

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5374973号  
(P5374973)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

F I

H01M 4/62

Z

請求項の数 1 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-225388 (P2008-225388)  
 (22) 出願日 平成20年9月3日 (2008.9.3)  
 (65) 公開番号 特開2010-61934 (P2010-61934A)  
 (43) 公開日 平成22年3月18日 (2010.3.18)  
 審査請求日 平成23年8月5日 (2011.8.5)

(73) 特許権者 000222118  
 東洋インキ S Cホールディングス株式会社  
 東京都中央区京橋三丁目7番1号  
 (72) 発明者 真木 伸一郎  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 板橋 正志  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 廣田 尚久  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内

審査官 石井 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極合材およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

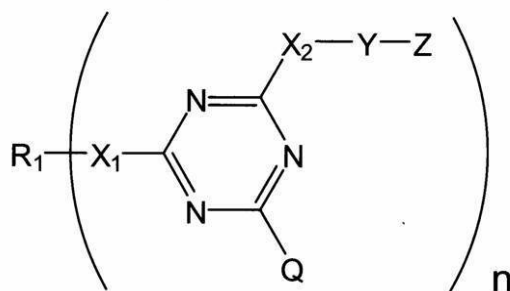
【請求項 1】

集電体上に正極合材層を有する正極と、集電体上に負極合材層を有する負極と、リチウムを含む電解質とを具備するリチウム二次電池であって、

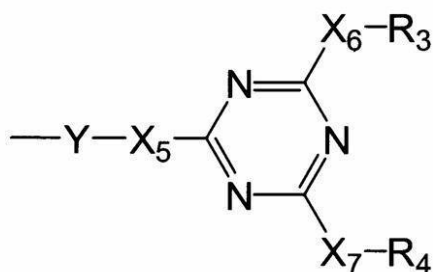
前記負極合材層が、下記一般式(1)で表される、酸性官能基を有するトリアジン誘導体である分散剤と、負極活物質とを含むことを特徴とする負極合材を用いて作成されたことを特徴とするリチウム二次電池。

一般式(1)：

【化1】



{一般式(1)中、  
 $X_1$ は、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2NH-$ 、又は $-X_3-Y-X_4-$ であり、  
 $X_2$ 、及び $X_4$ は、それぞれ独立に、 $-NH-$ 、又は $-O-$ であり、  
 $X_3$ は、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-NHCO-$ 、又は $-NH-SO_2-$ であり、  
 $Y$ は、炭素数1～20で構成された、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基、又は置換基を有してもよいアリーレン基であり、  
 $Z$ は、スルホン酸基( $-SO_3H$ )、カルボキシル基( $-COOH$ )、リン酸基( $-P(O)(-OH)_2$ )、スルホン酸アンモニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、スルホン酸金属塩、カルボン酸金属塩、およびリン酸金属塩からなる群より選ばれる酸性官能基であり、  
 $Q$ は、 $-O-R_2$ 、 $-NH-R_2$ 、ハロゲン基、 $-X_1-R_1$ 、又は $-X_2-Y-Z$ であり、  
 $R_2$ は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルケニル基であり、  
 $n$ は、1～4の整数であり、  
 $R_1$ は、有機色素残基、置換基を有していてもよい複素環残基、置換基を有していてもよい芳香族環残基、又は下記一般式(2)で表される基であり、  
 有機色素残基は、ジケトピロロピロール系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、イソインドリン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、スレン系色素、又は金属錯体系色素の残基であり、  
 複素環残基及び芳香族環残基は、チオフェン、フラン、ピリジン、ピラゾール、ピロール、イミダゾール、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンズチアゾール、ベンズトリアゾール、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、又はアントラキノンの残基である。  
 一般式(2)：  
 【化2】



{一般式(2)中、  
 $X_5$ は、 $-NH-$ 、又は $-O-$ であり、  
 $X_6$ 、及び $X_7$ は、それぞれ独立に、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、又は $-CH_2NHCOCH_2NH-$ であり、  
 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立に、前記有機色素残基、置換基を有していてもよい前記複素環残基、置換基を有していてもよい前記芳香族環残基、又は $-Y-Z$ であり、  
 $Y$ は、炭素数1～20で構成された、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基、又は置換基を有してもよいアリーレン基であり、

Zは、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）、カルボキシル基（ $-COOH$ ）、リン酸基（ $-P(O)(-OH)_2$ ）、スルホン酸アンモニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、スルホン酸金属塩、カルボン酸金属塩、およびリン酸金属塩からなる群より選ばれる酸性官能基である。}

（ただし、前記負極合材層が、

分散剤である、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ または $-P(O)(-OM)_2$ （ただし、Mは水素またはアンモニウム基）から選ばれる酸性官能基を有するトリアジン誘導体と、導電助剤である炭素材料と、負極活物質とを含む負極合材を使用して形成されたことを特徴とするリチウム二次電池を除く。）

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極活物質が十分に分散され、厚みや密度のばらつきが少ない電極を作成することが出来る負極合材、その製造方法、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラや携帯電話のような小型携帯型電子機器が広く用いられるようになってきた。これらの電子機器には、容積を最小限にし、かつ重量を軽くすることが常に求められてきており、搭載される電池においても、小型、軽量かつ大容量の電池の実現が求められている。また、自動車搭載用などの大型二次電池においても、従来の鉛蓄電池に代えて、大型の非水電解質二次電池の実現が望まれている。

20

【0003】

そのような要求に応えるため、リチウム二次電池の開発が活発に行われている。リチウム二次電池の電極としては、リチウムイオンを含む正極活物質と導電助剤と有機バインダーなどからなる電極合材を金属箔の集電体の表面に固着させた正極、及び、リチウムイオンの脱挿入可能な負極活物質と導電助剤と有機バインダーなどからなる電極合材を金属箔の集電体の表面に固着させた負極が使用されている。

【0004】

一般的に、負極活物質としては、黒鉛等の炭素系材料、アンチモン系、スズ系、シリコン系等の合金材料、チタン酸リチウム等の金属酸化物材料などが用いられている。負極合材層を作成するにあたり、これら負極活物質の分散が不十分であると、電極シート上の粗大な凝集物残存や、凝集物が欠落して塗膜欠陥の原因となってしまう等、均一な電極膜を作成出来ないという問題が生じる場合がある。

30

【0005】

また、粗大な凝集粒子が存在すると、多数回充放電を繰り返した場合に集電体と負極合材層の界面の密着性が悪化し、電池性能が低下してしまう可能性がある。これは、充放電におけるリチウムイオンのドーブ、脱ドーブで活物質および電極合材層が膨張、収縮を繰り返すことにより電極合材層と集電体界面間に局部的なせん断応力が発生した場合に、凝集粒子により応力が緩和されにくくなるため、界面の密着性が悪化することが原因の一つであると考えられる。

40

【0006】

このような問題を解決するため、特許文献1には、ニーダーで混練することにより活物質を含む合材を作成する方法が開示されている。しかしながら、単にニーダーで物理的な混練を行うだけでは、優れた分散性、分散安定性を得ることは難しいと思われる。

【0007】

特許文献2には、結着剤であるスチレンブタジエンゴムを有機溶剤により膨潤、増粘させ、負極活物質の分散性を向上させる方法が開示されている。この場合、合材ペーストの増粘効果は期待出来るが、負極活物質の凝集を十分に解きほぐし分散安定化するのは難しいと思われる。

50

## 【 0 0 0 8 】

また、特許文献 3 には、界面活性剤を添加し負極活物質を分散混練する方法が開示されている。しかしながら、界面活性剤で良好な分散性、分散安定性を得るためにはその添加量を多くしなければならず、結果として電極中の活物質濃度が低下するため、電池容量が低下してしまうのではないと思われる。更には、負極活物質を界面活性剤で被覆してしまうことで、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブが阻害される可能性も考えられる。

## 【 0 0 0 9 】

特許文献 4 には、高分子分散剤を用いて炭素系負極活物質を分散する方法が開示されている。しかしながら、この場合も特許文献 3 と同様の問題が生じる可能性がある。

【特許文献 1】特開平 7 - 2 9 6 0 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 3 4 4 1 8 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 1 9 0 9 1 2 号公報

【特許文献 4】特表 2 0 0 6 - 5 1 6 7 9 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、上記課題に鑑み、負極活物質の分散性、分散安定性を向上させ、均一かつ負極活物質が高密度に充填された電極を作成することが可能な負極合材、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

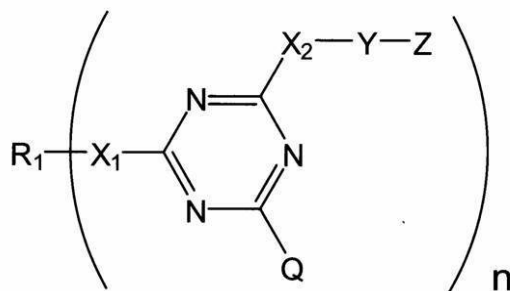
## 【 0 0 1 3 】

本発明は、集電体上に正極合材層を有する正極と、集電体上に負極合材層を有する負極と、リチウムを含む電解質とを具備するリチウム二次電池であって、

前記負極合材層が、下記一般式 ( 1 ) で表される、酸性官能基を有するトリアジン誘導体である分散剤と、負極活物質とを含むことを特徴とする負極合材を用いて作成されたことを特徴とするリチウム二次電池に関する。

一般式 ( 1 ) :

【化 1】



{ 一般式 ( 1 ) 中、

$X_1$  は、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2NH-$ 、又は  $-X_3-Y-X_4-$  であり、

$X_2$ 、及び  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-NH-$ 、又は  $-O-$  であり、

$X_3$  は、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-NHCO-$ 、又は  $-NH-SO_2-$  であり、

$Y$  は、炭素数 1 ~ 20 で構成された、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基、又は置換基を有してもよいアリーレン基であり、

$Z$  は、スルホン酸基 ( $-SO_3H$ )、カルボキシル基 ( $-COOH$ )、リン酸基 ( $-P(O)(OH)_2$ )、スルホン酸アンモニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、スルホン酸金属塩、カルボン酸金属塩、およびリン酸金属塩からなる群

より選ばれる酸性官能基であり、

Q は、 $-O-R_2$ 、 $-NH-R_2$ 、ハロゲン基、 $-X_1-R_1$ 、又は  $-X_2-Y-Z$  であり

、

$R_2$  は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルケニル基であり、

n は、1 ~ 4 の整数であり、

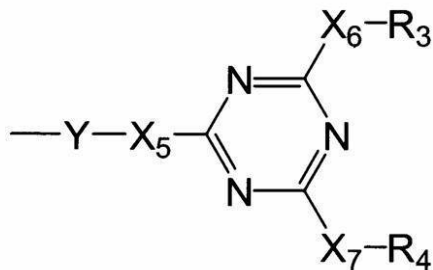
$R_1$  は、有機色素残基、置換基を有していてもよい複素環残基、置換基を有していてもよい芳香族環残基、又は下記一般式 (2) で表される基であり、

