

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5505479号
(P5505479)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133		
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48		
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	B	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/36	E	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/587		

請求項の数 6 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-230063 (P2012-230063)	(73) 特許権者	000003218
(22) 出願日	平成24年10月17日(2012.10.17)		株式会社豊田自動織機
(65) 公開番号	特開2013-110104 (P2013-110104A)		愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(43) 公開日	平成25年6月6日(2013.6.6)	(74) 代理人	100081776
審査請求日	平成24年11月1日(2012.11.1)		弁理士 大川 宏
(31) 優先権主張番号	特願2011-232761 (P2011-232761)	(72) 発明者	三好 学
(32) 優先日	平成23年10月24日(2011.10.24)		愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		社豊田自動織機内
		(72) 発明者	田島 めぐみ
			愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
			社豊田自動織機内
		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及びその負極を用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体と、該集電体に形成された負極活物質層と、からなるリチウムイオン二次電池用負極であって、

該負極活物質層には炭素系粒子と、リチウムイオンを吸蔵可能なLi吸蔵粒子と、を含み、該炭素系粒子の $D_{50}(D_1)$ と該Li吸蔵粒子の $D_{50}(D_2)$ との比(D_1/D_2)が $1/2$ 以上かつ 1 以下であり、該炭素系粒子の該 $D_{50}(D_1)$ と該負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)が $1/4$ 以上かつ $2/3$ 以下であり、前記Li吸蔵粒子はSiO系粒子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】

前記炭素系粒子は D_{50} が $1\mu m \sim 15\mu m$ の範囲にある黒鉛である請求項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SiO系粒子はSiO₂相とSi相とからなり、該SiO₂相にはLi_xSi_yO_zで表される氧化物系化合物が含まれている請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項4】

前記負極活物質層には高結着性バインダーが含まれている請求項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。

【請求項5】

前記高結着性バインダーはポリアミドイミド樹脂、ポリアミドイミドシリカハイブリッド及びポリアクリル酸から選ばれる少なくとも一種である請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の負極を用いた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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極及びその負極を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。現在、主として携帯電子機器用の電源として用いられており、更に、今後普及が予想される電気自動車用の電源として期待されている。リチウムイオン二次電池は、リチウム(Li)を挿入および脱離することができる活物質を正極及び負極にそれぞれ有する。そして、両極間に設けられた電解液内をLiイオンが移動することによって動作する。

【0003】

リチウムイオン二次電池には、正極の活物質として主にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム含有金属複合酸化物が用いられ、負極の活物質としては多層構造を有する炭素材料が主に用いられている。 20

【0004】

リチウムイオン二次電池の性能は、二次電池を構成する正極、負極および電解質の材料に左右される。なかでも活物質を形成する活物質材料の研究開発が活発に行われている。現在、一般的に用いられている負極活物質として黒鉛などの炭素材料がある。黒鉛などを負極活物質とする炭素負極は、インターカレーション反応を有することから、サイクル特性は良いものの、高容量化が困難とされている。そこで負極活物質材料として、炭素よりも高容量なケイ素またはケイ素酸化物が検討されている。

【0005】

ケイ素を負極活物質として用いることにより、炭素材料を用いるよりも高容量の電池とすることができる。しかしながらケイ素は、充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きい。そのためケイ素が微粉化して集電体から脱落または剥離し、電池の充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。そこでケイ素酸化物を負極活物質として用いることにより、ケイ素よりも充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う体積変化を抑制することができる。 30

【0006】

例えば、負極活物質として、酸化ケイ素(SiO_x : x は0.5 x 1.5程度)の使用が検討されている。 SiO_x は熱処理されると、 Si と SiO_2 とに分解することが知られている。これは不均化反応といい、 Si とOとの比が概ね1:1の均質な固体の酸化ケイ素 SiO であれば、固体の内部反応により Si 相と SiO_2 相の二相に分離する。分離して得られる Si 相は非常に微細である。また、 Si 相を覆う SiO_2 相が電解液の分解を抑制する働きをもつ。したがって、 Si と SiO_2 とに分解した SiO_x からなる負極活物質を用いた二次電池は、サイクル特性に優れる。 40

