

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5835941号  
(P5835941)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2011-110515 (P2011-110515)	(73) 特許権者	509186579 日立オートモティブシステムズ株式会社 茨城県ひたちなか市高場2 5 2 〇番地
(22) 出願日	平成23年5月17日(2011.5.17)	(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
(65) 公開番号	特開2012-243463 (P2012-243463A)	(72) 発明者	井上 智哉 茨城県ひたちなか市稲田1 4 1 〇番地 日 立ビークルエナジー株式会社内
(43) 公開日	平成24年12月10日(2012.12.10)	(72) 発明者	上田 篤司 茨城県ひたちなか市稲田1 4 1 〇番地 日 立ビークルエナジー株式会社内
審査請求日	平成26年5月15日(2014.5.15)	審査官	山下 裕久
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵放出可能な正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極とが、セパレータを介して形成される非水電解質二次電池であって、

前記正極は、正極活物質と導電助剤を含む正極合剤と、該正極合剤が塗工される正極集電体を有し、

前記正極活物質は、Li、Ni、Mn及びCoを含有する複合酸化物である第1の正極活物質と第2の正極活物質を有し、第1の正極活物質のNi含有量が第2の正極活物質のNi含有量よりも多く、かつ、第1の正極活物質の平均粒子径が第2の正極活物質の平均粒子径よりも大きく、

前記導電助剤は、平均粒子径が互いに異なる第1の導電助剤と第2の導電助剤を有し、前記正極合剤の電極密度が2.82 g/cm<sup>3</sup>以上2.88g/cm<sup>3</sup>以下であり、

前記正極活物質は、  
前記第1の正極活物質が化学式 $Li_{1-x-y}Ni_xMn_{(1-x-y)}Co_yO_2$  (1.05 1.15、0.5 x 0.6、0.2 y 0.3)で表される複合酸化物であって、平均粒子径が8 μm以上15 μm以下であり、

前記第2の正極活物質が化学式 $Li_{(1-s-t)}Ni_sMn_tCo_1O_2$  (但し、1.05 1.10、0.2 s 0.4、s+t=1.0)で表される複合酸化物であって、平均粒子径が2 μm以上5 μm以下であり、

前記第1の正極活物質と前記第2の正極活物質の重量比が6：4から8：2の範囲であ

り、

前記導電助剤は、

前記第1の導電助剤が平均粒子径4  $\mu\text{m}$ 以上6  $\mu\text{m}$ 以下の黒鉛であり、

前記第2の導電助剤が平均粒子径0.5  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラックであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記正極活物質は、

前記第1の正極活物質の比表面積が、0.4  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上0.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、

前記第2の正極活物質の比表面積が、0.8  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上1.2  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項3】

前記カーボンブラックは、ケッチェンブラックを含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記導電助剤の前記正極活物質に対する体積率が20%以上40%以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関し、例えばハイブリッド車(HEV)やプラグインハイブリッド車(PHEV)に用いられる車載用の非水電解質二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、二酸化炭素等の温室効果ガスによる地球温暖化や、化石燃料の枯渇問題が深刻化してきている。このような状況の中で電気自動車(EV)や2種類の駆動源(ガソリンエンジンとモーター)を組み合わせたハイブリッド車(HEV)が注目されている。また、最近では家庭用のコンセントから充電可能なプラグインハイブリッド車(PHEV)の実用化が期待されている。PHEVではEV走行距離が長いので電池は広範囲の充電状態(SOC)で使用するために、電池の残量が少ないときにも多いときにも高出力が求められる。一方で、1回の充電で走行距離を長くするためには電池のエネルギー密度が高いことが重要となる。このような背景から各自動車メーカーでは、エネルギー密度が高く、高出力な特性を示す非水電解質二次電池の開発が進められている。

30

【0003】

非水電解質二次電池の高容量化を達成するため、正極を高容量化する方法として、正極活物質含率の向上、正極合剤層の厚膜化、あるいは電極密度を増大させて、正極活物質の充填量を増やす方法が挙げられる。

【0004】

例えば、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の正極に、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物からなる粒径が異なる2種類の正極活物質を混合した正極材料を用いて、正極活物質の充填率を上昇させ、電極密度の増大により、電池を高容量化する技術が知られている(特許文献1)。

40

【0005】

また、導電助剤として黒鉛とカーボンブラックを用いて、電池内部抵抗である直流抵抗を低減し、大電流での出力特性の向上を図る技術が知られている(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-86693号公報

