

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5361232号
(P5361232)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	4/134	(2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M	4/1395	(2010.01)	HO 1 M 4/1395
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-85362 (P2008-85362)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成20年3月28日(2008.3.28)	(74) 代理人	100126963 弁理士 来代 哲男
(65) 公開番号	特開2009-238659 (P2009-238659A)	(74) 代理人	100131864 弁理士 田村 正憲
(43) 公開日	平成21年10月15日(2009.10.15)	(72) 発明者	福井 厚史 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成23年2月25日(2011.2.25)	(72) 発明者	砂野 泰三 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

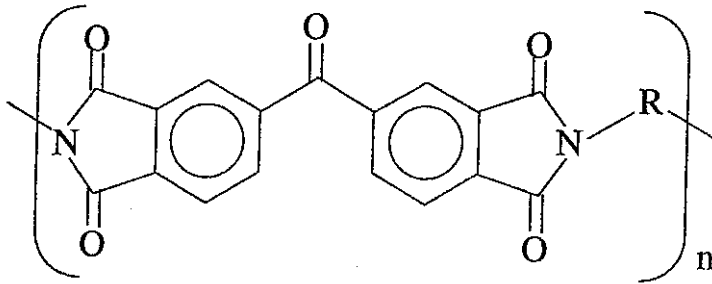
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケイ素及び/又はケイ素合金を含む負極活物質粒子と負極バインダーとを備えた負極活物質層が負極集電体である導電性金属箔の表面上に形成された負極、正極、及びこれら両極間に配置されたセパレータからなる電極体を有し、この電極体には非水電解質が含浸されているリチウム二次電池において、

上記負極バインダーは下記化1に示す構造のポリイミド樹脂を含み、しかも、このポリイミド樹脂における分子量の分布において、10万未満のものと10万以上20万未満のものとの重量比が50:50~90:10であることを特徴とするリチウム二次電池。

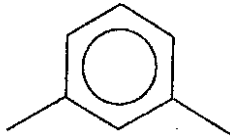
【化 1】



10

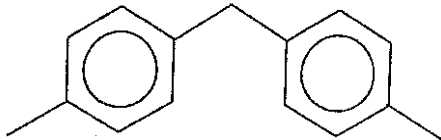
(化 1 の R は下記化 2 又は下記化 3 に示される官能基であり、n は 1 以上の整数。)

【化 2】



20

【化 3】



【請求項 2】

上記負極バインダーの重量平均分子量が 5 万以上 15 万未満である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 3】

上記負極集電体は銅又は銅合金から成る、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

上記負極集電体の表面粗さ Ra が 0.2 μm 以上 0.5 μm 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

下記化 4 に示す構造の第 1 前駆体ワニス、及び、下記化 5 に示す構造のものと下記化 6 及び / 又は下記化 7 に示す構造のものを含む第 2 前駆体ワニスを備えた負極バインダー前駆体と、ケイ素及び / 又はケイ素合金を含む負極活物質粒子とを溶液中に分散させて負極合剤スラリーを作製する工程と、

40

上記負極合剤スラリーを負極集電体である導電性金属箔の表面上に塗布する工程と、

上記負極合剤スラリーが塗布された負極集電体を非酸化性雰囲気下で熱処理することにより、上記第 1 前駆体ワニスのイミド化を行って、分子量の分布において 10 万以上 20 万未満のポリイミド樹脂を作製すると共に、上記第 2 前駆体ワニスの重合とイミド化を行って、分子量の分布において 10 万未満のポリイミド樹脂を作製し、これによって、分子量の分布において 10 万未満と 10 万以上 20 万未満との重量比が 50 : 50 ~ 90 : 10 であるポリイミド樹脂を含む負極を作製する工程と、

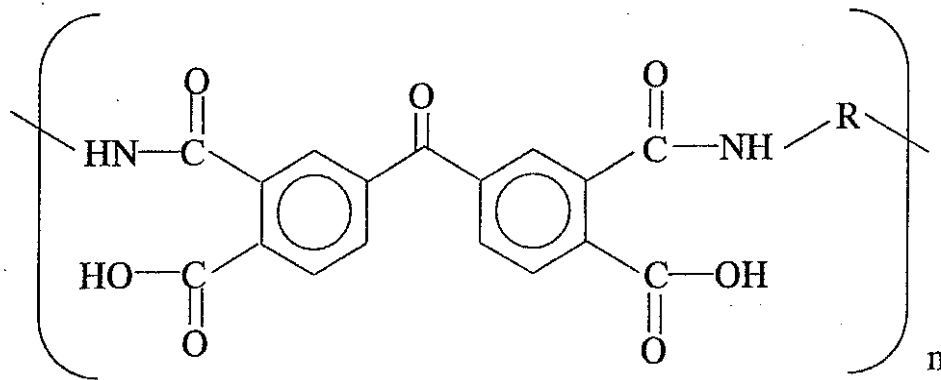
上記負極と正極との間にセパレータを配置して電極体を作製する工程と、

上記電極体に非水電解質を含浸させる工程と、

を備えることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

50

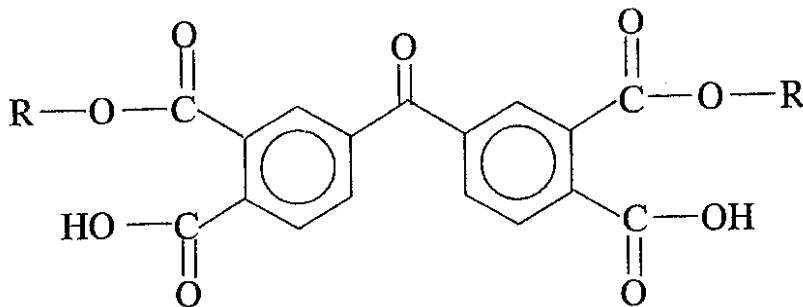
【化4】



10

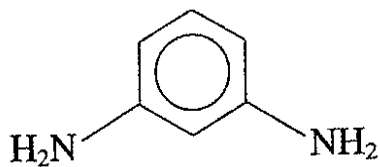
(化4のRは上記化2又は上記化3に示される官能基であり、nは1以上の整数。)

【化5】



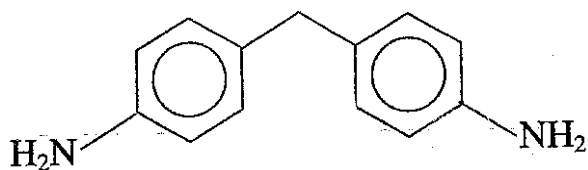
20

【化6】



30

【化7】



40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進

50

展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行うリチウムイオン電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

