

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月30日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017252 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067757
- (22) 国際出願日: 2013年6月28日(28.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-163221 2012年7月24日(24.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 明秀(TANAKA Akihide); 〒3191292
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 西村
悦子(NISHIMURA Etsuko); 〒3191292 茨城県日立
市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製

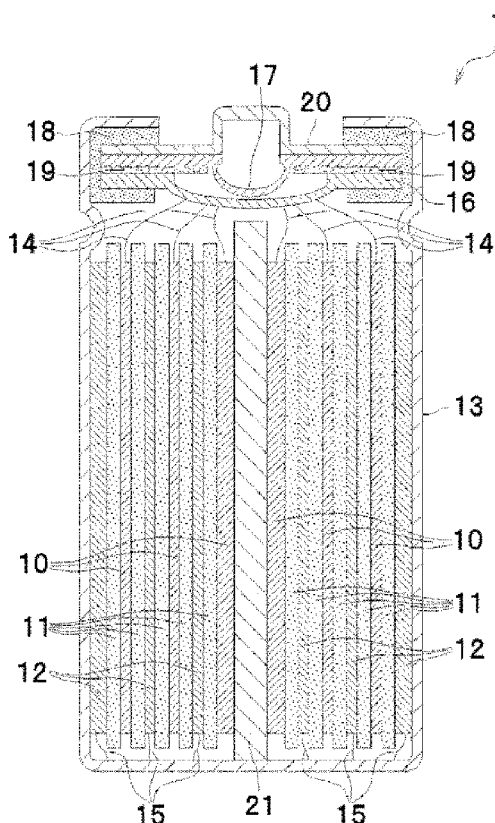
作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 星 賢匠(HOSHI
Kento); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目
1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所
内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
株式会社 日立製作所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池およびそれらの製造方法



(57) Abstract: Provided is a negative electrode material for lithium ion secondary batteries, which has excellent high-temperature storage characteristics and excellent cycle characteristics. A negative electrode material for lithium ion secondary batteries, which is obtained by having a carbon material adsorb a high molecular weight polymer, and which has an amount of surface functional groups, namely an O/C value of from 4.5% to 25% (inclusive) and an amount of surface functional groups, namely an S/C value of from 0.05% to 2.5% (inclusive); a negative electrode for lithium ion secondary batteries; a lithium ion secondary battery; a method for producing the negative electrode material for lithium ion secondary batteries; and a method for producing the negative electrode for lithium ion secondary batteries.

(57) 要約: 高温保存特性、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材を提供する。炭素材料に高分子ポリマーが吸着された負極材であって、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量O/C値が4.5%以上25%以下であり、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量S/C値が0.05%以上2.5%以下であるリチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、およびそれらの製造方法。

WO 2014/017252 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池に対する開発が盛んに進められている。特許文献1には、表面官能基量O/C値が1%以上、4%以下である炭素材料(A)に水溶性高分子(B)を添着することにより高容量、且つ充放電負荷特性の良好なリチウム二次電池用負極材を提供する技術が開示されている。特許文献2には、特定の式で表される表面官能基量O/C値が1%以上、4%以下であり、かつ、特定の式で表される表面官能基量C1/C値と特定の式で表される表面官能基量S165/C値の和(C1/C+S165/C)が0.05%以上、0.5%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用炭素材料により、初期サイクル時にみられる充放電不可逆容量が十分に小さく、優れた高温保存特性を有し、初期サイクル時、及び高温保存時におけるガス発生が低減されるリチウムイオン二次電池を得ることが可能な負極材料を提供する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-198710号公報
特許文献2：特開2010-219036号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] リチウムイオン二次電池では、高温環境下での放置、充放電サイクル時に電池容量が低下する。この電池容量の低下は、黒鉛表面で電解液が分解しやすい場合や、充放電時に熱が発生したりする場合に顕著に起きる。

[0005] そのため水溶性高分子を黒鉛表面に吸着する事で、高温保存特性を改善する事が知られている。しかしながら、水溶性高分子を黒鉛表面に吸着させる場合、電池の抵抗上昇を招いたり、サイクル特性が低下したりする傾向がある。

[0006] この対策として、核材の黒鉛に親水性黒鉛を用いることが特許文献1で開示されている。この中で、負極表面の親水性を高める事で、負極表面と高分子ポリマーが相互作用し、吸着材をはがれにくく出来ると述べている。しかしながら、核材の黒鉛だけを限定しても水溶性高分子吸着の不均一化を完全に防ぐことができないため、電池の抵抗が依然上昇したり、サイクル特性が低下したりする傾向がある。

[0007] また、特許文献2には、黒鉛表面を硫酸や塩酸で処理する事で、黒鉛表面に含酸素官能基よりも電子吸引力が強いハロゲン基やスルホ基を導入する事で、高温保存特性を改善する技術が開示されている。しかしながら、硫酸で処理しているため、黒鉛表面でのスルホ基の均一性に乏しく、電池の抵抗が依然上昇したり、サイクル特性が低下したりする傾向がある。

[0008] 本発明は上記の課題を解決するためのものであり、その目的は、高温保存特性、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材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

[0009] 上記課題を解決するための本発明の特徴は、例えば以下の通りである。

[0010] 炭素材料に高分子ポリマーが吸着されたリチウムイオン二次電池用負極材であって、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量O/C値が4.5%以上25%以下であり、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量S/C値が0.05%以上2.5%以下であるリチウムイオン二次電池用負極材。

[0011] 炭素材料に高分子ポリマーが吸着されたリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法であって、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量 O/C 値が 4.5% 以上 25% 以下であり、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量 S/C 値が 0.05% 以上 2.5% 以下であり、炭素材料を 50 質量% 精製水に分散させた際の精製水の pH が 6 以上であるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[0012] 炭素材料に高分子ポリマーが吸着されたリチウムイオン二次電池用負極材と、バインダと、を含むリチウムイオン二次電池用負極の製造方法であって、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量 O/C 値が 4.5% 以上 25% 以下であり、リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量 S/C 値が 0.05% 以上 2.5% 以下であり、炭素材料、高分子ポリマー、バインダを混練しリチウムイオン二次電池用負極合剤スラリーを製作する工程と、リチウムイオン二次電池用負極合剤スラリーを負極集電体上に塗布する工程と、を含むリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明により、高温保存特性、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材を提供することができる。上記した以外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 本発明の一実施形態に係る電池の内部構造を模式的に表す図

