

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6456630号  
(P6456630)

(45) 発行日 平成31年1月23日(2019.1.23)

(24) 登録日 平成30年12月28日(2018.12.28)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M	4/131	
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525	
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-177776 (P2014-177776)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成26年9月2日(2014.9.2)	(73) 特許権者	598076591 東芝インフラシステムズ株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34
(65) 公開番号	特開2015-84322 (P2015-84322A)	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(43) 公開日	平成27年4月30日(2015.4.30)	(74) 代理人	100103034 弁理士 野河 信久
審査請求日	平成29年6月5日(2017.6.5)	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2013-193475 (P2013-193475)	(74) 代理人	100153051 弁理士 河野 直樹
(32) 優先日	平成25年9月18日(2013.9.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体と前記正極集電体上に形成された正極活物質含有層とを備え、前記正極活物質含有層が少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物及び導電剤を含み、前記導電剤の粒子径が前記少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物の平均粒子径よりも小さい正極と、

負極と、

非水電解質と

を具備し、

前記正極活物質含有層は、レーザー回折散乱法により得られる粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  が  $1 \mu\text{m}$  以上  $5.5 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、最大粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、小粒子径側からの累積頻度が  $10\%$  となる粒子径  $d_{10}$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $3 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$  で表される  $X$  が  $0.5$  以上  $1$  未満の範囲内にある非水電解質電池。

【請求項2】

前記正極活物質含有層中のニッケル元素の含有量が  $23$  重量%以上  $45$  重量%以下の範囲内にある請求項1に記載の非水電解質電池。

【請求項3】

前記導電剤がカーボン材料を含む請求項1又は2に記載の非水電解質電池。

【請求項4】

前記正極活物質含有層の密度が  $2.4 \text{ g/cm}^3$  以上  $3.6 \text{ g/cm}^3$  以下の範囲内にある請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池であるリチウムイオン二次電池は、スマートフォンやノート型パーソナルコンピューターなどの電子機器、並びにハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車及び電気自動車などの車両に導入され、普及している。リチウムイオン二次電池は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して積層して形成された電極群又はこのようにして形成された積層体を捲回して得られる電極群を、アルミニウムやアルミニウム合金を材料として含む容器に収納し、この容器の中に、リチウムを含む電解塩を非水溶媒に溶解して調製した電解液を注入することによって作製することができる。

10

【0003】

リチウムイオン二次電池は、高容量化と長寿命化とが重要課題であり、大容量で良好な充放電サイクル特性を示すことが望まれている。

【0004】

リチウムイオン二次電池の高容量化の施策の1つとして、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることが挙げられる。しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物は、電極上で副反応が起こりやすく、サイクルを重ねると容量が減少し得るという欠点を有する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-9276号公報

【特許文献2】特開2002-141060号公報

【特許文献3】特開2011-181387号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、良好な充放電サイクル特性を示すことができる非水電解質電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、正極集電体とこの正極集電体上に形成された正極活物質含有層とを備える。正極活物質含有層は少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物及び導電剤を含む。導電剤の粒子径は、少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物の平均粒子径よりも小さい。正極活物質含有層は、レーザー回折散乱法により得られる粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  が  $1 \mu\text{m}$  以上  $5.5 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、最大粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、小粒子径側からの累積頻度が  $10\%$  となる粒子径  $d_{10}$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $3 \mu\text{m}$  以下の範囲内にある。  $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$  で表される  $X$  が  $0.5$  以上  $1$  未満の範囲内にある。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略切欠き斜視図である。

【図2】図2は、図1に示すA部の概略断面図である。

【図3】図3は、実施形態に係る一例の非水電解質電池が具備する正極の概略平面図であ

50

る。

【図4】図4は、実施形態に係る非水電解質電池が具備することができる電極群の一例の概略断面図である。

【図5】図5は、実施例1及び比較例1の非水電解質電池が具備する正極の正極活物質含有層の粒度分布である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態の説明とその理解とを促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術とを参酌して、適宜設計変更することができる。

10

【0010】

[実施形態]

実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、正極集電体とこの正極集電体上に形成された正極活物質含有層とを備える。正極活物質含有層は少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物及び導電剤を含む。正極活物質含有層は、レーザー回折散乱法により得られる粒度分布において、平均粒子径 $d_{50}$ が $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、最大粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、小粒子径側からの累積頻度が10%となる粒子径 $d_{10}$ が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある。 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ で表される $X$ が0.5以上1未満の範囲内にある。

20

【0011】

リチウムニッケル複合酸化物は、正極で用いると、正極活物質として働くことができる。リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いる非水電解質電池は、優れた充電容量を示すことができる。そのため、実施形態に係る非水電解質電池は、優れた充電容量を示すことができる。

【0012】

また、実施形態に係る非水電解質電池は、レーザー回折散乱法により得られる正極活物質含有層の粒度分布が上記条件を満たすおかげで、以下に説明する理由により、良好な充電サイクル特性を示すことができる。

30

【0013】

まず、粒度分布において $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある平均粒子径 $d_{50}$ には、正極活物質含有層に含まれる少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物の粒子径が主に反映されている。また、平均粒子径 $d_{50}$ には、正極活物質含有層中のリチウムニッケル複合酸化物の含有量の影響も受ける。すなわち、正極活物質含有層中のリチウムニッケル複合酸化物の含有量が多くなれば、正極活物質含有層についての平均粒子径 $d_{50}$ は大きくなるし、当該リチウムニッケル複合酸化物の含有量が少なくなれば、正極活物質含有層についての平均粒子径 $d_{50}$ は小さくなる。

【0014】

また、粒度分布において $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある最大粒子径は、正極活物質含有層の粒度分布測定時に検出された最も大きい粒子径である。

40

【0015】

更に、粒度分布において $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある粒子径 $d_{10}$ には、正極活物質含有層に含まれる導電剤のうち、小さい粒子径を有する導電剤の粒子径が主に反映されており、含有量の影響も受ける。

【0016】

そして、0.5以上1未満である $X$ は、 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ で表される通り、正極活物質含有層についての粒度分布における平均粒子径 $d_{50}$ と粒子径 $d_{10}$ との差を平均粒子径 $d_{50}$ で除したものである。すなわち、 $X$ には、正極活物質含有層に含まれる導電剤と

