

(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2016-131123

(P2016-131123A)

(43) 公開日 平成28年7月21日(2016.7.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H O 2 9
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	5 H O 5 0
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z
H O 1 M 10/058 (2010.01)	H O 1 M 10/058	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-5311 (P2015-5311)	(71) 出願人	000005108
(22) 出願日	平成27年1月14日 (2015.1.14)		株式会社日立製作所
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
		(74) 代理人	100084412
			弁理士 永井 冬紀
		(72) 発明者	西村 悦子
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	奥村 壮文
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	高森 良幸
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内

最終頁に続く

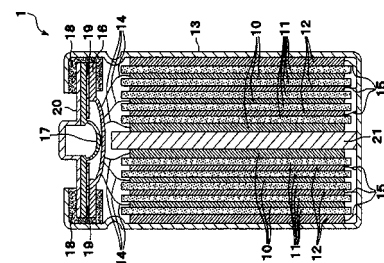
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池、リチウム二次電池を含む蓄電装置、およびリチウム二次電池の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】出力特性の優れたリチウム二次電池の提供。

【解決手段】正極10と負極12と電解質とを有するリチウム二次電池1であって、正極10は、正極活物質とバインダと導電剤とを含む正極合剤層が正極集電体上に形成されて構成され、負極12は、負極活物質とバインダと導電剤とを含む負極合剤層が負極集電体上に形成されて構成され、正極合剤層の厚さは40 μm以下であり、正極合剤層の空隙率は、40～55%であり、正極活物質の平均粒径は、1～5 μmであり、正極合剤層において、導電剤の体積はバインダの体積の10～40%であり、正極合剤層および負極合剤層に共に含まれる導電剤は、繊維状導電剤であるか、または、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものであり、繊維状導電剤のアスペクト比は20以上であるリチウム二次電池。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池であって、

前記正極は、正極活物質とバインダと導電剤とを含む正極合剤層が正極集電体上に形成されて構成され、

前記負極は、負極活物質とバインダと導電剤とを含む負極合剤層が負極集電体上に形成されて構成され、

前記正極合剤層の厚さは $40\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記正極合剤層の空隙率は、 40% 以上、かつ、 55% 以下であり、

前記正極活物質の平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、かつ、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、

10

前記正極合剤層において、前記導電剤の体積は前記バインダの体積の 10% 以上、かつ、 40% 以下であり、

前記正極合剤層および前記負極合剤層に共に含まれる前記導電剤は、繊維状導電剤であるか、または、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものであり、前記繊維状導電剤のアスペクト比（導電性繊維の長さとの直径の比）は 20 以上である、リチウム二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウム二次電池であって、

前記負極合剤層の空隙率は、 30% 以上、かつ、 55% 以下であり、

前記負極活物質の平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、かつ、 $5\ \mu\text{m}$ 以下である、リチウム二次電池。

20

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池であって、

前記導電剤に含まれる前記繊維状導電剤の体積は、前記正極合剤層および前記負極合剤層のそれぞれにおいて、バインダの体積の 0.04% 以上、かつ、 0.5% 以下である、リチウム二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池であって、

前記繊維状導電剤は、カーボンナノチューブおよび炭素繊維の少なくともいずれか一方であり、

前記繊維状導電剤の質量は、前記正極合剤層においては、前記正極活物質の質量の 0.1% 以上であり、前記負極合剤層においては、前記負極活物質の質量の 0.1% 以上である、リチウム二次電池。

30

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池であって、

前記正極合剤層に含まれる前記繊維状導電剤の長さは、前記正極活物質の平均半径より大きく、

前記負極合剤層に含まれる前記繊維状導電剤の長さは、前記負極活物質の平均半径より大きい、リチウム二次電池。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のリチウム二次電池であって、

40

前記正極合剤層に含まれる前記繊維状導電剤の長さは、前記正極活物質の平均半径の 2 倍より小さく、

前記負極合剤層に含まれる前記繊維状導電剤の長さは、前記負極活物質の平均半径の 2 倍より小さい、リチウム二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池であって、

前記正極合剤層および前記負極合剤層のそれぞれにおいて、前記繊維状導電剤は、前記バインダに保持された状態で自己組織化した導電ネットワークを構成して、複数の前記正極活物質および複数の前記負極活物質のそれぞれの間を連結している、リチウム二次電池。

50

【請求項 8】

リチウム二次電池を含む蓄電装置であって、
前記リチウム二次電池は、請求項 1 乃至 7 に記載のリチウム二次電池である、蓄電装置

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 に記載のリチウム二次電池の製造方法であって、
正極集電体上に繊維状導電剤を含む正極合剤層を形成する工程と、
負極集電体上に繊維状導電剤を含む負極合剤層を形成する工程と、
前記正極合剤層が形成された正極集電体と前記負極合剤層が形成された負極集電体とを、それぞれ 100 以上 300 以下の温度に所定時間保持する工程と、を有するリチウム二次電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関し、特に、出力特性に優れたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は高いエネルギー密度を有し、電気自動車用や電力貯蔵用の電池として注目されている。ハイブリッド電気自動車用としては、特に、大電流での充放電において良好な出力特性を示すリチウム二次電池が要求されている。

20

【0003】

リチウム二次電池の出力特性を向上させる従来技術としては、 Si および / または Sn を含む負極活物質層に、有機金属錯体を加熱して得られた変性有機金属錯体および / または金属単体を含ませ、変性有機金属錯体および金属単体は Li と合金化させないことにより、 $1 \times 10^{-6} S/m$ より高い導電率とすることが開示されている（特許文献 1）。また、正極合剤層の多孔度 A_1 が 0.30 A_1 であり、かつ、負極合剤層の多孔度 A_2 が 0.30 A_2 とする二次電池が開示されている（特許文献 2）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】日本国特開 2011-065812 号公報

【特許文献 2】国際公開 WO 2012/063370 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

リチウム二次電池は、正極集電体および負極集電体の表面にそれぞれ正極合剤層および負極合剤層を形成した正極電極および負極電極を、セパレータを介して電池容器の中に収容し、電池容器内部を電解液で満たして密封した構造を有する。正極合剤は、正極活物質、導電剤、およびバインダからなる。また、負極合剤は、負極活物質、導電剤、およびバインダからなる。出力特性の優れたリチウム二次電池を実現するには、リチウム二次電池の電極合剤層中の電解液保持量（すなわち電極の空隙容積と同じ）を増加させることと、電極合剤層における電子抵抗を低減させることを、同時に実現する必要がある。電解液保持量は、電極合剤層中の空隙の容積に依存し、空隙の容積が大きいほど電解液保持量は増加する。しかし、空隙の容積を大きくすると、電極合剤層中の活物質粒子間の接続状態が悪化し、電極中における電子抵抗が増大するので、リチウム二次電池の出力特性は向上しない。逆に、電子抵抗を低減するために、電極合剤層中に含まれる活物質材料や導電剤の充填比率を高めると、空隙の容積が小さくなり、電解液保持量が減少するので、リチウム二次電池の出力特性は向上しない。

40

50

【 0 0 0 6 】

(電 極 について の 考 察)

ここで、図 2 ~ 5 を参照しながら、電極合剤層の空隙率について考察する。本考察においては、正極と負極の区別をせずに説明する。図 2 ~ 5 は、電極の活物質層内部の構造を模式的に示したものである。図 2 において、活物質粒子 1 5 1 が、縦横それぞれ 3 個ずつ配列された 9 個の活物質粒子による面構造をなし、さらにその面構造が 3 列配置されて 2 7 個の活物質粒子が最密充填構造となっている。活物質粒子 1 5 1 は、半径一定の球形と仮定する。9 個の活物質粒子 1 5 1 が配置した面構造を、紙面の手前から奥に向かって、前列、中列、後列と呼ぶ。このような最密充填構造によって電極合剤層全体にわたって形成されていると仮定した場合、この電極合剤層における活物質粒子の占有体積の比率は 5 2 % である。従って、空隙率は 4 8 % である。

10

【 0 0 0 7 】

空隙率についての説明を容易にするために、中列の中央の活物質粒子 1 5 2 を黒丸 () で表示している。活物質粒子 1 5 2 は、他の 6 個の活物質粒子 1 5 1 a、1 5 1 b、1 5 1 c、1 5 1 d、1 5 1 e、1 5 1 f に接している。

