

(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2017-183079

(P2017-183079A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391	4 D O 7 5
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
BO 5 D 1/36 (2006.01)	BO 5 D 1/36 Z	5 H O 5 0
BO 5 D 7/24 (2006.01)	BO 5 D 7/24 3 O 3 B	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	BO 5 D 7/24 3 O 2 P	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-68478 (P2016-68478)
 (22) 出願日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100117606
 弁理士 安部 誠
 (74) 代理人 100136423
 弁理士 大井 道子
 (74) 代理人 100142239
 弁理士 福富 俊輔
 (72) 発明者 梅山 浩哉
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 福本 友祐
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
 最終頁に続く

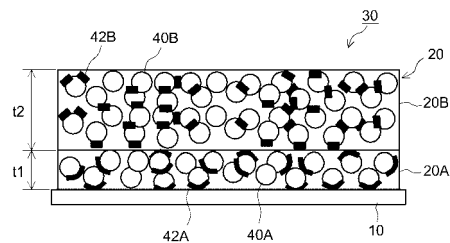
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質層形成用ペーストと集電体との反応を抑制し得るリチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、活物質40Aとポリアクリル酸42Bと水系溶媒とを含む第1活物質層形成用ペーストを集電体10上に付与して第1活物質層20Aを形成すること、および、第1活物質層20A上に、活物質40Bと水系溶媒とを含みかつアルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含まない第2活物質層形成用ペーストを付与して第2活物質層20Bを形成することを包含する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質層が集電体に保持された構成の電極を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

前記活物質層は、集電体上に形成された第 1 活物質層と、該第 1 活物質層上に形成された第 2 活物質層とを含み、

前記第 2 活物質層の厚み t_2 に対する前記第 1 活物質層の厚み t_1 の比が、 $0.01 < (t_1 / t_2) < 0.4$ であり、

ここで、以下の工程：

リチウム遷移金属複合酸化物からなる活物質とポリアクリル酸と水系溶媒とを含み、かつ、固形分全体に占めるポリアクリル酸の含有割合が 0.5 質量% ~ 2 質量% である第 1 活物質層形成用ペーストを集電体上に付与して第 1 活物質層を形成すること；および

前記第 1 活物質層上に、リチウム遷移金属複合酸化物からなる活物質と水系溶媒とを含むペーストであってアルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含まない第 2 活物質層形成用ペーストを付与して第 2 活物質層を形成すること；

を包含する、リチウムイオン二次電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、車両搭載用高出力電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。この種のリチウムイオン二次電池の一つの典型的な構成では、電荷担体を可逆的に吸蔵および放出し得る材料（活物質）が集電体に保持された構成の電極を備える。このような電池用電極は、例えば、活物質と増粘剤を適当な水系溶媒（典型的には水）に分散させて混練した活物質層形成用ペーストを調製し、これを集電体に塗工して乾燥することにより製造されている。例えば、活物質としては、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。また、増粘剤としては、ポリアクリル酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースナトリウム等の塩（Na 中和品）が挙げられる。集電体としては、アルミニウムや銅などの金属製部材が挙げられる。この種の電極の製造に関する従来技術としては特許文献 1 が挙げられる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011 - 192644 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、活物質層形成用ペーストがリチウム遷移金属複合酸化物を含む場合、該酸化物を構成するリチウムイオンが水系溶媒中に溶出することによりアルカリ性を呈し得る。そのため、かかるペーストをアルミニウム等からなる集電体に付与すると、該ペーストと集電体との反応（典型的には、アルカリによる腐食反応）によって集電体が腐食し、水素ガスが発生する虞がある。発生した水素ガスは気泡となり、活物質層を凹凸にすることで、サイクル特性に悪影響を与える可能性がある。また、気泡により活物質層が集電体から浮き上がり、結着力が低下することで、電池抵抗が上昇する要因になり得る。この問題に

50

対処すべく、増粘剤として、ポリアクリル酸ナトリウム等の塩に代えて未中和のポリアクリル酸を用いることが検討されている。ポリアクリル酸は、プロトン（ H^+ ）が解離可能なカルボキシル基を有するため、ペースト中で中和反応が起こり、pHが中性に近づく結果、ペーストと集電体の反応を抑制できる。また、集電体の表面に保護被膜として機能するカーボンコート層を形成する技術が提案されている。

