

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4152279号
(P4152279)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 0 4
HO 1 M	4/58	(2006.01)	HO 1 M	4/58	1 0 3
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	C

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-303047 (P2003-303047)	(73) 特許権者	591067794 J F E ケミカル株式会社 東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(22) 出願日	平成15年8月27日(2003.8.27)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
(65) 公開番号	特開2005-71918 (P2005-71918A)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(43) 公開日	平成17年3月17日(2005.3.17)	(72) 発明者	間所 靖 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
審査請求日	平成17年9月15日(2005.9.15)	(72) 発明者	羽多野 仁美 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
		審査官	富士 美香

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リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質として黒鉛質粒子を含む活物質層と、該活物質層を保持する集電体とからなるリチウムイオン二次電池用負極であって、前記活物質層の集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が、前記活物質層の負極表面側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径より小さく、前記活物質層の集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、前記活物質層の負極表面側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 超、 $40 \mu\text{m}$ 以下であり、前記活物質層の集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の、活物質層の黒鉛質粒子全体に対する割合が $10 \sim 30$ 質量%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】

前記活物質層の厚みが $50 \sim 150 \mu\text{m}$ であ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】

前記黒鉛質粒子がメソフェーズ小球体の黒鉛化物粒子を含む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】

請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高電圧、高エネルギー密度という優れた特性を有するリチウムイオン二次電池は、電子機器の電源として現在広く普及している。リチウムイオン二次電池の負極材料としては、充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性を示す黒鉛が主流となっている（〔特許文献1〕）。負極材料として使用される黒鉛（黒鉛質粒子）としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛粒子、さらにはタール、ピッチを原料としたメソフェーズ小球体を熱処理して得られるメソフェーズ系黒鉛質粒子が挙げられる。

10

【0003】

近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、負極材料としての黒鉛に対して、放電容量や初期充放電効率を劣化させることなく、急速充放電特性やサイクル特性を向上させることが要求されている。しかしながら、上記負極材料としての天然黒鉛は、放電容量が高い反面、鱗片状の形状に起因して負極を形成した際に、配向しやすい。それゆえに、電解液が負極内部にまで浸透せず、リチウムイオンの吸蔵・離脱反応が負極表面でしか行われなくなるため、急速充放電特性が低下する。さらに、負極表面に析出した金属リチウムがサイクル特性や安全性の低下を引き起こす。

20

【0004】

一方、メソフェーズピッチを熱処理して得られる黒鉛質粒子、特にメソフェーズ小球体の黒鉛化物粒子は球状または球状に近い形状を有し、負極形成時にランダムに積層する。それゆえに、電解液が負極内部にまで浸透し、リチウムイオンの吸蔵・離脱反応が均一に行われるため、良好なサイクル特性および急速充放電特性を示す。しかし、球状粒子の場合、鱗片状粒子に比べて粒子と集電体との接点が少なくなるため、電子伝導性が低下するという問題があり、この点でまだまだ改善の必要がある。

【0005】

鱗片状粒子を用いる場合の改善策として、特許文献2では、負極の表面層の平均粒子径を1～10 μm 、負極の集電体に接する層の平均粒子径を10～30 μm とすることで、電解液の浸透性と電子伝導性を両立させる非水電解液二次電池用電極が開示されている。しかしながら、粒子径の小さい鱗片状粒子は比表面積が非常に大きく、電解液との接触面積が増大することにより、初期充放電効率や安全性が低下する。

30

【0006】

球状粒子を用いる場合の改善策として、特許文献3では、集電体に接する負極活物質層には鱗片状黒鉛を含有し、負極表面の活物質層には球状黒鉛を含有する非水電解液二次電池用電極が開示されている。しかしながら、異種形状の黒鉛を二層に塗布した場合、接合部の密着性が悪くなり、充放電を繰返すうちに、剥離するといった問題が生じる。

【0007】

【特許文献1】特公昭62-23433号公報

40

【特許文献2】特開平10-27600号公報

【特許文献3】特開平9-213372号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、放電容量、初期充放電効率や安全性を低下させることなく、優れた急速充放電特性を示すリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウムイオン二次電池用負極、および該負極を用いて、前記特性を発揮するリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0009】

