

(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2014-13693

(P2014-13693A)

(43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-150609 (P2012-150609)
 (22) 出願日 平成24年7月4日 (2012.7.4)

(71) 出願人 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順
 (74) 代理人 100122437
 弁理士 大宅 一宏
 (74) 代理人 100147566
 弁理士 上田 俊一
 (74) 代理人 100161171
 弁理士 吉田 潤一郎

最終頁に続く

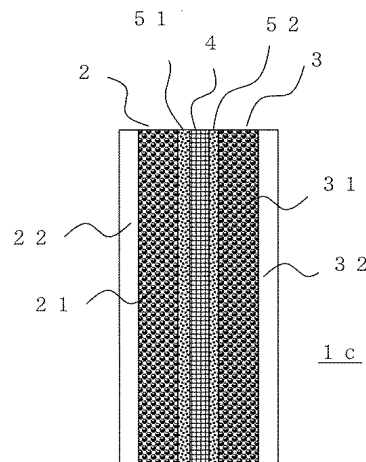
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】多孔性樹脂層が強固に形成可能なため、過充電時などにおいても電極間短絡の生じ難いリチウムイオン二次電池等を提供する。

【解決手段】正極活物質層と正極集電体を有する正極と、負極活物質層と負極集電体を有する負極と、前記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータと、前記正極とセパレータ間および負極とセパレータ間の少なくとも一方に配置された多孔性絶縁層と、を備え、前記多孔性絶縁層は微粒子フィラーと接着性樹脂とからなり、前記接着性樹脂が乳化重合ポリフッ化ビニリデンからなる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質層と正極集電体を有する正極と、負極活物質層と負極集電体を有する負極と、前記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータと、前記正極とセパレータ間および負極とセパレータ間の少なくとも一方に配置された多孔性絶縁層と、を備え、前記多孔性絶縁層は微粒子フィラーと接着性樹脂とからなり、前記接着性樹脂が乳化重合ポリフッ化ビニリデンからなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記乳化重合ポリフッ化ビニリデンは、温度 230、ずり速度 100 sec^{-1} における熔融粘度の平均値が 2 kPa s 以上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。

10

【請求項 3】

前記多孔性絶縁層の微粒子フィラーがアルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、リチウムアルミネート (LiAlO_2)、 CeO_2 、 Y_2O_3 を含む酸化物、 SiC 、 B_4C 、 ZrC を含む炭化物、 SiN 、 BN 、 TiN を含む窒化物、のうちのいずれか 1 つのセラミクス微粒子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。

【請求項 4】

前記多孔性絶縁層の微粒子フィラーがアルミナ (Al_2O_3) のセラミクス微粒子であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 5】

前記正極活物質層が正極活物質と結着剤を含み、前記負極活物質層が負極活物質と結着剤を含み、前記多孔性絶縁層が設けられた側の正極活物質層、負極活物質層の前記結着剤が SBR ゴムまたはアクリルゴムのゴム系樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記正極活物質層が正極活物質と結着剤を含み、前記負極活物質層が負極活物質と結着剤を含み、前記多孔性絶縁層が設けられた側の正極活物質層、負極活物質層の前記結着剤がカルボキシメチルセルロースまたはポリアクリル酸またはポリビニルアルコールの水溶性樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

30

【請求項 7】

正極活物質層と正極集電体を有する正極、負極活物質層と負極集電体を有する負極、前記正極と負極間に配置されリチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ、および前記正極とセパレータ間および負極とセパレータ間の少なくとも一方に多孔性絶縁層を形成するリチウムイオン二次電池の製造方法において、前記多孔性絶縁層を乳化重合ポリフッ化ビニリデンからなる接着性樹脂で形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 8】

正極および負極からなる電極上の少なくとも一方に多孔性絶縁層を形成するリチウムイオン二次電池の製造方法であって、前記多孔性絶縁層を形成する電極の結着剤として SBR ゴムまたはアクリルゴムのゴム系樹脂、またはカルボキシメチルセルロースまたはポリアクリル酸またはポリビニルアルコールの水溶性樹脂を含む材料を用い、該電極上に乳化重合ポリフッ化ビニリデンからなる多孔性絶縁層を塗布形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明はリチウムイオン二次電池およびその製造方法、特に過充電時等の電池温度上