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0016] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工

程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。また、本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書に取り入れるものとする。

[0017] 図1は、本発明の一実施形態に係る電池の内部構造を模式的に表す図である。図1に示す本発明の一実施形態に係る電池1は、正極10、セパレータ11、負極12、電池缶13、正極集電タブ14、負極集電タブ15、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、正温度係数(Positive temperature coefficient; PTC)抵抗素子19、及び電池蓋20、軸心21から構成される。電池蓋20は、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、及び抵抗素子19からなる一体化部品である。また、軸心21には、正極10、セパレータ11及び負極12が捲回されている。

[0018] セパレータ11を正極10及び負極12の間に挿入し、軸心21に捲回した電極群を作製する。軸心21は、正極10、セパレータ11及び負極12を担持できるものであれば、公知の任意のものを用いることができる。電極群は、図1に示した円筒形状の他に、短冊状電極を積層したもの、又は正極10と負極12を扁平状等の任意の形状に捲回したもの等、種々の形状にすることができる。電池缶13の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒形、扁平長円形状、扁平楕円形状、角形等の形状を選択してもよい。

[0019] 電池缶13の材質は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製等、非水電解質に対し耐食性のある材料から選択される。また、電池缶13を正極10又は負極12に電氣的に接続する場合は、非水電解質と接触している部分において、電池缶13の腐食やリチウムイオンとの合金化による材料の変質が起こらないように、電池缶13の材料の選定を行う。

[0020] 電池缶13に電極群を収納し、電池缶13の内壁に負極集電タブ15を接続し、電池蓋20の底面に正極集電タブ14を接続する。電解液は、電池の密閉の前に電池缶13の内部に注入する。電解液の注入方法は、電池蓋20

を解放した状態にて電極群に直接添加する方法、又は電池蓋 20 に設置した注入口から添加する方法がある。

[0021] その後、電池蓋 20 を電池缶 13 に密着させ、電池全体を密閉する。電解液の注入口がある場合は、それも密封する。電池を密閉する方法には、溶接、かしめ等公知の技術がある。

[0022] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、下記のような負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解質を注入することによって製造することができる。本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池の構造は特に限定されないが、通常、正極及び負極とそれらを隔てるセパレータとを捲回して捲回式電極群にするか、又は正極、負極及びセパレータを積層させて積層型の電極群とすることができる。

[0023] 図 1 に示す電池の構成は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用負極材を適用可能なリチウムイオン二次電池の内部構造のあくまでも一例であり、本発明の一実施形態に係る負極が適用可能な電池は図 1 に記載のものに制限されるものでない。

<負極>

[0024] 発明者らが鋭意検討を行った結果、高分子ポリマーにおいて、最も重要であることは、吸着した高分子ポリマーの均一性の確保であることがわかった。高分子ポリマーが不均一に厚膜化すると、抵抗成分となるため、電池抵抗が上昇する。さらに、サイクル時に熱が発生してしまい、電池内部での劣化が不均一に起こってしまう。不均一化が起こると、サイクル劣化が更に加速されるため、極めて問題である。

[0025] 前記の問題に鑑み、発明者らが検討を行った結果、高分子ポリマーの不均一吸着は、高分子ポリマーが吸着する際に高分子ポリマー自身が凝集を起こしていることの影響が大きいことがわかった。即ち、分散性を維持することがポリマー吸着においては最も重要である。

[0026] 更に、鋭意検討を行った結果、高分子ポリマーの分散性を維持するためには、黒鉛などの炭素材料に吸着もしくは炭素材料の官能基が共有結合する高

分子ポリマーに硫黄が含まれた官能基を持つ高分子ポリマーを選択することが、解決策であることを見出した。

[0027] 官能基に硫黄が存在する高分子ポリマーは極性が高く、吸着処理を行う場合に分散性を高く維持することが出来る。さらに、黒鉛表面では黒鉛末端の酸素官能基と反応し、スルホ基になるため、均一性も向上することが出来ると考えられる。

[0028] 本発明の一実施形態における負極材は、負極活物質である炭素材料の表面に硫黄含有官能基を持つ高分子ポリマーで吸着されたものである。負極活物質の表面に形成される物質として、硫黄含有官能基を持つ高分子ポリマー以外のものが含まれていてもよく、硫黄含有官能基を持つ高分子ポリマーのみでもよい。

[0029] 高分子ポリマーを吸着させた負極材は、下記式 1 で表される表面官能基量 O/C 値が 4.5 % 以上 25 % 以下であり、下記式 2 で表される表面官能基量 S/C 値が 0.05 % 以上 2.5 % 以下であることを特徴とする。

[0030] 式 1

O/C 値 (%) = X線光電子分光法 (XPS) 分析における $O 1s$ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた O 原子濃度 / XPS 分析における $C 1s$ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた C 原子濃度 $\times 100$

[0031] 式 2

S/C 値 (%) = X線光電子分光法 (XPS) 分析における $S 2p$ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた S 原子濃度 / XPS 分析における $C 1s$ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた C 原子濃度 $\times 100$

[0032] O/C が 4.5 % より小さい場合、被覆層由来のスルホ基が少なく炭素表面が露出している事に相当する。そのため、高温保存、サイクル寿命特性が低下する可能性がある。 O/C が 25 % より大きいと、被覆層が部分的に厚膜化し、サイクル時が低下する可能性がある。

[0033] S/C が 0.05 % より小さいと、被覆層由来のスルホ基が少なく炭素表面が露出している事に相当する。そのため、高温保存、サイクル寿命特性が

低下する可能性がある。2. 5%より大きいと、被覆層が部分的に厚膜化している事に相当する。そのため、サイクル特性が低下する可能性がある。

[0034] O/Cは好ましくは4. 7%以上20%以下であり、さらに好ましくは6. 0%以上16%以下であり、さらに好ましくは6. 5%以上12. 0%以下である。S/Cは好ましくは0. 2%以上2. 0%以下であり、さらに好ましくは0. 30%以上1. 5%以下であり、さらに好ましくは0. 40%以上1. 2%以下である。

