

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2025-35453
(P2025-35453A)

(43)公開日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(51)国際特許分類
H 0 1 M 4/13 (2010.01)

F I
H 0 1 M 4/13

テーマコード (参考)
5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全11頁)

(21)出願番号	特願2023-142501(P2023-142501)	(71)出願人	507357232 株式会社 A E S C ジャパン 神奈川県横浜市西区みなとみらい6 - 2 - 1 2 K タワー横浜
(22)出願日	令和5年9月1日(2023.9.1)	(74)代理人	110000165 弁理士法人グローバル・アイピー東京
		(72)発明者	鶴田 宜暁 神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 株式会社 A E S C ジャパン内
		(72)発明者	佐藤 吉樹 神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 株式会社 A E S C ジャパン内
		(72)発明者	松岡 裕太 神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 株式会社 A E S C ジャパン内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極および二次電池

(57)【要約】

【課題】電池に適用した際にレート特性を良好にできる電極を提供すること。

【解決手段】

集電体と、

前記集電体の表面に備えられた、活物質、導電助剤およびバインダを含む活物質層と、
を含む負極であって、

前記活物質は、非球形の粒子を含み、

前記活物質層は、造粒体から構成され、

前記造粒体のレーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、D 5 0 が 7 0 μ m を超え 1 2 0 μ m 以下であり、D 1 0 と S 9 0 の差が 5 0 μ m 以上である、負極。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

集電体と、

前記集電体の表面に備えられた、活物質、導電助剤およびバインダを含む活物質層と、を含む負極であって、

前記活物質は、非球形の粒子を含み、

前記活物質層は、造粒体から構成され、

前記造粒体のレーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、D 5 0 が 7 0 μm を超え 1 2 0 μm 以下であり、D 1 0 と D 9 0 の差が 5 0 μm 以上である、負極。

【請求項 2】

前記造粒体は、少なくとも活物質、導電助剤およびバインダが凝集している、請求項 1 に記載の負極。

【請求項 3】

前記活物質のアスペクト比が、1 . 1 以上 5 以下である、請求項 1 に記載の負極。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の負極と、正極とがセパレータを介して複数積層され、場合により巻回されて、外装容器に收容され、前記正極と電氣的に接続される正極端子と、前記負極と電氣的に接続される負極端子とが前記外装容器から引き出された、二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、負極および二次電池に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

リチウムイオン電池等に用いる電極は、集電体上に活物質層が形成されている。電極を作製するにあたり、集電体上に活物質層を形成する方法は多数存在するが、活物質を含む電極混合物をスラリー化するか否かの観点からは、湿式法と乾式法に大別することができる。湿式法では、活物質、ポリマー、溶媒等を混合してスラリーを得て、得られたスラリーを集電体上に塗布し、乾燥することにより電極を形成する。一方、乾式法では、溶媒と活物質とをスラリー化した状態で塗布する工程を経ずに電極を形成する。例えば、活物質を含む造粒体をあらかじめ形成し、これを集電体に圧着することにより電極を形成する。

【0 0 0 3】

予め活物質を含む造粒体を形成しておき、それを活物質層の形成に用いる技術は、特許文献 1 および特許文献 2 に開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0 0 0 4】**

【特許文献 1】国際公開第 2 0 1 5 / 0 2 9 8 2 9 号

【特許文献 2】特開 2 0 2 0 - 1 2 9 4 4 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 5】**

リチウムイオン二次電池においては、急速充放電への要求にこたえるためにレート特性が優れている、すなわち、大電流での充放電に耐えうる電極を用いることが望ましい。特許文献 1 では、D 5 0 が 7 0 μm の負極造粒体と、D 5 0 が 4 0 μm の正極造粒体を用いてリチウムイオン二次電池を作製しているが、このリチウムイオン二次電池は十分良好なレート特性を備えた電池ではないことがわかった。また特許文献 2 においては、D 5 0 が 4 4 . 6 μm の造粒体を用いた正極が開示されているが、このような造粒体を用いて電池を製造した場合も、十分に良好なレート特性を備えた電池が得られないことがわかった。

【 0 0 0 6 】

本発明者らが検討を行ったところ、非球形の粒子を含む活物質を含む造粒体を用いた活物質層を備えた負極において、活物質の粒度分布を適切に調整することで、集電体からの活物質の脱落が少ない負極が得られ、それを備えた二次電池は、良好なレート特性を有していることを見出した。

