(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5476246号
(P5476246)

(45)発行日　平成26年4月23日(2014.4.23)　(24)登録日　平成26年2月14日(2014.2.14)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| H01M | 4/136 | (2010.01) | H01M | 4/136 | |
| H01M | 4/58 | (2010.01) | H01M | 4/58 | |
| H01M | 4/62 | (2006.01) | H01M | 4/62 | Z |
| H01M | 4/36 | (2006.01) | H01M | 4/36 | C |
| H01M | 4/1397 | (2010.01) | H01M | 4/1397 | |

請求項の数 5　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2010-167265(P2010-167265)
(22)出願日　平成22年7月26日(2010.7.26)
(65)公開番号　特開2012-28225(P2012-28225A)
(43)公開日　平成24年2月9日(2012.2.9)
審査請求日　平成24年7月25日(2012.7.25)

(73)特許権者　505083999
日立ビークルエナジー株式会社
茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地
(74)代理人　100064414
弁理士　磯野　道造
(74)代理人　100111545
弁理士　多田　悦夫
(72)発明者　上田　篤司
茨城県ひたちなか市稲田１４１０番地　日立ビークルエナジー株式会社内

審査官　石井　徹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池及び正極合剤の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極活物質、導電剤及びバインダを含む正極合剤層が正極集電体の表面に形成された正極であって、該正極合剤層量が、該正極集電体の片面あたり１２５ｇ／ｍ$^2$以上である正極を有する非水電解質二次電池において、
該正極合剤層が、
該正極活物質として、下記式（１）で表されるオリビン型リチウム含有リン酸塩と、
該導電剤として、非晶質炭素、塊状黒鉛及びカーボンブラックと、
該バインダとして、ポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンと、
を含むとともに、
該正極活物質が、該正極合剤層全体に対して２重量％以上５重量％以下となる量の該非晶質炭素で被覆され、
該カーボンブラックは、近接する、該非晶質炭素により被覆された正極活物質同士の間に分散し、
該導電剤の含有量が、該正極合剤層全体に対して６重量％以上である
ことを特徴とする、非水電解質二次電池。
【化１】

$$Li_xM^1PO_4 \quad \cdots (1)$$

（上記式（１）中、ｘは０＜ｘ≦１を満たす数を表し、$M^1$はＦｅ及び／又はＭｎであり

、該Ｆｅ及び／又はＭｎはＴｉ，Ｚｒ，Ｍｏからなる群より選ばれる１種以上の元素で一部が置換されていてもよい。）
【請求項２】
該正極の電極密度が１．６ｇ／ｃｍ$^3$以上２．２ｇ／ｃｍ$^3$以下である
ことを特徴とする、請求項１に記載の非水電解質二次電池。
【請求項３】
該正極合剤層において、
該正極活物質の含有量が８５重量％以上８７重量％以下であり、
該導電剤の含有量が８重量％以下であるとともに、
該導電剤に含まれる該塊状黒鉛の割合が、該塊状黒鉛及び該カーボンブラックの総量に対して、０．３以上０．７以下である
ことを特徴とする、請求項１又は２に記載の非水電解質二次電池。
【請求項４】
該バインダに含まれる該ポリアクリロニトリルの割合が、該ポリアクリロニトリル及び該ポリフッ化ビニリデンの総量に対して、０．３以上０．７以下である
ことを特徴とする、請求項１～３の何れか１項に記載の非水電解質二次電池。
【請求項５】
塊状黒鉛、カーボンブラック、ポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンを含む正極合剤の製造方法であって、
塊状黒鉛及びポリアクリロニトリルを分散媒に分散させた分散液と、
カーボンブラック及びポリフッ化ビニリデンを分散媒に分散させた分散液と、を混合して混合液を得る工程と、
非晶質炭素で被覆された、下記式（１）で表されるオリビン型リチウム含有リン酸塩を前記混合液中で分散させて、正極合剤を得る工程と、を含む
ことを特徴とする、正極合剤の製造方法。
【化２】

$$Li_xM^1PO_4 \quad \cdots (1)$$

（上記式（１）中、ｘは０＜ｘ≦１を満たす数を表し、Ｍ$^1$はＦｅ及び／又はＭｎであり、該Ｆｅ及び／又はＭｎはＴｉ，Ｚｒ，Ｍｏからなる群より選ばれる１種以上の元素で一部が置換されていてもよい。）
【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及び正極合剤の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
例えばスマートグリッドのような電力系統の用途、鉄道及び自動車等の車両搭載用用途、情報機器用用途等に非水電解質二次電池（リチウムイオン二次電池）が注目されている。非水電解質二次電池の正極に含まれる正極活物質としては、従来コバルト酸リチウムが主流であった。しかし、その原料であるコバルトは産出量が少なく高価であるため、コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池は高価なものであった。また、このようなコバルト酸リチウムを用いた非水電解質二次電池は、充電末期に電池温度が上昇した場合における安全性に課題を有していた。
【０００３】
上記の理由により、コバルト酸リチウムに代わる正極活物質として、現在では、例えばマンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム等の利用が検討されている。しかしながら、マンガン酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、十分な放電容量が実現できず、また、電池温度が高くなるとマンガンが溶出する等の課題を有している。また、ニッケル酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池においては

、放電電圧が低下するとともに、充電末期での電池の熱的安定性の低下等の課題を有している。

【０００４】

このような課題に鑑み、最近では、電池の発熱量が従来よりも低くかつ電池高温時の安定性が高く、金属溶出が起こり難い、ＬｉＦｅＰＯ$_4$等のオリビン型リン酸鉄リチウムが正極活物質として注目されてきている。オリビン型リチウム含有リン酸塩は、化学式がＬｉＭＰＯ$_4$（ただし、Ｍは、Ｃｏ，Ｎｉ，Ｍｎ，Ｆｅからなる群より選ばれる１種以上の元素を表す。）で表されるものであり、元素Ｍの種類によって電池電圧を任意に選定することができる。そして、このようなオリビン型リチウム含有リン酸塩を正極活物質として用いた電池は、電池容量が通常１４０ｍＡｈ／ｇ以上１７０ｍＡｈ／ｇ以下程度と比較的高いので、単位重量あたりの電池容量を大きくすることができるという利点がある。特に、例えばＭがＦｅであるリン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）は産出量が多く安価である観点から、リン酸鉄リチウムを用いた非水電解質二次電池の生産コストを大幅に削減できるという利点を有している。

【０００５】

オリビン型リチウム含有リン酸塩の中で、例えばリン酸鉄リチウムは、それを用いた電池が充電状態で、熱的安定性が高いリン酸鉄となることが知られている。また、充電終止電位がリチウム金属基準の３．６Ｖであり、非水電解液の主成分として通常使用される環状カーボネート及び鎖状カーボネートの分解電位である４．２Ｖ以下で１００％充電することが可能である。そのため、リン酸鉄リチウムを用いた非水電解質二次電池は、その充電時に鉄が析出して電池内部で短絡を起こさないため耐久性が高く、更には、その充電時に非水電解液の分解を抑制することができる正極活物質として期待されている。

【０００６】

しかしながら、リン酸鉄リチウムは、本来イオン伝導体であるＮＡＳＩＣＯＮ構造を有するために電子伝導性に乏しく、かつ強固な結晶構造を有するが故にリチウムイオンの拡散が限定されたものとなっている。従って、一次元の拡散経路しか存在しないために、リチウムイオンの拡散性も乏しいことが知られている。そのため、リン酸鉄リチウムは上記のような利点を有するにも関らず、その電子伝導性の低さゆえに正極活物質としては利用し難いという課題がある。

【０００７】

このような課題を解決するために、導電性の高い炭素材料をリン酸鉄リチウム粒子の表面に被覆して電子伝導性を向上させるとともに、当該粒子の粒子径を１μｍ以下にして反応性経路を短絡させ、反応速度を高めることで正極活物質として利用することが特許文献１に記載されている。

【０００８】

また、特許文献２には、導電剤を用いて電極内の電子伝導性を向上させ、さらにアルミニウム箔上に電極形成するために正極活物質粒子の粒子間接触を確保することが記載されている。また、特許文献３には、粒子間接触を改善することを目的に、ポリアクリルニトリルを用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開２００２－１１０１６２号公報
【特許文献２】特開２００８－１８１８５０号公報
【特許文献３】特開２００５－２５１５５４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

表１は、本発明者の検討によって得られた、リン酸鉄リチウム及びコバルト酸リチウムについて、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）と真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）との積で示される容量密度（

