

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6229333号  
(P6229333)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M 4/13
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	4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-141824 (P2013-141824)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(22) 出願日	平成25年7月5日(2013.7.5)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(65) 公開番号	特開2015-15182 (P2015-15182A)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
(43) 公開日	平成27年1月22日(2015.1.22)	(74) 代理人	100156122 弁理士 佐藤 剛
審査請求日	平成27年11月9日(2015.11.9)	(72) 発明者	山川 勇人 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ内
前置審査			

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】

正極集電体、第一の正極合剤層、および前記正極集電体と前記第一の正極合剤層との間に形成される第二の正極合剤層を含む正極を有し、

前記第一の正極合剤層が、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCoNiO_2$ 、 $LiCoMO_2$  および  $LiNiMO_2$  (Mは共通してNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBのうち少なくとも1つ)、およびこれら正極活物質の一部元素が異種元素で置換されたもの、ならびにCo、NiおよびMnを含む三成分系の層状酸化物からなる群から選択される活物質粒子を含み、

前記活物質粒子の平均粒径が0.5~60μmであり、

前記第二の正極合剤層がリチウム複合酸化物粒子と導電助剤を含み、

前記リチウム複合酸化物粒子がスピネル型またはオリビン型リチウム複合酸化物粒子であり、

前記第二の正極合剤層に含まれる導電助剤の量はリチウム複合酸化物粒子100質量部に対して0.1~4質量部であり、

前記第二の正極合剤層に含まれるリチウム複合酸化物粒子が前記正極集電体を被覆する領域が正極合剤塗布領域に占める被覆率が60~95%であり、

前記正極集電体上の前記リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ と前記活物質粒子の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/g_M$ )が0.1以上1以下の範囲である、非

水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記リチウム複合酸化物粒子の平均粒径  $d_L$  と前記活物質粒子の平均粒径  $d_A$  との比率 ( $d_A / d_L$ ) が 0.1 ~ 6 である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記正極集電体上の前記リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値  $g_M$  が 5  $\mu$ m から 45  $\mu$ m の範囲である請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記リチウム複合酸化物粒子がスピネル型マンガン酸リチウムを含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池において、特定のリチウム複合酸化物を含む正極合剤層の上に、正極活物質を含む別の正極合剤層を備えた多層構造をもつ正極が知られており、このような構成は過充電時に下の正極合剤層が抵抗上昇して安全化することが知られている（例えば、特許文献 1, 2）。このような技術において、正極における下の正極合剤層は、リチウム複合酸化物およびバインダー樹脂を有機溶媒に分散または溶解させたペーストを集電体に塗布し、乾燥させ、プレスすることにより形成されている。

20

【0003】

特に特許文献 1 では、正極に下の正極合剤層を備え、さらに正極と負極との間に多孔質絶縁層を備えることで、安全性に優れた電池を提供することを目的としている。特許文献 1 の具体例では、下の正極合剤層に導電助剤を備えていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 4289 号公報

30

【特許文献 2】特開 2007 - 26676 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

下の正極合剤層による過充電時の抵抗上昇の効果を得るために、下の正極合剤層に含まれる導電助剤量を低減することがある。導電助剤量を低減することで導電助剤を介した電気伝導の寄与を少なくして、特定のリチウム複合酸化物粒子による抵抗上昇を反映させやすくすることができる。

【0006】

しかしながら、過充電に対する安全性に向上させるために、下の正極合剤層に含まれる導電助剤量を低減した正極を用いると、非水電解質二次電池の高率放電特性が低下してしまう。下の正極合剤層に含まれる導電助剤量を制御することで、過充電に対する安全性と高率放電特性とを両立することは困難であった。

40

【0007】

本発明は、過充電に対する安全性に優れるとともに、高率放電特性の低下が防止される非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、正極集電体、第一の正極合剤層、および前記正極集電体と前記第一の正極合剤層との間に形成される第二の正極合剤層を含む正極を有し、前記第二の正極合剤層が

50

チウム複合酸化物粒子を含み、前記正極集電体に対する前記第二の正極合剤層の被覆率が60～95%である非水電解質二次電池である。

【0009】

第二の正極合剤層の被覆率が60%未満であると、過充電時に第二の正極合剤層の抵抗上昇が十分に起こらないため、過充電に対する安全性が低下する。被覆率が95%を超えると、非水電解質二次電池の高率放電特性が著しく低下する。

【0010】

所定の被覆率である本発明において、リチウム複合酸化物粒子の平均粒径 $d_L$ と活物質粒子の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/d_L$ )が0.1～6であることが好ましい。

【0011】

所定の被覆率である本発明において、正極集電体上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ が、5 $\mu\text{m}$ から45 $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0012】

所定の被覆率である本発明において、正極集電体上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値と前記活物質粒子の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/g_M$ )が0.07から4の範囲であることが好ましい。

【0013】

本発明において、リチウム複合酸化物粒子はスピネル型マンガン酸リチウムを含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明の非水電解質二次電池は、正極集電体に対する第二の正極合剤層の被覆率が60～95%としたので、過充電に対する安全性に優れるとともに、高率放電特性の低下が防止される。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の正極の一実施態様を説明するための概略拡大断面を示す概念図である。

【図2】第二の正極合剤層の正極集電体に対する被覆率の測定方法を説明するための正極の概略拡大断面を示す概念図であって、第一の正極合剤層を省略した図である。

【図3】本発明の正極の他の実施態様を説明するための概略拡大断面を示す概念図である

。

【図4】本発明の一実施態様である角型の非水電解質二次電池の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に本発明の非水電解質二次電池の一実施態様について説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。

【0017】

(正極)

本発明の非水電解質二次電池が有する正極は正極集電体と第一の正極合剤層との間に形成される第二の正極合剤層を含むものである。本発明の正極の一実施態様を示す概略断面図を図1に示す。図1は正極集電体に対して垂直な概略断面図であり、図1において、1は正極集電体、2は第二の正極合剤層、3は第一の正極合剤層を示す。

