

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



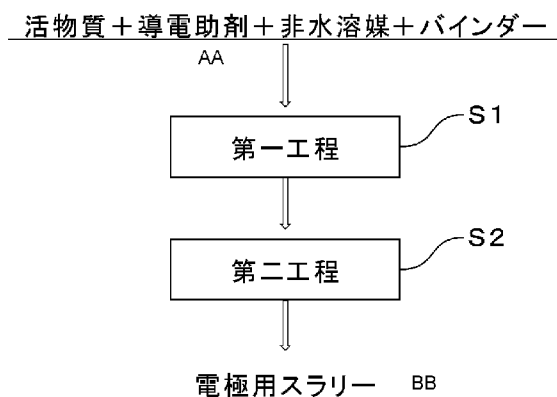
(10) 国際公開番号

WO 2017/188043 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015447
- (22) 国際出願日: 2017年4月17日(17.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-089137 2016年4月27日(27.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大垣 扶志香 (OGAKI, Fujika); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 倉津 将人 (KURATSU, Masato); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). ▲高▼岡 歩 (TAKAOKA, Ayumi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 新山 雄一 (NIYAMA, Yuichi); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電極の製造方法



S1 First step
S2 Second step
AA Active material + conductive aid + non-aqueous solvent + binder
BB Electrode slurry

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing an electrode for a lithium-ion secondary battery which exhibits excellent cycle stability and in which a decrease in the capacity maintenance rate is suppressed. The present invention is a method for producing a positive electrode comprising a positive electrode active material and a negative electrode comprising a negative electrode active material, said method including a step for producing an electrode slurry for producing the positive electrode and the negative electrode, the step for producing the electrode slurry having a first



WO 2017/188043 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

step S1 in which at least the positive electrode active material or the negative electrode active material, a conductive aid and a non-aqueous solvent are mixed, and a second step S2 in which the electrode slurry is produced by diluting or concentrating and kneading the slurry obtained in the first step S1, wherein, in the first step S1, the mixing is performed under conditions so that the water content included in the obtained slurry is 1,000 ppm or less, and the viscosity thereof is between 500 cP and 8,000 cP inclusive, and in the second step S2, the kneading is performed so that the water content included in the obtained electrode slurry is maintained at the level of the water content included in the slurry after the first step S1 has been completed.

(57) 要約: 容量維持率の低下が抑制され、優れたサイクル安定性を有するリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を提供する。本発明は、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極の製造方法であって、正極および負極を製造するための電極用スラリーの製造工程を含み、電極用スラリーの製造工程は、少なくとも、正極活物質または負極活物質と、導電助剤と、非水溶媒とを混合する第一工程S1と、第一工程S1で得られたスラリーを希釈または濃縮して混練することで、電極用スラリーを製造する第二工程S2とを有し、第一工程S1では、得られるスラリーの水分含有量が1000ppm以下、粘度が500cP以上8000cP以下の条件となるように混合し、第二工程S2では、得られる電極用スラリーの水分含有量が、第一工程S1を終えた後のスラリーの水分含有量に維持されるように混練する。

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池用電極の製造方法

技術分野

[0001] リチウムイオン二次電池用電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等の非水電解液二次電池においては、長期間の繰り返し充放電に耐えうる電池性能が求められている。そのような電池性能を確保する試みの一つとして、電極の製造方法に関する検討が行われている。

[0003] 例えば特許文献 1 には、水分量が規定された材料を用いて正極スラリーを調整し、それを正極材料とする正極の製造方法が記載され、このような技術により、電池容量維持率の低下が抑制されるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 1 4 - 1 9 2 1 3 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 の技術のように水分量を規定していても、正極スラリーを製造する工程で活物質が化学的にダメージを受けるため、正極活物質の活性が低下し、それが電気容量維持率の低下に繋がるため、製造の工程に改善の余地があった。

[0006] 本発明の目的は、容量維持率の低下が抑制され、優れたサイクル安定性を有するリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極の製造方法であって、正極および負極を製造するための電極用スラリーの製造工程を含み、電極用スラリーの製造工程は、正極活物質または負極活物質と、導電助剤と、非水溶媒とを混合

する第一工程と、第一工程で得られたスラリーを希釈または濃縮して混練することで、電極用スラリーを製造する第二工程と、を有し、第一工程では、得られるスラリーの水分含有量が1000ppm以下、粘度が500cP以上8000cP以下の条件となるように混合し、第二工程では、得られる電極用スラリーの水分含有量が、第一工程を終えた後のスラリーの水分含有量に維持されるように混練する。これにより、電極用スラリー中の活物質の化学的なダメージが低減され、結果的には、良好な電池特性が得られることを見出した。

発明の効果

[0008] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用電極の製造方法によると、優れたサイクル安定性を有するリチウムイオン二次電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]リチウムイオン二次電池の断面図である。

[図2]電極用スラリーの製造工程を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係るリチウムイオン二次電池について、理解の容易のために一実施形態である図1を用いて説明する。

[0011] 図1はリチウムイオン二次電池の断面図である。リチウムイオン二次電池10は、正極1と、負極2と、セパレータ3とからなる積層体5、非水電解液6、および端子7を封入体8に封入してなる。