【0005】

しかしながら、本発明者の知見によると、増粘剤としてポリアクリル酸を用いる態様では、リチウムイオンの一部がアルカリの中和反応に消費されてしまい、電池容量が低下する要因になり得る。また、上記中和反応により生じた副生成物によって電池抵抗（特に低温領域におけるIV抵抗）が増大する欠点がある。また、保護被膜としてカーボンコートされた集電体を用いる態様では、アルカリによる腐食反応は抑制し得るものの、カーボンコートと集電体間の直流抵抗が増大し、さらには保存時にカーボンコートが劣化する結果、電池抵抗が増大する虞がある。電池性能を良好に保ちつつ、活物質層形成用ペーストと集電体との反応（アルカリによる腐食反応）を抑制したい。本発明は、上記課題を解決するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によると、活物質層が集電体に保持された構成の電極を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法が提供される。前記活物質層は、前記集電体上に形成された第1活物質層と、該第1活物質層上に形成された第2活物質層とを含む。前記第2活物質層の厚み t_2 に対する前記第1活物質層の厚み t_1 の比が、 $0.01 < (t_1 / t_2) < 0.4$ である。ここで、上記製造方法は、リチウム遷移金属複合酸化物からなる活物質とポリアクリル酸と水系溶媒とを含み、かつ、固形分全体に占めるポリアクリル酸の含有割合が0.5質量%～2質量%である第1活物質層形成用ペーストを集電体上に付与して第1活物質層を形成することを包含する。また、前記第1活物質層上に、リチウム遷移金属複合酸化物からなる活物質と水系溶媒とを含むペーストであって、アルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含まない第2活物質層形成用ペーストを付与して第2活物質層を形成することを包含する。かかる製造方法によると、電池性能を良好に保ちつつ、活物質層形成用ペーストと集電体との反応（アルカリによる腐食反応）を効果的に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】一実施形態に係る電極の断面を模式的に示す図である。

【図2】一実施形態に係る電極の製造フローを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚み等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータや電解質の構成および製法、リチウムイオン二次電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

【0009】

ここに開示される製造方法は、図1に示すように、活物質層20が集電体10に保持された構成の電極30を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法である。特に限定することを意図したものではないが、以下では主としてリチウムイオン二次電池用の正極を製造する場合を例として、本実施形態をより詳細に説明する。

【0010】

図1に示すように、本実施形態に係る正極30は、正極活物質層20が正極集電体10

10

20

30

40

50

に保持された構成を有する。正極活物質層 20 は、正極集電体 10 上に形成された第 1 正極活物質層 20 A と、該第 1 正極活物質層 20 A 上に形成された第 2 正極活物質層 20 B とから構成されている。ここに開示される第 1 正極活物質層 20 A は、正極活物質 40 A とポリアクリル酸 42 A と水系溶媒とを含む第 1 正極活物質層形成用ペーストを用いて形成されたものである。また、ここに開示される第 2 正極活物質層 20 B は、正極活物質 40 B と水系溶媒とを含むペーストであってアルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含まない第 2 正極活物質層形成用ペーストを用いて形成されたものである。

【0011】

本実施形態に用いられる正極集電体 10 としては、導電性の良好な金属（例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の金属または該金属を主成分とする合金）からなるものを好ましく使用することができる。例えばリチウム二次電池用正極を製造する場合には、アルミニウム製（アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金（アルミニウム合金）から構成されることをいう。）の集電体の使用が好ましい。使用する集電体の形状は、得られた電極を用いて構築される電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。ここに開示される技術は、例えばシート状もしくは箔状の集電体を用いた電極の製造に好ましく適用することができる。

10

【0012】

第 1 正極活物質層 20 A に含まれる正極活物質 40 A としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_4 のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。このようなリチウム遷移金属複合酸化物から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。なかでも、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の使用が好ましい。

20

【0013】

第 1 正極活物質層 20 A に含まれるポリアクリル酸 42 A は、アクリル酸（ $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ ）の重合体であり、多数のカルボキシル基を有する未中和品である。ポリアクリル酸 42 A は、活物質層形成用ペースト中においてプロトン（ H^+ ）を解離可能なカルボキシル基を有するため、アルカリに対して中和作用を示すものであり得る。ポリアクリル酸 42 A は、第 1 正極活物質層形成用ペースト中に分散または溶解して該ペーストを増粘させる機能を有する。

30

【0014】

ここに開示される方法に使用される第 1 正極活物質層形成用ペーストは、このような正極活物質 40 A およびポリアクリル酸 42 A が水系溶媒に分散または溶解した形態の水系ペーストであり得る。ここで「水系溶媒」とは、水または水を主体とする混合溶媒を指す概念である。該混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶剤（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。例えば、該水系溶媒の凡そ 80 質量%以上（より好ましくは凡そ 90 質量%以上、さらに好ましくは凡そ 95 質量%以上）が水である水系溶媒の使用が好ましい。特に好ましい例として、実質的に水からなる水系溶媒が挙げられる。

