

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153469 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002726
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 19 日(19.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-107060 2011 年 5 月 12 日(12.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平川 雄一 (HIRAKAWA, Yuichi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 三好 学 (MIYOSHI, Manabu) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1

番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 林圭一 (HAYASHI, Keiichi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 村瀬 仁俊 (MURASE, Hitotoshi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

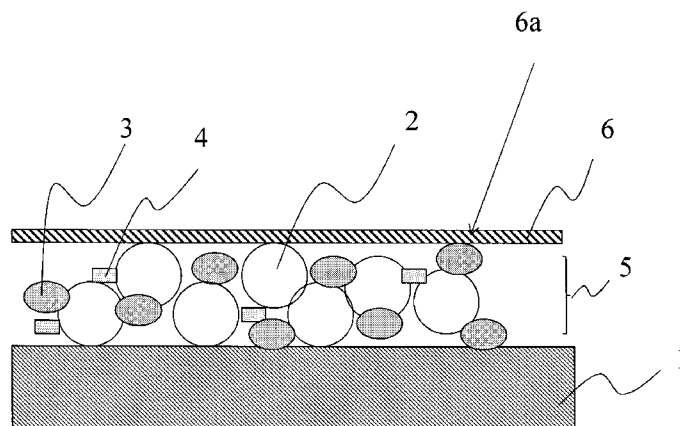
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法及びその電極を用いたリチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided are: an electrode for lithium ion secondary batteries, which is suppressed in decomposition of the electrolyte solution by maintaining a coating film on the surface of an active material layer for a long period of time, thereby having improved cycle characteristics; a method for producing the electrode for lithium ion secondary batteries; and a lithium ion secondary battery which uses the electrode for lithium ion secondary batteries. This electrode for lithium ion secondary batteries is characterized by comprising a collector, an active material layer that is formed on the surface of the collector and contains a binder, and a coating film that is formed on at least a part of the surface of the active material layer and contains a modified polydimethyl siloxane. This electrode for lithium ion secondary batteries is also characterized in that the coating film is chemically bonded to the binder.

(57) 要約: 長期にわたって活物質層表面に被膜を保持させることによって、電解液の分解を抑制し、サイクル特性を向上したリチウムイオン二次電池用電極及びその製造方法、並びにその電極を用いたリチウムイオン二次電池を提供する。集電体と、集電体の表面に形成されたバインダーを含む活物質層と、活物質層の少なくとも一部の表面に形成された変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜と、を有し、被膜はバインダーと化学結合していることを特徴とする。

WO 2012/153469 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法及びその電極を用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法及びその電極を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。現在、主として 携帯電子機器用の電源として用いられており、更に、今後普及が予想される電気自動車用の電源として期待されている。リチウムイオン二次電池は、リチウム (Li) を挿入および脱離することが出来る活物質を正極及び負極にそれぞれ有する。そして、リチウムイオン二次電池は、両極間に設けられた電解液内をリチウムイオンが移動することによって動作する。

[0003] リチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返した後でも、放電容量を維持することが求められる。しかしながら電極活物質と電解液が徐々に反応して電解液が分解されることによって、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル寿命が短くなるという問題点がある。

[0004] この電解液の分解を抑制するために、種々の検討が行われている。例えば、下記特許文献 1 では、電解液の中にポリシロキサン、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルカン及びそれらの誘導体を含む化合物をまぜ、正極もしくは負極に上記化合物の被膜を形成することが開示されている。これらの化合物は電解液よりも表面張力が小さく、かつ電解液に不溶性の化合物であるので、電池を組むと、電池内で電極に被膜が形成されると開示されている。下記特許文献 2 では、酸化錫または複合酸化錫からなる活物質に、ポリエチレングリコールユニットを有するリチウムイオン導電性高分子化合物

を被覆することが開示されている。

- [0005] しかしながら上記特許文献1に記載のような電極に被膜が付着している電池では、サイクル数が多くなるにつれて電極から被膜が取れるおそれがあり、上記特許文献2のように活物質自身に高分子化合物を被覆するのは手間がかかる。

特許文献1：特開2004-265609号公報

特許文献2：特開平10-312803号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、活物質層表面に長期にわたって保持出来る被膜を形成することであり、その被膜によって電解液の分解を抑制して、電池のサイクル特性を向上出来るリチウムイオン二次電池用電極、その製造方法及びその電極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、活物質層の表面の少なくとも一部に変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜を形成することによって、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上出来ることを見出した。
- [0008] すなわち本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、集電体と、集電体の表面に形成されたバインダーを含む活物質層と、活物質層の少なくとも一部の表面に形成された変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜と、を有し、被膜はバインダーと化学結合していることを特徴とする。
- [0009] 上記被膜は、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのポリエーテル鎖が熱分解してバインダーと化学結合することによって、活物質層の表面に形成されていることが好ましい。
- [0010] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方が上記リチウムイオン二次電池用電極であることを特徴とする。

