

(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2005-203249

(P2005-203249A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04 A	5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 C	5HO50
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-8851 (P2004-8851)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成16年1月16日 (2004.1.16)		三洋電機株式会社
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
		(74) 代理人	100103735
			弁理士 鈴木 隆盛
		(74) 代理人	100102635
			弁理士 浅見 保男
		(74) 代理人	100106459
			弁理士 高橋 英生
		(74) 代理人	100105500
			弁理士 武山 吉孝
		(72) 発明者	宮崎 晋也
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用正極の製造方法および非水電解質電池

## (57) 【要約】

【課題】 極板抵抗、吸液性、保液性が最適となる製造方法により作製された正極を用いて、高容量で高寿命の非水電解質電池を提供できるようにする。

【解決手段】 本発明の非水電解質電池用正極の製造方法は、正極活物質粒子の表面に炭素系導電剤を被覆させて導電剤被覆活物質とする活物質作製工程と、炭素系導電剤を結着剤とともに溶液中に混練・分散させて導電剤ペーストとする導電剤ペースト作製工程と、導電剤被覆活物質と導電剤ペーストとを混練・分散させて正極ペーストとする正極ペースト作製工程と、正極ペーストを正極芯体に塗着する活物質塗着工程とを備えたことを特徴とする。これにより、極板抵抗が低くて、負荷性能、サイクル性能の優れた非水電解質電池用正極が得られ、高容量で高寿命の非水電解質電池が得られるようになる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極活物質と導電剤と結着剤とを備えた非水電解質電池用正極の製造方法であって、  
正極活物質粒子の表面に炭素系導電剤を被覆させて導電剤被覆活物質とする活物質作製工程と、

炭素系導電剤を結着剤とともに溶液中に混練・分散させて導電剤ペーストとする導電剤ペースト作製工程と、

前記導電剤被覆活物質と前記導電剤ペーストとを混練・分散させて正極ペーストとする正極ペースト作製工程と、

前記正極ペーストを正極芯体に塗着する活物質塗着工程とを備えたことを特徴とする非水電解質電池用正極の製造方法。 10

## 【請求項 2】

前記活物質作製工程において機械的応力を加えながら前記正極活物質粒子の表面に前記炭素系導電剤を被覆させるようにしたことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池用正極の製造方法。

## 【請求項 3】

前記活物質作製工程において前記正極活物質粒子の表面に被覆される前記炭素系導電剤の被覆量は前記正極活物質の質量に対して 0.1 質量% 以上で 1.0 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質電池用正極の製造方法。

## 【請求項 4】

前記導電剤ペースト作製工程において前記導電剤ペースト中に分散される前記炭素系導電剤の平均粒径は 5.0  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極の製造方法。 20

## 【請求項 5】

前記導電剤ペースト中の前記炭素系導電剤の添加量は前記正極活物質の質量に対して 1.0 質量% 以上で 3.0 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の非水電解質電池用正極の製造方法。

## 【請求項 6】

前記請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の製造方法により作製された正極と、負極と、これらの両極を隔離するセパレータと、非水電解質とを備えたことを特徴とする非水電解質電池。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は活物質と導電剤と結着剤とを備えた非水電解質電池用正極の製造方法およびこの製造方法により作製された正極を備えた非水電解質二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、各種の携帯用機器の電源として非水電解質電池が用いられるようになった。この種の非水電解質電池においては、負極活物質としてリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料などが用いられ、正極活物質としてリチウム含有コバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウム含有マンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウム含有ニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等のリチウム含有遷移金属酸化物が用いられるのが一般的である。 40

## 【0003】

ところで、リチウム含有遷移金属酸化物は比導電率が低いため、炭素粉末などからなる導電剤を正極合剤中に添加して、個々の金属酸化物粒子間に電子導性を付与し、充分な酸化還元反応を促進させるようにしている。ところが、リチウム含有遷移金属酸化物と導電剤とが均一に、かつ頻度よく接触していないと、電子が十分に正極活物質に供給されない部分が生じる。これにより、結果的に未反応のまま残存する正極活物質が生じて、正極活物質の利用率が低下するという問題を生じた。このため、リチウム含有遷移金属酸化物 50

に導電剤を一定量だけ均一に混合した正極合剤を用いるようにしていた。

【0004】

しかしながら、リチウム含有遷移金属酸化物と導電剤とを混合したとしても、両者を均一に分散させることは困難であり、正極活物質粉末粒子間で互いの接触が十分に得られないという問題を生じた。これは、正極合剤に溶剤を加えてスラリーを作製する際に、正極合剤に添加される結着剤が導電剤となる炭素粉末に吸収されて偏在するためである。このため、リチウム含有遷移金属酸化物と導電剤を単に混合しても、リチウム含有遷移金属酸化物同志あるいは導電剤同志が凝集して、見かけ上、均一に混合されたとしても微視的にみると完全な混合状態を得ることが困難であった。

