

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7269512号
(P7269512)

(45)発行日 令和5年5月9日(2023.5.9)

(24)登録日 令和5年4月26日(2023.4.26)

(51)国際特許分類

H 0 1 M	4/139(2010.01)	H 0 1 M	4/139
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62

F I

Z

請求項の数 10 (全27頁)

(21)出願番号 特願2021-210543(P2021-210543)
 (22)出願日 令和3年12月24日(2021.12.24)
 (65)公開番号 特開2022-103142(P2022-103142
 A)
 (43)公開日 令和4年7月7日(2022.7.7)
 審査請求日 令和3年12月24日(2021.12.24)
 (31)優先権主張番号 特願2020-217248(P2020-217248)
 (32)優先日 令和2年12月25日(2020.12.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(74)代理人	110001531 弁理士法人タス・マイスター
(72)発明者	山田 貴哉 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者	山田 雅彦 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
(72)発明者	平賀 健太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体二次電池用シートの製造方法及び固体二次電池用接着剤

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である接着剤を使用して粉体である二次電池シート作成用組成物を調製する工程(1)及び

前記粉体である二次電池シート作成用組成物に剪断応力を与えることによってシート化を行う工程(2)を有し、

工程(2)は、溶剤含有量が二次電池シート作成用組成物に対し10質量%以下で行われることを特徴とする固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項2】

上記接着剤は、水分含有量が1000ppm以下である請求項1記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項3】

上記接着剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と導電助剤とを液体媒体の存在下で混合させる工程(A)を有する製造方法によって製造されたものである請求項1又は2記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項4】

上記液体媒体は、水である請求項3記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項5】

上記接着剤は、工程(A)によって得られた組成物を噴霧乾燥によって乾燥させる工程(B)

)を有する製造方法によって得られたものである請求項 3 又は 4 記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項 6】

上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、標準比重が 2.11 ~ 2.20 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項 7】

上記二次電池シート作成用組成物は、正極活物質を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項 8】

上記二次電池はリチウムイオン二次電池である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の固体二次電池用シートの製造方法。 10

【請求項 9】

上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、固体二次電池用シートにおける、フィブリル径が平均 20 nm 以上の纖維状構造を有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【請求項 10】

上記結着剤は、元素分析により測定される炭素に対するフッ素の元素比 (F / C 比) が 0.4 以上 3.0 以下であるである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の固体二次電池用シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本開示は、固体二次電池用シートの製造方法及び固体二次電池用結着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

フィブリル化したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を、非水電解液を含むリチウムイオン電池の電極における結着剤として使用することが検討されている。(特許文献 1)。

【0003】

更に、噴霧乾燥によって 導電性素材を PTFE と混合した均一混合粉体を得ることも開示されている(特許文献 2 ~ 4)。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特表 2017 - 517862 号公報

特開平 6 - 316784 号公報

特開 2008 - 140809 号公報

国際公開 2020 / 170797

特開 2020 - 115485 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本開示は、PTFE を使用する二次電池用シートにおいて、シートの低抵抗化を図ることができ、合剤シートの強度を得ることができるような固体二次電池用シートの製造方法及び固体二次電池用結着剤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】

本開示は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用して粉体である二次電池シート作成用組成物を調製する工程(1)及び

50

前記粉体である二次電池シート作成用組成物に剪断応力を与えることによってシート化を行う工程(2)を有し、

工程(2)は、溶剤含有量が二次電池シート作成用組成物に対し10質量%以下で行われることを特徴とする固体二次電池用シートの製造方法でもある。

【0007】

上記結着剤は、水分含有量が1000 ppm以下であることが好ましい。

上記結着剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と導電助剤とを液体媒体の存在下で混合させる工程(A)を有する製造方法によって製造されたものであることが好ましい。

上記液体媒体は、水であることが好ましい。

【0008】

上結着剤は、工程(A)によって得られた組成物を噴霧乾燥によって乾燥させる工程(B)を有する製造方法によって得られたものであることが好ましい。

上記PTEは、標準比重が2.11~2.20であることが好ましい。

二次電池シート作成用組成物は、正極活物質を含むことが好ましい。

上記二次電池はリチウムイオン二次電池であることが好ましい。

【0009】

上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、固体二次電池用シートにおける、フィブリル径が平均20 nm以上の纖維状構造を有することが好ましい。

上記結着剤は、元素分析により測定される炭素に対するフッ素の元素比(F/C比)が0.4以上3.0以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本開示においては、PTEを使用する二次電池用シートにおいて、シートの電気抵抗値を低くし、同時に強度にも優れたものとすることができるよう固体二次電池用シートの製造方法及び固体二次電池用結着剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】イオン伝導度測定用セルの断面図を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本開示を詳細に説明する。

PTEを結着剤として使用する合剤は、シートの抵抗値が高くなることがあった。本開示は、このような問題を解消し、低抵抗値であるようなシートを得ることができるよう、固体二次電池用シートの製造方法を提供する。

【0014】

PTEを結着剤として使用する合剤は、PTEをフィブリル化させることによって結着剤としての作用を生じさせる。

しかし、PTEと導電助剤とをそれぞれ粉体として混合して、電極を製造した場合、電極が高抵抗化する場合がある。これは、PTEが電極中で偏在しているために、導電経路が充分に形成されないためであると推測される。さらに、電極中で成分の偏在が生じていると、電極の強度の低下の原因ともなる。一方で、偏在を失くすために混練を激しくおこなうと、PTEのフィブリル化が過度に起こり、柔軟性や強度の低下を生じさせる。このため、PTE及び導電助剤の偏在が生じることのないような結着剤を使用することで、このような問題を解決することができる。また、このような結着剤は、固体二次電池の電解質層形成においても好適に使用することができる。電解質層は、活物質を使用せずに薄層形成がなされたものである。このような電解質層用シートの製造を行う場合も、導電性は重要な課題とされる。特に、固体電池の場合は、液体媒体が存在しないため、電解質層シートが適切な導電性を維持することが重要であり、そのためには、シートの導電性をコントロールすることは重要である。

【0015】

10

20

30

40

50

本開示の固体二次電池用シートの製造方法は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とし、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用することを特徴とする。なお、以下、これを本開示の第一の結着剤と記す。

【0016】

その一方で、活物質についても、事前に PTFE と導電助剤と混合しようとすると、液体媒中では水分により活物質よりリチウムが溶出し、活物質が劣化するため電池容量の低下や電池抵抗が増大するという問題を生じることが知られている（特許文献5）。このため、活物質を含有せず、PTFE 及び導電助剤を必須とする組成物からなる結着剤を使用することで、活物質に制限されることなく、本開示の目的を達成することができる。

【0017】

また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッテンブラックまたはカーボンナノチューブとの混合粉末を結着剤として使用すると、電極抵抗を低減できるという点で好ましいものであり、これを使用した結着剤も本開示の目的を達成することができる。このような効果は、アセチレンブラックのような他の炭素系の導電助剤を使用した場合には得られない効果である。このような結着剤を本開示の第二の結着剤と記す。

【0018】

本開示の固体二次電池用シートの製造方法は、PTFE 及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用することを特徴とする。すなわち、粉体を構成する粒子が PTFE や導電助剤のみからなるものではなく、PTFE 及び導電助剤の両方を含有する組成物からなるものである。本開示の固体二次電池用シートの製造方法は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッテンブラックまたはカーボンナノチューブとの混合粉末を結着剤として使用するものであってもよい。

以下に、このような結着剤及び結着剤に配合される成分について詳述する。

【0019】

（ポリテトラフルオロエチレン樹脂）

本開示において、上記 PTFE としては特に限定されず、ホモポリマーであってもよいし、フィブリル化させることのできる共重合体であってもよいが、ホモポリマーがより好ましい。

共重合体の場合、コモノマーであるフッ素原子含有モノマーとしては、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルエチレン、フルオロアルキル・フルオロビニルエーテル等を挙げることができる。

【0020】

本開示の合剤を調製する際の原料となる PTFE は、標準比重が 2.11 ~ 2.20 であることが好ましい。標準比重が当該範囲内のものであることによって、強度の高い合剤シートを作製できるという点で利点を有する。上記標準比重の下限は、2.12 以上であることがより好ましい。上記標準比重の上限は、2.19 以下であることがより好ましく、2.18 以下であることが更に好ましい。