ｍＡｈ／ｃｍ$^3$）を示したものである。

【００１１】

【表１】

［表１．リン酸鉄リチウム及びコバルト酸リチウムの物性比較］

| | 組成 | 平均電位（Ｖ） | 放電容量（mAh／g） | 真密度（g／cm$^3$） | 理論容量密度（mAh／cm$^3$） | 理論エネルギー密度（mWh／cm$^3$） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| リン酸鉄リチウム | $LeFePO_4$ | 3.4 | 170 | 3.6 | 612 | 2081 |
| コバルト酸リチウム | $LiCoO_2$ | 3.8 | 150 | 5.1 | 765 | 2907 |

※　リン酸鉄リチウムの放電容量は、Ｌｉ金属を対極として３．８Ｖまで充電した場合の放電容量を表し、コバルト酸リチウムの放電容量は、Ｌｉ金属を対極として４．３Ｖまで充電した場合の放電容量を表す。

また、理論エネルギー密度は、平均電位と放電容量と真密度との積を表す。

【００１２】

リン酸鉄リチウム及びコバルト酸リチウムのいずれについても、同程度の放電容量を示すものの、リン酸鉄リチウムの真密度は、コバルト酸リチウムのものと比べて低いため（具体的には約３／４）、理論容量密度が約２５％低いものとなっている。また、実際には、リン酸鉄リチウムの反応活性を高めるためにリン酸鉄リチウムを小粒子化させるとともに、さらに導電性を高めるために真密度の低い炭素材料とリン酸鉄リチウムとを複合化させるため、正極におけるリン酸鉄リチウムの含有量はより低いものとなるため、正極の電極密度は通常１．７ｇ／ｃｍ$^3$以上２ｇ／ｃｍ$^3$以下の範囲で調整される。

【００１３】

また、リン酸鉄リチウムを正極活物質として含む正極の電位は通常３．４Ｖ程度である。従って、コバルト酸リチウムを正極活物質として含む正極（通常は４．２Ｖ程度）のエネルギー密度と比較すると、リン酸鉄リチウムを用いた場合のエネルギー密度は低いものとなる。即ち、従来のコバルト酸リチウムを正極活物質として含む正極を有する電池と同程度のエネルギー密度を、リン酸鉄リチウムを正極活物質として含む正極を用いて達成しようとする場合、正極における正極活物質の含有量を増加させることが重要であるが、正極への充填性が低いことから、従来の正極よりも約２５％合剤層量を増加させる必要がある。従って、正極が、従来のものよりも厚膜化することになる。

【００１４】

正極の厚さが厚くなると正極集電体から電極表面までの距離が長くなることから、電極内の電子伝導パス及びリチウムイオン拡散パスも長いものとなる。即ち、正極の厚さが厚くなると、電池の内部抵抗が増加することになる。また、正極活物質粒子同士の粒子間接触が増えることでより多くのバインダ量が必要になることがあるが、バインダは通常電子伝導性をほとんど有さず、電極内の電子伝導パス及びリチウムイオン拡散パスがバインダによって阻害されることがある。従って、バインダ量の増加によってもやはり内部抵抗が増加することがある。以上のように、正極の厚さが厚くなることにより電池内部の抵抗が増加するという課題がある。

【００１５】

本発明は上記の課題を解決すべくなされたものであり、その目的は、熱的安定性が高く、かつ、高エネルギー密度の電極を有する非水電解質二次電池、及び正極合剤の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、正極中に特定量の導電剤で被覆した正極活物質に加えて、さらに別の複数の導電剤とバインダとを含有させることにより、熱的安定性が高く、かつ、高エネルギー密度の電極を有する非水電解質二次電池、及び正極合剤の製造方法を提供することができることを見出し、本発明を完成させた。

【発明の効果】

【００１７】
本発明によれば、熱的安定性が高く、かつ、高エネルギー密度の電極を有する非水電解質二次電池、及び正極合剤の製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１８】
【図１】本発明を実施するための形態に係る、導電剤としての非晶質炭素で被覆された正極活物質の構造を模式的に示した断面図である。
【図２】本発明を実施するための形態に係る非水電解質二次電池の正極における、導電剤としての非晶質炭素で被覆された正極活物質とさらに別の２種の導電剤とが接着された様子を模式的に示す断面図である。
【図３】本発明を実施するための一の形態に係る、非水電解質二次電池の内部構造を模式的に示す斜視図である。
【図４】実施例１～３及び比較例１～３において作製した正極における、横軸に正極合剤の合剤層量、縦軸に規格化直流抵抗値としたグラフである。
【図５】実施例１～３並びに比較例１及び２において作製した正極における、横軸に黒鉛及びカーボンブラックに対する黒鉛の割合、縦軸に抵抗変化としたグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
以下、本発明を実施するための形態（以下、適宜「本実施形態」と言う。）を詳細に説明するが、本実施形態は以下の内容に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。
【００２０】
［１．非水電解質二次電池］
本実施形態に係る非水電解質二次電池は、正極活物質、導電剤及びバインダを含む正極合剤層が正極集電体の表面に形成された正極であって、上記正極合剤層量が上記正極集電体の片面あたり１２５ｇ／ｍ$^2$以上である正極を有する非水電解質二次電池において、上記正極合剤層が、上記正極活物質として、下記式（１）で表されるオリビン型リチウム含有リン酸塩（以下、適宜「リチウム含有リン酸塩（１）」と言う。）と、上記導電剤として、非晶質炭素、塊状黒鉛及びカーボンブラックと、上記バインダとして、ポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンと、を含むとともに、上記正極活物質が、上記正極合剤層全体に対して２重量％以上５重量％以下となる量の上記非晶質炭素で被覆され、上記導電剤の含有量が、上記正極合剤層全体に対して６重量％以上であるものである。
【化１】

$$Li_xM^1PO_4 \quad \cdots(1)$$

（上記式（１）中、ｘは０＜ｘ≦１を満たす数を表し、Ｍ$^1$は、Ｔｉ，Ｚｒ，Ｍｏからなる群より選ばれる１種以上の元素で一部が置換されていてもよい、Ｆｅ及び／又はＭｎを表す。）
【００２１】
［１－１．正極合剤層］
本実施形態に係る非水電解質二次電池が有する正極（以下、適宜「本実施形態に係る正極」と言う。）は、正極集電体の表面に正極合剤層が形成されたものである。以下、本実施形態に係る非水電解質二次電池において、上記正極集電体表面に形成された正極合剤層を、適宜「本実施形態に係る正極合剤層」と言う。
【００２２】
本実施形態に係る正極合剤層は、正極活物質、導電剤及びバインダを含むものである。
【００２３】
〔正極活物質〕
本実施形態に係る正極合剤層に含まれる正極活物質としては、リチウム含有リン酸塩（１）を用いる。ここで、「オリビン型リチウム含有リン酸塩」とは、オリビン型の結晶構

造を有するリチウム含有リン酸塩を表す。オリビン型リチウム含有リン酸塩は熱的安定性に優れることから、オリビン型リチウム含有リン酸塩を正極活物質として用いた正極を有する電池は、良好な熱的安定性が期待できる。

【００２４】

上記式（１）中、ｘは０より大きく１以下の数を表わす。また、$M^1$は、Ｆｅ及び／又はＭｎを表すが、その一部がＴｉ，Ｚｒ，Ｍｏからなる群より選ばれる１種以上の元素で置換されていてもよい。Ｆｅ及び／又はＭｎの一部がＴｉ，Ｚｒ，Ｍｏからなる群より選ばれる１種以上の元素で置換される場合、その置換割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。

【００２５】

このようなオリビン型リチウム含有リン酸塩の具体例としては、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_{1/2}Mn_{1/2}PO_4$、$LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Ti_{1/3}PO_4$、$LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Zr_{1/3}PO_4$、$LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Mo_{1/3}PO_4$等が挙げられる。中でも、本実施形態に係る正極合剤層に含まれる正極活物質としては、入手が容易であるという観点から、$LiFePO_4$（リン酸鉄リチウム）が好ましい。なお、正極活物質は、１種が単独で含まれてもよく、２種以上が任意の比率及び組み合わせで含まれていてもよい。また、正極活物質として、リチウム含有リン酸塩（１）に加えて、公知の任意の正極活物質が含まれていてもよい。