50

、正極活物質含有層に含まれるリチウムニッケル複合酸化物の粒子径が主に反映され、含有量の影響も受ける。

【0017】

実施形態に係る非水電解質電池は、粒度分布が上記条件を満たすため、正極活物質含有層が、リチウムニッケル複合酸化物の粒子径よりも十分に小さな粒子径を有し且つ十分に分散されている導電剤を含んでいる。そのため、この正極活物質含有層では、リチウムニッケル複合酸化物が、小粒子の導電剤によってコーティングされている。このような小粒子の導電剤のコーティングの存在により、充放電の際の正極のリチウムニッケル複合酸化物の副反応を抑えることができ、サイクルに伴う充放電容量の減少を抑えることができる。

10

【0018】

また、実施形態に係る非水電解質電池では、リチウムニッケル複合酸化物をコーティングした小粒子の導電剤が優れた導電パスを形成することができる。

【0019】

これらの結果、実施形態に係る非水電解質電池は、良好な充放電サイクル特性を示すことができる。

【0020】

正極活物質含有層についてのXの値が0.5未満であるということは、粒度分布における平均粒子径 $d_{50}$ と粒子径 $d_{10}$ との差が小さ過ぎることを意味する。粒度分布における平均粒子径 $d_{50}$ と粒子径 $d_{10}$ との差がこのように小さ過ぎる原因としては、以下の3つの理由が考えられるが、いずれの場合にも、先に説明したような良好な充放電サイクル特性を示すことはできない。

20

【0021】

まず、導電剤の粒子径とリチウムニッケル複合酸化物の粒子径との差が小さ過ぎる、すなわち導電剤の粒子径がリチウムニッケル複合酸化物の粒子径に近いことが考えられる。リチウムニッケル複合酸化物の粒子をこれと同様の粒子径を有する導電剤粒子で被覆すると、粒子間に隙間が生じる可能性が高くなるため、導電剤による十分なコーティングを得ることができない。そのため、このような非水電解質電池は、充放電の際に、リチウムニッケル複合酸化物の副反応を抑制することができない。また、この場合、正極は良好な導電パスを有することができない。その結果、このような非水電解質電池は、サイクルを重ねると、充放電容量が低下する。

30

【0022】

次に、リチウムニッケル複合酸化物の粒子径が小さ過ぎることが考えられる。リチウムニッケル複合酸化物は、粒子径が小さいほど、大きな表面積を有する。大きな表面積を有するリチウムニッケル複合酸化物は、充放電時に非水溶媒、及び電解質との副反応が促進される。このようなリチウムニッケル複合酸化物を正極に含む非水電解質電池は、サイクルを重ねると、充放電容量が低下する。

【0023】

そして、正極活物質含有層に含まれる小粒子の導電剤の量がリチウムニッケル複合酸化物の量に比して十分でないことが考えられる。この場合、小粒子の導電剤によるリチウムニッケル複合酸化物のコーティングは十分に得られず、非水電解質電池の充放電の際に、リチウムニッケル複合酸化物の副反応を抑制することができない。また、この場合、正極活物質含有層は良好な導電パスを有することができない。

40

【0024】

このように、正極活物質含有層についてのXの値が0.5未満である非水電解質電池は、良好な充放電サイクル特性を示すことができない。

【0025】

なお、正極活物質含有層についての粒度分布における粒子径 $d_{50}$ 及び粒子径 $d_{10}$ は共に正の値であり、 $d_{50}$ は常に $d_{10}$ よりも大きい。そのため、正極活物質含有層についてのXは、1以上の値をとることはないし、負の値をとることもない。

50

## 【0026】

正極活物質含有層の粒度分布における最大粒子径が $100\mu\text{m}$ よりも大きいと、均一な品質の正極の製造が難しくなる。また、最大粒子径が $10\mu\text{m}$ よりも小さいと、リチウムニッケル複合酸化物の表面積が大きくなる。先に説明したように、大きな表面積を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極に含む非水電解質電池は、サイクルを重ねると、充放電容量が低下し得る。

## 【0027】

粒度分布における粒子径 $d_{10}$ が $3\mu\text{m}$ より大きな正極活物質含有層では、導電剤の粒子径が大き過ぎる、又は正極活物質含有層において導電剤粒子が十分に分散されておらず凝集していると考えられる。このような非水電解質電池では、小粒子の導電剤による十分なコーティングが得られないため、充放電の際に、リチウムニッケル複合酸化物の副反応を抑制することができないと共に、良好な導電パスを有することができない。

10

## 【0028】

一方、粒度分布における粒子径 $d_{10}$ が $0.5\mu\text{m}$ 未満である正極活物質含有層は、導電剤、活物質共に表面積が高くなり、非水溶媒、及び電解質との副反応性が上がるため、サイクルを重ねると充放電容量が低下し得る。

## 【0029】

粒度分布における平均粒子径 $d_{50}$ が $5.5\mu\text{m}$ より大きな正極活物質含有層では、リチウムニッケル複合酸化物の粒子径が大き過ぎる、又は正極活物質含有層においてリチウムニッケル複合酸化物粒子が十分に分散されておらず凝集していると考えられる。このような非水電解質電池では、導電剤でリチウムニッケル複合酸化物をコーティングすることによって得られる上記効果は得られないと共に、良好な導電パスを有することができない。

20

## 【0030】

一方、粒度分布における平均粒子径 $d_{50}$ が $1\mu\text{m}$ 未満である正極活物質含有層では、リチウムニッケル複合酸化物の粒子が小さ過ぎて副反応性が上がるため、サイクルを重ねると充放電容量が低下し得る。

## 【0031】

正極活物質含有層が含むリチウムニッケル複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li-Ni-Al}$ 複合酸化物、 $\text{Li-Ni-Co-Mn}$ 複合酸化物及び $\text{Li-Ni-Mn}$ 複合酸化物が挙げられる。好ましいリチウムニッケル複合酸化物としては、 $\text{Li-Ni-Co-Mn}$ 複合酸化物である $\text{LiNi}_{7/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$ を挙げることができる。正極活物質は、1種又は2種以上のリチウムニッケル複合酸化物を含むことができる。

30

## 【0032】

正極活物質含有層中のニッケル元素の含有量は、23重量%以上45重量%以下の範囲内にあることが好ましい。正極活物質含有層中のニッケル元素の含有量は、例えば、誘導結合プラズマ原子分光分析法（ICP分析）によって測定することができる。正極活物質含有層中のニッケル元素含有量が23重量%以上である実施形態に係る非水電解質電池は、より優れた充放電容量を示すことができると共に、上記サイクル特性向上の効果がより顕著に示すことができる。また、正極活物質含有層中のニッケル元素含有量が45重量%以下である実施形態に係る非水電解質電池は、充放電時の正極活物質含有層におけるニッケル元素とリチウム元素との置換を抑えることができ、正極活物質含有層の構造変化を抑えることができ、ひいてはより優れたサイクル特性を示すことができる。

