

(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2014-17199

(P2014-17199A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	5 H O 1 7
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 2 9
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 9	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-155577 (P2012-155577)	(71) 出願人	000005049
(22) 出願日	平成24年7月11日 (2012.7.11)		シャープ株式会社
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100084146
			弁理士 山崎 宏
		(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣
		(72) 発明者	末木 俊次
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	西島 主明
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極およびその製造方法並びにリチウム二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電池の内部抵抗を低減できるとともに、充放電サイクル特性を向上させることの可能なリチウム二次電池用電極を提供する。

【解決手段】リチウム二次電池用電極は、金属または炭素からなる導電層を有する金属集電体と、導電層の表面に形成された活物質層を有し、活物質層が炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物粒子からなる活物質を含有する。そのため金属集電体と活物質層の界面抵抗だけでなく、活物質層のバルク抵抗も低減できる。これにより電池の内部抵抗を低減することが可能となる。さらに、金属集電体に導電層を設けただけの場合に比し、充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電層を有する金属集電体と、該導電層の表面に形成された活物質層を有し、該活物質層が炭素被覆されたりチウム複合金属酸化物粒子からなる活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

【請求項 2】

上記導電層が炭素被覆層である請求項 1 記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】

上記の炭素被覆されたりチウム複合金属酸化物粒子の炭素の割合がリチウム複合金属酸化物粒子の質量に対し 0.5～10 重量%である請求項 1 記載のリチウム二次電池用電極。

10

【請求項 4】

請求項 1 記載のリチウム二次電池用電極の製造方法であって、

リチウム複合金属酸化物の原料粉末と炭素源とを溶媒に溶解し、該溶媒を除去して得られた混合物を焼成して、炭化した炭素源で炭素被覆されたりチウム複合金属酸化物を製造し、

該炭素被覆されたりチウム複合金属酸化物と、導電材と、バインダーと、増粘材を溶媒に分散させた電極ペーストを金属集電体の導電層の表面に塗布する、リチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 5】

20

上記の溶媒が水であり、電極ペーストの pH が 5 以上である請求項 4 記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 のリチウム二次電池用電極を正極および／または負極に用いるリチウム二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 のリチウム二次電池用電極を正極および／または負極に用いるリチウム二次電池の製造方法であって、

リチウム複合金属酸化物の原料粉末と炭素源とを溶媒に溶解し、該溶媒を除去して得られた混合物を焼成して、炭化した炭素源で炭素被覆されたりチウム複合金属酸化物を製造し、

30

該炭素被覆されたりチウム複合金属酸化物と、導電材と、バインダーと、増粘材を溶媒に分散させた電極ペーストを金属集電体の導電層の表面に塗布して正極および／または負極を製造するリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 8】

正極、負極および電解質を電池容器に収容し、該電池容器を密封した後、満充電に対して 50% 以上充電した状態で、40～60℃の温度で少なくとも 24 時間保持する請求項 7 記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用電極およびその製造方法並びにリチウム二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池として、リチウム二次電池が実用化されており、広く普及している。更に近年、リチウム二次電池は、ポータブル電子機器用の小型のものだけでなく、車載用、あるいは太陽光発電システム用や夜間電力貯蔵用等の電力貯蔵用の大容量のデバイスとしても注目されている。

【0003】

50

二次電池の電極（正極および負極）は、活物質とバインダーを含むペーストを長尺状の金属箔等の集電体上に片面もしくは両面に塗布することにより塗膜を形成し、該塗膜を乾燥し、次いで乾燥した該塗膜をプレスして巻き取った後、必要に応じて所定幅あるいは所定長さに切断することにより製造されている。製造された電極はセパレータを介して積層され、短冊状または巻回状の積層体とされた後、電池容器の中に挿入されている。また、ペーストには、必要に応じて導電材が添加されている。

【0004】

大容量のデバイスとして用いるためには、優れたレート特性が要求され、そのため内部抵抗の一層の低減と充放電サイクル特性の一層の向上が必要とされている。

【0005】

電池の内部抵抗の低減のため、金属箔集電体の表面にカーボンコート層を形成することが提案されている（例えば、特許文献1および2）。これらによれば、金属箔集電体の表面に不動態被膜が形成されて内部抵抗が増大するのを防止できることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-298853号公報

【特許文献2】特開2010-212167号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本発明者らの知見によれば、金属箔集電体の表面にカーボンコート層を形成しても、充放電サイクル特性の向上については十分な効果は認められなかった。

