

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6288079号
(P6288079)

(45) 発行日 平成30年3月7日 (2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日 (2018.2.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-511203 (P2015-511203)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/058937		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02014/168019	(74) 代理人	100092071
(87) 国際公開日	平成26年10月16日 (2014.10.16)		弁理士 西澤 均
審査請求日	平成27年9月3日 (2015.9.3)	(72) 発明者	田中 陽介
(31) 優先権主張番号	特願2013-83674 (P2013-83674)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32) 優先日	平成25年4月12日 (2013.4.12)		株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	澤田 学
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		(72) 発明者	上羽 悠介
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に介在するように配設されたセラミックセパレータ層および前記正極および負極の少なくとも一方の表面を平滑にするための電極平滑化層と、電解質とを含む電池要素と、前記電池要素を収容する外装体とを備え、

前記正極は、正極活物質を含み、

前記負極は、負極活物質を含み、

前記電極平滑化層は、活物質と、バインダとしての有機物を含む複合材料から形成され、前記正極と前記負極の少なくとも一方の表面に設けられているとともに、

前記電極平滑化層に含まれている前記活物質は、当該電極平滑化層が設けられている前記正極および前記負極の少なくとも一方に含まれる活物質と異なる材料を含み、

前記電極平滑化層に含まれている前記活物質の平均粒径は、当該電極平滑化層が設けられている前記正極および前記負極の少なくとも一方に含まれる活物質の平均粒径より小さく、

前記セラミックセパレータ層は、絶縁性無機微粒子と、バインダとしての有機物を含む複合材料から形成され、リチウムイオン透過性を有し、前記正極および前記負極の少なくとも一方と、前記電極平滑化層を介して対向するように配設されていること

を特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記電極平滑化層が、前記正極および前記負極の両方の表面に設けられており、

10

20

前記セラミックセパレータ層は、前記正極の表面に設けられた前記電極平滑化層と、前記負極の表面に設けられた前記電極平滑化層との間に位置するように配設されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記電極平滑化層を構成する前記活物質の粒子径が、 $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池に関し、詳しくは、セラミックセパレータを用いた、経済性に優れ、かつ、信頼性の高いリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、例えば、シート状の集電箔（アルミニウム箔または銅箔など）に、正極用活物質（リチウム複合酸化物）を塗工することにより形成された正極と、負極用活物質（活性炭、炭素など）を塗工することにより形成された負極を、正負極間の接触による短絡を防ぐためのセパレータを介して積層することにより構成された蓄電要素と、電解液とが、外装体内に収容された構造を有している。

【0003】

そのような電池として、特許文献 1 には、従来から用いられているポリオレフィン系延伸フィルムなどのセパレータ（以下、「ポリオレフィン系セパレータ」という）ではなく、有機高分子内に無機微粒子を分散させたセパレータ（以下、「セラミックセパレータ層」ともいう）を用い、図 4 に模式的に示すように、このセラミックセパレータ層 111 を、正極 101 と負極 102 の間に配置するようにした非水電解質電池が提案されている。

【0004】

上述の特許文献 1 において用いられているセラミックセパレータ層 111 は、高温でも変形して収縮することがない。したがって、セラミックセパレータ層 111 が意図せぬ高温にさらされても、その収縮による正極と負極のショートや発熱、発煙、発火などが生じることがなく、安全性を向上させることができる。例えば、釘さし試験においても発火しない安全性は、この特徴によるものである。

【0005】

しかしながら、表面凹凸の大きな電極を採用する場合に、セラミックセパレータ層のみで電子絶縁性を保持できないことから、セラミックセパレータ層 111 のみで電子絶縁性を保持する構成で上市された電池はないのが実情である。

【0006】

また、セラミックセパレータ層を採用し、低コストや低抵抗の要求に応えようとする、その膜厚を薄くしなければならないが、表面凹凸の大きな電極を採用する場合、セラミックセパレータ層を薄くすると電子絶縁性を確保することができない。一方、電子絶縁性を確保するためにセラミックセパレータ層の膜厚を厚くすると電子絶縁性を確保することはできるが、膜厚を厚くすると、コストの増大や、抵抗の上昇を招くという問題点がある。このように、図 4 に示す構成の場合、低コスト、低抵抗、電子絶縁性の全てを満足することができないのが実情である。

【0007】

また、特許文献 2 には、図 5 に模式的に示すように、正極 101 と負極 102 の間に、多孔質絶縁層（HRL）（実質的なセラミックセパレータ層）111 と、多孔質絶縁体（一般的に用いられるポリオレフィン系セパレータ）112 とを設けるようにした非水電解質電池が提案されている。

