

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6307262号
(P6307262)

(45) 発行日 平成30年4月4日(2018.4.4)

(24) 登録日 平成30年3月16日(2018.3.16)

(51) Int. Cl.

F 1

HO 1 M 10/0585 (2010.01)

HO 1 M 10/0585

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/13

HO 1 M 10/0562 (2010.01)

HO 1 M 10/0562

HO 1 M 2/26 (2006.01)

HO 1 M 2/26

A

HO 1 M 2/02 (2006.01)

HO 1 M 2/02

K

請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-260395 (P2013-260395)
 (22) 出願日 平成25年12月17日(2013.12.17)
 (65) 公開番号 特開2015-118772 (P2015-118772A)
 (43) 公開日 平成27年6月25日(2015.6.25)
 審査請求日 平成28年11月14日(2016.11.14)

(73) 特許権者 390019839
 三星電子株式会社
 Samsung Electronics
 Co., Ltd.
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 gtong-gu, Suwon-si, G
 yeonggi-do, Republic
 of Korea

(74) 代理人 110000981
 アイ・ピー・ディー国際特許業務法人

(72) 発明者 山田 好伸
 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
 会社サムスン日本研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

対極となる第一電極構造体と第二電極構造体とが、それぞれ電極集電体の面上に、活物質を含有する電極層と、電極層非形成領域であって、前記電極集電体の電極層形成領域により2方向以上から支持される電極集電タブ接合領域とを有し、さらに前記電極集電タブ接合領域に接合され、かつ前記電極層により2方向以上から支持される電極集電タブを有し、前記第一電極構造体と、前記第二電極構造体と、前記第一電極構造体と前記第二電極構造体との間に配置され、硫化物系固体電解質を含有する電解質層とを、可撓性と液密性と気密性とを備える外装体で囲繞させ、静水圧処理により一体化させたりチウムイオン二次電池。

【請求項2】

電極集電体の面上に正極活物質または負極活物質を含有する電極塗工液を塗布して、電極層を形成し、かつ電極層形成領域に少なくとも2方向以上を囲まれてなる電極集電タブ接合領域を形成し、前記電極集電タブ接合領域に電極集電タブを接合させて、正極構造体および負極構造体を作製する電極構造体作製工程と、前記正極構造体と前記負極構造体との間に、硫化物系固体電解質を含有する電解質層を配置させ、可撓性と液密性と気密性とを有する外装体で囲繞させ、静水圧処理により前記外装体と前記正極構造体と前記電解質層と前記負極構造体とを一体化させる組立工程とを含むリチウムイオン二次電池の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。特に外装体内に内包させた正極層と負極層と電解質層とを、静水圧処理により一体化させてなるリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池の薄型化の需要に対応して、アルミラミネートフィルム等を用いた外装体にセルを囲繞する電池構造がある。従来のリチウムイオン二次電池のセルは、正極集電体の面上に正極層を形成させ、かつ正極集電タブを接合させた正極構造体と、負極集電体の面上に負極層を形成させ、かつ負極集電タブを接合させた負極構造体と、正極構造体と負極構造体との間に配置される電解質層とを有する構造である。各層を積層させた時、正極集電タブと負極集電タブとは、各層を貼り合わせたときに互いに離間する位置にそれぞれの電極構造体に接合される。

10

【0003】

従来の電極構造体の例の平面概略図を図2(a)、図2(b)に示す。図2(a)、図2(b)において、200は電極構造体、201は電極集電体203の面上に形成された電極層である。202は、電極集電タブ接合領域である。図2(b)は、電極集電タブ接合領域202(電極集電体203の電極層非形成領域)に電極集電タブ204を接合後、外装体206とシーラント205とで密閉した電極構造体200の平面概略図である。図2(b)に示されるように、電極集電タブ204の一端は、不図示のリードに接続するため、外装体205の外部に露出させる。正極構造体も負極構造体も上記例の構造を備える。

20

【0004】

図2(b)においては、説明簡略化のため一の電極構造体だけを図示するが、実際のリチウムイオン二次電池においては、2つの電極構造体と電解質層からなるセルを外装体に囲繞する。したがって、一の電極集電タブ204と離間する位置に、不図示の他の電極集電タブも露出する状態で外装体に囲繞される。

