

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5283138号
(P5283138)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年6月7日(2013.6.7)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 4/1391 (2010.01) HO 1 M 4/1391
HO 1 M 4/13 (2010.01) HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/131 (2010.01) HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/134 (2010.01) HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/139 (2010.01) HO 1 M 4/139

請求項の数 32 (全 63 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-549389 (P2010-549389)
(86) (22) 出願日 平成22年2月2日(2010.2.2)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/000600
(87) 国際公開番号 W02010/089991
(87) 国際公開日 平成22年8月12日(2010.8.12)
審査請求日 平成23年4月11日(2011.4.11)
(31) 優先権主張番号 特願2009-23640 (P2009-23640)
(32) 優先日 平成21年2月4日(2009.2.4)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願2009-100482 (P2009-100482)
(32) 優先日 平成21年4月17日(2009.4.17)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願2009-165568 (P2009-165568)
(32) 優先日 平成21年7月14日(2009.7.14)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(73) 特許権者 000000974
川崎重工業株式会社
兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
(74) 代理人 110000556
特許業務法人 有古特許事務所
(72) 発明者 境 哲男
大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立
行政法人産業技術総合研究所 関西センタ
ー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法、リチウム二次電池用ファイバー負極及びその製造方法、並びにファイバー電極を備えたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 炭素繊維集電体上に、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を円環状に形成する工程と、

(b) 上記の炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜が円環状に形成された物を、密閉された系内で酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中で100～250℃で熱処理し、炭素繊維集電体上にリチウムドーブした遷移金属酸化物の皮膜を得る工程と、を備えることを特徴とするリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項2】

工程(a)が、電解析出法により、炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物皮膜又は遷移金属水酸化物皮膜を円環状に形成する工程であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項3】

工程(a)が、電気めっき法により、炭素繊維集電体上に遷移金属皮膜を円環状に形成し、その後酸化雰囲気下で500～1000℃で高温酸化処理することで、遷移金属酸化物皮膜を形成する工程であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項4】

工程(a)が、導電助剤を共析させる方法で、電解析出浴に導電助剤を分散し、析出皮

膜に導電助剤を含有させる工程であることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項5】

工程(a)が、導電助剤を共析させる方法で、電気めっき浴に導電助剤を分散し、析出皮膜に導電助剤を含有させる工程であることを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項6】

工程(b)における密閉された系内での熱処理が、ソルボサーマル処理であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

10

【請求項7】

炭素繊維集電体にAl皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項8】

Al皮膜の厚さが0.1～1μmであることを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項9】

炭素繊維集電体の直径が1～100μmであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項10】

20

遷移金属酸化物が、式(1)： M_aO_b

(式(1)中、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属であり、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 5$ である)で表され、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(2)： $Li_dM_eO_c$

(式(2)中、 $2 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $1 \leq e \leq 5$ であり、Mは式(1)と同じである)で表されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項11】

遷移金属酸化物が、 Mn_3O_4 であり、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(2-1)： $Li_{d1}Mn_{e1}O_{c1}$

30

(式(2-1)中、Mnの価数は3～4の範囲内であって、 $2 \leq c1 \leq 4$ 、 $0 < d1 \leq 2$ 、 $1 \leq e1 \leq 2$ である)で表されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項12】

遷移金属酸化物が、式(1-2)： $(Mn_{1-x}A_x)_3O_4$

(式(1-2)中、Aは、Al、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr、及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ である)で表され、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(2-2)： $Li_{d2}(Mn_{1-y}A_y)_{e2}O_{c2}$

40

(式(2-2)中、Mnの価数は3～4の範囲内であって、 $2 \leq c2 \leq 4$ 、 $0 < d2 \leq 2$ 、 $1 \leq e2 \leq 2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、Aは式(1-2)と同じである)で表されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法。

【請求項13】

(c)炭素繊維集電体と、

(d)上記炭素繊維集電体上に円環状に形成されたSn酸化物及び M_xO_y の複合層からなる外側層と、

(e)上記炭素繊維集電体と上記外側層との界面に存在する、Sn合金からなるリチウム吸蔵能を有する中間層と、

50

を有することを特徴とするリチウム二次電池用ファイバー負極；

（（d）の M_xO_y 中、Mは、Fe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属原子であり、xは $0 < x < 3$ であり、酸素原子Oの数yは、金属原子Mと酸素原子Oとの化学結合における化学量論に基づく酸素原子Oの数をwとしたとき、 $0 \leq y \leq w$ である）。

【請求項14】

中間層のSn合金層が、Sn以外の合金成分としてFe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属成分を含むSn合金めっき層であることを特徴とする請求項13に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

10

【請求項15】

中間層がCuSn合金の層であって、外側層がSn及びCuの酸化物の複合層であることを特徴とする請求項13又は14に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項16】

中間層が Cu_3Sn 層であって、外側層が SnO_2 及び Cu_2O の複合層であることを特徴とする請求項13又は14に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項17】

中間層及び外側層の合計厚さが、 $1 \sim 10 \mu m$ であることを特徴とする請求項13～16のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項18】

20

炭素繊維は、単繊維の直径が $1 \sim 100 \mu m$ であることを特徴とする請求項13～17のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項19】

炭素繊維は、単繊維100～5000本が束になった状態であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項20】

炭素繊維は、単繊維50～1000本が撚られた状態であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項21】

中間層及び外側層が、導電剤及び／又はバインダを有することを特徴とする請求項13～20のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

30

【請求項22】

導電剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項23】

バインダがポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項21又は22に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項24】

請求項13～20のいずれかに記載の外側層上にセパレータ層を形成することによって得られることを特徴とするファイバー負極とセパレータの積層体。

40

【請求項25】

充電後は、

（c）炭素繊維集電体と、

（f）上記炭素繊維集電体上に円環状に形成され、 Li_2O マトリックス中にFe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属及び $Li_{4-x}Sn$ が分散した層からなる外側層と、

（g）上記炭素繊維集電体と上記外側層との界面に存在する、リチウム放出能を有する中間層と、

を有することを特徴とするリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項26】

50

放電後は、

(c) 炭素繊維集電体と、

(h) 上記炭素繊維集電体上に円環状に形成され、 Li_2O マトリックス中にFe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属及びSn、又はSn合金が分散した層からなる外側層と、

(i) 上記炭素繊維集電体と上記外側層との界面に存在する、リチウム吸蔵能を有する中間層と、

を有することを特徴とするリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項27】

炭素繊維集電体上に、電気めっき法によって、Fe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属皮膜並びにSn皮膜、又はSn合金皮膜を円環状に形成する皮膜形成工程と、

皮膜形成工程後に、微量酸素雰囲気下、 $350\sim 650^\circ\text{C}$ で加熱処理を行う加熱処理工程と、

を備えることを特徴とするリチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法。

【請求項28】

皮膜形成工程は、導電剤及び／又はバインダを分散させためっき液を用いた電気めっき法によって、炭素繊維集電体上に、少なくとも1種の金属皮膜並びにSn皮膜、又はSn合金皮膜であって、導電剤及び／又はバインダをさらに含む皮膜を円環状に形成させることを特徴とする請求項27に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法。

【請求項29】

請求項27又は28に記載のリチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法で製造された負極にリチウムをプリドープして得られることを特徴とするリチウム二次電池用ファイバー負極。

【請求項30】

請求項13～23、25、26又は29のいずれかに記載のリチウム二次電池用ファイバー負極と、

電解質と、

正極と、

を備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項31】

請求項24に記載のファイバー負極とセパレータの積層体と、

電解質と、

正極と、

を備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項32】

正極が請求項1～12のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用ファイバー正極であることを特徴とする請求項30又は31に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子伝導性のある繊維状物質の表面に電池活物質をつけたリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法、ファイバー負極及びその製造方法の改良に関し、さらに、係るファイバー電極を束ねたり又は織物として積層するなどして構成することにより高出力が可能なリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、ノートパソコン、携帯電話、PDAなどの携帯電子機器の普及に伴い、これらの機器をより軽量化し、かつ、長時間の使用を可能とするため、電源として使用される二次

10

20

30

40

50

電池の小型化及び高エネルギー密度化が要求されている。二次電池としては、従来、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池などが主流であったが、上記小型化及び高エネルギー密度化の要請から、リチウム二次電池の使用が増大する傾向にある。

【0003】

かかるリチウム二次電池は、現在、一般的に、正極としてコバルト酸リチウム、負極としてカーボン電極、電解質としてプロピレンカーボネートなどの有機溶媒にリチウムイオンを溶解させた非水電解液が一般的に使用されている。

【0004】

上記リチウム二次電池用の正極活物質であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) の一般的な製造方法としては、出発材料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) と水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) とを用い、高温で焼成する方法が広く知られている。しかし、この方法では $700 \sim 900^\circ\text{C}$ もの高温が必要とされ、製造コストが高い。さらに、コバルトは可採埋蔵量が 840 万 t と極端に少ないため、将来コバルトの価格が上昇する可能性を考慮し、 LiCoO_2 の代替材料が求められている。

10

【0005】

そこで、 LiCoO_2 より比較的安価であることと、環境的観点からもリチウムマンガン酸化物が注目されており、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、正方晶型マンガン酸リチウム (LiMnO_2) 等のリチウムマンガン酸化物が、次世代の低コスト正極材料として、研究開発が盛んに行われている。

【0006】

20

しかし、リチウムマンガン酸化物の作製方法は、加熱温度と徐冷速度が重要な要素であり、一般的には $700 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度もの高い温度での焼成工程が必要とされる（非特許文献1）。

【0007】

そのため、粒子間の焼結が不均質に起こった焼結体になりやすく、得られる粒子径も大きいという問題があった。また、マンガン化合物とリチウム化合物との混合物は、高温で焼成を行っても反応性が悪いため、リチウム又は酸素が欠損した組成になりやすい。これらの問題点を少しでも回避するためには、焼成及び機械的な粉碎を何度も繰り返す必要があり、製造コストの上昇を引き起こしていた。また、高温での焼成は製造コストが高いため、低コスト化の一つの試みとして、より低温で材料創製を行う研究開発が行われている。

30

【0008】

このように、水熱合成法を用いれば、低温で正極活物質を低コストで量産することができると見込まれる。

【0009】

その中でも、特許文献2には、マンガン化合物とアルカリとを反応させてマンガンの水酸化物を得る工程、該水酸化物を水系媒液中もしくは気相中で酸化させてマンガン酸化物を得る工程、該マンガン酸化物とリチウム化合物を水系媒液中で反応させてマンガン酸リチウム前駆体を得る工程、該前駆体を加熱焼成する工程からなるマンガン酸リチウムの製造方法が開示されている。

40

【0010】

このようにして得られたマンガン酸リチウムは、キュービックな粒子形状を有し、粒子内に空隙を有しており、正極活物質として組み込んだリチウム二次電池としたとき、初期の充放電容量が高く、且つ、充放電を繰り返すことによるサイクル特性にも優れたものとなること等を見出している。

【0011】

なお、上記の非特許文献1～2及び特許文献1～2に示した各方法で得られたリチウムドーパされた遷移金属酸化物は、いずれも粉末状態で得られるため、正極を作製するには、さらに導電材と結着材とを混合して正極スラリーを作製し、これをアルミニウム箔等の集電体にドクターブレード等を用いて塗布形成して集電性を得る必要があった。

50

【0012】

しかし、電気自動車、電車、飛行機等の重産業用の駆動源用途の様に極めて高い電流密度での充放電が要求されるような分野においては、正極の表面積を広くし、正極合材層を極力薄くする方向が好ましい。

【0013】

例えば、電極の表面積を広くし、活物質層を薄くした電池としてファイバー電極を用いた電池がある（特許文献3）。

【0014】

このような電池は電極表面積が非常に大きいため、高い電流密度で充放電が可能となる。しかし、従来のような塗布法を採用した場合、正極合材層を薄く均一に形成することは難しかった。

10

【0015】

また、粉末状態のリチウムドーパされた遷移金属酸化物を用いて、従来の塗布法を採用した場合、平坦なシート形状となるため、電極表面積が不十分で、電解液が浸透しにくく、活物質体積の膨張・収縮による応力を緩和できない構造となっていた。

【0016】

一方、リチウム二次電池の負極にカーボン電極を使用すると、充電時にリチウムイオンがカーボン層間に取り込まれるため、充放電反応において、電極の体積変化は、見かけ上少ないという特徴を有する。しかし、カーボン電極では、使用可能な電流密度が低く、また、容量密度も理論値が 372 mA h/g と低く、さらに、製造工程が複雑で、歩留まりが低いため、製造コストが増大するという短所を有する。

20

【0017】

一方、容量密度が最も大きいものは金属リチウムであり、金属リチウムの容量密度は理論値が 3860 mA h/g と高く、カーボン電極の10倍以上の充放電容量を有する。しかし、金属リチウムをリチウム二次電池の負極として使用した場合、充放電反応の繰り返しの伴って、リチウムデンドライトが成長し、電極間の短絡やセパレーターの破壊などが発生する。その結果、リチウム二次電池の充放電サイクル効率が急激に低下し、かつ、電池の安全性も低下するという不都合がある。

【0018】

そんな中、低価格で、環境への負荷が比較的小さく、従来の炭素材料の2倍以上の理論容量（エネルギー密度で 994 mA h/g ）を有するSnが次世代の負極材料として注目されている。しかし、充電時と放電時に起こるリチウムの吸蔵と放出により、3～4倍にまで体積変化を生じるため、約20サイクル後には 100 mA h/g 程度の容量に下がり、サイクル寿命特性が極めて悪い。さらに、Snは触媒能を有するため、電解液を分解してしまうという問題点もある。

30

【0019】

そこで、Liと合金化しない材料からなる集電体上に、Liと合金化するSnまたはSn含有合金からなる薄膜を形成し、その薄膜を負極材料として用いることで上記問題点を解決しようとする試みがある（例えば、特許文献4、特許文献5参照）。特許文献4は、集電体である銅板上に、電解めっき法によりSn薄膜を形成するものであり、特許文献5は、電解めっき法により、銅箔上にSn、Zn、Sb、またはそれらを含む合金を素材とする薄膜を形成するものである。

40

【0020】

また、非特許文献3には、電解めっき法によりCu箔上に形成されたSn薄膜を熱処理することで、Cu-Sn界面でCu原子とSn原子とが相互拡散した傾斜性構造の薄膜を得ることができると記載されている。すなわち、Cu箔上にSnをめっきすることにより形成した薄膜をSnの融点付近で熱処理すると、Cu-Sn界面で原子の相互拡散が起こり、最終的にCu/Cu₃Sn/Cu₆Sn₅/Snもしくはこの組成に近い結晶構造を有するCu-Sn合金が形成される。このとき形成されるCu₆Sn₅合金は、Liを可逆的に吸蔵および脱離することが可能であり、体積変化もSnと比較して小さく、加えて触媒

50

能を持たないため、前述のSn薄膜特有の問題を解決できる負極材料として期待されている。

【0021】

さらなる良好なサイクル寿命を得るために、特許文献6及び7には、銅箔の集電体上にSn（又はSn合金）めっき皮膜を形成した後、加熱処理を行うことで、集電体である銅とSn（又はSn合金）めっき皮膜との間に、中間層として、銅とSnの金属間化合物を形成した負極の発明が開示されている。しかし、0-1V（Li電位）のカットオフ電圧で行った充放電試験では、約50サイクル後には300mAh/g程度にまで容量が低下し、一定の容量を示さない。また、190℃を上回る加熱温度とする場合には、集電体と銅板とCu₃Snを主成分とする層との界面が剥離して、サイクル寿命が低下するという問題点があった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】特開平11-21128号公報

【特許文献2】特開平11-180717号公報

【特許文献3】米国特許第5449574号明細書

【特許文献4】特開2001-68094号公報

【特許文献5】特開2001-256968号公報

【特許文献6】特開2003-157833号公報

20

【特許文献7】国際公開第01/84654号パンフレット

【非特許文献】

【0023】

【非特許文献1】R. J. Gummow and M. M. Thackeray, J. Electrochem. Soc., 141[5] (1994) 1178.

【非特許文献2】M. Tabuchi, K. Ado, C. Masquelier, H. Sakaebe, H. Kobayashi, R. Kanno and O. Nakamura, Solid State Ionics, 89, (1996) 53.

【非特許文献3】Journal of Power Sources, 107 (2002), p. 48-55

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

一般に、物質は粉体にすることで表面積が非常に大きくなり、化学反応性の向上に大きく寄与する。しかし、電池用活物質を電極として用いる場合、粉体の活物質粒子一つ一つに端子を接続して集電することは非常に困難である。そこで一般的には、粉体を導電助剤やバインダと共に混合してスラリー状にし、金属箔に塗布するか又は多孔性金属に含浸し、乾燥およびプレス成形する方法で活物質と集電体を密着させて集電する。このように作製された電極は厚い2次元の平板状であり、粉体の表面積の大きさを活かすことができず、活物質内をイオンや電子が移動する拡散が律速になっているので、高出力化が難しい。

40

【0025】

そこで、電子等の移動通路として繊維状の電子伝導性のある物質を集電体とし、その表面に薄い電池活物質層をつけたファイバー電極を構成することによって、より粉体に近い大きな表面積の電極を作製することができる。

【0026】

従来から知られている、ニッケル水素電池やニッケル鉄電池のように水系電解液を用いる電池では、電解液中のプロトンの拡散速度が比較的大きいので、電極表面積の大きいファイバー電極を用いることで反応性が向上し、高出力化が可能となる。

【0027】

50

リチウムイオン電池の場合、箔状電極をファイバー電極で置き換えることによって電極表面積が増大するので、やはり高出力特性を改善することができる。しかしながら、リチウムイオンはプロトンと比較すると極めて大きく、電解液中での拡散速度が遅いため、ニッケル水素電池の場合ほど大幅な高出力特性の改善は見込めない。短時間でリチウムイオンを移動させるには、ファイバー電極上に薄いセパレータ層を形成した電極とセパレータの積層体を形成し、電極表面積に加えてセパレータ表面積も増大させて電極間距離を縮め、リチウムイオンの移動距離を短くすることで高出力化が可能となる。

【0028】

そこで、本発明は、リチウム二次電池の正極および負極の有する上記課題に鑑みて、リチウムイオン二次電池の電極として上記利点を備えたファイバー電極を採用し、以下に説明するような課題を解決しようとするのである。

10

【0029】

まず、本発明は、リチウム二次電池のファイバー正極として好適なリチウムドーブされた遷移金属酸化物を主活物質とするリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法に関し、特に、活物質粒子の活性面積の低下を抑え、充放電サイクル特性に優れ、高い電流密度での充放電が可能なりチウムドーブされた遷移金属酸化物を主活物質とするリチウム二次電池用ファイバー正極を安価に量産する方法を提供することを目的とする。

【0030】

次に、本発明は、リチウム二次電池用ファイバー負極及びその製造方法の改良を課題とする。すなわち、先行技術文献に開示されているように、Cu箔集電体上にSnを電解めっきし、加熱処理を行うことで、CuとSnの界面付近にCuSn合金相を形成することで高い密着性が得られる。そのため、充放電サイクルに伴う活物質の微粉化などが発生しても、集電箔から活物質が脱落しにくく、充放電サイクル特性が向上するといった利点もある。しかし、集電箔と活物質との密着性が高くなると、Liの挿入と脱離に伴う活物質薄膜の体積変化によって集電箔に応力がかかり、集電箔に皺が発生しやすくなり、集電箔が平面性を失い、見掛け上の薄膜電極の厚みが理論値以上に膨張するという問題がある。また、その皺に因る厚み変化は不可逆であり、薄膜電極のLiの挿入と脱離に伴う電極厚みの膨張は、活物質薄膜の体積変化による理論的な厚み変化と、集電箔の皺による見掛け上の厚み変化とが組み合わさったものとなる。この電極厚みの膨張が発生すると、電極内の電子伝導性が低下するため、充放電サイクル特性が低下することになる。

20

30

【0031】

そこで、本発明は、電流密度及びエネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れ、かつ、製造が比較的容易なりチウム二次電池用ファイバー負極及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0032】

さらに、本発明は、上記ファイバー正極および／またはファイバー負極にセパレータ層を形成し、これらファイバー正極とファイバー負極を組み合わせることによって得られるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0033】

本発明者等は、上記の如き課題に鑑み、鋭意研究した結果、正極としては、炭素繊維集電体へ遷移金属酸化物皮膜を円環状に形成した後、これを酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中で100～250℃で密閉された系内で熱処理することで、リチウムドーブされた遷移金属酸化物を主体活物質とするリチウム二次電池用ファイバー正極を得ることに成功したのである。

40

【0034】

また、本発明者等は、上記した課題を鑑み、鋭意研究した結果、負極としては、炭素繊維集電体上に銅などの金属を被覆させた後、Sn又はSn合金めっき皮膜を円環状に積層させ、微量酸素雰囲気下で加熱処理を施して得た負極を用いると、高容量でサイクル寿命が大きく延長されることを見出し、リチウム二次電池用ファイバー負極の発明を完成する

50

に至ったのである。

【0035】

集電体を細い円柱状の導電性繊維にすると、各々の繊維上に、円環状の活物質層が形成される。この状態では、活物質層が閉じた円環を形成しているため、充放電に伴う体積変化が抑制され、膨張と収縮を繰り返した場合でも、板状電極と比べて、活物質層の剥離・脱落が起こりにくい。さらに、この繊維を束にすることにより、繊維同士が互いに圧着され、活物質の脱落防止にさらに効果的である。

【0036】

すなわち、本発明は、下記のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法、リチウム二次電池用ファイバー負極及びその製造方法、並びにファイバー正極およびファイバー負極を備えたリチウム二次電池を提供するものである。

1. リチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法

[リチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法]

(1) リチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法は、

(a) 炭素繊維集電体上に、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を円環状に形成する工程と、

(b) 上記の炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜が円環状に形成された物を、密閉された系内で酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中で100～250℃で熱処理し、炭素繊維集電体上にリチウムドーブした遷移金属酸化物の皮膜を得る工程と、

を備えることを特徴としている。

(2) 工程(a)が、電解析出法により、炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物皮膜又は遷移金属水酸化物皮膜を円環状に形成する工程であることが好ましい。

(3) 工程(a)が、電気めっき法により、炭素繊維集電体上に遷移金属皮膜を円環状に形成し、その後酸化雰囲気下で500～1000℃で高温酸化処理することで、遷移金属酸化物皮膜を形成する工程であることが好ましい。

(4) 工程(a)が、導電助剤を共析させる方法で、電解析出浴に導電助剤を分散し、析出皮膜に導電助剤を含有させる工程であることが好ましい。

(5) 工程(a)が、導電助剤を共析させる方法で、電気めっき浴に導電助剤を分散し、析出皮膜に導電助剤を含有させる工程であることが好ましい。

(6) 工程(b)における密閉された系内での熱処理が、ソルボサーマル処理であることが好ましい。

(7) 炭素繊維集電体にAl皮膜が形成されていることが好ましい。

(8) 上記Al皮膜の厚さが0.1～1μmであることが好ましい。

(9) 炭素繊維集電体の直径が1～100μmであることが好ましい。

(10) 遷移金属酸化物が、式(1): $M_a O_b$

(式(1)中、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属であり、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 5$ である)で表され、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(2): $Li_d M_e O_c$

(式(2)中、 $2 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $1 \leq e \leq 5$ であり、Mは式(1)と同じである)で表されることが好ましい。

(11) 遷移金属酸化物が、 $Mn_3 O_4$ であり、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(2-1): $Li_{d1} Mn_{e1} O_{c1}$

(式(2-1)中、Mnの価数は3～4の範囲内であって、 $2 \leq c1 \leq 4$ 、 $0 < d1 \leq 2$ 、 $1 \leq e1 \leq 2$ である)で表されることが好ましい。

(12) 遷移金属酸化物が、式(1-2): $(Mn_{1-x} A_x)_3 O_4$

(式(1-2)中、Aは、Al、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr、及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ である)で表され、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(2-2): $Li_{d2} (Mn_{1-y} A_y)_e$

$2 \leq c \leq 4$

(式(2-2)中、Mnの価数は3~4の範囲内であって、 $2 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $1 \leq e \leq 2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、Aは式(1-2)と同じである)で表されることが好ましい。

2. リチウム二次電池用ファイバー負極及びその製造方法並びにファイバー負極を備えたリチウム二次電池

[リチウム二次電池用ファイバー負極]

(13)リチウム二次電池用ファイバー負極は、

(c)炭素繊維集電体と、

(d)上記炭素繊維集電体上に円環状に形成されたSn酸化物及び M_xO_y の複合層からなる外側層と、

(e)上記炭素繊維集電体と上記外側層との界面に存在する、Sn合金からなるリチウム吸蔵能を有する中間層とを有することを特徴としている；

((d)の M_xO_y 中、Mは、Fe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属原子であり、xは $0 < x < 3$ であり、酸素原子Oの数yは、金属原子Mと酸素原子Oとの化学結合における化学量論に基づく酸素原子Oの数をwとしたとき、 $0 \leq y \leq w$ である)。

