

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6609946号  
(P6609946)

(45) 発行日 令和1年11月27日(2019.11.27)

(24) 登録日 令和1年11月8日(2019.11.8)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/13 (2010.01)	HO 1 M	4/13
HO 1 M	4/139 (2010.01)	HO 1 M	4/139
HO 1 M	10/0566 (2010.01)	HO 1 M	10/0566
HO 1 M	10/0587 (2010.01)	HO 1 M	10/0587

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-54878 (P2015-54878)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成27年3月18日(2015.3.18)	(74) 代理人	100105854 弁理士 廣瀬 一
(65) 公開番号	特開2016-177876 (P2016-177876A)	(74) 代理人	100116012 弁理士 宮坂 徹
(43) 公開日	平成28年10月6日(2016.10.6)	(72) 発明者	倉田 晴菜 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
審査請求日	平成30年2月21日(2018.2.21)	審査官	立木 林

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

大粒径成分である第1の活物質、前記大粒径成分よりも粒径の小さい小粒径成分である第2の活物質、バインダー及び導電助剤を含む活物質層が集電体上に積層され、

前記活物質層は、前記第1の活物質と前記第2の活物質とを含み、前記第1の活物質と前記第2の活物質との重量比が30：70以上である大粒径領域と、前記大粒径領域よりも前記第1の活物質の含有量が少ない小粒径領域とを有し、

前記集電体の延びる方向を長手方向とした場合に、前記大粒径領域が、前記長手方向に位置し、且つ電極として非水電解液と接する端部となる領域に、前記集電体と接触して形成されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

10

【請求項2】

両端が前記非水電解液に接するリチウムイオン二次電池用電極であって、

前記大粒径領域が、前記長手方向に位置し、且つ前記非水電解液と接する端部となる前記集電体の2つの領域それぞれに、前記集電体と接触して形成され、

前記小粒径領域が、前記集電体と接触して形成された一方の前記大粒径領域と他方の前記大粒径領域との間に形成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項3】

前記第1の活物質の平均粒径が前記第2の活物質の平均粒径の1.2倍以上、10倍以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用電極

20

## 【請求項 4】

前記第 1 の活物質が前記第 2 の活物質よりも圧壊しにくい活物質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 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

## 【請求項 5】

前記活物質層における前記大粒径領域の表面積は前記小粒径領域の表面積よりも小さいことを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

## 【請求項 6】

前記第 1 の活物質の平均粒径が  $5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のうちのいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

10

## 【請求項 7】

大粒径成分である第 1 の活物質、前記大粒径成分よりも粒径の小さい小粒径成分である第 2 の活物質、バインダー及び導電助剤を含み、前記第 1 の活物質と前記第 2 の活物質との重量比が  $30 : 70$  以上である第 1 の電極スラリーと、前記第 1 の活物質の含有量が前記第 1 の電極スラリーよりも少ない第 2 の電極スラリーとを、前記第 1 の電極スラリーが、集電体の延びる方向である長手方向であって、電極として非水電解液と接する端部側となるように、前記集電体に接触させて塗工する工程と、

前記第 1 の電極スラリー及び前記第 2 の電極スラリーが塗工された集電体を、ロールプレスする工程と、を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

20

## 【請求項 8】

少なくとも正極電極及び負極電極のいずれか一方として、請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用電極を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 9】

活物質層が積層された集電体を重ねて捲回することにより、前記正極電極及び前記負極電極が成形され、

成形された前記正極電極及び前記負極電極の両端が非水電解液に接するようになっていることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電極、その製造方法及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話といったモバイル機器の電源としてすでに多く採用されているリチウムイオン二次電池は、近年、ハイブリッド車や電気自動車（EV）等に搭載される等、新たな分野で注目が集まっている。特に近年ハイブリッド車は種類が増加して市場が成長しており、それぞれの特徴に応じてリチウムイオン二次電池にも様々な性能が要求されている。例えば、マイクロハイブリッド（ $\mu\text{HEV}$ ）用電池は、コスト競争力の他に回生エネルギーを効率よく回収するため、高速充放電性能つまりは高出力密度が特に重要視されている。

40

## 【0003】

リチウムイオン二次電池は、通常、リチウムイオンを可逆に吸蔵、放出できるリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層を集電体上に形成した正極と、炭素やシリコン材料を含む負極活物質層を集電体に形成した負極とが、絶縁体であるセパレータを介して対向して金属缶やラミネートパック等の電池用外装材に収納される構成を有しており、そこに数種類のカーボネート系混合有機溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）などのリチウム塩を溶解した非水電解液を添加し、含浸させて作製されている。

50

## 【 0 0 0 4 】

電池用外装材への電極及びセパレータの収納方法は外装材の形状により異なるが、例えばある規格に打ち抜いた電極とセパレータとを交互にスタックする方法や、電極とセパレータとを交互に重ねて捲回する方法等がある。

従来、リチウムイオン二次電池の電極を製造する際には、活物質やバインダー、導電助剤等を含む活物質スラリーを調製し、これを集電体の表面に均一に塗布することによって、活物質層が形成されている。

