

(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2017-147206

(P2017-147206A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	4 J 0 0 2
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	5 H 0 5 0
CO 8 L 27/16 (2006.01)	CO 8 L 27/16	
CO 8 L 9/02 (2006.01)	CO 8 L 9/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-30398 (P2016-30398)
 (22) 出願日 平成28年2月19日 (2016.2.19)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 SAMSUNG SDI Co., LTD.
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
 150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si,
 Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
 (74) 代理人 110000981
 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人

最終頁に続く

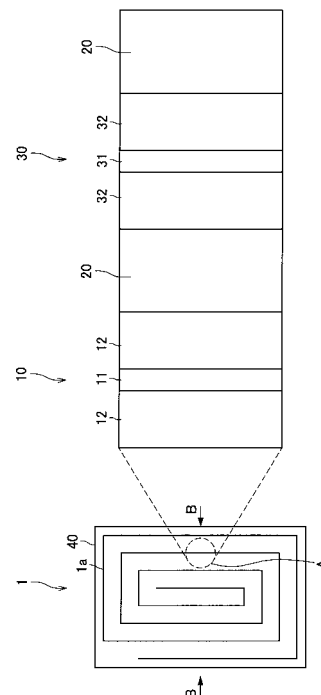
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池用巻回素子、及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能な、新規かつ改良された非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池用巻回素子、及び二次電池を提供する。

【解決手段】上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、正極活物質と、第1のバインダ、第2のバインダ、及び第3のバインダを含む混合バインダと、を含み、第1のバインダは、ポリフッ化ビニリデン、酸変性ポリフッ化ビニリデン、及び酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体から選択されるいずれか1種以上を含み、混合バインダは、第1のバインダを、混合バインダの総質量に対して30～60質量%の割合で含み、かつ、引張弾性率が200～600MPaであることを特徴とする、非水電解質二次電池用正極が提供される。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極活物質と、

第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダを含む混合バインダと、を含み

、

前記第 1 のバインダは、ポリフッ化ビニリデン、酸変性ポリフッ化ビニリデン、及び酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体から選択されるいずれか 1 種以上を含み、

前記混合バインダは、前記第 1 のバインダを、前記混合バインダの総質量に対して 30 ~ 60 質量 % の割合で含み、かつ、引張弾性率が 200 ~ 600 MPa であることを特徴とする、非水電解質二次電池用正極。

10

【請求項 2】

前記酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択されるいずれか 1 種以上のモノマーを含むことを特徴とする、請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項 3】

前記第 2 のバインダは水素化アクリロニトリルブタジエンゴムであり、

前記混合バインダは、前記第 2 のバインダを、前記混合バインダの総質量に対して 10 ~ 40 質量 % の割合で含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に非水電解質二次電池用正極。

20

【請求項 4】

前記第 3 のバインダは、フッ化ビニリデンを含む共重合体であり、かつ、引張弾性率が 150 ~ 600 MPa であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項 5】

前記フッ化ビニリデンを含む共重合体は、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - 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、フッ化ビニリデン - アクリレート共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - アクリレート共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - アクリレート共重合体、及びフッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - アクリレート共重合体からなる群から選択されるいずれか 1 種以上であることを特徴とする、請求項 4 記載の非水電解質二次電池用正極。

30

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質用正極を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池用巻回素子。

【請求項 7】

請求項 6 記載の非水電解質二次電池用巻回素子を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本発明は、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池用巻回素子、及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話、ノートパソコン (note PC) 等の情報処理装置の小型化に伴い、これらの情報処理装置の電源として用いられる非水電解質二次電池のさらなる高エネルギー密度化が求められている。

【0003】

50

例えば、特許文献 1、2 には、正極活物質層を高密度化することで、非水電解質二次電池の特性（容量、サイクル（cycle）特性）を向上させる技術が開示されている。特許文献 1 に開示された技術では、平均粒子径が互いに異なる複数種類の活物質粒子を所定の配合比で配合し、かつ、カーボンブラック（CB）と膨張黒鉛とを所定の配合比で配合する。特許文献 2 に開示された技術では、正極活物質粒子の表面に特定の導電助剤を複合化させ、かつ、バインダの引張弾性率を特定の範囲内の値とする。

【0004】

しかし、単に正極活物質層を高密度化しただけでは非水電解質二次電池の特性を十分に向上することができなかった。このため、正極活物質層を高密度化するとともに、厚膜化することが提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2012 - 146590 号公報

【特許文献 2】特開 2015 - 109154 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2011 / 052126 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、正極活物質層を高密度化した上でさらに厚膜化すると、正極活物質層の柔軟性が低下するという問題があった。このため、巻回型の非水電解質二次電池を作製する際に、正極が損傷する可能性があった。特に、正極と巻回素子の中心との距離が近いほど、正極の曲率半径が小さくなるので、正極が損傷しやすくなる。このため、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することができる技術が強く求められていた。