40

【0015】

なお、上記第 1 正極活物質層形成用ペーストは、正極活物質 40 A、ポリアクリル酸 42 A および水系溶媒の他に、一般的な正極の製造において正極活物質層形成用のペーストに用いられる材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の代表例として、導電材およびバインダが挙げられる。導電材としては、例えば、カーボン粉末（例えばアセチレンブラック（AB））、カーボンファイバーなどのカーボン材料が例示される。バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等が挙げられる。なかでも PTFE の使用が好ましい。

【0016】

第 1 正極活物質層形成用ペーストの固形分全体に占めるポリアクリル酸の含有割合は、

50

概ね 0.5 質量% ~ 2 質量% (例えば 0.6 質量% ~ 1.5 質量%、典型的には 0.8 質量% ~ 1.2 質量%) である。このようなポリアクリル酸の含有割合の範囲内であると、第 1 正極活物質層形成用ペーストの粘度を塗工に適した好適な粘度に調整することができる。そのため、該ペーストを集電体上に塗工する際の塗工性が良好になる。かかるポリアクリル酸の含有割合は、第 1 正極活物質層形成用ペーストの pH を中性に近づける (典型的には pH を 10 以下にする) 観点からも好適である。

【0017】

第 1 正極活物質層形成用ペーストの固形分率は、凡そ 30 質量% ~ 60 質量% にすることが適当であり、例えば 40 質量% ~ 50 質量% とすることが好ましい。

【0018】

第 2 正極活物質層 20B に含まれる正極活物質 40B としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_4 のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。正極活物質 40B は、上述した第 1 正極活物質層 20A に含まれる正極活物質 40A と同じであってもよく異なってもよいが、同種の活物質であることが好ましい。

【0019】

ここに開示される第 2 正極活物質層 20B は、アルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含まない。ここでいう「水系ポリマー」とは、水溶性または水分散性を有するポリマーをいい、典型的には重量平均分子量 (Mw) が 1000 以上 (例えば 5000 ~ 100 万) の水溶性または水分散性の高分子であり得る。また「アルカリに対して中和作用を示す水系ポリマー」とは、典型的には酸性官能基を有する水系ポリマーをいう。ここで「酸性官能基」とは、活物質層形成用ペースト中で解離するプロトン (H^+) を有する官能基をいう。このような酸性官能基としては、カルボキシル基、スルホ基、チオール基、アルギン酸およびリン酸基等が挙げられる。カルボキシル基を有する水系ポリマーとしては、ポリアクリル酸 (PAA)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等が例示される。酸性官能基を有する水系ポリマーは、活物質層形成用ペースト中においてプロトンを解離可能な酸性官能基を有するため、アルカリに対して中和作用を示すものであり得る。第 2 正極活物質層 20B は、このようなアルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを実質的に含まない。

【0020】

好ましい一態様では、第 2 正極活物質層 20B は、酸性官能基を有しない水系ポリマー 42B を含む。酸性官能基を有しない水系ポリマーの例としては、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム等のアルカリ塩 (すなわち中和品) が挙げられる。このような材料から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。これら酸性官能基を有しない水系ポリマー 42B は、上記ペースト中においてプロトン (H^+) を解離可能な酸性官能基を有しないため、アルカリに対して中和作用を示さないものであり得る。かかる水系ポリマーは、第 2 正極活物質層形成用ペースト中に溶解または分散して該ペーストを増粘させる機能を有する。

【0021】

ここに開示される製造方法に使用される第 2 正極活物質層形成用ペーストは、このような正極活物質 40B および水系ポリマー 42B が水系溶媒に分散または溶解した形態の水系ペーストであり得る。水系溶媒については、上述した第 2 正極活物質層形成用ペーストと同じものを用いることができる。また、第 2 正極活物質層形成用ペーストは、正極活物質 40B、水系ポリマー 42B および水系溶媒の他に、一般的な正極の製造において正極活物質層形成用のペーストに用いられる材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の代表例として、導電材およびバインダが挙げられる。導電材およびバインダについては、上述した第 2 正極活物質層形成用ペーストで用いられる導電材およびバインダと同じものを用いることができる。

【0022】

第 2 正極活物質層形成用ペーストの固形分全体に占める水系ポリマー 42B の含有割合

10

20

30

40

50

は、概ね 0.5 質量% ~ 2 質量% (例えば 0.6 質量% ~ 1.5 質量%、典型的には 0.8 質量% ~ 1.2 質量%) であることが好ましい。このような水系ポリマー 42B の含有割合の範囲内であると、第 2 正極活物質層形成用ペーストの粘度を塗工に適した粘度に調整することができる。そのため、該ペーストを塗工する際の塗工性が良好になる。