【 0 0 0 7 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、集電体との密着性が高い電極（特に負極）活物質層を備えた電極（特に負極）、およびそれを備えた二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明によれば、以下に示す電極および電池が提供される。

1．集電体と、

前記集電体の表面に備えられた、活物質、導電助剤およびバインダを含む活物質層と、を含む負極であって、

前記活物質は、非球形の粒子を含み、

前記活物質層は、造粒体から構成され、

前記造粒体のレーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、D 5 0 が 7 0 μm 超え 1 2 0 μm 以下であり、D 1 0 と D 9 0 の差が 5 0 μm 以上である、負極。

【 0 0 0 9 】

20

2．上記 1．に記載の負極と、正極とがセパレータを介して複数積層され、場合により巻回されて、外装容器に収容され、前記正極と電氣的に接続される正極端子と、前記負極と電氣的に接続される負極端子とが前記外装容器から引き出された、二次電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、レート特性が高い二次電池およびそれに用いる負極を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の one の実施形態は、

集電体と、前記集電体の表面に備えられた、活物質、導電助剤およびバインダを含む活物質層と、を含む負極である。ここで前記活物質は、非球形の粒子を含み、

前記活物質層は、造粒体から構成され、

前記造粒体のレーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、D 5 0 が 7 0 μm 超え 1 2 0 μm 以下であり、D 1 0 と D 9 0 の差が 5 0 μm 以上であることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

一の実施形態において負極は、特に限定されるものではないが、非水系二次電池材料に用いられる負極のことを指す。負極は、集電体と、集電体の表面に備えられた活物質層とから構成され、活物質層は、活物質、導電助剤およびバインダを含み、これらが凝集している。集電体として、例えば銅、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属を用いることができる。集電体は、平面形状の金属、特に金属の箔を用いることが好ましい。集電体については、詳細には後述する。

40

【 0 0 1 4 】

活物質として、炭素系活物質を用いることができる。炭素系活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラックまたはこれらの任意の混合物を選択することができる。天然黒鉛は粒子表面に非晶質炭素を被覆した天然黒鉛を含み、同様に人造黒鉛は粒子表面に非晶質炭素を被覆した人造黒鉛を含む。これらの天然

50

黒鉛および人造黒鉛は、一次粒子または、一次粒子が凝集して二次粒子を形成した粒子、およびこれらの混合物を用いることができる。また、負極活物質は、炭素系活物質とケイ素系活物質の混合物を用いてもよい。負極活物質にはアルミニウム、リチウム、銀、ビスマス、カルシウム、セリウム、インジウム、マグネシウム、錫、亜鉛、ニッケルなどの金属材料を含んでもよい。負極活物質については、詳細には後述する。

【0015】

導電助剤は、電極の抵抗を低減するための材料である。導電助剤として、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、活性炭、黒鉛、メソポーラスカーボン、フラーレン類、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノブラシ等のカーボン繊維等が挙げられる。導電助剤については、詳細には後述する。

10

【0016】

バインダは、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニル（P V F）等のフッ素樹脂、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマー、スチレンブタジエンラバー（S B R）、ブタジエンラバー（B R）、クロロプレンラバー（C R）、イソプレンラバー（I R）、アクリロニトリルブタジエンラバー（N B R）等の合成ゴム、あるいはカルボキシメチルセルロース（C M C）、キサンタンガム、グアーガム、ペクチン等の多糖類を挙げることができる。また、バインダとして、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウム；ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルおよびこれらの任意の混合物を用いることができる。またバインダとしてさらにセルロースの誘導体であるカルボキシメチルセルロース（「C M C」と称する。）、またはカルボキシメチルセルロースの金属塩（たとえば、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルセルロースカリウム）を用いることもできる。バインダについては、詳細には後述する。

20

【0017】

一の実施形態において、活物質層は造粒体から構成される。造粒体は、活物質と、導電助剤と、バインダとを含み、これらが凝集したものである。

30

一の実施形態において、造粒体は、レーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、D 5 0 が 7 0 μ m を超え 1 2 0 μ m 以下であり、D 1 0 と D 9 0 の差が 5 0 μ m 以上である。活物質層を構成する造粒体の粒度分布を適切に調整することで、リチウムイオンのパスとなる集電体から活物質層の表面まで連通する空隙（経路）と、その数を維持することで、一の実施形態の負極を用いた二次電池のレート特性を向上させる。