20

【0007】

一方、正極活物質層の柔軟性を確保する技術としては、低弾性率のバインダ（binder）を正極活物質層のバインダとすることが考えられる。しかし、低弾性率のバインダは、非水電解質二次電池の特性、特にサイクル特性を低下させる要因となりうる。したがって、低弾性率のバインダを使用して正極活物質層を厚膜化しても、非水電解質二次電池の特性を向上することはできない。

30

【0008】

また、特許文献 3 には、巻回素子に関する技術が開示されている。この技術では、集電体の表面及び裏面のそれぞれに正極活物質層を形成する。そして、表面側の正極活物質層に含まれるバインダの弾性率は、裏面側の正極活物質層に含まれるバインダの弾性率と異なる。しかし、この技術によっても、上記の問題を根本的に解決することができなかった。

【0009】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能な、新規かつ改良された非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池用巻回素子、及び二次電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、正極活物質と、第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダを含む混合バインダと、を含み、第 1 のバインダは、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、酸変性ポリフッ化ビニリデン、及び酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体から選択されるいずれか 1 種以上を含み、混合バインダは、第 1 のバインダを、混合バインダの総質量に対して 30 ~ 60 質量 % の割合で含み、かつ、引張弾性率が 200 ~ 600 MPa であることを特徴とする、非水電解質二次電

50

池用正極が提供される。

【 0 0 1 1 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 0 0 1 2 】

ここで、酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体は、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、及びクロロトリフルオロエチレン (C T F E) からなる群から選択されるいずれか 1 種以上のモノマーを含んでいてもよい。

【 0 0 1 3 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 0 0 1 4 】

また、第 2 のバインダは水素化アクリロニトリルブタジエンゴム (水素化 N B R) であり、混合バインダは、第 2 のバインダを、混合バインダの総質量に対して 1 0 ~ 4 0 質量 % の割合で含んでいてもよい。

【 0 0 1 5 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 0 0 1 6 】

また、第 3 のバインダは、フッ化ビニリデンを含む共重合体であり、かつ、引張弾性率が 1 5 0 ~ 6 0 0 M P a であってもよい。

【 0 0 1 7 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 0 0 1 8 】

また、フッ化ビニリデンを含む共重合体は、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - 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、フッ化ビニリデン - アクリレート共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - アクリレート共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - アクリレート共重合体、及びフッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - アクリレート共重合体からなる群から選択されるいずれか 1 種以上であってもよい。

【 0 0 1 9 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 0 0 2 0 】

本発明の他の観点によれば、上記の非水電解質用正極を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池用巻回素子が提供される。

【 0 0 2 1 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 0 0 2 2 】

本発明の他の観点によれば、上記の非水電解質二次電池用巻回素子を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池が提供される。

【 0 0 2 3 】

本観点によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

以上説明したように本発明によれば、正極活物質層の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池の特性を向上することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池の概略構成を示す平断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

10

【0027】

< 1. 非水電解質二次電池の構成 >

まず、図1を参照して、本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成について説明する。図1は、巻回素子1aの平断面図と、巻回素子1aの領域Aを拡大した拡大図とを示す。非水電解質二次電池は、巻回素子1aと、非水電解質溶液と、外装材40とを備える。巻回素子1aは、帯状正極10、セパレータ(separator)20、帯状負極30、及びセパレータ20がこの順で積層された電極積層体を長手方向に巻回し、矢印B方向に圧縮したものである。もちろん、各構成要素の積層順序はこの限りではない。

【0028】

帯状正極10(以下、「正極10」とも称する)は、正極集電体11と、正極活物質層12とを備える。正極集電体11は、特に限定されないが、例えばアルミニウム(Al)、ステンレス(stainless)鋼、及びニッケルメッキ(nickel plated)鋼等で構成される。正極集電体11には、正極端子が接続される。

20

【0029】

正極活物質層12は、正極活物質及び混合バインダ(binder)を含み、導電助剤をさらに含んでもよい。正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質であれば特に限定されず、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、硫化ニッケル、硫化銅、硫黄、酸化鉄、酸化バナジウム等が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、コバルト酸リチウム(LCO)、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム(以下、「NCA」と称する場合もある。)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(以下、「NCM」と称する場合もある。)、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

30

【0030】

正極活物質は、上記で列挙した例のうち、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましく、特に、層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物のリチウム塩であることが好ましい。

