

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 10 月 8 日(08.10.2009)

PCT

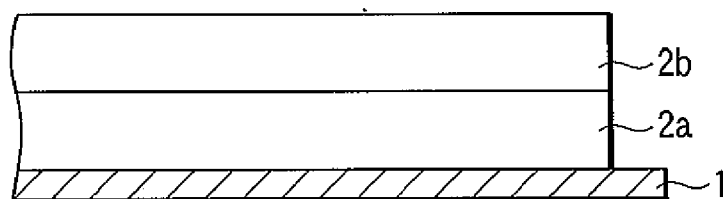
(10) 国際公開番号
WO 2009/123232 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056739
- (22) 国際出願日: 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-092539 2008 年 3 月 31 日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 智統 (SUZUKI, Tomonori) [JP/JP]. 阿部 英俊 (ABE, Hidetoshi) [JP/JP]. 脇坂 康尋 (WAKIZAKA, Yasuhiro) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE PLATE FOR A SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND SECONDARY BATTERY EQUIPPED WITH SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用正極板、その製造方法、及びそれを備える二次電池

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a positive plate for a secondary battery that has a collector and a cathode active substance layer. The cathode active substance layer is composed of multiple layers of coating films formed on the surface of said collector and obtained by application and drying of an aqueous paste, which is obtained by kneading and dispersing an iron lithium phosphate material having an olivine structure as the cathode active substance, an electroconductive agent, a water-soluble thickener, a binder, and water as the dispersion medium.

(57) 要約: 集電体と、正極活物質層とを具備し、前記正極活物質層は、該集電体の表面に形成された、正極活物質としてのオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒としての水を混練分散して得た水性ペーストを塗布及び乾燥して得た塗膜の複数層からなることを特徴とする二次電池用正極板。

WO 2009/123232 A1

明 細 書

二次電池用正極板、その製造方法、及びそれを備える二次電池
技術分野

[0001] この発明は、二次電池用正極板、その製造方法、及びそれを備える二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス分野の急速な進展により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これらの電子機器に使用される再充電可能な高エネルギー密度の二次電池の要求が強まっている。これらの電子機器に搭載される二次電池としては、ニカド電池、ニッケル-水素電池などがあげられるが、さらに高いエネルギー密度を有するものが要求されている。

[0003] 最近、このような状況の下で、金属リチウムやリチウム合金、或いは電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料、リチウム合金などを負極活物質として用いた負極と、リチウム含有複合酸化物、カルコゲン化合物などを正極活物質として用いた正極とを組合せたリチウム二次電池が研究・開発され、その一部が実用化されている。

[0004] この種の電池は電池電圧が高く、また従来の電池に比べて重量および体積当たりのエネルギー密度が大きいため、今後最も期待される二次電池と言われている。

[0005] この種の電池に用いられる正極活物質としては、主に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が用いられており、最近、電力貯蔵用途や電気自動車などの大容量の大型電池への適用も盛んに検討されている。こうした電池の大型化に伴い、安全性やコストの面から、正極活物質として、鉄系の材料であるリン酸鉄リチウムが注目されている。

[0006] 正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いた正極の製法は、リン酸鉄リチウムに導電剤、結着剤を加えてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)などの有機溶剤に分散してペーストとし、このペーストを主にアルミニウム箔に塗布して乾燥し、これをプレス加工および裁断して正極板とするのが一般的である。

[0007] しかしながら、このように有機系のペーストを用いると、有機溶剤のコストが高いこと

とともに、環境に配慮して乾燥時に有機溶媒を回収しなければならず、また可燃性であるために防爆などの配慮も必要となり、製造コストが高価になるといった問題があった。

[0008] これに対し、有機系のペーストに代え、水性ペーストを用いることが提案されている（例えば、特開2005－63825号公報参照）。この提案では有機溶剤を用いていないので、上記問題は解消される。

[0009] また、リチウム二次電池の正極の先行技術としては、異なる活物質を含む複数の活物質層の多層構造とする方法が提案されている（例えば、特開2007－26676号公報参照）。

[0010] しかしながら、本発明者らが鋭意検討したところ、特開2005－63825号公報に記載されているように、水性ペーストを比較的厚く塗布した場合、小さい面積に塗布する場合は問題はないが、大きな広い面積に塗布した場合は、水性ペーストを乾燥する際に結着剤や導電剤のマイグレーション（偏在化）が起こり、出来上がった正極板の多孔性と均一性が保てないと共に、乾燥後に塗膜層が集電体から剥離するといった問題が発生することが見出された。

