

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4513385号  
(P4513385)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

|                          |                    |
|--------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl.            | F I                |
| HO 1 M 4/36 (2006.01)    | HO 1 M 4/36 C      |
| HO 1 M 4/48 (2010.01)    | HO 1 M 4/36 E      |
| HO 1 M 4/587 (2010.01)   | HO 1 M 4/48 1 O 1  |
| HO 1 M 10/0566 (2010.01) | HO 1 M 4/58 1 O 3  |
| HO 1 M 10/0565 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 1 |

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

|           |                               |           |                         |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-108422 (P2004-108422)  | (73) 特許権者 | 000004237               |
| (22) 出願日  | 平成16年3月31日(2004.3.31)         |           | 日本電気株式会社                |
| (65) 公開番号 | 特開2005-294078 (P2005-294078A) |           | 東京都港区芝五丁目7番1号           |
| (43) 公開日  | 平成17年10月20日(2005.10.20)       | (74) 代理人  | 100117226               |
| 審査請求日     | 平成19年2月13日(2007.2.13)         |           | 弁理士 吉村 俊一               |
|           |                               | (72) 発明者  | 宮地 麻里子                  |
|           |                               |           | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
|           |                               | (72) 発明者  | 山本 博規                   |
|           |                               |           | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
|           |                               | 審査官       | 結城 佐織                   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機複合粒子と炭素粒子とを含有する活物質層が集電体上に形成された二次電池用負極であって、

前記無機複合粒子は、ケイ素酸化物と少なくとも1種の金属とを含む粒径40 μm以下の粒子であり、

前記炭素粒子は、(002)面のX線回折強度をI<sub>002</sub>、前記炭素粒子の(110)面のX線回折強度をI<sub>110</sub>としたときに下記式(I)を満たす、粒径40 μm以下の粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

【数1】

$$40 \leq I_{002} / I_{110} \leq 1500 \quad \dots \dots (I)$$

【請求項2】

前記活物質層の体積充填率が35~75%の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用負極。

【請求項3】

前記金属が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au又はLaであることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池用負極。

【請求項4】

前記無機複合粒子中のケイ素の原子数を1としたとき、当該無機複合粒子に含まれる金属の原子数が0.05以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項5】

前記炭素粒子の平均粒径が10μm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項6】

前記無機複合粒子が、真空蒸着法、スパッタ法又は圧接法を用いて作製されたことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項7】

電気化学的にリチウムイオンを取り出せるリチウム含有化合物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することのできる活物質層が集電体上に形成されてなる負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを有する二次電池において、

前記活物質層が、無機複合粒子と炭素粒子とを含有し、該無機複合粒子は、ケイ素酸化物と少なくとも1種の金属とを含む粒径40μm以下の粒子であり、該炭素粒子は、(002)面のX線回折強度を $I_{002}$ 、前記炭素粒子の(110)面のX線回折強度を $I_{110}$ としたときに下記式(I)を満たす、粒径40μm以下の粒子であることを特徴とする二次電池。

【数2】

$$40 \leq I_{002} / I_{110} \leq 1500 \quad \dots \dots (I)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用負極及び二次電池に関し、さらに詳しくは、集電性に優れた二次電池用負極及びサイクル特性に優れた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。二次電池には、小型・軽量化、高容量化、高エネルギー密度化及び長寿命化等が求められている。このような要求を満たすため、特に二次電池の負極を構成する負極活物質の研究が行われている。

【0003】

負極活物質として金属リチウムやリチウム合金を用いた二次電池（金属リチウム二次電池ともいう。）は、小型・軽量でエネルギー密度が高いという特徴を有するが、充放電を繰り返すことにより負極の表面に針状結晶（デンドライト）が析出することがある。この針状結晶は、正極と負極との間に設けられているセパレータを貫通して内部短絡を起こす原因となることがあるため、金属リチウム二次電池は、電池寿命及び安全性の面から問題点を有している。これに対し、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極活物質として用いた二次電池は、充放電を良好に繰り返すことはできるが、金属リチウム二次電池と比較して容量が小さいという欠点を有している。また、二次電池のエネルギー密度を高める負極活物質として、組成式が $Li_xA$ （AはAl等の金属元素である。）で表されるLi吸蔵物質が検討されている。このようなLi吸蔵物質を用いた二次電池は、負極活物質の単位体積当たりのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるという利点がある。

【0004】

ところで、最近、ケイ素を負極活物質として用いる二次電池が報告されている（例えば非特許文献1参照）。この二次電池は、負極活物質の単位体積当たりのリチウムイオンの吸蔵放出量が多いため高容量であるという特徴を有するものの、不可逆容量（初回の充電容量と放電容量の差をいう。）が大きく、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある

