

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4986629号
(P4986629)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 O 1

H O 1 M 10/0587 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 8

H O 1 M 10/0566 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 1

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 O 2

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 Z

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-547668 (P2006-547668)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月28日 (2005. 9. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/017892
 (87) 国際公開番号 W02006/061940
 (87) 国際公開日 平成18年6月15日 (2006. 6. 15)
 審査請求日 平成20年6月11日 (2008. 6. 11)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-357851 (P2004-357851)
 (32) 優先日 平成16年12月10日 (2004. 12. 10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (72) 発明者 井上 薫
 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 福本 友祐
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 審査官 瀧 恭子

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方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合リチウム酸化物を含む正極、
 リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料を含む負極、
 前記正極と負極とを隔離し、かつ主にポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜であるセパレータ、
 非水電解液、並びに
 前記負極の表面に形成された多孔膜を具備し、
 前記正極、負極およびセパレータが捲回されて電極群を構成し、
 前記負極は、負極活物質および結着剤を含む負極合剤層を含み、
 前記負極合剤層の前記結着剤が、スチレンブタジエン共重合体またはその変性体であり、

10

、
 (a) 前記多孔膜は無機化合物粒子および樹脂結着剤を含み、
 (b) 前記多孔膜の樹脂結着剤はポリフッ化ビニリデンであり、
 (c) 前記ポリフッ化ビニリデンは、8 w t % の N - メチル - 2 - ピロリドン溶液の 2 5
 における粘度が 6 0 0 ~ 2 4 0 0 m P a ・ s であり、
 (d) 前記多孔膜中のポリフッ化ビニリデンの量は、前記無機化合物粒子 1 0 0 重量部当
 たり 1 ~ 1 0 重量部である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

正極、負極、および前記正極と負極とを隔離し、かつ主にポリオレフィン樹脂からなる

20

微多孔膜であるセパレータが捲回された電極群を具備し、

前記負極が、無機化合物粒子およびポリフッ化ビニリデンを含む多孔膜を表面に具備し

、
前記ポリフッ化ビニリデンは、8 w t %のN - メチル - 2 - ピロリドン溶液の25に
おける粘度が600 ~ 2400 m P a ・ sであり、

前記多孔膜中のポリフッ化ビニリデンの量は、前記無機化合物粒子100重量部当たり
1 ~ 10重量部である、リチウムイオン二次電池の製造方法であって、

(a) 少なくとも負極活物質、スチレンブタジエン共重合体またはその変性体からなる結
着剤、前記結着剤の溶媒または分散媒、および増粘剤としてカルボキシメチルセルロース
を含むペーストを作製する工程、

(b) 前記ペーストを、集電体の金属箔に塗布し、乾燥し、圧延した後、140 ~ 250
の温度で熱処理する工程、および

(c) 前記工程後の負極上に、無機化合物粒子およびポリフッ化ビニリデンを含む多孔膜
を形成する工程

を具備するリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項3】

前記多孔膜を形成する工程が、無機化合物粒子、ポリフッ化ビニリデン、およびポリフ
ッ化ビニリデンを溶解する極性溶媒を混合して多孔膜用ペーストを調製する工程、および

前記多孔膜用ペーストを負極の表面に塗布し、乾燥する工程を具備する請求項2記載の
リチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関す
るものである。より詳しくは、本発明は、密着性に優れた多孔膜を表面に有する電極を備
えるリチウムイオン二次電池およびその負極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、その容量および放電電圧の高さから、各種ポータブル機器
の電源として用途が広がりつつある。この電池は、正極と負極との間に両電極を電氣的に
絶縁する役目をもつセパレータを備えている。前記セパレータとしては、主にポレオレフ
ィン樹脂からなる微多孔膜が用いられている。

しかしながら、ポリオレフィン樹脂からなるセパレータは、その耐熱温度が120 ~ 1
60 程度であり、耐熱性が不十分である。そのため、電池が内部短絡したり、釘のよう
な鋭利な形状の突起物が電池を貫いたりしたとき、電池が異常な高温状態になるという問
題がある。すなわち、内部短絡が発生すると、短絡反応熱によりセパレータが収縮して短
絡部が拡大し、さらに多大な反応熱が発生するのである。

【0003】

そこで、上記の問題を解決するため、正極および負極の少なくとも一方の表面に、アル
ミナなどの無機化合物の粉末と樹脂結着剤とからなる多孔膜を形成する方法が提案されて
いる(例えば、特許文献1)。また、前記の多孔膜に用いる樹脂結着剤であるポリフッ化
ビニリデンの機械的強度を向上させる提案もなされている(例えば、特許文献2)。

【0004】

しかしながら、前記の多孔膜を有する電極を捲回して電極群を作製した場合、多孔膜が
硬いために、多孔膜は電極の合剤層とともに電極から剥離し、脱落するという問題があっ
た。また、特許文献2に開示されている技術を単純に用いても、上述した問題は解決され
ない。

