

(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2016-154100

(P2016-154100A)

(43) 公開日 平成28年8月25日 (2016. 8. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010. 01)	HO 1 M 10/0566	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-31740 (P2015-31740)
 (22) 出願日 平成27年2月20日 (2015. 2. 20)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 梅山 浩哉
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 谷口 明宏
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
 (72) 発明者 堤 修司
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

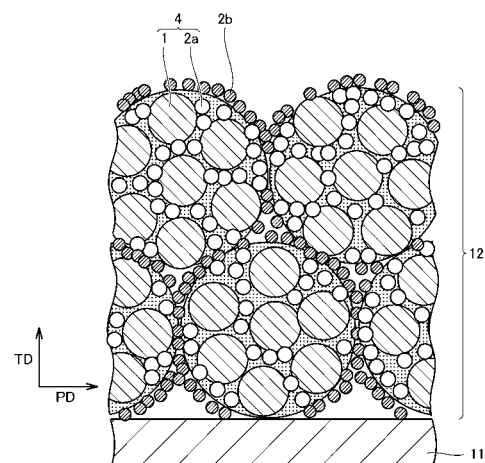
(57) 【要約】

【課題】 ハイレートサイクル時の抵抗増加を抑制する。

【解決手段】 非水電解液二次電池は、正極活物質1、第1導電材2aおよびバインダを含む複合粒子4と、複合粒子4の表面に配置され、第1導電材2aよりもDBP吸油量が少ない第2導電材2bとを含む、正極合材層12を備える。

【選択図】 図5

図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質、第 1 導電材およびバインダを含む複合粒子と、
前記複合粒子の表面に配置され、前記第 1 導電材よりも DBP 吸油量が少ない第 2 導電材と、を含む正極合材層を備える、非水電解液二次電池。

【請求項 2】

前記第 1 導電材の DBP 吸油量は、 $100\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上であり、
前記第 2 導電材の DBP 吸油量は、 $30\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上 $90\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以下である、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、
前記正極活物質、前記第 1 導電材および前記バインダを混合することにより、第 1 造粒物を得る第 1 工程と、
前記第 1 造粒物および前記第 2 導電材を混合することにより、第 2 造粒物を得る第 2 工程と、
前記第 2 造粒物をシート状に成形することにより、前記正極合材層を形成する第 3 工程と、を含む、非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開 2007-103041 号公報（特許文献 1）には、平均一次粒径が $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である正極活物質、および DBP（Di-Butyl Phthalate）吸油量が $100 \sim 160\text{ ml} / 100\text{ g}$ であるカーボンブラックを含有する正極合材層が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007-103041 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

正極用の導電材としてカーボンブラックが広く用いられている。一般にカーボンブラックは、球状の一次粒子が連結した複雑な 3 次元構造を有している（図 10 を参照）。この 3 次元構造の広がり「ストラクチャ」とも呼ばれている。従来ストラクチャの大きさは、DBP 吸油量によって評価されている。DBP 吸油量とは、ストラクチャの隙間にどの程度の量の油（有機溶媒）を吸収することができるかを示す指標である。通常 DBP 吸油量が多くなるほど、ストラクチャは大きく発達していると評価される。

【0005】

特許文献 1 によれば、DBP 吸油量が $100 \sim 160\text{ ml} / 100\text{ g}$ の範囲であるカーボンブラックは、ストラクチャが適度に小さく、分散性が良好であるとされている。分散性が良好なカーボンブラックは、正極合材層内において導電ネットワークの形成に役立つことが期待される。

【0006】

しかしながら、こうした導電材を使用した非水電解液二次電池では、ハイレート（大電流）充放電を繰り返した際（以下「ハイレートサイクル時」と記す。）に、抵抗増加が大きい傾向にある。

【0007】

10

20

30

40

50

ゆえに本発明の目的は、ハイレートサイクル時の抵抗増加を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

〔1〕非水電解液二次電池は、正極活物質、第1導電材およびバインダを含む複合粒子と、該複合粒子の表面に配置され、該第1導電材よりもDBP吸油量が少ない第2導電材とを含む、正極合材層を備える。

【0009】

非水電解液二次電池の電解液は、有機溶媒に支持電解質を溶解させた液体電解質である。よって導電材が電解液をどの程度吸収するかに関しても、DBP吸油量を指標とすることができる。DBP吸油量が多い導電材を正極合材層に混合すると、導電材が電解液を吸収しやすいために、導電材に隣接する正極活物質の近傍に電解液を留めやすくなる。通常、こうした状態は電池性能の向上に寄与するものと予想される。

【0010】

ところが、本発明者の研究によると、DBP吸油量が多い導電材を用いた場合、ハイレートサイクル時の抵抗増加が大きい傾向にある。本発明者がサイクル後の電池を解体して詳細に解析したところ、正極合材層の面内方向において電解液の分布にバラツキが生じていることが判明した。このように電解液の分布にバラツキが生じると、電極反応が不均一となり、局所的な劣化が進行しやすくなると考えられる。

【0011】

本発明者は、電解液の分布にバラツキが生じる要因を次のように考察している。

非水電解液二次電池の正極合材層は、充放電反応に伴って膨張収縮する。通常レートでのサイクルに比べ、ハイレートサイクルでは、正極合材層の膨張量および収縮量がもっと大きくなる。正極合材層の膨張収縮に伴い、正極合材層に含まれる電解液は、正極合材層の面内方向に押し退けられていき、正極合材層の側面から外部に流出する。その一方で、正極合材層の膨張収縮に伴って、正極合材層の側面と接触する電解液が、正極合材層の内部へと引き戻されることもある。しかしこのとき導電材のDBP吸油量が多いと、電解液が正極合材層の側面近傍の導電材に捕捉されやすく、正極合材層の内部まで十分に浸透できない。その結果、正極合材層の側面近傍に電解液が溜まりやすくなり、電解液の面内方向の分布にバラツキが生じるものと考えられる。