10

20

30

40

50

。このような問題点の要因としては、二次電池の充放電時、すなわちリチウムイオンが負極活物質に吸蔵される際又はリチウムイオンが負極活物質から放出される際に、負極活物質自体が膨張収縮して微粉化することが挙げられる。こうした負極活物質の微粉化により、電解液と反応する活性部位が多くなり、この電解液との反応に消費される電子が多くなるので、負極の不可逆容量が大きくなる。さらに、二次電池の充放電を繰り返すとともに負極活物質の微粉化が進行して徐々に負極活物質のリチウムイオンの吸蔵放出量が減少するので、二次電池の充放電サイクル寿命が短くなる。

【 0 0 0 5 】

こうした負極活物質の微粉化を防ぐ方法として、負極活物質としてケイ素酸化物を用いることが提案されている（例えば特許文献 1 参照）。また、負極活物質としてケイ素酸化物を用い、さらに負極の導電率を高めるために Ti や Fe 等の金属粉末等を加えることが提案されている（例えば特許文献 2 又は特許文献 3 参照）。

【非特許文献 1】ホング・リー（Hong Li）他著、「ア ハイ キャパシティ ナノ - シリコン コンポジット アノード マテリアル フォー リチウム リチャージャブル バッテリーズ（A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries）」、エレクトロケミカル アンド ソリッドステイト レターズ（Electrochemical and Solid-State Letters）、第 2 巻、第 1 1 号、p 5 4 7 - 5 4 9

【特許文献 1】特許第 2 9 9 7 7 4 1 号公報（請求項 1 参照）

【特許文献 2】特許第 3 0 1 0 2 2 6 号公報（請求項 1 参照）

【特許文献 3】特許第 3 2 1 2 0 1 8 号公報（請求項 1 参照）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、上記の特許文献 1 の方法では、負極活物質の微粉化は抑制されているが、負極活物質であるケイ素酸化物の導電率が低いため、負極の集電性が不十分となるおそれがある。また、上記の特許文献 2 及び特許文献 3 に記載の方法では、負極活物質の微粉化は抑制され負極の導電率は高くなるが、負極活物質であるケイ素酸化物が膨張収縮する際に、ケイ素酸化物、金属粉末等及び集電体それぞれの間の接触性が悪くなるため、負極の集電性が不十分となるおそれがある。さらに、二次電池の充放電を繰り返すことにより負極の集電性が徐々に悪化するため、二次電池のサイクル特性が悪いという問題があった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであって、その第一の目的は、集電性に優れた二次電池用負極及びその製造方法の提供することにある。また、本発明の第二の目的は、サイクル特性に優れた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】

【 0 0 0 8 】

上記第一の目的を達成するための本発明の二次電池用負極は、無機複合粒子と炭素粒子とを含有する活物質層が集電体上に形成された二次電池用負極であって、前記無機複合粒子は、ケイ素酸化物と少なくとも 1 種の金属とを含む粒径 4 0 μ m 以下の粒子であり、前記炭素粒子は、( 0 0 2 ) 面の X 線回折強度を  $I_{002}$ 、前記炭素粒子の ( 1 1 0 ) 面の X 線回折強度を  $I_{110}$  としたときに下記式 ( I ) を満たす、粒径 4 0 μ m 以下の粒子であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

【数 1】

$$40 \leq I_{002} / I_{110} \leq 1500 \quad \dots \dots (I)$$

【 0 0 1 0 】

$I_{002} / I_{110}$  の値は、炭素粒子の配向性を示すものであり、 $I_{002} / I_{110}$  の値が小さいほど炭素粒子が不規則に存在し、 $I_{002} / I_{110}$  の値が大きいほど炭素

10

20

30

40

50

粒子が規則的に並んでいる状態を表す。

【0011】

この発明によれば、活物質層が無機複合粒子と炭素粒子とを含み、炭素粒子が上記式(I)を満たし、無機複合粒子と炭素粒子の粒径がそれぞれ40 $\mu$ m以下であるので、二次電池に使用する際に活物質層に電解液が染み込むのを妨げない範囲で、活物質層の接触性を向上させることができる。

【0012】

本発明の二次電池用負極は、上記本発明の二次電池用負極において、前記活物質層の体積充填率が35~75%の範囲内であることを特徴とする。

【0013】

この発明によれば、活物質層の体積充填率が35~75%の範囲内であるので、二次電池に使用する際に活物質層に電解液が染み込むのを妨げない範囲で、活物質層の接触性を向上させることができる。

【0014】

本発明の二次電池用負極は、上記本発明の二次電池用負極において、(1)前記金属が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au又はLaであること、(2)前記無機複合粒子中のケイ素の原子数を1としたとき、当該無機複合粒子に含まれる金属の原子数が0.05以上であること、(3)前記炭素粒子の平均粒径が10 $\mu$ m以下であること、が好ましい。

