

(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2005-150117
(P2005-150117A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5H017
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38 Z	5H029
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5H050
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/66 A	
審査請求 有 請求項の数 24 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-331802 (P2004-331802)
 (22) 出願日 平成16年11月16日 (2004.11.16)
 (31) 優先権主張番号 2003-081042
 (32) 優先日 平成15年11月17日 (2003.11.17)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100095957
 弁理士 亀谷 美明
 (74) 代理人 100096389
 弁理士 金本 哲男
 (72) 発明者 梁 好晶
 大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞575
 (72) 発明者 黄 相文
 大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞575
 Fターム(参考) 5H017 AA03 AS10 CC01 CC05 CC27
 CC28 EE01 EE04

最終頁に続く

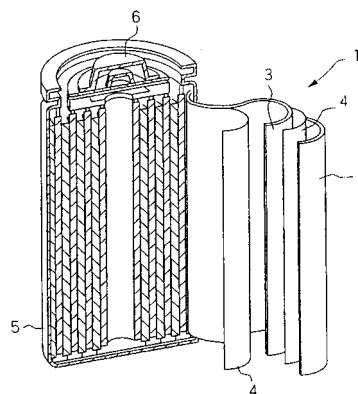
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用陰極およびこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質の決着性に優れ、容量が大きくサイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池用陰極およびこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池1は、金属集電体と、この金属集電体に形成された活物質粉末、ポリオレフィン系重合体、および水溶性高分子を含む活物質層とを含んで成る。ポリオレフィン系重合体を陰極合剤と集電体との接着バインダとして使用するため、陰極板に使用するバインダの含量を減らすことができる。この結果、容量を増加させることができるとともに、寿命特性の向上が実現する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属集電体と、
前記金属集電体に形成された活物質粉末、ポリオレフィン系重合体、および水溶性高分子を含む活物質層と、
を含んで成ることを特徴とする、リチウム二次電池用陰極。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン系重合体は、
ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの混合物から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用陰極。

10

【請求項 3】

前記ポリオレフィン系重合体は、
前記活物質粉末 100 重量部に対し、0.1 ~ 10 重量部の量で使用されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用陰極。

【請求項 4】

前記水溶性高分子は、
カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N,N-ジメチルアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレン、ポリ(2-メトキシエトキシエチレン)、ポリ(3-モルビリニルエチレン)、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、アミロース、およびこれら 2 以上の混合物から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用陰極。

20

【請求項 5】

前記水溶性高分子は、
前記活物質粉末 100 重量部に対し 0.1 ~ 10 重量部の範囲で含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用陰極。

【請求項 6】

前記活物質は、
リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な物質、リチウムとの合金化が可能な金属物質、およびこれらの混合物から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用陰極。

30

【請求項 7】

前記リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な物質は、
人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロビード、フラーレン (fullerene)、および非晶質炭素から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウム二次電池用陰極。

【請求項 8】

前記リチウムとの合金化が可能な金属は、
Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, および Ge から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウム二次電池用陰極。

40

【請求項 9】

前記金属集電体は、
パンチングメタル、エクスパンチングメタル、金箔、発泡金属、網状金属繊維焼結体、ニッケル箔、および銅箔から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のリチウム二次電池用陰極。

【請求項 10】

さらに、導電材を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のリチウム二次電池用陰極。

50

【請求項 1 1】

前記導電材は、
ニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、およびカーボンから成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 0 に記載のリチウム二次電池用陰極。

【請求項 1 2】

前記カーボンは、
ケッチェンブラック (Ketjenblack)、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、およびフラーレンから成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 1 に記載のリチウム二次電池用陰極。

【請求項 1 3】

金属集電体と、
前記金属集電体に形成された活物質粉末、ポリオレフィン系重合体、および水溶性高分子を含む活物質層と、
を含んで成る陰極を含むことを特徴とする、リチウム二次電池。

10

【請求項 1 4】

前記ポリオレフィン系重合体は、
ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの混合物から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 5】

前記ポリオレフィン系重合体は、
前記活物質粉末 1 0 0 重量部に対し、0.1 ~ 1 0 重量部の量で使用されることを特徴とする、請求項 1 3 または 1 4 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 1 6】

