

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6962548号
(P6962548)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(24) 登録日 令和3年10月18日 (2021. 10. 18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/139 (2010. 01)

H O 1 M 4/139

H O 1 G 11/86 (2013. 01)

H O 1 G 11/86

H O 1 M 4/04 (2006. 01)

H O 1 M 4/04

A

H O 1 M 4/02 (2006. 01)

H O 1 M 4/02

Z

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-158001 (P2017-158001)

(22) 出願日 平成29年8月18日 (2017. 8. 18)

(65) 公開番号 特開2018-32627 (P2018-32627A)

(43) 公開日 平成30年3月1日 (2018. 3. 1)

審査請求日 令和2年7月9日 (2020. 7. 9)

(31) 優先権主張番号 特願2016-162001 (P2016-162001)

(32) 優先日 平成28年8月22日 (2016. 8. 22)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004503

ユニチカ株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町4丁目1番3号

(72) 発明者 柴田 健太

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内

(72) 発明者 竹内 耕

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内

(72) 発明者 山田 宗紀

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電素子電極用ポリアミドイミド溶液、蓄電素子電極の製造方法および蓄電素子電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミドイミドに対する良溶媒と貧溶媒とを含有するポリアミドイミド溶液であって、前記ポリアミドイミドが、側鎖中に、アミド結合を介して、オキシアルキレンユニットおよび/またはシロキサンユニットが導入されていることを特徴とするポリアミドイミド溶液。

【請求項2】

側鎖中にオキシアルキレンユニットおよび/またはシロキサンユニットを含むポリアミドイミドと、前記ポリアミドイミドに対する良溶媒と貧溶媒とを含有するポリアミドイミド溶液を、活物質層表面に塗布後、乾燥することにより多孔質ポリアミドイミド被膜を形成する工程を含む蓄電素子電極の製造方法。

【請求項3】

活物質層表面に多孔質ポリアミドイミド被膜が積層一体化されている電極であって、以下の特徴を有する蓄電素子電極。

1) 前記ポリアミドイミドの側鎖中に、オキシアルキレンユニットおよび/またはシロキサンユニットを含む。

2) 前記多孔質ポリアミドイミド被膜表面の平均気孔径が10nm以上、5000nm以下である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、リチウム二次電池、リチウムイオンキャパシタ、キャパシタ、コンデンサ等の蓄電素子に用いられるポリアミドイミド溶液と、これを用いた電極蓄電素子電極の製造方法および蓄電素子電極とに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

リチウム二次電池等の蓄電素子において、電極表面の傷や凹凸が原因となって、電極に接しているセパレータの電気絶縁性を破壊することがある。その結果、電氣的な内部短絡が発生することがある。

【 0 0 0 3 】

この内部短絡を防止するため、電極表面に絶縁性の多孔質膜からなる保護層を設けることが提案されている。保護層となる多孔質膜として、特許文献 1 ～ 4 には、水溶性高分子（セルロース誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ポリビニルアルコール誘導体等）、フッ素系樹脂、ゴム系樹脂等にて形成され、かつ、これらにアルミナ、二酸化珪素、ジルコニアなどの微粒子を大量に配合することにより気孔が形成された多孔質膜が提案されている。

保護層を形成させるための別の方法として、特許文献 5、6 には、保護層形成用の塗膜を電極表面に形成した後、その乾燥前に、貧溶剤を含む凝固浴に浸漬して塗膜の相分離を起こさせて多孔質保護層を得る方法も提案されている。一方、シリコン等の高容量の活物質を用いたリチウム二次電池においては、正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻回した巻回電極体を、角形（角筒形）の外装缶やラミネートフィルム外装体の内部に装填して、電池を構成することが一般的である。その場合に、充放電の繰り返しの伴って容量低下が生じたり、電池の膨れにより厚みが大きく増加したりすることがある。このような問題を改善するために、特許文献 7 には、電極（負極）の活物質層の外表面に、力学的特性、耐熱性に優れたポリイミド（PI）等のPI系高分子に二酸化珪素、アルミナ等の微粒子を大量に配合した多孔質層を設けることにより、電極の体積変化や変形を緩和する方法が提案されている。しかしながら、前記したような表面に多孔質層が設けられた電極は、活物質層と多孔質層との接着性が低いため、短絡に対する防止効果は、必ずしも充分なものではなかった。