【0003】

ここで、上記移動情報端末は、動画再生機能、ゲーム機能といった機能の充実に伴って、更に消費電力が高まる傾向にあり、その駆動電源であるリチウムイオン電池には長時間再生や出力改善等を目的として、更なる高容量化や高性能化が強く望まれるところである。このようなことを考慮して、負極活物質として単位体積あたりのリチウム吸蔵量の多いアルミニウム合金、ケイ素合金、或いはスズ合金を用いることで、リチウム二次電池の放電容量を増大させる試みがなされている。

10

【0004】

しかし、上記負極活物質を用いたリチウム二次電池においては、リチウムの吸蔵、放出時に負極活物質の体積変化が大きいということに起因して、負極活物質が微粉化したり、負極活物質が負極集電体から離脱したりする。このため、負極内での集電構造が破壊される結果、負極内部の電子伝導性が低下して、サイクル特性が低下するという課題を有していた。

【0005】

そこで、電極内で高い集電性を発揮するため、ケイ素を含む材料から成る負極活物質とポリイミドバインダーとを含む負極活物質層を非酸化性雰囲気下で焼結することにより、

20

サイクル特性を向上させることができる旨、記載されている（下記特許文献1参照）。更に、負極バインダーであるポリイミド種の変更を行うことにより、更にサイクル特性が改善できる旨、記載されている（下記特許文献2、3参照）。

【0006】

【特許文献1】特開2002-260637号公報

【特許文献2】WO2004/004031号公報

【特許文献3】特開2007-242405号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記従来のポリイミド樹脂等を負極バインダーとして用いた場合であっても、未だ密着性や樹脂強度が不十分であって、負極内における集電性が低下し（特に初期充放電後の集電性が低下し）、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル特性を十分に向上させることができないという課題を有していた。

30

【0008】

そこで本発明は、負極内における集電性の低下を抑制し（特に初期充放電後の集電性の低下を抑制し）、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル特性を十分に向上させることができるリチウム二次電池及びその製造方法を提供することを主たる目的とする。

【課題を解決するための手段】

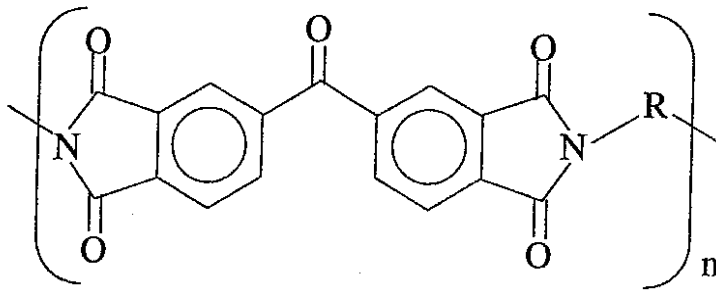
【0009】

上記目的を達成するために本発明は、ケイ素及び/又はケイ素合金を含む負極活物質粒子と負極バインダーとを含む負極活物質層が負極集電体である導電性金属箔の表面上に形成された負極、正極、及びこれら両極間に配置されたセパレータからなる電極体を有し、この電極体には非水電解質が含浸されているリチウム二次電池において、上記負極バインダーには下記化1に示す構造のポリイミド樹脂を含み、しかも、このポリイミド樹脂における分子量の分布において、10万未満のものと10万以上20万未満のものとの重量比が50:50~90:10であることを特徴とする。

40

【0010】

【化1】

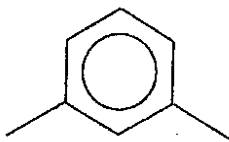


10

(化1のRは下記化2又は下記化3に示される官能基であり、nは1以上の整数。)

【0011】

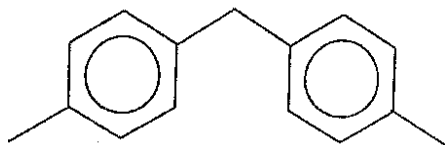
【化2】



20

【0012】

【化3】



【0013】

上記のように、負極バインダーに含まれるポリイミド樹脂の分子構造と重量平均分子量と分子量分布とを制御することによって、初期充放電効率や放電レート特性、サイクル特性を十分に向上させることができる。この理由について、項別けて以下に説明する。

30

【0014】

(1) ポリイミド樹脂の分子構造に起因する理由

分子構造が上記化1に示す構造のポリイミド樹脂が負極バインダーに含まれていれば、負極内において高い密着性が発現される。これは、上記分子構造を有するポリイミド樹脂は、ケイ素及び/又はケイ素合金との密着性が高いため、ケイ素及び/又はケイ素合金粒子間の密着性を非常に高くすることができる。

【0015】

(2) ポリイミド樹脂の重量平均分子量と分子量分布とに起因する理由

40

上記分子構造のポリイミド樹脂の分子量分布を、分子量が10万未満のものと、分子量が10万以上20万未満のものとの重量比が50:50~90:10となるように規制されていれば、負極活物質層内の負極バインダー分布が適正化され、更に高い密着性が発現される。

【0016】

具体的には、分子量が10万未満の低分子量のポリイミド樹脂(以下、単に、低分子量のポリイミド樹脂と称するときがある)は、分子鎖が短いため、点結着性(負極活物質粒子間や負極集電体と負極活物質粒子との間に部分的に存在)が高く、負極活物質粒子同士や負極集電体と負極活物質粒子とがポリイミド樹脂を介すことなく直接接する部分が確保される。したがって、負極活物質層内のリチウムイオン伝導性や電子伝導性を大きく低下

50

させることなく、負極活物質粒子同士や負極集電体と負極活物質粒子との間の密着性を保持することが可能である。一方、分子量が10万以上20万未満の高分子量のポリイミド樹脂（以下、単に、高分子量のポリイミド樹脂と称するときがある）は、分子鎖が長くて高強度であり、しかも、負極活物質層内において広い範囲に渡って存在するので、負極活物質層全体の強度を保持することが可能である。

【0017】

更に、低分子量のポリイミド樹脂と高分子量のポリイミド樹脂との重量比が上記範囲に制限されることにより、上記低分子量のポリイミド樹脂と高分子量のポリイミド樹脂との各効果が両立可能な状態となる。具体的には、高分子量のポリイミド樹脂の重量比が50%以上の場合、負極活物質粒子や負極集電体の表面が余りに広い範囲に渡って高分子量のポリイミド樹脂によって覆われるため、負極活物質層内のリチウムイオン伝導性及び電子伝導性が低下し、充放電特性が低下する。一方、高分子量のポリイミド樹脂の重量比が10%以下の場合、負極活物質層全体の強度の向上が十分に図れず、充放電特性が低下することになる。

10

【0018】

上記負極バインダーの重量平均分子量が5万以上15万未満であることが望ましい。

これは、負極バインダーの重量平均分子量が5万未満であると、分子鎖が短いものの割合が多過ぎるため、負極活物質同士或いは負極活物質と負極集電体との結着性に劣る場合が生じる一方、負極バインダーの重量平均分子量が15万を超えると、分子鎖が長いものの割合が多過ぎるため、負極活物質層内のリチウムイオン伝導性や電子伝導性が低下することがあるからである。

