



(43) 国際公開日
2007 年 12 月 21 日 (21.12.2007)

PCT

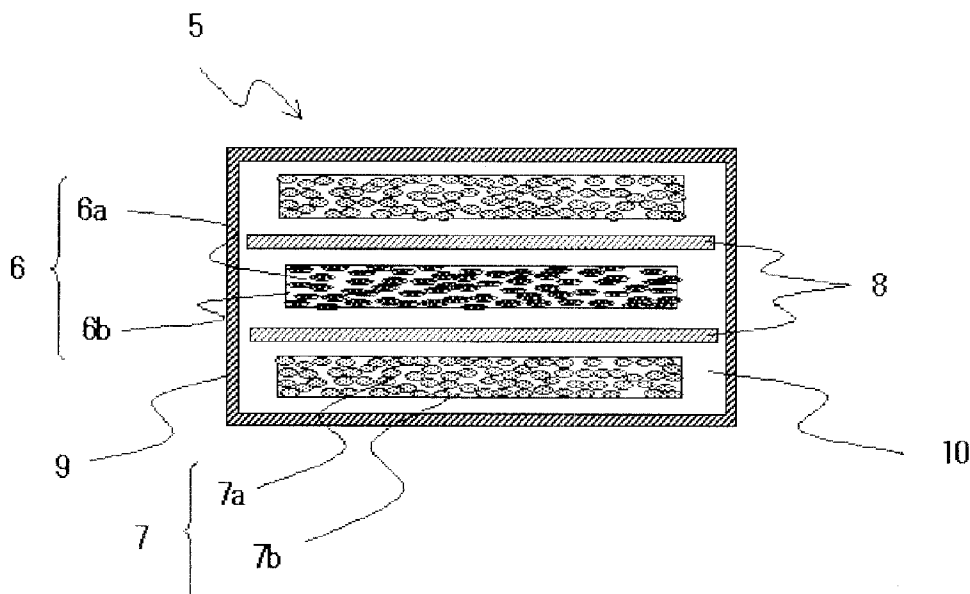
(10) 国際公開番号
WO 2007/145015 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057906
- (22) 国際出願日: 2007 年 4 月 10 日 (10.04.2007)
- (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2006-167951 2006 年 6 月 16 日 (16.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大平 耕司
- (74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1 - 3 南森町パークビル 野河特許事務所 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, 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, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY UTILIZING THE POSITIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 正極、その製造方法及びその正極を用いたリチウム二次電池



(57) Abstract: A positive electrode for lithium secondary battery, comprising a positive electrode active material, conductive material and current collector bound together by carbon, wherein the carbon exhibits a graphitization degree expressed by a peak intensity ratio (in argon laser Raman spectrum, ratio of peak intensity at 1360 cm^{-1} to peak intensity at 1580 cm^{-1}) of 1.0 or below.

[続葉有]

WO 2007/145015 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 正極活物質と導電材と集電体とが炭素によって結着され、前記炭素は、1.0以下のピーク強度比（アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比）で表される黒鉛化度を有するリチウム二次電池用の正極。

明 細 書

正極、その製造方法及びその正極を用いたリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極、その製造方法及びその正極を用いたリチウム二次電池に関する。更に詳しくは、サイクル特性に優れた大容量のリチウム二次電池用の正極、その製造方法及びその正極を用いたリチウム二次電池に関する。本発明のリチウム二次電池は、電力貯蔵用の非水電解質二次電池に好適に使用できる。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、ニッケル－カドミウム電池やニッケル水素電池よりも出力電圧が高く、高エネルギー密度である。そのために、リチウム二次電池は、二次電池の中で主力になりつつある。特にポータブル機器用の電源として、リチウム二次電池が広く利用されている。一般に、リチウム二次電池は、正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) と、負極活物質としての黒鉛のような炭素材料とを有している。また、リチウム二次電池は、エチレンカーボネート (EC) やジエチルカーボネート (DEC) 等の有機溶媒に、ホウフッ化リチウム (LiBF_4) や六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させた非水電解質を有している。

[0003] 近年では、エネルギー密度をより高めるために、正極活物質として、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) や、その固溶体 ($\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$) や、スピネル型構造を有するマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) や、資源的に豊富なリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を用いたリチウム二次電池も注目されている。

[0004] 一方で、リチウム電池電極貯蔵技術研究組合発行の平成13年度業務委託報告書 (新型電池電力貯蔵システム開発・分散型電力貯蔵技術開発) (非特許文献1) にあるように、ポータブル機器用の電源としてだけでなく、定置型の電力貯蔵用のデバイスや電気自動車用の電力貯蔵用のデバイスとしてもリチウム二次電池は注目されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のような電力貯蔵用のデバイスとしてリチウム二次電池を使用する場合、以下の二つの課題がある。

第一の課題は、電池の寿命である。現在ポータブル機器に用いられているリチウム二次電池の寿命は数百サイクル程度である。しかし、電力貯蔵のためには少なくとも数年間の使用に耐えることが電池に要求される。そのため、1日1回充放電を行った場合、電池には数千サイクルの寿命が要求される。

