

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7535646号
(P7535646)

(45)発行日 令和6年8月16日(2024.8.16)

(24)登録日 令和6年8月7日(2024.8.7)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/139(2010.01) H 0 1 M 4/139

請求項の数 12 (全22頁)

(21)出願番号	特願2023-222452(P2023-222452)	(73)特許権者	399107063
(22)出願日	令和5年12月28日(2023.12.28)		プライムアースE Vエナジー株式会社
審査請求日	令和6年3月18日(2024.3.18)		静岡県湖西市岡崎2 0 番地
早期審査対象出願		(73)特許権者	000222118
			a r t i e n c e株式会社
			東京都中央区京橋二丁目2 番1 号
		(73)特許権者	591183153
			トーヨーカラー株式会社
			東京都中央区京橋二丁目2 番1 号
		(74)代理人	100107249
			弁理士 中嶋 恭久
		(72)発明者	横尾 英紀
			静岡県湖西市岡崎2 0 番地 プライムアースE Vエナジー株式会社内
		(72)発明者	出口 祥太郎
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質と導電性材料とを含む合材層が基板に形成された極板を備えた二次電池において、当該二次電池に用いる前記導電性材料を評価する評価方法であって、

前記二次電池の前記活物質を模擬した絶縁体からなる模擬一次粒子と、前記導電性材料と、を含むペーストを作製するペースト作製工程と、

前記ペースト作製工程で作製した前記ペーストを前記二次電池の前記基板を模擬した絶縁体からなる模擬基板に塗工及び乾燥させて前記模擬一次粒子を含有した試験用塗膜を作製する試験用塗膜作製工程と、

前記試験用塗膜の表面抵抗である塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot cm$]を測定することで前記導電性材料を評価する導電性評価工程とを含むことを特徴とする二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

10

【請求項2】

前記ペーストの前記模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合体積比 R_v [$vol\%$]が、前記活物質と前記導電性材料の配合体積比 R_v [$vol\%$]に基づいて設定されることを特徴とする請求項1に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項3】

前記模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合質量比 R_w [$wt\%$]を、前記配合質量比 R_w [$wt\%$]の変化と前記試験用塗膜の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot cm$]を示すグラフから、前記グラフの曲率の最も大きな部分を含む範囲とすることを特徴とする請求項1に記載

20

載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 4】

前記模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合質量比を R_W [wt %] としたとき、配合質量比 R_W [wt %] が、1 [wt %] 以上、3 [wt %] 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 5】

前記模擬一次粒子の平均粒径 D_S (d50) [μm] は、前記二次電池の前記活物質の粒子と実質的に同径であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 6】

前記模擬一次粒子の平均粒径 D_S (d50) [μm] が、0.1 [μm] 以上、50 [μm] 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 7】

前記試験用塗膜は、前記二次電池の前記合材層の厚さ [μm] と同じ厚さ [μm] であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 8】

前記導電性材料が、繊維状炭素からなることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 9】

前記模擬一次粒子は、アルミナからなることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 10】

前記模擬基板は、PET フィルムから形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 11】

前記導電性材料の平均径 D_C (d50) [nm] は、1 [nm] 以上、100 [nm] 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【請求項 12】

前記導電性材料の平均長さ L_C (d50) [nm] は、100 [nm] 以上、1000 [nm] 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法に係り、詳しくは、正確に導電性材料の導電性や分散性などを評価する二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池、例えば、リチウムイオン二次電池は、高電圧であり、体積エネルギー密度 [Wh/L] や重量エネルギー密度 [Wh/kg] が大きい、ハイブリッド車を含む電気自動車等の駆動用の電源として搭載されることが多い。電気自動車などでは、高負荷運転における大電流の放電や、急速充電や回生電流により大電流の充放電が要求される。しかしながら、正極活物質として用いられている例えばニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) のようなリチウム遷移金属酸化物を担持する結着材は、それ自体の導電性は比較的高くない。そのため、リチウムイオン二次電池の大電流での入出力の性能を向上させるため、多数の正極活物質の粒子と非水電解液等との間の電気抵抗を低下させる目的で正極板の正極合材層に導電性の高い導電性材料を添加する

10

20

30

40

50

場合がある。このような場合の導電性材料の一例として、繊維状の炭素素材、例えばカーボンナノチューブ（CNT）や、粒状のアセチレンブラック（AB）などの高い導電性を有する材料を用いる場合がある。特にカーボンナノチューブは、繊維状の形状を有しており、正極合材層において分散しているリチウム遷移金属酸化物からなる正極活物質間に少量でも容易に導電ネットワークを形成して非水電解液と正極活物質間の電気的な抵抗を低下させることができる。

【0003】

例えば、特許文献1に記載されたようなカーボンナノチューブでは、樹脂への分散が容易で、樹脂中での高い導電性を示すなど、正極合材層に添加することで正極合材層における電気抵抗（塗膜抵抗）を低下させることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2015-150515号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、正極活物質に用いられるリチウム遷移金属酸化物は、まず結晶体である一次粒子を作製してから、さらにこれら一次粒子を凝集させて空洞のある球状の二次粒子を形成することで、正極活物質の表面における反応を効率的に行うものが用いられている。このような二次粒子の形状を有する正極活物質では、その表面に内部の空洞と連通している間隙を有するが、その程度は、焼成等の条件によりばらつきが大きい。

20

【0006】

従来の正極板の正極合材層の塗膜抵抗は、実際にPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムなどからなる基板に正極合材層を形成して、その表面を測定しその導電性を塗膜抵抗として評価していた。しかしながら、特許文献1に記載されているように均質な樹脂に分散した場合と異なり、正極合材層の場合は導電性材料が正極活物質の粒子の内部に、その間隙から進入するとその塗膜抵抗が変化する。例えば、正極活物質の粒子の間隙が大きい場合は、多くの導電性材料が進入し、正極活物質間に存在する導電性材料が減少してしまう。そうすると、導電性材料による導電ネットワークが形成されにくくなり、抵抗が大きくなる。このような理由から、たとえ正極合材層の塗膜抵抗を正確に測定したとしても導電性材料を正しく評価することができないという問題があった。

30

【0007】

このような導電性材料を正しく評価することができないという事情は、正極板の中空の正極活物質に限定される問題ではなく負極板において生じうる問題である。さらに、リチウムイオン二次電池に限定される問題ではなく、他の非水電解液二次電池や、アルカリ二次電池、その他の二次電池などでも生じる問題である。

【0008】

本発明の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法が解決しようとする課題は、二次電池の導電性材料の導電性や分散性を正確に評価することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法では、活物質と導電性材料とを含む合材層が基板に形成された極板を備えた二次電池において、当該二次電池に用いる前記導電性材料を評価する評価方法であって、前記二次電池の活物質を模擬した絶縁体からなる模擬一次粒子と、前記導電性材料と、を含むペーストを作製するペースト作製工程と、前記ペースト作製工程で作製した前記ペーストを前記二次電池の前記基板を模擬した模擬基板に塗工及び乾燥させて前記模擬一次粒子を含有した試験用塗膜を作製する試験用塗膜作製工程と、前記試験用塗膜の表面抵抗である塗膜抵抗 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を測定することで前記導電性材料を評価する導電性評価工程とを含むことを特

50

徴とする。

【0010】

この場合、前記ペーストの前記模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合体積比 R_v [vol %] が、前記活物質と前記導電性材料の配合体積比 R_v [vol %] に基づいて設定されることが望ましい。

【0011】

前記模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合質量比 R_w [wt %] を、前記配合質量比 R_w [wt %] の変化と前記試験用塗膜の塗膜抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$] を示すグラフから、前記グラフの曲率の最も大きな部分を含む範囲とすることができる。

【0012】

また、前記模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合質量比を R_w [wt %] としたとき、配合質量比 R_w [wt %] が、1 [wt %] 以上、3 [wt %] 以下の範囲とすることができる。

【0013】

前記模擬一次粒子の平均粒径 D_s (d_{50}) [μm] は、前記二次電池の前記活物質の粒子と実質的に同径とすることが望ましい。この場合、模擬一次粒子の平均粒径 D_s (d_{50}) [μm] が、0.1 [μm] 以上、50 [μm] 以下とすることができる。

