

(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2017-152106

(P2017-152106A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1M 4/13	(2010.01)	HO 1M 4/13		5HO50
HO 1M 4/62	(2006.01)	HO 1M 4/62	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-31418 (P2016-31418)
 (22) 出願日 平成28年2月22日 (2016.2.22)

(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 100152272
 弁理士 川越 雄一郎
 (72) 発明者 寺西 利絵
 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

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高いサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】負極活物質層を有する負極と、正極と、電解質と、を備え、前記負極活物質層の体積密度が 1.0 g/cm^3 以下である、リチウムイオン二次電池。前記負極活物質層が繊維状導電助剤を含み、前記繊維状導電助剤の含有量が、前記負極活物質層の総質量に対し、4質量%以上である、リチウムイオン二次電池。前記負極活物質層が繊維状導電助剤及び粒子状の負極活物質を含み、前記繊維状導電助剤は、平均繊維径が2nm以上100nm未満であり、(前記繊維状導電助剤の平均繊維長) / (前記繊維状導電助剤の平均繊維径) で表されるアスペクト比が10~10000であり、(前記負極活物質の平均粒子径) / (前記繊維状導電助剤の平均繊維長) で表される比が0.2~10である、リチウムイオン二次電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質層を有する負極と、正極と、電解質と、を備え、
前記負極活物質層の体積密度が 1.0 g / cm^3 以下である、リチウムイオン二次電池

【請求項 2】

前記負極活物質層が繊維状導電助剤を含み、
前記繊維状導電助剤の含有量が、前記負極活物質層の総質量に対し、4質量%以上である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記負極活物質層が繊維状導電助剤及び粒子状の負極活物質を含み、
前記繊維状導電助剤は、平均繊維径が 2 nm 以上 100 nm 未満であり、
(前記繊維状導電助剤の平均繊維長) / (前記繊維状導電助剤の平均繊維径) で表されるアスペクト比が $10 \sim 10000$ であり、
(前記負極活物質の平均粒子径) / (前記繊維状導電助剤の平均繊維長) で表される比が $0.2 \sim 10$ である、請求項 1 又は 2 に記載の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に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、リチウムイオン二次電池は、正極、負極及び電解質を備えて構成される。その正極及び負極としては、例えば、電極活物質、導電助剤及びバインダーが配合された組成物が集電体に塗布されて形成された、電極活物質層を有する電極が使用される。リチウムイオン二次電池において電極活物質は電池容量に関わる重要な因子であり、負極活物質としては、例えば黒鉛(グラファイト)、ケイ素、スズ等が使用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 4928828 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2011/125325 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

シリコン、スズ等の負極活物質は黒鉛材料と比較して高い理論エネルギー密度を有する利点がある一方、充放電時における膨張収縮が起こるので、負極活物質層の崩壊や層内における導電ネットワークの欠落が発生し、サイクル特性が低下するという問題がある。

【0005】

本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、高いサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の態様を有する。

[1] 負極活物質層を有する負極と、正極と、電解質と、を備え、前記負極活物質層の体積密度が 1.0 g / cm^3 以下である、リチウムイオン二次電池。

[2] 前記負極活物質層が繊維状導電助剤を含み、前記繊維状導電助剤の含有量が、前記負極活物質層の総質量に対し、4質量%以上である、[1] に記載のリチウムイオン二次電池。

[3] 前記負極活物質層が繊維状導電助剤及び粒子状の負極活物質を含み、前記繊維状導

10

20

30

40

50

電助剤は、平均繊維径が2 nm以上100 nm未満であり、(前記繊維状導電助剤の平均繊維長)/(前記繊維状導電助剤の平均繊維径)で表されるアスペクト比が10~1000であり、(前記負極活物質の平均粒子径)/(前記繊維状導電助剤の平均繊維長)で表される比が0.2~10である、[1]又は[2]に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、高いサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

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、負極活物質層を有する負極と、正極と、電解質と、を備え、前記負極活物質層の体積密度が 1.0 g/cm^3 以下であることを特徴とする。