【0005】

リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させるためには、電極層の面積が大きい方が好ましい。したがって電極層201の面積を大きく確保するため、電極集電タブ接合領域202は電極層形成領域から突出して設けられる。このような突出部分を有する形状を外装体206で囲繞させる場合、突出部分を囲繞させる分、外装体の使用量が増大し、エネルギー密度が抑制される。

30

【0006】

また図2に図示されるような、電極集電タブ接合領域202が電極層形成領域から突出する構造においては、電池の製造時に行われる加圧処理により、電極集電タブ接合領域202(電極集電体203の電極層非形成領域)が破断しやすい。そのため該接合部分の強度を向上させるための提案がなされている。特許文献1には、単位電池が複数個積層された積層電池において、単位電池の端部に沿って積層方向に延びる端子と集電箔の端部に設けられた折り重ね部の各接合面が、単位電池の積層方向と垂直な方向で個別に接合させることにより、接合強度を向上させる。しかし、さらに確実に簡便な構造の集電タブ接合領域破損防止手段が求められる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-221688号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 8 】

本発明は、集電タブ接合領域の破損を回避でき、生産効率とエネルギー密度とを向上させたリチウムイオン二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、対極となる第一電極構造体と第二電極構造体とが、それぞれ電極集電体の面上に、活物質を含有する電極層と、電極層非形成領域であって、電極集電体の電極層形成領域により2方向以上から支持される電極集電タブ接合領域とを有し、さらに該電極集電タブ接合領域に接合され、かつ該電極層により2方向以上から支持される電極集電タブを有し、該第一電極構造体と、該第二電極構造体と、該第一電極構造体と該第二電極構造体との間に配置される電解質層とを、可撓性と液密性と気密性とを備える外装体で囲繞させ、加圧処理により一体化させたリチウムイオン二次電池である。加圧処理は静水圧処理であることが好ましい。また該電解質層には、硫化物系固体電解質を用いてもよい。

10

【 0 0 1 0 】

本発明は、電極集電体の面上に正極活物質または負極活物質を含有する電極塗工液を塗布して、電極層を形成し、かつ電極層形成領域に少なくとも2方向を囲まれてなる電極集電タブ接合領域を形成し、該電極集電タブ接合領域に電極集電タブを接合させて、正極構造体および負極構造体を作製する電極構造体作製工程と、該正極構造体と該負極構造体との間に電解質層とを配置させ、可撓性と液密性と気密性とを有する外装体で囲繞させ、静水圧処理により該外装体と該正極構造体と該電解質層と該負極構造体とを一体化させる組立工程とを含むリチウムイオン二次電池の製造方法を包含する。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明は、電極集電タブ接合領域（電極集電体の電極層非形成領域）の破損を防止して、リチウムイオン二次電池の生産効率を向上させることができる。また、正極構造体と電解質層と負極構造体からなるセルの体積を減少させて、セルを囲繞する外装体の使用量を低減する。これによりリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の電極構造体の例を示す平面概略図である。

【図2】従来のリチウムイオン二次電池の電極構造体の例を示す平面概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

[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、対極となる第一電極構造体と第二電極構造体と、第一電極構造体と第二電極構造体との間に配置される電解質層とを外装体で囲繞させ、さらに加圧して一体化させて作製される。

【 0 0 1 4 】

本発明の対極となる第一電極構造体と第二電極構造体とについて、図1(a)および図1(b)を用いて説明する。図1(a)および図1(b)において、100は電極構造体、101は、電極集電体103の面上に形成された電極層である。102は、電極集電タブ接合領域である。電極集電タブ接合領域は、電極集電体103の面上における電極層非形成領域であるため、電極集電体103が露出した状態になっている。ただし本発明の電極集電タブ接合領域103は、電極集電体103の面方向において突出しない。第一電極構造体と第二電極構造体は、いずれも上記の構造を備える。

40

【 0 0 1 5 】

2つの電極構造体の間に不図示の固体電解質層を間に配置して、セルが組み立てられる。該セルは外装体106に囲繞され、外装体106とシーラント105とで密閉される。図1(b)は、外装体106とシーラント105とで密閉されたセルである。図1(b)

50

では説明簡略化のため第一電極構造体100だけを示すが、実際のリチウムイオン二次電池においては、外装体内で第二電極構造体が積層されるため、一の電極集電タブ104から離間させた位置で、第二電極構造体の電極集電タブも露出する。

