

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-178327

(P2012-178327A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/13 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 5 O
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/62 Z	
<b>HO 1 M 4/36 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/36 C	
<b>HO 1 M 4/525 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/52 1 O 2	
<b>HO 1 M 4/505 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/50 1 O 2	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-133210 (P2011-133210)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成23年6月15日 (2011. 6. 15)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(31) 優先権主張番号	特願2010-189528 (P2010-189528)	(74) 代理人	110001232 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(32) 優先日	平成22年8月26日 (2010. 8. 26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大北 一成 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-22834 (P2011-22834)	(72) 発明者	杉森 仁徳 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(32) 優先日	平成23年2月4日 (2011. 2. 4)	(72) 発明者	喜田 佳典 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
最終頁に続く			

(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及び非水電解質二次電池用電極の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】非水電解質二次電池の出力特性を十分に向上し得る非水電解質二次電池用電極を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池用電極は、集電体と、集電体の上に形成されている活物質層とを備えている。活物質層は、炭素導電剤層により被覆されている活物質粒子と、分散剤としての界面活性剤と、炭素導電剤粒子とを含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体と、前記集電体の上に形成されている活物質層とを備える非水電解質二次電池用電極であって、

前記活物質層は、炭素導電剤層により被覆されている活物質粒子と、分散剤としての界面活性剤と、炭素導電剤粒子とを含む、非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 2】

前記炭素導電剤層と前記活物質粒子とが複合化されている、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 3】

前記炭素導電剤層は、非晶質炭素からなる、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 4】

前記界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 5】

前記活物質層は、分散助剤をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 6】

前記分散助剤は、ポリビニルピロリドンである、請求項 5 に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 7】

前記活物質粒子は、層状構造を有するリチウム - ニッケル - マンガン複合酸化物からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極を備える、非水電解質二次電池。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極の製造方法であって、前記界面活性剤を用いて前記炭素導電剤粒子を予め分散させたペーストに、前記炭素導電剤層により被覆されている前記活物質粒子を添加した後に、前記ペーストを前記集電体の上に塗布することによって前記活物質層を形成する、非水電解質二次電池用電極の製造方法。

## 【請求項 10】

前記炭素導電剤層により被覆されている前記活物質粒子を前記ペーストに添加する前に、前記ペーストに分散助剤を予め添加しておく、請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池用電極の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、小型化、軽量化、大容量化が可能であるリチウム二次電池が、携帯電話機の電源などとして広く利用されるようになってきている。さらに、最近では、リチウム二次電池は、電動工具や電気自動車などの高出力が要求される用途の電源としても注目が高まってきている。このため、現在、リチウム二次電池の高出力化が大きな課題となっている。

## 【0003】

リチウム二次電池を高出力化するためには、電極の活物質層における電子伝導性を高め

10

20

30

40

50

ることが必要となる。活物質層における電子伝導性を高め得る方法としては、例えば、下記の特許文献1に、酸性または塩基性官能基を有する有機色素誘導体、酸性または塩基性官能基を有するトリアジン誘導体などの分散剤と、炭素材料とによって活物質粒子の表面を被覆する方法が記載されている。

【0004】

また、下記の特許文献2には、活物質本体を構成している粉末状の金属酸化物の見掛け表面の15%以上を、比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料で、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで覆うことが記載されている。

【0005】

また、下記の特許文献3には、(A)リチウム・ニッケル系複合酸化物、(B)活性炭及び(C)カーボンブラックからなる混合物に圧縮剪断応力を加えることにより、リチウム二次電池用の正極活物質粒子を製造することが記載されている。また、その正極活物質粒子と、導電剤と、結着剤とを含有する正極が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-86955号公報

【特許文献2】特開平9-92265号公報

【特許文献3】特開2004-103546号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1, 2及び3に記載の技術を適用したとしても、非水電解質二次電池の出力特性を十分に向上することができないという問題がある。

【0008】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、非水電解質二次電池の出力特性を十分に向上し得る非水電解質二次電池用電極を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る非水電解質二次電池用電極は、集電体と、集電体の上に形成されている活物質層とを備えている。活物質層は、炭素導電剤層により被覆されている活物質粒子と、分散剤としての界面活性剤と、炭素導電剤粒子とを含む。