【0018】

活物質層を構成する造粒体が、上記のような粒度分布が観察されるような構造を有するために、活物質と導電助剤とバインダとが凝集した造粒体をまず形成し、ついで造粒体を集電体に積層して活物質層を形成することが好ましい。造粒体とは、上記の活物質、導電助剤およびバインダならびに場合により溶剤の混合物を原料とし、これらを凝集させた粒子（造粒物）のことである。一の実施形態の負極に用いる活物質層は、活物質、導電助剤およびバインダが凝集した造粒体を乾式コーティング法により集電体の表面に塗工して形成する。いったん造粒体を形成した状態で活物質層を形成した後に、プレス条件を調整しながら所望の密度が得られるようにプレスすることができる。活物質層のプレスの際に、造粒体が徐々に崩れることで、活物質粒子間の空隙を無くさずに活物質層が形成される。活物質、導電助剤およびバインダを混合したスラリーを用いる湿式コーティング法により形成した活物質層と比べると、造粒体を用いて形成した一の実施形態における活物質層は、活物質層の厚み方向に向かう空孔の経路の数が多いか同等である。活物質の粒径やバインダ量等を同じにして（すなわち同じ造粒体を使用して）、プレスの回数や圧力などのプレス条件を変化させることで空孔の経路長を調整することもできる。ここで造粒体を用い

40

50

て形成した活物質層であっても、プレス条件を調整せずに密度を高めると、造粒体がもとの活物質粒子の状態まで解砕されて、結果的に活物質が配向するため、このような活物質層を含む負極を用いた二次電池のレート特性は悪化してしまう。

【0019】

ここで造粒体の平均粒径は、好ましくは $70\mu\text{m}$ を超え $120\mu\text{m}$ 以下である。一の実施形態において、造粒体の平均粒径とは、レーザ回折・散乱法により測定した体積基準粒度分布における積算値 50% での粒子径（メジアン径： $D50$ ）を意味する。さらに造粒体のレーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、 $D10$ と $D90$ の差が $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0020】

活物質粒子の平均粒径は、導電助剤が活物質表面に最適に付着する観点から、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以上である。そして、好ましくは $20.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5.0\mu\text{m}$ 以下である。本発明において、活物質粒子の平均粒径とは、レーザ・回折散乱法により測定した体積基準粒度分布における積算値 50% での粒子径（メジアン径： $D50$ ）を意味する。

【0021】

負極活物質は、炭素系活物質を含む。炭素系活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、またはこれらの任意の混合物であることが好ましい。ここで黒鉛とは、六方晶系六角板状結晶の炭素材料であり、石墨、グラファイト等と称されることがある。天然黒鉛および人造黒鉛は、非晶質炭素による被覆を有する天然黒鉛、および非晶質炭素による被覆を有する人造黒鉛を含む。

【0022】

ここで、非晶質炭素とは、部分的に黒鉛に類似するような構造を有していてもよい、微結晶がランダムにネットワークした構造をとった、全体として非晶質である炭素材料のことである。非晶質炭素として、カーボンブラック、コークス、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボン等が挙げられる。人造黒鉛を用いる場合、層間距離 d 値（ $d002$ ）が 0.33nm 以上のものであることが好ましい。

【0023】

人造黒鉛の結晶の構造は、一般的に天然黒鉛よりも薄い。人造黒鉛を非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池用負極活物質として用いる場合は、リチウムイオンが挿入可能な層間距離を有している必要がある。リチウムイオンの挿脱が可能な層間距離は d 値（ $d002$ ）で見積もることができ、 d 値が 0.33nm 以上であれば問題なくリチウムイオンの挿脱が行われる。また、負極活物質は、 SiO_x （式中、 x は、 $0.5 \leq x \leq 1.6$ を満たす数である。）を含むケイ素系活物質（A）と、炭素系活物質とを含んでもよい。

