

(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2012-209218

(P2012-209218A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 0 3	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-75869 (P2011-75869)
 (22) 出願日 平成23年3月30日 (2011. 3. 30)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 100146835
 弁理士 佐伯 義文
 (74) 代理人 100134544
 弁理士 森 隆一郎
 (74) 代理人 100147267
 弁理士 大概 真紀子
 (74) 代理人 100119091
 弁理士 豊山 おぎ
 (72) 発明者 豊川 卓也
 茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

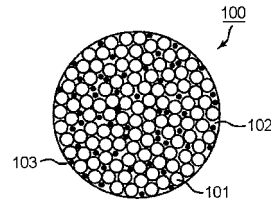
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の製造方法及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】放電容量が大きく、容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池とその製造方法の提供。

【解決手段】炭素材料100を含む負極電極、ゲル電解質及び正極電極を少なくとも備えたリチウムイオン二次電池の製造方法であって、炭素材料100は、複数の孔が連結してなる空隙部102が厚さ方向に貫通した連胞中空構造を有し、リチウムと合金を形成し得る金属103を前記空隙部内に含有するものであり、炭素材料100に非水電解液を含ませる第一工程と、前記第一工程の後に、前記負極電極と前記正極電極との間に前記ゲル電解質を配する第二工程とを少なくとも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。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素材料を含む負極電極、ゲル電解質及び正極電極を少なくとも備えたりチウムイオン二次電池の製造方法であって、
前記炭素材料は、複数の孔が連結してなる空隙部が厚さ方向に貫通した連胞中空構造を有し、リチウムと合金を形成し得る金属を前記空隙部内に含有するものであり、
前記炭素材料に非水電解液を含浸させる第一工程と、前記第一工程の後に、前記負極電極と前記正極電極との間に前記ゲル電解質を配する第二工程とを少なくとも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。

【請求項 2】

前記炭素材料が、炭素粒子同士が互いに接触して形成された粒子の連続体であり、該炭素粒子同士の非接触部位が前記空隙部を形成してい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の製造方法。

【請求項 3】

前記負極電極が、さらに、バインダー樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記負極電極が、さらに、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及びフラーレンからなる群から選択される一種以上の導電助剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 5】

前記第二工程において、前記負極電極又は前記正極電極の表面に前記ゲル電解質用の原料液を塗布し、塗布された前記原料液を乾燥させてゲル化させることによって前記ゲル電解質とし、得られたゲル電解質を前記正極電極と前記負極電極とで挟むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 6】

前記第二工程において、前記負極電極又は前記正極電極の表面に、前記ゲル電解質用の原料液を含浸したセパレータを載置し、前記セパレータ内の前記原料液を乾燥させてゲル化させることによって前記ゲル電解質とし、得られたゲル電解質を前記正極電極と前記負極電極とで挟むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 7】

前記第二工程において、前記原料液を加温することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 8】

前記ゲル電解質が非水電解液を含み、前記第一工程において前記炭素材料に含浸させる非水電解液と、前記ゲル電解質が含む非水電解液とを同一の組成とすることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法によって製造され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の製造方法及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素質の焼成体からなる炭素材料は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等の電極材料に用いられている。例えば、リチウムイオン二次電池においては、負極活物質として炭素材料を用い、電池の充電時にはリチウムイオンを炭素材料中に吸

10

20

30

40

50

蔵（インターカレーション）させ、放電時には離脱（デインターカレーション）させるという「ロッキングチェア型」の電池構成が採用されている。

【0003】

一方で、近年は、電子機器の小型化あるいは高性能化が急速に進み、リチウムイオン二次電池のさらなる高エネルギー密度化に対する要望が高まっている。しかしながら、炭素材料を構成する黒鉛は、理論的なリチウムイオンの吸蔵放出容量が372mAh/gに限られているため、リチウムイオンの吸蔵放出容量がより大きい負極材料が求められている。

【0004】

そこで、充放電容量の低い炭素材料に代えて、ケイ素材料を用いる方法が検討されている。しかし、ケイ素材料は、充放電による体積変化が大きく、連続充放電を行うことにより電極材料が破損することがあるという問題点があった。そこで、炭素-ケイ素複合材料が検討されている。しかしながら、これら炭素-ケイ素複合材料でも、依然として体積変化による材料の破損の問題は、充分には解決できていなかった。これに対して、特定の中空構造を有し、リチウムと合金を形成し得る金属を含有する炭素材料を負極活物質として用いた負極材料が提案されており、リチウムイオン二次電池として高い充放電効率と耐久性を実現できることが開示されている（特許文献1参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】国際公開第10/074243号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載のリチウムイオン二次電池は、充放電効率と耐久性に優れたものであるが、さらなる高性能化が強く望まれている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、放電容量が大きく、容量維持率に優れたリチウムイオン二次電池とその製造方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明の請求項1に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、炭素材料を含む負極電極、ゲル電解質及び正極電極を少なくとも備えたリチウムイオン二次電池の製造方法であって、前記炭素材料は、複数の孔が連結してなる空隙部が厚さ方向に貫通した連胞中空構造を有し、リチウムと合金を形成し得る金属を前記空隙部内に含有するものであり、前記炭素材料に非水電解液を含浸させる第一工程と、前記第一工程の後に、前記負極電極と前記正極電極との間に前記ゲル電解質を配する第二工程とを少なくとも有することを特徴とする。

本発明の請求項2に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項1において、前記炭素材料が、炭素粒子同士が互いに接触して形成された粒子の連続体であり、該炭素粒子同士の非接触部位が前記空隙部を形成していることを特徴とする。

40

本発明の請求項3に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項1又は2において、前記負極電極が、さらに、バインダー樹脂を含むことを特徴とする。

本発明の請求項4に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項1～3のいずれか一項において、前記負極電極が、さらに、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及びフラーレンからなる群から選択される一種以上の導電助剤を含むことを特徴とする。

本発明の請求項5に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項1～4のいずれか一項において、前記第二工程において、前記負極電極又は前記正極電極の表面に前記ゲル電解質用の原料液を塗布し、塗布された前記原料液を乾燥させてゲル化させることによって前記ゲル電解質とし、得られたゲル電解質を前記正極電極と前記負極電極とで挟むこ

50

とを特徴とする。

本発明の請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項において、前記第二工程において、前記負極電極又は前記正極電極の表面に、前記ゲル電解質用の原料液を含浸したセパレータを載置し、前記セパレータ内の前記原料液を乾燥させてゲル化させることによって前記ゲル電解質とし、得られたゲル電解質を前記正極電極と前記負極電極とで挟むことを特徴とする。

本発明の請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項 5 又は 6 において、前記第二工程において、前記原料液を加温することを特徴とする。

本発明の請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法は、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において、前記ゲル電解質が非水電解液を含み、前記第一工程において前記炭素材料に含浸させる非水電解液と、前記ゲル電解質が含む非水電解液とを同一の組成とすることを特徴とする。

