

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6855882号
(P6855882)

(45) 発行日 令和3年4月7日(2021.4.7)

(24) 登録日 令和3年3月22日(2021.3.22)

| | | | |
|--------------------------|--|----------------|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| HO 1 M 4/13 (2010.01) | | HO 1 M 4/13 | |
| HO 1 M 4/36 (2006.01) | | HO 1 M 4/36 | C |
| HO 1 M 10/0566 (2010.01) | | HO 1 M 10/0566 | |

請求項の数 5 (全 13 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2017-72974 (P2017-72974) | (73) 特許権者 | 000003067 |
| (22) 出願日 | 平成29年3月31日 (2017.3.31) | | TDK株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2018-174107 (P2018-174107A) | | 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 |
| (43) 公開日 | 平成30年11月8日 (2018.11.8) | (74) 代理人 | 100106909 |
| 審査請求日 | 令和1年11月27日 (2019.11.27) | | 弁理士 棚井 澄雄 |
| | | (74) 代理人 | 100163496 |
| | | | 弁理士 荒 則彦 |
| | | (74) 代理人 | 100188558 |
| | | | 弁理士 飯田 雅人 |
| | | (74) 代理人 | 100169694 |
| | | | 弁理士 荻野 彰広 |
| | | (72) 発明者 | 佐々木 孝 |
| | | | 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極、及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体と、

前記正極集電体上の主面に形成された正極層と、

前記正極層を構成する活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆する熱伝導性材料と、

前記正極層内に添加された分散剤と、を有し、

前記正極層内における、前記熱伝導性材料に被覆された前記活物質粒子の体積含有率が65パーセント以上である正極。

【請求項2】

前記熱伝導性材料として、カーボンナノチューブ、グラフェン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、ペリリア、窒化ケイ素、六方晶窒化ホウ素のいずれかを少なくとも一種含む請求項1に記載の正極。

【請求項3】

前記活物質粒子は、単体の一次粒子と、複数の前記一次粒子が集って結合した二次粒子とを含み、

前記二次粒子の表面の少なくとも一部が、前記熱伝導性材料により被覆されている請求項1又は2に記載の正極。

【請求項4】

前記正極層内における前記熱伝導性材料の体積含有率が10パーセント以下である請求項1から3のいずれか一項に記載の正極。

10

20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に正極と、
負極集電体と、前記負極集電体上の主面に形成された負極層とを有する負極と、
前記正極と前記負極との間に介在して双方を隔てるセパレータと、
非水電解液とを備えるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、正極及びリチウムイオン二次電池に関し、特に除熱性に優れたリチウムイオン二次電池用の正極、及びその正極を含むリチウムイオン二次電池に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン二次電池は、鉛電池やニッケル水素電池等と比べて起電力が大きく、エネルギー密度が高く、しかも充放電効率に優れていることから、携帯電子機器用の小型電池から車載用、電力貯蔵用の大型電池に至るまで、幅広い用途において期待が寄せられている。

【0003】

ところで、リチウムイオン二次電池は、充放電時の電池反応や電池の内部抵抗に依って発熱することが知られている。特に出力の大きな電池では内部が高温となり、その状態が長く続くと電池寿命が短くなったり、内部要素の性能が劣化したりする点が指摘されている。

20

【0004】

そのような指摘に対し、例えば特許文献 1 には、電池缶の内部に、缶に接するように放熱板を設け、電池内部の発熱を外に逃がして電池内部の温度上昇を抑える仕組みが提案されている。

また、例えば特許文献 2 には、正極と負極とを隔離するセパレータの厚さ方向の熱伝導率を高くし ($0.5W/(m \cdot K)$ 以上)、除熱性を高めることで、電池内部の温度上昇を抑える仕組みが提案されている。