[0012] <電極>

電極（正極1及び負極2）は、リチウムイオンの挿入及び脱離、すなわち電極反応をする機能を有し、当該電極反応により、リチウムイオン二次電池の充電及び放電が為される。

[0013] 電極は、活物質を含む活物質層と、集電体とからなる。

[0014] 正極1において、正極集電体22の片面または両面に正極活物質層23が形成され、負極2において、負極集電体32の片面または両面に負極活物質層33が形成される。

[0015] なお、電極は集電体の片面に正極活物質層 2 3、他方に負極活物質層 3 3 が形成された形態、すなわち双極型（バイポーラ）であってもよい。

[0016] 活物質は、電極反応に寄与する物質である。

[0017] 正極 1 に含まれる正極活物質としては、リチウムマンガン酸化物（例えば LiMnO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルマンガン酸化物（例えば $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ）、スピネル型リチウムマンガン酸化物（例えば LiMn_2O_4 ）、またはオリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ または LiCoPO_4 など）などのリチウム複合酸化物であれば好適に用いられ、リチウムニッケル酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物またはスピネル型リチウムマンガン酸化物がより好ましく、リチウムニッケルマンガン酸化物がさらに好ましい。これらの正極活物質は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0018] 負極 2 に含まれる負極活物質としては、標準電位が正極活物質より低いものであれば特に限定されず、カーボンもしくはハードカーボン等の炭素材料、スズ（ Sn ）等の金属もしくはそれら金属に酸化ケイ素（ SiO ）を含むもの、または五酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、チタン酸化合物、チタン酸リチウムもしくは二酸化チタン等の金属酸化物が好適に用いられ、チタン酸化合物、二酸化チタンまたはチタン酸リチウムがより好ましく、二酸化チタンまたはチタン酸リチウムがさらに好ましい。これらの負極活物質は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0019] チタン酸化合物としては、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 、又は $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ であることが好ましく、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ であることがより好ましい。

[0020] 二酸化チタンとしては、アナターゼ型、ブロンズ型（ $\text{TiO}_2(\text{B})$ ）であることが好ましく、リチウムの挿入・脱離が効率よく進むことから、ブロン

ズ型であることがより好ましい。また、アナターゼ型とブロンズ型の混合物を用いても良い。

[0021] チタン酸リチウムとしては、スピネル構造、ラムズデライト型であることが好ましく、分子式として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるものが好ましい。スピネル構造の場合、リチウムイオンの挿入・脱離の反応における活物質の膨張収縮が小さい。

[0022] 特に好ましくは、チタン化合物を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とすることであり、より安全性、安定性に優れた負極を備えることが可能となるため、安全性、安定性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0023] 活物質の嵩密度は、 0.2 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下であることが好ましく、 0.2 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

[0024] 集電体22, 32は、活物質層23, 33から集電をする部材である。

[0025] 集電体22, 32は、導電性材料であれば好適に用いられる。導電性材料としてはアルミニウムまたはその合金が好ましく、正極反応雰囲気下で安定であることから、JIS規格1030、1050、1085、1N90、または1N99等に代表される高純度アルミニウムであることがより好ましい。

[0026] 集電体22, 32の厚みは、特に限定されないが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0027] 電極は、さらに導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤とは、電極の導電性を補助する目的で、正極活物質および負極活物質に含まれる、導電性または半導電性の物質である。

[0028] 導電助剤としては、金属材料または炭素材料であれば好適に用いられる。

[0029] 金属材料としては、銅またはニッケルなどが挙げられる。

[0030] 炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、またはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、もしくはファーネスブラックなどのカーボンブラックなどが挙げられる。

- [0031] これら導電助剤は1種類を用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。
- [0032] 導電助剤の量は、正極活物質または負極活物質100重量部に対して、好ましくは1重量部以上30重量部以下、より好ましくは2重量部以上15重量部以下である。導電助剤の量がこのような範囲であれば、電極の導電性がより良好となる。
- [0033] 電極は、さらにバインダーを含んでいてもよい。バインダーとは、活物質層23、33と、集電体22、32との結着性を高める材料である。
- [0034] バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンーブタジエンゴム、ポリイミド、およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種であれば好適に用いられる。
- [0035] バインダーの量は、正極活物質または負極活物質100重量部に対して、好ましくは1重量部以上30重量部以下、より好ましくは2重量部以上15重量部以下である。これらの範囲であれば、活物質層と集電体との結着性が十分に得られる。
- [0036] <電極の作製方法>
- 電極の作製方法としては、電極用スラリーを作製し、その後、電極用スラリーを集電体上に担持し、そして非水溶媒を除去して、活物質層を集電体上に形成する方法が好適に用いられる。
- [0037] 電極用スラリーの材料は、少なくとも活物質および非水溶媒を含み、好ましくはバインダー、導電助剤、分散剤、または増粘剤などをさらに含む。
- [0038] 分散剤は、スラリー中において活物質などの材料を分散させる働きをもつ。
- [0039] 非水溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、またはテトラヒドロフランが好適に用いられる。
- [0040] 電極用スラリーを集電体に担持させる方法は、ドクターブレード、ダイコータもしくはコンマコーターによりスラリーを塗布する方法、スプレーによ

