

(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2005-294216
(P2005-294216A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 2/16

F I
H01M 2/16 Z

テーマコード(参考)
5H021

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-111396 (P2004-111396)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成16年4月5日(2004.4.5)	(74) 代理人	100072431 弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972 弁理士 河崎 真一
		(74) 代理人	100129632 弁理士 仲 晃一
		(72) 発明者	大島 積 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	中島 潤二 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

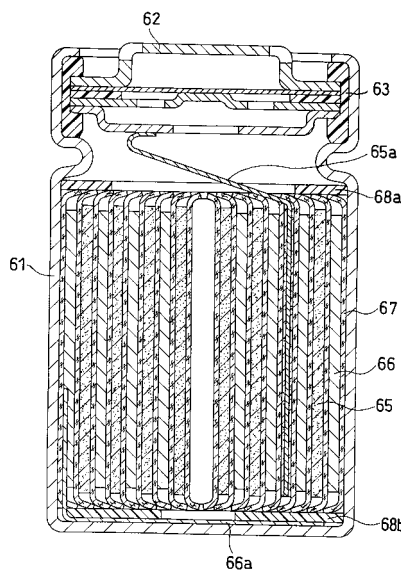
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】薄く均一で、柔軟性に優れた多孔膜を具備する安全性に優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】正極芯材および前記正極芯材に担持された正極合剤層からなる正極、負極芯材および前記負極芯材に担持された負極合剤層からなる負極、セパレータ、非水電解液、および前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、前記多孔膜が、無機フィラーおよび膜結着剤からなり、JIS-Z8741に規定される鏡面光沢度測定方法により測定される、前記多孔膜の表面における入射角および受光角が85度である場合の鏡面光沢度が10%以上であるリチウムイオン二次電池。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 正極芯材および前記正極芯材に担持された正極合剤層からなる正極、
 - (b) 負極芯材および前記負極芯材に担持された負極合剤層からなる負極、
 - (c) セパレータ、
 - (d) 非水電解液、および
 - (e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜
- を具備するリチウムイオン二次電池であって、

前記多孔膜が、無機フィラーおよび膜結着剤からなり、

JIS-Z8741に規定される鏡面光沢度測定方法により測定される、前記多孔膜の表面における入射角および受光角が85度である場合の鏡面光沢度が10%以上であるリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 2】

前記正極および前記負極は、前記セパレータを介して捲回された状態であって、柱状の極板群を構成している請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記多孔膜の厚さが10 μm以下である請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

(1) 電極合剤およびその分散媒からなるペーストを電極芯材に塗布し、乾燥して、電極合剤の塗膜を形成する工程、

20

(2) 前記塗膜をロールプレスして、電極合剤層を形成する工程、

(3) 前記電極合剤層の表面に、無機フィラーおよび膜結着剤からなる厚さ10 μm以下の多孔膜であって、JIS-Z8741に規定される鏡面光沢度測定方法により測定される入射角および受光角が85度である場合の鏡面光沢度が10%以上である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法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安全性および生産性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、一般に複合リチウム酸化物からなる正極、リチウムイオンの充放電が可能な材料からなる負極、セパレータおよび非水電解液を具備する。一般的なリチウムイオン二次電池においては、正極および負極は、セパレータを介して捲回された状態であって、柱状の極板群を構成している。

【0003】

正極と負極との間に介在するセパレータは、極板間を電子的に絶縁する役目と、電解液を保持する役目をもつ。ポリエチレン樹脂などからなる微多孔性シートがセパレータとして使われている。しかし、微多孔性シートのようなシート状セパレータは、概して150

40

以下の温度で収縮し、極板間の短絡を起こしやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時(例えば釘刺し試験時)、瞬時に発生する短絡反応熱により、セパレータが変形し、短絡部が拡大する。その結果、電池が異常に過熱された状態に至る可能性がある。

【0004】

一方、電池の内部短絡を防ぐ観点から、アルミナなどの無機フィラーと水溶性高分子からなる多孔膜を電極上に形成する技術が提案されている(特許文献1参照)。

【特許文献1】特開平9-147916号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

無機フィラーを含む多孔膜を正極もしくは負極上に形成する場合、電池特性を低下させることがないように、薄くて均一な多孔膜を形成することが望まれる。また、正極と負極とをセパレータを介して捲回する場合、多孔膜は屈曲してもひび割れないような柔軟性を有する必要がある。そのためにも、多孔膜は薄く均一でなければならない。例えば、品番 1 8 6 5 0 の円筒型電池の場合、極板群の中心において極板が形成する円筒の半径は 1 . 5 m m 程度である。また、角型電池の場合、極板の最も屈曲した部分における曲率半径は 0 . 5 m m 程度である。極板上に形成した多孔膜は、このような屈曲に耐える必要がある。