【0005】

そこで、リチウム含有遷移金属酸化物と炭素粉末などからなる導電剤を混合するに際して、これらの混合粉末に圧縮剪断応力を加えるようにして混合し、リチウム含有遷移金属酸化物の表面の一部を導電剤で被覆する方法が特許文献1にて提案されるようになった。この特許文献1にて提案された方法においては、まず、リチウム含有遷移金属酸化物と炭素粉末からなる混合粉末を炭素皮膜形成装置に投入する。ついで、この炭素皮膜形成装置に配設された回転ドラムを所定の回転数で回転させて、回転ドラムの内周面と押圧剪断ヘッドとの間で圧縮剪断応力を付加し、その後、爪で掻き落として混合するようにしている。これにより、リチウム含有遷移金属酸化物の表面の一部が炭素粉末で被覆された正極活物質を得ることが可能となり、このような正極活物質は結着剤が炭素粉末に吸収されて偏在することがないため、正極活物質同士の密着性が向上することとなる。

【0006】

ところが、特許文献1にて提案された方法により製造された正極活物質粉末を用いても、正極活物質同士の密着性がそれほど向上しないことが明らかとなった。これは、表面の一部が導電剤で被覆された正極活物質は、単に導電剤がリチウム含有遷移金属酸化物の表面に機械的に圧着されているだけであるので、正極活物質と導電剤との結着力が弱いのである。このため、正極合剤層を正極集電体上に形成したとき、正極合剤が正極集電体から脱落するようになって、機械的強度が低下して、サイクル寿命が低下するという問題を生じた。

【0007】

そこで、正極活物質の表面の一部が導電剤で被覆された正極活物質を用いても、正極合剤と正極集電体との密着性が向上した正極が特許文献2にて提案されるようになった。この特許文献2で提案された正極は、表面の一部が導電剤で被覆された正極活物質と導電剤で被覆されていない正極活物質からなる混合正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を備えるようにしている。このように、表面の一部が導電剤で被覆された正極活物質と導電剤で被覆されていない正極活物質からなる混合正極活物質と結着剤とで正極合剤を構成するようにすると、導電剤は正極活物質の表面に固定されているので、結着剤が導電剤に吸収されることを防止できるようになって、結着剤が偏在することが抑制される。これにより、正極合剤と正極集電体との密着性が向上する。

【特許文献1】特開平9-92265号公報

【特許文献2】特開2002-231222号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、この種の非水電解質電池のさらなる高容量化、高寿命化の要望を満たすためには、正極活物質を高密度に充填するとともに、正極活物質の充填量を増加させるために導電剤の添加量を必要最小限度まで削減する必要がある。しかも、このように導電剤の添加量を必要最小限度まで削減しても、十分な高出力、サイクル性能が取り出せることが必要となる。しかしながら、上述した特許文献2にて提案された方法により製造された正極を用いても、導電剤の添加量が多いために、十分な高容量化、高寿命化を達成することが困難であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

そこで、本発明者等は正極中の活物質および導電剤の存在状態を検討した結果、極板抵抗、吸液性、保液性が最適となる正極の製造方法を見出し、この製造方法により作製された正極を用いて、高容量で、高寿命の非水電解質電池を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質電池用正極の製造方法は、正極活物質粒子の表面に炭素系導電剤を被覆させて導電剤被覆活物質とする活物質作製工程と、炭素系導電剤を結着剤とともに溶液中に混練・分散させて導電剤ペーストとする導電剤ペースト作製工程と、導電剤被覆活物質と導電剤ペーストとを混練・分散させて正極ペーストとする正極ペースト作製工程と、正極ペーストを正極芯体に塗着する活物質塗着工程とを備えたことを特徴とする。

10

## 【 0 0 1 1 】

このように、正極活物質粒子の表面に炭素系導電剤が被覆された導電剤被覆活物質と、炭素系導電剤が結着剤とともに溶液中に混練・分散された導電剤ペーストとを混練・分散させて正極ペーストとすると、導電性が良好で、吸液性および保液性が良好な正極ペーストが得られるようになる。その結果、極板抵抗が低くて、負荷性能、サイクル性能の優れた非水電解質電池用正極が得られ、高容量で、高寿命の非水電解質電池が得られるようになる。

20

## 【 0 0 1 2 】

なお、活物質作製工程において機械的応力を加えながら正極活物質粒子の表面に炭素系導電剤を被覆させるようにすると、正極活物質粒子の表面に均一に導電剤が被覆されて導電性に優れた導電剤被覆活物質を得られるようになるので望ましい。この場合、正極活物質の表面の一部を被覆する炭素系導電剤の被覆量が多くなると吸液性が低下するようになるので、導電剤の被覆量は正極活物質の質量に対して 1 . 0 質量 % 以下になるように規制するのが望ましい。

## 【 0 0 1 3 】

また、炭素系導電剤の平均粒径を 5  $\mu\text{m}$  以下になるようにして均一に分散させた導電剤ペーストを用いると、正極の導電性が向上するので、導電剤ペースト中の炭素系導電剤の平均粒径は 5  $\mu\text{m}$  以下にするのが望ましい。さらに、表面抵抗が小さく、電解液の吸液性および保液性に優れ、かつ負荷性能およびサイクル性能も向上させるためには、導電剤ペースト中の炭素系導電剤の添加量は、活物質の質量に対して、1 . 0 質量 % 以上で 3 . 0 質量 % 以下にするのが望ましい。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 4 】

ついで、本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

## 【 0 0 1 5 】

40

## 1 . 正極の作製

まず、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を用意し、コバルト源の出発原料として熱分解反応により得られた四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を用意した後、これらをリチウムとコバルトのモル比が 1 : 1 になるように秤量した後、これらを混合した。ついで、得られた混合物を空気雰囲気下で焼成 (例えば、850 の温度で 20 時間の焼成) して、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が 10  $\mu\text{m}$  になるまで粉碎して、正極活物質 ( $\text{LiCoO}_2$ ) とした。

