

(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2012-178267
(P2012-178267A)

(43) 公開日 平成24年9月13日 (2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 5 O
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-40494 (P2011-40494)	(71) 出願人	505083999
(22) 出願日	平成23年2月25日 (2011.2.25)		日立ビークルエナジー株式会社
			茨城県ひたちなか市稲田1410番地
		(74) 代理人	100091096
			弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100105463
			弁理士 関谷 三男
		(74) 代理人	100102576
			弁理士 渡辺 敏章
		(72) 発明者	尾崎 育生
			茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日
			立ビークルエナジー株式会社内
		(72) 発明者	小石川 佳正
			茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日
			立ビークルエナジー株式会社内
			最終頁に続く

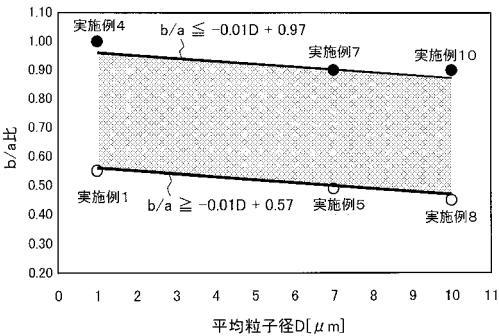
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高出力密度と高エネルギー密度を両立できる正極電極およびそれを使用したリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池は、活物質粒子、導電助剤粒子及びバインダを含む正極合剤層を集電体の両面に塗着した正極を有しており、平均粒子径D50の値Dが1～10μmの範囲の活物質粒子を使用し、正極合剤層に占める活物質粒子の体積分率a体積%と空隙の体積分率b体積%との比率b/aが $-0.01D+0.57$ b/a $-0.01D+0.97$ の範囲となっている。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粒子、導電助剤粒子及びバインダを含む正極合剤層を集電体に塗着した正極を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記活物質粒子の平均粒子径 D の値を D とし、

前記正極合剤層に占める活物質粒子の体積分率を a 体積%とし、

前記正極合剤層に占める空隙の体積分率を b 体積%としたときに、

$1 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$ の範囲でありかつ、

$-0.01D + 0.57 < b/a < -0.01D + 0.97$

の範囲であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 2】

前記正極合剤層に占める導電助剤粒子の体積分率を c 体積%としたときに、

$-0.7D + 1.3 < c < 1.3$

の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記活物質粒子がリチウム遷移金属複合酸化物からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < a < 1.3$ 、 $0 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 0.5$) であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高エネルギー密度と高出力密度の両立を図ったリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、主に VTR カメラやノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器用電源として広く普及してきた。そして、近年では、ゲーム機や電動工具、電動自転車等、幅広い分野で使用されている。

30

【0003】

特に、自動車産業界においては、環境問題に対応すべく、排出ガスのない、動力源を完全に電池のみとした電気自動車と、内燃機関エンジン及び電池の両方を動力源とする H E V (Hybrid Electric Vehicle)、P H E V (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) の開発が本格化し、一部実用段階に到達しており、併せて電源となる電池の開発も盛んに進められている。

【0004】

自動車の加速力をモータ駆動でアシストする H E V や P H E V においては、システムの制御方法にもよるが、大抵の場合、車両走行時には電池は 10 C 相当もしくはそれ以上の大きな電流値で瞬間的な充放電が繰り返されるため、高出力密度な電池が求められる。また、電池の小型化や、P H E V において 1 回の充電での自動車の航続距離を長くすることを可能にするため、高エネルギー密度であることが、高出力密度であることと同時に求められる。

40

【0005】

リチウムイオン二次電池の充放電反応は、電極内の活物質粒子と電極内の空隙に浸透した電解液との界面近傍で行われる。リチウムイオン二次電池の高出力密度化には、この活物質粒子と電解液の反応面積が十分であること、並びに、活物質粒子と電解液の反応面に電解液を供給するために活物質粒子の近傍に存在する電解液の量を十分に確保していることが必要である。

50

【 0 0 0 6 】

一方、高エネルギー密度を図るには、電極内への活物質粒子の仕込み量を増加させる必要がある。活物質粒子の仕込み量を増加させる方法としては、活物質粒子の粒径や粒子形状を制御し、混合粒子間の空隙を極力減らし、高密度充填化すること（特許文献 1）によって、一定の面積に活物質粒子を多く詰め込む方法がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 1 9 2 8 4 6 号 公 報

【 発明の概要 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

前記特許文献 1 に示すように、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度を図るために、電極に対してより多くの活物質粒子を充填することが必要であるが、電極内の活物質粒子の高充填密度化を進めると、混合粒子間の空隙量が減少して活物質粒子と電解液の反応面積が減少し、また、混合粒子間の空隙が孤立して活物質粒子の近傍に保液できる電解液の量が減少するといった問題が発生する。したがって、高出力密度のリチウムイオン二次電池を得ることは難しく、高エネルギー密度と高出力密度の両者を十分に満足させることは困難であった。

