

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5335264号
(P5335264)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525

請求項の数 16 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-85996 (P2008-85996)	(73) 特許権者	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(22) 出願日	平成20年3月28日(2008.3.28)	(73) 特許権者	597065282 三菱マテリアル電子化成株式会社 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号
(65) 公開番号	特開2008-270204 (P2008-270204A)	(74) 代理人	100088719 弁理士 千葉 博史
(43) 公開日	平成20年11月6日(2008.11.6)	(72) 発明者	厚木 勉 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会 社ジェムコ内
審査請求日	平成23年3月25日(2011.3.25)	(72) 発明者	今井 浩之 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会 社ジェムコ内
(31) 優先権主張番号	特願2007-86436 (P2007-86436)		
(32) 優先日	平成19年3月29日(2007.3.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸と酸化剤の混合液によって表面処理された微細炭素繊維によって粒子表面が網目状に被覆されている正極活物質からなることを特徴とする正極形成材。

【請求項2】

正極活物質が平均粒径0.03 μm~40 μmの微粒子であり、微細炭素繊維が平均繊維径1 nm~100 nm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請求項1に記載された正極形成材。

【請求項3】

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が0.5~15質量部であり、前記結着剤の含有量が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。

10

【請求項4】

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~請求項3のいずれかに記載された正極形成材。

【請求項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質量部である請求項4に記載された正極形成材。

【請求項6】

正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、リチウム電池の正極を形成するために

20

用いられる請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載された正極形成材。

【請求項 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 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 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。

【請求項 8】

酸と酸化剤の混合液によって表面処理された、正極活物質表面に網目状被覆を形成するのに用いる微細炭素繊維。

10

【請求項 9】

請求項 8 に記載する微細炭素繊維を、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。

【請求項 10】

請求項 8 に記載する微細炭素繊維を、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正極活物質表面に網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用塗料。

【請求項 11】

請求項 8 に記載する微細炭素繊維を、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。

20

【請求項 12】

微細炭素繊維を、酸と酸化剤の混合液に混合して表面処理した後に、該微細炭素繊維を濾過分離して回収する正極活物質表面に網目状被覆を形成するのに用いる微細炭素繊維の製造方法。

【請求項 13】

硝酸と硫酸の混合液に微細炭素繊維を混合し加熱して表面酸化処理を行った後に、濾過して回収した該微細炭素繊維を洗浄して酸を洗い流し、該微細炭素繊維を水または溶剤に混合して分散液にし、この分散液に結着剤を混合し、さらに正極活物質を混合して正極形成材用のスラリーないしペーストを調製する方法。

30

【請求項 14】

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 13 に記載する調製方法。

【請求項 15】

アルミニウム集電体の上に、請求項 11 に記載する正極形成材用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。

【請求項 16】

請求項 15 に記載する正極を含むリチウムイオン二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池のエネルギー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。

【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

50

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ー密度が高く、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、グラファイトなど、更には通常のカ

【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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【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。

【課題を解決するための手段】

【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〕酸と酸化剤の混合液によって表面処理された微細炭素繊維によって粒子表面が網目状に被覆されている正極活物質からな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 $0.03\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$ の微粒子であり、微細炭素繊維が平均繊維径 $1\ \text{nm}$ ~ $100\ \text{nm}$ 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〕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が 0.5 ~ 15 質量部であり、前記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〕正極活物質より微細な炭素粉末をさらに含有する上記〔1〕~上記〔3〕のいず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であり、リチウム電池の正極を形成するために用いられる上記〔 1 〕～上記〔 5 〕のいずれか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 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 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 種である上記〔 6 〕に記載された正極形成材。

【 0 0 0 8 〕

本発明は、さらに以下の正極形成材用の材料に関する。

〔 8 〕酸と酸化剤の混合液によって表面処理された、正極活物質表面に網目状被覆を形成するのに用いる微細炭素繊維。

〔 9 〕上記〔 8 〕に記載する微細炭素繊維を、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。

〔 1 0 〕上記〔 8 〕に記載する微細炭素繊維を、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正極活物質表面に網目状被覆を形成するのに用いる正極形成材用塗料。

〔 1 1 〕上記〔 8 〕に記載する微細炭素繊維を、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。

【 0 0 0 9 〕

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。

〔 1 2 〕微細炭素繊維を、酸と酸化剤の混合液に混合して表面処理した後に、該微細炭素繊維を濾過分離して回収する正極活物質表面に網目状被覆を形成するのに用いる微細炭素繊維の製造方法。