【0007】

しかし SiO_x は導電性が低いため、導電材として黒鉛や非晶質の炭素材料を混合し、導電材粉末と SiO_x 粉末を点又は面で接触させることにより負極に導電性をもたせている。例えば特開平11-312518号公報には、ケイ酸リチウム粉末と天然黒鉛粉末との混合物からなる負極材料を用いたリチウムイオン二次電池はサイクル特性が向上することが記載されている。ところが、 SiO_x と黒鉛粉末との混合物からなる負極材料を用い 50

たりチウムイオン二次電池は、充放電に伴って SiO_x の膨張収縮が繰り返されることにより、体積膨張差によってクラックが進展し、集電体と負極活物質層との間で剥離が生じるといった問題があった。

【0008】

そこで特開2004-362789号公報には、Li吸蔵粒子と黒鉛粒子とを含む負極材料において、X線回折法による(002)面間隔 $d(002)$ が0.3354nm以上0.338nm以下、かつラマン分光分析によるGピークとDピークの面積比がG/D9である黒鉛粒子を用いることが提案されている。そしてLi吸蔵粒子としてSi又は SiO を用いることが記載され、Si又は SiO をこのような黒鉛粒子と共に用いることで二次電池のサイクル特性が向上することが記載されている。

10

【0009】

また特開2003-303588号公報には、SiなどのLiと合金化可能な元素を含む材料と、黒鉛などの導電性材料とからスプレードライ法などで複合体粒子を形成し、その複合体粒子が内部に空隙を有し、複合体粒子の空隙体積占有率を所定範囲とした負極材料が提案されている。このように空隙体積占有率を最適範囲とした複合体粒子を負極材料として用いることで、複合体粒子内に膨張分を吸収する隙間が存在し電極特性の劣化を防止できる。また隙間が多くなり過ぎることがないので、導電ネットワークが十分に構築され非水二次電池の充放電容量の低下を防止できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0010】

【特許文献1】特開平11-312518号公報

【特許文献2】特開2004-362789号公報

【特許文献3】特開2003-303588号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

リチウムイオン二次電池においては、正極及び負極ともできるだけ薄くすることが求められている。ところがLi吸蔵粒子と炭素系粒子とを含む負極活物質層においては、負極活物質層の厚さを薄くするとLi吸蔵粒子と炭素系粒子との分散性が悪く、導電性が低下するという問題があった。特に、炭素系粒子として一般に用いられている天然黒鉛は D_{50} が大きく、Li吸蔵粒子の D_{50} と比較して大きな差が生じるため、負極活物質層中における両者の分布にばらつきが生じ易いという問題がある。なお、 D_{50} とはレーザー回折法による粒度分布測定における体積分布の積算値が50%に相当する粒子径を指す。つまり、 D_{50} とは、体積基準で測定したメディアン径を指す。

30

【0012】

そこで本願発明者らは、炭素系粒子の D_{50} (D_1)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)を分散性の指標とすることとした。すなわち比(D_1/t)が小さいほど負極活物質層中における炭素系粒子の分散性が向上する。しかし比(D_1/t)を小さくすると、Li吸蔵粒子と炭素系粒子との分散性が低下するという問題があり、両者は背反事象の関係となっていた。

40

【0013】

本発明は、上記した事情に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、比(D_1/t)が小さくても負極活物質層中におけるLi吸蔵粒子と炭素系粒子との分散性を向上させ、その負極を用いたリチウムイオン二次電池の出力を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池用負極の特徴は、集電体と、集電体に形成された負極活物質層と、からなるリチウムイオン二次電池用負極であって、負極活物質層には炭素系粒子と、リチウムイオンを吸蔵可能なLi吸蔵粒子と、を含み、炭素