[0035] これらXPSの測定は、市販のX線光電子分光器を用いることができる。試料は表面をなるべく平坦になるように設置し、C1s (280 eV~290 eV) とO1s (525 eV~540 eV) とS2p (160~175 eV) のスペクトルを測定する。その際、C1sのピークトップ等で帯電補正を行うのが好ましい。得られたスペクトルのピーク面積を求め、さらに、相対感度因子RSFをかけて、原子濃度を算出する。

[0036] 本実施例におけるリチウムイオン二次電池用負極活物質のO/C、S/C、およびO1s中のSO₃ピーク割合評価は、リチウムイオン二次電池用負極活物質単体もしくは負極上のリチウムイオン二次電池用負極活物質のいずれを用いても構わない。負極上のリチウムイオン二次電池用負極活物質を用いる場合、適宜リチウムイオン二次電池用負極活物質を負極からそぎ落としたり、塩などの洗浄をおこなったりすることが好ましい。

[0037] さらに、O1sピーク中に532 eV近辺に現れるSO₃由来のピークが存在するのが好ましい。また、O1sピークをC-Oを表す533. 5 eVと532 eV近辺に現れるSO₃由来のピークでカーブフィッティングを行い、得られたスペクトルのピーク面積を求めた際に、O1s中の中でSO₃由来のピーク面積が10%以上あることが好ましい。さらに好ましくは20%以上であり、更に好ましくは40%以上であり、更に好ましくは60%以上である。O1s中の中でSO₃由来のピーク面積が10%より小さいと、被覆層由来のスルホ基が少なく炭素表面が露出している事に相当する。そのため、高温保存、サイクル寿命特性が低下する可能性がある。

[0038] また、炭素材料を精製水に浸漬、分散させ、50%質量%精製水を作った際に、50%質量精製水のpHが6以上である方が好ましい。pHは市販のpH測定機（例えばEutech社製 CyberScan pH 110）を用いることが出来る。また、必要に応じて炭素材料を濾過して取り除くことが好ましい。これは、pHが酸になる条件では、高分子ポリマーの分散性が低下し、黒鉛表面への均一被覆性が低下してしまうためである。

[0039] また、硫黄含有官能基としては、例えば、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホニル基、チオール基、スルフィド基等が挙げられる。これら、官能基は極性が高く、吸着均一性が向上するためである。硫黄含有官能基として、これらの官能基を一種単独または複数種用いても良い。

[0040] この中では、前述のpHの観点では特に高分子ポリマーに含まれる官能基として塩にされているものが含まれることが好ましい。例えば、アルカリ金属塩であり、カウンターイオンとしてはLi、Na、K、Ca等を挙げることが出来る。この中では、LiおよびNaが特に好ましい。高分子ポリマーに含まれる官能基として塩にされているもののみで構成されていてもよし、塩にされているものと塩にされていないものが含まれていてもよい。

[0041] 高分子ポリマーとして具体的には、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルスルホン酸Na、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸Na等が挙げられる。高分子ポリマーの重量平均分子量は、1万～120万であることが望ましい。上記の重量平均分子量は、液体クロマトグラフィーにより測定した値とする。高分子ポリマーに用いる重合性官能基として、溶解性の観点からビニル基、スチレン基を用いることが望ましいが、これに限られない。

[0042] 本発明の一実施形態における負極12は、上記の高分子ポリマーが吸着した負極活物質、バインダ及び集電体を含む。高レート充放電が必要な場合には、導電剤を添加することもある。

[0043] 本発明の一実施形態で使用可能な高分子ポリマーが吸着した負極活物質（核材）としては、黒鉛、非黒鉛炭素等を選択することができる。このうち、

負極活物質には特に黒鉛を用いることが好ましい。黒鉛は、黒鉛層間距離（ d_{002} ）が0.334 nm以上0.338 nm以下であることが好ましい。このような黒鉛は高分子に対する濡れ性が良く、吸水性も低いことから、本製法に適しており、リチウムイオン二次電池の高温保存特性及びサイクル特性の向上をより大きなものにすることができる。

[0044] 負極活物質としての黒鉛は、リチウムイオンを化学的に吸蔵・放出可能な天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズ炭素、膨張黒鉛、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコークス、石油コークス、及びポリアクリロニトリル系炭素繊維等を原料として製造される。なお、上記の黒鉛層間距離（ d_{002} ）は、XRD（X線粉末回折法）（X-Ray Diffraction Method）等を用いて測定することができる。

[0045] 負極活物質への高分子ポリマーを吸着させる方法は以下の方法を用いることが出来る。但し、上記特徴を満たしているのであれば、その限りではない。

[0046] 負極活物質の粒径は、負極活物質及びバインダから形成される負極合剤層の厚さ以下にすることが望ましい。負極活物質の粉末中に負極合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、負極合剤層の厚さ以下の粒子を使用することが好ましい。

[0047] 具体的な粒径としては、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置により求めた平均粒径が、 $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $3\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下、特に $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径が $30\mu\text{m}$ を超える場合、電極に凹凸ができやすくなるため、電池特性が低下する場合がある。また、 $3\mu\text{m}$ 未満である場合、黒鉛がつぶれ難くなるため、密度を上げにくくなる傾向がある。なお、粒度分布は界面活性剤を含んだ精製水に試料を分散させ、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置で測定することができ、平均粒径は累積50%粒径（50%D）として算出される。

[0048] また、本発明の一実施形態における負極活物質の炭素材料は、77K窒素

吸着測定より得られる吸着等温線からBET (Brunauer-Emmet-Teller) 法を用いて求めた比表面積が、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、負極活物質とリチウムイオンとの反応面積が減少するため、充放電特性が悪化する場合がある。また、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合は、電解質との反応が起こりやすくなるため、不可逆容量が増大してしまい、寿命特性が悪化する恐れがある。

<事前吸着>

[0049] 吸着させる高分子ポリマーは、吸着均一性を高める観点から予め純水に溶かして水溶液にしておくのが好ましい。高分子ポリマー水溶液の作製方法は、特に限定されないが、溶け残りは不均一化の原因となるため、溶け残りが無いように注意する必要がある。例えば、プロペラやウエーブロータで攪拌しながら少量ずつ添加する事で溶解することが出来る。この際、必要に応じて熱をかけても構わない。また、溶解後の水溶液の濾過を実施しても構わない。高分子ポリマー水溶液の濃度は特に限定されないが、溶け残りの観点を考えると、1～2%前後である事が好ましい。