[0011] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は、活物質と、バインダー樹脂と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンとを混合してスラリーを作成するスラリー作成工程と、スラリーを集電体の表面に塗布するスラリー塗布工程と、集電体の表面に塗布されたスラリーを加熱することにより、バインダー樹脂を硬化させ、かつポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのポリエーテル鎖を熱分解してバインダー樹脂と化学結合させる熱処理工程と、を有することを特徴とする。上記熱処理工程における加熱温度は160℃以上であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、活物質層の少なくとも一部の表面にバインダーと化学結合した変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜が形成されている。被膜が活物質層の表面に形成されることによって、電解液を分解すると考えられる活物質等が電解液と直接接触することを防ぐことが出来る。そのため、活物質等が電解液を分解するのを抑制することが出来る。また被膜はバインダーと化学結合しているため、被膜が活物質層から脱落しにくい。

[0013] 上記リチウムイオン二次電池用電極を含むリチウムイオン二次電池は優れたサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池とすることが出来る。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極を説明する模式図である。
[図2]ラミネート型電池の極板群の構成を示す説明図である。
[図3]実施例1及び比較例1のモデル電池について、サイクル数と放電容量維持率を示すグラフである。

符号の説明

[0015] 1：集電体、2：活物質、3：バインダー、4：導電助剤、5：活物質層、6：被膜、10：極板群、11：電極、12：集電箔、13：活物質層、14、17：タブ、15、18：樹脂フィルム、16：対極、19：セパレータ。

発明を実施するための最良の形態

[0016] (リチウムイオン二次電池用電極)

ここで図 1 を用いて本発明のリチウムイオン二次電池用電極を説明する。

図 1 は本実施形態のリチウムイオン二次電池用電極を説明する模式図である。

[0017] 図 1 は、集電体 1 と、集電体 1 上に形成された活物質層 5 を示す。活物質層 5 では、活物質 2 と、導電助剤 4 と、がバインダー 3 を介して集電体 1 上に保持されている。活物質層 5 の少なくとも一部の表面にはバインダー 3 と箇所 6 a で化学結合している被膜 6 が形成されている。図 1 は模式図であり、大きさ、形状は正確なものではない。例えば被膜 6 は図 1 では板形状に示されているが、実際の被膜 6 は、不定形であり、活物質層 5 の表面に沿って薄膜状に形成されている。

[0018] また被膜 6 は、活物質層 5 の表面にあるバインダー 3 と化学結合しており、なおかつ膜状である。被膜 6 は、活物質層 5 の表面の少なくとも一部を覆っている。そのため被膜 6 は活物質層 5 の表面にある活物質 2 も覆っている。活物質層 5 の表面は部分的に被膜 6 によって覆われていない部分もあるかもしれない。活物質層 5 の表面全体が、被膜 6 によって覆われていることが望ましい。

[0019] この図 1 に示すように、活物質層 5 の少なくとも一部の表面には被膜 6 が形成されており、被膜 6 はバインダー 3 と結合している。活物質 2 は被膜 6 に覆われることによって、活物質 2 が電解液と直接接触することを防ぐことができる。このため電池の充放電時に活物質層 5 に含まれる活物質 2 などにより電解液が分解されることを被膜 6 によって抑制出来る。また電池を繰り返し充放電しても、被膜 6 が活物質層 5 から取れにくいため、電解液の分解を長く抑制出来る。

[0020] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、集電体と、活物質層と、活物質層の少なくとも一部の表面に活物質層に含まれるバインダーと化学結合している変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜と、を有する。

- [0021] 集電体は放電或いは充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体のことである。集電体は箔、板等の形状を採用することが出来るが、目的に応じた形状であれば特に限定されない。集電体として、例えば銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることが出来る。
- [0022] 活物質層は、活物質、バインダーを含む。必要に応じて導電助剤を含んでも良い。
- [0023] 活物質とは、充電反応及び放電反応などの電極 反応に直接寄与する物質のことである。正極活物質としては、リチウム含有化合物が適当である。正極活物質として例えばリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などのリチウム含有金属複合酸化物を用いることが出来る。
- [0024] また正極活物質として他の金属化合物あるいは高分子材料を用いることも出来る。他の金属化合物としては、例えば酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物、または硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物が挙げられる。高分子材料としては例えばポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子が挙げられる。
- [0025] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料、リチウムを合金化可能な金属、これら金属の合金またはこれら金属の化合物、あるいは高分子材料などを用いることが出来る。
- [0026] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンプラック類が挙げられる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。
- [0027] リチウムを合金化可能な金属としては、Al、Si、Zn、Ge、Cd、Sn、Pbなどが挙げられる。リチウムを合金化可能な金属の合金または化合物としては、ZnLiAl、AlSb、SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、M

g_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WS_i_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などが挙げられる。

[0028] 高分子材料としては、ポリアセチレン、ポリピロールなどが挙げられる。

[0029] バインダーは、活物質及び導電助剤を集電体に固定するための結着材として用いられる。バインダーはなるべく少ない量で活物質等を結着させることが求められ、その量は活物質、導電助剤、及びバインダーを合計したものの量を100質量%としてバインダーの量が0.5質量%～50質量%となることが望ましい。

[0030] バインダーとして、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)の硬化物、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系ポリマーの硬化物、スチレンブタジエンゴム(SBR)等のゴムの硬化物、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系ポリマーの硬化物、アルコキシルシリル基含有樹脂の硬化物を用いることが出来る。

