

(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2019-145292

(P2019-145292A)

(43) 公開日 令和1年8月29日(2019.8.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/485	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-27470 (P2018-27470)
 (22) 出願日 平成30年2月20日 (2018.2.20)

(71) 出願人 000003067
 TDK株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
 (72) 発明者 栗原 雅人
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 永富 絢加
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 山本 裕司
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 平林 幸子
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK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用負極およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

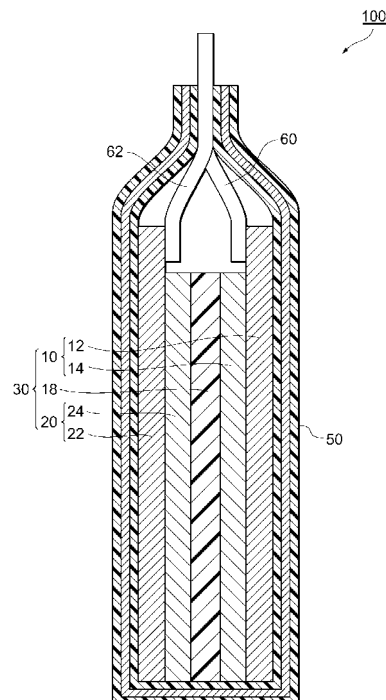
【課題】 サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】

負極集電体の主面の少なくとも一方にケイ素、酸素、炭素を含む負極活物質を有する負極活物質層を備え、

前記負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られるOH⁻のピークに対するC₂⁻のピークのピーク強度比R1 (C₂⁻ / OH⁻) が0.01 < R1 < 4であるリチウムイオン二次電池用負極。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体の主面の少なくとも一方にケイ素、酸素、炭素を含む負極活物質を有する負極活物質層を備え、

前記負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られる OH^- のピークに対する C_2^- のピークのピーク強度比 R_1 ($\text{C}_2^- / \text{OH}^-$)が $0.01 < R_1 < 4$ であるリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 2】

前記負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られる Si^- のピークに対する LiSiO^- のピークのピーク強度比 R_2 ($\text{LiSiO}^- / \text{Si}^-$)が $R_2 > 0.01$ である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

10

【請求項 3】

前記負極活物質の平均一次粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 乃至 2 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 4】

前記負極活物質層は、黒鉛を含有する請求項 1 乃至 3 のうちいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極と、正極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池。

20

【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用負極およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等と比べ、軽量、高容量であるため、携帯電子機器用電源として広く応用されている。また、近年ではハイブリッド自動車や、電気自動車用に搭載される電源として使用されている。そして、近年の携帯電子機器の小型化、高機能化に伴い、これらの電源となるリチウムイオン二次電池への更なる高容量化が期待されている。

30

【0003】

現在、リチウムイオン二次電池の負極活物質として、黒鉛等の炭素材料が多く使用されている。近年では黒鉛よりも放電容量の大きいシリコン (Si) や SiO 等の合金系負極活物質が数多く検討されている。しかしこれら合金系負極活物質は、黒鉛よりも放電容量が大きいことに加えて、充放電反応に伴う体積膨張も大きく、黒鉛に比べて粒子の割れや、孤立化が起こりやすいことからサイクル特性の低下が顕著であった。

40

【0004】

特許文献 1、2 には、合金負極に金属元素を添加し電子伝導性を向上させることで、電極断面内において均一に充放電反応させることが可能となりサイクル特性が向上することが開示されている。

【0005】

特許文献 3 には、充放電反応に寄与しないリチウムシリケート層を負極集電体と負極活物質層との界面に形成させることで、集電体と活物質層間に十分な密着強度が得られサイクル特性が向上することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 7 1 0 2 号公報

【 特許文献 2 】 国際公開公報 2 0 0 7 / 0 4 6 3 2 7 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開公報 2 0 1 1 / 1 3 2 4 2 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかし上記の先行技術に開示される方法では十分なサイクル特性は得られておらず、更なる改善が求められている。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような実情のもとに創案されたものであって、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン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 0 9 】

上記目的を達成するために本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体の主面の少なくとも一方にケイ素、酸素、炭素を含む負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られる OH^- のピークに対する C_2^- のピークのピーク強度比 $R1$ ($\text{C}_2^- / \text{OH}^-$) が $0.01 < R1 < 4$ であることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

