

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6207867号
(P6207867)

(45) 発行日 平成29年10月4日(2017.10.4)

(24) 登録日 平成29年9月15日(2017.9.15)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/66 (2006.01) HO 1 M 4/66 A
 HO 1 M 4/13 (2010.01) HO 1 M 4/13

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2013-83049 (P2013-83049)	(73) 特許権者	000004503 ユニチカ株式会社
(22) 出願日	平成25年4月11日(2013.4.11)		兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(65) 公開番号	特開2014-207090 (P2014-207090A)	(72) 発明者	江口 寿史朗 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
(43) 公開日	平成26年10月30日(2014.10.30)		
審査請求日	平成28年4月7日(2016.4.7)	(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
		(72) 発明者	繁田 朗 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	細田 雅弘 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】 集電体およびその製造方法ならびに電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属箔の両面または片面に、その表面に活物質層を形成させるための導電性樹脂層が配置された積層体からなるリチウムイオン2次電池用集電体であって、導電性樹脂層が、以下の特徴を有するものであるリチウムイオン2次電池用集電体。

1) 導電性樹脂層のバインダ樹脂がイミド系樹脂からなる。

2) 前記イミド系樹脂がアミド系溶媒に可溶である。

3) 25 で、導電性樹脂層の表面(任意の5か所)に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)0.5μLを滴下し、その液滴が表面から導電性樹脂層内部に完全に浸透してしまふ時間が、(5か所の平均値)が60分以下である。

【請求項2】

導電性樹脂層と集電体との接着強度が、導電性樹脂層の表面に活物質層を形成した場合に、導電性樹脂層の表面に活物質層を形成していない場合と比較して29%以上高い請求項1記載のリチウムイオン2次電池用集電体。

【請求項3】

アミド系溶媒がNMPである請求項1または2に記載のリチウムイオン2次電池用集電体。

【請求項4】

アミド系溶媒にイミド系樹脂が溶解している溶液中に、平均粒径が0.1μm~10μmの導電性フィラーが、全固形分に対し65質量%以上、99質量%以下の割合で分散して

配合して得られる導電性フィラーを、金属箔の両面または片面に塗布し乾燥することを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の集電体の製法。

【請求項 5】

アミド系溶媒が NMP である請求項 4 記載のチウムイオン 2 次電池用集電体の製法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 いずれかに記載のリチウムイオン 2 次電池用集電体の導電性樹脂層表面に、さらに活物質層を積層してなるリチウム 2 次電池用電極。

【請求項 7】

活物質層を形成させる際に使用されるバインダが NMP に可溶性バインダであることを特徴とする請求項 6 記載のリチウム 2 次電池用電極。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン 2 次電池の集電体および電極に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン 2 次電池の電極は、一般的に、集電体と活物質層からなる。この電極は、通常、活物質とバインダを溶解した分散媒とを含む塗工液を、集電体である銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等の金属箔表面に塗布し乾燥させ、金属箔表面に活物質層を形成させることによって製造されている。この電極において、活物質が、リチウムの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きい活物質を使用する場合、その膨張・収縮により発生する応力の為に、電極活物質層と金属箔との密着性が損なわれる場合があり、結果的にリチウムイオン 2 次電池のサイクル特性を低下させることや、電極の内部抵抗を増大させてしまうという問題が発生する。

20

【0003】

そこでこれら金属箔と活物質層の接着性を向上させるために、活物質層と金属箔表面の間に導電性の樹脂からなる接着層を設ける方法が提案されている。

【0004】

特許文献 1 には、バインダと導電性フィラーとを含む導電性接着層を金属箔の表面に配置したリチウム二次電池用集電体が開示されている。ここで、導電性接着層中の導電性フィラーの量は、導電性接着層の総重量の 5 重量%以上 50 重量%以下であることが好ましいことや、導電性フィラーの平均粒径が、1 μm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.5 μm 以下、最も好ましくは 0.1 μm 以下であることが記載されている。

