

(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2005-203370

(P2005-203370A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

5 H O 2 9

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/38

Z

5 H O 5 0

H O 1 M 4/48

H O 1 M 4/48

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/62

H O 1 M 4/62

Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-5284 (P2005-5284)
(22) 出願日 平成17年1月12日 (2005.1.12)
(31) 優先権主張番号 2004-003573
(32) 優先日 平成16年1月17日 (2004.1.17)
(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 100072349
弁理士 八田 幹雄
(74) 代理人 100110995
弁理士 奈良 泰男
(74) 代理人 100111464
弁理士 齋藤 悦子
(74) 代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
(72) 発明者 朴 晋 煥
大韓民国ソウル特別市中区新堂3洞 南山
タウンアパート25棟403号
最終頁に続く

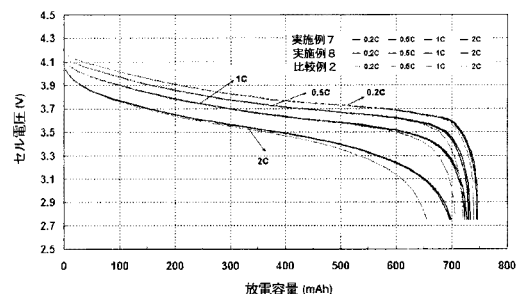
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用アノード及びそれを利用したリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電極物質間及び電極物質と集電体との接着力を画期的に向上させることによって、極板製造工程で接着力不足によって生じる不良を減らし、電池の性能向上に寄与するリチウム二次電池用アノードを提供する。

【解決手段】リチウムを吸蔵・放出できる活物質材料と、合成ゴム系ラテックス型バインダー、セルロース系バインダー、及びアクリルアミド系水溶性高分子を含むバインダーとを含有するリチウム二次電池用アノードが提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出できる活物質材料と、
合成ゴム系ラテックス型バインダー、セルロース系バインダー、及びアクリルアミド系水溶性高分子を含むバインダーと、を含有するリチウム二次電池用アノード。

【請求項 2】

前記活物質材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、及び炭素繊維よりなる群から選択される炭素材料；Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、P、Ge、PbまたはTiを含むリチウム合金；前記炭素材料と前記リチウム合金との複合化合物；並びに、リチウム窒化物、よりなる群から選択された1種以上を含む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アノード。 10

【請求項 3】

前記炭素材料は、錫酸化物、ケイ素酸化物、燐、ホウ素または非晶質カーボンをさらに添加して改質されてなることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用アノード。

【請求項 4】

前記合成ゴム系ラテックス型バインダーは、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロプレナムゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス、及び変性ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスよりなる群から選択された1種以上を含む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アノード。 20

【請求項 5】

前記セルロース系バインダーは、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、及びヒドロキシエチルセルロースよりなる群から選択された1種以上を含む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アノード。

【請求項 6】

前記アクリルアミド系水溶性高分子は、ポリアクリルアミド、ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)、及びポリメタクリルアミドよりなる群から選択された1種以上を含む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アノード。

【請求項 7】

前記アクリルアミド系水溶性高分子の量は、アノード組成物の総質量を基準として0.1～1.0質量%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アノード。 30

【請求項 8】

請求項1ないし7のうちいずれか1項に記載のリチウム二次電池用アノードを使用して製造されたことを特徴とするリチウム二次電池。

【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に関する。さらに詳細には、電極物質間及び電極物質と集電体との接着力を向上させて、リチウム二次電池用アノードの特性及び電池性能を向上させるリチウム二次電池用アノード、及びそれを利用したリチウム二次電池に関する。 40

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、携帯用個人情報端末機(PDA)、ノート型パソコン、デジタルカメラ、カムコーダ、MP3などの携帯用電子機器または電気自動車などの電源として、充電及び放電を繰り返して使用する二次電池の需要が指数関数的に増加している。特に、それら製品の携帯性は二次電池により左右されるので、高性能電池への要求は非常に大きい。それら二次電池のうちリチウム二次電池は、既存の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-亜鉛電池と比較して、単位質量当りエネルギー密度が3倍ほど高く、急速充電が可能なために、韓国内外で研究開発が活発に行われている。 50