$0.01 > R1$ の場合、導電性に有効な炭素の量が、負極活物質の充放電に伴う体積変化に十分に追従できず、体積膨張で導電パスが途切れて、サイクル劣化を引き起こしてしまうと推察される。一方、 $R1 > 4$ の場合、負極活物質の Li イオンの円滑なパス十分形成されておらず、 Li イオンのパスが途切れて、サイクル劣化を引き起こしてしまうと推察している。

【 0 0 1 1 】

$0.01 < R1 < 4$ の関係を満たすことにより、充放電に伴う電子のパスと Li イオンのパスを適正に保つことができるため、サイクル特性が向上すると推察している。

【 0 0 1 2 】

前記負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られる Si^- のピークに対する LiSiO^- のピークのピーク強度比 $R2$ ($\text{LiSiO}^- / \text{Si}^-$) が $R2 < 0.01$ であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

$R2 < 0.01$ の場合、負極活物質の Li イオンの円滑なパス十分形成されておらず、 Li イオンのパスが途切れて、サイクル劣化を引き起こしてしまうと推察される。 $R2 < 0.01$ の関係を満たすことにより、充放電に伴う Li イオンのパスを適正に保つことができるため、サイクル特性が向上すると推察される。

【 0 0 1 4 】

前記負極活物質の平均一次粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

かかる構成により、サイクル特性が改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、前記範囲の負極活物質を使用することで、負極活物質の微粉化、割れを抑制できサイクル特性がより向上する。

【 0 0 1 6 】

前記負極活物質層は、黒鉛を含有することが好ましい。

【 0 0 1 7 】

かかる構成により、サイクル特性が改善される。前記負極活物質に対して Li 吸蔵に際する体積膨張の小さい黒鉛と、を混合することで負極活物質層の剥離、崩壊が緩和されサイクル特性がより向上する。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極および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】

【0019】

【図1】本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

【0021】

(リチウムイオン二次電池)

図1に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100の構成断面図を示す。リチウムイオン二次電池100は、外装体50と外装体の内部に設けられた正極10および負極20と、これら間に配置されたセパレータ18を介して積層されることで形成される電極体30と電解質を含む非水電解液から構成され、上記セパレータ18は充放電時における正負極間でのリチウムイオンの移動媒体である上記非水電解液を保持する。さらに、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部が外装体の外部に突出される負極リード62と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部が外装体の外部に突出される正極リード60とを備える。

【0022】

リチウムイオン二次電池の形状としては、特に制限はなく、例えば、円筒型、角型、コイン型、偏平型、ラミネートフィルム型など、いずれであってもよい。以下に示す実施例では、アルミラミネートフィルム型電池を作製し評価する。

【0023】

上記正極10は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極活物質と、導電助剤と、バインダーとを含む正極活物質層14を正極集電体12の少なくとも一方の主面に備えて構成されており、上記負極20は、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極活物質と、導電助剤と、バインダーとを含む負極活物質層24を負極集電体22の少なくとも一方の主面に備えて構成されている。

【0024】

(負極)

本実施形態の負極20に形成される負極活物質層24は、負極活物質、バインダー、導電助剤を含有している。

【0025】

この負極活物質層24は、負極活物質、バインダー、導電助剤及び溶媒を含む塗料を負極集電体22上に塗布し、負極集電体22上に塗布された塗料中の溶媒を除去することにより製造することができる。

【0026】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体の主面の少なくとも一方にケイ素、酸素、炭素を含む負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られる OH^- のピークに対する C_2^- のピークのピーク強度比 R_1 ($\text{C}_2^- / \text{OH}^-$)が $0.01 \leq R_1 \leq 4$ である。

【0027】

$0.01 \leq R_1 \leq 4$ の関係を満たすことにより、充放電に伴う電子のパスと Li^+ イオンのパスを適正に保つことができるため、サイクル特性が向上する。

10

20

30

40

50

【0028】

また、本実施形態に係る負極活物質層は、活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られる Si^- のピークに対する LiSiO^- のピークのピーク強度比 R_2 ($\text{LiSiO}^- / \text{Si}^-$) が $R_2 = 0.01$ であることが好ましい。