[0011] また、特開2007－26676号公報に記載されているように、異なる活物質を含む複数の活物質層の多層構造とした場合も、異なる活物質層の積層であることと、厚みが厚くならざるを得ないことから、上記と同様に結着剤や導電剤のマイグレーションが起こり、多孔性と均一性が保てないことと共に、乾燥後に塗膜層が集電体から剥離するといった問題が発生することが見出された。

発明の開示

[0012] 本発明の目的は、乾燥時の結着剤や導電剤のマイグレーションを抑制して多孔性と均一性を確保し、乾燥時の応力による塗膜層のひび割れや剥離を生じることがなく、電極容量を増大することの可能な二次電池用正極板を提供することにある。

[0013] 本発明の他の目的は、乾燥時の結着剤や導電剤のマイグレーションを抑制して多孔性と均一性を確保し、乾燥時の応力による塗膜層のひび割れや剥離を生じることがなく、電極容量を増大することの可能な二次電池用正極板を製造する方法を提供することにある。

[0014] 本発明の更に他の目的は、上記正極板を具備する二次電池を提供することにある。

[0015] 本発明の第1の態様によると、集電体と、正極活物質層とを具備し、前記正極活物質層は、該集電体の表面に形成された、正極活物質としてのオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒としての水を混練分散して得た水性ペーストを塗布及び乾燥して得た塗膜の複数層からなることを特徴とする二次電池用正極板が提供される。

[0016] 本発明の第2の態様によると、集電体の表面に、正極活物質としてのオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒としての水を混練分散して得た水性ペーストを塗布及び乾燥する工程を複数回繰り返すことにより、複数層の塗膜からなる正極活物質層を形成することを特徴とする二次電池用正極板の製造方法が提供される。

[0017] 本発明の第3の態様によると、上述した正極板、負極板、及び非水電解液を具備することを特徴とする非水電解液二次電池が提供される。

[0018] 以上の本発明の第1～第3の態様において、前記リン酸鉄リチウム材料として、リン酸鉄リチウム又は $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、MはAl, Mg, Ti, Nb, Co, Ni, Mからなる群から選ばれた少なくとも一種で、 $0 < x < 0.3$ である。）で表されるリン酸鉄リチウム化合物を用いることが出来る。

[0019] この場合、前記リン酸鉄リチウム材料の一次粒子は、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有しているものであってもよい。また、前記リン酸鉄リチウム材料は、表面にカーボンコーティングされているか、又はカーボンとのコンポジットを形成するものであってもよい。

[0020] 前記塗膜の層数を、2～5層とすることが出来る。また、前記塗膜の一層の単位面積あたりの乾燥重量を、一層目から順に減少させることが出来る。更に、前記塗膜の一層目の単位面積あたりの乾燥重量を $2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ とし、二層目の単位面積あたりの乾燥重量を $1.2\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ とすることが出来る。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る正極板を示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示す正極板を備える二次電池を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の種々の実施形態について説明する。

[0023] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、正極活物質としてリン酸鉄リチウム化合物を用い、この活物質、導電剤、及び結着剤を含む塗膜を多層構造とすることにより、厚膜化及び大面積化が可能で、さらにレート特性に優れた正極板を得ることができることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

[0024] 即ち、本発明の二次電池用正極板は、正極活物質としてのリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒としての水を混練して得た水性ペーストを、集電体上に、複数回に分けて塗布及び乾燥してなることを特徴とする。

[0025] このように構成される本発明の二次電池用正極板によると、その製造プロセス中において、水性ペースト中の結着剤や導電剤のマイグレーションを防止して塗膜層の多孔性及び均一性を十分確保し、更に乾燥による塗膜層のひび割れや剥がれを生じることなく集電体の見かけ面積に対して塗布量を多くすることができ、それによって単位面積当たりの電極容量を増大することが可能である。また、水系ペーストを用いるために、正極板の製造時の乾燥工程で有機溶媒を排出せず、安全に製造作業を行うことができる。

[0026] 図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池用正極板を示す断面図である。この二次電池用正極板は、図1に示すように、集電体1の一方の表面上に、第1の正極活物質層2a及び第2の正極活物質層2bが、順次積層された構造を有する。

