

(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2008-97879

(P2008-97879A)

(43) 公開日 平成20年4月24日(2008.4.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 C	5H029
HO 1M 4/58 (2006.01)	HO 1M 4/58	5H050
HO 1M 10/40 (2006.01)	HO 1M 10/40 Z	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2006-275393 (P2006-275393)
 (22) 出願日 平成18年10月6日 (2006.10.6)

(71) 出願人 000005810
 日立マクセル株式会社
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 (72) 発明者 玉腰 博美
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
 Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL06
 AL07 AM03 AM04 AM07 BJ04
 BJ12 DJ08 DJ16 EJ01 EJ04
 EJ12 HJ01 HJ04

最終頁に続く

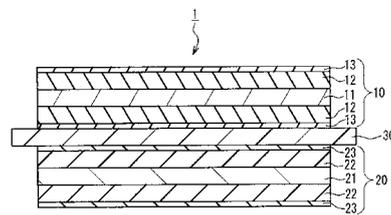
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】高率放電特性及びサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極10と、負極20と、正極10と負極20との間に配置されたセパレータ30と、非水電解液とを含み、正極10は、正極集電体11と、正極集電体11の上に形成された正極活物質層12と、正極活物質層12の上に形成された導電層13とを含み、導電層13の厚さは、1 μm以上7 μm以下である。正極活物質層12は、リチウム含有複合酸化物と導電助剤とを含み、正極活物質層12の導電助剤の含有量Aは、正極活物質層12の全重量に対して1重量%以上15重量%以下であり、導電層13は、導電助剤を含み、導電層13の導電助剤の含有量Bは、導電層の全重量に対して20重量%以上80重量%以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の上に形成された正極活物質層と、前記正極活物質層の上に形成された導電層とを含み、

前記導電層の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $7\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記正極活物質層は、リチウム含有複合酸化物と導電助剤とを含み、

前記正極活物質層の前記導電助剤の含有量 A は、前記正極活物質層の全重量に対して 1 重量%以上 15 重量%以下であり、

前記導電層は、導電助剤を含み、

前記導電層の前記導電助剤の含有量 B は、前記導電層の全重量に対して 20 重量%以上 80 重量%以下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】

前記導電助剤は、炭素材料からなる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記導電層と前記正極活物質層との厚さの比率が、 $1:4 \sim 1:30$ である請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記導電層は、リチウム含有複合酸化物をさらに含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高率充放電特性及びサイクル特性が高いリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やパーソナル・デジタル・アシスタント (PDA) 等の携帯機器の急激な普及に伴い、その電源として高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の需要が急速に拡大している。現在、このリチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パソコンをはじめとするモバイル情報機器用の標準電池としての地位を確立し、今後ともその性能向上が要望されている。このような状況の中で最近では、リチウムイオン二次電池の高率充放電特性及びサイクル特性を向上させる種々の提案がなされている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0003】

一方、このリチウムイオン二次電池は、上記モバイル情報機器用電源としてだけでなく、電気自動車、ハイブリッド自動車、電動工具等の高入出力用電源としても実用化が進められている。高入出力用電源としてリチウムイオン二次電池を使用する場合には、モバイル情報機器用電源としての使用に比べて、高い高率放電特性及びサイクル特性が要求される。このため、従来は、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタとを併用することにより、リチウムイオン二次電池を高入出力用電源として使用していた。また、リチウムイオン二次電池を電気二重層キャパシタと併用せずに高入出力用電源として使用する提案もなされている (例えば、特許文献 2 参照)。)。さらに、特に高率充放電特性が要求される電気自動車やハイブリッド自動車の電源として用いられるリチウムイオン二次電池では、正極及び負極に添加する導電助剤の添加量を増加させることにより対処してきた。

【特許文献 1】特開 2003 - 249211 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 260634 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0004】