本発明は、活物質として黒鉛質粒子、特に球状の黒鉛化物粒子を含み、活物質層の厚み方向の黒鉛質粒子の粒子径が異なる電極をリチウムイオン二次電池用負極として用いることにより、前記問題点を解決できることを知見して到達したものである。

【0010】

本発明は、活物質として黒鉛質粒子を含む活物質層と、該活物質層を保持する集電体とからなるリチウムイオン二次電池用負極であって、前記活物質層の集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が、前記活物質層の負極表面側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径より小さく、前記活物質層の集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が1～20μm、前記活物質層の負極表面側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が20μm超、40μm以下であり、前記活物質層の集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の、活物質層の黒鉛質粒子全体に対する割合が10～30質量%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である。

10

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、前記黒鉛質粒子がメソフェーズ小球体の黒鉛化物粒子を含むことが好ましい。

【0012】

また、本発明は、前記いずれかのリチウムイオン二次電池用負極を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【発明の効果】

20

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いると、放電容量および初期充放電効率を低下させることなく、優れた急速充放電特性を示すリチウムイオン二次電池を得ることができる。また本発明のリチウムイオン二次電池は、高い放電容量と高い初期充放電効率を有するとともに、優れた急速充放電特性を有するため、これを搭載する各種電子機器の小型化、高性能化に有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

リチウムイオン二次電池は、通常、非水電解質、負極および正極を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば、電池缶内に封入されている。負極および正極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用する。充電時にはリチウムイオンが負極中に吸蔵され、放電時には負極からリチウムイオンが離脱する電池機構によっている。

30

【0015】

(負極)

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、活物質として黒鉛質粒子を必須成分とし、該活物質を含む活物質層と、該活物質層を保持する集電体とから構成される。特に前記黒鉛質粒子としては、メソフェーズ小球体の黒鉛化物粒子を含むものが好ましい。メソフェーズ小球体の黒鉛化物粒子以外に、天然黒鉛を加工、造粒したものや、これに樹脂やピッチ等の炭素質物を被覆したもの等も用いることができる。

40

【0016】

本発明において、前記黒鉛質粒子の形状は、特に限定されず、球状、塊状、鱗片状等のものが使用可能である。なかでも球状のものが好ましい。ここで球状とは、黒鉛質粒子の長径とそれに直交する短径の比(アスペクト比:長径/短径)が2以下のもの、特に好ましくは1.5以下のものを言う。

前記黒鉛質粒子が球状であると、負極内に適度な空隙を確保でき、電解液の浸透性を低下させることがない。その結果、急速充放電特性が向上する。また、球状粒子を用いることにより、比表面積を小さく維持しつつ、活物質の含有量を増加させることができるので、初期充放電効率を低下させることがない。

【0017】

50

メソフェーズ小球体の黒鉛化物粒子の製造方法を例示すると、石炭系または石油系ピッチ類を350～450で熱処理した際に、ピッチ中に生成する光学的異方性小球体を、不活性雰囲気の流れ下、350～600で熱処理した後、最終的に1000以上、好ましくは2000～3200の温度で熱処理（焼成・黒鉛化）して製造されるものである。

【0018】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、活物質層のうち、集電体側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径が、活物質層の反集電体側つまり負極表面側に含まれる前記黒鉛質粒子の平均粒子径より小さいことが必要である。すなわち、活物質層のうち集電体側に、負極表面側に比べて粒径の小さな粒子を配することで、黒鉛質粒子と集電体間の接点増加により密着性が高められ、電子伝導性が向上し、急速充放電特性が向上する。また、負極表面側の粒子は、集電体側の粒子に比べて粒子径が大きいため比表面積が小さく、電解液との接触面積が小さくなり、電解液の分解反応に伴う初期充放電効率の低下や安全性の低下を抑えることができる。さらに、黒鉛質粒子そのものには、その性状を変化させるような特別な処理を何ら施さないため、黒鉛質に由来する高い放電容量を損なうことがない。ここで、集電体側とは、活物質層の集電体と接する面から少なくとも10 μ mの範囲、負極表面側とは、負極表面から少なくとも10 μ mの範囲とすることが好ましい。この範囲に含まれる黒鉛質粒子の平均粒子径は走査型電子顕微鏡を用いた活物質層の断面観察によって比較することができる。