【 0 0 0 9 】

20

本発明は、上記した点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高エネルギー密度且つ高出力密度のリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するために、例えば特許請求の範囲に記載の構成を採用する。本願は上記課題を解決する手段を複数含んでいるが、その一例を挙げるならば、活物質粒子、導電助剤粒子及びバインダを含む正極合剤層を集電体に塗着した正極を有するリチウムイオン二次電池であって、平均粒子径 D の値 D_{um} が $1 \sim 10 \text{ um}$ の範囲の活物質粒子を使用し、正極合剤層に占める活物質粒子の体積分率 a 体積 % と空隙の各体積分率 b 体積 % との比率 b/a が $-0.01D + 0.57$ b/a $-0.01D + 0.97$ の範囲であることを特徴としている。そして、導電助剤粒子の体積分率 c 体積 % が $-0.7D + 13$ c 13 の範囲であることが好ましい。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明のリチウムイオン二次電池によれば、活物質粒子の粒径に応じて、電極合剤層に占める活物質粒子、空隙及び導電助剤粒子の体積分率が最適な範囲に設定され、高出力密度と高エネルギー密度の両立を実現できる。前記した以外の、課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

40

【 図 1 】 本実施の形態におけるリチウムイオン二次電池の全体構成を一部断面で示す分解斜視図。

【 図 2 】 正極合剤層に占める各材料の体積分率の説明図。

【 図 3 】 活物質の平均粒子径 D 毎の活物質粒子の体積分率に対する空隙の体積分率の比率 b/a の好ましい範囲を示すグラフ。【 図 4 】 活物質の平均粒子径 D 毎の導電助剤粒子の体積分率 c の好ましい範囲を示すグラフ。【 図 5 】 活物質の平均粒子径 $D : 1 \text{ um}$ の場合の第 1、第 2 態様の実施例および比較例の電池特性の関係を示すグラフ。【 図 6 】 活物質の平均粒子径 $D : 7 \text{ um}$ の場合の第 1、第 2 態様の実施例および比較例の

50

電池特性の関係を示すグラフ。

【図 7】活物質の平均粒子径 D : $10 \mu\text{m}$ の場合の第 1、第 2 態様の実施例および比較例の電池特性の関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の第一態様では、リチウムイオン二次電池が正極活物質粒子、導電助剤粒子及びバインダを含む正極合剤層を集電体の両面に塗着した正極を有しており、その正極活物質粒子の平均粒径 D の値 $D \mu\text{m}$ が、 $1 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、正極合剤層に占める活物質粒子と空隙の体積分率をそれぞれ、活物質粒子の体積分率 a 体積%、空隙の体積分率 b 体積%としたときに、その比率（以下、比率 b/a ）を

$-0.01D + 0.57 < b/a < -0.01D + 0.97$ …… 式（1）
の範囲とすることとした。

【0014】

正極合剤層に占める活物質粒子の体積に対して、空隙の体積が不足していると、合剤層内の活物質近傍の電解液量が少なくなる。したがって、活物質と電解液との化学反応面積が減少して電池抵抗が高くなり、出力密度が低下する。また、電解液の分布が不均一となることから、電極反応に部分的な偏りを生じさらに出力密度の低下を招く。

【0015】

反対に、活物質の体積に対して、空隙の体積が過剰な場合、出力密度の改善が得られないばかりか、正極合剤の割合が減少して出力密度の低下を招くと考えられる。そのため、活物質粒子の体積と空隙の体積の間には最適な比率が存在すると考えられる。

【0016】

本発明者らは上記考察に基づき、鋭意検討を重ねた結果、活物質粒子の粒子径と、活物質粒子の体積分率 a と、空隙の体積分率 b との関係を規定し、活物質粒子の体積分率に対する空隙の体積分率の比率 b/a を式（1）の範囲とすることで、高出力密度なリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。

【0017】

活物質粒子の粒子径に応じて、最適な比率 b/a 比の範囲が変化する理由は、活物質の粒子径に応じて単位体積辺りの活物質粒子の個数が変化する結果、活物質粒子の表面積（電解液と反応できる反応面積）が変化するため、必要な空隙の体積も変化するることによる

と推定される。

【0018】

本発明の第一態様によれば、活物質粒子の平均粒子径 D と空隙の体積分率 b と活物質粒子の体積分率 a との関係を、式（1）に示すような所定範囲とすることにより、活物質粒子の平均粒径に応じて、活物質粒子体積に対する空隙体積が過不足のない適正な範囲に設定され、合剤層の空隙には活物質との化学反応を促進する適正な量の電解液が含浸される。したがって、高出力密度のリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0019】

本発明の第二態様では、正極活物質粒子の平均粒径 D の値 $D \mu\text{m}$ が、 $1 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$ の範囲でありかつ、正極合剤層に占める活物質粒子、空隙、導電助剤粒子の体積分率をそれぞれ、活物質粒子の体積分率 a 体積%、空隙の体積分率 b 体積%、導電助剤粒子の体積分率 c 体積%としたときに、その比率 b/a が、

$-0.01D + 0.57 < b/a < -0.01D + 0.97$ …… 式（1）

でかつ、導電助剤粒子の体積分率 c が、

$-0.7D + 1.3 < c < 1.3$ …… 式（2）で表される

範囲とすることとした。

【0020】

高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を得るには、出力密度を維持するために必要な合剤層内の導電性ネットワークを必要最小限の導電助剤粒子で構成し、活物質粒子の体積分率を高くすることが有効である。