【0016】

図1に例示されるように本発明の電極構造体は、電極層形成領域内に電極層非形成領域を設け、該電極層非形成領域を電極集電タブ接合領域102とする。これにより電極集電タブ接合領域102は、その外周の2方向以上を電極層101に囲まれる。従って本発明においては、電極集電タブ接合領域102（電極集電体103の電極層非形成領域）は、電極集電体103の電極層101形成領域によって電極集電体の面方向に平行な2方向以上から支持される。

10

【0017】

そのため、電極集電タブ接合領域102（電極集電体103の電極層非形成領域）が、後に各層を一体化させるために行う加圧処理を行っても電極集電タブ接合領域102（電極集電体103の電極層非形成領域）が破断しない。本発明は耐圧性に優れ、より具体的には、294MPa～980MPaの加圧処理を行った場合でも電極集電タブ接合領域102（電極集電体103の電極層非形成領域）の破断を防止できる。すなわち本発明は、上記の電極構造体の改良により、リチウムイオン二次電池の製造効率向上に寄与する。

【0018】

図1では、矩形の電極集電タブ接合領域102が電極層の最外縁部に形成され、電極集電タブ104は、3方向から電極層に支持される。図1(b)に示す矢印は、電極層101による電極集電タブ104の支持方向である。他の例として、電極集電タブ接合領域が3角形の場合は2方向から支持でき、6角形の場合は5方向から支持できる。言い換えれば、 n 角形の電極集電タブ接合領域を設ける場合、該電極集電タブ接合領域は、電極集電体の電極層形成領域により $(n-1)$ 方向から支持される。また、これに対応する形状の電極集電タブを接合する場合、該電極集電タブは、電極層により $(n-1)$ 方向から支持される。

20

【0019】

電極集電タブ接合領域の形状は、円形と多角形とのいずれでもよく、多角形の場合は三角形または四角形が好ましく、作製容易性の観点からは、四角形が最も好ましい。上記の好ましい形状で電極集電タブ接合領域を形成することにより、電極層形成面の面方向に平行な2方向ないし3方向から電極集電タブ接合領域（電極集電体の電極層非形成領域）を支持できる。

30

【0020】

本発明の作製工程で静水圧処理を適用する場合、外装体に囲繞されたセルは、あらゆる方向から加圧され、圧密化される。本発明においては2方向以上から電極集電体と電極集電タブとの接合領域が支持されるため、静水圧処理を行う場合も電極集電タブ接合領域（電極集電体の電極層非形成領域）の破断を防止できる。

【0021】

電極集電タブ接合領域は、電極層形成領域内のいずれに形成されてもよい。しかし電極集電タブ接合領域が広すぎる場合、電極層の不足につながりエネルギー密度の低下を招来する。したがって、電極集電タブ接合領域の面積を最小限にして、電極層を最大限確保する必要がある。

40

【0022】

図1(b)に示されるように電極集電タブは、その一端が集電体から引き出されるようにして電極集電タブ接合領域に接合される。したがって電極集電タブ接合領域を電極層形成領域の内側に形成させるほど、電極集電タブ接合領域が大きくなる。そのため、電極集電タブ接合領域は、電極層の最外縁部に形成されることが好ましく、その結果、電極集電体面積に対し電極層面積を98.7～99.2%確保できるように形成することが好ましい。電極集電タブ接合領域の面積が1.3%以上、すなわち電極層面積が98.7%未満の場合、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度が低下する。電極層面積が99.2%以上の場合、電極集

50

電タブ接合領域の面積は0.8%未満になる。その場合、電極集電タブの接合面積が小さくなり、接合力が低下して電極集電タブが破断するおそれがある。

【0023】

電極集電タブ接合領域を、上記に説明する態様で形成させることにより突出部分がない形状のセルを形成できる。本発明の電極構造体においては、図2に例示される突出部分を有する電極構造体と比較して、重量として5~15%、体積として3~5%低減できる。これにより外装体の使用量を抑制でき、外装体の抵抗に起因するエネルギー密度の低下を抑制できる。したがって、電極層面積が減少しても外装体の使用量低減により、電極構造体の構成に由来するエネルギー密度低下が相殺され、結果的にはリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

10

【0024】

本発明のリチウムイオン二次電池は、図2に例示する従来構造のリチウムイオン二次電池と比較して、体積エネルギー密度は少なくとも3%、重量エネルギー密度は少なくとも10%向上する。そのため本発明はモバイル機器、ハイブリッド自動車、電気自動車、電動工具等の機能向上に寄与する。