【特許文献2】特開2007-317583号公報

【発明の概要】

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかしながら、電極密度と出力に相関する直流抵抗(DCR)とは相反する傾向にあり、電池の高容量化を図るべく電極密度を増大させると、電子伝導性を十分に確保できず、直流抵抗が増加して、出力向上の妨げになる。そして、正極合剤に導電助剤を添加して直流抵抗を低減しようとする、電極密度が減少して、容量が低下するという問題があった。

**【0008】**

本発明は、上記の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、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物および導電助剤の組成と粉体物性を制御することで、電極密度の増大に伴う直流抵抗の上昇を抑え、容量が大きく、出力特性の優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

10

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池は、正極合剤の正極活物質が、Li、Ni、Mn及びCoを含有する複合酸化物である第1の正極活物質と第2の正極活物質を有し、第1の正極活物質のNi含有量が第2の正極活物質のNi含有量よりも多く、かつ、第1の正極活物質の平均粒子径が第2の正極活物質の平均粒子径よりも大きく、正極合剤の導電助剤が、平均粒子径の互いに異なる第1の導電助剤と第2の導電助剤を有することを特徴としている。

20

**【発明の効果】****【0010】**

本発明によれば、容量を低下させることなく、出力を向上させることができ、高容量で高出力の非水電解質二次電池を得ることができる。なお、上記した以外の課題、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】****【0011】**

【図1】本実施の形態に係る非水電解質二次電池の扁平捲回群の斜視図。

【図2】図1に示す扁平捲回群を有する非水電解質二次電池の分解斜視図。

【図3】図2に示す非水電解質二次電池の全体斜視図。

【図4】正極活物質及び導電助剤を混合する工程を説明する図。

30

【図5】正極活物質及び導電助剤を混合して正極混合物を製造する概念図。

【図6】正極合剤を作製してから電極形成に至るまでのプロセスを示す図。

【図7】正極活物質と導電助剤の体積率とDCRの変化との関係について実験結果を示すグラフ。

【図8】電極密度とDCRの変化との関係について実験結果を示すグラフ。

**【発明を実施するための形態】****【0012】**

従来、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物は、エネルギー密度と熱的安定性と出力特性を構成するニッケル、マンガン、コバルトの構成比率で容量と熱的安定性と出力特性を制御できることから、車載電池用正極活物質として注目されている。

40

**【0013】**

重量あたりの容量が大きいNiを多く含有したリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物(以下、Niリッチ正極活物質)は、活物質の残アルカリ成分が多いために、比表面積が大きいと、水分と反応しやすく、作製した正極合剤塗料がゲル化するなど、安定性が悪く、量産性に課題がある。

**【0014】**

さらに、導電性を向上させるために、正極合剤中の炭素含率を上げると、DCRの上昇は抑制できるが、電極密度が低下して容量が減少する。一方で、容量を大きくするために電極密度を上げると、DCRが上昇し、出力が低下するという相反する特性があった。

**【0015】**

50

このような状況の中、活物質の粒径を大きくして比表面積を低下させることで残アルカリ成分を減らしたり、小粒径の導電助剤を添加することで電子伝導性を高める試みがなされている。

【 0 0 1 6 】

しかしながら、前者の方法では、逆に反応面積が減少することで、反応に関与するリチウムイオン数が少なくなる、言い換えると電流が流れにくくなり見た目の抵抗値が上がって電池の出力特性が低下するという課題がある。

【 0 0 1 7 】

また、後者の方法では、電極の空隙率が低下することで、イオンパスの減少をもたらし、アニオンとカチオンの物質拡散抵抗が上昇するといった懸念が残る。本実施の形態における非水電解質二次電池は、電極密度に相関する容量と直流抵抗値の逆数に比例する出力を両立させた高エネルギーの車載用途に最適なものである。

10

【 0 0 1 8 】

本実施の形態における非水電解質二次電池は、Al箔（アルミ箔）からなる正極集電体上に活物質として高容量なNiリッチ正極活物質と高出力なニッケル・マンガン・コバルト三成分系正極活物質と導電助剤とを含有する正極合剤が塗工されて形成された正極と、Cu箔（銅箔）からなる負極集電体上に負極活物質を含有する負極合剤が塗工されて形成された負極と、電解液とを備えたものである。