【0010】

図1は本発明のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図である。平面視矩形形状の負極3、セパレータ2、正極1が順に積層してなる電極ユニットが複数備えられた電極積層体9の断面を示している。電極積層体9は、負極3/セパレータ2/正極1が順に積層されてなる電極ユニットを4つ、即ち第一電極ユニットU1~第四電極ユニットU4、を有する。電極積層体9において積層された各電極ユニットの間にはセパレータ2が配置されている。また、第四電極ユニットU4の外部側にはセパレータ2を介してさらに負極3e(3)が積層されている。リチウム金属箔4は、電極積層体9の最外層を構成する負極3a及び負極3eに対して接触するように設置されている。

【0011】

<負極>

負極は、負極集電体として、貫通孔が多数形成された(パンチングされた)金属箔を有し、負極集電体の両面に、負極材から形成される負極活物質層が積層された構成を有することが好ましい。貫通孔を有する集電体を有することにより、負極活物質全体にわたってリチウムイオンが拡散し易くなる。

負極の形状は、平板状であることが好ましい。平板状としては、例えば平面視矩形形状、平面視円板状等が挙げられる。

負極集電体の厚さは、例えば、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

負極活物質層の厚さは、例えば、 $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。この範囲の厚さであると、負極活物質層の体積密度を後述の範囲に容易に調整することができる。

【0012】

負極活物質層の体積密度は 1.0 g/cm^3 以下であり、 $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。負極活物質層の体積密度を上記数値範囲内とすることで、サイクル特性を高められやすくなる。上記下限値以上であると、放電容量を十分に確保することができる。上記下限値(1.0 g/cm^3)以下であると、リチウムイオンの吸収に伴う負極活物質層の膨張による、負極活物質層自体に対する応力(内部応力)を緩和し、負極の構造的な崩壊を防ぐことができる。

ここで負極活物質層の体積密度とは、リチウムブレード前の体積密度を意味する。

【0013】

(体積密度の調整)

体積密度を調整する方法は特に限定されず、例えば、負極活物質の種類、配合量、平均粒子径等を調節することにより調整することができる。また、負極活物質層が形成された負極集電体を有する負極を2枚の平板状治具の間に挟んで、負極活物質層の全面を厚み方

10

20

30

40

50

向に均一に加圧する方法でも調整することができる。例えば、前記負極をロールプレス機などで加圧する方法によって負極の体積密度を調整することができる。

【0014】

(体積密度の測定方法)

電極を所定の大きさ(例えば、16mm)で打ち抜いた測定試料を複数枚準備する。各測定試料の質量を精密天秤にて秤量し、電極活物質層の質量を測定する。予め測定した負極集電体の質量を測定結果から差し引くことにより、測定試料中の電極活物質層の質量を算出することができる。また、断面出し加工した測定試料をSEMで観察する公知方法によって、電極活物質層の厚みを測定する。各測定値の平均値から下記式(1)に基づいて、電極活物質層の体積密度を算出することができる。

体積密度(g/cm^3) = 電極活物質層の質量(g) / [(電極活物質の厚み(cm) × 打ち抜いた電極の面積(cm^2))] … (1)

【0015】

[負極材]

前記負極材としては、従来のリチウムイオン二次電池に使用される負極材が適用可能であり、例えば、前記負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤及びバインダーが配合されてなるものが挙げられる。

前記負極活物質としては、例えば酸化ケイ素、スズ等が挙げられ、酸化ケイ素が好ましい。

【0016】

(酸化ケイ素)

前記酸化ケイ素としては、一般式「 SiO_z (式中、 z は0.5~1.5のいずれかの数である。)」で表されるものが例示できる。ここで酸化ケイ素を「 SiO 」単位で見た場合、この SiO は、アモルファス状の SiO であるか、又は $Si:SiO_2$ のモル比が約1:1となるように、ナノクラスターの Si の周囲に SiO_2 が存在する、 Si 及び SiO_2 の複合物である。 SiO_2 は、充放電時における Si の膨張及び収縮に対して緩衝作用を有すると推測される。

【0017】

前記酸化ケイ素の形状は特に制限されず、例えば、粉末状、粒子状等の酸化ケイ素を使用することができる。

【0018】

負極活物質が粒子状である場合、負極活物質の平均粒子径は、0.2~20 μm であることが好ましく、0.5~10 μm であることがより好ましく、1~5 μm であることがさらに好ましい。

負極活物質の平均粒子径を測定する方法としては、例えば、電子顕微鏡を用いて、負極材に使用する任意の負極活物質の粒子約100個の粒子径を計測し、その平均値を算出して求める方法が挙げられる。

