

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-273123
(P2007-273123A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M	5H021
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5H029
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	5H050
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/48	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-94003 (P2006-94003)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成18年3月30日 (2006. 3. 30)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151 弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	渡邊 耕三 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 AA06 BB01 BB12 CC04 EE01 EE02 EE22 EE34 EE35 HH10

最終頁に続く

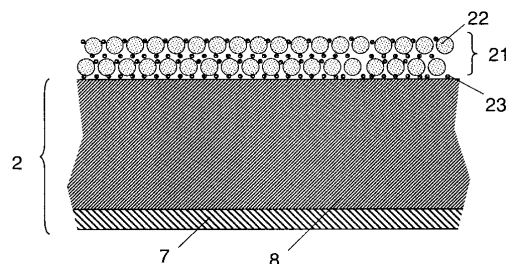
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 昇温時にも正極と負極との絶縁を確保する絶縁性多孔質層を均一に設けて電池特性を維持しつつ安全性を向上した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質二次電池では、無機フィラー 2 2 と無機フィラー 2 2 を均一に分散させる活剤 2 3 とを含む絶縁性多孔質層 2 1 を、正極 2、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けている。このように活剤 2 3 によって無機フィラー 2 2 の分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層 2 1 を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とセパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、無機フィラーと前記無機フィラーを均一に分散させる活剤とを有する絶縁性多孔質層を、前記正極、前記負極、前記セパレータの少なくともいずれかの表面に設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記活剤として、疎水基と親水基を備えた材料を用いたことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記活剤として、シランカップリング剤を用いたことを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用い、少なくとも前記正極の表面に前記絶縁性多孔質層を設けたことを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記負極の活物質として酸化物を用い、少なくとも前記負極の表面に前記絶縁性多孔質層を設けたことを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記酸化物として、酸化ケイ素を用いたことを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

正極と負極との間にセパレータを介在させて電極群を形成し、前記電極群を電解液とともに外装ケースに封入する非水電解質二次電池の製造方法であって、無機フィラーと前記無機フィラーを均一に分散させる活剤との混合物にバインダーを添加し混練してペーストを調製するステップと、前記ペーストを、前記正極、前記負極、前記セパレータの少なくともいずれかの表面に塗布し、乾燥するステップと、を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池とその製造方法に関し、特に負極、正極またはセパレータの表面に設ける耐熱性の絶縁性多孔質層に関する。

【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、小型・軽量で、かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池への期待は高まりつつある。リチウム二次電池を主流とするこのような電池は、高エネルギー密度を有するために安全性を高める設計にも配慮する必要がある。特にセパレータとしてポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂の微多孔膜を用いている場合、150 以下の温度でも収縮しやすく短絡を引き起こしやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いたとき、瞬時に発生する短絡発熱により短絡箇所が拡大する。そしてさらに反応熱が発生し、電池が異常な高温状態になる可能性がある。

【0003】

そこで正極または負極の表面に無機フィラーとバインダーとを含む多孔膜を設け、異常加熱時などによりセパレータが微小に破膜した場合でも正極と負極との直接的な接触を防ぎ、電池の昇温を防ぐ技術が提案されている。このような多孔膜を形成する際には、無機フィラーとバインダーとを分散媒の存在下で混練し、ペーストを調製して正極または負極の表面に塗布、乾燥させる（例えば、特許文献 1）。

【特許文献 1】特開 2005 - 222780 号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら無機フィラーとして用いる酸化アルミニウムや酸化チタン、酸化マグネシウムなどの酸化物はそれ自体、凝集しやすい。しかも表面に水酸基のような親水性の末端基を有するため、水分を吸着しやすいため、さらに凝集しやすい。そのため、このような材料を無機フィラーとして用いると、ペースト調製においても無機フィラーが凝集し、ペースト中における分散性が低下する。このように無機フィラーが凝集した状態で調整されたペーストを用いると、多孔膜の厚みが不均一になる。そのため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、例えば充放電サイクル特性が低下するなど、電池諸特性に影響を及ぼす。また、不均一な厚みが極端になった場合には、加熱時などによりセパレータが微小に破膜した場合に多孔膜も正極や負極の熱膨張により薄い部分が破壊され正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、多孔膜を設けた本来の目的も達することができない。

10

【0005】

本発明は、上記の課題を解決するものであり、安全性に優れ、良好な特性を有する非水電解質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】

【0006】

上記目的を達成するために本発明の非水電解質二次電池は、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを有する絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けたことを特徴とする。このように活剤によって無機フィラーの分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明は正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けた絶縁性多孔質層を正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けることにより、優れた安全性と良好な電池特性とを実現することができる非水電解質二次電池を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の第1の発明は、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを含む絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けた非水電解質二次電池である。このように活剤によって無機フィラーの分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。

【0009】

本発明の第2の発明は、第1の発明において、活剤として疎水基と親水基を備えた材料を用いた非水電解質二次電池である。親水基は無機フィラーの表面に存在する水酸基などの末端基と親和性を持ち、その結果、活剤で覆われた無機フィラーの最外面には疎水基が配列される。そのため無機フィラー同士が凝集しにくくなる。その結果、無機フィラーの分散性を向上させることができる。

40

【0010】

本発明の第3の発明は、第2の発明において、活剤としてシランカップリング剤を用いた非水電解質二次電池である。第2の発明における活剤としてシランカップリング剤は有効な材料のひとつである。

【0011】

本発明の第4の発明は、第3の発明において正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用い、少なくとも正極の表面に絶縁性多孔質層を設けた非水電解質二次電池である

50

。シランカップリング剤は上述のように疎水基と親水基とを有し、親水基で無機フィラーに吸着あるいは結合し、活剤で覆われた無機フィラーの最外面には疎水基が配列される。そのため、絶縁性多孔質層に水分が吸着しにくくなる。ニッケルを含む複合酸化物は水分によって分解されやすいため、特に正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用いた場合に、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層によって電池内に混入することを防止できる。そのため、正極活物質の分解が抑制される。その結果、組立直後からの充放電容量の低下を抑制できる。

【0012】

本発明の第5の発明は、第3の発明において負極の活物質として酸化物を用い、少なくとも負極の表面に絶縁性多孔質層を設けた非水電解質二次電池である。負極の活物質として酸化物を用いた場合にも第4の発明と同様の現象が起こる。そのため少なくとも負極の表面に絶縁性多孔質層を設けることにより負極から電池内に混入する水分を抑制できる。