【0005】

ところで、比較的大型のリチウムイオン二次電池においては、過充電時の安全性を高めるために、セパレータとして多孔質ポリエチレン製フィルム等を用いることが知られている。この多孔質セパレータは、通常の充放電時にはリチウムイオンが通過可能であり、正極と負極との間の短絡を防止している。一方、過充電時には、非水電解質液と活物質との化学反応に伴う発熱でポリエチレンが軟化溶解してシャットダウンする（すなわち、溶解したポリエチレンが多孔を閉塞してリチウムイオンの通過を遮断する）。これにより、充放電が遮断されるので、電池温度の急激な上昇を未然に防ぐことができる。

30

【0006】

例えば特許文献 3 には、多孔質セパレータを挟んで正極板と負極板とが捲回された電極群の中心に、正極又は負極と同じ材料からなる金属製軸芯が配置され、その軸芯の一端部が正極又は負極の接続部材のいずれか一方に接合されているリチウムイオン二次電池が提案されている。この発明によれば、正極又は負極と同じ材料からなる金属製軸芯を設けることで、電極群全体の温度分布の偏りが小さくなり、過充電時における多孔質セパレータのシャットダウンがほぼ一様に進行するので、電池の安全性が確保される。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0007】**

【特許文献 1】特開 2011 - 113895 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 269358 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 40772 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従前のリチウムイオン二次電池では、セパレータ等の工夫により電極板の厚さ方向への除熱性を高めるなどの提案がなされているものの、電極板の面方向への除熱性については十分な検討がなされておらず、電池の熱膨張により電極板の厚さ方向への除熱性が低下した場合に、電極群の温度分布に偏りが生じることを回避出来ない可能性があり、その結果としてセパレータの温度が均一ではなくなりシャットダウンを一様に進行させることが難しくなる点が指摘されており、改善の余地が認められる。

【0009】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、電池反応により内部に生じた熱を効率良く電池の外に逃がし、電池内部の温度上昇を防ぐことにある。また、過充電時には、熱を効率的に逃がすことに伴い、セパレータの温度を均一にすることにし、セパレータのシャットダウンを一様に進行させることで、リチウムイオン二次電池の構造を大幅に変えることなく、安全性を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

(1) 本発明の第1の態様にかかる正極は、正極集電体と、前記正極集電体上の主面に形成された正極層と、前記正極層を構成する活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆する熱伝導性材料とを有する。前記正極層内における、前記熱伝導性材料に被覆された前記活物質粒子の体積含有率は65パーセント以上である。

【0011】

(2) 上記第1の態様にかかる正極は、前記熱伝導性材料として、カーボンナノチューブ、グラフェン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、ペリリア、窒化ケイ素、六方晶窒化ホウ素のいずれかを少なくとも一種含んでもよい。

【0012】

(3) 上記第1の態様にかかる正極において、前記活物質粒子は、単体の一次粒子と、複数の前記一次粒子が集って結合した二次粒子とを含み、前記二次粒子の表面の少なくとも一部が、前記熱伝導性材料により被覆されてもよい。

【0013】

(4) 上記第1の態様にかかる正極において、前記正極層内における前記熱伝導性材料の体積含有率が10パーセント以下であってもよい。

【0014】

(5) 本発明の第2の態様にかかるリチウムイオン二次電池は、上記(1)から(4)のいずれか一つの正極と、負極集電体と、前記負極集電体上の主面に形成された負極層とを有する負極と、前記正極と前記負極との間に介在して双方を隔てるセパレータと、非水電解液とを備える。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、表面に熱伝導性材料を被覆された活物質粒子を含む正極層が、正極集電体の主面に形成される。正極層には、熱伝導性材料によりパーコレーションが形成され、そのパーコレーションを介して熱伝導の経路が形成されるので、正極層の面内方向に高い熱伝導性が得られる。これにより、もし電池の熱膨張により電極板の厚さ方向への除熱性が低下したとしても、熱は正極の面内方向に伝達するので、電極の除熱性は大きく低下することなく維持される。その結果、電極群全体の温度分布の偏りが小さくなり、過充電時における多孔質セパレータのシャットダウンがほぼ一様に進行するので、電池の安全性を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池を示す断面模式図である。

【図2】正極活物質層内に存在する一次及び二次粒子の状態を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等は実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0018】