【0018】

本発明において、正極集電体1に対する第二の正極合剤層2の被覆率は60～95%であり、好ましくは80～95%である。このように第二の正極合剤層2により正極集電体1の表面全体を完全に被覆することなく、正極集電体表面の一部を適度に露出させて被覆することにより、過充電時の安全性が優れるとともに、高率放電特性の低下が防止される。このような効果が得られるメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のメカニズムに基づくものと考えられる。

従来、正極集電体1を被覆しない領域(リチウム複合酸化物粒子間のすき間)が存在す

10

20

30

40

50

ると、当該リチウム複合酸化物粒子間のすき間において正極集電体 1 と第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 とが接触することがあり、過充電時に電流が流れるため、上記抵抗上昇は全体として有効に起こらないものと考えられていた。

しかしながら、本発明においては、第二の正極合剤層 2 の被覆率を上記特定範囲内にすることにより、過充電時に電流がリチウム複合酸化物粒子間のすき間へ集中するようになる。リチウム複合酸化物粒子間のすき間における電流集中により電圧上昇が起こるため、過充電に対する安全性が優れると考えられる。また、リチウム複合酸化物粒子間のすき間において正極集電体 1 と第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 とが接触して電流が流れるために、高率放電特性の低下が防止されるものと考えられる。

【0019】

本発明において正極は、第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 が正極集電体 1 と接触する部分を有することが好ましい。これにより、高率放電特性を向上させることができる。

【0020】

図 1 において、第二の正極合剤層 2 および第一の正極合剤層 3 は正極集電体 1 の片面のみに形成されているが、これに限定されるものではなく、正極集電体 1 の両面に形成されていてもよい。第二の正極合剤層 2 および第一の正極合剤層 3 が正極集電体 1 の両面に形成される場合、少なくとも一方の面における第二の正極合剤層 2 の被覆率が上記範囲内であればよく、好ましくは両面における第二の正極合剤層 2 の被覆率がそれぞれ独立して上記範囲内である。

【0021】

第二の正極合剤層 2 の被覆率は、以下の方法により測定することができる。

正極集電体 1 に対して垂直な正極断面が見られるように、SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を撮影する。得られた写真において、まず、図 2 に示すように、正極集電体 1 に対して垂直な直線 (破線) により、第二の正極合剤層 2 を構成するリチウム複合酸化物粒子 20 による被覆領域 21 を規定する。次に、当該写真上において、各粒子 20 における被覆領域 21 の合計長さを算出する。そして、上に第一の活物質合剤層 3 が塗布された正極集電体 1 表面の全長 40 に対する被覆領域 21 の合計長さの割合を被覆率として算出する。図 2 は、正極集電体 1 に対して垂直な正極の概略断面図であって、第一の正極合剤層 3 を省略した図である。

【0022】

第二の正極合剤層 2 は正極集電体 1 表面上に形成されたリチウム複合酸化物粒子 20 を含む層であり、第一の正極合剤層 3 は第二の正極合剤層 2 表面に形成された活物質粒子 30 を含む層である。第二の正極合剤層 2 における正極集電体 1 表面のリチウム複合酸化物粒子間のすき間には、図 1 に示すように、第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 が存在することがあるので、第二の正極合剤層 2 と第一の正極合剤層 3 との境界は厳密には規定できるものではない。第二の正極合剤層 2 とは正極集電体 1 に対して垂直な断面においてリチウム複合酸化物粒子 20 が主として存在する正極集電体表面上の領域を意味し、第一の正極合剤層 3 とは同断面において活物質粒子 30 が主として存在する第二の正極合剤層 2 上の領域を意味するものとする。

【0023】

第二の正極合剤層 2 においてリチウム複合酸化物粒子 20 の平均粒径  $d_L$  は特に限定されるものではなく、通常、1 ~ 60  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは 1 ~ 40  $\mu\text{m}$  である。

【0024】

第一の正極合剤層 3 において活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  もまた特に限定されるものではなく、通常、0.5 ~ 60  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  である。

【0025】

第二の正極合剤層 2 に含まれるリチウム複合酸化物粒子 20 および第一の正極合剤層 3 に含まれる活物質粒子 30 の粒子の大きさについて、一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、粒径は二次粒子の粒径をいう。一次粒子が二次粒子を形成していない場合には、粒径は一次粒子の粒径をいう。

10

20

30

40

50

## 【0026】

第一の正極合剤層3の活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ および第二の正極合剤層2のリチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_L$ は、エネルギー分散型X線分光法(EDX)の元素組成分析によりリチウム複合酸化物粒子20と活物質粒子30とを判別しながら、断面SEM観察することにより測定することができる。平均粒径は各粒子の粒径の平均値を求めた値であり、粒径は最長粒径と最短粒径との平均値である。リチウム複合酸化物粒子20は、第一の正極合剤層3の活物質粒子30に比べて、マンガンもしくはリンの元素のモル比の含有割合が大きい粒子であることが好ましい。

## 【0027】

本発明においてリチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_L$ と活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/d_L$ )は0.1~6が好ましい。 $(d_A/d_L)$ はより好ましくは0.2~3であり、さらに好ましくは0.25~1である。

リチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_L$ に対する活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ が6以下の範囲が好ましい。この範囲であれば、活物質粒子30が第二の正極合剤層2に入り込みやすく、活物質粒子30が正極集電体1と接触することができると考えられる。より好ましくは、 $(d_A/d_L)$ は3以下の範囲である。 $(d_A/d_L)$ が3以下の範囲では、正極集電体1にリチウム複合酸化物粒子20間のすき間で、正極集電体1と接触する活物質粒子30が増えると考えられるので、さらに高率放電特性を良好にすることができる。

また、リチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_A$ と活物質粒子30の平均粒径 $d_L$ との比率( $d_A/d_L$ )は好ましくは0.1以上の範囲である。 $(d_A/d_L)$ は0.1以上の範囲であると、リチウム複合酸化物粒子20と正極集電体1との間に活物質粒子30が入りこむことが抑制されると考えられるので、第二の正極合剤層2における正極集電体1と接した活物質粒子30への電流集中による電圧上昇が起こり、過充電に対する安全性がさらに良好である。

