(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102386416 A
(43)申请公布日 2012.03.21

(21)申请号 201110250784.X

(22)申请日 2011.08.26

(30)优先权数据
2010-189528 2010.08.26 JP
2011-022834 2011.02.04 JP
2011-133210 2011.06.15 JP

(71)申请人 三洋电机株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 大北一成 杉森仁德 喜田佳典

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/131(2010.01)
H01M 4/1391(2010.01)
H01M 10/05(2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54)发明名称

非水电解质二次电池用电极及其制造方法

(57)摘要

本发明提供可充分提高非水电解质二次电池的输出特性的非水电解质二次电池用电极。非水电解质二次电池用电极具备集电体和形成于集电体上的活性物质层。活性物质层包含被碳导电剂层覆盖的活性物质颗粒、作为分散剂的表面活性剂、和碳导电剂颗粒。

CN 102386416 A

1. 一种非水电解质二次电池用电极，其为具备集电体和形成于所述集电体上的活性物质层的非水电解质二次电池用电极，

所述活性物质层包含被碳导电剂层覆盖的活性物质颗粒、作为分散剂的表面活性剂、和碳导电剂颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用电极，其中，所述碳导电剂层与所述活性物质颗粒复合化。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解质二次电池用电极，其中，所述碳导电剂层由无定形碳形成。

4. 根据权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的非水电解质二次电池用电极，其中，所述表面活性剂为非离子系表面活性剂。

5. 根据权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的非水电解质二次电池用电极，其中，所述活性物质层还含有分散助剂。

6. 根据权利要求 5 所述的非水电解质二次电池用电极，其中，所述分散助剂为聚乙烯基吡咯烷酮。

7. 根据权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的非水电解质二次电池用电极，其中，所述活性物质颗粒由具有层状结构的锂 - 镍 - 锰复合氧化物形成。

8. 一种非水电解质二次电池，其具备权利要求 1 ～ 7 中任一项所述的非水电解质二次电池用电极。

9. 一种非水电解质二次电池用电极的制造方法，其是权利要求 1 ～ 7 中任一项所述的非水电解质二次电池用电极的制造方法，

在使用所述表面活性剂预先分散了所述碳导电剂颗粒的糊剂中，添加被所述碳导电剂层覆盖的所述活性物质颗粒，然后将所述糊剂涂布到所述集电体上，从而形成所述活性物质层。

10. 根据权利要求 9 所述的非水电解质二次电池用电极的制造方法，在将被所述碳导电剂层覆盖的所述活性物质颗粒添加至所述糊剂中之前，预先在所述糊剂中添加分散助剂。

非水电解质二次电池用电极及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池用电极、非水电解质二次电池及非水电解质二次电池用电极的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来，能实现小型化、轻量化、大容量化的锂二次电池正作为便携电话的电源等被广泛利用。进而，最近，锂二次电池作为电动工具、电动汽车等要求高输出功率的用途的电源也备受注目。因此，现在，锂二次电池的高输出化成为很大的课题。

[0003] 为了使锂二次电池实现高输出化，需要提高电极的活性物质层中的电子传导性。作为可提高活性物质层中的电子传导性的方法，例如，下述专利文献 1 中记载了利用具有酸性或碱性官能团的有机色素衍生物、具有酸性或碱性官能团的三嗪衍生物等分散剂和炭素材料来覆盖活性物质颗粒的表面的方法。

[0004] 此外，下述专利文献 2 中记载了：用比表面积为 150m^2/g 以上的炭素材料，以 0.01μm～0.3μm 的厚度覆盖构成活性物质本体的粉末状的金属氧化物的表观表面的 15％以上。

[0005] 此外，下述专利文献 3 中记载了：通过对由 (A) 锂·镍系复合氧化物、(B) 活性炭及 (C) 炭黑组成的混合物施加压缩剪切应力，从而制造锂二次电池用的正极活性物质颗粒。此外，记载了包含该正极活性物质颗粒、导电剂和粘结剂的正极。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1：日本特开 2010-86955 号公报

[0009] 专利文献 2：日本特开平 9-92265 号公报

[0010] 专利文献 3：日本特开 2004-103546 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而，即使应用专利文献 1、2 及 3 中记载的技术，也存在无法充分提高非水电解质二次电池的输出特性的问题。

