



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
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、活物質粒子、バインダを含む電極を有するリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、主にVTRカメラやノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器用電源として広く普及してきた。そして、近年では、ゲーム機や電動工具、電動自転車等、幅広い分野で使用されている。また、リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有することから、電気自動車用電源としても注目されている。

[0003] 自動車産業界においては、環境問題に対応すべく、排出ガスのない、動力源を完全に電池のみとした電気自動車と、内燃機関エンジン及び電池の両方を動力源とするHEV (Hybrid Electric Vehicle)、PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle)の開発が本格化し、一部実用段階に到達しており、併せて電源となる電池の開発も盛んに進められている。

[0004] 自動車の加速力をモータ駆動でアシストするHEVやPHEVにおいては、強力なアシスト力を必要とするために、電源となる電池の高出力化が必要となる。また、電池を高エネルギー密度化とすることで、電池の小型化や、PHEVにおいて1回の充電での自動車の航続距離を長くすることが可能になる。

[0005] HEV、PHEV用電源等としてリチウムイオン二次電池を用いる場合、システムの制御方法にもよるが、大抵の場合、車両走行時には電池は10C相当もしくはそれ以上の大きな電流値で瞬間的な充放電が繰り返されるため、高出力な電池が求められる。リチウムイオン二次電池の充放電反応は、電極内の活物質粒子と電解液の界面近傍で行われる。リチウムイオン二次電池の高出力化には、この活物質粒子と電解液の反応面積が十分であること、並

びに、活物質粒子と電解液の反応面に電解液を供給するために活物質粒子の近傍に存在する電解液の量を十分に確保していることが必要である。

[0006] また、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を図るには、リチウムイオン二次電池に使用する電極内の活物質粒子の仕込み量を増加させる必要がある。電極は、活物質粒子の他に、導電助剤粒子やバインダを含んだ混合粒子によって形成されている。

[0007] 電極において、活物質粒子の仕込み量を増加させる方法としては、活物質粒子の粒径や粒子形状を制御し、混合粒子間の空隙を極力減らし、高密度充填化すること（特許文献1）や、電極の厚みを増すことによって、一定の面積に活物質粒子を多く詰め込む方法がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3709446号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を図る施策として、電極内の空隙率を低減し、活物質粒子を高密度に充填すると、Liイオンの拡散抵抗が増加するため、出力低下が発生しやすくなる。一方、また高出力化を図る施策として、活物質粒子と電解液の反応面積を拡大して反応抵抗を低減するために、活物質粒子を微粒子化して活物質粒子の表面積を増やす方法がある。この場合、導電助剤やバインダ量を増加させる必要があり、活物質粒子の高密度充填ができず、電池の高エネルギー密度化が難しくなる。

[0010] 本発明は、上記事案に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、出力低下が発生させることなく、高エネルギー密度化を図ることができるリチウムイオン二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池は、集電体の両面に

合剤層が形成された電極を有しており、合剤層の集電体側領域部及び合剤層の表面側領域部の方が、合剤層の集電体側領域部と表面側領域部との間の中間領域部よりも空隙率が低いことを特徴としている。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、出力を維持しながら高エネルギー密度化を実現できるリチウムイオン二次電池を提供することができる。なお、上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施の形態におけるリチウムイオン二次電池の全体構成を一部断面で示す分解斜視図。

[図2]本実施の形態における電極の厚さ方向の断面を示す概念図。

[図3]本実施の形態における合剤層内の単位断面積辺りの空隙率及び活物質粒子の実周囲長を説明する図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0015] 図1は、車両用二次電池の1つである円筒形リチウムイオン二次電池の全体構造を一部断面で示す分解斜視図である。なお、本実施の形態では、円筒形電池の場合を例に説明するが、電極の利用は、円筒形電池に限定されるものではなく、角形電池等の各種電池にも利用することができる。

[0016] リチウムイオン二次電池D1は、図1に示すように、正極電極14と負極電極15の間にセパレータ18を介在させて捲回することにより構成された電極群8と、電極群8を収容する有底筒状の電池容器1と、電池容器1の上部開口を閉塞する上蓋部を有している。

[0017] 電極群8の電池用電極（正極と負極）は、集電体の両面に活物質を含む合剤層が形成されて構成されている。より具体的には、正極電極14は、アルミニウム等からなる帯状の金属薄膜であり、その表面、すなわち、捲回内周面と捲回外周面の両面に正極合剤層16が形成されている。正極合剤層16は、正極電極14の両面に正極合剤を塗工して乾燥させ、乾燥後に正極電極