30

【0010】

このように、本発明では、活物質粒子が炭素導電剤層により被覆されているのみならず、炭素導電剤粒子がさらに添加されており、かつ、その炭素導電剤粒子は、分散剤としての界面活性剤により分散されている。従って、本発明に係る非水電解質二次電池用電極を用いることによって、優れた出力特性の非水電解質二次電池を実現することができる。なお、出力特性を向上できる理由は定かではないが、分散した炭素導電剤粒子が炭素導電剤層に形成されている凹部に入り込むことにより、活物質粒子間の導電性がさらに改善し、集電効率が向上したことにありと考えられる。

40

【0011】

例えば、炭素導電剤層により活物質粒子を被覆したのみで、炭素導電剤粒子を添加しなかった場合は、活物質粒子間の導電性を十分に向上することができない。従って、その場合は、出力特性を十分に向上することができない。

【0012】

一方、炭素導電剤層により活物質粒子を被覆せず、炭素導電剤粒子を含有させる場合は、出力特性を十分に向上できるだけの量の炭素導電剤粒子を含有させようとする、活物質層を形成するためのスラリーの塗工性が劣悪となり、活物質層の形成が困難となる。従って、事実上、出力特性を十分に向上し得る活物質層を形成することができない。

【0013】

50

本発明に従い、炭素導電剤層により活物質粒子を被覆すると共に、活物質層に、炭素導電剤粒子をさらに含有させることによって、出力特性を効果的に向上することができる。

【0014】

出力特性をより効果的に向上する観点からは、炭素導電剤層と活物質粒子とが複合化されていることが好ましい。この場合、炭素導電剤層と活物質粒子との界面における電気抵抗が低くなり、電子導電性が向上するものと考えられる。また、活物質粒子間に界面活性剤により分散された炭素導電剤粒子が入りこむことにより、活物質粒子間の導電性が改善されるものと考えられる。

【0015】

ここで、「炭素導電剤層と活物質粒子とが複合化されている」とは、炭素導電剤と活物質粒子とをメカノケミカル的に混合することにより活物質粒子が炭素導電剤層により覆われた状態をいうものとする。

10

【0016】

本発明において、集電体は、導電性を有するものである限りにおいて、特に限定されない。集電体は、導電性を有する金属や合金からなる箔により構成することができる。具体的には、電極が負極である場合は、集電体は、例えば、Cuなどの金属や、Cuなどの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。一方、電極が正極である場合は、集電体は、例えば、Alなどの金属や、Alなどの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。なお、集電体の厚さは、例えば、 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度とすることができる。また、集電体の上に形成されている活物質層の厚さは、例えば、 $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 程度とすることができる。

20

【0017】

本発明において、活物質粒子は、特に限定されず、電極に要求される機能に応じて適宜選択することができる。

【0018】

電極が正極である場合は、活物質粒子として、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を用いることができる。リチウム含有遷移金属複合酸化物の具体例としては、例えば、コバルト酸リチウム、コバルト - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム - ニッケル - コバルトの複合酸化物、コバルトを含まないニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物等が挙げられる。

30

【0019】

これらの正極活物質の中でも、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  や、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$  (式中、 $x, a, b, c, d$  は  $x+a+b+c=1$ 、 $0.7 > a > 0$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < c/(a+b) < 0.35$ 、 $0.7 > a/b > 2.0$ 、 $-0.1 < d < 0.1$  の条件を満たす。) で表されるコバルト - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物や層状構造を有するコバルトを含まないニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物が好ましく用いられる。一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$  (式中、 $x, a, b, c, d$  は  $x+a+b+c=1$ 、 $0.7 > a > 0$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < c/(a+b) < 0.35$ 、 $0.7 > a/b > 2.0$ 、 $-0.1 < d < 0.1$  の条件を満たす。) で表されるコバルト - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物の中でも、コバルトの含有量がより少ない、 $0 < c < 0.2$  である層状構造を有するコバルト - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物 (例えば、 $c=0.1$  または  $0.2$ ) がより好ましく用いられる。特に層状構造を有するコバルトを含まないニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物がより好ましく用いられる。本発明の効果がより顕著に現されるからである。

40

【0020】

なお、この理由は定かではないが、ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物中のコバルトの割合が小さくなると、活物質界面における抵抗が増加し、電子導電性が低くなり、界面での電気化学反応が起こりにくくなるためであると考えられる。