【0029】

$R_2 = 0.01$ の関係を満たすことにより、充放電に伴う Li イオンのパスを適正に保つことができるため、サイクル特性が向上する。

【0030】

本実施形態に係る負極活物質の平均一次粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0031】

これにより負極活物質の微粉化、割れを抑制できサイクル特性がより向上する。

【0032】

本実施形態に係る負極活物質は SiO_x ($0 < x \leq 2$) で表される酸化ケイ素を有することが好ましい。

【0033】

本実施形態に係る負極活物質は、粒子表面が炭素により被覆されていることが好ましい。

【0034】

炭素による被覆法としては、特に限定されないが、物理蒸着法、化学蒸着法、メカニカルミリング、熔融塩炭素めっき法、熱プラズマ法などが挙げられ、熔融塩炭素めっき法、熱プラズマ法で炭素被覆することが好ましい。

20

【0035】

これにより、負極活物質の電解液との過剰な反応が抑制されサイクル特性がより向上するとともに、負極活物質層において、良好な導電パスを形成することができる。

【0036】

本実施形態に係る負極活物質層は、更に黒鉛を含有することが好ましい。

【0037】

黒鉛としては、リチウムイオン二次電池に用いることができる公知の炭素材料を用いることができ、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 等が挙げられる。これらの黒鉛材料は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0038】

本実施形態に係る黒鉛の混合量は、負極活物質の重量比 d_1 と黒鉛の重量比 d_2 とした時、 $0.4 \leq d_1 / d_2 \leq 2.3$ の範囲であることが好ましい。

【0039】

負極活物質層 24 中の負極活物質の含有量は、負極活物質、導電助剤及びバインダーの質量の和を基準にして、50 ~ 95 質量%であることが好ましく、75 ~ 93 質量%であることがより好ましい。上記の範囲であれば、大きな容量をもつ負極を得られる。

【0040】

以下に本実施形態に係る飛行時間型二次イオン質量分析の具体的な測定方法を記載する。

40

【0041】

(断面試料の作製)

本実施形態に係る負極の活物質層断面試料は、乾燥 Ar 雰囲気下のグローブボックス内でリチウムイオン二次電池を解体して負極を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄し、真空乾燥させ、大気非暴露の状態で Ar イオンミリング装置に装着して作製することができる。

【0042】

その後、大気非暴露状態で Ar グローブボックス内に戻し、飛行時間型二次イオン質量分析用大気非暴露トランスファーベッセルを用いて飛行時間型二次イオン質量分析のサンプル台に移送し、測定することができる。

50

【0043】

(飛行時間型二次イオン質量分析)

本実施形態に係る負極の活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析は、断面作製後、大気非暴露の状態ですべて乾燥 Ar 雰囲気下のグローブボックス内に戻し、大気非暴露の状態ですべて測定することができる。

【0044】

(測定方法)

本実施形態に係る負極活物質層の負極活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析は、一次イオンに Bi_3^{++} を用いて測定することができる。

【0045】

本実施形態に係る負極の活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析は、既存の飛行時間型二次イオン質量分析装置を用いて行うことができる。

【0046】

(バインダー)

バインダーは、負極活物質同士を結合すると共に、負極活物質と集電体 22 とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであれば特に限定されない。例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素樹脂、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリアルギン酸等を用いることができる。

【0047】

負極活物質層 24 中のバインダーの含有量は、負極活物質、導電助剤及びバインダーの質量の和を基準にして、1 ~ 30 質量%であることが好ましく、5 ~ 15 質量%であることがより好ましい。上記の範囲であれば大きな容量をもつ負極を得られる。

【0048】

(導電助剤)

導電助剤としては負極活物質層 24 の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、気相成長炭素繊維 (VCCF)、カーボンナノチューブ等の炭素繊維、およびグラファイトなどの炭素材料が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0049】

負極活物質層 24 中の導電助剤の含有量も特に限定されないが、添加する場合には通常、負極活物質、導電助剤及びバインダーの質量の和を基準にして、1 ~ 10 質量%であることが好ましい。

【0050】

(溶媒)

溶媒としては、前述の負極活物質、導電助剤、バインダーを塗料化できる物であれば特に限定されないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

【0051】

(負極集電体)