30

【0005】

また、特許文献 2 には、バインダと導電性のカーボン粒子とを含む導電性接着層を金属箔の表面に配置したリチウム二次電池用集電体を製造する方法が開示されている。ここで、導電性接着層中のカーボン粒子の量は、導電性接着層の全固形分重量の 30 ~ 80 質量%であることが好ましく、40 ~ 70 質量%であることがより好ましく、50 ~ 60 質量%であることがさらに好ましいことが記載されている。また、カーボン粒子としては、アセチレンブラックが好ましいことが記載されている。ここでアセチレンブラックとは、アセチレンを熱分解して製造されるカーボンブラックの一種であり、その平均粒径は 0.05 μm 以下であることが知られている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特許第 4 2 1 2 3 9 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 3 - 2 3 6 5 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

しかしながら、従来開示されたような導電性接着層を配置した集電体では、導電性接着層に使用される導電性フィラーの平均粒径が小さすぎること、および好適とされる導電性フィラーの配合量が少なすぎるために、十分な導電性を確保することが、難しい上に、この導電性接着層にフィルター機能を付与することは出来なかった。その結果、このフィルター機能のない導電性接着層が積層された集電体に、活物質層を積層しても、このことにより、金属箔と導電性接着層の密着性が向上することはなかった。従い、活物質がリチウムの吸蔵・放出により大きな体積変化を伴うような場合は、導電性接着層中のバインダのみに依存する密着性だけでは充分ではなく、かつ接着層の導電性も不足しているため、前記したような問題、即ち、リチウムイオン2次電池のサイクル特性の低下や、電極の内部抵抗の増大という問題を解決することは難しかった。

10

【0008】

そこで、本発明は上記課題を解決するものであって、金属箔と高い密着性を発現させることが出来、かつ良好な導電性を有する集電体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、集電体の導電性接着層にフィルター機能をもたせれば、活物質層を積層した際に、導電性接着層のフィルター機能により、活物質層中のバインダ成分が導電性接着層を通過するので、バインダ成分がその金属箔を被覆することができ、結果として、導電性接着層の密着性が向上し、かつ十分な導電性も確保できることを見出し、本発明の完成に至った。

20

即ち、本発明は下記を趣旨とするものである。

〔1〕金属箔の両面または片面に、その表面に活物質層を形成させるための導電性樹脂層が配置された積層体からなるリチウムイオン2次電池用集電体であって、導電性樹脂層が、以下の特徴を有するものであるリチウムイオン2次電池用集電体。

1) 導電性樹脂層のバインダ樹脂がイミド系樹脂からなる。

2) 前記イミド系樹脂がアミド系溶媒に可溶である。

3) 25 で、導電性樹脂層の表面(任意の5か所)に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)0.5 μ Lを滴下し、その液滴が表面から導電性樹脂層内部に完全に浸透してしまう時間が、(5か所の平均値)が60分以下である。

30

〔2〕アミド系溶媒にイミド系樹脂が溶解している溶液中に、平均粒径が0.1 μ m~10 μ mの導電性フィラーが、全固形分に対し65質量%以上、99質量%以下の割合で分散して配合して得られる導電性フィラースラリーを、金属箔の両面または片面に塗布し乾燥することを特徴とする〔1〕記載の集電体の製法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の積層体をリチウムイオン2次電池用集電体として用いると、良好な導電性を確保できる上に、活物質層を形成し電極とする際、導電性樹脂層のフィルター機能により、活物質層中のバインダ成分が金属箔表面を被覆し、金属箔と導電性樹脂層間に優れた密着性を発現させることが出来る。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明のリチウムイオン2次電池用集電体は、金属箔の両面または片面にフィルター機能を有する導電性樹脂層を配置した積層体からなる。

【0013】

ここで、フィルター機能とは、本発明の積層体表面に活物質とバインダを溶解した分散媒とを含む活物質層用塗工液を塗布した時に、そのバインダを溶解した分散媒(溶媒)が、

50

積層体表面から浸透し、導電性樹脂層と接する金属箔表面までこの液が到達するような導電性樹脂層の機能を言う。

【0014】

導電性樹脂層にこのようなフィルター機能が付与されると、活物質層用塗工液中のバインダ成分が金属箔表面を被覆することができるので、この効果により導電性樹脂層と金属箔の接着強度が増大する結果、導電性樹脂層と金属箔の良好な密着性を確保することが出来る。

