



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106688126 A

(43)申请公布日 2017. 05. 17

(21)申请号 201580048387.0

(22)申请日 2015.09.04

(30)优先权数据

2014-184153 2014.09.10 JP

2015-107685 2015.05.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/075193 2015.09.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/039264 JA 2016.03.17

(71)申请人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 秋草顺 清水翔 柳繁成

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 朴圣洁 王珍仙

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/136(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

H01M 4/74(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/0585(2006.01)

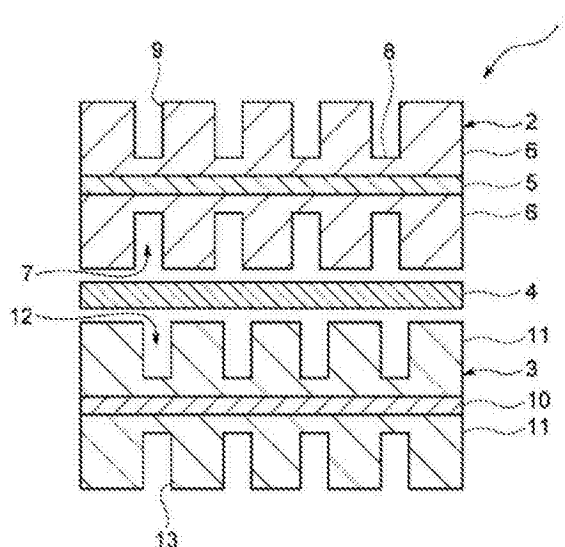
权利要求书2页 说明书31页 附图6页

(54)发明名称

锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池

(57)摘要

本发明的锂离子二次电池用正极(2)具备集电体(5)及形成于集电体(5)的表面的活性物质层(6),活性物质层(6)在其表面形成有多个孔(7),活性物质密度为活性物质层(6)中所含的活性物质的真密度的68~83%,厚度为150~1000 μm,因此具有更多的活性物质,若用于锂离子二次电池,除了在活性物质层(6)的表面,在从活性物质层(6)的表面向厚度方向较深的位置上也产生电子的授受或锂离子的插入、脱离,能够有效地利用从活性物质层(6)的表面向厚度方向较深的位置的活性物质,可提供高容量且可快速进行充放电的锂离子二次电池。



1. 一种锂离子二次电池用正极,其特征在于,具备:
集电体及形成于所述集电体的表面的活性物质层,
所述活性物质层在其表面形成有多个孔,活性物质密度为所述活性物质层中所含的活性物质的真密度的68~83%,厚度为150~1000 μm 。
2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含 LiCoO_2 作为所述活性物质,所述活性物质密度为3.45~4.19g/ cm^3 。
3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 作为所述活性物质,所述活性物质密度为3.12~3.81g/ cm^3 ,所述 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 中, $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$ 。
4. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含 LiMn_2O_4 作为所述活性物质,所述活性物质密度为2.86~3.48g/ cm^3 。
5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含 LiNiO_2 作为所述活性物质,所述活性物质密度为3.26~3.98g/ cm^3 。
6. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 作为所述活性物质,所述活性物质密度为3.33~4.06g/ cm^3 。
7. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含 LiFePO_4 作为所述活性物质,所述活性物质密度为2.45~2.98g/ cm^3 。
8. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含选自 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 及 LiFePO_4 中的两种以上作为所述活性物质,所述活性物质密度大于2.45g/ cm^3 且小于4.19g/ cm^3 ,所述 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 中, $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$ 。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述活性物质层包含0.5~10重量%的导电助剂及0.5~10重量%的粘合剂。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述多个孔的最大直径为5~2000 μm 。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述多个孔的中心间隔为500~8000 μm 。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述多个孔的开口的形状为选自圆形、三角形、四边形或五边形以上的多边形中的一种以上。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,
所述多个孔的深度为所述活性物质层的厚度的5%以上。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,所述多

个孔具有由所述集电体形成的底部。

15. 根据权利要求1至13中任一项所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,

在所述集电体的两面形成有所述活性物质层,所述多个孔在一所述活性物质层的表面形成有开口,并贯穿该活性物质层和所述集电体,通过另一所述活性物质层形成有底部。

16. 根据权利要求15所述的锂离子二次电池用正极,其特征在于,

所述多个孔包含在所述另一活性物质层的表面形成有开口、并贯穿该活性物质层和所述集电体、通过所述一活性物质层形成底部的孔,且在所述一活性物质层的表面形成有开口的孔与在所述另一活性物质层的表面形成有开口的孔彼此交替形成。

17. 一种锂离子二次电池,其特征在于,具备权利要求1~16中任一项所述的锂离子二次电池用正极。

锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池作为高容量的二次电池而备受瞩目,正在进行用于提高锂离子二次电池的性能的各种开发(参考专利文献1~6等)。

[0003] 专利文献1中公开有如下电极。该电极具备:集电层,具有导电性且形成为薄膜状;活性物质层,在与集电层相反一侧上形成凹凸;及粘结层,粘结集电层及活性物质层。专利文献1中所公开的电极在活性物质层的凹部上从活性物质层的表面到集电层的距离变小,内部电阻减小。

[0004] 专利文献2中公开有在金属箔的集电体表面具备正极复合材料的正极片,所述正极复合材料包括活性物质、导电材料及粘结剂。该正极复合材料以每一单面 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂布量进行涂布,正极复合材料密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。进而,正极片上设置有贯穿集电体及正极复合材料的小孔和/或狭缝。该正极片隔着隔膜与负极片重叠而形成有电极体。专利文献2中公开有如下技术,即,通过形成于正极片上的小孔等,蓄积在正极复合材料等的气体被释放到电极体的外部,可提高锂离子二次电池的安全性。

[0005] 专利文献3中公开一种正极,其具备厚度为 $100\mu\text{m}$,且孔隙率为大约30%左右的活性物质层及形成于活性物质层的表面的正极集电体,并且形成有贯穿它们的孔。专利文献3中公开有如下技术,即,通过在正极上开出孔,能够确保电解液含浸能力及粘结干燥时的干燥能力。

[0006] 专利文献4中公开一种厚度为 $50\mu\text{m}$ 左右的活性物质层,其在集电体的表面交替地形成有孔隙率较低的第1复合材料层区域和孔隙率较高的第2复合材料层区域,根据沿着集电体的表面的方向的位置其孔隙率有所不同。专利文献4中公开有锂离子在孔隙率较高的第2复合材料层区域移动,因此,锂离子的移动阻力减小,通过将该活性物质层作为锂离子二次电池的电极使用,可降低内部电阻。

[0007] 专利文献5中公开一种锂离子二次电池用电极,其将活性物质的涂布厚度设为 $80\mu\text{m}$ 以下,将集电体侧的活性物质层的孔隙率设为30~50%,将隔膜侧的孔隙率设为50~60%。专利文献5中公开有通过使用该锂离子二次电池用电极,电极内的电解液量增加,膜厚方向的电极内电解液中的锂离子输送力增大,并且能够进一步提高输出功率密度。

[0008] 专利文献6中公开一种锂离子二次电池用正极,其具备活性物质层,所述活性物质层形成于集电体的表面,以95:2.5:2.5的重量比含有 LiCoO_2 、碳材料及聚偏氟乙烯,重量为 $50\text{mg}/\text{cm}^2$,厚度为约 $140\mu\text{m}$,以不贯穿集电体的方式形成有多个独立的孔部。

[0009] 专利文献1:日本特开2013-187468号公报(0007段、0008段)

[0010] 专利文献2:日本特开2001-6749号公报(参考0010段、0023段、0026段、0057段)

[0011] 专利文献3:日本特开平10-326628号公报(参考0018段、0024段、0070段)

[0012] 专利文献4:日本特开2013-8523号公报(参考0010段)

[0013] 专利文献5:日本特开2002-151055号公报(权利要求1~5)

[0014] 专利文献6:日本特开2007-250510号公报(权利要求1、0023段、0024段)

[0015] 然而,专利文献1中所公开的电极与未形成凹凸的情况相比,内部电阻的下降率为3~16%左右,有可能无法充分降低内部电阻。并且,就该电极而言,若加厚活性物质层则内部电阻增加,因此,若欲降低内部电阻,则无法加厚活性物质层而增加所负载的活性物质的量。因此,该电极难以增大电池的容量。

[0016] 专利文献2中所公开的正极片在正极复合材料中添加相对于80质量份的活性物质各为10质量份的导电材料和粘结剂。关于该正极片,相对于正极复合材料中所含的作为活性物质的锰酸锂的真密度约 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$,正极复合材料中的活性物质密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 而较低,所负载的活性物质较少。相对于活性物质的真密度,正极复合材料中的活性物质密度为59%左右。因此,使用了该正极片的锂离子二次电池的每单位体积的容量较小。

[0017] 专利文献3中所公开的正极的孔隙率为30%左右,活性物质层中含有钴酸锂87重量%、石墨粉8重量%、聚偏氟乙烯5重量%,因此活性物质密度较小。并且,就该正极而言,其活性物质层的厚度为 $100\mu\text{m}$,所负载的活性物质较少。因此,使用了该正极的锂离子二次电池其容量小。

[0018] 专利文献4中所公开的活性物质层以狭缝状形成有使锂离子优先地移动的孔隙率较高的第2复合材料层区域。该活性物质层中,由于第2复合材料层区域的活性物质密度较低,因此产生导致整体的平均活性物质密度降低的问题。因此,使用了该活性物质层的锂离子二次电池无法提高每单位体积的能量密度(充放电容量)。

[0019] 专利文献5中所公开的锂离子二次电池用电极,由于其活性物质层的厚度为 $20\sim 80\mu\text{m}$,隔膜侧的孔隙率为50%以上且60%以下,所以活性物质密度较低。因此,使用了该电极的锂离子二次电池中有每单位体积的能量密度(充放电容量)较低的问题。

[0020] 专利文献6中所记载的锂离子二次电池用正极,其活性物质层的厚度为约 $140\mu\text{m}$,比 $100\mu\text{m}$ 左右厚度的以往的活性物质层较厚,但活性物质层的密度不明确,因此无法充分增大使用了该正极的锂离子二次电池的容量。

[0021] 这样,一直以来难以制作高容量且内部电阻较低的锂离子二次电池。

发明内容

[0022] 因此,鉴于上述问题点,本发明的目的在于提供一种高容量且能够快速充放电的锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。

[0023] 本发明的第1方面的特征在于,具备集电体及形成于所述集电体的表面的活性物质层,所述活性物质层在表面形成有多个孔,活性物质密度为所述活性物质层中所含的活性物质的真密度的68~83%,厚度为 $150\sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0024] 本发明的第2方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含 LiCoO_2 作为所述活性物质,所述活性物质密度为 $3.45\sim 4.19\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0025] 本发明的第3方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$)作为所述活性物质,所述活性物质密度为 $3.12\sim 3.81\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0026] 本发明的第4方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含

LiMn₂O₄作为所述活性物质,所述活性物质密度为2.86~3.48g/cm³。

[0027] 本发明的第5方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含LiNiO₂作为所述活性物质,所述活性物质密度为3.26~3.98g/cm³。

[0028] 本发明的第6方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂作为所述活性物质,所述活性物质密度为3.33~4.06g/cm³。

[0029] 本发明的第7方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含LiFePO₄作为所述活性物质,所述活性物质密度为2.45~2.98g/cm³。

[0030] 本发明的第8方面为基于第1方面的发明,其特征在于,所述活性物质层包含选自LiCoO₂、Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂(其中,0<x<1.0、0<y<1.0、0<z<1.0、x+y+z=1.0)、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂及LiFePO₄中的两种以上作为所述活性物质,所述活性物质密度大于2.45g/cm³且小于4.19g/cm³。

[0031] 本发明的第9方面为基于第1至第8方面中任一个的发明,其特征在于,所述活性物质层包含0.5~10重量%的导电助剂、0.5~10重量%的粘合剂。

[0032] 本发明的第10方面为基于第1至第9方面中任一个的发明,其特征在于,所述多个孔的最大直径为5~2000μm。

[0033] 本发明的第11方面为基于第1至第10方面中任一个的发明,其特征在于,所述多个孔的中心间隔为500~8000μm。

[0034] 本发明的第12方面为基于第1至第11方面中任一个的发明,其特征在于,所述多个孔的开口形状为选自圆形、三角形、四边形或五边形以上的多边形中的一种以上。

[0035] 本发明的第13方面为基于第1至第12方面中任一个的发明,其特征在于,所述多个孔的深度为所述活性物质层的厚度的5%以上。

[0036] 本发明的第14方面为基于第1至第13方面中任一个的发明,其特征在于,所述多个孔具有由所述集电体形成的底部。

[0037] 本发明的第15方面为基于第1至第13方面中任一个的发明,其特征在于,在所述集电体的两面形成有所述活性物质层,所述多个孔在一所述活性物质层的表面形成有开口,并贯穿该活性物质层和所述集电体,通过另一所述活性物质层形成有底部。

[0038] 本发明的第16方面为基于第15方面的发明,其特征在于,所述多个孔包括在所述另一活性物质层的表面形成有开口、并贯穿该活性物质层和所述集电体、通过所述一活性物质层形成有底部的孔,在所述一活性物质层的表面形成有开口的孔与在所述另一活性物质层的表面形成有开口的孔彼此交替形成。

[0039] 本发明的第17方面的特征在于,具备基于第1至第16方面中任一个的锂离子二次电池用正极。

[0040] 本发明的第1方面的锂离子二次电池用正极具备集电体及形成于集电体的表面的活性物质层,活性物质层在其表面形成有多个孔,活性物质密度为活性物质层中所含的活性物质的真密度的68~83%,厚度为150~1000μm,因此具有更多的活性物质,若使用于锂离子二次电池,除了在活性物质层的表面,在从活性物质层的表面向厚度方向较深的位置,也可产生电子的授受或锂离子的插入、脱离,能够有效地利用从活性物质层的表面向厚度方向较深的位置的活性物质,并且,由于正极内的锂离子的移动距离不会太长,所以能够更有效地利用活性物质,能够提供高容量的锂离子二次电池。除此以外,锂离子二次电池用正

极,若使用于锂离子二次电池,则在从活性物质层的表面向厚度方向较深的位置,从活性物质脱离的锂离子能够在存在于孔内的电解液中移动,电池的內部电阻较低,能够提供快速充放电且高输出功率的锂离子二次电池。

[0041] 本发明的第2方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层作为活性物质含有 LiCoO_2 ,活性物质密度为 $3.45\sim 4.19\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0042] 本发明的第3方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层含有 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$),活性物质密度为 $3.12\sim 3.81\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0043] 本发明的第4方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层作为活性物质包含 LiMn_2O_4 ,活性物质密度为 $2.86\sim 3.48\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0044] 本发明的第5方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层作为活性物质包含 LiNiO_2 ,活性物质密度为 $3.26\sim 3.98\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0045] 本发明的第6方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层作为活性物质包含 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,活性物质密度为 $3.33\sim 4.06\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0046] 本发明的第7方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层作为活性物质包含 LiFePO_4 ,活性物质密度为 $2.45\sim 2.98\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0047] 本发明的第8方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层作为活性物质包含选自 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 及 LiFePO_4 中的两种以上,活性物质密度大于 $2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 且小于 $4.19\text{g}/\text{cm}^3$,因此为以高密度具有活性物质的正极,能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0048] 本发明的第9方面的锂离子二次电池用正极,其活性物质层包含 $0.5\sim 10$ 重量%的导电助剂、 $0.5\sim 10$ 重量%的粘合剂,因此无需减少所负载的活性物质的量就能够充分地粘合活性物质,并能够维持充分的导电性。

