

(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2020-9750

(P2020-9750A)

(43) 公開日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	5 H O 5 O
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	4/36	C
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2019-97792 (P2019-97792)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	令和1年5月24日 (2019.5.24)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-124541 (P2018-124541)		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
(32) 優先日	平成30年6月29日 (2018.6.29)	(71) 出願人	000003997
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		日産自動車株式会社
			神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
		(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	小林 真也
			京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
			洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	庄司 直史
			京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
			洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】エネルギー密度に優れたリチウムイオン電池用電極を提供することを目的とする。

【解決手段】電極活物質の表面の少なくとも一部が高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質と、電解液とを備えたリチウムイオン電池用電極であって、上記高分子化合物の酸価が、600～800であり、上記電解液が環状カーボネート及び／又は環状エステルを含み、上記環状カーボネートと上記環状エステルとの合計含有量が上記電解液中の溶媒重量に対して50重量%以上であり、かつ、上記電解液が電解質を1.5～4.5 mol/Lの濃度で含み、非結着体であることを特徴とするリチウムイオン電池用電極。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質の表面の少なくとも一部が高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質と、電解液とを備えたリチウムイオン電池用電極であって、
前記高分子化合物の酸価が、600～800であり、
前記電解液が環状カーボネート及び/又は環状エステルを含み、前記環状カーボネートと前記環状エステルとの合計含有量が前記電解液中の溶媒重量に対して50重量%以上であり、かつ、前記電解液が電解質を1.5～4.5mol/Lの濃度で含み、
非結着体であることを特徴とするリチウムイオン電池用電極。

【請求項 2】

前記高分子化合物の重量割合が、前記電極活物質の重量に対して0.01～1重量%である請求項1に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 3】

前記電解質が、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ である請求項1又は2に記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 4】

厚みが、150～600 μm である請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 5】

樹脂集電体を更に備える請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン電池用電極。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン電池用電極を備えることを特徴とするリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護のため、二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が鋭意行われている。二次電池としては、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン電池に注目が集まっている。

【0003】

例えば、特許文献1には、炭素数1～12の1価の脂肪族アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物及びアニオン性単量体を含んでなる単量体組成物の重合体であり、酸価が30～700である重合体を含んでなる被覆膜を構成する高分子化合物と、電解液とを組み合わせた電極を備えたリチウムイオン二次電池が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2017-160294号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の被覆膜を構成する高分子化合物は、電解液に対する膨潤度が低く、潤滑効果（活物質の位置調整能力）が小さいために、エネルギー密度が高い電極を得るには、電極作製時に高い圧力を掛ける必要がある等、改善の余地があった。

【0006】

10

20

30

40

50

以上の状況を踏まえて、本発明は、エネルギー密度に優れたリチウムイオン電池用電極を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、電極活物質の表面の少なくとも一部が高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質と、電解液とを備えたリチウムイオン電池用電極であって、上記高分子化合物の酸価が、600～800であり、上記電解液が環状カーボネート及び／又は環状エステルを含み、上記環状カーボネートと上記環状エステルとの合計含有量が上記電解液中の溶媒重量に対して50重量%以上であり、かつ、上記電解液が電解質を1.5～

10

【発明の効果】

【0008】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、エネルギー密度に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、電極活物質の表面の少なくとも一部が高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質と、電解液とを備え、上記高分子化合物の酸価が、600～800であり、上記電解液が環状カーボネート及び／又は環状エステルを含み、上記環状カーボネートと上記環状エステルとの合計含有量が上記電解液中の溶媒重量に対して50重量%以上であり、かつ、上記電解液が電解質を1.5～4.5mol/Lの濃度で含み、非結着体であることを特徴とする。

20

【0010】

本発明のリチウムイオン電池用電極では、所定の酸価を有する高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質と、環状カーボネート及び／又は環状エステルを所定量含み、電解質を1.5～4.5mol/Lの濃度で含む電解液とを備える。

このような構成とすることにより、被覆活物質を構成する高分子化合物は、電解液との親和性に優れ、高い濡れ性を有することができる。また、上記電解液は適当な粘性を有し、被覆活物質間に液膜を形成することができる。そのため、高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質は、潤滑効果（被覆活物質の位置調整能力）に優れ、移動し易くなるので、最密充填構造を形成することができる。

30

その結果、エネルギー密度に優れたリチウムイオン電池用電極を得ることができると考えられる。

【0011】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、電極活物質の表面の少なくとも一部が高分子化合物を含む被覆膜で被覆された被覆活物質を備える。

まずは、被覆膜を構成する高分子化合物（以下、単に高分子化合物ともいう）について具体的に説明する。

被覆膜を構成する高分子化合物の酸価は、600～800である。被覆膜を構成する高分子化合物の酸価が上記範囲であると、被覆活物質が、後述する電解液との親和性に優れ、かつ、高い濡れ性を有するものとしてすることができる。

40

被覆膜を構成する高分子化合物の酸価は、650～790であることが好ましく、680～780であることがより好ましく、710～780であることがさらに好ましい。

なお、本明細書における酸価は、「JIS K 0070 - 1992 化学製品の酸価、けん化価、エステル価、よう素価、水酸基価及び不けん化物の試験方法」に基づいて測定された酸価を意味する。

【0012】

酸価の調整方法としては、構成モノマーの単位重量あたりのカルボキシル基数を調整する方法、及び、カルボキシル基含有モノマーのポリマー中構成比率を調整する方法等が挙げ

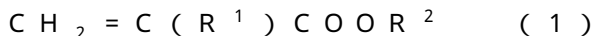
50

られる。酸価を上げる観点では、前者の調整方法では、アクリル酸、メタクリル酸等のモノマーを含有することが望ましく、後者の調整方法では、ポリマー中のアクリル酸、メタクリル酸の構成比率を上げることが望ましい。

【0013】

被覆膜を構成する高分子化合物としては、アクリルモノマー（a）を必須構成単量体とする重合体を含んでなる樹脂であることが好ましい。

被覆膜を構成する高分子化合物は、アクリルモノマー（a）としてカルボキシル基又は酸無水物基を有するモノマー（a1）及び下記一般式（1）で表されるモノマー（a2）を含む単量体組成物の重合体であることがより好ましい。



[式（1）中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数4～12の直鎖又は炭素数3～36の分岐アルキル基である。]

【0014】

カルボキシル基又は酸無水物基を有するモノマー（a1）としては、（メタ）アクリル酸（a11）、クロトン酸、桂皮酸等の炭素数3～15のモノカルボン酸；（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の炭素数4～24のジカルボン酸；アコニット酸等の炭素数6～24の3価～4価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリル酸（a11）が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

なお、本願において（メタ）アクリル酸は、メタクリル酸又はアクリル酸を意味する。

【0015】

上記一般式（1）で表されるモノマー（a2）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^1 はメチル基であることが好ましい。

R^2 は、炭素数4～12の直鎖若しくは分岐アルキル基、又は、炭素数13～36の分岐アルキル基であることが好ましい。

【0016】

（a21） R^2 が炭素数4～12の直鎖又は分岐アルキル基であるエステル化合物

炭素数4～12の直鎖アルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基が挙げられる。

炭素数4～12の分岐アルキル基としては、1-メチルプロピル基（sec-ブチル基）、2-メチルプロピル基、1,1-ジメチルエチル基（tert-ブチル基）、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基（ネオペンチル基）、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,2-ジメチルペンチル基、1,3-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、2-エチルペンチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,2-ジメチルヘキシル基、1,3-ジメチルヘキシル基、1,4-ジメチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、1,1-ジメチルヘプチル基、1,2-ジメチルヘプチル基、1,3-ジメチルヘプチル基、1,4-ジメチルヘプチル基、1,5-ジメチルヘプチル基、1,6-ジメチルヘプチル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、1-メチルノニル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチ

10

20

30

40

50

ルノニル基、8 - メチルノニル基、1, 1 - ジメチルオクチル基、1, 2 - ジメチルオクチル基、1, 3 - ジメチルオクチル基、1, 4 - ジメチルオクチル基、1, 5 - ジメチルオクチル基、1, 6 - ジメチルオクチル基、1, 7 - ジメチルオクチル基、1 - エチルオクチル基、2 - エチルオクチル基、1 - メチルデシル基、2 - メチルデシル基、3 - メチルデシル基、4 - メチルデシル基、5 - メチルデシル基、6 - メチルデシル基、7 - メチルデシル基、8 - メチルデシル基、9 - メチルデシル基、1, 1 - ジメチルノニル基、1, 2 - ジメチルノニル基、1, 3 - ジメチルノニル基、1, 4 - ジメチルノニル基、1, 5 - ジメチルノニル基、1, 6 - ジメチルノニル基、1, 7 - ジメチルノニル基、1, 8 - ジメチルノニル基、1 - エチルノニル基、2 - エチルノニル基、1 - メチルウンデシル基、2 - メチルウンデシル基、3 - メチルウンデシル基、4 - メチルウンデシル基、5 - 10
メチルウンデシル基、6 - メチルウンデシル基、7 - メチルウンデシル基、8 - メチルウンデシル基、9 - メチルウンデシル基、10 - メチルウンデシル基、1, 1 - ジメチルデシル基、1, 2 - ジメチルデシル基、1, 3 - ジメチルデシル基、1, 4 - ジメチルデシル基、1, 5 - ジメチルデシル基、1, 6 - ジメチルデシル基、1, 7 - ジメチルデシル基、1, 8 - ジメチルデシル基、1, 9 - ジメチルデシル基、1 - エチルデシル基、2 - エチルデシル基等が挙げられる。これらの中では、特に、2 - エチルヘキシル基が好ましい。

【0017】

(a22) R^2 が炭素数13 ~ 36の分岐アルキル基であるエステル化合物

炭素数13 ~ 36の分岐アルキル基としては、1 - アルキルアルキル基 [1 - メチルドデシル基、1 - ブチルエイコシル基、1 - ヘキシルオクタデシル基、1 - オクチルヘキサデシル基、1 - デシルテトラデシル基、1 - ウンデシルトリデシル基等]、2 - アルキルアルキル基 [2 - メチルドデシル基、2 - ヘキシルオクタデシル基、2 - オクチルヘキサデシル基、2 - デシルテトラデシル基、2 - ウンデシルトリデシル基、2 - ドデシルヘキサデシル基、2 - トリデシルペンタデシル基、2 - デシルオクタデシル基、2 - テトラデシルオクタデシル基、2 - ヘキサデシルオクタデシル基、2 - テトラデシルエイコシル基、2 - ヘキサデシルエイコシル基等]、3 ~ 34 - アルキルアルキル基 (3 - アルキルアルキル基、4 - アルキルアルキル基、5 - アルキルアルキル基、32 - アルキルアルキル基、33 - アルキルアルキル基及び34 - アルキルアルキル基等)、並びに、プロピレンオリゴマー (7 ~ 11量体)、エチレン / プロピレン (モル比16 / 1 ~ 1 / 11) オリゴマー、イソブチレンオリゴマー (7 ~ 8量体) 及び α - オレフィン (炭素数5 ~ 20) オリゴマー (4 ~ 8量体) 等から得られるオキソアルコールから水酸基を除いた残基のような1又はそれ以上の分岐アルキル基を含有する混合アルキル基等が挙げられる。

【0018】

被覆膜を構成する高分子化合物は、炭素数1 ~ 3の1価の脂肪族アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化合物 (a3) をさらに含んでいることが好ましい。

エステル化合物 (a3) を構成する炭素数1 ~ 3の1価の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、1 - プロパノール及び2 - プロパノール等が挙げられる。

【0019】

エステル化合物 (a3) の含有量は、電極活物質の体積変化抑制等の観点から、被覆膜を構成する高分子化合物の合計重量に基づいて、0 ~ 30重量%であることが好ましく、0 ~ 15重量%であることがより好ましく、0.1 ~ 10重量%であることがさらに好ましい。

【0020】

また、被覆膜を構成する高分子化合物は、さらに重合性不飽和二重結合とアニオン性基とを有するアニオン性単量体の塩 (a4) を含有してもよい。

重合性不飽和二重結合を有する構造としてはビニル基、アリル基、スチレニル基及び (メタ) アクリロイル基等が挙げられる。

アニオン性基としては、スルホン酸基及びカルボキシル基等が挙げられる。

重合性不飽和二重結合とアニオン性基とを有するアニオン性単量体はこれらの組み合わせ

により得られる化合物であり、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び(メタ)アクリル酸が挙げられる。

なお、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を意味する。

アニオン性単量体の塩(a 4)を構成するカチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムイオン等が挙げられる。

【0021】

アニオン性単量体の塩(a 4)を含有する場合、その含有量は、内部抵抗等の観点から、被覆膜を構成する高分子化合物の合計重量に基づいて0.1~15重量%であることが好ましく、1~15重量%であることがより好ましく、2~10重量%であることがさらに好ましい。

10

【0022】

被覆膜を構成する高分子化合物は、(メタ)アクリル酸(a 1 1)とエステル化合物(a 2 1)とを含むことが好ましく、さらにエステル化合物(a 3)を含むことがより好ましい。

特に好ましくは、(メタ)アクリル酸(a 1 1)としてメタクリル酸を用い、エステル化合物(a 2 1)として2-エチルヘキシルメタクリレートを用い、エステル化合物(a 3)としてメタクリル酸メチルを用いた、メタクリル酸、2-エチルヘキシルメタクリレート及びメタクリル酸メチルの共重合体である。

20

【0023】

被覆膜を構成する高分子化合物は、(メタ)アクリル酸(a 1 1)、上記モノマー(a 2)、炭素数1~3の1価の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物(a 3)及び必要により用いる重合性不飽和二重結合とアニオン性基とを有するアニオン性単量体の塩(a 4)を含んでなる単量体組成物を重合してなり、上記モノマー(a 2)と上記(メタ)アクリル酸(a 1 1)の重量比[上記モノマー(a 2)/上記(メタ)アクリル酸(a 1 1)]が0/100~50/50であることが好ましい。

モノマー(a 2)と(メタ)アクリル酸(a 1 1)の重量比が0/100~50/50であると、これを重合してなる重合体は、電極活物質との接着性が良好で剥離しにくく、また、後述する電解液との親和性に優れ、高い濡れ性を有することができる。

上記重量比は、5/95~40/60であることが好ましく、10/90~30/70であることがさらに好ましい。

30

【0024】

また、被覆膜を構成する高分子化合物は単量体として、カルボキシル基又は酸無水物基を有するモノマー(a 1)、上記一般式(1)で表されるモノマー(a 2)、炭素数1~3の1価の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物(a 3)及び重合性不飽和二重結合とアニオン性基とを有するアニオン性単量体の塩(a 4)の他に、物性を損なわない範囲で、モノマー(a 1)、上記一般式(1)で表されるモノマー(a 2)、及び炭素数1~3の1価の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物(a 3)と共重合可能であるラジカル重合性モノマー(a 5)が含まれていてもよい。

ラジカル重合性モノマー(a 5)としては、活性水素を含有しないモノマーが好ましく、下記(a 5 1)~(a 5 8)のモノマーを用いることができる。

40

(a 5 1)炭素数13~20の直鎖脂肪族モノオール、炭素数5~20の脂環式モノオール又は炭素数7~20の芳香脂肪族モノオールと(メタ)アクリル酸から形成されるハイドロカルビル(メタ)アクリレート