50

## 【0021】

一方、電極が負極である場合は、活物質粒子として、例えば、二酸化モリブデン、チタン酸リチウムや、シリコン、ゲルマニウム、スズ等のリチウムと合金化する材料からなる負極活物質粒子を用いることができる。

## 【0022】

活物質粒子を被覆している炭素導電剤層は、非晶質炭素からなることが好ましい。非晶質炭素の具体例としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。

## 【0023】

また、炭素導電剤層の比表面積は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。炭素導電剤層の比表面積が小さすぎると、活物質粒子の表面を炭素導電剤層で均一に被覆できない場合がある。一方、炭素導電剤層の比表面積が大きすぎる場合も、活物質粒子の表面を炭素導電剤層により好適に被覆できない場合がある。従って、炭素導電剤層の比表面積は、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

10

## 【0024】

炭素導電剤層の厚みは、特に限定されないが、例えば活物質粒子の粒子径の $1/10$ 倍～ $1/100$ 倍程度であることが好ましい。炭素導電剤層の厚みが薄すぎると、十分に高い導電性が得られない場合がある。炭素導電剤層の厚みが厚すぎると、活物質へのリチウムイオンの脱挿入が阻害され、十分に優れた充放電特性が得られない場合がある。

## 【0025】

炭素導電剤粒子は、炭素導電剤からなるものである限りにおいて特に限定されない。炭素導電剤粒子は、炭素導電剤層と同じ種類の炭素導電剤からなるものであってもよいし、異なる種類の炭素導電剤からなるものであってもよい。但し、炭素導電剤粒子も非晶質炭素からなるものであることが好ましい。

20

## 【0026】

炭素導電剤粒子の平均粒子径は、例えば、活物質粒子の平均粒子径の $0.001$ 倍～ $0.01$ 倍程度であることが好ましい。具体的には、炭素導電剤粒子の平均粒子径は、 $10 \text{ nm}$ ～ $100 \text{ nm}$ 程度であることが好ましい。炭素導電剤粒子の平均粒子径が大きすぎると、十分に高い導電性が得られない場合がある。一方、炭素導電剤粒子の平均粒子径が小さすぎると、炭素導電剤粒子が凝集してしまい、好適に分散できない場合がある。

30

## 【0027】

炭素導電剤粒子の比表面積は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。このように、炭素導電剤粒子の比表面積を大きくすることにより、さらに高い導電性を得ることが可能となる。なお、炭素導電剤粒子の比表面積を大きくすることにより導電性を向上できるのは、電解液を含浸した導電性粒子と活物質との接触面積が増大し、電極内で反応が均一に起こりやすくなるためであると考えられる。炭素導電剤粒子の比表面積が小さすぎると、十分に高い導電性が得られない場合がある。一方、炭素導電剤粒子の比表面積が大きすぎると活物質層と集電体との密着性が低下する場合がある。従って、炭素導電剤粒子の比表面積は、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

40

## 【0028】

活物質層における炭素導電剤粒子と炭素導電剤層との合計含有量は、 $1$ 質量%～ $20$ 質量%であることが好ましく、 $2$ 質量%～ $15$ 質量%であることがより好ましい。活物質層における炭素導電剤粒子と炭素導電剤層との合計含有量が多すぎると、活物質層における活物質粒子の含有量が少なくなりすぎるため、出力特性が低くなってしまう場合がある。また、活物質層における炭素導電剤粒子と炭素導電剤層との合計含有量が多すぎると、活物質層と集電体との密着性が低くなりすぎ、活物質層が剥離しやすくなったり、活物質層が微粉化しやすくなったりする場合がある。一方、活物質層における炭素導電剤粒子と炭素導電剤層との合計含有量が少なすぎると、出力特性向上効果が十分に得られなくなる場合がある。

50

## 【0029】

炭素導電剤粒子と炭素導電剤層との合計含有量に対する炭素導電剤層の含有量の比（（炭素導電剤層）／（（炭素導電剤粒子）＋（炭素導電剤層）））は、例えば、0.1～1.0の範囲内にあることが好ましく、0.4～0.8の範囲内にあることがより好ましい。（（炭素導電剤層）／（（炭素導電剤粒子）＋（炭素導電剤層）））が大きすぎると、活物質粒子間の導電性が低くなりすぎる場合がある。一方、（（炭素導電剤層）／（（炭素導電剤粒子）＋（炭素導電剤層）））が小さすぎると、活物質粒子の表面における導電性が低くなりすぎる場合がある。