[0049] 本发明的第10方面的锂离子二次电池用正极,由于多个孔的最大直径为 $5\sim 2000\mu\text{m}$,在使用了该正极的锂离子二次电池中,孔径适合于锂离子移动,能够提供更高容量且快速充放电的锂离子二次电池。

[0050] 本发明的第11方面的锂离子二次电池用正极,由于其多个孔的中心间隔为 $500\sim 8000\mu\text{m}$,孔的数量及孔的间隔变得更加适合,能够提供更高容量且能够快速充放电的锂离子二次电池。

[0051] 本发明的第12方面的锂离子二次电池用正极,由于孔的开口的形状为选自圆形、三角形、四边形或五边形以上的多边形中的一种以上,因此孔的形状成为适合于电池反应的形状,能够提供更高容量且能够快速充放电的锂离子二次电池。

[0052] 本发明的第13方面的锂离子二次电池用正极,多个孔的深度为活性物质层的厚度

的5%以上,因此孔的深度成为适于电池反应的深度,也能够有效地利用从活性物质层的表面向厚度方向较深的位置的活性物质,能够提供更高容量且快速充放电的锂离子二次电池。

[0053] 本发明的第14方面的锂离子二次电池用正极,多个孔具有由集电体形成的底部,因此集电体上未形成孔,锂离子二次电池用正极及电池的制造工序中集电体不易破损,能够有效地制造锂离子二次电池用正极及电池。

[0054] 本发明的第15方面的锂离子二次电池用正极,由于在集电体的两面形成有活性物质层,多个孔在一活性物质层的表面形成有开口,并贯穿该活性物质层和集电体,通过另一活性物质层形成有底部,因此,与通过集电体形成底部的情况相比,活性物质层的表面积与底部的表面对应地增大,从而,易有助于电池反应的活性物质增加,能够更有效地进行充放电。并且,关于该锂离子二次电池用正极,多个孔具有底部,孔的深度更深,保液性更高,因此,即使在电池倾斜而电解液偏向一方的情况下,也可在孔中保持有电解液,能够提供不易引起性能下降的锂离子二次电池。

[0055] 本发明的第16方面的锂离子二次电池用正极的特征为,多个孔包括在另一活性物质层的表面形成有开口、并贯穿该活性物质层和集电体、通过一活性物质层形成有底部的孔,且在一活性物质层的表面形成有开口的孔与在另一活性物质层的表面形成有开口的孔彼此交替形成,因此若使用于层叠多个正极和负极而成的锂离子二次电池,则孔的开口必然与隔膜相对,能够更有效地进行充放电。

[0056] 本发明的第17方面的锂离子二次电池由于具备基于第1至第16方面中任一个的锂离子二次电池用正极,因此为高容量且能够快速充放电。

附图说明

[0057] 图1是表示本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池的电极结构的纵剖面的概略端面视图。

[0058] 图2是表示本发明的实施方式所涉及的活性物质层表面的孔的开口的配置的俯视图。

[0059] 图3是表示本发明的变形例所涉及的锂离子二次电池用正极的纵剖面的概略剖视图,图3A是具有通过集电体形成底部的孔的正极,图3B是具有贯穿活性物质层和集电体的贯穿孔的正极,图3C是具有在一活性物质层的表面形成有开口,并贯穿活性物质层和集电体,通过另一活性物质层形成有底部的孔的正极,图3D是在一活性物质层的表面形成有开口,并贯穿活性物质层和集电体,通过另一活性物质层形成有底部的孔与在另一活性物质层的表面形成有开口,并贯穿另一活性物质层和集电体,通过一活性物质层形成有底部的孔交替配置的正极。

[0060] 图4是表示本发明的变形例所涉及的活性物质层的纵剖面形状的概略端面视图,图4A是形成有纵剖面形状为三角形的孔的活性物质层,图4B是形成有纵剖面形状为U字型的孔的活性物质层,图4C是形成有纵剖面形状为五边形的孔的活性物质层。

[0061] 图5是示意地表示本发明的变形例所涉及的活性物质层表面的孔的开口的配置的俯视图。

[0062] 图6是示意地表示本发明的变形例所涉及的活性物质层表面的孔的开口的配置的

俯视图,图6A是具有开口的形状为三角形的孔的活性物质层,图6B是具有开口的形状为四边形的孔的活性物质层,图6C是具有开口的形状为六边形的孔的活性物质层。

[0063] 图7是表示形成于本发明的变形例的活性物质层的孔的开口的形状的俯视图,图7A是顶点的数量为3个的呈星形的开口,图7B是顶点的数量为4个的呈星形的开口,图7C是顶点的数量为5个的呈星形的开口,图7D是顶点的数量为6个的呈星形的开口,图7E是顶点的数量为7个的呈星形的开口,图7F是顶点的数量为8个的呈星形的开口,图7G是顶点的数量为10个的呈星形的开口。

[0064] 图8是表示本发明的变形例的锂离子二次电池的电极结构的纵剖面的概略端面视图,图8A表示将两面形成有孔的正极及负极层叠多个的锂离子二次电池的电极结构,图8B表示将开口位于上面的孔与开口位于底面的孔交替配置的正极及负极层叠多个的锂离子二次电池的电极结构。

具体实施方式

[0065] 以下参考附图对本发明的实施方式进行详细说明。

[0066] 1. 本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池的结构

[0067] 如图1所示,锂离子二次电池1具备本发明的锂离子二次电池用正极2(以下称为正极2)、负极3及隔膜4。正极2和负极3隔着隔膜4对置配置。正极2、负极3及隔膜4浸渍于电解液,所述电解液是在含有例如EC(碳酸乙烯酯)或DEC(碳酸二乙酯)、DMC(碳酸二甲酯)、MEC(碳酸甲乙酯)等的非水溶剂中混合 LiPF_6 或 LiBF_4 、 LiClO_4 等锂盐而成。

[0068] 正极2形成有在正极2的表面具有开口9的孔7。正极2以孔7的开口9与隔膜4相对的方式配置。

[0069] 负极3在集电体10的两面形成有活性物质层11,与正极2同样地形成有在表面具有开口13的孔12。形成于负极3的孔12配置成隔着隔膜4与正极2的孔7的开口9相对。形成于正极2的孔7的开口9与形成于负极3的孔12的开口13不必一定要相对,但优选至少一个以上的孔7的开口9与孔12的开口13彼此相对。若孔7与孔12相对,则锂离子或抗衡离子(例如 PF_6^- 离子)能够在正极2的孔7与负极3的孔12之间顺畅地移动,而进一步加速电池反应。

[0070] 另外,负极3并无特别限定,能够使用公知的锂离子二次电池用负极。负极3可以为例如在集电体的两面具有以含有活性物质的复合材料形成的活性物质层那样的以往的复合材料电极。

[0071] 2. 本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池用正极的结构

[0072] 如图1所示,正极2具备集电体5及2个活性物质层6,在集电体5的两面形成有活性物质层6。集电体5为板状部件,优选为厚度为 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的薄膜状的部件。集电体5的大小、形状等能够根据所制作的锂离子二次电池适当地变更。集电体5只要是相对于电池的充放电时所产生的化学反应具有稳定性,且由具有导电性的部件形成,则并无特别限定。例如,集电体5能够使用由铝、铜、银、金、铂、镍、钛、铁、不锈钢等形成的箔。并且,作为集电体5,还能够使用由金属纤维或碳纤维形成的无纺布等。

[0073] 活性物质层6由含有活性物质、导电助剂及粘合剂的混合物形成,通常被称为复合材料。将活性物质、导电助剂及粘合剂的质量的合计设为100重量%时,活性物质层6包含80.0~99.0重量%的活性物质、0.5~10.0重量%的导电助剂、0.5~10.0重量%的粘合剂。

优选以该比例含有活性物质等,但只要以以下进行说明的活性物质密度含有活性物质,则也可偏离该比例。

[0074] 作为活性物质,能够使用选自 LiCoO_2 (以下称为LCO)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$) (以下称为三元系正极)、 LiMn_2O_4 (以下称为LMO)、 LiNiO_2 (以下称为LNO)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (以下称为NCA)及 LiFePO_4 (以下称为LFP)等中的一种以上。作为导电助剂,能够使用乙炔黑(以下称为AB)、科琴黑(以下称为KB)、碳纳米管(以下称为CNT)等。作为粘合剂,能够使用聚偏氟乙烯(以下称为PVDF)等。

[0075] 活性物质层6中,以活性物质密度为该活性物质的真密度的68~83%的方式包含活性物质,其中,活性物质密度表示活性物质层6的单位体积中所含的活性物质的量。进而,活性物质层6优选以活性物质密度为真密度的70~83%的方式包含活性物质,更优选以活性物质密度为真密度的73~83%的方式包含活性物质。若活性物质密度相对于真密度的比例大,则正极2负载更多的活性物质,通过形成孔7,电解液到达至在活性物质层6的深度方向上较深的位置,与未形成有孔7的情况相比,可使锂离子到达至更多的活性物质,可有效地利用活性物质层6所负载的更多的活性物质,因此能够提供更高容量的锂离子二次电池。并且,关于正极2,由于锂离子能够在孔7内的电解液中移动,因此能够更加可靠地提供高容量且可快速进行充放电的锂离子二次电池。

[0076] 另外,若活性物质密度相对于活性物质层6的真密度的比例小于68%,则即使活性物质层6中未形成有孔7,电解液也容易到达至活性物质层6的内部,因此,即使在活性物质层6中形成孔7,也会使通过形成孔7而才能有效利用的活性物质变少,放电容量难以增加。

[0077] 并且,若活性物质密度相对于活性物质层6的真密度的比例大于83%,则活性物质密度极高,因此活性物质层6中的空隙较小,锂离子难以在活性物质层6中移动。因此,即使在活性物质层6中形成孔7,也只能利用暴露在孔7的内部空间的部分的活性物质,无法有效地利用活性物质层内部的活性物质,因此,即使活性物质的负载量增加,放电容量也难以增加。

[0078] 例如,作为活性物质使用LCO时,由于LCO的真密度为 $5.05\text{g}/\text{cm}^3$,因此活性物质层6的活性物质密度为 $3.45\sim 4.19\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0079] 同样,作为活性物质使用三元系正极时,由于三元系正极的真密度为 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$,因此,活性物质层6的活性物质密度为 $3.12\sim 3.81\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,在此,使用组成为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 的三元系正极的真密度,但是即使改变组成,真密度也为相同程度的值。

[0080] 并且,作为活性物质使用LMO时,由于LMO的真密度为 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$,因此活性物质层6的活性物质密度为 $2.86\sim 3.48\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0081] 作为活性物质使用LNO时,由于LNO的真密度为 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$,因此活性物质层6的活性物质密度为 $3.26\sim 3.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0082] 作为活性物质使用NCA时,由于NCA的真密度为 $4.9\text{g}/\text{cm}^3$,因此活性物质层6的活性物质密度为 $3.33\sim 4.06\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0083] 作为活性物质使用LFP时,由于LFP的真密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$,因此活性物质层6的活性物质密度为 $2.45\sim 2.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0084] 当使用两种以上的活性物质时,活性物质的混合物的真密度至少大于含有100%的真密度最低的LFP时的真密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$,且至少小于含有100%的真密度最高的LCO时的

真密度 $5.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此,此时的活性物质层6的活性物质密度在大于 $2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 且小于 $4.19\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

[0085] 活性物质层6在集电极5的表面以薄膜状形成。活性物质层6中形成有多个孔7。孔7在活性物质层6的表面具有开口9,自表面朝向集电极5而形成。在本实施方式的情况下,孔7具有形成于活性物质层6的与集电极5相接触的面的底部8。即,孔7不贯穿集电极5而通过活性物质层6形成有底部8。孔7形成为圆柱状且纵剖面形状呈四边形。

[0086] 活性物质层6的厚度为 $150\sim 1000\mu\text{m}$ 。若活性物质层6的厚度为 $150\sim 1000\mu\text{m}$,则正极2能够负载足够的活性物质,并且能够提供电池容量较大的锂离子二次电池。并且,就正极2而言,若使用于锂离子二次电池时,锂离子和其抗衡离子(例如, PF_6^- 离子)的移动距离不会变得过长,能够提高锂离子二次电池的充放电特性。

[0087] 另外,活性物质层6的厚度更优选为 $500\sim 1000\mu\text{m}$ 。若活性物质层6的厚度为 $500\sim 1000\mu\text{m}$,则正极2能够更可靠地提供高容量且可快速充放电的锂离子二次电池。

[0088] 如图2所示,孔7的开口9的形状呈圆形。孔7以在活性物质层6的表面隔开规定的间隔纵横等间隔地排列开口9的方式配置。

[0089] 另外,孔7的最大直径并无特别限定,优选为 $5\sim 2000\mu\text{m}$ 。若孔7的最大直径为 $5\sim 2000\mu\text{m}$,则正极2使用于锂离子二次电池时锂离子能够在存在于孔7内的电解液中顺畅地移动,因此能够进一步提高电池反应的速度。而且,正极2中通过形成孔7时的压缩而减少的活性物质层6中的空隙较小,通过形成孔7而能够有效利用的活性物质增加。

[0090] 另外,孔7的最大直径尤其优选为 $500\sim 2000\mu\text{m}$ 。若孔7的最大直径为 $500\sim 2000\mu\text{m}$,就正极2而言,由于孔7的直径变大,若使用于锂离子二次电池时锂离子能够在存在于孔7内的电解液中更加顺畅地移动,电池反应的速度进一步提高。

[0091] 并且,相邻的孔7彼此的中心间的长度(孔的中心间隔)并无特别限定,优选为 $500\sim 8000\mu\text{m}$ 。若孔7的中心间隔为 $500\sim 8000\mu\text{m}$,正极2由于电解液中的锂离子从一个孔7所到达的范围不重复,活性物质层6中电解液中的锂离子难以到达的区域减小,因此,通过形成孔7而能够有效利用的活性物质增加。

[0092] 另外,孔7的中心间隔尤其优选为 $500\sim 4000\mu\text{m}$ 。若孔7的中心间隔为 $500\sim 4000\mu\text{m}$,就正极2而言,电解液中的锂离子容易进一步遍布整个正极2,能够有效利用的活性物质增加。

[0093] 并且,孔7的深度并无特别限定,优选为活性物质层6的厚度的5%以上。若孔7的深度为5%以上,则电解液中的锂离子容易到达至活性物质层6的深度方向上较深的位置,能够有效利用的活性物质增加。

[0094] 进而,孔7的深度尤其优选为活性物质层6的厚度的67%以上。若孔7的深度为67%以上,则电解液中的锂离子进一步容易到达至活性物质层6的深度方向上较深的位置,能够有效利用的活性物质更加增加。