[リチウムイオン二次電池]

図1は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の断面模式図である。図1に示すリチウムイオン二次電池100は、主として積層体40、積層体40を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体40に接続された一対のリード60、62を備えている。

また図示されていないが、積層体40とともに電解液が、ケース50内に収容されている。

【0019】

積層体40は、セパレータ10に隔てられた正極20と負極30とが、セパレータ10を挟んで対向配置されたものである。正極20は、板状又は膜状の正極集電体22上に、正極活物質層（正極層）24が設けられたものである。負極30は、板状又は膜状の負極集電体32上に、負極活物質層（負極層）34が設けられたものである。

【0020】

正極活物質層24及び負極活物質層34は、セパレータ10の両側にそれぞれ接触している。正極集電体22及び負極集電体32の端部にはタブ22a、32aがそれぞれ形成されており、これらタブ22a、32aは、それぞれリード60、62が接続されており、リード60、62の端部はケース50の外部にまで延びている。なお、図1には、ケース50内に積層体40が一つの場合を例示したが、複数積層されていてもよい。

【0021】

「セパレータ」

セパレータ10は、電気絶縁性の多孔質構造から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いはセルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【0022】

「正極」

正極20は、正極集電体22と、正極集電体22の上に設けられた正極活物質層24とを有する。

【0023】

(正極集電体)

正極集電体22には、導電性の板材であればよく、例えばアルミニウム、銅、ニッケル箔等の金属薄板を用いることができる。

【0024】

(正極活物質層)

正極活物質層24は、正極を構成する活物質の粒子と、該粒子の表面の少なくとも一部を被覆する熱伝導性材料と、正極バインダーとを有し、必要に応じて正極導電材を有する。

【0025】

(正極活物質)

正極活物質には、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンとリチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、PF₆⁻）とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能な電極活物

10

20

30

40

50

質を用いることができる。正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x+y+z < 1.1$)等の複合金属酸化物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等が挙げられる。

10

上記各種の正極活物質の粒子は、単体の一次粒子が複数個集まって結合した二次粒子を形成していてもよい。これにより、正極活物質層24の内部は、一次粒子と二次粒子とが混在した状態となるが、一次粒子の表面だけでなく、二次粒子の表面の少なくとも一部が熱伝導性材料により被覆されている。なお、正極活物質層24に、二次粒子に対して一次粒子が多く存在していると、一次粒子の表面を被覆している熱伝導性材料の量が多くなり、正極活物質層24内に必要十分な量の正極活物質を確保できないことが予想される。したがって、正極活物質層24内には適切な量の二次粒子が存在していることが好ましい。

【0026】

(熱伝導性材料)

熱伝導性材料としては、カーボンナノチューブ、グラフェン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、ベリリア、窒化ケイ素、六方晶窒化ホウ素が挙げられる。活物質粒子の表面は、これら各種の熱伝導性材料の少なくとも一種により被覆されている。正極活物質層24の内部においては、図2に示すように、表面を熱伝導性材料26に被覆された活物質粒子(一次粒子27、二次粒子28を含む)が、正極集電体22の主面に平面的に広がりつつ相互に繋がりを維持しており、一次、二次の粒子間には電解液及び樹脂が充填されている。正極活物質層24には、活物質粒子の表面を被覆する熱伝導性材料が連鎖的に接続することによってパーコレーション(percolation)が形成され、そのパーコレーションを介して熱伝導の経路がランダムに形成される。なお、パーコレーションが正極活物質層24の全域にほぼ均一な状態で形成され、正極活物質層24の面内方向に高い熱伝導性を得るには、熱伝導性材料に被覆された活物質粒子が、正極活物質層24に適量に含有されている必要がある。