[0031] 導電助剤は、電極層の導電性を高めるために添加される。導電助剤として、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)等を単独でまたは二種以上組み合わせて添加することが出来る。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、活物質100質量部に対して、20～100質量部程度とすることが出来る。

[0032] 変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜は、活物質層の少なくとも一部の表面に形成されている。活物質層には電解液を分解する可能性のある物質、例えば活物質、導電助剤が含まれる。低電圧、還元雰囲気下で、例えば活物質表面のOH基などの活性基によって電解液は分解されるといわれている。変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜が活物質層の表面を覆うことにより、活物質または導電助剤と電解液とが直接接触することを防ぐことが出来る。

。電解液が電解液を分解する活物質または導電助剤の表面の活性基と直接接触しなければ、電解液の分解を抑制することが出来る。

[0033] 被膜は活物質層の少なくとも一部の表面に形成されていれば良いが、望ましくは活物質層の表面全体を覆っていることが好ましい。被膜が活物質層の表面全体を覆うことにより、電解液を分解すると考えられる活物質などの活性基全体が電解液と接触することを抑制することが出来、電解液の分解を確実に抑制することが出来る。

[0034] 本発明における変性ポリジメチルシロキサンは、側鎖を付加されたポリジメチルシロキサンの側鎖の一部がバインダーと化学結合している構造を持つポリジメチルシロキサンの変性物を指す。基本骨格であるポリジメチルシロキサンを主鎖とし、ポリジメチルシロキサンに付加される側鎖はメチル基部分に付加される有機物である。その側鎖の一部はバインダーと化学結合している。化学結合は化学的に結合している状態を指し、一般的にはイオン結合、共有結合、金属結合、水素結合などの種類がある。被膜とバインダーとの化学結合は、ポリジメチルシロキサンに付加された側鎖（有機物）の一部とバインダー（有機物）との化学結合であるので、この化学結合は主に共有結合である。

[0035] 上記構造を有する変性ポリジメチルシロキサンは、基本骨格であるポリジメチルシロキサンを主鎖とするため有機溶媒に不溶性であり、表面活性度が高い。その性質のため、変性ポリジメチルシロキサンは、被膜形成時に気液界面に配向して被膜となる。そのため変性ポリジメチルシロキサンは、わずかな量でも活物質層の表面に薄い被膜を形成する。上記変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜は、有機溶媒に不溶性であるので、電解液にも溶解しない。またこの変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜は、バインダーと化学結合している。被膜がバインダーと化学結合しているため、電極の充放電によって活物質が膨張や収縮をした場合でも、活物質層から被膜がはがれにくい。そのため電解液の分解を抑制する効果が、長く続く。

[0036] 変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜とバインダーとが化学結合してい

るとは、詳しくはバインダーの有する反応基と上記側鎖が有する反応基とが化学結合していることをいう。例えば、変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜がポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンである場合、約150℃以上に加熱すると、側鎖であるポリエーテル鎖が分解する。このポリエーテル鎖が分解して出来た反応基とバインダー樹脂の反応基とが反応して化学結合される。この時用いるバインダー樹脂は側鎖の反応基とバインダー樹脂の反応基が化学結合するときの加熱温度では分解されないものを用いる。

[0037] ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンは、用いる溶媒及び用いるバインダー樹脂に相溶しないものを使用出来る。側鎖に付加するポリエーテルの種類及び付加数によって、用いる溶媒及び用いるバインダー樹脂に対するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンの相溶性を調整出来る。またポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのジメチル基とポリエーテル変性基の割合によっても、用いる溶媒及び用いるバインダー樹脂に対するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンの相溶性を調整出来る。このような調整によりポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンを用いる溶媒及び用いるバインダー樹脂に相溶しないものとすればよい。

[0038] (リチウムイオン二次電池用電極の製造方法)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は、スラリー作成工程と、スラリー塗布工程と、熱処理工程と、を有する。スラリー作成工程では、活物質と、バインダー樹脂と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンと、を混合してスラリーを作成する。必要に応じて溶媒、導電助剤をスラリーに添加しても良い。

[0039] スラリー塗布工程では、上記スラリーを集電体の表面に塗布する。熱処理工程では、集電体の表面に塗布されたスラリーを加熱することによって、バインダー樹脂を硬化させ、かつポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのポリエーテル鎖を熱分解してバインダー樹脂と化学結合させる。

[0040] 活物質、バインダー樹脂、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン及び導電助剤は上記で説明したものと同様である。溶媒は特に限定されない。溶

媒として、N-メチルピロリドン（NMP）、メタノール、メチルイソブチルケトン（MIBK）などが使用出来る。

[0041] これらを混合してスラリーとするには、プラネタリーミキサー、脱泡ニーダー、ボールミル、ペイントシェーカー、振動ミル、ライカイ機、アジテーターミル等の一般的な混合装置を使用することが出来る。

[0042] ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのスラリーに対する混合割合は、スラリー全体を100質量%とした時に、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが0.1質量%～0.5質量%であることが好ましい。この混合割合とすることによって、非常に薄い変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜をほぼ活物質層全体に被覆することが出来る。