【0014】

前記試験用塗膜は、前記二次電池の前記合材層の厚さ [μm] と同じ厚さ [μm] であることが望ましい。

前記活物質が、一次粒子が集合した二次粒子である場合に好適に適用できる。前記導電性材料が、繊維状炭素からなる場合に好適に適用できる。また、前記模擬一次粒子は、アルミナからなる場合に好適に適用できる。

【0015】

前記模擬基板は、絶縁体から形成されていることが望ましく、前記模擬基板は、PET フィルムから形成されていることが望ましい。

前記導電性材料の平均径 D_c (d_{50}) [nm] は、1 [nm] 以上、100 [nm] 以下で、前記導電性材料の平均長さ L_c (d_{50}) [nm] は、100 [nm] 以上、10000 [nm] 以下であることが望ましい。

【0016】

前記二次電池がリチウムイオン二次電池である場合に特に好適に実施することができる。また、前記極板が正極板である場合に特に好適に実施することができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法によれば、導電性材料の導電性や分散性を正確に評価することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】正極活物質を拡大した斜視模式図である。

【図2】正極活物質を拡大した模式断面図である。

【図3】(a) 正極活物質の間隙がほとんどない場合の導電性材料との関係を示す模式図である。(b) 正極活物質の間隙が中程度の場合の導電性材料との関係を示す模式図である。(c) 正極活物質の間隙が多い場合の導電性材料との関係を示す模式図である。

【図4】正極合材層における正極活物質の態様のばらつきを示す模式断面図である。

【図5】(a) 本実施形態の模擬正極板の模式図である。(b) 本実施形態のリチウムイオン二次電池の正極板の模式図である。

【図6】模擬一次粒子と導電性材料との関係を示す模式図である。

【図7】本実施形態のリチウムイオン二次電池の外観構成の概略を示す斜視図である。

【図8】巻回される電極体の構成を示す模式図である。

【図9】実験例の条件を示す表である。

10

20

30

40

50

【図 1 0】正極活物質、模擬一次粒子のそれぞれのばらつきを示す変動係数 $C V$ を示す図である。

【図 1 1】模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合質量比 $R_W [w t \%]$ の変化と試験用塗膜の塗膜抵抗 $R_S [\Omega \cdot c m]$ を示すグラフである。

【図 1 2】図 1 1 に示すグラフの一部を拡大したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 9】

以下、本発明の二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法を、リチウムイオン二次電池 1 に用いる正極板 3 の導電性材料 3 2 2 である $C N T$ (カーボンナノチューブ) を評価する評価方法の実施形態を一例として、図 1 ~ 1 2 を参照して説明する。

10

【0 0 2 0】

なお、本実施形態は一例であり、極板は正極板に限定されるものではなく、また二次電池は、リチウムイオン二次電池に限定されるものではない。

(本実施形態の概要)

< 本実施形態の背景技術 >

図 1 は、正極活物質 3 2 1 を拡大した斜視模式図である。図 2 は、正極活物質 3 2 1 を拡大した模式断面図である。図 1、図 2 に示すように、正極活物質 3 2 1 として用いられるリチウム遷移金属酸化物は、まず結晶体である一次粒子 3 2 1 b が形成される。このままであると凝集しやすい。このため、分散性を改善するため、さらに一次粒子 3 2 1 b を凝集させて空洞 3 2 1 d のある球状の二次粒子 3 2 1 a を形成する。このことで、正極活物質 3 2 1 の表面における反応を効率的に行うものが用いられている。このような二次粒子 3 2 1 a の空洞 3 2 1 d を有する形状の正極活物質 3 2 1 では、その表面に内部の空洞 3 2 1 d と連通している間隙 3 2 1 c を有する。これらの間隙 3 2 1 c の数や面積の程度は、焼成等の条件によりばらつきが大きい。

20

【0 0 2 1】

図 3 (a) は、正極活物質 3 2 1 の間隙 3 2 1 c がほとんどない場合の導電性材料 3 2 2 との関係を示す模式図である。図 3 (b) は、正極活物質 3 2 1 の間隙 3 2 1 c が中程度の場合の導電性材料 3 2 2 との関係を示す模式図である。図 3 (c) は、正極活物質 3 2 1 の間隙 3 2 1 c が多い場合の導電性材料 3 2 2 との関係を示す模式図である。導電性材料 3 2 2 は間隙 3 2 1 c のばらつきが大きい。例えば図 3 (a) に示すように間隙 3 2 1 c がほとんどない場合は、導電性材料 3 2 2 は、正極活物質 3 2 1 の空洞 3 2 1 d に入り込むことがない。この場合、導電性材料 3 2 2 は、隣接する正極活物質 3 2 1 の二次粒子 3 2 1 a の間の結着材 3 2 3 に存在することになる。そうすると、同じ導電性材料 3 2 2 の量 $[v o l \%]$ を配合された正極合材層 3 2 では、正極合材層 3 2 の体積当たりの導電性材料 3 2 2 の密度が大きくなる。その結果、導電性材料 3 2 2 同士は接触しやすくなって、導電ネットワークを形成しやすくなる。つまり、正極合材層 3 2 の塗膜抵抗 $R_S [\Omega \cdot c m]$ が小さくなる。

30

【0 0 2 2】

一方、図 3 (c) に示すように間隙 3 2 1 c が多い場合は、導電性材料 3 2 2 は、間隙 3 2 1 c を介して正極活物質 3 2 1 の空洞 3 2 1 d に入り込みやすくなる。この場合、導電性材料 3 2 2 は、正極活物質 3 2 1 の二次粒子 3 2 1 a の間の結着材 3 2 3 のみならず空洞 3 2 1 d にも存在することになる。そうすると、同じ導電性材料 3 2 2 の量 $[v o l \%]$ を配合された正極合材層 3 2 でも、正極合材層 3 2 の体積当たりの導電性材料 3 2 2 の存在数が小さくなる。その結果、導電性材料 3 2 2 同士は接触しにくくなって、導電ネットワークを形成しにくくなる。つまり、正極合材層 3 2 の塗膜抵抗 $R_S [\Omega \cdot c m]$ が大きくなる。

40

【0 0 2 3】

また、図 3 (b) に示すような間隙 3 2 1 c は存在するが、その数や面積が図 3 (c) に示すより小さい場合は、図 3 (a) と図 3 (c) の中間の性質を示すことになる。

図 4 は、正極合材層 3 2 における、正極活物質 3 2 1 の態様のばらつきを示す模式断面

50

図である。実際の原料となる正極活物質 3 2 1 は、図 4 に示すように均質なものではなく、図 3 (a) ~ (c) に示したような、空隙 3 2 1 c の数の多寡に差がある。

【 0 0 2 4 】

さらに、実際の正極合材層 3 2 は、正極基板 3 1 に塗工する前の正極合材層 3 2 の正極合材ペーストが、正極基板 3 1 に塗工された後プレス成形工程で圧迫される。このため、正極活物質 3 2 1 の二次粒子 3 2 1 a が崩壊しているものや、単独の一次粒子 3 2 1 b となっているようなものもある。したがって、完成したリチウムイオン二次電池 1 では、正極活物質 3 2 1 の状態は均質なものではない。このため、正極合材層 3 2 の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] をいかに正確に測定しても、導電性材料 3 2 2 自体の導電性や、正極合材層 3 2 の出来栄え自体の評価ができないという問題を生じていた。

10

【 0 0 2 5 】

< リチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 と模擬正極板 1 0 3 >

図 5 (a) は、本実施形態の模擬正極板 1 0 3 の模式図である。図 5 (b) は、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 の模式図である。模擬正極板 1 0 3 は、リチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 では正確に測定できない導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性を、正確に測定するための試験用の構成である。

【 0 0 2 6 】

< リチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 の構成 >

まず、図 5 (b) を参照して本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 から説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 は、A 1 箔からなる正極基板 3 1 を備え、この正極基板 3 1 の上に、正極合材層 3 2 が形成される。正極合材層 3 2 は、正極合材ペーストが塗工され、乾燥・プレス成形された層である。正極合材ペーストは、正極活物質 3 2 1 と導電性材料 3 2 2 と結着材 3 2 3 とが、溶媒により混練されて作製される。