【0015】

本発明の二次電池用負極は、上記本発明の二次電池用負極において、前記無機複合粒子が、真空蒸着法、スパッタ法又は圧接法を用いて作製されたことを特徴とする。

【0016】

この発明によれば、無機複合粒子が、真空蒸着法、スパッタ法又は圧接法を用いて作製されるので、ケイ素酸化物と金属とが複合化(部分的又は全体的に融着させること、若しくは、部分的又は全体的に蒸着させることをいう。)されるため、二次電池の充放電の際に、無機複合粒子の微粉化が起こり難くなる。その結果、本発明の二次電池用負極は、この無機複合粒子を活物質層に有するので、集電性に優れたものとなる。

【0017】

上記第二の目的を達成するための本発明の二次電池は、電気化学的にリチウムイオンを取り出せるリチウム含有化合物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することのできる活物質層が集電体上に形成されてなる負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを有する二次電池において、前記活物質層が、無機複合粒子と炭素粒子とを含有し、該無機複合粒子は、ケイ素酸化物と少なくとも1種の金属とを含む粒径40 $\mu$ m以下の粒子であり、該炭素粒子は、(002)面のX線回折強度を $I_{002}$ 、前記炭素粒子の(110)面のX線回折強度を $I_{110}$ としたときに上記式(I)を満たす、粒径40 $\mu$ m以下の粒子であることを特徴とする。

【0018】

この発明によれば、負極が無機複合粒子と炭素粒子とを含む活物質層を集電体上に有し、炭素粒子が上記式(I)を満たし、無機複合粒子と炭素粒子の粒径がそれぞれ40 $\mu$ m以下であるので、活物質層に電解液が染み込むのを妨げない範囲で、活物質層の接触性を向上させることができる。その結果、本発明の二次電池は、充放電を繰り返しても負極の高い集電性が維持される。

【発明の効果】

【0019】

本発明の二次電池用負極は、無機複合粒子が微粉化し難く、活物質層の接触性に優れるので、集電性に優れている。また、本発明の二次電池は、充放電を繰り返しても負極の高い集電性が維持されるので、サイクル特性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

以下に、本発明の二次電池用負極及び二次電池について詳細に説明する。

## 【0021】

<二次電池用負極>

本発明の二次電池用負極について、図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の二次電池用負極の一例を示す断面拡大図である。本発明の二次電池用負極は、図1に示すように、活物質層6と集電体5とからなり、活物質層6は、無機複合粒子1と炭素粒子2とを含有する。本発明の二次電池用負極を用いて二次電池を作製した場合は、電解液7が活物質層6中の粒子間の空隙を埋めることにより電子のやり取りが行われる。

## 【0022】

無機複合粒子1は、ケイ素酸化物3と金属4とが複合化した構造であり、図2に示すように金属4がケイ素酸化物3で被覆されてケイ素酸化物3のマトリックス中に金属4が存在する構造、図3に示すように金属4がケイ素酸化物3で被覆されて金属4の表面にケイ素酸化物3からなる層を有する構造、ケイ素酸化物3が金属4で被覆されて金属4のマトリックス中にケイ素酸化物3が存在する構造、ケイ素酸化物3が金属4で被覆されてケイ素酸化物3の表面に金属4からなる層を有する構造、又は図4に示すようにケイ素酸化物3と金属4とが部分的に融着した構造のいずれもとることができる。ケイ素酸化物3及び金属4は、均一に分布することが望ましい。また、無機複合粒子1の構造は、結晶構造又はアモルファス構造であり、特にアモルファス構造であることが好ましい。このように、無機複合粒子1は、このようにケイ素酸化物3と金属4とが複合化した構造であるので、二次電池の充放電の際に、微粉化し難くすることができる。ここで、複合化とは、本願において、部分的又は全体的に融着させること、若しくは、部分的又は全体的に蒸着させることをいう。

## 【0023】

無機複合粒子1の粒径の上限は、好ましくは40 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは20 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは10 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは1 $\mu\text{m}$ である。このような粒径とすることで、活物質層6の接触性を保ちつつ、本発明の二次電池用負極を用いて二次電池を作製した際に、活物質層6に電解液7を良く染み込ませることができる。ここで、活物質層6の接触性とは、炭素粒子2同士又は無機複合粒子1同士の接触性、炭素粒子2と無機複合粒子1との接触性、並びに、炭素粒子2及び無機複合粒子1それぞれと集電体5との接触性をいう。また、無機複合粒子1の粒径を上記範囲内とすることで、後述する活物質層6の体積充填率を調節することができる。なお、本願において、粒径は、JIS Z 8901に基づいて例えば粒度分布計で測定した値を用いている。

## 【0024】

ケイ素酸化物3は、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質材料である。ケイ素酸化物3としては、 $\text{SiO}_x$  ( $0.8 < x < 2$ ) で表されるケイ素の酸化物が好ましく、 $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 1.8$ ) で表されるケイ素の酸化物がより好ましい。