前記水溶性高分子は、
カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N,N-ジメチルアクリルアミド、ポリエチレンジイミン、ポリオキシエチレン、ポリ(2-メトキシエトキシエチレン)、ポリ(3-モルピリニルエチレン)、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、アミロース、およびこれら 2 以上の混合物から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 1 7】

前記水溶性高分子は、
前記活物質粉末 1 0 0 重量部に対し 0.1 ~ 1 0 重量部の範囲で含まれることを特徴とする、請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 8】

前記活物質は、
リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な物質、リチウムとの合金化が可能な金属物質、およびこれらの混合物から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 3 ~ 1 7 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 1 9】

前記リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な物質は、
人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロビード、フラーレン (fullerene)、および非晶質炭素から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 0】

前記リチウムとの合金化が可能な金属は、
Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, および Ge から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項 1 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 1】

50

前記金属集電体は、
 パンチングメタル、エックスパンチングメタル、金箔、発泡金属、網状金属繊維焼結体、ニッケル箔、および銅箔から成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項13～20のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項22】

さらに、前記陰極は、導電材を含むことを特徴とする、請求項13～21のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項23】

前記導電材は、
 ニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、およびカーボンから成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項22に記載のリチウム二次電池。 10

【請求項24】

前記カーボンは、
 ケッチェンブラック (Ketjenblack)、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、およびフラーレンから成る群より選択される一であることを特徴とする、請求項23に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用陰極およびこれを含むリチウム二次電池に係り、より詳しくは、極板の接着力を増加させ、電池の容量および寿命特性を著しく改善することができるリチウム二次電池用陰極およびこれを含むリチウム二次電池に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池の陰極活物質として、リチウム金属の代わりに、リチウムの dendrite (樹枝状) 析出が生じないコークスや黒鉛などの炭素材料が提案されている。炭素材料を使用した陰極は、一般に陰極活物質である炭素材料と、必要に応じて導電性材料とバインダを混合し攪拌してスラリーを製造し、このスラリーをドクターブレード法などにより金属集電体に塗布した後、乾燥する方法で製造される。

【0003】

バインダは、活物質を金属集電体にコートするにあたって、集電体と活物質間または活物質と活物質間の固着力を提供する。バインダには、優れた接着力はもちろんのこと、化学的安定性、電気的安定性、不燃性、良好な電解液含浸性、小さな極板膨張度、高い分散能力、および高い結晶化度が要求される。 30

【0004】

従来、リチウム二次電池の陰極用バインダとしては、ポリビニリデンフルオライドが主に使用され、このスラリーの分散媒としては、ポリビニリデンフルオライドを溶解させて得られる N-メチル-2-ピロリドン (NMP) などが主に使用されていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、ポリビニリデンフルオライドをバインダとして使用した場合には、ポリビニリデンフルオライド繊維が陰極活物質を被覆するため、陰極活物質が本来持っている性能が発揮されないという問題点がある。 40

【0006】

また、ポリビニリデンフルオライドを使用した場合、金属集電体と活物質の固着力が不足するおそれがある。この状態で充放電を繰り返すと、炭素粉末が金属集電体から剥離して、電池容量が次第に低下してしまう。すなわち、従来、サイクル特性が短くなるという問題があった。

【0007】

さらに、ペーストの分散媒介として有機溶媒のNMPを使用した場合、電極の乾燥時に生じるNMP蒸気を回収しなければならず、安全性に問題があった。

【0008】

また、高性能な活物質が開発されるに従い、これに適したバインダが要求されている。陰極物質の炭素は、化学的には不活性であるが、活物質の種類によって構造と表面特性が多様（疎水性、親水性）である。このため、従来のバインダと組成では十分な接着力を得ることができない。特に、天然黒鉛系の場合、活物質の形態が板状であるため、タップ密度および見かけ密度が非常に低く、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）の一般的含量では適用し難くなる。このため、少量でも十分な接着力を有する新たなバインダの開発が必須である。