負極活物質の平均粒子径を所望の値に調節する方法として、ボールミル等を用いる公知の手法で粉砕する方法が挙げられる。

【0019】

前記負極材において、負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤及びバインダーの総配合量に対する、負極活物質の配合量の割合は、例えば、40~85質量%とすることができる。負極活物質の前記配合量の割合が前記下限値以上であることで、リチウムイオン二次電池の放電容量がより向上し、負極活物質の前記配合量の割合が前記上限値以下であることで、負極構造の安定した維持が容易となる。

【0020】

(粒子状導電助剤)

前記粒子状導電助剤は、導電助剤として機能する粒子状のものであり、好ましいものとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック；黒鉛(グラファイト)；フラーレン等が例示できる。

10

20

30

40

50

前記粒子状導電助剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0021】

前記負極材において、負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤及びバインダーの総配合量に対する、粒子状導電助剤の配合量の割合は、例えば、3～30質量%とすることができる。

【0022】

(繊維状導電助剤)

前記繊維状導電助剤は、導電助剤として機能する繊維状のものであり、好ましいものとしては、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンが例示できる。

【0023】

繊維状導電助剤は、後述する負極活物質層中において、好ましくは負極活物質層全体に、網目構造を形成することで、負極活物質層の構造安定化に寄与すると共に、負極活物質層中に導電ネットワークを形成して、導電性の向上に寄与している推測される。

前記繊維状導電助剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0024】

繊維状導電助剤の平均繊維径は、2nm以上100nm未満であることが好ましく、5nm以上50nm以下であることがより好ましく、10nm以上30nm以下であることがさらに好ましい。

繊維状導電助剤の平均繊維径が2nm以上であると、負極材において繊維状炭素としての形態を維持可能な程度の剛性を有する。繊維状導電助剤の平均繊維径が100nm未満であると、添加量(重量)が少なくても、近傍にある負極活物質との接触確率をより高められる。

ここで、「平均繊維径」とは、導電助剤の長手方向に対して直交する断面における平均の外径を意味する。

【0025】

繊維状導電助剤の平均繊維長は、0.1μm～30μmであることが好ましく、0.5μm～20μmであることがより好ましい。

繊維状導電助剤の長さが0.1μm以上であると、比較的長距離の導通に寄与する長さを維持するための剛性が得られ易い。繊維状導電助剤の長さが30μm以下であると、負極内における活物質や導電助剤等の分布の均一性を高められる。

ここで「平均繊維長」とは、長手方向における平均の長さを意味する。

【0026】

繊維状導電助剤の平均繊維径を測定する方法としては、例えば、電子顕微鏡を用いて、負極材に使用する任意の導電助剤約100本について繊維径を計測し、その平均値を算出して求める方法が挙げられる。同様に、繊維状導電助剤の平均繊維長を測定する方法としては、例えば、電子顕微鏡を用いて、負極材に使用する任意の導電助剤約100本について繊維長を計測し、その平均値を算出する方法が挙げられる。

【0027】

繊維状導電助剤の長さ(平均繊維長)/直径(平均繊維径)で表されるアスペクト比(A)は、10～10000が好ましく、100～1000がさらに好ましい。

アスペクト比(A)が10以上であると、繊維状導電助剤と他の導電材や活物質との接触効率が高まり、負極材の導電性が向上する。アスペクト比(A)が10000以下であると、繊維状導電助剤の負極材における分散性が高まり、負極材の導電性がより向上する。

【0028】

前記負極材において、負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤及びバインダーの総配合量に対する、繊維状導電助剤の配合量の割合は、例えば、4～25質量%とすることができる。繊維状導電助剤の前記配合量の割合が前記下限値以上であることで、繊維状導電助剤を用いたことによる効果がより顕著に得られ、繊維状導電助剤の前記配合量の割合が前記上限値以下であることで、粒子状導電助剤との併用による導電性向上の効果がよ

10

20

30

40

50

り顕著に得られる。

【0029】

前記負極材において、「粒子状導電助剤：繊維状導電助剤」の配合量の質量比率（配合質量比）は、例えば、90：10～30：70とすることができる。粒子状導電助剤及び繊維状導電助剤の配合質量比がこのような範囲であることで、粒子状導電助剤及び繊維状導電助剤の併用により、導電性が向上する効果がより顕著に得られる。