【0012】

ここでDBP吸油量が少ない導電材を使用した場合についても考察する。この場合、電解液の面内方向の流動が導電材によって阻害され難く、電解液の面内方向の分布にもバラツキが生じ難くなる。しかし分布のバラツキは小さくなるものの、正極合材層から電解液が流出しやすいことから、正極合材層に保持される電解液の絶対量が減少しやすくなる。よってこの場合にも、ハイレートサイクルに伴う抵抗増加を抑制できないと考えられる。

【0013】

以上の考察に基づけば、導電材には、電解液を吸収、保持しやすいとともに、電解液の流動を阻害しないという、相反する二つの性質が求められることになる。そこで上記〔1〕の非水電解液二次電池では、DBP吸油量が異なる2種の導電材を用いることにより、これらを両立する。すなわち正極合材層は、正極活物質、第1導電材およびバインダを含む複合粒子と、該複合粒子の表面に配置され、該第1導電材よりもDBP吸油量が少ない第2導電材とを含む。この構成によれば、複合粒子の内部に浸透した電解液はDBP吸油量の多い第1導電材に捕捉される。これにより正極活物質の近傍に電解液を潤沢に保持することができる。さらに複合粒子の表面、つまり複合粒子同士の上に配置された第2導電材は、DBP吸油量が少なく、電解液の面内方向の流動を阻害しない。したがって上記〔1〕の非水電解液二次電池によれば、正極合材層に保持される電解液の絶対量の減少を抑制しつつ、その分布にバラツキが生じることも抑制できる。これによりハイレートサイクル時の抵抗増加を抑制できる。

【0014】

〔2〕上記〔1〕において好ましくは、第1導電材のDBP吸油量は、100ml／1

10

20

30

40

50

00g以上であり、第2導電材のDBP吸油量は、30ml/100g以上90ml/100g以下である。これにより抵抗増加の抑制効果が高まることが期待される。

【0015】

〔3〕上記〔1〕または〔2〕の非水電解液二次電池は次の製造方法によって製造できる。非水電解液二次電池の製造方法は、正極活物質、第1導電材およびバインダを混合することにより、第1造粒物を得る第1工程と、該第1造粒物および第2導電材を混合することにより、第2造粒物を得る第2工程と、該第2造粒物をシート状に成形することにより、該正極合材層を形成する第3工程と、を含む。

【0016】

上記〔3〕では2段階に分けて造粒を行う。上記〔3〕において第1造粒物は、正極活物質、第1導電材およびバインダを含む複合粒子からなる粉体となる。この第1造粒物と第2導電材とを混合することにより、複合粒子の表面に第2導電材を付着させることができる。こうして得られた第2造粒物を溶媒に分散させることなく、シート状に成形することにより、正極活物質、第1導電材および第2導電材の配置関係を維持したまま正極合材層を形成できる。慣用のペースト法、すなわち正極活物質、導電材等を溶媒に分散させたペーストを作製し、該ペーストを正極集電箔上に塗工する方法では、2種の導電材が混ざり合ってしまう、前述の配置関係を実現することが困難である。

【発明の効果】

【0017】

上記によれば、ハイレートサイクル時の抵抗増加を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の実施形態に係る非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図2】図1のI-I線における概略断面図である。

【図3】本発明の実施形態に係る非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図4】本発明の実施形態に係る正極の構成の一例を示す概略図である。

【図5】本発明の実施形態に係る正極合材層の厚さ方向断面を示す概略図である。

【図6】本発明の実施形態に係る負極の構成の一例を示す概略図である。

【図7】本発明の実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図8】本発明の実施形態に係る正極製造工程の概略を示すフローチャートである。

【図9】本発明の実施形態に係る第3工程の一例を図解する概略図である。

【図10】導電材のストラクチャを図解する概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態（以下「本実施形態」と記す。）について説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

【0020】

〔非水電解液二次電池〕

図1は本実施形態に係る非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。図1に示されるように非水電解液二次電池100は、外装体50を備える。外装体50の材質は、たとえばアルミニウム（A1）合金である。外装体50は、角形ケース52と、蓋54とから構成される。蓋54には、正極端子70および負極端子72が設けられている。蓋54には、注液口、安全弁、電流遮断機構（いずれも図示せず）等が設けられていてもよい。

【0021】

図2は図1のI-I線における概略断面図である。図2に示されるように外装体50には電極体80および電解液81が内蔵されている。電極体80は正極端子70および負極端子72と接続されている。電解液81は電極体80の内部にも浸透している。

【0022】

図3は本実施形態に係る電極体の構成の一例を示す概略図である。図3に示されるように電極体80は巻回式の電極体である。すなわち電極体80は、セパレータ40を挟んで正極10と負極20とを積層し、巻回してなる電極体である。

【0023】

〔正極〕

図4は本実施形態に係る正極の構成の一例を示す概略図である。図4に示されるように正極10は長尺帯状のシート部材である。正極10は、正極集電箔11と、正極集電箔11の両主面上に配置された正極合材層12とを含む。正極集電箔11は、たとえばA1箔である。正極集電箔11が正極合材層12から露出した箔露出部11aは、電極体80において正極端子70との接続部位となる（図2を参照）。

