉛構造を有する領域を含む粒子の総称である。よって、黒鉛粒子には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子などの他に、任意の黒鉛化度を有する炭素粒子が含まれる。

20

【0018】

黒鉛粒子を含む負極活物質層は、通常、黒鉛粒子を含む負極合剤と、液状成分とを混合し、得られたペーストを負極集電体に塗布した後、乾燥させ、圧延することにより得られる。このような圧延工程を経て形成された負極活物質層は、黒鉛粒子の黒鉛化度が大きい場合、黒鉛のベール面が負極集電体表面と平行に配向しやすい。そのため、充放電反応時の反応抵抗が大きくなる傾向がある。反応抵抗が過剰に大きくなると、充放電に伴い、負極の表面側においてリチウムが析出し、電池のサイクル寿命特性が低下するおそれがある。

【0019】

30

一方、負極活物質層において黒鉛粒子の黒鉛化度を過剰に小さくした場合、リチウムの析出の抑制には効果があるが、負極の容量密度が小さくなる。そのため、高容量かつ高出力が求められる非水電解質二次電池に適用することは難しい。

【0020】

そこで、本発明の非水電解質二次電池においては、負極活物質層の表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度を、負極活物質層の負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低くしている。

【0021】

黒鉛化度が低い黒鉛粒子を負極活物質層の表面側に分布させることで、負極表面におけるベール面の配向が抑制され、リチウムイオンが黒鉛のエッジ面に近づきやすくなる。そのため、充放電反応時の反応抵抗を小さくすることができ、負極活物質層の表面におけるリチウムの析出を抑制することができる。これにより、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性が向上する。

40

また、黒鉛化度が高い黒鉛粒子を負極活物質層の集電体側に分布させているため、電池容量および活物質密度を高いレベルで維持することができる。

【0022】

集電体側に近づくほど、圧延によるベール面の配向が起こりにくい。そのため、集電体側の黒鉛粒子の黒鉛化度を高くし、表面側の黒鉛粒子の黒鉛化度を低くすることで、ベール面の配向を効率よく制御することができる。また、反応抵抗の増大の抑制と、高い電池容量とを、高いレベルで両立することができる。

50

【0023】

例えば、負極活物質層の表面側にアモルファス粒子と黒鉛粒子との混合物を分布させた場合、表面側の面の全体で黒鉛化度が不均一になる。この場合、電極表面で局所的な電圧の上昇等が起こり、反応が不均一になる。また、表面側に分布する黒鉛粒子のベール面は配向するので、充電受け入れ性の改善には限界がある。よって、本発明では、黒鉛化度が低い黒鉛粒子を負極活物質層の表面側の全面に分布させることが好ましい。黒鉛粒子の黒鉛化度は、負極活物質層の最表面の全面において、均一であることが好ましい。

【0024】

黒鉛化度は、平均的に負極活物質層の表面側から負極集電体側に向かって高くなっていればよく、負極活物質層の内部で局所的に黒鉛化度が低くなっている領域が含まれていてもよい。

10

【0025】

表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度が、負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低い負極活物質層は、例えば、以下の方法で作製することができる。

炭素材料を所定の条件（温度、圧力等）で焼成したり、黒鉛粒子に所定の非晶質化処理を施すことにより、所定の黒鉛化度を有する黒鉛粒子を得る。得られた黒鉛粒子と、結着剤と、液状成分とを混合して、負極活物質ペーストを調製する。このとき、黒鉛粒子の黒鉛化度を変化させて、黒鉛化度が異なる第1負極活物質ペーストおよび第2負極活物質ペーストをそれぞれ調製する。

20

【0026】

黒鉛化度が高い黒鉛粒子を含む第1負極活物質ペーストを集電体に塗布し、乾燥させて、第1層を形成する。その後、黒鉛化度が低い黒鉛粒子を含む第2負極活物質ペーストを、第1層に塗布することで、第2層を形成する。これにより、表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度が、負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低い負極活物質層が得られる。

【0027】

黒鉛化度の異なる黒鉛粒子は、例えば、炭素材料を焼成する際の温度条件を変えたり、炭素材料を焼成する際の圧力を変えたり、結晶化しやすい炭素材料と、結晶化しにくい炭素材料とを併用したりすることで得られる。黒鉛化度が低い黒鉛粒子は、炭素材料を焼成する際の温度を低くしたり、炭素材料を焼成する際の圧力を低くしたり（例えば、真空下）、結晶化しにくい炭素材料を用いたりすることで得られる。