【００２６】

本実施形態に係る正極合剤層に含まれる正極活物質の形状は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常は粒子状である。含まれる正極活物質の形状が粒子状である場合、その粒径も本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、その平均粒径を０．５μｍ以下とすることが好ましい。正極活物質として一般的に用いられる例えばコバルト酸リチウム及びマンガン酸リチウム等と比べてイオン伝導性が非常に低いため、平均粒径をこの範囲とすることで、正極活物質の反応性を増大させることができる。なお、正極活物質の平均粒径は、粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【００２７】

本実施形態に係る正極合剤層に含まれる正極活物質の量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、正極合剤層の全量に対して、通常８５重量％以上、また、通常８７重量％以下とする。

【００２８】

〔導電剤〕

本実施形態に係る正極合剤層に含まれる導電剤としては、非晶質炭素、塊状黒鉛及びカーボンブラックを用いる。ただし、本実施形態に係る正極合剤層においては、正極活物質は、図１に示すように、上記正極活物質１０ａが導電剤としての非晶質炭素１０ｂで被覆され、非晶質炭素被覆正極活物質１０として存在している。

【００２９】

上記のように、本実施形態に係る正極合剤層に含まれる正極活物質は、非晶質炭素で被覆されている。非晶質炭素の被覆量は、正極合剤層の全体に対して、通常２重量％以上、好ましくは３重量％以上、また、その上限は、通常５重量％以下である。非晶質炭素の被覆量が少なすぎる場合、正極活物質表面を均一に被覆することができないため正極活物質に対して十分な導電性の付与ができない可能性があり、被覆量が多すぎる場合、非晶質炭素被覆正極活物質の比表面積が大きくなるため正極活物質同士を接着させるためにより多くのバインダが必要となることがある。従って、相対的に黒鉛及びカーボンブラック（いずれも後述する。）の含有量が減少し、正極合剤層における電子伝導性が低下する可能性がある。

【００３０】

また、非晶質炭素で被覆後の正極活物質の比表面積は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常１０$m^2$／ｇ以上、また、通常２０$m^2$／ｇ以下である。なお、比表面積は、例えばＢＥＴ法に従って測定することができる。

【００３１】
なお、非晶質炭素は、１種が単独で含まれてもよく、２種以上が任意の比率及び組み合わせで含まれてもよい。
【００３２】
（塊状黒鉛）
本実施形態に係る正極合剤層に含まれる塊状黒鉛としては、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知の任意のものを用いることができる。従って、塊状黒鉛の物性も、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。例えば塊状黒鉛の大きさは、その平均粒径として、通常５μｍ以上、好ましくは１０μｍ以上、また、その上限は、通常２０μｍ以下である。なお、塊状黒鉛の平均粒径は、粒度分布測定装置を用いて測定することができる。
【００３３】
また、塊状黒鉛のタップ密度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常０．６ｇ／ｃｍ$^3$以上、好ましくは０．８ｇ／ｃｍ$^3$以上、また、その上限は、通常１．２ｇ／ｃｍ$^3$以下、好ましくは１．０ｇ／ｃｍ$^3$以下である。タップ密度が小さすぎる場合、粒子が小さく、凝集しやすくなり、反って導電性が低下する可能性があり、大きすぎる場合、粒子が大きく、粒子数が少なくなり導電性が低下する可能性がある。なお、タップ密度は、ＪＩＳ　Ｚ２５１２の方法に従って測定することができる。
【００３４】
なお、塊状黒鉛は、１種が単独で含まれてもよく、２種以上が任意の比率及び組み合わせで含まれてもよい。
【００３５】
（カーボンブラック）
本実施形態に係る正極合剤層に含まれるカーボンブラックは、粒子同士が接触している部分に均一に分散し、正極合剤層に電子伝導性を付与するものである。また、カーボンブラックが正極合剤層に含まれることにより、正極合剤層は、通常有する空隙に含浸した非水電解液を保持する機能をも有する。従って、本実施形態に係る正極合剤層においては、嵩高いカーボンブラックを用いるものとする。
【００３６】
本実施形態に係る正極合剤層に含まれるカーボンブラックとしては、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知の任意のものを用いることができる。従って、カーボンブラックの物性も本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。例えば、カーボンブラックのＢＥＴ比表面積は、通常４０ｍ$^2$／ｇ以上、好ましくは８０ｍ$^2$／ｇ以上、また、その上限は、通常１０００ｍ$^2$／ｇ以下、好ましくは８００ｍ$^2$／ｇ以下である。ＢＥＴ比表面積が小さすぎる場合、粒子が大きいため導電性が低下する可能性があり、大きすぎる場合、粒子が小さく、凝集し、導電性が低下する可能性がある。ＢＥＴ比表面積は、比表面積測定装置を用いて測定することができる。
【００３７】
なお、カーボンブラックは、１種が単独で含まれてもよく、２種以上が任意の比率及び組み合わせで含まれてもよい。
【００３８】
（本実施形態に係る正極合剤層における導電剤の含有量）
本実施形態に係る正極合剤層において、導電剤の含有量は、正極合剤層の全体に対して、通常６重量％以上、また、通常８重量％以下である。
【００３９】
また、正極合剤層に含まれる導電剤の中で、塊状黒鉛の割合が、含まれる塊状黒鉛及びカーボンブラックの総量に対して、０．３以上０．７以下とすることが好ましい。
即ち、本実施形態に係る電池においては、正極合剤層において、正極活物質の含有量が８５重量％以上８７重量％以下であり、導電剤の含有量が８重量％以下であるとともに、導電剤に含まれる塊状黒鉛の割合が、塊状黒鉛及びカーボンブラックの総量に対して、０

．３以上０．７以下であることが好ましい。
【００４０】
なお、本実施形態に係る正極合剤層には、上記の導電剤のほかにも、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知の任意の導電剤が含まれてもよい。
【００４１】
〔バインダ〕
本実施形態に係る正極合剤層に含まれるバインダとしては、ポリアクリロニトリル（以下、適宜「ＰＡＮ」と言う。）及びポリフッ化ビニリデン（以下、適宜「ＰＶＤＦ」と言う。）を用いる。ＰＡＮの物性は本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。ただし、ＰＡＮの重量平均分子量は、通常１万以上、好ましくは１万５千以上、また、その上限は、通常２万５千以下、好ましくは２万以下とする。分子量が小さすぎる場合、十分な粒子間結着性が得られない可能性があり、大きすぎる場合、正極合剤層が硬くなり割れやすくなり、粒子間結着が低下する可能性がある。
【００４２】
また、ＰＶＤＦの物性も本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。ただし、ＰＶＤＦの重量平均分子量は、通常２８万以上、好ましくは５０万以上、また、その上限は、通常１００万以下、好ましくは８０以下とする。分子量が小さすぎる場合、十分な粒子間結着性が得られない可能性があり、大きすぎる場合、正極合剤層が硬くなり割れやすくなり、粒子間結着が低下する可能性がある。
【００４３】
本実施形態に係る正極合剤層中のバインダの量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であり、正極合剤層中の上記正極活物質及び導電剤の量に応じて適宜決定すればよい。ただし、正極合剤層中のＰＡＮの割合は、正極合剤層に含まれるＰＡＮ及びＰＶＤＦの総量に対して、０．３以上０．７以下とすることが好ましい。また、正極合剤層がＰＡＮを含まずにＰＶＤＦのみを含む場合、正極合剤層表面が過度に硬くなる可能性がある。即ち、ＰＶＤＦの量が多すぎる場合には、この現象により、正極合剤層が脆いものとなる可能性がある。
【００４４】
なお、本実施形態に係る正極合剤層には、上記のバインダのほかにも、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知の任意のバインダが含まれてもよい。
【００４５】
〔正極合剤の塗布量〕
本実施形態に係る正極合剤層は、例えば、正極合剤（後述する。）を正極集電体に塗布して乾燥することにより形成することができる。本実施形態における正極合剤層は、正極集電体の片面に、正極合剤層の量が１２５ｇ／ｍ$^2$となるような厚さで形成されている。そして、形成された正極合剤層においては、図２に示すように、非晶質炭素被覆正極活物質１０、塊状黒鉛２０及びカーボンブラック３０が、バインダ（図示しない。）によって相互に接着されたものとなっている。なお、図２においては、見易さのために、非晶質炭素被覆正極活物質１０粒子間に空間を空けてあるが、実際には、非晶質炭素被覆正極活物質１０は、その大部分が近傍の非晶質炭素被覆正極活物質１０と接触している。
【００４６】
一般に、例えば鉄道、自動車等の車両に搭載する非水電解質二次電池の場合には、モータでの走行距離をより長いものにして燃費を向上させることが求められている。また、例えばノートパソコン等の小型精密機器に搭載する非水電解質二次電池の場合には、駆動時間を長くすることが求められている。即ち、非水電解質二次電池には、エネルギー密度の向上が強く求められている。このような要求に対して、熱的安定性に優れ、資源的に豊富で安価な鉄を用いた正極活物質としてリン酸鉄リチウムが注目されている。しかしながら、上記のように、従来の非水電解質二次電池が有するエネルギー密度と同程度の電極とするためには、通常は正極合剤層等の電極合剤層を厚膜化し、電極における正極集電体等の電極集電体及びセパレータの占有体積を減らし、正極活物質等の活物質の電極への含有量

