

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-15601  
(P2023-15601A)

(43)公開日 令和5年2月1日(2023.2.1)

| (51)国際特許分類              | F I           | テーマコード(参考) |
|-------------------------|---------------|------------|
| H 0 1 M 4/13 (2010.01)  | H 0 1 M 4/13  | 5 E 0 7 8  |
| H 0 1 G 11/06 (2013.01) | H 0 1 G 11/06 | 5 H 0 5 0  |
| H 0 1 G 11/26 (2013.01) | H 0 1 G 11/26 |            |
| H 0 1 G 11/30 (2013.01) | H 0 1 G 11/30 |            |
| H 0 1 G 11/52 (2013.01) | H 0 1 G 11/52 |            |

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全29頁)

|          |                             |         |  |
|----------|-----------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願2021-119480(P2021-119480) | (71)出願人 | 000006747<br>株式会社リコー<br>東京都大田区中馬込1丁目3番6号 |
| (22)出願日  | 令和3年7月20日(2021.7.20)        | (74)代理人 | 100107766<br>弁理士 伊東 忠重                   |
|          |                             | (74)代理人 | 100070150<br>弁理士 伊東 忠彦                   |
|          |                             | (72)発明者 | 野勢 大輔<br>東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株<br>会社リコー内    |
|          |                             | (72)発明者 | 菅野 佑介<br>東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株<br>会社リコー内    |
|          |                             | (72)発明者 | 東 隆司<br>東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株<br>最終頁に続く     |

(54)【発明の名称】 液体組成物、多孔質膜、電極、蓄電素子、及びリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】良好な電池特性と安全性を両立したリチウムイオン二次電池を作製することが可能な液体組成物を提供する。

【解決手段】粒子と分散媒とを含む液体組成物であって、前記液体組成物の任意断面で前記粒子が占める面積比率の標準偏差を前記面積比率の平均値で除した変動係数が0.07以上である、液体組成物。

【選択図】なし

- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】  
粒子と分散媒とを含む液体組成物であって、  
前記液体組成物の任意断面で前記粒子が占める面積比率の標準偏差を前記面積比率の平均値で除した変動係数が 0.07 以上である、  
液体組成物。
- 【請求項 2】  
前記粒子の体積固形分が 7.0 体積% 以上である、  
請求項 1 に記載の液体組成物。
- 【請求項 3】 10  
前記体積固形分が 9.0 体積% 以上である、  
請求項 2 に記載の液体組成物。
- 【請求項 4】  
前記変動係数が 0.09 以上である、  
請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の液体組成物。
- 【請求項 5】  
前記分散媒が非水系分散媒である、  
請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の液体組成物。
- 【請求項 6】 20  
分散剤を含有する、  
請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の液体組成物。
- 【請求項 7】  
前記分散剤がポリアルキレン鎖を有する分散剤である、  
請求項 6 に記載の液体組成物。
- 【請求項 8】  
前記粒子が無機酸化物の粒子である、  
請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の液体組成物。
- 【請求項 9】 30  
前記無機酸化物がアルミナである、  
請求項 8 に記載の液体組成物。
- 【請求項 10】  
前記粒子が無機リン酸塩の粒子である、  
請求項 8 に記載の液体組成物。
- 【請求項 11】  
前記無機リン酸塩が亜リン酸塩である、  
請求項 10 に記載の液体組成物。
- 【請求項 12】  
電極絶縁層の形成に用いられる、  
請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の液体組成物。
- 【請求項 13】 40  
請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の液体組成物を塗布してなる、  
多孔質膜。
- 【請求項 14】  
請求項 13 に記載の多孔質膜が電極合材層上に形成されてなる、  
電極。
- 【請求項 15】  
請求項 14 に記載の電極を有する、  
蓄電素子。
- 【請求項 16】 50  
請求項 14 に記載の電極を有する、

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、液体組成物、多孔質膜、電極、蓄電素子、及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の日常生活においてはスマートフォンやノートパソコンなどが普及し、また世界全体では脱炭素社会を目指して内燃機関を持たない電気自動車が目ざされ始めている。これらの電子機器の高性能・高機能化に伴い、搭載されるリチウムイオン二次電池（以下、リチウムイオン電池という場合がある）には高容量・高出力化が進められているが、その一方で発熱や発火による安全性の低下が課題となっている。

【0003】

これは何らかの理由でリチウムイオン電池内部に微小短絡が発生し、それによる発熱で隔壁となっているセパレータが収縮することが原因とされる。そこで、現在ではセラミック粒子などの耐熱性の高い粒子をセパレータや電極に塗工することで、セパレータが収縮しても電極間の面短絡を抑制するような工夫がなされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、セパレータや電極にセラミック粒子を塗工すると、電池の安全性は向上するものの、出力特性やサイクル寿命などの電池特性が低下する。

【0005】

本発明の課題は、良好な電池特性と安全性を両立したリチウムイオン電池を作製することが可能な液体組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様は、粒子と分散媒とを含む液体組成物であって、前記液体組成物の任意断面で前記粒子が占める面積比率の標準偏差を前記面積比率の平均値で除した変動係数が0.07以上である、液体組成物である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の一態様によれば、良好な電池特性と安全性を両立したリチウムイオン二次電池を作製することが可能な液体組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について、説明する。

【0009】

<液体組成物>

本実施形態に係る液体組成物は、粒子と分散媒とを含む。

【0010】

粒子は、粒子径が比較的小さい固体を示す。また、分散媒は、粒子が分散する媒体を示す。粒子は、分散媒に対して溶解性が低いものであり、例えば、粒子の分散媒に対する溶解度が0.1質量%未満である。

【0011】

粒子を構成する材料は、絶縁性を有する材料であり、例えば、抵抗率 $10^{10}$  / cm以上である。

【0012】

粒子としては、耐熱性の観点から、無機酸化物の粒子が好ましい。また、機械的強度な

どの観点から、無機酸化物の中でも酸化アルミウム（アルミナ）や酸化ジルコニウム（ジルコニア）がより好ましい。また、供給安定性やコスト面の観点から、酸化アルミウムがさらに好ましく、中でも化学的な安定性の面から アルミナがより好ましい。

【0013】

また、粒子としては、粒子に難燃性を持たせる観点から、無機リン酸塩の粒子が好ましい。更に、高温時の発泡により電極間距離を広げる機能を付与する観点から、無機リン酸塩の中でも亜リン酸アルミニウムがより好ましい。

【0014】

粒子の平均粒子径は、分散安定性の観点から50nm～1000nmが好ましく、また液体組成物の保存安定性の観点から50nm～800nmであることがより好ましく、更に液体組成物をインクジェット法により吐出して後述の多孔質膜を製膜する際の吐出特性を向上させる観点から、100nm～600nmであることが更に好ましい。

10

【0015】

ここで、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積積算が50%での平均一次粒子径（D50）を示す。

【0016】

なお、粒子の平均粒子径が50nmよりも小さいと、表面積が大きくなってしまい、凝集しやすくなる点で、粒子の平均粒子径は50nm以上であることが好ましい。また、粒子の平均粒子径が1000nmよりも大きいと、粒子の自重が大きくなってしまい、沈降が生じやすくなる点で、粒子の平均粒子径は1000nm以下であることが好ましい。

20

【0017】

粒子の形状としては、特に限定されず、例えば、矩形状、球状、楕円形状、円柱状、卵形状、ドッグボーン形状、テトラポット形状などの規則性が無い無定形などが挙げられる。なお、粒子の形態は、繊維状であってもよい。

【0018】

粒子の形状により、変動係数を調整することができる。粒子の形状はいびつであるような形状であると、変動係数を高くすることができる。この点から、粒子の形状は、矩形状、無定形、繊維状であることが好ましい。なお、インクジェット法に適した粒子の形状としては、矩形状や無定形であることが好ましい。

【0019】

本実施形態の液体組成物に用いられる分散媒は、水系分散媒又は非水系分散媒である。分散媒は、使用する粒子や活物質層などの被吸収媒体との関係で任意に選択できる。

30

【0020】

なお、変動係数は、分散媒の極性や親水性によって調整することができる。

【0021】

水系分散媒としては、特に限定されず、例えば、水、水と極性溶媒との混合物などが挙げられる。極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、NMP、DMSO、DMF、アセトン、THFなどが挙げられる。極性溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合してもよい。

