

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4041998号
(P4041998)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl. F 1
H 0 1 M 4/04 (2006.01) H 0 1 M 4/02 1 0 8

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-358329	(73) 特許権者	304021440 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
(22) 出願日	平成8年12月28日(1996.12.28)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(65) 公開番号	特開平10-199569	(72) 発明者	岡田 幹雄 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
(43) 公開日	平成10年7月31日(1998.7.31)		
審査請求日	平成15年12月12日(2003.12.12)	審査官	青木 千歌子
		(56) 参考文献	特開平05-144315(JP,A) 特開平08-195220(JP,A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質層が多孔性である電極を製造する第1の工程と、前記電極の活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を保持させる第2の工程と、前記活物質層の孔中に高分子を保持させた前記電極を所定の厚さに加工する第3の工程と、電解液を注液する第4の工程とを備えたことを特徴とする非水電解質電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高分子を備えた電極の製造法及びその電極を備えた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム電池およびリチウムイオン電池(以後、リチウム系電池と記述する)は、電解質に水溶液を使用した鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などと異なり、電解質に可燃性の有機電解液を使用するため、その安全性上の問題から、安全弁、保護回路、PTC素子などの、様々な安全化素子を備える必要があり、コストが高くなるという問題がある。従って、有機電解液の代わりに、より化学反応性に乏しい固体高分子電解質を用いることによって電池の安全性を向上させ、上記の安全化素子を不要とすることが試みられている。また、電池形状の柔軟性、製造工程の簡易化、製造コストの削減等の目的においても固体高分子電解質の適用が試みられている。

10

20

【0003】

イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルとアルカリ金属塩との錯体が多く研究されている。しかし、ポリエーテルは十分な機械的強度を保ったまま高いイオン導電性を得ることが困難であり、しかも導電率が温度に大きく影響されるために室温で十分な導電率が得られないことから、ポリエーテルを側鎖に有するくし型高分子、ポリエーテル鎖と他のモノマーの共重合体、ポリエーテルを側鎖に有するポリシロキサンまたはポリフォスファゼン、ポリエーテルの架橋体などが試みられている。

【0004】

さらに、高分子に電解液を含浸させることによってゲル状の固体電解質を製作し、リチウム系電池に適用することも試みられている。このゲル状の固体電解質において使用されている高分子には、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルサルホン、ポリビニルピロリジノン等がある。フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いることによって高分子の結晶化度を低下させ、電解液を含浸し易くして導電率を向上させることも試みられている。また、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリビニルピロリドン等のラテックスの乾燥によって高分子膜を製作し、これに電解液を含浸させることによってリチウムイオン導電性高分子膜を製作することも試みられている。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

電極の活物質粒子と高分子電解質とを良好に接触させるためには、活物質層の孔中に十分に高分子を充填する必要がある。また、高分子電解質と遊離の有機電解液を併用する場合であっても、電池の安全性を向上させるために遊離の電解液量を減らすためには、活物質層の孔中に極力多量の高分子を充填することが望ましい。

20

【0006】

活物質層の孔中に高分子を充填する方法としては、予め高分子を活物質粒子のペーストに加えた後に、活物質と高分子とを同時に集電体に塗布又は充填する方法と、活物質を集電体に塗布又は充填した後に高分子ペーストを活物質層の孔中に充填する方法とがある。予め高分子を活物質粒子のペーストに加えた後に、活物質と高分子とを同時に集電体に塗布又は充填する方法は、活物質層に多量の高分子を容易に充填することができるが、活物質粒子同士の接触が高分子によって遮られ易いために、活物質粒子間の電子伝導性が不十分となるという問題点がある。

30

【0007】

また、活物質を集電体に塗布又は充填した後に高分子ペーストを活物質層の孔中に充填する方法は、活物質粒子同士の接触が高分子によって遮られることがないために活物質粒子間の電子伝導性は十分に保たれるが、高分子ペーストは高粘度であるため、活物質層に十分深く浸透させることが困難であり、電極表面に近い部分のみに塗布されてしまい、活物質層に均一に充填することができず、その充填量も少量となるという問題点があった。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層に十分深く均一に高分子を充填することを可能にするものである。

40

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、下記発明により上記課題を解決するものである。

【0010】

活物質層が多孔性である電極を製造する第1の工程と、前記電極の活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を保持させる第2の工程と、前記活物質層の孔中に高分子を保持させた前記電極を所定の厚さに加工する第3の工程と、電解液を注液する第4の工程とを備えたことを特徴とする非水電解質電池の製造法である第1の発明。

