

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145591 A1

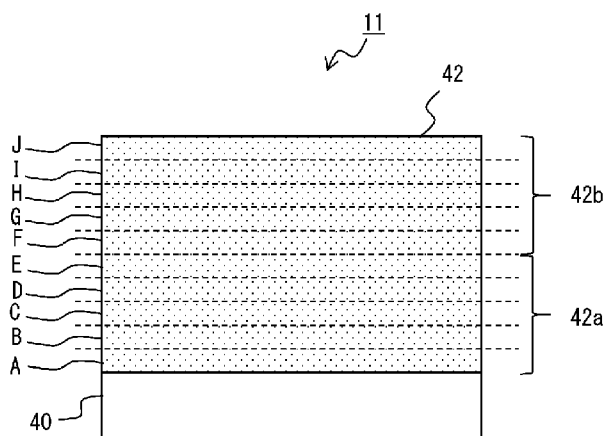
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001459
- (22) 国際出願日: 2023年1月19日(19.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-010209 2022年1月26日(26.01.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社 (PANASONIC ENERGY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708511 大阪府守口市松下町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 原田 朋宏(HARADA Tomohiro).
- (74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所(YKI Intellectual Property Attorneys); 〒1800004 東京

都 武蔵野市 吉祥寺 本町一丁目3 4番1 2号 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極及び二次電池



(57) Abstract: This positive electrode for a secondary battery is characterized in that: the positive electrode for a secondary battery comprises a positive electrode current collector (40), and a positive electrode mixture layer (42) which is disposed on the positive electrode current collector (40) and which includes a positive electrode active substance and a binder; the binder contains a polymer binder having a three-dimensional mesh structure; and if the positive electrode mixture layer is divided into two equal parts in the thickness direction, with the lower half on the positive electrode current collector (40) side set as a first region (42a) and the upper half on the side of surface of the positive electrode mixture layer set as a second region (42b), the first region (42a) contains more of the polymer binder having a three-dimensional mesh structure than the second region (42b).



WO 2023/145591 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：二次電池用正極は、正極集電体（40）と、正極集電体（40）上に設けられ、正極活物質及びバインダーを含む正極合材層（42）と、を備え、前記バインダーは、3次元網目構造を有する高分子バインダーを含み、正極合材層（42）を厚み方向において2等分して、正極集電体（40）側の下半分を第1領域（42a）とし、正極合材層（42）の表面側の上半分を第2領域（42b）とした場合、第1領域（42a）には、第2領域（42b）より、多くの前記3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：二次電池用正極及び二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用正極及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池に使用される二次電池用正極として、例えば、特許文献1には、導電性基体上に、活物質粒子を、網目状構造を成す高分子バインダーと高分子固体電解質とにより結着した合剤膜を形成してなるシート状電極が開示されている。

[0003] また、例えば、特許文献2には、正極集電体と、正極活物質及びバインダーを含む正極合材層と、前記正極集電体と前記正極合材層との間に位置し導電材及びバインダーを含む中間層とを備え、前記中間層中のバインダーの質量平均分子量が、前記正極合材層中のバインダーの質量平均分子量よりも大きい非水電解質二次電池用正極が開示されている。

[0004] また、例えば、特許文献3には、集電体の表面に第1層用スラリーを塗工する工程と、前記第1層用スラリーが乾燥する前に、前記第1層用スラリー上に第2層用スラリーを塗工する工程と、前記第1層用スラリーおよび前記第2層用スラリーの塗工後、前記第1層用スラリーおよび前記第2層用スラリーを乾燥させ、前記集電体上に第1層および第2層がこの順に積層された積層構造を得る工程と、を含み、前記第1層用スラリーに用いる第1溶液の粘度が、前記第2層用スラリーに用いる第2溶液の粘度よりも高い、二次電池用電極の製造方法が開示されている。

[0005] また、例えば、特許文献4には、正極活物質とバインダーとを有する正極活物質層がアルミニウム芯体に設けられた正極と、負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を備える非水電解質二次電池において、前記正極活物質層は、前記アルミニウム芯体側に形成された、重量平均分子量50万以上100万以下のポリフッ化ビニリデンからなるバインダーを用いて

なるA層と、前記A層上に形成された、重量平均分子量15万以上40万以下のポリフッ化ビニリデンからなるバインダーを用いてなるB層と、を有する非水電解質二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-106540号公報
特許文献2：国際公開第2016/024394号
特許文献3：特開2019-96501号公報
特許文献4：特開2009-259699号公報

発明の概要

- [0007] 本開示の目的は、電池の充放電を繰り返した時の直流抵抗（DCR）の上昇を抑制することが可能な二次電池用正極及び二次電池を提供することである。
- [0008] 本開示の一態様である二次電池用正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に設けられ、正極活物質及びバインダーを含む正極合材層とを備え、前記バインダーは、3次元網目構造を有する高分子バインダーを含み、前記正極合材層を厚み方向において2等分して、前記正極集電体側の下半分を第1領域とし、前記正極合材層の表面側の上半分を第2領域とした場合、前記第1領域には、前記第2領域より、多くの前記3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれていることを特徴とする。
- [0009] また、本開示の一態様である二次電池用正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に設けられ、正極活物質、及びPVDF骨格を有するバインダーを含む正極合材層とを備え、
前記正極合材層を厚み方向において2等分して、前記正極集電体側の下半分を第1領域とし、前記正極合材層の表面側の上半分を第2領域とした場合、前記第1領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）により得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度は、前記第2領域に対する加熱発生ガス分析（

E G A - M S) より得られる質量電荷比 (m/z) = 132 についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度より高いことを特徴とする。

[0010] また、本開示の一態様である二次電池は、上記二次電池用正極を備えることを特徴とする。

[0011] 本開示の一態様によれば、電池の充放電を繰り返した時の直流抵抗 (DCR) の上昇を抑制することが可能な二次電池用正極及び二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態の一例である二次電池の模式断面図である。

