

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142254号
(P5142254)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 1
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 8
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-168761 (P2007-168761)	(73) 特許権者	000107538 古河スカイ株式会社 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(22) 出願日	平成19年6月27日(2007.6.27)	(74) 代理人	100076222 弁理士 大橋 邦彦
(65) 公開番号	特開2009-9778 (P2009-9778A)	(72) 発明者	本川幸翁 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 古河スカイ株式会社内
(43) 公開日	平成21年1月15日(2009.1.15)	審査官	松嶋 秀忠
審査請求日	平成22年5月14日(2010.5.14)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池の正極板及びその製造方法、ならびに、それを用いたリチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A l 純度が 99.9 重量%以上で、S i、F e、C u、M n、M g、Z n、T i、C r、Z r 及び V から成る群の 1 種以上を少なくとも不純物として含有し、前記不純物における各元素の含有量が 0.03 重量%未満であり、かつ、当該各元素の合計量が 0.1 重量%未満であるアルミニウム箔から成る集電体と；当該集電体の少なくとも一方の表面に設けられ、p H 10 以上の水性活物質ペーストから形成される正極合材層と；を備え、
前記アルミニウム箔中に存在する晶析出物が、0.08 ~ 0.13 μm の平均粒径と 0.5 ~ 0.7 % の面積率を有し、

前記アルミニウム箔が、アルカリ脱脂処理及び酸処理を含む表面処理によって形成される酸化皮膜を備えることを特徴とする耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板。

【請求項2】

硝酸溶液、硫酸溶液又は塩酸溶液の酸溶液を用いて酸処理が施される、請求項1に記載の耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板の製造方法であって、前記アルミニウム箔の少なくとも一方の表面を、アルカリ脱脂溶液を用いてアルカリ脱脂処理を施して水洗処理し、当該水洗処理したアルミニウム箔を、酸溶液を用いて酸処理を施して水洗処理し、当該水洗処理したアルミニウム箔を乾燥することによ

10

20

り、アルミニウム箔の前記少なくとも一方の表面に酸化皮膜を形成する工程と；酸化皮膜が形成されたアルミニウム箔の表面に、pH 10以上の水性活物質ペーストを塗布し乾燥することによって正極合材層を形成する工程と；を含むことを特徴とする耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板の製造方法。

【請求項4】

前記酸溶液が、硝酸溶液、硫酸溶液又は塩酸溶液である、請求項3に記載の耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板の製造方法。

【請求項5】

前記アルカリ脱脂溶液のpHが12～14で温度が50～60であり、アルカリ脱脂処理時間が3～30秒であり、前記酸溶液の濃度が10～40重量%で温度が10～35であり、酸処理時間が10秒～1分である、請求項3又は4に記載の耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板の製造方法。

【請求項6】

請求項1又は2に記載の正極板を備えるリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐アルカリ性に優れたリチウムイオン電池の正極板及びその製造方法、ならびに、それを用いたリチウムイオン電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、鉛電池やニッケル水素電池などに比べて重量や体積当たりのエネルギー密度が大きいため、電源として採用することで搭載機器の軽量化、小型化が図れる。このため最近では、携帯電子機器用だけでなく、EVやHEVなどの電気自動車用の電源として利用しようとする動向もあり、その重要性は今後ますます高まってくると予想される。

【0003】

リチウムイオン電池は、リチウムイオンが正極と負極との間を移動する反応で充放電を行う電池であり、正極、セパレータ、負極の3層構造からなる。正極活物質にはリチウム/遷移金属複合酸化物、負極活物質には炭素系材料が主に用いられる。また、正極と負極を分離するセパレータにはポリマー多孔膜、電解液には非水溶媒が用いられる。

【0004】

リチウムイオン電池の正極板の製造方法は、正極活物質、結着剤、導電助剤を溶媒に分散、混練したペーストを調製し、このペーストを集電体となるアルミニウム箔に塗工後、溶媒を乾燥させてアルミニウム箔上に正極合材層を形成させるものである。