(14)上記中間層のSn合金層が、Sn以外の合金成分としてFe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属成分を含むSn合金めっき層であることが好ましい。

(15)上記中間層がCuSn合金の層であって、外側層がSn及びCuの酸化物の複合層であることが好ましい。

(16)上記中間層が Cu_3Sn の層であって、外側層が SnO_2 及び Cu_2O の複合層であることが好ましい。

(17)上記中間層及び外側層の合計厚さが、 $1 \sim 10 \mu m$ であることが好ましい。

(18)炭素繊維は、単繊維の直径が $1 \sim 100 \mu m$ であることが好ましい。

(19)炭素繊維は、単繊維100~5000本が束になった状態であることが好ましい。

(20)炭素繊維は、単繊維50~1000本が撚られた状態であることが好ましい。

(21)上記中間層及び外側層が、導電剤及び／又はバインダを有することが好ましい。

(22)上記導電剤がカーボンブラックであることが好ましい。

(23)上記バインダがポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

(24)上記のいずれかに記載の外側層上にセパレータ層を形成することによって、ファイバー負極とセパレータの積層体を得ることが好ましい。

(25)充電後のリチウム二次電池用ファイバー負極は、

(c)炭素繊維集電体と、

(f)上記炭素繊維集電体上に円環状に形成され、 Li_2O マトリックス中にFe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属及び $Li_{4-x}Sn$ が分散した層からなる外側層と、

(g)上記炭素繊維集電体と上記外側層との界面に存在する、リチウム放出能を有する中間層と、

(26)放電後のリチウム二次電池用ファイバー負極は、

(c)炭素繊維集電体と、

(h)上記炭素繊維集電体上に円環状に形成され、 Li_2O マトリックス中にFe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属及びSn、又はSn合金が分散した層からなる外側層と、

(i)上記炭素繊維集電体と上記外側層との界面に存在する、リチウム吸蔵能を有する中間層と、

を有することを特徴としている。

[リチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法]

(27)リチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法は、炭素繊維集電体上に、電気めっき法によって、Fe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属皮膜並びにSn皮膜、又はSn合金皮膜を円環状に形成する皮膜形成工程と、
上記皮膜形成工程後に、微量酸素雰囲気下、350～650℃で加熱処理を行う加熱処理工程と、
を備えることを特徴としている。

(28)上記皮膜形成工程は、導電剤及び／又はバインダを分散させためっき液を用いた電気めっき法によって、炭素繊維集電体上に、上記少なくとも1種の金属皮膜並びにSn皮膜、又は上記Sn合金皮膜であって、導電剤及び／又はバインダをさらに含む皮膜を円環状に形成することが好ましい。

(29)上記リチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法で製造された負極にリチウムをプリドープすることが好ましい。

[リチウム二次電池]

(30)リチウム二次電池は、上記(13)～(23)、(25)又は(29)のリチウム二次電池用ファイバー負極と電解質と正極とを備えることが好ましい。

(31)リチウム二次電池は、上記(24)のリチウム二次電池用ファイバー負極、電解質と、正極と、を備えることが好ましい。

(32)リチウム二次電池は、正極が上記(1)～(12)のいずれかに記載の製造方法により製造されたりチウム二次電池用ファイバー正極であることが好ましい。

【0037】

以下、本発明を詳細に説明する。

1. リチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法

本発明のリチウム二次電池用ファイバー正極の製造方法は、

(a)炭素繊維集電体上に、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を円環状に形成する工程と、

(b)上記の炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜が円環状に形成された物を、密閉された系内で酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中で100～250℃で熱処理し、炭素繊維集電体上にリチウムドープした遷移金属酸化物の皮膜を得る工程とを備えることを特徴としている。

[工程(a)]

工程(a)では、炭素繊維集電体上に、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を円環状に形成する。

[炭素繊維集電体]

集電体を板状、箔状等ではなく、細い円柱状の導電性繊維にすると、工程(b)において、各々の繊維上に円環状の活物質層が形成される。この場合、活物質層が閉じた円環を形成しているため、充放電に伴う体積変化が抑制され、膨張と収縮を繰り返した場合でも、板状電極と比べて、活物質層の剥離と脱落が起こりにくく、充放電サイクル寿命の向上と出力特性の向上等の利点が見込まれる。さらに、この繊維を束にすることにより、繊維同士が互いに圧着され、活物質の脱落防止にさらに効果的となる。

【0038】

炭素繊維集電体の直径が小さい場合には、その機械的強度が不十分であり、圧着端子で束ねる際の締め付けや、付着した活物質の重量のために、繊維が切断される可能性が極めて高い。また、直径が小さいために電気伝導性が低下し、均一に活物質を析出することが困難である。一方、炭素繊維集電体の直径が大きい場合には、活物質層が集電体から剥離しやすくなり、充放電のサイクル寿命も低下するおそれがある。これは、繊維側面の曲率が関係している。例えば、単繊維の直径があまり大きくない場合であれば、円周方向では、活物質層の曲率は大きくなり、歪みが生じにくい。即ち、析出した活物質層が互いに繋がって円環を形成する。このため、活物質層が繋がってできた円環の弾性が働くようになり、活物質層が膨張または収縮しても、剥離しにくくなる。しかしながら、単繊維の直径

10

20

30

40

50

が大きい場合、曲率は小さく、繊維の円周方向は平板に近づくため、被覆した活物質層の形状も平板型に近づき、歪みが生じやすくなり、剥離したり、脱落しやすくなる。また、直径の大きい繊維を束にした場合は、電極の嵩が大きくなってしまうため、体積あたりの活物質充填量の低下を招くという問題もある。

【0039】

このような観点から、本発明に用いる炭素繊維集電体の形状は、直径 $1\sim 100\mu\text{m}$ の細い円柱状の導電性繊維であるのが好ましい。より好ましい繊維の直径は、 $5\sim 10\mu\text{m}$ である。用いる繊維は、単繊維でもよいし、複数の単繊維を集合させてマルチフィラメントとしたものも有効である。なお、炭素繊維集電体の長さやアスペクト比は特に限定されないが、長さは $10\sim 1000\text{mm}$ 程度、アスペクト比は $2000\sim 200000$ 程度が好ましい。複数の単繊維を集合させてマルチフィラメントとする場合は、繊維数が少ないと、繊維が互いに圧着しあうことにより活物質の脱落を防ぐという、活物質保持体としての機能が低下するおそれがある。一方、繊維数が多いと、各々の繊維に均一に円環状の活物質層を形成することが難しくなる。このような観点から、単繊維 $100\sim 5000$ 本を1束とすることが好ましく、 $1000\sim 4000$ 本を1束とすることがより好ましい。この繊維束の1端を圧着端子などで固定することにより、1つの電極が形成される。

10

【0040】

また、単繊維 $2\sim 10$ 本が撚られている状態で1本の繊維を形成したものも有効である。このような繊維が撚られた、撚り糸状のものを $50\sim 1000$ 本束ねて、電極を形成することがより好ましい。

20

【0041】

集電体の組成としては、C（炭素）を使用する。Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Cr（クロム）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Ta（タンタル）及びW（タングステン）から選ばれる金属、これらからなる合金、ステンレス鋼等であっても良いが、活物質との密着性が最も良く、且つコストパフォーマンスの観点から、Cが好ましい。

【0042】

炭素繊維は、そのまま集電体として用いることも可能ではあるが、高電圧時には炭素が酸化されやすいので、炭素繊維集電体にAlを被覆することで、当該問題を解決することができる。また同時に、炭素繊維集電体にAlを被覆することで、電気伝導性を一層向上させることもできる。故に、高出力を必要とする用途に対する望ましい集電体の製造方法といえる。

30

【0043】

炭素繊維集電体上にAlを被覆してAl皮膜を形成する方法としては、物理的薄膜形成法、電解めっき法等が適用可能である。しかし、炭素繊維の表面は細かな凸凹を有し、また数千本からなる炭素繊維群の一本一本に均一にAlを被覆することができる方法を考慮すると、電解めっき法を採用することが好ましい。

【0044】

ただし、Alの電解めっきは、Alの酸素に対する親和力が大きく、Alの酸化還元電位が水素より卑であるため、水溶液系のめっき浴で行なうことが困難である。そのため、非水溶液系（例えば、有機溶媒系、イオン性液体系）のめっき浴で行うことが望ましい。非水溶液系の電解めっき法によれば、めっき浴に炭素繊維集電体が接触さえしていれば、たとえ複雑で入り組んだ形状を持つ炭素繊維群にも、均一にAl皮膜を形成することができる。

40

【0045】

また、先に述べたように、炭素繊維の表面は細かな凸凹（該凹部を構成する溝の幅は $5\sim 1000\text{nm}$ 程度、該溝の高さは $5\sim 1000\text{nm}$ 程度）を有する。Al皮膜の厚さが大きすぎると、凸凹を反映したAlを被覆することが困難である。また、小さすぎると、炭素自身が電解液に接触し、酸化されるおそれがあり、また、十分な導電性を有さない。そのため、好ましいAl皮膜の厚さは $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である。

50

【0046】

炭素繊維集電体上にAl皮膜を形成するための非水溶液系のめっき浴としては、例えば、塩化アルミニウム-1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (AlCl₃-EMIc) 系室温溶融塩、塩化アルミニウム-1-ブチルピリジニウムクロライド (AlCl₃-BPC) 系室温溶融塩、塩化アルミニウムと一般式 $[(R^1)_3N + R^2] X^-$ (但し、R¹は炭素数1~12のアルキル基、R²は炭素数1~12のアルキル基、Xはハロゲン原子) で示される第四級アンモニウム塩からなる室温溶融塩等の既存のめっき浴を用いることが可能である。

[遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物]

遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物としては、上記炭素繊維集電体上に皮膜を形成できるものであれば特に制限されないが、例えば、TiO、Ti₂O₃、TiO₂、V₂O₃、V₂O₅、CrO、Cr₂O₃、CrO₂、MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂、MnO₃、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、CoO₂、NiO、Ni₃O₄、Ni₂O₃、NiO₂、Cu₂O、CuO、ZnO等が挙げられ、これらの水和酸化物及び水酸化物等が使用できる。

【0047】

このうち、製造される正極容量の観点から、V₂O₃、V₂O₅、MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂、MnO₃、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、CoO₂、NiO、Ni₃O₄、Ni₂O₃、NiO₂等が好ましく、コストの観点からV₂O₃、V₂O₅、MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂、MnO₃、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、NiO、Ni₃O₄、Ni₂O₃、NiO₂等が好ましく、正極電圧の観点から、MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂、MnO₃、NiO、Ni₃O₄、Ni₂O₃、NiO₂等が好ましい。

【0048】

なお、後の工程(b)で水酸化物の皮膜は酸化されるので、工程(a)であえて酸化物を得る必要もないが、空気中での酸化処理を施すことで、緻密な酸化物皮膜が得られ、工程(b)の際に集電体からの剥離を抑える効果があるため、工程(a)で水酸化物の皮膜を得た場合は、空気中で酸化させておくことが好ましい。

[円環状皮膜の形成]

炭素繊維集電体上に、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を円環状に形成する方法としては、特に制限されるわけではないが、スラリー法、物理的薄膜形成法、エアロゾルデポジション法、電気めっき法、電解析出法等が挙げられる。以下、それぞれの形成方法について説明する。

【0049】

スラリー法とは、例えば、遷移金属酸化物粒子又は遷移金属酸化物粒子と有機物とを溶媒に分散させて得られるスラリーを炭素繊維集電体上に塗布し、溶媒を気化させて電極を形成する方法で、最もポピュラーな製造方法である。しかし、スラリー法では電極内に増粘材やバインダ等が残ってしまうため、導電性が悪化するばかりか、本発明で用いる極めて細い繊維状の集電体に均一に塗布形成することは非常に難しい。

【0050】

また、物理的薄膜形成法としては、蒸着、スパッタリング法等が挙げられる。この内、スパッタリング法を用いると、高密度な遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物の皮膜を形成することができる。ただし、遷移金属酸化物及び遷移金属水酸化物は導電性が悪く、スパッタリング法で炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物を積層させるには効率が悪い。また、蒸着法であっても酸化物又は水酸化物自身を蒸着するには時間がかかり量産化に向かない。

【0051】

さらに、エアロゾルデポジション法とは、陽圧雰囲気中に存在する遷移金属酸化物粉末又は遷移金属水酸化物粉末を一気に陰圧雰囲気中に存在する炭素繊維集電体へ噴射し、薄膜を形成する方法である。なお、陽圧雰囲気とは周囲より圧力の高い状態をいい、陰圧雰

10

20

30

40

50

囲気とは周囲より圧力の低い状態をいう。しかし、遷移金属酸化物及び遷移金属水酸化物は展延性がほとんどなく、高圧で炭素繊維集電体へ噴射しても遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる層を形成しにくい。特に、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物と炭素繊維が衝突する際に、炭素繊維が破壊される問題点を含んでいる。

【0052】

一方、電気めっき法とは、炭素繊維集電体上に金属皮膜を電気化学的に形成する方法である。しかし、電気めっき法では、直接炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物を積層することはできないので、まず遷移金属を炭素繊維集電体上にめっきした後、遷移金属を熱処理等の高温酸化処理により酸化させる必要がある。この際の高温酸化処理とは、酸化雰囲気下で500～1000℃に昇温すること等が挙げられる。

10

【0053】

電気めっき法における条件は特に限定はなく、めっきする金属にもよるが、めっきする遷移金属塩の濃度が0.05～1mol/literの範囲になるように調整し、電流密度が1mA/cm²～0.1A/cm²で電気めっきを行うことで炭素繊維集電体に遷移金属がめっきされる。

【0054】

電解析出法とは、皮膜を形成する炭素繊維集電体と対極となる電極を、目的とする皮膜の組成物を含有する溶液中に浸漬して通電することにより、炭素繊維集電体に目的の皮膜を形成する方法である。仮に、目的とする皮膜の組成物イオンが陽イオンであるとしたら、炭素繊維集電体を陰極として通電を行うことにより、炭素繊維集電体の表面に金属酸化物又は水酸化物の皮膜を得ることができる。また、炭素繊維集電体を陽極にして通電して陽極酸化を行うと共に、浴中の組成物イオンを取り込ませ、炭素繊維集電体表面に皮膜形成することも可能である。なお、金属酸化物ではなく、水酸化物の皮膜を得た場合は、空気雰囲気中、100℃以上で乾燥することで酸化物の皮膜を得ることができる。

20

【0055】

電解析出法を用いれば、直接炭素繊維集電体に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物を形成することができる。電解析出法における条件は特に限定はなく、析出させる金属にもよるが、析出させる金属塩の濃度が0.05～1mol/literの範囲になるよう調整し、電流密度が1mA/cm²～0.1A/cm²で行うとよい。

【0056】

このように、集電体が炭素繊維である本発明においては、上記の皮膜形成方法のうち、エアロゾルデポジション法で炭素繊維集電体に遷移金属酸化物又は繊維金属水酸化物を被覆しようと試みると集電体が破壊されるため、被覆が非常に困難である。また、スラリー法又は物理的薄膜形成法では、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物を均一に被覆することが非常に困難である。そのため、炭素繊維集電体上に遷移酸化物又は繊維金属水酸化物からなる皮膜を形成する方法としては、電気めっき法又は電解析出法等が好ましい。電気めっき法又は電解析出法等によれば、電気めっき浴又は電解析出浴に炭素繊維集電体が接触さえしていれば、炭素繊維集電体表面への遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜の形成が可能であり、且つ密着性がよく、皮膜表面の平滑度を向上でき、さらに大きな面積の均一な積層が容易かつ安価になる。特に、電解析出法では、直接集電体に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物を形成することができるので、最も好ましい方法といえる。

30

40

【0057】

電気めっき法又は電解析出法にて遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を形成する際には、導電助剤を処理浴（電気めっき浴又は電解析出浴）に分散して、電気めっき又は電解析出を行う時に、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物とともに導電助剤を共析させることが好ましい。これにより、析出皮膜に導電助剤を含有させ、電極の電気導電性を向上し、電極内部抵抗の小さい正極を得ることができる。しかし、電気めっき法で共析法を組み合わせる場合、後の酸化処理で導電助剤が酸化されてしまう恐れがあるため、共析法を採用する際は、酸化処理の工程を有さない電解析出法を

50

採用し、遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜を形成することが好ましい。

【0058】

なお、電気めっき浴又は電解析出浴に添加する導電助剤は、導電性を有し、正極電位でも安定に存在する材料であればよい。具体的には、カーボンブラック、アルミニウム微粉末等が好ましい。導電助剤の量は電気めっき浴又は電解析出浴中に1～20wt%程度になるように加えるとよい。この際、1wt%程度の界面活性剤を添加すると導電助剤が電解析出浴に分散しやすくなる。この際に使用できる界面活性剤は、特に限定されないが、例えば、陽イオン性、陰イオン性、両性、或いは非イオン性の界面活性剤が挙げられる。適切な界面活性剤としては、ロムアンドハース社(Rhom and Haas Company)より市販されているタモール SN(TAMOL(登録商標)SN)、タモール(登録商標)LG、同社から市販されているトリトン(TRITON(登録商標))シリーズ、GAF社から市販されているマラスパース(MARASPERSE(登録商標))シリーズ、及びイゲパール(IGEPAL(登録商標))シリーズ、同社から市販されているテルジツール(TERGITOOL(登録商標))シリーズ、及びストロデクスPK-90(STRODEX(登録商標)PK-90)、BASF社より市販されているプルロニックF-68(PLURONIC(登録商標)F-68)、マラスパース社(Marasperse)より市販されているカラスパースTU(KARASPERSE TU(商標))、等が挙げられる。

【0059】

遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜の炭素繊維集電体上への積層量は、1～30mg/cm²が好ましい。積層量をこの範囲内とすることで、電池に必要な容量が得られるうえに、遷移金属酸化物層と集電体との層間剥離が生じにくくなる。

【0060】

遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜の平均厚みは限定的でないが、通常0.5μm～30μm程度、好ましくは1μm～10μm程度とすればよい。

[工程(b)]

次に、工程(b)では、炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜が円環状に形成された物を、密閉された系内で酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中で100～250℃で熱処理し、炭素繊維集電体上にリチウムドープした遷移金属酸化物の皮膜を得る。

【0061】

例えば、炭素繊維集電体上に、式(1)： M_aO_b

(式(1)中、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属であり、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 5$ である)で表される遷移金属酸化物皮膜を形成した後、これを酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中で100～250℃で熱処理することで、炭素繊維集電体上に形成された遷移金属酸化物はリチウム変性し、

式(2)： $Li_dM_eO_c$

(式(2)中、 $2 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $1 \leq e \leq 5$ であり、Mは式(1)と同じである)で表されるリチウムドープされた遷移金属酸化物となる。

【0062】

ここで、Mは、正極容量の観点からV、Mn、Fe、Co、Ni等が好ましく、さらにコストの観点から、Mn、Fe、Niが好ましい。

【0063】

具体的には、遷移金属酸化物として Mn_3O_4 を使用した場合には、最終的にできるリチウムドープされた遷移金属酸化物は、式(2-1)： $Li_{d1}Mn_{e1}O_{c1}$

(式(2-1)中、Mnの価数は3～4の範囲内であって、 $2 \leq c1 \leq 4$ 、 $0 < d1 \leq 2$ 、 $1 \leq e1 \leq 2$ である)で表されるものとなる。

【0064】

なお、式（１）において、遷移金属Mの原子数a、酸素Oの原子数b、遷移金属Mの価数αの間には、 $a \times \alpha = b \times 2$ の関係が成立し、式（２）において、リチウムLiの原子数d、遷移金属Mの原子数e、酸素Oの原子数c及び遷移金属Mの価数βの間には、 $d \times 1 + e \times \beta = c \times 2$ の関係が成立する。また、式（２－１）においても同様に、リチウムLiの原子数d1、マンガンMnの原子数e1、酸素Oの原子数c1及びマンガンMnの価数β1の間には、 $d1 \times 1 + e1 \times \beta1 = c1 \times 2$ の関係が成立する。このように、それぞれの元素の原子数は、それぞれの価数に応じて適合するように規定されるものである。

【００６５】

ただし、 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 等のリチウムとマンガンの酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、温度を上げるとMnが溶出するため、容量劣化が大きい。

【００６６】

そこで、マンガンの溶出を抑制するため、マンガンの一部をAl、P、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr、In、Sn、希土類元素等で置換した材料が好ましい。正極の構造安定性や電圧の観点から、Al、Cr、Co、Ni等が好ましく、さらにコストの観点からAl、Ni等で置換した材料がより好ましい。

【００６７】

具体的には、炭素繊維集電体上に、式（１－２）： $(Mn_{1-x}A_x)_3O_4$ （式（１－２）中、Aは、Al、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ である）で表される遷移金属酸化物皮膜を形成し、

その後リチウムドーピングすることで、式（２－２）： $Li_{d2}(Mn_{1-y}A_y)_{e2}O_{c2}$ （式（２－２）中、Mnの価数は３～４の範囲内であって、 $2 \leq c2 \leq 4$ 、 $0 < d2 \leq 2$ 、 $1 \leq e2 \leq 2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、Aは式（１－２）と同じである）で表されるリチウムドーピングされた遷移金属酸化物の皮膜を形成する。

【００６８】

ここでも、上記と同様に、式（２－２）において、リチウムLiの原子数d2、 $(Mn_{1-y}A_y)$ の原子数e2、酸素Oの原子数c2及び遷移金属Mの価数β2の間には、 $d2 \times 1 + e2 \times \beta2 = c2 \times 2$ の関係が成立する。

【００６９】

なお、遷移金属酸化物を炭素繊維集電体上に被覆する際には、２種以上の金属酸化物、例えば、ニッケル酸化物及びマンガン酸化物を炭素繊維集電体上に被覆形成後、酸化剤又は還元剤の存在下、炭素繊維集電体上にニッケル酸化物及びマンガン酸化物が被覆された物をリチウムイオンを含む溶液中で熱処理を施し、ニッケル－マンガン酸リチウムを活物質とする正極を得ることもできる。その他、電解析出浴に遷移金属酸化物微粒子を分散し、炭素繊維集電体上に共析することで２種以上の金属酸化物からなる遷移金属酸化物皮膜を炭素繊維集電体上に得て、同上方法で熱処理してもよい。

〔酸化剤と還元剤〕

酸化剤は、酸化力を有していればよく、例えば、空気、酸素、オゾン、塩素、臭素、塩素酸塩、ペルオキソ二硫酸塩、次亜塩素酸塩、過酸化水素水等が挙げられ、特に次亜塩素酸塩が好ましく、さらに次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

【００７０】

還元剤は、還元力を有していればよく、例えば、水素、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸ナトリウム等が挙げられ、イソアスコルビン酸ナトリウムが好ましい。

【００７１】

また、酸化剤又は還元剤は適当な気体であってもよい。すなわち、酸化剤又は還元剤の存在下、ガス接触による方法によってもリチウムドーピングした遷移金属酸化物の皮膜を得ることができる。ガス接触とは、リチウムイオン溶液中にガスを吹き込むことで実施することができる。この際の吹き込みガスには、空気その他、不活性気体に混合して希釈した空気

10

20

30

40

50

、酸化ガス (O_2 、 O_3 、 N_2O 等) 又は還元ガス (H_2 、 H_2S 、 SO_2 、 $HCHO$ 等) 等が挙げられる。なお、大気中にて本発明を実施すると、空気中の酸素が酸化剤の役割を果たすため、不活性ガス中で行うのが好ましい。

【0072】

工程 (b) において、リチウムイオンの量、酸化剤又は還元剤の量は、かかる遷移金属酸化物の酸化形態と量等によって変化する。つまり、出発材料が目的物になるのに必要なリチウムイオンの量、酸化当量又は還元当量を見積もればよい。

【0073】

上記の M_aO_b から $Li_dM_eO_c$ を製造する場合、遷移金属酸化物 M_aO_b を 1 当量とし、式 (1) における遷移金属 M の価数を α とし、式 (2) における遷移金属 M の価数を β とした場合、 $\beta - \alpha$ の酸化当量以上の酸化剤を使用すればよい。但し、 $\beta - \alpha$ の値が負の実数の場合は $\alpha - \beta$ の還元当量の還元剤を使用する。

10

【0074】

理想反応すると仮定した場合の酸化剤又は還元剤の使用量について、以下に具体的に例示する。

【0075】

出発材料 Mn_3O_4 (Mn の価数 α は 2.6+) を 1 当量とした場合、0.4 酸化当量以上であれば $LiMnO_2$ (Mn の価数 β は 3+) になり、0.9 酸化当量以上であれば $LiMn_2O_4$ (Mn の価数は 3.5+) になる。