【0008】

そこで、本発明者らは、電池の内部抵抗を低減できるとともに、充放電サイクル特性を向上させることの可能なリチウム二次電池用電極およびその製造方法並びにその電極を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明のリチウム二次電池用電極は、導電層を有する金属集電体と、該導電層の表面に形成された活物質層を有し、該活物質層が炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物粒子からなる活物質を含有することを特徴とする。

【0010】

また、本発明のリチウム二次電池用電極の製造方法は、リチウム複合金属酸化物の原料粉末と炭素源とを溶媒に溶解し、該溶媒を除去して得られた混合物を焼成して、炭化した炭素源で炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物を製造し、該炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物と、導電材と、バインダーと、増粘材とを溶媒に分散させた電極ペーストを金属集電体の導電層の表面に塗布することを特徴とする。

【0011】

また、本発明のリチウム二次電池は、本発明のリチウム二次電池用電極を正極および／または負極に用いることを特徴とする。

【0012】

また、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、本発明のリチウム二次電池用電極を正極および／または負極に用いるリチウム二次電池の製造方法であって、リチウム複合金属酸化物の原料粉末と炭素源とを溶媒に溶解し、該溶媒を除去して得られた混合物を焼成して、炭化した炭素源で炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物を製造し、該炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物と、導電材と、バインダーと、増粘材を溶媒に分散させた電極ペーストを金属集電体の導電層の表面に塗布して正極および／または負極を製造することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、リチウム二次電池の内部抵抗を低減できるとともに、充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。なお、本発明では、特に断らない限り、充放電サイクル特性とは、初期電池容量に対する所定の充放電サイクル後の電池容量の比率をいい、この比率が高いほど充放電の繰り返しの伴う容量低下が少ないことを意味する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

実施の形態1

本実施の形態に係るリチウム二次電池用電極は正極であり、導電層を有する金属集電体と、該導電層の表面に形成された正極活物質層を有し、該正極活物質層が炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物粒子からなる正極活物質を含有することを特徴とするものである。

【0015】

(正極)

正極活物質にはリチウム複合金属酸化物を用いる。具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 （リン酸鉄リチウム）を挙げることができる。好ましくは、 LiFePO_4 である。安全性が高く、低コストであるからである。なお、リン酸鉄リチウムには、鉄サイトとリンサイトを異種元素で置換した化合物も含まれる。鉄サイトの置換元素としては、Zr、Sn、YおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を挙げることができ、またリンサイトの置換元素としてはSiを挙げることができる。

【0016】

正極活物質は、出発原料として、各元素の炭酸塩、水酸化物、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等任意の組合せを用いることにより製造することができる。これらの中でも、焼成中に合成に影響を与えうる気体を発生しにくいという観点では、炭酸塩、水酸化物、酢酸塩、酸化物、シュウ酸塩が好ましく、その中でも低温で分解する（つまり低温合成可能な）炭酸塩、水酸化物塩、酢酸塩、シュウ酸塩がさらに好ましい。

【0017】

また液相法の際に大気雰囲気下で均一な溶液を作製しやすい、安価であるという観点から弱酸塩（炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩）または強酸塩（硝酸塩、塩化物）が好ましく、その中でも酢酸塩または硝酸塩がより好ましい。

【0018】

上記の正極活物質の製造方法としては、固相法、ゾルゲル法、溶融急冷法、メカノケミカル法、共沈法、水熱法、噴霧熱分解法等の方法を用いることができる。単相合成のためには焼成前の混合状態が均一であること、および粒子径が小さいことが重要であることから、液相法であるゾルゲル法、共沈法、水熱法、噴霧熱分解法が好ましい。収量の観点からはゾルゲル法、共沈法、水熱法がより好ましい。さらに好ましくはゾルゲル法である。

【0019】

また、本発明では、リチウム複合金属酸化物粒子からなる正極活物質は炭素被覆されている。正極活物質を炭素被覆することにより、正極活物質の電子導電性を向上できるとともに、炭素が正極活物質粒子の凝集を抑制できるという効果も有する。炭素による被覆は、全面でもよく、一部でもよいが、良好な電極特性を得るためには、全面が均一に被覆されているのが好ましい。ここで「均一」とは、正極活物質上の被覆炭素の厚みが一定である状態を意味する。この状態は、透過型電子顕微鏡により確認できる。正極活物質を炭素被覆する方法は、リチウム複合金属酸化物の原料粉末を溶解した溶媒に炭素源を添加し、溶媒を除去した後、得られた混合物を不活性雰囲気または還元性雰囲気で焼成する方法を用いることができる。炭素源は焼成時に炭化して、正極活物質粒子の表面に付着して炭素被膜を形成する。炭素源には、アルキレンオキサイド、糖類、ポリエーテル類を用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを挙げることができる。また、糖類としては、スクロースやフルクトースを挙げることができる。また、ポリエーテル類としては、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールを挙げることができる。焼成は、400～700℃、好ましくは400～600℃の温度範囲で1～24時間かけて行う。焼成時の雰囲気は、不活性雰囲気（アルゴン、窒素、真空等）または還元性雰囲気（水素含有不活性ガス等）を用いることができる。