40

【0022】

非水系分散媒としては、特に限定されず、例えば、スチレン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、乳酸エチル、アセトン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、ジアセトンアルコール、N,N-ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）、テトラヒドロフラン（THF）、ヘキシレングリコールなどが挙げられる。

【0023】

非水系分散媒分は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】

50

なお、本実施形態の液体組成物は、液体中で粒子の構造体を形成していると考えられる。粒子の構造体を制御するためには、粒子間反発を制御することが必要であり、粒子間の電気二重層の作用範囲を狭くする（ゼータ電位を0に近づける）必要あると考えられる。そのため、溶媒の極性は、小さいほど良く、このような溶媒は非水系分散媒であることが好ましい。

【0025】

本実施形態に係る液体組成物は、液体組成物の任意断面で粒子が占める面積比率の標準偏差を該面積比率の平均値で除した変動係数を定義したとき、該変動係数が0.07以上となる。

【0026】

液体組成物中の粒子の分散状態を表す係数であり、数値が大きいほど、液体組成物の任意断面において粒子の分散に偏りがあることを意味する。

【0027】

変動係数は、下記式で表すことができる。

【0028】

【数1】

$$\text{変動係数} = \frac{\text{液体組成物の任意断面で粒子が占める面積比率の標準偏差}}{\text{液体組成物の任意断面で粒子が占める面積比率の平均値}}$$

【0029】

具体的には、変動係数は、液体組成物の任意断面を10.7 μm × 10.7 μmの20枚の方形に区切った際に、それぞれの方形内に占める粒子の面積割合の標準偏差を平均値で割ったものである。なお、変動係数における方形の区切り方については、方形間で重複しなければ、特に限定されるものではなく、例えば、方形間が隣接している必要はない。

【0030】

ここで、任意断面は、凍結レプリカ法によって作製される膜において上記の範囲（10.7 μm × 10.7 μm）で区切った方形を示す。

【0031】

また、凍結レプリカ法は、急速凍結した液体組成物の割断面にカーボン膜を製膜することで、割断面の形状を転写する方法である。凍結レプリカ法では、カーボン膜を電子顕微鏡などで観察することにより、粒子濃度の高い液体組成成分においても分散状態を崩すことなく、直接構造を観察することができる。

【0032】

以下に、液体組成物の変動係数を算出する手順を説明する。

【0033】

事前に液体組成物が封入された容器を超音波洗浄機（型番：ASU-2、出力：40W、発振周波数：42kHz）にセットし、超音波による分散を10分間行う。液体組成物を容器から分取し、金属製の試料台に1 μL滴下した後、液体窒素に浸漬させて完全に凍結させる。凍結した液体組成物が溶けないように、30秒以内に凍結割断装置に導入して下記条件で割断処理を行う。

【0034】

また、同装置内部で割断した面にカーボン膜を蒸着してレプリカ膜（膜厚約30nm前後）を作製する。その後、液体組成物に用いられる分散媒に浸漬することでレプリカ膜を液面に浮かせ、透過電子顕微鏡（TEM）用グリッドですくう。完全に乾くまで室温で1日以上静置した後、透過電子顕微鏡（TEM）にレプリカ膜を導入して下記条件で観察を

10

20

30

40

50

行う。

【0035】

凍結切断装置：EM-19500 JFDII（日本電子社製）

処理条件：切断温度 - 130 ，チャンバー圧  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa

透過電子顕微鏡：JEM-2100F（日本電子社製）

観察条件：加速電圧 200 kV ，明視野像 ，検出器 CCDカメラ ，観察倍率 2000 倍

【0036】

TEM観察したレプリカ膜の画像に対して粒子部のみが抽出可能な適切な閾値を設定して、二値化を行う。閾値の決め方は、特に限定されないが、作業者の主観が入らない機械的なアルゴリズムで決定されることが望ましく、例えば、大津法や機械学習などがより望ましい。

10

【0037】

二値化された画像から粒子部のピクセル数を計測し、画像全体に占める粒子の面積割合を算出する。これを観察した20枚の画像に対して適用し、上記の式から変動係数を算出する。

【0038】

このようにして得られた変動係数の範囲は、空隙率との相関の観点から、上述の0.070以上であり、出力特性を良好化する観点から、好ましくは0.079以上であり、より好ましくは0.090以上である。

【0039】

本実施形態に係る液体組成物では、粒子の体積固形分は7体積%以上であることが好ましい。

20

【0040】

ここで、体積固形分は、液体組成物を完全に乾固するまで加熱乾燥し、乾固物の重量を測定して重量固形分を算出した後、材料比重を用いて体積固形分に換算した値を示す。体積固形分は、その値が大きいほど粒子間距離が狭くなり相互作用による分散の偏りが大きくなる傾向が見られる。

【0041】

本実施形態では、粒子の体積固形分は、粒子の形状や液体組成物の溶媒種にもよるが、製膜された膜の均一性の観点からは、7.0体積%以上であることが好ましく、14.0体積%以上であることがより好ましい。また、後述する多孔質膜の空隙率を向上させる観点では、9.0体積%以上であることが好ましい。

30

【0042】

一方、粒子の体積固形分は、液体組成物に塗膜に適した流動性を持たせる点では、28.0体積%以下であることが好ましく、インクジェット法により吐出して多孔質膜を製膜する際の吐出性能を向上させる観点からは、21.0体積%以下であることが好ましい。

【0043】

本実施形態の液体組成物は、更に分散剤を含有することが好ましい。本明細書において、分散剤は、粒子の表面に吸着もしくは結合し、クーロン力による静電反発や分子鎖による立体障害によって粒子同士の凝集を抑える機能を持った化合物を示す。

40

【0044】

分散剤としては、特に限定されないが、粒子の分散性を向上する観点から、高分子系の樹脂を成分とする分散剤（以下、高分子系分散剤という場合がある）が好適に用いられる。

【0045】

本明細書において、高分子とは、数平均分子量（ $M_n$ ）が1000～100000であることを意味する。高分子系分散剤の数平均分子量（ $M_n$ ）は、液体組成物の粘度を考慮すると、1000～10000であることが好ましく、1000～5000であることがより好ましい。

【0046】

50

高分子系分散剤は、分散媒として非水系分散媒中を使用する場合は、反応性が比較的 low 電池特性に大きな影響を与えることなく使用できる点で、主鎖に酸無水物基を有する樹脂を含むことが好ましい。酸無水物基は、粒子の表面に対して吸着基として機能し得る。また、高分子系分散剤の吸着基として、酸無水物基以外にも、例えば、カルボン酸エステル基、アミド基、エポキシ基、エーテル基などが挙げられる。

【0047】

高分子系分散剤の吸着基としては、これらの中でも、アルミナ粒子、ペーナイト粒子、アパタイト粒子、酸化チタン粒子、シリカ粒子などの無機粒子に対する吸着性を考慮すると、酸無水物基が好ましい。

【0048】

無機粒子に対する高分子系分散剤の含有量は、無機粒子の分散性を考慮すると、0.1 質量% ~ 10.0 質量%であることが好ましく、インクジェット法に適した粘度の面から、0.1 質量% ~ 7.0 質量%であることがより好ましい。

【0049】

また、高分子系分散剤の含有量により、無機粒子の変動係数を調整することができる。変動係数の点からは、無機粒子に対する高分子系分散剤の含有量は、0.1 質量% ~ 10.0 質量%であることが好ましく、0.1 質量% ~ 7.0 質量%であることがより好ましい。

【0050】

また、本実施形態の分散剤としては、高分子系分散剤の中でも、液体組成物により製膜される多孔質膜の空隙率をより向上させる観点から、ポリアルキレン鎖を有する化合物を成分とする分散剤（以下、ポリアルキレン鎖を有する分散剤という場合がある）がより好適に用いられる。

【0051】

ポリアルキレン鎖を有する分散剤などの高分子系分散剤は、液体組成物の分散安定性の観点から、下記一般式（1）~（5）で表される構成単位のいずれが含まれることが好ましい。

【0052】

10

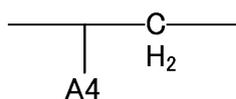
20

30

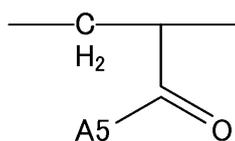
40

50

## 【化 1】

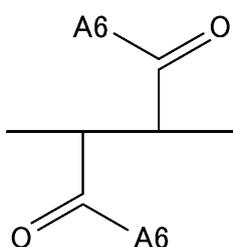


(1)

