

(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2008-181726
(P2008-181726A)

(43) 公開日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1M 10/40 (2006.01)	HO 1M 10/40	Z 5H029
HO 1M 4/04 (2006.01)	HO 1M 4/04	A 5H050

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-13323 (P2007-13323)
(22) 出願日 平成19年1月24日 (2007.1.24)

(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
(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 武野 光弘
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(72) 発明者 佐野 秀樹
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

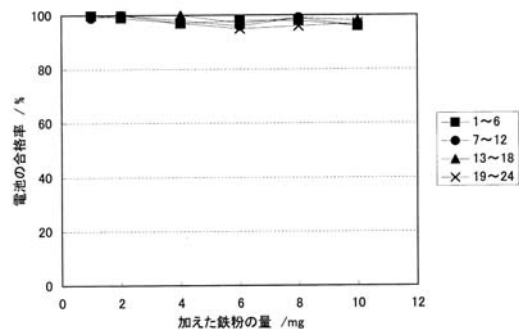
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】測定上の誤差や異物が非磁性であっても電池特性に影響の無い非水電解質二次電池を提供し、さらに不純物による生産歩留まりの低下を可能な限り抑制する。

【解決手段】電極合剤から非水電解質二次電池用電極を製造する電極製造工程がある非水電解質二次電池の製造方法において、前記電極合剤中に存在する金属からなる不純物を酸化してイオン化するイオン化工程を少なくとも含む特徴とする非水電解質二次電池の製造方法を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極合剤から非水電解質二次電池用電極を製造する電極製造工程がある非水電解質二次電池の製造方法において、前記電極合剤中に存在する金属からなる不純物を酸化してイオン化するイオン化工程を少なくとも含む特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 2】

前記イオン化工程は、活物質と導電剤、結着剤と溶媒からなる電極合剤スラリーに対して酸化剤を投入し、金属からなる不純物を化学的に酸化してイオン化する工程である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 3】

前記酸化剤は、酸素、オゾン、無機過酸化物または有機過酸化物の少なくとも一つである請求項 2 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記イオン化工程は、活物質と導電剤、結着剤と溶媒からなる電極合剤スラリーに対して陽極と陰極からなる電極を投入し、通電することによって、金属からなる不純物を電気化学的に酸化してイオン化する工程である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法で製造された非水電解質二次電池。

【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およびその製造方法に関し、特にその製造工程中に用いられる電極合剤の好適な処理に関する。

【背景技術】**【0002】**

非水電解質二次電池は、コバルト酸リチウムといったリチウム含有複合酸化物を正極活物質に、黒鉛材料を負極活物質に用い極板間を電子的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータが介在させ、電解液を電極間に満たしている。非水電解質二次電池のセパレータとしては、現在、主にポリエチレン樹脂からなる微多孔性シートが使われている。

【0003】

しかしながら、電池の製造工程においては、生産設備に用いられる機械設備の摩擦から望まない不純物が多少なりとも混入する可能性がある。正極に金属状態の不純物が混入すると、正極の高い電位で金属がイオン化され電解液中にて溶解する。さらに電池を充放電することによって金属として負極に析出する。

【0004】

ここで負極に析出する金属は、その量がある一定以上の量になると、いわゆるデンドライド状に負極から成長し、セパレータ内を経て正極に至り、正極と負極の間で短絡を生じることから電池の電圧や容量の低下がもたらされる。このため、電池材料や、その製造工程は不純物を可能な限り排除できるクリーンな環境が必須である。しかしながら前述の通り、機械設備の摩擦による不純物発生は排除できず、その混入不純物を検出する方法が求められている。

【0005】

たとえば、正極材料をスラリーにし、その中に含まれる金属からなる不純物を磁石を用いて検出する方法が提案されている（特許文献 1 参照）。

【0006】

また、磁気インピーダンス効果により磁気乱れを検出する装置を用いて、薄層にしたリチウム二次電池用電極材料中の磁気乱れを発生させる不純物の有無を検出する方法が提案されている（特許文献 2 参照）。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2002-358952号公報