を増加させることが極めて重要である。

【００４７】

例えば電動工具に搭載され、コバルト酸リチウムが正極活物質として用いられている従来の非水電解質二次電池は、通常は１８６５０形電池で１．５～２Ａｈ程度の電池容量を有する。このような非水電解質二次電池は、正極合剤層中、その内部にコバルト酸リチウムが片面約９．６～１２．７ｇ含まれていることが知られている。正極の総電極面積が仮に約０．１ｍ$^2$であるものと仮定し、かつ正極活物質含率が約８７％すると、正極の片面に存在するコバルト酸リチウムを含有する正極合剤層の量は約１００～１５０ｇ／ｍ$^2$であると算出される。

【００４８】

上記表１に示すように、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いてコバルト酸リチウムを用いた電池と同程度の電池容量を達成しようとする場合、正極合剤層中の正極活物質含率を同じくし、かつリン酸鉄リチウムの使用量を約２５％増加させることが極めて重要である。即ち、正極の片面において、リン酸鉄リチウムを含有する正極合剤層を、約１２５～１９０ｇ／ｍ$^2$となるように形成することが重要である。従って、従来の非水電解質二次電池と同程度の電池容量を維持しつつも（即ち、エネルギー密度を維持しつつも）、熱的安定性の高い非水電解質二次電池を提供するために、本実施形態においては正極合剤層の量を正極集電体の片面１２５ｇ／ｍ$^2$以上としている。

【００４９】

リン酸鉄リチウムを含む正極合剤層の存在量の上限値としては特に制限されないが、例えば本実施形態に係る非水電解質二次電池の形状を例えば円筒状のものとする場合、存在量の上限値は通常は片面２００ｇ／ｍ$^2$以下、好ましくは１５０ｇ／ｍ$^2$以下である。この上限値を超えた場合、正極の厚さが過度に厚くなり、正極の捲回が困難になる可能性がある。また、本実施形態に係る非水電解質二次電池の形状が例えばコイン状のものとする場合、存在量の上限値は特に制限されないが、過度に厚い場合、正極合剤を塗布した後の乾燥に時間がかかりすぎる可能性がある。

なお、リチウム含有リン酸塩（１）の好適な例としてリン酸鉄リチウムを挙げて上記の説明を行ったが、リチウム含有リン酸塩（１）はリン酸鉄リチウムに制限されるものではなく、それ以外のものであっても上記の説明が同様に適用される。

【００５０】

［１－２．正極集電体］

本実施形態に係る正極においては、上記の正極合剤層が正極集電体の表面に形成されている。このような正極集電体としては、公知の任意の材料を用いることができるが、通常は導電性を有する金属が用いられるが、中でもアルミニウムが好ましい。

【００５１】

また、正極集電体の形状は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものとすることができるが、例えば箔状とすることができる。正極集電体の形状を箔状とすることにより、正極を捲回しやすくなるため本実施形態に係る非水電解質二次電池を筒形状の非水電解質二次電池とすることができる。

【００５２】

また、正極集電体の形状が箔状である場合、その厚さは特に制限されないが、電池内部における正極集電体の占有体積をできるだけ小さいものとするために、その厚さはできるだけ薄いものが好ましい。

【００５３】

本実施形態においては、正極集電体の表面に正極合剤層が設けられている。正極集電体が箔状である場合、正極合剤層は正極集電体の両面に設けられてもよいし、片面のみに設けられてもよい。ただし、より高い電池容量を達成する観点から、正極集電体の両面に正極合剤層が設けられることが好ましい。正極合剤層が正極集電体の両面に設けられる場合、それぞれの面に設けられた正極合剤層が、上記［１－１．正極合剤層］に記載の物性を満たせばよい。

【００５４】
また、正極の電極密度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、正極活物質粒子同士の粒子間接触を確保する観点から、通常１．６ｇ／ｃｍ$^3$以上、好ましくは１．７ｇ／ｃｍ$^3$以上、また、その上限は、通常２．２ｇ／ｃｍ$^3$以下、好ましくは２ｇ／ｃｍ$^3$以下とすることが望ましい。
【００５５】
［１－３．その他の構成］
本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記の正極合剤層が形成された正極集電体からなる正極を有する限り、その他の構成は任意であり、公知の構成を有することができる。従って、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記の正極のほか、通常は、負極、セパレータ並びに非水電解質及び非水溶媒を含む非水電解液を有する。以下、本実施形態に係る非水電解質二次電池が上記の正極に加え、負極、セパレータ及び非水電解液を有するものとして、本実施形態に係る非水電解質二次電池を説明する。
【００５６】
〔負極〕
本実施形態に係る非水電解質二次電池が有する負極（以下、適宜「本実施形態に係る負極」と言う。）は、公知の非水電解質二次電池に用いられる任意の負極と同様の構成とすることができる。例えば、銅等の負極集電体上に、負極活物質とバインダとを含む負極合剤を塗布し負極を作製することができる。
【００５７】
上記負極活物質としては、例えばケイ素若しくはスズ合金等を用いることができる。ただし、このような負極活物質を用いた負極を有する電池の初期充電効率は低いものとなる傾向がある。従って、充放電の可逆性、並びに正極活物質としてリチウム含有リン酸塩（１）を用いた電池における電圧低下の可能性を考慮すると、負極活物質としては、黒鉛若しくは黒鉛を含む混合物を用いることが好ましい。具体的には、負極活物質としては、黒鉛、若しくは黒鉛と非晶質炭素との混合物が好ましい。負極活物質として黒鉛若しくは黒鉛を含む混合物を用いることにより、初期充放電効率を向上させることができる。負極活物質として黒鉛、若しくは黒鉛と非晶質炭素との混合物を用いる場合、いずれの場合においても黒鉛は、そのＬ００２の値が、０．３３３５ｎｍ以上０．３３７５ｎｍ以下であるものが好ましい。
【００５８】
また、負極活物質として黒鉛と非晶質炭素との混合物を用いる場合には、当該混合物はは単に黒鉛と非晶質炭素とを混合したものであってもよいが、黒鉛の粒子表面を非晶質炭素で被覆したもの、並びに黒鉛の粒子と非晶質炭素の粒子とを複合した複合粒子であることが好ましい。
【００５９】
また、負極に含まれる負極活物質の量は特に制限されないが、負極合剤の全量に対して、通常は９４重量％以上９８重量％以下である。ただし、上記正極活物質と負極活物質との重量比が、正極活物質の重量を負極活物質の重量で除した値で、通常は１．５以上３．５以下とすることが望ましい。重量比がこの範囲内にあることにより、正極活物質として用いるリチウム含有リン酸塩（１）の特性を最大限発揮させることができる。
【００６０】
ただし、負極活物質として、リチウムとの合金化が可能な元素を含む合金、リチウム含有複合窒化物、及びこれらの材料を含む混合物を用いる場合には、上記重量比であると負極容量が大きくなりすぎることがあるため、上記重量比としては４以上７以下とすることが望ましい。
【００６１】
また、上記のように、負極には通常バインダが含まれる。負極に含まれるバインダとしては、例えばＰＶＤＦ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等が挙げられる。バインダとしてＰＶＤＦを用いる場合、用いられるＰＶＤＦの形態は特に制限されないが、ＰＶＤＦ

バインダ溶液を用いることが好ましい。また、負極に含まれる負極活物質の種類によっては、負極活物質とバインダとの接着性の観点から、より高分子量を有するＰＶＤＦを用いることが好ましい。

【００６２】

負極合剤が塗布される負極集電体は特に制限されないが、例えば銅箔が好適である。

【００６３】

さらに、上記負極合剤は、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等の増粘剤を含有してもよい。増粘剤を負極合剤に含有させることにより、負極合剤の粘度を増加させることができる。特に、バインダとしてＰＡＮ及びＰＶＤＦに加えて、例えばゴムバインダ等の水系バインダを併用する場合には、増粘剤も併用することが好ましい。増粘剤の含有量は特に制限されないが、負極合剤が所望の粘度を有する程度に含有させればよい。