[0043] またポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンは表面活性度が高いため、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンをスラリーに含ませることによって、スラリー全体の表面張力を低減させることが出来る。そのためポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンを含むスラリーは、集電体表面に均一に塗布しやすい。

[0044] スラリーの塗布方法として、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法など二次電池用電極を作製する際に一般的に用いる塗布方法を用いることが出来る。集電体の表面に塗布されたスラリーの塗布厚さは10 μ m～20 μ mであることが好ましい。

[0045] このスラリーにはポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが含まれる。ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンは、溶媒及びバインダー樹脂に不溶性であり、またその表面活性度が高いため、気液界面に配向する。そのためポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンは、集電体に塗布されたスラリーの表面に配向して膜状に広がる。

[0046] 熱処理工程では、使用するバインダー樹脂の硬化温度にあわせ、かつポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのポリエーテル鎖を熱分解して、バインダー樹脂と化学結合させることが出来る温度で加熱する。ポリエーテル変

性ポリジメチルシロキサンのパリエーテル鎖の熱分解温度は、約 150℃以上であるので、上記熱処理工程における加熱温度は 160℃以上であることが好ましい。加熱温度が 160℃以上であるとパリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのパリエーテル鎖が分解し、バインダー樹脂と容易に化学結合出来る。また加熱温度は使用するバインダー樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。

[0047] この熱処理工程によって、集電体上に活物質層が形成され、活物質層の表面に変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜が形成される。さらに変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜はバインダーと化学結合する。

[0048] (リチウムイオン二次電池)

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方が上記リチウムイオン二次電池用電極である。正極及び負極の少なくとも一方が上記リチウムイオン二次電池用電極であれば、正極もしくは負極の活物質などによる電解液の分解を抑制することが出来、リチウムイオン二次電池は、優れたサイクル特性を有することが出来る。本発明のリチウムイオン二次電池は、用途に特に限定はないが、長寿命が求められる車両に対してサイクル特性の向上は特に有効である。

[0049] 上記したリチウムイオン二次電池用電極を用いるリチウムイオン二次電池は、上記のリチウムイオン二次電池用電極を用いる以外は公知の電池構成要素を用いることが出来、また公知の手法により製造することが出来る。

[0050] すなわち、電池構成要素として、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータ及び電解液を有する。本発明のリチウムイオン二次電池において、正極及び負極の少なくとも一方が上記リチウムイオン二次電池用電極である。

[0051] セパレータは正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとして、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、あるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミックス製の多孔質膜が使用出来る

。

[0052] 電解液はリチウムイオン二次電池用に用いることの出来る電解液が使用出来る。電解液は、溶媒とこの溶媒に溶解された電解質とを含んでいる。

[0053] 溶媒として例えば環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類が使用出来る。環状エステル類として、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等が使用出来る。鎖状エステル類として、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等が使用出来る。エーテル類として、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等が使用出来る。

[0054] また上記電解液に溶解させる電解質として、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することが出来る。

[0055] 電解液として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの溶媒に LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を 0.5 mol/l から 1.7 mol/l 程度の濃度で溶解させた溶液を使用することが出来る。

実施例

[0056] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

[0057] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極を 以下のように作製し、評価用モデル電池を用いて充放電効率試験及びサイクル試験を行った。試験は負極を評価極とした、ラミネート型のリチウムイオン二次電池を用いた。

[0058] <評価用電極作製>

(実施例 1)

活物質として、S i O (アルドリッチ社製)を準備した。バインダー樹脂としてアルコキシ基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂(荒川化学工業株式会社製、商品名コンポセラン、品番H 9 0 1 - 2、溶剤組成:N-メチルピロリドン(NMP) /キシレン(X y l)、硬化残分3 0 %、粘度8 0 0 0 m P a · s、硬化残分中のシリカ、2 w t %、硬化残分とは樹脂硬化させ揮発性成分を除いた固形分を意味する)を準備した。緩衝材としてM A G 人造黒鉛(日立化成工業株式会社製)を準備した。導電助剤としてカーボン系導電助剤、具体的にはケッチェンブラックインターナショナル社製のK B (ケッチェンブラック)と黒鉛等の2 ~ 3 種類を混ぜたものを準備した。ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンとしてビッケミージャパン株式会社製、品名B Y K - 3 0 0 を準備した。

[0059] 上記活物質、緩衝材、カーボン系導電助剤及びバインダー樹脂を、活物質:緩衝材:カーボン系導電助剤:バインダー樹脂=4 8 : 3 4 . 4 : 2 . 6 : 1 5 (質量%)の割合で混合した。この混合物に、溶媒としてNMPを適量入れて調整した後、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンを添加してスラリーとした。このときのポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンの添加量は、スラリー全体を1 0 0 質量%として、0 . 1 5 質量%とした。

[0060] スラリー調整後、厚さ2 0 μmの電解銅箔に上記スラリーを乗せて、ドクターブレードを用いて電解銅箔にスラリーを膜状に塗布した。得られたシートを8 0 °Cで2 0 分間乾燥してNMPを揮発させて除去した後、ロールプレス機により、集電体と集電体上の塗布物を強固に密着接合させた。これを所定の形状に打ち抜き、抜き取ったものを2 0 0 °Cで2 時間、加熱して厚さ3 5 μm程度の電極とした。この電極を実施例 1 の電極とした。