上記モノオールとしては、(i)直鎖脂肪族モノオール(トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアシルアルコール、ノナデシルアルコール、アラキジルアルコール等)、(ii)脂環式モノオール(シクロペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘプチルアルコール、シクロオクチルアルコール等)、(iii)芳香脂肪族モノオール(ベンジルアルコール等)及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

50

【 0 0 2 5 】

(a 5 2) ポリ (n = 2 ~ 3 0) オキシアルキレン (炭素数 2 ~ 4) アルキル (炭素数 1 ~ 1 8) エーテル (メタ) アクリレート [メタノールのエチレンオキサイド (以下 E O と略記) 1 0 モル付加物 (メタ) アクリレート、メタノールのプロピレンオキサイド (以下 P O と略記) 1 0 モル付加物 (メタ) アクリレート等]

【 0 0 2 6 】

(a 5 3) 窒素含有ビニル化合物

(a 5 3 - 1) アミド基含有ビニル化合物

(i) 炭素数 3 ~ 3 0 の (メタ) アクリルアミド化合物、例えば N , N - ジアルキル (炭素数 1 ~ 6) 又はジアラルキル (炭素数 7 ~ 1 5) (メタ) アクリルアミド (N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジベンジルアクリルアミド等)、ジアセトンアクリルアミド

10

(i i) 上記 (メタ) アクリルアミド化合物を除く、炭素数 4 ~ 2 0 のアミド基含有ビニル化合物、例えば N - メチル - N - ビニルアセトアミド、環状アミド [ピロリドン化合物 (炭素数 6 ~ 1 3、例えば、N - ビニルピロリドン等)]

【 0 0 2 7 】

(a 5 3 - 2) (メタ) アクリレート化合物

(i) ジアルキル (炭素数 1 ~ 4) アミノアルキル (炭素数 1 ~ 4) (メタ) アクリレート [N , N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、t - ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、モルホリノエチル (メタ) アクリレート等]

20

(i i) 4 級アンモニウム基含有 (メタ) アクリレート { 3 級アミノ基含有 (メタ) アクリレート [N , N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等] の 4 級化物 (メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の 4 級化剤を用いて 4 級化したもの) 等 }

【 0 0 2 8 】

(a 5 3 - 3) 複素環含有ビニル化合物

ピリジン化合物 (炭素数 7 ~ 1 4、例えば 2 - 又は 4 - ビニルピリジン)、イミダゾール化合物 (炭素数 5 ~ 1 2、例えば N - ビニルイミダゾール)、ピロール化合物 (炭素数 6 ~ 1 3、例えば N - ビニルピロール)、ピロリドン化合物 (炭素数 6 ~ 1 3、例えば N - ビニル - 2 - ピロリドン)

30

【 0 0 2 9 】

(a 5 3 - 4) ニトリル基含有ビニル化合物

炭素数 3 ~ 1 5 のニトリル基含有ビニル化合物、例えば (メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアルキル (炭素数 1 ~ 4) アクリレート

【 0 0 3 0 】

(a 5 3 - 5) その他の窒素含有ビニル化合物

ニトロ基含有ビニル化合物 (炭素数 8 ~ 1 6、例えばニトロスチレン) 等

【 0 0 3 1 】

(a 5 4) ビニル炭化水素

40

(a 5 4 - 1) 脂肪族ビニル炭化水素

炭素数 2 ~ 1 8 又はそれ以上のオレフィン (エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン等)、炭素数 4 ~ 1 0 又はそれ以上のジエン (ブタジエン、イソプレン、1 , 4 - ペンタジエン、1 , 5 - ヘキサジエン、1 , 7 - オクタジエン等) 等

【 0 0 3 2 】

(a 5 4 - 2) 脂環式ビニル炭化水素

炭素数 4 ~ 1 8 又はそれ以上の環状不飽和化合物、例えばシクロアルケン (例えばシクロヘキセン)、(ジ) シクロアルカジエン [例えば (ジ) シクロペンタジエン]、テルペン (例えばピネン及びリモネン)、インデン

50

【 0 0 3 3 】

(a 5 4 - 3) 芳香族ビニル炭化水素

炭素数 8 ~ 2 0 又はそれ以上の芳香族不飽和化合物、例えばスチレン、 α - メチルスチレン、ビニルトルエン、2 , 4 - ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン

【 0 0 3 4 】

(a 5 5) ビニルエステル

脂肪族ビニルエステル [炭素数 4 ~ 1 5 、例えば脂肪族カルボン酸 (モノ - 又はジカルボン酸) のアルケニルエステル (例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメトキシアセテート)]

芳香族ビニルエステル [炭素数 9 ~ 2 0 、例えば芳香族カルボン酸 (モノ - 又はジカルボン酸) のアルケニルエステル (例えばビニルベンゾエート、ジアリルフタレート、メチル - 4 - ビニルベンゾエート) 、脂肪族カルボン酸の芳香環含有エステル (例えばアセトキシスチレン)]

10

【 0 0 3 5 】

(a 5 6) ビニルエーテル

脂肪族ビニルエーテル [炭素数 3 ~ 1 5 、例えばビニルアルキル (炭素数 1 ~ 1 0) エーテル (ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル 2 - エチルヘキシルエーテル等) 、ビニルアルコキシ (炭素数 1 ~ 6) アルキル (炭素数 1 ~ 4) エーテル (ビニル - 2 - メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、3 , 4 - ジヒドロ - 1 , 2 - ピラン、2 - ブトキシ - 2 ' - ビニロキシジエチルエーテル、ビニル - 2 - エチルメルカプトエチルエーテル等) 、ポリ (2 ~ 4) (メタ) アリロキシアルカン (炭素数 2 ~ 6) (ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等)] 、芳香族ビニルエーテル (炭素数 8 ~ 2 0 、例えばビニルフェニルエーテル、フェノキシスチレン)

20

【 0 0 3 6 】

(a 5 7) ビニルケトン

脂肪族ビニルケトン (炭素数 4 ~ 2 5 、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン) 、芳香族ビニルケトン (炭素数 9 ~ 2 1 、例えばビニルフェニルケトン)

【 0 0 3 7 】

(a 5 8) 不飽和ジカルボン酸ジエステル

炭素数 4 ~ 3 4 の不飽和ジカルボン酸ジエステル、例えばジアルキルフマレート (2 個のアルキル基は、炭素数 1 ~ 2 2 の、直鎖、分岐鎖又は脂環式の基) 、ジアルキルマレエート (2 個のアルキル基は、炭素数 1 ~ 2 2 の、直鎖、分岐鎖又は脂環式の基)

30

【 0 0 3 8 】

上記 (a 5) として例示したもののうち耐電圧の観点から好ましいのは、(a 5 1) 、(a 5 2) 及び (a 5 3) である。

【 0 0 3 9 】

被覆膜を構成する高分子化合物において、カルボキシル基又は酸無水物基を有するモノマー (a 1) 、上記一般式 (1) で表されるモノマー (a 2) 、炭素数 1 ~ 3 の 1 価の脂肪族アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化合物 (a 3) 、重合性不飽和二重結合とアニオン性基とを有するアニオン性単量体の塩 (a 4) 及びラジカル重合性モノマー (a 5) の含有量は、被覆膜を構成する高分子化合物の重量を基準として、(a 1) が 5 0 ~ 1 0 0 重量 % 、(a 2) が 0 . 1 ~ 5 0 重量 % 、(a 3) が 0 ~ 5 0 重量 % 、(a 4) が 0 ~ 1 5 重量 % 、(a 5) が 0 ~ 5 0 重量 % であることが好ましい。
モノマーの含有量が上記範囲内であると、電解液との馴染み性が良好となる。