## 【 0 0 0 5 】

このような従来の手法で作製された電極を備える電池では、それほど高くない出力で充放電を行う場合には均一な組成を有する活物質層においても均一に充放電反応が進行し得る。しかしながら、車載用の電池に要求されるような、より高い出力での充放電反応に対しては、従来の手法で作製された均一な組成を有する活物質層では、集電体から活物質への電子伝導性と電解液から活物質層へのリチウムイオンの伝導とが両立せず、十分な充放電反応が進行しないという問題がある。

10

## 【 0 0 0 6 】

以上の観点から、一般に活物質層の膜厚が薄い方が高出力でも十分な充放電反応を進行させることができる。しかしながら、電池パック内に収納されたりチウムイオン二次電池用電極では電解液は主に電極端部から含浸されていくため、電池容量を大きくするために大面積化した電極では膜厚を薄くするだけでは、集電体から活物質への電子伝導性と、電解液から活物質層へのリチウムイオンの伝導とが両立しない。

20

## 【 0 0 0 7 】

集電体から活物質への電子伝導性を向上させるためには、活物質層を高密度化し、集電体と活物質や導電助剤との接点を増加させることが有効だが、活物質層の空孔体積が減少すると電解液が活物質層へ含浸しにくくなる。一方、空孔体積を十分に確保すると活物質層の電子伝導性が悪化するだけでなく、集電体への密着性が低下してサイクル特性が低下する他、電極が厚くなり電池としてのエネルギー密度が低下する。

## 【 0 0 0 8 】

そのため、例えば特許文献 1 では、活物質合剤がそれぞれ集電体に塗着された正負極板を備えた非水電解液二次電池において、正負極板の少なくとも一方は、活物質合剤の密度が面方向一側から他側へ向けてほぼ一定割合で変化する密度変化部分を設けている。このため、高密度の部分で活物質割合が大きくなりエネルギー密度を向上させることができると共に、低密度の部分で非水電解液の含浸する空隙が確保され出力特性を向上させることができる。

30

## 【 0 0 0 9 】

また、特許文献 2 では、プレス後の活物質層の表面を基盤配列の針を有する剣山を用いて微細なチャンネルを形成することにより、活物質層中の他の部分に比べて膜厚の薄い部分でリチウムイオン伝導性を向上させ、出力特性を向上させるようにしている。

また、例えば特許文献 3 では、活物質やバインダーと共に活物質平均粒径よりも大きな気孔形成材を添加した電極スラリーを集電体へ塗工し、圧縮した後、気孔形成材を加熱除去することにより、活物質層に活物質平均粒径よりも大きな空隙を形成して、電解液を貯留することで高い出力特性を確保している。

40

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 9 - 2 5 9 5 0 2

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 0 4 2 3 8 6

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 1 - 2 0 4 5 7 1

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

50

しかしながら、特許文献1では捲回された電極の巻き内巻き外での電解液の含浸性については検討されているが、電極の短辺方向の電解液含浸性については検討されておらず、出力特性の確保が十分ではない。また、特許文献2では電極全体に均一にチャンネルが形成されてはいるが、面方向でのチャンネル間のつながりが不足している。そのため、電極の中心にまで電解液を充填させるまでに時間がかかる可能性がある。同様に特許文献3においても、面方向での気孔のつながりが弱く、電流の極端な出力が行われると電極中心部で電解液が不足してしまう可能性がある。

そこで本発明は、高出力が要求されるリチウムイオン二次電池用電極において、電解液の含浸性を向上させることでリチウムイオン伝導性を十分に確保して、高出力特性を向上させうるリチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一態様によれば、大粒径成分である第1の活物質、前記大粒径成分よりも粒径の小さい小粒径成分である第2の活物質、バインダー及び導電助剤を含む活物質層が集電体上に積層され、前記活物質層は前記第1の活物質と前記第2の活物質との重量比が30：70以上100：0以下である大粒径領域と、前記大粒径領域よりも前記第1の活物質の含有量が少ない小粒径領域とを有し、前記大粒径領域が、電極として非水電解液と接する端部寄りとなる前記集電体上の領域に形成されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極、が提供される。

【0013】

本発明の他の態様によれば、大粒径成分である第1の活物質、前記大粒径成分よりも粒径の小さい小粒径成分である第2の活物質、バインダー及び導電助剤を含み、前記第1の活物質と前記第2の活物質との重量比が30：70以上100：0以下である第1の電極スラリーと、前記第1の活物質の含有量が前記第1の電極スラリーよりも少ない第2の電極スラリーとを、前記第1の電極スラリーが、電極として非水電解液と接する端部寄りとなるように集電体上に塗工する工程と、前記第1の電極スラリー及び前記第2の電極スラリーが塗工された集電体を、ロールプレスする工程と、を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極の製造方法、が提供される。

また、本発明の他の態様によれば、少なくとも正極電極及び負極電極のいずれか一方として、上記態様のリチウムイオン二次電池用電極を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池、が提供される。