本発明の請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法によって製造されたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法によれば、第一工程において負極電極に含まれる炭素材料に非水電解液を含ませることによって、前記炭素材料の連胞中空構造内に非水電解液を十分に浸透させることができる。また、第二工程において、負極電極の表面をゲル電解質で覆うことによって、前記炭素材料内に浸透させた非水電解液が蒸発して失われることを防止できる。この結果、製造されたリチウムイオン二次電池の負極電極において、リチウムイオンの拡散効率が高まり、当該リチウムイオン二次電池の放電容量の実効値を理論値に近いものとすることができると共に、容量維持率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明における炭素材料を例示する模式図である。

【図 2】本発明におけるリチウムイオン二次電池を例示する模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について、詳しく説明する。

<<リチウムイオン二次電池の製造方法>>

本発明は、炭素材料を含む負極電極、ゲル電解質及び正極電極を少なくとも備えたリチウムイオン二次電池の製造方法である。

前記炭素材料は、複数の孔が連結してなる空隙部が厚さ方向に貫通した連胞中空構造を有し、リチウムと合金を形成し得る金属を前記空隙部内に含有するものである。

前記炭素材料、前記負極電極、前記ゲル電解質及び前記正極電極については、後で詳述する。

本発明にかかるリチウムイオン二次電池の製造方法は、前記炭素材料に非水電解液を含浸させる第一工程と、前記第一工程の後に、前記負極電極と前記正極電極との間に前記ゲル電解質を配する第二工程とを少なくとも有するものである。

【0011】

<第一工程>

第一工程において、負極電極に含まれる炭素材料に非水電解液を含浸させる（含ませる）方法としては、前記炭素材料を構成する前記連胞中空構造内に前記非水電解液を浸透させられる方法であれば特に制限されない。例えば、前記炭素材料又は前記負極電極に前記非水電解液を塗布する方法や、前記炭素材料又は前記負極電極に前記非水電解液を噴霧する方法（スプレー法）や、前記炭素材料又は前記負極電極を前記非水電解液中に浸漬させる方法（ディッピング法）が挙げられる。

【0012】

前記ディッピング法においては、前記炭素材料又は前記負極電極を非水電解液に浸漬さ

10

20

30

40

50

せた状態で当該非水電解液を超音波処理又は加温処理することによって、一層十分に非水電解液を、前記炭素材料を構成する前記連胞中空構造内に浸透させることができる。

【0013】

<第二工程>

第二工程において、前記負極電極と前記正極電極との間に前記ゲル電解質を配する方法としては、前記負極電極の表面に前記ゲル電解質が接触すると共に、前記正極電極の表面に前記ゲル電解質が接触するように配置する方法であれば特に制限されない。

【0014】

前記配置する方法としては、例えば、前記負極電極の表面及び/又は前記正極電極の表面にゲル電解質用の原料液を塗布して、これを乾燥処理又は加温処理等でゲル化させ、当該ゲル電解質を前記負極電極及び前記正極電極で挟んで固定する方法が好ましい。ゲル電解質の表面は通常粘着性を有するので、前記負極電極の表面および前記正極電極の表面に当該ゲル電解質を容易に固定することができる。このように前記負極電極と前記正極電極とを前記ゲル電解質を介在させて電気化学的に連結することによって、リチウムイオン二次電池として機能させることができる。

10

前記ゲル化は、前記負極電極と前記正極電極との間に前記原料液を塗布して配した後で行ってもよい。つまり、前記負極電極の表面及び/又は前記正極電極の表面にゲル電解質用の原料液を塗布した後、塗布された前記原料液を前記負極電極及び前記正極電極の間に介在させて配し、その後ゲル化させて、前記原料液をゲル電解質としてもよい。

【0015】

20

前記配置する別の方法としては、例えば、前記負極電極の表面及び/又は前記正極電極の表面に、ゲル電解質用の原料液を含浸したセパレータを載置して(載せ置いて)、これを乾燥処理又は加温処理等でゲル化し、当該ゲル電解質が含まれたセパレータを前記負極電極及び前記正極電極で挟んで固定する方法が好ましい。ゲル電解質の表面は通常粘着性を有するので、前記負極電極の表面および前記正極電極の表面に当該ゲル電解質が含まれたセパレータを容易に固定することができる。このように前記負極電極と前記正極電極とを前記ゲル電解質が含まれたセパレータを介在させて電気化学的に連結することによって、リチウムイオン二次電池として機能させることができる。

前記ゲル化は、前記負極電極と前記正極電極との間に前記原料液を含浸させたセパレータを配した後で行ってもよい。つまり、前記負極電極の表面及び/又は前記正極電極の表面に、ゲル電解質用の原料液を含浸させたセパレータを載置した後、そのセパレータを前記負極電極及び前記正極電極の間に介在させて配し、その後ゲル化させて、前記原料液をゲル電解質としてもよい。

30

【0016】

[炭素材料]

前記炭素材料は、複数の孔が連結してなる空隙部が厚さ方向に貫通した連胞中空構造を有する。ここで、連胞中空構造とは、前記炭素材料の好ましくは全域において、前記空隙部が三次元方向に任意に伸びて多孔質状となっている構造を指す。前記空隙部は、互いに交差した部分も有する。そして、前記炭素材料においては、多数の前記空隙部が異なる二点間で厚さ方向に貫通した構造を有する。ここで、厚さ方向とは、リチウムイオン二次電池におけるリチウムイオン(Li⁺)の移動方向に該当する。

40

このような連胞中空構造は、例えば、炭素材料の断面における電子顕微鏡による撮像データで確認できる。

【0017】

好ましい前記炭素材料としては、前記連胞中空構造が、炭素粒子同士が互いに接触して形成された粒子の連続体であるものが例示できる。炭素粒子の連続体とは、炭素粒子が多数寄せ集まって形成されたものを指し、炭素粒子の平均粒子径は、1nm~200nmであることが好ましい。このような炭素粒子の連続体においては、炭素粒子同士の非接触部位が前記空隙部を形成する。

【0018】

50

前記炭素材料は、前記空隙部を有する粒子状のものが好ましい。この場合の炭素材料の平均粒子径は、10 nm ~ 1 mmであることが好ましく、1000 nm ~ 500 μmであることがより好ましい。下限値以上とすることで、後述する炭素材料の製造方法において、焼成時の合着が抑制されて、容易に単粒子化できる。また、上限値以下とすることで、負極材料をより容易に所望の形状や大きさに成形できる。

【0019】

前記炭素材料は、前記空隙部内にリチウムと合金を形成し得る金属（以下、単に「金属」と略記することがある）を含有する。

前記金属としては、ケイ素（Si）、スズ（Sn）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、カドミウム（Cd）、セレン（Se）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、白金（Pt）、ホウ素（B）等の単体金属や、これらの二種以上からなる合金が例示できる。なかでも、リチウムイオン吸蔵放出容量が特に高いことから、ケイ素又はスズが好ましく、ケイ素がより好ましい。

前記金属は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上である場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0020】

前記金属は、粒子状であることが好ましく、平均粒子径が1 μm以下であることが好ましい。1 μm以下とすることで、炭素材料のリチウムイオン吸蔵放出容量がより向上する。

【0021】

前記金属は、表面が顔料分散剤で処理されていることが好ましい。このようにすることで、後述する炭素材料の製造方法において、モノマー含有混合物中での分散性が向上し、より良好な特性の負極材料が得られる。

