

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月7日 (07.12.2006)

PCT

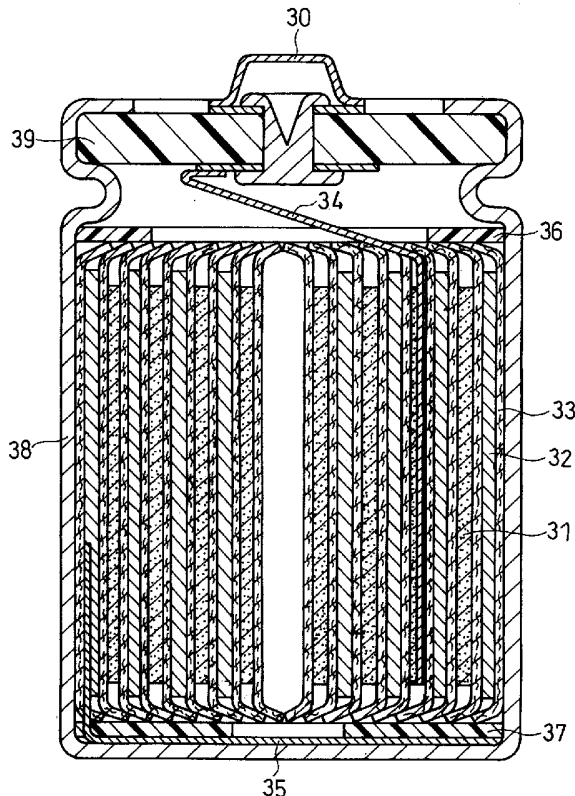
(10) 国際公開番号
WO 2006/129756 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310993
- (22) 国際出願日: 2006年6月1日 (01.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-162253 2005年6月2日 (02.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 秀明 (FUJITA, Hideaki). 畑中 剛 (HATANAKA, Tsuyoshi).
- (74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND AUTOMOBILE, POWER TOOL OR STATIONARY DEVICE EQUIPPED WITH SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、ならびに、これを搭載した自動車、電動工具もしくは定置型機器



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery using a positive electrode wherein the positive electrode active material contains a lithium-containing complex oxide, the peak pore diameter of the positive electrode mix layer is not more than 0.7 μm, and the pore volume of the positive electrode mix layer is not less than 0.05 cm³/g and not more than 0.3 cm³/g per unit weight of the positive electrode active material, or a negative electrode wherein the negative electrode active material contains a carbon material, the peak pore diameter of the negative electrode mix layer is not more than 0.7 μm, and the pore volume of the negative electrode mix layer is not less than 0.2 cm³/g and not more than 0.4 cm³/g per unit weight of the negative electrode active material.

(57) 要約: 非水電解質二次電池において、正極活物質がリチウム含有複合酸化物を含み、正極合剤層のピーク細孔径が0.7 μm以下であり、正極合剤層の細孔容積が、正極活物質の単位重量あたり、0.05 cm³/g以上、0.3 cm³/g以下である正極、または、負極活物質が炭素材料を含み、負極合剤層のピーク細孔径が0.7 μm以下であり、負極合剤層の細孔容積が、負極活物質の単位重量あたり、0.2 cm³/g以上、0.4 cm³/g以下である負極を用いる。

WO 2006/129756 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、ならびに、これを搭載した自動車、電動工具もしくは定置型機器

技術分野

[0001] 本発明は、例えば電気自動車、ハイブリッド自動車などの車両、電動工具、定置機器などの駆動用電源として好適な非水電解質二次電池に関し、詳しくは、非水電解質二次電池用電極の細孔容積分布の制御に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、軽量化が急速に進んでいる。これに伴い、機器の電源となる電池に対しても、小型化、軽量化、更なる高容量化の要望が高まっている。現在、リチウム二次電池などの高エネルギー密度の非水電解質二次電池が実用化に至っている。自動車分野においても、電気自動車やハイブリッド自動車(エンジンと二次電池とを併用する自動車)の開発が活発である。

[0003] 電気自動車やハイブリッド自動車に搭載される二次電池には、高レベルの高負荷パルス入出力特性が要求される。例えばハイブリッド自動車の場合、二次電池は、自動車の始動、発進および加速の時に、エンジンをパワーアシストする必要がある。よって、数秒から十秒程度の短時間に大きなエネルギーを出力する性能が要求される。一方、自動車の減速時には、回生エネルギーを効率的に二次電池に回収する必要がある。

[0004] 電気自動車やハイブリッド自動車は、世界各地で使用されることが想定される。車両に搭載された二次電池は、高温から低温まで幅広い環境温度に曝されることが想定されるため、広域温度帯において良好な電池特性が必要となる。低温域としては -10°C ～ -30°C といった極低温環境が想定される。このような環境下においても、高いレベルの入出力特性が必要とされる。

[0005] 高い入出力特性を有する二次電池を得るためには、電池の内部抵抗を極力小さくする必要がある。そこで、(i)極板の薄型長尺化により、極板面積を増加させ、充放電反応面積を拡大し、電池抵抗を低減する方法、(ii)極板の活物質充填密度を低減し

、極板空孔率を高め、充放電反応を良化させる方法、(iii)非水電解質の伝導度を向上させる方法、などが提案されている。しかし、極板面積の拡大や、極板空孔率の増加を試みると、電池のエネルギー密度が低下する。

[0006] 電池のエネルギー密度を高めるためには、活物質が高密度で充填された極板(すなわち低空孔率極板)を用いる必要がある。ところが、低空孔率極板を用いると、極板中のイオン拡散性が低下する傾向がある。その結果、連続した高負荷充放電を行うと、スムーズにイオンが移動できず、極板中のイオン濃度が徐々に低下し、安定した充放電反応が行われなくなる。

[0007] そこで、特許文献1では、非水電解質二次電池の正極の空孔率を25%以下とし、更に、非水電解質の溶質濃度を、伝導度ピークを与える濃度よりも高くすることを提案している。この提案は、非水電解質の溶質濃度(すなわちイオン濃度)を高めることで、極板中のイオン濃度を維持し、充放電反応を良化させることを意図している。

特許文献1:特開2003-173821号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1の提案により、十分な高負荷充放電特性を連続的に得るためには、非水電解質の溶質濃度を1.5mol/dm³程度以上にすることが必要である。しかし、溶質濃度が高くなり、伝導度ピークを与える濃度を超えると、非水電解質の抵抗が高くなる。溶質濃度の向上は、長時間の連続した充放電の場合であれば有効であるが、短時間のパルス充放電では、非水電解質の抵抗による電圧降下が起こる。その結果、電池電圧の変化が大きくなり、パルス出力特性が低下してしまう。また、溶質濃度の高い非水電解質を使用する場合、材料コストが増加する点も懸念される。

本発明は、上記を鑑み、非水電解質二次電池用電極の細孔容積分布を制御することにより、良好な電池特性を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、正極集電体およびこれに担持された正極合剤層を具備し、正極合剤層は、正極活物質を含み、正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含み、正極合剤層のピーク細孔径は、0.7μm以下であり、正極合剤層の細孔容積は、正極活物質

の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である非水電解質二次電池用正極に関する。正極合剤層のピーク細孔径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

- [0010] 本発明は、負極集電体およびこれに担持された負極合剤層を具備し、負極合剤層は、負極活物質を含み、負極活物質は、炭素材料を含み、負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、負極合剤層の細孔容積は、負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である非水電解質二次電池用負極にも関する。負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。
- [0011] 本発明は、また、正極、負極、および非水電解質を具備し、正極が、正極集電体およびこれに担持された正極合剤層を具備し、正極合剤層は、正極活物質を含み、正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含み、正極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、正極合剤層の細孔容積は、正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である非水電解質二次電池(電池A)に関する。
- [0012] 本発明は、また、正極、負極、および非水電解質を具備し、負極が、負極集電体およびこれに担持された負極合剤層を具備し、負極合剤層は、負極活物質を含み、負極活物質は、炭素材料を含み、負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、負極合剤層の細孔容積は、負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である非水電解質二次電池(電池B)に関する。
- [0013] 本発明は、また、正極、負極、および非水電解質を具備し、正極が、正極集電体およびこれに担持された正極合剤層を具備し、正極合剤層は、正極活物質を含み、正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含み、正極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、正極合剤層の細孔容積は、正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、負極が、負極集電体およびこれに担持された負極合剤層を具備し、負極合剤層は、負極活物質を含み、負極活物質は、炭素材料を含み、負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、負極合剤層の細孔容積は、負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である非水電解質二次電池(電池C)に関する。
- [0014] 本発明は、更に、車両と、車両を駆動するために車両に搭載された電池A、BまたはCとを具備する、電気自動車またはハイブリッド自動車に関する。

本発明は、更に、機器と、機器を駆動するための電池A、BまたはCとを具備する電動工具や、エレベータのような定置型機器に関する。本発明は、電池A、BまたはCが、定置型機器のバックアップ用電源として機能する場合も含む。