【0003】

リチウム二次電池で用いられるカソード活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_4 などのリチウム含有転移金属酸化物や MoS_2 などのカルコゲン化合物が検討されている。アノード活物質としては、リチウム金属やその合金、黒鉛質または炭素質の炭素材料などが使われている。リチウム金属をアノードとして使用する場合には、電池の充放電時にリチウムが溶解・析出を繰り返すことによりリチウム金属の体積変化が発生し、リチウム金属の表面から局部的にリチウムが析出されて、針状のデントライト析出物を形成する。このような針状のデントライト析出物は、デッドリチウムとして作用して充放電効率を低下させるだけでなく、カソードと接触して内部短絡を発生させるという問題点もある。

10

【0004】

このような問題を解決するためにリチウムを可逆的に吸蔵・放出できる材料として、黒鉛質または炭素質の炭素材料、リチウム合金、金属粉末、金属酸化物または金属硫化物が、アノード材料として検討されている。しかし、リチウム合金をシート状に加工した電極をアノードとして利用して電池を作った場合、充放電を繰り返すと、シート状合金が微細化して集電性が低下し、充放電サイクル特性が劣化する問題がある。

【0005】

一方、金属粉末、炭素材料、金属酸化物または金属硫化物などの粉末を利用してシート状電極を作成する場合は、通常、それらの材料単独では電極を形成しえないために、バインダーを添加してシート状電極の電極が形成される。例えば、炭素材料に対しては、弾性を持つゴム系の高分子材料をバインダーとして添加してアノードを形成する方法が、特許文献1に開示されている。

20

【0006】

現在リチウム二次電池用アノードの製造に使われるバインダーは、人体に有害な物質であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)よりなる有機溶媒を使用する。このため、製造工程が複雑で、種々の工程での設備の使用が要求されており、有機溶媒を使用した際に汚染源の排出により環境汚染を引き起こす問題点を抱いている。このような問題点を解決するために、水を溶媒とし、合成ゴム系ラテックス型バインダー及びセルロース系増粘剤を使用して、水系アノードの活物質スラリーを製造する方法が、特許文献2に開示されている。

30

【0007】

しかし、水系アノードに使用する合成ゴム系ラテックス型バインダー及びセルロース系増粘剤だけでは、電極物質間及び電極物質と集電体との接着力が不十分で、水系アノードスラリーを銅集電体にコーティングした後にロールプレスを使用して圧延する工程で、電極物質がアノードから脱離してロールプレスに粘着される現象が発生する。ロールプレスに粘着された電極物質は、以後の圧延工程でアノード表面を掻いて不良を引き起こす。また、圧延工程以後に電極を巻き取ってリチウム二次電池を組立てる工程でも、電極が折れる部位で電極物質がアノードから脱離する問題点がある。また、接着力の足りないアノードを使用したリチウム二次電池では、アノード活物質と銅集電体との電氣的接触が悪くて高率放電時に放電容量が減少する問題点がある。

40

【0008】

そこで、合成ゴム系ラテックス型バインダー及びセルロース系増粘剤を使用する水系アノードの接着力不足を解決するための研究が進められた。接着力を高めるためには、合成ゴム系ラテックス型バインダーの使用量を増やせばよいが、アノードのエネルギー密度が低下し、また、炭素材料間の電子伝導性も阻害され、全体として電池の性能が低下してしまう。このため、使用量を制限せざるをえない。これを受けて、カルボキシメチルセルロース(CMC)系増粘剤の物性を変化させることによって、全体的な結合力を増加させようとする試みがなされている。