【0031】

また、正極活物質は、高電圧時の電解液との副反応を抑制するため、上記の各物質に表面処理を施したものであってもよい。正極活物質の平均凝集粒径としては、正極活物質の安全性や充填性の観点から10~30μmが望ましい。なお、正極活物質の平均凝集粒径は、正極活物質の1次粒子が凝集した2次粒子を球体とみなした場合における直径の分布の50%体積積算値(D50値)であり、レーザ(laser)回折・散乱法によって測定することができる。

40

【0032】

なお、正極活物質の正極活物質層12における含有量(例えば体積密度)は、特に制限されず、従来の非水電解質二次電池の正極活物質層に適用される含有量であればいずれであってもよい。

【0033】

混合バインダは、正極活物質及び導電助剤同士を結合すると共に、正極活物質及び導電助剤と正極集電体11とを結合する。また、混合バインダは、少なくとも後述する第1~

50

第 3 のバインダを含む。本発明者は、正極活物質層 1 2 のバインダとして少なくとも第 1 ~ 第 3 のバインダを混合して使用することで、正極活物質層 1 2 の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池 1 の特性を向上させることができることを見出した。

【 0 0 3 4 】

第 1 のバインダは、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、酸変性ポリフッ化ビニリデン、及び酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体から選択されるいずれか 1 種以上を含むことが好ましい。また、混合バインダは、第 1 のバインダを、混合バインダの総質量に対して 3 0 ~ 6 0 質量 % の割合で含むことが好ましい。

【 0 0 3 5 】

ここで、酸変性ポリフッ化ビニリデンは、酸変性モノマーとして、アクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基、または無水マレイン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを含むことが好ましい。また、酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体は、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、及びクロロトリフルオロエチレン (C T F E) からなる群から選択されるいずれか 1 種以上のモノマーを含むことが好ましい。例えば、酸変性ポリフッ化ビニリデンを含む共重合体は、酸変性 P V d F - H F P 共重合体であってもよい。

10

【 0 0 3 6 】

第 1 のバインダは、正極活物質及び導電助剤と正極集電体 1 1 とを強固に結着することができる。すなわち、第 1 のバインダは、正極活物質層 1 2 の正極集電体 1 1 に対する剥離強度を高くするためのバインダである。特に酸変性タイプのバインダは結着力が強く、バインダの総量を減らすことができるため正極 1 0 の厚膜高密度化に適している。また、第 1 のバインダは、電気化学安定性が高い。このため、第 1 のバインダを使用しても電池特性の低下は少ない。ただし、第 1 のバインダは、第 2 及び第 3 のバインダに比べ、柔軟性が低いので、第 1 のバインダを過剰に使用すると正極活物質層 1 2 の柔軟性が低下する可能性がある。このため、第 1 のバインダは、上記割合で混合バインダに含まれることが好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

また、第 2 のバインダは水素化アクリロニトリルブタジエンゴム (水素化 N B R) であることが好ましい。混合バインダは、第 2 のバインダを、混合バインダの総質量に対して 1 0 ~ 4 0 質量 % の割合で含むことが好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

第 2 のバインダは、正極活物質層 1 2 の柔軟性を高めることができる。また、第 2 のバインダの延伸性が高いため、アンカー効果よって正極活物質及び導電助剤と正極集電体 1 1 との結着力も高めることができる。ただし、第 2 のバインダは第 1 のバインダに比べて電気化学安定性が低いため、過剰に使用すると、電池特性が低下する可能性がある。このため、第 2 のバインダは、上記割合で混合バインダに含まれることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

また、第 3 のバインダは、フッ化ビニリデンを含む共重合体であり、かつ、引張弾性率が 1 5 0 ~ 6 0 0 M P a であることが好ましい。第 3 のバインダの引張弾性率は、2 0 0 ~ 3 5 0 M P a であることがより好ましい。ここで、フッ化ビニリデンを含む共重合体は、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン (V d F - T F E) 共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン (V d F - H F P) 共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン (V d F - C T F E) 共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン (V d F - T F E - H F P) 共重合体、フッ化ビニリデン - アクリレート共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - アクリレート共重合体、及びフッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - アクリレート共重合体からなる群から選択されるいずれか 1 種以上であることが好ましい。

40

【 0 0 4 0 】

第 3 のバインダは、正極活物質層 1 2 の柔軟性を高めることができる。さらに、第 3 の

50

バインダは柔軟なバインダであるにも関わらず、電気化学安定性が高い。このため、第3のバインダを使用しても電池特性の低下は少ない。ただし、第3のバインダは、第2のバインダに比べて延伸性が小さいので、アンカー効果による結着力が低い。したがって、第3のバインダを過剰に使用すると、正極活物質層12の正極集電体11に対する剥離強度が低下する可能性がある。ただし、第1及び第2のバインダの質量比が上述した範囲内の値となる場合、第3のバインダの質量比も適切な値となる。