【特許文献1】特開平07 - 220759号公報

【特許文献2】特開平07 - 173323号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記問題を解決するもので、多孔膜の密着性を向上させることにより、電極を捲回して電極群を製造する工程における、多孔膜や合剤層の脱落を低減し、高い安全性と優れた放電特性とを備えたりチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、複合リチウム酸化物を含む正極、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料を含む負極、正極と負極とを隔離し、かつ主にポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜であるセパレータ、非水電解液、並びに前記負極の表面に形成された多孔膜を具備し

10

、前記正極、負極およびセパレータが捲回されて電極群を構成し、

- (a) 前記多孔膜は無機化合物粒子および樹脂結着剤を含み、
 - (b) 前記多孔膜の樹脂結着剤はポリフッ化ビニリデンであり、
 - (c) 前記ポリフッ化ビニリデンは、8 w t %のN - メチル - 2 - ピロリドン溶液の25における粘度が600 ~ 2400 m P a ・ sであり、
 - (d) 前記多孔膜中のポリフッ化ビニリデンの量は、前記無機化合物粒子100重量部当たり1 ~ 10重量部である、
- リチウムイオン二次電池を提供する。

【0007】

20

前記負極は、負極活物質および結着剤を含む負極合剤層を含み、前記負極合剤層の前記結着剤は、スチレンブタジエン共重合体またはその変性体である。

【0008】

本発明は、また、上記の電極群を具備するリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

- (a) 少なくとも負極活物質、スチレンブタジエン共重合体またはその変性体からなる結着剤、前記結着剤の溶媒または分散媒、および増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを含むペーストを作製する工程、
 - (b) 前記ペーストを、集電体の金属箔に塗布し、乾燥し、圧延した後、140 ~ 250の温度で熱処理する工程、および
 - (c) 前記工程後の負極上に、無機化合物粒子およびポリフッ化ビニリデンを含む多孔膜を形成する工程
- を具備するリチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、多孔膜の作用により、リチウムイオン二次電池の内部短絡に対する安全性を向上させるとともに、多孔膜の密着性を上げることにより、電極合剤の脱落をも低減し、放電特性に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

40

本発明は、複合リチウム酸化物を含む正極、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料を含む負極、セパレータ、非水電解液、並びに前記正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に形成された多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池に関するものであり、特に、前記多孔膜の改良に関する。

【0011】

本発明の多孔膜は、無機化合物粒子と樹脂結着剤とを必須構成要素とする。この多孔膜は、無機化合物粒子間の空隙をリチウムイオンの通り道として確保しやすいため、樹脂のみで構成される多孔膜と比較して、放電特性を維持しやすい。

本発明の多孔膜は、その樹脂結着剤がポリフッ化ビニリデンであり、8 w t %のN - メチル - 2 - ピロリドン溶液の25における粘度が600 ~ 2400 m P a ・ sであり、

50

前記多孔膜中のポリフッ化ビニリデンの量は、前記無機化合物粒子 100 重量部当たり 1 ~ 10 重量部である。

【0012】

ポリフッ化ビニリデンの有機溶媒溶液の粘度は、ポリフッ化ビニリデンの分子量を示す尺度であり、一般に分子量が大きいほど粘度が高く、樹脂としての柔軟性は減少する。

本発明者らは、正極、負極および両電極を隔離するセパレータを渦巻き状に捲回して捲回型電極群を構成する際に、電極の表面に形成した多孔膜が電極表面から剥離する現象を詳細に調べた結果、多孔膜の結着剤であるポリフッ化ビニリデン（以下 P V D F で表す）の前記粘度が高く、したがって分子量が大きく、柔軟性に欠けるものの方が、粘度の低いものに比べて、電極の表面から離脱しにくいことを見出した。

10

【0013】

従来、P V D F は、リチウムイオン二次電池の電極合剤の結着剤としても検討されていた。すなわち、金属箔からなる集電体の表面に、正極活物質、導電剤および結着剤を含む合剤用ペーストを塗着し、乾燥して合剤層を形成する際の結着剤として検討されていた。リチウムイオン二次電池、例えば、直径 15 ~ 30 mm の一般的な円筒形電池では、巻き始め部分は、直径 3 ~ 5 mm の巻き芯に巻き付けて捲回される。その際、特に、巻き始め部分で、かつ電極の外側に位置する合剤層は、柔軟性に欠けると、合剤層に欠けや亀裂が入り、合剤が脱落する。そのような合剤層の結着剤としての P V D F は、分子量が大きく、柔軟性に欠けるものは不適当とされていた。

【0014】

20

ところが、電極の表面に形成する多孔膜の場合は、その厚みが合剤層に比べてかなり薄いので、分子量が大きく、柔軟性に欠け、したがって電極を捲回したとき、亀裂が生じた方が好都合であることがわかった。多孔膜は、アルミナのような無機化合物の粒子をフィラーとして含み、結着剤の P V D F は前記粒子同士を接着するとともに粒子を電極表面に接着する役目を果たしている。電極が捲回されるとき、電極の外側の合剤層を被覆する多孔膜には、捲回方向に平行な方向に引っ張り力が生じ、多孔膜の表面に不規則に微小な亀裂が多数生じる。このとき、膜の裏面側は、電極に接着されており、亀裂のために結着剤との接合が解かれた一部の粒子は脱落することはあっても、大部分は結着剤と部分的につながっている。そのため、粒子を含む結着剤の、ある大きさの領域の全体が電極の表面から脱落することはない。また、電極の内側の合剤層を被覆する多孔膜は、捲回時に圧縮力を受けるが、微小な多数の亀裂の部分でこれを吸収するので、多孔膜の剥離や脱落を抑制することができる。