【0009】

例えば、特許文献3には、エーテル化度が0.5～1であり、平均重合度が300～1

50

800であるCMC及び高分子ラテックスを含有するバインダーを使用することによって、接着力を高める方法が開示されている。特許文献4には、ブタジエン含有ゴム及びエーテル化度の値が0.65より大きいCMCを含有するバインダーを使用することによって、電極物質と集電体との接着力を高める方法が開示されている。前記技術は、CMCのエーテル化度の適正值を求め、電極物質間及び電極物質と集電体との接着力を向上させようとする試みであるが、接着力の向上が十分ではなく、圧延工程で電極物質がアノードから脱離してロールプレスに粘着されるといった問題は依然として解決されていない。

【特許文献1】特開平4-255760号公報

【特許文献2】特開平5-74461号公報

【特許文献3】特開1999-067213号

【特許文献4】特開2002-237305号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、本発明が解決しようとする第1の技術的課題は、電極物質間及び電極物質と集電体との接着力を画期的に向上させることによって、極板製造工程、特に圧延工程で接着力不足によって生じる不良を減らし、電池の性能向上に寄与するリチウム二次電池用アノードを提供することである。

【0011】

本発明が解決しようとする第2の技術的課題は、前記リチウム二次電池用アノードを採用したリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明においては、前記第1の技術的課題を達成するために、リチウムを吸蔵・放出できる活物質材料と、合成ゴム系ラテックス型バインダー、セルロース系バインダー、及びアクリルアミド系水溶性高分子を含むバインダーとを含有するリチウム二次電池用アノードが提供される。

【0013】

また、本発明においては、前記第2の技術的課題を達成するために、前記リチウム二次電池用アノードを使用して製造されたことを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0014】

本発明においては、電極物質間及び電極物質と集電体との接着力を画期的に向上させることによって、極板製造工程、特に圧延工程で接着力不足によって生じる不良を減らすことができる。また、電極物質と集電体との界面抵抗を減少させることによって高率放電性能を向上させうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

本発明のリチウム二次電池用アノードは、炭素材料などのアノード活物質材料に、合成ゴム系ラテックス型バインダー、セルロース系バインダー及びアクリルアミド系水溶性高分子を含む混合バインダーを添加して形成されたアノード組成物を利用して製造されたことを特徴とする。前記混合バインダーを使用することにより、電極製造工程を安定化させることができ、電極材料の分散性及び結着性を向上させることができる。

【0017】

本発明に使われるアノード活物質は特に制限されず、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス及び炭素繊維よりなる群から選択されたいずれか一つの炭素材料；Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、P、Ge、PbまたはTiを含むリチウム合金；前記炭素材料と前記リチウム合金との複合化合物；並びにリチウム窒化物よりなる群から選択され

10

20

30

40

50

た1種以上を含むことが好ましい。前記炭素材料の場合には、錫酸化物、ケイ素酸化物、
燐、ホウ素または非晶質カーボンをさらに添加して改質してもよい。

【0018】

また、本発明に使われるアノードの集電体としては、リチウム電池に化学変化を起こさない電気伝導体ならばいかなるものでも可能である。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、銅や前記ステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀を付着処理させたものなどが利用される。特にアノードの集電体として銅または銅合金が望ましいが、銅が最も望ましい。

【0019】

本発明に使われる合成ゴム系ラテックス型バインダーは、スチレンブタジエンゴム（SBR）ラテックス、ニトリルブタジエンゴム（NBR）ラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス、及び変性ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスよりなる群から選択された1種以上を含むことが好ましい。このような高分子ラテックスは、水系分散体よりなっていることが望ましく、その含有量は、電極活物質100質量部に対して固形分で0.1～20質量部が使われることが望ましい。0.1質量部未満である時には集電体などへの良好な接着力が得られない恐れがあり、20質量部を超過する時には電池特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0020】