【0024】

負極活物質のアスペクト比は、 1.1 以上 5 以下が好ましい。当該範囲のアスペクト比を備えた負極活物質で主に構成された造粒体を作成すると、プレス条件によって活物質層の配向を調整しやすく、配向を調整した活物質層を有する負極を用いた二次電池の電気特性が安定する。負極活物質のアスペクト比が 1.1 未満になると、活物質粒子が緻密に充填されすぎて活物質層の配向を調整することができず、このような負極を用いた二次電池において優れたレート特性を得ることができない。一方で、アスペクト比が 5 を超える活物質を用いて造粒体を形成した場合、所望の密度を得ようとプレスの条件を調整すると、活物質層に形成される経路長が長くなりすぎて配向をいくら調整してもこのような負極を用いた二次電池のレート特性は低下する傾向にある。

なお、活物質層における活物質の配向は、レーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布にておおよそ見積もることができる。活物質層を構成する造粒体のレーザ回折・散乱法による体積基準粒度分布において、 $D50$ が $70\mu\text{m}$ を超え $120\mu\text{m}$ 以下であり、 $D10$

10

20

30

40

50

と D 9 0 の差が 5 0 μ m 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

一の実施形態において、造粒体の全体を 1 0 0 質量部としたとき、前記活物質の含有量は、好ましくは 9 5 . 0 質量部以上、より好ましくは 9 6 質量部以上、さらに好ましくは 9 7 質量部以上、そして好ましくは 9 9 . 5 質量部以下、より好ましくは 9 9 . 0 質量部以下、さらに好ましくは 9 8 . 5 質量部以下である。活物質のうち、造粒体の形成に関わる活物質の割合は、少なくとも 9 5 % 以上であり、好ましくは 9 7 % 以上であり、さらに好ましくは 9 9 % 以上である。

【 0 0 2 6 】

導電助剤はカーボンブラック、カーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブからなる群から選ばれる少なくとも 1 以上を含むことが好ましい。 10

導電助剤として用いられるカーボンブラックは、ナノ粒子径を持ったカーボンが数珠状につながったアグリゲート構造を備えることが好ましい。また、カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどを用いることができる。また、グラフェン等の炭素原子で構成される物質を直径数 nm で長さ数 mm の円筒状に形成したカーボンナノチューブを用いることもできる。特に、円筒の周囲が略単層で形成された単層カーボンナノチューブがバンドル化されたものか、円筒の周囲が複層から形成される多層カーボンナノチューブを用いることができる。

【 0 0 2 7 】

一の実施形態において、造粒体の全体を 1 0 0 質量部としたとき、前記導電助剤の含有量は、好ましくは 0 . 0 1 質量部以上、好ましくは 0 . 0 5 質量部以上、より好ましくは 0 . 1 質量部以上、さらに好ましくは 3 . 0 質量部以上、そして、好ましくは 2 . 0 質量部以下、より好ましくは 1 . 5 質量部以下、さらに好ましくは 0 . 5 質量部以下である。 20

【 0 0 2 8 】

一の実施形態において、造粒体は、さらにバインダを含む。導電助剤およびバインダがおよび導電助剤が造粒体の表面および内部に存在することが好ましい。このようにすることで造粒体をプレスしたときに、活物質粒子間の空孔を潰しすぎず、また配向させ過ぎずに、所望の密度を得ることが出来る。

【 0 0 2 9 】

バインダは、たとえば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリビニルピロリドン (P V P)、プリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド等、スチレンブタジエンゴム (S B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C)、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、あるいはこれらを 2 種以上含んでもよいがこれに限らず、溶媒に応じて適宜変更することができる。 30

【 0 0 3 0 】

一の実施形態において、造粒体の全体を 1 0 0 質量部としたとき、バインダの含有量は、好ましくは 0 . 5 量部以上、より好ましくは 0 . 7 質量部以上、さらに好ましくは 1 . 0 質量部以上、そして好ましくは 5 . 0 質量部以下、より好ましくは 3 . 0 質量部以下、さらに好ましくは 2 . 0 質量部以下である。