## 【0025】

金属4は、二次電池用負極の導電率を向上させる作用を有し、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au及びLaの元素から選ばれる1種又は2種以上の元素からなる金属又は合金である。合金としては、例えばFeSi、 $\text{TiSi}_2$ 及びCoSi等が挙げられる。これらの元素のうちFe、Ni、Co、Ti、Cu、W、V、Mo、Cr、Mn、Ta、Nb、Pd、Au、Ag、Ptが好ましい。また、無機複合粒子に含まれる金属4の原子数は、無機複合粒子中のケイ素の原子数を1としたときに、0.05以上であることが好ましく、2以下であることが好ましい。このような範囲内とすることにより、二次電池用負極の導電率を向上させることができる。

## 【0026】

炭素粒子2は、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質材料である。炭素粒子2としては、黒鉛、カーボンナノチューブ、アモルファスカーボン、ハードカーボン等が挙げられる

10

20

30

40

50

。

## 【0027】

炭素粒子2は、(002)面のX線回折強度を $I_{002}$ 、(110)面のX線回折強度を $I_{110}$ としたときに、 $40 \leq I_{002} / I_{110} \leq 1500$ を満たすことが好ましく、 $50 \leq I_{002} / I_{110} \leq 1000$ を満たすことがより好ましい。

## 【0028】

$I_{002} / I_{110}$ の値は、炭素粒子2の配向性を表しており、炭素粒子2が規則的に並んでいる割合を示す。この値が小さいほど配向性が低く炭素粒子2の配向はランダムであり、この値が大きいほど配向性が高く炭素粒子2が集電体5の面に対して平行に揃い配向している状態を表す。 $I_{002} / I_{110}$ の値が40未満の場合は、炭素粒子2の配向性は低すぎて活物質層6の空隙が多くなり、活物質層を構成する粒子の接触性が悪化し、二次電池用負極の集電性が悪化することがある。一方、 $I_{002} / I_{110}$ の値が1500を超える場合は、炭素粒子2の配向性が高すぎて炭素粒子2、無機複合粒子1及び集電体5それぞれが密着しすぎて活物質層6の空隙が少なくなるため、電解液7が活物質層6に染み込み難くなる。その結果、活物質層6と電解液7の間でリチウムイオンのやり取りが円滑に行われなくなる。このため、この二次電池用負極を使用した二次電池は、高い電流レートで充放電できないためサイクル特性が悪化することがある。

## 【0029】

したがって、このように炭素粒子2の配向性を示す $I_{002} / I_{110}$ の値を式(I)に示す範囲とすることによって、二次電池に使用する際に活物質層6に電解液7が染み込むのを妨げない範囲で、活物質層6の接触性を向上させることができる。その結果、二次電池用負極の集電性は良好なものとなる。さらに、この二次電池用負極を使用した二次電池は、優れた集電性が維持されるのでサイクル特性に優れる。

## 【0030】

炭素粒子2の粒径の上限は、 $40 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $20 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。炭素粒子2の粒径を上記の範囲内とすることで、活物質層6の接触性を向上させることができ、二次電池用負極の集電性を向上させることができる。また、後述する活物質層6の体積充填率の範囲を調節できる。

## 【0031】

活物質層6は、上述した無機複合粒子1及び炭素粒子2を含み、これらの他に後述する導電付与剤や結着剤を含む。活物質層6の体積充填率は $35 \sim 75\%$ であることが好ましい。活物質層6の体積充填率をこのような範囲とすることにより、活物質層6に電解液7が染み込むのを妨げない範囲で、活物質層6の接触性を向上させるので、集電性が向上する。なお、活物質層6の体積充填率は、活物質層6の体積に対する、無機複合粒子1、炭素粒子2、導電付与剤及び結着剤の割合である。活物質層6の体積充填率は、例えば活物質層6の厚みと重さを量り、その値から算出したり、液浸法で測定したりすることができる。

## 【0032】

本発明の二次電池用負極は、例えば、上述した無機複合粒子1及び炭素粒子2と、導電付与剤及び結着剤とを混合し、混練してスラリーを作製し、このスラリーを集電体5上に塗布して乾燥した後、活物質層6の体積充填率が上述した範囲となるようプレスして作製される。

## 【0033】

無機複合粒子1は、ケイ素酸化物3と金属4とを複合化して作製される。本願において、複合化とは、ケイ素酸化物3と金属4とを、部分的又は全体的に融着させること、若しくは、部分的又は全体的に蒸着させることをいう。無機複合粒子1は、ケイ素酸化物3と金属4とを複合化された構造であるので、ケイ素酸化物3がリチウムイオンを吸蔵放出する際に微粉化が起こり難くなる。

## 【0034】

10

20

30

40

50

ケイ素酸化物 3 と金属 4 を複合化する方法としては、圧接法、スパッタ法又は真空蒸着法が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

圧接法とは、機械的に圧力を加えて接合する方法をいう。メカニカルミリングやメカノフュージョン等を用いて圧接する方法である。メカニカルミリングとは、粉碎装置等を用いて機械的に粉碎や圧接を繰り返す方法であり、粉碎装置としては、ボールミル、ジェットミル及び乳鉢等が挙げられ、これらの粉碎装置は、ケイ素酸化物 3 と金属 4 を粉碎して微粒子を作成しながら混合し圧接して複合化することができる。メカノフュージョンとは、粒子に剪断力を与えその際のエネルギーを利用する方法である。さらに、圧接法を行った後に、熱処理を施してもよい。