なお、多孔質絶縁層 111 は、絶縁性の無機微粒子と有機高分子からなる結着剤（バインダ）との混合物から形成されており、実質的に、セラミックセパレータ層と同じものである。

10

20

30

40

50

【0008】

この特許文献2の構成の場合、ポリオレフィン系セパレータである多孔質絶縁体112と、絶縁性の無機微粒子と有機高分子からなる結着剤（バインダ）との混合物からなる多孔質絶縁層（セラミックセパレータ層）111を、正極101と負極102の間に介在させ、高温でも収縮しない多孔質絶縁層（セラミックセパレータ層）111を介在させることにより、正極と負極のショートや発熱、発火を抑制、防止して、安全性を向上させる一方、電子絶縁性に優れたポリオレフィン系セパレータである多孔質絶縁体112により、正負極間の電子絶縁性を確保できるようにしているが、ポリオレフィン系セパレータである多孔質絶縁体112を併用しているため、次のような問題点がある。

【0009】

（a）ポリオレフィン系セパレータのコストは電池の原価の中で高い割合を占め、コスト増大の要因となる。

（b）ポリオレフィン系セパレータは高抵抗でパワー特性の低下を招くため、その対策として、膜厚を薄くすることや、空隙率を高くすることが考えられるが、それらは容易ではなく、電池の高性能化を妨げる大きな要因となる。また、パワー特性を確保するために積層数を増加することが考えられるが、コストの増大を招く。

（c）ポリオレフィン系セパレータの膜厚は通常、20～30μmと厚く、体積当たりのエネルギー密度が低くなるという問題点があり、また、セパレータの膜厚が薄くなるほど高エネルギー密度の電池を設計できるが、ポリオレフィン系セパレータの膜厚をハンドリング上の問題などから薄くすることは非常に困難である。

【0010】

また、特許文献3には、図6に模式的に示すように、正極101と負極102の間に、（a）第1絶縁層（イオン透過性ゲル）113、（b）第2絶縁層（リチウムイオン透過性を有するセラミックセパレータ層）111、および（c）多孔質絶縁体（多孔質ポリオレフィン系セパレータ）112を備えるリチウムイオン二次電池が提案されている。

【0011】

この特許文献3の構成の場合、セラミックセパレータ層（第2絶縁層）111と、多孔質ポリオレフィン系セパレータ（多孔質絶縁体）112を備えているので、上記特許文献2について上述した問題がそのままあてはまるばかりでなく、さらに、イオン透過性ゲル（第1絶縁層）113という構成要素が一つ加わることから、高コスト、高抵抗、エネルギー密度の低下、パワー密度の低下などの問題がより大きくなる。

【0012】

その他にも、負極活物質塗布層、正極活物質塗布層のいずれかの表面に厚さ0.1～200μmの、例えば、樹脂結着剤と固体粒子からなる多孔性保護膜が形成された非水電解液二次電池（特許文献4参照）や、負極が、SiまたはSnを含有する活物質の粒子を含む活物質層を備え、最表面に無機酸化物の粒子を含む層が形成された非水電解液二次電池、さらには、最表面の粗さがJIS B0601に規定されるRaで0.1～3μmとされた非水電解液二次電池などが提案されている（特許文献5参照）。

しかし、特許文献4および5の電池の場合においても、セパレータとして、多孔質ポリオレフィン系セパレータが用いられており、上述の特許文献2、3などについて述べたような問題があるのが実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2006-164761号公報

【特許文献2】国際公開第2005-098997号パンフレット

【特許文献3】特開2010-267475号公報

【特許文献4】特開平7-220759号公報

【特許文献5】特開2009-164014号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、多孔質ポリオレフィン系セパレータなどのポリマーセパレータを用いずに、低コストで高エネルギー密度、高パワー密度を実現することが可能で、かつ、安全性に優れたリ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】

【0015】

上記課題を解決するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に介在するように配設されたセラミックセパレータ層および前記正極および負極の少なくとも一方の表面を平滑にするための電極平滑化層と、電解質とを含む電池要素と、前記電池要素を収容する外装体とを備え、

前記正極は、正極活物質を含み、

前記負極は、負極活物質を含み、

前記電極平滑化層は、活物質と、バインダとしての有機物を含む複合材料から形成され、前記正極と前記負極の少なくとも一方の表面に設けられているとともに、

前記電極平滑化層に含まれている前記活物質は、当該電極平滑化層が設けられている前記正極および前記負極の少なくとも一方に含まれる活物質と異なる材料を含み、

前記電極平滑化層に含まれている前記活物質の平均粒径は、当該電極平滑化層が設けられている前記正極および前記負極の少なくとも一方に含まれる活物質の平均粒径より小さく、