【0015】

導電性樹脂層が、フィルター機能を有するかどうかは以下の方法により判定することができる。即ち、25 で、導電性樹脂層の表面（任意の5か所）に、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）0.5 μLを滴下し、その液滴が表面から導電性樹脂層内部に完全に浸透してしまう時間を測定する。この浸透時間（5か所の平均値）が60分以下であれば、導電性樹脂層が、フィルター機能を有すると判定される。

10

【0016】

前記導電性樹脂層においては、前記浸透時間が、50分以下が好ましく、30分以下がより好ましい。

【0017】

前記導電性樹脂層の厚みは0.5 μm以上、10 μm以下であることが好ましく、1 μm以上、5 μm以下であることがより好ましい。

【0018】

本発明の積層体を構成する金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等、通常リチウムイオン2次電池用集電体として用いられている金属箔であれば如何なるものも使用することができる。これら金属箔の厚みは5 ~ 50 μmが好ましく、9 ~ 18 μmがより好ましい。また、これら金属箔は防錆処理や粗面化処理されていても良い。

20

【0019】

前記積層体は、例えば、以下のような方法で容易に製造することができる。即ち、バインダ樹脂が溶解している分散媒中に、平均粒径が0.1 μm ~ 5 μmの導電性フィラーが、全固形分に対し65質量%以上、99質量%以下の割合で分散して配合されている導電性フィラースラリーを、前記金属箔の両面または片面に塗布し乾燥することにより製造することが出来る。導電性フィラーの割合をこのように設定することにより、導電性樹脂層内に連続気孔が形成され、導電性樹脂層にフィルター機能を発現させることができる。

30

【0020】

前記バインダ樹脂としては、一般的にリチウムイオン2次電池の活物質層に使用されるバインダ樹脂と同じような特性を有するバインダ樹脂を使用することができ、前記導電性フィラーや金属箔と密着性を有するものであれば特に制限はない。

【0021】

具体的には、イミド系樹脂を使用する。

【0022】

イミド系樹脂は溶媒に溶解したワニスとし、このワニスに前記導電性フィラーを分散させて、導電性フィラースラリーとする。

40

【0023】

前記イミド系樹脂は、主鎖にイミド結合を有する樹脂であり、具体例としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、主鎖にイミド結合を有する樹脂であれば如何なる樹脂も使用することができる。

これらの樹脂は通常は単独で用いられるが、2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】

ポリイミドは溶媒に溶解したポリアミック酸を熱硬化して得られるポリアミック酸型ポリ

50

イミドや溶媒可溶型のポリイミドを用いることができる。

【0025】

前記イミド系樹脂としては、イミド結合に由来する構成単位を50モル%以上有する（但し、全構成単位を100モル%とする）ことが好ましい。

【0026】

前記イミド系樹脂としては、市販品を用いてもよい。即ち、例えば、「UIミドCR」、「UIミドCH」（いずれもユニチカ社製）やUワニスA（宇部興産社製）等のポリアミック酸ワニス、「リカコートSN-20」（新日本理化社製）や「マトリミド5218」（ハンツマン社製）等を溶媒に溶解させた溶媒可溶型ポリイミドワニス、パイロマックスHR-11NN（東洋紡社製）等のポリアミドイミドワニスを使用することができる。

10

【0030】

本発明の積層体の好ましい製造方法においては、前記バインダを溶媒に溶解して溶液とし、この溶液に導電性フィラーを分散配合して導電性フィラースラリーとし、これを金属箔の両面または片面に塗布し乾燥する。

【0031】

前記溶媒としては前記バインダを溶解する溶媒であれば如何なる溶媒も使用することができるが、前記したように、バインダとして、イミド系樹脂を使用する場合は、アミド系溶媒を用いる。アミド系溶媒の具体例としては、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）、DMF（ジメチルホルムアミド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）等を挙げることができる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いることができる。

20

【0032】

前記バインダ溶液に分散配合される導電性フィラーは、導電性を有する粒子であれば如何なる粒子も使用することができるが、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等のカーボン粒子や銀、銅、ニッケル等の金属粒子などが好ましく、黒鉛粒子を用いることが特に好ましい。