１４とともに挟み込んで、厚さ方向に加圧圧縮することによって形成される。図中上方の長辺部には、正極タブ１２が複数設けられている。

[0018] 負極電極１５は、銅等の金属薄膜（集電体）によって構成されており、両面には負極合剤層１７が形成されている。負極合剤層１７は、負極電極１５の両面に負極合剤を塗工して乾燥させ、乾燥後に負極電極１５とともに挟み込んで、厚さ方向に加圧圧縮することによって形成される。図中下方の長辺部には負極タブ１３が複数設けられている。

[0019] これら正極電極１４と負極電極１５を樹脂製の軸芯７の周囲に多孔質で絶縁性を有するセパレータ１８を介して捲回し、セパレータ１８の最外周部分をテープ１９で止めて、電極群８を構成する。この際、軸芯７に接する最内周はセパレータ１８であり、最外周は負極電極１５を覆うセパレータ１８である。

[0020] 管状の軸芯７の両端には正極集電リング５と負極集電リング６が嵌め合いにより固定されている。正極集電リング５には、正極タブ１２が、例えば超音波溶接法により溶接されている。同様に、負極集電リング６には、負極タブ１３が、例えば超音波溶接法により溶接されている。

[0021] 負極の端子を兼ねる電池容器１の内部には、樹脂製の軸芯７を軸として捲回された電極群８に、正極、負極の集電リング５，６が取り付けられた状態で収納される。負極の集電リング６は、負極リード（図示せず）を介して電池容器１に電氣的に接続される。その後、非水電解液２０が電池容器１内に注入される。また、電池容器１と上蓋ケース４との間にはガスケット２が設けられており、このガスケット２により電池容器１の開口部を封口しかつ電池容器１と上蓋ケース４との間を電氣的に絶縁している。

[0022] 正極集電リング５の上には、電池容器１の開口部を封口するように上蓋部が設けられている。上蓋部は、導電性を有する材料によって構成されており、上蓋３と上蓋ケース４を備えている。上蓋ケース４に正極リード９の一方が溶接され、正極リード９の他方が正極集電リング５に溶接されることによって、上蓋部と電極群８の正極とが電氣的に接続される。

- [0023] 正極合剤層 16 は、正極活物質と、正極導電材と、正極バインダ樹脂とを有する。正極活物質としては、リチウム酸化物が好ましい。具体的には、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リチウム複合酸化物（コバルト、ニッケル、マンガンから選ばれる 2 種類以上を含むリチウム酸化物）等が挙げられる。
- [0024] また、正極導電材は、正極合剤中におけるリチウムイオンの吸蔵放出反応で生じた電子の正極への伝達を補助できる物質であれば特に限定されることがなく用いることができる。正極導電材の例として、黒鉛やアセチレンブラック等が挙げられる。
- [0025] さらに、正極バインダ樹脂は、正極活物質と正極導電材と正極集電体とを結着させることが可能であり、電解液との接触によって大幅に劣化しない樹脂であれば特に限定されない。正極バインダ樹脂の例としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）やフッ素ゴム等が挙げられる。
- [0026] 負極合剤層 17 は、通常、負極活物質と、負極バインダ樹脂と、増粘剤とを有する。なお、負極合剤層 17 は、場合によりアセチレンブラック等の負極導電材を有していても良い。負極活物質の例としては、グラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料が挙げられる。負極バインダ樹脂としては、正極と同様に P V D F 等を用いることができ、あるいはスチレンーブタジエン共重合体ゴム（S B R）等も適用可能である。
- [0027] 電極を形成するには、合剤を構成する物質と溶媒を混練して分散溶液を調製し、スラリー状にする。そして、その合剤スラリーを集電体の表面に塗工し（塗工工程）、乾燥させる（乾燥工程）。そして、合剤スラリーの乾燥により形成された合剤層を、集電体とともに挟み込み、厚さ方向にプレスして加圧圧縮する（プレス工程）。
- [0028] 分散溶液の溶媒としては、N－メチルピロリドン（NMP）や水等を用いることができる。塗布方法の例としては、スリットダイ塗工法、ロール塗工法等を挙げることができる。さらに、乾燥方法としては、熱風循環、赤外加熱、それらの混合方法等を挙げることができる。プレスの方法としては、一

対の円柱状のプレスローラの間で電池用電極を挟み込んで通過させ、電池用電極を両面から加圧圧縮することが挙げられる。

[0029] 合剤を構成する活物質粒子は、焼結により複数の一次粒子が互いに結合されて内部に空隙が形成された二次粒子を使用する。そして、プレス（加圧圧縮）時に所定のプレス圧に調整することによって、合剤層の集電体側領域部及び合剤層の表面側領域部を、集電体側領域部と表面側領域部との間の中間領域部よりも低い空隙率の領域とすることができ、中間領域部から集電体側領域部及び表面側領域部の二方向に向かって、空隙率が減少しかつ活物質粒子と電解液の反応面積を増加させた電極を得る。