30

【0028】

黒鉛粒子の黒鉛化度を測定する方法としては、例えばラマンスペクトル分析が挙げられる。波長5143 nmのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、Gバンドのピークの強度をIGとし、Dバンドのピークの強度をIDとすると、負極活物質層の表面側におけるピーク強度比 R_1 (ID/IG)は0.25以上、1.0以下であることが好ましく、0.4以上、1.0以下であることがより好ましい。また、負極活物質層の集電体側におけるピーク強度比 R_2 (ID/IG)は0.01以上、0.25未満であることが好ましい。このようなピーク強度比を示す負極活物質層は、表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度が、負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低くなっているといえる。上記のピーク強度比を示す負極活物質層は充放電反応時の反応抵抗がより小さくなるため、非水電解質二次電池のサイクル寿命特性が大きく向上する。ここで、ピークの強度とは、ピークの高さを意味する。

40

【0029】

Dバンドのピークは、およそ1350~1370 cm^{-1} の範囲に現れるピークであり、結晶性が低い炭素が存在することを示す、欠陥由来のピークである。Gバンドのピークは、およそ1580~1620 cm^{-1} の範囲に現れるピークであり、黒鉛構造に由来するピークである。

【0030】

負極活物質層の表面側におけるピーク強度比 R_1 と、集電体側におけるピーク強度比 R_2

50

との比 (R_1 / R_2) は、リチウムイオンの受入性および活物質容量が向上する観点から、 $1.5 \sim 100$ であることが好ましく、 $3 \sim 20$ であることがより好ましい。

【0031】

負極活物質層の表面側におけるピーク強度比は、負極活物質層のうち、負極集電体と対向していない面のラマンスペクトル分析を行うことで求められる。負極活物質層の集電体側におけるピーク強度比は、負極活物質層を負極集電体から剥離した後、集電体と接触していた面のラマンスペクトル分析を行うことで求められる。ラマンスペクトル分析は、例えば市販のレーザラマン分光装置（（株）堀場製作所製のLabRAM HR-800等）を用いて行えばよい。

【0032】

負極活物質層の表面側に分布する黒鉛粒子の表面の少なくとも一部は、非晶質化していることが好ましく、ほぼ全面が非晶質化していることがより好ましい。これにより、黒鉛粒子の表面の構造がランダムになり、リチウムイオンの挿入サイトが増加する。よって、充放電反応時の反応抵抗をより小さくすることができる。

【0033】

黒鉛粒子の少なくとも一部が非晶質化している状態は、例えば市販のレーザラマン分光装置（（株）堀場製作所製のLabRAM HR-800等）により確認することができる。

【0034】

表面の少なくとも一部が非晶質化した黒鉛粒子は、例えば黒鉛粒子の表面に非晶質層を付着させることで得られる。黒鉛粒子の表面に非晶質層を付着させる方法は特に限定されないが、例えば、天然黒鉛粒子の表面を、溶融ピッチ等のピッチ類で被覆する。その後、表面が被覆された天然黒鉛粒子の表面を、 500 以上 2000 以下程度の温度で焼成し、炭素化することで、表面の少なくとも一部が非晶質化した黒鉛粒子が得られる。なお、非晶質層は、このような液相中で形成されたものに限定されず、気相中で形成されたものであってもよい。

【0035】

また、黒鉛材料にメカニカル処理を行うことでも、表面の少なくとも一部が非晶質化した黒鉛粒子が得られる。メカニカル処理には、例えばボールミル等を用いればよい。

【0036】

本発明の一形態では、負極活物質層の表面側から集電体側に向かって、黒鉛粒子の黒鉛化度は段階的に変化している。リチウムイオン受入性が重要である負極活物質層の表面側において黒鉛化度を低くし、配向が起こりにくい集電体側において黒鉛化度を高くすることで、リチウムイオンの受入性と、電池容量とを高いレベルで両立することができる。

黒鉛粒子の黒鉛化度は、3段階以上に変化していてもよい。

【0037】

黒鉛粒子の黒鉛化度が、厚さ方向において段階的に変化している負極活物質層は、例えば、以下の方法で得られる。まず、それぞれ黒鉛化度が異なる黒鉛粒子を含む、複数の負極活物質ペーストを調製する。最も黒鉛化度が高い黒鉛粒子を含む第1負極活物質ペーストを負極集電体に塗布し、乾燥させて、第1層を形成する。次に、第1負極活物質ペーストよりも黒鉛化度が低い黒鉛粒子を含む、第2負極活物質ペーストを用いて、第1層の上に第2層を形成する。同様の工程を所定の回数繰り返した後、圧延する。これにより、黒鉛粒子の黒鉛化度が厚さ方向において段階的に変化している負極活物質層を作製することができる。