【００６４】

〔セパレータ〕

本実施形態に係る非水電解質二次電池が有するセパレータ（以下、適宜「本実施形態に係るセパレータ」と言う。）としては、公知の任意のセパレータを用いることができる。例えば、本実施形態に係るセパレータは、十分な強度を有するとともに非水電解液を多く保持できるもの（即ち濡れ性に優れるもの）が好ましい。具体的には、本実施形態に係るセパレータは、その厚さが５μｍ以上５０μｍ以下であり、その材質は、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレンとエチレンとの共重合体等のポリオレフィンからなる微孔性フィルム及び不織布等が好ましい。特に、厚さが５μｍ以上２０μｍ以下のセパレータを用いた場合、通常は充放電サイクル特性の低下、高温貯蔵時の電池特性の劣化等が発生する可能性がある。しかしながら、本実施形態に係る電池においては正極活物質として熱的安定性の高いリチウム含有リン酸塩（１）を用いているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。従って、薄いセパレータを用いることにより電池内部におけるセパレータの占有体積を減少させることができるため、電極の占有体積を増加させてエネルギー密度を高めることができる。

【００６５】

また、セパレータとしてポリオレフィンを用いる場合、当該セパレータ表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素等の酸化物からなる層を設けることができる。このような層を設けることによりセパレータの１５０℃以上での熱収縮を抑制することができるため、本実施形態に係る電池の熱的安定性をより向上させることができる。なお、このような層の厚さは特に制限されないが、通常は３μｍ以上５μｍ以下とする。

【００６６】

〔非水電解液〕

本実施形態に係る電池は、上記の正極に加え、通常は非水電解質及び非水溶媒を含む非水電解液を有する。このような非水電解質及び非水溶媒としては、いずれも公知のリチウムイオン二次電池に用いられる、任意の非水電解質及び非水溶媒を用いることができる。

【００６７】

本実施形態に係る電池における非水電解液に含まれる非水電解質としては、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiCnF_{2n+1}SO_3$（ｎ≧２）等が挙げられる。中でも、良好な充放電特性が得られるという観点から、$LiPF_6$及び$LiC_4F_9SO_3$が好ましい。なお、非水電解質は１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

【００６８】

非水電解液における非水電解質の濃度は特に制限されないが、通常は０．３ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは０．４ｍｏｌ／Ｌ以上、また、その上限は、通常は１．７ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは１．５ｍｏｌ／Ｌ以下である。

【００６９】

本実施形態に係る電池における非水電解液に含まれる非水溶媒としては、例えば有機溶媒、有機溶媒を含有するポリマー等を用いることができる。非水溶媒の種類は特に制限されないが、電池の負荷特性の観点から、鎖状エステルを含むことが好ましい。鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸エチル、プロピロン酸メチル等が挙げられる。非水溶媒が鎖状エステルを含む場合、非水溶媒中の鎖状エステルの含有量は、電池の低温特性の向上の観点からは５０体積％以上が好ましく、６５体積％以上がより好ましい。

【００７０】

また、非水溶媒は、電池の放電容量向上の観点から、上記鎖状エステルに加えて、誘電率の高い（具体的には誘電率が３０以上）エステルを含むことが好ましい。このようなエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、γ－ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト等が挙げられる。中でも、環状カーボネートが好ましく、環状カーボネートの中でもエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが特に好ましい。これらの非水溶媒は、１種を単独で含んでもよく、２種以上を任意の比率及び組み合わせで含んでもよい。

非水溶媒が上記誘電率の高いエステルを含む場合、非水溶媒中の当該エステルの含有量は電池の放電容量の観点から、通常１０体積％以上、好ましくは２０体積％以上であり、その上限は、電池の負荷特性の観点から、通常４０体積％以下、好ましくは３０体積％以下である。

【００７１】

上記の溶媒以外で非水溶媒に含まれうる溶媒としては、例えば、１，２－ジメトキシエタン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、２－メチル－テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒、含イオウ又は含フッ素系有機溶媒等も用いることができる。なお、これらの溶媒は、１種を単独で含んでもよく、２種以上を任意の比率及び組み合わせで含んでもよい。

【００７２】

本実施形態に係る電池が有する非水電解液は、上記の非水電解質及び非水溶媒に加えて、電池の安全性及び貯蔵特性向上の観点から、芳香族化合物を含んでもよい。このような芳香族化合物としては特に制限されるものではないが、例えば、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン等のアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類等が好適である。これらの芳香族化合物は、１種が単独で用いられてもよく、２種以上が任意の比率及び組み合わせで用いられてもよい。

【００７３】

［２．非水電解質二次電池の製造方法］

本実施形態に係る電池は、任意の方法で製造することができる。以下、本実施形態に係る電池の製造方法を一例を挙げて説明するが、本実施形態に係る電池の製造方法は以下に記載する方法に限定されるものではない。ただし、上記正極合剤は、以下に記載する正極合剤の製造方法により製造することが好ましい。

【００７４】

本実施形態に係る電池は、主に下記工程を経て製造される。

（１）正極合剤の調製、及び当該正極合剤の正極集電体への塗布による正極の作製

（２）負極合剤の調製、及び当該負極合剤の負極集電体への塗布による負極の作製

（３）非水電解液の調製

（４）正極、負極及び非水電解液を用いた電池の組み立て

以下、工程毎に分けて、本実施形態に係る電池の製造方法を説明する。

【００７５】

（１）正極合剤の調製、及び当該正極合剤の正極集電体への塗布による正極の作製

正極合剤は、上記［１－１．正極合剤層］に記載の濃度となるように各成分を混合して調製すればよい。ただし、本実施形態に係る電池においては、下記の手順で正極合剤を調

製することが特に好ましい。

【００７６】

正極合剤層に含まれるリチウム含有リン酸塩（１）、塊状黒鉛、カーボンブラック、ＰＡＮ及びＰＶＤＦは、いずれも所望の物性を有するように公知の任意の方法で作製することができ、また市販品を用いることもできる。例えば塊状黒鉛としては燐片状の黒鉛粉末（燐片状黒鉛）を用いることができ、カーボンブラックとしてはアセチレンブラックを用いることができる。

【００７７】

また、リチウム含有リン酸塩（１）は、例えば固相焼成方法、または水熱合成法によって作製することができ、これらの材料を用いて正極合剤を作製することができる。なお、本発明は、リチウム含有リン酸塩（１）の製造方法によらず適用することができ、本実施形態に記載の方法に限定されるものではない。

【００７８】

上記のように、本実施形態に係る正極における正極合剤層は、導電剤として非晶質炭素、塊状黒鉛及びカーボンブラックと、バインダとしてＰＡＮ及びＰＶＤＦとを含む。これらの中で、非晶質炭素は予め正極活物質に被覆されたものであることが特に好適であることから、正極合剤層の作製工程としては、塊状黒鉛、カーボンブラックを、各々ＰＡＮ及びＰＶＤＦのＮ－メチルピロリドン溶液に対して、非晶質炭素被覆正極活物質を混合することが特に好ましい。

【００７９】

ただし、本発明者が検討したところによると、塊状黒鉛、カーボンブラックを、ＰＡＮ及びＰＶＤＦのＮ－メチルピロリドン溶液に、単にまとめて分散させようとしても、均一に分散せず、均一な正極合剤を作製することが困難であることがわかった。その理由は、本発明者の検討によると、ＰＡＮは高粘度溶媒となりカーボンブラックの分散性が低下するためであると考えられる。そこで、本実施形態においては、塊状黒鉛を、ＰＡＮのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）溶液に分散させた分散液を調製し、さらに、カーボンブラックをＰＶＤＦのＮＭＰ溶液に分散させた分散液を別に調製し、調製されたそれぞれの分散液を混合することにより、塊状黒鉛、カーボンブラックが均一に分散した分散液を調製できる。そして、このような均一に分散した分散液に対して非晶質炭素被覆正極活物質を分散させることにより、均一な正極合剤を調製することができる。

【００８０】

このように、２段階に分けて分散液を調製することにより、均一に各成分を分散させることができる理由としては、本発明者の検討によると、分散し難いカーボンブラックを粘度が低いＰＶＤＦのＮＭＰ溶液で分散したためであると考えられる。