【0020】

正極活物質粒子の表面に付着した炭素の量は、正極活物質に対して0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%である。0.5重量%より少ないとサイクル特性が向上せず、10重量%より多いと容量が低下するからである。

なお、炭素量は、秤量した正極活物質粒子を酸素雰囲気中で燃焼させ、生成した気体成分中の炭素含有ガス量を測定することにより算出する。測定装置の例としては、株式会社堀場製作所製の炭素・硫黄分析装置E M I A-320V2を挙げることができる。

【0021】

（正極の製造方法）

正極は、少なくとも、正極活物質と導電材とバインダーと増粘材とを溶媒を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体の片面あるいは両面に塗布し、乾燥することによって作製する。溶媒には、有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。バインダーに水溶性のものを使用する場合は溶媒として水を用いることもできる。溶媒に水を用いる場合、ペーストのpHは5以上、好ましくはpHが8以上である。pHが5より小さい場合、得られた正極を用いた電池はサイクル特性が向上しないからである。

【0022】

導電材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛等を1種または2種以上混合して用いることができる。

【0023】

また、塗膜中に含まれる正極活物質と導電材の割合は、正極活物質100重量部に対して、導電材が2～20重量部、好ましくは4～10重量部である。導電材が2重量部よりも少ないと、正極活物質と集電体の間の接触抵抗が大きくなり好ましくない。また、導電材を20重量部よりも多くしても添加量に見合う接触抵抗低減の効果が得られず、またコストが増加するので好ましくない。

【0024】

また、バインダーには、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエンゴム等、あるいは水系バインダーエマルジョンとして、フッ素変性スチレン-ブタジエンゴム、オレフィン系共重合体、酸変性オレフィン系共重合体などを挙げることができる。水系バインダーエマルジョンを用いる場合、必要に応じてカルボキシメチルセルロース（以下CMCと略す。）、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の増粘材を使用することもできる。

【0025】

金属集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、金属箔等を用いることができる。また、材質としては、アルミニウム、ニッケル、クロムおよびそれらの合金を用いることができるが、アルミニウムが好ましい。

【0026】

本発明では、導電層を有する金属集電体を用いるが、導電層には金属層または炭素被膜層を用いることができる。金属層には、白金、金などを用いることができ、これらの金属

10

20

30

40

50

はメッキ法により金属集電体に付着させることができる。また、炭素被膜層を用いる場合には、特許文献1または2に記載された方法で炭素被膜層を形成できる。例えば、微粒炭素を含有するカーボンペーストを金属集電体の表面に塗布して乾燥することにより作製することができる。金属層または炭素被膜層を有する金属集電体では、金属集電体の表面に不動態被膜が形成されて内部抵抗が増大するのを防止できる。さらに、金属集電体に金属箔等の平滑表面を有するものを用いた場合には、活物質と集電体の接触面積が大きくなり、接着力が増大する。その結果、集電体からの活物質の剥奪が抑制され、電池としての寿命が向上する効果も得られる。

【0027】

(負極)

負極活物質としては公知の材料を用いることができる。高エネルギー密度電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近いものが好ましい。その典型例は、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカー状、球状、粉碎粒子状等）の天然もしくは人造黒鉛のような炭素材料である。

【0028】

人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛を挙げることができる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。これらの中で、天然黒鉛は、安価でかつリチウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるため好ましい。

【0029】

また、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。これらの中では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいため好ましい。

【0030】

(負極の製造方法)

負極は公知の方法により作製できる。例えば、負極活物質とバインダーと導電材とを混合し、得られた混合粉末をシート状に成形し、得られた成形体を集電体、例えばステンレスまたは銅製のメッシュ状集電体に圧着して作製できる。また、正極の場合と同様に溶媒に水を用いて作製することができ、その場合、少なくとも、負極活物質と導電材とバインダーとを水を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体に塗布することによって作製できる。必要に応じて、導電材を添加してもよい。