発明の効果

- [0015] 活物質の周辺に細孔径が $0.7\mu\text{m}$ 以下の微細な細孔が均一に存在する場合、セパレータ中の非水電解質から活物質の周辺にイオンを供給するイオン供給経路が十分に発達していると考えられる。よって、充放電反応に必要なイオンが活物質に均一に供給され、良好な充放電反応が可能となる。
- [0016] 正極合剤層の細孔容積を、正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ とすることにより、充放電反応に必要なイオンが正極活物質に不足なく供給される。このような正極を使用することにより、良好な電池特性を有し、特にパルス出力特性が良好な非水電解質二次電池が得られる。よって、ハイブリッド自動車用などの高出力用途に好適な非水電解質二次電池が得られる。
- [0017] 負極合剤層の細孔容積を、負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\sim 0.4\text{cm}^3/\text{g}$ とすることにより、充放電反応に必要なイオンが負極活物質に不足なく供給される。このような負極を使用することにより、良好な電池特性を有し、特にパルス入力特性が良好な非水電解質二次電池が得られる。よって、ハイブリッド自動車用などの高出力用途に好適な非水電解質二次電池が得られる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明の電極の一例の断面概念図である。
- [図2]従来の電極の一例の断面概念図である。
- [図3]円筒型非水電解質二次電池の一例の縦断面図である。
- [図4]電流－電圧特性図を得るための実験で電池に印加する充電パルスおよび放電パルスのパターンを示す概略図である。
- [図5]充電側の電流－電圧特性を示す概略図である。
- [図6]放電側の電流－電圧特性を示す概略図である。
- [図7]実施例に係る正極のピーク細孔径と、 25°C での電池の出力値との関係を示す特性図である。

[図8]実施例に係る負極のピーク細孔径と、25℃での電池の入力値との関係を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の電極の一例の断面概念図である。電極10は、集電体11およびこれに担持された電極合剤層12とを具備する。電極合剤層12には、ある密度で活物質粒子13が充填されている。活物質粒子13の周辺には、細孔径の小さな細孔(空隙)14が均一に存在する。このような細孔14は、非水電解質(イオン)を活物質粒子13に供給する良好な供給経路となる。

[0020] 一方、図2は、従来の電極の一例の断面概念図である。電極20も集電体21およびこれに担持された電極合剤層22を具備するが、電極合剤層22には、活物質粒子23が不均一に充填されている。ただし、電極合剤層22における活物質粒子23の充填密度は、電極合剤層12における活物質粒子13の充填密度に等しくなっている。すなわち、図1の細孔14を示す面積は、図2の細孔24を示す面積に等しい。

[0021] 図1の場合、活物質粒子13の周辺に細孔14が均一に存在する。よって、充放電反応に必要なイオンは活物質にスムーズに、ムラ無く供給され、良好な充放電反応が可能となる。このような電極を使用した非水電解質二次電池は、良好な電池特性(高負荷パルス出入力特性)を示す。ただし、細孔容積の大きさによって、細孔中の非水電解質量は変化する。細孔容積が小さいと、細孔中に存在する非水電解質量が減少し、充放電反応に寄与するイオン量が少なくなる。また、電極に隣接するセパレータ側から必要量のイオンを供給しようとしても、それを受け入れるための細孔容積が不足する。よって、一定以上の細孔容積を確保することが必要である。

[0022] 充放電反応に必要なイオンを活物質にスムーズに、ムラ無く供給する観点から、本発明は、正極において、正極合剤層のピーク細孔径を、 $0.7\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下とし、正極合剤層の細孔容積を、正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.25\text{cm}^3/\text{g}$ とすることを提案する。正極合剤層中の細孔が、これらの条件を満たす場合、細孔は活物質の周辺に、縦横無尽に均一に存在する。よって、充放電反応に必要なイオンが細孔を通してスムーズに活物質

に供給され、良好な高負荷パルス出力特性が得られる。

- [0023] 正極合剤層のピーク細孔径が、 $0.7\ \mu\text{m}$ を超えると、細孔が不均一になるため、良好な高負荷パルス出力特性が得られない。正極合剤層の細孔容積が、正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 未満になると、細孔容積が少なすぎて、充放電反応に必要なイオンを十分に活物質に供給できない。一方、正極合剤層の細孔容積が、正極活物質の単位重量あたり、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ を超えると、高容量が得られず、実用性が低くなる。
- [0024] また、本発明は、充放電反応に必要なイオンを活物質にスムーズに、ムラ無く供給する観点から、負極において、負極合剤層のピーク細孔径を、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下とし、負極合剤層の細孔容積を、負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下とすることを提案する。負極合剤層中の細孔が、これらの条件を満たす場合、細孔は活物質の周辺に、縦横無尽に均一に存在する。よって、充放電反応に必要なイオンが細孔を通過してスムーズに活物質に供給され、良好な高負荷パルス入力特性が得られる。
- [0025] 負極合剤層のピーク細孔径が、 $0.7\ \mu\text{m}$ を超えると、良好な高負荷パルス入力特性が得られない。負極合剤層の細孔容積が、負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 未満になると、細孔容積が少なすぎて、充放電反応に必要なイオンを十分に活物質に供給できない。一方、負極合剤層の細孔容積が、負極活物質の単位重量あたり、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ を超えると、高容量が得られず、実用性が低下する。
- [0026] 「ピーク細孔径」とは、Log微分細孔容積分布(Log微分細孔容積と、細孔径との関係を示すグラフ)において、ピークが得られる細孔径であり、「電極合剤層の活物質単位重量あたりの細孔容積」とは、所定重量の電極合剤の試料について測定される積算細孔容積を、その試料に含まれる活物質重量で除した値である。なお、log微分細孔容積分布とは、差分細孔容積 dV を、細孔径 D の対数の差分値 $d(\log D)$ で割った値を求め、これを各区間の平均細孔径に対してプロットしたグラフである。
- [0027] 「ピーク細孔径」および「電極合剤層の活物質単位重量あたりの細孔容積」を求め際には、Log微分細孔容積分布および積算細孔容積分布(積算細孔容積と、細孔径との関係を示すグラフ)から、細孔径 $5\ \mu\text{m}$ を超える細孔の分布を除外する必要が

ある。細孔径 $5\mu\text{m}$ を超える細孔には、複数の試料を用いて細孔容積分布を測定する際の試料間の隙間や、試料容器と試料との隙間が含まれる場合が多いからである。本発明の実施形態において、細孔径 $5\mu\text{m}$ を超える細孔が電極合剤層に存在する可能性は極めて低い。

[0028] ピーク細孔径を制御する方法は、特に限定されないが、例えば、(i)電極合剤の攪拌度により、電極合剤中の活物質の分散度を制御する、(ii)粒度分布の異なる複数の活物質を混合して電極合剤を調製する、(iii)電極合剤中に、細孔径の制御材料(昇華剤等)を混合し、電極合剤層から加熱などにより制御材料を除去する、(iv)電極合剤中に、非水電解質に可溶性材料を混合し、その材料の粒度分布を制御する、(v)活物質周辺に予め導電剤を被覆し、その被覆量を制御することで、合剤の分散性を制御する、などの方法により、ピーク細孔径を制御できる。

電極合剤層の活物質単位重量あたりの細孔容積を制御する方法も、特に限定されないが、上記細孔径制御に併せて、例えば、電極合剤層の圧延により、電極合剤層中の活物質の充填密度とともにこれを制御できる。

[0029] 正極合剤は、必須成分である正極活物質の他に、様々な任意成分を含むことができる。任意成分としては、導電剤、結着剤、増粘剤などが挙げられる。正極合剤を、液状成分(N-メチル-2-ピロリドン、水など)と混合し、混練することにより、正極合剤ペーストが得られる。この際、必要に応じて、正極合剤ペーストの攪拌度を制御したり、粒度分布の異なる複数の活物質を正極合剤に混合したり、正極合剤ペーストに昇華剤や非水電解質に可溶性材料を混合したりする。

[0030] 正極合剤ペーストを、正極集電体(例えばアルミニウム箔)の両面に塗布し、乾燥させ、必要に応じて圧延することにより、所定の厚さを有する正極合剤層が形成される。この際、一定量の細孔容積を確保する観点から、正極合剤層における正極活物質の充填密度は $2\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ が好適である。その後、必要に応じて集電体を裁断加工(スリット加工)することにより、所定寸法のシート状の正極が得られる。

[0031] 正極活物質は、リチウムを吸蔵および放出可能なリチウム含有複合酸化物を含む。リチウム含有複合酸化物は、特に限定されないが、例えばリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)など

が挙げられる。これらの酸化物のCo、NiまたはMnの一部を、別の元素(例えばCo、Ni、Mn、Al、Mg、Li等)で置換した材料も好ましく用いられる。正極活物質は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。特に、平均粒径(レーザー回折式粒度分布計で得られる体積基準のメディアン径: D_{50}) $2\sim 20\mu\text{m}$ 、BET比表面積(BET法による比表面積) $0.2\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ を有し、一般式 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq x \leq 0.85$ 、Mは、Co、Mn、Al、MgおよびLiよりなる群から選択される少なくとも1種)で表されるリチウム含有複合酸化物が好ましい。このような正極活物質は、正極合剤層のピーク細孔径を $0.7\mu\text{m}$ 以下とし、正極合剤層の正極活物質単位重量あたりの細孔容積を $0.05\sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ とすることが容易であり、本発明の効果も大きい。