【0011】

50

第1の発明において、第3の工程における加工手段がプレス装置であることが好ましい。

【0013】

第1の工程により製造された電極の活物質層は有孔性であり、第2の工程により電極に保持された高分子は前記活物質層の孔中に保持されたものである。

【0014】

第1の発明にかかり、電極の活物質層の孔中に保持された高分子が有孔性であることが好ましい。

【0015】

第1の発明にかかり、高分子を溶解した第1の溶媒を前記高分子に対し不溶性かつ第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で置換することにより、電極に保持された高分子を有孔性とすることが好ましい。

【0018】

第1の発明にかかる電池が非水電解質電池もしくはリチウム電池であることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

従来、高分子を備えた電極の製造法では、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層に十分に深く均一に高分子を充填することができないという問題点があった。本発明による高分子を備えた非水電解質電池の製造法は、多孔性活物質層を備えた電極を製造した後、電極の活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を保持させ、さらにこの後、プレスなどによって所定の厚さとし、電解液を注液することを特徴とする。本発明においては、予め多孔性活物質層を備えた電極を製造した後に、活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を保持させるために、活物質粒子同士の接触が高分子によって遮られることがなく、活物質粒子間の電子伝導性は十分に保たれる。また、本発明においては、電極の活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を保持させた後に、プレスなどによって所定の厚さとするため、プレスした後に電極の活物質層の孔中に高分子を保持させる場合と比較して、電極の活物質層中の多孔度が大きく、またその孔径が大きい状態で高分子を保持させることができ、従って高分子の保持に使用する高分子ペーストが高粘度であっても活物質層の孔中に十分に深く均一に高分子を充填することができる。また、電極の活物質層の孔中に高分子を保持させた後のプレスによって、電極の単位体積中に実用的な量の活物質を保持させることができ、従って、本発明によって製作した電池を用いることによって、実用的なエネルギー密度を有する電池を製作することができる。

【0020】

また、本発明においては、活物質層の孔中に多量の高分子を充填することができるため、活物質層の孔中の遊離な電解液量を減らすことができる。従って、リチウム電池などにおける、釘刺しなどの電池の安全性試験の際に、最も発熱連鎖反応の開始しやすい活物質層内において、発熱連鎖反応の開始を抑止する効果が期待でき、本発明による電極を用いることによって、より安全性に優れた電池を製作することができる。

【0021】

結果として、本発明による非水電解質電池の製造法によって、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層の孔中に十分に深く均一に高分子を充填することができ、安全で実用的なエネルギー密度を有する電池を製作することができる。

【0022】

本発明において、電極の活物質層の孔中に備えられる高分子は、イオン伝導の妨げとならないように、電池中においてイオン電導性高分子電解質として用いられる。また、イオン電導性高分子電解質は、極性が強い場合が多いため、大気中から不純物として水分、CO₂などを吸収しやすく、このことは電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。従って、前記のイオン電導性高分子電解質は、電極の活物質層の孔中に高分子を保持させた後に、

10

20

30

40

50

電極のプレス、乾燥、巻き取り、電池ケースへの電極の挿入、電池ケースの封口などをおこなった後に、電解液の注液によって高分子を電解液で湿潤させて高分子電解質とするものである。

【0023】

電極の活物質層の孔中に備えられる高分子がイオン電導性高分子電解質である場合であっても、高分子中のイオンの拡散速度は電解液中と比較して大幅に遅い。本発明において、電極の活物質層の孔中に備えられる高分子は、イオン伝導の妨げとならないように、孔を有し、孔中に電解液を保持することが望ましい。この場合には電解液中をイオンが速やかに拡散によって移動することができるため、電極の活物質層の孔中に高分子を備える場合であっても、電池性能の低下を抑制することができる。また、電極の活物質層の孔中に備えられる高分子が有する孔は、連通孔であることが望ましく、この連通孔を有する高分子の製法としては、溶媒抽出法が適している。溶媒抽出法とは、高分子を溶解した第1の溶媒を、前記高分子に対し不溶性で、かつ第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で置換することによって、連通孔を有する高分子を製作する方法である。

10

【0024】

本発明による非水電解質電池は、安全性上の問題から、安全弁、保護回路、PTC素子などの、様々な安全化素子を備える必要があり、コストが高くなるという問題がある非水電解質、とりわけリチウム電池に使用される場合に特に有効である。本発明による、電極に高分子を保持させた電極を用いることによって、これらの電池をより安全なものとすることができ、安全化素子を不要とすることが期待できる。尚、図1は、上記第4の発明にかかる電極の模式図であり、1は金属箔からなる集電体、2は活物質粒子、3は活物質層中に形成された孔中に保持された高分子である。