20

30

【0027】

その一方で、例えば熱伝導性材料の被膜が厚く形成されると、正極活物質層24内の熱伝導性材料の量が多くなり、正極活物質層24内に必要十分な量の正極活物質を確保できたとしても、層内の空孔率が低下してしまうことが予想される。したがって、正極活物質層24内には、適切な量の正極活物質が存在するだけでなく、適切な量の熱伝導性材料が存在すべきである。すなわち、正極活物質層24内における熱伝導性材料の体積含有率が1%以上、10%以下であることが好ましい。熱伝導性材料の体積含有率が1%を下回ると、活物質粒子表面に付着する熱伝導性材料が少なすぎてパーコレーションが形成されない可能性がある。一方、熱伝導性材料の体積含有率が10%を上回ると、活物質の含有率が低下するため容量密度が低下してしまう。

40

【0028】

(正極導電材)

正極導電材としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。なお、正極活物質のみで十分な導電性を確保できる場合は、正極活物質層24は導電材を含んでいなくてもよい。

【0029】

(正極バインダー)

正極に用いるバインダーは、熱伝導性材料に被覆された活物質の粒子同士を結合すると

50

共に、活物質と正極集電体 2 2 とを結合する。バインダーとして使用される材料は、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、ポリフッ化ビニル (P V F) 等のフッ素樹脂が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また、上記の他に、バインダーとして、例えば、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム (V D F - H F P 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (V D F - H F P - T F E 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム (V D F - P F P 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - ペンタフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (V D F - P F P - T F E 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム (V D F - P F M V E - T F E 系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム (V D F - C T F E 系フッ素ゴム) 等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。

10

【 0 0 3 1 】

また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電材の機能も発揮するので導電材を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、高分子化合物 (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系高分子化合物、ポリフォスファゼン等) のモノマーと、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

20

【 0 0 3 2 】

この他に、バインダーとして、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アクリル樹脂等を用いてもよい。

30

【 0 0 3 3 】

「負極」

負極 3 0 は、負極集電体 3 2 と、負極集電体 3 2 の上に設けられた負極活物質層 3 4 とを有する。

【 0 0 3 4 】

(負極集電体)

負極集電体 3 2 も、導電性の板材であればよく、正極集電体 2 2 と同様に、例えばアルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

40

【 0 0 3 5 】

(負極活物質層)

負極活物質層 3 4 は、負極を構成する活物質の粒子と、負極バインダーとを有し、必要に応じて負極導電材を有する。

【 0 0 3 6 】

(負極活物質)

負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な、公知のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いることができる。負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛 (天然黒鉛、人造黒鉛)、カーボンナノチューブ、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、

50

スズ等のリチウムと化合することのできる金属、 SiO_x ($0 < x < 2$)、二酸化スズ等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等を含む粒子が挙げられる。

【0037】

(負極導電材)

負極に用いる同電材としては、正極と同じものを使用できる。なお、負極活物質のみで十分な導電性を確保できる場合は、負極活物質層34は導電材を含んでいなくてもよい。

【0038】

(負極バインダー)

負極に用いるバインダーとしても、正極と同じものを使用できる。

10

【0039】

「電解液」

電解液には、リチウム塩を含む電解質溶液(電解質水溶液、有機溶媒を使用する電解質溶液)を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いため、充電時の耐用電圧が低く制限される。そのため、有機溶媒を使用する電解質溶液(非水電解質溶液)であることが好ましい。

【0040】

非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されており、非水溶媒として環状カーボネートと、鎖状カーボネートと、を含有してもよい。

【0041】

20

環状カーボネートとしては、電解質を溶媒和することができるものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネート等を用いることができる。

【0042】

鎖状カーボネートは、環状カーボネートの粘性を低下させることができる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等を混合して使用してもよい。

【0043】

30

非水溶媒中の環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は体積にして1:9~1:1にすることが好ましい。

【0044】

電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等のリチウム塩が使用できる。なお、これらのリチウム塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に、電離度の観点から、 LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0045】

40

LiPF_6 を非水溶媒に溶解する際は、非水電解液中の電解質の濃度を、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ に調整することが好ましい。電解質の濃度が 0.5 mol/L 以上であると、非水電解液のリチウムイオン濃度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすい。また、電解質の濃度が 2.0 mol/L 以内に抑えることで、非水電解液の粘度上昇を抑え、リチウムイオンの移動度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすくなる。