〔 1 3 〕

硝酸と硫酸の混合液に微細炭素繊維を混合し加熱して表面酸化処理を行った後に、濾過して回収した該微細炭素繊維を洗浄して酸を洗い流し、該微細炭素繊維を水または溶剤に混合して分散液にし、この分散液に結着剤を混合し、さらに正極活物質を混合して正極形成材用のスラリーないしペーストを調製する方法。

〔 1 4 〕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〔 1 3 〕に記載する調製方法。

〔 1 5 〕アルミニウム集電体の上に、上記〔 1 1 〕に記載する正極形成材用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。

〔 1 6 〕上記〔 1 5 〕に記載する正極を含むリチウムイオン二次電池。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 〕

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酸と酸化剤の混合液によって表面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。

【 0 0 1 1 〕

本発明の正極形成材は、平均粒径 $0.03 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 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 $1 \text{nm} \sim 100 \text{nm}$ 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 $0.5 \sim 15$ 質量部、好ましくは $1 \sim 10$ 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。

10

20

30

40

50

【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、該微細炭素繊維が酸と酸化剤の混合液によって表面処理され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。

10

【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 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 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りチウムイオン電池を得ることができる。

【0015】

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りチウムイオン電池を得ることができる。

20

【0016】

本発明の正極形成材ないしその材料は、(A) 酸と酸化剤の混合液によって表面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。

【0017】

本発明の正極形成材用分散液は、微細炭素繊維を酸と酸化剤の混合液によって表面処理して親水化し、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。

30

【0018】

また、酸と酸化剤の混合液によって表面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。

40

【0019】

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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を実施例と共に具体的に説明する。

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 $0.03\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ の正極活物質の粒子表面に、平均繊維径 $1\ \text{nm}$ ～

50

100 nm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0.05~10 μm、カーボンナノファイバーの繊維径は5~50 nm、アスペクト比は10以上である。

【0021】

例えば、リチウム電池の正極活物質として平均粒径3 μm~40 μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)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1 nm~100 nm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1.0 cm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0.35 nm以下であるものが好ましい。

10

【0022】

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、また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、酸と酸化剤の混合液によって表面処理して親水化したものを用いることが好ましい。

【0023】

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、酸と酸化剤の混合液によって表面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。

20

【0024】

微細炭素繊維の表面処理は、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。この表面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。

【0025】

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。

30

【0026】

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質量部より少なくなる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。

40

【0027】

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10 nm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。

【0028】

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

50

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。

【0029】

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、有機物の炭素化合物、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、有機物の黒鉛化合物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。

【0030】

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 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 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。

【0031】

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、酸と酸化剤の混合液によって表面処理して親水化されており、液中で分散剤を必要とせず分散される微細炭素繊維を含む。

【0032】

また、本発明は、酸と酸化剤の混合液によって表面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。

【0033】

上記微細炭素繊維分散液は、微細炭素繊維を酸と酸化剤の混合液によって表面処理して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。

【0034】

さらに、本発明は上記正極形成材の材料として、酸と酸化剤の混合液によって表面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。

【0035】

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。

【0036】

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図6に示す。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

10

20

30

40

50

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。

【0037】

ロール体2と共に筐体1に收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（LiPF₆）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。

10

【実施例】

【0038】

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。

20

（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LiCoO₂（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、LiCoO₂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。

30

【0039】

〔実施例2〕

LiCoO₂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〕

LiCoO₂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。

40

〔実施例4〕

LiCoO₂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〕

LiCoO₂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。

【0040】

〔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

50

：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。

【0041】

〔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。

10

〔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。

【0042】

<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)にそれぞれ電氣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。

20

【0043】

表1より明らかのように、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。

30

【0044】

【表 1】

	正極活物質 (LiCoO ₂)	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

10

【0045】

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】

30

【0046】

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。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【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