前記セラミックセパレータ層は、絶縁性無機微粒子と、バインダとしての有機物を含む複合材料から形成され、リチウムイオン透過性を有し、前記正極および前記負極の少なくとも一方と、前記電極平滑化層を介して対向するように配設されていること

を特徴としている。

【0016】

また、本発明のリチウムイオン二次電池においては、

前記電極平滑化層が、前記正極および前記負極の両方の表面に設けられており、

前記セラミックセパレータ層は、前記正極の表面に設けられた前記電極平滑化層と、前記負極の表面に設けられた前記電極平滑化層との間に位置するように配設されていることが好ましい。

【0017】

電極平滑化層を、正極および負極の両方の表面に設け、セラミックセパレータ層を、正極の表面に設けられた電極平滑化層と、負極の表面に設けられた電極平滑化層の間に位置するような態様で配設することにより、正極および負極の両方の表面が確実に平滑化されるため、電極（正極あるいは負極）の表面の凹凸が、セラミックセパレータ層に悪影響を与えることを抑制、防止して、より信頼性の高いリチウムイオン二次電池を得ることが可能になる。

【0018】

また、前記電極平滑化層を構成する前記活物質の粒子径が、 $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、この電極平滑化層を構成する粒子は、一次粒子の一部が焼結または溶解再結晶結合された二次粒子を含むものであってもよい。

【0019】

電極平滑化層を構成する前記活物質の粒子径を、 $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることにより、電極の表面を十分に平滑化することが可能になり、本発明をさらに実効あらしめることができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と負極の少なくとも一方の表面に、活物質と、バインダとしての有機物を含む複合材料からなる電極平滑化層を設けるとともに、絶縁

10

20

30

40

50

性無機微粒子と、バインダとしての有機物を含む複合材料からなり、リチウムイオン透過性を有するセラミックセパレータ層が、正極および負極の少なくとも一方と、電極平滑化層を介して対向するように構成されているので、正極あるいは負極の表面に凹凸があるような場合にも、上記電極平滑化層により、正極あるいは負極の凹凸を吸収して、その表面を平滑にすることが可能になり、正極あるいは負極の凸部がセラミックセパレータ層の表面まで露出して、対極に接触してショートすることを抑制、防止して、セラミックセパレータ層のみで正負極間の電子絶縁性を確保することが可能になる。

【0021】

すなわち、電極（正極あるいは負極）上に、例えば、粒子径が $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ の活物質と、バインダとしての有機物を含む電極平滑化層を形成することにより、その上に形成されるセラミックセパレータ層に欠陥が発生しにくくなる。その結果、多孔質ポリオレフィン系セパレータなどのポリマーセパレータを用いずに、セラミックセパレータ層のみで正負極間の電子絶縁性を確保することができるようになる。

10

【0022】

本発明において、電極平滑化層を構成する活物質として、例えば、正極用活物質としては、リチウム含有金属酸化物として当業界で通常使われるものであれば、いずれも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x = 1, 2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$)などが例示され、また、負極用活物質としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、炭素繊維のような黒鉛質材料、 Li と合金形成可能な Al 、 Si 、 Sn 、 Ag 、 Bi 、 Mg 、 Zn 、 In 、 Ge 、 Pb 、 Ti などの元素およびそれら元素を含む化合物または、リチウムが含まれる窒化物などが例示される。

20

ただし、活物質は上記の例に限定されるものではなく、さらに他の物質を用いることも可能である。

【0023】

また、電極平滑化層には、活物質と、バインダとしての有機物の他に、さらにセラミック粒子などの固体粒子を含有させることも可能である。

その場合、電極平滑化の効果を確保する見地から、固体粒子としては、粒子径が、 $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒子を用いることが望ましい。また、固体粒子としては、例えば、アルミナ、 SiO_2 、ポリエチレン樹脂等の絶縁性微粒子や、電極反応を考慮して電子伝導性を有するカーボン粒子などを用いることができる。

30

【0024】

本発明において、上述のような、セラミックセパレータ層のみで正負極間の電子絶縁性を確保することができるという効果を得ることが可能になるのは、次のようなメカニズムによるものと考えられる。

