

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6552788号
(P6552788)

(45) 発行日 令和1年7月31日(2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日(2019.7.12)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/136	(2010.01)	HO 1 M	4/136	
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M	4/58	
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-58347 (P2014-58347)	(73) 特許権者	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(22) 出願日	平成26年3月20日(2014.3.20)	(72) 発明者	中野 博文 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
(65) 公開番号	特開2015-185251 (P2015-185251A)	(72) 発明者	関 秀明 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
(43) 公開日	平成27年10月22日(2015.10.22)	(72) 発明者	佐野 篤史 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
審査請求日	平成29年1月26日(2017.1.26)		
審判番号	不服2018-6886 (P2018-6886/J1)		
審判請求日	平成30年5月21日(2018.5.21)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極及びそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Li-M-P複合酸化物と、導電助剤と、第一の樹脂と、を含む結着体が、第一の樹脂とは異なる第二の樹脂中に分散されてなる活物質層を備えており、

前記第一の樹脂は、酸性バインダーを含有し、

前記第二の樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース塩の群より選ばれる少なくとも一種以上の樹脂を含有することを特徴とする電極

(ただし、MはFe、Mn、Co、Ni及びVOの群から選ばれる1種以上を含む。)

10

【請求項2】

前記酸性バインダーは、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸とポリアクリル酸塩の混合物、ポリアクリル酸とカルボキシメチルセルロース塩の混合物、カルボキシメチルセルロースとカルボキシメチルセルロース塩の混合物の群から選ばれる樹脂のうち1種以上の樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の電極。

【請求項3】

前記酸性バインダーは、Li-M-P複合酸化物と導電助剤の合計の重量に対して、0.001以上、3重量%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の電極。

【請求項4】

前記Li-M-P複合酸化物は、平均一次粒子径が30~300nmのLiVOPO₄が

20

らなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の電極。

【請求項 5】

正極と、セパレータと、負極とがこの順で積層され、前記セパレータは電解質が含浸されており、前記正極は、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電極であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極及びそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、リチウムイオン二次電池の正極材料（正極活物質）として LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等の Li 系層状化合物や LiMn_2O_4 等のスピネル化合物が用いられてきた。近年では、 LiFePO_4 に代表されるポリアニオン系化合物が注目されている。ポリアニオン系化合物は高温での熱安定性が高く、安全性が高いことが知られている。

【0003】

ポリアニオン系化合物では、その結晶格子が有する四面体骨格に電子が強く引き寄せられ、結晶格子中の金属原子が孤立する。そのため、ポリアニオン系化合物の電子伝導性は他の一般的な正極活物質に比べて低くなる。このように電子伝導性の低いポリアニオン系化合物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池では、理論容量に対して十分な容量が得られなかったり、正極活物質として Li 系層状化合物を用いた場合に比べて、レート特性が低くなったりする問題があった。

20

【0004】

ポリアニオン系化合物であるリチウムリン酸バナジウム化合物は、従来の活物質粒子に比べ粒子径を微小にすることでレート特性が向上することが特許文献 1 に開示されている。しかしながら、粒子径を微小にすることで、活物質の単位重量当たりの比表面積も比較的大きくなり、電極の形成が困難となる。つまりこの様な比表面積の大きな活物質を用いた場合、従来の活物質に比べて、樹脂成分の活物質への吸着量も多くなることから活物質を含有する塗布液の粘性が上昇してしまうためである。また樹脂の吸着量が多いため、集電体と活物質間の結着性も低下する。したがって、集電体との結着性を向上させるには樹脂の比率を高める必要があるが、活物質の比率が低下することから、活物質層を高密度化することは、極めて困難であった。

30

【0005】

電極の高密度化をはかる試みとしては、特許文献 2 において、解砕されやすい二次粒子を用い電極形成時にロールプレスを行うことで一次粒子のレベルで単分散させる技術が開示されているが、特に粒子径の微小な活物質においては、ロールプレスによる一次粒子のレベルでの単分散では導電助剤の分散性の低下により容量の低下を招くことになり、レート特性も劣化することとなる。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 303527 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 192846 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題に鑑みて成されたものであり、高密度の電極を得て、体積当たりの容量を向上させ、かつレート特性の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とした。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明に係る電極は、Li-M-P複合酸化物と、導電助剤と、第一の樹脂と、を含む結着体が、第一の樹脂とは異なる第二の樹脂中に分散されてなる活物質層を備えており、