40

## 【0033】

正極活物質含有層に含まれる導電剤は、カーボン材料を含むことが好ましい。カーボン材料を含む導電剤は、より優れた導電パスを提供することができる。

## 【0034】

正極活物質含有層は、 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲内にある密度を有することが好ましい。正極活物質含有層の密度がこの範囲内にある実施形態に係る非水電解質電池は、より良好な充放電パスを形成することができ、リチウムニッケル複合酸化物の副反応を更に抑制することができる。また、正極活物質含有層の密度が上記範囲内に

50

ある実施形態に係る非水電解質電池は、正極活物質含有層における非水電解質の含浸性のばらつきをより抑えることができる。正極活物質含有層における非水電解質の含浸性にばらつきが生じると、正極活物質含有層中に印加電圧のばらつきが生じる。正極活物質含有層において他の部分よりも高電位が印加された部分では、副反応、特に非水電解質の分解が促進される。

【 0 0 3 5 】

正極活物質含有層の密度は、正極の重量及び正極の体積を測定し、正極集電体の重量及び厚みを差し引くことで算出できる。

【 0 0 3 6 】

次に、正極活物質含有層の粒度分布をレーザー回折散乱法によって得る手順の一例、及び、正極活物質含有層中のNi元素の含有量をICPによって分析する手順の一例を説明する。

10

【 0 0 3 7 】

( 1 ) 正極活物質含有層の粒度分布をレーザー回折散乱法によって得る手順の一例

1 . 非水電解質電池の解体

まず、事前準備として、電極及び非水電解質に直接触れないように、手袋を着用する。

次に、電池の構成要素が解体時に大気成分や水分と反応することを防ぐために、非水電解質電池をアルゴン雰囲気グローブボックスに入れる。

このようなグローブボックス内で、非水電解質電池を開く。例えば、正極集電タブ及び負極集電タブのそれぞれの周辺にあるヒートシール部を切断して、非水電解質電池を切り開くことができる。

20

切り開いた非水電解質電池から、電極群を取り出す。取り出した電極群が正極リード及び負極リードを含む場合は、正負極を短絡させないように注意しながら、正極リード及び負極リードを切断する。

次に、電極群を解体し、正極、負極及びセパレータに分解する。かくして得られた正極をエチルメチルカーボネートを溶媒として用いて洗浄する。

洗浄後、正極を真空乾燥に供する。或いは、アルゴン雰囲気下での自然乾燥に供しても良い。

【 0 0 3 8 】

2 . 粒度分布測定

乾燥させた正極から、正極活物質含有層を、例えばスパチュラを用いて剥がす。

剥がした粉状の正極活物質含有層試料を、N - メチルピロリドンで満たした測定セル内に、測定可能濃度になるまで投入する。なお、粒度分布測定装置により、測定セルの容量及び測定可能濃度は異なる。

30

N - メチルピロリドン及びこれに溶解した正極活物質含有層試料を入れた測定セルに対し、超音波を5分間照射する。超音波の出力は、例えば、35W ~ 45Wの範囲内にする。例えば、溶媒としてN - メチルピロリドンを約50mlの量で用いた場合、測定サンプルを混合した溶媒に約40Wの出力の超音波を300秒照射する。このような超音波照射によると、導電剤粒子と活物質粒子との凝集を解くことができる。

超音波処理を行った測定セルをレーザー回折散乱法による粒度分布測定装置に装入し、粒度分布の測定を行う。粒度分布測定装置の例としては、Microtrac3100及びMicrotrac3000IIを挙げることができる。かくして、正極活物質含有層の粒度分布を得ることができる。

40

【 0 0 3 9 】

( 2 ) 正極活物質含有層中のNi元素の含有量をICPによって分析する手順の一例

まず、粒度分布の測定時と同様の方法で非水電解質電池を解体し、正極を取り出す。

取り出した正極を、エチルメチルカーボネート(MEC)溶媒に20分間浸漬する。続いて、MECを取り替えて、その中に正極を再度20分間浸漬する。

MECから正極を取り出し、80℃で正極を1時間真空乾燥する。

以降の手順の説明では、分析に供する正極が、70mm x 90mm程度の面積のものを

50

1枚とした場合について説明する。

乾燥させた正極から正極活物質含有層をスパチュラで剥がして、正極活物質含有層試料を採取する。

【0040】

次に、正極活物質含有層試料をビーカーに入れ、このビーカーに水20mlを加える。その後、塩酸20mlを少量ずつ注意しながら加える。

次に、ビーカーを加熱して、正極活物質含有層試料を溶解させると共に、液量が半分くらいになるまで濃縮する。

濃縮後、ビーカーを冷却する。冷却後、ビーカーに塩酸20ml及び過酸化水素水1mlを加える。

次に、ビーカーを再度加熱して、溶け残った正極活物質含有層試料を完全に溶解させると共に、液量が10mlくらいになるまで濃縮する。

次に、液量が約50mlになるまでビーカーに水を加え、煮沸するまで加熱する。

冷却後、ビーカー内の液体をろ紙(グレード:5種C)を使用してろ過し、得られたろ液を水を用いて200mlの定容にする。このようにして定容した溶液を、試料溶液Aとする。

次に、試料溶液Aを、Ni濃度が5~9 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度になるように、水で希釈する。この希釈によって得られた溶液を試料溶液Bとする。

一方で、市販のNi標準溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )を希釈して、濃度が0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 及び10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液をそれぞれ調製する。

ICP発光分析装置を用いて、標準溶液及び試料溶液Bの発光強度を測定する。標準溶液についての発光強度を用いて検量線を作成する。この検量線を用いて、試料溶液BにおけるNi濃度を検量線法で算出する。

算出した結果から、正極活物質含有層中のNi含有量を算出する。

【0041】

かくして、正極活物質含有層中のNi元素の含有量をICPによって分析することができる。

【0042】

次に、実施形態に係る非水電解質電池をより詳細に説明する。

【0043】

実施形態に係る非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。

【0044】

正極は、正極集電体と、この正極集電体上に形成された正極活物質含有層とを備える。

【0045】

正極集電体は、表面に正極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができ、この部分は正極リードとして働くことができる。

【0046】

正極集電体としては、例えば、アルミニウム、銅などの金属箔を使用することができる。

【0047】

正極活物質含有層は、少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物及び導電剤を含む。正極活物質含有層は、リチウムニッケル複合酸化物以外の活物質を含むこともできる。正極活物質含有層が含むことができる他の活物質としては、例えば、Li-Mn酸化物及びLi-Co酸化物を挙げることができる。