【 0 0 1 9 】

次に、本実施の形態に係わる非水電解質二次電池の全体構成について説明する。なお、本実施の形態では、非水電解質二次電池の例として、角形リチウムイオン二次電池の場合を例に説明するが、角形あるいはリチウムイオン二次電池に限定されるものではなく、他の構成を有していてもよい。

20

【 0 0 2 0 】

図1は、扁平捲回群4の構造を説明する斜視図、図2は、図1に示す扁平捲回群を有する非水電解質二次電池の分解斜視図、図3は、図2に示す非水電解質二次電池の全体斜視図である。

【 0 0 2 1 】

扁平捲回群4は、図1に示すように、正極1と負極2とを、これら両極が直接接触しないようにポリエチレン製微多孔性のセパレータ3と共に捲回して作製した発電要素である。正極1は、アルミ箔からなる帯状の正極集電体の両面に正極合剤が塗工されて形成された正極合剤層を有しており、捲回軸方向一方側の端縁部には、正極合剤が一定幅に亘って未塗工となっている正極未塗工部1aが形成されている。負極2は、銅箔からなる帯状の正極集電体の両面に負極合剤が塗工されて形成された負極合剤層を有しており、捲回軸方向他方側の端縁部には、負極合剤が一定幅に亘って未塗工となっている負極未塗工部2aが形成されている。

30

【 0 0 2 2 】

捲回時は、正極1、負極2、セパレータ3とも電極長さおよびセパレータ長さ方向に張力をかけて伸展しつつ、電極端面およびセパレータ端面が一定位置になるように搬送路を制御しながら作製する。扁平捲回群4の中心には、ポリプロピレン製微多孔性のセパレータ3を複数回巻き、最内周の軸芯とした。

40

【 0 0 2 3 】

非水電解質二次電池D1は、図2に示すように、深絞りにより形成された長方形の開口部を有する金属製の電池容器13と、電池容器13の開口部を封止する電池蓋9を有している。

【 0 0 2 4 】

電池蓋9には、ガス排出弁10と注液口11と正極外部端子7と負極外部端子8が配置されており、正極外部端子7と正極集電板5が電氣的に導通し、負極外部端子8と負極集電板6も電氣的に導通するように接続されて、電池蓋組み立て品が作製されている。

【 0 0 2 5 】

50

扁平捲回群 4 は、正極未塗工部 1 a 及び負極未塗工部 2 a がそれぞれ平面部分で束ねた状態で集電板（図示せず）とともに溶接され、この正極未塗工部 1 a および負極未塗工部 2 a の溶接部に正極集電板 5 と負極集電板 6 が溶接されて、電池蓋組立て品に吊り下げられた状態で取り付けられている。扁平捲回群 4 は、絶縁袋 1 2 に入れられた状態で電池容器 1 3 内に挿入される。その後、電池蓋 9 と電池容器 1 3 が溶接されて封止され、扁平捲回群 4 全体を浸潤可能な所定量の非水電解液が注液口 1 1 から電池容器 1 3 内に注入され、注液口 1 1 が密閉されて非水電解質二次電池 D 1 が完成される（図 3 参照）。

#### 【 0 0 2 6 】

負極 2 は、負極活物質、負極バインダ、及び増粘剤から構成される。本実施の形態では、負極活物質として、ハードカーボン、ソフトカーボン、黒鉛炭素を用いることが好ましく、その中でも、黒鉛炭素を用いることにより、大容量が要求される電気自動車用、ハイブリッド車用、プラグインハイブリッド車用の非水電解質二次電池が作製できる。

#### 【 0 0 2 7 】

非水電解質としては、例えば、下記の非水系溶媒中に、リチウム塩を溶解させることで調整した非水電解液を使用することが好ましい。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)等の非プロトン性有機溶媒を1種単独で、あるいは2種以上を混合した混合溶媒として用いることができる。非水電解質に係わるリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  が挙げられる。これらの電解質塩は1種単独、あるいは2種以上混合して用いることも可能である。

#### 【 0 0 2 8 】

正極合剤は、正極活物質と導電助剤とを混合させた正極混合物を有する。正極活物質は、Li、Ni、Mn及びCoを含有する複合酸化物である第 1 の正極活物質と第 2 の正極活物質を有している。第 1 の正極活物質と第 2 の正極活物質は、第 1 の正極活物質のNi含有量が第 2 の正極活物質のNi含有量よりも多く、かつ、第 1 の正極活物質の平均粒子径が第 2 の正極活物質の平均粒子径よりも大きい。そして、導電助剤は、平均粒子径が互いに異なる第 1 の導電助剤と第 2 の導電助剤を有している。