【0031】

(非水電解質)

非水電解質としては、例えば、有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができる。

【0032】

有機電解液を構成する有機溶媒としては、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等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等を挙げることができ、これらの1種以上を混合して用いることができる。

【0033】

また、PC、EC及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類は高沸点溶媒であるため、GBLと混合する溶媒として好適である。

【0034】

有機電解液を構成する電解質塩としては、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ

10

20

30

40

50

化リン酸リチウム (LiPF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、トリフルオロ酢酸リチウム (LiCF_3COO)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 等のリチウム塩を挙げることができる。これらの1種以上を混合して用いることができる。電解液の塩濃度は、 $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ が好適である。

【0035】

(セパレータ)

セパレータとしては、多孔質材料や不織布等の公知の材料を用いることができる。セパレータの材質としては、電解液中の有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的には、ポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、ガラス繊維等を挙げることができる。

10

【0036】

(他の部材)

電池容器のような他の部材についても公知の各種材料を使用でき、特に制限はない。

【0037】

(二次電池の製造方法)

二次電池は、例えば、正極と負極と、それらの間に挟まれたセパレータとからなる積層体を備えている。積層体は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層体を巻き取って巻回体としてもよい。

20

【0038】

積層体は、その1つ又は複数が電池容器の内部に挿入される。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後、正極、負極及びセパレータを外気より遮断するために電池容器を密閉する。

【0039】

密封の方法は、円筒電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、電池容器と蓋とをかしめる方法や、電池容器の開口部と蓋とをレーザー溶接等で溶接する方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取り付け、溶接を行う方法を使用できる。これらの方法以外に、結着剤で密封する方法、ガスケットを介してボルトで固定する方法も使用できる。更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密封する方法も使用できる。なお、密封時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。有機電解液を用いる場合、その開口部から有機電解液を注入し、その後でその開口部を封止する。封止の前に通電し発生したガスを取り除いてもよい。また、1個の電池当たりの容量が 20 Ah 以上 500 Ah 以下のような大型電池を作製する場合、電解液注入用の開口部を複数設けても良く、例えば、1つの開口部は電解液注入用とし、他方はガスを取り除くために用いることが良い。容量が 20 Ah 未満であると、蓄電池システムとしての低コスト化が困難となり好ましくなく、容量が 500 Ah を超えると、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いても安全性が低くなるため好ましくない。

30

【0040】

また、電池容器を密封後、製造した電池に対し、満充電に対して 50% 以上、好ましくは 70% 以上充電した状態で、 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $45 \sim 55^\circ\text{C}$ に少なくとも 24 時間、好ましくは少なくとも 72 時間保持すること（以下、エージング処理という）が好ましい。エージング処理を行うことにより、サイクル特性をさらに向上させることができる。

40

【0041】

本実施の形態によれば、金属集電体の導電層の表面に炭素被覆されたりリチウム複合金属酸化物粒子からなる正極活物質を含有する正極活物質層を設けたので、金属集電体と活物質層の界面抵抗だけでなく、活物質層のバルク抵抗も低減できる。これにより電池の内部抵抗を低減することが可能となる。さらに、金属集電体に導電層を設けただけの場合に比

50

し、充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

【0042】

また、本実施の形態は、従来に比し正極活物質層の厚さを大きくした場合であっても、正極活物質層の金属集電体からの剥離を防止できるとともに、電池の内部抵抗の増加を抑制できるという優れた効果を有する。正極活物質層の厚さを塗布量を用いて表すと、金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量が 15 mg/cm^2 以上、より好ましくは $15 \sim 38 \text{ mg/cm}^2$ である。なお、両面塗布の場合、塗布量は片面塗布の場合の2倍であり、金属集電体の両面の単位面積当たりでは、 30 mg/cm^2 以上、より好ましくは $30 \sim 76 \text{ mg/cm}^2$ である。本実施の形態によれば、正極活物質層の厚さを厚くして活物質量を増やせば、より少ない積層数あるいは巻回数で積層体を製造することができ、集電体やセパレータの数量を削減できるので、製造コストの低減を図ることもできる。

10

【0043】

実施の形態2

本実施の形態に係るリチウム二次電池用電極は負極であり、導電層を有する金属集電体と、該導電層の表面に形成された負極活物質層を有し、該負極活物質層が炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物粒子からなる負極活物質を含有することを特徴とするものである。

【0044】

(負極)

