

(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2004-234879
(P2004-234879A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H O 2 9
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	B

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-18632 (P2003-18632)	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成15年1月28日 (2003.1.28)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100102912 弁理士 野上 敦
		(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

最終頁に続く

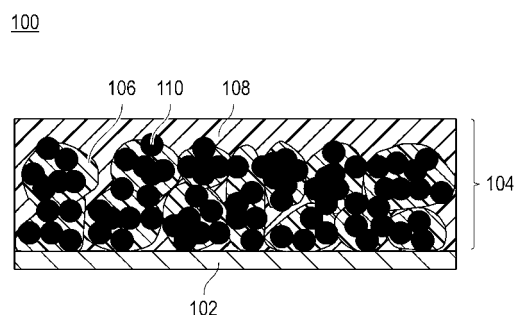
(54) 【発明の名称】 真性ポリマー電解質を備える二次電池用電極およびその製造方法、ならびに、二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池のサイクル特性を向上させる手段を提供する。

【解決手段】 集電体 102 と、集電体 102 上に形成された活物質層 104 とを有する、真性ポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、前記活物質層 104 は、電極活物質 110、バインダーおよび極性高分子を有する第 1 活物質層成分 106 と、前記第 1 活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子およびリチウム塩からなる第 2 活物質層成分 108 とを有する、二次電池用電極によって、上記課題は解決される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

集電体と、前記集電体上に形成された活物質層とを有する、真性ポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、

前記活物質層は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する第 1 活物質層成分と、前記第 1 活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子を有する第 2 活物質層成分とからなる、二次電池用電極。

【請求項 2】

前記第 1 活物質層成分中の前記バインダーおよび前記極性高分子の総量が、前記電極活物質の質量に対して 5 ~ 30 質量%の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用電極。

10

【請求項 3】

前記第 1 活物質層成分中の前記極性高分子の量が、前記第 1 活物質層中の前記極性高分子および前記バインダーの総質量に対して 3 ~ 50 質量%の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池用電極。

【請求項 4】

前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、または、フッ化ビニリデンとフッ化ビニリデンと共重合しうる化合物との共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

【請求項 5】

前記第 1 活物質層成分および前記第 2 活物質層成分に含まれる前記極性高分子は、架橋性の官能基によって架橋されたポリエーテルであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

20

【請求項 6】

前記電極活物質は、カーボン材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

【請求項 7】

電極活物質、バインダー、および極性高分子を有するスラリーを、集電体上に塗布する段階と、

塗布された前記スラリーを乾燥させて、活物質層前駆体を得る段階と、
前記活物質層前駆体の空隙に、極性高分子を有する溶液を供給する段階と、
前記溶液を固化させて、活物質層を得る段階と、
を含む、真性ポリマー電解質を有する二次電池用電極の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極を有する二次電池。

【請求項 9】

バイポーラ電池である、請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の二次電池を搭載してなる車両。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、真性ポリマー電解質を有する二次電池用の電極に関する。より詳しくは、本発明は、電極における活物質層の改良に関する。

【0002】**【従来の技術】**

地球環境汚染および地球温暖化の問題に対処するため、電気自動車やハイブリッド自動車への関心が高まっている。これらの動力源の一つとして、リチウム二次電池が広く開発されている。

【0003】

50

リチウム二次電池においては、サイクル特性、エネルギー密度、出力密度等の特性が重要である。例えば、サイクル特性に劣るリチウム二次電池は、徐々に充放電容量が低下し、生涯発電量が少ない。リチウム二次電池が車両の動力源として用いられる場合には、この問題は重大である。なぜならば、通常は数年以上用いられる車両においては、サイクル特性の不足は、車両に対する信頼性に大きく影響するからである。このため、サイクル特性を最大限高めることが、所望されている。

【0004】

リチウム二次電池のサイクル特性を向上させる技術としては、集電体上に形成される活物質層の構成を改善する技術が提案されている。例えば、電極活物質とバインダーとからなる活物質層において、バインダーとして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と併用することによって、サイクル特性を向上させる技術が提案されている（特許文献1参照）。

10

【0005】

しかしながら、前述の通り、サイクル特性は電池が搭載された装置に対する信頼性に大きく影響するものであり、サイクル特性を向上させる、さらなる手段の開発が所望されている。