【 0 0 0 4 】

このような問題を解決する方法として、特許文献 8 には、金属箔上に電極活物質層を形成させ、その後に、この電極活物質層の表面に、PI前駆体、ポリアミドイミド（PAI）等のPI系高分子と溶媒とを含む塗液を塗布して塗膜を形成し、しかる後、前記塗膜中の溶媒を除去後、必要に応じ、熱イミド化することにより、塗膜内で相分離を起こさせてPI多孔質層を形成せしめることによりリチウム二次電池用電極を製造する方法が提案されている。この方法を用いることにより、耐熱性、力学的特性に優れ、かつ電極活物質層との密着性の高い多孔質PI層を電極活物質層の表面に形成させることができる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 国際公開 1 9 9 7 / 0 0 8 7 6 3 号

【 特許文献 2 】 特許第 5 0 7 1 0 5 6 号公報

【 特許文献 3 】 特許第 5 2 6 2 3 2 3 号公報

【 特許文献 4 】 特許第 5 3 7 0 3 5 6 号公報

【 特許文献 5 】 特許第 3 3 7 1 8 3 9 号公報

【 特許文献 6 】 特許第 3 5 9 3 3 4 5 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 1 1 - 2 3 3 3 4 9 号公報

【 特許文献 8 】 国際公開 2 0 1 4 / 1 0 6 9 5 4 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 8 で開示された方法において、多孔質 P A I 層形成用溶液として、P A I 溶液を用いた場合は、この溶液の粘度がやや低い傾向にあり、そのため電極活物質層への塗布した際に、多孔質である活物質層へ P A I 溶液が浸透して、活物質層の気孔を塞ぐことがあり、そのため、活物質層と多孔質 P A I 被膜の界面でイオン透過性が低下することがあり、改良すべき点があった。また、低粘度であることに起因して、塗膜の厚み斑等が起こりやすくなることがあり、塗布の際の塗工性にも改良すべき点があった。

【 0 0 0 7 】

そこで本発明は、前記課題を解決するものであって、良好なイオン透過性を有する多孔質 P A I 被膜が形成できる、塗工性の良好な P A I 溶液、およびこの被膜が形成された蓄電素子電極とその製造方法の提供を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、P A I 溶液組成を特定のものとした上で、P A I の化学構造を特定のものとした P A I 溶液を用い、これから得られる多孔質 P A I 被膜を電極活物質層上に積層一体化することにより、前記課題が解決されることを見出し、本発明の完成に至った。

【 0 0 0 9 】

本発明は下記を趣旨とするものである。

【 0 0 1 0 】

< 1 > P A I に対する良溶媒と貧溶媒とを含有する P A I 溶液であって、前記 P A I が、側鎖中にオキシアルキレンユニットおよび / またはシロキサンユニットを含むことを特徴とする蓄電素子電極用 P A I 溶液。

20

< 2 > 前記 P A I 溶液を、活物質層表面に塗布後、乾燥することにより多孔質 P A I 被膜を形成する工程を含む蓄電素子電極の製造方法。

< 3 > 活物質層表面に多孔質 P A I 被膜が積層一体化されている電極であって、以下の特徴を有する蓄電素子電極。

1) 前記 P A I の側鎖中に、オキシアルキレンユニットおよび / またはシロキサンユニットを含む。

2) 前記多孔質被膜表面の平均気孔径が 1 0 n m 以上、5 0 0 0 n m 以下である。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

30

本発明の P A I 溶液は、溶液粘度が高められているので、電極活物質層への P A I 溶液の浸透が起こりにくく、イオン抵抗率を十分に低くすることができる上、塗布の際の塗工性が良好である。従い、これを活物質層の表面に塗布後、乾燥することにより得られる多孔質 P A I 被膜が活物質層表面に積層一体化された電極は、安全性に優れた蓄電素子電極として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、P A I 溶液を用いる。P A I は、原料であるトリカルボン酸成分とジアミン成分との重縮合物である。

40

【 0 0 1 4 】

P A I のトリカルボン酸成分は、1 分子あたり 3 個のカルボキシル基 (その誘導体を含む) を有する有機化合物であって、当該 3 個のカルボキシル基のうち、少なくとも 2 個のカルボキシル基が酸無水物形態を形成し得る位置に配置されたものである。

【 0 0 1 5 】

トリカルボン酸成分として、例えば、ベンゼントリカルボン酸成分、ナフタレントリカルボン酸成分が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

