

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4852700号  
(P4852700)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 0 3
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 4

請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-116028 (P2006-116028)	(73) 特許権者 504165591 国立大学法人岩手大学 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号
(22) 出願日 平成18年4月19日(2006.4.19)	
(65) 公開番号 特開2007-287570 (P2007-287570A)	(74) 代理人 100108671 弁理士 西 義之
(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)	(72) 発明者 熊谷 直昭 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立 大学法人岩手大学内
審査請求日 平成20年8月29日(2008.8.29)	(72) 発明者 三神 文宣 宮城県遠田郡田尻町沼辺字石橋8番7号
特許法第30条第1項適用 平成17年11月16日 社団法人電気化学会電池技術委員会発行の「第46回電 池討論会 講演要旨集」に発表	審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、セパレータ及び有機溶媒を含む非水電解液を有するリチウムイオン二次電池において、

前記負極は、黒鉛化度0.8以上の黒鉛質炭素粉末をポリアクリル酸(PAA)とポリアリルアミン塩酸塩(PAH)との脱水重縮合物を含む水溶性ポリアクリル酸、

又はポリアクリル酸(PAA)とポリアクリルアミド(PAA d)の脱水重縮合物を含む水溶性ポリアクリル酸、

をバインダーとして負極集電体に結着されたものからなり、前記有機溶媒はプロピレンカーボネートを50容積%以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記有機溶媒はプロピレンカーボネート90~100容積%からなることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記黒鉛質炭素粉末は天然黒鉛であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

黒鉛化度0.8以上の黒鉛質炭素粉末とポリアクリル酸(PAA)を蒸留水によりスラリー状にした後、PAA量に対する重量%で0.1~5.0%のポリアリルアミン塩酸塩(PAH)を添加して脱水重縮合物を形成したスラリーを集電体に塗布、乾燥させることを

特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池に用いる負極の製造方法。

【請求項 5】

黒鉛化度 0.8 以上の黒鉛質炭素粉末とポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水によりスラリー状にした後、PAA 量に対する重量%で 0.1 ~ 5.0 % のポリアクリルアミド (PAAd) を添加して脱水重縮合物を形成したスラリーを集電体に塗布、乾燥させることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池に用いる負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒鉛質炭素を負極活物質として含有する負極と、溶媒としてプロピレンカーボネート (PC) を主成分として含有する非水電解液を用いた、安定した充放電能を有するリチウムイオン二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、正極の活物質として主にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム含有複合金属酸化物が用いられ、負極の活物質としてはリチウムイオンの層間への挿入及び層間からのリチウムイオンの放出が可能な多層構造を有する天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素材料が主に用いられている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の正極及び負極の極板は、活物質とポリフッ化ビニリデン (以下、「PVDF」と略す) 等のバインダー樹脂とを N-メチル-2-ピロリドン又は水等の溶剤に分散させてスラリーとしたものを集電体である銅やニッケルなどの金属箔上に両面塗布し、溶剤を乾燥除去して合剤層を形成後、これをロールプレス機で圧縮成形して作製されている。

20

【0004】

リチウムイオン二次電池に使用される有機溶媒は、電解質を電離させるために誘電率が高い必要があること、及び、広い使用温度範囲でイオン伝導度が高い必要があることから、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) 等のカーボネート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、その他、エーテル類、ケトン類、エステル類などが使用されている。特に、EC にジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 等の粘度の低い非環状炭酸エステルを加えた混合溶媒は広く使用されているが、これらの有機化合物は蒸気圧が低いために高温状態で電池を放置すると電池が膨れやすいという問題点を有していた。

30

【0005】

一方、EC と比較して PC は、蒸気圧が高く、また酸化電位も高くなるために分解し難いので、ガスの発生量が少なく、電池が膨れ難いという優れた効果を奏すると共に、凝固点が低いために低温特性も優れ、コストが低いというメリットがある。そのため、PC を主溶媒とする電解液を用いたリチウムイオン二次電池についての数多くの研究が行われている。