[0013] 本发明是鉴于所述问题点而进行的，其目的在于提供一种可充分提高非水电解质二次电池的输出特性的非水电解质二次电池用电极。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明的非水电解质二次电池用电极具备集电体和形成于集电体上的活性物质层。活性物质层包含被碳导电剂层覆盖的活性物质颗粒、作为分散剂的表面活性剂、和碳导电剂颗粒。

[0016] 如上所述，本发明中，不仅活性物质颗粒被碳导电剂层覆盖，而且进一步添加有碳导电剂颗粒，并且，该碳导电剂颗粒介由作为分散剂的表面活性剂而分散。因此，通过使用

本发明的非水电解质二次电池用电极，能够实现优异的输出特性的非水电解质二次电池。另外，能够提高输出特性的原因并不清楚，但可以认为，分散的碳导电剂颗粒进入形成于碳导电剂层的凹部中，从而进一步改善活性物质颗粒间的导电性，并提高集电效率。

[0017] 例如，仅利用碳导电剂层覆盖活性物质颗粒、而未添加碳导电剂颗粒时，无法充分提高活性物质颗粒间的导电性。因此，这种情况下，无法充分提高输出特性。

[0018] 另一方面，未利用碳导电剂层覆盖活性物质颗粒、而含有碳导电剂颗粒时，想要含有能够充分提高输出特性的量的碳导电剂颗粒的话，则用于形成活性物质层的浆料的涂布性变差，难以形成活性物质层。因此，事实上，无法形成可充分提高输出特性的活性物质层。

[0019] 根据本发明，通过利用碳导电剂层覆盖活性物质颗粒，同时使活性物质层中进一步含有碳导电剂颗粒，从而能够有效地提高输出特性。

[0020] 从更有效地提高输出特性的观点出发，优选使碳导电剂层与活性物质颗粒复合化。这种情况下，认为碳导电剂层与活性物质颗粒的界面上的电阻变低，电子导电性提高。此外认为，介由表面活性剂而分散的碳导电剂颗粒进入活性物质颗粒间，从而改善了活性物质颗粒间的导电性。

[0021] 这里，“碳导电剂层与活性物质颗粒复合化”是指：通过以机械化学的方式混合碳导电剂与活性物质颗粒，活性物质颗粒被碳导电剂层覆盖的状态。

[0022] 本发明中，集电体只要具有导电性，则没有特别限定。集电体可以由具有导电性的金属、合金形成的箔来构成。具体而言，电极为负极时，集电体例如可以由 Cu 等金属、含 Cu 等金属的合金形成的箔来构成。另一方面，电极为正极时，集电体例如可以由 Al 等金属、含 Al 等金属的合金形成的箔来构成。另外，集电体的厚度例如可以设定为 5μm～30μm 左右。此外，形成于集电体上的活性物质层的厚度例如可以设定为 50μm～200μm 左右。

[0023] 本发明中，活性物质颗粒没有特别限定，可以根据电极所要求的功能适当选择。

[0024] 电极为正极时，作为活性物质颗粒，例如可以使用由含锂过渡金属复合氧化物形成的正极活性物质。作为含锂过渡金属复合氧化物的具体例，例如可列举出钴酸锂、钴－镍－锰的锂复合氧化物、铝－镍－锰的锂复合氧化物、铝－镍－钴的复合氧化物、不含钴的镍－锰的锂复合氧化物等。

[0025] 这些正极活性物质中，优选使用 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、通式 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$（式中，x、a、b、c、d 满足 $x+a+b+c=1$、$0.7 \leqslant a+b$、$0 < x \leqslant 0.1$、$0 \leqslant c/(a+b) < 0.35$、$0.7 \leqslant a/b \leqslant 2.0$、$-0.1 \leqslant d \leqslant 0.1$ 的条件。）所示的钴－镍－锰的锂复合氧化物、具有层状结构的不含钴的镍－锰的锂复合氧化物。通式 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$（式中，x、a、b、c、d 满足 $x+a+b+c=1$、$0.7 \leqslant a+b$、$0 < x \leqslant 0.1$、$0 \leqslant c/(a+b) < 0.35$、$0.7 \leqslant a/b \leqslant 2.0$、$-0.1 \leqslant d \leqslant 0.1$ 的条件。）所示的钴－镍－锰的锂复合氧化物中，更优选使用钴的含量更少的、$0 \leqslant c \leqslant 0.2$ 的具有层状结构的钴－镍－锰的锂复合氧化物（例如 $c=0.1$ 或 0.2）。特别更优选使用具有层状结构的不含钴的镍－锰的锂复合氧化物。这是由于可更显著地体现本发明的效果。