【 課題を解決するための手段 】

10

【 0 0 0 6 】

本発明は、正極芯材および正極芯材に担持された正極合剤層からなる正極、負極芯材および負極芯材に担持された負極合剤層からなる負極、セパレータ、非水電解液、ならびに正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、多孔膜が、無機フィラーおよび膜結着剤からなり、J I S - Z 8 7 4 1 (1 9 9 7) に規定される鏡面光沢度測定方法により測定される、前記多孔膜の表面における入射角および受光角が 8 5 度である場合の鏡面光沢度が 1 0 % 以上であるリチウムイオン二次電池に関する。

より詳しくは、上記鏡面光沢度測定方法においては、J I S - K 5 4 0 0 (1 9 9 0) に規定される鏡面光沢度測定装置が用いられる。多孔膜の表面における入射角とは、多孔膜の表面に対する法線と入射光との間に形成される角度である。受光角とは、多孔膜の表面に対する法線と受光器で受ける反射光との間に形成される角度である。鏡面光沢度は、完全鏡面における正反射光に対する多孔膜における正反射光の割合であり、一般には入射光量に対する受光量の割合として求められる。

20

【 0 0 0 7 】

本発明は、正極および負極がセパレータを介して捲回された状態であって、柱状の極板群を構成している場合に、特に有効である。

前記多孔膜の厚さは 1 0 μ m 以下であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明は、さらに、電極合剤およびその分散媒からなるペーストを電極芯材に塗布し、乾燥して、電極合剤の塗膜を形成する工程、前記塗膜をロールプレスして、電極合剤層を形成する工程、前記電極合剤層の表面に、無機フィラーおよび膜結着剤からなる厚さ 1 0 μ m 以下の多孔膜であって、J I S - Z 8 7 4 1 (1 9 9 7) に規定される鏡面光沢度測定方法により測定される入射角および受光角が 8 5 度である場合の鏡面光沢度が 1 0 % 以上である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法に関する。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、薄く均一で、柔軟性に優れた多孔膜を具備するリチウム二次電池を提供することができる。また、本発明によれば、多孔膜の存在に起因する電池特性の低下が抑制される。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

図を参照しながら説明する。図 1 は、小型携帯機器の電源として一般的な円筒型のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面図である。正極 6 5 および負極 6 6 は、セパレータ 6 7 を介して捲回された状態であって、柱状の極板群を構成している。正極 6 5 には、正極リード 6 5 a の一端が接続されており、負極 6 6 には、負極リード 6 6 a の一端が接続されている。非水電解液を含浸させた極板群は、上部絶縁リング 6 8 a および下部絶縁リング 6 8 b で挟まれた状態で、電池缶 6 1 の内空間に収容されている。極板群と電池缶 6 1 の内面との間には、セパレータを介装させてある。正極リード 6 5 a の他端は、電池蓋 6 2 の裏面に溶接されており、負極リード 6 6 a の他端は、電池缶 6 1 の内底面に溶接され

50

ている。電池缶 6 1 の開口は、周縁に絶縁パッキン 6 3 が配された電池蓋 6 2 で塞がれている。

【 0 0 1 1 】

図 1 では省略されているが、正極および負極の少なくとも一方の表面には多孔膜が接着されている。多孔膜は、無機フィラーおよび膜結着剤を含んでいる。多孔膜は、内部短絡部が発生し、多量の発熱が起こり、セパレータが収縮した場合において、セパレータの代わりに極板間を絶縁する役割を果たす。

【 0 0 1 2 】

極板群の中心付近では、極板が形成する円筒の半径は非常に小さくなっており、一般に 0.5 ~ 1.5 mm 程度である。従って、極板表面に接着した多孔膜も、同様に屈曲することになる。そこで、このように屈曲しても損傷しない、柔軟性に優れた多孔膜を極板上に形成する必要がある。

10

【 0 0 1 3 】

極板表面に接着した多孔膜は、以下のようにして形成される。

まず、無機フィラーと膜結着剤とを液状の分散媒と混合して、多孔膜の原料ペーストを調製する。次いで、多孔膜の原料ペーストを極板表面に塗着し、乾燥させることにより、多孔膜が形成される。ここで、柔軟性に優れた多孔膜を得るためには、多孔膜の原料ペーストの調製工程において、無機フィラーと膜結着剤とを十分に混合する必要がある。多孔膜の柔軟性は、原料ペースト中における無機フィラーの分散性に依存する。

