(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2015-65166
(P2015-65166A)
(43)公開日　平成27年4月9日(2015.4.9)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/13***	***(2010.01)***	H01M	4/13		5H050
H01M	***4/62***	***(2006.01)***	H01M	4/62	Z	
H01M	***4/505***	***(2010.01)***	H01M	4/505		
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	H01M	4/525		
H01M	***4/58***	***(2010.01)***	H01M	4/58		

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 6 頁）

(21)出願番号　特願2014-180554 (P2014-180554)
(22)出願日　平成26年9月4日 (2014.9.4)
(31)優先権主張番号　14/034,855
(32)優先日　平成25年9月24日 (2013.9.24)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　502096543
パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド
Ｐａｌｏ　Ａｌｔｏ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｃｅｎｔｅｒ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州　９４３０４、パロ・アルト、コヨーテ・ヒル・ロード　３３３３
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された電池電極配合物のための分散剤

(57)【要約】　（修正有）
【課題】リチウムイオン電池のカソード、およびアノード電極製造時に、活性材料、導電性薬剤、溶媒、有機バインダを有する電極配合物スラリーの安定性、インキの均一性が高く、かつ、電解質と相溶性も良く、高い充放電効率を有する電極を得るための手段を提供する。
【解決手段】カソード材料、またはアノード材料を含む活性材料と、導電性薬剤と、溶媒と、有機バインダに加え、分散剤としてドデシル硫酸リチウム（ＬＤＳ）を用いた組成物。前記溶媒が水と有機液体を含み、導電性薬剤がカーボンブラック、アセチレンブラック、グラフェン及びグラファイトの内、少なくとも一つを含む組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
活性材料と；
導電性薬剤と；
ドデシル硫酸リチウムと；
溶媒と；
有機バインダーとを含む、組成物。
【請求項２】
活性材料が、リチウムを含有するカソード材料を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
活性材料が、アノード材料を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
リチウムを含有する活性化合物と；
導電性薬剤と；
ドデシル硫酸リチウムと；
溶媒と；
有機バインダーとを含む、組成物。
【請求項５】
溶媒が水を含む、請求項４に記載の組成物。
【請求項６】
溶媒が、有機液体を含む、請求項４に記載の組成物。
【請求項７】
リチウムを含有する化合物が、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、リン酸鉄リチウム、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物のうち少なくとも１つを含む、請求項４に記載の組成物。
【請求項８】
導電性薬剤が、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラフェンおよびグラファイトのうち、少なくとも１つを含む、請求項４に記載の組成物。
【請求項９】
バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、スチレン－ブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースのうち、少なくとも１つを含む、請求項４に記載の組成物。
【請求項１０】
アノード活性材料と；
導電性薬剤と；
ドデシル硫酸リチウムと；
溶媒と；
有機バインダーとを含む、組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、改良された電池電極配合物のための分散剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン電池の電極を大量製造するための主要な製造方法は、スロットコーティング、ロール・ツー・ロールプロセスと呼ばれるプロセスを含む。基材（担体とも呼ばれる）は、一般的に、薄い金属箔（典型的には、カソードのためのアルミニウムと、アノードのための銅）からなる。一連のローラーおよびテンショナーは、適切な速度および平坦度でコーティング機を通るように担体を導く。インクまたはスラリーの堆積は、バッキングローラーと呼ばれる特定のローラーで行う。バッキングローラーで、箔が鋭敏に回転し

、ローラー上で十分な張力状態に置かれ、堆積のための良好な表面を与える。基材に近接してスロットダイを配置し、ダイを通って移動するにつれ、インクがダイを通って流れ、金属箔の上に堆積する。典型的なコーティング速度は、１～２０メートル／分の範囲である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００３】

コーティングプロセスが終了した後、乾燥器に膜を通し、溶媒を除去する。乾燥させた後、コーティングされた箔をスリッターで切断して狭い材料片にし、これをカレンダー加工し、厚みの変動を小さくし、膜の密度を高める。さらに、膜を減圧下、加熱しつつ処理し、潜伏する水を除去してもよい。カソード電極とアノード電極をこの様式で製造する。最終的に、カソード電極膜をセパレーターおよびアノード膜と合わせ、電池を製造する。

【０００４】

スロットコーティングプロセスの性質に起因して、高品質の電極膜を達成するために、インクレオロジーを注意深く制御することが必要である。スラリーの不均質さによって、厚みが一貫しない膜が得られるだろう。これは、組み立て後の電池に悪影響を有する。スラリーは、典型的には、水性または非水性の配合物のいずれかからなる。かつて、水が最終製品の混入物質であり、乾燥および減圧処理の間に水を除去しなければならないため、非水性配合物が好ましかった。しかし、化学物質の放出および処分の規則が厳格化しているため、電池産業では、蒸発後の溶媒回収の必要がないので、水を使用することが好ましくなった。