有機色素残基は、ジケトピロロピロール系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、イソインドリン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、スレン系色素、又は金属錯体系色素の残基であり、

複素環残基及び芳香族環残基は、チオフエン、フラン、ピリジン、ピラゾール、ピロール、イミダゾール、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンズチアゾール、ベンズトリアゾール、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、又はアントラキノンの残基である。

一般式 (2) :

【化 2】



〔一般式 (2) 中、

$X_5$  は、 $-NH-$ 、又は  $-O-$  であり、

$X_6$ 、及び  $X_7$  は、それぞれ独立に、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、又は  $-CH_2NHCOCH_2NH-$  であり、

$R_3$ 、及び  $R_4$  は、それぞれ独立に、前記有機色素残基、置換基を有していてもよい前記複素環残基、置換基を有していてもよい前記芳香族環残基、又は  $-Y-Z$  であり、

Y は、炭素数 1 ~ 20 で構成された、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基、又は置換基を有してもよいアリーレン基であり、

Z は、スルホン酸基 ( $-SO_3H$ )、カルボキシル基 ( $-COOH$ )、リン酸基 ( $-P(O)(OH)_2$ )、スルホン酸アンモニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、スルホン酸金属塩、カルボン酸金属塩、およびリン酸金属塩からなる群より選ばれる酸性官能基である。〕

(ただし、前記負極合材層が、

分散剤である、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$  または  $-P(O)(OM)_2$  (ただし、M は水素またはアンモニウム基) から選ばれる酸性官能基を有するトリアジン誘導体と、導電助剤である炭素材料と、負極活物質とを含む負極合材を使用して形成されたことを特徴とするリチウム二次電池を除く。)

【発明の効果】

【0014】

本発明の負極合材は、負極活物質の凝集物を大きく低減させることが可能であり、再凝集もほとんど発生せず保存安定性にも優れている。本発明の負極合材をリチウム電池に使用することにより、均一かつ活物質が高密度に充填された電極膜を作成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

まず、本発明の負極合材に含まれる材料について説明する。

【0016】

<分散剤>

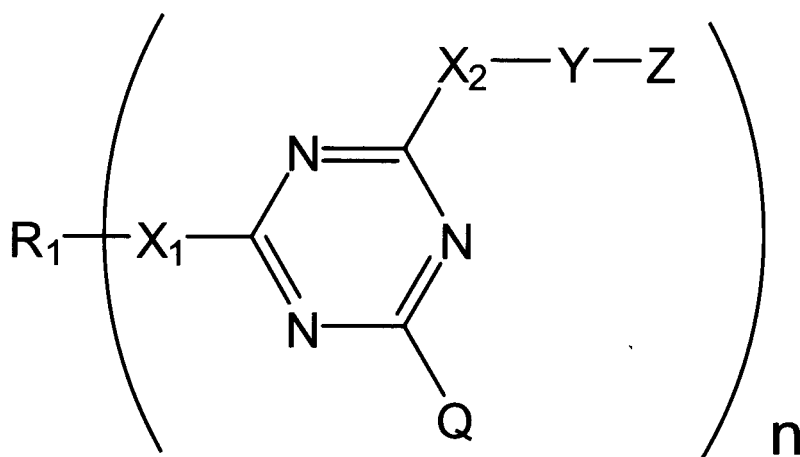
本発明では分散剤として、酸性官能基を有する有機色素誘導体、または酸性官能基を有するトリアジン誘導体から選ばれる1種以上のものを使用する。とりわけ、下記一般式(1)で示されるトリアジン誘導体、または一般式(4)で示される有機色素誘導体の使用が好ましい。

【0017】

一般式(1)

【0018】

【化1】



$X_1$  は  $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2NH-$  または  $-X_3-Y-X_4-$  を表し、 $X_2$  及び  $X_4$  はそれぞれ独立に  $-NH-$  または  $-O-$  を表し、 $X_3$  は  $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-NHCO-$  または  $-NHSO_2-$  を表し、

$Y$  は炭素数 1 ~ 20 で構成された、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基または置換基を有してもよいアリーレン基を表し、

$Z$  は  $-SO_3M$  または  $-COOM$ 、または  $-P(O)(-OM)_2$  を表し、 $M$  は 1 ~ 3 価のカチオンの一当量を表し、

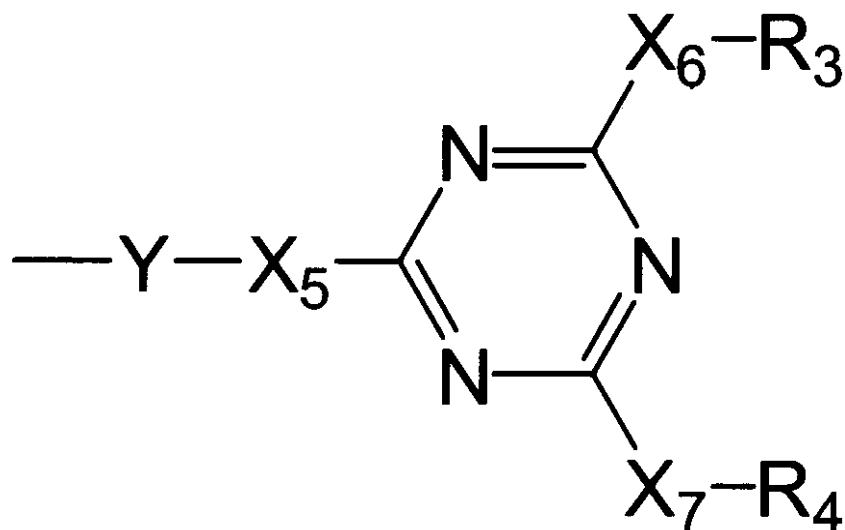
$R_1$  は有機色素残基、置換基を有していてもよい複素環残基、置換基を有していてもよい芳香族環残基または下記一般式(2)で表される基を表し、

$Q$  は  $-O-R_2$ 、 $-NH-R_2$ 、ハロゲン基、 $-X_1-R_1$  または  $-X_2-Y-Z$  を表し、 $R_2$  は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルケニル基を表す。

$n$  は、1 ~ 4 の整数を表す。

【0019】

一般式 ( 2 )  
 【 0 0 2 0 】  
 【 化 2 】



10

20

$X_5$  は - NH - または - O - を表し、 $X_6$  及び  $X_7$  はそれぞれ独立に - NH - 、 - O - 、 - CONH - 、 - SO<sub>2</sub>NH - 、 - CH<sub>2</sub>NH - または - CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NH - を表し、

$R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ独立に、有機色素残基、置換基を有していてもよい複素環残基、置換基を有していてもよい芳香族環残基または - Y - Z を表し、Y 及び Z は一般式 ( 1 ) と同義である。

30

【 0 0 2 1 】

一般式 ( 1 ) の  $R_1$  及び一般式 ( 2 ) の  $R_3$ 、 $R_4$  で表される有機色素残基としては、例えばジケトピロロピロール系色素、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、イソインドリン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、スレン系色素、金属錯体系色素等が挙げられる。とりわけ、金属による電池の短絡を抑制する効果を高めるためには、金属錯体系色素ではない有機色素残基の使用が好ましく、中でもアゾ系色素、ジケトピロロピロール系色素、無金属フタロシアニン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素の使用が分散性に優れるため好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

一般式 ( 1 ) の  $R_1$  及び一般式 ( 2 ) の  $R_3$ 、 $R_4$  で表される複素環残基および芳香族環残基としては、例えば、チオフェン、フラン、ピリジン、ピラゾール、ピロール、イミダゾール、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンズチアゾール、ベンズトリアゾール、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、アントラキノン等が挙げられる。とりわけ、少なくとも S、N、O のヘテロ原子のいずれかを含む複素環残基の使用が分散性に優れるため好ましい。

50

## 【 0 0 2 3 】

一般式 ( 1 ) 及び一般式 ( 2 ) の Y は、炭素数 2 0 以下の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルケニレン基またはアリーレン基を表すが、好ましくは置換されていてもよいフェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基または炭素数が 1 0 以下の側鎖を有していてもよいアルキレン基が挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

一般式 ( 1 ) の Q 中に含まれる R<sub>2</sub> で表される置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基は、好ましくは炭素数 2 0 以下のものであり、更に好ましくは炭素数が 1 0 以下の側鎖を有していてもよいアルキル基が挙げられる。置換基を有しているアルキル基またはアルケニル基とは、アルキル基またはアルケニル基の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン基、水酸基、メルカプト基等に置換されたものである。

10

## 【 0 0 2 5 】

一般式 ( 1 ) の式中 M は、1 ~ 3 価のカチオンの一当量を表し、例えば、水素原子 ( プロトン ) 、金属カチオン、4 級アンモニウムカチオンのいずれかを表す。また、分散剤構造中に M を 2 つ以上有する場合、M はプロトン、金属カチオン、4 級アンモニウムカチオンのいずれかひとつのみでも良いし、これらの組み合わせでも良い。

金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト等が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

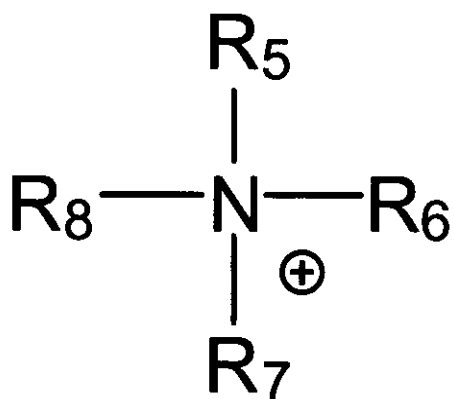
4 級アンモニウムカチオンとしては、一般式 ( 3 ) で示される構造を有する単一化合物または、混合物である。

20

一般式 ( 3 )

## 【 0 0 2 7 】

## 【 化 3 】



30

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> は、水素、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基のいずれかを表す。

40

## 【 0 0 2 8 】

一般式 ( 3 ) の R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> は、それぞれ同一でもよいし、異なってもよい。また、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> が炭素原子を有する場合、炭素数は 1 ~ 4 0、好ましくは 1 ~ 3 0、更に好ましくは 1 ~ 2 0 である。炭素数が 4 0 を超えると電極の導電性が低下する場合がある。

## 【 0 0 2 9 】

4 級アンモニウムの具体例としては、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ヒドロキシエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルアンモニウム、2 - エチルヘキシルアンモニウム、ジメチルアミノプロ