10

【0019】

前述した本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、次のようにして製造することができる。すなわち、集電体の片面または両面に、平均粒子径が1～20 μ m、特に好ましくは1～15 μ mの黒鉛質粒子に、後述する結合剤および溶媒を加えた負極合剤ペーストを塗布した後、さらに重ねて平均粒子径が20 μ m超、40 μ m以下、特に好ましくは20 μ m超、35 μ m以下の黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストを塗布し、乾燥、加圧した後、所定の大きさに成形する。

20

【0020】

集電体の片面または両面に塗布する黒鉛質粒子の平均粒子径が1 μ mより小さいと、比表面積が増大して後述する負極合剤ペーストを作製する際、多量の溶媒が必要となり、塗工性が著しく低下することがある。また、初期充放電効率が低下し、安全性の面でも不利である。平均粒子径が20 μ mを超えると、集電体との接点が十分に確保されにくく、急速充放電特性が低下することがある。

30

また、さらに重ねて塗布する黒鉛質粒子の平均粒子径が20 μ m未満になると、電解液の浸透が阻害され、急速充放電効率が低下することがある。また、この平均粒子径が40 μ m超になると、後述する負極合剤ペーストを作製した際、沈降しやすい粒子が増え、粒子が均一に分散した負極を作製することが困難になる虞がある。この製造方法において、平均粒子径とは、レーザー回折法により測定した粒度分布の累積度数が体積百分率で50%となる粒子径を言う。

【0021】

本発明において、活物質層全体の厚みは50～150 μ mとすることが好ましい。また、前述のようにして、平均粒子径の小さい黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストを集電体上に塗布し、乾燥して形成される活物質層は5～50 μ m、そして平均粒子径の大きい黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストをさらに重ねて塗布し形成される活物質層は20～100 μ mとするように塗布することが好ましい。さらにこの二重構造の該二層の中間に傾斜的な粒子径分布を有してもよい。

40

【0022】

さらに、前述したリチウムイオン二次電池用負極の製造法において、集電体上に塗布する平均粒子径の小さい黒鉛質粒子の活物質層の黒鉛質粒子全体に対する割合が、10～30質量%となるように製造する。この割合が10質量%未満であると黒鉛質粒子と集電体との接点が十分に確保されにくく、また30質量%を超えると電解液の浸透が阻害され、

50

いずれも急速充放電効率の低下につながる。

【 0 0 2 3 】

負極の製造は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができる方法であれば何ら制限されない。

また、負極の製造時には、前記黒鉛質粒子に結合剤を加えた負極合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いるのが好ましく、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、さらにはカルボキシメチルセルロースなどが用いられる。これらを併用することもできる。結合剤は通常、負極合剤の全量中の 1 ~ 2 0 質量% 程度の量で用いられるのが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

負極の製造の具体例として、活物質である前記黒鉛質粒子を結合剤と混合することによって、負極合剤を調製し、この負極合剤を通常、集電体の片面、または両面に塗布することで、活物質層を形成し、負極とすることができる。

負極の製造には、負極製造用の公知の溶媒を用いることができる。すなわち、負極合剤に溶媒を加え負極合剤ペーストとし、これを集電体に塗布、乾燥すれば、活物質層が均一かつ強固に集電体に接着される。より具体的には、例えば、前記黒鉛質粒子とポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末とを、イソプロピルアルコール等の溶媒中で混合、混練した後、得られた負極合剤ペーストを塗布し、乾燥すればよい。

【 0 0 2 5 】

前記黒鉛質粒子と、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末またはカルボキシメチルセルロース等の水溶性結合剤とを、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアルデヒドまたは水、アルコール等の溶媒と混合して、負極合剤ペーストとし、これを塗布することもできる。

20

【 0 0 2 6 】

また、前記黒鉛質粒子と、ポリエチレン、ポリビニルアルコールなどの樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成形することもできる。

活物質層を形成した後、プレス等の加圧を行うと、活物質層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。さらに、加圧後、所望する負極形状に成形することによって、本発明の負極を得ることができる。

30

【 0 0 2 7 】

負極に用いる集電体の形状としては、特に限定されないが、箔状またはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状のもの等が挙げられる。集電体の材質としては、銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5 ~ 2 0 μ m 程度が好適である。