【特許文献2】特開2005-183142号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1の提案においては、正極材料をスラリーにし、その中に含まれる金属不純物を磁石を用いて検出するため、製造する電池材料の抜き取り検査になり、ステンレス合金由来などの磁化率の低い金属種の検出は困難である。

【0008】

また、特許文献2の提案においては、電池電極の磁気インピーダンスを測定し、その磁気インピーダンスが不純物によって乱れる現象を捉えるものである。しかしながら、電池の電極材料はある分布を持った粒子を集合体にしたものであり、また活物質が反磁性体である場合には、インピーダンスが極めて小さな値となることから、地磁気のゆらぎの影響を完全に排除することは難しく、また測定装置近傍の磁性体や、電源によって発生する磁場の乱れを検出し、測定する上での誤差となりうる。

【0009】

本発明は、上記課題を解決し、測定上の誤差や異物が非磁性であっても電池特性に影響の無い非水電解質二次電池を提供し、さらに不純物による生産歩留まりの低下を可能な限り抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、電極合剤中に存在する金属からなる不純物を酸化してイオン化するイオン化工程を少なくとも含むことにより、結果として電池特性上問題となりうる金属異物を製造工程で電池特性に影響の無い水準まで拡散させることを提案するものである。

【0011】

本発明では、イオン化工程において、不純物を酸化するためには化学的または電気化学的方法を提案するが、いずれの酸化反応にも磁性は関係ないために測定上の誤差や異物が非磁性であっても課題にはなりえない。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、非水電解質二次電池用電極材料中の金属からなる不純物をスラリーの工程において電池特性に影響の無い水準まで拡散させることが可能になり、不純物による生産歩留まりの低下を可能な限り抑制することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0014】

本発明は、非水電解質二次電池の電極板中、とりわけ正極にとって好ましくない金属からなる異物を除去する手段として、電極材料の製造工程であるスラリーの段階において、酸化剤の投入、もしくは電極を用いて通電することによって、金属からなる不純物を酸化してイオン化し、スラリー内に拡散させるものである。

【0015】

本発明による金属異物の除去方法としてのイオン化工程は、物質と導電剤、結着剤と溶媒からなる電極合剤スラリーに対して酸化剤を投入し、金属からなる不純物を化学的に酸化してイオン化する工程である。

【0016】

スラリーに対して望ましくない金属不純物を拡散させる事を目的とする。即ち酸化数がゼロである金属状態から酸化数が1以上のイオンへ変化させる事を目的とする。金属種のままで電極に存在すると電位が貴になった際に酸化されて溶解し、電気泳動で負極へ移動

10

20

30

40

50

する。この際特にリチウムイオン電池では4V程度と電圧が高い為酸化されてイオン化した異物が電解液に拡散する前に負極へ到達し集中的にデンドライドとして析出、成長したデンドライドが正極へ到達することによって自己放電が生じる。

【0017】

そこで、あらかじめ正極を電極として成す前に酸化してイオン化することを提案するものである。イオン化することによって、スラリーに金属イオン種は溶解する。ここで溶解したイオンは濃度勾配によって拡散されることになる。一度拡散することにより、金属不純物由来のイオンは極めて低濃度になり電極電位が貴になって溶解しても局所的に析出しないためデンドライド自体が生成しない。

【0018】

また、その酸化剤として、酸素、オゾン、無機過酸化物、有機過酸化物の少なくとも一つ以上の物質を酸化剤としてもちいるものである。

【0019】

酸化剤としての酸素は、電極合剤スラリーに対してバブリングすることによって効果を発揮することができる。ここで酸素は大気中に約20%含まれ、また残る窒素不活性ガスであることから、実質的に空気を電極合剤スラリーに対してバブリングしながら攪拌し、金属からなる異物を酸化してイオン化、拡散することによって電極合剤から低減することが可能となる。当然、純酸素ガスや、大気に酸素ガスを混合したガスを用いる事も可能である。