[0050] 負極活物質である炭素材料に、作製した高分子ポリマー水溶液を添加し、ディスパー等を用いて攪拌する事で、高分子ポリマーを吸着させる。この際、適宜純水を加えて、流動性を持たせる事が好ましい。十分に攪拌、分散させた後、炭素材料含有水溶液を恒温槽内に保持することで、乾燥させる。この際、温度は 80°C 以下で行うことが好ましい。 100°C 前後のような、水が沸騰する高温で処理すると吸着した高分子ポリマーの均一性が低下する恐れがあるため、好ましくない。

[0051] 水分がある程度気化した段階で、高温や、真空下に保持する事で更に水分を飛ばす工程を加えても構わない。但し、高分子ポリマーが分解するような高温は好ましくない。

[0052] 得られた負極材は、解砕することが好ましい。解砕は、一般的なりチウムイオン二次電池用黒鉛材料の方法であれば特に限定されない。

<事後吸着>

- [0053] 別の手法として、負極合剤スラリーの調整時に、高分子ポリマーを添加する方法を用いても構わない。事後吸着は製造プロセスとの整合性を確保する必要があるが、事前吸着の場合に比べて製造コストを小さくできる。
- [0054] 負極12の作製方法は、特に限定されるものではないが、例えば、負極活物質、増粘剤、水溶性バインダ、及び事後吸着の場合、高分子ポリマーを、溶媒中にいれ、ボールミル、プラネタリーミキサー等の一般的な混練分散方法を用いてよく混練分散して、負極合剤スラリーを作製する。続いて、この負極合剤スラリーを、塗布機を用いて銅等の金属箔からなる集電体上に塗布し、例えば100℃前後の適当な温度にて真空乾燥し、プレス機を用いて圧縮成形した後に所望の大きさに切断又は打ち抜いて、目的の負極12を作製することができる。
- [0055] 負極合剤スラリーを調製する際の溶媒としては、特に限定されないが、例えば、純水、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、エチレングリコール、トルエン、キシレン等が挙げられる。事後吸着の場合は、純水が特に好ましい。
- [0056] また、事前吸着および事後吸着に依存せず、純水を溶媒に用いたバインダを用いるのが特に好ましい。本発明の一実施形態における高分子ポリマーが吸着した炭素材料は、親水性が高くリチウムイオン二次電池用負極材表面でのバインダの分散性を高めることが出来る。
- [0057] 水溶性バインダとしては、さらに、結着剤としてアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）やスチレン-ブタジエンゴム（SBR）等の非フッ素系有機重合体を負極合剤に添加してもよい。更に増粘剤として、水溶性多糖類を併用する事が好ましい。水溶性多糖類としては、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、カラギナン、プルラン、グアーガム、ザンサンガム（キサントガム）、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられる。これらのうち、一部を塩にしてもよい。この中では、特にカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

が好ましい。これらの化合物は単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0058] 負極12の集電体には、厚さが10～100 μ mの銅箔、厚さが10～100 μ mで孔径0.1～10mmの銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、又は発泡金属板等が用いられる。銅の他に、ステンレス、チタン、又はニッケル等の材質も適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

[0059] 負極活物質、バインダ、及び有機溶媒を混合した負極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、又はスプレー法等によって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥させ、ロールプレスによって加圧成形することにより、負極を作製することができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、多層合剤層を集電体に形成させることも可能である。

[0060] 負極には、上記の黒鉛、非黒鉛炭素等とは別の活物質として、リチウムと合金を形成する材料又は金属間化合物を形成する材料が混合されていても良い。例えば、アルミニウム、シリコン、スズ等の金属及びこれらの合金、リチウム含有の遷移金属窒化物 $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_x\text{N}$ 、ケイ素の低級酸化物 Li_xSiO_y ($0 \leq x$ 、 $0 < y < 2$)、及びスズの低級酸化物 Li_xSnO_y ($0 \leq x$ 、 $0 < y < 2$) が挙げられる。

<正極>

[0061] 正極10は、正極活物質、導電剤、バインダ、及び集電体から構成される。正極活物質を例示すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、及び LiMn_2O_4 が代表例である。他に、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Ti からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.2$)、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn からなる群から選ばれる少なくとも1種)、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (ただし、 $\text{A}=\text{Mg}$ 、 B 、 Al 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Zn 、 Ca からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.1$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Fe 、 Ga か

らなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $M = \text{Ni}$ 、 Fe 、 Mn からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $M = \text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Al 、 Ga 、 Ca 、 Mg からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 LiFePO_4 、及び LiMnPO_4 等を列挙することができる。

[0062] 正極活物質の粒径は、正極活物質、導電剤、及びバインダから形成される合剤層の厚さ以下になるように通常は規定される。正極活物質の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

[0063] また、正極活物質は、一般に酸化物系であるために電気抵抗が高いため、電気伝導性を補うための炭素粉末からなる導電剤を利用する。正極活物質及び導電剤はともに通常は粉末であるので、粉末にバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に集電体へ接着させることができる。

[0064] 正極10の集電体には、厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔、厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で孔径が $0.1 \sim 10 \text{mm}$ のアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、又は発泡金属板等が用いられる。アルミニウムの他に、ステンレスやチタン等の材質も適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

[0065] 正極活物質、導電剤、バインダ、及び有機溶媒を混合した正極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、又はスプレー法等によって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥させ、ロールプレスによって加圧成形することにより、正極10を作製することができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の合剤層を集電体に積層化させることも可能である。

<セパレータ>

[0066] 以上の方法で作製した正極10及び負極12の間にセパレータ11を挿入し、正極10及び負極12の短絡を防止する。セパレータ11には、ポリエ

チレン、ポリプロピレン等からなるポリオレフィン系高分子シート、又はポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた二層構造等を使用することが可能である。電池温度が高くなったときにセパレータ11が収縮しないように、セパレータ11の表面にセラミックス及びバインダの混合物を薄層状に形成してもよい。これらのセパレータ11は、電池の充放電時にリチウムイオンを透過させる必要があるため、一般に細孔径が0.01~10 μ m、気孔率が20~90%であれば、リチウムイオン二次電池に使用可能である。

<電解質>

[0067] 本発明の一実施形態で使用可能な電解液の代表例として、エチレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、又はエチルメチルカーボネート等を混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、又はホウフッ化リチウム(LiBF₄)を溶解させた溶液がある。本発明は、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されることなく、他の電解液も利用可能である。

