

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4531444号
(P4531444)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 M 4/04 (2006.01) H O 1 M 4/04 A

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-155856 (P2004-155856)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成16年5月26日(2004.5.26)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2005-339938 (P2005-339938A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成17年12月8日(2005.12.8)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成19年2月8日(2007.2.8)		弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 眞一
		(72) 発明者	中島 潤二
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	大島 積
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		審査官	近野 光知

最終頁に続く

(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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機酸化物フィラーおよび水を分散媒とする結着剤からなる多孔膜用ペーストを負極の合剤の表面に塗布し、乾燥して多孔膜を形成する工程を有する負極の製造方法であって、前記結着剤は、厚み0.01~0.5μm、面径2~5μm、比表面積当たりのシラノール基が50~70μmol/m²であるりん片状シリカであり、前記多孔膜に占める前記無機酸化物フィラーの含有率が50重量%以上99重量%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項2】

前記多孔膜はさらにゴム性状高分子を含む請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、寿命特性が優れ、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れたリチウムイオン二次電池、特にその電極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれて、その駆動用電源として小型、軽量で、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウ

ムイオン二次電池などの電気化学電池では、正極と負極との間に、両電極を電氣的に絶縁するとともに電解液を保持する役目をもつセパレータがある。リチウムイオン二次電池では、セパレータとして現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが使われている。

【0003】

しかしながら、これら樹脂からなるシート状セパレータは、概して低温で収縮しやすく、そのため内部短絡が生じたり釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いたりした時、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらに多大な反応熱を発生させ、異常過熱を促進するという問題を有していた。

【0004】

そこで、上記課題を含めた安全性を向上させるために、シート状セパレータの上に、無機粒子を含む多孔膜を形成する技術（特許文献1および特許文献2）や、ガラス転移点の低い樹脂にて電極上に多孔膜を形成する技術（特許文献3）、さらに目的は異なるがアルミナなどの固体粒子と水溶性ポリマーからなる保護層を電極上に形成する技術（特許文献4）が提案されている。

【特許文献1】特開2001-319634号公報

【特許文献2】特開2002-8730号公報

【特許文献3】特開平11-144706号公報

【特許文献4】特開平9-147916号公報

【発明の開示】

【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および2については、多孔膜がシート状セパレータの上に形成されているため、内部短絡部においては、多大な発熱によりシート状セパレータとともに多孔膜も収縮するという欠点を有する。そもそもこの技術は、リチウムのデンドライトの成長抑制や高率放電特性の向上を目的としたものであり、内部短絡や釘刺し時の安全性を保障できないことはやむをえない。

【0006】

特許文献3については、従来のセパレータと同様、短絡発熱時に樹脂が軟化し、シャットダウン効果を発現させるものであるが、例えば内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、試験条件によっては内部短絡時の発熱温度は局所的に数百℃を超えるため、樹脂の軟化や焼失による多孔膜の変形に伴って、釘が正負極を貫くために異常過熱を引き起こす場合がある。よって、樹脂のシャットダウン効果を利用する手段は、内部短絡に対する絶対的な安全機構とはなり得ない。このことは特許文献3に記されている「セパレータとの併用」においても同様である。

【0007】

特許文献4については、耐熱性に優れる無機固体粒子およびポリアクリル酸誘導体やセルロース誘導体などの水溶性ポリマーを含むため、短絡発熱時に膜自体の変形抑止は期待できる。しかし、リチウムイオン二次電池の負極には、現在一般的にスチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子およびその変性体を活用することが多い。これらは、従来の結着剤、例えばポリフッ化ビニリデンよりも少量の添加でよく、リチウムイオンの受入れ性が向上する。これらの結着剤を用いる場合は、通常活物質層を芯材に塗布するために、増粘剤として水溶性セルロース系樹脂を併用する。このような負極に、特許文献4の多孔膜を塗布した場合、多孔膜塗料の溶媒である水が負極中に浸漬し、負極の増粘剤を膨潤させ、溶媒揮発後に負極の変形が多発するという不具合が生じる。変形を免れた負極は、実用に供するものの、歩留が大幅に低下するため、実用に適さない。

【0008】

この不具合を回避するため、非水溶性結着剤の使用が有効と考えられる。しかし、これらの多くは、電池の主材料である電解液と物性が近似するN-メチル-2-ピロリドンに溶剤として用いており、基本的に電解液との親和性が高い。よって、大抵の非水溶性結着

