

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5117021号
(P5117021)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012.10.26)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 5
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-248465 (P2006-248465)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成18年9月13日 (2006.9.13)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-80827 (P2007-80827A)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8
(43) 公開日	平成19年3月29日 (2007.3.29)		- 5
審査請求日	平成21年1月23日 (2009.1.23)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	10-2005-0085190		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成17年9月13日 (2005.9.13)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(72) 発明者	金 圭成
			大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 1 4
			- 1 番地 三星綜合技術院内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 負極及びそれを採用したリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質と、

前記負極活物質の表面上に形成された第 1 バインダコーティング層と、

前記第 1 バインダコーティング層の表面上に形成された第 2 バインダコーティング層と、

集電体と、を備え、

前記第 1 バインダコーティング層が弾性を有し、前記第 2 バインダコーティング層が前記負極活物質と前記集電体とを結合させ、

前記第 1 バインダコーティング層が第 2 バインダコーティング層よりもっと高い弾性をもち、

前記負極活物質は、リチウムと合金を形成できる金属活物質を含むことを特徴とする負極。

【請求項 2】

前記金属活物質は、Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi 及び Sb からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項1に記載の負極。

【請求項 3】

前記第 1 バインダコーティング層は、スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソprene ゴム、ポリスルフィドゴム、クロロprene ゴム、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンジエンメチレン、アクリル系ゴム及びフッ素系粘弾性体からなる群から選択された一つ以上の高分子バインダを含むこ

とを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

【請求項 4】

前記第 2 バインダコーティング層は、カルボキシメチルセルロース、ポリエスチレングリコール類、セルロース類、ポリ N - ビニルアミド類及びポリアクリルアミド類からなる群から選択された一つ以上の高分子バインダを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

【請求項 5】

前記負極活物質は、炭素ファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

【請求項 6】

前記第 1 バインダコーティング層は、炭素ファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

10

【請求項 7】

シリコン負極活物質と、
前記負極活物質の表面上に形成されたスチレンブタジエンゴムバインダコーティング層と、
前記スチレンブタジエンゴムバインダコーティング層の表面上に形成されたカルボキシメチルセルロースバインダコーティング層と、
銅集電体と、を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のうちいずれか一項に記載の負極を採用したことを特徴とするリチウム電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極及びそれを採用したリチウム電池に係り、特に負極活物質の体積変化を緩衝させる能力が優秀な負極、及びそれを採用してサイクル特性が向上したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム化合物を負極として使用する非水電解質 2 次電池は、高電圧及び高エネルギー密度を有してこれまで多くの研究の対象となってきた。そのうち、リチウム金属は、豊富な電池容量によりリチウムが負極素材として注目された初期に多くの研究の対象となった。しかし、リチウム金属を負極として使用する場合、充電時にリチウムの表面に多くの樹枝状リチウムが析出されて充放電効率が低下するか、または正極と短絡を起こし、また、リチウム自体の不安定性、すなわち高い反応性により熱や衝撃に敏感であり、爆発の危険性があるため商用化に障害となった。かかる従来のリチウム金属の問題点を解決したものが炭素系負極である。炭素系負極は、リチウム金属を使用せずに、電解液に存在するリチウムイオンが炭素電極の結晶面の間に充放電されるときに吸蔵放出しつつ、酸化還元反応を行う、いわゆるロッキングチェア型である。

30

【0003】

40

炭素系負極は、リチウム金属が有する各種の問題点を解決して、リチウム電池の大衆化に大きく寄与した。しかし、次第に各種の携帯用機器が小型化、軽量化及び高性能化されるにつれて、リチウム 2 次電池の高容量化が重要な問題として叫ばれるようになった。炭素系負極を使用するリチウム電池は、炭素の多孔性構造のため、本質的に低い電池容量を有する。例えば、最も結晶性の高い黒鉛の場合にも、理論的な容量は、 LiC_6 の組成であるときに 372 mAh/g ほどである。これは、リチウム金属の理論的な容量が 3860 mAh/g であることに比べれば、やっと 10% ほどに過ぎない。したがって、金属負極が有する既存の問題点にもかかわらず、再びリチウムなどの金属を負極に導入して電池の容量を向上させようとする研究が活発に試みられている。