負極集電体 22 は、導電性の板材で厚みの薄いものであることが好ましく、厚みが 8 ~ 30 μm の金属箔であることが好ましい。負極集電体 22 は、リチウムと合金化しない材料から形成されていることが好ましく、特に好ましい材料としては、銅が挙げられる。このような銅箔としては電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られる銅箔である。

【0052】

また、鑄造した銅塊を所望の厚さに圧延することによって製造される圧延銅箔であってもよく、圧延銅箔の表面に電解法により銅を析出させ表面を粗面化した銅箔であっても良

10

20

30

40

50

い。

【0053】

このように、上述した負極活物質、バインダー、導電助剤及び溶媒を含む塗料を塗布する塗布方法としては、特に制限はなく、通常、電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。

【0054】

(負極活物質層)

負極集電体22上に塗布された塗料中の溶媒を除去する方法は特に限定されず、塗料が塗布された負極集電体22を、例えば80～150で乾燥させればよい。

【0055】

そして、このようにして負極活物質層24が形成された負極20を、その後、必要に応じて、例えば、ロールプレス装置等によりプレス処理すればよい。ロールプレスの線圧は例えば、100～5000kgf/cmとすることができる。

【0056】

(非水電解液)

非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されており、非水溶媒として環状カーボネートと、鎖状カーボネートと、を含有してもよい。

【0057】

環状カーボネートとしては、電解質を溶媒和することができるものであれば特に限定されず、公知の環状カーボネートを使用できる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートなどを用いることができる。

【0058】

鎖状カーボネートとしては、環状カーボネートの粘性を低下させることができるものであれば特に限定されず、公知の鎖状カーボネートを使用できる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、フルオロエチレンカーボネートに代表されるフッ素化炭酸エチレン類などを混合して使用してもよい。耐酸化性を上げる点からは、フルオロエチレンカーボネートを用いるのが特に好ましい。

【0059】

非水溶媒中の環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は体積にして1:9～1:1にすることが好ましい。

【0060】

更に、本実施形態の電解液中には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、サイクル寿命向上を目的としたビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート等や、過充電防止を目的としたビフェニル、アルキルビフェニル等や、脱酸や脱水を目的とした各種カーボネート化合物、各種カルボン酸無水物、各種含窒素及び含硫黄化合物が挙げられる。

【0061】

電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3 、 CF_2SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等のリチウム塩が使用できる。なお、これらのリチウム塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に、導電性の観点から、 LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0062】

LiPF_6 を非水溶媒に溶解する際は、非水電解液中の電解質の濃度を、0.5～2.0mol/Lに調整することが好ましい。電解質の濃度が0.5mol/L以上であると、非水電解液の導電性を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすい。また、電解質の濃度が2.0mol/L以内に抑えることで、非水電解液の粘度上昇

10

20

30

40

50

を抑え、リチウムイオンの移動度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすくなる。

【0063】

LiPF₆をその他の電解質と混合する場合にも、非水電解液中のリチウムイオン濃度が0.5~2.0mol/Lに調整することが好ましく、LiPF₆からのリチウムイオン濃度がその50mol%以上含まれることがさらに好ましい。

【0064】

(正極)

本実施形態の正極10は、正極集電体12の片面または両面に、正極活物質を含む正極活物質層14が形成された構造を有している。正極活物質層14は、負極製造方法と同様の工程にて、正極活物質、バインダー、導電助剤及び溶媒を含む塗料を正極集電体12上に塗布し、正極集電体12上に塗布された塗料中の溶媒を除去することにより製造することができる。

10

【0065】

正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、リチウムイオンと該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、ClO₄⁻)とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質材料を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、リチウムマンガンスピネル(LiMn₂O₄)、及び、一般式:LiNi_xCo_yMn_zO₂(x+y+z=1)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物(LiV₂O₅)、LiMPO₄(ただし、Mは、Co、Ni、Mn、FeまたはVOを示す)が挙げられる。

20

【0066】

また、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な酸化物、硫化物も正極活物質として使用できる。

【0067】

更に、正極活物質材料以外の各構成要素(導電助剤、バインダー)は、負極20で使用するものと同様の物質を使用することができる。

【0068】

正極集電体12は、リチウムイオン二次電池用の集電体に使用されている各種公知の金属箔を用いることができる。例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などの金属箔を用いることができ、特にアルミニウム箔が好ましい。