- [0032] 導電剤は、正極の電気伝導性を高め、充放電反応を効率的に進行させるのに有効である。正極に含ませることのできる導電剤には、カーボンブラック(例えばアセチレンブラック(AB)やケッチェンブラック(KB))、黒鉛等の炭素材料を用いることができる。導電剤は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。正極合剤に含ませる導電剤の量は、正極活物質100重量部あたり、1~10重量部が好ましい。
- [0033] 結着剤は、活物質粒子同士を接着するとともに、正極合剤層と正極集電体とを接着する機能を有する。正極に含ませることのできる結着剤には、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを用いることができる。結着剤は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。正極合剤に含ませる結着剤の量は、正極活物質100重量部あたり、1~10重量部が好ましい。
- [0034] 増粘剤は、主に正極合剤ペーストの粘度を調整する役割を果たす。正極合剤と混合する液状成分として水を用いる場合には、増粘剤として、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の水溶性高分子が用いられる。正極合剤に含ませる増粘剤の量は、正極活物質100重量部あたり、0.2~2重量部が好ましい。
- [0035] 負極合剤は、必須成分である負極活物質の他に、様々な任意成分を含むことができる。任意成分としては、導電剤、結着剤、増粘剤などが挙げられる。負極合剤を、

液状成分(N-メチル-2-ピロリドン、水など)と混合し、混練することにより、負極合剤ペーストが得られる。この際、必要に応じて、負極合剤ペーストの攪拌度を制御したり、粒度分布の異なる複数の活物質を負極合剤に混合したり、負極合剤ペーストに昇華剤や非水電解質に可溶な材料を混合したりする。

- [0036] 負極合剤ペーストを、負極集電体(銅箔、銅合金箔など)の両面に塗布し、乾燥させ、必要に応じて圧延することにより、所定の厚さを有する負極合剤層が形成される。この際、一定量の細孔容積を確保する観点から、負極合剤層における負極活物質の充填密度は $1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ が好適である。その後、必要に応じて集電体を裁断加工(スリット加工)することにより、所定寸法のシート状の負極が得られる。
- [0037] 負極活物質は、リチウムを吸蔵および放出可能な炭素材料を含む。炭素材料は、特に限定されないが、例えば黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛など)、コークスなどが挙げられる。特に、平均粒径(レーザ回折式粒度分布計で得られる体積基準のメディアン径: D_{50}) $2\sim 20\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $2\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛を用いることが好ましい。このような負極活物質は、負極合剤層のピーク細孔径を $0.7\mu\text{m}$ 以下とし、負極合剤層の負極活物質単位重量あたりの細孔容積を $0.2\sim 0.4\text{cm}^3/\text{g}$ とすることが容易であり、本発明の効果も大きい。
- [0038] 細孔容積分布を上記のように制御する観点からは、更に、平均粒径 $10\sim 30\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $0.5\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛(黒鉛X)と、平均粒径 $2\sim 8\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $2\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛(黒鉛Y)とを併用することが好ましい。黒鉛X:黒鉛Yの重量比は、 $X:Y=100:0\sim X:Y=50:50$ の範囲が好適である。
- [0039] 負極の結着剤には、例えばスチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを用いることができる。結着剤は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。負極合剤に含ませる結着剤の量は、負極活物質100重量部あたり、1~10重量部が好ましい。
- [0040] 負極の増粘剤にも、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の水溶性高分子が用いられる。負極合剤に含ませる増粘剤の量は、負極活物質100重量部あたり、0.2~2重量部が好ましい。
- [0041] 本発明の非水電解質二次電池は、上記の正極および/または上記の負極を具備

する。正極と負極との間には、一般にセパレータが介在している。セパレータは、正極と負極とを絶縁するとともに、非水電解質を保持する機能を有する。セパレータには、ポリオレフィン樹脂製の微多孔膜が好ましく用いられる。例えば、ポリエチレン(PE)製微多孔膜、ポリプロピレン(PP)製微多孔膜、または、PE製微多孔膜とPP製微多孔膜との積層品などが用いられている。

[0042] 非水電解質は、リチウム塩を溶解した非水溶媒を含む。非水電解質におけるリチウム塩濃度は $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ が好適である。

[0043] 非水溶媒には、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)等の環状炭酸エステル、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状炭酸エステルなどが好ましく用いられる。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、複数種を混合して用いることが好ましい。非水溶媒全体の $0 \sim 50$ 重量%は環状炭酸エステルであり、 $50 \sim 90$ 重量%は鎖状炭酸エステルであることが好ましい。

[0044] リチウム塩には、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)等が好ましく用いられる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0045] 本発明を適用可能な非水電解質二次電池の形状は、特に限定されず、例えば円筒型、角型、積層型など、様々な形状の電池に適用できる。正極と負極との間にセパレータを介在させた電極群を作製し、電極群を電池ケース内に収容し、電池ケース内に非水電解質を注入し、電池ケースを密閉すれば電池が完成する。

[0046] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、実施例1～21および参考例1～11は、正極の発明に関する実施例および参考例である。実施例22～24および参考例12～17は、負極の発明に関する実施例および参考例である。正極の発明に関する参考例1～11の電池は、本発明の負極を含むため、非水電解質二次電池の発明の実施例に相当する。負極の発明に関する参考例12～17の電池は、本発明の正極を含むため、非水電解質二次電池の発明の実施例に相当する。

実施例 1

[0047] 本実施例では、17500型の円筒型のリチウムイオン二次電池を作成した。

[1] 正極の作製

(i) 正極活物質の調製

組成式 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として調製した。 NiSO_4 水溶液に、所定量の Co および Al の硫酸塩を加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ水溶液をゆっくりと滴下した。このような共沈法により、三元系の水酸化ニッケル ($\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$) の沈殿物が生成した。生成した沈殿物を、ろ過、水洗し、80°C で乾燥した。 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ の平均粒径は 10 μm であった。

[0048] 得られた $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ に対し、大気中 900°C で 10 時間の熱処理を行い、酸化ニッケル ($\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}$) を得た。得られた $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}$ を、粉末 X 線回折により分析したところ、単一相の酸化ニッケルであることが確認できた。

[0049] $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}$ に対し、Ni、Co、Al の原子数の和と Li の原子数とが等量になるように、水酸化リチウム 1 水和物を加え、混合した。この混合物に対し、乾燥空气中 800°C で 10 時間の熱処理を行うことにより、目的とする $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。得られたリチウムニッケル複合酸化物を、粉末 X 線回折により分析したところ、単一相の六方晶層状構造であることが確認できた。また、Co および Al が、 LiNiO_2 の結晶構造に取り込まれており、リチウムニッケル複合酸化物が固溶体を形成していることが確認できた。リチウムニッケル複合酸化物を、粉碎、分級することにより、平均粒径 (D_{50}) 9.5 μm 、BET 比表面積 0.5 m^2/g の正極活物質を得た。

[0050] (ii) 正極合剤ペーストの調製

正極活物質 90 重量部と、導電剤であるアセチレンブラックを 5 重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 5 重量部 (呉羽化学工業 (株) 製の PVDF の NMP 溶液である「KF ポリマー #1320 (商品名)」42 重量部) と、適量の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを混合し、混練設備で 60 分間混練して、固形分 50 重量% の正極合剤ペーストを調製した。このとき、はじめに粉体の予備混合を行い、得られた粉体混合物に、PVDF の NMP 溶液と NMP とを全量投入した。混練設備には、特殊機械工業 (株) 製のプラネタリーミキサを使用した。プラネタリーミキサの公転速度は、50 rpm に設定した。混練時間により、正極合剤の分散度は変化する。混練時間が長時

間であるほど、正極合剤の分散度は向上すると考えられる。

[0051] (iii) 正極の作製

正極集電体には、合金1N30(調質H18、厚み $20\mu\text{m}$)を用いた。合金1N30は、99.3重量%のAlを含み、残部はSi、Fe、Cu、Mn、MgおよびZnからなる。正極集電体の両面に、正極合剤ペーストを塗布し、乾燥させた。その後、正極の合剤密度が $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、正極合剤を圧延し、正極集電体の両面にそれぞれ厚さ $30\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成した。その後、正極集電体にスリット加工を施し、厚み $80\mu\text{m}$ 、幅 37mm 、長さ 450mm の正極を得た。

[0052] [2] 負極の作製

(i) 負極活物質の調製

負極活物質には、平均粒径(D_{50}) $10\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $4.8\text{m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛を用いた。

