

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6812966号  
(P6812966)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月21日(2020.12.21)

|                        |              |   |
|------------------------|--------------|---|
| (51) Int.Cl.           | F I          |   |
| HO 1 M 4/48 (2010.01)  | HO 1 M 4/48  |   |
| HO 1 M 4/36 (2006.01)  | HO 1 M 4/36  | E |
| HO 1 M 4/38 (2006.01)  | HO 1 M 4/36  | C |
| HO 1 M 4/587 (2010.01) | HO 1 M 4/38  | Z |
| HO 1 M 4/139 (2010.01) | HO 1 M 4/587 |   |

請求項の数 10 (全 20 頁) 最終頁に続く

|                    |                              |           |                          |
|--------------------|------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2017-508288 (P2017-508288) | (73) 特許権者 | 000004237                |
| (86) (22) 出願日      | 平成28年3月17日 (2016.3.17)       |           | 日本電気株式会社                 |
| (86) 国際出願番号        | PCT/JP2016/058493            |           | 東京都港区芝五丁目7番1号            |
| (87) 国際公開番号        | W02016/152716                | (74) 代理人  | 100106297                |
| (87) 国際公開日         | 平成28年9月29日 (2016.9.29)       |           | 弁理士 伊藤 克博                |
| 審査請求日              | 平成31年2月6日 (2019.2.6)         | (72) 発明者  | 入山 次郎                    |
| (31) 優先権主張番号       | 特願2015-61349 (P2015-61349)   |           | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内 |
| (32) 優先日           | 平成27年3月24日 (2015.3.24)       | (72) 発明者  | 島貫 伊紀子                   |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国 (JP)                     |           | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内 |
|                    |                              | (72) 発明者  | 筋 丈史                     |
|                    |                              |           | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の材料(以下、金属および/または金属酸化物という。)、および

(b) リチウムイオンを吸蔵、放出可能な表面被覆炭素材料を活物質として含む負極であって、

前記金属および/または金属酸化物粒子の下式(1)：

$$\text{円形度} = 4 \quad S / L^2 \quad (1)$$

(但し、S：粒子投影像の面積、L：粒子投影像の周長である。)

で定義される円形度の平均値が、0.78以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項2】

前記金属および/または金属酸化物として、少なくともSiおよび/またはシリコン酸化物が含有され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負極。

【請求項3】

前記表面被覆炭素材料が、非晶質炭素被覆黒鉛であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項4】

( a ) 金属および/または金属酸化物粒子のメジアン径が 1 ~ 30 μ m であり、( b ) 表面被覆炭素材料粒子のメジアン径が 5 ~ 50 μ m であり、前記金属および/または金属酸化物粒子のメジアン径が、前記表面被覆炭素材料のメジアン径より小さいことを特徴とする請求項 1 ~ 3 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。

【請求項 5】

前記( a ) 金属および/または金属酸化物と( b ) 表面被覆炭素材料との割合が、質量比 1 : 99 ~ 20 : 80 の範囲であることを特徴とする請求項 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。

【請求項 6】

少なくとも、請求項 1 ~ 5 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、正極および電解液を備えるリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池を用いたことを特徴とする蓄電装置。

【請求項 9】

( i )

( a ) リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の材料(以下、金属および/または金属酸化物という。)

20

( b ) リチウムイオンを吸蔵、放出可能な表面被覆炭素材料、および

( c ) 結着剤

を溶剤中で混練して、負極スラリーを調製する工程( i )、および

( i i )

調製された負極スラリーを負極集電体上に塗布し、前記溶剤を乾燥して負極層を形成する工程を有するリチウムイオン二次電池用負極の製造方法であって、

前記金属および/または金属酸化物粒子の下式( 1 ):

$$\text{円形度} = 4 \quad S / L^2 \quad ( 1 )$$

(但し、S : 粒子投影像の面積、L : 粒子投影像の周長である。)

で定義される円形度の平均値が、0.78 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

30

【請求項 10】

電極素子と電解液と外装体とを有するリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

正極と、請求項 9 に記載の製造方法により製造されたりチウムイオン二次電池用負極とを、セパレータを介して対向配置して電極素子を作製する工程と、

前記電極素子と、電解液と、を外装体の中に封入する工程と

を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、より詳細には特性の優れたリチウムイオン二次電池を構成することができる負極およびその製造方法、リチウムイオン二次電池を用いた車両ならびに蓄電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は小型で大容量であるという特徴を有しており、携帯電話、ノートパソコン等の電子機器の電源として広く用いられ、携帯用 IT 機器の利便性向上に貢献してきた。近年では、二輪や自動車などの駆動用電源や、スマートグリッドのための蓄電池といった、大型化した用途での利用も注目を集めている。リチウムイオン二次電池の需要が高まり、様々な分野で使用されるにつれて、電池の更なる高エネルギー密度化や

50

、長期使用に耐え得る寿命特性、広範囲な温度条件での使用が可能であること、などの特性が求められている。

【 0 0 0 3 】

リチウムイオン二次電池の負極には黒鉛などの炭素系材料が一般に使用されているが、電池の高エネルギー密度化のために、炭素材料粒子と共に、シリコン等の金属粒子や、シリコン酸化物等の酸化物粒子を含む負極が提案されている（例えば特許文献 1：特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 4 0 号公報参照）。

【 0 0 0 4 】

ここで、結晶性の高い黒鉛は電解液の分解活性が高いため、粒子の表面を例えば非晶質炭素で被覆したものがしばしば使用されている（例えば、特許文献 2：特開 2 0 1 0 - 9 7 6 9 6 号公報参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 4 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 0 - 9 7 6 9 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 4 - 2 2 5 3 4 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

20

特許文献 1 のように、黒鉛とシリコン系材料を含む負極において、特にシリコン系材料は充放電による体積変化が大きく、充放電を繰り返すうちに負極が劣化し、電池のサイクル特性に影響を与える問題がある。また、特許文献 2 のように表面を被覆した黒鉛を単独で用いると、サイクル特性の改善が見られるが、シリコン系材料と共に負極に使用した場合には、期待される程の改善が見られない場合がある。また、特許文献 3 には、円形度の高いシリコン酸化物を負極材料に使用する技術が記載されているが、表面被覆炭素材料と併用することについてはなんら記載がない。