【0041】

混合バインダが第1～第3のバインダのみからなる場合、これらの質量%の合計値は100質量%となる。また、混合バインダの引張弾性率は、200～600MPaであることが好ましく、250～450MPaであることがより好ましい。混合バインダが上記要件を満たす場合、正極活物質層12の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池1の特性を向上させることができる。なお、第1のバインダは第2及び第3のバインダに比べて非常に硬い。このため、第1のバインダに第2及び第3のバインダを適量（具体的には、上述した質量比で）混合することで、混合バインダの引張弾性率を調整することになる。

10

【0042】

また、混合バインダの正極活物質層12における含有量は特に制限されないが、正極活物質層12の総質量に対して0.3～5質量%であることが好ましく、0.5～2質量%であることがより好ましい。混合バインダの含有量がこの範囲内となる場合に、正極活物質層12の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池1の特性を向上させることができるからである。

20

【0043】

導電助剤は、例えばケッチェンブラック（Ketjenblack）、アセチレンブラック（acetylene black）等のカーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン等であるが、正極の導電性を高めるためのものであれば特に制限されない。

【0044】

正極活物質層12の厚さは特に制限されず、少なくとも従来の非水電解質二次電池と同程度の厚さとすることが可能である。さらに、本実施形態では、正極活物質層12が優れた柔軟性を有しているので、従来よりも正極活物質層12の厚膜化が可能である。また、正極活物質層12の空隙率は特に制限されないが、10～20体積%であることが好ましい。

30

【0045】

セパレータ20、帯状負極30（以下、「負極30」とも称する）、電解液、及び外装材については、一般的な非水電解質二次電池で使用可能なものを任意に使用することができる。これらについて、概略的に説明すると以下の通りである。

【0046】

セパレータ20は、特に制限されず、一般的な非水電解質二次電池のセパレータとして使用されるものであれば、どのようなものであってもよい。セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。また、セパレータは、 Al_2O_3 、 $Mg(OH)_2$ 、 SiO_2 等の無機物によってコーティングされていてもよい。セパレータを構成する材料としては、例えば、ポリエチレン（polyethylene）、ポリプロピレン（polypropylene）等に代表されるポリオレフィン（polyolefin）系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate）、ポリブチレンテレフタレート（polybutylene terephthalate）等に代表されるポリエステル（polyester）系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（polyvinylidene difluoride）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（hexafluoropropylene）共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル（perfluorovinylether）共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン（tetrafluoroethylene）共重合体、フッ化ビニリ

40

50

デン・トリフルオロエチレン (trifluoroethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン・フルオロエチレン (fluoroethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロアセトン (hexafluoroacetone) 共重合体、フッ化ビニリデン・エチレン (ethylene) 共重合体、フッ化ビニリデン・プロピレン (propylene) 共重合体、フッ化ビニリデン・トリフルオロプロピレン (trifluoropropylene) 共重合体、フッ化ビニリデン・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、フッ化ビニリデン・エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体等を使用することができる。セパレータの気孔率も特に制限されず、非水電解質二次電池のセパレータが有する気孔率が任意に適用可能である。

【0047】

負極30は、負極集電体31と、負極活物質層32とを含む。負極集電体31は、例えば、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) 等で構成される。ここで、負極活物質層32は、非水電解質二次電池の負極活物質層として使用されるものであれば、どのようなものであってもよい。例えば、負極活物質層32は、負極活物質を含み、負極用バインダをさらに含んでいてもよい。負極活物質は、例えば、黒鉛活物質 (人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛との混合物、人造黒鉛を被覆した天然黒鉛等)、ケイ素 (Si) もしくはスズ (Sn) もしくはそれらの酸化物の微粒子と黒鉛活物質との混合物、ケイ素もしくはスズの微粒子、ケイ素もしくはスズを基本材料とした合金、および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の酸化チタン (TiO_x) 系化合物等を使用することができる。なお、ケイ素の酸化物は、 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される。また、負極活物質としては、これらの他に、例えば金属リチウム等を使用することができる。

【0048】

負極用バインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene difluoride)、エチレンプロピレンジエン三元共重合体 (ethylene-propylene-diene terpolymer)、スチレンブタジエンゴム (styrene-butadiene rubber, SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (acrylonitrile-butadiene rubber)、フッ素ゴム (fluoroelastomer)、ポリ酢酸ビニル (polyvinyl acetate)、ポリメチルメタクリレート (polymethyl methacrylate)、ポリエチレン (polyethylene)、ニトロセルロース (nitrocellulose) 等である。なお、負極用バインダは、負極活物質および導電助剤を負極集電体31上に結着させることができるものであれば、特に制限されない。また、負極用バインダの含有量は、特に制限されず、非水電解質二次電池の負極活物質層に適用される含有量であればいずれであってもよい。

