

(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2012-4103

(P2012-4103A)

(43) 公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M	5H021
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5H029
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 8	5H050
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-34105 (P2011-34105)
 (22) 出願日 平成23年2月21日 (2011. 2. 21)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-40917 (P2010-40917)
 (32) 優先日 平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-116516 (P2010-116516)
 (32) 優先日 平成22年5月20日 (2010. 5. 20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
 (74) 代理人 100099508
 弁理士 加藤 久
 (74) 代理人 100093285
 弁理士 久保山 隆
 (72) 発明者 藤田 紀輝
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
 株式会社内
 (72) 発明者 藤原 進治
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
 株式会社内
 Fターム(参考) 5H021 AA06 BB02 BB12 EE22 HH01
 HH02 HH03 HH06
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機酸化物粉末および無機酸化物含有スラリーならびに該スラリーを使用したリチウムイオン二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池を構成する正極、負極あるいはセパレーターの少なくとも一つの表面に絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために好適な無機酸化物粉末を提供する。

【解決手段】

リチウムイオン二次電池で用いる正極、負極またはセパレーターの少なくとも一つの表面に絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために使用される無機酸化物粉末であって、

- 1) 酸化物純度が90重量%以上、
 - 2) 10 μm以上の粗大粒子の含有量が重量比で10 ppm以下であり、かつ、
 - 3) 29 MPa以上147 MPa以下の圧力範囲で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が40体積%以上80体積%以下であり、該加圧成形体の平均細孔半径が0.06 μm以上であり、該加圧成形体の成形時の圧力1 MPa当たりの空隙率変化量が0.020%以上0.080%以下である、
- ことを特徴とする無機酸化物粉末。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池で用いる正極、負極またはセパレーターの少なくとも一つの表面に絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために使用される無機酸化物粉末であって、

- 1) 酸化物純度が 90 重量% 以上、
- 2) 粒子径が 10 μm 以上の粗大粒子の含有量が重量比で 10 ppm 以下であり、かつ、

3) 29 MPa 以上 147 MPa 以下の圧力範囲で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が 40 体積% 以上 80 体積% 以下であり、該加圧成形体の平均細孔半径が 0.06 μm 以上であり、該加圧成形体の成形時の圧力 1 MPa 当たりの空隙率変化量が 0.020 % 以上 0.060 % 以下である、
ことを特徴とする無機酸化物粉末。

10

【請求項 2】

無機酸化物が、アルミナである請求項 1 に記載の無機酸化物粉末。

【請求項 3】

147 MPa の圧力で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の 40 から 600 までの熱膨張係数が、 $7 \times 10^{-6} /$ 以上 $9 \times 10^{-6} /$ 以下である請求項 2 記載の無機酸化物粉末。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の無機酸化物粉末と、バインダーと、溶媒から構成されることを特徴とする無機酸化物スラリー。

20

【請求項 5】

正極、負極およびセパレーターを積層および巻回して得られる電極群と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

電極活物質とバインダーとを含む電極合剤層からなる正極および/または負極の表面に請求項 4 記載の無機酸化物スラリーを塗布し、該スラリーを乾燥して、無機酸化物多孔膜を形成する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 6】

正極、負極およびセパレーターを積層および巻回して得られる電極群と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

セパレーターの表面に請求項 4 記載の無機酸化物スラリーを塗布し、該スラリーを乾燥して、無機酸化物多孔膜を形成する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 5 または 6 記載の製造方法により製造されてなることを特徴とす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、リチウムイオン二次電池を構成する正極、負極あるいはセパレーターの少なくとも一つの表面に形成する絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために使用される無機酸化物粉末に関する。また、本発明は、この無機酸化物粉末を含有するスラリー、さらにはこのスラリーを使用したリチウムイオン二次電池およびその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有することから、携帯電話やパーソナルコンピューター等の民生用小型機器、また近年では、これら小型機器に加えて自動車用途への応用も加速している。

【0003】

50

リチウムイオン二次電池は、一般に正極と負極とを有し、さらにこれら極板間を電氣的に絶縁する目的でセパレーターが配置されていることが一般的である。リチウムイオン二次電池用のセパレーターとしては、例えば、ポリオレフィン系樹脂から成る微多孔性シートが使用されている。

【0004】

この微多孔性シートからなるセパレーターは、電池内部で短絡が発生した場合、セパレーターの有するシャットダウン機能によって、セパレーターの孔が塞がって、短絡した部分のリチウムイオンの移動ができなくなり、短絡部位の電池機能を失わせることにより、リチウムイオン二次電池の安全性を保持する役割を担っている。しかしながら、瞬間的に発生する発熱によって電池温度が例えば150を超えると、セパレーターは急激に収縮して、正極と負極の短絡部位が拡大することがある。この場合、電池温度は数百以上にまで異常過熱された状態に至ることがあり、安全性の面で問題となっている。