【 0 0 0 7 】

本発明の実施形態は、シリコン系材料に代表されるような金属および/または金属酸化物と表面被覆炭素材料を活物質として用いて、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の一態様は、( a ) リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の材料（以下、金属および/または金属酸化物という。）、および

( b ) リチウムイオンを吸蔵、放出可能な表面被覆炭素材料を活物質として含む負極であって、

前記金属および/または金属酸化物粒子の下式 ( 1 ) :

40

$$\text{円形度} = 4 \quad S / L^2 \quad ( 1 )$$

( 但し、S : 粒子投影像の面積、L : 粒子投影像の周長である。 )

で定義される円形度の平均値が、0 . 7 8 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極に関する。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の実施形態によれば、より改善されたサイクル特性を有する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】

【 0 0 1 0 】

50

【図1】積層電極素子の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】フィルム外装電池の基本的構造を示す分解斜視図である。

【図3】図2の電池の断面を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

従来使用されてきた金属や金属酸化物は、一般に塊を粉碎して得られたものであるため、粒子は鋭利な角を有し、かつ、黒鉛等の炭素材料より硬い。そのため、電極の製造時に、金属や金属酸化物を表面被覆炭素粒子と混合すると、金属や金属酸化物粒子の鋭利な角により、炭素粒子の表面被覆が傷つけられ、剥離が生じるために、表面被覆の効果が低減されると考えられる。また、充放電サイクルにおいても、金属や金属酸化物粒子は体積変化が大きいため、炭素粒子の表面被覆が傷つけられると考えられる。

10

【0012】

本実施形態においては、金属や金属酸化物粒子が鋭利な角を有していないために、炭素粒子の表面被覆を損傷することがないか、損傷したとしても従来より小さい程度であるため、サイクル特性が向上したと推定される。

【0013】

以下、本発明の実施形態を、リチウム二次電池の各部材ごとに説明する。

【0014】

[負極]

負極は、負極活物質が、負極結着剤により一体化された負極活物質層として集電体上に積層された構造を有する。負極活物質は、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出可能な材料である。

20

【0015】

本実施形態の負極は、活物質として、(a)リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の材料、および(b)リチウムイオンを吸蔵、放出可能な表面被覆炭素材料を含む。

【0016】

本実施形態において、「(a)リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物」は、どちらか一方から選ばれる1種以上の材料を用いても良いし、また両方から1種以上の材料を選んで組み合わせて用いてもよい。以下、「リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の材料」を、「金属および/または金属酸化物」と記載する場合があります、また、「リチウムと合金可能な金属」および「リチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物」について説明する場合に、両者をまとめて「金属および金属酸化物」と記載する場合があります。

30

【0017】

「金属および金属酸化物」は、粒子状であって鋭利な角のない形状を有している。後述するように金属が金属酸化物の内部に分散されている場合は、粒子外形を形作る金属酸化物が所定の形状を有していればよい。

【0018】

金属および金属酸化物の粒子の投影像の形状を、円形度を指標として表すと、平均(数平均値)の円形度が、0.78以上、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.85以上である。ここで円形度は次の式により定義される。

40

【0019】

$$\text{円形度} = 4 \quad S / L^2$$

ここで、S：粒子投影像の面積、L：粒子投影像の周長である。

【0020】

粒子の円形度の測定方法は特に限定されないが、負極を製造する前であれば、例えば粉体画像解析装置を用いて、任意の粒子500個の投影像を画像処理することにより求めることができる。粉体画像解析装置としては、例えば日機装株式会社製マイクロトラックF

50

PA (商品名) や、株式会社セイシン企業製 P I T A - 3 等を使用することができる。また、負極製造後であれば、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて、負極断面写真から、任意の 100 個について画像処理を行って求めることができる。

**【0021】**

リチウムと合金可能な金属としては、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、およびこれらの二種以上の合金が挙げられる。特に、リチウムと合金可能な金属としてシリコン (Si) を含むことが好ましい。負極活物質中の金属の含有率は、5 質量% 以上 95 質量% 以下とすることが好ましく、10 質量% 以上 90 質量% 以下とすることがより好ましく、20 質量% 以上 50 質量% 以下とすることがさらに好ましい。

10

**【0022】**

リチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、または、これらの複合物が挙げられる。特に、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物として酸化シリコンを含むことが好ましい。また、金属酸化物に窒素、ホウ素、リンおよびイオウの中から選ばれる一種または二種以上の元素を添加することもできる。こうすることで、金属酸化物の電気伝導性を向上させることができる。負極活物質中の金属酸化物の含有率は、0 質量% でも 100 質量% でも構わないが、5 質量% 以上 100 質量% 以下とすることが好ましく、40 質量% 以上 95 質量% 以下とすることがより好ましく、50 質量% 以上 90 質量% 以下とすることがさらに好ましい。

20

**【0023】**

本実施形態において、負極活物質として、少なくとも Si および / またはシリコン酸化物が含有されることが好ましい。シリコン酸化物は、組成が  $SiO_x$  (ただし、 $0 < x < 2$ ) で表される。特に好ましいシリコン酸化物は、 $SiO$  である。

**【0024】**

また、金属酸化物は、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。金属酸化物がアモルファス構造を有することで、リチウムと合金可能な金属やリチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料などの他の負極活物質の体積変化を抑制したり、電解液の分解を抑制したりすることができる。このメカニズムは明確ではないが、金属酸化物がアモルファス構造であることにより、炭素材料と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推定される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。なお、金属酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エックス線回折測定 (一般的な XRD 測定) にて確認することができる。具体的には、金属酸化物がアモルファス構造を有しない場合には、金属酸化物に固有のピークが観測されるが、金属酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有する場合は、金属酸化物に固有ピークがブロードとなって観測される。

30

**【0025】**

また、負極活物質が、リチウムと合金可能な金属およびリチウムイオンを吸蔵、放出可能な金属酸化物を含む場合、合金可能な金属はその全部または一部が金属酸化物中に分散していることが好ましい。こうすることで、負極全体としての体積変化を抑制することができ、電解液の分解も抑制することができる。なお、金属の全部または一部が金属酸化物中に分散していることは、透過型電子顕微鏡観察 (一般的な TEM 観察) とエネルギー分散型 X 線分光法測定 (一般的な EDX 測定) を併用することで確認することができる。具体的には、金属粒子を含むサンプルの断面を観察し、金属酸化物中に分散している金属粒子の酸素濃度を測定し、金属粒子を構成している金属が酸化物となっていないことを確認することができる。