[0068] なお、電解液に使用可能な非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、又はクロルプロピレンカーボネート等の非水溶媒がある。これらの化合物は単独で使用してもよいし、2二種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明のリチウムイオン二次電池に内蔵される正極10又は負極12上で分解しなければ、これ以外の溶媒を用いてもよい。

[0069] また、電解質の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩等、多種類のリチウム塩がある。これらの塩を、上記の溶媒に溶解してできた非水電解液を電池用電解液として使用することができる。本実施形態に係る電池が有する正極 10 及び負極 12 上で分解しなければ、これ以外の電解質を用いてもよい。

[0070] 固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いる場合には、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサライド等のイオン伝導性ポリマーを電解質に用いることができる。これらの固体高分子電解質を用いた場合、セパレータ 11 を省略することができる利点がある。

[0071] さらに、イオン性液体を用いることができる。例えば、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄)、リチウム塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) とトリグライムとテトラグライムとの混合錯体、環状四級アンモニウム系陽イオン (N-methyl-N-propylpyrrolidinium が例示される。)、及びイミド系陰イオン (bis(fluorosulfonyl)imide が例示される。) より、正極 10 及び負極 12 にて分解しない組み合わせを選択して、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いることができる。

[0072] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、上述のような負極 12 と正極 10 とをセパレータ 11 を介して対向して配置し、電解質を注入することによって製造することができる。本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極 10 及び負極 12 とそれらを隔てるセパレータ 11 とを捲回して捲回式電極群にするか、又は正極 10、負極 12 及びセパレータ 11 を積層させて積層型の電極群とすることができる。

[0073] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例は一例であり、これらに限定されるものではない。

実施例 1

[0074] 以下の手順に従って負極活物質を合成した。まずオートクレーブを用いて、石炭系コールタールを400℃で熱処理し、生コークスを得た。この生コークスを粉砕した後、2800℃にて不活性雰囲気中で力焼を行い、黒鉛層間距離(d_{002})が0.3350nmの黒鉛を得た。この黒鉛を分級機付きの衝撃破砕機を用いて粉砕し、300メッシュの篩にて粗粉を除去して黒鉛粒子とした。その際の平均粒径は17.2 μm であり、比表面積は4.6 m^2/g であり、 O/C は3.1であった。

[0075] 吸着させる高分子には、ポリビニルスルホン酸を用いた。水溶液濃度1.0wt%になるように純水にポリビニルスルホン酸を添加し、ウェーブロータで8h攪拌し溶液とした。前述した黒鉛粒子100gにポリビニルスルホン酸水溶液100gを攪拌しながら添加した。装置は、ホモディスパーを用い、回転速度2000rpmで1h攪拌しスラリー化した。得られたスラリーを80℃で3h保持して乾燥後、100℃真空乾燥を4h実施した。

[0076] 得られた塊状黒鉛をミキサーで解砕し、目開き50 μm の篩を用いて分級し、これをリチウムイオン二次電池用負極活物質（リチウムイオン二次電池用負極材）とした。その際の平均粒径は17.8 μm であり、比表面積は3.2 m^2/g であった。

[0077] 続いて、以下の手順に従って正極活物質を合成した。原料として酸化ニッケル、酸化マンガン、及び酸化コバルトを使用し、原子比でNi:Mn:Co比が1:1:1となるように秤量し、湿式粉砕機で粉砕混合した。次に、結着剤としてポリビニルアルコール(PVA)を加えた粉砕混合粉を噴霧乾燥機で造粒した。得られた造粒粉末を高純度アルミナ容器に入れ、PVAを蒸発させるため600℃で12時間の仮焼成を行い、空冷後解砕した。さらに、解砕粉にLi:遷移金属(Ni、Mn、Co)の原子比が1:1となるよう水酸化リチウム一水和物を添加し、充分混合した。この混合粉末を高純

度アルミナ容器に入れて900℃で6時間の本焼成を行った。得られた正極活物質をボールミルで解砕分級した。この正極活物質の平均粒径は6 μm であった。

[0078] 本実施例におけるリチウムイオン二次電池用負極活物質のO/C、S/C、およびO 1 s中のSO₃ピーク割合は、装置は島津/KRATOS社製、AXIS-HS型を用いて測定した。測定条件はX線源にモノクロAl（管電圧；15 kV，管電流；15 mA），レンズ条件はHYBRID（分析面積；600×1000 μm 角），走査速度は20 eV/minとした。

[0079] 本実施例におけるpHは、Eutech社製CyberScan pH 110を用いて測定した。純水に、作製した高分子吸着黒鉛10 gを10 gの純水に添加し、30分静置する事で、測定した。

[0080] 本実施例における、黒鉛の（002）面の面間隔 d_{002} は、リガク社製X線回折装置RU200Bを用いて測定した。X線源には、CuK α 線（ $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ）を用い、回折角度はSiを用いて補正を行った。測定により得たピークをプロファイルフィッティングすることにより、ブラッグの式を用いて算出することができる。

[0081] 本実施例における材料の粒径（50%D）は、堀場製作所社製レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いて調べた。光源としては、He-Neレーザ1 mWを用い、黒鉛粒子の分散媒はイオン交換水に界面活性剤を2滴いれたものとした。予め5分以上超音波処理を行い、さらに測定中も超音波処理を行って、凝集を防ぎつつ測定を行った。測定結果の累積50%粒径（50%D）を平均粒径とした。

[0082] 本実施例におけるリチウムイオン二次電池用負極活物質の比表面積は、リチウムイオン二次電池用負極活物質を120℃で3時間真空乾燥した後、日本ベル社製BELSORP-miniを用い、77 Kでの窒素吸着を用いて平衡時間300秒で測定した吸着等温線をBET法で解析して求めた。

[0083] 次に、以下のようにしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0084] まず、正極を作製した。正極活物質86.0重量部に、導電材として粉末

状炭素とアセチレンブラックをそれぞれ6.0重量部と2.0重量部加え、予め結着剤として6.0重量部のPVDFをNMPに溶解した溶液を加えて、さらにプラネタリーミキサーで混合し正極合剤スラリーを調製した。このスラリーを、厚さ20 μ mのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布機で均一かつ均等に塗布した。塗布後、ロールプレス機により圧縮成形し、正極とした。