[図2]実施形態の一例である正極の模式断面図である。

[図3]実施形態の他の一例である正極の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本開示の一態様である二次電池の一例について説明する。

[0014] 図1は、実施形態の一例である二次電池の模式断面図である。図1に示す二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成される。なお、巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース15としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0015] 電解質は、水系電解質であってもよいが、好ましくは非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む非水電解質である。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種以上の混

合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。電解質塩には、例えばLiPF₆等のリチウム塩が使用される。なお、電解質は液体電解質に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

[0016] ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体16は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体17を支持する張り出し部22を有する。張り出し部22は、ケース本体16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。

[0017] 封口体17は、電極体14側から順に、フィルタ23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、及びキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体26は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池10の内圧が上昇すると、例えば下弁体24が上弁体26をキャップ27側に押し上げるように変形して破断し、下弁体24と上弁体26の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体26が破断し、キャップ27の開口部からガスが排出される。

[0018] 図1に示す二次電池10では、正極11に取り付けられた正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極12に取り付けられた負極リード21が絶縁板19の外側を通してケース本体16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の底板であるフィルタ23の下面に溶接等で接続され、フィルタ23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21はケース本体16の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体16が負極端子となる。

[0019] 以下に、正極 1 1、負極 1 2、セパレータ 1 3 について詳述する。

[0020] [正極]

図 2 は、実施形態の一例である正極の模式断面図である。正極 1 1 は、正極集電体 4 0 と、正極集電体上に設けられた正極合材層 4 2 と、を備える。正極集電体 4 0 には、アルミニウム等の正極 1 1 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層 4 2 は、正極活物質、バインダーを含む。正極合材層 4 2 は、更に、導電材を含むことが好ましい。バインダーは、3次元網目構造を有する高分子バインダーを含む。

[0021] 正極 1 1 は、例えば、正極活物質、バインダー、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体 4 0 上に塗布、乾燥して正極合材層 4 2 を形成した後、圧延ローラ等により、正極合材層 4 2 を圧延することにより作製される。なお、正極合材層 4 2 の作製方法の詳細は後述する。

[0022] 図 2 に示す正極合材層 4 2 を厚み方向において 2 等分して、正極集電体 4 0 側の下半分を第 1 領域 4 2 a とし、正極合材層 4 2 の表面側の上半分を第 2 領域 4 2 b とする。そして、本実施形態では、第 1 領域 4 2 a には、第 2 領域 4 2 b より、多くの 3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれている。このように、第 2 領域 4 2 b より、第 1 領域 4 2 a に多くの 3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれることにより、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇を抑制することが可能となる。この効果を奏するメカニズムは十分に明らかでないが、以下のことが推察される。

[0023] 第 1 領域 4 2 a において、多くの 3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれることにより、正極活物質同士の結着性や導電材との結着性、更には正極合材層 4 2 と正極集電体 4 0 との結着性が高まるため、電池の充放電の繰り返しによって正極合材層 4 2 が膨張収縮しても、第 1 領域 4 2 a の導電パスや、第 1 領域 4 2 a と正極集電体 4 0 の導電パスは切断され難くなっていると推察される。その結果、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇が抑制されると考えられる。

[0024] 3次元網目構造とは、直鎖状の高分子が架橋点等の化学的結合により3次的に網目状に広がっている構造を意味しており、バインダーの繊維が物理的に融着することにより3次的に網目状に広がっている構造を意味するものではない。3次元網目構造を有する高分子は、架橋点等の化学的結合点が直鎖状高分子に少なくとも1点以上有している。ただし、直鎖状高分子の末端部にのみ架橋点等の化学的結合点を有する構造は、3次元網目構造を有する高分子ではない。そして、3次元網目構造を有する高分子バインダーは、例えば、バインダーとして機能する高分子を架橋することにより形成され得る。架橋の形成には、架橋剤の添加、加熱、紫外線や電子線の照射等による公知の手法を用いることができる。中でも、正極電位において電気化学的に安定であるという観点から、3次元網目構造を有する高分子バインダーはフッ素含有ポリマーを含み、フッ素含有ポリマーが架橋されていることが好ましい。すなわち、結着力を有するフッ素含有ポリマーが架橋されることにより、3次元網目構造が形成されていることが好ましい。

[0025] フッ素含有ポリマーは、フッ化ビニリデン(VDF)由来の単位、6フッ化プロピレン(HFP)由来の単位及び4フッ化エチレン(TFE)由来の単位からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。この場合、フッ素含有ポリマー自体が優れた結着性を有する。中でも、電気化学的安定性等の観点から、フッ素含有ポリマーは、少なくともVDF由来の単位を含むことが好ましい。フッ素含有ポリマーは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、及びフッ化ビニリデン(VDF)に由来する単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。共重合体は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。

[0026] フッ素含有ポリマーは、架橋性単量体(架橋剤)により架橋されていてもよい。例えば、フッ素含有ポリマーは架橋性単量体と脱水縮合反応し、アミド結合またはエステル結合を形成し、架橋性単量体を介してフッ素含有ポリマー間を架橋させてもよい。架橋性単量体は、縮合反応に寄与する官能基(例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等)を有してもよい。架橋

性単量体の具体例としては、トリメチルヘキサメチレンジアミン、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、ビスフェノールA、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、イソプロピルエチレンジアミン、ナフタレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1または6-ヘキサレンジアミン等が挙げられる。フッ素含有ポリマーは、架橋性単量体との脱水縮合反応に寄与する官能基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等）を有してもよく、フッ素含有ポリマーに当該官能基を導入してもよい。例えば、カルボキシ基が導入されたフッ素含有ポリマーと、2つのアミノ基を有する架橋性単量体とを脱水縮合反応させ、アミド結合により架橋性単量体を介してフッ素含有ポリマー間を架橋させてもよい。