[0027] 図1に示すような二次電池用正極板は、まず、ひび割れや塗膜剥がれの発生しない量の水性ペーストを集電体1上に塗布し、乾燥させて、第1の正極活物質層2aを形成した後、再度、水性ペーストをその上に塗布乾燥することを繰り返して、第2の正極活物質層2bを形成することにより得られる。なお、図1では、正極活物質層が2層の場合を示したが、3層又はそれ以上でもよい。このような正極活物質層の多層構造は、集電体の見かけ面積当たりのペースト塗布量を多くして、電極容量を増大させるものである。

[0028] 本発明の二次電池用正極板では、正極活物質としてオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料を用いる。本発明においてオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料と

は、リン酸鉄リチウムに限らず、リン酸鉄リチウムの鉄の一部を他の金属で置換したリン酸鉄リチウム化合物を含む。そのようなリン酸鉄リチウム化合物としては、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、MはAl, Mg, Ti, Nb, Co, Ni, Mからなる群から選ばれた少なくとも一種で、 $0 < x < 0.3$ である。）で表されるものが好ましい。

- [0029] 正極活物質であるリン酸鉄リチウム材料は、一次粒子が好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下のものがよい。一次粒子が好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子とすることで、Liイオンのインターカレーションをし易くすることが出来るためである。
- [0030] また、良好な導電性を得るために、粒子表面へのカーボンコーティングが施されたリン酸鉄リチウム材料、もしくはカーボンとリン酸鉄リチウム材料とのコンポジットを用いるのが好ましい。カーボンコーティングは、リン酸鉄リチウム材料にカーボン源となるショ糖等を加えて加熱処理することで、材料粒子の表面にカーボンの薄い膜を形成することにより行うことが出来る。
- [0031] 水性ペーストに含まれる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、炭素繊維、グラファイトなどの導電性カーボンや、導電性ポリマー、金属粉末などが挙げられるが、導電性カーボンが特に好ましい。これら導電剤は、正極活物質100重量部に対して、20重量部以下で使用する事が好ましい。より好ましい使用量は、10重量部以下、1重量部以上である。
- [0032] 水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサ이드などが挙げられる。これら水溶性増粘剤は、正極活物質100重量部に対して、0.1～4.0重量部以下で使用する事が好ましい。より好ましい使用量は、0.5～3.0重量部である。水溶性増粘剤の量が、4.0重量部を超えると、得られる二次電池の電池抵抗が増大してレート特性が低下し、逆に0.1重量部未満であると、水性ペーストが凝集してしまう。水溶性増粘剤は水溶液の状態で用いてもよく、その際は0.5～3重量%の濃度の水溶液にして用いることが好ましい。
- [0033] また、結着剤としては、例えばフッ素系結着剤やアクリルゴム、変性アクリルゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリル系重合体、ビニル系重合体の単独或いはこれらの

二種以上の混合物を用いることができる。耐酸化性、少量で十分な密着性、極板に柔軟性が得られるため、アクリル系重合体を用いることがより好ましい。結着剤の配合割合は、正極活物質100重量部に対して、1重量部以上、10重量部以下とすることが好ましく、2重量部以上、7重量部以下とすることがより好ましい。アクリル系重合体とは、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを重合してなる単量体単位を含む重合体である。アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを重合してなる単量体単位の割合は、通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。アクリル系重合体としては、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの単独重合体、これと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。

[0034] 本発明では、分散媒として水を用いるが、水の他に、活物質層の乾燥性や集電体との濡れ性を改良する目的で、アルコール系溶剤、アミン系溶剤、カルボン酸系溶剤、ケトン系溶剤などの水溶性溶剤を含んでいてもよい。

[0035] 本発明では、水性ペーストに、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒の他に、塗工性やレベリング性を改良する目的で、界面活性剤、水溶性オリゴマーなどのレベリング剤を含んでいてもよい。

[0036] 水性ペーストを得るための分散媒への各種成分の分散は、プラネタリーミキサー、ディスパーミキサー、ビーズミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー、ヘンシルミキサーなどの公知の分散機を用いて行うことができる。

[0037] 分散法としては、1 μ m以下のリン酸鉄リチウム材料を好適に用いるため、ビーズミル、サンドミル等小粒径の分散メディアを用いることが出来るメディア分散法がより好ましい。このようにして作製されたペーストは、塗布乾燥して成形された塗膜に好適な多孔性を維持できる。