[0006] リチウム二次電池の正極には、一般に、ポリビニリデンフルオライドのような樹脂からなる結着材が用いられている。リチウム二次電池は、正極活物質からリチウムイオンが脱離し、負極活物質にリチウムイオンが挿入されるという反応により充電される。また、放電は、負極活物質からリチウムイオンが脱離し、正極活物質にリチウムイオンが挿入されるという反応により行われる。この充放電の際に正極活物質が膨張あるいは収縮する。そのため、サイクルを経過させると、正極活物質自身の膨張収縮が繰り返され、正極活物質が集電体や導電材から物理的に徐々に欠落する。その結果、充放電を行うことのできない不活性な部分が増加するため、電池の容量が低下していく。そのため所望の寿命のリチウム二次電池を得ることが困難である。

[0007] 第二の課題は、コストである。通常ポータブル機器等に用いられている1Ah程度の容量のリチウム二次電池は、以下の捲回体又は積層体を、金属製フィルム又は金属層を有する樹脂フィルムに電解質とともに封入した構造を有している。捲回体又は積層体は、百数十ミクロン程度の厚みの正極と、百数十ミクロン程度の厚みの負極とが多孔性絶縁体のセパレータを介して向かい合った構成を捲回又は積層した構造を有している。同様の構造で大容量のリチウム二次電池を得ようすると、電極面積が非常に大きくなるため、製造工程が煩雑化する。そのため、コストが高くなる。

[0008] 従来のリチウム二次電池中の正極活物質と導電材と正極集電体とは、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)のような樹脂と、溶媒としてN-メチルピロリドン(NMP)とを用いて、結着されている。このような正極の長寿命化の方法として、結着材を増やすことで、正極活物質の欠落を抑制する方法が考えられる。しかし、この方法では、正極の単位体積当りの結着材の割合が増加し、正極活物質の割合が減少する。そのため、この方法は、エネルギー密度が低下することや電極の抵抗が増大するという

課題を有する。

- [0009] ここで、特開2005－302300号公報(特許文献1)は、質量平均分子量が大きなPVdFを用いることにより、結着材の割合を増加させずに、正極を長寿命化する方法(密着性とサイクル特性を改善する方法)を提案している。

しかしながら、電力貯蔵用の電池として必要な寿命を得るには、PVdFによる結着力では十分でなく、より強固な結着力の結着材が求められる。また、PVdFは、正極に十分な導電性を与え難いため、十分な正極の負荷特性が得がたいという課題も有している。更にコストや製造時の環境負荷を考えると、溶媒としてNMPが必要なPVdFは好ましくない。

非特許文献1:平成13年度業務委託報告書(新型電池電力貯蔵システム開発・分散型電力貯蔵技術開発;リチウム電池電力貯蔵技術研究組合)

特許文献1:特開2005－302300号公報

課題を解決するための手段

- [0010] かくして本発明によれば、正極活物質と導電材と集電体とが炭素によって結着され、前記炭素は、1.0以下のピーク強度比(アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1580cm^{-1} のピーク強度に対する 1360cm^{-1} のピーク強度の比)で表される黒鉛化度を有するリチウム二次電池用の正極が提供される。
- [0011] また、本発明によれば、正極活物質と導電材と炭素前駆体との混合物を担持させた集電体を不活性雰囲気下で熱処理することにより正極を製造する上記正極の製造方法が提供される。
- [0012] 更に、本発明によれば、上記正極を用いたリチウム二次電池が提供される。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、正極活物質と導電材と集電体とを炭素により結着することにより、結着強度を向上できると共に、正極の抵抗を低下できる。特に、炭素が、1.0以下のアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1580cm^{-1} に対する 1360cm^{-1} のピーク強度比を有することにより、炭素による結着強度を向上できると共に、正極中の電子の導電性を向上できる。その結果、長期サイクルにおいて容量低下の少ないリチウム二次電池(例えば、500サイクル後の電池容量が初期容量の90%以上)を製造可能

な正極を提供できる。

また、炭素をその前駆体の焼成により得る場合、溶媒として水を用いることができるので、本発明は、低コストかつ低環境負荷で、正極を製造できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]結着強度試験の実施方法の概略図である。

[図2]本発明のリチウム二次電池の断面模式図である。

符号の説明

- [0015] 1. 超音波発生部
2. メタノール
3. 電極
4. ビーカー
5. リチウム二次電池
6. 正極電極
6a. 正極活物質
6b. 正極集電体
7. 負極電極
7a. 負極活物質
7b. 負極集電体
8. セパレータ
9. 外装材
10. 電解質

発明を実施するための最良の形態

[0016] (正極)

本発明のリチウム二次電池用の正極は、正極活物質と導電材と集電体とが炭素により結着された構成を有する。正極中、炭素は、1.0以下のアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1580cm^{-1} に対する 1360cm^{-1} のピーク強度比を有している。ここで、ピーク強度比は、黒鉛化度を意味し、その値が小さいほど炭素の黒鉛化が進んでいることを意味する。なお、 1580cm^{-1} のピークはGバンドと呼ばれ、炭素原子の6

