(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7528357号
(P7528357)

(45)発行日　令和6年8月5日(2024.8.5)

(24)登録日　令和6年7月26日(2024.7.26)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*4/62 (2006.01)*	H01M	4/62	Z
H01M	*4/505(2010.01)*	H01M	4/505	
H01M	*4/525(2010.01)*	H01M	4/525	
H01M	*4/133(2010.01)*	H01M	4/133	
H01M	*10/0525(2010.01)*	H01M	10/0525	

請求項の数　8　（全13頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-503355(P2023-503355)
(86)(22)出願日　令和3年9月21日(2021.9.21)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/034657
(87)国際公開番号　WO2022/185584
(87)国際公開日　令和4年9月9日(2022.9.9)
審査請求日　令和5年4月10日(2023.4.10)
(31)優先権主張番号　特願2021-33765(P2021-33765)
(32)優先日　令和3年3月3日(2021.3.3)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　505083999
ビークルエナジージャパン株式会社
茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地
(74)代理人　110000350
ポレール弁理士法人
(72)発明者　三木 健
茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地
ビークルエナジージャパン株式会社内
(72)発明者　鈴木 修一
茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地
ビークルエナジージャパン株式会社内
(72)発明者　刀川 祐亮
茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地
ビークルエナジージャパン株式会社内
審査官　山下 裕久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リチウムイオン二次電池、及びリチウムイオン二次電池用負極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記式（１）：

$Li_{1+X}M^{A}O_{2}$　　（１）

（式中、

Ｘは、－０．１５≦Ｘ≦０．１５を満たし、

M^{A}は、Ｍｎ及びＡｌからなる群から選択される少なくとも一つ、Ｎｉ、並びにＣｏを含む元素群を表す）

で表される正極活物質を含む正極合剤を有する正極と、

炭素系材料を含む負極活物質、酸化銅を含む負極添加剤、及びバインダーを含む負極合剤を有する負極と、

を備え、

前記負極合剤が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含み、

前記負極添加剤が、前記負極活物質のメジアン径よりも小さく且つ１～１０μｍの範囲内であるメジアン径を有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項２】

前記酸化銅が、$Cu_{2}O$であり、

前記負極合剤が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．９ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含む、請求項１に記載のリチウムイ

オン二次電池。
【請求項３】
前記負極合剤が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、１．４ｗｔ％以上かつ１２ｗｔ％以下の濃度で含む、請求項２に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項４】
前記酸化銅が、ＣｕＯであり、
前記負極合剤が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ８．３ｗｔ％以下の濃度で含む、請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項５】
前記負極合剤が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．７８ｗｔ％以上かつ６．７ｗｔ％以下の濃度で含む、請求項４に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項６】
前記負極活物質及び前記負極添加剤が、いずれも粒子状であり、
前記負極活物質と前記負極添加剤が、互いに複合化されていない別個の粒子である、請求項１～５のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項７】
炭素系材料を含む負極活物質、酸化銅を含む負極添加剤、及びバインダーの混合物を調製することと、
前記混合物を負極集電体に塗布することと、
を含み、
前記混合物が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含み、
前記負極添加剤が、前記負極活物質のメジアン径よりも小さく且つ１～１０μｍの範囲内であるメジアン径を有する、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。
【請求項８】
前記負極活物質と前記負極添加剤が、互いに複合化されていない別個の粒子である、請求項７に記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。
【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、及びリチウムイオン二次電池用負極の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
自動車産業において、燃費規制及び環境規制が強化されている。これらの規制に準拠するため、電池を動力源とし二酸化炭素を排出しない電気自動車、及び水素を燃料源とする燃料電池車の技術開発が注目されている。しかしながら、電気自動車及び燃料電池車は、インフラ整備が不十分である等の様々な問題がある。そのため、内燃機関エンジンと電池の両方を動力源とし、二酸化炭素の排出量が少ないＰＨＥＶ（Ｐｌｕｇ－ｉｎ Ｈｙｂｒｉｄ Ｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｖｅｈｉｃｌｅ）、及びＨＥＶ（Ｈｙｂｒｉｄ Ｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｖｅｈｉｃｌｅ）が、燃費規制及び環境規制に対応するための有力候補となっている。
【０００３】
ＰＨＥＶ又はＨＥＶではリチウムイオン二次電池が用いられる。特許文献１には、リチウムイオン二次電池の高容量及び高出力化等を可能にする、六方晶系の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンタングステン複合酸化物粒子を含む正極活物質が記載されている。特許文献２には、化学反応によって黒鉛粒子の表面に酸化銅を生成させることにより製造した酸化銅付着黒鉛複合体と結着材とからなる負極を有するリチウムイオン二次電池