前記セルロース系バインダーは、カルボキシメチルセルロース（CMC）、カルボキシエチルセルロース、及びヒドロキシエチルセルロースよりなる群から選択された1種以上を含むことが好ましい。前記セルロース系バインダーのうち特に望ましいものはCMCであり、セルロースの水酸基にカルボキシメチル基が置換されてエーテル結合されているものをいう。一般的に末端のカルボキシル基はNa、K、Ca、NH₄に置換されている。CMCは、例えば、パルプにクロロ酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとを反応させて製造される。パルプ中のセルロースは、無水グルコース単量体単位が結合されている多糖類であり、1グルコース単量体単位中に3個のヒドロキシ基を持つ。したがって、クロロ酢酸ナトリウムと反応できる箇所が理論的には3箇所があるが、前記クロロ酢酸ナトリウムの量を調節することにより、いろいろな物性の差があるカルボキシメチルセルロースを作ることができる。このように製造されたCMCには多量の塩化ナトリウムなどの不純物が含まれているために、水媒法、硫酸精製法などを利用して精製して使用するとよい。

【0021】

本発明においてCMCを使用する時は、そのエーテル化度は0.5以上であることが好ましい。エーテル化度とは、CMCの水溶性を把握する指標となり、既に言及したように、3個のヒドロキシ基のうちいくつかがカルボキシメチル基に置換されたかを表す。したがって、その値は理論的に最大3まで可能であり、0.5以上になって初めて水に溶解されうる。一方、前記CMCの平均重合度は特に制限されないが、粘着性を考慮すれば300以上であることが望ましく、粘度が高すぎないように1800以下であることが良い。

【0022】

一方、前記セルロース系バインダーの含有量は、電極活物質100質量部を基準として固形分で0.1～20質量部であることが好ましい。0.1質量部未満である場合には、電極活物質の分散性及び接着性が満足すべきものではなくなる恐れがある。20質量部を超える場合には、電池性能に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0023】

また、好ましくは、前記アクリルアミド系水溶性高分子は、ポリアクリルアミド、ポリ（N，N－ジメチルアクリルアミド）、及びポリメタクリルアミドよりなる群から選択された1種以上を含む。前記アクリルアミド系水溶性高分子の重量平均分子量は500～1,000,000であることが好ましい。重量平均分子量が500未満である場合には接着性が落ちる恐れがあり、1,000,000を超える場合には粘度が高くなりすぎる恐れがある。前記アクリルアミド系水溶性高分子は、分子内に存在するアクリル基により、

10

20

30

40

50

合成ゴム系ラテックス型バインダー及びセルロース系バインダーとの親和力に優れ、それ自体の接着特性も優れる。

【0024】

また、前記アクリルアミド系水溶性高分子の量は、アノード組成物総質量を基準として0.1～1.0質量%であることが望ましい。0.1質量%未満である場合には、接着力向上の効果が十分でなくなる恐れがある。1.0質量%以上である場合には、アノード組成物全体におけるアノード活物質が占める質量が減って導電性が低下し、リチウム二次電池のエネルギー密度及び高率放電特性が落ちる恐れがある。

【0025】

本発明のリチウム二次電池は、リチウム複合酸化物を含むカソード、有機電解液、セパレータ、及び本発明のアノードを含むことを特徴とする。 10

【0026】

前記リチウム二次電池の製造方法は以下の通りである。ただし、以下の説明に本発明が限定されるわけではない。

【0027】

まず、カソード活物質、導電剤、バインダー及び溶媒を混合してカソード活物質組成物を準備し、このカソード活物質組成物をアルミニウム集電体上に直接コーティング及び乾燥してカソード極板を準備する。前記カソード活物質組成物を別の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムをアルミニウム集電体上にラミネートしてカソード極板を製造することも可能である。 20

【0028】

前記カソード活物質としては、リチウム含有金属酸化物、特に $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 、($X=0-0.2$, $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$, $Y=0.001-0.02$)、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$) などを使用することが望ましい。そして、導電剤としてはカーボンブラックを使用することが望ましく、バインダーとしては、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレンまたはそれらの混合物を使用することが望ましい。この時、カソード活物質、導電剤、バインダー及び溶媒の含有量はリチウム二次電池で通常的に使用するレベルとすればよい。 30

