

(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2019-175657

(P2019-175657A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5H029
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5H050
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2018-61652(P2018-61652)  
 (22) 出願日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(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 中村 拳  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株  
 式会社内  
 (72) 発明者 大概 佳太郎  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株  
 式会社内  
 Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL02 AL03  
 AL06 AL07 AL11 AM03 AM04  
 AM05 AM07 HJ00 HJ07 HJ09  
 HJ20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池。

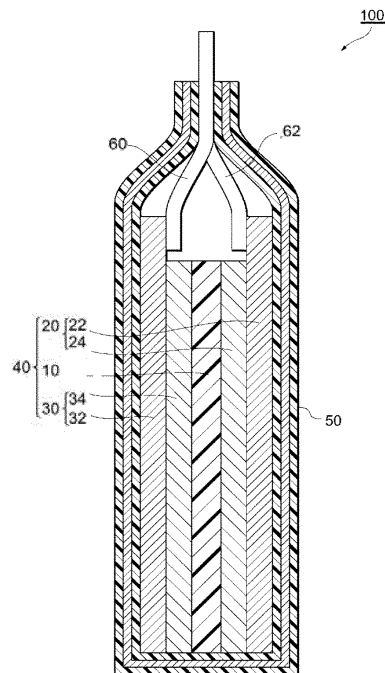
(57) 【要約】

【課題】低温サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】

正極、負極、前記正極と前記負極の間に介在するセパレータと非水電解液とを備え、前記正極は正極集電体の主面の少なくとも一方に正極活物質を有する正極活物質層を備え、前記負極は負極集電体の主面の少なくとも一方に負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記非水電解液と前記正極活物質層の接触角を  $c$ 、前記非水電解液と前記負極活物質層の接触角を  $a$ としたとき、 $c > a$ を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極、負極、前記正極と前記負極の間に介在するセパレータと非水電解液とを備え、前記正極は正極集電体の主面の少なくとも一方に正極活物質を有する正極活物質層を備え、前記負極は負極集電体の主面の少なくとも一方に負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記非水電解液と前記正極活物質層の接触角を  $c$ 、前記非水電解液と前記負極活物質層の接触角を  $a$  としたとき、 $c > a$  を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 2】

前記負極活物質層の体積抵抗値が  $0.05 \sim 0.30 \text{ cm}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。 10

## 【請求項 3】

前記正極活物質層の空孔率を  $P_c$ 、前記負極活物質層の空孔率を  $P_a$  としたとき、 $1.1 P_a / P_c \leq 1.6$  であることを特徴とする請求項 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。

## 【請求項 4】

前記正極活物質層の表面粗さを  $R_{z_c}$ 、前記負極活物質層の表面粗さを  $R_{z_a}$  としたとき、 $1.1 R_{z_a} / R_{z_c} \leq 2.9$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 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 5】

前記非水電解液が鎖状カーボネートを  $30 \sim 90$  体積% 含むことを特徴とする請求項 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。 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、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有力な候補ともなっている。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】

リチウムイオン二次電池の容量は主に電極の活物質に依存する。負極活物質には、一般に黒鉛が利用されている。しかし、黒鉛の理論容量は  $372 \text{ mAh/g}$  であり、実用化されている電池では、既に約  $350 \text{ mAh/g}$  の容量が利用されている。よって、将来の高機能携帯機器のエネルギー源として十分な容量を有する非水電解質二次電池を得るためには、さらなる高容量化を実現する必要がある。近年ではより一層の高容量化に加え、高温下や低温下などの幅広い温度範囲でのサイクル性能が求められている。特に低温下では充電時に、負極上へ  $\text{Li}$  金属が析出する問題がある。 $\text{Li}$  金属の析出は容量の低下、安全性の低下を引き起こす。 40

## 【0004】

特許文献 1 では、ビニルエステル誘導体を電解液に添加することで充電時の  $\text{Li}$  析出を抑制し、低温サイクル特性を向上させたことを開示している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2011-171282号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来技術では低温サイクル特性が十分ではなかった。本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、低温サイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

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、低温サイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

