

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5825006号
(P5825006)

(45) 発行日 平成27年12月2日 (2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日 (2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/62 (2006. 01)

HO 1 M 4/62 Z

HO 1 M 4/36 (2006. 01)

HO 1 M 4/36 A

HO 1 M 4/131 (2010. 01)

HO 1 M 4/131

HO 1 M 4/505 (2010. 01)

HO 1 M 4/505

HO 1 M 4/525 (2010. 01)

HO 1 M 4/525

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-207524 (P2011-207524)
 (22) 出願日 平成23年9月22日 (2011. 9. 22)
 (65) 公開番号 特開2013-69555 (P2013-69555A)
 (43) 公開日 平成25年4月18日 (2013. 4. 18)
 審査請求日 平成26年6月16日 (2014. 6. 16)

(73) 特許権者 000224123
 藤倉化成株式会社
 東京都板橋区蓮根三丁目20番7号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100107836
 弁理士 西 和哉
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材、およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属酸化物からなる活物質が、チタン酸バリウムおよび導電性カーボンとともに結着剤に分散しているリチウムイオン二次電池用正極材であって、

前記結着剤が、アクリル系共重合体と、ポリフッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンの共重合体とを含み、

アクリル系共重合体と、ポリフッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンの共重合体との合計を100質量%としたときに、アクリル系共重合体の割合が23.3～60.0質量%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材

。

10

【請求項 2】

前記リチウム金属酸化物が、下記式(1)で表される複合金属酸化物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用正極材。

$$LiNi_xMn_yCo_zO_2 \quad \cdots (1)$$

(式(1)中、Liはリチウム、Niはニッケル、Mnはマンガン、Coはコバルト、Oは酸素を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x + y + z = 1$ である。)

【請求項 3】

前記チタン酸バリウムの含有量が、結着剤100質量部に対して3.3～66.7質量部であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用正極材。

【請求項 4】

20

集電体と、該集電体上に請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材を用いて形成された合剤層とを備えた正極を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材、およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコン等の携帯型電子機器などの電源用電池として、リチウムイオン二次電池が用いられている。 10

リチウムイオン二次電池の正極は、通常、粉末状の活物質が結着剤に分散した正極材を溶媒に加えてスラリーとし、該スラリーを集電体に塗布・乾燥などして合剤層とすることで得られる。

【0003】

従来、正極の活物質（正極活物質）としてコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）等のリチウム金属酸化物が用いられていた。コバルト酸リチウムは高電池容量を期待できる材料である一方で、コバルト酸リチウム中のコバルトの価格が高く、入手性に劣るなどの問題を有していた。

そこで、最近では、コバルト酸リチウムと同等の電池容量が期待できる正極活物質として、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合金属酸化物の適用が検討されている。 20

【0004】

また、電極の電子伝導性を高めて正極活物質と集電体との間での電子のやり取りを十分なものとする目的で、導電性カーボンなどの導電助剤を正極材に含有させる場合がある。

さらに、特許文献 1 には、リチウム金属酸化物のコア部と、該コア部にチタン酸バリウム、金属酸化物、および導電助剤を含む材料をコーティングして形成したシェル部とからなるコアシェル型の正極活物質が開示されている。特許文献 1 によれば、リチウム金属酸化物をチタン酸バリウムおよび金属酸化物でコーティングすることで電気抵抗が増加し、正極活物質の熱安全性が向上するとしている。さらに、シェル部の形成材料に導電助剤を含有させることで、正極活物質の優れた放電特性を維持できるとしている。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特表 2011 - 519142 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

携帯型電子機器などは小型化が進んでいるため、リチウムイオン二次電池も小型化の傾向にある。そのため、リチウムイオン二次電池には、体積当たりの電池容量のさらなる向上が求められている。 40

しかしながら、単に導電助剤を正極材に含有させるだけでは、電池容量を十分に高めることは容易ではなかった。

また、特許文献 1 に記載の正極活物質は、リチウム金属酸化物にチタン酸バリウム等を機械的乾式コーティングした後、熱処理するため、手間がかかりやすかった。さらに、リチウム金属酸化物の表面に他の無機粒子をコーティングするのは、高い技術を要する。また、この正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、高電池容量を十分に満足するものではなかった。

【0007】

本発明は上記事情を鑑みてなされたもので、体積当たりの電池容量の高いリチウムイオン二次電池が得られるリチウムイオン二次電池用正極材、およびリチウムイオン二次電池 50

の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

電池容量を高めるには、充電時に正極活物質から分離したリチウムイオンをいかに正極から放出して負極へと移動させ、放電時にリチウムイオンをいかに負極から正極へ移動させるかが重要となる。本発明者らは鋭意検討した結果、正極活物質や導電助剤を集電体に支持させる結着剤の存在が合剤層中でのリチウムイオンの移動の妨げとなり、電池容量が向上しにくくなる原因であると考えた。そこで、さらに検討を重ねた結果、誘電率の高いチタン酸バリウムを導電助剤と併用することで正極材のイオン伝導度が高まり、該正極材より形成される合剤層中でのリチウムイオンの移動が円滑に行われるようになることを見出し、本発明を完成するに至った。