が記載され、このリチウムイオン二次電池が高い放電容量を有し得ることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【文献】特開２０２０－１２３４９４号公報

【文献】特開平８－４５４９９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

ＰＨＥＶ又はＨＥＶにおいては、十分な放電容量を有するとともに、充電率（Ｓｔａｔｅ　ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ、ＳＯＣ）が低い領域において安定した出力を供給することができるリチウムイオン二次電池が求められる。低ＳＯＣ領域において安定した出力を得るためには、低ＳＯＣ領域におけるリチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減することが要求される。しかし、本発明者らによれば、特許文献１に記載される正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、低ＳＯＣ領域における内部抵抗が高い傾向がある。また、特許文献２には、低ＳＯＣ領域における内部抵抗について何ら記載されていない。

【０００６】

そこで、十分な放電容量を有するとともに、低ＳＯＣ領域において低い内部抵抗を有するリチウムイオン二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の一態様に従えば、下記式（１）：

$$Li_{1+X}M^{A}O_{2} \quad (1)$$

（式中、

Ｘは、－０．１５≦Ｘ≦０．１５を満たし、

M^{A}は、Ｍｎ及びＡｌからなる群から選択される少なくとも一つ、Ｎｉ、並びにＣｏを含む元素群を表す）

で表される正極活物質を含む正極合剤を有する正極と、

炭素系材料を含む負極活物質、酸化銅を含む負極添加剤、及びバインダーを含む負極合剤を有する負極と、

を備え、

前記負極合剤が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含む、リチウムイオン二次電池が、提供される。

【０００８】

本発明の別の態様に従えば、

炭素系材料を含む負極活物質、酸化銅を含む負極添加剤、及びバインダーの混合物を調製することと、

前記混合物を負極集電体に塗布することと、

を含み、

前記混合物が、前記酸化銅を、前記負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法が、提供される。

【０００９】

本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号2021-033765号の開示内容を包含する。

【発明の効果】

【００１０】

本開示のリチウムイオン二次電池は、十分な放電容量を有するとともに、低ＳＯＣ領域

において低い内部抵抗を有する。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】図１は、リチウムイオン二次電池の外観斜視図である。
【図２】図２は、リチウムイオン二次電池の分解斜視図である。
【図３】図３は、捲回群の一部を展開した斜視図である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、適宜図面を参照して実施形態を説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されず、特許請求の範囲に記載された本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の設計変更を行うことができる。なお、以下の説明で参照する図面において、同一の部材又は同様の機能を有する部材には同一の符号を付し、繰り返しの説明を省略する場合がある。また、図面の寸法比率が説明の都合上実際の比率とは異なったり、部材の一部が図面から省略されたりする場合がある。また、本願において、記号「～」を用いて表される数値範囲は、記号「～」の前後に記載される数値のそれぞれを下限値及び上限値として含む。
【００１３】
図１、２に示す実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、電池缶１及び電池蓋６を備える。電池缶１は、矩形の底面１ｄと、底面１ｄから立ち上がる相対的に面積の大きい一対の対向する幅広側面１ｂと相対的に面積の小さい一対の対向する幅狭側面１ｃとを含む側面と、幅広側面１ｂ及び幅狭側面１ｃの上端で上方に向かって開放された開口部１ａとを有する。なお、ここで、上方とは、図１、２のＺ方向を意味する。
【００１４】
電池缶１の開口部１ａは、電池蓋６によって封止される。電池蓋６は略矩形平板状であって、電池缶１の開口部１ａを塞ぐように溶接されて電池缶１を封止する。
【００１５】
電池蓋６には、ガス排出弁１０が一体的に設けられている。電池缶１内の圧力が上昇すると、ガス排出弁１０が開裂して電池缶１の内部からガスが排出され、電池缶１内の圧力が減少する。これによって、リチウムイオン二次電池１００の安全性が確保される。
【００１６】
電池蓋６には、電池缶１内に電解液を注入するための注液口９が穿設される。注液口９は、電解液を電池缶１内に注入した後に注液栓１１によって封止される。注液栓１１は、レーザー溶接により電池蓋６に接合されて注液口９を封止し、リチウムイオン二次電池１００を密閉する。
【００１７】
電池蓋６には、さらに、正極側貫通孔４６及び負極側貫通孔２６が穿設される。
【００１８】
電池蓋６の上方に、正極外部端子１４及び負極外部端子１２が設けられる。電池蓋６の下方であって電池缶１の内部に、正極集電板４４及び負極集電板２４が設けられる。
【００１９】
正極外部端子１４及び正極集電板４４の形成素材としては、例えばアルミニウム合金が挙げられ、負極外部端子１２及び負極集電板２４の形成素材としては、例えば銅合金が挙げられる。
【００２０】
正極外部端子１４、負極外部端子１２は、それぞれ、バスバー等が溶接接合される溶接接合部を有する。溶接接合部は、電池蓋６から上方に突出する直方体のブロック形状を有する。溶接接合部の下面は電池蓋６の表面に対向し、溶接接合部の上面は所定高さに位置し、電池蓋６と略平行である。
【００２１】
正極集電板４４は、電池蓋６の下面に対向する矩形板状の正極集電板基部４１と、正極集電板基部４１の側端から電池缶１の幅広側面１ｂに沿って底面１ｄ側に向かって延出す