30

【0069】

(セパレータ)

セパレータ18は絶縁性の多孔体から形成されていれば、材料、製法等は特に限定されず、リチウムイオン二次電池に用いられている公知のセパレータを使用することができる。例えば、絶縁性の多孔体としては、公知のポリオレフィン樹脂、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体または共重合体が挙げられる。これらの単独重合体または共重合体は、1種を単独で使用することができるが、2種以上のものを混合して用いてもよい。また、単層であっても複層であってもよい。

40

【0070】

外装体50は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されず、金属缶、アルミラミネートフィルムなどが使用できる。アルミラミネートフィルムは、例えば、ポリプロピレン、アルミニウム、ナイロンがこの順に積層されてなる3層構造として構成されている物が挙げられる。

【0071】

負極リード62、正極リード60はアルミニウムやニッケルなどの導電材料から形成されていればよい。

50

【0072】

以上、実施の形態により本発明の例を詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、種々変形可能である。

【実施例】

【0073】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されない。

【0074】

(実施例1)

(正極の作製)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を96重量%と、導電助剤としてカーボンブラックを2重量%と、グラファイトを0.5重量%と、バインダーとしてPVDFを1.5重量%と、N-メチル-2-ピロリドンの溶媒とを混合分散させて、ペースト状の正極スラリーを作製した。

【0075】

得られた正極スラリーを、コンマロールコーターを用いて、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、活物質の塗布量が $22.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように均一に塗布した。次いで、乾燥炉内にて、 110°C の大気雰囲気下で上記正極活物質中のN-メチル-2-ピロリドン溶媒を乾燥させることで正極活物質層を形成した。

【0076】

なお、上記アルミニウム箔の両面に塗布された正極活物質層の塗膜の厚みは、ほぼ同じ膜厚に調整した。上記正極活物質が形成された正極をロールプレス機によって、正極活物質層を正極集電体の両面に圧着させ、正極活物質層の密度が $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ なるように正極を作製した。以上により正極シートを得た。

【0077】

(負極の作製)

負極活物質として、酸素とケイ素のモル比が1:1の組成の酸化ケイ素粒子に溶融塩炭素めっきを用いて表面に炭素を被覆したものをを用いた。溶融塩炭素めっき浴として、 LiCl 及び KCl をモル比で6:4に混合したものを 600°C に保持して溶融塩とし、 $3\text{mol}\%$ の CaC_2 を添加したものを使用した。 D50 が $3\mu\text{m}$ の酸化ケイ素粒子を溶融塩と懸濁状態にした流動層電極により、対極である炭素棒に対して、 1.5V vs. Li/Li^+ となるようにして、5分間通電して炭素被覆を行った。得られた粒子を浴から取り出して、水洗、乾燥し、炭素被覆酸化ケイ素を得た。

【0078】

前記負極活物質を87.9重量%と、アセチレンブラック2.1重量%と、ポリアミドイミド樹脂10重量%と、N-メチル-2-ピロリドンの溶媒とを混合分散させることで、活物質層形成用の塗料を調製した。得られた塗料を、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の一面に、活物質の塗布量が $3.8\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、 100°C で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、負極集電体のもう一面にも同様にして負極活物質層を形成した。

【0079】

なお、上記銅箔の両面に塗布された負極活物質層の塗膜の厚みは、ほぼ同じ膜厚に調整した。上記負極活物質が形成された負極をロールプレス機によって、負極活物質層を負極集電体の両面に圧着、負極活物質層の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ なるように負極を作製した。以上により負極シートを得た。

【0080】

(実施例2)

負極活物質として、酸素とケイ素のモル比が1:1の組成の酸化ケイ素粒子を黒鉛粒子とともに高周波熱プラズマ処理を施すことにより得られる、炭素被覆酸化ケイ素粒子と黒鉛粒子の混合粒子を用いた。高周波熱プラズマ処理は、 D50 が $3\mu\text{m}$ の酸化ケイ素粒子