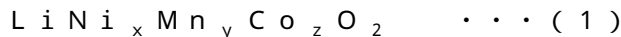
10

【0009】

すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材は、リチウム金属酸化物からなる活物質が、チタン酸バリウムおよび導電性カーボンとともに結着剤に分散しているリチウムイオン二次電池用正極材であって、前記結着剤が、アクリル系共重合体と、ポリフッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンの共重合体とを含み、アクリル系共重合体と、ポリフッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンの共重合体との合計を100質量%としたときに、アクリル系共重合体の割合が23.3～60.0質量%であることを特徴とする。

また、前記リチウム金属酸化物が、下記式(1)で表される複合金属酸化物であることが好ましい。

20



(式(1)中、Liはリチウム、Niはニッケル、Mnはマンガン、Coはコバルト、Oは酸素を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x + y + z = 1$ である。)

【0010】

さらに、前記チタン酸バリウムの含有量が、結着剤100質量部に対して3.3～66.7質量部であることが好ましい。

また、本発明のリチウムイオン二次電池は、集電体と、該集電体上に前記リチウムイオン二次電池用正極材を用いて形成された合剤層とを備えた正極を有することを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材によれば、体積当たりの電池容量の高いリチウムイオン二次電池が得られる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池は、体積当たりの電池容量が高い。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔リチウムイオン二次電池用正極材〕

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材(以下、単に「正極材」という。)は、リチウム金属酸化物からなる活物質(正極活物質)が、チタン酸バリウムおよび導電性カーボンとともに結着剤に分散している。

40

なお、本発明において「導電性」とは、 $10^{-8} \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を有することである。

【0013】

<活物質>

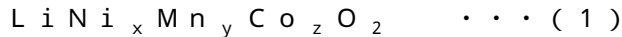
活物質(正極活物質)は、リチウム金属酸化物からなる。

リチウム金属酸化物としては、リチウムを含む金属酸化物であれば特に限定されないが、コバルト酸リチウム、三元系の複合金属酸化物などが挙げられる。

中でも、高電池容量を期待でき、低コストで入手性がよい点で、下記式(1)で表され

50

る三元系の複合金属酸化物が好ましい。



【0014】

式(1)中、Liはリチウム、Niはニッケル、Mnはマンガン、Coはコバルト、Oは酸素を表し、x、y、zは各元素の原子比を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x + y + z = 1$ である。

式(1)で表される三元系の複合金属酸化物の中でも、特に $x = 1/3$ 、 $y = 1/3$ 、 $z = 1/3$ である、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ が代表的な化合物である。

【0015】

リチウム金属酸化物からなる正極活物質は、通常、粉末の状態で後述する結着剤に分散している。

10

リチウム金属酸化物の平均粒子径は、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。リチウム金属酸化物の平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、正極材を製造する際の分散工程が容易になり、正極活物質と、後述する導電性カーボンおよびチタン酸バリウム等とを均一に分散することができ、安定した性能を得ることができる。一方、リチウム金属酸化物の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、反応サイドが十分に確保できるため、二次電池に用いたときに効率よく電池の充放電が行える。

【0016】

正極材中の正極活物質(リチウム金属酸化物)の含有量は、結着剤100質量部に対して2000～4000質量部が好ましく、2600～3500質量部がより好ましい。正極活物質の含有量が2000質量部以上であれば、二次電池として十分機能することができるだけの電池容量を確保できる。一方、正極活物質の含有量が4000質量部を超えると、塗膜となったときに脆くなり、後述する集電体との密着性が低下しやすくなる傾向にある。

20

【0017】

リチウム金属酸化物としては、市販品を用いてもよいし、共沈法などの公知の方法で製造したものを用いてもよい。

【0018】

< 導電性カーボン >

導電性カーボンは導電助剤の役割を果たす。

30

導電性カーボンとしては、導電性を有するカーボンであれば特に限定されないが、表面に官能基が存在しない導電性カーボンが好ましい。導電性カーボンの表面に官能基が存在すると、充放電を繰り返すうちに官能基が分解して酸素や二酸化炭素などを発生させ、リチウムイオン二次電池にフクレ等を生じさせることがある。

表面に官能基が存在しない導電性カーボンとしては、アセチレンブラックなどが好ましい。

【0019】

導電性カーボンは、通常、粉末の状態で結着剤に分散している。

導電性カーボンの平均一次粒子径は、 $10 \sim 50 \text{nm}$ が好ましい。導電性カーボンの平均一次粒子径が上記範囲内であれば、導電性および分散性が向上する。

40

また、導電性カーボンは、一次粒子が $10 \sim 20$ 個凝集したストラクチャーを形成して結着剤に分散していることが好ましく、その比表面積が $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $100 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、良好な電子伝導性が得られる。一方、比表面積が $300 \text{m}^2/\text{g}$ 以下であれば、正極材を製造する際の分散工程が容易になり、正極活物質と、導電性カーボンと、後述するチタン酸バリウム等とを均一に分散することができ、安定した性能を得ることができる。