## 【 0 0 1 6 】

ついで、上述のようにして作製した正極活物質 ( $\text{LiCoO}_2$ ) に、炭素系導電剤と

50

してのアセチレンブラックの所定量とを混合し、この混合物を炭素皮膜形成装置（例えば、ホソカワミクロン製：メカノフュージョン装置で上述した特許文献2参照のこと）内に投入した。ついで、この装置の回転ドラムを所定の回転数で回転させて、その回転圧力により混合粉末を回転ドラムの内周面と押圧剪断ヘッドとの間に押し付けて、強い圧縮力と強い剪断力とを受けるようにして、正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）の表面に炭素系導電剤を擦り込むようにした。

【0017】

これにより、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質 1, 2, 3 を作製した。なお、導電剤（アセチレンブラック）の被覆量が正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）の質量に対して 0.1 質量% となるようにして被覆されたものを導電剤被覆活物質 1 とした。また、導電剤（アセチレンブラック）の被覆量が正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）の質量に対して 1.0 質量% となるようにして被覆されたものを導電剤被覆活物質 2 とし、導電剤（アセチレンブラック）の被覆量が正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）の質量に対して 2.0 質量% となるようにして被覆されたものを導電剤被覆活物質 3 とした。

【0018】

この後、炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの総添加量が 3.0 質量%（正極活物質の質量に対して）となるように、下記の表 1 に示すようにアセチレンブラックの添加量を選択するとともに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）粉末を 3 質量%（正極活物質の質量に対して）添加、混合した。ついで、これらに溶剤としての N - メチルピロリドン（NMP）を添加、混合して混合溶液とした後、この混合溶液中の炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの平均粒径が 3  $\mu\text{m}$  になるまで分散混練して、導電剤ペースト 1 ~ 3 を作製した。

【0019】

ここで、導電剤ペースト中のアセチレンブラックの添加量が正極活物質の質量に対して 2.9 質量% のものを導電剤ペースト 1 とし、2.0 質量% のものを導電剤ペースト 2 とし、1.0 質量% のものを導電剤ペースト 3 とした。なお、炭素系導電剤の平均粒径は、導電剤ペースト 1 ~ 3 にレーザ光線を照射して、レーザ回折、散乱法により評価し、体積メディアン径を用いた値である。ついで、得られた導電剤ペースト 1 ~ 3 に、上述のように作製した導電剤被覆活物質 1 ~ 3 を添加、混合した後、混練して正極ペースト 1 ~ 3 を調製した。この場合、導電剤被覆活物質 1 と導電剤ペースト 1 を用いたものを正極ペースト 1 とし、導電剤被覆活物質 2 と導電剤ペースト 2 を用いたものを正極ペースト 2 とし、導電剤被覆活物質 3 と導電剤ペースト 3 を用いたものを正極ペースト 3 とした。

【0020】

この後、得られた正極ペースト 1 ~ 3 を厚みが 20  $\mu\text{m}$  の正極集電体（アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔）の両面にドクターブレード法によりそれぞれ塗布して、正極集電体の両面に正極活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み（例えば 160  $\mu\text{m}$ ）になるまで圧延し、所定寸法（幅が 55 mm で、長さが 500 mm）に切断して、正極 a 1, a 2, a 3 を作製した。なお、正極ペースト 1 を用いたものを正極 a 1 とし、正極ペースト 2 を用いたものを正極 a 2 とし、正極ペースト 3 を用いたものを正極 a 3 とした。

【0021】

一方、導電剤被覆活物質 2 と、炭素系導電剤としてのアセチレンブラック 2 質量%（正極活物質の質量に対して）と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）粉末 3 質量%（正極活物質の質量に対して）とを混合し、これらに溶剤としての N - メチルピロリドン（NMP）を添加、混合した後、混練して正極ペースト 4 を調製した。ついで、上述と同様に、得られた正極ペースト 4 を正極集電体の両面に塗布、乾燥、圧延した後、所定寸法に切断して、正極 x 1 を作製した。

【0022】

また、導電剤ペースト中のアセチレンブラックの添加量が正極活物質の質量に対して 3

10

20

30

40

50

．0質量%となるような導電剤ペースト 4を調製し、得られた導電剤ペースト 4に正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）を添加、混合した後、混練して正極ペースト 5を調製した。ついで、上述と同様に、得られた正極ペースト 5を正極集電体の両面に塗布、乾燥、圧延した後、所定寸法に切断して、正極×2を作製した。

#### 【0023】

さらに、正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）と、炭素系導電剤としてのアセチレンブラック 3質量%（正極活物質の質量に対して）と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）粉末 3質量%（正極活物質の質量に対して）とを混合し、これらに溶剤としてのN-メチルピロリドン（NMP）を添加、混合した後、混練して正極ペースト 6を調製した。ついで、上述と同様に、得られた正極ペースト 6を正極集電体の両面に塗布、乾燥、圧延した後、所定寸法に切断して、正極×3を作製した。