40

【 0 0 4 0 】

被覆膜を構成する高分子化合物の重量平均分子量の好ましい下限は 3 , 0 0 0 、より好ましくは 5 0 , 0 0 0 、さらに好ましくは 6 0 , 0 0 0 であり、好ましい上限は 2 , 0 0 0 , 0 0 0 、より好ましくは 1 , 5 0 0 , 0 0 0 、さらに好ましくは 1 , 0 0 0 , 0 0 0 、

50

特に好ましくは 120,000 である。

【0041】

被覆膜を構成する高分子化合物の重量平均分子量は、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略記）測定により求めることができる。

装置：Alliance GPC V2000（Waters社製）

溶媒：オルトジクロロベンゼン

標準物質：ポリスチレン

検出器：RI

サンプル濃度：3mg/ml

カラム固定相：PLgel 10 μ m、MIXED-B 2本直列（ポリマーラボラトリーズ社製）

カラム温度：135

【0042】

被覆膜を構成する高分子化合物は、公知の重合開始剤〔アゾ系開始剤〔2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル等)〕、パーオキサイド系開始剤（ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド等）等〕を使用して公知の重合方法（塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等）により製造することができる。

重合開始剤の使用量は、重量平均分子量を好ましい範囲に調整する等の観点から、モノマーの全重量に基づいて好ましくは0.01～5重量%、より好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1.5重量%であり、重合温度及び重合時間は重合開始剤の種類等に応じて調整されるが、重合温度は好ましくは-5～150、（より好ましくは30～120）、反応時間は好ましくは0.1～50時間（より好ましくは2～24時間）で行われる。

【0043】

溶液重合の場合に使用される溶媒としては、例えばエステル（炭素数2～8、例えば酢酸エチル及び酢酸ブチル）、アルコール（炭素数1～8、例えばメタノール、エタノール及びオクタノール）、炭化水素（炭素数4～8、例えばn-ブタン、シクロヘキサン及びトルエン）及びケトン（炭素数3～9、例えばメチルエチルケトン）が挙げられ、重量平均分子量を好ましい範囲に調整する等の観点から、その使用量はモノマーの合計重量に基づいて好ましくは5～900重量%、より好ましくは10～400重量%、さらに好ましくは30～300重量%であり、モノマー濃度としては、好ましくは10～95重量%、より好ましくは20～90重量%、さらに好ましくは30～80重量%である。

【0044】

乳化重合及び懸濁重合における分散媒としては、水、アルコール（例えばエタノール）、エステル（例えばプロピオン酸エチル）、軽ナフサ等が挙げられ、乳化剤としては、高級脂肪酸（炭素数10～24）金属塩（例えばオレイン酸ナトリウム及びステアリン酸ナトリウム）、高級アルコール（炭素数10～24）硫酸エステル金属塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム）、エトキシ化テトラメチルデシンジオール、メタクリル酸スルホエチルナトリウム、メタクリル酸ジメチルアミノメチル等が挙げられる。さらに安定剤としてポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等を加えてもよい。

溶液又は分散液のモノマー濃度は好ましくは5～95重量%、より好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは15～85重量%であり、重合開始剤の使用量は、モノマーの全重量に基づいて好ましくは0.01～5重量%、より好ましくは0.05～2重量%である。

重合に際しては、公知の連鎖移動剤、例えばメルカプト化合物（ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等）及び/又はハロゲン化炭化水素（四塩化炭素、四臭化炭素、塩化ベンジル等）を使用することができる。

【0045】

被覆膜を構成する高分子化合物は、該高分子化合物をカルボキシル基と反応する反応性官

能基を有する架橋剤 (A') { 好ましくはポリエポキシ化合物 (a' 1) [ポリグリシジルエーテル (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリントリグリシジルエーテル等) 及びポリグリシジリアミン (N, N - ジグリシジリアニン及び 1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジリアミノメチル)) 等] 及び / 又はポリオール化合物 (a' 2) (エチレングリコール等) } で架橋してなる架橋重合体であってもよい。

【 0 0 4 6 】

架橋剤 (A') を用いて被覆膜を構成する高分子化合物を架橋する方法としては、電極活物質を、被覆膜を構成する高分子化合物で被覆した後に架橋する方法が挙げられる。具体的には、電極活物質と被覆膜を構成する高分子化合物を含む樹脂溶液を混合し脱溶剤することにより、被覆活物質を製造した後に、架橋剤 (A') を含む溶液を該被覆活物質に混合して加熱することにより、脱溶剤と架橋反応を生じさせて、被覆膜を構成する高分子化合物が架橋剤 (A') によって架橋される反応を電極活物質の表面で起こす方法が挙げられる。

加熱温度は、架橋剤の種類に応じて調整されるが、架橋剤としてポリエポキシ化合物 (a' 1) を用いる場合は好ましくは 70 以上であり、ポリオール化合物 (a' 2) を用いる場合は好ましくは 120 以上である。

【 0 0 4 7 】

被覆膜を構成する高分子化合物は、溶解度パラメータ (以下、SP 値と略記する) が $12.0 \sim 20.0$ (cal/cm³)^{1/2} であることが好ましい。被覆膜を構成する高分子化合物の SP 値は $12.5 \sim 18.0$ (cal/cm³)^{1/2} であることがより好ましく、 $13.0 \sim 16.0$ (cal/cm³)^{1/2} であることがさらに好ましい。被覆膜を構成する高分子化合物の SP 値が $12.0 \sim 20.0$ (cal/cm³)^{1/2} であると、被覆活物質が電解液と十分に馴染むので、液膜を好適に形成することができる。

SP 値は、Fedors 法によって計算される。SP 値は、次式で表せる。

$$SP \text{ 値 } (\delta) = (\Delta H / V)^{1/2}$$

但し、式中、 ΔH はモル蒸発熱 (cal) を、 V はモル体積 (cm³) を表す。

また、 ΔH 及び V は、「POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1974, Vol. 14, No. 2, ROBERT F. FEDORS. (151 ~ 153 頁)」に記載の原子団のモル蒸発熱の合計 (ΔH) とモル体積の合計 (V) を用いることができる。

SP 値は、この数値に近いもの同士はお互いに混ざりやすく (相溶性が高い)、この数値が離れているものは混ざりにくいことを表す指標である。

【 0 0 4 8 】

被覆膜を構成する高分子化合物は、電解液 (エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) の混合溶媒 (体積比率 1 : 1) に、LiN(FSO₂)₂ を 2 mol/L の割合で溶解させて作製した電解液) に対する膨潤度が 100 ~ 150 % であることが好ましい。被覆膜を構成する高分子化合物の膨潤度は 105 ~ 140 % であることがより好ましく、105 ~ 120 % であることがさらに好ましい。被覆膜を構成する高分子化合物の膨潤度が 100 ~ 150 % であると、被覆活物質に適度な濡れ性を付与することができる。

なお、膨潤度は、以下の方法により測定することができる。

被覆膜を構成する高分子化合物を溶解した高分子化合物溶液を、水平なガラス板上に塗布して室温で半日自然乾燥を行う。次に 150 に加熱した減圧乾燥機中に 3 時間静置し、室温まで冷却した後、10 × 40 × 0.2 mm の寸法に切り出した高分子化合物を試験片とし、この試験片を上記電解液に 50 で 3 日間浸漬させて飽和吸液状態とする。

