

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5610164号  
(P5610164)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/1397 (2010. 01)	HO 1 M 4/1397
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
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A
HO 1 M 4/136 (2010. 01)	HO 1 M 4/136

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-61028 (P2012-61028)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成24年3月16日 (2012. 3. 16)		日本ゼオン株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-294012 (P2004-294012) の分割		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
原出願日	平成16年10月6日 (2004. 10. 6)	(74) 代理人	110001494
(65) 公開番号	特開2012-124181 (P2012-124181A)		前田・鈴木国際特許業務法人
(43) 公開日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成24年3月16日 (2012. 3. 16)		弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(74) 代理人	100147393
			弁理士 堀江 一基
		(72) 発明者	金子 真弓
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極組成物、これを用いた電極および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $A_y FeXO_4$ （Aはアルカリ金属を表し、Xは、バナジウム、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、硫黄から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $0 < y < 2$ である）で表されるアルカリ金属含有鉄複合酸化物（B）および炭素を複合化させた正極活物質と、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを1～30重量%および（メタ）アクリル酸エステルを70～99重量%含む単量体組成物を共重合してなる共重合体（P）と、を含有する非水電解質二次電池用電極組成物。

【請求項2】

前記アルカリ金属含有鉄複合酸化物（B）が、六方密充てん酸素骨格を持つオリビン構造を有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用電極組成物。 10

【請求項3】

さらに溶媒を含有する請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

【請求項4】

さらに増粘剤を含有する請求項3に記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

【請求項5】

前記単量体組成物が、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステルを0.1～10重量%含む請求項1～4の何れかに記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

【請求項6】

一般式： $A_y FeXO_4$ （Aはアルカリ金属を表し、Xは、バナジウム、リン、ヒ素、 20

アンチモン、ビスマス、硫黄から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $0 < y < 2$ である)で表されるアルカリ金属含有鉄複合酸化物(B)および炭素を複合化させた正極活物質と、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを1~30重量%および(メタ)アクリル酸エステルを70~99重量%含む単量体組成物を共重合してなる共重合体(P)と、を含有する活物質層および集電体からなる非水電解質二次電池用電極。

【請求項7】

さらに増粘剤を含有する請求項6に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項8】

前記単量体組成物が、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステルを0.1~10重量%含む請求項6または7に記載の非水電解質二次電池用電極。

10

【請求項9】

請求項1~5の何れかに記載の非水電解質二次電池用電極組成物を集電体に塗布し、次いで溶媒を除去する非水電解質二次電池用電極の製造方法。

【請求項10】

請求項6~8の何れか記載の電極を有する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電極組成物、電極および電池に関する。より詳しくは、鉄化合物および炭素を含む正極活物質を含有し、高容量で内部抵抗が小さく、繰り返し充放電による容量減が少ない電池を与える電極組成物、該電極組成物を用いて得られる電極ならびに電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年普及が著しいノート型パソコンや携帯電話、PDAなどの携帯端末の電源には、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池が多用されている。また、近年では環境問題や資源問題から電気自動車用大型電源としても非水電解質二次電池が注目されている。非水電解質二次電池の正電極は、集電体上に、正極活物質および結着剤を含んでなる組成物(本発明において、「電極組成物」と言う。)からなる層(本発明において、「活物質層」と言う。)を形成して得られる。正極活物質としては、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ などが用いられているが、これらは過充電時の安定性が不十分であり、大容量の車載用途では $LiFePO_4$ などの鉄化合物の使用が検討されている。

30

【0003】

電極活物質に用いられる鉄化合物は一般に導電性が低いため、粒子状の電極活物質の内部で電気化学反応が起こり難く、内部抵抗の増大や容量の低下を招く場合があった。導電性に優れた電極活物質とするために、導電性の炭素材料を用いて、電極活物質との複合化や、表面を被覆することが提案されている。また、電極活物質の粒径を小さいものとし、電気化学反応に関与する表面積を大きくすることも行われている(特許文献1、2参照)。