【0004】

50

リチウム、リチウム - アルミニウム、リチウム - 鉛、リチウム - スズ、及びリチウム - ケイ素などの合金は、炭素系素材よりさらに高い電気容量が得られると知られている。しかし、かかる合金または金属を単独に使用する場合、樹枝状リチウムの析出による問題があるので、それらを炭素系素材と適切に混合して電気容量を増加させ、かつ短絡などの問題を避けようとする方向に研究が進められてきた。

【 0 0 0 5 】

この場合、問題点としては、炭素系素材と金属素材との酸化還元時の体積膨張率が異なり、前記金属素材が電解液と反応を起こすという点である。負極素材は、充電時にリチウムイオンが負極内に流入する。この場合、負極全体の体積が膨張してさらに稠密な構造を有する。次いで、放電すれば、リチウムは、イオン状態で再び抜け出し、負極材料の体積は減少する。このとき、前記炭素系素材と金属素材との膨張率が異なるので、それらが再び収縮すると空いている空間が残り、はなはだしくは、空間的に間隙が生じて電氣的に断絶された部分が生じ、電子の移動が円滑でなくなるので電池の効率が低下する。また、かかる充放電過程で、前記金属素材が電解液と反応を起こして電解液の寿命を短縮させ、結果的に電池の寿命と効率とを低下させる。

10

【 0 0 0 6 】

したがって、かかる従来の負極材料が有する限界を克服して、さらに優秀な充放電特性を見せて電池の寿命と効率とを向上させる方法が依然として必要な実情である。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 7 】

本発明が解決しようとする課題は、負極活物質の充放電による体積変化を緩衝させる能力が優秀な負極を提供するところにある。

【 0 0 0 8 】

本発明が解決しようとする他の課題は、前記負極を採用して充放電特性が向上したリチウム電池を提供するところにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、前記課題を解決するために、負極活物質と、前記負極活物質の表面上に形成された第 1 バインダコーティング層と、前記第 1 バインダコーティング層の表面上に形成された第 2 バインダコーティング層と、集電体と、を備え、前記第 1 バインダコーティング層が弾性を有し、前記第 2 バインダコーティング層が前記負極活物質と前記集電体とを結合させることを特徴とする負極を提供する。

30

【 0 0 1 0 】

本発明の一具現例によれば、前記負極において、前記負極活物質は、リチウムと合金を形成できる金属活物質を含むことが望ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の具現例によれば、前記負極において、前記金属活物質は、 Si 、 Sn 、 Al 、 Ge 、 Pb 、 Bi 及び Sb からなる群から選択された一つ以上であることが望ましい。

40

【 0 0 1 2 】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記負極において、前記第 1 バインダコーティング層は、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル - ブタジエンゴム (NBR)、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ポリスルフィドゴム、クロロプレンゴム、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンジエンメチレン ($EPDM$)、アクリル系ゴム及びフッ素系粘弾性体からなる群から選択された一つ以上の高分子バインダを含むことが望ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記負極において、前記第 2 バインダコーティング層は、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレングリコール類、セルロース類、ポリ

50

N - ビニルアミド類及びポリアクリルアミド類からなる群から選択された一つ以上の高分子バインダを含むことが望ましい。

【0014】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記負極において、前記負極活物質は、炭素ファイバを含むことが望ましい。

【0015】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記負極において、前記第1バインダコーティング層は、炭素ファイバを含むことが望ましい。

【0016】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記負極は、シリコン負極活物質と、前記負極活物質の表面上に形成されたスチレンブタジエンゴムバインダコーティング層と、前記スチレンブタジエンゴムバインダコーティング層の表面上に形成されたカルボキシメチルセルロースバインダコーティング層と、銅集電体と、を備えることが望ましい。

【0017】

本発明は、前記他の課題を解決するために、前記負極を採用したリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、負極活物質の表面に形成されたバインダコーティング層の弾性が優秀であって負極活物質の体積変化を緩衝させる能力が優秀であり、かかる負極を採用したリチウム電池は、サイクル特性が向上して電池の寿命性能を改善させうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】

本発明の負極は、従来の負極が、負極活物質の表面に弾性のないバインダが主にコーティングされて活物質の体積変化を緩衝させる能力が不足していたのとは異なり、負極活物質の表面に形成されたバインダコーティング層の弾性が優れていて負極活物質の体積変化を緩衝させる能力が優秀であり、かかる負極を採用したリチウム電池は、サイクル特性が向上して電池の寿命が延長する。