【0025】

本発明の第一電極構造体と第二電極構造体とは、電極層の含有成分が異なる他は同様の構成を備える。第一電極構造体と第二電極構造体とは、いずれか一方の電極層に正極活物質を含有し、他の一方の電極層に負極活物質を含有する。以下の説明では、便宜上第一電極構造体を正極構造体とし、第二電極構造体を負極構造体として説明する。ただし、第一電極構造体を負極構造体とし、第二電極構造体を正極構造体としてもよい。

20

【0026】

正極構造体を構成する正極層は、正極活物質と結着剤とを含有し、正極集電体の面上に形成される。正極集電体は、導電性を備える材料が用いられ、好ましくはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が用いられる。正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであればよい。具体例としては、コバルト酸リチウム(以下、「 LCO 」と称する場合もある。)、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム(以下、「 NCA 」と称する場合もある。)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(以下、「 NCM 」と称する場合もある。)、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、硫化ニッケル、硫化銅、硫黄、酸化鉄、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。正極活物質は正極層の主成分として、正極層100質量部に対し、好ましくは75~99質量部含有される。

30

【0027】

正極活物質は、上記に挙げた正極活物質の例のうち、特に、層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物のリチウム塩であることが好ましい。「層状」とは、薄いシート状の形状のことを意味する。「岩塩型構造」とは、結晶構造の1種である塩化ナトリウム型構造のことであり、陽イオン及び陰イオンのそれぞれが形成する面心立方格子が、互いに単位格子の稜の1/2だけずれた構造をいう。このような層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物のリチウム塩としては、例えば、 $\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA)または $\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x + y + z < 1$)で表される3元系の遷移金属酸化物のリチウム塩が挙げられる。

40

【0028】

本発明に用いられる結着剤としては、SBR、ブタジエンゴム(BR)、ニトリルゴム(NBR)、スチレンブタジエンブロック重合体(SBS)、スチレンエチレンブタジエンブロック重合体(SEB)、スチレン-(スチレンブタジエン)-スチレンブロック重合体などのスチレン系熱可塑性エラストマー類、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)等が挙げられる。これらの結着剤は単独で用いてもよく、併用してもよい。

【0029】

50

電解質層に固体電解質を用いる場合は、正極活物質と電解質成分との界面を増加させるため、正極層に固体電解質を含有させることも好ましい。固体電解質としては、リン酸系固体電解質や硫化物系固体電解質を用いることが好ましく、イオン伝導度が高い硫化物系固体電解質がより好ましく用いられる。正極層にはさらに、カーボンブラック、炭素繊維、黒鉛等公知の導電助剤を含有させてもよい。

【0030】

負極構造体を構成する負極層は、負極活物質と結着剤とを含有し、負極集電体の面上に形成される。負極集電体は、導電性を備える材料が用いられ、好ましくは銅、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が用いられる。負極活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛との混合物、人造黒鉛を被覆した天然黒鉛等の黒鉛活物質や、ケイ素またはスズもしくはこれらの酸化物の微粒子と上記の黒鉛活物質との混合物、ケイ素またはスズの微粒子、ケイ素またはスズを基本材料とした合金、 $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の酸化チタン系化合物が挙げられる。結着剤は、正極層に用いられる結着剤を同様に用いることができる。

10

【0031】

正極構造体および負極構造体を構成する電極集電タブは、銅、アルミニウム、ニッケル等で作製され、その一部が電極構造体の電極集電タブ接合領域に接合される。接合方法例としては、抵抗溶接、超音波溶接等が挙げられる。

【0032】

電解質としては、イオンを伝導できるものであればよく、公知の水系電解液、非水系電解液、イオン性液体、高分子ゲル電解質が挙げられる。とくに、固体電解質としては、硫化物系固体電解質や酸化物系固体電解質、リン酸系固体電解質等が挙げられ、硫化物系固体電解質はイオン伝導度が高いため、特に好ましい。固体電解質のイオン伝導度は大きいほど好ましく、具体的には 10^{-5} S/cm 以上が好ましく、 10^{-4} S/cm 以上がより好ましい。固体電解質は、非晶質、結晶体のいずれでもよい。

20

【0033】

本発明に好適な硫化物系固体電解質としてはリチウム(Li)と、リン(P)と、硫黄(S)とを含む硫化物が挙げられる。より具体的には、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_2\text{S}_5\text{Cl}$ 等が挙げられる。