【 0 0 3 1 】

一の実施形態の負極を製造する方法としては、活物質粒子を混合、攪拌しながら、導電助剤が分散した分散液を前記活物質粒子に噴霧しながら加えて造粒体を形成する工程と、造粒体を集電体上に配置してプレスする工程を含むのが好ましい。また、造粒体を形成する際の方式は特に限定されず、たとえば、噴霧造粒方式、攪拌造粒方式、流動層造粒方式、転動造粒方式、押出造粒方式、圧縮造粒方式などの方法が挙げられる。これらの造粒方法を任意に選択あるいは組み合わせてもよい。噴霧造粒方式として、噴霧乾燥造粒方式が挙げられる。噴霧乾燥造粒方式では、たとえば、負極活物質及び導電助剤が分散した分散液をスプレードライヤー内の高温気体中に噴霧することで造粒される。攪拌造粒方式では、たとえば、負極活物質を混合、攪拌しながら、導電助剤が分散した分散液を負極活物質粒子に噴霧しながら加えて造粒される。このように形成した造粒体を含む活物質層に対し 40 50

て、プレス回数とプレス圧力を調整することで、集電体と活物質層の密着性が高く、所望の活物質粒子間の空孔の経路を維持して所望の電極密度を得ることができる。

【0032】

予め高分散した導電助剤とバインダを含む分散液を、ほかの有機溶媒を含まない状態で活物質粒子に付着させることで、表面に導電助剤が均一に形成された活物質を準備することができる。形成する造粒体の直径は、これらの材料を混合、攪拌する設備によっても異なるが、導電助剤とバインダの分散液を噴霧投入する量やタイミングや、混合、攪拌時間等の条件で制御することが可能である。また、形成した造粒体を篩にかけて分級することで、任意の粒度分布の造粒体を得ることが可能である。

【0033】

一の実施形態において、集電体の材質は特に限定されないが、集電体が正極集電体である場合、好ましくはアルミニウム箔が好ましい。また、集電体が負極集電体である場合、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金をからなる群から選択されるが、特に銅が好ましい。集電体層の形状については、箔状、平板状、またはメッシュ状のものなど特に限定されない。例えば厚さは0.001mm以上0.5mm以下である。

【0034】

造粒体を集電体表面または集電体の表面に配置してプレスする場合、プレスの方式は、電極活物質を含んだ電極用造粒体を集電体上に形成することが出来れば特に限定されるものではない。一の実施形態では、ロール式の加圧成形方式を用いることが好ましい。ロール式の加圧成形方式においては、長尺の集電体がロール状に巻かれたロール体から集電体を巻き出し、巻き取るまでのあいだに集電体が一対のロールのあいだを通過するように配置されている。造粒体はロールを通過する前に集電体上に供給され、ロール間を通過する際に圧縮され、電極シートとして形成される。造粒体の供給量を調整するために、造粒体はロール間に供給される前にスキージ等で表面をならしながら厚さを供給するのが好ましい。集電箔には、造粒体との結着性を高めるためのバインダを含む集電体表面層を予め形成しておくことが好ましい。電極シートのプレス回数、プレス圧力、温度等を調整することで、活物質層と集電体の密着性や、活物質粒子間の空隙の経路の長さを調整することができる。

【0035】

本発明の二の実施形態は、上記の負極と、正極とがセパレータを介して複数積層され、場合により巻回されて、外装容器に収容され、前記正極と電氣的に接続される正極端子と、前記負極と電氣的に接続される負極端子とが前記外装容器から引き出された、二次電池である。二の実施形態に係る二次電池は、上記負極を用い、公知の方法に準じて作製することができる。

二の実施形態において、正極は、特に限定されるものではないが、非水系二次電池材料に用いられる正極のことを指す。たとえば、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に備えられた正極活物質層とから構成され、活物質層は、正極活物質、導電助剤およびバインダを含む。正極活物質、導電助剤およびバインダを含む正極活物質層は、正極集電体の少なくとも一方の面に形成することができる。

正極集電体には、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン及びアルミニウム又はステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン若しくは銀で表面処理した正極集電体を用いることができる。

【0036】

正極活物質は、リチウム - ニッケル複合酸化物、リチウム - コバルト複合酸化物、リチウム - マンガン複合酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン複合酸化物、リチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物、リチウム - ニッケル - アルミニウム複合酸化物、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム複合酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト複合酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - アルミニウム複合酸化物、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン - アルミニウム複合酸化物等のリチウムと遷移金属との複合酸化物； TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の遷移金属硫化物； MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13}