50

昇時の電極間短絡を生じ難くさせたものに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコン等の小型機器の主電源として、小容量タイプのもが多く使用されてきたが、近年では電気自動車やハイブリッド自動車、家庭用蓄電池等に向けた大容量タイプのもが多く開発され、搭載され始めている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は正極と負極の間に絶縁及び電解質保持の機能を持つセパレータを配置している。このセパレータは電池の温度上昇時にセパレータ自身の電解液を保持するための微細孔が目詰まりを起こし、電流を遮断するシャットダウン機能を有することが一般的であるが、その素材の融点を超える温度まで電池が昇温してしまうと、セパレータ自体が収縮してしまい、正極と負極が接触し、短絡してしまうという問題があった。

【0004】

その現象を回避するために、正極または負極とセパレータの間に絶縁層を設ける技術が下記特許文献1、2に開示されている。

【0005】

下記特許文献1では、電極表面に多孔性保護膜を形成しており、多孔性保護膜は粒径が0.1～50μmの範囲にあるアルミナまたはシリカを用いており、これを樹脂結着剤と共に0.1～200μm厚に膜形成している。

【0006】

下記特許文献2では、ポリプロピレンセパレータ上に多孔質電子絶縁層を形成しており、多孔質電子絶縁層は無機酸化物フィラーと結着剤で構成され、無機酸化物としては0.3～1μmの-アルミナが好ましいとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3371301号公報

【特許文献2】特許第4667373号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

正極または負極とセパレータの間に多孔性絶縁層を形成する場合、絶縁性能を有して、電池性能を維持させるには、多孔性絶縁層の気孔度(ポロシティ)をできるだけ高くする必要がある。更に多孔性絶縁層の気孔(ポア)の中に電解液を十分に充たしておく必要がある。これらの条件を満たすために使用するフィラーとしては可能な限り細かい方が好ましい。そこで、前記先行技術よりも粒径の細かいフィラーを用いて多孔性絶縁層を形成するには結着剤において、従来電極形成に一般的に用いていたポリフッ化ビニリデンを用いたのでは、接着性に劣り、層形状を維持することが困難であることがわかった。

【0009】

この発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、多孔性樹脂層が強固に形成可能なため、過充電時などにおいても電極間短絡の生じ難いリチウムイオン二次電池等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】

【0010】

この発明は、正極活物質層と正極集電体を有する正極と、負極活物質層と負極集電体を有する負極と、前記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータと、前記正極とセパレータ間および負極とセパレータ間の少なくとも一方に配置された多孔性絶縁層と、を備え、前記多孔性絶縁層は微粒子フィラーと接着性樹脂とからなり、前記接着性樹脂が乳化重合ポリフッ化ビニリデンからなることを特徴とするリチウムイオン二次電池にある。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0011】

この発明では、多孔性樹脂層が強固に形成可能なため、過充電時などにおいても電極間短絡の生じ難いリチウムイオン二次電池等を提供可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】この発明に係るリチウムイオン二次電池の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】この発明に係るリチウムイオン二次電池の構造の別の例を模式的に示す断面図である。

【図3】この発明に係るリチウムイオン二次電池の構造のさらに別の例を模式的に示す断面図である。

【図4】この発明に係るリチウムイオン二次電池の各実施例および比較例での評価結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、この発明によるリチウムイオン二次電池等を各実施の形態に従って図面を用いて説明する。なお、各実施の形態において、同一もしくは相当部分は同一符号で示し、重複する説明は省略する。

【0014】

実施の形態1.