40

**【0026】**

負極活物質が金属および金属酸化物の両方を含む場合、金属酸化物は、金属を構成する金属の酸化物であることが好ましい。

**【0027】**

50

負極活物質が金属および金属酸化物の両方を含む場合、金属および金属酸化物の割合に特に制限はない。金属は、金属および金属酸化物の合計に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、30質量%以上60質量%以下とすることがより好ましい。金属酸化物は、金属および金属酸化物の合計に対し、10質量%以上95質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることがより好ましい。

#### 【0028】

金属および金属酸化物粒子は、表面が炭素材料（通常、非晶質炭素材料）で被覆されていてもよい。被覆する方法としては、粒子を有機物ガスおよび/または蒸気中で化学蒸着（CVD）する方法が挙げられる。また、金属および金属酸化物粒子の表面が、金属酸化物被膜で被覆されていてもよい。金属酸化物被膜としては、マグネシウム、アルミニウム、チタン、シリコンから選択される1種又は2種以上の元素の酸化物が好ましく、さらに、上記元素に加えて、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、セリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、ビスマス、アンチモン、カドミウム、銅、銀からなる群のうち少なくとも1種を構成元素として含んでいてもよい。この場合において、金属酸化物被膜の表面がさらに炭素材料（通常、非晶質炭素材料）で被覆されてもよい。

10

#### 【0029】

一般的に炭素材料で被覆された金属および金属酸化物粒子の方が優れたサイクル特性を有する二次電池とすることができる。

20

#### 【0030】

次に、「(b)リチウムイオンを吸蔵、放出可能な表面被覆炭素材料」は、負極の活物質として使用されるリチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料の表面が被覆材料により被覆されたものである。このような炭素材料としては、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、およびこれらの複合物が挙げられる。これらのうち黒鉛は、結晶性が高く、また電気伝導性が高く、銅などの金属からなる集電体との接着性および電圧の平坦性に優れている。

#### 【0031】

黒鉛としては、天然黒鉛および人造黒鉛のいずれであってもよい。黒鉛の形状としては特に限定されることはなくいずれでもよい。天然黒鉛としては鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等が挙げられ、人造黒鉛としては塊状人造黒鉛、りん片状人造黒鉛、MCMB（メゾフェーズマイクロ ピーズ）等球状の人造黒鉛が挙げられる。

30

#### 【0032】

活物質としての炭素材料の表面を被覆する被覆材料としては、炭素材料（通常、非晶質炭素材料）、金属、金属酸化物などが挙げられる。本実施形態においては、被覆黒鉛が特に好ましく、被覆材料としては代表的には非晶質炭素が用いられる。黒鉛粒子表面を非晶質炭素で被覆する方法としては、有機物ガスおよび/または蒸気中で化学蒸着（CVD）する方法が挙げられる。非晶質炭素の被覆量は、被覆粒子の重量を基準として、0.5～20質量%程度、好ましくは3質量%～15質量%である。

#### 【0033】

また、表面被覆炭素材料における被覆率は、好ましくは50～100%、より好ましくは70～100%、最も好ましくは90～100%である。ここで、被覆率は、基材の炭素材料の表面における被覆材料の存在割合であり、具体的には、炭素材料表面を分析し、被覆材料固有の指標が観察される面積の割合を被覆率として求めることができる。例えば、非晶質炭素被覆黒鉛の場合、ラマン分光分析において $1300\text{ cm}^{-1}$ から $1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測されるDピークは非晶質炭素に由来し、 $1550\text{ cm}^{-1}$ から $1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測されるGピークは結晶性炭素に由来するので、被覆炭素材料表面の微小スポット（スポット径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下）をラマン分光分析により分析し、非晶質炭素に特有のD/G比（DはDピークのピーク強度、GはGピークのピーク強度）を示すスポット数と基材の黒鉛に特有のD/G比を示すスポット数から被覆率を計算することができる

40

50

。非晶質炭素をCVDで形成した場合、被覆量が3質量%程度でほぼ100%の被覆率となる。

【0034】

本実施形態において、「金属および金属酸化物」および「炭素材料」の粒子径は特に限定されないが、金属および金属酸化物粒子のメジアン径(D50粒子径)は1~30 $\mu$ m程度が好ましく、炭素材料のメジアン径(D50粒子径)は5~50 $\mu$ m程度が好ましい。

【0035】

また、金属および金属酸化物粒子のメジアン径が、炭素材料のメジアン径より小さいことが好ましい。このようにすると、充放電時に伴う体積変化の大きい金属および金属酸化物が相対的に小粒径となり、体積変化の小さい炭素材料が相対的に大粒径となるため、デンドライト生成および負極材料の微粉化がより効果的に抑制される。

10

【0036】

本実施形態において、負極中の金属および金属酸化物の含有量は、金属、金属酸化物および炭素材料の合計量を基準に、好ましくは1~20質量%、より好ましくは1~10質量%である。

【0037】

負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、変性ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、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、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の金属塩、ポリイミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。SBR系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の増粘剤を用いることもできる。

20

【0038】

本実施形態では、負極用結着剤としてポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸の金属塩から選ばれる結着剤を含むことが好ましい。使用する負極用結着剤の含有率は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質の全質量に対し、0.5~20質量%が好ましい。

【0039】

負極活物質は、必要により導電補助材と共に用いることができる。導電補助材としては、具体的には、下記の正極において具体的に例示したものと同様のものを挙げることができる。その使用量も同様とすることができる。

30

【0040】

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

【0041】

負極の製造方法としては、例えば、負極活物質、必要により導電性付与剤、および結着剤を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散、混練して負極スラリーを調整する。負極スラリーを銅箔等の負極集電体上に塗布し、溶剤を乾燥することで負極層を作製することができる。塗布方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極集電体としてもよい。また、ポリイミド前駆体やポリアミドイミド前駆体等の、溶剤の乾燥温度以上での熱処理が必要な場合は、必要に応じて所望の熱処理を行うことができる。ポリアミド前駆体やポリイミド前駆体として、ポリアミック酸を含有していることが好ましい。また、負極集電体上に負極活物質等を蒸着やスパッタ等の気相法により成長することで、リチウムプレドープ前の負極を製作してもよい。