ベンゼントリカルボン酸成分の具体例として、例えば、トリメリット酸、ヘミメリット酸

50

、ならびにこれらの無水物およびそのモノクロライドが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

ナフタレントリカルボン酸成分の具体例として、例えば、1, 2, 3 - ナフタレントリカルボン酸、1, 6, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 4, 5 - ナフタレントリカルボン酸、ならびにこれらの無水物およびそのモノクロライドが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

トリカルボン酸成分の中では、トリメリット酸および無水トリメリット酸クロライド (TAC) が好ましい。

【 0 0 1 9 】

トリカルボン酸成分は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【 0 0 2 0 】

また、トリカルボン酸成分は、その一部がテレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の成分で置換されたものを用いてもよい。

【 0 0 2 1 】

PAI のジアミン成分は、1 分子あたり 2 個の 1 級アミノ基 (その誘導体を含む) を有する有機化合物である。

【 0 0 2 2 】

ジアミン成分の具体例として、例えば、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (DADE)、m - フェニレンジアミン (MDA)、p - フェニレンジアミン、4, 4' - ジフェニルメタンジアミン (DMA)、4, 4' - ジフェニルエーテルジアミン、ジフェニルスルホン - 4, 4' - ジアミン、ジフェニル - 4, 4' - ジアミン、o - トリジン、2, 4 - トリレンジアミン、2, 6 - トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ナフタレンジアミン、ならびにこれらのジイソシアネート誘導体が挙げられる。

20

【 0 0 2 3 】

ジアミン成分の中では、DADE、MDA および DMA が好ましい。

【 0 0 2 4 】

ジアミン成分は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

PAI は、通常、200 以上のガラス転移温度を有する。ガラス転移温度は、DSC (示差熱分析) により測定された値を用いている。

30

【 0 0 2 6 】

PAI は、熱可塑性であっても非熱可塑性であってもよいが、前記したガラス転移温度を有する芳香族 PAI を好ましく用いることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の PAI は、側鎖中にオキシアルキレンユニットおよび / またはシロキサンユニットを含む PAI (以下、これらを「PAI - M」と略記することがある) である。このようにすることにより、PAI 溶液の高粘度化を図ることができる。

【 0 0 2 8 】

オキシアルキレンユニットとしては、具体的には、オキシエチレンユニット、オキシプロピレンユニット、オキシブチレンユニット等が挙げられる。オキシアルキレンユニットを含む PAI は、例えば、PAI とオキシアルキレンユニットを有するジアミン (以下、「DA - 1」と略記することがある) とを、溶媒中で反応させることにより得ることができる。

40

【 0 0 2 9 】

DA - 1 の具体例としては、エチレングリコールビス (2 - アミノエチル) エーテル、ジエチレングリコールビス (2 - アミノエチル) エーテル、トリエチレングリコールビス (2 - アミノエチル) エーテル、テトラエチレングリコールビス (2 - アミノエチル) エーテル、ポリエチレングリコールビス (2 - アミノエチル) エーテル (PEGME)、プロピレングリコールビス (2 - アミノエチル) エーテル、ジプロピレングリコールビス (2

50

- アミノエチル) エーテル、トリプロピレングリコールビス(2-アミノエチル) エーテル、テトラプロピレングリコールビス(2-アミノエチル) エーテル、ポリプロピレングリコールビス(2-アミノエチル) エーテル(P P G M E) 等が挙げられる。これらの中で、数平均分子量が、300~5000のものが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、P E G M E、P P G M Eが好ましい。これらの化合物は市販品を利用することができる。

【0030】

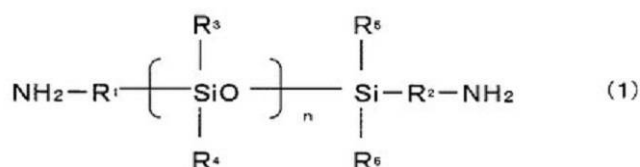
シロキサンユニット含むP A Iは、例えば、P A Iとシロキサンユニットを有するジアミン(以下、「D A - 2」と略記することがある)とを、溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0031】

D A - 2の具体例としては、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(4-アミノブチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン等、および下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、下記一般式(1)において、R1およびR2がトリメチレン基、R3、R4、R5およびR6がメチル基、nは3~100であるもの(以下、「D A S M」と略記することがある)が好ましく、これらの中で、数平均分子量が、300~5000のものがより好ましい。これらのD A S Mは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、D A S Mは市販品を用いることができる。