【 0 0 2 8 】

また、本発明は、前記リチウムイオン二次電池用負極を用いて形成されるリチウムイオン二次電池でもある。

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については一般的なリチウムイオン二次電池の要素に準ずる。

40

【 0 0 2 9 】

(正 極)

本発明のリチウムイオン二次電池に使用される正極材 (正極活物質) としては、リチウム化合物が用いられるが、十分量のリチウムを吸蔵・離脱し得るものを選択するのが好ましい。そのようなリチウム化合物は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物などのリチウム含有化合物、一般式 $M^1_x M^2_y O_6 S_{8-y}$ (式中 X は 0 < X < 4 の数、Y は 0 < Y < 1 の数、 M^1 、 M^2 は遷移金属などの金属を表す) で表されるシェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維などである。バナジウム酸化物は $V_2 O_5$ 、 $V_6 O_{13}$ 、 $V_2 O_4$ 、 $V_3 O_8$ で示されるものなどである。

50

【0030】

リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶した複合酸化物であってもよい。複合酸化物は単独で使用しても、2種類以上を組合わせて使用してもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、 $\text{LiM}^{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_2$ （式中Xは0 < X < 1の数であり、 M^1 、 M^2 は少なくとも一種の遷移金属元素である）、または $\text{LiM}^{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_4$ （式中Yは0 < Y < 1の数であり、 M^1 、 M^2 は少なくとも一種の遷移金属元素である）で示される。式中、 M^1 、 M^2 で示される遷移金属元素は、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどであり、好ましい具体例は LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ などである。

10

【0031】

また、リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、リチウム、遷移金属の酸化物、塩類または水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を所望の金属酸化物の組成に応じて混合し、酸素含有雰囲気下600～1000の温度で焼成することにより得ることができる。

【0032】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、正極活物質は上記化合物を単独で使用しても2種類以上併用してもよい。また、正極中に、炭酸リチウム等の炭酸塩を添加することもできる。

【0033】

正極は、例えば、上記化合物と結合剤および導電剤よりなる正極合剤を集電体の片面または両面に塗布することで正極合剤層を形成することにより得られる。結合剤としては、負極で例示したものがいずれも使用可能である。導電剤としては、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料が用いられる。

20

【0034】

正極も、負極と同様に、正極合剤を溶媒中に分散させることで正極合剤ペーストにし、この正極合剤ペーストを集電体に塗布・乾燥することによって正極合剤層を形成してもよく、正極合剤層を形成した後、さらにプレス等の加圧を行ってもよい。これにより正極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着される。

【0035】

集電体の形状は特に限定されず、箔状、またはメッシュ、エキスパングブルメタル等の網状のものが用いられる。集電体の材質は、例えば、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等である。その厚さは10～40μmであるのが好ましい。

30

【0036】

（電解質）

本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる電解質は、溶媒と電解質塩からなる有機系電解質や、高分子化合物と電解質塩とからなる高分子電解質である。電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)]_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 などのリチウム塩を用いることができる。特に LiPF_6 および LiBF_4 が酸化安定性の点から好ましい。有機系電解質中の電解質塩濃度は0.1～5mol/lであるのが好ましく、0.5～3.0mol/lであるのがより好ましい。

40

【0037】

有機系電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート、1,1-または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、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキソフラン、4-メチル-1,3-

50

ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテルなどのエーテル、スルホラン、メチルスルホランなどのチオエーテル、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

【0038】

非水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質などの高分子電解質とする場合には、マトリクスとして可塑剤（非水電解液）でゲル化された高分子を用いる。該マトリクスを構成する高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキサイド）やその架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのメタクリレート系高分子化合物、ポリアクリレートなどのアクリレート系高分子化合物、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）や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などのフッ素系高分子化合物が好ましい。これらを混合して使用することもできる。酸化還元安定性などの観点から、PVDFや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などのフッ素系高分子化合物が特に好ましい。

10

【0039】

前記高分子固体電解質または高分子ゲル電解質には可塑剤が配合されるが、可塑剤としては、前記の電解質塩や非水溶媒が使用可能である。高分子ゲル電解質の場合、非水電解液中の可塑剤である電解質塩の濃度は0.1~5mol/lであるのが好ましく、0.5~2.0mol/lであるのがより好ましい。