負極活物質にはリチウム複合金属酸化物を用いる。具体例としては、ケイ素の低級酸化物 Li_xSiO_y ($x \geq 0$, $2 > y > 0$) および錫の低級酸化物 Li_xSnO_y 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を挙げることができる。好ましくは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいからである。

20

【0045】

(負極の製造方法)

負極は、上記の負極活物質を用い、実施の形態1の場合と同様にして製造できる。すなわち、負極活物質とバインダーと導電材とを混合し、得られた混合粉末をシート状に成形し、得られた成形体を集電体、例えばステンレスまたは銅製のメッシュ状集電体に圧着して作製できる。また、正極の場合と同様に溶媒に水を用いて作製することができ、その場合、少なくとも、負極活物質と導電材とバインダーとを水を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体に塗布することによって作製できる。必要に応じて、導電材を添加してもよい。

30

【0046】

(正極)

正極活物質にはリチウム複合金属酸化物を用いることができる。具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 を挙げることができる。好ましくは、 LiFePO_4 (リン酸鉄リチウム) である。安全性が高く、低コストであるからである。なお、リン酸鉄リチウムには、鉄サイトとリンサイトを異種元素で置換した化合物も含まれる。鉄サイトの置換元素としては、Zr、Sn、YおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を挙げることができ、またリンサイトの置換元素としてはSiを挙げることができる。

40

【0047】

(正極の製造方法)

正極は、実施の形態1と同様にして製造できる。すなわち、少なくとも、正極活物質と導電材とバインダーと増粘材とを溶媒を用いて混練分散してペーストを得、該ペーストを集電体の片面あるいは両面に塗布し、乾燥することによって作製する。

【0048】

(二次電池の製造方法)

二次電池は、実施の形態1と同様にして製造できる。

50

【0049】

本実施の形態によれば、金属集電体の導電層の表面に炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物粒子からなる負極活物質を含有する負極活物質層を設けたので、金属集電体と活物質層の界面抵抗だけでなく、活物質層のバルク抵抗も低減できる。これにより電池の内部抵抗を低減することが可能となる。さらに、金属集電体に導電層を設けただけの場合に比し、充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。また、負極活物質層の厚さを厚くして活物質量を増やせば、より少ない積層数あるいは巻回数で積層体を製造することができ、集電体やセパレータの数量を削減できるので、製造コストの低減を図ることもできる。

【0050】

実施の形態3

本実施の形態に係るリチウム二次電池用電極は正極と負極であり、正極および負極が、導電層を有する金属集電体と、該導電層の表面に形成された活物質層を有し、該活物質層が炭素被覆されたリチウム複合金属酸化物粒子からなる活物質を含有することを特徴とするものである。

【0051】

本実施の形態では、正極に実施の形態1に記載された正極を用い、負極に実施の形態2に記載された負極を用いた以外は、実施の形態1と同様にして二次電池を製造することができる。

【0052】

本実施の形態によれば、電池の内部抵抗をさらに低減することが可能となるとともに、金属集電体に導電層を設けただけの場合に比し、充放電サイクル特性をさらに向上させることが可能となる。また、正極活物質層および負極活物質層の厚さを厚くして活物質量を増やせば、より少ない積層数あるいは巻回数で積層体を製造することができ、集電体やセパレータの数量を削減できるので、製造コストの低減を図ることもできる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】

実施例1

(正極活物質の合成)

本実施例では、正極活物質に LiFePO_4 を用いた。

サンプル瓶に溶媒としてエタノール、鉄源として $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 15 mmol 、リチウム源として LiCH_3COO を 15 mmol 、リン源として H_3PO_4 (85%) を 15 mmol 量りとり、溶媒中に完全に溶解して均一になるまで攪拌した。試料のモル比として、 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$ とした。その後、炭素源としてプロピレンオキシド 3 ml を溶液に加えると溶液は流動性を失いゲル化した。

【0055】

次いで、温度 60°C の大気雰囲気下に 24 時間放置して溶媒を蒸発させ、その後、窒素雰囲気中、温度 600°C で 12 時間焼成し、 LiFePO_4 を得た。

【0056】

得られた正極活物質粒子の一部を秤量し、酸素雰囲気中で燃焼させ、生成した気体成分中の炭素含有ガス量を測定することにより炭素量を算出した。測定装置には、株式会社堀場製作所製の炭素・硫黄分析装置 EMI A-320V2 を用いた。その結果、正極活物質の表面には、3重量%の炭素が付着していることを確認した。

【0057】

(正極の作製)