【0076】

20

出発材料 MnO (Mn の価数は 2+) を 1 当量とした場合、1 酸化当量以上であれば $LiMnO_2$ (Mn の価数は 3+) になり、1.5 酸化当量以上であれば $LiMn_2O_4$ (Mn の価数は 3.5+) になる。

【0077】

出発材料 MnO_2 (Mn の価数は 4+) を 1 当量とした場合、0.5 還元当量以上であれば $LiMn_2O_4$ (Mn の価数は 3.5+) になり、1 還元当量以上であれば $LiMnO_2$ (Mn の価数は 3+) になる。

【0078】

出発材料 NiO (Ni の価数は 2+) を 1 当量とした場合、1 酸化当量以上であれば $LiNiO_2$ (Ni の価数は 3+) になる。

30

【0079】

出発材料 V_2O_5 (V の価数は 5+) を 1 当量とした場合、0.5 還元当量以上であれば LiV_2O_5 (V の価数は 4.5+)、1 還元当量以上であれば $Li_2V_2O_5$ (V の価数は 4+)、2 還元当量以上であれば $Li_4V_2O_5$ (V の価数は 3+) になる。

【0080】

出発材料 V_2O_3 (V の価数は 3+) を 1 当量とした場合、1 酸化当量以上であれば $Li_2V_2O_5$ (V の価数は 4+) になる。

【0081】

しかし、実際は理想的な反応は難しく、理論当量に対して酸化剤又は還元剤を 1~8 倍量入れることが好ましく、より好ましい酸化剤又は還元剤の投入量は理論当量に対して 1.5~4 倍量である。

40

[熱処理]

工程 (b) の熱処理の際には、酸化剤又は還元剤およびリチウムイオンを含む溶液がアルカリ性条件下にある場合は、そのまま加熱してもよいが、酸性条件下、特に pH 値 (水素イオン濃度指数) が小さい場合は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化アルカリ; アンモニアガス、アンモニア水等のアンモニア化合物; 炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム等の炭酸アルカリ化合物等を添加して pH 値を上昇させて加熱するとよい。

【0082】

熱処理に用いられるリチウムイオンを含む溶液は、溶液にリチウムイオンが溶けていれ

50

ばよく、例えば、水熱合成を施す際には、水溶性のリチウム化合物を水で溶解させたものでよい。具体的には塩化リチウム水溶液、硝酸リチウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等を好適に用いることができる。これらの水溶性リチウム化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、無水物及び水和物の何れを用いても良い。

【0083】

なお、リチウムイオンを含む溶液に5～20mol%ほどのナトリウム(Na)イオン又はカリウム(K)イオンを入れたものを処理場として用いることで、リチウムサイトを一部Na又はKで置換した構造のリチウムドーパされた遷移金属酸化物を得ることもできる。例えば、層状構造を有する LiCoO_2 等は、リチウムイオンを50%以上放出すると($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$)、結晶構造が崩れ、リチウムの吸蔵と放出の可逆性が低下し、充放電サイクル寿命が悪い。その結果、得られる放電容量は150mAh/g程度で留めておく必要があった。このように、理論容量の50%程度までしか使用することのできない正極材料を、Liのサイトを一部NaやKで置換することで、理論容量の80%近くまで使用することができるようになる。Na源やK源はリチウム源と同様に、処理場(リチウムイオンを含む溶液)に溶ければよい。例えば、水溶性のナトリウム化合物、カリウム化合物を水で溶解させたものでよい。具体的には塩化ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等を好適に用いることができる。これらの水溶性ナトリウム化合物や水溶性カリウム化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、無水物及び水和物の何れを用いても良い。

10

【0084】

水溶性リチウム化合物の使用量は、対象となる遷移金属酸化物中の遷移金属のモル数に対するリチウム元素モル比として、目的物に対して理論量以上のリチウム量を加えればよく、理論量に対してリチウムを1～5倍量入れることが好ましく、より好ましい範囲は理論量に対して1～3倍量である。水溶性リチウム化合物の濃度は、0.05～10mol/literの範囲内とすることが好ましく、より好ましくは1～6mol/literの範囲内である。ナトリウム化合物やカリウム化合物を使用する場合、その使用量は、処理場(リチウムイオンを含む溶液)のリチウムの濃度に対して5～20mol%程度入れるとよい。

20

【0085】

炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物又は遷移金属水酸化物からなる皮膜が円環状に形成された物をリチウムイオンを含む溶液中で熱処理する温度は、100～250℃、好ましくは100～200℃である。熱処理の温度が100℃未満でも反応は進むが、反応速度が遅いため100℃以上が好ましい。また、250℃を超える温度では、装置も大掛かりのものとなりコストパフォーマンスが悪くなる。なお、熱処理は酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む溶液中に炭素繊維集電体上に遷移金属酸化物皮膜又は遷移金属水酸化物皮膜が形成された物を入れ、耐圧力・耐食性の容器で密閉し、飽和水蒸気圧下又は加圧下で行うことが好ましい。

30

【0086】

この熱処理は、特に限定されるわけではないが、ソルボサーマル処理等が挙げられる。ここで、ソルボサーマル処理とは、オートクレーブ等の高温高压密閉容器を使用して、高温・高压の液体系反応場で、化学反応(溶解、析出、酸化、還元、イオン交換、結晶化等)を行う手法で、この際使用する液体としては、水、アルコール、アセトン、エチレングリコール及びこれらの組み合わせ等の有機溶媒、イミダゾール塩系イオン性液体、ピリジニウム塩系イオン性液体、又はオニウム塩系イオン性液体等のイオン性液体等が使用される。特に、塩化コリン等のように常温では固体だが、温度を上げると液体になる物質を反応場としてもよい。なお、液体として水を使用するものを、特に水熱合成と呼び、本発明では、環境面、作業の容易性、コスト等の点から、この水熱合成が好ましい。

40

【0087】

耐圧力・耐食性の容器として好ましい材質は、ハステロイ、インコネル、ステンレス鋼等の合金材が挙げられ、ハステロイ、インコネル等がより好ましい。

【0088】

50

水熱処理の圧力としては、0.05～40 MPaであればよい。この範囲内とすることで、遷移金属に対するリチウムドーピングを十分にし、大掛かりな耐圧力・耐食性の容器を必要とせず、経済的にも好ましい。このような観点から、水熱処理の圧力は、0.1～10 MPaの範囲内がより好ましい。

【0089】

熱処理の時間としては、熱処理の温度によっても異なるが、温度が100～200℃の範囲内であれば5時間以上、温度が200～400℃の範囲内であれば3時間以上あればよい。なお、炭素繊維集電体に付着した活物質を脱落させないように適度な時間とすることが好ましく、具体的には、5～50時間の範囲内がよく、好ましくは10～30時間の範囲内である。

10

【0090】

このようにして、炭素繊維集電体上にリチウムドーピングされた遷移金属酸化物の皮膜が形成されたファイバー正極を得ることができる。なお、このファイバー正極を80～150℃程度で減圧乾燥して水分を取り除けば、より良好な正極として用いることができる。

【0091】

このようにして得られたファイバー正極（参考例のファイバー正極）は、炭素繊維集電体に直接活物質層が形成され、円環の形状を有している。そのため、従来の方法では必要であった活物質を電極化するという工程が一切必要ない。つまり、活物質の製造と同時にファイバー正極を製造することができる。

20

【0092】

また、参考例において、リチウムドーピングされた遷移金属酸化物は、炭素繊維集電体の表面に対して垂直方向に形成されたフレーク形状のものであり、その厚みが5～500 nm、幅が0.1～10 μm、長さが0.1～10 μmの特徴を有する。なお、本発明においてフレーク形状とは、長さに対して厚みが小さい薄片状のものをいう。

【0093】

また、それらの角、即ち頂点や辺が一部欠けた又は丸味を帯びた形状も含まれる。なお、個々の粒子の形状がすべて同一である必要はなく、一部不定形状の粒子が含まれていても良い。その概念図は、図1に示されるとおりである。

【0094】

ここで、垂直方向に形成とは、図1に示されるように、炭素繊維集電体1の表面に対して垂直方向に形成されていることを意味し、2はリチウムドーピングされた遷移金属酸化物を示す。

30

【0095】

このように、参考例のファイバー正極は、フレーク形状からなる正極活物質材が凝集して集合体を形成し、炭素繊維集電体に対して垂直方向にその集合体が付着しているため、多孔質の正極活物質層が形成されている。そのため、電極表面積が極めて大きく、また電解液が浸透しやすい構造を有し、活物質体積の膨張と収縮による応力を緩和することができ、加えて、集電体が細い円柱状の導電性繊維であるため、繊維上に円環状の活物質層が形成され、非常に大きな電極表面積を有する。特にこの状態では、活物質層が閉じた円環を形成しているため、充放電に伴う体積変化が抑制され、膨張・収縮を繰り返した場合でも、板状電極と比べて、活物質層の剥離と脱落が起こりにくい。さらに、この繊維を束にすることにより、繊維同士が互いに圧着され、活物質の脱落防止にさらに効果的である。いうならば、超立体構造となっているため、長寿命で、かつ電極特性に優れるファイバー正極とすることができる。

40

【0096】

参考例のファイバー正極を用いるリチウム二次電池の負極としては、特に制限はなく、黒鉛等の炭素系；Cu₃Sn等の合金系；SnO、SiO等の酸化物系；LiN等の窒化物系等の公知のものが使用可能である。さらに、本発明のファイバー負極を対極としてもよい。

本発明のリチウム二次電池用ファイバー負極を用いたリチウム二次電池によれば、Sn（スズ）の存在により、高い充放電容量を有する。

【0097】

本発明のリチウム二次電池用ファイバー負極は、炭素繊維集電体上に、電気めっき法によって、Fe（鉄）、Mo（モリブデン）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cr（クロム）、Cu（銅）、In（インジウム）、Sb（アンチモン）、及びBi（ビスマス）からなる群より選択される少なくとも1種の金属皮膜並びにSn皮膜、又はSn合金皮膜を形成した後に、微量酸素雰囲気下、350～650℃で熱処理を行うことにより得られる。

〔炭素繊維集電体〕

本発明に用いる炭素繊維集電体は、直径1～100μmの炭素繊維であるのが好ましい。特許文献3にも記載されているように、周知の箔状の集電体では、190℃を超えるとめっき層が剥離する。より好ましい炭素繊維の直径は、5～10μmである。理由は上記のファイバー正極と同様であり、炭素繊維の直径が1μm未満のように小さい場合には、その機械的強度や電気伝導性の低下が問題になり、電極作製が困難である。一方、炭素繊維の直径が100μmを超える場合、曲率低下によって活物質層に歪みが生じやすく、剥離や脱落が生じやすくなるほか、電極の嵩の増大による体積当たりの活物質充填量の低下も問題になる。また、ファイバー負極を作製する場合でも、用いる炭素繊維は単繊維でもよいし、複数の単繊維を集合させたものも有効である。

【0098】

後記するように、炭素繊維上に金属Mなどをめっきする際に、バインダを共析めっきする場合もある。このときに、繊維断面の直径が大きくなると、バインダーの結着力が弱まって、バインダ添加の効果を得にくくなる。例えば、炭素繊維の直径が100μm以下であれば、合金内部でバインダ同士が互いに繋がって、円環状活物質層により強固な弾性が働くようになり、合金が膨脹または収縮しても、剥離しにくくなる。しかしながら、炭素繊維の直径が100μmを超える場合、上記の曲率低下による歪みの問題に加えて、繊維円周がバインダ分子と比べて相対的に大きくなるために、バインダ分子同士の連携が低下してしまい、あえてバインダを添加したことによる効果が得にくい。

【0099】

複数の単繊維を集合させる場合には、単繊維100～5000本を1束とすることが好ましく、1000～4000本を1束とすることがより好ましい。この繊維束の1端を圧着端子などで固定することにより、1つの電極が形成される。

【0100】

また、単繊維2～10本が撚られている状態で1本の炭素繊維を形成したものも有効であり、このような炭素繊維が撚られた、撚り糸状のものを50～1000本束ねて、電極を形成することがより好ましい。

【0101】

繊維数が100本未満の場合には、繊維が互いに圧着しあうことにより活物質の脱落を防ぐという、活物質保持体としての機能が低下するおそれがある。一方、繊維数が5000本を超える場合には、各々の繊維に均一に円環状の活物質層を形成することが難しくなる。

〔Sn合金からなる中間層、Sn酸化物及び M_xO_y の複合層からなる外側層〕

本発明のリチウム二次電池用ファイバー負極の製造方法において、炭素繊維集電体上に、電気めっき法によって、Fe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属（以下、金属Mともいう）めっき層並びにSnめっき層、又はSn合金めっき層を円環状に形成した後に、加熱処理することにより、炭素繊維の表面に被覆された該金属Mめっき層とSnめっき層、又はSn合金めっき層が合金化する。微量酸素雰囲気中でさらに温度を上げると、合金化した皮膜（めっき層）は外周から徐々に酸化が始まり、Sn酸化物及び M_xO_y の複合層に変化する。この際、金属原子Mの数xは $0 < x < 3$ であり、また酸素原子Oの数yは、金属原子Mと酸素原

10

20

30

40

50

子Oとの化学結合における化学量論に基づく酸素原子Oの数をwとしたとき、 $0 \leq y \leq w$ である。金属原子Mとしては、Cu及びNiが好ましい。

【0102】

本発明のリチウム二次電池用ファイバー負極は、金属リチウムと比較すれば、充放電容量は若干低下するが、充放電時におけるリチウムデンドライトの発生を抑制し、電池の安全性を向上させることができる。また、炭素繊維集電体表面にSn単体の皮膜を積層した場合には、Sn皮膜からウィスカが発生し、電極間が短絡するおそれがあるが、本発明のリチウム二次電池の負極のように、金属MとSnの合金が存在することによって、ウィスカの発生を防止することができる。

【0103】

さらに、金属M皮膜やSn皮膜、又はSn合金皮膜の形成の際に、めっき浴に導電剤及び／又はバインダを分散させて共析めっきを施すことにより、充放電反応に伴う体積の変化によって活物質が炭素繊維集電体から脱落するのを防止し、電気伝導率を向上させることも可能である。また、炭素繊維集電体表面への円環状の皮膜積層方法として電気めっき法を採用するので、金属M皮膜やSn皮膜、又はSn合金皮膜と炭素繊維集電体との密着性がよく、大きな面積の積層が容易かつ安価になる。電気めっき法における条件には特に限定はないが、析出させる金属塩の濃度が $0.1 \sim 2 \text{ mol/liter}$ の範囲になるように調整し、低電流で電気めっきを行うとよい。

【0104】

Sn合金については、Snを主成分として含有していれば本発明の効果を奏することが可能である。Sn以外の合金成分は、具体的には、Fe、Mo、Co、Ni、Cr、Cu、In、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の金属Mが挙げられ、このうちCu及びNiが好ましい。炭素繊維集電体の表面へのSn合金皮膜の積層方法としては、電気めっき法が好適である。この電気めっき法によれば、炭素繊維集電体表面へのSn合金皮膜の密着性がよく、Sn合金皮膜表面の平滑度が向上でき、さらに大きな面積の積層が容易かつ安価になる。

〔加熱処理〕

金属M皮膜とSn皮膜、又はSn合金皮膜を形成した後、さらに 300°C 以下で加熱処理を施すと、Snと金属Mが合金化する。例えば、金属MがCuの場合、SnとCuが合金化し、 Cu_6Sn_5 及び／又は Cu_3Sn が得られる。しかし、この際に得られる負極は合金化しただけで表面が酸化されていない。これに、微量酸素雰囲気中で 300°C を超える温度で加熱処理を施すと、Sn、金属M、SnM合金が酸化する。例えば、金属MがCuの場合、Sn、Cu、 Cu_6Sn_5 及び Cu_3Sn などが酸化され、 SnO_2 と Cu_2O が生成する。

【0105】

このように、加熱処理の温度、雰囲気中酸素量および加熱時間を調整することにより、 SnO_2 、 M_xO_y 及びSnM合金で構成された負極を得ることができる。この際の加熱処理時の温度は $350 \sim 650^\circ\text{C}$ であり、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。 350°C 未満であると、Sn酸化物や M_xO_y が生成されないおそれがある。一方、 650°C を超えると、炭素繊維が酸化されて好ましくない。

【0106】

微量酸素雰囲気とは、酸素濃度が $0.05 \sim 5 \text{ vol\%}$ の範囲内の雰囲気である。好ましい酸素濃度は $0.1 \sim 3 \text{ vol\%}$ の範囲内である。酸素濃度が $5 \text{ vol\%}$ を超えると、積層物の全て或いはほとんどが酸化され、導電性が低下し、電池特性が悪くなり、本発明の効果を発揮できない。酸素濃度が $0.05 \text{ vol\%}$ 未満だと、積層物がなかなか酸化されず、加熱処理時間がかなり長くなり、経済的にも好ましくない。酸素濃度が $0.05 \sim 5 \text{ vol\%}$ の範囲内であれば、加熱処理時間は1時間で足りる。5時間を超えたところで大きく結果は変わらないが、過剰な時間の酸化処理では皮膜全体が酸化され、本発明の効果を奏することができない。酸素以外の雰囲気ガス成分としては、Arなどの不活性ガスが挙げられる。一方、空気を減圧させ、 $0.01 \sim 30 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \text{ Pa}$ 、

10

20

30

40

50

より好ましくは $1 \sim 10 \text{ Pa}$ の範囲内でも微量酸素雰囲気を達成でき、同様の効果を奏することができる。

【0107】

炭素繊維集電体上に円環状に形成された Sn 酸化物及び M_xO_y の複合層からなる外側層と中間層の合計厚さは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0108】

なお、金属 M や Sn 、又は Sn 合金を炭素繊維集電体表面に円環状にめっきする際に、バインダや導電剤をめっき浴に分散させ、炭素繊維集電体上に、バインダや導電剤を共析めっきさせることにより、生成する活物質層の導電性やサイクル寿命をさらに向上させることができる。

10

【0109】

バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン（ PTFE ）、スチレンーブチレンゴム（ SBR ）、ポリビニルアルコール（ PVA ）、ポリエチレン（ PE ）、スチレン系共重合体、セルロースエステル類などの汎用の材料が用いられる。しかし、 PTFE のように撥水性のものは、均一に分散しないので、界面活性剤を用いてエマルジョン化させると、めっき液に均一に分散させることができる。その際の界面活性剤は、サポニン、リン脂質、ペプチド、トリトンなどが有効で、めっき液全体に対して $0.1 \sim 3 \text{ wt}\%$ 程度を添加すればよい。バインダのうち、 PTFE が最もよい電池特性を示し、サイクル寿命の良好な電池が得られる。めっき皮膜に対するバインダの含有量は、 $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ が好ましく、 $1 \sim 5 \text{ wt}\%$ がより好ましい。バインダが多すぎると、負極の電極内抵抗が大きくなり、高率放電特性の悪化を招く。バインダが少なすぎると、サイクル特性が悪くなる。

20

【0110】

導電剤としては、金属、カーボンブラック、導電性高分子などが挙げられるが、このうちカーボンブラックが好ましく、具体的にはアセチレンブラック（ AB ）やケッチェンブラック（ KB ）などである。導電剤は、めっき皮膜に対して $0.1 \sim 10 \text{ wt}\%$ 含有するのが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ wt}\%$ 含有するのがより好ましい。含有量が $0.1 \text{ wt}\%$ 未満であると、導電剤の複合化による効果を奏することができず、高率放電特性の低下を招き、高出力用途に向かない。含有量が $10 \text{ wt}\%$ を超えると、めっき皮膜が脱落しやすく、合金負極の容量低下を招く。含有量が $1 \sim 10 \text{ wt}\%$ では、十分な導電性改善効果が得られ、合金負極の容量低下も最低限に抑えることができる。撥水性の導電剤、例えばカーボンブラックを用いた場合、攪拌機や超音波などで分散させるとよいが、それでも均一に分散させることが困難なため、界面活性剤をめっき液に添加するとよい。その際の界面活性剤も、サポニン、リン脂質、ペプチド、トリトンなどが有効である。特に、エマルジョン化したバインダと同時に添加するとよい。

30

【0111】

本発明のファイバー負極を用いて得られるリチウム二次電池の正極としては、特に制限はなく、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム等の公知のものが使用可能である。さらに、本発明のファイバー正極を対極として用いても良い。

40

3. ファイバー正極およびファイバー負極を備えたりチウム二次電池

本発明のファイバー正極および／またはファイバー負極を用いて得られるリチウム二次電池は、電解質がリチウムイオンを含有する必要があることから、その電解質塩としては、リチウム塩が好適である。このリチウム塩としては、特に制限されないが、具体的には、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムなどが挙げられ、これらのうちから1種又は2種以上のものを用いることができる。上記リチウム塩は、電気陰性度が高くイオン化しやすいことから、充放電サイクル特性に優れ、二次電池の充放電容量を向上させることができる。

【0112】

50

また、上記電解質の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上のものを用いることができる。なかでも、プロピレンカーボネート単体、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、又は γ -ブチロラクトン単体が好適である。なお、上記エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、それぞれを10～90%の範囲で任意に調整することができる。

【0113】

また、セパレータとしては、電子絶縁性が良好かつイオン透過性が良好であり、電解液や電極材料と反応せず、電池作動電圧範囲で安定に存在する材料であればよい。具体的には、従来のポリプロピレンまたはポリエチレン製の微小な孔を多数有する多孔膜（以下、微多孔膜という）が利用可能である。孔の内径は100nm程度であり、膜厚は20～60 μ mのものが好適である。適切なセパレータとしては、セラニーズ社より市販されているCelgard（登録商標）シリーズ、住友3M社から市販されているE002及びE003、三菱化成社から市販されているBX-100、日東電工社から市販されているLBS-2015及び旭化成社から市販されているハイポア4030U2等が挙げられる。

【0114】

セパレータの材料としては、ポリプロピレンやポリエチレン以外にも、スチレン-ブチレン-エチレン-スチレン共重合体（SEBS）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレン-ブチレンゴム（SBR）、ポリビニルアルコール（PVA）、スチレン系共重合体、セルロースエステル類などの汎用の材料が用いられる。

【0115】

セパレータ形状は、従来の箔状集電体を用いた平板型電極と同様にファイバー正極またはファイバー負極と対極間に微多孔膜セパレータのシートを挟む方法を適用でき、電解液を注入後に密封することで電池が形成される。

【0116】

この他、ポリエチレンなどのポリマー溶解液に SiO_2 などの酸化物粉末を添加して分散させたもののファイバー正極および／またはファイバー負極を含浸し、乾燥処理によって溶媒を除去した後、100℃に加熱した苛性アルカリ水溶液に浸漬して、酸化物を溶解させて多孔膜を形成する方法でもセパレータを形成できる。酸化物としては、苛性アルカリ水溶液に可溶なものであれば良く、 SiO_2 の他に Al_2O_3 などが使用可能である。酸化物の粒径は10nm～10 μ mのものが好ましい。10nmを下回ると、酸化物粒子同士がポリエチレン分子に隔てられてしまい、酸化物のアルカリ溶解によって生じた孔同士が繋がりにくく、十分なイオン透過性が得られない。10 μ mより大きい場合には、アルカリ溶解後に生じた孔が大きくなるため、電極表面が露出しやすく、電池を構成した際の短絡の原因になりやすい。酸化物の添加量としては、ポリマーに対して10～50wt%の割合で添加すると良く、10～30wt%がより好ましい。10wt%未満であると、十分な空孔率を得られず、逆に50wt%を超えると、空孔率は十分であるが、膜強度が低下して、電池構成時に短絡の原因になる。浸漬時間は酸化物の添加量にもよるが、10分～50時間程度が好ましい。10分未満では、 SiO_2 の溶解が進行せず、多孔膜が形成されにくい。一方、50時間を超えると、膜強度の低下を引き起こし、ファイバー中の水分やアルカリ成分蓄積量が増大して、その後の水洗と乾燥処理に時間を要する。 SiO_2 や Al_2O_3 の添加量が10～50wt%であれば、空孔率は30～70%の範囲になり、良好なイオン透過性と電子絶縁性を備えたセパレータ膜をファイバー正極および／またはファイバー負極上に形成することができる。

【0117】

苛性アルカリとしては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH のいずれかを用いてもよく、これらを混合したものも利用可能である。利用するアルカリの水溶液濃度に特に限定はないが、10～30wt%のものを用いることが多い。10wt%を下回る場合は、酸化物を溶解させるために長時間浸漬する必要がある。30wt%を超える場合は、アルカリ処理後にアルカリ成分が残留しやすく、水洗処理を多く繰り返す必要がある。