[0030] プレス時は合剤層内の空隙に向かって活物質粒子や導電助剤粒子が移動する事で、空隙が充填されながら合剤層体積が減少するが、合剤層のうち、活物質粒子の移動先である空隙が無い集電体近傍の集電体側領域部、及び、プレスの荷重が直接掛かる合剤層表面側である表面側領域部においては、中間領域部に対して相対的に活物質粒子にかかる荷重が大きくなる。この結果、一次粒子の焼結強度に対してプレス圧を調整する事で、集電体側領域部及び表面側領域部の二次粒子を選択的に解砕する事ができる。

[0031] 二次粒子の解砕が起きた部分では、二次粒子の内部に存在していた空隙が圧縮されることによって、二次粒子の空隙率は減少するが、解砕によって粒子数は増えるので、活物質粒子と電解液の反応面積が増加する。したがって、表面側領域部及び集電体側領域部に含まれる活物質粒子の方が、中間領域部に含まれる活物質粒子よりも、平均実周囲長が長い合剤層を形成することができ、中間領域部から表面側領域部側及び集電体側領域部側の二方向に向かって空隙率を減少させかつ活物質粒子の平均実周囲長を増加させた電極を得ることができる。

[0032] 図2は、本実施の形態における電極の厚さ方向の断面を示す模式図、図3は、本実施の形態における合剤層内の単位断面積辺りの空隙率及び活物質粒子の平均実周囲長の概念図である。

[0033] 本実施の形態では、合剤層31をその厚さ方向に表面側領域部32、中間

領域部 3 3、集電体側領域部 3 4 の 3 領域に分け、それぞれの合剤層断面積辺りの空隙率と活物質粒子と電解液の反応面積を調整している。

[0034] 具体的には、合剤層 3 1 の集電体 3 5 側の集電体側領域部 3 4 及び合剤層 3 1 の表面側の表面側領域部 3 2 の方が、合剤層 3 1 の集電体側領域部 3 4 と表面側領域部 3 2 との間の中間領域部 3 3 よりも空隙率が低いことを特徴としている。そして、合剤層 3 1 は、表面領域部 3 2 及び集電体側領域部 3 4 に含まれる活物質粒子の方が、中間領域部 3 3 に含まれる活物質粒子よりも、平均実周囲長が長いことを特徴としている。

[0035] 空隙率は、合剤層 3 1 の厚さ方向の断面（以下、合剤層断面）における単位面積辺りの空洞部 3 6（活物質粒子 3 7 と導電助剤粒子 3 8 の断面が観測されない部分）の割合とし、活物質粒子 3 7 と電解液の反応面積は、合剤層断面における単位面積辺りの活物質粒子 3 7 の実周囲長（活物質粒子 3 7 の断面の端縁部分の長さの和）として定義している。空隙率及び平均実周囲長は、例えば SEM を用いて、合剤層断面の画像を取得し、画像解析することによって定量化できる。

[0036] 任意の合剤層断面内は、複数の活物質粒子断面および空隙部断面で構成されており、それらから、単位面積辺りの空隙率、活物質粒子の実周囲長が決定される。さらに複数箇所の合剤層断面を分析して同様にして得られた空隙率、活物質粒子の実周囲長の平均値は、実際の立体的な空隙率や活物質粒子と電解液との接触面積に相関する。本実施形態では、任意に選択した 30 箇所の合剤層断面から得られた値を空隙率、平均実周囲長として用いた。

[0037] 例えば、図 3 に示す例では、合剤層断面における単位面積（ $L_a \times L_a$ ）の範囲内で、活物質粒子 3 7 と導電助剤粒子 3 8 の断面が観察されており、かかる活物質粒子 3 7 と導電助剤粒子 3 8 以外の部分が空洞部（空隙）3 6 となっている。なお、活物質粒子 3 7' と導電助剤粒子 3 8' は、合剤層の断面よりも画像の奥側に位置して外観が観察されているものであり、活物質粒子 3 7 と導電助剤粒子 3 8 のような断面は観察されておらず、図 3 に示す画像を用いた場合の空隙率及び実周囲長の算出に影響を与えるものではない。

。単位面積の範囲内で、断面が観察されているすべて活物質粒子 37 の各端縁部分の長さを用いて、その和を算出したものが実周囲長となる。

[0038] 合剤層 31 内の空隙は、電池反応による合剤層 31 内での Li イオンの濃度変化に対して Li イオンを拡散させ濃度平衡させる経路として寄与している。表面側領域部 32 は、空隙率が低くても、中間領域部 33 に比較して、電解液を多く保持しているセパレータ（図示せず）からの距離が短いため、Li イオンの拡散抵抗が悪化しにくい。