10

【0013】

本発明の第6の発明は、第5の発明において酸化物として、酸化ケイ素を用いた非水電解質二次電池である。酸化ケイ素は炭素材料に比べ高容量密度であるため、このような材料を負極に用いることで電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0014】

本発明の第7の発明は、第1の発明による非水電解質二次電池を製造する方法であって、無機フィラーと、この無機フィラーを均一に分散させる活剤とを乾式で混合した混合物にバインダーを混合してペーストを調製するステップと、このペーストを、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に塗布し乾燥するステップと、を有する非水電解質二次電池の製造方法である。このように無機フィラーと活剤とを予め混合しておくことにより無機フィラーの分散性が向上し、均一な絶縁性多孔質層を作製できる。

20

【0015】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下に記載の内容に限定されるものではない。

【0016】**(実施の形態1)**

図1は、本発明の実施の形態1による非水電解質二次電池の一部切欠斜視図、図2は同非水電解質二次電池の分解斜視図である。図3は、図1に示す非水電解質二次電池の正極の概念断面図である。この角型電池は、負極1と、負極1に対向し放電時にリチウムイオンを還元する正極2と、負極1と正極2との間に介在し負極1と正極2の直接接触を防ぐセパレータ3とを有する。負極1および正極2は、セパレータ3とともに、捲回されて電極体9を形成している。電極体9は、図示しない非水電解液とともにケース6内に収納されている。電極体9の上部には、電極体9と封口板5とを隔離するとともにリード11とケース6とを隔離する樹脂製の枠体4が配置されている。

30

【0017】

負極1は集電体とその表面に設けられた負極合剤層とを有し、この集電体にはリード11が取り付けられている。リード11の他端は封口板5に設けられた端子13に接続されている。

40

【0018】

正極2は集電体7と正極活物質を含む正極合剤層8と、正極合剤層8の表面に設けられた絶縁性多孔質層21を有し、集電体7にはリード14が取り付けられている。リード14の他端は正極端子を兼ねるケース6に接続されている。なお集電体7の両面に正極合剤層8と絶縁性多孔質層21とが形成されているが、図3ではそのうちの片面の構造のみを示している。

【0019】

負極合剤層は少なくともリチウムイオンの吸蔵放出が可能な活物質を含む。この活物質としては、グラファイトや非晶質カーボンのような炭素材料を用いることができる。ある

50

いはケイ素 (Si) やスズ (Sn) などのように正極活物質材料よりも卑な電位でリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体および含ケイ素材料や含スズ材料を含む複合活物質のいずれであっても、本発明の効果を発揮させることは可能である。特に含ケイ素材料は容量密度が大きく安価であるため好ましい。すなわち、含ケイ素材料として、 Si 、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、またはこれらのいずれかに B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Sn からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上の元素で Si の一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。含スズ材料としては Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ などを適用できる。

10

【0020】

これらの材料は単独で負極活物質を構成してもよく、また複数種の材料により構成してもよい。上記複数種の材料により負極活物質を構成する例として、Si と酸素と窒素とを含む化合物や Si と酸素とを含み、Si と酸素との構成比率が異なる複数の化合物の複合物などが挙げられる。この中でも SiO_x ($0.3 < x < 1.3$) は、放電容量密度が大きく、かつ充電時の膨張率が Si 単体より小さいため好ましい。

【0021】

負極合剤層はさらに結着剤を含む。結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された 2 種以上の材料の共重合体を用いてもよい。

20

【0022】

また、必要に応じて鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅やニッケルなどの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などの導電剤を負極合剤層に混入させてもよい。

30

【0023】

負極 1 の集電体やリード 11、端子 13 には、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどの金属箔、炭素や導電性樹脂の薄膜などが利用可能である。さらに、カーボン、ニッケル、チタンなどで表面処理を施してもよい。

【0024】

正極合剤層 8 は $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、またはこれらの混合あるいは複合化合物などのような含リチウム複合酸化物を正極活物質として含む。特に $Li_xM_yN_{1-y}O_2$ (式中、M および N は、Co、Ni、Mn、Cr、Fe、Mg、Al、および Zn からなる群より選択される少なくとも 1 種で少なくとも Ni を含み、M、N であり、 $0.98 < x < 1.10$ 、 $0 < y < 1$) は容量密度が大きいこと好ましい。

40

【0025】

正極活物質としては上記以外に、 $LiMPO_4$ ($M = V, Fe, Ni, Mn$) の一般式で表されるオリビン型リン酸リチウム、 Li_2MPO_4F ($M = V, Fe, Ni, Mn$) の一般式で表されるフルオロリン酸リチウムなども利用可能である。さらにこれら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換してもよい。金属酸化物、リチウム酸化物、導電剤な

50

どで表面処理してもよく、表面を疎水化処理してもよい。

【0026】

正極合剤層8はさらに導電剤と結着剤とを含む。導電剤としては、天然黒鉛や人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料を用いることができる。

【0027】

また結着剤としては、P V D F、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体を用いてもよい。またこれらのうちから選択された2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】

集電体7やリード14、ケース6としては、アルミニウム(A1)、炭素、導電性樹脂などが使用可能である。またこのいずれかの材料に、カーボンなどで表面処理したものを用品いてもよい。

【0029】

非水電解質には有機溶媒に溶質を溶解した非水溶液系の電解質溶液や、これらを含み高分子で非流動化されたいわゆるポリマー電解質層が適用可能である。少なくとも電解質溶液を用いる場合には正極2と負極1との間にポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、アミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドなどからなる不織布や微多孔膜などのセパレータ3を用い、これに電解質溶液を含浸させるのが好ましい。

【0030】

非水電解質の材料は、活物質の酸化還元電位などを基に選択される。非水電解質に用いるのが好ましい溶質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3CO_2)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロポランリチウム、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ピフェニルジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O,O')ホウ酸リチウムなどのホウ酸塩類、テトラフェニルホウ酸リチウムなど、一般にリチウム電池で使用されている塩類を適用できる。

【0031】

さらに上記塩を溶解させる有機溶媒には、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、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、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシメタン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン誘導体、ジメチルス

ルホキシド、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサランなどのジオキサラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、スルホラン、3-メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、フルオロベンゼンなどの1種またはそれ以上の混合物など、一般にリチウム電池で使用されているような溶媒を適用できる。