【0021】

標準比重 [SSG] は、ASTM D-4895-89 に準拠して試料を作製し、得られた試料の比重を水置換法によって測定する。

【0022】

本開示に使用する PTFE は、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有する PTFE としては、例えば、粒子中に高分子量のポリテトラフルオロエチレンのコアと、より低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは変性ポリテトラフルオロエチレンのシェルとを含むポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。このようなポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば、特表2005-527652号公報に記載されるポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

【0023】

上述したような各パラメータを満たす粉体形状の PTFE は、従来の製造方法により得ることができる。例えば、国際公開第2015-080291号や国際公開第2012-0

10

20

30

40

50

86710号等に記載された製造方法に倣って製造すればよい。

【0024】

(導電助剤)

上記導電助剤としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛(グラファイト)、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ニードルコードス、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、フラーインおよびグラフェン、、VGCF等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。特にアセチレンブラックが好ましい。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等(東海カーボン社製、ファーネスブラック)、プリンテックスL等(デグサ社製、ファーネスブラック)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAII、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等(コロンビヤン社製、ファーネスブラック)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化学社製、ファーネスブラック)、MONARCH 1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000、LITX-50、LITX-200等(キャボット社製、ファーネスブラック)、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、Super-P Li(IMERYS社製、ファーネスブラック)、ケッテンブラックECP、ECP-600JD、ライオナイトCB等(ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製、ケッテンブラック)、デンカブラックHS-100、Li-100、FX-35(デンカ株式会社製、アセチレンブラック)等が挙げられる。市販のVGCFとしてはVGCF-H(昭和电工社製)等が挙げられる。市販の多層カーボンナノチューブとしては、FT7000(CNano社製)等が挙げられる。多層カーボンナノチューブとして、平均外径は12nm~7nmであることが好ましい。平均繊維長は1~20μmであることが好ましい。これによって、良好な導電性を得ることができる。

合剤シートを製造するに際して、更に、導電助剤を追加混合して使用するものであっても差し支えない。

【0025】

本開示の接着剤は、接着剤全量に対して上記導電助剤を1.0~60.0質量の割合で含有することが好ましい。これによって、良好な導電性及びシートの強度を得ることができる。上記下限は、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが更に好ましい。上記上限は、55.0以上であることがより好ましく、50.0以下であることが更に好ましい。

【0026】

なお、本開示においては、接着剤に導電助剤を含有することを必須とするものであるが、合剤によって合剤シートを製造するに際して、更に、PTFEや導電助剤を追加混合して使用するものであっても差し支えない。

【0027】

上記導電助剤は、合剤中に、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いることが好ましい。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

【0028】

導電助剤とPTFEを混合させる際、必要に応じて添加される材料としては、導電材、分散剤、増粘剤等が挙げられる。例えば、増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース(

10

20

30

40

50

C M C) やメチルセルロース (M C) 等のセルロース類を好適に用いることができる。

【 0 0 2 9 】

これらの、導電助剤及び P T F E 以外の成分を使用する場合、このような成分の配合量は、結着剤全量に対して、5 . 0 質量%以下の割合であることが好ましい。上記その他の成分を 5 . 0 質量%を超えて配合すると、本発明の目的を充分に達成できない場合がある。

【 0 0 3 0 】

(結着剤)

本開示において使用する結着剤は、P T F E 及び導電助剤を必須成分とする組成物が粉体形状となったものである。すなわち、P T F E 及び導電助剤が混合された状態の組成物が粉体となっており、P T F E 粉体及び導電助剤粉体の、それぞれの粉体の混合物は包含しない。このような状態としては特に限定されるものではないが、噴霧乾燥によって造粒された状態の粒子であることが特に好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

上記結着剤は、P T F E 及び導電助剤を重量比で、9 9 : 1 ~ 5 0 : 5 0 の割合で含有することが好ましい。上記混合割合において、好ましくは 9 5 : 5 ~ 6 0 : 4 0 であり、より好ましくは 9 0 : 1 0 ~ 7 0 : 3 0 である。

【 0 0 3 2 】

上記結着剤の製造方法は特に限定されず、任意の方法で製造することができるが、なかでも、P T F E と導電助剤とを液体媒体の存在下で混合させる工程 (A) を有する製造方法によって製造されたものであることが好ましい。この場合、P T F E の液体分散体中に粉体である導電助剤を添加して混合する方法、P T F E の液体分散体と導電助剤の液体分散体とを混合する方法等を挙げることができる。

20

混合方法としては一般的方法で行うことができる。例えば、ディスパー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等のミキサー類、ホモジナイザー類、湿式ジェットミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

上記工程 (A) においては、P T F E 、導電助剤及び液体媒体を必須とする分散体を使用する。このような分散体は、P T F E 及び導電助剤の合計量が、P T F E 、導電助剤及び液体媒体の合計量に対して、1 ~ 6 0 重量%であることが好ましい。上記下限は、2 重量%であることがより好ましく、3 重量%であることが更に好ましい。上記上限は、5 0 重量%であることがより好ましく、3 0 重量%であることが更に好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

液体媒体中でこれらを混合することで、高い均一性で P T F E と導電助剤とを混合できる点で好ましい。このような混合における液体媒体は、水であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

この場合、原料として使用する P T F E は、乳化重合によって得られた水分散体を使用することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

上記結着剤の原料として使用される上記 P T F E は、より高強度でかつ均質性に優れる合剤シートが得られることから、平均一次粒子径が 1 5 0 n m 以上であることが好ましい。より好ましくは、1 8 0 n m 以上であり、更に好ましくは 2 1 0 n m 以上であり、特に好ましくは 2 2 0 n m 以上である。

40

P T F E の平均一次粒子径が大きいほど、その粉体を用いて押出成形をする際に、押出圧力の上昇を抑えられ、成形性にも優れる。上限は特に限定されないが 5 0 0 n m であってよい。重合工程における生産性の観点からは、上限は 3 5 0 n m であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

上記平均一次粒子径は、重合により得られた P T F E の水性分散液を用い、ポリマー濃度を 0 . 2 2 質量%に調整した水性分散液の単位長さに対する 5 5 0 n m の投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真における定方向径を測定して決定された平均一次粒子径との検量線を作成し、測定対象である水性分散液について、上記透過率を測定し、上記検量線を

50

基に決定できる。

【0038】

上記工程(A)によって液体媒体中で混合したPTFEと導電助剤の混合物は、次いで、噴霧乾燥によって乾燥すること(工程(B))で、液体媒体を除去したものであることが好ましい。乾燥方法は、例えば棚型乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機、熱風乾燥機、ドラム乾燥機、噴霧乾燥機などが挙げられる。特に好ましくは噴霧乾燥である。噴霧乾燥は、液体及び固体の混合物を気体中に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を製造する手法である。これによって、PTFEと導電助剤が均一に混合した粉体状態の結着剤を得ることができる。噴霧乾燥は、一般的に広く知られた手法であり、公知の任意の装置によって、一般的な手法で行うことができる。上記工程(B)は、公知の一般的な装置を利用した一般的な方法で行うことができる。乾燥温度は、例えば、100以上250以下の範囲とすることが好ましい。100以上では、溶媒を十分に除去することができ、250以下では、消費エネルギーをより低減でき好ましい。乾燥温度は、110以上がより好ましく、220以下がより好ましい。また、供給液量は、作製する規模にもよるが、例えば、0.1L/h以上2L/h以下の範囲としてもよい。また、調製溶液を噴霧するノズルサイズは、作製する規模にもよるが、例えば、直径0.5mm以上5mm以下の範囲としてもよい。