10

【0005】

そこで、上記問題点を解決する手段として、特開平9-147916号公報には、リチウムイオン二次電池を構成する正極または負極ないしはセパレーターの表面に、絶縁性を有する無機酸化物フィラーを含む無機酸化物多孔膜を電極上に形成する技術が提案されている。

【0006】

また、特開2005-327680号公報には、このような無機酸化物多孔膜に使用される無機酸化物フィラーとして、平均粒径が0.2~1.5 μm の一次粒子が連結したような状態を呈する、耐熱性の高いアルミナ粒子を使用した、厚みが2~10 μm 、孔隙率が35~75体積%である多孔膜を有するリチウムイオン二次電池が開示されている。同文献には、このようなアルミナ粒子を使用すると、多孔膜の孔隙構造を制御するのに適していることが記載されている。

20

【0007】

また、国際公開2005/124899号パンフレットには、多孔膜の空隙率を40~80%、好ましくは45~80%、最も好ましくは50~70%とすることで、電池の大電流での充放電特性や低温環境下での充放電特性が大きく損なわれることが防止できることが開示されており、ここで使用される無機酸化物フィラーとしては、かさ密度は0.1~0.8 g/cm^3 、BET比表面積としては、5~20 m^2/g のアルミナ粒子を使用することが好ましく、このようなアルミナ粒子は、アルミナ前駆体を焼成し、機械的に粉碎した多結晶粒子を使用することが好適であることが記載されている。

30

【0008】

さらに、国際公開2008/004430号パンフレットにおいて、このような無機酸化物フィラーを含む無機酸化物多孔膜は、無機酸化物粉末を溶媒中に結着剤等の添加物と共に分散させて、グラビア印刷等による塗布法によって形成されるが、無機酸化物フィラー粒子の大きさが目的とする多孔膜の膜厚より大きな粗大粒子が混入している事が多いため、無機酸化物の粗大凝集物を除去することが提案されている。

【0009】

また、特開2008-91192号公報において、このような無機酸化物フィラーを含む多孔膜は、無機酸化物フィラーと結着剤と溶剤を含有するペーストを塗着後、乾燥して、所定の厚みに圧延する方法が開示されている。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、前記の特許文献に記載されている形状やかさ密度や平均粒径やBET比表面積を満足する無機酸化物粉末を用いて無機酸化物多孔膜を形成した場合、目的とする空隙率が達成できなかったり、多孔膜を作製する際に問題となる粗大な凝集粒子を多く含むなど、リチウムイオン二次電池の無機多孔膜形成用の粉末としては、必ずしも満足いくものであるとはいえなかった。

50

【 0 0 1 1 】

かかる状況下、本発明の目的は、リチウムイオン二次電池を構成する正極、負極あるいはセパレーターの少なくとも一つの表面に優れた耐熱性と絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために好適な無機酸化物粉末および該無機酸化物粉末を含む無機酸化物スラリーを提供するものである。また、本発明の他の目的は、前記無機酸化物粉末から構成される無機酸化物多孔膜を含むリチウムイオン二次電池およびその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の発明が上記目的に合致することを見出し、本発明に至った。

10

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

< 1 > リチウムイオン二次電池を構成する正極、負極またはセパレーターの少なくとも一つの表面に絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために使用される無機酸化物粉末であって、

1) 酸化物純度が90重量%以上、

2) 粒子径が10 μm以上の粗大粒子の含有量が重量比で10 ppm以下であり、

かつ、

3) 29 MPa以上147 MPa以下の圧力範囲で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が40体積%以上80体積%以下であり、該加圧成形体の平均細孔半径が0.06 μm以上であり、該加圧成形体の成形時の圧力1 MPa当たりの空隙率変化量が0.020%以上0.060%以下である、

20

ことを特徴とする無機酸化物粉末。

< 2 > 無機酸化物が、アルミナである前記< 1 >に記載の無機酸化物粉末。

< 3 > 147 MPaの圧力で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の4 から600 までの熱膨張係数が、 $7 \times 10^{-6} /$ 以上 $9 \times 10^{-6} /$ 以下である前記< 2 >に記載の無機酸化物粉末。

< 4 > 前記< 1 > から< 3 > のいずれかに記載の無機酸化物粉末と、バインダーと、溶媒から構成される無機酸化物スラリー。

30

< 5 > 正極、負極およびセパレーターを積層および巻回して得られる電極群と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