【0020】

正極材中の導電性カーボンの含有量は、結着剤100質量部に対して40～120質量部が好ましく、60～100質量部がより好ましい。導電性カーボンの含有量が40質量部以上であれば、十分な電子伝導性が得られる。一方、導電性カーボンの含有量が120

50

質量部以下であれば、正極活物質から出入りするリチウムイオンのイオン導電性を良好なものとすることができる。

【 0 0 2 1 】

<チタン酸バリウム>

チタン酸バリウムは、高い誘電率を有する。よって、チタン酸バリウムが結着剤に分散していることで、正極材中のイオン伝導度が高まる。

リチウムイオン二次電池は、充填時にリチウム金属酸化物（正極活物質）から分離したリチウムイオンが正極から放出され負極へと移動し、逆に放電時にはリチウムイオンが負極から正極へと移動することで、充放電を繰り返す電池であり、リチウムイオンが電気伝導を担っている。

10

チタン酸バリウムの効果により正極材中のイオン伝導度が高まると、正極材より形成される合剤層中でのリチウムイオンの移動が円滑に行われるようになる。その結果、例えば充電時にはリチウムイオンが正極から放出されやすくなるため、より多くのリチウムイオンが負極へと移動しやすくなる。よって、リチウムイオンの移動を伴う充放電が効率的に行われるようになり、リチウムイオン二次電池の電池容量が高まる。

【 0 0 2 2 】

チタン酸バリウムは、通常、粉末の状態で結着剤に分散している。

チタン酸バリウムの平均粒子径は、300 nm以下が好ましい。チタン酸バリウムの平均粒子径が300 nmを超えると、合剤層を形成したときに、合剤層表面の凹凸が大きくなる。その結果、詳しくは後述するが、正極と負極との間に存在するセパレータを突き破るおそれがある。

20

【 0 0 2 3 】

正極材中のチタン酸バリウムの含有量は、結着剤100質量部に対して3.3～66.7質量部が好ましく、15～66.7質量部がより好ましい。チタン酸バリウムの含有量が3.3質量部以上であれば、充放電時において正極材より形成される合剤層中でのリチウムイオンの移動をより円滑にできる。一方、チタン酸バリウムの含有量が66.7質量部以下であれば、充放電時において正極材より形成される合剤層中での導電性カーボンの電子の移動を妨げることがない。

【 0 0 2 4 】

<結着剤>

30

結着剤は、リチウム金属酸化物からなる正極活物質、導電性カーボン、チタン酸バリウムを後述する集電体に支持させる役割を果たす。

結着剤としては、一般的に、イオン伝導度が高く、フィブリル化しやすい点で、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）が用いられる。結着剤がフィブリル化しやすいと、リチウムイオン二次電池となったときに、後述する電解液が浸透しやすくなる。その結果、リチウムイオンが正極から負極へ、または負極から正極へより移動しやすくなり、電池容量がより高まる。

【 0 0 2 5 】

ただし、P V D Fはフィブリル化しやすい反面、塗膜となったときに脆く、ひびが入りやすい。また、後述する集電体への密着性にも劣る。

40

よって、イオン伝導性や柔軟性を有するポリテトラフルオロエチレン（P T F E）とP V D Fの混合物や、フッ化ビニリデン（V D F）とテトラフルオロエチレン（T F E）の共重合体を結着剤として用いるのが好ましい。また、該共重合体をP V D Fと併用してもよい。

【 0 0 2 6 】

しかし、P T F E自体も、充放電を繰り返すと集電体（特にアルミニウム）に対する密着性が低下しやすくなる傾向にあり、電池性能が低下することがある。

そこで、P V D FとP T F Eの混合物や、V D FとT F Eの共重合体などに、アクリル系共重合体を併用することが好ましい。アクリル系共重合体を併用することで、集電体（特にアルミニウム）に対する密着性が向上し、充放電を繰り返しても密着性を維持でき、

50

電池性能の低下を抑制できる。

【0027】

アクリル系共重合体のガラス転移温度 (T_g) は、60 以下が好ましい。 T_g が 60 を超えると、柔軟性に欠け、充放電を繰り返す過程で集電体からの剥離が生じたり、正極を曲げたときに合剤層に亀裂が生じたりする場合がある。

アクリル系共重合体の T_g は、該アクリル系共重合体を構成する各モノマーの種類やその配合量によって調整できる。また、アクリル系共重合体の T_g は、下記式 (i) に示される Fox の式から求められる値である。

$$1 / (T_g + 273.15) = [W_n / (T_{g_n} + 273.15)] \cdots (i)$$

【0028】

式 (i) 中、 T_g はアクリル系共重合体のガラス転移温度 () であり、 W_n はアクリル系共重合体を構成するモノマー n の質量分率であり、 T_{g_n} はモノマー n の単独重合体 (ホモポリマー) のガラス転移温度 () である。

なお、 T_{g_n} はホモポリマーの特性値として広く知られており、例えば、「POLYMER HANDBOOK、THIRD EDITION」に記載されている値を用いればよい。