20

【0019】

上記負極集電体は銅又は銅合金から成ることが望ましい。

上記ポリイミド樹脂は、銅又は銅合金との密着性も高いので、負極集電体として銅系の金属箔を用いた場合、負極活物質粒子と負極集電体との間の密着性も向上させることが可能となる。

【0020】

上記負極集電体の表面粗さRaが0.2μm以上0.5μm以下であることが望ましい。

このように規制するのは、負極集電体表面の表面粗さRaが0.2μm未満であれば、負極集電体表面の凹凸に負極バインダーが入り込み難くなって、アンカー効果が十分に発揮されなくなる結果、負極における集電性が低下する一方、負極集電体表面の表面粗さRaが0.5μmを超える場合には、逆に負極集電体表面の凹凸内への負極バインダーの入り込みが多過ぎるため、負極活物質粒子間の負極バインダー量が減少し、密着性が低下するからである。

30

尚、上記表面粗さRaは、後に詳述する日本工業規格（JIS B 0601-1994）により定められている。

【0021】

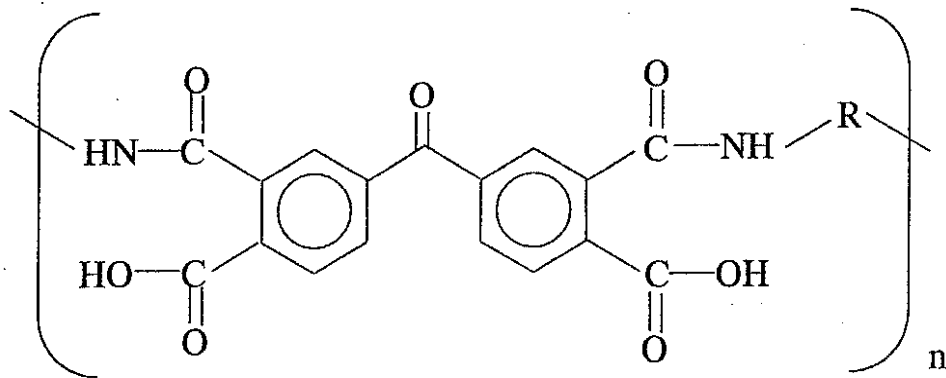
下記化4に示す構造の第1前駆体ワニス、及び、下記化5に示す構造のものと下記化6及び/又は下記化7に示す構造のものとを含む第2前駆体ワニスを備えた負極バインダー前駆体と、ケイ素及び/又はケイ素合金を含む負極活物質粒子とを溶液中に分散させて負極合剤スラリーを作製する工程と、上記負極合剤スラリーを負極集電体である導電性金属箔の表面上に塗布する工程と、上記負極合剤スラリーが塗布された負極集電体を非酸化性雰囲気下で熱処理することにより、上記第1前駆体ワニスのイミド化を行って、分子量の分布において10万以上20万未満のポリイミド樹脂を作製すると共に、上記第2前駆体ワニスの重合とイミド化とを行って、分子量の分布において10万未満のポリイミド樹脂を作製し、これによって、分子量の分布において10万未満と10万以上20万未満との重量比が50:50~90:10であるポリイミド樹脂を含む負極を作製する工程と、上記負極と正極との間にセパレータを配置して電極体を作製する工程と、上記電極体に非水電解質を含浸させる工程と、を備えることを特徴とする。

40

50

【0022】

【化4】

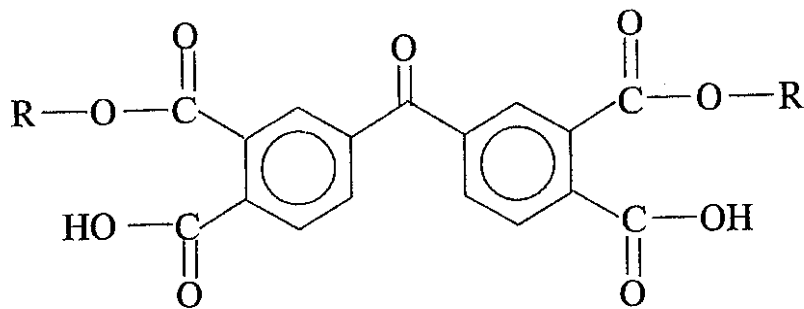


10

(化4のRは上記化2又は上記化3に示される官能基であり、nは1以上の整数。)

【0023】

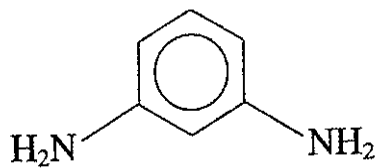
【化5】



20

【0024】

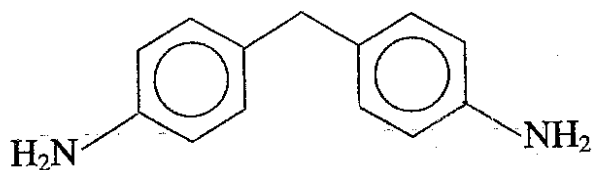
【化6】



30

【0025】

【化7】



40

【0026】

負極バインダー前駆体の第2前駆体ワニスには、上記化5～7に示すように、上記化1のポリイミド樹脂のモノマー状態のものが含まれているので、負極活物質粒子同士、負極活物質粒子と負極集電体との密着性を一層向上させることが可能となる。これは、モノマー状態のものはポリマー状態のものに比べ、当然ながら分子鎖が短いため、塗布後の状態において、負極活物質粒子の表面に有する小さな凹凸内にも、負極バインダー前駆体が入

50

り込み易い。そして、この状態から、熱処理によって隣り合ったモノマーと重合反応及びイミド化反応を生じてポリイミド樹脂が形成されるため、アンカー効果が非常に高い状態とすることが可能となるからである。

【0027】

(その他の事項)

本発明のリチウム二次電池の製造における熱処理温度としては、化1のRが化2の場合は300～450であり、化1のRが化3の場合は275～450であることが好ましい。この温度域であることにより重合反応、イミド化反応を適切に生じさせることができる。更に、この温度域での熱処理により、負極バインダーの熱融着も生じるため、負極内の密着性が更に向上するからである。

10

【0028】

具体的には、上記化1の構造を有するポリイミド樹脂のガラス転移温度は、化1のRが化2の場合は300、化1のRが化3の場合は275である。したがって、このガラス転移温度より高い温度域になった場合、ポリイミド樹脂が可塑性を有するため、負極活物質粒子や負極集電体表面の凹凸へのポリイミド樹脂の入りこみが大きくなり、アンカー効果が増大し、密着性が向上する。

【0029】

但し、上記化1の構造を有するポリイミド樹脂は450を越える温度域で熱分解が生じる。このため、450を越える温度で熱処理を行った場合、負極バインダーの強度が大きく低下し、密着性が大きく低下するので、450を越える温度で熱処理するのは好ましくない。