【0023】

第 2 正極活物質層形成用ペーストの固形分率は、凡そ 55 質量% ~ 70 質量% にすることが適当であり、例えば 60 質量% ~ 65 質量% とすることが好ましい。

【0024】

ここで開示される正極を作製するに際しては、図 1 および図 2 に示すように、第 1 正極活物質層形成用ペーストを集電体 10 上に付与 (塗工・乾燥) して第 1 正極活物質層 20 を形成する (ステップ S10)

10

【0025】

第 1 正極活物質層形成用ペーストを集電体表面に塗工する操作は、従来公知の適当な塗工装置 (スリットコート、ダイコート、コンマコート、グラビアコート等) を使用して好適に行うことができる。ここに開示される技術において集電体上に第 1 正極活物質層形成用ペーストを塗工する方法として、グラビアコートにより集電体上に第 1 正極活物質層形成用ペーストを塗工する方法が挙げられる。これにより、均一な厚さの第 1 正極活物質層形成用ペーストの塗工物を形成することができる。

【0026】

このようにして第 1 活物質層形成用ペーストを集電体上に塗工したら、第 1 正極活物質層形成用ペーストの塗工物を乾燥する。ペースト塗工物を乾燥する手段としては、特に限定されない。例えば、ペースト塗工物を適当な乾燥炉内に搬送して乾燥するとよい。乾燥温度としては、例えば 150 ~ 180 である。乾燥炉でペースト塗工物中の水系溶媒を揮発させることによって、ペースト塗工物中の溶媒を除去する。ペースト塗工物から溶媒を除去することによって、第 1 正極活物質層 20A が形成される。

20

【0027】

ここで、第 1 正極活物質層形成用ペーストは、前述のようにリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質とポリアクリル酸と水系溶媒とを含み、固形分全体に占めるポリアクリル酸の含有割合が 0.5 質量% ~ 2 質量% である。第 1 正極活物質層形成用ペーストがリチウム遷移金属複合酸化物を含む場合、該酸化物を構成するリチウムイオンが水系溶媒中に溶出することによりアルカリ性を呈しやすい (典型的には pH が 10 を上回る)。そのため、かかるペーストを集電体に付与すると、該ペーストと集電体との反応 (アルカリによる腐食反応) によって集電体が腐食する場合があります。これに対し、ここに開示される技術では、第 1 正極活物質層形成用ペーストにアルカリに対して中和作用を示すポリアクリル酸が含まれている。そのため、ポリアクリル酸がアルカリに対して中和作用を示して pH が中性に近づく (典型的には pH が 10 以下になる) ことで、ペーストと集電体との反応 (アルカリによる腐食反応) を抑制することができる。

30

【0028】

その一方で、ポリアクリル酸を用いる態様では、アルカリによる腐食反応は抑制し得るものの、リチウムイオンの一部がアルカリの中和反応に消費されてしまい、電池容量が低下する要因になり得る。また、上記中和反応により生じた副生成物によって電池抵抗 (特に低温領域における IV 抵抗) が増大する場合があります。そのため、アルカリによる腐食反応を抑制するために、正極活物質層全体 (第 1 正極活物質層および第 2 正極活物質層の両方) をポリアクリル酸含有正極活物質層形成用ペーストのみを用いて形成しようとすると、その背反として電池容量が減少したり電池抵抗が上昇したりする場合があります。

40

【0029】

そのため、本発明によると、集電体に直接接触する第 1 正極活物質層形成用ペーストにアルカリに対して中和作用を示すポリアクリル酸を含有させ、一方、集電体に直接接触しない第 2 正極活物質層形成用ペーストにはアルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含有させない。このように、第 2 正極活物質層形成用ペーストにアルカリに対して中和

50

作用を示す水系ポリマーを含有させないことにより、正極活物質層全体をポリアクリル酸含有正極活物質層形成用ペーストのみを用いて形成する場合に比べて、電池容量の低下や電池抵抗の増大が抑制される。そのため、電池性能を良好に保ちつつ、活物質層形成用ペーストと集電体との反応（アルカリによる腐食反応）を効果的に抑制することができる。

【0030】

すなわち、ここに開示される技術では、集電体上に第1正極活物質層20Aを形成したら、次いで、該第1正極活物質層20A上に第2正極活物質層形成用ペーストを付与（塗工・乾燥）して第2正極活物質層20Bを形成する（ステップS20）。

【0031】

第2正極活物質層形成用ペーストを第1正極活物質層20A表面に塗工する操作は、従来公知の適当な塗工装置（スリットコート、ダイコート、コンマコート、グラビアコート等）を使用して好適に行うことができる。ここに開示される技術において第2正極活物質層形成用ペーストを塗工する方法として、コンマコートにより第2正極活物質層形成用ペーストを塗工する方法が挙げられる。これにより、均一な厚さの第2正極活物質層形成用ペーストの塗工物を形成することができる。