10

【0039】

このようにして得られた結着剤は、水分含有量が1000ppm以下であることが好ましい。

20

水分含有量が1000ppm以下であることによって、初期特性としてガス発生の少ない二次電池を作製できるという点で好ましい。

上記水分含有量は、500ppm以下であることが更に好ましい。

【0040】

〔含有水分量測定〕

結着剤の水分量は、ポートタイプ水分気化装置を有するカールフィッシャー水分計(ADP-511/MK C-510N 京都電子工業(株)製)を使用し、水分気化装置で210に加熱して、気化させた水分を測定した。キャリアガスとして、窒素ガスを流量200mL/minで流し、測定時間を30minとした。また、カールフィッシャー試薬としてケムアクアを使用した。サンプル量は1.5gとした。

30

【0041】

本開示の第二の結着剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッテンブラックおよび/またはカーボンナノチューブとの混合粉末である。このような混合粉末は、結着剤として使用した場合、電極抵抗を低減でき、電池特性が向上するという点でアセチレンブラックなどの周知の炭素導電助剤を使用した場合よりも好ましいものであり、上述した第一の結着剤と同様に使用することができる。

【0042】

上記第二の結着剤において、使用されるケッテンブラックおよび/またはカーボンナノチューブは、特に限定されず、上述したものを使用することができる。さらに、カーボンナノチューブとしては、多層であることが好ましく、より具体的には、平均繊維長が1~20μmであるものを使用することが好ましい。

40

【0043】

上記第二の結着剤において使用するポリテトラフルオロエチレンは、上述した第一の結着剤と同様のものを使用することができる。

【0044】

上記第二の結着剤は、上述した第一の結着剤と同様に上述した工程(A)(B)を経て得られるものであってもよいし、これらの成分を単純に混合して得られたものであってもよい。

以下で詳述する電極作製用組成物等においては、上記第一の結着剤も、第二の結着剤も同様の方法で使用することができる。

50

【0045】

(二次電池シート作成用組成物)

二次電池シート作成用組成物は、二次電池用シートにおいて必須とされる成分をすべて含有した組成物を意味する。すなわち、上述した結着剤に対して、その他の成分(電極の場合は、電極活物質等)を混合した状態の組成物を意味する。二次電池シート作成用組成物が電極用組成物である場合は、上記結着剤に加えて、更に、電極活物質、追加添加する導電助剤等を含有する組成物である。

【0046】

(電極活物質)

上記正極活物質としては、電気化学的にアルカリ金属イオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、アルカリ金属と少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、アルカリ金属含有遷移金属複合酸化物、アルカリ金属含有遷移金属リン酸化合物、導電性高分子等が挙げられる。

10

なかでも、正極活物質としては、特に、高電圧を産み出すアルカリ金属含有遷移金属複合酸化物が好ましい。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。好ましい態様において、アルカリ金属イオンは、リチウムイオンであり得る。即ち、この態様において、アルカリ金属イオン二次電池は、リチウムイオン二次電池である。

【0047】

上記アルカリ金属含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、

20

式: $M_a M n_{2-b} M^1_b O_4$

(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり ; 0.9 a ; 0 b 1.5 ; M¹はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群より選択される少なくとも1種の金属)で表されるアルカリ金属・マンガンスピネル複合酸化物、

式: $M N i_{1-c} M^2_c O_2$

(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり ; 0 c 0.5 ; M²はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群より選択される少なくとも1種の金属)で表されるアルカリ金属・ニッケル複合酸化物、または、

30

式: $M C o_{1-d} M^3_d O_2$

(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり ; 0 d 0.5 ; M³はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群より選択される少なくとも1種の金属)

で表されるアルカリ金属・コバルト複合酸化物が挙げられる。上記において、Mは、好ましくは、Li、Na及びKからなる群より選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。

【0048】

なかでも、エネルギー密度が高く、高出力な二次電池を提供できる点から、 $M C o O_2$ 、 $M M n O_2$ 、 $M N i O_2$ 、 $M M n_2 O_4$ 、 $M N i_{0.8} C o_{0.15} A l_{0.05} O_2$ 、または $M N i_{1/3} C o_{1/3} M n_{1/3} O_2$ 等が好ましく、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

40

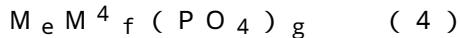
$M N i_h C o_i M n_j M^5_k O_2 \quad (3)$

(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、M⁵はFe、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeからなる群より選択される少なくとも1種を示し、(h + i + j + k) = 1.0、0 h 1.0、0 i 1.0、0 j 1.5、0 k 0.2である。)

【0049】

50

上記アルカリ金属含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、下記式(4)



(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、M⁴はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuからなる群より選択される少なくとも1種を示し、0.5e 3、1f 2、1g 3)で表される化合物が挙げられる。上記において、Mは、好ましくは、Li、Na及びKからなる群より選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。

【0050】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等のリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。

上記リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、オリビン型構造を有するものが好ましい。

【0051】

その他の正極活物質としては、MFePO₄、M_{0.8}Ni_{0.2}O₂、M_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O₂、M_{0.5}Ni_{1.5}Mn_{0.5}O₂、MV₃O₆、M₂MnO₃(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属である。)等が挙げられる。特に、M₂MnO₃、M_{0.5}Ni_{1.5}Mn_{0.5}O₂等の正極活物質は、4.4Vを超える電圧や、4.6V以上の電圧で二次電池を作動させた場合であって、結晶構造が崩壊しない点で好ましい。従って、上記に例示した正極活物質を含む正極材を用いた二次電池等の電気化学デバイスは、高温で保管した場合でも、残存容量が低下しにくく、抵抗増加率も変化しにくい上、高電圧で作動させても電池性能が劣化しないことから、好ましい。

【0052】

その他の正極活物質として、M₂MnO₃とMM⁶O₂(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、M⁶は、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属)との固溶体材料等も挙げられる。

【0053】

上記固溶体材料としては、例えば、一般式M_x[Mn(1-y)M_y]O_zで表わされるアルカリ金属マンガン酸化物である。ここで式中のMは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、M⁷は、M及びMn以外の少なくとも一種の金属元素からなり、例えば、Co、Ni、Fe、Ti、Mo、W、Cr、ZrおよびSnからなる群から選択される一種または二種以上の元素を含んでいる。また、式中のx、y、zの値は、1 < x < 2、0 < y < 1、1.5 < z < 3の範囲である。中でも、Li_{1.2}Mn_{0.5}Co_{0.14}Ni_{0.14}O₂のようなLi₂MnO₃をベースにLiNiO₂やLiCoO₂を固溶したマンガン含有固溶体材料は、高エネルギー密度を有するアルカリ金属イオン二次電池を提供できる点から好ましい。

【0054】

また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0055】

上記導電性高分子としては、p-ドーピング型の導電性高分子やn-ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、

10

20

30

40

50

複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したもの用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニアム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸させ、又は添加した後、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸させ、又は添加した後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

10

【 0 0 5 8 】

表面付着物質の量としては、上記正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができる。その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

20

【 0 0 5 9 】

正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、橢円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していくともよい。

【 0 0 6 0 】

正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g / cm³以上、より好ましくは0.8 g / cm³以上、更に好ましくは1.0 g / cm³以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、プレス時に密度が詰まりにくく、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは4.0 g / cm³以下、より好ましくは3.7 g / cm³以下、更に好ましくは3.5 g / cm³以下である。

30

なお、本開示では、タップ密度は、正極活物質粉体5~10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g / cm³として求める。

【 0 0 6 1 】

正極活物質の粒子のメジアン径d₅₀（一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは0.3 μm以上、より好ましくは0.5 μm以上、更に好ましくは0.8 μm以上、最も好ましくは1.0 μm以上であり、また、好ましくは30 μm以下、より好ましくは27 μm以下、更に好ましくは25 μm以下、最も好ましくは22 μm以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたす等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径d₅₀をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることができる。

40

【 0 0 6 2 】

なお、本開示では、メジアン径d₅₀は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置

50

によって測定される。粒度分布計としてHORIBA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率1.24を設定して測定される。

【0063】

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは0.05μm以上、より好ましくは0.1μm以上、更に好ましくは0.2μm以上であり、上限は、好ましくは5μm以下、より好ましくは4μm以下、更に好ましくは3μm以下、最も好ましくは2μm以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下したりするために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達のために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

10

【0064】

なお、本開示では、平均一次粒子径は、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた観察により測定される。具体的には、10000倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の50個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