【0034】

固体電解質のイオン伝導度は、粒子径や比表面積に依存する。そのため、固体電解質の平均粒子径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。固体電解質の平均粒子径は、任意に選び取った50粒の固体電解質粒子の粒子径を乾式粒度分布測定装置を用いて測定し、測定値の平均値を平均粒子径とすることができる。また比表面積は、少なくとも $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。比表面積を大きくするほど電極活物質との界面を大きくでき、イオン伝導経路を増大できる。固体電解質の比表面積は、いずれも比表面積測定計を用いて測定することができる。なお、固体電解質層には、その他上記に例示する公知の結着剤を含有させてもよい。

30

【0035】

本発明において正極構造体と固体電解質層と負極構造体とを囲繞する外装体の材料は、可撓性と液密性と気密性とを備えるものであればよい。本発明において、可撓性を備えるとは、外部からの力により湾曲する性質をいう。また液密性を備えるとは、液体透過性がないことをいう。気密性を備えるとは、気体透過性がないことをいう。可撓性を備えることにより、第一電極構造体と電解質層と第二電極構造体とからなるセルを内包可能な形状に成型できる。液密性と気密性とを備えることにより、セルと外気との接触を抑制することができ、一方で内包させたセルの構成成分が漏出することを防止できる。

40

【0036】

上記の性質を具備する材料の具体例としては、アルミニウム、ステンレス等の金属材料を熱圧着可能な樹脂で成膜されたものが挙げられる。熱圧着可能な樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂や、耐熱性のポリエステル樹脂等が挙げられる。上記の材料からなるシート又はフィルムを、電極構造体と電解質層とからなるセ

50

ルを内包可能な形状に成型して本発明の外装体とすることができる。

【0037】

[リチウムイオン二次電池の製造方法]

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、電極集電体の面上に正極活物質または負極活物質を含有する電極塗工液を塗布して、電極層を形成し、かつ電極集電体の電極層形成領域に少なくとも2方向を囲まれてなる電極集電タブ接合領域を形成し、電極集電タブ接合領域に電極集電タブを接合させて、正極構造体および負極構造体を作製する電極構造体作製工程と、正極構造体と負極構造体との間に電解質層とを配置させ、可撓性と液密性と気密性とを有する外装体で囲繞させ、静水圧処理により外装体と正極構造体と電解質層と負極構造体とを一体化させる組立工程とを含む。

10

【0038】

[電極構造体作製工程]

本発明の正極構造体作製工程について説明する。以下に説明する工程は負極構造体作製工程にも適用できる。まず電極塗工液として、予め正極活物質や固体電解質、結着剤を添加した正極塗工液を調製する。正極塗工液の溶媒としては、非極性溶媒が選択される。具体的にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素やペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素が挙げられる。

【0039】

得られた正極塗工液を集電体の面上に塗布し、乾燥させて溶媒を除去することで正極層を形成できる。正極層の厚みは、 $150\mu\text{m} \sim 350\mu\text{m}$ が好ましい。正極塗工液の塗布は、所定の正極層形成領域にのみ行い、正極集電タブ接合領域には正極塗工液を塗布しない。所定の正極層形成領域にのみ正極塗工液を塗布する方法としては、正極集電タブ接合領域に対応する部分に切欠きを有するメタルマスクでマスクングした後、スクリーン印刷を用いて正極塗工液を塗布する方法やダイコーターやドクターブレードを用いて塗布する方法が挙げられる。これにより、正極層の形成と同時に、正極集電タブ接合領域を形成できる。

20

【0040】

正極集電タブ接合領域に正極集電タブの一端をオーバーラップさせ、他端を集電体から引き出すように載置して、正極集電タブ接合領域と正極集電タブとを接合する。接合面積は、 $0.15\text{cm}^2 \sim 1.00\text{cm}^2$ が好ましく、 $0.20\text{cm}^2 \sim 0.25\text{cm}^2$ がより好ましい。接合方法としては、抵抗溶接、超音波溶接を適用することができる。接合後、正極集電タブの正極集電タブ接合領域とのオーバーラップ部分(接合部分)は、集電体の面方向において正極層に少なくとも2方向から支持される。そのため後の処理で加圧されても正極集電タブ接合領域は破断しない。

30

【0041】

上記の作製方法は負極構造体にも適用できる。負極構造体を作製する場合は、負極活物質と結着剤とをN'-メチルピロリドン等の極性溶媒に添加し、負極塗工液を調製し、負極集電体の所定の領域に塗布して負極層と負極集電タブ接合領域とを形成する。その形成方法は、正極電極構造体と同じである。