20

【0040】

固体電解質の製造方法は特に制限されないが、例えば、マトリクスを構成する高分子化合物、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を混合し、加熱して高分子化合物を溶融する方法、有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を溶解させた後、有機溶剤を蒸発させる方法、および高分子電解質の原料となる重合性モノマー、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を混合し、混合物に紫外線、電子線または分子線などを照射して重合させ高分子電解質を製造する方法などを挙げることができる。

また、前記固体電解質中の非水溶媒（可塑剤）の添加率は10~90質量%が好ましく、30~80質量%がより好ましい。10質量%未満であると導電率が低くなり、90質量%を超えると機械的強度が弱くなり、成膜しにくくなる。

30

【0041】

（セパレータ）

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレータを使用することができる。セパレータの材質は特に限定されないが、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜などが例示される。合成樹脂製微多孔膜が好適であるが、中でもポリオレフィン系微多孔膜が、膜厚、膜強度、膜抵抗などの点から好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜などである。

【0042】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、黒鉛のエッジ面と呼ばれる層状構造の端面が露出していないメソフェーズ小球体を負極用黒鉛質材料として用いた場合には、ゲル電解質を用いることができる。

40

ゲル電解質二次電池は、前記黒鉛質粒子を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、例えば、負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池の外装材内に收容することで構成される。さらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようにしてもよい。特に本発明の負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートを含有することができる。一般にプロピレンカーボネートは黒鉛に対して電氣的分解反応が激しいが、本発明の負極に対しては分解反応性が低い。

【0043】

50

さらに、本発明のリチウムイオン二次電池の構造は特に制限されず、その形状、形態について特に限定されるものではなく、用途、搭載機器、要求される充放電容量等に応じて、円筒型、角型、コイン型、ボタン型のいずれの形状または形態のものでもよい。より安全性の高い密閉型非水電解質電池を得るためには、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであるのが好ましい。高分子固体電解質電池や高分子ゲル電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とすることもできる。

【実施例】

【0044】

以下に、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明する。なお実施例および比較例は黒鉛質粒子を含有する作用電極（負極）と、リチウム箔よりなる対極（正極）によって電池系が構成された単極評価用の評価電池での実験である。実電池は、本発明の目的に基づき、公知の方法に準じて製造することができる。

10

なお、用いた黒鉛質粒子の平均粒子径は、前述したように、レーザー回折式粒度分布計により測定した粒度分布の累積度数が体積百分率で50%となる粒子径とした。また、用いた黒鉛質粒子のアスペクト比は黒鉛質粒子の300倍の走査型電子顕微鏡写真をイメージアナライザー（東洋紡績株式会社製）を用いて画像処理し、任意の50個の黒鉛質粒子のアスペクト比（長径とその直交方向の短径の比）の平均値とした。

【0045】

（実施例1）

20

（作用電極（負極）の作製）

メソフェーズ小球体（JFEケミカル株式会社製、KMFC）を3000に加熱し、黒鉛化して黒鉛質粒子粉末を得た。該粉末を分級して、粒度調整し、アスペクト比が1.1であり、異なる平均粒子径（10 μ m、23 μ m）を有する2種の黒鉛質粒子粉末を得た。得られたそれぞれの黒鉛質粒子粉末に、結合剤の含有率が4質量%となるように結合剤としてポリフッ化ビニリデンを混合し、これに、さらに溶媒N-メチルピロリドンを加え、ホモキサナーを用いて、回転数2000rpmで30分間攪拌して、有機溶剤系負極合剤ペースト2種を調製した。

【0046】

平均粒子径が10 μ mの黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストを、集電体（銅箔）上に塗布し、ついで、平均粒子径が23 μ mの黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストをさらに塗布した。その後、真空中90で溶媒を揮発させ、乾燥し、負極合剤層を形成した。その後、ハンドプレスによって加圧し、銅箔と活物質層を直径15.5mmの円柱状に打抜いて、集電体と、該集電体に保持された厚み80 μ mの活物質層からなる作用電極（負極）を作製した。平均粒子径が10 μ mの黒鉛質粒子を含む活物質層（集電体側）の黒鉛質粒子の、活物質層全体の黒鉛質粒子に対する割合は15質量%となるようにした。