【0065】

正極活物質のBET比表面積は、好ましくは0.1m²/g以上、より好ましくは0.2m²/g以上、更に好ましくは0.3m²/g以上であり、上限は好ましくは50m²/g以下、より好ましくは40m²/g以下、更に好ましくは30m²/g以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなる。

20

【0066】

なお、本開示では、BET比表面積は、表面積計(例えば、大倉理研社製全自动表面積測定装置)を用い、試料に対して窒素流通下150℃で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

【0067】

本開示の二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。

30

上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が40μm以下で、かつ、平均一次粒子径が1μm以下の微粒子を、0.5~7.0体積%含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が1μm以下の微粒子を含有させることにより、電解質との接触面積が大きくなり、活物質と電解質との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。

【0068】

正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし橢円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

40

【0069】

正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の2種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、LiCOO₂とLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂等の三元系との組み合わせ、LiCOO₂とLiMn₂O₄若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、LiFePO₄とLiCOO₂若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ等が挙げられる。

50

【 0 0 7 0 】

上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤中 5 0 ~ 9 9 . 5 質量 % が好ましく、8 0 ~ 9 9 質量 % がより好ましい。

また、正極活物質の含有量は、好ましくは 8 0 質量 % 以上、より好ましくは 8 2 質量 % 以上、特に好ましくは 8 4 質量 % 以上である。また上限は、好ましくは 9 9 質量 % 以下、より好ましくは 9 8 質量 % 以下である。正極合剤中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

【 0 0 7 1 】

負極活物質としては特に限定されず、例えば、リチウム金属、人造黒鉛、黒鉛炭素纖維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ (M C M B) 、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素纖維、気相成長炭素纖維、天然黒鉛及び、難黒鉛化性炭素等の炭素質材料を含むもの、ケイ素及びケイ素合金等のシリコン含有化合物、 $L i_4 T i_5 O_{12}$ 等から選択されるいずれか、又は 2 種類以上の混合物等を挙げることができる。なかでも、炭素質材料を少なくとも一部に含むものや、シリコン含有化合物を特に好適に使用することができる。

10

【 0 0 7 2 】

本開示において用いる負極活物質は、ケイ素を構成元素に含むことが好適である。ケイ素を構成元素に含むものとすることで、高容量な電池を作製することができる。

【 0 0 7 3 】

ケイ素を含む材料としては、ケイ素粒子、ケイ素の微粒子がケイ素系化合物に分散した構造を有する粒子、一般式 $S i O_x (0 . 5 \times 1 . 6)$ で表される酸化ケイ素粒子、又はこれらの混合物が好ましい。これらを使用することで、より初回充放電効率が高く、高容量でかつサイクル特性に優れたりチウムイオン二次電池用負極合剤が得られる。

20

【 0 0 7 4 】

本発明における酸化ケイ素とは、非晶質のケイ素酸化物の総称であり、不均化前の酸化ケイ素は、一般式 $S i O_x (0 . 5 \times 1 . 6)$ で表される。 x は $0 . 8 \times < 1 . 6$ が好ましく、 $0 . 8 \times < 1 . 3$ がより好ましい。この酸化ケイ素は、例えば、二酸化ケイ素と金属ケイ素との混合物を加熱して生成した一酸化ケイ素ガスを冷却・析出して得ることができる。

【 0 0 7 5 】

30

ケイ素の微粒子がケイ素系化合物に分散した構造を有する粒子は、例えば、ケイ素の微粒子をケイ素系化合物と混合したものを焼成する方法や、一般式 $S i O_x$ で表される不均化前の酸化ケイ素粒子を、アルゴン等不活性な非酸化性雰囲気中、4 0 0 以上、好適には 8 0 0 ~ 1 , 1 0 0 の温度で熱処理し、不均化反応を行うことで得ることができる。特に後者の方法で得た材料は、ケイ素の微結晶が均一に分散されるため好適である。上記のような不均化反応により、ケイ素ナノ粒子のサイズを 1 ~ 1 0 0 nm とすることができる。なお、ケイ素ナノ粒子が酸化ケイ素中に分散した構造を有する粒子中の酸化ケイ素については、二酸化ケイ素であることが望ましい。なお、透過電子顕微鏡によってシリコンのナノ粒子（結晶）が無定形の酸化ケイ素に分散していることを確認することができる。

【 0 0 7 6 】

40

ケイ素を含む粒子の物性は、目的とする複合粒子により適宜選定することができる。例えば、平均粒径は 0 . 1 ~ 5 0 μm が好ましく、下限は 0 . 2 μm 以上がより好ましく、0 . 5 μm 以上がさらに好ましい。上限は 3 0 μm 以下がより好ましく、2 0 μm 以下がさらに好ましい。なお、本開示における平均粒径とは、レーザー回折法による粒度分布測定における重量平均粒径で表すものである。

【 0 0 7 7 】

ケイ素を含む粒子の BET 比表面積は、0 . 5 ~ 1 0 0 m^2 / g が好ましく、1 ~ 2 0 m^2 / g がより好ましい。BET 比表面積が 0 . 5 m^2 / g 以上であれば、電極に塗布した際の接着性が低下して電池特性が低下するおそれがない。また 1 0 0 m^2 / g 以下であれば、粒子表面の二酸化ケイ素の割合が大きくなり、リチウムイオン二次電池用負極材として

50

用いた際に電池容量が低下するおそれがない。

【0078】

上記ケイ素を含む粒子を炭素被覆することで導電性を付与し、電池特性の向上が見られる。導電性を付与するための方法として、黒鉛等の導電性のある粒子と混合する方法、上記ケイ素を含む粒子の表面を炭素被膜で被覆する方法、及びその両方を組み合わせる方法等が挙げられる。炭素被膜で被覆する方法が好ましく、被覆する方法としては化学蒸着(CVD)する方法がより好ましい。

【0079】

上記負極活物質の含有量は、得られる電極合剤の容量を増やすために、電極合剤中40質量%以上が好ましく、より好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

10

【0080】

(その他の成分)

上記二次電池シート作成用組成物は、更に、熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂としては、フッ化ビニリデンや、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンオキシドなどが挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0081】

電極活物質に対する熱可塑性樹脂の割合は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上であり、また、通常3.0質量%以下、好ましくは2.5質量%以下、より好ましくは2.0質量%以下の範囲である。熱可塑性樹脂を添加することで、電極の機械的強度を向上させることができる。また、この範囲を上回ると、電極合剤に占める電極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

20

【0082】

(固体電解質)

本開示の固体二次電池用合剤に使用される固体電解質は、硫化物系固体電解質であっても、酸化物系固体電解質であってもよい。特に、硫化物系固体電解質を使用する場合、柔軟性があるという利点がある。

30

【0083】

上記硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4-\text{Li}_4\text{GeS}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.76}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等から選択されるいずれか、又は2種類以上の混合物を使用することができる。

【0084】

上記硫化物系固体電解質は、リチウムを含有するものであることが好ましい。リチウムを含有する硫化物系固体電解質は、リチウムイオンをキャリアとして使用する固体電池に使用されるものであり、高エネルギー密度を有する電気化学デバイスという点で特に好ましいものである。

40

【0085】

上記酸化物系固体電解質は、酸素原子(O)を含有し、かつ、周期律表第1族又は第2族に属する金属のイオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有する化合物が好ましい。

【0086】

具体的な化合物例としては、例えば、 $\text{Li}_{x-a}\text{La}_a\text{TiO}_3$ [$x, a = 0.3 \sim 0.7$] (LLT)、 $\text{Li}_{x-b}\text{La}_b\text{Zr}_z\text{M}_{b-b}\text{O}_{n-b}$ (MBb は $\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$ の少なくとも1種以上の元素であり x, b は5 $\leq x, b \leq 10$ を満たし、 y, b は1 $\leq y, b \leq 4$ を満たし、 z, b は