【0029】

また、アクリル系共重合体の酸価は、20 ~ 80 mg KOH / g が好ましい。酸価が 20 mg KOH / g 以上であれば、集電体 (特にアルミニウム) との密着性が向上する上、リチウム金属酸化物、導電性カーボン、チタン酸バリウムの分散性も向上する。ただし、酸価が大きくなると、水分の影響を受けやすくなる傾向にある。よって、酸価の上限値は 80 mg KOH / g 以下が好ましい。

ここで、アクリル系共重合体の酸価とは、アクリル系共重合体 1 g 中に含まれる酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数のことである。

【0030】

アクリル系共重合体は、例えば (メタ) アクリル酸エステルを共重合することで得られる。(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、iso - ブチル (メタ) アクリレート、tert - ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のアルキルまたはシクロアルキルエステルなどが挙げられる。

【0031】

また、アクリル系共重合体は、(メタ) アクリル酸エステルと、該 (メタ) アクリル酸エステルと共重合可能な他の単量体とを共重合させて調製してもよい。

他の単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の、- エチレン性不飽和カルボン酸などが挙げられる。

なお、本発明において、「(メタ) アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの両方を示すものとする。また、「(メタ) アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の両方を示すものとする。

【0032】

結着剤としてアクリル系共重合体と、P V D F と、V D F と T F E の共重合体とを併用する場合、3 成分の合計を 100 質量%としたときに、アクリル系共重合体の割合が 23 . 3 ~ 60 . 0 質量%であることが好ましく、P V D F の割合が 16 . 7 ~ 66 . 7 質量%であることが好ましく、V D F と T F E の共重合体の割合が 8 . 3 ~ 33 . 3 質量%であることが好ましい。

アクリル系共重合体の割合が 23 . 3 質量%以上であれば、集電体との密着性がより向上し、良好な電池容量を維持できる。一方、アクリル系共重合体の割合が 60 . 0 質量%以下であれば、結着剤がフィブリル化しやすくなるので、電解液が浸透しやすくなり、電池容量がより高まる。

P V D F の割合が 16 . 7 質量%以上であれば、結着剤がフィブリル化しやすくなるの

10

20

30

40

50

で、電解液が浸透しやすくなり、電池容量がより高まる。一方、P V D F の割合が 6 6 . 7 質量 % 以下であれば、集電体との密着性がより向上するとともに、正極材自体の柔軟性が増すことで、正極が変形しても亀裂が生じにくくなる。

V D F と T F E の共重合体の割合が 8 . 3 質量 % 以上であれば、正極材自体の柔軟性が増すことで、正極が変形しても亀裂が生じにくくなる。一方、V D F と T F E の共重合体の割合が 3 3 . 3 質量 % 以下であれば、集電体との密着性がより向上し、良好な電池容量を維持できる。

【 0 0 3 3 】

< その他の成分 >

本発明の正極材は、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて、リチウム金属 10
酸化物、導電性カーボン、チタン酸バリウム、結着剤以外の他の成分を含有してもよい。

他の成分としては、リチウムイオン二次電池の正極に用いられる通常の添加剤が挙げられ、具体的には、粘度調整剤、分散剤、表面調整剤、消泡剤などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

< 正極材の製造方法 >

本発明の正極材は、リチウム金属酸化物と、導電性カーボンと、チタン酸バリウムと、結着剤とを混合することで得られる。

【 0 0 3 5 】

< 作用効果 >

以上説明した本発明の正極材は、結着剤に分散したチタン酸バリウムによって正極材中のイオン伝導度が高まるため、充放電時において正極材より形成される合剤層中でのリチウムイオンの移動が円滑に行われるようになる。その結果、例えば充電時にはリチウムイオンが正極から放出されやすくなるため、より多くのリチウムイオンが負極へと移動しやすくなる。よって、リチウムイオンの移動を伴う充放電が効率的に行われるようになり、リチウムイオン二次電池の電池容量が高まる。 20

特に、結着剤として V D F の単独重合体や共重合体に、アクリル系共重合体を併用すれば、充放電を繰り返しても集電体との密着性を良好に維持できるので、電池の性能の低下を抑制できる。

また、本発明の正極材は、上述したようにリチウム金属酸化物と、導電性カーボンと、チタン酸バリウムと、結着剤とを混合することで容易に製造できる。従って、特許文献 1 30
に記載のようにリチウム金属酸化物にチタン酸バリウムをコーティングした後で熱処理をする方法に比べて簡便であり、手間がかからない。

【 0 0 3 6 】

[リチウムイオン二次電池]

リチウムイオン二次電池としては、正極と負極とがセパレータを介して配置された積層物に非水系の電解液が含浸した積層型や、前記積層物をロール状に巻き回した巻回体に非水系の電解液が含浸した巻回型などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