【 0 0 1 4 】

多孔膜の柔軟性は、多孔膜の鏡面光沢度を測定することにより評価される。鏡面光沢度は、JIS - Z 8 7 4 1 に規定される鏡面光沢度測定方法により測定される。その際、多孔膜の表面における入射角および受光角は 8 5 度に設定する。上記測定においては、JIS - K 5 4 0 0 に規定される鏡面光沢度測定装置（例えば、日本電色工業（株）製の光沢計である「PG - 1 / 1 M（商品名）」）を用いることができる。

20

原料ペースト中における無機フィラーの分散性が十分である場合、多孔膜における無機フィラーと膜結着剤の分布状態が均一になることから、鏡面光沢度は 1 0 % 以上になる。原料ペースト中における無機フィラーの分散性は、無機フィラーおよび膜結着剤を分散媒と混合する時間により制御することが可能である。

【 0 0 1 5 】

鏡面光沢度が 1 0 % 以上である多孔膜は、薄く均一な膜に形成することが可能である。多孔膜の厚さは 1 0 μm 以下であることが好ましい。多孔膜が厚すぎる場合には、電池缶の容積が定められているため、極板を薄くしなければならない。従って、電池容量は、相対的に低下することになる。電池容量の観点からは、多孔膜の厚さを 1 0 μm 以下とすることが有利である。ただし、多孔膜による安全性向上の作用を十分に発揮させる観点から、0.5 μm 以上であることが好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

1 0 μm 以下の均一な厚さを有する多孔膜を形成する方法の一例について説明する。

まず、電極合剤および分散媒からなるペーストを電極芯材に塗布し、乾燥して、電極合剤の塗膜を形成する。次に、前記塗膜をロールプレスして、所定の密度を有する電極合剤層を形成する。エネルギー密度の高い電池を得るためには、電極合剤層の密度を高める必要があるからである。正極合剤層の場合、密度を 2.8 ~ 3.3 g / cm³ に高める必要がある。また、負極合剤層の場合、密度を 1.1 ~ 1.6 g / cm³ に高める必要がある。ロールプレスにより緻密になった電極合剤層は、平滑な表面を有する。その後、電極合剤層の表面に、多孔膜の原料ペーストを塗布する。

40

【 0 0 1 7 】

多孔膜の原料ペーストは、無機フィラーと膜結着剤とを、分散媒と混合することにより調製される。分散媒は、無機フィラーを分散させるとともに、膜結着剤と均一に混ざるのであれば、特に限定なく用いることができる。分散媒は、膜結着剤を溶解させるものであることが好ましい。例えば、分散媒として N - メチル - 2 - ピロリドン、シクロヘキサ

50

ノン、メチルエチルケトンなどを用いることが好ましい。多孔膜の原料のペーストに含まれる不揮発成分の含有量は、25～70重量%とすることが好ましい。不揮発成分の含有量が少なすぎると、原料を十分に混合しても、均一な原料のペーストを得ることが困難になる。一方、不揮発成分の含有量が多すぎると、分散媒の量が少なすぎて、原料を混合することが困難になる。

【0018】

鏡面光沢度が10%以上となる多孔膜の原料ペーストを得るには、無機フィラーと膜結着剤と分散媒とを十分に混合する必要がある。混合手段としては、例えばミキサー、ニーダー、ビーズミルなどを用いることができる。

【0019】

多孔膜を形成する前に電極合剤の塗膜をロールプレスする理由を以下に述べる。

ロールプレスする前の電極合剤の塗膜は、空隙率が高く、塗膜表面の凹凸も大きい。ロールプレスする前の電極合剤の塗膜の密度は、正極合剤の場合には $1.5 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であり、負極合剤の場合には 0.8 g/cm^3 以上 1.1 g/cm^3 未満である。そのような塗膜の表面に多孔膜の原料ペーストを塗布するとすれば、原料ペーストが塗膜中に浸透してしまう。また、大きな凹凸を有する表面には、薄くて均一な厚さを有する多孔膜を形成することが困難である。さらに、緻密な電極合剤層を得るためには、電極合剤の塗膜を多孔膜とともにロールプレスしなければならない。その場合、多孔膜の密度が上昇して、空隙率は減少する。そのため、電池反応が多孔膜によって阻害されてしまう。