【0049】

電解液は、従来からリチウム二次電池に用いられる非水電解液と同様のものを特に限定されることなく使用することができる。ここで、電解液は、非水溶媒に電解質塩を含有させた組成を有する。非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート (propylene carbonate)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate)、ブチレンカーボネート (butylene carbonate)、クロロエチレンカーボネート (chloroethylene carbonate)、ビニレンカーボネート (vinylene carbonate) 等の環状炭酸エステル (ester) 類； γ -ブチロラクトン (butyrolactone)、 γ -バレロラクトン (valerolactone) 等の環状エステル類；ジメチルカーボネート (dimethyl carbonate)、ジエチルカーボネート (diethyl carbonate)、エチルメチルカーボネート (ethylmethyl carbonate) 等の鎖状カーボネート (carbonate) 類；ギ酸メチル (methyl formate)、酢酸メチル (methyl acetate)、酪酸メチル (methyl butyrate) 等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) またはその誘導体；1,3-ジオキサン (1,3-dioxane)、1

10

20

30

40

50

、4 - ジオキサン (1 , 4 - d i o x a n e) 、 1 , 2 - ジメトキシエタン (1 , 2 - d i m e t h o x y e t h a n e) 、 1 , 4 - ジブトキシエタン (1 , 4 - d i b u t o x y e t h a n e) 、メチルジグリム (m e t h y l d i g l y m e) 等のエーテル (e t h e r) 類 ; アセトニトリル (a c e t o n i t r i l e) 、ベンゾニトリル (b e n z o n i t r i l e) 等のニトリル (n i t r i l e) 類 ; ジオキソラン (d i o x o l a n e) またはその誘導体 ; エチレンスルフィド (e t h y l e n e s u l f i d e) 、スルホラン (s u l f o l a n e) 、スルトン (s u l t o n e) またはその誘導体等を単独で、またはそれら 2 種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 0 】

また、電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム (Li) 、ナトリウム (Na) またはカリウム (K) の 1 種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム (l i t h i u m s t e a r y l s u l f a t e) 、オクチルスルホン酸リチウム (l i t h i u m o c t y l s u l f a t e) 、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム (l i t h i u m d o d e c y l b e n z e n e s u l p h o n a t e) 等の有機イオン塩等を使用することができる。なお、これらのイオン性化合物は、単独、あるいは 2 種類以上混合して用いることが可能である。また、電解質塩の濃度は、従来のリチウム二次電池で使用される非水電解液と同様でよく、特に制限はない。本発明では、適当なりチウム化合物 (電解質塩) を 0 . 5 ~ 2 . 0 m o l / L 程度の濃度で含有させた電解液を使用することができる。外装材 4 0 は、例えばアルミラミネートであるが、金属製の外装材であってもよい。

【 0 0 5 1 】

< 2 . 非水電解質非水電解質二次電池の製造方法 >

次に、非水電解質非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

(帯状正極の製造方法)

正極 1 0 は、例えば、以下の方法により作製される。まず、正極集電体 1 1 上に正極活物質層 1 2 を形成する。すなわち、正極活物質層 1 2 の材料を有機溶媒や水に分散させることで正極合剤スラリーを形成し、この正極合剤スラリーを正極集電体 1 1 上に塗工する。これにより、塗工層が形成される。ついで、塗工層を乾燥する。これにより、正極活物質層 1 2 が正極集電体 1 1 上に形成される。

【 0 0 5 2 】

なお、塗工の方法は、特に限定されないが、例えば、ドクターブレード (d o c t o r b l a d e) 法、スロットダイ (s l o t d i e) 法、ナイフコーター (k n i f e c o a t e r) 法、グラビアコーター (g r a v u r e c o a t e r) 法等を用いてもよい。

【 0 0 5 3 】

(帯状負極の製造方法)

負極 3 0 は、例えば、以下の方法により作製される。すなわち、負極活物質層の材料を溶剤 (例えば水) に分散させることで負極合剤スラリーを形成し、この負極合剤スラリーを集電体上に塗工する。これにより、塗工層を形成する。ついで、塗工層を乾燥する。ついで、乾燥した塗工層を負極集電体 3 1 とともに圧延する。これにより、負極 3 0 が作製される。

【 0 0 5 4 】

(巻回素子及び電池の製造方法)