[0095] 3. 本发明的锂离子二次电池用正极的制造方法

[0096] 对锂离子二次电池用正极2的制造方法进行说明。以成为规定质量比的方式计量活性物质、粘合剂及导电助剂。计量之后,将粘合剂添加于溶剂中并搅拌规定时间。进而添加活性物质及导电助剂并进行搅拌,调整粘度来制作正极浆料。正极浆料为用于在集电极5的表面形成活性物质层6的液体。顺带提及,正极浆料通常称为复合材料浆料。

[0097] 接着,在成型为规定大小的集电体5的两面涂布所制作的正极浆料,以规定温度干燥规定时间来形成活性物质层6。涂布方法并无特别限定,例如能够利用刮板法或模涂法。顺带提及,这种活性物质层6通常称为复合材料。

[0098] 另外,活性物质层6中所含的活性物质的量能够通过改变正极浆料的粘度及正极浆料的涂布厚度来进行调整。

[0099] 接着,使形成活性物质层6之后的集电体5通过辊压机,将活性物质层6成型为规定的厚度。活性物质层6的活性物质密度能够通过调整辊压机的辊之间的间隙间隔并改变活性物质层6的厚度来进行调整。

[0100] 最后,将附带有多个针的剑山之类的工具穿刺到活性物质层6的表面并形成孔7,从而获得锂离子二次电池用正极2。

[0101] 另外,直径500 μm 以下的较小的孔7也能够通过激光加工来形成。该方法中,通过改变所照射的激光的口径可调整所形成的孔7的大小,并且也能够通过改变入射角度来形成例如圆锥台形状的孔7。

[0102] 4.作用及效果

[0103] 对使用了本发明的实施方式所涉及的正极2的锂离子二次电池1的动作进行说明。锂离子二次电池1中,正极2及负极3浸渍于电解液,形成于正极2的活性物质层6的孔7中也存在电解液。活性物质层6中形成有孔7,因此电解液还存在于从活性物质层6的表面向厚度方向较深的位置。

[0104] 首先,对锂离子二次电池1的充电时的动作进行说明。通过未图示的外部电路对正极2及负极3之间施加电压。这样一来,正极2的活性物质内的锂以锂离子形式被释放到电解液中。正极2的活性物质层6中形成有孔7,由此除了在活性物质层6的表面,在从活性物质层6的表面向厚度方向较深的位置也进行该反应。

[0105] 从活性物质释放的电子通过未图示的外部电路向负极3移动。另一方面,锂离子在电解液中通过并向负极3移动,插入到活性物质内,接受电子。如以上方式锂离子二次电池1被充电。

[0106] 接着,对锂离子二次电池1的放电时的动作进行说明。将正极2及负极3连接于未图示的外部负载。这样一来,在负极3中,活性物质内的锂作为锂离子而被释放到电解液中。

[0107] 从活性物质释放的电子从负极3通过外部负载向正极2移动。锂离子从活性物质脱离,在电解液中通过而向正极2移动。锂离子在正极2中被插入到活性物质内。在该情况下,活性物质层6中形成有孔7,因此锂离子在存在于孔7内的电解液中移动,锂离子的移动变得顺利,除了在活性物质层6的表面,在活性物质层6的向厚度方向较深的位置,锂离子也被插入到活性物质内。由此锂离子二次电池1被放电。

[0108] 在以上的结构中,本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池用正极2构成为具备集电体5及形成于集电体5的表面的活性物质层6。活性物质层6构成为,在其表面形成有多个孔7,活性物质密度为活性物质层6中所含的活性物质的真密度的68~83%,厚度为150~1000 μm 。

[0109] 因此,关于正极2,由于在活性物质层6的表面形成有多个孔7,因此若使用于锂离子二次电池1,则除了在活性物质层6的表面,在从活性物质层6的表面向厚度方向较深的位置,锂离子的移动也变得顺畅,因此能够产生电子的授受和锂离子的插入、脱离。

[0110] 并且,关于正极2,在从活性物质层6的表面向厚度方向较深的位置,从活性物质脱离的锂离子在存在于孔7内的电解液中移动。

[0111] 因此,本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池用正极2负载更多的活性物质,并且能够有效地利用所负载的大量的活性物质且为高容量,并且电池反应快且能够快速进行充放电,并且能够提供电池的电阻较低且高输出功率的锂离子二次电池。

[0112] 另外,本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池用正极2由于在正极内的锂离子的移动距离不会变得过长而能够有效地利用活性物质,因此能够提供高容量的锂离子二次电池。

[0113] 锂离子由于离子半径非常小,因此被认为是在电解液中与大量的溶剂进行溶剂化。并且,经溶剂化的锂离子的移动阻力较大。并且,对涂布于集电体表面的电极浆料进行干燥而形成的、活性物质层中未形成孔的以往的复合材料电极的情况下,锂离子与例如作为锂盐将 LiPF_6 添加于电解液时的抗衡离子即 PF_6^- 离子在形成于电极中的活性物质之间的微细孔中所含的电解液中通过而移动。

[0114] 这样,在使用了未形成孔的以往的电极的锂离子二次电池中,经溶剂化的锂离子(Li^+)和 PF_6^- 离子在含浸于微细孔的电解液中通过,因此,锂离子或 PF_6^- 离子容易受到活性物质之间的狭窄部分牵制,使移动阻力变得更高。

[0115] 相对于此,在本实施方式的情况下,正极2的活性物质层6中形成有孔7,因此锂离子和 PF_6^- 离子优先在存在于孔7内的电解液中通过,孔7成为离子能够快速移动的优先路径,锂离子可不受阻碍地在正极2中移动。

[0116] 因此,本发明的实施方式所涉及的正极2通过形成有孔7,即使活性物质层6以高密度负载活性物质,电池反应也快,进而在形成较厚的活性物质层6时,电池反应也快。

[0117] 以往,锂离子的移动距离较长被认为是电池反应的最大限速,市售的实用的锂离子二次电池中,厚度 $100\mu\text{m}$ 以上的电极几乎不存在。

[0118] 但是,实际上,如上述那样,被认为经溶剂化的锂离子或 PF_6^- 离子通过形成于复合材料电极中的活性物质粒子之间的微细孔时的移动阻力为电池反应的最大限速。

[0119] 因此,通过在活性物质层6的表面形成有孔7,锂离子或 PF_6^- 离子能够在含浸于该孔7的电解液中顺畅地移动,因此锂离子能够在正极2中顺畅地移动,并且能够加快电池反应的速度。因此,正极2能够提供可快速充放电的锂离子二次电池。

[0120] 顺带提及,活性物质层中未形成孔的以往的复合材料电极的情况下,在电极的向厚度方向较深的位置,锂离子或 PF_6^- 离子难以到达,并且能够有效利用的活性物质限定于位于距表面 $100\mu\text{m}$ 左右的范围的物质。

[0121] 并且,若提高复合材料电极中的活性物质密度,则复合材料电极内的空隙减少,电解液难以在复合材料内流通,活性物质间的微细孔的狭窄部分变得更小,因此能够有效利用的活性物质限定于位于更浅的位置的活性物质。

[0122] 相对于此,本发明的实施方式所涉及的正极2具备活性物质密度为活性物质的真密度的 $68\sim 83\%$ 这样的高密度且厚度为 $150\sim 1000\mu\text{m}$ 的活性物质层6,即,即使以高密度负载活性物质的厚的电极时,若使用于锂离子二次电池1,则锂离子也能够存在于孔7内的电解液中移动,因此锂离子还能够于正极2的向厚度方向较深的位置移动,还能够有效地利用位于在正极2的向厚度方向较深的位置的活性物质。

[0123] 如以上所述,使用了本发明的实施方式所涉及的锂离子二次电池用正极2的锂离子二次电池1为高容量且能够快速充放电。

[0124] 并且,以往为了增加锂离子二次电池的容量,需要隔着隔膜层叠多个正极及负极。

[0125] 但是,本发明的锂离子二次电池用正极2由于能够较厚地形成活性物质层6,并且较高地形成活性物质密度来增加电池的容量,因此能够以单层的正极2实现高容量的电池,能够减少隔膜4的数量。

[0126] 并且,本发明的锂离子二次电池用正极2,通过使多个孔7具有底部8,从而孔7的保液性变得良好,若使用于锂离子二次电池1,则即使在锂离子二次电池1倾斜而使电解液偏向一方的情况下,也可在孔7中保持电解液,能够抑制锂离子二次电池1的性能下降。进而,正极2通过使孔7不贯穿集电体5,从而在正极2及锂离子二次电池1的制造工序中集电体5不易破损,能够有效地制造正极2及锂离子二次电池1。

[0127] 5. 变形例

[0128] 本发明并不限定于上述实施方式,在本发明的宗旨范围内可适当进行变更。

[0129] 例如,对于活性物质、粘合剂、导电助剂、电解液、隔膜及集电体的材质等,可适当进行变更。

[0130] 上述实施方式中,对正极2具有在活性物质层6的表面形成开口9,且通过该活性物质层6形成底部8的孔7的情况进行了说明,但本发明并不限定于此。例如,如图3A所示,正极2A可具有孔7A,所述孔7A在活性物质层6A的表面形成开口9A并贯穿活性物质层6A,而且通过集电体5A形成底部8A。

[0131] 并且,如图3B所示,正极2B可具有孔7B,所述孔7B在一活性物质层6B及另一活性物质层6B的表面形成开口9B,并贯穿集电体5B和一活性物质层6B及另一活性物质层6B。此时,正极2B在锂离子二次电池的制造过程中,可容易注入电解液,并且能够容易排出初次充电时产生的气体。

[0132] 另外,如图3C所示,正极2C可具有孔7C,所述孔7C在一活性物质层6C的表面形成开口9C,并贯穿活性物质层6C和集电体5C,通过另一活性物质层26C形成底部8C。此时,正极2C与通过集电体5A形成孔7A的底部8A的情况相比,活性物质层的表面积与底部8C的表面相应地增加,因此,易有助于电池反应的活性物质增加,能够提供可更有效地进行发电的锂离子二次电池。并且,孔7C具有底部8C,且孔的深度相较于孔7较深,因此保液性更高。因此,使用了正极2C的锂离子二次电池即使在电池倾斜而使电解液偏向一方的情况下,也可在孔7C中充分保持电解液,而难以产生性能下降。

[0133] 并且,如图3D所示,正极2D具有孔7D和孔27D,所述孔7D在一活性物质层6D的表面形成开口9D,并贯穿活性物质层6D和集电体5D,通过另一活性物质层26D形成有底部8D,所述孔27D在活性物质层26D的表面形成开口29D,并贯穿活性物质层26D和集电体5D,通过活性物质层6D形成有底部28D,也可交替配置孔7D及孔27D。

[0134] 另外,上述实施方式中,对孔7的纵剖面形状为四边形的情况进行了说明,但本发明并不限定于此,能够适当地改变孔7的纵剖面形状。例如,如图4A所示,孔7E可以以纵剖面形状呈三角形且三角形的顶点部分成为底部8E的方式形成于活性物质层6E。并且,如图4B所示,孔7F也可以以前端部的纵剖面形状呈半圆形状且该半圆的顶点成为底部8F的方式形成于活性物质层6F。在本变形例中,孔7F的纵剖面形状呈U字型。另外,如图4C所示,孔7G也

可以以前端部的纵剖面形状呈三角形且该三角形的顶点成为底部8G的方式形成于活性物质层6G。在本变形例的情况,孔7G的纵剖面形状呈五边形。

[0135] 并且,以上述变形例所表示的孔7A、7B、7C、7D、27D的纵剖面形状可以为如上述的三角形、U字型、五边形。将孔7A或孔7B的纵剖面形状设为如上述时,在位于孔的最深部的顶点露出有集电体5A、5B或在顶点形成孔并将其贯穿,因此纵剖面形状稍微变形。例如,将孔7E设为贯穿孔而适用于正极2B时,纵剖面形状成为下底比上底短的梯形。

[0136] 另外,形成于活性物质层6的孔7无需所有的孔7的纵剖面形状呈相同的形状,也可以混合有呈不同的纵剖面形状的孔7,还可以混合有贯穿孔和具有底部8的孔7。

[0137] 并且,上述实施方式中,对在活性物质层6的表面隔开规定的间隔以纵横等间隔地排列开口9的方式配置有孔7的情况进行了说明,但本发明并不限于此。例如,如图5所示,孔7H也可以在活性物质层6H的表面隔开规定的间隔沿着与对角线平行的轴等间隔地排列的方式配置有开口9H。孔7也可以以沿着以活性物质层6的中心为中心的同心圆隔开规定的间隔排列开口9的方式配置。

[0138] 另外,上述实施方式中,对孔7的开口9的形状为圆形的情况进行了说明,但本发明并不限于此,能够适当地改变开口9的形状。例如,图6A所示的孔7J,开口9J的形状可以为三角形,如图6B所示的孔7K,开口9K的形状可以为四边形,如图6C所示的孔7L,开口9L的形状可以为六边形。

[0139] 并且,开口9的形状可以为五边形,也可以为七边形以上的多边形。例如,如图7A~图7G所示,孔7的开口9可以为顶点的数量为3至10左右的星形。并且,形成于活性物质层6的孔7的开口9的形状无需为与所有孔7的开口9相同的形状,也可以混合有呈不同形状的开口9。

[0140] 另外,可以适当组合以上述变形例进行说明的孔7的剖面形状及孔7的表面形状,例如,孔7的开口9呈四边形,纵剖面形状呈三角形。此时,孔7成为四棱锥。

[0141] 并且,上述实施方式中,对正极2及负极3隔着隔膜4而一个一个层叠的单体结构的锂离子二次电池1进行了说明,但本发明并不限于此,能够设为隔着隔膜4进一步层叠正极2及负极3的多层结构的锂离子二次电池。例如,如图8A所示,锂离子二次电池1A可以设为隔着隔膜4将正极2及负极3交替层叠为4层的多层结构。此时,锂离子二次电池1A在所有的隔膜4中,正极2的孔7的开口9和负极3的孔12的开口13能够隔着隔膜4而相对,因此锂离子容易在正极2及负极3之间移动,能够有效地进行充放电。

[0142] 另外,如图8B所示,锂离子二次电池1B可设为将正极2D及形成为与正极2D相同的形状的负极3D与锂离子二次电池1A同样地层层叠而成的多层结构。锂离子二次电池1B也同样,在所有隔膜4中,正极2D的孔7D的开口9D、正极2D的孔27D的开口29D、负极3D的孔12D的开口13D及负极3D的孔32D的开口33D中的任一个与隔膜4相对,因此能够有效地进行充放电。

[0143] 并且,上述实施方式及变形例中,对活性物质层6形成于集电体5的两面的情况进行了说明,但本发明并不限于此,活性物质层6也可只形成于集电体5的一面。

[0144] (实施例I)

[0145] (1) 电化学电池的制作

[0146] 实施例1~6中,制作作为活性物质使用LCO的本发明的锂离子二次电池用正极,并

适用于电化学电池的正极。实施例1~6的电化学电池,虽然形成于活性物质层的孔的深度不同,但其他结构相同,因此以实施例1为例说明电化学电池的制作方法。

[0147] 首先,以质量比为95:3:2的方式分别计量作为活性物质的LCO、作为粘合剂的PVDF、作为导电助剂的AB。之后,将计量后的PVDF添加于作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并搅拌20分钟。进而添加LCO及AB并进行搅拌,从而获得将粘度调整为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的正极浆料。