10

20

30

40

50

3、 TiO_2 等の遷移金属酸化物；及びオリビン型リチウムリン酸化物からなる群から選択される一種または二種以上を含む。オリビン型リチウムリン酸化物は、例えばMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nb及びFeからなる群から選択される一種または二種以上の元素と、リチウムと、リンと、酸素とを含む。これらの化合物はその特性を向上させるために一部の元素を部分的に他の元素に置換したものであってもよい。なかでも正極活物質としては、平均粒径 $3 \sim 15 \mu m$ の、 $Li_aNi_bMn_cCo_dM_xO_2$ （但し、 $a、b、c、d、x$ は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ を満たし、Mは、Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1種である）で表されるニッケルマンガンコバルト酸リチウムを用いるのが好ましい。

正極活物質とともに正極かつ物質層を形成するバインダとして、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）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマー、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ブタジエンラバー（BR）、クロロプレンラバー（CR）、イソプレンラバー（IR）、アクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）等の合成ゴム、あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）、キサンタンガム、グアーガム、ペクチン等の多糖類を挙げることができる。

導電助剤として、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、活性炭、黒鉛、メソポーラスカーボン、フラーレン類、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノブラシ等のカーボン繊維等が挙げられる。その他、正極活物質層には、増粘剤、分散剤、安定剤等の、電極形成のために一般的に用いられる電極添加剤を適宜使用することができる。

【0037】

二の実施形態の二次電池において、セパレータとしては、たとえば、多孔性セパレータが挙げられる。セパレータの形態としては、膜、フィルム、不織布等が挙げられる。多孔性セパレータとしては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系等のポリオレフィン系多孔性セパレータ；ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体等により形成された多孔性セパレータが挙げられる。

【0038】

セパレータにはセラミック粒子等の無機粒子を含むか、無機粒子を含む層をさらに含むでいてもよい。

【0039】

二の実施形態の二次電池において、負極と、正極とがセパレータを介して複数積層され、場合により巻回されて、外装容器に収容されている。そして、二次電池は、正極と電氣的に接続される正極端子と、負極と電氣的に接続される負極端子とが外装容器から引き出されて成る。外装容器には、例えば、基材となるアルミニウム等の金属の層の表裏面に樹脂層を設けた可撓性フィルム、あるいは、アルミニウム、鉄、ステンレス等の金属の缶を用いることができる。また正極端子にはアルミニウムやアルミニウム合金で構成されたもの、負極端子には銅や銅合金あるいはそれらにニッケルメッキを施したものの等を用いることができる。

【0040】

二の実施形態の二次電池の形状としては、たとえば、アルミニウム缶、鉄缶、ステンレス缶等を用いた外装容器に収容された角型、円筒型、コイン型、ボタン型の形状が挙げられる。また主としてアルミニウムフィルムで形成された外装容器に収容されたパウチ型の形状の二次電池も好ましい。

【0041】

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。また、本発明は前述の実施形態に限定されるもので

はなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

【実施例】

【0042】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

< 負極の製造 >

(実施例1～4および比較例1～4)

導電層及び接着層の形成とは別に、負極活物質層の造粒粒子を準備した。負極活物質粒子である平均粒径 $12\mu\text{m}$ の人造黒鉛と平均粒径 $5\mu\text{m}$ の一酸化ケイ素、導電助剤としてシングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)と、バインダとしてポリアクリル酸(PAA)及びスチレンブタジエンゴム(SBR)とを溶媒とともに高分散させた負極の分散液を準備した。次いで上記の手順で準備した負極の分散液をスプレードライヤー中にアトマイザを所定の回転数で回転させ噴霧することで、造粒体を得た。なお、人造黒鉛/一酸化ケイ素/CNT/PAA/SBRの質量比は $93.45:4.0:0.05:0.5:2.0$ であった。