【0048】

正極活物質含有層が含む導電剤は、先に説明したように、カーボン材料を含むことが好ましい。カーボン材料としては、例えば、アセチレンブラック、ケチエンブラック、ファーネスブラック、グラファイト、カーボンナノチューブなどを挙げることができる。正極活物質含有層は、上記カーボン材料の1種若しくは2種以上を含むことができるし、又は他の導電剤を更に含むこともできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

また、正極活物質含有層は結着剤を更に含むこともできる。正極活物質層が含むことができる結着剤は、特に限定されない。例えば、結着剤として、スラリー調製用の混合用溶媒によく分散するポリマーを用いることができる。このようなポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及びポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

正極は、例えば、以下の方法によって作製することができる。まず、少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物と、任意の他の活物質と、導電剤と、任意の結着剤とを適切な溶媒に投入して、混合物を得る。続いて、得られた混合物を攪拌機に投入する。この攪拌機において、混合物を攪拌して、スラリーを得る。かくして得られたスラリーを、上記正極集電体上に塗布し、これを乾燥させて、次いでプレスすることによって、正極を作製することができる。正極活物質含有層の粒度分布は、例えば、混合物の攪拌の条件、リチウムニッケル複合酸化物の粒径等を調整することにより、先に説明した条件に調整することができる。

10

## 【 0 0 5 1 】

なお、以上のようにして得られたスラリーにおけるリチウムニッケル複合酸化物粒子同士の凝集レベルと導電剤粒子同士の凝集レベルとは、先に説明した方法によって得られる正極活物質含有層についての粒度分布に反映される。

## 【 0 0 5 2 】

負極は、負極集電体と、この負極集電体上に形成された負極活物質含有層とを備えることができる。負極集電体は、表面に負極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができ、この部分は負極リードとして働くことができる。

20

## 【 0 0 5 3 】

負極集電体としては、例えば、アルミニウム、銅などの金属箔を使用することができる。

## 【 0 0 5 4 】

負極活物質含有層は、例えば、負極活物質と、導電剤と、結着剤とを含むことができる。

## 【 0 0 5 5 】

負極活物質含有層が含むことができる負極活物質は、特に限定されない。例えば、負極活物質としては、黒鉛質材料若しくは炭素質材料（例えば、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、熱分解気相炭素質物、樹脂焼成体など）、カルコゲン化合物（例えば、二硫化チタン、二硫化モリブデン、セレン化ニオブなど）、軽金属（例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム、リチウム合金など）、リチウムチタン酸化物（例えば、スピネル型のチタン酸リチウム）などを挙げることができる。

30

## 【 0 0 5 6 】

負極活物質含有層が含むことができる導電剤及び結着剤は、正極活物質含有層が含むことができるそれらと同様のものを用いることができる。

## 【 0 0 5 7 】

負極は、例えば、以下の手順により作製することができる。まず、負極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合する。かくして得られた混合物を溶媒に投入してスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体に塗布し、乾燥させ、次いでプレスする。かくして、負極を作製することができる。負極活物質含有層の密度は、正極活物質含有層の密度と同様にして測定することができる。

40

## 【 0 0 5 8 】

正極及び負極は、正極活物質含有層と負極活物質含有層とを間にセパレータを介在させて対向させて、電極群を形成することができる。セパレータは、特に限定されるものではなく、例えば、微多孔性の膜、織布、不織布、これらのうち同一材または異種材の積層物などを用いることができる。セパレータを形成する材料としては、ポリエチレン、ポリブ

50



ロピレン、エチレン - プロピレン共重合ポリマー、エチレン - ブテン共重合ポリマー、セルロースなどを挙げることができる。

【0059】

このようにして形成される電極群の構造は、特に限定されない。例えば、電極体はスタック構造を有することができる。スタック構造は、先に説明した正極及び負極を間にセパレータを挟んで積層した構造を有する。或いは、電極群は捲回構造を有することができる。捲回構造は、先に説明した正極及び負極を間にセパレータを挟んで積層し、かくして得られた積層体を渦巻状に捲回した構造である。

【0060】

非水電解質は、例えば、電極群に含浸され得る。

10

【0061】

非水電解質は、非水溶媒に電解質（例えば、リチウム塩）を溶解させることにより調製することができる。

【0062】

非水溶媒としては、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）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフランなどを挙げることができる。非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

20

【0063】

電解質は、例えば、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）などのリチウム塩を挙げることができる。電解質は単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0064】

電解質の非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ とすることが望ましい。電解質の濃度が低すぎると十分なイオン導電性を得ることができない場合がある。一方、高すぎると電解液に完全に溶解できない場合がある。

30

【0065】

実施形態に係る非水電解質電池は、上記電極群及び非水電解質を収納するための容器を更に具備することができる。

【0066】

容器としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄（Fe）、アルミニウム含有ラミネートフィルム、ニッケル（Ni）めっきした鉄、ステンレス（SUS）などを用いることができる。

【0067】

また、実施形態に係る非水電解質電池は、上記正極リードに電氣的に接続された正極集電タブ、及び、上記負極リードに電氣的に接続された負極集電タブを更に具備することもできる。正極集電タブ及び負極集電タブは、上記容器の外に引き出されて、正極端子及び負極端子として働くこともできる。或いは、正極集電タブ及び負極集電タブは、正極端子及び負極端子のそれぞれに接続することもできる。

40

【0068】

正極集電タブ、負極集電タブ、正極端子及び負極端子は、例えば、アルミニウムもしくはアルミニウム合金から形成することが望ましい。

【0069】

次に、図1～図3を参照しながら、実施形態に係る非水電解質電池の一例を更に詳細に説明する。

【0070】

50

図1は、実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略切欠き斜視図である。図2は、図1に示すA部の概略断面図である。図3は、実施形態に係る一例の非水電解質電池が具備する正極の概略平面図である。

【0071】

図1～図3に示す第1の例の非水電解質電池1は、図1及び図2に示す電極群2と、図1及び図2に示す容器3と、図1及び図2に示す正極集電タブ4と、図1に示す負極集電タブ5とを具備している。

【0072】

図1及び図2に示す電極群2は、複数の正極6と、複数の負極7と、1枚のセパレータ8とを備える。

10

【0073】

正極6は、図2及び図3に示すように、正極集電体61と、この正極集電体61の両面に形成された正極活物質含有層62とを備えている。また、図2及び図3に示すように、正極集電体61は表面に正極活物質含有層62が形成されていない部分63を含んでおり、この部分63は正極リードとして働く。図3に示すように、正極リード63は、正極活物質含有層62よりも幅の狭い狭小部となっている。