20

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、負極内における集電性の低下を抑制し(特に初期充放電後の集電性の低下を抑制し)、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル特性を十分に向上させることができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の最良の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

30

【0032】

〔負極の作製〕

(1) ケイ素負極活物質の作製

先ず、熱還元法により多結晶ケイ素塊を作製した。具体的には、金属反応炉(還元炉)内に設置されたケイ素芯を通電加熱して800まで上昇させておき、これに精製された高純度モノシラン(SiH_4)ガスの蒸気と精製された水素とを混合したガスを流すことで、ケイ素芯の表面に多結晶ケイ素を析出させ、これにより、棒状に生成された多結晶ケイ素塊を作製した。

【0033】

40

次に、この多結晶ケイ素塊を粉碎分級することで、純度99%の多結晶ケイ素粒子(負極活物質粒子)を作製した。この多結晶ケイ素粒子においては、結晶子サイズは32nmであり、平均粒径は10 μm であった。

尚、上記結晶子サイズは、粉末X線回折のケイ素の(111)ピークの半値幅を用いて、scherrerの式により算出した。また、平均粒径はレーザー回折法により求めた。

【0034】

(2) 負極バインダー前駆体の作製

重量平均分子量が 4.5×10^4 で、且つ分子量分布で10万未満の重量分率が100%である熱可塑性ポリイミド樹脂A1の前駆体ワニスa1と、重量平均分子量が 15.5×10^4 で、且つ分子量分布で10万以上20万未満の重量分率が100%である熱可塑

50

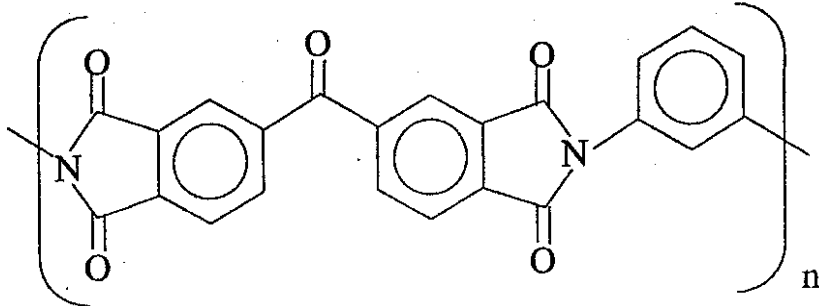
性ポリイミド樹脂 A 2 の前駆体ワニス a 2 とを、重量比で 90 : 10 となるように混合し、負極バインダー前駆体を得た。

【0035】

尚、上記熱可塑性ポリイミド樹脂 A 1、A 2 は共に、下記化 8 で示される分子構造を有する。また、上記前駆体ワニス a 1、a 2 は共に、溶媒は NMP (N-メチル-2-ピロリドン) であり、その濃度は、熱処理によるイミド化後のポリイミド樹脂の量で 18 重量% である。更に、上記前駆体ワニス a 1、a 2 は共に下記化 9 で示され、下記化 10 に示す 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、上記化 6 に示した m-フェニレンジアミンとを重合させることにより作製できる。

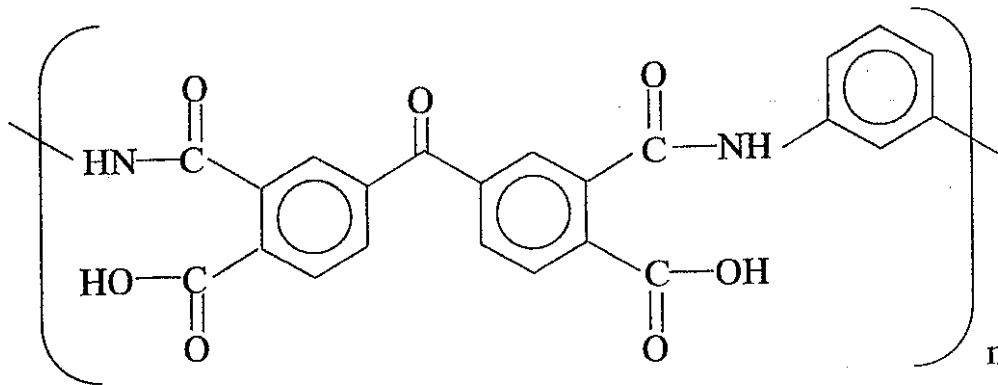
【0036】

【化 8】



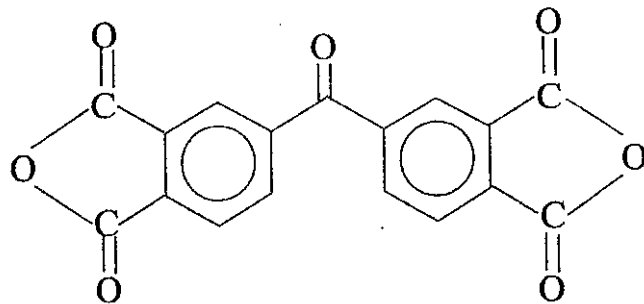
【0037】

【化 9】



【0038】

【化 10】



【0039】

更に、ポリイミド樹脂 A 1、A 2 の重量平均分子量及び分子量分布は、前駆体ワニス a 1、a 2 での重量平均分子量及び分子量分布を GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定し、この値から、熱処理によるイミド化 (脱水縮合) 時の重量減少率 4.4 重量% を差し引いて求めた。

10

20

30

40

50

加えて、熱可塑性ポリイミド樹脂 A 1、A 2 のガラス転移温度を D S C (示差走査熱量測定) により求めたところ、共に 3 0 0 であった。

【 0 0 4 0 】

(3) 負極合剤スラリーの作製

分散媒としての N M P に、上記のようにして作製した負極活物質粒子と、負極導電剤としての黒鉛粉末 (平均粒径 3 . 5 μ m) と、上記のようにして作製した負極バインダー前駆体とを、負極活物質粉末と黒鉛粉末と負極バインダーであるイミド化後のポリイミド樹脂 (ポリイミド樹脂 A 1 と A 2 との混合物) との重量比が 9 7 : 3 : 8 . 6 となるように混合して負極合剤スラリーを得た。

【 0 0 4 1 】

(4) 負極の作製

上記負極合剤スラリーを、厚さ 1 8 μ m の銅合金箔 (C 7 0 2 5 合金箔であり、組成は、C u が 9 6 . 2 重量%、N i が 3 重量%、S i が 0 . 6 5 重量%、M g が 0 . 1 5 重量%である) の両面を、表面粗さ R a (J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 参照) が 0 . 2 5 μ m、平均山間隔 S (J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 参照) が 0 . 8 5 μ m となるように電解銅粗化した負極集電体の両面に、2 5 の空気中で塗布し、1 2 0 空気中で乾燥後、2 5 の空気中で圧延した。次に、得られたものを、長さ 3 8 0 m m、幅 5 2 m m の長方形に切り抜いた後、アルゴン雰囲気下 4 0 0 で、1 0 時間熱処理し、負極集電体の表面に負極活物質層が形成された負極を作製した。この後、負極の端部に、負極集電タブとしてのニッケル板を接続した。