[0039] また、集電体側領域部 34 は、セパレータ側からみて Li イオンの拡散移動の終点であるため、Li イオンの拡散経路である空隙率が小さくても、Li イオンの拡散抵抗に影響がでにくい。従って、表面側領域部 32 及び集電体側領域部 34 の空隙率を中間領域部 33 の空隙率よりも低くすることによって、出力を維持しながら、高エネルギー密度化を図ることができる。

[0040] 併せて、表面側領域部 32 及び集電体側領域部 34 では、二次粒子の解砕により粒子数を増やし、活物質粒子 37 の平均実周囲長を、中間領域部 33 の活物質粒子 37 の平均実周囲長よりも長くすることで、空隙率を低減した部分の活物質粒子と電解液の反応面積を増加させることができ、出力特性の悪化を抑えることが可能になる。したがって、出力を維持しながら、さらに高エネルギー密度化を図ることができ、結果として、さらに体積エネルギー密度の向上が実現できるリチウムイオン二次電池 D1 を得ることができる。

実施例

[0041] 次に、本発明の実施例について以下に説明する。

[0042] 本実施例及び比較例の正極活物質粒子には、粒子内部に空隙を多く有している構造のリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$) を用いた。この際の粒子内部の空隙率は、概ね 20～50% の範囲である。

[0043] 正極活物質粒子 85 重量部に対して、導電助剤粒子のカーボンブラック粉末を 10 重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを 5 重量部の混合率で混合し、これに分散溶媒として N-メチルピロリドンを添加して混練し、

合剤スラリを作成した。

[0044] そして、合剤スラリを、片面の活物質粒子目付け量が全て 100 g/m^2 となるように集電体へ塗工・乾燥し、合剤層を形成した。続いて、プレス時に電極にかかる荷重条件を高くして、複数の実施例の正極電極を作成した。

[0045] 比較例 1 は、実施例 1～3 と比較して粒子内部の空隙が少ない二次粒子を活物質粒子に用いた合剤層を有する正極電極を作成し、比較例 1 を基準条件とし、比較例 2 は比較例 1 よりもプレス時の圧力を高くして、合剤層全体の空隙率を一様に比較例 1 の 80% 程度まで低減した正極電極を作成した。

[0046] 比較例 3 は、比較例 1 の活物質粒子目付量の半分になるように、スラリを集電体に塗工した後、一旦電極をプレスし、第 1 の合剤層（集電体側）を形成する。その後、合剤層の塗工・プレスを再度繰り返して、第 1 の合剤層の上に、第 2 の合剤層（表面側）を積層形成した。

[0047] この際、第 1 の合剤層（集電体側）のプレス時の圧力を、第 2 の合剤層（表面側）に対して相対的に高く設定し、空隙率を第 1 の合剤層の 80% 程度とすることで、合剤層の集電体側から合剤層表面側の一方向に向かって空隙率が減少した正極電極を作成した。比較例 1, 2, 3 も、片面の活物質粒子目付け量が全て 100 g/m^2 となるようにしている。

[0048] 一方、負極電極は、負極活物質粒子としての非晶質炭素粉末 90 重量部に対し、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを活物質粒子に対し 10 重量部添加し、これに分散溶媒として N-メチルピロリドンを追加、混練して負極合剤スラリを作成した。そして、その負極合剤スラリを、集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に塗布し、その後乾燥、プレス、裁断することにより負極電極を作製した。

[0049] 上記の方法により作製した正極電極と負極電極を、厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータとともに捲回し、この電極群を円筒形の電池容器 1 に挿入、電解液を注入後、上蓋をカシメ封口することにより、リチウムイオン二次電池を得た。

[0050] 電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比で

1:2の割合で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1モル溶解したものをを用いた。

[0051] そして、作成した正極電極の切断加工を実施して、正極合剤層の厚さ方向の断面（合剤層断面）のSEM写真を取得して画像解析を行い、合剤層内を厚さ方向に3分割した場合の上層部、中間層部、下層部の各領域毎の単位面積辺りの空隙率および、活物質粒子の平均実周囲長を算出した。また、電池の出力特性ならびに体積エネルギー密度を測定・比較した。

[0052] 電池の出力特性は、下記の式（1）より算出した。

[0053] 出力[W] = (放電開始電圧 - 下限電圧) ÷ 抵抗A × 下限電圧・・・（1）

4. 1Vの満充電状態から25℃の雰囲気にて10Aで5秒、30Aで5秒、60Aで5秒、放電したとき電圧を測定し、各電流値に対する各電圧の値の関係から、最小二乗法にて直線近似して得られる直線の傾きを、式（1）中の抵抗Aとしている。抵抗Aは、初期容量安定化運転後に測定した。ここで、放電開始電圧 = 4.1V、下限電圧 = 2.5Vとした。また、出力の比較には、比較例1の出力を100%として規格化した。