さらに第一の樹脂は、酸性バインダーを含有し、前記第二の樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース塩、の群より選ばれる少なくとも一種以上の樹脂を含有することを特徴とする。ただし、MはFe、Mn、Co、Ni及びVOの群から選ばれる1種以上を含むものとする。

10

【0009】

係る電極によれば、Li-M-P複合酸化物、導電助剤及び第一の樹脂からなる結着体を構成させることにより、Li-M-P複合酸化物、導電助剤を単分散させる分布状態よりも高密度化が図られると共に、電解液が浸透する経路が適度に確保されるため、電池として高容量であり、かつレート特性も良好になると推察している。

【0010】

また係る電極によれば、酸性バインダーを用いることにより、安定して良好な導電性を維持可能である。

【0011】

前記酸性バインダーは、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸とポリアクリル酸塩の混合物、ポリアクリル酸とカルボキシメチルセルロース塩の混合物、カルボキシメチルセルロースとカルボキシメチルセルロース塩の混合物の群から選ばれる1種以上の樹脂を含有することが好ましい。

20

【0012】

また、前記酸性バインダーは、Li-M-P複合酸化物と導電助剤の合計の重量に対して、0.001以上3重量%以下であることが好ましい。この様な構成にすることにより、電極として高い導電性が得られるため好ましい。

【0013】

前記Li-M-P複合酸化物は、平均一次粒子径が30~300nmのLiVOPO₄であることが好ましい。

30

【0014】

この構成によれば、粗大な粒径のものよりも容量及びレート特性に優れるだけでなくサイクル特性も期待できる。

【0015】

本発明に係るリチウムイオン二次電池においては、正極と、セパレータと、負極とがこの順で積層され、前記セパレータは電解質が含浸されており、前記正極が上述したようにLi-M-P複合酸化物と、導電助剤と、第一の樹脂と、を含む結着体が、第一の樹脂とは異なる第二の樹脂中に分散されてなる活物質層を備えていることが好ましい。このような電極を用いることにより、高容量でレート特性に優れたリチウムイオン二次電池とすることができる。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る電極によれば、高密度の電極を得ることができ、体積当たりの容量を向上させ、かつレート特性の高いリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本実施形態に係る前駆体から形成した活物質を含む正極活物質層を備えるリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【図2】本実施形態に係る電極断面の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。

50

【図3】本実施形態に係る電極断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を二値化処理した像である。

【図4】本実施形態に係る結着体の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本実施形態に係る電極はLi-M-P複合酸化物と導電助剤と第一の樹脂とを含む結着体が、第一の樹脂とは異なる第二の樹脂中に分散されてなる活物質層を集電体上に塗布したものを備える電極である。そして、第一の樹脂は、酸性バインダーを含有し、前記第二の樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース塩、の群より選ばれる少なくとも一種以上の樹脂を含有することを特徴とする電極である。ただし、MはFe、Mn、Co、Ni及びVOの群から選ばれる1種以上を含むものである。

10

【0019】

係る電極は、図4に示すような高密度な球状及び楕円球体の粒子の結着体を用いることで、良好な充填性があり高密度な活物質層が得られる。

また、係る電極は、図2に示すような断面構造を有している。つまり、結着体と結着体間に第二の樹脂及び導電助剤を備え、かつ結着体内にも第一の樹脂及び導電助剤を備える構造を有している。第二の樹脂及び導電助剤からなる経路が電解液の拡散を促進させ結着体の周囲を電解液で満たす役割をし、第一の樹脂及び導電助剤からなる経路が、第二の電解液の拡散経路となり、活物質へのリチウムイオンの出入りを良好に行えることができ、それにより良好なレート特性を示すと推察している。

20

【0020】

（Li-M-P複合酸化物）

Li-M-P複合酸化物は、リチウムとリンとMと示した金属から構成された酸化物である。具体的にはリン酸塩が化学的に安定した骨格構造を形成するため好ましい。

【0021】

より具体的には一般式 Li_aMPO_4 （式中、aは1又は2であり、MはFe、Mn、Co、Ni及びVOからなる群より選ばれる一種以上を含む。）で示される酸化物が安定な構造であり好ましい。