電極（正極あるいは負極）の表面には、通常凹凸があり、このような電極と接するようにセラミックセパレータ層を配設した場合、電極の表面の凹凸により、セラミックセパレータ層には貫通ピンホールなどの欠陥が発生しやすく、これら欠陥はリチウムイオン二次電池の安全性を低下させる場合がある。

これに対し、電極（正極あるいは負極）の表面に電極平滑化層を形成することにより、電極の表面の凹凸の、セラミックセパレータ層への影響を緩和することが可能になり、セラミックセパレータ層に発生する欠陥を大幅に低減して、多孔質のポリマーセパレータを用いることを必要とせず、安全で信頼性が高いリチウムイオン二次電池を得ることが可能になる。

40

【0025】

なお、本発明のリチウムイオン二次電池においては、多孔質ポリオレフィン系セパレータなどのポリマーセパレータを用いることが不要になることから、次のような効果を得ることができる。

【0026】

(1) 多孔質のポリマーセパレータ（例えば、多孔質ポリオレフィン系セパレータ）の

50

コストは電池の構成材料のコストの中で高い割合を占めるが、この多孔質のポリマーセパレータが不要になることにより、コストの低減を図ることができる。

【0027】

(2) また、リチウムイオン二次電池が積層型の電池である場合には、高抵抗のポリマーセパレータが不要であることから、所望のパワー特性を得るために必要な積層数を抑えることが可能になり、その面からもコストの削減を実現することが可能になる。

【0028】

(3) また、多孔質のポリマーセパレータ(例えば、多孔質ポリオレフィン系セパレータ)の膜厚は通常20~30 μm と厚く、このように膜厚の大きいポリマーセパレータを不要にすることにより、体積当たりのエネルギー密度を高くすることができる(多孔質のポリマーセパレータの存在は、エネルギー(あるいは容量)の発現に寄与しないので、このポリマーセパレータを不要にすることで、エネルギー密度を向上させることができる)。

【0029】

また、本発明のリチウムイオン二次電池においては、電極平滑化層として、活物質と、バインダとしての有機物を含む複合材料からなる活物質を含有させるようにしているので、電極平滑化層からも電池容量を発現させることが可能になり、高エネルギー密度、高パワー密度を実現することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施形態1にかかるリチウムイオン二次電池(電池素子)の構成を模式的に示す図である。

【図2】本発明の実施形態2にかかるリチウムイオン二次電池(電池素子)を模式的に示す図である。

【図3】本発明の実施形態にかかるリチウムイオン二次電池(電池素子)の変形例を模式的に示す図である。

【図4】特許文献1に開示された従来のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す図である。

【図5】特許文献2に開示された従来のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す図である。

【図6】特許文献3に開示された従来のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下に本発明の実施の形態を示して、本発明の特徴とするところを詳しく説明する。

【0032】

[実施形態1]

<リチウムイオン二次電池の作製>

(工程1) 正極活物質スラリーの作製

マンガン酸リチウム(戸田工業(株)製、HPM-7051、平均粒子径 $D_{50}=6.1\mu\text{m}$)88g、黒鉛(ティムカル社製、KS-6)2g、黒鉛(ティムカル社製、Super P Li)6gを秤量した。

【0033】

そして、秤量した各材料を1000mLのポットに入れ、さらに直径1.0mmのPSZ製粉碎メディア、溶媒としてN-メチルピロリドン(以下NMP)を200g添加した。それから、転動ボールミルを用いて150rpmで24時間混合して分散を行った。これによりマンガン酸リチウムの二次粒子は解砕され、平均粒径 D_{50} は2.1 μm となった。

【0034】

上述のようにして各材料を分散させた溶液に、ポリフッ化ビニリデン((株)クレハ製

10

20

30

40

50

、#7208)の10質量%NMP溶液を40g加えて、さらに転動ボールミルを用いて150rpmで4時間混合し、正極活物質スラリーを作製した。

【0035】

(工程2)負極活物質スラリーの作製

グラファイト(三菱化学(株)製、GTR6、平均粒子径 $D_{50} = 11.0 \mu\text{m}$)85g、導電助剤(日立化成(株)製、SMSC10-4V3)15g、NMP100g、ポリフッ化ビニリデン((株)クレハ製、#7305)の10質量%NMP溶液53gを秤量し、プラネタリーミキサーで攪拌して負極活物質スラリーを作製した。