【 0 0 0 8 】

図 3 に、一つの活物質粒子 1 5 1 d を抜き取った場合を示す。この場合、活物質粒子 1 5 2 は、他の 5 個の活物質粒子 1 5 1 a、1 5 1 b、1 5 1 c、1 5 1 e、1 5 1 f のそれぞれと接している。図 3 に示すような構造が、電極合剤層全体にわたって形成されていると仮定した場合、この電極合剤層の空隙率は 5 1 % となる。

20

【 0 0 0 9 】

図 4 に、空隙率をさらに大きくした場合を示す。すなわち、中列の活物質粒子 1 5 1 b、1 5 1 c、1 5 1 e を抜き取った場合を示す。この場合、活物質粒子 1 5 2 は、他の 2 個の活物質粒子 1 5 1 a、1 5 1 f のそれぞれに接している。図 4 に示すような構造が、電極合剤層全体にわたって形成されていると仮定した場合、この電極合剤層の空隙率は 6 1 % となる。

【 0 0 1 0 】

次に、図 5 および図 6 を参照して、活物質粒子間の電氣的接続について説明する。図 5 は、説明を容易にするために、活物質粒子 1 5 2 の両側に 2 個の活物質粒子 1 5 1 a および 1 5 1 f のみが接している状態を示している。活物質粒子 1 5 1 a および 1 5 1 f はそれぞれ、図示されていない他の活物質粒子にさらに接している。

30

【 0 0 1 1 】

図 6 は、図 5 に示した活物質粒子の構造において、導電剤として粒子状導電剤、たとえば粒子状炭素 (カーボンブラック、黒鉛など) を用いた場合の状態を模式的に示したものである。この場合、活物質粒子 1 5 2 と活物質粒子 1 5 1 a との面との界面近傍、および、活物質粒子 1 5 2 と活物質粒子 1 5 1 f との界面近傍には、粒子状導電剤とバインダとの混合粒子 1 5 3 が存在し、これにより、活物質粒子間に良好な電氣的接続を実現できる。すなわち、電極合剤層全体にわたって導電ネットワークが構成される。

【 0 0 1 2 】

しかし、リチウム二次電池においては、充放電の繰り返しの伴って、活物質粒子は膨張と収縮を繰り返す。その結果、活物質粒子間に隙間が生じることが考えられ、このような場合、活物質粒子間と混合粒子 1 5 3 との間に隙間が生じる。その結果、活物質粒子間の電氣的接続が失われる。すなわち、導電ネットワークが損なわれる。この説明は、図 2 ~ 4 に示した構成においても同様に当てはまる。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明の第 1 の態様によれば、正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池であって、正極は、正極活物質とバインダと導電剤とを含む正極合剤層が正極集電体上に形成されて構成され、負極は、負極活物質とバインダと導電剤とを含む負極合剤層が負極集電体上に形成されて構成され、正極合剤層の厚さは 4 0 μ m 以下であり、正極合剤層の空隙率

50

は、40%以上、かつ、55%以下であり、正極活物質の平均粒径は、1 μ m以上、かつ、5 μ m以下であり、正極合剤層において、導電剤の体積はバインダの体積の10%以上、かつ、40%以下であり、正極合剤層および負極合剤層に共に含まれる導電剤は、繊維状導電剤であるか、または、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものであり、繊維状導電剤のアスペクト比（導電性繊維の長さとの直径の比）は20以上である。

本発明の第2の態様によれば、リチウム二次電池を含む蓄電装置であって、リチウム二次電池は、第1の態様のリチウム二次電池である。

本発明の第3の態様によれば、第1の態様のリチウム二次電池の製造方法であって、正極集電体上に繊維状導電剤を含む正極合剤層を形成する工程と、負極集電体上に繊維状導電剤を含む負極合剤層を形成する工程と、正極合剤層が形成された正極集電体と負極合剤層が形成された負極集電体とを、それぞれ100以上300以下の温度に所定時間保持する工程とを有する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、出力特性の優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、リチウム二次電池の内部構造を模式的に表す図である。

【図2】図2は、電極の活物質層内部の構造を模式的に示す図である。

【図3】図3は、電極の活物質層内部の構造を模式的に示す図である。

【図4】図4は、電極の活物質層内部の構造を模式的に示す図である。

【図5】図5は、電極の活物質層内部の構造を模式的に示す図である。

【図6】図6は、粒子状導電剤による活物質層粒子間の電気的接続を示す図である。

【図7】図7は、繊維状導電剤による活物質層粒子間の電気的接続を示す図である。

【図8】図8は、実施例のリチウム二次電池の構成を示す表である。

【図9】図9は、実施例のリチウム二次電池の構成を示す表である。

【図10】図10は、実施例のリチウム二次電池の1C放電容量、容量維持率、および5C放電容量比を示す表である。

【図11】図11は、実施例のリチウム二次電池の構成を示す表である。

【図12】図12は、実施例のリチウム二次電池の1C放電容量、容量維持率、および5C放電容量比を示す表である。

【図13】図13は、比較例のリチウム二次電池の構成を示す表である。

【図14】図14は、比較例のリチウム二次電池の構成を示す表である。

【図15】図15は、比較例のリチウム二次電池の1C放電容量、容量維持率、および5C放電容量比を示す表である。

【図16】図16は、充電装置の概略構成を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

（第1の実施の形態）

以下、図面を参照しながら、本発明について説明する。図1は、リチウム二次電池の内部構造を模式的に表す図である。図1に示すリチウム二次電池1は、正極10、セパレータ11、負極12、電池容器（電池缶）13、正極集電タブ14、負極集電タブ15、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、正温度係数（Positive temperature coefficient；PTC）抵抗素子19、電池蓋20、および軸心21から構成される。電池蓋20は、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、およびPTC抵抗素子19と一体に構成されている。正温度係数抵抗素子19は、電池内部の温度が高くなったときに、リチウム二次電池の充放電を停止させ、電池を保護するために用いる。

【0017】

正極10と負極12との間に挿入されたセパレータ11からなる電極群は軸心21に捲回されて構成される。軸心21は、正極10、セパレータ11および負極12を担持でき

10

20

30

40

50

るものであれば、公知のものを用いることができる。電極群は、図 1 に示した円筒形状の他に、短冊状電極を積層したもの、正極 10 と負極 12 を扁平な形状などの任意の形状に捲回したものなど、種々の形状にすることができる。電池容器 13 の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒形、扁平長円形状、扁平楕円形状、角形などの形状を選択できる。

【0018】

電池容器 13 の材質は、ニッケル、チタン、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼など、非水電解質に対して耐食性のある材料から選択される。また、電池容器 13 を正極 10 または負極 12 に電氣的に接続する場合は、非水電解質と接触している部分において、電池容器 13 の腐食やリチウムイオンとの合金化による材料の変質が起こらないように、電池容器 13 の材料の選定を行う。

10

【0019】

電池容器 13 に電極群を収納し、電池容器 13 の内壁に負極集電タブ 15 を接続し、電池蓋 20 の底面に正極集電タブ 14 を接続する。集電タブ 14、15 は、電流を流したときにオーム損失を小さくすることのできる構造であり、かつ電解液と反応しない材質であれば、電池容器の構造に応じて種々の材料、形状を採用することができる。例えば、ワイヤ状、板状などの形状を用いることができる。電解液は電池容器内部 13 に注入される。電解液の注入方法は、電池蓋 20 を解放した状態にて電極群に直接注入する方法、あるいは、電池蓋 20 に設置した注入口から注入する方法がある。電解液を注入した後、電池蓋 20 を電池容器 13 に密着させて電池全体を密閉する。電解液の注入口がある場合は注入口も密封する。電池を密閉する方法には、溶接、かしめなど公知の技術が適用できる。

20

【0020】

(正極)

