

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5221660号
(P5221660)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/133 (2010.01)

HO 1 M 4/133

HO 1 M 4/485 (2010.01)

HO 1 M 4/485

HO 1 M 4/131 (2010.01)

HO 1 M 4/131

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62

Z

HO 1 M 4/587 (2010.01)

HO 1 M 4/587

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-522170 (P2010-522170)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月24日 (2008.7.24)
 (65) 公表番号 特表2010-537389 (P2010-537389A)
 (43) 公表日 平成22年12月2日 (2010.12.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2008/071734
 (87) 国際公開番号 W02009/103202
 (87) 国際公開日 平成21年8月27日 (2009.8.27)
 審査請求日 平成22年2月26日 (2010.2.26)
 (31) 優先権主張番号 200810008301.3
 (32) 優先日 平成20年2月22日 (2008.2.22)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 505327398
 ビーワイディー カンパニー リミテッド
 BYD COMPANY LIMITED
 中華人民共和国 518118 グアンドン
 シェンゼン ピンシャン ビーワイ
 ディーロードナンバー3009
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池の負極、及びそれを用いたリチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、当該集電体に塗布された負極材料被覆とを含み、前記負極材料が炭素材料、粘着剤及び酸化チタンリチウム化合物を含有する、電池の負極であって、

前記負極材料被覆において、前記炭素材料の総重量百分率含量と前記酸化チタンリチウム化合物のそれとの比は $(1.5 \sim 100) : 1$ であり、前記負極材料被覆は少なくとも二層を含み、且つ、負極材料被覆の最外層において、前記炭素材料の重量百分率含量と前記酸化チタンリチウム化合物のそれとの比は $(0 \sim 0.25) : 1$ 、その他の層において、前記酸化チタンリチウム化合物の重量百分率含量と前記炭素材料のそれとの比は $(0 \sim 0.25) : 1$ である、負極。

【請求項 2】

前記負極材料被覆は、集電体の表面と直接接触する層と、外層とを含み、前記集電体の表面と直接接触する層は、前記集電体の表面と直接接触する層の総重量を基準として、80～95重量%の炭素材料、1～10重量%の粘着剤、0～8重量%の導電剤及び0～16重量%の酸化チタンリチウム化合物を含み、前記外層は、前記外層の総重量を基準とし、80～95重量%の酸化チタンリチウム化合物、0～16重量%の炭素材料、0～8重量%の導電剤及び1～10重量%の粘着剤を含む、請求項 1 に記載の負極。

【請求項 3】

前記集電体の表面と直接接触する層の厚さと前記外層の厚さとの比率は $50 : (25 \sim 2)$ である、請求項 2 に記載の負極。

【請求項 4】

前記集電体の表面と直接接触する層は0.070～0.120mmの厚さを有し、前記外層は0.003～0.040mmの厚さを有する、請求項 3 に記載の負極。

【請求項 5】

前記導電剤はニッケル粉及び／又は銅粉である、請求項 2 に記載の負極。

【請求項 6】

前記炭素材料は黒鉛、カーボンブラック、コークス、活性炭、炭素繊維、石油コークス、硬質炭素及びカーボンナノチューブからなる群より選択される一つ以上であってもよく、前記酸化チタンリチウム化合物は、化学式が $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ である酸化チタンリチウム材料であり、ここで、 x と y はモル比を表し、 $0 \leq x \leq 1/3$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ であり、 M は Fe、Al、Ca、Co、B、Cr、Ni、Mg、Zr、Ga、V、Mn 及び Zn からなる群より選択される一つ以上であり、前記粘着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ナトリウムカルボキシメチルセルロース及びスチレン-ブタジエンゴムからなる群より選択される一つ以上である、請求項 1 又は 2 に記載の負極。

10

【請求項 7】

ケース、正極、負極、セパレーター及び電解液を含み、前記正極、負極、セパレーター及び電解液が電池のケース内に封入されているリチウムイオン電池であって、前記負極が請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の負極である、リチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電池の負極、及びそれを含むリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、大部分の商業的なリチウムイオン電池は、炭素材料を負極材料として採用している。炭素材料は、豊富な資源を有し、高いリチウム貯容量を有する。リチウムイオンは、炭素材料において、挿入・放出（インターカレーション及びデインターカレーション）反応を速やかに行うことができる。それゆえ、炭質材料は、リチウムイオン電池において重要な役割を果たす。しかしながら、炭素材料がリチウムイオン電池の負極材料として採用されると、炭素材料が本来備える特性（炭素材料中でリチウムイオンの拡散速度が低いこと等）により、例えば、大電流充放電性能が悪いこと等、克服できない欠点もある。大電流充放電の際に、リチウムイオン電池は厳しい分極を呈し、すなわち、金属リチウムがカーボン電極の表面に析出して樹枝状のリチウム結晶を形成し、安全性の問題を引き起こす。