尚、上記負極活物質層の量は 5 . 6 m g / c m²、負極活物質層の厚みは 5 6 μ m である。また、上記表面粗さ R a と上記平均山間隔 S とは、走査型レーザー顕微鏡により測定した。

【 0 0 4 2 】

[正極の作製]

(1) リチウム遷移金属複合酸化物の作製

L i₂C O₃ と C o C O₃ とを、L i と C o とのモル比が 1 : 1 になるようにして乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて 8 0 0 で 2 4 時間熱処理して、L i C o O₂ で表されるリチウムコバルト複合酸化物を得た。次に、これを粉砕することにより、平均粒子 1 1 μ m の正極活物質粉末を作製した。尚、この正極活物質粉末の B E T 比表面積は 0 . 3 7 m² / g であった。

【 0 0 4 3 】

(2) 正極の作製

分散媒としての N M P に、上記正極活物質としての L i C o O₂ 粉末と、正極導電剤としての炭素材料粉末と、正極バインダーとしてのポリフッ化ピニリデンとを、正極活物質と正極導電剤と正極バインダーとの重量比が 9 5 : 2 . 5 : 2 . 5 となるように加えた後、混練して正極合剤スラリーを得た。

【 0 0 4 4 】

この正極合剤スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔 (厚み 1 5 μ m、長さ 4 0 2 m m、幅 5 0 m m) の両面に塗布し (塗布部の長さは、一方側で 3 4 0 m m、他方側で 2 7 0 m m であり、また、塗布部の幅は共に 5 0 m m である)、乾燥した後、圧延して正極を作製した。

尚、正極活物質層の量及び正極の厚みは、両面に正極活物質層が形成されている部分で、各々、4 5 m g / c m²、1 4 3 μ m であった。また、正極の端部にある正極活物質層の未塗布部分には、正極集電タブとしてのアルミニウム板を接続した。

【 0 0 4 5 】

[非水電解液の調製]

エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) とを、体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム (L i P F₆) を 1 m o l / l i t t e r 溶解させた後、この溶液に対して、0 . 4 重量%の二酸化炭素ガスと、1 0 重量%のフルオロエ

10

20

30

40

50

チレンカーボネートとを添加し、非水電解液を調製した。

【0046】

〔電池の作製〕

上記正極を1枚、上記負極を1枚、厚さ20 μ m、長さ450mm、幅54.5mmのポリエチレン製微多孔膜（突き刺し強度340g、空孔率39%）から成るセパレータを2枚用いて、正極と負極とをセパレータを介して対向させ、且つ、正極タブ、負極タブ共に最外周となるようにして、直径18mmの巻き芯で、渦巻き状に巻回した。その後、巻き芯を引き抜いて渦巻状の電極体を作製し、更に、この渦巻状の電極体を押し潰して、扁平型の電極体を得た。最後に、この扁平型の電極体及び上記のようにして作製した電解液を、25、1気圧のCO₂雰囲気下でアルミニウムラミネート製の外装体内に挿入し、
図1及び図2に示される構造を有する扁平型のリチウム二次電池を作製した。

10

【0047】

上記リチウム二次電池の具体的な構造は、図1及び図2に示すように、正極1と負極2とがセパレータ3を介して対向配置されており、これら正負両極1、2とセパレータ3とから成る扁平型の電極体には非水電解液が含浸されている。上記正極1と負極2は、それぞれ、正極集電タブ4と負極集電タブ5とに接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な構造となっている。尚、電極体は、周縁同士がヒートシールされた閉口部7を備えるアルミラミネート外装体6の収納空間内に配置されている。

【実施例】

【0048】

20

[第1実施例]

(実施例1-1)

実施例1-1としては、上記最良の形態で示した電池を用いた。

このようにして作製した負極を、以下、本発明負極A1と称する。

【0049】

(実施例1-2、1-3)

負極バインダー前駆体の作製において、前駆体ワニスa1と前駆体ワニスa2との重量比を各々、70:30、50:50とした他は、上記実施例1-1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池A2、A3と称する。

30

【0050】

(比較例1-1~1-3)

負極バインダー前駆体の作製において、前駆体ワニスa1と前駆体ワニスa2との重量比を各々、100:0、30:70、0:100とした他は、上記実施例1-1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、比較電池X1、X2、X3と称する。

【0051】

(実施例2-1)

〔負極バインダー前駆体の作製〕

重量平均分子量が6.2 $\times 10^4$ で、且つ分子量分布で10万未満の重量分率が100%である熱可塑性ポリイミド樹脂B1の前駆体のワニスb1と、重量平均分子量が16.7 $\times 10^4$ で、且つ分子量分布で10万以上20万未満の重量分率が100%である熱可塑性ポリイミド樹脂B2の前駆体のワニスb2とを、重量比で90:10となるように混合し、負極バインダー前駆体を得た。

40

【0052】

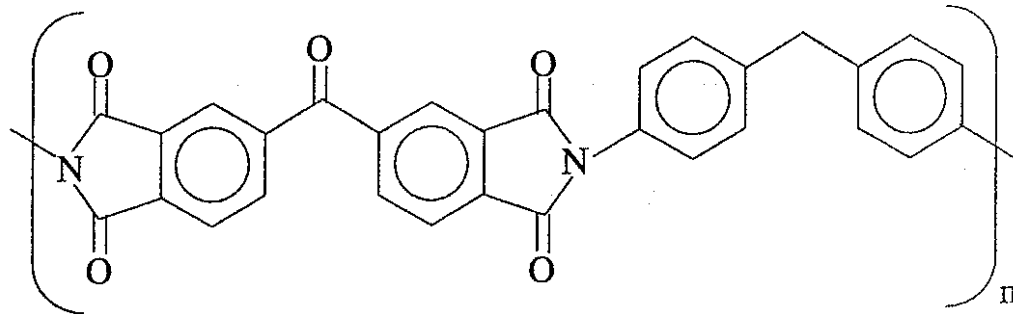
尚、上記熱可塑性ポリイミド樹脂B1、B2は共に、下記化11で示される分子構造を有する。また、上記前駆体ワニスb1、b2は共に、溶媒はNMPであり、その濃度は、熱処理によるイミド化後のポリイミド樹脂の量で18重量%である。また、前駆体ワニスb1、b2は共に、下記化12で示され、前記化10に示した3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、前記化7に示した4,4'-メチレンジアニリン