< 正極 >

本発明のリチウムイオン二次電池は、集電体と、該集電体上に本発明の正極材を用いて 40
形成された合剤層（正極合剤層）とを備えた正極を有する。

集電体の材料としては導電性を有する物質であればよく、代表的なものとしてアルミニウムが挙げられる。

集電体の形状としては特に限定されないが、薄膜状が好ましく、その厚さは 5 ~ 1 0 0 μ m が好ましい。

一方、正極合剤層の厚さは 1 0 ~ 3 0 0 μ m が好ましい。

【 0 0 3 8 】

正極は、例えば本発明の正極材を溶媒に分散して正極合剤スラリーを調製した後、該正極合剤スラリーを集電体上に塗布し、乾燥させて正極合剤層を形成することで得られる。また、必要に応じて乾燥後に正極合剤層をプレスしてもよい。 50

正極合剤スラリーに用いる溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも取り扱い性や環境面の観点から、N - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。

【0039】

集電体上に正極合剤スラリーを塗布する方法としては特に制限されず、ドクターブレード法、スプレー法、刷毛塗り法、ローラ塗装法、カーテンコート法、フローコート法、浸漬塗り法などが挙げられる。

また、集電体上に塗布された正極合剤スラリーを乾燥する方法としては、スラリー中の溶媒を除去できれば特に制限されない。

【0040】

< 負極 >

負極は、集電体と、該集電体上に負極材を用いて形成された合剤層（負極合剤層）とを備える電極である。

集電体の材料としては導電性を有する物質であればよく、例えば銅、金、銀などが挙げられる。

集電体の形状としては特に限定されないが、薄膜状が好ましく、その厚さは5 ~ 100 μmが好ましい。

【0041】

負極合剤層を形成する負極材は、活物質（負極活物質）と結着剤とを有する。

負極活物質としては、グラファイト、カーボンブラック、活性炭、低結晶性炭素粉末、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレン、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどが挙げられる。

結着剤としては、イオン伝導度の高いPVDFや、PTFEが用いられる。また、集電体（特に銅）に対する密着性を高める目的で、これらPVDFや、PTFEにアクリル系共重合体を併用することが好ましい。アクリル系共重合体としては、正極材の説明において先に例示したアクリル系共重合体が挙げられる。

負極合剤層の厚さは10 ~ 300 μmが好ましい。

【0042】

負極は、例えば負極材を溶媒に分散して負極合剤スラリーを調製した後、該負極合剤スラリーを集電体上に塗布し、乾燥させて負極合剤層を形成することで得られる。また、必要に応じて乾燥後に負極合剤層をプレスしてもよい。

負極合剤スラリーに用いる溶媒としては、例えばN - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも取り扱い性や環境面の観点から、N - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。

【0043】

集電体上に負極合剤スラリーを塗布する方法としては特に制限されず、ドクターブレード法、スプレー法、刷毛塗り法、ローラ塗装法、カーテンコート法、フローコート法、浸漬塗り法などが挙げられる。

また、集電体上に塗布された負極合剤スラリーを乾燥する方法としては、スラリー中の溶媒を除去できれば特に制限されない。

【0044】

< 電解液 >

電解液としては、非水系有機溶媒に電解質を溶解したものが用いられる。

非水系有機溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートなどが挙げられる。正極 - 負極間でのリチウムイオンの移動には、非水系有機溶媒の誘電率が高い方が有利である。従って、誘電率の高い環状カーボネートと、粘度軽減効果を有する鎖状カーボネートとを混合して用いるのが好ましい。

電解質としては、六フッ化リン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

【0045】

< リチウムイオン二次電池の製造方法 >

積層型のリチウムイオン二次電池は、上述した正極および負極を、セパレータを介して積層させて積層物とし、該積層物に電解液を含浸させることで得られる。

一方、巻回型のリチウムイオン二次電池は、前記積層物をロール状（渦巻状）に巻回して巻回体とし、該巻回体に電解液を含浸させることで得られる。

セパレータとしては、リチウムイオン二次電池に用いられる通常のセパレータを使用できる。

【 0 0 4 6 】

< 作用効果 >

以上説明した本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の正極材より形成された合剤層を備えた正極を有するので、充放電時において合剤層中でのリチウムイオンの移動が円滑に行われる。その結果、例えば充電時にはリチウムイオンが正極から放出されやすくなるため、より多くのリチウムイオンが負極へと移動しやすくなる。よって、リチウムイオンの移動を伴う充放電が効率的に行われるようになるため、本発明のリチウムイオン二次電池は、体積あたりの電池容量が高い。

【 実施例 】

【 0 0 4 7 】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例および比較例で用いた材料を以下に示す。

【 0 0 4 8 】

[材料]

< 結着剤 >

結着剤として、ポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製、「クレハKFポリマーL # 9 1 3 0」、以下「P V D F」と略す。）、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体（ダイキン工業株式会社製、「ネオフロンV T 4 7 0」、以下、「P (T F E - V D F)」と略す。）、以下のようにして調製したアクリル系共重合体 1 ~ 3 を用いた。

【 0 0 4 9 】

(アクリル系共重合体 1 ~ 3 の調製)