図1はこの発明に係るリチウムイオン二次電池の構造の一例を模式的に示す断面図である。リチウムイオン二次電池1aは、正極活物質層21と正極集電体22を有する正極2と、負極活物質層31と負極集電体32を有する負極3と、正極2と負極3間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ4と、負極3とセパレータ4間に配置された多孔性絶縁層5とを備える。なお、多孔性絶縁層5は図2に示すリチウムイオン二次電池1bのように正極2とセパレータ4間に設けてもよく、さらに図3に示すリチウムイオン二次電池1cのように正極2とセパレータ4間および負極3とセパレータ4間にそれぞれ正極側多孔性絶縁層51、負極側多孔性絶縁層52として設けてもよい。

また、正極活物質層21は正極活物質と結着剤からなり、負極活物質層31は負極活物質と結着剤からなる。

【0015】

正極2と負極3の少なくとも一方とセパレータ4との間に配置される多孔性絶縁層5(51, 52)は微粒子フィラーと接着性樹脂とからなるが、接着性樹脂としては電極成形用結着剤としてもよく用いられるポリフッ化ビニリデンを用いると電池内における化学的、電気化学的安定性があり、有用である。

【0016】

しかし、従来の電極用バインダーとして用いられているポリフッ化ビニリデンは懸濁重合により製造されたポリフッ化ビニリデンであることが多く、懸濁重合により製造されたポリフッ化ビニリデンは形成される一次粒子径が約10~100 μm と大きいため、これを溶媒に溶解した後も、比較的ミクロンレベルで存在するため、電極用結着剤としては問題ないが、多孔性絶縁層に使用するフィラーは電極層の電極活物質より比表面積が大幅に大きく、粒径が細かいため不向きであることがわかった。

【0017】

一方、乳化重合により製造されたポリフッ化ビニリデンは形成される一次粒子径(これは存在する最小限の粒子サイズとして評価される)が約0.2~0.3 μm と細かいため、微粒子を用いる多孔性絶縁層5に使用する接着性樹脂として接着力が高まることがわかった。特に温度230、ずり速度100 s e c^{-1} における熔融粘度の平均値が2kPa s以上である乳化重合ポリフッ化ビニリデンは樹脂の中でも比較的接着力の低いポリフッ化ビニリデンにおいても接着力を高められるのでより好ましい。

10

20

30

40

50

【0018】

なお、本明細書では、例えば「約A」「約A～B」の記載は特別な注釈がない限りそれぞれ「A」「A～B」を含み、「A～B」は「A以上B以下」を意味する。

【0019】

多孔性絶縁層5に使用するセラミクスからなるフィラーとしては比表面積が5～200 m²/gのものを用いることにより、多孔性樹脂層がより細かな空孔を有することになり、電解液保持性が高まり、長期間電池特性を維持可能となる。比表面積が5 m²/g未満では比表面積が小さいため、乳化重合ポリフッ化ビニリデンと懸濁重合ポリフッ化ビニリデンとの差異が小さく、比表面積が200 m²/gより大きいフィラーでは比表面積が大きすぎて接着力を維持することが難しくなる。

10

【0020】

多孔性絶縁層5に使用するフィラーの材質としては耐熱性の高いセラミクスが好ましく、例えばアルミナ(Al₂O₃)、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、ジルコニア(ZrO₂)、リチウムアルミネート(LiAlO₂)、CeO₂、Y₂O₃等の酸化物や、SiC、B₄C、ZrC等の炭化物や、SiN、BN、TiN等の窒化物等が挙げられる。中でもアルミナは電気化学的に安定しており、絶縁性も高いため、より好ましく、アルミナのセラミクス微粒子が好ましい。

【0021】

多孔性絶縁層5に使用するフィラーと接着性樹脂の比率は使用するフィラーの種類や比表面積、接着性樹脂の種類により最適値が異なるが、接着性樹脂を1としたときのフィラーの重量比として、0.8～20が好ましい。重量比が小さすぎると接着性樹脂量が多くなりすぎて、空孔が減少し、電池特性が低下する。重量比が大きすぎると接着性樹脂量が少なくなりすぎて、多孔性絶縁層の強度が低下する。