【発明の効果】

【0014】

本発明の一態様によれば、大粒径成分である第1の活物質と大粒径成分よりも粒径の小さい小粒径成分である第2の活物質とを含み、活物質層を、第1の活物質と第2の活物質との重量比が30：70以上100：0以下である大粒径領域と、大粒径領域よりも第1の活物質の含有量が少ない小粒径領域とを含んで構成し、大粒径領域を、電極として非水電解液と接する端部寄りとなる集電体上の領域に形成することで、非水電解液の浸透性を向上させ、リチウムイオン伝導性を十分に確保することのできるリチウムイオン二次電池用電極を実現することができ、このリチウムイオン二次電池用電極を有するリチウムイオン二次電池の出力特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極における活物質層の一例を示す平面模式図である。

【図2】本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極の一例を示す概略構成図である。

【図3】本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極のその他の例を示す概略構成図である。

10

20

30

40

50

【図4】本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極を適用した円筒型リチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図である。

【図5】本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極を適用した二次電池の放電容量維持率の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用電極について説明する。

以下の詳細な説明では、本発明の実施形態の完全な理解を提供するように多くの特定の細部について記載される。しかしながら、かかる特定の細部がなくても1つ以上の実施態様が実施できることは明らかである。他にも図面を簡潔にするために、周知の構造及び装置が略図で示されている。

10

また、本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極は、以下に記載する実施形態に限定され得るものではなく、当業者の知識に基づいて設計の変更などの変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施形態も本発明の実施形態の範囲に含まれ得るものである。

【0017】

本発明者は鋭意検討を行なった結果、大粒径成分である第1の活物質と、大粒径成分よりも粒径の小さい小粒径成分である第2の活物質とを含み、第1の活物質と第2の活物質との重量比が30:70以上100:0以下である大粒径領域と、この大粒径領域よりも第1の活物質の含有量が少ない小粒径領域とを含んで活物質層を構成し、大粒径領域を、電極として非水電解液と接する端部寄りとなる集電体上の領域に形成することで、リチウムイオン二次電池用電極への非水電解液の浸透性を向上させることができることを見出した。

20

【0018】

図1は、本発明の一実施形態における二次電池用電極の活物質層1の平面模式図である。

活物質層1は大粒径成分である第1の活物質2と、第1の活物質2の粒径よりも粒径の小さい小粒径成分である第2の活物質3と、図示しないバインダー及び導電助剤等の混合物とを含む。そして、活物質層1には、大粒径成分である第1の活物質2と小粒径成分である第2の活物質3との重量比が規定された大粒径領域4と、大粒径領域4よりも第1の活物質2の含有量が少ない小粒径領域5とが形成されている。

30

【0019】

大粒径領域4における第1の活物質2と第2の活物質3との重量比は、本発明の一実施形態では、30:70以上100:0以下であり、他の実施形態では、60:40以上100:0以下である。つまり、活物質層1は、第1の活物質2と第2の活物質3との両方を必ずしも含んでいなくともよく、小粒径成分である第2の活物質3を含んでいなくともよい。

大粒径領域4において、第1の活物質2が30wt%に満たない場合、大粒径領域4において空隙が十分に形成されず発明の効果を十分に得ることができないため、本発明の一実施形態では、大粒径領域4において第1の活物質2は30wt%以上である。

40

【0020】

本発明の一実施形態では、第1の活物質2の平均粒径は第2の活物質3の平均粒径の1.2倍以上10倍以下であり、他の実施形態では、第1の活物質2の平均粒径は第2の活物質3の平均粒径の2倍以上5倍以下である。第1の活物質2の平均粒径が第2の活物質3の平均粒径の1.2倍よりも小さい場合には、第1の活物質2の平均粒径と第2の活物質3の平均粒径との差が小さすぎると、空隙が十分に形成されず発明の効果を十分に得ることができなくなってしまう。一方で、第1の活物質2の平均粒径が第2の活物質3の平均粒径の10倍よりも大きい場合には、第1の活物質2と第2の活物質3とで活物質内の電子及びリチウムイオンの拡散性に差が付きすぎてしまい、出力特性が低下する可能性があるため、本発明の一実施形態では、第1の活物質2の平均粒径は第2の活物質3の平均

50

粒径の10倍以下である。

【0021】

第1の活物質2はリチウムイオンの吸蔵放出が可能なものであればよく、公知のリチウムイオン二次電池用の活物質を用いることができるが、第2の活物質3と比べて圧壊しにくい活物質であることが好ましい。例えば、第1の活物質2は単粒子であり、第2の活物質3が凝集体である、といった組み合わせが挙げられる。第1の活物質2が、第2の活物質3よりも圧壊しやすい場合には、後述の電極スラリーを塗布乾燥した塗膜をロールプレスするプレス工程で、第1の活物質2は第2の活物質3よりも先に粉碎されてしまい、所定の電極密度に成形した場合に十分な空隙を確保することができず、電解液の含浸が促されないため、出力特性が低下する場合がある。そのため、本発明の一実施形態では、第1の活物質2は、第2の活物質3よりも圧壊しにくいように形成されている。

10

【0022】

第1の活物質2の平均粒径は、本発明の一実施形態では、5 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下である。第1の活物質2の平均粒径が5 $\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、活物質粒子間に十分な空隙が確保できなくなり電解液の浸透性が低下する可能性がある。第1の活物質2の平均粒径が20 $\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、活物質内の電子及びリチウムイオンの拡散性が低下して出力特性が低下する可能性がある。