前記顔料分散剤としては、高分子量ポリエステル酸のアミドアミン塩、アクリル系重合物、脂肪族系多価カルボン酸、ポリエステルのアミン塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等が例示できる。

【0022】

前記炭素材料における前記金属の含有量の下限値は、1質量%であることが好ましく、5質量%であることが好ましい。このような範囲とすることで、炭素材料のリチウムイオン吸蔵放出容量がより高くなる。

また、前記炭素材料は、前記金属の含有量が多いほどリチウムイオン吸蔵放出容量が高くなるが、前記金属の含有量の上限値は95質量%であることが好ましい。このような範囲とすることで、連続充放電時における前記金属の体積変化の影響が小さくなり、炭素材料の破損を抑制するより高い効果が得られる。また、導電性がより向上する。

【0023】

前記炭素材料は、空隙率が5 ~ 95%であることが好ましい。下限値以上とすることで、連続充放電時において前記金属の体積変化の影響を緩和する効果が高くなり、炭素材料の破損を抑制するより高い効果が得られる。また、上限値以下とすることで、炭素材料の強度及び導電性がより向上する。

炭素材料の空隙率は、例えば、ピクノメーター法真密度測定器等により測定した比重から、アルキメデス法により算出できる。

【0024】

前記炭素材料の一実施形態として、炭素粒子同士が互いに接触して形成された粒子の連続体であるものの模式図を図1に例示する。

ここに示す炭素材料100は、全体が粒子状であり、微細な炭素粒子101の連続体であって、空隙部102が炭素粒子101同士の非接触部位から形成されているものである。そして、空隙部102は、同様に炭素粒子101同士の非接触部位から形成された複数の孔が連結して形成されている。さらに、多数の空隙部102, 102, ...が、炭素材料100の厚さ方向に貫通している。また、リチウムと合金を形成し得る金属103が、空隙部102内に含有されている。ただし、炭素材料100は、本発明における炭素材料

10

20

30

40

50

のごく一例であり、炭素材料はこれに限定されるものではない。

【0025】

前記炭素材料は、例えば、モノマー、有機溶媒及び前記金属を混合して、モノマー含有混合物を調製する工程と、前記モノマー含有混合物を水相に分散させて、懸濁液を調製する工程と、前記懸濁液において、前記混合物中の前記モノマーを重合させて、樹脂粒子を調製する工程と、前記樹脂粒子を焼成する工程と、を有する製造方法であって、前記モノマー及び有機溶媒が、前記樹脂との相溶性が低いことを特徴とする製造方法で製造できる。

以下、前記炭素材料の製造方法について、より具体的に説明する。

【0026】

10

「前記モノマー及び有機溶媒が、前記樹脂との相溶性が低い」とは、前記モノマー及び有機溶媒の溶解性パラメータ（SP値）と、前記樹脂の溶解性パラメータ（SP値）との差が1.5以上であることを意味する。ここで、「溶解性パラメータ（SP値）」とは、25における溶媒1mLの分子間結合エネルギー（蒸発潜熱より気体のエネルギーを引いた値）の平方根と定義されている値であって、いわゆるFedorsの式により算出できる値を意味する。

【0027】

前記炭素材料の製造方法では、まず、モノマー、有機溶媒及び前記金属を混合して、モノマー含有混合物を調製する。

前記モノマーは、後述する重合により樹脂を構成し、焼成後に炭素材料の炭素成分を構成する。

20

前記モノマーとしては、ジビニルベンゼン、塩化ビニル、アクリロニトリル等が例示できる。

前記モノマーは、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。例えば、一種のみを使用することで、炭素材料を簡便に得られる。

【0028】

前記有機溶媒は、中空剤として機能し、前記炭素材料に空隙部を形成する。

前記有機溶媒は、前記モノマーの種類に応じて適宜選択すればよく、例えば、前記モノマーとしてジビニルベンゼンを用いる場合には、n-ヘプタン等の直鎖状炭化水素や、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が好適である。

30

前記有機溶媒は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0029】

前記モノマー含有混合物において、前記有機溶媒の含有量は、前記モノマーの含有量100質量部あたり、20~150質量部であることが好ましく、40~130質量部であることがより好ましい。下限値以上とすることで、空隙部がより十分に形成された炭素材料が得られ、その結果、連続充放電時において前記金属の体積変化の影響を緩和する効果が高くなり、炭素材料の破損を抑制するより高い効果が得られる。また、上限値以下とすることで、炭素材料の強度がより向上し、形状をより安定して維持できる。

40

【0030】

前記金属として、表面が顔料分散剤で処理されているものを用いる場合には、前記顔料分散剤は、前記金属とともに前記モノマー混合物中に添加されてもよい。

【0031】

前記モノマー含有混合物において、前記金属の含有量の下限値は、前記モノマーの含有量100質量部あたり、1質量部であることが好ましく、3質量部であることがより好ましい。このような範囲とすることで、炭素材料のリチウムイオン吸蔵放出容量がより高くなる。

また、前記モノマー含有混合物において、前記金属は、含有量が多いほどリチウムイオン吸蔵放出容量が高くなるが、前記金属の含有量の上限値は、前記モノマーの含有量10

50

0 質量部あたり、95 質量部であることが好ましい。このような範囲とすることで、得られる炭素材料は、連続充放電時において前記金属の体積変化の影響が小さくなり、炭素材料の破損を抑制するより高い効果が得られる。また、導電性がより向上する。

【0032】

前記モノマーの重合に使用する重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ系化合物、金属イオンレドックス開始剤、光重合開始剤、過硫酸塩等の公知のものが例示できる。

前記モノマー含有混合物における前記重合開始剤の含有量は、特に限定されず、適宜調節すればよい。含有量が少な過ぎると、モノマーの重合が不十分で炭素材料が形成されないことがあり、含有量が多過ぎると、樹脂の分子量が大きくなり、得られた炭素材料の後処理に支障が出ることがある。

10

【0033】

前記モノマー含有混合物は、前記モノマー、有機溶媒、金属及び重合開始剤以外に、さらに、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記添加剤としては、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン等の導電助剤が例示できる。前記導電助剤を含有することにより、得られる炭素材料は、導電性がより向上する。なかでも、前記モノマー含有混合物が黒鉛を含有する場合には、この黒鉛は導電助剤として機能するだけでなく、放電容量の増大効果も有する。

前記添加剤は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

20

【0034】

前記モノマー含有混合物は、例えば、前記モノマー、有機溶媒、金属、重合開始剤及び必要に応じて添加剤を加えて、超音波分散等の公知の手段で混合することにより調製できる。

【0035】

前記製造方法では、次いで、前記モノマー含有混合物を水相に分散させて、懸濁液を調製する。前記モノマー含有混合物は、油滴として分散される。

前記水相を構成する水系媒体（水系溶媒）としては、水、アルコール類、ケトン類（ラクトン類は除く）等が例示できる。

前記水系媒体は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上の場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

30

【0036】

前記水系媒体は、例えば、これに該当しないポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、不溶性無機微粒子、高分子界面活性剤等の分散剤を含有することが好ましい。

前記分散剤は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上の場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0037】