[0027] 3次元網目構造を有する高分子バインダーの平均分子量は、例えば、100,000以上、2,000,000以下である。なお、上記の平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により求められる数平均分子量（ポリスチレン換算値）である。

[0028] 第2領域42bに含まれる3次元網目構造を有する高分子バインダーの含有量は、第1領域42aに含まれる3次元網目構造を有する高分子バインダーの含有量より少なければよいが、第2領域42bにおいては、3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれていないことが好ましい。第2領域42bには、3次元網目構造を有する高分子バインダーの代わりに、3次元網目構造を有する高分子バインダー以外の他のバインダーが含まれていることが好ましい。これにより、正極合材層42の表面から電解液が浸み込み易くなり、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇をより抑制することが可能となる。

[0029] 第2領域42bに含まれる3次元網目構造を有する高分子バインダー以外の他のバインダーの含有量は、例えば、正極合材層42に含まれるバインダーの総質量に対して、30質量%~70質量%の範囲である。3次元網目構造を有する高分子バインダー以外の他のバインダーとしては、3次元網目構造を有さない高分子バインダーが挙げられる。3次元網目構造を有さない高

分子とは、直鎖状の高分子であって、架橋点等の科学的結合を有さない構造のもの、および、直鎖状の高分子の末端部にのみ架橋点等の化学的結合点を有する構造のものを意味する。3次元網目構造を有さない高分子バインダーは、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂等であり、具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0030] 第1領域42aに含まれる3次元網目構造を有する高分子バインダーの含有量は、例えば、正極合材層42に含まれるバインダーの総質量に対して、30質量%~70質量%の範囲である。なお、第1領域42aにも、3次元網目構造を有する高分子バインダー以外の他のバインダーが含まれていてもよい。

[0031] 本実施形態では、第1領域42a及び第2領域42bに含まれるバインダーは、PVDF骨格を有し、そして、第1領域42aに対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）により得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度（ T_1 ）は、第2領域42bに対する加熱発生ガス分析法（EGA-MS法）より得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度（ T_2 ）より高いことが好ましい。これにより、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇がより抑制される。

[0032] 質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークは、PVDF骨格を有するバインダーの加熱分解により発生した分解生成物である1,3,5-トリフルオロベンゼンに由来するピークである。そして、このピークの発生開始温度（すなわち、ピークが立ち上がる時の温度）が高いほど、例えば、熱分解し難く、凝集性の高いPVDF骨格を有する高分子バインダーが領域内に存在していることを示していると言える。したがって、本実施形態は、 T_1 が T_2 より高いので、第1領域4

2 a 内に凝集性の高い P V D F 骨格を有する高分子バインダーが存在している。そのため、正極活物質同士の結着性や導電材との結着性、更には正極合材層 4 2 と正極集電体 4 0 との結着性が高まり、電池の充放電の繰り返しによって正極合材層 4 2 が膨張収縮しても、第 1 領域 4 2 a の導電パスや、第 1 領域 4 2 a と正極集電体 4 0 の導電パスは切断され難くなると推察される。その結果、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇が抑制されると考えられる。なお、T 1 が T 2 より高い正極合材層 4 2 の作製例については後述する。

[0033] 加熱発生ガス分析 (E G A - M S) には、不活性キャピラリ管で直結された加熱炉 (パイロライザ) と質量分析計を備えた、ガスクロマトグラフ (G C) 測定装置を使用した。

G C 測定装置 : 製品名 : H P 6 8 9 0、A g i l e n t 社製

加熱炉 : 製品名 : P Y 2 0 2 0 D、フロンティアラボ社製

質量分析計 : 製品名 : H P - 5 9 7 3、ヒューレットパッカード社製

不活性キャピラリ管 : 製品名 : U l t r a A l l o y D T M、長さ 2. 5 m × 内径 0. 1 5 m m

[0034] ガスクロマトグラフ (G C) 測定装置に、試料 2 m g を設置し、ヘリウム雰囲気下 (標準状態で流速 2 0 m l / 分) で、温度 6 0 ° C ~ 5 0 0 ° C まで昇温速度 1 0 ° C / 分で昇温して、試料を熱分解する。発生ガスに含まれる試料の分解生成物の質量分析を行い、温度ークロマトグラム曲線を取得する。得られた温度ークロマトグラム曲線において、試料の分解生成物に由来する質量電荷比 (m / z) = 1 3 2 についての温度ークロマトグラム曲線上に観測されたピークを、P V D F 骨格を有する高分子バインダーの分解生成物である 1, 3, 5 - トリフルオロベンゼンに由来するピークとする。測定に使用する試料は、正極合材層 4 2 の第 1 領域 4 2 a から削り取った試料、又は第 2 領域 4 2 b から削り取った試料である。

[0035] 図 2 に示す正極合材層 4 2 を厚み方向に 1 0 等分して、1 0 等分した領域を正極集電体 4 0 側から順に、A 領域、B 領域、C 領域、D 領域、E 領域、

F領域、G領域、H領域、I領域、J領域とする。

[0036] そして、本実施形態では、A～J領域に含まれるバインダーはP V D F骨格を有し、A領域、B領域及びC領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（V）に対する、D領域、E領域及びF領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（W）の比（ W/V ）は、1.3未満であることが好ましい。W/Vの比が1.3未満である場合、W/Vの比が1.3以上である場合と比較して、正極集電体40に近いA～Cの領域のバインダーの含有量が多い状態となるため、正極集電体40と正極合材層42との接着力が強くなる。その結果、電池の充放電の繰り返しによって正極合材層42が膨張収縮しても、正極合材層42が正極集電体40から剥離することが抑えられるため、直流抵抗の上昇もより抑制されることが考えられる。