【0074】

負極7は、図2に示すように、負極集電体71と、この負極集電体71の両面に形成された負極活物質含有層72とを備えている。また、図示はしていないが、負極集電体71は表面に負極活物質含有層72が形成されていない部分を含んでおり、この部分は負極リードとして働く。

20

【0075】

図2に示すように、セパレータ8は九十九折にされている。九十九折にされたセパレータ8の互いに対向する面によって規定される空間には、正極6又は負極7がそれぞれ配置されている。それにより、正極6と負極7とは、図2に示すように、正極活物質含有層62と負極活物質含有層72とがセパレータ8を間に介在させて対向するように積層されている。かくして、電極群2が形成されている。

【0076】

電極群2の正極リード63は、図2に示すように、電極群2から延出している。これらの正極リード63は、図2に示すように、1つにまとめられて、正極集電タブ4に接続されている。また、図示はしていないが、電極群2の負極リードも電極群2から延出している。これらの負極リードは、図示はしていないが、1つにまとめられて、図1に示す負極集電タブ5に接続されている。

30

【0077】

このような電極群2は、図1及び図2に示すように、容器3に収納されている。

【0078】

容器3は、アルミニウム箔31とその両面に形成された樹脂フィルム32及び33とからなるアルミニウム含有ラミネートフィルムから形成されている。容器3を形成するアルミニウム含有ラミネートフィルムは、折り曲げ部3dを折り目として、樹脂フィルム32が内側を向くように折り曲げられて、電極群2を収納している。また、容器3は、図1及び図2に示すように、その周縁部3bにおいて、正極集電タブ4を挟み込んでいる。同様に、容器3は、周縁部3cにおいて、負極集電タブ5を挟み込んでいる。それにより、正極集電タブ4及び負極集電タブ5は、容器3から、互いに反対の向きに延出している。

40

【0079】

容器3は、正極集電タブ4及び負極集電タブ5を挟み込んだ部分を除くその周縁部3a、3b及び3cが、互いに対向した樹脂フィルム32の熱融着によりヒートシールされている。

【0080】

また、非水電解質電池1では、正極集電タブ4と樹脂フィルム32との接合強度を向上させるために、図2に示すように、正極集電タブ4と樹脂フィルム32との間に絶縁フィ

50

ルム 9 が設けられている。また、周縁部 3 b において、正極集電タブ 4 と絶縁フィルム 9 とが熱融着によりヒートシールされており、樹脂フィルム 3 2 と絶縁フィルム 9 とが熱融着によりヒートシールされている。同様に、図示していないが、負極集電タブ 5 と樹脂フィルム 3 2 との間にも絶縁フィルム 9 が設けられている。また、周縁部 3 c において、負極集電タブ 5 と絶縁フィルム 9 とが熱融着によりヒートシールされており、樹脂フィルム 3 2 と絶縁フィルム 9 とが熱融着によりヒートシールされている。すなわち、図 1 ~ 図 3 に示す非水電解質電池 1 では、容器 3 の周縁部 3 a、3 b 及び 3 c の全てが熱シールされている。

【 0 0 8 1 】

容器 3 は、図示していない非水電解質を更に収納している。非水電解質は、電極群 2 に含浸されている。

10

【 0 0 8 2 】

図 1 ~ 図 3 に示す非水電解質電池 1 では、図 2 に示すように、電極群 2 の最下層に複数の正極リード 6 3 をまとめている。同様に、図示していないが、電極群 2 の最下層に複数の負極リードをまとめている。しかしながら、例えば図 4 に示すように、電極群 2 の中段付近に複数の正極リード 6 3 及び複数の負極リード 7 3 を、それぞれ 1 つにまとめて、正極集電タブ 4 及び負極集電タブ 5 のそれぞれに接続することができる。

【 0 0 8 3 】

以上に説明した実施形態によると非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池の少なくとも 1 種のリチウムニッケル複合酸化物及び導電剤を含んだ正極活物質含有層の粒度分布は、先に説明した条件を満たしている。そのおかげで、実施形態に係る非水電解質電池は、良好な充放電サイクル特性を示すことができる。

20

【 0 0 8 4 】

(実施例)

以下に実施例を説明する。

【 0 0 8 5 】

[ 実施例 1 ]

実施例 1 では、以下の手順により、図 1 ~ 図 3 に示す非水電解質電池 1 を作製した。

【 0 0 8 6 】

[ 正極 6 の作製 ]

正極活物質として平均粒子径が  $6 \mu\text{m}$  の  $\text{LiNi}_{7/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$  を用いた。この活物質とアセチレンブラックとグラファイトとポリフッ化ビニリデンとを、以下の手順により 100 : 8 : 5 : 3 の割合で混合した。まず、ヘンシェルミキサーを使用し、活物質とアセチレンブラックとグラファイトとを乾式混合した。乾式混合した後、得られた乾式混合物にポリフッ化ビニリデン及び N - メチル - 2 - ピロリドン投入し、プラネタリーミキサーにて湿式混合した。このようにして、上記割合で各材料を含んだ混合物を作製した。

30

【 0 0 8 7 】

続いて、作製した混合物を自転・公転ミキサーである THINKY 製 錬太郎 (ARE - 250) に投入し、回転数を 2000 rpm として 30 分間攪拌を行った。続いて、混合物を錬太郎から分散機であるアイメックス製 4 筒式サンドグラインダーに移し、直径 0.7 から 1.0 mm のガラスビーズを充填し、回転数を 2000 rpm として 30 分間更に攪拌した。

40

【 0 0 8 8 】

攪拌後に得られた正極スラリーを、塗工装置で、単位面積当たりの塗布量が  $110 \text{ g} / \text{m}^2$  となるように、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔 6 1 の両面に塗布した。この際、アルミニウム箔 6 1 に、スラリーを塗布しない部分 6 3 を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度 (正極活物質含有層 6 2 の密度) が  $2.6 \text{ g} / \text{cm}^3$  となるように圧延した。最後に、スラリーを塗布しなかった部分 6 3 を打ち抜いて図 3 に示す正極リードとしての狭小部 6 3 を成形した。かくして、複数の正極 6 を作製した。