ついで、正極 10、セパレータ 20、負極 30、及びセパレータ 20 をこの順で積層することで電極積層体を作製する。ついで、電極積層体を巻回する。これにより、巻回素子 1a を作製する。ついで、巻回素子 1a を例えば矢印 B 方向に押しつぶすことで扁平状の巻回素子 1a を作製する。ついで、扁平状の巻回素子 1a を非水電解液とともに外装体 (例えばラミネートフィルム) 40 に挿入し、外装体を封止することで、非水電解質二次電池 1 を作製する。なお、外装体を封止する際には、各集電体に導通する端子を外装体の外部に突出させる。

【実施例】

【0055】

10

< 1. 実施例 1 >

つぎに、本発明の実施例を説明する。実施例 1 では、以下の工程により実施例 1 に係る非水電解質二次電池 1 を作製した。

【0056】

(1-1. 正極の作製)

コバルト酸リチウム、カーボンブラック、及び混合バインダを固形分の質量比 97 : 8 : 1 : 2 : 1 : 0 で N - メチルピロリドン (NMP) 中に溶解分散させることで正極合剤スラリーを作製した。ここで、混合バインダは、アクリル酸変性 PVdF (第 1 のバインダ)、水素化 NBR (第 2 のバインダ)、及び VdF - TFE - HFP 共重合体 (第 3 のバインダ) を 0.4 : 0.3 : 0.3 の質量比で含むものである。

20

【0057】

アクリル酸変性 PVdF の引張弾性率は 1200 MPa であった。水素化 NBR の引張弾性率は 180 MPa、VdF - TFE - HFP 共重合体の引張弾性率は 250 MPa、混合バインダの引張弾性率は 420 MPa であった。

【0058】

ここで、各バインダの引張弾性率は、以下の方法で測定した。まず、バインダのキャストフィルムを作製し、ついで、試験幅 5 mm のダンベル型の試験片を作製した。ついで、この試験片を島津製作所のオートグラフ AGS - 100NX にて試験速度 2 mm/min で 1 軸延伸し、応力、ひずみ値を測定した。そして、これらの測定値に基づいて、引張弾性率を算出した。

30

【0059】

ついで、この正極合剤スラリーを厚さ 12 μ m のアルミ箔集電体の両面に塗工することで、塗工層を作製した。その後、塗工層の固形分の密度が 4.1 g/cc となるように圧延して正極 10 を作製した。ついで、アルミリード線を正極端部に溶接した。混合バインダの組成を表 1 にまとめて示す。

【0060】

(1-2. 負極の作製)

黒鉛、スチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を固形分の質量比 98 : 1 : 1 で水溶媒中に溶解分散させることで、負極合剤スラリーを作製した。ついで、この負極合剤スラリーを厚さ 6 μ m の銅箔集電体 (負極集電体 31) の両面に塗工後、乾燥した。乾燥後の塗工層を圧延することで負極を作製した。その後、ニッケルリード線を負極 30 の端部に溶接した。

40

【0061】

(1-3. 巻回素子の作製)

正極、セパレータ (旭化成イーマテリアルズ社製 ND314)、負極、セパレータをこの順に積層し、直径 3 cm の巻き芯を用いて、この積層体を長手方向に巻きつけた。端部をテープにて固定した後、巻き芯を取り除き、厚さ 3 cm の 2 枚の金属プレートの間に円筒状電極巻回素子を挟み、3 秒間保持することで、扁平状の巻回素子を得た。

【0062】

(1-4. 非水電解質二次電池の作製)

50

上記電極巻回素子をポリプロピレン／アルミ／ナイロンの３層からなるラミネートフィルムに、２本のリード線が外に出るように電解液とともに減圧封止することで、電池を作製した。電解液には、エチレンカーボネート／ジメチルカーボネートを３対７（体積比）で混合した溶媒に、１０体積％のＦＥＣ（フルオロエチレンカーボネート）及び１．３ＭのＬｉＰＦ_６を溶解させたものを使用した。この電池を９０℃に加熱した厚さ３ｃｍの２枚の金属プレートの間に挟み、５分間保持した。以上の工程により、非水電解質二次電池１を作製した。

【００６３】

（１－５．正極の柔軟性評価試験）

作製した正極を１８０°折り曲げることで、正極の柔軟性を評価した。正極の可撓性が低いと、１８０°折り曲げ後に正極集電体１１が破断してしまう。正極集電体１１が破断した正極では巻回素子作製時も同様の破断が発生し、電池が作製できない。そこで、本試験では、１８０°折り曲げ後に正極集電体１１の破断（ピンホールを含む）の有無を目視で確認し、破断が確認できなかった場合には柔軟性を「○」と評価し、破断が確認できた場合には柔軟性を「×」と評価した。なお、柔軟性が「×」となった場合、電池が作製できないので、後述するサイクル試験は行わなかった。