50

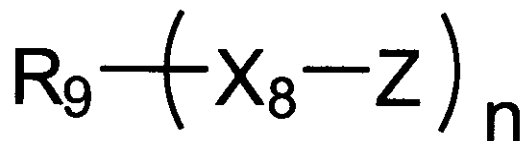


ピルアンモニウム、ラウリルアンモニウム、ステアリルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

一般式 (4)

【0030】

【化4】



10

$X_8$  は直接結合、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2NH-$  または  $-X_9-Y-$  または  $-X_9-Y-X_{10}-$  を表し、 $X_9$  は  $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-NHCO-$  または  $-NH-SO_2-$  を表し、 $X_{10}$  は  $-NH-$  または  $-O-$  を表し、 $Y$  は炭素数 1 ~ 20 で構成された、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基または置換基を有してもよいアリーレン基を表し、

20

$Z$  は  $-SO_3M$  または  $-COOM$ 、または  $-P(O)(-OM)_2$  を表し、 $M$  は 1 ~ 3 価のカチオンの一当量を表し、

$R_9$  は有機色素残基を表し、 $n$  は 1 ~ 4 の整数を表す。

【0031】

一般式 (4) の  $R_9$  で表させる有機色素残基としては、例えばジケトピロロピロール系色素、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、イソインドリン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、スレン系色素、金属錯体系色素等が挙げられる。 $R_9$  で表させる有機色素残基には、一般的には色素と呼ばれていない淡黄色のアントラキノン残基を含む。とりわけ、金属による電池の短絡を抑制する効果を高めるためには、金属錯体系色素ではない有機色素残基の使用が好ましく、中でもアゾ系色素、ジケトピロロピロール系色素、無金属フタロシアニン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素の使用が分散性に優れるため好ましい。

30

【0032】

一般式 (4) の式中の  $M$  は、1 ~ 3 価のカチオンの一当量を表し、例えば、水素原子 (プロトン)、金属カチオン、4 級アンモニウムカチオンのいずれかを表す。また、分散剤構造中に  $M$  を 2 つ以上有する場合、 $M$  はプロトン、金属カチオン、4 級アンモニウムカチオンのいずれかひとつのみでも良いし、これらの組み合わせでも良い。

40

金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト等が挙げられる。

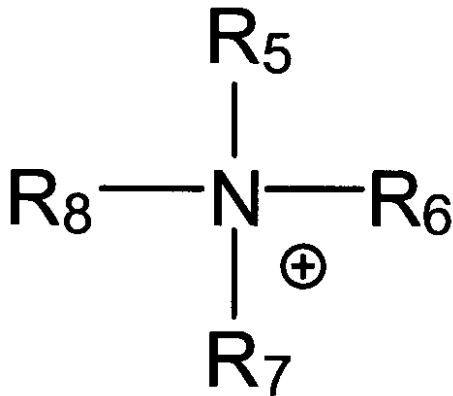
【0033】

4 級アンモニウムカチオンとしては、一般式 (3) で示される構造を有する単一化合物または、混合物である。

一般式 (3)

【0034】

【化 5】



10

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は、水素、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、または置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表す。

【0035】

一般式(3)の $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は、それぞれ同一でもよいし、異なってもよい。また、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ が炭素原子を有する場合、炭素数は1～40、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20である。炭素数が40を超えると電極の導電性が低下する場合がある。) 20

4級アンモニウム具体例としては、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ヒドロキシエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルアンモニウム、2-エチルヘキシルアンモニウム、ジメチルアミノプロピルアンモニウム、ラウリルアンモニウム、ステアリルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

上記分散剤の合成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特公昭39-28884号公報、特公昭45-11026号公報、特公昭45-29755号公報、特公昭64-5070号公報、特開2004-217842号公報等に記載されている方法で合成することができる。 30

【0037】

本発明の分散剤のうち、例えば酸性官能基としてスルホン酸もしくはその塩を有するものについては、発煙硫酸、濃硫酸および、クロロスルホン酸などのスルホン化剤を用いてスルホン化するのが一般的である。この場合、酸性官能基の数は分布を有し、例えば、無置換体、一置換体、二置換体等の混合物となり得る。スルホン酸およびその塩に限らず、カルボン酸、リン酸についても合成方法により酸性官能基の数が異なるものの混合物となる可能性がある。本発明の分散剤としては、このような酸性官能基数の異なるものの混合物を用いることも可能である。 40

【0038】

本発明の分散剤は、添加した分散剤が負極活物質表面に作用(例えば吸着)することにより、分散効果を発揮するものと思われる。酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体から選ばれる1種以上を、溶剤中に完全ないしは一部溶解させ、その溶液中に負極活物質材料を添加、混合することで、これら分散剤の負極活物質材料への作用が進むものと思われる。そして、負極活物質材料表面に作用した分散剤が有する酸性官能基が分極ないしは解離することにより、電気的な相互作用(反発作用)が誘起され、負極活物質材料の解凝集が起こるものと思われる。よって本発明では、負極活物質材料表面に直接官能基を導入(共有結合)せず、さらに分散樹脂を使用することなく、 50

良好な分散状態を得ることができる。これらのことから、負極活物質の性能を劣化させることなく良好な分散状態を得ることができる。負極活物質材料が良好に分散した本発明の負極合材を用いることにより、均一性の高い電極を作製することが可能となる。

【0039】

また、本発明の負極合材を使用した電極では、負極活物質材料表面に極性官能基を有する分散剤が存在しているため負極活物質材料の電解液に対する濡れ性が向上するとともに、上述の均一分散効果とあいまって電極の電解液に対する濡れ性が向上する。

【0040】

本発明の負極合材には、分散助剤として塩基性化合物を添加することが好ましい。この塩基性化合物は、酸性官能基を有する有機色素誘導体または酸性官能基を有するトリアジン誘導体から選ばれる1種以上と作用（塩形成等）することにより溶剤に対するこれら誘導体の溶解性を向上させるとともに、酸性官能基を有する有機色素誘導体または酸性官能基を有するトリアジン誘導体と電気二重層を形成し、静電反発により分散安定性が増すものと考えられる。

【0041】

分散助剤として添加する塩基性化合物としては、アルカリ金属等の金属水酸化物、弱酸と強塩基との反応によって生ずる塩類、アンモニア、アミノ基含有有機化合物等の塩基が挙げられる。特にアミノ基含有有機化合物が好ましい。その中でも、電極作製時の乾燥工程で分解又は揮発する塩基性化合物の使用が好ましいため、分子量500以下が好ましく、分子量300以下が更に好ましい。

【0042】

<負極活物質>

本発明で使用する負極活物質としては、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能なものであれば特に限定されない。例えば、金属Li、その合金であるスズ合金、シリコン合金、鉛合金等の合金系、 $Li_xFe_2O_3$ 、 $Li_xFe_3O_4$ 、 $Li_xWO_2$ 、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、ケイ素酸リチウム等の金属酸化物系、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子系、ソフトカーボンやハードカーボンといった、アモルファス系炭素質材料や、高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、あるいは天然黒鉛等の炭素質粉末、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気層成長炭素繊維、炭素繊維などの炭素系材料が挙げられる。

これら負極活物質は、1種または複数を組み合わせて使用することも出来る。

【0043】

本発明で使用する負極活物質としては、導電性物質で複合化されたものも好適に用いられる。導電性物質としては、炭素材料、導電性高分子材料、金属等が挙げられるが、本発明の分散剤との相互作用を考慮すると、炭素材料もしくは導電性高分子材料が好ましい。

【0044】

導電性高分子材料としては、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレン誘導体等が挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛質炭素として天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、非晶質炭素としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、繊維状炭素材料としてカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等が挙げられる。金属としては、Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn等が挙げられる。

これらの複合化処理は、必要に応じ複数を組み合わせて行っても良い。

【0045】

負極活物質を導電性物質で複合化する方法としては、例えば炭素材料、金属を複合化する場合であれば、特開2003-308845号、特許第3985263号に記載のメカノフュージョン、ハイブリダイゼーション処理等の機械的処理、導電性高分子材料を複合化する場合であれば、特開2001-68096号に記載の、導電性高分子が溶解している有機溶剤溶液に浸漬させ、乾燥、熱処理する方法等が挙げられる。更には、CVD法に

よる有機物の熱分解物被覆法やプラズマ法を用いた活物質表面への被覆層の形成法なども挙げられる。また、その他の活物質粒子表面に導電性材料を被覆する方法として、結着剤を用いる方法、気相中に分散された粉体が互いに接触するときに生じる摩擦帯電を利用して表面吸着を行う方法等を用いることも出来る。

#### 【0046】

また、金属系、金属酸化物系の負極活物質、もしくは金属で複合化した負極活物質については、本発明で使用する分散剤との相互作用を考慮し、シランカップリング剤等のカップリング剤で表面を処理することも可能である。

#### 【0047】

##### <導電助剤>

本発明の負極合材に使用される導電助剤としては、炭素材料、リチウムと合金化し難い金属、導電性高分子材料等が挙げられるが、炭素材料が好ましい。炭素材料としては、導電性を有する炭素材料であれば特に限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー、フラーレン等を単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。

#### 【0048】

導電助剤として用いるカーボンブラックは、酸化処理したカーボンを用いることも可能ではある。カーボンの酸化処理は、カーボンを空气中で高温処理したり、硝酸や二酸化窒素、オゾン等で二次的に処理したりすることより、例えばフェノール基、キノン基、カルボキシル基、カルボニル基の様な酸素含有極性官能基をカーボン表面に直接導入（共有結合）する処理であり、カーボンの分散性を向上させるために一般的に行われている。しかしながら、官能基の導入量が多くなる程カーボンの導電性が低下することが一般的であるため、酸化処理をしていないカーボンの使用が好ましい。

#### 【0049】

市販のカーボンブラックとしては、例えば、

トーカブラック#4300、#4400、#4500、及び#5500等の東海カーボン社製ファーネスブラック；プリンテックスL等のデグサ社製ファーネスブラック；Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA、Conductex SC ULTRA、975 ULTRA、PUER BLACK100、115、及び205等のコロンビヤン社製ファーネスブラック；#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、及び#5400B等の三菱化学社製ファーネスブラック；MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、及びBlack Pearls 2000等のキャボット社製ファーネスブラック；Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、及びSuper P-Li等のTIMCAL社製ファーネスブラック；ケッチェンブラックEC-300J、及びEC-600JD等のアクゾ社製ケッチェンブラック；並びに、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35等の電気化学工業社製アセチレンブラック等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0050】

##### <バインダー成分>

本発明の負極合材には、更に、バインダー成分を含有させることが好ましい。使用するバインダーとしては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルピロリドン等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロースのようなセルロース樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴムのようなゴム類