10

【0009】

一方、スチレンブタジエンゴム（SBR）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などは、陰極活物質を殆ど被覆せず、かつ水系の分散液として使用できるため、上記のポリビニリデンフルオライドを使用する場合の溶媒回収などの問題点が発生しない。ただし、SBRやPTFEを採用した場合、金属集電体と活物質の固着力がポリビニリデンフルオライドに比べて低くなり、サイクル特性がさらに短くなるおそれがある。その他、SBRは、膨潤性が高く、スラリーの製造時に分散性を阻害する凝集現象などを誘発するおそれがある。

【0010】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的は、活物質の固着性に優れ、大容量化が可能であり、サイクル寿命特性に優れた、新規かつ改良されたりチウム二次電池用陰極およびこれを含むリチウム二次電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明のある観点によれば、金属集電体と、前記金属集電体に形成された活物質粉末、ポリオレフィン系重合体、および水溶性高分子を含む活物質層と、を含んで成るリチウム二次電池用陰極が提供される。また、本発明の他の観点によれば、金属集電体と、前記金属集電体に形成された活物質粉末、ポリオレフィン系重合体、および水溶性高分子を含む活物質層と、を含んで成るリチウム二次電池用陰極を含むリチウム二次電池が提供される。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ポリオレフィン系重合体バインダが従来のポリビニリデンフルオライドなどに比べて固着性に優れているため、少量の添加でも十分な固着性が得られる。これにより、バインダの量を減少させて活物質粉末の添加量を増加させることができ、電池の充放電容量を増大させることができる。さらに、本発明によれば、陰極中に電気不導体のバインダの含量が少なくなるため、ICの高率電流でも活物質のリチウムイオンの挿入および脱離が円滑になされ、優れたサイクル特性を得ることができる。また、本発明にかかるポリオレフィン系重合体は結晶性に優れているため、極板膨張度が減少し、これにより極板の寿命特性を向上させることが可能となる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0014】

本発明の実施の形態においては、リチウム二次電池の極板の固着力を向上させるため、活物質の固着力を増加させるバインダ物質としてポリオレフィン系エマルジョンを使用する。

【0015】

50

すなわち、本実施の形態にかかるリチウム二次電池用陰極は、金属集電体上に、活物質粉末、ポリオレフィン系重合体、および水溶性高分子を含む活物質層を有する。

【0016】

本実施の形態において、バインダは、従来のポリビニリデンフルオライドなどに比べ、固着性に優れているため、少量の添加でも十分な固着性を得ることができる。したがって、バインダの量を減少させて活物質粉末の添加量を増加させることができ、電池の充放電容量特性を向上させることができる。また、陰極中における電気不導体のバインダの割合が小さいため、電極のインピーダンスが減少し、電池の高率電流特性が向上する。また、結晶性に優れているため極板膨張度が減少する。これによりリチウム二次電池の寿命特性が改善される。

10

【0017】

ポリオレフィン系重合体の好ましい例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはこれらの混合物などがある。

【0018】

本実施の形態において、バインダは、活物質粉末100重量部(parts by weight, 重量比)に対して0.1~10重量部の範囲で含まれ、より好ましくは0.1~8重量部で含まれる。バインダの添加量が0.1未満の場合、十分な固着力を確保し難く、10重量部を超えると、容量特性が低下して好ましくない。

【0019】

水溶性高分子として、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N,N-ジメチルアクリルアミド、ポリエチレンジイミン、ポリオキシエチレン、ポリ(2-メトキシエトキシエチレン)、ポリ(3-モルピリニルエチレン)poly(3-morpyriny leethylene)、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、アミロース、およびこれらの1または2以上の混合物を採用することが好ましい。中でもCMCが水溶性高分子として最も好ましい。CMCは、増粘性が高く、優れた塗布性を有し、接着力にも優れているため、集電体からの活物質の脱落を防止し、優れたサイクル特性を得ることができる。