正極 10 は、正極集電体の表面に正極合剤層を形成して作製される。正極合剤層は、正極活物質、導電剤、バインダを含む。正極活物質の材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が代表的である。これらの材料の他に、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $x = 0.01 \sim 0.2$ 、M は、Co、Ni、Fe、Cr、Zn および Ta のうちの 1 種類または複数種類)、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、M は、Fe、Co、Ni、Cu および Zn のうちの 1 種類または複数種類)、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (ただし、 $x = 0.01 \sim 0.1$ 、A は、Mg、B、Al、Fe、Co、Ni、Cr、Zn および Ca のうちの 1 種類または複数種類)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $x = 0.01 \sim 0.2$ 、M は、Co、Fe および Ga のうちの 1 種類または複数種類)、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $x = 0.01 \sim 0.2$ 、M は、Ni、Fe および Mn のうちの 1 種類または複数種類)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $x = 0.01 \sim 0.2$ 、M は、Mn、Fe、Co、Al、Ga、Ca および Mg のうちの 1 種類または複数種類)、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 などを列挙することができる。本実施の形態においては、正極活物質の材料として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた。なお、本発明は正極活物質の材料により制限されるものではなく、正極活物質として上記に示したいずれの材料を用いても同様の効果が得られる。

30

40

【0021】

正極 10 において、正極合剤層の厚さは $40 \mu\text{m}$ 以上、空隙率は 40% 以上かつ 55% 以下、正極活物質の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以上かつ $5 \mu\text{m}$ 以下とする。空隙率が 40% より小さい場合には、電解液が正極活物質粒子全てに接触しにくくなり、一部の正極活物質が充放電しにくくなる。一方、空隙率が 55% を超える場合には、正極活物質粒子間の接触が少なくなり、一部の正極活物質粒子への電子の授受できなくなる。

【0022】

正極活物質は酸化物系の材料であるため電気抵抗が高いため、電気伝導性を確保するために正極合剤層には導電剤を含有させる。正極合剤層に含有させる導電剤の合計体積は、バインダの合計体積の 10% 以上かつ 40% 以下である。導電剤は、繊維状導電剤である

50

か、または、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものであり、繊維状導電剤のアスペクト比（導電性繊維の長さとの直径の比）は20以上である。導電剤に含まれる繊維状導電剤の合計体積は、バインダの合計体積の0.04%以上かつ0.5%以下であることが好ましい。

【0023】

繊維状導電剤としては、カーボンナノチューブ、炭素繊維、金属繊維、などを用いることができるが、カーボンナノチューブおよび炭素繊維の少なくともいずれか一方であることが好ましく、繊維状導電剤の合計質量は、正極活物質の合計質量の0.1%以上であることが好ましい。炭素繊維としては気相成長炭素繊維であることが好ましい。繊維状導電剤の長さの下限としては、正極活物質の平均半径より大きいことが好ましい。一方、繊維状導電剤の長さの上限については、繊維状導電剤が柔軟なものであれば特に制限はないが、剛性が比較的高いものである場合、例えば、繊維状導電剤が気相成長炭素繊維である場合には、正極活物質の平均半径の2倍（即ち、正極活物質の平均粒径）より小さければさらに好ましい。例えば、繊維状導電剤の長さは1~10 μm とすることができる。

10

【0024】

繊維状導電剤の直径は、1~500nmが好ましく、10~200nmであればより好ましい。また、繊維状導電剤は、バインダに保持された状態で自己組織化した導電ネットワークを構成して、複数の正極活物質の間を連結していることが好ましい。自己組織化とは、導電剤が熱処理により再配列して、バインダ内部に導電性ネットワークを形成することである。導電剤として、繊維状導電剤のみを用いてもよいし、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものを用いてもよい。粒子状導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛や非晶質炭素などの粒子状炭素を用いることができる。粒子状導電剤の粒径は、正極活物質の平均粒径よりも小さく、その平均粒径の1/10以下であることが好ましい。

20

【0025】

正極合剤層には、その厚さを超えるような正極活物質粒子が含まれないことが好ましい。正極合剤層の厚さを超えるような大きな正極活物質粒子が含まれる場合、隣接する正極活物質粒子間の電子伝導性が悪化すると考えられる。従って、予めふるい分級、風流分級などにより、このような大きな正極活物質粒子を除去しておくことが好ましい。

30

【0026】

（正極の作製）

次に正極の作製について説明する。正極集電体を用意する。正極集電体としては、厚さ10~100 μm のアルミニウム箔、厚さが10~100 μm で孔径0.11~1.0mmの孔が多数形成されたアルミニウム製穿孔箔、アルミニウム製エキスパンドメタル、発泡アルミニウム板などを用いることができる。材料としては、アルミニウムの他に、ステンレス鋼、チタンなども使用可能である。なお、リチウム二次電池を使用中に、溶解、酸化などの変化をしないものであれば、材料、形状、製造方法などに制限されることなく、様々な材料を正極集電体に用いることができる。

【0027】

正極集電体の表面に正極合剤スラリーを塗布して正極合剤層を形成する。正極合剤スラリーは、正極活物質の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を(93-x)質量%、導電剤をx質量%、PVDf（ポリフッ化ビニリデン）を7質量%に、溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを加えて分散させることで作製する。分散には、公知の混練機、分散機を用いることができる。導電剤としては、繊維状導電剤と粒子状導電剤との比率を変化させて複数種類の正極活物質スラリーを作製する。繊維状導電剤としては、カーボンナノチューブ（CNT）または炭素繊維を用い、粒子状導電剤としては、アセチレンブラックを用いる。

40

【0028】

溶媒としては、1-メチル-2-ピロリドンに限られず、バインダを溶解させるものであればよいので、バインダの種類に応じて選択すればよい。このように作製した正極活物

50

質合剤スラリーを、ドクターブレード法により正極集電体に塗布し乾燥させる。乾燥温度は100～300とする。その後、ロールプレスにより正極活物質合剤層を形成した後、適当な大きさに切断して正極を作製する。正極活物質合剤スラリーを正極集電体に塗布する方法としては、ドクターブレード法以外に、ディッピング法、スプレー法などを用いることができる。なお、正極活物質合剤スラリーの塗布と乾燥を複数回行うことにより、正極合剤層を複数の積層構造とすることも可能である。

【0029】

なお、正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に代えて、より高容量の Li_2MnO_3 - LiMO_2 系固溶体を用いてもよい。また、より高電力量の5V系正極($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ など)を用いてもよい。これらの材料を正極活物質として用いた場合、正極合剤厚さを薄くすることができるため、リチウム二次電池の中に収納できる正極の面積を増大させることができる。その結果、リチウム二次電池の抵抗が低下して高出力となると同時に、リチウム二次電池の容量を高めることが期待できる。

10

【0030】

本発明の効果を得るために適した電極の空隙率は、合剤層の見かけの体積に対して、40%以上70%以下である。40%以上あれば、電解液が電極に含まれる活物質の粒子全部に接触することができ、充放電が可能になる。その結果、充放電不能な活物質粒子が生じる。70%以下、特に55%以下であれば、粒子間の電氣的な接続があり、かつ、空隙容積の増加とともに電解液保持量が多くなるので、充放電が容易になる。

20

【0031】

(負極)

負極12は、負極集電体の表面に負極合剤層を形成して作製される。負極合剤層は、負極活物質、導電剤、バインダを含む。負極活物質としては、非晶質炭素で被覆した天然黒鉛を用いる。天然黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を形成させて被膜するには、天然黒鉛粒子に熱分解炭素を析出させる方法がある。例えば、エタン、プロパン、ブタンなどの低分子炭化水素をアルゴンなどの不活性ガスで希釈した後に、800～1200の温度で加熱すると、天然黒鉛粒子の表面において、炭化水素から水素が脱離し、天然黒鉛粒子の表面に炭素が析出する。天然黒鉛粒子の表面に析出した炭素は非晶質である。また、これとは別に、天然黒鉛粒子に、ポリビニルアルコール、ショ糖などの有機物を混合した後に、不活性ガス雰囲気中で300～1000で熱処理を行う方法もある。この方法によれば、熱処理によって、混合した有機物から水素、一酸化炭素、および二酸化炭素が脱離し、その結果、炭素のみを天然黒鉛粒子の表面に析出させることができる。

30

【0032】

本実施の形態においては、1%のプロパンと99%のアルゴンを混合し、1000に加熱したガスを、天然黒鉛粒子に接触させ、粒子表面に2質量%の炭素を析出させた。なお、析出させる炭素の量は、1～30質量%の範囲が好ましい。非晶質炭素で天然黒鉛粒子の表面を被覆することにより、リチウム二次電池において、1サイクル目の放電容量が増加するだけでなく、サイクル寿命特性と放電レート特性の向上に有効である。