【0032】

さらに、ビニレンカーボネート、シクロヘキサベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、酢酸ビニル、エチレンサルファイト、プロパンサルトン、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジベニゾフラン、2,4-ジフルオロアニソール、o-ターフェニル、m-ターフェニルなどの添加剤を含んでいてもよい。

10

【0033】

なお、非水電解質は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどの高分子材料の1種またはそれ以上の混合物などに上記溶質を混合して、固体電解質として用いてもよい。また、上記有機溶媒と混合してゲル状で用いてもよい。さらに、リチウム窒化物、リチウムハロゲン化物、リチウム酸素酸塩、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 、硫化リン化合物などの無機材料を固体電解質として用いてもよい。

20

【0034】

正極合剤層8の表面に形成された絶縁性多孔質層21は、無機フィラー22と活剤23とを含む。無機フィラー22は、例えば酸化アルミニウム(アルミナ)、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどの粉末である。これらは単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。無機フィラー22の形状は特に限定されないが、活剤23は無機フィラー22を均一に分散させる機能を有する。無機フィラー22の表面には水酸基などの末端基が存在するため、このような活剤23の典型例として、疎水基と親水基とを有する材料を用いることができる。すなわち、親水基は無機フィラー22の表面の末端基と親和性を持ち、その結果、活剤23で覆われた無機フィラー22の最外面には疎水基が配列される。そのため無機フィラー22同士が凝集しにくくなる。その結果、無機フィラー22の分散性が向上する。このような材料として、シランカップリング剤を適用することができる。これ以外に、チタンカップリング剤なども用いることができると考えられる。しかしながら一般に洗剤として用いられる脂肪酸エステルなどの界面活性剤は、水分を吸着しやすいので好ましくない。

30

【0035】

次に絶縁性多孔質層21を正極合剤層8の表面に形成する手順について図4を用いて説明する。まず活剤23と溶媒31Aとを攪拌する(S01)。ここで溶媒31Aとしては水を0.1wt%添加したキシレン、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン(NMP)などの非水溶媒を用いる。この混合物に無機フィラー22を添加し、さらに攪拌する(S02)。このようにして得られた無機フィラー22と活剤23と溶媒31Aとの混合物を一旦乾燥させる(S03)。この乾燥物に溶媒31Aと同様の溶媒31Bとパウダー32を添加して混練する(S04)。このようにしてペーストを調製する。このペーストを正極合剤層8の表面に、ドクターブレード法などで塗布し乾燥させる。以上のようにして絶縁性多孔質層21を形成する。このように無機フィラー22と活剤23とを先に混合して無機フィラー22の分散性を向上させることにより、絶縁性多孔質層21の厚みが均一になる。そのため、非水電解質二次電池を構成したと

40

50

きに正極 2 と負極 1 との距離のバラツキが抑制され、電池反応が均一となり、例えば充放電サイクル特性の低下が抑制される。すなわち絶縁性多孔質層 2 1 を設けても電池諸特性が低下しない。また、異常加熱時などによりセパレータ 3 が微小に破膜した場合でも正極 2 と負極 1 との直接的な接触が防止され、非水電解質二次電池の昇温が防止される。

【0036】

正極 2 の活物質は上述のように含リチウム複合酸化物やリン酸リチウムである。活剤 2 3 としてシランカップリング剤を用いた場合、酸化物などの活物質の表面の末端基である酸素や水酸基にシランカップリング剤の親水基が吸着あるいは結合する。そのため活剤 2 3 で覆われた無機フィラー 2 2 の最外面には疎水基が配列される。これにより、絶縁性多孔質層 2 1 に水分が吸着しにくくなり、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層 2 1 によって電池内に混入することを防止できる。水分は非水系電解質二次電池にとっては特性を低下させるので、このような水分の混入を抑制することが好ましい。特に、正極 2 の活物質として高容量密度であるニッケルを主体とするリチウム含有複合酸化物を用いる場合、このような酸化物は水分によって分解されやすい。そのため活剤 2 3 としてシランカップリング剤を用いることにより正極活物質の分解を抑制することができる。その結果、組立直後からの充放電容量の低下が抑制できる。活剤 2 3 としてシランカップリング剤を用いることによってこのような効果も得られる。

10

【0037】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプル 1 の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。

20

【0038】

正極活物質として Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、900 で 10 時間焼成して LiCoO_2 を得た。得られた含リチウム複合酸化物は単一相の六方晶層状構造であることが粉末 X 線回折により確認された。そして粉碎、分級の処理を経て平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ とし、含リチウム複合酸化物粉末とした。

【0039】

得られた含リチウム複合酸化物 100 重量部を、P V D F (固形分 12 重量%の N M P 溶液) 50 重量部、アセチレンブラック 4 重量部、および適量の N M P とともに双腕式練合機にて 30 で 30 分間攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを集電体 7 となる厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、120 で 15 分間乾燥させた後、総厚が $160\ \mu\text{m}$ となるようにロールプレスする。その後、高さ 50 mm、幅 34 mm、厚み 10 mm の角型のケース 6 に挿入可能な幅にスリットし正極 2 を得た。なお、正極合剤層 8 の一部を剥離して集電体 7 にリード 14 を接続した。

30

【0040】

一方、以下のようにして活剤 2 3 であるシランカップリング剤と無機フィラー 2 2 であるアルミナとを含み、絶縁性多孔質層 2 1 を形成するためのペーストを調製する。サンプル 1 では活剤 2 3 としてメチルトリメトキシシラン (M T M S) 1 重量部を溶媒 3 1 A である N M P 99 重量部とを攪拌する (S 0 1)。この攪拌物に平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ 300 重量部を添加し、さらに攪拌する (S 0 2)。このようにして得られた無機フィラー 2 2 と活剤 2 3 と溶媒 3 1 A との混合物を 120 で乾燥させる (S 0 3)。この乾燥物 3 0 1 重量部に溶媒 3 1 B である N M P 100 重量部とバインダー 3 2 である P V D F (固形分 8 重量%の N M P 溶液) 150 重量部とを添加して混練する (S 0 4)。このようにしてペーストを調製する。このペーストを正極合剤層 8 の表面に、ドクターブレード法などで塗布し乾燥させる。以上のようにして厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の絶縁性多孔質層 2 1 を形成する。