[0026] 另外，其原因并不清楚，但可以认为是由于，镍－锰的锂复合氧化物中的钴的比例变小时，活性物质界面上的电阻增加，电子导电性变低，变得不易引起界面上的电化学反应。

[0027] 另一方面，电极为负极时，作为活性物质颗粒，例如可以使用由二氧化钼、钛酸锂、或硅、锗、锡等可与锂合金化的材料形成的负极活性物质颗粒。

[0028] 覆盖活性物质颗粒的碳导电剂层优选由无定形碳形成。作为无定形碳的具体例，例如可列举出乙炔黑、科琴黑等。

[0029] 此外，碳导电剂层的比表面积优选为 20m^2/g 以上。碳导电剂层的比表面积过小时，有时无法以碳导电剂层均匀地覆盖活性物质颗粒的表面。另一方面，碳导电剂层的比表面积过大时，有时也无法利用碳导电剂层很好地覆盖活性物质颗粒的表面。因此，碳导电剂层的比表面积优选为 1000m^2/g 以下。

[0030] 碳导电剂层的厚度没有特别限定，例如优选为活性物质颗粒的粒径的 1/10 倍～1/100 倍左右。碳导电剂层的厚度过薄时，有时得不到充分高的导电性。碳导电剂层的厚度过厚时，锂离子向活性物质中的嵌入 / 脱嵌受到阻碍，有时得不到充分优异的充放电特性。

[0031] 碳导电剂颗粒只要由碳导电剂形成，则没有特别限定。碳导电剂颗粒可以由与碳导电剂层相同种类的碳导电剂形成，也可以由不同种类的碳导电剂形成。但是，优选碳导电剂颗粒也由无定形碳形成。

[0032] 碳导电剂颗粒的平均粒径例如优选为活性物质颗粒的平均粒径的 0.001 倍～0.01 倍左右。具体而言，碳导电剂颗粒的平均粒径优选为 10nm ～ 100nm 左右。碳导电剂颗粒的平均粒径过大时，有时得不到充分高的导电性。另一方面，碳导电剂颗粒的平均粒径过小时，碳导电剂颗粒发生聚集，有时无法很好地分散。

[0033] 碳导电剂颗粒的比表面积优选为 20m^2/g 以上，更优选为 600m^2/g 以上，进一步优选为 700m^2/g 以上。如上所述，通过增大碳导电剂颗粒的比表面积，能够获得进一步高的导电性。另外认为，通过增大碳导电剂颗粒的比表面积从而能够提高导电性是由于，含浸了电解液的导电性颗粒与活性物质的接触面积增大，容易在电极内均匀地起反应。碳导电剂颗粒的比表面积过小时，有时得不到充分高的导电性。另一方面，碳导电剂颗粒的比表面积过大时，有时活性物质层与集电体的密合性降低。因此，碳导电剂颗粒的比表面积优选为 1000m^2/g 以下。

[0034] 活性物质层中的碳导电剂颗粒与碳导电剂层的总含量优选为 1 质量％～ 20 质量％，更优选为 2 质量％～ 15 质量％。活性物质层中的碳导电剂颗粒与碳导电剂层的总含量过多时，由于活性物质层中的活性物质颗粒的含量变得过少，所以有时输出特性变低。此外，活性物质层中的碳导电剂颗粒与碳导电剂层的总含量过多时，活性物质层与集电体的密合性变得过低，有时活性物质层容易剥离，或者活性物质层容易微粉化。另一方面，活性物质层中的碳导电剂颗粒与碳导电剂层的总含量过少时，有时无法充分获得输出特性提高效果。