50

とを重合させることにより作製できる。

【0053】

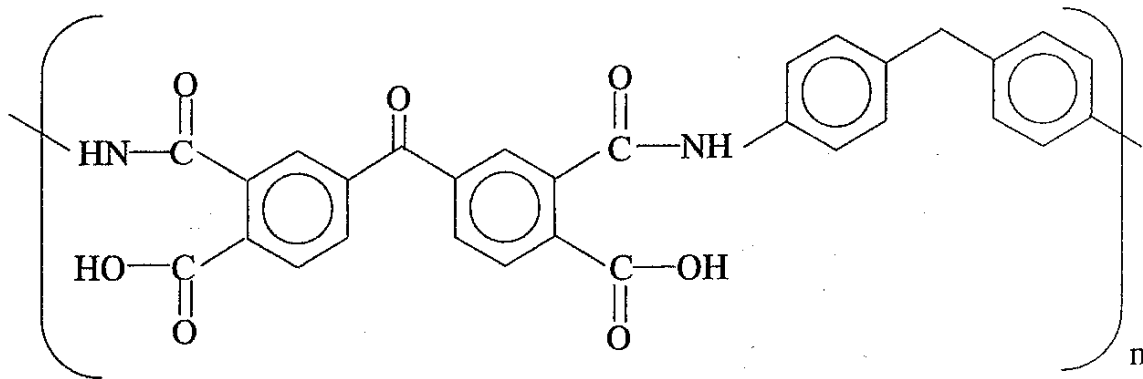
【化11】



10

【0054】

【化12】



20

【0055】

更に、ポリイミド樹脂 B 1、B 2 の重量平均分子量及び分子量分布は、前駆体ワニス b 1、b 2 での重量平均分子量及び分子量分布を GPC により測定し、この値から、熱処理によるイミド化（脱水縮合）時の重量減少率 3.6 重量% を差し引いで求めた。

30

加えて、熱可塑性ポリイミド樹脂 B 1、B 2 のガラス転移温度を DSC により求めたところ、共に 275 であった。

【0056】

〔電池の作製〕

負極バインダー前駆体として上記のようにして作製した負極バインダー前駆体を使用した他は、上記実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池 B 1 と称する。

【0057】

（実施例 2 - 2、2 - 3）

負極バインダー前駆体の作製において、前駆体ワニス b 1 と前駆体ワニス b 2 との重量比を各々、70 : 30、50 : 50 とした他は、上記実施例 2 - 1 と同様にして、電池を作製した。

40

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池 B 2、B 3 と称する。

【0058】

（比較例 2 - 1 ~ 2 - 3）

負極バインダー前駆体の作製において、前駆体ワニス b 1 と前駆体ワニス b 2 との重量比を各々、100 : 0、30 : 70、0 : 100 とした他は、上記実施例 2 - 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、比較電池 Y 1、Y 2、Y 3 と称する。

50

【 0 0 5 9 】

(比較例 3 - 1)

〔 負極バインダー前駆体の作製 〕

重量平均分子量が 6.8×10^4 で、且つ分子量分布で 10 万未満の重量分率が 100 % であるポリフッ化ビニリデン (P V d F) C 1 の 8 重量 % N M P 溶液 c 1 と、重量平均分子量が 14.5×10^4 で、且つ分子量分布で 10 万以上 20 万未満の重量分率が 100 % であるポリフッ化ビニリデン C 2 の 8 重量 % N M P 溶液 c 2 とを、重量比で 90 : 10 となるように混合して負極バインダーを得た。

尚、ポリフッ化ビニリデン C 1、C 2 の重量平均分子量及び分子量分布は、N M P 溶液 c 1、c 2 での重量平均分子量及び分子量分布を、G P C により測定して求めた。また、ポリフッ化ビニリデン C 1、C 2 の融点を D S C により求めたところ、それぞれ 161、170 であった。

10

【 0 0 6 0 】

〔 電池の作製 〕

負極バインダー前駆体として上記のようにして作製した負極バインダー前駆体を使用した他は、上記実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池 Z 1 と称する。

【 0 0 6 1 】

(比較例 3 - 2 ~ 3 - 6)

負極バインダー前駆体の作製において、N M P 溶液 c 1 と N M P 溶液 c 2 との重量比を各々、100 : 0、70 : 30、50 : 50、30 : 70、0 : 100 とした他は、上記比較例 3 - 1 と同様にして電池を作製した。

20

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、比較電池 Z 2 ~ Z 6 と称する。

【 0 0 6 2 】

(実験)

上記の本発明電池 A 1 ~ A 3 及び B 1 ~ B 3、比較電池 X 1 ~ X 3、Y 1 ~ Y 3 及び Z 1 ~ Z 6 について、下記の充放電サイクル条件にて充放電を行い、充放電サイクル特性 (初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル寿命) を評価したので、その結果を表 1 に示す。尚、表 1 において、初期充放電効率、放電レート特性、サイクル寿命は、本発明電池 A 1 の初期充放電効率、放電レート特性、サイクル寿命それぞれの値を 100 とした

30

【 0 0 6 3 】

〔 充放電サイクル条件 〕

・ 1 サイクル目の充電条件

45 m A の電流で 4 時間定電流充電を行った後、180 m A の電流で電池電圧が 4.2 V となるまで定電流充電を行い、更に、4.2 V の電圧で電流値が 45 m A となるまで定電圧充電を行った。

・ 1 サイクル目の放電条件

180 m A の電流で電池電圧が 2.75 V となるまで定電流放電を行った。

【 0 0 6 4 】

・ 2 サイクル目以降の充電条件

900 m A の電流で電池電圧が 4.2 V となるまで定電流充電を行い、更に 4.2 V の電圧で電流値が 45 m A となるまで定電圧充電を行った。

40

・ 2 サイクル目以降の放電条件

900 m A の電流で電池電圧が 2.75 V となるまで定電流放電を行った。

【 0 0 6 5 】

〔 初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル寿命の算出方法 〕

初期充放電効率 = (1 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の充電容量) × 100

放電レート特性 = (2 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100

サイクル寿命は、容量維持率 (n サイクル目の放電容量を、2 サイクル目の放電容量で

50

除した値)が50%になった時のサイクル数とした。

【0066】

【表1】

電池の種類	負極バインダー				初期 充放電 効率	放電 レート 特性	サイク ル寿命
	分子構造	重量平均分 子量	分子量分布 (重量分率)				
			10万未満	10万以上 20万未満			
比較電池 X1	化8	4.5×10^4	100%	0%	98	99	92
本発明電池 A1		7.5×10^4	90%	10%	100	100	100
本発明電池 A2		11.1×10^4	70%	30%	101	99	104
本発明電池 A3		13.0×10^4	50%	50%	99	98	102
比較電池 X2		14.3×10^4	30%	70%	94	93	100
比較電池 X3		15.5×10^4	0%	100%	91	92	101
比較電池 Y1	化11	6.2×10^4	100%	0%	97	94	93
本発明電池 B1		8.6×10^4	90%	10%	99	97	102
本発明電池 B2		11.8×10^4	70%	30%	102	97	103
本発明電池 B3		13.9×10^4	50%	50%	100	95	107
比較電池 Y2		15.3×10^4	30%	70%	93	88	101
比較電池 Y3		16.7×10^4	0%	100%	87	86	102
比較電池 Z2	PVdF	6.8×10^4	100%	0%	100	101	33
比較電池 Z1		8.3×10^4	90%	10%	98	98	35
比較電池 Z3		10.5×10^4	70%	30%	96	99	35
比較電池 Z4		12.0×10^4	50%	50%	97	98	36
比較電池 Z5		13.2×10^4	30%	70%	98	99	37
比較電池 Z6		14.5×10^4	0%	100%	99	100	37