20

【 0 0 2 7 】

この正極板 3 では、上述のような正極活物質 3 2 1 の二次粒子 3 2 1 a は、形状、特に空隙 3 2 1 c の多寡などにより導電性材料 3 2 2 による導電ネットワークの形成に差が出る。ここで、本実施形態の「塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] 」について説明するとともに、導電性材料 3 2 2 の評価方法について説明する。本実施形態の「塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] 」では、まず A 1 箔からなる正極基板 3 1 に替えて P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム製の模擬基板 1 3 1 に正極合材層 3 2 を塗布する。そして、その正極合材層 3 2 の表面において、1 [cm] 離れた位置に、計測点 M P 1 と M P 2 を設ける。この計測点 M P 1 と M P 2 に抵抗計 O M のプローブを接触させてこの間の導電性材料 3 2 2 の表面抵抗である塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] を測定する。測定は、例えば日置電機株式会社の 4 探針プローブを用いた抵抗計で 4 端子法で測定した。この「塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] 」により、導電性材料の導電性や分散性などを正確に評価することができる。

30

【 0 0 2 8 】

従来、正極合材層 3 2 の計測点 M P 1 と M P 2 の面と対向する面では、導電性の A 1 箔からなる正極基板 3 1 があるため、実際には正極合材層 3 2 の厚み方向の抵抗しかわからなかった。その結果、材料として用いた導電性材料 3 2 2 自体の評価を正確にすることは困難であった。そこで、上述のように A 1 箔からなる正極基板 3 1 に替えて、P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム製の模擬基板 1 3 1 により塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] 測定することで A 1 箔からなる正極基板 3 1 の影響をなくすようにしていた。

40

【 0 0 2 9 】

しかしながら、上述のように正極活物質 3 2 1 の二次粒子 3 2 1 a は、それ自体が導電性を有するだけでなく、その形状、特に空隙 3 2 1 c の多寡などにより導電性材料 3 2 2 による導電ネットワークの形成に差が出る。このため、導電性材料 3 2 2 自体の導電性や、分散により形成される導電ネットワークの状態などを正確に観測することができなかった。

【 0 0 3 0 】

50

< 本実施形態の模擬正極板 103 の構成 >

次に、本実施形態の模擬正極板 103 を、図 5 (a) を参照して説明する。図 5 (a) に示す本実施形態の模擬正極板 103 では、正極活物質 321 を、模擬一次粒子 132 a に置き換えている。

【 0031 】

図 6 は、模擬一次粒子 132 a と導電性材料 132 b との関係を示す模式図である。図 6 に示すように、模擬一次粒子 132 a は、図 3 (a) のようなりチウムイオン二次電池 1 の正極活物質 321 を模擬して作製した絶縁体からなる粒子である。ここで、「模擬」とは、正極活物質 321 の二次粒子 321 a の外形を近似させて、構造的に正極活物質 321 を真似たものである。例えば、その平均粒径 (d_{50}) [μm] などは実質的に同一である。本願において、特にことわりが無い限り、「模擬一次粒子 132 a の平均粒径 D_s [μm] 」はレーザ回折法で計測した頻度分布におけるメディアン径 (d_{50}) をいい、導電性材料 132 b の平均径 D_c [nm] や平均長さ L_c [nm] は、電子顕微鏡写真の画像解析で求めた値をいう。

10

【 0032 】

ここで「実質的」としたのは、多少の凹凸などの形状の差があっても、試験用塗膜 132 における模擬一次粒子 132 a の機械的機能が、正極合材層 32 における正極活物質 321 の機械的機能と同等であるとの趣旨である。但し、その材質は、絶縁体からなり、本実施例ではアルミナの粒子を用いているため、電気化学的な機能は異なる。

【 0033 】

20

また、ここでいう「一次粒子」とは、粒子を製造するときに最初に形成される状態の粒子であり、模擬一次粒子 132 a では、全体が中実の一塊の結晶粒子となっている。一方正極活物質 321 では、一次粒子が多数凝集して二次粒子 321 a を形成している。その結果、図 3 (b) や図 3 (c) に示すような正極活物質 321 では、二次粒子 321 a 内部の空洞 321 d や間隙 321 c を有する。これに対して、模擬一次粒子 132 a では、このような内部の空洞や間隙を有さない。

【 0034 】

< 導電性材料 132 b >

導電性材料 132 b については、呼び方は異なるが、正極合材層の導電性材料 322 と同一のものである。すなわち、本実施例ではカーボンナノチューブを例示しているが、その種類、長さ、径、質量、添加量などすべて同一である。また、検査用塗膜ペーストの模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合体積比 R_v [$\text{vol}\%$] は、正極活物質 321 と導電性材料 322 の配合体積比 R_v [$\text{vol}\%$] に基づいて設定される。つまり、実質的に同じ量とするためである。なお、この配合体積比 R_v [$\text{vol}\%$] は、模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合質量比 R_w [$\text{wt}\%$] に置き換えられる。これは、正確な体積 [mm^3] は、かさ密度や空隙率の影響で特定が難しいため、予め測定が簡単な質量 [g] に置き換えて実施するためである。

30

【 0035 】

以上のようにする理由は、以下のとおりである。すなわち本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料 322 を評価する評価方法は、リチウムイオン二次電池 1 の正極合材層 32 に含有される導電性材料 322 自体の導電性や分散性などを正確に評価することを目的としているからである。そのために、実際の状態を厳密に再現するためである。なお、一般的に工学の分野では、導電性は、単位 [S/m] で示されるが、本実施形態では、リチウムイオン二次電池 1 における実際の導電性材料 322 の分散状態などを解析するためこのような測定を行っている。

40

【 0036 】

なお、本実施形態では、導電性材料 322、132 b として繊維状炭素、具体的には CNT (カーボンナノチューブ) を例示したが、他の導電性材料、例えば繊維状のカーボンマイクロファイバや、さらに粒状の AB (アセチレンブラック) などを使用してよい。粒状の導電性材料であっても、繊維状の導電性材料と同様に、正極活物質 321 の間隙 32

50

1 c を介して空洞 3 2 1 d に進入する、若しくは隙間などに進入する。そして、結着材 3 2 3 における導電性材料による導電ネットワークの構成を変化させるという問題点は同様であるからである。

【0037】

具体的には、本実施形態では、導電性材料 1 3 2 b の平均径 D_c (d 5 0) [nm] は、1 [nm] 以上、1 0 0 [nm] 以下である。また、導電性材料の平均長さ L_c (d 5 0) [nm] は、1 0 0 [nm] 以上、1 0 0 0 0 [nm] 以下である。

【0038】

< 模擬基板 1 3 1 >

本実施形態の模擬正極板 1 0 3 は、正極基板 3 1 と同様の外観形状を示すが、A 1 箔ではなく絶縁体からなる模擬基板 1 3 1 を備える。絶縁性があり、試験用塗膜ペーストが塗工できれば、材質は限定されない。例えば、本実施例では P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルムを用いており絶縁性が高く、塗工もしやすい。この模擬基板 1 3 1 の上に、試験用塗膜 1 3 2 が形成される。試験用塗膜 1 3 2 は、試験用塗膜ペーストが塗工され、乾燥・プレス成形された層である。試験用塗膜ペーストは、模擬一次粒子 1 3 2 a と導電性材料 1 3 2 b と結着材 1 3 2 c とが、溶媒により混練されて作製される。導電性材料 1 3 2 b と結着材 1 3 2 c と溶媒は、正極合材ペーストの導電性材料 3 2 2 と結着材 3 2 3 と溶媒と同じものである。言い換えれば、正極活物質 3 2 1 だけが模擬一次粒子 1 3 2 a に置き換わった構成である。

【0039】

< 塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] の測定 >

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料を評価する評価方法では、従来の測定方法と同じく、完成した模擬正極板 1 0 3 の試験用塗膜 1 3 2 の表面において測定する。測定は、1 [cm] 離れた位置に、計測点 M P 1 と M P 2 を設け、この計測点 M P 1 と M P 2 に抵抗計 O M のプローブを接触させてこの間の導電性材料の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] を測定する。

【0040】

ここで、正極活物質 3 2 1 は、絶縁性の模擬一次粒子 1 3 2 a に置き換わっている。また、正極基板 3 1 も絶縁性の模擬基板 1 3 1 に置き換わっている。このため、模擬一次粒子 1 3 2 a は、それ自体が絶縁性を有するだけでなく、その形状、特に間隙 3 2 1 c がないため、常に同じ密度で導電性材料 3 2 2 が存在する。このため、導電性材料 3 2 2 による導電ネットワークの形成は、常に同一の状態となる。このため、導電性材料 3 2 2 自体の導電性や、導電性材料 3 2 2 が分散されて形成される導電ネットワークの状態などを正確に観測することができる。さらに、正極合材層 3 2 の計測点 M P 1 と M P 2 の面と対向する面には、絶縁性の樹脂からなる模擬基板 1 3 1 がある。このため、測定は導電性の正極基板 3 1 の影響を受けることなく試験用塗膜 1 3 2 において導電性材料 1 3 2 b により形成された導電ネットワークの抵抗のみを測定することができる。その結果、原料として用いた導電性材料 1 3 2 b 自体の評価を正確にすることができる。