30

【0003】

リチウムイオン電池の大電流充放電性質を向上させるために、多くの研究者は、大量の研究を行ってきた。彼らは、酸化チタンリチウム化合物を負極材料として採用すると、リチウムイオンは該材料における拡散速度が速く、また、金属リチウムに対する電位が1.55Vであり、SEI（solid electrolyte interface）膜が形成されないので、酸化チタンリチウム化合物は負極材料において相当の応用可能性を有することを見出した。しかし、電導性が弱いので、該材料を負極材料として用いた電池の大電流充放電性能が劣っていた。従って、研究者は電池の大電流充放電性能を改善するために、いくつかの導電剤を添加して試みた。例えば、CN 1841820Aには、尖晶石型チタン酸リチウムを負極活性物質の主要材料として採用した非水性電解質二次電池が開示されており、 d_{002} 値が0.335～0.34nmであり、かつ、体積密度が 0.1 g/cm^3 未満の炭素材料が前記負極活性物質に添加されている。該非水性電解質二次電池の負極の調製方法は、負極活性物質である尖晶石型チタン酸リチウム、導電剤である炭素材料、及び粘着剤を混合して形成した負極材料を負極の集電体にロードした後、加圧成形して負極を得ることを含む。ここで、負極材料の総重量に対して、炭素材料の含有量は5～20重量%である。

40

【0004】

50

CN 1728442Aにも非水性電解質二次電池が開示されており、ケースと、ケース中の線形の亜硫酸エステルを含む非水性電解質と、ケース中のリチウム元素又はリチウムイオンを吸収・放出できる負極と、ケース中に位置し炭素材料を含有する導電剤と酸化チタンリチウムとを含む負極とを含む。該負極の調製方法は、負極活性物質である酸化チタンリチウム70～96重量%、導電剤である炭素材料2～28重量%、及び粘着剤2～28重量%をスラリーに作製した後、該スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥、加圧、及び裁断して負極を得ることを含む。

【0005】

前述の非水性電解質二次電池は、酸化チタンリチウムを負極活性物質とし、炭素材料を加えて負極の導電性を改善することで、電池の大電流放電性能が効率よく改善された。しかし、酸化チタンリチウムの比容量は低く、(理論的な容量は175mAh/gである)、導電剤の量の炭素材料と混合された酸化チタンリチウムを負極活物質とするリチウムイオン電池は、電気容量が低い。

10

【発明の開示】

【0006】

本発明の目的は、大電流充放電性能と安全性を有するリチウムイオン電池が低い電気容量と電圧を有するという欠点を克服するために、大電流充放電性能と安全性を有するとともに、電気容量と電圧が高いリチウムイオン電池の負極、及び該負極を含むリチウムイオン電池を提供することにある。

【0007】

20

本発明は、集電体と、当該集電体に塗布された負極材料被覆とを含む負極を提供し、前記負極材料は炭素材料、粘着剤及び酸化チタンリチウム化合物を含有する。ここで、前記負極材料被覆において、前記炭素材料の総重量百分率含量は、前記酸化チタンリチウム化合物のそれより高く；前記負極材料被覆は少なくとも二層を含み；負極材料層の最外層において、前記炭素材料の含有量が前記酸化チタンリチウム化合物の含有量より低く；前記負極材料被覆のその他の層において、前記炭素材料の含有量が前記酸化チタンリチウム化合物の含有量より高い。

【0008】

また、本発明は、ケース、正極、負極、セパレーター及び電解液を含むリチウムイオン電池を提供し、前記正極、負極、セパレーター及び電解液が電池のケース内に封入されている。ここで、前記負極は本発明により提供される負極である。

30

【0009】

本発明の発明者は、大電流充放電性能と安全性を有するリチウムイオン電池の電気容量及び電圧を向上させるために、負極材料における炭素材料の含有量を増加させることで、得られた電池の電気容量及び電圧が増加するが、該電池のサイクル性能、大電流充放電性能及び安全性が顕著に低下することを見出した(後述の比較例1)。

【0010】

本発明の発明者は、塗布された負極材料被覆において、炭素材料の総重量百分率含量が酸化チタンリチウム化合物のそれより高いとき；また、負極材料被覆を塗布し、負極材料被覆の最外層において、前記炭素材料の重量百分率含量が前記酸化チタンリチウム化合物のそれより低く、負極材料被覆のその他の層において、前記炭素材料の重量百分率含量が前記酸化チタンリチウム化合物のそれより高いと、リチウムイオン電池の性質が効率よく改善されることを偶然に見出した。

40

【0011】

実験結果は、本発明の負極を用いて調製されたりチウムイオン電池は、容量が970mAhより大きく、電圧が3.6Vより大きいものであることを示した。従来技術に提供された、大電流充放電性能と安全性を有するリチウムイオン電池(比較例2)は、容量が648mAhであり、電圧が3.2V未満である。また、本発明により提供される負極を用いて調製されたりチウムイオン電池は、そのサイクル性能、大電流充放電性能及び安全性が、従来技術により提供された、大電流充放電性能及び安全性を有するリチウムイオン電池のそれらと同等であ

50

る。本発明により提供される負極を用いて調製されるボタン電池は、容量が1.8 mAhより大きいものであるが、従来技術の負極を用いて調製されるボタン電池は、容量が1.08 mAhである。従って、本発明により提供される負極を用いて調製されるリチウムイオン電池は大きな電気容量と高い電圧、良好なサイクル性能、並びに大電流充放電性能及び安全性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、集電体と、当該集電体に塗布された負極材料被覆とを含む負極を提供する。ここで、前記負極材料は炭素材料、粘着剤及び酸化チタンリチウム化合物を含有し、ここで、前記負極材料被覆において、前記炭素材料の総重量百分率含量は、前記酸化チタンリチウム化合物のそれより高く、前記負極材料被覆は少なくとも二層を含み；負極材料被覆の最外層において、前記炭素材料の重量百分率含量が前記酸化チタンリチウム化合物のそれより低く、負極材料被覆のその他の層において、前記炭素材料の重量百分率含量が前記酸化チタンリチウム化合物のそれより高い。

