

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-181585

(P2018-181585A)

(43) 公開日 平成30年11月15日(2018.11.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/08 (2006.01)	HO 1 M 4/08 L	5 H O 2 4
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/06 (2006.01)	HO 1 M 4/06 L	
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 4/06 X	
	HO 1 M 6/16 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-78951 (P2017-78951)
 (22) 出願日 平成29年4月12日 (2017. 4. 12)

(71) 出願人 000237721
 F D K 株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (74) 代理人 110000176
 一色国際特許業務法人
 (72) 発明者 落合 佑紀
 東京都港区港南一丁目6番41号 F D K
 株式会社内
 (72) 発明者 西村 直昭
 東京都港区港南一丁目6番41号 F D K
 株式会社内
 (72) 発明者 平田 大輔
 東京都港区港南一丁目6番41号 F D K
 株式会社内

最終頁に続く

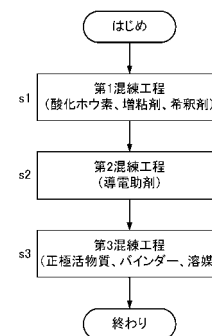
(54) 【発明の名称】 リチウム一次電池用正極材料の製造方法、リチウム一次電池用正極材料、およびリチウム一次電池

(57) 【要約】

【課題】スラリー状の正極材料中に微量のホウ素化合物を均一に含ませることができるとともに、その正極材料を用いたリチウム一次電池における放電末期での高温保存特性を向上させることができるリチウム一次電池用正極材料の製造方法を提供する。

【解決手段】二酸化マンガンを正極活物質とし、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極活物質としたリチウム一次電池に使用されるスラリー状の正極材料の製造方法であって、ホウ素化合物と増粘剤に希釈剤を加えて混練して、前記ホウ素化合物が前記希釈剤に溶解されてなるペーストを作製する第1混練ステップ(s1)と、前記ペーストに導電助剤を加えて混練する第2混練ステップ(s2)と、前記第2混練ステップにより得たペーストに前記正極活物質とバインダーを加えて混練する第3混練ステップ(s3)とを含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二酸化マンガンを正極活物質とし、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極活物質としたリチウム一次電池に使用されるスラリー状の正極材料の製造方法であって、

ホウ素化合物と増粘剤に希釈剤を加えて混練して、前記ホウ素化合物が前記希釈剤に溶解されてなるペーストを作製する第 1 混練ステップと、

前記ペーストに導電助剤を加えて混練する第 2 混練ステップと、

前記第 2 混練ステップにより得たペーストに前記正極活物質とバインダーを加えて混練する第 3 混練ステップと、

を含むことを特徴とするリチウム一次電池用正極材料の製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウム一次電池用正極材料の製造方法において、前記第 1 混練ステップでは、前記ホウ素化合物の添加量を、前記第 3 混練ステップにより得られるスラリー状の正極材料中に当該ホウ素化合物が 0.3 wt % 以上 0.4 wt % 以下の割合で含まれるように設定する、ことを特徴とするリチウム一次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のリチウム一次電池用正極材料の製造方法によって製造された正極材料であって、スラリー状で、二酸化マンガンからなる電極活物質と、増粘剤と、導電助剤と、バインダーと、ホウ素化合物とを含み、当該ホウ素化合物が溶解した状態で含まれている、ことを特徴とするリチウム一次電池用正極材料。

20

【請求項 4】

請求項 3 に記載のリチウム一次電池用正極材料がシート状の集電体上に塗布されてなる正極と、シート状の集電体上に平板状の金属リチウムあるいはリチウム合金が配置されてなる負極とが、セパレーターを介して対向配置されてなる電極体を備え、当該電極体が非水電解液とともに外装体内に密封されてなることを特徴とするリチウム一次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウム一次電池用正極材料の製造方法、リチウム一次電池用正極材料、およびリチウム一次電池に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