電極活物質とバインダーとを含む電極合剤層からなる正極および/または負極の表面に前記< 4 > 記載の無機酸化物スラリーを塗布し、該スラリーを乾燥して、無機酸化物多孔膜を形成する工程を含むリチウムイオン二次電池の製造方法。

< 6 > 正極、負極およびセパレーターを積層および巻回して得られる電極群と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

セパレーターの表面に前記< 4 > 記載の無機酸化物スラリーを塗布し、該スラリーを乾燥して、無機酸化物多孔膜を形成する工程を含むリチウムイオン二次電池の製造方法。

< 7 > 前記< 5 > または< 6 > 記載の製造方法により製造されてなるリチウムイオン二次電池。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の無機酸化物粉末によれば、リチウムイオン二次電池用途として、リチウムイオン導電性に関連する最適な空隙率を持った、均一性の高く、熱的に安定な無機酸化物多孔膜を提供することが出来る。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本願発明は、リチウムイオン二次電池を構成する正極、負極またはセパレーターの少なくとも一つの表面に絶縁性を有する無機酸化物多孔膜を形成するために使用される無機酸

50

化物粉末であって、

- 1) 酸化物純度が90重量%以上、
 - 2) 粒子径が10 μ m以上の粗大粒子の含有量が重量比で10ppm以下であり、かつ、
 - 3) 29MPa以上147MPa以下の圧力範囲で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が40体積%以上80体積%以下であり、該加圧成形体の平均細孔半径が0.06 μ m以上であり、該加圧成形体の成形時の圧力1MPa当たりの空隙率変化量が0.020%以上0.060%以下である、
- ことを特徴とする無機酸化物粉末（以下、「本発明の無機酸化物粉末」あるいは単に「無機酸化物粉末」と称す場合がある。）に係るものである。

なお、本発明において、圧力1MPaあたりの空隙率変化量とは、圧力が1MPa変化したときの空隙率の値（パーセントで表記した値）の変化量を意味する。

例えば成形時の圧力73MPaで作製した加圧成形体の空隙率が55.8体積%であり、成形時の圧力147MPaで作製した加圧成形体の空隙率が52.2体積%である場合、この2つの測定結果から得られる空隙率変化量は、空隙率の差（55.8% - 52.2% = 3.6%）を圧力の値の差（73 - 147 = -74）で除した値の絶対値（3.6% / 74）である0.049%となる。

【0016】

本願発明の無機酸化物粉末は、電気的に絶縁性を有する物質であれば特に限定はされず、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等を用いることができるが、好ましくは酸化アルミニウム（アルミナ）であり、なかでも耐熱性に優れ、化学的に安定なアルミナが最も好ましい。

【0017】

本発明の無機酸化物粉末の酸化物純度は90重量%以上であり、99重量%以上が好ましく、さらには99.9重量%以上が好ましく、最も好ましくは99.99重量%以上である。

なお、「酸化物純度」とは、該無機酸化物の主成分が全体に占める割合を意味する。その測定法は、実施例にて後述する。

特に本発明の無機酸化物粉末が、アルミナ粉末の場合、その純度が90重量%を下回る場合、アルミナ粉末に含まれるSiやNaやFe等の不純物が多くなり、良好な電気絶縁性が得られなくなるばかりでなく、短絡の原因となる金属性異物の混入量が多くなるという問題がある。

【0018】

また、本発明の無機酸化物粉末の29MPa以上147MPa以下の圧力範囲で作製した該無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が40体積%以上80体積%以下であって、該無機酸化物粉末の平均細孔半径が0.06 μ m以上である。さらに、無機酸化物粉末は、成形時の圧力1MPa当たりの空隙率変化量は、0.020%以上であることを必須とし、好ましくは0.025%以上であり、また、空隙率変化量は0.060%以下であることを必須とし、好ましくは0.059%以下である。

なお、加圧成形体の空隙率の測定方法は、実施例にて後述する。

【0019】

本発明の無機酸化物粉末は、成形時の圧力が29MPa以下では成形圧力が低く、均質な成形体を作製できない。また、成形時の圧力が147MPaを超えると成形時に亀裂等が発生し、均一な成形体を作製できない。

本発明の無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が40体積%未満の場合、無機酸化物粉末をスラリー化して電極活物質（正極活物質あるいは負極活物質）とバインダーとを含む電極合剤層の表面に塗布し、該スラリーを乾燥して得られる本発明の無機酸化物粉末からなる無機酸化物多孔膜の空隙率が低下し、その結果、前記無機酸化物多孔膜に保持される電解液量が少なくなるという問題がある。