【0005】

従来は、上記ペーストの溶媒としてN-メチルピロリドン(NMP)などの有機溶剤が用いられてきたが、原料コスト削減や環境負荷低減を目的として水が用いられるようになってきている。溶媒に水を用いると、正極活物質中のリチウムイオンの一部が溶出して水のプロトンと交換するのでペーストがアルカリ性になる。そのため、アルミニウム箔にアルカリ性ペーストを塗工して乾燥する際に、アルミニウム箔の腐食と水素ガスの発生が起こる。図3に示すように、正極板1において、水素ガス4の発生によって正極合材層3が膨張して電極密度の低下を来す。また、正極合材層3と集電体であるアルミニウム箔2との間の密着度が減少し、電池容量や内部抵抗などの電池性能が低下するという問題もあった。

【0006】

特許文献1には、正極活物質のペーストによるアルミニウム集電体箔の腐食の防止、ならびに、乾燥後の正極合剤層と正極集電体箔の密着性を向上させることを目的とするリチウムイオン電池用正極板の製造方法が開示されている。この製造方法では、アルミニウムや銅などの集電体箔の表面に予めベーマイト皮膜又はクロム酸化物皮膜を形成してから、

10

20

30

40

50

正極活物質のペーストを塗布して乾燥する。

【特許文献1】：特開2000-48822号公報

【0007】

特許文献2には、正極活物質ペーストによる集電体アルミニウム箔の腐食防止を目的として、アルミニウムより成る集電体箔の表面に予めベーマイト皮膜を形成させておいてから、正極活物質のペーストを塗布、乾燥するリチウムイオン電池用正極板の製造方法が開示されている。

【特許文献2】：特開2003-157852号公報

【0008】

特許文献3には、正極活物質ペーストによる集電体アルミニウム箔の腐食防止を目的として、アルミニウムより成る集電体箔の表面に予め耐電圧2.1~3.0Vの酸化皮膜を形成させておいてから、正極活物質のペーストを塗布、乾燥するリチウムイオン電池用正極板の製造方法が開示されている。

【特許文献3】：特開2005-259682号公報

【0009】

特許文献4には、正極活物質ペーストに対する耐アルカリ性向上が目的ではないものの、有機電解液に対する耐食性を付与するために集電体アルミニウム箔を高純度化することが記載されている。特許文献5にも、有機電解液に対する耐食性を与えるため集電体アルミニウム箔を高純度化することが記載されている。

【特許文献4】：特開平11-97032号公報

【特許文献5】：特開平6-267542号公報

【0010】

特許文献1~3の方法は、アルミニウム箔に耐アルカリ性を付与する方法として有効である。しかしながら、従来のアルミニウム集電体箔製造工程に、複数の工程から成る表面処理を追加する必要があるため、製造コストの増加は否めない。また、特許文献4、5の方法は、有機電解液に対する耐食性を向上する方法として有効ではあるが、アルカリ性正極活物質ペーストとの化学反応性や気泡発生を抑制する方法として有効であるか否かに関しては何らの記載も示唆もない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、高純度のアルミニウム箔から成る集電体表面に、正極活物質ペーストから形成される正極合材層を設けたリチウム電池の正極板及びその製造方法を提供するものである。本発明に係る正極板は、塗布した正極活物質ペーストがアルカリ性であっても、アルミニウム箔の耐アルカリ性を維持しつつ、アルミニウム箔と正極合材層との密着性に優れるという格別の効果を奏する。また、本発明に係る正極板を用いたリチウムイオン電池は、電池容量、内部抵抗、充放電サイクル特性において優れた電池性能を有する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は請求項1において、Al純度が99.9重量%以上で、Si、Fe、Cu、Mn、Mg、Zn、Ti、Cr、Zr及びVから成る群の1種以上を少なくとも不純物として含有し、前記不純物における各元素の含有量が0.03重量%未満であり、かつ、当該各元素の合計量が0.1重量%未満であるアルミニウム箔から成る集電体と；当該集電体の少なくとも一方の表面に設けられ、pH10以上の水性活物質ペーストから形成される正極合材層と；を備え、前記アルミニウム箔中に存在する晶析出物が、0.08~0.13μmの平均粒径と0.5~0.7%の面積率を有し、前記アルミニウム箔が、アルカリ脱脂処理及び酸処理を含む表面処理によって形成される酸化皮膜を備えることを特徴とする耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板とした。