40

【0042】

50

本実施形態においては、金属および金属酸化物粒子の円形度が大きいこと、被覆炭素材料と共に混練して負極スラリーを調製し、これを用いて負極層を形成しても、被覆炭素剤の被覆材料の損傷が生じにくく、これにより電池特性、特にサイクル特性が向上していると考えられる。

【0043】

[正極]

正極は、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出可能な正極活物質を含み、正極活物質が正極結着剤により一体化された正極活物質層として集電体上に積層された構造を有する。

【0044】

本実施形態における正極活物質としては、リチウムを吸蔵放出し得る材料であれば特に限定されないが、高エネルギー密度化の観点からは、高容量の化合物を含むことが好ましい。高容量の化合物としては、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) またはニッケル酸リチウムのNiの一部を他の金属元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物が挙げられ、下式(A)で表される層状リチウムニッケル複合酸化物が好ましい。

【0045】

$\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$  (A)  
(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1.2$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)

【0046】

高容量の観点では、Niの含有量が高いこと、即ち式(A)において、xが0.5未満が好ましく、さらに0.4以下が好ましい。このような化合物としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1.2$  好ましくは  $1 < x < 1.2$ 、 $y = 1$ )、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1.2$  好ましくは  $1 < x < 1.2$ 、 $y = 1$ 、 $0.6 < x < 0.7$ 、 $0.2 < y < 0.2$ ) などが挙げられ、特に、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  等を好ましく用いることができる。

【0047】

また、熱安定性の観点では、Niの含有量が0.5を超えないこと、即ち、式(A)において、xが0.5以上であることも好ましい。また特定の遷移金属が半数を超えないことも好ましい。このような化合物としては、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1.2$  好ましくは  $1 < x < 1.2$ 、 $y = 1$ 、 $0.2 < x < 0.5$ 、 $0.1 < y < 0.4$ ) が挙げられる。より具体的には、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM433と略記)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523と略記)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM532と略記) など(但し、これらの化合物においてそれぞれの遷移金属の含有量が10%程度変動したものも含む)を挙げることができる。

【0048】

また、式(A)で表される化合物を2種以上混合して使用してもよく、例えば、NCM532またはNCM523とNCM433とを9:1~1:9の範囲(典型的な例として、2:1)で混合して使用することも好ましい。さらに、式(A)においてNiの含有量が高い材料(xが0.4以下)と、Niの含有量が0.5を超えない材料(xが0.5以上、例えばNCM433)とを混合することで、高容量で熱安定性の高い電池を構成することもできる。

【0049】

上記以外にも正極活物質として、例えば、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ ) 等の層状構造

10

20

30

40

50



たはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； $\text{LiCoO}_2$  またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの；及び $\text{LiFePO}_4$  などのオリビン構造を有するもの等が挙げられる。さらに、これらの金属酸化物をAl、Fe、P、Ti、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La等により一部置換した材料も使用することができる。上記に記載した正極活物質はいずれも、1種を単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

【0050】

正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものと用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2～10質量部が好ましい。

10

【0051】

正極活物質を含む塗工層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、鱗片状、煤状、線維状の炭素質微粒子等、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相法炭素繊維（例えば、昭和電工製VGC F）等が挙げられる。

【0052】

正極集電体としては、負極集電体と同様のものを用いることができる。特に正極としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄・ニッケル・クロム・モリブデン系のステンレスを用いた集電体が好ましい。

20

【0053】

正極は、負極と同様に、正極集電体上に、正極活物質と正極用結着剤を含む正極活物質層を形成することで作製することができる。

【0054】

[電解液]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電解液としては特に限定されないが、電池の動作電位において安定な非水溶媒と支持塩を含む非水電解液が好ましい。

【0055】

非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類等の非プロトン性有機溶媒、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子で置換したフッ素化非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。

30

【0056】

これらの中でも、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の環状または鎖状カーボネート類を含むことが好ましい。

40

【0057】

非水溶媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0058】

支持塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等のリチウム塩が挙げられる。支持塩は、1種を単独で、

50

または2種以上を組み合わせ使用することができる。低コスト化の観点からはLiPF<sub>6</sub>が好ましい。

【0059】

電解液は、さらに添加剤を含むことができる。添加剤としては特に限定されるものではないが、ハロゲン化環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、及び、環状または鎖状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。これらの化合物を添加することにより、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。これは、これらの添加剤がリチウムイオン二次電池の充放電時に分解して電極活物質の表面に皮膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制するためと推定される。本発明では、添加剤によりさらにサイクル特性が改善できる場合がある。上記に列記した添加剤を具体的に以下で説明する。

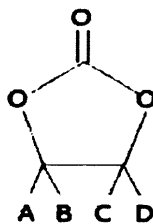
10

【0060】

ハロゲン化環状カーボネートとしては、例えば、下記式(B)で表される化合物を挙げることができる。

【0061】

【化1】



(B)

20

【0062】

式(B)において、A、B、CおよびDは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、A、B、CおよびDの少なくともひとつは、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基である。アルキル基およびハロゲン化アルキル基の炭素数は1~4であることがより好ましく、1~3であることがさらに好ましい。

【0063】

一実施形態において、ハロゲン化環状カーボネートはフッ素化環状カーボネートであることが好ましい。フッ素化環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)等の一部または全部の水素原子をフッ素原子に置換した化合物等を挙げることができ、中でも、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(フルオロエチレンカーボネート:FEC)が好ましい。

30

【0064】

フッ素化環状カーボネートの含有量は、特に制限されるものではないが、電解液中0.01質量%以上1質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上含有することにより十分な皮膜形成効果が得られる。また、含有量が1質量%以下であるとフッ素化環状カーボネート自体の分解によるガス発生を抑制することができる。本実施形態では、特に、0.8質量%以下がさらに好ましい。フッ素化環状カーボネートの含有量を0.8質量%以下とすることにより、負極活物質の活性低下を抑制し、良好なサイクル特性を維持できる。

40

【0065】

不飽和環状カーボネートは、分子内に炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状カーボネートであり、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4

50

- ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物等が挙げられる。中でも、ビニレンカーボネート又は4-ビニルエチレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。