また、本発明の無機酸化物粉末の加圧成形体の空隙率が80体積%を超える場合、本発

10

20

30

40

50

明の無機酸化物粉末をスラリー化して電極活物質とバインダーを含む電極合剤層からなる電極（正極あるいは負極）の表面に塗布し、該スラリーを乾燥して得られる本発明の無機酸化物粉末からなる無機酸化物多孔膜の空隙率も大きくなり、前記無機酸化物多孔膜の強度が低下する等の問題が生じる。また、平均細孔半径が $0.06\mu\text{m}$ 未満の場合も上述の加圧成形体の空隙率が小さい場合と同様の問題が生じる。

本発明の無機酸化物粉末の加圧成形体の 1MPa 当たりの空隙変化量が 0.020% 未満であると、本発明の無機酸化物粉末をスラリー化して電極活物質とバインダーを含む電極合剤層からなる電極（正極または負極）の表面に塗布し、該スラリーを乾燥して得られる本発明の無機酸化物粉末からなる無機酸化物多孔膜中の空隙率の制御ができなくなる。

一方、 1MPa 当たりの空隙変化量が 0.060% より大きいと、本発明の無機酸化物粉末をスラリー化して電極活物質とバインダーを含む電極合剤層からなる電極（正極または負極）の表面に塗布し、該スラリーを乾燥して得られる本発明の無機酸化物粉末からなる無機酸化物多孔膜中の空隙率が不均一な塗膜となり、均一に電解液を保持することができなくなる。

【0020】

また、本発明の無機酸化物粉末は、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の含有量が重量比で 10ppm 以下である。 $10\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の含有量が 10ppm を超えて含まれる場合、塗膜にスジ等の欠陥あるいは凝集粒子に起因した粗大な空隙が部分的に生成する場合がある。

なお、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の含有量の評価方法は、実施例にて後述する。

【0021】

また、上述のように、本発明の無機酸化物粉末として、アルミナが好適であるが、本発明の無機酸化物粉末が、アルミナの場合には、アルミナ粉末とバインダーと溶媒を混合してアルミナスラリーを作製して、電極活物質を含む電極合剤層の表面に、アルミナスラリーを塗布して、塗膜形成を行い、さらには圧延等の圧密処理を行うと、リチウムイオン伝導性に関与するアルミナ多孔膜の空隙率と細孔半径が十分に確保できると同時に、空隙率を好ましい範囲で任意に制御可能となり好ましい。

【0022】

また、本発明の無機酸化物粉末が、アルミナの場合には、アルミナ粉末の 147MPa での加圧成形体の 40 から 600 までの熱膨張係数が、 $7 \times 10^{-6}/$ 以上 $9 \times 10^{-6}/$ 以下であることが好ましい。なお、熱膨張係数の算出方法は、実施例にて後述する。

リチウムイオン二次電池の無機酸化物多孔膜には、優れた耐熱性を有することが求められるが、アルミナそのものの熱膨張係数はおおよそ $8 \times 10^{-6}/$ 程度であることが知られている（例えば、「Introduction To Ceramics」, p595, Wiley Interscience参照）。リチウムイオン二次電池でのアルミナの役割は短絡が発生して過熱状態になった場合でも、安定な状態を保持する必要がある。

【0023】

アルミナ粉末の 147MPa での加圧成形体の 40 から 600 までの熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}/$ 未満の場合、加圧成形体の粒子が再配列を起したり、焼結が進みやすくなるため、該加圧成形体を無機酸化物多孔膜に使用した場合、膜自体の物性（空隙率など）が変化するため好ましくない場合がある。

また、該熱膨張係数が $9 \times 10^{-6}/$ を超える場合、正極ないしは負極との熱膨張係数のミスマッチングが大きくなり、該加圧成形体を無機酸化物多孔膜に使用した場合、無機酸化物多孔膜に亀裂等が発生する可能性があり好ましくない場合がある。

【0024】

本発明の無機酸化物粉末として好適である、アルミナ粉末は、平均粒子径（平均凝集粒子径）が、 $1\mu\text{m}$ 以下であり、そのBET比表面積が、 $1 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $2 \sim 15\text{m}^2/\text{g}$ である。

なお、平均粒子径（平均二次粒子径）及びBET比表面積の評価方法は、実施例にて後

10

20

30

40

50

述する。

【0025】

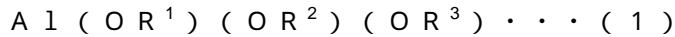
本発明として好適である、アルミナ粉末の製造方法は特に限定されないが、例えば、アルミニウムアルコキシド法方法で製造することができる。

【0026】

アルミニウムアルコキシド法とは、アルミニウムアルコキシドを加水分解して例えばスラリー状、ゾル状、ゲル状の水酸化アルミニウムを得、それを乾燥させることにより乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを得る方法をいう。