## 【0028】

本発明において、正極集電体1上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ は5 $\mu\text{m}$ から45 $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、すき間の長さの最大値 $g_M$ は9 $\mu\text{m}$ 以上30 $\mu\text{m}$ 以下である範囲である。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ を5 $\mu\text{m}$ 以上の範囲とすることで、活物質粒子30がすき間に入り込むことができると考えられるので、高率放電特性の観点から有利である。すき間の長さの最大値 $g_M$ が9 $\mu\text{m}$ 以上である範囲が、すき間に入り込むことができる活物質粒子30が適度に増えると考えられるので、さらに好ましい。また、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さ $g_M$ を45 $\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることで、電流集中が起きるすき間の面積が狭いため、電圧上昇が十分起こると考えられるので、過充電に対する安全性が優れる点で好ましい。

## 【0029】

正極集電体1上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ と活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/g_M$ )は0.07から4の範囲であることが好ましい。 $(d_A/g_M)$ はより好ましくは0.1以上1以下であり、さらに好ましくは0.2以上0.4以下である。正極集電体1上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ と活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/g_M$ )を4以下の範囲とすることで、活物質粒子30の平均粒径が小さいと、正極集電体1と活物質粒子30が接触できると考えられるので、高率放電特性の観点から有利である。 $(d_A/g_M)$ の値が1以下であることで、正極集電体1と接触できる活物質粒子30が顕著に増加すると考えられるので、さらに好ましい。また、正極集電体1上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値 $g_M$ と活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ との比率( $d_A/g_M$ )を0.07以上の範囲とすることで、活物質粒子30が正極集電体1と接することを抑制すると考えられるので、過充電に対する安全性が優れる点で好ましい。

## 【0030】

本発明において、正極集電体 1 上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  は  $3 \mu\text{m}$  から  $30 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましい。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  を  $3 \mu\text{m}$  以上の範囲とすることで、入り込む活物質粒子 30 をより多くすることができると考えられるので、高率放電特性の観点から有利である。また、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さ  $g_L$  を  $30 \mu\text{m}$  以下の範囲とすることで、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の活物質粒子 30 において、すき間の面積が平均的に狭いので、入り込む活物質粒子 30 をより少なくし電流集中による電圧上昇が効果的に起こると考えられるため、過充電に対する安全性が優れる点で好ましい。

#### 【0031】

本発明において、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  と活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  との比率 ( $d_A/g_L$ ) は 0.1 から 8 の範囲であることが好ましい。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値と活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  との比率 ( $d_A/g_L$ ) が 8 以下の範囲とすることで、正極集電体 1 と接触する活物質粒子 30 が多くなると考えられるので、高率放電特性の観点から有利である。また、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値と活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  との比率 ( $d_A/g_L$ ) が 0.1 以上の範囲とすることで、正極集電体 1 と接触する活物質粒子 30 の入り込みが抑制されると考えられ、過充電に対する安全性が優れる点で好ましい。

#### 【0032】

正極集電体上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  および最大値  $g_M$  は、以下の方法で測定される。

上述の方法で断面の SEM 顕微鏡写真を撮影する。得られた写真において、まず、リチウム複合酸化物粒子 30 と隣のリチウム複合酸化物粒子 30 との間の距離をリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さとして規定する。隣のリチウム複合酸化物粒子 30 と接している場合には、リチウム複合酸化物粒子間のすき間とは考えない。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  は、各リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値である。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値  $g_M$  は、特定の範囲におけるリチウム複合酸化物粒子間のすき間の最大の長さの平均値である。

#### 【0033】

第二の正極合剤層 2 は、特定の第二の正極合剤層用ペーストを正極用集電体 1 の表面に特定の厚みで塗布し、乾燥することにより作製することができる。

#### 【0034】

第二の正極合剤層用ペーストは少なくともリチウム複合酸化物粒子 20 およびバインダーを水に分散させてなり、必要に応じて、増粘剤および導電助剤等を含んでもよい。アルミ箔への塗工において、水の代わりに有機溶媒を用いる場合、または水とともに有機溶媒を用いる場合、アルミ箔がペーストをはじく効果が抑制されるため、当該粒子は正極集電体表面に並びやすくなり、被覆率が大きくなり過ぎるおそれがある。

#### 【0035】

リチウム複合酸化物粒子 20 は、過充電時に酸化物内部からリチウムが引き抜かれることによって、抵抗増加するという電気化学挙動を示す。当該抵抗増加が後述する第一の正極合剤層 3 に主として含まれる活物質粒子 30 よりも大きい。

#### 【0036】

リチウム複合酸化物粒子 20 が、好ましくはスピネル構造またはオリビン構造を有する。

#### 【0037】

スピネル型リチウム複合酸化物粒子の具体例として、一般式：



で表される化合物粒子が挙げられる。

式中、 $\text{M}^1$  は 1 種以上の遷移金属を含む 1 種以上の金属であり、好ましくは長周期型周期表における原子番号が 21 から 29 までの遷移金属からなる群から選択される 1 種以上の金属であり、より好ましくは Mn、Ni からなる群から選択される 1 種以上の金属であ

10

20

30

40

50

る。

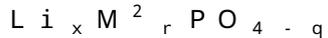
$x$  は  $0 < x \leq 2$  であり、好ましくは  $0.8 \leq x \leq 1.2$  である。

$p$  は  $1.8 \leq p \leq 2.2$  である。

$q$  は  $0 \leq q \leq 0.5$  である。

【0038】

オリビン型リチウム複合酸化物粒子の具体例として、一般式：



で表される化合物粒子が挙げられる。

式中、 $M^{2+}$  は 1 種以上の遷移金属を含む 1 種以上の金属であり、好ましくは長周期型周期表における原子番号が 21 から 29 までの遷移金属からなる群から選択される 1 種以上の金属であり、より好ましくは Fe、Co、Mn、Ni からなる群から選択される 1 種以上の金属である。

10

$x$  は  $0 < x \leq 2$  であり、好ましくは  $0.8 \leq x \leq 1.2$  である。

$r$  は  $0.8 \leq r \leq 1.2$  である。

$q$  は  $0 \leq q \leq 0.5$  である。

【0039】

リチウム複合酸化物粒子は Al、Zn、Cr、Ti、P、B などの元素を本願の効果を奏しうる範囲の量で含んでもよい。第二の正極合剤層 2 は組成の異なる 2 種以上のリチウム複合酸化物粒子 20 を含んでもよい。