特許文献1では、リチウムイオン二次電池の負極表面に金属粒子等を含む層を形成することにより、高率放電特性及びサイクル特性の向上を図るものであるが、正極側については何ら考慮されていない。また、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタとを併用する方法では、電気二重層キャパシタのエネルギー密度が低く、実用上問題がある。さらに、特許文献2では、正極活物質に活性炭を導電剤として添加することにより、高エネルギー密度、高出力密度及び低温特性の向上を図るものであるが、正極活物質に活性炭を多量に添加すると、活物質塗料の流動性が低下し、集電体から塗膜が剥がれ易くなるため、活性炭の添加量には限界があり、上記特性の向上を十分に達成できない。また、正極及び負極に添加する導電助剤の添加量を増加させると、活物質量が相対的に減少し、電池容量が低下する問題もある。

10

【0005】

本発明は上記問題を解決するものであり、電池容量を低下させることなく、高率放電特性及びサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池であって、前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の上に形成された正極活物質層と、前記正極活物質層の上に形成された導電層とを含み、前記導電層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であり、前記正極活物質層は、リチウム含有複合酸化物と導電助剤とを含み、前記正極活物質層の前記導電助剤の含有量Aは、前記正極活物質層の全重量に対して1重量%以上15重量%以下であり、前記導電層は、導電助剤を含み、前記導電層の前記導電助剤の含有量Bは、前記導電層の全重量に対して20重量%以上80重量%以下であることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明により、電池容量を低下させることなく、正極の反応部位の導電性を高めることができ、高率放電特性及びサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0008】

本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解液とを備えている。また、正極は、正極集電体と、正極集電体の上に形成された正極活物質層と、正極活物質層の上に形成された導電層とを備えている。導電層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下である。正極活物質層は、リチウム含有複合酸化物と導電助剤とを含み、正極活物質層の導電助剤の含有量Aは、正極活物質層の全重量に対して1重量%以上15重量%以下である。また、導電層は、導電助剤を含み、導電層の導電助剤の含有量Bは、導電層の全重量に対して20重量%以上80重量%以下である。

【0009】

40

上記のように、正極を正極活物質層と導電層との2層構造とし、且つ正極活物質層の導電助剤の含有量A及び導電層の導電助剤の含有量Bをそれぞれ上記範囲内とすることにより、電池容量を低下させることなく、正極の反応部位の導電性を高めることができ、高率放電特性を向上できる。また、上記導電層は、正極活物質層に比べて空隙率が高まるため、電解液の浸透性及び保液性が高まり、サイクル特性も向上する。

【0010】

上記導電助剤は、炭素材料からなることが好ましい。炭素材料は導電性が高く、電極の充放電反応に対して安定だからである。

【0011】

上記導電層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$

50

以下であることがより好ましい。導電層の厚さを薄くすることにより、同一体積中により多くの正極活物質を充填できるため、電池容量を大きくできるからである。

【0012】

上記導電層と上記正極活物質層との厚さの比率は、1：4～1：30であることが好ましい。正極活物質層に対する導電層の厚さが厚くなりすぎると電池容量が低下するからであり、また導電層の厚さが薄くなりすぎると正極活物質層の導電層近傍部分の反応性が高まるだけで、正極活物質層全体の反応性を向上させる効果が小さくなるからである。

【0013】

上記導電層は、リチウム含有複合酸化物をさらに含むこともできる。これにより、電池容量をさらに高めることができる。

【0014】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池を図面に基づき説明する。図1は本発明のリチウムイオン二次電池に用いる電極積層体の一例を示す断面図である。図1において、電極積層体1は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極10と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極20と、正極10と負極20との間に配置されたセパレータ30とを備えている。

【0015】

正極10は、正極集電体11と、正極集電体11の上に形成された正極活物質層12と、正極活物質層12の上に形成された導電層13とを備えている。正極活物質層12は、リチウム含有複合酸化物と、炭素材料からなる導電助剤とを含み、正極活物質層12の導電助剤の含有率は、正極活物質層12の全重量に対して1重量%以上15重量%以下、導電層13と正極活物質層12との厚さの比率は、1：4～1：30に設定されている。