前記懸濁液は、例えば、前記モノマー含有混合物を水系媒体に添加して、ホモジナイザー、静置型スタティックミキサー、超音波ミキサー、超音波ホモジナイザー、シラスポラスフィルター、攪拌羽根等の攪拌装置で攪拌することで調製できる。この時、攪拌条件を調節することにより、懸濁液中におけるモノマー含有混合物の油滴の大きさを制御でき、その結果、得られる炭素材料の粒子径を調節できる。

40

【0038】

前記炭素材料の製造方法では、次いで、前記懸濁液において、前記混合物中の前記モノマーを重合させて、樹脂粒子を調製する。

モノマーの重合条件は、使用する原料等を考慮して適宜調節すればよいが、例えば、前記懸濁液を窒素気流下、30～95 で、1～50時間程度攪拌する方法が例示できる。

得られた樹脂粒子は、懸濁液から分離し、例えば、水洗、乾燥、分級等の操作を経て、以降の工程に使用すればよい。

50

【0039】

前記炭素材料の製造方法では、次いで、前記樹脂粒子を焼成する。

焼成条件は、樹脂粒子の種類に応じて適宜選択すればよい。好ましい焼成温度としては、1000 以下、1000～2500、2500 以上の三通りが例示できる。

焼成温度を1000 以下とすると、このような炭素材料から得られた負極材料は、極めて高いリチウムイオン吸蔵放出容量を有し、リチウムイオン二次電池は、出力がばらつくことがあるものの、より高い出力が得られる。

焼成温度を1000～2500 とすると、このような炭素材料から得られた負極材料は、リチウムイオン吸蔵放出容量が下がることがあるものの、より安定した出力特性と高耐久性を有する。

焼成温度を2500 以上とすると、このような炭素材料から得られた負極材料は、極めて高いリチウムイオン吸蔵放出容量を有し、リチウムイオン二次電池は、より高い出力が得られる。

【0040】

前記樹脂粒子を焼成して得られた炭素材料は、連胞中空構造を有し、前記空隙部内に、リチウムと合金を形成し得る前記金属を含有することで、高いリチウム吸蔵放出容量を有する。さらに、連続充放電時において前記金属の体積変化の影響を緩和する効果が高くなり、炭素材料の破損を抑制する優れた効果が得られる。前記炭素材料においては、連続充放電時に前記金属の体積変化は生じるが、連胞中空構造がこの体積変化に起因する応力を分散及び吸収するため、炭素材料の破損が抑制されると推測される。

【0041】

〔負極電極〕

本発明において、負極電極は前記炭素材料を含み、この点以外は、従来の負極電極と同様の構成とすることができる。例えば、前記炭素材料を含む負極材料を銅(Cu)板等に積層すればよい。前記積層された負極材料を、以下では負極活物質層ということがある。

【0042】

前記負極材料の好ましいものとしては、前記炭素材料及びバインダー樹脂を含むものが例示できる。

前記バインダー樹脂は、前記炭素材料同士を結合させる結着剤として機能し、これを使用することで、前記炭素材料を任意の形状に成形できる。

前記バインダー樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が例示できる。

前記バインダー樹脂の使用量は、特に限定されないが、炭素材料100質量部に対して、3～50質量部であることが好ましい。下限値以上とすることで、バインダー樹脂を使用した効果がより十分に得られ、上限値以下とすることで、負極材料の導電性がより向上する。

【0043】

前記負極材料は、さらに導電助剤を含むことが好ましい。前記導電助剤を含むことにより、前記負極材料の導電性がより向上する。

前記導電助剤としては、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンが例示できる。

前記導電助剤は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上の場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0044】

前記負極材料(後述する混合物調製時の有機溶媒を除く)において、前記導電助剤の含有量は、1～90質量%であることが好ましい。下限値以上とすることで、より十分な導電性向上効果が得られ、上限値以下とすることで、負極材料のリチウムイオン吸蔵放出容量がより高くなる。

なお、前記導電助剤を所定量以上配合することで、炭素材料同士を結合させる結着剤の機能を発揮することがある。この場合には、前記バインダー樹脂の使用量を低減すること

10

20

30

40

50

で、より高い導電性が得られる。

【0045】

前記負極材料は、例えば、前記炭素材料、導電助剤及びバインダー樹脂等の配合成分を混合した後、得られた混合物を成形することで作製できる。そして、前記混合物は、成形が容易になるように、有機溶媒を含有していてもよい。

前記有機溶媒は、前記バインダー樹脂を溶解可能なものが好ましく、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等が例示できる。

前記有機溶媒を含有する混合物を使用する場合には、例えば、該混合物を所定の箇所に塗布又は積層した後、前記有機溶媒を除去して乾燥させ、所望の形状に成形すればよい。

【0046】

[非水電解液]

本発明において、非水電解液は、非水溶媒及び電解質塩を含む電解液であって、前記炭素材料に浸透させて含ませることができるものである。前記炭素材料の性能を損なうものでなければ特に制限されず、従来のリチウムイオン二次電池に使用される電解液が使用可能である。

【0047】

前記非水溶媒は、水、アルコール等の水系溶媒を実質的に含有しない溶媒のことをいい、好ましくは有機溶媒である。ここで、前記非水溶媒における、水及びアルコールの含有率は、1体積%以下が好ましく、0.5体積%以下がより好ましく、0.1体積%以下が更に好ましく、0.01体積%以下が特に好ましく、0.001%以下が最も好ましい。

【0048】

前記非水溶媒としては、例えば - ブチロラクトン等のラクトン化合物；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、メチルエチルカーボネート等の炭酸エステル化合物；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等のカルボン酸エステル化合物；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物；アセトニトリル等のニトリル化合物；スルホラン等のスルホン化合物、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物等、が挙げられる。これらの非水溶媒のなかでも、電解質塩の溶解性が高いものが好ましい。後述するリチウム塩の溶解性が高い、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルカーボネート（DMC）、アセトニトリルが好ましく用いられる。

前記非水溶媒は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせて使用してもよく、二種以上の場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0049】

前記電解質塩としては、従来のリチウムイオン二次電池の電解液に使用される電解質塩を使用することができ、例えばビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、四フッ化ホウ素リチウム(LiBF_4)、三フッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、六フッ化アンチモン酸リチウム(LiSbF_6)、六フッ化ヒ素酸リチウム(LiAsF_6)、テトラフェニルホウ酸リチウム($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)が例示できる。

前記リチウム塩は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。二種以上を併用する場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0050】

前記電解液中のリチウム塩の濃度は、0.05~10モル/Lであることが好ましく、0.1~5モル/Lであることがより好ましい。

【0051】

前記非水電解液には、リチウムビス(オキサレート)ボレート(「LiBOB」と略記する)及び/又はフルオロエチレンカーボネート(「FEC」と略記する)を含有させることが好ましい。LiBOB又はFECを使用することで、本発明にかかるリチウムイオン二次電池の充放電効率を損なうことなく、負極材料の耐久性が顕著に向上させられる。

10

20

30

40

50

【0052】

前記電解液中のLiBOB及びFECの総含有量は、含有されるリチウム塩中のリチウム原子の総量に対して、[LiBOB及びFECの総モル数]/[リチウム原子の総モル数]のモル比が0.05~0.5を満たすことが好ましく、0.1~0.4を満たすことがより好ましい。下限値以上とすることで、負極材料の耐久性がより向上する。また、上限値以下とすることで、LiBOB及びFECをより安定して電解液中に溶解させることができる。

