

(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2009-32538

(P2009-32538A)

(43) 公開日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 105	5H050
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 4/38 Z	
HO 1M 4/04 (2006.01)	HO 1M 4/02 112	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-195468 (P2007-195468)
 (22) 出願日 平成19年7月27日 (2007.7.27)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100108800
 弁理士 星野 哲郎
 (72) 発明者 山村 英行
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 BA18 CA01 CA08
 CA09 CB11 DA11 EA24 FA02
 GA10 GA24 HA04

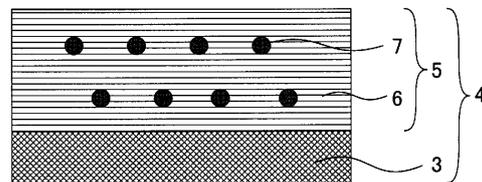
(54) 【発明の名称】 負極電極体およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、サイクル特性を向上させたリチウム二次電池を形成するのに用いられる負極電極体を提供することを主目的とするものである。

【解決手段】本発明は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極層と、を有する負極電極体であって、前記負極層が、合金化活物質のみからなる活物質層と前記活物質層中に分散した樹脂製のバインダ粒子とからなることを特徴とする負極電極体を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極層と、を有する負極電極体であって、前記負極層が、合金化活物質のみからなる活物質層と前記活物質層中に分散した樹脂製のバインダ粒子とからなることを特徴とする負極電極体。

【請求項 2】

前記負極層が 2 μm 以下の膜厚を持つ薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極電極体。

【請求項 3】

前記負極層がめっき層であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の負極電極体。 10

【請求項 4】

前記バインダ粒子がポリテトラフルオロエチレンからなることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載の負極電極体。

【請求項 5】

前記合金化活物質がスズであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の負極電極体。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の負極電極体を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。 20

【請求項 7】

Li を吸蔵放出することのできる合金のめっき浴中に樹脂製のバインダ粒子を分散するバインダ粒子分散工程と、前記バインダ粒子分散工程で得られた樹脂製のバインダ粒子が分散された状態の合金のめっき浴を用いて合金を集電体上に還元析出させる還元析出工程と、を有することを特徴とする負極電極体の製造方法。

【請求項 8】

前記合金のめっき浴が無電解めっき浴であることを特徴とする請求項 7 に記載の負極電極体の製造方法。

【請求項 9】

前記合金のめっき浴がスズめっき浴であることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の負極電極体の製造方法。 30

【請求項 10】

前記バインダ粒子がポリテトラフルオロエチレンからなることを特徴とする請求項 7 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載の負極電極体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 7 から請求項 10 までのいずれかの請求項に記載の負極電極体の製造方法により得られた負極電極体をセパレータ上に設置する負極電極体設置工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 40

【0001】

本発明はリチウム二次電池、特にサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を形成するのに用いられる負極電極体に関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するにいたっている。また一方、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。特に、合金系の材料を負極材料として 50

用いたリチウム二次電池は、高容量型のリチウム二次電池として非常に注目されている。

【0003】

しかしながら、このようなリチウム二次電池において充放電を行うと、例えば図6に示すような負極層2と負極集電体3とからなる従来の負極電極体1(図6(a))では、負極層2中の、Li(リチウム)と合金化する合金化活物質が、Li(リチウム)を吸蔵放出する際に膨張、収縮して、負極層2中にクラックが発生する(図6(b))。この状態で、さらに充放電を繰り返し行くと、合金化活物質の急激な膨張収縮に耐え切れず、負極層2中のクラックが伝播するなどして、負極層2が剥離、滑落してしまう(図6(c))。このため、導電性が欠落して充放電できなくなり、サイクル特性が低くなってしまふ。したがって、このような問題を改善して、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させることが必要とされている。

10

【0004】

そこで、サイクル特性を向上させるために、例えば、特許文献1においては、合金活物質粒子にフッ素化した炭化水素を混合して構成した負極電極体を開示している。これは、フッ素化した炭化水素が充放電に寄与しないLiを捕捉するため、負極の過充電を防ぐことができ、サイクル特性が向上するものである。しかしながら、粒子状の活物質を用いることが前提となっているため、空隙が存在してしまうので、体積当たりの容量向上に限界があった。また、フッ素化した炭化水素はクラック伝播防止の役割を果たすことができず、十分にサイクル特性を向上することはできなかった。

20

【0005】

【特許文献1】特開2000-173584公報

【特許文献2】特許2940172公報

【特許文献3】特開2005-340152公報

【特許文献4】特開平11-233116公報

【特許文献5】特開2005-85570公報

【特許文献6】特開2001-49449公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、サイクル特性を向上させたりチウム二次電池を形成するのに用いられる負極電極体を提供することを主目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために、本発明においては、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極層と、を有する負極電極体であって、前記負極層が、合金化活物質のみからなる活物質層と前記活物質層中に分散した樹脂製のバインダ粒子とからなることを特徴とする負極電極体を提供する。

【0008】

本発明によれば、合金化活物質のみからなる活物質層内に分散した樹脂製のバインダ粒子により、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる活物質層中のクラックの伝播がバインダ粒子により止まる。このため、負極層の剥離、滑落を抑制して負極電極体のサイクル特性を向上させることができる。