【0016】

また、導電層13は、導電助剤を含み、導電層13の導電助剤の含有量は、導電層13の全重量に対して20重量%以上80重量%以下、導電層13の厚さは、1μm以上7μm以下に設定されている。

【0017】

負極20は、負極集電体21と、負極集電体21の上に形成された負極活物質層22と、負極活物質層22の上に形成された導電層23とを備えている。負極活物質層22は、炭素材料からなる活物質と、炭素材料からなる導電助剤とを含み、負極活物質層22の導電助剤の含有量は、負極活物質層21の全重量に対して1重量%以上15重量%以下に設定されている。

【0018】

また、導電層23は、導電助剤を含み、導電層23の導電助剤の含有量は、導電層23の全重量に対して20重量%以上80重量%以下、導電層23の厚さは、1μm以上7μm以下に設定されている。

【0019】

前述したように、高率充放電特性を向上させるためには、活物質に添加する導電助剤の量を増加させて電極の集電性を高めることが効果的である。しかし、導電助剤の添加量を増加させると、電極中に充放電に関与しない物質が増えるために容量が極端に低下したり、電極密度が上がらず容量低下を招くという問題がある。

【0020】

そこで、本発明者らは、導電助剤の含有量が高い導電層を活物質層の上に形成することによって、電池容量を低下させることなく導電性を向上させ、上記問題を解決した。上記導電層は少なくとも正極側に設ければ、高率充放電特性を向上させる効果があるが、図1のように負極側に同様の導電層を設けてもよい。

【0021】

また、上記導電層を電極の表面に形成するのは、高率充放電を行う場合には、その充放電反応は主に対極と対向する電極表面で起こるため、上記導電層を対極と対向する電極の表面部分に設けることにより、その反応部位の導電性が向上し、高率充放電特性が向上するからである。

10

20

30

40

50

【0022】

導電層13、23の導電助剤の含有量は、導電層13、23の厚さとの関係があり、20重量%以上80重量%以下が好ましい。20重量%未満では十分な導電性が得られず、80重量%を超えると導電助剤が活物質の反応を阻害するからである。

【0023】

上記導電助剤を添加した導電層13、23の空隙率は、正極活物質層12及び負極活物質層22の空隙率より高くなるため、電解液の浸透性及び保液性が向上し、サイクル特性が向上する。

【0024】

正極10の活物質であるリチウム含有複合酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 やこれにさらにGe、Ti、Zr等の添加元素を少なくとも1種含むリチウムコバルト複合酸化物、 Li_xNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、上記リチウムニッケル複合酸化物のニッケルの一部がコバルトやマンガで置換された、リチウムニッケル・コバルト複合酸化物、リチウムマンガン・ニッケル複合酸化物、リチウムマンガン・ニッケル・コバルト複合酸化物等の層状構造のリチウム含有複合酸化物を使用できる。また、上記リチウム含有複合酸化物としては、例えば、 $Li_yMn_2O_4$ やこれにさらにGe、Zr、Mg等の添加元素を少なくとも1種含むリチウムマンガン複合酸化物、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 等のリチウムチタン複合酸化物等のスピネル構造のリチウム含有複合酸化物を使用することもできる。上記活物質は、2種以上を混合あるいは複合化して用いてもよい。

10

【0025】

上記導電助剤としては、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等の炭素材料が使用できる。特に、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等の微粒子を用いると、導電層13、23を1~5 μ mの厚さの薄膜層に形成しやすい。これらの導電助剤は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0026】