本願発明の対象は、二酸化マンガンを正極活物質とし、リチウム金属やリチウム合金（以下、負極リチウムとも言う）を負極活物質としたリチウム一次電池であり、当該リチウム一次電池は、電池缶やラミネートフィルムなどの外装体内に、正極活物質を含むスラリー状の正極材料をシート状の集電体上に塗布してなる正極と、シート状の集電体上に平板状の負極リチウムを配置した負極とが、セパレーターを介して対向配置されてなる平板状の電極体を備え、その電極体が非水系の有機電解液とともに外層体内に密閉された構造を有している。なお、周知のスパイラル型リチウム一次電池では、平板状の電極体が巻回された状態で円筒状の外装体内に収納されている。

40

【0003】

二酸化マンガンを正極活物質としたリチウム一次電池は、高エネルギー密度を有するとともに、長期間にわたる放電が可能で、放電末期まで電圧降下が少ないという特性を有している。外装体に電池缶を用いたリチウム一次電池は、例えば、定置型のガスメータや水道メーターの電源などに使用されている。また、外装体にラミネートフィルムを用いたリチウム一次電池は、例えば、ワンタイムパスワード機能やディスプレイを搭載した IC カード、ディスプレイ付きの IC カード、あるいはタグやトークン（ワンタイムパスワード生成機）など、極めて薄型の電子機器（以下、薄型電子機器）などの電源として使用されている。

【0004】

50

ところで、リチウム一次電池の正極を構成するスラリー状の正極材料は、正極活物質、導電助剤、バインダー、増粘剤などを原料とし、これらの原料を混合したものを、プラネタリーミキサーなどを用いて混練することで作製される。また、正極材料は、原料を混練する際に、特性向上を目的とした添加剤が必要に応じて添加される。特に、二酸化マンガンを正極活物質として用いたリチウム一次電池では、放電末期の状態では高温環境下に置かれると、二酸化マンガンの電解液中に溶出して内部抵抗が増大するという問題があることから、その問題を解決するために正極材料にホウ素化合物を添加することがある。なお、以下の特許文献 1 には、酸化ホウ素が添加された正極材料を用いたリチウム一次電池について記載されている。また以下の非特許文献 1 にはラミネートフィルムからなる外装体を備えたリチウム一次電池として、実際に市販されている薄型リチウム電池の特徴や放電性能などが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 33974 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】FDK 株式会社、"薄型リチウム一次電池"、[online]、[平成 29 年 3 月 24 日検索]、インターネット <URL : http://www.fdk.co.jp/battery/lithium/lithium_thin.html>

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したように、二酸化マンガンを正極活物質としたリチウム一次電池では、スラリー状の正極材料にホウ素化合物を添加することで、放電末期の電池を高温環境下で保存したときの内部抵抗の増加を抑制することができる。その一方で、ホウ素化合物は放電反応に寄与しない物質であるため、添加量を可能な限り少なくする必要がある。また、ホウ素化合物を正極材料中に均一に混合させる必要もある。しかし、添加剤であるホウ素化合物は粉体状であり、スラリー状の正極材料に微量の粉体を均一に混合させることは難しい。そのため、実用に供されるリチウム一次電池では、ホウ素化合物を多量に添加せざるを得ない。

30

【0008】

そこで本発明は、二酸化マンガンを正極活物質としたリチウム一次電池用正極材料の製造方法であって、スラリー状の正極材料中に微量のホウ素化合物を均一に含ませることができるとともに、その正極材料を用いたリチウム一次電池における放電末期での高温保存特性を向上させることができるリチウム一次電池用正極材料の製造方法を提供することを目的としている。また、その製造方法によって作製されたリチウム一次電池用正極材料と当該正極材料を用いたリチウム一次電池を提供することも目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

上記目的を達成するための本発明の一態様は、二酸化マンガンを正極活物質とし、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極活物質としたリチウム一次電池に使用されるスラリー状の正極材料の製造方法であって、