[0038] このようにして調製された正極活物質を含む塗工用水性ペーストは、金属箔からなる集電体上に塗工される。集電体としては、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属箔が用いられ、中でも正極用集電体にはアルミニウムが好ましい。

[0039] 水性ペーストの集電体金属箔への塗工は、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアーナイフコート

、コンマートコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコートなどから選択した公知の塗工方法を用いることができる。

[0040] 本発明においては、乾燥重量で $2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $3\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲となるように、一層目の水性ペーストを均一に塗布する。一層目の水性ペーストを塗布後に分散媒除去のために乾燥し、一層目に重ねるようにして同じようにして二層目の水性ペーストを均一に塗布して分散媒除去のために乾燥する。本発明において、一層目、二層目は、集電体側から数えるものとする。

[0041] 乾燥方法としては特に限定されるものではないが、例えば、温風、熱風による乾燥、真空乾燥、遠赤外線ヒーターなどを用いることができる。乾燥温度は、 $30\sim 130^\circ\text{C}$ 程度の範囲で行うことができ、例えば、 100°C の温風乾燥機内で1時間放置した後の重量変化が0.1重量%以下になった時点で乾燥終了とすることが好ましい。その後、これを平板プレスもしくはロールプレスでプレスすることが好ましい。

[0042] なお、二層目の塗布量は一層目の塗布量より少なくすることが好ましく、例えば一層目の塗布量に対し60～80重量%程度(一層目の塗布量が乾燥重量で $2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ であれば、二層目の塗布量は乾燥重量で $1.2\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ となる。)とすることが好ましい。一層目の塗布量より二層目の塗布量が多い場合は、二層目の乾燥時に塗膜の収縮により一層目の塗膜が剥離する恐れがあるためである。三層目を塗布する場合は、三層目の塗布量は二層目よりもさらに塗布量を少なくすることが好ましい。なお、下層よりも上層の塗布量が多くなってしまうと、上層の乾燥時の塗膜の収縮により、すでに塗布されている下層の塗膜が剥離する現象が起りやすいため、好ましくない。

[0043] 正極活物質層を構成する塗膜の層数は、特に制限されないが、ハイレート特性が得られやすい点で、二層以上五層以下であることが好ましく、二層以上三層以下であることがより好ましい。

[0044] 負極には、活物質としてリチウムをドーブ、脱ドーブできるものを使用することが出来る。例えば、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコックス、石油コークスなどのコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物異物焼結体(フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼結して炭素化したもの。)、炭素繊維、活性

炭などの炭素繊維、或いは金属リチウム、リチウム合金やSn系化合物などの合金系材料、その他ポリアセチレン、ポリビニール等のポリマーも使用することが出来る。

[0045] これらの負極活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を分散媒に混練分散させて得られる負極ペーストを集電体に塗布し、乾燥・圧延して負極板を作製することが出来る。負極用集電体としては、例えば銅、ニッケル、ステンレスなどを用いることが出来るが、銅箔が好ましい。

[0046] 本発明の非水電解液二次電池は、上述した正極板、負極板、及び非水電解液を具備することを特徴とする。

[0047] 電解液は、特に制限されないが、非水電解液が好ましい。

[0048] 非水電解液は、従来から一般的にリチウム二次電池に使用されているものを制限なく使用することが出来る。そのようなものとして、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、 LiBOB 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 等の有機リチウム塩の少なくとも一種を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2メチルー γ -ブチロラクトン、アセチルー γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等の環状エーテル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マーロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等の鎖状エステル類から選択した少なくとも一種の溶媒に溶解したものがあげられる。特に、 LiBF_4 、 LiPF_6 または LiBOB 、或いはこれらの混合物を上記の少なくとも一種以上の有機溶媒に溶解したものが好ましい。

[0049] また、セパレータは、上記の電解液成分に不溶であれば特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系の微多孔性フィルムの単層体、或い

は多層体を用いることが出来、特に多層体が好ましい。

[0050] 上記した本発明の正極板を用い、これに非水電解液用の公知の負極板、非水電解液、セパレータなどを組合せることで、非水電解液二次電池を製作することが出来る。電池の形状は特に限定されるものではなく、コイン型、ボタン型、ラミネート型、円筒型、角型、扁平型など何でもよい。