10

【0032】

このようにして第2活物質層形成用ペーストを第1活物質層20A上に塗工したら、第2正極活物質層形成用ペーストの塗工物を乾燥する。第2正極活物質層形成用ペーストの塗工物を乾燥する手段および条件としては、前述した第1正極活物質層形成用ペーストの塗工物を乾燥する手段および条件と同じであるため、重複した説明は省略する。第2正極活物質層形成用ペーストの塗工物から乾燥により溶媒を除去することによって、第2正極活物質層20Bが形成される。

20

【0033】

乾燥後、必要に応じて第1正極活物質層20Aおよび第2正極活物質層20Bをプレス（圧延）してもよい。かかるプレスは、正極活物質層の密度を調整するものである。このようにして、正極活物質層20が正極集電体10に保持された構成の正極が得られる。

【0034】

ここに開示される技術では、第2正極活物質層20Bの厚み t_2 に対する第1正極活物質層20Aの厚み t_1 の比が、 $0.01 < (t_1 / t_2) < 0.4$ である。上記厚みの比 (t_1 / t_2) が小さすぎると、第1正極活物質層20Aの厚みが不十分となり、第1正極活物質層20A上に高アルカリ性を呈する第2正極活物質層形成用ペーストを付与した際、該ペーストが第1正極活物質層20A内に染み込んで集電体と接触し、アルカリによる腐食反応を十分に抑制できない場合があり得る。集電体の腐食抑制等の観点からは、上記厚みの比 (t_1 / t_2) は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上である。一方、上記厚みの比 (t_1 / t_2) が大きすぎると、第1活物質層20A中のポリアクリル酸が電解液中のリチウムイオンと中和反応を起こし、リチウムイオンを消費することで、電池容量が低下する要因になり得る。また、該中和反応により生じた副生成物が活物質表面を覆うことによって電池抵抗が増大傾向になる場合があり得る。この点からは、上記厚みの比 (t_1 / t_2) は、好ましくは0.35以下、より好ましくは0.3以下である。

30

40

【0035】

第1活物質層20Aの厚み t_1 は、第2活物質層20Bの厚み t_2 との間で前記関係を満たす限りにおいて特に制限はないが、例えば $0.3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ にすることが適当であり、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.6 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ である。第2活物質層20Bの厚み t_2 は、第1活物質層20Aの厚み t_1 との間で前記関係を満たす限りにおいて特に制限はないが、例えば $50 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ にすることが適当であり、好ましくは $60 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $70 \mu\text{m} \sim 120 \mu\text{m}$ である。

【0036】

特に限定されるものではないが、第1活物質層20Aの多孔度は、概ね65%以下にすることが適当である。第2活物質層形成用ペーストの染み込みを抑制する等の観点からは

50

、好ましくは60%以下、より好ましくは55%以下である。第1活物質層20Aの多孔度の下限は特に限定されないが、エネルギー密度を高める等の観点から、好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上、さらに好ましくは40%以上、特に好ましくは45%以上である。

【0037】

このようにして得られた電極（ここでは正極）は、上記のようにアルカリによる集電体の腐食が抑制されて高性能であることから、種々の形態のリチウムイオン二次電池の構成要素または該電池に内蔵される電極体の構成要素（例えば正極）として好ましく利用され得る。例えば、ここに開示されるいずれかの方法により製造された正極と、負極（本発明を適用して製造された負極であり得る。）と、該正負極間に配置される電解液と、典型的には正負極間を隔離するセパレータと、を備えるリチウムイオン二次電池の構成要素として好ましく使用され得る。かかるリチウムイオン二次電池を構成する外容器の構造（例えば金属製の筐体やラミネートフィルム構造物）やサイズ、あるいは正負極を主構成要素とする電極体の構造（例えば捲回構造や積層構造）や製法等について特に制限はない。

10

【0038】

かかるリチウムイオン二次電池は、上述した製造方法を用いて製造された電極を少なくとも一方の電極（ここでは正極）に用いて構築されていることから、優れた電池性能を示すものである。例えば、上記電極を用いて電池を構築することにより、出力特性（特に低SOCかつ低温域における出力特性）に優れる、電池容量に優れる、活物質層の剥離強度が高い、のうちの何れか一方（好ましくは全部）を満たすリチウムイオン二次電池を提供することができる。