30

【0015】

一方、柔軟性に優れた P V D F を用いた場合は、電極の捲回時に、電極の外側の合剤層を被覆する多孔膜に、捲回方向に平行な方向に引っ張り力が働くと、多孔膜を形成する粒子と P V D F が相互に接合されたまま伸びるので、膜と電極との接合がゆるみ、ある大きさの領域が電極から剥離したり、大きな亀裂が入って合剤層の露出部が大きくなったりする。また、電極の内側の合剤層を被覆する多孔膜は、捲回時に圧縮力を受けたとき、膜と電極との接合がゆるんで電極から剥離する。

【0016】

40

以上のような現象に鑑み、本発明は、一見不利と考えられる、柔軟性に欠ける P V D F を結着剤に利用することにより、電極の捲回に耐え得る、密着性に優れた多孔膜を電極上に形成するのである。

本発明では、上記のように、多孔膜に微小な亀裂が生じることにより、捲回時に多孔膜が剥離したり大きな亀裂を生じたりするのを抑制する。したがって、多孔膜の厚みは、0.5 ~ 20 μm の範囲が好ましい。厚すぎると、捲回時に生じる亀裂により脱落する部分が大きくなる。また、薄すぎると、多孔膜としての役割を果たせない。この多孔膜を適用する電極の合剤層の厚みは、電極の片面当たり 40 ~ 150 μm の範囲が好ましい。

【0017】

本発明では、P V D F の分子量の尺度としての溶液の粘度は、N - メチル - 2 - ピロリ

50

ドン（以下NMPで表す）溶液（濃度 $8 \pm 0.2 \text{ wt} \%$ ）の25における粘度で選定することとした。粘度は、回転式のB型粘度計で測定するのがよい。

【0018】

前記溶液の粘度が小さいPVDFは、多孔膜を形成するための塗料の粘度が低くなる。そのため、均一な膜を形成するための塗布作業に困難を伴う。したがって、得られる膜の密着性が低い。一方、前記溶液の粘度が大きいPVDFは、結着剤としての密着性は高くなるが、塗料の調製が困難となる。

本発明者らは、前記溶液の粘度と得られる多孔膜の物性とを検討した結果、電極の捲回に耐え得る密着性を有する多孔膜を得るには、 $600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のものが好ましいことを見出した。ただし、 $2400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えるような分子量の非常に大きいPVDFは、NMPなどの有機溶剤に溶けにくいいため、完全に溶かすためには溶剤を多量に用いざるを得ず、塗料の粘度を適正值に調整することが難しい。したがって、そのような分子量の非常に大きいPVDFは好ましくない。

【0019】

PVDFを選択するための尺度となる粘度は、PVDFのNMP溶液により求めているが、多孔膜を形成するための塗料の調製に用いる溶媒は、NMPが最も好ましいものであるが、これに限られるものではない。例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサンのような極性溶媒を用いることができる。

【0020】

多孔膜を形成するためのPVDFの添加割合は、無機化合物粒子100重量部当たり1～10重量部が好ましい。無機化合物粒子を含む多孔膜においては、電極捲回時に応力がかかったとき、粒子の動きやすさ、すなわち、粉体の流動性が多孔膜の密着性に大きく影響する。粉体の流動性を膜の微小な亀裂により吸収するにも、PVDFの割合が過剰になると、大きな亀裂が発生し、その結果脱落量が多くなる。本発明者らは、そのような事実を見出し、PVDFの添加割合の上限値を、無機化合物粒子100重量部当たり10重量部とする。また、PVDFの添加割合が極度に少量であると、多孔膜自体の密着性が顕著に低下する。よってPVDFの添加割合の下限値を、無機化合物粒子100重量部当たり1重量部とする。

【0021】

ここに用いる無機化合物粒子としては、電氣的に絶縁体であり、耐熱性を有することが求められる。その理由は、電池がなんらかの外的要因で内部短絡して発熱した場合においても、無機化合物粒子が有する耐熱性によって、短絡部の拡大による電池の過熱を防止することができるからである。無機化合物粒子は、耐熱性に加えて、リチウムイオン二次電池の電位窓内における電気化学的安定性が求められる。これらの条件を満たす無機化合物として、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアといった材料が挙げられる。

【0022】

上述した無機化合物粒子、PVDF、およびPVDFを溶解する極性有機溶剤により、多孔膜用ペーストが作製される。この多孔膜用ペーストを、正極および負極の少なくとも一方の電極上に塗布し、乾燥することにより、多孔膜が形成される。この多孔膜を形成させる電極は、正極および負極のいずれでもよいが、負極の幅を正極のそれに比べて大きくするというリチウムイオン二次電池特有の構成条件を鑑みると、負極上に設ける方が、耐短絡性を向上させる観点から好ましい。