40

【0009】

上記発明においては、上記負極層が2 μ m以下の膜厚を持つ薄膜であることが好ましい。上記負極層を2 μ m以下の膜厚を持つ薄膜とすることにより、負極層の体積変化量を減少させることができ、体積変化による活物質層中のクラックの伝播を抑制して、負極層の剥離、滑落等を抑制することができ、より効果的に負極電極体のサイクル特性を向上させることができるからである。

【0010】

50

上記発明においては、上記負極層がめっき層であることが好ましい。負極集電体表面への密着性が良く、活物質層中にクラックが発生、伝播しても負極集電体表面から負極層が剥離等しにくく、より効果的に負極電極体のサイクル特性を向上させることができるからである。

【0011】

上記発明においては、上記バインダ粒子がポリテトラフルオロエチレン（PTFE）からなることが好ましい。活物質層中にクラックが発生した際に、PTFEは膨潤性が小さいので、クラック発生後の電解液の侵入によるバインダ粒子の膨潤を防止でき、電極の更なる割れを抑制することができるからである。

【0012】

上記発明においては、上記合金化活物質がスズであることが好ましい。Liと合金化してLiが拡散することができ、従来の黒鉛系負極材料と比較して高いエネルギー密度を持つため、高容量化できる。このため、より特性の良い高容量な負極電極体を得ることができるからである。

【0013】

また、本発明においては、上記の負極電極体を用いたことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【0014】

本発明によれば、上述したようなサイクル特性を向上させた負極電極体を用いることにより、サイクル特性を向上させたリチウム二次電池を得ることができる。

【0015】

また、本発明においては、Li（リチウム）を吸蔵放出することのできる合金のめっき浴中に樹脂製のバインダ粒子を分散するバインダ粒子分散工程と、上記バインダ粒子分散工程で得られた樹脂製のバインダ粒子が分散された状態の合金のめっき浴を用いて合金を集電体上に還元析出させる還元析出工程と、を有することを特徴とする負極電極体の製造方法を提供する。

【0016】

本発明によれば、上記工程を経ることにより、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる活物質層中のクラックの伝播を樹脂製のバインダ粒子により止めることができ、負極層の剥離、滑落を抑制し、サイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができる。

【0017】

上記発明においては、上記合金のめっき浴が無電解めっき浴であることが好ましい。無電解めっき浴を用いた無電解めっき法を用いることにより、電気を必要とせず、均一な厚みの上記負極層を容易に形成することができるからである。

【0018】

上記発明においては、上記合金のめっき浴がスズめっき浴であることが好ましい。Liと合金化してLiが拡散することができ、従来の黒鉛系負極材料と比較して高いエネルギー密度を持つ高容量な負極電極体を得ることができるからである。

【0019】

上記発明においては、上記バインダ粒子がポリテトラフルオロエチレン（PTFE）からなることが好ましい。上記活物質層中にクラックが発生した際に、PTFEは膨潤性が小さいので、クラック発生後の電解液の侵入によるバインダ粒子の膨潤を防止でき、電極の更なる割れを抑制することができるからである。

【0020】

また、本発明においては、上記の負極電極体の製造方法により得られた負極電極体をセパレータ上に設置する負極電極体設置工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法を提供する。

【0021】

本発明によれば、上記の負極電極体の製造方法により得られたサイクル特性を向上させた負極電極体を用いることにより、サイクル特性を向上させたリチウム二次電池を得るこ

10

20

30

40

50

とができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明においては、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる活物質層中のクラックの伝播を樹脂製のバインダ粒子により止め、負極層の剥離、滑落を抑制してサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の負極電極体、リチウム二次電池およびそれらの製造方法について、以下詳細に説明する。

【0024】

A. 負極電極体

本発明の負極電極体について、以下詳細に説明する。

本発明の負極電極体は、負極集電体と、上記負極集電体上に形成された負極層と、を有する負極電極体であって、上記負極層が、合金化活物質のみからなる活物質層と上記活物質層中に分散した樹脂製のバインダ粒子とからなることを特徴とするものである。

【0025】

本発明によれば、合金化活物質のみからなる活物質層内に分散した樹脂製のバインダ粒子により、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播を止めることができる。このため、負極層の剥離、滑落が抑制されるので、負極電極体のサイクル特性を向上させることができるのである。

【0026】

図1は、本発明の負極電極体の一例を示す概略断面図である。図1に示される本発明の負極電極体4は、負極集電体3と、負極集電体3上に形成された負極層5と、を有し、負極層5が、合金化活物質のみからなる活物質層6と活物質層6中に分散した樹脂製のバインダ粒子7とからなるものである。

以下、本発明の負極電極体について、構成ごとに説明する。

【0027】

1. 負極層

まず、本発明に用いられる負極層について説明する。本発明に用いられる負極層は、合金化活物質のみからなる活物質層と上記活物質層中に分散した樹脂製のバインダ粒子とからなることを特徴とするものである。

本発明においては、上記負極電極体が、上記負極層を有することにより、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播を止めることができる。このため、負極層の剥離、滑落等を抑制することができ、負極電極体のサイクル特性を向上することができる。

例えば、図2(a)に示すように、本発明の負極電極体4は通常、合金化活物質のみからなる活物質層6内に樹脂製のバインダ粒子7が分散した負極層5を有し、負極集電体3上に負極層5が形成されたものである。このような負極電極体において充放電を行った場合、充放電に伴い、合金化活物質が例えばLi(リチウム)を吸蔵放出する。この際に合金化活物質が膨張収縮し、この膨張収縮により生じる応力で、活物質層6内にクラックが発生する。しかしながら、上記活物質層6中には、上記バインダ粒子7が分散しているので、上記クラックは、主に上記バインダ粒子7を起点としたクラックとなり、バインダ粒子7でクラックの進展を止めることができる(図2(b))。したがって、充放電を繰り返した後であっても、活物質層6中でクラックの進展が抑制され、負極電極体4において、負極層5の剥離、滑落等を抑制することができる(図2(c))。このため、負極電極体のサイクル特性を向上することができる。