角格子内振動に由来し、 1360cm^{-1} のピークはDバンドと呼ばれ、非晶質炭素等のダングリングボンドをもつ炭素元素に由来する。

[0017] ピーク強度比が1.0より大きい場合は、炭素の黒鉛化が十分進んでおらず、結着性が不十分となるため、好ましくない。ピーク強度比は0.4以上が好ましい。ピーク強度比が0.4より小さい炭素は、高温で焼成することで得ることができる。しかし、高温で焼成すると、炭素の前駆体の量に対して焼成後に残る炭素の割合が少なくなるため、焼成前の前駆体の割合を大きくする必要がある。その結果、この正極を使用したリチウム二次電池のエネルギー密度が低下することがあるため好ましくない。更に好ましいピーク強度比は0.4～0.8の範囲である。

[0018] 正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム遷移金属複合硫化物、リチウム遷移金属複合窒化物、リン酸リチウム遷移金属化合物等が使用できる。リチウム遷移金属酸化物としては、リチウム酸コバルト(Li CoO_2 ; $0 < x < 2$)、リチウム酸ニッケル(Li NiO_2 ; $0 < x < 2$)、リチウム酸ニッケルコバルト複合酸化物($\text{Li (Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{)O}_2$; $0 < x < 2, 0 < y < 1$)、リチウム酸マンガン(Li MnO_2 ; $0 < x < 2$)等が挙げられる。リン酸リチウム遷移金属化合物としては、リン酸鉄リチウム(Li FePO_4 ; $0 < x < 2$)等が挙げられる。また、リン酸鉄リチウムの一部元素を置換した化合物としては、 $\text{Li}_{1-a}\text{A}_a\text{Fe}_{1-m}\text{M}_m\text{P}_{1-z}\text{Z}_z\text{O}_4$ の一般式で表され、Aは1A族もしくは2A族の元素であり、Mは少なくとも1種以上の金属元素であり、Zは、3B族、4B族、5B族から選ばれる1種以上の元素であり、Oは酸素である。また、a、m、zはそれぞれ0以上1未満であり、かつ、電気的中性を実現するように選択される。これらの中でも還元雰囲気での熱処理によって組成や構造が変化しにくいリン酸遷移金属リチウム複合化合物： LiMP O_4 （ここでMはFe、Mn、Co、Niのうちより少なくとも一つ以上）が好ましい。リン酸遷移金属リチウム複合化合物は、導電性の材料で被覆することで、電子導電性を向上させてもよい。特にオリビン型 LiFePO_4 が低コストかつ低環境負荷であるため好ましい。

[0019] 導電材は、電子伝導性を有する材料が好ましく、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、導電性金属酸化物、及びこれらの混合物等の化学的に安定なものが挙げられる。特にVGCF（気相成長炭素繊維）は電子伝導性

が高く、化学的安定性も高いため好ましい。

炭素及び導電材は、正極活物質100重量部に対して、それぞれ1～30重量部及び1～30重量部の範囲で使用する事が好ましい。

[0020] 炭素の使用量が1重量部未満の場合は、正極活物質と導電材と集電体との結着力が弱くなりすぎて、サイクル特性が劣化する場合があるので好ましくない。30重量部より多い場合は、正極中に占める体積が大きくなり、電池のエネルギー密度が低下するので好ましくない。

[0021] 導電材の使用量が1重量部未満の場合は、電池としての負荷特性が低下するため好ましくない。30重量部より多い場合は、リチウムイオンの挿入脱離反応が阻害され、電池の負荷特性が低下するため好ましくない。

より好ましい炭素及び導電材の使用量は、それぞれ1～10重量部及び5～20重量部の範囲である。

[0022] 集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布、板、箔、孔開きの板、箔等が挙げられる。特にラス板は厚さ制御がしやすく、コスト面でも有利なため好ましい。また発泡金属は三次元的に集電構造が形成されているので正極特性のばらつきが少なく好ましい。正極に用いることができる集電体としては、ステンレスやアルミニウム、アルミニウムを含有する合金等が挙げられる。

[0023] 正極の厚みは、0.2～40mmが好ましい。厚みが0.2mm未満であると、大容量の電池を構成するために、正極の積層枚数を増加させる必要があるため好ましくない。一方、40mmより厚い場合、正極の内部抵抗が増加し、電池の負荷特性が低下するため好ましくない。

なお、サイクルに伴う膨張収縮を擬似的に再現することによる、結着強度の評価は、以下の方法により行うことが好ましい。

[0024] すなわち、結着強度は、メタノール中に正極を浸け、圧電素子等により超音波を一定の出力で照射することにより正極に振動を与え、超音波の照射エネルギーと質量減少の関係を求めることにより評価できる。具体的には、図1に示すように直径40mmのビーカーに50ccのメタノールを入れ、ビーカーの底に正極を置き、正極から10

mmの位置から超音波を照射する。超音波を照射する正極は、集電体の質量を除いた正極の質量が0.5gから1gの範囲のものを使用するのが好ましい。照射する超音波の周波数は20kHz～100MHzの領域が好ましい。照射エネルギーとしては、1Wh～50Whの範囲が好ましく、より好ましくは5Wh～25Whの範囲である。ここでの質量減少率は、(超音波照射前の正極質量－超音波照射後の正極質量)／(超音波照射前の正極質量)×100という計算から求めた。質量減少率を求めるときの正極質量は、集電体の質量を含んでいない。