10

【 0 0 3 6 】

スパッタ法を用いる場合は、ケイ素酸化物 3 と金属 4 とをターゲットとして膜又はブロックを作製し、この膜又はブロックを、例えば上述の粉碎装置で粉碎することにより無機複合粒子 1 を作製することができる。ケイ素酸化物 3 と金属 4 とは同時にターゲットとしてもよいし、交互にターゲットとしてもよい。

【 0 0 3 7 】

真空蒸着法を用いる場合は、ケイ素酸化物 3 と金属 4 とを加熱蒸発させて膜又はブロックを作製し、この膜又はブロックを、例えば上述の粉碎装置で粉碎することにより無機複合粒子 1 を作製することができる。ケイ素酸化物 3 と金属 4 とは同時に加熱蒸発させてもよいし、交互に加熱蒸発させてもよい。

20

【 0 0 3 8 】

また、圧接法、スパッタ法、真空蒸着法の他に、CVD法、めっき法を用いてもよく、これらの方法を組み合わせて無機複合粒子を作製してもよい。例えば、めっき法で金属を成膜し、その上にCVD法、真空蒸着法、スパッタ法によりケイ素酸化物 3 を成膜し、金属 4 からなる膜とケイ素酸化物 3 からなる膜とを積層することにより膜又はブロックを作製し、これを例えば上述の粉碎装置で粉碎して無機複合粒子 1 を作製することもできる。

【 0 0 3 9 】

導電付与剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限なく使用できる。例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体、ポリアセチレン等の導電性材料から選ばれる 1 種又は 2 種以上の導電性材料を用いることができる。導電付与剤の含有量は、上述した無機複合粒子 1 と炭素粒子 2 の含量に対し、例えば 0 . 0 1 ~ 5 0 w t % 程度、好ましくは 0 . 4 ~ 1 0 w t % 程度である。

30

【 0 0 4 0 】

結着剤としては、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム（SBR）、エチレンプロピレンゴム（EPDM）、スルホン化エチレンプロピレンゴム（スルホン化EPDM）、フッ素ゴム、ポリブタジエン及びポリエチレンオキシドを挙げることができ、この中でポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）が好ましい。

40

【 0 0 4 1 】

集電体 5 は、充放電の際、電子を二次電池の外部に取り出す、又は、外部から二次電池内に電子を取り込むものである。この集電体 5 は、導電性の金属箔であれば、特に制限されず、金属箔に用いられる金属としては、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン及びモリブデンが挙げられる。また、集電体 5 の厚みは 5 ~ 3 0 μ m である。

【 0 0 4 2 】

50

以上説明したように、本発明の二次電池用負極は、無機複合粒子1が微粉化し難く、活物質層6の接触性が優れているため、集電性に優れている。また、本発明の二次電池用負極を用いた二次電池は、リチウムイオンの吸蔵放出量を維持できるため、サイクル特性に優れている。

【0043】

<二次電池>

本発明の二次電池は、正極と上述した二次電池用負極とを、セパレータを介して、乾燥空気又は不活性気体雰囲気において積層又は積層したものを捲回した後に容器に封入し、この容器に電解液を注入して作製される。

【0044】

正極は、電気化学的にリチウムイオンを取り出せるリチウム含有化合物を含むものである。こうしたリチウム含有化合物としては、 $Li_xMO_2$  (ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。)である複合酸化物、例えば、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMnO_3$  及び  $Li_xNi_yC_{1-y}O_2$  等が挙げられる。こうしたリチウム含有化合物と、カーボンブラック等の導電性物質と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着剤とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤と分散混練したものをアルミニウム箔等の集電体上に塗布したものをを用いることができる。

【0045】

電解液は、リチウムイオン導電性の非水系電解液であり、有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものを使用する。有機溶媒としては、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)、ピニレンカーボネート(VC)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、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン等の非プロトン性有機溶媒、から選ばれる1種又は2種以上の溶媒を混合して使用することができる。

【0046】

リチウム塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCl$  及びイミド類等が挙げられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

【0047】

セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン又はフッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることができる。

【0048】

容器の形状としては、例えば、有底円筒形、有底角筒形及び袋状を挙げることができる。容器の材質は、例えば、金属缶及びフィルム材等を挙げることができる。金属缶は、アルミニウム、鉄、ステンレス又はニッケル等からなる金属板から形成される。フィルム材としては、金属フィルム、熱可塑性樹脂等の樹脂製フィルム、金属層と樹脂層を含む複合フィルムが挙げられる。金属フィルムは、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス又はニ