30

さらに具体的には $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiVOPO_4$ および $Li_3V_2(PO_4)_3$ の群に示される酸化物がより好ましい。

【0022】

この様なLi-M-P複合酸化物の平均一次粒子径としては、30～300nmが好ましい。

【0023】

特に平均一次粒子径が30～300nmの $LiVOPO_4$ が好ましい。この様な材料で、かつ粒径にすることにより優れたレート特性が得られる。

【0024】

ここで、粒径が300nm以上の粒子であるとき、粒子内のリチウムイオンの拡散距離が長くなるため、導電性が低くなる可能性があり、30nm以下であると容量は良好なものの電解液と過度に反応してしまいサイクル特性が低下する可能性がある。

40

平均一次粒子径は、より好ましくは30～200nmの範囲にあるとよい。このような構成によれば、粒子内のリチウムイオンの拡散距離が更に短くなるため、導電性が向上する。

【0025】

なお、平均一次粒子径の測定は、既存の方法で測定することができ、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）で得られる像から測定可能である。

【0026】

（導電助剤）

50

導電助剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛，鱗片状黒鉛，土状黒鉛等）、人造黒鉛、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、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅，ニッケル，アルミニウム，銀，金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料が挙げられる。これらの導電助剤を単独で用いてもよく、これらの混合物を用いてもよい。

【0027】

特に、導電助剤としては、電子伝導性の観点よりケッチェンブラックが好ましい。導電助剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、0.5重量%～30重量%がより好ましい。

10

【0028】

（集電体）

電極の集電体としては、鉄、銅、ステンレス、ニッケルおよびアルミを用いることができる。また、その形状として、シート、発泡体、メッシュ、多孔体およびエキスパンド格子などを用いることができる。さらに、集電体には任意の形状で穴を開けて用いることができる。

【0029】

（第一の樹脂）

前記第一の樹脂は、酸性バインダーを含有する。酸性バインダーは、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸とポリアクリル酸塩の混合物、ポリアクリル酸とカルボキシメチルセルロース塩の混合物、カルボキシメチルセルロースとカルボキシメチルセルロース塩の混合物の群より選ばれる1種以上の樹脂を含有することが好ましい。

20

酸性バインダーのpHは2.5から6.5である。pHは0.5重量%の酸性バインダーを純水に分散させpHメーターを用いて評価した。

【0030】

第一の樹脂は特にポリアクリル酸が好ましい。これによれば結着性もよく、また導電性の良好な電極が安定して維持できるため好ましい。

【0031】

特にLiVOP₄では、pHが酸性であることから、酸性環境下でもポリアクリル酸は安定に維持可能であることに寄るものと考えられる。

30

【0032】

また、第一の樹脂と上述した樹脂同士を混合して用いても良い。特にポリアクリル酸とポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸とカルボキシメチルセルロース塩との組み合わせが良好な導電性を持つ電極が得られるため好ましい。

【0033】

前記酸性バインダーは、Li-M-P複合酸化物と導電助剤の合計の重量に対して、0.001重量%以上3重量%以下であるものが好ましい。また0.001重量%以上0.5重量%以内であるものがより好ましい。これによれば、結着性が良好で、樹脂による被覆量が少ないため、導電性が良好な結着体が作製できる。

40

【0034】

この構成によれば、0.001重量%未満であるとき、第一の樹脂の結着性が低下する傾向にある。一方、3重量%より多くなる場合には、第一の樹脂がLi-M-P複合酸化物及び導電助剤を厚く覆ってしまう可能性があり、レート特性が低下してしまう恐れがある。

【0035】

（結着体）

本実施形態にかかる結着体の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図4に示す。SEM像に示されるように、活物質であるLi-M-P複合酸化物と導電助剤が高密度に複合化し結着した造粒粒子となっている。

50

【0036】

この様な結着体の平均粒子径は1～50 μmであることが好ましい。これによれば、平均粒子径が1～50 μmの範囲にあるとき、平坦な活物質層を集電体上に塗布することが出来る。また平均粒子径が1～20 μmであれば充填性よく塗布できるためより好ましい。