【0004】

しかし電極活物質の粒径を小さくすると比表面積が大きくなり、電極活物質同士、および電極活物質と集電体とを結着するための結着剤が多量に必要であった。結着剤は非導電性であるため、その使用量が多いと、やはり内部抵抗の増大や容量の低下が生じる。使用量が少なくても結着力の高い結着剤として、合成ゴム系ラテックス型結着剤を用いる方法も提案されている(特許文献3参照)。そして、合成ゴム系ラテックス型結着剤としては、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックスなどが開示されている。

40

【0005】

しかしこれらの結着剤を用いた場合でも、導電性は十分ではなかった。また、これらの結着剤は4.0Vを超える電圧で分解するため、過充電となった場合には電池性能が低下

50

し、安全性にも問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開2001-15111号公報

【特許文献2】特開2003-36889号公報

【特許文献3】特開2004-55493号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状の問題点を改善するために提案されたもので、その目的は、内部抵抗が小さく、かつ容量の大きい電池を与える電極組成物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は鋭意検討の結果、鉄化合物および炭素を含有する正極活物質と、特定の共重合体とを含有する電極組成物を用いることで上記課題を達成できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、下記(1)～(10)が提供される。

(1)一般式： $A_y FeXO_4$  (Aはアルカリ金属を表し、Xは周期表第4族～第7族、または第14族～第17族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $0 < y < 2$ である)で表されるアルカリ金属含有鉄複合酸化物(B)および炭素を複合化させた正極活物質と、  
、  
 - 不飽和ニトリル化合物を1～30重量%および(メタ)アクリル酸エステルを70～99重量%含む単量体組成物を共重合してなる共重合体(P)と、を含有する非水電解質二次電池用電極組成物。

20

【0010】

(2)前記アルカリ金属含有鉄複合酸化物(B)が、六方密充てん酸素骨格を持つオリビン構造を有することを特徴とする(1)に記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

【0011】

(3)さらに溶媒を含有する(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

【0012】

(4)さらに増粘剤を含有する(3)に記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

30

【0013】

(5)前記単量体組成物が、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステルを0.1～10重量%含む(1)～(4)の何れかに記載の非水電解質二次電池用電極組成物。

【0014】

(6)一般式： $A_y FeXO_4$  (Aはアルカリ金属を表し、Xは周期表第4族～第7族、または第14族～第17族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $0 < y < 2$ である)で表されるアルカリ金属含有鉄複合酸化物(B)および炭素を複合化させた正極活物質と、  
、  
 - 不飽和ニトリル化合物を1～30重量%および(メタ)アクリル酸エステルを70～99重量%含む単量体組成物を共重合してなる共重合体(P)と、を含有する活物質層および集電体からなる非水電解質二次電池用電極。

40

【0015】

(7)さらに増粘剤を含有する(6)に記載の非水電解質二次電池用電極。

【0016】

(8)前記単量体組成物が、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステルを0.1～10重量%含む(6)または(7)に記載の非水電解質二次電池用電極。

【0017】

(9)上記の非水電解質二次電池用電極組成物を集電体に塗布し、次いで溶媒を除去する非水電解質二次電池用電極の製造方法。

50

## 【0018】

(10) 上記の電極を有する非水電解質二次電池。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明の電極組成物を用いて製造した電極は、結着力および柔軟性に優れるので、該電極を用いると、高容量で充放電サイクル特性にも優れ、内部抵抗が小さく高速充放電が可能で、かつ安全性にも優れる電池を製造できる。本発明の電池は、各種携帯端末の電源などの小型電池や、電気自動車用電源などの大型電池に使用できる。特に、高容量で繰り返し充放電による容量減が少なく、安全性にも優れるので、大型電池用途に好適である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