10

20

30

40

50



ッケル等から形成することができる。

【0049】

金属層と樹脂層を含む複合フィルムとしては、例えば、可撓性を有する金属層の片面又は両面を樹脂で被覆した構成であるラミネートフィルム等を挙げることができる。このラミネートフィルムは、軽量で強度が高く且つ外部からの水分の侵入を防止することができるため好適に用いられる。樹脂層は、1種又は2種以上の樹脂から形成される。複合フィルムを用いて作製された容器の封止する際には、ヒートシール等によりなされることが多いため、樹脂層は、熱可塑性樹脂であることが好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン等が挙げられ、熱可塑性樹脂の融点は、120以上、更に望ましくは140～250の範囲にあるものが好ましい。特に、融点が150以上のポリプロピレンを用いるのが、ヒートシールの封止強度が高くなるため好ましい。複合フィルムを構成する金属層は、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス及びニッケル等から選ばれる1種又は2種以上の金属から形成することができる。中でも、二次電池内部への水の侵入を防ぐことのできるアルミニウムが好ましい。

10

【0050】

上述したフィルム材及び金属板の厚みは、0.05mm以上0.5mm以下にすることが好ましい。フィルム材及び金属板の厚みが0.05mm未満であると容器の強度が低くなり、フィルム材及び金属板の厚みが0.5mmを超えると二次電池のエネルギー密度の向上が阻害される。これにより、容器の強度を確保しつつ、電池の薄型化・軽量化を実現することができる。

20

【0051】

二次電池の充放電は、負極活物質にリチウムイオンが吸蔵されたり、この負極活物質からリチウムイオンが放出されたりすることにより行われ、こうしたリチウムイオンの吸蔵放出時には、負極活物質が膨張収縮する。こうした負極活物質の膨張収縮の際には、負極活物質は微粉化し易く、活物質層の接触性も悪くなるため、負極の集電性が悪化し易くなる。このため、こうした負極を用いた二次電池は、充放電を繰り返すとともに徐々にリチウムイオンの吸蔵放出量が減少するので、充放電サイクル寿命が短くなる。

【0052】

しかし、本発明の二次電池は、無機複合粒子が微粉化し難く、活物質層の接触性に優れた負極を用いているので、充放電を繰り返しても負極の高い集電性が維持される。その結果、本発明の二次電池は、優れたサイクル特性を有する。

30

【実施例】

【0053】

以下に、実施例及び比較例を示し、本発明を詳細に説明する。

【0054】

(実施例1)

平均粒径15 $\mu$ mのケイ素酸化物と、金属として平均粒径1 $\mu$ mのFe粒子を用い、ケイ素酸化物中のケイ素と金属との原子数比が3:1となるように配合し、これを遊星型ボールミル装置を用いて、複合化処理を100時間行った。遊星型ボールミル装置中のボールミル容器及び直径10mmのボールはジルコニア製であった。ケイ素酸化物と金属の配合処理及び複合化処理はAr雰囲気で行った。次に、Ar雰囲気中、1100で1時間、熱処理を施し、平均粒径5 $\mu$ mの無機複合粒子を得た。

40

【0055】

無機複合粒子、炭素粒子、導電付与剤、N-メチルピロリドンにポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶かしたものを、無機複合粒子と炭素粒子との含量:ポリフッ化ビニリデン(PVDF):導電付与剤=85:10:5の質量比で混練してスラリーを形成した。このとき、炭素粒子として平均粒径10 $\mu$ mの塊状人造黒鉛を用い、導電付与剤としてケッチェンブラックを用い、無機複合粒子:炭素粒子=1:4の割合とした。このスラリーを厚さ10 $\mu$ mのCu箔からなる集電体上に塗布して活物質層を形成した。なお、この炭素粒子のX線回折測定を行ったところ、X線回折強度は、 $I_{002}/I_{110}=100$ で

50

あった。

【 0 0 5 6 】

次に、集電体上に塗布された活物質層を、120 で1時間乾燥した後、ローラープレスにより活物質層の体積充填率が60%となるまで加圧して成型し、二次電池用負極を得た。なお、活物質層の体積充填率は、液浸法により測定した。

【 0 0 5 7 】

次に、リチウム含有化合物、導電付与剤、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をN-メチルピロリドンに溶かしたものを、リチウム含有化合物：導電付与剤：ポリフッ化ビニリデン(PVDF) = 90 : 6 : 4の質量比となるよう混合し、スラリーを形成した。リチウム含有化合物としては平均粒径10 μmのLiCoO<sub>2</sub>の粉末を用い、導電付与剤としては黒鉛を用いた。このスラリーを十分に混練後、厚さ20 μmのAl箔に塗布し、これを120 で1時間乾燥後、ローラープレスにより加圧成型し、正極とした。

10

【 0 0 5 8 】

このようにして作製した二次電池用負極及び正極を、捲回し、ラミネート製の容器に封入して二次電池を作製した。電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との3 : 7の混合溶媒に、1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を溶解したものをを用いた。