[0085] 次に、負極を作製した。負極活物質としてのリチウムイオン二次電池用負極活物質97.0重量部に、CMC（カルボメチルセルロース）の1%水溶液の固形分1.5重量部相当量と、SBRの40%水溶液の固形分1.5重量部相当量を加え、さらにプラネタリーミキサーで混合し負極合剤スラリーを調製した。このスラリーを、厚さ10 μ mの圧延銅箔からなる集電体の両面に塗布機で均一かつ均等に塗布した。塗布後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極とした。

[0086] そして、正極と負極を所望の大きさに裁断し、合剤層の未塗布部にそれぞれ集電タブを超音波溶接した。集電タブとして、正極にはアルミニウムのリード片、負極にはニッケルのリード片をそれぞれ用いた。その後、多孔性のポリエチレンフィルムからなる厚み30 μ mのセパレータを正極及び負極で挟みながら捲回した。この捲回体を電池缶に挿入し、負極集電タブを電池缶の缶底に抵抗溶接により接続し、正極集電タブには正極蓋を超音波溶接により接続した。次に、体積比エチレンカーボネート（EC）：ジメチルカーボネート（DMC）：ジエチルカーボネート（DEC）＝1：1：1の混合溶媒に、1mol/lのLiPF₆を溶解させた電解質を注液し、その後、電池蓋を電池缶にかしめて密封し、目的のリチウムイオン二次電池を得た。

[0087] 作製したリチウムイオン二次電池を常温（25℃）前後で0.3CA相当の電流で4.20Vまで充電し、その後4.20Vで電流が0.03Cになるまで定電圧充電を行った。30分休止後に0.3CA相当の定電流で3.0Vまで定電流放電を行った。これを4サイクル行って初期化し、4サイクル目の電池容量を測定し、測定された電池容量を初期電池容量とした。初期

電池容量は1.15 Ahであった。

[0088] 次に、25℃で、500回の充放電サイクルを行った。各サイクルにおいては、1 C相当の電流で4.20 Vまで充電し、その後4.20 Vで電流が0.03 Cになるまで定電圧充電を行った。放電は、1 C相当の電流で2.7 Vまで放電した。充放電の間には休止を30分を行った。電池容量の測定は上記の通り行った。

[0089] 以上の得られた結果を用いて、下記式に従って、サイクル容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

[0090] サイクル容量維持率 (%) = (1000サイクル後の電池容量) / (初期電池容量)

また、50℃で、保存試験を行った。0.3 C A相当の電流で4.20 Vまで充電し、その後4.20 Vで電流が0.03 Cになるまで定電圧充電を行った。30分休止後、50℃の恒温槽にて6ヶ月間保管した。保管後、恒温槽より取り出して、25℃前後で3時間放置後容量を測定した。電池容量の測定は上記の通り行った。

[0091] 以上の得られた結果を用いて、下記式に従って、保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

[0092] 保存容量維持率 (%) = (6ヶ月保管後の電池容量) / (初期電池容量)

実施例 2

[0093] 黒鉛への高分子吸着処理の際のポリビニルスルホン酸水溶液の投入量を200 gした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 3

[0094] 高分子ポリマーの種類をポリビニルスルホン酸Naにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 4

[0095] 高分子ポリマーの種類をポリビニルスルホン酸Na、黒鉛への高分子吸着

処理の際のポリビニルスルホン酸Na水溶液の投入量を200gにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 5

- [0096] 黒鉛への高分子吸着処理の際のポリビニルスルホン酸水溶液の投入量を300gにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。
- その結果を表1に示す。

実施例 6

- [0097] 黒鉛への高分子吸着処理の際のポリビニルスルホン酸水溶液の投入量を400gにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。
- その結果を表1に示す。

実施例 7

- [0098] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸にした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 8

- [0099] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリスチレンスルホン酸水溶液の投入量を200gにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 9

- [0100] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸Naにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。
- その結果を表1に示す。

実施例 10

- [0101] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸Na、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリスチレンスルホン酸Na水溶液の投入量を200gにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 11

- [0102] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸Na、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリスチレンスルホン酸Na水溶液の投入量を300gにした事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 12

- [0103] 高分子ポリマーの種類をポリビニルスルホン酸Na、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリビニルスルホン酸Na水溶液の投入量を200gにして、ポリビニルスルホン酸Naを事前吸着ではなく、スラリー作製時に添加した事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例 13

- [0104] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸Na、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリスチレンスルホン酸Na水溶液の投入量を200gにして、ポリスチレンスルホン酸Naを事前吸着ではなく、スラリー作製時に添加した事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

〔比較例1〕

- [0105] 黒鉛表面に高分子ポリマーを吸着しない事以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

〔比較例2〕

- [0106] 高分子ポリマーの種類をポリビニルスルホン酸Naにし、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリビニルスルホン酸Na水溶液の投入量を500gに変更した事以外は、実施例1と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表1に示す。

持率を算出した。その結果を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

[0107] 高分子ポリマーの種類をポリスチレンスルホン酸 Na にし、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリスチレンスルホン酸 Na 水溶液の投入量を 400 g に変更した事以外は、実施例 1 と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

[0108] 高分子ポリマーの種類をポリビニルピロリドンにした事以外は、実施例 1 と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表 1 に示す

〔比較例 5〕

[0109] 高分子ポリマーの種類をポリビニルピロリドン、黒鉛への高分子吸着処理の際のポリビニルピロリドン水溶液の投入量を 200 g にした事以外は、実施例 1 と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表 1 に示す

〔比較例 6〕

[0110] 高分子ポリマーの種類を CMC にした事以外は、実施例 1 と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表 1 に示す

〔比較例 7〕

[0111] 高分子ポリマーの種類を CMC、黒鉛への高分子吸着処理の際の CMC 水溶液の投入量を 200 g にした事以外は、実施例 1 と同様にして、サイクル容量維持率及び保存容量維持率を算出した。その結果を表 1 に示す

[0112]

[表1]