10

## 【0020】

本発明の電極組成物は、鉄化合物および炭素を含有する正極活物質を含有する。鉄化合物および炭素を含有する正極活物質は、鉄化合物と炭素とを複合化させたものである。鉄化合物としては、リチウムイオンを可逆的に挿入、放出できる化合物であれば特に限定されないが、一般式： $A_y FeXO_4$  で表されるアルカリ金属含有鉄複合酸化物（B）が好ましい。前記一般式は組成式であり、Aはリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属を表し、リチウムが好ましい。Xは周期表の第4族～第7族、または第14族～第17族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。上記の鉄複合酸化物（B）は、通常、四面体サイトに元素Xが位置し、アルカリ金属Aは、鉄と共に八面体サイトに位置する構造を有する。上記正極活物質の構造は、サイトまで表記すると $\{X\} \cdot [A_y Fe]O_4$  と示される（ここで $\{ \}$ 内は四面体サイト、 $[ \]$ 内は八面体サイトを示す）が、このような構造を与える元素Xとしては、例えば、バナジウム等の第5族元素や、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス等の第15族元素が好ましい。

20

## 【0021】

前記アルカリ金属含有鉄複合酸化物（B）は六方密充てん酸素骨格を持つオリビン構造または立方密充てん酸素骨格を持つスピネルもしくは逆スピネル構造であることが好ましく、オリビン構造であることが特に好ましい。オリビン構造と逆スピネルを含めたスピネル構造の違いは酸素イオンが六方密充てんか立方密充てんかであり、AやXの元素の種類によってその安定構造が変わる。例えば、 $LiFePO_4$  ではオリビン構造が安定で、 $LiFeVO_4$  では逆スピネル構造が安定相となる。

30

## 【0022】

オリビン構造またはスピネル構造を有する $A_y FeXO_4$  は、アルカリ金属化合物、2価の鉄化合物及び、元素（X）のアンモニウム塩を混合し、次いで不活性ガス雰囲気下、または還元雰囲気下に焼成することにより製造できる。アルカリ金属化合物としては、 $Li_2CO_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiNO_3$  などのリチウム化合物； $Na_2CO_3$ 、 $NaOH$ 、 $NaNO_3$  などのナトリウム化合物；を挙げることができる。

## 【0023】

2価の鉄化合物としては、 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Fe(CH_3COO)_2$ 、 $FeCl_2$  などが挙げられる。元素（X）のアンモニウム塩としては、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$  などのリン酸塩； $NH_4HSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$  などの硫酸塩；等が挙げられる。

40

## 【0024】

また、上記の他に、ナシコン型構造を有する鉄化合物も正極活物質として用いることができる。ナシコン型鉄化合物としては、具体的には、 $Li_2Fe_{2-n}V_n(XO_4)_3$ （式中、 $0 < n < 2$ である。）で表される化合物が挙げられる。

## 【0025】

鉄化合物と炭素とを複合化する方法としては、前記鉄化合物の製造時に、炭素材料の微粒子を共存させる方法が挙げられる。ここで炭素材料とは、炭素の同素体を表し、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイトなどの導電性を有するものが好ましい。

50

## 【0026】

炭素材料微粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、鉄化合物の粒子に複合化するという観点から、5 nm以上100 nm以下であることが望ましい。平均粒子径が5 nm未満の場合には、上記範囲内のものと比較して鉄化合物を合成する際の反応性が低下するからであり、また、100 nmを超えると、上記範囲内のものと比較して分散性が低く、導電性向上の効果が小さいからである。

## 【0027】

また、炭素材料微粒子の炭素原子と、アルカリ金属原子とのモル比、すなわち、本発明で用いる正極活物質において、含まれる炭素原子とアルカリ金属原子とのモル比は、0.02~0.2であることが好ましい。0.02未満の場合には、炭素原子の量が少ないため、上記範囲内のものと比較して、炭素材料微粒子の複合化による上述した効果が小さいからであり、0.2を超えると、上記範囲内のものと比較して、鉄化合物を合成する際の反応性が低下し、また、放電容量が小さくなるからである。