【0006】

負極活物質として黒鉛、非晶質炭素などの炭素質材料を用いた負極は、材料コストが安価であり、サイクル寿命に優れていることからリチウムイオン二次電池の負極として広く用いられている。しかし、バインダーとして PVDF を用いて炭素質材料を集電体に塗布して形成した負極を用い、かつ、PC を主成分とする非水溶媒系電解液を用いた場合、充電時の PC の還元分解により電池の容量低下が発生する。特に、黒鉛化が進んだ高容量の炭素質物質 (天然黒鉛、人造黒鉛) では、PC がより激しく分解してしまい、充電が良好に進行しないという問題点が存在していた。

40

【0007】

この問題に対処する一つの手段として、様々な化合物を非水溶媒系電解液に添加して、負極表面に被膜 (SEI: Solid Electrolyte Interface. SEI 表面被膜) を形成し、

50

負極活物質が有機溶媒と直接反応しないようにする手段が採用されている（非特許文献1）。このSEI表面被膜は、不働態化層とも称される。

【0008】

また、負極活物質として用いる炭素質粉末を他の物質で被覆する方法が数多く提案されている。例えば、リチウムイオンの透過が可能で電子伝導度の低いナイロン、ポリアクリロニトリル、ポリカプロラクトン、ポニフェニレンオキシドなどの材料を黒鉛粉末のバインダーとして使用するか、炭素負極表面に被覆すること（特許文献1）、イオン導電性高分子、水溶性高分子、アルカリ金属塩、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属水酸化物などの被覆層を炭素負極表面に設けること（特許文献2）などが知られている。

【0009】

また、黒鉛粒子自体を他の物質で被覆したものをP D V F等のバインダーと混合して炭素負極を形成したもの（特許文献3～8、非特許文献2）が知られている。

【0010】

活物質を集電体に接合するためのバインダー樹脂としては、正極、負極の両極ともP V D Fが主に使用されてきた。しかし、P V D Fは、電池使用時に温度が上昇した場合の安全性に問題があり、ポリアクリロニトリル（P A N）やポリアクリル酸（P A A）系樹脂（特許文献9～14）、ポリアクリルアミド（P A A d）系樹脂（特許文献15）などの使用が提案されている。

【0011】

【特許文献1】特開平07-201357号公報

【特許文献2】特開平11-120992号公報

【特許文献3】特開2002-134171号公報

【特許文献4】特開2002-231241号公報

【特許文献5】特開2002-241117号公報

【特許文献6】特開2002-246020号公報

【特許文献7】特開2003-163005号公報

【特許文献8】特開2003-308838号公報

【特許文献9】特開平11-135129号公報

【特許文献10】特開平11-238505号公報

【特許文献11】特開平11-354125号公報

【特許文献12】特開平11-354126号公報

【特許文献13】特開2002-373701号公報

【特許文献14】特開2004-281055号公報

【特許文献15】特開2005-203370号公報

【非特許文献1】中村 博吉他「アセテート類を含む電解液を用いるリチウムイオン電池用電解液の分解抑制」、電気化学および工業物理化学、V o l . 7 3 , N o . 9、p p . 7 8 8 - 7 9 0（2005年9月）

【非特許文献2】江口 邦彦他「リチウムイオン二次電池負極用黒鉛へのアミン系高分子被覆による不可逆容量の低減」、電気化学および工業物理化学、V o l . 7 3 , N o . 6、p p . 4 2 9 - 4 3 4（2005年6月）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

携帯型電子機器の電源などに使われているリチウムイオン二次電池の負極材料として、従来、炭素粉末が使用されている。小型電池の高容量化の要求から負極材料も高容量化が図られ、現在では黒鉛化度の発達した人造黒鉛が負極材料として使われている。

【0013】

一方、負極材料には低コスト化も求められ、特に、自動車用途向けなどの大型電池では、多量の負極材料を使うことから、低コスト化の要求が一段と強くなっている。そこで、高価な人造黒鉛の代わりに、安価で黒鉛化度がより高い天然黒鉛を使うことが試みられて

10

20

30

40

50

いる。

【0014】

しかし、黒鉛質炭素の黒鉛化度が高くなると、電解液との反応性が高くなり、電解液の分解に伴う不可逆容量が大きくなったり、保存特性や安全性などの電池性能が損なわれたりする。特に、屋外で使用される自動車用途などでは、電池が低温に曝される可能性がある。そのため、融点がエチレンカーボネート（39 前後）やジメチルカーボネート（0.5 ）より格段に低いプロピレンカーボネート（-49 ）を電解液に使う必要性が高まるが、天然黒鉛のような黒鉛化度の高い黒鉛質炭素粉末はプロピレンカーボネートを分解してしまうので、負極活物質材料として使うことができなかった。