10

【0024】

〔正極合材層〕

図5は、正極合材層の厚さ方向断面を示す概略図である。図5中の方向TDは正極合材層の厚さ方向を示し、方向TDと直交する方向PDは正極合材層の面内方向のひとつを示している。ここで面内方向とは、厚さ方向と直交する平面内の任意の方向を示すものとする。図5のような断面構造は、たとえば走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、正極合材層の断面を観察することにより確認できる。

【0025】

図5に示されるように、正極合材層12は、正極活物質1、第1導電材2aおよびバインダ（図示せず）を含む複合粒子4と、複合粒子4の表面に配置され、第1導電材2aよりもDBP吸油量が少ない第2導電材2bとから構成されている。第1導電材2aは、複合粒子4の表面に露出しているもよい。第2導電材2bは、複合粒子4同士の間にも配置されている。後述するように正極合材層12は、複合粒子4の表面を覆うように、該表面に第2導電材を付着させた後、該複合粒子の粉体をシート状に成形することにより形成できる。

20

【0026】

正極合材層12において、電解液が複合粒子4に浸透すると、DBP吸油量が多い第1導電材2aに捕捉される。これにより複合粒子4内、すなわち正極活物質1の近傍に電解液が保持される。他方、複合粒子4の表面に配置される第2導電材2bはDBP吸油量が少ない。よって電解液が面内方向に移動することに対する阻害要因は少ないといえる。これにより、正極合材層において電解液の絶対量の減少を抑制しつつ、電解液の分布のバラツキを抑制することができる。

30

【0027】

〔正極活物質〕

正極活物質は特に限定されない。正極活物質は、たとえば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、一般式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ （ただし式中、 $a+b=1$ 、 $0<a<1$ 、 $0<b<1$ である。）で表される化合物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、一般式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ （ただし式中、 $a+b+c=1$ 、 $0<a<1$ 、 $0<b<1$ 、 $0<c<1$ である。）で表される化合物、 LiFePO_4 等でよい。ここで、一般式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ で表される化合物としては、たとえば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。正極活物質の平均粒径は、たとえば $1\sim 20\mu\text{m}$ 程度である。ここで本明細書の「平均粒径」は、レーザ回折散乱法によって測定された体積基準の粒度分布において、積算値50%での粒径（いわゆる d_{50} ）を示すものとする。

40

【0028】

〔導電材〕

本実施形態の導電材には、たとえばアセチレンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック（たとえば「ケッチェンブラック（登録商標）」等）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類が好適である。

【0029】

複合粒子内に保持される電解液量を確保するとの観点から、複合粒子に含まれる第1導

50

電材のDBP吸油量は多いほど好ましい。第1導電材のDBP吸油量は、好ましくは100ml/100g以上である。ここで本明細書の「DBP吸油量」は、「JIS K 6217-4:ゴム用カーボンブラック 基本特性 第4部:オイル吸収量の求め方」に準拠して測定されたブチルフタレートの吸収量を示すものとする。第1導電材のDBP吸油量はより好ましくは150ml/100g以上であり、特に好ましくは200ml/100g以上である。第1導電材のDBP吸油量の上限は特に制限されない。第1導電材のDBP吸油量の上限は、たとえば500ml/100gでもよいし、400ml/100gでもよいし、300ml/100gでもよい。第1導電材のDBP吸油量は、100ml/100g以上200ml/100g以下の範囲に設定することもできる。

【0030】

複合粒子の外部において電解液の流動性を高めるとの観点から、複合粒子の表面に配置される第2導電材のDBP吸油量は少ないほど好ましい。第2導電材のDBP吸油量は、好ましくは30ml/100g以上90ml/100g以下である。ここでDBP吸油量の下限を30ml/100gに設定する理由は、DBP吸油量が30ml/100g未満である導電材は現状において生産が困難なことにある。よって生産性を無視する限り、DBP吸油量が0ml/100gを超えて30ml/100g未満の範囲である導電材を使用しても構わない。第2導電材のDBP吸油量は、より好ましくは80ml/100g以下であり、特に好ましくは60ml/100g以下である。

【0031】

第1導電材のDBP吸油量と第2導電材のDBP吸油量との差は、好ましくは10ml/100g以上である。この差が大きくなるほど、複合粒子の内外で電解液の流動性に差異が生じ、本実施形態の効果が高まることが期待される。第1導電材のDBP吸油量と第2導電材のDBP吸油量との差は、より好ましくは60ml/100g以上であり、特に好ましくは110ml/100g以上である。

【0032】

導電材のその他の粉体物性は特に制限されない。第1導電材の平均粒径は、たとえば100nm~0.5μm程度である。第2導電材の平均粒径は、たとえば100nm~1.0μm程度である。導電材の一次粒子径は、たとえば1~50nm程度である。

【0033】

100質量部の正極活物質に対して、第1導電材および第2導電材の合計量は、たとえば2質量部以上10質量部以下であり、好ましくは5質量部以上8質量部以下である。ここで第1導電材と第2導電材の質量比は、たとえば3:7~7:3程度でよい。

【0034】

〔バインダ〕

バインダは特に限定されない。バインダは、たとえばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等でよい。バインダの配合量は、100質量部の正極活物質に対して、たとえば1~5質量部程度でよい。