正極10は、例えば、上記正極活物質及び上記導電助剤にポリフッ化ビニリデン等の結着剤等を適宜添加した正極合剤を、アルミニウム箔等からなる正極集電体11に塗布して正極活物質層12を形成した後、さらに、上記導電助剤にポリビニルピロリドン等の結着剤等を適宜添加した導電塗布剤を、上記正極活物質層12の上に塗布して導電層13を形成することにより、帯状の成形体として形成される。上記正極合剤の塗布と上記導電塗布剤との塗布は、塗布された正極合剤が乾燥してからその上に導電塗布剤を塗布して乾燥する逐次重層塗布方法により行うことができるが、塗布された正極合剤が乾燥する前にその上に導電塗布剤を塗布して乾燥する同時重層塗布方法により行うと、乾燥工程が一工程となり製造工程が簡略化できるとともに、厚さが1~5 μ mの導電層13を均一に形成できるので好ましい。なお、本実施形態では、正極10は、正極集電体11の両面に正極活物質層12と導電層13を形成した例を示したが、正極集電体11のセパレータ30側の片面のみに正極活物質層12と導電層13を形成してもよい。

30

【0027】

負極20の活物質である炭素材料としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭等を使用できる。また、負極20に用いる導電助剤は正極10で用いる導電助剤と同様のものが使用できる。

40

【0028】

負極20は、例えば、上記負極活物質及び上記導電助剤にポリフッ化ビニリデン等の結着剤等を適宜添加した負極合剤を、銅箔等からなる負極集電体21に塗布して負極活物質層22を形成した後、さらに、上記導電助剤にポリビニルピロリドン等の結着剤等を適宜添加した導電塗布剤を、上記負極活物質層22の上に塗布して導電層23を形成することにより、帯状の成形体として形成される。これら以外については、負極20は、正極10と同様にして製造できる。

50

【0029】

セパレータ30としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂からなる微孔性セパレータが好適に用いられる。セパレータ30の厚さは、例えば、15～30 μmとすればよい。

【0030】

電極積層体1を用いてリチウムイオン二次電池を製造するには、例えば、電極積層体1の負極20がセパレータ30と接する面とは反対面を、さらにセパレータで覆った後、電極積層体1を捲回し、正極端子及び負極端子を形成する。その後、電極積層体1を金属製の円筒形電池缶、角形電池缶等に挿入して蓋を取り付けた後、注液口から電解液を注液すればよい。また、金属製の電池缶に代えて、例えば、アルミラミネートフィルム等で形成した袋状ケースに電極積層体1を挿入した後、電解液を注液し、最後に袋状ケースの開口部を封口してもよい。

10

【0031】

上記電解液としては、溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液が使用される。非水電解液に用いる溶媒は、高誘電率の有機溶媒が好ましい。高電圧充電が可能になるからである。この高誘電率の有機溶媒としては、エーテル、エステル、カーボネート類等が好適に用いられる。特に、誘電率が高いエステル（誘電率30以上）を混合して用いることが好ましい。このような誘電率が高いエステルとしては、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、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト等のイオウ系エステル等が挙げられ、特に環状のエステルが好ましく、とりわけエチレンカーボネート等の環状カーボネートが好ましい。

20

【0032】

上記非水電解液の溶媒に溶解させる電解質塩としては、リチウムの過塩素酸塩、有機ホウ素リチウム塩、トリフロロメタンスルホン酸塩等の含フッ素化合物の塩、又はイミド塩等が好適に用いられる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n=2$ 、但し、 n は4以下が好ましい。)、 $\text{LiN}(\text{RfSO}_2)_2$ 〔ここで、 Rf はフルオロアルキル基を表す。〕等が単独で、又は2種以上を混合して用いられる。特に、 LiPF_6 や LiBF_4 等が充放電特性が良好なことから望ましい。これらの含フッ素有機リチウム塩はアニオン性が大きく、且つイオン分離しやすいので上記溶媒に溶解しやすいからである。電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 0.5 mol/L 以上 1.7 mol/L 以下が好ましく、 0.8 mol/L 以上 1.2 mol/L 以下がより好ましい。

30

【実施例】

【0033】

次に、実施例に基づき本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0034】

(実施例1)

40

<正極の作製>

正極活物質であるマンガンニッケルコバルト酸リチウム86重量部と、導電助剤である黒鉛9.2重量部及びアセチレンブラック1.8重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して正極合剤塗料を作製した。また、導電助剤であるアセチレンブラック60重量部と、結着剤であるポリビニルピロリドン40重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して導電塗布剤塗料を作製した。