【0027】

具体的に説明すると、アルミニウムアルコキシドは、以下の式(1)で示される化合物が挙げられる。



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立にアルキル基を示す。〕

式(1)におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等、炭素数1~4程度のアルキル基を例示できる。アルミニウムアルコキシドの具体例としては、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム*sec*-ブトキシド、アルミニウム*tert*-ブトキシドが挙げられる。

【0028】

このアルミニウムアルコキシドを水で加水分解して得られるスラリー状等の水酸化アルミニウムは、平均一次粒子径が通常0.01~1 μ mであり、好ましくは0.02~0.05 μ mである。

【0029】

このスラリー状等の水酸化アルミニウムを乾燥させることにより得られる粉末状の水酸化アルミニウムは、軽装かさ密度が通常0.1~0.8g/cm³程度とかさが高い粉末である。軽装かさ密度は、好ましくは、0.4~0.8g/cm³である。

なお、軽装かさ密度は、一定の容積を有する容器に振動などの負荷を与えずに粉末を充填し、充填した粉末の重量を容器の容積で除して求めることができる。

【0030】

上述の乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを焼成することにより、目的のアルミナを得ることができる。焼成は通常、焼成容器に充填して行われる。焼成容器としては、例えば角形つぼが挙げられる。また焼成容器の材質は汚染防止の観点からアルミナ製であることが好ましい。

【0031】

焼成に用いる焼成炉としては、トンネルキルン、回分式通気流型箱型焼成炉、回分式並行流型箱型焼成炉などに代表される材料静置型焼成炉が挙げられる。また、ロータリーキルンなども挙げられる。

【0032】

焼成温度、焼成温度までの昇温速度及び焼成時間は、上述のように目的とする物性を有するアルミナとなるように適宜選定する。焼成温度は1100~1450であり、好ましくは1200~1350であり、この温度まで昇温するときの昇温速度は、通常30~500/時間であり、焼成時間は、通常0.5~24時間であり、好ましくは1~10時間である。

【0033】

焼成の雰囲気は、大気その他、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスでもよく、プロパンガス等の燃焼によって焼成するガス炉のように、水蒸気分圧が高い雰囲気中で焼成しても良い。

【0034】

得られたアルミナ粉末は、場合によっては平均粒子径(平均二次粒子径)が1 μ mを

10

20

30

40

50

超えた状態で凝集しているため、粉碎することが好ましい。粉碎方法は、特に限定されず、例えば振動ミル、ボールミル、ジェットミル等の公知の装置を用いて行うことができ、乾式、及び、湿式のいずれも採用することが出来るが、純度を維持しながら、粗大な凝集粒子を含まず、粉碎する方法としては、ジェットミルによる粉碎が好ましい方法として例示できる。

【0035】

本発明の無機酸化物スラリーは、上述の本発明の無機酸化物粉末と、バインダーと、溶媒から構成される。

バインダーとしては公知のものを使用することができ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、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(FEP)等のフッ素樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル等のポリアクリル酸誘導体；ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル等のポリメタクリル酸誘導体；ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォーン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリロニトリル及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂等を用いることができる。

また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種類以上の材料の共重合体を用いてもよい。

溶媒としては、公知のものを使用することができ、具体的には、水、アセトン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、シクロヘキサン、キシレン、シクロヘキサノンまたはこれらの混合溶媒を用いることができる。

また、塗布に最適な粘度を有する無機酸化物スラリーとする目的で公知の増粘剤を添加してもよい。

【0036】

前記無機酸化物スラリーの分散方法は特に限定はされないが、公知のプラネタリーミキサーによる攪拌方式や超音波照射による分散方法を用いることができる。このとき、該スラリーのせん断速度 100 S^{-1} での粘度が低いほど、分散、混合、移送等の工程の作業性が良好となる。

【0037】

前記無機酸化物スラリーを、正極または負極活物質とバインダーを含んだ電極合剤層表面、あるいはセパレーター表面に塗布する方法も特に限定されず、例えば、公知のドクターブレード法やグラビア印刷法等を使用することができる。乾燥方法も特に限定されず、公知の熱風乾燥、真空乾燥等を使用することができる。その際に得られる無機酸化物多孔膜の厚みは $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0038】

以上のように得られた、無機酸化物スラリーから製造される無機酸化物多孔膜は、耐熱性が高く、絶縁性である。この無機酸化物多孔膜は、正極、負極あるいはセパレーターの少なくとも一つの表面に形成され、正極、負極およびセパレーターと共に積層、巻回して電極群を形成し、この電極群と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池に好適に用いられる。