[0053] (ii) 負極合剤ペーストの調製

負極活物質96重量部と、結着剤であるSBRを3重量部(日本ゼオン(株)製のSBRの水性分散液である「BM400B(商品名)」7.5重量部)と、増粘剤であるCMCを1重量部と、適量の水とを混合し、混練設備で90分間混練して、固形分40重量%の負極合剤ペーストを調製した。このとき、はじめに黒鉛とCMC粉末との乾式混合を行い、得られた粉体混合物に、SBRの水性分散液と水とを全量投入した。混練設備には、正極の作製でも用いた特殊機化工業(株)製のプラネタリーミキサを使用した。プラネタリーミキサの公転速度は、50rpmに設定した。

[0054] (iii) 負極の作製

負極集電体には、銅箔(厚み $10\mu\text{m}$)を用いた。負極集電体の両面に、負極合剤ペーストを塗布し、乾燥させた。その後、負極の合剤密度が $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $30.5\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成した。その後、負極集電体にスリット加工を施し、厚み $81\mu\text{m}$ 、幅 39mm 、長さ 470mm の負極を得た。

[0055] [3] 非水電解質の調製

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との体積比1:3の

混合非水溶媒に、リチウム塩として LiPF_6 を $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解し、非水電解質を得た。

[0056] [4]電池の作製

正極集電体にアルミニウム製のリードを溶接した後、残存水分の除去を目的として、正極を乾燥炉に導入し、乾燥雰囲気中 100°C で、10時間乾燥させた。負極集電体には、ニッケル製のリードを溶接した後、残存水分の除去を目的として、負極を乾燥炉に導入し、乾燥雰囲気中 80°C で、10時間乾燥させた。

[0057] 図3に示すような構造を有する円筒型電池を、以下の要領で組み立てた。

乾燥後の正極31と負極32とを、これらの間に介在させた厚み $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ33とともに捲回し、電極群を作製した。極板群の上面に上部絶縁板36、下面に下部絶縁板37を配して、電極群を、表面にニッケルをメッキした鉄製の電池ケース38に挿入した。負極リード35は、電池ケース38の内底部に抵抗溶接した。正極リード34は、封口板39の裏面にレーザー溶接し、正極端子30と正極リード34とを導通させた。電池ケース38内に非水電解質を注入した後、封口板39で、電池ケース38の開口を封口し、電池を完成させた。

実施例 2

[0058] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を90分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 3

[0059] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を120分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 4

[0060] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を150分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 5

[0061] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を180分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

[0062] 《参考例1》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を30分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

[0063] 《参考例2》

正極合剤の密度が $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、正極合剤を圧延し、正極集電体の両面にそれぞれ厚さ $24\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成したこと以外、実施例3と同様に電池を作製した。

[0064] 《参考例3》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を150分間としたこと以外、参考例2と同様に電池を作製した。

[0065] 《参考例4》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を180分間としたこと以外、参考例2と同様に電池を作製した。

[0066] 《参考例5》

正極合剤の密度が $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、正極合剤を圧延し、正極集電体の両面にそれぞれ厚さ $25\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成したこと以外、実施例3と同様に電池を作製した。

[0067] 《参考例6》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を150分間としたこと以外、参考例5と同様に電池を作製した。

[0068] 《参考例7》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を180分間としたこと以外、参考例5と同様に電池を作製した。

実施例 6

[0069] 正極合剤の密度が $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、正極合剤を圧延し、正極集電体の両面にそれぞれ厚さ $25.5\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成したこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 7

[0070] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を90分間としたこと以外、実施例6と同様に電池を作製した。

実施例 8

[0071] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を120分間としたこと以外、実施例6と同様に電池を作製した。

実施例 9

[0072] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を150分間としたこと以外、実施例6と同様に電池を作製した。

実施例 10

[0073] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を180分間としたこと以外、実施例6と同様に電池を作製した。

[0074] 《参考例8》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を30分間としたこと以外、実施例6と同様に電池を作製した。

実施例 11

[0075] 正極合剤の密度が $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、正極合剤を圧延し、正極集電体の両面にそれぞれ厚さ $28\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成したこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 12

[0076] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を90分間としたこと以外、実施例11と同様に電池を作製した。

実施例 13

[0077] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を120分間としたこと以外、実施例11と同様に電池を作製した。

実施例 14

[0078] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を150分間としたこと以外、実施例11と同様に電池を作製した。

実施例 15

[0079] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を180分間としたこと以外、実施例11と同様に電池を作製した。

[0080] 《参考例9》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を30分間としたこと以外、実施例11と同様に電池を作製した。

[0081] 《参考例10》

正極合剤の密度が $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、正極合剤を圧延し、正極集電体の両面にそれぞれ厚さ $35.5\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成したこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 16

[0082] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を90分間としたこと以外、参考例10と同様に電池を作製した。

実施例 17

[0083] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を120分間としたこと以外、参考例10と同様に電池を作製した。

実施例 18

[0084] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を150分間としたこと以外、参考例10と同様に電池を作製した。

実施例 19

[0085] 正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を180分間としたこと以外、参考例10と同様に電池を作製した。

[0086] 《参考例11》

正極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を30分間としたこと以外、参考例10と同様に電池を作製した。

実施例 20

[0087] 正極活物質として、平均粒径(D_{50}) $15\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ である正極

活物質Aと、平均粒径(D_{50}) $5\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $0.95\text{m}^2/\text{g}$ である正極活物質Bとを、正極活物質A:正極活物質B=75:25の重量比で混合した混合物を用いたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

[0088] 正極活物質Aおよび正極活物質Bは、実施例1の正極活物質($\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$)と同様の手順で調製した。ただし、共沈法により水酸化ニッケルを生成させる際、飽和水溶液の攪拌状態および温度を変化させて、正極活物質Aおよび正極活物質Bの平均粒径およびBET比表面積を上記のとおり制御した。

実施例 21

[0089] 正極活物質として、正極活物質A:正極活物質B=40:60の重量比で混合した混合物を用いたこと以外、実施例20と同様に電池を作製した。

[0090] [評価]

(細孔容積分布の測定)

各実施例および参考例の正極に関し、正極合剤層の細孔容積分布を、水銀ポロシメータにより測定した。ポロシメータには、(株)島津製作所製の「オートポアIII9410」を使用した。ここでは、積算細孔容積分布と、log微分細孔容積分布とを求めた。

[0091] <ピーク細孔径>

log微分細孔容積分布から、細孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の細孔の分布を抽出し(細孔径 $5\mu\text{m}$ を超える細孔の分布を除外し)、ピーク細孔径を算出した。

[0092] <正極活物質の単位重量あたりの細孔容積>

積算細孔容積分布から、細孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の細孔の分布を抽出し(細孔径 $5\mu\text{m}$ を超える細孔の分布を除外し)、積算細孔容積を試料に含まれる正極活物質の重量で除し、正極活物質の単位重量あたりの細孔容積を算出した。

[0093] (電池容量)

各実施例および参考例の電池に関し、 25°C の環境下で、 70mA の定電流で、充電上限電圧 4.2V 、放電下限電圧 3.0V の条件下で、充放電を行い、電池容量を確認した。その結果、各実施例および参考例の電池容量は、いずれも約 350mAh 程度であった。

[0094] (電池の入出力特性)

各実施例および参考例の電池に関し、入出力特性を以下の手順で評価した。25℃の環境下で、各電池を、60%の充電状態まで定電流で充電し、その後、25℃の環境下で、1時間放置した。その後、図4に示すようなパターンで、定電流の10秒間の充電パルスと放電パルスとを、1分間の休止を挟んで、交互に電池に印加した。その際、電流値を0.35～20Aの範囲で段階的に増加させ、各パルス印加後の10秒目の電池電圧を測定した。この試験により、充電側のパルスを印加したときの電流値と、パルス印加後10秒目の電池電圧との関係(図5に示す充電側の電流－電圧特性図)を得た。同様に、放電側のパルスを印加したときの電流値と、パルス印加後10秒目の電池電圧との関係(図6に示す放電側の電流－電圧特性図)を得た。

[0095] 充電側の電流－電圧特性図から、電池電圧4.2V時点の電流値を算出し、これらの電圧値と電流値との積から入力値を算出した。

[0096] 放電側の電流－電圧特性図から、電池電圧2.5V時点の電流値を算出し、これらの電圧値と電流値との積から出力値を算出した。

[0097] 表1に、実施例1～20および参考例1～11に関する、正極の合剤密度と、ピーク細孔径と、正極合剤層の正極活物質単位重量あたりの細孔容積と、25℃における電池の出力値とを示す。

図7に、実施例1～20および参考例1～11に関する、ピーク細孔径と、電池の出力値との関係を示す。

[0098] [表1]