【0033】

負極12において、負極合剤層の厚さは10μm以上であることが好ましく、50μm以下であることがより好ましい。負極合剤層の厚さが50μmより厚いと、負極合剤層と負極集電体の界面において、負極活物質の充電レベルにばらつきが生じ、充放電に偏りが発生する。この現象を防止する目的で導電剤の量を増加させると、負極合剤層の体積が大きくなって、電池のエネルギー密度が低下する。また、負極合剤層の空隙率は30%以上かつ55%以下であることが好ましい。空隙率が30%より小さい場合には、電解液が負極活物質粒子全てに接触しにくくなり、一部の負極活物質が充放電しにくくなる。一方、空隙率が55%を超える場合には、負極活物質粒子間の接触が少なくなり、一部の負極活物質粒子への電子の授受できなくなる。負極活物質の平均粒径は、1μm以上かつ5μm以下であることが好ましい。

40

【0034】

50

導電剤は、繊維状導電剤であるか、または、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものであり、繊維状導電剤のアスペクト比（導電性繊維の長さとの直径の比）は20以上である。導電剤に含まれる繊維状導電剤の合計体積は、バインダの合計体積の0.04%以上かつ0.5%以下であることが好ましい。繊維状導電剤としては、カーボンナノチューブおよび炭素繊維の少なくともいずれか一方であることが好ましく、繊維状導電剤の合計質量は、負極活物質の合計質量の0.1%以上であることが好ましい。炭素繊維は気相成長炭素繊維であることが好ましい。

【0035】

繊維状導電剤の長さの下限としては、負極活物質の平均半径より大きいことが好ましい。一方、繊維状導電剤の長さの上限については、繊維状導電剤が柔軟なものであれば特に制限はないが、剛性が比較的高いものである場合、例えば、繊維状導電剤が気相成長炭素繊維である場合には、負極活物質の平均半径の2倍（即ち、負極活物質の平均粒径）より小さいことが好ましい。例えば、繊維状導電剤の長さは1~10 μm とすることができる。繊維状導電剤の直径は、1~500nmが好ましく、10~200nmであればより好ましい。また、繊維状導電剤は、バインダに保持された状態で自己組織化した導電ネットワークを構成して、複数の負極活物質の間を連結していることが好ましい。導電剤として、繊維状導電剤のみを用いてもよいし、繊維状導電剤と粒子状導電剤とを混合したものを用いてもよい。粒子状導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛や非晶質炭素などの粒子状炭素を用いることができる。粒子状導電剤の粒径は、負極活物質の平均粒径よりも小さく、その平均粒径の1/10以下であることが好ましい。

10

20

【0036】

負極合剤層には、その厚さを超えるような負極活物質粒子が含まれないことが好ましい。負極合剤層の厚さを超えるような大きな負極活物質粒子が含まれる場合、隣接する負極活物質粒子間の電子伝導性が悪化すると考えられる。従って、予めふるい分級、風流分級などにより、このような大きな負極活物質粒子を除去しておくことが好ましい。

【0037】

（負極の作製）

次に負極の作製について説明する。負極集電体を用意する。負極集電体としては、厚さ10~100 μm の銅箔、厚さが10~100 μm で孔径0.1~10mmの孔が多数形成された銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡銅板などを用いることができる。材料としては、銅の他に、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなども使用可能である。なお、リチウム二次電池を使用中に、溶解、酸化などの変化をしないものであれば、材料、形状、製造方法などに制限されることなく、様々な材料を負極集電体に用いることができる。なお、本実施の形態においては、厚さ10 μm の圧延銅箔を用いた。

30

【0038】

負極集電体の表面に正極合剤スラリーを塗布して負極合剤層を形成する。負極合剤スラリーは、負極活物質は、負極活物質として天然黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被膜したものを(96-x)質量%、導電剤をx質量%、PVDf（ポリフッ化ビニリデン）を4質量%に、溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを加えて分散させることで作製する。分散には、公知の混練機、分散機を用いることができる。導電剤として、カーボンナノチューブを負極活物質の質量の0.1%以上含有させるようにし、複数種類の負極活物質スラリーを作製する。

40

【0039】

なお、導電剤としては、アセチレンブラックなどを混合してもよい。また、バインダとして、PVDfの代わりに、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースとを用い、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンに代えて水系の溶媒を用いてもよい。バインダとしては、負極表面上で分解して電解液に溶解しないものであれば様々な材料を用いることができ、フッ素ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリアクリル酸、ポリイミド、ポリアミドなども用いることができる。

【0040】

50

溶媒としては、1 - メチル - 2 - ピロリドンに限られず、バインダを溶解させるものであればよいので、バインダの種類に応じて選択すればよい。このように作製した負極活物質合剤スラリーを、ドクターブレード法により負極集電体に塗布し乾燥させる。乾燥温度は100～300とする。その後、ロールプレスにより負極活物質合剤層を形成した後、適当な大きさに切断して負極を作製する。負極活物質合剤スラリーを負極集電体に塗布する方法としては、ドクターブレード法以外に、ディッピング法、スプレー法などを用いることができる。なお、負極活物質合剤スラリーの塗布と乾燥を複数回行うことにより、負極合剤層を複数の積層構造とすることも可能である。

【0041】

なお、負極活物質として、天然黒鉛を活物質に用いたが、シリコンやスズ、これらのそれぞれの元素の化合物（酸化物、窒化物、他の金属との合金など）を用いてもよい。これらの材料の理論容量は500～1500 Ah/kgであり、黒鉛の理論容量（372 Ah/kg）より大きい。従って、これらの材料を負極活物質として用いた場合、負極合剤層の厚さを薄くして、電池容器の中に収納可能な負極電極面積を増大させることが期待できる。このような負極を用いた電池では、電池抵抗を低下させて高出力、高容量が得られることが期待できる。

【0042】

本実施の形態においては、正極活物質層を形成する際も、また、負極活物質層を形成する際も、それぞれの活物質層合剤スラリーをそれぞれの集電体に塗布後、100～300の温度に保持して乾燥させる。この温度は、溶媒を乾燥させるのに必要な温度としては高い。このように高い温度状態に活物質合剤層を維持することで、バインダに流動性が生じて繊維状導電剤が再配列され、その結果、繊維状導電剤がバインダに保持された状態で自己組織化された導電ネットワークを構成することが考えられる。即ち、良好な導電ネットワークが形成されるものと考えられる。

【0043】

繊維状導電剤がバインダに保持された状態で自己組織化されて導電ネットワークを構成した状態を、図7に模式的に示す。図7は、活物質粒子152が他の活物質粒子151aおよび151fと接触している状態を示している。さらに、繊維状導電剤154は、活物質粒子152と151aのそれぞれに接し、また、別の繊維状導電剤154は、活物質粒子152と151fのそれぞれに接している様子を示している。このようにして、互いに接する複数の活物質粒子が、繊維状導電剤により接続されている。即ち、繊維状導電剤がバインダに保持された状態で自己組織化されて導電ネットワークを構成している。なお、繊維状導電剤154は、実際にはバインダに保持された状態となっているが、図7においては、説明を容易にするためにバインダは図示していない。このような構成とすることで、リチウム二次電池が充放電を繰り返すことにより、活物質粒子間に隙間が生じたとしても、繊維状導電剤により活物質粒子間の導電性が維持されることが考えられる。即ち、強固な導電ネットワークが構成される。

【0044】

なお、実際の活物質合剤層においては、活物質粒子は完全な球形でないために、図2、図3、および図4に示したような最密充填構造ではない。しかし、そのような場合であっても、図7を参照して説明した効果と同様の効果が得られる。なお、そのような場合の空隙率は、これらの図に示された構成を前提として算出された空隙率より5～15%増大する傾向がある。

【0045】

繊維状導電剤の長さが活物質粒子の平均半径より大きければ、2個の活物質粒子間をより有効に接続することができる。また、繊維状導電剤の長さが活物質粒子の平均粒径より小さければ、接続すべき2個の活物質粒子以外の活物質粒子を接続する可能性が低くなり、それにより、繊維状導電剤にかかる応力を抑えることができる。なお、繊維状導電剤のアスペクト比が20より小さい場合には、自己組織化が起こりにくくなり、図7に示すような構造は得られない。

10

20

30

40

50

【0046】

繊維状導電剤がバインダに保持された状態で自己組織化されているかどうかは、走査型電子顕微鏡により、電極の活物質合剤層表面を観察することで確認することができる。繊維状導電剤がバインダに保持された状態で自己組織化されている場合には、活物質合剤層表面において、複数の繊維状導電剤が重なり合い、連結された形状となっていることが観察できる。