【0037】

なお、結着体の粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置や、走査型電子顕微鏡(SEM)で得られる像から測定可能である。

【0038】

(第二の樹脂)

第二の樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース塩、の群よりから選ばれる1種以上の樹脂を含有するものが好ましい。

10

【0039】

(電極)

上述した結着体を上記第二の樹脂中に分散した層(活物質層)を上記集電体に形成し正極としての電極が完成する。

【0040】

(リチウムイオン二次電池)

次にリチウムイオン二次電池の構成を、図1を用いて説明する。

20

【0041】

図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極20及び板状の正極10と、負極20と正極10との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える発電要素30と、リチウムイオンを含む電解質と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出される負極リード60と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出される正極リード62とを備える。

【0042】

負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。また、正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。

30

【0043】

なお、リチウムイオン二次電池の形状は、図1に示すものに限定されない。例えば、リチウムイオン二次電池の形状が角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形等であってもよい。

【0044】

正極活物質層14には正極活物質として、上述したLi-M-P複合酸化物と第一の樹脂と導電助剤からなる結着体を含有している。

40

【0045】

一方、負極活物質層24も同様に負極活物質とバインダーとなる樹脂とを含有している。

【0046】

また、正極活物質層14及び負極活物質層24には、その他、増粘剤、フィラー等を含有してもよい。

【0047】

(負極活物質)

負極活物質材料は、リチウムイオンを析出又は吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ に代表されるスピネ

50

ル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやSb, Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム-チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。

【0048】

(電解質)

電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ピニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； - ブチロラクトン、 - バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

さらに、固体電解質として、結晶質または非晶質の無機固体電解質を用いることができる。結晶質の無機固体電解質としては、 LiI 、 Li_3N 、 $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Al, Sc, Y, La$)、 $Li_{0.5-3x}R_{0.5+x}TiO_3$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$)、または $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ に代表されるチオLISICONを用いることができる。非晶質の無機固体電解質としては、 $LiI-Li_2O-B_2O_5$ 系、 Li_2O-SiO_2 系、 $LiI-Li_2S-B_2S_3$ 系、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 系、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 系などを用いることができる。

【0050】

電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $NaClO_4$ 、 NaI 、 $NaSCN$ 、 $NaBr$ 、 $KClO_4$ 、 $KSCN$ 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $(CH_3)_4NBF_4$ 、 $(CH_3)_4NBr$ 、 $(C_2H_5)_4NClO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NI$ 、 $(C_3H_7)_4NBr$ 、 $(n-C_4H_9)_4NClO_4$ 、 $(n-C_4H_9)_4NI$ 、 $(C_2H_5)_4N-maleate$ 、 $(C_2H_5)_4N-benzoate$ 、 $(C_2H_5)_4N-phthalate$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられる。これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0051】

また、電解質には常温溶融塩あるいはイオン液体を用いてもよい。

【0052】

電解質における電解質塩の濃度としては、 $0.1\text{ mol/l} \sim 5\text{ mol/l}$ が好ましく、 $0.5\text{ mol/l} \sim 2.5\text{ mol/l}$ がさらに好ましい。これにより、高い電池特性を有するリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0053】

(セパレータ)

セパレータとしては、優れた透気度性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に

10

20

30

40

50

代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン - エチレン共重合体、フッ化ビニリデン - プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

10

【0054】

リチウムイオン二次電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0055】

またリチウムイオン二次電池用セパレータとして、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ゲル状態の非水電解質を用いると、漏液を防止する効果がある。

【0056】

(リード)

リード60、62は、アルミ等の導電材料から構成されている。

20

【0057】

(ケース)

ケース50は、その内部に積層体30及び電解液を密封するものである。ケース50は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。例えば、ケース50として、図1に示すように、金属箔の両面を高分子膜でコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔としては例えばアルミ箔を、高分子膜としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜の材料としては融点の高い高分子、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド等が好ましく、内側の高分子膜の材料としては