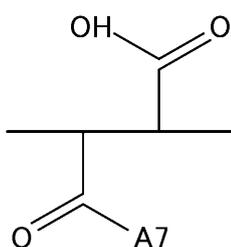


(2)

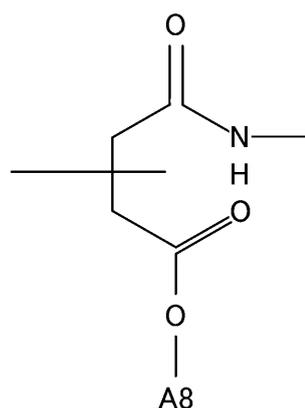
10



(3)



(4)



(5)

20

30

(式中、A4は、 $-O-R$ 又は $-CH_2-O-R$ で表される基であり、A5、A6、A7は、 $-OR$ 又は $-NH-R$ で表される基であり、Rは、炭素数1~24の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基又はオリゴエーテル基であり、A8は、炭素数1~24の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基又はオリゴエーテル基である。)

## 【0053】

ここで、オリゴエーテル基は、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基を構成単位とする基である。

## 【0054】

オリゴエーテル基の分子量は、100~10000であることが好ましく、100~5000であることがより好ましい。オリゴエーテル基の分子量が100以上であると、高分子分散剤の分散性が向上し、10000以下であると、液体組成物の粘度が上昇しにくい。

40

## 【0055】

オリゴエーテル基の末端は、水酸基であってもよいし、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などであってもよい。

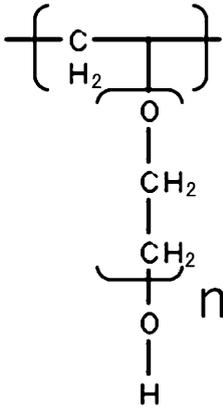
## 【0056】

オリゴエーテル基を有する構成単位的具体例を下記化学式(6)~(29)に示す。ここで、nは、重合度である。

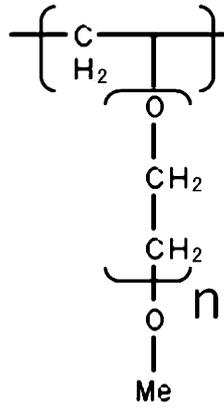
## 【0057】

50

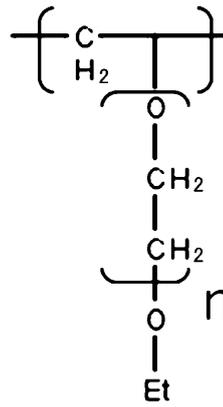
【化 2】



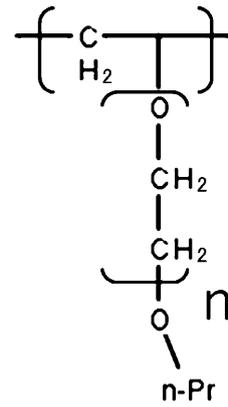
(6)



(7)



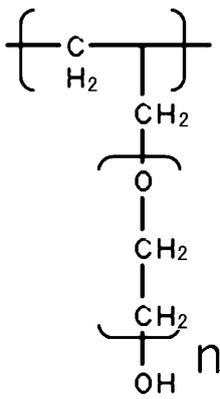
(8)



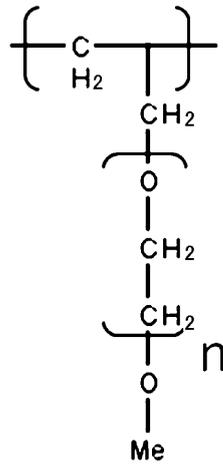
(9)

10

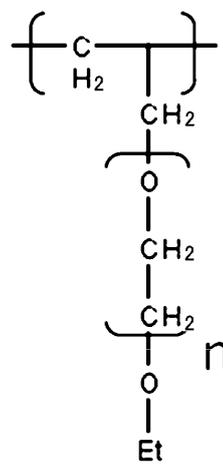
20



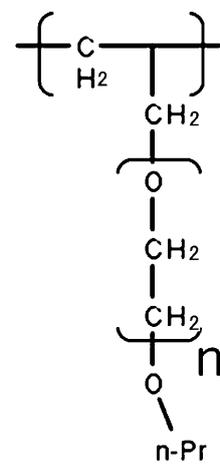
(10)



(11)



(12)



(13)

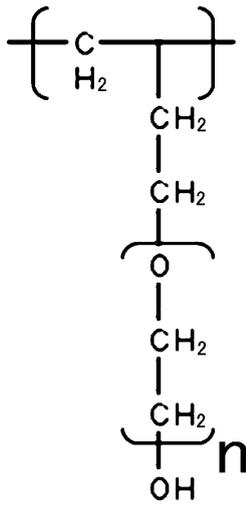
30

40

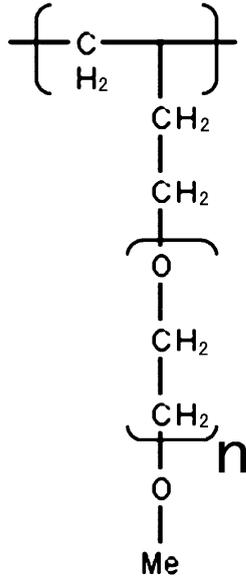
【 0 0 5 8 】

50

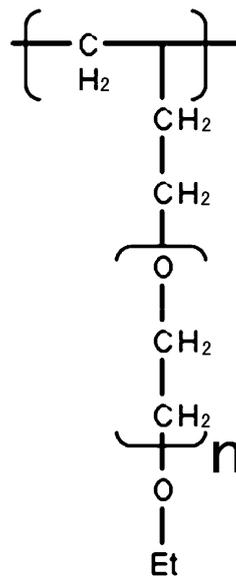
【化 3】



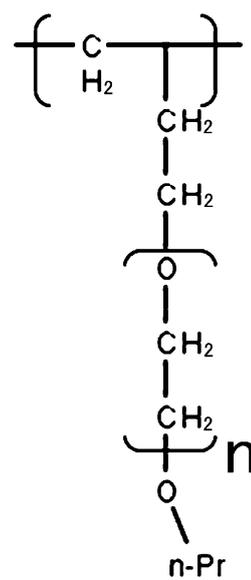
(14)



(15)



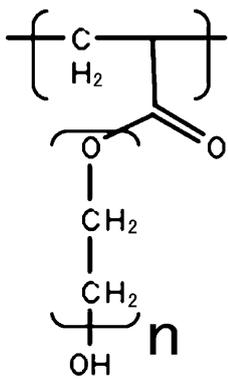
(16)



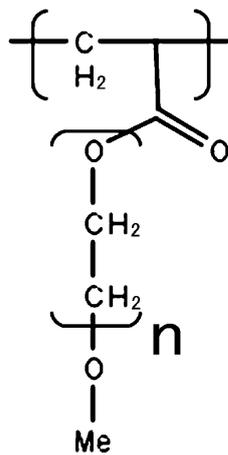
(17)

10

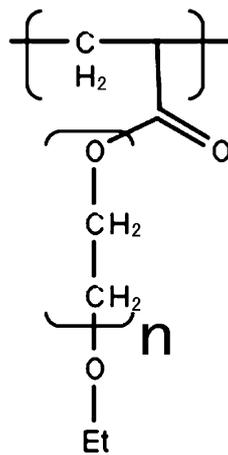
20



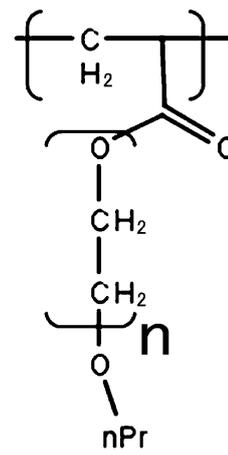
(18)



(19)



(20)



(21)