[0148] 其次,准备切成 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 大小的厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔作为集电体,以逗号辊涂法(THANK METAL CO.,LTD制;产品名:CHIBI COATER)对铝箔的一表面涂布正极浆料,在 120°C 下干燥1小时而形成了活性物质层。之后,在铝箔的另一表面也同样地形成了活性物质层。所形成的活性物质层的厚度为 $350\mu\text{m}$ 。

[0149] 其次,将在两面形成有活性物质层的铝箔装设于辊压机(THANK METAL CO.,LTD制;产品名:5吨Air Hydraulic Press),压缩成活性物质层的厚度为 $300\mu\text{m}$ 。对压缩后的一活性物质层的表面穿刺呈剑山形的针,形成了表1所示的参数的孔。之后,对压缩后的另一活性物质层的表面也同样地形成了多个孔。经过以上工序,制作了两面具有活性物质密度为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ (真密度的79%),且包含 $120\text{mg}/\text{cm}^2$ 的LCO的活性物质层的正极。

[0150] 接着,将金属锂箔冲切成与制成的正极相同的尺寸,从而制造2个对电极。准备2片具有无数个微细孔的聚乙烯制的隔膜,以隔膜夹持正极,进一步以金属锂箔夹持其外侧。将通过隔膜与金属锂箔夹持的正极,与电解液共同插入到铝层压包装中,进行真空包装而制成层压电池;其中电解液是对将EC与DEC以体积比1:1的比例混合的溶剂添加1M的 LiPF_6 而获得。将该层压电池作成实施例1的电化学电池。电极的有效面积为 9cm^2 。

[0151] 实施例2~6的电化学电池也根据与实施例1相同的制作方法。另外,在实施例6中,在活性物质层形成孔时,也同时在铝箔形成与活性物质层相同的孔,制成具有贯穿孔的正极。

[0152] 并且,为了进行比较,作为比较例1,除了在活性物质层形成孔这一点以外,制成与实施例1相同的电化学电池。将实施例1~6的正极及比较例1的正极的数据示于表1。制成的正极的活性物质层的密度均为与实施例1相同的活性物质密度。

[0153] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1
孔的有无	有	有	有	有	有	有	无
孔的开口的形状	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形	-
孔的纵剖面形状	五边形	五边形	五边形	五边形	五边形	五边形	-
孔的最大直径 (μm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	-
活性物质的种类	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO
孔中心间隔相对于孔的最大直径的倍数	4	4	4	4	4	4	-
孔的中心间隔 (μm)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	-
[0154] 活性物质层的厚度 (μm)	300	300	300	300	300	300	300
孔的深度 (μm)	15	30	100	200	300	300	-
孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例 (%)	5	10	33	67	100	100	-
孔的形成方法	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	-
形成于集电体的贯穿孔的有无	无	无	无	无	无	有	无
每单位面积的放电容量 (mAh/cm^2)	6.7	8.4	12.5	22.8	31.2	31.2	5.3
每单位质量的放电容量 (mAh/g)	28	35	52	95	130	130	22

[0155] 在实施例7~12中,制作作为活性物质使用LMO的锂离子二次电池用正极,并应用为电化学电池的正极。实施例7~12的电化学电池,其形成于活性物质层的孔的中心间隔不同,但其他的结构相同,因此以实施例7为例说明电化学电池的制作方法。

[0156] 首先,以质量比为94:4:2的方式分别计量作为活性物质的LMO、作为粘合剂的PVDF、作为导电助剂的AB。之后,将所计量的PVDF添加于作为溶剂的NMP,搅拌20分钟,进而添加LMO及AB并进行搅拌,得到了将粘度调整为 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的正极浆料。

[0157] 其次,准备切成 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 大小的厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔作为集电体,根据与实施例1相同的方法在铝箔的两面形成了活性物质层。所形成的活性物质层的厚度为 $1200\mu\text{m}$ 。

[0158] 其次,将在两面形成有活性物质层的铝箔装设于辊压机,压缩成活性物质层的厚度为 $1000\mu\text{m}$ 。与实施例1相同的方法,形成表2所示的参数的孔,制成了两面具有活性物质密度为 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ (真密度的81%)且包含 $340\text{mg}/\text{cm}^2$ 的LMO的活性物质层的正极。使用该正极,与实施例1相同的方法形成了电化学电池。实施例8~12的电化学电池也与实施例7同样地制作。

[0159] 并且,为了进行比较,作为比较例2,除了未在活性物质层形成孔这一点以外,制成与实施例7相同的电化学电池。将实施例7~12的正极及比较例2的正极的数据示于表2。所制成的正极的活性物质层的密度均为与实施例7相同的活性物质密度。

[0160] [表2]

[0161]

	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例2
孔的有无	有	有	有	有	有	有	无
孔的开口的形状	星形(4个顶点)	星形(4个顶点)	星形(4个顶点)	星形(4个顶点)	星形(4个顶点)	星形(4个顶点)	-
孔的纵剖面形状	U字型	U字型	U字型	U字型	U字型	U字型	-
孔的最大直径(μm)	500	500	500	500	500	500	-
活性物质的种类	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4
孔中心间隔相对于孔的最大直径的倍数	1	2	4	8	12	16	-
孔的中心间隔(μm)	500	1000	2000	4000	6000	8000	-
活性物质层的厚度(μm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
孔的深度(μm)	900	900	900	900	900	900	-
孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例(%)	90	90	90	90	90	90	-
孔的形成方法	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	-
形成于集电体的贯穿孔的有无	无	无	无	无	无	无	无
每单位面积的放电容量(mAh/cm^2)	78.9	81.6	86.4	77.5	61.9	47.6	11.6
每单位质量的放电容量(mAh/g)	116	120	127	114	91	70	17

[0162] 在实施例13~18中,制作作为活性物质使用3元系正极的锂离子二次电池用正极,并应用为电化学电池的正极。实施例13~18的电化学电池,其形成于活性物质层的孔的最大直径不同,在实施例13~15与实施例16~18中孔的形成方法与孔的深度不同,但其他的结构相同,因此以实施例13为例说明电化学电池的制作方法。

[0163] 首先,以质量比为97:2:1的方式分别计量作为活性物质的3元系正极、作为粘合剂的PVDF、作为导电助剂的KB。之后,将所计量的PVDF添加于作为溶剂的NMP,搅拌20分钟。进而添加3元系正极及KB并进行搅拌,得到了将粘度调整为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的正极浆料。

[0164] 其次,准备切成 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 大小的厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔作为集电极,根据与实施例1相同的方法在铝箔的两面形成了活性物质层。所形成的活性物质层的厚度为 $210\mu\text{m}$ 。

[0165] 其次,将在两面形成有活性物质层的铝箔装设在辊压机上,压缩成活性物质层的厚度为 $150\mu\text{m}$ 。通过利用激光加工机(Mitsubishi Electric Corporation制:产品名ML605GTW4)照射口径为 $5\mu\text{m}$ 的激光而形成具有表3所示的参数的孔。此时,在铝箔也形成相同的孔,而在正极形成贯穿孔。如此,制成在两面具有活性物质密度为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ (真密度的80%)且包含 $18.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的3元系正极的活性物质层。使用该正极,与实施例1相同的方法制成电化学电池。另外,实施例16~18使用剑山形针,以与实施例1相同的方法形成了孔。实施例14~18的电化学电池也与实施例13同样地制作。

[0166] 并且,为了进行比较,作为比较例3,除了未在活性物质层及集电极形成孔这一点

以外,制成与实施例13相同的电化学电池。将实施例13~18的正极及比较例3的正极的数据示于表3。所制成的正极的活性物质层的密度均为与实施例13相同的活性物质密度。

[0167] [表3]

[0168]

	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	比较例3
孔的有无	有	有	有	有	有	有	无
孔的开口形状	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形
孔的纵剖面形状	四边形	四边形	四边形	五边形	五边形	五边形	-
孔的最大直径(μm)	5	10	100	500	1000	2000	-
活性物质的种类	3元系正极	3元系正极	3元系正极	3元系正极	3元系正极	3元系正极	3元系正极
孔中心间隔相对于孔的最大直径的倍数	800	400	40	8	4	2	-
孔的中心间隔(μm)	4000	4000	4000	4000	4000	4000	-
活性物质层的厚度(μm)	150	150	150	150	150	150	150
孔的深度(μm)	150	150	150	120	120	120	-
孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例(%)	100	100	100	80	80	80	-
孔的形成方法	激光	激光	激光	剑山形针	剑山形针	剑山形针	-
形成于集电体的贯穿孔的有无	有	有	有	无	无	无	无
每单位面积的放电容量(mAh/cm ²)	6.2	6.8	8.2	10.7	13.8	13.1	3.2
每单位质量的放电容量(mAh/g)	56	61	74	97	125	118	29

[0169] 在实施例19~22中,制作作为活性物质使用LNO的锂离子二次电池用正极,并应用为电化学电池的正极。实施例19~22的电化学电池,其形成于活性物质层的孔的开口形状不同,但其他的结构相同,因此以实施例19为例说明电化学电池的制作方法。

[0170] 首先,以质量比为94:4:2的方式分别计量作为活性物质的LNO、作为粘合剂的PVDF、作为导电助剂的乙炔黑。之后,将所计量的PVDF添加于作为溶剂的NMP,搅拌20分钟。进而添加LNO及乙炔黑并进行搅拌,得到将粘度调整为5Pa·s的正极浆料。

[0171] 接着,准备切成3cm×3cm大小的厚度15μm的铝箔作为集电体,根据与实施例1相同的方法在铝箔两面形成了活性物质层。所形成的活性物质层的厚度为480μm。

[0172] 接着,将在两面形成有活性物质层的铝箔装设于辊压机,压缩成活性物质层的厚度为400μm。与实施例1相同的方法在活性物质层形成具有表4所示的参数的孔,制成在两面具有活性物质密度为3.8g/cm³(真密度的79%)且包含152mg/cm²的LNO的活性物质层的正极。使用该正极,以与实施例1相同的方法制成了电化学电池。实施例20~22的电化学电池也与实施例19同样地制作。

[0173] 并且,为了进行比较,作为比较例4,除了未在活性物质层形成孔这一点以外,制成与实施例19相同的电化学电池。将实施例19~22的正极及比较例4的正极的数据示于表4。所制成的正极的活性物质层的密度均为与实施例19相同的活性物质密度。

[0174] [表4]

	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	比较例4
孔的有无	有	有	有	有	无
孔的开口的形状	星形 (5个顶点)	圆形	四边形	六边形	-
孔的纵剖面形状	四边形	四边形	四边形	四边形	-
孔的最大直径(μm)	1000	1000	1000	1000	-
活性物质的种类	LiNiO_2	LiNiO_2	LiNiO_2	LiNiO_2	LiNiO_2
孔中心间隔相对于孔的最大直径的倍数	4	4	4	4	-
孔的中心间隔	4000	4000	4000	4000	-
[0175] 活性物质层的厚度(μm)	400	400	400	400	400
孔的深度(μm)	300	300	300	300	-
孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例(%)	75	75	75	75	-
孔的形成方法	剑山形针	剑山形针	剑山形针	剑山形针	-
形成于集电体的贯穿孔的有无	无	无	无	无	无
每单位面积的放电容量(mAh/cm^2)	52.9	51.3	51.1	51.7	12.5
每单位质量的放电容量(mAh/g)	174	169	168	170	41

[0176] 在实施例23中,制作作为活性物质使用LFP的锂离子二次电池用正极,并应用为电化学电池的正极。

[0177] 首先,以质量比为93:5:2的方式分别计量作为活性物质的LFP、作为粘合剂的PVDF、作为导电助剂的碳纳米管(Mitsubishi Materials Corporation制)。之后,将所计量的PVDF添加于作为溶剂的NMP,搅拌20分钟。进而添加LFP及碳纳米管并进行搅拌,得到了将粘度调整为 $6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的正极浆料。

[0178] 其次,准备切成 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 大小的厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔作为集电体,根据与实施例1相同的方法在铝箔的两面形成活性物质层。所形成的活性物质层的厚度为 $180\mu\text{m}$ 。

[0179] 其次,将在两面形成有活性物质层的铝箔装设于辊压机,压缩成活性物质层的厚度为 $150\mu\text{m}$ 。与实施例1相同的方法在活性物质层形成具有表5所示的参数的孔,从而制成在两面具有活性物质密度为 $2.88\text{g}/\text{cm}^3$ (真密度的80%)且包含 $43.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的LFP的活性物质层的正极。使用该正极,以与实施例1相同的方法制成电化学电池。

[0180] 并且,为了进行比较,作为比较例5,除了未在活性物质层形成孔这一点以外,制成与实施例23相同的电化学电池。

[0181] 在实施例24中,制作作为活性物质使用NCA的锂离子二次电池用正极,并应用为电化学电池的正极。

[0182] 首先,以质量比为95:3:2的方式分别计量作为活性物质的NCA、作为粘合剂的PVDF、作为导电助剂的乙炔黑。之后,将所计量的PVDF添加于作为溶剂的NMP,搅拌20分钟,进而添加NCA及乙炔黑并进行搅拌,得到了将粘度调整为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的正极浆料。

[0183] 接着,准备切成 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 大小的厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔作为集电体,通过与实施例1相同

的方法在两面形成活性物质层。所形成的活性物质层的厚度为620 μm 。

[0184] 接着,将在两面形成有活性物质层的铝箔装设于辊压机,压缩成活性物质层的厚度为500 μm 。与实施例1相同的方法在活性物质层形成具有表5所述的参数的孔,制成在两面具有活性物质密度为3.9g/cm³(真密度的80%)且包含195mg/cm²的NCA的活性物质层的正极。使用该正极,以与实施例1相同的方法制成电化学电池。

[0185] 并且,为了进行比较,作为比较例6,除了未在活性物质层形成孔这一点以外,制成与实施例24相同的电化学电池。将实施例23、24的正极及比较例5、6的正极的数据示于表5。

[0186] [表5]

[0187]

	实施例23	实施例24	比较例5	比较例6
孔的有无	有	有	无	无
孔的开口的形状	圆形	圆形	-	-
孔的纵剖面形状	五边形	五边形	-	-
孔的最大直径(μm)	500	500	-	-
活性物质的种类	LiFePO ₄	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	LiFePO ₄	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂
孔中心间隔相对于孔的最大直径的倍数	4	4	-	-
孔的中心间隔(μm)	2000	2000	-	-
活性物质层的厚度(μm)	150	500	150	500
孔的深度(μm)	120	450	-	-
孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例(%)	80	90	-	-
孔的形成方法	剑山形针	剑山形针	-	-
形成于集电体的贯穿孔的有无	无	无	无	无
每单位面积的放电容量(mAh/cm ²)	10.2	52.6	5.5	11.2
每单位质量的放电容量(mAh/g)	122	146	65	33

[0188] 在实施例25~29中,制作作为活性物质使用LCO的锂离子二次电池用正极,并应用为电化学电池的正极。

[0189] 在实施例25中,使用粘度为4.5Pa·s的正极浆料,在厚度为15 μm 的铝箔的两面形成厚度为230 μm 的活性物质层,以与实施例1相同的方法制成表6所示的正极。