【0032】

【化1】



(ただし、式中nは1以上の整数を示す。また、R1およびR2は、それぞれ同一または異なった、低級アルキレン基またはフェニレン基を示し、R3、R4、R5およびR6は、それぞれ同一または異なった、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

【0033】

P A I - Mを含むP A I溶液(以下、「P A I - M溶液」と略記することがある)には、溶質であるP A I - Mを溶解する良溶媒と、溶質には貧溶媒となる溶媒とを混合した混合溶媒が含有されている。ここで、良溶媒とは、25において、P A I - Mに対する溶解度が1質量%以上の溶媒をいい、貧溶媒とは、25において、P A I - Mに対する溶解度が1質量%未満の溶媒をいう。貧溶媒は、良溶媒よりも高沸点であることが好ましい。また、その沸点差は、5以上が好ましく、20以上がより好ましく、50以上がさらに好ましい。

【0034】

良溶媒としては、アミド系溶媒または尿素系溶媒が好ましく用いられる。アミド系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(N M P 沸点: 202)、N,N-ジメチルホルムアミド(D M F 沸点: 153)、N,N-ジメチルアセトアミド(D M A c 沸点: 166)が挙げられる。また、尿素系溶媒としては、例えば、テトラメチル尿素(T M U 沸点: 177)、ジメチルエチレン尿素(沸点: 220)が挙げられる。これらの良溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】

貧溶媒としては、エーテル系溶媒が好ましく用いられる。エーテル系溶媒としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：162）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（G3 沸点：216）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（G4 沸点：275）、ジエチレングリコール（沸点：244）、トリエチレングリコール（沸点：287）トリプロピレングリコール（沸点：273）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：194）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：242）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：249）等の溶媒を挙げることができる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。貧溶媒の配合量は、全溶媒量に対して15～95質量%であることが好ましく、60～90質量%であることがより好ましい。このような溶媒組成とすることにより、活物質層への塗布後の乾燥工程において、効率よく相分離が起こり、高い気孔率を有するイオン透過性の良好な多孔質PAI被膜を得ることができる。

10

【0036】

本発明のPAI溶液は、例えば、以下のような製造方法で製造することができる。すなわち、固体状のPAIを前記混合溶媒に溶解せしめてPAI溶液とし、しかる後、この溶液にDA-1および/またはDA-2を加え、60～150程度に加熱することにより、PAIの側鎖にオキシアルキレンユニットおよび/またはシロキサンユニットが導入されたPAI-M溶液とすることができる。この反応においては、PAIのイミド環の一部がジアミンのアミノリシスにより開環して、アミド結合を生成するので、溶液状態を維持したまま、PAI溶液の高粘度化を図ることができる。すなわち、DA-1やDA-2は、アミド結合を介したPAIのリンカとして作用して、高粘度化に寄与するが、完全に架橋ゲル化することはないので、溶液状態を維持することができる。なお、このような反応が起こっていることは、PAI溶液の粘度上昇によって、確認することができるが、NMRやIR等の分光学的手法を用いて確認することもできる。

20

DA-1またはDA-2の添加量としては、PAIに対し、5～40質量%とすることが好ましく、10～35質量%とすることが好ましい。また、この反応の際の固形分濃度としては、PAI-Mの固形分濃度として10～20質量%とすることが好ましい。

【0037】

PAI-M溶液の粘度(30)としては、10～100Pa・sとすることが好ましく、15～50Pa・sとすることがより好ましい。このようにすることにより、塗工性が良好で、かつイオン透過性の良好なPAI被膜が形成可能な溶液とすることができる。

30

【0038】

前記固体状のPAIとしては、例えば、市販のPAI粉体（例えば、ソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製トーロン4000Tシリーズ、トーロン4000TF、トーロンAI-10シリーズ等）を利用することができる。

【0039】

PAI溶液を得るには、前記したような固体状のPAIを用いて製造する方法が好ましいが、原料である前記芳香族トリカルボン酸成分および前記ジアミン成分（各種ジアミンもしくはそのジイソシアネート誘導体）を略等モルで配合し、それを前記混合溶媒中で重合反応させて得られる溶液も用いることができる。また、良溶媒中のみで重合反応して溶液を得た後、これに貧溶媒を加える方法や、貧溶媒中のみで重合反応して懸濁液を得た後、これに良溶媒を加える方法で、PAI溶液を得ることができる。