50

系粒子の D_{50} (D_1)とLi吸蔵粒子の D_{50} (D_2)との比(D_1/D_2)が $1/2$ 以上かつ 1.3 以下であり、炭素系粒子の D_{50} (D_1)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)が $1/4$ 以上かつ $2/3$ 以下であることにある。

【0015】

また上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池の特徴は、本発明の負極を用いたことにある。

【発明の効果】

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、炭素系粒子とLi吸蔵粒子とを含む負極活物質層を有し、炭素系粒子の D_{50} (D_1)とLi吸蔵粒子の D_{50} (D_2)との比(D_1/D_2)が $1/2$ 以上かつ 1.3 以下である。すなわち炭素系粒子とLi吸蔵粒子との粒径差が小さいため、負極活物質層では炭素系粒子とLi吸蔵粒子とが高分散で均一に混合されている。

10

【0017】

したがってLi吸蔵粒子と炭素系粒子との接触確率が高まり、Liイオンのイオン導電性が向上する。そのため、炭素系粒子の D_{50} (D_1)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)を $1/4$ 以上かつ $2/3$ 以下とし、負極活物質層の厚さを薄くしても負極の導電性が向上する。

【0018】

すなわち本発明の負極を用いた本発明のリチウムイオン二次電池は、負極の導電性が向上するため出力も向上する。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施例1に係る負極の断面のSEM画像である。

【図2】初期放電容量を示すグラフである。

【図3】初回放電IRドロップを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、炭素系粒子とLi吸蔵粒子とを含む。炭素系粒子としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維などが例示されるが、緩衝性能に優れ、かつ D_{50} が $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ の範囲にある黒鉛が好ましい。この炭素系粒子の D_{50} は、Li吸蔵粒子として下記の SiO_x を用いた場合には、 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが特に望ましい。

30

【0021】

Li吸蔵粒子としては、ケイ素、錫、ゲルマニウム、鉛、インジウム、酸化ケイ素、酸化錫、などを用いることができるが、 SiO_x ($0.3 < x < 1.6$)で表されるケイ素酸化物からなるSiO系粒子を用いることが望ましい。このSiO系粒子は、不均化反応によって微細なSiと、Siを覆う SiO_2 とに分解した SiO_x からなる。xが下限値未満であると、Si比率が高くなるため充放電時の体積変化が大きくなりすぎてサイクル特性が低下する。またxが上限値を超えると、Si比率が低下してエネルギー密度が低下するようになる。 $0.5 < x < 1.5$ の範囲が好ましく、 $0.7 < x < 1.2$ の範囲がさらに望ましい。

40

【0022】

一般に、酸素を断った状態であれば800℃以上で、ほぼすべてのSiOが不均化して二相に分離すると言われている。具体的には、非結晶性のSiO粉末を含む原料酸化珪素粉末に対して、真空中または不活性ガス中などの不活性雰囲気中で800℃～1200℃、1時間～5時間の熱処理を行うことで、非結晶性のSiO₂相および結晶性のSi相の二相を含むSiO_x粒子からなる粉末が得られる。

【0023】

50

またLi吸蔵粒子は、SiO系粒子と、炭素材料からなりSiO系粒子の表面を被覆する被覆層と、からなることが望ましい。被覆層を有することでSiO系粒子とフッ酸などの反応をさらに防止することができ、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上する。被覆層の炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維などを用いることができる。また被覆層を形成するには、珪素酸化物と炭素材料前駆体とを混合して焼成するとよい。炭素材料前駆体としては、糖類、グリコール類、ポリピロール等のポリマーなどの有機化合物やアセチレンブラックなど、焼成により炭素材料に転化しうる有機化合物が使用可能である。その他、特許文献1に記載されたメカノフュージョンなどの機械的表面融合処理法、CVDなどの蒸着法を用いても、被覆層を形成することができる。