【0021】

導電性ネットワークの形成に必要な導電助剤粒子の体積分率は、活物質粒子の粒子径に応じて異なる。活物質粒子の粒子径が大きいほど、電極内の単位体積辺りの活物質粒子数が少なくなるため、導電性ネットワークを形成するための導電助剤粒子の体積分率を小さくできる。

【0022】

一方、活物質粒子の粒子径が小さいほど、活物質粒子の反応面積を拡大しやすく出力密度を高くできるが、上記の通り、導電性ネットワークを形成するために必要な導電助剤粒子の体積分率が大きくなってしまう。

【0023】

活物質の粒子径は、導電助剤粒子の体積分率と反応面積を考慮して任意に選択することが可能だが、活物質粒子の平均粒子径 D_{50} の値（以下 D ）としては、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。 D が小さすぎることによる再凝集粒子の発生や、大きすぎることによる粗大粒子の影響で、不均一な合剤塗膜面になりやすい。

【0024】

本発明者らは上記考察に基づき、鋭意検討を重ねた結果、活物質粒子の体積分率に対する空隙の体積分率の比率 b/a を式（1）の範囲とし、導電助剤粒子の体積分率 c を式（2）の範囲とすることで、高出力密度を維持しながら高エネルギー密度なリチウムイオン二次電池を得られることを見出した。

【0025】

例えば、平均粒子径 D_{50} が $10\text{ }\mu\text{m}$ の場合には導電助剤粒子の体積分率 c を 6 体積% とし、平均粒子径 D_{50} が $1\text{ }\mu\text{m}$ の場合には体積分率 c を 12 体積% とすれば、導電性ネットワークの形成に必要な最低限の導電助剤粒子の体積が得られ、電池の出力密度を損なうことがない。このとき、体積分率 c を 13 体積% 以下の範囲とすることで、出力密度を維持しながら、高エネルギー密度なリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0026】

上記第一及び第二態様において得られる効果は、使用する活物質の種類に限定されるものではないが、リチウム遷移金属複合酸化物を活物質として用いた場合に、その効果がより発揮されやすい。リチウム遷移金属酸化物は、酸化物であるため体積固有抵抗が高く、電池の高出力密度化を実現するためには多くの導電助剤粒子を使用する必要がある。そのため出力密度を損なわない最低減の導電助剤粒子の体積分率とすることで、高い効果を得ることができる。

【0027】

またリチウム遷移金属複合酸化物の中でも、エネルギー密度、出力密度、安全性、コストのバランスを考慮して化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < a < 1.3$, $0 < x < 0.6$, $0 < y < 0.5$) で表される活物質を使用することがさらに好ましい。

【0028】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池の実施形態について、図面を用いて説明する。

【0029】

図 1 は、リチウムイオン二次電池の全体構造を一部断面で示す分解斜視図である。

正極電極 14 は、アルミニウム等の金属薄膜（正極集電体）の両面に正極合剤 16 が塗布されて構成されている。図中上方の長辺部には、正極タブ 12 が複数設けられている。負極電極 15 は、銅等の金属薄膜（負極集電体）の両面に負極合剤 17 が塗布されて構成されている。図中下方の長辺部には負極タブ 13 が複数設けられている。

【0030】

これら正極電極 14 と負極電極 15 を、樹脂製の軸芯 7 の周囲に、多孔質で絶縁性を有するセパレータ 18 を介して捲回し、最外周のセパレータをテープ 19 で止めて、電極群 8 を構成する。この際、軸芯 7 に接する最内周はセパレータ 18 であり、最外周は負極電極 15 を覆うセパレータ 18 である。

【0031】

10

20

30

40

50

管状の軸芯 7 の両端には正極集電リング 5 と負極集電リング 6 が嵌め合いにより固定されている。正極集電リング 5 には、正極タブ 1 2 が、例えば超音波溶接法により溶接されている。同ように、負極集電リング 6 には、負極タブ 1 3 が、例えば超音波溶接法により溶接されている。

【 0 0 3 2 】

負極の端子を兼ねる電池容器 1 の内部には、樹脂製の軸芯 7 を軸として捲回された電極群 8 に、正極、負極の集電リング 5 , 6 が取り付けられた状態で収納される。負極の集電リング 6 は、負極リード (図示せず) を介して電池容器 1 に電氣的に接続される。その後、電解液 2 0 が電池容器 1 内に注入される。また、電池容器 1 と上蓋ケース 4 との間にはガスケット 2 が設けられており、このガスケット 2 により電池容器 1 の開口部を封口しかつ電池容器 1 と上蓋ケース 4 との間を電氣的に絶縁している。

10

【 0 0 3 3 】

正極集電リング 5 の上には、電池容器 1 の開口部を封口するように上蓋部が設けられている。上蓋部は、電導性を有する材料によって構成されており、上蓋 3 と上蓋ケース 4 を備えている。上蓋ケース 4 に正極リード 9 の一方が溶接され、正極リード 9 の他方が正極集電リング 5 に溶接されることによって、上蓋部と電極群 8 の正極とが電氣的に接続される。

【 0 0 3 4 】

(正極)

正極活物質には、所定の平均粒子径 D 50 のリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$) を用いた。

