

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4748948号
(P4748948)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日(2011.5.27)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/02 1 O 1

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2004-104679 (P2004-104679)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004.3.31)

(65) 公開番号

特開2005-293931 (P2005-293931A)

(43) 公開日

平成17年10月20日 (2005.10.20)

審査請求日

平成19年3月27日 (2007.3.27)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛

(74) 代理人 100102635

弁理士 浅見 保男

(74) 代理人 100106459

弁理士 高橋 英生

(74) 代理人 100105500

弁理士 武山 吉孝

(72) 発明者 浦岡 靖

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これら正極と負極を隔離するセパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極は前記正極活物質と、導電助剤として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の第1炭素材料と比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の第2炭素材料と、結着剤とを混合した正極合剤を含有し、

前記第1炭素材料の含有量は全炭素材料の質量に対して5質量%以上で10質量%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記導電助剤としての全炭素材料の含有量は前記正極合剤の質量に対して1質量%以上で5質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これら正極と負極を隔離するセパレータとを備えた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

近年、高エネルギー密度の二次電池として、電解液に非水電解液を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行わせるようにした非水電解質二次電池が高エネルギー密度が要求される用途で利用されるようになった。例えば、ノートパソコンやPDAなどの携帯用情報機器、ビデオカメラやデジタルカメラなどの映像機器あるいは携帯電話などの移動体通信機器などの電子・通信機器の電源として多く用いられるようになった。

【0003】

この種の非水電解質二次電池は、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な黒鉛などの炭素材料を負極活物質とし、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)、リチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウム含有マンガン酸化物(LiMn_2O_4)等のリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質材料として用いている。ところで、正極活物質材料として用いられるリチウム含有遷移金属酸化物は電子伝導性が低いことが知られている。このために、これらのリチウム含有遷移金属酸化物間の電子伝導性を向上させるために炭素粉末からなる導電助剤を添加するようしている。このような導電助剤を添加することで、個々のリチウム含有遷移金属酸化物粒子間の電子伝導性が向上するため放電性能が向上するようになる。

10

【0004】

ところが、放電性能に影響を与える原因の一つとして、リチウム含有遷移金属酸化物と導電助剤との混合状態が問題となる。即ち、リチウム含有遷移金属酸化物と導電助剤としての炭素粉末とがいかに均一に頻度よく接觸しているかということである。これらの接觸頻度が低下すると、電子が充分に正極活物質に伝達供給されない部分が生じるため、結果的に未反応のまま残存する正極活物質が生じて正極活物質の利用率が低下し、放電性能が低下することとなる。

20

【0005】

そこで、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料からなる第1導電剤を正極活物質の表面に付着させ、これと比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超える炭素材料から第2導電剤とを混合して用いることが特許文献1にて提案されるようになった。この特許文献1にて提案された正極においては、上述のような第1導電剤で被覆された正極活物質と、第2導電剤との混合物からなる正極合剤を用いているので、正極内での電子伝導性が向上する。これにより、正極活物質の利用率が向上して、放電性能が向上することとなる。

30

【特許文献1】特開2000-58040号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述した特許文献1にて提案された正極であっても、充分な放電性能を発揮できないという問題を生じた。これは、第1導電剤で被覆された正極活物質に、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超える炭素材料からなる第2導電剤を混合するため、導電ネットワークが形成できる反面、これらの正極合剤をスラリーにした際に、正極合剤スラリー中の分散性が低下し、これが放電性能に悪影響を与えていたと考えられる。

40

【0007】

また、このような正極合剤スラリーを用いて正極集電体に塗布する場合、正極合剤スラリーの分散性が低下していることにより、塗布むらが生じて均一な性能の正極が得られないとともに、生産性も低下するという問題も生じた。さらに、正極活物質の表面を第1導電剤で被覆するための工程が必要となるため、製造工程が複雑になって、生産性がさらに低下し、安価に製造することが困難であった。

【0008】

そこで、本発明は上述のような問題点を解消するためになされたものであって、導電助剤として比表面積の小さな炭素材料と比表面積の大きな炭素粉末の比表面積や添加割合をそれぞれ最適化して、スラリーの分散性が良好で生産性が向上し、かつ電極内での電子伝

50

導性を向上させて、放電特性やサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これら正極と負極を隔離するセパレータとを備えている。そして、上記目的を達成するため、前記正極は前記正極活物質と、導電助剤として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の第1炭素材料と比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の第2炭素材料と、結着剤とを混合した正極合剤を含有し、第1炭素材料の含有量は全炭素材料の質量に対して5質量%以上で10質量%以下であることを特徴とする。

10

【0010】

このように、比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の第1炭素材料と、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の第2炭素材料とからなる導電助剤が正極合剤に含有されていると、この正極合剤スラリー中の導電助剤の分散性が向上する。これにより塗工むらが生じるのが抑制され、正極内での電子伝導性に優れた正極を得ることが可能となる。この結果、このような正極を用いた非水電解質二次電池の放電特性やサイクル特性が向上する。

