(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
2008 年10 月16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123444 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/52* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/58* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056169

(22) 国際出願日: 2008 年3 月28 日 (28.03.2008)

(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2007-086436 2007 年3 月29 日 (29.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP). 株式会社ジェムコ (JEMCO INC.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 Akita (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 厚木 勉 (ATSUKI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 株式会社ジェムコ内 Akita (JP). 今井 浩之 (IMAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 株式会社ジェムコ内 Akita (JP). 坂谷 修 (SAKAYA, Osamu) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 株式会社ジェムコ内 Akita (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

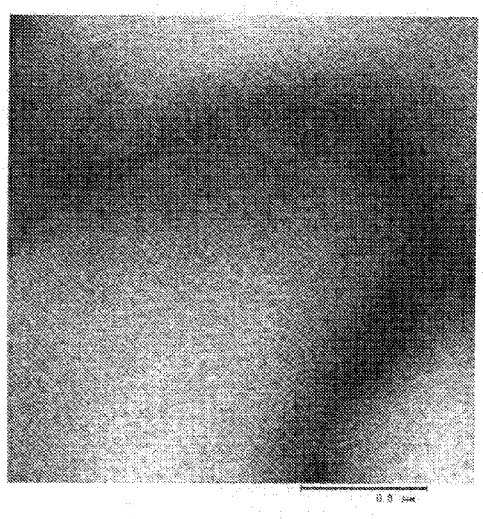
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

[続葉有]

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE-FORMING MEMBER, MATERIAL FOR THE SAME, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) **発明の名称:** 正極形成材、その材料と製造方法、及びリチウムイオン二次電池

[図2]



(57) **Abstract:** Disclosed is a positive electrode-forming member for forming a battery positive electrode, which is characterized by containing particles of a positive electrode active material and a fine carbon fiber adhered to each particle surface of the positive electrode active material in a network form. Preferably, the positive electrode active material is composed of particles having an average particle diameter of 0.03-40 μm, and the fine carbon fiber is composed of carbon nanofibers having an average fiber diameter of 1-100 nm and an aspect ratio of not less than 5. The surfaces of the carbon nanofibers are oxidized. The positive electrode-forming member also contains a binder, and the fine carbon fiber content is 0.5-15 parts by mass and the binder content is 0.5-10 parts by mass per 100 parts by mass of the positive electrode active material.

(57) **要約:** 電池の正極を形成するための正極形成材であって、正極活物質の粒子と、これら正極活物質の粒子表面に網目状に付着している微細炭素繊維とを含むことを特徴とする。好ましくは、正極活物質が平均粒径０．０３μｍ～４０μｍの微粒子であり、微

[続葉有]

WO 2008/123444 A1

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, 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, 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:
— **国際調査報告書**

細炭素繊維が平均繊維径１nm～１００nmおよびアスペクト比５以上のカーボンナノファイバーであり、これらカーボンナノファイバーの表面は酸化処理されている。結着材を含み、正極活物質１００質量部に対して、微細炭素繊維の含有量は０.５～１５質量部、結着剤の含有量は０.５～１０質量部である。

明 細 書

正極形成材、その材料と製造方法、及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池のエネルギ密度の低下を抑制し、出力特性を向上することができる正極形成材、その材料とその製造方法、及びリチウムイオン二次電池に関する。 本願は、2007年3月29日に日本国に出願された特願2007－086436号に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコン等のポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化等に伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされている。現在、この要求に応える高容量二次電池として、正極材料として$LiCoO_2$等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。上記リチウムイオン二次電池はエネルギ密度が高く、かつ小型、軽量化が図れることから、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

[0003] 現在のリチウム電池の正極は正極活物質の電子伝導性はさほど高くなく、半導体に属するものが多いので、電極の導電性を確保するため、導電剤及び結着剤を用いて正極合剤を製造している。従来、導電剤にはカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等が用いられている。

[0004] 例えば、特開2000－208147号公報（特許文献1）には、正極活物質粒子の表面に微細なカーボンブラック粉末が付着し、正極活物質粒子の隙間に天然黒鉛と炭素繊維が充填された正極構造が記載されている。また、特開2006－86116号公報（特許文献2）には、正極活物質と共に炭素系導電剤を含み、該炭素系導電剤はナノサイズの炭素繊維を含む正極構造が記載されている。さらに、特開2004－220909号公報（特許文献3）には、正極活物質粒子の間にカーボンナノファイバーを充填した正極構造が記載されている。

[0005] 電池の高率放電特性は正極中の導電剤の割合を高めることによって高めることが

できるが、多量の導電剤を含有すると、相対的にリチウム含有遷移金属酸化物の含有割合が低下し、放電容量が減少すると云う問題を生じる。また、従来使用されているカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等、更には通常のカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブを正極材に分散させるためには分散剤が使用され、その分散剤が、電池として使用している時に分解しガスが発生するなどの問題があった。さらに、従来の正極構造では導電剤として用いられる炭素系材料は主に正極活物質の粒子相互の隙間に充填されており、このため比較的多量の導電剤を必要としている。

特許文献1:特開2000－208147号公報

特許文献2:特開2006－86116号公報

特許文献3:特開2004－220909号公報

[0006] 本発明は、従来の電池用正極構造ないし正極材料における上記問題を解決したものであり、分散剤を必要とせずに導電材料を分散させて、正極活物質の粒子表面に網目状の導電膜を形成することによって、高い正極特性を維持しながら優れた導電性を有する正極構造を形成できる正極形成材とその材料等を提供する。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、以下の構成によって上記課題を解決した正極形成材に関する。