[0051] 図2は、本発明の正極板を用いたコイン型非水電解液二次電池の一例を示す断面図である。図1に示すように、このコイン型二次電池は、電池ケース11内に、正極板12及び負極板13を間にセパレータ14を挟んで収容し、非水電解液を注入し、封口板15により封口した構造を有する。

[0052] (実施例1)

リン酸鉄リチウムを次のようにして得た。リン酸リチウム486gと、2価の鉄化合物として2価の塩化鉄4水和物795gを、耐圧容器(オートクレーブ)中に蒸留水2000mlとともに入れ、アルゴンガス置換した後に密閉した。この耐圧容器を180℃のオイルバス中で48時間加熱し、内容物を反応させた。その後、これを室温まで冷却した後、内容物を取り出し、100℃で乾燥させて、粉末試料を得た。

[0053] 得られた粉末をX線回折により分析したところ、X線回折パターンによりオリビン構造を有するリン酸鉄リチウムであることが確認された。また、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、無作為に選んだリン酸鉄リチウムの一次粒子100個の径を測定した結果、20nmから200nmの範囲にあることが確認された。

[0054] 次に、得られたリン酸鉄リチウム10gと炭素源としてショ糖を主成分として転化糖が添加された市販の砂糖1gとを混合した。この混合物に蒸留水を10ml投入してよく混練した後、100℃で2時間乾燥し、それぞれの粉末を磁性ルツボに入れ、真空ガス置換炉に投入した。

[0055] 窒素ガスで十分に置換した後、真空状態にして300℃で2時間、仮焼成した後、600℃で3時間の焼結処理を実施した。

[0056] その後、これを室温まで放冷してルツボから取り出して中の試料を採取した。試料は塊状であり、これを十分に粉砕し、カーボンコーティングされたリン酸鉄リチウムを作製した。このカーボンコーティングされたリン酸鉄リチウムのカーボン含有量を熱重

量分析により測定したところ、1.5%であった。

[0057] このカーボンコーティングされたリン酸鉄リチウム100重量部と、導電剤カーボンとしてアセチレンブラック10重量部とを密閉容器の中で乾式混合して混合粉体を調製した。この混合粉体に、水溶性増粘剤として、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液100重量部を加え、これをプラネタリーミキサーで十分に混合し、プレミックスペーストを調製した。得られたプレミックスペーストを直径1mm ϕ のジルコニアビーズを用いたビーズミルで分散処理を行った後、水分散バインダーを固形分で3重量部となるように添加して十分に混合し、ペーストを作成した。

[0058] 水分散バインダーとしては、アクリル系重合体(固形分濃度40重量%)を用いた。

[0059] このペーストをフィルムアプリータで無垢のアルミニウム箔集電体上に厚み80 μ mとなるように塗布して、これを温風乾燥機内で十分に乾燥した。乾燥は50°C雰囲気下の温風乾燥機内において、10分間行った。一層目の乾燥重量は5mg/cm²であった。

[0060] 乾燥極板を取り出し、10cm角に切り出し、重量測定後、100°Cの温風乾燥機内で、1時間放置した後の重量を測定し、ほとんど減量がないことから、50°Cで10分間の乾燥で十分に乾燥されていることを確認した。

[0061] 続いて、その上に二層目を一層目と同じ活物質を用いて同様に混合した同じペーストを塗布してこれを一層目と同様に50°Cの雰囲気下の温風乾燥機内で10分間乾燥し、乾燥後の塗膜総重量が10mg/cm²となるようにして正極板を作製した。

[0062] このようにして作製した正極板の切断し、その断面をSEMで断面観察を行ったところ、一層目と二層目の境界は殆ど確認されず、一層目とアルミニウム集電体の界面に剥離はなく、塗膜を多層化しても良好な密着性が保持されていることが確認された。

[0063] (実施例2)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて一層目の乾燥重量が6mg/cm²となるように塗布及び乾燥し、続いてその上に二層目として一層目と同じペーストを塗布して、これを温風乾燥機内で十分に乾燥し、乾燥後の塗膜総重量が11mg/cm²となるようにして正極板を作製した。

[0064] (実施例3)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて一層目の乾燥重量が $7\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布及び乾燥し、続いてその上に二層目として一層目と同じペーストを塗布して、これを温風乾燥機内で十分に乾燥し、乾燥後の塗膜総重量が $12\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにして正極板を作製した。