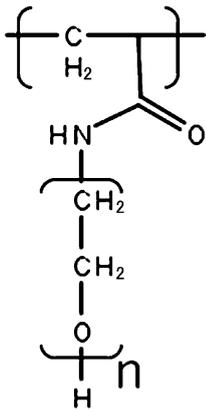
30

40

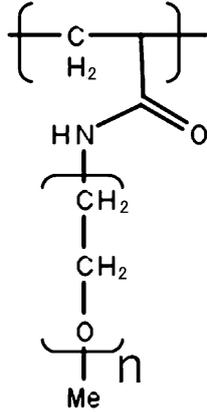
【 0 0 5 9 】

50

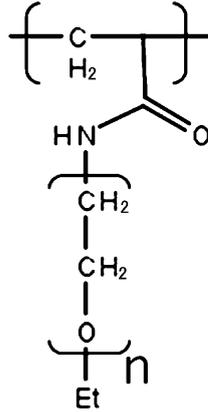
## 【化 4】



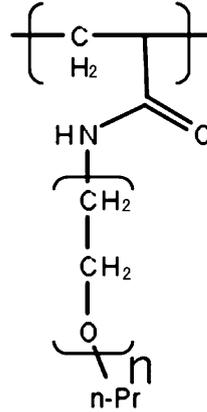
(22)



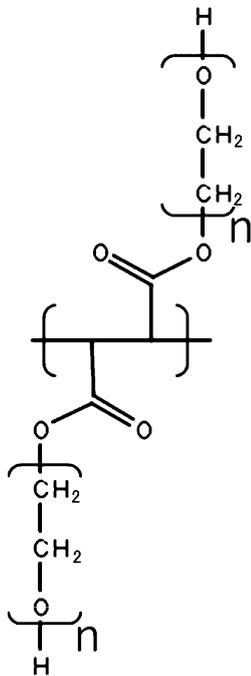
(23)



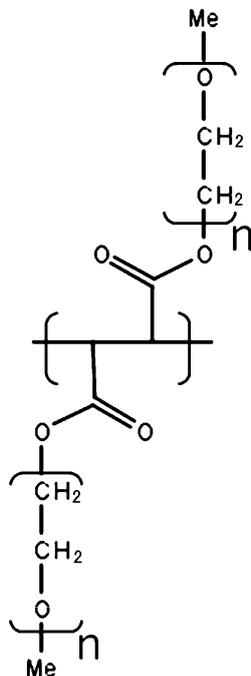
(24)



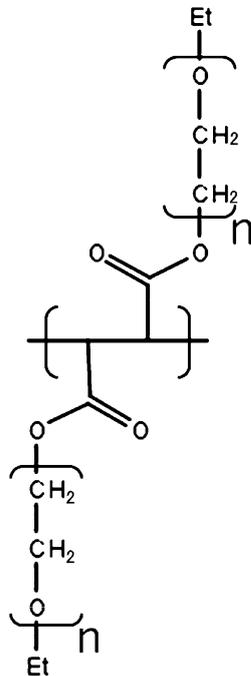
(25)



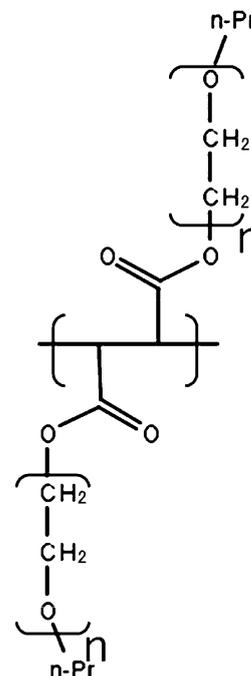
(26)



(27)



(28)



(29)

## 【0060】

このようなオリゴエーテル基を有する高分子系分散剤を使用すると、分散媒として極性分散媒を含む場合でも、液体組成物の分散性が向上する。

## 【0061】

ここで、極性分散媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、NMP、DMSO、DMF、アセトン、THFなどが挙げられる。

## 【0062】

本実施形態の液体組成物は、分散装置を用いて、製造することができる。

10

20

30

40

50

## 【0063】

分散装置としては、例えば、攪拌機、ボールミル、ビーズミル、リング式ミル、高圧式分散機、回転式高速せん断装置、超音波分散機などが挙げられる。

## 【0064】

本実施形態の液体組成物は、単独で使用することもできるし、複数の液体組成物を併用することもできる。

## 【0065】

本実施形態の液体組成物は、電極絶縁層の形成に用いることができる。ここで、電極絶縁層は、電極上に設けられた絶縁層である。電極上に設けられた絶縁層の形態は、特に限定されず、例えば、電極に設けられた電極合材層の全部または一部として形成されていてもよく、電極合材層とは別の絶縁層として形成されていてもよい。本実施形態では、電極絶縁層を後述の多孔質膜として構成することができる。

10

## 【0066】

なお、セラミックなどの粒子が塗工されたセパレータ又は電極を用いた電池において、出力特性とサイクル寿命が低下する要因は、液体組成物の乾燥過程でセラミック粒子が流動しながら堆積し最密充填に近い構造になるためと考えられる。

## 【0067】

そこで、本発明者らは、液体組成物に含有される粒子の分散性に偏りもしくは凝集構造を持たせていることにより、塗工後の液体組成物の流動性が抑制され、塗工後に行われる乾燥過程において最密充填となることを抑制できることを見出した。

20

## 【0068】

本実施形態の液体組成物は、このような発明者の知見に基づいて得られたものであり、上述のように、粒子の体積固形分や粒子形状、溶媒種で制御可能な変動係数を一定以上とした液体組成物を用いることで、液体組成物に含有される粒子の分散性に偏りもしくは凝集構造を生じさせることができる。そのため、塗工後の液体組成物の流動性が抑制され、塗工後に行われる乾燥過程において最密充填となることを抑制できる。

## 【0069】

これにより、本実施形態の液体組成物を電池に用いることで、電池の安全性を維持しながら、出力特性及びサイクル寿命を向上させることができる。そのため、本実施形態によれば、良好な電池特性と安全性を両立することができる。

30

## 【0070】

また、変動係数を0.09以上に調整することで、液体組成物により製膜される多孔質膜の空隙率を向上させることができるため、このような多孔質膜を電池に用いることで、電池の出力特性及びサイクル寿命を更に向上させることができる。

## 【0071】

本実施形態の液体組成物では、粒子の体積固形分を調整することで、液体組成物における変動係数が0.07以上に制御され、安全性を維持しながら、出力特性及びサイクル寿命が向上した電池を得ることができる。

## 【0072】

また、粒子の体積固形分を9.0体積%以上にすることで、液体組成物における0.07以上の変動係数を高い精度で制御することができる。

40

## 【0073】

本実施形態の液体組成物では、上述のように、分散媒として非水系分散媒を用いることで、粒子の表面との親和性を高くする（ゼータ電位を低くする）ことができるため、液体組成物における粒子の分散性を向上させることができる。また、液体組成物を水分と反応しやすい電池材料に用いる場合であっても、分散媒として非水系分散媒を用いることで、水分との反応が抑制されるため、良好な電池特性を得ることができる。

## 【0074】

本実施形態の液体組成物では、上述のように、分散剤を含有することで、液体組成物における粒子の分散性を更に向上させることができる。

50

## 【 0 0 7 5 】

また、このような分散剤として、上述のように、ポリアルキレン鎖を有する分散剤を用いることで、液体組成物により製膜される多孔質膜の空隙率をより向上させることができるため、このような多孔質膜をリチウムイオン二次電池に用いることで、リチウムイオンの透過性が高くなり、電池特性を向上させることができる。

## 【 0 0 7 6 】

本実施形態の液体組成物では、上述のように、粒子として無機酸化物の粒子を用いる場合は、液体組成物により製膜される多孔質膜の耐熱性を高めることができる。そのため、このような多孔質膜を電池材料に用いることで、電池の安全性を向上させることができる。

10

## 【 0 0 7 7 】

また、このような無機酸化物としてアルミナを用いることにより、液体組成物により製膜される多孔質膜の機械的強度などを高めることができる。そのため、このような多孔質膜を電池材料に用いることで、電池の安全性を更に向上させることができる。

## 【 0 0 7 8 】

本実施形態の液体組成物では、上述のように、粒子として無機リン酸塩の粒子を用いる場合は、液体組成物により製膜される多孔質膜の難燃性を高めることができる。そのため、このような多孔質膜を電池材料に用いることで、電池の安全性を向上させることができる。