[0054] 体積エネルギー密度は、下記の式（2）により算出した。

[0055] 体積エネルギー密度[Wh/L] = 3.6V × 1C放電容量 ÷ 電極群体積・・・
（2）

1C放電容量は、比較例、実施例の電池ともに同一の電流値で4.1Vから2.5Vまで放電させた際に得られる容量値を用いた。体積エネルギー密度の比較には、比較例1の体積エネルギー密度を100%として規格化した。

[0056] 表1に、比較例1に対する比較例2、3の電池特性として、電池の出力ならびに体積エネルギー密度の比較値を示す。

[表1]

		比較例2	比較例3
出力比	%	92%	94%
体積エネルギー密度比	%	107%	103%

[0057] 単純に合剤層全体の体積を一様に圧縮した比較例2の電池特性は、体積エネルギー密度の向上は得られているが（107%）、出力特性の低下が顕著となった（92%）。また、正極合剤層を第1の合剤層と第2の合剤層の2層で構成し、集電体側である第1の合剤層を高密度化した比較例3の電池では、体積エネルギー密度の向上は得られるが（103%）、出力特性の低下が大きく、その抑制効果が十分得られていない（94%）。

[0058] 続いて表2に実施例1、2、3及び検討例の中間領域部に対する集電体側領域部と表面側領域部の単位面積辺りの空隙率比と活物質粒子の平均実周囲長比、ならびに比較例1に対する電池の出力と体積エネルギー密度の比較値を示す。

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	検討例
空隙率比	%	95%	91%	86%	84%
活物質の実周囲長比	%	109%	118%	127%	136%
出力比	%	99%	99%	99%	92%
体積エネルギー密度比	%	101%	103%	104%	105%

[0059] 実施例1から実施例3及び検討例では、前記の様に活物質粒子内に内部空隙を有する二次粒子で構成された活物質粒子を使用し、プレス時の圧力を調整する事で、二次粒子を解砕し合剤層内に中間領域部から集電体側領域部側と表面側領域部側に空隙率を低下させる方向ならびに活物質粒子の平均実周囲長を増加させる方向に分布を持たせている。

- [0060] 実施例 1、2、3、検討例の順にプレス時の圧力を高く設定したことで、空隙率比は 95% から 84% の範囲で低下しており、同時に活物質粒子の平均実周囲長は、109% から 136% の範囲で増加している。実施例 1、実施例 2 および実施例 3 の範囲において、体積エネルギー密度の改善と出力低下の抑制効果が得られた。検討例は、実施例 1～3 よりも出力比の低下が大きかった。
- [0061] 実施例 1～3 で確認された出力低下の抑制効果のメカニズムとして、以下のように考えられる。合剤層表面近傍である表面側領域部については、空隙率が低くてもセパレータからの距離が短く、セパレータは合剤層よりも空隙率が高く電解液濃度も高いので、Liイオンの拡散抵抗が悪化しにくかったことと考えられる。
- [0062] また、集電体近傍である集電体側領域部については、セパレータ側からみてLiイオンの拡散移動の終点であるため、Liイオンの拡散経路である空隙率が小さくてもLiイオンの拡散抵抗への影響が小さかったことによるものであると考えられる。
- [0063] 実験の結果、中間領域部に対する集電体側領域部及び表面側領域部の空隙率の比率は、86%～95%（集電体側領域部及び表面側領域部の空隙率/中間領域部の空隙率）程度が好ましい範囲であることが確認された。
- [0064] また、実施例 1～3 では、プレスによる二次粒子の解砕により、空隙率を低減した部分の活物質粒子と電解液の反応面積を増やすことで、さらに出力特性の低下を抑えることが可能であったため、活物質粒子の実周囲長比は、109%～127%（集電体側領域部及び表面側領域部の活物質粒子の平均実周囲長/中間領域部の活物質粒子の平均実周囲長）程度の範囲で、効果が顕著であったと推定される。
- [0065] 本発明の構成は、上記した実施例の内容に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。例えば、本実施例では、活物質粒子として内部空隙を有するタイプを用いたが、粒子内部に空隙を有しないタイプを使用してもよい。また、導電助剤粒子としてカーボンブ

ラック粉末を用いたが、黒鉛やV G C F等のカーボンナノチューブを単一もしくは混合して用いてもよい。また、上述の実施例では、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを用いたがその他のバインダ樹脂を使用しても良い。また、本実施例では、正極にのみ本発明の電極構造を使用しているが、活物質粒子がリチウムイオンの挿入脱離ができる活物質粒子であれば良く、正極／負極に用いても良い。活物質粒子としてマンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムおよびそれぞれの複合酸化物や、チタン酸リチウム等を用いても良い。

[0066] また、本実施例では、L i P F₆を電解質とし、電解液溶媒としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、リチウム塩や有機溶媒としては特に制限されるものはない。