【0020】

一方、多孔膜を形成する前に電極合剤の塗膜をロールプレスする場合、平滑な表面を有する緻密な電極合剤層が得られる。そのような電極合剤層の表面であれば、多孔膜の原料ペーストを薄く塗布することが可能である。また、多孔膜を形成する前に、既に電極合剤層の密度が高められているため、多孔膜を有する極板をさらにロールプレスする必要はない。従って、多孔膜の空隙率は高いままで維持される。

【0021】

多孔膜において、無機フィラーと膜結着剤との合計に占める無機フィラーの含有率は、80重量%以上99重量%以下であることが好ましい。無機フィラーの含有率が、80重量%未満の場合、膜結着剤の量が過多となり、多孔膜の細孔構造の制御が困難になる。また、無機フィラーの含有率が、99重量%をこえると、膜結着剤の量が過少となり、多孔膜の極板表面に対する密着性が低下する。

【0022】

膜結着剤は、200未満の結晶融点を有さず、かつ200以上の熱変形開始温度および分解開始温度を有する樹脂材料からなることが好ましい。その理由は、内部短絡時の電池挙動を評価するための釘刺し試験において、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百を超える点にある。このような高温においては、200未満の結晶融点を有する樹脂材料や、200未満の熱変形開始温度および分解開始温度を有する樹脂材料は、過度の軟化や焼失を起こし、多孔膜を変形させることになる。

【0023】

膜結着剤を構成する樹脂材料は、少なくともゴム弾性を有するゴム性状高分子を含むことが好ましい。そのような膜結着剤を含む多孔膜は、耐衝撃性に優れるためである。多孔膜が柔軟性とともな耐衝撃性を有する場合、正極と負極とをセパレータを介して捲回する時に多孔膜が損傷する可能性は、さらに低くなる。

【0024】

膜結着剤を構成するゴム性状高分子としては、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子が、非結晶性で耐熱性が高い点で特に優れている。アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子の好ましい一例として、アクリロニトリルゴムもしくはその変性体を挙げることができる。また、商業入手可能なアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子としては、例えば日本ゼオン(株)製の「BM-720H(商品名)」などを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0025】

多孔膜に用いられる無機フィラーは、膜結着剤と同程度の耐熱性を有することが好ましく、200以上でも熱的に安定であることが望まれる。また、無機フィラーは、リチウムイオン二次電池の使用環境下で、電気化学的にも安定であることが望まれる。また、無機フィラーは、多孔膜の原料のペーストを調製するのに適した材料であることが望まれる。

【0026】

無機フィラーのBET比表面積は、極板群への非水電解液の含浸を容易にするとともに、電池性能を向上させる観点から、 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。また、無機フィラーの凝集を抑制し、多孔膜の原料のペーストの流動性を好適化する観点から、BET比表面積は大き過ぎず、例えば $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

10

【0027】

無機フィラーの平均粒径（個数基準のメディアン径）は、 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。複数種の無機フィラーを混合して用いてもよい。その場合、平均粒径の異なる無機フィラーを混合して用いることにより、緻密な多孔膜を得ることも可能である。

【0028】

以上のような観点から、無機フィラーとしては、無機酸化物が好ましく、例えばアルミナ（酸化アルミニウム）、チタニア（酸化チタン）、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、タルク、珪石等を好ましく用いることができる。特に、 α -アルミナを用いることが好ましい。

20

【0029】

正極は、正極芯材および正極芯材に担持された正極合剤層からなる。正極芯材としては、アルミニウム箔などが好ましく用いられる。正極合剤層は、一般に、正極活物質と、正極結着剤と、導電剤とを含んでいる。

【0030】

正極活物質としては、複合リチウム酸化物が好ましく用いられる。複合リチウム酸化物としては、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、マンガン酸リチウムの変性体、これらの酸化物のCo、MnもしくはNiの一部を他の遷移金属元素で置換したものなどが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。 LiMn_2O_4 などのMn系リチウム含有遷移金属酸化物は、特に、地球上に豊富に存在し、低価格である点で有望である。

30

【0031】

正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、変性アクリロニトリルゴム粒子（日本ゼオン（株）製の「BM-500B（商品名）」など）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるCMC、ポリエチレンオキシド（PEO）、変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製の「BM-720H（商品名）」など）などと組み合わせて用いることが好ましい。PVDFは、単一で、正極結着剤としての機能と、増粘剤としての機能とを有する。

