

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月15日(15.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/156031 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/003891

(22) 国際出願日: 2019年2月4日(04.02.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-019659 2018年2月6日(06.02.2018) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 寺西 利絵 (TERANISHI, Ric); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 奥田 寛大 (OKUDA, Kanta); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2-5番2号 虎ノ門ESビル8階 ダイワ特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

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

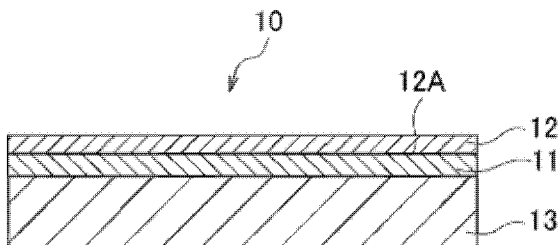
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE, PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法、及びリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: A lithium ion secondary battery electrode 10 that comprises: an electrode active material layer 11; and an insulation layer 12 that is provided on the surface of the electrode active material layer 11. The insulation layer 12 includes fine insulating particles and an insulation layer binder. As calculated by observation by scanning electron microscope, the roughness of the interface 12A between the insulation layer 12 and the electrode active material layer 11 is no more than 2 μm.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池用電極 10 は、電極活物質層 11 と、電極活物質層 11 の表面上に設けられる絶縁層 12 とを備え、絶縁層 12 が、絶縁性微粒子と、絶縁層用バインダーとを含む。絶縁層 12 と電極活物質層 11 の界面 12A は、走査型電子顕微鏡により観察して算出した粗さが 2 μm 以下である。



WO 2019/156031 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法、及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、絶縁層を備えるリチウムイオン二次電池用電極、その製造方法、及び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、電力貯蔵用の大型定置用電源、電気自動車等の電源として利用されており、近年では電池の小型化及び薄型化の研究が進展している。リチウムイオン二次電池は、金属箔の表面に電極活物質層を形成した両電極と、両電極の間に配置されるセパレータを備えるものが一般的である。セパレータは、両電極間の短絡防止や電解液を保持する役割を果たす。

従来、リチウムイオン二次電池は、例えば、セパレータが収縮したときなどでも、良好な短絡抑制機能を持たせるために、電極活物質層の表面に多孔質の絶縁層が設けられることが検討されている。絶縁層は、例えば、特許文献1に開示されるように、絶縁性微粒子、バインダー及び溶媒を含む絶縁層用スラリーを、電極活物質層の上に塗布し、乾燥することで形成することが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2016/104782号

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、従来の絶縁層は、絶縁層による短絡抑制効果が不十分であ

ることがあり、短絡抑制効果を更に向上させる必要がある。なお、特許文献 1 では、絶縁層形成前の電極活物質層の表面粗さを調整する点が開示されるが、絶縁層形成後の絶縁層と電極活物質層の界面の粗さを調整して、短絡抑制効果を向上させる点は示されていない。

そこで、本発明は、絶縁層によって短絡抑制効果が向上するリチウムイオン二次電池用電極を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、鋭意検討の結果、従来の絶縁層用スラリーを電極活物質層に塗布すると、電極活物質層のバインダーが溶出し、得られる絶縁層の表面の平滑性が低くなっていることを突き止めた。そして、絶縁層を形成した後の絶縁層と電極活物質層の界面を平滑にすることで、絶縁層の表面の平滑性も高まり、絶縁層の短絡抑制効果が高められることを見出し、以下の本発明を完成させた。本発明の要旨は、以下の [1] ~ [14] である。

[1] 電極活物質層と、前記電極活物質層の表面上に設けられる絶縁層とを備え、

前記絶縁層が、絶縁性微粒子と、絶縁層用バインダーとを含み、

前記絶縁層と前記電極活物質層の界面が、走査型電子顕微鏡により観察して算出した粗さが $2\ \mu\text{m}$ 以下であるリチウムイオン二次電池用電極。

[2] 前記絶縁層の厚さが $1\sim 10\ \mu\text{m}$ である上記 [1] に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[3] 前記絶縁層が多孔質構造を有する上記 [1] 又は [2] に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[4] 前記絶縁層用バインダーが、ポリフッ化ビニリデン、アクリル樹脂、及びアクリロニトリル・ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも 1 種である第 1 のバインダーを含む、上記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[5] 前記電極活物質層が、負極活物質層である上記 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[6] 前記電極活物質層が、電極活物質と、電極用バインダーとを含む上記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[7] 前記電極用バインダーが、ポリ（メタ）アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、及びポリビニルアルコールからなる群から選択される少なくとも 1 種である第 2 のバインダーを含む、上記 [6] に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[8] 前記絶縁層の空隙率が、50~90%である上記 [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[9] 上記 [1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極を備えるリチウムイオン二次電池。

[10] 互いに対向するように配置された正極、及び負極を備えるリチウムイオン二次電池であって、前記正極及び負極の少なくとも一方の電極が、他方の電極に対向する面に前記絶縁層が設けられた、前記リチウムイオン二次電池用電極である上記 [9] に記載のリチウムイオン二次電池。

[11] 前記正極、及び負極の間に配置されるセパレータをさらに備える上記 [10] に記載のリチウムイオン二次電池。

[12] 電極活物質層の表面上に、絶縁層用組成物を塗布して絶縁層を形成する工程を備えるリチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、

前記絶縁層用組成物が、絶縁性微粒子と絶縁層用バインダーと溶媒とを含み、

前記電極活物質層が、電極活物質と電極用バインダーとを含み、

前記絶縁層用バインダーが、前記溶媒との S P 値の差が $6 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下である第 1 のバインダーを含み、かつ前記電極用バインダーが、前記溶媒との S P 値の差が $10 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上である第 2 のバインダーを含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[13] 前記溶媒の S P 値が $20 \sim 30 \text{ MP a}^{1/2}$ であり、前記第 1 のバインダーの S P 値が $15 \sim 25 \text{ MP a}^{1/2}$ であり、かつ前記第 2 のバインダーの S

P値が $30 \sim 50 \text{ MP a}^{1/2}$ である上記〔12〕に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

〔14〕前記溶媒が、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1種である上記〔12〕又は〔13〕に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、絶縁層によって短絡抑制効果が向上するリチウムイオン二次電池用電極を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明のリチウムイオン二次電池用電極の一実施形態を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] <リチウムイオン二次電池用電極>

以下、本発明のリチウムイオン二次電池用電極について詳細に説明する。

図1に示すように、リチウムイオン二次電池用電極10は、電極活物質層11と、電極活物質層11の表面上に設けられる絶縁層12とを備える。また、リチウムイオン二次電池用電極10において、電極活物質層11は、通常、電極集電体13の上に積層される。

電極活物質層11は、電極集電体13の両表面に積層されてもよく、その場合、絶縁層12は各電極活物質層11の表面上に設けられるとよい。このように、絶縁層12をリチウムイオン二次電池用電極10の両面に設けると、負極及び正極を複数積層して多層構造とした場合でも、各正極と各負極の間の短絡を有効に防止できる。