【0023】

第1の活物質2及び第2の活物質3として正極活物質を用いる場合は、公知のリチウムイオン二次電池用の正極活物質を用いることができる。例えば、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウム鉄酸化物及びリチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、リチウム遷移金属リン酸化合物等を用いることができる。なお、正極活物質として、上記活物質を複数混合させて用いてもよい。

20

【0024】

第1の活物質2及び第2の活物質3として負極活物質を用いる場合は、公知のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いることができる。例えば、黒鉛系炭素材料、ハードカーボン、ソフトカーボン、活性炭等のカーボン材料、リチウムチタン酸化物等のリチウム金属酸化物、シリコン、スズ等のLi合金金属等を用いることができる。なお、負極活物質として、上記活物質を複数混合させて用いてもよい。

30

【0025】

図2は、図1に示す活物質層1を有する、リチウムイオン二次電池用電極10の概略構成を示す側面図の一例である。

例えば、後述の図4に示す円筒型リチウムイオン二次電池30にリチウムイオン二次電池用電極10が適用される場合には、図2において集電体6の延びる方向、つまり図2において上下方向が、図4に示す円筒型リチウムイオン二次電池30の長手方向となり、リチウムイオン二次電池用電極10は、図4のリチウムイオン二次電池用電極である正極10a、負極10bに示すように、円筒型リチウムイオン二次電池30の長手方向に沿って長い形状となる。以下、集電体6の延びる方向(図2において上下方向)を、リチウムイオン二次電池用電極10の長手方向という。

40

【0026】

図2において、集電体6上に形成された、リチウムイオン二次電池用電極10の活物質層1は、大粒径領域4と小粒径領域5とを含む。活物質層1は、大粒径領域4がリチウムイオン二次電池用電極10の長手方向における両端側の領域に形成され、小粒径領域5が、リチウムイオン二次電池用電極10の長手方向両端側に配置された2つの大粒径領域4の間に形成されていれば、大粒径領域4と小粒径領域5とはどのように配置されていてもよい。

【0027】

例えば、図2に示すように、大粒径領域4は、リチウムイオン二次電池用電極10の長手方向における両端側の領域にのみ形成されていてもよく、図3に示すように、リチウム

50

イオン二次電池用電極 10 の長手方向における両端側の領域と、長手方向中央部近傍の領域とに大粒径領域 4 が形成されていてもよく、大粒径領域 4 が長手方向に複数間隔を空けて配置されていてもよい。

【0028】

リチウムイオン二次電池用電極 10 の長手方向両端側の領域に大粒径領域 4 が形成されておらず、長手方向両端側の領域に小粒径領域 5 が形成されている場合には、長手方向両端から活物質層 1 への電解液の含浸が不足して、リチウムイオン二次電池用電極 10 の長手方向中央部付近で電解液が不足し、十分なリチウムイオン伝導性が確保されず、出力特性が低下する場合がある。

【0029】

本発明の一実施形態では、大粒径領域 4 は、第 1 の活物質 2 と第 2 の活物質 3 との重量比が 30 : 70 以上 100 : 0 以下であり、小粒径領域 5 は、大粒径領域 4 よりも第 1 の活物質 2 の含有量が少なければよく、組成は特に限定されない。大粒径領域 4 において、第 1 の活物質 2 の割合が小さすぎると、空隙が十分に形成されず、電解液の含浸が促されない可能性がある。

【0030】

活物質層 1 を構成する大粒径領域 4 の表面積は特に限定されず、小粒径領域 5 の表面積と比較して小さければよい。小粒径領域 5 の表面積と比べて大粒径領域 4 の表面積が同等、またはそれより大きい場合には、活物質層 1 の目付けが一定以上であれば弊害が少ないが、活物質層 1 の目付けが少ない場合には活物質や導電助剤及びバインダーが偏在しやすく、十分な電子伝導性を確保できなくなる場合がある。

【0031】

活物質層 1 の膜厚としては、本発明の一実施形態では、10 μm 以上 100 μm 以下であり、他の実施形態では、10 μm 以上 50 μm 以下である。活物質層 1 の膜厚が 10 μm より小さい場合は、活物質層 1 の目付けが小さくなりすぎ、エネルギー密度の点から不利になり、また、プレス工程において大粒径成分である第 1 の活物質 2 が圧壊されやすくなるため、電解液が浸透するための十分な空隙を確保することができなくなる。また、100 μm よりも大きい場合には、活物質層 1 の厚み方向で電解液の含浸性が悪くなり、リチウムイオン伝導性が低下する。

【0032】

集電体 6 としては、二次電池用の集電体材料として従来用いられている材料を適宜採用すればよい。例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、鉄、ステンレス鋼 (SUS)、チタン等を採用することができる。集電体 6 としてどの材料を採用するかは、集電体 6 にかかる電池作動電位や電子伝導性を考慮して選択すればよい。こうした集電体 6 の一般的な厚さは、8 μm 以上 30 μm 以下である。集電体 6 の厚さが 8 μm に満たない場合には、集電体の強度が低く取り扱いが困難になるため製造コストが増加する可能性がある。30 μm よりも厚い場合には、電極体積が増加するため電池の体積あたりの容量が低下する。