20

【0040】

本発明においては、リチウム複合酸化物粒子は、上記したリチウム複合酸化物粒子の中でも、ペーストの塗工性の観点から、スピネル型リチウム複合酸化物粒子を含むことが好ましく、特にスピネル型マンガン酸リチウム粒子を含むことがより好ましい。オリビン型リン酸鉄リチウムのようなオリビン型リチウム複合酸化物粒子に比べ、スピネル型リチウム複合酸化物粒子は比表面積が小さく、特にスピネル型マンガン酸リチウム粒子は比表面積が小さいので、ペーストの溶媒の蒸発を抑制することができる。

【0041】

スピネル型マンガン酸リチウム粒子の具体例として、一般式：



で表される化合物粒子が挙げられる。

式中、 $M^{3+}$  は 1 種以上の遷移金属を含む 1 種以上の金属 (Mn 以外) であり、好ましくは長周期型周期表における原子番号が 21 から 29 までの遷移金属からなる群から選択される 1 種以上の金属であり、より好ましくは Ni である。

30

$x$  は  $0 < x \leq 2$  であり、好ましくは  $0.8 \leq x \leq 1.2$  である。

$t$  は  $0 \leq t \leq 0.5$  であり、好ましくは 0 である。

$s$  は  $1.8 - t \leq s \leq 2.2 - t$  である。

$q$  は  $0 \leq q \leq 0.5$  である。

【0042】

第二の正極合剤層用バインダーとしては、アクリル系ポリマー、スチレンブタジエンゴム、オレフィン系ポリマー (例えば、ポリエチレン (PE))、ビニル系ポリマー、フッ素系ポリマーなどの水分散体を用いることができる。耐高電圧性の観点からはアクリル系ポリマーの分散体が好ましい。ポリマーの水分散体とは、ポリマー粒子が水に乳化分散されたものであり、必要に応じて乳化剤として界面活性剤を含有してもよい。また有機溶媒を用いた場合に、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いることができる。

40

【0043】

第二の正極合剤層用増粘剤としては、アクリル系やセルロース系などの水溶性高分子を用いることができる。分散性と増粘性の観点からはセルロース系増粘剤が好ましい。セルロース系増粘剤の具体例としては、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) 等を挙げることで

50

きるが、その中でも特にCMCが好ましい。

【0044】

第二の正極合剤層用導電助剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維、金属粉末などを用いることができる。導電助剤は、第二の正極合剤層中、粒状もしくは繊維状で存在するが、粒径がリチウム複合酸化物粒子20に比べ極めて小さいので、第二の正極合剤層中のリチウム複合酸化物粒子20および、第一の正極合剤層中の活物質粒子30と、明確に区別できるものである。

【0045】

第二の正極合剤層2は導電助剤を含有することが、高率放電特性の観点から好ましい。

第二の正極合剤層用導電助剤の添加量は、過充電に対する安全性および高率放電特性のさらなる向上の観点から、通常、リチウム複合酸化物粒子100重量部に対して、0.1~4質量部であり、好ましくは0.6~2質量部である。第二の正極合剤層中の導電助剤の割合が0.6質量部以上の範囲であると、より一層十分な高率放電特性が得られる。第二の正極合剤層中の導電助剤の割合が2質量部以下の範囲では、過充電時の安全性の点でより一層有利である。

【0046】

第二の正極合剤層2の被覆率は、上記したリチウム複合酸化物粒子20、バインダー、増粘剤および導電助剤などの固形分が添加される水の量を調整することにより制御することができる。当該固形分濃度が低すぎると、第二の正極合剤層2の被覆率が小さくなり過ぎる。

【0047】

第二の正極合剤層2の被覆率は、アプリケーションを用いて塗布する場合、当該アプリケーションの隙間を選択または調整することにより制御することができる。アプリケーションのすき間が大きすぎると、第二の正極合剤層2の被覆率が大きくなり過ぎる。

【0048】

正極集電体1は例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる箔などを用いることができる。正極集電体1の厚みは通常、5~30 $\mu\text{m}$ である。

【0049】

第一の正極合剤層3は、第一の正極合剤層用ペーストを、第二の正極合剤層2上に塗布し、乾燥することにより作製することができる。その後、プレスして所定の密度にすることができる。第二の正極合剤層2のみを先にプレスしてから、第一の正極合剤層用ペーストを第二の正極合剤層2上に塗布してもよい。

【0050】

第一の正極合剤層用ペーストは少なくとも活物質粒子30およびバインダーを溶媒に分散または溶解させてなり、必要に応じて、増粘剤および導電助剤等を含んでもよい。

【0051】

第一の正極合剤層の活物質粒子30としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCoNiO}_2$ 、 $\text{LiCoMO}_2$ 、 $\text{LiNiMO}_2$  (本段落においてMは共通してNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBのうち少なくとも1つ)が含まれる。さらに、これら正極活物質の一部元素が異種金属で置換されたものであってもよい。エネルギー密度の観点から、Co、NiおよびMnを含む三成分系の層状酸化物が好ましい。

【0052】

活物質粒子30はアスペクト比(最長粒径 $d_m$ /最短粒径 $d_n$ の平均値)が1~1.4であることが好ましい。アスペクト比がこの範囲であることにより、活物質粒子30がリチウム複合酸化物粒子のすき間を容易に通ることができるので、高率放電特性の観点から有利である。より好ましくは、活物質粒子30のアスペクト比は1以上1.25以下である。この範囲であれば、高率放電特性の観点からさらに有利である。

【0053】

10

20

30

40

50

第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 のアスペクト比は、断面の SEM 顕微鏡写真を用いて、活物質粒子 30 の最長粒径  $d_M$  と最短粒径  $d_m$  を測定することで、算出することができる。最長粒径  $d_M$  は、粒子の輪郭上で最も離れた 2 点間の長さである。粒子の輪郭上で最も離れた 2 点の中点を、中心点とする。最短粒径  $d_m$  は、当該中心点を通る最短粒径である。