[0035] 碳导电剂层的含量相对于碳导电剂颗粒与碳导电剂层的总含量的比（（碳导电剂层）/（（碳导电剂颗粒）+（碳导电剂层））例如优选在 0.1 ～ 1.0 的范围内，更优选在 0.4 ～ 0.8 的范围内。（（碳导电剂层）/（（碳导电剂颗粒）+（碳导电剂层））过大时，有时活性物质颗粒间的导电性变得过低。另一方面，（（碳导电剂层）/（（碳导电剂颗粒）+（碳导电剂层））过小时，有时活性物质颗粒表面的导电性变得过低。

[0036] 表面活性剂具有作为使碳导电剂颗粒分散的分散剂的功能。表面活性剂可以是离子系表面活性剂，但优选非离子系表面活性剂。通过使用非离子系表面活性剂，能够以较少的表面活性剂量更好地使碳导电剂颗粒分散。作为非离子系表面活性剂的具体例，例如可列举出山梨糖醇酐脂肪酸酯等脂肪酸酯系高分子、聚氧乙烯烷基醚等高级醇、脂肪酸二乙

醇酰胺等脂肪酸等。

[0037] 表面活性剂相对于碳导电剂颗粒的质量比例优选为20％以下，更优选为0.01％～10％的范围内。表面活性剂的添加量过少时，有时碳导电剂颗粒不能很好地分散。另一方面，表面活性剂的添加量过多时，有时无法充分提高导电性。

[0038] 此外，本发明中，活性物质层优选除了含有作为分散剂的表面活性剂以外，进一步含有分散助剂。通过在活性物质层中添加分散助剂，能够更加提高活性物质层中的碳导电剂颗粒的分散性。

[0039] 另外，作为优选使用的分散助剂的具体例，例如可列举出聚乙烯基吡咯烷酮等。

[0040] 本发明的非水电解质二次电池具备上述本发明的非水电解质二次电池用电极。因此，本发明的非水电解质二次电池具有优异的输出特性。

[0041] 本发明的非水电解质二次电池中，例如适合使用上述本发明的非水电解质二次电池用电极作为正极。此时，负极例如可以具有含有炭素材料、可与锂合金化的金属或合金材料或它们的氧化物作为负极活性物质的负极活性物质层。作为优选使用的炭素材料的具体例，例如可列举出天然石墨、人造石墨、中间相沥青系炭纤维(MCF)、中间相碳微球(MCMB)、焦炭、硬碳、富勒烯、碳纳米管等。

[0042] 本发明的非水电解质二次电池中，非水电解质中所用的非水系溶剂没有特别限定。作为优选使用的非水系溶剂的具体例，例如可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯，碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯，环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂等。

[0043] 此外，离子性液体也优选作为非水系溶剂使用。作为离子性液体的阳离子，优选使用吡啶鎓阳离子(pyridinium cation)、咪唑鎓阳离子(imidazolium cation)、季铵阳离子等。另一方面，作为离子性液体的阴离子，优选使用含氟酰亚胺系阴离子等。

[0044] 作为非水电解质中所用的溶质的具体例，例如可列举出含有选自由P、B、F、O、S、N及Cl组成的组中的1种以上的元素的锂盐。作为这样的锂盐的具体例，例如可列举出$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$等。其中，从获得优异的充放电特性、耐久性的观点出发，优选使用$LiPF_6$作为溶质。

[0045] 介于正极与负极之间的隔膜例如可以利用聚丙烯制或聚乙烯制的隔膜、聚丙烯－聚乙烯的多层隔膜等来构成。

[0046] 本发明的非水电解质二次电池用电极的制造方法涉及上述本发明的非水电解质二次电池用电极的制造方法。本发明的非水电解质二次电池用电极的制造方法中，在使用表面活性剂预先分散了碳导电剂颗粒的糊剂中添加被碳导电剂层覆盖的活性物质颗粒，然后将糊剂涂布到集电体上，从而形成活性物质层。由此，能够制造更优异的输出特性的非水电解质二次电池。