所定量の正極活物質粉末と、導電材粉末(アセチレンブラック)と、バインダーと、増粘剤(CMC)水溶液と、イオン交換水とをフィルミクス80-50型(プライミクス製

10

20

30

40

50

）を用いて室温下で攪拌混合して電極ペーストを得た。ここで、 LiFePO_4 ：アセチレンブラック：バインダー：CMC＝100：5：5：1（重量比）とした。なお、電極ペーストのpHを測定したところpHは9であった。

【0058】

この電極ペーストを、炭素被覆された圧延アルミニウム箔（厚さ：20 μm ）（昭和電工パッケージング社製）上にダイコーターを用いて両面に塗布し、空气中100℃で30分間乾燥し、プレス加工して正極板（塗工面サイズ：30 cm（縦）×15 cm（横））を得た。金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm²であった。なお、電極の作製条件を表1に示す。

【0059】

（負極の作製）

負極活物質粉末（天然黒鉛）と、バインダーと、CMC水溶液と、イオン交換水とを2軸遊星プラネタリミキサー（プライミクス製）を用いて室温下で攪拌混練して電極ペーストを得た。ここで、天然黒鉛：バインダー：CMC＝98：1：1（重量比）とした。

【0060】

この電極ペーストを、圧延銅箔（厚さ：10 μm ）上にダイコーターを用いて両面に塗布し、空气中100℃で30分間乾燥し、プレス加工して負極板（塗工面サイズ：30.4 cm（縦）×15.4 cm（横））を得た。

【0061】

（電池の作製）

作製した正極及び負極を130℃で24 hr減圧乾燥し、Ar雰囲気下のグローブボックス中に入れた。以下の電池組み立ては全てそのグローブボックス内、室温で行った。

負極の上に、ポリエチレン（PE）微多孔膜（30.4 cm（縦）×15.4 cm（横）×25 μm （厚）、空隙率：55%）を載置し、その上に正極を重ね、またPE微多孔膜を重ねる作業を繰り返して、負極6枚と正極5枚とそれぞれの極間にPE微多孔膜を10枚挟んだ積層体を作製した。負極6枚にNiリードを超音波溶接し、正極5枚からAlリードを超音波溶接し、Alラミネート袋へ挿入し、3辺を熱融着した。エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を、体積比1：2で混合した溶媒に1 mol/lになるようにLiPF₆を溶解させた電解液をセルへ注液し、それぞれのリードを取り出しつつ、Alラミネート袋の最後の1辺を熱融着して電池を得た。

【0062】

（電池のサイクル特性評価）

電池は30%充電後にガス抜きを行い、さらに追加で50%の充電を行い、計80%充電された状態で45℃1週間保持し、その後、0.1 Cにて、2回充放電試験を行い初期電池容量を求めた。その後、0.1 C充放電1回、1 C充放電199回の繰り返し充放電サイクル試験を行った。容量維持率は、初回サイクル電池容量に対する200回サイクル後の電池容量の比率から求めた。測定結果を表3に示す。

【0063】

実施例2

正極作製に際し、炭素源であるプロピレンオキシドの量を7 mlに増やした以外は、実施例1と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。 LiFePO_4 に対する炭素被覆量は、7重量%であった。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm²であった。電極の作製条件を表1、電池の評価結果を表3に示す。

【0064】

実施例3

正極作製に際し、バインダーにPVDF、溶媒にN-メチル-2-ピロリドンを用い、CMCを用いなかった以外は、実施例1と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。 LiFePO_4 に対する炭素被覆量は、3重量%であった。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm²であった。電極の作製条件を

10

20

30

40

50

表 1、電池の評価結果を表 3 に示す。

【0065】

実施例 4

(正極活物質の合成)

本実施例では、正極活物質に、 LiCoO_2 を用いた。

メノウ乳鉢に、リチウム源として Li_2CO_3 を 15mmol 、コバルト源として $\text{Co}(\text{OH})_2$ を 15mmol 量りとり、均一になるまで粉砕した。試料のモル比を $\text{Li}:\text{Co}=1:1$ とした。更に、生成予測される LiCoO_2 の重量に対して炭素源として 10 重量%のスクロースを加え、均一になるまで原料を混合粉砕した。次いで、得られた粉末を窒素雰囲気中、温度 700°C で 12 時間焼成し、 LiCoO_2 を得た。

10

【0066】

LiCoO_2 に対する炭素被覆量は、 1.3 重量%であった。

【0067】

実施例 1 と同様の方法で、正極、負極、そして電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は $22\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。電極の作製条件を表 1、電池の評価結果を表 3 に示す。