(1)電池の正極を形成する材料であって、正極活物質の粒子表面に微細炭素繊維が網目状に付着していることを特徴とする正極形成材。

(2)正極活物質が平均粒径0．03μm～40μmの微粒子であり、微細炭素繊維が平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーである上記(1)に記載された正極形成材。

(3)正極活物質100質量部に対して微細炭素繊維の含有量が0.5～15質量部であり、さらに結着剤を含み、該結着剤の含有量が0.5～10質量部である上記(1)または上記(2)に記載された正極形成材。

(4)微細炭素繊維と共に正極活物質より微細な炭素粉末を含有する上記(1)～上記(3)の何れかに記載された正極形成材。

(5)炭素粉末の含有量が正極活物質100質量部に対して0.5～5質量部である上記(4)に記載された正極形成材。

(6)正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物粒子であるリチウム電池用の正極を形成する上記(1)～上記(5)の何れかに記載された正極形成材。

(7)正極活物質のリチウム含有遷移金属酸化物が$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnCoO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnCrO_4$、$LiNiVO_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMnCrO_4$、$LiCoVO_4$、$LiFePO_4$からなる群より選ばれた少なくとも1種、または上記組成の一部を金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の何れか又は双方を含む化合物である上記(6)に記載された正極形成材。

[0008] 本発明は、さらに以下の正極形成材用の材料に関する。

(8)平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーであって、表面が酸化処理して親水化されており、液中で分散剤を必要とせずに分散して正極活物質の粒子表面に網目状に付着される正極形成材用の微細炭素繊維。

(9)表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を溶剤、水から選ばれた一つ以上の分散媒に分散させてなり、正極活物質表面に微細炭素繊維の網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用分散液。

(10)表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を溶剤、水から選ばれた一つ以上の分散媒に分散させてなる分散液に、結着剤を添加してなる、網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用塗料。

(11) 表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を溶剤、水から選ばれた一つ以上の分散媒に分散させてなる分散液と、結着剤と、正極活物質とを含み、正極活物質の粒子表面に網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用のスラリーないしペースト。

[0009] また、本発明は以下の正極形成材ないしその材料の製造方法および用途に関する。

(12)微細炭素繊維の酸性懸濁液に酸化剤を添加し、酸化処理して微細炭素繊維の表面を親水化した後に該微細炭素繊維を濾過分離して回収し、この微細炭素繊維を溶媒と混合して正極形成材用分散液を製造する方法。

(13)表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維の分散液に結着剤を加えて正極形成材用塗料を製造する方法。

(14)表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維の分散液に結着剤を加えてなる塗料に、正極活物質を加え、あるいは上記分散液に結着剤と正極活物質を加えて正極形成材用のスラリーないしペーストを製造する方法。

(15)微細炭素繊維と共に、あるいは微細炭素繊維の添加前後に、正極活物質より微細な炭素粉末を加える上記(12)～上記(14)の何れかに記載された製造方法。

(16)アルミニウム集電体の上に、上記(11)の正極形成材のスラリーないしペーストを塗布乾燥してなるリチウムイオン二次電池の正極。

(17)上記(16)の正極を用いて形成されたリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0010] 本発明の正極形成材は、正極活物質の粒子表面に微細炭素繊維が網目状に分散して付着した正極を形成することができるので、比較的少量の炭素繊維量で正極の導電性が向上し、電池の出力を高めることができる。また、上記微細炭素繊維は表面が酸化処理されて親水化しているので水溶液中で良好に分散し、分散剤を必要としないので分散剤の分解によるガス発生がなく、出力特性に優れた正極を形成することができる。

[0011] 本発明の正極形成材は、平均粒径0．03μm～40μmの正極活物質粒子に対して、微細炭素繊維として平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーを用いることによって、正極活物質の粒子表面に微細炭素繊維の均一な網目層を形成することができ、少量の炭素繊維量、例えば、正極活物質100質量部に対して、微細炭素繊維の含有量が0.5～15質量部、好ましくは1～10質量部の含有量によって、導電性に優れた導電性を有する正極を得ることができる。

[0012] 微細炭素繊維と共に正極活物質より微細な炭素粉末を含有することによって微細炭素粉末が正極活物質の粒子相互の隙間に入り込み、例えば、炭素粉末の含有量が正極活物質100質量部に対して0.5～5質量部、好ましくは1～3質量部の炭素粉末を含有することによって正極の導電性をさらに向上させることができる。

[0013] 本発明の正極形成材用の微細炭素繊維、および該微細炭素繊維の分散液は、該

微細炭素繊維表面が酸化処理によって親水化されたものであり、分散剤を必要とせずに水溶液中で良好に分散するので、分散剤を用いずに正極活物質表面に均一な網目構造の炭素繊維膜を形成することができ、分散剤に起因するガス発生のない導電性に優れた正極を得ることができる。

[0014] 本発明の正極形成材は、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物粒子、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnCoO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnCrO_4$、$LiNiVO_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMnCrO_4$、$LiCoVO_4$、$LiFePO_4$からなる群より選ばれた少なくとも1種、または上記組成の一部を金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の何れか又は双方を含む化合物からなるリチウム電池用の正極について、好ましく適用することができ、充放電サイクルを改善したリチウムイオン電池を得ることができる。また、上記正極活物質合成時にカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等を使用して合成し、導電性を高めたリチウム電池用の正極についても同様に好ましく適用することができ、充放電サイクルを改善したリチウムイオン電池を得ることができる。

[0015] 本発明の正極形成材ないしその材料は、(A)表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を溶剤、水から選ばれた一つ以上の分散媒に分散させてなる分散液、(B)該分散液に結着剤を添加してなる塗料、(C)該分散液に結着剤と正極活物質とを加えたスラリーないしペーストなどの形態で使用することができる。