40

【0041】

次に、負極 1 の作製方法について説明する。人造黒鉛 100 重量部、固形分 40 重量%の変性スチレン - ブタジエンゴム (S B R) の分散液 7 重量部、カルボキシメチルセルロース (C M C) 1.6 重量部を適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを負極 1 の集電体である厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔の両

50

面に塗布、乾燥し、総厚が160 μmとなるように圧延した。その後、高さ50 mm、幅34 mm、厚み10 mmのケース6に挿入可能な幅にスリットし、負極1を得た。なお、負極合剤層の一部を剥離して集電体にリード11を接続した。

【0042】

以上のようにして得られた正極2と負極1とを、セパレータ3を介して捲回し、渦巻状の電極体9を構成した。セパレータ3には、厚さ25 μmの、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合微多孔性フィルムを用いた。

【0043】

その後、周囲に絶縁ガスケットを配した封口板5とリード11とを導通させ、一方、ケース6とリード14とを導通させ、電解質溶液を注入し、ケース6の開口部を封口板5で封口した。電解質溶液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比1:3で混合した混合溶媒にLiPF₆を1.2 mol/Lの濃度で溶解して用いた。このようにして得られた電池に、300 mAの定電流で充電終止電圧4.1 V、放電終止電圧3.0 Vの充放電を3回繰り返した。こうして、高さ50 mm、幅34 mm、厚み5 mmの角型電池を作製した。電池の設計容量は1000 mAhとした。

【0044】

サンプル2では、サンプル1の非水電解質二次電池の作製手順において、正極活物質として組成式LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂で表されるリチウム含有複合酸化物を用いた。このリチウム含有複合酸化物は以下のようにして調製した。

【0045】

硫酸ニッケル水溶液に、所定比率の硫酸コバルトと硫酸マンガンとを加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で攪拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和した。このようにして三元系の水酸化物Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、80 °Cで乾燥した。この水酸化物を大気中380 °Cで10時間の熱処理を行い、三元系の酸化物Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}Oを得た。この酸化物は粉末X線回折により確認すると単一相であった。次に、得られた酸化物に、Ni、Co、Mnの原子数の和とLiの原子数との比が1:1になるように水酸化リチウム1水和物を加えた。その後、乾燥空気中1000 °Cで10時間の熱処理を行った。このようにして、目的とするLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂を得た。得られた含リチウム複合酸化物は単一相の六方晶層状構造であるとともに、CoおよびMnが固溶していることが粉末X線回折により確認された。そして粉砕、分級の処理を経て平均粒径12 μmとし、含リチウム複合酸化物粉末とした。

【0046】

このようにして調整した含リチウム複合酸化物を用いた以外はサンプル1と同様にしてサンプル2の非水電解質二次電池を作製した。

【0047】

サンプル3では、サンプル1の非水電解質二次電池の作製手順において、正極活物質として組成式LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂で表されるリチウム含有複合酸化物を用いた。このリチウム含有複合酸化物は以下のようにして調製した。

【0048】

硫酸ニッケル水溶液に、硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとを添加し、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を中和することによって三元系の水酸化物Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)₂の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、80 °Cで乾燥した。得られた三元系の水酸化物を大気中600 °Cで10時間の熱処理を行い、三元系の酸化物Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}Oを得た。次に、得られたNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}Oに、Ni、Co、Alの原子数の和とLiの原子数の比が1:1になるように水酸化リチウム1水和物を加え、乾燥空気中800 °Cで10時間の熱処理を行うことにより、目的とするLiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂を得た。得られた含リチウム複合酸化物は粉末X線回折により単一相の六方晶層状構造であるとともに、CoおよびAlが固溶していることが確認された。そして粉砕、

10

20

30

40

50

分級の処理を経て含リチウム複合酸化物粉末とした。

【0049】

このようにして調整した含リチウム複合酸化物を用いた以外はサンプル1と同様にしてサンプル3の非水電解質二次電池を作製した。

【0050】

これらサンプル1～3と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した以外はサンプル1～3と同様にしてサンプルC1～C3の非水電解質二次電池を作製した。

【0051】

次にこれらの非水電解質二次電池の評価方法について説明する。25℃環境において、4.2Vで定電圧(最大電流1A、最小電流100mA)充電し、30分後に1000mAの定電流で終止電圧3.0Vまで放電して初期容量を求めた。また、上と同じ条件で充放電を500回繰り返し、充放電サイクル特性の指標として初期容量に対する容量の維持率を求めた。

【0052】

また安全性評価として、過充電試験を以下の要領で行った。25℃温度制御下の恒温槽にて、1.2V定電圧充電(最大電流1000mA)にて充電を開始し、通電電流は電池温度が105℃に達したときに停止した。このときの電池温度を電池の最大平面部の中央部にて温度を測定した。電池温度の記録は試験終了後30分間まで、電池の最高温度を比較した。

【0053】

各サンプルの諸元と評価結果を(表1)に示す。

【0054】

【表1】

	正極活物質	絶縁性多孔質層		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電最高温度 (℃)
		無機フィラー	活剤			
サンプル1	LiCoO ₂	アルミナ	MTMS	1005	85	107
サンプル2	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	アルミナ	MTMS	1001	86	111
サンプル3	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	アルミナ	MTMS	1000	82	110
サンプルC1	LiCoO ₂	アルミナ	なし	1003	80	132
サンプルC2	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	アルミナ	なし	995	82	135
サンプルC3	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	アルミナ	なし	988	79	131

【0055】

(表1)から明らかなように、絶縁性多孔質層に活剤23を用いていないサンプルC1～C3では、500サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプル1～3と比較して高い。これは絶縁性多孔質層を形成する際に、無機フィラー22であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプル1～3では活剤23を用いた絶縁性多孔質層21を形成している。そのため絶縁性多孔質層21の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極2と負極1との直接的な接触が防止され、比較的溫度上昇が小さくなっている。

【0056】

また、初期容量に注目すると、サンプル1とサンプルC1とは同等であるが、サンプル2とサンプルC2、サンプル3とサンプルC3ではいずれも実施例であるサンプル2、3の方が大きく、さらに実施例と比較例との差はサンプル3とサンプルC3の方が大きい。これは、サンプル2、3が正極活物質にニッケルを含み、ニッケルの含有率がサンプル3の方が大きいことと関連している。正極活物質として用いたニッケルを含む含リチウム複