	合剤密度 (g/cm ³)	ピーク細孔径 (μ m)	活物質単位重量 あたりの細孔容積 (cm ³ /g)	25℃ 出力値 (W)
実施例 1	2.8	0.70	0.114	25
実施例 2	2.8	0.60	0.113	26
実施例 3	2.8	0.49	0.115	29
実施例 4	2.8	0.40	0.112	31
実施例 5	2.8	0.31	0.110	31
参考例 1	2.8	0.93	0.114	23
参考例 2	3.5	0.41	0.035	19
参考例 3	3.5	0.34	0.038	19
参考例 4	3.5	0.26	0.040	18
参考例 5	3.4	0.42	0.044	20
参考例 6	3.4	0.35	0.046	21
参考例 7	3.4	0.26	0.043	21
実施例 6	3.3	0.69	0.054	23
実施例 7	3.3	0.53	0.052	24
実施例 8	3.3	0.43	0.051	26
実施例 9	3.3	0.36	0.057	26
実施例 10	3.3	0.27	0.050	25
参考例 8	3.3	0.82	0.053	21
実施例 11	3.0	0.70	0.088	23
実施例 12	3.0	0.58	0.086	24
実施例 13	3.0	0.47	0.090	27
実施例 14	3.0	0.38	0.088	29
実施例 15	3.0	0.29	0.082	29
参考例 9	3.0	0.89	0.092	22
参考例 10	2.0	0.83	0.308	25
実施例 16	2.0	0.68	0.297	27
実施例 17	2.0	0.60	0.298	30
実施例 18	2.0	0.49	0.300	32
実施例 19	2.0	0.36	0.296	33
参考例 11	2.0	0.95	0.299	34
実施例 20	2.8	0.31	0.113	32
実施例 21	2.8	0.27	0.111	35

[0099] 表1および図7からわかるように、ピーク細孔径が0.7 μ m以下の場合に、出力が大きくなった。実施例6~10および実施例11~15でも、ピーク細孔径が小さいほど、出力が大きくなる傾向が見られた。特にピーク細孔径が0.5 μ m以下では、出力が大きく増加した。

[0100] 図7においても、合剤密度が同じ(すなわち正極合剤層の正極活物質単位重量あたりの細孔容積が同じ)であり、ピーク細孔径が異なる正極同士を比較すると、ピーク細孔径が小さくなると、徐々に出力が向上している。ピーク細孔径が0.7 μ m以下、更には0.5 μ m以下では、出力向上の傾向が大きくなっている。これは、セパレータ

中の非水電解質から正極活物質にイオンを供給する供給経路が、最適な状態で正極中に構築されているためと推測される。

- [0101] 活物質の周辺に細孔径 $0.7\mu\text{m}$ 以下の細孔が均一に存在する場合、セパレータ中の非水電解質から活物質にイオンを供給する経路がくまなく存在する。よって、充放電反応に必要なイオンがスムーズに、ムラ無く、活物質へ供給される。そのため良好な充放電反応が可能となり、非水電解質二次電池は良好な電池特性を示すものと考えられる。
- [0102] ピーク細孔径が $0.7\mu\text{m}$ 以下であっても、参考例2~7のように、正極合剤層の正極活物質単位重量あたりの細孔容積が $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 未満の場合、電池の出力特性は低調であった。一方、実施例16~19のように、細孔容積が $0.05\sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、更には $0.05\sim 0.25\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲においては、同様に良好な出力特性が得られた。
- [0103] 積算細孔容積は、イオンの供給経路の量と相関すると考えられる。積算細孔容積が小さいと、イオンが不足し、充放電反応に必要な量のイオンを活物質に供給できなくなる。よって、一定以上の細孔容積が必要と考えられる。表1の結果より、正極合剤層の正極活物質単位重量あたりの細孔容積は $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上が必要であると考えられる。
- [0104] 実施例20~21のように、異なる平均粒径を有する正極活物質を混合した場合でも、正極合剤層のピーク細孔径および正極合剤層の正極活物質単位重量あたりの細孔容積を制御することが可能であった。そして、実施例20~21の電池は、いずれも良好な出力特性を示した。

なお、表1に出力値だけを示したのは、実施例1~20および参考例1~11の間で、出力値の変化が大きかったためである。これは短時間のパルス出力においては、特に正極内でのイオン移動が支配因子になるためと考えられる。

実施例 22

- [0105] 負極活物質として、平均粒径(D_{50}) $15\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ である負極活物質C(人造黒鉛)と、平均粒径(D_{50}) $5\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $9.6\text{m}^2/\text{g}$ である負極活物質D(人造黒鉛)を、正極活物質C:正極活物質D=75:25の重量比で混合

した混合物を用いたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

[0106] 《参考例12》

負極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を60分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

[0107] 《参考例13》

負極合剤ペーストの調製時に、プラネタリーミキサによるペーストの混練時間を30分間としたこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 23

[0108] 負極合剤の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $29\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したこと以外、実施例1と同様に電池を作製した。

実施例 24

[0109] 負極合剤の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $29\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したこと以外、実施例22と同様に電池を作製した。

[0110] 《参考例14》

負極合剤の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $29\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したこと以外、参考例12と同様に電池を作製した。

[0111] 《参考例15》

負極合剤の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $29\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したこと以外、参考例13と同様に電池を作製した。

[0112] 《参考例16》

負極合剤の密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $27\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したこと以外、実施例22と同様に電池を作製した。

[0113] 《参考例17》

負極合剤の密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ になるように、負極合剤を圧延し、負極集電体の両面にそれぞれ厚さ $27\mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したこと以外、参考例12と同様に電池を作製した。

[0114] 表2に、実施例22～24および参考例12～17に関する、ピーク細孔径、負極活物質の単位重量あたりの細孔容積、電池の入力値を示す。

図8に、実施例22～24および参考例12～17に関する、ピーク細孔径と電池の入力値との関係を示す。

[0115] [表2]

	合剤密度 (g/cm^3)	ピーク細孔径 (μm)	活物質単位重量 あたりの細孔容積 (cm^3/g)	25℃ 入力値 (W)
実施例 1	1. 2	0. 6 9	0. 4 0 0	2 7
実施例 2 2	1. 2	0. 5	0. 3 9 8	2 9
参考例 1 2	1. 2	1. 0 0	0. 4 0 2	2 5
参考例 1 3	1. 2	1. 2 0	0. 4 0 3	2 5
実施例 2 3	1. 5	0. 6 6	0. 2 1 0	2 5
実施例 2 4	1. 5	0. 4 8	0. 2 0 8	2 6
参考例 1 4	1. 5	0. 9 5	0. 2 1 5	2 4
参考例 1 5	1. 5	1. 1 0	0. 2 0 7	2 3
参考例 1 6	1. 6	0. 5 3	0. 1 7 2	2 1
参考例 1 7	1. 6	0. 8 9	0. 1 6 7	2 0

[0116] 表2および図8からわかるように、正極の場合と同様、ピーク細孔径が $0.7\mu\text{m}$ 以下、更には $0.5\mu\text{m}$ 以下の場合に、入力値が大きくなった。しかし、参考例16～17のように、負極合剤層の負極活物質単位重量あたりの細孔容積が $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 未満の場合、ピーク細孔径が $0.7\mu\text{m}$ 以下であっても、入力値は低調であった。

[0117] このような結果が得られたのは、正極の場合と同様、活物質の周辺に細孔径 $0.7\mu\text{m}$ 以下の細孔が均一に存在することにより、セパレータ中の非水電解質から活物質にイオンを供給する経路がくまなく存在するためと考えられる。よって、充放電反応に必要なイオンがスムーズに、ムラ無く、活物質へ供給され、良好な充放電反応が可能となり、非水電解質二次電池が良好な電池特性を示したと考えられる。

[0118] 図8においても、合剤密度が同じ(すなわち負極合剤層の負極活物質単位重量あたりの細孔容積が同じ)であり、ピーク細孔径が異なる負極同士を比較すると、ピーク

細孔径が小さくなると、徐々に出力が向上している。ピーク細孔径が $0.7\mu\text{m}$ 以下、更には $0.5\mu\text{m}$ 以下では、入力向上の傾向が大きくなっている。これは、セパレータ中の非水電解質から負極活物質にイオンを供給する経路が、最適な状態で、負極中に構築されているためと推測される。

- [0119] 正極の場合と同様、積算細孔容積は、イオンの供給経路の量と相関すると考えられる。積算細孔容積が小さいと、イオンが不足し、充放電反応に必要な量のイオンを活物質に供給できなくなる。よって、一定以上の細孔容積が必要と考えられる。表2の結果より、負極合剤層の負極活物質単位重量あたりの細孔容積は $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上が必要であると考えられる。また、表2より、負極合剤層の負極活物質単位重量あたりの細孔容積が $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ までの範囲では、良好な電池特性が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0120] 本発明は、高出入力特性が要求される非水電解質二次電池に好適に適用できる。例えば、本発明の実施例1～24において、正極または負極のサイズを変更すれば、設計容量を例えば2Ah以上に変更することが可能である。このような電池は、高出入力特性が期待でき、内燃機関もしくは燃料電池と、電動機(モーター等)との双方の動力で走行するストロングハイブリッドもしくはマイルドハイブリッド自動車や、電気自動車、電動バイク等の移動体用電源として用いることが可能である。このような電池は、ハイブリッド自動車の補助駆動用電源としても好適であり、車両内の各種機器を駆動したり、車両の始動、発進もしくは加速時にエンジンをパワーアシストしたりすることが可能であり、また、車両の減速時には、回生エネルギーを効率的に入力できる。本発明の電池は、更に、電動工具用電源や、エレベータのような定置型機器用電源などに好適であり、これらの機器の駆動、パワーアシスト、更には回生エネルギーの効率的な入力が可能である。