[0047] 从获得进一步优异的输出特性的观点出发，优选在将被碳导电剂层覆盖的活性物质颗粒添加至糊剂中之前，预先在糊剂中添加分散助剂。另外，糊剂的制作例如可以使用PRIMIX Corporation制造的FILMIX、NEO MIXER、日本精机制作所公司制造的均化器等来进行。

[0048] 糊剂中的碳导电剂颗粒的添加量优选为5质量％以下。糊剂中的碳导电剂颗粒的

添加量过多时，糊剂的粘度变得过低，难以形成充分厚的活性物质层。

[0049] 本发明中，碳导电剂层的形成方法没有特别限定。碳导电剂层例如可以通过使用干式混合装置以机械化学的方式将碳导电剂与活性物质颗粒混合而形成。作为干式混合装置的具体例，可列举出HOSOKAWA MICRON CORPORATION制造的“Nanocular”“Nobilta”“MechanoFusion”、奈良机械制作所公司制造的旋转式球磨机、混合系统(Hybridization System)、Mechano Micros等。

[0050] 发明的效果

[0051] 本发明能够提供可充分提高非水电解质二次电池的输出特性的非水电解质二次电池用电极。

附图说明

[0052] 图1是实施例及比较例中制作的三极式试验用电池的简略说明图。

[0053] 图2是实施例1中以乙炔黑覆盖表面的正极活性物质的SEM照片。

[0054] 附图标记说明

[0055] 10... 三极式试验用电池

[0056] 11... 工作电极（正极）

[0057] 12... 对电极（负极）

[0058] 13... 参比电极

[0059] 14... 非水电解液

具体实施方式

[0060] 以下，基于具体的实施例对本发明进一步详细说明，但本发明不受以下实施例的任何限定，在不改变其主旨的范围内可以适当变更而实施。

[0061] 实施例1

[0062] 正极的制作

[0063] 将通式$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$所示的正极活性物质颗粒（平均粒径：12μm）、和作为无定形碳的乙炔黑（电气化学工业公司制；比表面积40m^2/g、平均粒径：50nm）以正极活性物质颗粒：乙炔黑为92：3的质量比，用作为干式混合装置的HOSOKAWAMICRON CORPORATION制造的Nobilta NOB-130以机械化学的方式混合。然后，用扫描型电子显微镜(SEM)观察所得到的颗粒。由图2所示的SEM照片可知，正极活性物质颗粒的表面被乙炔黑覆盖。

[0064] 另外，本实施例中，使正极活性物质颗粒与碳导电剂层的质量比为92：3。

[0065] 接着，在将聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中而得到的溶液中，溶解作为非离子系表面活性剂的聚甘油缩合蓖麻醇酸酯。然后，在所得到的液体中添加作为无定形碳的乙炔黑粉末（平均粒径：50nm），使用混炼机进行混炼，制作了糊剂。另外，相对于乙炔黑，分别添加1.4质量%的PVP和非离子系表面活性剂。此外，混炼使用PRIMIX Corporation制FILMIX。

[0066] 接着，将被乙炔黑覆盖的正极活性物质颗粒、溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏氟乙烯溶液加入到上述糊剂中，使正极活性物质颗粒：碳导电剂层：碳导电剂颗粒：粘结剂的质量比达到92：3：2：3，并进行混炼，从而制作了正极浆料。

[0067] 将正极浆料涂布到作为集电体的铝箔上，干燥后，用压延辊进行压延，进一步安装集电片，从而完成了正极。

[0068] 非水电解质的制作

[0069] 在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸二甲酯(DMC)以体积比(EC：MEC：DMC)为3：3：4混合而成的溶剂中，以1mol/l溶解作为支持电解质的$LiPF_6$，从而获得非水电解质。

[0070] 三极式试验用电池的制作

[0071] 接着，如图1所示，将由上述制作的正极构成的工作电极11、由金属锂构成的对电极（负极）12和由金属锂构成的参比电极13浸渍到上述制作的非水电解质14内，从而制作三极式试验用电池10。