## 【 0 0 7 9 】

また、このような無機リン酸塩として亜リン酸アルミニウムを用いることにより、高温時の発泡により電極間距離を広げる機能を付与することができる。そのため、このような多孔質膜を電池材料に用いることで、電池の安全性を更に向上させることができる。

20

## 【 0 0 8 0 】

また、本実施形態の液体組成物は、電極絶縁層の形成に用いられることで、電極とセパレータの間の絶縁性の多孔質膜を設けることができる。また、このような多孔質膜に難燃性が付与されている場合には、電極絶縁層とセパレータの間の難燃性を高めることができる。

## 【 0 0 8 1 】

< 多孔質膜 >

30

本実施形態に係る多孔質膜は、上述の液体組成物を塗布してなる多孔質膜である。

## 【 0 0 8 2 】

多孔質膜は、主に粒子の堆積によって連通孔を有する膜である。ここで、連通孔とは、すべての孔がつながって行き止まりのない（または閉塞されていない）孔を示す。このような多孔質膜は、リチウムイオン電池に用いることで、リチウムイオンの透過性が向上するため、リチウムイオン二次電池における電解質の効率の良い流動が増し、サイクル特性や出力特性に良好な影響を与えるといわれている。

## 【 0 0 8 3 】

また、多孔質膜をリチウムイオン電池に用いる場合、多孔質膜が形成される場所は限定されない。例えば、リチウムイオン電池のセパレータ上または電極上に多孔質膜を形成することができる。

40

## 【 0 0 8 4 】

なお、一般なリチウムイオン電池におけるセパレータは、シャットダウン機構を有し、短絡などを起因とした加熱環境下ではシャットダウンに伴い、セパレータそのものが収縮する傾向にある。このようなセパレータ上に多孔質膜を形成した場合、セパレータ本体の収縮による電極周辺部の短絡は、理論上阻止することはできない。

## 【 0 0 8 5 】

一方、電極上に多孔質膜が形成されている場合、セパレータとは独立に多孔質膜が存在しているため、セパレータが収縮したとしても電極周辺部の短絡を抑制することができる。また、電極上に形成された多孔質膜は、電極の活物質層に対して強く結着して剥がれに

50

くい傾向がある。そのため、多孔質膜は、電極上に形成することが好ましい。

【0086】

本実施形態の多孔質膜は、具体的には、上述の液体組成物を被塗布媒体に塗布し、これを乾燥することにより得られる。

【0087】

液体組成物の塗布方法としては、例えば、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法、パーコーティング法、スロットダイコーティング法、ドクターブレードコーティング法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、活版印刷法、スクリーン印刷法、液体吐出方法、液体现像方式による電子写真印刷法などが挙げられる。これらの中でも、液滴を吐出する位置を精密に制御することができる点で、液体吐出方法が好ましい。

10

【0088】

液体吐出方法を用いる場合は、液体吐出ヘッドから、被塗布媒体上に、液体組成物を吐出する。

【0089】

液体組成物を吐出する方式としては、例えば、液体組成物に力学的エネルギーを付与する方式、液体組成物に熱エネルギーを付与する方式などが挙げられる。これらの中でも、非水系分散媒を使用する場合、液体組成物に力学的エネルギーを付与する方式が好ましい。

【0090】

なお、液体吐出方法を用いる場合は、公知の液体吐出装置を用いることができる。

20

【0091】

また、被塗布媒体は、本実施形態の液体組成物を吸収することが可能な媒体（多孔質体）である。

【0092】

被塗布媒体としては、普通紙、基紙に多孔質粒子を塗工し、インク受容層が形成されている媒体などが挙げられる。ここで、塗工とは、被塗布媒体上に液体組成物を塗布した後、溶媒を除去することにより製膜することを示す。なお、溶媒の除去は、温度、圧力などを変化させることにより行うことができる。

【0093】

また、被塗布媒体として、後述する電極基体上に電極合材層が形成されている電極を用いると、セパレーター一体型電極などを製造することができる。上記以外の被塗布媒体としては、例えば、反射型表示素子に用いられる下地層、プリントドエレクトロニクスに用いられる電極層などが挙げられる。

30

【0094】

本実施形態の多孔質膜では、上述の液体組成物が用いられることで、上述の液体組成物で得られる効果がそのまま得られる。具体的には、本実施形態の多孔質膜が上述の液体組成物を塗布して製膜されるため、このような多孔質膜を用いたリチウムイオン二次電池では、安全性を維持しながら、出力特性及びサイクル寿命を向上させることができる。

【0095】

<電極>

本実施形態に係る電極は、上述の多孔質膜が電極合材層上に形成されてなる電極である。

40

【0096】

電極は、電極基体と、該電極基体上に形成された電極合材層と、該電極合材層上に形成された粒子層とを有する。また、粒子層は、上述の多孔質膜で構成されている。

【0097】

電極の製造方法は、電極基体上に、電極合材層を形成する工程と、上述の液体組成物を電極合材層上に吐出（塗布）して、粒子層を形成する工程を含む。

【0098】

50

電極基体は、シート状に形成されている。電極基体としては、銅箔、アルミ箔等を用いることができる。

【0099】

電極合材層及び粒子層は、電極基体の片面に形成してもよいし、電極基体の両面に形成してもよい。

【0100】

電極合材層は、少なくとも活物質（活物質粒子）を含む。

【0101】

活物質としては、正極活物質又は負極活物質を用いることができる。なお、正極活物質又は負極活物質は、それぞれ単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

10

【0102】

正極活物質としては、アルカリ金属イオンを挿入（吸蔵）又は放出（脱離）することが可能であれば、特に制限はないが、アルカリ金属含有遷移金属化合物を用いることができる。

【0103】

アルカリ金属含有遷移金属化合物としては、例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄及びバナジウムからなる群より選択される一種以上の元素とリチウムとを含む複合酸化物などのリチウム含有遷移金属化合物が挙げられる。

【0104】

リチウム含有遷移金属化合物としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどが挙げられる。

20

【0105】

アルカリ金属含有遷移金属化合物としては、結晶構造中に $XO_4$ 四面体（ $X = P, S, As, Mo, W, Si$ など）を有するポリアニオン系化合物も用いることができる。これらの中でも、サイクル特性の点で、リン酸鉄リチウム、リン酸バナジウムリチウムなどのリチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、リチウム拡散係数、出力特性の点で、リン酸バナジウムリチウムがより好ましい。

【0106】

なお、ポリアニオン系化合物は、電子伝導性の点で、炭素材料などの導電助剤により表面が被覆されて複合化されていることが好ましい。

30

【0107】

負極活物質としては、アルカリ金属イオンを挿入又は放出することが可能であれば、特に制限はないが、黒鉛型結晶構造を有するグラファイトを含む炭素材料を用いることができる。

【0108】

炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）などが挙げられる。炭素材料以外の負極活物質としては、例えば、チタン酸リチウム、酸化チタンなどが挙げられる。

【0109】

また、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度の点から、負極活物質として、シリコン、スズ、シリコン合金、スズ合金、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化スズなどの高容量材料を用いることが好ましい。

40

【0110】

導電助剤としては、例えば、ファーネス法、アセチレン法、ガス化法などにより製造される導電性カーボンブラック、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン、または黒鉛粉末などの炭素材料を用いることができる。炭素材料以外の導電助剤としては、例えば、アルミニウムなどの金属粒子、金属繊維を用いることができる。なお、導電助剤は、予め活物質と複合化されていてもよい。

【0111】

本実施形態の電極では、上述の多孔質膜が用いられることで、上述の多孔質膜で得られ

50

る効果がそのまま得られる。具体的には、本実施形態の電極が、上述の液体組成物を塗布して製膜される多孔質膜が活物質層上に形成された電極で構成されるため、このような電極を用いたリチウムイオン二次電池では、安全を維持しながら、出力特性及びサイクル寿命を向上させることができる。

【0112】

<蓄電素子>

本実施形態に係る蓄電素子は、上述の電極を有する。蓄電素子は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。蓄電素子としては、例えば、リチウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池などの二次電池；電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスキャパシタなどのキャパシタ、などが挙げられる。

10

【0113】

蓄電素子としては、これらの中でも、二次電池が好適であり、リチウムイオン二次電池がより好適である。以下、本実施形態に係る蓄電素子の一例としてリチウムイオン二次電池の構成を説明する。