【０００５】

非水性カソードスラリーは、典型的には、活性材料（例えば、リチウムコバルト酸化物、リン酸鉄リチウムなど）；カーボンブラック；ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）；および極性溶媒Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）といった４種類の主成分を含む。非水性アノードスラリーは、活性材料が、リチウムを含有する化合物の代わりにメソポーラスグラファイトからなる以外は、同様の成分を含む。一般的に、アノード側にのみ水溶液を使用する。水性配合物は、典型的には、グラファイト材料と；カーボンブラックと；カルボキシメチルセルロースと；スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）とを含む。

【０００６】

製造業者は、任意のさらなる成分が電池の寿命を不用意に短くし得るため、配合物に成分を加えるとき、非常に注意深く行わなければならない。例えば、放電すると、電解質中の非相溶性の種が酸化し、時間がたつとアノード表面をメッキし、リチウムイオンの移動を妨害することがある。次いで、濡れた状態でインクまたはスラリーのレオロジーを高めるために配合物に加える処理助剤が、乾燥した状態での電気化学性能を悪化させるだろう。この理由のために、電池製造業者は、スラリー配合物に分散剤を使用しない。

【０００７】

分散剤は、粒子懸濁物の安定性を高める添加剤であり、安定性とは、溶媒中で粒子が凝集する傾向を指す。不安定な懸濁物は、互いに凝集する傾向を有する粒子を含有し、多くは、流体が増粘するか、または沈降する。一方、安定な懸濁物は、相互作用をしないか、または反発する粒子を含み、その結果、粒子は分離したままである。懸濁物の安定性を高めると、コーティングがもっと均一になることによって、印刷挙動およびコーティング挙動を高めることができる。従来の電池スラリーは、固体含有量が比較的低いため、粒子－粒子相互作用が小さくなるので、従来の電池製造は、それほど分散剤には依存しないだろう。スラリー中の粒子保持量を増やすにつれて、粘度は指数関数的に大きくなり、分散剤の必要性が大きくなる。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

従来の電池製造は、典型的には、１～１０００ｍＰａ・ｓ程度の低粘度のインクに依存する。典型的には、これらのインクは、約２０体積％の固体粒子（例えば、活性材料およ

びカーボンブラックのような導電性薬剤）である。共押出成型用途では、固体保持量および粘度が高いことが一般的に望ましく、そのため、インクの均一性を高め、詰まりを減らし、印刷適性を改良するために、分散剤の使用が求められる。分散剤がなければ、または、分散剤が少なすぎれば、印刷し、押出成型した膜は、最終的なデバイスの性能に影響を与える印刷欠陥を含む場合がある。例えば、不十分なインク被覆によって生じる電極中のピンホール欠陥によって、最終的な電池で電機短絡が生じることがある。

【０００９】

分散剤選択の一因子は、目的とする電解質との相溶性である。実験において、特定の分散剤と電解質（例えば、リチウムイオン電池系の有機炭酸塩の混合物）を合わせた後、これらを最終的に反応させ、電解質は透明から褐色に変化することが発見され、これは、ある反応が起こっていることを示していた。ある場合には、この反応はすぐに起こり、一方、他の場合には、この反応は、複数日が経過した後にのみ現れる。分散剤について、ドデシル硫酸リチウム（ＬＤＳ）が、電解質の目に見える悪化をなんら示さないことを発見した。さらに重要なことに、ＬＤＳを添加すると、得られる電極の性能が向上した。アノード電極およびカソード電極の両方で、ＬＤＳを含むインク組成物は、ＬＤＳを含まないインクと比較して、ある範囲の充電／放電率で高い帯電能を示した。ＬＤＳは、水性溶媒および非水性溶媒の両方に可溶性の界面活性剤であるという点で、さらに利点を有し、広範囲のさまざまな配合物で使用することができる。

【００１０】

カソード配合物およびアノード配合物の両方でＬＤＳを使用してもよい。いずれかの型の電極の一般的な組成物は、活性材料と、導電性添加剤と、ＬＤＳと、有機媒体とからなる。ある実施形態では、電極はカソードであり、活性材料は、リチウムを含有する化合物である。化合物が異なる配合物であってもよいことを注記すべきであり、そのため、この化合物について、もっと一般的な名称が使用されるだろう。例えば、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（ＮＭＣ）は、化学式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$によって記述することができ、式中、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１である。ある場合には、化合物中のＮｉ、ＭｎおよびＣｏの量は等しい（すなわち、ｘ＝ｙ＝ｚ＝１／３）。他の場合には、化合物は、望ましい特定の性質に依存して、ニッケルが多くてもよく、またはマンガンが多くてもよく、またはコバルトが多くてもよい。本願発明者らは、ＮＭＣという用語を使用するとき、この種類の化合物全体を指す。リチウムを含有する化合物の他の例としては、リチウムコバルト酸化物（ＬＣＯ）、例えば、$LiCoO_2$、リチウムマンガン酸化物（ＬＭＯ）、例えば、$LiMn_2O_4$、リン酸鉄リチウム（ＬＦＰ）$LiFePO_4$およびリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（ＮＣＡ）、例えば、$LiNi_xCo_yAl_2O_2$が挙げられる。これらの式は、単なる例であり、電池電極のために使用する活性材料の種類を限定することを意図していない。