[0072] 实施例2

[0073] 未添加PVP，将非离子系表面活性剂相对于乙炔黑的添加量设定为2.8质量%，除此以外与上述实施例1同样地制作三极式试验用电池10。

[0074] 比较例1

[0075] 在以乙炔黑覆盖正极活性物质颗粒的工序中，将正极活性物质颗粒与乙炔黑的质量比（正极活性物质颗粒：乙炔黑）设定为92：5，未添加碳导电剂颗粒、分散剂及分散助剂，除此以外与上述实施例1同样地制作三极式试验用电池10。

[0076] 比较例2

[0077] 在以乙炔黑覆盖正极活性物质颗粒的工序中，将正极活性物质颗粒与乙炔黑的质量比（正极活性物质颗粒：乙炔黑）设定为92：3，除此以外与上述比较例1同样地制作三极式试验用电池10。

[0078] 比较例3

[0079] 比较例3中，未以乙炔黑覆盖正极活性物质颗粒，并且，按照正极活性物质颗粒：乙炔黑粉末：粘结剂的质量比达到92：5：3的方式添加作为碳导电剂颗粒的乙炔黑粉末。

[0080] 本比较例中，正极浆料的涂布性恶劣，无法制作正极。因此，本比较例中，无法制作三极式试验用电池10。

[0081] 三极式试验用电池的额定容量测定

[0082] 将上述实施例1、2及比较例1、2中分别制作的三极式试验用电池10在25℃下以0.2mA/cm^2的电流密度进行恒定电流充电至4.3V(vs.Li/Li^+)，然后以0.2mA/cm^2的电流密度进行恒定电流放电至2.5V(vs.Li/Li^+)。测定此时的放电容量作为上述非水电解质二次电池的额定容量。

[0083] 三极式试验用电池的SOC50%下的输出功率测定

[0084] 将上述实施例1、2及比较例1、2中分别制作的三极式试验用电池10在25℃下充电至达到相当于上述测定的额定容量的50%的容量，然后，以0.08mA/cm^2、0.4mA/cm^2、0.8mA/cm^2、1.2mA/cm^2、1.6mA/cm^2或2.4mA/cm^2进行10秒钟放电，然后，将各情况下的10秒后的电池电压相对于电流值作图，算出电池电压2.5V的电流值作为SOC50%下的输出功率(mW/cm^2)。将结果示于下述表1中。另外，表1所示的SOC50%下的输出功率是以比较例1中的输出功率为基准（100%）时的相对值。

[0085] 表 1

[0086]

	碳导电剂层（覆盖量）	碳导电剂颗粒（添加量）	分散剂 分散助剂	输出功率（相对值）
实施例 1	乙炔黑（3 质量%）	乙炔黑（2 质量%）	非离子系表面活性剂 PVP	125%
实施例 2	乙炔黑（3 质量%）	乙炔黑（2 质量%）	非离子系表面活性剂 无	110%
比较例 1	乙炔黑（5 质量%）	无	无 无	100%
比较例 2	乙炔黑（3 质量%）	无	无 无	4%
比较例 3	无	乙炔黑（5 质量%）	非离子系表面活性剂 无	无法评价

[0087] 与未添加碳导电剂颗粒、而设置有碳导电剂层的比较例 1、比较例 2 相比，设置有碳导电剂层、并且添加有作为分散剂的非离子系表面活性剂、作为分散助剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、和碳导电剂颗粒的实施例 1 以及添加有作为分散剂的非离子系表面活性剂和碳导电剂颗粒的实施例 2 获得了较高的输出功率。由其结果可知，通过设置碳导电剂层、并且包含作为分散剂的表面活性剂或分散助剂、和碳导电剂颗粒，能够很好地提高非水电解质二次电池的输出特性。

[0088] 此外，与不含分散助剂的实施例 2 相比，含有分散助剂的实施例 1 获得了较高的输出功率。由此可知，通过进一步添加分散助剂，能够进一步提高输出特性。

[0089] 实施例 3

[0090] 将通式 $LiNi_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 所示的正极活性物质颗粒（平均粒径：10μm）、和作为无定形碳的乙炔黑（电气化学工业公司制；比表面积 $40m^2/g$、平均粒径：50nm）以正极活性物质颗粒：乙炔黑为 92 ： 3 的质量比，用作为干式混合装置的 HOSOKAWAMICRON CORPORATION 制 Nobilta NOB-130 以机械化学的方式混合。