20

【0039】

< 試験例1 >

以下、本発明を試験例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0040】

< 正極シートの作製 >

正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末と、導電材としてのABと、ポリアクリル酸と、バインダとしてのPTFEとを、これらの材料の質量比が93:4:1:2となるように水（溶媒）に混合して第1正極活物質層形成用ペーストを調製した。この第1正極活物質層形成用ペーストを集電体上にグラビアコートにて塗工し乾燥することにより第1正極活物質層を形成した。この第1正極活物質層は、アルカリに対して中和作用を示すポリアクリル酸を含む。また、正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末と、導電材としてのABと、水系ポリマーと、バインダとしてのPTFEとを、これらの材料の質量比が93:4:1:2となるように水（溶媒）に混合して第2正極活物質層形成用ペーストを調製した。この第2正極活物質層形成用ペーストを上記形成した第1正極活物質層上にコンマコートにて塗工し乾燥することにより第2正極活物質層を形成した。水系ポリマーとしては、ポリアクリル酸リチウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、またはポリアクリル酸リチウムとポリアクリル酸ナトリウムとの1:1（質量比）混合物を使用した。したがって、第2正極活物質層は、アルカリに対して中和作用を示す水系ポリマーを含まない。乾燥後、所定の密度となるようにプレスした。このようにして正極集電体上に正極活物質層が設けられた正極シートを得た。

30

40

【0041】

各例に係る正極シートについて、使用した第1正極活物質層および第2正極活物質層の水系ポリマーの種類、第2正極活物質層の厚み t_2 に対する第1正極活物質層の厚み t_1 の比（ t_1/t_2 ）、集電体の材質を表1に纏めて示す。表1において、「第1層」は「第1正極活物質層」、「第2層」は「第2正極活物質層」、「PAA」は「ポリアクリル酸」、「PAA-Li」は「ポリアクリル酸リチウム」、「PAA-Na」は「ポリアクリル酸ナトリウム」、「CMC-Na」は「カルボキシメチルセルロースナトリウム」、「PAA-Na/PAA-Li」は「ポリアクリル酸リチウムとポリアクリル酸ナトリウ

50

ムとの1:1(質量比)混合物」、「Al箔」は「アルミニウム箔」、「C Al箔」は「カーボンコートされたアルミニウム箔」と同義である。C Al箔のカーボンコートは、カーボンとバインダとを含むスラリーをアルミニウム箔の表面に塗工し乾燥することにより形成したものである。

【0042】

また、各例の正極シートを観察し、集電体表面の腐食の有無を目視にて確認した。結果を表1の該当欄に示す。

【0043】

<負極シートの作製>

負極活物質としての天然黒鉛粉末と、バインダとしてのSBRと、増粘剤としてのCMC Naとを、これらの材料の質量比が98:1:1となるように水(溶媒)に混合して、負極活物質層形成用ペーストを調製した。この負極活物質層形成用ペーストを銅箔(負極集電体)上に塗工し乾燥させることにより、負極集電体上に負極活物質層が設けられた負極シートを得た。

10

【0044】

<リチウムイオン二次電池の作製>

正極シートおよび負極シートを2枚のセパレータを介して扁平状に捲回することによって捲回電極体を作製した。該捲回電極体を非水電解液とともに角型の電池ケースに収容し、電池ケースの開口部を気密に封口した。セパレータとしては、ポリプロピレン(PP)/ポリエチレン(PE)/ポリプロピレン(PP)からなる三層構造の厚み25 μ mの多孔質フィルムを用いた。非水電解液としては、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを3:4:3の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としてのLiPF₆を約1mol/リットルの濃度で含有させたものを用いた。このようにして評価用のリチウムイオン二次電池を構築した。このリチウムイオン二次電池の理論容量より予測した定格容量は1Ahである。

20

【0045】

<初期容量測定>

このようにして作製した各例のリチウムイオン二次電池のそれぞれに対し、25において、電流1C、電圧4.1Vの定電流定電圧方式で合充電した。10分間の休止後、かかる充電後の電池を、25において、1Cの定電流定電圧で3Vまで放電し、このときの放電容量を初期容量として測定した。そして、定格容量を100%としたときの初期容量の比率(百分率)を算出した。結果を表1の「電池容量」欄に示す。

30

【0046】

<25 I V抵抗測定>

各評価試験用のリチウムイオン二次電池について、初期容量の凡そ60%の充電状態(SOC60%)に調整した後、25の環境雰囲気下において、10Cの電流値で10秒間の放電を行い、放電開始から10秒後の電圧値を測定し、I V抵抗を算出した。結果を表1の該当欄に示す。

【0047】

<-15 I V抵抗測定>

各評価試験用のリチウムイオン二次電池について、初期容量の凡そ27%の充電状態(SOC27%)に調整した後、-15の環境雰囲気下において、10Cの電流値で10秒間の放電を行い、放電開始から10秒後の電圧値を測定し、I V抵抗を算出した。結果を表1の該当欄に示す。