【0053】

前記非水電解液は、例えば、リチウム塩及び有機溶媒と、必要に応じてLiBOB及び/又はFEC等を適宜配合することで、調製できる。各成分の配合時の添加順序、温度、時間等の各条件は、配合成分の種類に応じて任意に調節できる。

10

【0054】

前記非水電解液は、前記ゲル電解質を構成することが好ましい。つまり、前記ゲル電解質における高分子マトリックス中に、前記非水電解液が含有されていることが好ましい。また、本発明のリチウムイオン二次電池の製造において、前記炭素材料に含ませる非水電解液の組成は、前記ゲル電解質に含ませる非水電解液の組成と同一又は近似とすることが好ましい。リチウムイオン二次電池を組み立てた後では、前記炭素材料と前記ゲル電解質とは互いに接触するので、両者に含まれる非水電解液及び/又は電解質塩は拡散によって混合される。この混合の際、両者に含まれる非水電解液の組成が同一又は近似していることにより、相溶性に優れ、無用な化学反応が起こることを防げるので好ましい。

20

【0055】

ここで、一方の非水電解液と他方の非水電解液とが「近似している」とは、少なくとも両方の非水電解液の溶媒が同じ種類であることを意味する。溶媒の種類が同じであることに加えて、さらに、両方の非水電解液に溶解された電解質の種類が同じであって、その電解質の濃度が異なる場合、両方の非水電解液は互いに「より近似している」といえる。

【0056】

[ゲル電解質]

前記ゲル電解質は、ゲル状の電解質であり、ゲルを構成する高分子マトリックス中に非水電解液及び/又は電解質塩が含まれるものである。

本発明におけるゲル電解質として、従来のリチウムイオン二次電池に使用されるゲル電解質(固体電解質)を使用することができる。

30

前記ゲル電解質は、前記非水電解液及び前記高分子マトリックスを含有する原料液を、基材に塗布することによって製造できる。

なお、前記原料液に希釈溶媒が含まれている場合には、該原料液を基材に塗布又は含浸した後、希釈溶媒を揮発させることによって、ゲル化させることができる。

【0057】

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法において、第二工程で電極間に配するゲル電解質は、前記負極電極又は前記正極電極の表面に前記原料液を塗布して、これをゲル化させることによってゲル電解質としてもよいし、予めゲル化したゲル電解質を前記負極電極又は前記正極電極の表面に配してもよい。

40

前記原料液を電極表面に塗布して当該電極表面上でゲル化する方が、ゲル電解質と当該電極表面との接着性が高まるので好ましい。また、第二工程において、前記原料液を塗布する際、該原料液を加温することが好ましい。加温することによって、前記原料液の粘性が一時的に低下し、当該原料液を塗工面に均一に塗布できる(塗工性を高められる)。

【0058】

前記加温の温度は特に制限されず、前記原料液に含まれる成分が分解しない温度範囲で適宜調節すればよい。例えば40~90の範囲で加温すればよい。

【0059】

前記原料液は、電極表面にそのまま塗布してもよいし、不織布や樹脂製の多孔質シート等からなるセパレータに前記原料液を含浸させたものを電極表面に載置してもよい。いず

50

れの方法であっても、ゲル化させることによって電極表面上でゲル電解質とすることができる。

【 0 0 6 0 】

前記乾燥によってゲル化したゲル電解質に含まれる非水溶媒の含有率は、特に制限されないが、例えば50～99質量%とすればよい。この範囲のうち、前記含有率は60～98質量%が好ましい。下限値以上とすることによって、ゲル電解質中のリチウムイオンの移動度をより高めることができる。上限値以下とすることによって、ゲル電解質の構造的な強度（弾性度）を高めて自律的に膜の形状を保つことがより容易となる。

前記ゲル電解質の強度は、当該ゲル電解質の非水溶媒の前記含有率が高いほど、小さくなる傾向がある。また、前記ゲル電解質の表面の粘着性は、当該ゲル電解質の非水溶媒の前記含有率が高いほど、高まる傾向がある。

10

【 0 0 6 1 】

前記セパレータは、従来のリチウムイオン二次電池に使用されるセパレータを用いることができる。前記セパレータの材質は特に制限されず、例えばポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン、ポリエチレン等）やポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ガラスファイバー等が用いられる。

【 0 0 6 2 】

前記高分子マトリックスは、特に制限されず、次の(i)～(iii)の条件を満たすものが好ましい。

(i) 前記非水電解液に配合することによって原料液をなし、当該原料液の粘度を高められるもの

20

(ii) 前記原料液から前記非水溶媒を蒸発させることによって、当該原料液をゲル化させることができるもの

(iii) 前記非水電解液と化学反応し難いもの

このような高分子マトリックスとしては、例えば、重合性不飽和結合を有する化合物を重合させて得られるポリマーが好ましいものとして挙げられる。より具体的には、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、PVDF-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-HFP)、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のアルキレンエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリフォスファゼン、及びポリシロキサン等が挙げられる。

30

【 0 0 6 3 】

前記原料液中の前記高分子マトリックスの濃度としては、1～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましく、5～20質量%が更に好ましい。下限値以上であることにより、前記原料液の粘度及び塗工性を高められ、当該原料液を乾燥させることによってゲル化させることができる。上限値以下であることにより、原料液の粘度が過度に高まることを防止でき、良好な塗工性が得られやすい。

【 0 0 6 4 】

前記原料液は、例えばリチウム塩、非水溶媒（有機溶媒）及び高分子ポリマーと、必要に応じてLiBOB及び/又はFEC等を適宜配合することで、調製できる。また、前記原料液は、前記非水電解液及び前記高分子ポリマーを適宜配合して調製したものが好ましい。つまり、前記原料液は、前記非水電解液を配合して調製されたものが好ましい。各成分の配合時の添加順序、温度、時間等の各条件は、配合成分の種類に応じて任意に調節できる。

40

【 0 0 6 5 】

[正極電極]

本発明において、正極は、従来のリチウムイオン二次電池における正極電極と同様の構成とすることができる。例えばリチウム化合物を含有する正極材料をアルミニウム(Al)板に積層すればよい。前記積層された正極材料を、以下では正極活物質層ということがある。

【 0 0 6 6 】

50

前記正極材料の好ましいものとしては、前記リチウム化合物、及びバインダー樹脂を含むものが例示できる。

前記バインダー樹脂は、前記リチウム化合物を正極材料中に保持させる結着剤として機能し、これを使用することで、前記正極材料を任意の形状に成形できる。

前記バインダー樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が例示できる。

前記バインダー樹脂の使用量は、特に限定されないが、リチウム化合物100質量部に対して、3～30質量部であることが好ましい。下限値以上とすることで、バインダー樹脂を使用した効果がより十分に得られ、上限値以下とすることで、正極材料の導電性がより向上する。

【0067】

前記リチウム化合物は特に制限されず、従来のリチウムイオン二次電池の正極に用いられるリチウム化合物を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)等の遷移金属酸化物が例示できる。