【0013】

本発明は請求項2において、硝酸溶液、硫酸溶液又は塩酸溶液の酸溶液を用いて酸処理

10

20

30

40

50

が施されるものとした。

【0014】

本発明は請求項3において、請求項1又は2に記載の耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板の製造方法であって、前記アルミニウム箔の少なくとも一方の表面を、アルカリ脱脂溶液を用いてアルカリ脱脂処理を施して水洗処理し、当該水洗処理したアルミニウム箔を、酸溶液を用いて酸処理を施して水洗処理し、当該水洗処理したアルミニウム箔を乾燥することにより、アルミニウム箔の前記少なくとも一方の表面に酸化皮膜を形成する工程と；酸化皮膜が形成されたアルミニウム箔の表面に、pH10以上の水性活物質ペーストを塗布し乾燥することによって正極合材層を形成する工程と；を含むことを特徴とする耐アルカリ腐食性を備えるリチウムイオン電池の正極板の製造方法とした。

10

【0015】

本発明は請求項4において、前記酸溶液が、硝酸溶液、硫酸溶液又は塩酸溶液であるものとした。更に本発明は請求項5において、前記アルカリ脱脂溶液のpHを12～14としその温度を50～60とし、アルカリ脱脂処理時間を3～30秒とした。更に、前記酸溶液の濃度を10～40重量%としその温度を10～35とし、酸処理時間を10秒～1分とした。

【0016】

本発明は請求項6において、請求項1又は2に記載の正極板を備えたりチウムイオン電池とした。

【発明の効果】

20

【0017】

集電体であるアルミニウム箔表面の耐アルカリ性を阻害する不純物(Si、Fe、Cu、Mn、Mg、Zn、Ti、Cr、Zr、V等)の各元素の含有量、ならびに、不純物元素の合計含有量を所定範囲に規制することによって、正極活物質ペースト塗布工程におけるアルミニウム箔のアルカリ腐食を抑制できる。更に、アルミニウム箔表面をアルカリ脱脂処理と酸処理によって一旦清浄化して乾燥することにより、新規の自然酸化皮膜をアルミニウム箔表面に形成することができる。このような新規な自然酸化皮膜によって、アルミニウム箔表面の耐アルカリ性が増加し、水素などの気泡発生が抑制される。その結果、正極合材層の密度が向上するので、電池容量、内部抵抗、充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン電池を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。図1に示すように、本発明に係る正極板1は、アルミニウム箔から成る集電体2の少なくとも一方の表面上に正極合材層3を設けた構造を成す(図1では、集電体2の一方の表面上に正極合材層3が設けられている)。

【0019】

A. アルミニウム箔

本発明で用いる集電体は、高純度アルミニウム箔から成る。すなわち、Al純度が99.9重量%以上で、Si、Fe、Cu、Mn、Mg、Zn、Ti、Cr、Zr及びVから成る群の1種以上を少なくとも不純物として含有するものである。ここで、不純物元素としては、Si、Fe、Cu、Mn、Mg、Zn、Ti、Cr、Zr、Vの1種以上を少なくとも含有していれば、これら以外の他の元素を含有していてもよい。不純物における各元素の含有量は0.03重量%未満であり、かつ、当該各元素の合計量が0.1重量%未満であることが必要である。

40

【0020】

不純物における各元素の含有量が0.03重量%以上の場合や、不純物元素の合計含有量が0.1重量%以上となってAl純度が99.9重量%未満の場合には、pH10以上の水性正極活物質ペースト塗布工程においてアルミニウム箔に腐食が生じ易くなり、その結果、水素ガスが発生して正極合材層が膨潤する。これによって、正極合材層の電極密度の低下を招くと共に、正極合材層とアルミニウム箔間の密着度の低減を招く。このような

50

正極合材層を用いると、電池容量、内部抵抗、充放電特性などの電池性能の低下を来す。

【0021】

本発明に用いるアルミニウム箔は、常法にしたがってアルミニウム鋳塊を、面削、均質化処理、熱間圧延、冷間圧延、箔圧延を行なってアルミニウム箔に加工したものである。なお、必要に応じて、冷間圧延と箔圧延との間に中間焼鈍を行なっても、箔圧延の後に最終焼鈍を行ってよい。