【0067】

表1から明らかなように、本発明電池A1～A3、B1～B3では、初期充放電効率、放電レート特性、サイクル寿命を高い値で並立(いずれの値も95以上)させることが可能となっているのに対して、比較電池X1～X3及びY1～Y3では、初期充放電効率、放電レート特性、サイクル寿命のうち少なくとも1つの特性が95未満となっていることが認められる。

【0068】

これは、本発明電池A1～A3及びB1～B3では、負極バインダーの分子量の分布において、分子量が10万未満と分子鎖が短いものと、分子量が10万以上20万未満と分子鎖が長いものが、50:50～90:10の重量比で混合している状態であるので、負極活物質層内の負極バインダー分布が適正化され、負極活物質層内において高い密着性が発現されるためと考えられる。

【0069】

また、表1から明らかなように、比較電池Z1、Z3、Z4は、負極バインダーの重量平均分子量が5万以上15万未満で、且つ分子量の分布において10万未満と10万以上20万未満の重量比が50:50～90:10としているにも関わらず、サイクル寿命が

10

20

30

40

50

極めて短くなっていることが認められる。これは、比較電池 Z 1、Z 3、Z 4 では、負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（前記化 1 に示す構造でないもの）を用いているということに起因するものと考えられる。即ち、ポリフッ化ビニリデンは、化 1 に示す構造の負極バインダーと比べて、ケイ素粒子及び銅合金との密着性が低いために、充放電に伴ってケイ素活物質粒子の体積変化が生じた際に、負極活物質層構造の破壊が起こるため、負極活物質層内の負極バインダー分布の適正化による集電性向上効果が得られなかったためと考える。

【 0 0 7 0 】

[第 2 実施例]

(実施例 1)

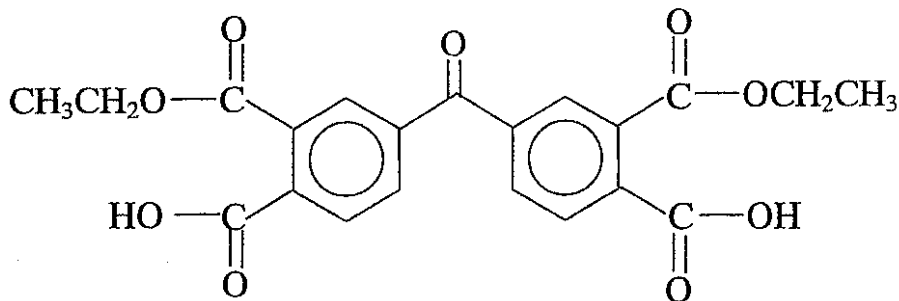
[負極バインダー前駆体の作製]

上記化 8 で示される分子構造を有し、重量平均分子量が 4.2×10^4 で、且つ分子量分布で 10 万未満の重量分率が 100% の熱可塑性ポリイミド樹脂 A 3 の前駆体のワニス a 3 (溶媒は NMP であり、濃度は、熱処理による重合、イミド化後のポリイミド樹脂の量で 46 重量% である) と、前記ポリイミド樹脂 A 2 の前駆体ワニス a 2 とを、熱処理による重合、イミド化後のポリイミド樹脂 A 3 と、ポリイミド樹脂 A 2 の状態での重量比が 90 : 10 となるように混合し、負極バインダー前駆体とした。

尚、上記前駆体ワニス a 3 は、前記化 8 のモノマーであって下記化 13 に示す 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルと、上記化 6 に示す m-フェニレンジアミンとの混合物を NMP 溶媒に溶解させたものである。

【 0 0 7 1 】

【 化 1 3 】



【 0 0 7 2 】

[電池の作製]

負極スラリーの作製において、上記のようにして作製した負極バインダー前駆体を使用した他は、前記第 1 実施例の実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池 A 4 と称する。

【 0 0 7 3 】

(実施例 2)

[負極バインダー前駆体の作製]

上記化 11 で示される分子構造を有し、重量平均分子量が 5.8×10^4 で、且つ分子量分布で 10 万未満の重量分率が 100% の熱可塑性ポリイミド樹脂 B 3 の前駆体のワニス b 3 (溶媒は NMP であり、濃度は、熱処理による重合、イミド化後のポリイミド樹脂の量で 46 重量% である) と、ポリイミド樹脂 B 2 の前駆体ワニス b 2 とを、熱処理による重合、イミド化後のポリイミド樹脂 B 3 とポリイミド樹脂 B 2 の状態での重量比が 90 : 10 となるように混合し、負極バインダー前駆体とした。

尚、前駆体ワニス b 3 は、前記化 11 のモノマーであって上記化 13 に示す 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルと、前記化 7 に示した 4, 4'-メチレンジアニンとの混合物を NMP 溶媒に溶解させたものである。

【 0 0 7 4 】

[電池の作製]

10

20

30

40

50

負極スラリーの作製において、上記のようにして作製した負極バインダー前駆体を使用した他は、前記第1実施例の実施例1-1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池B4と称する。

【0075】

(実験)

本発明電池A4、B4に関し、上記第1実施例の実験と同様の条件で、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル寿命を求めたので、これらの結果を表2に示す。

尚、表2において、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル寿命は、本発明電池A1の初期充放電効率、放電レート特性、サイクル寿命それぞれの値を100としたときの指数で表した。

【0076】

【表 2】

電池の種類	負極バインダー				初期充放電効率	放電レート特性	サイクル寿命	
	分子構造	重量平均分子重量	分子量分布 (重量分率)					前駆体でのモノマー状態の有無
			10万未満	10万以上 20万未満				
本発明電池 A1	化 8	7.5×10^4	90%	10%	無	100	100	
本発明電池 A4					有	103	101	
本発明電池 B1	化 11	8.6×10^4			無	97	102	
本発明電池 B4					有	101	102	

10

20

30

40

【0077】

表 2 から明らかなように、負極バインダー前駆体としてモノマー状態のものが含まれている本発明電池 A 4、B 4 は、負極バインダー前駆体としてモノマー状態のものが含まれず全てポリマー状態のものを用いている本発明電池 A 1、B 1 に比べて、初期充放電効率、放電レート特性が向上していることが分かる。