## 【0030】

界面活性剤は、炭素導電剤粒子を分散させる分散剤としての機能を有する。界面活性剤は、イオン系界面活性剤であってもよいが、ノニオン系界面活性剤であることが好ましい。ノニオン系界面活性剤を用いることによって、少ない界面活性剤量で炭素導電剤粒子をより好適に分散させることができる。ノニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、脂肪酸ソルビタンエステルなどの脂肪酸エステル系高分子や、ポリオキシエチレンアルキルエステルなどの高級アルコール、脂肪酸ジエタノールアミドなどの脂肪酸等が挙げられる。

10

## 【0031】

炭素導電剤粒子に対する界面活性剤の質量割合は、20%以下であることが好ましく、0.01%～10%の範囲内であることがより好ましい。界面活性剤の添加量が少なすぎると、炭素導電剤粒子が好適に分散しなくなる場合がある。一方、炭素導電剤粒子の添加量が多すぎると、導電性を十分に高めることができなくなる場合がある。

20

## 【0032】

また、本発明においては、活物質層は、分散剤としての界面活性剤に加えて、分散助剤をさらに含んでいることが好ましい。分散助剤を活物質層に添加することによって、活物質層における炭素導電剤粒子の分散性をより高めることができる。

## 【0033】

なお、好ましく用いられる分散助剤の具体例としては、例えば、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

## 【0034】

本発明に係る非水電解質二次電池は、上記本発明に係る非水電解質二次電池用電極を備えている。従って、本発明に係る非水電解質二次電池は、優れた出力特性を有する。

30

## 【0035】

本発明に係る非水電解質二次電池においては、例えば、上記本発明に係る非水電解質二次電池用電極を正極として好適に用いることができる。その場合、負極は、例えば、炭素材料、リチウムと合金化する金属または合金材料やそれらの酸化物を負極活物質として含む負極活物質層を有するものとすることができる。好ましく用いられる炭素材料の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維（MCF）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

40

## 【0036】

本発明に係る非水電解質二次電池において、非水電解質に用いる非水系溶媒は、特に限定されない。好ましく用いられる非水系溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒などが挙げられる。

## 【0037】

また、イオン性液体も、非水系溶媒として好ましく用いられる。イオン性液体のカチオンとしては、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンなどが好ましく用いられる。一方、イオン性液体のアニオンとしては、フッ素含有イミ

50

ド系アニオンなどが好ましく用いられる。

【0038】

非水電解質に用いる溶質の具体例としては、例えば、P、B、F、O、S、N及びClからなる群から選ばれた1種類以上の元素を含むリチウム塩を挙げることができる。このようリチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等が挙げられる。なかでも、優れた充放電特性や耐久性を得る観点からは、 $\text{LiPF}_6$ を溶質として用いることが好ましい。

【0039】

正極と負極との間に介在させるセパレータは、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレン-ポリエチレンの多層セパレータ等により構成することができる。

【0040】

本発明に係る非水電解質二次電池用電極の製造方法は、上記本発明に係る非水電解質二次電池用電極の製造方法に関する。本発明に係る非水電解質二次電池用電極の製造方法では、界面活性剤を用いて炭素導電剤粒子を予め分散させたペーストに、炭素導電剤層により被覆されている活物質粒子を添加した後に、ペーストを集電体の上に塗布することによって活物質層を形成する。このようにすることによって、より優れた出力特性の非水電解質二次電池を製造することができる。

【0041】

さらに優れた出力特性を得る観点からは、炭素導電剤層により被覆されている活物質粒子をペーストに添加する前に、ペーストに分散助剤を予め添加しておくことが好ましい。なお、ペーストの作製は、例えば、プライミクス社製フィルミックスやネオミクサー、日本精機製作所社製ホモジナイザー等を用いて行うことができる。

【0042】

ペーストにおける炭素導電剤粒子の添加量は、5質量%以下であることが好ましい。ペーストにおける炭素導電剤粒子の添加量が多すぎると、ペーストの粘度が低くなりすぎ、十分な厚さの活物質層を形成することが困難となる。