【0118】

リチウムイオン電池においても、従来の箔状電極をファイバー電極で置き換えることによって電極表面積が増大するので、高出力特性を改善することができる。しかしながら、リチウムイオンはプロトンと比較すると極めて大きく、拡散速度が遅いため、ニッケル水素電池の場合ほど大幅な高出力特性の改善は見込めない。

【0119】

高電流密度充放電特性の飛躍的向上を図るには、電極表面積とともにセパレータの表面積も増大させることが肝要である。このためには、本発明のように正極と負極の両方をファイバー状にし、ファイバーをポリマー溶解液に含浸する方法によって、ファイバー表面に薄いセパレータ層を形成し、ファイバー正極とファイバー負極を交互に積層して電池を形成するならば、対極が板状の場合と比べて、セパレータの表面積が大幅に増大し、電極間距離も縮まるため、リチウムイオンが短時間で電極間を移動でき、高電流密度充放電特性の大幅な向上が期待できる。

10

【0120】

ファイバー正極とファイバー負極は従来の平板型電極と比べて良好な充放電サイクル寿命特性を示す。従って、ファイバー正極またはファイバー負極を平板型電極と組み合わせて電池を構成した場合、ファイバー電極よりも先に平板型電極が劣化するため、ファイバー電極性能が劣化していなくても電池容量は低下することになる。ファイバー正極とファイバー負極を組み合わせることで劣化が生じにくくなるため、充放電サイクル特性のさらなる長寿命化が期待できる。

20

【0121】

ファイバー正極とファイバー負極は従来の平板型電極と比べて体積および重量あたりの容量密度が大きい。従って、従来と同一サイズの電池を構成する場合でも、高容量化や軽量化を図ることが可能である。ただし、平板型電極を対極として用いる場合、対極の体積と重量が従来と同等であるため、高容量化と軽量化には限界がある。例えば、負極(N)と正極(P)の容量比(N/P)を2として組み込まれた電池を考える。平板状正極をファイバー正極で置き換えることによって体積密度が最大で2倍程度に向上すると考えられるので、正極の占めるスペースはもとの1/2に減少する。高容量化を図りつつN/P=2の状態を保持するためには、空いた1/2の領域すべてにファイバー正極を組み込むことはできず、平板状負極も組み込まねばならず、高容量化に限界がある。しかし、正極と負極の両方をファイバー電極で置き換えるならば、それぞれの電極のスペースを1/2に減少させることが可能である。空いたスペースにはそれぞれファイバー正極とファイバー負極を導入すればよいので、N/P=2の状態を保持しつつ、電池容量を2倍に向上させることが可能である。

30

【0122】

充電の際に、正極からLiが脱離して、負極にLi吸蔵反応が生じる。挿入されたりチウムは放電時に負極から脱離するが、一部脱離せずに負極に留まるものが生じる。これは初期不可逆容量と呼ばれる。金属Liを対極に用いた試験用半電池の場合、3860mAh/gもの大容量を誇るため、不可逆容量が発生しても、それによって電池容量が減少することはない。一方、上記のLiドーピングした酸化物正極の容量は200mAh/gであるから、不可逆容量の発生により、放電に際して正極に再吸蔵されるLi量の減少を引き起こすため、電池全体の容量低下を引き起こす。これを防止するために、事前に負極と金属Liで半電池を構成し、充電を行うことによって、負極に不可逆容量分のLiをプリドーピングしておくことが有効である。こうすれば、正極と組み合わせて全電池を構成しても、それ以上の不可逆容量は生じないので、電池容量の低下を生じにくい効果が得られる。

40

【発明の効果】

【0123】

本発明のファイバー正極の製造方法によれば、炭素繊維集電体に直接活物質層を形成しているファイバー正極を製造できるため、従来のように活物質を製造し、これを電極化するという工程が必要ない。すなわち、活物質の製造と同時にファイバー正極を製造する

50

ことができる。

【0124】

よって、本発明のファイバー正極の製造方法によって得られるファイバー正極には、基本的に、導電助剤やバインダの添加、活物質のスラリー化および圧延工程等が必要ない。

【0125】

そのため、本発明のファイバー正極の製造方法によれば、低コストで、容易に量産化が可能である。加えて、本発明のファイバー正極の製造方法によれば、正極活物質にはリチウム元素が入っているため、予めリチウムドープする必要もない。すなわち、製造工程及び電池の安全性を向上させることができる。

【0126】

また、本発明のファイバー正極の製造方法によれば、リチウムドープされた遷移金属酸化物は、炭素繊維集電体の表面に対して垂直方向に形成されたフレーク形状であるため、多孔質の正極活物質層が形成されており、長寿命で、かつ電極特性に優れるものである。

【0127】

加えて、本発明のファイバー正極の製造方法によれば、得られるファイバー正極は、炭素繊維集電体が細い円柱状の導電性繊維であるため、繊維上に、円環状の活物質層が形成された状態では、活物質層が閉じた円環を形成しているため、充放電に伴う体積変化が抑制され、膨張と収縮を繰り返した場合でも、板状電極と比べて、活物質層の剥離と脱落が起こりにくい。さらに、この繊維を束にすることにより、繊維同士が互いに圧着され、活物質の脱落防止にさらに効果的で、長寿命で、かつ電極特性に優れるものである。

【0128】

本発明のファイバー正極の製造方法によれば、得られるファイバー正極を用いたリチウム二次電池は、高い電流密度とエネルギー密度を有し、充放電サイクル特性にも優れたものとなる。

【0129】

本発明のリチウム二次電池用ファイバー負極は、長寿命で高い充放電容量を有するものであり、しかも製造が容易である。

【0130】

このような負極を用いたリチウム二次電池は、高い電流密度とエネルギー密度を有し、充放電サイクル特性にも優れたものとなる。

【0131】

さらに、本発明のファイバー正極の製造方法によって得られるファイバー正極とファイバー負極を組み合わせ得られるリチウム二次電池は、セパレータ表面積を大幅に増大して電極間距離を縮めることが可能であるから、内部抵抗を大幅に減少でき、高電流密度充放電特性を大幅に向上させることが可能である。さらに、サイクル特性の長寿命化や電池の高容量化も図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】図1は、本発明のファイバー正極において、炭素繊維集電体の表面に対して垂直方向にフレーク状のリチウムドープされた遷移金属酸化物が形成されている様子を示す概念図である。

【図2】図2は、製造例1のファイバー正極のSEM写真（走査電子顕微鏡写真、3000倍）である。

【図3】図3は、実施例2、3-5、4及び製造例1、2のX線回折パターンを示す図である。

【図4】図4の左の図は、実施例3-1～3-4のシンクロトロンX線回折パターンを示し、図4の右の図は、実施例3-1～3-4の LiMn_2O_4 の生成率を示す図である。

【図5】図5は、実施例6及び9のシンクロトロンX線回折パターンを示す図である。

【図6】図6は、実施例11のX線回折パターンを示す図である。

【図7】図7は、実施例2のファイバー正極の表面のSEM写真（5000倍）である。

10

20

30

40

50

【図 8】図 8 は、実施例 3－5 のファイバー正極の表面の S E M 写真（3 0 0 0 倍）である。

【図 9】図 9 は、実施例 6 のファイバー正極の表面の S E M 写真（5 0 0 0 倍）である。

【図 1 0】図 1 0 は、実施例 2、3－5、4 及び製造例 1、2 の初期充放電曲線を示す図である。

【図 1 1】図 1 1 は、実施例 6 の各サイクル毎の初期充放電曲線を示す図であり、右上がりの曲線が充電曲線を示し、右下がりの曲線が放電曲線を示す。

【図 1 2】図 1 2 は、実施例 6 の各放電レート毎の放電曲線を示す図である。

【図 1 3】図 1 3 は、実施例 9 の各サイクル毎の初期充放電曲線を示す図であり、右上がりの曲線が充電曲線を示し、右下がりの曲線が放電曲線を示す。

【図 1 4】図 1 4 は、実施例 9 の各放電レート毎の放電曲線を示す図である。

【図 1 5】図 1 5 は、実施例 1 2 及び比較例 2～4 の X 線回折パターンを示す図である。

【図 1 6】図 1 6 は、実施例 1 2 及び比較例 2～4 の各相の存在比を示す図である。

【図 1 7】図 1 7 は、実施例 1 2 及び比較例 2～4 の断面構造を模式的に示す図である。

【図 1 8】図 1 8 は、実施例 1 2 及び比較例 4 の充放電サイクル寿命試験結果を示す図である。

【図 1 9】図 1 9 は、比較例 4 の充放電曲線を示す図であり、右上がりの曲線が充電曲線を示し、右下がりの曲線が放電曲線を示す。

【図 2 0】図 2 0 は、実施例 1 2 の充放電曲線を示す図であり、右上がりの曲線が充電曲線を示し、右下がりの曲線が放電曲線を示す。

【図 2 1】図 2 1 は、実施例 1 4 及び比較例 8～1 0 の X 線回折パターンを示す図である。

【図 2 2】図 2 2 は、実施例 1 4 及び比較例 8～1 0 の各相の存在比を示す図である。

【図 2 3】図 2 3 は、実施例 1 4 及び比較例 8～1 0 の断面構造を模式的に示す図である。

【図 2 4】図 2 4 は、実施例 1 4、比較例 8 及び 9 の充放電サイクル寿命試験結果を示す図である。

【図 2 5】図 2 5 は、比較例 9 の充放電曲線を示す図であり、右上がりの曲線が充電曲線を示し、右下がりの曲線が放電曲線を示す。

【図 2 6】図 2 6 は、実施例 1 4 の充放電曲線を示す図であり、右上がりの曲線が充電曲線を示し、右下がりの曲線が放電曲線を示す。

【図 2 7】図 2 7 は、充放電後の実施例 1 2 及び実施例 1 4 の断面構造を模式的に示す図である。

【図 2 8】図 2 8 は、参考例 1、3、1 0 及び比較参考例 1、5 の X 線回折パターンを示す図である。

【図 2 9】図 2 9 は、参考例 1 の正極の酸化物皮膜側の表面の S E M 写真（6 0 0 0 倍）である。

【図 3 0】図 3 0 は、参考例 3 の正極の酸化物皮膜側の表面の S E M 写真（1 0 0 0 0 倍）である。

【図 3 1】図 3 1 は、参考例 2、参考例 5、参考例 6 および参考例 1 3 の初期放電曲線を示す図である。

【図 3 2】図 3 2 は、実施例 2 3 の 2 極式評価セルの概略構成を示す平面図である。

【図 3 3】図 3 3 は、実施例 2 4 の 2 極式評価セルの概略構成を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0 1 3 3】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。以下の製造例、実施例および試験例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるべきものではないことは言うまでもない。

1. ファイバー正極に関する製造例、実施例および試験例

《製造例 1》：（電解析出法） Mn_3O_4 ／炭素繊維

10

20

30

40

50

まず、電析浴に $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.3mol/liter)を用い、作用極には炭素繊維(直径6 μm)を用い、対極には白金箔を用いた。電解析出条件としては、定電流密度50mA/cm²で10分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、100℃で24時間以上乾燥させ、炭素繊維に Mn_3O_4 を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 を被覆しただけでは正極として機能はしない。製造例1の電極のSEM写真を図2に示す。

《製造例2》：(電解析出法)NiO/炭素繊維

まず、電析浴に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.3mol/liter)を用い、作用極には炭素繊維(直径6 μm)を用い、対極には白金箔を用いた。電解析出条件としては、定電流密度50mA/cm²で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、130℃で24時間以上乾燥させ、炭素繊維にNiOを被覆した電極を得た。なお、NiOを被覆しただけでは正極として機能はしない。

10

《製造例3》：(電解析出法) Mn_3O_4 +NiO/炭素繊維

電解析出法によって、 Mn_3O_4 及びNiOを被覆するため、電析浴には $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.3mol/liter)及び $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.03mol/liter)の混合物を用いた。作用極には炭素繊維(直径6 μm)を用い、対極には白金箔を用いた。定電流密度50mA/cm²で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、130℃で24時間以上乾燥させ、炭素繊維に Mn_3O_4 及びNiOを被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 及びNiOを被覆しただけでは正極として機能はしない。

《製造例4》：(電気めっき法)NiO/炭素繊維

20

まず、電気めっき浴に硫酸ニッケル水溶液(0.3mol/liter)を用い、作用極には炭素繊維(直径6 μm)を用い、対極には白金箔を用いた。電気めっき条件としては、定電流密度50mA/cm²で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、酸素雰囲気下、650℃で24時間以上酸化処理し、炭素繊維にNiOを被覆した電極を得た。なお、NiOを被覆しただけでは正極として機能はしない。

《製造例5》：(電解析出法) Mn_3O_4 +NiO/Al被覆炭素繊維

まず、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドと塩化アルミニウムとを1mol:2molの割合で混合し、常温溶融塩を作製した。これを、Alめっき浴として用い、作用極へ炭素繊維(直径6 μm)、対極へアルミニウム箔を用い、炭素繊維表面に約0.1 μm のアルミニウムを被覆させた。めっき条件としては、定電流密度10mA/cm²で10分間めっきした。

30

【0134】

続いて、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.3mol/liter)及び $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.03mol/liter)の混合物を用い、作用極には先に作製したAl被覆炭素繊維を用い、対極には白金箔を用いた。電解析出条件としては、定電流密度50mA/cm²で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、100℃で24時間以上乾燥させ、Al被覆炭素繊維に Mn_3O_4 およびNiOを被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 およびNiOを被覆しただけでは正極として機能はしない。

《製造例6》：(電解析出法) Mn_3O_4 +Al₂O₃/炭素繊維

電解析出法によって、 Mn_3O_4 及びAl₂O₃を被覆するため、電析浴には $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.3mol/liter)及びAl(NO₃)₃水溶液(0.03mol/liter)の混合物を用いた。作用極には炭素繊維(直径6 μm)を用い、対極には白金箔を用いた。定電流密度50mA/cm²で10分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、70℃で24時間以上乾燥させ、炭素繊維に Mn_3O_4 及びAl₂O₃を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 及びAl₂O₃を被覆しただけでは正極として機能はしない。

40

《製造例7》：(電解析出法) Mn_3O_4 +Al₂O₃+KB/炭素繊維

電解析出法によって、 Mn_3O_4 及びAl₂O₃を被覆するため、電析浴には $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(0.3mol/liter)及びAl(NO₃)₃水溶液(0.03mol/liter)の混合物にケッチェンブラック(KB)を1wt%、トリトン(界面活性剤)を0.5

50

w t % 添加したものを用いた。作用極には炭素繊維（直径 $6\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、対極には白金箔を用いた。スターラーで電析浴をかき混ぜながら、定電流密度 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 10 分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、 70°C で 24 時間以上乾燥させ、炭素繊維に Mn_3O_4 及び Al_2O_3 を被覆し、K B が共析した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 及び Al_2O_3 を被覆しただけでは正極として機能はしない。

《参考製造例 8》：（電解析出法） $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Al}$ 箔（板状の集電体）

まず、電析浴に $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（ $0.3\text{ mol}/\text{liter}$ ）を用い、作用極には板状の集電体である Al 箔（厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、対極には白金箔を用いた。電解析出条件としては、定電流密度 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 10 分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、 100°C で 24 時間以上乾燥させ、 Al 箔に Mn_3O_4 を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 を被覆しただけでは正極として機能はしない。

10

《実施例 1》：（水熱合成法） $\text{LiMnO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})_2/\text{炭素繊維}$

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、 0.5 酸化当量の酸素ガス（ $8\text{ mg}/\text{liter}$ ）を加えた水酸化リチウム水溶液中に製造例 1 の電極を浸漬し、 110°C で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 1 のファイバー正極を得た。

《実施例 2》：（水熱合成法） $\text{LiMnO}_2/\text{炭素繊維}$

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、1 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウム（次亜塩素酸ナトリウムの濃度： $0.01\text{ mol}/\text{liter}$ ）を加えた水酸化リチウム水溶液中に製造例 1 の電極を浸漬し、 130°C で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 110°C で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 2 のファイバー正極を得た。

20

《実施例 3》：（水熱合成法） $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{炭素繊維}$

以下の実施例 3-1 ~ 3-5 のように、酸化当量を変化させ、炭素繊維集電体上に、 LiMn_2O_4 の皮膜を形成したファイバー正極を得た。

《実施例 3-1》：1.5 酸化当量

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、1.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウムの濃度： $0.02\text{ mol}/\text{liter}$ ）中に製造例 1 の電極を浸漬し、 110°C で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 110°C で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 3-1 のファイバー正極を得た。

30

《実施例 3-2》：2 酸化当量

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、2 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウムの濃度： $0.04\text{ mol}/\text{liter}$ ）中に製造例 1 の電極を浸漬し、 110°C で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 110°C で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 3-2 のファイバー正極を得た。

《実施例 3-3》：2.5 酸化当量

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、2.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウム： $0.06\text{ mol}/\text{liter}$ ）中に製造例 1 の電極を浸漬し、 110°C で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 110°C で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 3-3 のファイバー正極を得た。

40

《実施例 3-4》：3 酸化当量

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、3 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウム： $0.08\text{ mol}/\text{liter}$ ）中に製造例 1 の電極を浸漬し、 110°C で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 110°C で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 3-4 のファイバー正極を得た。

《実施例 3-5》：3.5 酸化当量

50

製造例 1 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 を 1 当量として、3.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウムの濃度：0.1 mol/liter）中に製造例 1 の電極を浸漬し、125℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、110℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 3-5 のファイバー正極を得た。

《実施例 4》：（水熱合成法） $\text{LiNiO}_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ / 炭素繊維

製造例 2 で炭素繊維集電体上に形成された NiO を 1 当量として、1 酸化当量の過酸化水素水を加えた水酸化リチウム水溶液中（過酸化水素の濃度：0.005 mol/liter）に製造例 2 の電極を浸漬し、120℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、100℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 4 のファイバー正極を得た。

10

《実施例 5》：（水熱合成法） LiNiO_2 / 炭素繊維

製造例 2 で炭素繊維集電体上に形成された NiO を 1 当量として、2 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液中（次亜塩素酸ナトリウムの濃度：0.04 mol/liter）に製造例 2 の電極を浸漬し、120℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、100℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 5 のファイバー正極を得た。

《実施例 6》：（水熱合成法） $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ / 炭素繊維

製造例 3 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 及び NiO を合計 1 当量として、1.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウムの濃度：0.02 mol/liter）中に製造例 3 の電極を浸漬し、120℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、110℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 6 のファイバー正極を得た。

20

《実施例 7》：（水熱合成法） $\text{LiNiO}_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ / 炭素繊維

製造例 4 で炭素繊維集電体上に形成された NiO を 1 当量として、1 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（次亜塩素酸ナトリウムの濃度：0.01 mol/liter）中に製造例 4 の電極を浸漬し、120℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、100℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 7 のファイバー正極を得た。

《実施例 8》：（水熱合成法） $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ / Al 被覆炭素繊維

30

製造例 5 で Al 被覆炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 及び NiO を合計 1 当量として、1.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウム（0.02 mol/liter）を加えた水酸化リチウム水溶液中に製造例 5 の電極を浸漬し、130℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、110℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 8 のファイバー正極を得た。

《実施例 9》：（水熱合成法） $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ / 炭素繊維

製造例 6 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 及び Al_2O_3 を合計 1 当量として、1.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液中（0.02 mol/liter）に製造例 6 の電極を浸漬し、130℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、110℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 9 のファイバー正極を得た。

40

《実施例 10》：（水熱合成法） $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4 + \text{KB}$ / 炭素繊維

製造例 7 で炭素繊維集電体上に形成された Mn_3O_4 及び Al_2O_3 を合計 1 当量として、1.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液中（0.02 mol/liter）に製造例 7 の電極を浸漬し、130℃で 20 時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、110℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、実施例 10 のファイバー正極を得た。

《実施例 11》：（ソルボサーマル法） LiMnO_2 / 炭素繊維

製造例 1 で得られた炭素繊維集電体に Mn_3O_4 が被覆された電極を、空気雰囲気下、塩化コリン、尿素及び水酸化リチウムの混合粉末中に埋め、150℃で 20 時間の条件下で

50

、ソルボサーマル処理を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で24時間以上減圧乾燥を行い、実施例11のファイバー正極を得た。

《比較例1》：(水熱合成法) LiMnO_2/Al 箔

参考製造例8でAl箔集電体上に形成された Mn_3O_4 を1当量として、1酸化当量の次亜塩素酸ナトリウム(次亜塩素酸ナトリウムの濃度： 0.01mol/liter)を加えた水酸化リチウム水溶液中に参考製造例8の電極を浸漬し、 130°C で20時間の条件下で水熱合成を行った。その後、電極を水洗いし、 110°C で24時間以上減圧乾燥を行い、比較例1の板状正極を得た。

【0135】

なお、実施例1～11及び比較例1におけるリチウム源は、遷移金属のモル数に対するリチウム元素モル比として、2.5以上存在(2mol/liter 以上)するように調整している。

10

【0136】

また、実施例で用いた炭素繊維は、ポリアクリロニトリル繊維を 1200°C で炭化して得られた市販(東邦テナックス(株)製)のカーボン繊維であり、該集電体を構成する繊維径は平均 $6\mu\text{m}$ であり、これを5cmに裁断し、3000本集合させて集電体とした。

《試験例1》：ファイバー正極の観察

[X線回折]

実施例2、3-5及び4のX線回折パターンを図3に示す。なお、参考として、熱処理を施していない製造例1及び2も同図に示した。

20

【0137】

その結果、熱処理を行っていない製造例1は Mn_3O_4 の回折ピークを示した。しかし、1酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えたリチウムイオン水溶液中、水熱合成を行った実施例2においては、明らかに製造例1とは異なる回折ピークを示している。JCPDSにて検索したところ、 LiMnO_2 の回折ピークであることが分かった。

【0138】

一方、3.5酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えたリチウムイオン水溶液中で、水熱合成を行った実施例3-5は製造例1及び実施例2とも異なる回折ピークを示している。こちらも同様にJCPDSにて検索したところ、 LiMn_2O_4 の回折ピークであることが分かった。以上のことから、加えた酸化当量によって、活物質を LiMnO_2 か LiMn_2O_4 かを選択できることがわかった。

30

【0139】

熱処理を行っていない製造例2は NiO の回折ピークを示した。1酸化当量の過酸化水素水を加えたリチウムイオン水溶液中、水熱合成を行った実施例4については、製造例2とは異なる回折ピークを示しており、 LiNiO_2 及び Ni(OH)_2 の回折ピークであることが分かった。一方、2酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えたリチウムイオン水溶液中、水熱合成を行った実施例5には Ni(OH)_2 の回折ピークが消えており、 LiNiO_2 のみの回折ピークであることを確認した。

【0140】

次に、実施例3-1～3-4のシンクロトロンX線回折パターン(Spring-8、ビームライン：BL19B2、 $\lambda=0.7\text{\AA}$)を図4に示す。その結果、どの実施例でも LiMnO_2 を含有していることが明らかになったが、加えた酸化剤が増えるにつれ、 LiMn_2O_4 の含有量が多くなった。

40

【0141】

また、実施例6及び9のシンクロトロンX線回折パターン(Spring-8、ビームライン：BL19B2、 $\lambda=0.7\text{\AA}$)を図5に示す。その結果、実施例6では $\text{Li(Mn-Ni)}_2\text{O}_4$ の回折ピークが、実施例9では $\text{Li(Mn-Al)}_2\text{O}_4$ の回折ピークが、それぞれ観察された。

【0142】

さらに、ソルボサーマル法により製造した実施例11のX線回折パターンを図6に示す

50

。その結果、 LiMnO_2 の回折ピークを示した。水以外の反応場でも、合成することが可能であることがわかった。また、酸化剤をあえて加えなくても、空气中であれば、リチウムドーピングすることが可能であることがわかった。これは空気中の酸素が酸化剤として機能したものと考えられる。しかし、空気では、酸化量が不十分であったため、未反応の Mn_3O_4 が残存していた。

〔走査電子顕微鏡〕

図7に実施例2のファイバー正極のSEM（走査電子顕微鏡）写真を示す。図7から明らかなように、炭素繊維集電体に多孔質の物質が付着し、層を形成していることがわかる。この層は、フレーク形状を有する活物質粒子が集電体に対して垂直方向に形成して構成されている。また、このフレーク状粒子は互いに重なり合い、その重なった場所を起点として、そこからさらに新たなフレーク状の粒子が形成している。よって、フレーク状の粒子が凝集した集合体を形成することで、多孔質の活物質層が形成されたものと思われる。拡大して観察したところ、厚み約100nm、幅約1.5 μm 、長さ約2 μm のフレーク状の粒子が、凝集して電極を被覆していたことが分かった。先のX線回折パターン測定の結果より明らかなように、実施例2の活物質層はマンガン酸リチウムを主成分としている。すなわち、図7に示した多孔質な層は、 LiMnO_2 である。