その後、試験片の吸液前後の重量変化から下記式によって膨潤度を求めることができる。

$$\text{膨潤度} [\%] = [(\text{吸液後の試験片重量} - \text{吸液前の試験片重量}) / \text{吸液前の試験片重量}] \times 100$$

【 0 0 4 9 】

被覆膜を構成する高分子化合物は、電解液（エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）の混合溶媒（体積比率 1 : 1）に、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を 2 mol / L の割合で溶解させて作製した電解液）に対する接触角が 5 ~ 30 度であることが好ましい。被覆膜を構成する高分子化合物の電解液に対する接触角は 10 ~ 25 度であることがより好ましい。接触角を上記範囲とすることにより、被覆活物質を構成する高分子化合物が十分な濡れ性を有するものとなり、潤滑効果（被覆活物質の位置調整能力）を好適に付与することができる。

なお、被覆膜を構成する高分子化合物の電解液に対する接触角は、被覆膜を構成する高分子化合物を溶解した高分子化合物溶液を、水平なガラス板上に塗布した後、乾燥して平板状に成形した後、該平板上に上記電解液を 1 μL 滴下して得た液滴について、全自動接触角計 CA-W（協和界面化学製）を用いて測定することができる。

【0050】

本発明のリチウムイオン電池用電極において被覆活物質は、電極活物質の表面の少なくとも一部に被覆膜を構成する高分子化合物を結着することで得ることができる。

なお、電池の内部抵抗等の観点から、上記被覆膜は導電助剤を含んでなることが好ましい。

【0051】

被覆膜が導電助剤を含んでなる場合、導電助剤としては、導電性を有する材料から選択されることが好ましい。

導電助剤として好ましいものとしては、金属〔アルミニウム、ステンレス（SUS）、銀、金、銅及びチタン等〕、カーボン〔グラファイト及びカーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、チャンネルブラック及びサーマルランブラック等）等〕、及びこれらの混合物等が挙げられる。

これらの導電助剤は 1 種単独で用いられてもよいし、2 種以上併用してもよい。また、これらの合金又は金属酸化物として用いられてもよい。

なかでも、電気的安定性の観点から、より好ましくはアルミニウム、ステンレス、カーボン、銀、金、銅、チタン及びこれらの混合物であり、さらに好ましくは銀、金、アルミニウム、ステンレス及びカーボンであり、特に好ましくはカーボンである。

またこれらの導電助剤としては、粒子系セラミック材料や樹脂材料の周りに導電性材料〔好ましくは、上記した導電助剤のうち金属のもの〕をめっき等でコーティングしたのもでもよい。

【0052】

導電助剤の形状（形態）は、粒子形態に限られず、粒子形態以外の形態であってもよく、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等、いわゆるフィラー系導電助剤として実用化されている形態であってもよい。

【0053】

導電助剤の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、電池の電気特性の観点から、0.01 ~ 10 μm 程度であることが好ましい。なお、本明細書中において、「粒子径」とは、導電助剤の輪郭線上の任意の 2 点間の距離のうち、最大の距離 L を意味する。「平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）等の観察手段を用い、数 ~ 数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

【0054】

被覆膜が導電助剤を含んでなる場合、被覆膜を構成する高分子化合物と導電助剤の比率は特に限定されるものではないが、電池の内部抵抗等の観点から、重量比率で被覆膜を構成する高分子化合物（樹脂固形分重量）：導電助剤が 1 : 0.01 ~ 1 : 50 であることが好ましく、1 : 0.2 ~ 1 : 3.0 であることがより好ましい。

【0055】

続いて、電極活物質について具体的に説明する。

電極活物質としては、正極活物質又は負極活物質を用いることができる。

10

20

30

40

50

正極活物質としては、リチウムと遷移金属との複合酸化物 { 遷移金属元素が 1 種である複合酸化物 (LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiAlMnO_4 、 LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 等)、遷移金属元素が 2 種である複合酸化物 (例えば LiFeMnO_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 及び遷移金属元素が 3 種類以上である複合酸化物 [例えば $\text{LiMaM}'_b\text{M}''_c\text{O}_2$ (M 、 M' 及び M'' はそれぞれ異なる遷移金属元素であり、 $a+b+c=1$ を満たす。例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 等] 等 }、リチウム含有遷移金属リン酸塩 (例えば LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 及び LiNiPO_4)、遷移金属酸化物 (例えば MnO_2 及び V_2O_5)、遷移金属硫化物 (例えば MoS_2 及び TiS_2) 及び導電性高分子 (例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン及びポリ-p-フェニレン及びポリビニルカルバゾール) 等が挙げられ、2 種以上を併用してもよい。

なお、リチウム含有遷移金属リン酸塩は、遷移金属サイトの一部を他の遷移金属で置換したものであってもよい。

【0056】

負極活物質は、リチウムイオン電池の負極活物質として用いることができるものであれば特に制限されないが、好ましいものとしては炭素系負極活物質、珪素系負極活物質が挙げられる。

珪素系負極活物質としては、例えば、酸化珪素 (SiO_x)、 $\text{Si}-\text{C}$ 複合体、 $\text{Si}-\text{Al}$ 合金、 $\text{Si}-\text{Li}$ 合金、 $\text{Si}-\text{Ni}$ 合金、 $\text{Si}-\text{Fe}$ 合金、 $\text{Si}-\text{Ti}$ 合金、 $\text{Si}-\text{Mn}$ 合金、 $\text{Si}-\text{Cu}$ 合金及び $\text{Si}-\text{Sn}$ 合金からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

$\text{Si}-\text{C}$ 複合体としては、炭化珪素、炭素粒子の表面を珪素及び / 又は炭化珪素で被覆したもの、並びに、珪素粒子、酸化珪素粒子の表面を炭素及び / 又は炭化珪素で被覆したもの等が含まれる。

珪素及び / 又は珪素化合物粒子は、単一の粒子 (一次粒子ともいう) であっても、一次粒子が凝集して得られる複合粒子 (すなわち、珪素及び / 又は珪素化合物からなる 1 次粒子が凝集して得られた 2 次粒子) を形成していてもよい。複合粒子は、珪素及び / 又は珪素化合物粒子の一次粒子がその吸着力によって凝集している場合と、一次粒子が他の材料を介して吸着することで凝集している場合がある。一次粒子が他の材料を介して結着することで複合粒子を形成する方法としては、例えば、珪素及び / 又は珪素化合物粒子の 1 次粒子と、被覆膜を構成する高分子化合物とを混合する方法が挙げられる。

【0057】

炭素系負極活物質としては、炭素系材料 [例えば黒鉛、難黒鉛化性炭素、アモルファス炭素、樹脂焼成体 (例えばフェノール樹脂及びフラン樹脂等を焼成し炭素化したもの等)、コークス類 (例えばピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークス等)]、又は、導電性高分子 (例えばポリアセチレン及びポリピロール等)、金属酸化物 (チタン酸化物及びリチウム・チタン酸化物) 及び金属合金 (リチウム-スズ合金、リチウム-アルミニウム合金、アルミニウム-マンガン合金等) 等と炭素系材料との混合物等が挙げられる。

上記炭素系負極活物質のうち、内部にリチウム又はリチウムイオンを含まないものについては、内部の一部又は全部に、リチウム又はリチウムイオンを含ませるブレード処理を施していてもよい。

【0058】

電極活物質の体積平均粒子径は、電池の電気特性の観点から $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

電極活物質の体積平均粒子径は、レーザー回折・散乱法 (マイクロトラック法ともいう) によって求めた粒度分布における積算値 50 % での粒径 (D_{v50}) を意味する。レーザー回折・散乱法とは、レーザー光を粒子に照射することによって得られる散乱光を利用して粒度分布を求める方法であり、体積平均粒子径の測定には、日機装株式会社製のマイク