【0011】

20

ここで、導電助剤として第1炭素材料としての炭素粉末が無添加で、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の第2炭素材料のみを用いてスラリーを形成すると、第2炭素材料の比表面積が小さいことに起因して、正極活物質間に良好な導電ネットワークが形成できにくくなる。これにより、このような正極を用いた非水電解質二次電池の放電容量維持率およびサイクル容量維持率が低下した結果となった。このことから、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の第2炭素材料に、これよりも大きい比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を第1炭素材料として含有することが効果的であることが分かった。

【0012】

ところが、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を用いても、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が5質量%未満のスラリーを用いた電池の放電特性およびサイクル特性が低いことが分かった。また、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が10質量%を超えたスラリーを用いた電池においても、放電特性およびサイクル特性が低いことが分かった。

30

【0013】

これらに対して、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を用い、かつ全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が5質量%以上で、10質量%以下のスラリーを用いた電池の放電特性およびサイクル特性は、第1炭素材料粉末の添加割合が5質量%未満のスラリーを用いた電池や第1炭素材料粉末の添加割合が10質量%を超えたスラリーを用いた電池よりも向上していることが分かった。これらのことから、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が5以上で、10質量%未満となるように添加するのが望ましい。

40

【0014】

この場合、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を用い、かつ正極合剤の質量に対して全炭素粉末が1.0～5.0質量%添加されたスラリーを用いた電池においては、放電容量およびサイクル容量が大きいことが分った。一方、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を用いても、全炭素粉末の添加量が正極合剤の質量に対して1.0質量%未満と少ないスラリーを用いた電池においては、放電特性およびサイクル特性が低下していることが分かった。また、全炭素粉末の添加量が正極合剤の質量に対して5.0質量%を超えるようなスラリーを用いた電池にお

50

いても、放電特性およびサイクル特性が低下していることが分かった。

【0015】

これらのことから、比表面積が700～1500m²/gの炭素粉末を第1炭素材料として含有し、かつ全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が5～10質量%で、さらに、正極合剤の質量に対して全炭素粉末が1.0～5.0質量%の炭素粉末を導電助剤として用いるのが望ましいということができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

ついで、本発明の一実施の形態を以下に説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、図1はスラリーのチキソトロピーを説明するための図であり、図2は本発明の非水電解質二次電池の断面を模式的に示す図である。

10

【0017】

1. 導電助剤としての炭素材料

比表面積が650m²/gの導電性炭素（ライオン株式会社製 ケッテンブラック ECX）を用意し、これを炭素粉末1とした。同様に、比表面積が700m²/gの導電性炭素（ライオン株式会社製 ケッテンブラック EC）を用意し、これを炭素粉末2とし、比表面積が1200m²/gの導電性炭素（ライオン株式会社製 ケッテンブラック EC600JD）を用意し、これを炭素粉末3とし、比表面積が1500m²/gの導電性炭素（ライオン株式会社製 ケッテンブラック EC600JD）を用意し、これを炭素粉末4とし、比表面積が1550m²/gの導電性炭素（ライオン株式会社製 ケッテンブラック EC600JD）を用意し、これを炭素粉末5とした。また、比表面積が70m²/gの導電性炭素（電気化学工業株式会社製 デンカブラック 粒状品）を用意し、これを炭素粉末1とし、比表面積が300m²/gの導電性炭素（Cabo t社製 バルカンXC）を用意し、これを炭素粉末2とした。

20

【0018】

2. 正極スラリー

ここで、正極活物質としてのコバルト酸リチウム（LiCoO₂）89.5～94.5質量%と、第1炭素材料としての炭素粉末1（あるいは2、3、4、5のいずれか）と、第2炭素材料としての炭素粉末1（あるいは2、1のいずれか）と、接着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）粉末5質量%とを混合して正極合剤とした。この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液を混合して、正極スラリー-1～21をそれぞれ調製した。この場合、正極合剤中に添加される全炭素量と、全炭素量に対する第1炭素材料の質量割合が下記の表1に示すような添加量となるように調整して正極スラリー-1～21をそれぞれ調製した。

30

【表1】

スラリー種類	LiCoO ₂ の添加量(質量%)	炭素粉末の比表面積(m ² /g)		第1炭素添加割合(質量%)	全炭素量(質量%)	
		第1炭素材料	第2炭素材料			
γ 1	94.5	700	70	7	0.5	10
γ 2	92.0	700	70	7	3.0	
γ 3	89.5	700	70	7	5.5	
γ 4	94.5	1200	70	7	0.5	
γ 5	92.0	1200	70	7	3.0	
γ 6	89.5	1200	70	7	5.5	
γ 7	94.5	1500	70	7	0.5	
γ 8	92.0	1500	70	7	3.0	
γ 9	89.5	1500	70	7	5.5	
γ 10	94.5	700	300	7	0.5	
γ 11	92.0	700	300	7	3.5	20
γ 12	89.5	700	300	7	5.5	
γ 13	94.5	1200	300	7	0.5	
γ 14	92.0	1200	300	7	3.0	
γ 15	89.5	1200	300	7	5.5	
γ 16	94.5	1500	300	7	0.5	30
γ 17	92.0	1500	300	7	3.0	
γ 18	89.5	1500	300	7	5.5	
γ 19	92.0	650	70	7	3.0	
γ 20	92.0	1550	70	7	3.0	
γ 21	92.0	1200	650	7	3.0	