ホウ素化合物と増粘剤に希釈剤を加えて混練して、前記ホウ素化合物が前記希釈剤に溶解されてなるペーストを作製する第 1 混練ステップと、

前記ペーストに導電助剤を加えて混練する第 2 混練ステップと、

前記第 2 混練ステップにより得たペーストに前記正極活物質とバインダーを加えて混練する第 3 混練ステップと、

を含むことを特徴とするリチウム一次電池用正極材料の製造方法としている。

【0010】

50

また、前記第 1 混練ステップでは、前記ホウ素化合物の添加量を、前記第 3 混練ステップにより得られるスラリー状の正極材料中に当該ホウ素化合物が 0.3 wt % 以上 0.4 wt % 以下の割合で含まれるように設定する、

ことを特徴とするリチウム一次電池用正極材料の製造方法とすればより好ましい。

【0011】

本発明の範囲には、前記リチウム一次電池用正極材料の製造方法によって製造された正極材料も含まれ、当該正極材料は、スラリー状で、二酸化マンガンからなる電極活物質と、増粘剤と、導電助剤と、バインダーと、ホウ素化合物とを含み、当該ホウ素化合物が溶解した状態で含まれている、

ことを特徴とするリチウム一次電池用正極材料も含まれる。

10

【0012】

さらに本発明の範囲には、上記リチウム一次電池用正極材料がシート状の集電体上に塗布されてなる正極と、シート状の集電体上に平板状の金属リチウムあるいはリチウム合金が配置されてなる負極とが、セパレーターを介して対向配置されてなる電極体を備え、当該電極体が非水電解液とともに外装体内に密封されてなるリチウム一次電池も含まれている。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係るリチウム一次電池用正極材料の製造方法によれば、スラリー状の正極材料中に微量のホウ素化合物を均一に含ませることができる。そして、その正極材料を用いたリチウム一次電池では、放電末期に高温環境下で保管しても内部抵抗の増大を効果的に抑制することができる。なお、その他効果については以下の記載で明らかにする。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】本発明の実施例に係るリチウム一次電池用正極材料の作製手順を示す図である。

【図 2】本発明の実施例に係る製造方法で作製した正極材料の特性を評価するためのサンプルであるラミネート型リチウム一次電池を示す図である。

【図 3】上記サンプルの特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

30

＝＝＝実施例＝＝＝

本発明の実施例に係るリチウム一次電池用正極材料の製造方法によって作製される最終的なスラリー状の正極材料は、ホウ素化合物が添加されている以外は、上記非特許文献 1 に示した薄型リチウム電池に用いられるものと同様である。しかし、ホウ素化合物の添加方法に特徴を有して、スラリー状の正極材料中に微量のホウ素化合物を均一に含ませることができ、かつ、その正極材料を用いたリチウム一次電池を、放電末期に高温環境下で保管しても内部抵抗の増大を効果的に抑制することができる。また、本実施例の方法で作製されたスラリー状の正極材料には、粒子状のホウ素化合物が含まれず、微量のホウ素化合物が均一、かつ溶解した状態で含まれている。

【0016】

40

図 1 に、本発明の実施例に係るリチウム一次電池用正極材料の製造方法の概略を示した。なお本実施例では、ホウ素酸化物として、酸化ホウ素 (B_2O_3) を用いている。そして、図 1 に示したように、まず、酸化ホウ素と増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロースなど）を、純水を希釈剤として混合し、その混合物をプラネタリーミキサーを用いて混練する（第 1 混練工程：S1）。それによって酸化ホウ素が希釈剤に溶解してペースト状の混練物（以下、添加剤ペーストとも言う）が作製される。次にこの添加剤ペーストに導電助剤としてアセチレンブラック（HS-100、デンカ株式会社製）を加えてさらに混練する（第 2 混練工程：S2）。最後に、正極活物質である電解二酸化マンガ（EMD）と、バインダーであるポリフッ化ビニリデンと、溶媒である NMP とを追加して混練し、スラリー状の正極材料を得る（第 3 混練工程：S3）。なお、正極活物質、導電助剤