【0021】

本発明の負極は、負極活物質と、前記負極活物質の表面上に形成された第1バインダコーティング層と、前記第1バインダコーティング層の表面上に形成された第2バインダコーティング層と、集電体と、を備え、前記第1バインダコーティング層が弾性を有し、前記第2バインダコーティング層が前記負極活物質と前記集電体とを結合させることを特徴とする負極を提供する。

【0022】

本発明において、負極活物質の表面上に形成された第1バインダコーティング層は、弾性を有するため、充放電時に伴う負極活物質の体積変化を効果的に収容でき、前記第1バインダコーティング層の表面に形成された第2バインダコーティング層は、前記負極活物質と集電体とを結合させる役割を行う。前記第2バインダコーティング層は、伝導性を向上させるために導電材をさらに含むことが可能である。

【0023】

負極活物質を集電体上にコーティングする場合に、バインダを使用してスラリ状態でコーティングする。この場合、各種の電池特性を確保するために、弾性のあるバインダと弾性のないバインダとを混合して使用することが一般的である。しかし、前記のように相異なる二つのバインダを混合して使用する場合、負極活物質の表面には、弾性のないバインダが主に存在し、弾性のあるバインダは、前記弾性のないバインダの表面に存在する。すなわち、弾性のないバインダが内層を形成し、弾性のあるバインダが外層を形成する。かかる結果は、以下の実施例及び比較例でさらに具体的に説明する。

【 0 0 2 4 】

しかし、負極活物質が主に炭素系である場合は、リチウムイオンの吸蔵／放出による体積変化が大きくないが、シリコンのような金属系である場合には、その体積変化が10%を超えるため、充放電が反復される場合、前記のように負極活物質の表面に弾性のないバインダが存在する場合には、バインダ層の亀裂が発生して電氣的接触が遮断されて抵抗が増加する結果が現れる。したがって、リチウム電池のサイクル特性が低下する。

【 0 0 2 5 】

したがって、本発明のように、負極活物質の表面に弾性を有するバインダが先にコーティングされる場合には、充放電時に負極活物質の体積変化が大きくても、弾性を有するバインダ層がそれを緩衝させうるので、弾性のないバインダ層の亀裂を抑制できる。

10

【 0 0 2 6 】

本発明の負極において、前記負極活物質は、リチウムと合金を形成できる金属活物質を含むことが望ましい。前記負極は、充放電時に体積変化が大きい負極活物質の場合にさらに効果的であるためである。

【 0 0 2 7 】

前記金属活物質の具体的な例としては、Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sbなどが望ましいが、これに限定されず、当該技術分野で使用可能なあらゆる金属を使用できる。

【 0 0 2 8 】

前記負極において、第1バインダコーティング層を形成する高分子バインダとしては、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ポリスルフィドゴム、クロロプレンゴム、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンジエンメチレン（EPDM）、アクリル系ゴム及びフッ素系粘弾性体などが望ましいが、これに限定されず、当該技術分野で使われる弾性を有する高分子バインダならば制限なしに使われうる。

20

【 0 0 2 9 】

そして、前記負極において、前記第2バインダコーティング層を形成する高分子バインダとしては、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレングリコール類、セルロース類、ポリN-ビニルアミド類及びポリアクリルアミド類などが望ましいが、これに限定されず、電極スラリの粘度を高め、接着力を補助する役割を行えるバインダならば使用可能である。

30

【 0 0 3 0 】

また、本発明の負極において、前記負極活物質は、炭素ファイバを含むことが望ましい。かかる炭素ファイバを含むことによって、伝導性を向上させ、追加的な弾性を付与できる。炭素ファイバは、特別に限定されないが、炭素ナノファイバなどが望ましい。微細な炭素ファイバは、10以上のアスペクト比を有することが望ましく、それらは、導電経路が長く、結晶性が優秀であって導電性が良好であり、自体充放電能力を有するので、添加してもリチウム電池の容量を低下させないという長所がある。また、前記炭素ファイバは、自体が弾性を有し、形状変化が可能で、体積密度が低く、相対的に空間内で充放電による負極材料の体積膨脹収縮時の変化を収容できて、反復的な充放電により負極に発生するストレスを解消させうる。また、弾性と伝導性とを同時に有するので、粒子が膨脹後に再び収縮する過程で粒子間の電氣的連結が断絶されることを防止できる。したがって、単純な充電材としての役割以外に従来の電池が有する問題を解決できる。前記炭素ファイバは、色々な方法で製造されうる。例えば、アーク放電法、レーザ法により製造される多層炭素ナノチューブ、炭素ナノファイバなどの微細なファイバ状物質を使用することもできる。また、気相法で製造されることが望ましいが、これに限定されるものではない。前記炭素ファイバは、前記第1バインダコーティング層に含まれることも可能である。