40

【0040】

PAI-M溶液には、フィラを配合することができる。フィラの配合により形成される多孔質構造と、前記貧溶媒の作用により形成される多孔質構造の相乗効果により、多孔質PAI層のイオン透過性をより高めることができる。

【0041】

フィラの種類に制限は無く、有機フィラ、無機フィラおよびその混合物等を用いることができる。有機フィラの実例としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジ

50

ルアクリレート、アクリル酸メチル等の単独または2種類以上の共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂等の重合体からなる粉体を挙げることができる。有機フィラは、単独または2種以上を混合して用いることができる。無機フィラとしては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機物からなる粉体を挙げることができる。具体例としては、アルミナ、ペーマイト（酸化水酸化アルミニウム）、カオリン（ケイ酸アルミニウム）、シリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、または炭酸カルシウム等からなる粉体を挙げることができる。無機フィラは、単独または2種以上を混合して用いることができる。これらの無機フィラの中でも、化学的安定性の観点から、アルミナ粉体、ペーマイト粉体が好ましい。

10

【0042】

フィラの形状に制限はなく、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状、繊維状等の粒子を用いることができ、略球状粒子が好ましい。略球状粒子のアスペクト比（粒子の長径/粒子の短径）は1以上、1.5以下とすることが好ましい。

【0043】

フィラの平均粒子径に制限はないが、0.01 μm 以上、2 μm 以下であることが好ましい。平均粒子径はレーザ回折散乱法に基づく測定装置により測定することができる。

【0044】

フィラは、その表面が、界面活性剤やシランカップラのような表面処理剤で処理されていてもよい。

20

【0045】

フィラ配合量は、PAI-Mの固形分との質量比（PAI-M/フィラ）で、80/20～10/90とすることが好ましく、70/30～20/80とすることがより好ましい。

【0046】

PAI溶液には、必要に応じて、各種界面活性剤や有機シランカップリング剤のような公知の添加物を、本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。また、必要に応じて、PAI以外の他のポリマーを、本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。

【0047】

PAI-M溶液を、電極活物質層の表面に塗布し、100～200の温度で乾燥を行うことにより、相分離を誘起させて多孔質PAI被膜を形成させることができ、電極活物質層と、この多孔質PAI被膜とが積層一体化される。

30

【0048】

電極活物質層へのPAI溶液の塗布方法としては、ロールツーロールにより連続的に塗布する方法、枚様で塗布する方法が採用でき、いずれの方法でもよい。塗布装置としては、ダイコータ、多層ダイコータ、グラビアコータ、コンマコータ、リバースロールコータ、ドクタブレードコータ等を用いる公知の方法で行うことができる。

【0049】

多孔質PAI被膜表面の平均気孔径は、10 nm以上、5000 nm以下であり、20 nm以上、3000 nm以下がより好ましい。平均気孔径をこのようにすることにより、PAI被膜のイオン抵抗率を十分に低くすることができる。平均気孔径は、多孔質PAI被膜表面のSEM（走査型電子顕微鏡）像を倍率5000～20000倍で取得し、市販の画像処理ソフトで解析することにより確認することができる。

40

【0050】

多孔質PAI被膜の気孔率は、30～90体積%であることが好ましく、40～80体積%であることがより好ましく、45～80体積%であることがさらに好ましい。気孔率をこのように設定することにより、良好な力学的特性と、活物質の体積変化に伴う応力緩和のための良好なクッション性とが同時に確保される。このため、安全性に優れ、かつ良好なサイクル特性を有する電極を得ることができる。多孔質PAI被膜の気孔率は、多孔質

50

P A I 被膜の見掛け密度と、被膜を構成する P A I の真密度（比重）とから算出される値である。詳細には、気孔率（体積％）は、P A I 被膜の見掛け密度が $A \text{ (g / cm}^3\text{)}$ 、P A I の真密度が $B \text{ (g / cm}^3\text{)}$ の場合、次式により算出される。

$$\text{気孔率（体積％）} = 100 - A * (100 / B)$$

【0051】

多孔質 P A I 被膜は、十分なイオン透過性を有していることが好ましい。すなわち、そのイオン抵抗率が、 2.5 cm^2 以下であることが好ましい。イオン抵抗率が、上記範囲であると、本発明の電極を用いたリチウム二次電池の良好な充放電特性を確保することができる。