50

、およびバインダーの割合は、93 wt %、3 wt %、および4 wt %の割合とした。

【0017】

このように、本実施例に係るリチウム一次電池用正極材料の製造方法によれば、全ての粉体状の原料を一度に混合して混練するのではなく、添加剤である酸化ホウ素を、あらかじめ増粘剤とともに希釈剤を用いて溶解させてペースト状にしておき、このペースト状の酸化ホウ素に対して順次他の原料を追加しながら混練している。それによって、従来、微量の粉体で、正極材料中に最も均一に分散させ難かった添加剤を、均一に混合することができるようになった。また、添加剤が均一に混合されていることから、必要最小限の添加量で最大限の効果を得ることが可能となった。

【0018】

== 特性評価 ==

< 評価方法 >

次に、本実施例の方法で作製した正極材料の特性を評価するために、図1に示した手順で作製した正極材料を用いてリチウム一次電池を作製した。ここでは、本実施例の方法で作製した正極材料を正極に採用した以外は、上記非特許文献1に「CF2722U」として記載されている薄型リチウム電池と同じ構造を有するリチウム一次電池をサンプルとして作製した。ここでは、正極材料中の酸化ホウ素の含有量が異なる4種類のサンプルを作製した。また、各サンプルについて10個の個体を作製した。

【0019】

なお、各サンプルの酸化ホウ素の含有量については、添加剤ペーストを作製する段階で、最終的な正極材料中に所定の割合(wt%)で酸化ホウ素が含まれるように調整した。また、各サンプルの正極材料の添加物ペースト以外の組成や電解液は、上記の薄型リチウム電池に用いられている正極材料や電解液と同じである。そして、各サンプルの全個体を88%の放電深度まで放電させた上で60の高温環境下に保存する高温保存試験を行い、各サンプルにおける保存日数と内部抵抗との関係を調べた。

【0020】

< サンプルの構造 >

図2に、サンプルとして作製したラミネート型リチウム一次電池(以下、リチウム一次電池1とも言う)の概略構造を示した。図2(A)はリチウム一次電池1の外観図であり、図2(B)は当該リチウム一次電池1の内部構造の概略を示す分解斜視図である。図示したリチウム一次電池1は、図2(A)に示したように平板状の外観形状を有し、ラミネートフィルムが扁平な矩形袋状に成形されてなる外装体11内に発電要素が密封されている。また、ここに示したラミネート型リチウム一次電池1では、矩形の外装体11の一辺13から正極端子板23および負極端子板33が外方に導出されている。

【0021】

次に図2(B)を参照しつつリチウム一次電池1の構造について説明する。なお図2(B)では一部の部材や部位にハッチングを施し、他の部材や部位と区別しやすいようにしている。図2(B)に示したように、外装体11は、互いに重ね合わせた矩形状の二枚のアルミラミネートフィルム(11a、11b)において図中網掛けのハッチングまたは点線の枠で示した周縁領域12が熱圧着法により溶着されて内部が密閉されたものである。

【0022】

外装体11内には、シート状の正極20とシート状の負極30とがセパレーター40を介して積層されてなる電極体10が、電解液とともに封入されている。正極20は金属箔などからなるシート状の正極集電体21の一主面に正極活物質として二酸化マンガンを含んだスラリー状の正極材料22を塗布して乾燥させたものである。そして、この正極材料22が本発明の実施例に係る方法で作製されたものである。正極集電体21には、正極端子板23が接続され、正極端子板23の一方の端部は外装体11の外側に露出し、他方の端部は正極集電体21の一部に超音波溶着などの方法によって接続されている。正極材料22は正極集電体21のセパレーター40と対面する側の面に塗布されている。