20

【0020】

また、本実施の形態において、水溶性高分子は、活物質粉末100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で含まれ、より好ましくは0.1~8重量部の範囲で含まれる。水溶性高分子の添加量が0.1重量部未満の場合、スラリーの粘度が低下して、塗布性が著しく低下し、活物質を金属集電体に十分決着させることができなため、活物質が金属集電体から脱落して、この結果、電池の容量が低下するおそれがある。水溶性高分子の添加量が10重量部を超えると、電極のインピーダンスが増加して、電池の塗布性が低下し、電極の柔軟性が著しく低下するなど、電氣的に好ましくない状態に陥る。水溶性高分子は主として増粘のために使用されるものである。水溶性高分子の添加量が上記の0.1~10重量部(0.1~8重量部)の範囲内であれば、電極活物質が脱落するおそれがなく、電池特性が低下するおそれがない。すなわち良好な電氣的特性が得られる。

30

40

【0021】

活物質粉末と金属集電体としては、リチウム二次電池に使用される通常の活物質と金属集電体を使用でき、下にその例を挙げる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0022】

例えば、活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵、放出可能なものが好ましく、陰極活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロビード、フラレン(fullerene)、非晶質炭素などの炭素質材料が好ましい。また、リチウムとの合金化が可能な金属物質を単独で、そしてこの金属物質と炭素質材料を混合した複合物を陰極活物質として用いるようにしてもよい。リチウムとの合金が可能な金属としては、Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Geな

50

どが例として挙げられる。

【0023】

金属集電体としては、パンチングメタル、エックスパンチングメタル、金箔、発泡金属、網状金属繊維焼結体、ニッケル箔、銅箔などが好ましい。

【0024】

また、本実施の形態にかかる陰極は導電材をさらに含むこともできる。この導電材としては、ニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボンなどが例示可能である。カーボンとしては、ケッチェンブラック (Ketjenblack)、アセチレンブラック、ファーンズブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレンなどが例示可能である。

【0025】

本実施の形態にかかるリチウム二次電池は、上で説明した陰極を含む。このリチウム二次電池は、金属集電体に対して活物質の密着性および活物質粉末同士の決着性に優れた陰極を含む。このため、充放電時、活物質粉末の体積変化による活物質粉末の脱落が防止され、充放電サイクルに伴う容量劣化が防止される。また、陰極中に不導体 (絶縁体) であるバインダの量を減少させることができる。したがって、電極のインピーダンスが低下して電池の高率電流特性が向上する。

【0026】

本実施の形態にかかるリチウム二次電池用陰極は、エマルジョン状態のポリオレフィン系重合体、水溶性高分子、および活物質粉末を水に分散させてスラリーを製造し、このスラリーを金属集電体上に塗布した後、乾燥、圧延を経て製造される。このような陰極の形態は一般にシート状陰極であるが、これに限定されるものではない。例えば、円柱状、円盤状、板状、または柱状の陰極も構成可能である。また、スラリーに金属集電体を浸漬した後、乾燥させることによって二次電池用陰極を形成することもできる。

【0027】

本実施の形態においては、水性分散液に分散される水性バインダおよび水性増粘剤が使用されるため、有機溶媒処理に必要な特別な設備が省略される。これによって、有機溶媒系バインダ分散液を使用していた従来に比して、製造コストが低下し、環境面においても有利となる。

【0028】

また、本実施の形態にかかるリチウム二次電池は、上記のように製造された陰極を含む。このリチウム二次電池は、陰極、陽極、および電解質を含み、必要に応じてセパレータを含む。

【0029】

本実施の形態にかかるリチウム二次電池は、一般的なリチウム二次電池に使用される陽極の適用が可能である。例えば、陽極活物質粉末にポリビニリデンフルオライドなどのバインダとカーボンブラックなどの導電材を混合しペースト状、扁平状に成形したものが好ましい。

【0030】

陽極物質としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 などが好ましい。また、 TiS_2 、 MoS_2 、有機ジスルファイド化合物、または有機ポリスルファイド化合物などのリチウムを吸蔵、放出可能なものを使用してもよい。また、導電材としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーンズブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレンなどの導電性助材料などが好ましい。また、バインダとしては、ポリビニリデンフルオライドの他、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性ポリマーを使用することもできる。