【0143】

図8に実施例3-5のファイバー正極のSEM写真を示す。図8から明らかなように、炭素繊維集電体に多孔質の物質が付着し、層を形成していることがわかる。先のX線回折パターン測定の結果より明らかなように、実施例3-5の活物質層はスピネル型のマンガン酸リチウムから成り立っている。よって、図8に示した多孔質の層は、 LiMn_2O_4 であるといえる。やはり、実施例2と同様、これらは集電体の表面に対して垂直方向に成長しており、フレーク状の形状を帯びていることが観察できる。また、このフレーク状粒子は互いに重なり合い、その重なった場所を起点として、そこからさらに新たなフレーク状の粒子が形成されていることから、フレーク状の粒子が凝集した集合体を形成し、多孔質の活物質層が形成されている。拡大して観察したところ、厚み約100nm、幅約2 μm 、長さ約2 μm のフレーク状の粒子が、凝集して電極全体を被覆していたことが分かった。

【0144】

図9に実施例6のファイバー正極のSEM写真を示す。図9から明らかなように、集電体に多孔質の物質が付着し、層を形成していることがわかる。先のX線回折パターン測定の結果より明らかなように、実施例6の活物質層は $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ から成り立っている。よって、図9に示した多孔質の層は、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ であるといえる。やはり、先の実施例2と同様、これらは集電体の表面に対して垂直方向に成長しており、フレーク状の形状を帯びていることが観察できる。また、このフレーク状粒子は互いに重なり合い、フレーク状の粒子が凝集した集合体を形成し、多孔質の活物質層が形成されている。拡大して観察したところ、厚み約400~500nm、幅約1 μm 、長さ約1 μm のフレーク状の粒子が、凝集して電極全体を被覆していたことが分かった。

《試験例2》：電池試験

実施例1~11の各サンプルを試験極とし、金属リチウム箔を対極として用い、電解液として、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを体積比1：1で混合した溶媒に LiPF_6 を1mol/literの濃度で溶解した溶液を用いて、2極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。試験はカットオフ電圧で制御し、0.2Cに相当する充放電電流で行った。

【0145】

実施例1~11及び比較例1の電池試験結果を以下の表1に示す。

【0146】

【表 1】

	1 サイクル目	300 サイクル目	中間放電電圧
実施例 1	181 mAh/g	153 mAh/g	約 3 V
実施例 2	209 mAh/g	180 mAh/g	約 3 V
実施例 3-1	180 mAh/g	157 mAh/g	約 4 V
実施例 3-2	180 mAh/g	155 mAh/g	約 4 V
実施例 3-3	179 mAh/g	154 mAh/g	約 4 V
実施例 3-4	178 mAh/g	154 mAh/g	約 4 V
実施例 3-5	179 mAh/g	157 mAh/g	約 4 V
実施例 4	225 mAh/g	203 mAh/g	約 3.5 V
実施例 5	239 mAh/g	220 mAh/g	約 3.5 V
実施例 6	133 mAh/g	121 mAh/g	約 4 V
実施例 7	158 mAh/g	135 mAh/g	約 3 V
実施例 8	135 mAh/g	133 mAh/g	約 4 V
実施例 9	145 mAh/g	138 mAh/g	約 4 V
実施例 10	149 mAh/g	145 mAh/g	約 3 V
実施例 11	162 mAh/g	148 mAh/g	約 3 V
比較例 1	188 mAh/g	75 mAh/g	約 3 V

上記表 1 から明らかなように、炭素繊維集電体を用いた実施例 1～11 では、Al 箔集電体を用いた比較例 1 と比較し、特に 300 サイクル目の電池性能が非常に優れていることがわかる。なお、比較例 1 は、実施例 2 において、集電体を Al 箔に変更したものである。

【0147】

Al を被覆した炭素繊維集電体を用いた実施例 8 は、Al を被覆しなかった炭素繊維を用いた実施例 6 に比べても、良好な充放電サイクル寿命特性を示すことが分かった。また、カーボン共析した実施例 10 は、共析しなかった実施例 9 に比べても、良好な充放電サイクル寿命特性を示すことが分かった。

【0148】

Li-M-O 系を正極活物質とするサンプルのうち、正極特性（充放電サイクル寿命特性）の良好であった、実施例 2、実施例 3-5 及び実施例 4 の初期充放電曲線を図 10 に示す。なお、参考として製造例 1 及び製造例 2 の初期充放電曲線も同図に示す。

【0149】

Li(Mn-Ni)₂O₄ 系を正極活物質とする実施例 6 の初期充放電曲線を図 11 に示し、高率放電曲線を図 12 に示す。Li(Mn-Al)₂O₄ 系を正極活物質とする実施例 9 の初期充放電曲線を図 13 に示し、高率放電曲線を図 14 に示す。

2. ファイバー負極に関する実施例

《実施例 12、13 及び比較例 2～7》（Cuめっき後に Snめっき）

単繊維の直径が 8 μm のカーボンファイバー（炭素繊維）上に、電気めっき法によって

厚さ約 1 μm の銅めっき皮膜を形成し、その上に厚さ約 2 μm の Sn めっき皮膜を形成した。

【0150】

このようにして炭素繊維上に Cu と Sn のめっき皮膜を形成したものについて、下記表 2 に記載の条件で、2 時間の加熱処理を行い、各サンプルを得た。

【0151】

【表 2】

	処理温度	Ar 雰囲気中に含まれるガス濃度 (vol%)
実施例 12	400°C	酸素 1%
実施例 13	400°C	酸素 5%
比較例 2	25°C	酸素 21%
比較例 3	200°C	酸素 1%
比較例 4	300°C	酸素 1%
比較例 5	700°C	酸素 1%
比較例 6	400°C	酸素 10%
比較例 7	400°C	水素 1%

10

20

このようにして得られたサンプル（実施例 12、比較例 3～4）と加熱処理を行っていないサンプル（比較例 2）について、粉末 X 線回折法（XRD）を用いて定性分析をした。XRD の測定結果を図 15 に示す。また、得られた XRD データをリートベルト解析し、各相の存在比を求めた。図 16 に、実施例 12 及び比較例 2～4 の各相の存在比を示す。

【0152】

さらに、エネルギー分散型 X 線分析法（EDX）を用いて、皮膜断面構造を分析した。EDX の結果を模式的に図 17 に示す。加熱処理を行っていない比較例 2 については、Cu 皮膜上に Sn 皮膜が形成された構造であるのに対して、微量酸素雰囲気下、200°C で熱処理をした比較例 3 については、炭素繊維上に、Cu、Cu₃Sn、Cu₆Sn₅、Sn を主成分とする層が順次積層した構造であった。300°C で熱処理をした比較例 4 については、Cu 層と Sn 層が減少した他は比較例 3 と同様であった。酸素濃度 1 vol% 雰囲気中、400°C で熱処理をした実施例 12 については、炭素繊維上に、Cu₃Sn 層、Cu₂O と SnO₂ の複合体である層が順次積層した構造であった。700°C で熱処理をした比較例 5 については、炭素繊維集電体が酸化消滅していた。酸素濃度 5 vol% 雰囲気下、400°C で処理した実施例 13 については、Cu₃Sn 層が減少した他は、実施例 12 と変わらなかったが、酸素濃度 10 vol% で処理した比較例 6 は、Cu₃Sn 層がなくなり、Cu₂O と SnO₂ の複合体のみで形成されていた。

30

【0153】

上記した各サンプルを試験極とし、金属リチウム箔を対極として用い、電解液として、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 1：1 で混合した溶媒に LiPF₆ を 1 mol/liter の濃度で溶解した溶液を用いて、2 極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。試験はカットオフ電圧で制御し、0.2 C に相当する充放電電流で行った。ここで、Sn 極に Li が挿入される反応を充電、Li が放出される反応を放電とした。実施例 12、13 及び比較例 2～7 の充放電試験結果を、下記表 3 に示す。

40

【0154】

【表 3】

	10 サイクル後	50 サイクル後	100 サイクル後
実施例12	410 mAh/g	391mAh/g	390 mAh/g
実施例13	410 mAh/g	390 mAh/g	389 mAh/g
比較例2	302 mAh/g	43 mAh/g	28 mAh/g
比較例3	581 mAh/g	382 mAh/g	230 mAh/g
比較例4	574 mAh/g	385 mAh/g	242 mAh/g
比較例5	-	-	-
比較例6	349 mAh/g	327 mAh/g	309 mAh/g
比較例7	563 mAh/g	380 mAh/g	220 mAh/g

10

加熱処理を行っていない比較例2を試験極とした場合、10サイクル後で充放電容量が302mAh/gであった。

【0155】

比較例4と実施例12の充放電サイクル寿命試験の結果を図18に示し、比較例4の充放電曲線を図19に示し、実施例12の充放電曲線を図20に示す。図19に示すように、70サイクルを超えた時点で、比較例4は250mAh/g近くであり、図20に示すように、70サイクルを超えた時点で、実施例12は400mAh/g近くであった。以上の結果、実施例12のように、酸素濃度1vol%雰囲気下、400℃で熱処理することにより、充放電サイクルを繰り返した後も、初期と比べて容量保持率が良好であった。なお、200℃で熱処理した比較例3の電池特性は、比較例4と目立った変化はなく、100サイクル後において230mAh/g近くであった。

20

【0156】

酸素濃度1～5vol%雰囲気下、400℃で熱処理をしたサンプル（実施例12と13）は、Cu₃Sn層と、Cu₂OとSnO₂の複合体を主成分とする層とが、順次積層した構造となり、特に優れた電池特性を示すことがわかった。一方、酸素濃度10vol%雰囲気下、400℃で処理したサンプル（比較例6）は、Cu₂OとSnO₂の複合体のみで構成され、導電性が悪かった。他方、水素濃度1vol%雰囲気下のサンプル（比較例7）は、Cu₃Sn層のみで構成され、酸化物層がなく、100サイクル後で220mAh/gであった。

30

《実施例14及び比較例8～10》（CuSn合金めっき）

単繊維の直径が8μmのカーボンファイバー（炭素繊維）上に、電気めっき法によって厚さ約3μmのCuSn合金めっき皮膜を形成した。

【0157】

このようにして炭素繊維上にCuSn合金めっき皮膜を形成したものについて、下記表4に記載の条件で、2時間の加熱処理を行い、各サンプルを得た。

【0158】

40

【表 4】

	処理温度	Ar雰囲気中の酸素濃度 (vol%)
実施例14	400℃	2%
比較例8	200℃	2%
比較例9	300℃	2%
比較例10	25℃	2%

加熱処理を行ったサンプル（実施例14、比較例8～9）と加熱処理を行っていないサンプル（比較例10）について、粉末X線回折法（XRD）を用いて定性分析をした。XRDの測定結果を図21に示す。また、得られたXRDデータをリートベルト解析し、各相の存在比を求めた。図22に、実施例14及び比較例8～10における各相の存在比を示す。さらに、エネルギー分散型X線分析法（EDX）を用いて、皮膜断面構造を分析した。EDXの結果を模式的に図23に示す。加熱処理を行っていない比較例10については、CuSn合金皮膜が形成されたのみの構造であるのに対して、微量酸素雰囲気下、200℃で熱処理をした比較例8と300℃で熱処理をした比較例9については、炭素繊維上に、CuSn合金、Snを主成分とする層が順次積層した構造であった。一方、微量酸素雰囲気下、400℃で熱処理をした実施例14については、炭素繊維上に、Cu₃Sn層と、Cu₂OとSnO₂の複合体である層とが順次積層した構造であった。

【0159】

上記した各サンプルを試験極とし、金属リチウム箔を対極として用い、電解液として、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1：1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/literの濃度で溶解した溶液を用いて、2極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。試験はカットオフ電圧で制御し、0.2Cに相当する充放電電流で行った。ここで、Sn極にLiが挿入される反応を充電、Liが放出される反応を放電とした。実施例14及び比較例8～10の充放電試験結果を、下記表5に示す。

【0160】

【表 5】

	10 サイクル後	50 サイクル後	100 サイクル後
実施例14	475 mAh/g	451 mAh/g	440 mAh/g
比較例8	298 mAh/g	225 mAh/g	181 mAh/g
比較例9	360 mAh/g	259 mAh/g	180 mAh/g
比較例10	284 mAh/g	215 mAh/g	177 mAh/g

実施例14、比較例8及び9の充放電サイクル寿命試験の結果を図24に示す。また、図25に比較例9の充放電曲線を示し、図26に実施例14の充放電曲線を示す。図24に示すように、本発明と同様の加熱処理を行っていないサンプルを試験極とする比較例8と比較例9では、放電容量は数サイクルで急激に劣化したのに対して、実施例14については優れた電池特性を示している。なお、加熱処理を行っていない比較例10を試験極とした場合は、比較例8と同様の結果を示した。

【0161】

以上の結果から、300℃以下で加熱処理をしたサンプル（比較8、9）は、CuSn合金層を主成分とする層が積層したのみの構造となり、100サイクル時点の容量が18

0 mA h / g 程度と少ない。一方、400℃で熱処理をしたサンプル（実施例14）は、Cu₃Sn層と、Cu₂OとSnO₂の複合体を主成分とする層とが、順次積層した構造となり、100サイクル時点の容量が440 mA h / g であり、優れた電池特性を示すことがわかった。

〔充放電後の電極構造（実施例12、14）〕

充電後の実施例12と実施例14の電池を解体して電極構造を調べたところ、新たにCuとLi_{4.4}SnとLi₂Oが観測された。

【0162】

これは、すなわち、（1）炭素繊維集電体と、（2）上記炭素繊維集電体上に円環状に形成されたLi₂Oマトリックス中にCu及びLi_{4.4}Snが分散した層と、（3）上記炭素繊維集電体とLi₂Oマトリックス中にCu及びLi_{4.4}Snが分散した層との界面に存在する、リチウム放出能を有する中間層と、からなる構造であった。これは、リチウム吸蔵（充電）時に、Cu₂OとSnO₂が、リチウム還元されたためと考えられる。

10

【0163】

一方、放電後の実施例12と実施例14の電池を解体して電極構造を調べたところ、新たにCuとSnとLi₂Oが観測された。

【0164】

これは、すなわち、（1）炭素繊維集電体と、（2）上記炭素繊維集電体上に円環状に形成されたLi₂Oマトリックス中にCu及びSn、又はSn合金が分散した層と、（3）上記炭素繊維集電体とLi₂Oマトリックス中にCu及びSn、又はSn合金が分散した層との界面に存在する、リチウム吸蔵能を有する中間層と、からなる構造であった。

20

【0165】

充放電後の実施例12及び実施例14の電極の断面構造を、模式的に図27に示す。

《実施例15～22》（CuSn合金共析）

CuSnめっき液に導電剤及び／又はバインダを分散させ、単繊維の直径が8 μmの炭素繊維上に、電気めっき法によって厚さ約3 μmの導電剤及び／又はバインダを含むCuSn合金皮膜を形成した（共析）。形成した合金皮膜の組成は下記表6に記載の通りである。

【0166】

このようにして導電剤及び／又はバインダを含むCuSn合金皮膜を形成したものについて、酸素濃度0.5 vol %のAr雰囲気下、400℃で2時間の加熱処理を行い、各サンプルを得た。

30

【0167】

【表 6】

	導電剤(wt%)	バインダ(wt%)
実施例15	KB2%	—
実施例16	—	PTFE2%
実施例17	KB2%	PTFE2%
実施例18	AB2%	PTFE2%
実施例19	—	PTFE10%
実施例20	KB1%	PE1%
実施例21	KB1%	PVA1%
実施例22	KB1%	SBR1%

上記した各サンプルを試験極とし、金属リチウム箔を対極として用い、電解液として、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1：1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/literの濃度で溶解した溶液を用いて、2極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。試験はカットオフ電圧で制御し、0.2Cに相当する充放電電流で行った。ここで、Sn極にLiが挿入される反応を充電、Liが放出される反応を放電とした。実施例15～22の充放電試験結果を、下記表7に示す。

【0168】

【表 7】

	10 サイクル後	50 サイクル後	100 サイクル後
実施例15	495 mAh/g	471 mAh/g	459 mAh/g
実施例16	488 mAh/g	470 mAh/g	461 mAh/g
実施例17	510 mAh/g	598 mAh/g	591 mAh/g
実施例18	509 mAh/g	594 mAh/g	583 mAh/g
実施例19	399 mAh/g	394 mAh/g	391 mAh/g
実施例20	505 mAh/g	490 mAh/g	478 mAh/g
実施例21	504 mAh/g	488 mAh/g	478 mAh/g
実施例22	505 mAh/g	489 mAh/g	480 mAh/g

表7に示すように、充放電サイクル寿命試験の結果より、導電剤及び／又はバインダの共析を行ったサンプル（実施例15～18、20～22）は、表5に示す実施例14よりもさらに放電容量が増加しており、優れた負極であることがわかった。

【0169】

KB（ケッチェンブラック）を2wt%含有したサンプル（実施例15）は、導電剤を含有していない実施例14と比較して、充放電サイクル寿命特性が向上した。これは、電極の内部抵抗が低下したためと思われる。一方、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を2wt%含有したサンプル（実施例16）も充放電サイクル寿命特性が向上した。これは、バインダを含有することにより、活物質の脱落を防止したものと思われる。さらに、KBを2wt%、PTFEを2wt%含有したサンプル（実施例17）では、さらに充放電サイクル寿命が向上した。

【0170】

以上の結果から、CuSn合金皮膜がKBやPTFEを含有することにより、充放電サイクル寿命が向上することがわかった。KBの代わりにAB（アセチレンブラック）を含有させた実施例18は、実施例17と同様の充放電サイクル寿命特性を示した。実施例19では、PTFE 2wt%からPTFE 10wt%へ変更させたところ、実施例16と同様に充放電サイクル寿命は向上したが、内部抵抗が高いため、放電容量は低下した。

【0171】

実施例20、実施例21、実施例22のようにPTFE以外（PE、PVA、SBR）のバインダを用いた場合でも、充放電サイクル寿命が向上することがわかった。

【0172】

このようにして得られたサンプル（実施例15～22）は、共析しなかったサンプル（実施例14）と比べて、さらに電極容量が向上し、かつ、充放電サイクル寿命特性も向上した。

【0173】

実施例17を、X線光電子分光法を用いて分析した結果、KB及びPTFEを含有していることが確認された。

3. ファイバー正極とファイバー負極を組み合わせて得られる二次電池に関する実施例《実施例23》

実施例9で得られたファイバー正極と実施例12で得られたファイバー負極の間にポリエチレン製の微多孔膜セパレータを挟み、電解液として、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1：1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/literの濃度で溶解した溶液を用いて、2極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。なお、ファイバー負極については、不可逆容量分のLiをプリドープしたものをを用いた。図32は、実施例23の2極式評価セルの概略構成を示す平面図であり、3はセル外壁、4はファイバー正極、5はファイバー負極、6aは微多孔膜セパレータ、7は電解液を示す。各ファイバー正極4は正極端子（図示せず）に接続されており、各ファイバー負極5は負極端子（図示せず）に接続されている。

《実施例24》

実施例9で得られたファイバー正極と実施例12で得られたファイバー負極のそれぞれをSiO₂の微粉末（直径30nm以下のもの）を分散させたポリエチレン溶解液に含浸し、乾燥させた。その後、ファイバー正極とファイバー負極を、90℃の30wt%LiOH水溶液に3時間浸漬し、ファイバー正極上とファイバー負極上に、それぞれポリエチレン多孔膜のセパレータを形成した。その後、ファイバー負極については、不可逆容量のLiをプリドープした。このようにして得られたファイバー正極とセパレータの積層体と、ファイバー負極とセパレータの積層体とを組み合わせ、電解液として、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1：1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/literの濃度で溶解した溶液を用いて、2極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。図33は、実施例24の2極式評価セルの概略構成図であり、3はセル外壁、4はファイバー正極、5はファイバー負極、6bはセパレータ、7は電解液を示す。各ファイバー正極4は正極端子（図示せず）に接続されており、各ファイバー負極5は負極端子（図示せず）に接続されている。

[充放電試験結果（実施例23、24）]

実施例23と24の充放電試験を行って結果、高率放電時の容量と中間放電電圧を下表8に示す。試験はカットオフ電圧で制御し、充電は0.2Cに相当する電流で行い、放電は0.5C～300Cに相当する電流で行った。ここで、Sn極にLiが挿入される反応を充電、Liが放出される反応を放電とした。

【0174】

【表 8】

放電率 (C)	実施例 2 3 放電量(mA h / g)	実施例 2 3 中間電圧(V)	実施例 2 4 放電量(mA h / g)	実施例 2 4 中間電圧(V)
0.5 C	145	約 3.6	145	約 3.6
1 C	126	約 3.2	139	約 3.25
2 C	112	約 3.1	130	約 3.2
5 C	105	約 3.0	121	約 3.15
10 C	91	約 2.8	110	約 3.1
20 C	80	約 2.6	104	約 3.0
50 C	75	約 2.1	98	約 2.95
100 C	55	約 1.6	78	約 2.6
200 C	42	約 1.3	65	約 1.9
300 C	27	約 1.0	41	約 1.3

表 8 よりファイバー正極とファイバー負極を組み合わせることによって、高率放電特性が大幅に向上することが分かった。金属 Li を対極とした半電池試験（例えば、図 12 に示す試験例 2 の実施例 6）と比べても、0.5 C ～ 200 C での放電量が増大している。特に、実施例 2 4 では 100 C ～ 300 C といった超急速放電特性が実施例 2 3 と比べてさらに向上している。実施例 2 3 では、電極と電解液の接触面積が増大したことで放電特性の向上が可能となったが、実施例 2 4 では、セパレータを電極外周に形成したことによって、電解液とセパレータの接触面積も増大している。さらに、電極間距離が減少したことで内部抵抗が低下しており、高率放電特性が向上したと考えられる。

【0175】

また、充放電サイクル寿命試験の結果より、サイクル初期において、実施例 2 3 および 2 4 では実施例 9 と同程度の放電量を観測した。500 サイクルを経た後もこの放電量は殆ど低下しておらず、ファイバー正極とファイバー負極を組み合わせることによってサイクル寿命特性が大幅に向上することが分かった。

〈参考発明例〉

次に、参考発明例として、リチウム二次電池の正極として好適な、リチウムドーブされた遷移金属酸化物を主活物質とする正極及びその製造方法を提供すること、特に、触媒粒子の活性面積の低下を抑え、長期耐久性に優れ、高い電流密度での充放電可能なリチウムドーブされた遷移金属酸化物正極を安価に量産する方法を提供することについて、本発明者等は鋭意研究した結果、集電体へ遷移金属酸化物皮膜を形成した後、これを酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中で 100 ～ 400 °C で水熱処理を施すことで、リチウムドーブされた遷移金属酸化物を主体活物質とするリチウム二次電池用正極を得ることに成功したので、以下に説明する。

【0176】

即ち、参考例としての発明は、下記の正極、その製造方法及び非水系二次電池を提供するものである。

【0177】

リチウム二次電池用正極の製造方法は、

(X) 集電体上に遷移金属酸化物皮膜を形成する工程と、

(Y) 遷移金属酸化物皮膜が形成された集電体を、酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中で100～400℃で水熱処理し、集電体上にリチウムドーブした遷移金属酸化物の皮膜を得る工程とを備えることを特徴としている。

【0178】

工程(X)が、電解析出法により、集電体上に遷移金属酸化物皮膜を形成する工程であることが好ましい。

【0179】

工程(X)が、集電体上に、遷移金属酸化物粉末と増粘材又はバインダとを分散したペーストを塗布形成し、その後不活性雰囲気下で500～1000℃で高温処理し、増粘材又はバインダを除去又は炭化させる工程であることが好ましい。

10

【0180】

工程(X)が、集電体上に、遷移金属粉末と増粘材又バインダとを分散したペーストを塗布形成し、その後酸化雰囲気下で500～1000℃で高温処理し、増粘材又はバインダを除去又は炭化させる工程であることが好ましい。

【0181】

工程(X)が、物理的薄膜形成法により、集電体上に遷移金属皮膜を形成し、その後酸化雰囲気下で500～1000℃で高温酸化処理する工程であることが好ましい。

【0182】

工程(X)が、エアロゾルデポジション法により、集電体上に遷移金属皮膜を形成し、その後酸化雰囲気下で500～1000℃で高温酸化処理する工程であることが好ましい。

20

【0183】

工程(X)が、電気めっき法により、集電体上に遷移金属皮膜を形成し、その後酸化雰囲気下で500～1000℃で高温酸化処理する工程であることが好ましい。

【0184】

集電体が金属多孔体であることが好ましい。

【0185】

遷移金属酸化物が、式(3)： M_aO_b

(式(3)中、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属であり、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 5$ である)で表され、