[0025] 上記方法で測定された質量減少率が小さいほど、集電体から正極活物質等の正極構成成分が脱落しないこと、言い換えると炭素による正極構成成分の結着強度が高いことを意味する。

本発明の正極は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池のようなリチウム二次電池の正極に使用することができる。

[0026] (正極の製造方法)

正極は、例えば、次のように形成できる。すなわち、正極活物質、導電材、炭素前駆体を所定量測り、混合して混合物とし、集電体に担持させる。混合の方法は特に限定されない。担持の方法は、例えば、混合物を直接集電体に担持させる方法、溶媒を添加してペースト化した混合物を集電体に担持させる方法が挙げられる。

ペースト化した混合物を集電体に担持させる方法としては、集電体の上に直接塗布する方法、混合物を予め任意の形状に加工して集電体に転写する方法が挙げられる。

[0027] 混合物に溶媒を添加した場合、ペースト化した混合物を集電体に担持させた後、溶媒を除去するために乾燥を行うことが好ましい。乾燥は空気中で行ってもよいし、減圧下で行ってもよい。更に、乾燥時間を短くするために、80℃程度の温度の下で乾燥させることが好ましい。混合物に溶媒を用いていない場合は、乾燥工程は不要である。

[0028] 炭素前駆体は、熱処理により得られた炭素に特定のピーク強度比を与える有機化合物であれば特に限定されない。具体的には、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエチレン、ポリブ

ロピレン、塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂、スチロール樹脂、ポリカーボネート、ナイロン樹脂、スチレンーブタジエンゴムや、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニル、クロロプレン、ビニルピリジン及びその誘導体、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、セルロース類、環状ジエン(例えばシクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等)等の単量体に由来する重合体及び共重合体等の熱可塑性樹脂、カルボキシメチルセルロース、糖類(砂糖等)や澱粉、パラフィン等の炭水化物、タール、ピッチ、コークス等が挙げられる。

[0029] 上記前駆体は、熱処理により炭化するので、熱処理において前駆体の成分が熱分解により揮発する。そのため、熱分解によって有害な物質が排出されにくく、かつ特定のピーク強度比を容易に得られる前駆体が好ましい。そのような前駆体として、具体的には、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリアセチレン、糖類、澱粉等の主として炭素、水素及び酸素から構成される化合物や、タール、ピッチ、コークス等の炭素含有量の多い化合物が好ましい。

[0030] また、前駆体は、上記好ましい化合物の中でも、800℃以下で炭化する化合物が好ましい。800℃より高い温度での焼成では正極活物質の還元が起こる可能性があるため好ましくない。具体的には、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、砂糖等が挙げられる。

特にポリビニルピロリドンは低温で炭化しやすく、焼成後の炭素の残量も多いため好ましい。

[0031] ペースト化用の溶媒としては、特に限定されないが、前駆体を溶解及び／又は分散できるものが好ましい。溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、アルコール等の有機溶媒、水等が挙げられる。これらの中でも、安価であることや環境に対する負荷が小さいことから、水が好ましい。なお、前駆体が室温で液体である場合、熱を加えることによって可塑性を有する場合、熱を加えることで液体となるものである場合、溶媒は使用しなくてもよい。

[0032] 次に、集電体に担持させた混合物を電気炉等で熱処理することで、前駆体が炭化される。熱処理の温度は、特定のピーク強度比が得られる温度が好ましく、更に正極活物質が還元されない温度が好ましい。具体的には、正極活物質が LiFePO_4 の場

合、熱処理温度は250～800℃以下が好ましい。250℃未満の熱処理の温度は、前駆体の炭化が十分に進まないのが好ましくない。800℃より高い熱処理温度は、 LiFePO_4 の分解が起こり始めるので好ましくない。より好ましい熱処理温度は、500～700℃である。

この範囲では、十分な電気伝導性の炭素を得ることができる。

[0033] 熱処理における昇温速度は600℃/h以下の速度が好ましい。より好ましくは、昇温速度が200℃/h以下である。昇温速度を遅くすると、黒鉛化度の高い炭素が形成され、結着強度を向上させることができる。昇温速度は製造時間短縮の観点から100℃/h以上であることが好ましい。

[0034] 熱処理の雰囲気酸素が含まれていると、前駆体や導電材が炭化しない場合がある。そのため、熱処理の雰囲気は、酸素を実質的に含まない不活性雰囲気が好ましい。ここで、実質的に含まないとは、具体的には体積分率で酸素が0.1%以下の場合を意味する。不活性雰囲気とは、熱処理に付される成分に対して反応性を有しない雰囲気を意味し、具体的には、窒素、アルゴン、ネオン等の雰囲気が挙げられる。この内、経済的観点から窒素雰囲気下が好ましい。

[0035] (リチウム二次電池)

リチウム二次電池は、上記正極を含みさえすれば、他の構成要素は特に限定されない。リチウム二次電池は、通常正極及び負極と、正極と負極との間のセパレータと、電解質とからなる。