【0023】

負極上に本発明の多孔膜を形成させる場合、前駆体である多孔膜用ペーストは、NMPを代表とする極性溶剤にて調製される。多孔膜を形成する負極合剤層中に、この極性溶剤に可溶あるいは膨潤しやすい材料が含まれていると、イオン伝導性を担う負極合剤層内の空孔が目詰まりし、放電特性が低下する。よって、多孔膜の下地である負極合剤層中に含まれる結着剤には、極性溶剤に不溶、かつ膨潤しにくく、少量で結着効果を発現できるスチレンブタジエンゴム（SBR）またはその変性体を選択するのが好ましい。

【0024】

SBRの変性体として特に好ましいのは、日本ゼオン製BM-400B(商品名)に代表される、コアシェル型変性体である。この材料は、コア部に形状保持のための硬い成分を、シェル部に結着性発現のための柔らかく粘着性の高い成分を配した機能材料である。この材料を用いることにより、通常のSBRを用いた場合の約半分の添加量で同等の結着性を負極合剤層に持たせることができる。

【0025】

本発明の好ましい実施の形態においては、負極は、次のようにして作製される。まず、負極合剤の材料、少なくとも負極活物質および結着剤に、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩(以下CMCで表す)を添加して負極合剤用ペーストを作製する。この負極合剤用ペーストを集電体の金属箔に塗布し、乾燥し、圧延する。次いで、140~250 で熱処理を行う。その後、負極の表面に多孔膜を形成する。

10

【0026】

このようにして負極を作製することにより、負極の生産性と電池の放電特性との両立が図れる。具体的には、CMCを添加することにより、ペーストの安定性が増して、生産性(負極の歩留)を向上させる一方、前記の熱処理により、造膜作用の大きいCMCを焼失させることにより、CMCが負極活物質を過剰に覆うことを回避し、放電特性を維持することができる。前記の熱処理温度については、140 未満ではCMCの炭化および揮発が不十分であり、250 を超えると負極結着剤が変質することにより密着性が低下する。よって上述した熱処理は、140~250 で行うことが望ましい。

【0027】

20

電極の表面に形成する多孔膜の厚みは特に限定されないが、安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の容量を確保する観点から、0.5~20 μm であることが好ましい。また、セパレータの厚さと多孔膜の厚さとの総和は、15~30 μm が好ましい。

【0028】

本発明のリチウムイオン二次電池に適した構成要素を以下に記す。

正極は、少なくとも正極活物質と結着剤と導電剤とを具備する。

正極活物質としては、リチウム複合酸化物を挙げることができる。リチウム複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムのような他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、例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ もある。

30

【0029】

正極に用いる結着剤は特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEで表す)、日本ゼオン製BM-500B(商品名)に代表される変性アクリロニトリルゴム粒子、PVDFなどを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層形成用ペーストの増粘剤となるCMC、ポリエチレンオキシド、PVDFなどと組み合わせる用いることが好ましい。PVDFは単一で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。

40

【0030】

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、各種黒鉛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る用いてもよい。

【0031】

負極は、少なくとも負極活物質と結着剤を含む。負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。結着剤は、上述のようにSBRまたはこれをポリアクリル酸で変性したものが最も好ましいが、他にPVDFやポリエチレン微粒子などを用いることができる。

【0032】

上述した正負極をセパレータを介して捲回することにより電極群が構成される。なおセ

50

パレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微多孔膜が用いられる。

正極、負極およびセパレータを含む電極群を、有底の金属製電池ケースに挿入し、非水電解液を注入し、電池ケースの開口部を封口することにより、本発明のリチウムイオン二次電池が構成される。

【0033】

ここで非水電解液は、非水溶媒および溶質から構成される。溶質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 などの各種リチウム塩を用いることができる。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどを用いることが好ましいが、これらに限定されない。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のが好ましい。また、添加剤としては、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、それらの変性体などを用いることもできる。

10

【0034】

本発明によるリチウムイオン二次電池の電極群の例を図1および図2に示す。図1は、渦巻状に捲回された電極群の巻きはじめ部分の横断面図である。10は、正極集電体11およびその両面に担持された正極合剤層13からなる正極を表す。負極20は、負極集電体22およびその両面に担持された負極合剤層24からなり、各合剤層の表面には多孔膜40が形成されている。上記の正極10および負極20は間にセパレータ30を挟んで渦巻き状に捲回される。

【0035】

20

図2は、正極10および負極20の巻きはじめ側に、集電体11および22の端部11aおよび22aがそれぞれ露出している例を示している。これらの集電体の露出部11aおよび22aには、図示しないが、それぞれ正極リードおよび負極リードが溶接される。このように電極の端部に集電体の露出部が存在する場合には、その露出部に臨む合剤層の端部付近で短絡が生じやすい。したがって、そのような短絡を生じやすい部位に、多孔膜を形成するのが好ましい。図2の例では、正極合剤層13の端部13aとセパレータ30を介して対向する負極20の表面にある多孔膜40の部分40aが、前記のような短絡の防止に寄与している。場合によっては、多孔膜の部分40aがさらに集電体22aの表面にまで伸びていてもよい。図では、負極合剤の全表面に多孔膜を有する例を示しているが、正極合剤の端部13aに対向する部分40aのみに多孔膜を形成してもよい。また、図では、負極側に多孔膜を形成したが、代わりに正極側に形成してもよい。