り集電体にスラリーを付着させる方法、またはスラリーに集電体を含浸させる方法であれば好適に用いられる。作製方法の容易さの観点から、スラリーを塗布する方法が好ましい。

[0041] 集電体に担持した電極用スラリーから非水溶媒を除去する方法としては、作業が容易である観点から、オープンまたは真空オープンを用いる乾燥が好ましい。

[0042] 溶媒を除去する雰囲気としては、空気、不活性ガス、または減圧状態であれば好適である。また、溶媒を除去する雰囲気としては、真空状態などが挙げられる。

[0043] 溶媒を除去する温度は、溶媒が除去される限りにおいては特に限定されない。溶媒除去に要する時間が短縮される点から、温度の下限は室温以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましい。また温度の上限は、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、230℃以下がさらに好ましい。

[0044] <電極用スラリーの製造方法>

図2は、電極用スラリーの製造工程を示すフローチャートである。電極用スラリーは、図2に示すように、正極活物質または負極活物質と、導電助剤と、非水溶媒と、バインダーとを混合する第一工程S1と、第一工程S1で得られたスラリーを希釈または濃縮して混練することで、電極用スラリーを製造する第二工程S2と、を有する方法により製造することができる。

[0045] 第一工程S1および第二工程S2において、電極用スラリー材料を混合して混練する際には、自転公転ミキサー、ボールミル、プラネタリーミキサー、ジェットミル、又は薄膜旋回型ミキサーが好適に用いられる。

[0046] 第一工程S1におけるスラリーの粘度は、500cP以上8000cP以下であり、活物質の分散性が良好である点から、500cP以上5000cP以下が好ましく、加工性がより良好である点から、600cP以上4000cP以下がより好ましく、1000cP以上4000cP以下が更に好ましい。

- [0047] スラリーの粘度が500 cP以上であれば、混合されるスラリーに加わるせん断力が強くなり、スラリーの材料が均一に混ざる効果が得られる。一方で8000 cP以下であれば、スラリーに加わるせん断力による導電パスの切断が抑制されるため、結果として電極における電流密度の分布が均一化されガス発生が起きにくくなり、さらにサイクル安定性も良好となる。
- [0048] スラリーが常に上記の粘度で混合されることにより、活物質への化学的なダメージが抑制されるため、電池が優れた性能を有することになると考えられる。
- [0049] 第一工程S1における、スラリーの水分含有量は、1000 ppm以下であり、500 ppm以下が好ましく、350 ppm以下がより好ましい。
- [0050] スラリーが常に上記の水分含有量で混合されることにより、活物質への化学的なダメージが抑制されるため、電池が優れた性能を有することになると考えられる。さらに、第一工程S1で上記の水分含有量および粘度の条件下で、活物質と導電助剤およびバインダーと非水溶媒を混合することで、各材料の分散性が向上し、均一なスラリーが得られると考えられる。
- [0051] 第二工程S2では、得られる電極用スラリーの水分含有量が、第一工程S1を終えた後のスラリーの水分含有量に維持されるように混練する。なお、「得られる電極用スラリーの水分含有量が、第一工程S1を終えた後のスラリーの水分含有量に維持される」とは、得られる電極用スラリーの水分含有量が、第一工程S1を終えた後のスラリーの水分含有量の±5%の範囲にあることを言う。
- [0052] この第二工程S2では、第一工程S1で得られた分散性の高いスラリーを、水分含有量を維持しながら混練することで、分散性がさらに増しスラリー中の活物質への化学的なダメージが抑制される。さらに、水分含有量を維持しながら混練するため、スラリーに好ましいせん断力がかかり、バインダーの結着力が増し、集電体との密着性が向上し、結果的に電極の抵抗値が下がり、優れた電池性能を与え得る電極が得られる。
- [0053] 第二工程S2でのスラリーの希釈方法としては、スラリーに含まれるもの

と同じ非水溶媒を加えても良いし、それ以外の非水溶媒を用いて希釈しても良い。

[0054] 第二工程S2でのスラリーの濃縮方法としては、加熱または減圧が好適に用いられる。

[0055] 希釈または濃縮したスラリーの粘度は、電極を作製する場合の加工性が良い点から、600 cP以上4000 cP以下が好ましく、1000 cP以上4000 cP以下がより好ましい。

[0056] 第一工程S1および第二工程S2における混練時間は、活物質が均一に分散する範囲内で適宜調整すれば良く、1時間以上5時間以下が好ましい。1時間以上であれば、スラリー中の各材料が十分に分散され、5時間以下であれば時間経過によるスラリーのゲル化および混合による活物質への化学的なダメージが抑えられる。特に、第二工程S2での混練時間は、上記の範囲とすることが好ましい。

[0057] 第一工程S1および第二工程S2におけるスラリーの固形分濃度は、良好な電極形成が行われる点から、30 wt %以上80 wt %以下とすることが好ましい。特に、第二工程S2で得られるスラリーの固形分濃度は、上記の範囲内とすることが好ましい。

[0058] 第一工程S1および第二工程S2において、スラリーが減圧攪拌または加熱減圧攪拌されることが好ましく、実施の容易さと活物質への化学的なダメージが小さく好適である点から、減圧攪拌がより好ましい。