[0009] 本発明において、リチウムイオン二次電池用電極10は、負極又は正極のいずれでもよいが、負極であることが好ましい。以下、リチウムイオン二次電池用電極10が負極である場合の構成を詳細に説明する。

[0010] [絶縁層]

絶縁層 12 は、絶縁性微粒子と、絶縁層用バインダーとを含む。絶縁層 12 は、絶縁性微粒子が絶縁層用バインダーによって結着されて構成される層であり、多孔質構造を有する。

本発明において、絶縁層 12 と電極活物質層 11 の界面 12A は、粗さが $2\ \mu\text{m}$ 以下である。界面 12A の粗さを $2\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、絶縁層表面の平滑性も担保され、短絡などの発生が防止される。一方、 $2\ \mu\text{m}$ より大きくすると、絶縁層 12 の平滑性が不十分となり、電極活物質層 11 が露出したりして、例えば、加熱によりセパレータが収縮したときなどに短絡が発生しやすくなる。

短絡の発生をより抑制する観点から、上記粗さは、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、上記粗さの下限は、特に限定されないが、例えば $0.1\ \mu\text{m}$ である。なお、上記粗さは、後述する実施例に記載の方法とおり、絶縁層 12 と電極活物質層 11 の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察して算出した値である。

[0011] 絶縁層 12 の厚さは、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましい。絶縁層 12 の厚さを $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、絶縁層 12 による抵抗上昇を抑制してサイクル特性が向上する。また、 $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、電極活物質層 11 に対する絶縁層 12 による被覆率が上昇して、短絡抑制効果が向上する。これらサイクル特性及び短絡抑制効果の観点から、絶縁層 12 の厚さは、 $1.5\sim 8.5\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0012] 絶縁層 12 は、上記のように、多孔質構造を有するが、その空隙率は、 $50\sim 90\%$ が好ましい。空隙率を 90% 以下とすることで、電極活物質層 11 に対する絶縁層 12 による被覆率が上昇して、短絡抑制効果が向上する。空隙率を 50% 以上とすることで、絶縁層 12 による抵抗上昇を抑制してサイクル特性が向上する。短絡抑制効果及びサイクル特性の観点から、絶縁層の空隙率は、 $60\sim 85\%$ がより好ましく、 $70\sim 80\%$ がさらに好ましい。

[0013] (絶縁性微粒子)

絶縁性微粒子は、絶縁性であれば特に限定されず、有機粒子、無機粒子の何れであってもよい。具体的な有機粒子としては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋スチレン-アクリル酸共重合体、架橋アクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸リチウム)、ポリアセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の有機化合物から構成される粒子が挙げられる。無機粒子としては二酸化ケイ素、窒化ケイ素、アルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニア、窒化ホウ素、酸化亜鉛、二酸化スズ、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、フッ化カリウム、フッ化リチウム、クレイ、ゼオライト、炭酸カルシウム等の無機化合物から構成される粒子が挙げられる。また、無機粒子は、ニオブ-タンタル複合酸化物、マグネシウム-タンタル複合酸化物等の公知の複合酸化物から構成される粒子であってもよい。

絶縁性微粒子は、上記した各材料が1種単独で使用される粒子であってもよいし、2種以上が併用される粒子であってもよい。また、絶縁性微粒子は、無機化合物と有機化合物の両方を含む微粒子であってもよい。例えば、有機化合物からなる粒子の表面に無機酸化物をコーティングした無機有機複合粒子であってもよい。

これらの中では、無機粒子が好ましく、中でもアルミナ粒子、ベーマイト粒子が好ましい。

[0014] 絶縁性微粒子の平均粒子径は、絶縁層の厚さよりも小さければ特に限定されず、例えば0.001~1 μm 、好ましくは0.05~0.8 μm 、より好ましくは0.1~0.6 μm である。絶縁層の平均粒子径をこれら範囲内することで、空隙率を上記範囲内に調整しやすくなる。

なお、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた絶縁性微粒子の粒度分布において、体積積算が50%での粒径(D50)を意味する。

また、絶縁性微粒子は、平均粒子径が上記範囲内の1種が単独で使用されてもよいし、平均粒子径の異なる2種の絶縁性微粒子が混合されて使用され

てもよい。

[0015] 絶縁層12に含有される絶縁性微粒子の含有量は、絶縁層全量基準で、15～95質量%が好ましく、より好ましくは40～90質量%、さらに好ましくは60～85質量%である。絶縁性微粒子の含有量が上記範囲内であると、絶縁層12は、均一な多孔質構造が形成でき、かつ適切な絶縁性が付与される。

[0016] (絶縁層用バインダー)

絶縁層用バインダーは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-HFP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素含有樹脂、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などのアクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリアクリロニトリル(PAN)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリ(メタ)アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びポリビニルアルコール等が挙げられる。これらバインダーは、1種単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、カルボキシメチルセルロースなどは、ナトリウム塩などの塩の態様にて使用されていてもよい。

[0017] 絶縁層用バインダーは、後述する製造方法で詳述するように、特定のバインダー(以下、「第1のバインダー」ともいう)を含むことが好ましい。第1のバインダーは、後述するように、絶縁層用組成物に含有される溶媒とのSP値の差が小さいバインダーである。絶縁層は、そのような第1のバインダーを含有することで、界面12Aの粗さが小さくなりやすく、絶縁層12の表面も平滑にしやすい。

第1のバインダーのSP値は、具体的には、 $15 \sim 25 \text{ MPa}^{1/2}$ が好ましく、 $16 \sim 24 \text{ MPa}^{1/2}$ がより好ましく、 $17 \sim 23 \text{ MPa}^{1/2}$ がさらに好

ましい。

第1のバインダーとしては、上記絶縁層用バインダーのうち、ポリフッ化ビニリデン、アクリル樹脂、及びアクリロニトリル・ブタジエンゴムから選択される1種又は2種以上が挙げられる。これらの中では、ポリフッ化ビニリデン、アクリル樹脂が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。

[0018] なお、SP値は、溶解度パラメータ値であり、Fedors法により、下記の式に基づいて求められた値 δ である。なお、ナトリウム塩などの金属塩の場合、塩となる前の化合物のSP値を意味する。

$$\text{Fedorsの式：}\delta = (\sum E / \sum V)^{1/2}$$

(なお、 $\sum E$ は凝集エネルギー、 $\sum V$ はモル分子容である。)

[0019] 絶縁層用バインダーは、上記第1のバインダーのみからなるものでもよいし、第1のバインダーとその他のバインダーからなるものでもよい。第1のバインダーの含有量は、絶縁層に含まれるバインダー（すなわち、絶縁層用バインダー）全量基準で、50質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、100質量%が最も好ましい。