#### 【0024】

### 2．正極の物性値の測定

ついで、上述のようにして作製した各正極 a 1～a 3，x 1～x 3の表面抵抗および吸液時間について、以下のようにして測定した。ここで、表面抵抗においては、各正極 a 1～a 3，x 1～x 3の表面に、一对の測定電極を1cmの間隔を隔てて配置した後、この一对の測定電極間に1mAの電流を印加して、その際の抵抗値を測定したものであって、下記の表1に示すような結果が得られた。さらに、吸液時間については、圧延後の各正極 a 1～a 3，x 1～x 3の表面に3マイクロリットル（ $3\mu\text{l}$ ）の電解液を滴下し、滴下された電解液が完全に各正極 a 1～a 3，x 1～x 3内に吸液されるまでの時間を測定したものであって、下記の表1に示すような結果が得られた。

#### 【0025】

【表1】

正極 種類	正極ペーストの作製手順	導電剤添加量(質量%)、添加時期			表 面 抵 抗 ( $\Omega$ )	吸液時間 (分)
		導電剤被覆 工程時	導電剤ペースト作製時	正極ペースト作製時		
a 1	( $\beta 1 + \gamma 1$ ) → 混練	0. 1	2. 9	0	5 0	1 1
a 2	( $\beta 2 + \gamma 2$ ) → 混練	1. 0	2. 0	0	4 0	1 2
a 3	( $\beta 3 + \gamma 3$ ) → 混練	2. 0	1. 0	0	4 0	1 7
x 1	( $\beta 2 + \text{導電剤}$ ) → 混練	1. 0	0	2. 0	8 0	1 1
x 2	( $\alpha + \gamma 4$ ) → 混練	0	3. 0	0	1 0 0	1 2
x 3	( $\alpha + \text{導電剤}$ ) → 混練	0	0	3. 0	1 8 0	1 1

#### 【0026】

上記表1の結果から明らかなように、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質 1，2，3を用いた正極 a 1～a 3の表面抵抗は40～50 であって、その表面抵抗が低いことが分かる。一方、導電剤被覆活物質を用いなかった正極 x 2，x 3の表面抵抗は100 および180 であって、その表面抵抗が高いことが分かる。また、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質 2を用いても、導電剤ペーストを用いなかった正極 x 1の表面抵抗は80 であって、その表面抵抗が高いことが分かる。

#### 【0027】

これらのことから、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質を用いるとともに導電剤ペーストを用いることにより、十分な導電性と吸液性が得られることが分かる。

ただし、導電剤被覆活物質 3 を用いた正極 a 3 のように、表面の一部を被覆する導電剤の被覆量が活物質の質量に対して 2.0 質量% と多くなると吸液性が低下するようになるので、導電剤の被覆量は活物質の質量に対して 1.0 質量% 以下になるように規制するのが望ましいといえることができる。

#### 【0028】

#### 3. 非水電解質二次電池の作製

ついで、天然黒鉛粉末が 9.5 質量% で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVDF) 粉末が 5 質量% となるように混合した後、これを N-メチルピロリドン (NMP) 溶液と混合して負極ペーストを調製した。この後、得られた負極ペーストを厚みが  $18\mu\text{m}$  の負極集電体 (銅箔) の両面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の両面に負極活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み (例えば  $155\mu\text{m}$ ) になるまで圧延し、所定寸法 (例えば幅が  $57\text{mm}$  で、長さが  $550\text{mm}$ ) に切断して、負極を作製した。

10

#### 【0029】

ついで、前述のように作製した各正極 a 1 ~ a 3, x 1 ~ x 3 と、上述のようにして作製した負極とをそれぞれ用い、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて積層した後、これらを渦巻状にそれぞれ巻回して渦巻状電極群とした。これらをそれぞれ円筒状の金属製外装缶に挿入した後、各集電体から延出する集電タブを各端子に溶接し、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル / リットル溶解した非水電解液を注入した。

20

#### 【0030】

この後、外装缶の開口部に正極蓋を取り付けて封口して、設計容量が  $1800\text{mAh}$  の非水電解質二次電池 (高さ  $65\text{mm}$ 、直径  $18\text{mm}$ ) A 1 ~ A 3, X 1 ~ X 3 をそれぞれ作製した。なお、正極 a 1 を用いたものを電池 A 1 とし、正極 a 2 を用いたものを電池 A 2 とし、正極 a 3 を用いたものを電池 A 3 とした。また、正極 x 1 を用いたものを電池 X 1 とし、正極 x 2 を用いたものを電池 X 2 とし、正極 x 3 を用いたものを電池 X 3 とした。

#### 【0031】

ついで、これらの各電池 A 1 ~ A 3, X 1 ~ X 3 を用いて、室温 (約  $25^\circ\text{C}$ ) で、 $1800\text{mA}$  ( $1\text{It}$ :  $\text{It}$  は定格容量 (mA) / 1 h (時間) で表される数値) の充電電流で、電池電圧が  $4.2\text{V}$  になるまで定電流充電した後、電池電圧が  $4.2\text{V}$  の定電圧で終止電流が  $36\text{mA}$  になるまで定電圧充電した。この後、 $1800\text{mA}$  ( $1\text{It}$ ) の放電電流で電池電圧が  $2.75\text{V}$  になるまで放電させ、これを 1 サイクル目の充放電として、放電時間から 1 サイクル目の放電容量を求めた。