【0028】

本発明における上記負極層は、合金化活物質のみからなる活物質層と上記活物質層中に分散した樹脂製のバインダ粒子とからなるものであり、充放電に伴う合金化活物質の膨張

10

20

30

40

50

収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播を止め、負極層の剥離、滑落等を抑制することができるものであれば特に限定されるものではないが、 $2\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚を持つ薄膜であることが好ましい。上記負極層の体積変化量をより減少させ、体積変化による活物質層中のクラックの伝播を抑制して、より効果的に負極電極体のサイクル特性を向上させることができるからである。

【0029】

また、上記負極層は、めっき層であることが好ましい。上記めっき層は負極集電体表面への密着性が良く、活物質層中にクラックが発生、伝播しても負極集電体表面から負極層が剥離等しにくい。このため、より効果的に負極電極体のサイクル特性を向上させることができるからである。また、めっき層表面の平滑性が高いため、より特性の良い負極電極体を得ることができるからである。また、めっき浴が水系であるので、水に分散容易なPTFEを用いることで、1工程にて成膜でき、工程の簡素化が図れるからである。

10

以下、本発明に用いられる負極層について、構成ごとに説明する。

【0030】

(1) バインダ粒子

まず、本発明に用いられる樹脂製のバインダ粒子について説明する。本発明に用いられるバインダ粒子は、合金化活物質のみからなる活物質層内に分散しており、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播を止めることができることを特徴とするものである。

20

【0031】

上記バインダ粒子は、活物質層内に分散しており、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの起点となるなどして、クラックの伝播を止めることができる。したがって、充放電を繰り返した後であっても、負極電極体における負極層の剥離、滑落等を、抑制することができ、負極電極体のサイクル特性を向上することができる。

【0032】

上記バインダ粒子としては、樹脂製のバインダ粒子であり、合金化活物質のみからなる活物質層内に分散して、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播をとめることができるものであれば特に限定されるものではない。本発明においては、後述するめっき浴に分散しやすいものが好ましく、例えば、水系のめっき浴を用いた場合には、フッ素系樹脂であるPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等を挙げることができる。また、溶剤系のめっき浴を用いた場合には、PVDF（ポリビニリデンフルオライド）等を挙げることができる。また、本発明においては、上記樹脂材料の表面処理を行って、所定のめっき浴中に分散させてもよい。

30

また、本発明においては、上記樹脂材料として、例えばリチウム二次電池中の上記活物質層中にクラックが発生し、上記リチウム二次電池中の電解液が上記クラックから上記活物質層に侵入してきた場合に、上記電解液により膨潤しにくいものが好ましい。

【0033】

上記バインダ粒子の形状としては、合金化活物質のみからなる活物質層内に分散して、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播をとめることができるものであれば特に限定されるものではない。例えば球状、楕円球状等を挙げることができる。また、このようなバインダ粒子の平均粒子径としては、例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

40

【0034】

なお、本発明において、上記バインダ粒子の平均粒子径としては、動的光散乱法、レーザー回折法、遠心沈降法等に基づいて測定された値を用いることができる。

【0035】

上記バインダ粒子の上記負極層中の含有量としては、バインダ粒子の材料の種類や形状等によっても異なるものであり、合金化活物質のみからなる活物質層内に分散して、充放

50

電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる応力による活物質層中のクラックの伝播をとめて、負極層の剥離、滑落を抑制することができるものであれば特に限定されるものではない。例えば3重量%～15重量%の範囲内であることが好ましい。

【0036】

(2) 活物質層

次に、本発明に用いられる活物質層について説明する。本発明に用いられる活物質層は、イオン伝導体と合金化するなどして上記イオン伝導体を吸蔵放出することができる合金化活物質のみからなるものである。

上記活物質層として上記合金化活物質を用いることにより、より高容量とすることができる。上記合金化活物質は、活物質層とした場合、充放電に伴い、例えばLiを吸蔵放出し、この場合、上記活物質と合金化したLiが上記活物質層内部を拡散等するので、活物質層の膨張収縮が起こるが、本発明においては、上述したように樹脂製のバインダ粒子を活物質層内に分散させることにより、膨張収縮による負極層の剥離、滑落等を抑制することができる。

【0037】

上記合金化活物質としては、イオン伝導体と合金化するなどして、イオン伝導体を吸蔵放出することができ、上記活物質層内に上記バインダ粒子を分散させて上記負極層として、剥離、滑落等を抑制することができ、サイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。例えば上記イオン伝導体がLiイオンである場合には、スズ(Sn)、ケイ素(Si)等を挙げることができ、中でもスズ(Sn)が好ましい。