【0042】

[電解質層作製工程]

固体電解質を用いて固体電解質層を作製する場合、まず所定の固体電解質と結着剤とを、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類等の非極性溶媒に添加して固体電解質塗工液を調製する。得られた固体電解質塗工液を負極構造体の負極層形成面に塗布し、乾燥させて溶媒を除去することで固体電解質層を作製できる。固体電解質層の厚みは、 $75\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。

40

【0043】

電解質層の他の作製方法としては、フィルム上に直接形成して、乾燥後、剥離させて固体電解質単独膜として作製してもよい。

【0044】

50

〔組立工程〕

組立工程においては、正極構造体と、電解質層と負極構造体とで構成されるセルを所定の外装体を用いて、正極集電タブの一部と負極集電タブの一部とを露出させた状態で囲繞させる。囲繞方法の例としては袋状に成形した外装体に上記のセルを内包し、真空脱気後開口部を熱圧着により密閉する。袋状の外装体の成型方法としては、シート状の外装体を二つ折にして重なった端部を熱圧着してもよく、2枚のシート状の外装体を重ねて三辺の端部を熱圧着してもよい。

【0045】

本発明に用いられるセルは突出部分がないため、セルを内包するために必要な外装体の使用量を抑制できる。これによりリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。また製造コストを低減できる。

10

【0046】

外装体内に囲繞させたセルは、加圧処理により、全ての構造を一体化させる。圧力条件は、294~980MPaが好ましく、490MPa~980MPaがより好ましい。加圧時間は、30秒~30分間が好ましく、5~10分間がより好ましい。本発明は、電極集電体タブ接合領域が電極層形成領域により集電体の面方向に平行な方向において2方向以上から支持される。そのため、上記の加圧条件で加圧しても電極集電タブ接合領域が破損しない。したがって本発明は製造効率が良好である。加圧条件が上記の好ましい範囲の下限を外れる場合、加圧を十分に行うことができず、粒子間の接合が十分得られない。そのため優れた電池特性が得られない。また、上記の好ましい範囲の上限を外れる場合、更なる電極密度の向上は得られない。また、設備の過剰スペックとなり設備コストがかかる。

20

【0047】

加圧手段としては、静水圧プレス機を用いることができる。静水圧処理を適用する場合、セルおよび外装体に対し全方向から均等に加圧できるため、正極層および負極層の面積差が小さな電極を用いてもエッジ部での短絡がなく、各電極層および固体電解質層の成分を均質に高い圧力で圧密化できる。これにより、エネルギー密度を向上させることができる。本発明の電極集電タブ破断防止効果は、静水圧処理を行う場合に特に発揮される。

【0048】

〔実施例〕

(負極構造体の作製)

負極活物質としての黒鉛粉末(80 で24時間真空乾燥したもの)と、結着剤として酸変性PVdFとを、96.5:3.5の質量%比で秤量した。上記の材料と適量のNMPとを自転公転ミキサに投入し、3000rpmで3分攪拌した後、1分脱泡処理することで、負極層塗工液を作製した。

30

【0049】

負極集電体として12cm×18cm、厚さ12μmの銅箔集電体を用意し、ブレードを用いて銅箔集電体上に負極層塗工液を塗工した。0.8cm×1cmの負極集電タブ接合領域を、その一の端部が集電体の一の端部と重なる位置に形成できるように、塗工時には、切欠きを有するマスクを集電体の面上に載置した。その結果、切欠き部分には負極塗工液は塗布されなかった。銅箔集電体上の負極層塗工液の厚さ(ギャップ)は150μm前後であった。

40

【0050】

負極層塗工液が塗工された負極集電体を、80 に加熱された乾燥機内に収納し、20分乾燥した。これにより負極集電体上に負極層と負極集電タブ接合領域とが形成された。負極集電タブ接合領域は、集電体の負極層形成領域に3方向を支持された状態で形成された。該負極集電体は、ロールギャップ10μmのロールプレス機を用いて圧延した。負極集電タブ接合領域には0.5cm×3cmの負極集電タブを超音波溶接にて接合した。これにより負極集電タブを接合させた負極構造体を作製された。得られた負極構造体の厚さは100μm前後であった。負極集電タブの接合部分は、負極層に3方向から支持された状態であった。圧延後の負極構造体は、さらに100 で12時間真空加熱を行った。