[0190] 在实施例26中,使用粘度为4.8Pa·s的正极浆料,在厚度为15 μm 的铝箔的两面形成厚度为235 μm 的活性物质层,以与实施例25相同的方法制成表6所示的正极。

[0191] 在实施例27中,使用粘度为5Pa·s的正极浆料,在厚度为15 μm 的铝箔的两面形成厚度为240 μm 的活性物质层,以与实施例25相同的方法制成表6所示的正极。

[0192] 在实施例28中,使用粘度为5.5Pa·s的正极浆料,在厚度为15 μm 的铝箔的两面形成厚度为250 μm 的活性物质层,在实施例29中,使用粘度为5.5Pa·s正极浆料,在厚度15 μm 的铝箔的两面形成厚度为260 μm 的活性物质层,将各活性物质层压缩成200 μm ,利用激光加工机对活性物质层的表面照射口径为100 μm 的激光而制成表6所示的正极。

[0193] 并且,为了进行比较,作为比较例7,使用粘度为4Pa·s的正极浆料,在厚度为15μm的铝箔的两面形成厚度为210μm活性物质层,以与实施例25相同的方法制成表6所示的正极。作为比较例8,除了未开孔这一点以外,制成与比较例7相同的结构的电化学电池。

[0194] 作为比较例9,使用粘度为4Pa·s的正极浆料,在厚度为15μm的铝箔的两面形成厚度为210μm活性物质层,将该活性物质层压缩成200μm,并以与实施例25相同的方法制成表6所示的正极。作为比较例10,除了未开孔这一点以外,制成与比较例9相同的结构的电化学电池。

[0195] 作为比较例11,使用粘度为4Pa·s的正极浆料,在厚度为15μm的铝箔的两面形成厚度220μm活性物质层,以与实施例25相同的方法制成表6所示的正极。作为比较例12,除了未开孔这一点以外,制成与比较例11相同的结构的电化学电池。

[0196] 另外,除了未开孔这一点以外,作为比较例13制成与实施例25相同的结构的电化学电池;作为比较例14制成与实施例26相同的结构的电化学电池;作为比较例15制成与实施例27相同的结构的电化学电池;作为比较例16制成与实施例28相同的结构的电化学电池;作为比较例17制成与实施例29相同的结构的电化学电池。将实施例25~29与比较例7~17的正极的数据示于表6。

[0197] [表6]

[0198]

	实施 例25	实施 例26	实施 例27	实施 例28	实施 例29	比较 例7	比较 例8	比较 例9	比较 例10	比较 例11	比较 例12	比较 例13	比较 例14	比较 例15	比较 例16	比较 例17
孔的有无	有	有	有	有	有	有	无	有	无	有	无	无	无	无	无	无
孔的开口形状	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形	圆形	-	圆形	-	圆形	-	-	-	-	-	-
孔的纵剖面形状	五边形	五边形	五边形	四边 形	四边 形	五边 形	-	五边 形	-	五边 形	-	-	-	-	-	-
孔的最大直径(μm)	500	500	500	100	100	500	-	500	-	500	-	-	-	-	-	-
活性物质的种类	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO
孔中心间隔相对于孔的最大直径的倍数	4	4	4	4	4	4	-	4	-	4	-	-	-	-	-	-
孔的中心间隔(μm)	2000	2000	2000	1000	1000	2000	-	2000	-	2000	-	-	-	-	-	-
活性物质层的厚度(μm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
孔的深度(μm)	180	180	180	200	200	180	-	180	-	180	-	-	-	-	-	-
孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例(%)	90	90	90	100	100	90	-	90	-	90	-	-	-	-	-	-
孔的形成方法	剑山 形针	剑山 形针	剑山 形针	激光	激光	剑山 形针	-	剑山 形针	-	剑山 形针	-	-	-	-	-	-
形成于集电体的贯穿孔的有无	无	无	无	有	有	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
活性物质密度(g/cm ²)	3.45	3.53	3.7	4.0	4.2	2.7	2.7	3.05	3.05	3.3	3.3	3.45	3.53	3.7	4.0	4.2
活性物质密度相对于真密度的比例(%)	68	70	73	79	83	53	53	60	60	65	65	68	70	73	79	83
活性物质负载量(mg/cm ²)	69	71	74	80	84	54	54	61	61	66	66	69	71	74	80	84
理论放电容量(mAh/cm ²)	10.0	10.3	10.7	11.6	12.2	7.8	7.8	8.8	8.8	9.6	9.6	10.0	10.3	10.7	11.6	12.2
放电容量(mAh)	170	173	178	182	170	140	134	156	110	164	110	92	85	74	44	28

[0199] 另外,在本实施例中,通过激光显微镜(KEYENCE Corporation制;产品名:VK-X100)测得形成于活性物质层的孔的最大直径、孔的中心间隔、孔的深度。这些值是对30个

部位分别进行测定,并通过求取其平均值来算出。

[0200] 活性物质密度通过以下方法算出。首先,将正极切成面积为 1cm^2 的大小,测定其重量与厚度。之后,从切下的正极取出作为集电体的铝箔,测定取出的铝箔的重量与厚度。然后,从正极的厚度减去铝箔的厚度(若活性物质层形成于铝箔的两面时,则进一步除以2),算出活性物质层的厚度。在算出的活性物质层的厚度值乘以切出的集电体的面积来算出活性物质层的体积。

[0201] 接着,在从正极的重量减去铝箔的重量所得的值乘以制备电极浆料时的重量分率(例如实施例1的LCO的情况为0.93)(若活性物质层形成于铝箔的两面时,则进一步除以2),算出活性物质重量。另外,活性物质的重量通过如下而测定:将实际电池的正极切成 1cm^2 的大小,从切下的正极的一部分剥离集电体,将含有活性物质的复合材料层溶于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并进行离心分离,仅分离出活性物质并进行干燥后,计量其重量。

[0202] 最后,以上述所求得的活性物质重量除以活性物质层的体积来算出活性物质密度。另外,以活性物质重量值除以切下的正极的面积所得的值作为每单位面积的活性物质负载量。

[0203] (2) 电化学电池的特性评价方法

[0204] 测量每单位质量的放电容量来评价电化学电池的特性。放电容量是利用充放电试验装置(ASKA ELECTRONIC CO.,LTD制;模型:ACD-R1APS),在温度 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 下进行测量。所有实施例和比较例的电化学电池均将如下电容作为放电容量:以 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流(CC: Constant Current)、 4.2V 的恒电压(CV: Constant Voltage)充电至充电电流值降低至 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 后,将截止电压设为 3.0Vvs. Li/Li^+ ,以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流放电时所得。

[0205] (3) 电化学电池的评价结果

[0206] (3-1) 关于活性物质层的孔的深度与电化学电池的特性的关系

[0207] 如表1所示,实施例1~6的电化学电池,是在正极形成孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为5%以上的孔,与比较例1的电化学电池相比,每单位面积的放电容量及每单位质量的放电容量均较高。

[0208] 并且,在孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为67%以上的范围中,每单位面积的放电容量进一步高达 $22.8\sim 31.2\text{mAh}/\text{cm}^2$,每单位质量的放电容量进一步高达 $95\sim 130\text{mAh}/\text{g}$ 。由此可知,就本发明的锂离子二次电池用正极而言,进一步优选孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为67%以上。

[0209] 实施例5的电化学电池具有贯穿活性物质层且以铝箔形成底部的孔。另一方面,实施例6的电化学电池具有贯穿铝箔与活性物质层的贯穿孔。如此,若比较实施例5与实施例6,则实施例5与实施例6存在是否在铝箔中形成贯穿孔的差异。然而,实施例5与实施例6的电化学电池的放电容量值相等。如此,即使在铝箔形成贯穿孔,电池性能也不会降低。

[0210] (3-2) 关于活性物质层的孔的中心间隔与电化学电池的特性的关系

[0211] 如表2所示,实施例7~12的电化学电池,以孔的中心间隔为 $500\sim 8000\mu\text{m}$ 的间隔在正极形成孔,与比较例2的电化学电池相比,每单位面积的放电容量和每单位质量的放电容量均较高。

[0212] 尤其,在孔的中心间隔为 $500\sim 4000\mu\text{m}$ 的范围中,每单位面积的放电容量进一步

高达 $77.5\sim 86.4\text{mAh/cm}^2$,每单位质量的放电容量进一步高达 $114\sim 127\text{mAh/g}$ 。由此可知,本发明的锂离子二次电池用正极,进一步优选孔的中心间隔为 $500\sim 4000\mu\text{m}$ 。

[0213] (3-3)关于活性物质层的孔的最大直径与电化学电池的特性的关系

[0214] 如表3所示,实施例13~18的电化学电池,在正极形成有孔的最大直径为 $5\sim 2000\mu\text{m}$ 的孔,与比较例3的电化学电池相比,每单位面积的放电容量及每单位质量的放电容量均较高。

[0215] 尤其,在孔的最大直径为 $500\sim 2000\mu\text{m}$ 的范围中,每单位面积的放电容量进一步高达 $10.7\sim 13.8\text{mAh/cm}^2$,每单位质量的放电容量进一步高达 $97\sim 125\text{mAh/g}$ 。由此可知,本发明的锂离子二次电池用正极,进一步优选孔的最大直径为 $500\sim 2000\mu\text{m}$ 。

[0216] 另外,实施例13~15的正极的集电体上形成有贯穿孔。然而,如上述(3-1)中所进行的说明,放电容量不会因铝箔中是否有贯穿孔而改变。

[0217] (3-4)关于活性物质层的孔的表面形状与电化学电池的特性的关系

[0218] 如表4所示,实施例19~22的电化学电池的每单位面积的放电容量及每单位质量的放电容量高于比较例4的电化学电池。由以上可知,本发明的锂离子二次电池用正极与形成于活性物质层的孔的表面形状无关,均可提升放电容量。

[0219] (3-5)关于活性物质的种类与电化学电池的特性的关系

[0220] 如表5所示,实施例23的电化学电池与比较例5相比,实施例24的电化学电池与比较例6相比,每单位面积的放电容量及每单位质量的放电容量均较高。并且,如上述,作为活性物质使用 LCO 、 LMO 、3元系正极及 LNO 中的任一个的实施例的电化学电池的放电容量高于未在正极中形成孔的各比较例。由以上可知,本发明的锂离子二次电池用正极,即使作为活性物质使用 LCO 、 LMN 、3元系正极、 LNO 、 LFP 及 NCA 中的任一个,也均可提升放电容量。

[0221] (3-6)关于活性物质层的活性物质密度与电化学电池的特性的关系

[0222] 将正极的活性物质层的活性物质密度与使用该正极的电化学电池的放电容量的关系示于表6。为了在接近实际使用的电池的状态下进行比较,在此,示出将放电容量值作为每1个电化学电池的放电容量。作为活性物质使用 LCO 。如表6所示,实施例25~29的电化学电池与比较例7~17的电化学电池相比,放电容量较高。

[0223] 在此,若比较实施例25和仅有未形成孔这一点与实施例25不同的比较例13,则实施例25,通过形成孔而放电容量提升了 78mAh 。另一方面,若比较比较例7和仅有未形成孔这一点与比较例7不同的比较例8,则比较例7,尽管在正极形成了与实施例25相同的孔,与比较例8相比放电容量只提升了 6mAh 。同样地比较例9与比较例10相比提升 46mAh ,比较例11与比较例12相比提升了 54mAh ,但与实施例25相比,则放电容量的增加量较小。

[0224] 在比较例7、8的情况下,正极的活性物质密度低至活性物质的真密度的 53% ,与其相应地形成大量的空隙。因此,正极中即使未形成孔,仍含有足够的电解液量,也可有效地利用位于从表面向厚度方向较深的位置的活性物质。从而,即使在正极形成孔,可重新有效利用的活性物质也几乎不增加,被认为放电容量的增加量较小。同样地,关于比较例9~12的正极,由于其活性物质密度相对于真密度的比例也较低,且含有足够的电解液,因此即使在正极形成孔,也几乎没有可重新有效利用的活性物质,被认为放电容量的增加量较小。

[0225] 另一方面,在比较例13的情况下,由于活性物质密度高达真密度的 68% ,正极所含

的电解液量不足,就正极而言,无法有效地利用从表面相对于厚度方向位于较深的位置的活性物质。因此,被认为如实施例25,通过形成孔,电解液也存在于孔中,锂离子也可到达从表面相对于厚度方向较深的位置,可有效利用的活性物质增加,正极的放电容量会增加。这也可由活性物质密度越高,由形成孔而增加的放电容量越大来证实。

[0226] 若分别比较比较例7与比较例8、比较例9与比较例10、比较例11与比较例12、实施例25与比较例13、实施例26与比较例14、实施例27与比较例15、实施例28与比较例16、实施例29与比较例17,则通过形成孔,放电容量达到约1.04倍、约1.4倍、约1.5倍、约1.9倍、约2.04倍、约2.4倍、约4倍、约6倍,活性物质密度越高,放电容量的增加量越高。

[0227] 如此,在活性物质密度相对于真密度的比例为68~83%的范围中,通过形成孔,放电容量大幅增加,与比较例7、9、11相比,可知通过形成孔所产生的放电容量的增加量较大。并且,活性物质密度相对于真密度的比例若为70%以上,则通过形成孔,放电容量达到2倍以上,可知放电容量的增加量进一步增加。另外,活性物质密度相对于真密度的比例若为73%以上,则可以通过形成孔所产生的放电容量的增加量与实施例25、26相比也被大幅提升。

[0228] 若增加活性物质密度,则正极所负载的活性物质增加,理论放电容量也增加。然而,使用未形成孔的以往的正极的比较例8、10、12~17的电化学电池,活性物质密度越增加,放电容量值越降低。认为其原因在于,比较例的电化学电池,通过增加活性物质密度,虽可增加正极所负载的活性物质,但活性物质层内的空隙与其相应地减少,电解液量降低使锂离子无法到达至从表面向厚度方向较深的位置的活性物质,可有效利用的活性物质减少。

[0229] 相对于此,在正极形成有孔的实施例25~28的电化学电池,若增加活性物质的密度,则放电容量增加。其原因在于,实施例的电化学电池,通过增加活性物质密度,正极所负载的活性物质增加的同时通过形成孔,锂离子也可到达至从表面向厚度方向较深的位置的活性物质,可有效利用的活性物质增加。

[0230] 如此,活性物质密度越高,通过形成孔可获得越高的效果。如此,在至今已公开的现有技术(引例)中尚未为人所明了。当活性物质密度较高时,可含浸电解液的正极的空隙较少,活性物质间的间隙较窄。因此,与作为溶剂的碳酸亚乙酯溶剂化而存在于电解液中的锂离子无法通过活性物质间的间隙,在未形成孔的正极中,锂离子无法到达至远离隔膜的部分的活性物质。活性物质密度越高,活性物质间的间隙越窄,锂离子越难以到达。因此,认为活性物质密度越高,放电容量越会极度下降。

[0231] 另一方面,就形成有孔的正极而言,锂离子会在存在于该孔内的电解液中移动至远离隔膜的部分的正极,之后,可朝向孔的横向渗透。因此,在从表面向厚度方向较深的位置也可进行锂离子的授受,被认为是可获得高放电容量。活性物质密度越高,正极可负载越多的活性物质,可有效利用的活性物质也增加,因此被认为放电容量较高。