#### 【 0 0 2 9 】

平均粒子径（D50）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SEM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、平均粒子径は30個から求めた平均値とした。なお、第 1 の正極活物質と第 2 の正極活物質の粒子形態、及び、第 1 の導電助剤と第 2 の導電助剤の粒子形態は、二次粒子であり、平均粒子径は二次粒子の平均粒子径である。

#### 【 0 0 3 0 】

第 1 の正極活物質は、化学式 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ （但し、 $x$ は1.05以上、1.15以下であり、 $x$ は0.5以上、0.6以下であり、 $y$ は0.2以上、0.3以下である。）で表される複合酸化物であって、平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。第 2 の正極活物質は、化学式 $\text{Li}_{1-s-t}\text{Ni}_s\text{Mn}_t\text{Co}_{(1-s-t)}\text{O}_2$ （但し、 $s$ は1.0以上、1.10以下であり、 $s$ は0.3以上、0.5以下で、 $t$ は0.2以上、0.4以下である。）で表される複合酸化物であって、平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。そして、第 1 の導電助剤には黒鉛が用いられ、第 2 の導電助剤にはカーボンブラックが用いられている。

#### 【 0 0 3 1 】

図 4 は、正極活物質及び導電助剤を混合する工程を説明する図、図 5 は、正極活物質及び導電助剤を混合して正極混合物を製造する概念図、図 6 は、正極合剤を作製してから電極形成に至るまでのプロセスを示す図である。

#### 【 0 0 3 2 】

正極混合物は、図 4 に示すように、上記した第 1 の正極活物質と第 2 の正極活物質を各々秤量するとともに、第 1 の導電助剤と第 2 の導電助剤を各々秤量し、これらを混ぜる乾

10

20

30

40

50

式混合を経て作製される。

【0033】

第1の正極活物質31は、Ni含有量が多い材料(Niリッチ正極活物質)であるので、水との反応性が高い。したがって、水との反応性を低下させるために、比表面積を小さくすることが必要であり、 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることが望ましい。そして、正極活物質の充填率を上げて高容量化するために、第1の正極活物質31の平均粒子径は、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが望ましい。

【0034】

一方、第2の正極活物質32は、Ni含有量が少ない材料であることから、水との反応性が低く、比表面積を大きくすることができる。したがって、出力特性を向上させるために、比表面積は、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが望ましい。

10

【0035】

また、正極活物質の充填率を上げて電極密度を増大させるために、平均粒子径は、第1の正極活物質の1/2以下となるように、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが望ましい。

【0036】

そして、第1の正極活物質31と第2の正極活物質32を、6:4(第1の正極活物質:第2の正極活物質)から8:2(第1の正極活物質:第2の正極活物質)の重量比で混ぜたものを正極混合物35とする。

【0037】

さらに、第2の正極活物質32の粒子径が第1の正極活物質31の粒子径の1/2以下である場合、活物質の充填率を上げて高容量化するためには、第2の正極活物質の重量/(第1の正極活物質の重量+第2の正極活物質の重量)で表される重量比率を、20%以上50%以下とすることが望ましく、その中でも20%以上40%以下がより好ましい。

20

【0038】

正極に用いられる導電助剤は、正極合剤中におけるリチウムイオンの吸蔵放出反応で生じた電子の正極活物質への伝達を補助できる物質であればよく、種々のものを用いることができる。

【0039】

本実施の形態では、平均粒子径が互いに異なる第1の導電助剤と第2の導電助剤との混合物として、黒鉛33と、少なくともケッチェンブラック(KB)を含んだカーボンブラック34との混合物が用いられている。

30

【0040】

黒鉛33は、導電性を上げるためにも、平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが望ましい。そして、カーボンブラック34は、充填率を上げ、さらに比表面積を大きくするために、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが望ましい。

【0041】

ここで、カーボンブラックとして、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック、(KB)、及びファーネスブラックを用いることができるが、本実施の形態では、正極活物質として、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の高比表面積を有する活物質を用いていることから、より比表面積の高い小粒子径の導電助剤が必要となる。また、正極活物質の表面の導電性を向上させるために、正極の比表面積に応じた粒子数が必要となる。