[0016] 本発明の正極形成材用分散液は、微細炭素繊維の酸性懸濁液に酸化剤を添加して酸化処理し、この酸化処理によって微細炭素繊維の表面を親水化し、次いで該微細炭素繊維を濾過分離して回収し、この微細炭素繊維を溶媒と混合することによって製造することができる。この分散液は分散剤を必要とせず、微細炭素繊維が水溶液中で良好に分散しているので、この分散液を用いることにより、電池特性に優れた正極を製造するための正極形成材を得ることができる。

[0017] また、表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維の分散液に結着剤を加えることによって正極形成材用塗料を製造することができる。該塗料に正極活物質を加え、あるいは上記分散液に結着剤と正極活物質を加えることによって、正極形成材用のスラリーないしペーストを製造することができる。

[0018] なお、正極活物質より微細な炭素粉末を炭素繊維と併用するには、微細炭素繊維と炭素粉末を同時に添加するか、または炭素繊維の添加前後に炭素粉末を加えることによって、導電性がさらに向上した正極形成材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1の正極活物質粒子表面の組織状態を示す電子顕微鏡写真

[図2]実施例1の正極活物質粒子表面の組織状態を示す電子顕微鏡写真

[図3]比較例の粒子の正極活物質粒子表面の組織状態を示す電子顕微鏡写真

[図4]比較例の粒子の正極活物質粒子表面の組織状態を示す電子顕微鏡写真

[図5]充放電サイクル試験装置の概略模式図

[図6]本発明に係るリチウムイオン2次電池の分解斜視図

符号の説明

[0020] 1－筐体、2－ロール体、3－正極材、4－セパレータ、5－負極材、6－セパレータ、7－Al合金箔、8－Cu合金箔、9－正極、41－正極（作用極）、42－負極（対極）、43－参照極、52－容器、53－電解液、54－ポテンシオスタット。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明を実施例と共に具体的に説明する。

[0022] 本発明の正極形成材は、正極活物質の粒子を含み、これら正極活物質の粒子表面には微細炭素繊維が網目状に付着していることを特徴とする。具体的には、例えば、本発明の正極形成材は平均粒径0．03μm～40μmの正極活物質の粒子表面に、平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーが網目状に付着している粒子を含んでいてもよい。範囲は限定されないが、より好ましい範囲は、正極活物質の粒径は0．05～10μm、カーボンナノファイバーの繊維径は5～50nm、アスペクト比は10以上である。

[0023] 例えば、リチウム電池の正極活物質として平均粒径3μm～40μmのコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)粒子などが一般に用いられている。本発明の正極形成材は、正極活物質の粒子表面に網目状の導電膜が形成されるように、微細炭素繊維は平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーが好ましい。また該カーボンナノファイバーは、良好な導電性が得られるように、該ファイバー粉末の圧

密体の体積抵抗値1.0Ωcm以下、X線回折測定によるグラファイト層の[002]面の積層間隔が0.35nm以下であるものが好ましい。

[0024] 微細炭素繊維は液中に分散させ、この分散液に正極活物質粒子を添加し、結着剤の存在下で、分散状態の微細炭素繊維を正極活物質粒子表面に付着させることによって網目状の微細炭素繊維膜を形成することができるうえ、粒子間の導電性ネットワークも形成される。本発明の微細炭素繊維は、液中で分散剤を使用せずに良好な分散状態を得るため、表面を酸化処理して親水化したものを用いることが好ましい。

[0025] 一般に、炭素材料は疎水性を有し、水溶液中で分散し難いので、従来は分散剤を使用して炭素系導電材を分散させている。このため正極を形成する際に必然的に分散剤が正極構造に取り込まれ、これが分解してガス発生の原因になっている。一方、表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維は分散剤を必要とせずに水溶液中で良好な分散状態を維持することができる。

[0026] 微細炭素繊維の酸化処理は、例えば、微細炭素繊維に硫酸などの硫黄含有強酸を添加し、硝酸などの酸化剤を加え、このスラリーを加熱下で攪拌した後、濾過し、残留する酸を洗浄して除去すればよい。この酸化処理によってカルボニル基やカルボキシル基あるいはニトロ基などの極性官能基が形成されるので親水化すると考えられる。

[0027] 微細炭素繊維の含有量は、正極活物質100質量部に対して0.5～15質量部が適当であり、1～10質量部が好ましい。0.5質量部より少ないと導電性を高める効果が乏しく、15質量部より多いと相対的に正極活物質の量が少なくなるので適当ではない。

[0028] 液中に分散された微細炭素繊維は分散状態を維持して結着剤によって正極活物質の粒子表面に付着され、微細炭素繊維による網目状の被膜が形成される。結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVdF)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが用いられる。結着剤の量は正極活物質100質量部に対して0.5～10質量部が適当であり、1～5質量部が好ましい。この量が0.5質量部より少なくと付着不良になりやすく、10質量部より多いと正極活物質や微細炭素繊維の量が相対的に少なくなる。

[0029] 微細炭素繊維と共に正極活物質より微細な炭素粉末、例えば平均一次粒径10nm

のカーボンブラック等を併用することができる。微細な炭素粉末を併用することによって、この炭素粉末が正極活物質の粒子相互の隙間に入り込み導電性をさらに高めることができる。上記炭素粉末は、微細炭素繊維と共に、あるは微細炭素繊維の添加前後に、分散液に添加すればよい。

[0030] 炭素粉末の含有量は、正極活物質100質量部に対して0.5～5質量部が適当であり、1～3質量部が好ましい。この量が0.5質量部より少ないと炭素粉末を併用する効果が乏しく、5質量部より多いと微細炭素繊維との合計量が多くなり正極活物質の量が相対的に少なくなるので好ましくない。また、微細炭素繊維を用いる利点を高めるには該炭素粉末の量は微細炭素繊維の量より少ないほうが好ましい。