【0031】

陽極は、陽極活物質粉末、バインダ、および導電材を混合したスラリーを金属集電体に塗布、乾燥させた後、これをプレスすることによって成形される。

【0032】

また、セパレータとしては、一般的なリチウム二次電池に使用されるものの利用が可能

10

20

30

40

50

である。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはこれらの多層膜、ポリビニリデンフルオライド、ポリアミド、ガラス繊維などが好ましい。

【0033】

リチウム二次電解質としては、例えば、非水性溶媒にリチウム塩が溶解された有機電解液を用いることが好ましい。

【0034】

非水性溶媒としては、例えば、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、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオクサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどの非水性溶媒、またはこれら溶媒の中で2種以上を混合した混合溶媒が好ましく、特に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のいずれか一種を含むものに、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートのいずれか一種を混合したものが好ましい。この他、リチウム二次電池用溶媒として従来から知られたものを用いるようにしてもよい。

10

20

【0035】

リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ （ただし、 x および y は自然数）、 $LiCl$ 、 LiI のなかで一種または二種以上を混合したものが好ましく、特に $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ のいずれか一種を含むものが好ましい。この他、リチウム二次電池用リチウム塩として従来から知られたものを用いるようにしてもよい。

【0036】

また、電解質の他の例としては、有機電解液と、有機電解液に対して膨潤性に優れたポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアセトニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレートなどのポリマーまたはこのポリマーが含まれたポリマー電解質が挙げられる。

30

【0037】

本実施の形態にかかるリチウム二次電池は、陰極、陽極、電解質、および必要に応じてセパレータを電池ケースに封入して成るものである。図1は、本実施の形態にかかるリチウム二次電池1の分解斜視図である。このリチウム二次電池1は、円筒形のものであって、陰極2と、陽極3と、陰極2と陽極3との間に介在するセパレータ4と、陰極2、陽極3、およびセパレータ4に含浸された電解質（図示せず）と、円筒状の電池容器5と、この電池容器5を封入する封入部材6と、を主な構成部として構成される。このようなりチウム二次電池1は、陰極2、セパレータ4、および陽極3を順次積層させた後、これを螺旋状に巻き取り、電池容器5に収納することによって構成される。

40

【0038】

このように構成された本実施の形態にかかるリチウム二次電池用陰極によれば、金属集電体への陰極活物質の固着力が十分になり、充放電の進行時において、金属集電体からの陰極物質の脱落を防止することができ、従来に比して良好なサイクル特性を得ることができる。

【0039】

以下、本発明の好ましい実施例および比較例を説明する。なお、下記の実施例は、本発明の好ましい実施例であり、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

50

【実施例 1】

【0040】

陰極活物質として、人造黒鉛 9.5 重量部、ポリエチレンエマルジョン 2.5 重量部、およびカルボキシメチルセルロース (CMC) 2.5 重量部を純水 200 重量部に添加し分散させて陰極用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 1.5 g/cc の陰極板を製造した。

【0041】

LiCoC₂ 陽極活物質 90 重量部、ポリビニリデンフルオライドバインダ 5 重量部、及びスーパー-P 導電材 5 重量部を N-メチルピロリドン混合溶媒 100 重量部に添加し分散させて陽極活物質スラリーを製造した。このスラリーをアルミニウム集電体上に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 3.0 g/cc の陽極板を製造した。

10

【0042】

陽極板と陰極板との間にポリエチレンセパレータを介在させ、これを巻き取ってケースに入れた後、電解液を注入して電池を組み立てた。この際、電解液としては、1.0 M (mol/l) の LiPF₆ を溶解させたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート (3/3/4 体積比) の混合溶液を使用した。

【実施例 2】

【0043】

陰極活物質として、人造黒鉛 9.8 重量部、ポリエチレンエマルジョン 1 重量部、および CMC 1 重量部を純水 200 重量部に添加し分散させて陰極用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 1.5 g/cc の陰極板を製造した。この陰極板を使用して、その他は上記の実施例 1 と同様な方法で電池を製造した。

20

【実施例 3】

【0044】

陰極活物質として、人造黒鉛 9.5 重量部、ポリプロピレンエマルジョン 2.5 重量部、および CMC 2.5 重量部を純水 200 重量部に添加し分散させて陰極用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 1.5 g/cc の陰極板を製造した。この陰極板を使用して、その他は上記の実施例 1 と同様な方法で電池を製造した。