【0114】

<リチウムイオン二次電池>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上述の電極を有する。

【0115】

リチウムイオン二次電池（以下、リチウムイオン電池という場合がある）は、非水溶媒などの電解液にイオン導電性のリチウム塩を溶解させたものを電解質溶液として使用する非水系電解質電池に分類される。

20

【0116】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述の電極の製造方法を用いて、電極を製造する工程を含む。

【0117】

本実施形態のリチウムイオン二次電池の構成は、上述の電極を有するものであれば、特に制限されない。リチウムイオン二次電池は、例えば、電極素子と、該電極素子に形成された電解質層と、該電極素子と該電解質層を収容し内部を封止する外装と、電極素子に接続され外装の外部に引き出された引き出し線と、を有する。

30

【0118】

電極素子は、負極と正極が、セパレータを介して、積層されている。ここで、正極は、負極の両側に積層されている。また、負極基体には、負極引き出し線が接続されており、正極基体には、正極引き出し線が接続されている。

【0119】

負極は、負極基体の両面に、負極活物質層及び粒子層（多孔質膜）が順次形成されている。

【0120】

正極は、正極基体の両面に、正極活物質層が形成されている。ここで、正極基体の両面に、正極活物質層及び粒子層（多孔質膜）が順次形成されていてもよい。この場合、必要に応じて、粒子層を省略してもよい。

40

【0121】

なお、電極素子の負極と正極の積層数は、特に制限はない。また、電極素子の負極の個数と正極の個数は、同一であってもよいし、異なってもよい。

【0122】

リチウムイオン電池は、必要に応じて、その他の部材を有してもよい。

【0123】

リチウムイオン電池の形状としては、特に制限はなく、例えば、ラミネートタイプ、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ペレット電極及びセパレー

50

タを積層したコインタイプなどが挙げられる。

【0124】

セパレータは、負極と正極の短絡を防ぐために、必要に応じて、負極と正極の間に設けられている。

【0125】

セパレータとしては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙などの紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布などのポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布、マイクロポア膜などが挙げられる。

【0126】

セパレータの大きさは、リチウムイオン電池に使用することが可能であれば、特に制限はない。また、セパレータは、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。なお、電解質層に後述の固体電解質を使用する場合は、セパレータを省略することができる。

【0127】

電解質層は、非水電解質で構成されている。非水電解液は、電解質塩が非水溶媒に溶解している電解液である。非水電解質としては、固体電解質又は非水電解液を使用することができる。

【0128】

非水溶媒としては、特に制限はなく、例えば、非プロトン性有機溶媒を用いることが好ましい。非プロトン性有機溶媒としては、鎖状カーボネート、環状カーボネートなどのカーボネート系有機溶媒を用いることができる。これらの中でも、電解質塩の溶解力が高い点から、鎖状カーボネートが好ましい。また、非プロトン性有機溶媒は、粘度が低いことが好ましい。

【0129】

鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）などが挙げられる。

【0130】

非水溶媒中の鎖状カーボネートの含有量は、50質量%以上であることが好ましい。非水溶媒中の鎖状カーボネートの含有量が50質量%以上であると、鎖状カーボネート以外の非水溶媒が誘電率の高い環状物質（例えば、環状カーボネート、環状エステル）であっても、環状物質の含有量が少なくなる。このため、2M以上の高濃度の非水電解液を作製しても、非水電解液の粘度が低くなり、非水電解液の電極へのしみ込みやイオン拡散が良好となる。

【0131】

環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。

【0132】

なお、カーボネート系有機溶媒以外の非水溶媒としては、例えば、環状エステル、鎖状エステルなどのエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテルなどのエーテル系有機溶媒などを用いることができる。

【0133】

環状エステルとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンなどが挙げられる。

【0134】

鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル（例えば、酢酸メチル（MA）、酢酸エチル）、ギ酸アルキルエステル（例えば、ギ酸メチル（MF）、ギ酸エチル）などが挙げられる。

【0135】

10

20

30

40

50

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソランなどが挙げられる。

【0136】

鎖状エーテルとしては、例えば、1,2-ジメトシキエタン(DME)、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテルなどが挙げられる。

【0137】

電解質塩としては、イオン伝導度が高く、非水溶媒に溶解することが可能であれば、特に制限はない。電解質塩は、ハロゲン原子を含むことが好ましい。 10

【0138】

電解質塩を構成するカチオンとしては、例えば、リチウムイオンなどが挙げられる。すなわち、電解質塩として、リチウム塩を用いることができる。リチウム塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0139】

リチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化ヒ素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、リチウムビス(トリフルオロメチルスルホン)イミド(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホン)イミド(LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)などが挙げられる。これらの中でも、イオン伝導度の点から、LiPF<sub>6</sub>が好ましく、安定性の点から、LiBF<sub>4</sub>が好ましい。 20

【0140】

電解質塩を構成するアニオンとしては、例えば、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>などが挙げられる。

【0141】

なお、電解質塩は、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

非水電解液中の電解質塩の濃度は、目的に応じて適宜選択することができるが、リチウムイオン電池がスイング型である場合、1mol/L~2mol/Lであることが好ましく、リチウムイオン電池がリザーブ型である場合、2mol/L~4mol/Lであることが好ましい。 30

【0142】

リチウムイオン二次電池の用途としては、特に制限はなく、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モータ、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラなどが挙げられる。

【0143】

本実施形態の蓄電素子(リチウムイオン二次電池)では、上述の電極を有することで、上述の電極で得られる効果がそのまま得られる。具体的には、本実施形態のリチウムイオン二次電池が上述の液体組成物を塗布して製膜される多孔質膜が活物質層上に形成された電極を有するため、このような電極を用いたリチウムイオン二次電池では、安全性を維持しながら、出力特性及びサイクル寿命を向上させることができる。 40

【実施例】

【0144】

以下、本実施形態について、さらに実施例を用いて説明する。なお、各種の試験及び評価は、下記の方法に従う。

【0145】

<凍結レプリカ法によるレプリカ膜の作製、および透過電子顕微鏡観察>

事前に液体組成物が封入された容器を超音波洗浄機（型番：A S U - 2、出力：40 W、発振周波数：42 kHz）にセットし、超音波による分散を10分間行った。液体窒素にて急速凍結した液体組成物を凍結試料作成装置中にて切断を行い、同装置内部で切断した面にカーボン膜を蒸着してレプリカ膜を作製した。

【0146】

その後、液体組成物に用いられる分散媒に浸漬することでレプリカ膜を液面に浮かせ、透過電子顕微鏡（TEM）用グリッドですくった。十分な乾燥を行った後、透過電子顕微鏡（TEM）にレプリカ膜を導入して下記条件で観察を行った。

【0147】

凍結切断装置：EM - 19500 JFDII（日本電子社製）

処理条件：切断温度 - 130、チャンパー圧  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa

透過電子顕微鏡：JEM - 2100F（日本電子社製）

観察条件：加速電圧 200 kV，明視野像，検出器 CCDカメラ，観察倍率 2000倍

10

【0148】

< 変動係数の算出 >

透過電子顕微鏡で観察した画像を画像解析ソフト（マックスネット製、Dragonfly）に取り込み、深層学習アルゴリズムによる粒子領域の抽出を行った後、画像全体に対して粒子面積が占める割合を算出した。液体組成物1水準につき20枚以上の画像を解析し、各画像間の粒子面積割合の平均値および標準偏差を算出した。得られた標準偏差を平均値で割ったものを変動係数とした。

20

【0149】

< 液体組成物の作製 >

以下、液体組成物の製造例1～24を示す。

【0150】

[ 製造例1 ]

固形分としてアルミナAを14.5 vol%、分散媒（溶剤）として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液（EL-HG）を82.7 vol%、分散剤としてマリアリムSC-0708A（日油社製、マリアリムは登録商標）を2.8 vol%の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

【0151】

なお、アルミナAは、一次粒子径（D50）が0.7 μm、比表面積が4.5 g/m<sup>2</sup>で、不定形の一つであるテトラポット型の形状を有する、合成で作製される粒子である。

30

【0152】

このプレ分散液を、ジルコニアビーズ（2 mm）と一緒に容器に入れ、冷凍ナノ粉碎機NP-100（シンキー社製）にて1500 rpmで3分間の分散処理を行い、分散液を得た。得られた分散液から25 μmのメッシュフィルターを用いてジルコニアビーズを取り除き、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.116であった。