10

【0024】

被覆層の形成量は、SiO系粒子と被覆層の合計に対して1質量%~50質量%とすることができる。被覆層が1質量%未満では導電性向上の効果が得られず、50質量%を超えるとSiO_xの割合が相対的に減少して負極容量が低下してしまう。被覆層の形成量は5質量%~30質量%の範囲が好ましく、5質量%~20質量%の範囲がさらに望ましい。なお、SiO系粒子の表面に炭素材料からなる被覆層を備える場合において、SiO系粒子の質量には被覆層の質量を含む。被覆層をなす炭素材料は炭素系粒子とは区別される。

【0025】

Li吸蔵粒子はD₅₀が1μm~10μmの範囲にあることが望ましい。D₅₀が10μmより大きいとリチウムイオン二次電池の充放電特性が低下し、D₅₀が1μmより小さいと凝集して粗大な粒子となるため同様にリチウムイオン二次電池の充放電特性が低下する場合がある。

20

【0026】

炭素系粒子とLi吸蔵粒子との混合比率は、質量比で炭素系粒子：Li吸蔵粒子=55：27~45：37の範囲とするのが好ましい。質量比で炭素系粒子：Li吸蔵粒子=55：27より炭素系粒子の質量比が大きくなると容量が減少するため好ましくなく、炭素系粒子：Li吸蔵粒子=45：37より炭素系粒子の質量比が小さくなるとサイクル特性が悪化するため好ましくない。炭素系粒子とLi吸蔵粒子との混合物と、導電助剤と、バインダー樹脂とを合計した質量を100質量%とした時、炭素系粒子は40質量%以上65質量%以下の範囲で混合されていることが好ましい。炭素系粒子が40質量%未満では、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上を図ることが困難となる。また炭素系粒子が65質量%を超えて混合されても、理由は不明であるが、炭素系粒子が65質量%以下の場合に比べてリチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する。さらに炭素系粒子の混合量は、45質量%~65質量%の範囲がより最適である。

30

【0027】

炭素系粒子のD₅₀(D₁)とLi吸蔵粒子のD₅₀(D₂)との比(D₁/D₂)は、1/2以上かつ1.3以下とする。この比がこの範囲を外れると粒径差が大きくなり、分散性が低下する。この比(D₁/D₂)は、1/2以上かつ1以下が特に好ましい。

【0028】

本発明のリチウムイオン二次電池の負極は、集電体と、集電体上に結着された負極活物質層と、を有する。負極活物質層は、炭素系粒子とLi吸蔵粒子との混合物と、導電助剤と、バインダー樹脂と、必要に応じ適量の有機溶剤を加えて混合しスラリーにしたものを、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの方法で集電体上に塗布し、プレスしてバインダー樹脂を硬化させることによって作製することができる。この負極活物質層の厚さ(t)は、従来と同様に10μm~20μmとすることができる。

40

【0029】

炭素系粒子のD₅₀(D₁)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D₁/t)は、1/4以上かつ2/3以下とする。この比(D₁/t)が1/4未満では、負極活物質層の電

50

気抵抗が大きくなってリチウムイオン二次電池の充放電効率が低下し、2/3を超えると負極活物質層にクラックや剥離が生じやすくなる。この比(D_1/t)は、1/2以上かつ2/3以下とすることが特に望ましい。

【0030】

また、Li吸蔵粒子の D_{50} (D_2)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_2/t)は、上述した炭素系粒子の D_{50} (D_1)とLi吸蔵粒子の D_{50} (D_2)との比(D_1/D_2)と、炭素系粒子の D_{50} (D_1)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)との関係から、1/8以上かつ13/15以下とする。

【0031】

集電体は、放電或いは充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体のことである。集電体は箔、板等の形状を採用することができるが、目的に応じた形状であれば特に限定されない。集電体として、例えば銅箔やアルミニウム箔を好適に用いることができる。