また、上記イオン伝導体の種類は、特に限定されるものではないが、中でもLiイオンであることが好ましい。

【0038】

2. 負極集電体

次に、本発明に用いられる負極集電体について説明する。図1に例示するように、本発明に用いられる負極集電体3は、上記負極層5の外側に、通常、配置される。

【0039】

このような負極集電体とは、上記負極層の集電を行うものである。上記負極集電体の材料としては、上記イオン伝導体と合金化しない金属から形成されていることが必要であり、例えば、上記イオン伝導体としてLiイオンを用いた場合は、Ni、Cu、ステンレス、またはNi合金、Cu合金などが好ましい。Liと合金化する金属であると、電池に組み込んだ場合に上記活物質層より先にLiと反応するなどして、集電体として機能しないおそれがあるからである。

また、上記負極集電体は、緻密金属集電体であっても良く、多孔質金属集電体であってもよい。

【0040】

B. リチウム二次電池

次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。本発明のリチウム二次電池は、上記の負極電極体を有することを特徴とするものである。

【0041】

本発明によれば、サイクル特性を向上させた上記負極電極体を用いることにより、サイクル特性を向上させたリチウム二次電池を得ることができる。

【0042】

次に、本発明のリチウム二次電池について、図面を用いて説明する。図3は、本発明のリチウム二次電池の一例を示す概略断面図である。図3に示されるリチウム二次電池は、負極集電体3と、活物質層6に樹脂製のバインダ粒子7を分散させた負極層5と、からなる上記負極電極体4と、正極集電体8と、正極活物質(図示せず)を含有する正極層9と、からなる正極電極体10と、負極電極体4および正極電極体10の間に配置されたセパレータ11と、正極層9、セパレータ11に充填されたりチウム塩を含有する電解質(図示

10

20

30

40

50

せず)とを有するものである。

以下、このような本発明のリチウム二次電池について、構成ごとに説明する。

【0043】

1. 負極電極体

本発明に用いられる負極電極体について説明する。本発明に用いられる負極電極体は、上記「A. 負極電極体」に記載されたものと同様のものであるので、ここでの記載は省略する。

【0044】

2. 正極電極体

次に、本発明に用いられる正極電極体について説明する。本発明に用いられる正極電極体は、少なくとも正極集電体と、正極活物質を含有する正極層と電解質とからなるものである。

【0045】

上記正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、 LiCoO_2 、 LiCoO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等を挙げることができ、中でも LiCoO_2 が好ましい。

【0046】

上記正極層は、通常、導電化材および結着材を含有する。上記導電化材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック等を挙げることができる。上記結着材としては、一般的なリチウム二次電池に用いられるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、ポリビニリデンフロライド(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)等のフッ素系樹脂等を挙げることができる。

【0047】

上記正極集電体とは、上記正極層の集電を行うものである。上記正極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばアルミニウム、SUS、ニッケル、鉄およびチタン等を挙げることができ、中でもアルミニウムおよびSUSが好ましい。さらに、上記正極集電体は、緻密金属集電体であっても良く、多孔質金属集電体であっても良い。

【0048】

3. セパレータ

次に、本発明に用いられるセパレータについて説明する。本発明に用いられるセパレータは、正極層および負極層の間に配置され、後述する電解質を保持する機能を有するものである。

上記セパレータの材料としては、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル、セルロースおよびポリアミド等の樹脂を挙げることができ、中でもポリプロピレンが好ましい。また、上記セパレータは、単層構造であっても良く、複層構造であってもよい。複層構造のセパレータとしては、例えばPE/PPの2層構造のセパレータ、PP/PE/PPの3層構造のセパレータ等を挙げることができる。さらに、本発明においては、上記セパレータが、多孔膜、樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等であっても良い。

また、本発明においては、上記リチウム二次電池を全固体電池としても良く、この場合、上記セパレータの代わりに固体電解質層を用いることができる。上記固体電解質層としては、具体的には、所定の固体電解質材料を一軸圧縮整形することによりペレット状としたもの等を挙げることができる。上記固体電解質材料としては、例えば硫化物系結晶化ガラス、チオリシコン、酸化物系固体電解質等を挙げることができる。

【0049】

4. 電解質

本発明においては、上述した正極および集電体内、さらにセパレータ内に、また、全固体電池の場合は固体電解質層として、電解質を有する。

10

20

30

40

50

上記電解質は、具体的には、液状であっても良く、固体状であっても良く、ゲル状であっても良く、所望の電池の種類に応じて適宜選択することができる。

上記電解質が液状の場合は、非水電解液が好ましい。リチウムイオン伝導性が、より良好となるからである。上記非水電解液は、通常、リチウム塩および非水溶媒を有する。上記リチウム塩としては、一般的なリチウム二次電池に用いられるリチウム塩であれば特に限定されるものではないが、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および LiClO_4 等を挙げることができる。一方、上記非水溶媒としては、上記リチウム塩を溶解できるものであれば特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ニトロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。本発明においては、これらの非水溶媒を一種のみ用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。また、上記非水電解液として、常温溶融塩を用いることもできる。

また、上記リチウム二次電池を全固体電池とした場合、上記電解質としては、固体状の固体電解質材料を用いることができる。このような固体電解質材料としては、例えば、所定の平均粒子径を持った球状とされる形状を有する硫化物系結晶化ガラス、チオリシコン、酸化物系固体電解質等を挙げることができる。

中でも、本発明においては、上記電解質が液状であることが好ましい。上述したように、充放電によってクラックが生じた活物質層内に、上記電解液が侵入して、活物質層内の樹脂製のバインダ粒子を膨潤させて、より効果的にクラックの伝播を抑制することができるからである。