【0066】

不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されるものではないが、電解液中0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上含有することにより十分な皮膜形成効果が得られる。また、含有量が10質量%以下であると不飽和環状カーボネート自体の分解によるガス発生を抑制することができる。本実施形態では、特に、負極活物質の活性低下を抑制する観点から、5質量%以下がより好ましい。

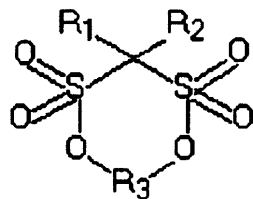
10

【0067】

環状または鎖状ジスルホン酸エステルとしては、例えば、下記式(C)で表される環状ジスルホン酸エステル、または下記式(D)で表される鎖状ジスルホン酸エステルを挙げることができる。

【0068】

【化2】



(C)

20

【0069】

式(C)において、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン基、アミノ基からなる群の中から選ばれる置換基である。 $R_3$ は炭素数1~5のアルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、炭素数1~6のフルオロアルキレン基、または、エーテル基を介してアルキレン単位もしくはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数2~6の2価の基を示す。

【0070】

式(C)において、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~3のアルキル基またはハロゲン基であることが好ましく、 $R_3$ は、炭素数1または2のアルキレン基またはフルオロアルキレン基であることがより好ましい。

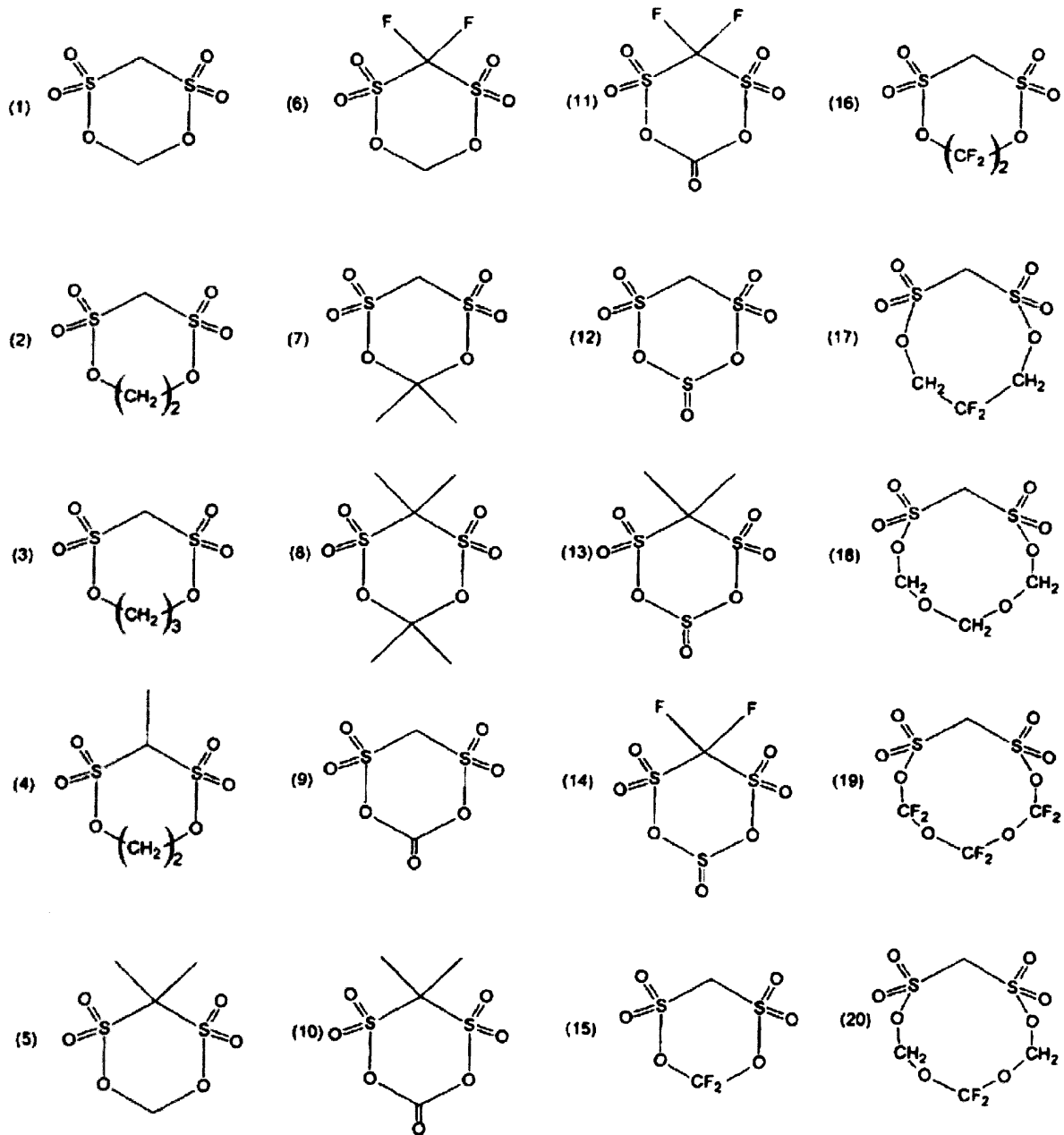
30

【0071】

式(C)で表される環状ジスルホン酸エステルの好ましい化合物としては、例えば以下の式(1)~(20)で表される化合物を挙げることができる。

【0072】

## 【化3】



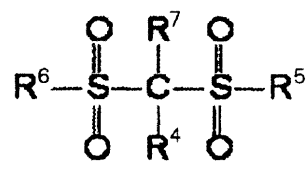
10

20

30

## 【0073】

## 【化4】



40

## 【0074】

式(D)において、 $R^4$ および $R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}_3$  ( $\text{X}_3$ は炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$  ( $\text{Y}_1$ は炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{COZ}$  ( $\text{Z}$ は水素原子、または炭素数1~5のアルキル基)、およびハロゲン原子から選ばれる原子または基を示す。 $R^5$ およ

50

び $R^6$ は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、炭素数1～5のフルオロアルコキシ基、炭素数1～5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-NX_4X_5$  ( $X_4$ および $X_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～5のアルキル基)、および $-NY_2CONY_3Y_4$  ( $Y_2\sim Y_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～5のアルキル基)から選ばれる原子または基を示す。