50

1 z b 4を満たし、mbは0 mb 2を満たし、nbは5 nb 20を満たす。)、 $\text{Li}_{x_c}\text{By}_c\text{M}_{ccc_{zc}}\text{O}_{nc}$ (McccはC, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Snの少なくとも1種以上の元素でありxcは0 xc 5を満たし、ycは0 yc 1を満たし、zcは0 zc 1を満たし、ncは0 nc 6を満たす。)、 $\text{Li}_{x_d}(\text{Al}, \text{Ga})_{y_d}(\text{Ti}, \text{Ge})_{z_d}\text{Si}_{ad}\text{P}_{md}\text{O}_{nd}$ (ただし、1 xd 3、0 yd 2、0 zd 2、0 ad 2、1 md 7、3 nd 15)、 $\text{Li}_{(3-2x_e)}\text{Me}_{e_x}\text{De}_{e_0}$ (xeは0以上0.1以下の数を表し、Me eは2価の金属原子を表す。De eはハロゲン原子または2種以上のハロゲン原子の組み合わせを表す。)、 $\text{Li}_{x_f}\text{Si}_{y_f}\text{O}_{z_f}$ (1 xf 5、0 < yf 3、1 zf 10)、 $\text{Li}_{x_g}\text{S}_{y_g}\text{O}_{z_g}$ (1 xg 3、0 < yg 2、1 zg 10)、 $\text{Li}_{3}\text{BO}_3 - \text{Li}_{2}\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (wはw < 1)、**LISICON**(Lithium super ionic conductor)型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、**NASICON**(Natrium super ionic conductor)型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{h}^+ \text{y}\text{h}^- (\text{Al}, \text{Ga})_{x}\text{h}^+(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{h}^-\text{Si}_{y}\text{h}^-\text{P}_{3-y}\text{h}^-\text{O}_{12}$ (ただし、0 xh 1、0 yh 1)、ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)等が挙げられる。また、LLZに対して元素置換を行ったセラミックス材料も知られている。例えば、LLZに対して、Mg(マグネシウム)とA(Aは、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Ba(バリウム)から構成される群より選択される少なくとも1つの元素)との少なくとも一方の元素置換を行ったLLZ系セラミックス材料も挙げられる。また、Li、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えばリン酸リチウム(Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD1(D1は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等から選ばれた少なくとも1種)等が挙げられる。また、 LiA^1ON (A¹は、Si、B、Ge、Al、C、Ga等から選ばれた少なくとも1種)等も好ましく用いることができる。

具体例として、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 等が挙げられる。

【0087】

上記酸化物系固体電解質は、リチウムを含有するものであることが好ましい。リチウムを含有する酸化物系固体電解質は、リチウムイオンをキャリアとして使用する固体電池に使用されるものであり、高エネルギー密度を有する電気化学デバイスという点で特に好ましいものである。

【0088】

上記酸化物系固体電解質は、結晶構造を有する酸化物であることが好ましい。結晶構造を有する酸化物は、良好なLiイオン伝導性という点で特に好ましいものである。

結晶構造を有する酸化物としては、ペロブスカイト型($\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ など)、NASICON型($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ など)、ガーネット型($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)など)等が挙げられる。なかでも、NASICON型が好ましい。

【0089】

酸化物系固体電解質の体積平均粒子径は特に限定されないが、0.01 μm以上であることが好ましく、0.03 μm以上であることがより好ましい。上限としては、100 μm以下であることが好ましく、50 μm以下であることがより好ましい。なお、酸化物系固体電解質粒子の平均粒子径の測定は、以下の手順で行う。酸化物系固体電解質粒子を、水(水に不安定な物質の場合はヘプタン)を用いて20mlサンプル瓶中で1質量%の分散液を希釈調整する。希釈後の分散試料は、1 kHzの超音波を10分間照射し、その後に試験に使用する。この分散液試料を用い、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA

10

20

30

40

50

- 920 (HORIBA 社製) を用いて、温度 25 度で測定用石英セルを使用してデータ取り込みを 50 回行い、体積平均粒子径を得る。その他の詳細な条件等は必要により JIS Z 8828 : 2013 「粒子径解析 - 動的光散乱法」の記載を参照する。1 水準につき 5 つの試料を作製しその平均値を採用する。

【0090】

本開示の固体二次電池用合剤は、特に、リチウムイオン固体二次電池に好適である。

また、硫化物系固体二次電池に好適である。

本開示の固体二次電池用合剤は、固体二次電池に使用するにあたっては、通常、シート状の形態で使用される。

【0091】

本開示の固体二次電池用合剤シートは、正極用シートとすることもできるし、負極用シートとすることもできる。更に、固体電解質層用シートとすることもできる。これらのうち、電極用シートとする場合は、更に、活物質粒子を含有するものである。活物質粒子は、正極活物質、負極活物質とすることができます。本開示の固体二次電池用シートは、正極活物質を使用した正極用シートとしてより好適に使用することができる。また、電極シートとする場合、必要に応じて、導電助剤を含有するものであってもよい。

10

【0092】

(電極の製造方法)

本開示の電極の製造方法は、上述した各成分を混合して得られた二次電池シート作成用組成物を使用し、これをシート化するものであることが好ましい。シート化においては、乾燥工程が省けるため、液体媒体の使用量を低減させるか全く使用せずに、スラリーを調製せずに粉体である二次電池シート作成用組成物に対して剪断応力を与えることによって行う方法が好ましい。また、装置の負荷を軽減するために、潤滑剤とし溶剤を少量添加してもよい。溶剤は有機溶剤は望ましく、含有溶剂量としては、二次電池シート作成用組成物に対し 10 質量 % 以下が好ましく、5 質量 % 以下がより好ましく、3 質量 % 以下が更に好ましい。

20

粉体状態の PTFE にせん断力を与えると、容易にフィブリル化することが知られている。このようなフィブリル化する性質を利用して、PTFE を結着剤として使用することができる。すなわち、フィブリル化した PTFE がその他の粉体成分等に絡みつくことで、粉体成分を結着させ、これによって、PTFE は粉体成分を成形する際のバインダーとして作用することができる。

30

【0093】

なお、フィブリル化した PTFE を結着剤として使用する場合でも、フィブリル化が充分でなければ、電極合剤として使用した際に良好な性能を発揮することはできない。好ましくは、フィブリル径が 20 nm 以上の纖維状構造を有するような、微細なフィブリル化加工を行うことによって、フィブリル化した PTFE が電極合剤用の結着剤として良好な性能を発揮することができるものである。

【0094】

上記二次電池シート作成用組成物は、実質的に液体媒体を含有しないことが好ましい。本開示の製造方法によって得られた電極において、フィブリル径が 20 nm 以上の纖維状構造を有する PTFE を構成要素として有するものであることが好ましい。本開示においてはフィブリル径（中央値）（以下、単に「フィブリル径」と記す）が 20 nm 以上であることが好ましい。すなわち、このようにフィブリル径が細い PTFE が電極中に存在し、これが電極を構成する成分の粉体同士を結着させる作用と柔軟性を奏する点で好ましいものである。

40

【0095】

上記フィブリル径は、以下の方法によって測定した値である。

(1) 走査型電子顕微鏡 (S-4800 型 日立製作所製) を用いて、合剤シートの拡大写真 (7000 倍) を撮影し画像を得る。

(2) この画像に水平方向に等間隔で 2 本の線を引き、画像を三等分する。

50

(3) 上方の直線上にある全ての PTFE 繊維について、PTFE 繊維 1 本あたり 3 箇所の直径を測定し、平均した値を当該 PTFE 繊維の直径とする。測定する 3 箇所は、PTFE 繊維と直線との交点、交点からそれぞれ上下に 0.5 μm ずつずらした場所を選択する。(未纖維化の PTFE 一次粒子は除く)。

(4) 上記(3)の作業を、下方の直線上にある全ての PTFE 繊維に対して行う。

(5) 1 枚目の画像を起点に画面右方向に 1 mm 移動し、再度撮影を行い、上記(3)及び(4)により PTFE 繊維の直径を測定する。これを繰り返し、測定した繊維数が 80 本を超えた時点で終了とする。

(6) 上記測定した全ての PTFE 繊維の直径の中央値をフィブリル径の大きさとした。

【0096】

上記フィブリル径は、15 nm 以上であることが好ましく、20 nm 以上であることが好ましく、31 nm 以上がより好ましい。フィブリル化を進めすぎると、柔軟性が失われる傾向にある。また、上限は特に限定されるものではないが、柔軟性の観点から、例えば、150 nm 以下であることが好ましく、100 nm 以下がより好ましく、75 nm 以下が特に好ましい。