[0091] 接着，不添加 PVP，将作为非离子系表面活性剂的聚甘油缩合蓖麻醇酸酯相对于乙炔黑的添加量设定为 2.8 质量%，除此以外与上述实施例 1 同样地制作三极式试验用电池。

[0092] 实施例 4

[0093] 使用实施例 3 的被无定形碳覆盖的正极活性物质与作为碳导电剂颗粒的科琴黑 (Ketjen black International Corporation 制；比表面积 $800m^2/g$、平均粒径：39nm)，不添加 PVP，将非离子系表面活性剂相对于科琴黑的添加量设定为 2.8 质量%，除此以外与上述实施例 1 同样地制作三极式试验用电池。

[0094] 比较例 4

[0095] 将通式 $LiNi_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 所示的正极活性物质颗粒（平均粒径：10μm）、和作为无定形碳的乙炔黑（电气化学工业公司制；比表面积 $40m^2/g$、平均粒径：50nm）以正极活性物质颗粒：乙炔黑为 92 ： 5 的质量比，用作为干式混合装置的 HOSOKAWAMICRON CORPORATION 制 Nobilta NOB-130 以机械化学的方式混合。

[0096] 不添加碳导电剂颗粒及分散剂、分散助剂，与上述实施例 1 同样地制作三极式试验用电池。

[0097] 比较例 5

[0098] 添加实施例 3 的被无定形碳覆盖的正极活性物质、和作为碳导电剂颗粒的乙炔黑，按照正极活性物质颗粒：碳导电剂层：碳导电剂颗粒：粘结剂的质量比达到 92：3：2：3 的方式进行混炼，制作正极浆料，与上述实施例 1 同样地制作三极式试验用电池。

[0099] 三极式试验用电池的 SOC50％下的输出功率测定

[0100] 通过上述测定方法对正极活性物质中使用了 $LiNi_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 的（实施例 3）、（实施例 4）、（比较例 4）、（比较例 5）中的三极式试验用电池进行 SOC50％下的输出功率测定。下述表 2 中示出了以比较例 5 的输出功率为基准（100％）时的相对值。

[0101] 表 2

[0102]

	碳导电剂层（覆盖量）	碳导电剂颗粒（添加量）	分散剂 分散助剂	输出功率（相对值）
实施例 3	乙炔黑（3 质量％）	乙炔黑（2 质量％）	非离子系表面活性剂 无	107%
实施例 4	乙炔黑（3 质量％）	科琴黑（2 质量％）	非离子系表面活性剂 无	110%
比较例 4	乙炔黑（5 质量％）	无	无 无	82%
比较例 5	乙炔黑（3 质量％）	乙炔黑（2 质量％）	无 无	100%

[0103] 由上述表 2 所示的结果与上述表 1 所示的结果的比较可知，使用不含 Co 的镍－锰系复合氧化物即 $LiNi_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ 作为正极活性物质时，输出功率的提高效果较高。

[0104] 此外，与使用比表面积较小的乙炔黑作为碳导电剂颗粒的实施例 3 相比，使用比表面积较大的科琴黑作为碳导电剂颗粒的实施例 4 的输出功率更大。由此可知，通过使用比表面积较大的碳导电剂颗粒，能够更加提高输出功率。

[0105] 此外可知，被碳导电剂覆盖的正极活性物质（3 质量％）中未使用分散剂或分散助剂、而添加有碳导电剂颗粒（2 质量％）的比较例 5，与使用了被碳导电剂覆盖的正极活性物质（5 质量％）的比较例 4 相比，获得了较高的输出功率，但与含有作为分散剂的表面活性剂、分散助剂的实施例 3 及实施例 4 相比则较差。