【0035】

次に、先ず、厚さ15 μmのアルミニウム箔（集電体）の片面に上記正極合剤塗料を塗布し、正極合剤塗料が乾燥する前にその上に上記導電塗布剤塗料を塗布して乾燥させて、

50

集電体の片面に正極活物質層と導電層を形成した。その後、ロールプレス機により、正極活物質層の厚さが30 μm及び導電層の厚さが5 μmとなるように圧縮成形した後、切断し、ニッケル製のリード体を溶接して、帯状の正極を作製した。上記正極活物質層の全重量に対する導電助剤の含有量Aは11重量%であり、上記導電層の全重量に対する導電助剤の含有量Bは60重量%である。また、上記各層の導電助剤の含有量A及びBと、別途測定した上記各層の単位面積あたりの塗布重量とから、上記正極活物質層と上記導電層とを合わせた全体での導電助剤の含有量の平均値を求めると、12.8重量%となった。

【0036】

<負極の作製>

負極活物質である黒鉛88重量部と、導電助剤であるアセチレンブラック5重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン7重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して負極合剤塗料を作製した。また、導電助剤であるアセチレンブラック60重量部と、結着剤であるポリビニルピロリドン40重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して導電塗布剤塗料を作製した。

10

【0037】

次に、まず、厚さ8 μmの銅箔(集電体)の片面に上記負極合剤塗料を塗布し、負極合剤塗料が乾燥する前にその上に上記導電塗布剤塗料を塗布して乾燥させて、集電体の片面に負極活物質層と導電層を形成した。その後、ロールプレス機により、負極活物質層の厚さが40 μm及び導電層の厚さが5 μmとなるように圧縮成形した後、切断し、ニッケル製のリード体を溶接して、帯状の負極を作製した。上記負極活物質層の全重量に対する導電助剤の含有量は5重量%であり、上記導電層の全重量に対する導電助剤の含有量は60重量%である。

20

【0038】

<非水電解液の調製>

非水電解液として、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)との体積比1:2の混合溶媒に、LiPF₆を1.0mol/L溶解させたものを調製した。

【0039】

<電池の作製>

上記帯状の正極の正極活物質層側を、厚さ25 μmの微孔性ポリエチレンセパレータ(空隙率:41%)を介して、上記帯状の負極の負極活物質層側に重ねて電極積層体を形成した後、アルミラミネートフィルム製の袋状ケースに収容し、上記非水電解液を注液した。最後に袋状ケースの開口部を封口して、リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0040】

(実施例2)

正極を下記のように作製した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0041】

正極活物質であるマンガンニッケルコバルト酸リチウム88重量部と、導電助剤である黒鉛9.8重量部及びアセチレンブラック0.4重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン1.8重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して正極合剤塗料を作製した。また、正極活物質であるマンガンニッケルコバルト酸リチウム55.5重量部と、導電助剤であるアセチレンブラック23.9重量部と、結着剤であるポリビニルピロリドン20.6重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して導電塗布剤塗料を作製した。

40

【0042】

次に、まず、厚さ15 μmのアルミニウム箔(集電体)の片面に上記正極合剤塗料を塗布し、正極合剤塗料が乾燥する前にその上に上記導電塗布剤塗料を塗布して乾燥させて、集電体の片面に正極活物質層と導電層を形成した。その後、ロールプレス機により、正極活物質層の厚さが28 μm及び導電層の厚さが7 μmとなるように圧縮成形した後、切断

50

し、ニッケル製のリード体を溶接して、帯状の正極を作製した。上記正極活物質層の全重量に対する導電助剤の含有量Aは10.2重量%であり、上記導電層の全重量に対する導電助剤の含有量Bは23.9重量%である。また、上記各層の導電助剤の含有量A及びBと、別途測定した上記各層の単位面積あたりの塗布重量とから、上記正極活物質層と上記導電層とを合わせた全体での導電助剤の含有量の平均値を求めると、11重量%となった。