40

【0048】

【表 1】

表 1

例	第1層(t1)	第2層(t2)	t1/t2	集電体	腐食	電池容量 (%)	25°C IV抵抗 (mΩ)	-15°C IV抵抗 (mΩ)
1	PAA	PAA-Li	0.01	Al箔	無	97	35	101
2	PAA	PAA-Na	0.01	Al箔	無	96.8	32	105
3	PAA	CMC-Na	0.01	Al箔	無	97	33	103
4	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.01	Al箔	無	97.1	33	103
25	PAA	PAA-Li	0.008	Al箔	有	96	34	125
5	PAA	PAA-Li	0.05	Al箔	無	98.7	34	115
6	PAA	PAA-Li	0.1	Al箔	無	98.8	33	114
7	PAA	PAA-Li	0.2	Al箔	無	98.5	34	114
8	PAA	PAA-Li	0.3	Al箔	無	98	33	115
9	PAA	PAA-Li	0.4	Al箔	無	96.5	33	116
26	PAA	PAA-Li	0.41	Al箔	無	94.5	34	123
27	PAA	PAA-Na	0.008	Al箔	有	95.5	34	128
10	PAA	PAA-Na	0.05	Al箔	無	98.6	34	116
11	PAA	PAA-Na	0.1	Al箔	無	98.6	35	115
12	PAA	PAA-Na	0.2	Al箔	無	98.3	35	115
13	PAA	PAA-Na	0.3	Al箔	無	98	35	116
14	PAA	PAA-Na	0.4	Al箔	無	96.7	34	117
28	PAA	PAA-Na	0.41	Al箔	無	94.4	34	124
29	PAA	CMC-Na	0.008	Al箔	有	95.5	35	126
15	PAA	CMC-Na	0.05	Al箔	無	98.6	35	117
16	PAA	CMC-Na	0.1	Al箔	無	98.7	36	116
17	PAA	CMC-Na	0.2	Al箔	無	98.2	36	116
18	PAA	CMC-Na	0.3	Al箔	無	97.9	36	117
19	PAA	CMC-Na	0.4	Al箔	無	96.5	35	117
30	PAA	CMC-Na	0.41	Al箔	無	94.2	36	122
31	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.008	Al箔	有	95.8	35	125
20	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.05	Al箔	無	98.8	35	116
21	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.1	Al箔	無	98.9	34	115
22	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.2	Al箔	無	98.4	36	116
23	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.3	Al箔	無	98	36	117
24	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.4	Al箔	無	96.6	35	118
32	PAA	PAA-Li/PAA-Na	0.41	Al箔	無	94.4	35	123
33	-	PAA-Li	-	C-Al箔	無	98.2	42	118
34	-	PAA-Na	-	C-Al箔	無	98.1	44	119
35	-	CMC-Na	-	C-Al箔	無	98.3	42	117
36	-	PAA-Li/PAA-Na	-	C-Al箔	無	98.2	43	118

【 0 0 4 9 】

表 1 に示すように、PAA を含む第 1 正極活物質層形成用ペーストを用いて集電体上に第 1 正極活物質層を形成し、PAA Na、PAA Li、PAA Na/PAA Li または CMC Na を含む第 2 活物質層形成用ペーストを用いて第 1 正極活物質層上に第 2 正極活物質層を形成し、かつ、第 2 活物質層の厚み t2 に対する第 1 活物質層の厚み t1 の比を 0.01 (t1/t2) 0.4 とした例 1 ~ 24 の電池は、いずれも集電体の腐食がなく、初期容量、25 IV 抵抗および -15 IV 抵抗で良好な結果が得られた。一方、第 2 活物質層の厚み t2 に対する第 1 活物質層の厚み t1 の比を 0.008 と

10

20

30

40

50

した例 25、27、29、31 の電池では、集電体に腐食が認められ、初期容量も 96% 以下であった。また、-15 IV 抵抗も 120 m 以上と高抵抗を示した。これらのサンプルの集電体を解析したところ、Al 箔の一部が溶けだし、正極活物質を被覆していることが確かめられた。また、第 2 活物質層の厚み t_2 に対する第 1 活物質層の厚み t_1 の比を 0.41 とした例 26、28、30、32 の電池では、集電体の腐食は認められなかったものの、初期容量が 96% 以下となり、また -15 IV 抵抗も 120 m 以上と高抵抗を示した。さらに、集電体に C Al 箔を用い、かつ、PAA を含む第 1 正極活物質層形成用ペーストを用いなかった例 33 ~ 例 36 の電池は、集電体の腐食は認められなかったものの、25 IV 抵抗が 40 m 以上となり、常温の電池抵抗が増大傾向を示した。以上の結果から、PAA を含む第 1 正極活物質層形成用ペーストを用いて集電体上に第 1 正極活物質層を形成し、PAA Na、PAA Li、PAA Na / PAA Li または CMC Na を含む第 2 活物質層形成用ペーストを用いて第 1 正極活物質層上に第 2 正極活物質層を形成し、かつ、第 2 活物質層の厚み t_2 に対する第 1 活物質層の厚み t_1 の比を 0.01 (t_1 / t_2) 0.4 とすることにより、電池性能を良好に保ちつつ、活物質層形成用ペーストと集電体との反応（アルカリによる腐食反応）を効果的に抑制し得ることが確かめられた。