[0020] 絶縁層12に含有される絶縁層用バインダーの含有量は、絶縁層全量基準で、5～50質量%が好ましく、より好ましくは10～45質量%、さらに好ましくは15～40質量%である。上記範囲内であると、絶縁層には、均一な多孔質構造を形成でき、かつ適切な絶縁性を付与できる。

絶縁層は、本発明の効果を損なわない範囲内において、絶縁性微粒子及び絶縁層用バインダー以外の他の任意成分を含んでもよい。ただし、絶縁層の総質量のうち、絶縁性微粒子及び絶縁層用バインダーの総含有量は、85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

[0021] (電極活物質層)

電極活物質層11は、典型的には、電極活物質と、電極用バインダーとを含む。電極が負極である場合、電極活物質が負極活物質となり、電極活物質層11が負極活物質層となる。

負極活物質層に使用される負極活物質としては、グラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料、スズ化合物とシリコンと炭素の複合体、リチウムなどが挙げられるが、これら中では炭素材料が好ましく、グラファイトがより好ましい。負極活物質は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。

電極活物質は、特に限定されないが、その平均粒子径が0.5~50 μm であることが好ましく、1~30 μm であることがより好ましい。

電極活物質層11における電極活物質の含有量は、電極活物質層全量基準で、50~98.5質量%が好ましく、60~98質量%がより好ましい。

[0022] 電極活物質層11は、導電助剤を含有してもよい。導電助剤は、上記電極活物質よりも導電性が高い材料が使用され、具体的には、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、棒状カーボンなどの炭素材料などが挙げられる。導電助剤は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。

電極活物質層11において、導電助剤が含有される場合、導電助剤の含有量は、電極活物質層全量基準で、1~30質量%であることが好ましく、2~25質量%であることがより好ましい。

[0023] 電極活物質層11は、電極活物質、又は電極活物質及び導電助剤が電極用バインダーによって結着されて構成される。電極用バインダーの具体例としては、絶縁層用バインダーで使用可能な化合物として例示された化合物が挙げられる。電極活物質層に使用されるバインダーは、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。

電極活物質層11における電極用バインダーの含有量は、電極活物質層全量基準で、1.5~40質量%であることが好ましく、2.0~25質量%がより好ましい。

[0024] 電極用バインダーは、後述する製造方法で詳述するように、特定のバインダー（以下、「第2のバインダー」ともいう）を含むことが好ましい。第2のバインダーは、後述するように、絶縁層用組成物に含有される溶媒とのS

P値の差が大きいバインダーである。電極活物質層は、そのような第2のバインダーを含むことで、電極活物質層と絶縁層の界面を平滑にすることが可能になり、上記した界面12Aの粗さを上記範囲内にしやすくなる。

[0025] 第2のバインダーのSP値は、好ましくは30～50 MP a^{1/2}、より好ましくは32～42 MP a^{1/2}、さらに好ましくは33～39 MP a^{1/2}である。

第2のバインダーの具体例としては、ポリ（メタ）アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、及びポリビニルアルコールから選択される1種又は2種以上が挙げられる。これらの中では、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、又はカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩が好ましく、カルボキシメチルセルロース又はそのナトリウム塩がより好ましい。

[0026] また、電極用バインダーは、これら第2のバインダーに加えて、第2のバインダー以外のバインダー（「その他のバインダー」ともいう）を含有してもよい。その他のバインダーの好ましい具体例としては、スチレンブタジエンゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレートなどのアクリル樹脂が挙げられ、これらの中でもスチレンブタジエンゴムがより好ましい。上記第2のバインダーとその他のバインダーを併用することで、電極活物質、及び任意で配合される導電助剤を、電極用バインダーによって適切に保持することが可能になる。なお、その他のバインダーは、後述するように、絶縁層用組成物における溶媒とのSP値の差が小さいものである。

第2のバインダーの含有量は、電極活物質層に含まれるバインダー（すなわち、電極用バインダー）全量基準で、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましい。また、その上限値は、100質量%であるが、70質量%が好ましい。

また、その他のバインダーの含有量は、電極用バインダー全量基準で、70質量%以下が好ましく、60質量%以下が好ましい。また、その下限値は

、0質量%であるが、30質量%が好ましい。

[0027] 電極活物質層11の厚さは、特に限定されないが、電極集電体13の片面当たり10~100 μm が好ましく、20~80 μm がより好ましい。

電極活物質層11は、本発明の効果を損なわない範囲内において、電極活物質、導電助剤、及び電極用バインダー以外の他の任意成分を含んでもよい。ただし、電極活物質層の総質量のうち、電極活物質、導電助剤、及び電極用バインダーの総含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

[0028] (電極集電体)

電極が負極である場合、電極集電体13は負極集電体となる。負極集電体(電極集電体)を構成する材料としては、例えば、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル、ステンレス鋼等の導電性を有する金属が挙げられ、これらの中ではアルミニウム又は銅が好ましく、銅がより好ましい。電極集電体13は、一般的に金属箔からなり、その厚さは、特に限定されないが、1~50 μm が好ましい。

[0029] <リチウムイオン二次電池用電極の製造方法>

次に、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法の一実施形態について詳細に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法では、まず、電極活物質層を形成し、その電極活物質層の表面上に、絶縁層用組成物を塗布して絶縁層を形成する。なお、以下の説明においては、電極活物質層が負極活物質層であり、絶縁層が、絶縁層用バインダーとして第1のバインダーを含み、かつ電極活物質層が電極用バインダーとして第2のバインダーを含む場合について説明する。

[0030] (電極活物質層の形成)

電極活物質層の形成においては、まず、電極活物質(負極活物質)と、電極用バインダーとしての第2のバインダーと、溶媒とを含む電極活物質層用組成物を用意する。電極活物質層用組成物は、電極用バインダーとして第2のバインダー以外にその他のバインダーを含んでいてもよい。また、電極活

物質層用組成物は、必要に応じて配合される導電助剤などのその他成分を含んでもよい。負極活物質、第2のバインダー、その他のバインダー、導電助剤などは上記で説明したとおりである。電極活物質層用組成物は、スラリーとなる。

[0031] 電極活物質層用組成物における溶媒は、好ましくは水を使用する。水を使用することで、上記した第2のバインダーを電極活物質層用組成物中に容易に溶解できる。また、その他のバインダーは、水にエマルションの形態で配合させるとよい。

電極活物質層用組成物の固形分濃度は、好ましくは5～75質量%、より好ましくは20～65質量%である。

[0032] 電極活物質層は、上記電極活物質層用組成物を使用して公知の方法で形成すればよく、例えば、上記電極活物質層用組成物を電極集電体の上に塗布し、乾燥することによって形成することができる。

また、電極活物質層は、電極活物質層用組成物を、電極集電体以外の基材上に塗布し、乾燥することにより形成してもよい。電極集電体以外の基材としては、公知の剥離シートが挙げられる。基材の上に形成した電極活物質層は、好ましくは絶縁層を形成した後、基材から電極活物質層を剥がして電極集電体の上に転写すればよい。