【0035】

〔負極〕

図6は本実施形態に係る負極の構成の一例を示す概略図である。図6に示されるように負極20は長尺帯状のシート部材である。負極20は、負極集電箔21と、負極集電箔21の両主面上に配置された負極合材層22とを含む。負極集電箔21は、たとえば銅(Cu)箔である。負極集電箔21が負極合材層22から露出した箔露出部21aは、電極体80において負極端子72との接続部位となる(図2を参照)。

【0036】

負極合材層は、負極活物質、増粘材およびバインダを含む。負極活物質は特に限定されない。負極活物質は、黒鉛、コークス等の炭素系負極活物質でもよいし、シリコン(Si)、錫(Sn)等を含む合金系負極活物質でもよい。増粘材には、たとえばカルボキシメチルセルロース(CMC)等を使用できる。増粘材の配合量は、100質量部の負極活物質に対して、たとえば0.3~2質量部程度でよい。バインダには、たとえばスチレンブ

10

20

30

40

50

タジエンゴム（ＳＢＲ）等を使用できる。バインダの配合量は、１００質量部の負極活物質に対して、たとえば０．３～２質量部程度でよい。

【００３７】

〔セパレータ〕

セパレータは、電解液を透過させつつ、正極と負極との接触を防止するフィルム部材である。セパレータは、たとえばポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等からなる単層または複層の微多孔膜でもよい。セパレータは、その表面に耐熱層が形成されたものでもよい。耐熱層は、たとえばアルミナ等の無機粒子、あるいはアラミド等の耐熱性樹脂等から構成される。

【００３８】

〔電解液〕

電解液は、非プロトン性溶媒に支持電解質を溶解させてなる液体電解質である。非プロトン性溶媒は、たとえばエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）およびγ-ブチロラクトン（γＢＬ）等の環状カーボネート類でもよいし、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）およびジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等の鎖状カーボネート類等でもよい。非プロトン性溶媒は、環状カーボネート類および鎖状カーボネート類から２種以上を選択し、混合溶媒としてもよい。支持電解質としては、たとえば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 、 $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 等のリチウム（Ｌｉ）塩が挙げられる。Ｌｉ塩も２種以上を併用してもよい。

【００３９】

〔非水電解液二次電池の製造方法〕

本実施形態に係る非水電解液二次電池は、たとえば次の製造方法を用いて製造できる。図７は本実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。図７に示されるように、当該製造方法は、正極製造工程（Ｓ１００）、負極製造工程（Ｓ２００）、電極体製造工程（Ｓ３００）、外装体収容工程（Ｓ４００）および注液工程（Ｓ５００）を備える。以下、各工程について説明する。

【００４０】

〔正極製造工程（Ｓ１００）〕

図８は正極製造工程の概略を示すフローチャートである。図８に示されるように正極製造工程は、第１工程（Ｓ１０１）、第２工程（Ｓ１０２）および第３工程（Ｓ１０３）を含む。したがって非水電解液二次電池の製造方法は、第１工程、第２工程および第３工程を含むことになる。第１工程～第３工程はこの順序で実行される。

【００４１】

〔第１工程（Ｓ１０１）〕

第１工程では、正極活物質、第１導電材およびバインダを混合することにより、第１造粒物を得る。第１造粒物は、正極活物質、第１導電材およびバインダを含む複合粒子の集合体（粉体）である。材料の混合には、一般的な混合装置、造粒装置を使用できる。たとえば、プラネタリミキサ、アーステクニカ社製の「ハイレックスグラル（製品名）」、「ハイスピードミキサ（製品名）」等を使用できる。混合条件は、各成分の粉体物性、バッチ量等に応じて適宜変更できる。第１工程では、溶媒を使用して湿式混合を行うこともできる。この場合、第１造粒物の固形分濃度が、たとえば８０～９５質量％程度となるように溶媒量を調整するとよい。固形分濃度が高い状態で、正極活物質と第１導電材とを接触させることにより、これらを強固に結合させることができる。溶媒は、バインダ種等に応じて適宜選択すればよい。溶媒には、たとえばＮ-メチル-２-ピロリドン（ＮＭＰ）等を使用できる。

【００４２】

〔第２工程（Ｓ１０２）〕

第２工程では、第１造粒物および第２導電材を混合することにより、第２造粒物を得る。第２工程は、第１工程から引き続き同じ混合装置内で実行できる。つまり、混合装置の

10

20

30

40

50

容器内に第1造粒物が形成された後、第2導電材を追加してさらに混合することにより、第2造粒物が得られる。前述のように第2導電材は、第1工程で投入した第1導電材よりもDBP吸油量が少ない導電材である。

【0043】

第2工程では、第2導電材とともに、溶媒、バインダを追加してもよい。第2造粒物の固形分濃度は、たとえば65～75質量%程度に調整するとよい。第2工程を経ることにより、第1工程で得られた複合粒子の表面に第2導電材が付着した状態となる。第2造粒物において、複合粒子はさらに別の複合粒子と複合化されていてもよい。第2造粒物を構成する顆粒の直径は、たとえば2～3mm程度に調整するとよい。顆粒の直径は、たとえば固形分濃度等によって調整できる。

10

【0044】

〔第3工程(S103)〕

第3工程では、第2造粒物をシート状に成形することにより、正極合材層を形成する。図9は、第3工程の一例を図解する概略図である。図9に示される成形転写装置90を用いて第3工程を実行できる。以下、成形転写装置90の動作に沿って第3工程を説明する。