【0075】

式(D)において、 $R^4$ および $R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1もしくは2のアルキル基、炭素数1もしくは2のフルオロアルキル基、またはハロゲン原子であることが好ましく、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフルオロアルキル基、炭素数1～3のポリフルオロアルキル基、水酸基またはハロゲン原子であることがより好ましい。

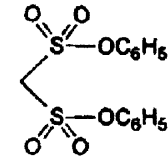
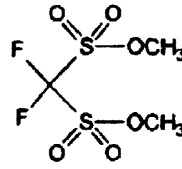
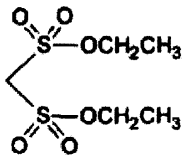
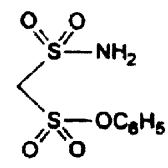
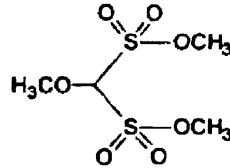
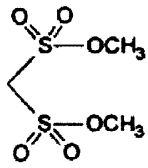
10

【0076】

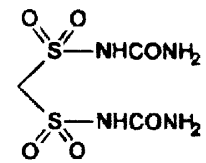
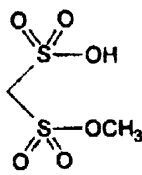
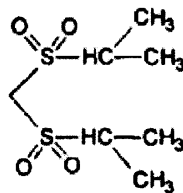
式(D)で表される鎖状ジスルホン酸エステル化合物の好ましい化合物としては、例えば以下の化合物を挙げるができる。

【0077】

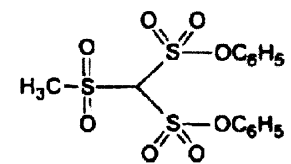
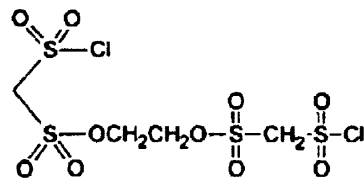
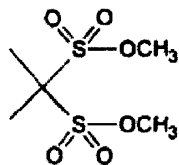
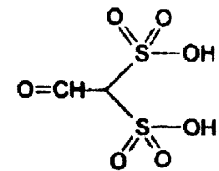
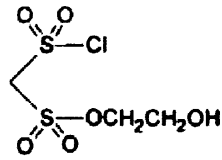
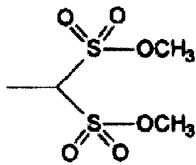
## 【化5】



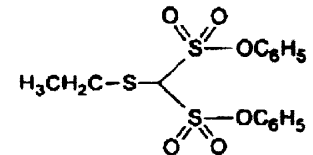
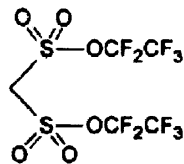
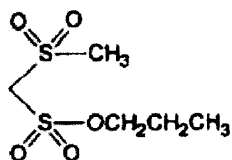
10



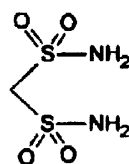
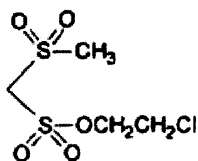
20



30



40



## 【0078】

環状または鎖状ジスルホン酸エステルの含有量は、電解液中0.005mol/L以上

50

10 mol/L以下であることが好ましく、0.01 mol/L以上5 mol/L以下であることがより好ましく、0.05 mol/L以上0.15 mol/L以下が特に好ましい。0.005 mol/L以上含有することにより、十分な皮膜効果を得ることができる。また、含有量が10 mol/L以下であると電解液の粘性の上昇、およびそれに伴う抵抗の増加を抑制することができる。

#### 【0079】

添加剤は1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。2種以上の添加剤を組合せて使用する場合、添加剤の含有量の合計が、電解液中10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0080】

##### [セパレータ]

セパレータは、正極および負極の導通を抑制し、荷電体の透過を阻害せず、電解液に対して耐久性を有するものであれば、いずれであってもよい。具体的な材質としては、ポリプロピレンおよびポリエチレン等のポリオレフィン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンならびにポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリパラフェニレンテレフタルアミドおよびコポリパラフェニレン3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミド等の芳香族ポリアミド等が挙げられる。これらは、多孔質フィルム、織物、不織布等として用いることができる。

#### 【0081】

##### [二次電池]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、少なくとも一対の正極および負極が対向に配置された電極体と、電解液が外装体に内包される。二次電池の形状は、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型、および積層ラミネート型のいずれでもよいが、積層ラミネート型が好ましい。以下、積層ラミネート型の二次電池について説明する。

#### 【0082】

図1に、積層ラミネート型の二次電池が有する積層電極体1の一例の模式的な断面図を示す。複数の正極2および複数の負極3がセパレータ4を挟みつつ交互に積み重ねられている。各正極2および各負極3の一端において、それぞれ正極集電体5、負極集電体6が活物質に覆われていない活物質未塗布部分が設けられている。正極2および負極3は、該活物質未塗布部分を互いに反対向きにして重ねられている。

#### 【0083】

正極集電体5は、活物質未塗布部分で互いに電氣的に接続され、その接続箇所さらに正極リード端子7が接続されている。負極集電体6は、活物質未塗布部分で互いに電氣的に接続され、その接続箇所さらに負極リード端子8が接続されている。

#### 【0084】

積層ラミネート型の二次電池は、積層電極体1をアルミニウムラミネートフィルムなどの外装体で包み、内部に電解液を注液した後、減圧状態で封止することで作製される。

#### 【0085】

さらに別の態様としては、図2および図3のような構造の二次電池としてもよい。この二次電池は、電池要素20と、それを電解質と一緒に収容するフィルム外装体10と、正極タブ51および負極タブ52（以下、これらを単に「電極タブ」ともいう）とを備えている。

#### 【0086】

電池要素20は、図3に示すように、複数の正極30と複数の負極40とがセパレータ25を間に挟んで交互に積層されたものである。正極30は、金属箔31の両面に電極材料32が塗布されており、負極40も、同様に、金属箔41の両面に電極材料42が塗布されている。