前記正極材料(後述する混合物調製時の有機溶媒を除く)中のリチウム化合物の含有量としては、例えば10～98質量%が好ましく、70～98質量%がより好ましく、80～98質量%が更に好ましい。下限値以上とすることにより、電解質中のリチウムイオンをより十分な量とすることができ、上限値以下とすることにより、正極活物質層を形成するためのバインダー樹脂等の他の成分を含有することができる。

【0068】

前記正極材料は、さらに導電助剤を含むことが好ましい。前記導電助剤を含むことにより、前記正極材料の導電性がより向上する。

前記導電助剤としては、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンが例示できる。

前記導電助剤は、一種のみでもよいし、二種以上でもよく、二種以上の場合には、その組み合わせ及び比率は目的に応じて適宜選択すればよい。

【0069】

前記正極材料(後述する混合物調製時の有機溶媒を除く)において、前記導電助剤の含有量は、1～90質量%であることが好ましい。下限値以上とすることで、より十分な導電性向上効果が得られ、上限値以下とすることで、正極材料のリチウムイオン吸蔵放出容量がより高くなる。

なお、前記導電助剤を所定量以上配合することで、前記リチウム化合物を保持する機能を発揮することがある。この場合には、前記バインダー樹脂の使用量を低減することで、より高い導電性が得られる。

【0070】

前記正極材料は、例えば、前記リチウム化合物、導電助剤及びバインダー樹脂等の配合成分を混合した後、得られた混合物を成形することで作製できる。そして、前記混合物は、成形が容易になるように、有機溶媒を含有していてもよい。

前記有機溶媒は、前記バインダー樹脂を溶解可能なものが好ましく、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等が例示できる。

前記有機溶媒を含有する混合物を使用する場合には、例えば、該混合物を所定の箇所に塗布又は積層した後、前記有機溶媒を除去して乾燥させ、所望の形状に成形すればよい。

【0071】

なお、本発明のリチウムイオン二次電池の製造は、グローブボックス内又は乾燥空気雰囲気下で行ってもよい。

【0072】

[リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法によって製造されたものである。前記第一工程及び前記第二工程を経て形成されるリチウムイ

10

20

30

40

50

オン二次電池であれば、その主な構成は、従来のリチウムイオン二次電池と同様の構成とすることができる。例えば、前記負極電極、前記ゲル電解質及び前記正極電極（対電極）をこの順に配置して構成すればよい。さらに必要に応じて、負極と正極との間に、セパレータが設けられていてもよい。

【0073】

本発明のリチウムイオン二次電池の形態は特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、シート型等、公知の形態に調節できる。例えば、前記コイン型電池の一例の模式的な断面図を図2に示す。

ここに示すリチウムイオン二次電池1は、コイン型であり、ケース14内において正極電極11、ゲル電解質（電解質膜）12及び負極電極13がこの順に積層され、この積層体が絶縁性ガasket15を介してキャップ16で密封され、概略構成されている。ただし、ここに示すリチウムイオン二次電池は、本発明の一例を示すに過ぎず、本発明はここに示すものに何ら限定されるものではない。

【0074】

以下に、ラミネート型のリチウムイオン二次電池を製造する方法を例示する。

前記ラミネート型のリチウムイオン二次電池は、端部から端子用タブを突出させ少なくとも一方の板面に非水電解液が塗布された正極板と、ゲル状の電解質膜と、端部から端子用タブを突出させ少なくとも一方の板面に非水電解液が塗布された負極板とを交互に積層して形成された多層の膜電極接合体を、ラミネートフィルムによって包み封止したものである。

【0075】

正極板は、例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体に正極活物質層を形成し、正極集電体の端部に端子用タブが接続されたものであり、正極板の正極活物質層が電解質膜の表面上に収まるよう例えば矩形に切断されている。

正極板の端子用タブの材質としては、例えばアルミニウム等が挙げられる。

【0076】

正極活物質層は、例えば正極活物質と、導電助剤、バインダーとなる結着剤を溶媒に分散させてなる正極用スラリーを、正極集電体の片面又は両面に塗布し、該正極用スラリーを乾燥させて得られる。塗布後は、必要に応じてプレスを行ってもよい。

正極活物質としては、例えば一般式 $LiMxOy$ （ただし、Mは金属であり、x及びyは金属Mと酸素Oの組成比である）で表される金属酸リチウム化合物が用いられる。具体的には、金属酸リチウム化合物としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等が用いられる。

導電助剤としては、例えばアセチレンブラック等が用いられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等が用いられる。

【0077】

負極板は、例えば銅（Cu）等からなる負極集電体に負極活物質層を形成し、負極集電体の端縁から端子用タブが接続されたものであり、該負極板の負極活物質層が電解質膜の表面上に収まるよう例えば矩形に切断されている。

負極の端子用タブの材質としては、例えばニッケルが挙げられる。

【0078】

負極活物質層は、例えば炭素粉末や黒鉛粉末等からなる炭素材料と、ポリフッ化ビニリデンのような結着剤とを溶媒に分散させてなる負極用スラリーを、負極集電体の片面又は両面に塗布し、該負極用スラリーを乾燥させることによって得られる。塗布後は、必要に応じてプレスを行ってもよい。

【0079】

次に、前記ラミネート型のリチウムイオン二次電池の製造方法の各工程（A）～（C）について説明する。前記ラミネート型のリチウムイオン二次電池の製造方法は、（A）正極板及び負極板の少なくとも一の板面に非水電解液を塗布する工程Aと、（B）第1の工程の後に、正極板及び負極板の少なくとも前記一の板面にゲル状の電解質膜を形成する工

10

20

30

40

50

程 B と、(C) 第 2 の工程の後に、正極板と負極板とをこれらの間にゲル状の電解質膜が介在するように交互に積層する工程 C とを有する。

【0080】

(A) 正極板及び負極板の少なくとも一の板面に非水電解液を塗布する工程 A

まず、アルミ箔等の正極集電体に正極活物質層を形成しロール上に巻回しておいた正極板を延伸させ該電極板の板面に非水電解液を塗布する。この正極板は、予め所定寸法に切断されたものであってもよい。

塗布方法は、特に限定されないが、例えばディッピング法やスプレー法等が採用される。

また、非水電解液の塗布量は、特に限定されないが、非水電解液が負極板の板面全体に行き渡り、負極活物質層に十分に染み込みかつ滴らない程度であることが望ましい。例えば、電極の単位体積あたり、電解質の塗布量が(1マイクロリットル/cm²~100マイクロリットル/cm²)となるようにすることが好ましい。

正極板についても、負極板と同様に、非水電解液が塗布されて形成される。

なお、正極板及び負極板の板面に塗布される非水電解液とゲル状の電解質膜に含まれる非水電解液とは、同一材料の組み合わせにより調整されることが好ましい。

【0081】

(B) ゲル状の電解質膜(ゲル電解質)を形成する工程 B

ゲル状の電解質膜は、ゲル用電解液を前記工程 A で形成された正極板及び負極板の非水電解液が塗布された板面に直接塗布するか、又はゲル用電解液(前記原料液)を基材に含浸させた上で正極板及び負極板の非水電解液が塗布された板面に貼り合されて形成される。