【0033】

前記導電性フィラーの平均粒径範囲は、0.1~10 μ mが好ましく、0.5~5 μ mがより好ましく、1~3 μ mであることが最も好ましい。ここで平均粒径はレーザー回折法で測定した体積基準の測定値をいう。これらの範囲外では、前記フィルター機能が損なわれることがある。

30

【0034】

前記導電性フィラーの形状は、球状、繊維状、板状、不定形状等如何なる形状を有していても良い。

【0035】

前記導電性フィラーは前記バインダ溶液中に、バインダ溶液の全固形分に対し65質量%以上、99質量%以下の割合で分散して配合して導電性フィラースラリーとするのが好ましく、80質量%以上、90質量%以下とすることがより好ましい。これらの範囲外では、十分な導電性が確保できなくなる上、前記フィルター機能が損なわれることがある。

【0036】

前記導電性フィラースラリーの全固形分濃度としては、5~50質量%が好ましく、15~35質量%がより好ましい。

40

【0037】

前記導電性フィラースラリーには、本発明の効果を損なわない範囲で、各種添加剤（分散安定用の樹脂、界面活性剤、シランカップリング剤等）を配合することができる。

【0038】

次に、前記導電性フィラースラリーを、金属箔の表面に塗工、乾燥することにより本発明の集電体を製造することができる。この乾燥工程において、乾燥温度は200以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましい。

この乾燥工程では、導電性フィラースラリー中の前記溶媒を導電性接着層塗膜に5~30

50

質量%程度残留させることが好ましい。このようにすることにより、活物質層を積層して電極を製造する際、導電性接着層と活物質層間の良好な接着強度を確保することができる。

【0039】

前記導電性フィラースラリ-を金属箔へ塗布するに際しては、ロールツーロールによる連続的に塗布する方法、枚様で塗布する方法が採用出来、いずれの方法でも良い。この時に用いられる塗布装置としては、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が使用できる。

【0040】

前記したように、本発明により提供される集電体は、この集電体表面に活物質とバインダと溶媒を含む活物質スラリ-を塗布、積層してリチウムイオン2次電池用の正極または負極を製造することができるが、この際、活物質スラリ-中のバインダの配合量を全固形分に対し、10~30質量%、好ましくは15~25質量%程度に設定しておくことが好ましい。このようにすることにより、活物質スラリ-中のバインダが、フィルター機能を有する集電体の導電性接着層を通過して金属箔表面まで到達し、導電性接着層と金属箔層間の接着強度を増加せしめることができる。

なお、本発明の集電体は、リチウムイオン2次電池用の正極または負極用の集電体として、如何なる活物質層にも適応可能であるが、リチウムの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きい活物質であるシリコン等を活物質として用いた負極用の集電体として特に好適に用いることができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0042】

実施例及び比較例で使用したバインダ、導電性フィラー、導電性フィラースラリ-を以下に示す。

【0043】

<バインダ>

- ・ UイミドCR (ユニチカ社製) : ポリアミック酸型ポリイミドワニス (溶媒NMP、固形分濃度18質量%、以下CRと略記)
- ・ リカコートSN-20 (新日本理化社製) : 溶媒可溶型ポリイミドワニス (溶媒NMP、固形分濃度20質量%、以下SNと略記)
- ・ バイロマックスHR-11NN (東洋紡社製) : ポリアミドイミドワニス (溶媒NMP、固形分濃度15質量%、以下HRと略記)

【0044】

<導電性フィラー>

- ・ SGP (SEC社製) : 黒鉛粒子 (平均粒径2.3 μ m、以下SGと略記)
- ・ デンカブラック (電気化学工業社製) : アセチレンブラック (平均粒径0.035 μ m、以下ABと略記)

【0045】

<導電性フィラースラリ-の調製>

実施例及び比較例で使用した導電性フィラースラリ-の調製方法は、以下の通りである。所定量のバインダ、導電性フィラー、NMP (溶媒) を、プラネタリーミキサーを用いて60分間混合処理を行い、固形分が20~25質量%の導電性フィラースラリ-S-1~7を夫々得た。(下表)