【0022】

B．アルミニウム箔のアルカリ脱脂処理と水洗処理

アルミニウム箔は、アルカリ脱脂溶液を用いてアルカリ脱脂処理を施してもよい。アルカリ脱脂溶液のpHは12～14が好ましく、また、50～60の温度で用いるのが好ましい。アルカリ脱脂溶液としては、例えば日本ペイント社製サーフクリーナー420N-2を用いることができる。アルカリ脱脂溶液のpHが12未満の場合や、使用温度が50

10

未満の場合には、脱脂作用が不十分で脱脂が不完全又は不安定になり易い。pHが14を超える場合や、温度が60を超える場合には、逆に脱脂の作用が十分過ぎて脱脂量の制御が困難となり製造効率も低下する。アルカリ脱脂処理は、通常、アルカリ脱脂溶液をアルミニウム箔にスプレー噴射し、又は、アルカリ脱脂溶液中にアルミニウム箔を浸漬することによって行なわれる。アルカリ脱脂の処理時間は、アルカリ脱脂溶液のpH、濃度、温度等によって適宜選択されるが、通常、3秒～30秒である。

【0023】

アルカリ脱脂処理したアルミニウム箔は、水洗処理される。水洗処理は、例えば電気伝導度1 μ S/cm以下で10～35の水をアルミニウム箔にスプレー噴射し、又は、この水中にアルミニウム箔を浸漬することによって行なわれる。水洗処理時間や水洗量は、試料表面に残存するアルカリ成分量に応じて適宜選択される。

20

【0024】

C．アルミニウム箔の酸処理と水洗処理

アルカリ脱脂処理後に水洗処理されたアルミニウム箔は、酸溶液を用いて酸処理が施される。酸溶液としては、通常、硝酸溶液、塩酸溶液、硫酸溶液等が用いられ、硝酸溶液が好適に用いられ、硝酸水溶液が最も好適に用いられる。また、酸溶液の濃度は、10～40重量%、好ましくは25～35重量%である。酸溶液の温度は、10～35、好ましくは15～25である。酸溶液の濃度が10重量%未満の場合や、温度が10未満

30

の場合には、酸処理による作用が不十分でスマット除去の効果が不十分となり易い。酸溶液の濃度が40重量%を超える場合や、温度が35を超える場合には、逆に酸処理の作用が十分過ぎて表面処理量の制御が困難となり製造効率も低下する。酸処理時間は、酸溶液の濃度や温度によって適宜選択されるが、通常、10秒～1分である。

【0025】

酸処理したアルミニウム箔は、水洗処理される。水洗処理は、例えば電気伝導度1 μ S/cm以下で10～35の水をアルミニウム箔にスプレー噴射し、又は、この水中にアルミニウム箔を浸漬することによって行なわれる。水洗処理時間や水洗量は、試料表面に残存するアルカリ成分量に応じて適宜選択される。このようにして水洗処理されたアルミニウム箔は乾燥されるが、通常、30～60で風乾することによって乾燥される。以上

40

のような表面処理、すなわち、アルカリ脱脂処理、水洗処理、酸処理、水洗処理、乾燥処理を経て、アルミニウム箔表面には自然酸化皮膜に加えて新たな酸化皮膜が形成される。

【0026】

本発明では、アルカリ脱脂処理、水洗処理、酸処理、水洗処理、乾燥処理を施さない、すなわち、自然酸化皮膜のみを有するアルミニウム箔を用いることもできるが、このような表面処理によって新たな酸化皮膜が形成されたアルミニウム箔を用いることもできる。表面処理による酸化皮膜によって耐食効果を更に強化する必要がある場合には、このような表面処理したタイプを用いるのが好ましい。

【0027】

D．A1純度と耐食性の関係

50

本発明者はA1純度と耐食性の関係について鋭意研究の結果、以下の知見を得た。すなわち、本発明で用いる99.9重量%以上の高純度アルミニウム材では、数nm程度の薄い自然酸化皮膜のみを有するものであっても、短時間であれば有効な耐アルカリ性を発揮できるというものである。