10

## 【0028】

また、鉄化合物と炭素とを複合化する方法として、前記鉄化合物の存在下に、有機物または一酸化炭素を熱分解する方法も挙げられる。さらに、前記鉄化合物の製造時に有機物または一酸化炭素を共存させ、還元的条件で熱反応させる方法も挙げられる。

## 【0029】

これらの方法で用いられる有機物としては、ピッチ、タール、およびペリレンならびにこれらの誘導体などの炭化水素類；糖類；ポリオレフィン、フェノール樹脂、セルロースおよびそのエステルなどのポリマー類；が挙げられる。

20

## 【0030】

本発明で用いる正極活物質の粒子径は、50%体積累積径が、好ましくは0.1~50 μm、より好ましくは1~20 μmである。50%体積累積径がこの範囲であると、充放電容量が大きい二次電池を得ることができ、かつ電極組成物および電極を製造する際の取扱いが容易である。50%体積累積径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

## 【0031】

本発明の電極組成物は、 $\text{C}_n\text{H}_m$  - 不飽和ニトリル化合物および(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体組成物を共重合してなる共重合体(P)を含有する。このような共重合体(P)を結着剤として用いることで、結着力、導電性、および柔軟性に優れた電極を得ることができる。

30

## 【0032】

$\text{C}_n\text{H}_m$  - 不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルを用いることができる。単量体組成物中の $\text{C}_n\text{H}_m$  - 不飽和ニトリル化合物の含有量は、通常1~30重量%、好ましくは3~25重量%、より好ましくは5~20重量%である。 $\text{C}_n\text{H}_m$  - 不飽和ニトリル化合物の含有量がこの範囲であると、得られる電極は結着力と導電性に優れる。

## 【0033】

本発明に用いられる(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを表す。中でも、アルキルエステルが好ましく、アクリル酸アルキルエステルがより好ましい。

40

## 【0034】

アクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、およびアクリル酸トリデシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルおよびアクリル酸グリシジルなどの官能基を有するアクリル酸エステル；を挙げることができる。

50

## 【 0 0 3 5 】

メタクリル酸エステル具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシルおよびメタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸グリシジルなどの官能基を有するアクリル酸エステル；を挙げることができる。

## 【 0 0 3 6 】

これらの（メタ）アクリル酸エステルは、1種単独で、または2種以上を組み合わせることができる。単量体組成物中の（メタ）アクリル酸エステルの含有量は、通常70 ~ 99重量%、好ましくは75 ~ 97重量%、より好ましくは80 ~ 95重量%である。

10

## 【 0 0 3 7 】

単量体組成物には、 $\alpha, \beta$ -不飽和ニトリル化合物および（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な他の単量体を含んでもよい。そのような単量体としては、クロトン酸エステル、不飽和カルボン酸、および2つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有するカルボン酸エステルを挙げることができる。

クロトン酸エステルの具体例としては、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、およびクロトン酸 2 - エチルヘキシルが挙げられる。単量体組成物中のクロトン酸エステルの含有量は、好ましくは3重量%以下である。不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、およびイタコン酸が挙げられる。単量体組成物中の不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは0.1 ~ 10重量%、より好ましくは1 ~ 5重量%である。2つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有するカルボン酸エステルの具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、およびトリメチロールプロパントリメタクリレートが挙げられる。単量体組成物中の、2つ以上の炭素 - 炭素二重結合を有するカルボン酸エステルの含有量は、好ましくは0.1 ~ 10重量%、より好ましくは1 ~ 5重量%である。

20

## 【 0 0 3 8 】

さらに単量体組成物には、スチレンなどの芳香族ビニル化合物；1,3-ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエン；およびエチレンやプロピレンなどの1-オレフィンを含んでもよい。単量体組成物中における、これらの単量体の含有量の合計は、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。これらの単量体の含有量が多すぎると、耐熱性が低下し、得られる電極の結着力や柔軟性が低下する場合がある。