電極集電体又は基材の上に形成した電極活物質層は、好ましくは加圧プレスする。加圧プレスすることで、電極密度を高めることが可能になる。加圧プレスは、ロールプレスなどにより行えばよい。

[0033] (絶縁層の形成)

絶縁層の形成に使用する絶縁層用組成物は、絶縁性微粒子と、絶縁層用バインダーとしての第1のバインダーと、溶媒とを含む。絶縁層用組成物は、絶縁層用バインダーとして第1のバインダー以外のバインダーを含んでいてもよい。また、絶縁層用組成物は、必要に応じて配合されるその他の任意成分を含んでいてもよい。絶縁性微粒子、絶縁層用バインダーなどの詳細は上記で説明したとおりである。絶縁層用組成物はスラリーとなる。

[0034] 本製造方法において、第1のバインダーは、絶縁層用組成物における溶媒とのSP値の差が $6 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下である。また、上記した第2のバインダーは、絶縁層用組成物における溶媒とのSP値との差が $10 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上である。このようにSP値を調整することで、絶縁層用組成物における溶媒は第1のバインダーに比べて第2のバインダーとの親和性が低く、絶縁層形成時に、第2のバインダーが溶媒により殆ど溶解せず、それにより、絶縁層形成後、絶縁層と電極活物質層の界面の平滑性が維持される。したがって、界面12Aの粗さが小さくなり、短絡抑制効果が高くなる。また、絶縁層用組成物を塗布するときに、第1のバインダーが溶媒に均一に溶解して塗膜の均一性が確保されるため、絶縁層の表面も平滑になりやすい。

一方で、絶縁層用組成物における溶媒と第1のバインダーのSP値の差が $6 \text{ MP a}^{1/2}$ より大きくなったり、該溶媒と第2のバインダーのSP値の差が $10 \text{ MP a}^{1/2}$ より小さくなったりすると、界面12Aの粗さが十分に小さくならなかったりして、短絡抑制効果が低くなる。

[0035] 絶縁層用組成物における溶媒と第1のバインダーのSP値の差は、界面12Aの粗さを小さくして短絡抑制効果も高くする観点から、 $5.5 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下が好ましく、 $5 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下がより好ましい。

また、絶縁層用組成物における溶媒と第1のバインダーのSP値の差は、 $1 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上が好ましく、 $2.5 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上がより好ましく、 $3.5 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上がさらに好ましい。このように、溶媒と第1のバインダーのSP値の差を一定値以上とすることで、第1のバインダーと溶媒との親和性向上による粘度低下が最低限に抑えられる。また、絶縁層の空隙率が低下することも抑制できる。

ただし、上記のように絶縁層用組成物には、第1のバインダー以外にも、絶縁層用組成物における溶媒とのSP値の差が $6 \text{ MP a}^{1/2}$ より大きいバインダーが、絶縁層用バインダーとして含有されていてもよい。

[0036] 絶縁層用組成物における溶媒と、電極活物質層に含有される第2のバインダーとのSP値の差は、これらの親和性を低くして、短絡抑制効果をより高

める観点から、 $1.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上がより好ましい。絶縁層用組成物における溶媒と、第2のバインダーとのSP値は、特に限定されないが、通常 $2.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下、好ましくは $1.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である。

なお、電極活物質層には、上記したように、第2のバインダー以外のその他のバインダーを含んでもよい。その他のバインダーは、絶縁層用組成物における溶媒とのSP値の差が $1.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満となるものである。

[0037] 絶縁層用組成物における溶媒のSP値は、好ましくは $2.0 \sim 3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ である。SP値がこの範囲内の溶媒を使用することで、第1及び第2のバインダーとのSP値の差を上記範囲内に調整しやすくなる。絶縁層用組成物における溶媒のSP値は、好ましくは $2.1 \sim 2.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 、より好ましくは $2.2 \sim 2.5 \text{ MPa}^{1/2}$ である。

また、絶縁層用組成物における溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミドから選択される1種又は2種以上が挙げられる。これらの中では、N-メチルピロリドンが特に好ましい。

[0038] 絶縁層用組成物の固形分濃度は、好ましくは $5 \sim 75$ 質量%、より好ましくは $15 \sim 50$ 質量%である。また、絶縁層用組成物の粘度は、好ましくは $1000 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $1700 \sim 2300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。粘度及び固形分粘度を上記範囲内とすることで、所定の厚さを有し、かつ界面 1.2 A の粗さが小さい絶縁層を形成しやすくなる。なお、粘度とは、B型粘度計で 60 rpm 、 25°C の条件で測定した粘度である。

[0039] 絶縁層は、絶縁層用組成物を、電極集電体の上に塗布して乾燥することによって形成することができる。絶縁層用組成物を電極活物質層の表面に塗布する方法は特に限定されず、例えば、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、バーコート法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。これらの中では、絶縁層を均一に塗布して、絶縁層を薄くしかつ上記粗さを小さくする観点から、バーコート法又

はグラビアコート法が好ましい。

また、乾燥温度は、上記溶媒を除去できれば特に限定されないが、例えば40～120℃、好ましくは50～90℃である。また、乾燥時間は、特に限定されないが、例えば、30秒～10分間である。

[0040] 以上の説明では、本発明のリチウムイオン二次電池用電極が負極である場合の例を説明したが、リチウムイオン二次電池用電極は正極であってもよい。正極である場合、電極活物質層は、正極活物質層となり、電極活物質が正極活物質となる。

正極活物質としては、金属酸リチウム化合物が挙げられる。金属酸リチウム化合物としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等が例示できる。また、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などであってもよい。さらに、リチウム以外の金属を複数使用したものでもよく、三元系と呼ばれるNCM (ニッケルコバルトマンガン) 系酸化物、NCA (ニッケルコバルトアルミニウム系) 系酸化物などを使用してもよい。

また、電極集電体は正極集電体となる。正極集電体となる材料は、上記負極集電体に使用される化合物と同様であるが、好ましくはアルミニウム又は銅、より好ましくはアルミニウムが使用される。

リチウムイオン二次電池用電極が正極である場合のその他の構成は、負極である場合と同様であるのでその他の構成の説明は省略する。

[0041] <リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記した絶縁層を有するリチウムイオン二次電池用電極を有する。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、互いに対向するように配置された正極、及び負極を備え、負極及び正極の少なくとも一方の電極が、上記した絶縁層を有するリチウムイオン二次電池用電極となる。このリチウムイオン二次電池用電極 (負極又は正極) においては、他方の電極 (正極又は負極) に対向する面に絶縁層が設けられるとよい。