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は、正極、負極、前記正極と前記負極の間に介在するセパレータと非水電解液とを備え、前記正極は正極集電体の主面の少なくとも一方に正極活物質を有する正極活物質層を備え、前記負極は負極集電体の主面の少なくとも一方に負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記非水電解液と前記正極活物質層の接触角を  $c$ 、前記非水電解液と前記負極活物質層の接触角を  $a$  としたとき、 $c > a$  を満たすことを特徴とする。

【0009】

かかる構成により低温サイクル特性が改善される。充放電反応に伴い、負極上では電解液の還元分解、正極上では電解液の酸化分解が起こり気体が発生することが知られている。この発生した気体が正極負極間に存在すると、ガス発生部近傍において、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は正極  $>$  負極となる可能性がある。この状態で充電を行うと、正極活物質層が放出する  $Li$  イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な  $Li$  イオン量が下回るため、負極上には  $Li$  金属が析出してしまふ。かかる構成によれば、気体が前記正極と前記負極間に発生した際に、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は常に正極  $<$  負極となる。するとガス発生部近傍においても、充電時に正極活物質層が放出する  $Li$  イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な  $Li$  イオン量が上回るため負極上への  $Li$  金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

20

【0010】

前記負極活物質層の体積抵抗値は  $0.05 \sim 0.30 \text{ cm}$  であることが好ましい。

30

【0011】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。充電時には、正極電位の上昇、負極電位の降下が起こり反応が進行する。この際に負極電位が過電圧により過度に降下し、 $0 \text{ V} (vs. Li/Li^+)$  を下回ると負極上に  $Li$  金属が析出してしまふ。かかる構成によれば、過電圧の原因の一つである直流抵抗を低減できるため、充電時に負極電位の過度な降下が抑制され、 $Li$  金属の析出が抑制でき、低温サイクル特性が改善される。

【0012】

前記正極活物質層の空孔率を  $P_c$ 、前記負極活物質層の空孔率を  $P_a$  としたとき、 $1.1 < P_a / P_c < 1.6$  であることが好ましい。

40

【0013】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、 $1.1 < P_a / P_c < 1.6$  を満たすことで、前記正極よりも前記負極への前記非水電解液の浸透が促進され、気体が前記正極と前記負極間に発生した場合において、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は正極  $<$  負極となる。するとガス発生部近傍においても、充電時に正極活物質層が放出する  $Li$  イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な  $Li$  イオン量が上回るため負極上への  $Li$  金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

【0014】

前記正極活物質層の表面粗さを  $R_{z_c}$ 、前記負極活物質層の表面粗さを  $R_{z_a}$  としたとき

50

、 1 . 1 R z a / R z c 2 . 9 であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、 1 . 1 R z a / R z c 2 . 9 を満たすことで、前記正極よりも前記負極への前記非水電解液の浸透が促進され、気体が前記正極と前記負極間に発生した場合において、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は正極 < 負極となる。するとガス発生部近傍においても、充電時に正極活物質層が放出する L i イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な L i イオン量が上回るため負極上への L i 金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

【 0 0 1 6 】

前記非水電解液が鎖状カーボネートを 3 0 ~ 9 0 体積 % 含むことが好ましい。

【 0 0 1 7 】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、前記範囲を満たすことで電解液の粘度が適正範囲内に保たれる。すると負極活物質層内部への L i イオン拡散性が十分に確保されるため、充電時に負極活物質表面近傍での L i イオン停滞を抑制できるため、 L i 金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、低温サイクル特性に優れた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 】

【 0 0 1 9 】

【 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 】

【 0 0 2 0 】

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。

【 0 0 2 1 】

( 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 1 0 0 の構成断面図を示す。リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、外装体 5 0 と外装体の内部に設けられた正極 1 0 および負極 2 0 と、これら間に配置されたセパレータ 1 8 を介して積層されることで形成される電極体 3 0 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 1 8 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 2 0 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 6 2 と、正極 1 0 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 6 0 とを備える。

【 0 0 2 2 】

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。

【 0 0 2 3 】

上記正極 1 0 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 1 4 を正極集電体 1 2 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 2 0 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 2 4 を負極集電体 2 2 の少なくとも一方の主面に備えて構成されている。