[0061] 実施例 1 の電極では変性ポリジメチルシロキサンの配合量から被膜の厚さは約2 0 0 n mと推測される。

[0062] <ラミネート型電池作製>

図 2 は、ラミネート型電池の極板群の構成を示す説明図である。図 2 を用い

てラミネート型電池の構成を説明する。

- [0063] 図2に示すように、ラミネート型電池は、電極11、対極16及びセパレータ19が積層されてなる極板群10と、極板群10を包み込んで密閉するラミネートフィルム（図示せず）と、ラミネートフィルム内に注入される電解液（図示せず）と、を備える。
- [0064] 電極11は、集電箔12と、集電箔12の表面に形成された活物質層13と、からなる。集電箔12は、矩形状（26mm×31mm）の塗付部12aと、塗付部12aの隅部から延出するタブ溶接部12bと、を備える。塗付部12aの一方の面には、活物質層13が形成されている。集電箔12のタブ溶接部12bには、ニッケル製のタブ14が抵抗溶接されている。さらに、タブ溶接部12bには、樹脂フィルム15が被着されている。
- [0065] 対極16は、電極11と同様に、矩形状（25mm×30mm）の塗付部16aと、塗付部16aの隅部から延出するタブ溶接部16bと、を備える。塗付部16aの一方の面には、活物質層（図示せず）が形成されている。タブ溶接部16bには、アルミニウム製のタブ17が抵抗溶接されている。さらに、タブ溶接部16bには、樹脂フィルム18が被着されている。
- [0066] セパレータ19には、矩形状シート（27mm×32mm、厚さ25μm）が用いられる。電極11の塗付部12a、セパレータ19、対極16の塗付部16aの順に、負極活物質層と正極活物質層とがセパレータ19を介して対向するように積層して、極板群10が構成される。
- [0067] この極板群10を2枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに所定の電解液を注入する。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群10及び電解液が密閉されたラミネート型電池が得られる。なお、両極のタブ14及び17の一部は、外部との電氣的接続のため外側へ延出している。
- [0068] 上記図2を用いて説明したラミネート型電池の構成にならない、ラミネート型電池を作製した。負極として実施例1の電極を用いた。
- [0069] 正極として以下の電極を作製した。集電体として20μmのアルミニウム

箔を用い、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用い、導電助剤としてアセチレンブラックを用い、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いた。上記活物質、導電助剤及びバインダー樹脂を、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン (PVDF) = 88 : 6 : 6 (質量%) の割合で混合した。この混合物に、溶媒としてNMPを適量入れて調整してスラリーとした。厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に上記スラリーを乗せて、ドクターブレードを用いてアルミニウム箔にスラリーを膜状に塗布した。得られたシートを 80°C で30分間乾燥してNMPを揮発させて除去した後、ロールプレス機により、集電体と集電体上の塗布物を、塗膜の厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ になるように、つまり電極の合計厚さが $70\text{ }\mu\text{m}$ となるようにプレスした。これを負極と同様の所定形状に打ち抜き、抜き取ったものを 120°C で6時間、真空で加熱し、正極を得た。正極の電極密度は $2.37\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

[0070] 電解液としてエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を $\text{EC} : \text{DEC} = 3 : 7$ (体積比) で混合した溶媒に1モルの LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。セパレータとして、ポリプロピレン樹脂からなるセパレータを用いた。

[0071] (比較例1)

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンをスラリーに添加しないこと以外は実施例1と同様にして比較例1の電極を作製し、実施例1と同様にして比較例1の電極を用いたラミネート型電池を作製した。

[0072] <ラミネート型電池評価>

このラミネート型電池における評価極の評価を次の方法で行った。

[0073] (充放電試験)

上記実施例1の電極を評価極とした電池及び比較例1の電極を評価極とした電池の充放電試験を行った。充放電試験では、負荷試験 (6サイクル) とサイクル試験 (100サイクル) とを組み合わせた。

[0074] 負荷試験は1サイクル目から6サイクルと107サイクル目から6サイク

ルの2回行った。負荷試験は、充電は0.2CのCCCV充電（定電流定電圧充電）で行い、放電は1サイクルから順に0.2C、1C、2C、3C、4C、5CのCC放電（定電流放電）を行った。この時、電気容量を1時間で放電する電流を1C、5時間で放電する電流を0.2Cと表す。従って1Cの電流値は0.2Cの電流値の5倍である。

[0075] サイクル試験は、最初の負荷試験後7サイクルから定電流1Cで106サイクルまで行い、2回目の負荷試験を行ってから続けて定電流1Cで200サイクルまで行った。

[0076] 初期の定電流1Cで行った充放電の放電容量を基準にして各放電容量維持率を計算した。なお、このサイクル試験は45℃で行い加速試験とした。放電容量維持率（%）は以下の式で求めた。