[0042] 本発明のリチウムイオン二次電池は、好ましくは正極及び負極の間に配置されるセパレータをさらに備える。セパレータが設けられることで、正極及び負極の間の短絡がより一層効果的に防止される。また、セパレータは、後述する電解質を保持してもよい。正極又は負極に設けられる絶縁層は、セパレータに接触していてもよいし、接触していなくてもよいが、接触することが好ましい。

セパレータとしては、多孔性の高分子膜、不織布、ガラスファイバー等が挙げられ、これらの中では多孔性の高分子膜が好ましい。多孔性の高分子膜としては、オレフィン系多孔質フィルムが例示される。セパレータは、リチウムイオン二次電池駆動時の発熱により加熱されて熱収縮などすることがあるが、そのような熱収縮時でも、上記絶縁層が設けられることで短絡が抑制しやすくなる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池では、セパレータが省略されてもよい。セパレータが省略されても、負極又は正極の少なくともいずれか一方に設けられた絶縁層により、負極と正極の間の絶縁性が確保されるとよい。

[0043] リチウムイオン二次電池は、負極、正極がそれぞれ複数積層された多層構造であってもよい。この場合、負極及び正極は、積層方向に沿って交互に設けられればよい。また、セパレータが使用される場合、セパレータは各負極と各正極の間に配置されればよい。

リチウムイオン二次電池において、上記した負極及び正極、又は負極、正極、及びセパレータは、バッテリーセル内に収納される。バッテリーセルは、角型、円筒型、ラミネート型などのいずれでもよい。

[0044] リチウムイオン二次電池は、電解質を備える。電解質は特に限定されず、リチウムイオン二次電池で使用される公知の電解質を使用すればよい。電解質としては例えば電解液を使用する。

電解液としては、有機溶媒と、電解質塩を含む電解液が例示できる。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホ

キシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトロヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテートなどの極性溶媒、又はこれら溶媒の2種類以上の混合物が挙げられる。電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 、リチウムビスオキサレートボラート($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)等のリチウムを含む塩が挙げられる。また、有機酸リチウム塩-三フッ化ホウ素錯体、 LiBH_4 等の錯体水素化物等の錯体が挙げられる。これらの塩又は錯体は、1種単独で使用してもよいが、2種以上の混合物であってもよい。

また、電解質は、上記電解液に更に高分子化合物を含むゲル状電解質であってもよい。高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸メチル等のポリアクリル系ポリマーが挙げられる。なお、ゲル状電解質は、セパレータとして使用されてもよい。

電解質は、負極及び正極間に配置されればよく、例えば、電解質は、上記した負極及び正極、又は負極、正極、及びセパレータが内部に収納されたバッテリーセル内に充填される。また、電解質は、例えば、負極又は正極上に塗布されて負極及び正極間に配置されてもよい。

実施例

[0045] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0046] 得られたリチウムイオン二次電池用電極は、以下の評価方法により評価した。

(短絡抑制効果)

実施例、比較例で作製したセルを8 A、4. 2 Vの定電流の後、0. 8 Aの電流値となるまで定電圧充電で充電を行った。その後温度制御可能な恒温

槽に入れ、130℃に設定した。130℃に到達後は1時間放置した。この間のセルの電圧、表面温度、及び外観変化を測定し、以下に分類して評価した。

A：表面温度が140℃以下で、短絡による発熱が殆どなかった。

B：表面温度が140℃より高くなるように発熱したが、電解液の漏液がなく、またパウチセルも開封されなかった。

C：電解液の漏液があり、または、パウチセルが開封された。

D：発煙、または発火があった。

[0047] (サイクル特性)

実施例、比較例で作製したセルを、以下の条件で充放電を繰り返した。

充電：8 A、4.2 Vの定電流の後、0.8 Aの電流値となるまで定電圧充電

放電：8 Aの定電流、3.0 Vの終止条件で放電

繰り返し数：3000回

3000回の充放電の後の放電容量を1回目の放電容量の値で除した割合を容量維持率とし、以下のように評価した。

A：80% ≤ 容量維持率

B：70% ≤ 容量維持率 < 80%

C：60% ≤ 容量維持率 < 70%

D：容量維持率 < 60%

[0048] 得られたリチウムイオン二次電池用電極の物性は、以下の測定方法により測定した。

(粗さ)

絶縁層が形成されたリチウムイオン二次電池用電極の断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で1500倍に観察し、およそ幅方向に80 μm幅×60 μm厚みの画像を得た。得られた画像において、絶縁層との界面に存在する電極活物質層のうち、絶縁層側に突出している点を任意に5点選び、電極集電体からの距離を測定した。同様にして電極活物質層が内部にくぼんでいる点

を任意に5点選び、電極集電体からの距離を測定した。距離の測定は、画像解析ソフト「Image J」を使用し、線分の測長モードにて測定した。絶縁層側に突出している5点の平均距離から、電極活物質層内部にくぼんでいる5点の平均距離を差し引いたものを粗さとする。

[0049] (絶縁層の厚さ)

絶縁層の厚さは、絶縁層の塗布量と空隙率から計算して算出する。実施例、比較例によって得られた絶縁層形成前の電極と、絶縁層形成後の電極を用意した。絶縁層形成前後の電極を5 cm × 5 cmの大きさに切り出し、天秤を使用して重量を測定した。その後、下記計算によって、塗布量を計算した。

塗布量 [g/m²] = (絶縁層形成後の電極重量 [g] - 絶縁層形成前の電極重量 [g]) ÷ (25 / 10000 [m²])

別途、空隙率測定において絶縁層の密度を算出した値を用い、下記の式によって厚みを計算した。

$$\text{厚み} [\mu\text{m}] = \text{絶縁層塗布量} [\text{g}/\text{m}^2] \div \text{密度} [\text{g}/\text{cm}^3]$$

(電極活物質層の厚さ)

電極活物質層の厚さは、株式会社ニコン製「MF-101」を使用して、実施例によって作成した電極の厚みを測定した。

[0050] (空隙率)

厚さ15 μmのアルミニウム箔上に、厚さ4 μmになるように塗工した以外は、各実施例、比較例と同様の条件で絶縁層用組成物を塗工し乾燥して、絶縁層つきアルミ箔を得た。厚み計（商品名「デジマイクロ MF-501」、株式会社ニコン製）で厚みを測定し絶縁層の厚みを算出した。

100 cm²の大きさに切り出した絶縁層つきアルミ箔の重量を測定し、同面積のアルミ箔の重量を引くことで絶縁層の単位面積当たりの重量を算出した。絶縁層の単位面積当たりの重量を絶縁層の厚みで除することで、絶縁層の密度を算出し、下記の計算式により、空隙率を得た。

$$\text{空隙率} [\%] = 100 - (\text{絶縁層の密度}) \div (\text{絶縁層材料の材料比重}) \times 1$$

00

[0051] [実施例1]

(正極の作製)