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた 2 L の反応容器に、表 1 に示す質量比率の単量体混合物を合計で 3 0 0 質量部と、酢酸エチル 3 0 0 質量部と、過酸化ベンゾイル 0 . 3 質量部とを仕込み、反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、窒素雰囲気中、攪拌下で反応容器内の反応溶液を 7 5 まで昇温し、7 5 × 1 2 時間の条件で重合反応を行い、アクリル系共重合体 1 ~ 3 を得た。

得られたアクリル系共重合体 1 ~ 3 のガラス転移温度（ T_g ）は、上記式（i）に示す $F o x$ の式から求めた。また、アクリル系共重合体 1 ~ 3 の酸価は、水酸化カリウムを 0 . 1 規定になるようにメタノールに溶解させて調製した溶液を滴定することで測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【 表 1 】

| アクリル系共重合体 | | 1 | 2 | 3 |
|-----------------|-------|----|----|----|
| 単量体混合物 (質量%) | MMA | 20 | 20 | 46 |
| | n-BMA | 50 | 50 | 32 |
| | BA | 22 | 27 | 10 |
| | MAA | 8 | 3 | 12 |
| ガラス転移温度 [°C] | | 21 | 10 | 60 |
| 酸価 [mgKOH/g] | | 50 | 20 | 80 |

【 0 0 5 1 】

なお、表 1 中の単量体の量は、これらの合計を 1 0 0 質量%としたときの量（質量%）

である。

また、表 1 中の略号は以下の通りである。各単量体のカッコ内の T_g は、ホモポリマーの T_g である。

- ・ MMA : メチルメタクリレート ($T_g : 105$)。
- ・ n - BMA : n - ブチルメタクリレート ($T_g : 20$)。
- ・ BA : n - ブチルアクリレート ($T_g : -54$)。
- ・ MMA : メタクリル酸 ($T_g : 228$)。

【 0052 】

< 負極 >

負極として、リチウムイオン二次電池用に市販されている、結着剤に分散されたグラファイトが銅箔上に塗布された負極用シート（パイオトレック株式会社製、「リチウム電池用負極片面タイプ」、 1.6 mAh/cm^2 ）を用いた。

【 0053 】

< 電解液 >

電解液として、エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) とを体積比 1 : 1 の割で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) が 1 モル/リットル溶解した非水系の電解液（キシダ化学株式会社製、「LBG-00022」）を用いた。

【 0054 】

< セパレータ >

セパレータとして、ポリプロピレン製のマイクロポラスフィルム（東燃株式会社製、「セルガード 2400」）を用いた。

【 0055 】

[実施例 1]

< 正極の作製 >

表 2 に示す組成にて結着剤を調製した。

ついで、正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ で表される三元系のリチウム複合金属酸化物（平均粒子径： $10 \mu\text{m}$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、「デンカブラック FX-35」、平均一次粒子径： 23 nm 、比表面積： $133 \text{ m}^2/\text{cm}$ ）と、チタン酸バリウム（平均粒子径： 300 nm ）とを、表 2 に示す配合量にて先に調製した結着剤 100 質量部に混合・分散させて正極材を調製した。

得られた正極材に、不揮発分が 50 質量%になるように N - メチル - 2 - ピロリドンを加え、さらに混練して正極合剤スラリーを調製した。

得られた正極合剤スラリーを集電体（厚さ $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔）上にドクターブレードにより塗布し、 23°C で 1 時間乾燥させた後、 4.9 MPa の圧力で 100×10 分間プレスし、集電体上に厚さ約 $40 \mu\text{m}$ の正極合剤層が形成された正極を得た。

【 0056 】

< リチウムイオン二次電池の作製 >

先に作製した正極と、上述した負極、電解液、およびセパレータとを用い、市販の評価用 3 極セル（東洋システム株式会社製）を使用してリチウムイオン二次電池を作製した。

得られたリチウムイオン二次電池について、以下の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0057 】

< 評価 >

（放電深度の測定）

まず、正極材の質量を測定することで、リチウムイオン二次電池の理論容量 (A) を下記式 (ii) より求めた。求められた理論容量 (A) は、正極材中の正極活物質に含まれる、全てのリチウムが反応した（リチウムイオンとなった）と仮定したときの値である。

理論容量 (A) [mAh/g] = $278 \times$ 正極材中の正極活物質の割合 \cdots (ii)

10

20

30

40

50

ここで、「278」は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 中の全てのリチウムが反応した（リチウムイオンとなった）と仮定したときの理論容量（ mAh/g ）である。

【0058】

ついで、求めた理論容量に対し、1Cの電流で電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電を行った。10分間の休止間隔をあげた後、1Cの電流で電池電圧が2.5Vとなるまで定電流放電を行った。ここで、「1Cの電流」とは、バッテリーの電流容量に等しい電流のことであり、例えば100Ahのバッテリーの場合、1Cの電流は100Aであり、0.1Cの電流は10Aである。

この充放電を10分おきに3回繰り返して求めた放電電流量の平均値を正極に使用した正極材の質量で割った値を放電容量（B）とし、下記式（iii）より放電深度（C）を求めた。放電深度は、リチウムイオン二次電池の体積当たりの電池容量の指標となり、放電深度が高いほど、電池容量が高いことを意味する。

$$\text{放電深度（C）}[\%] = \text{放電容量（B）} / \text{理論容量（A）} \times 100 \quad \dots (iii)$$