請求の範囲

- [1] 正極集電体およびこれに担持された正極合剤層を具備し、
前記正極合剤層は、正極活物質を含み、前記正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含み、
前記正極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下であり、
前記正極合剤層の細孔容積は、前記正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である、非水電解質二次電池用正極。
- [2] 前記ピーク細孔径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1記載の非水電解質二次電池用正極。
- [3] 請求項1記載の非水電解質二次電池用正極、負極、および非水電解質を具備する、非水電解質二次電池。
- [4] 負極集電体およびこれに担持された負極合剤層を具備し、
前記負極合剤層は、負極活物質を含み、前記負極活物質は、炭素材料を含み、
前記負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下であり、
前記負極合剤層の細孔容積は、前記負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である、非水電解質二次電池用負極。
- [5] 前記ピーク細孔径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項4記載の非水電解質二次電池用負極。
- [6] 正極、請求項4記載の非水電解質二次電池用負極、および非水電解質を具備する、非水電解質二次電池。
- [7] 車両と、前記車両を駆動するために前記車両に搭載された請求項3または6記載の非水電解質二次電池とを具備する、電気自動車またはハイブリッド自動車。
- [8] 機器と、前記機器を駆動するための請求項3または6記載の非水電解質二次電池とを具備する、電動工具または定置型機器。
- [9] 車両と、前記車両を駆動するために前記車両に搭載された非水電解質二次電池とを具備し、
前記非水電解質二次電池は、正極、負極、および非水電解質を具備し、
前記正極は、正極集電体およびこれに担持された正極合剤層を具備し、

前記正極合剤層は、正極活物質を含み、前記正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含み、

前記正極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記正極合剤層の細孔容積は、前記正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、

前記負極は、負極集電体およびこれに担持された負極合剤層を具備し、

前記負極合剤層は、負極活物質を含み、前記負極活物質は、炭素材料を含み、

前記負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記負極合剤層の細孔容積は、前記負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である、電気自動車またはハイブリッド自動車。

- [10] 機器と、前記機器を駆動するための非水電解質二次電池とを具備し、
前記非水電解質二次電池は、正極、負極、および非水電解質を具備し、
前記正極は、正極集電体およびこれに担持された正極合剤層を具備し、
前記正極合剤層は、正極活物質を含み、前記正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含み、

前記正極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記正極合剤層の細孔容積は、前記正極活物質の単位重量あたり、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、

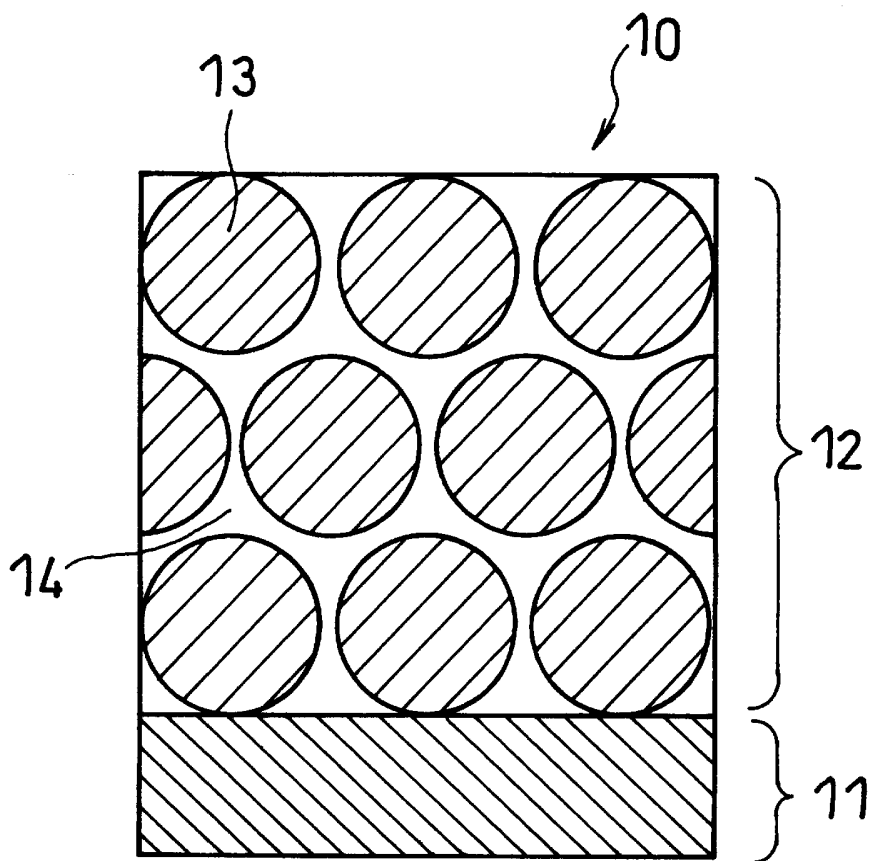
前記負極は、負極集電体およびこれに担持された負極合剤層を具備し、

前記負極合剤層は、負極活物質を含み、前記負極活物質は、炭素材料を含み、

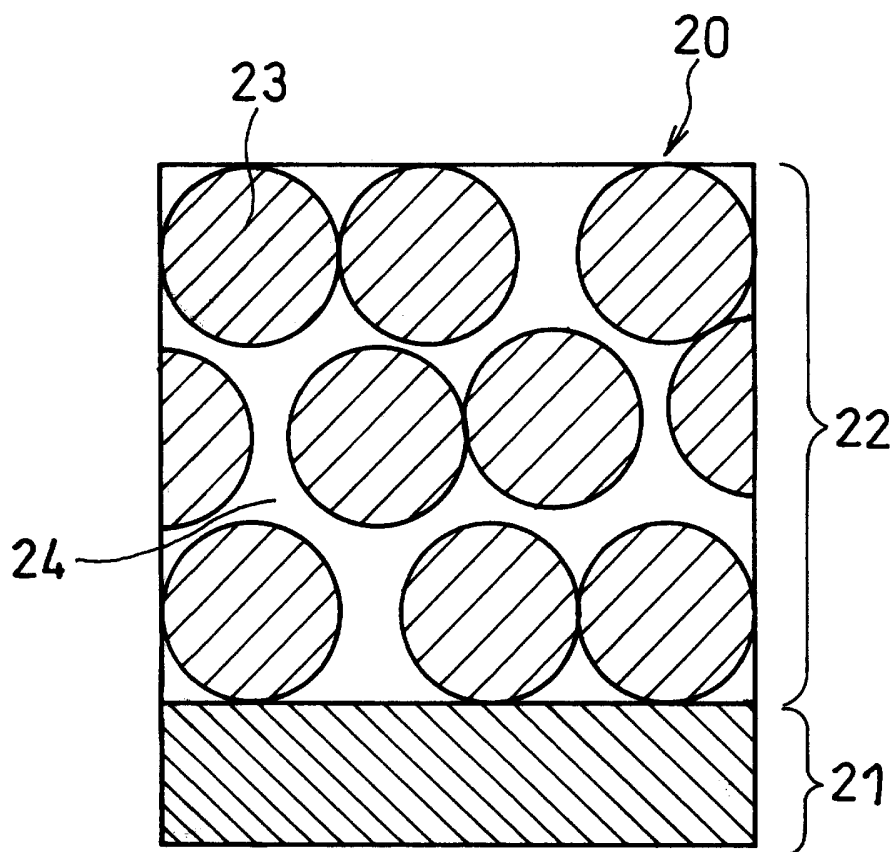
前記負極合剤層のピーク細孔径は、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記負極合剤層の細孔容積は、前記負極活物質の単位重量あたり、 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である、電動工具または定置型機器。