この場合、ゲル用電解液を予め 40 ~ 120 の範囲で加温して該ゲル用電解液の粘度を低下させるとよい。

ゲル用電解液の塗布又は含浸方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディッピング、グラビアコーター、コンマコーター、リップコーター等を用いる各種コーター方式が挙げられる。

なお、塗布又は含浸するゲル用電解液に希釈溶媒が含まれている場合には、該ゲル用電解液を基材に塗布又は含浸した後、希釈溶媒を揮発させ、ゲル化させる。

【0082】

(C) 第 2 の工程の後に、正極板と負極板とをこれらの間に電解質膜が介在するように交互に積層する工程 C

前記のようにして形成された正極板及び負極板を、これらの間にゲル状の電解質膜が介在するように交互に積層して接合し、正極板及び負極板の外方に突設させた端子用タブを超音波溶接により接合し、多層の膜電極接合体を得る。

なお、この際、正極板及び負極板のゲル状の電解質膜を 40 ~ 120 の範囲で加温し、該電解質膜においてゲル化されたゲル用電解液を溶融しておくのが望ましい。

【0083】

前記のようにして正極板と負極板と積層すると、電解質膜はゲル化された状態又は溶融状態で粘着性を有しているため、これら正極板及び負極板は、電解質膜に貼着される。

電解質膜を加温した場合には、その後、電解質膜を再び常温におき、電解質膜を再びゲル化する。

前記のようにして得られた多層の膜電極接合体は、ラミネート型等の筐体内に收容される。この場合には、正極板及び負極板から突出させた端子用タブをアルミラミネートフィルムの外方に突出させて該フィルムの外周をラミネート加工して封止し、リチウムイオン二次電池が完成する。

【0084】

本実施形態のラミネート型のリチウムイオン二次電池の製造方法によれば、ゲル状の電解質膜を形成する前に正極板の少なくとも一方の板面及び負極板の少なくとも一方の板面に非水電解液を塗布するので、正極板及び負極板の活物質層に十分に非水電解液を染み込

10

20

30

40

50

ませることができる。そして非水電解液が塗布された板面にゲル状の電解質膜を形成させるので、正極板及び負極板の充放電性能に優れた電池を製造することができるという効果を奏する。また、非水電解液を塗布した後でゲル状の電解質膜を形成するので、ゲル状の電解質膜の吸着が容易となるとともに揮発し難く、かつ液洩れのし難いリチウムイオン二次電池を製造することができるという効果が得られる。

【0085】

また、正極板及び負極板にゲル状の電解質膜を形成する際にゲル用電解液を加温した場合には、該ゲル用電解液を正極板及び負極板の板面の全体に均一に塗布し、又は電解液を基材に均一に塗布又は含浸させることができるので、正極板及び負極板の充放電性能に優れた電池を製造することができるという効果が得られる。

10

【実施例】

【0086】

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0087】

<炭素材料の製造>

[製造例1]

モノマーとしてジビニルベンゼン100質量部、中空剤としてn-ヘプタン100質量部、金属粒子としてケイ素粒子(アルドリッチ社製シリコンナノパウダー、平均粒子径50nm)10質量部、及び顔料分散剤(楠本化成社製、DA-7301)10質量部を混合し、超音波分散させた後、さらに重合開始剤として有機過酸化物1.5質量部を添加して、油相成分であるモノマー混合物を調製した。

20

また、純水500質量部、分散剤としてポリビニルアルコールを5質量部混合して、水相成分を調製した。

得られた油相成分と水相成分とを混合し、ホモジナイザーで攪拌分散させて懸濁液を調製した。得られた懸濁液を窒素気流下、80℃で12時間、攪拌及び保持し、重合反応を行った。そして、重合により得られた粒子を洗浄、乾燥させることで、樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子を、大気雰囲気下、300℃で3時間熱処理した後、窒素雰囲気下、1000℃で3時間焼成することで、負極電極用の炭素材料として炭素粒子を得た。

得られた炭素粒子は、平均粒子径が20μm、粒子径のCv値が40%、空隙率が40%であった。なお、平均粒子径及びCv値は、電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー社製、S-4300SE/N)を用いて任意の粒子約100個について観測することにより求めた。

30

【0088】

(1)リチウムイオン二次電池の負極板の作製

得られた電極用炭素粒子100重量部に対して、導電助剤としてカーボンブラック(三菱化学社製、3230B)10重量部、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン10重量部、有機溶剤としてN-メチルピロリドンを混合して混合液(負極材料)を調製した。

得られた混合液を、厚さ18μmのCu箔の片面に塗布し、乾燥することによって負極活物質層とした。表面に前記負極活物質層が配された積層体を、ロールプレスで加圧成形して負極板を得た。

40

【0089】

(2)リチウムイオン二次電池の正極板の作製

LiCoO₂(コバルト酸リチウム 日本化学工業(株)セルシードC-5H)89質量部と、PVDF(ポリフッ化ビニリデン、(株)クレハ KFポリマーL 1120)6質量部と、カーボンブラック(電気化学工業 デンカブラック)5質量部と、N-メチルピロリドン(NMP)100質量部とを、ディスパー(プライミクス(株)製 TKホモディスパー2.5型)で1時間混合して混合液(正極材料)を調製した。

得られた混合液を、厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に塗布し、更に減圧乾燥(10

50

0、-0.1MPa、10時間)することによって正極活物質層とした。表面に前記正極活物質層が配された積層体を、ロールプレスで加圧成形して正極板を得た。

【0090】

(3) リチウムイオン二次電池の非水電解液の調製

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に、電解質としてLiPF₆(キシダ化学株式会社製)を濃度が1モル/Lとなるように溶解させて、非水電解液とした。

【0091】

(4) リチウムイオン二次電池のゲル電解質の調製

前記非水電解液90質量部と、高分子マトリックスであるPVDF-HFP(ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、アルドリッチ製)10質量部とを、をディスパー(プライミクス株式会社製、TKホモディスパー2.5型)で1時間攪拌して、ゲル電解質の原料液を得た。この原料液を電極表面に塗布して、必要に応じて適宜溶媒を揮発させることによって、ゲル電解質を得た。

10

【0092】

<リチウムイオン二次電池の製造>

[実施例1]

前記の負極板を80×80mm角のサイズに切り取り、負極電極を得た。該負極電極に、通電用の配線としてCu箔からなるタブを付けた。この負極電極の設計容量は、そのサイズに基づいて、205mAh/cm²と見積もられた。

20

前記の正極板を78×78mm角のサイズに切り取り、正極電極を得た。該正極電極に、通電用の配線としてアルミニウム箔のタブを付けた。この正極電極の設計容量は、そのサイズに基づいて、183mAh/cm²と見積もられた。

【0093】

前記負極電極の表面に配された負極活物質層に前記非水電解液をディッピング法で含浸させ、該非水電解液が蒸発して失われないうちに、前記ゲル電解質の原料液を前記負極活物質層の上にパーコーターを用いて、厚みが20μmとなるように塗布してゲル電解質を得た。得られた負極ゲル電解質の積層体に前記正極電極を載せて、前記負極電極と前記正極電極とで前記ゲル電解質を挟んだ状態を維持するように、ラミネート加工し、ラミネート型のリチウムイオン二次電池を得た。