【0054】

第一の正極合剤層用バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル系ポリマー、スチレンブタジレンゴム、ポリエチレン (PE)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などを用いることができる。

【0055】

第一の正極合剤層用増粘剤としては、第二の正極合剤層用ペーストに含まれる増粘剤と同様の化合物を水系のバインダーを用いた場合に用いることができる。

【0056】

第一の正極合剤層用導電助剤としては、第二の正極合剤層用ペーストに含まれる導電助剤と同様の材料を用いることができる。第一の正極合剤層用導電助剤の添加量は、充放電効率の観点から、通常、正極活物質粒子 100 重量部に対して、0.5 ~ 10 質量部であり、好ましくは 1 ~ 5 質量部である。

【0057】

第一の正極合剤層用ペーストの溶媒は特に制限されず、例えば、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒、水、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0058】

第二の正極合剤層 2 の厚み  $t_L$  に対する第一の正極合剤層 3 の厚み  $t_A$  の比率 ( $t_A / t_L$ ) は、過充電に対する安全性および電池のエネルギー密度向上の観点から、3 ~ 20 が好ましい。第一の正極合剤層 3 の厚みとは、第二の正極合剤層 2 の厚みを含まない厚みである。

第二の正極合剤層 2 の厚み  $t_L$  は、前記した SEM 画像において、当該層の最大厚みの平均値である。

第一の正極合剤層 3 の厚み  $t_A$  は、第二の正極合剤層 2 の最大厚みの直上の第一の正極合剤層 3 の厚みの平均値である。

【0059】

本発明において正極は、第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  が第二の正極合剤層 2 のリチウム複合酸化物粒子 20 の平均粒径  $d_L$  よりも小さい実施態様を示す図 1 を用いて説明したが、これに限定されるものではない。本発明の正極は、例えば、図 3 に示されるように、第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  が第二の正極合剤層 2 のリチウム複合酸化物粒子 20 の平均粒径  $d_L$  より大きくてもよい。図 3 に示す実施態様は、リチウム複合酸化物粒子 20 と活物質粒子 30 との粒径の大小関係が異なっていること以外、図 1 に示す実施態様と同様であるため、図 3 に示す実施態様の説明を省略する。なお、図 3 においては、活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  がリチウム複合酸化物粒子 20 の平均粒径  $d_L$  より大きい場合でも、活物質粒子 30 と正極集電体 1 が接触することが分かる。第一の正極合剤層 3 の活物質粒子 30 の平均粒径  $d_A$  と第二の正極合剤層 2 のリチウム複合酸化物粒子 20 の平均粒径  $d_L$  とは等しくてもよい。

【0060】

(負極)

負極は負極集電体およびその片面または両面に形成された負極合剤層を含むものである。負極は、負極用ペーストを、銅または銅合金からなる負極集電体の表面に塗布し、乾燥させた後、形成した負極合剤層をプレスして所定の密度にすることにより作製することができる。負極用ペーストは、負極活物質およびバインダーを含み、さらに必要に応じて増粘剤、導電助剤等を含んでもよい。負極活物質としては、例えば、黒鉛 (グラファイト)、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温焼成炭素、非晶質カーボン等の炭素質材料、金属酸化物、リチウム金属酸化物 ( $Li_4Ti_6O_{12}$  等)、ポリリン酸化合物等を、単独また

10

20

30

40

50

は複数組み合わせ用いることができる。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いることができる。増粘剤としては、正極の第二の正極合剤層用ペーストに用いる増粘剤と同様の化合物を用いることができる。

【0061】

（非水電解質）

非水電解質は有機溶媒に電解質塩を溶解してなる溶液である。非水電解質を構成する有機溶媒としては、非水電解質二次電池に使用されるものであれば特に限定されない。具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネートの単独あるいはそれらの2種以上の混合物を挙げることができる。

10

【0062】

非水電解質を構成する電解質塩としては、非水電解質二次電池に使用されるものであれば特に限定されない。具体例としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等を単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。

【0063】

（セパレータ）

セパレータとしては、微多孔性膜や不織布等を、単独あるいは併用して用いることができる。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができるが、オレフィン系樹脂が好ましい。

20

【0064】

（非水電解質二次電池）

本発明の非水電解質二次電池が有する構成は、前記した正極を有する限り特に制限されるものではなく、通常は前記正極とともに、上記のような負極、非水電解質およびセパレータをさらに備えている。

【0065】

以下、本発明の一実施形態である角型の非水電解質二次電池について図4を用いて簡単に説明する。

30

非水電解質二次電池50は、ケース蓋57で密閉された電池ケース56内に、電極群52及び非水電解質を収容して構成されている。ケース蓋57は、安全弁58及び負極端子59を有しており、電池ケース56の開口部にレーザー溶接により接合されている。電極群52は、負極53と正極54とセパレータ55とを有しており、詳しくは負極53と正極54を、セパレータ55を介して積層および巻回することで作製される。この場合、正極54は正極集電体1の両面に第二の正極合剤層2および第一の正極合剤層3が形成された本発明の前記正極であり、また負極53は集電体の両面に負極合剤層が形成された前記負極である。負極端子59は負極リード60を介して負極53と接続されており、正極54は、電池ケース56の内面と接続されている。

40

【実施例】

【0066】

（1）正極板の作製方法

（実施例1）

正極板は次のようにして製作した。

リチウム複合酸化物として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 100質量部に、1.1質量部のアセチレンブラック（AB）、2.6質量部（固形分換算）のアクリル系バインダーの水分散体および1.6質量部のカルボキシメチルセルロース（CMC）を純水中で分散させることにより、固形分濃度50質量%のペーストIを製作した。このペーストIを、隙間30 $\mu\text{m}$ のアプリケーションにより、正極集電体1である厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム（Al）箔上に塗