【0046】

LiPF_6 をその他の電解質と混合する場合にも、非水電解液中のリチウムイオン濃度が $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ に調整することが好ましく、 LiPF_6 からのリチウムイオン濃度がその $50 \text{ mol}\%$ 以上含まれることがさらに好ましい。

50

【 0 0 4 7 】

「 ケース 」

ケース 5 0 は、その内部に積層体 4 0 及び電解液を密封する。ケース 5 0 は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池 1 0 0 内部への水分等の侵入等を抑制できる物であれば特に限定されない。

【 0 0 4 8 】

例えば、ケース 5 0 として、図 1 に示すように、金属箔 5 2 を高分子膜 5 4 で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔 5 2 としては例えばアルミ箔を、高分子膜 5 4 としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。外側の高分子膜 5 4 の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリアミド等の融点の

10

高い高分子材料が好ましく、内側の高分子膜 5 4 の材料としては、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) 等が好ましい。

【 0 0 4 9 】

「 リード 」

リード 6 0、6 2 は、アルミ等の導電材料から形成されている。リード 6 0、6 2 を正極集電体 2 2 のタブ 2 2 a、負極集電体 3 2 の 3 2 a にそれぞれ溶接し、正極 2 0 の正極活物質層 2 4 と負極 3 0 の負極活物質層 3 4 との間にセパレータ 1 0 を挟んだ状態で、電解液と共にケース 5 0 内に挿入し、ケース 5 0 の入り口をシールする。

【 0 0 5 0 】

〔 リチウムイオン二次電池の製造方法 〕

リチウムイオン二次電池 1 0 0 を製造する方法について具体的に説明する。

まず、正極の活物質粒子 (一次粒子、二次粒子を含む) の表面を、熱伝導性材料により被覆する。次に、表面を熱伝導性材料に被覆された活物質粒子、バインダー及び溶媒を混合して正極用の塗料を作製する。必要に応じ導電材を更に加えても良いし、分散剤を加えても良い。分散剤を添加することで、表面を熱伝導性材料に被覆された活物質粒子が均等に塗料内に分散するので、正極活物質層内にパーコレーションを効果的に形成することが可能である。溶媒としては例えば、水、N - メチル - 2 - ピロリドン等を用いることができる。正極活物質、導電材、バインダーの構成比率は、質量比で 8 0 w t % ~ 9 8 w t % : 0 w t % ~ 1 0 . 0 w t % : 2 . 0 w t % ~ 1 0 . 0 w t % であることが好ましい。これらの質量比は、全体で 1 0 0 w t % となるように調整される。

20

30

【 0 0 5 1 】

塗料を構成するこれらの成分の混合方法は特に制限されず、混合順序もまた特に制限されない。上記塗料を、正極集電体 2 2 に塗布する。塗布方法としては、特に制限はなく、通常電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。負極についても、同様に負極集電体 3 2 上に負極用の塗料を塗布する。なお、負極用の塗料に含まれる活物質粒子には、熱伝導性材料の被膜は形成しないでよい。

【 0 0 5 2 】

続いて、正極集電体 2 2 及び負極集電体 3 2 上に塗布された塗料中の溶媒を除去する。除去方法は特に限定されない。例えば、塗料が塗布された正極集電体 2 2 及び負極集電体 3 2 を、8 0 ~ 1 5 0 の雰囲気下で乾燥させればよい。

40

【 0 0 5 3 】

そして、このようにして正極活物質層 2 4、負極活物質層 3 4 が形成された電極を必要に応じ、ロールプレス装置等によりプレス処理を行う。

【 0 0 5 4 】

次いで、正極活物質層 2 4 を有する正極 2 0 と、負極活物質層 3 4 を有する負極 3 0 と、正極と負極との間に介在するセパレータ 1 0 と、電解液と、をケース 5 0 内に封入する。