10

20

30

40

50

合酸化物は水分によって分解されやすい。この傾向はニッケル含有率が大きいほど顕著である。そのため活剤 23 としてシランカップリング剤を用いることにより、正極合剤層 8 への水分の吸着が抑制され、正極活物質の分解を抑制することができる。その結果、初期容量の低下が抑制されている。

【0057】

以上のように、正極合剤層 8 の表面に、無機フィラー 22 と活剤 23 とを含む絶縁性多孔質層 21 を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤 23 としてシランカップリング剤を用い、正極活物質としてニッケルを含む含リチウム複合酸化物を用いることで、活物質の分解が抑制され、高容量密度を有する非水電解質二次電池が得られる。

【0058】

次に活剤 23 に用いるシランカップリング剤の種類と無機フィラー 22 の種類とを検討した結果について説明する。

【0059】

サンプル 4 ~ 10 では活剤 23 としてそれぞれ、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFPTMS)、ジメチルジメトキシシラン (DMDMS)、メチルトリエトキシシラン (MTES)、デシルトリメトキシシラン (DTMS)、ヘキシルトリメトキシシラン (HTMS)、ヘキシルトリエトキシシラン (HTES)、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用いた。これ以外はサンプル 3 と同様にしてサンプル 4 ~ 10 の非水電解質二次電池を作製した。

【0060】

サンプル 11、12 では無機フィラー 22 として平均粒径 0.3 μm の二酸化ケイ素、酸化マグネシウムを用いた。これ以外はサンプル 3 と同様にしてサンプル 11、12 の非水電解質二次電池を作製した。各サンプルの諸元と評価結果をサンプル 3 の結果と合わせて (表 2) に示す。

【0061】

【表 2】

	絶縁性多孔質層		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電最高温度 (°C)
	無機フィラー	活剤			
サンプル 3	アルミナ	MTMS	1000	82	110
サンプル 4	アルミナ	TFPTMS	995	87	108
サンプル 5	アルミナ	DMDMS	1000	82	111
サンプル 6	アルミナ	MTES	1008	84	111
サンプル 7	アルミナ	DTMS	1001	88	108
サンプル 8	アルミナ	HTMS	1010	82	107
サンプル 9	アルミナ	HTES	999	84	107
サンプル 10	アルミナ	HMDS	1003	87	110
サンプル 11	二酸化ケイ素	MTMS	1000	82	111
サンプル 12	酸化マグネシウム	MTMS	1002	85	107

【0062】

(表 2) から明らかなように、いずれの場合も初期容量、容量維持率、過充電における安全性とも良好であり、活剤 23 としてシランカップリング剤を用い、無機フィラー 22 を用いる場合に効果が得られることがわかる。

【0063】

(実施の形態 2)

図 5 は、本発明の実施の形態 2 における非水電解質二次電池の負極の概念断面図である。本実施の形態における非水電解質二次電池の基本的な構成は実施の形態 1 で図 1、図 2 を用いて説明したものと同様である。本実施の形態では正極 2 の表面に絶縁性多孔質層 2

10

20

30

40

50

1を形成せず、負極1の負極合剤層12の表面に絶縁性多孔質層24を形成している。絶縁性多孔質層24もまた、無機フィラー22と活剤23とを含む。なお集電体10の両面に負極合剤層12と絶縁性多孔質層24とが形成されているが、図5ではそのうちの片面の構造のみを示している。

【0064】

この構成でも実施の形態1と同様の効果が得られる。特に、負極1の活物質として酸化物を用い、活剤23としてシランカップリング剤を用いた場合、酸化物表面の末端基は酸素や水酸基にシランカップリング剤の親水基が吸着あるいは結合する。そのため活剤23で覆われた無機フィラー22の最外面には疎水基が配列される。これにより、絶縁性多孔質層24に水分が吸着しにくくなり、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層24によって電池内に混入することを防止できる。水分は非水系電解質二次電池にとっては特性を低下させるので、このような水分の混入を抑制することが好ましい。活剤23としてシランカップリング剤を用いることによってこのような効果も得られる。

10

【0065】

またこのような酸化物として酸化ケイ素を用いることが好ましい。酸化ケイ素は炭素材料に比べ高容量密度であるため、このような材料を活物質として負極1に用いることで電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0066】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプルA1の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。サンプルA1は、実施の形態1のサンプル1の作製手順において絶縁性多孔質層21を正極合剤層8の表面に形成せずに、S03まで同じ処方でペーストを調製し、サンプル1と同様の負極合剤層12の表面に絶縁性多孔質層24を形成した。その際、S04にて添加されるバインダー32には変性スチレン-ブタジエンゴムを用いた。これ以外はサンプル1と同様にしてサンプルA1の非水電解質二次電池を作製した。

20

【0067】

サンプルA2は、サンプルA1の作製手順において負極1の活物質として単体ケイ素を用いた。これ以外はサンプルA1と同様にしてサンプルA2の非水電解質二次電池を作製した。サンプルA3は、サンプルA1の作製手順において負極1の活物質として酸化ケイ素(SiO_x 、 $0.3 < x < 1.3$)を用いた。これ以外はサンプルA1と同様にしてサンプルA3の非水電解質二次電池を作製した。

30

【0068】

サンプルA4は、サンプルA3の作製手順において正極2の活物質としてサンプル2と同様の $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を用いた。これ以外はサンプルA3と同様にしてサンプルA4の非水電解質二次電池を作製した。サンプルA5は、サンプルA3の作製手順において正極2の活物質としてサンプル3と同様の $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ を用いた。これ以外はサンプルA3と同様にしてサンプルA5の非水電解質二次電池を作製した。

【0069】

これらサンプルA1~A5と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した以外はサンプルA1~A5と同様にしてサンプルC6~C10の非水電解質二次電池を作製した。各サンプルの諸元と評価結果を(表3)に示す。

40

【0070】

【表 3】

	正極活物質	負極		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電 最高温度 (℃)
		活物質	活剤			
サンプル A 1	LiCoO ₂	黒鉛	MTMS	1001	84	111
サンプル A 2	LiCoO ₂	Si	MTMS	1003	72	118
サンプル A 3	LiCoO ₂	SiO _x	MTMS	1001	75	115
サンプル A 4	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	SiO _x	MTMS	1000	72	118
サンプル A 5	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	SiO _x	MTMS	998	70	113
サンプル C 6	LiCoO ₂	黒鉛	なし	1002	76	125
サンプル C 7	LiCoO ₂	Si	なし	1001	58	130
サンプル C 8	LiCoO ₂	SiO _x	なし	991	54	132
サンプル C 9	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	SiO _x	なし	987	54	130
サンプル C 10	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	SiO _x	なし	984	52	131