30

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(4)： $Li_dM_eO_c$

(式(4)中、 $2 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $1 \leq e \leq 5$ であり、Mは式(3)と同じである)で表されることが好ましい。

【0186】

遷移金属酸化物が Mn_3O_4 であり、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(4-1)： $Li_{d1}Mn_{e1}O_{c1}$

(式(4-1)中、Mnの価数は3～4の範囲内であって、 $2 \leq c1 \leq 4$ 、 $0 < d1 \leq 2$ 、 $1 \leq e1 \leq 2$ である)

で表されることが好ましい。

40

【0187】

遷移金属酸化物が、式(3-2)： $(Mn_{1-x}A_x)_3O_4$

(式(3-2)中、Aは、Al、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr、In、Sn及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ である)で表され、

リチウムドーブした遷移金属酸化物が、式(4-2)： $Li_{d2}(Mn_{1-y}A_y)_{e2}O_{c2}$

(式(4-2)中、Mnの価数は3～4の範囲内であって、 $2 \leq c2 \leq 4$ 、 $0 < d2 \leq 2$ 、 $1 \leq e2 \leq 2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、Aは式(3-2)と同じである)で表されることが好ましい。

【0188】

正極は、上記いずれかの製造方法により製造されることが好ましい。

50

【0189】

リチウム二次電池用正極は、リチウムドーブされた遷移金属酸化物が、集電体表面に対して垂直方向にフレーク状に形成されている多孔性のものであることが好ましい。

【0190】

フレーク状のリチウムドーブされた遷移金属酸化物が、厚みが5～500nm、幅が0.1～10μm、長さが0.1～10μmであることが好ましい。

【0191】

リチウム二次電池は、上記いずれかのリチウム二次電池用正極と、電解質と、負極とを備えることが好ましい。

【0192】

参考例としての発明の正極の製造方法は、

(X) 集電体上に遷移金属酸化物皮膜を形成する工程と、

(Y) 遷移金属酸化物皮膜が形成された集電体を、酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中で100～400℃で水熱処理し、集電体上にリチウムドーブした遷移金属酸化物の皮膜を得る工程とを備えることを特徴としている。

【0193】

工程(X)では、集電体上に、遷移金属酸化物皮膜を形成する。

【0194】

集電体は、板状、箔状等のような二次元構造の集電体でもよいが、メッシュ状、発泡金属、エキスパンド等の三次元構造の集電体が好ましい。

【0195】

集電体としては、Al、Ti、Cr、Zr、Hf、Ta及びWから選ばれる金属、これらからなる合金、ステンレス鋼等であればよいが、コストパフォーマンスの観点から、Al又はステンレス鋼が好ましい。

【0196】

遷移金属酸化物としては、上記集電体上に皮膜を形成できるものであれば特に制限されないが、例えば、TiO、Ti₂O₃、TiO₂、V₂O₃、V₂O₅、CrO、Cr₂O₃、CrO₂、MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂、MnO₃、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、CoO₂、NiO、Ni₃O₄、Ni₂O₃、NiO₂、Cu₂O、CuO、ZnO等が挙げられる。

【0197】

集電体上に遷移金属酸化物皮膜を形成する方法としては、特に制限されるわけではないが、スラリー法、物理的薄膜形成法、エアロゾルデポジション法、電気めっき法、電解析出法等が挙げられる。以下、それぞれの形成方法について説明する。

【0198】

スラリー法とは、例えば、遷移金属酸化物粒子及び有機物を溶媒に分散させて得られるスラリーを集電体上に塗布し、溶媒を気化させて電極を形成する方法である。

【0199】

有機物としては、集電体と遷移金属酸化物粒子とが結着する能力を有し、溶媒に溶解して増粘性を生じるものであれば特に制限はなく、従来の増粘材、バインダ等が好適に使用される。具体的には、スチレンブタジエンゴム(SBR)、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体(SEBS)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、イミド、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、クエン酸、ショ糖、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0200】

この有機物の添加量は、活物質となる遷移金属酸化物に対して5～15質量%の範囲内で加えることが好ましい。添加量をこの範囲内とすることで、水熱合成の際に集電体から遷移金属酸化物粒子が脱落するのを抑制し、電極抵抗の上昇を抑え、電極容量を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0201】

溶媒としては、上述の有機物（増粘材、バインダ等）を溶解又は分散させられるものであれば特に制限はなく、例えば、水、アルコール、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等が挙げられる。

【0202】

溶媒を気化させる方法としては、特に制限はなく、例えば、加熱処理、減圧処理等により行うことができる。

【0203】

なお、導電助剤は加えてもよいし、加えなくてもよいが、厚みの大きな活物質層を形成したい場合には、導電性が悪くなるのを防止する効果があるため、活物質に対して2～10質量%程度加えるとよい。

10

【0204】

しかし、溶媒を気化させただけでは、電極内に増粘材、バインダ等が残っているため、導電性が悪くなる。そこで、上記のスラリーを塗布後、不活性雰囲気下で高温処理することで、電極内の増粘材、バインダ等が除去又は炭化され、導電性を大きく向上させることができる。

【0205】

この際の高温処理温度は、増粘材、バインダ等を十分に除去又は炭化でき、装置が大掛かりとならずコストパフォーマンスに優れ、集電体を劣化させない点から、500～1000℃が好ましい。また、高温処理時間は、増粘材、バインダ等を十分に除去又は炭化でき、コストパフォーマンスに優れる点から、5～50時間程度が好ましい。

20

【0206】

溶媒の気化と増粘材、バインダ等の除去・炭化は同時に行ってもよいし、別々に行ってもよい。なお、スラリーを塗布後に上記の高温処理を行えば、増粘材、バインダ等を除去、炭化させるとともに、溶媒を気化させることができる。

【0207】

なお、遷移金属と有機物とを溶媒に分散させて得られたスラリーを集電体上に塗布し、これを高温酸化処理することでも、集電体上に遷移金属酸化物皮膜を形成できる。ここで、高温酸化処理とは、例えば、酸化雰囲気下で500～1000℃に昇温すること等が挙げられる。なお、酸化雰囲気とは、例えば、空気、酸素等が存在する雰囲気をいう。

30

【0208】

一方、物理的薄膜形成法としては、蒸着、スパッタリング法等が挙げられる。この内、スパッタリング法を用いると、高密度な遷移金属酸化物の膜を形成することができる。ただし、遷移金属酸化物は導電性が悪く、スパッタリング法で集電体上に遷移金属酸化物を積層させるには効率が悪い。また、蒸着法であっても酸化物自身を蒸着するには時間がかかり量産化に向かない。そのため、物理的薄膜系製法を採用する際には、まず遷移金属を積層させ、これを高温酸化処理することで、遷移金属酸化物の膜を形成する。

【0209】

この際の高温酸化処理とは、スラリー法における高温酸化処理と同様とすることができ、具体的には酸化雰囲気下で500～1000℃に昇温すること等が挙げられる。

40

【0210】

他方、エアロゾルデポジション法とは、陽圧雰囲気中に存在する遷移金属酸化物粉末を一気に陰圧雰囲気中に存在する集電体へ噴射し、薄膜を形成する方法である。しかし、遷移金属酸化物は展延性がほとんどなく、高圧で集電体へ噴射しても遷移金属酸化物層を形成しにくい。そこで、まず集電体に遷移金属を積層させ、これを高温酸化処理することで、遷移金属酸化物の膜を形成することができる。なお、陽圧雰囲気とは、例えば周囲より圧力の高い状態をいい、陰圧雰囲気とは、例えば周囲より圧力が低い状態をいう。この際、成膜室とエアロゾル室との圧力差が20kPa以上あればよい。また、この際の高温酸化処理とは、スラリー法における高温酸化処理と同様とすることができ、具体的には酸化雰囲気下で500～1000℃に昇温すること等が挙げられる。

50

【0211】

この際のエアロゾルデポジション法で採用する遷移金属の粒子径は、一次粒子径が50 nm～500 nmであって、二次凝集物の平均粒子径（平均二次粒子径）が5 μm～30 μm（さらには5 μm～10 μm）であることが好ましい。平均二次粒子径をこの範囲内とすることで、粒子を凝集しにくくでき、集電体との密着性を向上させることができる。このような粉末の製造方法としては、例えば、メカニカルアロイング法等によって製造することができる。

【0212】

電気めっき法とは、集電体上に金属皮膜を電気化学的に形成する方法である。しかし、電気めっき法では、直接集電体に遷移金属酸化物を積層することはできないので、まず遷移金属を集電体上にめっきした後、遷移金属を熱処理等の高温酸化処理により酸化させる必要がある。この際の高温酸化処理とは、スラリー法における高温酸化処理と同様とすることができ、具体的には酸化雰囲気下で500～1000℃に昇温すること等が挙げられる。

10

【0213】

電気めっき法における条件は特に限定はなく、めっきする金属にもよるが、めっきする遷移金属塩が0.05～1 mol/literの範囲になるように調整し、電流密度が1 mA/cm²～0.1 A/cm²で電気めっきを行うことで集電体に遷移金属がめっきされる。

【0214】

電解析出法とは、金属電極と電解質との界面で電気化学的に反応を行わせて金属又は金属化合物を析出させる方法である。この電解析出法では、直接集電体に遷移金属酸化物を形成することができる。

20

【0215】

電解析出法における条件は特に限定はなく、析出させる金属にもよるが、析出させる金属塩が0.05～1 mol/literの範囲になるよう調整し、電流密度が1 mA/cm²～0.1 A/cm²で行うとよい。

【0216】

なお、集電体として集電体が金属多孔体（メッシュ状、発泡状、三次元エキスパンド等）を使用した場合には、上記記載の皮膜形成方法のうち、スラリー法、物理的薄膜形成法及びエアロゾルデポジション法により、集電体に対して遷移金属酸化物を均一に被覆することが困難である。そのため、電気めっき法、電解析出法等が好適である。電気めっき法、電解析出法等によれば、めっき浴又は電解析出浴に集電体が接触さえしていれば、集電体表面への遷移金属酸化物皮膜形成が可能であり、且つ密着性がよく、皮膜表面の平滑度が向上でき、さらに大きな面積の均一的な積層が容易かつ安価になる。特に、電解析出法では、直接集電体に遷移金属酸化物を形成することができるので、最も好ましい方法といえる。

30

【0217】

遷移金属酸化物層の積層量は、1～30 mg/cm²が好ましい。積層量をこの範囲内とすることで、電池に必要な容量が得られるうえに、遷移金属層と集電体との層間剥離が生じにくくなる。

40

【0218】

遷移金属酸化物層の平均厚みは限定的でないが、通常0.5 μm～30 μm程度、好ましくは1 μm～10 μm程度とすればよい。

【0219】

次に、工程（Y）では、遷移金属酸化物皮膜を形成した集電体を、酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中で100～400℃で水熱処理し、集電体上にリチウムドープした遷移金属酸化物の皮膜を得る。

【0220】

例えば、集電体上に、式（3）： M_aO_b

（式（3）中、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれ

50

る少なくとも1種の遷移金属であり、 $1 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 5$ である)で表される遷移金属酸化物皮膜を形成した後、これを酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中で水熱処理することで、集電体上に形成された遷移金属酸化物はリチウム変性し、

式(4): $\text{Li}_d\text{M}_e\text{O}_c$

(式(4)中、 $2 \leq c \leq 5$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $1 \leq e \leq 5$ であり、Mは式(3)と同じである)で表されるリチウムドーブされた遷移金属酸化物となる。

【0221】

具体的には、遷移金属酸化物として Mn_3O_4 を使用した場合には、最終的にできるリチウムドーブされた遷移金属酸化物は、式(4-1): $\text{Li}_{d1}\text{Mn}_{e1}\text{O}_{c1}$

(式(4-1)中、Mnの価数は3~4の範囲内であって、 $2 \leq c1 \leq 4$ 、 $0 < d1 \leq 2$ 、 $1 \leq e1 \leq 2$ である)で表されるものとなる。

【0222】

なお、式(3)において、遷移金属Mの原子数a、酸素Oの原子数b、遷移金属Mの価数 α の間には、 $a \times \alpha = b \times 2$ の関係が成立し、式(4)において、リチウムLiの原子数d、遷移金属Mの原子数e、酸素Oの原子数c及び遷移金属Mの価数 β の間には、 $d \times 1 + e \times \beta = c \times 2$ の関係が成立する。また、式(4-1)においても同様に、リチウムLiの原子数d1、マンガンMnの原子数e1、酸素Oの原子数c1及びマンガンMnの価数 $\beta1$ の間には、 $d1 \times 1 + e1 \times \beta1 = c1 \times 2$ の関係が成立する。このように、それぞれの元素の原子数は、それぞれの価数に応じて適合するように規定されるものである。

【0223】

ただし、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムとマンガンの酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、温度を上げるとMnが溶出するため、容量劣化が大きい。

【0224】

そこで、マンガンの溶出を抑制するため、マンガンの一部をAl、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr、In、Sn、希土類元素等で置換した材料が好ましく、Cr、Co、Ni、Al等で置換した材料がより好ましい。

【0225】

具体的には、集電体上に、式(3-2): $(\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{O}_4$

(式(3-2)中、Aは、Al、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Y、Zr、In、Sn及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ である)で表される遷移金属酸化物皮膜を形成し、

その後リチウムドーブすることで、式(4-2): $\text{Li}_{d2}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y)_{e2}\text{O}_{c2}$

(式(4-2)中、Mnの価数は3~4の範囲内であって、 $2 \leq c2 \leq 4$ 、 $0 < d2 \leq 2$ 、 $1 \leq e2 \leq 2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、Aは式(3-2)と同じである)で表されるリチウムドーブされた遷移金属酸化物の皮膜を形成する。

【0226】

ここでも、上記と同様に、式(4-2)において、リチウムLiの原子数d2、 $(\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y)$ の原子数e2、酸素Oの原子数c2及び遷移金属Mの価数 $\beta2$ の間には、 $d2 \times 1 + e2 \times \beta2 = c2 \times 2$ の関係が成立する。

【0227】

なお、遷移金属酸化物を被覆する際には、2種以上の金属酸化物、例えば、ニッケル酸化物及びマンガン酸化物を被覆形成後、酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中で水熱処理を施し、ニッケル-マンガン酸リチウムを活物質とする正極を得ることもできる。

【0228】

酸化剤は、酸化力を有していればよく、例えば、酸素、塩素、臭素、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過酸化水素水等が挙げられ、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素水が好ましい。

【0229】

10

20

30

40

50

還元剤は、還元力を有していればよく、例えば、水素、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸ナトリウム等が挙げられ、イソアスコルビン酸ナトリウムが好ましい。

【0230】

また、酸化剤又は還元剤は適当な気体であってもよい。すなわち、酸化剤又は還元剤の存在下を、ガス接触による方法によっても実現できる。ガス接触とは、リチウムイオン溶液中にガスを吹き込むことで実施することができる。この際の吹き込むガスには、空気その他、不活性気体に混合して希釈した空気、酸化ガス (O_2 、 O_3 、 N_2O 等) 又は還元ガス (H_2 、 H_2S 、 SO_2 、 $HCHO$ 等) 等が挙げられる。なお、大気中にて本発明を実施すると、空気中の酸素が酸化剤の役割を果たすため、不活性ガス中で行うのが好ましい。

【0231】

10

工程 (Y) において、リチウムイオンの量、酸化剤又は還元剤の量は、かかる遷移金属酸化物の酸化形態、量等によって変化する。つまり、出発材料が目的物になるのに必要なリチウムイオンの量、酸化当量又は還元当量を見積もればよい。

【0232】

上記の M_aO_b から $Li_dM_eO_c$ を製造する場合、遷移金属酸化物 M_aO_b を 1 当量とした場合、 $\beta - \alpha$ 酸化当量以上の酸化剤を使用すればよい。但し、 $\beta - \alpha$ の値が負の実数の場合は $\alpha - \beta$ 還元当量の還元剤を使用する。

【0233】

理想反応すると仮定した場合の酸化剤又は還元剤の使用量について、以下に具体的に例示する。

20

【0234】

出発材料 Mn_3O_4 (Mn の価数 α は 2.6+) を 1 当量とした場合、0.4 酸化当量以上であれば $LiMnO_2$ (Mn の価数 β は 3+) になり、0.9 酸化当量以上であれば $LiMn_2O_4$ (Mn の価数は 3.5+) になる。

【0235】

出発材料 MnO (Mn の価数は 2+) を 1 当量とした場合、1 酸化当量以上であれば $LiMnO_2$ (Mn の価数は 3+) になり、1.5 酸化当量以上であれば $LiMn_2O_4$ (Mn の価数は 3.5+) になる。

【0236】

出発材料 MnO_2 (Mn の価数は 4+) を 1 当量とした場合、0.5 還元当量以上であれば $LiMn_2O_4$ (Mn の価数は 3.5+) になり、1 還元当量以上であれば $LiMnO_2$ (Mn の価数は 3+) になる。

30

【0237】

出発材料 NiO (Ni の価数は 2+) を 1 当量とした場合、1 酸化当量以上であれば $LiNiO_2$ (Ni の価数は 3+) になる。

【0238】

出発材料 V_2O_5 (V の価数は 5+) を 1 当量とした場合、0.5 還元当量以上であれば LiV_2O_5 (V の価数は 4.5+)、1 還元当量以上であれば $Li_2V_2O_5$ (V の価数は 4+)、2 還元当量以上であれば $Li_4V_2O_5$ (V の価数は 3+) になる。

【0239】

40

出発材料 V_2O_3 (V の価数は 3+) を 1 当量とした場合、1 酸化当量以上であれば $Li_2V_2O_5$ (V の価数は 4+) になる。

【0240】

しかし、実際は理想的な反応は難しく、理論当量に対して酸化剤又は還元剤を 1~6 倍量入れることが好ましく、理論当量に対してより好ましい酸化剤又は還元剤の範囲は 1~3 倍量である。

【0241】

工程 (Y) の水熱処理の際には、酸化剤又は還元剤を含むリチウムイオンを含む水溶液がアルカリ性条件下にある場合は、そのまま加熱してもよいが、酸性条件下、特に pH 値 (水素イオン濃度指数) が小さい場合は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、

50

水酸化リチウム等の水酸化アルカリ；アンモニアガス、アンモニア水等のアンモニア化合物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム等の炭酸アルカリ化合物等を添加してpH値を上昇させて加熱するとよい。

【0242】

水熱処理に用いられるリチウムイオンを含む水溶液は、水溶性のリチウム化合物を水で溶解させたものでよく、具体的には塩化リチウム水溶液、硝酸リチウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等が好適に用いることができる。これらの水溶性リチウム化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、無水物及び水和物の何れを用いても良い。

【0243】

水溶性リチウム化合物の使用量は、対象となる遷移金属酸化物中の遷移金属のモル数に対するリチウム元素モル比として、目的物に対して理論量以上のリチウムを加えればよく、理論量に対してリチウムを1～5倍量入れることが好ましく、より好ましい範囲は理論量に対して1～3倍量である。水溶性リチウム化合物の濃度は、0.05～10mol/literの範囲内とすることが好ましく、より好ましくは1～6mol/literの範囲内である。

10

【0244】

水熱処理の温度は、100～400℃、好ましくは100～200℃である。水熱処理の温度が100℃未満でも反応は進むが、反応速度が遅いため100℃以上が好ましい。また、400℃を超える温度では、装置も大掛かりのものとなりコストパフォーマンスが悪くなる。

20

【0245】

なお、水熱処理は酸化剤又は還元剤の存在下、リチウムイオンを含む水溶液中に遷移金属酸化物皮膜が形成された集電体を入れ、耐圧力・耐食性の容器で密閉し、飽和水蒸気圧下又は加圧下で行うことが好ましい。

【0246】

耐圧力・耐食性の容器として好ましい材質は、ハステロイ、インコネル、ステンレス鋼等の合金材が挙げられ、ハステロイ、インコネル等がより好ましい。

【0247】

水熱処理の圧力としては、0.05～40MPaであればよい。この範囲内とすることで、遷移金属に対するリチウムドーピングを十分にし、大掛かりな耐圧力・耐食性の容器を必要とせず、経済的にも好ましい。このような観点から、水熱処理の圧力は、0.1～10MPaの範囲内がより好ましい。

30

【0248】

水熱処理の時間としては、水熱処理の温度によっても異なるが、温度が100～200℃の範囲内であれば5時間以上、温度が200～400℃の範囲内であれば3時間以上あればよい。なお、集電体に付着した活物質を脱落させないように適度な時間とすることが好ましく、具体的には、5～50時間の範囲内がよく、好ましくは10～30時間の範囲内である。

【0249】

このようにして、集電体上にリチウムドーピングされた遷移金属酸化物の皮膜が形成された正極を得ることができる。なお、この正極を80～150℃程度で減圧乾燥して水分を取り除けば、より良好な正極として用いることができる。

40

【0250】

この様にして得られた本発明の正極は、集電体に直接活物質層が形成されている。そのため、従来の方法では必要であった活物質を電極化するといった工程が一切必要ない。つまり、活物質の製造と同時に正極を製造することができる。

【0251】

また、本発明のリチウムドーピングされた遷移金属酸化物は、集電体の表面に対して垂直方向に形成されたフレイク形状のものであり、その厚みが5～500nm、幅が0.1～10μm、長さが0.1～10μmの特徴を有する。なお、本発明においてフレイク形状と

50

は、長さに対して厚みが小さい薄片状のものをいう。

【0252】

また、それらの角、即ち頂点や辺が一部欠けた又は丸味を帯びた形状も含まれる。なお、個々の粒子の形状がすべて同一である必要はなく、一部不定形状の粒子が含まれていても良い。その概念図は、図1に示されるとおりである。

【0253】

ここで、垂直方向に形成とは、図1についての上記の説明のとおりである。

【0254】

このように、本発明の正極は、フレーク形状からなる正極活物質材が凝集して集合体を形成し、集電体の表面に対して垂直方向にその集合体が付着しているため、多孔質の正極活物質層が形成されている。そのため、電極表面積が極めて大きく、また電解液が浸透しやすい構造を有し、活物質体積の膨張・収縮による応力を緩和することができる超立体構造となっているため、長寿命で、かつ電極特性に優れる正極である。

10

【0255】

本発明の正極を用いて得られるリチウム二次電池の負極としては、特に制限はなく、黒鉛等の炭素系； Cu_3Sn 等の合金系； SnO 、 SiO 等の酸化物系； LiN 等の窒化物系等の公知のものが使用可能である。

【0256】

本発明の正極を用いて得られるリチウム二次電池は、リチウムイオンを含有する必要があることから、その電解質塩としてはリチウム塩が好適である。このリチウム塩としては、特に制限されないが、具体的には、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムなどが挙げられ、これらのうちから1種又は2種以上のものを用いることができる。上記のリチウム塩は、電氣的陰性度が高くイオン化しやすいことから、充放電サイクル特性に優れ、二次電池の充放電容量を向上させることができる。

20

【0257】

また、上記電解質の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上のものを用いることができる。なかでも、プロピレンカーボネート単体、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物又は γ -ブチロラクトン単体が好適である。なお、上記エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、それぞれを10%以上90%以下の範囲で任意に調整することができる。上述の構造のリチウム二次電池によれば、高容量且つサイクル寿命の良好な二次電池として機能することができる。

30

【0258】

参考例の発明によれば、次のような効果が得られる。

【0259】

すなわち、参考例の発明によれば、集電体に直接活物質層を形成している正極を製造できるため、従来のように活物質を製造し、これを電極化するといった工程が必要ない。すなわち、活物質の製造と同時に正極を製造することができる。

40

【0260】

よって、参考例の発明で得られる正極には、基本的に、導電助剤や結着材の添加、活物質のスラリー化、圧延工程などが必要ない。

【0261】

そのため、参考例の発明によれば、低コストパフォーマンスで、容易に量産化が可能である。加えて、本発明の正極活物質にはリチウム元素が入っているため、予めリチウムドープする必要もない。すなわち、製造工程及び電池の安全性を向上させることができる。

【0262】

また、参考例の発明によれば、リチウムドープされた遷移金属酸化物は、集電体から垂

50

直方向に形成されたフレーク形状であるため、多孔質の正極活物質層が形成されており、長寿命で、かつ電極特性に優れるものである。

【0263】

この様な正極を用いたリチウム二次電池は、高い電流密度とエネルギー密度を有し、充放電サイクル特性にも優れたものとなる。

【0264】

以下、参考例の発明を詳述する。

〈参考製造例1〉：（電解析出法） Mn_3O_4 ／アルミニウム箔

まず、電析浴に $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（ 0.25mol/liter ）を用い、作用極にはアルミニウム箔を用い、対極には白金箔を用いた。電解析出条件としては、定電流密度 50mA/cm^2 で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、 100°C で24時間以上乾燥させ、アルミニウム箔に Mn_3O_4 を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考製造例2〉：（スラリー法） Mn_3O_4 ／アルミニウム箔

