

(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2012-38725
(P2012-38725A)

(43) 公開日 平成24年2月23日 (2012. 2. 23)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

HO 1 M 4/04 (2006.01)

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/04 1 O 1 A

HO 1 M 4/62 Z

5 H O 5 O

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-156991 (P2011-156991) | (71) 出願人 | 000153878 |
| (22) 出願日 | 平成23年7月15日 (2011. 7. 15) | | 株式会社半導体エネルギー研究所 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-160951 (P2010-160951) | | 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 |
| (32) 優先日 | 平成22年7月15日 (2010. 7. 15) | (72) 発明者 | 岸野 真子 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社 |
| | | | 半導体エネルギー研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 三上 真弓 |
| | | | 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社 |
| | | | 半導体エネルギー研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 泉 小波 |
| | | | 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社 |
| | | | 半導体エネルギー研究所内 |
| | | F ターム (参考) | 5H050 AA08 AA19 BA17 CA01 CB07 |
| | | | DA09 EA10 EA22 EA24 GA02 |
| | | | GA10 GA22 HA05 |

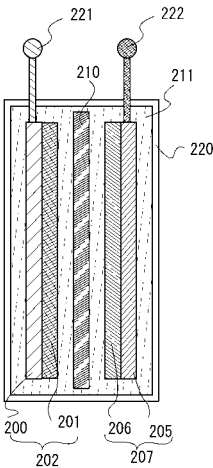
(54) 【発明の名称】 蓄電装置の電極の作製方法、蓄電装置の電極、及び蓄電装置

(57) 【要約】

【課題】蓄電装置の特性を向上させる塗布電極の作製方法および塗布電極、ならびにその塗布電極を用いて作製した蓄電装置を提供する。

【解決手段】低級有機酸を分散剤に使用し、非水系の有機溶剤を溶媒としてスラリーを作製することで、粒子径が100nm以下の微粒子化された活物質を均一に分散させた蓄電装置用の塗布電極を作製することができる。また、そのように作製した塗布電極を用いることにより、充放電特性の高い蓄電装置を作製することができる。すなわち、活物質層内において活物質が十分に分散しているためパワー密度が高く、不純物が少ないために容量密度の高い蓄電装置を実現することができる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水系溶媒に 100 nm 以下の粒子径を有する活物質、導電助剤、バインダ、および低級有機酸を分散させてスラリーを作製し、
金属箔である集電体上に前記スラリーを塗布し、
加熱させ前記非水系溶媒を蒸発させることを特徴とする蓄電装置の電極の作製方法。

【請求項 2】

金属箔である集電体の表面に、100 nm 以下の粒子径を有する活物質、導電助剤、バインダ、および低級有機酸を有することを特徴とする蓄電装置の電極。

【請求項 3】

金属箔である集電体の表面に、100 nm 以下の粒子径を有する活物質、導電助剤、バインダ、および低級有機酸が形成されている電極を有する蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

蓄電装置の電極及びその作製方法、並びにその電極を用いた蓄電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池や、電気二重層キャパシタや、リチウムイオンキャパシタなどの蓄電装置は、金属を薄くのばして金属箔にした集電体上に、電極活物質、導電助剤などを混合して形成したスラリーを塗布することで電極を形成する（これを、一般的に「塗布電極」と呼ぶ。）。これらの電池やキャパシタは基本的に同じような構造であり、スラリーを作製するときに混合する活物質や、蓄電装置を組み立てるときに使用する電解液の組み合わせにより作製することができる。

【0003】

蓄電装置の特性向上を図るためには、塗布電極の材料となる電極活物質や導電助剤をスラリー中に均一に分散させる事が重要な課題となる。そのために、例えば、特許文献 1 に示されるように、スラリーを作製する途中で超音波振動を加えて混合物を分散させる方法がある。

【0004】

また、活物質や導電助剤の凝集を抑えて分散させるために、スラリーに分散剤を混合させる方法などもある。分散剤としては界面活性剤が一般的であるが、特許文献 2 に示されるようにアミノ基やイミノ基を有する有機酢酸をスラリーに混合する方法もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009 - 032427

【特許文献 2】特開 2006 - 309958

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年では、活物質の性能を最大限に引き出すため、活物質の大きさ（粒子径）が数百 nm 以下に微粒子化される傾向がある。また、粒子径が数百 nm 以下に微粒子化されたことにより、その性能を発揮できる活物質の研究が進んでいる。粒子径が数百 nm 以下の微粒子はその体積に比べて表面積が大きいので、非常に凝集しやすく、従来の技術では容易に分散させることが困難である。