【0015】

そこで、黒鉛化度の高い黒鉛質炭素粉末の表面を黒鉛化度の低い炭素質物質で被覆した複層構造の炭素粉末を用いることで、PCとの反応性を抑制しようという試みが盛んに行われている。また、PCの分解反応を抑制するために、電解液に特別な添加剤を加えたり、炭素材料の粒子に予めポリマーの被覆処理を行ったり、炭素負極を形成した後に、さらに表面被覆処理を行ったりする手段も採用されている。このように、高黒鉛化度の黒鉛を負極活物質として用い、非水溶媒の主成分としてPCを用いる場合には、種々の工夫が必要とされ、製造コストを上昇させる要因となっていた。

【0016】

一方、リチウムイオン二次電池の負極板の製造に用いられるバインダーの主な役割は、活物質である炭素粒子相互間、及び炭素粒子と集電体の金属箔との接合であるが、水溶性樹脂は電気絶縁性の物質であるため過剰量を使用すると、導電性が悪くなって炭素負極へのリチウムイオンの挿入、脱離がうまくいかない。そこで、バインダーとして用いられる樹脂は、少量で十分な接合力を有するとともに、電解液に溶解しない耐電解液性を有し、リチウムイオンの透過、脱離が可能な樹脂である必要がある。また、バインダーで炭素粒子が均一に被覆されるとPCとの接触反応は避けられるが、リチウムイオンの透過、脱離が困難となる。

【0017】

本発明は、黒鉛質炭素粉末として炭素六角網面構造が発達した高結晶性炭素材料を用いて、該黒鉛質炭素粉末に予め被覆処理を施すことなく、黒鉛質炭素粉末をそのままバインダーと混合して塗布、乾燥して負極とした場合、黒鉛質炭素粉末が樹脂で均一に被覆されてPCの分解反応を抑制することができるとともにリチウムイオンの透過、脱離が可能な新規なバインダーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者は、従来バインダーとして知られているアニオン系水溶性ポリマーであるポリアクリル酸を用い、これを架橋剤で脱水重縮合することにより高黒鉛化度の黒鉛を負極として用いた場合でもPCの分解を抑制できることを見出した。

【0019】

すなわち、本発明は、（1）正極、負極、セパレータ及び有機溶媒を含む非水電解液を有するリチウムイオン二次電池において、前記負極は、黒鉛化度0.8以上の黒鉛質炭素粉末をポリアクリル酸（PAA）とポリアリルアミン塩酸塩（PAH）との脱水重縮合物を含む水溶性ポリアクリル酸、又はポリアクリル酸（PAA）とポリアクリルアミド（PAA d）の脱水重縮合物を含む水溶性ポリアクリル酸、をバインダーとして負極集電体に結着されたものからなり、前記有機溶媒はプロピレンカーボネートを50容積%以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池、である。

【0020】

また、本発明は、（2）前記有機溶媒はプロピレンカーボネート90～100容積%からなることを特徴とする上記（1）のリチウムイオン二次電池、である。

【0021】

また、本発明は、（3）前記黒鉛質炭素粉末は天然黒鉛であることを特徴とする上記（

10

20

30

40

50

1) のリチウムイオン二次電池、である。

【0022】

また、本発明は、(4) 黒鉛化度 0.8 以上の黒鉛質炭素粉末とポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水によりスラリー状にした後、PAA 量に対する重量%で 0.1 ~ 5.0 % のポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) を添加して脱水重縮合物を形成したスラリーを集電体に塗布、乾燥させることを特徴とする上記 (1) のリチウムイオン二次電池に用いる負極の製造方法、である。

【0023】

また、本発明は、(5) 黒鉛化度 0.8 以上の黒鉛質炭素粉末とポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水によりスラリー状にした後、PAA 量に対する重量%で 0.1 ~ 5.0 % のポリアクリルアミド (PAA d) を添加して脱水重縮合物を形成したスラリーを集電体に塗布、乾燥させることを特徴とする上記 (1) のリチウムイオン二次電池に用いる負極の製造方法、である。