【0019】

3. スラリーのチキソトロピーの測定

ついで、各正極スラリー 1 ~ 21 の分散性を評価するために、各正極スラリー 1 ~ 21 のチキソトロピーを測定した。この測定は HAAKE 社製粘度粘弾性試験装置 (R S 75 Rheo Stress) を用いて行った。このチキソトロピー測定においては、剪断速度をあげていき剪断応力を測定した後、剪断速度を下げる剪断応力を測定した場合に、図 1 に示すようなヒステリシスループが得られる。このヒステリシスループの面積をチキソトロピー (Pa/s) として算出して求めると、表 2 に示すような結果が得られた。この場合、チキソトロピーの値が 0 に近づくほど分散性がよいスラリーであることを示している。

【0020】

4. スラリー塗工性の測定

また、正極板の生産性を評価するために、スラリーの塗工性を測定した。この場合、各正極スラリー 1 ~ 21 を正極集電体 (厚さ 20 μm のアルミニウム箔) の両面にドクターブレード法により塗布した。そして、塗布方向とは垂直方向に 10 個所の測定点を選

10

20

30

40

50

択し、これらの測定点で 10 cm^2 のサンプル片を切り出し、10枚のサンプル片の質量を測定し、そのばらつきを塗工ばらつきとして測定すると、下記の表2に示すような結果が得られた。ここで、ばらつきは10個所の測定点での最大質量と最小質量の差 (mg) を算出することにより求めた。

【表2】

スラ リ ー 種類	炭素粉末の比表面積 (m^2/g)		第1炭素 添加割合 (質量%)	全炭素量 (質量%)	チキソトロ ピー (Pa/s)	塗工ば らつき (mg)
	第1炭素材料	第2炭素材料				
γ 1	700	70	7	0.5	-1500	9
γ 2	700	70	7	3.0	-350	4
γ 3	700	70	7	5.5	-1400	8
γ 4	1200	70	7	0.5	-1600	9
γ 5	1200	70	7	3.0	+50	3
γ 6	1200	70	7	5.5	-1600	10
γ 7	1500	70	7	0.5	-1700	10
γ 8	1500	70	7	3.0	-500	5
γ 9	1500	70	7	5.5	-1400	7
γ 10	700	300	7	0.5	-1300	7
γ 11	700	300	7	3.5	-500	4
γ 12	700	300	7	5.5	-1400	7
γ 13	1200	300	7	0.5	-1600	8
γ 14	1200	300	7	3.0	-120	4
γ 15	1200	300	7	5.5	-1600	8
γ 16	1500	300	7	0.5	-1700	8
γ 17	1500	300	7	3.0	-800	6
γ 18	1500	300	7	5.5	-1400	7
γ 19	650	70	7	3.0	-3500	15
γ 20	1550	70	7	3.0	-3300	12
γ 21	1200	650	7	3.0	-5600	18

【0021】

上記表2の結果から明らかなように、第1炭素材料として $650 \text{ m}^2/\text{g}$ と比表面積が小さい炭素粉末を用いたスラリー-19のチキソトロピーは -3500 Pa/s と大きく、分散性が悪いために塗工ばらつきが 15 mg と大きいことが分かる。また、第1炭素材料として $1550 \text{ m}^2/\text{g}$ と比表面積が大きい炭素粉末を用いたスラリー-20のチキソトロピーは -3300 Pa/s と大きく、分散性が悪いために塗工ばらつきが 12 mg と大きいことが分かる。

【0022】

一方、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用いたスラリー-1 ~ -18においては、チキソトロピーは $+50 \sim -1700 \text{ Pa/s}$ で、塗工ばらつきも $3 \sim 10 \text{ mg}$ で、スラリー-19, 20と比較して小さくなっていることが分かる。このことから、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉

10

20

30

40

50

末を用いるのが望ましいということができる。

【0023】

また、第1炭素材料として比表面積が $1200\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用い、第2炭素材料として比表面積が $650\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用いたスラリー21のチキソトロピーは -5600 Pa/s とさらに大きく、分散性がさらに悪いために塗工ばらつきが 18 mg とさらに大きいことが分かる。このことから第2炭素材料として比表面積が $650\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の炭素粉末を用いるのが望ましいということができる。

【0024】

この場合、第1炭素材料として比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用いても、正極合剤の質量に対して 0.5 質量\% と全炭素粉末の添加量が少ないスラリー1, 4, 7, 10, 13, 16においては、チキソトロピーは $-1300\sim-1700\text{ Pa/s}$ で、塗工ばらつきは $7\sim10\text{ mg}$ で、正極合剤の質量に対して全炭素粉末の添加量が 3.0 質量\% のスラリー2, 5, 8, 11, 14, 17よりも分散性、塗工性がやや悪いことが分かる。また、正極合剤の質量に対して 5.5 質量\% と全炭素粉末の添加量が多いスラリー1, 4, 7, 10, 13, 16においては、チキソトロピーは $-1400\sim-1600\text{ Pa/s}$ で、塗工ばらつきは $7\sim10\text{ mg}$ で、スラリー2, 5, 8, 11, 14, 17よりも分散性、塗工性がやや悪いことが分かる。