40

【0032】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】

負極は、負極芯材および負極芯材に担持された負極合剤層からなる。負極芯材としては、銅箔やニッケル箔などが好ましく用いられる。負極合剤層は、一般に、負極活物質と、負極結着剤と、増粘剤とを含んでいる。

50

【0034】

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、石油コークス、炭素繊維、有機高分子焼成物などの炭素材料、酸化物、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種金属もしくは合金材料を用いることができる。

【0035】

負極結着剤としては、ゴム性状高分子が好ましく用いられる。ゴム性状高分子としては、スチレン単位およびブタジエン単位含むものが好ましく用いられる。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、SBRの変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。ゴム性状高分子は、粒子状を呈するため、活物質粒子同士を点接着することができる。従って、空隙率が高くてリチウムイオン受入れ性に優れた負極合剤層が得られる。

10

【0036】

負極増粘剤としては、水溶性高分子が好ましく用いられる。セルロース系樹脂が好ましく、特にカルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

【0037】

非水電解液としては、リチウム塩を溶質として溶解する非水溶媒を用いることが好ましい。リチウム塩としては、6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)などを用いることが好ましい。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などを用いることが好ましい。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。非水溶媒に溶解する溶質濃度は、一般に0.5~2mol/Lである。

20

【0038】

電池の過充電時の安定性を向上させるために、極板上に良好な皮膜を形成させる添加剤を非水電解液と混合することが好ましい。このような添加剤としては、ビニレンカーボネート(VC)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、VCやCHBの変性体などを用いることができる。

【0039】

セパレータは、リチウムイオン二次電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されない。ポリオレフィン樹脂からなる微多孔性シートをセパレータとして用いることが一般的である。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。微多孔性シートは、1種のポリオレフィン樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン樹脂からなる多層膜であってもよい。セパレータの厚さは8~30μmであることが好ましい。

30

【実施例】

【0040】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

《実施例1~3、比較例1~3》

40

【0041】

(a) 正極の作製

コバルト酸リチウム3kgと、正極結着剤としての呉羽化学(株)製のPVDF「#1320(商品名)」(PVDFを12重量%含むN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液)1kgと、アセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを正極芯材である15μm厚のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後ロールプレスして、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および正極合剤層からなる極板の厚みを160μmに制御した。その後、円筒型電池(品番18650)の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極のフープを得た。

50

【0042】

(b) 負極の作製

人造黒鉛 3 kg と、負極結着剤としての日本ゼオン(株)製の BM-400B (スチレン-ブタジエン共重合体(ゴム粒子)を 40 重量%含む水性分散液) 75 g と、増粘剤としての CMC 30 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを負極芯材である 10 μm 厚の銅箔の両面に塗布し、乾燥した。乾燥後の塗膜の密度は約 0.9 g/cm³ であった。その後、塗膜をロールプレスして、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および負極合剤層からなる極板の厚みを 180 μm に制御した。ロールプレス後の負極合剤層の密度は 1.4 g/cm³ であった。その後、円筒型電池(品番 18650)の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、負極のフープを得た。

10

【0043】

(c) 多孔膜の原料ペーストの調製

無機フィラーとしての住友化学工業(株)製のメディアン径 0.3 μm の - アルミナ「AKP50(商品名)」を 94 重量部と、膜結着剤を 6 重量部と、適量の NMP とを、ビーズミル((株)シンマルエンタープライズ製の KDC-PAILO-T-A 型)にて攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。膜結着剤としては、日本ゼオン(株)製のアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を 8 重量%含む NMP 溶液「BM-720H(商品名)」を用いた。上記重量割合は、BM-720H 中の、ゴム性状高分子の重量で計算した。多孔膜の原料ペーストに含まれる不揮発性成分は 40 重量%(NMP は 60 重量%

20

【0044】

ビーズミルによる攪拌時間が 60 分である原料ペーストを実施例 1、90 分である原料ペーストを実施例 2、120 分である原料ペーストを実施例 3 に係る原料ペーストとした。また、ビーズミルによる攪拌時間が 30 分である原料ペーストを比較例 1、10 分である原料ペーストを比較例 2、5 分である原料ペーストを比較例 3 に係る原料ペーストとした。