正極活物質としてNCA系酸化物(平均粒子径 $10\mu\text{m}$)を100質量部と、導電助剤としてアセチレンブラックを2質量部と、電極用バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF, SP値: $19.1\text{MPa}^{1/2}$)2質量部と、溶媒としてのN-メチルピロリドン(NMP, SP値: $23.1\text{MPa}^{1/2}$)とを混合し、固形分濃度60質量%に調整した正極活物質層用スラリーを得た。この正極活物質層用スラリーを、正極集電体としての厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、予備乾燥後、 120°C で真空乾燥した。その後、両面に正極活物質層用スラリーを塗布した正極集電体を、 400kN/m の線圧でローラにより加圧プレスし、更に電極寸法の $100\text{mm}\times 200\text{mm}$ 角に打ち抜いて、両面に正極活物質層を有する正極とした。該寸法のうち、正極活物質が塗布された面積は $100\text{mm}\times 180\text{mm}$ であった。なお、両面に形成された正極活物質層の厚さは、片面あたり $50\mu\text{m}$ であった。

[0052] (負極の作製)

負極活物質としてグラファイト(平均粒子径 $10\mu\text{m}$)100質量部と、第2のバインダーとしてカルボキシメチルセルロース(CMC, SP値: $35.3\text{MPa}^{1/2}$)のナトリウム塩を1.5質量部と、その他のバインダーとしてスチレンブタジエンゴム(SBR, SP値: $19.1\text{MPa}^{1/2}$)1.5質量部と、溶媒として水とを混合し、固形分50質量%に調整した負極活物質層用スラリーを得た。この負極活物質層用スラリーを、負極集電体としての厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布して 100°C で真空乾燥した。その後、両面に負極活物質層用スラリーを塗布した負極集電体を、 300kN/m の線圧でローラにより加圧プレスし、更に電極寸法の $110\text{mm}\times 210\text{mm}$ 角に打ち抜いて、両面に負極活物質層を有する負極とした。該寸法のうち、負極活物質が塗布された面積は $110\text{mm}\times 190\text{mm}$ であった。なお、両

面に形成された負極活物質層の厚さは、片面あたり50 μ mであった。

[0053] (電解液の調製)

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を3 : 7の体積比 (EC : DEC) で混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解して、電解液を調製した。

[0054] (絶縁層の形成)

ポリフッ化ビニリデン溶液 (株式会社クレハ製、製品名 : L # 1710、10質量%溶液、溶媒 : NMP) に、絶縁性微粒子としてアルミナ粒子 (日本軽金属株式会社製、製品名 : AHP200、平均粒子径0.4 μ m) を、中程度の剪断力を加えながら、固形分基準で、アルミナ粒子100質量部、ポリフッ化ビニリデン (第1のバインダー、SP値 : 19.1MPa^{1/2}) 22質量部となるように混合して分散させてスラリーを得た。

このスラリーにNMP (SP値 : 23.1MPa^{1/2}) を、固形分濃度が30質量%となるようにさらに加え、攪拌機で30分間穏やかに攪拌し、絶縁層用スラリーを得た。絶縁層用スラリーの粘度は2000mPa \cdot sであった。なお、粘度は、B型粘度計で60rpm、25 $^{\circ}$ Cの条件で測定したものである。

絶縁層用スラリーを、バーコーターで、負極の各負極活物質層の表面に塗布し、その塗膜を60 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥することによって、各負極活物質層の表面に絶縁層を形成し、次いで反対側を同様に塗工し両面に絶縁層を有する負極を得た。

[0055] (電池の製造)

上記で得た絶縁層を有する負極10枚と、正極9枚と、セパレータ18枚を積層して積層体を得た。ここで、負極と正極は交互に配置して、各負極と正極の間にセパレータを配置した。また、セパレータとしては、ポリエチレン製多孔質フィルムを用いた。

各正極の正極集電体の露出部の端部を纏めて超音波融着で接合するとともに、外部に突出する端子用タブを接合した。同様に、各負極の負極集電体の

露出部の端部を纏めて超音波融着で接合するとともに、外部に突出する端子用タブを接合した。

次いで、アルミラミネートフィルムで上記積層体を挟み、端子用タブを外部に突出させ、三辺をラミネート加工によって封止した。封止せずに残した一辺から、上記で得た電解液を注入し、真空封止することによってラミネート型のセルを製造した。

[0056] [実施例 2]

負極上に形成する絶縁層の厚さを $6 \mu\text{m}$ にした以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0057] [実施例 3]

絶縁層用スラリーの配合において、使用するアルミナを「AHP200」（製品名、日本軽金属株式会社製、平均粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ ）50 質量部、「AKP-3000」（製品名、住友化学株式会社製、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ ）50 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。なお、絶縁層用スラリーの粘度は $2200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0058] [実施例 4]

負極の作製において、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の代わりに、ヒドロキシエチルセルロース（HEC、SP 値： $35.6 \text{ MPa}^{1/2}$ ）を使用した点を除いて実施例 1 と同様に実施した。

[0059] [実施例 5]

第 1 のバインダーをポリメタクリル酸メチル（PMMA、SP 値： $21.1 \text{ MPa}^{1/2}$ ）に変更し、固形分基準で、アルミナ粒子 100 質量部、ポリメタクリル酸メチル 22 質量部となり、かつ固形分濃度 30 質量%となるように、NMP を溶媒として含有するように調整して得た絶縁層用スラリーを使用した点以外は、実施例 1 と同様に実施した。絶縁層用スラリーの粘度は $1800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0060] [実施例 6]

絶縁層用スラリーの作製において、溶媒をジメチルアセトアミド（DMA

C, SP値: $22.1 \text{ MPa}^{1/2}$)に変更し、固形分基準で、アルミナ粒子100質量部、ポリフッ化ビニリデン22質量部となり、かつ固形分濃度30質量%となるように絶縁層用スラリーを調整した。絶縁層用スラリーの粘度は $1900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0061] [実施例7]

絶縁層用スラリー作成において、アルミナの代わりにベーマイト（平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ ）を使用した点を除いて実施例1と同様に実施した。絶縁層用スラリーの粘度は $1900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0062] [比較例1]

負極活物質層の作製及び絶縁層の作製を以下のように変更した点を除いて、実施例1と同様に実施した。

（負極活物質層の作製）

グラファイト（平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ ）、ポリフッ化ビニリデン溶液（株式会社クレハ製、製品名：L#1710、10質量%溶液、溶媒：NMP）、及びNMPを、固形分基準でグラファイト100質量部、ポリフッ化ビニリデン1.5質量部となり、固形分濃度が50質量%になるように混合して、負極活物質層用スラリーを得た。このスラリーを負極集電体としての厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布して、 130°C で真空乾燥した。次いで、 300 kN/m の線圧でローラにより加圧プレスし、更に電極寸法の $110 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ 角に打ち抜いて、両面に負極活物質層を有する負極を得た。該寸法のうち、負極活物質が塗布された面積は $110 \text{ mm} \times 190 \text{ mm}$ であった。なお、両面に形成された負極活物質層の厚さは、片面あたり $50 \mu\text{m}$ であった。