負極は、通常、負極活物質と、任意に導電材や結着材等の添加材とからなる混合物を集電体に担持させた構成を有している。

[0036] 負極活物質は、電気化学的にリチウムを挿入／脱離し得る材料が好ましい。高エネルギー密度電池を構成するためには、リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近い負極活物質が好ましい。その典型例は、粒子状(鱗片状、塊状、繊維状、ウィスカー状、球状、粉碎粒子状等)の天然もしくは人造黒鉛のような炭素材料である。人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等を黒鉛化して得られる黒鉛が挙げられる。また、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子も使用できる。この内、天然黒鉛は、安価でかつリ

チウムの酸化還元電位に近く、高エネルギー密度電池が構成できるので好ましい。

- [0037] リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、酸化シリコン等も負極活物質として使用可能である。この内、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電位の平坦性が高く、かつ充放電による体積変化が小さいため、好ましい。

導電材や結着材等の添加材は、特に限定されず、当該分野で公知の剤をいずれも使用できる。

- [0038] 集電体としては、連続孔を持つ発泡（多孔質）金属、ハニカム状に形成された金属、焼結金属、エキスパンドメタル、不織布、板、箔、孔開きの板、箔等が挙げられる。特にラス板は厚さ制御がしやすく、コスト面でも有利なため好ましい。また発泡金属は三次元的に集電構造が形成されているので電極特性のばらつきが少なく好ましい。負極に用いることができる金属は、ニッケル、銅、ステンレス等が挙げられる。

- [0039] 負極の厚みは、0.2～20mmが好ましい。厚みが0.2mm未満の場合、大容量の電池を構成するために、負極の積層枚数を増加させる必要があるため好ましくない。一方、20mmより厚い場合、負極の内部抵抗が増加し、電池の負荷特性が低下するため好ましくない。

負極は、特に限定されず、公知の方法により製造できる。

- [0040] 次に、上記正極及び負極（以下、まとめて電極ともいう）を使用して電池を組み立てる。その工程は例えば以下の通りである。

正極と負極を、それらの間にセパレータを挟んで積層する。積層された電極は、例えば短冊状の平面形状を有していてもよい。また、円筒型や扁平型の電池を作製する場合は、積層された電極を巻き取ってもよい。

- [0041] セパレータとしては、多孔質材料又は不織布等が挙げられる。セパレータの材質は、以下に説明する電解質中に含まれる有機溶媒に対して溶解したり膨潤したりしないものが好ましい。具体的にはポリエステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エーテル系ポリマー、ガラスのような無機材料等が挙げられる。

- [0042] 積層された電極の1つ又は複数が、電池容器の内部に挿入される。通常、正極及び負極は電池の外部導電端子に接続される。その後に、電極及びセパレータを外気

より遮断するために電池容器を密閉する。密封の方法は、円筒型の電池の場合、電池容器の開口部に樹脂製のパッキンを有する蓋をはめ込み、容器をかしめる方法が一般的である。また、角型電池の場合、金属性の封口板と呼ばれる蓋を開口部に取りつけ、溶接を行う方法が使用できる。これらの方法以外に、結着材で密封する方法、ガスケットを介してボルトで固定する方法も使用できる。更に、金属箔に熱可塑性樹脂を貼り付けたラミネート膜で密封する方法も使用できる。なお、密封時に電解質注入用の開口部を設けてもよい。

[0043] 次に、積層した電極に電解質を注入する。電解質には、例えば有機電解液、ゲル状電解質、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができる。電解質を注入した後に電池の開口部が封止される。封止の前に電極に通電することで、発生したガスを取り除いてもよい。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類と、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられる。これら有機溶媒は1種使用しても、2種以上混合して使用してもよい。特にGBLは高誘電率と低粘度とを兼ね備えた性質を有し、しかも、耐酸化性に優れ、高沸点、低蒸気圧、高引火点である等の利点がある、そのためGBLは、従来の小型リチウム二次電池に比べて非常に安全性を要求される大型リチウム二次電池の電解液用溶媒として好適である。また、PC、EC及びブチレンカーボネート等の環状カーボネート類は、高い沸点を有するため、GBLと好適に混合できる。

電解質塩としては、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、トリフルオロ酢酸リチウム(LiCF_3COO)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)等のリチウム塩が挙げられる。これら電解質塩は1種使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

電解液の塩濃度は、0.5～3mol/lが好適である。

以上のようにしてリチウム二次電池を得ることができる。

実施例

[0044] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

以下の手順に従って電極を作製した。

・正極の作製

正極活物質には LiFePO_4 を使用し、導電材にはVGCFを使用し、結着材の前駆体にはポリビニルピロリドンを使用した。これらを100:18:72の重量比で混合した。混合物に水を100ml加え、混練装置を用いて混練することでペーストを作製した。作製したペーストを、厚さ100 μm 、幅15cm×長さ20cmのステンレスからなるエキスパンドメタル(日金加工社製)の両面に2mmの厚さになるように塗布して塗布層を得た。具体的には、エキスパンドメタルの片面にペーストを塗布し、乾燥後、裏面にペーストを塗布し、乾燥することで塗布層を得た。なお、ステンレスからなるエキスパンドメタルには幅5mm、厚さ100 μm のアルミニウム製電流端子が予め溶接されている。60℃の乾燥機中に12時間、ペーストが塗布されたステンレスのエキスパンドメタルを放置し溶媒である水を除去した。