【0028】

このような知見は以下のように解釈することができる。一般に、アルミニウム合金の添加元素は、固溶している場合は表面酸化皮膜の形成や耐食性にほとんど影響を与えない。しかしながら、アルミニウム合金中には晶析出物が通常存在する。これらはマトリクスとの界面に不連続部を生じさせて表面酸化皮膜に欠陥を発生させ、耐食性に悪影響を及ぼす。また、これらの晶析出物はマトリクスと局部電池を形成して腐食の起点となり得る。

10

【0029】

本発明に用いる高純度アルミニウム材料では、晶析出物を形成する不純物元素の含有量が極めて少ない。したがって、このような高純度アルミニウム材料では、酸化皮膜の欠陥や、腐食の起点となる局部電池形成サイトが非常に少なく、酸化皮膜が破壊され難くなっている。したがって、アルカリ溶解が開始するまでの猶予期間が長くなるなど、耐アルカリ性等の耐食性に優れている。

【0030】

E. 正極合材層を形成した正極板

まず、正極活物質としてコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウム/遷移金属複合酸化物を用い、結着剤としてPVDf(ポリフッ化ビニリデン)、SBR(スチレンブタジエンラバー)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等を用い、導電助剤としてカーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト等を用いた混合物を、水に分散、混練してペーストを調製する。このようにして調製した正極活物質ペーストは、pH10以上の水性ペーストである。

20

【0031】

この正極活物質ペーストを、上記アルミニウム箔の少なくとも一方の表面に塗工し、これを乾燥することによって正極合材層を形成する。このようにして塗工された正極活物質ペーストは、通常、90~150の雰囲気あるいは風乾にて乾燥される。

以上のようにして、アルミニウム箔の集電体上に正極合材層を設けた正極板が製作される。

30

【0032】

F. リチウムイオン電池

本発明に係るアルミニウム箔を集電体とするリチウムイオン電池を、図2に示す。リチウムイオン電池5は、以下のようにして製作される。まず、プロピレンカーボネート/ジメトキシエタンの混合溶媒等に六フッ化リン酸リチウム等を溶解した電解液6をポリエチレン製のセパレータ7に含浸させ、このセパレータ7を介して正極板8と黒鉛等の負極板9を組み合わせたものである。図2において、10は正極端子、11はケースである負極端子、12は安全弁である。このようなリチウムイオン電池は、集電体用アルミニウム箔の表面に高度の耐アルカリ性が付与されているので、電池容量、内部抵抗、充放電サイクル等の電池特性に優れている。

40

【実施例】

【0033】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明の好適な実施態様を具体的に説明する。

実施例1~4及び比較例1~2

表1に示す組成の溶湯から、半連続鋳造法により厚さ500mmの鋳塊を得、上下面を10mm面削した。次いで、各鋳塊に530×3時間の均質化処理を施し、開始温度530の熱間圧延を上がり板厚3mmまで施した後、冷間圧延及び温度330で中間焼鈍を施し0.2mm厚の圧延板(箔地)を得た。その後、箔圧延を経て厚さ20μmの集電体用アルミニウム箔を得た。

【0034】

50

実施例 2、4 及び比較例 2 では、得られたアルミニウム箔に、日本ペイント製サーフクリーナー 420N-2 を pH 13 に調整したアルカリ脱脂液を使用して温度 60 にて 30 秒間アルカリ脱脂処理を施した。その後、電気伝導度 $1 \mu S / cm$ 以下で 10 ~ 35 の水で水洗した。次いで、30 重量%硝酸水溶液中に 1 分間浸漬して酸処理を施した。更に、これを電気伝導度 $1 \mu S / cm$ 以下で 10 ~ 35 の水で水洗し、30 ~ 60 で風乾して乾燥した。実施例 1、3、及び比較例 1 の試料については、アルカリ脱脂、水洗、酸処理及び水洗による表面処理を行っていない。このようにして、表面処理を施した又は施していない試料を作製した。

【0035】

以上のようにして作製した各試料について、下記の反応抵抗値測定を行った。反応抵抗値 (Rct) は、アルカリ腐食の等価回路と交流インピーダンス測定結果とのフィッティングから求めるものであり、材料と試験液の化学反応の起こり易さの指標となる。抵抗値が大きいほど化学反応が起こり難い、すなわち耐食性が良いことを示す。