30

以下に本発明の実施例を説明する。

【0036】

実施例1

人造黒鉛2kg、SBR変性体の水分散液（日本ゼオン（株）製BM-400B、固形分40重量%）75g、CMC30gおよび適量の水を双腕式練合機にて攪拌し、負極ペーストを作製した。このペーストを10μm厚の銅箔の両面に塗布し、乾燥し、総厚が180μmとなるように圧延して、負極リールを得た。得られた負極リールを大気中110で6時間乾燥した。

【0037】

40

次いで、前記負極リール上に、以下の方法で多孔膜を形成した。

多孔膜の材料には、平均粒子径が0.5μmのアルミナ粉末、および、樹脂結着剤として、PVDFのNMP溶液を4種類（呉羽化学工業（株）製の#1120、#1320、#1710、および#7208）用いた。これらの溶液は、適宜NMPにより希釈して濃度をそれぞれ8.0wt%にして前記溶液の粘度を25において測定した。粘度測定には、B型粘度計を用い、6号ロータの20rpmで測定した。これら4種類のPVDF溶液の所定量、前記アルミナ粉末950g、および適量のNMPを双腕式練合機にて攪拌して、粘度が50～100mPa・sに調整された4種類の多孔膜用ペースト1A、1B、1C、および1Dを作製した。PVDF溶液の所定量は、PVDFの量がアルミナ粉末の100重量部当たり、それぞれ1Aで7重量部、1Bで6重量部、1Cで4重量部、1D

50

で 1.5 重量部とした。ここで、P V D F 溶液の所定量は、あらかじめ予備実験により求めた、接着強度が $7 \text{ N} / \text{m}^2$ の多孔膜を与える量である。

【 0 0 3 8 】

次いで、上記の負極リールの両面に、厚さ $5 \mu\text{m}$ となるように、多孔膜用ペースト 1 A、1 B、1 C、または 1 D を塗布および乾燥して、4 種類の負極リール 1 A、1 B、1 C、および 1 D を得た。

さらに、前記多孔膜用ペーストを、厚み $20 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に、厚さ $20 \mu\text{m}$ となるように塗布した後、 80°C で乾燥して、多孔膜層の接着強度試験試料 1 A、1 B、1 C、および 1 D を得た。

【 0 0 3 9 】

10

以上のようにして得た各 4 種類の多孔膜用ペースト、多孔膜付き負極、および、接着強度試験試料について、以下に示す多孔膜用ペーストの分散性試験、多孔膜付き負極のはがれ試験、および多孔膜の接着強度試験を実施した。それらの結果を、用いた P V D F の $8 \text{ wt} \% \text{ NMP}$ 溶液の 25°C における粘度とともに表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

(i) 多孔膜用ペーストの分散性試験

多孔膜用ペーストの分散性は、ガードナー社製のグラインドメーターを用いて実施した。多孔膜用ペーストをグラインドメーター上に載せ、当該ペーストをひきのばしながらグラインドメーター上に塗り、ペーストが引がかかって塗れなくなった部分におけるグラインドメーターの目盛りを読み取った。

20

【 0 0 4 1 】

(ii) 多孔膜付き負極のはがれ試験

多孔膜付き負極リールを幅 62 mm 、長さ 570 mm の寸法に裁断して得た試験試料を、セパレータとともに捲回した。セパレータには、厚さ $16 \mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜を用いた。試験試料およびこれに重ね合わせたセパレータをそれぞれ 400 gf の引っ張りテンションをかけて、直径 3.5 mm の巻芯に捲回した。こうして試験試料とセパレータを捲回したもの 10 個を作製した。次に、これらの捲回したものを巻きほぐして、試験試料から剥離および脱落した負極合剤層および多孔膜の重量を測定した。

【 0 0 4 2 】

(iii) 多孔膜の接着強度試験

30

接着強度試験は、オリエンテック社製の万能試験機 R T C - 1150 A を用いて実施した。実施例 1 で作製したそれぞれの多孔膜の接着強度試験試料を、幅 50 mm 、長さ 100 mm の長方形に裁断し、その 1 つの短辺側の部分の多孔膜を、幅 10 mm の寸法で剥離し、銅箔を露出させた。これを試験片とした。この試験片の多孔膜を有する面を、両面テープで基台に貼り付けて固定した。基台上に固定された試験片の、露出している銅箔部分は、引き上げ台の先端の固定具に固定した。そして、引き上げ台を、基台に対して垂直方向に引っ張り、多孔膜と銅箔が剥離する強度を求めた。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