#### 【0087】

図1の二次電池は電極タブが外装体の両側に引き出されたものであったが、本発明を適

10

20

30

40

50

用しうる二次電池は図2のように電極タブが外装体の片側に引き出された構成であってもよい。詳細な図示は省略するが、正極および負極の金属箔は、それぞれ、外周の一部に延長部を有している。負極金属箔の延長部は一つに集められて負極タブ52と接続され、正極金属箔の延長部は一つに集められて正極タブ51と接続される(図3参照)。このように延長部どうし積層方向に一つに集めた部分は「集電部」などとも呼ばれる。

#### 【0088】

フィルム外装体10は、この例では、2枚のフィルム10-1、10-2で構成されている。フィルム10-1、10-2どうしは電池要素20の周辺部で互いに熱融着されて密閉される。図3では、このように密閉されたフィルム外装体10の1つの短辺から、正極タブ51および負極タブ52が同じ方向に引き出されている。

10

#### 【0089】

当然ながら、異なる2辺から電極タブがそれぞれ引き出されていてもよい。また、フィルムの構成に関し、図2、図3では、一方のフィルム10-1にカップ部が形成されるとともに他方のフィルム10-2にはカップ部が形成されていない例が示されているが、この他にも、両方のフィルムにカップ部を形成する構成(不図示)や、両方ともカップ部を形成しない構成(不図示)なども採用しうる。

#### 【0090】

##### [リチウムイオン二次電池の製造方法]

本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、通常の方法に従って作製することができる。積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を例に、リチウムイオン二次電池の製造方法の一例を説明する。まず、乾燥空気または不活性雰囲気において、正極および負極をセパレータを介して対向配置して、前述の電極素子を形成する。次に、この電極素子を外装体(容器)に収容し、電解液を注入して電極に電解液を含浸させる。その後、外装体の開口部を封止してリチウムイオン二次電池を完成する。

20

#### 【0091】

##### [組電池]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を複数組み合わせることで組電池とすることができる。組電池は、例えば、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を2つ以上用い、直列、並列又はその両方で接続した構成とすることができる。直列および/または並列接続することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。組電池が備えるリチウムイオン二次電池の個数については、電池容量や出力に応じて適宜設定することができる。

30

#### 【0092】

##### [車両]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、車両に用いることができる。本実施形態に係る車両としては、ハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車(いずれも四輪車(乗用車、トラック、バス等の商用車、軽自動車等)のほか、二輪車(バイク)や三輪車を含む)が挙げられる。なお、本実施形態に係る車両は自動車に限定されるわけではなく、他の車両、例えば電車等の移動体の各種電源として用いることもできる。

#### 【0093】

##### [蓄電装置]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、蓄電装置に用いることができる。本実施形態に係る蓄電装置としては、例えば、一般家庭に供給される商用電源と家電製品等の負荷との間に接続され、停電時等のバックアップ電源や補助電力として使用されるものや、太陽光発電等の、再生可能エネルギーによる時間変動の大きい電力出力を安定化するための、大規模電力貯蔵用としても使用されるものが挙げられる。

40

#### 【実施例】

#### 【0094】

次に、本実施形態を実施例により具体的に説明する。下記の実施例は本実施形態の好ましい形態を例示するものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

#### 【0095】

50



## [ 実施例 1 ]

( S i O の円形度の調整、測定 )

S i O ( (株) 高純度化学製 カタログ No S I O 0 2 P B、75 μ mメッシュ通過品) を遊星型ボールミル(フリッチュ社製クラシックライン P - 5) を用いて粉碎し、粒度分布と円形度を調整した。調整後の S i O 粒子のメジアン径 ( d 5 0 ) と任意の S i O 粒子 5 0 0 個の円形度を粉体測定機器(セイシン企業: P I T A - 3) で測定した。d 5 0 と円形度の平均値を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 6 】

( 表面被覆炭素材料の作製 )

鱗片状天然黒鉛をファカルティ F - 4 3 0 S ( ホソカワミクロン社製 ) を用いて球状に加工した後、C V D を用いて非晶質炭素で、その表面を被覆した。非晶質炭素被覆量は全体の 3 % になるように調整した。

## 【 0 0 9 7 】

( 負極の作製 )

上記の S i O と表面被覆炭素材料と、ポリアミック酸と N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) の混合溶液 ( 商品名: U - ワニス宇部興産 ( 株 ) 製 ) をそれぞれ 8 . 5 : 7 6 . 5 : 1 5 の質量比 ( 但し、ポリアミック酸溶液は固形分質量 ) で混合し、さらに n - メチルピロリドン ( N M P ) を追加し粘度を調整しスラリーを得た。このスラリーを厚さ 1 0 μ m の銅箔上にドクターブレードで塗布した後、1 3 0 ° で 7 分間加熱乾燥した。その後、得られた負極を真空中で 1 8 0 ° 1 5 分間加熱し、ポリアミック酸をイミド化して負極を完成させた。

## 【 0 0 9 8 】

( 正極の作製 )

ニッケル酸リチウムと、カーボンブラック ( 商品名: 「 # 3 0 3 0 B 」、三菱化学 ( 株 ) 製 ) と、ポリフッ化ビニリデン ( 商品名: 「 W # 7 2 0 0 」、( 株 ) クレハ製 ) とを、それぞれ 9 5 : 2 : 3 の質量比で計量した。これらと、N M P とを混合し、スラリーとした。N M P と固形分との質量比は 5 4 : 4 6 とした。このスラリーを厚さ 1 5 μ m のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布した。このスラリーの塗布されたアルミニウム箔を 1 2 0 ° で 5 分間加熱して N M P を乾燥させ、正極を作製した。

## 【 0 0 9 9 】

( 二次電池の組み立て )

作製した正極および負極のそれぞれに、アルミニウム端子、ニッケル端子を溶接した。これらを、セパレータを介して重ね合わせて電極素子を作製した。電極素子をラミネートフィルムで外装し、ラミネートフィルム内部に電解液を注入した。その後、ラミネートフィルム内部を減圧しながらラミネートフィルムを熱融着して封止した。これにより平板型の初回充電前の二次電池を複数個、作製した。なお、セパレータにはポリプロピレンフィルムを用いた。ラミネートフィルムにはアルミニウムを蒸着したポリプロピレンフィルムを用いた。電解液には、電解質として 1 . 0 m o l / l の L i P F <sub>6</sub> と、非水電解溶媒としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 ( 0 . 5 : 6 . 5 : 3 ( 体積比 ) ) を含む溶液を用いた。