30

## 【 0 0 3 9 】

上記単量体組成物を共重合する方法は特に限定されず、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法を採用することができる。中でも、乳化重合法で製造することが、共重合体（P）の粒子径の制御が容易であるので好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

共重合体（P）の粒子径は、通常0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05 ~ 1  $\mu\text{m}$ である。粒子径が大きすぎると結着剤として必要な量が多くなりすぎ、得られる電池の内部抵抗が増加する場合がある。逆に、粒子径が小さすぎると正極活物質の表面を覆い隠して反応を阻害してしまう場合がある。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ共重合体粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

40

## 【 0 0 4 1 】

共重合体（P）のガラス転移温度（Tg）は、-100 ~ +100、好ましくは-50 ~ +50である。Tgが高すぎると、電極の柔軟性、結着力が低下し、電極層が集電体から剥離したり、捲回時に割れたりする場合がある。また、Tgが低すぎても電極の結着

50

力が低下する場合がある。

【0042】

本発明の電極組成物において、正極活物質と共重合体(P)の量の割合は、正極活物質100重量部に対し、共重合体(P)が、通常0.1~30重量部、好ましくは0.2~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。共重合体(P)の量がこの範囲であると、得られる電極は結着力に優れ、内部抵抗が小さく、かつ容量の大きい電池を得ることができる。

【0043】

本発明の電極組成物は、さらに溶媒を含有することが好ましい。溶媒としては水または有機溶媒を使用できる。有機溶媒としては特に限定されないが、常圧における沸点が好ましくは80以上350以下、より好ましくは100以上300以下のものである。

【0044】

かかる有機溶媒の例としては、n-ドデカン、デカヒドロナフタレンおよびテトラリンなどの炭化水素類；2-エチル-1-ヘキサノールなどのアルコール類；ホロンおよびアセトフェノンなどのケトン類；酢酸ベンジル、酪酸イソペンチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルおよび乳酸ブチルなどのエステル類；トリイジンなどのアミン類；N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルアセトアミドおよびジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドおよびスルホランなどのスルホキシド・スルホン類；などが挙げられる。

以上の溶媒の中でも水およびN-メチルピロリドンが、集電体への塗布性や共重合体(P)の分散性が良好なので特に好ましい。

【0045】

溶媒の量は、正極活物質や共重合体(P)などの種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。具体的には、正極活物質、共重合体(P)ならびに後述する増粘剤および導電材を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30~90重量%、より好ましくは40~80重量%となる量とする。

【0046】

溶媒を含有する本発明の電極組成物は、さらに増粘剤を含有することが好ましい。増粘剤の使用により、電極組成物の塗工性を向上させたり、流動性を付与することができる。

【0047】

増粘剤としては、溶媒に可溶性重合体を用いることができる。具体的には、電極組成物の溶媒として水を用いる場合には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリ(メタ)アクリル酸およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、およびアクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体などのポリビニルアルコール類；などの水溶性ポリマーを用いることができる。

また、溶媒として有機溶媒を用いる場合には、ポリアクリロニトリル、およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム水素化物などを用いることができる。

これらの増粘剤の使用量は、正極活物質100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0048】

本発明の電極組成物は、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲で、共重合体(P)および増粘剤以外の重合体を含んでもよい。そのような重合体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂が挙げられる。

【0049】

本発明の電極組成物は、さらに導電材を含有していてもよい。導電材としては、導電性を有する炭素材料や、導電性ポリマー、金属粉末などが挙げられる。導電性を有する炭素材料は、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛；が挙げられ、前記の正極活物質に含まれる