[0077] 放電容量維持率（%）＝（各サイクルの放電容量／放電レート1Cで行った7サイクル目の放電容量）×100

[0078] 実施例1及び比較例1の電極を有するラミネート型電池について、サイクル数と放電容量維持率（%）の関係を示すグラフを図3に示す。図3から明らかのように、まず実施例1の電極を評価極とした電池では、比較例1の電極を評価極とした電池に比べて各サイクルにおいて放電容量の低下率が少なかった。また比較例1の電極を評価極とした電池では200サイクル後の放電容量維持率が83%程度であるのに対し、実施例1の電極を評価極とした電池では200サイクル後の放電容量維持率が85%程度であることがわかった。

[0079] つまり、このサイクル試験結果から実施例1の電極を評価極とした電池は、比較例1の電極を評価極とした電池と比べて、サイクル特性が優れていることがわかった。これは上記変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜によって、電解液の分解が抑制されたためと考えられる。

[0080] また、2回目の負荷試験の結果から放電レート3Cまでは実施例1の電極を評価極とした電池は比較例1の電極を評価極とした電池に比べて放電容量維持率が高いことがわかった。このことから、放電レート3Cの急速充放電

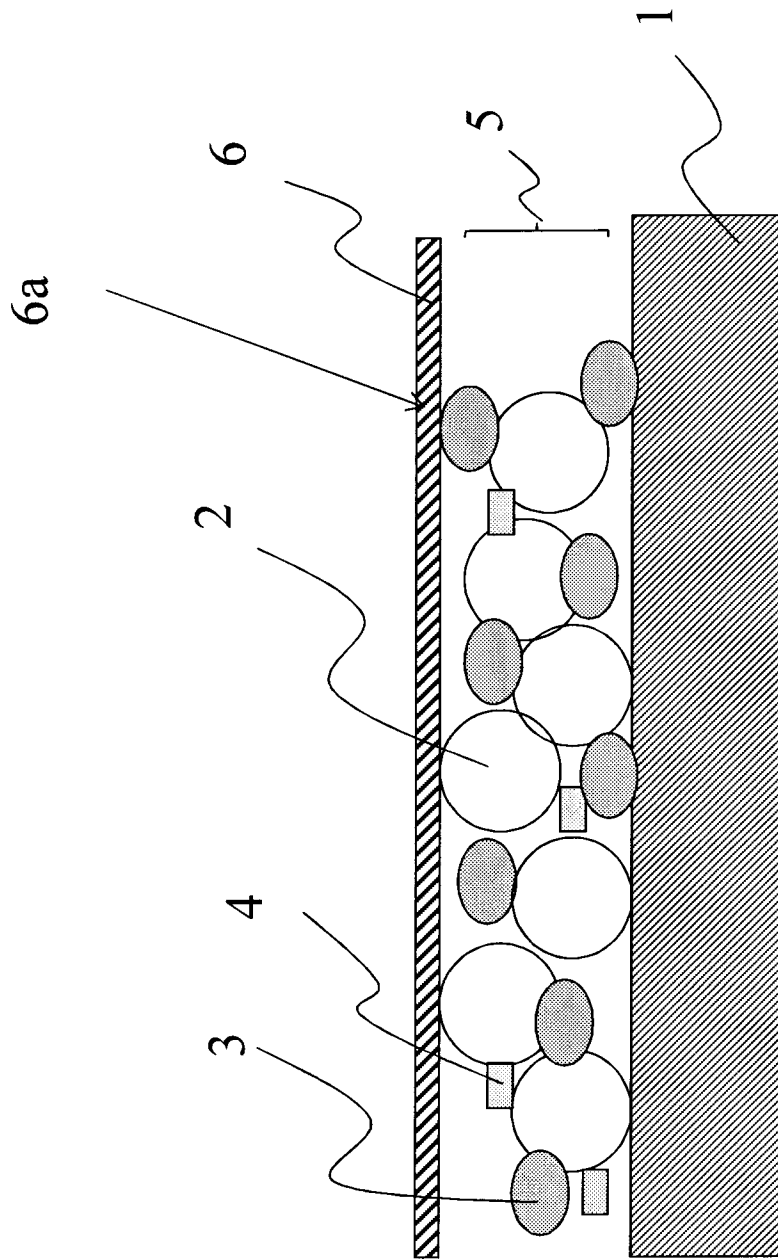
時でも上記変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜によって、電解液の分解が抑制される効果が発揮されることがわかった。