【 0 0 5 9 】

次に、この二次電池を充電電流1 A、充電終止電圧4.2 Vで充電し、放電電流1 A、放電終止電圧2.5 Vで放電させる充放電サイクル試験を実施して、この二次電池の特性を評価した。また、100サイクル後に交流インピーダンス法にてインピーダンス測定を行った。

20

【 0 0 6 0 】

(実施例2 ~ 16)

実施例2 ~ 実施例16では、表1に示すような炭素粒子の種類、炭素粒子の形状、炭素粒子の粒径、活物質層の体積充填率、X線の強度比 $I_{002} / I_{110}$ 、無機複合粒子の粒径、金属の種類、ケイ素酸化物と金属の質量比及び無機複合粒子と炭素粒子の質量比にて二次電池用負極の作製を行った以外は、実施例1と同様の方法で二次電池用負極の作製を行った。また、実施例1と同様の方法にて、二次電池の作製、サイクル試験及びインピーダンス測定を行った。

30

【 0 0 6 1 】

(比較例1)

比較例1として、実施例1で用いた炭素粒子に代えて、式 $I_{002} / I_{110} = 160$ を満たし粒径45 μmの炭素粒子を用いた以外は、実施例1と同様の方法で二次電池用負極を作製した。また、実施例1と同様の方法にて、二次電池の作製、サイクル試験及びインピーダンス測定を行った。

【 0 0 6 2 】

(比較例2)

比較例2として、実施例1で用いた炭素粒子に代えて、式 $I_{002} / I_{110} = 30$ を満たし粒径50 μmの炭素粒子を用い、また、実施例1の3倍のプレス圧にてローラープレスを行って活物質層の体積充填率が20%となるまで加圧成形した以外は、実施例1と同様の方法にて二次電池用負極を作製した。また、実施例1と同様の方法にて、二次電池の作製、サイクル試験及びインピーダンス測定を行った。

40

【 0 0 6 3 】

(結果)

実施例1 ~ 16及び比較例1 ~ 2のサイクル試験及びインピーダンス測定の結果を表1に示す。このとき、100サイクル後の容量維持率は、(各サイクルにおける放電容量) / (5サイクル目における放電容量)の計算式にて算出した。また、インピーダンス測定の結果は、100サイクル後の界面抵抗Rを比較例1の界面抵抗Rの値で除した結果で示す。界面抵抗Rは20 KHzから50 MHzまでの周波数でコールコールプロットを作製

50

した際に虚軸の  $-X$  の値が最大値となる時の実軸の値とした（図 6 に示す）。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 ~ 16 の二次電池は、界面抵抗  $R$  の値を比較例 1 の界面抵抗  $R$  の値で除した値が 0.3 ~ 0.6 となり、比較例 1 や比較例 2 の二次電池と比較して低い値を示した。また、実施例 1 ~ 16 の二次電池は、比較例 1、比較例 2 と比較して 100 サイクル後の容量維持率が 38 % 以上高く、サイクル特性の良い電池を提供できることが証明できた。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

|       | 炭素粒子の種類 | 炭素粒子の形状 | 炭素粒子の粒径    | 活物質層の体積充填率 | X線強度比<br>$I_{002}/I_{110}$ | 無機複合粒子の粒径  | 金属の種類 | ケイ素酸化物中のケイ素と金属の原子数比 | 無機複合粒子と炭素粒子の質量比 | 比較例1の界面抵抗Rに対する界面抵抗Rの比率 | 100サイクル後の容量維持率% |
|-------|---------|---------|------------|------------|----------------------------|------------|-------|---------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| 実施例1  | 人造黒鉛    | 塊状      | 10 $\mu$ m | 60%        | 100                        | 5 $\mu$ m  | Fe    | 3:1                 | 1:4             | 0.5                    | 80%             |
| 実施例2  | ハードカーボン | 塊状      | 10 $\mu$ m | 60%        | 40                         | 5 $\mu$ m  | Ni    | 2:1                 | 1:4             | 0.3                    | 86%             |
| 実施例3  | 天然黒鉛    | 鱗片状     | 40 $\mu$ m | 60%        | 1500                       | 20 $\mu$ m | Co    | 10:1                | 1:4             | 0.4                    | 81%             |
| 実施例4  | 人造黒鉛    | 球状      | 3 $\mu$ m  | 75%        | 80                         | 5 $\mu$ m  | Ti    | 20:1                | 1:4             | 0.4                    | 82%             |
| 実施例5  | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 35%        | 70                         | 10 $\mu$ m | Cu    | 3:1                 | 1:4             | 0.6                    | 79%             |
| 実施例6  | 人造黒鉛    | 塊状      | 10 $\mu$ m | 35%        | 70                         | 40 $\mu$ m | W     | 3:1                 | 1:5             | 0.6                    | 80%             |
| 実施例7  | 人造黒鉛    | 球状      | 5 $\mu$ m  | 45%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | V     | 3:1                 | 1:7             | 0.6                    | 78%             |
| 実施例8  | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 45%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Mo    | 3:1                 | 1:9             | 0.6                    | 84%             |
| 実施例9  | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Cr    | 3:1                 | 1:4             | 0.6                    | 82%             |
| 実施例10 | 人造黒鉛    | 扁平状     | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Mn    | 5:1                 | 1:1             | 0.6                    | 81%             |
| 実施例11 | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Ta    | 4:1                 | 1:1             | 0.6                    | 83%             |
| 実施例12 | 人造黒鉛    | 扁平状     | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Nb    | 9:1                 | 1:1             | 0.6                    | 80%             |
| 実施例13 | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Pd    | 3:1                 | 1:1             | 0.6                    | 79%             |
| 実施例14 | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Au    | 1:1                 | 1:4             | 0.5                    | 85%             |
| 実施例15 | 人造黒鉛    | 鱗片状     | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Ag    | 3:1                 | 1:4             | 0.6                    | 81%             |
| 実施例16 | 人造黒鉛    | 塊状      | 5 $\mu$ m  | 60%        | 70                         | 5 $\mu$ m  | Pt    | 1:2                 | 1:4             | 0.5                    | 83%             |
| 比較例1  | 天然黒鉛    | 鱗片状     | 45 $\mu$ m | 60%        | 1600                       | 5 $\mu$ m  | Fe    | 3:1                 | 1:4             | 1                      | 30%             |
| 比較例2  | ハードカーボン | 塊状      | 50 $\mu$ m | 20%        | 30                         | 5 $\mu$ m  | Fe    | 3:1                 | 1:4             | 1.1                    | 40%             |