【0043】

本発明において、炭素導電剤層の形成方法は、特に限定されない。炭素導電剤層は、例えば、炭素導電剤と活物質粒子とを、乾式混合装置を用いてメカノケミカル的に混合することにより形成することができる。乾式混合装置の具体例としては、ホソカワミクロン社製「ナノキュラ」「ノビルタ」「メカノフュージョン」、奈良機械製作所社製の回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム、メカノマイクロスなどが挙げられる。

【発明の効果】

【0044】

本発明によれば、非水電解質二次電池の出力特性を十分に向上し得る非水電解質二次電池用電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】実施例及び比較例において作製した三極式試験用セルの概略説明図である。

【図2】実施例1においてアセチレンブラックで表面を被覆した正極活物質のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0046】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0047】

10

20

30

40

50

## (実施例 1)

## [正極の作製]

一般式  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  で表される正極活物質粒子（平均粒子径：12  $\mu\text{m}$ ）と、非晶質炭素であるアセチレンブラック（電気化学工業社製；比表面積 40  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径：50  $\text{nm}$ ）とを、質量比で正極活物質粒子：アセチレンブラックが 92：3 となるように、乾式混合装置であるホソカワミクロン株式会社製ノビルタ NOB-130 を用いてメカノケミカル的に混合した。その後、得られた粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。図 2 に示す SEM 写真から、正極活物質粒子の表面がアセチレンブラックで被覆されていることが分かる。

## 【0048】

なお、本実施例では、正極活物質粒子と、炭素導電剤層との質量比は、92：3 とした。

## 【0049】

次に、ポリビニルピロリドン（PVP）を、N-メチル-2-ピロリドンに溶かした溶液に、ノニオン系界面活性剤であるポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを溶解させた。その後、得られた液体に、非晶質炭素であるアセチレンブラック粉末（平均粒子径：50  $\text{nm}$ ）を加え、混練機を用いて混練することにより、ペーストを作製した。なお、PVP とノニオン系界面活性剤のそれぞれは、アセチレンブラックに対して、各々 1.4 質量% 添加した。また、混練には、プライミクス社製フィルミックスを用いた。

## 【0050】

次に、得られたスラリーにアセチレンブラックにより被覆された正極活物質粒子と、N-メチル-2-ピロリドンに溶かしたポリフッ化ビニリデン溶液とを、正極活物質粒子：炭素導電剤層：炭素導電剤粒子：結着剤の質量比が 92：3：2：3 となるように、上記ペーストに加え、混練することにより、正極スラリーを作製した。

## 【0051】

正極スラリーを、集電体としてのアルミニウム箔上に塗布し、乾燥した後に、圧延ローラーを用いて圧延し、さらに集電タブを取り付けることにより正極を完成させた。

## 【0052】

## [非水電解質の作製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、体積比（EC：MEC：DMC）が 3：3：4 となるように混合した溶媒に、支持塩としての  $\text{LiPF}_6$  を 1  $\text{mol/l}$  溶解させることにより非水電解質を得た。

## 【0053】

## [三極式試験用セルの作製]

次に、図 1 に示すように、上記作製の正極からなる作用極 11 と、金属リチウムからなる対極（負極）12 と、金属リチウムからなる参照極 13 とを、上記作製の非水電解質 14 内に浸漬した三極式試験用セル 10 を作製した。

## 【0054】

## (実施例 2)

PVP を添加せず、ノニオン系界面活性剤のアセチレンブラックに対する添加量を 2.8 質量% としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三極式試験用セル 10 を作製した。

## 【0055】

## (比較例 1)

正極活物質粒子をアセチレンブラックで被覆する工程において、正極活物質粒子とアセチレンブラックとの質量比（正極活物質粒子：アセチレンブラック）を 92：5 とし、炭素導電剤粒子、分散剤及び分散助剤を添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三極式試験用セル 10 を作製した。

## 【0056】

10

20

30

40

50

## (比較例2)

正極活物質粒子をアセチレンブラックで被覆する工程において、正極活物質粒子とアセチレンブラックとの質量比（正極活物質粒子：アセチレンブラック）を92：3としたこと以外は、上記比較例1と同様にして三極式試験用セル10を作製した。

## 【0057】

## (比較例3)

比較例3では、正極活物質粒子をアセチレンブラックで被覆せず、かつ、炭素導電剤粒子としてのアセチレンブラック粉末を、質量比で正極活物質粒子：アセチレンブラック粉末：結着剤が92：5：3となるように添加した。