	ポリマー 種類	事前吸着 または 事後吸着	ポリマー 投入量 (g)	平均粒径 (μ m)	比表面積 (m ² /g)	O/C (%)	S/C (%)	0.1s中の SO ₃ ピーク面積 (%)	pH	サイクル 容量 維持率(%)	保存 容量 維持率(%)
実施例1	ポリビニル スルホン酸	事前吸着	100	17.8	3.2	4.6	0.08	12	4	75	77
実施例2	ポリビニル スルホン酸	事前吸着	200	17.8	2.7	4.8	0.26	18	4	70	80
実施例3	ポリビニル スルホン酸Na	事前吸着	100	17.8	2.8	5.1	0.39	36	8	80	78
実施例4	ポリビニル スルホン酸Na	事前吸着	200	17.8	2.4	8.7	0.78	52	8	82	84
実施例5	ポリビニル スルホン酸	事前吸着	300	17.8	2.1	14.0	1.58	61	7.9	75	86
実施例6	ポリビニル スルホン酸	事前吸着	400	18	1.8	17.0	1.68	62	7.9	74	88
実施例7	ポリスチレン スルホン酸	事前吸着	100	17.8	2.9	5.1	0.21	15	4	76	78
実施例8	ポリスチレン スルホン酸	事前吸着	200	17.8	2.7	5.3	0.28	22	4	72	80
実施例9	ポリスチレン スルホン酸Na	事前吸着	100	17.8	2.6	6.2	0.95	48	8	81	83
実施例10	ポリスチレン スルホン酸Na	事前吸着	200	17.8	2.1	13.5	1.23	65	8	77	77
実施例11	ポリスチレン スルホン酸Na	事前吸着	300	17.9	1.6	21.8	2.18	68	8.2	70	85
実施例12	ポリビニル スルホン酸Na	事後吸着	200	17.8	2.7	8.7	0.58	52	8	82	84
実施例13	ポリスチレン スルホン酸Na	事後吸着	200	17.8	2.6	9.5	1.08	65	8	77	77
比較例1	—	—	—	17.2	4.6	3.1	0.00	0	7	63	45
比較例2	ポリビニル スルホン酸Na	事前吸着	500	18.3	1.5	26.5	2.40	62	8.1	52	88
比較例3	ポリスチレン スルホン酸Na	事前吸着	400	18.2	1.4	25.5	2.10	61	8.4	51	88
比較例4	ポリビニル ピロリドン	事前吸着	100	17.8	3.4	7.8	0.00	0	7	52	64
比較例5	ポリビニル ピロリドン	事前吸着	200	17.9	2.5	7.2	0.00	0	7	41	67
比較例6	CMC	事前吸着	100	17.8	3.3	8.0	0.00	0	7	50	66
比較例7	CMC	事前吸着	200	17.9	2.4	7.5	0.00	0	7	38	62

＜考察＞

[0113] 表1に示すように、O/Cが4.5%以上25%以下であり、S/Cが0.05%以上2.5%以下の範囲内であると、サイクル容量維持率（サイクル特性）及び保存容量維持率（高温保存特性）が向上した。いずれの実施例もサイクル容量維持率が64%以上、保存容量維持率が77%以上となっている。

[0114] 以上のように、本発明のリチウムイオン二次電池は、従来技術と比較して、高温保存特性、及びサイクル特性に優れている。

符号の説明

- [0115] 10 正極
 11 セパレータ
 12 負極
 13 電池缶

- 1 4 正極タブ
- 1 5 負極タブ
- 1 6 内蓋
- 1 7 内圧開放弁
- 1 8 ガスケット
- 1 9 PTC素子
- 2 0 電池蓋

請求の範囲

[請求項1] 炭素材料に高分子ポリマーが吸着されたりチウムイオン二次電池用負極材であって、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における下記式1で表される表面官能基量O/C値が4.5%以上25%以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における下記式2で表される表面官能基量S/C値が0.05%以上2.5%以下であるリチウムイオン二次電池用負極材。

式1

$$O/C \text{ 値} (\%) = \frac{\text{X線光電子分光法 (XPS) 分析における } O 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } O \text{ 原子濃度}}{\text{XPS 分析における } C 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } C \text{ 原子濃度}} \times 100$$

式2

$$S/C \text{ 値} (\%) = \frac{\text{X線光電子分光法 (XPS) 分析における } S 2p \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } S \text{ 原子濃度}}{\text{XPS 分析における } C 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } C \text{ 原子濃度}} \times 100$$

[請求項2] 請求項1において、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量O/C値が4.7%以上20%以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量S/C値が0.20%以上2.0%以下であるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項3] 請求項1または2において、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量O/C値が6.0%以上16%以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における表面官能基量S/C

値が0.30%以上1.5%以下であるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項4] 請求項1乃至3のいずれかにおいて、
525～540 eV近辺に現れるO 1 sピーク中に531.5 eV近辺に現れるS O₃由来のピークが存在するリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項5] 請求項1乃至4のいずれかにおいて、
O 1 sピークをC-Oを表す533.5 eVと532 eV近辺に現れるS O₃由来のピークでカーブフィッティングを行い、ピーク面積を求めた際に、O 1 s中の中でS O₃由来のピーク面積が10%以上あるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項6] 請求項1乃至5のいずれかにおいて、
O 1 sピークをC-Oを表す533.5 eVと532 eV近辺に現れるS O₃由来のピークでカーブフィッティングを行い、ピーク面積を求めた際に、O 1 s中の中でS O₃由来のピーク面積が30%以上あるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項7] 請求項1乃至6のいずれかにおいて、
前記高分子ポリマーにスルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン基のいずれか一種以上が含まれるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項8] 請求項1乃至7のいずれかにおいて、
前記高分子ポリマーに含まれる官能基として塩にされているものが含まれるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項9] 請求項1乃至8のいずれかにおいて、
前記炭素材料をX線回折装置(XRD)で測定した際の炭素002面の面間隔が0.334 nm～0.338 nmであるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項10] 請求項1乃至9のいずれかにおいて、
前記高分子ポリマーはポリビニルスルホン酸、ポリビニルスルホン

酸、ポリビニルスルホン酸Na、ポリビニルスルホン酸Naの一種以上であるリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項11] 請求項1乃至9のいずれかのリチウム二次電池用負極材を備えたりチウムイオン二次電池用負極であって、前記リチウム二次電池用負極にバインダが含まれ、

前記バインダは水溶媒バインダであるリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項12] 請求項11のリチウム二次電池用負極を備えたりチウムイオン二次電池。