20

【 0 0 3 5 】

ここで平均粒径 D 50 は、粉体の粒径分布において、ある粒子径より大きい個数又は体積が、全粉体のその 50% をしめるときの粒子径で定義される。測定方法は種々あるが、実施例においては S E M により測定した。粒子の形状が一様でないため、粒径を粒子の輪郭線上の任意の 2 点間距離のうち、最大の長さとし、平均粒径は 3 0 個から求めた平均値とした。なお、正極活物質の粒子の形態は、一次粒子でも二次粒子でもよいが、本実施の形態では、二次粒子からなり、平均粒径は二次粒子の平均粒径である。

【 0 0 3 6 】

正極を得るには、まず、導電助剤粒子として黒鉛粒子とアセチレンブラック粒子、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (P V D F) とを所定の割合で添加し、これに分散溶媒として N - メチルピロリドンを追加、混練して正極合剤のスラリを得る。この正極合剤のスラリを、例えば厚さ 2 0 μm の正極集電体としてのアルミニウム箔の両面にロール・ツー・ロールによる転写で塗布し、乾燥させることでアルミニウム箔上にほぼ均等かつ均質な正極合剤層を形成する。そして、その後に、ロールプレス機で正極合剤層を所定のプレス圧でプレスし、合剤層膜厚を任意に調整する。

30

【 0 0 3 7 】

プレス後の正極合剤層に占める活物質粒子の体積分率 a、空隙の体積分率 b、導電助剤粒子の体積分率 c は、各材料の真比重の値、配合比、プレス後の合剤層膜厚によって、調整される。プレス後の電極は、電極の捲回群の直径が、例えば 3 5 mm で一定となるように、電極の長さを調整して裁断し、目的とする帯状の正極を得る。

40

【 0 0 3 8 】

(負極)

負極活物質には、平均粒子径が 5 ~ 2 0 μm の非晶質炭素粉末を用いた。負極活物質 1 0 0 質量部に対して、1 0 質量部の結着剤 (バインダ) としてのポリフッ化ビニリデン (P V D F) を添加し、これに分散溶媒として N - メチルピロリドンを追加、混練して負極合剤のスラリを得る。この負極合剤のスラリを、例えば厚さ 1 0 μm の負極集電体としての圧延銅箔の両面にロール・ツー・ロールによる転写で塗布し、乾燥させることで銅箔上にほぼ均等かつ均質な負極合剤層を形成する。そして、その後に、ロールプレス機で負極合剤層を所定のプレス圧でプレスし、合剤層膜厚を任意に調整する。プレス後の電極は、

50

組み合わせる各正極の電極長に応じて、一定比率の長さで裁断し、目的とする帯状の負極を得る。

【0039】

(電池組立)

作製した正負極を、厚さ40 μ mのポリエチレン製セパレータとともに捲回して電極群を作製し、この電極群を円筒状の電池容器に挿入し、電解液を所定量注液後、上蓋をカシメ封口することによりリチウムイオン二次電池を完成させた。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶液中に6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

【実施例】

10

【0040】

次に、本実施形態に従って、正極合剤層に占める活物質粒子の体積分率と空隙の体積分率及び導電助剤粒子の体積分率を任意に変更して作成した実施例のリチウムイオン二次電池について説明する。なお、比較のために作製した比較例の電池についても併記する。

【0041】

図2は、正極合剤層に占める各材料の体積分率を説明するイメージ図である。

正極は、図2(a)に示すように、アルミニウム箔からなる正極集電体102の両面に正極合剤層101が形成された構成を有している。正極合剤層101の体積は、図2(b)に示すように、正極合剤層101内に含まれている活物質粒子103と空隙104と導電助剤粒子105とバインダ106の各体積の総和に等しい。体積分率は、正極合剤層101の総体積を100%とし、正極合剤層の総体積に占める各材料や空隙の体積の割合をそれぞれの体積分率として定義されている。

20

【0042】

(第一態様)

まず、第一態様として、活物質の粒子径Dと、活物質粒子の体積分率(以下a)に対する空隙の体積分率(以下b)との比率b/aについて、高い出力密度のリチウムイオン二次電池が得られる範囲を検討した結果を下記の表1、表2の実施例1~10、比較例1~8に示す。

【0043】

(実施例1)

30

表1に示すように、実施例1では、活物質の平均粒子径Dを1 μ m、比率b/aを0.5とし、導電助剤粒子の体積分率(以下体積分率c)を15体積%となるように、各材料の配合比とプレス後膜厚を調整して、電池を作成した。

【0044】

【表 1】

実施形態		活物質の D50	電極内体積分率	
			空隙/活物質	導電助剤
		D	b/a比	c[体積%]
第一態様	実施例1	1	0.55	15.1
	実施例2	1	0.70	15
	実施例3	1	0.90	15.2
	実施例4	1	1.00	14.9
	実施例5	7	0.49	15
	実施例6	7	0.70	15.1
	実施例7	7	0.90	15.2
	実施例8	10	0.45	14.8
	実施例9	10	0.70	15.1
	実施例10	10	0.90	15
	比較例1	1	0.40	15.2
	比較例2	1	1.25	15
	比較例3	7	0.40	14.9
	比較例4	7	1.00	15
	比較例5	7	1.25	15.1
	比較例6	10	0.40	15
	比較例7	10	1.00	15.1
	比較例8	10	1.25	15
第二態様	実施例11	1	0.62	13.1
	実施例12	1	0.61	12.1
	実施例13	7	0.62	13
	実施例14	7	0.61	7.9
	実施例15	10	0.63	13.2
	実施例16	10	0.62	5.9
	比較例9	1	0.61	14.9
	比較例10	1	0.62	10.1
	比較例11	7	0.62	15
	比較例12	7	0.62	6.9
	比較例13	10	0.63	15.1
	比較例14	10	0.62	5.1