10

【0024】

PAA をバインダーとして用いることは、前記従来技術に記載したように既に知られているところであるが、PAA のみをバインダーとして用いた場合のサイクル維持特性が 10 サイクルであるのと比較して、PAA とポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) との脱水重縮合物を少量含有する PAA をバインダーとすることにより約 30 サイクルまで向上する効果が得られる。また、PAA のみをバインダーとして用いた場合と比較して、PAA とポリアクリルアミド (PAA d) との脱水重縮合物を少量含有する PAA をバインダー

20

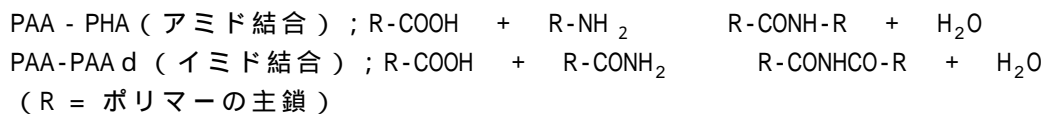
【0025】

これらの PAH 又は PAA d による脱水重縮合物を少量含有させることによる効果の要因としては、PAA のカルボキシル基と PAH のアミノ基、又は PAA d のアミド基との脱水重縮合反応プロセスにより、下記の式に示すように、それぞれアミド結合、イミド結合を作り、そのポリマー層で黒鉛質炭素粉末の表面の被覆が強固になり、SEI を薄く均一なものとすることによって溶媒の PC と負極活物質の黒鉛質炭素粉末との接触反応を抑制できるためであると推測できる。

【0026】

脱水重縮合プロセスは下記の式によって表すことができる。

30



【0027】

一方、PVDF をバインダーとして用いた場合は、黒鉛質炭素粉末全体をネットワーク状に包み込む形をとるために、図 1 に溶媒和分子の挙動を模式的に示すように、溶媒和分子の共挿入によりグラファイトのグラフェン層 (Graphene layer) が破壊 (exfoliation) され、充放電反応は不可能である。これに対して、アミド結合又はイミド結合を有する PAA の方は、同様に、図 1 に示すように、選択的に黒鉛質炭素粉末のグラファイトエッジ部を被覆するように不動態化層 (Passivation film) を形成するために、溶媒和分子の挿入を抑制した安定な充放電が可能になったと推測される。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明により、PC を溶媒の主成分として含有する非水電解液を用いるリチウムイオン二次電池の負極活物質に結晶性の高い黒鉛材料を使用することができ、高容量で安全性の高い電池負極を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明のリチウムイオン二次電池では、負極活物質として黒鉛化度 0.8 以上の黒鉛質炭素粉末が用いられる。黒鉛質炭素粉末の黒鉛化度は 0.85 以上であることがより好ま

50

しい。黒鉛には、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛があるが、実用電池において放電容量を高くするには、できるだけ黒鉛化度が高い方が有利である。但し、少量（黒鉛質炭素粉末全体の30質量%以下、好ましくは10質量%以下）であれば、人造黒鉛やキッシュ黒鉛の粉末を天然黒鉛粉末と併用することができる。これらの黒鉛質炭素粉末は、その平均粒径は、3～100 $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは5～50 $\mu\text{m}$ 程度である。粒径が小さすぎると比表面積が大きくなり、電解液との反応が増加し、不可逆容量が大きくなってしまふ恐れがある。

#### 【0030】

なお、黒鉛質炭素粉末の黒鉛化度は、X線回折の002面などの回折図形から測定される。黒鉛化度が0.8未満であると電池の充電所要時間が増大し、レート特性が低下する。黒鉛化度が0.8以上の炭素質材料の具体例としては、2,000以上で焼成された人造黒鉛、グラファイト、天然黒鉛、MCMC、ピッチ系炭素繊維などが挙げられ、これらの中では天然黒鉛が好ましい。ここで「黒鉛化度」とは数値(numerical value)0～1.0を有した炭素質材料の微細構造を示すパラメータを指すものである。一般に、黒鉛化度の高い炭素は高ければ高い程黒鉛に近い微細構造を有しており、黒鉛化度の低い炭素は低ければ低い程コークに近い微細構造を有している。