10

【0013】

本発明の一つの実施形態によれば、前記炭素材料の総重量百分率含量と前記酸化チタンリチウム化合物のそれとの比は1より大きく、(1.5~100):1が好ましい。負極材料被覆の最外層において、前記炭素材料の含有量と前記酸化チタンリチウム化合物の含有量の比が(0~0.25):1であっても良く、負極材料被覆のその他の層において、前記酸化チタンリチウム化合物の重量百分率含量と前記炭素材料のそれとの比は(0~0.25):1であっても良い。

20

【0014】

本発明の一つの実施形態によれば、前記負極材料被覆は集電体の表面と直接接触する層と外層とを含み、前記集電体の表面と直接接触する層は、前記集電体の表面と直接接触する層の総重量を基準とし、80~95重量%の炭素材料、1~10重量%の粘着剤、0~8重量%の導電剤及び0~16重量%の酸化チタンリチウム化合物を含んでも良く、前記外層は、前記外層の総重量を基準とし、80~95重量%の酸化チタンリチウム化合物、0~16重量%の炭素材料、0~8重量%の導電剤及び1~10重量%の粘着剤を含む。

【0015】

導電剤は電極の導電性を増加させ、電池の内部抵抗を低下させ、電池の大電流性能を向上させることができるので、本発明の負極被覆は導電剤を含むことが好ましい。前記導電剤はニッケル粉及び/又は銅粉であってもよい。

30

【0016】

本発明の一つの実施形態によれば、前記集電体の表面と直接接触する層の厚さと前記外層の厚さとの比は1より大きく、より大きな電気容量や優れる性質を得るために、50:(25~2)が好ましい。前記集電体の表面と直接接触する層の厚さは0.070~0.120mmであってもよく、前記外層の厚さは0.003~0.040mmであってもよい。

【0017】

本発明において、前記炭素材料は通常の各種の炭素であっても良く、例えば、黒鉛、カーボンブラック、熱分解カーボン、コークス、活性炭、炭素繊維、石油コークス、硬質炭素及びカーボンナノチューブからなる群より選択される一つ以上であってもよく；ポリイオン高分子材料を高温で酸化して得られる炭素；または有機高分子焼結産物であってもよい。前記有機高分子焼結産物は、ベークライト樹脂、エポキシ樹脂等を焼結して炭化して得られた生物であってもよい。本発明の炭素材料は黒鉛が好ましい。

40

【0018】

前記酸化チタンリチウム化合物は、リチウム元素、チタン元素、及び酸素元素を含むいかなる化合物であってもよく、例えば化学式が $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ である酸化チタンリチウム化合物材料であり、ここで、 x と y はモル比を表し、 $0 \leq x \leq 1/3$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ であり； M はFe、Al、Ca、Co、B、Cr、Ni、Mg、Zr、Ga、V、Mn及びZnからなる群より選択される一つ以上である。

50

【 0 0 1 9 】

本発明において、前記粘着剤は入手可能なリチウムイオン電池の負極に用いられる各種粘着剤であってもよく、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）、ナトリウムカルボキシメチルセルロース（CMC）及びスチレン-ブタジエンゴム（SBR）からなる群より選択される一つ以上であってもよい。前記粘着剤は、疎水性粘着剤と親水性粘着剤との混合物が好ましい。前記疎水性粘着剤と親水性粘着剤との比例は、特に限定されておらず、必要に応じて確定すればよい。例えば、親水性粘着剤と疎水性粘着剤との重量比は（0.3：1）～（1：1）であってもよい。前記粘着剤は水性溶液、エマルジョンまたは固体の形式で適用される。水性溶液又はエマルジョンが好ましい。前記親水性粘着剤の溶液の濃度と前記疎水性粘着剤のエマルジョンの濃度は、特に限定されず、塗布される負極スラリーの粘度や作業性の要求に応じて柔軟に適合させることができる。例えば、前記親水性粘着剤の溶液の濃度は0.5～4重量%であってもよく、前記疎水性粘着剤エマルジョンの濃度は10～80重量%であってもよい。前記疎水性粘着剤はポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエンゴム又はこれらの混合物であってもよい。前記親水性粘着剤はヒドロキシプロピルメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びポリビニルアルコールからなる群より選択される一つ以上であってもよい。

10

【 0 0 2 0 】

前記集電体は、入手可能なリチウムイオン電池の負極に用いられる各種集電体、例えば銅箔を用いてもよい。

20

【 0 0 2 1 】

前記負極は、通常の方法で作製することができる。例えば、溶剤と、炭素材料の重量百分率含量が酸化チタンリチウム化合物のそれよりも高い負極材料から調製された混合物を広幅の導電基体に塗布した後、乾燥、ロールを行って、第一被覆を有する一次極板を得る；その後、溶剤と、炭素材料の重量百分率含量が酸化チタンリチウム化合物のそれよりも低い負極材料とから調製された混合物を前期一次極板にさらに塗布し、乾燥、ロールを行って、第二被覆を有する二次極板を得て；得られた二次極板を適切なサイズに切って、負極を得る。