10

20

30

40

50

炭素材料と同種でも異なってもよい。これらの中でも、カーボンブラックが好ましく、アセチレンブラックおよびファーンブラックがより好ましい。導電材の粒子径は、通常鉄含有活物質の粒子径よりも小さいものが使用される。導電材の粒子径は、重量平均粒径で、通常0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.5~5 $\mu$ m、より好ましくは0.1~1 $\mu$ mの範囲である。これらの導電材は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。導電材の使用量は、正極活物質100重量部あたり、通常、1~30重量部、好ましくは2~20重量部である。

**【0050】**

本発明の電極組成物は、前記の正極活物質および共重合体(P)と、必要に応じ添加される増粘剤、導電材および溶媒とを、混合機を用いて混合して製造できる。混合は、上記の各成分を一括して仕込み、混合、分散してもよいが、導電材および増粘剤を溶媒中で混合して導電材を微粒子状に分散させ、次いで正極活物質および共重合体(P)を溶媒に分散させた分散液を添加してさらに混合することが好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、播潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができるが、ボールミルを用いると正極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。

10

**【0051】**

正極活物質および共重合体(P)を溶媒に分散させて分散液を得る方法は特に制限されない。その好ましい具体例としては、溶媒として水を用いる場合は、共重合体(P)を乳化重合法により製造し、ラテックスを得る。また、溶媒として有機溶媒を用いる場合は、得られたラテックス中の水を有機溶媒に置換する。得られたラテックスまたはその溶媒を置換したものに、正極活物質を添加し、混合することで分散液を得ることができる。ラテックス中の水を有機溶媒に置換する方法としては、ラテックスに有機溶媒を加えた後、有機溶媒中の水分を蒸留法、分散媒相転換法などにより除去する方法などが挙げられる。

20

**【0052】**

本発明の電極は、上記の正極活物質と共重合体(P)とを含有する活物質層および集電体からなる。集電体は、導電性材料からなるものである。通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製の材料が用いられ、アルミニウムが好ましい。形状も特に制限されないが、厚さ0.001~0.5mmのシート状のものが好ましい。

**【0053】**

活物質層の形成方法は特に限定されない。例えば、本発明の電極組成物を押し出したりまたは加圧などによりシート状に成形してもよいが、好ましくは、溶媒を含有する本発明の電極組成物を集電体に塗布し、次いで溶媒を除去する方法である。

30

**【0054】**

電極組成物の集電体への塗布方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどが挙げられる。塗布する量は特に制限されないが、乾燥した後に形成される活物質層の厚さが通常0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmとなるように調整される。

**【0055】**

溶媒を除去する方法としては、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥温度は、通常50~250、好ましくは60~200である。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

40

**【0056】**

本発明の電池は、上記本発明の電極を有するものである。本発明の電池は、本発明の電極を正極として用い、従来公知の負極、電解液、セパレーター等の部品と組み合わせることによって得ることができる。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、P

50

TC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0057】

本発明において、負極は従来公知の負極をいずれも用いることができる。負極活物質としては金属リチウム、リチウム合金、リチウム化合物、その他ナトリウム、カリウム、マグネシウム等従来公知のアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質、例えば前記金属の合金、炭素材料等が使用できる。特に炭素材料が好ましい。また、負極の集電体としては前記正極の集電体として例示したものをいずれも用いることができるが、中でも銅箔が好ましく用いられる。

10

【0058】

電解液は、通常の電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。

【0059】

電解質としては、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、具体的には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{S}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0060】

20

これらの電解質を溶解させる媒体（電解質溶媒）は特に限定されるものではない。具体例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、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； - ブチロラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2 - ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2 - エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類等が挙げられ、中でもカーボネート類が化学的、電気化学的及び熱安定性に優れているので好ましい。これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。また、セパレーター、電池ケース等の他の部品についても従来公知の各種材料をいずれも使用することができる。

30

【実施例】

【0061】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部および%は、特に断りのない限り重量基準である。電極および電池の各特性は、下記の方法に従い測定した。