【0023】

10

20

30

40

50

負極 30 は金属板や金属箔などからなるシート状の負極集電体 31 の一主面に負極活物質である負極リチウム 32 を圧着することで配置したものである。負極集電体 31 は、正極集電体と同様に、負極端子板 33 が接続され、その負極端子板 33 の一方の端部が外装体 11 の外側に露出している。そして、正極 20 と負極 30 の双方の電極材料同士 (22、32) がセパレーター 40 を介して対面している。

【0024】

< 試験結果 >

図 3 に高温保存特性試験の結果を示した。図 3 は、正極材料中に酸化ホウ素が 0 w t %、0.2 w t %、0.3 w t %、および 0.4 w t % の割合で含まれる正極材料を用いたサンプル 1、2、3、およびサンプル 4 における、高温環境下での保存日数と内部抵抗との関係を示している。図中では、各サンプルにおける 10 個の個体の内部抵抗の平均値の推移が折れ線グラフで表されている。また、折れ線上の各プロットの位置に対し、10 個の個体における内部抵抗のバラツキを「I」型の縦バーで示した。

10

【0025】

図 3 において、酸化ホウ素を添加しなかった (0 w t %) のサンプル 1 は、保存後 22 日を経過した時点で、内部抵抗が 2 倍以上に増大し、この時点で試験を打ち切った。なお、22 日を経過した時点で、サンプル 1 に含まれる 10 個の個体の内部抵抗の最大値と最小値との差は約 12 Ω であり、個体差が大きいことがわかった。

【0026】

一方、酸化ホウ素を添加したサンプル 2 ~ 4 のうち、サンプル 2 は、20 日を経過した時点から、内部抵抗の増加傾向が緩やかになり、約 90 日を経過した時点以降は一定となった。そして、当初の 14 Ω 程度の内部抵抗は、100 以上経過した時点でも 30 Ω 以下を維持した。また固体ごとの内部抵抗のバラツキについても、最大で 5 Ω 程度であり、サンプル 1 に対して個体差も小さくなった。さらに、酸化ホウ素を 0.3 w t %、および 0.4 w t % 添加したサンプル 3 および 4 は、当初 13 Ω および 14 Ω の内部抵抗を示し、保存開始後 20 日程度でその内部抵抗が約 17 Ω で一定となった。内部抵抗のバラツキは 2 Ω 程度あり、個体差を極めて小さくできることが確認できた。

20

【0027】

以上より、本発明の実施例に係る方法によって作製された正極材料を用いたリチウム一次電池は、放電末期の状態で高温環境下に保存されても、内部抵抗を増大が抑制され、特性のバラツキも小さいことがわかった。また、正極材料中のホウ素化合物の添加量を 0.3 w t % とすれば、さらに内部抵抗の増大を抑制することができ、均一性も向上することがわかった。そして、より好適には、ホウ素化合物の添加量を、実際に特性の向上が確認できた 0.4 w t % を上限に設定すれば、ホウ素化合物の添加量を最小限にしつつ、実用的な効果を得ることができる。

30

【0028】

== その他の実施例 ==

上記実施例に係るリチウム一次電池用正極材料の製造方法では、添加剤となるホウ素化合物として酸化ホウ素を用いていたが、ホウ酸、ホウ酸リチウム、ホウ酸アンモニウムなど、他のホウ素化合物とすることも考えられる。導電助剤についても、アセチレンブラックに限らず、ケッチェンブラックなどの他のカーボンブラック類や、黒鉛、カーボンナノファイバーなどであってもよい。いずれにしても、ホウ素化合物をペースト状にしたうえで、そのペースト状のホウ素化合物に、正極材料を構成する他の原材料を順次追加しながら混練していくことで、ホウ素化合物を添加剤として含む正極材料を作製すればよい。

40

【0029】

本発明の実施例に係る製造方法によって作製された正極材料が適用されるリチウム一次電池は、スラリー状の正極材料がシート状の集電体上に塗布されてなる正極を備えていればよく。上記サンプルとして作製したラミネート型リチウム一次電池の他に、周知のスパイラル型リチウム一次電池、ボタン型 (コイン型) 電池などがある。