[0031] 上記炭素粉末としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、石炭、コークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品および黒鉛繊維などからなる粉末を用いることができる。

[0032] 本発明の正極形成材は、正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物粒子であるリチウム電池用の正極を形成するのに好適である。具体的には、正極活物質のリチウム含有遷移金属酸化物として、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnCoO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnCrO_4$、$LiNiVO_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMnCrO_4$、$LiCoVO_4$、$LiFePO_4$からなる群より選ばれた少なくとも1種、または上記組成の一部をMn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Geから選択される1種または2種以上の金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の何れか又は双方を含む化合物が用いられる。また正極活物質合成時にカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等を使用して合成し、導電性を高めた化合物を用いても良い。

[0033] 本発明は、正極活物質の粒子表面に網目状に付着される正極形成材用の微細炭素繊維として、平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーであって、表面が酸化処理して親水化されており、液中で分散剤を必要とせずに分散される微細炭素繊維を含む。

[0034] また、本発明は、表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を溶剤（分散媒）に分散させてなり、正極活物質表面に微細炭素繊維の網目状被覆を形成するのに用

いる正極形成材用分散液を含む。上記微細炭素繊維を分散させる溶媒としては極性溶媒が好ましく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、水等を用いることができる。

[0035] 上記微細炭素繊維分散液は、微細炭素繊維の酸性懸濁液に酸化剤を添加し、酸化処理して微細炭素繊維の表面を親水化した後に該微細炭素繊維を濾過分離して回収し、この微細炭素繊維を溶媒、水から選ばれた一つ以上の分散媒と混合して製造することができる。

[0036] さらに、本発明は上記正極形成材の材料として、表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を溶剤、水から選ばれた一つ以上の分散媒に分散させてなる分散液に、結着剤を添加してなる塗料を含む。

[0037] また、本発明の正極形成材は、上記微細炭素繊維分散液と結着剤と正極活物質とを含むスラリーないしペーストの形態で利用することができる。このスラリーないしペーストは、上記微細炭素繊維分散液に結着剤と正極活物質を加えて調製してもよく、または、上記微細炭素繊維分散液に結着剤を加えてなる塗料を用い、該塗料に正極活物質を加えて調製してもよい。

[0038] 図6は、本発明に係るリチウムイオン2次電池の一実施形態の斜視図を示す。図6において、1はNi鋼板製の有底円筒状筐体である。この筐体1にロール体2が非水電解液と共に密封されている。ロール体2は、帯状の正極材3、セパレータ4、負極材5、同じくセパレータ6を順に積層し、ロール状に巻回して作成する。正極材3は、Al合金箔7の両面に正極活物質としてリチウム遷移金属複酸化物を含む正極合剤(正極活物質合剤)を均等かつ均質に塗着し作成されたものである。負極材5は、Cu合金箔8の両面に、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵、放出可能な非晶質炭素粉末を含む負極合剤(負極活物質合剤)を均等かつ均質に塗着し作成されたものである。ロール体2と共に筐体1に収容される非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)等の有機溶媒中にリチウム塩として6フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)等を溶解したものが使用可能である。またセパレータ4および6としては、ポリオレフィン系樹脂等の多孔性のポリマーが使用可能である。ロール体2の巻回中心のほぼ延長線上に正極板からの電位を集電するための金属からなる円環状導体の正極9が配置され、開示し

ないリードで正極材3に接続されている。正極9は、筐体1の上部蓋に溶接で接合されている。一方、正極9の反対側は負極材5からの電荷を集めるための負極部となっている。負極部は、開示しないリードを介して負極材5に接続される。なお図6は本発明の電池の一例にすぎず、電池の基本構成を満たす範囲においていかなる変型も可能である。

実施例

[0039] 以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。

〔実施例1〕

(1)CNF分散液の製造

チューブタイプのカーボンナノファイバー(CNF:平均繊維径20nm)を硝酸(濃度60%)と硫酸(濃度95%以上)の混合液にCNF:硝酸:硫酸=1重量部:5重量部:15重量部の割合で混合し、加熱して表面酸化処理を行った。得られた溶液を濾過し、数回水洗を行って残留する酸を洗い流した。その後、乾燥して粉末化し、その粉末をN-メチルピロリドン(NMP)に溶解させてCNF分散液を得た。

(2)正極形成材の調製および正極の作製

リチウム含有遷移金属酸化物として平均粒径15μmの$LiCoO_2$(容量140mAh/g)、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)をそれぞれ用意した。始めに、PVdFと上記CNFのNMP分散液をそれぞれ固形分重量比で1:1となるように混合して塗料を調製した。次いで、$LiCoO_2$とPVdFとCNFとを100重量部:5重量部:5重量部の割合となるように混合し、攪拌して正極スラリーを調製した。この正極スラリーを正極集電体上に塗布して乾燥した後に圧延することにより厚さ0.09cmの正極フィルムを作製した。正極集電体にはアルミ箔を用いた。この正極フィルムを縦と横が1cm四方の正方形に切断して、正方形の正極(作用極)を作製した。

〔実施例2〕

$LiCoO_2$とPVdFとCNFの割合を100重量部:5重量部:4重量部とした以外は実施例1と同様にして正極を作製した。

〔実施例3〕

$LiCoO_2$とPVdFとCNFの割合を100重量部:5重量部:3重量部とした以外は実施

例1と同様にして正極を作製した。

〔実施例4〕

$LiCoO_2$とPVdFとCNFの割合を100重量部:5重量部:1重量部とした以外は実施例1と同様にして正極を作製した。

〔実施例5〕

$LiCoO_2$とPVdFとCNFの割合を100重量部:5重量部:8重量部とした以外は実施例1と同様にして正極を作製した。

〔実施例6〕

導電性添加材料として炭素粉末(平均一次粒径30nm以下、電気化学工業社製品、商品名:デンカブラック)を更に加え、$LiCoO_2$とPVdFとCNFと炭素系材料の割合を100重量部:5重量部:4重量部:3重量部とした以外は実施例1と同様にして正極を作製した。