【0038】

本発明の別の形態では、負極活物質層の表面側から集電体側に向かって、黒鉛粒子の黒鉛化度が連続的に変化している。負極活物質層の厚さ方向における黒鉛化度の変化の度合いは、一定であっても良く、一定でなくてもよい。このとき、負極活物質層の負極集電体側から表面側に向かって、黒鉛化度が平均的に減少していれば、局所的に黒鉛化度が増加していてもよい。

【0039】

10

20

30

40

50

黒鉛粒子の形状は、例えば鱗片状、球状、針状等が挙げられる。なかでも、球状の黒鉛粒子は、充填性が向上するため好ましい。

【0040】

黒鉛粒子の平均粒径は、リチウムイオンの受け入れ性および黒鉛粒子の充填性が向上する点で、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、ここで黒鉛粒子の平均粒径とは、黒鉛粒子の体積粒度分布におけるメディアン径(D50)である。黒鉛粒子の体積粒度分布は、例えば市販のレーザー回折式の粒度分布測定装置により測定することができる。

【0041】

負極活物質層全体に占める黒鉛粒子の重量割合は、電池の高容量化の観点から、例えば90重量%以上であることが好ましく、99重量%以上であることがより好ましい。結着剤の量は特に限定されないが、例えば負極活物質層全体の0.5~7重量%であればよい。

10

負極活物質層の厚さは、例えば $90 \sim 220 \mu\text{m}$ であり、負極活物質層の空隙率は、例えば5~30%である。

【0042】

負極の結着剤は特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

20

【0043】

負極集電体は特に限定されないが、例えば、ステンレス鋼、銅などからなるシートまたは箔を用いることができる。

【0044】

本発明の非水電解質二次電池は、上記の負極を含むものであり、その他の構成は特に限定されない。

正極は、例えばシート状の正極集電体と、この片面または両面に形成された正極活物質層とを含む。正極活物質層は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として導電材や結着剤を含む。

【0045】

正極は、例えば、正極活物質と、カーボンブラックなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含むペーストを、アルミニウム箔などの正極集電体に塗布した後、乾燥させ、圧延することにより得られる。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。リチウム含有遷移金属化合物の代表的な例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < y + z < 1$)などを挙げることができる。正極の結着剤は、例えば、負極の結着剤として挙げたものと同様の結着剤を用いることができる。

30

【0046】

非水電解質としては、非水溶媒およびこれに溶解するリチウム塩からなる液状の電解質が好ましい。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート類と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類との混合溶媒が一般的に用いられる。また、 γ -ブチロラクトンやジメトキシエタンなども用いられる。リチウム塩としては、無機リチウムフッ化物やリチウムイミド化合物などが挙げられる。無機リチウムフッ化物としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 等が挙げられ、リチウムイミド化合物としては $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。

40

【0047】

多孔質絶縁層(セパレータ)としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからなる微多孔性フィルムが一般に用いられている。多孔質絶縁層の厚みは、例えば $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

50

【 0 0 4 8 】

本発明は、円筒型、扁平型、コイン型、角形など、様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能であり、電池の形状は特に限定されない。

【 0 0 4 9 】

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明が下記の実施例に限定されるわけではない。

【実施例】

【 0 0 5 0 】

《実施例 1》

(a) 負極の作製

第 1 黒鉛粒子として、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の球状天然黒鉛を用いた。第 1 黒鉛粒子と、結着剤であるスチレンブタジエンゴム (S B R) と、水とを混合して、第 1 負極活物質ペーストを調製した。ここで、S B R の量は、第 1 黒鉛粒子 100 重量部あたり 1.0 重量部とした。

10

【 0 0 5 1 】

また、上記の第 1 黒鉛粒子と同じ球状天然黒鉛をボールミルで 12 時間メカニカル処理することにより、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の第 2 黒鉛粒子を調製した。(株)堀場製作所製のレーザーラマン分光装置である LabRAM HR-800 を用いて確認したところ、得られた第 2 黒鉛粒子は、その表面の一部が非晶質化していた。第 2 黒鉛粒子と、結着剤である S B R と、水とを混合して、第 2 負極活物質ペーストを調製した。ここで、S B R の量は、第 2 黒鉛粒子 100 重量部あたり 1.0 重量部とした。