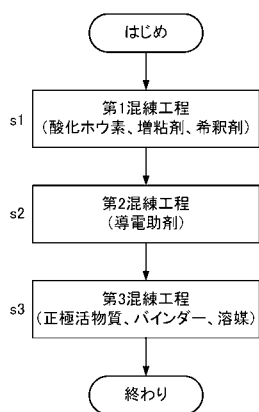
【符号の説明】

50

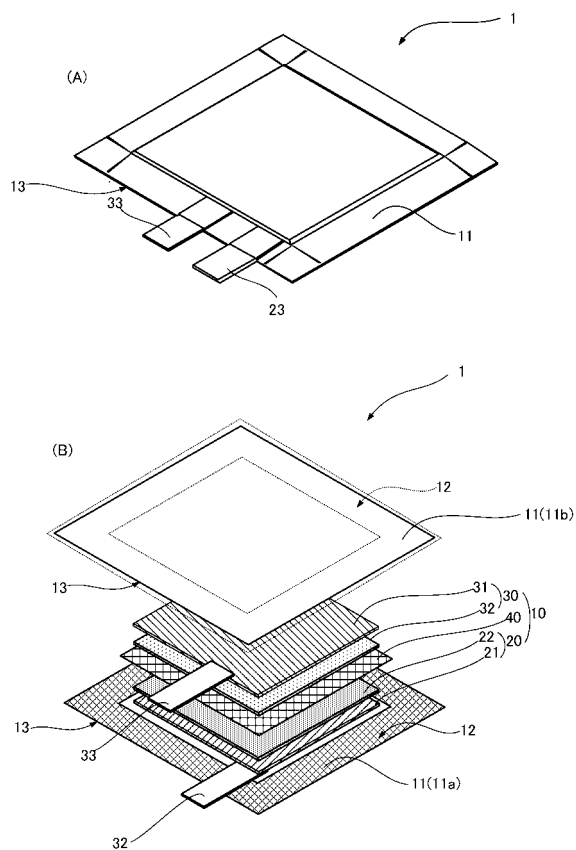
【 0 0 3 0 】

1 ラミネート型蓄電素子、10 電極体、11 外装体、
 11a, 11b ラミネートフィルム、20 正極、21 正極集電体、
 22 正極材料、23 正極端子板、30 負極、31 負極集電体、
 32 負極材料、33 負極端子板、40 セパレーター、

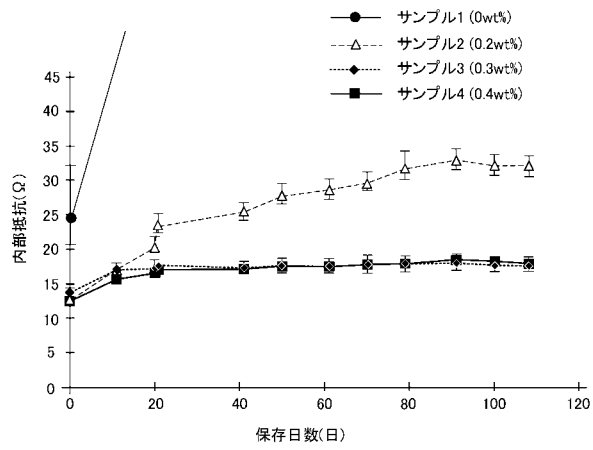
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 6/16 A

(72)発明者 柳木 弘

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 F D K 株式会社内

F ターム(参考) 5H024 AA03 AA12 BB07 BB08 CC04 EE05 EE06 FF11 FF38 HH01
5H050 AA10 AA19 BA06 CA05 CB12 DA02 DA09 DA10 DA11 DA14
EA10 EA12 EA24 EA27 GA10 GA22 HA01