10

20

30

40

50

## 【0024】

本実施形態に係るリチウムイオン電池は、正極、負極、前記正極と前記負極の間に介在するセパレータと非水電解液とを備え、前記正極は正極集電体の主面の少なくとも一方に正極活物質を有する正極活物質層を備え、前記負極は負極集電体の主面の少なくとも一方に負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記非水電解液と前記正極活物質層の接触角を  $c$ 、前記非水電解液と前記負極活物質層の接触角を  $a$  としたとき、 $c > a$  を満たす。

## 【0025】

また、本実施形態に係るリチウムイオン電池は、正極、負極、前記正極と前記負極の間に介在するセパレータと非水電解液とを備え、前記正極は正極集電体の主面の少なくとも一方に正極活物質を有する正極活物質層を備え、前記負極は負極集電体の主面の少なくとも一方に負極活物質を有する負極活物質層を備え、前記非水電解液と前記正極活物質層の接触角を  $c$ 、前記非水電解液と前記負極活物質層の接触角を  $a$ 、前記非水電解液と前記セパレータの接触角を  $s$  としたとき、 $s > c > a$  を満たすことが好ましい。

10

## 【0026】

かかる構成により低温サイクル特性が改善される。充放電反応に伴い、負極上では電解液の還元分解、正極上では電解液の酸化分解が起こり気体が発生することが知られている。この発生した気体が正極負極間に存在すると、ガス発生部近傍において、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は正極  $>$  負極となる可能性がある。この状態で充電を行うと、正極活物質層が放出する  $Li$  イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な  $Li$  イオン量が下回るため、負極上には  $Li$  金属が析出してしまふ。かかる構成によれば、気体が前記正極と前記負極間に発生した際に、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は常に正極  $<$  負極となる。するとガス発生部近傍においても、充電時に正極活物質層が放出する  $Li$  イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な  $Li$  イオン量が上回るため負極上への  $Li$  金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

20

## 【0027】

また、本実施形態に係るリチウムイオン電池は、負極活物質層の体積抵抗値が  $0.05 \sim 0.30 \text{ cm}$  であることが好ましい。

## 【0028】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。充電時には、正極電位の上昇、負極電位の降下が起こり反応が進行する。この際に負極電位が過電圧により過度に降下し、 $0 \text{ V (vs. } Li/Li^+)$  を下回ると負極上に  $Li$  金属が析出してしまふ。かかる構成によれば、過電圧の原因の一つである直流抵抗を低減できるため、充電時に負極電位の過度な降下が抑制され、 $Li$  金属の析出が抑制でき、低温サイクル特性が改善される。

30

## 【0029】

本実施形態に係るリチウムイオン電池は、正極活物質層の空孔率を  $P_c$ 、負極活物質層の空孔率を  $P_a$  としたとき、 $1.1 < P_a / P_c < 1.6$  であることが好ましい。

## 【0030】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、 $1.1 < P_a / P_c < 1.6$  を満たすことで、前記正極よりも前記負極への前記非水電解液の浸透が促進され、気体が前記正極と前記負極間に発生した場合において、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は正極  $<$  負極となる。するとガス発生部近傍においても、充電時に正極活物質層が放出する  $Li$  イオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能な  $Li$  イオン量が上回るため負極上への  $Li$  金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

40

## 【0031】

本実施形態に係るリチウムイオン電池は、正極活物質層の表面粗さを  $R_{z_c}$ 、負極活物質層の表面粗さを  $R_{z_a}$  としたとき、 $1.1 < R_{z_a} / R_{z_c} < 2.9$  であることが好ましい。

## 【0032】

50

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、 $1.1 R_{za} / R_{zc} = 2.9$ を満たすことで、前記正極よりも前記負極への前記非水電解液の浸透が促進され、気体が前記正極と前記負極間に発生した場合において、対向する実効的な正極と負極の表面積の大小関係は正極<負極となる。するとガス発生部近傍においても、充電時に正極活物質層が放出するLiイオン量よりも負極活物質層が吸蔵可能なLiイオン量が上回るため負極上へのLi金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