【0030】

負極活物質層において、繊維状導電助剤の含有量は、負極活物質層の総質量に対し、4質量%以上が好ましく、5～8質量%がより好ましい。

負極活物質層における繊維状導電助剤の含有量が上記数値範囲内であることで、サイクル特性が高められやすくなる。

【0031】

（負極活物質の平均粒子径）／（繊維状導電助剤の平均繊維長）で表される比は、0.2～10が好ましく、0.5～5がより好ましい。比を上記数値範囲内とすることにより、負極活物質層内の導電経路（ネットワーク）が強靱となり、充放電に伴う膨張収縮による劣化が低減され、サイクル特性が向上しやすくなる。

【0032】

（バインダー）

前記バインダーは公知のものでよく、好ましいものとしては、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸リチウム（PAA Li）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体（PVDF-HFP）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリエチレングリコール（PEG）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリアクリルニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）等が例示できる。

前記バインダーは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよく、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。

【0033】

前記負極材において、負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤及びバインダーの総配合量に対する、バインダーの配合量の割合は、例えば、3～30質量%とすることができる。バインダーの前記配合量の割合が前記下限値以上であることで、負極構造がより安定して維持され、バインダーの前記配合量の割合が前記上限値以下であることで、放電容量がより向上する。

【0034】

（その他の成分）

前記負極材には、負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤及びバインダー以外に、これらに該当しないその他の成分がさらに配合されていてもよい。

前記その他の成分は、目的に応じて任意に選択でき、好ましいものとしては、前記配合成分（負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤、バインダー）を溶解又は分散させるための溶媒が例示できる。

このような、さらに溶媒が配合されてなる負極材は、使用時において流動性を有する液状組成物であることが好ましい。

【0035】

前記溶媒は、前記配合成分の種類に応じて任意に選択でき、好ましいものとしては、水、有機溶媒が例示できる。

前記有機溶媒で好ましいものとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール；N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等の鎖状又は環状アミド；アセトン等のケトンが例示できる。

前記溶媒は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよく、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。

【0036】

10

20

30

40

50

負極材における前記溶媒の配合量は、特に限定されず、目的に応じて適宜調節すればよい。例えば、溶媒が配合された液状組成物である負極材を塗工及び乾燥させて負極活物質層を形成する場合には、この液状組成物が塗工に適した粘度となるように、溶媒の配合量を調節すればよい。具体的には、負極材において、配合成分の総量に対する、溶媒以外の配合成分の総量の割合が、好ましくは5～60質量%、より好ましくは10～35質量%となるように、溶媒の配合量を調節するとよい。

【0037】

前記その他の成分として、前記溶媒以外の成分（その他の固体成分）を配合する場合、前記負極材において、溶媒以外の配合成分の総量に対する、その他の固体成分の配合量の割合は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

10

【0038】

前記負極材は、前記負極活物質、粒子状導電助剤、繊維状導電助剤、バインダー、及び必要に応じてその他の成分を配合することで製造できる。

【0039】

負極活物質層が形成される負極集電体の材料として、例えば、銅（Cu）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、ステンレス鋼等が挙げられる。

<正極>

正極は、正極集電体として、貫通孔が多数形成された（パンチングされた）アルミ箔を有し、正極集電体の両面に、正極材から形成される正極活物質層が積層された構成を有することが好ましい。正極活物質全体にわたってリチウムイオンが拡散し易くなるからである。

20

正極の形状は、平板状であることが好ましい。平板状としては、例えば平面視矩形形状、平面視円板状等が挙げられる。

正極集電体の厚さは、例えば、1～30μmが好ましい。

正極活物質層の厚さは、例えば、5μm～80μmが好ましい。

【0040】

[正極材]

前記正極材としては、従来のリチウムイオン二次電池に使用される正極材が適用可能であり、例えば、正極活物質、バインダー及び溶媒、並びに必要に応じて導電助剤等が配合されてなる正極材が挙げられる。

30

【0041】

正極活物質としては、一般式「 LiM_xO_y （式中、Mは金属であり；x及びyは、金属Mと酸素Oとの組成比である。）」で表される金属酸リチウム化合物が例示できる。

このような金属酸リチウム化合物としては、コバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）、マンガニ酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）等が例示でき、類似の組成であるオリビン型リン酸鉄リチウム（ $LiFePO_4$ ）を用いることもできる。