10

【００６４】

（１－６．サイクル試験）

まず、１サイクル目において、電圧が４．４Ｖとなるまで０．１ＣにてＣＣ－ＣＶ充電（定電流定電圧充電）を行い、電圧が２．７５Ｖとなるまで０．１ＣにてＣＣ放電（定電流放電）を行った。次に、２サイクル目において、電圧が４．４Ｖとなるまで０．２ＣにてＣＣ－ＣＶ充電を行い、電圧が２．７５Ｖとなるまで０．２ＣにてＣＣ放電を行った。さらに、３サイクル目以降において、電圧が４．４Ｖとなるまで１．０ＣにてＣＣ－ＣＶ充電を行い、電圧が３．００Ｖとなるまで１．０ＣにてＣＣ放電を行うサイクルを繰り返した。そして、３００サイクル目の放電容量を３サイクル目の放電容量で除した数値を容量維持率として定義した。柔軟性及び容量維持率の結果を表１にまとめて示す。

20

【００６５】

< ２．実施例 ２ >

第３のバインダをＶｄＦ－アクリレート共重合体（引張弾性率：２００ＭＰａ）とした他は実施例１と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は４００ＭＰａであった。結果を表１にまとめて示す。

30

【００６６】

< ３．実施例 ３ >

第１のバインダをアクリル酸変性ＰＶｄＦ－ＨＦＰ共重合体（引張弾性率：１１００ＭＰａ）とした他は実施例１と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は３５０ＭＰａであった。結果を表１にまとめて示す。

【００６７】

< ４．実施例 ４ >

第１のバインダ、第２のバインダ、及び第３のバインダの質量比を０．３３：０．３３：０．３３とした他は実施例１と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は２５０ＭＰａであった。結果を表１にまとめて示す。

40

【００６８】

< ５．実施例 ５ >

第１のバインダ、第２のバインダ、及び第３のバインダの質量比を０．５：０．３５：０．１５とした他は実施例１と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は４５０ＭＰａであった。結果を表１にまとめて示す。

【００６９】

< ６．実施例 ６ >

第１のバインダ、第２のバインダ、及び第３のバインダの質量比を０．５：０．１５：０．３５とした他は実施例１と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は４５０

50

M P aであった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 0 】

< 7 . 実施例 7 >

第 3 のバインダを V d F - T F E 共重合体 (引張弾性率 : 3 5 0 M P a) とし、かつ、第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 4 : 0 . 3 5 : 0 . 2 5 とした他は実施例 1 と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は 4 2 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 1 】

< 8 . 実施例 8 >

第 3 のバインダを V d F - H F P - アクリレート共重合体 (引張弾性率 : 2 0 0 M P a) とし、かつ、第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 5 : 0 . 3 : 0 . 2 とした他は実施例 1 と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は 4 4 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 2 】

< 9 . 実施例 9 >

コバルト酸リチウム、カーボンブラック、及び混合バインダの固形分の質量比を 9 7 . 4 : 1 . 2 : 1 . 4 とし、第 1 のバインダを P V d F とし、第 3 のバインダを V d F - H F P - アクリレート共重合体 (引張弾性率 : 2 0 0 M P a) とし、かつ、第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 5 8 : 0 . 2 1 : 0 . 2 1 とした他は実施例 1 と同様の処理を行った。混合バインダの引張弾性率は 5 0 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 3 】

< 1 0 . 比較例 1 >

第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 4 : 0 . 6 : 0 とした他は実施例 1 と同様の処理を行った。すなわち、比較例 1 では第 3 のバインダを使用しなかった。混合バインダの引張弾性率は 3 0 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 4 】

< 1 1 . 比較例 2 >

第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 4 : 0 : 0 . 6 とした他は実施例 1 と同様の処理を行った。すなわち、比較例 2 では第 2 のバインダを使用しなかった。混合バインダの引張弾性率は 4 0 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 5 】

< 1 2 . 比較例 3 >

第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 4 : 0 : 0 . 6 とした他は実施例 2 と同様の処理を行った。すなわち、比較例 3 では第 2 のバインダを使用しなかった。混合バインダの引張弾性率は 3 0 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 6 】

< 1 3 . 比較例 4 >

第 1 のバインダ、第 2 のバインダ、及び第 3 のバインダの質量比を 0 . 8 : 0 . 1 : 0 . 1 とした他は実施例 1 と同様の処理を行った。すなわち、比較例 4 では第 1 のバインダの質量%を 6 0 質量%より大きい 8 0 質量%とした。混合バインダの引張弾性率は、第 1 のバインダの質量比が大きいいため 9 0 0 M P a であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 1】

(表1)