10

20

30

40

50

とD50が8 μ mの黒鉛粒子を重量比で20:1に混合した試料を、プラズマトーチ内に導入して行った。プラズマガスとして、セントラルガスにArを6L/min、シースガスとしてArを30L/minとN₂を3L/min、キャリアガスとしてArを10L/min流して、プラズマトーチ内の圧力を27kPaに制御して、周波数2MHz、投入電力40kW、粉末供給速度は3g/minとして行った。このとき、モデル計算によると、プラズマ温度は10,000以上である。

【0081】

負極活物質層を形成する際、負極活物質として前記の炭素被覆酸化ケイ素粒子と黒鉛粒子の混合粒子に変更したことを除いて、実施例1と同様にして、実施例2の負極活物質層を形成し、負極を得た。

10

【0082】

(実施例3)

実施例1と同様に作製した負極を、乾燥Arで置換したグローブボックス内で、1MのLiPF₆溶液(溶媒:EC/DEC=3/7(体積比))に浸漬し、対極に金属Liを用いて、活物質の充電容量の30%相当まで、0.1Cで充電し、DECで洗浄、乾燥し、部分的にリチウムのプレドープを行った。なお、活物質の充電容量は、負極と金属リチウムを組み合わせて作製したハーフセルで、負極活物質重量当たり200mA/gで0.02V vs. Li/Li⁺まで充電としたときの容量とした。

【0083】

(実施例4)

実施例2と同様に作製した負極を用いた以外は、実施例3と同様に行った。

20

【0084】

(実施例5)

乾燥Arで置換したグローブボックス内で、実施例1で作製した正極、負極を用いて、これらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んで、アルミラミネートパックに入れ、このアルミラミネートパックに、電解液として1MのLiPF₆溶液(溶媒:EC/DEC=3/7(体積比))を注液した後に真空シールし、リチウムイオン二次電池を作製し、0.1Cで満充電にしたのち、0.1Cで3.0Vまで放電した。断面観察用とサイクル特性評価用の電池をそれぞれ用意した。断面観察用の負極は、乾燥Arで置換したグローブボックス内で分解し、DECで洗浄後、乾燥した。

30

【0085】

(実施例6)

実施例2と同様に作製した負極を用いた以外は、実施例5と同様に行った。

【0086】

(実施例7)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、D50が0.5 μ mの酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例2と同様に行った。

【0087】

(実施例8)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、D50が0.5 μ mの酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例4と同様に行った。

40

【0088】

(実施例9)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、D50が8.0 μ mの酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例4と同様に行った。

【0089】

(実施例10)

負極活物質の熔融塩炭素めっきに、D50が8.0 μ mの酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例3と同様に行った。

【0090】

50

(実施例 1 1)

負極活物質の溶融塩炭素めっきに、D 5 0 が 1 8 . 0 μ m の酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0 0 9 1】

(実施例 1 2)

負極活物質の溶融塩炭素めっきに、D 5 0 が 1 8 . 0 μ m の酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例 5 と同様に行った。

【0 0 9 2】

(実施例 1 3)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、酸素とケイ素のモル比が 1 : 0 . 1 の組成の酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例 7 と同様に行った。

10

【0 0 9 3】

(実施例 1 4)

負極活物質の溶融塩炭素めっきに、酸素とケイ素のモル比が 1 : 0 . 1 の組成の酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例 1 0 と同様に行った。

【0 0 9 4】

(実施例 1 5)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、酸素とケイ素のモル比が 1 : 2 の組成の酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。

20

【0 0 9 5】

(実施例 1 6)

負極活物質の溶融塩炭素めっきに、酸素とケイ素のモル比が 1 : 2 の組成の酸化ケイ素粒子を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に行った。

【0 0 9 6】

(実施例 1 7)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、酸化ケイ素粒子と黒鉛粒子を重量比で 7 : 3 に混合した以外は、実施例 2 と同様に行った。

【0 0 9 7】

(実施例 1 8)

活物質層形成用の塗料の調製時に、溶融塩炭素めっきをした酸化ケイ素の代わりに、溶融塩炭素めっきをした酸化ケイ素と D 5 0 が 8 μ m の黒鉛粒子を重量比で 7 : 3 に混合したものをを用いた以外は、実施例 1 4 と同様に行った。

30

【0 0 9 8】

(実施例 1 9)