〔実施例7〕

$LiCoO_2$とPVdFとCNFと炭素系材料の割合を100重量部:5重量部:5重量部:3重量部とした以外は実施例6と同様にして正極を作製した。

〔比較例1〕

カーボンナノファイバーを用いず、炭素粉末のみを用い、$LiCoO_2$とPVdFと炭素粉末の割合を100重量部:5重量部:1重量部とした以外は実施例6と同様にして正極を作製した。

〔比較例2〕

$LiCoO_2$とPVdFと炭素系材料の割合を100重量部:5重量部:5重量部とした以外は比較例1と同様にして正極を作製した。

〔比較例3〕

$LiCoO_2$とPVdFと炭素系材料の割合を100重量部:5重量部:10重量部とした以外は比較例1と同様にして正極を作製した。

＜比較試験＞

図5に示すように、実施例1～7、比較例1～3でそれぞれ作製した正極41を充放電サイクル試験装置51に取付けた。この装置51は、容器52に電解液53(リチウム塩

を有機溶媒に溶かしたもの）が貯留され、上記正極41（作用極）が負極42（対極）および参照極43と共に電解液53に浸され、更に正極41、負極42、参照極43がポテンシオスタット54（ポテンショメータ）にそれぞれ電気的に接続された構成となっている。リチウム塩として1MのLiPF$_6$を用い、有機溶媒にはエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートをそれぞれ含む溶液を用いた。この装置を用いて充放電サイクル試験を行い、各正極の低率放電容量および高率放電容量を測定した。なお、低率放電容量は25mA/gで測定し、高率放電容量は150mA/gで測定し、測定電圧範囲を4.3V～3Vとした。実施例1～7および比較例1～3の正極について測定した結果を表1に示す。

[0040] 表1より明らかなように、正極活物質にカーボンナノファイバーを含まない比較例1～3では、高率放電容量の低下が著しい結果となった。また、電極の重量に対する容量が明らかに低下した結果となった。一方、本発明の正極活物質を用いた実施例1～7では、低率放電容量と高率放電容量に大きな差はなく、この材料を用いて電極を作製した場合、高率放電特性が向上できることが確認された。また、電極重量に対する容量が著しく向上することが確認された。

[0041] [表1]

	正極活物質 (LiCoO2)	バインダ (PVdF)	CNF	炭素粉末	低率放電容量	高率放電容量	高率放電時容量保持率
実施例1	100	5	5	0	120	114	95
実施例2	100	5	4	0	120	116	93
実施例3	100	5	3	0	119	105	88
実施例4	100	5	1	0	122	105	83
実施例5	100	5	8	0	115	110	96
実施例6	100	5	4	3	115	107	93
実施例7	100	5	5	3	115	107	93
比較例1	100	5	0	1	105	78	74
比較例2	100	5	0	5	107	94	88
比較例3	100	5	0	10	103	92	89

（注）正極活物質～炭素粉末の値は質量部，CNFはカーボンナノファイバー
放電容量および容量保持率の単位はmAh/g

[0042] 実施例1において調製した正極スラリーに含まれる正極活物質について粒子表面の電子顕微鏡写真（倍率5万と3万倍）を図1および図2に示した。図示するように、粒

子表面には網目状の被膜が形成されており、この被膜は図3および図4の比較粒子の顕微鏡写真(倍率5千と3万倍)との対比からカーボンナノファイバー(CNF)の網目状被膜であることが判る。網目の間では粒子表面が露出している。一方、図3および図4の比較粒子はカーボンナノファイバー、炭素粉末、および結着剤を含まない正極スラリーの正極活物質の電子顕微鏡写真(倍率5千と3万倍)であり、図示するように粒子表面には網目状の被膜が存在しない。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の、正極活物質の粒子表面に微細炭素繊維が網目状に分散して付着した正極形成材によれば、少量の炭素繊維量で正極の通電性が向上し電池の出力を高めることができる。

請求の範囲

[1] 電池の正極を形成するための正極形成材であって、正極活物質の粒子と、これら正極活物質の粒子表面に網目状に付着している微細炭素繊維とをふくむことを特徴とする正極形成材。

[2] 前記正極活物質は平均粒径0．03μm～40μmの微粒子であり、前記微細炭素繊維が平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーであり、これらカーボンナノファイバーの表面は酸化処理されている請求項1に記載された正極形成材。

[3] 結着材を含み、前記正極活物質100質量部に対して前記微細炭素繊維の含有量は0.5～15質量部であり、前記該結着剤の含有量は0.5～10質量部である請求項1または請求項2に記載された正極形成材。

[4] 前記正極活物質より微細な炭素粉末をさらに含有する請求項1に記載された正極形成材。

[5] 前記炭素粉末の含有量は前記正極活物質100質量部に対して0.5～5質量部である請求項4に記載された正極形成材。

[6] 前記正極活物質はリチウム含有遷移金属酸化物である、リチウム電池の正極を形成するための請求項1に記載された正極形成材。

[7] 前記正極活物質のリチウム含有遷移金属酸化物は$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnCoO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnCrO_4$、$LiNiVO_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$LiMnCrO_4$、$LiCoVO_4$、$LiFePO_4$および、各上記組成の一部を他のMn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Geから選択される1種もしくは2種以上の金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項6に記載された正極形成材。