【0045】

(d) 多孔膜の形成

多孔膜の原料ペーストを、負極の両面の負極合剤層上にコンマコートで塗布し、乾燥して、負極に接着された片面あたりの厚さ 6 μm の多孔膜を形成した。

30

以下に、AKP50(-アルミナ)の物性を示す。

- 1 BET 比表面積：約 10 m²/g
- 2 耐熱性：250 以上

なお、-アルミナの耐熱性は 250 以上であることが知られている。

【0046】

以下に、BM-720H(アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子)の物性を示す。

- 1 結晶融点：なし(非結晶性)
- 2 分解開始温度：320
- 3 熱変形開始温度：320

40

【0047】

以下に、無機フィラーの物性評価法を示す。

[1] BET 比表面積

BET 比表面積の測定は、直読式比表面積測定装置を用いて、BET 一点法に基づいて実施した。まず、0.5 ~ 1 g の無機フィラーの試料をガラスセルに入れ、窒素とヘリウムの混合キャリアガス(体積比 N₂ : He = 30 : 70)流通下で、250 で 20 ~ 30 分間クリーニングを実施した。次いで、液体窒素で無機フィラーの試料を冷却しながら、キャリアガス中の N₂ を吸着させた。その後、無機フィラーの試料を室温まで昇温させ、N₂ の脱着量を熱伝導型検出器で検出し、脱着量に対応する表面積と測定後の試料質量

50

とから、比表面積を算出した。算出には、ユアサイオニクス(株)製の「NOVA 2000(商品名)」を用いた。

【0048】

[2] 耐熱性

無機フィラーの試料の示差走査熱量測定(DSC: differential scanning calorimetry)および熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA: thermogravimetry-differential thermal analysis)を行い、DSC測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度により耐熱性を評価した。

【0049】

以下に、膜結着剤の物性評価法を示す。

10

[1] 膜結着剤の結晶融点もしくは分解開始温度

膜結着剤の試料のDSC測定およびTG-DTA測定を行い、DSC測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度を、結晶融点もしくは分解開始温度とした。

【0050】

[2] 膜結着剤の熱変形開始温度

熱膨張測定装置(理学電機(株)製の「8141H(商品名)」)により、膜結着剤の試料の熱膨張測定を行い、寸法変化が初期の10%になった温度を熱変形開始温度とした。

【0051】

20

(e) 非水電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)と、メチルエチルカーボネート(MEC)とを、体積比2:3:3で含む混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解し、さらにビニレンカーボネート(VC)を3重量%添加して、非水電解液を調製した。

【0052】

(f) 電池の作製

上述の正極、負極および非水電解液を用いて、品番18650の円筒型電池を作製した。

まず、正極と負極を、それぞれ所定の長さで切断した。正極芯材には、正極リードの一端を接続した。また、負極芯材には、負極リードの一端を接続した。その後、正極と負極とを、厚さ10μmのポリエチレン樹脂製微多孔性シートからなるセパレータを介して、捲回し、柱状の極板群を構成した。極板群の中心において極板が形成する円筒の半径は1.5mmとした。極板群の外周はセパレータで介装した。この極板群を、上部絶縁リングおよび下部絶縁リングで挟まれた状態で、電池缶の内空間に収容した。次いで、上記の非水電解液を5.5g秤量して、電池缶内に注液し、極板群に含浸させた。正極リードの他端は電池蓋62の裏面に溶接した。また、負極リードの他端は電池缶の内底面に溶接した。最後に電池缶の開口を、周縁に絶縁パッキングが配された電池蓋で塞いだ。こうして、円筒型のリチウムイオン二次電池を完成した。

30

【0053】

40

得られた電池について、以下の評価を行った。

[評価]

(鏡面光沢度)

負極合剤層の表面で乾燥させた後の多孔膜の表面における入射角および受光角が85度の場合の鏡面光沢度を、光沢度計(日本電色(株)製のPG-1型)を用いて測定した。多孔膜の鏡面光沢度は、多孔膜の柔軟性の指標となる。ここで用いた光沢度計は、JIS-Z8741およびJIS-K5400に規定される規格を満たすものである。なお、多孔膜の鏡面光沢度を測定する前に、多孔膜を80℃で1時間以上真空乾燥させ、NMPを完全に揮発させた。

【0054】

50

(多孔膜の柔軟性)

負極合剤層の表面に多孔膜が接着した負極を、多孔膜を外側にして、半径1.5mmの固定された丸棒に一重に巻き付け、負極の両端を同時に一点で固定した。そして、固定された負極両端部に対して、鉛直下方に300gの荷重を印加した。この状態で、多孔膜の屈曲部の表面を、倍率100倍の顕微鏡で観察した。多孔膜にひび割れが無い場合には“ ”、微小なひび割れが有る場合には“NG”を表1に示す。