50

【0051】

(正極構造体の作製)

正極活物質としての LiNiCoAlO_2 三元系粉末と、硫化物系固体電解質として $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (80:20モル%)を、正極層導電性物質(導電助剤)として気相成長炭素繊維粉末とを60:35:5の質量%比で秤量し、遊星式ミキサを用いて混合した。

【0052】

この混合粉に、正極層結着剤としてのスチレン系熱可塑性エラストマーが溶解したキシレン溶液をスチレン系熱可塑性エラストマーが混合粉の総質量に対して1.0質量%となるように添加することで、1次混合液を調整した。さらに、この1次混合液に、粘度調整のための脱水キシレンを適量添加することで、2次混合液を生成した。さらに、混合粉の分散性を向上させるために、直径5mmのジルコニアボールを、空間、混合粉、ジルコニアボールがそれぞれ混練容器の全容積に対して1/3ずつを占めるように2次混合液に投入した。これにより生成された3次混合液を遊星式ミキサに投入し、3000rpmで3分攪拌することで、正極層塗工液を生成した。

10

【0053】

次いで、卓上スクリーン印刷機に正極集電体を載置した。正極集電体の面上に、0.6cm×0.8cmの正極集電タブ接合領域を、その一の端部が集電体の一の端部と重なる位置に形成できるように、厚さ150 μm の切欠き構造を備えるメタルマスクを用いて、正極層塗工液を正極集電体上に塗工した。その後、正極層塗工液が塗工させた正極集電体を40のホットプレートで10分乾燥させた後、40で12時間真空乾燥させた。これにより、正極層と正極集電タブ接合領域とを形成した。正極集電タブ接合領域は、集電体の正極層形成領域に3方向を支持された状態で形成された。正極集電タブ接合領域には0.5cm×3cmの正極集電タブを超音波溶接にて接合した。乾燥後の正極集電体、及び正極層の総厚さは165 μm 前後であった。正極集電タブの接合部分は、正極層に3方向から支持された状態であった。

20

【0054】

(電解質層の形成)

硫化物系固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (80:20モル%)非晶質粉末に、スチレン系熱可塑性エラストマー(電解質結着剤)のキシレン溶液を、スチレン系熱可塑性エラストマーが固体電解質粉末の質量に対して1質量%となるように添加することで、1次混合液を調整した。さらに、この1次混合液に、粘度調整のための脱水キシレンを適量添加することで、2次混合液を生成した。さらに、混合粉の分散性を向上させるために、直径5mmのジルコニアボールを、空間、混合粉、ジルコニアボールがそれぞれ混練容器の全容積に対して1/3ずつを占めるように2次混合液に投入した。これにより生成された3次混合液を遊星式ミキサに投入し、3000rpmで3分攪拌することで、電解質層塗工液を作製した。

30

【0055】

卓上スクリーン印刷機に負極構造体を載置し、厚み100 μm のメタルマスクを用いて電解質層塗工液を負極構造体上に塗工した。メタルマスクには負極構造体形成時に用いたマスクと同じ位置に切欠きを有するものを用いた。その後、電解質層塗工液が塗工されたシートを40のホットプレートで10分乾燥させた後、40で12時間真空乾燥させた。これにより、負極構造体上に電解質層を形成した。乾燥後の電解質層の厚さは130 μm 前後であった。

40

【0056】

(組立工程)

負極構造体および電解質層と正極構造体とをそれぞれトムソン刃で打ちぬき、負極構造体および電解質層と正極構造体とを重ねて、袋状のアルミニウムラミネートフィルムに入れ、真空脱気した後ヒートシールを行いパックした。その後、静水圧プレス機を用いて490MPaで10分間加圧して貼り合わせ、図1(b)に示される構造を備える実施例のリチウムイオン二次電池を作製した。上記構造において電極タブの接合部について、静水圧処理後

50

、目視で正極集電タブ接合領域と負極集電タブ接合領域の破断の有無を確認したが、破断は認められなかった。

【 0 0 5 7 】

[比較例]

実施例と同じ原料で、切欠きのないメタルマスクを用いて正極層と負極層と固体電解質層とを形成し、電極集電体に電極集電タブを接合させた正極構造体と負極構造体とを作製し、さらに固体電解質層とを作製した。正極構造体と負極構造体とは、図 2 (b) に示されるような構造を備え、電極集電体と電極集電タブとの接合領域は電極層形成領域から突出し、電極集電タブ接合領域は、電極集電体の電極層形成領域に 1 方向から支持された状態であった。