【0045】

(実施例2～実施例4)

表1に示すように、実施例2～実施例4では、比率 b/a が凡そ、0.7～1.0の範囲になるように変化させた以外は、実施例1と同様とした。

【0046】

(比較例1、2)

表1に示すように、比較例1、2では、比率 b/a が0.40、1.25となるように変化させた以外は、実施例1と同様とした。

【0047】

(実施例5、6、7)

表1に示すように、比較例5、6、7では、活物質の平均粒子径 D を7 μm とし、比率 b/a を凡そ0.5から0.9の範囲になるように変化させた以外は、実施例1と同様とした。

【0048】

(比較例3、4、5)

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、比較例 3、4、5 では、比率 b/a が 0.4、1、1.25 となるように変化させた以外は、実施例 5 と同様とした。

【0049】

(実施例 8、9、10)

表 1 に示すように、実施例 8、9、10 では、活物質の平均粒子径 D を 10 μm とし、比率 b/a を凡そ 0.45 から 0.9 の範囲になるように変化させた以外は、実施例 1 と同様とした。

【0050】

(比較例 6、7、8)

表 1 に示すように、比較例 6、7、8 では、比率 b/a を凡そ 0.4、1.0、1.25 になるように変化させた以外は、実施例 8 と同様とした。 10

【0051】

(第二態様)

続いて第二態様として、活物質の平均粒子径 D に対して、高出力密度が維持できる最低限の体積分率 c の値と高エネルギー密度を得られる体積分率 c の範囲について検証した結果を表 1、表 2 の実施例 11 ~ 16、比較例 9 ~ 14 に示す。

【0052】

(実施例 11、12)

表 1 に示すように、実施例 11、12 では、活物質の平均粒子径 D を 1 μm 、比率 b/a を 0.62 とし、導電助剤粒子の体積分率 c をそれぞれ 13 体積%、12 体積%となるように、各材料の配合比とプレス後膜厚を調整して、リチウムイオン二次電池を作成した。 20

【0053】

(比較例 9、10)

表 1 に示すように、比較例 9、10 では、体積分率 c をそれぞれ 15 体積%、10 体積%となるように変化させた以外は、実施例 11 と同様とした。

【0054】

(実施例 13、14)

表 1 に示すように、実施例 13、14 では、活物質の平均粒子径 D を 7 μm 、比率 b/a を 0.62 とし、導電助剤粒子の体積分率 c をそれぞれ 13 体積%、8 体積%となるように変化させた以外は、実施例 11 と同様とした。 30

【0055】

(比較例 11、12)

表 1 に示すように、比較例 11、12 では、体積分率 c をそれぞれ 15 体積%、7 体積%となるように変化させた以外は、実施例 13 と同様とした。

【0056】

(実施例 15、16)

表 1 に示すように、実施例 15、16 では、活物質の平均粒子径 D を 10 μm 、比率 b/a を 0.62 とし、導電助剤粒子の体積分率 c をそれぞれ 13 体積%、6 体積%となるように変化させた以外は、実施例 11 と同様とした。

【0057】

(比較例 13、14)

表 1 に示すように、比較例 13、14 では、体積分率 c をそれぞれ 15 体積%、5 体積%となるように変化させた以外は、実施例 15 と同様とした。

【0058】

(試験方法)

次に、以上のように作製した実施例及び比較例の各電池について、室温で充電した後放電し、放電容量を測定して、電池体積に対するエネルギー密度を算出・比較した。

【0059】

充電条件は、4.1 V 定電圧、0.25 C 定充電電流とした。放電条件は、1 C 定電流、終止電圧 2.5 V とした。体積エネルギー密度は下記の式 (3) より算出した。 50

【 0 0 6 0 】

体積エネルギー密度 [Wh/l] = エネルギー [Wh] ÷ 電池体積 [l] ・ ・ ・ 式 (3)

【 0 0 6 1 】

ここで、

エネルギー [Wh] = 放電平均電圧 × 放電容量

放電平均電圧 = 3 . 6 V とした。

【 0 0 6 2 】

次に、実施例及び比較例の各電池について直流抵抗を測定し、電池体積に対する出力密度を算出・比較した。出力密度は下記の式 (4) より算出した。4 . 1 V の満充電状態から - 3 0 の雰囲気にて 1 A で 5 秒、3 A で 5 秒、6 A で 5 秒、放電したとき電圧を測定し、各電流値に対する各電圧の値の関係から、最小二乗法にて直線近似して得られる直線の傾きの絶対値を、式 (4) 中の直流抵抗 A としている。なお、直流抵抗 A は、初期安定化後に測定した。

10

【 0 0 6 3 】

出力 [W] = (放電開始電圧 - 下限電圧) ÷ 直流抵抗 A × 下限電圧 ・ ・ ・ 式 (4)

【 0 0 6 4 】

ここで、

体積出力密度 [W/l] = 出力 [W] ÷ 電池体積 [l]

放電開始電圧 = 4 . 1 V 、下限電圧 = 2 . 5 V とした。

【 0 0 6 5 】

20

(試験結果)