【0006】

【特許文献1】

特開2000-133270号公報

【0007】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させうる手段を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体と、前記集電体上に形成された活物質層とを有する、真性ポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、前記活物質層は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する第1活物質層成分と、前記第1活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子およびリチウム塩を有する第2活物質層成分とからなる、二次電池用電極である。

30

【0009】

【発明の効果】

本発明の二次電池用電極は、活物質層が、第1活物質層成分と第2活物質層成分とから構成される。そして、第1活物質層成分は、バインダーに加えて、極性高分子を含む。第2活物質層成分は、極性高分子からなる。このような構成を有すると、充放電の繰り返しに伴う電池容量の低下を防止しうる。したがって、本発明の二次電池用電極を用いた二次電池は、優れたサイクル特性を有し、二次電池を搭載する装置の耐久性が向上する。例えば、本発明の電極を用いた二次電池が車両の動力源として用いられる場合には、長期間に渡って車両の充放電容量を維持できる。このように、本発明は、二次電池を搭載する装置に対する信頼性を高めるために、大きく寄与しうる。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の第1は、集電体と、前記集電体上に形成された活物質層とを有する、真性ポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、前記活物質層は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する第1活物質層成分と、前記第1活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子およびリチウム塩を有する第2活物質層成分とからなる、二次電池用電極である。なお、ここで「真性ポリマー電解質を備える二次電池用電極」とは、本発明の電極が真性ポリマー電解質を備える二次電池に用いられる電極であることを意味する。

【0011】

なお、一般に、電池においては、電解質相にリチウム塩等の電解質を含有させることでそ

50

の電池としての機能が発現する。本発明においても、電極中の極性高分子中にリチウム塩等の電解質を含むと、電池全体の特性が向上する。しかし、電池の製造段階初期に電極の極性高分子にリチウム塩を含まなくとも、製造工程中にセパレータである高分子電解質層にリチウム塩を含ませてから、セパレータと電極とを張り合わせれば、リチウム塩が電極内部の極性高分子中に拡散していき、結果として極性高分子中にリチウム塩が含有される。したがって、リチウム塩のような電解質を極性高分子中に含まない電極を用いて、極性高分子中にリチウム塩が含有される二次電池が製造されうる。本発明の電極は、リチウム塩のような電解質を含んでもよいし、含まなくともよい。

【0012】

まず、本発明の電極の構造について、図面を参照して説明する。なお、本発明においては、説明の都合上、図面が誇張されており、本発明の技術的範囲は、図面に掲示する形態に限定されない。また、図面以外の実施形態も採用されうる。

10

【0013】

図1は、本発明の二次電池用電極100の断面模式図である。集電体102上には、活物質層104が形成される。活物質層104は、第1活物質層成分106および第2活物質層成分108から構成される。

【0014】

第1活物質層成分106は、電極活物質110、バインダー、および極性高分子を有する。電極活物質110は、電極上で比較的容易に電子授受を行う物質であり、実際的に充放電反応に寄与する化合物である。電極活物質はバインダーにより保持され、集電体上に活物質層が形成された電極構造が維持される。従来の電池においても、電極活物質を保持するためには、バインダーが用いられていた。本発明の二次電池用電極においては、バインダーに加えて、極性高分子が活物質層を保持する第1活物質層成分中に含まれる。かような構成を有すると、電池のサイクル特性が向上する。また、第1活物質層成分中に含まれる極性高分子は、イオン伝導性を確保する作用も果たしていると考えられる。このため、場合によっては、電極の反応性が向上し、二次電池の電池特性も向上させうる。

20

【0015】

極性高分子を含ませることによってサイクル特性が向上するメカニズムは定かではないが、第1活物質層成分におけるバインダーと極性高分子とのミクロ相分離が、サイクル特性に影響しているのではないかと推測される。サイクル特性低下の原因の一つは、電極活物質の充放電に伴う電極活物質の膨張および収縮によって引き起こされる、電極における構成成分の剥離である。本発明においては、バインダーと極性高分子とのミクロ相分離の作用によって、構成成分間の密着性が確保されるのではないかと推測される。ただし、本発明の技術的範囲は、かようなメカニズムを発現する電極に限定されない。また、本発明の実施にあたっては、他のサイクル特性向上手段と併用しても、勿論よい。他のサイクル特性向上手段を本発明とを併用することによって、サイクル特性のよりいっそうの向上が図れる。