[0232] 并且,本发明的正极,可删除含浸于正极的电解液的量。例如,实施例28的正极的活性物质密度为79%,其余的21%中包括空隙、PVDF及AB。该正极的组成为LC095重量%、PVDF3重量%、AB2重量%。若考虑这些数据 and PVDF及AB的密度,PVDF及AB在正极中所占的体积为约13%。因此,空隙率为约8%。

[0233] 另一方面,比较例7的正极的活性物质密度为53%。因此,若同样地进行计算,则

PVDF及AB所占的体积为约13%，从而，空隙率为约34%。

[0234] 即，由于正极的空隙中含有电解液，因此实施例28中其空隙率为比较例7的约1/4，含浸的电解液也为约1/4。如此，通过以高密度具有活性物质，含浸于正极的电解液量可降低至约1/4以下。从而，本发明的锂离子二次电池用正极，可降低所使用的电解液量，除此之外，每单位体积的放电容量较高且可迅速地充放电。

[0235] (实施例II)

[0236] 另外，为了调查正极的活性物质层的活性物质密度与使用该正极的电化学电池的放电容量的关系，作为实施例30~59，使活性物质密度在真密度的68~83%的范围内变化来制作本发明的正极，并使用该正极来制作与上述相同的电化学电池。

[0237] 实施例30~34中，作为活性物质使用3元系正极(Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂)，将形成于正极的活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈星形(5个顶点)、孔的纵剖面形状呈U字型、孔的最大直径为500μm、孔的中心间隔为2000μm、孔的深度为120μm(孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为80%)的孔。而且为了进行比较，而制作作为比较例18、20、26的活性物质密度分别为真密度的50%、60%、85%，且具有与实施例相同的孔的有孔的正极、作为比较例19的活性物质密度与比较例18的正极相同的无孔的正极、作为比较例21的活性物质密度与比较例20的正极相同的无孔的正极及作为比较例22~25的活性物质密度分别与实施例30~33的正极相同的无孔的正极，并制作了电化学电池。电化学电池以与实施例1相同的方法制作。实施例30~34及比较例18~26的电化学电池，以1mA/cm²的充电电流、4.20V的恒电压充电至使充电电流值降低至0.1mA/cm²后，将截止电压设为3.0Vvs.Li/Li⁺，以5mA/cm²的放电电流进行放电来测定了放电容量。此时，在第1次的放电中实施了10mAh/cm²的放电。

[0238] 在实施例35~39中作为活性物质使用LMO，将形成于正极的活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈四边形、孔的纵剖面形状呈五边形、孔的最大直径为1000μm、孔的中心间隔为4000μm、孔的深度为180μm(孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为90%)的孔。而且为了进行比较，而制作作为比较例27、29、35的活性物质密度分别为真密度的50%、60%、85%，且具有与实施例相同的孔的有孔的正极、作为比较例28的活性物质密度与比较例27的正极相同的无孔的正极、作为比较例30的活性物质密度与比较例29的正极相同的无孔的正极及作为比较例31~34的活性物质密度分别与实施例35~38的正极相同的无孔的正极，并制作了电化学电池。电化学电池以与实施例1相同的方法制作。实施例35~39及比较例27~35的电化学电池以1mA/cm²的充电电流、4.35V的恒电压充电至使充电电流值降低至0.1mA/cm²后，将截止电压设为3.0Vvs.Li/Li⁺，以5mA/cm²的放电电流进行放电来测定了放电容量。此时在第1次的放电中实施了10mAh/cm²的放电。

[0239] 在实施例40~44中作为活性物质使用LNO，将形成于正极的活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈圆形、孔的纵剖面形状呈五边形、孔的最大直径为1000μm、孔的中心间隔为3000μm、孔的深度为143μm(孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为95%)的孔。而且为了进行比较，而制作作为比较例36、38、44的活性物质密度分别为真密度的50%、60%、85%，且具有与实施例相同的孔的有孔的正极、作为比较例37的活性物质密度与比较例36的正极相同的无孔的正极、作为比较例39的活性物质密度与比较例38的正极相同的无孔的正极及作为比较例40~43的活性物质密度分别与实施例40~43的正极相同的无孔的正

极,并制作了电化学电池。电化学电池以与实施例1相同的方法制作。实施例40~44及比较例36~44的电化学电池以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充电电流、 4.40V 的恒电压充电至使充电电流值降低至 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 后,将截止电压设为 3.0Vvs. Li/Li^+ ,以 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流进行放电来测定了放电容量。此时在第1次的放电中实施了 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的放电。

[0240] 实施例45~49中作为活性物质使用NCA,将形成于正极的活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈六边形、孔的纵剖面形状呈U字型、孔的最大直径为 $800\mu\text{m}$ 、孔的中心间隔为 $2500\mu\text{m}$ 、孔的深度为 $162\mu\text{m}$ (孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为90%)的孔。而且为了进行比较,而制作作为比较例45、47、53的活性物质密度分别为真密度的50%、60%、85%,且具有与实施例相同的孔的有孔的正极、作为比较例46的活性物质密度与比较例45的正极相同的无孔的正极、作为比较例48的活性物质密度与比较例47的正极相同的无孔的正极及作为比较例49~52的活性物质密度分别与实施例45~48的正极相同的无孔的正极,并制作了电化学电池。电化学电池以与实施例1相同的方法制作。实施例45~49及比较例45~53的电化学电池以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充电电流、 4.40V 的恒电压充电至使充电电流值降低至 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 后,将截止电压设为 3.0Vvs. Li/Li^+ ,以 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流进行放电来测定了放电容量。此时在第1次的放电中实施了 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的放电。

[0241] 在实施例50~54中作为活性物质使用LFP,将形成于正极的活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈圆形、孔的纵剖面形状呈四边形、孔的最大直径为 $100\mu\text{m}$ 、孔的中心间隔为 $1000\mu\text{m}$ 、孔的深度为 $150\mu\text{m}$ (孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为100%)的孔。该孔为也贯穿正极的集电体的贯穿孔。而且为了进行比较,而制作作为比较例54、56、62的活性物质密度分别为真密度的50%、60%、85%,且具有与实施例相同的孔的有孔的正极、作为比较例55的活性物质密度与比较例54的正极相同的无孔的正极、作为比较例57的活性物质密度与比较例56的正极相同的无孔的正极及作为比较例58~61的活性物质密度分别与实施例50~53的正极相同的无孔的正极,并制作了电化学电池,电化学电池以与实施例1相同的方法制作。实施例50~54及比较例54~62的电化学电池以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充电电流、 3.70V 的恒电压充电至使充电电流值降低至 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 后,将截止电压设为 2.5Vvs. Li/Li^+ ,以 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流进行放电来测定了放电容量。此时在第1次的放电中实施了 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的放电。

[0242] 实施例55~59中,作为活性物质使用包含80重量%的LCO、20%重量的LFP的活性物质层,将形成于该活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈圆形、孔的纵剖面形状呈四边形、孔的最大直径为 $500\mu\text{m}$ 、孔的中心间隔为 $4000\mu\text{m}$ 、孔的深度为 $190\mu\text{m}$ (孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为95%)的孔。而且为了进行比较,而制作作为比较例63、65、71的活性物质密度分别为真密度的50%、60%、85%,且具有与实施例相同的孔的有孔的正极、作为比较例64的活性物质密度与比较例63的正极相同的无孔的正极、作为比较例66的活性物质密度与比较例65的正极相同的无孔的正极及作为比较例67~70的活性物质密度分别与实施例55~58的正极相同的无孔的正极,并制作了电化学电池。电化学电池以与实施例1相同的方法制作。实施例55~59及比较例63~71的电化学电池以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充电电流、 4.20V 的恒电压充电至使充电电流值降低至 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 后,将截止电压设为 2.5Vvs. Li/Li^+ ,以 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流进行放电来测定了放电容量。此时在第1次的放电中实施了 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的放电。

[0243] 将实施例30~59的电化学电池的正极的参数及放电容量的测定结果示于表7,在比较例18~71中,将正极的参数及放电容量的测定结果示于表8。另外,活性物质利用率(%)由每单位质量的放电容量除以每单位质量的理论放电容量来算出。

[0244] [表7]

[0245]

	活性物质的种类	活性物质密度相对于真密度的比例(%)	活性物质密度(g/cm ³)	活性物质层的厚度(μm)	活性物质负载量(mg/cm ²)	理论放电容量(mAh/cm ²)	孔的有无	充电电流值(mA/cm ²)	放电电流值(mA/cm ²)	每单位质量的放电容量(mAh/g)	每单位面积的放电容量(mAh/cm ²)	活性物质利用率(%)
实施例30	3元系正极	68	3.12	150	46.8	7.0	有	1	5	140	6.6	93
实施例31	3元系正极	70	3.22	150	48.3	7.2	有	1	5	138	6.7	93
实施例32	3元系正极	73	3.36	150	50.4	7.6	有	1	5	137	6.9	91
实施例33	3元系正极	80	3.68	150	55.2	8.3	有	1	5	133	7.3	89
实施例34	3元系正极	83	3.82	150	57.3	8.6	有	1	5	125	7.2	83
实施例35	LiMn ₂ O ₄	68	2.86	200	57.2	6.29	有	1	5	110	6.29	100
实施例36	LiMn ₂ O ₄	70	2.94	200	58.8	6.47	有	1	5	109	6.41	99
实施例37	LiMn ₂ O ₄	73	3.07	200	61.3	6.74	有	1	5	108	6.60	98
实施例38	LiMn ₂ O ₄	80	3.36	200	67.2	7.39	有	1	5	103	6.92	94
实施例39	LiMn ₂ O ₄	83	3.49	200	69.8	7.68	有	1	5	97	6.77	88
实施例40	LiNiO ₂	68	3.26	150	48.9	9.04	有	1	5	182	8.90	98
实施例41	LiNiO ₂	70	3.36	150	50.4	9.32	有	1	5	181	9.12	98
实施例42	LiNiO ₂	73	3.50	150	52.5	9.71	有	1	5	179	9.42	97
实施例43	LiNiO ₂	80	3.84	150	57.6	10.7	有	1	5	176	10.1	95
实施例44	LiNiO ₂	83	3.98	150	59.7	11.0	有	1	5	160	9.55	86
实施例45	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	68	3.33	180	59.9	10.1	有	1	5	166	9.94	99
实施例46	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	70	3.43	180	61.7	10.4	有	1	5	165	10.2	98
实施例47	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	73	3.58	180	64.4	10.8	有	1	5	165	10.5	98
实施例48	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	80	3.92	180	70.6	11.9	有	1	5	159	11.2	95
实施例49	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	83	4.06	180	73.1	12.3	有	1	5	151	11.0	90
实施例50	LiFePO ₄	68	2.45	150	36.8	5.34	有	1	5	142	5.23	98
实施例51	LiFePO ₄	70	2.52	150	37.8	5.48	有	1	5	142	5.37	97
实施例52	LiFePO ₄	73	2.63	150	39.4	5.71	有	1	5	141	5.54	98
实施例53	LiFePO ₄	80	2.88	150	43.2	6.26	有	1	5	138	5.96	95
实施例54	LiFePO ₄	83	2.99	150	44.9	6.51	有	1	5	129	5.79	89
实施例55	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	68	3.24	200	64.8	9.66	有	1	5	147	9.53	99
实施例56	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	70	3.32	200	66.4	9.89	有	1	5	147	9.74	99
实施例57	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	73	3.47	200	69.3	10.3	有	1	5	147	10.1	98
实施例58	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	80	3.81	200	76.2	11.4	有	1	5	140	10.7	94
实施例59	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	83	3.95	200	79	11.8	有	1	5	137	10.8	92

[0246] [表8]

[0247]

	活性物质的种类	活性物质密度相对于真密度的比例(%)	活性物质密度(g/cm ³)	活性物质层的厚度(μm)	活性物质负载量(mg/cm ²)	理论放电容量(mAh/cm ²)	孔的有无	充电电流值(mA/cm ²)	放电电流值(mA/cm ²)	每单位质量的放电容量(mAh/g)	每单位面积的放电容量(mAh/cm ²)	活性物质利用率(%)
比较例18	3元系正极	50	2.3	150	34.5	5.2	有	1	5	150	5.2	100
比较例19	3元系正极	50	2.3	150	34.5	5.2	无	1	5	150	5.2	100
比较例20	3元系正极	60	2.76	150	41.4	6.2	有	1	5	150	6.2	100
比较例21	3元系正极	60	2.76	150	41.4	6.2	无	1	5	141	5.8	94
比较例22	3元系正极	68	3.12	150	46.8	7.0	无	1	5	105	4.9	70
比较例23	3元系正极	70	3.22	150	48.3	7.2	无	1	5	102	4.9	68
比较例24	3元系正极	73	3.36	150	50.4	7.6	无	1	5	98	4.9	65
比较例25	3元系正极	80	3.68	150	55.2	8.3	无	1	5	87	4.8	58
比较例26	3元系正极	85	3.91	150	58.7	8.8	有	1	5	99	5.8	66
比较例27	LiMn ₂ O ₄	50	2.1	200	42	4.62	有	1	5	110	4.62	100
比较例28	LiMn ₂ O ₄	50	2.1	200	42	4.62	无	1	5	110	4.62	100
比较例29	LiMn ₂ O ₄	60	2.52	200	50.4	5.54	有	1	5	110	5.54	100
比较例30	LiMn ₂ O ₄	60	2.52	200	50.4	5.54	无	1	5	104	5.24	95
比较例31	LiMn ₂ O ₄	68	2.86	200	57.2	6.29	无	1	5	89	5.09	81
比较例32	LiMn ₂ O ₄	70	2.94	200	58.8	6.47	无	1	5	85	4.98	77
比较例33	LiMn ₂ O ₄	73	3.07	200	61.3	6.74	无	1	5	77	4.72	70
比较例34	LiMn ₂ O ₄	80	3.36	200	67.2	7.39	无	1	5	62	4.17	56
比较例35	LiMn ₂ O ₄	85	3.57	200	71.4	7.85	有	1	5	71	5.07	65
比较例36	LiNiO ₂	50	2.4	150	36	6.66	有	1	5	185	6.66	100
比较例37	LiNiO ₂	50	2.4	150	36	6.66	无	1	5	185	6.66	100
比较例38	LiNiO ₂	60	2.88	150	43.2	7.99	有	1	5	185	7.99	100
比较例39	LiNiO ₂	60	2.88	150	43.2	7.99	无	1	5	178	7.69	96
比较例40	LiNiO ₂	68	3.26	150	48.9	9.04	无	1	5	147	7.19	79
比较例41	LiNiO ₂	70	3.36	150	50.4	9.32	无	1	5	140	7.08	76
比较例42	LiNiO ₂	73	3.50	150	52.5	9.71	无	1	5	122	6.41	66
比较例43	LiNiO ₂	80	3.84	150	57.6	10.7	无	1	5	106	6.10	57
比较例44	LiNiO ₂	85	4.08	150	61.2	11.3	有	1	5	132	8.08	71
比较例45	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	50	2.45	180	44.1	7.41	有	1	5	168	7.41	100
比较例46	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	50	2.45	180	44.1	7.41	无	1	5	168	7.41	100
比较例47	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	60	2.94	180	52.9	8.89	有	1	5	168	8.89	100
比较例48	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	60	2.94	180	52.9	8.89	无	1	5	153	8.09	91
比较例49	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	68	3.33	180	59.9	10.1	无	1	5	137	8.21	81
比较例50	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	70	3.43	180	61.7	10.4	无	1	5	129	8.01	77
比较例51	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	73	3.58	180	64.4	10.8	无	1	5	114	7.34	68
比较例52	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	80	3.92	180	70.6	11.9	无	1	5	98	6.92	58
比较例53	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	85	4.16	180	74.9	12.6	有	1	5	122	9.14	73
比较例54	LiFePO ₄	50	1.8	150	27	3.91	有	1	5	145	3.91	100
比较例55	LiFePO ₄	50	1.8	150	27	3.91	无	1	5	145	3.91	100
比较例56	LiFePO ₄	60	2.16	150	32.4	4.70	有	1	5	145	4.70	100
比较例57	LiFePO ₄	60	2.16	150	32.4	4.70	无	1	5	133	4.31	92
比较例58	LiFePO ₄	68	2.45	150	36.8	5.34	无	1	5	111	4.08	77