【0007】

例えば、活物質の粒子径が 100 nm 以下に小さくなれば、超音波振動を加えただけでは殆ど分散しない。

【0008】

10

20

30

40

50

また、分散剤は、基本的に粒子表面に吸着させて立体障害を持たせることで粒子同士の凝集を防ぐ。しかし、粒子の粒子径が小さすぎるとその粒子の材料によっては、上手く吸着しない、立体障害基が十分機能しない、或いは、吸着能力が高すぎる、などさまざまな原因で分散剤としての機能が低下することが知られている。

【0009】

さらに、分散剤としての機能が損なわれずとも、界面活性剤や、特許文献2に示されるようにアミノ基やイミノ基を有する大きな分子量の酢酸をスラリーに混合した場合、その分散剤が大きな重量を持つ不純物として電極内に残留するので、重量あたりの電池容量、並びに体積あたりの電池容量を低下させてしまう原因となる。

【0010】

そこで本発明は、活物質の粒子径が数百nm以下の微粒子であっても活物質を均一に分散させ、電極作製後も大きな不純物を残さない塗布電極の作製方法を提供することを課題の一とする。つまり、微粒子の活物質を均一に分散させて、その特性を最大限に発揮させ、不純物を減らす事により電極全体の電池容量を増やすことのできる塗布電極の作製方法を提供することを課題の一とする。

【0011】

さらに本発明は、その電極作製方法を適用して作製した蓄電装置の電極、およびその電極を用いる事で特性を向上させた蓄電装置を提供することを課題の一とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一態様は、粒子径の小さい活物質を用いて作製される塗布電極に関する。具体的には、100nm以下の粒子径を持つ活物質を使用する場合に適用する。このような活物質を使用して塗布電極を作製する場合、非水系溶媒に活物質、導電助剤、バインダ、および低級有機酸、具体的には分子量193以下の有機酸を分散させてスラリーを作る。そして、そのスラリーを金属箔の集電体表面に薄く塗布し、塗布したものを加熱して非水系溶媒を蒸発させる事で塗布電極を作製する。

【0013】

非水系溶媒と粒子径の小さな活物質とを混合させたスラリー中に有機酸を入れることで、活物質粒子を帯電させることができる。活物質の粒子径が100nm以下と小さければ、活物質粒子の表面に帯電した電荷の反発力により粒子同士が反発して凝集を抑えることができるため、分散剤として分子量の小さな低級有機酸を採用し得る。

【0014】

また、分子量が小さな酸として無機酸を採用する事も考えられるが、無機酸は強酸であるため、バインダなどの塗布電極の材料を不可逆に変化させてしまう恐れがある。したがって、無機酸よりも弱酸である有機酸を分散剤として用いる。

【0015】

さらに、上記の方法で作製した塗布電極、およびその塗布電極を使用した蓄電装置も、本発明の一態様である。

【発明の効果】

【0016】

本発明の一態様によると、低級有機酸を分散剤に使用し、非水系の有機溶剤を溶媒としてスラリーを作製することで、粒子径が100nm以下に微粒子化された活物質を均一に分散させることができ、活物質の性能を最大限に引き出すことができる。さらに、塗布電極に含まれる不純物の分子量を小さくすることができるために、重量あたりの電池容量、または体積あたりの電池容量を大きくすることができる。

【0017】

さらに本発明の一態様によると、その電極作製方法を適用して作製した特性の良い塗布電極、およびその電極を用いる事で特性を向上させた蓄電装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】蓄電装置の断面図の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に、実施の形態について説明する。ただし、以下の実施の形態は、当業者であれば容易に理解される範囲において多くの異なる態様で実施することが可能である。従って、以下に示す実施の形態の記載内容にのみ限定して解釈されるものではない。

【0020】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、蓄電装置の塗布電極の作製方法について説明する。

【0021】

まず、100nm以下の粒子径をもつ活物質、導電助剤、バインダ、および低級有機酸を非水系溶媒中に分散させてスラリーを作製する。そして、金属箔である集電体の表面(片面、または両面)にそのスラリーを塗布する。最後に、非水系溶媒を蒸発させるために熱を加えて集電体表面に塗布されたスラリー中の非水系溶媒を蒸発させる。

【0022】

具体的には、活物質の例としては、リチウムイオン二次電池の正極を作製する場合にはリン酸鉄リチウムが挙げられる。リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタの負極を作製する場合にはカーボン、リチウムイオンキャパシタの正極や電気二重層キャパシタの電極を作製する場合には活性炭が挙げられる。

【0023】

導電助剤としては、アセチレンブラックやケッチェンブラックが挙げられ、バインダとしてはPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)やPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を用いることができる。