30

【0016】

第2活物質層成分108は、第1活物質層成分106の間に存在する空隙に充填される成分である。第2活物質層成分108は、極性高分子を有する。第1活物質層成分106の間に存在する空隙に、第2活性成分108を配置することによって、イオン伝導性が向上されうる。

40

【0017】

本発明によれば、第1活物質層成分は、集電体から各活物質微粒子への電子伝導のネットワークを確実に張り、同時にバインダーによる電極構造の安定化と電極内部での空隙部分の形成に寄与する。これによってできる空隙部分に第2活物質層成分のイオン伝導可能物を組み込むことができるので、耐久性のよい高性能電極を形成できる。

【0018】

本発明の二次電池用電極は、真性ポリマー電解質を電解質として含む二次電池に適用される。つまり、電極および電解質のいずれにも液状成分を含まない固体高分子電池に、本発

50

明の二次電池用電極は適用される。従って、第1活物質層成分106の間に充填される第2活物質層成分108も、液状やゲル状ではなく、固体である。第2活物質層成分108を、第1活物質層成分106の空隙に充填するには、極性高分子を含む溶液を空隙に注入し、その後、溶液を固化させる手段が採用されうる。

【0019】

次に、本発明の二次電池用電極の構成について、説明する。なお、本発明の二次電池用電極は、活物質層が第1活物質層成分および第2活物質層成分からなり、極性高分子が第1活物質層成分に含まれることを特徴とする。集電体、電極活物質、バインダー、リチウム塩、導電助剤その他必要に応じて添加される化合物の選択については、特に限定されない。公知の知見に基づいて、使用用途に応じて適宜化合物を選択すればよい。本発明の二次電池用電極は、正極および負極の双方に適用可能であるが、本発明の二次電池用電極が正極であれば、集電体および電極活物質として、正極集電体および正極電極活物質として作用することが知られている化合物を適用すればよい。

10

【0020】

集電体は、リチウム二次電池に使用されている各種公知の材料を用いることができ、具体的には、正極集電体としてはアルミニウム箔が、負極集電体としてはニッケル箔、ステンレス箔、銅箔などが挙げられる。これら以外の集電体を用いても良い。本発明の二次電池用電極は、パイポラ電池に用いられてもよい。

【0021】

集電体上には、活物質層が形成される。活物質層は、充放電反応の中心を担う電極活物質を含む層である。本発明においては、活物質層は、図1に示すように、第1活物質層成分と第2活物質層成分とからなる。

20

【0022】

第1活物質層成分は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する。電極活物質は、リチウムイオンの授受を通して、充放電を可能にする物質である。

【0023】

正極電極活物質としては、リチウム金属複合酸化物、リチウム金属複合酸化物の一部を他の元素で置換した複合酸化物、マンガン酸化物など各種公知の正極電極活物質が使用されうる。具体的には、リチウム金属酸化物としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 Li_xFeO_y 、 $Li_xV_yO_z$ 等が挙げられ、リチウム金属酸化物の一部を他の元素で置換した複合酸化物としては、 $Li_xCo_yM_zO_2$ (MはMn、Ni、Vなど)や $Li_xMn_yM_zO_2$ (MはLi、Ni、Cr、Fe、Coなど)等が挙げられる。マンガン酸化物としては MnO_2 、 MnO_2 と V_2O_5 の複合体、三成分複合酸化物である $MnO_2 \cdot xV_2O_5$ ($0 < x \leq 0.3$)等が挙げられる。

30

【0024】

負極電極活物質としては、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラファイト、活性炭などのカーボン材料、 $SnB_xP_yO_z$ 、 Nb_2O_5 、 $LiTi_xO_y$ 、 $LiFe_xN_y$ 、 $LiMn_xN_y$ などの金属酸化物、金属窒化物などを単独または混合して使用できる。ここで、カーボン材料とは炭素を主成分とする材料をいう。ハードカーボンとは3000で熱処理しても黒鉛化しないカーボン材料をいい、ソフトカーボンとは2800~3000で熱処理した際に黒鉛化するカーボン材料をいう。ハードカーボンは、フラン樹脂や、0.6~0.8のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素架橋した有機材料を出発原料とする方法など各種公知の方法によって、製造されうる。ソフトカーボンは、石炭、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテートまたはポリビニルブチラールなどの高分子化合物、およびピッチ等を出発原料とする方法など各種公知の方法によって、製造されうる。