【0047】

繊維状導電剤がバインダに保持された状態で自己組織化されているかどうかを確認するための別の方法として、バインダに対する繊維状導電剤の混合比を変化させて抵抗を測定する方法がある。例えば、バインダに対する繊維状導電剤の混合割合を体積比で10～20%のした場合に、抵抗が顕著に小さくなることを以って、自己組織化が起こっていると判断することも可能である。

【0048】

(セパレータ)

セパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからなるポリオレフィン系高分子シート、あるいはポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた多層構造の材料などを使用することができる。電池温度が高くなった際に、セパレータの収縮を抑制するために、表面にセラミックスとバインダの混合物を薄層状に形成したものをを用いてもよい。セパレータは、電池の充放電時にリチウムイオンを透過させる必要があるため、一般的に直径が0.01～10 μm の細孔が多数形成されており、空隙率は20～90%である。本実施の形態では、厚さ25 μm 、空隙率45%のポリエチレン単層のセパレータを用いる。

【0049】

(電解液の作製)

本実施の形態においては、電解液として、エチレンカーボネートに、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などのいずれか1種あるいは複数種を混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、あるいは、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)を溶解させた溶液を用いることができる。ただし、上記の溶媒および電解質に限らず、様々な種類の材料を用いることができる。また、電解質を、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイドなどのイオン伝導性高分子に含有させた状態で使用することも可能である。この場合には、セパレータは不要となる。

【0050】

上記の溶媒以外で電解液に使用可能な溶媒としては、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、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、クロルプロピレンカーボネートなどの非水溶媒が挙げられる。なお、正極あるいは負極において分解しない材料であれば、上記以外の溶媒を用いてもよい。

【0051】

電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 や、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドに代表されるリチウムイミド塩など、様々なリチウム塩を用いることができる。なお、正極あるいは負極において分解しない材料であれば、上記以外の電解質を用いてもよい。

【0052】

また、ゲル電解質を用いることもできる。ゲル電解質としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンと非水電解液との混合物を用いることができる。また、電解液を用いる代わりに

、固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いることができる。固体高分子電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリヘキサフルオロプロピレンなどのイオン導電性ポリマーが挙げられる。これらの固体高分子電解質を用いた場合、セパレータ省略することができる。

【0053】

また、電解液として、イオン性液体を用いることもできる。例えば、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄)、リチウム塩 LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSI) とトリグライムとテトラグライムとの混合錯体、環状四級アンモニウム系陽イオン（例えば、N-methyl-N-propylpyrrolidinium）とイミド系陰イオン（例えば、bis(fluorosulfonyl)imide）とから正極と負極とにおいて分解しない組み合わせを選択し、用いることができる。

10

【0054】

本実施の態様においては、電解液として、LiPF₆ をエチレンカーボネート（以下、ECと記載）とエチルメチルカーボネート（以下、EMCと記載）との混合溶媒に、1モル濃度（1M = 1mol / dm³）となるように溶解させたものを用いた。ECとEMCの混合割合は体積比率で1：2とした。なお、電解液にはビニレンカーボネートを質量比1％となるように添加した。

【0055】

（実施例）

20

上記説明の正極10と負極12との間にセパレータ11を挿入し、電極群を構成する。セパレータ11は、電極群の末端に位置する電極部分と電池容器13の間にも挿入し、正極10と負極12とが、電池容器13を通じて短絡しないようにする。電極群を電池容器13に挿入した後、電解質と非水溶媒からなる電解液を注入し、電池容器13を電池蓋20により密封する。これにより、セパレータ11、正極10、および負極12の表面および、これらの空隙には電解液が保持される。図8および図9の表に示した種々の組み合わせとした複数のリチウム二次電池を作製した。これらのリチウム二次電池は、構成の傾向により実施例1～実施例8としてグループ化している。図8において、導電剤添加量およびCNT添加量は、それぞれの電極における活物質に対する質量％で示している。

【0056】

30

空隙率については、活物質、導電剤、バインダの真密度、および合剤層のみかけの密度を測定して、次式により求めた。

$$\text{空隙率} = 100 - (\text{みかけの合剤密度}) \div (\text{合剤の真密度}) \times 100$$

$$\text{合剤の真密度} = 100 \div (\text{活物質の質量}\% \div \text{活物質の真密度} + \text{導電剤の質量}\% \div \text{導電剤の真密度} + \text{バインダの質量}\% \div \text{バインダの真密度})$$

みかけの合剤密度は、合剤層の質量を合剤面積と厚さの積で除した値である。活物質、導電剤、負極活物質の真密度 2.2 g / cm³、バインダの各組成は分率換算の値である。具体的には、正極活物質の真密度 5.0 g / cm³、繊維状導電剤の真密度 1.3 g / cm³、その他の導電剤の真密度 1.8 g / cm³、バインダの真密度 1.8 g / cm³ を用いた。繊維状導電剤としては、すべてCNTを用いた。CNTの残りの粒子状導電剤としては、カーボンブラックを用いた。CNTの平均直径は1.5 nmであり、長さは正極および負極のそれぞれの活物質粒子の平均粒径に対して1/2～1となるようにした。CNTのアスペクト比は、667～3400の範囲である。また、バインダ体積に対するCNT体積の比率は、正極、負極ともに0.1～0.5％の範囲にあった。

40

【0057】

実施例1～8として作製された電池の定格容量（計算値）はいずれも3.0 Ahである。集電への活物質合材の塗布量に応じて、電極の面積と枚数を変化させ、定格容量が3 Ahとなるようにした。

【0058】

（電池性能の評価）

50

これらの電池について初期エージング処理を行った。具体的には、充電電流 2.5 A で、電池電圧が 4.2 V に到達した時点でこの電圧を維持するようにして、充電電流が 0.05 A になるまで充電を継続した。次に、30 分の休止時間を設けた後、放電電流 5 A にて放電を開始し、電池電圧が 2.8 V に達した時点で放電を停止させた。次に、30 分の休止時間を設けた。上記説明の充電と放電を 5 回ずつ繰り返し、初期エージング処理を終了した。最後（5 回目）の放電容量を 1 サイクル目の放電容量とした。その値を、図 10 の表に、1 C 放電容量として示した。

【0059】

次に、充電条件は初期エージング処理と同様にし、放電電流を初期エージング処理における放電電流の 5 倍（25 A）に設定して放電容量を測定した。これを 5 C 放電容量とし、1 C 放電容量に対する 5 C 放電容量を 5 C 放電容量比とした。その値を、図 10 の表に示す。

【0060】

次に、初期エージング処理における充電および放電の条件と同一の条件にて、充電と放電とを繰り返すサイクル試験を実施した。1 回の充電と放電とで 1 サイクルとし、100 サイクル目の放電容量を測定した。また、1 サイクル目の容量に対する 100 サイクル目の放電容量を容量維持率とした。これらの値を図 10 の表に示す。

【0061】

実施例 2 にグループ化された各電池の容量維持率は比較的高い。これらの各電池においては、正極合剤層への CNT 添加量が多い。そのために導電性が向上し容量維持率が高くなったことが推定される。

【0062】

実施例 3 および 8 にグループ化された各電池は、5 C 放電容量比が比較的良好である。これらの各電池においては、正極合剤層の厚さが比較的に薄い。実施例 5 ~ 8 にグループ化された各電池は、5 C 放電容量比が比較的良好である。これらの各電池においては、負極活物質の粒径が比較的小さい。実施例 7 および 8 にグループ化された各電池は、5 C 放電容量比が比較的良好である。これらの各電池においては、セパレータの空隙率が比較的大きい。なお、実施例 8 の電池 B 8 1 は、実施例 1 ~ 7 に基づいて構成を設定したものであり、容量維持率および 5 C 放電容量比共に最良の性能を示した。

【0063】

実施例 9 にグループ化された各電池のうち、電池 B 9 1 ~ B 9 3 は、繊維状導電剤として、気相成長炭素繊維を用いており CNT は用いていない。気相成長炭素繊維の平均直径は 0.15 μm 、長さは 3 μm とした。この長さは、正極活物質の平均粒径に相当する。また、電池 B 9 4 は、導電剤として粒子状導電剤は用いずに、繊維状導電剤としての CNT のみを用いている。図 11 の表に、電池 B 9 1 ~ B 9 4 の構成を、実施例 1 にグループ化されている電池 B 1 1 ~ B 1 3 と対比する形で示す。なお、電池 B 9 1 ~ B 9 4 の負極は、実施例 1 の各電池に用いた構成と同様である。