[0081] なお実施例では負極に被膜を形成した場合を示したが、正極に被膜を形成した場合でも同様の効果が得られる。

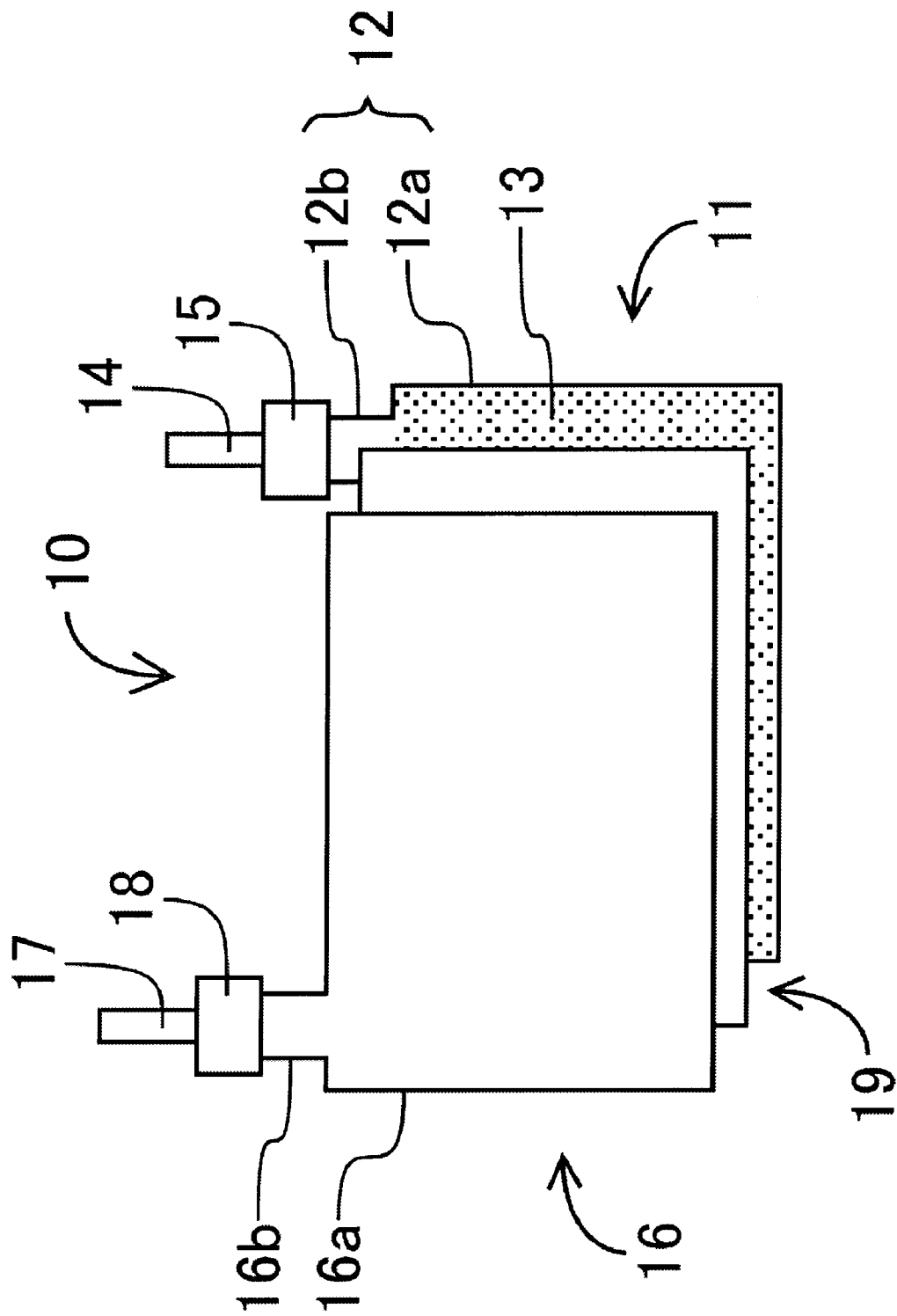
請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、
該集電体の表面に形成されたバインダーを含む活物質層と、
該活物質層の少なくとも一部の表面に形成された変性ポリジメチルシロキサンを含む被膜と、を有し、
該被膜は該バインダーと化学結合していることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項2] 前記被膜は、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのポリエーテル鎖が熱分解して該バインダーと化学結合することによって、前記活物質層の表面に形成されている請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項3] 正極及び負極の少なくとも一方が請求項1～2のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極であるリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 活物質と、バインダー樹脂と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンと、を混合してスラリーを作成するスラリー作成工程と、
該スラリーを集電体の表面に塗布するスラリー塗布工程と、
該集電体の表面に塗布された該スラリーを加熱することにより、該バインダー樹脂を硬化させ、かつ該ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのポリエーテル鎖を熱分解して該バインダー樹脂と化学結合させる熱処理工程と、
を有するリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理工程における加熱温度は160℃以上である請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