[0045] その後、塗布層を備えたステンレスのエキスパンドメタルを、窒素雰囲気中で、600℃で熱処理した。具体的には、炉内の温度を室温(約25℃)から600℃まで3時間で上昇させ、600℃に到達した後3時間保持し、保持後、室温になるまで放置した。この熱処理により正極を得た。

・正極の評価

[0046] (正極のピーク強度比の測定法)

上記の作製手順と同様の方法で作製した正極から、塗布層の一部を5箇所削り取り、削り取った塗布層をラマン分光分析した(分析装置:SPEX社製RAMAN-500-2、分析条件:発振波長5.145Å、出力20mW、積算時間10秒)。炭素の黒鉛化度は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580 cm^{-1} に対する1360 cm^{-1} のピーク強度比から求めた。

[0047] (結着強度の測定)

上記の作製手順と同様の方法で厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅 $3\text{cm}\times$ 長さ 3cm の正極を作製し、超音波照射による結着強度の試験を行った。具体的には、図1に示すように直径 40mm のビーカーに 50cc のメタノールを入れ、ビーカーの底に正極を置き、正極から 10mm の位置から 150W の出力で3分間、超音波を照射した(超音波照射装置:SONICS&MATERIALS社製VCX-750、照射条件:出力 150W 、周波数 20kHz)。その後、正極を 60°C 真空中で乾燥させ、質量を測定した。初期の正極の質量と超音波照射後の正極の質量を比較することにより質量減少率を算出した。得られた質量減少率により結着強度の評価を行った。

ピーク強度比、初期の電池質量及び質量減少率を表1に示す。

[0048] ・負極の作製

負極活物質には天然黒鉛を使用し、導電材にはVGCFを使用し、結着材としてポリビニリデンフルオライドを使用した。これらを $100:25:10$ の重量比で混合した。混合物にNMPを 150ml 加え、混錬装置を用いて混錬することでペーストを作製した。作製したペーストを、厚さ 1mm 、幅 $15\text{cm}\times$ 長さ 20cm の発泡ニッケルに充填した。なお、発泡ニッケルには幅 5mm 、厚さ $100\mu\text{m}$ のニッケル製電流端子が予め溶接されている。 150°C の乾燥機中に8時間ペーストが塗布された発泡ニッケルを放置し溶媒であるNMPを除去することで負極を得た。

[0049] ・リチウム二次電池の作製

上記正極及び負極を用いて下記の手順で電池を作製し、サイクル特性を評価した。

まず、水分を除去するために正極及び負極を 150°C 、減圧下で12時間乾燥させた。なお、これ以降の作業は、全て露点温度が -80°C 以下のアルゴン雰囲気ドライボックス内にて行った。

[0050] 次に、厚さ $50\mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレン製のセパレータを介して正極と負極を積層した。得られた積層体を、厚さ $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に厚さ $50\mu\text{m}$ の低融点ポリエチレンフィルムを溶着したラミネートフィルムからなる袋体内に挿入した。袋体内に電解液を注入し開口部を熱溶着にて封止することでリチウム二次電池を完成させた。な

お、電解液にはγ-ブチロラクトンとエチレンカーボネートを体積比で7:3になるように混合した溶媒に、濃度が1.4mol/lになるように LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

[0051] (定格容量の測定)

完成した電池に、電池の電圧が3.8Vになるまで0.4Aの定電流で充電を行い、それ以降は3.8Vで16時間経過するか、又は、充電電流が0.04Aになったとき充電を終了した。その後、0.4Aで電池電圧が2.25Vになるまで放電を行った。そのときの放電容量をこの電池の定格容量とした。

[0052] (サイクル特性の評価)

サイクル評価は加速試験によって行った。具体的には、電池の電圧が3.8Vになるまで4Aの定電流で充電後、3.8Vの定電圧充電を電流が0.4Aになるまで充電を行い、2.25Vまで4Aで放電を行うことを、499回繰り返した。その後、定格容量の測定のと同一の条件で充放電を行い、そのときの放電容量を500サイクル後の容量とした。この500サイクル後の容量と初回の放電容量とから500サイクル目の保持率を算出することで、サイクル特性を評価した。なお、この試験は通常条件(10時間率での充放電)の約10倍の加速試験である。

定格容量、500サイクル目の容量及び500サイクル目の保持率を表1に示す。

[0053] 実施例2

実施例1における熱処理を600℃まで3時間で昇温する代わりに、600℃まで6時間で昇温したこと以外は実施例1と同様の手順で正極を作製し、得られた正極を用いて実施例1と同様の手順で電池を作製した。正極及び電池の評価結果を表1に示す。

[0054] 実施例3

実施例1における熱処理を600℃まで3時間で昇温する代わりに、600℃まで1時間で昇温したこと以外は実施例1と同様の手順で正極を作製し、得られた正極を用いて実施例1と同様の手順で電池を作製した。正極及び電池の評価結果を表1に示す。