ここで P A I 被膜のイオン抵抗率（ $R_s - \text{P A I}$ ）は、例えば、以下のような方法を用いて、算出することができる。すなわち、集電体上に形成された活物質層のみのイオン抵抗率を $R_s - 1$ 、その表面に多孔質 P A I 被膜が形成された積層体のイオン抵抗率を $R_s - 2$ とすると、 $R_s - \text{P A I}$ は、 $R_s - 2$ から $R_s - 1$ を減じることにより算出する。

$R_s - 1$ および $R_s - 2$ は、これらの表面に、電解液の存在下で、市販セパレータ、対極となるリチウム箔を順次積層して、測定用セルを構成し、前記リチウム箔および前記集電体を電極として、 25°C で、 100 KHz でのインピーダンスを測定することに決定することができる。

【0052】

多孔質 P A I 被膜は活物質層と強固に接着していることが好ましい。すなわち、電池の安全性向上の観点から、電極活物質層と多孔質 P A I 被膜の接着強度が、電極活物質層の強度よりも高いことが好ましい。接着強度が、電極活物質層の強度よりも高いかどうかは、電極活物質層を P A I 被膜から剥離した時、その界面で、凝集破壊が起こるか、界面剥離が起こるかで判定することができる。凝集破壊が起こったときに、接着界面の強度が、電極活物質層の強度よりも高いと判定される。剥離後の P A I 被膜の表面（電極活物質層との接着面）の一部に活物質層の断片が付着している場合に凝集破壊と判定される。本発明の電極では、このような高い接着力が電池の安全性の向上に大きく寄与する。

【0053】

多孔質 P A I 被膜の厚さは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0054】

多孔質 P A I 被膜が積層される電極活物質層とは、本発明の蓄電素子（例えばリチウム二次電池）電極の集電体上に形成された層であり、正極活物質層と負極活物質層の総称である。

【0055】

集電体としては、銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔、アルミ箔等の金属箔を使用することができる。正極にはアルミ箔が、負極には銅箔が好ましく用いられる。これらの金属箔の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $9 \sim 18 \mu\text{m}$ がより好ましい。これらの金属箔の表面は、活物質層との接着性を向上させるための粗面化処理や防錆処理がされていてもよい。

【0056】

正極活物質層は、例えば、正極活物質粒子を樹脂バインダで結着して得られる層である。正極活物質粒子として用いられる材料としては、リチウムイオンを吸蔵保存できるものが好ましく、例えば、酸化物系（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 等）、リン酸鉄系（ LiFePO_4 等）、高分子化合物系（ポリアニリン、ポリチオフェン等）等の活物質粒子を挙げることができる。この中でも、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 が好ましい。正極活物質層には、その内部抵抗を低下させるため、カーボン（黒鉛、カーボンブラック等）粒子や金属（銀、銅、ニッケル等）粒子等の導電性粒子が、 $1 \sim 30$ 質量％程度配合されていてもよい。

【0057】

負極活物質層は、例えば、負極活物質粒子を樹脂バインダで結着して得られる層である。負極活物質粒子として用いられる材料としては、リチウムイオンを吸蔵保存できるものが

10

20

30

40

50

好ましく、例えば黒鉛、アモルファスカーボン、シリコン系、錫系等の活物質粒子を挙げることができる。この中でも黒鉛粒子、シリコン系粒子が好ましい。シリコン系粒子としては、例えば、シリコン単体、シリコン合金、シリコン・二酸化珪素複合体等の粒子を挙げることができる。これらシリコン系粒子の中でも、シリコン単体の粒子が好ましい。シリコン単体とは、純度が95質量%以上の結晶質または非晶質のシリコンをいう。負極活物質層には、その内部抵抗を低下させるため、カーボン（黒鉛、カーボンブラック等）粒子や金属（銀、銅、ニッケル等）粒子等の導電性粒子が、1～30質量%程度配合されていてもよい。また、負極活物質層として、リチウム箔やリチウム合金箔を用いることができる。

【0058】

10

活物質粒子や導電性粒子の粒子径は、正極、負極いずれも50 μ m以下が好ましく、10 μ m以下がさらに好ましい。粒子径は、小さすぎても樹脂バインダによる結着が難しくなるので、通常0.1 μ m以上、好ましくは0.5 μ m以上である。

【0059】

電極活物質層の気孔率は、正極、負極いずれも5～50体積%が好ましく、10～40体積%がより好ましい。

【0060】

電極活物質層の層厚は、通常20～200 μ m程度である。

【0061】

前述の、活物質粒子を結着させるための樹脂バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、PAI等を挙げることができる。この中でも、PVDF、SBR、PAIが好ましい。