[0037] ここで、各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合は、全領域（すなわちA領域～J領域）に含まれるバインダー由来のF元素の総量に対する、各領域に含まれるバインダー由来のF元素の量の割合（原子%）を意味する。このようなF元素の割合は、正極合材層42の断面に対して、正極集電体40側から正極合材層42の表面側に沿って電子線マイクロアナライザ（EPMA）で分析し、各領域において、バインダー由来のF元素量を測定することにより算出する。電子線マイクロアナライザー（EPMA）としては、例えば、株式会社島津製作所製の製品名EMP A-1600型が用いられる。

[0038] <EPMAの測定条件>

加速電圧：15 kV

ビーム径：2 μ m

積算時間：1秒

ステップ間隔：2 μ m

試料電流：0.15 μ A

[0039] 正極合材層42に含まれる正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷

移金属元素を含有するリチウム複合酸化物が例示できる。リチウム複合酸化物は、例えば、Ni、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Cu、Zn、Cr、Pb、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、又はSi等を含んでいてよい。リチウム複合酸化物は、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0040] また、二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、一般式： $Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$ （式中、 a 、 x 、 y は、 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たし、 M は、Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含む）で表されるリチウム複合酸化物を含むことが好ましく、式中、 $y = 0$ であることがより好ましい。なお、上記一般式で表されるリチウム複合酸化物を使用することで、一般的に、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗は上昇し易くなる。しかし、本実施形態では、前述したように、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇を抑制する効果を奏するので、上記一般式で表されるリチウム複合酸化物を使用しても、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇を抑制することができる。

[0041] 正極合材層42に含まれる導電材は、例えば、非晶質炭素（例えば、カーボンプラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）、黒鉛、カーボンナノチューブ等の炭素系材料、金属粒子等が挙げられる。

[0042] 正極合材層42の作製方法の一例を説明する。例えば、正極活物質、導電材、及び3次元網目構造を有する高分子バインダー等を、溶媒と共に混合して、第1正極合材スラリーを調製する。また、当該スラリーとは別に、正極活物質、導電材、及び3次元網目構造を有しない高分子バインダー或いは第1正極合材スラリーより少量の3次元網目構造を有する高分子バインダー等を、溶媒（すなわち分散剤）と共に混合して、第2正極合材スラリーを調製する。そして、正極集電体40上に、第1正極合材スラリーを所定の厚みで塗布した後、第1正極合材スラリーの上に、第2正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して、乾燥することにより、正極合材層42を形成する。

- [0043] 例えば、第1正極合材スラリーに、3次元網目構造であって、PVFD骨格を有する高分子バインダーを使用し、第2正極合材スラリーに3次元網目構造を有さず、PVFD骨格を有する高分子バインダーを使用することにより、前述したT1をT2より高くすることができる。また、例えば、第1正極合材スラリー及び第2正極合材スラリーに3次元網目構造であって、PVFD骨格を有する高分子バインダーを使用する場合には、第2正極合材スラリーに使用する高分子バインダーより分子量の高い高分子バインダーを第1正極合材スラリーに使用することにより、前述したT1をT2より高くすることができる。
- [0044] 正極合材層42の作製方法の他の一例としては、正極集電体40上に上記第1正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して乾燥した後、乾燥後の塗膜に、上記第2正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して乾燥してもよい。しかし、このようなスラリーの逐次乾燥より、正極集電体40上に、第1正極合材スラリーを所定の厚みで塗布した後、第1正極合材スラリーの上に、第2正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して、乾燥するようなスラリーの同時乾燥の方が、前述したW/Vを1.3未満に調整することは容易である。
- [0045] 正極合材層42に含まれる正極活物質の含有量は、正極合材層42の総質量に対して、例えば、90質量%以上であることが好ましい。正極合材層42に含まれる導電材の含有量は、正極合材層42の総質量に対して、1質量%以上であることが好ましい。また、正極合材層42に含まれるバインダーの含有量は、正極合材層42の総質量に対して、0.5質量%以上であることが好ましい。
- [0046] 図3は、実施形態の他の一例である正極の模式断面図である。正極11は、正極集電体50と、正極集電体50上に設けられた正極合材層52と、を備える。正極集電体50には、アルミニウム等の正極11の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層52は、正極活物質、バインダーを含む。正極合材層42は、更に、導電材を含むことが好ましい。

- [0047] 正極 11 は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体 50 上に塗布、乾燥して正極合材層 52 を形成した後、圧延ローラ等により、正極合材層 52 を圧延することにより作製される。なお、正極合材層 52 の作製方法の詳細は後述する。
- [0048] 図 3 に示す正極合材層 52 を厚み方向において 2 等分して、正極集電体 50 側の下半分を第 1 領域 52 a とし、正極合材層 52 の表面側の上半分を第 2 領域 52 b とする。本実施形態では、第 1 領域 52 a 及び第 2 領域 52 b に含まれるバインダーは、P V D F 骨格を有するバインダーを含み、そして、第 1 領域 52 a に対する加熱発生ガス分析 (E G A - M S) により得られる質量電荷比 (m/z) = 132 についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度 (T_1) は、第 2 領域 52 b に対する加熱発生ガス分析法 (E G A - M S 法) より得られる質量電荷比 (m/z) = 132 についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度 (T_2) より高い。これにより、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇がより抑制される。この効果を奏するメカニズムは十分明らかでないが、以下のことが推察される。
- [0049] 質量電荷比 (m/z) = 132 についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークは、P V D F 骨格を有するバインダーの加熱分解により発生した分解生成物である 1, 3, 5 - トリフルオロベンゼンに由来するピークである。そして、このピークの発生開始温度 (すなわち、ピークが立ち上がる時の温度) が高いほど、例えば、熱分解し難く、凝集性の高い P V D F 骨格を有するバインダーが領域内に存在していることを示している。したがって、本実施形態は、 T_1 が T_2 より高いので、第 1 領域 52 a 内に凝集性の高い P V D F 骨格を有するバインダーが存在していると言える。そのため、正極活物質同士の結着性や導電材との結着性、更には正極合材層 52 と正極集電体 50 との結着性が高まり、電池の充放電の繰り返しによって正極合材層 52 が膨張収縮しても、第 1 領域 52 a の導電パスや、第 1 領域 52 a と正極集電体 50 の導電パスは切断され難くなると推察される。その結果、