【0045】

第2工程で得られた第2造粒物は、成形転写装置90のフィーダ95に供給される。第2造粒物8は、フィーダ95からAロール91およびBロール92の間に供給される。図9中の矢印は各ロール部材の回転方向を示している。第2造粒物8は、Aロール91またはBロール92の回転方向に沿って搬送され、Aロール91とBロール92とのギャップに到達する。当該ギャップでは、第2造粒物にAロール91およびBロール92から圧力が加わる。これにより第2造粒物はシート状の正極合材層12に成形される。正極合材層の目付量(単位面積当たりの質量)および厚さは、Aロール91とBロール92とのギャップによって調整される。正極合材層の目付量および厚さは、電池仕様に応じて適宜変更できる。

20

【0046】

このように造粒物をペースト化せずに、直接シート状に成形することにより、正極活物質、第1導電材および第2導電材の配置関係を維持したまま、正極合材層を形成できる。

【0047】

さらに成形転写装置90は、正極集電箔の主面上に、正極合材層を配置できるように構成されている。図9に示されるように、上記で得られた正極合材層12は、Bロール92の回転方向に沿って搬送される。正極集電箔11は、Cロール93の回転方向に沿って搬送される。Bロール92とCロール93とのギャップでは、正極合材層12および正極集電箔11に、Bロール92およびCロール93から圧力が加わる。これにより正極合材層12が正極集電箔11の一方の主面に転写、圧着される。こうして正極合材層12が正極集電箔11の主面上に配置される。

30

【0048】

その後、乾燥炉(図示せず)を用いて、正極合材層に残存する溶媒を蒸発させてもよい。ただし本実施形態では、造粒物の固形分濃度が高く溶媒量が少ないことから、こうした乾燥操作が不要な場合もある。以上の操作を繰り返すことにより、正極集電箔の両主面上に正極合材層を配置できる。正極集電箔の両主面上に正極合材層を配置した後、ロール圧延、裁断(スリット)等の各種加工を行うことにより、図4に示される正極10が完成する。

40

【0049】

〔負極製造工程(S200)〕

負極製造工程では、たとえば図6に示される負極20が製造される。負極20は、たとえば次のようにして製造される。負極活物質、増粘材およびバインダを所定の溶媒(たとえば水)中で混練することにより、負極ペーストを作製する。負極ペーストを負極集電箔の両主面上に塗工し、乾燥させる。これにより負極合材層を形成する。負極合材層を圧縮

50

して厚さを調整する。負極合材層および負極集電箔を所定の寸法に裁断する。

【0050】

〔電極体製造工程（S300）〕

電極体製造工程では、電極体が製造される。先ず図3に示されるように、セパレータ40を挟んで正極10と負極20とを積層し、巻回する。これにより楕円状の巻回体を得られる。このとき各電極の箔露出部11a, 21aは、巻回軸Awに沿った方向の端部に配置される。さらに巻回体の外形を扁平状に成形することにより、電極体80が得られる。

【0051】

〔外装体収容工程（S400）〕

外装体収容工程では、電極体が外装体に収容される。図2に示されるように電極体80は、箔露出部11a, 21aにおいて、蓋54に設けられた正極端子70および負極端子72と接続された上で、角形ケース52に収容される。角形ケース52と蓋54は、たとえばレーザ溶接によって接合される。

【0052】

〔注液工程（S500）〕

注液工程では、外装体の内部に電解液が注入される。電解液は、たとえば外装体に設けられた注液口（図示せず）から注入することができる。注入後、注液口を所定の手段で封止することにより、外装体が密閉される。こうして図1に示される非水電解液二次電池100が完成する。

【0053】

以上、角形電池を例にとりて本実施形態を説明したが、本実施形態は角形電池に限定されない。本実施形態は、たとえば円筒形電池、ラミネート型電池にも適用できる。電極体も巻回式の電極体に限定されない。電極体は、セパレータを挟んで正極と負極とを交互に積層した積層式の電極体としてもよい。

【実施例】

【0054】

〔非水電解液二次電池の製造〕

以下のようにして試料A1～A9ならびにB1～B7に係る非水電解液二次電池（定格容量：3.6Ah）を製造した。試料A1～A9が実施例であり、試料B1～B7が比較例である。

【0055】

〔試料A1〕

1. 正極製造工程（S100）

まず以下の材料を準備した

正極活物質： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

第1導電材：アセチレンブラック（DBP吸油量：100ml/100g）

第2導電材：アセチレンブラック（DBP吸油量：30ml/100g）

バインダ：PVDF

溶媒：NMP

正極集電箔：Al箔（厚さ：15μm）。

【0056】

1-1. 第1工程（S101）

プラネタリミキサの混合容器に、正極活物質（90質量部）、第1導電材（4質量部）、バインダ（1.5質量部）および溶媒を投入し、攪拌、混合した。溶媒量は、混合物の固形分濃度が85質量%となるように調整した。これにより第1造粒物を得た。第1造粒物は、正極活物質、第1導電材およびバインダを含む複合粒子の粉体である。

【0057】

1-2. 第2工程（S102）

上記の混合容器内に、第2導電材（4質量部）、バインダ（0.5質量部）および溶媒を投入し、さらに攪拌、混合した。溶媒量は、混合物の固形分濃度が70質量%となるよ

10

20

30

40

50

うに調整した。これにより複合粒子の表面に第2導電材を付着させ、第2造粒物を得た。第2造粒物において顆粒の直径は約2.5mmであった。

【0058】

1-3. 第3工程 (S103)