[0059] 減圧攪拌の雰囲気は、少なくとも水分を蒸発させる雰囲気であれば好適に用いられ、絶対圧31 kPa以下がより好ましく、絶対圧20 kPa以下がさらに好ましい。

[0060] このように、第一工程S1および第二工程S2との2工程でスラリーの水分含有量と粘度を調整し、特に第二工程S2で好適な条件を維持しながら混練することで、各材料の分散均一性がより良好になり、活物質への化学的なダメージを少なくすることができる。また、スラリー中の導電助剤も均一に分散することから電極の抵抗値を下げるができる。さらに、上記の条件

下で混練するため、スラリーに好ましいせん断力がかかり、バインダーの結着力が向上し、集電体との密着性が向上し、結果的に優れた電池性能を与え得る電極が得られると考えられる。一つの工程でスラリーの水分含有量と粘度とを調整する場合、特にスラリーの混練中に、周囲の環境、例えば温度や湿度が影響し、スラリーの状態が変化してしまう。また、溶媒にも水分が含まれているため、溶媒を添加する際には、スラリーの水分含有量が自然と増え、粘度も低くなる。これらのような点から、分散性や集電体への塗工性が低下し、結果的には電池特性に悪影響を及ぼしてしまうため、本発明のような2工程が重要となる。

[0061] ここで、電極用スラリー中の導電助剤の含有量は、上述したように、正極活物質または負極活物質100重量部に対して、好ましくは1重量部以上30重量部以下、より好ましくは2重量部以上15重量部以下である。導電助剤の含有量が上記範囲であれば、電極用スラリー中の各材料の分散性が良好であり、電極の導電性がより良好となる。導電助剤の含有量が過小であると、電極の抵抗値が大きくなる傾向にある。導電助剤の含有量が過大であると、活物質の分散性が悪化し、また活物質の量が相対的に減少することから、電池容量が小さくなる傾向がある。

[0062] <セパレータ>

セパレータ3は、正極2と負極1との間に設置され、これらの間の電子やホールの伝導を阻止しつつ、これらの間のリチウムイオンの伝導を仲介する媒体としての機能を有し、少なくとも電子やホールの伝導性を有さないものである。

[0063] セパレータ3は、各種可塑剤、酸化防止剤、難燃剤が含まれてもよいし、金属酸化物等によって被覆されていてもよい。

[0064] セパレータ3の材料は、電気絶縁材料で形成されるものであり、電気絶縁性を有している。

[0065] セパレータ3の材料は、少なくとも比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の材料であれば好適である。

[0066] セパレータ 3 の材料は、例えば、ナイロン、セルロース、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、P E T 及びそれらを 2 種類以上複合したものからなる織布、不織布、微多孔膜などが挙げられる。

[0067] セパレータ 3 の材料は、実用性の観点から、セルロース不織布、ポリプロピレン、ポリエチレン及び P E T からなる群から選ばれる 1 種以上であることが好ましく、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびセルロース不織布であることがより好ましい。

[0068] <積層体>

積層体 5 は、複数の正極 1、負極 2 およびセパレータ 3 を交互に積層または捲回してなる。

[0069] 積層体 5 の積層／捲回数は、所望の電圧値および電池容量に応じて、適宜調整すればよい。

[0070] <非水電解液>

非水電解液 6 は、正極 1 と負極 2 との間のイオン伝達を媒介する機能を有し、非水電解液溶媒に溶質を溶解させた電解液、または非水溶媒に溶質を溶解させた電解液を高分子に含浸させたゲル電解質などを用いることができる。

[0071] 溶質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBOB (Lithium Bis (Oxalato) Borate)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。

[0072] 非水電解液溶媒としては、非水溶媒であれば好適に用いられる。リチウム塩の溶解性が良好である点から、非プロトン性極性溶媒がより好ましい。

[0073] 非プロトン性極性溶媒としては、環状非プロトン性極性溶媒または鎖状非プロトン性極性溶媒があり、それらの例としてカーボネート、エステル、エーテル、リン酸エステル、アミド、硫酸エステル、亜硫酸エステル、スルホン、スルホン酸エステル、またはニトリルなどが例示される。

- [0074] 環状非プロトン性極性溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、環状スルホンまたは環状エーテルなどが例示される。
- [0075] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、フルオロエチレンカーボネート、またはブチレンカーボネート等が挙げられる。
- [0076] 鎖状非プロトン性極性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、または鎖状エーテルなどが例示される。
- [0077] 鎖状カーボネートとしては、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（EMC）、ジプロピルカーボネート、またはメチルプロピルカーボネート等が挙げられる。
- [0078] 非水電解液溶媒は、これら溶媒を２種類以上混合した溶媒を用いることが好ましく、リチウムイオンの伝導性が良好である点から、環状非プロトン性極性溶媒および鎖状非プロトン性極性溶媒の混合溶媒が特に好ましい。こうすることによって、溶質の溶解性を向上させることができる。また、リチウムイオンの伝導性を高めることができる。
- [0079] 混合溶媒における鎖状非プロトン性極性溶媒の割合は、粘度および溶解性のバランスが良好であることから５体積％～９５体積％が好ましく、前記バランスが特に良好であることから１０体積％～９０体積％より好ましく、２０体積％～８０体積％がさらに好ましく、５０体積％～８０体積％が最も好ましい。
- [0080] また、混合溶媒に加え、アセトニトリルなどの一般的な非水溶媒を用いても良い。
- [0081] また、本発明に係る非水電解液６には、難燃剤、安定化剤などの添加剤が微量含まれていてもよい。
- [0082] 非水電解液６の量は、電池容量１Ahあたり、０．１mL以上であれば好適に用いられる。この範囲であれば、電極反応に伴うリチウムイオンの伝導を十分に担保せしめることができ、所望の電池性能を発現させることができる。