電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇が抑制されると考えられる。加熱発生ガス分析（EGA-MS）の方法及び条件は前述の通りであるので省略する。なお、T1がT2より高い正極合材層52の作製例については後述する。

[0050] PVDF骨格を有するバインダーは、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、及びフッ化ビニリデン（VDF）に由来する単位を含む共重合体等である。共重合体は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。PVDF骨格を有するバインダーは、3次元網目構造を有していてもよい。3次元網目構造については前述した通りであるが、例えば、PVDF骨格を有するバインダーは、架橋剤の添加、加熱、紫外線や電子線の照射等による公知の手法により架橋されて、3次元網目構造が形成されてもよい。架橋剤（架橋性単量体）は前述した通りである。

[0051] PVDF骨格を有するバインダーの平均分子量は、例えば、100,000以上、2,500,000以下である。なお、上記の平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により求められる数平均分子量（ポリスチレン換算値）である。

[0052] 正極合材層52には、PVDF骨格を有するバインダー以外の他のバインダーを含んでいてもよい。PVDF骨格を有するバインダー以外の他のバインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0053] 図3に示す正極合材層52を厚み方向に10等分して、10等分した領域を正極集電体50側から順に、A領域、B領域、C領域、D領域、E領域、F領域、G領域、H領域、I領域、J領域とする。

[0054] そして、本実施形態では、A～J領域に含まれるバインダーはPVDF骨格を有するバインダーを含み、A領域、B領域及びC領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（V）に対する、D領域、E領域及びF領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元

素の割合のうちで最も高いF元素の割合(W)の比(W/V)は、1.3未満であることが好ましい。W/Vの比が1.3未満である場合、W/Vの比が1.3以上である場合と比較して、正極集電体50に近いA~Cの領域のバインダーの含有量が多い状態となるため、正極集電体50と正極合材層52との接着力が強くなる。その結果、電池の充放電の繰り返しによって正極合材層52が膨張収縮しても、正極合材層52が正極集電体50から剥離することが抑えられるため、直流抵抗の上昇もより抑制されると考えられる。各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合の測定方法については前述の通りであるので、省略する。

[0055] 正極合材層52に含まれる正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム複合酸化物が例示できる。リチウム複合酸化物は、例えば、Ni、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Cu、Zn、Cr、Pb、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、又はSi等を含んでいてよい。リチウム複合酸化物は、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0056] また、二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、一般式： $Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$ （式中、a、x、yは、 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たし、Mは、Mn、Al、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si及びZrからなる群より選択される少なくとも1種を含む）で表されるリチウム複合酸化物を含むことが好ましく、式中、 $y=0$ であることがより好ましい。なお、上記一般式で表されるリチウム複合酸化物を使用することで、一般的に、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗は上昇し易くなる。しかし、本実施形態では、前述したように、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇を抑制する効果を奏するので、上記一般式で表されるリチウム複合酸化物を使用しても、電池の充放電の繰り返しによる直流抵抗の上昇を抑制することができる。

[0057] 正極合材層52に含まれる導電材は、例えば、非晶質炭素（例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）、黒鉛、カー

ボンナノチューブ等の炭素系材料、金属粒子等が挙げられる。

[0058] 正極合材層52の作製方法の一例を説明する。例えば、正極活物質、導電材、及びPVDフ骨格を有するバインダー等を、溶媒と共に混合して、第1正極合材スラリーを調製する。また、当該スラリーとは別に、正極活物質、導電材、及びPVDフ骨格を有するバインダー等を、溶媒（すなわち分散剤）と共に混合して、第2正極合材スラリーを調製する。そして、正極集電体50上に、第1正極合材スラリーを所定の厚みで塗布した後、第1正極合材スラリーの上に、第2正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して、乾燥することにより、正極合材層52を形成する。

[0059] ここで、前述したT1及びT2の調整する方法の一例を説明する。例えば、第1正極合材スラリーに3次元網目構造であって、PVDフ骨格を有するバインダーを使用し、第2正極合材スラリーに3次元網目構造を有さず、PVDフ骨格を有するバインダーを使用することにより、前述したT1をT2より高くすることができる。また、例えば、第2正極合材スラリーに使用するPVDフ骨格を有するバインダーより分子量の高いPVDフ骨格を有するバインダーを第1正極合材スラリーに使用することにより、前述したT1をT2より高くすることができる。

[0060] 正極合材層52の作製方法の他の一例としては、正極集電体50上に上記第1正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して乾燥した後、乾燥後の塗膜に、上記第2正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して乾燥してもよい。しかし、このようなスラリーの逐次乾燥より、正極集電体50上に、第1正極合材スラリーを所定の厚みで塗布した後、第1正極合材スラリーの上に、第2正極合材スラリーを所定の厚みで塗布して、乾燥するようなスラリーの同時乾燥の方が、前述したW/Vを1.3未満に調整することは容易である。

[0061] 正極合材層52に含まれる正極活物質の含有量は、正極合材層52の総質量に対して、例えば、90質量%以上であることが好ましい。正極合材層52に含まれる導電材の含有量は、正極合材層52の総質量に対して、1質量%以上であることが好ましい。また、正極合材層52に含まれるバインダー