る正極側接続端部４２を有する。同様に、負極集電板２４は、電池蓋６の下面に対向する矩形板状の負極集電板基部２１と、負極集電板基部２１の側端から電池缶１の幅広側面１ｂに沿って底面１ｄ側に向かって延出する負極側接続端部２２を有する。正極集電板基部４１及び負極集電板基部２１には、正極側開口穴４３及び負極側開口穴２３がそれぞれ形成される。

【００２２】

正極外部端子１４、負極外部端子１２の下面からそれぞれ突出するように、正極接続部１４ａ、負極接続部１２ａが設けられる。正極接続部１４ａ及び負極接続部１２ａは、それぞれ、正極外部端子１４及び負極外部端子１２と一体に形成される。

【００２３】

正極接続部１４ａは、電池蓋６の正極側貫通孔４６及び正極集電板基部４１の正極側開口穴４３に挿入可能な円柱形状を有する。同様に、負極接続部１２ａは、電池蓋６の負極側貫通孔２６及び負極集電板基部２１の負極側開口穴２３に挿入可能な円柱形状を有する。正極接続部１４ａは、電池蓋６の正極側貫通孔４６及び正極集電板基部４１の正極側開口穴４３を通って電池蓋６と正極集電板基部４１を貫通する。正極外部端子１４と正極集電板４４は、正極接続部１４ａを介して電気的に接続されるとともに、電池蓋６に固定される。同様に、負極接続部１２ａは、電池蓋６の負極側貫通孔２６及び負極集電板基部２１の負極側開口穴２３を通って電池蓋６と負極集電板基部２１を貫通する。負極外部端子１２と負極集電板２４は、負極接続部１２ａを介して電気的に接続されるとともに、電池蓋６に固定される。

【００２４】

正極外部端子１４は、正極接続部１４ａ及び正極集電板４４を介して、後述する捲回群３に電気的に接続される。同様に、負極外部端子１２は、負極接続部１２ａ及び負極集電板２４を介して、捲回群３に電気的に接続される。リチウムイオン二次電池１００の充電時には、正極外部端子１４、正極接続部１４ａ及び正極集電板４４、並びに負極外部端子１２、負極接続部１２ａ及び負極集電板２４を介して、外部電源から捲回群３に電気が供給される。リチウムイオン二次電池１００の放電時には、正極外部端子１４、正極接続部１４ａ及び正極集電板４４、並びに負極外部端子１２、負極接続部１２ａ及び負極集電板２４を介して、捲回群３から外部負荷に電気が供給される。

【００２５】

正極集電板４４、負極集電板２４、正極外部端子１４及び負極外部端子１２を、それぞれ電池蓋６から電気的に絶縁するために、正極外部端子１４及び負極外部端子１２の各々と電池蓋６との間にガスケット５が設けられ、正極集電板４４及び負極集電板２４の各々と電池蓋６との間に絶縁板７が設けられる。絶縁板７及びガスケット５の素材としては、例えばポリブチレンテレフタレートやポリフェニレンサルファイド、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂等の絶縁性を有する樹脂材が挙げられる。

【００２６】

電池缶１内には、電解液、及び捲回群３が収納される。

【００２７】

電解液は、注液口９から電池缶１内に注入される。電解液としては、例えばエチレンカーボネート等の炭酸エステル系の有機溶媒中に６フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)等のリチウム塩が溶解された非水電解液を用いることができる。

【００２８】

図３に示すように、捲回群３は、負極電極３２、正極電極３４、及び二個のセパレータ３３、３５を有する。セパレータ３５、負極電極３２、セパレータ３３及び正極電極３４はこの順に重ねられ、扁平状に捲回される。セパレータ３５が捲回群３の最外周に位置し、その内側に負極電極３２が位置する。二個のセパレータ３３、３５は、正極電極３４と負極電極３２を電気的に絶縁する。