10

【0071】

(表 3) から明らかなように、絶縁性多孔質層に活剤を用いていないサンプル C 6 ~ C 10 では、500 サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプル A 1 ~ A 5 と比較して高い。これは絶縁性多孔質層を形成する際に、無機フィラー 22 であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプル A 1 ~ A 5 では活剤 23 を用いた絶縁性多孔質層 24 を形成している。そのため絶縁性多孔質層 24 の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極 2 と負極 1 との直接的な接触が防止され、比較的溫度上昇が小さくなっている。ただし、サンプル A 2 ~ A 5 における容量維持率の絶対値については小さくなっている。これは負極活物質自体のサイクル劣化が黒鉛を用いたサンプル A 1 に比べて大きいためである。

20

【0072】

また、初期容量に注目すると、サンプル A 1 とサンプル C 6、サンプル A 2 とサンプル C 7 では同等であるが、サンプル A 3 とサンプル C 8 ではややサンプル A 3 の方が大きく、サンプル A 4 とサンプル C 9、サンプル A 5 とサンプル C 10 では、この順に初期容量の差が大きくなっている。これは、サンプル A 3 ~ A 5 が負極活物質として酸化ケイ素を用いていることと関係し、さらにサンプル A 4、A 5 が正極活物質にニッケルを含み、ニッケルの含有率がサンプル A 5 の方が大きいことと関連している。

30

【0073】

負極活物質として酸化物を用いると水分を吸着しやすい。この水分が電池内に侵入すると、充電時に負極 1 で還元されたリチウムイオンと反応し、不可逆容量が増大する。そのため初期容量が低下する。さらに充放電サイクル特性にも影響する。また正極活物質にニッケルを含むサンプル A 4、A 5 ではこの水分により正極活物質も分解する。この傾向はニッケル含有率が大きいほど顕著である。そのため活剤 23 としてシランカップリング剤を用いることにより負極合剤層 12 への水分の吸着が抑制され、電池内への水分の侵入を抑制することができる。その結果、初期容量の低下が抑制されている。

40

【0074】

以上のように、負極合剤層 12 の表面に、無機フィラー 22 と活剤 23 とを含む絶縁性多孔質層 24 を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤 23 としてシランカップリング剤を用い、負極活物質に酸化ケイ素を用いることで、高容量密度を有する非水電解質二次電池が得られる。なお、例示していないが無機フィラー 22 やシランカップリング剤として実施の形態 1 におけるサンプル 4 ~ 12 と同様の

50

材料を用いることができる。

【0075】

(実施の形態3)

図6は、本発明の実施の形態3における非水電解質二次電池のセパレータの概念断面図である。本実施の形態における非水電解質二次電池の基本的な構成は実施の形態1で図1、図2を用いて説明したものと同様である。本実施の形態では正極2の表面に絶縁性多孔質層21を形成せず、セパレータ3の表面に絶縁性多孔質層25を形成している。絶縁性多孔質層25もまた、無機フィラー22と活剤23とを含む。なお絶縁性多孔質層25は図6に示すようにセパレータ3の片面にのみ形成しても、両面に形成してもよい。また絶縁性多孔質層25に用いるバインダー32としては、絶縁性多孔質層25が接する電極(負極1または正極2)の合剤層に含まれるバインダーと同質か親和性のある材料を用いることが好ましい。これによってセパレータ3が熱収縮した場合でも絶縁性多孔質層25が電極に支持されて膜形状を維持することができ、確実に負極1と正極2との接触を防止することができる。あるいは、バインダー32として負極1あるいは正極2に用いたバインダーとは異なる耐熱性の樹脂を用いることも好ましい。この場合、セパレータ3のどちらかの面に絶縁性多孔質層25を設けてもその面と正極2あるいは負極1との重ねあわせを考慮する必要がないため作業性が向上する。

10

【0076】

この構成でも実施の形態1と同様の効果が得られる。特に、絶縁性多孔質層25のバインダー32として繊維状のポリイミド、芳香族ポリアミド(アラミド)樹脂などの耐熱性樹脂を用いてもよい。このような耐熱樹脂が雰囲気中の水分を吸収して膨潤する材料である場合でも、活剤23としてシランカップリング剤を用いた場合には、シランカップリング剤の撥水性のために耐熱樹脂への水分の吸収が抑制される。ポリイミド、アラミド樹脂は耐熱性に優れるため、バインダー32として絶縁性多孔質層25の膜形状を維持するばかりでなく、無機フィラー22の助剤としても機能するため好ましい。しかしながらポリイミド、アラミド樹脂は吸湿膨潤性であるため、次のような課題を有する。

20

【0077】

絶縁性多孔質層25が膨潤すると、電解液の注液性が著しく低下する。また、電解液の保持能力が小さくなるため、充放電サイクル試験中にセパレータ3中の電解液保持量が減少し、充放電における容量維持率が著しく低下する。

30

【0078】

これについて、図7を用いて説明する。図7はシランカップリング剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した場合の水分による絶縁性多孔質層の変化を示す概念図である。なお単純化のため、絶縁性多孔質層26として無機フィラー22のみを図示している。

【0079】

図7(a)に示すように、セパレータ3上にシランカップリング剤を含まない絶縁性多孔質層26を設けた場合、雰囲気中の水分が無機フィラー22に吸着する。これは仮に絶縁性多孔質層26を設けたセパレータ3を露点-50の雰囲気中で取り扱った場合でも起こりうる。そして図7(b)に示すように、水分を吸着した無機フィラー22は膨張する。時間が経過すると絶縁性多孔質層26全体において無機フィラー22は膨張する。その結果、図7(c)に示すように、絶縁性多孔質層26は初期の厚みT1がT2のように厚くなる。そのため上述のような注液性の低下や電池特性低下が生じる。さらにバインダー32としてポリイミド、アラミド樹脂のように吸湿膨潤性の耐熱樹脂を用いた場合、この樹脂もまた水分を吸収して膨張する。そのため、この現象がさらに顕著になる。これに対し、本実施の形態では絶縁性多孔質層25にシランカップリング剤を用いることでこのような不具合が解消される。