10

20

30

40

50

剤は、充放電中に電解液を取り込んで膨潤し、極板間のイオン伝導性を低下させ、結果として電池の放電特性が悪化する。

【0009】

本発明は、上記課題を解決するもので、耐熱性と耐膨潤性に優れた多孔膜を有するリチウムイオン二次電池用電極を提供することを目的とする。

本発明は、また高いリチウムイオン受入れ性を有する負極に適用できる多孔膜の製造方法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】

【0010】

本発明は、複合リチウム酸化物からなる正極、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する材料からなる負極、セパレータ、および非水電解液を具備するリチウムイオン二次電池の負極の製造方法に関する。

本発明の負極の製造方法は、無機酸化物フィラーおよび水を分散媒とする結着剤からなる多孔膜用ペーストを負極の合剤の表面に塗布し、乾燥して多孔膜を形成する工程を有する負極の製造方法であって、前記結着剤に、厚み $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、面径 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 、比表面積当たりのシラノール基が $50 \sim 70 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であるりん(鱗)片状シリカを用い、前記多孔膜に占める前記無機酸化物フィラーの含有率が50重量%以上99重量%以下であることを特徴とする。

【0011】

りん片状シリカを水に分散させた結着剤の分散液中では、シリカ中のシラノール基が親水性を示し、水を取り込んだミセル体の集まりとなり、負極活物質である黒鉛との親和性が適度に低下する。このため、水が負極中に浸漬し、負極の増粘剤を膨潤させ、水揮発後に負極の変形が多発するという不具合を回避できる。

【0012】

りん片状シリカ結着剤と併用して、多孔膜の結着剤にエマルジョン型ゴム性状高分子を含むと、さらに多孔膜の可撓性が向上し、電極を捲回して極板群を作製する際の歩留まりを向上させることができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、従来のシート状セパレータのみを用いた場合と同等の放電特性を有しつつ、安全性を飛躍的に向上させたりチウムイオン二次電池を与える電極を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の好ましい態様を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明の骨子である多孔膜については、以下に詳述する正負極のいずれかに接着形成されていなければならない。まず、セパレータ上に接着形成した場合、前述した特許文献1および2にもあるように、自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡部に伴う多大な発熱によって、シート状セパレータとともに多孔膜も収縮するという欠点を有する。また、単独に多孔膜でシートを形成する場合、シート形状を保持する観点からその厚みを相当に大きくする必要があり、多量の結着剤を必要とするため、特性および設計容量維持の観点から好ましくない。

【0015】

前記結着剤の少なくとも1つは、多孔膜形成時の電極、特に負極の変形を回避する観点から、りん片状シリカを用いる。りん片状シリカと併用して、エマルジョン型ゴム性状高分子を含むことは、捲回型電極群を作製する際の歩留向上の観点から好ましい態様として挙げられる。

りん片状シリカは、厚みが $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、面径 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ で、比表面積当たりのシラノール基が $50 \sim 70 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ と大きなもので、水に分散したスラリーとし

10

20

30

40

50

て入手できるもの、例えば洞海化学工業(株)製の機能性工業用シリカで、サンラブリーの名で販売されているものが好適である。

【0016】

多孔膜にフィラーとして用いられるのは、無機酸化物が選択される。各種樹脂微粒子もフィラーとしては一般的であるが、前述のように耐熱性が必要である上に、リチウムイオン電池の使用範囲内で電気化学的に安定である必要があり、これら要件を満たしつつ、塗料化に適する材料としては無機酸化物が最も好ましい。また、無機酸化物は、電気化学的安定性の観点からアルミナや酸化チタン等が最も望ましく、そのフィラーの多孔膜に占める含有率が50重量%以上99重量%以下であることが好ましい。50重量%を下回る結着剤過剰な場合、フィラー間の隙間で構成される細孔構造の制御が困難になる。また、99重量%を上回る結着剤過剰な場合、多孔膜の密着性が低下するため、脱落による機能の損失が引き起こされる。この無機酸化物は、複数種を混合あるいは多層化して用いても良い。

10

【0017】

正極については、活物質としてコバルト酸リチウムおよびその変性体、例えばアルミニウムやマグネシウムを共晶させたものなど、ニッケル酸リチウムおよびその変性体、例えば一部のニッケルをコバルト置換させたものなど、マンガ酸リチウムおよびその変性体などの複合酸化物を挙げることができる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、変性アクリロニトリルゴム粒子結着剤、例えば日本ゼオン(株)BM-500Bなど、を増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレンオキシド、可溶性変性アクリロニトリルゴム、例えば日本ゼオン(株)製BM-720Hなど、と組み合わせても良い。また、単一で結着性および増粘性の双方を有するポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびその変性体を単独または組み合わせても良い。