【0033】

本実施形態に係るリチウムイオン電池は、非水電解液が鎖状カーボネートを30~90体積%含むことが好ましい。

10

【0034】

かかる構成により低温サイクル特性がより改善される。この作用効果は必ずしも明確ではないが、前記範囲を満たすことで電解液の粘度が適正範囲内に保たれる。すると負極活物質層内部へのLiイオン拡散性が十分に確保されるため、充電時に負極活物質表面近傍でのLiイオン停滞を抑制できるため、Li金属析出が抑制され、低温サイクル特性が改善される。

【0035】

( a、 c の測定方法 )

本実施形態に係る、非水電解液と正極活物質層の接触角 c、非水電解液と負極活物質層の接触角 a、非水電解液とセパレータの接触角 s は、接触角計を用いて測定することができる。

20

【0036】

露点 - 30 以下のドライ環境にて電池を放電状態で分解し、正極、負極、セパレータをジメチルカーボネート (DMC) で洗浄し、60 で12時間真空乾燥する。電池に使用した非水電解液1μLを正極、負極、セパレータに垂らし、0.1秒後の接触角を接触角計で測定する。

【0037】

( 体積抵抗値の測定方法 )

体積抵抗値は、粘着テープで負極から負極活物質層を剥離し、得られた負極活物質層の抵抗をロレスタAP (MCP-T400、旧三菱油化株式会社製) で測定することにより得られる。

30

【0038】

( 空孔率の計算方法 )

活物質層の空孔率は、電極密度および活物質層真密度を用いて下記の数式(1)で算出可能である。電極密度は、電極厚み、電極重量から算出可能である。活物質層真密度は、液相置換法または気相置換法により算出可能である。

( 数式 ( 1 ) )

$$\text{空孔率}(\%) = 1 - [\text{電極密度}(\text{g}/\text{cm}^3) / \text{活物質層真密度}(\text{g}/\text{cm}^3)]$$

【0039】

( 表面粗さの測定方法 )

表面粗さ  $R_{za}$  および  $R_{zc}$  は、日本工業規格 (JIS B 0601 - 1994) に定められた十点平均粗さであり、例えば表面粗さ計により測定した値である。

40

【0040】

本実施形態に係る、非水電解液と正極活物質層の接触角を c、非水電解液と負極活物質層の接触角を a としたとき、 $c > a$  を満たすリチウムイオン二次電池は、高周波・高電圧による電氣的エネルギーにより発生したプラズマ状の電離気体を照射するプラズマ処理により作製することができる。

【0041】

電極へのプラズマ処理により電極表面の極性官能基が増加し、極性溶媒との親和性が高くなるため、非水電解液と電極活物質層の接触角 を小さくすることができる。例えば、

50

負極に対してプラズマ処理をすることで、非水電解液と負極活物質層の接触角  $\theta$  を小さくすることができる。

【0042】

本実施形態に係る、正極活物質層の空孔率を  $P_c$ 、負極活物質層の空孔率を  $P_a$  としたとき、 $1.1 < P_a / P_c < 1.6$  であるリチウムイオン二次電池は、負極へのロールプレス線圧を変化させることにより調整できる。

【0043】

本実施形態に係る、正極活物質層の表面粗さを  $R_{z_c}$ 、負極活物質層の表面粗さを  $R_{z_a}$  としたとき、 $1.1 < R_{z_a} / R_{z_c} < 2.9$  であるリチウムイオン二次電池は、負極活物質の粒子径を変化させることにより調整できる。

10

【0044】

(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。

【0045】

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。

【0046】

負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出（インターカレート・デインターカレート、或いはドーピング・脱ドーピング）可能な黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、Al、Si、Sn 等のリチウムと化合することのできる金属、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$  等の酸化物を主体とする結晶質・非晶質の化合物、チタン酸リチウム ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ) 等を含む粒子が挙げられる。

20

【0047】

本実施形態に係る負極活物質は、炭素系材料であることが好ましい。

【0048】

炭素材料としては、リチウムイオン二次電池に用いることが出来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。これらの炭素材料は、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

【0049】

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、50～98質量%であることが好ましく、75～97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。

【0050】

(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。

40

【0051】

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、2～15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。

【0052】

(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

50

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（V G C F）、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。

【0053】

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。

【0054】

（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。

10

【0055】

（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8～30μm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。