50

布した。つぎに、塗布された A 1 箔を 1 0 0 で乾燥することにより純水を蒸発させ、第二の正極合剤層 2 を備えた A 1 箔を作製した。

正極活物質として三成分系の層状酸化物 (  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  ) 1 0 0 質量部、4 . 3 質量部の A B、および 4 . 3 質量部のポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) を、N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 中で溶解させることにより、固形分濃度 7 0 質量%のペースト I I を製作した。このペースト I I を、前記 A 1 箔の第二の正極合剤層 2 上に塗布し、1 2 0 で乾燥することにより N M P を蒸発させ、第一の正極合剤層 3 を形成した。

以上の操作を A 1 箔の片面に行った後、ロールプレスで圧縮成型し、正極板 A 1 を得た。後述する方法により、第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、9 5 %であった。第一の正極合剤層 3 における正極活物質 3 0 の平均粒径  $d_A$  は 3 . 2  $\mu m$ であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 のアスペクト比は、1 . 1 8であった。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値  $g_M$  が 9 . 8  $\mu m$ 、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  が 7 . 2  $\mu m$ であった。断面 S E M 写真より、第二の正極合剤層 2 の厚みに対する第一の正極合剤層 3 の厚みの比率を計算したところ、4 . 5 程度であった。

10

【 0 0 6 7 】

本発明の実施例および比較例において、第二の正極合剤層 2 におけるリチウム複合酸化物粒子 2 0 の平均粒径  $d_L$  は 1 0 . 4  $\mu m$ であった。リチウム複合酸化物粒子 2 0 の平均粒径  $d_L$  を表 1 に示した。

20

【 0 0 6 8 】

【表 1】

第二の正極合剤層
平均粒径 $d_L$
10.4 $\mu m$

30

【 0 0 6 9 】

(実施例 2)

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、隙間 2 4  $\mu m$  のアプリケータを用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、正極板 A 2 を得た。第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、8 0 %であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 の平均粒径  $d_A$  は 3 . 1  $\mu m$ であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 のアスペクト比は、1 . 2 3であった。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値  $g_M$  が 1 5  $\mu m$ 、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  が 1 1  $\mu m$ であった。

【 0 0 7 0 】

(実施例 3)

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、隙間 1 5  $\mu m$  のアプリケータを用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、正極板 A 3 を得た。第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、6 0 %であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 の平均粒径  $d_A$  は 3 . 0  $\mu m$ であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 のアスペクト比は、1 . 2 3であった。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値  $g_M$  が 2 3  $\mu m$ 、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  が 1 6  $\mu m$ であった。

40

【 0 0 7 1 】

(実施例 4)

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、ペースト I の固形分濃度を質量 6 0 % と高い値に制御したこと、および隙間 2 5  $\mu m$  のアプリケータをもちいたこと以外、実施例 1 と同様の

50

方法で、正極板 A 4 を得た。

【 0 0 7 2 】

( 実施例 5 )

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、実施例 1 と同様のペースト I をアプリケータではなく隙間 4 6  $\mu\text{m}$  のコンマリパースをもちいて、実施例 1 と同様の方法で塗布して、正極板 A 5 を得た。

【 0 0 7 3 】

( 実施例 6 )

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、実施例 1 と同様のペースト I をアプリケータではなく隙間 3 0  $\mu\text{m}$  のコンマダイレクトをもちいて、実施例 1 と同様の方法で塗布して、正極板 A 6 を得た。

10

【 0 0 7 4 】

( 実施例 7 )

ペースト I が 1 0 0 質量部の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、3.2 質量部の AB、2.7 質量部のアクリル系バインダーおよび 1.7 質量部の CMC である点以外は、実施例 1 と同様の方法で塗布して、正極板 A 7 を得た。第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、95% であった。

【 0 0 7 5 】

( 実施例 8 )

ペースト I が 1 0 0 質量部の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、0.5 質量部の AB である点以外は、実施例 1 と同様の方法で塗布して、正極板 A 8 を得た。第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、95% であった。

20

【 0 0 7 6 】

( 比較例 1 )

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、純水量を調整することによりペースト I の固形分濃度を 6 0 質量% に制御したこと、および隙間 5 8  $\mu\text{m}$  のアプリケータを用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、正極板 B 1 を得た。第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、100% であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 の平均粒径  $d_A$  は 3.0  $\mu\text{m}$  であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 のアスペクト比は、1.22 であった。

30

【 0 0 7 7 】

( 比較例 2 )

第二の正極合剤層 2 の形成に際し、純水量を調整することによりペースト I の固形分濃度を 4 0 質量% に制御したこと、および隙間 4 0  $\mu\text{m}$  のアプリケータを用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、正極板 B 2 を得た。第二の正極合剤層 2 の被覆率を測定したところ、55% であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 の平均粒径  $d_A$  は 3.0  $\mu\text{m}$  であった。第一の正極合剤層 3 における活物質粒子 3 0 のアスペクト比は、1.24 であった。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値  $g_M$  が 4 7  $\mu\text{m}$ 、リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  が 3 7  $\mu\text{m}$  であった。

40

【 0 0 7 8 】

( 2 ) 負極板の作製方法

負極板は次のようにして製作した。

グラファイト、SBR、および CMC を純水中で分散させることにより、ペーストを製作した。このペーストを厚さ 1 5  $\mu\text{m}$  の銅箔上に塗布し、次に 1 0 0 で乾燥することにより純水を蒸発させ、負極合剤層を形成した。

以上の操作を銅箔の片面に行った後、ロールプレスで圧縮成型し、負極板を得た。

【 0 0 7 9 】

( 3 ) 試験電池の作製方法

トムセル ( 有限会社日本トムセル社製 )、上記した正極版および負極版、ならびに下蓋、セパレータ、円盤、板ばねおよび上蓋を用いて試験電池を作製した。セパレータには厚

50

さ30 $\mu$ mポリエチレン製微多孔膜を用いた。非水電解質は、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）およびジエチルカーボネート（DEC）を体積比30：35：35の割合で混合した1M LiPF<sub>6</sub>塩を使用した。