【0025】

5. 正極

上述のようにして作製された正極スラリー1～21を用いて、これらの正極スラリー1～21を正極集電体としてのアルミニウム箔(厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ のもの)の両面にドクターブレード法により塗着して、正極集電体の両面に活物質層を形成した。その後、圧縮ローラを用いて活物質層の厚みが $170\text{ }\mu\text{m}$ になるように圧延した後、所定の大きさ(例えば、短辺の長さが 55 mm で、長辺の長さが 500 mm)になるように切断し、150で2時間真空乾燥させて正極板a1～a21をそれぞれ作製した。なお、正極スラリー1を用いたものを正極板a1とした。同様に、正極スラリー2～21を用いたものを正極板a2～a21とした。

【0026】

6. 負極

天然黒鉛粉末が 95 質量\% で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末が 5 質量\% となるように混合した後、これにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を混合して負極スラリーとした。この後、得られた負極スラリーを厚みが $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔(負極集電体)の両面にドクターブレード法で、乾燥後の塗布量が 18 mg/cm^2 になるように塗布して、負極集電体の両面に負極活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ローラを用いて、厚みが $155\text{ }\mu\text{m}$ で充填密度が 1.56 g/cm^3 になるように圧延し、所定寸法(例えば幅が 57 mm で、長さが 550 mm)に切断して、負極を作製した。なお、負極活物質としては、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等を用いてもよい。

【0027】

7. リチウム二次電池の作製

ついで、図2に示すように、上述のようにして作製した正極(a1～a21)11と負極12とを用い、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータ13を介在させて重ね合わせた後、これを巻き取り機により渦巻状に巻回して渦巻状電極群を作製した。この後、渦巻状電極群の上下にそれぞれ絶縁板14, 14を配置した後、これらの渦巻状電極群をそれぞれ表面にニッケルメッキを施した鉄製の負極端子を兼ねる有底筒状の円筒形外装缶15内に開口部より挿入した。ついで、渦巻状電極群の負極12より延出する負極リード12aを外装缶15の内底面に溶接した。一方、渦巻状電極群の正極11より延出する正極リード11aを封口体16の蓋体16bの下面に溶接した。

10

20

30

40

50

【0028】

この後、外装缶15内にエチレンカーボネット(ECT)とジエチルカーボネット(DEC)からなる等体積混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解して調製した非水電解液を注入した。ついで、外装缶15の開口部にポリプロピレン(PP)製で円筒状のガスケット17を載置するとともに、このガスケット17の内部に封口体16を載置した。この後、外装缶15の開口部の上端部を内方にかしめることにより封口して、直径が18mmで、高さ(長さ)が65mmで設計容量が1500mAhの非水電解質二次電池10(A1~A21)をそれぞれ作製した。ここで、正極a1を用いた非水電解質二次電池を電池A1とした。同様に、正極a2~正極a21を用いた非水電解質二次電池をそれぞれ電池A2~電池A21とした。

10

【0029】

なお、封口体16は正極端子となる正極キャップ16aと、外装缶15の開口部を封止する蓋体16bとを備えている。そして、これらの正極キャップ16aと蓋体16bからなる封口体16内に、電池内部のガス圧が上昇して所定の設定圧力(例えば14MPa)に達すると変形する導電性弾性変形板18と、温度が上昇すると抵抗値が増大するPTC(Positive Temperature Coefficient)素子19が配設されている。これにより、電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると、PTC素子19は抵抗値が増大して過電流を減少させる。そして、電池内部のガス圧が上昇して所定の設定圧力(例えば14MPa)以上になると導電性弾性変形板18は変形して、導電性弾性変形板18と蓋体16bとの接触が遮断され、過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

20

【0030】

なお、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネット(ECT)にジエチルカーボネット(DEC)を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、プロピレンカーボネット(PC)、ビニレンカーボネット(VC)、ブチレンカーボネット(BC)等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネット(DMC)、メチルエチルカーボネット(EMC)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン(EME)などの低沸点溶媒との混合溶媒を用いてもよい。また、これらの溶媒に溶解される溶質としては、LiPF₆以外に、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCF₃(CF₂)₃SO₃等を用いてもよい。

30

【0031】

8. 電池試験

(1) 放電容量維持率

ついで、これらの各電池A1~A21を用いて、25度1500mA(1It)の充電電流で終止電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1500mA(1It)の放電電流で電池電圧が2.75Vに達するまで放電させ、放電時間から基準となる放電容量を求めた。ついで、上述と同様に充電した後、3000mA(2It)の放電電流で電池電圧が2.75Vに達するまで放電させ、放電時間から2It放電時の放電容量を求めた。ついで、基準となる放電容量に対する2It放電時の放電容量の比率(%)を2It放電時の放電容量維持率として求めると、下記の表3に示すような結果が得られた。