図9に示される成形転写装置90を用いて、前述のようにして第2造粒物をシート状に成形することにより、正極合材層12を形成した。さらに同装置を用いて正極合材層12を正極集電箔11の両主面に転写、圧着した。

【0059】

その後、ロール圧延機を用いて正極合材層の厚さを調整した。正極合材層の厚さ(片側)は、25 μ mとした。さらに正極合材層および正極集電箔を所定の寸法に裁断した。これにより図4に示す正極10を得た。図4に示される各寸法は次のとおりとした

正極合材層の幅W12 : 98mm

正極の長さL10 : 3000mm。

【0060】

2. 負極製造工程 (S200)

以下の材料を準備した

負極活物質 : 炭素被覆球形化黒鉛(球形化黒鉛を無定形炭素で被覆したもの)

増粘材 : CMC(製品名「BSH-6」、第一工業製薬社製)

バインダ : SBR

溶媒 : 水

負極集電箔 : Cu箔(厚さ : 14 μ m)。

【0061】

プラネタリミキサの混合容器に、負極活物質、増粘材、バインダおよび溶媒を投入し、混練した。これにより負極ペーストを得た。負極ペーストの固形分の配合比(質量比)は、負極活物質 : 増粘材 : バインダ = 98.6 : 0.7 : 0.7とした。

【0062】

ダイコータを用いて、上記で得た負極ペーストを負極集電箔の両主面に塗工し、乾燥させることにより、負極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて負極合材層の厚さを調整した。負極合材層の厚さ(片側)は68 μ mとした。さらに負極合材層および負極集電箔を所定の寸法に裁断した。これにより図6に示す負極20を得た。図6に示される各寸法は次のとおりとした

負極合材層の幅W22 : 102mm

負極の長さL20 : 3100mm。

【0063】

3. 電極体製造工程 (S300)

セパレータ基材として、PP層/PE層/PP層の3層構造を有する微多孔膜を準備した。セパレータ基材の厚さは20 μ mとした。

【0064】

分散機を用いて、アルミナ粒子およびアクリルゴムを溶媒中に分散させて耐熱層となるベキスラリーを作製した。このスラリーを、グラビアコータを用いてセパレータ基材上に塗工し、乾燥させることにより耐熱層を形成した。耐熱層の厚さは4 μ mとした。これによりセパレータを得た。

【0065】

図3に示すように、上記で得たセパレータ40を挟んで正極10と負極20とを積層し、巻回した。これにより楕円状の巻回体を得た。平板プレス機を用いて、巻回体を扁平状に成形した。プレス条件は次のとおりとした。これにより電極体80を得た

プレス温度 : 室温

プレス圧 : 4kN/cm²

プレス時間 : 2分。

【0066】

10

20

30

40

50

4. 外装体収容工程 (S 4 0 0)

図 2 に示されるように、正極端子 7 0 および負極端子 7 2 と、電極体 8 0 とを接続した上で、電極体 8 0 を外装体 5 0 に収容した。

【0 0 6 7】

5. 注液工程 (S 5 0 0)

以下の組成を有する電解液 (4 1 g) を外装体に設けられた注液口から注入した

支持電解質: LiPF_6 (1. 0 mol / L)

溶媒 : [EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3] 。

【0 0 6 8】

注入後、注液口を封止して外装体を密閉した。こうして試料 A 1 に係る非水電解液二次電池を製造した。

【0 0 6 9】

[試料 A 2 ~ A 9、試料 B 1 ~ B 7]

DBP 吸油量が異なる各種アセチレンブラックを準備し、それらを表 1 に示すように組み合わせることを除いては、試料 A 1 と同様にして、試料 A 2 ~ A 9 および B 1 ~ B 7 に係る非水電解液二次電池を製造した。なお試料 B 1、B 4、B 6 および B 7 では、1 種の導電材を用いて 1 段階の造粒により造粒物を得、該造粒物をシート状に成形することにより正極合材層を形成した。

【0 0 7 0】

【表 1】

Table 1

	複合粒子に含まれる第 1 導電材の DBP 吸油量 (X)	複合粒子の表面に配置される第 2 導電材の DBP 吸油量 (Y)	X と Y の差 (X-Y)	電池性能 ハイレートサイクル後 IV 抵抗
	[ml/100g]	[ml/100g]	[ml/100g]	[-]
B1	80	第 2 導電材なし	-	1.08
B2	80	90	-10	1.11
B3	80	100	-20	1.15
B4	100	第 2 導電材なし	-	1.00
A1	100	30	70	0.88
A2	100	60	40	0.92
A3	100	90	10	0.97
B5	100	100	0	1.00
B6	150	第 2 導電材なし	-	1.00
A4	150	30	120	0.81
A5	150	60	90	0.86
A6	150	90	60	0.92
B7	200	第 2 導電材なし	-	1.00
A7	200	30	170	0.74
A8	200	60	140	0.80
A9	200	90	110	0.88

【0 0 7 1】

[評価]

ハイレートサイクル試験によって上記で得た各非水電解液二次電池を評価した。サイクル条件は次のように設定した

充電条件 : 電流値 3.6 A、カット電圧 4.1 V

放電条件 : 電流値 1.8 A、カット電圧 3.0 V

試験温度 : 60 °C

サイクル数 : 2000 サイクル。

【0072】

2000 サイクル終了後に電池の I V 抵抗を測定した。先ず 25 °C において電池の SOC (State Of Charge) を 60 % に調整した。SOC を調整した後、3.6 A × 10 秒間のパルス放電を行い、電圧降下量を測定した。電圧降下量をパルス放電の電流値 (3.6 A) で除することにより I V 抵抗を算出した。結果を表 1 に示す。表 1 の「ハイレートサイクル後 I V 抵抗」の欄に示す数値は、今回の実験での基準値を「1」としたときの相対値を示している。ここでは数値が小さいほど、抵抗増加の抑制効果が大きいことを示している。