【0024】

非水系溶媒の例としてはNMP(N-メチル-2-ピロリドン)が挙げられる。

【0025】

また、集電体としてはアルミニウム箔や銅箔を用いればよい。また、集電体は金属箔に限定されず、穴の開いたパンチングメタルやエキスパンドメタルを使用しても良い。スラリーの攪拌混合にはボールミルや自転公転型混合機、またはホモジナイザーなどを使用することができる。集電体表面に塗布されたスラリー中の溶媒の蒸発には、真空乾燥機や赤外線オーブン、通風乾燥機などを使用することができる。

【0026】

低級有機酸としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸(分子量192.13)などの分子量193以下の材料が挙げられる。なお、上記低級有機酸のうち、最も大きい分子量を有するものはクエン酸である。

【0027】

これらの有機酸が分散剤として働く原理は、微粒子化された活物質粒子表面に有機酸から解離したイオンを吸着させ、その電荷による反発力で微粒子同士を反発させて凝集を抑制させている。このように吸着したイオンの電荷による反発力を利用できるのは、活物質が微粒子化され、粒子の体積(重量)に対して表面積が大きくなっているからである。活物質粒子表面に吸着したイオンの電荷は、重量の軽い粒子同士を反発させる力となりうるのである。即ち、100nm以下の粒子径をもつ活物質を用い、活物質粒子表面に有機酸から解離したイオンを吸着させ、その電荷による反発力で微粒子同士を反発させて活物質を均一に分散させている。

【0028】

一方、活物質粒子が大きい場合はイオンの電荷による反発力のみでは活物質粒子を分散させることが困難であり、分散させるためには大きな分子量を持つ分散剤を用いる必要がある。例えば、分子量の大きな有機酸を分散剤として混合する場合、有機酸から解離した大きな側鎖をもつイオンを粒子表面に吸着させ、その大きな側鎖が活物質粒子間の立体障害基として働くことを利用して活物質を分散させている。分散剤として界面活性剤を用い

10

20

30

40

50

る場合についても同様に側鎖を立体障害基に利用して活物質を分散させている。

【0029】

粒子径が100nm以下に微粒子化した活物質を分散させるため、分子量の小さな有機酸を分散剤として使用することで、大きな分子量を持つ分散剤を使用した場合よりも電極内に占める分散剤の重量、及び体積を格段に少なくすることができる。

【0030】

したがって、低級有機酸を分散剤として使用することで、電極における単位重量（または単位体積）あたりの活物質量が増し、電池容量を大きくすることができる。言い換えれば、大きな分子量を持つ分散剤を使用した場合に比べて、立体障害基を形成する側鎖が含む分の不純物を低減する事が可能となる。

10

【0031】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0032】

（実施の形態2）

本実施の形態では、蓄電装置の作製方法の一例について説明する。リチウムイオン二次電池の概要を図1に示す。

【0033】

図1に示すリチウムイオン二次電池は、正極202、負極207、及びセパレータ210を外部と隔絶する筐体220の中に設置され、筐体220中に電解液211が充填されている。また、正極202及び負極207との間にセパレータ210を有する。

20

【0034】

正極202は、正極集電体200に接して正極活物質層201が形成されている。正極活物質層201は、実施の形態1で示した、100nm以下の粒子径をもつ活物質（リン酸鉄リチウムなど）、導電助剤、バインダ、および低級有機酸を非水系溶媒中に分散させて作製したスラリーを正極集電体200上に塗布して作製することもできる。本明細書では、正極活物質層201と、それが形成された正極集電体200を合わせて正極202と呼ぶ。

【0035】

一方、負極207は、負極集電体205に接して負極活物質層206が形成されている。本明細書では、負極活物質層206と、それが形成された負極集電体205を合わせて負極207と呼ぶ。

30

【0036】

負極活物質層206は、実施の形態1で示した、100nm以下の粒子径をもつ活物質（カーボンなど）、導電助剤、バインダ、および低級有機酸を非水系溶媒中に分散させて作製したスラリーを負極集電体205上に塗布して作製することもできる。

【0037】

正極集電体200には第1の電極221が、負極集電体205には第2の電極222が接続されており、第1の電極221及び第2の電極222より、充電や放電が行われる。

【0038】

また、図1では正極活物質層201及びセパレータ210との間と、負極活物質層206及びセパレータ210との間とはそれぞれは一定間隔をおいて示しているが、これに限らず、正極活物質層201及びセパレータ210と負極活物質層206及びセパレータ210とはそれぞれが接していても構わない。また、正極202及び負極207の間にセパレータ210を配置した状態で電池全体を筒状に丸めても構わない。