	第1のバインダ	第2のバインダ	第3のバインダ	第3のバインダ の弾性率 (MPa)	バインダ混合比 (質量比) (1/2/3)	混合バインダ の弾性率 (MPa)	容量維持率 (%)	柔軟性
実施例1	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.4/0.3/0.3	420	85	○
実施例2	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-アクリレート共重合体	200	0.4/0.3/0.3	400	84	○
実施例3	アクリル酸変性PVdF-HFP共重合体	水素化NBR	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.4/0.3/0.3	350	84	○
実施例4	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.33/0.33/0.33	250	81	○
実施例5	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.5/0.35/0.15	450	83	○
実施例6	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.5/0.15/0.35	450	87	○
実施例7	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-TFE共重合体	350	0.4/0.35/0.25	420	83	○
実施例8	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-HFP-アクリレート共重合体	200	0.5/0.3/0.2	440	84	○
実施例9	PVdF	水素化NBR	VdF-HFP-アクリレート共重合体	200	0.58/0.21/0.21	500	87	○
比較例1	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	-	-	0.4/0.6/0	300	20	○
比較例2	アクリル酸変性PVdF	-	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.4/0/0.6	400	20	○
比較例3	アクリル酸変性PVdF	-	VdF-アクリレート共重合体	200	0.4/0/0.6	300	20	○
比較例4	アクリル酸変性PVdF	水素化NBR	VdF-TFE-HFP共重合体	250	0.8/0.1/0.1	900	評価不可	×

10

20

30

40

表 1 によれば、本実施形態の要件をすべて満たす実施例 1 ~ 9 では、正極活物質層 1 2 の柔軟性を維持しつつ、非水電解質二次電池 1 の特性を向上させることができた。これに対し、混合バインダに第 2 または第 3 のバインダが含まれていない比較例 1 ~ 3 では、混合バインダの柔軟性が実施例 1 ~ 9 と同程度であったので、柔軟性の評価は良好であった。しかし、非水電解質二次電池 1 の特性が著しく劣っていた。比較例 4 では、混合バインダが硬すぎたため、柔軟性評価試験において正極集電体 1 1 が破断してしまった。

【 0 0 7 9 】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

10

【 0 0 8 0 】

例えば、上記実施形態では、巻回素子型の非水電解質二次電池を示したが、本発明はかかる例に限定されない。例えば、積層型の非水電解質二次電池等に本発明を適用してもよい。例えば、非水電解質二次電池は、円筒形、角形、ラミネート (l a m i n a t e) 形、ボタン (b u t t o n) 形等のいずれであってもよい。また、負極 3 0 も正極 1 0 と同様の構造としてもよい。

【 符号の説明 】

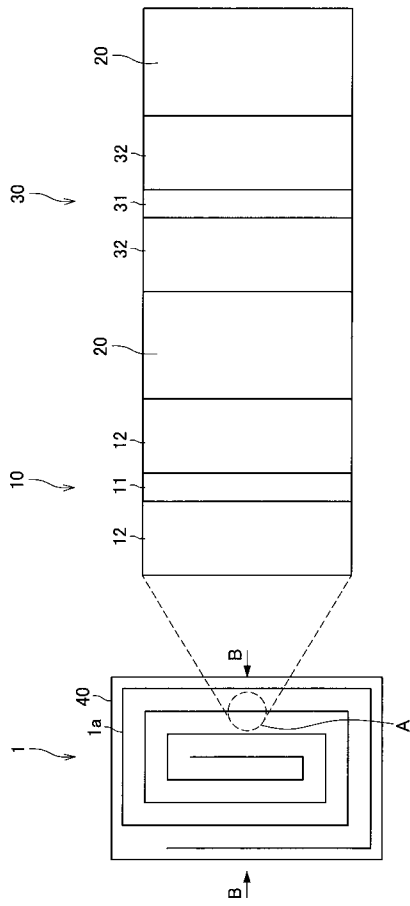
【 0 0 8 1 】

20

- 1 非水電解質二次電池
- 1 a 巻回素子
- 1 0 正極
- 1 1 正極集電体
- 1 2 正極活物質層
- 2 0 セパレータ
- 3 0 負極
- 3 1 負極集電体
- 3 2 負極活物質層

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 K 3/00 (2006.01) C 0 8 K 3/00

(72)発明者 野村 圭介
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 深堀 博宣
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

F ターム(参考) 4J002 AC07X BD14W BD14Y DA026 DA036 DA046 DE046 DE096 DE116 DE186
DG026 FD206 GQ02
5H029 AJ01 AJ11 AK03 AL02 AL03 AL07 AL11 AL12 AL18 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ14 DJ08 EJ14 HJ00 HJ01
5H050 AA01 AA14 BA15 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03
CB08 CB11 CB12 CB29 EA10 EA24 EA27 EA28 HA00 HA01