50

## 【0089】

## [負極7の作製]

負極活物質として、チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用いた。この活物質とグラファイトとポリフッ化ビニリデンとを100:9:4の割合で混合した。続いて、この混合物を、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒に用いて混練して混合物を得た。続いてこの混合物を攪拌することにより、負極スラリーを作製した。得られた負極スラリーを、塗工装置で、単位面積当たりの塗布量が  $110 \text{ g/m}^2$  となるように、厚さ  $12 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔71に塗布した。この際、アルミニウム箔71に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度(負極活物質含有層72の密度)が  $2.4 \text{ g/cm}^3$  となるように圧延した。正極6と同じく、スラリーを塗布しなかった部分を打ち抜いて、図3に示す正極6と同様の負極リードとしての狭小部を形成した。かくして、複数の負極7を作製した。

10

## 【0090】

## [電極群2の作製]

厚さが  $30 \mu\text{m}$  の帯状の微多孔膜セパレータ8を準備した。このセパレータ8を九十九折にし、図2を参照しながら説明したように、正極6と負極7とセパレータ8とを積層した。この際、複数の正極リード63と複数の負極リードが積層体から互いに反対方向に延出するようにした。最後に、得られた積層体に対して図示していない巻き止めテープを貼り、電極群2とした。

20

## 【0091】

## [電極2への正極集電タブ4及び負極集電タブ5の接続]

正極集電タブ4と負極集電タブ5とをアルミニウムを用いて作製した。続いて、複数の正極6の正極リード63を1つにまとめて、正極集電タブ4に接続した。同様に、複数の負極7の負極リードを1つにまとめて、負極集電タブ5に接続した。このようにして、正極集電タブ4及び負極集電タブ5を、正極6と負極7とからの集電をそれぞれ簡便に行える様、電極群2から互いに反対の向きに延出するように設置した。

## 【0092】

## [容器3の作製]

容器3としてアルミニウム含有ラミネートフィルムを用いた。まず、アルミニウム含有ラミネートフィルム3を上記電極群2が納まる形状に成型した。このように成形したアルミニウム含有ラミネートフィルム3内に、図1及び図2を参照しながら先に説明したように電極群2を収納した。この際、図2に示すように、容器3の周縁部3bにおいて、樹脂フィルム32によって正極集電タブ4を挟み込んだ。同様に、図2には示していないが、容器3の周縁部3cにおいて、樹脂フィルム32によって負極集電タブ5を挟み込んだ。正極集電タブ4と樹脂フィルム32との間、及び、負極集電タブ5と樹脂フィルム32との間には、絶縁フィルム9を配した。

30

## 【0093】

続いて、周縁部3a、3b及び3cにおいて対向した樹脂フィルム32を一部を残して熱融着して固定した。同時に、周縁部3bにおいて、樹脂フィルム32とこれに対向した絶縁フィルム9とを熱融着して固定し、且つ正極集電タブ4とこれに対向した絶縁フィルム9とを熱融着して固定した。同様に、周縁部3cにおいて、樹脂フィルム32とこれに対向した絶縁フィルム9とを熱融着して固定し、且つ負極集電タブ5とこれに対向した絶縁フィルム9とを熱融着して固定した。かくして注液前セルを作製した。

40

## 【0094】

## [非水電解質の注液]

非水電解質には、非水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とを1:1で混合したものをを用い、電解質として  $2 \text{ mol/l}$  の6フッ化リン酸リチウムを用いた。この非水電解質を先に説明した注液前セルに注入した。非水電解質の注液は、容器3の周縁部のうち熱融着させずに残しておいた部分を介して行った。

## 【0095】

50

[ 非水電解質電池 1 の作製 ]

最後に、容器 3 の周縁部のうち熱融着させずに残しておいた部分を熱融着させ、非水電解質電池 1 を作製した。

【 0 0 9 6 】

[ 評価 ]

このようにして作製した実施例 1 の非水電解質電池 1 の正極活物質含有層 6 2 の充放電サイクル特性と粒度分布とを以下の手順により測定した。

【 0 0 9 7 】

( 充放電サイクル特性 )

実施例 1 の非水電解質電池 1 に対して、60 の環境下で充放電を 300 回繰り返して行った。この際、充電及び放電共に 2 C の電流値で行った。1 サイクル ( 1 回の充放電 ) 目の容量と、300 サイクル目の容量とを測定した。

【 0 0 9 8 】

かくして得られた 300 サイクル目の容量を 1 サイクル目の容量で割って得られた値を 300 サイクル後の容量維持率とした。

【 0 0 9 9 】

実施例 1 の非水電解質電池 1 の 300 サイクル後の容量維持率は 90 % であった。

【 0 1 0 0 】

( 正極活物質含有層 6 2 の粒度分布測定 )

実施例 1 の非水電解質電池 1 について、レーザー回折散乱式の粒子径及び粒度分布測定装置において、先に説明した方法を用いて、粒度分布の測定を行った。得られた粒度分布を図 5 において実線で示す。

【 0 1 0 1 】

実施例 1 の非水電解質電池 1 の正極活物質含有層 6 2 の粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  は  $3.7 \mu\text{m}$  であり、粒子径  $d_{10}$  は  $1.00 \mu\text{m}$  であり、最大粒子径は  $14.5 \mu\text{m}$  であり、 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$  で表される X の値は 0.73 であった。

【 0 1 0 2 】

[ 実施例 2 ]

実施例 2 では、サンドグラインダーの回転数を 1000 rpm としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で非水電解質電池 1 を作製した。

【 0 1 0 3 】

実施例 2 の非水電解質電池 1 について、実施例 1 と同様に、充放電サイクル特性及び粒度分布を評価した。

【 0 1 0 4 】

実施例 2 の非水電解質電池 1 の 300 サイクル後の容量維持率は 85 % であった。また、実施例 2 の非水電解質電池 1 についての粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  は  $3.9 \mu\text{m}$  であり、粒子径  $d_{10}$  は  $1.37 \mu\text{m}$  であり、最大粒子径は  $15.4 \mu\text{m}$  であり、X の値は 0.65 であった。

【 0 1 0 5 】

[ 実施例 3 ]

実施例 3 では、正極活物質として平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  である  $\text{LiNi}_{7/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$  を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で非水電解質電池 1 を作製した。

【 0 1 0 6 】

実施例 3 の非水電解質電池 1 について、実施例 1 と同様に、充放電サイクル特性及び粒度分布を評価した。

【 0 1 0 7 】

実施例 3 の非水電解質電池 1 の 300 サイクル後の容量維持率は 94 % であった。また、実施例 3 の非水電解質電池 1 についての粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  は  $3.0 \mu\text{m}$  であり、粒子径  $d_{10}$  は  $0.90 \mu\text{m}$  であり、最大粒子径は  $13.1 \mu\text{m}$  であり、X の値は 0.70 であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 8 】