【0068】

実施例 5

(正極活物質の合成)

本実施例では、正極活物質に、 LiMn_2O_4 を用いた。

メノウ乳鉢に、リチウム源として Li_2CO_3 を 5mmol 、マンガン源として MnCO_3 を 20mmol 量りとり、均一になるまで粉砕した。試料のモル比を $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ とした。更に、生成予測される LiMn_2O_4 の重量に対して炭素源として 10 重量%のスクロースを加え、均一になるまで原料を混合粉砕した。次いで、得られた粉末を大気雰囲気中、温度 700°C で 12 時間焼成し、 LiMn_2O_4 を得た。

20

【0069】

LiMn_2O_4 に対する炭素被覆量は、 1.5 重量%であった。

【0070】

実施例 1 と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は $22\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。電極の作製条件を表 1、電池の評価結果を表 3 に示す。

30

【0071】

実施例 6

正極作製に際し、電極ペーストに酢酸を添加して pH を 6 にした以外は、実施例 1 と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は $22\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。電極の作製条件を表 1、電池の評価結果を表 3 に示す。

【0072】

実施例 7

(負極活物質の合成)

本実施例では、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた。

メノウ乳鉢に、リチウム源として CH_3COOLi を 15mmol 、チタン源として TiO_2 (anatase) を 18.75mmol 量りとり、均一になるまで粉砕した。試料のモル比を $\text{Li}:\text{Ti}=4:5$ とした。更に、生成予測される $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の重量に対して炭素源として 10 重量%のスクロースを加え、均一になるまで原料を混合粉砕した。次いで、得られた粉末を窒素雰囲気中、温度 800°C で 12 時間焼成し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を得た。

40

【0073】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に対する炭素被覆量は、 1.5 重量%であった。

【0074】

50

(負極の作製)

負極活物質粉末と、バインダーと、CMC水溶液と、イオン交換水とを2軸遊星プラネタリミキサー(プライミクス製)を用いて室温下で攪拌混練して電極ペーストを得た。ここで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:アセチレンブラック:SBR:CMC = 100:5:5:1(重量比)とした。電極ペーストのpHを測定したところpHは10であった。

【0075】

この電極ペーストを、炭素被覆された圧延銅箔(厚さ:10 μm)(昭和電工パッケージング社製)上にダイコーターを用いて両面に塗布し、空气中100 $^{\circ}\text{C}$ で30分間乾燥し、プレス加工して負極板(塗工面サイズ:30.4 cm (縦) $\times$ 15.4 cm (横))を得た。なお、負極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。

10

【0076】

実施例1の正極を用い、実施例1と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。電極の作製条件を表2、電池の評価結果を表3に示す。

【0077】

比較例1

正極活物質の合成に際し炭素源を加えなかったこと、焼成雰囲気 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (3%)ガスにしたこと以外は実施例1と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。電極の作製条件を表1、電池の評価結果を表3に示す。

20

【0078】

比較例2

正極活物質の合成に際し炭素源を加えなかったこと以外は実施例4と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。電極の作製条件を表1、電池の評価結果を表3に示す。

【0079】

比較例3

正極活物質の合成に際し炭素源を加えず、かつエージングをしなかったこと以外は実施例4と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。電極の作製条件を表1、電池の評価結果を表3に示す。

30

【0080】

比較例4

正極活物質の合成に際し炭素源を加えなかったこと以外は実施例5と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。電極の作製条件を表1、電池の評価結果を表3に示す。

【0081】

比較例5

正極の金属集電体に炭素被覆されていない圧延アルミニウム箔を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。電極の作製条件を表1、電池の評価結果を表3に示す。

40

【0082】

比較例6

正極活物質および負極活物質の合成に際し炭素源を加えなかったこと以外は実施例7と同様の方法で、電池を作製し、サイクル特性を評価した。なお、正極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 、負極の金属集電体の片面の単位面積当たりの塗布量は22 mg/cm^2 であった。電極の作製条件を表2、電池の評価結果を表3