10

20

30

40

50

、ポリアニリン、ポリアセチレンのような導電性樹脂等が挙げられる。また、これらの樹脂の変性体や混合物、および共重合体でも良い。

【 0 0 5 1 】

これらバインダー樹脂の中でも、水系で使用出来るスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリアクリレート、ポリウレタン等のポリマー微粒子や水溶性ポリマーが好ましい。これらの水系微粒子ポリマー、水溶性ポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等の系で用いられる様な有機溶剤系と比べると、防爆設備、溶剤回収設備が不要であるなど電極製造工程が簡易化されるメリットがある。

【 0 0 5 2 】

上記の水系バインダーの中でも、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）が好適に用いられる。ＳＢＲは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素樹脂系結着材に比べて使用量を少なくすることが出来るため、高容量化が可能となる。

【 0 0 5 3 】

また、本発明の負極合材には、必要に応じて増粘剤を含有させることが出来る。特に、ＳＢＲ等のポリマー微粒子が分散しているバインダーを使用する場合は、そのままでは塗工するのに良好な流動性を付与することが出来ない場合があるため、増粘剤の添加が必要となることがある。増粘剤としては、例えばポリアクリル酸、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等が挙げられるが、これらの中でもカルボキシメチルセルロースが好ましい。

【 0 0 5 4 】

< 溶 剤 >

本発明の負極合材に使用される溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、アミノアルコール類、アミン類、ケトン類、カルボン酸アミド類、リン酸アミド類、スルホキシド類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、エーテル類、ニトリル類、水等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

負極活物質の分散性を考慮すると、比誘電率が１５以上の極性溶剤を使用することが好ましい。比誘電率は、溶剤の極性の強さを表す指標のひとつであり、浅原ほか編「溶剤ハンドブック」（（株）講談社サイエンティフィク、１９９０年）等に記載されている。

【 0 0 5 6 】

例えば、メチルアルコール（比誘電率：３３．１）、エチルアルコール（２３．８）、２－プロパノール（１８．３）、１－ブタノール（１７．１）、１，２－エタンジオール（３８．６６）、１，２－プロパンジオール（３２．０）、１，３－プロパンジオール（３５．０）、１，４－ブタンジオール（３１．１）、ジエチレングリコール（３１．６９）、２－メトキシエタノール（１６．９３）、２－エトキシエタノール（２９．６）、２－アミノエタノール（３７．７）、アセトン（２０．７）、メチルエチルケトン（１８．５１）、ホルムアミド（１１１．０）、Ｎ－メチルホルムアミド（１８２．４）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（３６．７１）、Ｎ－メチルアセトアミド（１９１．３）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（３７．７８）、Ｎ－メチルプロピオンアミド（１７２．２）、Ｎ－メチルピロリドン（３２．０）、ヘキサメチル燐酸トリアミド（２９．６）、ジメチルスルホキシド（４８．９）、スルホラン（４３．３）、アセトニトリル（３７．５）、プロピオニトリル（２９．７）、水（８０．１）等が挙げられるが、これらに限定されない。

とりわけ、比誘電率が１５以上、２００以下、好ましくは１５以上、１００以下、更に好ましくは、２０以上、１００以下の極性溶剤を使用することが、負極活物質材料の良好な分散安定性を得るのに好ましい。

【 0 0 5 7 】

比誘電率が１５を下回る溶剤では分散剤の溶解性が著しく低下し良好な分散が得られないことが多く、また、比誘電率が２００を超える溶剤を使用しても、顕著な分散向上効果が得られないことが多い。

## 【0058】

これらの溶剤の中でも、上述した様に、負極製造工程の簡易化が可能である水が好ましい。

## 【0059】

## &lt;組成&gt;

負極合材中の総固形分に占める負極活物質の割合は、80重量%以上、98.5重量%以下で使用することが望ましい。負極活物質の割合が80重量%を下回ると、十分な導電性、放電容量を得ることが難しくなる場合があり、98.5重量%を超えると、バインダー成分の割合が低下するため、集電体への密着性が低下し、負極活物質が脱離しやすくなる場合がある。

10

## 【0060】

また、負極合材中の総固形分に占める、導電助剤の固形分の割合は、0.5重量%以上、19重量%以下、好ましくは1.0重量%以上、15重量%以下で使用することが望ましい。導電助剤の割合が、0.5重量%を下回ると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、19重量%を超えると、電池性能に大きく関与する正極活物質の割合が低下するため、放電容量が低下する等の問題が発生する場合がある。

## 【0061】

また、負極合材中の総固形分に占める、バインダー成分の割合は、1重量%以上、10重量%以下が好ましい。バインダー成分の割合が1重量%を下回ると、結着性が低下するため、集電体から負極活物質や導電助剤としての炭素材料等が脱離しやすくなる場合があり、10重量%を超えると、負極活物質及び導電助剤としての炭素材料の割合が低下するため、電池性能の低下に繋がる場合がある。

20

## 【0062】

また、負極合材の適正粘度は、その塗工方法によるが、一般には、100 mPa・s以上、30,000 mPa・s以下とするのが好ましい。

## 【0063】

## &lt;製造方法&gt;

次に、本発明の負極合材の製造方法について説明する。

本発明の負極合材は、例えば、酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体からなる群から選ばれる1種以上の分散剤と、負極活物質とを溶剤に分散し、該分散体に、必要に応じて導電助剤としての炭素材料、バインダーを混合することにより製造することができる。各成分の添加順序等については、これに限定されるわけではない。又、必要に応じて更に溶剤を追加しても良い。酸性官能基を有する各種誘導体と、負極活物質とを溶剤に分散する際に、塩基性化合物と一緒に使用すると分散性が向上しより好ましい。

30

## 【0064】

上記製造方法は、酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体からなる群から選ばれる1種以上の誘導体を、溶剤中に完全又は一部溶解させ、その溶液中に負極活物質を添加、混合することで、前記誘導体を負極活物質に作用（例えば吸着）させつつ、溶剤に分散するものである。このときの分散体中における負極活物質の濃度は、使用する負極活物質の比表面積や表面官能基量等の負極活物質固有の特性値等にもよるが、1重量%以上、90重量%以下が好ましく、更に好ましくは10重量%以上、80重量%以下である。負極活物質の濃度が低すぎると、生産効率が悪くなり、更に合剤ペーストの粘度が低くなりやすく経時で負極活物質が沈降しやすくなり、均一な電極が作成しにくい場合がある。一方、負極活物質の濃度が高すぎると、分散体の粘度が著しく高くなり、分散効率や分散体のハンドリング性が低下する場合がある。

40

## 【0065】

酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体からなる群から選ばれる1種以上の分散剤の添加量は、用いる負極活物質の比表面積等により決定される。一般には、酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘

50

導体からなる群から選ばれる１種以上の分散剤を、負極活物質１００重量部に対して、０．０１重量部以上、３０重量部以下、好ましくは０．０５重量部以上、２５重量部以下、更に好ましくは、０．１重量部以上、２０重量部以下で添加する。添加量が少ないと十分な効果が得られず、必要以上に添加しても顕著な分散性向上は見られない。

【００６６】

負極活物質を溶剤に分散するにあたり、酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体からなる群から選ばれる１種以上の誘導体と、塩基性化合物を添加することが好ましい。添加する塩基性化合物は、酸性官能基を有する有機色素誘導体または酸性官能基を有するトリアジン誘導体の酸性官能基に対し、０．１～１０当量添加するのが好ましく、０．５～５当量添加するのが更に好ましい。

10

【００６７】

負極活物質を分散するための装置としては、例えば、顔料分散等に通常用いられている以下の様な分散機が使用できる。

【００６８】

分散機の例としては、ディスパー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；エム・テクニク社製「クレアミックス」、若しくはＰＲＩＭＩＸ社「フィルミックス」等のホモジナイザー類；ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「ＤＣＰミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスＰＹ」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアＳＳ－５」、若しくは奈良機械社製「ＭＩＣＲＯＳ」等のメディアレス分散機；又は、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、分散機としては、分散機からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

20

【００６９】

金属混入防止処理としては、例えばメディア型分散機を使用する場合は、アジテーター及びベッセルがセラミック製又は樹脂製の分散機を使用する方法や、金属製アジテーター及びベッセル表面をタングステンカーバイド溶射や樹脂コーティング等の処理をした分散機を用いることが好ましい。メディアとしては、ガラスビーズ、又は、ジルコニアビーズ、若しくはアルミナビーズ等のセラミックビーズを用いることが好ましい。又、ロールミルを使用する場合についても、セラミック製ロールを用いることが好ましい。分散装置は、１種のみを使用しても良いし、複数種の装置を組み合わせ使用しても良い。

30

【００７０】

強い衝撃で粒子が割れたり、潰れたりしやすい負極活物質の場合は、メディア型分散機よりは、ロールミルやホモジナイザー等のメディアレス分散機が好ましい。

【００７１】

本発明における負極合材は、負極活物質の分散性が優れるため、負極合材ペーストを作成する際に混合・分散する際のエネルギーが、負極活物質の凝集物に障害されることなく効率よく炭素材料（導電助剤）に伝わり、結果的に炭素材料（導電助剤）の分散性も向上させることができると考えられる。

40

【００７２】

負極活物質と導電助剤としての炭素材料を共分散すると、本発明で使用する酸性官能基を有する各種誘導体は、導電助剤としての炭素材料にも分散効果があると思われるため、導電助剤としての炭素材料の分散性も向上すると考えられる。

【００７３】

負極活物質の溶剤への濡れ性を向上させ、分散性を向上させるために、酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体から選ばれる１種以上の分散剤で、あらかじめ処理された負極活物質を使用することができる。

【００７４】

酸性官能基を有する有機色素誘導体、酸性官能基を有するトリアジン誘導体から選ばれ

50

る１種以上の分散剤であらかじめ処理された負極活物質を得る方法としては、乾式処理による方法および、液相中での処理による方法が挙げられる。

【００７５】

乾式処理としては、例えば、常温もしくは加熱下で、乾式処理装置により負極活物質および分散剤の、混合、粉碎等を行いながら、負極活物質表面に分散剤を作用（例えば吸着）させる方法が挙げられる。使用する装置としては特に限定されるものではなく、ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、アトライター、振動ミル等のメディア型分散機、ニーダー、ローラーミル、石臼式ミル、プラネタリーミキサー、フェンシエルミキサー、ハイブリダイザー（（株）奈良機械製作所）、メカノマイクロス（（株）奈良機械製作所）、メカノフュージョンシステムＡＭＳ（ホソカワミクロン（株））等のメディアレス分散・混練機が使用できるが、金属コンタミ等を考慮し、メディアレスの分散・混練機を使用するのが好ましい。

10

【００７６】

液相処理としては、溶剤中で、分散剤と負極活物質とを混合し、分散剤を負極活物質に作用（例えば吸着）させる工程と、分散剤が作用した負極活物質を凝集させ、凝集粒子を得る工程を含むことが好ましい。