下記の表 2 、及び、図 5 、図 6 、図 7 にこれら一連の試験の試験結果を示す。表 2 の試験結果の値は、活物質粒子の粒子径 1 μ m を用いた実施例 1 ~ 4 、11、12 および比較例 1 , 2 、9、10 では、比較例 1 の試験結果を 1 0 0 % として規格化した。同じく、粒子径 7 μ m では比較例 3 、粒子径 1 0 μ m では比較例 6 の試験結果をそれぞれ 1 0 0 % として規格化したものを記載している。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

実施形態		活物質の D50	電極内体積分率		電地性能比較[%]		参照図	
			空隙/活物質	導電助剤				
		D	b/a比	c[体積%]	体積 出力密度	体積 エネルギー 密度		
第一態様	比較例1	1	0.40	15.2	100%	100%	図3	図5
	実施例1	1	0.55	15.1	105%	98%		
	実施例2	1	0.70	15	107%	92%		
	実施例3	1	0.90	15.2	108%	85%		
	実施例4	1	1.00	14.9	105%	82%		
第二態様	比較例2	1	1.25	15	99%	75%	図4	図6
	比較例9	1	0.61	14.9	107%	96%		
	実施例11	1	0.62	13.1	107%	98%		
	実施例12	1	0.61	12.1	106%	99%		
	比較例10	1	0.62	10.1	99%	101%		
第一態様	比較例3	7	0.40	14.9	100%	100%	図3	図7
	実施例5	7	0.49	15	105%	96%		
	実施例6	7	0.70	15.1	109%	88%		
	実施例7	7	0.90	15.2	106%	81%		
	比較例4	7	1.00	15	104%	78%		
第二態様	比較例5	7	1.25	15.1	93%	72%	図4	図7
	比較例11	7	0.62	15	108%	94%		
	実施例13	7	0.62	13	108%	98%		
	実施例14	7	0.61	7.9	106%	100%		
	比較例12	7	0.62	6.9	100%	101%		
第一態様	比較例6	10	0.40	15	100%	100%	図3	図7
	実施例8	10	0.45	14.8	105%	98%		
	実施例9	10	0.70	15.1	108%	88%		
	実施例10	10	0.90	15	107%	81%		
	比較例7	10	1.00	15.1	103%	78%		
第二態様	比較例8	10	1.25	15	83%	77%	図4	図7
	比較例13	10	0.63	15.1	107%	94%		
	実施例15	10	0.63	13.2	107%	98%		
	実施例16	10	0.62	5.9	107%	102%		
	比較例14	10	0.62	5.1	100%	103%		

【0067】

まず、第一態様の検証結果について説明する。

【0068】

表2及び図5、6、7に示すように、1、7、10 μmのいずれの平均粒子径Dにおいても、規格化に使用した比率b/a比0.40の条件から、比率b/a比を高くすると、出力密度が一旦上昇した後、再度低下する結果となった。

【0069】

これは、正極合剤層に占める活物質粒子の体積に対して、空隙の体積が不足している場合、正極活物質と電解液との反応面積が減少すること、また電解液の分布が不均一となり化学反応に部分的な偏りを生ずることによって直流抵抗が上昇していることを示していると考えられる。また反対に、正極活物質粒子の体積に対して、空隙の体積が過剰な場合、逆に正極合剤の割合が減少し反応面積が低下してしまうため、直流抵抗が上昇して出力密度が低下したものと考えられる。

【0070】

図3に各活物質粒子径における出力密度が105%以上を実現できる比率b/a比を示す。図3の網掛け部に示すように、活物質粒子の平均粒子径Dにおける体積出力密度が105%以上を実現できる比率b/a比の範囲において

$$-0.01D + 0.57 \leq b/a \leq -0.01D + 0.97 \quad \text{式(1)}$$

の関係が成り立つ。使用する活物質粒子の平均粒子径Dに対して、上記の式(1)で与え

られる比率 b/a 比になるように電極設計を行うことによって、高出力密度のリチウムイオン電池が得られることがわかった。

【0071】

次いで、第二態様の検証結果について説明する。

【0072】

表2及び図5、6、7に示すように、1、7、10 μm いずれの粒子径 D においても、導電助剤粒子の体積分率 c を小さくすると、ほぼ一定の出力密度が得られる範囲が存在した後、急激に出力密度が低下する結果となった。また、粒子径が大きくなるほど、少ない導電助剤粒子の体積分率 c でほぼ一定の出力密度が得られる結果となった。これは活物質粒子の粒子径が大きいほど電極内の単位体積辺りの活物質粒子数が少なくなるため、電池の直流抵抗に直結する導電性ネットワークを形成するための導電助剤粒子の体積分率を小さくできたためと推定される。

【0073】

出力密度を維持するために必要な合剤層内の導電性ネットワークを必要最小限の導電助剤粒子で構成すれば、相対的に活物質粒子の体積分率を高くすることができるためリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化には有効である。

【0074】

図4に、各粒子径において規格化に使用した比率 b/a 比0.40、体積分率 c が15体積%の条件から、出力密度を105%以上になるように維持しながら、同時にエネルギー密度を比較例と遜色のない98%以上にできる導電助剤粒子の体積分率 c 体積%の範囲を示す。