極板	P V D F 溶液 の粘度 (mPa・s)	※ P V D F 添加量 (重量部)	多孔膜用 ペーストの 分散試験結果 (μm)	多孔膜の 接着強度 (N/m^2)	剥がれ 試験結果 (mg)
1 A	270	7.0	5 以下	7	2.5
1 B	610	6.0	5 以下	7	0
1 C	1400	4.0	5 以下	7	0
1 D	2350	1.5	5 以下	7	0

※：アルミナ 100 重量部当たりの量で表す

【0044】

表 1 より、いずれの P V D F についても、ペーストの引っ掛かりがなく、塗工性は良好であり、これらの材料を用いることにより、凝集のない最適な多孔膜用のペーストが作製できることがわかる。

【0045】

銅箔に対する多孔膜の接着強度は、P V D F の重量平均分子量が高くなるにつれ、同じ接着強度を維持するのに必要な添加割合が少なくてすむことがわかる。これは P V D F の分子量が大きいほど、結着性が優れていることを表している。

【0046】

多孔膜付き負極のはがれ試験の結果より、8 w t % の N M P 溶液の 25 における粘度が 600 m P a ・ s 以上の P V D F を用いると、はがれがほぼ抑制できることがわかる。これは P V D F の分子量が大きいほど、密着性が優れていることを表している。

【0047】

以上の結果より、8 w t % の N M P 溶液の 25 における粘度が 600 ~ 2400 m P a ・ s の N M P を用いることにより、ペースト性状が良好で、かつ結着性が高く、捲回により剥離しない多孔膜を有する負極を得られることが明らかである。

【0048】

実施例 2

コバルト酸リチウム 3 k g 、 P V D F の N M P 溶液（呉羽化学工業（株）製の # 1320）1 k g 、アセチレンブラック 90 g および適量の N M P を双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤用ペーストを作製した。このペーストを 15 μm 厚のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、総厚が 160 μm となるように圧延して、正極リールを得た。

【0049】

次いで、得られた正極リール上に、以下の方法で多孔膜を形成した。

すなわち、実施例 1 と同様の方法で得た多孔膜用ペースト 1 A、1 B、1 C、または 1 D を、正極リールの両面に、厚さ 5 μm となるように、塗布し、乾燥した。こうして 4 種類の多孔膜付き正極リール 2 A、2 B、2 C、および 2 D を得た。

【0050】

さらに、前記多孔膜用ペーストを、厚み 15 μm のアルミニウム箔の片面に、厚さ 20 μm となるように塗布した後、80 で乾燥し、多孔膜の接着強度試験試料 2 A、2 B、2 C、および 2 D を得た。

【0051】

以上のようにして得た各 4 種類の多孔膜付き正極、および多孔膜の接着強度試験試料について、実施例 1 と同様にして、多孔膜付き正極のはがれ試験、および多孔膜の接着強度試験を実施した。それらの結果を表 2 に示す。

【0052】

10

20

30

40

【表 2】

極板	多孔膜の接着 強度 (N/m ²)	剥がれ試験結果 (mg)
2 A	18	1.8
2 B	18	0
2 C	18	0
2 D	18	0

10

【0053】

表 2 より、表 1 と同様に、8 w t % の N M P 溶液の 2 5 における粘度が 6 0 0 ~ 2 4 0 0 m P a ・ s の N M P を用いることにより、結着性が高く、密着性に優れた多孔膜付き正極を得られることが明らかである。

【0054】

実施例 3

実施例 1 で得た負極リール上に、以下の方法で多孔膜を形成した。

多孔膜の材料として平均粒子径が 0 . 5 μ m のアルミナ粉末、および樹脂結着剤として P V D F の N M P 溶液（呉羽化学工業（株）製の # 7 2 0 8 ）を用いた。ここに用いた P V D F は、実施例 1 の 1 D に用いたものと同じである。前記アルミナ粉末 9 5 0 g および適量の P V D F の N M P 溶液（濃度 1 2 w t % ）を双腕式練合機にて攪拌して、P V D F の量がアルミナ粉末 1 0 0 重量部当たり、それぞれ 0 . 5 、 1 . 0 、 1 . 5 、 5 、 1 0 、 および 1 5 重量部となるように、多孔膜用ペースト 3 A 、 3 B 、 3 C 、 3 D 、 3 E 、 および 3 F を作製した。

20

【0055】

次いで、上記負極リールの両面に、厚さ 5 μ m となるように、多孔膜用ペースト 3 A 、 3 B 、 3 C 、 3 D 、 3 E 、 または 3 F を塗布し、乾燥して、6 種類の多孔膜付き負極リール 3 A 、 3 B 、 3 C 、 3 D 、 3 E 、 および 3 F を得た。

得られたそれぞれの多孔膜付き負極は、実施例 1 と同様のはがれ試験を実施した。その結果を表 3 に示す。

30

【0056】

【表 3】

極板	※ P V D F 添加量 (重量部)	剥がれ試験結果 (mg)
3 A	0.5	3
3 B	1.0	0
3 C	1.5	0
3 D	5.0	0
3 E	10.0	0
3 F	15.0	5