40

【0025】

負極電極活物質の中では、カーボン材料が好ましい。負極電極活物質としてカーボン材料が用いられると、サイクル特性を効果的に向上させうる。すなわち、本発明の二次電池用電極においては、電極活物質がカーボン材料であることが好ましい。電極活物質としてカーボン材料が好ましい理由は定かではないが、カーボン材料を用いると、バインダーおよ

50

び極性高分子を含む第1活物質層成分において、バインダーによって電極活物質を保持する機能が、効果的になると推測される。

【0026】

電極活物質は、バインダーによって保持される。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン、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などが挙げられる。2種以上のバインダーを併用してもよい。サイクル特性向上の観点からは、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンと共重合しうる化合物との共重合体が好ましい。フッ化ビニリデンと共重合しうる化合物としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレンなどが挙げられる。

10

【0027】

第1活物質層成分には、極性高分子が含まれる。本願において極性高分子とは、極性基を有する高分子を意味する。極性基とは、官能基を構成する原子の電気陰性度の違いのために電子雲の分布が偏り、正負の電荷の重心が一致しないで双極子を形成する官能基を意味する。極性基の例としては、エーテル基、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ホルミル基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基、エポキシ基、エステル基、カーボネート基、ラクトン基などが挙げられる。極性高分子の例としては、エーテル結合を繰り返し単位中に含むポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニレンカーボネート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。極性高分子としてポリエーテルを用いると、効果的にサイクル特性を向上させうる。場合によ

20

【0028】

極性高分子は、架橋性の官能基によって架橋されていてもよい。架橋性の官能基によって、極性高分子がネットワーク状に連なっていると、電極の高温での機械的安定性が向上する。極性高分子を架橋性の官能基によって架橋するには、電極活物質およびバインダーと共に、架橋性の官能基を有する極性高分子を集電体上に供給し、その後、極性高分子を架橋させればよい。

【0029】

第1活物質層成分中に含まれるバインダーおよび極性高分子の量は、電極活物質の質量に応じて、適宜決定される。電極活物質の量に対して、バインダーおよび極性高分子の量が少なすぎると、活物質層の構造が不安定になる。逆に、電極活物質の量に対して、バインダーおよび極性高分子の量が多すぎると、反応性が低下し、充放電容量や出力密度が低下する。これらを考慮すると、第1活物質層成分中のバインダーおよび極性高分子の総量が、電極活物質の質量に対して5~30質量%の範囲であることが好ましい。

30

【0030】

また、第1活物質層におけるバインダーと極性高分子との存在比に関しては、極性高分子の含有量が多すぎると、バインダーによる活物質の保持が不十分となり、サイクル特性が低下する恐れがある。逆に、極性高分子の含有量が少なすぎると、極性高分子によるサイクル特性向上の効果が十分得られない恐れがある。これらを考慮すると、第1活物質層成分中の極性高分子の量が、第1活物質層中の極性高分子およびバインダーの総質量に対して3~50質量%の範囲であることが好ましい。

40

【0031】

第1活物質層成分には、他の化合物が含まれていてもよい。例えば、リチウムイオンの伝導性を向上させるために、リチウム塩が含まれる。真性ポリマー電解質は、その構造上イオン伝導性が低いので、電極にリチウム塩を含ませることにより、イオン伝導性の向上を図ることが好ましい。リチウム塩の具体例としては、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、4フッ化ほう酸リチウム(LiBF₄)、6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、3フッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホニルアミド(LiN(CF₃CF₂SO₂)₂)などが挙げられる。カーボンブ

50

ラック、グラファイト、アセチレンブラック等の導電剤が、第1活物質層成分中に含まれてもよい。

【0032】

第1活物質層成分の空隙には、第2活物質層成分が配置される。第1活物質層成分の空隙とは、第1活物質層成分の間に存在する、第1活物質層成分でない領域を意味する。ただし、第2活物質層成分は、第1活物質層成分の空隙以外の領域に存在してもよい。例えば、図1に示すように、第1活物質層成分が、電極外部から見えないように、第2活物質層成分によって被覆されていてもよい。