【0033】

本発明のリチウムイオン二次電池用電極 10 は、導電助剤を含有していてもよい。導電助剤としては、カーボンブラックや天然黒鉛、人造黒鉛、さらには、酸化チタンや酸化ルテニウム等の金属酸化物、金属ファイバー等が使用できる。本発明の一実施形態では、ストラクチャー構造を呈するカーボンブラックが用いられ、他の実施形態では、特に、カーボンブラックの一種であるファーネスブラックやケッチェンブラック、アセチレンブラック (AB) が用いられる。なお、導電助剤として、カーボンブラックとその他の導電助剤、例えば、気相成長炭素繊維 (VGCF) との混合系を用いることも可能である。

上記導電助剤の含有量は、本発明の一実施形態では、活物質重量に対して、1重量%以上 90重量%未満である。導電助剤の含有量が活物質重量に対して、1重量%未満であると、導電性が不足して電極抵抗が増加する場合があり、90重量%以上であると、活物質量が不足してリチウム吸蔵容量が低下してしまうことがある。

【0034】

本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極 10 は、バインダーを含有していてもよい。バインダーとしては、活物質と導電助剤との混合物を集電体へ密着できれば特に限定されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素含有バインダーや合成ゴム系バインダー等を用いることができる。

リチウムイオン二次電池用電極 10 に含まれるバインダーは、本発明の一実施形態では、全活物質重量に対し、3重量%以上40重量%以下である。バインダーが全活物質重量に対し、3重量%より少ない場合、十分な結着をすることができず、40重量%より大きい場合には、電極体積あたりの容量が大きく低下する。本発明の他の実施形態では、バインダーが全活物質重量に対し、3重量%以上25重量%以下である。

#### 【0035】

次に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用電極 10 の製造方法の一例を説明する。

本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用電極 10 は、大粒径成分である第1の活物質2、小粒径成分である第2の活物質3、バインダー及び導電助剤を含み、第1の活物質2と前記第2の活物質3との重量比が30:70以上100:0以下である第1の電極スラリーと、同様に、第1の活物質2、第2の活物質3、バインダー及び導電助剤を含み、第1の活物質2の含有量が第1の電極スラリーよりも少ない第2の電極スラリーとを、集電体上に塗布乾燥し、ロールプレスして作製される。

#### 【0036】

上記以外の電極スラリーの組成は特に限定されず、第1の活物質2及び第2の活物質3はそれぞれ1種類の活物質からなっても複数種類の活物質の混合であってもよい。

つまり、大粒径領域4となる第1の電極スラリーは、第1の活物質2と第2の活物質3とバインダー及び導電助剤を含んでいればよく、小粒径領域5となる第2の電極スラリーは、第1の活物質2及び第2の活物質3または第1の活物質2と、バインダー及び導電助剤を含んでいればよい。第2の電極スラリーに含まれる第1の活物質2及び第2の活物質3は、第1の電極スラリーに含まれる第1の活物質2及び第2の活物質3と粒径の異なる同一の物質であればよい。第2の電極スラリーに含まれるバインダー及び導電助剤は、第1の電極スラリーに含まれるバインダー及び導電助剤と同一であってもよく、異なる物質であってもよい。

#### 【0037】

また、第1の活物質2及び第2の活物質3は、複数種類の活物質からなる場合には、第1の活物質2に含まれる全ての活物質それぞれと第2の活物質3に含まれる全ての活物質それぞれとが、上述の各種条件を満足するようにすればよい。

第1の電極スラリーと第2の電極スラリーとは同じ溶媒で調整されていることが好ましい。上記溶媒は上記バインダー樹脂を溶解可能であれば、特に限定されず、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤や水を用いることができる。

#### 【0038】

電極スラリーを集電体6上に塗布する手段としては、第1の電極スラリーと第2の電極スラリーとを同時に集電体上に塗布できれば特に限定はされず、例えば多層同時塗工が可能なスリット型ダイコータ等を使用することができる。

電極スラリーを塗布乾燥した塗膜をプレスすることで、小粒径領域5に合わせて電極密度を調整した場合に、大粒径領域4では活物質粒子間に空隙が残るため、電解液の含浸を促すことができる。活物質層1をプレスする手段としては、特に限定はされず、平板プレス機やロールプレス機等、一般的に用いられる手段を用いることができる。

#### 【0039】

次に、図4を参照して、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池について説明する。

図4は、本発明におけるリチウムイオン二次電池用電極10を適用した円筒型リチウムイオン二次電池30の一例を示す断面模式図である。

本発明を適用した円筒型リチウムイオン二次電池30は、電池容器としてニッケルメッ

10

20

30

40

50

キを施された鉄製の有底円筒状電池缶 11 を有している。電池缶 11 には、帯状の集電体 6 上に、集電体 6 の幅方向の両端に大粒径領域 4 が形成され、両端の 2 つの大粒径領域 4 の間に小粒径領域 5 が形成されてなる正極 10 a 及び負極 10 b と、セパレータ 12 とが、断面渦巻状に捲回されて収容されている。