【0036】

反応抵抗値測定

各試料から $2 cm \times 5 cm$ の試験片を切り出した。この試験片の裏面に支持板を貼り、 $1 cm \times 1 cm$ 窓を残してマスキングテープでマスキングして試料電極を作成した。対極には白金板を、参照極には Ag / AgCl 電極を用いた。pH 13 に調整した LiOH 水溶液を試験液とした。測定温度を 25 ± 1 とし、振幅を $\pm 10 mV$ とし、周波数範囲を $100 kHz \sim 100 Hz$ とし、サンプリングを 5 点 / decade とした測定条件において、自然電位にて抵抗値を測定した。結果をナイキストプロットに表し、アルカリ腐食の等価回路とのフィッティングから反応抵抗値 (Rct) を求めた。

【0037】

次に、アルミニウム箔に表面処理を施した又は施していない試料表面に正極合剤層を形成した正極板の試料を作製して、電極密度試験を行なった。

【0038】

まず、正極合剤ペーストを調製した。活物質としてニッケル酸リチウム、導電材としてアセチレンブラック、バインダとして PTFE 分散液、溶媒として水を使用した。組成としては、活物質を 87 部、導電材を 10 部、バインダを 3 部とした。溶媒の水は、これら固形分の合計量に対し 75 部とした。また、必要に応じて、増粘剤 (カルボキシメチルセルロースなど) を固形分の合計量に対し 1 ~ 2 部添加した。これら各成分を混合し、ディスペーで十分混練して、正極合剤ペーストを調製した。pH メーターにて確認したところ、該ペーストの pH は 12.1 であった。次いで、以上のようにして調製した正極合剤ペーストを、表面処理を施した又は施していない前記アルミニウム箔試料に所定量塗布後、直ちに 100 で乾燥を開始し、10 秒以内に乾燥を終了して正極板試料を作製した。

【0039】

このようにして作製した正極板の各試料について、下記の電極密度比率の測定を行なった。電極密度は、腐食による水素発生量に対応する正極合剤層の厚さから求めるので、材料の耐アルカリ性の指標となる。すなわち、材料の耐アルカリ性が良好であれば、腐食による水素発生が無いので合剤層は薄く密になる。逆に耐アルカリ性が不良であれば、腐食による水素発生により合剤層が膨潤して厚く疎になる。

【0040】

電極密度測定

まず、正極板試料を樹脂包埋し、研磨して断面観察用試料を作成し、光学顕微鏡による断面観察により正極合剤層の厚さを測定した。次いで、参照試料として、プラスチックフィルム (ポリプロピレン、フッ素樹脂等) に、各実施例及び比較例と同様にして正極合剤ペーストを塗布、乾燥して断面観察を行い、合剤層厚さを測定した。

各実施例及び比較例試料、ならびに、参照試料において、測定した厚さの逆数を電極密度の指標とし、参照試料の電極密度指標に対する各実施例及び比較例の電極密度指標の比率を求め、この比率をもって、各実施例及び比較例試料の電極密度比率とした。すなわち

10

20

30

40

50

、この電極密度比率は、各実施例及び比較例の正極合剤層の厚さに対する参照試料の合剤層の厚さによって表される。この電極密度比率は、下記の基準によって耐アルカリ性の指標とした。

○：電極密度比率 = 90 以上 100 % 以下

△：電極密度比率 = 80 以上 90 % 未満

◇：電極密度比率 = 70 以上 80 % 未満

×：電極密度比率 = 70 % 未満

上記記号が ○ 及び △ を、リチウムイオン電池用正極板として問題なく使用できる合格とし、◇ 及び × を不合格とした。

【 0 0 4 1 】

各試料の成分元素組成、表面処理の有無、反応抵抗値及び電極密度比率を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