10

20

30

40

50

ロトラック等を用いることができる。

【0059】

本発明のリチウムイオン電池用電極において被覆活物質は、被覆膜を構成する高分子化合物、電極活物質及び必要に応じて用いる導電助剤を混合することによって製造することができる。

被覆膜を構成する高分子化合物、電極活物質及び導電助剤を混合する順番は特に限定されず、例えば、事前に混合した被覆膜を構成する高分子化合物と導電助剤からなる樹脂組成物を電極活物質とさらに混合してもよいし、被覆膜を構成する高分子化合物、電極活物質及び導電助剤を同時に混合してもよいし、電極活物質に被覆膜を構成する高分子化合物を混合し、さらに導電助剤を混合してもよい。

10

【0060】

本発明のリチウムイオン電池用電極において被覆活物質は、電極活物質を、被覆膜を構成する高分子化合物で被覆することで得ることができ、例えば、電極活物質を万能混合機に入れて30～500rpmで撹拌した状態で、被覆膜を構成する高分子化合物を含む樹脂溶液を1～90分かけて滴下混合し、さらに必要に応じて導電助剤を混合し、撹拌したまま50～200に昇温し、0.007～0.04MPaまで減圧した後に10～150分保持することにより得ることができる。

【0061】

本発明のリチウムイオン電池用電極において被覆活物質は、該被覆活物質に潤滑効果（被覆活物質の位置調整能力）を付与する観点から、被覆膜を構成する高分子化合物の重量割合が、電極活物質の重量に対して0.01～1重量%であることが好ましい。

20

被覆膜を構成する高分子化合物の重量割合が、電極活物質の重量に対して0.05～0.75重量%であることがより好ましく、0.1～0.5重量%であることがさらに好ましい。

【0062】

電極活物質として正極活物質を用いることによりリチウムイオン電池用正極が得られ、負極活物質を用いることによりリチウムイオン電池用負極が得られる。

【0063】

本発明のリチウムイオン電池用電極は非結着体である。

ここで、非結着体とは、被覆活物質が結着剤（バインダともいう）により位置を固定されておらず、被覆活物質同士及び被覆活物質と集電体が不可逆的に固定されていないことを意味する。

30

すなわち、被覆活物質は、それぞれ外力に応じて移動できる状態である。

本発明のリチウムイオン電池用電極では、被覆活物質が位置調整能力に優れるので、最密充填構造を好適に形成することができ、エネルギー密度に優れる。

また、従来の結着剤を使用しない電極の作製過程では、電極活物質を含む電解液をプレスする工程がある。しかしながら、電極が大面積（例えば、 200cm^2 以上）である場合には、均一に高いプレス圧をかけることが困難であるため、電極を十分に高密度化することができないといった課題があった。一方、本発明のリチウムイオン電池用電極では、被覆活物質が位置調整能力に優れるので、プレス圧が低くてもエネルギー密度に優れる。

40

【0064】

リチウムイオン電池用電極が非結着体である場合、電極活物質同士は結着剤によって不可逆的に固定されていない。不可逆的な固定とは、電極活物質同士が下記の公知の溶剤乾燥型のリチウムイオン電池用結着剤によって接着固定されている状態であり、接着固定された電極活物質同士を分離するためには電極活物質同士の界面を機械的に破壊する必要がある。一方、リチウムイオン電池用電極が非結着体である場合は、電極活物質同士は不可逆的な接着固定がされていないため、電極活物質同士の界面を機械的に破壊することなく分離することができる。

【0065】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、溶剤乾燥型結着剤を含まないことが好ましい。溶

50

剤乾燥型結着剤としてはデンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレン及びポリプロピレン等の公知のリチウムイオン電池用結着剤等が挙げられる。これらの結着剤は溶剤に溶解又は分散して用いられ、溶剤を揮発、留去することで表面が粘着性を示すことなく固体化して、電極活物質同士及び電極活物質と集電体とを強固に固定するものである。

【0066】

本発明のリチウムイオン電池用電極において、電解液は、環状カーボネート及び/又は環状エステルを含み、環状カーボネートと環状エステルとの合計含有量が電解液中の溶媒重量に対して50重量%以上であり、かつ、電解質を1.5~4.5mol/Lの濃度で含む。

10

このような電解液は、適当な粘性を有するので、被覆活物質間に液膜を形成することができ、被覆活物質に潤滑効果(被覆活物質の位置調整能力)を付与することができる。

環状カーボネートと環状エステルとの合計含有量は、電解液中の溶媒重量に対して60重量%以上含むことが好ましく、70重量%以上含むことがより好ましく、80重量%以上含むことがさらに好ましい。

また、電解質は、1.8~4.0mol/Lの濃度で含むことが好ましく、2.0~3.5mol/Lの濃度で含むことがより好ましい。

なお、上記の環状カーボネートと環状エステルとの合計含有量は、以下の式により求められる値を意味する。

20

環状カーボネートと環状エステルとの合計含有量[%]=[環状カーボネート及び環状エステルの重量/(環状カーボネート及び環状エステルの重量+環状カーボネート及び環状エステル以外の溶媒の重量)]×100

【0067】

環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びブチレンカーボネート等を挙げることができる。

環状エステルとしては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン及びδ-バレロラクトン等を挙げることができる。

これらの溶媒は、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0068】

本発明のリチウムイオン電池用電極において、電解液は環状カーボネート及び環状エステル以外の溶媒を含んでもよい。

環状カーボネート及び環状エステル以外の溶媒としては、リチウムイオン電池用に用いられる非水溶媒を用いることができ、例えば、鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状又は鎖状エーテル、リン酸エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン、スルホラン及びこれらの混合物を用いることができる。

【0069】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート及びジ-n-プロピルカーボネート等が挙げられる。

40

【0070】

鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及びプロピオン酸メチル等が挙げられる。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサラン及び1,4-ジオキサン等が挙げられる。

鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン及び1,2-ジメトキシエタン等が挙げられる。

【0071】

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフ

50

ルオロメチル)、リン酸トリ(トリクロロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリパーフルオロエチル)、2-エトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン及び2-メトキシエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン等が挙げられる。

ニトリル化合物としては、アセトニトリル等が挙げられる。

アミド化合物としては、DMF等が挙げられる。

スルホンとしては、ジメチルスルホン及びジエチルスルホン等が挙げられる。

環状カーボネート及び環状エステル以外の溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0072】

電解質としては、公知の電解液に用いられているもの等が使用でき、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等の無機アニオンのリチウム塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機アニオンのリチウム塩が挙げられる。これらの内、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましいのは $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ である。

【0073】

本発明のリチウムイオン電池用電極において、集電体を構成する材料としては、銅、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル及びこれらの合金等の金属材料、並びに、焼成炭素、導電性高分子材料、導電性ガラス等が挙げられる。なかでも、軽量化、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム及び銅であり、特に好ましくは正極側がアルミニウム、負極側が銅である。また集電体は、導電性高分子材料からなる樹脂集電体であることが好ましい。

20

集電体の形状は特に限定されず、上記の材料からなるシート状の集電体、及び、上記の材料で構成された微粒子からなる堆積層であってもよい。

集電体の厚さは、特に限定されないが、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0074】

樹脂集電体を構成する導電性高分子材料としては例えば、導電性高分子や、樹脂に必要な応じて導電剤を添加したものをを用いることができる。

30

導電性高分子材料を構成する導電剤としては、被覆膜の任意成分である導電材料と同様のものを好適に用いることができる。

導電性高分子材料を構成する樹脂としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリシクロオレフィン(PCO)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂又はこれらの混合物等が挙げられる。