このようなりチウムイオン二次電池を好適に製造する方法としては、電極活物質(正極活物質あるいは負極活物質)とバインダーとを含む電極合剤層からなる正極および/または負極の表面に上記の無機酸化物スラリーを塗布、乾燥して、無機酸化物多孔膜を形成す

る工程を含む製造方法が挙げられる。また、正極および/または負極の表面ではなく、セパレーターの表面に上記の無機酸化物スラリーを塗布、乾燥して、無機酸化物多孔膜を形成する工程を含む製造方法でもよい。

具体的な製造方法を例示すると、無機酸化物多孔膜を表面に付与した負極リード接合部に負極リードの一端を、正極リード接合部に負極リードの一端を接合し、正極と負極とをセパレーターを介して積層、巻回して電極群（極板群）を構成し、この電極群（極板群）を上部と下部の絶縁リングではさまれた状態で電池缶に収納して、電解液を注入後、電池蓋にて塞ぐことで、安全性に優れたリチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0039】

また、上述の（無機酸化物多孔膜を含む）リチウムイオン二次電池を製造する場合、本発明の無機酸化物スラリーを、セパレーターの表面に塗布、乾燥する工程により前記無機酸化物多孔膜を製造してもよい。

10

【0040】

上述の製造方法にて製造されたリチウムイオン二次電池は、本発明の無機酸化物粉末から構成される無機酸化物多孔膜を含むため、優れた耐熱性と絶縁性を有する。

【実施例】

【0041】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、各物性の評価方法は次の通りである。

【0042】

20

（酸化物純度）

対象となる酸化物の純度は以下のように求めた。

まず、不純物（Si、Na、Mg、Cu、Fe）の含有量を、固体発光分光法にて測定した。

酸化物純度（アルミナ純度）は、酸化物（アルミナ）中に含まれる不純物（Si、Na、Mg、Cu、Fe）の重量の総和（%）を100から差し引いたものを用いた。算出式は以下のとおりである。

$$\text{純度（％）} = 100 - \text{不純物の重量の総和（％）}$$

【0043】

（BET比表面積）

30

JIS-Z-8830に規定された方法に従って、窒素吸着法により求めた。なお、比表面積測定装置として島津製作所社製の「フロソープII 2300」を使用した。

【0044】

（平均二次粒子径）

レーザー散乱法を基本原理とする粒度分布測定装置（Honey Well社製の「マイクロトラックHRA X-100」）を用いて粒度分布曲線を求め、50重量%相当粒子径として平均二次粒子径を測定した。測定に際しては、0.2重量%のヘキサメタリン酸ソーダ水溶液で超音波分散した。

【0045】

（加圧成形体空隙率）

40

無機酸化物粉末（アルミナ粉末）を30mm径の金型に10g充填し、29MPaの圧力で一軸成形後に、29、73、147MPaの圧力でCIP成形した加圧成形体を、水銀ポロシメーター（オートポアIII9430 MICROMERITICS社製）にて細孔容積および細孔半径を測定した。加圧成形体の空隙率は、

空隙率（体積%）

$$= [\text{細孔容積（ml/g）} / \{ (1 / 3.98) + \text{細孔容積（ml/g）} \}] \times 100 \\ * 3.98 = \text{アルミナの理論密度（g/cm}^3\text{）}$$

さらに、これら圧力と空隙率の関係から、最小自乗法を用いて成形圧力の空隙率依存性を計算した。

【0046】

50

(熱膨張係数)

無機酸化物粉末(アルミナ粉末)を10mm径の金型に1.5g充填し、室温にて49MPaの圧力で一軸成形後、147MPaの圧力でCIP成形して作製した成形体を、熱機械的分析装置(TMA/SS6300 エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)にて熱膨張率を測定した。熱膨張係数は、600 までの膨張率を線形近似して、その近似直線の傾きと規定した。

【0047】

(10μm以上の粗大凝集粒子の含有量)

無機酸化物粉末(アルミナ粉末)1.5ないしは30gを、分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダを0.2%含有する純水800gに、超音波を照射して分散してアルミナスラリーを調整した後、該スラリーを10μmの篩を通過させて、篩上に残存するアルミナ粉末を回収して、その含有量を測定した。

10

【0048】

(実施例1)

まず、純度99.99%のアルミニウムを原料にして調整したアルミニウムイソプロポキシドを水で加水分解してスラリー状の水酸化アルミニウムを得、これを乾燥させることにより軽装かさ密度が0.1g/cm³の乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを得た。

さらに、この乾燥粉末状の水酸化アルミニウムをプロパンガス等の燃焼によって焼成するガス炉にて、1200 で3時間保持して焼成し、ジェットミルにて粉碎してアルミナ粉末を得た。