40

【0080】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプルB1の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。サンプルB1は、実施の形態1のサンプル3の作製手順において絶縁性多孔質層21を正極合剤層8の表面に形成せずに、セパレー

50

タ 3 の正極 2 と接する側にはサンプル 3 と同様のペーストを用いて絶縁性多孔質層 2 5 を形成した。すなわち正極 2 と接する側に設けられた絶縁性多孔質層 2 5 はバインダー 3 2 として P V D F を含む。これ以外はサンプル 3 と同様にしてサンプル B 1 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 1 】

サンプル B 2 は、実施の形態 1 のサンプル 3 の作製手順において絶縁性多孔質層 2 1 を正極合剤層 8 の表面に形成せずに、セパレータ 3 の負極 1 と接する側にはサンプル A 1 と同様のペーストを用いて絶縁性多孔質層 2 5 を形成した。すなわち負極 1 と接する側に設けられた絶縁性多孔質層 2 5 はバインダー 3 2 として S B R を含む。これ以外はサンプル 3 と同様にしてサンプル B 2 の非水電解質二次電池を作製した。

10

【 0 0 8 2 】

サンプル B 3 は、実施の形態 1 のサンプル 3 の作製手順において絶縁性多孔質層 2 1 を正極合剤層 8 の表面に形成せずに、セパレータ 3 の正極 2 と接する側にはサンプル 3 と同様のペーストを用いてセパレータ 3 の両面に絶縁性多孔質層 2 5 を形成した。ただし、バインダー 3 2 には繊維状のアラミド樹脂を用いた。これ以外はサンプル 3 と同様にしてサンプル B 3 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 3 】

サンプル B 4 は、実施の形態 1 のサンプル 3 の作製手順において絶縁性多孔質層 2 1 を正極合剤層 8 の表面に形成せずに、セパレータ 3 の正極 2 と接する側にサンプル 3 と同様のペーストを用いてセパレータ 3 の両面に絶縁性多孔質層 2 5 を形成した。ただし、バインダー 3 2 には可溶性ポリイミドを用いた。これ以外はサンプル 3 と同様にしてサンプル B 4 の非水電解質二次電池を作製した。

20

【 0 0 8 4 】

これらサンプル B 1 ~ B 4 と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層 2 6 を形成した以外はサンプル B 1 ~ B 4 と同様にしてサンプル C 1 1 ~ C 1 4 の非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 5 】

【表 4】

	絶縁性多孔質層		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電 最高温度 (℃)
	活剤	バインダー			
サンプル B 1	MTMS	PVDF	1001	87	109
サンプル B 2	MTMS	SBR	1003	88	112
サンプル B 3	MTMS	アラミド	1000	84	111
サンプル B 4	MTMS	ポリイミド	999	85	113
サンプル C 1 1	なし	PVDF	990	75	131
サンプル C 1 2	なし	SBR	989	71	131
サンプル C 1 3	なし	アラミド	985	60	121
サンプル C 1 4	なし	ポリイミド	985	62	125

正極活物質：LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

負極活物質：黒鉛

絶縁性多孔質層の無機フィラー：アルミナ

【0086】

(表 4) から明らかなように、絶縁性多孔質層 2 6 に活剤 2 3 を用いていないサンプル C 1 1 ~ C 1 4 では、500 サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプル B 1 ~ B 4 と比較して高い。これは絶縁性多孔質層 2 6 を形成する際に、無機フィラー 2 2 であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層 2 6 の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極 2 と負極 1 との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極 2 と負極 1 との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプル B 1 ~ B 4 では活剤 2 3 を用いた絶縁性多孔質層 2 5 を形成している。そのため絶縁性多孔質層 2 5 の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極 2 と負極 1 との直接的な接触が防止され、比較的溫度上昇が小さくなっている。特にサンプル B 3 についてはバインダー 3 2 である繊維状のアラミド樹脂が無機フィラー 2 2 の助剤として機能するためサンプル B 1、B 2 よりさらに安全性が高い。

【0087】

また初期容量についても、正極活物質に LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ を用いているために、サンプル C 1 1 ~ C 1 4 ではセパレータ 3 上に形成された絶縁性多孔質層 2 6 に吸着あるいは吸収されて電池内に侵入する水分の影響を受けやすい。特にサンプル C 1 3 ではバインダー 3 2 として繊維状のアラミド樹脂を用いているため、この影響がより顕著に現れている。これに対しサンプル B 1 ~ B 4 では設計どおりの初期容量が得られている。

【0088】

C 1 1 ~ C 1 4 の容量維持率は、B 1 ~ B 4 と比較し、電池内に侵入する水分の影響を受けて低下している。また、C 1 3 の容量維持率は、C 1 1、C 1 2 と比較して、約 10 % 低下している。これは、バインダー 3 2 であるアラミド樹脂が水分により膨張し、電解液の保持量が低下したため、セパレータ 3 内の電解液が不足し、リチウムイオンの拡散が

10

20

30

40

50

不十分となったためである。また、C 1 4でもポリイミド樹脂が吸湿性を有するので、C 1 3のアラミド樹脂を用いた場合と同様に容量維持率が低下している。

【0089】

このように、シランカップリング剤は、耐熱層である絶縁性多孔質層25を形成する無機フィラー22やバインダー32である繊維状のアラミド樹脂の吸水を防止する。

【0090】

以上のように、セパレータ3の表面に、無機フィラー22と活剤23とを含む絶縁性多孔質層25を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤23としてシランカップリング剤を用い、バインダー32に繊維状のアラミド樹脂を用いることで、より安全性の高い非水電解質二次電池が得られる。なお、例示していないが無機フィラー22やシランカップリング剤として実施の形態1におけるサンプル4~12と同様の材料を用いることができる。

10

【0091】

なお、各実施の形態では、絶縁性多孔質層を正極2、負極1、セパレータ3のいずれかに設けているが、このうちの2つ以上に設けてもよい。そのようにすればより安全性が向上する。

【0092】

なお、各実施の形態では捲回タイプの電極体を有する角型電池について説明したが、本発明に係わる電池の形状は、これに限定するものではなく、平型電池、捲回式の円筒型電池または積層構造の角型電池にも適用することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明では、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを含む絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けている。このような構成により、電池特性を維持しながら安全性を向上することができる。そのため、今後大きな需要が期待されるリチウム二次電池の安全性向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】本発明の実施の形態1による非水電解質二次電池の一部切欠斜視図