【0064】

実施例 9 の各電池に対して、実施例 1 ~ 8 の各電池に対して行った手順に準じて電池性能の評価を行った。その結果を図 12 の表に示す。図 12 に示す通り、実施例 9 の各電池はいずれも、容量維持率と 5 C 放電容量比とが共に実施例 1 ~ 8 と同じく良好な値を示している。

【0065】

（比較例）

図 13 の表に示した構成により、比較例としての複数のリチウム二次電池を作製した。これらのリチウム二次電池は、構成の傾向により比較例 1 ~ 比較例 9 としてグループ化している。これらの電池に対して、実施例の各電池に対して行った手順と同様の手順により、電池性能の評価を行った。その結果を図 15 の表に示す。図 15 に示した比較例の電池性能と図 10 および図 12 に示した実施例の電池性能を比較から、次の通り考察した。

【0066】

比較例 1 にグループ化される電池 b 1 においては、正極活物質の粒径が実施例として作製された各電池のものに比べて小さい。そのため、正極活物質の比表面積が大きすぎて電解液との反応が促進されたため、電池 b 1 の容量維持率が低いと考えられる。比較例 2 にグループ化される電池 b 2 においては、正極活物質の粒径が実施例として作製された各電池のものに比べて大きい。そのため、活物質の比表面積が小さすぎて 5 C 放電容量が低いと考えられる。

【 0 0 6 7 】

比較例 3 にグループ化される電池 b 3 においては、正極合剤層に繊維状導電剤 (CNT) が含有されていない。このため、正極活物質粒子間の導電性が低下し、その結果、容量維持率と 5 C 放電容量とが共に低いと考えられる。比較例 4 にグループ化される電池 b 4 は、容量維持率が低い。これは、正極合剤層が薄いため、プレスによる正極合剤層の圧縮が有効に行われずに正極合剤層の密度が低かったためと推定される。比較例 5 にグループ化される電池 b 5 は、正極合剤層が厚い。容量維持率と 5 C 放電容量とが共に低いのはこのためであると推定される。

【 0 0 6 8 】

比較例 6 にグループ化される電池 b 6 は、正極合剤密度が小さい。この電池の正極を作製するために用いた正極合剤スラリーは、溶媒としての 1 - メチル - 2 - ピロリドンの量を多くして調製されたものである。このような正極合剤スラリーを用いて正極合剤層を形成したために、正極合剤層が低密度になったものと考えられる。このために、正極活物質粒子間の接触状態が悪く、正極抵抗が大きくなったことが、容量維持率が低い理由と考えられる。

【 0 0 6 9 】

比較例 7 にグループ化される電池 b 7 は、正極合剤密度が高い。このため、正極活物質粒子間の空隙が少なくなり、電解液の浸透が阻害され、容量維持率と 5 C 放電容量とが共に低くなったと考えられる。比較例 8 にグループ化される電池 b 8 は、負極合剤密度を小さい。この電池の負極を作製するために用いた負極合剤スラリーは、溶媒として水の量を多くして調製されたものである。このような負極合剤スラリーを用いて負極合剤層を形成したために、負極合剤層が低密度になったものと考えられる。このために、負極活物質粒子間の接触状態が悪く、負極抵抗が大きくなったことが、容量維持率が低い理由と考えられる。比較例 9 にグループ化される電池 b 9 は負極合剤密度が高い。このため、負極活物質粒子間の空隙が少なくなり、電解液の浸透が阻害され、容量維持率と 5 C 放電容量とが共に低くなったと考えられる。

【 0 0 7 0 】

(第 2 の実施の形態)

< 蓄電装置 >

実施例 8 の電池 B 8 1 の正極および負極の面積を拡張して、定格容量 10 A h としたりリチウム二次電池を 8 個作製した。これら 8 個のリチウム二次電池直列に接続し、蓄電装置を作製した。図 16 は、この蓄電装置 200 の概略構成を示す概念図である。なお、図 16 においては、構成をわかりやすくするため、2 個のリチウム二次電池が直列に接続された構成を示している。図 16 において、201 a および 201 b はリチウム二次電池、216 は充放電制御器を表わす。なお、リチウム二次電池は直列接続されていても並列接続されていてもよく、直列数と並列数は任意であり、それらはシステムに求められる直流電圧と電力量に応じて決定することができる。

【 0 0 7 1 】

リチウム二次電池 201 a および 201 b はそれぞれ、正極 207、負極 208、セパレータ 209 からなる電極群を有し、上部の電池蓋 203 には正極外部端子 204、負極外部端子 205、および注液口 206 が設けられている。各外部端子と電池容器の間には絶縁シール部材 212 が挿入され、外部端子同士が短絡しないように構成されている。リチウム二次電池 201 a の負極外部端子 205 は、電力ケーブル 213 により充放電制御器 216 の負極入力端子に接続されている。リチウム二次電池 201 a の正極外部端子 2

10

20

30

40

50

04は、電力ケーブル214を介して、リチウム二次電池201bの負極外部端子205に接続されている。リチウム二次電池201bの正極外部端子204は、電力ケーブル215により充放電制御器216の正極入力端子に接続されている。

【0072】

充放電制御器216は、電力ケーブル217、218を介して、外部に設置した機器（以下、外部機器と称する）219との間で電力の授受を行う。外部機器219は、充放電制御器216に給電するための外部電源、回生モータなどの各種電気機器、本充放電装置が電力を供給するインバータ、コンバータ、負荷などを表わす。

【0073】

222は、再生可能エネルギーを生み出す機器として、例えば風力発電機を表わす。発電装置222は、電力ケーブル220、221を介して充放電制御器216に接続されている。発電装置222が発電する時には、充放電制御器216は充電モードに設定され、外部機器219に給電すると共に、余剰電力をリチウム二次電池201aおよび201bに充電するように制御する。風力発電機の発電量が外部機器219の要求電力よりも少ない時には、充放電制御器216は、リチウム二次電池201aおよび201bを放電させるように制御する。発電装置222は、風力発電機以外の発電装置、例えば太陽電池、地熱発電装置、燃料電池、ガスタービン発電機などの装置であってもよい。上記のような制御を行うためのプログラムは、予め充放電制御器216に記憶させておく。

【0074】

外部機器219は、リチウム二次電池201aおよび201bの充電時には充放電制御器216を介してリチウム二次電池201aおよび201bに対して電力を供給し、リチウム二次電池201aおよび201bの放電時には充放電制御器216を介してリチウム二次電池201aおよび201bから電力を消費する。

【0075】

本実施の形態においては、本実施の形態の蓄電装置の機能を確認する目的で、外部機器の代わりに、電力の供給と消費の両方の機能を有する給電負荷電源を接続した。給電負荷電源を用いても、電気自動車などの電気車両や工作機械、あるいは分散型電力貯蔵システムやバックアップ電源システムなどの実使用時における本蓄電装置の効果を十分に確認できる。

【0076】

本蓄電装置への最初の充電は、充放電回路219より正極外部端子204と負極外部端子205へ1時間率相当の電流値（10A）の充電電流を流し、33.6Vの定電圧にて1時間行った。33.6Vの定電圧は、本蓄電装置に用いたリチウム二次電池1個の定電圧値4.2Vの8倍に相当する。本蓄電装置の充放電に必要な電力は給電負荷装置219より供給した。

【0077】

放電は、正極外部端子204と負極外部端子205から逆向きの電流を充放電回路に流して、給電負荷装置219にて電力を消費させた。放電電流は、1時間率の条件（放電電流として5A）とし、正極外部端子204と負極外部端子205の端子間電圧が22.4Vに達するまで放電させた。このように充放電を行うことで、充電容量10Ah、放電容量9.6～10Ahの初期性能を得た。さらに300サイクルの充放電サイクル試験を実施したところ、容量維持率は94～96%であった。

【0078】

本発明は、以上で説明した実施の形態に限定されない。本発明の要旨を変更しない範囲で、具体的な構成材料、部品などを変更しても良い。また、本発明の構成要素を含んでいれば、公知の技術を追加し、あるいは公知の技術で置き換えることも可能である。