10

【0032】

導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。上記した炭素系粒子も導電助剤として機能するが、炭素質微粒子であるカーボンブラック、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)等を単独でまたは二種以上組み合わせる添加することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、活物質100質量部に対して、20~100質量部程度とすることができる。導電助剤の量が20質量部未満では効率のよい導電パスを形成できず、100質量部を超えると電極の成形性が悪化するとともにエネルギー密度が低くなる。なお炭素材料からなる被覆層をもつLi吸蔵粒子を用いる場合は、導電助剤の添加量を低減あるいは無しとすることができる。

20

【0033】

バインダー樹脂は、活物質及び導電助剤を集電体に結着するための結着剤として用いられる。バインダー樹脂はなるべく少ない量で活物質等を結着させることが求められ、その量は炭素系粒子とLi吸蔵粒子との混合物と、導電助剤と、バインダー樹脂とを合計したものの0.5質量%~50質量%が望ましい。バインダー樹脂量が0.5質量%未満では電極の成形性が低下し、50質量%を超えると電極のエネルギー密度が低くなる。なお、バインダー樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系ポリマー、スチレンブタジエンゴム(SBR)等のゴム、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミドイミドシリカハイブリッド等のイミド系ポリマー、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸などが例示される。またアクリル酸と、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの酸モノマーとの共重合物を用いることもできる。中でも結着性に優れた高結着性バインダーが好ましく、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミドイミドシリカハイブリッド及びポリアクリル酸から選ばれる少なくとも一種が特に望ましい。

30

【0034】

本発明のリチウムイオン二次電池における負極には、リチウムがブリーディングされていることが望ましい。負極にリチウムをドーブするには、例えば対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドーブする電極化成法などを利用することができる。リチウムのドーブ量は特に制約されない。

40

【0035】

リチウムをドーブすることにより、あるいは本発明の第2の実施形態のリチウムイオン二次電池の初回充電後には、負極活物質のSiO系粒子のSiO₂相にLi_xSi_yO_zで表される酸化物系化合物が含まれている。Li_xSi_yO_zとしては、例えばx=0、y=1、z=2のSiO₂、x=2、y=1、z=3のLi₂SiO₃、x=4、y=1、z=4のLi₄SiO₄などが例示される。例えばx=4、y=1、z=4のLi₄SiO₄は下記の反応により生成し、クーロン効率は約77%と計算される。

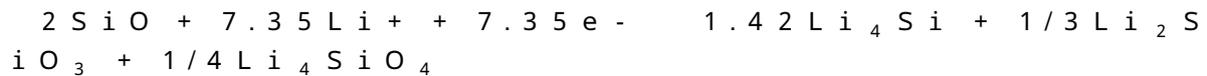


50

O₄

【0036】

また上記反応が途中で停止した場合には、下記の反応のように $x = 2$ 、 $y = 1$ 、 $z = 3$ の Li_2SiO_3 と $x = 4$ 、 $y = 1$ 、 $z = 4$ の Li_4SiO_4 の両者が生成し、この場合のクーロン効率も約77%と計算される。



【0037】

上記反応によって生成する Li_4SiO_4 は、充放電時の電極反応に関与しない不活性な物質であり、充放電時の活物質の体積変化を緩和する働きをする。したがって SiO 系粒子の SiO_2 相に $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ で表される酸化物系化合物が含まれる場合には、本発明のリチウムイオン二次電池はサイクル特性がさらに向上する。

10

【0038】

上記した負極を用いる本発明のリチウムイオン二次電池は、特に限定されない公知の正極、電解液、セパレータを用いることができる。正極は、リチウムイオン二次電池で使用可能なものであればよい。正極は、集電体と、集電体上に結着された正極活物質層とを有する。正極活物質層は、正極活物質と、バインダーとを含み、さらには導電助剤を含んでも良い。正極活物質、導電助材およびバインダーは、特に限定はなく、リチウムイオン二次電池で使用可能なものであればよい。

【0039】

正極活物質としては、金属リチウム、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 、硫黄などが挙げられる。集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼など、リチウムイオン二次電池の正極に一般的に使用されるものであればよい。導電助剤は上記の負極に記載したものと同様のものが使用できる。