【 0 0 5 5 】

例えば、正極 2 0 と、負極 3 0 と、セパレータ 1 0 とを積層し、正極 2 0 及び負極 3 0

50

を、積層方向に対して垂直な方向から、プレス器具で加熱加圧し、正極 20、セパレータ 10、及び負極 30 を密着させる。そして、例えば、予め作製した袋状のケース 50 に、積層体 40 を入れる。

【0056】

最後に電解液をケース 50 内に注入することにより、リチウムイオン二次電池が作製される。なお、ケースに電解液を注入するのではなく、積層体 40 を電解液に含浸させてもよい。

【0057】

本実施形態によれば、表面に熱伝導性材料を被覆された活物質粒子を含む正極活物質層 24 が、正極集電体 22 の主面に形成される。正極活物質層 24 には、熱伝導性材料によりパーコレーションが形成され、そのパーコレーションを介して熱伝導の経路が形成されるので、正極活物質層 24 の面内方向に高い熱伝導性が得られる。これにより、もし電池の熱膨張により電極板の厚さ方向への除熱性が低下したとしても、正極のタブ 22a に向かう方向への除熱性は維持されるため、電極の除熱性は大きく低下することなく維持される。その結果、電極群全体の温度分布の偏りが小さくなり、過充電時における多孔質セパレータのシャットダウンがほぼ一様に進行する。このため、本実施形態にかかる集電体を含むリチウムイオン二次電池によれば、新たな構成要素を追加したり、電池の構造を大幅に変えたりすることなく、安全性を確保することができる。

【0058】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

【実施例】

【0059】

本発明を評価するにあたり、4つの試料を以下の手順に従って作製し、それぞれの試料について下記の状態値を測定した。

(A) 正極活物質層内の空孔率(空孔が占める割合)

(B) 正極活物質層内の活物質二次粒子が占める割合

(C) 正極活物質層内のグラフェンが占める割合

(D) 正極活物質層内におけるパーコレーション形成の有無

(E) 正極層の厚さ(μm)

ここで、上記(A)、(B)及び(C)については、正極活物質層の断面資料を層状に取得し、SEM(走査電子顕微鏡)を使って観察し、その層状の断面資料に含まれる各状態値を元に積分して求めた。上記(D)については、正極活物質層の断面資料を取得し、その断面資料のいくつかの箇所をSEMを使って観察し、パーコレーションが形成されているか否かを判断した。上記(E)については、正極活物質層の断面資料を取得し、その断面資料をSEMを使って観察して求めた。

【0060】

[試料1]

正極集電体としてアルミニウムの薄板を用意するとともに、正極活物質としてLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂(以下、「NCA」という。)を85重量%、熱伝導性材料としてグラフェンを5重量%、バインダーとしてPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を9.5重量%、分散剤としてメチルセルロースを0.5重量%それぞれ用意した。次に、これらをN-メチルピロリドン(NMP)溶液と混合して正極用スラリーを調製した。この正極用スラリーを、アルミニウムの薄板上にドクターブレード法により塗布した後、線圧1000kgf・cmで加圧ロールに通すことで活物質層の膜厚55.0 μm の正極を作製した。この正極活物質層内のグラフェンの量は7.3体積%、表面をグラフェンに被覆された活物質二次粒子の量は66体積%、空孔率は15体積%であった。

【0061】

上記正極の中央、及び別途作製した負極の中央にエチレン-メタアクリル酸の共重合体

10

20

30

40

50

を点付けし、負極と正極との間にセパレータを配置した上で負極と正極とを交互に配置した。樹脂を加熱溶融しながら、正極、セパレータ、及び負極を繰り返し積層して積層体を得た。

【 0 0 6 2 】

得られた積層体に電流取り出し用のリードを付け、所定の電解液、一定量とともにこれらをアルミラミネートパックに封入し、真空シールを行った。その後、熱プレスを行ってパック内の積層体を一体化し、リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 3 】

[試料 2]