30

#### 【0032】

ついで、室温 (約  $25^\circ\text{C}$ ) で、 $1800\text{mA}$  ( $1\text{It}$ ) の充電電流で、電池電圧が  $4.2\text{V}$  になるまで定電流充電した後、電池電圧が  $4.2\text{V}$  の定電圧で終止電流が  $36\text{mA}$  になるまで定電圧充電した。この後、 $5400\text{mA}$  ( $3\text{It}$ ) の放電電流で電池電圧が  $2.75\text{V}$  になるまで放電させ、これを 2 サイクル目の充放電として、放電時間から 2 サイクル目の放電容量を求めた。ついで、求めた 1 サイクル目の放電容量に対する 2 サイクル目の放電容量の割合を放電容量維持率 (放電容量維持率 (%) = (2 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量)  $\times 100$ ) として算出すると、下記の表 2 に示すような結果となった。なお、表 2 においては、放電容量維持率を負荷性能 (%) として示している。

40

#### 【0033】

また、室温 (約  $25^\circ\text{C}$ ) で、 $1800\text{mA}$  ( $1\text{It}$ ) の充電電流で、電池電圧が  $4.2\text{V}$  になるまで定電流充電した後、電池電圧が  $4.2\text{V}$  の定電圧で終止電流が  $36\text{mA}$  になるまで定電圧充電した。この後、 $1800\text{mA}$  ( $1\text{It}$ ) の放電電流で電池電圧が  $3.2\text{V}$  になるまで放電させ、これを 1 サイクル目の充放電として、放電時間から 1 サイクル目の放電容量を求めた。2 サイクル以降の放電は  $5400\text{mA}$  ( $3\text{It}$ ) の放電電流で電池電圧が  $3.2\text{V}$  になるまで放電させた。このような充放電サイクルを 300 サイクル繰り返し

50

返し、300サイクル目の放電容量を求めた。ついで、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の割合を300サイクル容量維持率(300サイクル容量維持率(%))=(300サイクル後の放電容量/1サイクル後の放電容量)×100)として算出すると、下記の表2に示すような結果となった。なお、表1においては、300サイクル容量維持率をサイクル性能(%)として示している。

【0034】

【表2】

電池 種類	導電剤添加量(質量%)、添加時期			表 面 抵 抗 (Ω)	吸 液 時 間 (分)	負 荷 性 能 (%)	サ イ ク ル 性 能 (%)
	導電剤被覆 工程時	導電剤ペー スト作製時	正極ペー スト作製時				
A1	0.1	2.9	0	50	11	92	95
A2	1.0	2.0	0	40	12	92	96
A3	2.0	1.0	0	40	17	87	95
X1	1.0	0	2.0	80	11	92	91
X2	0	3.0	0	100	12	92	92
X3	0	0	3.0	180	11	93	89

10

20

30

40

50

【0035】

上記表2の結果から以下のことが明らかになった。即ち、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質1, 2, 3を用いた正極a1~a3を備えた電池A1~A3においては、正極a1~a3の表面抵抗が40~50と低く、かつサイクル性能が95~96%と向上していることが分かる。一方、導電剤被覆活物質を用いなかった正極x2, x3を備えた電池X2, X3においては、正極x2, x3の表面抵抗が100および180と高く、かつサイクル性能が89~92%と低下していることが分かる。また、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質2を用いても、導電剤ペーストを用いなかった正極x1を備えた電池X1においては、正極x1の表面抵抗は80と高く、かつサイクル性能が91%と低下していることが分かる。

【0036】

これらのことから、表面の一部が導電剤で被覆された導電剤被覆活物質を用いるとともに導電剤ペーストを用いることにより、十分な導電性と吸液性が得られ、優れた負荷性能とサイクル性能とが得られることが分かる。ただし、導電剤被覆活物質3を用いた正極a3を備えた電池A3のように、表面の一部を被覆する導電剤の被覆量が活物質の質量に対して2.0質量%と多くなると吸液性が低下し、活物質への迅速な電解液の供給が妨げられるようになり、負荷性能が低下するので、導電剤の被覆量は活物質の質量に対して1.0質量%以下になるように規制するのが望ましいといえることができる。

【0037】

#### 4. 導電剤ペースト中の導電剤の平均粒径についての検討

ついで、導電剤ペースト中の導電剤の平均粒径について検討した。そこで、導電剤ペースト中の炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの添加量を2.0質量%(正極活物質の質量に対して)とし、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末の添加量が3質量%(正極活物質の質量に対して)となるように添加、混合した。ついで、これらに溶剤としてのN-メチルピロリドン(NMP)を添加、混合して混合溶液とした後、この混合溶液中の炭素系導電剤の平均粒径が5μmあるいは7μmになるまで分散させ、混



練して、導電剤ペースト 5, 6 を作製した。なお、炭素系導電剤の平均粒径は上述と同様に、導電剤ペースト 5, 6 にレーザ光線を照射して、レーザ回折、散乱法により評価し、体積メディアン径を用いた値である。

#### 【0038】

ここで、炭素系導電剤の平均粒径が  $5\ \mu\text{m}$  のものを導電剤ペースト 5 とし、炭素系導電剤の平均粒径が  $7\ \mu\text{m}$  のものを導電剤ペースト 6 とした。ついで、得られた導電剤ペースト 5, 6 に、上述のように作製した導電剤被覆活物質 2 を添加、混合した後、混練して正極ペースト 7, 8 を調製した。この場合、導電剤ペースト 5 を用いたものを正極ペースト 7 とし、導電剤ペースト 6 を用いたものを正極ペースト 8 とした。