20

【0049】

得られたアルミナ粉末のBET比表面積は5.2m²/gであり、平均粒子径が0.45μmであり、10μm以上の粗大粒子の含有量が3ppm以下であった。また、不純物量はSi=4ppm、Fe=7ppm、Cu=1ppm、Na=2ppm、Mg=1ppmであり、アルミナ純度は99.99重量%以上であった。

【0050】

さらに、得られたアルミナ粉末を29、73、147MPaの圧力で加圧成形体を作製した際の空隙率はそれぞれ59.2、55.8、52.2体積%、平均細孔半径は0.08~0.11μmの範囲にあり、1MPa当たりの空隙率変化量が0.059%であり、加圧成形体の40 から600 までの熱膨張係数は8.5×10⁻⁶/ であった。

30

【0051】

以上のようにして得られたアルミナ粉末と、膜結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、溶媒として適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合攪拌し、フィラーと膜結着剤との合計に占めるフィラー含有率が94重量%の多孔質塗料(スラリー)を調整した。そして、該スラリーの粘度を粘弾性測定装置(Physica MCR301 アントンパール社製)により測定したところ、せん断速度が100S⁻¹の時、0.32Pa·sであった。

銅板上に天然球状黒鉛を塗布して作製したシート状電極上面に、この多孔質塗料をバーコーターで塗布し、乾燥させたところ、厚さ3~5μmの均質な多孔膜が得られた。

40

【0052】

(実施例2)

純度99.99%のアルミニウムを原料にして調整したアルミニウムイソプロポキシドを水で加水分解してスラリー状の水酸化アルミニウムを得、これを乾燥させることにより第1の乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを得た。次に、この第1の乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを加湿、乾燥することで軽装かさ密度が0.6g/cm³の乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを得た。

さらに、この乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを1220 で4時間保持して焼成し、ジェットミルにて粉碎してアルミナ粉末を得た。

【0053】

得られたアルミナ粉末のBET比表面積は4.13m²/gであり、平均粒子径が0

50

・69 μmであり、10 μm以上の粗大粒子の含有量が3 ppm以上であったが、10 ppmまでは達していなかった。また、不純物量はSi = 11 ppm、Fe = 10 ppm、Cu = 1 ppm以下、Na = 5 ppm以下、Mg = 1 ppm以下であり、アルミナ純度は99.99重量%以上であった。

【0054】

さらに、得られたアルミナ粉末を29、73、147 MPaの圧力範囲で加圧成形体を作製した際の空隙率は53.7、52.0、50.5体積%、平均細孔半径は0.12~0.13 μmの範囲にあり、1 MPa当たりの空隙率変化量が0.027%であり、加圧成形体の40 から600 までの熱膨張係数は、 $8.7 \times 10^{-6} /$ であった。

【0055】

純度99.9%のアルミニウムを原料にして調整したアルミニウムアルコキッドを使用する以外は実施例1と同じようにしてアルミナ粉末を得た。

以上のようにして得られたアルミナ粉末と、膜結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、溶媒として適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合攪拌し、フィラーと膜結着剤との合計に占めるフィラー含有率が94重量%の多孔質塗料(スラリー)を調整した。そして、該スラリーの粘度を粘弾性測定装置(Physica MCR301 アントンパール社製)により測定したところ、せん断速度が 100 S^{-1} の時、 $0.19 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

銅板上に天然球状黒鉛を塗布して作製したシート状電極上面に、この多孔質塗料をバーコーターで塗布し、乾燥させたところ、厚さ3~5 μmの均質な多孔膜が得られた。

【0056】

上記方法で得られたシート状電極を直径1.45 cmの円形に切断して、電極を作製し、得られた電極を120 で8時間真空乾燥した。真空乾燥後、得られた電極を負極とし、正極としてリチウム泊、セパレータとしてニッポン高度紙工業製TF40-50、電解液として濃度1モル/リットルのLiPF₆/エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート(=20：30：30 v/v%) + ビニレンカーボネート3 wt%をそれぞれ用い、CR2032型(IEC/JIS規格)のコインセルを用いて、2極式セルを組み立て、1C/0.2Cの容量保持率を計算したところ99%であった。