[0067] 上述したとおり、本発明によれば、合剤層内部において集電体近傍である集電体側領域部及び合剤層表面近傍である表面側領域部の空隙率を、集電体側領域部及び表面側領域部の間に存在する中側領域部よりも低く設定し、二方向の傾斜方向をもたせることによって、Liイオンの拡散抵抗の悪化を最小限に抑えている。また、空隙率を下げた部分である集電体側領域部及び表面側領域部には、活物質粒子を充填することができるので、出力を悪化させずに、高エネルギー密度化を実現することが可能になる。

[0068] さらに、併せて空隙率を低減した部分の活物質粒子は、解砕により電解液の反応面積を増やすことができ、活物質粒子と空隙に存在する電解液との反応面積の低減を抑制でき、さら出力特性の悪化を抑えることが可能になる。結果、高エネルギー密度化と高出力化の両者を同時に満足するリチウムイオン二次電池D1を得ることができる。

[0069] 本発明の効果は製造方法に限定されるものではないが、実施例の製造方法の他に、活物質粒子として粒子内部に空隙を有しないタイプを使用して、プレス量や使用する活物質粒子の粒子径を変更した合剤層を積層することで、下層部及び上層部の間に存在する中間層部よりも空隙率を低くした電極でも、同様の効果を得ることができる。

[0070] 以上、本実施の形態について詳述したが、本発明は、上記した実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の設計変更を行うことができるものである。例えば、上記した実施の形態は、本発明の内容を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。さらに、各実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

- [0071] 1 電池容器
8 電極群
14 正極電極
15 負極電極
16 正極合剤層
17 負極合剤層
18 セパレータ
20 電解液
31 合剤層
32 表面側領域部
33 中間領域部
34 集電体側領域部
35 集電体
36 空洞部（空隙）
37 活物質粒子
38 導電助剤粒子
D1 リチウムイオン二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 集電体の両面に合剤層が形成された電極を有するリチウムイオン二次電池であって、
- 前記合剤層は、該合剤層の集電体側領域部及び前記合剤層の表面側領域部の方が、前記合剤層の前記集電体側領域部と前記表面側領域部との間の中間領域部よりも空隙率が低いことを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記合剤層は、前記表面側領域部及び前記集電体側領域部の方が、前記中間領域部よりも活物質粒子の平均実周囲長が長いことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記活物質粒子には、複数の一次粒子が互いに結合されて内部に空隙が形成された二次粒子が用いられていることを特徴とする請求項2記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記二次粒子は、前記複数の一次粒子を焼結させたものであることを特徴とする請求項3に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記二次粒子は、前記合剤層を加圧圧縮することによって解砕可能な焼結強度を有することを特徴とする請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記中間領域部に対する前記集電体側領域部及び前記表面側領域部の空隙率の比率は、86%～95%であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記中間領域部に対する前記集電体側領域部及び前記表面側領域部の活物質粒子の実周囲長比は、109%～127%であることを特徴とする請求項6に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] リチウムイオン二次電池用電極の製造方法であって、
- 複数の一次粒子が互いに結合されて内部に空隙が形成された二次粒子を有する合剤を集電体の表面に塗工する塗工工程と、
- 該塗工工程により塗工された合剤を乾燥させる乾燥工程と、

該乾燥工程による前記合剤の乾燥により形成された合剤層を前記集電体とともに挟み込み、厚さ方向に加圧圧縮して、前記合剤層の前記集電体側領域部の空隙率及び前記合剤層の表面側領域部の空隙率を、前記集電体側領域部と前記表面側領域部との間の中間領域部の空隙率よりも低くするプレス工程と、

を含む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

。

補正された請求の範囲
[2012年5月11日(11.05.2012) 国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後)

集電体の両面に合剤層が形成された電極を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記合剤層は、該合剤層の前記集電体側に形成される集電体側領域部及び前記合剤層の表面側に形成される表面側領域部の方が、前記合剤層の前記集電体側領域部と前記表面側領域部との間に形成される中間領域部よりも空隙率が低く、前記中間領域部に対する前記集電体側領域部及び前記表面側領域部の空隙率の比率は、86%～95%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項 2] (補正後)

前記合剤層は、前記表面側領域部及び前記集電体側領域部に含まれる活物質粒子の方が、前記中間領域部に含まれる活物質粒子よりも、平均実周囲長が長く、前記中間領域部に対する前記集電体側領域部及び前記表面側領域部の活物質粒子の実周囲長比は、109%～127%であ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。

[請求項 3]

前記活物質粒子には、複数の一次粒子が互いに結合されて内部に空隙が形成された二次粒子が用いられていることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項 4]

前記二次粒子は、前記複数の一次粒子を焼結させたものであることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項 5]

前記二次粒子は、前記合剤層を加圧圧縮することによって解砕可能な焼結強度を有することを特徴とする請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