[8] 液中で分散剤を必要とせずに分散して正極活物質の粒子表面に網目状に付着される正極形成材用の微細炭素繊維であって、平均繊維径1nm～100nmおよびアスペクト比5以上のカーボンナノファイバーを含み、これらカーボンナノファイバーの、表面が酸化処理により親水化されていることを特徴とする微細炭素繊維。

[9] 表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を、溶剤及び水から選ばれた一種以上の分散媒に分散させてなり、正極活物質表面に微細炭素繊維の網目状被覆を

形成するのに用いる正極形成材用分散液。

[10] 表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を、溶剤及び水から選ばれた一種以上の分散媒に分散させてなる分散液に、結着剤を添加した網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用塗料。

[11] 表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を、溶剤及び水から選ばれた一種以上の分散媒に分散させてなる分散液と、結着剤と、前記正極活物質とを含み、正極活物質の粒子表面に網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用のスラリーないしペースト。

[12] 微細炭素繊維の酸性懸濁液に酸化剤を添加し、酸化処理して微細炭素繊維の表面を親水化した後に該微細炭素繊維を濾過分離して回収し、この微細炭素繊維を分散媒と混合して正極形成材用分散液を製造する方法。

[13] 表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を分散媒に分散させた分散液に、結着剤を加えて正極形成材用塗料を製造する方法。

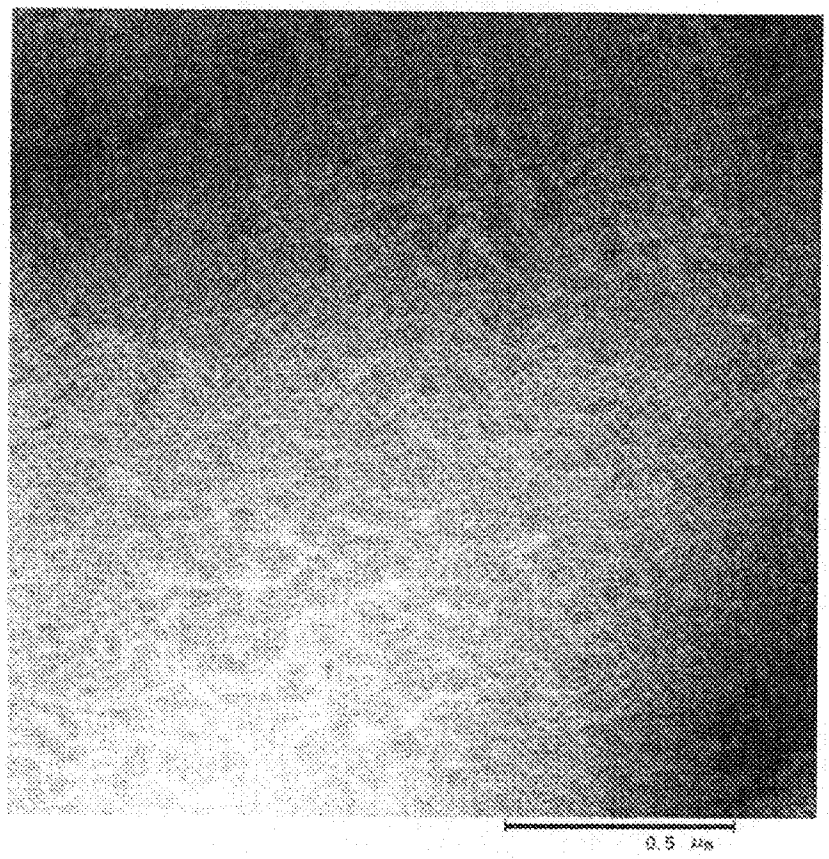
[14] 表面を酸化処理して親水化した微細炭素繊維を分散媒に分散させた分散液に、結着剤と正極活物質を加えることにより、正極形成材用のスラリーないしペーストを製造する方法。

[15] 前記微細炭素繊維と共に、あるいは微細炭素繊維の添加前後に、正極活物質より微細な炭素粉末を加える請求項12～請求項14の何れかに記載された製造方法。

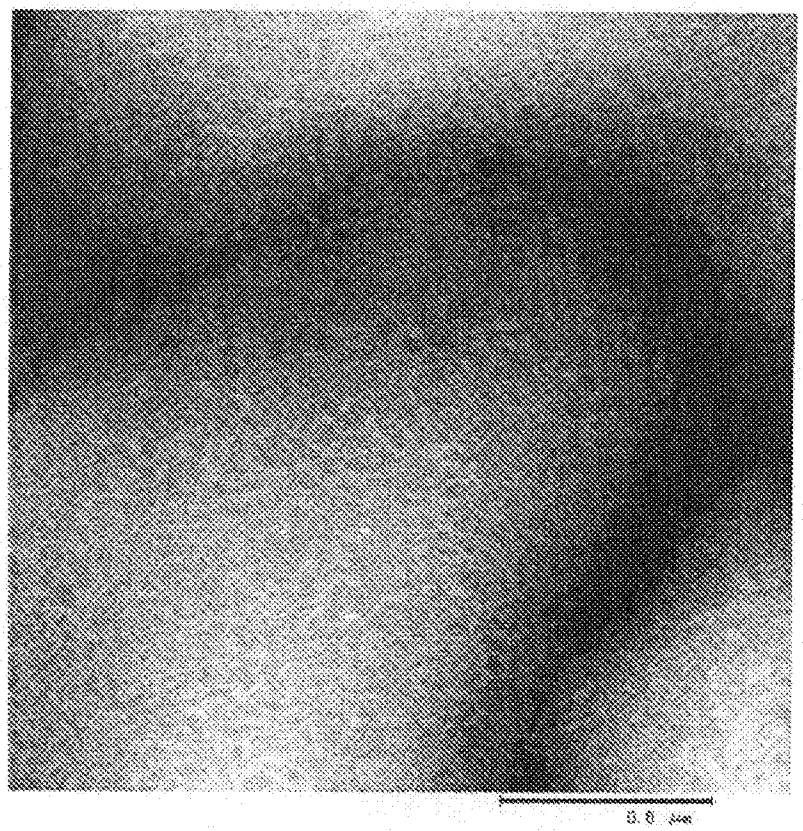
[16] アルミニウム集電体の上に、請求項11の正極形成材のスラリーないしペーストを塗布し、乾燥してなるリチウムイオン二次電池の正極。