【0029】

前述したカソード極板の製造時と同じく、本発明のアノード極板はまず、水を溶媒としてアノード活物質材料、合成ゴム系ラテックス型バインダー、セルロース系バインダー、及びアクリルアミド系水溶性高分子を混合してアノード活物質組成物スラリーを製造する。これを銅集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストし、その支持体から剥離させたアノード活物質フィルムを銅集電体にラミネートして製造できる。

【0030】

一方、セパレータとしては、リチウム二次電池で通常用いられるものを使用可能である。すなわち、リチウムイオン電池の場合にはポリエチレン、ポリプロピレンのような巻き取り可能なセパレータが使用され、リチウムポリマー電池の場合には有機電解液含浸能力に優れたセパレータが使用される。このようなセパレータは、例えば、下記の方法によって製造可能である。 40

【0031】

高分子樹脂、充填剤、可塑剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を備える。このセパレータ組成物を電極上に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成する。または、セパレータ組成物を支持体上にキャストし及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極上部にラミネートする。

【0032】

高分子樹脂は特に限定されず、電極板のバインダーに使われる物質はいずれも使用可能である。例えば、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリ 50

ビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物が挙げられる。その中でも、特にヘキサフルオロプロピレン含有量が8ないし25質量%であるビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンコポリマーを使用することが望ましい。

【0033】

一方、有機電解液はリチウム塩及び有機溶媒を含む。リチウム塩は、格子エネルギーが小さく、解離度が高くてイオン伝導性に優れ、かつ熱安定性及び耐酸化性の良いものを使用することが望ましい。それらは、単独または混合物として使用されうる。リチウム塩の濃度は0.4Mないし1.5Mであることが望ましい。有機電解液内でリチウム塩のイオン伝導度は、前記範囲で最も高く現れるためである。本発明で使用できるリチウム塩は、
10
リチウム二次電池で通常的に使われるものならば特に制限されず、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 及び LiAsF_6 よりなる群から選択されるいずれか一つでありうる。

【0034】

また前記有機溶媒は、イオンの解離度を高めてイオンの伝導を円滑にするために、誘電率（極性）が大きくて低粘度を持つだけでなく、リチウム金属に対する反応性の低いものを使用することが好ましい。一般的には、高誘電率、高粘度を持つ溶媒と、低誘電率、低粘度を持つ溶媒とで構成された2種以上の混合溶液を使用することが望ましい。例えば、
20
ポリエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートよりなる群から選択された環型カーボネートと、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートよりなる群から選択された鎖型カーボネートの混合物であることが望ましい。

【0035】

前記のようなカソード極板とアノード極板との間にセパレータを配置して電池構造体を形成する。このような電池構造体を巻き取るかまたは折り曲げて円筒形電池ケースまたは角形電池ケースに入れた後、有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成される。または、前記電池構造体をバイセル構造で積層した後、それを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をパウチに入れて密封すれば、リチウムポリマー電池が完成される。

【実施例】

【0036】

以下、本発明の望ましい実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれにより制限されるものではない。

【0037】

（実施例1）アノードの製造

人造黒鉛粉末97質量%（日本炭素（株）製）、スチレンブタジエンラバー1.4質量%、CMCナトリウム塩1.5質量%、ポリアクリルアミド0.1質量%になるようにアノード組成物を準備した。次いで、CMCナトリウム塩を、1質量%水溶液になるように蒸留水を加えて攪拌して溶かした。前記CMCナトリウム塩水溶液に、あらかじめ称量した黒鉛粉末とスチレンブタジエンラバーとポリアクリルアミドとを混合し、それに蒸留水及びセラミックボールを付加した後、プラスチック瓶に入れて10時間よく混練させた。この混合物を、厚さ12 μm の銅箔上に300 μm 間隔のドクターブレードでキャスト
40
ングしてアノードを得た。それを約90℃オーブンに入れて約10時間乾燥した後、その極板を再びロールプレッシングし、かつ所定寸法に切断して120 μm 厚さのアノードを製造した。

【0038】

（実施例2）アノードの製造

人造黒鉛粉末97質量%、スチレンブタジエンラバー1.2質量%、CMCナトリウム塩1.5質量%、ポリアクリルアミド0.3質量%になるようにアノード組成物を準備したことを除いては、実施例1と同じ方法でアノード極板を製造した。