電池の詳しい作製方法を次に示す。

Al製の下蓋の上のパッキンの内側に、事前に電解液に浸漬した正極板（直径約1.4cmの円形）、セパレータ（直径1.6cmの円形）および負極板（直径1.5cmの円形）を、正極板と負極板の各活物質塗布面が向き合うようにのせた。その後、正極板と負極板を均一に圧迫するためにSUS製の円盤と板ばねをのせ、最後にSUS製の上蓋をのせたのちにナットをもちいて均等に締めた。

【0080】

(4)測定方法

得られた正極および電池をそれぞれ以下の方法により測定した。

【0081】

(被覆率の測定方法)

第二の正極合剤層2の被覆率は、以下の方法により測定した。

正極にエポキシ樹脂を含浸させ、1日間乾燥させて固化させた後、正極集電体1に対して垂直な正極断面が見られるように、正極断面を研磨した。研磨した断面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真を測定倍率500倍で撮影した。EDXの元素組成分析により各粒子の種類・組成を判別しながら、得られた写真において、まず、図2に示すように、正極集電体1に対して垂直な直線（破線）により、第二の正極合剤層2を構成するリチウム複合酸化物粒子20による被覆領域21を規定した。次に、当該写真上において、各粒子20における被覆領域21の合計長さを算出した。そして、正極集電体1表面の全長40に対する被覆領域21の合計長さの割合を被覆率として算出した。正極集電体1表面の全長は、上に第一の活物質合剤層3が塗布された領域を対象とした。測定はSEM顕微鏡写真において全長40が500 $\mu$ mになる領域で隣り合う全てのリチウム複合酸化物粒子20を対象とするものであり、正極集電体表面の全長40は両端のリチウム複合酸化物粒子20a、20bにおける被覆領域21a、21bを両端に含む当該表面上の長さとした。上記垂直な直線は、正極集電体1の表面に凹凸がある場合は、当該凹凸を均した面に対して垂直な直線であり、正極集電体1の表面が全体として湾曲している場合は、断面における当該湾曲表面の接線に対して垂直な直線である。図2は、正極集電体1に対して垂直な正極の概略断面図であって、第一の正極合剤層3を省略した図である。

【0082】

(粒径の測定方法)

第二の正極合剤層2に含まれるリチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_L$ および第一の正極合剤層3に含まれる活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ は、EDXの元素組成分析により各粒子の種類・組成を判別しながら、SEM画像において以下の方法により測定した。

リチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_L$ は、上記のSEM写真において、図1, 2に示すように、作為的な選択を防ぐために、第二の正極合剤層2における互いに隣接する100個のリチウム複合酸化物粒子20について、各粒子の粒径の平均値を求めた。粒径は、最長粒径 $d_1$ と最短粒径 $d_2$ との平均値である。SEM写真において粒子の輪郭上で最も離れた2点の中点を中心点Mとした。その輪郭上の最も離れた2点を結んだ直線における2点間の長さを最長粒径 $d_1$ とした。中心点Mを通る直線であって、当該直線と粒子の輪郭とが交わる2点間の長さが最も短い直線における当該2点間の長さを最短粒径 $d_2$ とした。なお、平均粒径 $d_L$ は、各粒子の粒径の値を大きさの順に最大値から最小値まで並べたとき、これらの値のうち、最大値から20個の値および最小値から20個の値を除外した合計60個の値の平均値を用いた。

活物質粒子30の平均粒径 $d_A$ は、測定対象を活物質粒子とすること以外、リチウム複合酸化物粒子20の平均粒径 $d_L$ と同様の方法により、断面SEM顕微鏡写真を用いて測定した。

【0083】

10

20

30

40

50

## (すき間の測定方法)

正極集電体上のリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値  $g_L$  および最大値  $g_M$  は、以下の方法で測定した。

上述の方法でSEM顕微鏡写真を測定倍率500倍で撮影した。得られた写真において、まず、リチウム複合酸化物粒子20と隣のリチウム複合酸化物粒子20との間の正極集電体表面上の距離(図2中の $g$ )をリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さとして規定した。リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの最大値は、得られた写真において隣接するリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さのうちの最大の長さである。すき間の長さの最大値  $g_M$  は、正極集電体の長さが100  $\mu\text{m}$ の範囲においてすき間の最大の長さを測定し、各範囲の最大の長さを平均した。

10

リチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さの平均値は、得られた写真において隣接するリチウム複合酸化物粒子間のすき間の長さのうちの平均の長さである。すき間の長さの平均値  $g_L$  は、正極集電体の長さが100  $\mu\text{m}$ の範囲においてすき間の平均の長さを測定し、各範囲の平均の長さを平均した。

## 【0084】

## (アスペクト比の測定方法)

第一の正極合剤層3の活物質粒子30のアスペクト比は、断面のSEM顕微鏡写真を用いて、活物質粒子30の最長粒径  $d_M$  と最短粒径  $d_m$  を測定することで、算出した。活物質粒子30の最長粒径  $d_M$  および最短粒径  $d_m$  は、測定対象を活物質粒子とすること以外、リチウム複合酸化物粒子20の最長粒径  $d_1$  および最短粒径  $d_2$  と同様の方法により、測定した。アスペクト比は、互いに隣接する10個の活物質粒子30について、最短粒径  $d_m$  に対する最長粒径  $d_M$  の比率 ( $d_M / d_m$ ) の平均値とした。

20

## 【0085】

## (5) 充放電試験

充放電試験は以下の方法により行った。

電池の設計容量の0.2倍量の充電電流値(電流密度約0.5  $\text{mA} / \text{cm}^2$ )で、電源電圧4.2Vの定電流定電圧充電を室温下で8時間行った。その後、設計容量の0.2倍量の電流値で2.75Vまで放電し、0.2C容量を測定した。つぎに同様の方法で充電し、設計容量の1倍量の電流値で2.75Vまで放電し、1C容量を測定した。

各電池の放電レート特性を1C容量/0.2C容量として算出した。当該比率が大きいほど高率放電特性が良好であることを意味する。

30

## 【0086】

## (6) 過充電試験

過充電試験は以下の方法により行った。

電池の設計容量の2倍量の充電電流値(電流密度約5  $\text{mA} / \text{cm}^2$ )で、上限電圧8.4Vの定電流定電圧充電を室温下で1.25時間行った。その際の7Vに到達したときのSOC(充電状態)(%)を算出した。過充電時に電圧が7Vに到達した電池は、第二の正極合剤層2が高抵抗化していることを示しており、過充電時の電流を遮断することができる。本試験では放熱性が高い電池を用いたため、セパレータのシャットダウンによる電圧上昇はおこらない。