【００７７】

特に、酸性官能基を有する各種誘導体を含む分散剤を、溶剤に完全ないしは一部溶解させ、その溶液中に負極活物質を添加して混合・分散することで、これら分散剤を負極活物質に作用（例えば吸着）させるのが好ましい。

20

【００７８】

分散剤を負極活物質に作用（例えば吸着）させる工程において使用する溶剤としては、比誘電率が１５以上の極性溶剤を使用することが好ましい。とりわけ、処理液中での負極活物質の濃度を上げ、処理効率を高めるためには、比誘電率が１５以上、２００以下、好ましくは１５以上、１００以下、更に好ましくは、２０以上、１００以下の極性溶剤を使用するのが好ましい。

比誘電率が１５を下回る溶剤では分散剤の溶解性が著しく低下し、負極活物質の分散性は低下するため、負極活物質濃度を上げることができないことが多く、また、比誘電率が２００を超える溶剤を使用しても、顕著な効果が得られないことが多い。

【００７９】

30

負極活物質を溶剤に混合・分散させつつ、上記分散剤を負極活物質に作用（例えば吸着）させるための装置としては、顔料分散等に通常用いられている上述した分散機が使用できる。処理の効率や生産性の観点から、ミキサーやメディア型分散機の使用が好ましい。また、装置からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

【００８０】

分散剤が作用した負極活物質を液中で凝集させ、凝集粒子を得る工程としては、上述の処理物を加熱および／もしくは減圧して、溶剤を留去する方法が挙げられる。

【００８１】

また、炭素材料表面の分散剤の溶剤に対する溶解性または分散性を低下させて凝集させる方法として、上述の処理スラリーに比誘電率が１５未満、さらに好ましくは１０以下の溶剤と混合することで凝集させる方法等が挙げられる。比誘電率が１５未満の溶剤としては特に限定されるものではないが、例えば、メチルイソブチルケトン（比誘電率：１３．１）、酢酸エチル（６．０）、酢酸ブチル（５．０）、ジエチルエーテル（４．２）、キシレン（２．３）、トルエン（２．２）、ヘプタン（１．９）、ヘキサン（１．９）、ペンタン（１．８）等が挙げられる。そしてこれらの凝集物を、濾過または遠心分離等により取り出す。得られた処理物はそのまま使用することもできるが、その後、洗浄、乾燥、粉碎して使用するのが好ましい。

40

【００８２】

水系であらかじめ処理を行う場合、水はイオン交換水または精製水を使用するのが好ましい。また、分散剤の溶解性を上げるために、処理液のｐＨは、 $7 < \text{pH} < 14$ が好まし

50



く、更に好ましくは  $7 < \text{pH} \leq 11$ 、特に好ましくは  $8 \leq \text{pH} \leq 10$  である。処理液の pH を塩基性にする為に塩基を添加する。塩基としては、アルカリ金属等の金属水酸化物類、弱酸と強塩基の反応により得られる塩類、アンモニアを含むアミン類等、水に溶解して塩基性を示す化合物を用いることができる。

【0083】

分散剤が作用した負極活物質を液中で凝集させ、凝集粒子を得る工程としては、上述の処理物を加熱および/もしくは減圧して、水分を留去する方法が挙げられる。また、負極活物質表面にある分散剤の、水に対する溶解性または分散性を低下させて凝集させる方法として、処理液の pH を中性ないしは酸性化して凝集させる方法、また、例えば塩化ナトリウムの様な無機塩を添加し、負極活物質表面の分散剤を塩析させ凝集させる方法、更に

10

【0084】

中和ないし酸性化には酸を添加する。使用できる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、強酸と弱塩基の反応によって得られる塩類の無機化合物、カルボン酸類、スルホン酸類などの有機酸、水に溶解して酸性を示す化合物を用いることができる。中でも揮発性のカルボン酸類や塩酸の使用が好ましい。

【0085】

また、アミンおよびアミン塩としは、負極活物質に分散剤を作用させる工程で使用した塩基よりも水に対する溶解性が低いものを使用することが好ましい。

20

【0086】

凝集させた粒子については、濾過または遠心分離、洗浄工程を経て、酸性官能基を有する各種誘導体をあらかじめ処理した負極活物質とするのが好ましい。また、得られた酸性官能基を有する各種誘導体をあらかじめ処理した負極活物質は、乾燥して使用することもできる。

【0087】

<リチウム二次電池>

次に、本発明の組成物を用いたリチウム二次電池について説明する。

リチウム二次電池は、集電体上に正極合材層を有する正極と、集電体上に負極合材層を有する負極と、リチウムを含む電解質とを具備する。前記正極合材層と前記集電体との間や、前記負極合材層と前記集電体との間には、電極下地層が形成されていてもよい。

30

【0088】

電極について、使用する集電体の材質や形状は特に限定されず、材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属や合金が用いられるが、特に正極材料としてはアルミニウムが、負極材料としては銅の使用が好ましい。また、形状としては、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したものや、穴あき箔状のもの、およびメッシュ状のものも使用できる。

【0089】

正極合材層は、正極活物質、導電助剤、バインダー成分等からなる。正極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属酸化物、金属硫化物等の金属化合物、および導電性高分子等を使用することができる。例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられる。具体的には、 $\text{MnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の遷移金属酸化物粉末、層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、オリビン構造のリン酸化合物であるリン酸鉄リチウム系材料、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}$ などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフエン等の導電性ポリマーを使用することもできる。また、上記の無機化合物や有機化合物を混合して用いてもよい。

40

50

## 【 0 0 9 0 】

導電助剤としては、炭素材料、リチウムと合金化し難い金属、導電性高分子材料等を使用することができる。また、バインダー成分としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルピロリドン等を構成単位として含む重合体または共重合体；ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂；カルボキシメチルセルロースのようなセルロース樹脂；スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴムのようなゴム類；ポリアニリン、ポリアセチレンのような導電性樹脂等が挙げられる。また、これらの樹脂の変性体や混合物、および共重合体でも良い。特に、耐性面から分子内にフッ素原子を含む高分子化合物、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン等の使用が好ましい。

10

## 【 0 0 9 1 】

集電体上に電極合材層を形成する方法としては、集電体上に上述の電極合材ペーストを直接塗布し乾燥する方法、および集電体上に電極下地層を形成した後に電極合材ペーストを塗布し乾燥する方法などが挙げられる。また、電極下地層の上に電極合材層を形成する場合、集電体上に電極下地ペーストを塗布した後、湿潤状態のうちに電極合材ペーストを重ねて塗布し、乾燥を行っても良い。電極合材層の厚みとしては、一般的には  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$  以下である。

20

## 【 0 0 9 2 】

塗布方法については、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。具体的には、ダイコーティング法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ドクターコーティング法、スプレーコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法、静電塗装法等が挙げられる。また、塗布後に平版プレスやカレンダーロール等による圧延処理を行っても良い。

## 【 0 0 9 3 】

本発明のリチウム二次電池を構成する電解液としては、リチウムを含んだ電解質を非水系の溶剤に溶解したものをを用いる。電解質としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBPh}_4$  等が挙げられるがこれらに限定されない。

30

## 【 0 0 9 4 】

非水系の溶剤としては特に限定はされないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -オクタノイックラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のグリム類、メチルフォルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート等のエステル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類、アセトニトリル等のニトリル類、が挙げられる。またこれらの溶剤は、それぞれ単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

40

## 【 0 0 9 5 】

更に上記電解液を、ポリマーマトリクスに保持しゲル状とした高分子電解質とすることもできる。ポリマーマトリクスとしては、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するアクリレート系樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリホスファゼン系樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリシロキサン等が挙げられるがこれらに限定されない。

## 【 0 0 9 6 】

50

本発明の組成物を用いたリチウム二次電池の構造については特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレーターとから構成され、ペーパー型、円筒型、ボタン型、積層型など、使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。

【 0 0 9 7 】

[ 実施例 ]

以下、実施例に基づき本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。実施例中、部は重量部を、%は重量%をそれぞれ表す。

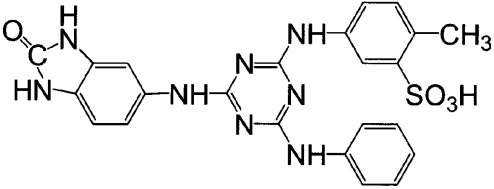
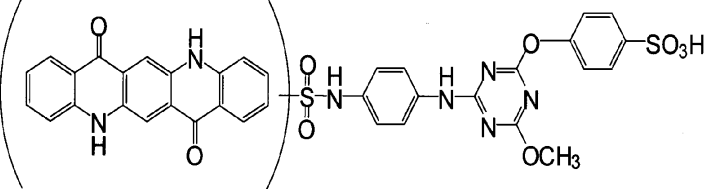
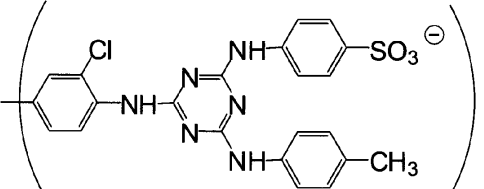
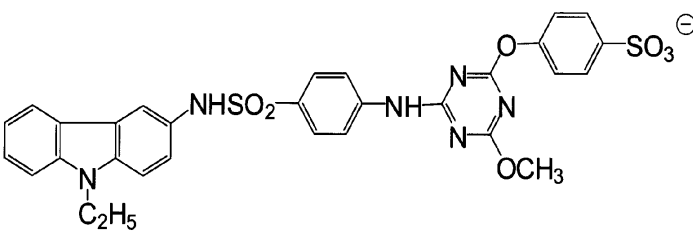
【 0 0 9 8 】