[0248]

比较例59	LiFePO ₅	70	2.52	150	37.8	5.48	无	1	5	107	4.05	74
比较例60	LiFePO ₆	73	2.63	150	39.4	5.71	无	1	5	101	4.03	70
比较例61	LiFePO ₄	80	2.88	150	43.2	6.26	无	1	5	87	3.76	60
比较例62	LiFePO ₄	85	3.06	150	45.9	6.66	有	1	5	105	4.82	72
比较例63	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	50	2.38	200	47.6	7.09	有	1	5	149	7.09	100
比较例64	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	50	2.38	200	47.6	7.09	无	1	5	149	7.09	100
比较例65	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	60	2.85	200	57	8.49	有	1	5	149	8.49	100
比较例66	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	60	2.85	200	57	8.49	无	1	5	136	7.75	91
比较例67	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	68	3.24	200	64.8	9.66	无	1	5	115	7.45	77
比较例68	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 21%	70	3.32	200	66.4	9.89	无	1	5	111	7.41	75
比较例69	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 22%	73	3.47	200	69.3	10.3	无	1	5	106	7.31	71
比较例70	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	80	3.81	200	76.2	11.4	无	1	5	96	7.32	64
比较例71	LiCoO ₂ : 80% +LFP: 20%	85	4.05	200	81	12.1	有	1	5	114	9.23	77

[0249] 分别比较:具有作为活性物质在负载3元系正极的活性物质层形成有孔的正极的实施例及比较例;及具有以与它们相同的活性物质密度负载相同的活性物质的无孔的正极的比较例。具有以活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%,且形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池,与具有活性物质密度相对于真密度的比例相同且未形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池相比,每单位质量的放电容量为约1.00倍、约1.06倍,即使在活性物质层形成孔也几乎未增加。相对于此,具有以活性物质密度相对于真密度的比例为68%,且形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池,与具有活性物质密度相对于真密度的比例相同且未形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池相比,通过形成孔,每单位质量的放电容量达到约1.33倍。活性物质密度相对于真密度的比例若为68%以上,通过形成孔所产生的每单位质量的放电容量的增加量则会大幅增加。

[0250] 在具有活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%的活性物质层的正极的电化学电池中,即使未形成孔仍可有效利用的活性物质层所负载的活性物质,通过形成孔而起初可有效利用的活性物质较少,因此,被认为即使形成孔,每单位质量的放电容量也几乎不会增加。

[0251] 另一方面,在具有活性物质密度相对于真密度的比例为68%,且形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池中,通过形成孔而起初可有效利用的活性物质较多,因此,被认为通过在活性物质层形成孔,每单位质量的放电容量会大幅增加。

[0252] 另外,具有形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池的每单位质量的放电容量,在活性物质密度相对于真密度的比例为70%时为约1.35倍,在活性物质密度相对于真密度的比例为73%时为约1.40倍,在活性物质密度相对于真密度的比例为80%时为约1.53倍,活性物质密度相对于真密度的比例越高则越增加。

[0253] 若分别比较:具有在作为活性物质负载LMO的活性物质层形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池;及具有以与它们相同的活性物质密度负载相同的活性物质的无孔的

活性物质层的正极的电化学电池,则活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%、68%、70%、73%、80%的正极的电化学电池,通过形成孔,每单位质量的放电容量达到约1.00倍、约1.05倍、约1.24倍、约1.29倍、约1.40倍、约1.66倍,显示出与作为活性物质使用3元系正极的情况相同的倾向。

[0254] 若分别比较:具有在作为活性物质负载LNO的活性物质层形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池;及具有以与它们相同的活性物质密度负载相同的活性物质的无孔的活性物质层的正极的电化学电池,则活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%、68%、70%、73%、80%的正极的电化学电池,通过形成孔,每单位质量的放电容量达约1.00倍、约1.04倍、约1.24倍、约1.29倍、约1.47倍、约1.66倍,显示出与作为活性物质使用3元系正极的情况相同的倾向。

[0255] 若分别比较:具有在作为活性物质负载NCA的活性物质层形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池;及具有以与它们相同的活性物质密度负载相同的活性物质的无孔的活性物质层的正极的电化学电池,则活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%、68%、70%、73%、80%的正极的电化学电池,通过形成孔,每单位质量的放电容量达约1.00倍、约1.10倍、约1.21倍、约1.28倍、约1.45倍、约1.62倍,显示出与作为活性物质使用3元系正极的情况相同的倾向。

[0256] 若分别比较:具有在作为活性物质负载LFP的活性物质层形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池;及具有以与它们相同的活性物质密度负载相同的活性物质的无孔的活性物质层的正极的电化学电池,则活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%、68%、70%、73%、80%的正极的电化学电池,通过形成孔,每单位质量的放电容量达约1.00倍、约1.09倍、约1.28倍、约1.33倍、约1.40倍、约1.59倍,显示出与作为活性物质使用3元系正极的情况相同的倾向。

[0257] 若分别比较:具有在作为活性物质负载LCO与LFP的混合物的活性物质层形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池;及具有以与它们相同的活性物质密度负载相同的活性物质的无孔的活性物质层的正极的电化学电池,则活性物质密度相对于真密度的比例为50%、60%、68%、70%、73%、80%的正极的电化学电池,通过形成孔,每单位质量的放电容量达约1.00倍、约1.10倍、约1.28倍、约1.32倍、约1.39倍、约1.46倍,显示出与作为活性物质使用3元系正极的情况相同的倾向。

[0258] 如此,与活性物质无关,活性物质密度相对于真密度的比例若为68%以上,则通过在正极的活性物质层形成孔,电化学电池其每单位质量的放电容量大幅增加,若为70%以上,则每单位质量的放电容量增加约30%以上,若为73%以上则每单位质量的放电容量增加约40%以上,可知活性物质密度相对于真密度的比例越大,每单位质量的放电容量的增加量越多。

[0259] 比较:具有作为活性物质负载3元系正极且形成有孔的活性物质层,而且活性物质密度相对于真密度的比例为80%的实施例33;活性物质密度相对于真密度的比例为83%的实施例34;及活性物质密度相对于真密度的比例为真密度的85%的比较例26。活性物质密度相对于真密度的比例若由80%增加至83%,则每单位质量的放电容量约减少3%。另一方面,活性物质密度相对于真密度的比例若由83%增加至85%,则每单位质量的放电容量约减少26%,大幅地减少。该倾向在使用其他的活性物质的电化学电池中也同样可见。比较例

26的正极由于活性物质密度极高,存在于活性物质层的空隙较少,而且其大小也较小。因此,比较例26的正极,由于存在于正极内部的电解液的数量较少,且存在于活性物质间的空隙较小,因此可推知锂离子的移动阻力极大。因此,即使在活性物质层形成孔,仍仅可利用向孔的内部空间露出的部分的活性物质,至于活性物质层内部的活性物质则无法有效利用,因此被认为是每单位质量的放电容量值会大幅下降。如此,活性物质密度相对于真密度的比例若大于83%,即使提高活性物质密度且增加活性物质的负载量,即使形成孔,无法有效利用的活性物质仍偏多,每单位质量的放电容量急速下降,结果导致电池的容量大幅减少。

[0260] 由以上所述,本发明的锂离子二次电池用正极,其活性物质的活性物质密度相对于真密度的比例若为68~83%,则通过形成孔,可有效利用未形成孔时无法有效利用的活性物质。尤其是,活性物质的活性物质密度相对于真密度的比例优选为70~83%,更优选为73~83%。

[0261] (实施例III)

[0262] 为了调查活性物质层的厚度与电化学电池的放电容量的关系,作为实施例60~63使活性物质层的厚度在150~1000 μm 的范围内变化来制作本发明的正极,并使用该正极来制作电化学电池。在实施例60~63,作为活性物质使用以真密度的68%的活性物质密度包含LCO的活性物质层,将形成于该活性物质层的孔统一为孔的开口形状呈圆形、孔的纵剖面形状呈三角形、孔的最大直径为1000 μm 、孔的中心间隔为3000 μm 、孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例为90%的孔。而且为了进行比较,而制作作为比较例72、74、80的除活性物质层的厚度分别为50、100、1200 μm 以外均与实施例相同的正极,且制作了作为比较例73、75~79、81的除未形成孔以外均与实施例60~63、比较例72、74、80相同的正极、并分别制作了电化学电池。电化学电池以与实施例1相同的制作方法。这些电化学电池的放电容量以1mA/cm²的充电电流、4.2Vvs.Li/Li⁺的恒电压充电至使充电电流值降低至0.1mA/cm²后,将截止电压设为3.0Vvs.Li/Li⁺,以5mA/cm²的放电电流进行放电来测定。将制作的实施例及比较例的正极的参数与测得的放电容量值示于表9。

[0263] [表9]

[0264]

	活性物质的种类	活性物质相对于真密度的比例 (%)	活性物质密度 (g/cm ³)	活性物质层的厚度 (μm)	活性物质负载量 (mg/cm ²)	理论放电容量 (mAh/cm ²)	孔的有无	孔的深度 (μm)	孔的深度相对于活性物质层的厚度的比例 (%)	充电电流值 (mA/cm ²)	放电电流值 (mA/cm ²)	每单位质量的放电容量 (mAh/g)	每单位面积的放电容量 (mAh/cm ²)	活性物质利用率 (%)
实施例60	LCO	68	3.45	150	51.8	17.5	有	135	90	1	5	132	6.8	91
实施例61	LCO	68	3.45	200	69.0	10.0	有	180	90	1	5	128	8.8	88
实施例62	LCO	68	3.45	500	172.0	25.0	有	450	90	1	5	110	19.0	75
实施例63	LCO	68	3.45	1000	345.0	50.0	有	900	90	1	5	86	30.0	59
比较例72	LCO	68	3.45	50	17.2	2.5	有	45	90	1	5	141	2.4	97
比较例73	LCO	68	3.45	50	17.2	2.5	无	-	-	1	5	132	2.3	91
比较例74	LCO	68	3.45	100	34.5	5.0	有	90	90	1	5	136	4.7	93
比较例75	LCO	68	3.45	100	34.5	5.0	无	-	-	1	5	98	3.4	67
比较例76	LCO	68	3.45	150	51.8	17.5	无	-	-	1	5	91	4.7	62
比较例77	LCO	68	3.45	200	69.0	10.0	无	-	-	1	5	87	6.0	60
比较例78	LCO	68	3.45	500	172.0	25.0	无	-	-	1	5	68	12.0	47
比较例79	LCO	68	3.45	1000	345.0	50.0	无	-	-	1	5	25	8.6	36
比较例80	LCO	68	3.45	1200	414.0	60.0	有	1080	90	1	5	65	27.0	45
比较例81	LCO	68	3.45	1200	414.0	60.0	无	-	-	1	5	21	8.7	35

[0265] 实施例60~63的电化学电池与具有活性物质层的厚度与各实施例相同的无孔的正极的比较例76~79的电化学电池分别相比,可知每单位质量的放电容量、每面积的放电容量均较高,并通过形成孔而放电容量增加。

[0266] 对具有形成孔的活性物质层的各电化学电池与具有未形成孔的活性物质层的各电化学电池通过活性物质层的厚度相同的电化学电池彼此进行比较。具有形成孔且厚度为50μm、100μm、150μm、200μm、500μm、1000μm、1200μm的活性物质层的正极的电化学电池,通过形成孔而每单位质量的放电容量分别成为约1.07倍、约1.39倍、约1.45倍、约1.47倍、约1.62倍、约3.44倍、约3.10倍。

[0267] 具有例如如厚度为50μm的活性物质层那样比较薄的活性物质层的正极的电化学电池,通过在活性物质层形成孔而产生的放电容量的增加量较小。活性物质层的厚度较薄时,被认为电解液中的锂离子也容易到达活性物质层内部的活性物质,即使不形成孔也能够有效地利用较多的活性物质。因此,被认为活性物质层的厚度较薄的正极中,通过在活性物质层中形成孔而能够成为重新利用的活性物质较少,放电容量的增加也减少。

[0268] 相对于此,若活性物质层的厚度成为150μm以上,则通过在活性物质层上形成孔,每单位质量的放电容量大幅增加为约50%以上,若活性物质层的厚度成为500μm以上,则每单位质量的放电容量进一步增加为约60%以上。活性物质层较厚时,每单位质量的放电容量的增加量较多。

[0269] 活性物质层较厚且未形成孔的正极的电化学电池,由于锂离子在活性物质层的空隙中长距离地移动,因此锂离子的移动阻力高。另外,被认为该电化学电池由于较厚,因此无法有效利用从活性物质层的表面向厚度方向上较深的位置的活性物质,每单位质量的放电容量尤其小。

[0270] 这种正极的电化学电池被认为若在活性物质层形成孔,则锂离子优先在存在于孔中的电解液中通过,锂离子的移动变得顺畅而移动阻力下降,并且,位于从活性物质层的表面向厚度方向较深的位置,也能够有效地利用未使用孔时无法利用的活性物质,因此认为每单位质量的放电容量增加。

[0271] 若将具有厚度为1000 μm 且形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池与具有厚度为1200 μm 且形成有孔的活性物质层的正极的电化学电池进行比较,具有厚度为1200 μm 的活性物质层的正极的电化学电池相较于具有厚度为1000 μm 的活性物质层的正极的电化学电池,尽管活性物质层的厚度增加并且活性物质的负载量增加,每单位质量的放电容量大幅降低,每单位面积的放电容量也稍微下降。

[0272] 并且,具有厚度为1200 μm 的活性物质层的正极的电化学电池中,由形成孔而产生的每单位质量的放电容量的增加量也相较于具有厚度为1000 μm 的活性物质层的正极的电化学电池减少。

[0273] 具有厚度为1200 μm 的活性物质层的正极的电化学电池,其活性物质层较厚。若活性物质层变厚,则即使锂离子在容纳于活性物质层的孔的电解液中移动,锂离子的移动距离也变长。因此,被认为具有厚度为1200 μm 的活性物质层的正极的电化学电池与具有厚度为1000 μm 的活性物质层的正极的电化学电池相比,无法有效地进行电池反应,每单位质量的放电容量大幅减小,每单位面积的放电容量也降低,通过形成孔而导致每单位质量的放电容量的增加量也降低。