40

## 【0087】

## (評価)

A1からA3、A7、A8、B1およびB2の放電容量比率、過充電試験の7V到達時のSOCおよび安全性を表2に示す。放電容量比率1C/0.2Cを算出した。当該比率が大きいほど、高率放電特性が良好であることを意味する。7V到達時のSOCが小さいほど、安全性が高いことを意味する。7Vに到達していない電池は安全性を×と表記した。SOCが230%以下で7V到達した電池は安全性がより良好であるので○と表記した。SOCが230%を超えて7V到達した電池は と表記した。

## 【0088】

【表 2】

正極板	第二の正極合剤層			第一の正極合剤層		$d_A$ / $d_L$	$d_A$ / $g_M$	$d_A$ / $g_L$	充放電試験		過充電試験	
	被覆率 (%)	すき間の 最大値 $g_M$ ( $\mu m$ )	すき間の 平均値 $g_L$ ( $\mu m$ )	平均 粒径 $d_A$ ( $\mu m$ )	アスペクト比				放電レート 特性 1C/ 0.2C	7V 到達時の SOC (%)	安全性	
B 1	100	— <sup>(1)</sup>	— <sup>(1)</sup>	3.0	1.22	0.29	—	—	0.57	187	○	
A 1	95	9.8	7.2	3.2	1.18	0.31	0.33	0.44	0.93	190	○	
A 2	80	15	11	3.1	1.23	0.30	0.21	0.28	0.93	200	○	
A 3	60	23	16	3.0	1.23	0.29	0.13	0.19	0.92	233	△	
B 2	55	47	37	3.0	1.24	0.29	0.06	0.08	0.92	7Vに 到達 せず	×	
A 7	95	— <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>	—	—	—	0.93	240	△	
A 8	95	— <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>	— <sup>(2)</sup>	—	—	—	0.70	140	○	

(1) 測定できなかった；(2) 測定しなかった。

## 【0089】

第二の正極合剤層 2 の被覆率が 60 ~ 95 % である実施例の正極板 A 1 から A 3 では、良好な高率放電特性が得られ、電圧が 7 V に到達し過充電に対する安全性が確保できていることが分かる。

## 【0090】

A 4 は塗布時のペーストの固形分およびアプリケーションの隙間が異なるものの A 1 と同様の被覆率の正極板を作製することができる。その極板をもちいた過充電試験の結果は A 1 のものと同様であり、塗布時の固形分濃度のみで被覆率が決まるものではない。

## 【0091】

A 5 および A 6 は塗布時にもちいた装置がアプリケーションではないものの、A 1 と同様の被覆率の極板を作製することができる。その極板をもちいた過充電試験の結果は A 1 のものと同様であり、塗布時にもちいた装置によらない。

## 【符号の説明】

## 【0092】

- 1 : 正極集電体
- 2 : 第二の正極合剤層
- 3 : 第一の正極合剤層
- 20 : リチウム複合酸化物粒子
- 21 : 被覆領域
- 30 : 活物質粒子
- 40 : 測定領域の全長
- 50 : 非水電解質二次電池
- 52 : 電極群
- 53 : 負極
- 54 : 正極
- 55 : セパレータ
- 56 : 電池ケース
- 57 : ケース蓋
- 58 : 安全弁
- 59 : 負極端子
- 60 : 負極リード

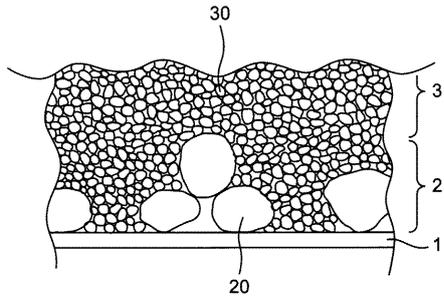
10

20

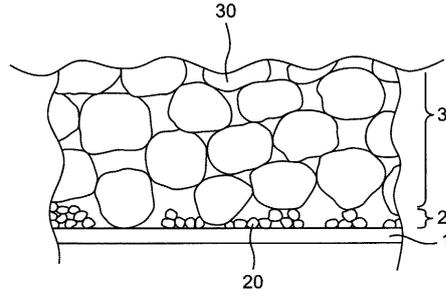
30

40

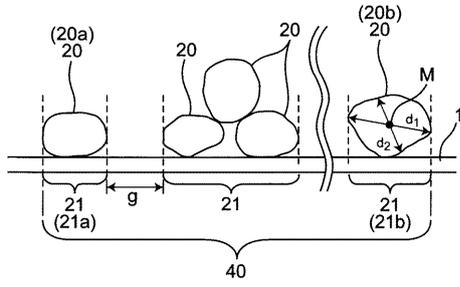
【図1】



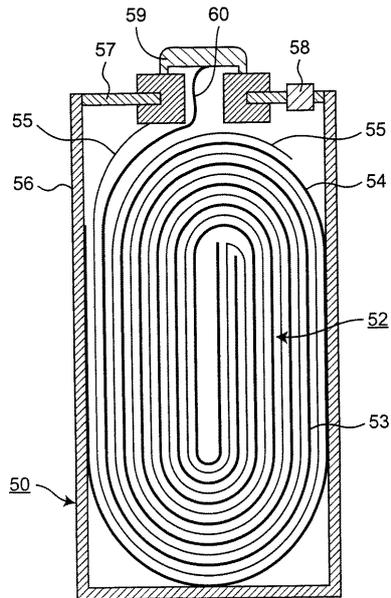
【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 柴田 洋平  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内
- (72)発明者 上松 信也  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開2007-157694(JP,A)  
特開2011-009203(JP,A)  
米国特許出願公開第2012/0045694(US,A1)  
特開2013-222587(JP,A)  
特開2002-151055(JP,A)  
特開2007-048744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13 - 4/62  
H01M 10/05 - 10/0587