【００２９】

捲回群３は、捲回軸に垂直な一対の対向する端面３ａ、３ｂと、一対の端面３ａ、３ｂ

の間の側面３ｃを有する。側面３ｃは、断面半円形状の互いに対向する一対の湾曲部と、これら一対の湾曲部の間に連続して形成される平面部とを有する。捲回群３は、側面３ｃの平面部と電池缶１の幅広側面１ｂが略平行になるように、電池缶１内に配置される。

【００３０】

正極電極３４は、正極集電体３４ａと、正極集電体３４ａの両面に形成された正極合剤層３４ｂとを有する。

【００３１】

正極集電体３４ａは、導電性が高く且つリチウムイオンと合金化しない任意の材料から形成される。正極集電体３４ａは、板状（シート状）の形状を有してよい。正極集電体３４ａとして、例えば、アルミニウム箔を用いることができる。正極集電体３４ａの一端には、正極合剤層３４ｂで被覆されていない部分（以後、「正極集電体露出部」と称する）３４ｃが設けられる。正極集電体露出部３４ｃは、捲回群３の端面３ａ及びその近傍に設けられる。正極集電体露出部３４ｃは、正極集電板４４の正極側接続端部４２に対向するとともに電気的に接続される。

【００３２】

正極合剤層３４ｂは、下記式（１）：

$$Li_{1+X}M^{A}O_{2} \quad (1)$$

（式中、
Ｘは、－０．１５≦Ｘ≦０．１５を満たし、
M^{A}は、Ｍｎ及びＡｌからなる群から選択される少なくとも一つ、Ｎｉ、並びにＣｏを含む元素群を表す）
で表される正極活物質を含む。

【００３３】

－０．１５≦Ｘ≦０．１５であることにより、正極活物質は、高い真密度及び高い可逆性を有する。

【００３４】

M^{A}が、Ｎｉ及びＣｏに加えて、Ｍｎ及びＡｌからなる群から選択される少なくとも一つを含むことにより、正極活物質は、高い熱安定性及び高電位状態における高い安定性を有する。それにより、リチウムイオン二次電池１００は、高い安全性を有する。

【００３５】

M^{A}は、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ａｇ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｂ、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａからなる群から選択される少なくとも一つをさらに含んでもよい。M^{A}がＺｒを含む場合、低温時のリチウムイオン二次電池１００の内部抵抗が低減する。Ｚｒの含有量は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＡｌの総量に対して、０．１～２．０ｍｏｌ％、特に０．２～１．０ｍｏｌ％であってよい。また、M^{A}を構成する全元素中のＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＡｌ以外の元素の割合は、１０ｍｏｌ％以下、特に、３ｍｏｌ％以下であってよい。それにより、リチウムイオン二次電池１００が十分な放電容量を有することができる。

【００３６】

正極活物質中の各元素の量は、ＩＣＰ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）法により測定することができる。

【００３７】

正極合剤層３４ｂは、バインダー及び導電剤をさらに含んでよい。

【００３８】

バインダーとして、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化プロピレン、ポリフッ化クロロプレン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリル系樹脂、又はこれらの混合物を用いることができる。