実施例で使用した分散剤について構造を表 1 ~ 表 4 に示す。  
 なお、分散剤 L ~ Q を使用したものは参考例である。

10

【 0 0 9 9 】

【 表 1 】

分散剤記号	分散剤構造	造塩物
A		なし
B		なし
C		カリウム
D		トリエチル アンモニウム

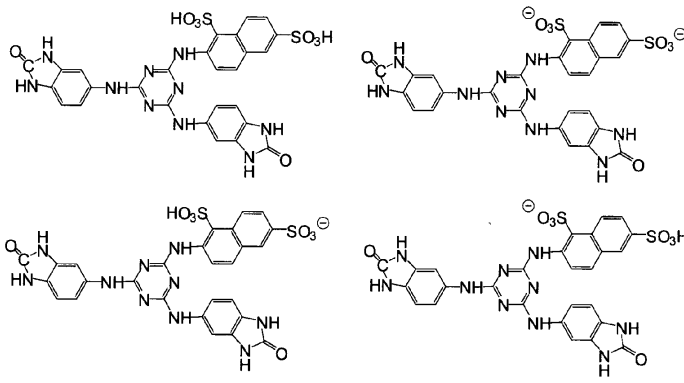
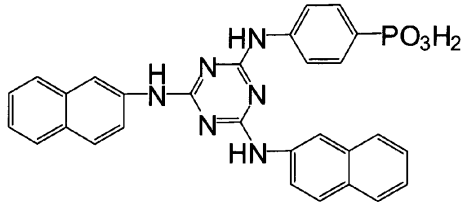
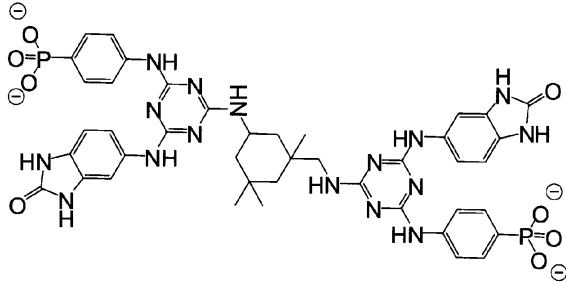
20

30

40

【 0 1 0 0 】

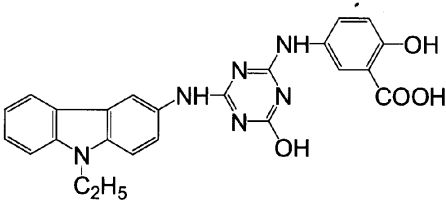
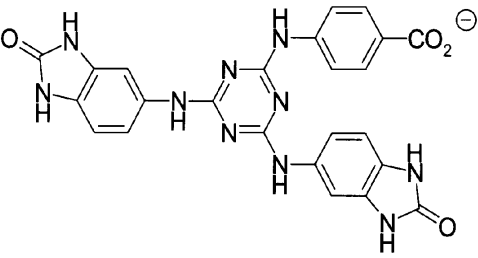
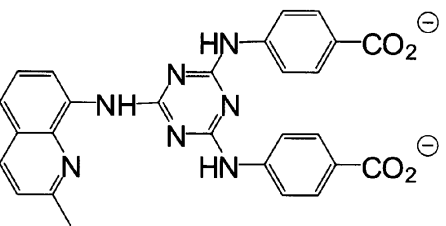
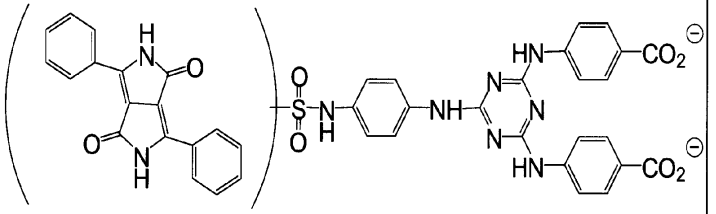
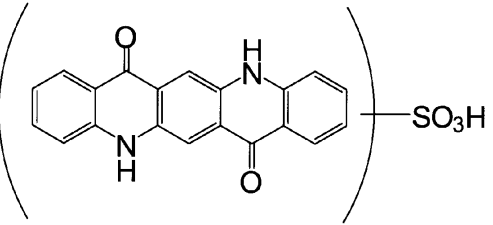
【表 2】

分散剤記号	分散剤構造	造塩物
E		オクチル アンモニウム 10
F		なし 20
G		ラウリル アンモニウム 30

分散剤 E：表記化合物の混合物（全スルホン酸基量に対して、0.5当量のオクチルアンモニウムを含有する）

【0101】

【表 3】

分散剤記号	分散剤構造	造塩物
H		なし
I		ラウリル アンモニウム
J		ジオクチル アンモニウム
K		ステアリル アンモニウム
L		なし

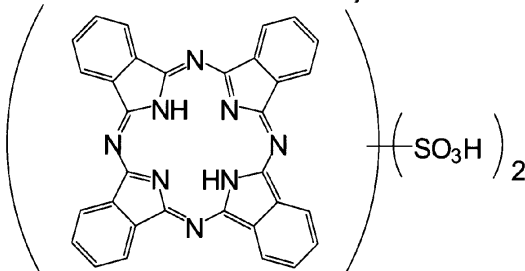
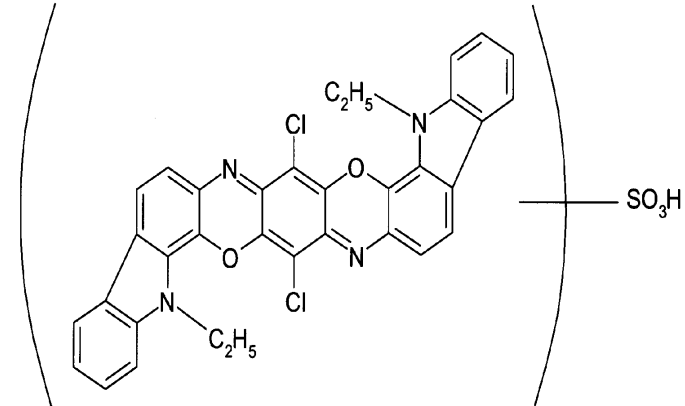
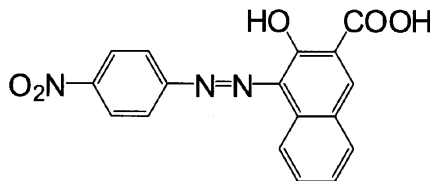
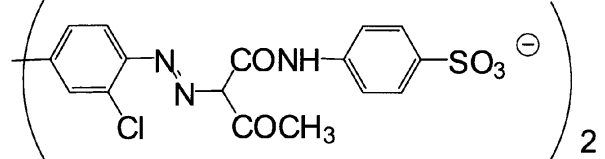
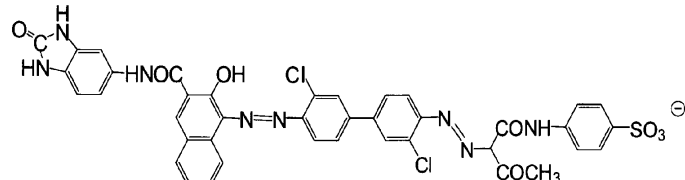
10

20

30

40

【表 4】

分散剤記号	分散剤構造	造塩物
M		なし
N		なし
O		なし
P		カリウム
Q		ラウリル アンモニウム

## 【0103】

## &lt; 負極活物質分散体の調製 &gt;

## [ 負極活物質分散体 1 ~ 27 ]

表 5 に示す組成に従い、容器に、溶剤、酸性官能基を有する各種誘導体を仕込み、混合攪拌して該誘導体を完全ないしは一部溶解させた。次に、負極活物質を加え、メディアレス分散機であるフィルミックス（プライミクス社製）で分散し、負極活物質分散体（1）～（27）を得た。

## 【0104】

負極活物質としては、メソフェーズカーボン MFC (mesophase carbon) (MCMB 6-28、平均粒径 5 ~ 7 μm、比表面積 4 m<sup>2</sup> / g 大阪ガスケミカル社製)、球状黒鉛 (

10

20

30

40

50

平均粒径約  $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、日本黒鉛社製)、チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、平均一次粒子径  $0.3 \mu\text{m}$ 、比表面積  $15 \text{m}^2/\text{g}$ )、リチウムバナジウム酸化物 ( $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 、特開 2008-153177 記載の方法で作成したもの)のいずれかを使用した。

【0105】

また、複合化負極活物質については、後述する方法で調整した複合化負極活物質 (a) ~ (d) を用いた。

【0106】

酸性官能基を有する各種誘導体であらかじめ処理した負極活物質については、後述する方法で調整した、分散剤前処理負極活物質 (e) を用いた。

10

【0107】

尚、表 5 中のノニオン性の界面活性剤は、エマルゲン A-60 (ポリオキシエチレン誘導体、花王社製) を、アニオン性の界面活性剤は、デモール N (ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩、花王社製) を使用した。

【0108】

<複合化負極活物質の調製>

[複合化負極活物質の調整 (a)]

メソフェーズカーボン MFC (mesophase carbon) (MCMB 6-28、平均粒径  $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、比表面積  $4 \text{m}^2/\text{g}$  大阪ガスケミカル社製) 47 部、アセチレンブラック (デンカブラック HS-100、一次粒径  $48 \text{nm}$ 、比表面積  $48 \text{m}^2/\text{g}$ 、電気化学工業社製) 3 部を、ハイブリダイゼーション (奈良機会製作所社製) で処理し複合化負極活物質 (a) を得た。

20

[複合化負極活物質の調整 (b)]

チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、平均一次粒子径  $0.3 \mu\text{m}$ 、比表面積  $15 \text{m}^2/\text{g}$ ) 47 部、アセチレンブラック (デンカブラック HS-100、一次粒径  $48 \text{nm}$ 、比表面積  $48 \text{m}^2/\text{g}$ 、電気化学工業社製) 3 部を、ハイブリダイゼーション (奈良機会製作所社製) で処理し複合化負極活物質 (b) を得た。

[複合化負極活物質の調整 (c)]

リチウムバナジウム酸化物 ( $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 、特開 2008-153177 記載の方法で作成したもの)、アセチレンブラック (デンカブラック HS-100、一次粒径  $48 \text{nm}$ 、比表面積  $48 \text{m}^2/\text{g}$ 、電気化学工業社製) 3 部を、ハイブリダイゼーション (奈良機会製作所社製) で処理し複合化負極活物質 (c) を得た。

30

[複合化負極活物質の調整 (d)]

ケイ素粉末 (平均一次粒子径  $3 \mu\text{m}$ ) を、炭素源としてトルエンを用い CVD 処理し、カーボンコーティングされた複合化負極活物質 (d) を得た。

【0109】

<分散剤前処理負極活物質の調製>

[分散剤前処理負極活物質の調整 (e)]

イオン交換水 2000 部に、分散剤 L 5 部を添加した。ディスパーにて攪拌混合しつつ 25% アンモニア水を添加し、液の pH を約 10 とし、分散剤を溶解させた。続いて、メソフェーズカーボン MFC (mesophase carbon) (MCMB 6-28、平均粒径  $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、比表面積  $4 \text{m}^2/\text{g}$  大阪ガスケミカル社製) 100 部を加え、pH を  $9.5 \sim 10.5$  の範囲で維持しながら攪拌混合した。次に、処理スラリーを磁石付きのストレーナーを通した後、1N 塩酸水溶液を加え、液の pH を  $2 \sim 3$  とした。このとき液の粘度が急激に上昇するため、適宜イオン交換水を追加した。凝集物を濾取した後、イオン交換水で洗浄、その後乾燥、粉碎して分散剤前処理負極活物質 (e) を得た。