[0055] 実施例4

実施例1における熱処理を600℃まで3時間で昇温し、600℃で3時間保持する代

わりに、500℃まで3時間で昇温し、500℃で3時間保持したこと以外は実施例1と同様の手順で正極を作製し、得られた正極を用いて実施例1と同様の手順で電池を作製した。正極及び電池の評価結果を表1に示す。

[0056] 比較例1

実施例1における熱処理を600℃まで3時間で昇温し、600℃で3時間保持する代わりに、400℃まで3時間で昇温し、400℃で3時間保持したこと以外は実施例1と同様の手順で正極を作製し、得られた正極を用いて実施例1と同様の手順で電池を作製した。正極及び電池の評価結果を表1に示す。

[0057] 比較例2

実施例1における熱処理を600℃まで3時間で昇温し、600℃で3時間保持する代わりに、熱処理しなかったこと以外は実施例1と同様の手順で正極を作製し、得られた正極を用いて実施例1と同様の手順で電池を作製した。正極及び電池の評価結果を表1に示す。

[0058] 比較例3

正極活物質には LiFePO_4 を使用し、導電材にはVGCFを使用し、結着材としてポリフッ化ビニリデンを使用した。これらを100:18:10の重量比で混合した。混合物にN-メチルピロリドンに100ml加え、混練装置を用いて混練を行い、ペーストを作製した。作製したペーストを、厚さ100 μm 、15cm×20cmのステンレスのエキスパンドメタルの両面に2mmの厚さになるように塗布した。なお、ステンレスのエキスパンドメタルには幅5mm、厚さ100 μm のアルミニウム製電流端子が予め溶接されている。60℃の乾燥機中に12時間、ペーストが塗布されたステンレスのエキスパンドメタルを放置し溶媒である水を除去した。

上記の手順で作製した正極を用いたこと以外、実施例1と同様の手順で電池を作製し、サイクル特性を評価した。

[0059] [表1]

	ピーク強度比	初期の正極質量 (集電体を除く) (g)	質量 減少率 (%)	定格 容量 (Ah)	500サイクル目 の容量 (Ah)	500サイクル目 の保持率 (%)
実施例1	0.537	0.6455	0.68	4.05	3.75	92.7
実施例2	0.488	0.7560	0.59	3.97	3.78	95.3
実施例3	0.631	0.7987	1.10	3.94	3.58	91.0
実施例4	0.794	0.7853	2.67	3.88	3.50	90.3
比較例1	1.125	0.7532	6.88	3.92	2.04	52.2
比較例2	—	0.7472	—	—	—	—
比較例3	—	0.7138	5.10	3.22	2.39	74.3

[0060] 実施例1～4と比較例1～3の結果より、ピーク強度比が1.0以下であれば、超音波照射後の質量減少率を5%以下にできることが分かる。5%以下の質量減少率とすることで、電池のサイクル特性を向上できることが分かる。

正極の焼成を行わなかった場合(比較例2)は、結着強度が低く、電極として使用することができなかった。

[0061] 結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いた場合(比較例3)は、質量減少率が5%以上になるだけでなく、正極の抵抗も高くなるため、定格容量が小さくなることが分かる。

また、実施例2のように、正極の熱処理条件を、600℃まで6時間で昇温し、600℃で3時間保持する条件とすることで、最も質量減少率を少なくできることが分かる。その結果、サイクル特性を最も向上できることが分かる。

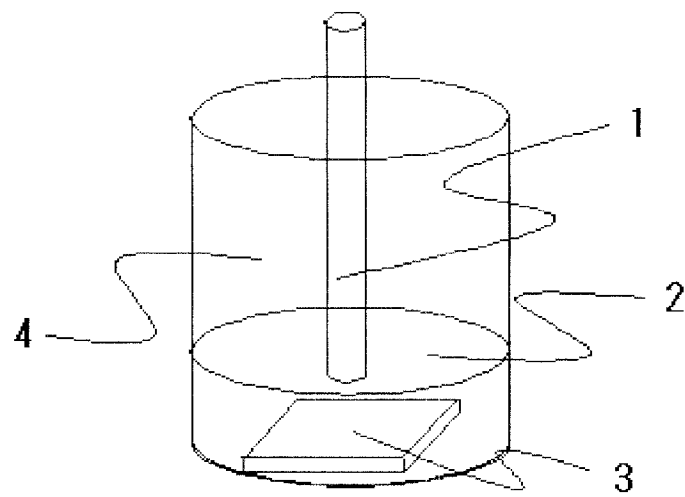
[0062] 本発明は、上記のように説明されるが、同様に多くの手段により自明に変形されうる。そのような変形例は、本発明の趣旨及び範囲から離れるものではなく、そのような当業者に自明である全ての変形例は、請求の範囲の範囲内に含まれることを意図されている。