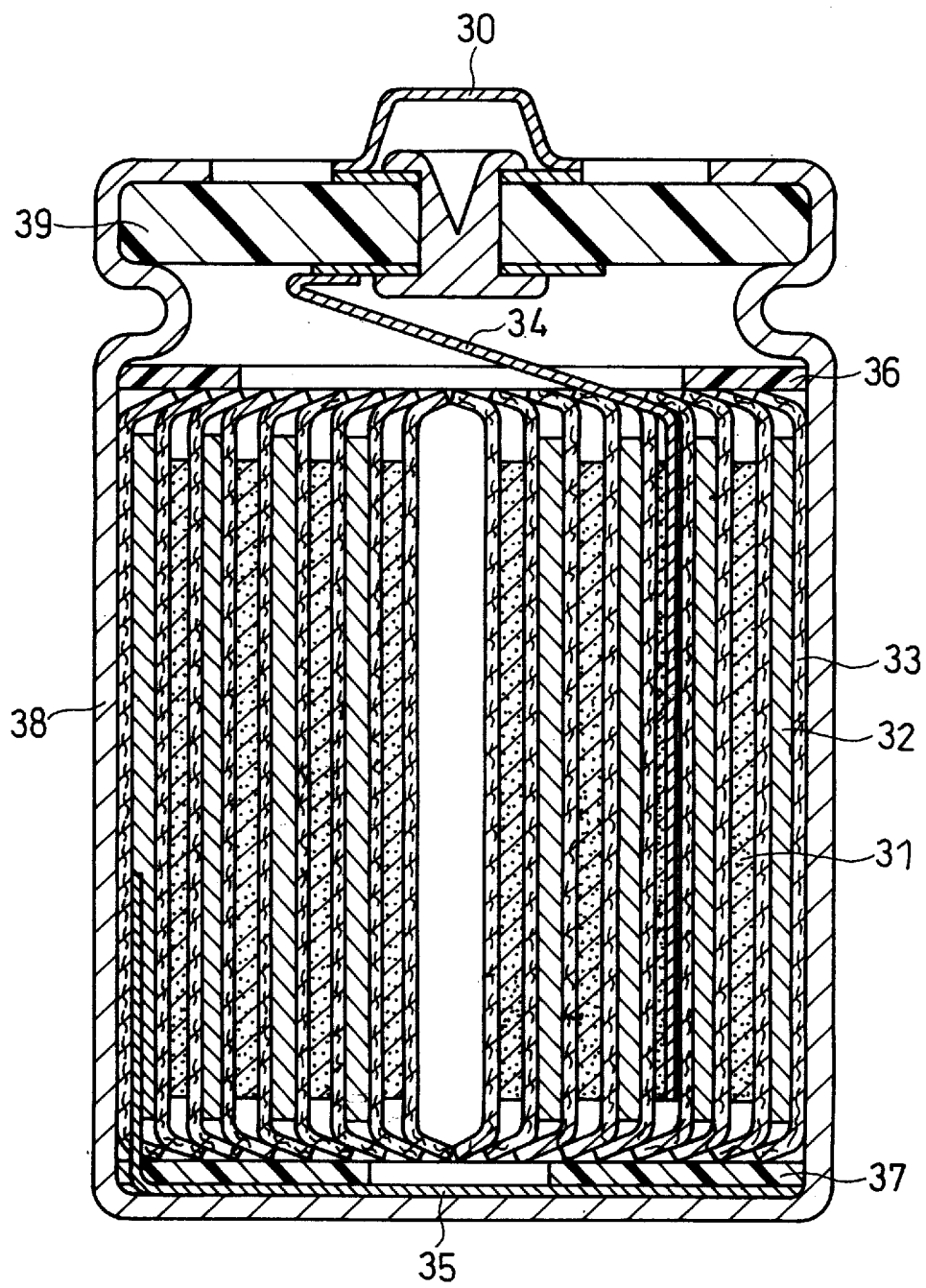
[図1]



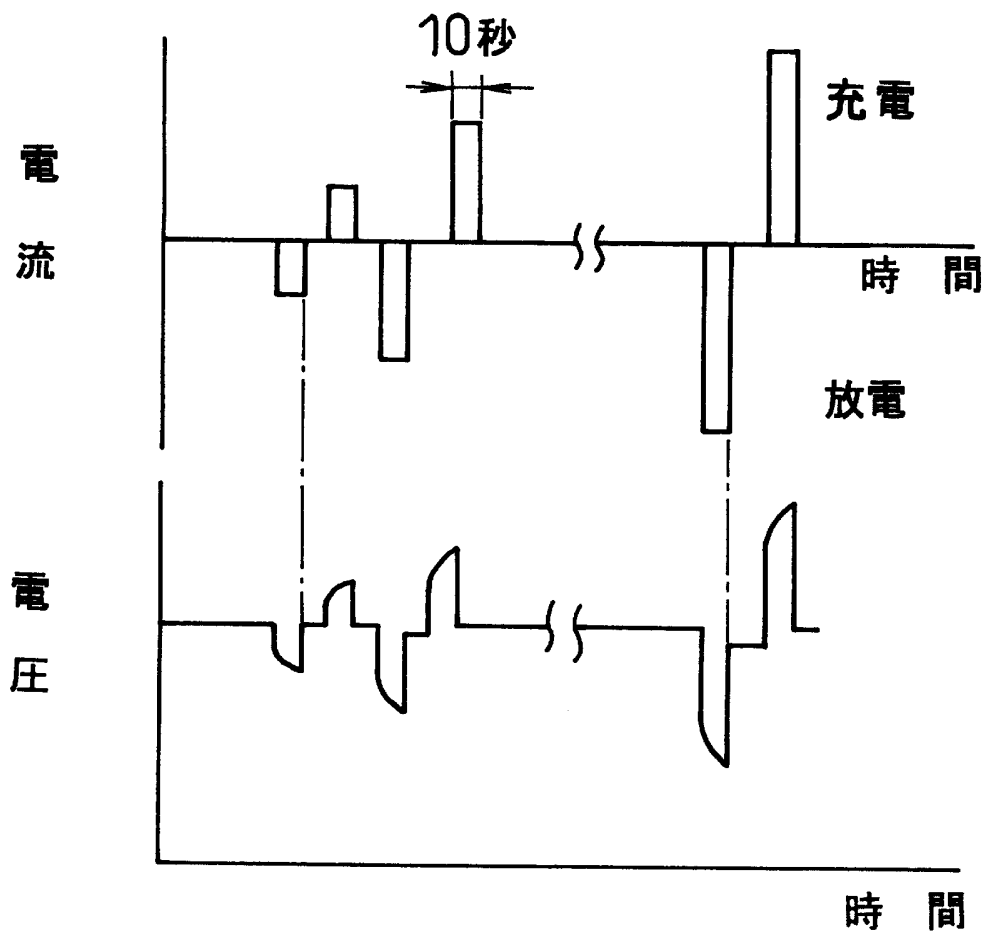
[図2]



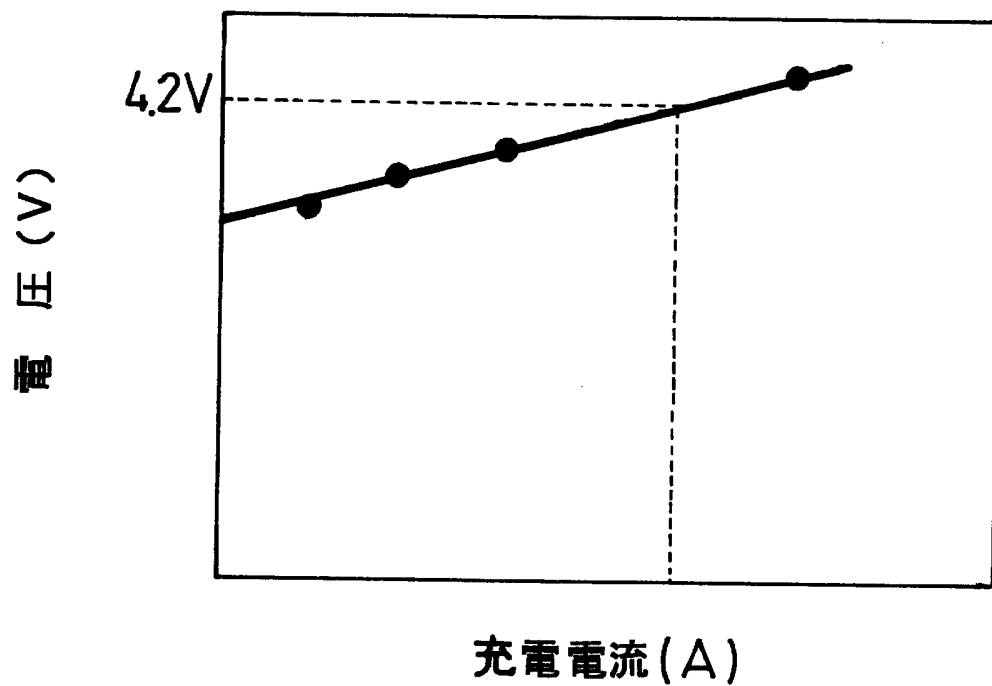
[図3]