20

【0040】

電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム金属塩を溶解させたものである。電解液は、特に限定されない。有機溶媒として、非プロトン性有機溶媒、たとえばフルオロエチレンカーボネート(FEC)、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の有機溶媒に可溶性リチウム金属塩を用いることができる。

30

【0041】

例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの有機溶媒に LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム金属塩を 0.5mol/l から 1.7mol/l 程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

【0042】

セパレータは、リチウムイオン二次電池に使用されることができるものであれば特に限定されない。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

40

【0043】

本発明のリチウムイオン二次電池は、形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を電解液とともに電池ケースに密閉して電池となる。

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【実施例】

50

【0045】

(実施例1)

<リチウムイオン二次電池用負極の作製>

SiO_x粉末を900 で2時間熱処理し、D₅₀が10 μmのSiO_x粉末を調製した。この熱処理によって、SiとOとの比が概ね1:1の均質な固体の一酸化ケイ素SiO₂であれば、固体の内部反応によりSi相とSiO₂相の二相に分離する。分離して得られるSi相は非常に微細である。

【0046】

得られたSiO_x粉末32質量部と、D₅₀が9.2 μmの黒鉛粉末50質量部と、ケッチェンブラック8質量部と、バインダー溶液10質量部とを混合してスラリーを調製した。バインダー溶液は、ポリアミドイミド樹脂をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解したものをを用いた。このスラリーを、厚さ15 μmの電解銅箔(集電体)の表面にドクターブレードを用いて塗布し、銅箔上に負極活物質層を形成した。その後、ロールプレス機により、集電体と負極活物質層を強固に密着接合させた。これを真空乾燥し、負極活物質層の厚さが15 μmの負極を形成した。

10

【0047】

この負極において、黒鉛粒子のD₅₀(D₁)とSiO_x粒子のD₅₀(D₂)との比(D₁/D₂)は0.92であり、黒鉛粒子のD₅₀(D₁)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D₁/t)は0.61である。

【0048】

<正極の作製>

正極活物質としてのL333(Li[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]O₂)と、導電助剤としてのアセチレンブラック(AB)と、バインダー樹脂としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを混合し、スラリー状の正極合材を調製した。スラリー中の各成分(固形分)の組成比は、L333:AB:PVDF=88:6:6(質量比)であった。このスラリーを集電体に塗布し、集電体上に正極合材層を積層形成した。具体的には、ドクターブレードを用いてこのスラリーを厚さ20 μmのアルミニウム箔(集電体)の表面に塗布した。その後、80 で20分間乾燥し、正極合材中から有機溶媒を揮発させて除去した。乾燥後、ロールプレス機により、電極密度を調整した。これを真空乾燥炉にて200 で2時間加熱硬化させて、集電体の上層に厚さ50 μm程度の正極合材層が積層されてなる正極を得た。

20

30

【0049】

<リチウムイオン二次電池の作製>

正極を30 mm×25 mm、負極を31 mm×26 mmに裁断し、ラミネートフィルムで収容した。この正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン樹脂からなる矩形状シート(40 mm×40 mm角、厚さ30 μm)を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに上記の電解液を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉されたラミネートセルを得た。電解液にはFEC(フルオロエチレンカーボネート)、EC(エチレンカーボネート)、MEC(メチルエチルカーボネート)、DMC(ジメチルカーボネート)=0.3:2.7:3:4(体積比)の混合溶液にLiPF₆を1モル/Lとなる濃度で溶解したものをを用いた。正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネートセルの外側に延出した。以上の工程で、ラミネートセル(2極ポーチセル)状のリチウムイオン二次電池を得た。

40

【0050】

(比較例1)

D₅₀が9.2 μmの黒鉛粉末に代えてD₅₀が20.0 μmの黒鉛粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして負極を形成した。この負極においては、黒鉛粒子のD₅₀(D₁)とSiO_x粒子のD₅₀(D₂)との比(D₁/D₂)は2.00であり、黒鉛粒子のD₅₀