【００３９】
導電剤として、炭素系材料を用いることができる。炭素系材料は、結晶性炭素、無定形炭素、又はこれらの混合物であってよい。結晶性炭素の例として、人造黒鉛、天然黒鉛（例えば鱗片状黒鉛）、又はこれらの混合物が挙げられる。無定形炭素の例として、カーボンブラック（例えば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、又はこれらの混合物）が挙げられる。
【００４０】
正極電極３４は、例えば以下のようにして形成することができる。正極活物質、並びに任意選択で導電剤及びバインダーを、溶媒（例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、水）中に分散させて、ペースト状又はスラリー状の混合物を調製する。この混合物を、正極集電体３４ａの表面に塗布し、乾燥させ、必要に応じてカレンダー処理を施して、正極合剤層３４ｂを形成する。それにより正極電極３４が得られる。
【００４１】
負極電極３２は、負極集電体３２ａと、負極集電体３２ａの両面に形成された負極合剤層３２ｂとを有する。
【００４２】
負極集電体３２ａは、導電性が高く且つリチウムイオンと合金化しない任意の材料から形成される。負極集電体３２ａの一端には、負極合剤層３２ｂで被覆されない部分（以後、「負極集電体露出部」と称する）３２ｃが設けられる。負極集電体露出部３２ｃは、捲回群３の端面３ｂ及びその近傍に設けられる。負極集電体露出部３２ｃは、負極集電板２４の負極側接続端部２２に対向するとともに電気的に接続される。
【００４３】
負極合剤層３２ｂは、負極活物質と、負極添加剤と、バインダーとを含む。
【００４４】
負極活物質は、リチウムイオンを挿入及び脱離可能な炭素系材料を含む、又は実質的に炭素系材料からなる。そのような炭素系材料の例として、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等の炭素材料、非晶質炭素で被覆した黒鉛、導電助剤としてのカーボンブラック（例えば、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）と黒鉛との混合物、該混合物を非晶質炭素で被覆することにより得られる複合体、黒鉛と難黒鉛化炭素又は易黒鉛化炭素との混合物、及びこれらの混合物が挙げられる。負極活物質は粒子状であってよい。粒子状負極活物質の形状は特に限定されず、例えば、球状、鱗片状、繊維状又はこれらを粉砕した形状を有してよい。
【００４５】
負極添加剤は、酸化銅を含む、又は実質的に酸化銅からなる。酸化銅は、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）、酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ）、又はこれらの混合物であってよい。負極添加剤は粒子状であってよい。粒子状負極添加剤の形状は特に限定されず、例えば、球状、鱗片状、繊維状又はこれらを粉砕した形状を有してよい。粒子状負極添加剤は、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）、酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ）、若しくはこれらの混合物を含む粒子であってよく、又は実質的に酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）、酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ）、又はこれらの混合物からなる粒子であってよい。これら各種の粒子状負極添加剤は、単独で又は組み合わせて用いてられてよい。
【００４６】
負極合剤層３２ｂにおいて、粒子状負極活物質と粒子状負極添加剤は、互いに複合化されていない別個の粒子として存在してよい。それにより、粒子状負極活物質同士を、高い電気抵抗を有する粒子状負極添加剤に阻害されずに、良好に電気的に接続することができ、リチウムイオン二次電池の内部抵抗の上昇を抑制できる。また、粒子状負極活物質は、４～２０μｍのメジアン径を有してよい。粒子状負極添加剤は、粒子状負極活物質のメジアン径よりも小さいメジアン径を有してよく、１～１０μｍのメジアン径を有してよい。

それにより、粒子状負極活物質同士を、高い電気抵抗を有する粒子状負極添加剤に阻害されずに、良好に電気的に接続することができるため、リチウムイオン二次電池の内部抵抗の上昇を抑制できる。粒子状負極活物質及び粒子状負極添加剤のメジアン径ｄ５０は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される体積基準粒度分布に基づいて求められる。

【００４７】

負極合剤層３２ｂは、酸化銅を、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含む。それにより、後述する実施例で示すように、リチウムイオン二次電池が低い内部抵抗及び高い電池容量を有することができる。酸化銅がCu_2Oである場合、負極合剤層３２ｂは、酸化銅を、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として、０．９ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含んでよい。それにより、リチウムイオン二次電池が一層低い内部抵抗を有することができる。また、酸化銅がCu_2Oである場合、負極合剤層３２ｂは、酸化銅を、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として、１．４ｗｔ％以上かつ１２ｗｔ％以下の濃度で含んでよい。それにより、リチウムイオン二次電池が特に低い内部抵抗及び特に高い電池容量を有することができる。酸化銅がＣｕＯである場合、負極合剤層３２ｂは、酸化銅を、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ８．３ｗｔ％以下、又は０．７８ｗｔ％以上かつ６．７ｗｔ％以下の濃度で含んでよい。それにより、リチウムイオン二次電池が特に低い内部抵抗及び特に高い電池容量を有することができる。

【００４８】

なお、Cu_2OとＣｕＯは、以下の式：

$$Cu_2O+2Li^{+}+2e^{-}\rightarrow 2Cu+Li_2O$$

$$CuO+2Li^{+}+2e^{-}\rightarrow Cu+Li_2O$$

で表されるように反応する。Cu_2OとＣｕＯの理論容量はそれぞれ、３７５ｍＡｈ／ｇ－Cu_2O、６７４ｍＡｈ／ｇ－ＣｕＯであり、ＣｕＯは、Cu_2Oの約１．８倍の理論容量を有する。したがって、例えば、Cu_2Oの濃度が負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として０．９ｗｔ％、１５ｗｔ％のときに得られる効果は、それぞれ、ＣｕＯの濃度が負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として０．５ｗｔ％、８．３ｗｔ％のときに得られる効果と同程度である。

【００４９】

負極合剤層３２ｂのバインダーとしては、正極合剤層３４ｂのバインダーとして用いることができるものとして例示した材料と同様の材料を用いることができる。

【００５０】

負極合剤層３２ｂは、さらに、分散剤を有してよい。分散剤としては、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を用いることができる。