電氣的安定性の観点から、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルペンテン(PMP)及びポリシクロオレフィン(PCO)が好ましく、さらに好ましくはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)及びポリメチルペンテン(PMP)である。

40

【0075】

本発明のリチウムイオン電池用電極を製造する方法としては、例えば、溶媒の重量に基づいて30～60重量%の濃度で分散した被覆活物質の分散液を、集電体上にバーコーター等の塗工装置で塗布後、不織布を活物質上に静置して吸液すること等で、溶媒を除去し、必要によりプレス機でプレスする方法等が挙げられる。

【0076】

溶媒としては、イソプロパノール、1-メチル-2-ピロリドン、メチルエチルケトン、

50

D M F、ジメチルアセトアミド、N，N - ジメチルアミノプロピルアミン及びテトラヒドロフラン、上述した電解液等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

本発明のリチウムイオン電池用電極の厚みは、電池性能の観点から、1 5 0 ~ 6 0 0 μ m であることが好ましく、2 0 0 ~ 4 5 0 μ m であることがより好ましい。

【 0 0 7 8 】

本発明のリチウムイオン電池用電極を用いたリチウムイオン電池は、対極となる電極を組み合わせて、セパレータと共にセル容器に収納し、電解液を注入し、セル容器を密封することで得られる。

また、集電体の一方の面に正極を形成し、もう一方の面に負極を形成してバイポーラ（双極）型電極を作製し、バイポーラ（双極）型電極をセパレータと積層してセル容器に収納し、電解液を注入し、セル容器を密封することでも得られる。

また、正極、負極のいずれか一方に本発明のリチウムイオン電池用電極を用いてもよく、正極、負極を共に本発明のリチウムイオン電池用電極としてリチウムイオン電池としてもよい。

このような本発明のリチウムイオン電池用電極を備えることを特徴とするリチウムイオン電池もまた、本発明の一態様である。

【 0 0 7 9 】

セパレータとしては、ポリエチレン又はポリプロピレン製の多孔性フィルム、多孔性ポリエチレンフィルムと多孔性ポリプロピレンとの積層フィルム、合成繊維（ポリエステル繊維及びアラミド繊維等）又はガラス繊維等からなる不織布、及びそれらの表面にシリカ、アルミナ、チタニア等のセラミック微粒子を付着させたもの等の公知のリチウムイオン電池用のセパレータが挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 8 0 】

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特記しない限り部は重量部、%は重量%を意味する。

【 0 0 8 1 】

< 被覆膜を構成する高分子化合物の作製 >

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素ガス導入管を付した4つ口フラスコにD M F 1 5 0 . 0 部を仕込み7 5 に昇温した。次いで、メタクリル酸メチル 1 0 . 0 部、アクリル酸 9 0 . 0 部及びD M F 5 0 部を配合した単量体組成物と、2 , 2 ' - アゾビス（2 , 4 - ジメチルバレロニトリル）0 . 3 部及び2 , 2 ' - アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）0 . 8 部をD M F 3 0 部に溶解した開始剤溶液とを4つ口フラスコ内に窒素を吹き込みながら、攪拌下、滴下ロートで2時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、7 5 で反応を3時間継続した。次いで8 0 に昇温し反応を3時間継続し樹脂濃度3 0 %の共重合体溶液を得た。得られた共重合体溶液はテフロン（登録商標）製のバットに移して1 5 0 、0 . 0 1 M P a で3時間の減圧乾燥を行いD M F を留去して共重合体を得た。この共重合体をハンマーで粗粉碎した後、乳鉢にて追加粉碎して、粉末状の高分子化合物（P - 1）を得た。高分子化合物（P - 1）に使用したエステル化合物（a 1 1）及びアニオン性単量体（a 1 2）の種類と量を表1に示す。また、得られた高分子化合物について測定した酸価、重量平均分子量、S P 値、膨潤度、及び、電解液に対する接触角を表1に示す。

【 0 0 8 2 】

< 酸価測定条件 >

装置：自動滴定装置 C O M - 1 7 0 0（平沼産業社製）

J I S K 0 0 7 0 - 1 9 2 2 に記載の電位差滴定法に準じて、自動滴定装置 [C O M - 1 7 0 0（平沼産業社製）] を用いて測定した。

【 0 0 8 3 】

< 重量平均分子量の測定条件 >

装置：A l l i a n c e G P C V 2 0 0 0 (W a t e r s 社製)

溶媒：オルトジクロロベンゼン、D M F、T H F

標準物質：ポリスチレン

サンプル濃度：3 m g / m l

カラム固定相：P L g e l 1 0 u m , M I X E D - B 2 本直列 (ポリマーラボラトリー社製)

カラム温度：1 3 5

【 0 0 8 4 】

< S P 値の測定条件 >

高分子化合物の S P 値は、F e d o r s 法によって計算することができる。S P 値は、次式で表せる。

$$S P \text{ 値 } (\delta) = (\Delta H / V) ^ { 1 / 2 }$$

但し、式中、 ΔH はモル蒸発熱 (c a l) を、 V はモル体積 (c m ³) を表す。

また、 ΔH 及び V は、「P O L Y M E R E N G I N E E R I N G A N D S C I E N C E , 1 9 7 4 , V o l . 1 4 , N o . 2 , R O B E R T F . F E D O R S . (1 5 1 ~ 1 5 3 頁) 」に記載の原子団のモル蒸発熱の合計 (ΔH) とモル体積の合計 (V) を用いた。

【 0 0 8 5 】

< 膨潤度の測定条件 >

高分子化合物を D M F に溶解させて高分子化合物溶液を得た。その後、得られた高分子化合物溶液を水平なガラス板上に塗布して室温で半日自然乾燥を行った。次に 1 5 0 に加熱した減圧乾燥機中に 3 時間静置し、室温まで冷却した後、1 0 × 4 0 × 0 . 2 m m の寸法に切り出した高分子化合物を試験片とし、この試験片を後述する電解液 (X - 1) に 5 0 で 3 日間浸漬させて飽和吸液状態の高分子化合物を準備した。

試験片の吸液前後の重量変化から下記式によって膨潤度を求めた。

$$\text{膨潤度} [\%] = [(\text{吸液後の試験片重量} - \text{吸液前の試験片重量}) / \text{吸液前の試験片重量}] \times 1 0 0$$

【 0 0 8 6 】

< 電解液に対する接触角の測定条件 >

高分子化合物を D M F に溶解させて高分子化合物溶液を得た。得られた高分子化合物溶液を水平なガラス板上に塗布した後、乾燥を行い、平板状に成形した。その後、平板状に成形された高分子化合物上に後述する電解液 (X - 1) を 1 μ L 滴下して得た液滴について、全自動接触角計 C A - W (協和界面化学製) を用いて接触角を測定した。

【 0 0 8 7 】

エステル化合物 (a 1 1) 及びアニオン性単量体 (a 1 2) の種類と量を表 1 に記載したように変更したこと以外は、高分子化合物 (P - 1) と同様にを行い、高分子化合物 (P - 2) ~ (P - 5) を得た。

【 0 0 8 8 】

10

20

30

【表 1】

単量体	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
エステル化合物 (a11)	—	—	41.7	49.0	17.0
メタクリル酸2-エチルヘキシル メタクリル酸メチル	10.0	—	16.6	—	—
アニオン性単量 体(a12)	90.0	100.0	—	51.0	83.0
メタクリル酸	—	—	41.7	—	—
酸価	710	780	270	400	640
重量平均分子量	65,000	76,000	60,000	56,000	55,000
SP値(δ)	13.6	14.0	10.5	12.0	13.2
膨潤度(%)	110	115	105	180	105
電解液に対する接触角(°)	19.5	17.7	41.0	30.5	21.3