10

#### 【0039】

この後、得られた正極ペースト 7, 8 を厚みが  $20\ \mu\text{m}$  の正極集電体（アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔）の両面にドクターブレード法によりそれぞれ塗布して、正極集電体の両面に正極活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み（例えば  $160\ \mu\text{m}$ ）になるまで圧延し、所定寸法（幅が  $55\ \text{mm}$  で、長さが  $500\ \text{mm}$ ）に切断して、正極 b 1, b 2 をそれぞれ作製した。なお、正極ペースト 7 を用いたものを正極 b 1 とし、正極ペースト 8 を用いたものを正極 b 2 とした。

#### 【0040】

ついで、上述のようにして作製した各正極 b 1, b 2 の表面抵抗および吸液時間を上述と同様に測定すると、下記の表 3 に示すような結果が得られた。また、これらの正極 b 1, b 2 を用いて、上述と同様に設計容量が  $1800\ \text{mAh}$  の非水電解質二次電池（高さ  $65\ \text{mm}$ 、直径  $18\ \text{mm}$ ）B 1, B 2 をそれぞれ作製した。なお、正極 b 1 を用いたものを電池 B 1 とし、正極 b 2 を用いたものを電池 B 2 とした。

20

#### 【0041】

ついで、これらの電池 B 1, B 2 を用いて、上述と同様に 1 サイクル目の放電容量と 2 サイクル目の放電容量を求めた後、1 サイクル目の放電容量に対する 2 サイクル目の放電容量の割合を放電容量維持率（負荷性能）として算出すると、下記の表 3 に示すような結果となった。また、300 サイクル目の放電容量求めた後、1 サイクル目の放電容量に対する 300 サイクル目の放電容量の割合を 300 サイクル容量維持率（サイクル性能）として算出すると、下記の表 3 に示すような結果となった。なお、下記の表 3 には上述した電池 A 2 の結果も併せて示している。

30

#### 【0042】

#### 【表 3】

電池 種類	導電剤添加量(質量%)		導電剤ペースト中の導電剤の平均粒径( $\mu\text{m}$ )	表面抵抗 ( $\Omega$ )	吸液時間 (分)	負荷性能 (%)	サイクル性能 (%)
	導電剤被覆 工程時	導電剤ペースト作製時					
A 2	1. 0	2. 0	3. 0	4 0	1 2	9 2	9 6
B 1	1. 0	2. 0	5. 0	4 0	1 2	9 2	9 6
B 2	1. 0	2. 0	7. 0	1 2 0	1 2	9 3	9 0

40

#### 【0043】

上記表 3 の結果から明らかになように、炭素系導電剤の平均粒径を  $3.0\ \mu\text{m}$  に形成した導電剤ペースト 2 を用いた正極 a 2 の表面抵抗は 40 と小さく、この正極 a 2 を用いた電池 A 2 は、導電性が向上することに起因してサイクル性能が 96 % に上昇していることが分かる。また、炭素系導電剤の平均粒径を  $5.0\ \mu\text{m}$  に形成した導電剤ペースト 5 を用いた正極 b 1 の表面抵抗も 40 と小さく、この正極 a 2 を用いた電池 A 2 も、導

50

電性が向上することに起因してサイクル性能が 96% に上昇していることが分かる。

【0044】

これらに対して、炭素系導電剤の平均粒径を 7  $\mu\text{m}$  に形成した導電剤ペースト 6 を用いた正極 b 2 の表面抵抗は 120 と大きく、この正極 b 2 を用いた電池 B は、導電性が低下することに起因してサイクル性能が 90% に低下していることが分かる。

このことは、炭素系導電剤の平均粒径を適切なサイズ、好ましくは 5  $\mu\text{m}$  以下になるようにして均一に分散させた導電剤ペーストを用いて正極ペーストを形成し、この正極ペーストを用いて正極を形成することにより、正極の導電性が向上することを示している。

【0045】

5. 導電剤の添加量についての検討

ついで、導電剤の添加量について検討した。そこで、導電剤ペースト中の炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの添加量を 0.5 質量%、1.0 質量%、3.0 質量%、4.0 質量%（いずれも正極活物質の質量に対して）とし、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）粉末の添加量が 3 質量%（正極活物質の質量に対して）となるように添加、混合した。ついで、これらに溶剤としての N-メチルピロリドン（NMP）を添加、混合して混合溶液とした後、この混合溶液中の炭素系導電剤の平均粒径が 3  $\mu\text{m}$  になるまで分散させ、混練して、導電剤ペースト 7 ~ 10 を作製した。なお、炭素系導電剤の平均粒径は上述と同様に、導電剤ペースト 7 ~ 10 にレーザ光線を照射して、レーザ回折、散乱法により評価し、体積メディアン径を用いた値である。

【0046】

なお、炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの添加量が 0.5 質量%のものを導電剤ペースト 7 とした。同様に、アセチレンブラックの添加量が 1.0 質量%のものを導電剤ペースト 8 とし、アセチレンブラックの添加量が 3.0 質量%のものを導電剤ペースト 9 とし、アセチレンブラックの添加量が 4.0 質量%のものを導電剤ペースト 10 とした。ついで、得られた導電剤ペースト 7 ~ 10 に、それぞれ上述のように作製した導電剤被覆活物質 1（被覆量が 0.1 質量%のもの）あるいは導電剤被覆活物質 2（被覆量が 1.0 質量%のもの）を添加、混合した後、混練して正極ペースト 1 ~ 4、1 ~ 4 をそれぞれ調製した。