【 0 0 2 2 】

前記溶剤は、当業者に公知である通常の溶剤からなる群より選択される一つ以上であってもよく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、水、水溶性溶剤またはそれらの混合物である。前記水溶性溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ブタノール、及びヘキサノール等の $C_1 \sim 6$ の低級アルコール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド等である。溶剤の使用量は前記スラリーの前記導電基体への塗布を可能にする十分なものであるべきである。

30

【 0 0 2 3 】

乾燥及びロールの条件は、当業者に良く知られた条件であってもよい。例えば、乾燥温度は通常60～120℃であり、80～110℃が好ましい。乾燥時間は0.5～5時間である。

【 0 0 2 4 】

本発明はさらに、ケース、正極、負極、セパレーター及び電解液を含むリチウムイオン電池を提供する。ここで、前記正極、負極、セパレーター及び電解液は電池のケース内に封入されており、ここで、前記負極は本発明により提供される負極である。

40

【 0 0 2 5 】

前記正極は当該分野に良く知られた通常の前記正極であってもよく、即ち、正極集電体と該正極集電体上に塗布された正極材料被覆とを含有する。本発明は正極材料被覆に対して特別な制限はない。前記正極材料被覆は通常、正極活物質、粘着剤及び導電剤を含む。前記正極活物質は商用の前記活性物質を採用してもよく、例えば、 $LiFePO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiVPO_4F$ 、 $LiFeO_2$ 、或いは、三元系の $Li_{1+a}L_1-b-cM_bN_cO_2$ であり、ここで、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq b+c \leq 1.0$ で、L、M、NはCo、Mn、Ni、Al、Mg、Ga、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu及びZnからなる群より選択される一つ以

50

上である。

【0026】

前記粘着剤は当業者によく知られたいずれの粘着剤であってもよく、例えばPVDF、PTFE及びSBRからなる群より選択される一つ以上である。前記粘着剤の含有量は前記正極材料の総重量の0.1～15重量%であり、好ましくは1～7重量%である。

【0027】

前記導電剤は当業者によく知られたいずれの導電剤であってもよく、例えば黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、金属粉体及び繊維からなる群より選択される一つ以上である。前記導電剤の含有量は前記正極材料の総重量の0.1～20重量%、好ましくは2～10重量%である。

10

【0028】

正極の調製方法は当該分野に常用の各種方法であってもよく、例えば、正極活物質、粘着剤及び導電剤を溶剤と一緒に正極材料のスラリーに形成し、得られたスラリーで正極集電体に塗布し、乾燥、プレスを行って、裁断して正極を得る。前記乾燥の温度は100～150℃であってもよく、乾燥時間は2～10時間であってもよい。

【0029】

前記正極スラリーに用いる溶剤は従来技術における各種溶剤であってもよい。例えば、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジエチルホルムアミド(DEF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)、水及びアルコール類からなる群より選択される一つ以上である。溶剤の添加量は、当業者によく知られており、塗布される正極材料スラリーの粘度や作業性の要求に応じて柔軟に適合させることができ、スラリーの導電体の表面への塗布を可能にすべきである。一般的に、溶剤の使用量はスラリーにおける正極活物質の含有量が40～90重量%、好ましくは50～85重量%となる量である。

20

【0030】

リチウムイオン電池において、セパレーターは正極と負極の間に設けられ、電気絶縁性と液体維持特性を有する。本発明において、前記セパレーターは当業者によく知られたリチウムイオン電池に採用される各種セパレーター、例えばポリオレフィン微細多孔膜、ポリエチレンフェルト、ガラス繊維フェルトまたは超極細ガラス繊維紙から選択されるものであってもよい。

30

【0031】

本発明のリチウムイオン電池において、電解液は非水性電解液である。前記非水性電解液は、非水性溶剤中のリチウム塩電解質により形成された溶液である。本発明において、当業者によく知られる種々の非水性電解液を採用してもよい。例えば、電解質リチウム塩はリチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF_6)、リチウム過塩素酸塩(LiClO_4)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアルセネート(LiAsF_6)、リチウムヘキサフルオロシリケート(LiSiF_6)、リチウムテトラフェニルボレート($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、リチウムクロロアルミネート(LiAlCl_4)とリチウムフルオロハイドロカボニルサルフォネート($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)からなる群より選択される一つ以上である。非水性溶剤は、鎖状酸エステル及び環状酸エステルの混合溶液から選択されてもよく、そのうち、鎖状酸エステルは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ジブロピルカーボネート(DPC)、及びフッ素、硫黄または不飽和結合を含む他の鎖状有機エステル類からなる群より選択される一つ以上であってもよい。環状酸エステルは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、サルトン、及びフッ素、イオウまたは不飽和結合を含む他の環状有機エステル類からなる群より選択される一つ以上である。前記非水性電解液において、リチウム塩電解質の濃度は通常0.1～2mol/Lであってもよく、0.8～1.2mol/Lが好ましい。

40

【0032】

50

本発明において、本発明のリチウムイオン電池の調製方法は当業者によく知られたものであってよい。一般的には、該調製方法は、正極、セパレーターと負極を順次に巻き、或いは積み重ねて電極コアを作り、そして、電極コアを電池のケースに置き、電解液を入れ、それらを封じてリチウムイオン電池を得る。ここで、巻き、積み重ね或いは密封の方法は当業者によく知られた方法であってもよい。電解液の使用量は当業者によく知られた通常の量であってもよい。