【0059】

（充放電試験）

放電深度の測定と同じ条件で、充放電を10分おきに100回繰り返して充放電試験を行った。97～100回目における放電電流量の平均値を正極に使用した正極材の質量で割った値を充放電試験後の放電容量（D）とし、下記式（iv）より充放電試験後の放電深度（E）を求めた。

$$\text{放電深度（E）}[\%] = \text{放電容量（D）} / \text{理論容量（A）} \times 100 \quad \dots (iv)$$

【0060】

また、下記式（V）より、充放電試験後の容量保持率（F）を求めた。

$$\text{容量保持率（F）}[\%] = \text{放電容量（D）} / \text{放電容量（B）} \times 100 \quad \dots (V)$$

【0061】

〔実施例2～15、比較例1～6〕

結着剤の組成、およびチタン酸バリウム、導電性カーボン、正極活物質の配合量を表2～4に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして正極材を調製し、得られた正極材を用いてリチウムイオン二次電池を作製して評価した。結果を表2～4に示す。

ただし、実施例9～11は、参考例である。

【0062】

10

20

30

【表 2】

| | | 実施例 | | | | | | | | |
|------------|----------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 正極材 の組成 | 結着剤 [質量部] | アクリル系共重合体 1 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 33.3 | 50.0 | 23.3 | 60.0 |
| | | アクリル系共重合体 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | アクリル系共重合体 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | P(TFE-VDF) | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 58.4 | 16.7 | 66.7 | 23.3 |
| | 導電助剤 [質量部] | PVDF | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 8.3 | 33.3 | 10.0 | 16.7 |
| | | アセチレンブラック | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 |
| | | 三元系リチウム複合 金属酸化物 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 |
| | 正極材中の正極活物質 [質量部] | チタン酸バリウム [質量部] | 1.0 | 3.3 | 16.7 | 66.7 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 16.7 |
| | | 正極材中の正極活物質の割合 [%] | 94.8 | 94.7 | 94.3 | 93.0 | 94.3 | 94.3 | 94.3 | 94.3 |
| | 正極に使用した正極材の質量 [g] | | 7.1 | 6.9 | 7.1 | 7.1 | 7.0 | 7.1 | 7.1 | 7.0 |
| 充放電試験前 | 理論容量 (A) [mAh/g] | | 263.4 | 263.3 | 262.3 | 258.6 | 262.3 | 262.3 | 262.3 | |
| | 放電容量 (B) [mAh/g] | | 238.9 | 245.1 | 251.2 | 247.0 | 248.1 | 244.4 | 249.4 | |
| | 放電深度 (C) [%] | | 90.7 | 93.1 | 95.8 | 95.5 | 94.6 | 93.2 | 95.1 | |
| 充放電試験後 | 放電容量 (D) [mAh/g] | | 222.1 | 232.7 | 236.3 | 234.6 | 228.2 | 221.9 | 209.5 | |
| | 放電深度 (E) [%] | | 84.3 | 88.4 | 90.1 | 90.7 | 87.0 | 84.6 | 79.9 | |
| | 充放電試験後の容量保持率 (F) [%] | | 93.0 | 94.9 | 94.1 | 95.0 | 92.0 | 90.8 | 84.0 | |

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

【表 3】

| | | 実施例 | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--|--|
| | | 9 | 1 0 | 1 1 | 1 2 | 1 3 | 1 4 | 1 5 | | | |
| 正極材 の組成 | 結着剤 [質量部] | アクリル系共重合体 1 | 100.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| | | アクリル系共重合体 2 | 0 | 0 | 0 | 50.0 | 50.0 | 0 | | | |
| | | アクリル系共重合体 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 50.0 | | | |
| | | P (TFE-VDF) | 0 | 100.0 | 0 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | | | |
| | 導電助剤 [質量部] | PVDF | 0 | 0 | 100.0 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | | | |
| | | アセチレンブラック | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 60.0 | 100.0 | 83.3 | | | |
| | | 三元系リチウム複合 金属酸化物 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 3333.3 | 2600.0 | 3500.0 | | | |
| | | チタン酸バリウム [質量部] | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | | | |
| | 正極材中の正極活物質の割合 [%] | | 94.3 | 94.3 | 95.0 | 93.9 | 92.9 | 94.6 | | | |
| | | 正極に使用した正極材の質量 [g] | 7.1 | 7.0 | 7.0 | 6.9 | 7.0 | 7.0 | | | |
| 充放電試験前 | 充放電試験後 | 理論容量 (A) [mAh/g] | 262.3 | 262.3 | 264.0 | 261.0 | 258.1 | 263.0 | | | |
| | | 放電容量 (B) [mAh/g] | 211.1 | 217.4 | 224.8 | 243.4 | 244.7 | 247.7 | | | |
| | | 放電深度 (C) [%] | 80.5 | 82.9 | 85.7 | 92.2 | 94.8 | 94.2 | | | |
| | | 放電容量 (D) [mAh/g] | 187.0 | 178.3 | 168.6 | 223.7 | 230.0 | 232.7 | | | |
| 充放電試験後の容量保持率 (F) [%] | | 放電深度 (E) [%] | 71.3 | 68.0 | 64.3 | 85.7 | 89.1 | 88.5 | | | |
| | | 容量保持率 (F) [%] | 88.6 | 82.0 | 75.0 | 93.0 | 94.0 | 93.9 | | | |