【0047】

この場合、導電剤被覆活物質 1 を用いるとともに、導電剤ペースト 7 を用いたものを正極ペースト 1 とし、導電剤ペースト 8 を用いたものを正極ペースト 2 とし、導電剤ペースト 9 を用いたものを正極ペースト 3 とし、導電剤ペースト 10 を用いたものを正極ペースト 4 とした。また、導電剤被覆活物質 2 を用いるとともに、導電剤ペースト 7 を用いたものを正極ペースト 1 とし、導電剤ペースト 8 を用いたものを正極ペースト 2 とし、導電剤ペースト 9 を用いたものを正極ペースト 3 とし、導電剤ペースト 10 を用いたものを正極ペースト 4 とした。

【0048】

この後、得られた正極ペースト 1 ~ 4、1 ~ 4 をそれぞれ厚みが 20  $\mu\text{m}$  の正極集電体（アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔）の両面にドクターブレード法によりそれぞれ塗布して、正極集電体の両面に正極活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み（例えば 160  $\mu\text{m}$ ）になるまで圧延し、所定寸法（幅が 55 mm で、長さが 500 mm）に切断して、正極 c 1 ~ c 4 および正極 d 1 ~ d 4 をそれぞれ作製した。

【0049】

なお、正極ペースト 1 を用いたものを正極 c 1 とし、正極ペースト 2 を用いたものを正極 c 2 とし、正極ペースト 3 を用いたものを正極 c 3 とし、正極ペースト 4 を用いたものを正極 c 4 とした。また、正極ペースト 1 を用いたものを正極 d 1 とし、正極ペースト 2 を用いたものを正極 d 2 とし、正極ペースト 3 を用いたものを正極 d 3 とし、正極ペースト 4 を用いたものを正極 d 4 とした。

【0050】

ついで、上述のようにして作製した各正極 c 1 ~ c 4 および正極 d 1 ~ d 4 の表面抵抗および吸液時間を上述と同様に測定すると、下記の表 4 に示すような結果が得られた。また、これらの正極 c 1 ~ c 4 および正極 d 1 ~ d 4 を用いて、上述と同様に設計容量が 1 8 0 0 m A h の非水電解質二次電池（高さ 6 5 m m、直径 1 8 m m）C 1 ~ C 4 および D 1 ~ D 4 をそれぞれ作製した。なお、正極 c 1 を用いたものを電池 C 1 とし、正極 c 2 を用いたものを電池 C 2 とし、正極 c 3 を用いたものを電池 C 3 とし、正極 c 4 を用いたものを電池 C 4 とした。また、正極 d 1 を用いたものを電池 D 1 とし、正極 d 2 を用いたものを電池 D 2 とし、正極 d 3 を用いたものを電池 D 3 とし、正極 d 4 を用いたものを電池 D 4 とした。

#### 【 0 0 5 1 】

ついで、これらの電池 C 1 ~ C 4 および D 1 ~ D 4 をそれぞれ用いて、上述と同様に 1 サイクル目の放電容量と 2 サイクル目の放電容量を求めた後、1 サイクル目の放電容量に対する 2 サイクル目の放電容量の割合を放電容量維持率（負荷性能）として算出すると、下記の表 4 に示すような結果となった。また、3 0 0 サイクル目の放電容量求めた後、1 サイクル目の放電容量に対する 3 0 0 サイクル目の放電容量の割合を 3 0 0 サイクル容量維持率（サイクル性能）として算出すると、下記の表 4 に示すような結果となった。なお、下記の表 4 には上述した電池 A 2 の結果も併せて示している。

#### 【 0 0 5 2 】

【表 4】

電池 種類	導電剤添加量(質量%)		表 面 抵 抗 ( $\Omega$ )	吸液 時間 (分)	負荷 性能 (%)	サイ クル 性能 (%)
	導電剤被覆 工程時	導電剤ペー スト作製時				
C 1	0 . 1	0 . 5	1 0 0	1 2	9 2	9 0
C 2	0 . 1	1 . 0	5 0	1 2	9 2	9 6
C 3	0 . 1	3 . 0	4 0	1 1	9 2	9 5
C 4	0 . 1	4 . 0	5 0	1 6	8 8	9 5
D 1	1 . 0	0 . 5	1 0 0	1 1	9 2	9 0
D 2	1 . 0	1 . 0	5 0	1 1	9 3	9 5
A 2	1 . 0	2 . 0	4 0	1 2	9 2	9 6
D 3	1 . 0	3 . 0	4 0	1 2	9 2	9 6
D 4	1 . 0	4 . 0	4 0	1 6	8 8	9 5

#### 【 0 0 5 3 】

上記表 4 の結果から明らかなように、被覆量が 0 . 1 質量%の導電剤被覆活物質 1 を用いても、あるいは被覆量が 1 . 0 質量%の導電剤被覆活物質 2 を用いても、導電剤ペースト 7 を用いた正極 c 1 , d 1 を備えた電池 C 1 , D 1 においては、正極 c 1 , d 1 の表面抵抗が 1 0 0 と大きく、かつサイクル性能が 9 0 %と低下していることが分かる。これは、導電剤ペースト 7 はアセチレンブラックの添加量が 0 . 5 質量%と少ないために、正極の表面抵抗が増大することに起因して正極 c 1 , d 1 の導電性が低下し、サイクル性能が低下したと考えられる。