40

【 0 0 3 1 】

さらに具体的には、前記負極において、シリコン金属が負極活物質であり、前記負極活物質の表面に形成された第1バインダコーティング層がスチレンブタジエンゴムを含み、

50

前記スチレンブタジエンゴムバインダの表面に形成された第2バインダコーティング層がカルボキシメチルセルロースを含み、集電体として銅を含むことが望ましい。

【0032】

前記電極は、例えば前記負極活物質及び結合剤を含む負極混合材料を一定な形状に成形してもよく、前記負極混合材料を銅箔などの集電体に塗布させる方法で製造されることも望ましい。

【0033】

さらに具体的には、負極材料組成物を製造して、それを銅箔集電体に直接コーティングするか、または別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させた負極活物質フィルムを銅箔集電体にラミネーションして負極極板を得る。また、本発明の負極は、前記で列挙した形態に限定されるものではなく、列挙した形態以外の形態でもよい。

【0034】

電池は、高容量化のために大量の電流を充放電することが必須的であり、このためには、電極の電気抵抗の低い材料が要求されている。したがって、電極の抵抗を減少させるために、各種の導電材の添加が一般的であり、主に使われる導電材としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子などがある。

【0035】

また、本発明のリチウム電池は、前記負極を含んで製造されることを特徴とする。本発明のリチウム電池は、次のように製造できる。

【0036】

まず、負極活物質、導電材、結合材及び溶媒を混合して負極活物質組成物を準備する。前記負極活物質組成物を金属集電体上に直接コーティング及び乾燥して負極板を準備する。前記負極活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを金属集電体上にラミネーションして負極板を製造することも可能である。

【0037】

前記負極活物質としては、リチウム含有の金属酸化物であって、当業界で通常的に使われるものであればいずれも使用可能であり、例えば LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) などが挙げられ、さらに具体的には、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 及び MoS などのリチウムの酸化還元が可能な化合物である。

【0038】

導電材としては、カーボンブラックを使用し、結合材としては、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーを使用し、溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを使用する。このとき、負極活物質、導電材、結合材及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常的に使用するレベルである。

【0039】

セパレータとしては、リチウム電池で通常的に使われるものであればいずれも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液の含湿能力が優秀なものが望ましい。これをさらに具体的に説明すれば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、その組合物のうち選択された材質であって、不織布または織布形態であってもよい。これをさらに詳細に説明すれば、リチウムイオン電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻き取り可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液の含湿能力が優秀なセパレータを使用するが、かかるセパレータは、下記の方法によって製造可能である。

【0040】

すなわち、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物を電極の上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、または前記セパレータ組成物を支持体上にキャストニング及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極の上部にラミネーションして形成できる。

【0041】

前記高分子樹脂は、特別に限定されず、電極板の結合材に使われる物質ならばいずれも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物を使用できる。

10

【0042】

電解液としては、溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、炭酸ブチレン、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸エチルプロピル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、ジエチレングリコールまたはジメチルエーテルなどの溶媒またはそれらの混合溶媒を使用する。

20

【0043】

電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただし、 x, y は自然数）、 LiCl 、 LiI などのリチウム塩からなる電解質のうち一つまたはそれらを二つ以上混合したものを使用できる。

【0044】

前述したような正極板と負極板との間にセパレータを配置して、電池構造体を形成する。かかる電池構造体を巻くか、または折って円筒形電池ケースや角形電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成される。

30

【0045】

また、前記電池構造体をバイセル構造で積層した後、それを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をポーチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0046】

以下の実施例及び比較例を通じて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、実施例は、本発明を例示するためのものであり、それらのみで本発明の範囲を限定するものではない。

【0047】

[負極活物質スラリの製造]

[製造例1]