前記金属酸リチウム化合物は、前記一般式において、Mが複数種のものであってもよく、このような金属酸リチウム化合物としては、一般式「 $LiM^1_pM^2_qM^3_rO_y$ （式中、 M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる種類の金属であり；p、q、r及びyは、金属 M^1 、 M^2 及び M^3 と酸素Oとの組成比である。）」で表されるものが例示できる。ここで、 $p+q+r=x$ である。このような金属酸リチウム化合物としては、 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 等が例示できる。

40

正極活物質は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0042】

正極における導電助剤としては、例えば、黒鉛（グラファイト）；ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック；カーボンナノチューブ；カーボンナノホーン；グラフェン；フラーレン等が挙げられる。

正極における前記導電助剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよ

50

い。

【0043】

正極におけるバインダー、溶媒及び集電体は、いずれも負極におけるバインダー、溶媒及び集電体と同様のものでよい。

【0044】

前記正極材における、配合成分の総量に対する、前記正極活物質、バインダー、溶媒、及び導電助剤のそれぞれの配合量の割合は、前記負極材における、配合成分の総量に対する、前記負極活物質、バインダー、溶媒、及び導電助剤のそれぞれの配合量の割合とすることができる。

【0045】

<電解質>

本発明に備えられる前記電解質は特に限定されず、例えば、公知のリチウムイオン二次電池で使用されるリチウム塩が挙げられる。前記電解質は、有機溶媒中に溶解された電解液の状態でもよいし、さらに前記電解液がゲルポリマー中に保持されたゲル電解質の状態でもよい。

前記電解液は特に限定されず、例えば、公知のリチウムイオン二次電池で使用される公知の電解液等が適用可能である。電解液としては、有機溶媒に電解質塩を溶解した混合溶液が例示できる。有機溶媒としては、高電圧に対する耐性を有するものが好ましく、例えば、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、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトロヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテートなどの極性溶媒、又はこれら溶媒の2種類以上の混合物が挙げられる。電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiPF_6SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウムを含む塩、又はこれら塩の2種以上の混合物が挙げられる。

【0046】

<セパレータ>

正極と負極の間には、これらの短絡を防止するセパレータが配置されていることが好ましい。

セパレータの材料としては、例えば、多孔性樹脂膜、不織布、ガラスファイバー等が挙げられる。

また、前記セパレータとして、正極活物質層の表面又は負極活物質層の表面に形成され、正極と負極を絶縁し、電解液を保持及び透過させることが可能な多孔性絶縁層も適用可能である。多孔性絶縁層は、例えば、絶縁性無機粒子及びバインダー樹脂を含む組成物を負極又は正極の表面に塗工して乾燥させる公知方法によって形成される。

セパレータの形状は、平板状であることが好ましい。平板状としては、例えば平面視矩形形状、平面視円板状等が挙げられる。

セパレータの厚みは、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましい。

【0047】

<リチウム金属箔>

リチウム金属箔は、リチウムプレード処理におけるリチウムの供給源となる。

リチウム金属箔の厚さは、例えば、 $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ が好ましい。

例えば、電極積層体及び電解液を外装体に封入したセルを得て、所定温度において放置することによってリチウムプレードを自然に進行させてもよいし、セルを加圧しながらリチウムプレードを行ってもよい。セルを加圧する方法は特に限定されず、例えば、セルを2枚の平板状治具の間に挟んで、セルの全面を厚み方向に均一に加圧する方法が挙げられる。リチウムプレード中のセルの加圧は必須ではないが、プレードの進行に伴って負極活物質層が膨れる傾向があるため、加圧によってこの膨れを抑制することが好まし

10

20

30

40

50

い。また、リチウムプレード時にセルを治具に挟んで体積一定を保持することは、その保持と、負極活物質層及びセルの内圧の上昇との拮抗によって、セルを加圧することになる。したがって、リチウムプレード時の加圧の方法として、積極的に外部から圧力を加える方法、及びセルの体積を一定に保ってセルの内圧の上昇をセルの加圧に転換する方法、の少なくとも一方を採用することができる。

【0048】

リチウムプレード工程においてセルを加圧する程度としては、負極を構成する負極材の種類にもよるが、負極の厚み方向に対して、 5 kgf/cm^2 以上 12 kgf/cm^2 の圧力にて加圧することが好ましい。ここで、 $1 \text{ kgf} = 9.8 \text{ N}$ である。