【0089】

< 電解液の作製 >

エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶媒(体積比率1:1)にLiN(FSO₂)₂を2.0mol/Lの割合で溶解させて電解液(X-1)を作製した。

【0090】

エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶媒(体積比率1:1)にLiN(FSO₂)₂を3.5mol/Lの割合で溶解させて電解液(X-2)を作製した。

【0091】

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比率1:1)にLiN(FSO₂)₂を1.8mol/Lの割合で溶解させて電解液(X-3)を作製した。

【0092】

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比率

10

20

30

40

50

1 : 2) に $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を 2.0 mol/L の割合で溶解させて電解液 (X - 4) を作製した。

【 0 0 9 3 】

エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) の混合溶媒 (体積比率 1 : 1) に $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を 1.0 mol/L の割合で溶解させて電解液 (X - 5) を作製した。

【 0 0 9 4 】

エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) の混合溶媒 (体積比率 1 : 1) に $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を 5.0 mol/L の割合で溶解させて電解液 (X - 6) を作製した。

【 0 0 9 5 】

< 実施例 1 >

[被覆活物質の作製]

電極活物質粉末 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末、体積平均粒子径 $4 \mu\text{m}$) 100 部を万能混合機ハイスピードミキサー FS 25 [アーステクニカ製] に入れ、室温、 720 rpm で撹拌した状態で、上記で得られた高分子化合物 (P - 1) を DMF に 3.0 重量 % の濃度で溶解して得られた高分子化合物溶液 10.0 部を 2 分かけて滴下し、さらに 5 分撹拌した。

次いで、撹拌した状態で導電剤としてアセチレンブラック [電気化学工業 (株) 製 デンカブラック (登録商標)] 6.2 部を分割しながら 2 分間で投入し、30 分撹拌を続けた。その後、撹拌を維持したまま 0.01 MPa まで減圧し、次いで撹拌と減圧度を維持したまま温度を 150°C まで昇温し、撹拌、減圧度及び温度を 8 時間維持して揮発分を留去した。得られた粉体を目開き $212 \mu\text{m}$ の篩いで分級し、実施例 1 に係る被覆活物質を得た。

【 0 0 9 6 】

[樹脂集電体の作製]

2 軸押出機にて、ポリプロピレン [商品名「サンアロマー PL 500 A」、サンアロマー (株) 製] 70 部、カーボンナノチューブ [商品名：「Fl o Tube 9000」、CNano 社製] 25 部及び分散剤 [商品名「ユーメックス 1001」、三洋化成工業 (株) 製] 5 部を 200°C 、 200 rpm の条件で溶融混練して樹脂混合物を得た。

得られた樹脂混合物を、Tダイ押出しフィルム成形機に通して、それを延伸圧延することで、膜厚 $100 \mu\text{m}$ の樹脂集電体用導電性フィルムを得た。次いで、得られた樹脂集電体用導電性フィルムを ($17.0 \text{ cm} \times 17.0 \text{ cm}$) となるように切断し、片面にニッケル蒸着を施した後、電流取り出し用の端子 ($5 \text{ mm} \times 3 \text{ cm}$) を接続した樹脂集電体を得た。

【 0 0 9 7 】

[リチウムイオン電池用電極 (正極) の作製]

電解液 (X - 1) 42 部と炭素繊維 [大阪ガスケミカル (株) 製 ドナカーボ・ミルド S - 243 : 平均繊維長 $500 \mu\text{m}$ 、平均繊維径 $13 \mu\text{m}$: 電気伝導度 200 mS/cm] 4.2 部とを遊星撹拌型混合混練装置 { あわとり練太郎 [(株) シンキー製] } を用いて 2000 rpm で 5 分間混合し、続いて上記電解液 30 部と上記の被覆活物質 206 部を追加した後、更にあわとり練太郎で 2000 rpm で 2 分間混合し、上記電解液を 20 部を更に追加した後あわとり練太郎による撹拌を 2000 rpm で 1 分間行い、更に電解液 (X - 1) 2.3 部を更に追加した後あわとり練太郎による撹拌を 2000 rpm で 2 分間混合して、電極活物質スラリーを作製した。得られた電極活物質スラリーを活物質目付量が 80 mg/cm^2 となるよう、上記樹脂集電体の片面に塗布し、 1.4 MPa の圧力で約 10 秒プレスし、厚みが $340 \mu\text{m}$ の実施例 1 に係るリチウムイオン電池用電極 ($16.2 \text{ cm} \times 16.2 \text{ cm}$) を作製した。

【 0 0 9 8 】

[リチウムイオン電池の作製]

10

20

30

40

50

得られた正極活物質電極を、セパレータ（セルガード製 # 3 5 0 1）を介し、対極 L i 金属と組み合わせ、ラミネートセルを作製した。

【 0 0 9 9 】

< エネルギー密度の評価 >

得られたリチウムイオン電池用電極について、電極単位体積（ cm^3 ）当たりの放電容量を測定し、 $470 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上であったものを○と評価し、 $470 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 未満であったものを×と評価した。

ここで放電容量は、得られた電池を、25 に温調した恒温槽に入れ、0.5 C で C C C V 充電（上限 4.2 V、電流値 5 % カット）、0.5 C で C C 放電（下限 2.5 V）と充放電した際の放電容量を指す。

10

【 0 1 0 0 】

高分子化合物の種類及び電極活物質に対する重量割合、電解液の種類を表 2 に記載したように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 5 に係るリチウムイオン電池用電極を得た。

また、得られた電極活物質スラリーを活物質目付量が $160 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるよう、樹脂集電体の片面に塗布したこと以外は実施例 6 と同様にして実施例 8 に係るリチウムイオン電池用電極を得た。

実施例 1 と同プレス条件で到達した電極の厚みは、表 2、表 3 に記載通りとなった。

なお、高分子化合物の電極活物質に対する重量割合は、高分子化合物を溶解させる溶媒の量を変更することで調整した。

20

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	P-1	P-1	P-2	P-2	P-5	P-1	P-1	P-1
高分子化合物	種類							
	電極活物質に対する重量割合(%)							
	酸価							
電解液	種類							
	電解液中の溶媒重量に対する環状カーボネートと環状エステルとの合計含有量(%)							
	電解質の濃度(mol/L)							
	電極の厚み(μm)							
	放電容量(mAh/cm ³)							
	エネルギー密度の評価							

【 0 1 0 2 】

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
種類	P-3	P-4	P-1	P-1	P-1
電極活物質に対する重量割合(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
酸価	270	400	710	710	710
種類	X-1	X-1	X-4	X-5	X-6
電解液中の溶媒重量に対する環状カーボネートと環状エステルとの合計含有量(%)	100	100	40	100	100
電解質の濃度(mol/L)	2.0	2.0	2.0	1.0	5.0
電極の厚み(μm)	370	360	372	365	358
放電容量(mAh/cm ³)	450	460	448	456	448
エネルギー密度の評価	x	x	x	x	x

【0103】

実施例に係るリチウムイオン電池用電極では、エネルギー密度に優れることが確認された。

一方、比較例に係るリチウムイオン電池用電極では、エネルギー密度が不十分であった。

【産業上の利用可能性】

【0104】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、特に、携帯電話、パーソナルコンピューター、ハイブリッド自動車及び電気自動車用に用いられるリチウムイオン電池用等の電極として有用である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 中嶋 勇輔
京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
- (72)発明者 堀江 英明
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 小松 秀行
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 渡邊 学
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 赤間 弘
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H050 AA08 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CA20 CA22
CA25 CA26 CB01 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 CB20
CB25 CB29 DA09 EA08 EA10 EA23 FA18 HA00 HA01 HA02
HA04