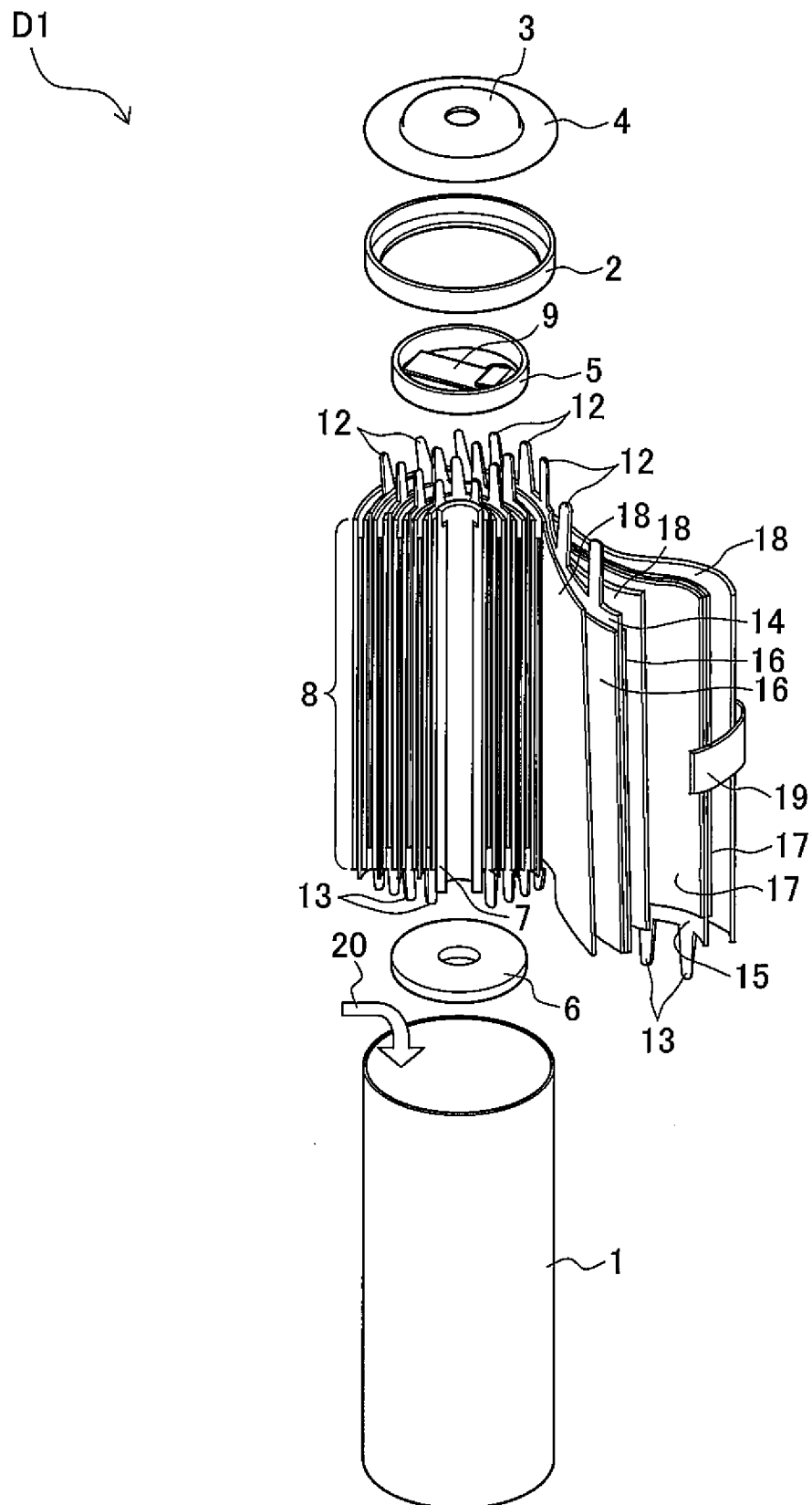
[請求項 6] (削除)

[請求項 7] (削除)

[請求項 8] (削除)