40

【0042】

このような観点から、導電助剤としてカーボンブラックの種類について鋭意検討した結果、本発明者は、粒子内部に空隙を有すケッチェンブラック(KB)を用いると、同じ重量含率でも導電助剤の粒子数が増え、DCRが効果的に低減することを見出した。また、より粒子径が小さいファーネスブラックも同様の効果が期待できる。また、カーボンブラック中のケッチェンブラックの体積含有率は10%~50%が望ましい。

【0043】

上記の導電助剤と正極の比表面積との関係として、体積率とDCRとの相関が得られることを見出した。その体積率が20%以上40%以下の時に、DCRの上昇が5%以下に抑えることが

50

できる。

【0044】

正極合剤には、正極活物質と導電助剤の他に、バインダ（結着剤）が含まれている。バインダは、正極活物質と導電助剤、及び正極合剤と集電体を結着させることが可能であり、非水電解液との接触により劣化しないことが望ましい。正極用のバインダの例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)やフッ素ゴムなどが挙げられる。分散溶液としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)や水が挙げられる。

【0045】

正極活物質31、32と導電助剤33、34は、乾式混合を経て正極混合物35とされた後、バインダ及びNMPを加えて目的とする粘度まで下げることでスラリーが作製される（S101）。スラリーは、コンマコート(Hirano Tecseed製)を用いて左右ギャップを調整し、所定の塗工量になるようにアルミ箔上に塗工される（S102）。

【0046】

さらに、塗膜は、90～120の4段階の乾燥ゾーンを通過することで溶剤を除去し、乾燥され（S103）、ロール状に巻き取られる。乾燥した電極は、熱ロールプレス機を用いて、左右のギャップを調整し、温度120で狙いの厚みになるようにプレスされて（S104）、正極が形成される（S105）。

【0047】

上記した非水電解質二次電池によれば、正極合剤の正極活物質が、Li、Ni、Mn及びCoを含有する複合酸化物である第1の正極活物質と第2の正極活物質を有し、第1の正極活物質のNi含有量が第2の正極活物質のNi含有量よりも多く、かつ、第1の正極活物質の平均粒子径が第2の正極活物質の平均粒子径よりも大きく、正極合剤の導電助剤が、平均粒子径の互いに異なる第1の導電助剤と第2の導電助剤を有するので、容量を低下させることなく、出力を向上させることができ、高容量で高出力の非水電解質二次電池を得ることができる。従って、大容量が要求される電気自動車用、ハイブリッド車用、プラグインハイブリッド車用の非水電解質二次電池が作製できる。

【実施例】

【0048】

以下に、本発明に関する実施例及び比較例を説明する。なお、本発明は、以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【0049】

実施例1では、化学式 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ で表される第1の正極活物質（平均粒子径：10 $\mu\text{m}$ ）と化学式 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ で表される第2の正極活物質（平均粒子径：4 $\mu\text{m}$ ）で構成される正極混合物について、第1の正極活物質と第2の正極活物質との重量比が8：2を満たすように、第2の正極活物質の重量/(第1の正極活物質の重量+第2の正極活物質の重量)=20%とすべく、第1の正極活物質を1000g、第2の正極活物質を250gそれぞれ秤量して混合した。

【0050】

実施例2、3では、第1の正極活物質及び第2の正極活物質との重量比が7:3(第1の正極活物質：第2の正極活物質)、6:4(第1の正極活物質：第2の正極活物質)を満たすように、実施例1と同様に秤量し、混合を行った。

【0051】

比較例1は、第1の正極活物質と第2の正極活物質との重量比が10:0(第1の正極活物質：第2の正極活物質)、比較例2、3では、第1の正極活物質及び第2の正極活物質との重量比が7:3(第1の正極活物質：第2の正極活物質)を満たすように、実施例1と同様に秤量し、混合を行った。

【0052】

表1は、実施例、比較例の構成をまとめて示すものである。評価は、18650小形筒形試作電池（18、高さ65mm）を用いて行った。

【0053】

【表 1】

表1. 実施例の構成まとめ

	第1の正極活物質	第2の正極活物質	導電助剤
実施例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$	黒鉛+AB+KB
実施例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$	黒鉛+AB+KB
実施例 3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$	黒鉛+AB+KB
比較例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	—	黒鉛+AB+KB
比較例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$	黒鉛+AB
比較例 3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$	黒鉛+AB+KB