【0039】

（実施例3）アノードの製造

10

20

30

40

50

人造黒鉛粉末 96 質量%、スチレンブタジエンラバー 1.5 質量%、CMC ナトリウム塩 1.5 質量%、ポリアクリルアミド 1.0 質量%になるようにアノード組成物を準備したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でアノード極板を製造した。

【0040】

(実施例 4) アノードの製造

スチレンブタジエンラバー 1.4 質量%の代わりにニトリルブタジエンラバー 1.4 質量%を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でアノード極板を製造した。

【0041】

(実施例 5) アノードの製造

ポリアクリルアミド 0.1 質量%の代わりにポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド) 0.1 質量%を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でアノード極板を製造した。

【0042】

(実施例 6) アノードの製造

CMC 1.5 質量%の代わりにカルボキシエチルセルロース 1.5 質量%を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でアノード極板を製造した。

【0043】

(実施例 7～実施例 12) リチウム二次電池の製造

まずカソードは、 LiCoO_2 96 質量%、バインダーとして P V D F 2 質量%及び電子の移動を改善するためのカーボン導電剤 2 質量%を混合し、それに N-メチルピロリドン (NMP) 及びセラミックボールを付加した後、その混合物をプラスチック瓶に入れて 10 時間よく混練させた。そして、15 μm 厚さのアルミニウム箔上に 250 μm 間隔のドクターブレードでキャストイングを実施してカソード極板を得た。それを約 110 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンに入れて約 12 時間乾燥して NMP を完全に揮発させた後、それを再びロールプレッシングして所定寸法に切断して、厚さ 95 μm のカソード極板の製造を完了した。

【0044】

セパレータとしては、厚さ 20 μm のポリエチレン/ポリプロピレン多孔性膜 (米国 H o e s t C e l l a n e s e 社製) を使用した。

【0045】

前記カソード極板と実施例 1～6 で製造されたアノード極板との間に前記多孔性セパレータを配置し、それを巻き取って電池組立体を作った。このジェリーロール方式で巻き取られた電池組立体をアルミニウム角形電池ケースに入れた後、非水系電解液を注入し密封して 720 m A h 級リチウム二次電池を完成した。

【0046】

前記非水系電解液としては、1.1 M 濃度の LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネート (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) / プロピレンカーボネート (PC) / フルオロベンゼン (FB) (体積比で EC : EMC : PC : FB の混合比は 30 / 55 / 5 / 10) の混合有機溶媒 5.3 g を使用した。

【0047】

(比較例 1) アノードの製造

黒鉛粉末 97 質量%、スチレンブタジエンラバー 1.5 質量%、CMC ナトリウム塩 1.5 質量%になるようにアノード組成物を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でアノードを製造した。

【0048】

(比較例 2) リチウム二次電池の製造

比較例 1 で製造されたアノードを利用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0049】

(剥離強度試験)

実施例 1～6 及び比較例 1 で製造されたアノード極板の接着力を評価するために、引張

試験機を使用して極板の剥離強度を測定した。剥離強度測定用試片はロールプレッシングまで終わった状態の極板を、横 12 cm、縦 2.54 cm に切って使用し、準備した極板の片面に横 3 cm、縦 2.54 cm 大きさの両面テープを付け、その上に極板試片より大きいスライドガラスを付けて引張試験に使用した。引張試験機の一側グリップにはスライドガラスを嵌め込み、他側グリップにはスライドガラスに接着されていない極板面を嵌め込んで両側グリップ間を広げつつ接着面の剥離強度を測定した。測定した剥離強度を表 1 に整理して表した。

【0050】

【表 1】

	剥離強度 (gf/mm)
実施例 1	0.42
実施例 2	0.45
実施例 3	0.47
実施例 4	0.41
実施例 5	0.42
実施例 6	0.42
比較例 1	0.22