【0041】

(本実施形態の構成)

ここで、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料 3 2 2 である C N T を評価する評価方法の前提となるリチウムイオン二次電池 1 の一例について説明する。なお、対象となる電池の種類を限定する趣旨ではない。

【0042】

< リチウムイオン二次電池 1 の構成 >

図 7 は、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 の外観構成の概略を示す斜視図である。

【0043】

図 7 に示すようにリチウムイオン二次電池 1 は、車両に搭載される駆動用の電池パックの電池モジュールを構成するセル電池である。リチウムイオン二次電池 1 は、上側に開口部を有する板状の直方体形状の電池ケース 1 1 を備える。電池ケース 1 1 の内部には電極

10

20

30

40

50

体 1 2 が収容される。電池ケース 1 1 内には注液孔から非水電解液 1 3 が充填されている。電池ケース 1 1 はアルミニウム合金等の金属で構成され、蓋体により密閉された電槽が構成される。またリチウムイオン二次電池 1 は、電力の充放電に用いられる正極外部端子 1 4、負極外部端子 1 5 を備えている。正極外部端子 1 4 は、蓋体を介して、電池ケース 1 1 内部の正極集電端子 1 6 と電氣的に接続されている。また、負極外部端子 1 5 は、蓋体を介して、電池ケース 1 1 内部の負極集電端子 1 7 と電氣的に接続されている。正極集電端子 1 6 は、電極体 1 2 の正極集電部 3 3 (図 8 参照) に電氣的に接続されている。また、負極集電端子 1 7 は、電極体 1 2 の負極集電部 2 3 (図 8 参照) に電氣的に接続されている。

【 0 0 4 4 】

< 電極体 1 2 >

図 8 は、捲回される電極体 1 2 の構成を示す模式図である。電極体 1 2 は、多数の負極板 2 と正極板 3 とそれらの間に配置されたセパレータ 4 とが積層される。積層された負極板 2 と正極板 3 とセパレータ 4 は捲回されて扁平に形成される。負極板 2 は、基材となる銅箔からなる負極基板 2 1 上に負極合材層 2 2 が形成される。捲回される方向 (捲回方向 L) に直交する幅方向 W (捲回軸方向) の一端側に負極集電部 2 3 が設けられている。負極集電部 2 3 は、負極合材層 2 2 が形成されておらず負極基板 2 1 が露出した構成である。

【 0 0 4 5 】

正極板 3 は、基材となるアルミニウム箔からなる正極基板 3 1 上に正極合材層 3 2 が形成される。図 8 に示すように、正極基板 3 1 が捲回される方向 (捲回方向 L) に直交する幅方向 W (捲回軸方向) の他端側 (負極集電部 2 3 と反対側) に正極集電部 3 3 が設けられている。正極集電部 3 3 には、正極合材層 3 2 が形成されておらず正極基板 3 1 の金属が露出したものとなっている。

【 0 0 4 6 】

< 電極体 1 2 の積層構造 >

図 8 に示したとおり、リチウムイオン二次電池 1 の電極体 1 2 の基本構成は、負極板 2 と正極板 3 とセパレータ 4 を備える。

【 0 0 4 7 】

負極板 2 は、負極基材となる負極基板 2 1 の両面に負極合材層 2 2 を備える。負極基板 2 1 の一端部は、金属が露出する負極集電部 2 3 となっている。

正極板 3 は、正極基材となる正極基板 3 1 の両面に正極合材層 3 2 を備える。正極基板 3 1 の他端部は、金属が露出する正極集電部 3 3 となっている。

【 0 0 4 8 】

負極板 2 と、正極板 3 は、セパレータ 4 を介して重ねて積層体が構成される。図 4 に示すようにこの積層体が捲回軸を中心に長手方向に捲回され、図 7 に示すような扁平に成形されてなる捲回型の電極体 1 2 を構成する。

【 0 0 4 9 】

< 非水電解液 1 3 >

図 7 に示す本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 の非水電解液 1 3 は、リチウム塩を有機溶媒に溶解した組成物である。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等を用いることができる。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトン等の硫黄化合物、又はリン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等が挙げられる。非水電解液 1 3 として、これらを 1 ないし複数種類混合して用いることができる。なお、非水電解液 1 3 の組成はこれに限られるものではない。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

50

本実施形態では、有機溶媒としてEC（エチレンカーボネート）を用いている。

また、本実施形態では、被膜形成材としての添加剤として、例えばLiBOB（リチウムビスオキサレートボレート、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ）などを添加してもよい。

【0051】

<電極体12の構成要素>

次に、電極体12を構成する構成要素である負極板2、正極板3、セパレータ4について説明する。

【0052】

<負極板2>

図8に示すように負極基材である負極基板21の両面に負極合材層22が形成されて負極板2が構成されている。負極合材層22は、源泉工程において、負極基板21に負極合材ペーストが塗工される。その後乾燥工程、プレス工程、切断工程を経て負極板2が完成する。

10

【0053】

負極基板21は、本実施形態ではCu箔から構成されている。負極基板21は、負極合材層22の骨材としてのベースとなるとともに、負極合材層22から電気を集電する集電部材の機能を有している。負極基板21の一端部は、負極合材層22が形成されずに金属面が露出した負極集電部23となっている。つまり負極活物質粒子は、負極基板21、負極集電部23、負極集電端子17を介して負極外部端子15と電氣的に接続されている。

【0054】

負極合材層22は、原材料として負極活物質、ここに副材料となるバインダ（結着材）、添加剤などからなる。原材料と副材料は、有機溶媒などが加えられ混練されて負極合材ペーストが生成される。この負極合材ペーストが負極基板21に塗工される。塗工された負極合材ペーストが乾燥され、成形プレスされることで負極板2が完成する。

20

【0055】

本実施形態では負極活物質は、層状の構造を有する黒鉛（グラファイト）等からなる粉末状の黒鉛粒子GPであり、リチウムイオン Li^+ を吸蔵・放出可能な材料である。

<正極板3>

図5(b)、図8に示すように正極板3は、正極基材である正極基板31と、ここに塗工された正極合材層32とから構成される。正極合材層32は、源泉工程において正極基板31に正極合材ペーストが塗工され、乾燥工程、プレス工程、切断工程を経て正極板3が完成する。

30

【0056】

正極基板31の両面に正極合材層32が形成されて正極板3が構成されている。正極基板31は、実施形態ではAl箔から構成されている。正極基板31は、正極合材層32の骨材としてのベースとなるとともに、正極合材層32から電気を集電する集電部材の機能を有している。

【0057】

まず、正極基板31を構成する正極基材は、Al箔を例示したが、例えば、導電性の良好な金属からなる導電性材料により構成される。導電性の良好な材料としては、例えば、Al箔の他、Al合金を含む材料を用いることができる。正極基板31の構成はこれに限られるものではない。

40

【0058】

正極合材層32は、正極合材ペーストを正極基板31に塗工、乾燥して形成される。正極合材層32は、正極活物質321の二次粒子321a、導電性材料322、結着材323、及び分散剤等の添加剤を含む。

【0059】

正極活物質321は、層状の結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物を含有する。リチウム遷移金属酸化物は、Li以外に、1乃至複数の所定の遷移金属元素を含む。リチウム遷移金属酸化物に含有される遷移金属元素は、Ni、Co、Mnの少なくとも一つであ

50

ることが好ましい。本実施形態の正極活物質 3 2 1 は、Ni、Co および Mn の全てを含むリチウム遷移金属酸化物を有するいわゆる NCM と呼ばれる三元系のものを例示する。

【0060】

なお、本実施形態の正極活物質 3 2 1 は、Ni、Co および Mn の全てを含むリチウム遷移金属酸化物を有するものに限定されない。また、これら以外に例えば Al を含むような組成でもよい。