10

## 【 0 0 5 4 】

上述した第 1 の正極活物質及び第 2 の正極活物質に加えて、導電助剤、結着剤PVdFの重量組成が92 : 5 : 3を満たすように、正極活物質を1250g、導電助剤を67.9g、バインダとなる結着剤PVdF/NMP溶液を339.7g秤量して混合したものに有機溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えてプラネタリミキサを用いて混練することによりペースト状の正極合剤を作製した。導電助剤は、実施例 1 ~ 3、比較例 1、3 については、黒鉛（平均粒子径 : 4  $\mu\text{m}$ ）と平均粒子径が小さいケッチェンブラック（KB）を含んだカーボンブラック（平均粒子径 : 1  $\mu\text{m}$ ）との混合物を用いており、具体的には、黒鉛（第 1 の導電助剤）とアセチレンブラックとケッチェンブラック（第 2 の導電助剤）を混合したもの（黒鉛 + AB + KB）を用いた。また、第 2 の導電助剤は、全導電助剤中の30%になるべく（第 1 の導電助剤の重量 / [第 1 の導電助剤 + 第 2 の導電助剤] の重量 = 30%）予め混合した導電助剤を用い上記のように混練して正極合剤を作製した。そして、比較例 2 については、黒鉛とケッチェンブラックを含まないカーボンブラックとの混合物として、黒鉛とアセチレンブラックを混合したもの（黒鉛 + AB）を用いた。

20

## 【 0 0 5 5 】

そして、この正極合剤を厚さ15  $\mu\text{m}$ のアルミ箔に、156g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗工して、溶剤を乾燥除去した後、スリッターで54mm幅になるように両端を切り落とした。続いて熱ロールプレス機で、ロール温度120 にて狙いの厚みまで圧縮することで所定の電極密度になるように正極合剤層を作製した。なお、電極密度は、合剤の重量を塗工部の幅と長さ、及びプレス後の厚みから求めた体積で割ることで算出した。

30

## 【 0 0 5 6 】

出力特性は、出力=電圧差 / 抵抗の関係式から求められることから、正極活物質の変更による電位差の影響を取り除くため、直流抵抗（DCR）を測定した。黒鉛負極（56mm幅）は、厚さ10  $\mu\text{m}$ のCu箔の両面に黒鉛98%とカルボキシメチルセルローズ（CMC）1.0%とスチレンブタジエンゴム（SBR）1.0%で構成され、87g/m<sup>2</sup>の塗布量とし、その密度は1.45g/cm<sup>3</sup>とした。電解液には、EC、EMC、DMCの体積比がそれぞれ2 : 4 : 4で構成され、VCを1.0重量%添加した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を溶質として1mol/lの濃度のものを用いた。

## 【 0 0 5 7 】

また、セパレータには、宇部興産製の25  $\mu\text{m}$ 厚で、58mm幅のものを用いた。なお、試作した電池の設計容量は18650電池仕様で1450mAhとする。DCRは、室温で4.1Vまで充電し、25 で、600mA、1200mA、2400mAで放電し、その10秒目の電圧から抵抗値を求めた。体積率は、正極活物質、導電助剤の各々の含率と平均粒子径から求めた粒子体積の値を用いて、正極活物質に対する導電助剤の比率として算出した。

40

## 【 0 0 5 8 】

その他の実施例、比較例も上記と同じ評価方法でDCRと体積率を求めた。その結果を表 2 に示す。なお、表記したDCRの変化は、比較例1のDCRを基準としたときの変化率を示す。

## 【 0 0 5 9 】

50



## 【表 2】

表2. 実施例の評価まとめ

	正極活物質含率 (%)	重量比 (第1:第2)	体積率 (%)	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	DCR 変化	容量変化
実施例 1	92	8:2	38	2.85	0.84	1.04
実施例 2	92	7:3	24	2.83	0.86	1.03
実施例 3	92	6:4	24	2.85	0.83	1.04
比較例 1	92	10:0	23	2.74	1.00	1.00
比較例 2	92	7:3	21	2.81	0.91	1.03
比較例 3	92	7:3	24	2.90	0.96	1.06