【００８１】

塊状黒鉛及びＰＡＮ溶液に分散させた分散液の溶媒、並びにカーボンブラック及びＰＶＤＦ溶液に分散させた分散液の溶媒に特に制限は無いが、上記のようにいずれにおいてもＮ－メチルピロリドンが好適である。また、使用する分散媒の量にも特に制限は無く、それぞれの成分を均一に分散させることができる程度の量を用いればよい。ただし、分散媒の量が多すぎると、正極合剤の塗布後の乾燥に過剰な時間を要することがある。従って、使用する分散媒の量は可能な限り少ない量とすることが好ましい。

【００８２】

また、分散媒への各成分の分散方法も特に制限されず、例えばプラネタリミキサ等を用いることができる。また、各成分を分散させた後の２種の分散液の混合方法も特に制限されず、２種の分散液を一つの容器に入れ、公知の攪拌装置を用いて混合することができる。

さらに、塊状黒鉛及びＰＡＮの分散液（以下、適宜「分散液Ａ」と言う。）と、カーボンブラック及びＰＶＤＦの分散液（以下、適宜「分散液Ｂ」と言う。）と、非晶質炭素被覆正極活物質と、を混合する順番に特に制限は無い。例えば、分散液Ａと分散液Ｂとを混合した後に、さらに非晶質炭素被覆正極活物質を混合してもよい。また、例えば、分散液

Ａと非晶質炭素被覆正極活物質とを混合した後に、さらに分散液Ｂを混合してもよい。さらに例えば、分散液Ａ、分散液Ｂ及び非晶質炭素被覆正極活物質をまとめて混合してもよい。従って、最終的に調製された正極合剤が、分散液Ａ及び分散液Ｂを混合したものであるならば、本発明の範疇に入るものとする。

【００８３】

上記のように調製された正極合剤を、例えばアルミニウム箔等の正極集電体上に塗布し、任意の温度及び時間で乾燥させた後、所望の電極密度となるようにプレス及び切断することにより、正極を作製することができる。乾燥時の温度としては特に制限されないが、通常は１００℃以上１２０℃以下とすることができる。また、乾燥時間も乾燥温度によって異なるため一概に言えないが、例えば乾燥温度が１２０℃である場合、乾燥時間は通常１５分程度である。

【００８４】

また、プレス時の圧力は特に制限されないが、正極の電極密度が通常１．６ｇ／ｃｍ$^3$以上、好ましくは１．７ｇ／ｃｍ$^3$以上、また、その上限は、通常２．２ｇ／ｃｍ$^3$以下、好ましくは２ｇ／ｃｍ$^3$以下となる圧力でプレスすることが好ましい。

【００８５】

（２）負極合剤の調製、及び当該負極合剤の負極集電体への塗布による負極の作製

本実施形態に係る電池における負極においても、上記正極の場合と同様に、はじめに負極合剤を調製し、当該負極合剤を負極集電体に塗布することにより、負極を作製することができる。具体的には、上記［１－３．その他の構成］の〔負極〕において説明した濃度となるように例えば負極活物質、バインダ及び増粘剤等を混合して負極合剤を調製し、当該負極合剤を負極集電体に塗布すればよい。

【００８６】

各成分を分散させる分散媒に特に制限は無いが、例えばＮ－メチルピロリドンまたは水が好適である。また、使用する分散媒の量にも特に制限は無く、各成分を均一に分散させることができる程度の量を用いればよい。ただし、分散媒の量が多すぎると、負極合剤の塗布後の乾燥に過剰な時間を要することがある。従って、使用する分散媒の量は可能な限り少ない量とすることが好ましい。

【００８７】

また、分散媒への各成分の分散方法も特に制限されず、分散媒に負極活物質、バインダ、増粘剤等を添加した後、例えばプラネタリミキサ等を用いて各成分を分散させればよい。

【００８８】

上記のように調製された負極合剤を、例えば銅箔等の負極集電体上に塗布し、任意の温度及び時間で乾燥させた後、所望の電極密度となるようにプレス及び切断することにより、負極を作製することができる。乾燥時の温度としては特に制限されないが、通常は１００℃以上１２０℃以下とすることができる。また、乾燥時間も乾燥温度によって異なるため一概に言えないが、例えば乾燥温度が１００℃である場合、乾燥時間は通常１５分程度である。

【００８９】

また、プレス時の圧力は特に制限されないが、負極の電極密度が通常１．３ｇ／ｃｍ$^3$以上、また、その上限は、通常１．７ｇ／ｃｍ$^3$以下、負極合剤層への非水電解液の含侵性を確保する観点から、好ましくは１．５ｇ／ｃｍ$^3$以下となる圧力でプレスすることが好ましい。

【００９０】

（３）非水電解液の調製

非水電解液は、上記［１－３．その他の構成］の〔非水電解液〕にて記載した各成分の含有量となるように、非水電解質を非水溶媒に混合して作製することができる。混合の方法に特に制限は無く、例えば各成分を一つの容器に入れ、公知の撹拌装置を用いて混合することにより、非水電解液を調製することができる。

【００９１】
（４）正極、負極及び非水電解液を用いた電池の組み立て
上記（１）～（３）で得られた正極、負極及び非水電解液、並びに必要に応じて公知のセパレータ等を用いて、任意の形状に組み立てることにより、本実施形態に係る電池を製造することができる。電池の形状としては、例えば筒型、コイン型等が挙げられ、筒型の中でも、円柱型、角柱型等の形状が挙げられる。次の項目において、本発明の一実施形態に係る電池の構造を、具体的に説明する。
【００９２】
［３．非水電解質二次電池の構造］
本実施形態に係る電池の具体的な構造は、上記のように任意である。以下、図３を参照しながら本発明の一実施形態に係る電池の構造を説明するが、本実施形態に係る電池の構造は、図３及び以下に記載する内容に限定されるものではない。
【００９３】
図３は、本発明の一実施形態（第一実施形態）に係る電池の内部構造の模式的な斜視図である。図３に示す第一実施形態に係る電池１００は、電池容器１と、ガスケット２と、上蓋３と、上蓋ケース４と、正極集電板５と、負極集電板６と、電極群８と、正極リード９と、からなっている。
【００９４】
電池容器１は、正極集電板５、負極集電板６、電極群８、正極リード９及び非水電解液（図示しない。）を収納するものである。本実施形態に係る電池１００において、電池容器１は円筒形状となっているが、角型形状であってもよい。また、電池容器１の材質としては、収納される非水電解液により腐食されない金属を用いることが好ましい。
【００９５】
ガスケット２は、電池容器１と上蓋ケース４との間に設けられるものである。ガスケット２により、電池容器１が密封され、かつ、電池容器１と上蓋３及び上蓋ケース４とが電気的に絶縁されたものとなる。ガスケット２の材質は、例えば弾性樹脂等の公知の封止部材を用いることができる。
【００９６】
上蓋３は、電池１００により得られた電力を外部に取り出す外部端子、具体的には正極外部端子である。
上蓋ケース４は、上蓋３と同一の材質により一体となって形成され、上蓋３と上蓋ケース４とは電気的に導通されたものとなっている。上蓋３及び上蓋ケース４の材質としては、導電性を有する金属を用いることができる。また、上蓋ケース４と正極集電板５とは、金属からなる正極リード９を介して電気的に接続されている。
【００９７】
正極集電板５及び負極集電板６は、それぞれ、後述する正極タブ１２及び負極タブ１３と電気的に接続されている。この電気的な接続は、例えば超音波溶接等により行うことができる。また、正極集電板５及び負極集電板６の中央部には孔が設けられており、軸心７（後述する。）が当該孔に嵌められることにより、正極集電板５及び負極集電板６を軸心７に対して固定している。正極集電板５及び負極集電板６の材質としては、導電性を有する金属が用いられる。
【００９８】
また、負極集電板６は、電池容器１の底部と電気的に接続され、電池容器１の底部が電池１００にて得られた電力を外部に取り出す端子、具体的には負極外部端子として機能している。従って、電池容器１の底部と側面部とは、絶縁体（図示しない。）で相互に絶縁されたものとなっている。
【００９９】
軸心７は、電極群８の中心部に位置するものであり、正極電極１４、負極電極１５及びセパレータ１８とを捲回させるものである。また、軸心７の上下端部においては、正極集電板５及び負極集電板６とを貫通したものとなっている。軸心の形状は任意であるが、第

一実施形態においては中空状の円柱を用いている。また、その材質としては、導電性を有さない、若しくは導電性が著しく低い例えば樹脂等を用いることができる。

【０１００】

電極群８は、セパレータ１８と、乾燥後の正極合剤（正極合剤層）１６がその両面に設けられた正極電極１４と、乾燥後の負極合剤（負極合剤層）１７がその両面に設けられた負極電極１５とが、セパレータ１８を介して交互に積層されている。そして、その最外周には、セパレータ１８が設けられている。そして、電極群８は、その最外周の設けられたセパレータ１８に対して捲回部材１９により固定され、電極群８の捲回が解けないようになっている。また、正極電極１４の上部には正極タブ１２が設けられ、さらに負極電極１５の下部には負極タブ１３が設けられている。