10

#### 【0031】

また、本発明において、負極活物質として用いるのに好適な黒鉛質炭素粉末は、電気容量で表示すると、充放電レートを0.2mA/cm<sup>2</sup>とした半電池による電気容量にして270mAh/g以上のものである。この電気容量が300mAh/g以上、特に330mAh/g以上であれば更に好ましい。電気容量がこのように大きいことは、炭素六角網面構造が発達した高結晶性炭素材料であることを示している。最も好ましいのはリチウムイオンがインターカレーションした際に、C<sub>6</sub>Liで示される組成、すなわち炭素6原子に対してリチウム1原子を収容するステージ1構造を形成できるものである。

20

#### 【0032】

本発明の二次電池を製作するには、前記黒鉛質炭素粉末とPAAを蒸留水によりスラリー状にした後、PAA量に対するPAHの重量%で(PAH/PAA)0.1～1.0%のPAH又はPAA量に対するPAAdの重量%で(PAH/PAAd)0.1～1.0%のPAAdを添加して得られるスラリーを集電体に塗布、乾燥させる。PAAにPAH又はPAAdを添加することで自発的に重縮合反応が進行し、さらに、加熱処理することで、この結合反応が促進されるものと考えられる。加熱処理は、100～200程度で1～2時間程度が好ましい。

30

#### 【0033】

PAA量に対するPAH又はPAAdの量が0.1wt%未満では、脱水重縮合物が十分に形成されず、1.0wt%を超えると、PAAとPAH又はPAAdとが重合し、適正なスラリーが得られず電極を作製することができない。サイクル特性の点からはPAA量に対するPAH又はPAAdの重量%は0.3～0.5%がより好ましい。

#### 【0034】

スラリーの形成は室温～60程度が好ましい。スラリーは適当な集電体（圧延銅箔、銅電析銅箔など）にドクターブレード法等を用いて塗工し、乾燥した後、ロール圧延等で圧密化させると、負極が製造される。スラリーに必要な応じて導電性向上のために適当な導電剤を混合してもよい。

40

#### 【0035】

黒鉛質炭素粉末とPAAとの混合割合は、黒鉛質炭素粉末の量に対して、PAAが0.1～30重量%、特に、0.5～10重量%であるのが好ましい。PAAが多過ぎると、電極の内部抵抗が大きくなり好ましくなく、逆にPAAが少なすぎると、集電体と黒鉛質炭素粉末とが一体にかつ強固に結着した電極とするのが困難となる。PAAの溶媒はN-メチルピロリドン、蒸留水などでよい。

#### 【0036】

非水電解液中のプロピレンカーボネートの占める比率は50容量%以上、より好ましく

50

は90容量%以上であり、100容量%であってもPCの分解は抑制できる。プロピレンカーボネートと併用される非水溶媒としては、エチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、イソプロピルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、イソプロピルエチルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチルなどが挙げられる。

10

## 【0037】

電解質のリチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の無機塩や、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等の有機塩など、非水電解液の電解質として常用されているものを用いればよい。これらのなかでも $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 又は $\text{LiClO}_4$ を用いるのが好ましい。電解質は非水溶媒中に0.5~2.0モル/Lとなるように溶解するのが好ましい。また、電解質は通常は1種類を用いるが、所望ならば2種以上を併用することもできる。

## 【0038】

本発明に係るリチウム二次電池は、上述の負極及び非水電解液以外は、常用の部材で構成することができる。正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出できる $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などを用いて製造される。

20

## 【0039】

これらの正極活物質で正極を製作するには、負極の場合と同じく、正極活物質にバインダー及びカーボンブラックなどを加えたものを集電体上に塗布すればよい。電解液を保持するセパレータとしては、ポリオレフィンの不織布や多孔性フィルムなどを用いればよい。また、電池の形状も特に制限されず、円筒型、角形、コイン型、シート型等何れでも良い。