40

【0032】

(2) サイクル容量維持率

また、これらの各電池A1~A21を用いて、25度1500mA(1It)の充電電流で終止電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1500mA(1It)の放電電流で電池電圧が2.75Vに達するまで放電させ、これを1サイクルとする充放電サイクル試験を500サイクル繰り返して行った。そして、1サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の比率(%)をサイクル容量維持率として求めると、下記の表3に示すような結果が得られた。

50

【表3】

電池種類	炭素粉末の比表面積(m^2/g)		第1炭素添加割合(質量%)	全炭素量(質量%)	放電容量維持率(%)	サイクル容量維持率(%)
	第1炭素材料	第2炭素材料				
A 1	700	70	7	0.5	78	87
A 2	700	70	7	3.0	84	88
A 3	700	70	7	5.5	79	86
A 4	1200	70	7	0.5	80	89
A 5	1200	70	7	3.0	85	96
A 6	1200	70	7	5.5	80	90
A 7	1500	70	7	0.5	78	86
A 8	1500	70	7	3.0	83	94
A 9	1500	70	7	5.5	79	88
A 10	700	300	7	0.5	78	87
A 11	700	300	7	3.5	83	92
A 12	700	300	7	5.5	79	86
A 13	1200	300	7	0.5	80	89
A 14	1200	300	7	3.0	85	96
A 15	1200	300	7	5.5	80	90
A 16	1500	300	7	0.5	78	86
A 17	1500	300	7	3.0	82	91
A 18	1500	300	7	5.5	79	88
A 19	650	70	7	3.0	71	82
A 20	1550	70	7	3.0	70	83
A 21	1200	650	7	3.0	73	84

【0033】

上記表3の結果から明らかなように、第1炭素材料として $650\text{ m}^2/\text{g}$ と比表面積が小さい炭素粉末を用いた電池A 19の放電容量維持率は71%と小さく、サイクル容量維持率も82%と小さいことが分かる。また、第1炭素材料として $1550\text{ m}^2/\text{g}$ と比表面積が大きい炭素粉末を用いた電池A 20の放電容量維持率は70%と小さく、サイクル容量維持率も83%と小さいことが分かる。一方、第1炭素材料として比表面積が700～1500 m^2/g の炭素粉末を用いた電池A 1～A 18においては、放電容量維持率は78～85%で、サイクル容量維持率も86～96%で、電池A 19, 20と比較して向上していることが分かる。このことからも、第1炭素材料として比表面積が700～1500 m^2/g の炭素粉末を用いるのが望ましいということができる。

【0034】

また、第1炭素材料として比表面積が1200 m^2/g の炭素粉末を用い、第2炭素材料として比表面積が650 m^2/g の炭素粉末を用いた電池A 21の放電容量維持率は73%で、サイクル放電容量維持率も84%で、電池A 1～A 18よりも低下していることが分かる。このことからも、第2炭素材料としては、300 m^2/g 以下の炭素粉末を用

10

20

30

40

50

いるのが望ましいということができる。

【0035】

この場合、第1炭素材料として比表面積が700～1500m²/gの炭素粉末を用いても、正極合剤の質量に対して0.5質量%と全炭素粉末の添加量が少ない電池A1，A4，A7，A10，A13，A16においては、放電容量維持率は78～80%で、サイクル容量維持率は86～89%で、全炭素粉末の添加量が3.0質量%の電池A2，A5，A8，A11，A14，A17よりも低下していることが分かる。また、正極合剤の質量に対して5.5質量%と全炭素粉末の添加量が多い電池A1，A4，A7，A10，A13，A16においては、放電容量維持率は86～90%で、電池A2，A5，A8，A11，A14，A17よりも低下していることが分かる。

10

【0036】

9. 炭素材料の添加量の検討

ついで、炭素材料の添加量について検討した。そこで、正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)89.5～94.5質量%と、第1炭素材料としての炭素粉末1(あるいは2、3、4、5のいずれか)と、第2炭素材料としての炭素粉末1と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末5質量%とを混合して正極合剤とした。この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を混合して、正極スラリー1～28をそれぞれ調製した。この場合、正極合剤中に添加される全炭素量と、全炭素量に対する第1炭素材料の質量割合が下記の表4に示すような添加量となるように調整して正極スラリー1～28をそれぞれ調製した。また、第1炭素材料としての炭素粉末1(あるいは2、3、4、5のいずれか)が無添加で、第2炭素材料としての炭素粉末1のみを導電助剤として正極スラリー29を調製した。