【0079】

本発明の炭素材料および電池モジュールは、携帯用電子機器、携帯電話、電動工具などの民生用品の他、電気自動車、電車、再生可能エネルギーの貯蔵用蓄電池、無人移動車、介護機器などの電源に用いることが可能である。さらに、本発明のリチウム二次電池は、

10

20

30

40

50

月や火星などの探索のためのロジスチック列車の電源に適用可能である。また、宇宙服、宇宙ステーション、地球上またはその他の天体上の建造物あるいは生活空間（密閉、開放状態を問わない。）、惑星間移動用の宇宙船、惑星ローバー（land rover）、水中または海中の密閉空間、潜水艦、魚類観測用設備などの各種空間の空調、温調、汚水や空気の浄化、動力などの各種電源に用いることが可能である。

【符号の説明】

【 0 0 8 0 】

- 1、201 リチウム二次電池
- 10、207 正極
- 11、209 セパレータ
- 12、208 負極
- 13 電池容器
- 151、152 活物質粒子
- 200 蓄電装置
- 204 正極外部端子
- 205 負極外部端子
- 214、215 電力ケーブル

10

【 図 1 】

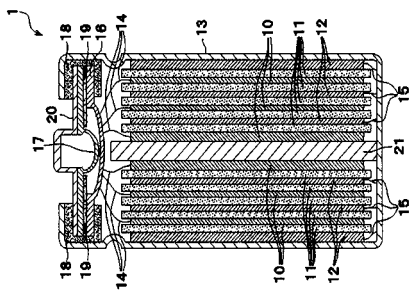


図1

【 図 2 】

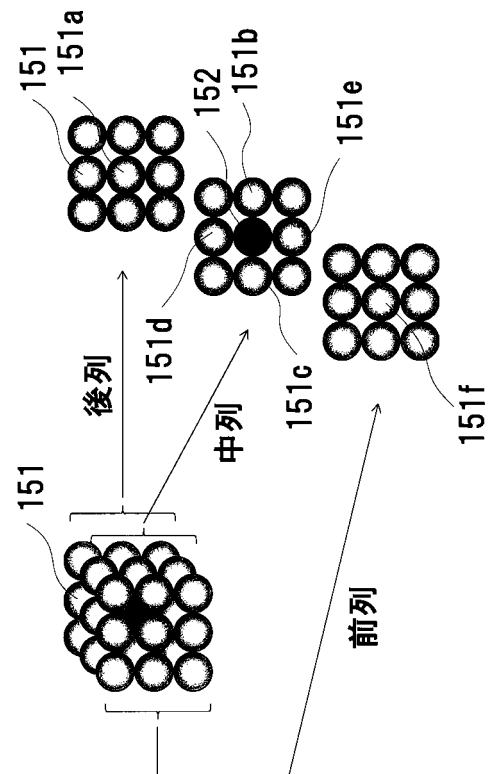


図2

【 図 3 】

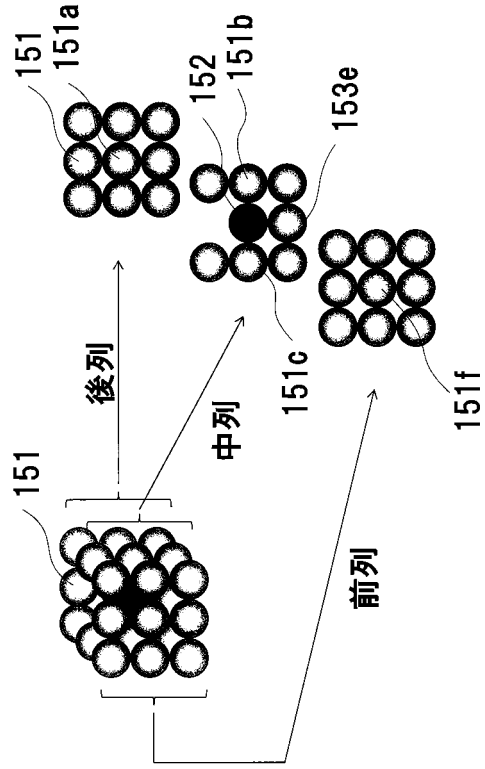


図3

【 図 5 】

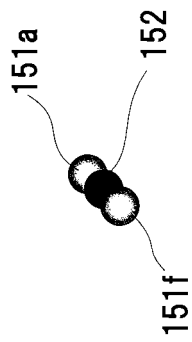


図5

【 図 4 】

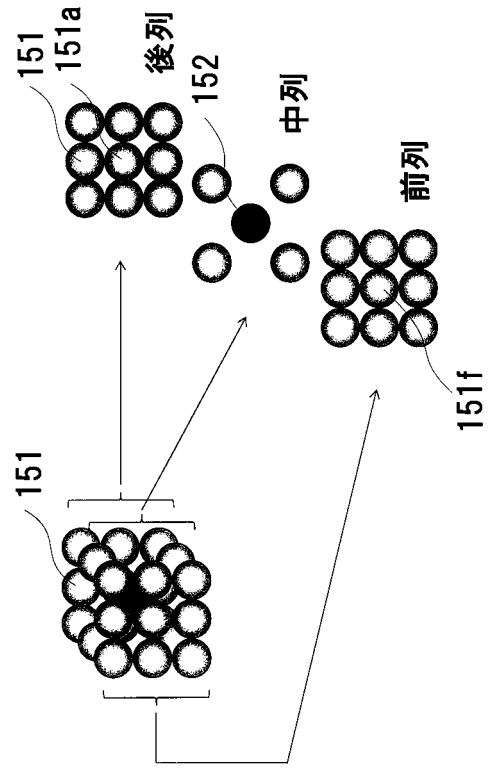


図4

【 図 6 】

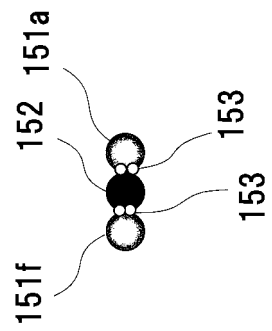


図6

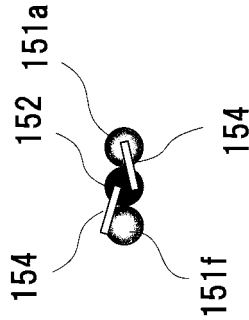
図9

【図9】

実施例	電池	正極				負極			
		導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤 の径(μm)	アスペクト比	導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤 の径(μm)	アスペクト比
1	B11	30.6	1.9	CNT	1	4.5	3.4	CNT	10
	B12	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
	B13	30.6	1.9	CNT	5	3333	3.4	CNT	10
2	B21	31.0	3.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
	B22	32.7	11.6	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
	B23	32.7	11.6	CNT	3	2000	7.2	CNT	10
3	B31	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
	B32	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
	B41	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
4	B42	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10
	B51	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	3
	B52	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	6
5	B61	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	6
	B62	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	6
	B71	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	6
7	B72	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	6
	B81	30.6	1.9	CNT	1	667	3.4	CNT	3
	B81	30.6	1.9	CNT	1	667	3.4	CNT	2000

図7

【図7】



(18)

JP 2016-131123 A 2016.7.21

図10

【図10】

実施例	電池	容量維持率		5C放電容量比	
		1C放電容量(Ah)	100サイクル目	1C放電容量(Ah)	100サイクル目
1	B11	3.0	2.8	94	94
	B12	3.0	2.9	95	93
	B13	3.0	2.9	96	92
2	B21	3.0	2.9	96	95
	B22	3.0	2.9	96	96
	B23	3.0	2.9	98	97
3	B31	3.0	2.9	95	96
	B32	3.0	2.9	95	95
	B41	3.0	2.9	95	96
4	B42	3.0	2.9	95	95
	B51	3.0	2.8	94	97
	B52	3.0	2.9	95	96
6	B61	3.0	2.9	95	97
	B62	3.0	2.9	95	96
	B71	3.0	2.9	95	98
7	B72	3.0	2.9	95	99
	B81	3.0	2.9	96	99