20

【0062】

前記したような集電体上に活物質層が形成された積層体は市販品を利用することもできるが、例えば以下のような公知の方法で製造することができる。

【0063】

すなわち、集電体である金属箔の表面に、前述のバインダと活物質粒子と溶媒とを含む分散体（以下、「活物質分散体」と略記することがある）を塗布後、乾燥して金属箔上に電極活物質層を形成させることができる。

30

【実施例】

【0064】

以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明は実施例により限定されるものではない。

【0065】

下記の実施例及び比較例で使用した、集電体上に形成された電極活物質層（負極用）を以下のようにして得た。

【0066】

負極活物質である黒鉛粒子（平均粒径8 μ m）88質量部と、導電助剤のカーボンブラック（アセチレンブラック）5質量部と、バインダ樹脂であるPVDF7質量部とを、NMP中に均一に分散して、固形分濃度25質量%の負極活物質分散体を得た。この分散体を負極集電体である厚さ18 μ mの銅箔に塗布し、得られた塗膜を150℃で20分乾燥後、熱プレスして、厚みが50 μ mの負極活物質層を得た。

40

【0067】

下記の実施例及び比較例において得られた電極の特性は、以下の方法で評価した。

【0068】

電極を直径16mmの円形に打ち抜き、その多孔質PAI被膜面側に、ポリエチレン製多孔膜からなるセパレータと、リチウム箔とを順に積層し、これをステンレス製のコイン型外装容器中に収納した。この外装容器中に電解液（溶媒：エチレンカーボネートとジメチ

50

ルカーボネートとを体積比で1:1の割合で混合した混合溶媒、電解質:1M LiPF₆)を注入し、外装容器にパッキンを介してステンレス製のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、評価用のセルを得た。このセルを用い、前記した方法で、100KHzでのインピーダンスを測定することにより、イオン抵抗率(R_s-PAI)を算出した。

【0069】

<実施例1>

TACと、DADEおよびMDAと、を共重合(共重合モル比:DADE/MDA=7/3)して得られるPAI粉体(ソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製トーロン4000T-HV、ガラス転移温度280)を、NMPとG4とからなる混合溶媒(質量比NMP/G4=30/70)に、80 で溶解して、PAIの固形分濃度が15質量%の均一なPAI溶液(S-0)を得た。次に、このPAI溶液に、PAI質量に対し24質量%相当のPPGME(数平均分子量2000:ハンツマン社製ジェファーミンD2000)を添加し、攪拌下、80 で4時間反応させて均一な固形分濃度が18.0質量%のPAI溶液(S-1)を得た。S-1の粘度は、30 で34.5Pa・sであった。

10

【0070】

<実施例2>

PPGMEの添加量を、PAI質量に対し12質量%相当としたこと以外は、実施例1と同様に行い、固形分濃度が16.5質量%の均一なPAI溶液(S-2)を得た。S-2の粘度は、30 で11.7Pa・sであった。

20

【0071】

<実施例3>

実施例1で得られたPAI溶液(S-0)に、PAI質量に対し6質量%相当のDASM(数平均分子量860:信越化学社製KF-8010)を用いたこと以外は、実施例1と同様に行い、固形分濃度が15.8質量%の均一なPAI溶液(S-3)を得た。S-3の粘度は、30 で10.5Pa・sであった。

【0072】

<実施例4>

実施例2で得られたPAI溶液(S-2)に、PAI質量に対し40質量%相当の市販球状アルミナ(平均粒径:0.5μm)を加え、ボールミルで混練混合することにより、固形分濃度が19.8質量%のPAI懸濁液(S-4)を得た。

30

【0073】

<比較例1>

TACと、DADEおよびMDAと、を共重合(共重合モル比:DADE/MDA=7/3)して得られるPAI粉体(ソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製トーロン4000T-HV、ガラス転移温度280)を、NMPとG4とからなる混合溶媒(質量比NMP/G4=30/70)に、80 で溶解して、PAIの固形分濃度が16.5質量%の均一なPAI溶液(S-5)を得た。S-5の粘度は、30 で8.6Pa・sであった。

【0074】

<実施例5>

実施例1で得られたS-1を前記負極活物質層の表面に塗布し、130 で10分乾燥して、厚みが11μmのPAI被膜が負極活物質層の表面に形成された電極(負極)「AN-1」を得た。塗布の際の塗工性は極めて良好であった。この多孔質PAI被膜は、負極活物質層の表面に強固に接着されていた。多孔質PAI被膜の平均気孔径(表面)は2100nmであり、気孔率は、61体積%であった。