30

【0058】

以上、本実施形態について説明したが、本実施形態の電極は、リチウムイオン二次電池以外の電気化学素子の電極としても用いることができる。このような、電気化学素子としては、金属リチウム二次電池(本発明により得られた活物質を含む電極を正極として用い、金属リチウムを負極として用いたもの)等のリチウムイオン二次電池以外の二次電池や、リチウムキャパシタ等の電気化学キャパシタ等が挙げられる。これらの電気化学素子は、自走式のマイクロマシン、ICカードなどの電源や、プリント基板上又はプリント基板内に配置される分散電源の用途に使用することが可能である。

【0059】

(結着体の製造方法)

次に本実施形態の電極及びリチウムイオン二次電池の製造方法の一例を示す。結着体はLi-M-P複合酸化物と導電助剤を予め混合した粉体を、純水または有機溶剤で溶解、または分散した有機溶剤内に投入し、このLi-M-P複合酸化物、導電助剤、第一の樹脂、純水または有機溶剤からなるスラリー溶液を、乾燥することによって得られる。乾燥方式としてはスプレードライヤー法が好ましい。

40

【0060】

また、結着体は、Li-M-P複合酸化物と導電助剤を予め乾燥状態で混合した粉体に対して、純水または有機溶剤で溶解または分散した有機溶剤をスプレーする方法によっても得られる。このようなスプレーによる造粒方式としては流動層法や転動造粒法が好ましい

50

。なお、上記に示した以外の一般的な造粒方法で作製してもよい。また、さらにこの結着体に対し、純水または有機溶剤を乾燥する工程を加えてもよい。

【0061】

(電極の製造方法)

その後、得られた結着体と第二の樹脂とを、第一の樹脂を溶かさない溶媒としてN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶剤や純水の中から適宜選択し、これらを混合させた後、得られた混合液を集電体の上に塗布し、圧着して50 ~ 250 程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより電極が作製される。

【0062】

なお集電体上への塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

10

【0063】

(リチウムイオン二次電池の製造方法)

この様に作製した正極である電極と、同様の方法にて作成した負極を、図1に示したようなリチウムイオン二次電池の構成となるよう、セパレータと電解液とともにケース50に封入し完成する。

【0064】

以上、本発明の活物質及び電極、リチウムイオン二次電池の好適な一実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

20

【実施例】

【0065】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0066】

(実施例1)

<結着体作製工程>

LiVOPO₄粉末とケッチェンブラックを混合し、流動層を用いて酸性バインダーをスプレーすることで、結着体を作製した。結着剤(第一の樹脂)とする酸性バインダーはポリアクリル酸を純水に溶かしたものをを用いた。流動層の気流には圧縮空気を用いて、気流の温度は80 とした。結着剤はLiVOPO₄粉末と導電助剤を足し合わせた量に対して0.05重量%加えた。PAAを純水に溶かした水溶液のpHを測定したところ3であった。また作製された結着体は図4に示したSEM像であった。

30

なお、LiVOPO₄粉末の平均1次粒子径は透過型電子顕微鏡(TEM)像により180nmであることを確認した。20個以上の粒子径の平均値をLiVOPO₄粉末の平均1次粒子径とした。

【0067】

<塗料作製工程>

前記結着体と、バインダー(第二の樹脂)であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)とアセチレンブラックを混合したものを、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。なお、スラリーにおいて結着体とケッチェンブラックを足し合わせたもの、第一の樹脂とPVDFを足し合わせたものとの重量比が92:8となるように、スラリーを調製した。このスラリーを集電体であるアルミニウム箔上に塗布し、乾燥させた後、1トン/cmで圧延を行い、実施例1の活物質層が形成された電極(正極)を得た。

40

【0068】

圧延した電極を3×5cmに打ちぬきし、重量を評価した。マイクロメーターを用いて電極の厚みを15点調べ、その平均値を電極の厚みとした。形状、厚みと重量から電極密度を算出した。同様に10ヶ試料を作製し、その平均値を電極密度とした。また作製され

50

た電極は、図 2 に示すような断面構造を持つことを確認した。さらに図 2 に示した SEM 像を二値化処理したものを図 3 として示し圧延により造粒体が完全には崩壊せず球体及び楕円球体で存在していることを確認した。

【 0 0 6 9 】

次に、得られた電極と、その対極である Li 箔とを、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んで積層し、積層体（素体）を得た。この積層体を、アルミラミネートバックに入れ、このアルミラミネートバックに、電解質溶液として 1 M の LiPF₆ 溶液を注入した後、真空シールし、評価用セルを作製した。