【0033】

第2活物質層成分には、極性高分子が含まれる。第2活物質層成分に含まれる極性高分子は、第1活物質層成分の説明において定義された通りであるため、ここでは説明を省略する。また、好ましい極性高分子についても、前記同様であるため、ここでは説明を省略する。第1活物質層成分に含まれる極性高分子と、第2活物質層成分に含まれる極性高分子とは、同一であっても異なってもよい。第1活物質層成分と第2活物質層成分との界面で生じる弊害を未然に防止するためには、両活物質層成分に含まれる極性高分子が同一であることがよいかもしい。

10

【0034】

第2活物質層成分には、他の化合物が含まれていてもよい。例えば、リチウムイオンの伝導性を向上させるために、リチウム塩が含まれる。リチウム塩の具体例は、第1活物質層成分における説明と同様であるため、ここでは記載を省略する。

20

【0035】

また、第2活物質層成分に含まれる極性高分子を架橋させるために、必要に応じてアソビスイソブチロニトリル(AIBN)などの重合開始剤が配合される。第2活物質層成分には、バインダーが含まれていてもよいが、電池特性を向上させるためには、バインダーは、第1活物質層成分に含まれ、第2活物質層成分には含まれないことが好ましい。

【0036】

第1活物質層成分および第2活物質層成分の存在比については、特に限定されない。電池の充放電容量を確保する観点からは、電極活物質を含む第1活物質層成分の量が多いことが好ましい。また、電池の出力確保する観点からは、電極活物質を含む第1活物質層成分の量が多いことが好ましい。活物質層は、まずスラリーを集電体上に塗布して第1活物質層成分を配置し、第1活物質層成分に存在する空隙に第2活物質層成分を供給することによって、形成される。このような製造方法を採用すれば、十分な量の電極活物質を集電体上に配置することができ、充放電容量や出力密度に優れる二次電池が得られる。また、スラリーの塗布および乾燥によって、第1活物質層成分を配置した場合には、得られる第1活物質層成分は、乾燥時に生じた空隙が部分的に生じた形態となる。この空隙に、第2活物質層成分が配置される。空隙の量は、第1活物質層成分を形成するために用いられるスラリー中の電極活物質やバインダーなどの濃度によって影響される。実際に得られる二次電池の充放電容量や出力密度に応じて、濃度は決定すればよい。

30

【0037】

本発明の第2は、本発明の第1の二次電池用電極の製造方法を提供する。即ち、本発明の第2は、電極活物質、バインダー、および極性高分子を有するスラリーを、集電体上に塗布する段階と、塗布された前記スラリーを乾燥させて、活物質層前駆体を得る段階と、前記活物質層前駆体の空隙に、極性高分子を有する溶液を供給する段階と、前記溶液を固化させて、活物質層を得る段階とを含む、真性ポリマー電解質を有する二次電池用電極の製造方法である。本発明の電極の製造方法は、一旦形成した層から不要な成分を除去するなどの手間のかかる処理を経ずとも、サイクル特性に優れる電極を作製しうる。つまり、本発明の製造方法は、作業性に比較的優れる。以下、この製造方法について、説明する。

40

【0038】

まず、第1活物質層に含まれることを所望する電極活物質、バインダー、極性高分子、および必要に応じて他の成分を、溶媒中で混合して、スラリーを調製する。電極活物質、バ

50

インダー、極性高分子、および他の成分については、本発明の第1において説明した通りであるので、ここでは説明を省略する。スラリーの溶媒や混合手段は、各種公知の技術を使用すればよく、特に限定されない。例えば、スラリーの溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などが用いられ得る。バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを使用した場合はN-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

【0039】

スラリーは、集電体上に塗布される。スラリーの塗布手段も特に限定されない。スラリーの塗布は、コーターなどの通常用いられている手段を用いて行われうる。

【0040】

集電体上に塗布されたスラリーは、乾燥される。乾燥手段も特に限定されない。電極を製造する際に用いられ得る手段を用いて、スラリーを乾燥させればよい。乾燥時間や乾燥温度は、スラリーの供給量やスラリーの溶媒の揮発速度に応じて決定される。スラリーの乾燥により、集電体上に活物質層前駆体が形成される。なお、本願において、「活物質層前駆体」とは、その内部に空隙を有し、該空隙に第2活物質層成分が供給されることによって、活物質層となる部材を意味する。つまり、活物質層前駆体の空隙に第2活物質層成分が供給されることによって、二次電池のサイクル特性を向上させうる活物質層が完成する。