【0153】

[ 製造例2 ]

固形分としてアルミナBを14.5 vol%、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液（EL-HG）を82.7 vol%、分散剤としてマリアリムSC-0708A（日油社製）を2.8 vol%の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

40

【0154】

なお、アルミナBは、一次粒子径（D50）が0.5 μmで、比表面積が7.8 g/m<sup>2</sup>の、粉碎により作製される粒子である。

【0155】

このプレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.079であった。

50

## 【 0 1 5 6 】

## [ 製造例 3 ]

固形分としてアルミナ C を 1 4 . 5 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 8 2 . 7 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 2 . 8 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 5 7 】

なお、アルミナ C は、一次粒子径 ( D 5 0 ) が 0 . 6  $\mu$  m で、比表面積が 5 . 8 g / m<sup>2</sup> の、粉碎により作製される粒子である。

## 【 0 1 5 8 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 0 8 4 であった。

## 【 0 1 5 9 】

## [ 製造例 4 ]

固形分として亜リン酸アルミニウムを 1 4 . 5 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液を 8 2 . 7 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 2 . 8 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 6 0 】

なお、亜リン酸アルミニウムは、一次粒子径 ( D 5 0 ) が 0 . 4  $\mu$  m で、比表面積が 1 8 . 1 g / m<sup>2</sup> の、粉碎により作製される粒子である。

## 【 0 1 6 1 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 1 2 6 であった。

## 【 0 1 6 2 】

## [ 製造例 5 ]

固形分としてスチレン粒子を 1 4 . 5 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 8 2 . 7 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 2 . 8 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 6 3 】

なお、スチレン粒子は、一次粒子径 ( D 5 0 ) が 0 . 8  $\mu$  m で、比表面積が 9 . 2 g / m<sup>2</sup> の粒子である。

## 【 0 1 6 4 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 0 7 1 であった。

## 【 0 1 6 5 】

## [ 製造例 6 ]

固形分として窒化アルミニウムを 1 4 . 5 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 8 2 . 7 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 2 . 8 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 6 6 】

なお、窒化アルミニウムは、一次粒子径 ( D 5 0 ) が 0 . 9  $\mu$  m で、比表面積が 3 . 2 g / m<sup>2</sup> の粒子である。

## 【 0 1 6 7 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 0 7 3 であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 8 】

## [ 製造例 7 ]

固形分としてアルミナ A を 5 . 0 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 9 4 . 0 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 1 . 0 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 6 9 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 0 6 6 であった。

## 【 0 1 7 0 】

## [ 製造例 8 ]

固形分としてアルミナ A を 9 . 9 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 8 8 . 3 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 1 . 9 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 7 1 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 1 0 8 であった。

## 【 0 1 7 2 】

## [ 製造例 9 ]

固形分としてアルミナ A を 2 0 . 3 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 7 5 . 8 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 3 . 9 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 7 3 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 1 2 0 であった。

## 【 0 1 7 4 】

## [ 製造例 1 0 ]

固形分としてアルミナ A を 2 7 . 7 v o l %、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液 ( E L - H G ) を 6 7 . 0 v o l %、分散剤としてマリアリム S C - 0 7 0 8 A ( 日油社製 ) を 5 . 3 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 7 5 】

このプレ分散液から、製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 1 2 3 であった。

## 【 0 1 7 6 】

## [ 製造例 1 1 ]

固形分としてアルミナ A を 1 4 . 5 v o l %、分散媒としてジメチルスルホキシドとエチレングリコールの混合溶液 ( D M S O - E G ) を 8 2 . 7 v o l %、分散剤としてマリアリム H K M - 1 5 0 A ( 日油社製 ) を 2 . 8 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液を調製した。

## 【 0 1 7 7 】

製造例 1 と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0 . 1 0 5 であった。

## 【 0 1 7 8 】

## [ 製造例 1 2 ]

固形分としてアルミナ B を 1 4 . 5 v o l %、分散媒としてジメチルスルホキシドとエチレングリコールの混合溶液 ( D M S O - E G ) を 8 2 . 7 v o l %、分散剤としてマリアリム H K M - 1 5 0 A ( 日油社製 ) を 2 . 8 v o l % の比率で混ぜ合わせたプレ分散液

10

20

30

40

50

を調製した。

【0179】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.079であった。

【0180】

[製造例13]

固形分としてアルミナCを14.5vol%、分散媒としてジメチルスルホキシドとエチレングリコールの混合溶液(DMSO-EG)を82.7vol%、分散剤としてマリアリムHKM-150A(日油社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

10

【0181】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.085であった。

【0182】

[製造例14]

固形分として亜リン酸アルミニウムを14.5vol%、分散媒としてジメチルスルホキシドとエチレングリコールの混合溶液(DMSO-EG)を82.7vol%、分散剤としてマリアリムHKM-150A(日油社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

20

【0183】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.121であった。

【0184】

[製造例15]

固形分としてアルミナAを14.5vol%、分散媒としてジイソブチルケトンとヘキシレングリコールの混合溶液(DIBK-HG)を82.7vol%、分散剤としてマリアリムAKM-0531(日油社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

30

【0185】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.112であった。

【0186】

[製造例16]

固形分としてアルミナAを14.5vol%、分散媒としてジアセトンアルコールとヘキシレングリコールの混合溶液(DAA-HG)を82.7vol%、分散剤としてマリアリムAKM-0531(日油社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

40

【0187】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.108であった。

【0188】

[製造例17]

固形分としてアルミナAを14.5vol%、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールの混合溶液(NMP-EG)を82.7vol%、分散剤としてマリアリムHKM-150A(日油社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分

50

散液を調製した。

【0189】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.112であった。

【0190】

[製造例18]

固形分としてアルミナAを14.5vol%、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールの混合溶液(NMP-EG)を82.7vol%、分散剤としてイソパン(クラレ社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0191】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.098であった。

【0192】

[製造例19]

固形分としてアルミナAを14.5vol%、分散媒として水とプロピレングリコールの混合溶液を82.7vol%、分散剤としてイソパン(クラレ社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0193】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.085であった。

【0194】

[製造例20]

固形分としてアルミナAを14.5vol%、分散媒として水とプロピレングリコールの混合溶液を82.7vol%、分散剤としてアクリル酸ナトリウム(アクリル酸Na)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0195】

このブレ分散液から、製造例1と同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.073であった。

【0196】

[製造例21]

固形分としてアルミナDを14.5vol%、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液(EL-HG)を82.7vol%、分散剤としてマリアリムSC-0708A(日油社製)を2.8vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0197】

なおアルミナDは、一次粒子径(D50)が0.5 $\mu$ mで、比表面積が5.6g/m<sup>2</sup>の、粉碎で作製される粒子である。

【0198】

このブレ分散液から、製造例1同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が0.069であった。

【0199】

[製造例22]

固形分としてアルミナDを27.7vol%、分散媒として乳酸エチルとヘキシレングリコールの混合溶液(EL-HG)を67.0vol%、分散剤としてマリアリムSC-0708A(日油社製)を5.3vol%の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0200】

10

20

30

40

50

このブレ分散液から、製造例 1 同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0.068 であった。

【0201】

[製造例 23]

固形分としてアルミナ D を 14.5 vol%、分散媒として N-メチル-2-ピロリドンとヘキシレングリコールの混合溶液 (NMP-HG) を 82.7 vol%、分散剤としてイソバン (クラレ社製) を 2.8 vol% の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0202】

このブレ分散液から、製造例 1 同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0.055 であった。

【0203】

[製造例 24]

固形分としてアルミナ D を 14.5 vol%、分散媒として水とイソプロピルアルコールの混合溶液を 82.7 vol%、分散剤としてアクリル酸ナトリウム (アクリル酸 Na) を 2.8 vol% の比率で混ぜ合わせたブレ分散液を調製した。

【0204】

このブレ分散液から、製造例 1 同様の手順で、液体組成物を作製した。凍結レプリカ法を用いて、この液体組成物中の粒子の分散状態を評価したところ、変動係数が 0.048 であった。

【0205】

以下、リチウムイオン二次電池の実施例 1~20、比較例 1~5 を作製した。

【0206】

[負極の作製]

負極合材層形成用として、グラファイト 97 質量部、増粘剤 (カルボキシメチルセルロース) 1 質量部、高分子 (スチレンブタジエンゴム) 2 質量部、溶媒として水 100 質量部を加えて、電極塗料を作製した。