50

に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	集電体	正極活物質	電極ペースト組成比 活物質：導電材：バインダー：CMC	電極ペースト 溶媒	活物質炭素 被覆量 (重量%)	電極ペースト pH	エージング 条件	備考
実施例 1	炭素被覆 Al 箔	LiFePO ₄	100:5:5:1	水	3	9	45°C1week	
実施例 2	炭素被覆 Al 箔	LiFePO ₄	100:5:5:1	水	7	9	45°C1week	
実施例 3	炭素被覆 Al 箔	LiFePO ₄	100:5:5:0	N-メチル-2- ピロリドン	3	-	45°C1week	
実施例 4	炭素被覆 Al 箔	LiCoO ₂	100:5:5:1	水	1.3	9	45°C1week	
実施例 5	炭素被覆 Al 箔	LiMn ₂ O ₄	100:5:5:1	水	1.5	9	45°C1week	
実施例 6	炭素被覆 Al 箔	LiFePO ₄	100:5:5:1	水	3	6	45°C1week	酢酸添加
比較例 1	炭素被覆 Al 箔	LiFePO ₄	100:5:5:1	水	0	9	45°C1week	
比較例 2	炭素被覆 Al 箔	LiCoO ₂	100:5:5:1	水	0	9	45°C1week	
比較例 3	炭素被覆 Al 箔	LiCoO ₂	100:5:5:1	水	0	9	無し	
比較例 4	炭素被覆 Al 箔	LiMn ₂ O ₄	100:5:5:1	水	0	9	45°C1week	
比較例 5	Al 箔	LiFePO ₄	100:5:5:1	水	3	9	45°C1week	

【表 2】

	集電体	負極活物質	電極ペースト組成比 活物質：導電材：バインダ：CMC	電極ペースト 溶媒	活物質炭素 被覆量 (重量%)	電極ペースト pH	エージング 条件
実施例 7	炭素被覆 Cu 箔	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	100:5:5:1	水	3	10	45°C1week
比較例 6	炭素被覆 Cu 箔	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	100:5:5:1	水	0	10	45°C1week

【0085】

10

20

30

40

【表 3】

	充電 Cut off (mV)	放電 Cut off (mV)	0.1C 放電容量 (mAh/g)	容量維持率(%) 200cy/1cy
実施例1	3600	2000	150.7	98
実施例2	3600	2000	145.6	95
実施例3	3600	2000	149.8	95
実施例4	4200	3000	141.7	91
実施例5	4200	3000	129.4	92
実施例6	3600	2000	149.3	94
実施例7	3000	500	151.8	98
比較例1	3600	2000	85.3	90
比較例2	4200	3000	140.8	89
比較例3	4200	3000	143.8	88
比較例4	4200	3000	128.8	89
比較例5	3600	2000	150.3	93
比較例6	3000	500	150.9	96

【0086】

(結果)

実施例1～3、6は、本発明を正極に適用し、正極活物質に、 LiFePO_4 を用いた例を示している。比較例1、5との比較から、炭素被覆アルミニウム箔と炭素被覆活物質の両方を用いることで、サイクル特性が向上したことがわかる。

【0087】

また、実施例4は、本発明を正極に適用し、正極活物質に、 LiCoO_2 を用いた例を示している。比較例2、3との比較から、炭素被覆アルミニウム箔と炭素被覆活物質の両方を用いることで、サイクル特性が向上したことがわかる。

【0088】

また、実施例5は、本発明を正極に適用し、正極活物質に、 LiMn_2O_4 を用いた例を示している。比較例4との比較から、炭素被覆アルミニウム箔と炭素被覆活物質の両方を用いることで、サイクル特性が向上したことがわかる。

【0089】

また、実施例7は、本発明を正極および負極に適用し、正極活物質に LiFePO_4 を用い、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた例を示している。比較例6との比較から、炭素被覆銅箔と炭素被覆活物質の両方を用いることで、サイクル特性が向上したことがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M 10/00	1 0 2
H O 1 M	4/136	(2010.01)	H O 1 M 4/02	1 0 6
H O 1 M	4/1397	(2010.01)	H O 1 M 4/02	1 1 3
H O 1 M	4/58	(2010.01)	H O 1 M 4/58	1 0 1

(72)発明者 吉江 智寿
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

(72)発明者 江▲崎▼ 正悟
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

(72)発明者 上村 雄一
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS10 BB08 CC01 DD05 EE01 EE06 EE10 HH06
5H029 AJ05 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM09 AM12 AM16 CJ02 CJ08
CJ16 CJ22 DJ07 DJ08 DJ16 EJ04 HJ01 HJ10 HJ14 HJ19
5H050 AA07 AA12 BA17 CA01 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03 CB07
CB08 DA09 DA10 DA18 EA08 EA10 EA23 EA24 EA25 FA17
FA18 GA02 GA10 GA12 GA18 GA22 HA01 HA10 HA14 HA19
HA20