【0055】

(短絡不良発生率)

柱状の極板群について、正極と負極との間の電気抵抗を抵抗計(テスター)で測定した。抵抗値が30M以上の極板群を良品と判定し、30M未満の極板群を不良品と判定した。同じ種類の極板群をそれぞれ100個ずつ作製し、不良品数nを求め、100個中の不良品発生数を“ $n/100$ ”で表1に示す。

【0056】

【表 1】

	膜結着剤	アルミナ (重量%)	膜結着剤 (重量%)	ビーズミル 攪拌時間 (分)	鏡面光沢度 (%)	多孔膜の 柔軟性	不良品 発生数
実施例 1	BM720H	94	6	60	10.2	○	0/100
実施例 2	BM720H	94	6	90	12.0	○	0/100
実施例 3	BM720H	94	6	120	13.1	○	0/100
比較例 1	BM720H	94	6	30	5.0	NG	2/100
比較例 2	BM720H	94	6	10	2.0	NG	5/100
比較例 3	BM720H	94	6	5	0.5	NG	10/100

10

20

30

40

50

【0057】

表 1 から明らかなように、多孔膜の鏡面光沢度が 10% 以上である実施例 1 ~ 3 では、多孔膜の柔軟性が良好であり、極板群の不良品発生率も 0 であった。一方、多孔膜の鏡面光沢度が 10% 未満である比較例 1 ~ 3 では、無機フィラーと膜結着剤との混合が不十分であるため、多孔膜の柔軟性が不足しており、極板群の不良品発生率が高かった。また、鏡面光沢度の小さい多孔膜を用いた場合ほど、極板群の不良品発生率が高かった。比較例では、多孔膜中における無機フィラーの分散状態が不十分であり、多孔膜が屈曲すると多孔膜内に発生する応力を均一に分散できないため、ひび割れが起こると考えられる。

【 0 0 5 8 】

《 実施例 4 》

負極の両面の負極合剤層上に形成する多孔膜の厚さを、片面あたり $3\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ および $20\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製した。なお、多孔膜の厚さが $10\ \mu\text{m}$ をこえる極板群については、品番 18650 の電池缶に挿入できなかつたため、電池の完成は行わなかつた。いずれの厚さの多孔膜も、定常的に連続して負極合剤層上に形成することができた。また、いずれの厚さの多孔膜も、鏡面光沢度は 10% をこえていた。

【 0 0 5 9 】

得られた電池について、以下の評価を行った。

10

[評価]

(多孔膜の形成)

負極合剤層の表面に連続した多孔膜を形成できるか否かを観察した。多孔膜が途切れたり、膜が形成できなかつた場合には“NG”、連続した多孔膜を形成できた場合には“ ”を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

(電池容量)

正極活物質 $1\ \text{g}$ あたりの容量を $142\ \text{mAh}$ として、極板群に含まれる正極活物質の重量から電池の設計容量を算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

(サイクル寿命)

完成した電池に対し、2度の予備充放電を行い、 45°C 環境下で7日間保存した。その後、 20°C 環境下で、以下のパターンの充放電を300回繰り返した。初回の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の割合を表 2 に示す。

20

定電流充電： $1400\ \text{mA}$ (終止電圧 $4.2\ \text{V}$)

定電圧充電： $4.2\ \text{V}$ (終止電流 $100\ \text{mA}$)

定電流放電： $2000\ \text{mA}$ (終止電圧 $3\ \text{V}$)

【 0 0 6 2 】

(釘刺し安全性)

完成した電池に対し、2度の予備充放電を行い、 45°C 環境下で7日間保存した。その後、 20°C 環境下で、以下の充電を行った。

30

定電流充電： $1400\ \text{mA}$ (終止電圧 $4.25\ \text{V}$)

定電圧充電： $4.25\ \text{V}$ (終止電流 $100\ \text{mA}$)

充電後の電池に対して、その側面から、 $2.7\ \text{mm}$ 径の鉄製丸釘を、 20°C 環境下で、 $5\ \text{mm}/\text{秒}$ の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における90秒後の到達温度が 70°C 以下である場合には“ ”を、 70°C をこえた場合には“NG”を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

実施例 4 の各電池についても、多孔膜の鏡面光沢度を、上記と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 6 4 】