20

【0022】

多孔性絶縁層5に使用するフィラーの形状については特に限定はしないが、球形状、楕円状、ファイバー状、鱗片状等が挙げられる。球形状であれば、充填密度が上げられるので、接着性樹脂層を薄くすることができる。楕円状、ファイバー状、鱗片状であれば比表面積を大きく取ることができるので、接着性樹脂層の空孔体積を多く取ることができる。接着性樹脂の塗布方法としては特に限定しないが、目的の厚み、塗布形態に合った方法が望ましい。塗布方法として例を挙げるとスクリーン印刷法、パーコート法、ロールコート法、リバースコート法、グラビア印刷法、ドクターブレード法、スリットダイコート法、キスコート法等が挙げられる。

30

【0023】

多孔性絶縁層5は正極2上に形成してもよいし、負極3上に形成してもよいし、セパレータ4上に形成してもよい。また、多孔性絶縁層5を単独膜として形成して正極2とセパレータ4間および負極3とセパレータ4間の少なくとも一方に配置してもよい。更には多孔性絶縁層を電極(正極2、負極3)上に直接形成する場合は、形成する電極(正極活物質層21、負極活物質層31)に用いる結着剤として、ポリフッ化ビニリデンを用いていない電極上に塗布形成することが望ましい。特に電極結着剤としてSBRゴムまたはアクリルゴム等のゴム系樹脂、または、カルボキシメチルセルロースまたはポリアクリル酸またはポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用い、これを含む水系スラリーによって成形した電極上に塗布形成することにより、電極への影響を少なくすることが可能となる。

40

【0024】

この発明における正極2及び負極3は、正極活物質または負極活物質に導電剤や結着剤等を混合した活物質合剤(正極活物質層21、負極活物質層31を構成する)を、集電体(正極集電体22、負極集電体32を構成する)上に塗着したものが用いられる。塗着する方法としては乾式や湿式等適用できる方法であれば特に限定はされない。

【0025】

正極活物質は、例えばコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属のリチウム複合酸化物、及び各種の添加元素を含有するもの、銅、鉄、クロム、チタン、アルミニウム等の金

50

属のリチウム複合酸化物、及び各種の添加元素を含有するもの、リチウムとバナジウム、モリブデン、カルコゲン等の複合化合物及び各種の添加元素を有するもの、オリビン型 LiMPO_4 (M: Fe, Ni, Co, Mn 等)、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M: Fe, Ni, Co, Mn 等)、 Li_2MsiO_4 (M: Fe, Ni, Co, Mn 等)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリジサルファイド等の複合ポリマー等が限定されることなく使用可能である。その平均粒径は $0.05\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ のものが使用可能である。特に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ のものである。

【0026】

負極活物質は、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、ポリアセン等の炭素質材料が好ましく用いられるが、その他 SiO 、 Li_2Si_5 等のシリコン系、 V-Sn 、 Cu-Sn 、 Fe-Sn 、 Sn-S_2 、 SnO などのすず系の合金化合物やホウ素系の酸化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ などの窒化物、チタン酸リチウムなど、この発明の電池においては、化学的特性に関わらず用いることができる。

10

【0027】

活物質の形状は粒状、鱗片状のものが主に用いられる。その平均粒径は $0.05\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ のものが使用可能である。特に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ のものである。粒径が小さすぎる場合には活物質表面積が大きくなりすぎて、導電剤との接触が悪くなり、電池特性が低下してしまう。粒径が大きすぎる場合、薄膜化が容易でなく、また、充填密度が低下するのみならず、形成された電極表面の凹凸が大きくなり接着剤によるセパレータとの接合が良好に行われないため好ましくない。

20

【0028】

正極活物質または負極活物質の導電性を補う電子導電性材料(導電剤もしくは導電助剤とも言う)としてはアセチレンブラックやケッチェンブラック、人造黒鉛等の炭素材、及び金属及び導電性を有する金属化合物、もしくは導電性を有する高分子等が用いられる。