40

※：アルミナ 1 0 0 重量部当たりの量で表す

【0057】

表 3 より、P V D F の添加割合がアルミナ粉末 1 0 0 重量部当たり 1 重量部以上の場合に、はがれが抑制できた。しかしながら、P V D F の添加割合がアルミナ粉末 1 0 0 重量部当たり 1 0 重量部を超えた場合には、はがれが発生した。これは、P V D F を多量に用いると、無機化合物粒子間の結合が過剰に強固になり、多孔膜中のアルミナ粉末の動きや

50

すさ（粉体の流動性）が極端に低下し、電極捲回時の応力に耐えられなくなったためと推定される。この結果から、多孔膜中のP V D Fの添加割合は、無機化合物粒子100重量部当たり1～10重量部とするのが好ましいことが明らかである。

【0058】

実施例4

実施例1で得た負極リールを、多孔膜形成前に、窒素雰囲気下で120℃で6時間熱処理をした後、実施例1と同様に、多孔膜を形成した。得られた負極リール4A、4B、4C、および4Dを、幅62mm、長さ570mmの寸法に裁断し、リードを取り付けて、それぞれ負極板を得た。

【0059】

さらに、実施例2で得た正極リールを、幅60mm、長さ500mmの寸法に裁断し、リードを取り付けて、正極板を得た。

セパレータには、厚さ16μmのポリエチレン微多孔膜を用いた。

【0060】

正極板と各負極板4A、4B、4Cおよび4Dをセパレータとともに捲回して電極群を作製した。これらの電極群を、直径18mm、高さ670mmの円筒形の電池ケースに挿入した。電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1：3の割合で混合した溶媒に、LiPF₆を1.0mol/L溶解したものをを用いた。この電解液を5.5g注入した後、電池ケースの開口部は、正極端子を有する封口板およびガスケットにより密封して円筒型電池を作製した。得られたそれぞれの電池を電池4A、4B、4C、および4Dとする。

【0061】

一方、以下に示す方法で、参考例の電池を作製した。

人造黒鉛2kg、P V D FのNMP溶液（呉羽化学工業（株）製の#1320）1kg、および適量のNMPを双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤用ペーストを作製した。このペーストを、10μm厚の銅箔の両面に、塗布し、乾燥し、総厚が180μmとなるように圧延して、負極リールを得た。得られた負極リールを大気中110℃で6時間乾燥した。次いで、負極リールの両面に、実施例1で得た多孔膜用ペースト1A、1B、1C、または1Dを厚さ5μmとなるように塗布し、乾燥して、多孔膜付き負極リール5A、5B、5C、および5Dを作製した。

【0062】

前記で得た多孔膜付き負極リールを用いた以外は、実施例4と同じ方法で円筒型電池を作製した。得られたそれぞれの電池を参考例の電池5A、5B、5C、および5Dとする。

以上の各電池について、以下に示す方法で電池特性を評価した。その結果を表4に示す。

【0063】

(iv)放電特性の評価

環境温度20℃において、充電電圧4.2V、充電最大電流1400mAの条件で電池を2時間定電圧充電をした後、放電電流200mA、放電終止電圧3.0Vの条件で定電流放電をし、放電容量を測定した。測定された容量を電池の定格容量とした。

次いで、前記の放電後の電池を、上記と同様の条件で再度充電をした後に、充電後の電池を20℃の環境温度において、放電電流4000mA、放電終止電圧3.0Vの定電流放電をした。こうして大電流放電時の容量を測定した。

電池の定格容量に対する大電流放電時の容量の比率を求めた。これを放電容量維持率とした。

【0064】

10

20

30

40

【表 4】

電池	負極結着剤	放電容量維持率 (%)
4 A	S B R	90
4 B	S B R	90
4 C	S B R	90
4 D	S B R	90
5 A	P V D F	80
5 B	P V D F	80
5 C	P V D F	80
5 D	P V D F	80

10

【 0 0 6 5 】

表 4 より、負極の結着剤として S B R を使用した多孔膜付き負極を用いた本発明の電池 4 A、4 B、4 C、および 4 D は、負極の結着剤として P V D F を使用した多孔膜付き負極を用いた参考例の電池 5 A、5 B、5 C、および 5 D と比較して、放電容量維持率が 10 % 向上した。この理由は、次のように考えられる。すなわち、多孔膜の下地の負極合剤層中に P V D F が含まれている場合、極性溶剤と同質の電解液に接して負極が膨潤し、そのためイオン伝導性が低下して放電特性が悪化したと考えられる。負極合剤層中に含まれる結着剤には、極性溶剤に不溶、かつ膨潤しにくく、少量で結着効果を発現できる S B R 系材料を選択するのが好ましいことは明らかである。

20

【 0 0 6 6 】

実施例 5

実施例 1 で得た負極リールを、多孔膜形成前に、大気中において 1 1 0 ° で 6 時間乾燥ないし熱処理をした後、実施例 1 と同様に多孔膜を形成した。これを負極リール 6 A とする。一方、前記の熱処理の代わりに、窒素雰囲気下において 1 2 0 °、1 4 0 °、1 8 0 °、2 0 0 °、または 2 5 0 ° でそれぞれ 6 時間熱処理した後、多孔膜を形成した。これらの負極リールを 6 B、6 C、6 D、6 E、および 6 F とする。これらの負極リール 6 A ~ 6 F を、幅 6 2 m m、長さ 5 7 0 m m の寸法に裁断し、リードを取り付けて、それぞれの負極板を得た。