【 0 0 3 3 】

以下の実施例において、LP053450AR型式の電池の製造を例として用いることにより、本発明により提供される電池負極及びリチウムイオン電池を詳細に説明する。

【実施例 1】

10

【 0 0 3 4 】

正極の極板の作製は以下を含む：LiCoO₂、カーボンブラック及びPVDFを重量比が100：8：5となるようにN-メチルピロリドンに添加し、よく攪拌した後、アルミニウム箔に塗布し、90℃で乾燥し、ロール及び切断を行い、被覆の厚さが0.133～0.137mmであり、極板の大きさが480cm×42.5cmであり、LiCoO₂の含有量が6.35gである正極を得た。

【 0 0 3 5 】

負極の極板の作製は以下を含む：黒鉛、導電カーボンブラック及びSBRを重量比が100：4：8となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第一の混合物を得、第一の混合物を銅箔に塗布し、90℃で乾燥し、ロールを行って一次被覆の厚さが0.105～0.109mmである一次極板を得た。Li₄Ti₅O₁₂、導電カーボンブラック及びSBRを重量比が100：4：8となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第二の混合物を得、第二の混合物を前記一次極板に塗布し、90℃で乾燥し、ロールを行って、二次被覆の厚さが0.009～0.013mmである二次極板を得、二次極板を切断して極板の大きさが493mm×44mmであり、Li₄Ti₅O₁₂の含有量が0.04gであり、黒鉛の含有量が2.90gである負極を得た。

20

【 0 0 3 6 】

電池の調製は、上述の正極、厚さ25μmのポリプロピレン（PP）セパレーター及び上述の負極を巻いて角型のリチウムイオン電極コアとし、角型の電池ケースに入れた後、1mol/LのLiPF₆/(EC+DEC+DMC)電解液（ECとDECとDMCとの重量比は1：1：1である）を注入して、ケースを密封し、厚さ5mm、幅34mm、高さ50mmの角型リチウムイオン電池を作製した。

30

【実施例 2】

【 0 0 3 7 】

実施例 1 における方法により調製したが、負極の調製は異なる。

【 0 0 3 8 】

負極の極板の作製は以下を含む：黒鉛とPVDFを重量比が100：10となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第一の混合物を得、第一の混合物を銅箔に塗布し、90℃で乾燥し、ロールを行って一次被覆の厚さが0.075～0.079mmである一次極板を得た。Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{0.49}O₁₂、カーボンナノチューブ及びPVDFを重量比が100：2：10となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第二の混合物を得、第二の混合物を前記一次極板に塗布し、90℃で乾燥し、ロールを行って二次被覆の厚さが0.035～0.039mmである二次極板を得た。二次極板を裁断し、極板の大きさが493mm×44mmであり、Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{0.49}O₁₂の含有量が1.25gであり、カーボンブラックの含有量が2.60gである負極を得た。

40

【実施例 3】

【 0 0 3 9 】

リチウムイオン電池を実施例 1 における方法により調製したが、負極の極板の作製は異なる。

【 0 0 4 0 】

負極の調製は以下を含む：コークス、ニッケル粉末及びPTFEを重量比が100：5：6となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第一の混合物を得、第一の混合物を銅箔に塗布し、90℃で乾燥し、ロールを行って一次被覆の厚さが0.115～0.119mmである一次極板

50

を得た。 $\text{Li}_{3.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{4.85}\text{O}_{12}$ 、ニッケル粉末及びPTFEを重量比が100 : 12 : 8となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第二の混合物を得、第二の混合物を前記一次極板に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って二次被覆の厚さが0.004 ~ 0.008 mmである二次極板を得た。二次極板を裁断し、極板の大きさが493 mm × 44 mmであり、 $\text{Li}_{3.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{4.85}\text{O}_{12}$ の含有量が0.03 gであり、コークスの含有量が2.92 gである負極を得た。

【実施例 4】

【0041】

リチウムイオン電池を実施例 1 における方法により調製したが、負極の極板の作製は異なる。

【0042】

負極の調製は以下を含む：黒鉛、導電カーボンブラック、PTFE及びCMCを重量比が100 : 8 : 2 : 1となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第一の混合物を得、第一の混合物を銅箔に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って一次被覆の厚さが0.108 ~ 0.112 mmである一次極板を得た。 $\text{Li}_{3.95}\text{Ga}_{0.15}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_{12}$ 、銅粉、SBR及びCMCを重量比が100 : 5 : 1 : 2となるように脱イオン水に添加し、均一に攪拌して第二の混合物を得、第二の混合物を前記一次極板に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って二次被覆の厚さが0.013 ~ 0.017 mmである二次極板を得た。二次極板を裁断して、極板の大きさが493 mm × 44 mmであり、 $\text{Li}_{3.95}\text{Ga}_{0.15}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_{12}$ の含有量が0.19 gであり、黒鉛の含有量が2.86 gである負極を得た。