【0029】

結着剤としては、例としてフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシド、アクリル酸などの単独重合体、共重合体等や、スチレン-ブタジエン-ゴム(SBR)、アクリル系ゴム等の結着性を有する材質が使用可能である。特にこの発明の多孔性絶縁層を形成する正極もしくは負極に用いる結着剤としては、NMP に対して膨潤しにくい結着剤を用いた電極であることが好ましく、特に水系で電極スラリーを作製した SBR 系やアクリル系ゴム等のゴム系樹脂、ポリアクリル酸やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂をバインダーとして用いた電極は NMP に膨潤しにくいため、より好ましい。

30

【0030】

集電体は電池内で安定な金属であれば使用可能であるが、正極用には薄い板状のアルミニウム、負極用では薄い板状の銅が好ましく用いられる。集電体の形状は箔、網状、エクスパンドメタル等いずれのものでも使用可能である。集電体の厚みは $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ のものが使用可能であり、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ である。これは薄すぎると強度が弱くなり、電気抵抗も上昇してしまう。厚すぎると電極体の重量が重くなるので好ましくない。

40

【0031】

この発明は電池の構造について特に限定はしないが、正極及び負極と、セパレータと、これらの正極と負極の少なくとも一方とセパレータの間に配置される多孔性絶縁層とを有する電池体を備えた電池に適用される。よって、電池体としては、正極とセパレータと負極とが各々単層からなる電極体構成のものでも構わないし、上記電極体を複数個積層した積層体からなる電極体構成のものでも適用できる。このような積層体構成からなる電池体を備えた電池に適用すれば、高性能で、かつ電池容量の大きなものが得られる。

【0032】

また、上記積層体を形成するために、切り離れた複数の正極・セパレータ・負極・多孔性絶縁層(電池体)を積層してもよいし、連続した1組あるいは複数組の正極・セパレータ

50

・負極・多孔性絶縁層(電池体)を巻回したり、折り畳んだりしてもよい。

【0033】

以下、実施例によりこの発明の詳細を説明するが、勿論これらによりこの発明が限定されるものではない。

なお図4に、各実施例および比較例における、乳化重合ポリフッ化ビニリデンの温度230、ずり速度100 sec^{-1} の条件下での溶融粘度の平均値、90度ピール試験法により測定した多孔性絶縁層/負極間のピール強度(密着強度)、作製した電池セルを1Cにて充放電させた電池特性としての放電容量の各評価結果を示す。

【0034】

実施例1.

10

(正極の作製)

最初に正極2および負極3は、図1-3の正極集電体、負極集電体(22, 32)に両面に正極スラリーまたは負極スラリーをそれぞれ塗工して形成される。

平均粒径約10 μm のLiCoO₂粉末(日本化学工業製)を91重量部、アセチレンブラック粉末(電気化学工業製)を3重量部、ポリフッ化ビニリデン(クレハ製)を6重量部とをN-メチルピロリドン(NMP)を溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより正極スラリー(正極活物質、結着剤を含む)を作製した。

この正極スラリーを集電体(正極集電体22)としての20 μm 厚のアルミニウム箔の両面にコンマロールコートを用いて塗工を行い、溶媒を乾燥させることにより、シート成形を行い、更にホットロールプレス機により厚み調整を行い、電極層(正極2)として片面70 μm の正極シートを作製した。

20

(負極の作製)

平均粒径20 μm の人造黒鉛(日立化成製)を97重量部とカルボキシメチルセルロース(ダイセル化学工業製)を1重量部と結着剤としてSBR(日本ゼオン製)を2重量部とを水を溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより負極スラリー(負極活物質、結着剤を含む)を作製した。

この負極スラリーを集電体(負極集電体32)としての20 μm 厚の銅箔の両面にコンマロールコートを用いて塗工を行い、溶媒を乾燥させることにより、シート成形を行い、更にホットロールプレス機により厚み調整を行い、負極層(負極3)として片面40 μm の負極シートを作製した。

30

(多孔性絶縁層の形成)