20

【0025】

【実施例】

下記の手順にしたがって、実施例の高分子を備えた電極を製造し、さらにその電極を用いて高分子電解質を備えたリチウムイオン電池を製作した。

【0026】

まず、本発明による負極(A)の製法を記述する。グラファイト81wt%、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)9wt%、n-メチルピロリドン(NMP)10wt%を混合した活物質ペーストを幅22mm、長さ500mm、厚さ14μmの銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた負極を製作した。この負極の両面に、PVDF12wt%をNMP88wt%に溶解した高分子ペーストを塗布し、浸透圧によって活物質層の孔中に浸透させた後に、ローラーの間を通すことによって、電極の活物質層の孔内に浸透せず、活物質層上に付着している状態の高分子ペーストを除去した。この負極を水中に浸漬させて、NMPを水で置換するという溶媒抽出法を用いて、連通多孔化処理を施してPVDFを固化した。その後プレスをおこない、電極の厚さを300μmから190μmまで薄くして、本発明による負極(A)を製作した。この負極の切断面を顕微鏡で観察した結果、PVDFは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていた。また、活物質層を形成した後に塗布したPVDFの、電極単位面積当たりの充填重量は、両面併せて $3.6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ であった。

30

40

【0027】

高分子ペーストを塗布する前に、電極を300μmから190μmまでプレスし、高分子ペーストを塗布した後はプレスをおこなわなかったこと以外は、本発明による負極(A)と同様にして、従来から公知である製法による負極(B)を製作した。この負極(B)の切断面を顕微鏡で観察した結果、PVDFは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、電極単位面積当たりのPVDFの充填重量は、両面併せて $1.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ であり、本発明による負極(A)と比較して非常に少ない量のPVDFしか充填することができなかった。

【0028】

50

つぎに、本発明による正極（C）の製作法を記述する。コバルト酸リチウム70wt%、アセチレンブラック6wt%、PVDF9wt%、NMP15wt%を混合したものを幅20mm、長さ480mm、厚さ20 μ mのアルミニウム箔上に塗布し、150 $^{\circ}$ Cで乾燥してNMPを蒸発させた。この作業をアルミニウム箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた正極を製作した。この正極の両面に、PVDF12wt%をNMP88wt%に溶解した高分子ペーストを塗布し、浸透圧によって活物質層の孔中に浸透させた後に、ローラーの間を通すことによって、電極の活物質層の孔内に浸透せず、活物質層上に付着している状態の高分子ペーストを除去した。この正極を水中に浸漬させて、NMPを水で置換するという溶媒抽出法を用いて、連通多孔化処理を施してPVDFを固化した。その後、プレスをおこない、電極の厚さを280 μ mから175 μ mまで薄くして、本発明による正極（C）を製作した。この正極の切断面を顕微鏡で観察した結果、PVDFは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていた。また、活物質層を形成した後に塗布したPVDFの、電極単位面積当たりの充填重量は、両面併せて $3.4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ であった。

【0029】

高分子ペーストを塗布する前に、電極を280 μ mから175 μ mまでプレスし、高分子ペーストを塗布した後はプレスをおこなわなかったこと以外は、本発明による正極（C）と同様にして、従来から公知である製作法による正極（D）を製作した。この正極（D）の切断面を顕微鏡で観察した結果、PVDFは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、電極単位面積当たりのPVDFの充填重量は、両面併せて $1.0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ であり、本発明による正極（C）と比較して非常に少ない量のPVDFしか充填することができなかった。

【0030】

上記の本発明による負極（A）、正極（C）および従来から公知である負極（B）および正極（D）に充填することができたPVDF重量の結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	電極に充填することができた PVDF重量 (g/cm^2)
負極（A）	3.6×10^{-4}
負極（B）	1.1×10^{-4}
正極（C）	3.4×10^{-4}
正極（D）	1.0×10^{-4}

上記のようにして製作した、本発明による負極（A）と正極（C）とを、間に厚さ30 μ mのポリエチレンセパレータを介在させて重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmの角形のステンレスケース中に挿入した。エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）を体積比率1：1で混合し、1mol/lのLiPF₆を加えた電解液を注液して、公称容量400mAhの、本発明による負極（A）および正極（C）を用いた電池（E）を製作した。注液によって、正・負極中のPVDFは電解液で膨潤し、ポリマー電解質となった。電極内には活物質もPVDFも存在しない孔が存在し、その孔およびセパレータの孔中には電解液が満たされて、ポリマー電解質と遊離の電解液とを併用した電池となった。上記ステンレスケースには溝を掘り（いわゆる非