[0083] <端子>

端子 7 は、リチウムイオン二次電池 10 と外部機器とを電氣的に繋ぐ部材である。

[0084] 端子 7 は、正極形成部材 15 および正極端子 71、または負極形成部材 16 および負極端子 72 を接続してなる。

[0085] 端子 7 としては、導電体であれば好適に用いられ、性能とコストとのバランスが良好である点から、アルミニウムがより好ましい。

[0086] <封入体>

封入体 8 は、積層体 5 および非水電解液 6 を、リチウムイオン二次電池 10 の外にある水分および空気から保護する機能を有する。

[0087] 封入体 8 としては、金属箔にヒートシール用の熱可塑性樹脂層を設けた複合フィルム、蒸着やスパッタリングによって形成された金属層、または角形、楕円形、円筒形、コイン形、ボタン形もしくはシート形の金属缶が好適に用いられ、複合フィルムがより好ましい。

[0088] 複合フィルムの金属箔としては、水分遮断性、重量およびコストのバランスが良好な点から、アルミ箔が好適に用いられ得る。

[0089] 複合フィルムの熱可塑性樹脂層としては、ヒートシール温度範囲および非水電解液 6 の遮断性が良好である点から、ポリエチレンまたはポリプロピレンが好適に用いられる。

[0090] リチウムイオン二次電池 10 において、端子 7 は少なくとも封入体 8 の外側まで延びた端子延在部 9 を有する。

実施例

[0091] 以下、実施例により具体的に説明するが、これら実施例により限定されるものではない。

[0092] スラリーの粘度測定には、E 型粘度計 (TV-22 形粘度計 コーンプレートタイプ: 東機産業株式会社) を用いた。ローターの形状は $3^{\circ} \times R24$ 、および回転数は 60 rpm とし、1 分間ローターを運転させたときの粘度を測定した。

[0093] スラリーの水分含有量は、カールフィッシャー水分計（MCK-610：京都電子工業株式会社）を用いて測定した。

[0094] 電極板の抵抗値は、HIOKI製LCRメーター3522-50を用いて4端子法にて測定した。この際、測定端子に、ワニ口クリップタイプを使用し、端子間距離は0.5cmで固定した状態で測定した。

[0095] なお、略号の物質名は以下の通りである。

PVdF：ポリフッ化ビニリデン

NMP：N-メチルピロリドン

EC：エチレンカーボネート

DMC：ジメチルカーボネート

[0096] <実施例1>

（正極の作製）

・第一工程

まず、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 100重量部に対して、アセチレンブラック7重量部、PVdF4.5重量部、およびNMP105重量部をプラネタリーミキサーに加えた。その後、これらの混合物を、プラネタリーミキサー内を絶対圧20kPa以下まで減圧しながら常温で攪拌し、第一スラリーを得た。第一スラリーの水分含有量は300ppmとし、粘度は4000cPとした。

[0097] ・第二工程

第一スラリーをNMPで希釈して、固形分濃度を44%に調製したスラリーを、絶対圧20kPa以下まで減圧しながらプラネタリーミキサーで攪拌し、第二スラリーを得た。第二スラリーは水分含有量300ppm、粘度2000cPとした。以上の工程を経て、正極スラリーを得た。

[0098] 次に、正極スラリーを、コンマコーターを用いて厚さ15μmのアルミニウム箔上に塗工した。その後、120℃の加熱乾燥および150℃の真空乾燥によってスラリーのNMPを除去し、正極を得た。

[0099] （負極の作製）

・ 第一工程

まず、チタン酸リチウム100重量部に対して、アセチレンブラック4.4重量部、PVdF4.4重量部およびNMP53.5重量部をプラネタリーミキサーに加えた。その後、これらの混合物を、プラネタリーミキサー内を絶対圧20kPa以下まで減圧しながら常温で攪拌し、第一スラリーを得た。第一スラリーは水分含有量400ppmとし、粘度3000cPとした。

[0100] ・ 第二工程

第一スラリーをNMPで希釈して、固形分濃度を44%に調製したスラリーを、絶対圧20kPa以下まで減圧しながらプラネタリーミキサーで攪拌し、第二スラリーを得た。第二スラリーは水分含有量350ppmとし、粘度1000cPとした。以上の工程を経て、負極スラリーを得た。

[0101] 次に、負極スラリーを、コンマコーターを用いて厚さ15 μ mのアルミニウム箔上に塗工した。その後、120℃の加熱乾燥および150℃の真空乾燥によってスラリーのNMPを除去し、負極を得た。

[0102] (電池の作製)

まず、面積24cm²に打ち抜かれた正極13枚と、面積27cm²に打ち抜かれた負極14枚とを、厚さ25 μ m、面積30cm²のセルロース不織布のセパレータを介して交互に積層して、積層体を得た。