【0050】

5. その他

また、本発明のリチウム二次電池は、通常、図3で例示されるようなリチウム二次電池を電池ケースに挿入し、その周囲を封口して作製される。上記電池ケースとしては、一般的には、金属製のものが用いられ、例えばステンレス製のもの等が挙げられる。また、本発明に用いられる電池ケースの形状としては、上述したセパレータ、正極層、負極層等を収納できるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等を挙げることができる。

【0051】

本発明のリチウム二次電池の製造方法としては、所望のサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、後述する「D. リチウム二次電池の製造方法」に記載される方法等を挙げることができる。

【0052】

本発明のリチウム二次電池の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、自動車用のリチウム二次電池等として、用いることができる。

【0053】

C. 負極電極体の製造方法

本発明の負極電極体の製造方法について、以下詳細に説明する。

図4は本発明における負極電極体の製造方法の流れ(負極電極体作製フロー図)の一例を示したものである。図4に示すように、本発明の負極電極体の製造方法においては、Li(リチウム)を吸蔵放出することのできる合金のめっき浴中に樹脂製のバインダ粒子を分散するバインダ粒子分散工程を行った後、上記バインダ粒子分散工程で得られたバインダ粒子が分散された状態の合金のめっき浴を用いて合金を集電体上に還元析出させる還元析出工程を行うことにより、上述した所望の負極電極体を得ることができる。

【0054】

10

20

30

40

50

本発明によれば、上記工程を経ることにより、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる活物質層中のクラックの伝播を樹脂製のバインダ粒子により止めることのできる、サイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができる。さらに、上記負極電極体中の負極層（めっき層）と負極集電体表面との密着性が良く、活物質中にクラックが発生、伝播しても負極集電体表面から負極層が剥離等しにくく、より効果的に上記負極電極体のサイクル特性を向上させることができる。また、上記負極層表面の平滑性も高く、大面積での薄膜の成膜を容易かつ安価に行うことができるという利点を有する。

【0055】

このような本発明の負極電極体の製造方法においては、少なくとも上記バインダ粒子分散工程、上記還元析出工程を有するものであれば、特に限定されるものではなく、他の工程を有していても良い。

10

以下、本発明の負極電極体の製造方法について、各工程について、詳細に説明する。

【0056】

1. バインダ粒子分散工程

本発明におけるバインダ粒子分散工程について説明する。本発明におけるバインダ粒子分散工程とは、図4で示す負極電極体の作製フロー図において、後述する還元析出工程に用いる、少なくとも樹脂製のバインダ粒子とLiを吸蔵放出することのできる合金のめっき浴とからなるバインダ含有合金めっき浴を調製する工程である。本工程は、少なくとも樹脂製のバインダ粒子とLiを吸蔵放出することのできる合金のめっき浴を含むバインダ含有合金めっき浴を得ることができる方法であれば、特に限定されるものではなく、通常用いられる方法を用いることができる。具体的には、所定の合金のめっき浴中に所定のバインダ粒子を添加して、所定の温度で所定の時間保持する方法等が挙げられる。

20

【0057】

本工程に用いられる上記めっき浴は、Liを吸蔵放出することのできる合金のめっき浴であり、後述する樹脂製のバインダ粒子を分散することができるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には電解めっき浴でもよく、無電解めっき浴でもよく、中でも無電解めっき浴が好ましい。無電解めっき浴とすることにより、電気を必要とせず、電気化学的酸化還元反応により金属を還元析出させる。これにより、複雑な形状のものでも、均一で完全にめっきすることができる。したがって、均一な厚みの上記負極層（めっき層）を容易に形成することができるからである。

30

【0058】

また、上記合金のめっき浴の合金としては、上述した「A. 負極電極体 (2) 合金化活物質」に記載したものと同様であり、特にスズ(Sn)が好ましい。すなわち、上記合金のめっき浴としてはスズめっき浴であることが好ましい。

【0059】

また、上記めっき浴は、水溶液からなるめっき浴であってもよく、有機溶剤からなるめっき浴であってもよく、バインダ粒子の種類に応じて、適宜選択することができる。例えば、バインダ粒子がPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)である場合には、上記めっき浴は水溶液からなるものが好ましい。より分散しやすいからである。

【0060】

上記合金のめっき浴中に分散される上記バインダ粒子としては、上述した「A. 負極電極体 (1) バインダ粒子」に記載したものと同様であり、ここでの記載は省略する。

40

【0061】

また、上記バインダ粒子の上記合金のめっき浴中の含有量としては、後述する「(2) 還元析出工程」において所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。例えば3重量%～15重量%の範囲内、中でも5重量%～12重量%の範囲内であることが好ましい。

【0062】

本工程において、上記合金のめっき浴中に上記バインダ粒子を添加して、所定の温度で保持する際の上記温度としては、後述する「(2) 還元析出工程」において所望のサイク

50

ル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。

【0063】

また、上記合金のめっき浴中に上記バインダ粒子を添加して、所定の温度で所定の時間保持する際の上記時間としては、後述する「(2)還元析出工程」において所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。

【0064】

また、本発明においては、樹脂製のバインダ粒子とLiを吸蔵放出することのできる合金のめっき浴とを含むバインダ含有合金めっき浴を、攪拌浴等を用いて攪拌等して、樹脂製のバインダ粒子を分散させてもよい。

10

【0065】

また、本発明に用いられるバインダ含有めっき浴は、上述したように、少なくとも樹脂製のバインダ粒子とLiを吸蔵放出することのできる合金のめっき浴とからなるものであるが、上記バインダ含有めっき浴中には、例えば、還元剤、錯化剤、pH緩衝剤、光沢剤等のその他の添加剤を含有していてもよい。上記その他の添加剤は、所望の条件に応じて適宜選択して用いることができる。