の含有量は、正極合材層42の総質量に対して、0.5質量%以上であることが好ましい。

[0062] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体上に設けられた負極合材層と、を有する。負極集電体は、例えば、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。

[0063] 負極合材層は、負極活物質を含み、さらに、結着材や導電材等を含むことが好ましい。負極12は、例えば、負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを調製し、この負極合材スラリーを負極集電体上に塗布、乾燥して負極合材層を形成し、この負極合材層を圧延することにより作製できる。

[0064] 負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-シリコン合金、リチウム-スズ合金等のリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 等の金属酸化物等が挙げられる。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0065] 結着材は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアミド、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリオレフィン、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド (PEO) 等が挙げられる。導電材は、例えば、正極11の場合と同様の材料が挙げられる。

[0066] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を

有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

実施例

[0067] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0068] <実施例 1 >

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物と、バインダーP、導電材とを、100 : 1 : 1の質量比で混合した混合物に、N-メチル-2-ピロリドンを適量加えて攪拌することにより、正極合材スラリーAを調製した。

[0069] 正極合材スラリーAに使用したバインダーPを以下のようにして作製した。まず、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体：PVDF-HFP（Sigma-Aldrich社製、平均分子量Mw40000）と、架橋剤としてトリメチルヘキサメチレンジアミン（東京化成工業社製）とを、メチルイソブチルケトンに溶解させ、混合溶液を得た。混合溶液をキャストしてフィルムを作製した（溶液キャスト法）。このフィルムを110℃で加熱し、架橋型フッ素含有ポリマー（バインダーP）を作製した。トリメチルヘキサメチレンジアミンの添加量は、PVDF-HFPの100質量部あたり0.1質量部とした。フィルム状のバインダーPは粉碎することで粉末状とした。

[0070] 作製したバインダーPに対して、DMA（Dynamic Mechanical Analysis）、DSC（Differential Scanning Calorimetry）およびEGA（Evolved Gas Analysis）の分析を実施した。DMAにより貯蔵弾性率を確認したところ、3次元架橋により高い貯蔵弾性率を有することが確認できた。また、DSCにより、PVDFポリマーのガラス転移温度 T_g が上昇していることが確認できた。また、EGAにより、 $m/z = 132$ のピーク

の発生開始温度が高温側にシフトしていることが確認できた。上記の分析により、得られた架橋型フッ素含有ポリマーは、PVDF-HFPのフッ素含有ポリマーが架橋された3次元網目構造を有することが確かめられた。

[0071] バインダーPの平均分子量は、1000000以上であった。平均分子量は、前述したように、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により求められる数平均分子量である。平均分子量の測定は以下同様である。

[0072] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物と、バインダーQと、導電材とを、100：1：1の質量比で混合して混合物に、N-メチル-2-ピロリドンを適量加えて攪拌することにより、正極合材スラリーBを調製した。

[0073] 正極合材スラリーBに使用したバインダーQは、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体：PVDF-HFP（Sigma-Aldrich社製）である。バインダーQの平均分子量は、400000であった。

[0074] 上記正極合材スラリーAを厚さ15 μm のアルミニウム箔の両面に塗布した後、正極合材スラリーA上に上記正極合材スラリーBを塗布した後、乾燥して、塗膜を形成した。その後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。正極合材スラリーAと正極合材スラリーBの塗布厚の比は50：50に設定し、正極合材層の目付け量を200 g/m^2 に設定した。正極合材層の目付け量は他の実施例及び比較例も同様である。

[0075] 正極合材層を厚み方向において2等分して、正極集電体側の下半分を第1領域とし、正極合材層の表面側の上半分を第2領域とした場合、第1領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）により得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度-クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度（ T_1 ）は、350 $^{\circ}\text{C}$ であった。また、第2領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）より得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度-クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度

(T2)は280℃であった。加熱発生ガス分析の測定方法は前述の通りである。

[0076] また、正極合材層を厚み方向において10等分して、10等分した領域を正極集電体側から順に、A領域、B領域、C領域、D領域、E領域、F領域、G領域、H領域、I領域、J領域とした場合、A領域、B領域及びC領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最もF元素の割合(V)に対する、D領域、E領域及びF領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合(W)の比(W/V)は1.05であった。各領域のバインダー由来のF元素の割合の測定方法は前述の通りである。

[0077] 以下では、単にT1、T2、及びW/Vの比と記述して説明する。

[0078] [負極の作製]

黒鉛、CMC、SBRの質量比が98:1:1となるように混合し、当該混合物を水と共に混練して、負極合材スラリーを調製した。この負極合材スラリーを、厚さ8 μ mの銅箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより圧延することにより、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0079] [非水電解質の作製]

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)とからなる混合溶媒(体積比で、EC:MEC=1:3)に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解した。これを非水電解質とした。

[0080] [二次電池の作製]

(1) 正極と負極との間に、セパレータ(ポリエチレンとポリプロピレンの複合フィルム)を介して巻回し、巻回型の電極体を作製した。正極と負極それぞれにリードを取り付けた。

(2) 電極体をケース本体に挿入し、負極側のリードをケース本体の底に溶接し、正極側のリードを封口体に溶接した。

(3) ケース本体内に非水電解質を注入した後、ケース本体の開口端部を、

ガasketを介して封口体にかしめた。これを実施例1の二次電池とした。

[0081] <実施例2>

正極合材スラリーAに使用したバインダーPの原料であるPVDF-HFPの分子量を450,000に変更し、正極合材スラリーBに使用したバインダーQの分子量を450,000に変更したこと以外は、実施例1と同様に正極を作製した。実施例2で使用したバインダーPの平均分子量は、1000,000以上であり、バインダーQの平均分子量は450,000であった。作製した正極におけるT1は360℃であり、T2は300℃であり、W/Vの比は1.03であった。そして、この正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0082] <実施例3>