比表面積の値が約100 m^2/g のアルミナ微粒子(エポニック製)を70重量部と、溶融粘度の平均値が約3.2 $\text{kPa}\cdot\text{s}$ (温度230、ずり速度100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を30重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔質絶縁層スラリー(微粒子フィラー、接着性樹脂を含む)を作製した。

この多孔性絶縁層のスラリーを負極板(負極3)上にロールコートを用いて塗布・乾燥させることにより、乾燥後厚み約5 μm の多孔性絶縁層(5, 51, 52)を形成した。

【0035】

(セルの作製、評価)

40

正極(2)を50 $\text{mm} \times 50 \text{mm}$ (10 mm 角タブ付き)、負極(3)を52 $\text{mm} \times 52 \text{mm}$ (10 mm 角タブ付き)、セパレータ(4)を55 $\text{mm} \times 55 \text{mm}$ に切り出し、正極及び負極のタブ部に集電端子を溶着させ、中心が重なるようにそれぞれを積層させ、アルミラミネート外装に挿入し、電解液を注液して封口した。作製したセルを1Cにて、充放電させて、電池特性としてこのときの放電容量を測定した。

(多孔性絶縁層の強度評価)

作製した多孔性絶縁層(5)/負極(3)間の密着強度を90度ピール試験法により測定した。

【0036】

実施例2.

50

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ微粒子(エポニック製)を60重量部と溶融粘度の平均値が約 2.6 kPa s (温度 230°C 、ずり速度 100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を40重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

【0037】

実施例3.

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ微粒子(エポニック製)を85重量部と溶融粘度の平均値が約 5.0 kPa s (温度 230°C 、ずり速度 100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を15重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

10

【0038】

実施例4.

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ微粒子(エポニック製)を75重量部と溶融粘度の平均値が約 3.2 kPa s (温度 230°C 、ずり速度 100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を25重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

20

【0039】

実施例5.

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $65\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ微粒子(エポニック製)を90重量部と溶融粘度の平均値が約 5.0 kPa s (温度 230°C 、ずり速度 100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を10重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

30

【0040】

実施例6.

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ微粒子(エポニック製)を65重量部と溶融粘度の平均値が約 3.2 kPa s (温度 230°C 、ずり速度 100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を35重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

【0041】

実施例7.

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粒子(エポニック製)を60重量部と溶融粘度の平均値が約 3.2 kPa s (温度 230°C 、ずり速度 100 sec^{-1})である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を40重量部とをN-メチルピロリドンを溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

40

【0042】

実施例8.

多孔性絶縁層(5, 51, 52)のスラリーとして、比表面積の値が約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ微粒子(エポニック製)を65重量部と溶融粘度の平均値が約 0.9 kPa s (温

50

度 230、ずり速度 100 sec⁻¹)である乳化重合ポリフッ化ビニリデン(ARKEMA製)を35重量部とをN-メチルピロリドン(クレハ製)を溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

【0043】

実施例9.

負極(3)として、平均粒径20μmの人造黒鉛(日立化成製)を90重量部と結着剤として懸濁重合ポリフッ化ビニリデン(クレハ製)を10重量部とをN-メチルピロリドン(クレハ製)を溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより負極スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

10

【0044】

実施例10.

正極(2)の製法として、平均粒径約10μmのLiCoO₂粉末(日本化学工業製)を94重量部、アセチレンブラック粉末(電気化学工業製)を4重量部、水溶性バインダーを2重量部とを水を溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより正極スラリーを作製した。

この正極スラリーを集電体として20μm厚のアルミニウム箔の両面にコンマロールコートを用いて塗工を行い、溶媒を乾燥させることにより、シート成形を行い、更にホットロールプレス機により厚み調整を行い、電極層として片面70μmの正極シートを作製した。

20

多孔性絶縁層のスラリーを正極板上にロールコートを用いて塗布・乾燥させることにより、乾燥後厚み約5μmの多孔性絶縁層を形成した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

【0045】

実施例11.

多孔性絶縁層のスラリーを負極板上及び正極板上にロールコートを用いて塗布・乾燥させることにより、乾燥後厚み約5μmの多孔性絶縁層(5, 51, 52)を形成した。以外は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

【0046】

比較例1.