【０１０１】

正極タブ１２及び正極電極１４はアルミニウム等の金属からなるものであり、上記［１－２．正極集電体］において説明した正極集電体に相当するものである。そして、正極電極１４の両表面には正極合剤層１６が設けられている。正極合剤層１６は、正極合剤を正極電極１４に塗布後に乾燥させたものであり、上記［１－１．正極合剤層］において説明した正極合剤層に相当するものである。

【０１０２】

また、負極タブ１３及び負極電極１５は、銅等の金属からなるものであり、上記［１－３．その他の構成］において説明した負極集電体に相当するものである。そして、負極電極１５の両表面には負極合剤層１７が設けられている。負極合剤層１７は、負極合剤を負極電極１５に塗布後に乾燥させたものであり、上記［１－３．その他の構成］において説明した負極合剤に相当するものである。

【０１０３】

さらに、正極電極１４と負極電極１５とは、セパレータ１８を介して設けられている。セパレータ１８は、多孔質かつ絶縁性を有するものであり、リチウムイオン二次電池に用いることができる、公知の任意のセパレータを用いることができる。

【０１０４】

本実施形態に係る電池１００は、上記及び図３に示す構成を有することにより、電池容器１の外部から充電、若しくは電池容器１の外部へ放電することができる。即ち、例えば電池１００の放電時には、電極群８の負極電極１５にて発生した電子は、負極タブ１３、負極集電板６及び電池容器１の底部をこの順で経由して外部に取り出される。一方で、上蓋３、上蓋ケース４、正極リード線９及び正極タブ１２を介して、外部から電極群８の正極電極１４に電子が到達するようになっている。

【０１０５】

［４．本実施形態に係る電池の適用用途］

本実施形態に係る電池は公知の任意の用途に用いることができる。中でも、本実施形態に係る電池は高エネルギー密度であることに加えて熱的安定性に優れ、高温時の金属析出を抑制することができることから、高温に晒される可能性がある、例えば鉄道、自動車搭載用の電池として特に好適に用いることができる。

【実施例】

【０１０６】

以下、実施例を挙げて本実施形態をより詳細に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

【０１０７】

（実施例１）

・非水電解質二次電池の製造

はじめに、正極を作製した。

５．３５ｇの$LiH_2PO_4$（アルドリッチ社製）と８．７５ｇの$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$（高純度化学社製）と０．８２ｇのデキストリン（和光純薬社製）とを、ジルコニア

製ポットにジルコニア製粉砕用ボールを投入し、遊星型ボールミル（フリッチェ社製）を用いて、回転数は３レベルで３０分間混合した。その混合粉体をアルミナ製ルツボに投入して、０．３Ｌ／分のアルゴン流下で、４００℃で１０時間仮焼成を行った。一度、メノウ乳鉢で解砕し、再度アルミナ製ルツボへ投入して、０．３Ｌ／分のアルゴン流下で、７００℃で１０時間本焼成を行った後、得られた粉体をメノウ乳鉢で解砕し、４５μｍのメッシュの篩で粒度調整を行い、目的の材料を得た。ＩＣＰ測定（島津製作所社製）により、組成分析を実施した結果、$Li_{1.0}Fe_{0.98}P_{1.02}O_4$　炭素含有率：３．０重量％であった。非晶質炭素で被覆されたことは、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製）と、粉末Ｘ線回折装置（リガク社製）を用いて確認した。

【０１０８】

次に、乾燥後の正極合剤（即ち正極合剤層）における、リン酸鉄リチウム、導電剤、及びバインダの重量比が８５：８：７（中でも、非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックの重量比は３：３．５：１．５、ＰＡＮ及びＰＶＤＦの重量比は７：３）となるように、上記非晶質炭素で被覆されたリン酸鉄リチウム０．８８ｇと、燐片状黒鉛１０重量％及びアクリロニトリル１０重量％含むＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）分散液を０．３５ｇとを小型混練機を用いて十分に混合した。

【０１０９】

そして、混合物に、カーボンブラック１０重量％及びＰＶＤＦ１０重量％を含むＮＭＰ分散液０．１５ｇを加えてさらに混合し、正極合剤を調製した。バインダの過不足分は、別途調整したＰＡＮ及びＰＶＤＦの１０重量％溶液を用い、所定の配合組成するため、各々０．１ｇ加えた。調製した正極合剤をアルミニウム箔上に、正極合剤層量が１００ｇ／$m^2$、１２５ｇ／$m^2$及び１５０ｇ／$m^2$となるようにそれぞれ塗布し、１２０℃で乾燥させた。

【０１１０】

正極合剤層（以下、適宜単に「合剤層」と言う。）が設けられたアルミニウム箔は、それぞれ電極密度が１．７ｇ／$cm^3$となるようにプレスした後、直径１０ｍｍの円形状に切断し、３種の正極を作成した。

【０１１１】

次に、負極としてリチウム金属を、セパレータとしてポリオレフィンの多孔質フィルムを、非水電解液として１ＭＬｉ$PF_6$を含むエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶液（体積比１：３）を用い、非水電解質二次電池を製造した。

【０１１２】

・非水電解質二次電池の特性評価

製造した非水電解質二次電池に対して、電流値１．０ｍＡ／$cm^2$、上限電圧値３．６Ｖとして、終始電流値が０．１ｍＡ／$cm^2$となるまで充電を行った。次に、電流値１．０ｍＡ／$cm^2$で電圧値２．０Ｖまで放電させた。放電後の電池の容量を、放電深度０％と定義する。そして、再度同じ条件で充電した後の電池の容量を、充電深度１００％と定義する。

【０１１３】

充電深度１００％の状態から放電深度５０％まで放電し、１時間放置して電池電圧を開回路電圧とした。その後、室温（２５℃）で０．５ｍＡ／$cm^2$、１．０ｍＡ／$cm^2$及び２．０ｍＡ／$cm^2$の定電流でパルス放電し、５秒目閉回路電圧を用いて直線近似により直流抵抗を算出した。

【０１１４】

合剤層量が１００ｇ／$m^2$の電池における直流抵抗を１００とした場合（即ち規格化した場合）の、合剤層量が１２５ｇ／$m^2$及び１５０ｇ／$m^2$の電池における直流抵抗の値を算出した。算出された結果を表２に示す。また、抵抗変化を算出した結果も、併せて表２に示す。

【０１１５】

（実施例２）

導電剤において、非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックの重量比を３：２．５：２．５とし、バインダにおいて、ＰＡＮ及びＰＶＤＦの重量比を５：５としたこと以外は実施例１と同様にして非水電解質二次電池を製造し、製造した電池の特性評価を行った。その結果を表２に示す。また、抵抗変化を、実施例１と同様の方法に従って算出した結果も、併せて表２に示す。

【０１１６】

（実施例３）

導電剤において、非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックの重量比を３：１．５：３．５とし、バインダにおいて、ＰＡＮ及びＰＶＤＦの重量比を３：７したこと以外は実施例１と同様にして非水電解質二次電池を製造し、製造した電池の特性評価を行った。その結果を表２に示す。また、抵抗変化を、実施例１と同様の方法に従って算出した結果も、併せて表２に示す。

【０１１７】

（比較例１）

導電剤において、非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックの重量比を３：５：０とし、バインダにおいて、ＰＶＤＦを混合せず全量をＰＡＮとしたこと以外は実施例１と同様にして非水電解質二次電池を製造し、製造した電池の特性評価を行った。その結果を表２に示す。また、抵抗変化を、実施例１と同様の方法に従って算出した結果も、併せて表２に示す。

【０１１８】

（比較例２）

導電剤において、非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックの重量比を３：０：５とし、バインダにおいて、ＰＡＮを混合せず全量をＰＶＤＦとしたこと以外は実施例１と同様にして非水電解質二次電池を製造し、製造した電池の特性評価を行った。その結果を表２に示す。また、抵抗変化を、実施例１と同様の方法に従って算出した結果も、併せて表２に示す。