10

【 0 0 5 8 】

上記の正極層と固体電解質層と負極層とを積層させて外装体で囲繞させた。その後、静水圧プレス機を用いて490MPaで10分間加圧した。しかし、加圧時に電極集電タブ接合領域が正極と負極と共に破断した。そのため、破断した電極集電タブを再溶接し、リチウムイオン二次電池を作製し、比較例とした。

【 0 0 5 9 】

実施例と比較例において外装体の重量と体積を測定すると共に、エネルギー密度を下記の方法で測定し、比較例を100として実施例の測定値を評価した。評価結果を表 1 に記載した。

[エネルギー密度の測定方法]

20

放電容量と平均放電電圧を従来公知の方法で測定すると共に、電池重量と電池体積とを測定した。上記の測定値に基づいてエネルギー密度を算出した。表 1 に記載するように、本発明の実施例の重量エネルギー密度は、173wh/kgであり、体積エネルギー密度は343wh/Lであった。なお実施例と同様の方法で作製した本発明の他の例では、重量エネルギー密度は175wh/kgであった。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

| | 実施例 | 比較例 |
|-----------------------------|--------|--------|
| 外装体の重量 (g) | 3. 340 | 3. 712 |
| 重量エネルギー密度 (wh/kg) | 173 | 156 |
| 外装体の体積 (c m ³) | 1. 728 | 1. 872 |
| 体積エネルギー密度 (wh/L) | 343 | 333 |

30

【 0 0 6 1 】

本発明は、静水圧加圧処理による電極集電タブ接合領域の破損を防止できる。そのため従来不可欠であった再溶接工程が不要であり、生産効率を向上できる。また表 1 に示されるように、本発明は、従来のリチウムイオン二次電池と比較して外装体の重量と体積とが軽減された。その結果、重量エネルギー密度と体積エネルギー密度とが向上できる。

40

【符号の説明】

【 0 0 6 2 】

1 0 0、2 0 0 電極構造体

1 0 1、2 0 1 電極層

1 0 2 (1 0 3)、2 0 2 (2 0 3) 電極タブ接合領域 (電極集電体)

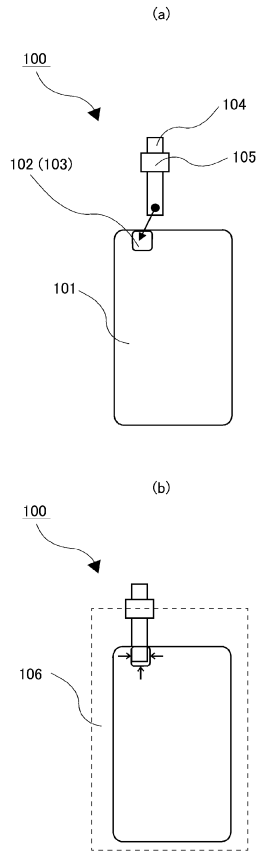
1 0 4、2 0 4 電極集電タブ

1 0 5 2 0 5 シーラント

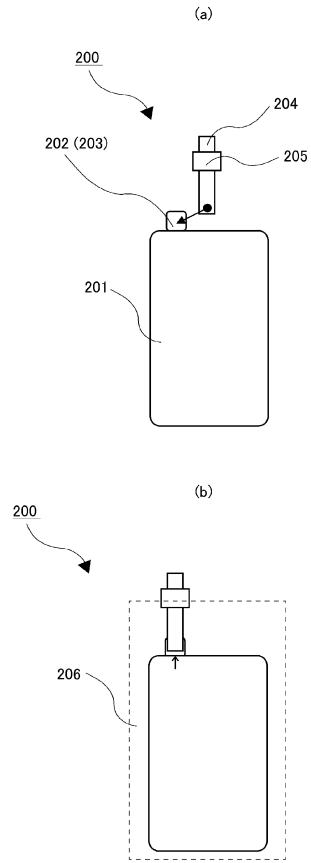
1 0 6、2 0 6 外装体

50

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

(72)発明者 相原 雄一
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 藤木 聡
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2011-077025(JP,A)
韓国公開実用新案第20-1999-0002559(KR,U)
特開2003-086251(JP,A)
特開2010-257878(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5
H 0 1 M 2 / 0 2
H 0 1 M 2 / 2 6
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2