## 【0058】

本比較例においては、正極スラリーの塗工性が劣悪であり、正極を作製することができなかった。従って、本比較例では、三極式試験用セル10を作製することはできなかった。

## 【0059】

## [三極式試験用セルの定格容量測定]

上記実施例1, 2及び比較例1, 2のそれぞれにおいて作製した三極式試験用セル10を、25において、 $0.2\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $4.3\text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )まで定電流充電した後に、 $0.2\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $2.5\text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )まで定電流放電した。この時の放電容量を上記非水電解質二次電池の定格容量として測定した。

## 【0060】

## [三極式試験用セルのSOC50%における出力測定]

上記実施例1, 2及び比較例1, 2のそれぞれにおいて作製した三極式試験用セル10を、25において、上記測定の定格容量の50%に想到する容量となるまで充電し、その後、 $0.08\text{ mA/cm}^2$ 、 $0.4\text{ mA/cm}^2$ 、 $0.8\text{ mA/cm}^2$ 、 $1.2\text{ mA/cm}^2$ 、 $1.6\text{ mA/cm}^2$ または $2.4\text{ mA/cm}^2$ で10秒間放電を行った、そして、それぞれの場合における10秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、電池電圧 $2.5\text{ V}$ の電流値を、SOC50%における出力( $\text{mW/cm}^2$ )として算出した。結果を下記の表1に示す。なお、表1に示すSOC50%における出力は、比較例1における出力を基準(100%)としたときの相対値である。

## 【0061】

## 【表1】

	炭素導電剤層 (被覆量)	炭素導電剤粒子 (添加量)	分散剤	出力 (相対値)
			分散助剤	
実施例1	アセチレンブラック (3質量%)	アセチレンブラック (2質量%)	ノニオン系界面活性剤	125%
			PVP	
実施例2	アセチレンブラック (3質量%)	アセチレンブラック (2質量%)	ノニオン系界面活性剤	110%
			なし	
比較例1	アセチレンブラック (5質量%)	なし	なし	100%
			なし	
比較例2	アセチレンブラック (3質量%)	なし	なし	4%
			なし	
比較例3	なし	アセチレンブラック (5質量%)	ノニオン系界面活性剤	評価不能
			なし	

## 【0062】

炭素導電剤粒子を添加せずに、炭素導電剤層を設けた比較例1, 2に較べて、炭素導電剤層を設けると共に、分散剤としてのノニオン系界面活性剤と、分散助剤としてのポリビ

10

20

30

40

50

ニルピロリドン (PVP) と、炭素導電剤粒子とを添加した実施例 1 及び、分散剤としてのノニオン系界面活性剤と炭素導電剤粒子とを添加した実施例 2 の方が高い出力が得られた。この結果から、炭素導電剤層を設けると共に、分散剤としての界面活性剤や分散助剤と炭素導電剤粒子とを含ませることにより、非水電解質二次電池の出力特性を好適に向上できることが分かる。

【0063】

また、分散助剤を含まない実施例 2 よりも、分散助剤を含む実施例 1 の方が高い出力が得られた。このことから、分散助剤をさらに添加することによって、出力特性をさらに向上できることが分かる。

【0064】

(実施例 3)

一般式  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  で表される正極活物質粒子 (平均粒子径:  $10\ \mu\text{m}$ ) と、非晶質炭素であるアセチレンブラック (電気化学工業社製; 比表面積  $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径:  $50\ \text{nm}$ ) とを、質量比で正極活物質粒子: アセチレンブラックが 92:3 となるように、乾式混合装置であるホソカワミクロン株式会社製ノビルタ NOB-130 を用いてメカノケミカル的に混合した。

【0065】

次に、PVP を添加せず、ノニオン系界面活性剤であるポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルをアセチレンブラックに対する添加量 2.8 質量% としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三極式試験用セルを作製した。

【0066】

(実施例 4)

実施例 3 の非晶質炭素で被覆された正極活物質と炭素導電剤粒子としてケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製; 比表面積  $800\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径:  $39\ \text{nm}$ ) を用い、PVP を添加せず、ノニオン系界面活性剤をケッチェンブラックに対する添加量を 2.8 質量% としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三極式試験用セルを作製した。

【0067】

(比較例 4)