試料 1 と同じ手順でリチウムイオン二次電池を作製した。ただし、試料 1 と異なるのは、正極用スラリーに、正極活物質として N C A を 8 0 重量 %、熱伝導性材料としてグラフェンを 1 0 重量 % それぞれ使用した点と、容量を共通にするために正極活物質の含有割合に応じて電極塗布量を増大させた点である。このリチウムイオン二次電池において、正極活物質層内のグラフェンの量は 1 4 . 0 体積 %、表面をグラフェンに被覆された活物質二次粒子の量は 6 7 体積 %、空孔率は 1 5 体積 %、正極活物質層の膜厚は 6 1 . 0 9 μm であった。

10

【 0 0 6 4 】

[試料 3]

試料 1 と同じ手順でリチウムイオン二次電池を作製した。ただし、容量を共通にするために正極活物質の含有割合に応じて電極塗布量を増大させ、ロールプレスの線圧を 5 0 0 $\text{kgf} \cdot \text{cm}$ に変更したため、このリチウムイオン二次電池において、正極活物質層内の空孔率は 2 5 体積 %、正極活物質層の膜厚は 6 9 . 2 3 μm であった。

20

【 0 0 6 5 】

[試料 4]

試料 1 と同じ手順でリチウムイオン二次電池を作製した。ただし、試料 1 と異なるのは、正極用スラリーに、正極活物質として N C A を 8 0 重量 %、熱伝導性材料としてグラフェンを 1 0 重量 % それぞれ使用した点と、容量を共通にするために正極活物質の含有割合に応じて電極塗布量を増大させ、ロールプレスの線圧を 5 0 0 $\text{kgf} \cdot \text{cm}$ に変更した点である。このリチウムイオン二次電池において、正極活物質層内の空孔率は 2 5 体積 %、正極活物質層の膜厚は 8 7 . 1 5 μm であった。

30

【 0 0 6 6 】

上記の試料 1 から 4 について、3 C、1 0 V の条件で過充電試験を行い、熱電対を使って電池表面の温度を測定した。その測定結果を、各試料を作製するにあたり用意したスラリーに含まれる成分、及び各試料の状態量と共に表 1 に示す。

【表 1】

| | スラリー成分 | | | | 試料の状態量 | | | | | 過充電時の 表面温度 (°C) |
|-----|--------------|----------------|----------------|--------------|---------------|----------------|-----------------|--------------|---------------|-----------------------|
| | NCA (wt%) | バインダー (wt%) | グラフエー (wt%) | 分散剤 (wt%) | 空孔率 (vol%) | 二次粒子 (vol%) | グラフエー (vol%) | パーコ レーション | 正極層厚さ (μm) | |
| 試料1 | 85 | 9.5 | 5 | 0.5 | 15 | 66.2 | 7.3 | 形成 | 55.00 | 81.1 |
| 試料2 | 80 | 9.5 | 10 | 0.5 | 15 | 67.0 | 14.0 | 形成 | 61.09 | 79.6 |
| 試料3 | 85 | 9.5 | 5 | 0.5 | 25 | 58.4 | 6.5 | 形成せず | 69.23 | 96.8 |
| 試料4 | 80 | 9.5 | 10 | 0.5 | 25 | 59.1 | 12.4 | 形成せず | 87.15 | 92.9 |

【0067】

表 1 に示す測定結果から、表面をグラフエーに被覆された活物質二次粒子が正極活物質層内に占める割合が 66.2 体積%であった試料 1 においては、正極活物質層内にパーコレーションの形成が確認されており、過充電試験後の電池表面温度は 81.1 であった。これに対し、グラフエーに被覆された活物質二次粒子が正極活物質層内に占める割合が 58.4 体積%であった試料 3 においては、空孔率を除くその他の条件は試料 1 と同じであったにもかかわらず、層内にパーコレーションの形成は確認されず、過充電試験後の電池表面温度は 96.8 であった。

【0068】

また、表面をグラフエーに被覆された活物質二次粒子が正極活物質層内に占める割合が 67.0 体積%であった試料 2 においては、正極活物質層内にパーコレーションの形成が確認されており、過充電試験後の電池表面温度は 81.1 であった。ただし、グラフエーが正極活物質層内に占める割合が 14.0%と高いことから、同じ容量を発現するため