20

【0056】

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い。

【0057】

（負極活物質層）

本実施形態に係る、体積抵抗値が0.05～0.30cmである負極活物質層は、導電助剤の添加量で調整することができる。

【0058】

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。

30

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

（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。

40

【0062】

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。

【0063】

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

50

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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどを混合して使用してもよい。

【0064】

本実施形態に係る、非水溶媒中の鎖状カーボネートの割合は30～90体積%にすることが好ましい。

【0065】

電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 $\text{LiBOB}$ 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、 $\text{LiPF}_6$ を含むことが好ましい。

10

【0066】

$\text{LiPF}_6$ 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、0.5～2.0 mol/Lに調整することが好ましい。電解質の濃度が0.5 mol/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2.0 mol/L以内に抑えることで、非水電解液の粘度上昇を抑え、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。

20

【0067】

$\text{LiPF}_6$ 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0.5～2.0 mol/Lに調整することが好ましく、 $\text{LiPF}_6$ からのリチウムイオン濃度がその50 mol%以上含まれることがさらに好ましい。

【0068】

(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。

30

【0069】

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、 $\text{ClO}_4^-$ )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( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ )で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ )、 $\text{LiMPO}_4$ (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、FeまたはVOを示す)が挙げられる。

40

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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。

50

## 【 0 0 7 3 】

(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。

## 【 0 0 7 4 】

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。

## 【 0 0 7 5 】

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。

## 【 0 0 7 6 】

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。

## 【 0 0 7 7 】

(充放電低温サイクル特性の測定)

低温サイクル特性は、二次電池充放電試験装置を用いて、電圧範囲を 3.0 V から 4.2 V までとし、0.5 C の電流値で充電、0.5 C の電流値で放電する条件において、5 で充放電サイクル評価を行えばよい。なお、低温サイクル特性は容量維持率 (%) として評価し、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り以下の数式 (2) で表される。なお 1 C とは公称容量値の容量を有する電池セルを定電流充電、または定電流放電して、ちょうど 1 時間で充放電が終了となる電流値のことである。

(数式 (2))

$$\text{容量維持率 (\%)} = \text{各サイクル数における放電容量} / \text{初期放電容量} * 100$$

この容量維持率が高いほど、低温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低温サイクル特性として評価した。

## 【 0 0 7 8 】

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】

## 【 0 0 7 9 】

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。

## 【 0 0 8 0 】

(実施例 1)

(正極の作製)

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を 90 重量% と、導電助剤としてアセチレンブラックを 5 重量% と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 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。

## 【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

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 $12.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように均一に塗布した。次いで、乾燥炉内にて、 $110^\circ\text{C}$ 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。

【0082】

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。

【0083】

(負極の作製)

負極活物質としてメジアン径 $D50$ が $10.0\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛を $95.2$ 質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを $1.8$ 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を $3.0$ 質量%の割合で秤量し、これらを混合して負極合剤を得た。続いて、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤塗料とした。この塗料を、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の電解銅箔の両面にそれぞれに、負極活物質の塗布量が $6.1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥することで負極活物質層を形成した。

【0084】

形成した負極活物質層をロールプレスによりプレス処理した。ロールプレスの条件は、線圧を $500\ \text{kg}/\text{cm}$ 、ロール温度を $25^\circ\text{C}$ 、送り速度を $5\ \text{m}/\text{min}$ とした。得られた負極に対してプラズマ処理を行った。

【0085】

(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 $1\ \text{M}$ の $\text{LiPF}_6$ 溶液(溶媒:EC/DEC=40/60(体積%))を注液した後に真空シールし、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0086】

(実施例2)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 $D50$ が $10.0\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛を $91.0$ 質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを $6.0$ 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を $3.0$ 質量%に変更したことを除いて、実施例1と同様にして負極活物質層を形成し、実施例2のリチウムイオン二次電池を得た。

【0087】

(実施例3)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 $D50$ が $10.0\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛を $93.0$ 質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを $4.0$ 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を $3.0$ 質量%に変更したことを除いて、実施例1と同様にして負極活物質層を形成し、実施例3のリチウムイオン二次電池を得た。

【0088】

(実施例4)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 $D50$ が $10.0\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛を $94.8$ 質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを $2.2$ 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を $3.0$ 質量%に変更したことを除いて、実施例1と同様にして負極活物質層を形成し、実施例4のリチウムイオン二次電池を得た。