40

スチレンブタジエンゴム(SBR)溶液(10wt%, 2g)にカルボキシメチルセルロース(CMC)粉末0.2gを混合し、20mLの蒸留水を投入した後、機械式攪拌器を使用して1時間攪拌してスラリを製造した。次いで、天然黒鉛粉末9.6gを添加し、機械式攪拌器を使用して1時間攪拌して負極活物質スラリを製造した。

【0048】

[製造例2]

天然黒鉛粉末9.6gとSBR溶液(10wt%, 2g)とを混合し、機械式攪拌器を使用して1時間攪拌してスラリを製造した。前記スラリを真空下で乾燥させてSBRがコーティングされた黒鉛粉末を得た。前記SBRがコーティングされた黒鉛粉末にCMC粉末0.2gを混合し、20mLの蒸留水を投入した後、機械式攪拌器を使用して1時間攪

50

拌して負極活物質スラリを製造した。

【 0 0 4 9 】

[負極の製造]

[実施例 1]

直径 $4.3\ \mu\text{m}$ のシリコン粉末 $1\ \text{g}$ と黒鉛ナノファイバ $0.6\ \text{g}$ とを混合した。前記混合物に SBR 溶液 ($10\ \text{wt}\%$, $2\ \text{g}$) を添加した後、機械式攪拌器を使用して 1 時間攪拌して第 1 スラリを製造した。前記第 1 スラリに生じた気泡を除去するために、真空下で数回脱泡して高粘度の第 2 スラリを製造した。前記第 2 スラリに CMC $0.2\ \text{g}$ と導電材である黒鉛粉末 $8\ \text{g}$ とを添加して混合し、 $20\ \text{mL}$ の蒸留水を投入した後、機械式攪拌器を使用して 1 時間攪拌して第 3 スラリを製造した。このスラリを、ドクタブレードを使用

10

【 0 0 5 0 】

[実施例 2]

直径 $4.3\ \mu\text{m}$ のシリコン粉末 $1\ \text{g}$ と SBR 溶液 ($10\ \text{wt}\%$, $2\ \text{g}$) とを混合して、第 1 スラリを製造した。前記第 1 スラリに黒鉛ナノファイバ $0.6\ \text{g}$ を添加した後、機械式攪拌器を使用して 1 時間攪拌して第 2 スラリを製造した。前記第 2 スラリに生じた気泡を除去するために、真空下で数回脱泡して高粘度の第 3 スラリを製造した。前記第 3 スラリに CMC $0.2\ \text{g}$ と導電材である黒鉛粉末 $8\ \text{g}$ とを添加して混合し、 $20\ \text{mL}$ の蒸留水を投入した後、機械式攪拌器を使用して 1 時間攪拌して第 3 スラリを製造した。

20

【 0 0 5 1 】

以後の負極の製造方法は、前記実施例 1 と同一である。

【 0 0 5 2 】

[比較例 1]

直径 $4.3\ \mu\text{m}$ のシリコン粉末 $1\ \text{g}$ と黒鉛ナノファイバ $0.6\ \text{g}$ とを混合した。前記混合物に CMC $0.2\ \text{g}$ と導電材である黒鉛粉末 $8\ \text{g}$ とを添加して混合し、 $20\ \text{mL}$ の蒸留水を投入した後、機械式攪拌器を使用して 1 時間攪拌して第 1 スラリを製造した。前記スラリに SBR 溶液 ($10\ \text{wt}\%$, $2\ \text{g}$) を添加した後、機械式攪拌器を使用して 1 時間攪拌して第 2 スラリを製造した。

【 0 0 5 3 】

以後の負極の製造方法は、前記実施例 1 と同一である。

30

【 0 0 5 4 】

[バインダ表面の分析]

前記製造例 1 及び 2 で得られたスラリを支持体上に $240\ \mu\text{m}$ の厚さにキャストした後、剥離させて負極活物質を含むバインダフィルムを得た。前記製造例 1 及び 2 のスラリを使用して得られたフィルム、SBR のみを使用して得られたフィルム、CMC のみを使用して得られたフィルムの表面を、TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry、ドイツ ION-TOF 社製、モデル名 ION-TOF IV) を使用して陽イオン及び陰イオンの二つのモードに分けて質量分析を行った。分析結果を図 1 及び図 2 に示した。