20

【表4】

スラ リー 種類	LiCoO ₂ の 添 加 量 (質量%)	炭素粉末の比表面積(m ² /g)		第1炭素 添加割合 (質量%)	全炭素量 (質量%)
		第1炭素材料	第2炭素材料		
δ 1	94.5	700	70	5	0.5
δ 2	94.0	700	70	5	1.0
δ 3	90.0	700	70	5	5.0
δ 4	89.5	700	70	5	5.5
δ 5	94.5	1200	70	5	0.5
δ 6	94.0	1200	70	5	1.0
δ 7	90.0	1200	70	5	5.0
δ 8	89.5	1200	70	5	5.5
δ 9	94.5	1500	70	5	0.5
δ 10	94.0	1500	70	5	1.0
δ 11	90.0	1500	70	5	5.0
δ 12	89.5	1500	70	5	5.5
δ 13	94.5	700	70	10	0.5
δ 14	94.0	700	70	10	1.0
δ 15	90.0	700	70	10	5.0
δ 16	89.5	700	70	10	5.5
δ 17	94.5	1200	70	10	0.5
δ 18	94.0	1200	70	10	1.0
δ 19	90.0	1200	70	10	5.0
δ 20	89.5	1200	70	10	5.5
δ 21	94.5	1500	70	10	0.5
δ 22	94.0	1500	70	10	1.0
δ 23	90.0	1500	70	10	5.0
δ 24	89.5	1500	70	10	5.5
δ 25	92.0	700	70	10.5	3.0
δ 26	92.0	1200	70	10.5	3.0
δ 27	92.0	1500	70	10.5	3.0
δ 28	92.0	1200	70	4.5	3.0
δ 29	92.0		70		3.0

【0037】

ついで、上述と同様にして、各正極スラリー 1 ~ 29 のチキソトロピー (Pa/s) を測定するとともに、スラリーの塗工性、即ち、10個所の測定点での最大質量と最小質量の差 (mg) を測定すると下記の表5に示すような結果が得られた。

10

20

30

40

50

【表5】

スラ リー 種類	炭素粉末の比表面積(m ² /g)		第1炭素 添加割合 (質量%)	全炭素量 (質量%)	チキソトロ ピー (Pa/s)	塗工ば らつき (mg)
	第1炭素材料	第2炭素材料				
δ 1	700	70	5	0.5	-1900	10
δ 2	700	70	5	1.0	-950	7
δ 3	700	70	5	5.0	-950	6
δ 4	700	70	5	5.5	-1800	8
δ 5	1200	70	5	0.5	-1900	9
δ 6	1200	70	5	1.0	-630	4
δ 7	1200	70	5	5.0	-500	5
δ 8	1200	70	5	5.5	-1700	9
δ 9	1500	70	5	0.5	-1600	8
δ 10	1500	70	5	1.0	-1000	5
δ 11	1500	70	5	5.0	-980	4
δ 12	1500	70	5	5.5	-1800	10
δ 13	700	70	10	0.5	-1300	6
δ 14	700	70	10	1.0	-800	5
δ 15	700	70	10	5.0	-650	4
δ 16	700	70	10	5.5	-1600	9
δ 17	1200	70	10	0.5	-1500	8
δ 18	1200	70	10	1.0	-950	6
δ 19	1200	70	10	5.0	-600	5
δ 20	1200	70	10	5.5	-2000	10
δ 21	1500	70	10	0.5	-1950	10
δ 22	1500	70	10	1.0	-750	4
δ 23	1500	70	10	5.0	-650	4
δ 24	1500	70	10	5.5	-1200	7
δ 25	700	70	10.5	3.0	-2300	13
δ 26	1200	70	10.5	3.0	-2200	13
δ 27	1500	70	10.5	3.0	-2500	16
δ 28	1200	70	4.5	3.0	-2200	15
δ 29		70		3.0	+5000	16

【0038】

上記表5の結果から明らかなように、第1炭素材料としての炭素粉末が無添加で、比表面積が70m²/gの第2炭素材料のみを導電助剤したスラリー29においては、チキソトロピーは+5000Pa/sと極めて大きく、分散性が極めて悪いために塗工ばらつ

10

20

30

40

50

きも 16 mg と大きいことが分かる。このことから、 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する第2炭素材料に、これよりも大きい比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を第1炭素材料として含有することが効果的であることが分かる。

【0039】

この場合、第1炭素材料として比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の炭素粉末を用いても、正極合剤の質量に対して 0.5 質量% と全炭素粉末の添加量が少ないスラリー 1, 5, 9, 13, 17, 21 においては、チキソトロピーは -1300 ~ -1950 Pa/s と大きく、塗工ばらつきも 6 ~ 10 mg と大きいことが分かる。また、正極合剤の質量に対して 5.5 質量% と全炭素粉末の添加量が多いスラリー 4, 8, 12, 16, 20, 24 においても、チキソトロピーは -1200 ~ -2000 Pa/s と大きく、塗工ばらつきも 7 ~ 10 mg と大きいことが分かる。