【0040】

セパレータ 12 は、対向配置された正極 10 a と負極 10 b との間に配置されており、セパレータ 12 によって正極 10 a と負極 10 b とは電氣的に絶縁されている。セパレータ 12 としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン製の微孔膜、芳香族ポリアミド樹脂製の微孔膜、不織布、無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート等を用いることができる。

10

【0041】

正極 10 a、負極 10 b 及びセパレータ 12 の捲回群の一端側（図 4 において上端側）には、一端を正極集電体 6 a に固定されたりボン状のアルミニウム製正極タブ端子 13 が導出されている。正極タブ端子 13 の他端は、電池缶 11 の上部に配置され正極外部端子となる円盤状の上蓋 14 の下面に超音波溶接で接合されている。一方、捲回群の他端側（図 4 において下端側）には、一端を負極集電体 6 b に固定されたりボン状のニッケル製負極タブ端子 15 が導出されている。負極タブ端子 15 の他端は、電池缶 11 の内底面に抵抗溶接で接合されている。すなわち、正極タブ端子 13 及び負極タブ端子 15 は、それぞれ捲回群の両端から互いに逆側に導出されている。また、図示はされていないが捲回群の上下両側には樹脂製の絶縁板がそれぞれ配されているほか、捲回群の外周面全周にも絶縁被覆が施されている。

20

【0042】

電池缶 11 の上部にはグルーピングが施されている。上蓋 14 は、グルーピング部分に嵌合するように設計されたガスケット 16 を介して電池缶 11 の上部にカシメ固定されている。このため、円筒型リチウムイオン二次電池 30 の内部は密封されている。

ガスケット 16 は、短絡防止や電解液の漏出を防止するための部材であり、ポリプロピレン等の絶縁性の物質を用いることができる。

【0043】

また、電池缶 11 内には、溶媒及び電解質から構成された非水電解液が充填されている。本発明の一実施形態における円筒型リチウムイオン二次電池 30 に用いる電解液の溶媒には、低粘度の鎖状炭酸エステル、高誘電率の環状炭酸エステル、ブチロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、スルホランのうちのいずれか、又はこれらの混合溶媒等を用いることができる。低粘度の鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。高誘電率の環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びブチレンカーボネート等が挙げられる。

30

【0044】

電解液に含まれる電解質は特に制限がなく、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiI}$ 、及び  $\text{LiAlCl}_4$  等のうちのいずれか、又はこれらの混合物等を用いることができる。好ましくは  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、のうちの 1 種又は 2 種以上を混合したリチウム塩がよい。

40

なお、上記実施形態においては、リチウムイオン二次電池用電極として捲回構造を有する場合について説明したが、積層構造を有する場合であっても適用することができる。

【0045】

以上、特定の実施形態を参照して本発明を説明したが、これら説明によって発明を限定するものではない。本発明の説明を参照することにより、当業者には、開示された実施形態の種々の変形例とともに本発明の別の実施形態も明らかである。したがって、特許請求の範囲は、本発明の範囲及び要旨に含まれるこれらの変形例又は実施形態も網羅すると解すべきである。

50

## 【実施例】

## 【0046】

以下に、本発明に係るリチウムイオン二次電池用電極10及びその製造方法について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明する。なお、本発明は下記実施例によって制限されるものではない。

## &lt;正極の作製&gt;

## (実施例1)

活物質として平均粒径(D50)が5 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物と、導電助剤としてアセチレンブラックと、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、をそれぞれ86:8:6の比率で混合してプラネタリーミキサーで混練し、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン

10

を適量添加して粘度調整を施して、第1の正極スラリーを得た。

活物質として平均粒径(D50:メジアン径)が13 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物を使用したこと以外は第1の電極スラリーと同様に調整して、第2の正極スラリーを得た。

## 【0047】

つまり、第1の正極スラリーは平均粒径が5 $\mu$ mの活物質のみを用い、第2の正極スラリーは平均粒径が13 $\mu$ mの活物質のみを用いた。

得られた第1の正極スラリー及び第2の正極スラリーを同時多層塗布が可能なダイコータにて正極集電体へ塗布し、乾燥させて塗膜を得た。第1の正極スラリーは約100mm幅で塗布し、第2の正極スラリーは、第1の正極スラリーの流れ方向両端部(つまり、正極集電体の長手方向の両端部に約10mmずつ塗布されるよう、ダイコータ内の流路を設計して塗布した。

20

塗膜の乾燥後の膜厚は50 $\mu$ mであり、正極集電体としてはアルミニウム箔(15 $\mu$ m厚)を使用した。得られた正極塗膜を、第1の正極スラリーから形成された塗膜の電極密度が2.8g/cm<sup>3</sup>となるようロールプレスし、正極を完成させた。

## 【0048】

## (実施例2)

第1の正極スラリーの活物質として、平均粒径(D50)が13 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物と平均粒径(D50)が5 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物とを重量比70:30で混合したものを

30

を使用したこと以外は実施例1と同様とした。

すなわち、小粒径領域は平均粒径が5 $\mu$ mと13 $\mu$ mの活物質を重量比70:30で混合して形成し、大粒径領域は平均粒径が13 $\mu$ mの活物質のみで形成した。