30

前記ディッピング法において、当該非水電解液の塗布量は1平方センチ当たり15μl~25μlとなるように調整した。

【0094】

[実施例2]

実施例1と同様に正極電極および負極電極を準備し、負極活物質層に非水電解液を含浸させ、該非水電解液が蒸発して失われないうちに、該負極活物質層の上に、前記ゲル電解質の原料液を含浸させてゲル電解質を含んだセパレータ(廣瀬製紙株式会社製、不織布;型番=HOP-6、厚さ24μm)を載せた。得られた負極ゲル電解質の積層体に前記正極電極を載せて、前記負極電極と前記正極電極とで前記ゲル電解質を挟んだ状態を維持するように、ラミネート加工し、ラミネート型のリチウムイオン二次電池を得た。

40

【0095】

[比較例1]

前記負極活物質層に非水電解液を含浸しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法でラミネート型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0096】

[比較例2]

前記ゲル電解質の原料液を第一の原料液と呼ぶ。第一の原料液は、高分子マトリックスの濃度が10質量%である。

前記非水電解液が97質量部で、高分子マトリックスである前記PVDF-HFPが3質量部となるように前記ディスパーで混合し、1時間攪拌して、ゲル電解質の第二の原料

50

液を得た。第二の原料液は、高分子マトリックスの濃度が3質量%である。

つぎに、実施例1と同様に正極電極および負極電極を準備し、負極活物質層に非水電解液を含浸せず、前記負極活物質層の上に前記第二の原料液をパーコーターで、厚みが10 μ mとなるように塗布してゲル電解質を得た。このゲル電解質の上に前記第一の原料液をパーコーターで、厚みが10 μ mとなるように塗布してゲル電解質を得た。得られた負極ゲル電解質の積層体に前記正極電極を載せて、前記負極電極と前記正極電極とで前記ゲル電解質を挟んだ状態を維持するように、ラミネート加工し、ラミネート型のリチウムイオン二次電池を得た。

【0097】

【表1】

10

	第一工程 (負極活物質層 への含浸)	第二工程 (ゲル電解質の形成)
実施例 1	非水電解液	第一の原料液(高分子マトリックス濃度10%)を負極活物質層に直接塗布してゲル化(厚さ20 μ m)
実施例 2	非水電解液	第一の原料液(高分子マトリックス濃度10%)をセパレータ(不織布HOP-6、厚さ24 μ m)に含浸させ、これを負極活物質層上に載置
比較例 1	なし	第一の原料液(高分子マトリックス濃度10%)を負極活物質層に直接塗布してゲル化(厚さ20 μ m)
比較例 2	なし	第二の原料液(高分子マトリックス濃度3%)を負極活物質層に直接塗布してゲル化(厚さ10 μ m)した後、この柔らかいゲル電解質の上に、第一の原料液(高分子マトリックス濃度10%)を塗布してゲル化(厚さ10 μ m)(合計の厚さ20 μ m)

20

【0098】

(5) リチウムイオン二次電池の評価

<放電容量(電池容量)及び容量維持率の評価>

前記各実施例及び比較例のラミネート型電池について、正極の設計容量に対して0.2C(36.6mAh/cm²)で4.2Vに達するまで充電し、その後0.2C又は1C(183mAh/cm²)の条件で2.7Vに達するまで放電した。この充電及び放電を第1サイクルとして、合計10サイクルの充放電を繰り返した。各サイクルの充電前には充放電を行わない休止期間を10分間入れた。各サイクルの放電時の通電量から放電容量を算出した。第2サイクル(2cyc.)及び第10サイクル(10cyc.)の放電容量を表1及び表2に示す。また、理論的に発揮されうる放電容量(理論容量)に対する第2サイクルの放電容量を表1及び表2に示す。

30

また、二次電池のサイクル特性である容量維持率を、「第10サイクルの放電容量/第2サイクルの放電容量×100(%)」の式で算出した。この結果を表1及び表2に示す。

【0099】

【表 2】

[0. 2Cでの評価]

	二次電池 の理論容 量	実際の放 電容量 (2cyc.)	理論容量 に対する 発現容量 の比率 (2cyc.)	実際の放 電容量 (10cyc.)	容量維持 率 (10/2cyc.)
単位	mAh/cm ²	mAh/cm ²	%	mAh/cm ²	%
実施例 1	3	2.92	97.3%	2.91	99.7%
実施例 2	3	2.83	94.3%	2.82	99.6%
比較例 1	3	2.61	87.0%	2.52	96.6%
比較例 2	3	2.50	83.3%	2.39	95.6%

10

【0100】

【表 3】

[1Cでの評価]

	二次電池 の理論容 量	実際の放 電容量 (2cyc.)	理論容量 に対する 発現容量 の比率 (2cyc.)	実際の放 電容量 (10cyc.)	容量維持 率 (10/2cyc.)
単位	mAh/cm ²	mAh/cm ²	%	mAh/cm ²	%
実施例 1	3	2.88	96.0%	2.84	98.6%
実施例 2	3	2.80	93.3%	2.77	98.9%
比較例 1	3	1.95	65.0%	1.89	96.9%
比較例 2	3	1.96	65.3%	1.87	95.4%

20

30

【0101】

以上の結果から、本発明にかかる実施例 1 ~ 2 のリチウムイオン二次電池は、比較例 1 ~ 2 のリチウムイオン二次電池と比べて、理論容量により近い放電容量を発現することができ、さらに充放電を繰り返した際の容量維持率においても優れることが明らかである。

このように、本発明のリチウムイオン二次電池は、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、放電容量及び容量維持率に優れるものである。

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明は、リチウムイオン二次電池の分野で利用可能である。

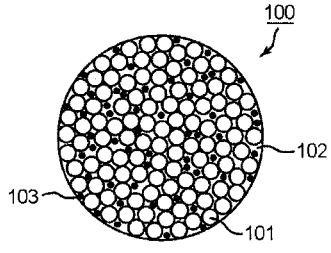
40

【符号の説明】

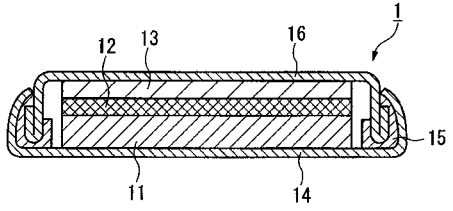
【0103】

1 ... リチウムイオン二次電池、11 ... 正極、12 ... 電解質膜、13 ... 負極、14 ... ケース、15 ... 絶縁性ガスカート、16 ... キャップ、100 ... 炭素材料、101 ... 炭素粒子、102 ... 空隙部、103 ... リチウムと合金を形成し得る金属

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 E

(72) 発明者 今野 義治

茨城県つくば市和台 3 2 番地 積水化学工業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK01 AK03 AL06 AM01 AM02 AM03 AM04 AM05
AM06 AM07 BJ03 BJ12 CJ02 CJ13 CJ22 DJ08 EJ04 EJ12
5H050 AA08 BA17 CA01 CA07 CB07 DA10 DA11 EA08 EA23 FA02
GA02 GA13 GA22