5 kgf/cm^2 未満であると、セルの膨れを防止する効果が得られない場合がある。 12 kgf/cm^2 超であると、セルの膨れを防止できるが、負極活物質層及び正極活物質層を物理的に押しつぶす恐れがある。

【0049】

リチウムイオン二次電池の製造方法

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法としては、以下の3つの工程を含むことが好ましい。

工程(1) 負極、正極が離間した状態(即ち、短絡しないように絶縁された状態)で配置された電極ユニットを形成する。

工程(2) 電極ユニットを外装体の内側に配置する。

工程(3) 電解質を外装体の内側に封入する。

工程(1)においては、負極と正極の間にセパレータを設けた電極ユニットとしてもよい。

工程(1)においては電極ユニットを複数設置して電極積層体としてもよい。

工程(1)の後に、電極ユニット(又は電極積層体)の最外層に、リチウム金属箔を載置してもよい。

【0050】

負極の作製方法としては、例えば、パンチングされた板状負極集電体の第一面に負極材を塗工して負極活物質層を設け、第二面にも必要に応じて負極活物質層を設ける方法が挙げられる。その後、負極活物質層の体積密度を調整するために前記プレス処理を行うことが好ましい。

同様に、正極の作製方法としては、例えば、パンチングされた板状正極集電体の第一面に正極材を塗工して正極活物質層を設け、第二面にも必要に応じて正極活物質層を設ける方法が挙げられる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例を示して本発明についてさらに詳しく説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に何ら限定されない。

【0052】

本実施例で使用した原料を以下に示す。

(負極活物質)

・一酸化ケイ素粒子(平均粒子径 $1 \mu\text{m}$)

(導電助剤)

・アセチレンブラック(電気化学工業社製、商品名HS-100、平均粒子径 48 nm)

・カーボンナノチューブA(Swent社製、商品名SMW、平均繊維径 10 nm 、平均繊維長 $4.5 \mu\text{m}$)

・カーボンナノチューブB(丸紅情報システムズ株式会社製、商品名Floatube、平均繊維径 $10 \sim 15 \text{ nm}$ 、平均繊維長 $10 \mu\text{m}$)

(バインダー)

・スチレン-ブタジエン樹脂(以下、「SBR」と略記する)(JSR社製)

(有機溶媒)

- ・エチレンカーボネート（以下、「EC」と略記する）（キシダ化学社製）
- ・プロピレンカーボネート（以下、「PC」と略記する）（キシダ化学社製）

【0053】

[実施例1]

（負極材の製造）

一酸化ケイ素（SiO₂、平均粒子径1 μm、69質量部）、アセチレンブラック（10質量部）、カーボンナノチューブA（4質量部）、ポリアクリル酸リチウム（全酸基の30モル%がリチウム塩とされたもの、以下、「PAA Li」と略記することがある、13質量部）、及びSBR（4質量部）を試薬瓶に入れ、さらにここに蒸留水を添加して濃度調整した後、ディスパーを用いて、この濃度調整したものを3000rpmで90分間混合した。次いで、超音波ホモジナイザーを用いてこの混合物を10分間分散処理した後、再度、自公転ミキサーを用いてこの分散物を2000rpmで3分間混合することにより、負極材を得た。ここまでの操作は、すべて25℃で行った。

10

【0054】

（負極の製造）

ダイヘッドが装着された塗工機を用いて、厚さ10 μmのパンチング銅箔（穴径0.3 mm、空孔率16.7%、福田金属箔粉工業社製）の両面に、上記で得られた負極材を塗布した。この際の条件は、塗工速度2 m/min、乾燥温度100℃であった。その後、ロールプレス機を用いて、表1の体積密度となるような加圧条件でプレスすることによって、集電体である銅箔上の両面に厚さ、それぞれ25 μmの負極活物質層を形成して、負極を得た。得られた負極は、負極活物質層部分（104×62 mm）と、未塗工部分（タブ部分、2×2 cm）の寸法であった。

20

前述した方法によって求めた負極活物質層の体積密度は0.8 g/cm³であった。

また、負極活物質層の総質量に対する繊維状導電助剤の含有量は4質量%、前記アスペクト比=450（=4.5 μm/0.01 μm）、前記比=0.22（=1 μm/4.5 μm）であった。