【0089】

(実施例5)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 $D50$ が $10.0\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛を $95.6$ 質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを $1.4$ 質量%、バインダー

10

20

30

40

50

としてポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) を 3 . 0 質量 % に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 5 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 0 】

( 実施例 6 )

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D 5 0 が 1 0 . 0  $\mu$  m の人造黒鉛を 9 5 . 8 質量 % 、導電助剤としてアセチレンブラックを 1 . 2 質量 % 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) を 3 . 0 質量 % に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 6 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 1 】

( 実施例 7 )

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D 5 0 が 1 0 . 0  $\mu$  m の人造黒鉛を 9 6 . 0 質量 % 、導電助剤としてアセチレンブラックを 1 . 0 質量 % 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) を 3 . 0 質量 % に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 7 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 2 】

( 実施例 8 )

形成した負極活物質層へのロールプレス条件を、線圧を 3 4 6 k g / c m に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 8 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 3 】

( 実施例 9 )

形成した負極活物質層へのロールプレス条件を、線圧を 3 8 5 k g / c m に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 9 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 4 】

( 実施例 1 0 )

形成した負極活物質層へのロールプレス条件を、線圧を 4 2 3 k g / c m に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 1 0 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 5 】

( 実施例 1 1 )

形成した負極活物質層へのロールプレス条件を、線圧を 6 1 5 k g / c m に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 1 1 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 6 】

( 実施例 1 2 )

形成した負極活物質層へのロールプレス条件を、線圧を 6 5 4 k g / c m に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 1 2 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 7 】

( 実施例 1 3 )

形成した負極活物質層へのロールプレス条件を、線圧を 6 9 2 k g / c m に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 1 3 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 8 】

( 実施例 1 4 )

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D 5 0 が 4 . 3  $\mu$  m の人造黒鉛を使用することに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 1 4 のリチウムイオン二次電池を得た。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

50

(実施例 15)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D50 が 4.8 μm の人造黒鉛を使用することに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 15 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0100】

(実施例 16)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D50 が 5.2 μm の人造黒鉛を使用することに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 16 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0101】

(実施例 17)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D50 が 13.8 μm の人造黒鉛を使用することに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 17 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0102】

(実施例 18)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D50 が 14.3 μm の人造黒鉛を使用することに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 18 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0103】

(実施例 19)

負極活物質層を形成する際、負極活物質としてメジアン径 D50 が 14.8 μm の人造黒鉛を使用することに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして負極活物質層を形成し、実施例 19 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0104】

(実施例 20)

非水電解液を 1M の LiPF<sub>6</sub> 溶液 (溶媒: EC/DEC = 73/27 (体積%)) に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 20 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0105】

(実施例 21)

非水電解液を 1M の LiPF<sub>6</sub> 溶液 (溶媒: EC/DEC = 72/28 (体積%)) に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 21 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0106】

(実施例 22)

非水電解液を 1M の LiPF<sub>6</sub> 溶液 (溶媒: EC/DEC = 70/30 (体積%)) に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 22 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0107】

(実施例 23)

非水電解液を 1M の LiPF<sub>6</sub> 溶液 (溶媒: EC/DEC = 10/90 (体積%)) に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 23 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0108】

(実施例 24)

非水電解液を 1M の LiPF<sub>6</sub> 溶液 (溶媒: EC/DEC = 8/92 (体積%)) に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 24 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0109】

10

20

30

40

50

(実施例 25)

非水電解液を 1 M の  $\text{LiPF}_6$  溶液 (溶媒:  $\text{EC} / \text{DEC} = 5 / 95$  (体積%)) に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 25 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0110】

(比較例 1)

得られた負極に対してプラズマ処理を行わず、得られた正極に対してプラズマ処理を行うことに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0111】

(比較例 2)

得られた負極に対してプラズマ処理を行わないことに変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、比較例 2 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0112】

これら実施例 1 ~ 25、比較例 1 ~ 2 において作製したリチウムイオン二次電池について低温サイクル特性の評価を行った。100 サイクル後の容量維持率の値を表 1 に示す。