【0062】

(1) ピール強度

電極を幅2.5cm×長さ10cmの矩形に切って試験片とし、活物質層面上にして固定する。試験片の活物質層表面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを50mm/分の速度で180°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を10回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とし、下記の基準で判定した。ピール強度が大きいほど活物質層の集電体への結着力が大きいことを示す。

40

: 0.65N/cm以上

: 0.40N/cm以上0.65N/cm未満

: 0.20N/cm以上0.40N/cm未満

x: 0.20N/cm未満

【0063】

(2) 電極の柔軟性

電極を幅3cm×長さ9cmの矩形に切って試験片とする。試験片の集電体側の面を下に

50

して机の上に置き、長さ方向の中央（端部から4.5cmの位置）、集電体側の面に直径1mmのステンレス棒を短手方向に横たえて設置する。このステンレス棒を中心にして試験片を活物質層が外側になるように180°折り曲げた。10枚の試験片について試験し、各試験片の活物質層の折り曲げた部分について、ひび割れまたは剥がれの有無を観察し、下記の基準により判定した。ひび割れまたは剥がれが少ないほど、電極が柔軟性に優れることを示す。

- ：10枚中全てにひび割れまたは剥がれがみられない
- ：10枚中1～3枚にひび割れまたは剥がれがみられる
- ：10枚中4～9枚にひび割れまたは剥がれがみられる
- ×：10枚中全てにひび割れまたは剥がれがみられる

10

## 【0064】

## (3) 電池容量および充放電サイクル特性

実施例および比較例で得られたコイン型電池を用いて、2.5Vから4.0Vまで、23で0.1Cの定電流法によって充放電を繰り返した。10サイクル目および100サイクル目の放電容量を測定し、10サイクル目の放電容量を電池容量とした。単位はmAh/g（活物質当たり）である。また、100サイクル目の放電容量に対する10サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出して充放電サイクル特性とした。この値が大きいほど繰り返し充放電による容量減が少ないことを示す。

## 【0065】

## (4) 充放電レート特性

測定条件を、定電流量を1.5Cに変更したほかは、充放電サイクル特性の測定と同様にして、各定電流量における10サイクル目の放電容量を測定した。上記の電池容量に対する本条件での10サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出して充放電レート特性とした。この値が大きいほど、内部抵抗が小さく、高速充放電が可能であることを示す。

20

## 【0066】

## (5) 過充電時特性

充放電時の電圧を、2.5Vから4.2Vまでとした他は、電池容量の測定と同様にして充放電を繰り返して10サイクル目の放電容量を測定した。上記の電池容量に対する本条件での10サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出して過充電時特性とした。この値が大きいほど過充電となった場合でも電池性能を維持でき、かつ安全性も高いことを示す。

30

## 【0067】

## [実施例1]

攪拌機およびコンデンサーを装着した反応器に、窒素雰囲気下、674.9部の脱イオン水と28%ラウリル硫酸ソーダ水溶液を7.1部、トリポリリン酸ナトリウム0.8部を供給した。次に、反応器の内容物を攪拌しながら75℃に加熱した。次に開始剤水溶液として2.44%過硫酸アンモニウム水溶液8.2部を反応器に添加し、続いて表1に示す組成の単量体組成物400部を2時間かけて一定の速度で反応器に添加した。添加終了後、反応温度を80℃として3時間反応を継続して共重合体ラテックスを得た。重合転化率は99%であり、重合体の組成比は、単量体組成物の組成比と一致した。このラテックスにアンモニア水を加えてpHを7にした後に減圧濃縮して残留単量体を除去し、固形分濃度を40%とした。

40

次に、正極活物質として、特開2003-36889号公報記載の方法に基づき、1.6%の炭素を含有し、50%体積累積径が2.9μmであるオリビン構造のLiFePO<sub>4</sub>を製造した。

## 【0068】

上記で得られたラテックス7.5部（共重合体（P）分が3部、水が4.5部）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（セロゲンWSC、第一工業製薬社製）の2%水溶液7.5部、上記正極活物質100部、導電材としてアセチレンブラック10部、および水を加えてペースミルで混合して電極組成物を得た。