【0207】

電極塗料を銅の負極用電極基体上に塗布・乾燥させて、単位面積当たりの塗布量 (面積密度) が片側  $9 \text{ mg/cm}^2$  の負極合材層が両面に形成された電極を得た。このときの電極の厚みは  $216 \mu\text{m}$ 、電極の体積密度は  $0.91 \text{ g/cm}^3$  であった。次にロールプレス機にて電極の堆積密度が  $1.6 \text{ g/cm}^3$  になるようプレスし、使用する負極を得た。

【0208】

[正極の作製]

正極活物質としてニッケル酸リチウム (NCA) 92 質量部、導電材としてアセチレンブラック 3 質量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 5 質量部を用意し、これらを N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを作製した。

【0209】

このスラリーをアルミニウムの正極用電極基体上に塗布後乾燥させ、単位面積当たりの塗布量 (面積密度) が  $15.0 \text{ mg/cm}^2$  の正極合材層が両面に形成された正極を得た。次にロールプレス機にて電極の体積密度が  $2.8 \text{ g/cm}^3$  となるように圧縮成型し、正極合材層とした。

【0210】

[絶縁膜の形成]

製造例 1~23 に示す液体組成物を負極上もしくは正極上にインクジェット (製造例 1~9, 11~21, 23, 24) もしくはパーコーター (製造例 10, 22) を用いて、乾燥後の絶縁膜の厚みがおよそ  $5 \mu\text{m}$  になるように塗工した。塗工後、120 に加熱したホットプレート上で分散媒を揮発させることで絶縁層を形成した。

10

20

30

40

50

## 【0211】

なお、製造例10と製造例22は、固形分濃度が高く、インクジェット法で吐出困難な粘度であったため、パーコートで塗工を行った。

## 【0212】

<空隙率の算出>

多孔質膜を形成した電極をエポキシ樹脂に包埋し、クロスセクションポリッシャーにて断面加工を行った。得られた多孔質膜の断面を走査型電子顕微鏡で、下記条件にて画像を取得し、画像解析ソフトを用いて空隙部の割合を算出することで空隙率とした。

## 【0213】

走査型電子顕微鏡：Helios nanolab G3 CX (FEI社製)

10

観察条件：加速電圧2kV，検出器BSE，観察倍率10000倍

## 【0214】

空隙率は、以下の基準で評価した。空隙率の評価を表1に示す。

## 【0215】

A：45%以上

B：40%以上45%未満

C：30%以上40%未満

D：30%未満

## 【0216】

<電池の作製>

20

絶縁層を形成した負極又は正極とこれとは極性の異なる電極とを、セパレータを介して交互に積層して電極積層体を得た。電極積層体をラミネートに実装し、電解液(EC:DMC:EC=1wt%:1wt%:1wt%，LiPF<sub>6</sub> 1.5mol/L，ビニレンカーボネート(VC) 1%を注液した後、内部を真空封止して、リチウムイオン二次電池を作製した。

## 【0217】

<電池特性評価>

[初期充電と容量確認]

作製した電池の正極引き出し線と負極引き出し線とを、充放電試験装置に接続し、最大電圧4.2V、電流レート0.2C、5時間で定電流定電圧充電し、充電完了後、40

30

の恒温槽で5日間静置した。

## 【0218】

その後、電流レート0.2Cで2.5Vまで定電流放電させた。その後、最大電圧4.2V、電流レート0.2C、5時間で定電流定電圧充電し、10分の休止を挟んで、電流レート0.2Cで2.5Vまで定電流放電させた。このときの放電容量を初期容量とした。

## 【0219】

[出力特性]

上述のように初期容量を測定した電池の正極引き出し線と負極引き出し線とを、充放電試験装置に接続し、最大電圧4.2V、電流レート0.2C、5時間で充電した。そして、10分休止を挟んで、電流レート0.2C、2.5時間で定電流放電させ、リチウムイオン電池の充電深度を50%の状態とした。

40

## 【0220】

次いで電流レート1C~10Cのパルスで10秒間放電させ、パルス後電圧と電流値の相関直線から2.5Vカットオフ電圧に至る電力を計算し、セル重量の割り算にて出力密度を算出した。各電池の特性比較は、電極上に何も塗工していない電池を基準として、それに対する出力密度の比を比較した。

## 【0221】

出力特性は、以下の評価基準により評価した。出力特性の評価を表1に示す。

## 【0222】

50

- A : 95%以上
- B : 92%以上 95%未満
- C : 90%以上 92%未満
- D : 90%未満

**【0223】****[ サイクル寿命 ]**

上述のように初期容量を測定したリチウムイオン電池の正極引き出し線と負極引き出し線とを、充放電試験装置に接続し、最大電圧4.2V、電流レート1C、3時間で定電流定電圧充電し、充電完了後、電流レート1Cで2.5Vまで定電流放電させた。10分の休止を挟んで、これを1000サイクル繰り返した。このときの放電容量をサイクル後放電容量とし、サイクル容量維持率(サイクル後放電容量/初期放電容量×100)を算出した。

10

**【0224】****< 安全性試験 >**

絶縁層を形成した電池の安全性を評価するため、釘刺し試験を行った。

**【0225】**

初期容量を測定したリチウムイオン電池の正極引き出し線と負極引き出し線とを、充放電試験装置に接続し、最大電圧4.2V、電流レート1C、3時間で定電流定電圧充電し、充電深度を100%(満充電)とした。次いで、電極が積層されている方向と水平に、直径4.5mmの鉄釘を刺し、意図的に短絡させた状態で、リチウムイオン電池の様子を観察した。

20

**【0226】**

結果として実施例1~20、比較例1~5のリチウムイオン電池は、発煙・発火することなく安全性が高いことを確認した。

**【0227】**

30

40

50

【表 1】

|       | 液体組成物 | 塗工方法    | 塗工電極     | 空隙率 | 出力特性 |
|-------|-------|---------|----------|-----|------|
| 実施例1  | 製造例1  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | A   | B    |
| 実施例2  | 製造例1  | インクジェット | 黒鉛系LIB正極 | A   | B    |
| 実施例3  | 製造例2  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例4  | 製造例3  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例5  | 製造例4  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | A   | A    |
| 実施例6  | 製造例5  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例7  | 製造例6  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例8  | 製造例8  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | B   | B    |
| 実施例9  | 製造例9  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | A   | A    |
| 実施例10 | 製造例10 | バーコート   | 黒鉛系LIB負極 | A   | B    |
| 実施例11 | 製造例11 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | B   | B    |
| 実施例12 | 製造例12 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例13 | 製造例13 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例14 | 製造例14 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | A   | B    |
| 実施例15 | 製造例15 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | A   | B    |
| 実施例16 | 製造例16 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | B   | B    |
| 実施例17 | 製造例17 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | B   | B    |
| 実施例18 | 製造例18 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | B   | B    |
| 実施例19 | 製造例19 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 実施例20 | 製造例20 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | C   | C    |
| 比較例1  | 製造例7  | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | D   | D    |
| 比較例2  | 製造例21 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | D   | D    |
| 比較例3  | 製造例22 | バーコート   | 黒鉛系LIB負極 | D   | D    |
| 比較例4  | 製造例23 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | D   | D    |
| 比較例5  | 製造例24 | インクジェット | 黒鉛系LIB負極 | D   | D    |

10

20

30

40

## 【0228】

表1より、液体組成物の変動係数が0.07以上の液体組成物を用いたリチウムイオン電池は、空隙率が高い傾向にあり、良好な出力特性を示した（実施例1～20）。

## 【0229】

これに対して、液体組成物の変動係数が0.07未満の液体組成物を用いたリチウムイオン電池は、空隙率が低い傾向にあり、出力特性が劣るものとなった（比較例1～5）。

## 【0230】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内において、種々の変形、変更が可

50

能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0231】

【特許文献1】特許3371301号公報

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

株式会社リコー内

(72)発明者 松岡 康司

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 大村 知也

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム ( 参考 ) 5E078 AA01 AA05 AA11 AB02 AB03 AB06 BA06 BA09 CA02 CA07  
CA11

5H050 AA07 AA15 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02 CB08 CB09  
CB12 DA09 EA01 EA12 EA23 GA22 HA02 HA07