一般式  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  で表される正極活物質粒子 (平均粒子径:  $10\ \mu\text{m}$ ) と、非晶質炭素であるアセチレンブラック (電気化学工業社製; 比表面積  $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径:  $50\ \text{nm}$ ) とを、質量比で正極活物質粒子: アセチレンブラックが 92:5 となるように、乾式混合装置であるホソカワミクロン株式会社製ノビルタ NOB-130 を用いてメカノケミカル的に混合した。

【0068】

炭素導電剤粒子及び分散剤、分散助剤を加えないで、上記実施例 1 と同様にして三極式試験用セルを作製した。

【0069】

(比較例 5)

実施例 3 の非晶質炭素で被覆された正極活物質と、炭素導電剤粒子としてアセチレンブラックとを添加して、正極活物質粒子: 炭素導電剤層: 炭素導電剤粒子: 結着剤の質量比が 92:3:2:3 となるように、混練することにより、正極スラリーを作製し、上記実施例 1 と同様にして三極式試験用セルを作製した。

【0070】

[三極式試験用セルの SOC 50% における出力測定]

正極活物質に  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  を用いた (実施例 3)、(実施例 4)、(比較例 4)、(比較例 5) における三極式試験用セルの SOC 50% における出力測定を上述の測定方法により行った。下記の表 2 に、比較例 5 の出力を基準 (100%) としたときの相対値を示す。

【0071】

10

20

30

40

50

【表 2】

	炭素導電剤層 (被覆量)	炭素導電剤粒子 (添加量)	分散剤	出力 (相対値)
			分散助剤	
実施例3	アセチレンブラック (3質量%)	アセチレンブラック (2質量%)	ノニオン系界面活性剤	107%
			なし	
実施例4	アセチレンブラック (3質量%)	ケッチェンブラック (2質量%)	ノニオン系界面活性剤	110%
			なし	
比較例4	アセチレンブラック (5質量%)	なし	なし	82%
			なし	
比較例5	アセチレンブラック (3質量%)	アセチレンブラック (2質量%)	なし	100%
			なし	

10

## 【0072】

上記表 2 に示す結果と上記表 1 に示す結果との比較から、Co を含まないニッケル - マンガン系複合酸化物である  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  を正極活物質として用いた場合に、出力の向上効果が高いことが分かる。

## 【0073】

また、比表面積が小さなアセチレンブラックを炭素導電剤粒子と用いた実施例 3 よりも、比表面積が大きなケッチェンブラックを炭素導電剤粒子として用いた実施例 4 の方が出力が大きかった。このことから、比表面積が大きな炭素導電剤粒子を用いることにより、出力をより向上できることが分かる。

20

## 【0074】

また、炭素導電剤で被覆された正極活物質 (3 質量%) に、分散剤や分散助剤を用いずに、炭素導電剤粒子 (2 質量%) を添加した比較例 5 では、炭素導電剤で被覆された正極活物質 (5 質量%) を用いた比較例 4 よりも高い出力が得られたが、分散剤としての界面活性剤や分散助剤を含む実施例 3 および実施例 4 に比べて劣っていることがわかる。

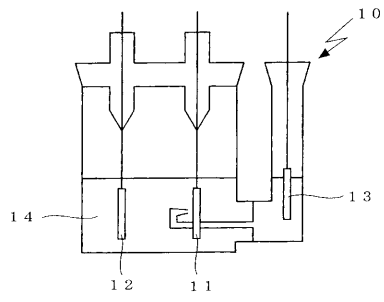
## 【符号の説明】

## 【0075】

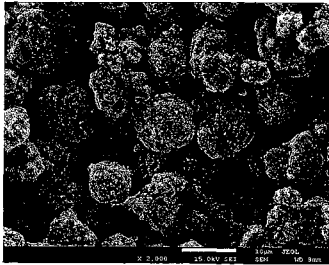
- 1 0 ... 三極式試験用セル
- 1 1 ... 作用極 (正極)
- 1 2 ... 対極 (負極)
- 1 3 ... 参照極
- 1 4 ... 非水電解液

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 4/1391 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/02 1 0 9	
<i>H 0 1 M 4/131 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/02 1 0 2	

Fターム(参考) 5H050 AA02 BA15 CA08 CA09 CB02 CB03 CB12 DA10 DA18 EA10  
EA23 FA17 FA18 GA10 GA22