【０１１９】

（比較例３）

乾燥後の正極合剤において、リン酸鉄リチウム、導電剤、及びバインダの重量比を、９０：５：５（導電剤にあっては、非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックの重量比が３：１：１、また、バインダにあっては、ＰＡＮ及びＰＶＤＦの重量比は２．５：２．５）としたこと以外は実施例１と同様にして非水電解質二次電池を製造し、製造した電池の特性評価を行った。その結果を表２に示す。また、抵抗変化を、実施例１と同様の方法に従って算出した結果も、併せて表２に示す。

【０１２０】

【表２】

［表2. 正極組成及び電池特性評価結果］

| | 導電剤含有量(重量%) | | 黒鉛及びCBに対する黒鉛の割合（－） | 抵抗値(規格値) | | | 抵抗変化（－） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 黒鉛及びCBの含有量（重量%） | | 100g/m$^2$ | 125g/m$^2$ | 150g/m$^2$ | |
| 実施例1 | 8 | 5 | 0.7 | 100 | 110 | 120 | 0.4 |
| 実施例2 | 8 | 5 | 0.5 | 100 | 115 | 125 | 0.5 |
| 実施例3 | 8 | 5 | 0.3 | 100 | 120 | 130 | 0.6 |
| 比較例1 | 8 | 5 | 1 | 100 | 120 | 140 | 0.8 |
| 比較例2 | 8 | 5 | 0 | 100 | 130 | 150 | 1 |
| 比較例3 | 5 | 2 | 0.5 | 100 | 130 | 160 | 1.2 |

【０１２１】

また、横軸に合剤層量、縦軸に規格化直流抵抗値としたグラフを図４に示した。さらに、横軸に黒鉛及びカーボンブラックに対する黒鉛の割合、縦軸に抵抗変化としたグラフを図５に示した。

【０１２２】

図４に示すように、実施例１～３のいずれにおいても、合剤層量増加に伴う直流抵抗増加を、比較例１～３の場合よりも抑制できた。具体的には、実施例１～３においては、合剤層量を１００ｇ／ｍ$^2$から１５０ｇ／ｍ$^2$に増加させる（即ち膜厚が増加する）ことにより直流抵抗の値は２０～３０％の増加に留まったが、比較例１～３においては、その増加割合は４０～６０％と、実施例の場合と比べて最大で３倍（実施例１と比較例３との関係）まで直流抵抗が増加した。

【０１２３】

また、図５に示すように、導電剤として黒鉛及びカーボンブラックを用いた場合（実施例１～３）、その抵抗変化（即ち抵抗増加の割合）が小さかった。一方で、黒鉛及びカーボンブラックのいずれか一方のみを用いた場合（比較例１及び２）、抵抗変化が大きいものとなった。なお、比較例３は導電剤として黒鉛及びカーボンブラックを用いているが、導電剤の含有量が本発明で規定する範囲に含まれておらず抵抗変化が特に大きかったため、図５では記載を省略している。

【０１２４】

特に、図５に示すように、上記割合が０．３以上０．８以下のときに抵抗変化がより小さかった。特に、上記割合が０．３以上０．７以下の範囲においては、直線の傾きが小さいため、例えば電極の作製時に通常起こりうる膜厚のばらつきに対しても抵抗変化が小さい、安定した電池が製造できることがわかった。

【０１２５】

このような現象は、本発明者の検討によると、電子伝導性が高く粒子径が大きい黒鉛粒子により厚み方向の電子伝導性を確保する一方で、嵩高いカーボンブラックにより黒鉛粒子の接着性を向上させるとともに非水電解液の保持性を電極に付与させることで、電極厚みによる抵抗増加が抑制できたものであると考えられる。従って、正極活物質としてオリビン型リチウム含有リン酸塩を用いた場合に、膜厚化によって大電流を取り出せるうえに、さらに、発生する抵抗増加を抑制することができる。即ち、本実施形態に係る電池が有する電極は、エネルギー密度が大きなものとなる。

【０１２６】

一方で、導電剤としてカーボンブラックを用いていない比較例１においては、電極における非水電解液の保持性が実施例１～３の場合よりも低下することにより非水電解液中のリチウムイオンの反応性が低下し、抵抗変化が大きなものになったと考えられる。

【０１２７】

また、導電剤として黒鉛を用いていない比較例２においては、厚み方向の電子伝導性が低下したため、抵抗変化が大きなものになったと考えられる。

【０１２８】

さらに、導電剤として非晶質炭素、黒鉛及びカーボンブラックを用いたとしても、比較例３に示すように、導電剤の含有量が特定量以上でない場合には正極合剤層内部に十分な導電網が構築されず、厚膜化による抵抗変化が大きなものになったと考えられる。

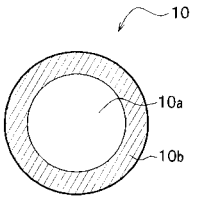
【符号の説明】

【０１２９】

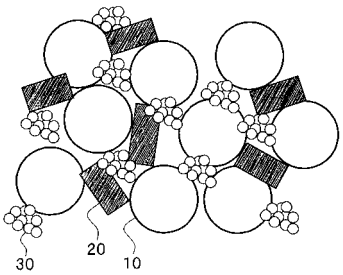
１０　非晶質炭素被覆正極活物質
１０ａ　正極活物質
１０ｂ　非晶質炭素
２０　塊状黒鉛
３０　カーボンブラック
１　電池容器
１００　電池（非水電解質二次電池）
１２　正極タブ
１３　負極タブ
１４　正極電極
１５　負極電極

１６　正極合剤層
１７　負極合剤層
１８　セパレータ
１９　捲回部材
２　ガスケット
３　上蓋
４　上蓋ケース
５　正極集電板
６　負極集電板
７　軸心
８　電極群
９　正極リード

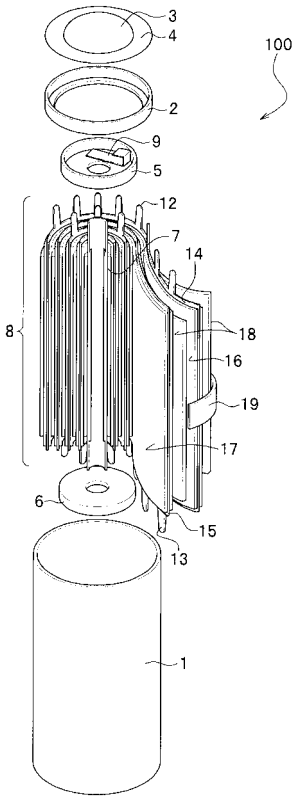
【図１】



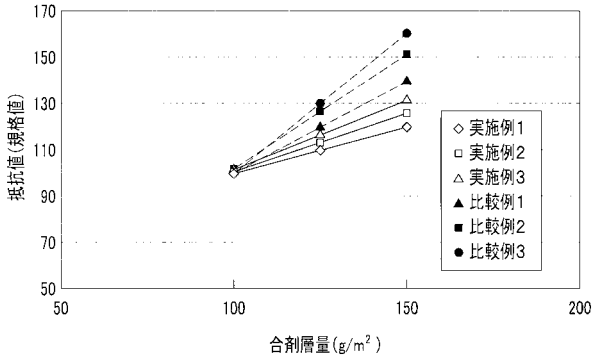

【図２】



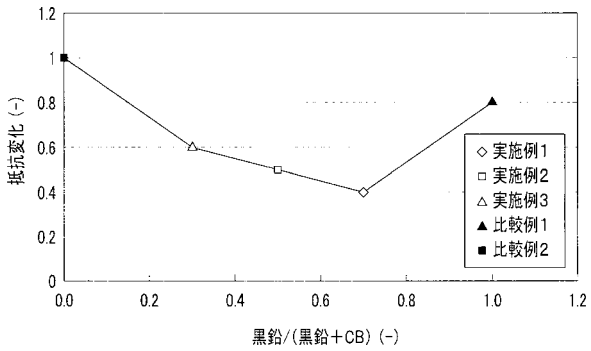

【図３】



【図４】


170
150
130
110
90
70
50
50
100
150
200
抵抗値(規格値)
合剤層量(g/m²)
◇ 実施例1
□ 実施例2
△ 実施例3
▲ 比較例1
■ 比較例2
● 比較例3

【図５】


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
抵抗変化 (-)
黒鉛/(黒鉛+CB) (-)
◇ 実施例1
□ 実施例2
△ 実施例3
▲ 比較例1
■ 比較例2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００３－３１７７２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１１７１５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２８２０６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２４３５２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１９４２０２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０１５１１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／１３６
Ｈ０１Ｍ　４／１３９７
Ｈ０１Ｍ　４／３６
Ｈ０１Ｍ　４／５８
Ｈ０１Ｍ　４／６２