40

【 0 0 5 5 】

図 1 は、陽イオンを利用した質量スペクトルである。前記スペクトルにおいて、製造例 1 のスラリを使用したフィルムで得られたスペクトルが、SBR を使用したフィルムで得られたスペクトルと類似している。すなわち、製造例 1 で得られたフィルムの表面成分が SBR であることを表している。したがって、製造例 1 で得られたスラリの場合には、黒鉛活物質の表面に CMC が主に存在し、前記 CMC の表面に SBR が主に存在する構造であることを確認できた。

【 0 0 5 6 】

図 2 は、陰イオンを利用した質量スペクトルである。前記スペクトルにおいて、製造例 2 のスラリを使用したフィルムで得られたスペクトルが、CMC を使用したフィルムで得

50

られたスペクトルと類似している。すなわち、製造例 2 で得られたフィルムの表面成分が C M C であることを表している。したがって、製造例 1 で得られたスラリの場合には、黒鉛活物質の表面に S B R が主に存在し、前記 S B R の表面に C M C が主に存在する構造であることを確認できた。

【 0 0 5 7 】

〔 リチウム電池の製造 〕

〔 実施例 3 〕

実施例 1 で製造した前記負極板を、リチウム金属を対極とし、P T F E セパレータと 1 M L i P F₆ とが炭酸エチレン (E C) + 炭酸ジエチル (D E C) (3 : 7) に溶けている溶液を電解質として、2 0 1 5 規格のコインセルをそれぞれ製造した。

10

【 0 0 5 8 】

〔 実施例 4 〕

実施例 2 で製造した前記負極板を使用した点を除いては、実施例 3 と同じ方法で製造した。

【 0 0 5 9 】

〔 比較例 2 〕

比較例 1 で製造した前記負極板を使用した点を除いては、実施例 3 と同じ方法で製造した。

【 0 0 6 0 】

〔 充放電実験 〕

20

前記実施例 3、4 及び比較例 2 で製造したリチウム電池に対して 0 . 1 C の比率で充放電を実施して、その結果を図 3 に示した。そして、初期放電容量及び 3 0 回放電容量を下記表 1 に示した。

【 0 0 6 1 】

【 表 1 】

	初期放電容量 (mAh/g)	30 サイクルでの 放電容量 (mAh/g)	30 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 3	564	270	47.9
実施例 4	527	261	49.5
比較例 2	566	4	0.7

30

【 0 0 6 2 】

前記表 1 及び図 3 に示したように、前記実施例 3 及び 4 の場合には、3 0 サイクル以後に容量維持率が約 5 0 % であったが、比較例 2 の場合には、3 0 サイクル以後の容量維持率が約 1 % と急激に減少した。

【 0 0 6 3 】

かかる結果は、体積変化の大きい金属活物質を含むリチウム電池において、弾性のない高分子バインダが前記金属活物質の表面に存在する比較例 2 の場合には、反復される充放電によりバインダが破損されて金属活物質と集電体とが電気的に断絶されて、それ以上リチウムイオンの可逆的な吸蔵 / 放出が不可能になったためであると判断され、弾性のある高分子バインダが金属活物質の表面に存在する実施例 3 及び 4 の場合には、前記金属活物質の体積変化を収容する能力が優秀であって、反復される充放電にもかかわらずバインダが金属活物質との結合を維持しているため、リチウムイオンの可逆的な吸蔵 / 放出が維持されるためであると判断される。したがって、さらに向上した寿命性能を保證できると判断される。