【 0 0 7 0 】

評価用セルを充放電試験装置で評価した。1 C の放電容量を 0 . 1 C の放電容量で規格化した値をレート特性として表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

（実施例 2）

結着体作製工程において、結着剤をポリアクリル酸（80 重量%）とカルボキシメチルセルロース（20 重量%）の混合物とした以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の結着体を作製した。

【 0 0 7 2 】

（実施例 3）

結着体作製工程において、結着剤をポリアクリル酸（80 重量%）とポリアクリル酸ナトリウム（20 重量%）の混合物とした以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の結着体を作製した。

【 0 0 7 3 】

（実施例 4）

結着体作製工程において、結着剤をポリアクリル酸（80 重量%）とカルボキシメチルセルロースナトリウム（20 重量%）の混合物とした以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の結着体を作製した。

【 0 0 7 4 】

（実施例 5）

結着体作製工程において、結着剤を 0 . 0 1 重量%加えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 の結着体を作製した。

【 0 0 7 5 】

（実施例 6）

結着体作製工程において、結着剤を 0 . 5 重量%加えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 の結着体を作製した。

【 0 0 7 6 】

（実施例 7）

結着体作製工程において、結着剤を 1 重量%加えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 7 の結着体を作製した。結着剤の量を増やしたことで、実施例 1 に比べて結着体の強度が向上しており圧延により結着体が崩れにくくなっている。

【 0 0 7 7 】

（実施例 8）

結着体作製工程において、結着剤を 0 . 0 0 5 重量%加えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 8 の結着体を作製した。

【 0 0 7 8 】

（実施例 9）

結着体作製工程において、結着剤を 0 . 0 0 1 重量%加えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 9 の結着体を作製した。

【 0 0 7 9 】

（実施例 10）

結着体作製工程において、結着剤を 3 重量%加えた以外は、実施例 1 と同様にして実施

10

20

30

40

50

例 9 の結着体を作製した。結着剤の量を増やしたことで、実施例 1 に比べて結着体の強度が向上しており圧延により結着体が崩れにくくなっている。

【 0 0 8 0 】

(比較例 1)

結着体作製工程において、結着剤をカルボキシメチルセルロースナトリウム (8 0 重量 %) とスチレンブタジエンゴム (2 0 重量 %) の混合物とした以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の結着体を作製した。実施例 1 に比べてレート特性が低下した。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 ~ 1 0、比較例 1 で作製した試料の電極密度、及び 1 C の放電容量を 0 . 1 C の放電容量で規格化した値を表 1 に示す。

レート特性は 8 0 % 以上を良好、電極密度は 2 . 3 5 g / c c 以上を良好とした。

[表 1]

	第一の樹脂	pH	結着剤量 [重量%]	レート特性 1 C / 0. 1 C [%]	電極密度 [g/cc]
実施例 1	ポリアクリル酸	3	0.05	87	2.45
実施例 2	ポリアクリル酸(80重量%)と カルボキシメチルセルロース(20重量%)	3.8	0.05	85	2.43
実施例 3	ポリアクリル酸(80重量%)と ポリアクリル酸ナトリウム(20重量%)	4.66	0.05	84	2.44
実施例 4	ポリアクリル酸(80重量%)と カルボキシメチルセルロースナトリウム(20重量%)	4.94	0.05	84	2.42
実施例 5	ポリアクリル酸	3	0.01	88	2.47
実施例 6	ポリアクリル酸	3	0.5	87	2.42
実施例 7	ポリアクリル酸	3	1	84	2.39
実施例 8	ポリアクリル酸	3	0.005	89	2.50
実施例 9	ポリアクリル酸	3	0.001	88	2.49
実施例 1 0	ポリアクリル酸	3	3	83	2.38
比較例 1	カルボキシメチルセルロースナトリウム(80重量%)と スチレンブタジエンゴム(20重量%)	8.4	0.05	78	2.34