【0041】

第1活物質層成分の空隙には、極性高分子、および必要に応じて他の成分からなる溶液が供給される。極性高分子、および他の成分については、本発明の第1において説明した通りであるので、ここでは説明を省略する。溶液の溶媒としては、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトンなどが用いられ得るが、溶媒を用いなくともよい。

【0042】

溶液の供給手段は特に限定されない。第1活物質層成分をまず集電体上に形成するのであれば、第1活物質層成分に形成される空隙の体積は、種々の条件により制御することができ、コーターやアプリケーションなど微量の供給も可能な手段が好適に用いられる。

【0043】

第1活物質層成分の空隙に供給された溶液は、固化される。固化手段についても、特に限定されないが、乾燥機を用いて溶媒を除去する手法が簡便である。極性高分子が架橋性の官能基を有するのであれば、乾燥時の熱を利用して極性高分子の架橋を行ってもよい。乾燥時間や乾燥温度は、溶媒の供給量、溶媒の揮発速度、架橋速度などに応じて決定される。これにより、第1活物質層成分の空隙に、第2活物質層成分が配置された、活物質層が得られる。

【0044】

活物質層は、電池の種類や電極の配置部位に応じて、集電体表面の所望する部位に配置される。電極がバイポーラ電池に用いられるのであれば、集電体の一面には正極活物質層が形成され、集電体の他の面には負極活物質層が形成されうる。

【0045】

本発明の第3は、本発明の第1の電極を有する二次電池である。本発明の電極は、正極、負極、バイポーラ電極のいずれにも適用されうる。本発明の電極を、少なくとも1つの電極として含む二次電池は、本発明の技術的範囲に属する。ただし、好ましくは、正極、負極、バイポーラ電極における正極側、またはバイポーラ電極における負極側の少なくとも1つが、全て本発明の電極である。かような構成を採用することにより、サイクル特性を効果的に向上させうる。正極および負極の双方が、本発明の電極であってもよい。

【0046】

図2は、二次電池の一実施形態の断面模式図である。二次電池200は、真性ポリマー電解質を電解質として含む二次電池である。つまり、正極212、ポリマー電解質214、負極216のいずれにも液状成分を含まない固体高分子電池である。正極212は、正極

10

20

30

40

50

集電体 202a および正極活物質層 204a からなり、負極 216 は、負極集電体 202c および負極活物質層 204c からなる。サイクル特性を向上させる本発明の効果を大きく発現させるためには、少なくとも負極が本発明の第 1 の電極であり、かつ、負極活物質がカーボン材料であることが好ましい。

【0047】

本発明の二次電池は、バイポーラ電池でありうる。図 3 は、一般的なバイポーラ電極 300 の断面図である。バイポーラ電極 300 においては、一体化されている集電体 302 の一の面に正極活物質層 304a が配置され、他の面に負極活物質層 304c が配置されている。換言すれば、正極活物質層 304a、集電体 302、および負極活物質層 304c が、この順序で積層した構造を有する。ポリマー電解質膜を介在させてこのバイポーラ電極を積層すればバイポーラ電池を構成できる。通常の場合には、正極集電体と負極集電体とを配線などの接続部を介して電氣的に接続する。かような電池は、接続部を調整するだけで並列に変更でき、設計変更の点では便利かもしれない。しかし、接続部の抵抗値も小さいながらに当然存在し、出力の低下を招来する。また、電池モジュールの小型化を考えると、かような接続部は相反する要因である。さらに、発電とは直接関係のない接続部は、接続部も含めた電池モジュール全体のエネルギー密度を必然的に低下させる。バイポーラ電極はかような問題を解決する。つまり、直列に接続される電極同士を介在する接続部が存在しないため、接続部の抵抗による出力の低下がない。また、接続部が存在しないため、電池モジュールの小型化が図れる。さらには、接続部が存在しない分、電池モジュール全体のエネルギー密度が向上する。

10

20

【0048】

本発明の第 4 は、本発明の第 3 の二次電池を搭載する車両である。本発明の二次電池は優れたサイクル特性を有する。したがって、本発明の電極を用いた二次電池が車両の動力源として用いられる場合には、長期間に渡って車両の充放電容量を維持できる。このように、本発明は、車両の信頼性および耐久性の向上に大きく寄与し、電気自動車やハイブリッド自動車のいっそうの汎用化に貢献しうる。