20

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種グラファイトを単独あるいは組み合わせても良い。

【0018】

負極については、活物質として各種天然黒鉛および人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン系複合材料、および各種合金材料を用いることができる。結着剤としては、PVDFおよびその変性体をはじめ各種結着剤を用いることができるが、前述のようにリチウムイオン受入れ性向上の観点から、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムまたはその変性体を、CMCをはじめとするセルロース系樹脂と併用・少量添加するのがより好ましい。

30

【0019】

非水電解液については、溶媒としてエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを単独または組み合わせても用いることができる。また、正負極上に良好な皮膜を形成させたり、過充電時の安定性を保証したりするために、ビニレンカーボネートやシクロヘキシルベンゼンおよびその変性体を用いることも可能である。これらの溶媒に溶解する塩としては、LiPF₆、LiBF₄などの各種リチウム塩を用いることができる。

【0020】

セパレータについては、リチウムイオン電池の使用範囲に耐え得る組成であれば特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムを、単一あるいは複合して用いるのが一般的であり、また態様として好ましい。このセパレータの厚みは特に限定されないものの、前述した多孔膜の効用を発揮しつつ設計容量を維持する観点から、組み合わせる多孔膜の厚みとの総和が従来用いられているセパレータ仕様(15~30μm)と同程度であることが好ましい。

40

【実施例】

【0021】

以下、本発明の実施例を説明する。

《比較例1》

コバルト酸リチウム3kgを、ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学(株)製PVDF#1

50

320、固形分12重量%のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液)1kg、アセチレンブラック90gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを15 μ m厚のアルミニウム箔に塗布、乾燥し、総厚が160 μ mとなるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、正極フープを得た。

【0022】

一方、人造黒鉛3kgを、日本ゼオン(株)製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結着剤BM-400B(固形分40重量%)75g、CMC30gおよび適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極ペーストを作製した。このペーストを10 μ m厚の銅箔に塗布、乾燥し、総厚が180 μ mとなるように圧延した後、円筒型18650に挿入可能な幅にスリットし、負極フープを得た。

10

【0023】

《比較例2》

NMPを分散媒に用い、メディアン径0.3 μ mのアルミナ300gに対し、結着剤として日本ゼオン(株)製ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤BM720Hを、固形分としてアルミナ100重量部に対し4重量部となるよう添加した後、双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜ペーストを作製した。このペーストを比較例1の負極フープ上に片側5 μ mずつ塗布、乾燥した。

【0024】

《比較例3》

水を分散媒に用い、多孔膜の結着剤として和光製薬(株)製のポリアクリル酸を固形分としてアルミナ100重量部に対し4重量部となるよう添加した以外は比較例2と同様にして負極を作製した。

20

【0025】

《実施例1》

水を分散媒に用い、多孔膜の結着剤として洞海化学工業(株)製機能性工業用シリカサンラブリーLFS HN050を固形分としてアルミナ100重量部に対し4重量部となるよう添加した以外は比較例3と同様にして負極を作製した。

【0026】

《実施例2および3》

水を分散媒に用い、多孔膜の結着剤として実施例1と同じ結着剤HN050および日本ゼオン(株)製スチレン-ブタジエンゴム結着剤BM400Bをそれぞれ固形分としてアルミナ100重量部に対し2重量部となるよう添加した以外は比較例3と同様にして負極を作製した(実施例2)。また、前記スチレン-ブタジエンゴム結着剤の代わりにアクリル変性ゴム結着剤AD-211を用いて同様に負極を作製した(実施例3)。

30

【0027】

これら実施例および比較例の負極のうち外観状の良品を、比較例1の正極および20 μ m厚のポリエチレン製微多孔フィルムセパレータとともに渦巻き状に捲回し、所定の長さで切断して電槽缶内に挿入した。次いで、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとを体積比1:1:1の割合で混合した溶媒にLiPF₆を1Mおよびビニレンカーボネートを3重量%溶解させた電解液を5.5g注液して封口し、設計容量2Ahの円筒型18650リチウムイオン電池を作製した。