実施例/ 比較例	成分元素組成 (重量%)											表面処理	反応抵抗値 [Ω]	電極密度 比率評価	
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Zr	V	Al				
実施例1	0.0011	0.0011	0.0043	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	99.99	無	22.2	○
実施例2	0.0011	0.0011	0.0043	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	99.99	有	45.2	◎
実施例3	0.0187	0.0233	0.0002	0.0003	0.0082	0.0066	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0012	99.94	無	10.4	○
実施例4	0.0187	0.0233	0.0002	0.0003	0.0082	0.0066	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0012	99.94	有	12.3	○
比較例1	0.1330	0.4552	0.0174	0.0019	0.0008	0.0015	0.0176	0.0007	0.0007	0.0006	0.0114	99.37	無	3.2	×
比較例2	0.1330	0.4552	0.0174	0.0019	0.0008	0.0015	0.0176	0.0007	0.0007	0.0006	0.0114	99.37	有	3.3	△

表 1

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

表 1 の結果から、実施例 1 ~ 4 の集電体用アルミニウム箔では、いずれも 1 0 以上の

50

反応抵抗値を示した。これは、用いたアルミニウム箔が、表面の自然酸化皮膜の保護能を阻害する不純物を殆ど含有していないので、良好な耐アルカリ性を示すものである。一方、比較例 1、2 では、用いたアルミニウム合金 (1N30) が含有する多量の不純物成分によって自然酸化皮膜の保護能が損なわれ、耐アルカリ性が劣ったものである。

【0044】

同じく表 1 の結果から、実施例 1 ~ 4 の正極板では、いずれも電極密度比率が大きく合格であった。これは、用いたアルミニウム箔が、含有する不純物成分が極めて少量なので良好な耐アルカリ性を示す結果、水素の発生が殆ど無く合剤層が密であることを示す。一方、比較例 1、2 では、用いたアルミニウム合金 (1N30) が含有する多量の不純物成分によって耐アルカリ性が劣っているため、水素の発生が多く合剤層が疎であることを示す。

【0045】

実施例 5 及び比較例 3 ~ 9

Al 純度と表面処理の関係を検討した。用いた試料は、本発明において用いる高純度のアルミニウム箔 (実施例 5、Al 純度 99.99 重量%、Fe 含有量 0.0011 重量%、Si 含有量 0.0011 重量%、Cu 含有量 0.0043 重量%、Mg 含有量 0.0001 重量%、Cr 含有量 0.0001 重量%)、JIS 規格アルミニウム合金の 1050 (比較例 3)、1N30 (比較例 4)、1100 (比較例 5)、3004 (比較例 6)、5052 (比較例 7)、5182 (比較例 8)、6061 (比較例 9) から加工したアルミニウム箔を用いた。

【0046】

まず、これら各試料を、pH 13 に調整したアルカリ脱脂液 (日本ペイント製サーフクリーナー 420N-2) を用いて温度 60 にて 30 秒間アルカリ脱脂処理を行った。その後、伝導度 $1 \mu S / cm$ 以下で 10 ~ 35 の水で水洗した。次いで、30 重量% 硝酸水溶液に 1 分間浸漬して酸処理を施した。更に、これを伝導度 $1 \mu S / cm$ 以下で 10 ~ 35 の水で水洗し、30 ~ 60 で風乾して乾燥した。そして、これら試料を、pH 13 のアルカリ水溶液 (LiOH 水溶液) に浸漬し、試料表面に発泡が発生するまでの時間を測定した。結果を表 2 に示す。

【0047】

【表 2】

表 2

実施例／比較例	アルミニウム材の種類	発泡が発生するまでの時間 (秒)
実施例 5	* 1	17
比較例 3	1050	10
比較例 4	1N30	9
比較例 5	1100	9
比較例 6	3004	3
比較例 7	5052	1
比較例 8	5182	1
比較例 9	6061	1

* 1) Al: 99.99 重量%, Fe: 0.0011 重量%, Si: 0.0011 重量%,
Cu: 0.0043 重量%, Mg: 0.0001 重量%, Cr: 0.0001 重量%

【0048】

表 2 から明らかなように、本発明で用いる高純度のアルミニウム箔は、高純度でない他の Al 合金に比べて発泡するまでの時間が長いことが示された。このような本発明で用い

る99.9重量%以上の高純度アルミニウム材では、形成される自然酸化皮膜の厚さが数nm程度の薄いものであっても、20秒以下の短時間であればアルカリ性に対して有効な耐性を発揮できることが判明した。