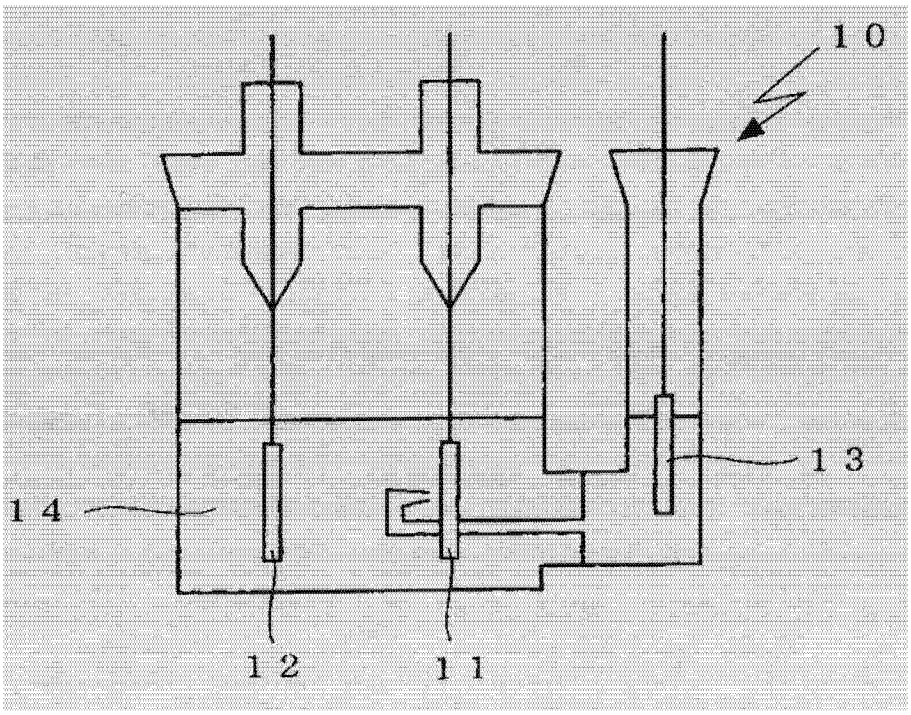


图 1

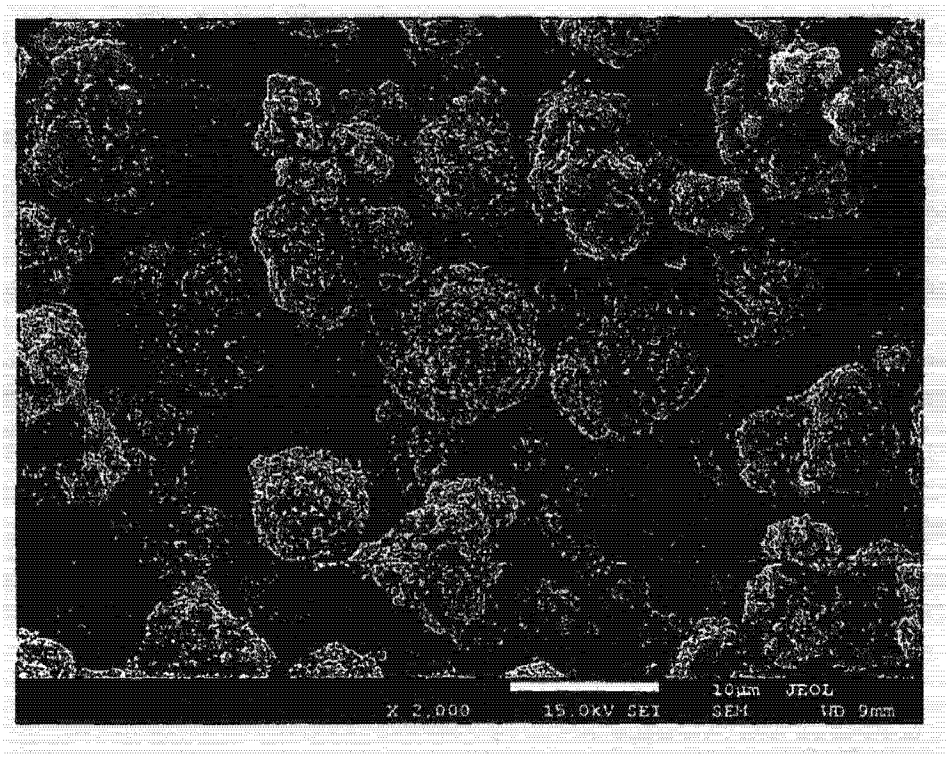


图 2