人造黒鉛は日本黒鉛工業株式会社、PAAは富士フィルム和光純薬株式会社、SWCNTはOCSiAl社のものを使用することができる。

【0044】

次いで、得られた造粒体を、スキージで表面をならしながら所定量、電極塗工機の巻き出し側から巻き取り側に向かって走行する集電体上に供給した。なお、集電体表面には予めカーボンブラックとバインダ(CMCとSBR)を含む接着補助層を形成しておいた。造粒体を集電体上に供給後、プレスロールによって造粒体が圧縮されるまでのあいだに、スキージロールによってプレスロールに供給される造粒体の量が調整され、その後プレスロール間を通過させて所望の密度の活物質層を形成した。活物質層を構成する造粒体のレーザ・回折散乱法による体積基準粒度分布は、表1に示す。

< 電池の製造 >

正極活物質として平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ 、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるニッケルマンガンコバルト酸リチウムを用い、導電助剤としてカーボンブラック、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含有するスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔に塗布し、その後プレスして密度 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ の正極を得た。

当該正極8層と、先に得られている実施例あるいは比較例のそれぞれの負極9層とを、ポリオレフィン系多孔性セパレータを介して積層し、各負極と電氣的に接続された負極端子および各正極と電氣的に接続された正極端子を設け、積層体を得た。次いで、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=3:7(体積比))に、電解質として LiPF_6 を $1.0\text{mol}/\text{L}$ の濃度となるように溶解させた電解液を、得られた積層体とともに可撓性フィルムをケースとする容器に収容し、正極端子と負極端子を外部に引き出した状態で密封することで二次電池を得た。

【0045】

< レート特性 >

作製した電池を、 0.2C で 4.2V まで定電流充電し、 4.2V に到達後に定電圧に切り替えて 0.015C になるまで充電し、放電を 0.2C と 3C で 2.5V になるまで定電流で行い、 2.5V における 3C 放電と 0.2C 放電の容量の割合である $3\text{C}/0.2\text{C}$ をレート特性とした。一般的に電流値が大きいほど容量は低下しやすくなる傾向になることから、 100% に近いほどレート特性が良いことを意味する。

【0046】

< レーザ・回折散乱法による粒度分布の測定 >

10

20

30

40

50

活物質層を構成する造粒体のレーザ・回折散乱法による体積基準粒度分布は、乾式粒度分布測定ユニット（ＬＡ－９６０　ＬＹ－９５０５、堀場製作所）により測定した。各活物質層を構成する造粒体の粒度分布曲線（積算分布曲線）から、Ｄ５０（メジアン径）、Ｄ１０およびＤ９０を求めた。

【００４７】

【表１】

表１：

	Ｄ５０	Ｄ１０	Ｄ９０	レート特性
実施例１	80	30	100	74.4
実施例２	80	10	150	75.6
実施例３	100	10	160	75.8
実施例４	120	15	175	75.0
比較例１	70	20	140	63.2
比較例２	150	20	200	62.8
比較例３	80	60	90	58.4
比較例４	100	80	120	60.6

10

20

【００４８】

表１が示すように、造粒体の粒度分布のＤ５０が８０～１２０μｍである活物質層を備えた負極を用いた二次電池は、良好なレート特性を示す。一方、造粒体の粒度分布のＤ５０が７０μｍ以下である活物質層を備えた負極を用いた二次電池は、レート特性が低い。比較例１のように、造粒体の粒度分布のＤ５０が７０μｍ以下の活物質層を備えた負極は、イオンパスの経路となる空隙が塞がれやすくなり、これを用いた二次電池のレート特性が低下したと考えられる。比較例２のように造粒体の粒子径が大きすぎる活物質層を備えた負極を用いても、優れたレート特性の二次電池を得ることは出来なかった。大きな造粒体がプレス密度を高めることを阻害し、そのため活物質粒子間の導電助剤の接触が不十分になり、急速な充放電に追従できないためだと推察できる。また、比較例３や比較例４の二次電池に用いた負極活物質層を構成する造粒体は、その粒度分布のＤ１０とＤ９０との差が小さく、すなわち粒度分布の幅が狭いために、所望の活物質層密度が得にくく、活物質層に存在する空隙の経路の調整が困難になり、二次電池のレート特性が低下したと考えられる。

30

【００４９】

以上、本発明のリチウムイオン二次電池用の電極およびリチウムイオン二次電池について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態および上記実施例に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良や変更をしてもよいのはもちろんである。

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 井上 崇

神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 株式会社 A E S C ジャパン内

F ターム (参考) 5H050 AA14 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CB02 CB08
CB09 CB29 DA03 DA10 DA11 HA05