【実施例 5】

【0043】

リチウムイオン電池を実施例 1 における方法により調製したが、負極の調製は異なる。

【0044】

負極の調製は以下を含む：黒鉛、導電カーボンブラック、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及びSBRを重量比が100 : 2 : 10 : 6となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第一の混合物を得、第一の混合物を銅箔に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って一次被覆の厚さが0.097 ~ 0.101 mmである一次極板を得た。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛及びSBRを重量比が100 : 10 : 8となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第二の混合物を得、第二の混合物を前記一次極板に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って二次被覆の厚さが0.015 ~ 0.019 mmである二次極板を得た。二次極板を裁断し、極板の大きさが493 mm × 44 mmであり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の含有量が0.34 gであり、黒鉛の含有量が2.64 gである負極を得た。

【実施例 6】

【0045】

リチウムイオン電池を実施例 1 における方法により調製したが、負極の調製は異なる。

【0046】

負極の調製は以下を含む：黒鉛、導電カーボンブラック、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及びSBRを重量比が100 : 2 : 16 : 6となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第一の混合物を得、第一の混合物を銅箔に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って一次被覆の厚さが0.089 ~ 0.093 mmである一次極板を得た。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛及びSBRを重量比が100 : 20 : 8となるように脱イオン水に添加し、よく攪拌して第二の混合物を得、第二の混合物を前記一次極板に塗布し、90 ° で乾燥し、ロールを行って二次被覆の厚さが0.024 ~ 0.028 mmである二次極板を得た。二次極板を裁断し、極板の大きさが493 mm × 44 mmであり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の含有量が0.23 gであり、黒鉛の含有量が2.40 gである負極を得た。

【比較例 1】

【0047】

この比較例は、その負極材料の組成が実施例 1 と同一であるが、一つの被覆のみを有する負極、及びそれを含む二次リチウムイオン電池を説明する。

【0048】

リチウムイオン電池を実施例 1 の方法により調製したが、異なるのは、負極上の被覆は

10

20

30

40

50

一層のみからなり、被覆が黒鉛、導電カーボンブラック、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及びSBRの重量比が100：4：1.4：8（該重量比は実施例1におけるものと同一である）の混合物で形成され、厚さが0.116～0.120mmであり、負極の大きさが493mm×44mmであり、黒鉛の含有量が2.9gであり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の含有量が0.04gである。

【比較例2】

【0049】

この比較例は、入手可能なリチウムイオン二次電池を説明するためのものである。

【0050】

リチウムイオン電池は実施例1における方法により調製したが、相違は正極の厚さ、 LiCoO_2 の含有量及び負極の調製により特徴付けられる。

10

【0051】

正極は厚さが0.107～0.111mmであり、 LiCoO_2 の重量が4.80gである。

【0052】

負極の調製は以下を含む： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、導電カーボンブラック及びSBRの重量比が100：4：8である混合物からなる被覆を形成し、ここで被覆の厚さは0.138～0.142mmであり、負極の大きさが493mm×44mmであり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の重量が4.74gである。

【0053】

[電池の性能測定]

1. 容量及び中央値電圧の測定

室温で、実施例1～6及び比較例1により調製された電池をそれぞれ1Cの電流にて4.2Vまで充電し、その後4.2Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。その後、1Cの電流にて2.75Vまで放電させ、室温で1Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得、放電における中央値電圧を記録した。

20

【0054】

室温で、比較例2により調製された電池を1Cの電流にて3.0Vまで充電し、3.0Vの定電圧で充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。その後、1Cの電流にて1.8Vまで放電させ、室温で1Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得、放電における中央値電圧を記録した。

【0055】

各電池の測定された容量及び中央値電圧を表1に示す。

30

【表1】

	中央値電圧(V)	電池容量 (mAh)
実施例1	3.64	980
実施例2	3.63	976
実施例3	3.62	979
実施例4	3.63	975
実施例5	3.62	972
実施例6	3.61	974
比較例1	3.65	978
比較例2	2.35	748

40

【0056】

表1から見られるように、実施例1～6により調製された負極を用いた電池は高い中央

50

値電圧及び電池容量を有する。比較例 1 により調製された負極を用いた電池も高い中央値電圧及び電池容量を有するが、比較例 2 により調製された負極を用いた電池は中央値電圧及び電池容量がともに低いことが分かる。

【 0 0 5 7 】

2. 大電流性能の測定

A. 大電流放電の測定

室温で、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 により調製された電池をそれぞれ1Cの電流にて4.2Vまで充電し、その後4.2Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。そして0.2Cの電流にて2.75Vまで放電させ、常温下で0.2Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得た。上述の充電のステップを繰り返し、電池をそれぞれ3Cの電流にて放電させ、室温で3Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得、放電の中央値電圧を記録した。上述の充電の手順を繰り返し、電池をそれぞれ5Cの電流にて放電させ、室温で5Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得、放電の中央値電圧を記録した。3C、5Cの電流で放電させた電池の容量の、0.2Cの電流で放電させた電池のそれに対する比率をそれぞれ算出した（以下では、放電比率を3C/0.2C及び5C/0.2Cと略す）。

【 0 0 5 8 】

室温で、比較例 2 により調製された電池を1Cの電流にて3.0Vまで充電し、3.0Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。0.2Cの電流にて1.8Vまで放電させ、室温で0.2Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得た。上述の充電の手順を繰り返し、電池を3Cの電流にて放電させ、室温で3Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得、放電の中央値電圧を記録した。上述の充電の手順を繰り返し、電池を5Cの電流にて放電させ、室温で5Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得、放電の中央値電圧を記録した。3C、5Cの電流で放電させた電池の容量の、0.2Cの電流で放電させた電池のそれに対する比率をそれぞれ算出した（以下では、放電比率を3C/0.2C及び5C/0.2Cと略す）。