Mn_3O_4 粉末を90wt%、カルボキシメチルセルロース（CMC）を10wt%になるよう秤量し、これに水を加えて混合し、スラリーを作製した。作製したスラリーをアルミニウム箔上に塗布し、次いで、 600°C で24時間、CMCを炭化处理し、アルミニウム箔に Mn_3O_4 を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考製造例3〉：（エアロゾル法） Mn_3O_4 ／アルミニウム箔

エアロゾルデポジションターゲットにMn粉末（平均粒子径 $10\mu\text{m}$ ）を用い、アルミニウム箔上にMn薄膜を形成し、これを空気雰囲気下、 700°C で24時間、高温酸化処理を施し、アルミニウム箔に Mn_3O_4 を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考製造例4〉：（電解析出法） $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$ ／アルミニウム箔

電解析出法によって、 Mn_3O_4 及び NiO を被覆するため、電析浴には $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（ 0.25mol/liter ）及び $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（ 0.01mol/liter ）の混合物を用いた。作用極にはアルミニウム箔を用い、対極には白金箔を用いた。定電流密度 50mA/cm^2 で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、 100°C で24時間以上乾燥させ、アルミニウム箔に Mn_3O_4 及び NiO を被覆した電極を得た。なお、 Mn_3O_4 及び NiO を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考製造例5〉：（電解析出法） NiO ／アルミニウム箔

まず、電析浴に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（ 0.25mol/liter ）を用い、作用極にはアルミニウム箔を用い、対極には白金箔を用いた。電解析出条件としては、定電流密度 50mA/cm^2 で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、空気雰囲気下、 120°C で24時間以上乾燥させ、アルミニウム箔に NiO を被覆した電極を得た。なお、 NiO を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考製造例6〉：（エアロゾル法） MnO_2 ／アルミニウム箔

MnO_2 粉末の平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 、平均二次粒子径が $5\mu\text{m}$ 、成膜室とエアロゾル室との圧力差が 40kPa の条件により、アルミニウム箔に MnO_2 を被覆した電極を得た。なお、 MnO_2 を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考製造例7〉：（電気めっき法） NiO ／アルミニウム箔

まず、電析浴に硫酸ニッケル水溶液（ 0.25mol/liter ）を用い、作用極にはアルミニウム箔を用い、対極には白金箔を用いた。電気めっき条件としては、定電流密度 50mA/cm^2 で30分間電解析出した。その後、電極を水洗いし、酸素雰囲気下、 650°C で24時間以上酸化処理し、アルミニウム箔に NiO を被覆した電極を得た。なお、 NiO を被覆しただけでは正極として機能はしない。

〈参考例1〉：（電解析出法） $\text{LiMnO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})_2$ ／アルミニウム箔

参考製造例1で集電体上に形成された Mn_3O_4 を1当量として、1酸化当量の過酸化水素水を加えた水酸化リチウム水溶液（ 3mol/liter ）中に参考製造例1の電極を浸漬

し、 120°C で20時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で24時間以上減圧乾燥を行い、参考例1の正極を得た。

〈参考例2〉：（電解析出法） $\text{LiMnO}_2 + \text{Mn}(\text{OH})_2$ ／クロムめっきした発泡ニッケル

集電体をアルミニウム箔ではなく、クロムめっきした発泡ニッケルを使用したこと以外は参考例1と同様に、参考例2の正極を製造した。

〈参考例3〉：（電解析出法） LiMn_2O_4 ／アルミニウム箔

参考製造例1で集電体上に形成された Mn_3O_4 を1当量として、2.5酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（ 3mol/liter ）中に参考製造例1の電極を浸漬し、 120°C で20時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で24時間以上減圧乾燥を行い、参考例3の正極を得た。

10

〈参考例4〉：（電解析出法） LiMn_2O_4 ／アルミメッシュ

集電体をアルミニウム箔ではなく、アルミメッシュを使用したこと以外は参考例3と同様に、参考例4の正極を製造した。

〈参考例5〉：（電解析出法） LiMn_2O_4 ／クロムめっきした発泡ニッケル

集電体をアルミニウム箔ではなく、クロムめっきした発泡ニッケルを使用したこと以外は参考例3と同様に、参考例5の正極を製造した。

〈参考例6〉：（電解析出法） $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ／クロムめっきした発泡ニッケル

参考例5においては、正極活物質は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ であり、活物質が LiMn_2O_4 となるように4V領域である $0 < x \leq 1$ の範囲（理論容量 148mAh/g ）で充放電を行ったものである。参考例6においては活物質が $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ となるように3V領域である $0 < x \leq 2$ の範囲（理論容量 285mAh/g ）で充放電を行い、参考例6の正極を製造した。

20

〈参考例7〉：（スラリー法） LiMn_2O_4 ／アルミニウム箔

参考製造例1の電極ではなく、参考製造例2の電極を用いたこと以外は参考例3と同様に、参考例7の正極を製造した。

〈参考例8〉：（エアロゾル法） LiMn_2O_4 ／アルミニウム箔

参考製造例1の電極ではなく、参考製造例3の電極を用いたこと以外は参考例3と同様に、参考例8の正極を製造した。

〈参考例9〉：（電解析出法） $\text{LiMn}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_4$ ／アルミニウム箔

30

参考製造例4で集電体上に形成された Mn_3O_4 及び NiO を合計1当量として、2酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（ 3mol/liter ）中に参考製造例4の電極を浸漬し、 120°C で20時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で24時間以上減圧乾燥を行い、参考例9の正極を得た。

〈参考例10〉：（電解析出法） $\text{LiNiO}_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ ／アルミニウム箔

参考製造例5で集電体上に形成された NiO を1当量として、1酸化当量の過酸化水素水を加えた水酸化リチウム水溶液（ 3mol/liter ）中に参考製造例5の電極を浸漬し、 120°C で20時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で24時間以上減圧乾燥を行い、参考例10の正極を得た。

〈参考例11〉：（電解析出法） LiNiO_2 ／アルミニウム箔

40

参考製造例5で集電体上に形成された NiO を1当量として、2酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（ 3mol/liter ）中に参考製造例5の電極を浸漬し、 120°C で20時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、 100°C で24時間以上減圧乾燥を行い、参考例11の正極を得た。

〈参考例12〉：（電解析出法） LiNiO_2 ／アルミメッシュ

集電体をアルミニウム箔ではなく、アルミメッシュを使用したこと以外は参考例11と同様に、参考例12の正極を製造した。

〈参考例13〉：（電解析出法） LiNiO_2 ／クロムめっき処理した発泡ニッケル

集電体をアルミニウム箔ではなく、クロムめっき処理した発泡ニッケルを使用したこと以外は参考例10と同様に、参考例13の正極を製造した。

50

〈参考例 14〉：（エアロゾル法）還元剤による LiMn_4O_2 ／アルミニウム箔

参考製造例 6 で集電体上に形成された MnO_2 を 1 当量として、0.6 還元当量のイソアスコルビン酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（3 mol / liter）中に参考製造例 6 の電極を浸漬し、120℃で 20 時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、100℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、参考例 14 の正極を得た。

〈参考例 15〉：（エアロゾル）還元剤による LiMnO_2 ／アルミニウム箔

0.6 還元当量のイソアスコルビン酸ナトリウムではなく、4 還元当量のイソアスコルビン酸ナトリウムを加えたこと以外は参考例 14 と同様に、参考例 15 の正極を得た。

〈参考例 16〉：（電気めっき法） $\text{LiNiO}_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ ／アルミニウム箔

参考製造例 7 で集電体上に形成された NiO を 1 当量として、1 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液（3 mol / liter）中に参考製造例 7 の電極を浸漬し、120℃で 20 時間の条件下で水熱処理を行った。その後、電極を水洗いし、100℃で 24 時間以上減圧乾燥を行い、参考例 16 の正極を得た。

【0265】

なお、参考例 1～16 における水溶性リチウム化合物は、遷移金属のモル数に対するリチウム元素モル比として、2.5 以上存在するように調整している。

〈参考試験例 1〉：正極の観察

[X線回折]

参考例 1、3 及び 10 の X 線回折パターンを図 28 に示す。なお、参考例 1 において水熱処理を施していないものを比較参考例 1 とし、参考例 5 において水熱処理を施していないものを比較参考例 5 として、同図に示した。

【0266】

その結果、水熱処理を行っていない比較参考例 1 は Mn_3O_4 の回折ピークを示した。しかし、1 酸化当量の過酸化水素水を加えたリチウムイオン水溶液中、水熱処理を行った参考例 1 においては、明らかに比較参考例 1 とは異なる回折ピークを示している。JCPDS にて検索したところ、 LiMnO_2 及び $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の回折ピークであることが分かった。

【0267】

一方、2.5 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えたリチウムイオン水溶液中で、水熱処理を行った参考例 3 は比較参考例 1 及び参考例 1 と異なる回折ピークを示している。こちらも同様に JCPDS にて検索したところ、 LiMn_2O_4 の回折ピークであることが分かった。以上のことから、加えた酸化当量によって、活物質を LiMnO_2 か LiMn_2O_4 かを選択できることがわかった。

【0268】

水熱処理を行っていない比較参考例 5 は NiO の回折ピークを示した。1 酸化当量の過酸化水素水を加えたリチウムイオン水溶液中、水熱処理を行った参考例 10 については、比較参考例 5 とは異なる回折ピークを示しており、 LiNiO_2 及び $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の回折ピークであることが分かった。一方、2 酸化当量の次亜塩素酸ナトリウムを加えたリチウムイオン水溶液中、水熱処理を行った参考例 11 は参考例 10 には存在していた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の回折ピークが消えており、 LiNiO_2 のみの回折ピークであることを確認した。

[走査電子顕微鏡（SEM）]

図 29 に参考例 1 の正極の酸化物皮膜側の表面の SEM 写真を示す。図 29 から明らかなように、集電体に多孔質の物質が付着し、層を形成していることがわかる。この層は、フレーク形状を有する活物質粒子が集電体の表面に対して垂直方向に形成して構成されている。また、このフレーク状粒子は互いに重なり合い、その重なった場所を起点として、そこからさらに新たなフレーク状の粒子が形成している。よって、フレーク状の粒子が凝集した集合体を形成することで、多孔質の活物質層が形成されたものと思われる。拡大して観察したところ、厚み約 100 nm、幅約 1.5 μm 、長さ約 2 μm のフレーク状の粒子が、凝集して電極を被覆していたことが分かった。先の X 線回折パターン測定結果を示す図 28 より明らかなように、参考例 1 の活物質層はマンガン酸リチウムを主成分として

いる。すなわち、図 29 に示した多孔質の層は、 LiMnO_2 である。

【0269】

図 30 に参考例 3 の SEM 写真を示す。図 30 から明らかなように、集電体に多孔質の物質が付着し、層を形成していることがわかる。先の X 線回折パターン測定結果を示す図 28 より明らかなように、参考例 3 の活物質層はスピネル型のマンガン酸リチウムから成り立っている。よって、図 30 に示した多孔質の層は、 LiMn_2O_4 であるといえる。やはり、参考例 1 と同様、これらは集電体の表面に対して垂直方向に成長しており、フレーク状の形状を帯びていることが観察できる。また、このフレーク状粒子は互いに重なり合い、その重なった場所を起点として、そこからさらに新たなフレーク状の粒子が形成されていることから、フレーク状の粒子が凝集した集合体を形成し、多孔質の活物質層が形成

10

〈参考試験例 2〉：電池試験

参考例 1 ～ 16 の各サンプルを試験極とし、金属リチウム箔を対極として用い、電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比 1 : 1 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/liter の濃度で溶解した溶液を用いて、2 極式評価セルを作製し、充放電試験を行った。試験はカットオフ電圧で制御し、0.3 C に相当する充放電電流で行った。

【0270】

参考例 1 ～ 16 の電池試験結果を以下の表 9 に示す。

20

【0271】

【表 9】

	1 サイクル目	20 サイクル目	平均放電電圧
参考例1	180mAh/g	166mAh/g	3V
参考例2	209mAh/g	199mAh/g	3V
参考例3	104mAh/g	89mAh/g	4V
参考例4	104mAh/g	93mAh/g	4V
参考例5	104mAh/g	99mAh/g	4V
参考例6	181mAh/g	178mAh/g	3.5V
参考例7	98mAh/g	88mAh/g	4V
参考例8	103mAh/g	93mAh/g	4V
参考例9	103mAh/g	98mAh/g	3.5V
参考例10	189mAh/g	186mAh/g	3.5V
参考例11	198mAh/g	195mAh/g	3.5V
参考例12	201mAh/g	198mAh/g	3.5V
参考例13	204mAh/g	199mAh/g	3.5V
参考例14	98mAh/g	85mAh/g	4V
参考例15	150mAh/g	134mAh/g	3V
参考例16	158mAh/g	154mAh/g	3.5V

上記表 9 から明らかなように、効果的に発揮する集電体は、アルミニウム箔<アルミメッシュ<クロムめっき処理をした発泡ニッケルの順で、良好な充放電サイクル寿命特性を示すことが分かった。

【0272】

LiMn_2O_4 を正極活物質とするサンプルのうち、正極特性（充放電サイクル寿命特性）の良好であった、参考例 2、参考例 5、参考例 6、参考例 13 の初期放電曲線を図 31 に示す。

【産業上の利用可能性】

【0273】

このように、以上詳述した本発明のリチウム二次電池は、携帯用、移動用、予備用などに用いられ、特に、長寿命の他にも高出力や高容量を必要とする電源として優れている。さらに、汎用の二次電池では考えられないような急速充電、例えば、300C が可能な電池設計も可能であり、高容量なキャパシタにもなりうるなど工業的な効果は極めて大きい。

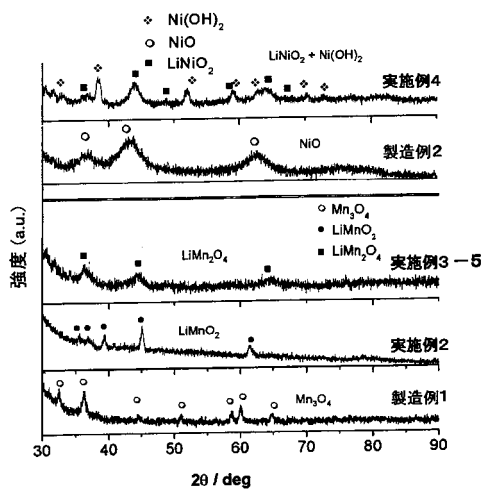
【符号の説明】

【0274】

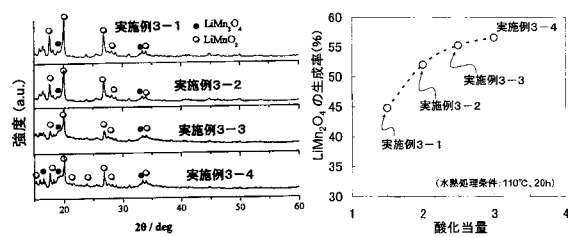
- 1 炭素繊維集電体
- 2 遷移金属酸化物
- 3 セル外壁
- 4 ファイバー正極