30

【 0 0 6 7 】

上記の負極板を用いた以外は、実施例 4 と同様にして円筒型電池を作製した。得られたそれぞれの電池を電池 6 A、6 B、6 C、6 D、6 E、および 6 F とする。

これら電池 6 A ~ 6 F の負極は、多孔膜形成前に熱処理を実施した。比較のために、多孔膜形成後に同一条件にて熱処理をした負極を用いた電池を、それぞれ 7 A ~ 7 F とする。

以上の各電池を、実施例 4 と同様の方法で評価した。その結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 8 】

40

【表 5】

電池	負極リール乾燥	熱処理条件			放電容量 維持率 (%)
		加熱工程	雰囲気	温度 (℃)	
6 A	110℃大気中	多孔膜形成前	—	—	90
6 B	乾燥なし	多孔膜形成前	窒素	120	90
6 C	乾燥なし	多孔膜形成前	窒素	140	94
6 D	乾燥なし	多孔膜形成前	窒素	180	94
6 E	乾燥なし	多孔膜形成前	窒素	200	95
6 F	乾燥なし	多孔膜形成前	窒素	250	95
7 A	110℃大気中	多孔膜形成後	—	—	80
7 B	乾燥なし	多孔膜形成後	窒素	120	75
7 C	乾燥なし	多孔膜形成後	窒素	140	70
7 D	乾燥なし	多孔膜形成後	窒素	180	65
7 E	乾燥なし	多孔膜形成後	窒素	200	60
7 F	乾燥なし	多孔膜形成後	窒素	250	50

10

20

【0069】

表 5 より、多孔膜付き負極の乾燥もしくは熱処理の条件について検討すると、負極の結着剤として S B R を使用した場合には、多孔膜を形成する前に窒素雰囲気中において 140 以上の温度で熱処理することにより、さらに放電特性が 4 ~ 5 % 向上していることがわかる。これは、造膜作用の大きい C M C を焼失させることにより、C M C が負極活物質を過剰に覆うことを回避し、放電特性を維持することができたためと考えられる。一方、多孔膜を形成した後に、同様の熱処理をしても、放電特性は向上せずに、逆に著しく低下した。これは、多孔膜が C M C の焼失を妨げるのみならず、多孔膜中の P V D F が溶融したために、イオンの通り道である空孔が減少したためと考えられる。よって、C M C を用いた負極の乾燥および熱処理は、多孔膜を形成する前に行うことが好ましいことが明らかである。

30

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明のリチウムイオン二次電池は、放電特性を維持しつつ安全性に優れるため、あらゆるポータブル機器の電源として有用である。

【図面の簡単な説明】

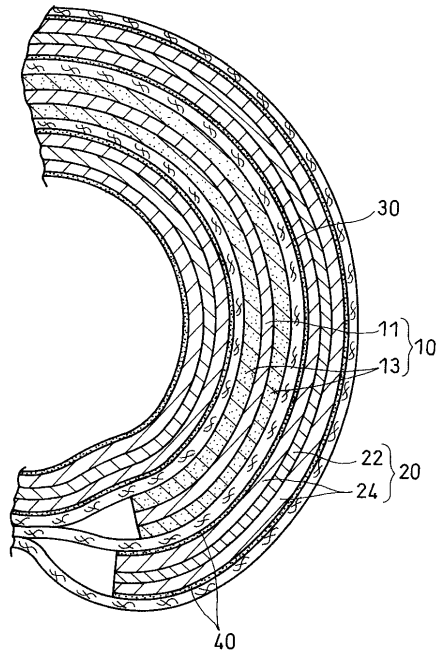
【0071】

40

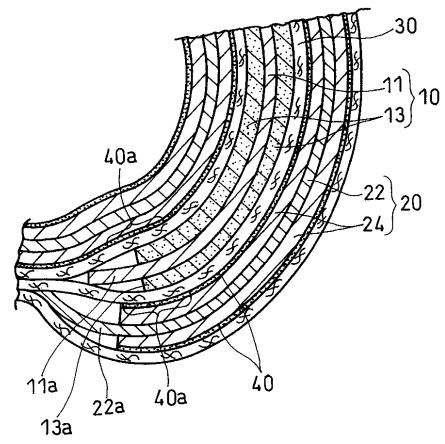
【図 1】本発明の実施例におけるリチウムイオン二次電池の電極群の要部の横断面図である。

【図 2】他の実施例における極板群の要部の横断面図である。

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	2/16	(2006.01)	H 0 1 M	2/16	P
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M	4/02	1 0 8
			H 0 1 M	2/16	L
			H 0 1 M	2/16	M

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 4 9 9 0 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 4 2 0 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 0 2 3 6 1 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 2 7 0 1 6 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 7 9 1 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H01M 2/14-2/18、4/00-4/62、10/00、
 10/05-10/0587、10/36-10/39