【0055】

（正極材の製造）

ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム（Ni:Co:Mn=1:1:1、LiNMC）（93質量部）と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）（4質量部）と、導電助剤であるカーボンブラック（3質量部）とを混合して正極混合材を調製し、これをN-メチルピロリドン（NMP）中に分散させて、正極材（スラリー）を得た。

30

【0056】

（正極の製造）

負極の製造工程と同様に、ダイヘッドが装着された塗工機を用いて、厚さ15 μmのパンチングAl箔（穴径0.3 mm、空孔率16.7%、福田金属箔粉工業社製）の両面に、上記で得られた正極材を塗布した。この際の条件は、塗工速度2 m/min、乾燥温度140℃であった。その後、ロールプレス機を用いてプレスすることによって、集電体である銅箔上の両面に厚さ、それぞれ60 μmの正極活物質層を形成して、正極を得た。得られた正極は、正極活物質層部分（102×60 mm）と、未塗工部分（タブ部分、2×2 cm）の寸法であった。

40

【0057】

（電解液の製造）

有機溶媒として、EC及びPCの混合溶媒（EC:PC=30:70（体積比））をポリ容器に量り取り、ここにシュウ酸リチウム-三フッ化ホウ素錯体を加えて、シュウ酸リチウム-三フッ化ホウ素錯体中のリチウム原子の濃度が1.0モル/kgとなるようにし、23℃で混合することにより、電解液を得た。

【0058】

（リチウムイオン二次電池の製造）

図1に示す電極積層体9を備えたリチウムイオン二次電池10を以下の方法で製造した

50

。上記で作製した負極 3 及び正極 1 の間に厚さ $25 \mu\text{m}$ 、表面積 $42 \text{cm} \times 57 \text{cm}$ のセパレータ 2 (積水化学工業(株)社製)を配置して積層した電極ユニット(負極/セパレータ/正極)を得た。この電極ユニットを 4 つ準備し、隣接するユニット同士の正極 1 と負極 3 とを向い合せて、その間にセパレータ 2 を配置して第一から第四電極ユニット U 1 ~ U 4 を積層した。この積層体の最外層は、第一ユニット U 1 の負極 3 a と第四ユニット U 4 の正極 1 である。最外層の第四ユニット U 4 の正極 1 の外部側の表面にセパレータ 2 を介して別の負極 3 e を設置し、電極積層体 9 を得た。

電極積層体 9 の最外層の両面に、パンチング銅箔とほぼ同面積の厚み $100 \mu\text{m}$ のリチウム金属箔 4 をそれぞれ載置して、リチウム金属箔 4 が最外層に設置された電極積層体 9 を得た(図 1 参照)。

【0059】

(リチウムブレドープ工程)

上記で得られた電極積層体の負極及び正極から突出させた前記端子用タブが外部へ突出するように、アルミニウムラミネートフィルムを配置し、電極積層体に電解液を注液後、このフィルムの外周をラミネート加工して電極積層体を真空封止した。その後、得られたセルを加圧治具にセットし、セルを $3.3 \text{kg}/\text{cm}^2$ の力で加圧状態とし、 25°C の恒温槽中にて、 48h 静置することによりリチウムブレドープ処理を行い、ラミネートセルを製造した。作製した電池の定格容量は 1000mAh である。

この後、製造したラミネートセルの初回充電を行う際にも、セルを $3.3 \text{kg}/\text{cm}^2$ の力で加圧状態とした。

【0060】

[実施例 2]

負極材の製造において、カーボンナノチューブ A の量を 3 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にラミネートセルを製造した。

前述した方法によって求めた負極活物質層の体積密度は $0.8 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

また、負極活物質層の総質量に対する繊維状導電助剤の含有量は 3 質量%、前記アスペクト比 = $450 (= 4.5 \mu\text{m} / 0.01 \mu\text{m})$ 、前記 比 = $0.22 (= 1 \mu\text{m} / 4.5 \mu\text{m})$ であった。

【0061】

[実施例 3]

負極材の製造において、カーボンナノチューブ A をカーボンナノチューブ B に変更した以外は、実施例 2 と同様にラミネートセルを製造した。

前述した方法によって求めた負極活物質層の体積密度は $0.8 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