[17] 請求項16の正極と、陰極と、前記正極と前記陰極を隔てるセパレーターと、前記正極及び前記陰極に接触する電解液とを含むリチウムイオン二次電池。

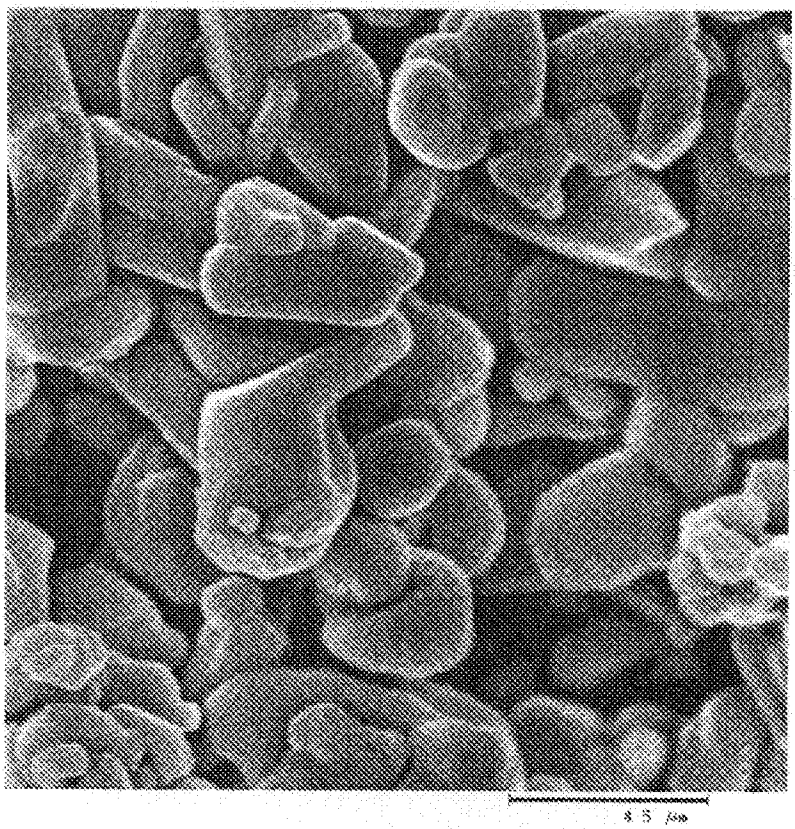
[図1]



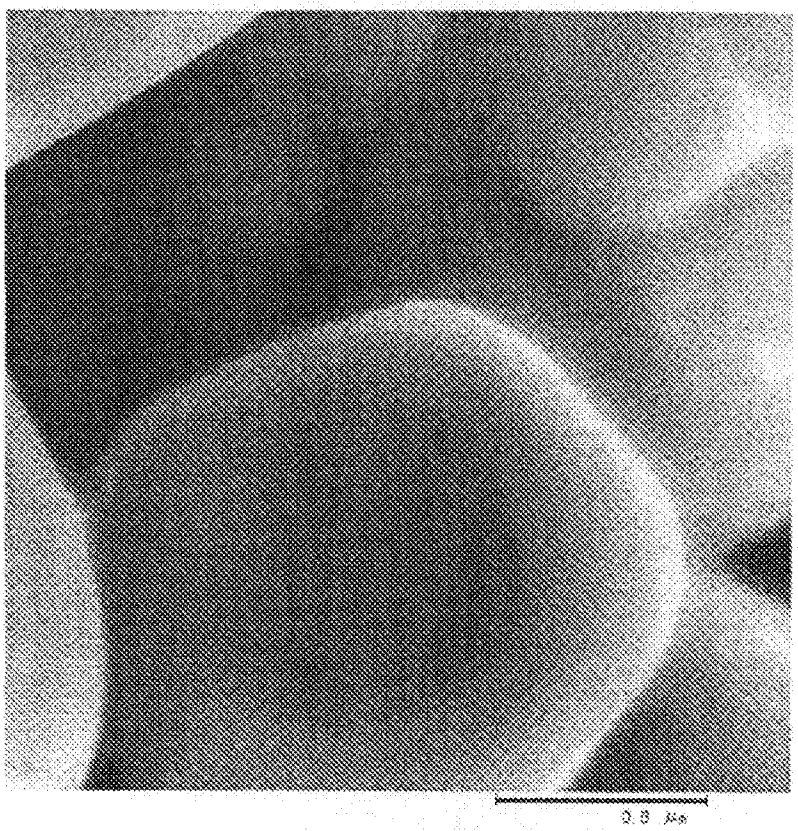
[図2]