【0061】

< セパレータ 4 >

セパレータ 4 は、負極板 2 及び正極板 3 の間に非水電解液 1 3 を保持するための多孔性樹脂であるポリプロピレン製の絶縁性の高い不織布である。また、セパレータ 4 としては、多孔性ポリエチレン膜、多孔性ポリオレフィン膜、および多孔性ポリ塩化ビニル膜等の多孔性ポリマー膜、又は、リチウムイオンもしくはイオン導電性ポリマー電解質膜を、単独、又は組み合わせて使用することもできる。

10

【0062】

< リチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料を評価する評価方法 >

以下、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料を評価する評価方法の実験例について、説明する。

【0063】

< 模擬一次粒子 1 3 2 a >

模擬一次粒子 1 3 2 a の平均粒径 $D(d_{50})$ [μm] は、リチウムイオン二次電池 1 の正極活物質 3 2 1 の粒子と実質的に同径である。具体的には、本実施形態では模擬一次粒子 1 3 2 a の平均粒径 $D(d_{50})$ [μm] が、 0.1 [μm] 以上、 50 [μm] 以下である。

20

【0064】

< アルミナ塗膜抵抗の測定条件 >

本実験例の試験用塗膜ペースト 3 0 [g] の組成は、アルミナ 7.41 [g]、CNT 3 % 溶液 3.96 [g]、NMP (N - メチル - 2 - ピロリドン) 18.63 [g] である。このうち CNT は 0.1188 [g] で、アルミナの 1.6 [$\text{wt}\%$] に相当する。

【0065】

ペースト作製工程は以下のように行われる。ペーストの混練は下記のように行う。攪拌脱泡機を用いて 2000 [rpm] で 30 [秒] 攪拌した後、容器内をスパチュラでかき混ぜて塊りの有無を目視で確認する。塊りがある場合はスパチュラですり潰す。攪拌脱泡機を用いて、 2000 [rpm] で 5 [分] 攪拌し、塗膜作製用スラリーを作製する。攪拌脱泡機としては、例えば、株式会社シンキーの自転・公転方式ミキサーあわとり練太郎 (登録商標) 大気圧タイプ ARE - 3 1 2 を用いることができる。

30

【0066】

試験用塗膜作製工程は、以下のように行われる。試験用塗膜 1 3 2 は、リチウムイオン二次電池 1 の正極合材層 3 2 の厚さ [μm] と同じ厚さ [μm] である。試験用塗膜 1 3 2 の作製は、塗工工程と乾燥工程とからなり、下記のように行う。模擬基板 1 3 1 である PET フィルム上に試験用塗膜ペーストを $4 \sim 5$ [ml] 乗せ、バーコーターと 300 [μm] アプリケーターを用いてこれを塗布する。塗布後、 120 [$^{\circ}\text{C}$] 熱風乾燥機内で 15 [分] 加熱乾燥し、試験用塗膜 1 3 2 を作製する。試験用塗膜 1 3 2 の厚みは膜厚計 (デジタルマイクロ) にて測定した。試験用塗膜 1 3 2 の表面抵抗である塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] は四探針法にて測定する。

40

【0067】

図 9 は、実験例の例 1 ~ 例 4 の条件を示す表である。条件は、模擬一次粒子 1 3 2 a 若しくは正極活物質 3 2 1 の粒子組成と、その粒子構造が、一次粒子か二次粒子かである。

また、「給油量 [$\text{ml} / 100 \text{g}$]」を測定した。この給油量 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] は、アマニ油を吸収した量を示すものである。浸透性が高いアマニ油を用いることで間隙 3 2 1 c から空洞 3 2 1 d にアマニ油が浸透する。この給油量 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] が多ければ

50

、CNTからなる導電性材料322が間隙321cから空洞321dに進入しやすいことがわかる。

【0068】

導電性評価工程は以下のように行われる。図5(a)に示すような方法で、試験用塗膜132の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]を測定した。また、図5(b)に示すような方法で正極合材層32の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]を測定した。なお、測定に当たっては、条件を揃えるため、図5(b)に示す正極基板31は、図5(a)に示すPET製の模擬基板131に取り換えられる。表ではこれらをまとめて「塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]」という。

【0069】

「 σ 」は、標準偏差を表し、塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]の標準偏差である。

10

「変動係数CV (Coefficient of Variation)」は、ばらつきを示す数値で、変動係数 $CV = \text{標準偏差} \sigma \div \text{平均値}$ で求められる。単位の異なるデータのばらつきや、平均値に対するデータとばらつきの関係を相対的に評価する際に用いる単位を持たない無次元の数値である。ここでは100分率[%]で表示している。

【0070】

<例1～例4について>

・例1：模擬一次粒子132aを用いたもので、粒子組成はアルミナで、粒子構造は中実の一次粒子である。このため給油量 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] は、16 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] と少なくなっている。これは、例1の模擬一次粒子132aには、正極活物質321のような空洞321dや間隙321cが極めて少ないことを意味している。

20

【0071】

例1の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]の平均値は、11.2 [$\Omega \cdot \text{cm}$]であった。また、標準偏差 σ は、0.26 [$\Omega \cdot \text{cm}$]であった。このため、変動係数CVは、2.7%となり、ばらつきが小さいことが分かった。

【0072】

・例2：図3(b)に示すような間隙321cが比較的少ない正極活物質を用いたもので、ここでは正極活物質(b)という。粒子組成は正極活物質321で、粒子構造は中空の二次粒子321aである。このため給油量 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] は、41 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] と例1の模擬一次粒子132aと比較しておよそ2.5倍と多くなっている。これは、例2の正極活物質(b)では空洞321dや、間隙321cが存在することを意味して

30

【0073】

例2の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]の平均値は、9.1 [$\Omega \cdot \text{cm}$]であった。また、標準偏差 σ は、0.62 [$\Omega \cdot \text{cm}$]であった。このため、変動係数CVは、5.2%となり、例1と比較してばらつきが大きいことが分かった。

【0074】

・例3：図3(c)に示すような間隙321cが比較的多い正極活物質を用いたもので、ここでは正極活物質(c)という。粒子組成は正極活物質321で、粒子構造は中空の二次粒子321aである。このため給油量 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] は、47 [$\text{ml} / 100 \text{g}$] と例2と比較しても、多くなっている。これは、例2の正極活物質(b)よりも、空洞321dや、間隙321cが多く存在することを意味している。

40

【0075】

例3の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$]の平均値は、20.5 [$\Omega \cdot \text{cm}$]であった。また、標準偏差 σ は、1.36 [$\Omega \cdot \text{cm}$]であった。このため、変動係数CVは、6.7%となり、例2と比較してばらつきがやや大きいことが分かった。

【0076】

・例4：図3(b)に示すような間隙321cが比較的少ない正極活物質を用いた正極活物質(b)と、図3(c)に示すような間隙321cが比較的多い正極活物質を用いた正極活物質(c)を混合したもので、ここでは正極活物質(b+c)という。粒子組成は正極活物質321で、粒子構造は中空の二次粒子321aである。このため給油量 [ml

50

/ 100 g] は、46 [ml / 100 g] と例2と例3との中間の値を示している。これは、例2の正極活物質 (b) と例3の正極活物質 (c) との中間の性質を示している。

【 0077 】

例4の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] の平均値は、14.8 [$\Omega \cdot \text{cm}$] であった。これは、例2の正極活物質 (b) と例3の正極活物質 (c) との中間の性質を示している。

また、標準偏差 σ は、5.78 [$\Omega \cdot \text{cm}$] であった。このため、変動係数 CV は、39.1% となり、例2、例3と比較してばらつきが極めて大きいことが分かった。

【 0078 】

< ばらつき係数 CV に対する評価 >

図10は、正極活物質 321、模擬一次粒子 132 a のそれぞれのばらつきを示す変動係数 CV を示す図である。例1のアルミナからなる模擬一次粒子 132 a は、その生産工程から比較的ばらつきが少なく、変動係数 $CV = 2.7$ [%] である。