【表 2】

多孔膜 厚さ (μm)	実施例 4					比較例 4				
	負極ロールプレスあり					負極ロールプレスなし				
	多孔膜の 形成	鏡面 光沢度 (%)	設計容量 (mAh)	サイクル寿命 (%)	釘刺し 安全性	多孔膜の 形成	鏡面 光沢度 (%)	設計容量 (mAh)	サイクル寿命 (%)	釘刺し 安全性
3	○	10.2	2000	93	○	NG	-*	1960	88	NG
5	○	10.1	2000	92	○	NG	-*	1940	86	NG
7	○	10.2	2000	90	○	NG	-*	1930	83	NG
10	○	10.1	2000	90	○	NG	-*	1930	80	NG
15	○	10.2	-	-	-	○	8.5	-	-	-
20	○	10.3	-	-	-	○	9.1	-	-	-

*鏡面光沢度：測定不可

【0065】

《比較例 4》

負極の作製工程において、負極芯材上に形成した乾燥後の塗膜（密度約 0.9 g/cm^3 ）のロールプレスを行わなかったこと以外、実施例 4 と同様の電池を作製し、同様に評価した。すなわち、密度約 0.9 g/cm^3 の負極合剤の塗膜上に、片面あたり $3 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $7 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m}$ および $20 \mu\text{m}$ の多孔膜を形成することを試みた。なお、ロールプレスを行わない場合には、負極合剤層が嵩高くなるため、電池の設計容量を、形成しようとする多孔膜の厚さに応じて変更した。

10

20

30

40

50

【0066】

10 μm 以下の多孔膜を形成しようとした場合、多孔膜の原料ペーストが負極合剤の塗膜中に染み込んでしまう現象が起きたため、連続した多孔膜を形成することはできなかった。一方、多孔膜の厚さが15 μm 以上の場合には、連続した多孔膜を形成することはできたが、多孔膜の鏡面光沢度が10%を下回った。ここでも多孔膜の厚さが10 μm をこえる極板群については、電池の完成は行わなかった。評価結果を表2に示す。

【0067】

表2から明らかのように、ロールプレスを経た負極合剤層上に多孔膜を形成した場合（実施例4）には、10 μm 以下の薄くて均一な多孔膜を形成可能であったため、良好な評価結果が得られた。一方、ロールプレスを経ていない密度の低い合剤の塗膜上に多孔膜を形成した場合（比較例4）には、10 μm 以下の均一な塗布を形成できず、多孔膜が十分に厚い場合でも、鏡面光沢度が不十分となった。

10

【産業上の利用可能性】

【0068】

現在、各種用途において、リチウムイオン二次電池の安全性規格が厳しくなりつつある。そのような状況にあつて、本発明は、極めて高度な安全性を要するリチウムイオン二次電池の提供を可能とするものである。本発明によれば、高度な安全性の確保に必要となる多孔膜を、薄く均一で柔軟性に優れたものとしてでき、多孔膜の存在に起因する電池特性の低下も抑制される。

【図面の簡単な説明】

20

【0069】

【図1】円筒型のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面図である。

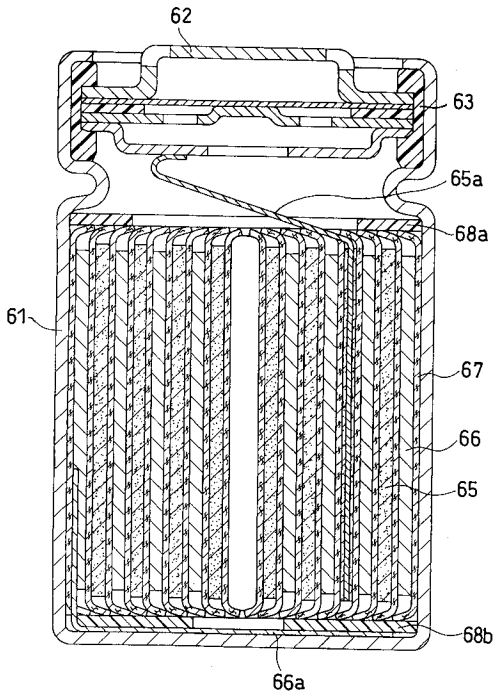
【符号の説明】

【0070】

- 61 電池缶
- 62 電池蓋
- 63 絶縁パッキン
- 65 正極
- 65 a 正極リード
- 66 負極
- 66 a 負極リード
- 67 セパレータ
- 68 a 上部絶縁リング
- 68 b 下部絶縁リング

30

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB02 BB11 BB12 BB20 CC04 EE01 EE21 EE32 HH00
HH01 HH03