[0063] （絶縁層の形成）

ポリフッ化ビニリデン溶液（株式会社クレハ製、製品名：L#1710、10質量%溶液、溶媒：NMP）に、絶縁性微粒子としてアルミナ粒子を2種（AHP200（製品名、日本軽金属株式会社製、平均粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ ）と、C500（製品名、日本軽金属株式会社製、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ ））5

0質量部ずつとなるように加えて、中程度の剪断力を加えながら、固形分基準でアルミナ100質量部に対して、ポリフッ化ビニリデン22質量部となるよう混合して分散させてスラリーを得た。

このスラリーにNMPを、固形分濃度が30質量%となるようにさらに加え、攪拌機で30分間穏やかに攪拌した後、さらに容器内にジルコニアビーズを入れ自転公転ミキサーにて攪拌し、絶縁層用スラリーを得た。その後、実施例1と同様に各負極活物質層の表面に絶縁層を形成し、両面に絶縁層を有する負極を得た。

[0064] [比較例2]

負極の両表面の代わりに、正極の両表面に絶縁層を形成した点を除いて実施例1と同様に実施した。

[0065] [比較例3]

負極活物質層の作製を以下のように変更した点を除いて、実施例1と同様に実施した。

(負極活物質層の作製)

グラファイト(平均粒子径 $10\mu\text{m}$)、ポリフッ化ビニリデン溶液(株式会社クレハ製、製品名:L#1710、10質量%溶液、溶媒:NMP)、及びNMPを、固形分基準でグラファイト100質量部、ポリフッ化ビニリデン1.5質量部となり、固形分濃度が50質量%になるように混合して、負極活物質層用スラリーを得た。このスラリーを厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布して、 130°C で真空乾燥した。次いで、 300kN/m の線圧でローラにより加圧プレスし、更に電極寸法の $110\text{mm}\times 210\text{mm}$ 角に打ち抜いて、両面に負極活物質層を有する負極を得た。該寸法のうち、負極活物質が塗布された面積は $110\text{mm}\times 190\text{mm}$ であった。なお、両面に形成された負極活物質層の厚さは、片面あたり $50\mu\text{m}$ であった。

[0066]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
絶縁層	種類	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	ペーマイト	アルミナ	アルミナ	アルミナ
	D50(μm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
	質量部	100	100	50	100	100	100	50	100	100
	種類			アルミナ				アルミナ		
	D50(μm)			0.3				1		
	質量部			50				50		
	種類	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PMMA	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF
	SP値($\sqrt{\text{MPa}}$)	19.1	19.1	19.1	19.1	21.1	19.1	19.1	19.1	19.1
	質量部	22	30	22	22	22	22	22	22	22
	種類	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	DMAC	NMP	NMP	NMP
SP値($\sqrt{\text{MPa}}$)	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	22.1	23.1	23.1	23.1	
SP値差($\sqrt{\text{MPa}}$)	4	4	4	4	2	3	4	4	4	
物性値	第1のバインダー vs 絶縁層用溶媒	4	6	4	4	4	4	4	4	4
	厚み(μm)	4	6	4	4	4	4	4	4	4
	粗さ(μm)	1	0.5	0.8	0.9	0.8	0.9	1	3	2.5
	空隙率(%)	78	79	60	78	55	65	78	45	78
	種類	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト
電極活物質層	活物質	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト	クラフト
	第2のバインダー	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	PVdF	PVdF	PVdF
	SP値($\sqrt{\text{MPa}}$)	35.3	35.3	35.3	35.6	35.3	35.3	19.1	19.1	19.1
	種類	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	なし	なし	なし
	SP値($\sqrt{\text{MPa}}$)	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	なし	なし	なし
評価結果	溶媒	水	水	水	水	水	水	NMP	NMP	NMP
	第2のバインダー vs 絶縁層溶媒	12.2	12.2	12.2	12.5	12.2	13.2	4	4	4
評価結果	短絡抑制	A	A	A	A	A	A	D	D	D
	サイクル特性	A	A	B	A	C	B	D	A	A

[0067] 以上の実施例 1～7 に示すように、絶縁層と電極活物質層の界面の粗さを $2\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、短絡抑制効果が優れていた。それに対して、比較例 1～3 では、界面の粗さが $2\ \mu\text{m}$ より大きいため、短絡抑制効果が不十分であった。

符号の説明

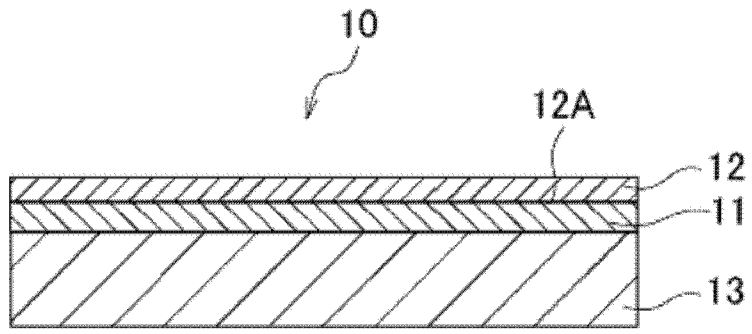
- [0068] 1 0 リチウムイオン二次電池用電極
1 1 電極活物質層
1 2 絶縁層
1 2 A 絶縁層の界面
1 3 電極集電体

請求の範囲

- [請求項1] 電極活物質層と、前記電極活物質層の表面上に設けられる絶縁層とを備え、
前記絶縁層が、絶縁性微粒子と、絶縁層用バインダーとを含み、
前記絶縁層と前記電極活物質層の界面が、走査型電子顕微鏡により観察して算出した粗さが $2\ \mu\text{m}$ 以下であるリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項2] 前記絶縁層の厚さが $1\sim 10\ \mu\text{m}$ である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項3] 前記絶縁層が多孔質構造を有する請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項4] 前記絶縁層用バインダーが、ポリフッ化ビニリデン、アクリル樹脂、及びアクリロニトリル・ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種である第1のバインダーを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項5] 前記電極活物質層が、負極活物質層である請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項6] 前記電極活物質層が、電極活物質と、電極用バインダーとを含む請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項7] 前記電極用バインダーが、ポリ(メタ)アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、及びポリビニルアルコールからなる群から選択される少なくとも1種である第2のバインダーを含む、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項8] 前記絶縁層の空隙率が、 $50\sim 90\%$ である請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極を備えるリチウムイオン二次電池。