【 0 0 5 9 】

得られた3C/0.2C及び5C/0.2C、並びに放電における中央値電圧を表 2 に示す。

【表 2】

	3C		5C	
	3C/0.2C の放電 比率 (%)	中央値電圧 (V)	5C/0.2C の放電 比率 (%)	中央値電圧 (V)
実施例 1	92.4%	3.55	86.4%	3.52
実施例 2	89.2%	3.54	85.6%	3.48
実施例 3	91.5%	3.56	84.5%	3.46
実施例 4	91.8%	3.56	84.9%	3.51
実施例 5	88.5%	3.53	83.8%	3.47
実施例 6	88.0%	3.53	82.7%	3.46
比較例 1	81.4%	3.48	76.7%	3.40
比較例 2	91.4%	2.31	90.1%	2.28

【 0 0 6 0 】

表 2 から見られるように、実施例 1 ~ 6 により調製された負極を用いた電池は、大電流での放電容量が比較例 2 のそれと0.2Cの電流下で同等で、或いは比較例 2 のそれよりやや

低い、比較例 1 により調製された負極を用いた電池は、大電流での放電容量が0.2Cの電流下で顕著に比較例 2 のそれよりも低いことがわかる。

【 0 0 6 1 】

B. 大電流充電の測定

室温で、実施例1～6及び比較例1により調製された電池をそれぞれ0.2Cの電流にて4.2Vまで充電し、4.2Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。1Cの電流にて2.75Vまで放電させ、室温で0.2Cの電流にて4.2Vに充電し1Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得た。その後、電池をそれぞれ3Cの電流にて4.2Vまで充電し、4.2Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。1Cの電流にて2.75Vまで放電させ、室温で3Cの電流にて4.2Vに充電し1Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得た。そして、電池をそれぞれ5Cの電流にて4.2Vまで充電させ、4.2Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。そして1Cの電流にて2.75Vまで放電させ、室温で5Cの電流にて4.2Vに充電し1Cの電流にて2.75Vまで放電させた電池の容量を得た。3C、5Cの電流で放電させた電池の容量の、0.2Cの電流で放電させた電池のそれに対する比率をそれぞれ算出した。

【 0 0 6 2 】

室温で、比較例2により調製された電池を0.2Cの電流にて3.0Vまで充電し、3.0Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。そして1Cの電流にて1.8Vまで放電させ、室温で0.2Cの電流にて3.0Vに充電し1Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得た。その後、電池を3Cの電流にて3.0Vまで充電し、3.0Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。そして1Cの電流にて1.8Vまで放電させ、室温で3Cの電流にて3.0Vに充電し1Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得た。その後、電池を5Cの電流にて3.0Vまで充電し、3.0Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。そして1Cの電流にて1.8Vまで放電させ、室温で5Cの電流にて3.0Vに充電し1Cの電流にて1.8Vまで放電させた電池の容量を得た。3C、5Cの電流で放電させた電池の容量の、0.2Cの電流で放電させた電池のそれに対する比率をそれぞれ算出した。(以下、放電比率を3C/0.2Cと5C/0.2C略す)。

【 0 0 6 3 】

得られた3C/0.2Cと5C/0.2Cの放電比率を表3に示す。

【表 3】

	3C/0.2C の放電 比率 (%)	5C/0.2C の放電 比率 (%)
実施例 1	94.3%	87.6%
実施例 2	91.7%	85.8%
実施例 3	93.2%	86.7%
実施例 4	92.9%	86.0%
実施例 5	91.8%	85.0%
実施例 6	91.4%	84.2%
比較例 1	85.7%	76.5%
比較例 2	94.2%	87.9%

【 0 0 6 4 】

表3から見られるように、実施例1～6により調製された負極を用いた電池は、大電流で

の充電容量が0.2Cの電流下で比較例2のそれと同等であるか、或いは比較例2のそれよりやや低い、比較例1により調製された負極を用いた電池は、大電流での放電容量が0.2Cの電流下で比較例1のそれよりも顕著に低いことが分かる。

【0065】

3. 安全性の測定

A. オープン温度の測定

室温で、実施例1～6及び比較例1により調製された電池を、それぞれ1Cの電流にて4.2Vまで充電し、比較例2により調製された電池を1Cの電流にて3.0Vまで充電した。その後電池をそれぞれ4.2V及び3.0Vの定電圧、及び0.05Cのカットオフ電流にて充電し、5分間置いた。150 のオープンに暴露した。1.5時間後、電池に異常の出現があるかどうかを観察し、電池表面の最高温度を測定した。観察及び測定の結果を表4に示す。

【表4】

	電池の状況	電池表面の最高温度 (°C)
実施例1	膨張	151.4
実施例2	膨張	151.8
実施例3	膨張	152.4
実施例4	膨張	151.7
実施例5	膨張	152.2
実施例6	膨張	151.3
比較例1	膨張、電解質の漏れ	155.4
比較例2	膨張	152.1

【0066】

表4から見られるように、実施例1～6により調製された負極を用いた電池は比較例2のものと同様か、それより高い安全性を有し、比較例1により調製された負極を用いた電池は安全性に乏しいことが分かる。