40

【0110】

【表 5】

	負極活物質分散体組成							
	負極活物質		分散剤				溶剤	
	種類	含有量 (%)	種類	含有量 (%)	塩基性化合物	含有量 (%)	種類	含有量 (%)
負極活物質分散体 1	スフエーゼカーボン	63.5	A	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 2	スフエーゼカーボン	63.5	B	1.2	DMAE	0.7	精製水	34.6
負極活物質分散体 3	球状黒鉛	63.5	C	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 4	チタニウム酸化物	63.5	D	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 5	リチウム酸化物	63.5	E	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 6	球状黒鉛	63.5	F	1.2	DMAE	0.9	精製水	34.4
負極活物質分散体 7	複合化負極活物質 (a)	63.5	G	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 8	複合化負極活物質 (b)	63.5	H	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 9	複合化負極活物質 (c)	63.5	I	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 10	複合化負極活物質 (d)	63.5	J	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 11	スフエーゼカーボン	63.5	K	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 12	球状黒鉛	63.5	L	1.2	DMAE	1.3	精製水	34
負極活物質分散体 13	複合化負極活物質 (b)	63.5	M	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 14	スフエーゼカーボン	63.5	N	1.2	DMAE	0.8	精製水	34.5
負極活物質分散体 15	チタニウム酸化物	63.5	O	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 16	リチウム酸化物	63.5	P	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 17	複合化負極活物質 (d)	63.5	Q	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 18	スフエーゼカーボン	63.5	I	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 19	球状黒鉛	63.5	N	1.2	なし	—	N-メチルピロリドン	35.3
負極活物質分散体 20	複合化負極活物質 (a)	63.5	A	1.2	DMAE	0.9	精製水	34.4
負極活物質分散体 21	分散剤前処理負極活物質 (e)	64.7	L (前処理で使用)	—	DMAE	1.3	精製水	34
負極活物質分散体 22	スフエーゼカーボン	63.5	なし	—	なし	—	精製水	36.5
負極活物質分散体 23	スフエーゼカーボン	63.5	ノニオン界面活性剤	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 24	スフエーゼカーボン	63.5	アニオン界面活性剤	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 25	球状黒鉛	63.5	ノニオン界面活性剤	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 26	複合化負極活物質 (d)	63.5	アニオン界面活性剤	1.2	なし	—	精製水	35.3
負極活物質分散体 27	チタニウム酸化物	63.5	なし	—	なし	—	N-メチルピロリドン	36.5

表 5 中、略称は以下に示す通りである。

DMAE：ジメチルアミノエタノール

【0111】

#### < 負極活物質と導電助剤の共分散体調整 >

表 6 に示す組成に従い、容器に、溶剤、酸性官能基を有する各種誘導体を仕込み、混合攪拌して該誘導体を完全ないしは一部溶解させた。次に、負極活物質、導電助剤を加え、メディアレス分散機であるフィルミックス（プライミックス社製）で分散し、負極活物質導電助剤共分散体（28）～（31）を得た。



## 【 0 1 1 2 】

導電助剤としては以下のものを使用した。

- ・デンカブラック H S - 1 0 0 (電気化学工業社製) :  
アセチレンブラック、一次粒径 4 8 n m、比表面積 4 8 m<sup>2</sup> / g。
- ・デンカブラック F X - 3 5 (電気化学工業社製) :  
アセチレンブラック、一次粒径 2 3 n m、比表面積 1 3 3 m<sup>2</sup> / g。
- ・S u p e r - P L i (T I M C A L 社製) :  
ファーンズブラック、一次粒径 4 0 n m、比表面積 6 2 m<sup>2</sup> / g。

## 【 0 1 1 3 】

## 【表 6】

10

	負極活物質、導電助剤共分散体組成									
	負極活物質		導電助剤		分散剤				溶剤	
	種類	含有量 (%)	種類	含有量 (%)	種類	含有量 (%)	塩基性化合物	含有量 (%)	種類	含有量 (%)
負極活物質 導電助剤 共分散体 2 8	メソフェーズ カーボン	62.6	HS-100	1.3	A	1.5	なし	—	N-メチルピロリドン	34.6
負極活物質 導電助剤 共分散体 2 9	メソフェーズ カーボン	62.6	FX-35	1.3	L	1.5	DMAE	1.6	精製水	33
負極活物質 導電助剤 共分散体 3 0	球状黒鉛	62.6	Super-P Li	1.3	D	1.5	なし	—	精製水	34.6
負極活物質 導電助剤 共分散体 3 1	チタン酸リチウム	62.6	HS-100	1.3	N	1.5	なし	—	N-メチルピロリドン	34.6

20

## 【 0 1 1 4 】

## &lt; 分散処理負極活物質の濡れ性評価 &gt;

負極活物質分散体 1、2、7、9、21、22、23 については、分散処理後の負極活物質の濡れ性評価を行った。

## 【 0 1 1 5 】

各負極活物質分散体の溶剤をエバポレーターにて減圧留去した後、得られた残渣を 80 で 10 時間減圧乾燥した。続いて乾燥物をメノウ製の乳鉢で粉砕した後、更に 80 で 12 時間減圧乾燥した。得られた乾燥物を再度メノウ製乳鉢で粉砕した後、錠剤成型器 (S p e c a c 社製) にて 5 0 0 k g f / c m<sup>2</sup> で荷重をかけ、負極活物質のペレットを作製 (直径 10 mm、厚 0.5 mm) した。このペレットにマイクロシリンジにて、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1:1 混合した液滴を落とし、液滴がペレットに浸透する時間を測定した。この測定を各サンプルとも 5 回行い、それらの平均浸透時間が 1 秒未満であったものを「○」、1 秒以上、5 秒未満であったものを「△」、5 秒以上、10 秒未満であったものを「×」、10 秒以上であったものを「×」とした。

30

## 【 0 1 1 6 】

結果を表 7 に示す。本発明の、酸性官能基を有する各種誘導体を用いて分散した負極活物質は、比較例 1、2 のものと比べて、電解液に対する濡れ性が向上している。

40

## 【 0 1 1 7 】

【表 7】

		負極活物質分散体組成		濡れ性 評価
		負極活物質	分散剤	
		種類	種類	
実施例 1	負極活物質 分散体 1	メソフェーズ カーボン	A	○
実施例 2	負極活物質 分散体 2	メソフェーズ カーボン	B	○
実施例 3	負極活物質 分散体 7	複合化負極 活物質 (a)	G	◎
実施例 4	負極活物質 分散体 9	複合化負極 活物質 (c)	I	◎
実施例 5	負極活物質 分散体 21	分散剤前処理 負極活物質 (e)	L (前処理で使用)	○
比較例 1	負極活物質 分散体 22	メソフェーズ カーボン	なし	×
比較例 2	負極活物質 分散体 23	メソフェーズ カーボン	ノニオン 界面活性剤	×

10

20

## 【0118】

## &lt;リチウム二次電池用負極合材ペーストの調製&gt;

負極活物質分散体(1)～(27)、負極活物質導電助剤共分散体(28)～(31)を用い、以下の様にして負極合材ペースト(1)～(31)を作成した。組成を表8および表9に示す。

[負極合材ペースト(1)、(4)、(7)、(8)、(15)、(16)、(18)、(19)、(27)]

負極活物質分散体146.5部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(KFポリマーW1100、クレハ社製)4.9部、導電助剤2部およびN-メチル-2-ピロリドン18部を加え、プラネタリーミキサーにより混練し、負極合材ペーストとした。

30

## 【0119】

尚、複合化負極活物質を使用している負極活物質分散体については、導電助剤量を1部とした。

## 【0120】

[負極合材ペースト(2)、(3)、(5)、(6)、(9)～(14)、(17)、(20)～(26)]

負極活物質分散体146.5部、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース(サンローズF300MC、日本製紙ケミカル社製)1部および、スチレンブタジエンゴム(TRD2001、JSR社製)4部、導電助剤2部および、精製水18部をプラネタリーミキサーにより混練し、負極合材ペーストとした。

40

尚、複合化負極活物質を使用している負極活物質分散体については、導電助剤量を1部とした。

## 【0121】

[負極合材ペースト(28)、(31)]

負極活物質導電助剤共分散体148.5部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(KFポリマーW1100、クレハ社製)4.9部、およびN-メチル-2-ピロリドン18部を加え、プラネタリーミキサーにより混練し、負極合材ペーストとした。

50

[ 負極合材ペースト ( 29 )、( 30 ) ]

負極活物質導電助剤共分散体 148 . 5 部、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース ( サンローズ F 300 MC、日本製紙ケミカル社製 ) 1 部および、スチレンブタジエンゴム ( TRD 2001、JSR 社製 ) 4 部、精製水 18 部をプラネタリーミキサーにより混練し、負極合材ペーストとした。

【 0122 】

【 表 8 】

		負極合材ペースト組成					
		負極活物質	分散剤		導電助剤	バインダー	溶剤
			種類	塩基性化合物			
負極合材ペースト1	負極活物質分散体 1	リチウムカーボン	A	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト2	負極活物質分散体 2	リチウムカーボン	B	DMAE	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト3	負極活物質分散体 3	球状黒鉛	C	なし	Super-P Li	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト4	負極活物質分散体 4	リチウム酸化物	D	なし	FX-35	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト5	負極活物質分散体 5	リチウム酸化物	E	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト6	負極活物質分散体 6	球状黒鉛	F	DMAE	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト7	負極活物質分散体 7	複合化負極活物質 (a)	G	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト8	負極活物質分散体 8	複合化負極活物質 (b)	H	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト9	負極活物質分散体 9	複合化負極活物質 (c)	I	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト10	負極活物質分散体 10	複合化負極活物質 (d)	J	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト11	負極活物質分散体 11	リチウムカーボン	K	なし	Super-P Li	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト12	負極活物質分散体 12	球状黒鉛	L	DMAE	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト13	負極活物質分散体 13	複合化負極活物質 (b)	M	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト14	負極活物質分散体 14	リチウムカーボン	N	DMAE	FX-35	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト15	負極活物質分散体 15	リチウム酸化物	O	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト16	負極活物質分散体 16	リチウム酸化物	P	なし	Super-P Li	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト17	負極活物質分散体 17	複合化負極活物質 (d)	Q	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト18	負極活物質分散体 18	リチウムカーボン	I	なし	FX-35	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト19	負極活物質分散体 19	球状黒鉛	N	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト20	負極活物質分散体 20	複合化負極活物質 (a)	A	DMAE	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト21	負極活物質分散体 21	分散剤前処理負極活物質 (e)	L (前処理で使用)	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト22	負極活物質分散体 22	リチウムカーボン	なし	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト23	負極活物質分散体 23	リチウムカーボン	ノニオン界面活性剤	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト24	負極活物質分散体 24	リチウムカーボン	アニオン界面活性剤	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト25	負極活物質分散体 25	球状黒鉛	ノニオン界面活性剤	なし	Super-P Li	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト26	負極活物質分散体 26	複合化負極活物質 (d)	アニオン界面活性剤	なし	HS-100	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト27	負極活物質分散体 27	リチウム酸化物	なし	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン

表 8 中、略称は以下に示す通りである。

DMAE : ジメチルアミノエタノール

PVDF : ポリフッ化ビニリデン

10

20

30

40

50

SBR：スチレンブタジエンゴム、CMC：カルボキシメチルセルロース

【0123】

【表9】

		負極合材ペースト組成					
		負極活物質	分散剤		導電助剤	バインダー	溶剤
			種類	塩基性化合物			
負極合材ペースト28	負極活物質 導電助剤 共分散体28	スフェーズ カーボン	A	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン
負極合材ペースト29	負極活物質 導電助剤 共分散体29	スフェーズ カーボン	L	DMAE	FX-35	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト30	負極活物質 導電助剤 共分散体30	球状黒鉛	D	なし	Super-P Li	SBR/CMC	精製水
負極合材ペースト31	負極活物質 導電助剤 共分散体31	スフェーズ カーボン	N	なし	HS-100	PVDF	N-メチルピロリドン

【0124】

表9中、略称は以下に示す通りである。

DMAE：ジメチルアミノエタノール

PVDF：ポリフッ化ビニリデン

SBR：スチレンブタジエンゴム、CMC：カルボキシメチルセルロース

【0125】

<リチウム二次電池用正極合材ペーストの調製>

正極活物質としてコバルト酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$  (HLC-22、平均粒径  $6.6 \mu\text{m}$ 、比表面積  $0.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 、本荘ケミカル社製) 90部、導電助剤としてアセチレンブラック(デンカブラックHS-100、一次粒径  $48 \text{ nm}$ 、比表面積  $48 \text{ m}^2/\text{g}$ 、電気化学工業社製) 5部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(KFポリマー、クレハ社製) 4.75部、N-メチル-2-ピロリドン66部をプラネタリーミキサーにより混練し、正極合材ペーストとした。

<リチウム二次電池用負極の作製>

先に調製した各種負極合材ペーストを、集電体となる厚さ  $20 \mu\text{m}$  の銅箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥、圧延処理し、厚さ  $100 \mu\text{m}$  の負極合材層(1)～(31)を作製した。

【0126】

<リチウム二次電池負極評価用セルの組み立て>

先に作製した負極を、直径  $9 \text{ mm}$  に打ち抜き作用極とし、金属リチウム箔(厚さ  $0.15 \text{ mm}$ )を対極として、作用極および対極の間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター(セルガード社製 #2400)を挿入積層し、電解液(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1に混合した混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ M}$  の濃度で溶解させた非水電解液)を満たして二極密閉式金属セル(宝仙社製 HSフラットセル)を組み立てた。セルの組み立てはアルゴンガス置換したグローブボックス内で行い、セル組み立て後、以下に示す電池特性評価を行った。

【0127】

<リチウム二次電池負極特性評価>

[充放電サイクル特性 実施例6-30、比較例3-8]

作製した電池評価用セルを室温( $25^\circ\text{C}$ )、充電レート  $0.2 \text{ C}$ 、 $1.0 \text{ C}$  の定電流定電圧充電にて、 $0.05 \text{ V}$  で満充電とし、充電時と同じレートの定電流で電圧が  $1.5 \text{ V}$  になるまで放電を行う充放電を1サイクル(充放電間隔休止時間  $30 \text{ 分}$ )とした。

まず5回この充放電操作を行い、6回目の放電容量を初期値とした。その後、このサイクルを合計  $20$  サイクル行い、充放電サイクル特性評価(評価装置：北斗電工製 SM-8

10

20

30

40

50

）を行った。また、評価後のセルを分解し、電極塗膜不良の有無を目視にて確認し、問題の無いものは「 」とした。評価結果を表 10 および表 11 に示す。

【 0 1 2 8 】

【 表 1 0 】

		負極合材ペースト組成		充放電サイクル特性評価		
		負極活物質	分散剤	充放電レート	20サイクル後 塗膜外観	20サイクル 容量維持率 %
実施例 6	負極合材 ペースト 1	メソフェーズ カーボン	A	0.2C	○	99
				1.0C	○	97
実施例 7	負極合材 ペースト 2	メソフェーズ カーボン	B	0.2C	○	99
				1.0C	○	97
実施例 8	負極合材 ペースト 3	球状黒鉛	C	0.2C	○	98
				1.0C	○	96
実施例 9	負極合材 ペースト 4	チタン酸リチウム	D	0.2C	○	99
				1.0C	○	98
実施例 10	負極合材 ペースト 5	リチウムチタン酸 酸化物	E	0.2C	○	98
				1.0C	○	96
実施例 11	負極合材 ペースト 6	球状黒鉛	F	0.2C	○	99
				1.0C	○	99
実施例 12	負極合材 ペースト 7	複合化負極 活物質 (a)	G	0.2C	○	99
				1.0C	○	98
実施例 13	負極合材 ペースト 8	複合化負極 活物質 (b)	H	0.2C	○	99
				1.0C	○	97
実施例 14	負極合材 ペースト 9	複合化負極 活物質 (c)	I	0.2C	○	99
				1.0C	○	99
実施例 15	負極合材 ペースト 10	複合化負極 活物質 (d)	J	0.2C	○	99
				1.0C	○	98
実施例 16	負極合材 ペースト 11	メソフェーズ カーボン	K	0.2C	○	99
				1.0C	○	98
実施例 17	負極合材 ペースト 12	球状黒鉛	L	0.2C	○	99
				1.0C	○	99
実施例 18	負極合材 ペースト 13	複合化負極 活物質 (b)	M	0.2C	○	99
				1.0C	○	99
実施例 19	負極合材 ペースト 14	メソフェーズ カーボン	N	0.2C	○	98
				1.0C	○	97
実施例 20	負極合材 ペースト 15	チタン酸リチウム	O	0.2C	○	99
				1.0C	○	98
実施例 21	負極合材 ペースト 16	リチウムチタン酸 酸化物	P	0.2C	○	98
				1.0C	○	98
実施例 22	負極合材 ペースト 17	複合化負極 活物質 (d)	Q	0.2C	○	98
				1.0C	○	97
実施例 23	負極合材 ペースト 18	メソフェーズ カーボン	I	0.2C	○	99
				1.0C	○	96
実施例 24	負極合材 ペースト 19	球状黒鉛	N	0.2C	○	99
				1.0C	○	99
実施例 25	負極合材 ペースト 20	複合化負極 活物質 (a)	A	0.2C	○	98
				1.0C	○	98
実施例 26	負極合材 ペースト 21	分散剤前処理 負極活物質 (e)	L (前処理で 使用)	0.2C	○	98
				1.0C	○	98
比較例 3	負極合材 ペースト 22	メソフェーズ カーボン	なし	0.2C	○	90
				1.0C	剥がれあり	80
比較例 4	負極合材 ペースト 23	メソフェーズ カーボン	ノニオン 界面活性剤	0.2C	○	92
				1.0C	剥がれあり	79
比較例 5	負極合材 ペースト 24	メソフェーズ カーボン	アニオン 界面活性剤	0.2C	○	91
				1.0C	剥がれあり	79
比較例 6	負極合材 ペースト 25	球状黒鉛	ノニオン 界面活性剤	0.2C	○	90
				1.0C	剥がれあり	77
比較例 7	負極合材 ペースト 26	複合化負極 活物質 (d)	アニオン 界面活性剤	0.2C	○	88
				1.0C	剥がれあり	74
比較例 8	負極合材 ペースト 27	チタン酸リチウム	なし	0.2C	○	87
				1.0C	剥がれあり	77

【 0 1 2 9 】

【表 1 1】

		負極合材ペースト組成		充放電サイクル特性評価		
		負極活物質	分散剤	充放電レート	20サイクル後 塗膜外観	20サイクル 容量維持率 %
実施例 2 7	負極合材 ペースト 2 8	メフエーゾ カーボン	A	0. 2C	○	98
				1. 0C	○	97
実施例 2 8	負極合材 ペースト 2 9	メフエーゾ カーボン	L	0. 2C	○	99
				1. 0C	○	97
実施例 2 9	負極合材 ペースト 3 0	球状黒鉛	D	0. 2C	○	98
				1. 0C	○	95
実施例 3 0	負極合材 ペースト 3 1	チタン酸リチウム	N	0. 2C	○	99
				1. 0C	○	98

10

## 【 0 1 3 0 】

表 1 0 および表 1 1 の結果から分かる通り、実施例 6 ~ 3 0 は、本発明で添加する分散剤を使用していない比較例 3 ~ 8 と比べて、負極活物質の分散性が優れていて粗大な凝集粒子が存在しないため、20 サイクル容量維持率が向上した。

20

[ 負極活物質分散体保存試験 実施例 3 1、3 2、比較例 9、1 0 ]

負極合材ペースト ( 1 )、( 2 )、( 2 2 )、( 2 3 ) について、4 0 °C で 1 週間保存した後、上述した方法で負極および評価用セルを作成し、実施例 6 ~ 3 0 および比較例 3 ~ 8 と同様に充放電サイクル試験を行った。結果を表 1 2 に示す。

## 【 0 1 3 1 】

【表 1 2】

		負極合材ペースト組成		充放電サイクル特性評価		
		負極活物質	分散剤	充放電レート	20サイクル後 塗膜外観	20サイクル 容量維持率 %
実施例 3 1	負極合材 ペースト 1 (40℃×1 週間 保存後)	メフエーゾ カーボン	A	0. 2C	○	96
				1. 0C	○	94
実施例 3 2	負極合材 ペースト 2 (40℃×1 週間 保存後)	メフエーゾ カーボン	B	0. 2C	○	95
				1. 0C	○	92
比較例 9	負極合材 ペースト 2 2 (40℃×1 週間 保存後)	メフエーゾ カーボン	なし	0. 2C	剥がれあり	71
				1. 0C	剥がれあり	60
比較例 1 0	負極合材 ペースト 2 3 (40℃×1 週間 保存後)	メフエーゾ カーボン	ノニオン 界面活性剤	0. 2C	剥がれあり	78
				1. 0C	剥がれあり	69

30

40

## 【 0 1 3 2 】

表 1 2 の結果から分かる通り、実施例 3 1、3 2 は負極活物質の分散安定性が優れているため、負極合材ペーストを 4 0 °C で 1 週間保存した後に評価を行うと、本発明で添加する分散剤を使用していない比較例 9、1 0 と比べて、20 サイクル容量維持率が高かった。

。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 7 - 0 6 5 8 6 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M      4 / 6 2