## 【0049】

## (実施例3)

第1の正極スラリー及び第2の正極スラリーを同時多層塗布が可能なダイコータにて正極集電体へ塗布する際に、第1の正極スラリーを、約10mmの余白を空けて約45mm幅2条で塗工し、第2の正極スラリーを、第1の正極スラリーの流れ方向両端部に約10mmずつと第1の正極スラリーの余白とに塗布されるようダイコータ内の流路を設計して塗布した

40

## (実施例4)

第2の正極スラリーの活物質として、平均粒径(D50)が13 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物と平均粒径(D50)が5 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物とを重量比40:60で混合したものを

## 【0050】

## (比較例1)

活物質として平均粒径(D50)が13 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物と平均粒径(D50)が5 $\mu$ mのリチウムマンガン複合酸化物とを重量比70:30で混合した

50

こと以外は実施例1の第1の正極スラリーと同様に調整して、第1の正極スラリーを得た。第1の正極スラリーをダイコータにて正極集電体へ均一に塗布乾燥し、得られた塗膜を電極

密度が  $2.8 \text{ g/cm}^3$  となるようロールプレスしたこと以外は実施例 1 と同様に正極を完成させた。すなわち、正極集電体上に、大粒径領域と小粒径領域とを形成せずに小粒径領域のみを形成した。

【0051】

(比較例 2)

第 1 の正極スラリー及び第 2 の正極スラリーを同時多層塗布が可能なダイコタにて正極集電体へ塗布する際に、第 1 の正極スラリーを約 20 mm の余白を空けて約 65 mm 幅 2 条で塗工し、第 2 の正極スラリーを、第 1 の正極スラリーどうしの間に塗布されるようダイコタ内の流路を設計して塗布したこと以外は、実施例 1 と同様に正極を完成させた。つまり、大粒径領域を正極集電体の端部に設けなかった。

10

【0052】

(比較例 3)

第 1 の正極スラリー及び第 2 の正極スラリーを同時多層塗布が可能なダイコタにて正極集電体へ塗布し、乾燥させて塗膜を得た。正極集電体の、リチウムイオン二次電池用電極 10 の長手方向の長さは 150 mm であり、第 1 の正極スラリーは約 50 mm 幅で塗布し、第 2 の正極スラリーは、第 1 の正極スラリーの流れ方向両端部に約 50 mm ずつ塗布されるよう、ダイコタ内の流路を設計して塗布したこと以外は、実施例 1 と同様に正極を完成させた。

【0053】

(比較例 4)

第 1 の正極スラリーの活物質として、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10 \mu\text{m}$  のリチウムマンガン複合酸化物を使用し、第 2 の正極スラリーの活物質として平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $11 \mu\text{m}$  のリチウムマンガン複合酸化物を使用したこと以外は実施例 1 と同様とした。

20

(比較例 5)

第 2 の正極スラリーの活物質として、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $1 \mu\text{m}$  のリチウムマンガン複合酸化物を増粒して得られた凝集粒子を使用したこと以外は実施例 1 と同様とした。凝集粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は  $10 \mu\text{m}$  であった。

【0054】

<負極の作製>

負極活物質として天然黒鉛、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム、増粘材としてカルボキシメチルセルロースをそれぞれ 90 : 8 : 1 : 1 の比率で混合してディスパーで混練し、溶媒として純水を適量添加して粘度調整を施して、リチウムイオン二次電池用負極スラリーを得た。

30

得られた負極スラリーを負極集電体へダイコタにて塗布し、乾燥させて塗膜を得た。負極集電体としては銅箔 ( $10 \mu\text{m}$  厚) を使用した。負極活物質層は正極活物質層の容量と比較して、1.1 倍になるように目付け量を調整して塗布した。

【0055】

<セルの作製>

上述の手順で得られた正極と負極とを、セパレータ (型番 2200、セルガード製) を介して対向させて捲回し、タブ付けして電池缶へ封入した。電解液は、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DMC) との 3 : 7 (体積比) の混合溶液に、LiPF<sub>6</sub> を 1 M となるように加え、さらにビニレンカーボネート (VC) を 2 重量% 添加したものを使用した。

40

【0056】

<評価>

各実施例および比較例で作製したリチウムイオン二次電池に対して、放電レート試験を行った。充放電時の電圧は  $3.0 \text{ V} \sim 4.2 \text{ V}$  とした。初めに初期放電容量評価として  $0.2 \text{ C}$  での定電流充放電を 1 回行い、続いて  $1 \text{ C}$ 、 $5 \text{ C}$ 、 $10 \text{ C}$ 、 $20 \text{ C}$  で放電レート試験を行った。放電レート試験時の充電はすべて  $0.2 \text{ C}$  で行った。

各実施例および比較例で作製した電池に対して、初期放電容量評価における放電容量を

50

100%としたときの放電容量維持率を、図5に示す。図5において、横軸は放電レート〔C〕、縦軸は、0.2Cで充電したときの、放電容量維持率〔% VS 0.2C〕である。

【0057】

放電レートが1C及び2Cにおいては、実施例1～4及び比較例1～5で大きな差は見られないが、4C以上の高出力条件では実施例1～4は比較例1～5よりも放電容量維持率が良好であることがわかった。