【0020】

また、オゾンは酸素から製造され、酸素より高い酸化能力を有することからペーストに対する気体の酸化剤として使用することができる。また酸素とオゾンの混合気体も使用することが可能である。

【0021】

また、スラリーは、攪拌することにより酸化された金属イオンが拡散する現象を効率良く進行させることができる。したがって、酸素ガスをバブリングしながら攪拌させる工程とする事がより望ましい。

【0022】

また、酸化剤として、有機過酸化物、無機過酸化物を用いることも可能である。有機過酸化物としては、tert-ブチルヒドロペルオキシドや、tert-ヘキシルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどの三級ヒドロペルオキシド種や、過酢酸、過ギ酸、ケトンパーオキシド、などの有機過酸化物を用いる事ができる。これらは単独では爆発性などの危険性を伴うが、電極合剤スラリーに対して0.1%程度の少量を添加するだけでよいので、希釈され安全に使用することが可能である。有機過酸化物なら何でも使用できるが、分解後に電極に残留しないことが望ましく、スラリーの乾燥工程において、分解性生物が揮発しやすいで低分子量の過酢酸やtert-ブチルヒドロペルオキシドなどが望ましい。

【0023】

無機過酸化物としては、過炭酸ナトリウムや、過酸化水素、過塩素酸ナトリウムなどが用いることができるが、過酸化水素は、分解後酸素と水に分解することから、本発明に示す酸化剤として環境面でもコスト面でもより望ましい。また、過酸化水素と、前述の酢酸などから、スラリー系中で過酢酸を発生させることもできる。

【0024】

次に、金属異物の除去方法としての他のイオン化工程は、活物質と導電剤、結着剤と溶媒からなる電極合剤スラリーに対して陽極と陰極からなる電極を投入し、通電することによって、金属からなる不純物を電気化学的に酸化してイオン化する工程である。これは、いわゆる電解酸化を応用して成したものである。

【0025】

これは電極合剤スラリーに対して、陽極と陰極からなる電極を投入して電圧を印加、通電を行う。この際、スラリーに用いる溶媒が分解する電位よりもわずかに低い電位が望ま

10

20

30

40

50

しい。これは、溶媒が分解してしまうと、溶媒の固形分率が変化してしまう可能性があるからである。具体的には、水を溶媒としてスラリーと成した場合は1.5V以下が望ましく、N-メチルピロリジノンなどの有機溶媒を用いた場合では、3.0V以下が望ましい。

【0026】

本発明の目的は、スラリーに投入した陽極で異物である金属が電極に接触して金属と電子が授受されイオン化する事が狙いであるが、必ずしも陽極に金属が接触する必要は無い。

【0027】

これは、電極合剤スラリーに導電材が含まれることからスラリー内で導電ネットワークが形成され、陽極近傍の金属異物はこの導電ネットワークを通じて電子を授受されることによってイオン化される。先に述べたように電極近傍で生成したイオンの拡散を目的として攪拌することがより望ましい。

10

【0028】

次に、スラリーに投入する電極に関して述べる。陰極に関してはスラリー中で安定な材料であれば金属や、炭素材料など良導体であれば何でも使用できる。スラリーを保持するための金属容器や金属配管などを電極として利用することも好都合である。

【0029】

陽極に関しては、耐酸化性の高い電極を使用する必要があるが、白金や金が望ましいが、チタン金属に白金などを焼結させた不溶性電極などが安価で好適に利用可能である。

20

【実施例1】

【0030】

以下、実施例を用いてさらに詳細に説明する。

【0031】

(実施例1)

日本化学工業のコバルト酸リチウム(セルシードC)1000gに対してダイセル化学工業のカルボキシメチルセルロース3g、電気化学工業のアセチレンブラック(デンカブラック)を4g、蒸留水2000mlと混合して正極スラリーを得た。