10

【0051】

表 1 から、実施例のアノード極板は、比較例 1 で製造されたアノード極板に比べて高い剥離強度を持つことが確認できる。極板の接着力が向上するにつれて接着力不足による極板製造工程上の不良が減り、リチウム二次電池の性能、特に高率放電特性が向上すると考えられる。

20

【0052】

(ロールプレスに対する粘着程度試験)

圧延工程でロールプレスに電極物質が粘着する不良問題がどのように変化するかを確認するために、実施例 1～6 及び比較例 1 で製造されたアノード極板について、アノード極板 10 m を圧延しつつ何箇所か電極物質が脱離するかを測定した。表 2 にその結果を示す。

【0053】

【表 2】

	不良数
実施例 1	1
実施例 2	0
実施例 3	0
実施例 4	1
実施例 5	2
実施例 6	1
比較例 1	9

30

40

【0054】

表 2 に示すように、実施例のアノード極板は、比較例 1 のアノード極板に比べて、圧延工程での不良が大幅に減ることが分かる。

【0055】

(リチウム二次電池の特性評価)

アノード組成によってリチウム二次電池の高率特性がどのように変わるかを評価するために、実施例 7、8 及び比較例 2 で製造されたリチウム二次電池の高率放電特性を評価した。結果を図 1 に表す。図 1 は、定格容量 720 mAh であるリチウム二次電池を 0.5 C rate で充電し、放電速度をそれぞれ 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C rate

50

に変化させて放電して、放電容量を測定したグラフである。また、図 1 のグラフから得た結果を、定格容量に対する放電容量を%として表 3 に示す。

【0056】

【表 3】

	0.2C	0.5C	1C	2C
実施例 7	104%	102%	101%	97%
実施例 9	103%	101%	101%	97%
比較例 2	103%	100%	98%	91%

【0057】

10

表 3 からは、比較例 2 のリチウム二次電池は、2C 放電速度での放電容量が定格容量の 91% しかない一方、本発明のリチウム二次電池は、2C 放電速度でも定格容量の 97% 以上の高い放電容量を示した。この結果からは、本発明のアノードを採用したリチウム二次電池の高率放電特性が改善されたことが分かる。これは、本発明の製造されたアノードは、電極物質と集電体との界面抵抗が少ないため、高率放電性能が向上したためと推測される。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のリチウム二次電池は、携帯電話、PDA、ノート型パソコン、デジタルカメラ、カムコーダ、MP3 などの携帯用電子機器または電気自動車などの電源として有効に利用

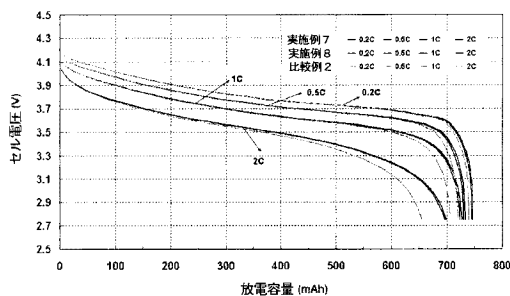
20

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】実施例 7 及び 8 で製造されたリチウム二次電池と、比較例 2 で製造されたリチウム二次電池との高率放電特性を示したグラフである。

【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 O 1 M 10/40 H O 1 M 10/40 Z

(72)発明者 呉 泰 炳

大韓民国慶尚北道浦項市南区孝子洞山 3 1 番地 浦項工科大学校化学工学科

(72)発明者 李 大 浩

大韓民国慶尚北道浦項市南区孝子洞山 3 1 番地 浦項工科大学校化学工学科

(72)発明者 趙 吉 元

大韓民国慶尚北道浦項市南区孝子洞山 3 1 番地 浦項工科大学校化学工学科

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ14 AK03 AL01 AL06 AL07 AL08 AL12 AL18 AM03
AM05 AM07 DJ08 DJ15 DJ18 EJ12 EJ14 HJ01
5H050 AA02 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB07 CB08 CB09
CB12 CB29 DA11 EA23 EA28 FA16 FA20 HA01