【 符号の説明 】

【 0 0 8 2 】

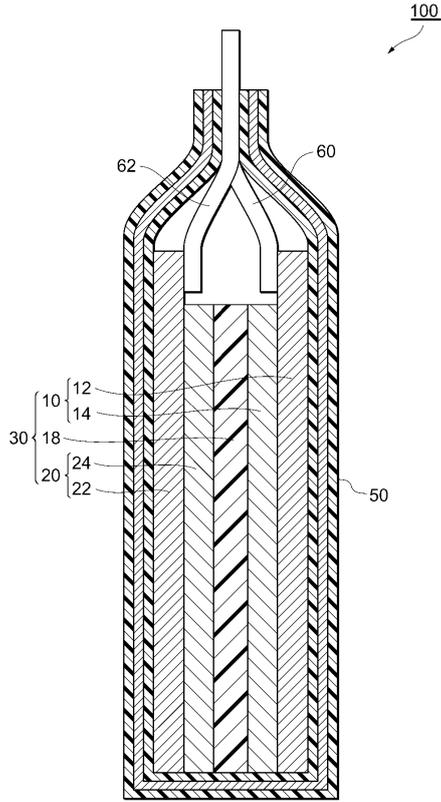
1 0 . . . 正極、2 0 . . . 負極、1 2 . . . 正極集電体、1 4 . . . 正極活物質層、
1 8 . . . セパレータ、2 2 . . . 負極集電体、2 4 . . . 負極活物質層、3 0 . . . 発
電要素、5 0 . . . ケース、6 0、6 2 . . . リード、1 0 0 . . . リチウムイオン二次
電池、A . . . 結着体

10

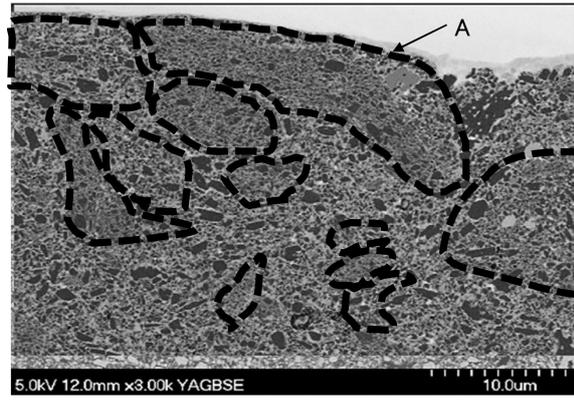
20

30

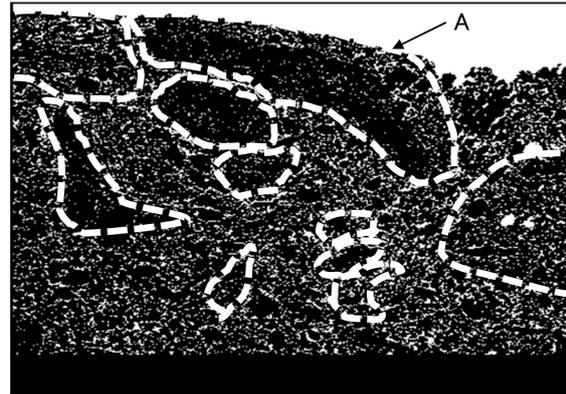
【 図 1 】



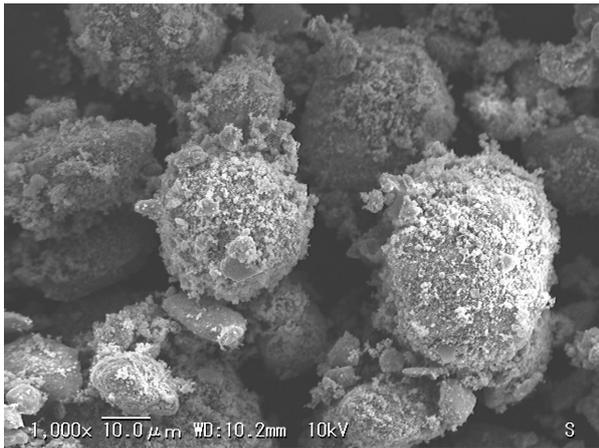
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

合議体

審判長 池淵 立

審判官 平塚 政宏

審判官 長谷山 健

- (56)参考文献 特開2007-80729(JP,A)
特開2012-4043(JP,A)
特開2011-49102(JP,A)
特開2013-55049(JP,A)
特開2008-288059(JP,A)
特開2000-58077(JP,A)
特開昭57-197753(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62