【0049】

このように、発泡が発生するまでの時間に差異が生じるのは、アルミニウム合金中に存在する晶析出物の量によるものと考えられる。すなわち、この晶析出物によってマトリクスとの界面に不連続部を生じさせて表面酸化皮膜に欠陥を発生させたり、マトリクスと局部電池を形成することにより、耐食性が低減するからである。そこで、上記実施例1、2及び比較例1、2において用いた表面処理を施していないアルミニウム箔試料（以下、「アルミニウム箔基材」と記す）に存在する晶析出物を観察した。

10

【0050】

(1) SEMを使用し、反射電子像を撮影した。観察倍率1000倍で10視野を撮影した。撮影像を画像解析装置にて、化合物とマトリクスを二値化し、化合物の粒径と分布状態を調べた。実施例1及び2のアルミニウム箔基材では、平均粒径が0.08 μ m~0.13 μ m、化合物面積率は0.5~0.7%、比較例1及び2のアルミニウム箔基材では平均粒径が1.9 μ m~2.0 μ m、化合物面積率は1.1~1.2%であった。

(2) これらアルミニウム箔基材を熱フェノールに溶解し、過後のフィルター残渣をフッ酸に溶解した。溶解物元素の濃度をICPによって求めた。上記フィルターには、孔径1 μ m及び0.1 μ mのものを使用した。実施例1及び2のアルミニウム箔基材では、Fe=0.3ppm、Si=0.6ppm、Cu=0.1ppmであった。比較例1及び2

20

【0051】

以上の結果により、本発明で用いる高純度のアルミニウム箔は、従来のアルミニウム合金からなるアルミニウム箔に比べて、晶析出物の粒径が小さく、かつ、分布領域も狭いことが判明した。更に、本発明で用いる高純度のアルミニウム箔は、従来のアルミニウム合金からなるアルミニウム箔に比べて、晶析出物となる不純物元素の含有量が少ないことが判明した。

【0052】

このように、本発明に用いる高純度アルミニウム材料には晶析出物となる不純物が極めて少量しか含有されていないので、酸化皮膜の欠陥発生が低減され、また、腐食の起点となる局部電池形成サイトが殆ど存在せず、酸化皮膜が破壊され難い。その結果、アルカリ溶解が開始するまでの猶予期間が長くなり、耐アルカリ性に優れるという有利な効果を奏する。

30

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明に係る正極板に用いるアルミニウム箔は耐アルカリ性に優れているので、水性正極活物質ペーストによる腐食反応を抑制できる。その結果、リチウムイオン電池の正極に求められる重要な物性の電極密度が密で優れたものとなる。本発明に係るリチウムイオン電池は、電池容量、内部抵抗、充放電リサイクル特性に優れる。

40

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】図1は、本発明に係る正極板の断面図である。

【図2】図2は、本発明に係るリチウムイオン電池の内部を示す斜視図である。

【図3】図3は、正極合剤層に発生する水素ガスによって正極合剤層が膨潤する状態を示す説明図である。

【符号の説明】

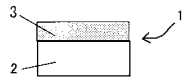
【0055】

- 1 正極板
- 2 アルミニウム箔

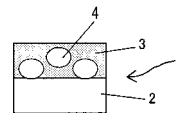
50

- 3 正極合剤層
- 4 水素ガス
- 5 リチウムイオン電池
- 6 電解液（含浸状態）
- 7 セパレータ
- 8 正極板
- 9 負極板
- 10 正極端子
- 11 負極端子
- 12 安全弁

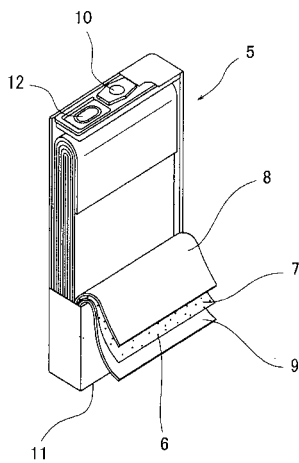
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-162470(JP,A)
特開2005-259682(JP,A)
特開平11-097032(JP,A)
特開2004-207117(JP,A)
特開2003-157852(JP,A)
特開昭62-074041(JP,A)
特開2007-018883(JP,A)
特開2007-250376(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13
H01M 4/139
H01M 4/66