復帰式の安全弁)、電池の内圧が上昇するとその溝の部分に亀裂が生じて電池内部のガスが放出されるようにし、電池ケースが破裂しないようにした。

【0032】

本発明による負極(A)と正極(C)の代わりに、従来から公知である負極(B)および正極(D)を用いたこと以外は、電池(E)と同様にして電池(F)を製作した。

【0033】

本発明による負極(A)および正極(C)を用いた電池(E)と、従来から公知である負極(B)および正極(D)を用いた電池(F)とを用いて、つぎのような安全性の比較試験をおこなった。これらの電池(E)及び(F)を用いて、室温において、400mAの電流で4.5Vまで充電し、続いて4.5Vの定電圧で2時間充電した後、3mm径の釘を電池に刺して貫通させた。その結果、本発明による負極(A)および正極(C)を用いた電池(E)においては安全弁が作動して発煙がなかったのに対し、従来から公知である負極(B)および正極(D)を用いた電池(F)においては安全弁が作動し、発煙が生じた。この安全性試験の結果を、表2に示す。

10

【0034】

【表2】

	釘刺し試験結果
電池(E)	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池(F)	安全弁作動。発煙が生じた。

20

この結果から、本発明による負極(A)および正極(C)を用いた電池(E)は、従来から公知である負極(B)および正極(D)を用いた電池(F)よりも安全性に優れた電池であるといえることができる。このことは、本発明による負極(A)および正極(C)が、従来から公知である負極(B)および正極(D)よりも多量のPVDfを電極の活物質層の孔内に充填することができたために、電極内の遊離な電解液量を少なくすることができ、釘差し時の内部短絡による発熱による、電解液と電極との化学反応による発熱量および電解液の気化による電池の内圧上昇を抑えることができたためである。

30

【0035】

本発明の製造法による負極(A)および正極(C)においては、電極内に含浸する高分子としてポリビニリデンフルオライドを使用しているが、その他に、次のような高分子を単独で、あるいは混合して用いてもよい。

【0036】

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン及びこれらの誘導体。

40

【0037】

また、上記ポリマーを構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0038】

本発明の製造法による負極(A)および正極(C)を備えた電池(E)においては、非水系電解液として、ECとDMCとの混合溶液を用いているが、その他に次の溶媒を使用してもよい。

【0039】

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、

50

ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合物。

【0040】

本発明の製造法による負極(A)および正極(C)を備えた電池(E)においては、非水系電解液に含有させるリチウム塩として $LiPF_6$ を使用しているが、その他に、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiSCN$ 、 LiI 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiCF_3CO_2$ 等のリチウム塩およびこれらの混合物を用いてもよい。

【0041】

さらに、前記実施例においては、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物として $LiCoO_2$ を使用した¹⁰が、これに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 、または $Li_yM_2O_4$ (ただし、Mは遷移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$)で表される、複合酸化物、トンネル状の孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0042】

さらに、前記実施例においては、負極材料たる化合物としてグラファイトを使用している²⁰が、その他に、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 $LiFe_2O_3$ 等の遷移金属複合酸化物、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $Li_5(Li_3N)$ 等の窒化リチウム、錫またはケイ素の酸化物、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0043】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明による、高分子を備えた非水電解質電池の製造法は、多孔性活物質層を備えた電極を製造した後、電極の活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を保持させ、その後、所定の厚さとし、電解液を注液することを特徴とし、電極の活物質層中の活物質粒子間の電子伝導性を十分に保ちながら、活物質層の孔中に十分に深く均一に高分子を充填することを可能にする。本発明による、電極の活物質層の孔中に電解液の湿潤により高分子電解質となる高分子を備えた非水電解質電池の製造法によって製作した電池は、安全性に優れた電池となる。³⁰

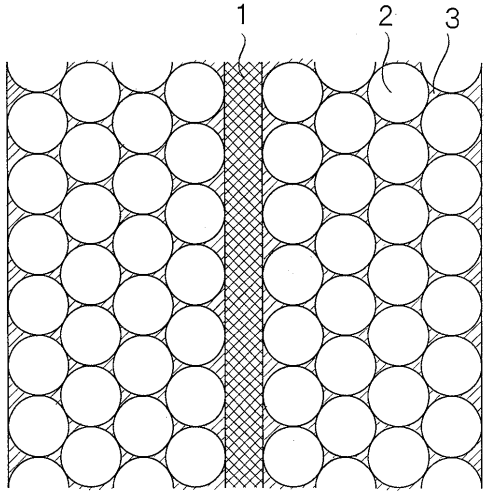
【図面の簡単な説明】

【図1】第4の発明にかかる電極の模式図である。

【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 活物質粒子
- 3 活物質層中に形成された孔中に保持された高分子

【図 1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 4/00- 4/62

H01M 10/40