図8

【図8】

実施例	電池	正極					負極					電解液		セパレータ			
		活性物質 平均径 (μm)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	合剤厚さ (μm)	合剤密度 (g/cm^3)	合剤厚さ 変動率 (%)	活性物質 平均径 (μm)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	合剤厚さ (μm)	合剤密度 (g/cm^3)	合剤厚さ 変動率 (%)	合剤 密度 (mg/cm^2)	LPF 濃度 (mg/l)	厚さ (μm)	空隙率 (%)
1	B11	1	2	0.1	370	2.7	4.44	39.2	10	0.1	38.1	1.5	220	31.7	1	20	50
	B12	3	2	0.1	370	2.7	4.44	39.2	10	0.1	38.1	1.5	220	31.7	1	20	50
	B13	5	2	0.1	370	2.7	4.44	39.2	10	0.1	38.1	1.5	220	31.7	1	20	50
2	B21	3	2	0.2	370	2.7	4.44	39.2	10	0.1	38.1	1.5	220	31.7	1	20	50
	B22	3	2	0.6	370	2.7	4.42	38.9	10	0.1	38.1	1.5	220	31.7	1	20	50
	B23	3	2	0.6	370	2.7	4.42	38.9	10	0.1	38.1	1.5	220	31.7	1	20	50
3	B31	3	2	0.1	11.1	2.7	4.44	39.2	10	0.1	11.4	1.5	220	31.7	1	20	50
	B32	3	2	0.1	18.5	2.7	4.44	39.2	10	0.1	19.0	1.5	220	31.7	1	20	50
	B41	3	2	0.1	25.0	2	4.44	55.0	10	0.1	19.0	1.5	220	31.7	1	20	50
4	B42	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	10	0.1	19.0	1.5	220	31.7	1	20	50
	B51	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	3	0.1	19.0	1.5	220	31.7	1	20	50
	B52	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	19.0	1.5	220	31.7	1	20	50
5	B61	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	23.8	1	220	54.5	1	20	50
	B62	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	23.8	1.2	220	45.4	1	20	50
	B71	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	23.8	1.2	220	45.4	1	20	60
7	B72	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	23.8	1.2	220	45.4	1	20	70
	B81	1	2	0.1	15.0	2	4.44	55.0	3	0.1	17.1	1	220	54.5	1	20	70

【図 1 1】

電池 例	正極										正極の繊維状導電剤			負極									
	活性物質 平均粒径 (μm)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	炭素繊維 添加量 (wt%)	炭素繊維 含有量 (mg/cm^2)	合計 炭素繊維 含有量 (g/cm^2)	合計 空隙率 (%)	体積比 (%)	CNT 7 μm 以上 比	炭素繊維 7 μm 以上 比	体積比 (%)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	炭素繊維 添加量 (wt%)	合計 真密度 (g/cm^3)	活性物質 平均粒径 (μm)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	炭素繊維 添加量 (wt%)	合計 真密度 (g/cm^3)			
1	B11	3	2	0.1	0	7	2.7	4.44	38.2	36.4	667	—	0.04	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8
	B12	3	2	0.1	0	7	2.7	4.44	38.2	36.4	2000	—	0.04	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8
	B13	5	2	0.1	0	7	2.7	4.44	38.2	36.4	3333	—	0.04	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8
	B91	3	2	0	1	7	2.7	4.45	38.3	36.4	—	20	0.43	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8
	B92	3	2	0	1.2	7	2.7	4.45	38.3	36.4	—	20	0.52	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8
9	B93	3	1.2	0	1.2	7	2.7	4.45	38.3	39.5	—	20	0.51	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8
	B94	3	0.5	0.5	0	7	2.7	4.43	38.0	9.9	2000	20	0.21	10	0.1	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1.5	2.20	31.8

図 1 1

【図 1 3】

電池 例	正極										負極				電解液		セパレータ	
	活性物質 平均粒径 (μm)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	炭素繊維 添加量 (wt%)	炭素繊維 含有量 (mg/cm ²)	合計炭素 含有量 (g/cm^2)	合計 空隙率 (%)	体積比 (%)	CNT 7 μm 以上 比	炭素繊維 7 μm 以上 比	体積比 (%)	空隙率 (%)	合計 真密度 (g/cm^3)	活性物質 平均粒径 (μm)	導電剤 添加量 (wt%)	CNT 添加量 (wt%)	炭素繊維 添加量 (wt%)	炭素繊維 含有量 (mg/cm ²)
1	b1	0.5	2	0.1	37.0	2.7	4.44	39.2	10	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
2	b2	10	2	0.1	37.0	2.7	4.44	39.2	10	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
3	b3	3	2	0	37.0	2.7	4.45	39.3	10	0.1	38.1	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
4	b4	3	2	0.1	5.3	1.9	4.44	57.2	10	0.1	3.8	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
5	b5	3	2	0.1	44.4	2.7	4.44	39.2	10	0.1	45.7	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
6	b6	3	2	0.1	41.7	1.2	4.44	73.0	10	0.1	19.0	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
7	b7	3	2	0.1	16.1	3.1	4.44	30.2	10	0.1	19.0	1.5	2.20	31.8	1	20	50	50
8	b8	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	47.5	0.6	2.20	72.7	1	20	50	50
9	b9	3	2	0.1	21.7	2.3	4.44	48.2	6	0.1	15.9	1.8	2.20	18.1	1	20	50	50

図 1 3

【図 1 2】

電池 例	電池	1C 放電容量 (Ah)		容量維持率 (%)	5C 放電容量比 (%)
		1 サイクル目	100 サイクル目		
1	B11	3.0	2.8	94	94
	B12	3.0	2.9	95	93
	B13	3.0	2.9	96	92
9	B91	3.0	2.8	94	92
	B92	3.0	2.9	96	95
	B93	3.0	2.9	95	93
	B94	3.0	2.9	95	94

図 1 2

【図 1 4】

比較 電池 例	正極						負極							
	導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤 の種類	長さ (μm)	アスペクト比	導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤 の種類	長さ (μm)	アスペクト比	導電剤/バインダ (vol%)	繊維状導電剤 の種類	長さ (μm)	アスペクト比
1	b1	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
2	b2	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
3	b3	30.2	0.0	-	-	-	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
4	b4	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
5	b5	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
6	b6	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
7	b7	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
8	b8	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667
9	b9	30.6	1.9	CNT	3	2000	3.4	CNT	10	6667	3	CNT	10	6667

図 1 4

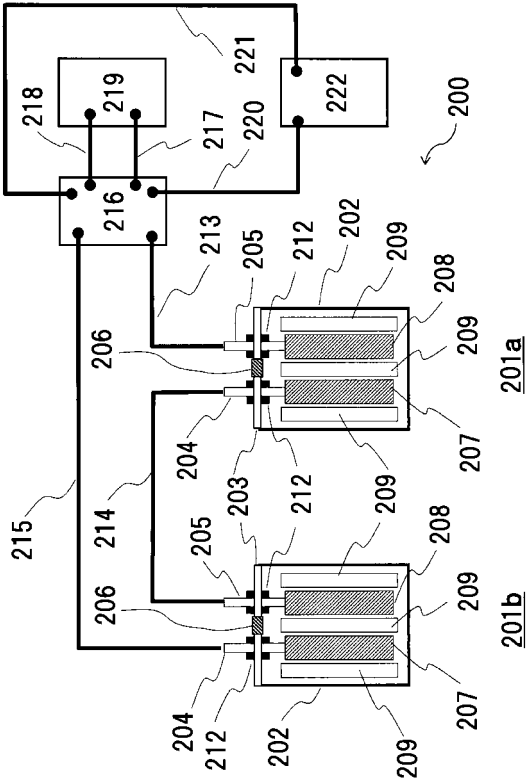
図15

【図15】

比較例	電池	1C放電容量(Ah)		容量維持率(%)	5C放電容量比(%)
		1サイクル目	100サイクル目		
1	b1	3.0	2.6	88	90
2	b2	3.0	2.8	93	85
3	b3	3.0	2.6	86	84
4	b4	3.0	2.6	86	90
5	b5	3.0	2.5	84	87
6	b6	3.0	2.6	86	94
7	b7	3.0	2.6	88	86
8	b8	3.0	2.6	88	85
9	b9	3.0	2.6	86	89

図16

【図16】



フロントページの続き

- (72)発明者 野家 明彦
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 荒木 千恵子
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 直江 和明
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 尼崎 新平
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AK01 AK03 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ28
DJ06 DJ08 HJ01 HJ04 HJ05 HJ07 HJ09 HJ14
5H050 AA02 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB08 DA10 DA11 EA08
FA16 FA17 GA02 GA27 HA01 HA04 HA05 HA07 HA09 HA14