また、負極活物質層の総質量に対する繊維状導電助剤の含有量は 3 質量%、前記アスペクト比 = $667 \sim 1000 \{ (= (10 \mu\text{m} / 0.015 \mu\text{m}) \sim (10 \mu\text{m} / 0.01 \mu\text{m})) \}$ 、前記 比 = $0.10 (= 1 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m})$ であった。

【0062】

[比較例 1]

負極の製造において、負極作製時のプレスによる加圧条件を適宜変更した以外は、実施例 1 と同様にラミネートセルを製造した。

前述した方法によって求めた負極活物質層の体積密度は $1.1 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

また、負極活物質層の総質量に対する繊維状導電助剤の含有量は 4 質量%、前記アスペクト比 = $450 (= 4.5 \mu\text{m} / 0.01 \mu\text{m})$ 、前記 比 = $0.22 (= 1 \mu\text{m} / 4.5 \mu\text{m})$ であった。

【0063】

[比較例 2]

負極の製造において、カーボンナノチューブ A をカーボンナノチューブ B に変更し、且つ、負極作製時のプレスによる加圧条件を適宜変更した以外は、実施例 1 と同様にラミネートセルを製造した。

前述した方法によって求めた負極活物質層の体積密度は $1.1 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

10

20

30

40

50

また、負極活物質層の総質量に対する繊維状導電助剤の含有量は4質量%、前記アスペクト比 = $667 \sim 1000$ { = $(10 \mu\text{m} / 0.015 \mu\text{m}) \sim (10 \mu\text{m} / 0.01 \mu\text{m})$ }、前記比 = 0.10 (= $1 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m}$)であった。

【0064】

(リチウムイオン二次電池のサイクル特性の評価)

作製した各リチウムイオン二次電池について、25℃において0.1Cの定電流定電圧充電を、上限電圧4.2Vとして電流値が0.05Cに収束するまで行った後、0.1Cの定電流放電を2.5Vまで行った。次いで、充放電電流を0.5Cとして同様の方法で、充放電サイクルを3回繰り返し行い、リチウムイオン二次電池の状態を安定させた。次いで、充放電電流を0.2Cとして同様の方法で、充放電を行い、容量発現率({[1サイクル目の放電容量(mAh)] / [定格容量(mAh)]} × 100)(%)、充放電電流を1Cとして同様の方法で、充放電サイクルを繰り返し行い200サイクルでの容量維持率({[200サイクル目の放電容量(mAh)] / [1サイクル目の放電容量(mAh)]} × 100)(%)を算出した。この結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

	体積密度 (g/cm ³)	導電助剤の含有量 (質量%)	γ	サイクル特性
実施例1	0.8	4	0.22	90%
実施例2	0.8	3	0.22	80%
実施例3	0.8	3	0.10	77%
比較例1	1.1	4	0.22	75%
比較例2	1.1	4	0.10	73%

【0066】

上記の結果から、本発明を適用した実施例1～3は、高いサイクル特性を示した。

負極活物質層の体積密度が 1.0 g/cm^3 超である比較例1及び2は、サイクル特性が低下した。

【符号の説明】

【0067】

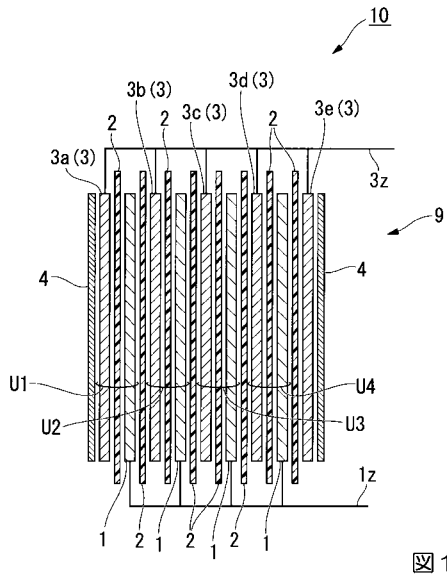
10...リチウムイオン二次電池、1...正極、1z...リードタブ、2...セパレータ、3, 3a～3e...負極、3z...リードタブ、4...リチウム金属箔、U1～U4...電極ユニット、9...電極積層体

10

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 加納 正史

茨城県つくば市和台3番地 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 BA18 CA01 CA08 CA09 CA29 CB02 DA10 EA08
EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 GA16 HA01 HA05 HA08