【0097】

上記フィブリル径を有する PTFE を得る方法としては特に限定されるものではないが、例えば、

上記二次電池シート作成用組成物を混合しながら剪断力を付与するする工程(2)

前記工程(2)によって得られた合剤をバルク状に成形する工程(3)及び

前記工程(3)によって得られたバルク状の電極合剤をシート状に圧延する工程(4)によって行う方法を挙げることができる。

【0098】

上記工程(2)は、上記工程(1)によって得られた二次電池シート作成用組成物を混合しながら剪断力を付与する工程である。なお、二次電池シート作成用組成物を調製するための粉体成分を混合し、混合すると同時に剪断力をかけて、PTFE をフィブリル化して、合剤としてもよい。

【0099】

このような方法において、例えば、工程(2)においては二次電池シート作成用組成物の混合条件を 2000 rpm 以下とすることにより、柔軟性を維持しながらも PTFE のフィブリル化を進行させることができ、与えるせん断応力をコントロールすることで、PTFE のフィブリル径を 20 nm 以上とすることができます。

【0100】

また、工程(4)のあとに、得られた圧延シートに、より大きい荷重を加えて、さらに薄いシート状に圧延する工程(5)を有することも好ましい。また、工程(5)を繰り返すことも好ましい。

また、工程(4)又は工程(5)のあとに、得られた圧延シートを粗碎したのち再度バルク状に成形し、シート状に圧延する工程(6)を有することによってもフィブリル径を調整することができる。工程(6)は、例えば 1 回以上 12 回以下繰り返すことが好ましい。

【0101】

すなわち、せん断力をかけることによって、PTFE 粉体をフィブリル化し、これが活物質等の粉体成分と絡み合うことによって、合剤を製造することができる。なお、当該製造方法については後述する。

【0102】

本開示の電極の製造方法において、PTFE の含有量は、電極合剤中の PTFE の割合として、通常 0.1 質量% 以上、好ましくは 0.5 質量% 以上、更に好ましくは 1.0 質量% 以上であり、また、通常 50 質量% 以下、好ましくは 40 質量% 以下、更に好ましくは 30 質量% 以下、最も好ましくは 10 質量% 以下である。接着剤の割合が低すぎると、活物質を十分保持できずに電極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合が

10

20

30

40

50

ある。なお、以下詳述する製造方法においては、第一の結着剤を使用した場合も第二の結着剤を使用した場合も、同様に使用することができる。

【0103】

本開示の電極合剤は、二次電池用の合剤として使用することができる。特に、本開示の合剤は、リチウムイオン二次電池に好適である。

本開示の合剤は、二次電池に使用するにあたっては、通常、シート状の形態で使用される。

【0104】

以下に、合剤を含む合剤シートの具体的な製造方法の一例を示す。

本開示の電極製造方法において、合剤シートは、

電極活物質及び必要に応じて導電助剤を含む混合物を調製する工程(0) 10

前記工程(0)によって得られた混合物に結着剤を含む二次電池シート作成用組成物を調製する工程(1)

二次電池シート作成用組成物を混合しながら剪断力を付与するする工程(2)

前記工程(2)によって得られた合剤をバルク状に成形する工程(3)及び

前記工程(3)によって得られたバルク状の合剤をシート状に圧延する工程(4)

を有する二次電池用合剤シートの製造方法によって得ることができる。

【0105】

上記工程(2)において電極作製用組成物を混合しながら、剪断力を付与した段階では、得られる電極作製用組成物は、電極活物質、結着剤等が単に混ざっているだけで定まった形のない状態で存在している。具体的な混合方法としては、W型混合機、V型混合機、ドラム型混合機、リボン混合機、円錐スクリュー型混合機、1軸混練機、2軸混練機、ミックスマラー、攪拌ミキサー、プラネタリーミキサーなどを用いて混合する方法が挙げられる。

【0106】

上記工程(2)において、混合条件は、回転数と混合時間を適宜設定すればよい。例えば、回転数は、2200 rpm以下とすることが好適である。好ましくは10 rpm以上、より好ましくは15 rpm以上、更に好ましくは20 rpm以上である。また、好ましくは2000 rpm以下、より好ましくは1800 rpm以下、更に好ましくは1500 rpmの範囲である。上記の範囲を下回ると、混合に時間がかかることとなり生産性に影響を与える。また、上回ると、フィブリル化が過度に進行し、強度および柔軟性の劣る電極合剤シートとなるおそれがある。

【0107】

上記工程(3)において、バルク状に成形するとは、電極作製用組成物を1つの塊とするものである。

バルク状に成形する具体的な方法として、押出成形、プレス成形などが挙げられる。

また、「バルク状」とは、特に形状が特定されるものではなく、1つの塊状になっている状態であればよく、ロッド状、シート状、球状、キューブ状等の形態が含まれる。上記塊の大きさは、その断面の直径または最小の一辺が10000 μm以上であることが好ましい。より好ましくは20000 μm以上である。

【0108】

上記工程(4)における具体的な圧延方法としては、ロールプレス機、平板プレス機、カレンダーロール機などを用いて圧延する方法が挙げられる。

【0109】

また、工程(4)のあとに、得られた圧延シートに、より大きい荷重を加えて、さらに薄いシート状に圧延する工程(5)を有することも好ましい。工程(5)を繰り返すことも好ましい。このように、圧延シートを一度に薄くするのではなく、段階に分けて少しづつ圧延することで柔軟性がより良好となる。

工程(5)の回数としては、2回以上10回以下が好ましく、3回以上9回以下がより好ましい。

具体的な圧延方法としては、例えば、2つあるいは複数のロールを回転させ、その間に圧

10

20

30

40

50

延シートを通すことによって、より薄いシート状に加工する方法等が挙げられる。圧延時には加温することが望ましい。温度範囲の下限は40度以上が好ましく、50度以上がより好ましく、60度以上が更に好ましい。また上限は、300度以下が好ましく、250度以下がより好ましく、200度以下が更に好ましい。加温することで、シートが軟化し、容易に圧延することができる。

【0110】

また、フィブリル径を調整する観点で、工程(4)または工程(5)のあとに、圧延シートを粗碎したのち再度バルク状に成形し、シート状に圧延する工程(6)を有することも好ましい。工程(6)を繰り返すことも好ましい。工程(6)の回数としては、1回以上12回以下が好ましく、2回以上11回以下がより好ましい。

10

【0111】

工程(6)において、圧延シートを粗碎してバルク状に成形する具体的な方法として、圧延シートを折りたたむ方法、あるいはロッドもしくは薄膜シート状に成形する方法、チップ化する方法などが挙げられる。本開示において、「粗碎する」とは、次工程でシート状に圧延するために、工程(4)又は工程(5)で得られた圧延シートの形態を別の形態に変化させることを意味するものであり、単に圧延シートを折りたたむような場合も含まれる。

【0112】

また、工程(6)の後に、工程(5)を行うようにしてもよく、繰り返し行ってもよい。また、工程(3)ないし、(4)、(5)、(6)において1軸延伸もしくは2軸延伸を行っても良い。

20

また、工程(6)での粗碎程度によってもフィブリル径を調整することができる。

【0113】

上記工程(4)、(5)又は(6)において、圧延率は、好ましくは10%以上、更に好ましくは20%以上であり、また、好ましくは80%以下、より好ましくは65%以下、更に好ましくは50%以下の範囲である。上記の範囲を下回ると、圧延回数の増大とともに時間がかかることとなり生産性に影響を与える。また、上回ると、フィブリル化が過度に進行し、強度および柔軟性の劣る合剤シートとなるおそれがある。

なお、ここでいう圧延率とは、試料の圧延加工前の厚みに対する加工後の厚みの減少率を指す。圧延前の試料は、バルク状の二次電池シート作成用組成物であっても、シート状の組成物であってもよい。試料の厚みとは、圧延時に荷重をかける方向の厚みを指す。