【0043】

(実施例3)

負極に導電層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0044】

(実施例4)

負極を下記のように作製した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0045】

負極活物質である黒鉛9.5重量部と、導電助剤であるアセチレンブラック1.4重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3.6重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して負極合剤塗料を作製した。また、負極活物質である黒鉛5.1重量部と、導電助剤であるアセチレンブラック2.3重量部と、結着剤であるポリビニルピロリドン2.6重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して導電塗布剤塗料を作製した。

20

【0046】

次に、先ず、厚さ8 μ mの銅箔(集電体)の片面に上記負極合剤塗料を塗布し、負極合剤塗料が乾燥する前にその上に上記導電塗布剤塗料を塗布して乾燥させて、集電体の片面に負極活物質層と導電層を形成した。その後、ロールプレス機により、負極活物質層の厚さが36 μ m及び導電層の厚さが9 μ mとなるように圧縮成形した後、切断し、ニッケル製のリード体を溶接して、帯状の負極を作製した。上記負極活物質層の全重量に対する導電助剤の含有量は1.4重量%であり、上記導電層の全重量に対する導電助剤の含有量は2.3重量%である。

【0047】

(比較例1)

正極に導電層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0048】

(比較例2)

正極の導電層の厚さを10 μ mとした以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0049】

(比較例3)

正極を下記のように作製した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0050】

正極活物質であるマンガンニッケルコバルト酸リチウム8.6重量部と、導電助剤である黒鉛9.6重量部及びアセチレンブラック1.7重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン2.7重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して正極合剤塗料を作製した。また、正極活物質であるマンガンニッケルコバルト酸リチウム7.4重量部と、導電助剤であるアセチレンブラック1.5重量部と、結着剤であるポリビニルピロリドン1.1重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに混合して導電塗布剤塗料を作製した。

【0051】

次に、先ず、厚さ15 μ mのアルミニウム箔(集電体)の片面に上記正極合剤塗料を塗布し、正極合剤塗料が乾燥する前にその上に上記導電塗布剤塗料を塗布して乾燥させて、

50

集電体の片面に正極活物質層と導電層を形成した。その後、ロールプレス機により、正極活物質層の厚さが30 μm 及び導電層の厚さが7 μm となるように圧縮成形した後、切断し、ニッケル製のリード体を溶接して、帯状の正極を作製した。上記正極活物質層の全重量に対する導電助剤の含有量Aは11.3重量%であり、上記導電層の全重量に対する導電助剤の含有量Bは15重量%である。本比較例は、導電層の導電助剤の含有量B(15重量%)が、本発明の請求の範囲よりも小さくなっている例である。

【0052】

実施例1～4及び比較例1～3の各電池の正極活物質層と正極導電層の構成を表1に示す。

【0053】

【表1】

	正極活物質層		正極導電層	
	導電助剤含有量A (重量%)	厚さ (μm)	導電助剤含有量B (重量%)	厚さ (μm)
実施例1	11	30	60	5
実施例2	10.2	28	23.9	7
実施例3	11	30	60	5
実施例4	11	30	60	5
比較例1	11	30	—	—
比較例2	11	30	60	10
比較例3	11.3	30	15	7

10

20

【0054】

<放電試験>

実施例1～4及び比較例1～3の各電池を、20 $^{\circ}\text{C}$ において1C、4.1Vの定電流定電圧で1.5時間充電を行った。その後、1Cで2.7Vまで放電した時の放電容量(1C放電容量)を測定した。その結果を表2に示す。

【0055】

また、上記各電池を、20 $^{\circ}\text{C}$ において1C、4.1Vの定電流定電圧で1.5時間充電を行った。その後、20Cで2.5Vまで放電した時の放電容量(20C放電容量)を測定し、1C放電容量に対する20C放電容量の割合(放電率)を求めた。その結果を表2に示す。