負極活物質の高周波熱プラズマ処理に、酸化ケイ素粒子と黒鉛粒子を重量比で 3 : 7 に混合した以外は、実施例 8 と同様に行った。

【0 0 9 9】

(実施例 2 0)

活物質層形成用の塗料の調製時に、溶融塩炭素めっきをした酸化ケイ素の代わりに、溶融塩炭素めっきをした酸化ケイ素と D 5 0 が 8 μ m の黒鉛粒子を重量比で 3 : 7 に混合したものをを用いた以外は、実施例 1 4 と同様に行った。

40

【0 1 0 0】

(比較例 1)

活物質層形成用の塗料の調製時に、溶融塩炭素めっきをした酸化ケイ素の代わりに、未処理の酸化ケイ素を用いた以外は、実施例 1 6 と同様に行った。

【0 1 0 1】

(比較例 2)

活物質層形成用の塗料の調製時に、酸素を含まない未処理のケイ素を用いた以外は、比較例 1 と同様に行った。

【0 1 0 2】

50

得られた負極活物質層の断面の負極の活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析は、ION-TOF社製のTOF-SIMS5を用いて測定した。なお、負極は、乾燥Argonグローブボックス中でイオンミリング用のサンプリングを行い、大気非暴露でイオンミリングにより断面作製を行い、大気非暴露状態で飛行時間型二次イオン質量分析装置のチャンバー内に移送した。

【0103】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製した正極、負極を用いて、これらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んで、アルミラミネートパックに入れ、このアルミラミネートパックに、電解液として1MのLiPF₆溶液(溶媒:EC/DEC=3/7(体積比))を注液した後

10

【0104】

作製したリチウムイオン二次電池について、以下の方法によって、サイクル特性を評価した。

【0105】

(充放電サイクル特性の測定)

サイクル特性は、二次電池充放電試験装置を用いて行った。電圧範囲は、4.3Vから3.0Vまでとした。初回の充電のみ0.1C定電流充電にて行い、放電は0.5Cで行った。充電は定電流定電圧で行った。0.5Cの電流値で充電し、4.3Vに到達後、0.5C電流値の5%の電流値になったときに充電を終了した。その後、0.5Cでの電流値で放電する条件においてサイクル特性を測定した。なお、充放電サイクル特性は容量維持率(%)として評価した。容量維持率(%)は、1サイクル目の放電容量を初期放電容量とし、初期放電容量に対する各サイクル数における放電容量の割合である。容量維持率(%)は、以下の数式(1)で表される。

20

容量維持率(%) = (「1サイクル目の放電容量」 / 「各サイクル数における放電容量」) × 100 …… (1)

この容量維持率が高いほど、充放電サイクル特性が良好であることを意味する。実施例および比較例で作製したリチウムイオン二次電池は、上記の条件によって充放電を繰り返し、100サイクル後の容量維持率を充放電サイクル特性として評価した。

【0106】

これら実施例1~20、比較例1~3において作製したリチウムイオン二次電池についてサイクル特性の評価を行った。用いた負極活物質毎の100サイクル後の容量維持率の値を表1に示す。

30

【0107】

また、作成した負極活物質層の断面の飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られるピーク強度比R1(C₂⁻/OH⁻)、R2(LiSiO⁻/Si⁻)を、それぞれ実施例1~20、比較例1~3において作製した負極活物質層について算出した結果を合わせて表1に示す。