40

【0039】

セパレータ210として、紙、不織布、ガラス繊維、あるいは、ナイロン（ポリアミド）、ピニロン（ピナロンともいう）（ポリビニルアルコール系繊維）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンといった合成繊維等を用いればよい。ただし、電解液211に溶解しない材料を選ぶ必要がある。

【0040】

50

このように、実施の形態 1 に開示した手法で作製した塗布電極を用いることで、充放電特性の高い蓄電装置を作製することができる。すなわち、活物質層内において活物質が十分に分散しているためパワー密度が高く、不純物が少ないために容量密度の高い蓄電装置を実現することができる。

【0041】

上記に示すリチウムイオン二次電池に充電をする時には、第 1 の電極 221 に正極端子、第 2 の電極 222 に負極端子を接続する。正極 202 からは電子が第 1 の電極 221 を介して奪われ、第 2 の電極 222 を通じて負極 207 に移動する。加えて、正極 202 からはリチウムイオンが正極活物質層 201 中の正極活物質から溶出し、セパレータ 210 を通過して負極 207 に達し、負極活物質層 206 内の負極活物質に取り込まれる。当該領域でリチウムイオン及び電子が合体して、負極活物質層 206 に吸蔵される。同時に正極活物質層 201 では、正極活物質から電子が放出され、正極活物質に含まれる遷移金属（鉄など）の酸化反応が生じる。

10

【0042】

放電する時には、負極 207 では、負極活物質層 206 がリチウムをイオンとして放出し、第 2 の電極 222 に電子が送り込まれる。リチウムイオンはセパレータ 210 を通過して、正極活物質層 201 に達し、正極活物質層 201 内の正極活物質に取り込まれる。その時には、負極 207 からの電子も正極 202 に到達し、正極活物質に含まれる遷移金属（鉄など）の還元反応が生じる。

20

【0043】

本実施の形態は、実施の形態 1 と自由に組み合わせることができる。

20

【実施例 1】

【0044】

本実施例では、具体的な塗布電極の作製方法について説明する。

【0045】

第一に、結着剤を非水系溶媒に溶かした液中に粒子径の小さい活物質、および分散剤を入れ、十分に攪拌する。結着剤としては P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、非水系溶媒としては N M P（N - メチル - 2 - ピロリドン）、活物質としては粒子径が 20 nm 程度のリン酸鉄リチウム、分散剤としては酢酸（分子量 60.05）を使用する。これらの混合時には、加える非水系溶媒を少なめにすることが好ましい。攪拌にはホモジナイザーを使用し、2000 rpm で 15 分以上混合してスラリーを得る。

30

【0046】

第二に、上記スラリーに非水系溶媒を追加してスラリーの粘度を下げ、さらに導電助剤を入れて攪拌する。導電助剤としてはアセチレンブラックを使用する。導電助剤を入れた後は、再度 2000 rpm で 20 分以上の固練りを行うことが好ましい。

【0047】

第三に、非水系溶媒を再度追加してスラリーを所望の粘度にまで下げる。そして、2000 rpm で 15 分程度攪拌し、塗布電極を形成するためのスラリーを得る。

【0048】

第四に、作製したスラリーを集電体上に塗布する。集電体はアルミニウム箔を使用し、塗布はフィルムアPLICエーター（または、ドクターブレードとも呼ばれる）を用いる、またはスクリーン印刷法を用いる。

40

【0049】

最後に、塗布したものを加熱し非水系溶媒を蒸発させる。該溶媒の蒸発には真空乾燥機を用い、 1×10^{-3} パスカ以下真空度とし、温度を 110 度以上に保ち、1 時間以上の加熱を行う。以上の作製工程により塗布電極を作製することができる。

【0050】

以上の工程は、大気雰囲気内で行ってもよいが、湿度を制御することができるドライルーム内やグローブボックス内で行う事が好ましい。これは、上記作製工程で作製した塗布電極を用いて蓄電装置を作製する場合に、蓄電装置内部に水分などの不純物が混入すること

50

を防ぐためである。蓄電装置は、塗布電極表面に吸着した程度の少量の水分が入り込んだだけでも大きく劣化してしまうからである。

【 0 0 5 1 】

本実施例は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 2 】

- 2 0 0 正極集電体
- 2 0 1 正極活物質層
- 2 0 2 正極
- 2 0 5 負極集電体
- 2 0 6 負極活物質層
- 2 0 7 負極
- 2 1 0 セパレータ
- 2 1 1 電解液
- 2 2 0 筐体
- 2 2 1 第 1 の電極
- 2 2 2 第 2 の電極

10

【 図 1 】