【0050】

< 試験例 2 >

さらに、第 1 正極活物質層中の PAA の含有量および第 2 正極活物質層中の PAA Li の含有量が電池性能に及ぼす影響を確認するため、以下の試験を行った。すなわち、上述した例 1 の正極シートの作製過程において、第 1 正極活物質層形成用ペーストの固形分全体に占める PAA の含有割合を 0.5 質量% ~ 2 質量% の間で異ならせて正極シートを作製した（例 37 ~ 例 39）。また、上述した例 1 の正極シートの作製過程において、第 2 正極活物質層形成用ペーストの固形分全体に占める PAA Li の含有割合を 0.5 質量% ~ 2 質量% の間で異ならせて正極シートを作製した（例 40 ~ 例 42）。各例に係る正極シートについて、PAA の含有割合、第 1 正極活物質層形成用ペーストの pH および第 1 正極活物質層の多孔度、PAA Li の含有割合を表 2 に纏めて示す。

【0051】

【表 2】

表 2

例	第1層			第2層	腐食	電池容量 (%)	25°C IV抵抗 (mΩ)	-15°C IV抵抗 (mΩ)
	PAA 含有割合 (質量%)	多孔度	pH	PAA-Li 含有割合 (質量%)				
37	0.5	51.8	8.8	1	無	97	34	102
1	1	51.3	8.3	1	無	97	35	101
38	1.5	50.7	8	1	無	97	34	100
39	2	50.1	7.9	1	無	97	35	100
40	1	51.3	8.3	0.5	無	97	34	102
1	1	51.3	8.3	1	無	97	35	101
41	1	51.3	8.3	1.5	無	97	34	99
42	1	51.3	8.3	2	無	97	33	98

【0052】

表 2 に示すように、PAA の含有割合を 0.5 質量% ~ 2 質量% とし、PAA の含有割合を 0.5 質量% ~ 2 質量% とした例 1、37 ~ 42 は、いずれも第 1 正極活物質層形成用ペーストの pH が 10 以下となり、アルカリによる集電体の腐食はなく、初期容量、25 IV 抵抗および -15 IV 抵抗で良好な結果が得られた。この結果から、固形分全体に占めるポリアクリル酸の含有割合が 0.5 質量% ~ 2 質量% である第 1 活物質層形成

用ペーストを用いることにより、上述した効果が確実に発揮され得ることが確認された。

【0053】

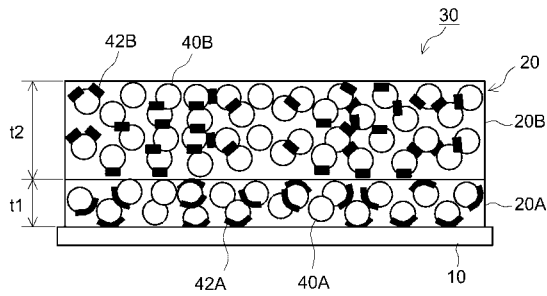
以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

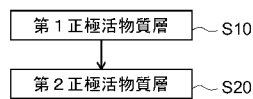
【0054】

- 10 正極集電体
- 20 正極活物質層
- 20A 第1正極活物質層
- 20B 第2正極活物質層
- 30 正極
- 40A、40B 正極活物質
- 42A ポリアクリル酸
- 42B 酸性官能基を有しない水系ポリマー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 B 0 5 D 7/24 3 0 1 G
 H 0 1 M 10/058

(72)発明者 和田 直之
 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 横山 友嗣
 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 橋本 達也
 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 小野寺 直利
 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AE03 AE27 CA33 CA47 CA48 DA04 DB07 DC18 EA14 EB22
 EB56 EC01 EC30
 5H029 AJ06 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ12 CJ22 DJ08 EJ12
 HJ01 HJ04
 5H050 AA12 AA18 BA17 CA07 CA08 CA09 CB08 DA14 EA23 EA25
 FA02 GA10 GA22 HA01 HA04