20

【 0 0 5 2 】

第 1 負極活物質ペーストを、負極集電体である電解銅箔 (厚さ $8 \mu\text{m}$) の両面に塗布した後、110 で乾燥させて、第 1 層を形成した。次に、第 2 負極活物質ペーストを、第 1 層の上に塗布した後、110 で乾燥させて、第 2 層を形成した。その後、圧延を行い、厚さ $188 \mu\text{m}$ の負極を得た。第 1 層および第 2 層からなる負極活物質層の厚さは、片面あたり $90 \mu\text{m}$ であった。なお、第 1 層の厚さは片面あたり $45 \mu\text{m}$ であり、第 2 層の厚さは片面あたり $45 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 3 】

得られた負極について、波長 5143 nm のアルゴンレーザー光を用いてラマンスペクトル分析を行い、Dバンドのピークの強度 I_D と、Gバンドのピークの強度 I_G とのピーク強度比 (I_D / I_G) を求めた。負極活物質層の表面側におけるピーク強度比 (R_1) I_D / I_G は 0.5 であり、負極活物質層の集電体側におけるピーク強度比 (R_2) I_D / I_G は、0.15 であった。これにより、実施例 1 の負極は、負極活物質層の表面側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度が、負極集電体側に分布する黒鉛粒子の黒鉛化度よりも低くなっていることがわかった。負極活物質層の表面側におけるピーク強度比 R_1 と、集電体側におけるピーク強度比 R_2 との比 (R_1 / R_2) は、3.3 であった。

30

【 0 0 5 4 】

(b) 正極の作製

正極活物質には、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ を用いた。

40

正極活物質 100 重量部と、導電材であるアセチレンブラック 1.3 重量部と、結着剤である P V D F の N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶液とを混合して、正極活物質ペーストを調製した。ここで、P V D F の量は、正極活物質 100 重量部あたり 1.0 重量部とした。

【 0 0 5 5 】

正極活物質ペーストを、正極集電体であるアルミニウム箔の両面に塗布した後、110 で乾燥させ、圧延を行った。これにより、厚さ $155 \mu\text{m}$ の正極を得た。正極集電体に形成された正極活物質層の厚さは、片面あたり $70 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 6 】

(c) 非水電解質の調製

50

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比が1：3である混合溶媒に、5重量%のビニレンカーボネートを添加し、1.4 mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解し、非水電解質を得た。

【0057】

(d) 円筒型リチウムイオン二次電池の作製

以下の手順で図1に示すような円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0058】

正極5の集電体にアルミニウム製の正極リード5aを取り付け、負極6の集電体にニッケル製の負極リード6aを取り付けた。その後、正極と負極との間に厚さ20μmのポリエチレン製の微多孔質フィルムからなるセパレータ7を介して捲回し、電極群を構成した。

10

【0059】

次に、電極群の上部および下部には、上部絶縁板8aおよび下部絶縁板8bをそれぞれ配置した。負極リード6aを電池ケース1の内側に溶接し、正極リード5aを、内圧作動型の安全弁を有する封口板2に溶接した。電極群を電池ケース1の内部に収納し、非水電解質を減圧方式により注入した。

最後に、電池ケース1の開口端部を、ガスケット3を介して封口板2にかしめることにより、円筒型リチウムイオン二次電池を完成させた。

【0060】

[評価]

20

(i) 電池容量

25環境下で、電池電圧が4.2Vになるまで1.4Aの定電流で充電を行い、その後4.2Vの定電圧で電流値が50mAになるまで充電を行った。その後、0.56Aの定電流で2.5Vになるまで放電を行い、得られた電池の容量を求めた。結果を表1に示す。電池容量は2.4Ahであり、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂の活物質容量は150mAh/gであった。

【0061】

(ii) サイクル特性

25環境下で、電池電圧が4.2Vになるまで1.4Aの定電流で充電を行い、その後4.2Vの定電圧で電流値が50mAになるまで充電を行った。その後、2.8Aの定電流で2.5Vになるまで放電した。このサイクルを、500サイクル繰り返した。初回サイクル時の電池容量を100%とし、500サイクル経過したときの電池容量からサイクル容量維持率(%)を求めた。結果を表1に示す。

30

【0062】

【表1】

	第1層	第2層	電池容量 (Ah)	サイクル容量 維持率(%)
実施例1	球状天然黒鉛	球状天然黒鉛に メカニカル処理	2.4	80
比較例1	球状天然黒鉛	難黒鉛化性炭素 +球状天然黒鉛	2.3	70