【図2】同非水電解質二次電池の分解斜視図

30

【図3】同非水電解質二次電池の正極の断面図

【図4】本発明の実施の形態1における絶縁性多孔質層を形成するためのペーストの調製手順を示すフローチャート

【図5】本発明の実施の形態2における非水電解質二次電池の負極の断面図

【図6】本発明の実施の形態3における非水電解質二次電池のセパレータの断面図

【図7】(a)本発明の実施の形態とは異なるセパレータの断面図(b)上記セパレータ上に設けられた絶縁性多孔質層の変化を示す断面図(c)上記セパレータ上に設けられた絶縁性多孔質層のさらなる変化を示す断面図

【符号の説明】

【0095】

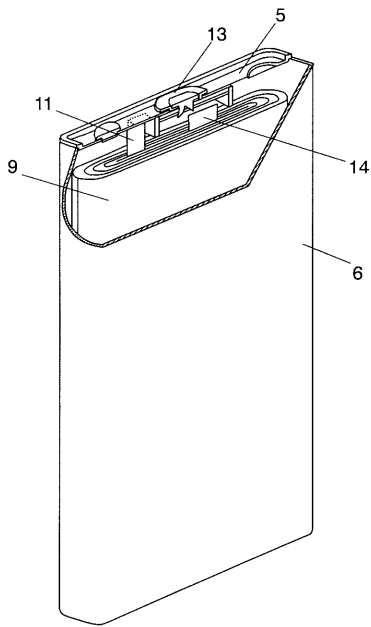
40

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 枠体
- 5 封口板
- 6 ケース
- 7 集電体
- 8 正極合剤層
- 9 電極体
- 10 集電体

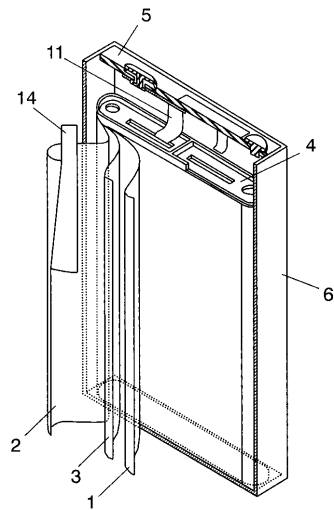
50

- 1 1 リード
- 1 2 負極合剤層
- 1 3 端子
- 1 4 リード
- 2 1 , 2 4 , 2 5 絶縁性多孔質層
- 2 2 無機フィラー
- 2 3 活剤
- 2 6 絶縁性多孔質層
- 3 1 A , 3 1 B 溶媒
- 3 2 バインダー

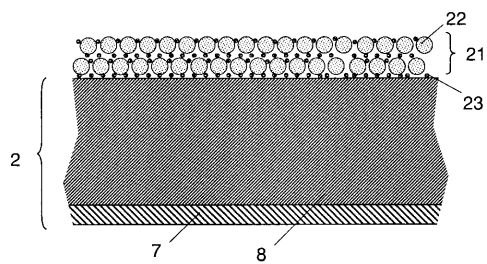
【図1】



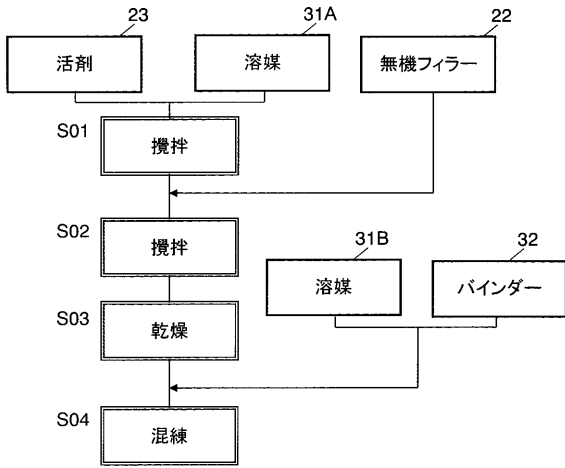
【図2】



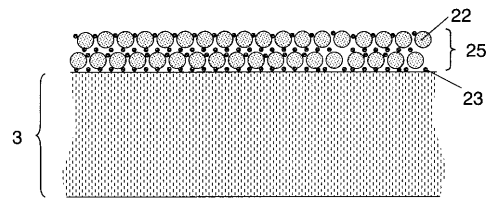
【図3】



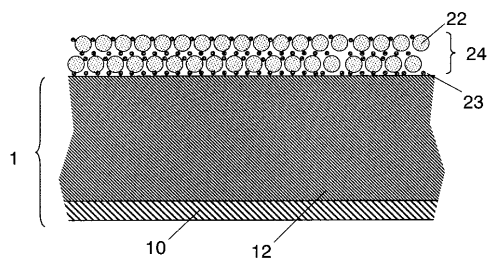
【 図 4 】



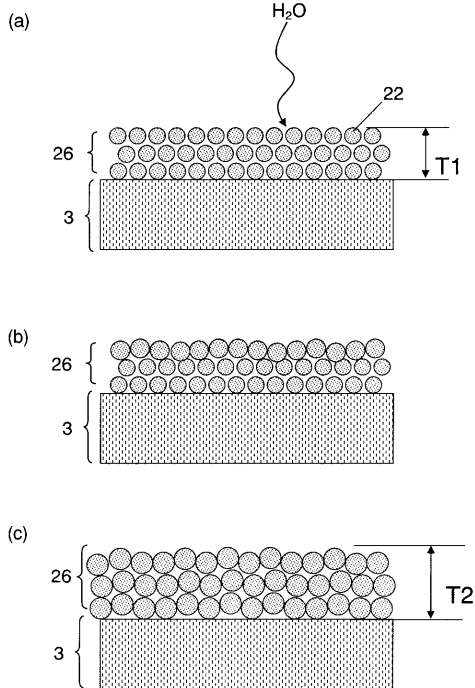
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/02

B

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ04 BJ14 BJ27 CJ02 CJ08 CJ22 DJ04 DJ16
EJ01 EJ04 EJ07 EJ12 EJ13 EJ14 HJ12
5H050 AA02 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11
CB12 EA02 EA08 EA09 EA10 EA15 EA23 EA24 EA26 EA28
FA16 FA17 GA02 GA10 GA22 HA12