10

【0073】

〔結果と考察〕

1. 試料 B 1、B 4、B 6 および B 7

これらの試料において、正極合材層に含まれる導電材は 1 種類である。表 1 から分かるように、導電材が 1 種類の場合、DBP 吸油量を多くしても、抵抗増加の抑制効果は殆どない。

20

【0074】

2. 試料 B 2、B 3 および B 5

これらの試料は、2 種類の導電材を含む。しかしこれらの試料では、複合粒子に含まれる第 1 導電材の DBP 吸油量と、複合粒子の表面に配置される第 2 導電材の DBP 吸油量が同じであるか、あるいは第 2 導電材の DBP 吸油量が第 1 導電材の DBP 吸油量よりも多くなっている。表 1 から分かるように、これらの試料ではハイレートサイクル後の I V 抵抗が高い傾向にある。

【0075】

3. 試料 A 1 ~ A 9

正極活物質、第 1 導電材およびバインダを含む複合粒子と、該複合粒子の表面に配置され、該第 1 導電材よりも DBP 吸油量が少ない第 2 導電材とを含む、正極合材層を備える試料 A 1 ~ A 9 では、基準値 (= 1) よりも低い I V 抵抗を実現できた。第 1 導電材によって複合粒子内の電解液量を確保しつつ、第 2 導電材によって複合粒子外での電解液の流動性を確保できたからであると考えられる。

30

【0076】

試料 A 1 ~ A 3、試料 A 4 ~ A 6、試料 A 7 ~ A 9 の各グループ間で I V 抵抗を比較すると、第 1 導電材の DBP 吸油量が多いほど、抵抗増加の抑制効果が大きいことが分かる。この結果から、第 1 導電材の DBP 吸油量は、好ましくは 100 ml / 100 g 以上であり、より好ましくは 150 ml / 100 g 以上であり、特に好ましくは 200 ml / 100 g 以上であるといえる。

40

【0077】

さらに各グループ内において各試料 (たとえば試料 A 1 ~ A 3) を比較すると、第 1 導電材の DBP 吸油量と、第 2 導電材の DBP 吸油量との差が大きくなるほど、抵抗増加の抑制効果が大きいことが分かる。この結果から、第 2 導電材の DBP 吸油量は、好ましくは 30 ml / 100 g 以上 90 ml / 100 g 以下であり、より好ましくは 30 ml / 100 g 以上 60 ml / 100 g 以下であるといえる。

【0078】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれること

50

が意図される。

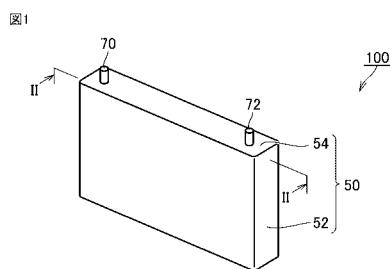
【符号の説明】

【0079】

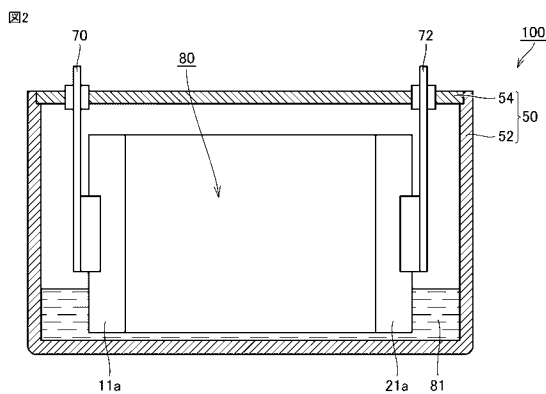
1 正極活物質、2 a 第1導電材、2 b 第2導電材、4 複合粒子、8 第2造粒物、10 正極、11 正極集電箔、11 a, 21 a 箔露出部、12 正極合材層、20 負極、21 負極集電箔、22 負極合材層、40 セパレータ、50 外装体、52 角形ケース、54 蓋、70 正極端子、72 負極端子、80 電極体、81 電解液、90 成形転写装置、91 Aロール、92 Bロール、93 Cロール、95 フィーダ、100 非水電解液二次電池、Aw 巻回軸、PD 面内方向、TD 厚さ方向、L10, L20 長さ、W12, W22 幅。