[0103] 次に、それぞれの正極および負極にアルミニウム端子を取り付けた。その後、この端子を備える電極群を2枚のアルミラミネートシートで挟んだ。このとき、端子が部分的にアルミラミネートシートの外側に延在するようにした。

[0104] その後、アルミラミネート2枚同士を熱溶着して袋状に成形した。このとき、電極群を納める空間と、非水電解液注液用のスペースと、電池内で発生するガスを溜めるガスポケットとを作製した。

[0105] その後、ECとDMCとを容量比率3:7で混合した非水溶媒に、溶質としてLiPF₆を加えて濃度1mol/Lとした非水電解液を袋内に加えた

。その後、袋内を減圧しながらスペースをして、電極群と非水電解液を密封した封入体を得た。

[0106] そして、封入体を12時間養生して、リチウムイオン二次電池を得た。

[0107] <実施例2>

正極の作製において、第一スラリーは水分含有量200ppm、粘度5000cPとし、第二スラリーは固形分濃度を44%に調製し、水分含有量200ppm、粘度2500cPとした。これら以外は実施例1と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0108] <実施例3>

正極材料として、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の代わりに $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ を用いた。さらに正極作製において第一スラリーを水分含有量300ppmかつ粘度4500cPとし、第二スラリーを固形分濃度44%、水分含有量300ppmかつ粘度1500cPとした。これら以外は実施例1と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0109] <比較例1>

正極作製において、第一スラリーは水分含有量300ppm、粘度12000cPとし、第二スラリーは固形分濃度を44%に調製し、水分含有量250ppm、粘度3500cPとした。これら以外は実施例1と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0110] <比較例2>

正極作製においてプラネタリーミキサー内を減圧せずにスラリーを攪拌し、第一スラリーを水分含有量2000ppm、粘度4000cPとした。第二スラリーは水分含有量900ppm、粘度2000cPとした。これら以外は実施例1と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0111] <比較例3>

正極作製において第一スラリーを水分含有量900ppm、粘度8000cPとし、プラネタリーミキサー内を減圧せずにスラリーを攪拌して、第二スラリーを水分含有量1200ppm、粘度3000cPとした。これら以

外は実施例 1 と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0112] <比較例 4>

正極作製において、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 100 重量部に対して、アセチレンブラック 0.5 重量部、PVdF 4.5 重量部、および NMP 45 重量部をプラネタリーミキサーに加えた。その後、これらの混合物を、プラネタリーミキサー内を絶対圧 20 kPa 以下まで減圧しながら常温で攪拌し、第一スラリーを得た。第一スラリーの水分含有量は 300 ppm とし、粘度を 9000 cP とした。

[0113] その後、第一スラリーを NMP で希釈して、固形分濃度を 44% に調製したスラリーを、絶対圧 20 kPa 以下まで減圧しながらプラネタリーミキサーで攪拌し、第二のスラリーを得た。第二スラリーは水分含有量 2000 ppm とし、粘度 300 cP とした。以上の工程を経て、正極スラリーを得た。これら以外は実施例 1 と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0114] <比較例 5>

正極作製において、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 100 重量部に対して、アセチレンブラック 32 重量部、PVdF 15 重量部、および NMP 160 重量部をプラネタリーミキサーに加えた。その後、これらの混合物を、プラネタリーミキサー内を絶対圧 20 kPa 以下まで減圧しながら常温で攪拌し、第一スラリーを得た。第一スラリーの水分含有量は 800 ppm とし、粘度を 10000 cP とした。

[0115] その後、第一スラリーを NMP で希釈して、固形分濃度を 38% に調製したスラリーを、絶対圧 20 kPa 以下まで減圧しながらプラネタリーミキサーで攪拌し、第二スラリーを得た。第二スラリーは水分含有量 7000 ppm、粘度 600 cP とした。以上の工程を経て、正極スラリーを得た。これら以外は実施例 1 と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0116] <比較例 6>

正極作製において、まず、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 100 重量部に対して、アセチレンブラック 90 重量部、PVdF 6 重量部、および NMP 4 重量

部をプラネタリーミキサーに加えた。その後、これらの混合物を、プラネタリーミキサー内を絶対圧20kPa以下まで減圧しながら常温で攪拌し、固形分濃度を44%に調製した。このときのスラリーを水分含有量400ppm、粘度2000cPとした。これら以外は実施例1と同じ工程を経てリチウムイオン二次電池を得た。

[0117] (性能評価)

実施例で作製したリチウムイオン二次電池に対し、エージング試験およびガス発生量測定、または充放電サイクル試験を行い、性能を評価した。

[0118] (エージング試験)

エージング試験は、2つの条件のうち、いずれか1つを用いて行った。

エージング条件1：

まず、0.2Cの定電流で3.4VかつSOC（充電状態）100%まで二次電池を充電する。そして、60℃のオープン内にリチウムイオン二次電池を1週間保存する。

エージング条件2：

まず、0.2Cの定電流で3.0VかつSOC（充電状態）100%まで二次電池を充電する。そして、60℃のオープン内にリチウムイオン二次電池を1週間保存する。

[0119] (ガス発生量測定)

エージング前後の電池の体積差をアルキメデス法で測定し、ガス発生量とした。

[0120] (充放電サイクル試験の方法)