【0049】

【実施例】

以下、本発明の効果を、実施例および比較例を用いて説明する。

【0050】

30

< 実施例 1 >

・電極の作製

電極活物質、バインダー、極性高分子、およびリチウム塩を含む、第 1 活物質層成分用のスラリーをまず調製した。電極活物質としてカーボン材料（平均粒径 3 μm の黒鉛）、バインダーとして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（DSC によって測定した融点が 140 ~ 145 °C）、極性高分子として文献記載の方法（J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521 参照）に従って合成した架橋性の官能基を有するポリエーテル、リチウム塩として LiN(SO₂C₂F₅)₂（以下、「BETI」と略する）を、それぞれ用いた。電極活物質、バインダー、および極性高分子の質量比は、89 : 19 : 1 とした。スラリーの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。電極活物質の質量に対する、第 1 活物質層成分中のバインダーおよび極性高分子の総質量は 25 質量%であった。また、第 1 活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量は、5 質量%であった。リチウム塩である BETI の配合量は、下記式：

40

【0051】

【数 1】

$$\text{酸素リチウム比} = \frac{\text{極性高分子としてのポリエーテル中に含まれる酸素原子数}}{\text{リチウム塩中に含まれるリチウム原子数}}$$

50

【0052】

で算出される酸素リチウム比が16:1となるように決定された。

【0053】

十分に攪拌したスラリーを、集電体としてのニッケル箔上にコーターを用いて塗布した。次いで、真空乾燥機を用いて、90℃で2時間以上加熱乾燥させて、集電体上に活物質層前駆体を形成した。電極活物質前駆体の厚さは20μmであった。

【0054】

続いて、活物質層前駆体に、極性高分子(8.00g)、リチウム塩(4.05g)および熱重合開始剤を含む第2活物質層成分用の溶液を、アプリケーションを用いて塗布し、活物質層前駆体の空隙に溶液を供給した。極性高分子およびリチウムは、第1活物質層成分を形成するとき用いた高分子と同一の化合物とした。リチウム塩であるBETIの配合量は、酸素リチウム比が16:1となるように決定された。熱重合開始剤はアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いた。AIBNの配合量は、極性高分子に対して3000ppmとした。溶液の溶媒は、ドライアセトニトリルを用いた。

10

【0055】

活物質層前駆体の空隙に、前記溶液を供給した後、真空乾燥機内で、溶液を乾燥させた。真空乾燥機内の初期温度は室温とし、110℃まで徐々に昇温させた。110℃で5時間加熱して、架橋性の官能基を有するポリエーテルを架橋させて、架橋性の官能基によって架橋されたネットワークポリマーとした。

【0056】

・真性ポリマー電解質膜の作製

極性高分子として活物質層の作製において用いたポリエーテル(総質量に対して53質量%)、リチウム塩としてBETI(総質量に対して26質量%)、および光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(極性高分子に対して0.1質量%)を、溶媒としてのドライアセトニトリル中に溶解させた。次に、アセトニトリルを真空蒸留によって除去し、粘性の高い溶液を調製した。

20

【0057】

ガラス基板間にこの溶液を供給した。供給された溶液の厚さは、テフロン(登録商標)スパーサーを用いて100μmに制御した。紫外線をこの溶液に20分間照射して極性高分子を架橋させ、溶液を膜化させた。膜を取り出し、真空容器において、高真空下90℃で12時間加熱乾燥させて、残留水分と溶媒を除去した。これにより真性ポリマー電解質膜を完成させた。

30

【0058】

・二次電池の作製

ここでは電極の耐久性を比較できるようにするため、正極として前述の電極、電解質として前述の真性ポリマー電解質、負極としてリチウム金属を、準備した。正極は、厚さ=15mmで打ち抜き、90℃にて約半日高真空下で乾燥しておいた。

【0059】

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、真性ポリマー電解質を負極および正極で挟み、二次電池としてのコインセルを作製した。このコインセルについて、充放電試験を実施した。充放電条件は、以下の通りである。正極の充電下限電圧を負極に対して5mVとし、定電流(0.2C)、定電圧(5mV)充電を合計10時間した。10分間の休止時間において、0.1Cの定電流放電を電池電圧が3Vになるまで行い、そのときの電気量を放電電気量(mAh)とした。20サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して85%であった。結果を表1に示す。