【0040】

一方、正極合剤の質量に対して全炭素粉末が 1.0 ~ 5.0 質量% 添加されたスラリー 2 ~ 3, 6 ~ 7, 10 ~ 11, 14 ~ 15, 18 ~ 19, 22 ~ 23 においては、チキソトロピーは -500 ~ -950 Pa/s で、塗工ばらつきは 4 ~ 7 mg と小さいことが分かる。これは、全炭素粉末の添加量が 1.0 質量% よりも少ない場合では、正極合剤中に占める炭素粉末の割合が少なすぎるので、分散性向上効果を得ることができず、正極合剤中に占める割合が 5.0 質量% を越えた場合では、逆に炭素材量が正極合剤の分散を阻害するようになり、正極合剤の質量に対して全炭素粉末が 1.0 ~ 5.0 質量% 添加されたスラリーの分散性がよくなるためと考えられる。

【0041】

また、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が 4.5 質量% のスラリー 28 のチキソトロピーは -2200 で、塗工ばらつきは 15 mg であり、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が 10.5 質量% のスラリー 25 ~ 27 のチキソトロピーは -2200 ~ -2500 で、塗工ばらつきは 13 ~ 16 mg であった。一方、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が 5 質量% のスラリー 1 ~ 12 のチキソトロピーは -500 ~ -1900 で、塗工ばらつきは 4 ~ 10 mg であり、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が 10 質量% のスラリー 13 ~ 24 のチキソトロピーは -650 ~ -1950 で、塗工ばらつきは 4 ~ 10 mg であった。これらのことから、分散性、塗工性が良いスラリーにするためには、全炭素粉末に対する第1炭素材料粉末の添加割合が 5 ~ 10 質量% となるように添加するのが望ましいということができる。

【0042】

ついで、正極スラリー 1 ~ 29 を用いて、これらの正極スラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔（厚みが $20 \mu\text{m}$ のもの）の両面に塗着して、上述と同様に正極板 b1 ~ b29 をそれぞれ作製した。なお、正極スラリー 1 を用いたものを正極板 b1 とした。同様に、正極スラリー 2 ~ 29 を用いたものを正極板 b2 ~ b29 とした。ついで、これらの正極（b1 ~ b29）11と、上述のように作製した負極 12 とを用いて、上述と同様に、直径が 18 mm で、高さ（長さ）が 65 mm で設計容量が 1500 mAh の非水電解質二次電池 10 (B1 ~ B29) をそれぞれ作製した。ここで、正極 b1 を用いた非水電解質二次電池を電池 B1 とした。同様に、正極 b2 ~ 正極 b29 を用いた非水電解質二次電池をそれぞれ電池 B2 ~ 電池 B29 とした。

【0043】

ついで、これらの各電池 B1 ~ B29 を用いて、上述と同様な充放電条件で 21t 放電時の放電容量維持率として求めると、下記の表 6 に示すような結果が得られた。また、上述と同様な充放電条件で 1 サイクル目の放電容量に対する 500 サイクル目の放電容量の比率（%）をサイクル容量維持率として求めると、下記の表 6 に示すような結果が得られた。

【表6】

電池種類	炭素粉末の比表面積(m ² /g)		第1炭素添加割合(質量%)	全炭素量(質量%)	放電容量維持率(%)	サイクル容量維持率(%)
	第1炭素材料	第2炭素材料				
B 1	700	70	5	0.5	80	88
B 2	700	70	5	1.0	82	92
B 3	700	70	5	5.0	81	93
B 4	700	70	5	5.5	79	89
B 5	1200	70	5	0.5	78	90
B 6	1200	70	5	1.0	82	93
B 7	1200	70	5	5.0	83	94
B 8	1200	70	5	5.5	80	89
B 9	1500	70	5	0.5	81	91
B 10	1500	70	5	1.0	82	91
B 11	1500	70	5	5.0	81	92
B 12	1500	70	5	5.5	80	88
B 13	700	70	10	0.5	79	87
B 14	700	70	10	1.0	82	92
B 15	700	70	10	5.0	83	94
B 16	700	70	10	5.5	80	90
B 17	1200	70	10	0.5	79	88
B 18	1200	70	10	1.0	83	94
B 19	1200	70	10	5.0	82	93
B 20	1200	70	10	5.5	77	86
B 21	1500	70	10	0.5	79	87
B 22	1500	70	10	1.0	81	91
B 23	1500	70	10	5.0	81	91
B 24	1500	70	10	5.5	80	87
B 25	700	70	10.5	3.0	71	82
B 26	1200	70	10.5	3.0	72	81
B 27	1500	70	10.5	3.0	71	80
B 28	1200	70	4.5	3.0	72	81
B 29		70		3.0	70	82

【0044】

上記表6の結果から明らかなように、導電助剤として第1炭素材料としての炭素粉末が無添加で、比表面積が70m²/gの第2炭素材料のみを用いた電池B29は、放電容量維持率が70%で、サイクル容量維持率も82%と低いことが分かる。これは、比表面積

10

20

30

40

50

が $70\text{ m}^2/\text{g}$ の第 2 炭素材料のみを導電助剤したスラリー 29 は比表面積が小さいことに起因して、正極活物質間に良好な導電ネットワークが形成できないために、放電容量維持率およびサイクル容量維持率が低下したと考えられる。このことから、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する第 2 炭素材料に、これよりも大きい比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を第 1 炭素材料として含有することが効果的であることが分かる。