上記その他の添加剤としては、特に限定されるものではなく、通常めっき浴に用いられるものと同様のものを用いることができる。

【0066】

20

2.還元析出工程

次に、本発明における還元析出工程について説明する。本発明における還元析出工程とは、図4で示す負極電極体の作製フロー図において、上述したバインダ粒子分散工程で得られた樹脂製のバインダ粒子が分散された状態の合金めっき浴を用いて合金を集電体上に還元析出させる工程である。本工程は、上記合金を集電体上に還元析出させて、所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではなく、通常用いられる方法を用いることができる。例えば、無電解めっき法を用いても良く、電解めっき法を用いても良い。

【0067】

(1)無電解めっき法を用いた場合

30

無電解めっき法は、無電解めっき浴を用いることにより、電気を必要とせず、電気化学的酸化還元反応により金属を還元析出させる。これにより、複雑な形状のものでも、均一で完全にめっきすることができる。したがって、均一な厚みの上記負極層(めっき層)を容易に形成することができる。具体的には、上述したバインダ粒子が分散された状態のバインダ含有合金めっき浴を攪拌しながら、所定の集電体を浸漬させ、所定の時間、所定の温度で保持する方法等を挙げることができる。

【0068】

上記集電体としては、上記合金を集電体上に還元析出させることができるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、「A.負極電極体 2.負極集電体」に記載したものであるため、ここでの記載は省略する。

40

また、上記集電体は、上述したバインダ粒子が分散された状態の合金めっき浴中に浸漬する前に、イオン交換水で洗浄し、酸により脱脂、エッチング等を行って洗浄を行ってもよい。

【0069】

無電解めっき法を用いた場合の、上記集電体を上記バインダ含有めっき浴に浸漬させて保持する時間としては、上記合金を集電体上に還元析出させることができ、所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、10分以上、中でも20~30分の範囲内であることが好ましい。

【0070】

また、本工程においては、攪拌浴等を用いてめっき浴を攪拌しながら、上記集電体を上

50

記めっき浴に浸漬させ、所定の時間保持して上記合金を上記集電体上に還元析出させてもよい。

【0071】

本工程においては、上記集電体を上記バインダ含有合金めっき浴に浸漬させ、所定の時間保持した後、合金が還元析出した集電体をめっき浴から取り出し、イオン交換水等で洗浄し、乾燥する等して所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができる。

【0072】

(2) 電解めっき法を用いた場合

電解めっき法は、電解めっき浴を用い、電流を流してめっきを行う。電解めっき法は集電体表面への金属の密着性がよく、めっき薄膜表面の平滑性も高く、さらに大面積での成膜が容易かつ安価に行える。具体的には、上述したバインダ粒子が分散された状態のバインダ含有合金めっき浴を攪拌しながら、陰極として所定の集電体を、陽極としてめっきと同一の金属をそれぞれ浸漬させ、両極間に電流を流して、所定の時間、所定の温度で保持して、電解めっきする方法等を挙げることができる。

10

【0073】

上記集電体については、「2. 還元析出工程 (1) 無電解めっき法を用いた場合」に記載したものと同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0074】

電解めっき法を用いた場合の、両極間に流す電流としては、上記合金を集電体上に還元析出させることができ、所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。

20

【0075】

電解めっき法を用いた場合の、上記集電体を上記バインダ含有めっき浴に浸漬させて保持する時間としては、上記合金を集電体上に還元析出させることができ、所望のサイクル特性を向上させた負極電極体を得ることができるものであれば、特に限定されるものではない。

【0076】

また、攪拌浴等について、上記集電体を上記バインダ含有合金めっき浴に浸漬させ、所定の時間保持した後の処理については、「2. 還元析出工程 (1) 無電解めっき法を用いた場合」に記載したものと同様であるので、ここでの記載は省略する。

30

【0077】

本工程においては、上述した無電解めっき法を用いても良く、電解めっき法を用いても良いものであるが、中でも上述した無電解めっき浴を用いた無電解めっき法が好ましい。無電解めっき法は、電気を必要とせず、電気化学的酸化還元反応により金属を還元析出させる。これにより、複雑な形状のものでも、均一で完全にめっきすることができる、均一な厚みの上記負極層を容易に形成することができるからである。

【0078】

D. リチウム二次電池の製造方法

次に、本発明のリチウム二次電池の製造方法について、以下詳細に説明する。

図5は本発明におけるリチウム二次電池の製造方法の流れ(リチウム二次電池作製フロー図)の一例を示したものである。図5に示すように、本発明のリチウム二次電池の製造方法においては、上記「A. 負極電極体の製造方法」により得られた負極電極体をセパレータ上に設置する負極電極体設置工程を経た後、上記セパレータに所定の電解質を充填し、上記セパレータの負極電極体の反対側に正極層を設置した後、上記正極層に所定の電解質を充填し、さらに正極層の外側に正極集電体を設置して、上記正極層と上記正極集電体とからなる正極電極体を作製する正極電極体作製工程を行い、上記セパレータが上記負極電極体と上記正極電極体で挟持させたものを電池ケース等に挿入して電池とする電池組立工程を行うことにより、上述した所望のリチウム二次電池を得ることができる。