10

20

30

40

50

に必要な電極厚みが試料 1 の 1 . 1 1 倍に厚くなっているので、容量密度が低下してしまっている。これに対し、グラフェンに被覆された活物質二次粒子が正極活物質層内に占める割合が 5 9 . 1 体積%であった試料 4 においては、空孔率を除くその他の条件が同じであったにもかかわらず、層内にパーコレーションの形成は確認されず、過充電試験後の電池表面温度は 9 2 . 9 であつた。また、グラフェンが正極活物質層内に占める割合が 1 2 . 4 % と高いことから、同じ容量を発現するために必要な電極厚みが試料 1 の 1 . 5 8 倍に厚くなっているため、容量密度が低下してしまっている。

【 0 0 6 9 】

このことから、正極活物質層内の活物質二次粒子が占める割合が 6 5 . 0 体積%以上でない正極活物質層内にパーコレーションが形成され難く、よって正極活物質層内に熱伝導の経路が有効に確保されないため、正極活物質層 2 4 には、面内方向に高い熱伝導性が得られない。その結果、過充電試験後の表面温度に上記のような差が生じたものと推察される。また、グラフェンが正極活物質層内に占める割合を 1 0 % 以下に抑えることにより、容量密度の低下を抑制できることが分かる。

10

【 符号の説明 】

【 0 0 7 0 】

1 0 ... セパレータ、 2 0 ... 正極、 2 2 ... 正極集電体、 2 2 a ... タブ、 2 4 ... 正極活物質層（正極層）、 2 6 ... 熱伝導性材料、 2 7 ... 正極活物質の一次粒子、 2 8 ... 正極活物質の二次粒子、 3 0 ... 負極、 3 2 ... 負極集電体、 3 2 a ... タブ、 3 4 ... 負極活物質層（負極層）、 4 0 ... 積層体、 5 0 ... ケース、 5 2 ... 金属箔、 5 4 ... 高分子膜、 6 0、 6 2 ... リード、 1 0 0 ... リチウムイオン二次電池

20

【 図 1 】

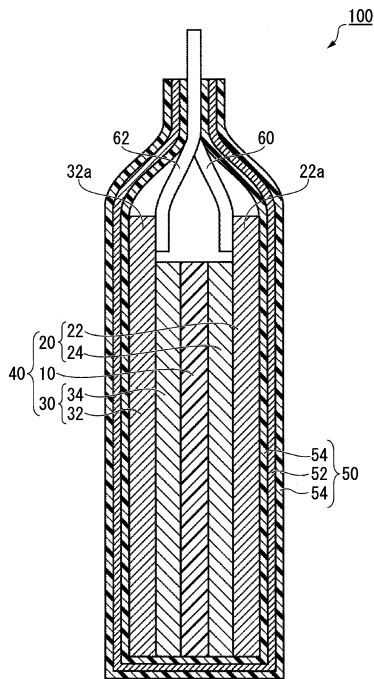


図 1

【 図 2 】

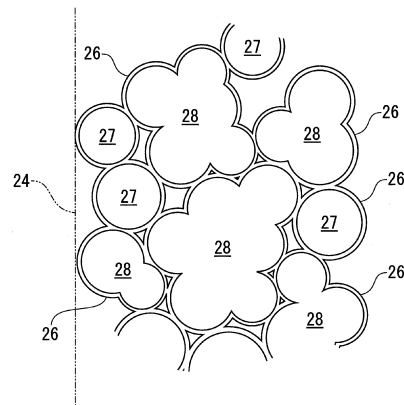


図 2

フロントページの続き

- (72)発明者 関 秀明
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 角田 宏郁
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 野島 昭信
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 藤田 慎
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 特開2016-186933(JP,A)
特開2016-189321(JP,A)
特開2016-189320(JP,A)
国際公開第2013/150937(WO,A1)
国際公開第2014/115670(WO,A1)
特開2014-86348(JP,A)
国際公開第2014/068930(WO,A1)
国際公開第2014/118834(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/84
H01M 10/00 - 10/39
H01M 6/00 - 6/48