【 0 0 6 4 】

10

20

30

【表 4】

| | | 比較例 | | | | | |
|------------|----------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 正極材 の組成 | 結着剤 [質量部] | アクリル系共重合体 1 | 50.0 | 0 | 0 | 100.0 | 0 |
| | | アクリル系共重合体 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | アクリル系共重合体 3 | 0 | 50.0 | 50.0 | 0 | 0 |
| | | P (TFE-VDF) | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 0 | 100.0 |
| | 導電助剤 [質量部] | PVDF | 16.7 | 16.7 | 16.7 | 0 | 100.0 |
| | | アセチレンブラック | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 | 83.3 |
| | | 三元系リチウム複合 金属酸化物 | 3333.3 | 2600.0 | 3500.0 | 3333.3 | 3333.3 |
| | 正極材中の正極活物質の割合 [%] | チタン酸バリウム [質量部] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 正極に使用した正極材の質量 [g] | 94.8 | 93.4 | 95.0 | 94.8 | 94.8 |
| | 正極に使用した正極材の質量 [g] | 7.1 | 7.0 | 7.0 | 7.1 | 6.9 | 7.0 |
| 充放電試験前 | 理論容量 (A) [mAh/g] | 263.5 | 259.7 | 264.2 | 263.5 | 263.5 | 263.5 |
| | 放電容量 (B) [mAh/g] | 230.0 | 224.4 | 226.1 | 190.9 | 196.6 | 203.2 |
| | 放電深度 (C) [%] | 87.3 | 86.4 | 85.6 | 72.4 | 74.6 | 77.1 |
| | 放電容量 (D) [mAh/g] | 216.3 | 210.1 | 210.3 | 166.5 | 157.3 | 150.5 |
| 充放電試験後 | 放電深度 (E) [%] | 82.1 | 80.9 | 79.6 | 63.2 | 59.7 | 57.1 |
| | 充放電試験後の容量保持率 (F) [%] | 94.0 | 93.6 | 93.0 | 87.2 | 80.0 | 74.1 |

【 0 0 6 5 】

表 2、3 から明らかなように、各実施例で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、電池容量が高かった。また、充放電を繰り返しても、高い電池容量を維持できた。

特に、結着剤としてアクリル系共重合体を用いた実施例 1 ~ 9、12 ~ 15 は、充放電試験後の放電深度 (E)、および充放電試験後の容量保持率 (F) が高かった。その中でも特に、アクリル系共重合体と、P (TFE-VDF) と、PVDF とを用いた実施例 1 ~ 8、12 ~ 15 は充放電試験後の放電深度 (E)、および充放電試験後の容量保持率 (F) が高く、充放電を繰り返しても高い電池容量を維持できた。

【 0 0 6 6 】

一方、表 4 から明らかなように、比較例 1 で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、実施例 1 ~ 4 に比べて放電深度 (C)、および充放電試験後の放電深度 (E) が低く、電池容量が低かった。

比較例 2 で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、実施例 14 に

比べて放電深度（C）、および充放電試験後の放電深度（E）が低く、電池容量が低かった。

比較例 3 で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、実施例 15 に比べて放電深度（C）、および充放電試験後の放電深度（E）が低く、電池容量が低かった。

比較例 4 で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、実施例 9 に比べて放電深度（C）、および充放電試験後の放電深度（E）が低く、電池容量が低かった。

比較例 5 で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、実施例 10 に比べて放電深度（C）、および充放電試験後の放電深度（E）が低く、電池容量が低かった。

10

比較例 6 で得られた正極材を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、実施例 11 に比べて放電深度（C）、および充放電試験後の放電深度（E）が低く、電池容量が低かった。

このように、チタン酸バリウムが正極活物質や導電性カーボンと共に結着剤に分散していない比較例 1 ～ 6 で得られた正極材は、体積当たりの電池容量の高いリチウムイオン二次電池を得ることができなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 菅 武

埼玉県久喜市桜田5丁目13番1号 藤倉化成株式会社 開発研究所内

審査官 宮田 透

(56)参考文献 特開2005-123185(JP,A)
特開2001-283861(JP,A)
特開平09-199132(JP,A)
特開2011-154997(JP,A)
特開2014-112462(JP,A)
特開2011-210694(JP,A)
特表2009-527091(JP,A)
特開2013-030445(JP,A)
特表2011-526732(JP,A)
特表2011-519142(JP,A)
特開2012-190569(JP,A)
特開2003-163006(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36 - 4/62

H01M 4/13 - 4/1399