充放電サイクル試験は、充電条件1および放電条件1、または充電条件2および放電条件2にて充放電サイクルを繰り返した。なお、以下に記載する電圧は、リチウム金属基準ではなく、リチウムイオン二次電池の電圧である。

サイクル条件

電池環境温度：45℃

単位サイクル：充電 1 回及び放電 1 回を 1 サイクルとする。

サイクル数：400 サイクル

充放電条件 1

充電条件 1：電圧が 3.4 V に達するまでは 1.0 C の定電流で充電し、その後、3.4 V で充電を終了する。

放電条件 1：電圧が 2.5 V まで減少するまでは 1.0 C の定電流で放電し、2.5 V となった時点で放電を終了する。

充放電条件 2

充電条件 2：電圧が 3.0 V に達するまでは 0.5 C の定電流で充電し、その後、3.0 V を維持して定電圧で充電し、その後、電流が 0.02 C となった時点で充電を終了する。

放電条件 2：電圧が 2.0 V まで減少するまでは 1.0 C の定電流で放電し、2.5 V となった時点で放電を終了する。

[0121] ここでいう「C」とは、リチウムイオン二次電池の全容量を 1 時間で充電、又は放電するために必要な電流値を 1 C と定義したものである。例えば 0.5 C は、リチウムイオン二次電池の全容量を 2 時間で充電、又は放電するために必要な電流値を表す。

[0122] そして、充放電サイクル試験における 1 サイクル後の放電容量を分母とし、400 サイクル後の放電容量を分子として算出した割合（パーセント値）を、容量維持率とした。

[0123] （電池の評価基準）

作製した電池の評価基準としては、充放電サイクル試験後の容量維持率が 90% 以上であり、かつ、ガス発生量が 20 c c 以下である場合を合格とした。

[0124]

[表1]

水準	正極スラリー				特性測定				
	第一スラリー		第二スラリー		正極	充放電 サイクル試験		エージング試験	
	粘度 (cP)	水分量 (ppm)	粘度 (cP)	水分量 (ppm)	抵抗値 (Ω)	条件	容量維持率 (%)	条件	ガス発生量 (cc)
実施例 1	4000	300	2000	300	80	1	94	1	20
実施例 2	5000	200	2500	200	60	1	97	1	17
実施例 3	4500	300	1500	300	80	2	95	2	10
比較例 1	12000	300	3500	250	4000	1	88	1	32
比較例 2	4000	2000	2000	900	300	1	84	1	40
比較例 3	8000	900	3000	1200	280	1	82	1	38
比較例 4	9000	300	2000	300	50000	1	32	1	87
比較例 5	10000	800	7000	600	200	1	43	1	42
比較例 6	2000	400	—	—	42000	1	68	1	41

[0125] [表 1 の総評]

実施例 1 ～ 3 は、正極の抵抗値が 1 0 0 Ω 以下と低く、9 0 % 以上と高い容量維持率、および 2 0 c c 以下と少ないガス発生量を示し、特に優れた電池性能を有することが明らかとなった。これに対し、比較例 1 ～ 6 は評価基準を満足せず、サイクル安定性が十分とはいえず、ガスの発生量も多く、電池性能に優れているとはいえなかった。

符号の説明

- [0126]
- 1 正極
 - 2 負極
 - 3 セパレータ
 - 5 積層体
 - 6 非水電解液
 - 7 端子
 - 8 封入体
 - 9 端子延在部

- 1 0 リチウムイオン二次電池
- 1 5 正極形成部材
- 1 6 負極形成部材
- 2 2 正極集電体
- 2 3 正極活物質層
- 3 2 負極集電体
- 3 3 負極活物質層
- 7 1 正極端子
- 7 2 負極端子

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極の製造方法であって、
- 正極および負極を製造するための電極用スラリーの製造工程を含み、
- 前記電極用スラリーの製造工程は、
- 少なくとも、前記正極活物質または前記負極活物質と、導電助剤と、非水溶媒とを混合する第一工程と、
- 前記第一工程で得られたスラリーを希釈または濃縮して混練することで、電極用スラリーを製造する第二工程と、を有し、
- 前記第一工程では、得られるスラリーの水分含有量が1000ppm以下、粘度が500cP以上8000cP以下の条件となるように混合し、
- 前記第二工程では、得られる電極用スラリーの水分含有量が、前記第一工程を終えた後のスラリーの水分含有量に維持されるように混練する
- ことを特徴とする、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項2] 前記電極用スラリーにおける前記導電助剤の含有量を、前記正極活物質または前記負極活物質100重量部に対して、1重量部以上30重量部以下とする
- 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項3] 前記第一工程および第二工程では、前記電極用スラリーの粘度が600cP以上4000cP以下となるようにする
- 請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項4] 前記第一工程および第二工程では、前記電極用スラリーの水分含有量が500ppm以下となるようにする
- 請求項1から3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極