【0067】

B. 極板表面のリチウム濃度の測定

室温で、実施例1～6及び比較例1により調製された電池を、それぞれ5Cの電流にて4.2Vまで充電し、比較例2により調製された電池を5Cの電流にて3.0Vまで充電した。その後電池をそれぞれ4.2V及び3.0Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。そして、不活性ガスの雰囲気下で分解して負極を取り出した。負極を裸眼で観察し即座にXPS測定に供して負極表面のリチウム濃度を測定した。負極の観察結果及び負極表面のリチウム濃度を表5に示す。

【表 5】

	負極表面の状況	負極表面のリチウム濃度 (重量%)
実施例 1	正常	14.5
実施例 2	正常	15.8
実施例 3	正常	16.3
実施例 4	正常	20.5
実施例 5	正常	18.1
実施例 6	正常	22.4
比較例 1	多くの白点	45.2
比較例 2	正常	13.7

10

【0068】

20

表5から見られるように、実施例1～6及び比較例2により調製された負極を用いた電池は負極表面のリチウム濃度が低く、良好な安全性を有するが、比較例1により調製された負極を用いた電池は負極表面のリチウム濃度が高く、安全性に劣ることが分かる。

【0069】

C. 短絡試験

室温で、実施例1～6及び比較例1により調製された電池を、それぞれ5Cの電流にて4.2Vまで充電し、比較例2により調製された電池を5Cの電流にて3.0Vまで充電した。その後電池をそれぞれ4.2V及び3.0Vの定電圧にて充電し、電流が0.05Cでカットオフし、5分間置いた。その後、その表面に熱電対温度計のプロブを貼り付け、電池を正極と負極を短絡させた状態の短絡器に置いた。電池の状況及び電池表面の最高温度を記録した。その結果を表6に示す。

30

【表 6】

	電池の状況	電池表面の最高温度(℃)
実施例 1	膨張	112.4
実施例 2	膨張	114.5
実施例 3	膨張	115.2
実施例 4	膨張	114.9
実施例 5	膨張	115.7
実施例 6	膨張	116.3
比較例 1	膨張、電解質の漏れ	182.3
比較例 2	膨張	113.1

40

50

【 0 0 7 0 】

表6から分かるように、実施例1～6及び比較例2により調製された負極を用いた電池は良好な安全性を有するが、比較例1により調製された負極を用いた電池は安全性に劣る。

【 0 0 7 1 】

4．負極容量の測定

実施例1～6及び比較例1により調製された負極を直径が14mmの円板に仕立てた。組成及び含有量が比較例2の負極材料と同じである混合物を採用して厚さが0.116～0.120mmである負極被覆を形成した。そしてそれを直径が14mmとなるような円板に仕立てた。得られた円盤を正極として用い、金属リチウム板を負極として用いることにより、ボタン電池を調製した。得られた電池を0.2mAの電流にて0.005Vまで放電させた後、5分間放置し、0.2mAの電流にて2.5Vまでに充電させた後、2.5Vの定電圧で充電し、0.01mAの電流でカットオフした。各ボタン電池の容量を記録し、それを用いて各負極の容量を表した。測定結果を表7に示す。

【表7】

	負極容量 (mAh)
実施例1	1.96
実施例2	1.82
実施例3	2.07
実施例4	1.91
実施例5	1.89
実施例6	1.85
比較例1	1.93
比較例2	1.25

【 0 0 7 2 】

表7から見られるように、実施例1～6及び比較例1により調製された負極を用いた電池は容量が高いが、比較例2により提供された負極は電気容量が低い。

【 0 0 7 3 】

性能試験の結果は、 LiCoO_2 正極、及び本発明に提供された負極を用いたリチウムイオン電池は、970mAhより大きい容量及び3.6Vより高い電圧を有するが、入手可能な、良好なサイクル性能、大電流充放電性能及び安全性を有するリチウムイオン電池（比較例2）は、容量が748mAhであり、電圧が3.2V未満である。対応する負極でボタン電池に組み立てられた負極の容量を測定することで、本発明により提供された負極は1.8mAhより大きい容量を有するが、入手可能な負極の容量は1.25mAhであることが分かった。組成及びその含有量が本発明の負極材料のそれらと同一の材料の1層を塗布することにより調製された負極を用いた電池（比較例1）は、サイクル性能、大電流充放電性能及び安全性に劣る。従って、本発明により提供される負極を用いたリチウムイオン電池はサイクル性能、大電流充放電性能及び安全性に優れ、容量及び電圧が高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)		H 0 1 M 10/0566
H 0 1 M 10/0525 (2010.01)		H 0 1 M 10/0525

(74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克

(74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘

(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓

(74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三

(74)代理人 100141933
弁理士 山下 元

(72)発明者 シェン、シ
中華人民共和国、5 1 8 1 1 8、シェンゼン、ロンガン、ピンシャン、ヘンビン・ロード、ナン
バー 3 0 0 1

(72)発明者 シャ、ユ
中華人民共和国、5 1 8 1 1 8、シェンゼン、ロンガン、ピンシャン、ヘンビン・ロード、ナン
バー 3 0 0 1

(72)発明者 パン、フジョン
中華人民共和国、5 1 8 1 1 8、シェンゼン、ロンガン、ピンシャン、ヘンビン・ロード、ナン
バー 3 0 0 1

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 6 6 2 9 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 7 7 1 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 2 7 8 2 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 1 7 5 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 ~ 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 ~ 1 0 / 0 5 8 7