多孔性絶縁層のスラリーとして、比表面積の値が約100m²/gのアルミナ微粒子(エポニック製)を70重量部と懸濁重合ポリフッ化ビニリデン(クレハ製)を30重量部とをN-メチルピロリドン(クレハ製)を溶媒としてプラネタリーミキサーを用いて混合することにより多孔性絶縁層スラリーを作製した。その他は上記実施例1と同様に作製し、評価を行った。

30

【0047】

実施例1と比較例1より多孔性絶縁層の接着性樹脂として乳化重合により製造されたポリフッ化ビニリデンを用いることにより、密着性に優れた多孔性絶縁層を形成でき、放電特性の良い電池を作製できることがわかる。実施例1から実施例8より多孔性絶縁層の接着性樹脂として乳化重合により製造されたポリフッ化ビニリデンのうち温度230、ずり速度100 sec⁻¹における溶融粘度の平均値が2kPa s以上であれば密着性に優れた多孔性絶縁層を形成でき、放電特性の良い電池を作製できることがわかる。なお、溶融粘度の平均値はより厳密には、図4より、少なくとも2.6kPa s以上5kPa s以下の範囲であればよいことが分かる。

40

実施例1と実施例9より多孔性絶縁層の形成する電極として、電極結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いない、特に水系スラリー用結着剤を用いた電極上に形成することにより、放電特性のよい電池を作製することが可能となる。

実施例1、10、11より多孔性絶縁層は負極面上でも、正極面上でも、両極同時に設置されてもよいことがわかる。

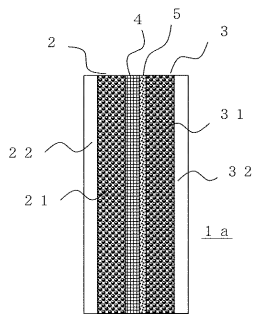
【符号の説明】

50

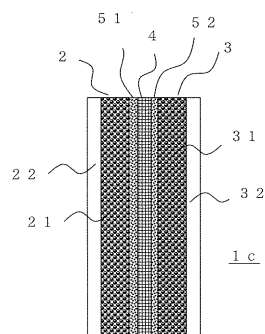
【 0 0 4 8 】

1 リチウムイオン二次電池、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 多孔性絶縁層、2 1 正極活物質層、2 2 正極集電体、3 1 負極活物質層、3 2 負極集電体、5 1 正極側多孔性絶縁層 5 2 負極側多孔性絶縁層。

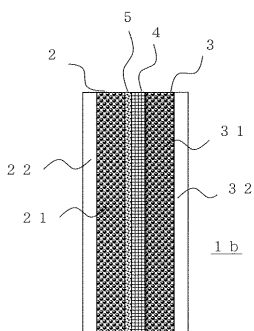
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】

	溶融粘土 kPas	ピール強度 N/m	放電容量 mAh@1C
実施例 1	3.2	58	52
実施例 2	2.6	42	52
実施例 3	5	52	53
実施例 4	3.2	35	53
実施例 5	5	20	54
実施例 6	3.2	48	52
実施例 7	3.2	33	52
実施例 8	0.9	1	42
実施例 9	3.2	電極が剥がれた	30
実施例 10	3.2	58	52
実施例 11	3.2	58	52
比較例 1	—	電極が剥がれた	44

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M 4/02 1 0 8	
H 0 1 M	2/16	(2006.01)	H 0 1 M 2/16 M	

(74)代理人 100161115

弁理士 飯野 智史

(72)発明者 相原 茂

東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 福本 久敏

東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 小笠原 圭佑

東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC03 EE21 EE22

5H029 AJ12 AK01 AK16 AL01 AL02 AL03 AL04 AL06 AL07 AL11

BJ12 CJ22 HJ10 HJ14

5H050 AA15 BA17 CA01 CA20 CB01 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08

CB11 DA11 DA19 EA23 FA02 GA22 HA10 HA14