## 【実施例1】

30

## 【0040】

乳鉢に天然黒鉛粉末(平均粒径 $3\mu\text{m}$ )0.9g及びPAA(重量平均分子量1,000,000)0.1g(黒鉛量に対して約10wt%)を入れて蒸留水によりスラリー状にした。その後、室温、空气中で、10-3MのPAH(重量平均分子量15,000)水溶液を0.5ml(PAA量に対して約0.4wt%)添加し、さらに攪拌することでスラリーを作製した。得られたスラリーを集電体であるNiメッシュ(100mesh)に塗布した。その後、電極乾燥機にて真空中、80℃で一昼夜乾燥させることで電極を作製した。電池作製の際は、アルゴンガスで満たされたグローブボックス内(露点-100℃以下)で行った。

## 【0041】

電気化学的測定は三極式ピーカーセルを用い、作用極には作製したグラファイト電極、対極及び参照極にリチウム金属、電解液として $1\text{mol dm}^{-3}\text{LiClO}_4$ を含むPC溶媒を用いた。定電流充放電試験は電流密度 $175\text{mA g}^{-1}$ (C/2)、電位範囲0~2V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )で行った。

40

## 【0042】

図2に、初期充放電曲線を示す。図2中の数字1は、初回サイクルの充放電曲線、数字2は2サイクル目の充放電曲線を示す。初回充電時において文献で報告されているような、0.8V付近での電位平坦部(溶媒和分子の共挿入反応)は確認されず、黒鉛層間へのインターカレーションに起因する電位平坦部(0.2V以下)が明瞭に確認できる。また、次サイクルの充放電挙動も安定していることが分かる。

## 【実施例2】

50

## 【0043】

PAHに代えてPAA d (重量平均分子量6,000,000)水溶液を用いた以外は実施例1と同じ条件で電池を作製した。図3に、初期充放電曲線を示す。図3中の数字1は、初回サイクルの充放電曲線、数字2は2サイクル目の充放電曲線を示す。初回充電時において文献で報告されているような、0.8V付近での電位平坦部(溶媒和分子の共挿入反応)は確認されず、黒鉛層間へのインターカレーションに起因する電位平坦部(0.2V以下)が明瞭に確認できる。また、次サイクルの充放電挙動も安定していることが分かる。

## 【0044】

## 比較例1

バインダーとしてアニオン系水溶性ポリマーであるポリアクリル酸(PAA)(重量平均分子量1,000,000)を天然黒鉛に対して、3.5wt%, 8.5wt%, 10wt%, 20wt%それぞれ加えて調製したスラリーを用いた以外は実施例1の方法と同様にして負極を作製した。

## 【0045】

## 比較例2

バインダーとしてPVDFを天然黒鉛量に対して10wt%加えて調製したスラリーを用いた以外は実施例1の方法と同様にして負極を作製した。

## 【0046】

図4は、定電流充放電試験から得られた実施例1、実施例2及び比較例1の各電極における放電特性を示した。PAA単独では、サイクルに伴うリチウム挿入・脱離によりグラファイト粒子のエッジ部に存在するSEI被覆層が劣化し、欠落するために10サイクル以降は急激に特性が悪化している。一方、PAH又はPAA dを添加した電極においては前者ではアミド結合、後者ではイミド結合の構築が示唆され、この結合によりSEI被覆層の劣化が抑制されたため、サイクル維持が向上したものと考えられる。

## 【0047】

図5は、 $1\text{mol dm}^{-3}\text{LiClO}_4/\text{PC}$ を電解液とし、PAAをバインダーとして用いた負極を用いた比較例1及びPVDFをバインダーとして用いた負極を用いた比較例2の場合の初期充放電曲線を示している。この結果から、PVDF電極ではPC電解液中において放電容量をほとんど示していないのに対し、PAAで被覆した電極では、EC系電解液中で試験した性能とほぼ同等であった。

## 【0048】

バインダーとしてPAAを使用した場合(比較例1)、その共挿入は起こらず、EC+DEC系電解液を使用した際の充放電曲線と酷似しているが、以前から報告されているように、バインダーとしてPVDFを用いた場合(比較例2)、充電時約0.8V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)に電位平坦部が確認され、PCの分解反応が起こっているものと推測される。さらに、PC共挿入によりグラファイト層が破壊され、放電反応もほとんど示していないことが確認できる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0049】