【0032】

このスラリーに不純物として関東化学の鉄粉1mgを加えた。

30

【0033】

正極スラリーを3dm³のステンレス製容器に移し、ジャパンエアガシス株式会社の99.999%の7m³酸素ボンベからレギュレータを介して接続した、直径6mmのガラス管を正極スラリー内に挿入してスラリーを攪拌させながら、2L/minの一定量で酸素を5時間バブリングした。

【0034】

このスラリーを20μmのアルミ箔に塗布したのち、圧延、カットしてアルミ製のリードを取り付けリチウム二次電池用の正極電極板を得た。

【0035】

米国ティムカル社の黒鉛材料(KS-4)1000gに対して、ポリフッ化ビニリデンを3g、三菱化学のn-メチルピロリジノン2000mlとを混合して正極ペーストを得た。このペーストを20μmの銅箔に塗布したのち、圧延、カットしてニッケル製のリードを取り付けリチウム二次電池用の負極電極板を得た。

40

【0036】

これらの正極板と負極板を東燃化学の27μm厚みのセパレータを介して巻回して群となし、直径18mm、高さ650mmの鉄ケースに群を入れたのち、三菱化学のエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート1:1に六フッ化リン酸リチウムを1.0mol/l溶解した電解液を含浸し封口して2000mAhの電池を100個作成した。作成した電池を4.2Vまで充電したのち、60で24時間放置した後の電池の電圧を測定し、電池の開回路電圧が4.1V未満の電池を不良とし、4.1V以上の電池を合格とし、合格

50

率をその結果を（表 1）に示した。

【 0 0 3 7 】

（実施例 2 ~ 6）

不純物として加える鉄をそれぞれ、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とした以外は実施例 1 と全く同じ方法で電池を作成しその電池の合格率を（表 1）に示した。

【 0 0 3 8 】

（実施例 7 ~ 12）

正極スラリーにバブリングするガスとして酸素のかわりにエアポンプを用いた空気を使用し、不純物として加える鉄をそれぞれ、1 mg、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とした以外は実施例 1 と全く同じ方法で電池を作成し、60 で 24 時間放置した後の電池の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を（表 1）に示した。

10

【 0 0 3 9 】

（実施例 13 ~ 18）

正極スラリーにバブリングするガスとして実施例 1 で使用した酸素ガスをシルバー精工株式会社のオゾン発生装置 SP-01A を通過させ、オゾンを加えたガスを使用し、不純物として加える鉄をそれぞれ、1 mg、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とした以外は実施例 1 と全く同じ方法で電池を作成し、60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を（表 1）に示した。

20

【 0 0 4 0 】

（実施例 19 ~ 24）

不純物として加える鉄をそれぞれ、1 mg、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とした以外は実施例 1 に記載と同様に作成した正極スラリーを 3 dm³ のステンレス製容器に移し、スラリーを攪拌させながら、和光純薬工業の 35% 過酸化水素水溶液を 10 ml 加え 5 時間攪拌、混合した混合後、参考例 1 と同様に電池を作成し、60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を（表 1）に示した。

【 0 0 4 1 】

（実施例 25 ~ 31）

不純物として加える鉄をそれぞれ、1 mg、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とした以外は実施例 1 に記載と同様に作成した正極スラリーを 3 dm³ のステンレス製容器に移し、スラリーを攪拌させながら、メルク社の試薬である 10% ターシャルブチルヒドロペルオキシド水溶液を 20 ml 加え 5 時間攪拌、混合した混合後、参考例 1 と同様に電池を作成し、60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を（表 1）に示した。

30

【 0 0 4 2 】

（実施例 32 ~ 37）

不純物として加える鉄をそれぞれ、1 mg、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とした以外は実施例 1 に記載と同様に作成した正極スラリーを 3 dm³ のステンレス製容器に移し、スラリーを攪拌させながら、陽極と陰極に 5 cm x 5 cm に切断した田中貴金属のチタン板に白金を焼結した E-6 不溶性電極を挿入して 1.0 V の電圧を 5 時間印加した。そのスラリーを用いて参考例 1 と同様に電池を作成し、60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を（表 1）に示した。