[請求項13] 炭素材料に高分子ポリマーが吸着されたりチウムイオン二次電池用負極材の製造方法であって、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における下記式1で表される表面官能基量O/C値が4.5%以上25%以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における下記式2で表される表面官能基量S/C値が0.05%以上2.5%以下であり、

前記炭素材料を50質量%精製水に分散させた際の精製水のpHが6以上であるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

式1

$$O/C \text{ 値} (\%) = X \text{線光電子分光法 (XPS) 分析における } O 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } O \text{ 原子濃度} / X \text{PS 分析における } C 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } C \text{ 原子濃度} \times 100$$

式2

$$S/C \text{ 値} (\%) = X \text{線光電子分光法 (XPS) 分析における } S 2p \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } S \text{ 原子濃度} / X \text{PS 分析における } C 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた } C \text{ 原子濃度} \times 100$$

[請求項14] 炭素材料に高分子ポリマーが吸着されたりチウムイオン二次電池用

負極材と、

バインダと、を含むリチウムイオン二次電池用負極の製造方法であって、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における下記式 1 で表される表面官能基量 O / C 値が 4.5 % 以上 25 % 以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用負極材における下記式 2 で表される表面官能基量 S / C 値が 0.05 % 以上 2.5 % 以下であり、

前記炭素材料、前記高分子ポリマー、前記バインダを混練しリチウムイオン二次電池用負極合剤スラリーを作製する工程と、

前記リチウムイオン二次電池用負極合剤スラリーを負極集電体上に塗布する工程と、を含むリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

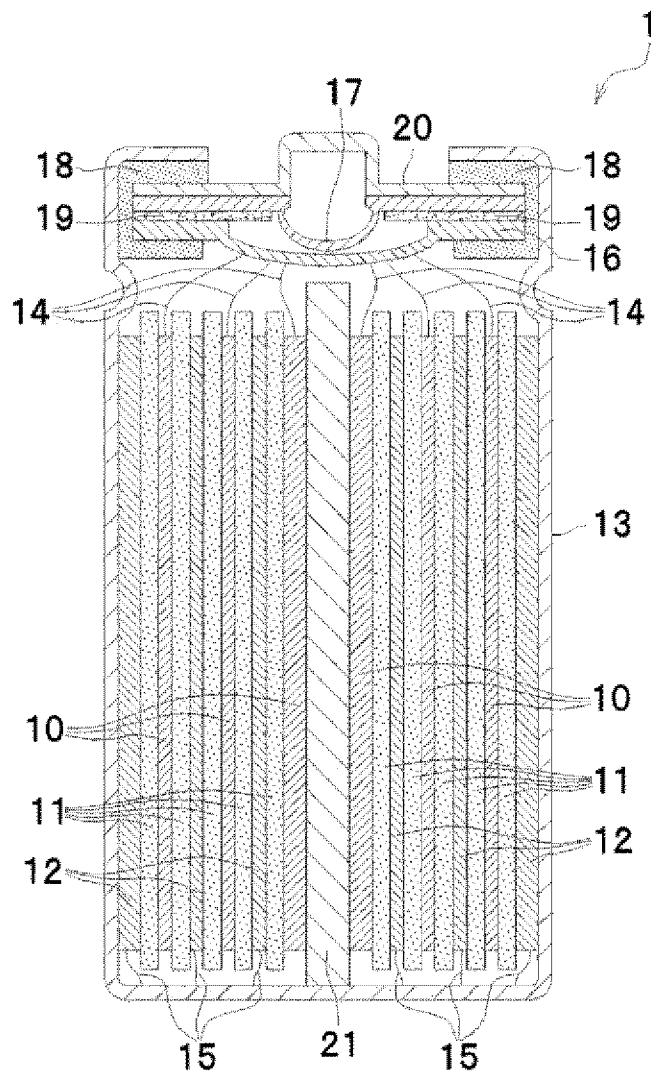
式 1

$$\text{O} / \text{C} \text{ 値} (\%) = \text{X線光電子分光法 (XPS) 分析における O } 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた O 原子濃度} / \text{XPS 分析における C } 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた C 原子濃度} \times 100$$

式 2

$$\text{S} / \text{C} \text{ 値} (\%) = \text{X線光電子分光法 (XPS) 分析における S } 2p \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた S 原子濃度} / \text{XPS 分析における C } 1s \text{ のスペクトルのピーク面積に基づいて求めた C 原子濃度} \times 100$$

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/36, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2012/157590 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims; paragraphs [0013] to [0033] (Family: none)	1-14
A	JP 2003-263988 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 19 September 2003 (19.09.2003), claims; paragraphs [0006] to [0030] & US 2003/0170534 A1 & KR 10-2003-0072765 A & CN 1442915 A & CN 102110815 A	1-14
A	JP 2005-150117 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), entire text & US 2005/0130040 A1 & KR 10-2005-0047242 A & CN 1619861 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2013 (29.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-19274 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), entire text & US 2006/0003232 A1 & KR 10-2006-0001742 A & KR 10-2006-0001743 A & KR 10-2006-0001744 A & CN 1716681 A	1-14
A	JP 2012-109239 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text & WO 2012/057290 A1	1-14
A	JP 2012-94505 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), entire text & WO 2012/043666 A1 & CN 103140969 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/587, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/36, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2012/157590 A1 (三菱化学株式会社) 2012. 11. 12, 特許請求の範囲, 段落 0 0 1 3 - 0 0 3 3 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-263988 A (三星エスディアイ株式会社) 2003. 09. 19, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 6 - 0 0 3 0 & US 2003/0170534 A1 & KR 10-2003-0072765 A & CN 1442915 A & CN 102110815 A	1-14
A	JP 2005-150117 A (三星エスディアイ株式会社) 2005. 06. 09, 全文 & US 2005/0130040 A1 & KR 10-2005-0047242 A & CN 1619861 A	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-19274 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.01.19, 全文 & US 2006/0003232 A1 & KR 10-2006-0001742 A & KR 10-2006-0001743 A & KR 10-2006-0001744 A & CN 1716681 A	1-14
A	JP 2012-109239 A (三菱化学株式会社) 2012.06.07, 全文 & WO 2012/057290 A1	1-14
A	JP 2012-94505 A (三菱化学株式会社) 2012.05.17, 全文 & WO 2012/043666 A1 & CN 103140969 A	1-14