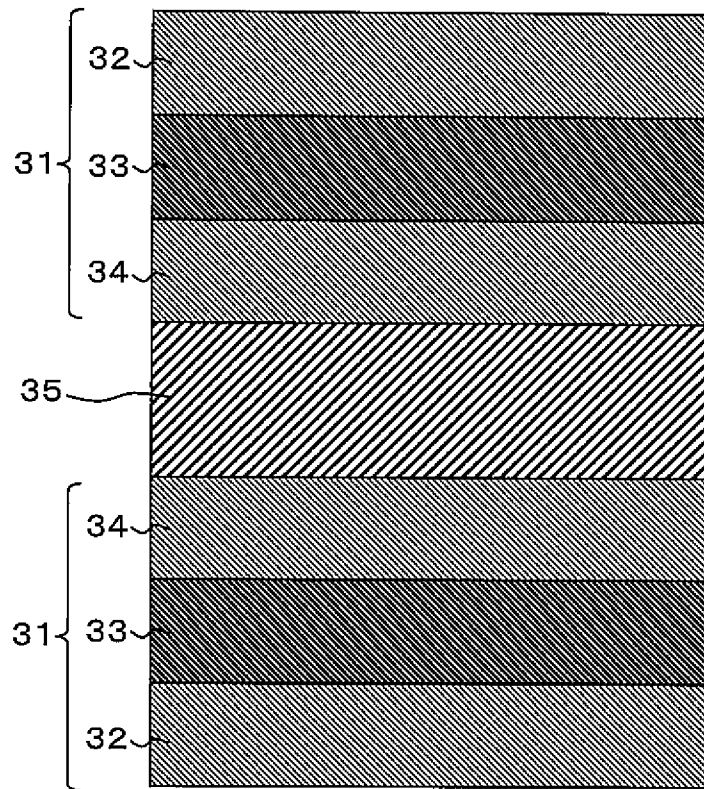
[図1]

図 1



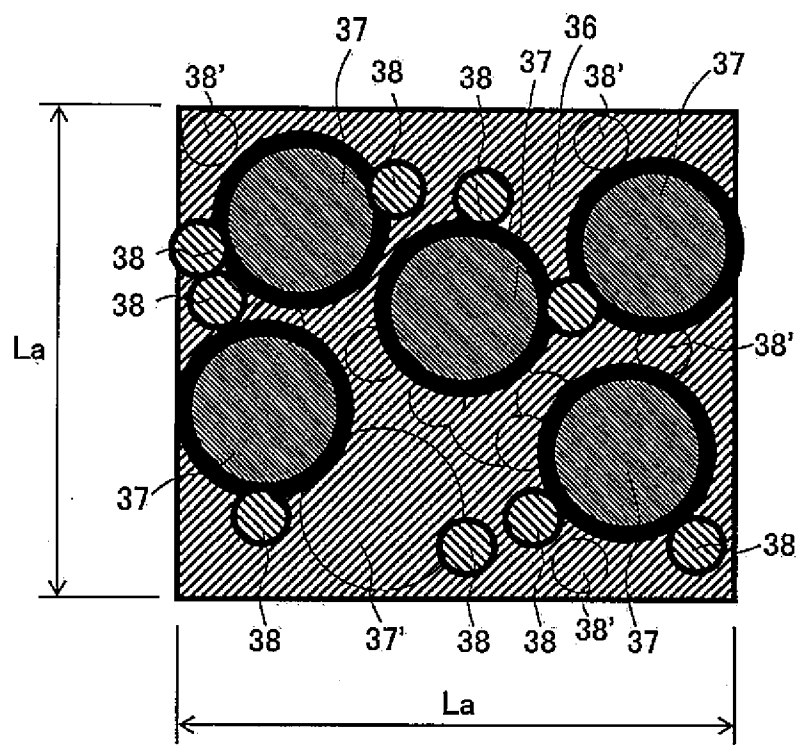
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)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, H01M10/05-10/0587

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2006-134816 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims 1, 2, 6; paragraphs [0006], [0011] to [0015], [0024] to [0028], [0034] to [0064], [0084] to [0093] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-119092 A (Toyota Motor Corp., Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
25 November, 2011 (25.11.11)

Date of mailing of the international search report
13 December, 2011 (13.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2011-175739 A (Hitachi, Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims 1, 2, 5, 11, 12; paragraphs [0019] to [0028], [0050] to [0058] (Family: none)	1, 2
E,A	JP 2011-204571 A (Panasonic Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1
P,A	JP 2011-155003 A (Hitachi Metals, Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/0525(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（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 請求項の番号
X	JP 2006-134816 A（三菱化学株式会社）2006.05.25, 【請求項1】、 【請求項2】、【請求項6】、【0006】、【0011】－【0015】、 【0024】－【0028】、【0034】－【0064】、【008 4】－【0093】（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2011-119092 A（トヨタ自動車株式会社、住友金属鉱山株式会社） 2011.06.16, 全文（ファミリーなし）	1-8
EX	JP 2011-175739 A（株式会社日立製作所）2011.09.08, 【請求項1】、	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

2 5 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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

3 5 5 9

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 請求項の番号
	【請求項 2】、【請求項 5】、【請求項 11】、【請求項 12】、【0019】－【0028】、【0050】－【0058】（ファミリーなし）	
EA	JP 2011-204571 A（パナソニック株式会社）2011.10.13, 全文（ファミリーなし）	1
PA	JP 2011-155003 A（日立金属株式会社）2011.08.11, 全文（ファミリーなし）	1-8