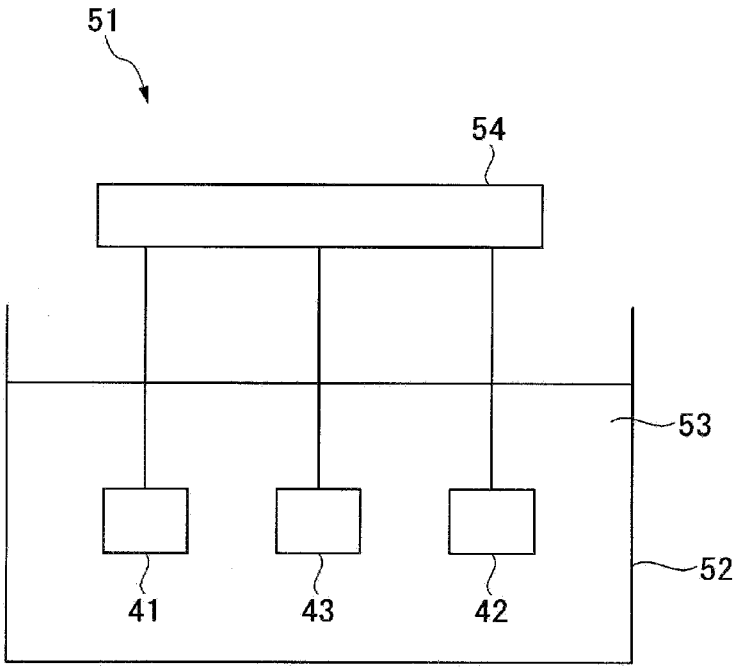
[図3]



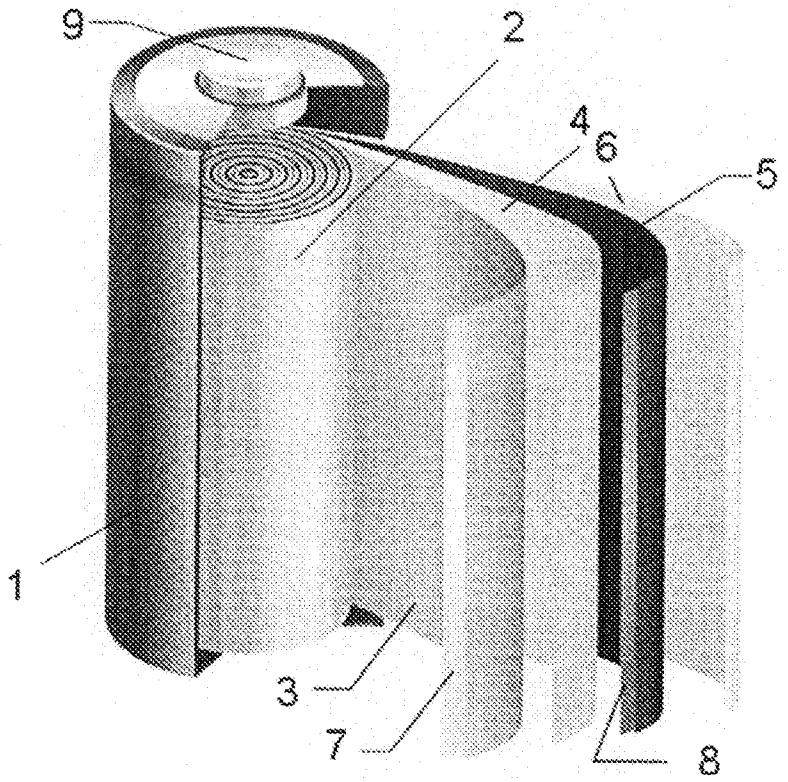
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/04(2006.01)i, *H01M4/02*(2006.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/50*(2006.01)i, *H01M4/52*(2006.01)i, *H01M4/58*(2006.01)i, *H01M4/62*(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)
H01M4/04, H01M4/02, H01M4/36, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/58, H01M4/62

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	JP 2006-86116 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 March, 2006 (30.03.06), Claims; full descriptions & WO 2006/19148 A & US 2007/202410 A1 & CN 101002350 A & KR 10-2007-0042551 A	1-17
X	JP 2005-340152 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims; full descriptions & WO 2005/011027 A2 & US 2007/0111101 A1 & CN 1830103 A & KR 10-2006-0039008 A	1-17

☒ 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 20 June, 2008 (20.06.08)	Date of mailing of the international search report 01 July, 2008 (01.07.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056169

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-63955 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims; full descriptions & WO 2005/011028 A1 & EP 1652247 A & US 2006/0188784 A1 & CN 1830104 A & KR 10-2006-0052902 A	1-17
A	JP 2004-213968 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims; full descriptions (Family: none)	1-17
A	JP 2000-182622 A (Fujitsu Ltd.), 30 June, 2000 (30.06.00), Claims; full descriptions & US 6337155 B1	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５６１６９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/04(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/50(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M4/62(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.　H01M4/04, H01M4/02, H01M4/36, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/58, H01M4/62

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	JP 2006-86116 A (昭和電工株式会社) 2006.03.30, 特許請求の範囲、明細書全体 & WO 2006/19148 A & US 2007/202410 A1 & CN 101002350 A & KR 10-2007-0042551 A	1-17
X	JP 2005-340152 A (昭和電工株式会社) 2005.12.08, 特許請求の範囲、明細書全体 & WO 2005/011027 A2 & US 2007/0111101 A1 & CN 1830103 A & KR 10-2006-0039008 A	1-17

☑　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 ２０．０６．２００８	国際調査報告の発送日 ０１．０７．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　９４４５ 植前　充司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X	JP 2005-63955 A (昭和電工株式会社) 2005.03.10, 特許請求の範囲、明細書全体 & WO 2005/011028 A1 & EP 1652247 A & US 2006/0188784 A1 & CN 1830104 A & KR 10-2006-0052902 A	1-17
A	JP 2004-213968 A (日産自動車株式会社) 2004.07.29, 特許請求の範囲、明細書全体（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2000-182622 A (富士通株式会社) 2000.06.30, 特許請求の範囲、明細書全体 & US 6337155 B1	1-17