[0065] (比較例1)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて、実施例1と同じようにしてフィルムアプリケーターで一度に乾燥重量が $5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後これを温風乾燥機内で十分に乾燥し正極板を作製した。

[0066] (比較例2)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて、実施例1と同じようにしてフィルムアプリケーターで一度に乾燥重量が $6\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後これを温風乾燥機内で十分に乾燥し正極板を作製した。

[0067] (比較例3)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて、実施例1と同じようにしてフィルムアプリケーターで一度に乾燥重量が $7\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後これを温風乾燥機内で十分に乾燥し正極板を作製した。

[0068] (比較例4)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて、実施例1と同じようにしてフィルムアプリケーターで一度に乾燥重量が $8\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後これを温風乾燥機内で十分に乾燥し正極板を作製した。

[0069] (比較例5)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて、実施例1と同じようにしてフィルムアプリケーターで一度に乾燥重量が $9\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後これを温風乾燥機内で十分に乾燥し正極板を作製した。

[0070] (比較例6)

実施例1と同じ水系ペーストを用いて、実施例1と同じようにしてフィルムアプリケーターで一度に乾燥重量が $10\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後これを温風乾燥機

内で十分に乾燥し正極板を作製した。

[0071] (従来例1)

カーボン被覆リン酸鉄リチウム100重量部と、導電剤としてアセチレンブラック10重量部とを秤量し、これらを密閉容器の中で乾式混合して粉体を調整した。この粉体に固形分量が7重量部となるように結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF #7208)と、分散媒である有機溶剤N-メチル-2-ピロリドンを混合してプラネタリーミキサーでプレミックスペーストを作製した。このペーストを乾燥重量が $10\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにフィルムアプリケータで塗布し乾燥して電極板を作製した。以上の実施例および比較例の電極を $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ に裁断し、その圧延前と圧延後の電極表面を目視で観察した。その結果を下記表1に示す。

[表1]

表 1

	ペースト	層構成	乾燥重量 (mg/cm^2)	塗膜のひび割れ、剥がれの有無	
				圧延前(ひび割れ)	圧延後(剥がれ)
実施例 1	水性	二層	一層目 : 5	無し	無し
			二層目 : 5		
実施例 2	水性	二層	一層目 : 6	無し	無し
			二層目 : 5		
実施例 3	水性	二層	一層目 : 7	無し	無し
			二層目 : 5		
比較例 1	水性	一層	5	無し	無し
比較例 2	水性	一層	6	有り (塗膜表面)	無し
比較例 3	水性	一層	7	有り (塗膜表面)	無し
比較例 4	水性	一層	8	有り (集電体露出)	無し
比較例 5	水性	一層	9	有り (集電体露出)	有り (一部)
比較例 6	水性	一層	10	有り (集電体露出)	有り (全体的に)
従来例 1	有機系	一層	10	無し	無し

[0072] 上記表1から明らかなように、実施例1～3はいずれも圧延前は電極表面の塗膜にひび割れがなく、また圧延後も塗膜の剥がれは無かった。これに対して、比較例2ないし4はいずれも、圧延後に塗膜が剥がれることはなかったが、圧延前にひび割れが認められた。比較例2ないし4よりも厚く塗布した比較例5と6は、圧延前にひび割れ

が認められたためでなく、圧延後に塗膜が剥がれる現象が起こった。なお、比較例1は、塗膜の膜厚が薄いため圧延前の塗膜のひび割れがなく、圧延後の剥がれもなかったが、塗膜は単層であり、塗布量が少ないため、実施例1～3に比べ、大きな電極容量を得ることは出来なかった。

[0073] 従来例1は圧延前の塗膜のひび割れも、圧延後の塗膜の剥がれもないが、これは有機溶剤を用いてペーストを作製するもので、有機溶剤のコストに加えて、環境に配慮して乾燥時に溶剤の回収や、防爆設備など従来の問題を多く抱えているものである。

[0074] 圧延により塗膜の剥がれの起きなかった実施例1ないし3、比較例1ないし4の電極板を14mm ϕ に打ち抜いて試験極板を形成した。負極として15mm ϕ に打ち抜いた金属Liを用い、セパレータとしてポリエチレン製の微多孔膜を用い、電解液としてエチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を重量比で3:7の割で混合した混合溶媒に1モルの六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解させたものを用いて、図2に示すようなコイン型電池を製作し、その電気特性試験を実施した。従来例についても同じようにして試験した。