【0075】

活物質粒子の平均粒子径 D に対して、導電助剤粒子の体積分率 c を

$$-0.7D + 13 \leq c \leq 13$$

の範囲とすることで、最低限の導電助剤量で導電性ネットワークの形成が可能になり出力密度を105%以上としながら、同時に高いエネルギー密度のリチウムイオン電池が得られることがわかった。

【0076】

上述したとおり、本発明によれば、活物質粒子の平均粒子径 D と空隙の体積分率 b と活物質粒子の体積分率 a の比率を

$$-0.01D + 0.57 \leq b/a \leq -0.01D + 0.97$$

を満たす範囲とすることにより、活物質粒子の平均粒径に応じて、活物質粒子体積に対する空隙体積が過不足のない適正な範囲に設定され、合剤層の空隙には活物質との化学反応を促進する適正な量の電解液が含浸され、その結果、高出力密度なりチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0077】

また、合わせて、活物質粒子の平均粒子径 D と導電助剤粒子の体積分率 c の関係を

$$-0.7D + 13 \leq c \leq 13$$

とすることによって、導電助剤粒子の体積は、合剤層内の導電性ネットワークを形成するために過不足のない適正な値に設定され、電池の直流抵抗に悪影響を与えない最低限の電極電子抵抗を得ることができる。結果、出力密度の改善に寄与しない過剰な導電助剤粒子の体積を活物質の充填量の増加に利用することで、出力密度を維持しながら高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0078】

本発明の構成は、上記した実施例の内容に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

【0079】

本実施形態では、正極活物質にリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$) を、正極導電剤粒子に黒鉛とアセチレンブラック、結着剤に PVDF、負極活物質粒子に非晶質炭素、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボ

10

20

30

40

50

ネートとの混合溶液中へ6フッ化リン酸リチウムを溶解したものを例示したが、以下に詳述するように、これらは上述した特許請求の範囲において通常用いられているいずれのものも使用可能である。

【0080】

本実施形態で例示した正極活物質は、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物で $\text{Ni} / \text{Mn} / \text{Co}$ の比が1 : 1 : 1であるがこの比率に限定されるものではない。また、 $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ 比も本実施形態では1.0としたが、この値に限定されず Li 過剰としても良い。

【0081】

また、化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < a < 1.2$ 、 $0 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 0.5$)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いるようにしてもよい。更に、 Co や Ni の複合酸化物や、 Mn 、 Co 、 Ni の一部を例えば、 Li 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Cu 、 Al 、 Cr 、 Mg 、 Zn 、 V 、 Ga 、 B 、 F の少なくとも1種類以上の元素で置換又はドーブしたリチウム遷移金属複合酸化物等を用いてもよい。

10

【0082】

また、本実施形態以外で用いることのできる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロプレン等の重合体及びこれらの混合体などがある。

20

【0083】

更に、本実施形態以外で用いることのできる正極導電剤としても、特に制限されるものではない。例えば、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛材、コークスなどの炭素質材料等よく、その粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状等いずれを用いてもよく、またケッチェンブラック、アセチレンブラック等の無定形炭素を用いるようにしてもよい。また、本実施形態以外で用いることができる負極活物質にも特に制限がなく、例えば、黒鉛質炭素等を用いるようにしてもよい。

【0084】

また更に、電解液としては、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を用いることができる。また、用いられるリチウム塩や有機溶媒も特に制限はない。例えば、電解質としては本実施形態の他に、 LiC_1O_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等やこれらの混合物を用いることができる。

30

【0085】

また、本実施形態以外の有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等またはこれら2種類以上の混合溶媒が用いられる。混合配合比についても限定されるものではない。

40

【0086】

本実施例では、電極内に占める各材料の体積分率を各材料の真比重と配合比およびプレス後の合剤層膜厚を調整することで設定、算出しているが、完成している電極から、電極を構成する各材料の電極体積に占める体積分率を求める方法の一例についても記述する。

【0087】

活物質及び導電助剤粒子の真比重は、XPSやXRD、SEM等の分析を実施し、組成・形状を把握し、決定することができる。バインダは、GC-MSにて成分を把握し、真比重を決定する。それぞれの配合比は、TG-MS等にて測定できる。以上で電極を構成している活物質粒子と導電助剤粒子及びバインダの各真比重と配合比が分かるため、電極の膜厚と併せて、電極全体の体積に占める各体積分率を求めることが可能である。

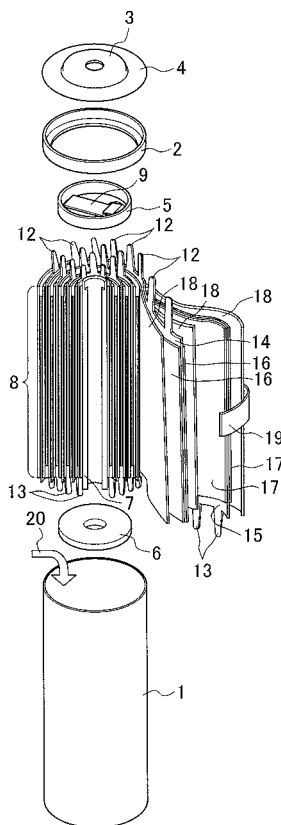
50

【符号の説明】

【0088】

- 1 電池缶
- 2 ガスケット
- 3 上蓋
- 4 上蓋ケース
- 5 正極集電リング
- 6 負極集電リング
- 7 軸芯
- 8 電極群
- 12 正極タブ
- 13 負極タブ
- 14 正極電極
- 15 負極電極
- 16 正極合剤
- 17 負極合剤
- 18 セパレータ
- 19 テープ
- 20 電解液
- 101 合剤層
- 102 集電体
- 103 活物質粒子
- 104 空隙
- 105 導電助剤粒子
- 106 バインダ