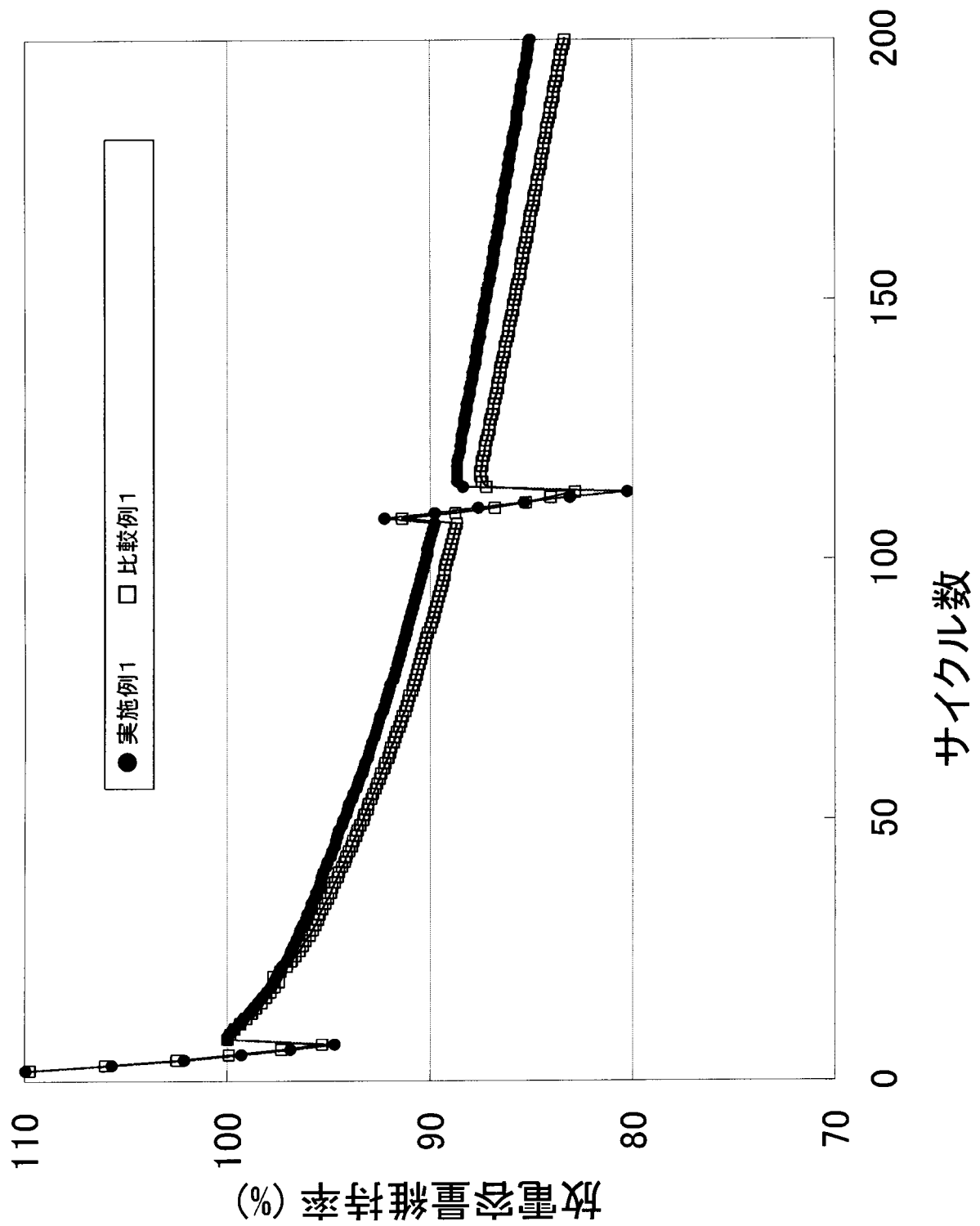
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01) i, H01M4/139(2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13, H01M4/139

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2011-166044 A (Panasonic Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1, 2, 5 (Family: none)	1, 3
A	JP 2007-173026 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), claim 1 & US 2007/0148543 A1 & KR 10-2007-0066944 A	1-5
A	JP 2006-49266 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), claim 1 & US 2006/0008706 A1 & KR 10-2006-0048753 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July, 2012 (11.07.12)

Date of mailing of the international search report

24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-8657 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 January 2002 (11.01.2002), claims 1, 4 (Family: none)	1-5
A	JP 2011-70892 A (Toyota Industries Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims 1, 4 & WO 2011/037013 A1	1-5
A	JP 2004-265609 A (Sony Corp.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims 1, 3 & US 2006/0063073 A1 & WO 2004/066420 A1 & KR 10-2005-0092372 A & CN 1739208 A	1-5
A	JP 11-354104 A (Denso Corp.), 24 December 1999 (24.12.1999), claims 1, 9 (Family: none)	1-5
A	JP 2008-537293 A (LG Chem, Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims 1 to 4 & US 2006/0246354 A1 & EP 1889311 A1 & WO 2006/112658 A1 & DE 602006014138 D & KR 10-0742957 B1 & CN 101164184 A & RU 2358358 C & KR 10-2006-0110235 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2011-166044 A（パナソニック株式会社）2011.08.25, 請求項 1, 2, 5（ファミリーなし）	1, 3
A	JP 2007-173026 A（三星エスディアイ株式会社）2007.07.05, 請求 項 1 & US 2007/0148543 A1 & KR 10-2007-0066944 A	1-5
A	JP 2006-49266 A（三星エスディアイ株式会社）2006.02.16, 請求項 1 & US 2006/0008706 A1 & KR 10-2006-0048753 A	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 8 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-8657 A (旭硝子株式会社) 2002. 01. 11, 請求項 1, 4 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-70892 A (株式会社豊田自動織機) 2011. 04. 07, 請求項 1, 4 & WO 2011/037013 A1	1-5
A	JP 2004-265609 A (ソニー株式会社) 2004. 09. 24, 請求項 1, 3 & US 2006/0063073 A1 & WO 2004/066420 A1 & KR 10-2005-0092372 A & CN 1739208 A	1-5
A	JP 11-354104 A (株式会社デンソー) 1999. 12. 24, 請求項 1, 9 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-537293 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008. 09. 11, 請求項 1-4 & US 2006/0246354 A1 & EP 1889311 A1 & WO 2006/112658 A1 & DE 602006014138 D & KR 10-0742957 B1 & CN 101164184 A & RU 2358358 C & KR 10-2006-0110235 A	1-5