10

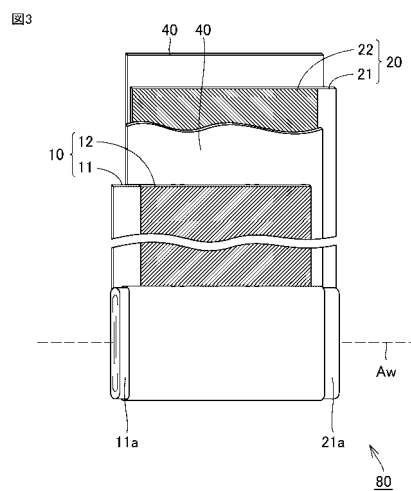
【図1】



【図2】

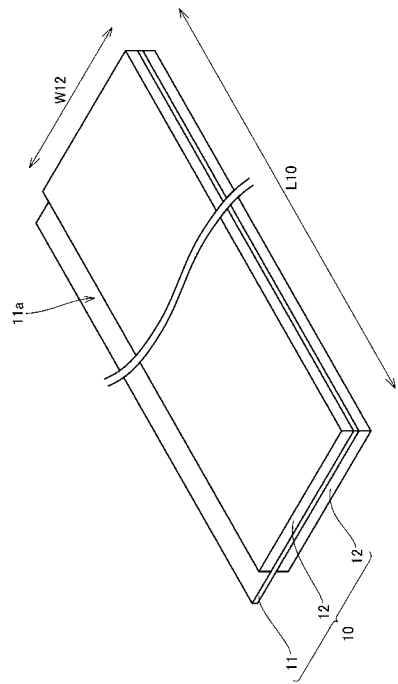


【図3】



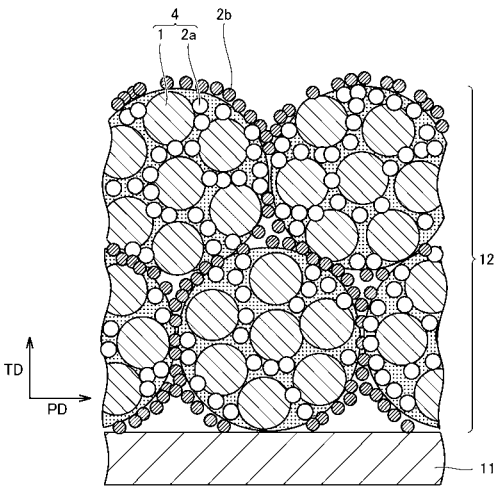
【図 4】

図4



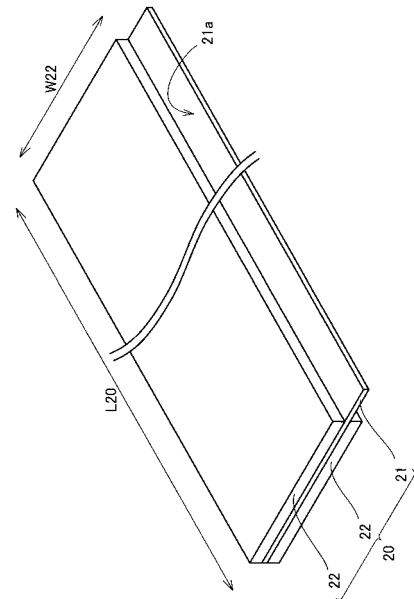
【図 5】

図5



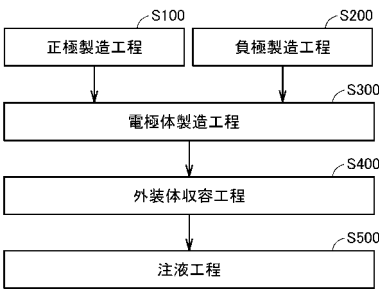
【図 6】

図6



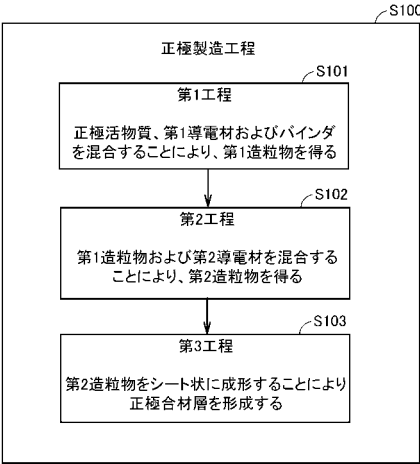
【図 7】

図7



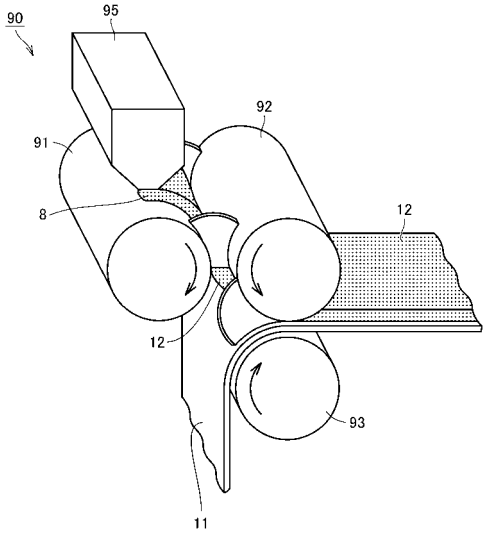
【図 8】

図8



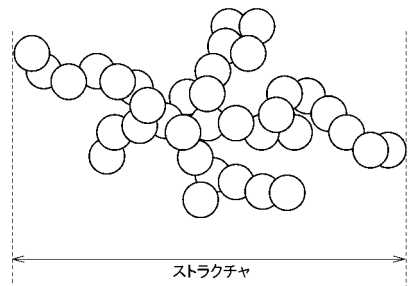
【図 9】

図9



【図 10】

図10



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/058
H01M 4/36 C

(72)発明者 橋本 達也

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AK01 AK03 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03
AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ06 CJ08 DJ08 DJ16 EJ04 EJ12
HJ07 HJ12
5H050 AA02 AA07 AA12 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08 CB09 CB11
DA02 DA10 DA11 EA10 EA24 FA17 FA18 GA06 GA08 GA10
HA07 HA12