40

【0028】

これらの電池を、以下に示す方法にて評価した。その結果を、構成条件と併せて表1に記す。

【0029】

【表 1】

	捲回時不良数 (個/10個)	放電特性 (容量比%)	釘刺し安全性			
			釘速度5mm/秒		釘速度180mm/秒	
			1秒後(°C)	90秒後(°C)	1秒後(°C)	90秒後(°C)
実施例1	2	93	74	85	74	88
実施例2	0	92	73	81	77	89
実施例3	0	92	76	84	75	87
比較例1	0	94	148	—	139	—
比較例2	0	87	73	88	71	92
比較例3	—	—	—	—	—	—

10

【0030】

[負極外観]

負極上に多孔膜ペーストを塗布、乾燥して多孔膜を形成した直後の負極の状態を目視観察した。

【0031】

[多孔膜の柔軟性]

正極、多孔膜を形成した負極およびポリエチレン製微多孔フィルムセパレータを捲回構成する際、主に巻芯近くの多孔膜の状態を目視観察した。各10個ずつの捲回仕掛品について、捲回によって欠けやクラック、脱落が生じた仕掛品の数量を表1中に示した。

【0032】

[電池の放電特性]

封口後の完成電池、すなわち捲回による欠け、クラック、および脱落のない良品について2度慣らし充放電を行い、45℃環境で7日間保存した後、以下の充放電を行った。

【0033】

(1) 充電：1400mAの定電流で4.2Vまで充電し、次いで4.2Vの定電圧で電流が100mAに低下するまで充電する。放電：400mAの電流で終止電圧3Vまで放電する。

(2) 充電：上と同じ。放電：4000mAの電流で終止電圧3Vまで放電する。

このときの4000mA放電容量と400mA放電容量との比を放電特性の尺度とし、表1中に示した。

30

【0034】

[釘刺し安全性]

電池の充放電特性を評価した後の電池について、1400mAの定電流で4.25Vまで充電し、次いで4.25Vの定電圧で電流が100mAに低下するまで充電した。この充電後の電池について、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で5および180mm/秒の速度で貫通させたときの発熱状態を観測した。この電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を表1中に示した。

【0035】

以下に評価結果を記す。

まず、多孔膜を有さない比較例1の負極を用いた電池は、特に釘を低速で刺した場合に顕著な過熱が見られた。従来のポリエチレン製微多孔フィルムセパレータは、釘刺し短絡時に発生する熱によって溶融するため、短絡個所の拡大による過熱を伴う短絡反応が抑止できない。

40

【0036】

上記のような短絡時の過熱を解決すべく、有機溶剤系の結着剤を用いて多孔膜を塗布形成した比較例2の負極は、作製過程において問題ないものの、放電特性が著しく劣化した。これは電解液と多孔膜中の結着剤との親和性が高く、結着剤が膨潤したために起こったことによると考えられる。

【0037】

一方、一般的な水溶性結着剤であるポリアクリル酸を用いて多孔膜を塗布形成した比較

50

例3の負極は、乾燥後の変形が著しい。これは多孔膜用塗料の分散媒である水が負極内に浸透し、負極合剤層中のCMCを膨潤させたために起こったものと考えられる。この比較例3の負極からはその後の捲回工程に適した良品が選定できなかったため、以降に示す電池の諸特性評価を断念した。比較例3以外の負極には、外観不良はみられなかった。

【0038】

以上の比較例に対し、多孔膜中にシリカを含む結着剤を用いた実施例1の負極は、同じく水を分散媒としながらも変形を免れている。前述のようにシリカ中のシラノール基が多孔膜用塗料中の水の負極中への浸透を抑制した効果として、このような改善が図れたものと考えられる。さらに、ゴム性状結着剤を併用した実施例2および3の負極では、負極の変形が回避できる上に、可撓性の向上に伴って多孔膜が柔軟になり、脱落不良がなくなるという結果が得られた。これら実施例1～3の負極からなる電池は、表1に示すように、本発明の改善目標であった放電特性の確保と釘刺し安全性の向上とを両立させる結果となった。

10

上記の実施例においては、負極合剤の表面に多孔膜を形成する例を示したが、正極合剤の表面に多孔膜を形成しても同様の効果を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明による電極板を備えるリチウムイオン二次電池は、従来のシート状セパレータのみを用いた場合と同等の放電特性を有し、しかも安全性が飛躍的に向上する。従って、携帯用機器をはじめ各種用途に利用することができる。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-119013(JP,A)
特開2003-197197(JP,A)
特開平10-255842(JP,A)
特開2001-332266(JP,A)
特開平10-255800(JP,A)
特開平10-255807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- H01M 4/13~4/1399
H01M 4/36~4/62
H01M 10/05~10/0587