高黒鉛化度の黒鉛質炭素粉末を負極活物質として用い、非水溶媒の主成分としてPCを用いることにより、低コストで安定した充放電能を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0050】

【図1】バインダーとしてPVDFを用いた場合と本発明の脱水重縮合物を含む水溶性ポリアクリル酸を用いた場合の溶媒和分子の挙動を模式的に示す図である。

【図2】実施例1の二次電池の充放電曲線を示すグラフである。

【図3】実施例2の二次電池の充放電曲線を示すグラフである。

【図4】実施例1、実施例2及び比較例1の放電特性を示すグラフである。

【図5】比較例1及び比較例2の二次電池の初期充放電曲線を示すグラフである。

10

20

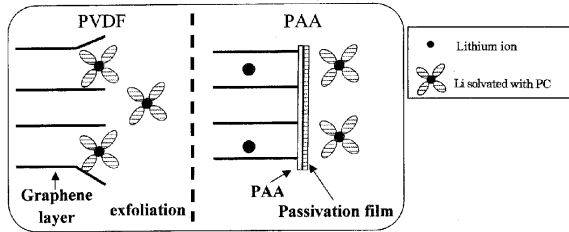
30

40

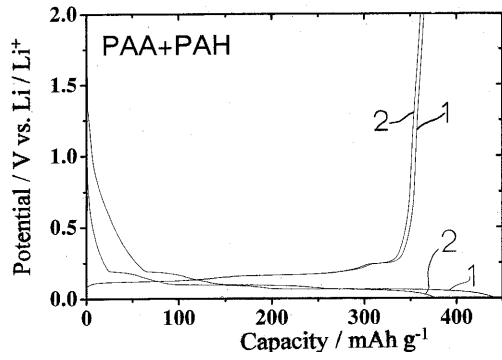
50



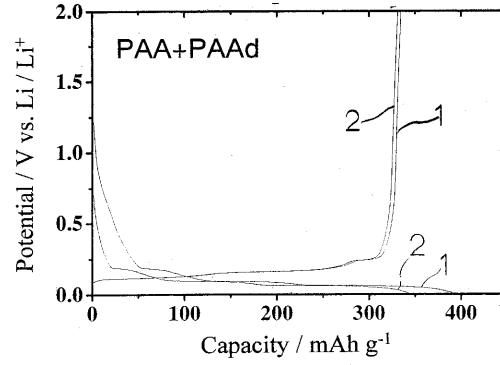
【 図 1 】



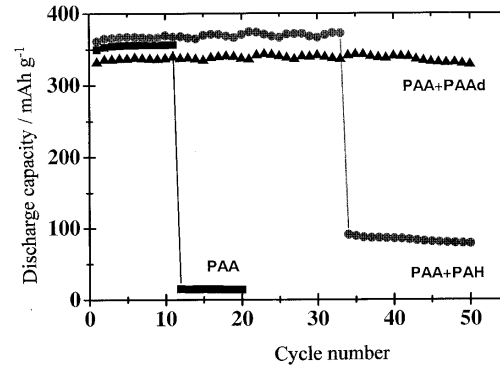
【 図 2 】



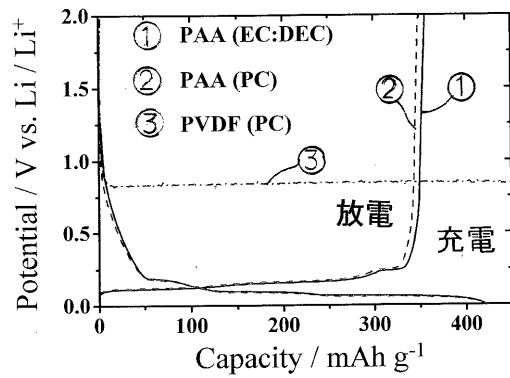
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/1393 (2010.01) H 0 1 M 4/02 1 1 1

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 3 5 1 2 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 9 7 2 5 8 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 2 1 0 4 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 3 2 2 9 6 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 5 4 1 2 5 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 3 8 5 0 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 3 3 1 0 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 5 3 3 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 6 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 1 3 4 2 3 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
H 0 1 M 1 0 / 0 5、4 / 0 0 - 4 / 6 2