## 【 0 1 0 0 】

( 二次電池の充放電サイクル試験 )

作製した二次電池に対し、4 5 ° に保った恒温槽内で充放電サイクル試験を行った。電池電圧は 3 . 0 ~ 4 . 2 V の範囲とし、充電は、C C C V 方式で行い、4 . 2 V に達した後は電圧を一定に 1 時間保った。放電は、C C 方式 ( 一定電流 1 . 0 C ) で行った。ここで、1 . 0 C 電流とは、任意の満充電状態の電池を定電流放電させた場合、完全に放電させるまで 1 時間かかる電流のことを意味する。放電容量が初回に対して 7 0 % 以下となった充放電サイクル数を表 1 に示す。

## 【 0 1 0 1 】

[ 実施例 2 ]

10

20

30

40

50

実施例 1 の粉碎後の S i O の粒度と円形度を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

【 0 1 0 2 】

[ 実施例 3 ]

実施例 1 の粉碎後の S i O の粒度と円形度を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

【 0 1 0 3 】

[ 実施例 4 ]

実施例 1 の S i O の代わりに、S i ( (株) 高純度化学製 カタログ No S I E 0 7 P B、3 0 0 μ m 以下) を用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

10

【 0 1 0 4 】

[ 実施例 5 ]

実施例 1 の S i O の代わりに、S n O ( (株) 高純度化学製 カタログ No S N O 0 1 P B ) を用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

【 0 1 0 5 】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 の粉碎後の S i O の粒度と円形度を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

20

【 0 1 0 6 】

[ 比較例 2 ]

実施例 4 の粉碎後の S i の粒度と円形度を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

【 0 1 0 7 】

[ 比較例 3 ]

実施例 5 の粉碎後の S n O の粒度と円形度を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

【 0 1 0 8 】

[ 比較例 4 ]

実施例 1 の表面被覆炭素材料の代わりに C V D による表面被覆を行わない球状加工した天然黒鉛を用いた以外は、実施例 1 と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。

30

【 0 1 0 9 】

【表 1】

|       | 非炭素<br>負極材 | D 5 0<br>( μ m ) | 円形度の<br>平均値 | 炭素材    | サイクル数 |
|-------|------------|------------------|-------------|--------|-------|
| 実施例 1 | S i O      | 5. 4             | 0.93        | 表面被覆有り | 3 5 3 |
| 実施例 2 | S i O      | 6. 4             | 0.85        | 表面被覆有り | 3 2 1 |
| 実施例 3 | S i O      | 5. 7             | 0.80        | 表面被覆有り | 3 0 9 |
| 実施例 4 | S i        | 3. 8             | 0.87        | 表面被覆有り | 1 9 4 |
| 実施例 5 | S n O      | 7. 4             | 0.91        | 表面被覆有り | 2 8 9 |
| 比較例 1 | S i O      | 5. 8             | 0.73        | 表面被覆有り | 1 2 3 |
| 比較例 2 | S i        | 5. 2             | 0.71        | 表面被覆有り | 8 2   |
| 比較例 3 | S n O      | 7. 1             | 0.75        | 表面被覆有り | 1 3 1 |
| 比較例 4 | S i O      | 5. 4             | 0.84        | 表面被覆無し | 1 7 8 |

40

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 0 】

50

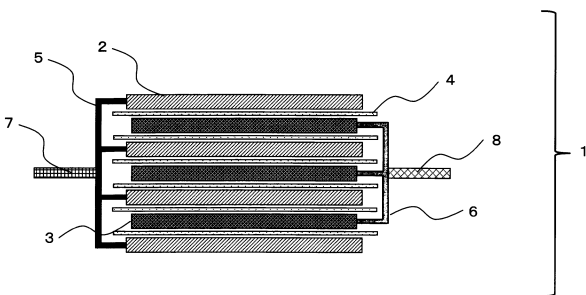
本発明で提供される二次電池は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電氣的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、モバイル機器の電源、移動・輸送用媒体の電源、バックアップ電源、太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備などに、利用することができる。

【符号の説明】

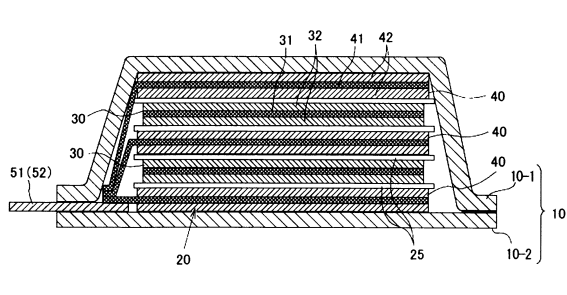
【0111】

- 1 積層電極体
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極集電体
- 6 負極集電体
- 7 正極リード端子
- 8 負極リード端子
- 10 フィルム外装体
- 20 電池要素
- 25 セパレータ
- 30 正極
- 40 負極

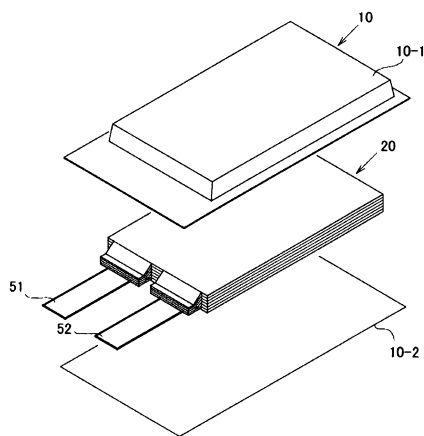
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

|                                  |  |                 |
|----------------------------------|--|-----------------|
| (51) Int.Cl.                     |  | F I             |
| <i>H 0 1 M 10/0566 (2010.01)</i> |  | H 0 1 M 4/139   |
| <i>H 0 1 M 10/052 (2010.01)</i>  |  | H 0 1 M 10/0566 |
|                                  |  | H 0 1 M 10/052  |

審査官 結城 佐織

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 9 4 6 6 8 ( W O , A 1 )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

|         |               |
|---------|---------------|
| H 0 1 M | 4 / 4 8       |
| H 0 1 M | 4 / 1 3 9     |
| H 0 1 M | 4 / 3 6       |
| H 0 1 M | 4 / 3 8       |
| H 0 1 M | 4 / 5 8 7     |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 2   |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 6 6 |