正極合材スラリーAを厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布・乾燥後、得られた正極合材スラリーAの塗膜上に、正極合材スラリーBを塗布・乾燥して、正極合材スラリーBの塗膜を形成したこと以外は、実施例2と同様に正極を作製した。作製した正極におけるT1は360℃であり、T2は300℃であり、W/Vの比は1.35であった。この正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0083] <比較例1>

実施例2で使用した正極合材スラリーAを厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布した後、乾燥して、塗膜を形成した。その後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。作製した正極におけるT1は360℃であり、T2は360℃であり、W/Vの比は1.05であった。この正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0084] <比較例2>

実施例2で使用した正極合材スラリーBを厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布した後、乾燥して、塗膜を形成した。その後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された

正極を作製した。作製した正極におけるT1は300℃であり、T2は300℃であり、W/Vの比は1.04であった。この正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0085] <比較例3>

実施例2で使用した正極合材スラリーBを厚さ15μmのアルミニウム箔の両面に塗布した後、正極合材スラリーB上に、実施例2で使用した正極合材スラリーAを塗布した後、乾燥して、塗膜を形成した。その後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。正極合材スラリーAと正極合材スラリーBの塗布厚の比は50:50に設定した。

[0086] 作製した正極におけるT1は300℃であり、T2は360℃であり、W/Vの比は1.05であった。この正極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0087] [直流抵抗の測定]

25℃の環境下において、各実施例及び各比較例の二次電池を、0.5Cの定電流で、SOC50%まで充電した。このときの電圧をV0とした。次に、0.5Cの定電流で10秒間放電を行った。このときの電圧をV1とした。そして、以下の式から直流抵抗(DCR)を求めた。これを初期直流抵抗とする。

$$DCR = (V0 - V1) / 0.5 I t$$

[0088] 次に、各実施例及び各比較例の二次電池を、0.5Cの定電流で、電圧が4.3Vになるまで定電圧充電した後、0.05Cに到達するまで定電圧充電した。その後、0.5Cの定電流で、電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電した。この充放電を1サイクルとして、100サイクル行った。そして、25℃の環境下において、各実施例及び各比較例の二次電池を、0.5Cの定電流で電圧が3.0Vになるまで定電流放電した後、上記同様の方法で直流抵抗を求めた。これを充放電サイクル後の直流抵抗とする。

[0089] 初期直流抵抗、充放電サイクル後の直流抵抗を以下の式に当てはめ、直流

抵抗上昇率を求めた。

$$\text{直流抵抗上昇率} = (\text{充放電サイクル後の直流抵抗} / \text{初期直流抵抗}) \times 100$$

[0090] 表 1 に、比較例 1 の抵抗上昇率を基準（100%）として、その他の実施例及び比較例の直流抵抗上昇率を相対的に示した。

[0091]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
上側正極合材スラリーの バインダー (分子量)	PVDF-HFP (400000)	PVDF-HFP (450000)	PVDF-HFP (450000)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)	3次元網目構造 バインダー (450000)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)
下側正極合材スラリーの バインダー (分子量)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)	3次元網目構造 バインダー (1500000以上)
T2/°C	280	300	300	360	300	360
T1/°C	350	360	360	360	300	300
正極合材層作製方式	同時乾燥	同時乾燥	逐次乾燥	—	—	同時乾燥
W/Vの比	1.05	1.03	1.35	(1.05)	(1.04)	1.05
直流抵抗上昇率	98%	97%	99%	100%	102%	102%

[0092] 表1に示すように、実施例1～3はいずれも、比較例1～3より、低い直流抵抗上昇率であった。したがって、正極合材層を厚み方向において2等分して、正極集電体側の下半分を第1領域とし、正極合材層の表面側の上半分

を第2領域とした場合、第1領域には、第2領域より、多くの3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれることにより、電池の充放電を繰り返した時の直流抵抗の上昇を抑制することができる。また、同じ正極合材スラリーを使用した実施例2及び3を比較すると、実施例2の方が、実施例3より、低い直流抵抗上昇率を示した。したがって、正極合材層を厚み方向において10等分して、10等分した領域を正極集電体側から順に、A領域、B領域、C領域、D領域、E領域、F領域、G領域、H領域、I領域、J領域とした場合、A領域、B領域及びC領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合(V)に対する、D領域、E領域及びF領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合(W)の比(W/V)が1.35より低い正極を使用することにより、電池の充放電を繰り返した時の直流抵抗の上昇をより抑制することができる。

符号の説明

[0093] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 電池ケース、16 ケース本体、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 張り出し部、23 フィルタ、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット、40, 50 正極集電体、42, 52 正極合材層、42a, 52a 第1領域、42b, 52b 第2領域。

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体と、前記正極集電体上に設けられ、正極活物質及びバインダーを含む正極合材層とを備え、前記バインダーは、3次元網目構造を有する高分子バインダーを含み、
- 前記正極合材層を厚み方向において2等分して、前記正極集電体側の下半分を第1領域とし、前記正極合材層の表面側の上半分を第2領域とした場合、前記第1領域には、前記第2領域より、多くの前記3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれている、二次電池用正極。
- [請求項2] 前記第2領域には、前記3次元網目構造を有する高分子バインダーが含まれていない、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項3] 前記第1領域及び前記第2領域に含まれるバインダーは、PVDF骨格を有し、
- 前記第1領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）により得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度は、前記第2領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）より得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度より高い、請求項1又は2に記載の二次電池用正極。
- [請求項4] 前記正極合材層を厚み方向において10等分して、10等分した領域を前記正極集電体側から順に、A領域、B領域、C領域、D領域、E領域、F領域、G領域、H領域、I領域、J領域とした場合、
- 前記A領域、前記B領域及び前記C領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（V）に対する、前記D領域、前記E領域及び前記F領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（W）の比（ W/V ）が1.3未満である、請求項3に記載の二次電池用正極。