30

【0114】

上述したように、PTFE粉体は、せん断力をかけることでフィブリル化する。そして、フィブリル径が20nm以上の纖維状構造を有するものとするには、過度なせん断応力では、フィブリル化が促進しそうてしまい、柔軟性が損なわれることがある。また、弱いせん断応力では強度の面で充分ではないことがある。このため、混合時や圧延時に、適度にPTFEにせん断応力を与えてフィブリル化を促進し、樹脂を圧延してシート状に延ばす、という工程を上記範囲でおこなうことによって、フィブリル径が20nm以上の纖維状構造を有するものとすることができます。

【0115】

本開示の合剤シートは、二次電池用の合剤シートとして使用することができる。負極、正極のいずれとすることもできる。特に、本開示の合剤シートは、リチウムイオン二次電池に好適である。

40

【0116】

(正極)

本開示において、正極は、集電体と、上記正極活物質を含む電極合剤シートとから構成されることが好適である。

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

50

【0117】

集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属箔が好ましい。なお、金属箔は適宜メッシュ状に形成してもよい。

金属箔の厚さは任意であるが、通常 $1 \mu m$ 以上、好ましくは $3 \mu m$ 以上、より好ましくは $5 \mu m$ 以上、また、通常 $1 mm$ 以下、好ましくは $100 \mu m$ 以下、より好ましくは $50 \mu m$ 以下である。金属箔がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、金属箔がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

【0118】

また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極合剤シートの電気接觸抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

【0119】

集電体と正極合剤シートの厚さの比は特に限定されないが、(片面の正極合剤シートの厚さ) / (集電体の厚さ) の値が 20 以下であることが好ましく、より好ましくは 15 以下、最も好ましくは 10 以下であり、また、0.5 以上が好ましく、より好ましくは 0.8 以上、最も好ましくは 1 以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度での充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

【0120】

正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記電極合剤シートと集電体とを接着剤を介して積層し、真空乾燥する方法等が挙げられる。

【0121】

正極合剤シートの面積は、高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極合剤面積の総和が面積比で 15 倍以上とすることが好ましく、更に 40 倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極合剤面積の総和とは、負極活物質を含む合剤層に対向する正極合剤層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合剤層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

【0122】

正極の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、集電体の厚さを差し引いた合剤シートの厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10 \mu m$ 以上、より好ましくは $20 \mu m$ 以上で、あり、また、上限として、好ましくは $500 \mu m$ 以下、より好ましくは $450 \mu m$ 以下である。

【0123】

また、上記正極の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

【0124】**(負極)**

本開示において、負極は、集電体と、上記負極活物質を含む電極合剤シートとから構成されることが好適である。

10

20

30

40

50

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特に銅、ニッケル、又はその合金が好ましい。

【0125】

集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属箔が好ましい。なお、金属箔は適宜メッシュ状に形成してもよい。

金属箔の厚さは任意であるが、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 1mm 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下である。金属箔がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、金属箔がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

【0126】

負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記電極合剤シートと集電体とを接着剤を介して積層し、真空乾燥する方法等が挙げられる。

【0127】

負極合剤シートの密度は、好ましくは 1.3 g/cm^3 以上、より好ましくは 1.4 g/cm^3 以上、更に好ましくは 1.5 g/cm^3 以上であり、また、好ましくは 2.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.9 g/cm^3 以下、更に好ましくは 1.8 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

【0128】

負極の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、集電体の厚さを差し引いた合剤シートの厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上であり、また、上限として、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450 \mu\text{m}$ 以下である。

【0129】

(炭素に対するフッ素の元素比(F/C比))

本開示の結着剤は炭素に対するフッ素の元素比(F/C比)が 0.40 以上 3.00 以下であることが好ましく、 0.50 以上 2.50 以下であることがより好ましい。このような範囲内にあることで、強度が高く、電極抵抗が低い電極を製造できるという点で好ましい。なお、元素分析は通常の一般的な方法で測定された値である。具体的にはF/C比は、例えば、MICRO CORDER JM10 (J Science Lab社製)を使用し、サンプル量は 2 mg 、燃焼炉 950°C 、還元炉 550°C 、ヘリウム流量 200 mL/min 、酸素流量 $15 \sim 25 \text{ mL/min}$ の条件でCHN同時測定を行い、4回測定した値の平均値から求めることができる。

$$\text{F/C比} = \text{平均 F (wt\%)} / \text{平均 C (wt\%)}$$

【0130】

(固体二次電池)

本開示は、上記固体二次電池用合剤シートを用いた固体二次電池もある。

本開示の固体二次電池は、全固体二次電池であることがより好ましい。

当該固体二次電池は、リチウムイオン電池であることが好ましい。また、当該固体二次電池は、硫化物系固体二次電池であることが好ましい。

上記固体二次電池は、正極、負極、並びに、当該正極及び当該負極の間に介在する固体電解質層を備える固体二次電池であって、正極及び/又は負極に、上述した本開示の固体二次電池用シートである、正極用シート、負極用シートを含有するものである。

【0131】

上記固体電解質層は、固体電解質をシート状に成形したものであり、固体二次電池を作成するうえでは必須の層となる。このような固体電解質層を形成するため使用される固体電

10

20

30

40

50

解質シートは、特に限定されるものではなく、公知の任意のものを使用することができる。また、P T F E を結着剤として使用して得られたシート物であってもよい。具体的には、P T F E 樹脂及び固体電解質を含有する組成物を、本開示と同様の方法での処理を行い、P T F E をフィブリル化することで固体電解質シートとしたものを使用することができる。

【 0 1 3 2 】

本開示の固体二次電池用シートの製造方法によって得られた電極を使用する固体二次電池の積層構造は、正極用シート及び正極集電体を備える正極と、負極シート及び負極集電体を備える負極と、上記正極及び上記負極に挟持される固体電解質層を備えることが好ましい。

10

以下、本開示に係る固体二次電池に用いられるセパレータ及び電池ケースについて、詳細に説明する。

【 0 1 3 3 】

(セパレータ)

上記固体二次電池は、正極及び負極の間にセパレータを備えていてもよい。上記セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜；及びポリプロピレン等の樹脂製の不織布、ガラス纖維不織布等の不織布等を挙げることができる。

【 0 1 3 4 】

(電池設計)

上記固体二次電池は、さらに電池ケースを備えていてもよい。上記電池ケースの形状としては、上述した正極、負極、硫化物系固体電池用電解質層等を収納できるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等を挙げることができる。

20

【 0 1 3 5 】

上記固体二次電池の製造方法は、例えば、まず、上記正極、固体電解質層シート、負極を順に積層し、プレスすることにより固体二次電池としてもよい。

上記固体二次電池用合剤シートを使用することにより、系内の水分が少ない状態で固体二次電池の製造を行うことができ、良好な性能を有する固体二次電池とすることができる、好適である。

(電極合剤群占有率)

30

本開示の固体二次電池用シートの製造方法によって製造された電極を使用した電池は、電極合剤群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極合剤群占有率と称する）が、通常 40 % 以上であり、50 % 以上が好ましく、また、通常 90 % 以下であり、80 % 以下が好ましい。

【 0 1 3 6 】

電極合剤群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、更には、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

40

【 0 1 3 7 】

電極合剤群が上記の積層構造のものでは、各電極合剤層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極合剤面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極合剤内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極合剤群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

【 0 1 3 8 】

外装ケースの材質は用いられる電解質に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム

50

) が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

【0139】

金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

10

【0140】

本開示の二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

【実施例】

【0141】

以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明する。

以下の実施例においては特に言及しない場合は、「部」「%」はそれぞれ「質量部」「質量%」を表す。

20

【0142】

〔作製例1〕

国際公開第2015 080291号の作成例2を参考にしてPTFE水性分散体(固形分31.2質量%)PTFE-Aを得た。測定した結果、標準比重は2.16であった。

【0143】

〔作製例2〕

国際公開第2015 080291号の作成例3を参考にして、PTFE水性分散体(固形分30.9質量%)PTFE-Bを得た。含フッ素界面活性剤の使用量は最終PTFE収量に対して3290 ppmであった。測定した結果、標準比重は2.15であった。