の製造方法。

[請求項5] 前記電極用スラリーにおける固形分濃度を30wt%以上80wt%以下とする

請求項1から4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

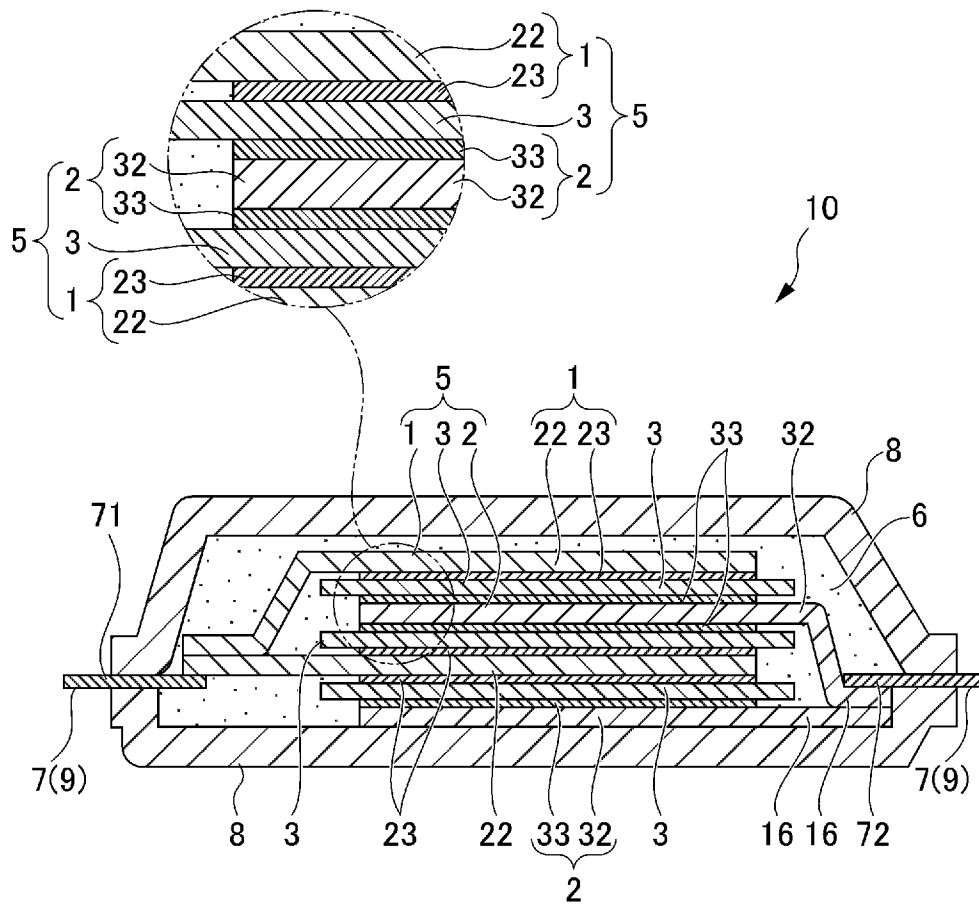
[請求項6] 前記第一工程および前記第二工程では、前記スラリーを減圧攪拌する

請求項1から5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

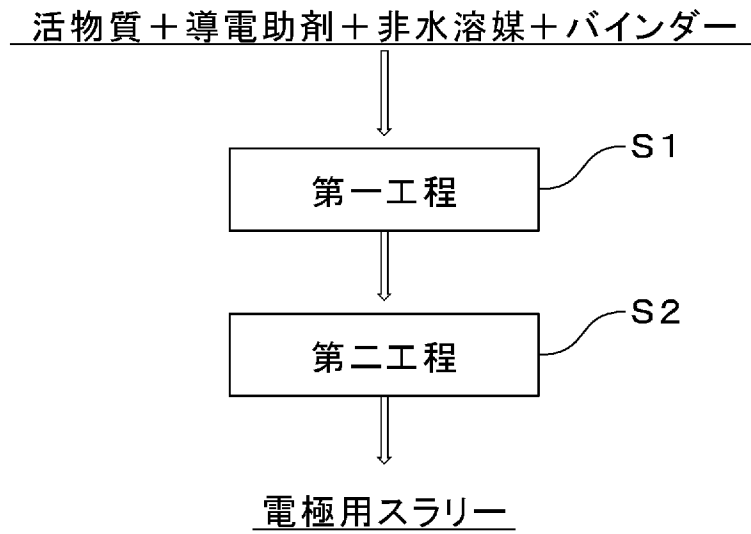
[請求項7] 前記減圧攪拌の雰囲気絶対圧31kPa以下とする

請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/139, H01M4/13, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-234418 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraphs [0013] to [0014], [0043], [0050], [0053] to [0055], [0066] to [0067]; table 1 (Family: none)	1-5 6-7
Y	JP 2011-25183 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraphs [0030], [0050], [0057] to [0058] (Family: none)	6-7
A	JP 2012-186054 A (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraphs [0028], [0042] to [0043]; table 1 (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July 2017 (19.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-234418 A（松下電器産業株式会社）2007.09.13, 段落0013-0014、0043、0050、0053-0055、0066-0067、表1（ファミリーなし）	1-5 6-7
Y	JP 2011-25183 A（日産自動車株式会社）2011.02.10, 段落0030、0050、0057-0058（ファミリーなし）	6-7
A	JP 2012-186054 A（日立マクセルエナジー株式会社）2012.09.27, 段落0028、0042-0043、表1（ファミリーなし）	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

4 X

9836

電話番号 03-3581-1101 内線 3477