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0066】

【図1】本発明の二次電池用負極の一例を示す部分断面図である。

【図2】本発明の二次電池用負極を構成する無機複合粒子の一例を示す拡大断面図である。

【図3】本発明の二次電池用負極を構成する無機複合粒子の他の一例を示す拡大断面図である。

【図4】本発明の二次電池用負極を構成する無機複合粒子のさらに他の一例を示す拡大断面図である。

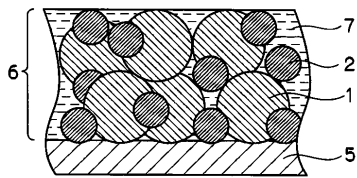
【図5】本発明の二次電池のc o l e c o l eプロットである。

【符号の説明】

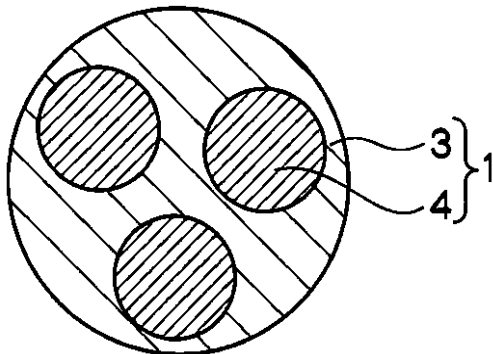
【0067】

- 1 無機複合粒子
- 2 炭素粒子
- 3 ケイ素酸化物
- 4 金属
- 5 集電体
- 6 活物質層
- 7 電解液

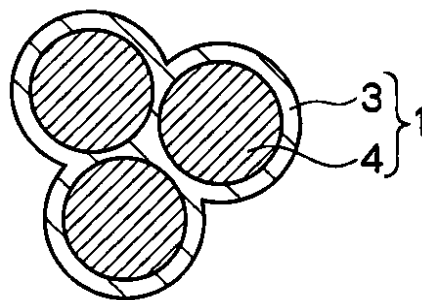
【図1】



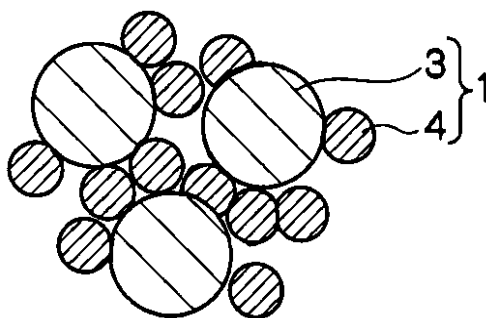
【図2】



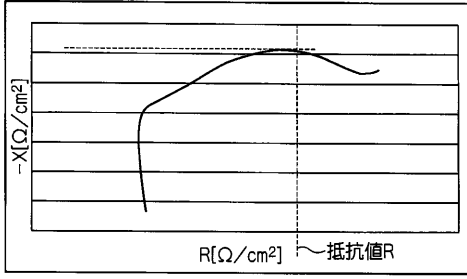
【図3】



【図4】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 0  
H 0 1 M 10/00 1 0 2

(56)参考文献 特開2002-373653(JP,A)  
特開平11-283622(JP,A)  
特開2002-042806(JP,A)  
特開2003-297353(JP,A)  
特開2001-283844(JP,A)  
特開2004-055139(JP,A)  
特開平07-312219(JP,A)  
特開2004-146292(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2