10

## 【0060】

実施例1~3と比較例2については、粉体物性を制御した第1の正極活物質と第2の正極活物質を混合することで、電極密度が上昇し、容量変化が増加した。このことは、正極活物質の充填率が増したことによって、電極密度の高密度化を可能にしたといえる。

## 【0061】

実施例1~3と比較例3については、導電助剤に黒鉛と少なくともKBを含むカーボンブラックの混合物を用いることで、DCRが低下した。これは、平均粒子径が小さいKBを含んだカーボンブラックの混合物（第2の導電助剤）を用いることで、正極の空隙率がより小さくなり、導電性ネットワークの形成によって抵抗値が下がったことを示している。

20

## 【0062】

図7に、第2の正極活物質がない場合の特性を基準に、第2の正極活物質を混合した場合の体積率に対するDCRの変化を示す。正極混合物に対する第1の正極活物質と第2の正極活物質の重量比を6:4から8:2とし、且つ正極活物質に対する導電助剤の体積率を20~40%に規定することで、DCRを低減できることを確認した。

## 【0063】

図8に、第2の正極活物質がない場合の特性を基準に、第2の正極活物質を混合した場合の電極密度に対するDCRの変化を示す。ここで、電池の出力特性を上げるには、DCRは低いほうが良いといえる。第2の正極活物質を混合したことによるDCRの明確な低減効果は、10%以上低減した場合と判断した。

30

## 【0064】

電極密度が2.82 g/cm<sup>3</sup>より小さく、2.88 g/cm<sup>3</sup>より大きい範囲では、第2の正極活物質がない場合（比較例1）に対してDCRの変化は少なく、必ずしも効果が期待できるとはいえない。従って、明確な効果といえる10%以上のDCRの低減（DCRの変化が0.9以下）を実現可能な電極密度の範囲として、2.82 g/cm<sup>3</sup>以上2.88g/cm<sup>3</sup>以下に規定することと判断した。

## 【0065】

以上のことから、本発明は組成が異なる2種類のリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物と導電助剤として黒鉛と少なくともKBを含む正極混合物を用い、その粉体物性を制御し、体積率を所定値に維持すると共に電極密度を規定することで、車載用リチウムイオン電池用正極として容量を維持、または向上しつつ、出力向上を可能にした。

40

## 【符号の説明】

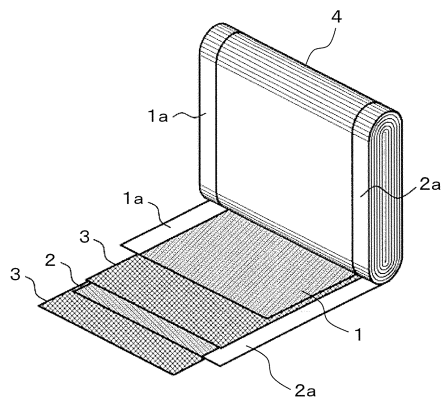
## 【0066】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 1 第1の正極活物質(平均粒子径:8~15 μm 比表面積:0.4~0.6m<sup>2</sup>/g)
- 3 2 第2の正極活物質(平均粒子径:2~5 μm 比表面積:0.8~1.2m<sup>2</sup>/g)
- 3 3 黒鉛(平均粒子径:4~6 μm)

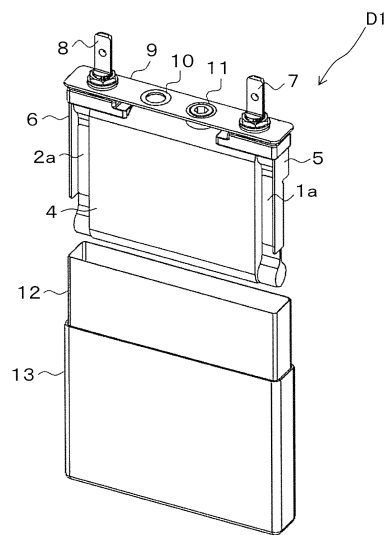
50

- 3 4    カーボンブラック (平均粒子径 :  $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ )  
3 5    正極混合物 (平均粒子径 :  $5 \sim 15 \mu\text{m}$     比表面積 :  $0.6 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ )  
D 1    非水電解質二次電池