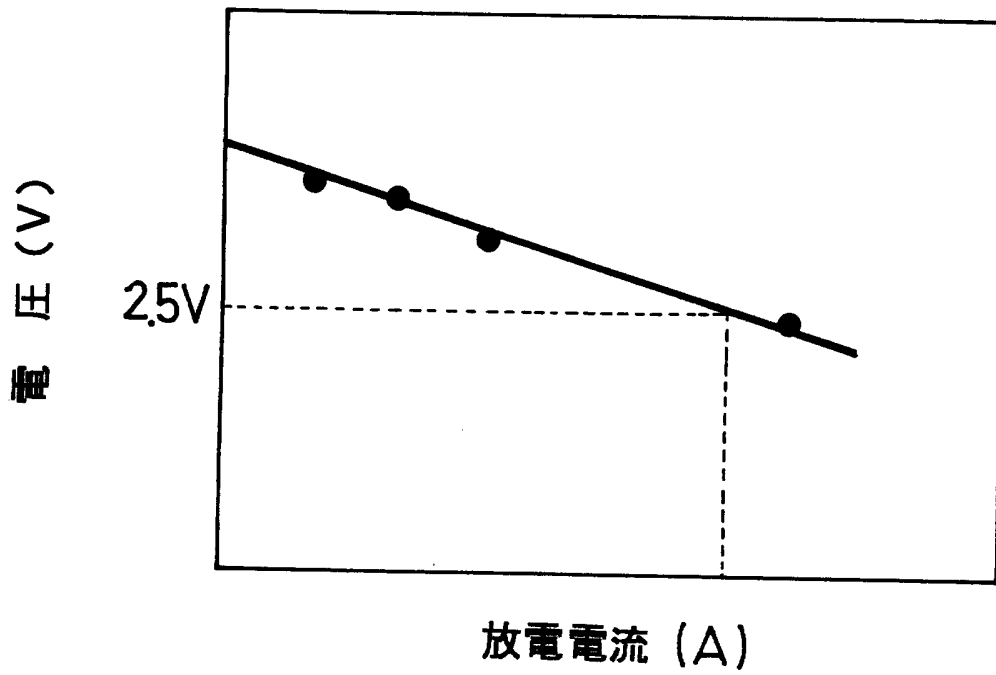
[図4]



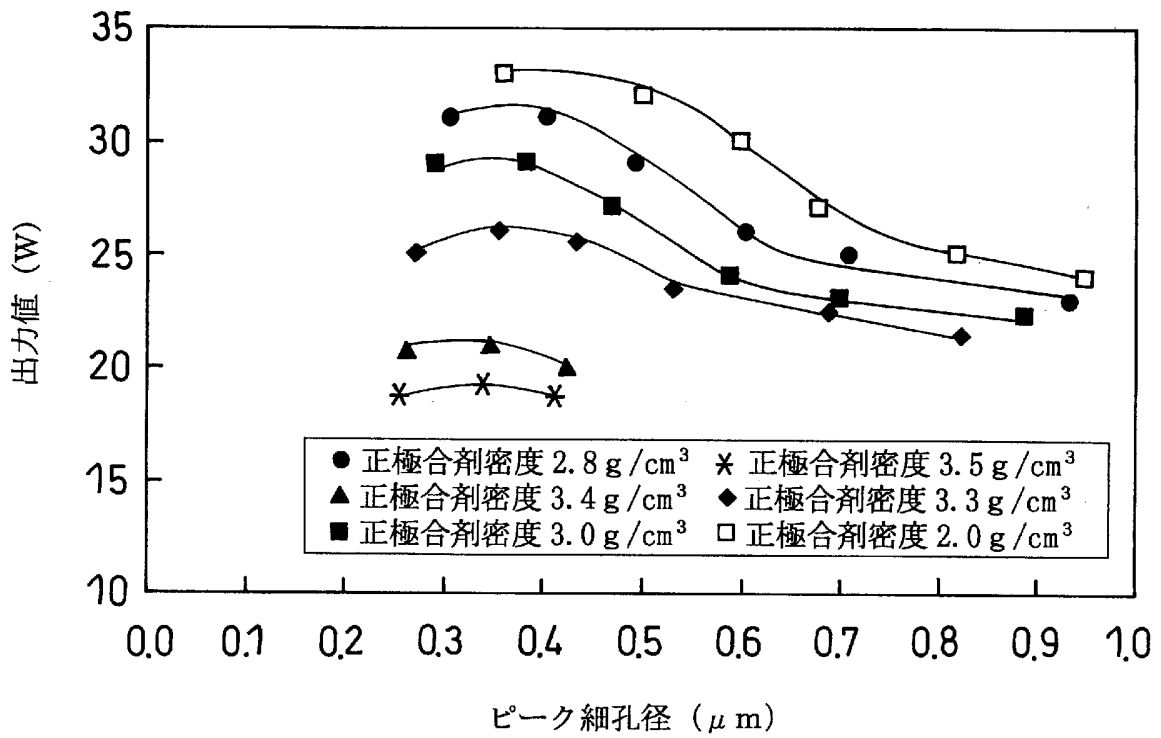
[図5]



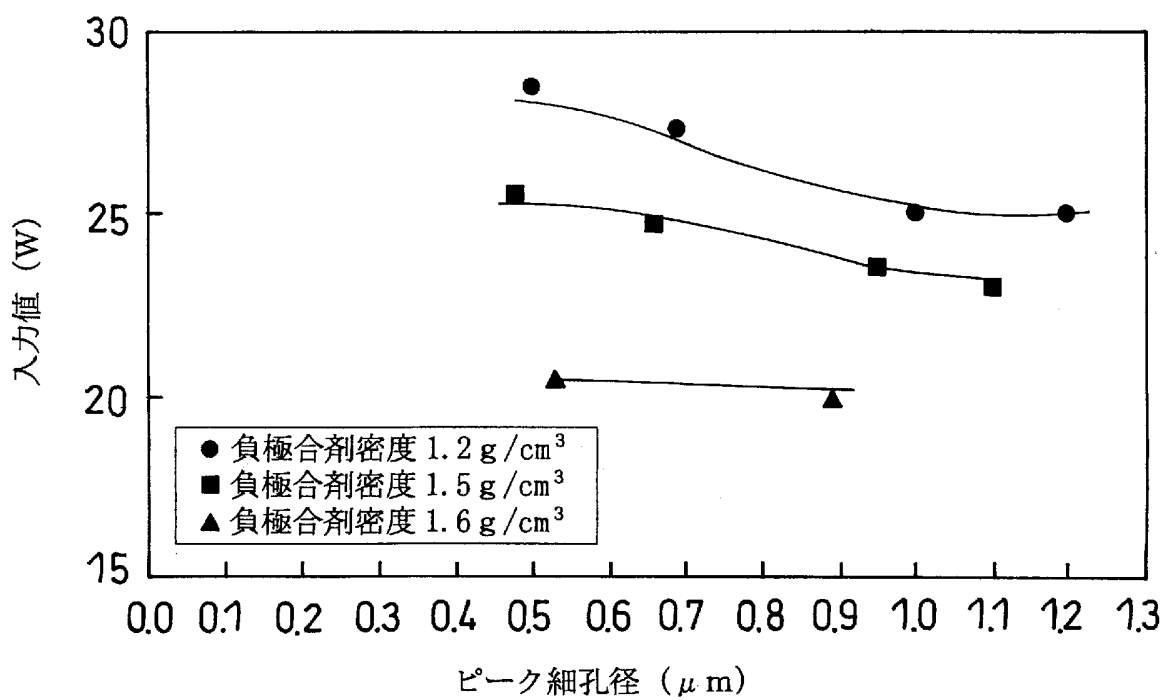
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01) i, H01M4/58(2006.01) i, H01M10/40(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62, H01M10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-110254 A (Toshiba Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claim 1; Par. Nos. [0006], [0007], [0010], [0011], [0026], [0027], [0036], [0037] (Family: none)	1-10 7-10
X Y	JP 2001-222995 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 August, 2001 (17.08.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0010], [0012], [0022], [0035] & US 2001/31391 A1 & EP 1126538 A1 & DE 60105076 T	1-6 7-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 August, 2006 (09.08.06)

Date of mailing of the international search report

22 August, 2006 (22.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-273424 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. Nos. [0021], [0022], [0044], [0112], [0113], [0126] to [0128] & EP 1605536 A1 & WO 2004/75318 A1 & JP 2004-273444 A	4-8 9,10
A	JP 11-45706 A (TDK Corp.), 16 February, 1999 (16.02.99), Full text & US 6497979 B1 & EP 986118 A1 & WO 1998/54774 A1 & CN 1256014 A & RU 2183886 C	1-10
A	JP 2001-283831 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/36-10/40											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X Y	JP 2002-110254 A (株式会社東芝) 2002. 04. 12, 【請求項 1】、【0006】、 【0007】、【0010】、【0011】、【0026】、【0027】、【0036】、【0037】 (ファ ミリーなし)	1-10 7-10									
X Y	JP 2001-222995 A (新神戸電機株式会社) 2001. 08. 17, 【請求項 1】、 【請求項 2】、【0010】、【0012】、【0022】、【0035】 & US 2001/31391 A1 & EP 1126538 A1 & DE 60105076 T	1-6 7-10									
X	JP 2004-273424 A (三菱化学株式会社) 2004. 09. 30, 【0021】、【0022】、	4-8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 09. 08. 2006		国際調査報告の発送日 22. 08. 2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3559								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	【0044】、【0112】、【0113】、【0126】 - 【0128】 & EP 1605536 A1 & WO 2004/75318 A1 & JP 2004-273444 A	9, 10
A	JP 11-45706 A (ティーディーケー株式会社) 1999. 02. 16, 全文 & US 6497979 B1 & EP 986118 A1 & WO 1998/54774 A1 & CN 1256014 A & RU 2183886 C	1-10
A	JP 2001-283831 A (松下電器産業株式会社) 2001. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-10