【0045】

ところが、第 1 炭素材料として比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用いても、全炭素粉末に対する第 1 炭素材料粉末の添加割合が 4.5 質量% のスラリー 28 を用いた電池 B 28 の放電容量維持率およびサイクル容量維持率はそれぞれ 72%、81% と低いことが分かる。また、全炭素粉末に対する第 1 炭素材料粉末の添加割合が 10.5 質量% のスラリー 25～27 を用いた電池 B 25～B 27 の放電容量維持率およびサイクル容量維持率はそれぞれ 71～72%、80～82% で低いことが分かる。 10

【0046】

これらに対して、第 1 炭素材料として比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用い、かつ全炭素粉末に対する第 1 炭素材料粉末の添加割合が 5～10 質量% のスラリー 1～24 を用いた電池 B 1～B 24 の放電容量維持率およびサイクル容量維持率はそれぞれ 77～83%、86～94% で、電池 B 25～B 27 よりも放電容量維持率およびサイクル容量維持率が向上していることが分かる。これらのことから、放電容量維持率およびサイクル容量維持率が向上した非水電解質二次電池とするために、全炭素粉末に対する第 1 炭素材料粉末の添加割合が 5～10 質量% となるように添加するのが望ましい 20 といふことができる。

【0047】

この場合、第 1 炭素材料として比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用い、かつ正極合剤の質量に対して全炭素粉末が 1.0～5.0 質量% 添加されたスラリー 2～3、6～7、10～11、14～15、18～19、22～23 を用いた電池 B 2～B 3、B 6～B 7、B 10～B 11、B 14～B 15、B 18～B 19、B 22～B 23 においては、放電容量維持率およびサイクル容量維持率は 81～83%、91～94% と大きいことが分かる。 20

【0048】

一方、第 1 炭素材料として比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を用いても、正極合剤の質量に対して 0.5 質量% と全炭素粉末の添加量が少ないスラリー 1、5、9、13、17、21 を用いた電池 B 1、B 5、B 9、B 13、B 17、B 21 においては、放電容量維持率およびサイクル容量維持率はそれぞれ 78～81%、87～91% と低下していることが分かる。また、正極合剤の質量に対して 5.5 質量% と全炭素粉末の添加量が多いスラリー 4、8、12、16、20、24 を用いた電池 B 1、B 5、B 9、B 13、B 17、B 21 においては、放電容量維持率およびサイクル容量維持率はそれぞれ 77～80%、86～90% と低下していることが分かる。 30

【0049】

これらのことからも、比表面積が $700\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粉末を第 1 炭素材料として含有し、かつ全炭素粉末に対する第 1 炭素材料粉末の添加割合が 5～10 質量% で、さらに、かつ正極合剤の質量に対して全炭素粉末が 1.0～5.0 質量% の炭素粉末を用いるのが望ましいといふことができる。 40

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】スラリーのチキソトロピーを説明するための図である。

【図 2】本発明の非水電解質二次電池の断面を模式的に示す図である。

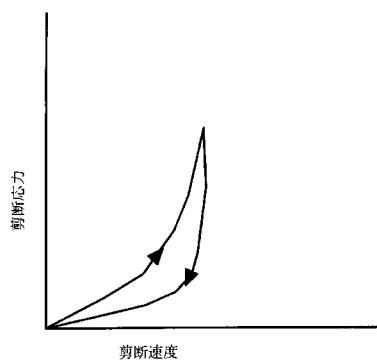
【符号の説明】

【0051】

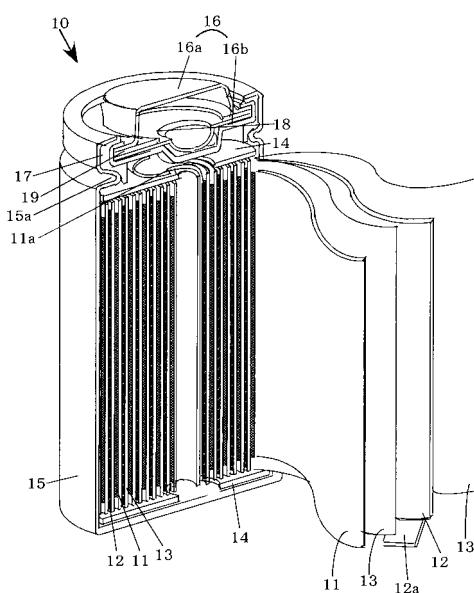
10…非水電解質二次電池、12…負極、12a…負極リード、11…正極、11a…正極リード、13…セパレータ、14…絶縁板、15…外装缶（負極端子）、16…封口体 50

、16a…正極キャップ(正極端子)、17…ガスケット、18…導電性弾性変形板、19…P T C 素子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2003-323384(JP,A)

特表2005-533373(JP,A)

特開平11-154515(JP,A)

特開2000-058040(JP,A)

特開2002-260634(JP,A)

特開平11-040154(JP,A)

特開2004-103546(JP,A)

特開2005-268026(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62