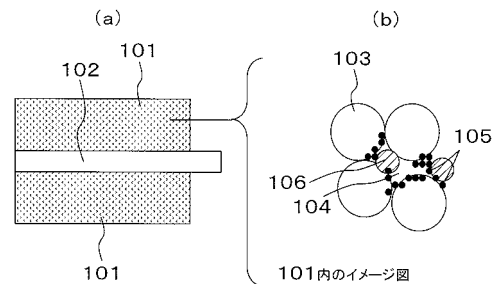
【図1】



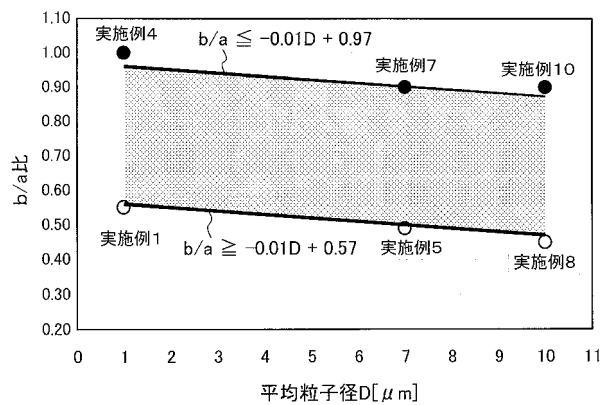
10

20

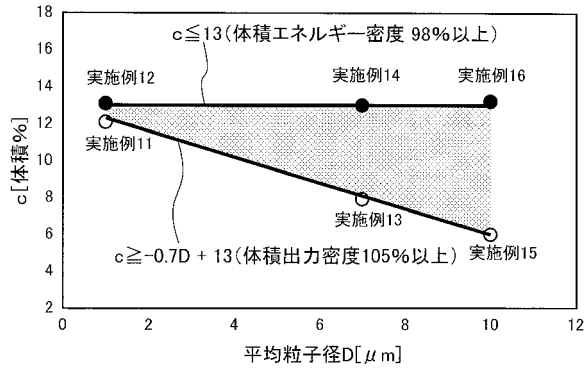
【図2】



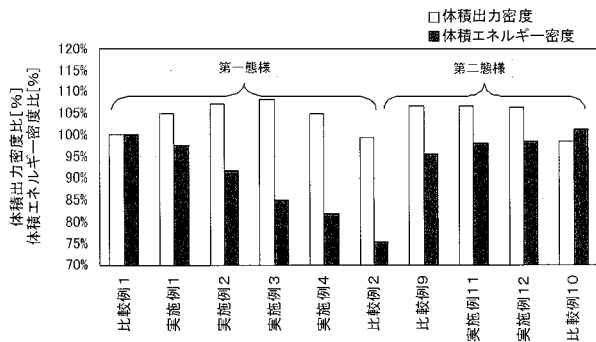
【図3】



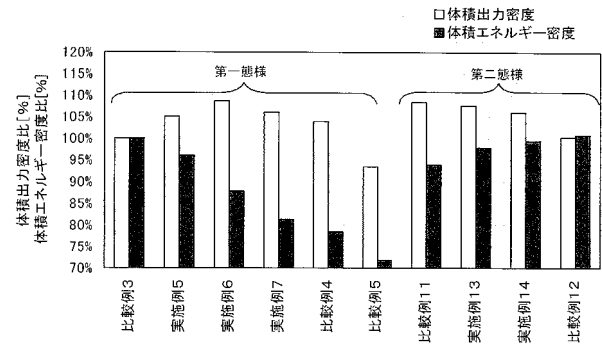
【図4】



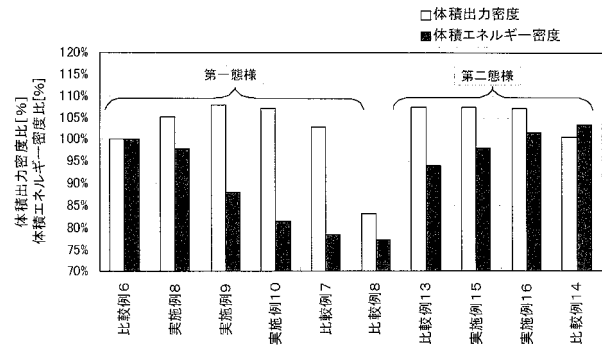
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 奥田 昌久

茨城県ひたちなか市稲田 1 4 1 0 番地 日立ビークルエナジー株式会社内

(72)発明者 武井 祐紀

茨城県ひたちなか市稲田 1 4 1 0 番地 日立ビークルエナジー株式会社内

F ターム(参考) 5H050 AA02 BA17 CA07 CA09 CB09 DA10 DA11 EA08 EA24 FA05
FA17 GA03 GA10 GA22 HA02 HA05 HA07