40

【0060】

なお、負極は、正極と比べて、相対的に十分過剰な容量を有し、充放電で負極の反応抵抗が多少増加しても、電池の容量には大きな影響はない。従って、ここで作製した二次電池の容量は、主に正極の状態によって決まる。

【0061】

50

< 実施例 2 >

電極活物質の質量に対する、第 1 活物質層成分中のバインダーおよび極性高分子の総質量を 20 質量%とし、第 1 活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量を 25 質量%とした以外は、実施例 1 の手順に準じて、二次電池を作製した。20 サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して 90 %であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

< 実施例 3 >

電極活物質の質量に対する、第 1 活物質層成分中のバインダーおよび極性高分子の総質量を 15 質量%とし、第 1 活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量を 40 質量%とした以外は、実施例 1 の手順に準じて、二次電池を作製した。20 サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して 80 %であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

< 比較例 1 >

第 1 活物質層成分の作製において、バインダーを用いない以外は、実施例 1 の手順に準じて、二次電池を作製した。20 サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して 20 %であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

< 比較例 2 >

第 1 活物質層成分の作製において、極性高分子を用いない以外は、実施例 1 の手順に準じて、二次電池を作製した。20 サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して 20 %であった。第 1 活物質層成分の空隙には、極性高分子が供給されたものの、電池の反応性が悪く、サイクル特性を測定するに至らなかった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

	バインダー+極性高分子	極性高分子	20 サイクル目の放電容量
	電極活物質	バインダー+極性高分子	初期容量
	(%)	(%)	(%)
実施例 1	25	5	85
実施例 2	20	25	90
実施例 3	15	40	80
比較例 1	80	100	20
比較例 2	10	0	反応性が悪い

【 0 0 6 6 】

表 1 に示すように、第 1 活物質層成分中にバインダーおよび極性高分子を含む電極を用いた二次電池は、極性高分子を第 1 活物質層成分中に含まない二次電池と比較して、サイクル特性に優れる。また、実施例 1 と比較例 2 とを比較すれば、活物質層に極性高分子を含むだけではなく、電極活物質を保持するバインダーと極性高分子とを併用することによって、サイクル特性が向上することがわかる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の二次電池用電極の断面模式図である。

【 図 2 】 二次電池の一実施形態の断面模式図である。

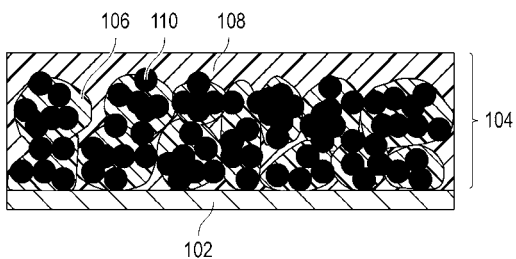
【図3】一般的なバイポーラ電極の断面図である。

【符号の説明】

100 ... 二次電池用電極、102 ... 集電体、104 ... 活物質層、106 ... 第1活物質層成分、108 ... 第2活物質層成分、110 ... 電極活物質、200 ... 二次電池、202a ... 正極集電体、202c ... 負極集電体、204a ... 正極活物質層、204c ... 負極活物質層、212 ... 正極、214 ... ポリマー電解質、216 ... 負極、300 ... バイポーラ電極、302 ... 集電体、304a ... 正極活物質層、304c ... 負極活物質層。

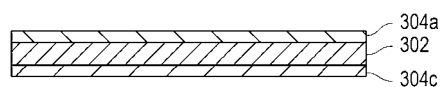
【図1】

100



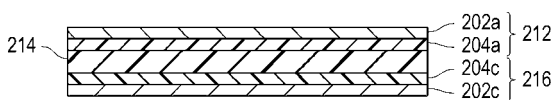
【図3】

300



【図2】

200



フロントページの続き

(72)発明者 大澤 康彦

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 久光 泰成

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AL06 AM16 BJ03 BJ12 CJ02 CJ08 CJ22 DJ09 EJ13
HJ01
5H050 AA07 BA17 CB07 DA13 EA23 FA03 GA02 GA10 GA22 HA01