電極端部に大粒径領域を有する実施例1～4は、電極面内に大粒径領域を有しない比較例1や大粒径領域が端部に存在しない比較例2よりも、電極端部から電解液が含浸しやすくリチウムイオン伝導性が確保されていると考えられる。また、比較例3は電極端部に大粒径領域を有するが、大粒径領域が大粒径領域外の面積よりも大きいため、活物質が偏在して十分な電子伝導性を確保できなかつたと考えられる。さらに比較例4では大粒径活物質と他の小粒径活物質の平均粒径の差が小さいため、プレス後の大粒径領域と小粒径領域における密度や空隙率の違いが小さく、電極端部において電解液を浸透させるために十分な空隙が確保できなかつたと考えられる。同様に、比較例5では大粒径の凝集体活物質がプレス工程で圧壊されたため、電極端部において電解液を浸透させるために十分な空隙が確保できなかつたと考えられる。以上より本発明の効果が確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の一実施形態によれば、大粒径成分である第1の活物質と小粒径成分である第2の活物質を含み、第1の活物質と第2の活物質の重量比が30：70以上100：0以下である大粒径領域と、前記大粒径領域よりも第1の活物質の含有量が少ない小粒径領域とを含む活物質層を設け、大粒径領域を、電極として非水電解質と接する端部側となる領域に形成することで、空隙率の大きい領域を形成し電解液の浸透性を向上させられる、すなわち電極面方向のリチウムイオン伝導性を十分に確保できるため出力特性が向上するという効果を奏するので、産業上の利用価値が高い。したがって、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は高耐久性が要求される電気自動車の駆動用蓄電池や各種エネルギーの蓄電設備、家庭用蓄電設備などの蓄電池として好適に活用することができる。

【符号の説明】

【0059】

- 1 活物質層
- 2 第1の活物質
- 3 第2の活物質
- 4 大粒径領域
- 5 小粒径領域
- 6 集電体
- 6 a 正極集電体
- 6 b 負極集電体
- 10 リチウムイオン二次電池用電極
- 10 a 正極
- 10 b 負極
- 12 セパレータ
- 30 円筒型リチウムイオン二次電池

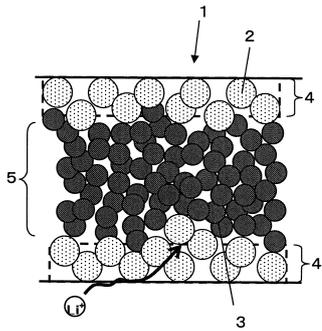
10

20

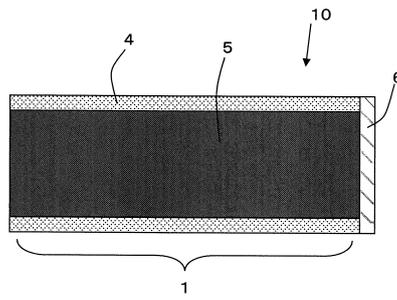
30

40

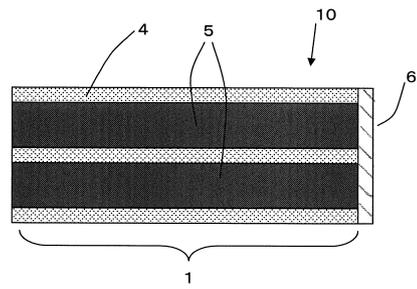
【図1】



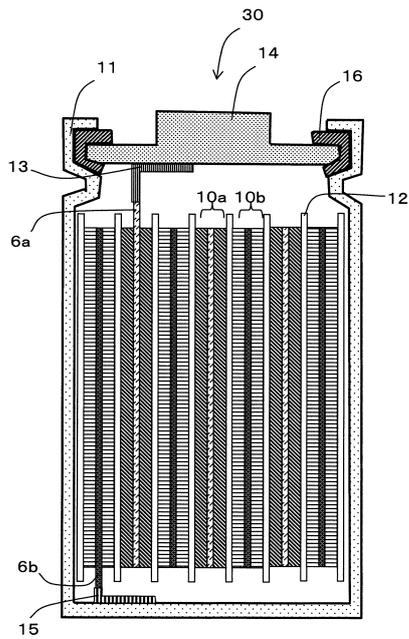
【図2】



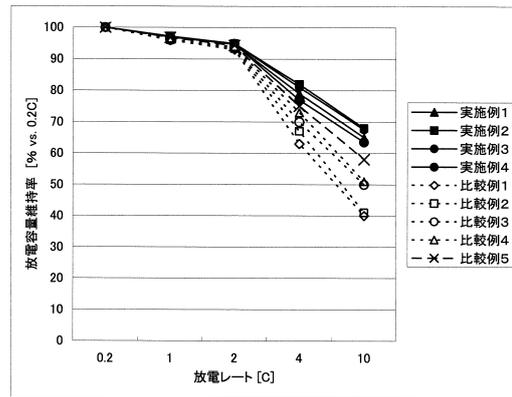
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2014/128946(WO, A1)  
特開2011-070976(JP, A)  
特開平09-063588(JP, A)  
特開2013-065468(JP, A)  
特開2013-251213(JP, A)  
特開2016-091898(JP, A)  
特開2015-191879(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M4/00-4/62