【0057】

ここで、本発明における1C/0.2容量保持率は以下に記載の通り算出した。充放電評価装置(東洋システム(株)製「TOSCAT(登録商標)-3100」)を用い、前記2極式セルを5 mVに達するまで電流密度60 mA/gで定電流充電し、5 mVに到達後、電流値が6 mA/gになるまで定電位充電を行った後、電流密度60 mA/gの定電流にて、1.5 Vに達するまで放電し、2サイクル目も同様の充電・放電を行い、2サイクル目の放電時における積算電気量を0.2 C時の容量とした。引き続き3サイクル目を実施し、5 mVに達するまで電流密度60 mA/gで定電流充電し、5 mVに到達後、電流値が6 mA/gになるまで定電位充電を行った後、電流密度360 mA/gの定電流にて、1.5 Vに達するまで放電し、4サイクル目も同様の充電・放電を行い、4サイクル目における放電時の積算電気量を1 C時の容量とした。得られた1 C時の容量を0.2 C時の容量で除した値に100を掛けた値を1 C/0.2 Cの容量保持率とした。

【0058】

(比較例1)

先ず、実施例1と同じ方法で乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを得た。さらにこの水酸化アルミニウムを1250 で2時間保持して焼成し、振動ミルにて粉碎してアルミナ粉末を得た。

【0059】

得られたアルミナ粉末のBET比表面積は $11.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒子径が0.22 μmであり、10 μm以上の粗大粒子の含有量が7300 ppmであった。また、不純物量はSi = 12 ppm、Fe = 3 ppm、Cu = 1 ppm、Na = 2 ppm、Mg

10

20

30

40

50

= 1 ppmであり、アルミナ純度は99.99重量%以上であった。

【0060】

さらに、得られたアルミナ粉末を29.73、147MPaの圧力範囲で加圧成形体を作製した際の空隙率は46.3、44.5、43.7体積%、平均細孔半径はほぼ0.04μmであり、1MPa当たりの空隙率変化量が0.020%であり、加圧成形体の40から600までの熱膨張係数は $6.1 \times 10^{-6}/$ であった。

【0061】

以上のようにして得られたアルミナ粉末と、膜結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、溶媒として適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合攪拌し、フィラーと膜結着剤との合計に占めるフィラー含有率が94重量%の多孔質塗料(スラリー)を調整した。そして、該スラリーの粘度を粘弾性測定装置(Physica MCR301 アントンパール社製)により測定したところ、せん断速度が $100 S^{-1}$ の時、 $0.15 Pa \cdot s$ であった。

10

銅板上に天然球状黒鉛を塗布して作製したシート状電極上面に、この多孔質塗料をバーコーターで塗布し、乾燥させたところ、凝集粒子が原因と考えられる塗膜ムラが発生し、均質な塗膜が得られなかった。

【0062】

(比較例2)

先ず、実施例1と同じ方法で乾燥粉末状の水酸化アルミニウムを得た。

さらにこの水酸化アルミニウムを1270で4時間保持して焼成し、振動ミルにて粉碎してアルミナ粉末を得た。

20

【0063】

得られたアルミナ粉末のBET比表面積は $5.1 m^2/g$ であり、平均粒子径が0.52μmであり、10μm以上の粗大粒子の含有量が800ppmであった。また、不純物量はSi = 15ppm、Fe = 7ppm、Cu = 1ppm、Na = 4ppm、Mg = 3ppmであり、アルミナ純度は99.99重量%以上であった。

【0064】

さらに、得られたアルミナ粉末を29.73、147MPaの圧力範囲で加圧成形体を作製した際の空隙率は42.9、42.6、41.5体積%、平均細孔半径はほぼ0.09μmであり、1MPa当たりの空隙率変化量が0.012%であり、加圧成形体の40から600までの熱膨張係数は $8.1 \times 10^{-6}/$ であった。

30

【0065】

以上のようにして得られたアルミナ粉末と、膜結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、溶媒として適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合攪拌し、フィラーと膜結着剤との合計に占めるフィラー含有率が94重量%の多孔質塗料(スラリー)を調整した。そして、該スラリーの粘度を粘弾性測定装置(Physica MCR301 アントンパール社製)により測定したところ、せん断速度が $100 S^{-1}$ の時、 $0.11 Pa \cdot s$ であった。

銅板上に天然球状黒鉛を塗布して作製したシート状電極上面に、この多孔質塗料をバーコーターで塗布し、乾燥させたところ、凝集粒子が原因と考えられる塗膜ムラが発生し、均質な塗膜が得られなかった。

40

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明の無機酸化物粉末は、リチウムイオン二次電池用途として、リチウムイオン導電性に関連する最適な空隙率を持った、均一性の高く、熱的に安定な無機酸化物多孔膜を提供することができるため、工業的に有望である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0587 (2010.01)	H 0 1 M 2/16 L	
	H 0 1 M 10/00 1 1 8	

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK02 AL02 AM02 CJ07 DJ06 EJ03 HJ02 HJ05 HJ09
HJ14
5H050 AA08 BA17 CA02 CB02 DA09 EA12 FA05 GA09