40

【図 5】充放電サイクル試験装置の概略模式図

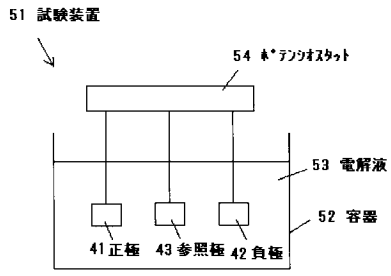
【図 6】本発明に係るリチウムイオン 2 次電池の分解斜視図

【符号の説明】

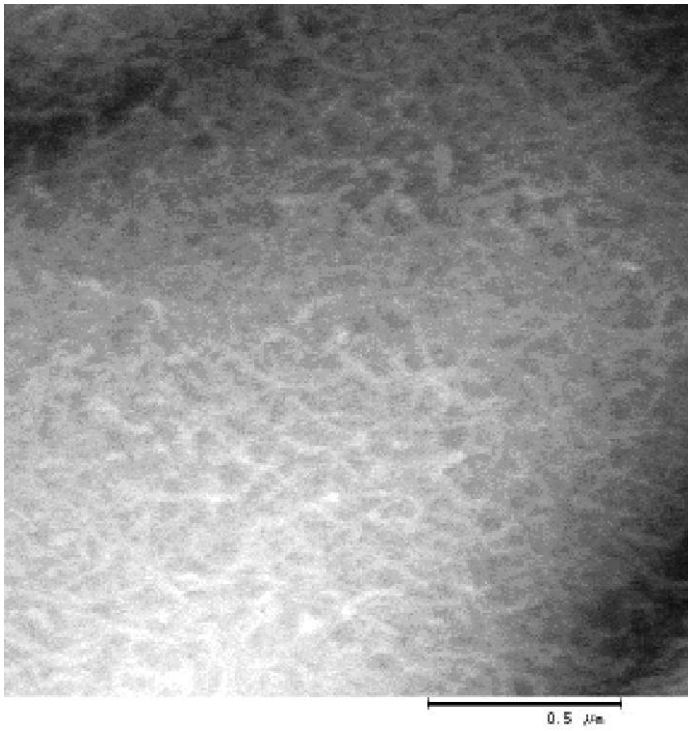
【0048】

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。

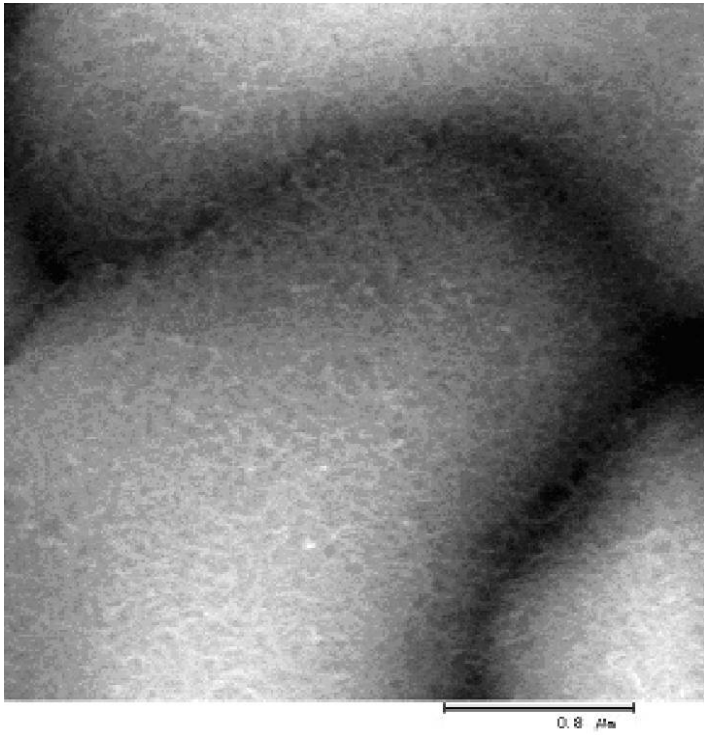
【図5】



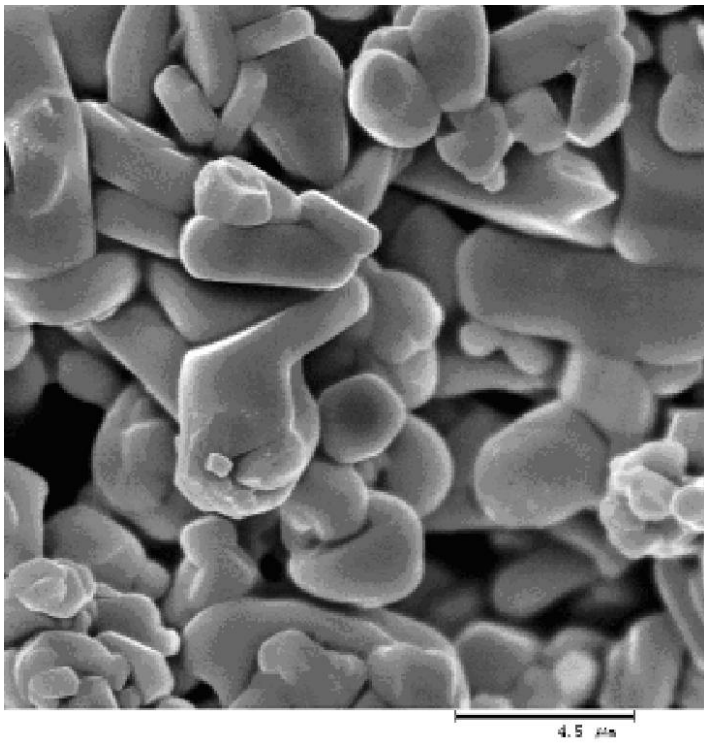
【図1】



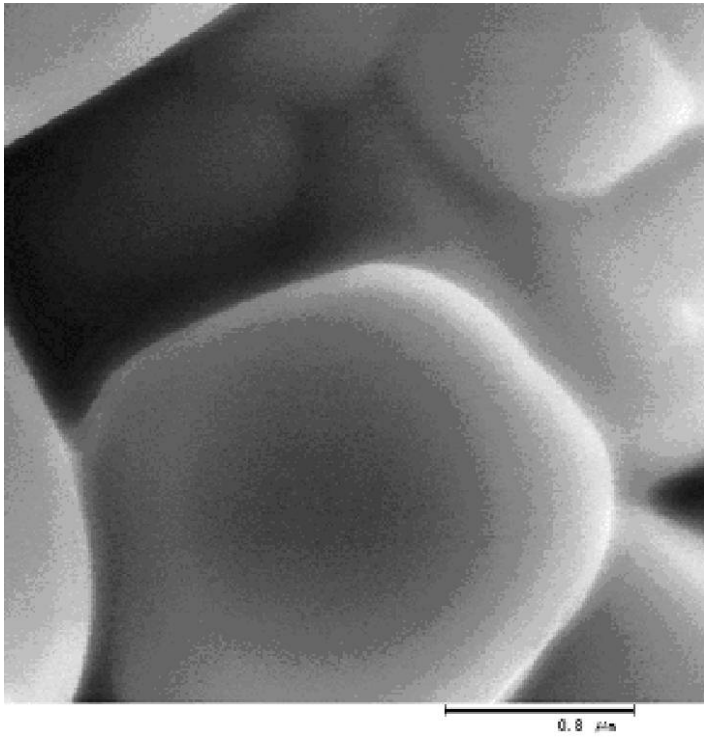
【 図 2 】



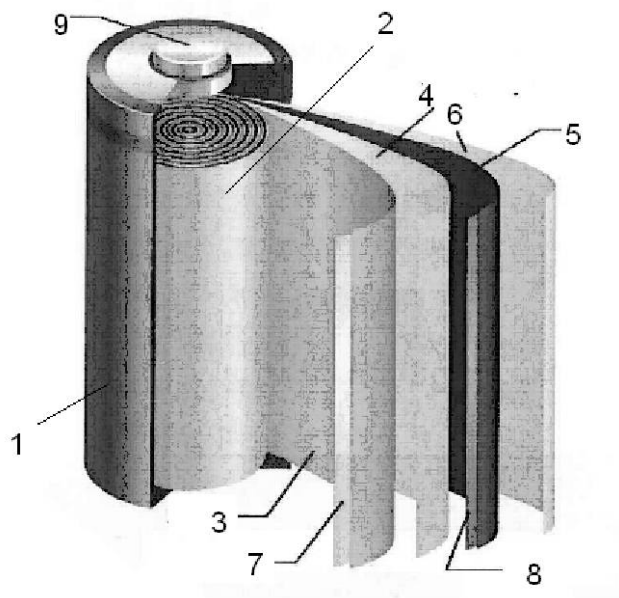
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</i>		H 0 1 M 4/58
<i>H 0 1 M 4/136 (2010.01)</i>		H 0 1 M 4/136
<i>H 0 1 M 4/139 (2010.01)</i>		H 0 1 M 4/139
<i>H 0 1 M 4/1391 (2010.01)</i>		H 0 1 M 4/1391
<i>H 0 1 M 4/1397 (2010.01)</i>		H 0 1 M 4/1397

(72)発明者 坂谷 修
秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社ジェムコ内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2006-086116(JP,A)
特開2005-340152(JP,A)
特開2005-063955(JP,A)
特開2004-213968(JP,A)
特開2000-182622(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 1 3 6
H 0 1 M 4 / 1 3 9
H 0 1 M 4 / 1 3 9 1
H 0 1 M 4 / 1 3 9 7
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 5 8