30

【0144】

〔作製例3〕

国際公開第2012/086710号の作製例1を参考にして、変性PTFEの水性分散体P

TFE-Cを得た。得られた水性分散液のポリマー濃度は30.1質量%、平均一次粒子径は0.18 μmであった。測定した結果、標準比重は2.16であった。

【0145】

〔作製例4〕

国際第2012 063622号の調整例1を参考にして、PTFE粒子の水性分散体PTFE-Dを得た。測定した結果、標準比重は2.19であった。

40

【0146】

導電助剤としてLi-100(アセチレンブラック)を0.25g量り取り、溶媒として超純水を加え、ミキサーを用いて2000 rpm、3分間攪拌し、導電助剤分散液を調整した。その後、水性分散体PTFE-Aを固形分として4.75g加え、さらに超純水を加え固形分の濃度を調整した。最終的な溶媒量は45gであった、その後、ミックスローターで1時間攪拌し混合液を調整した。その後、噴霧乾燥機(東京理化器械社製)を用いて乾燥粉体を得た(入口温度140°、風量0.60立米/分、流量5.5 g/分)。さらに真空乾燥(100°、8時間)を行い、結着剤1を得た。

表1に示すように、PTFE水性分散体種と量、導電助剤種と量、溶媒量を変更し、結着剤2~11を得た。表2中の、FT7000は、(多層カーボンナノチューブ)である。

結着剤1~11の含有水分を測定した結果、すべて250PPM以下であった。

50

【0147】

【表1】

接着剤	水性分散体	水性分散体 固形分量[g]	導電助剤種	導電助剤種 固形分量[g]	水 全量[g]	F/C 元素比
接着剤1	PTFE-A	4.75	Li-100	0.25	45.00	1.87
接着剤2	PTFE-A	2.50	Li-100	2.50	78.33	0.43
接着剤3	PTFE-A	3.75	Li-100	1.25	57.50	1.00
接着剤4	PTFE-A	4.00	Li-100	1.00	78.33	1.14
接着剤5	PTFE-B	4.00	Li-100	1.00	78.33	1.16
接着剤6	PTFE-C	4.00	Li-100	1.00	78.33	1.16
接着剤7	PTFE-D	4.00	Li-100	1.00	78.33	1.14
接着剤8	PTFE-A	4.90	FT7000	0.10	57.50	2.32
接着剤9	PTFE-C	4.90	FT7000	0.10	57.50	2.32
接着剤10	PTFE-A	4.75	FT7000	0.25	70.00	1.80
接着剤11	PTFE-C	4.00	カーボンECP	1.00	85.00	1.10

【0148】

〔作製例5〕

作製例4で得た水性分散体PTFE-Dを固形分濃度15%まで希釈し、攪拌機付き容器内で硝酸の存在下において静かに、攪拌しPTFEを凝固させた。凝固したPTFEを分離し、160℃において18時間乾燥し、導電助剤を含まない粉体状のPTFE-Eを得た。

【0149】

<正極用組成物の調製>

以下の作業はAr雰囲気中で行われた。

活物質としてLi(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂、硫化物系固体電解質(30Li_{1.7}O_{0.75}Li₂S·0.25P₂S₅))、導電助剤としてLi-100、接着剤1を容器に投入した。

投入した組成は活物質：電解質：導電助剤(接着剤内の導電助剤も含む)：接着剤 = 70 : 28 : 1 : 1とした。ミキサーにて1500rpmで10分間攪拌し混合物を得た。

混合物の入った容器に作製した接着剤1を添加し、混練機にて40rpmで2時間攪拌し、混合粉体組成物を得た。

得られた混合粉体組成物を、金属ロールを用いて、シート状に圧延した。

その後、先程得られた圧延シートを2つに折りたたむことにより粗碎して、再度バルク状に成形した後、80度に加熱したホットプレートの上で金属ロールを用いてシート状に圧延することで、フィブリル化を促進させる工程を6度繰り返した。その後正極合剤シートを5cm×5cmに切り出し、80度に加熱したロールプレス機に投入し10kNの荷重をかけて、400μm厚の正極合剤シートを得た。

【0150】

[イオン伝導性の評価]

10

20

30

40

50

上記で作製した固体電解質シートを直径 13 mm の円板状に切り出し、直径 14 mm の円板状に切り出したアルミ箔を固体電解質層と接触させ、スペーサーとワッシャーを組み込んで、ステンレス製の 2032 型コインケースに入れた。図 1 に示すように、コインケースの外部から拘束圧（ネジ締め圧：8 N）をかけ、イオン伝導度測定用セルを作製した。具体的には、30 °C の恒温槽中に 1 時間静置させた後、SOLARTRON 社製インピーダンスアナライザーを用いて電圧振幅を 5 mV とし、周波数 1 MHz ~ 1 Hz まで交流イニピーダンス測定した。これにより試料の膜厚方向の抵抗を求め、下記計算式によりイオン伝導度を求めた。

$$\text{イオン伝導度 (mS/cm)} = 1000 \times \text{試料膜厚 (cm)} / (\text{抵抗} (\Omega) \times \text{試料面積 (cm}^2))$$

10

【0151】

[強度測定]

引張試験機（島津製作所社製 オートグラフ AGS-X シリーズ AGS-100NX）を使用して、100 mm / 分の条件下、10 mm 幅の短冊状の正極合剤シート試験片にて測定した。チャック間距離は 30 mm とした。破断するまで変位を与え、測定した結果の最大応力を各サンプルの強度とした。比較例 1 を 100 として比較した。

【0152】

(実施例 2 ~ 11)

表 1 に示した組成の接着剤を用いて以外は、実施例 1 と同様に正極合剤シートを得た。

20

【0153】

(比較例 1)

導電助剤を含まない粉体状の PTFE-E を用いた以外は実施例 1 と同様に正極合剤シートを得た。

【0154】

【表 2】

	接着剤	引張強度	イオン伝導 mS/cm
比較例 1	PTFE-E	100	0.11
実施例 1	接着剤 1	130	0.13
実施例 2	接着剤 2	220	0.28
実施例 3	接着剤 3	200	0.22
実施例 4	接着剤 4	166	0.15
実施例 5	接着剤 5	158	0.16
実施例 6	接着剤 6	150	0.16
実施例 7	接着剤 7	160	0.17
実施例 8	接着剤 8	240	0.26
実施例 9	接着剤 9	232	0.25
実施例 10	接着剤 10	275	0.29
実施例 11	接着剤 11	164	0.16

30

40

【0155】

実施例 5, 6, 7, 8, 10 のフィブリル径を測定した結果、フィブリル径（中央値）はそれぞれ 37 nm, 32 nm, 37 nm, 51 nm, 37 nm であった。

【0156】

実施例より引張強度が高く、イオン伝導の良好な電極が作製できることがわかる。引張強

50

度が高ければ、添加する結着材料を低減し、活物質量を増加しうることが出来る。以上より、電極活物質を含有しない粉体である結着剤を利用することで、電池特性を改善することを見出した。

【産業上の利用可能性】

【0157】

本開示の固体二次電池用電極の製造方法によって得られた固体二次電池用電極は、電極の低抵抗化を図ることができ、固体二次電池において好適に使用することができる。

10

20

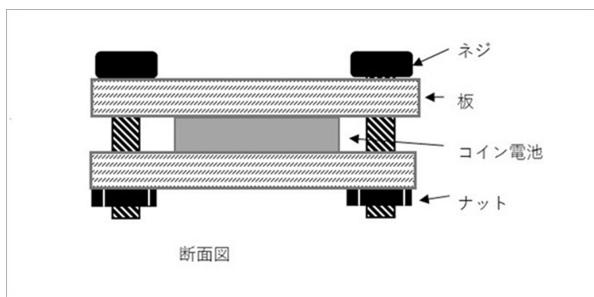
30

40

50

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 隈 献偉

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 寺田 純平

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 藤原 花英

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 藤岡 星風

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 德平 勝貞

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 宇佐美 亮太

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開平09-129218(JP,A)

特開平11-003709(JP,A)

特開平06-316784(JP,A)

特開2008-140809(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62