【００５１】

負極電極３２は、例えば以下のようにして形成することができる。まず、炭素系材料を含む負極活物質、酸化銅を含む負極添加剤、及びバインダー、並びに任意選択で分散剤を用意する。負極活物質と負極添加剤は、粒子状であってよい。粒子状負極活物質と粒子状負極添加剤は、互いに複合化されていない別個の粒子であってよい。負極活物質、負極添加剤及びバインダー、並びに任意選択で分散剤を、溶媒（例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、水）中に分散させて、ペースト状又はスラリー状の混合物を調製する。この混合物は、酸化銅を、負極活物質及び前記負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下の濃度で含む。酸化銅がCu_2Oである場合、混合物は、酸化銅を、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として、０．９ｗｔ％以上かつ１５ｗｔ％以下、又は１．４ｗｔ％以上かつ１２ｗｔ％以下の濃度で含んでよい。酸化銅がＣｕＯである場合、混合物は、酸化銅を、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準として、０．５ｗｔ％以上かつ８．３ｗｔ％以下、又は０．７８ｗｔ％以上かつ６．７ｗｔ％以下の濃度で含んでよい。調製した混合物を、負極集電体３２ａの表面に塗布し、乾燥させ、必要に応じてカレンダー処理を施して、負極合剤層３２ｂを形成する。それにより、負極電極３２が得られる。

【００５２】
セパレータ３３、３５は、正極電極３４と負極電極３２の間の短絡を防止する機能と、非水電解液を保持する機能を有する。セパレータ３３、３５として、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂製の多孔質シート、又はこれらの積層シート（例えば、ＰＰ／ＰＥ／ＰＰの三層構成のシート）を用いることができる。
【００５３】
セパレータ３３、３５の一方の面又は両面に、無機材料（例えばアルミナ粒子等）及びバインダーを含む層を設けてもよい。これにより、リチウムイオン二次電池１００が異常な状態で使用された場合（例えば、過充電や圧壊等でリチウムイオン二次電池の温度が１６０℃以上に上昇した場合）でも、セパレータ３３、３５の溶融が防止され、絶縁機能を保持できる。そのため、リチウムイオン二次電池１００の安全性が向上する。
【００５４】
必要に応じて、捲回群３の最内周に軸芯を配置してもよい。軸芯としては、正極集電体、負極集電体、セパレータ３３、３５のいずれよりも曲げ剛性の高い樹脂シートを捲回したものを用いることができる。
【実施例】
【００５５】
以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００５６】
実施例１～５
正極活物質として$Li_{1.0}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$粉末を用意した。正極活物質中の元素比はＩＣＰ分析により求めた。導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を用意した。
【００５７】
正極活物質、導電剤、及びバインダーを９０：５：５の重量比で混合した。得られた混合物にＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて粘度を調整し、正極スラリーを得た。
【００５８】
正極集電体として、厚さ１５μｍのアルミニウム箔を用意した。正極集電体の両面にスロットダイコーティング法により正極スラリーを塗布し、正極スラリーの層を形成した。次に、正極スラリーの層を乾燥及びプレスした。それにより、正極合剤層が正極集電体の両面に形成された正極電極を得た。
【００５９】
負極活物質として非晶質炭素被覆を施した天然黒鉛粒子、負極添加剤として酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）粒子、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、及び分散剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を用意した。レーザー回折式粒度分布測定装置により天然黒鉛粒子及びCu_2O粒子の体積基準粒度分布をそれぞれ測定し、各粒度分布におけるメジアン径ｄ５０を求めた。天然黒鉛粒子のメジアン径は１０μｍ、Cu_2O粒子のメジアン径は３μｍであった。負極活物質、負極添加剤、バインダー及び分散剤を１００－ｘ：ｘ：１：１の重量比で混合した。各実施例におけるｘの値は、表１に示した通りであり、負極活物質及び負極添加剤の総重量を基準とする、負極添加剤（すなわち酸化銅）の重量パーセント濃度に対応する。得られた混合物にイオン交換水を加えて粘度を調整し、負極スラリーを得た。負極集電体として厚さ１０μｍの銅箔を用意した。負極集電体の両面に、スロットダイコーティング法により負極スラリーを塗布し、負極合剤層を形成した。そして、負極合剤層を乾燥及びプレスした。それにより、負極電極を得た。
【００６０】
セパレータ、負極電極、別のセパレータ及び正極電極をこの順で重ね、捲回した。それにより、図３に示されるような捲回群を作製した。また、エチレンカーボネート（ＥＣ）

とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を１：２の体積比で混合し、得られた混合液にＬｉＰＦ$_6$を溶解した。これにより、非水電解液として１．０ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$溶液を得た。捲回群と非水電解液を用いて、図１、２に示されるようなリチウムイオン二次電池を作製した。