【0036】

(工程3)電極(負極)平滑化層用スラリーの作製

チタン酸リチウム(石原産業(株)製、XA-106、平均粒子径 $D_{50} = 6.8 \mu\text{m}$)80gを秤量して500mLのポットに入れて、さらに直径1.0mmのPSZ製粉碎メディアおよび溶媒としてNMP100gを加えて、転動ボールミルを用いて150rpmで16時間混合して分散を行った。これによりチタン酸リチウムの二次粒子は解砕され、平均粒径 D_{50} は $0.8 \mu\text{m}$ となった。このとき、二次粒子は完全に解砕されているわけではなく、一部の粒子が、一次粒子が焼結または溶解再結晶結合されてなる二次粒子の形態で存在している。

【0037】

それから、上述のように各材料を分散させた溶液に、ポリフッ化ビニリデン((株)クレハ製、#7208)の10質量%NMP溶液50gを加えて、さらに転動ボールミルを用いて150rpmで4時間混合し、電極(負極)平滑層用スラリーを作製した。

【0038】

(工程4)正極の作製

上記(工程1)で作製した正極活物質スラリーをアルミ箔(東海東洋アルミ販売(株)製、厚さ $20 \mu\text{m}$)からなる正極集電体箔上に塗工し、乾燥後プレスすることにより正極を作製した。さらに正極集電箔の露出した部分にアルミタブを取り付け、引き出し電極を作製した。

【0039】

(工程5)負極の作製

上記(工程2)で作製した負極活物質スラリーを圧延銅箔(日本製箔(株)製、厚さ $10 \mu\text{m}$)からなる負極集電体箔上に塗工し、乾燥後プレスすることにより負極を作製した。さらに負極集電箔の露出した部分にニッケルタブを取り付け、引き出し電極を作製した。

【0040】

(工程6)電極(負極)平滑化層の作製

上記(工程3)で作製した電極平滑化層用スラリーを、上記(工程5)で作製した負極上に塗工し電極(負極)平滑化層を形成した。なお、電極(負極)平滑化層は、例えば、 $10 \mu\text{m}$ 以下の厚みとなるように形成することが望ましい。

【0041】

(工程7)セラミックセパレータ層の形成

500mLのポットに、球状アルミナ粉末(電気化学工業(株)製、平均粒子径 $D_{50} = 0.3 \mu\text{m}$)100gと、溶剤としてNMP80gを投入した。さらに直径5mmのPSZ製粉碎メディアを入れ、転動ボールミルを用いて150rpmで16時間混合し、分散を行った。

【0042】

その後、PVDF-HFP(アルケマ社製、Kynar#2850)のバインダ溶液(20質量%NMP溶液)を67.8g入れ、転動ボールミルを用いて150rpmで4時間混合し、PVC(顔料体積濃度)80%のセラミックセパレータ層用スラリーを作製した。

【0043】

10

20

30

40

50

作製したセラミックセパレータ層用スラリーを、上記（工程 6）で、負極の表面に形成した電極（負極）平滑化層上にバーコーターで塗工した後、乾燥させて膜厚 $11\text{ }\mu\text{m}$ のセラミックセパレータ層を形成した。

【 0 0 4 4 】

（工程 7）電池セルの作製

図 1 に模式的に示すように、上記（工程 4）で作製した正極 1 と、上記（工程 7）で作製した、電極（負極）平滑化層 1 2 と、セラミックセパレータ 1 1 とを有する負極 2 とを対向させ、電極（負極）平滑化層 1 2 と、セラミックセパレータ層 1 1 とが正極 1 と負極 2 の間に位置するような態様で接合して、1 対の電極（正極と負極）からなる電池素子 2 0 を作製した。

10

【 0 0 4 5 】

それから、作製した電池素子を 2 枚のラミネートで挟み、3 辺をインパルスシーラーにより熱圧着することにより、一辺に開口部を備えたラミネートパッケージ（外装体）を作製した。

【 0 0 4 6 】

次に、ラミネートの開口部からパッケージ内に電解液を注液した。

電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積比 3：7 の混合溶媒に、1 M になるように六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させた電解液を使用した。

【 0 0 4 7 】

最後にラミネートパッケージの開口部分を真空シールすることによりリチウムイオン二次電池（電池セル）を作製した。

20

【 0 0 4 8 】

< 特性の評価 >

上述のようにして作製したリチウムイオン二次電池（電池セル）の特性を評価するため、10 個のリチウムイオン二次電池について、ショート不良の発生の有無を確認した。ショート不良の判断は、3.8 V までセルを充電後 1 週間放置し、セルの電圧を測定して、電圧が 3.7 V 以上のセルを良品、3.7 V 未満のセルをショート不良とした。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