[0274] 如上所述,本发明的锂离子二次电池用正极中,若活性物质层的厚度为150~1000 μm ,则通过形成孔而能够有效利用未形成孔时无法有效利用的活性物质,放电容量增加。尤其,活性物质层的厚度优选为500~1000 μm 。

[0275] 符号说明

[0276] 1-锂离子二次电池,2-锂离子二次电池用正极,3-负极,4-隔膜,5、10-集电体,6、11-活性物质层,7、12-孔,8-底部,9、13-开口。

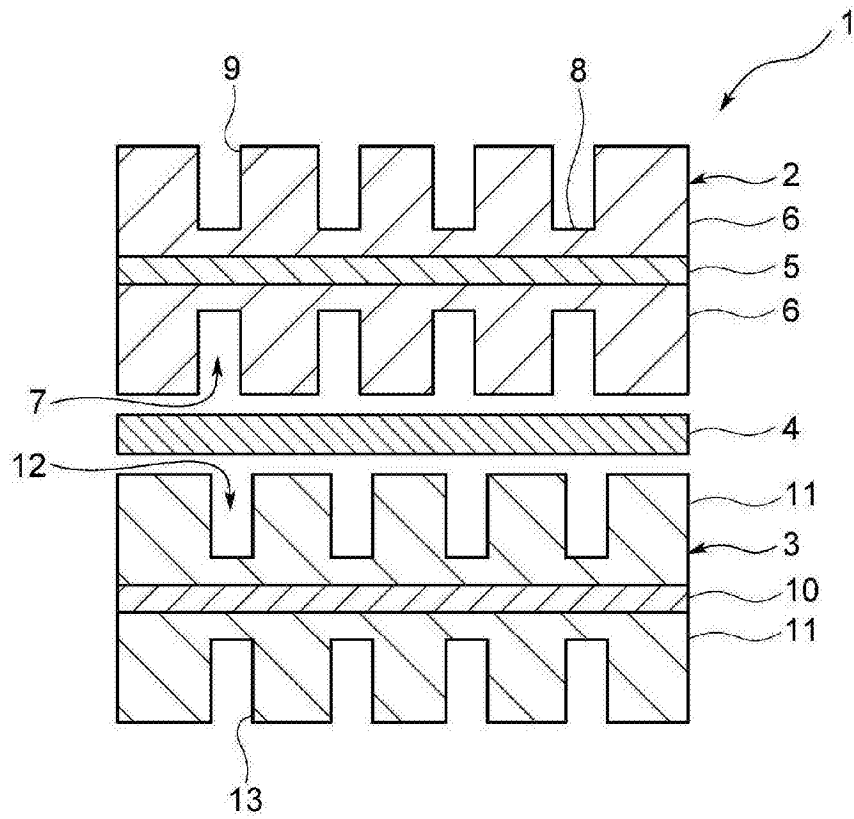


图1

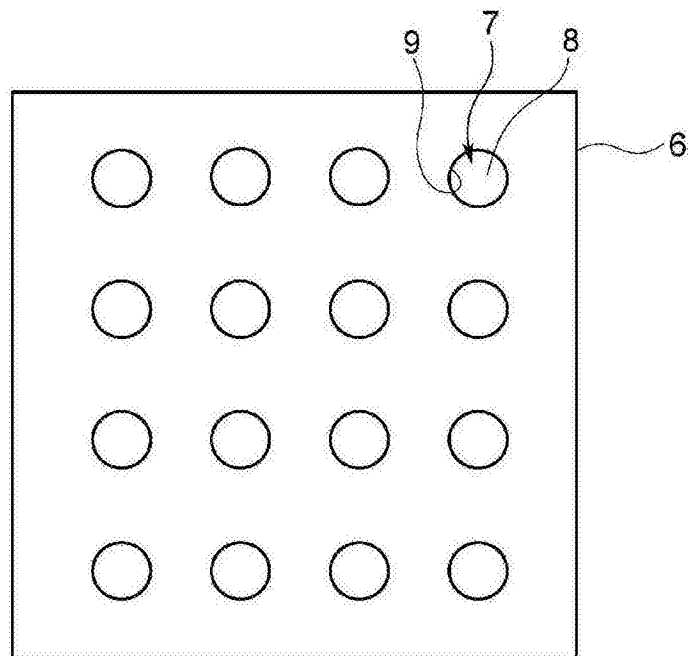


图2

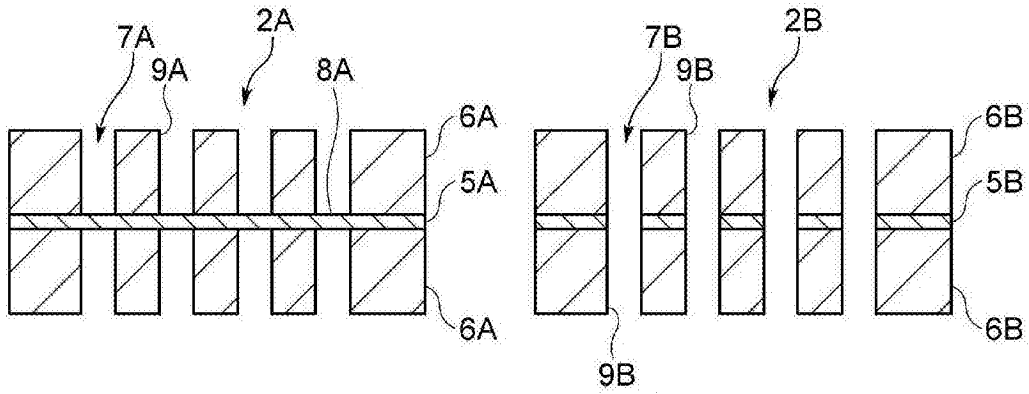


图 3A

图 3B

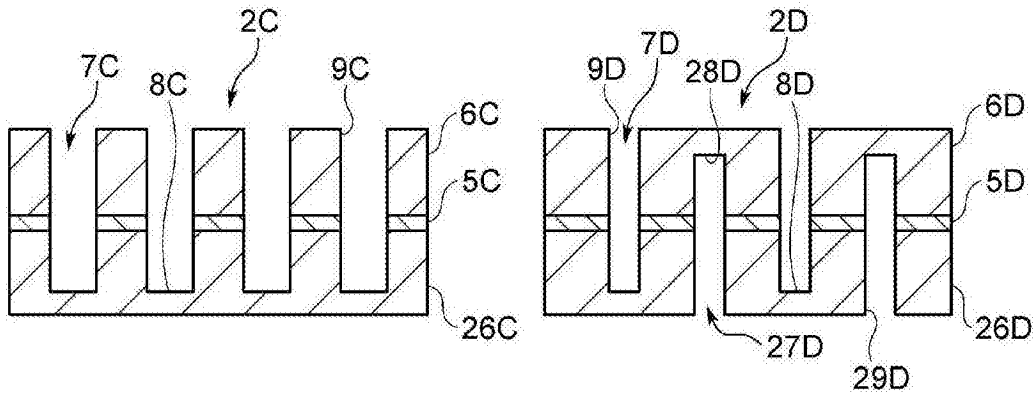


图 3C

图 3D

图3

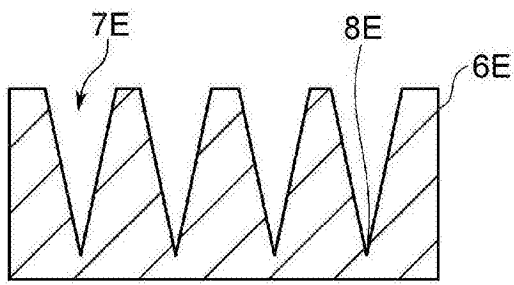


图 4A

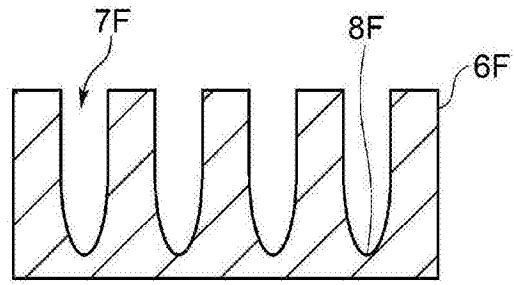


图 4B

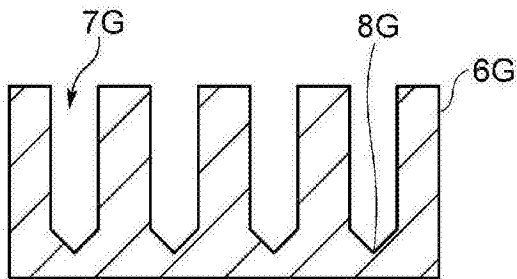


图 4C

图4

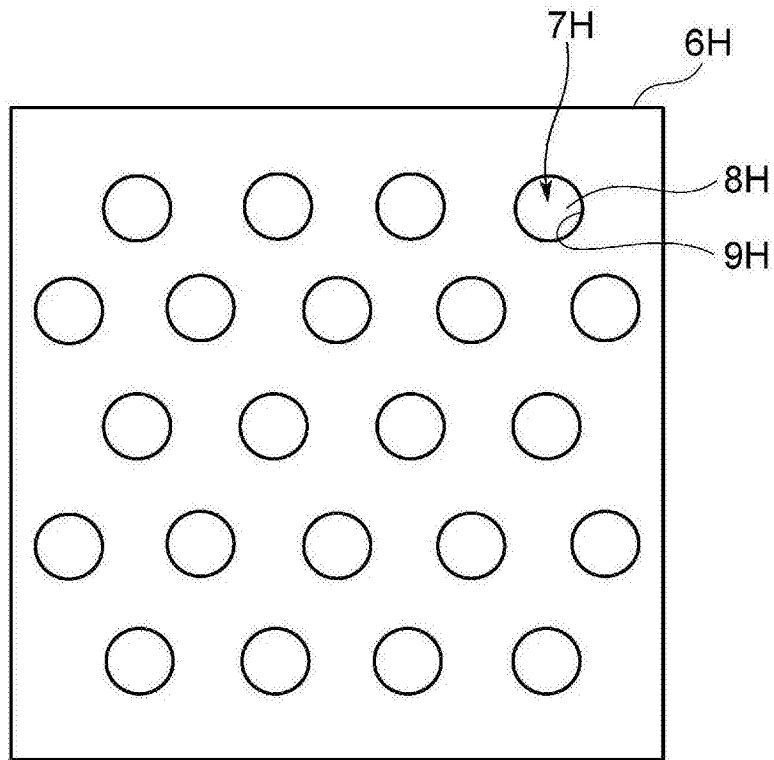


图5

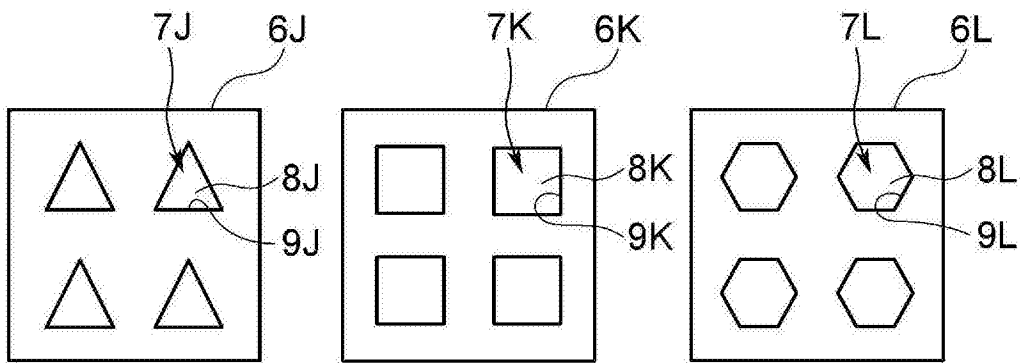


图 6A

图 6B

图 6C

图6

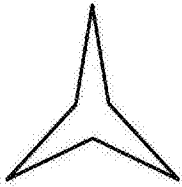


图 7A



图 7B

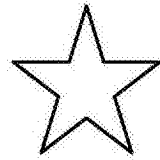


图 7C

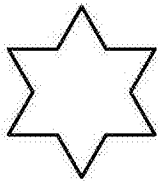


图 7D



图 7E

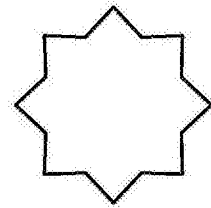


图 7F

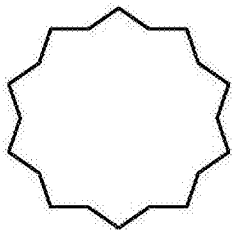


图 7G

图7

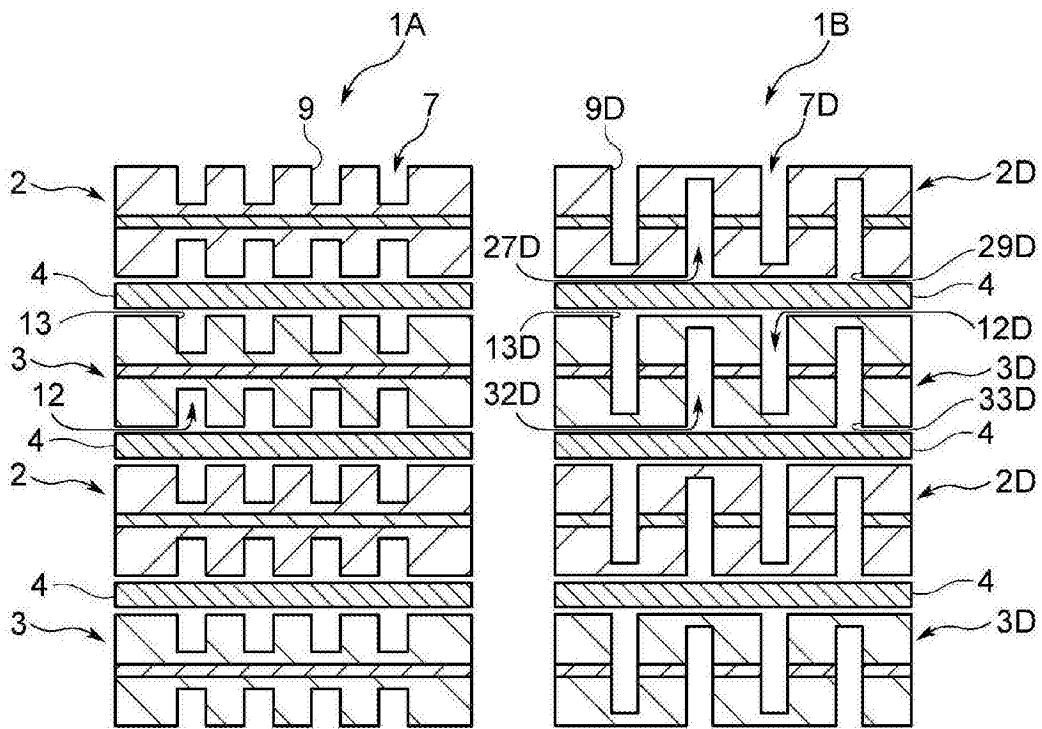


图 8A

图 8B

图8