【００６１】

実施例６～８

負極添加剤として酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ）粒子を用い、負極活物質、負極添加剤、バインダー及び分散剤を１００－ｘ：ｘ：１：１（各実施例におけるｘの値は表１に記載のとおり）の重量比で混合したこと以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。実施例１と同様にして求めたＣｕＯ粒子のメジアン径は３μｍであった。

【００６２】

比較例１

負極添加剤を用いず、負極活物質、バインダー及び分散剤を１００：１：１の重量比で混合したこと以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【００６３】

比較例２、３

負極活物質、負極添加剤、バインダー及び分散剤を１００－ｘ：ｘ：１：１（各比較例におけるｘの値は表１に記載のとおり）の重量比で混合したこと以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

【００６４】

（１）電池容量の測定

上記実施例及び比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電池電圧が４．２Ｖになるまで、１ＣＡの定電流で充電し、続いて、４．２Ｖの定電圧で充電した。充電は合計２．５時間行った。３０分間休止した後、リチウムイオン二次電池を、０．０２ＣＡの定電流で電池電圧が２．９Ｖになるまで放電し、放電容量を求めた。この放電容量を電池容量とした。比較例１のリチウムイオン二次電池の電池容量を１００として規格化した各実施例及び比較例のリチウムイオン二次電池の電池容量を、表１中に示す。

【００６５】

（２）直流抵抗（ＤＣＲ）の測定

リチウムイオン二次電池を、電池電圧が４．２Ｖになるまで充電した。その後、電池容量の５％を放電した。２時間休止した後、リチウムイオン二次電池の開回路電圧（ＯＣＶ）を測定した。同様にして電池容量の５％の放電とＯＣＶの測定を繰り返し、ＳＯＣとＯＣＶの関係を求めた。

【００６６】

ＳＯＣとＯＣＶの関係に基づき、リチウムイオン二次電池を、ＳＯＣ０％からＳＯＣ２０％まで、定電流－定電圧（ＣＣ－ＣＶ）方式で充電した。定電流充電中の充電電流は１ＣＡとした。次に、－１０℃の恒温槽中に５時間リチウムイオン二次電池を保持した。その後、リチウムイオン電池を５ＣＡの定電流で１０秒間放電し、放電による電圧降下値を測定した。さらに、同様の定電流放電を放電電流１０ＣＡ及び１５ＣＡで行った。放電電流を横軸、電圧降下値を縦軸にプロットし、そのグラフの傾きをＤＣＲとして求めた。求めたＤＣＲは、ＳＯＣが２０％以下である低ＳＯＣ領域におけるＤＣＲである。比較例１のリチウムイオン二次電池のＤＣＲを１００として規格化した各実施例及び比較例のリチウムイオン二次電池のＤＣＲを、表１中に示す。ＤＣＲの値が小さいほど、低ＳＯＣ領域におけるリチウムイオン二次電池の内部抵抗が低減される。

【００６７】

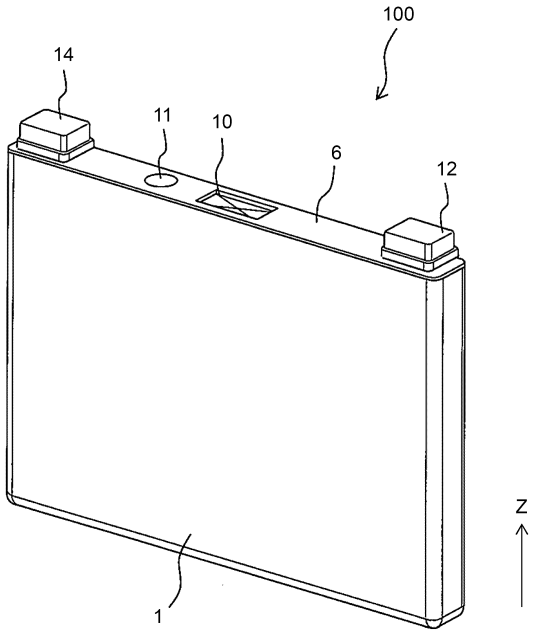
【表１】

	負極添加剤	x	電池容量 (相対値)	DCR (相対値)
実施例1	Cu_2O	0.5	99	93
実施例2	Cu_2O	0.9	98	84
実施例3	Cu_2O	1.4	98	75
実施例4	Cu_2O	12	84	41
実施例5	Cu_2O	15	80	40
実施例6	CuO	0.5	98	84
実施例7	CuO	0.78	98	75
実施例8	CuO	6.7	84	41
比較例1	―	0	100	100
比較例2	Cu_2O	0.3	99	95
比較例3	Cu_2O	20	73	39