【００１１】

組成物の別の成分は、導電性薬剤である。これにより、乾燥した電極膜の導電性が上がる。例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラフェンおよびグラファイトが挙げられる。導電性薬剤（特に、スラリーの形態）について、濃度はさまざまであってもよい。組成物は、濡れたスラリー中の各成分の種類の濃度によって定義されてもよい。または、組成物は、例えば、乾燥させ、溶媒を除去した後に、乾燥した膜の各成分の濃度によって定義されてもよい。組み立てて電池にする前に、電極膜をこのような様式で乾燥させるため、使用する溶媒の量および種類にかかわらず、電極組成物を定義する程度に後者の定義が有益であろう。

【００１２】

活性成分、導電性薬剤およびＬＤＳに加え、組成物は、有機媒体を含んでいてもよい。有機媒体は、バインダーおよび／または溶媒を含んでいてもよい。バインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、スチレン－ブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースを挙げることができる。溶媒の例としては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）お

よびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）が挙げられるだろう。

【００１３】

一実施形態では、カソード組成物は、６８．１６重量％のＮＭＣ、３．７２重量％のカーボンブラック、０．３６重量％のＬＤＳ、２．５３重量％のＰＶＤＦおよび２５．２３重量％のＮＭＰを含んでいてもよい。電池製造業者は、従来のスラリー配合物、例えば、４６重量％の活性物質、３．５重量％のカーボンブラック、４．５重量％のＰＶＤＦおよび４６重量％のＮＭＰを使用してもよい。一実施形態では、アノード組成物は、５９．１重量％のグラファイト、１．９重量％のカーボンブラック、０．３重量％のＬＤＳ、３．９重量％のＰＶＤＦおよび３５．８重量％のＮＭＰを含んでいてもよい。従来のアノード組成物の一例は、３６．７重量％のグラファイト、１．６重量％のカーボンブラック、６．５重量％のＰＶＤＦおよび５５．１重量％のＮＭＰである。ここでも、これらの濃度は、乾燥した膜に対して定義することもでき、そのため、製造プロセス中にどの程度多くの溶媒を加えるかは重要ではない。これにより、製造プロセスにもっと自由度が与えられる。得られる乾燥膜について、ある範囲の割合は、７５～９８重量％の活性材料、０～２０重量％の導電性薬剤、０～１０重量％のバインダーおよび０．１～１０重量％のＬＤＳであってもよい。膜を乾燥させるため、溶媒はもはや存在しない。この一般的な配合物は、アノードおよびカソードのインク配合物に該当する。

【００１４】

この同じ一般的な配合物をアノードに使用してもよい。アノードのための活性材料は、典型的には、炭素、グラファイト、ケイ素、珪化物、グラフェン、チタン酸リチウム（ＬＴ）、チタニアおよび遷移金属酸化物のいずれかを含むだろう。典型的には、アノードスラリーは水性であり、したがって、溶媒として水を使用する。しかし、アノードのための水性スラリーを制限することは意図しておらず、暗示すべきでもない。アノードスラリーに非水性溶媒を使用してもよいことが可能である。

【００１５】

カソード配合物およびアノード配合物を多くの異なる方法によって調製することができる。ある可能な一連の処理工程を以下のように記載することができる。第１に、溶媒および分散剤の溶液に活性材料の粉末を加え、均一になるまで混合または攪拌する。次に、高温および攪拌／混合の組み合わせを用い、バインダーを溶媒に溶解する。最後に、懸濁物が均一になるまで導電性粒子を加える。または、バインダーを溶媒および分散剤に溶解し、その後、生成した粘性流体に導電性粒子および活性材料を加えてもよい。各プロセスの欠点および利点は、構成成分の性質に依存すると思われ、当業者ならよく知っているだろう。

【００１６】

この様式で、もっと粘性の高いスラリーを電極作成に使用してもよい。粘度がもっと高いと、典型的には、平滑ではない膜が生成し、押出成型用途で均一に流れない。しかし、組成物に分散剤を加えると、活性材料が均一に分布したもっと安定なスラリーが可能であり、押出成型用途のための良好な結果が得られる。

【００１７】

種々の上に開示した特徴および機能および他の特徴および機能、またはこれらの改変例を多くの他の異なるシステムまたは用途と望ましい状態で組み合わせてもよいことは明らかであろう。さらに、現時点で予測されないか、または予期されない種々の改変例、修正例、変形例または改良が、今後当業者によってなされてもよく、これもまた以下の特許請求の範囲に包含されることが意図される。

フロントページの続き

(72)発明者　ランジート・ラオ
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９４３０４　パロ・アルト　コヨーテ・ヒル・ロード　３３
３３　パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド内
(72)発明者　チャン－ジュン・ベ
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９４３０４　パロ・アルト　コヨーテ・ヒル・ロード　３３
３３　パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド内

Ｆターム(参考) 5H050 AA02 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07
CB08 CB11 DA10 DA11 DA18 EA08 EA23