40

負極「AN-1」を用いて、前記した方法でセルを作成し、イオン抵抗率を測定した所、このPAI被膜のR_s-PAIは、2.2 cm²であった。

【0075】

<実施例6>

50

PAI溶液として、S-2を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、厚みが $12\mu\text{m}$ のPAI被膜が負極活物質層の表面に形成された電極（負極）「AN-2」を得た。塗布の際の塗工性は良好であった。この多孔質PAI被膜は、負極活物質層の表面に強固に接着されていた。多孔質PAI被膜の平均気孔径（表面）は 2200nm であり、気孔率は、62体積%であった。負極「AN-2」を用いて、前記した方法でセルを作成し、イオン抵抗率を測定した所、このPAI被膜の $R_s\text{-PAI}$ は、 2.4cm^2 であった。

【0076】

<実施例7>

PAI溶液として、S-3を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、厚みが $13\mu\text{m}$ のPAI被膜が負極活物質層の表面に形成された電極（負極）「AN-3」を得た。塗布の際の塗工性は良好であった。この多孔質PAI被膜は、負極活物質層の表面に強固に接着されていた。多孔質PAI被膜の平均気孔径（表面）は 2500nm であり、気孔率は、61体積%であった。負極「AN-3」を用いて、前記した方法でセルを作成し、イオン抵抗率を測定した所、このPAI被膜の $R_s\text{-PAI}$ は、 2.3cm^2 であった。

【0077】

<実施例8>

PAI懸濁液として、S-4を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、厚みが $11\mu\text{m}$ のPAI被膜が負極活物質層の表面に形成された電極（負極）「AN-4」を得た。塗布の際の塗工性は良好であった。この多孔質PAI被膜は、負極活物質層の表面に強固に接着されていた。多孔質PAI被膜の平均気孔径（表面）は 1500nm であり、気孔率は、68体積%であった。負極「AN-4」を用いて、前記した方法でセルを作成し、イオン抵抗率を測定した所、このPAI被膜の $R_s\text{-PAI}$ は、 1.9cm^2 であった。

【0078】

<比較例2>

PAI溶液として、S-5を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、厚みが $12\mu\text{m}$ のPAI被膜が負極活物質層の表面に形成された電極（負極）「AN-5」を得た。塗布の際には、PAI溶液の一部が活物質層の周辺部に流れることがあった。この多孔質PAI被膜は、負極活物質層の表面に強固に接着されていた。多孔質PAI被膜の平均気孔径（表面）は 1900nm であり、気孔率は、60体積%であった。負極「AN-5」を用いて、前記した方法でセルを作成し、イオン抵抗率を測定した所、このPAI被膜の $R_s\text{-PAI}$ は、 2.9cm^2 であった。

【0079】

実施例、比較例で示したように、本発明のPAI溶液は、高粘度化されているので、塗工性が良好である。さらにこれを用いて、電極活物質上に形成された多孔質PAI塗膜は、イオン抵抗率が低く、良好なイオン透過性が確保できる。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明のPAI溶液は、高粘度化されているので、塗工性が良好であり、これから得られる多孔質PAI被膜はイオン透過性に優れる。従い、これを活物質層の表面に塗布後、乾燥することにより得られる多孔質PAI被膜が活物質層表面に積層一体化された電極は、安全性に優れた蓄電素子電極として好適に用いることができる。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 G 11/22	(2013.01)	H 0 1 G 11/22
H 0 1 G 11/06	(2013.01)	H 0 1 G 11/06

(72)発明者 繁田 朗
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチ力株式会社宇治事業所内

(72)発明者 越後 良彰
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチ力株式会社宇治事業所内

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開2014-102888(JP,A)
 特開平05-101713(JP,A)
 国際公開第2009/099039(WO,A1)
 国際公開第2014/106954(WO,A1)
 特開2007-100079(JP,A)
 特開2016-145300(JP,A)
 国際公開第2015/108114(WO,A1)
 特開平04-318026(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4 / 1 3
H 0 1 M	4 / 1 3 9
H 0 1 G	1 1 / 8 6
H 0 1 M	4 / 0 4
H 0 1 M	4 / 0 2
H 0 1 G	1 1 / 2 2
H 0 1 G	1 1 / 0 6