40

【0063】

《比較例1》

実施例1と同様の球状天然黒鉛100重量部と、結着剤であるSBRと、水とを混合して、第1負極活物質ペーストを調製した。ここで、PVDFの量は、第1黒鉛粒子100重量部あたり1重量部とした。

また、非晶質の材料である平均粒径20μmの難黒鉛化性炭素50重量部と、上記の球

50

状天然黒鉛 50 重量部と、結着剤である SBR と、水とを混合して、第 2 負極活物質ペーストを調製した。ここで、SBR の量は、難黒鉛化性炭素と球状天然黒鉛の合計 100 重量部あたり 1 重量部とした。

【0064】

第 1 負極活物質ペーストを、負極集電体である電解銅箔（厚さ $8 \mu\text{m}$ ）の両面に塗布した後、110 で乾燥させて、第 1 層を形成した。その後、第 2 負極活物質ペーストを、第 1 層の上に塗布した後、110 で乾燥させて、第 2 層を形成した。その後、圧延を行い、厚さ $188 \mu\text{m}$ の負極を得た。第 1 層および第 2 層からなる負極活物質層の厚さは、片面あたり $90 \mu\text{m}$ であった。なお、第 1 層の厚さは片面あたり $45 \mu\text{m}$ であり、第 2 層の厚さは片面あたり $45 \mu\text{m}$ であった。

10

【0065】

比較例 1 の負極活物質層において、第 2 層は難黒鉛化性炭素と球状天然黒鉛との混合物を含み、第 1 層および第 2 層は、同じ球状天然黒鉛を含む。

【0066】

得られた負極について、波長 5143 のアルゴンレーザー光を用いてラマンスペクトル分析を行い、Dバンドのピークの強度 I_D と、Gバンドのピークの強度 I_G とのピーク強度比 (I_D / I_G) を求めた。負極活物質層の表面側におけるピーク強度比 I_D / I_G は 0.5 であり、負極活物質層の集電体側におけるピーク強度比は、 0.15 であった。

【0067】

上記の負極を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、電池容量は 2.3 Ah であった。

20

【0068】

実施例 1 と比較例 1 とで、負極活物質層の表面側および集電体側 I_D / I_G 比はそれぞれ同じであるにもかかわらず、特にサイクル寿命特性に大きな差が生じた。実施例 1 の負極は、表面側の全面において、黒鉛化度がほぼ均一であるため、比較例の負極よりも充電受け入れ性が向上すると共に、負極の不可逆容量が少なくなったと考えられる。これにより、実施例 1 の電池は高容量と優れたサイクル寿命特性とを実現することができたと考えられる。

【産業上の利用可能性】

30

【0069】

本発明によれば、サイクル寿命特性と、電池容量とを優れたバランスで両立した非水電解質二次電池を提供することができる。本発明の非水電解質二次電池は、例えば民生用電源、自動車搭載用の電源、大型工具用の電源などに有用である。

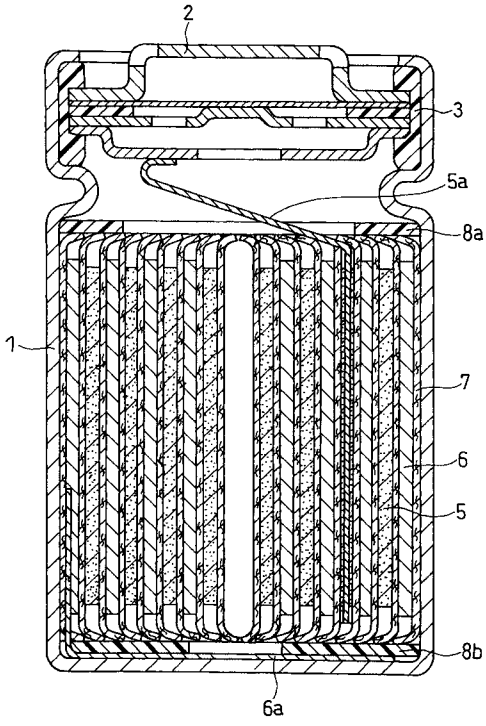
【符号の説明】

【0070】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 ガスケット
- 5 正極
- 5 a 正極リード
- 6 負極
- 6 a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 a 上部絶縁板
- 8 b 下部絶縁板

40

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA02 AB07 AC16A AC16B AC19B AD02 AD03 AD14 AD17 AD25
CB09 CB10 CB17 CB22 CB35
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09 CB08 DA03 FA08 FA20 HA13