また、この出願は2006年6月16日に出願された特願2006-167951号に関し、その開示をそのまま参照として入れる。

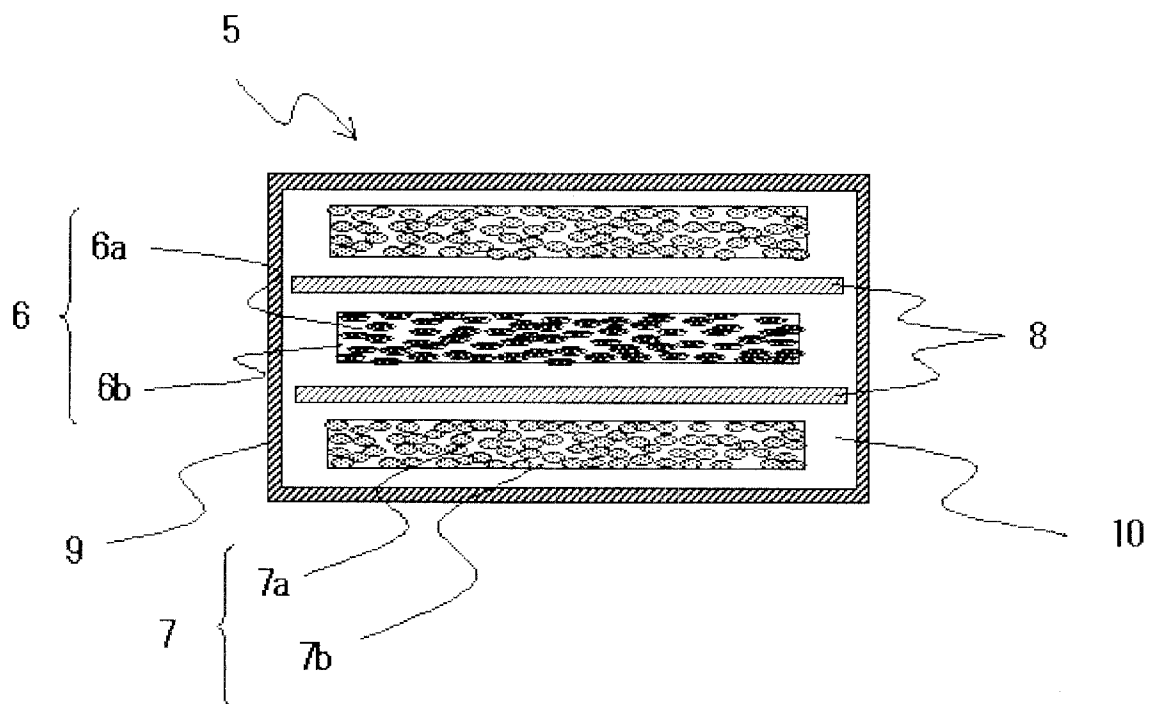
請求の範囲

- [1] 正極活物質と導電材と集電体とが炭素によって結着され、前記炭素は、1.0以下のピーク強度比(アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1580cm^{-1} のピーク強度に対する 1360cm^{-1} のピーク強度の比)で表される黒鉛化度を有するリチウム二次電池用の正極。
- [2] 前記ピーク強度比が0.4～1.0の範囲である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極。
- [3] 前記炭素が、炭素前駆体を不活性雰囲気下で熱処理することにより形成された炭素である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極。
- [4] 前記炭素前駆体が、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル又は糖類である請求項3に記載のリチウム二次電池用の正極。
- [5] 前記炭素が、前記正極活物質100重量部に対して、1～30重量部の範囲で使用される請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極。
- [6] 前記導電材が気相成長炭素繊維であり、前記正極活物質が LiFePO_4 である請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極。
- [7] 正極活物質と導電材と炭素前駆体との混合物を担持させた集電体を不活性雰囲気下で熱処理することにより正極を製造する工程を含む請求項1に記載のリチウム二次電池用の正極の製造方法。
- [8] 前記混合物が水を溶媒として含む請求項7に記載の正極の製造方法。
- [9] 前記熱処理が 250°C 以上 800°C 以下で行われる請求項7に記載の正極の製造方法。
- [10] 熱処理前の温度から熱処理温度まで、 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下の速さで昇温される請求項7に記載の正極の製造方法。
- [11] 請求項1に記載の正極を用いたリチウム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01) i, H01M4/04(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)

H01M4/62, H01M4/04

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X A	JP 2002-75364 A (Sony Corp.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims; Par. Nos. [0053], [0054], [0070] & US 2002/047112 A1 & EP 1184920 A2	1-6, 11 7-10
A	JP 7-105970 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 11-120996 A (Toray Industries, Inc.), 30 April, 1999 (30.04.99), Claims (Family: none)	1-11

☒ 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
06 June, 2007 (06.06.07)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2007 (19.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057906

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 2004-79327 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2004-281414 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/04(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. H01M4/62, H01M4/04

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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-75364 A (ソニー株式会社) 2002.03.15, 特許請求の範囲、 0053、0054、0070段落 & US 2002/047112 A1 & EP 1184920 A2	1-6, 11 7-10
A	JP 7-105970 A (松下電器産業株式会社) 1995.04.21, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 11-120996 A (東レ株式会社) 1999.04.30, 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-11

☒ 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

06.06.2007

国際調査報告の発送日

19.06.2007

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)

松岡 徹

4K

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-79327 A (日立マクセル株式会社) 2004. 03. 11, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-281414 A (昭和電工株式会社) 2004. 10. 07, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-11