【 0079 】

一方、例2の正極活物質 (b) では、変動係数 $CV = 5.2$ [%] と大きくなっている。これは、正極活物質 (b) では、一次粒子 321 b を焼成して二次粒子 321 a を作製する段階で、ばらつきが出るからである。さらに、例3の正極活物質 (c) では、間隙 321 c が多くなり、さらにばらつきが大きくなる。加えて導電性材料 132 b が、間隙 321 c から正極活物質 (c) の内部に移動するが、その配置にもばらつきが出やすいからであると思われる。そして、例4の正極活物質 (b + c) では、正極活物質 (b) と正極活物質 (c) との混合物となる。このため、場所により塗膜抵抗 R_s が 9.1 [$\Omega \cdot \text{cm}$] の正極活物質 (b) と、塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] の正極活物質 (c) の影響が変わりやすく、標準偏差 $\sigma = 5.78$ と大きくなる。つまり、給油量 [ml / 100 g] や塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] は、例2と例3の平均的な値となる。しかし、ばらつきに関しては、図10に示すように塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] の小さな正極活物質 (b) と、塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] の大きな正極活物質 (c) との間ではばらつきが出るため変動係数 $CV = 39.1$ % と大きくなる。

【 0080 】

< 模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合質量比 R [wt %] の最適化 >

図11は、模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合質量比 R_w [wt %] の変化と試験用塗膜 132 の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] を示すグラフである。図11に示すように、模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合質量比 R_w [wt %] をゼロから変化させていくと、最初は、きわめて高い塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] を示す。その後、配合質量比 R_w [wt %] = 0.1 ~ 0.2 あたりに急激に低下していることがわかる。これは、隣接する模擬一次粒子 132 a の間に導電性材料 132 b による導電ネットワークが形成されるに十分な量に達したからであると思われる。

【 0081 】

また、図12は、図11に示すグラフの一部 (0 R_w 5、0 R_s 100) の部分を拡大したグラフである。図12に示すように、0 R_w 5、0 R_s 100 の範囲で大きくグラフの傾きに变化がある。ここで、模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合質量比 R_w [wt %] を 0.8 ~ 3 [wt %] で変動させ、試験用塗膜の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] の挙動を確認した。

【 0082 】

そうすると、模擬一次粒子 132 a に対する導電性材料 132 b の配合質量比 R_w [wt %] が概ね 1 [wt %] 以上、3 [wt %] 以下の範囲の比率で導電性材料 132 b を配合すればよいことがわかる。特に、図12で示すグラフから、グラフの曲率が最大となる 1.6 [wt %] 近傍の範囲で分散性に対する感度が出ることが分かった。より具体的には配合質量比 R_w [wt %] が 3 [wt %] を超える場合は、塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] に変化がなく、かえって導電性材料 132 b の配合質量比 R_w [wt %] が過剰であることがわかる。一方、配合質量比 R_w [wt %] が 1 [wt %] 未満では、導電ネットワ

10

20

30

40

50

ークを形成するのに十分な導電性材料 1 3 2 b の配合質量比 R_W [wt %] ではないことがわかる。その結果、模擬一次粒子 1 3 2 a に対する導電性材料 1 3 2 b の配合質量比 R_W [wt %] が概ね 1 [wt %] 以上、3 [wt %] 以下の範囲の比率で導電性材料 1 3 2 b を配合すればよいことがわかった。

【 0 0 8 3 】

(本実施形態の作用)

図 5 (b) に示すような完成したリチウムイオン二次電池 1 の正極板 3 に配合された導電性材料 3 2 2 の導電性を測定すると正極活物質 3 2 1 自体の導電性の影響を受ける。また、図 3 に示すような正極活物質 3 2 1 に形成された空洞 3 2 1 d や間隙 3 2 1 c の影響で結着材 3 2 3 における密度が変化する。さらに導電性の正極基板 3 1 の影響を受ける。このため、正極板 3 の表面抵抗である塗膜抵抗 R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$] を如何に正確に測ったとしても、導電性材料 3 2 2 自体の導電性や分散性、導電ネットワークの形成などを正しく評価することができない。

10

【 0 0 8 4 】

そこで、図 5 (a) に示す模擬正極板 1 0 3 では、このような測定に影響を与える正極活物質 3 2 1 のみを、その機械的な構成はそのまま、絶縁体である模擬一次粒子 1 3 2 a に置き換えた。また、正極基板 3 1 も、その機械的な構成はそのまま、絶縁体である模擬基板 1 3 1 に置き換えた。

【 0 0 8 5 】

その結果、完成したリチウムイオン二次電池 1 では、正確に評価できなかった導電性材料 3 2 2 自体の導電性や、分散性、ネットワークの形成などを正しく評価することができるようになった。

20

【 0 0 8 6 】

また、この模擬正極板 1 0 3 を用いて実験することで、本来の適正な導電性材料 3 2 2 の添加量なども導き出せる。

(本実施形態の効果)

(1) 本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料 3 2 2 を評価する評価方法は、導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性などを正確に評価することができるという効果がある。

【 0 0 8 7 】

30

(2) 本実施形態は、正極活物質 3 2 1 と導電性材料 3 2 2 とを含む正極合材層 3 2 が正極基板 3 1 に形成された正極板 3 を備えたリチウムイオン二次電池 1 において、当該リチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料 3 2 2 を評価する評価方法である。このため、実際の生産対象であるリチウムイオン二次電池 1 を製造するにあたり、導電性材料 3 2 2 を添加する添加量などを適正に設定することができるようになるという効果がある。

【 0 0 8 8 】

(3) 模擬正極板 1 0 3 では、リチウムイオン二次電池 1 の正極活物質 3 2 1 を模擬した絶縁体からなる模擬一次粒子を含む。このため導電性材料 3 2 2 の分散状態などを正確に再現することで、正確に導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性などを正確に評価することができるという効果がある。

40

【 0 0 8 9 】

(4) また、模擬正極板 1 0 3 では、リチウムイオン二次電池 1 の正極基板 3 1 を模擬した模擬基板 1 3 1 に塗工及び乾燥させて模擬一次粒子 1 3 2 a を含有した試験用塗膜 1 3 2 を作製する。このため、正極基板 3 1 の導電性などの影響をなくして、正確に導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性などを正確に評価することができるという効果がある。

【 0 0 9 0 】

(5) 試験用塗膜 1 3 2 の表面抵抗である塗膜抵抗 R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$] を測定する。このため、正確に導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性などを正確に評価することができるという効果がある。

【 0 0 9 1 】

50

(6) 試験用塗膜ペーストの模擬一次粒子 1 3 2 a に対する導電性材料 1 3 2 b の配合体積比 R_v [v o l %] が、正極活物質 3 2 1 と導電性材料 3 2 2 の配合体積比 R_v [v o l %] に基づいて設定される。このため、模擬正極板 1 0 3 において、リチウムイオン二次電池 1 の導電性材料 1 3 2 b の作用を正確に再現することができるという効果がある。
【 0 0 9 2 】

(7) 模擬一次粒子 1 3 2 a に対する導電性材料 1 3 2 b の配合質量比 R_w [w t %] を、配合質量比を R_w [w t %] の変化と試験用塗膜の塗膜抵抗 R_s [$\Omega \cdot \text{cm}$] を示すグラフにおいて、グラフの曲率の最も大きな部分を含む範囲とする。このため、導電性材料 1 3 2 b の作用を正確に解析することができるという効果がある。

【 0 0 9 3 】

10

本発明者らの実験によれば、模擬一次粒子 1 3 2 a に対する導電性材料 1 3 2 b の配合質量比 R_w [w t %] が、1 [w t %] 以上、3 [w t %] 以下の範囲が適当であることを解析した。このため、導電性材料 1 3 2 b の適正な添加量を導き出すことができるという効果がある。

【 0 0 9 4 】

(8) 模擬一次粒子 1 3 2 a の平均粒径 D_s (d 5 0) [μm]、リチウムイオン二次電池 1 の正極活物質 3 2 1 の粒子と実質的に同径とした。このため、模擬正極板 1 0 3 において、リチウムイオン二次電池 1 の導電性材料 1 3 2 b の作用を正確に再現することができるという効果がある。

【 0 0 9 5 】

20

本発明者らの実験によれば、模擬一次粒子の平均粒径 D_s (d 5 0) [μm] が、0 . 1 [μm] 以上、5 0 [μm] 以下とした場合に適切であることを解析した。

(9) 試験用塗膜 1 3 2 は、リチウムイオン二次電池 1 の正極合材層 3 2 の厚さ [μm] と同じ厚さ [μm] とした。このため、模擬正極板 1 0 3 において、リチウムイオン二次電池 1 の導電性材料 1 3 2 b の作用を正確に再現することができるという効果がある。

【 0 0 9 6 】

(1 0) 本実施形態では、正極活物質 3 2 1 が、リチウム遷移金属酸化物の二次粒子である場合に適用した。このような場合に、本実施形態により問題点を解決することができる。また、導電性材料 3 2 2 が、繊維状炭素からなる場合に好適に適用できるという効果がある。