【0108】

【表 1】

	炭素被覆	ブレード	初回充放電	C ₂ ⁻ /OH ⁻	LiSiO ⁻ /Si ⁻	負極活物質のD50(μm)	負極活物質のSiとOのモル比	負極活物質と黒鉛の重量比	容量維持率
実施例1	溶融塩炭素めっき			0.02	0.00	3.0	1:1	1:0	85.8%
実施例2	熱プラズマ			0.04	0.00	3.0	1:1	20:1	86.4%
実施例3	溶融塩炭素めっき	○		0.07	6.50	3.0	1:1	1:0	91.4%
実施例4	熱プラズマ	○		0.11	11.00	3.0	1:1	20:1	92.4%
実施例5	溶融塩炭素めっき		○	0.18	0.08	3.0	1:1	1:0	88.5%
実施例6	熱プラズマ		○	0.22	0.09	3.0	1:1	20:1	89.3%
実施例7	熱プラズマ			0.15	0.00	0.5	1:1	20:1	88.0%
実施例8	熱プラズマ	○		0.25	15.00	0.5	1:1	20:1	93.3%
実施例9	熱プラズマ		○	0.08	8.30	8.0	1:1	20:1	87.7%
実施例10	溶融塩炭素めっき	○		0.02	1.60	8.0	1:1	1:0	91.0%
実施例11	溶融塩炭素めっき			0.01	0.00	18.0	1:1	1:0	86.3%
実施例12	溶融塩炭素めっき		○	0.04	0.12	18.0	1:1	1:0	87.1%
実施例13	熱プラズマ			0.11	0.00	0.5	1:0.1	20:1	87.6%
実施例14	溶融塩炭素めっき	○		0.07	0.02	8.0	1:0.1	1:0	89.8%
実施例15	熱プラズマ	○		0.03	3.80	3.0	1:2	20:1	90.2%
実施例16	溶融塩炭素めっき			0.01	0.00	18.0	1:2	1:0	85.3%
実施例17	熱プラズマ			0.56	0.00	3.0	1:1	7:3	92.9%
実施例18	溶融塩炭素めっき	○		2.90	0.04	8.0	1:0.1	7:3	94.4%
実施例19	熱プラズマ	○		0.71	12.00	0.5	1:1	3:7	96.3%
実施例20	溶融塩炭素めっき			3.70	0.00	8.0	1:0.1	3:7	91.7%
比較例1	なし			0.003	0.00	18.0	1:2	1:0	63.0%
比較例2	なし			11.00	0.00	3.0	1:0	1:0	61.0%

【0109】

実施例1～20、比較例1～3の結果より、ケイ素、酸素、炭素を含む負極活物質を有する負極活物質層を備えた負極の活物質層断面における飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られるOH⁻のピークに対するC₂⁻のピークのピーク強度比R1 (C₂⁻/OH⁻)が0.01～R1.4を満たす場合高い容量維持率を示すことから、サイクル特性に優れることが確認された。

【0110】

また飛行時間型二次イオン質量分析による負イオン分析で得られるSi⁻のピークに対するLiSiO⁻のピークのピーク強度比R2 (LiSiO⁻/Si⁻)がR2.0～0.1を満たす場合、特にサイクル特性に優れることが確認された。

【0111】

また、負極活物質の粒子径を最適化することで、サイクル特性が優れることが確認された。さらに、負極活物質に黒鉛を混合することでサイクル特性が優れることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明によれば、サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【符号の説明】

【0113】

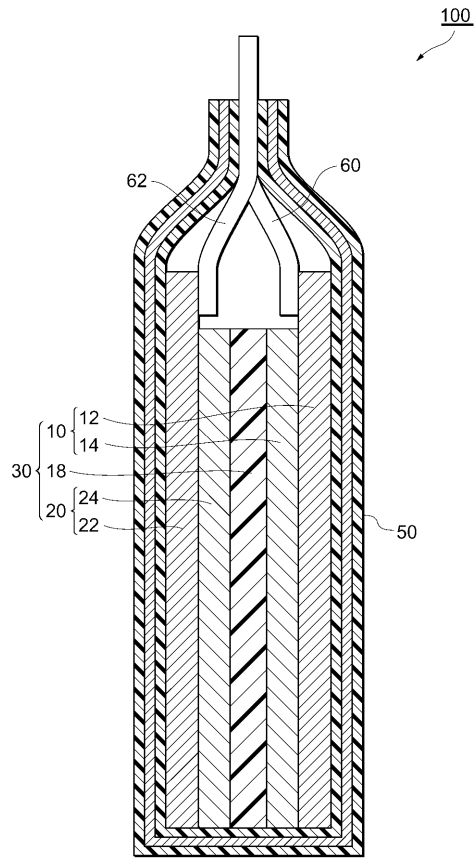
10...正極、12...正極集電体、14...正極活物質層、18...セパレータ、20...負極、22...負極集電体、24...負極活物質層、30...積層体、50...外装体、60...正極リード、62...負極リード、100...リチウムイオン二次電池

10

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/13

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02
CB03 CB07 CB08 CB11 CB29 DA03 DA09 EA08 FA17 FA18
HA00 HA05