また、比較のため、上記（工程 6）における、電極（負極）平滑化層の形成を行わないこと以外、同一の方法で作製したリチウムイオン二次電池（正極と負極の間にセラミックセパレータ層のみを有するリチウムイオン二次電池）についても同様の評価を行った。その結果を表 1 に併せて示す。

30

【 0 0 5 0 】

【表 1】

試料	ショート不良の発生割合 (ショート発生個数／試料数)
実施形態 1 にかかるリチウムイオン二次電池 (セラミックセパレータ層と電極平滑化層を備えたリチウムイオン二次電池)	0 / 10
比較用のリチウムイオン二次電池 (セラミックセパレータ層のみを備え、電極平滑化層を備えていないリチウムイオン二次電池)	10 / 10

10

20

【0051】

表 1 に示すように、本発明の実施形態 1 にかかるリチウムイオン二次電池の場合、評価に供した 10 個のリチウムイオン二次電池のいずれについてもショートの発生が認められなかった。

【0052】

一方、電極平滑化層を形成していない、比較用のリチウムイオン二次電池の場合、評価に供した 10 個のリチウムイオン二次電池のすべてにおいて、ショートの発生が認められた。

【0053】

上記結果より、負極の表面に電極（負極）平滑化層を形成するようにした場合、負極の表面が平滑化され、多孔性のポリマーセパレータを用いることなく、セラミックセパレータのみでショート不良の発生を防止できることが確認された。

30

【0054】

[実施形態 2]

< リチウムイオン二次電池の作製 >

(工程 1) 正極活物質スラリーの作製

マンガン酸リチウム（戸田工業（株）製、HPM - 7051、平均粒子径 $D_{50} = 6.1 \mu\text{m}$ ）88 g、黒鉛（ティムカル社製、KS - 6）2 g、黒鉛（ティムカル社製、Super P Li）6 g を秤量した。

そして、プラネタリーミキサーを用いて攪拌することにより、正極活物質スラリーを作製した。

40

【0055】

(工程 2) 負極活物質スラリーの作製

グラファイト（三菱化学（株）製、GTR6、平均粒子径 $D_{50} = 11.0 \mu\text{m}$ ）85 g、導電助剤（日立化成（株）製、SMSC10 - 4V3）15 g、NMP 100 g、ポリフッ化ビニリデン（（株）クレハ製、#7305）の 10 質量% NMP 溶液 53 g を秤量し、プラネタリーミキサーで攪拌して負極活物質スラリーを作製した。

【0056】

(工程 3) 電極（正極）平滑化層用スラリーの作製

マンガン酸リチウム（戸田工業（株）製、HPM - 7051、平均粒子径 $D_{50} = 6.1$

50

μm) 88 g、黒鉛(ティムカル社製、KS-6) 2 g、黒鉛(ティムカル社製、Super P Li) 6 gを秤量した。

【0057】

そして、秤量した各材料を1000 mLのポットに入れ、さらに直径1.0 mmのPSZ製粉碎メディア、溶媒としてN-メチルピロリドン(以下NMP)を200 g添加した。それから、転動ボールミルを用いて150 rpmで24時間混合して分散を行った。これによりマンガン酸リチウムの二次粒子は解砕され、平均粒径 D_{50} は2.1 μm となった。このとき、二次粒子は完全に解砕されているわけではなく、一部の粒子が、一次粒子が焼結または溶解再結晶結合されてなる二次粒子の形態で存在している。

【0058】

上述のようにして各材料を分散させた溶液に、ポリフッ化ビニリデン((株)クレハ製、#7208)の10質量%NMP溶液を40 g加えて、さらに転動ボールミルを用いて150 rpmで4時間混合し、電極(正極)平滑化用スラリーを作製した。

【0059】

(工程4) 電極(負極)平滑化層用スラリーの作製

チタン酸リチウム(石原産業(株)製、XA-106、 $D_{50}=6.8 \mu\text{m}$) 80 gを秤量して500 mLのポットに入れて、さらに直径1.0 mmのPSZ製粉碎メディアおよび溶媒としてNMP 100 gを加えて、転動ボールミルを用いて150 rpmで16時間混合して分散を行った。これによりチタン酸リチウムの二次粒子は解砕され、平均粒径 D_{50} は0.8 μm となった。このとき、二次粒子は完全に解砕されているわけではなく、一部の粒子が、一次粒子が焼結または溶解再結晶結合されてなる二次粒子の形態で存在している。

【0060】

それから、上述のように各材料を分散させた溶液に、ポリフッ化ビニリデン((株)クレハ製、#7208)の10質量%NMP溶液50 gを加えて、さらに転動ボールミルを用いて150 rpmで4時間混合し、電極(負極)平滑層用スラリーを作製した。