40

【 0 0 4 3 】

（比較例 1 ~ 6）

製造したスラリーに不純物として加える鉄をそれぞれ、1 mg、2 mg、4 mg、6 mg、8 mg、10 mg とし、攪拌しながら酸素をバブリングするかわりに、窒素ガスをバ

50

ブリングした以外は実施例 1 に記載の方法と全く同じ方法で電池を作成し 60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を (表 2) に示した。

【0044】

(比較例 7 ~ 12)

実施例 22 ~ 27 に記載の方法と同様にスラリーを作成、不溶性電極を挿入して、電圧を印加しなかった以外は実施例 7 に記載の方法と全く同じ方法で電池を作成し、60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、電池の開回路電圧が 4.1 V 未満の電池を不良とし、4.1 V 以上の電池を合格とし、合格率をその結果を (表 2) に示した。

【0045】

(比較例 13 ~ 18)

製造したスラリーに酸化剤の投入もせず、また電圧も印加しなかった以外は実施例 1 に記載の方法と全く同じ方法で電池を作成し 60 で 24 時間放置した後の電圧を測定し、その結果を (表 2) に示した。

(表 1)、(表 2) の結果を横軸に不純物として加える鉄の量、縦軸に電池の合格率をそれぞれ図 1 と図 2 にプロットした。

【0046】

【表 1】

実施例	加えた鉄粉の量					
	1	2	4	6	8	10
1~6	100	99	97	98	98	96
7~12	99	100	98	96	99	96
13~18	100	100	100	97	99	98
19~24	100	100	97	95	96	97

【0047】

【表 2】

比較例	加えた鉄粉の量					
	1	2	4	6	8	10
1~6	100	100	93	87	53	35
7~12	100	100	90	80	40	26
13~18	99	100	89	75	60	38

【0048】

表 1 および表 2 ならびに図 1 および図 2 の結果より、実施例 1 ~ 37 の電池では不純物として加える鉄の量をふやしても電池電圧の低下はあまりみられなかったが、比較例 1 ~ 18 の電池では不純物として加える鉄粉の量を増やす事により、電圧の低下現象が見られた。このことは、正極スラリーに加えた鉄粉が、作成した電池となって充放電した際に正極から電気化学的に溶解、析出を繰り返して、正負電極間でデンドライドを通じて自己放電した為と考えられる。

【0049】

実施例 1 ~ 37 のように正極スラリーに対してへの酸化剤の投入や、電解によって電池の低下現象が抑えられることがわかった。これは、正極スラリーに添加された鉄粉が、酸化剤や電気化学的な酸化によって鉄イオンへ酸化され、この鉄イオンがスラリー内に均一に拡散したことから局所的な溶解、析出現象が生じなかったと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明にかかる方法を使用して非水電解質二次電池を作成することにより、品質が高く歩留まりの高い非水電解質二次電池を製造することが可能になる。