50

(D_1)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)は1.33である。この負極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0051】

(比較例2)

D_{50} が $9.2\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末に代えて D_{50} が $12.5\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして負極を形成した。この負極においては、黒鉛粒子の D_{50} (D_1)と SiO_x 粒子の D_{50} (D_2)との比(D_1/D_2)は1.25であり、黒鉛粒子の D_{50} (D_1)と負極活物質層の厚さ(t)との比(D_1/t)は0.83である。この負極を用い、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0052】

<試験>

実施例1と比較例1で形成された負極の断面をSEMで観察した。実施例1のSEM画像と比較例1のSEM画像を比較すると、比較例1に比べて実施例1の方が各粒子の分散性が高いことがわかった。実施例1の負極の断面のSEM画像を図1に示す。図中、白っぽい粒子が SiO_x 粒子であり、灰色の粒子が黒鉛粒子である。

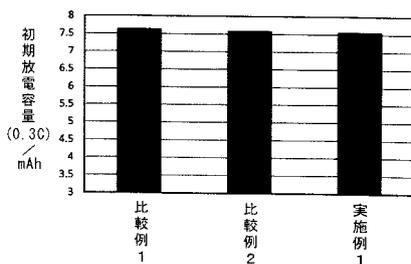
実施例1及び比較例1、比較例2のリチウムイオン二次電池に対し、 $0.3\ \text{C}$ での初回放電容量を測定するとともに、 $3\ \text{C}$ 放電における初回放電IRドロップを測定した。初回放電IRドロップは、放電開始から10秒後における負極の抵抗値をそれぞれ測定した。結果を図2、図3にそれぞれ示す。

【0053】

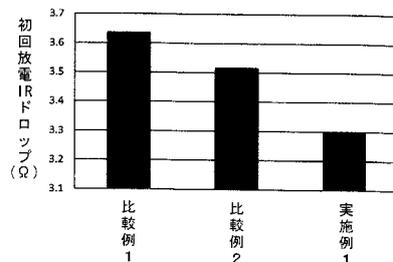
<評価>

図2、図3から、実施例1の負極は比較例1、比較例2に比べて同程度の放電容量を示すとともに、放電IRドロップが大きく低下し、導電性が大きく向上していることが明らかである。

【図2】



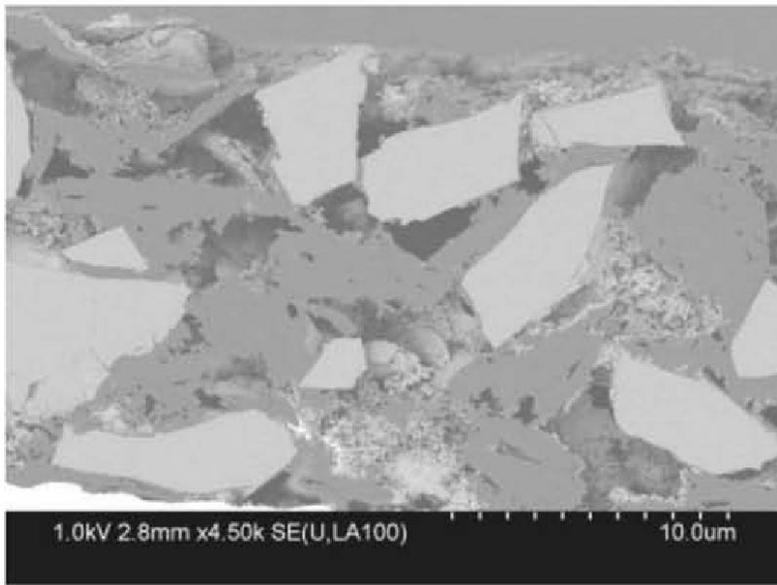
【図3】



10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/485</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/485</i>	
			<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13</i>	

(56)参考文献 特開2013-110105(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 1 3 3</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 1 3</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 3 6</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 4 8</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 4 8 5</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 5 8 7</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 6 2</i>