【0061】

(工程5) 正極の作製

上記(工程1)で作製した正極活物質スラリーをアルミ箔(東海東洋アルミ販売(株)製、厚さ20 μm)からなる正極集電体箔上に塗工し、乾燥後プレスすることにより正極を作製した。さらに正極集電箔の露出した部分にアルミタブを取り付け、引き出し電極を作製した。

【0062】

(工程6) 負極の作製

上記(工程2)で作製した負極活物質スラリーを圧延銅箔(日本製箔(株)製、厚さ10 μm)からなる負極集電体箔上に塗工し、乾燥後プレスすることにより負極を作製した。さらに負極集電箔の露出した部分にニッケルタブを取り付け、引き出し電極を作製した。

【0063】

(工程7) 電極(正極)平滑化層の作製

上記(工程3)で作製した電極(正極)平滑化層用スラリーを、上記(工程5)で作製した正極上に塗工し、電極(正極)平滑化層を形成した。なお、電極(正極)平滑化層は、例えば、10 μm 以下の厚みとなるように形成することが望ましい。

【0064】

(工程8) 電極(負極)平滑化層の作製

上記(工程4)で作製した電極(負極)平滑化層用スラリーを、上記(工程6)で作製した負極上に塗工し、電極(負極)平滑化層を形成した。なお、電極(負極)平滑化層についても、通常は、10 μm 以下の厚みとなるように形成することが望ましい。

【0065】

(工程9) セラミックセパレータ層の形成

500 mL のポットに、球状アルミナ粉末（電気化学工業（株）製、平均粒子径 $D_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ ）100 g と、溶剤として NMP 80 g を投入した。さらに直径 5 mm の PSZ 製粉碎メディアを入れ、転動ボールミルを用いて 150 rpm で 16 時間混合し、分散を行った。

【0066】

その後、PVDF-HFP（アルケマ社製、Kynar #2850）のバインダ溶液（20 質量% NMP 溶液）を 67.8 g 入れ、転動ボールミルを用いて 150 rpm で 4 時間混合し、PVC（顔料体積濃度）80% のセラミックセパレータ層用スラリーを作製した。

【0067】

作製したセラミックセパレータ層用スラリーを、上記（工程 8）で作製した電極（負極）平滑化層を有する負極上にバーコーターで塗工した後、乾燥させて膜厚 $11 \mu\text{m}$ のセラミックセパレータ層を形成した。

【0068】

（工程 10）電池セルの作製

図 2 に模式的に示すように、上記（工程 7）で作製した、電極（正極）平滑化層 12（12a）を有する正極 1 と、上記（工程 9）で作製した、電極（負極）平滑化層 12（12b）と、セラミックセパレータ層 11 を有する負極 2 とを対向させ、電極（正極）平滑化層 12（12a）と、電極（負極）平滑化層 12（12b）の間に、セラミックセパレータ層 11 が位置するような態様で接合して、1 対の電極（正極と負極）からなる電池素子 20 を作製した。

【0069】

それから、作製した電池素子を 2 枚のラミネートで挟み、3 辺をインパルスシーラーにより熱圧着することにより、一辺に開口部を備えたラミネートパッケージ（外装体）を作製した。

【0070】

次に、ラミネートの開口部からパッケージ内に電解液を注液した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積比 3：7 混合溶媒に、1 M になるように六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解させた電解液を使用した。

最後にラミネートパッケージの開口部分を真空シールすることによりリチウムイオン二次電池（電池セル）を作製した。

【0071】

< 特性の評価 >

上述のようにして作製したリチウムイオン二次電池（電池セル）の特性を評価するため、10 個のリチウムイオン二次電池について、ショート不良の発生の有無を確認した。ショート不良の判断は、3.8 V までセルを充電後 1 週間放置し、セルの電圧を測定して、電圧が 3.7 V 以上のセルを良品、3.7 V 未満のセルをショート不良とした。その結果を表 2 に示す。

【0072】

また、比較のため、上記（工程 7）と（工程 8）における、電極（負極および正極）平滑化層の形成を行わないこと以外、同一の方法で作製したリチウムイオン二次電池（正極と負極の間にセラミックセパレータ層のみを有するリチウムイオン二次電池）についても同様の評価を行った。その結果を表 2 に併せて示す。