30

【0056】

<サイクル試験>

実施例1～4及び比較例1～3の各電池を、20 $^{\circ}\text{C}$ において1Cで、正極理論容量の50%まで充電した後、1C、5C、10Cでそれぞれ放電を行い、放電開始から5秒後に測定される電池電圧を電流に対してプロットし、そのプロットした点を通る直線の傾きから電池の抵抗(サイクル試験前の抵抗)を測定した。次に、上記電池を、50 $^{\circ}\text{C}$ の環境下で10Cで10s充電/10Cで10s放電を1サイクルとして10万サイクル充放電を行った。その後、上記と同様にしてサイクル試験後の抵抗を測定した。上記結果から、下記数式により各電池の抵抗上昇率を計算した。その結果を比較例1の電池の抵抗上昇率を100とした相対値で表2に示す。

40

【0057】

(数1)

抵抗上昇率(%) = (サイクル試験後の抵抗 - サイクル試験前の抵抗) / (サイクル試験前の抵抗) × 100

【0058】

【表 2】

	1 C 放電容量 (mA h)	20 C 放電容量 (mA h)	放電率 (%)	抵抗上昇率 (%)
実施例 1	19.7	16.7	85	67
実施例 2	19.6	16.4	84	68
実施例 3	19.5	15.3	78	71
実施例 4	19.6	16.1	82	68
比較例 1	20.1	13.9	69	100
比較例 2	19.8	14.2	72	99
比較例 3	19.8	14.4	73	85

10

【0059】

表 2 から、実施例 1 ~ 4 では、正極活物質層上に導電層を設けることにより、比較例 1 ~ 3 に比べて容量低下を招くことなく放電率を高めることができ、高率放電特性に優れているとともに、サイクル試験後の抵抗上昇率も抑制することができた。比較例 1 の正極は、実施例 1 の正極と導電助剤の含有量 A が同じ 11 重量%であるが、導電層を有していないため、実施例 1 とは特性に大きな差が生じた。また、比較例 2 は、実施例 1 とは正極の導電層の厚さが異なるだけであるが、導電層の厚さが厚くなりすぎたため、却って正極活物質層の反応が抑制されてしまい、特性が低下する結果となった。比較例 3 は、導電層における導電助剤の含有量 B が 20 重量%未満であるため、導電層として十分に機能せず、実施例 1 ~ 4 に比べて特性が劣るものとなった。また、実施例 2 の正極において、活物質層と導電層とを合わせた全体での導電助剤の含有量の平均値が、比較例 1 と同じ 11 重量%であるにもかかわらず、比較例 1 より上記特性が大幅に向上したことから明らかのように、本発明により、導電助剤としての炭素材料を効率的に機能させることが可能となり、少量の導電助剤でも高い反応効率を有する正極を構成することができる。このため、高率放電特性及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0060】

以上説明したように本発明は、電池容量を低下させることなく、高率放電特性及びサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供でき、携帯電話、ノート型パソコン等のモバイル情報機器用電源としてだけでなく、電気自動車、ハイブリッド自動車、電動工具等の高入出力用電源として幅広く利用可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】本発明のリチウムイオン二次電池の電極積層体の一例を示す断面図である。

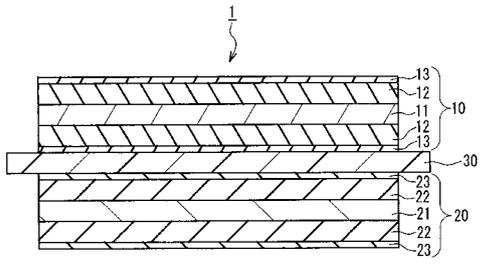
【符号の説明】

【0062】

- 1 電極積層体
- 10 正極
- 11 正極集電体
- 12 正極活物質層
- 13 導電層
- 20 負極
- 21 負極集電体
- 22 負極活物質層
- 23 導電層
- 30 セパレータ

40

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 DA02
DA04 DA10 EA08 EA09 EA10 EA24 FA02 HA01 HA04