30

加圧後の活物質層の断面を走査型電子顕微鏡観察（倍率500倍）により、活物質層全体の膜厚と、黒鉛質粒子の最大粒子径を集電体側10 μ mまでと、負極表面側50 μ mまでについてそれぞれ測定した。黒鉛質粒子の最大粒子径の10視野の平均値を平均粒子径とした。

40

【0047】

（対極（正極）の作製）

リチウム金属箔をニッケルネットに押し付け、直径15.5mmの円形状に打抜いて、ニッケルネットからなる集電体と該集電体に密着したリチウム金属箔からなる対極を作製した。

【0048】

（電解質、セパレータ）

エチレンカーボネート33vol%とメチルエチルカーボネート67vol%を混合してなる混合溶媒に、LiPF₆を1mol/dm³となる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液をポリプロピレン多孔体に含浸させ、電解液が含浸したセパレータを作製

50

した。

【0049】

(評価電池)

評価電池として、図1に示すボタン型二次電池を作製した。

外装カップ1と外装缶3とは、その周縁部において、絶縁ガスケット6を介してかしめられた密閉構造を有する。その内部に外装缶3の側面から順に、ニッケルネットからなる集電体7aおよびリチウム箔4よりなる円盤状の対極(正極)9、電解液が含浸したセパレータ5、活物質層2および銅箔からなる集電材7bからなる円盤状の作用電極(負極)8が積層されている。

【0050】

評価電池は、電解液を含浸させたセパレータ5を、作用電極(負極)8と対極(正極)9との間に挟んで積層した後、作用電極(負極)8を外装カップ1内に、対極(正極)9を外装缶3内に収容して、外装カップ1と外装缶3とを合わせ、外装カップ1と外装缶3の周縁部を絶縁ガスケット6を介してかしめ密閉して作製した。

評価電池は、実電池において、負極用活物質として使用可能な黒鉛質粒子を含有する作用電極(負極)8と、対極(正極)9とから構成される電池である。

【0051】

(充放電試験)

評価電池について、25の温度下で下記のような充放電試験を行った。

0.9mAの電流値で回路電圧が0mVに達するまで定電流充電を行い、回路電圧が0mVに達した時点で定電圧充電に切替え、さらに電流値が20μAになるまで充電を続けた。その間の通電量から充電容量を求めた。その後、120分間休止した。次に、0.9mAの電流値で回路電圧が1.5Vに達するまで定電流放電を行い、この間の通電量から放電容量を求めた。これを第1サイクルとした。次式から初期充放電効率を計算した。なお、この試験では、リチウムイオンを黒鉛質粒子へ吸蔵する過程を充電、離脱する過程を放電とした。

【0052】

$$\text{初期充放電効率(\%)} = \left(\frac{\text{第1サイクルの放電容量}}{\text{第1サイクルの充電容量}} \right) \times 100$$

ここで、放電容量の100%を1時間で充電または放電する充放電レートを1Cと呼ぶことにする。すなわち、放電容量の100%を充電または放電するのに10時間かければ0.1Cであり、30分かければ2Cである。

0.5Cのレートで充電を行い、次式から急速充電効率を計算した。

$$\text{急速充電効率(\%)} = \left(\frac{\text{0.5Cでの定電流充電容量}}{\text{第1サイクルの放電容量}} \right) \times 100$$

また、1.5Cのレートで放電を行い、次式から急速放電効率を計算した。

$$\text{急速放電効率(\%)} = \left(\frac{\text{1.5Cでの定電流放電容量}}{\text{第1サイクルの放電容量}} \right) \times 100$$

電池特性(放電容量、初期充放電効率、急速充電効率および急速放電効率)についての評価結果を表1に示した。

【0053】

(実施例2、3、比較例3、4)

実施例1において、平均粒子径が小さい黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストの黒鉛質粒子の平均粒子径、平均粒子径が大きい黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストの黒鉛質粒子の平均粒子径、および平均粒子径が小さい黒鉛質粒子を含む負極合剤ペーストの黒鉛質粒子の黒鉛質粒子全体に対する割合を表1に示すように変更する以外は、実施例1と同様に、負極合剤ペーストを調製し、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。これに対する電池特性についての評価結果を表1に示した。

【0054】

(実施例4)