- 5 ファイバー負極
 6 a 微多孔膜セパレータ
 6 b セパレータ
 7 電解液

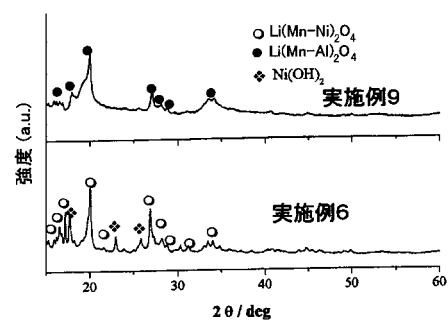
【図 3】



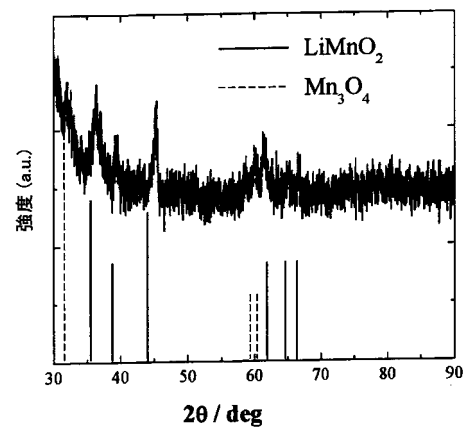
【図 4】



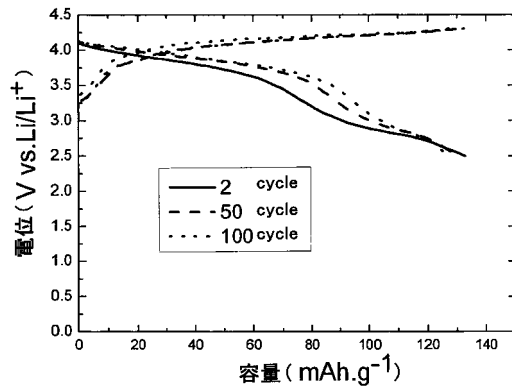
【図 5】



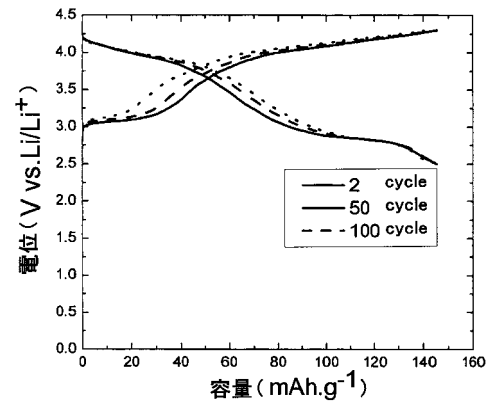
【図 6】



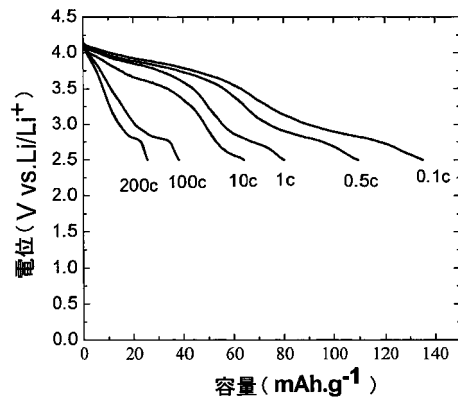
【図 1 1】



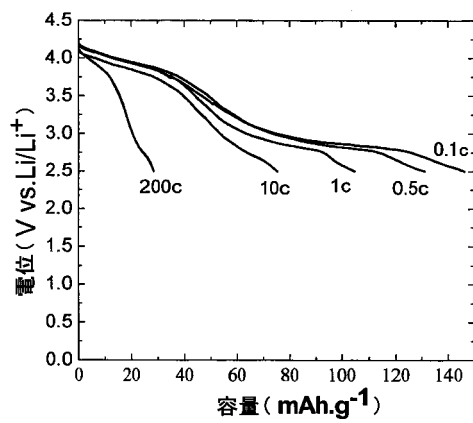
【図 1 3】



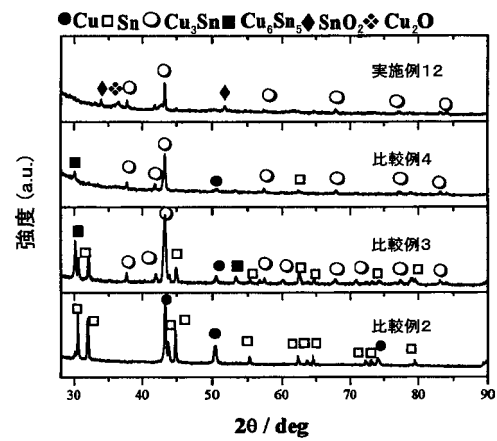
【図 1 2】



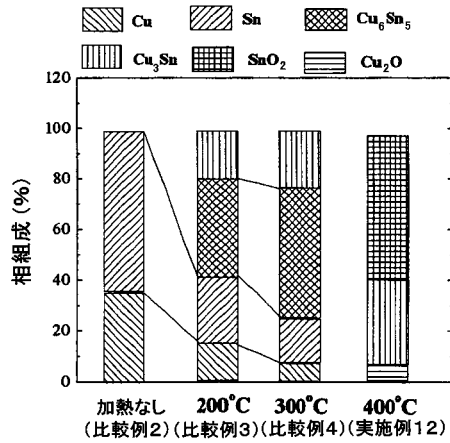
【図 1 4】



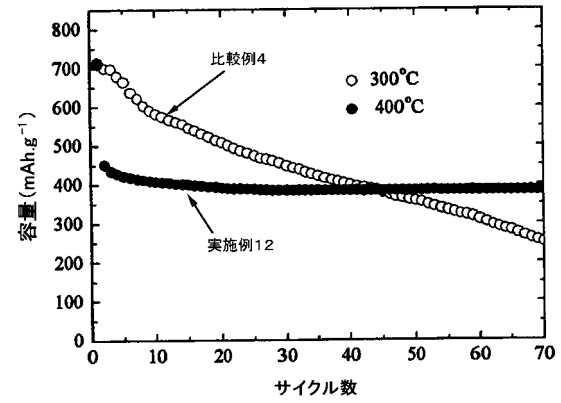
【図 1 5】



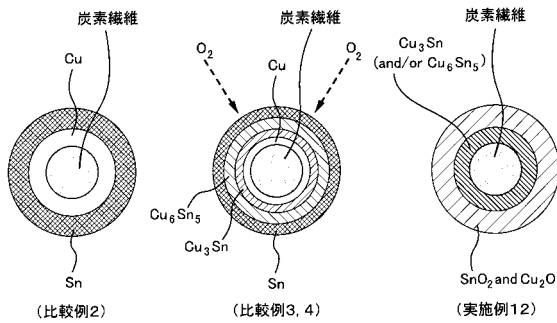
【図 16】



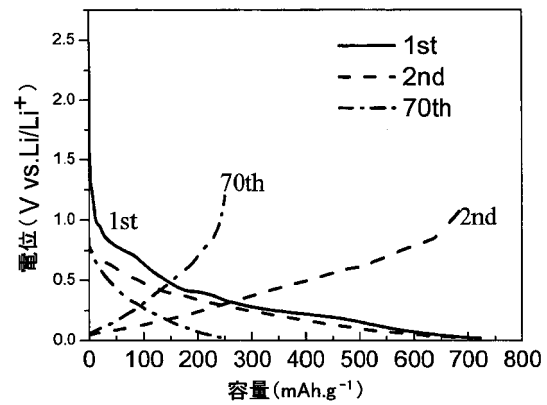
【図 18】



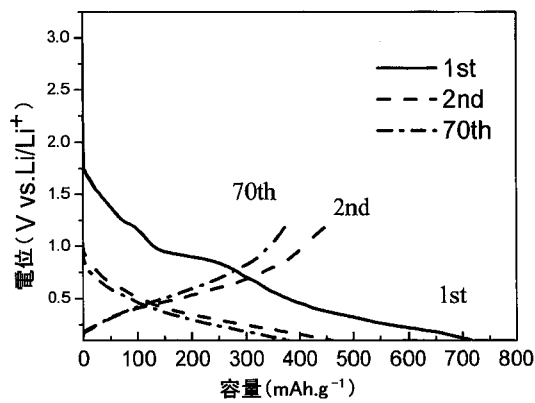
【図 17】



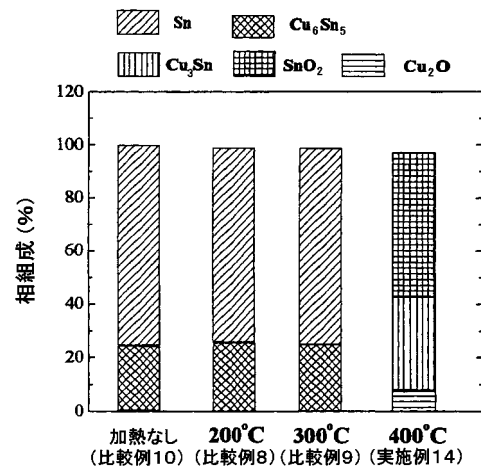
【図 19】



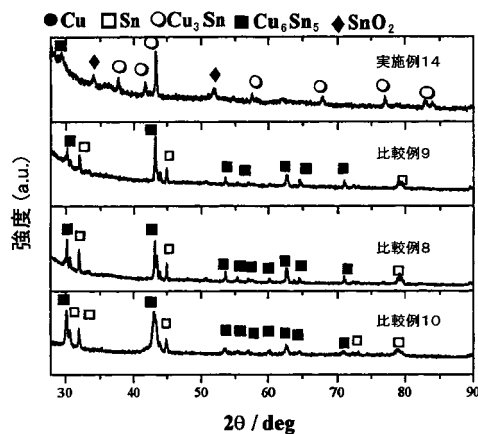
【図 20】



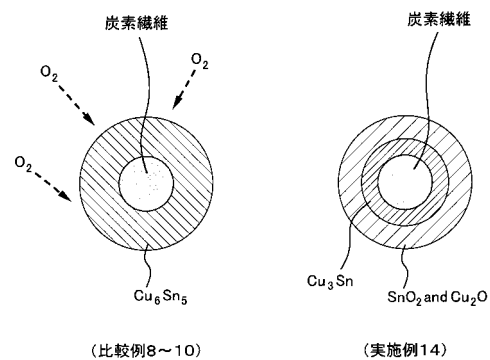
【図 22】



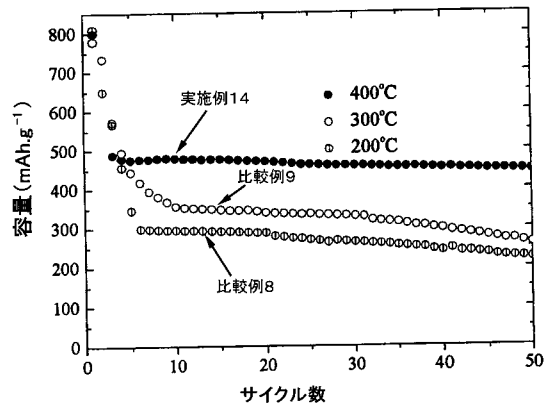
【図 21】



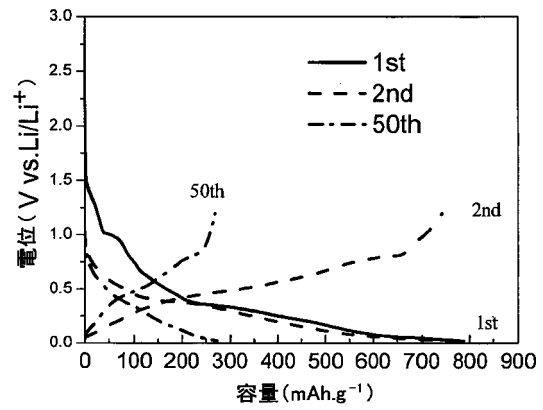
【図 23】



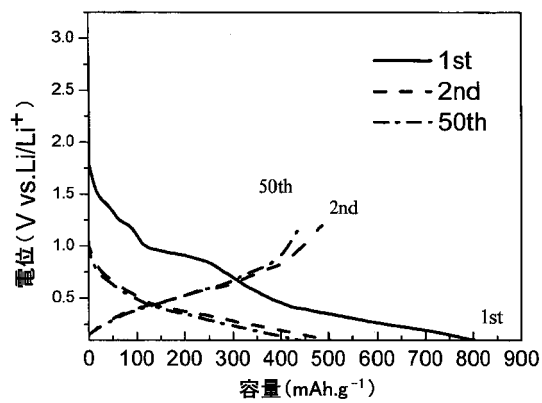
【図 2 4】



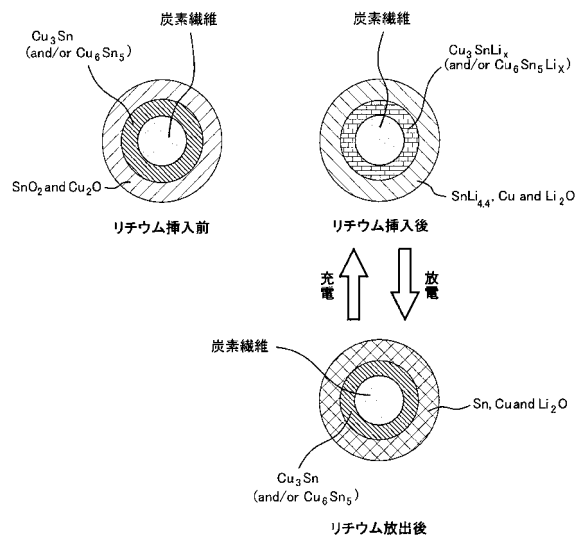
【図 2 5】



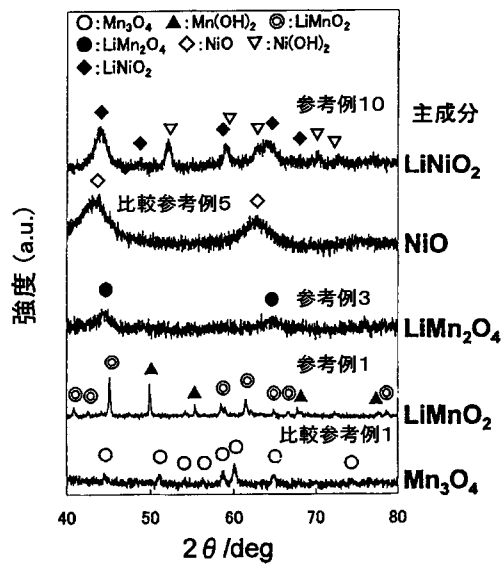
【図 2 6】



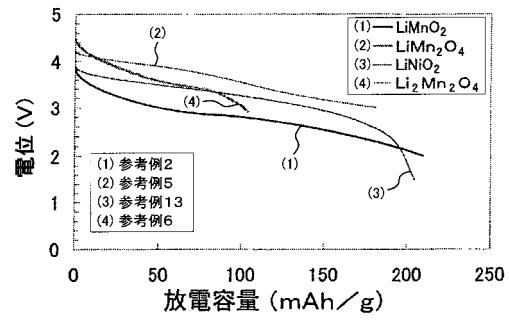
【図 2 7】



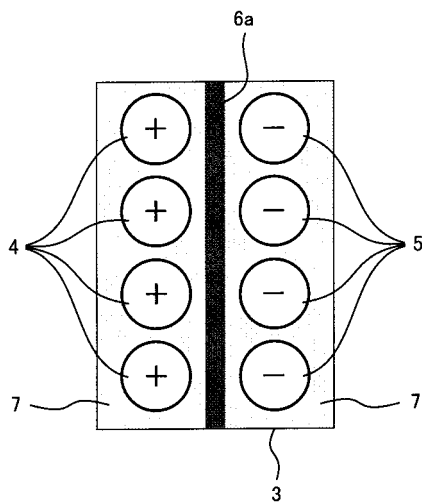
【図 28】



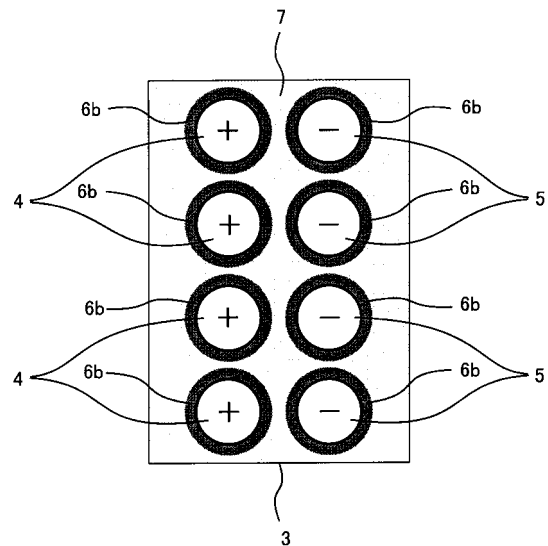
【図 31】



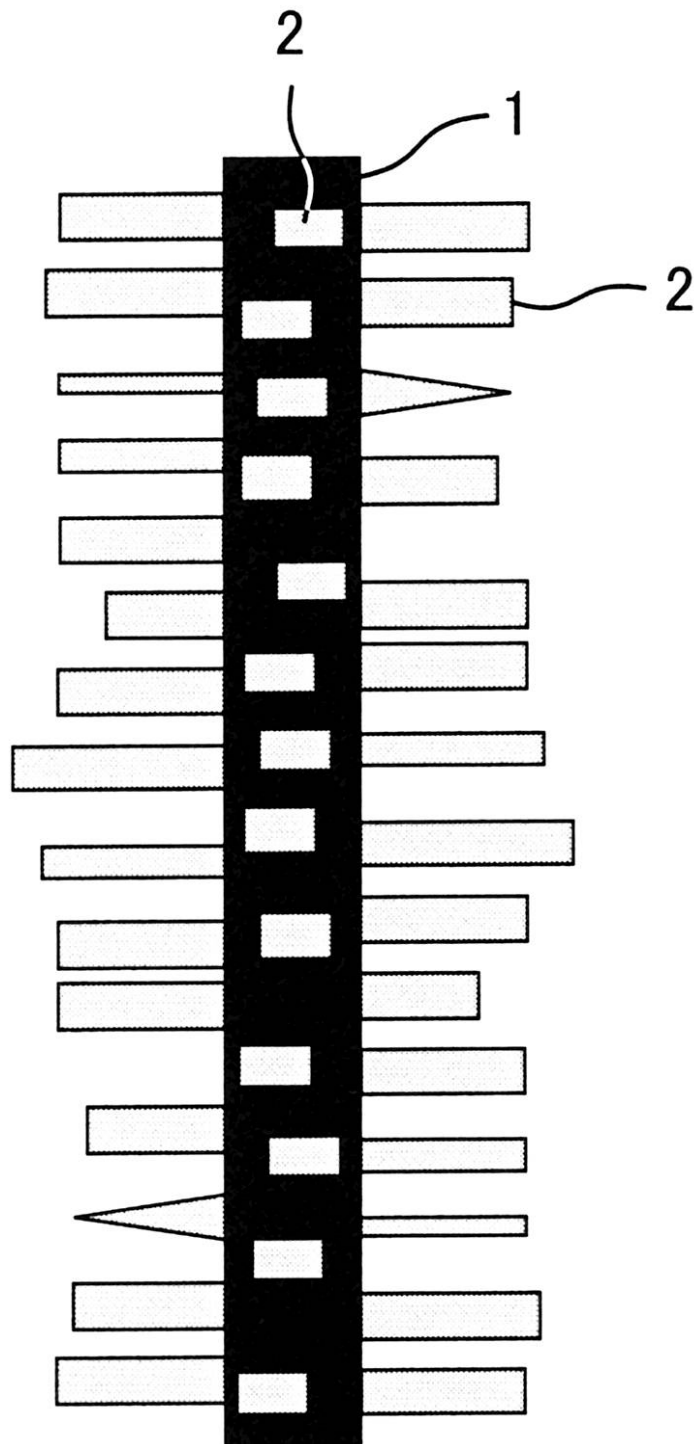
【図 32】



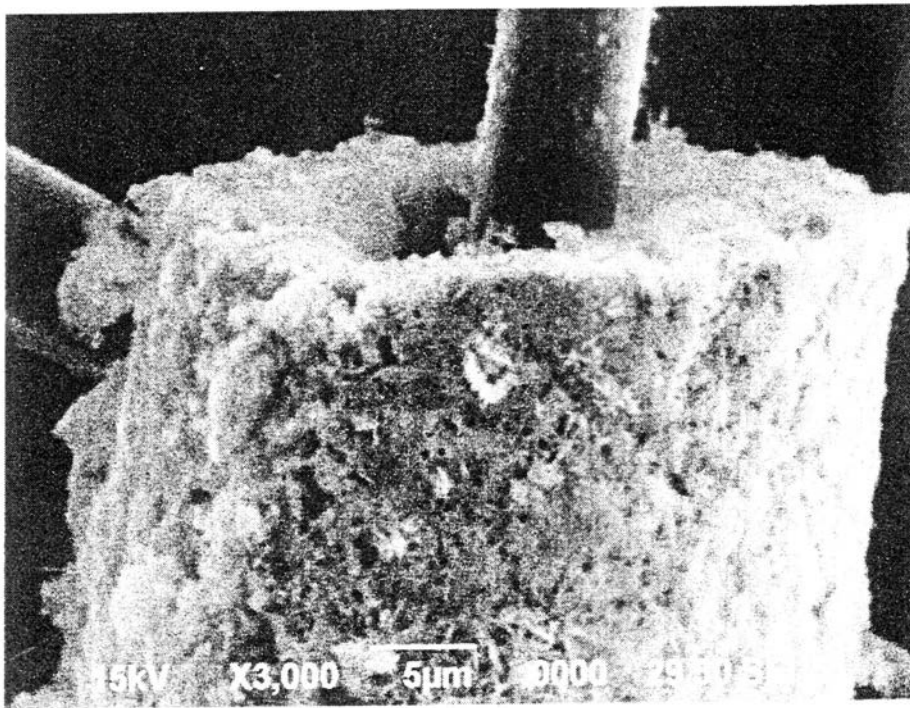
【図 33】



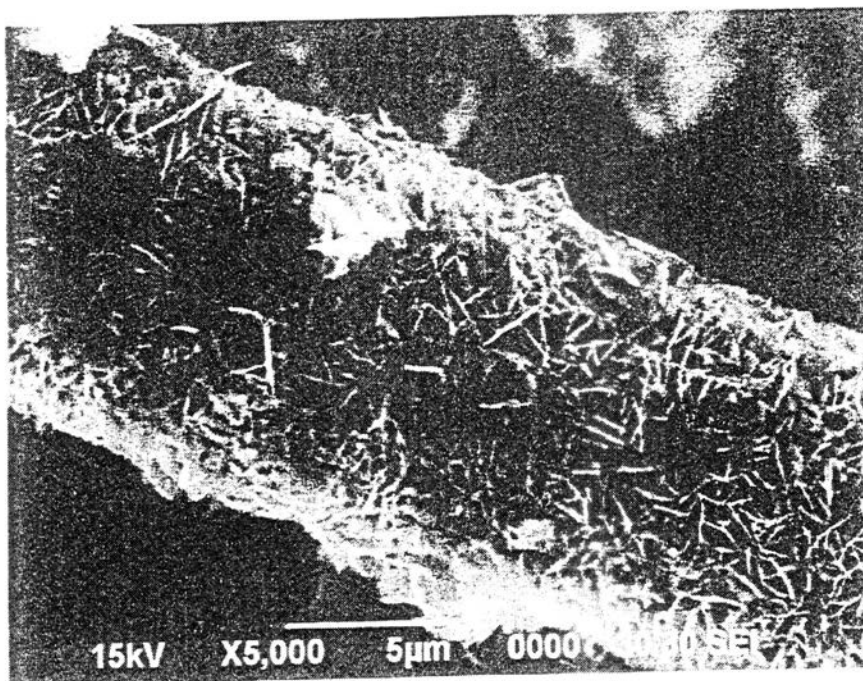
【図 1】



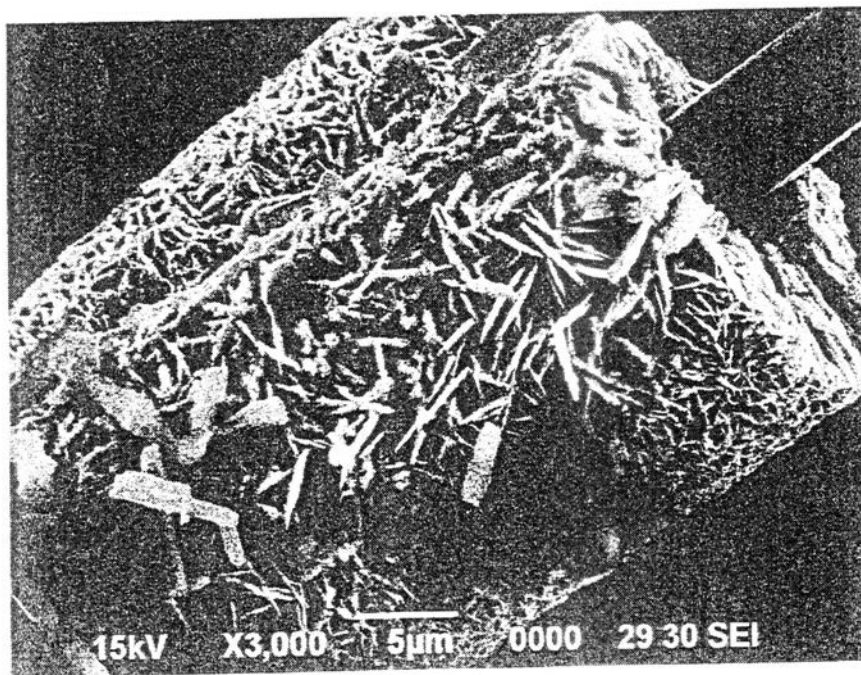
【図 2】



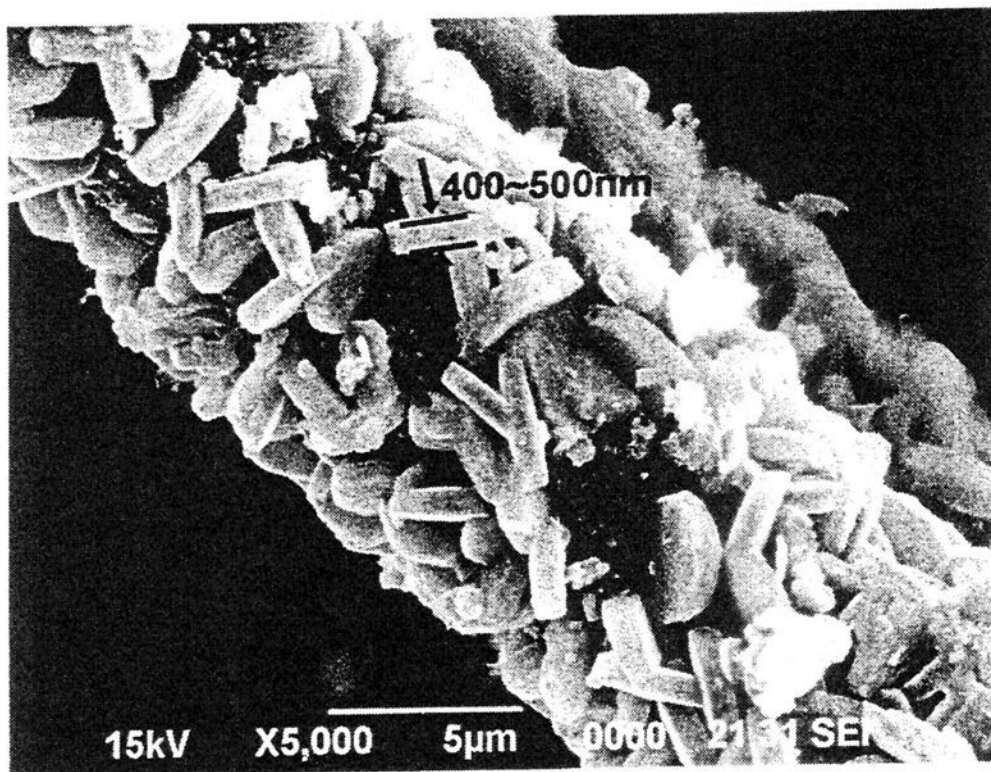
【図 7】



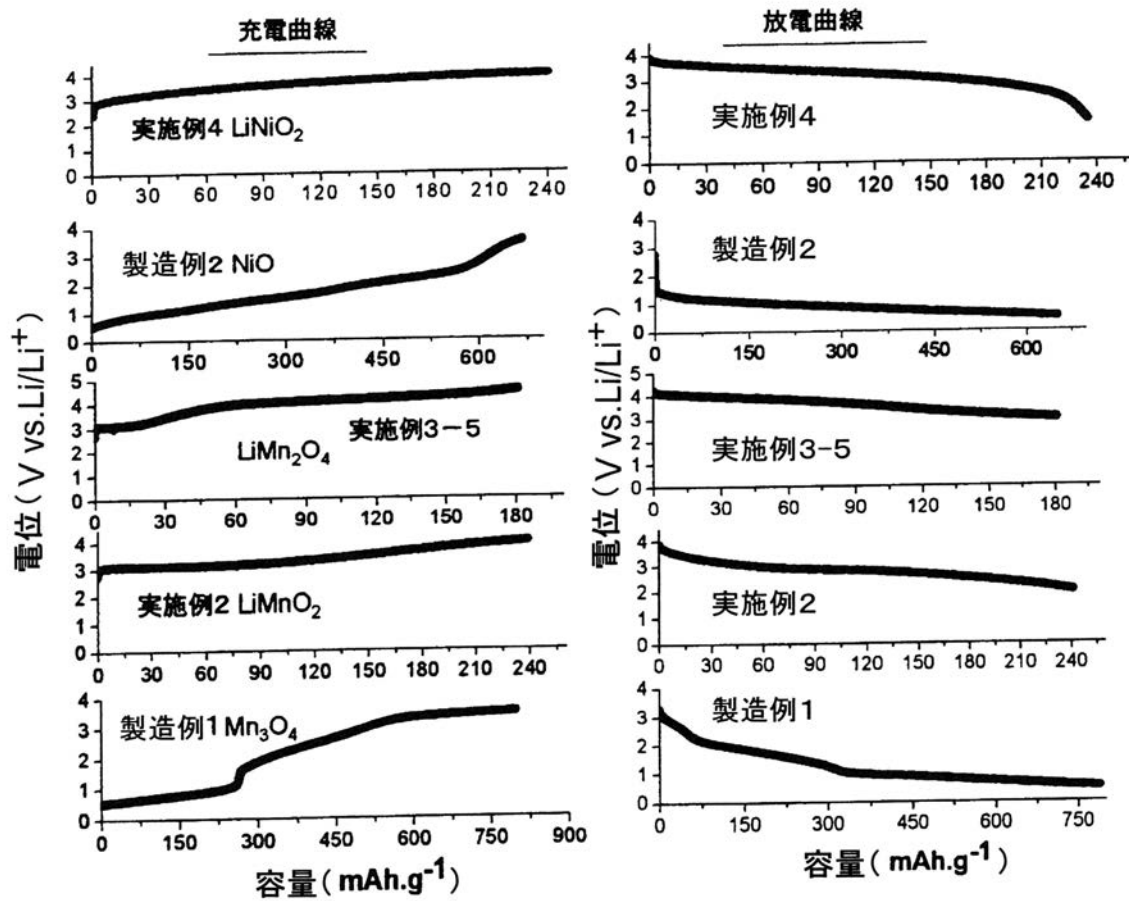
【図 8】



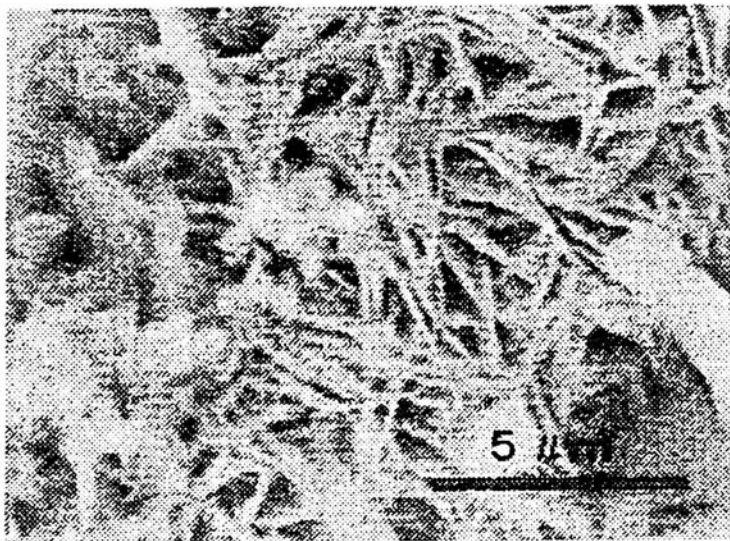
【図 9】



【図 10】



【図 29】



【図 30】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/1395 (2010.01)	H 0 1 M	4/1395
H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48
H 0 1 M	4/485 (2010.01)	H 0 1 M	4/485
H 0 1 M	4/50 (2010.01)	H 0 1 M	4/50
H 0 1 M	4/505 (2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/52 (2010.01)	H 0 1 M	4/52
H 0 1 M	4/525 (2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66 A
H 0 1 M	4/75 (2006.01)	H 0 1 M	4/75 Z
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/058 (2010.01)	H 0 1 M	10/058
C 2 5 D	9/08 (2006.01)	C 2 5 D	9/08
C 2 5 D	15/00 (2006.01)	C 2 5 D	15/00 D
C 2 5 D	7/00 (2006.01)	C 2 5 D	7/00 R
C 2 3 C	8/10 (2006.01)	C 2 3 C	8/10

- (72)発明者 姚 金翰
大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内
- (72)発明者 向井 孝志
大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内
- (72)発明者 高▲さき▼ 智昭
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内
- (72)発明者 堤 香津雄
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内
- (72)発明者 西村 和也
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内

審査官 赤樫 祐樹

- (56)参考文献 特開2003-317794 (JP, A)
特開2000-340227 (JP, A)
特開昭53-104826 (JP, A)
特開2007-042603 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/00- 4/62