【0113】

【表 1】

	$\theta_a$ (°)	$\theta_c$ (°)	体積抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	P a (%)	P c (%)	P a / P c	R z a ( $\mu\text{m}$ )	R z c ( $\mu\text{m}$ )	R z a / R z c	鎖状力一ポネ一ト 比率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	20	30	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	89
実施例 2	20	30	0.02	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	65
実施例 3	20	30	0.04	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	66
実施例 4	20	30	0.05	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	89
実施例 5	20	30	0.29	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	87
実施例 6	20	30	0.31	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	65
実施例 7	20	30	0.35	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	64
実施例 8	25	30	0.15	14	15	0.9	4.2	2.0	2.1	60	84
実施例 9	23	30	0.15	15	15	1.0	4.2	2.0	2.1	60	85
実施例 1 0	22	30	0.15	17	15	1.1	4.2	2.0	2.1	60	88
実施例 1 1	18	30	0.15	24	15	1.6	4.2	2.0	2.1	60	88
実施例 1 2	16	30	0.15	26	15	1.7	4.2	2.0	2.1	60	84
実施例 1 3	15	30	0.15	27	15	1.8	4.2	2.0	2.1	60	83
実施例 1 4	28	30	0.15	20	15	1.3	1.8	2.0	0.9	60	83
実施例 1 5	25	30	0.15	20	15	1.3	2.0	2.0	1.0	60	83
実施例 1 6	22	30	0.15	20	15	1.3	2.2	2.0	1.1	60	88
実施例 1 7	17	30	0.15	20	15	1.3	5.8	2.0	2.9	60	88
実施例 1 8	14	30	0.15	20	15	1.3	6.0	2.0	3.0	60	82
実施例 1 9	12	30	0.15	20	15	1.3	6.2	2.0	3.1	60	81
実施例 2 0	30	41	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	27	82
実施例 2 1	27	36	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	28	82
実施例 2 2	23	34	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	30	88
実施例 2 3	17	27	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	90	88
実施例 2 4	15	22	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	92	84
実施例 2 5	11	16	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	95	83
比較例 1	30	15	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	47
比較例 2	30	30	0.15	20	15	1.3	4.2	2.0	2.1	60	52

【 0 1 1 4 】

実施例 1、比較例 1、2 の結果より、 $\theta_c > \theta_a$  を満たす場合高い容量維持率を示すことから、低温サイクル特性に優れることが確認された。

10

20

30

40

50

【0115】

実施例1～7の結果より、負極活物質層の体積抵抗値が0.05～0.30 cmを満たす場合高い容量維持率を示すことから、低温サイクル特性に優れることが確認された。

【0116】

実施例8～13の結果より、 $1.1 Pa / Pc$  1.6を満たす場合高い容量維持率を示すことから、低温サイクル特性に優れることが確認された。

【0117】

実施例14～19の結果より、 $1.1 Rza / Rzc$  2.9を満たす場合高い容量維持率を示すことから、低温サイクル特性に優れることが確認された。

【0118】

実施例20～25の結果より、鎖状カーボネートを30～90体積%含む場合高い容量維持率を示すことから、低温サイクル特性に優れることが確認された。

10

【産業上の利用可能性】

【0119】

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

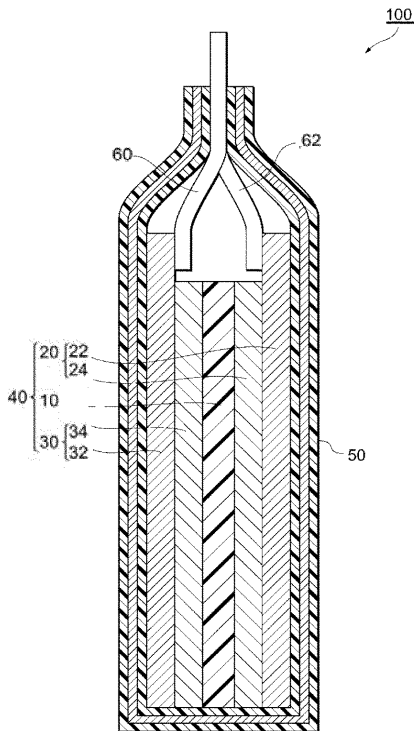
【符号の説明】

【0120】

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

20

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11  
DA02 DA03 HA00 HA07 HA09 HA17