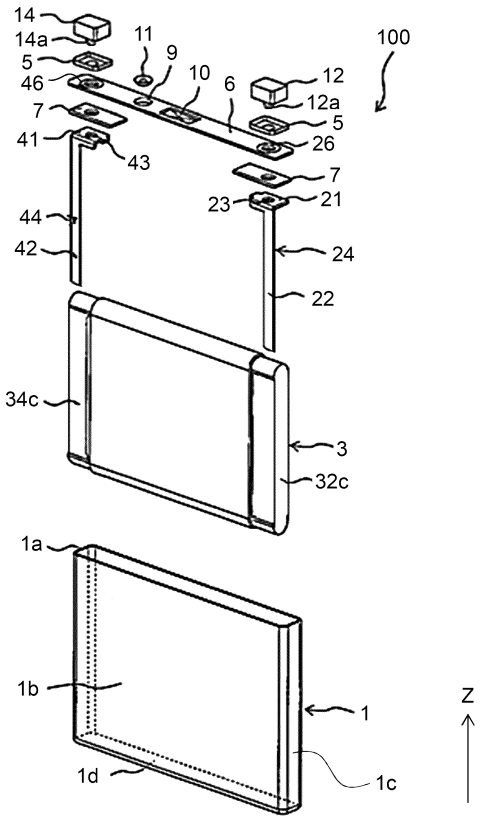
【００６８】
ｘが０．５～１５の範囲内であった実施例１～８のリチウムイオン二次電池は、ｘがそれぞれ０、０．３である比較例１、２よりも低いＤＣＲを示し、ｘが２０である比較例３よりも高い電池容量を示した。
【００６９】
負極添加剤としてＣｕ$_2$Ｏ粒子を用いた実施例１～５の中では、ｘが０．９～１５の範囲内であった実施例２～５のリチウムイオン二次電池がさらに低い（具体的には８５以下の）ＤＣＲを示し、ｘが１．４～１２の範囲内であった実施例３、４のリチウムイオン二次電池が特に低い（具体的には７５以下の）ＤＣＲ及び特に高い（具体的には８０超の）電池容量を示した。
【００７０】
負極添加剤としてＣｕＯ粒子を用いた実施例６～８は、ｘが０．５～８．３の範囲内であった。特にｘが０．７８～６．７の範囲内である実施例７、８のリチウムイオン二次電池は、特に低い（具体的には７５以下の）ＤＣＲ及び特に高い（具体的には８０超の）電池容量を示した。
【００７１】
本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。
【符号の説明】
【００７２】
３２　負極電極
３２ａ　負極集電体
３２ｂ　負極合剤層
３４　正極電極
３４ａ　正極集電体
３４ｂ　正極合剤層
１００　リチウムイオン二次電池

【図面】

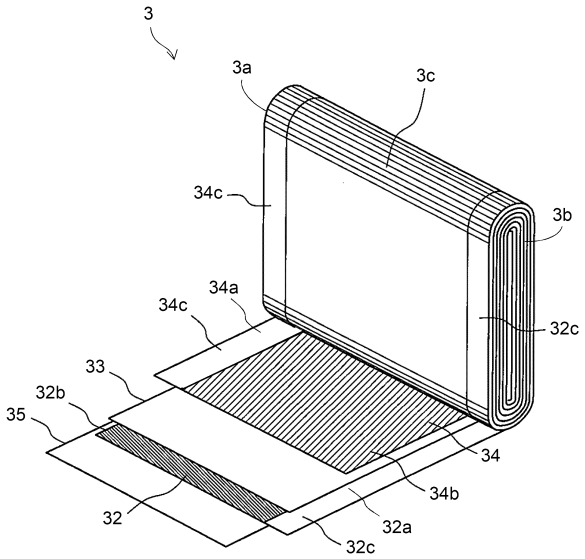
【図１】


100
14
11
10
6
12
Z
1

【図２】


14
14a
5
46
7
41
43
11
9
10
6
12
12a
5
26
7
23
21
100
44
42
24
22
34c
3
32c
1a
1b
1
1d
1c
Z

【図３】


3
3a
3c
34c
3b
34a
34c
32c
33
32b
35
34
34b
32
32a
32c

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｈ０１Ｍ　4/1393(2010.01)　　Ｈ０１Ｍ　4/1393

(56)参考文献　韓国公開特許第２００３－００３３７１５（ＫＲ，Ａ）
特開平６－３２５７５３（ＪＰ，Ａ）
特開平６－３４９４８２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１９／００９７２３７（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１９／１５９５６３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／１３－６２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５－０５８７