## [ 実施例 4 ]

実施例 4 では、正極活物質として平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  である  $\text{LiNi}_{7/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$  を用いたこと、及び、サンドグラインダーの回転数を  $1000 \text{rpm}$  としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で非水電解質電池 1 を作製した。

## 【 0 1 0 9 】

実施例 4 の非水電解質電池 1 について、実施例 1 と同様に、充放電サイクル特性及び粒度分布を評価した。

## 【 0 1 1 0 】

実施例 4 の非水電解質電池 1 の 300 サイクル後の容量維持率は 89% であった。また、実施例 4 の非水電解質電池 1 についての粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  は  $3.6 \mu\text{m}$  であり、粒子径  $d_{10}$  は  $1.51 \mu\text{m}$  であり、最大粒子径は  $15.6 \mu\text{m}$  であり、X の値は 0.58 であった。

10

## 【 0 1 1 1 】

## [ 比較例 1 ]

比較例 1 では、サンドグラインダーによるスラリーの攪拌を省略した以外は、実施例 1 と同様の手順で非水電解質電池を作製した。

## 【 0 1 1 2 】

比較例 1 の非水電解質電池について、実施例 1 と同様に、充放電サイクル特性及び粒度分布を評価した。

20

## 【 0 1 1 3 】

比較例 1 の非水電解質電池 1 について得られた粒度分布を図 5 において破線で示す。

## 【 0 1 1 4 】

比較例 1 の非水電解質電池の 300 サイクル後の容量維持率は 58% であった。また、比較例 1 の非水電解質電池についての粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  は  $4.5 \mu\text{m}$  であり、粒子径  $d_{10}$  は  $2.97 \mu\text{m}$  であり、最大粒子径は  $14.3 \mu\text{m}$  であり、X の値は 0.34 であった。

## 【 0 1 1 5 】

## [ 比較例 2 ]

比較例 2 では、正極活物質として平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$  である  $\text{LiNi}_{7/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{1/10}\text{O}_2$  を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で非水電解質電池を作製した。

30

## 【 0 1 1 6 】

比較例 2 の非水電解質電池について、実施例 1 と同様に、充放電サイクル特性及び粒度分布を評価した。

## 【 0 1 1 7 】

比較例 2 の非水電解質電池の 300 サイクル後の容量維持率は 70% であった。また、比較例 2 の非水電解質電池についての粒度分布において、平均粒子径  $d_{50}$  は  $7.0 \mu\text{m}$  であり、粒子径  $d_{10}$  は  $1.54 \mu\text{m}$  であり、最大粒子径は  $13.8 \mu\text{m}$  であり、X の値は 0.78 であった。

## 【 0 1 1 8 】

実施例 1 ~ 4 並びに比較例 1 及び 2 の結果を、以下の表 1 及び 2 にまとめる。

40

【表 1】

	平均粒子径 d <sub>50</sub> (μm)	サンドグラインダー回転数 (rpm)	X	300 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	3.7	2000	0.73	90
実施例 2	3.9	1000	0.65	85
実施例 3	3.0	2000	0.70	94
実施例 4	3.6	1000	0.58	89
比較例 1	4.5	未実施	0.34	58
比較例 2	7.0	2000	0.78	70

10

【 0 1 1 9 】

【表 2】

	d <sub>10</sub> (μm)	最大粒子径 (μm)
実施例 1	1.00	14.5
実施例 2	1.37	15.4
実施例 3	0.90	13.1
実施例 4	1.51	15.6
比較例 1	2.97	14.3
比較例 2	1.54	13.8

20

【 0 1 2 0 】

[ 結果 ]

表 1 及び 2 に示したように、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池 1 は、比較例 1 及び比較例 2 の非水電解質電池よりも、300 サイクル後において優れた容量維持率を示した。これは、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池 1 の正極活物質含有層 6 2 は、レーザー回折散乱法により得られる粒度分布において、平均粒子径 d<sub>50</sub> が 1 μm 以上 5.5 μm 以下の範囲内にあり、最大粒子径が 10 μm 以上 100 μm 以下の範囲内にあり、粒子径 d<sub>10</sub> が 0.5 μm 以上 3 μm 以下の範囲内にあり、 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$  で表される X が 0.5 以上 1 未満の範囲内にあったため、小粒子の導電剤の凝集が少なく、正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物の粒子が小粒子の導電剤によりコーティングされていたおかげで、充放電サイクルに伴う副反応を抑制することができたと共に、優れた導電パスを有することができたからである。

30

【 0 1 2 1 】

特に、実施例 3 の非水電解質電池 1 は、実施例 1、2 及び 4 よりも優れたサイクル特性を示した。これは、正極活物質含有層 6 2 の粒度分布における平均粒子径 d<sub>50</sub> をより小さくすることで、導電剤がリチウムニッケル複合酸化物の粒子をコーティングする効果がより顕著に得られ、副反応を更に抑えることができたからである。

40

【 0 1 2 2 】

なお、実施例 1 及び実施例 2 の粒度分布の結果から、サンドグラインダーの回転数を下げると平均粒子径が大きくなり、X 値が小さくなることが分かった。また、実施例 3 及び実施例 4 の粒度分布から、攪拌機の回転数を下げると X の値が小さくなることが分かった。それでも、実施例 2 及び 4 の非水電解質電池 1 は、X の値が 0.5 以上 1 未満であったため、優れたサイクル特性を示すことができた。

【 0 1 2 3 】

一方、比較例 1 及び 2 の非水電解質電池は、300 サイクル後の容量維持率が、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池と比較して劣っていた。

【 0 1 2 4 】

50

特に、Xの値が0.34であった比較例1の非水電解質電池は、300サイクル後の容量維持率が実施例1~4に比べて極めて劣っていた。これは、比較例1では、攪拌工程を省略したために、導電剤の粒子が不均一に凝集したからであると考えられる。このことは、図5において、実線で示す実施例1の粒度分布が小粒子径領域に広がるなだらかでブロードなピークを有しているのに対し、破線で示す比較例1の粒度分布は小粒子径領域にこのようなブロードなピークを有していないことから分かる。このように、比較例1の非水電解質電池では、導電剤の粒子が不均一に凝集したため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子をコーティングする効果が得られず、充放電サイクルに伴う副反応により劣化してしまい、その結果、実施例1~4の非水電解質電池1よりもサイクル特性が極めて劣っていたと考えられる。