【0046】

10

20

30

40

【表 1】

導電性フィラーセラリーの調製

導電性フィラーセラリー	バインダ		導電性フィラー		フィラー配合量 (質量%)
	種類	種類	平均粒径 (μm)		
S-1	CR	SG	2.3		82
S-2	CR	SG	2.3		85
S-3	SN	SG	2.3		80
S-4	HR	SG	2.3		75
S-5	CR	SG	2.3		60
S-6	CR	AB	0.035		75
S-7	HR	AB	0.035		50

10

【0047】

[実施例 1 ~ 4]

厚み $18\ \mu\text{m}$ の電解銅箔（古河電気工業製 F2-WS）上に、導電性フィラーセラリー S-1 ~ 4 を、乾燥後の被膜の厚みが $4\ \mu\text{m}$ になるようにパーコータを用いて枚様で均一に塗布し、130 で10分間乾燥することにより、積層集電体 C-1 ~ 4 を夫々得た。

20

【0048】

[比較例 1 ~ 3]

導電性フィラーセラリー S-5 ~ 7 を使用すること以外は、実施例 1 ~ 4 と同様にして、積層集電体 C-5 ~ 7 を夫々得た。

【0049】

各積層集電体試料の NMP 浸透速度と接着強度の評価結果を表 2 に示す。

ここで NMP 吸収速度は、前記したように、導電性接着樹脂層表面に 25 で NMP 0.5 μL を滴下し、これが、表面から活物質層中に完全に吸収される時間を測定し、この値（分）を電解液吸収速度とした。また、接着強度は JIS-K6854 に基づいて 180°剥離試験により測定した。これらの結果を表 2 に示す。

30

【0050】

表 2 から、積層集電体 C-1 ~ 4 の NMP 浸透速度（分）はいずれも 60 分以下であり、これらの導電性接着樹脂層はフィルター機能を有していることがわかる。これに対し、C-5 ~ 7 の試料は 60 分を超えており、これらの導電性接着樹脂層はフィルター機能を有していないものであった。

【0051】

【表 2】

積層集電体の調製

	集電体	導電性樹脂層			接着強度 (N/cm)
		導電性フィラー スラリー	NMP浸透速 度(分)	フィルター機能	
実施例1	C-1	S-1	37	有	1.8
実施例2	C-2	S-2	28	有	1.6
実施例3	C-3	S-3	19	有	2.4
実施例4	C-4	S-4	25	有	1.9
比較例1	C-5	S-5	85	無	2.7
比較例2	C-6	S-6	>100	無	2.3
比較例3	C-7	S-7	>100	無	2.5

10

【0052】

前記積層体 C - 1 ~ 7 の導電性接着層の表面に、固形分としてシリコン粒子 12.8 質量%、ポリイミド系バインダ 4 質量%、黒鉛粒子 3.2 質量%、溶媒として NMP 80 質量% を含有する活物質スラリーを、乾燥・硬化後の厚みが 40 μm となるように、アプリケーションを用いて枚様で均一に塗布し、130 で 10 分間乾燥した。次に、得られた乾燥塗膜を窒素ガス雰囲気下で 100 から 350 まで 2 時間かけて昇温した後、350 で 1 時間熱処理し、リチウムイオン 2 次電池用の電極を得た。

20

【0053】

次に、得られた電極の導電性樹脂層と銅箔間の接着強度を前記と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

【0054】

【表 3】

活物質層を積層した時の導電性樹脂層と銅箔間の接着強度

集電体	接着強度 (N/cm)	増加率 (%)
C-1	3.4	89
C-2	3.5	119
C-3	3.1	29
C-4	2.5	32
C-5	2.8	4
C-6	2.3	0
C-7	2.5	0

30

40

【0055】

上表から、本発明のフィルター機能を有する積層集電体は、導電性フィラーが高濃度で配合され十分な導電性が確保される上に、活物質層を形成した時に、銅箔と導電性接着層間の接着強度が活物質層を形成した前と比較して大幅に増加するために、良好な接着性を確

50

保できることが判る。この効果により、本発明の積層集電体は、リチウム２次電池用の集電体として好適に使用することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 越後 良彰

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

審査官 清水 玲

(56)参考文献 特開2007-123141(JP, A)

国際公開第2011/122297(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/66

H01M 4/00 - 4/62