30

【 0 0 9 7 】

(1 1) 模擬一次粒子 1 3 2 a は、アルミナを適用した。アルミナは、絶縁性が高く、機械的に安定で、不要な電気化学的反応を生じない。模擬基板 1 3 1 は、絶縁体から形成されていることが望ましく、本実施形態では、模擬基板 1 3 1 は、PET フィルムから形成されている。PET フィルムは絶縁性が高く、機械的に安定で、不要な電気化学的反応を生じない。このため、正確に導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性を正確に評価することができるという効果がある。

【 0 0 9 8 】

(1 2) 導電性材料 3 2 2、1 3 2 b の平均径 D_c (d 5 0) [nm] は、1 [nm] 以上、1 0 0 [nm] 以下で、平均長さ L_c (d 5 0) [nm] は、1 0 0 [nm] 以上、1 0 0 0 0 [nm] 以下である。このようなものが、正極活物質 3 2 1 の形状の影響を受けやすいため、正確に導電性材料 3 2 2 の導電性や分散性を正確に評価することができるという効果がある。

40

【 0 0 9 9 】

(別例)

○本実施形態における説明は、本発明の一例であり、本発明を限定するものではない。以下の別例のように実施することができ、これら別例の場合には当業者により発明が最適化される。

【 0 1 0 0 】

○本実施形態では、間隙 3 2 1 c を備え、空洞 3 2 1 d を備えた中空な構造の正極活物

50

質 3 2 1 を例示したが、間隙 3 2 1 c や空洞 3 2 1 d を備えない中実の正極活物質 3 2 1 のみから構成される場合でも本発明を実施することができる。そのような場合では、間隙 3 2 1 c や空洞 3 2 1 d に C N T が入り込むということはない。しかし、表面の凹凸が大きかったり、大きさが均一でなかったりする場合にも、本発明のような模擬一次粒子 1 3 2 a を用いることにより導電性材料の導電性や分散性をより正確に評価することができるからである。

【 0 1 0 1 】

○同様に、極板は正極板 3 に限定されるものではなく、負極板 2 においても実施しうるものである。例えば、リチウムイオン二次電池 1 の活物質としては負極活物質としてグラファイトを用いたものや、シリコンを用いたような場合にも導電パスの検証などを実施する

10

【 0 1 0 2 】

○さらに、二次電池は、リチウムイオン二次電池に限定されるものではなく、他の非水電解液二次電池や、アルカリ二次電池、その他の二次電池などにおいて実施することができる。

【 0 1 0 3 】

○本実施形態では、導電性材料 3 2 2、1 3 2 b として繊維状炭素、具体的には C N T (カーボンナノチューブ) を例示したが、他の導電性材料、例えば繊維状のカーボンマイクロファイバや、さらに粒状の A B (アセチレンブラック) などを使用してよい。

【 0 1 0 4 】

○図面は、本実施形態のリチウムイオン二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法を説明するための模式的な図面であり、その数量や形状、寸法などは、実際の形態を反映したものではない。

20

【 0 1 0 5 】

○数量や形状、寸法など各数値や数値範囲、形状、材質等は、一例であり、本発明を限定するものではない。当業者により適宜最適化されることは言うまでもない。

○リチウムイオン二次電池に用いる導電性材料を評価する評価方法の手順は、一例であり、その順序を変更し、手順を付加、又は削除することができる。

【 0 1 0 6 】

○その他、本発明は特許請求の範囲の記載を逸脱しない限り、当業者によりその構成を付加し、削除し、又は変更して実施することができることは言うまでもない。

30

【符号の説明】

【 0 1 0 7 】

1 ... リチウムイオン二次電池 (セル電池)