【0073】

10

20

30

40

【表 2】

試料	ショート不良の 発生割合 (ショート発生 個数／試料数)
実施形態 2 にかかるリチウムイオン二次電池 (セラミックセパレータ層と電極 (正極および負極) 平滑化層 を備えたリチウムイオン二次電池)	0 / 10
比較用のリチウムイオン二次電池 (セラミックセパレータ層のみを備え、電極平滑化層を備えて いないリチウムイオン二次電池)	10 / 10

10

20

【0074】

表 2 に示すように、本発明の実施形態 2 にかかるリチウムイオン二次電池の場合、評価に供した 10 個のリチウムイオン二次電池のすべてにおいて、ショートの発生は認められなかった。

【0075】

一方、電極平滑化層を形成していない、比較用のリチウムイオン二次電池の場合、評価に供した 10 個のリチウムイオン二次電池のすべてにおいて、ショートの発生が認められた。

【0076】

上記結果より、正極および負極の表面に電極平滑化層を形成するようにした場合、正極および負極の表面が平滑化され、多孔性のポリマーセパレータを用いることなく、セラミックセパレータのみでショート不良の発生を防止できることが確認された。

30

【0077】

なお、この実施形態 2 では、負極の表面に設けられた電極 (負極) 平滑化層上にセラミックセパレータ層を形成するようにしているが、セラミックセパレータ層を、正極の表面に設けられた電極 (正極) 平滑化層上に形成するようにしてもよい。

【0078】

[変形例]

上記実施形態 1 では、負極の表面にのみ電極 (負極) 平滑化層を設けるようにした場合について説明し、実施形態 2 では、正極と負極の両方の表面に電極 (正極および負極) 平滑化層を設けるようにした場合について説明したが、場合によっては、図 3 に示すように、正極 1 の表面にのみ電極 (正極) 平滑化層 12 を形成するようにしてもよい。なお、図 3 において、図 1 および 2 と同一符号を付した部分は、同一または相当する部分を示す。

40

【0079】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、正極や負極、セパレータ保護層、セラミックセパレータ層などの具体的な構成材料や形成方法、電解液の種類などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【符号の説明】

【0080】

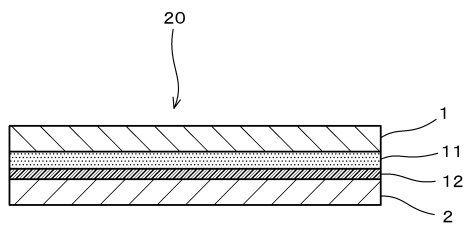
1 正極

50

- 2 負極
- 1 1 セラミックセパレータ層
- 1 2 (1 2 a , 1 2 b) 電極平滑化層
- 2 0 電池素子

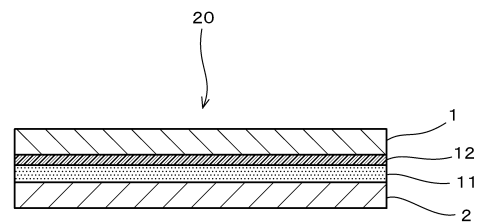
【図 1】

図1



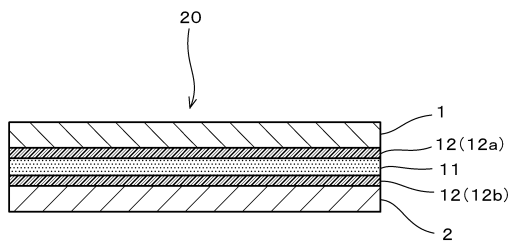
【図 3】

図3



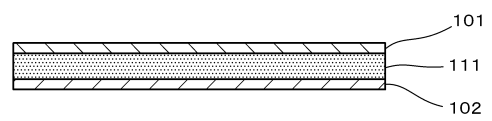
【図 2】

図2



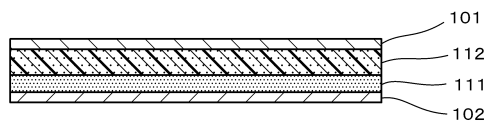
【図 4】

図4



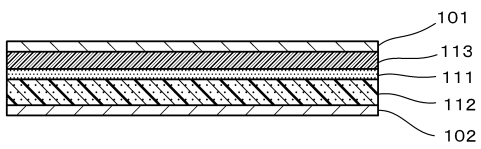
【図 5】

図5



【図 6】

図6



フロントページの続き

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 国際公開第2009/087791(WO,A1)
国際公開第2010/089898(WO,A1)
特開2013-030275(JP,A)
特開2011-192395(JP,A)
特開平06-203819(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01M 10/052
H01M 2/16
H01M 4/13