10

## 【0125】

また、比較例2の非水電解質電池は、Xの値は0.78であったが、正極活物質含有層62の粒度分布の平均粒径 $d_{50}$ が7.0 $\mu\text{m}$ であり、5.5 $\mu\text{m}$ よりも大きかった。これは、比較例2の非水電解質電池では、リチウムニッケル複合酸化物の粒子が十分に分散されておらず、凝集していたと考えられる。そのせいで、比較例2の非水電解質電池は、充放電サイクルに伴う副反応により劣化してしまい、その結果、実施例1~4の非水電解質電池1よりもサイクル特性が劣っていたと考えられる。

## 【0126】

なお、上記実施例では、鍊太郎(ARE-250)を用いた。しかしながら、鍊太郎の代わりにこれと同等の性能を有するミキサーを用いても、実施形態において説明した粒度分布を有する正極を製造することができる。

20

## 【0127】

すなわち、以上に説明した少なくとも1つの実施形態及び実施例に係る非水電解質電池では、 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ で表されるXが0.5以上1未満の範囲内にあるため、少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物が小粒子の導電剤によりコーティングされている。そのおかげで、実施形態に係る非水電解質電池は、良好な充放電サイクル特性を示すことができる。

## 【0128】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

30

以下に、本願の出願当初の特許請求の範囲に記載していた発明を付記する。

[1] 正極集電体と前記正極集電体上に形成された正極活物質含有層とを備え、前記正極活物質含有層が少なくとも1種のリチウムニッケル複合酸化物及び導電剤を含んだ正極と、負極と、非水電解質とを具備し、前記正極活物質含有層は、レーザー回折散乱法により得られる粒度分布において、平均粒子径 $d_{50}$ が1 $\mu\text{m}$ 以上5.5 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、最大粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、小粒子径側からの累積頻度が10%となる粒子径 $d_{10}$ が0.5 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、 $X = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ で表されるXが0.5以上1未満の範囲内にあることを特徴とする非水電解質電池。

40

[2] 前記正極活物質含有層中のニッケル元素の含有量が23重量%以上45重量%以下の範囲内にあることを特徴とする[1]に記載の非水電解質電池。

[3] 前記導電剤がカーボン材料を含むことを特徴とする[2]に記載の非水電解質電池。

[4] 前記正極活物質含有層の密度が2.4 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上3.6 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲内にあることを特徴とする[2]に記載の非水電解質電池。

## 【符号の説明】

50

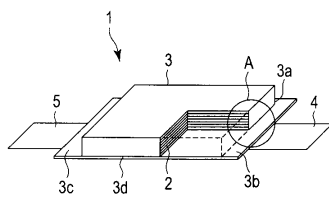


【 0 1 2 9 】

1 ... 非水電解質電池、2 ... 電極群、3 ... 容器、3 a、3 b 及び 3 c ... 容器の周縁部、3 d ... 容器の折り曲げ部、3 1 ... アルミニウム箔、3 2 及び 3 3 ... 樹脂フィルム、4 ... 正極集電タブ、5 ... 負極集電タブ、6 ... 正極、6 1 ... 正極集電体、6 2 ... 正極活物質含有層、6 3 ... 正極リード、7 ... 負極、7 1 ... 負極集電体、7 2 ... 負極活物質含有層、7 3 ... 負極リード、8 ... セパレータ、9、絶縁フィルム。

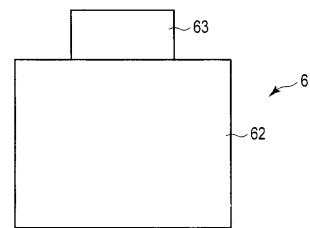
【 図 1 】

図 1



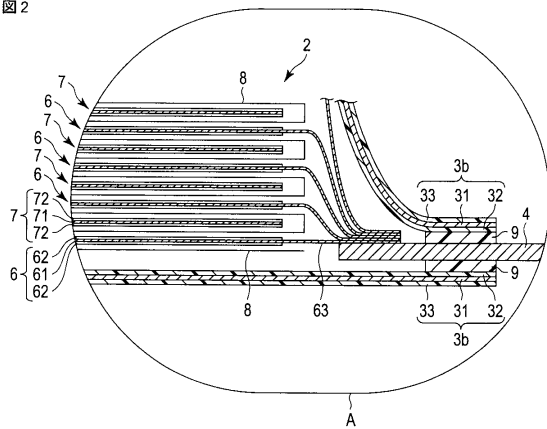
【 図 3 】

図 3



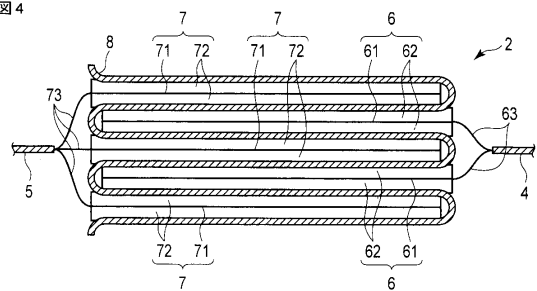
【 図 2 】

図 2



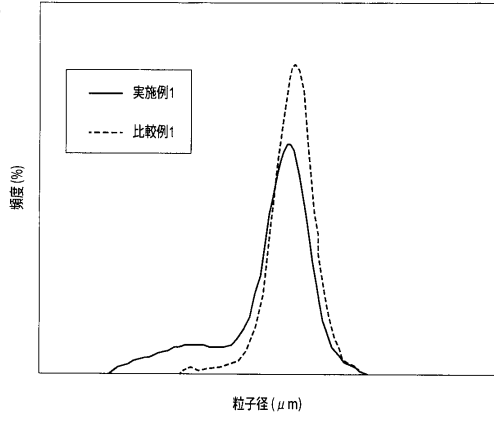
【 図 4 】

図 4



【 図 5 】

図 5



## フロントページの続き

- (74)代理人 100189913  
弁理士 鶴飼 健
- (72)発明者 吉川 輝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 栗山 和哉  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 猿渡 秀郷  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 田中 政典  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 鹿野 哲郎  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 藤原 敬士

- (56)参考文献 国際公開第2008/091028(WO, A1)  
特開2006-179367(JP, A)  
特開2006-151707(JP, A)  
特開2012-116720(JP, A)  
特開2005-276597(JP, A)  
特開2010-245050(JP, A)  
特開2011-070789(JP, A)  
特開2005-251684(JP, A)  
特開平10-312792(JP, A)  
米国特許出願公開第2010/0117025(US, A1)  
特表2012-524982(JP, A)  
国際公開第2010/124384(WO, A1)  
国際公開第99/067841(WO, A1)  
米国特許出願公開第2003/0129478(US, A1)  
特開2003-257416(JP, A)  
特開2006-309958(JP, A)  
特開2013-084525(JP, A)  
特表2013-531871(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62