## 【 0 0 5 4 】

また、導電剤被覆活物質 1 を用いてもあるいは導電剤被覆活物質 2 を用いても、導電剤ペースト 10 を用いた正極 c 4 , d 4 を備えた電池 C 4 , D 4 においては、正極 c 4 , d 4 の電解液の吸液時間がいずれも 16 分に増大するとともに、負荷性能がいずれも 88 % に低下していることが分かる。これは、導電剤ペースト 10 はアセチレンブラックの添加量が 4 . 0 質量 % と過剰に多いために、相対的に活物質の充填量が低下して負荷性能が低下し、かつ活物質への迅速な電解液の供給が妨げられたと考えられる。

## 【 0 0 5 5 】

これらに対して、導電剤ペースト 8 , 9 を用いた正極 c 2 , c 3 および d 2 , d 3 を備えた電池 C 2 , C 3 および D 2 , D 3、導電剤ペースト 2 を用いた正極 a 2 を備えた電池 A 2 においては、各正極の表面抵抗が 40 ~ 50 と小さく、電解液の吸液時間も 11 ~ 12 分と短く、負荷性能も 92 ~ 93 % と大きく、かつサイクル性能も 95 ~ 96 % と向上していることが分かる。以上のことから、導電剤ペースト中の炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの添加量は、活物質 (  $\text{LiCoO}_2$  ) の質量に対して、1 . 0 質量 % 以上で、3 . 0 質量 % 以下に規制するのが望ましいといえることができる。

## 【 0 0 5 6 】

上述した表 1 ~ 表 4 の結果を総合すると、以下のようなことが推測できる。即ち、正極活物質粒子の表面の一部を被覆する炭素系導電剤が主に導電性の確保 ( 極板抵抗の低減 ) を担当し、導電剤ペースト中の炭素系導電剤 ( 固定されていない導電剤 ) が吸液性、保液性、導電性を高めることを担当する。この結果、これらの導電剤被覆活物質と導電剤ペーストの相乗効果により、負荷性能およびサイクル性能に優れた非水電解質電池を得ることが可能となる。

## 【 0 0 5 7 】

この場合、活物質の表面の一部を被覆する炭素系導電剤としてのアセチレンブラックの被覆量が多くなると吸液性が低下するようになるので、導電剤の被覆量は活物質の質量に対して 1 . 0 質量 % 以下になるように規制するのが望ましい。また、炭素系導電剤の平均粒径を 5  $\mu\text{m}$  以下になるようにして均一に分散させた導電剤ペーストを用いると、正極の導電性が向上するので、導電剤ペースト中の炭素系導電剤の平均粒径は 5  $\mu\text{m}$  以下にするのが望ましい。さらに、表面抵抗が小さく、電解液の吸液性および保液性に優れ、かつ負荷性能およびサイクル性能も向上させるためには、導電剤ペースト中の炭素系導電剤の添加量は、活物質の質量に対して、1 . 0 質量 % 以上で 3 . 0 質量 % 以下にするのが望ましい。

## 【 0 0 5 8 】

なお、上述した実施の形態においては炭素系導電剤としてアセチレンブラックを用いる例について説明したが、アセチレンブラック以外の炭素系導電剤としては、ケッチェンブラック、ファーネストブラックのいずれかあるいはこれらの混合物から選択して用いるようにするのが望ましい。

## 【 0 0 5 9 】

また、上述した実施の形態においては正極活物質としてコバルト酸リチウム (  $\text{LiCoO}_2$  ) を用いる例について説明したが、コバルト酸リチウム (  $\text{LiCoO}_2$  ) 以外の正極活物質としては、スピネル型マンガン酸リチウム (  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  )、ニッケル酸リチウム (  $\text{LiNiO}_2$  ) 等、種々のリチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。その中でも、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( 但し、M は Mg , V , Cr , Fe , Mn , Ni , Al , Ti , Zr から選択される少なくとも一種で、 $0 < x < 1$  ) で表されるリチウム含有コバルト複合酸化物、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_x\text{O}_4$  ( 但し、M は B , Mg , Si , V , Cr , Fe , Al , Zn から選択される少なくとも一種で、 $0.54 < ((1+x) + z) / (2-y) < 0.62$  で、 $-0.15 < x < 0.15$  ,  $0 < y < 0.5$  ,  $0 < z < 0.1$  ) で表されるリチウム含有マンガン複合酸化物、 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  ( 但し、M は Li , B , Mg , Co , Mn , Ti , Zr , Cr , Fe , Al , Zn から選択される少なくとも一種で、 $0.3 < x < 0.9$  ) で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物のいずれかあるいはこれらの混合

物から選択して用いるようにするのが望ましい。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14  
CJ03 CJ08 CJ22 CJ28 DJ08 DJ16 EJ04 HJ01 HJ05 HJ12  
5H050 AA07 AA08 AA12 BA17 CA08 CB08 DA02 DA10 EA08 FA05  
FA17 FA18 GA03 GA22 GA27 HA01 HA05 HA12