40

【0079】

本発明によれば、上記の負極電極体の製造方法により得られたサイクル特性を向上させ

50

た負極電極体を用いるので、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる活物質層中のクラックの伝播をバインダ粒子により止めることができ、負極層の剥離、滑落等を抑制してサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を得ることができる。

【0080】

このような本発明のリチウム二次電池の製造方法においては、少なくとも上記負極電極体設置工程を有するものであれば、特に限定されるものではなく、他の工程を有していてもよい。

以下、本発明のリチウム二次電池の製造方法について、各工程について、詳細に説明する。

【0081】

1. 負極電極体設置工程

本発明における負極電極体設置工程とは、上述した「A. 負極電極体の製造方法」にて得られた負極電極体をセパレータに配置して密着させる工程である。具体的な方法としては、上述した「A. 負極電極体の製造方法」にて得られた負極電極体をセパレータに配置して密着させることができる方法であれば、特に限定されるものではなく、通常用いられる方法を用いることができる。

また、本発明のリチウム二次電池は、全固体電池であっても良く、このような場合には、上記セパレータの代わりに、所定の固体電解質材料をプレス成形してペレット状として固体電解質層としたものを用いてもよく、上記固体電解質層に上記負極電極体を配置して密着させることができる。

【0082】

上記負極電極体、上記セパレータ、および上記固体電解質層については、上述した「B. リチウム二次電池」に記載したものと同様のものであるので、ここでの説明は省略する。

【0083】

2. その他の工程

本発明のリチウム二次電池の製造方法は、少なくとも上記負極電極体設置工程を有するものであれば特に限定されるものではないが、通常、上記負極電極体設置工程の他に、正極層と正極集電体とからなる正極電極体を作製する正極電極体作製工程、および上記セパレータが上記負極電極体と上記正極電極体で挟持させたものを電池ケース等に挿入して電池とする電池組立工程を有する。これらの工程については、一般的なリチウム二次電池における工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。さらに、電解質等を含む得られるリチウム二次電池についても、上記「B. リチウム二次電池」に記載したものと同様のものであるので、ここでの説明は省略する。

【0084】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0085】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0086】

[実施例]

(負極電極体作製)

集電体として、厚さ10 μ mのCu箔をイオン交換水で洗浄し、酸(HCl)により脱脂、エッチングを行った。

無電解めっき浴(サブスターSN-5、奥野製薬社製)350mlに、PTFE(PTFEディスパーションAD911、粒径0.25 μ m、固形分60%)65.2mlを添加して、PTFE固形分10wt%としたPTFE含有めっき浴の温度を80に設定した。

10

20

30

40

50

この無電解めっき浴を攪拌しながら、洗浄した上記Cu箔を浸漬させ、約25分保持して、厚さ約2 μ mのPTFEバインダ複合スズめっき形成を行った後、めっき形成されたCu箔を無電解めっき浴から取り出し、再度イオン交換水により洗浄し、乾燥させて、負極電極体としてのPTFEバインダ複合スズめっき薄膜を得た。これを16mmとなるように切り出すことで、負極電極体を得た。

【0087】

(正極電極体作製)

正極電極体としては、19mmの金属Li箔を用いた。

【0088】

(コインセル作製)

負極缶に、得られたPTFEバインダ複合スズめっき薄膜の負極電極体をのせ、密着させた。次に、PE製セパレータをのせ、混合溶媒としてEC、DMCを体積比率1:1で混合したものに、支持塩としてLiPF₆を濃度1mol/Lで溶解させた電解液をセパレータに滴下し、正極電極体作製で得られた正極電極体をのせて正極缶をかしめることにより2032型コインセルを得た。

【0089】

[比較例]

(負極電極体作製)

バインダとしてのPTFEを添加せずに負極層を形成したこと以外は実施例と同様にして負極電極体を得た。

【0090】

(正極電極体作製)

次に、実施例と同様にして正極電極体を得た。

【0091】

(コインセル作製)

負極電極体として、バインダ添加していないスズめっき薄膜を用いたこと以外は実施例と同様にしてコインセルを得た。

【0092】

[評価]

(サイクル試験)

実施例および比較例で得られたコインセルを用いて、サイクル試験を行った。充放電サイクルに伴う容量維持率の変化を測定した。得られた結果を図7に示す。

【0093】

図7に示すように、実施例では、20サイクルでの容量維持率は80%であった。一方、比較例では、20サイクルでの容量維持率は40%であった。このように、負極電極体としてPTFEバインダ添加したスズめっき薄膜を有する負極電極体を用いた実施例は、負極電極体として、バインダ添加していないスズめっき薄膜を有する負極電極体を用いた比較例と比べて容量維持率は小さくなった。

【0094】

以上の結果から、実施例で得られたコインセルは、合金系(スズ)活物質のみからなる活物質層内に分散したバインダ粒子を有することにより、充放電に伴う合金化活物質の膨張収縮で生じる活物質層中のクラックの伝播がバインダ粒子により止めることができ、負極層の剥離、滑落が抑制されてサイクル特性を向上させることが明らかとなった。このように、実施例では、サイクル特性を向上させた負極電極体を用いることにより、サイクル特性を向上させたりチウム二次電池を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】本発明の負極電極体の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の負極電極体の活物質層中に分散したバインダ粒子によるクラックの伝播の抑制機構の一例を説明する説明図である。

10

20

30

40

50

【図3】本発明のリチウム二次電池の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の負極電極体の製造方法の一例を示す作製フロー図である。