【0078】

これは、本発明電池 A 4、B 4 では、モノマー状態の負極バインダー前駆体は分子鎖が短いため、ポリマー状態の負極バインダー前駆体に比べ、負極活物質粒子の表面に有する小さな凹凸内にも入り込み易い。そして、この状態から熱処理により重合、イミド化反応によるポリイミド樹脂の形成が起こるので、アンカー効果がより大きく発現し、大きな密

50

着性が得られたためと考えられる。

【 0 0 7 9 】

[第 3 実施例]

(実施例 1 ~ 4)

電解銅粗化の条件を変化させることにより、負極集電体の表面粗さ R_a をそれぞれ、 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ とした他は、前記第 1 実施例の実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池 A 5 ~ A 8 と称する。

【 0 0 8 0 】

(実験)

本発明電池 A 5 ~ A 8 に関し、上記第 1 実施例の実験と同様の条件で、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル寿命を求めたので、これらの結果を表 3 に示す。

尚、表 3 において、初期充放電効率、放電レート特性、及びサイクル寿命は、本発明電池 A 1 の初期充放電効率、放電レート特性、サイクル寿命それぞれの値を 100 としたときの指数で表した。

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

電池の種類	負極バインダー			負極集電体 表面粗さ R a (μ m)	初期 充放電 効率	放電 レート 特性	サイク ル寿命
	分子構造	重量平均 分子量	分子量分布 (重量分率) 10万未満 10万以上 20万未満				
本発明電池 A5	化 8	7.5×10^4	90%	10%	97	96	96
本発明電池 A6					100	99	99
本発明電池 A1					100	100	100
本発明電池 A7					101	99	102
本発明電池 A8					99	97	95

10

20

30

40

【 0 0 8 2 】

表 3 から明らかなように、負極集電体の表面粗さ R a が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である本発明電池 A 1、A 6、A 7 は、負極集電体の表面粗さ R a が上記範囲外である本発明電池 A 5 及び A 8 に比べて、充放電特性が向上していることが分かる。

これは、本発明電池 A 5 では、負極集電体の表面粗さ R a が小さすぎるため、負極集電体の表面凹凸内へのバインダーの入り込みが少なく、アンカー効果が十分に発揮されず密着性が低下する一方、本発明電池 A 8 では、負極集電体の表面粗さ R a が大き過ぎるため、負極集電体の表面凹凸内へのバインダーの入り込みが多くなり過ぎる結果、負極活物質粒子間のバインダー量が減少し、密着性が低下するためと考えられる。

【 0 0 8 3 】

50

(その他の事項)

前記化8及び化11で示したポリイミド樹脂の重合度nの計算方法等について説明する。

【0084】

(1) 化8及び化11で示したポリイミド樹脂の単量体当たりの分子量は、下記表4に示す通りである。具体的には、各ポリイミド樹脂の単量体当たりの各原子数(C、O、N、H)を求め、これに各原子量(C:12.01、O:16、N:14.01、H:1.008)を乗じ、これらを加算することにより求めた。

【0085】

【表4】

		化8	化11
単量体の各原子数	C	23	30
	O	5	5
	N	2	2
	H	10	16
単量体の分子量		394.33	484.45

10

【0086】

(2) 化8及び化11で示したポリイミド樹脂の末端(重合の周端部)は、酸二無水物側(化8及び化11の左端側)では、N原子の代わりにO原子となる一方、ジアミン側(化8及び化11の右端側)ではNH₂が結合した構造となっている。したがって、ポリイミド樹脂の分子量は下記数1によって求められる。

20

【0087】

ポリイミド樹脂の分子量 = (単量体の分子量 × 重合度n) + (末端部分に余分に存在する2つのH原子と1つのO原子との原子量総和 [18.016]) × (1)

上記(1)式を変形すると下記(2)式となり、重合度nを算出することができる。

【0088】

重合度n = (ポリイミド樹脂の分子量 - 18.016) / 単量体の分子量 × (2)

代表的な分子量における重合度nについては、表5に示す。

30

【0089】

【表5】

分子量	重合度nの概算値	
	化8	化11
5.0 × 10 ⁴	126.8	103.2
10.0 × 10 ⁴	253.5	206.4
15.0 × 10 ⁴	380.3	309.6
20.0 × 10 ⁴	507.1	412.8

単量体の分子量は、上記表4に示すように端数が存在するため、上記代表的な分子量では、重合度nは整数とはなっていない。そこで、概算値として求めた。

40

【0090】

(3) また、ポリイミド樹脂の分子量制御方法としては、重合反応条件(温度、時間、粘度)の変化、原料モノマー(酸二無水物とジアミン)の仕込み比率の変化、重合反応時の重合禁止剤の添加方法(添加量や添加タイミング)が挙げられる。そして、分子量を小さくする具体的な方法としては、上記重合反応条件の変化では、時間の低減と粘度の向上を図り、上記原料モノマーの仕込み比率の変化では、酸二無水物、ジアミンの何れかを過剰

50

量とし、更に、重合反応時において重合禁止剤を添加する等の方法が一般的に用いられている。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源で、特に高容量が必要とされる用途に適用することができる。また、高温での連続駆動が要求される高出力用途で、HEVや電動工具といった電池の動作環境が厳しい用途にも展開が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】本発明の最良の形態に係る電池の正面図である。

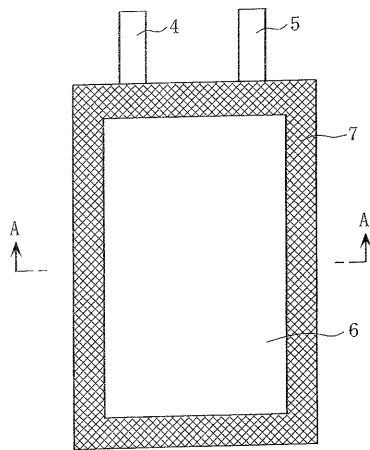
【図2】図1のA-A線矢視断面図である。

【符号の説明】

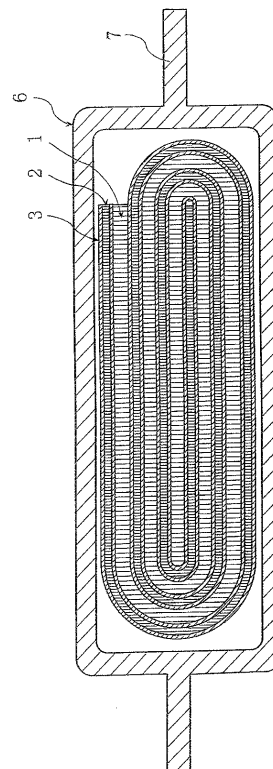
【0093】

- 1：正極
- 2：負極
- 3：セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神野 丸男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 天野 斉

(56)参考文献 特開2008-034352(JP,A)
特開2004-079327(JP,A)
特開2002-270182(JP,A)
特開2000-021412(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-62