1 1 ... 電池ケース

1 2 ... 電極体

1 3 ... 非水電解液

1 4 ... 正極外部端子

1 5 ... 負極外部端子

1 6 ... 正極集電端子

1 7 ... 負極集電端子

2 ... 負極板

2 1 ... 負極基板

2 2 ... 負極合材層

2 3 ... 負極集電部

3 ... 正極板

3 1 ... 正極基板

3 2 ... 正極合材層

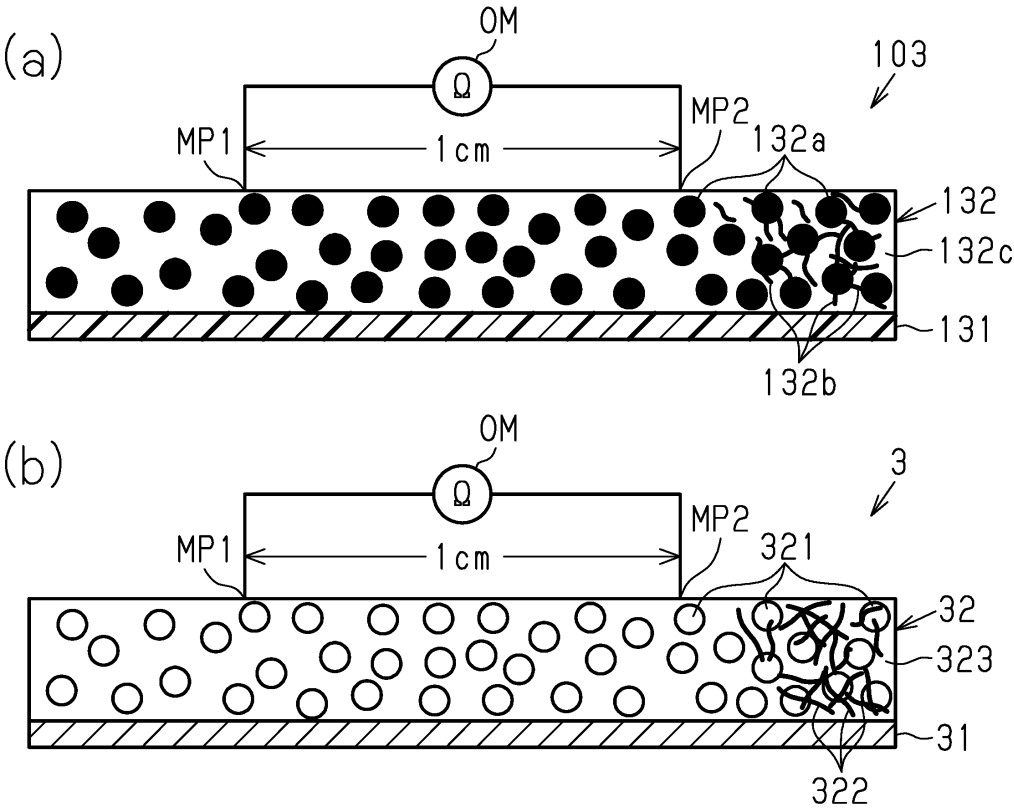
3 2 1 ... 正極活物質

3 2 1 a ... 二次粒子

40

50

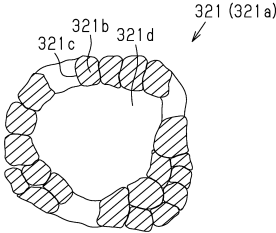
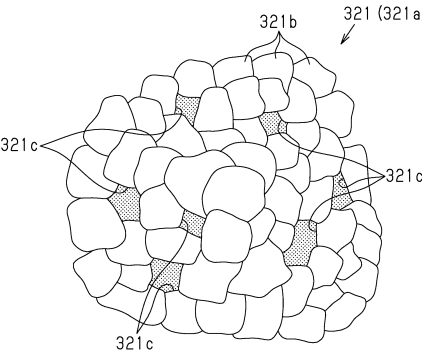
3 2 1 b ... 一次粒子	
3 2 1 c ... 間隙	
3 2 1 d ... 空洞	
3 2 2 ... 導電性材料	
3 2 3 ... 結着材	
3 3 ... 正極集電部	
1 0 3 ... 模擬正極板	
1 3 1 ... 模擬基板	
1 3 2 ... 試験用塗膜	
1 3 2 a ... 模擬一次粒子	10
1 3 2 b ... 導電性材料	
1 3 2 c ... 結着材	
1 3 3 ... 正極集電部	
4 ... セパレータ	
OM ... 抵抗計	
MP 1 , MP 2 ... 計測点	
$R_s [\Omega \cdot cm]$... 塗膜抵抗 (表面抵抗)	
$R_v [vol \%]$... 一次粒子に対する導電性材料の配合体積比、若しくは、正極活物質と導電性材料の配合体積比	
$R_w [wt \%]$... 模擬一次粒子に対する前記導電性材料の配合質量比、若しくは、正極活物質と導電性材料の配合質量比	20
$D_s (d_{50}) [\mu m]$... 模擬一次粒子の平均粒径	
$D_c (d_{50}) [nm]$... 導電性材料の平均径	
$L_c (d_{50}) [nm]$... 導電性材料の平均長さ	
【要約】	
【課題】二次電池に用いる導電性材料の導電性や分散性などを正確に評価すること。	
【解決手段】リチウムイオン二次電池 1 に用いる導電性材料 3 2 2 を評価する評価方法では、ペースト作製工程でリチウムイオン二次電池 1 の正極活物質 3 2 1 を模擬した絶縁体からなる模擬一次粒子 1 3 2 a と導電性材料 1 3 2 b とを含むペーストを作製し、試験用塗膜作製工程でペーストをリチウムイオン二次電池 1 の正極基板 3 1 を模擬した模擬基板 1 3 1 に塗工及び乾燥させて模擬一次粒子 1 3 2 a を含有した試験用塗膜 1 3 2 を作製し、導電性評価工程で、試験用塗膜 1 3 2 の表面抵抗である塗膜抵抗 R_s を測定することで、導電性材料 3 2 2、1 3 2 b を評価する。	30
【選択図】図 5	



【図面】

【図 1】

【図 2】



10

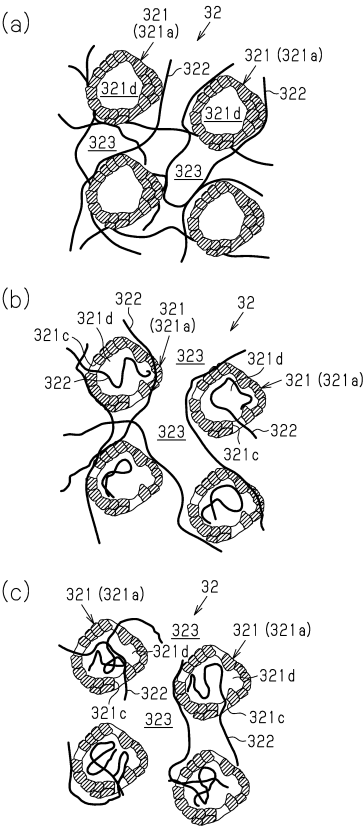
20

30

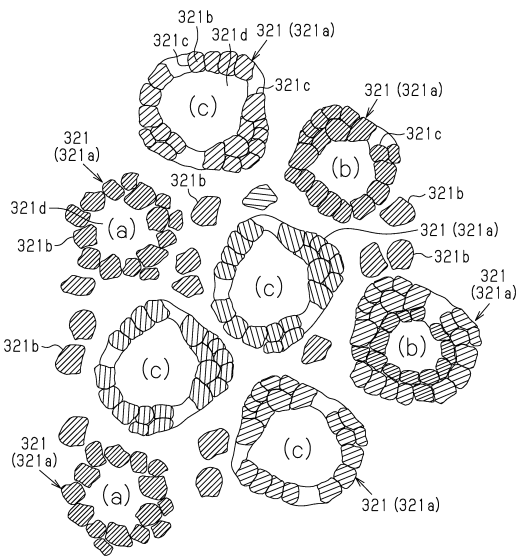
40

50

【図 3】



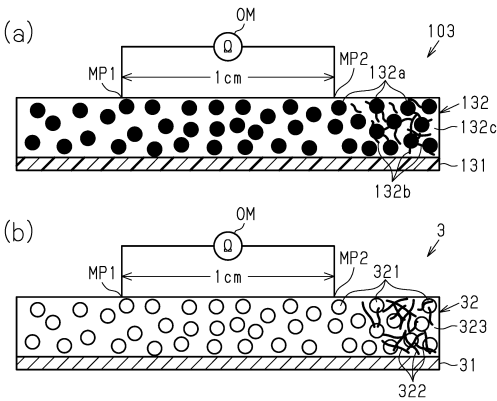
【図 4】



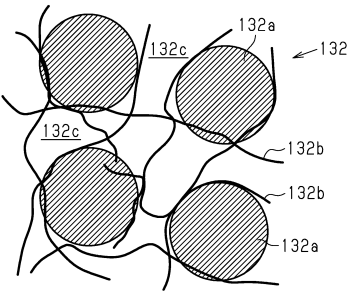
10

20

【図 5】



【図 6】

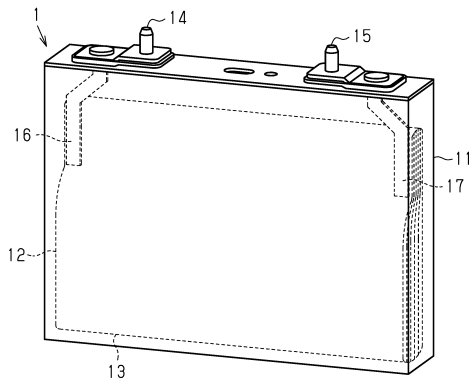


30

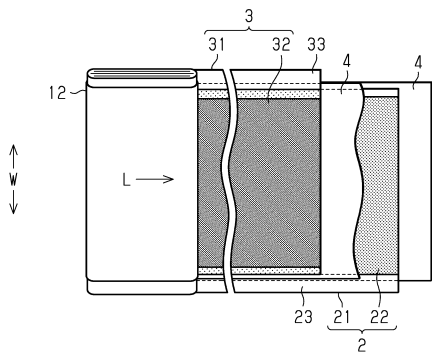
40

50

【図 7】



【図 8】

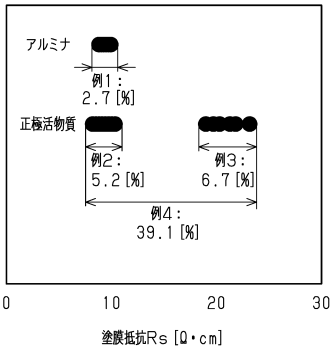


10

【図 9】

	粒子組成	粒子構造	吸油量 [mℓ/100g]	塗膜抵抗Rs [Ω・cm]	σ	バラつき (変動係数CV)
例1	アルミナ	一次粒子	16	11.2	0.26	2.7%
例2	正極活物質1	二次粒子	41	9.1	0.62	5.2%
例3	正極活物質2	二次粒子	47	20.5	1.36	6.7%
例4	正極活物質1+2	二次粒子	46	14.8	5.78	39.1%

【図 10】



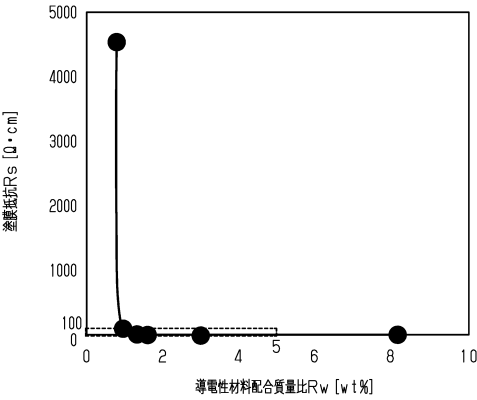
20

30

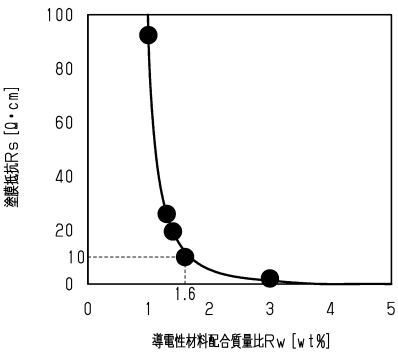
40

50

【図 1 1】



【図 1 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

静岡県湖西市岡崎 2 0 番地 プライムアース E V エナジー株式会社内
(72)発明者 出口 直幹
東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号 トーヨーカラー株式会社内
(72)発明者 大西 駿平
東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号 トーヨーカラー株式会社内
(72)発明者 奥村 理沙
東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号 トーヨーカラー株式会社内
審査官 鈴木 雅雄
(56)参考文献 国際公開第 2 0 2 2 / 1 9 6 3 6 4 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 0 8 4 5 2 1 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 1 3 9