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 4 】

本発明は、リチウム電池関連の技術分野に適用可能である。

50

【図面の簡単な説明】

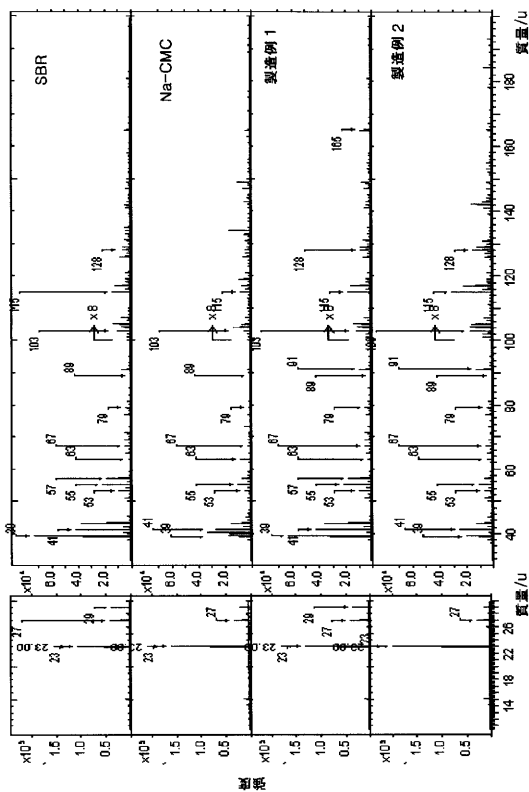
【 0 0 6 5 】

【図 1】本発明の製造例で得られたスラリの表面を T O F - S I M S（陽イオンモード）で測定した結果を示すグラフである。

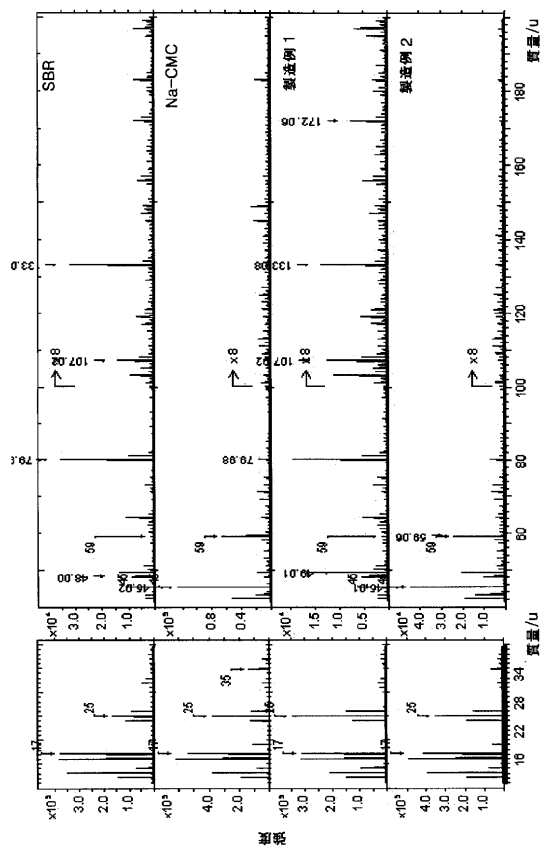
【図 2】本発明の製造例で得られたスラリの表面を T O F - S I M S（陰イオンモード）で測定した結果を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例 3、4 及び比較例 2 で得られたリチウム電池の充放電実験結果を示すグラフである。

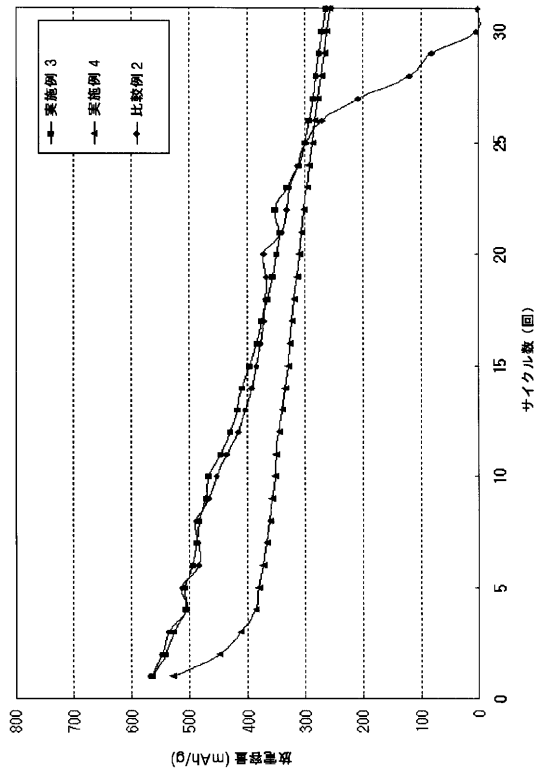
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 4/66

A

(72)発明者 朴 晋煥

大韓民国ソウル特別市冠岳區奉天7洞山4-1番地 ソウル大學校寄宿舍(家族生活棟)931棟
507號

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開平08-306391(JP,A)
特開2003-168429(JP,A)
特開平09-259869(JP,A)
特開平04-039857(JP,A)
特開平09-219188(JP,A)
特開2005-011696(JP,A)
特開2005-063805(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3 - 5 8 7