- [請求項10] 互いに対向するように配置された正極、及び負極を備えるリチウムイオン二次電池であって、前記正極及び負極の少なくとも一方の電極が、他方の電極に対向する面に前記絶縁層が設けられた、前記リチウムイオン二次電池用電極である請求項9に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項11] 前記正極、及び負極の間に配置されるセパレータをさらに備える請求項10に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項12] 電極活物質層の表面上に、絶縁層用組成物を塗布して絶縁層を形成する工程を備えるリチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、
- 前記絶縁層用組成物が、絶縁性微粒子と絶縁層用バインダーと溶媒とを含み、
- 前記電極活物質層が、電極活物質と電極用バインダーとを含み、
- 前記絶縁層用バインダーが、前記溶媒とのSP値の差が $6 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下である第1のバインダーを含み、かつ前記電極用バインダーが、前記溶媒とのSP値の差が $10 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上である第2のバインダーを含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項13] 前記溶媒のSP値が $20 \sim 30 \text{ MP a}^{1/2}$ であり、前記第1のバインダーのSP値が $15 \sim 25 \text{ MP a}^{1/2}$ であり、かつ前記第2のバインダーのSP値が $30 \sim 50 \text{ MP a}^{1/2}$ である請求項12に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項14] 前記溶媒が、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1種である請求項12又は13に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/003891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/139 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i,
 H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/058 (2010.01) i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/058

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2016/052648 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 07 April 2016, claims, paragraphs [0062]-[0076] & US 2017/0214037 A1 claims, paragraphs [0098]-[0122] & CN 106716684 A	1-7, 9-11 8
X	JP 2018-4336 A (NEC CORP.) 11 January 2018, claims, paragraphs [0156], [0174]-[0175] (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 April 2019 (09.04.2019)	Date of mailing of the international search report 23 April 2019 (23.04.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/003891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-113966 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 20 May 2010, claims, paragraphs [0019]-[0021], [0026], [0041]-[0044] & US 2011/0206977 A1 claims, paragraphs [0032]-[0035], [0040], [0058]-[0063] & WO 2010/053157 A1 & CN 102210043 A & KR 10-2011-0081286 A	1-7, 9-14 8
X Y	JP 2009-54455 A (SONY CORP.) 12 March 2009, claims, paragraphs [0051], [0070]-[0073] & US 8927155 B2 column 9, lines 57-67, column 13, line 21 to column 14, line 15 & CN 101378135 A & KR 10-2009-0023196 A	1-7, 9-14 8
X Y	JP 2013-16456 A (SONY CORP.) 24 January 2013, claims, paragraphs [0321]-[0323] & US 2012/0316716 A1 claims, paragraphs [0363]-[0365] & CN 102820483 A	1-7, 9-14 8
X Y	WO 2014/054355 A1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 10 April 2014, claims, paragraphs [0133], [0147] (Family: none)	1-7, 9-14 8
X Y	WO 2017/061064 A1 (SONY CORP.) 13 April 2017, claims, paragraphs [0191]-[0194], [0259] & US 2018/0226675 A1 claims, paragraphs [0203]-[0206], [0263] & JP 2017-73318 A & EP 3352282 A1 & KR 10-2018-0049046 A & CN 108140890 A	1-7, 9-14 8
X Y	JP 2015-69783 A (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP.) 13 April 2015, claim 12, paragraphs [0051]-[0066], [0107]-[0122] (Family: none)	1, 3-6, 9-10 2, 7-8, 11
Y	JP 2014-11019 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 20 January 2014, paragraph [0089] (Family: none)	2
Y	JP 2014-13778 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 23 January 2014, paragraph [0044] (Family: none)	7
Y	JP 2017-195129 A (NGK INSULATORS, LTD.) 26 October 2017, claim 9, paragraph [0019] (Family: none)	8
Y	JP 2016-181324 A (HITACHI MAXELL LTD.) 13 October 2016, claims & WO 2015/022862 A1	11
P, X	WO 2018/155207 A1 (NEC CORP.) 30 August 2018, claims, paragraphs [0092], [0099], [0122], [0138]-[0141] (Family: none)	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/058</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019年											
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p>												
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X Y	WO 2016/052648 A1（株式会社GSユアサ）2016.04.07, 請求の範囲、段落0062-0076 & US 2017/0214037 A1 特許請求の範囲、段落0098-0122 & CN 106716684 A	1-7,9-14 8										
X	JP 2018-4336 A（日本電気株式会社）2018.01.11, 特許請求の範囲、段落0156、0174-0175（ファミリーなし）	1-14										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">09.04.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">23.04.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;">特許庁審査官（権限のある職員）</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 X</td> <td style="width:30%; text-align: center;">2930</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">前田 寛之</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3477</td> </tr> </table>		特許庁審査官（権限のある職員）	4 X	2930	前田 寛之			電話番号 03-3581-1101 内線	3477	
特許庁審査官（権限のある職員）	4 X	2930										
前田 寛之												
電話番号 03-3581-1101 内線	3477											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-113966 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 05. 20, 特許請求の範囲、段落 0019-0021、0026、0041-0044 & US 2011/0206977 A1 特許請求の範囲、段落 0032-0035、0040、0058-0063 & WO 2010/053157 A1 & CN 102210043 A & KR 10-2011-0081286 A	1-7, 9-14 8
X Y	JP 2009-54455 A (ソニー株式会社) 2009. 03. 12, 特許請求の範囲、段落 0051、0070-0073 & US 8927155 B2 第 9 欄第 57-67 行、第 13 欄第 21 行-第 14 欄第 15 行 & CN 101378135 A & KR 10-2009-0023196 A	1-7, 9-14 8
X Y	JP 2013-16456 A (ソニー株式会社) 2013. 01. 24, 特許請求の範囲、段落 0321-0323 & US 2012/0316716 A1 特許請求の範囲、段落 0363-0365 & CN 102820483 A	1-7, 9-14 8
X Y	WO 2014/054355 A1 (日立マクセル株式会社) 2014. 04. 10, 請求の範囲、段落 0133、0147 (ファミリーなし)	1-7, 9-14 8
X Y	WO 2017/061064 A1 (ソニー株式会社) 2017. 04. 13, 請求の範囲、段落 0191-0194、0259 & US 2018/0226675 A1 特許請求の範囲、段落 0203-0206、0263 & JP 2017-73318 A & EP 3352282 A1 & KR 10-2018-0049046 A & CN 108140890 A	1-7, 9-14 8
X Y	JP 2015-69783 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2015. 04. 13, 請求項 12、段落 0051-0066、0107-0122 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-10 2, 7-8, 11
Y	JP 2014-11019 A (日本ゼオン株式会社) 2014. 01. 20, 段落 0089 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2014-13778 A (三洋電機株式会社) 2014. 01. 23, 段落 0044 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2017-195129 A (日本碍子株式会社) 2017. 10. 26, 請求項 9、段落 0019 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2016-181324 A (日立マクセル株式会社) 2016. 10. 13, 特許請求の範囲 & WO 2015/022862 A1	11
P, X	WO 2018/155207 A1 (日本電気株式会社) 2018. 08. 30, 請求の範囲、段落 0092、0099、0122、0138-0141 (ファミリーなし)	1-14