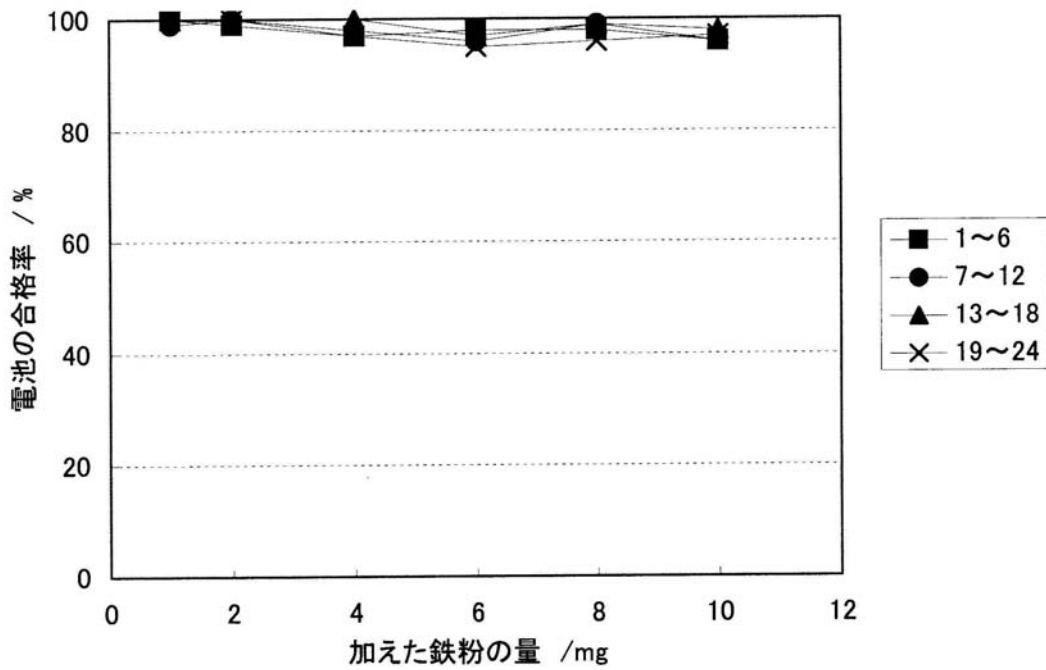
【図面の簡単な説明】

【0051】

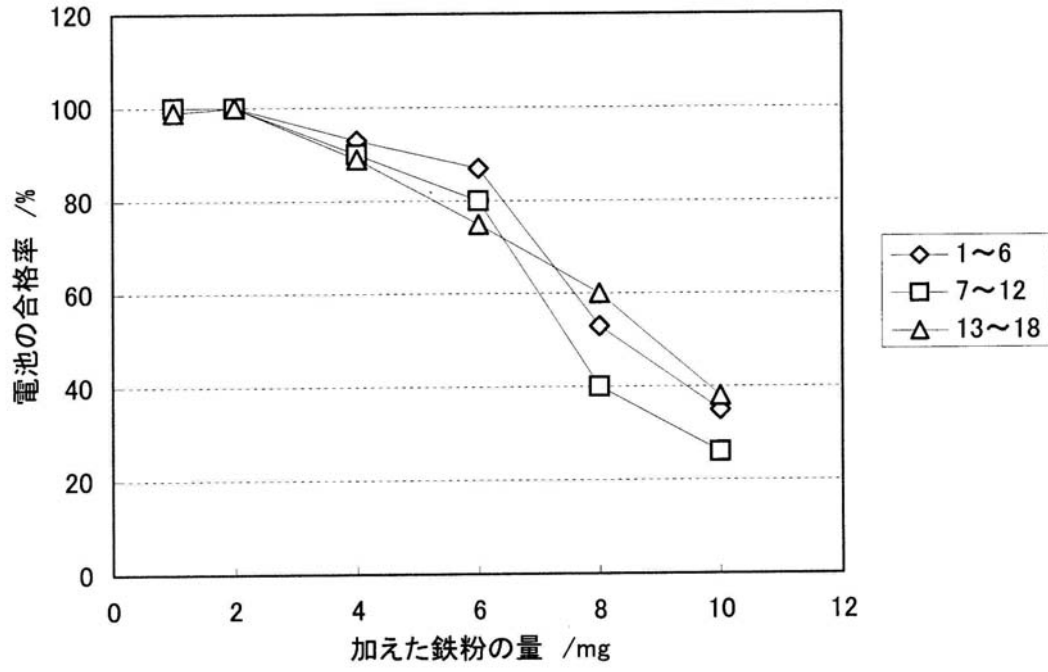
【図1】本発明の実施例の加えた鉄粉の量と電池合格率の関係を示す図

【図2】比較例の加えた鉄粉の量と電池合格率の関係を示す図

【図1】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 井口 彰

大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックバッテリーエレクトロード株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM07 BJ02 BJ14 CJ08 CJ14

DJ08 EJ01 EJ04 EJ12

5H050 AA01 AA19 BA17 CA08 CB08 DA10 DA11 DA18 EA10 EA23

EA24 GA10 GA15