【図5】本発明のリチウム二次電池の製造方法の一例を示す作製フロー図である。

【図6】従来の負極電極体の負極層中のクラックの伝播による剥離、滑落機構の一例を説明する説明図である。

【図7】実施例および比較例で得られたコインセルのサイクル試験結果を示すグラフである。

【符号の説明】

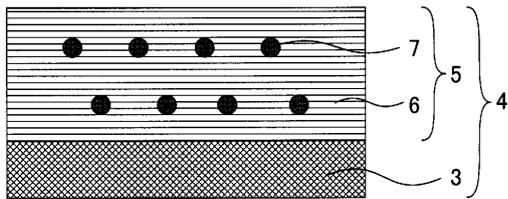
【0096】

- 1 ... 従来の負極電極体
- 2 ... 従来の負極層
- 3 ... 負極集電体
- 4 ... 本発明の負極電極体
- 5 ... 本発明の負極層
- 6 ... 活物質層
- 7 ... バインダ粒子
- 8 ... 正極集電体
- 9 ... 正極層
- 10 ... 正極電極体
- 11 ... セパレータ

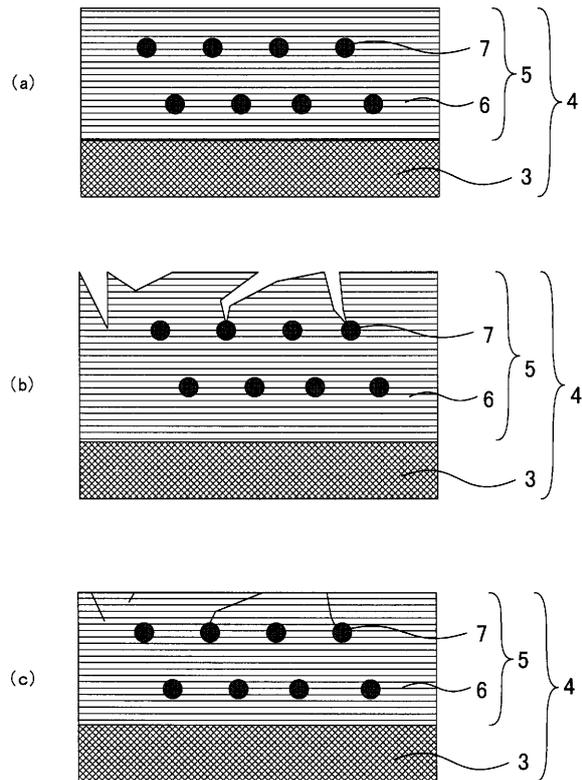
10

20

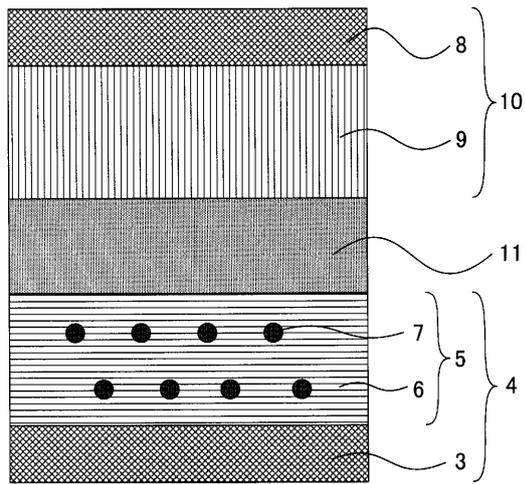
【図1】



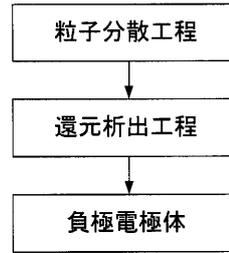
【図2】



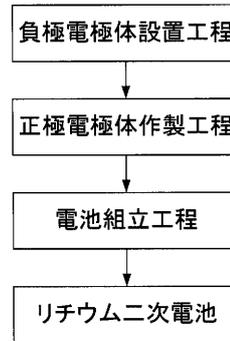
【 図 3 】



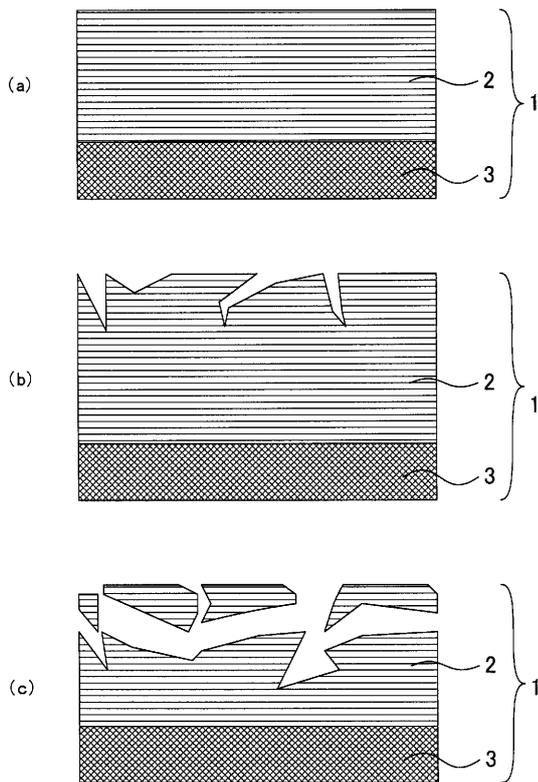
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