[0075] 試験は、充電電流0.1CAの電流値で試験極の電位がLiの平衡電位に対して4.2Vになるまで充電し、10分間の休止の後0.1CAの放電電流で2.0Vになるまで放電した。この活性化充放電を3サイクル行った後、放電特性評価を行った。レート特性評価は、充電を0.5CA、CC-CV法で4.2Vで3時間保持した後、放電電流を0.2CA、0.5CA、1.0CA、2.0CA、5.0CAと変化させて、放電特性を評価した。この結果を下記表2に示した。

[表2]

表 2

	0.2CA	0.5CA	1.0CA	2.0CA	5.0CA
実施例 1	1.33	1.30	1.27	1.23	1.03
実施例 2	1.44	1.42	1.39	1.34	1.12
実施例 3	1.56	1.54	1.51	1.46	1.21
比較例 1	0.66	0.65	0.64	0.63	0.54
比較例 2	0.79	0.78	0.77	0.75	0.64
比較例 3	0.92	0.91	0.89	0.87	0.74
比較例 4	1.05	1.04	0.99	0.89	0.48
比較例 5	塗膜剥がれのため電池特性試験実施不可				
比較例 6	塗膜剥がれのため電池特性試験実施不可				
従来例 1	1.27	1.24	1.20	1.15	0.93

[0076] 上記表2から明らかなように、実施例1ないし3は、活物質層の多層化により集電体の見かけ面積に対してペーストの塗布量を多くすることができ、単位面積あたりの充電容量を増大させることが出来る。この結果は、極板の多孔性が維持されることによるものと考えられる。これに対して、比較例1ないし4は塗布量が少なく大きな容量が得られない。更に、比較例4は、0.2CA時の放電容量と5.0CA時の放電容量との差が大きく、高率放電特性が低下している。比較例5、6は厚く塗布した為塗膜が剥がれ試験に供することが出来なかった。従来例1は放電特性は良好であったが、上記したように有機溶剤を用いているので、コスト、乾燥時の溶剤回収、防爆設備などで問題を多く抱えているものである。

[0077] なお、正極活物質として、鉄の一部を他の金属で置換した $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、MはAl, Mg, Ti, Nb, Co, Ni, Mnのうち少なくとも一種以上で、 $0 < x < 0.3$ である。）で表されるリン酸鉄リチウム材料を用いた場合にも同様の効果がある。

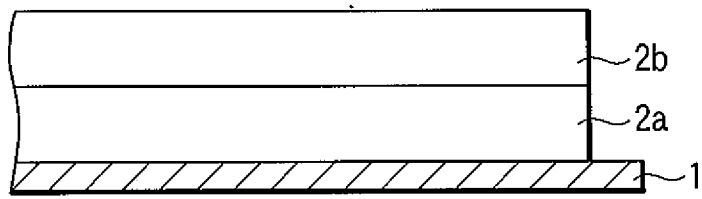
請求の範囲

- [1] 集電体と、正極活物質層とを具備し、
前記正極活物質層は、該集電体の表面に形成された、正極活物質としてのオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒としての水を混練分散して得た水性ペーストを塗布及び乾燥して得た塗膜の複数層からなることを特徴とする二次電池用正極板。
- [2] 前記リン酸鉄リチウム材料は、リン酸鉄リチウム又は $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、MはAl, Mg, Ti, Nb, Co, Ni, Mからなる群から選ばれた少なくとも一種で、 $0 < X < 0.3$ である。）で表されるリン酸鉄リチウム化合物であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用正極板。
- [3] 前記リン酸鉄リチウム材料の一次粒子は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径を有しているものである請求項1に記載の二次電池用正極板。
- [4] 前記リン酸鉄リチウム材料は、表面にカーボンコーティングされているか、又はカーボンとのコンポジットを形成されているものである請求項1に記載の二次電池用正極板。
- [5] 前記塗膜の層数は、2～5層であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用正極板。
- [6] 前記塗膜の一層の単位面積あたりの乾燥重量は、一層目から順に減少することを特徴とする請求項1に記載の二次電池用正極板。
- [7] 前記塗膜の一層目の単位面積あたりの乾燥重量は $2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、二層目の単位面積あたりの乾燥重量は $1.2\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項6に記載の二次電池用正極板。
- [8] 集電体の表面に、正極活物質としてのオリビン構造を有するリン酸鉄リチウム材料、導電剤、水溶性増粘剤、結着剤、及び分散媒としての水を混練分散して得た水性ペーストを塗布及び乾燥する工程を複数回繰り返すことにより、複数層の塗膜からなる正極活物質層を形成することを特徴とする二次電池用正極板の製造方法。
- [9] 前記リン酸鉄リチウム材料は、リン酸鉄リチウム又は $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （但し、MはAl, Mg, Ti, Nb, Co, Ni, Mからなる群から選ばれた少なくとも一種で、 $0 < X < 0.3$ で