30

【比較例 1】

【0045】

陰極活物質として、人造黒鉛 9.7 重量部およびポリビニリデンフルオライド 3 重量部を NMP 100 重量部に添加し分散させて陰極用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 1.5 g/cc の陰極板を製造した。この陰極板を使用して、その他は上記の実施例 1 と同様な方法で電池を製造した。

【比較例 2】

【0046】

陰極活物質として、人造黒鉛 9.8 重量部、スチレンブタジエンゴム (SBR) 1 重量部、および CMC 1 重量部を純水 180 重量部に添加し分散させて陰極用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 1.5 g/cc の陰極板を製造した。この陰極板を使用して、その他は上記の実施例 1 と同様な方法で電池を製造した。

40

【比較例 3】

【0047】

陰極活物質として、改質天然黒鉛 9.5 重量部、SBR 2.5 重量部、および CMC 2.5 重量部を純水 200 重量部に添加し分散させて陰極用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布した。その後、ロールプレスで圧延を行って、合剤密度 1.5 g/cc の陰極板を製造した。この陰極板を使用して、その他は上記の実施例 1 と同様な方法で電池を製造し

50

た。

【0048】

実施例1～3および比較例1～3で製造された陰極板において、陰極合剤と銅集電体の接着性を評価するため、剥離強度を測定した。その結果を下記の表1に示す。この実験では、常温下で、2.5×3cmサイズのスコッチテープ(3M社製)を陰極板に付けた後、10cm/分の速度で90°の角度に剥がすのにかかる力を測定した。

【0049】

また、実施例1～3および比較例1～3の電池寿命を測定して下記の表1に示す。実施例1～3および比較例1～3のリチウム二次電池に対し、CC(constant current)-CV(constant voltage)条件下で800mA、4.2Vの充電電圧まで2時間30分間充電し、CC条件下で800mA、2.75Vのカットオフ電圧まで放電した。この充放電を100回繰り返し、サイクル動作による容量減少を測定して電池寿命を評価した。

【0050】

【表1】

	剥離強度 (g/mm)	寿命 (% , 100サイクル)
実施例1	2.0	94
実施例2	1.2	93
実施例3	1.9	92
比較例1	1.0	60
比較例2	0.5	89
比較例3	1.0	88

【0051】

表1に示すように、本発明の実施例1～3の陰極板は比較例1～3に対して接着性に優れており、これにより寿命特性に優れていることが確認できる。また、ポリオレフィン系重合体をバインダとして使用すれば、その量が少量であっても十分な接着力が得られることがわかる。したがって、陰極板に使用するバインダの含量を減らすことができ、これにより容量を増加させることができる。

【0052】

以上、添付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したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明は、リチウム二次電池に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】リチウム二次電池の一例を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

【0055】

- 1 リチウム二次電池
- 2 陰極
- 3 陽極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器

10

20

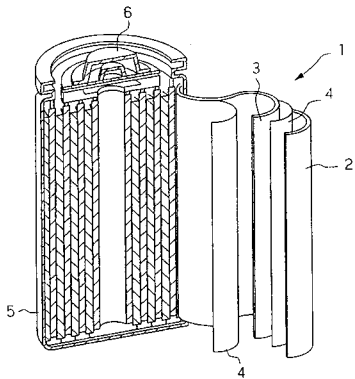
30

40

50

6 封入部材

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/74	H 0 1 M 4/74	A
H 0 1 M 4/80	H 0 1 M 4/80	C
H 0 1 M 10/40	H 0 1 M 10/40	Z

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ11 AK02 AK03 AK15 AK16 AL06 AL07 AL11
 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 CJ08 DJ07 DJ08
 DJ16 EJ01 EJ04 EJ05 EJ12 HJ01
 5H050 AA07 AA08 AA14 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA20
 CA26 CB07 CB08 CB11 CB29 DA03 DA04 DA06 DA07 DA10
 DA11 EA03 EA08 EA09 EA10 EA23 FA14 FA16 FA17 GA10
 HA01