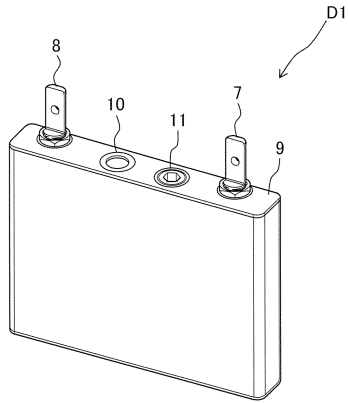
【図 1】



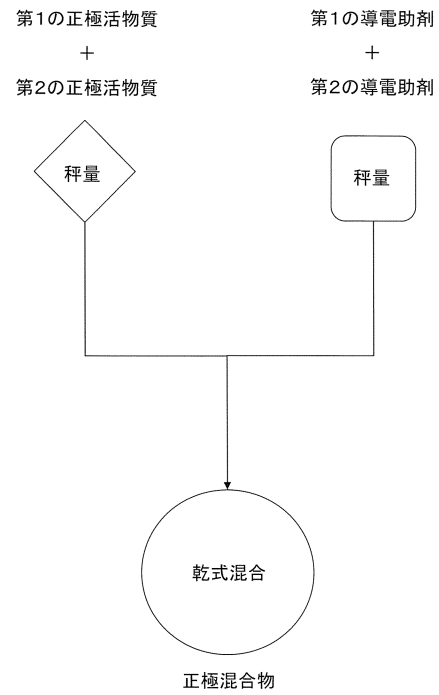
【図 2】



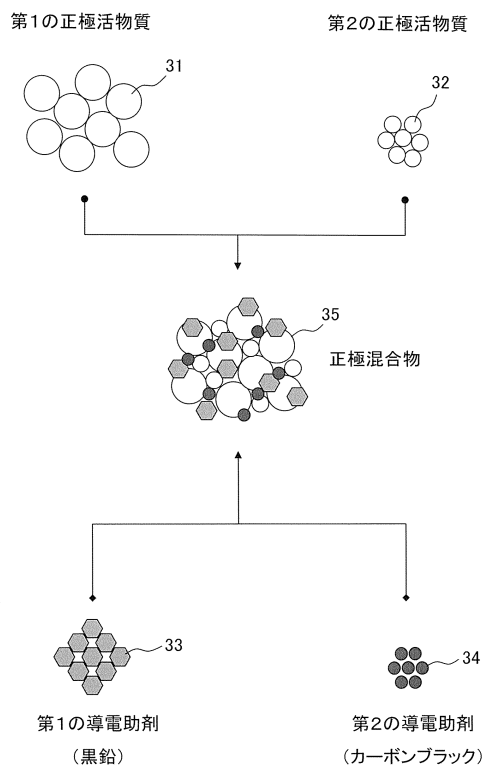
【図 3】



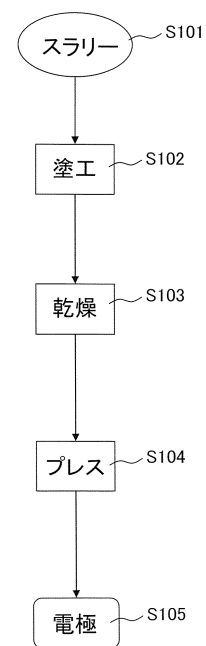
【図 4】



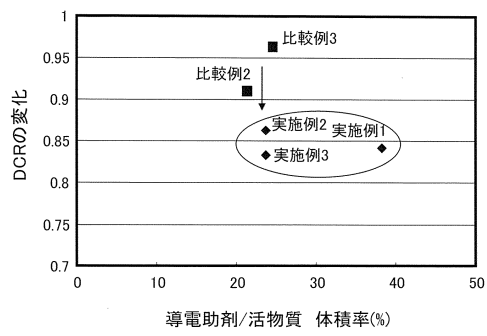
【図 5】



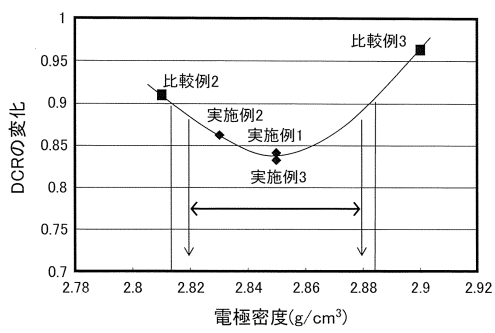
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 4 1 5 2 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 3 4 8 6 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 8 6 6 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 5 1 6 8 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 6 5 2 9 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 3 3 2 6 5 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7