10

20

30

40

50

メソフェーズ小球体に替えて石油系生コークス粒子を機械的に加工して球体に調整した。これを350の空气中で酸化させ、3000に加熱し、黒鉛化して、球状人造黒鉛粉末を得た。該粉末を分級して、粒度調整し、アスペクト比が1.3であり、異なる平均粒子径(13 μ m、28 μ m)を有する2種の黒鉛質粒子粉末を得た。これを用いて、平均粒子径が13 μ mの黒鉛質粒子を含む活物質層(集電体側)の黒鉛質粒子の、活物質層全体の黒鉛質粒子に対する割合を表1に示すように変更する以外は、実施例1と同様に負極合剤ペーストを調製し、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。これに対する電池特性についての評価結果を表1に示した。

【0055】

(比較例1~2)

実施例1において、用いた黒鉛質粒子を表1に示すように、集電体側の黒鉛質粒子の平均粒子径を表面側の黒鉛質粒子の平均粒子径と同じかまたは大きくなるように変更する以外は、実施例1と同様に、負極合剤ペーストを調製し、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。これに対する電池特性についての評価結果を表1に示した。

【0056】

実施例1~4のリチウムイオン二次電池は、集電体側の黒鉛質粒子の平均粒子径が表面側の黒鉛質粒子の平均粒子径より小さいため高い放電容量を有し、かつ高い初期充放電効率とともに比較例1、2に比べ高い急速充放電効率を有することがわかる。

【0057】

【 表 1 】

表 1

黒鉛の種類	原材料の黒鉛質粒子				負極中の黒鉛質粒子の平均粒子径 ^{*2} (μm)		電池特性			
	集電体側		表面側		集電体側 ^{*3}	表面側 ^{*4}	放電容量 (mAh/g)	初期充電効率 (%)	急速充電効率 (%)	急速放電効率 (%)
	平均粒子径 (μm)	アスペクト比	平均粒子径 (μm)	アスペクト比						
	集電体側		表面側		集電体側 ^{*3}		電池特性			
平均粒子径 (μm)	アスペクト比	平均粒子径 (μm)	アスペクト比	集電体側 ^{*3}	表面側 ^{*4}	放電容量 (mAh/g)	初期充電効率 (%)	急速充電効率 (%)	急速放電効率 (%)	
実施例 1	10	1.1	23	1.1	11	22	346	95	70	96
実施例 2	18	1.1	21	1.1	18	21	345	94	68	97
実施例 3	15	1.1	27	1.1	15	27	347	94	69	96
比較例 3	12	1.1	25	1.1	13	24	346	94	65	95
比較例 4	10	1.1	22	1.1	11	21	345	95	64	95
実施例 4	13	1.3	28	1.3	14	27	343	95	66	95
比較例 1	20	1.1	20	1.1	20	20	346	95	60	93
比較例 2	30	1.1	15	1.1	27	16	345	94	57	92

* 1 レーザー回折式粒度分布計により測定した粒度分布の集積度数が体積百分率で50%となる粒子径。

* 2 負極断面の走査型電子顕微鏡観察 (500倍) により、集電体側層および負極表面側層の黒鉛質粒子の最大粒子径を求めたときの、10視野の平均値。

* 3 集電体と接する面から厚み10μmの活物質層の平均粒子径。

* 4 負極表面から厚み50μmの活物質層の平均粒子径。

【 図面の簡単な説明 】

【 0058 】

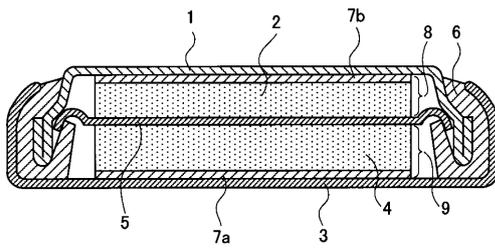
【 図 1 】 充放電試験に用いるためのボタン型評価電池の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

【0059】

- 1 外装カップ
- 2 活物質層
- 3 外装缶
- 4 リチウム箔
- 5 セパレータ
- 6 絶縁ガスケット
- 7 a , 7 b 集電体
- 8 作用電極 (負極)
- 9 対極 (正極)

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-077463(JP,A)
特開2002-151055(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/02
H01M	4/40
H01M	4/58