50

## 【 0 0 6 9 】

得られた電極組成物を厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔にドクターブレード法によって均一に塗布し、120、15 分間乾燥機で乾燥した。次いで 2 軸のロールプレスで圧縮し、さらに真空乾燥機にて 0.6 kPa、250 で 10 時間減圧乾燥して活物質層の厚みが 110  $\mu\text{m}$  の正極用電極を得た。

## 【 0 0 7 0 】

次いで、得られた正極用電極を直径 15 mm の円形に切り抜いた。この電極の活物質層面に直径 18 mm、厚さ 25  $\mu\text{m}$  の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーター、負極として用いる金属リチウム、エキスパンドメタルを順に積層し、これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径 20 mm、高さ 1.8 mm、ステンレス鋼厚さ 0.25 mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ 0.2 mm のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径 20 mm、厚さ約 2 mm のコイン型電池を製造した。電解液としてはエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを EC : DEC = 1 : 2（20 での容積比）で混合してなる混合溶媒に LiPF<sub>6</sub> を 1 モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。得られた電極および電池の各特性を測定した結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 1 】

【表 1】

表 1

	単量体組成物の組成 (かっこ内の数値は重量%)	ピール強度	柔軟性	電池容量 (mAh/g)	充放電サイ クル特性	充放電 レート特性	過充電時 特性
実施例1	2EHA(74)/BA(20)/AN(5)/EDMA(1)	◎	◎	158	92%	80%	103%
実施例2	2EHA(64)/BA(20)/AN(15)/EDMA(1)	◎	○	157	87%	78%	101%
比較例1	2EHA(64)/BA(35)/EDMA(1)	△	◎	150	60%	62%	100%
比較例2	AN(50)/BD(50)	x	x	146	57%	57%	42%
比較例3	ST(50)/BD(50)	x	x	143	55%	53%	32%

## 【 0 0 7 2 】

表 1 において、2EHA はアクリル酸 2 - エチルヘキシルを、BA はアクリル酸ブチルを、AN はアクリロニトリルを、EDMA はエチレングリコールジメタクリレート、BD は 1, 3 - ブタジエンを、ST はスチレンを、それぞれ表す。

## 【 0 0 7 3 】

[ 実施例 2 ], [ 比較例 1, 2 ]

単量体組成物として表 1 に示す組成のものを用いた他は、実施例 1 と同様にして共重合体、電極および電池を得た。各特性を測定した結果を表 1 および表 2 に示す。

## 【 0 0 7 4 】

[ 比較例 3 ]

単量体組成物として表 1 に示す組成のものを用いた他は実施例 1 と同様にして、固形分濃度が 40% の共重合体ラテックスを得た。次いで、このラテックスを 7.5 部（固形分量：3 部）、増粘剤としてポリアクリル酸アンモニウム塩の 2% 水溶液 7.5 部、実施例 1 で用いたものと同じ正極活物質を 100 部、導電材としてアセチレンブラック 10 部、および水を加えてビーズミルで混合し電極組成物を得た。

得られた電極組成物を用いて実施例 1 と同様にして電極および電池を製造し、各特性を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 7 5 】

以上の実施例および比較例より明らかなように、本発明の電極組成物を用いて製造した電極は、結着力および柔軟性に優れる。そして、該電極を用いると、高容量で、充放電サイクル特性に優れ、内部抵抗が小さく高速充放電が可能で、かつ安全性にも優れる電池を製造できることが分かる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 森 満博  
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 山川 雅裕  
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 森 英和  
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特開2001-256980(JP,A)  
特開2002-110163(JP,A)  
特開2003-034534(JP,A)  
特開平08-287915(JP,A)  
特開2003-317722(JP,A)  
特開2004-227974(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62、10/00、10/05 - 10/0587、10/36 -  
10/39