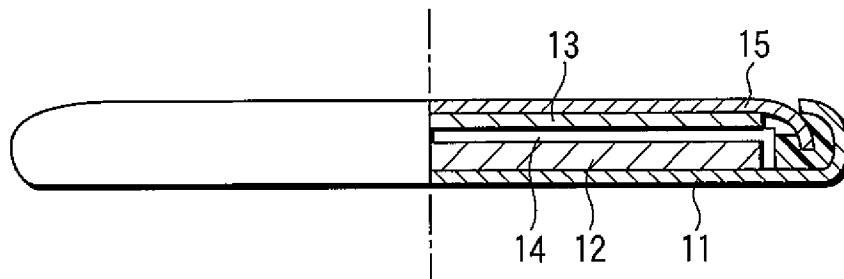
ある。)で表されるリン酸鉄リチウム化合物であることを特徴とする請求項8に記載の二次電池用正極板の製造方法。

- [10] 前記リン酸鉄リチウム材料の一次粒子は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径を有しているものである請求項8に記載の二次電池用正極板の製造方法。
- [11] 前記リン酸鉄リチウム材料は、表面にカーボンコーティングされているか、又はカーボンとのコンポジットを形成されているものである請求項8に記載の二次電池用正極板の製造方法。
- [12] 前記水性ペーストを塗布及び乾燥する工程を2～5回繰り返すことにより、2～5層の塗膜からなる正極活物質層を形成することを特徴とする請求項8に記載の二次電池用正極板の製造方法。
- [13] 前記塗膜の一層の単位面積あたりの乾燥重量は、一層目から順に減少することを特徴とする請求項8に記載の二次電池用正極板の製造方法。
- [14] 前記塗膜の一層目の単位面積あたりの乾燥重量は $2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、二層目の単位面積あたりの乾燥重量は $1.2\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池用正極板の製造方法。
- [15] 請求項1に記載の正極板、負極板、及び非水電解液を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

[[図1]]



[[図2]]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/02, H01M4/04, H01M4/36, H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-134777 A (Elexcel Corporation Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), Claims; Par. No. [0009]; examples & US 2006/0222952 A1 & EP 1655798 A1 & CA 2525988 A & CN 1819307 A & CA 2525988 A1	1-15
A	JP 10-270023 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 09 October, 1998 (09.10.98), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-15
A	JP 2008-28028 A (Mitsubishi Electric Corp.), 07 February, 2008 (07.02.08), Par. No. [0011] (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2009 (26.06.09)

Date of mailing of the international search report
07 July, 2009 (07.07.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-265698 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 October, 2007 (11.10.07), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 9-134718 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20.05.97), Claims; Par. Nos. [0003] to [0005], [0009] to [0016] & US 6045947 A & EP 776056 A1 & DE 69635947 D & DE 69635947 T & AU 7171896 A & SG 44060 A & CA 2190051 A & CA 2190051 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/02, H01M4/04, H01M4/36, H01M4/58, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-134777 A (エレクトセル株式会社) 2006.05.25, 特許請求の範囲, [0009], 実施例 & US 2006/0222952 A1 & EP 1655798 A1 & CA 2525988 A & CN 1819307 A & CA 2525988 A1	1-15
A	JP 10-270023 A (日本電池株式会社) 1998.10.09, 特許請求の範囲, [0008] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-28028 A (三菱電機株式会社) 2008.02.07, [0011] (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.06.2009

国際調査報告の発送日

07.07.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3839

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-265698 A (三洋電機株式会社) 2007. 10. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 9-134718 A (大日本印刷株式会社) 1997. 05. 20, 特許請求の範囲, [0003]-[0005], [0009]-[0016] & US 6045947 A & EP 776056 A1 & DE 69635947 D & DE 69635947 T & AU 7171896 A & SG 44060 A & CA 2190051 A & CA 2190051 A1	1-15