[請求項5] 前記正極活物質は、一般式： $Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$ （式中、 a 、 x 、 y は、 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たし、 M は、 Mn 、 Al 、 B 、 W 、 Sr 、 Mg 、 Mo 、 Nb 、 Ti 、 Si 及び Zr からなる群より選択される少なくとも1種を含む）で表されるリチウム複合酸化物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

[請求項6] 正極集電体と、前記正極集電体上に設けられ、正極活物質、及びPVDF骨格を有するバインダーを含む正極合材層とを備え、

前記正極合材層を厚み方向において2等分して、前記正極集電体側の下半分を第1領域とし、前記正極合材層の表面側の上半分を第2領域とした場合、前記第1領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）により得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度は、前記第2領域に対する加熱発生ガス分析（EGA-MS）より得られる質量電荷比（ m/z ）=132についての温度クロマトグラム曲線から観測されるピークの発生開始温度より高い、二次電池用正極。

[請求項7] 前記正極合材層を厚み方向において10等分して、10等分した領域を前記正極集電体側から順に、A領域、B領域、C領域、D領域、E領域、F領域、G領域、H領域、I領域、J領域とした場合、

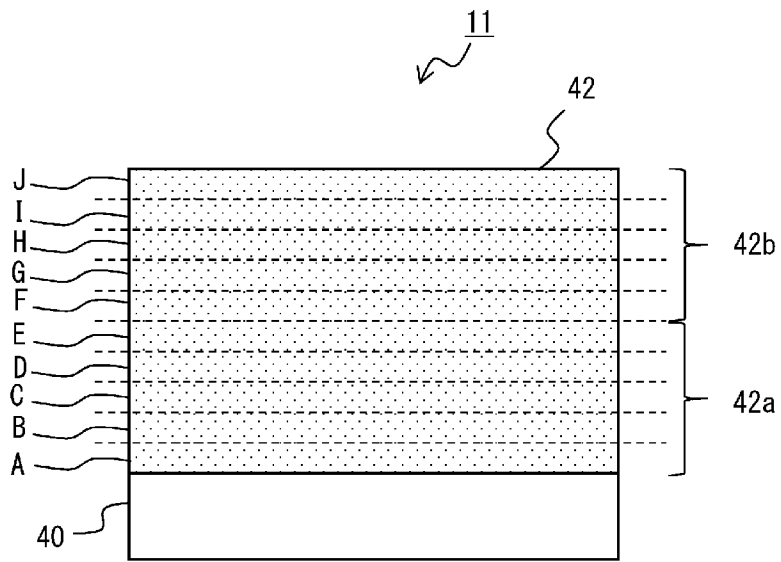
前記A領域、前記B領域及び前記C領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（V）に対する、前記D領域、前記E領域及び前記F領域の各領域に含まれるバインダー由来のF元素の割合のうちで最も高いF元素の割合（W）の比（ W/V ）が1.3未満である、請求項6に記載の二次電池用正極。

[請求項8] 前記正極活物質は、一般式： $Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$ （式中、 a 、 x 、 y は、 $0.97 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たし、 M は、 Mn 、 Al 、 B 、 W 、 Sr 、 Mg 、 Mo 、 Nb 、 Ti 、 Si 及び Zr からなる群より選択される少なくとも1

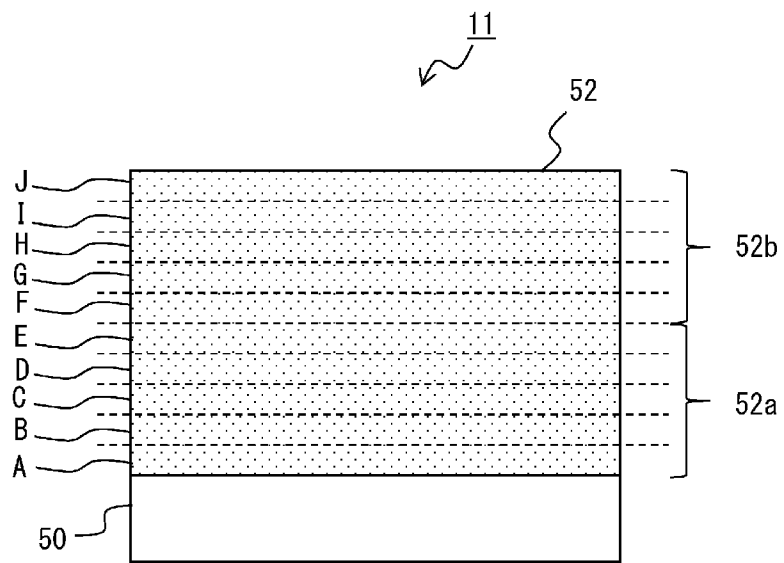
種を含む) で表されるリチウム複合酸化物を含む、請求項 6 又は 7 に記載の二次電池用正極。

[請求項 9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池用正極を備える二次電池。

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505		
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) H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 09-185960 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 15 July 1997 (1997-07-15) paragraphs [0011], [0023]-[0031]	1-2, 5, 9
A		3-4, 6-8
X	JP 11-067214 A (RICOH CO LTD) 09 March 1999 (1999-03-09) claims 1, 6, paragraph [0007]	1-2, 5, 9
A		3-4, 6-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 March 2023		Date of mailing of the international search report 11 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/001459

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 09-185960 A	15 July 1997	(Family: none)	
JP 11-067214 A	09 March 1999	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i</p> <p>FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 09-185960 A (大日本印刷株式会社) 15.07.1997 (1997 - 07 - 15)</td> <td>1-2, 5, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落0011, 0023-0031</td> <td>3-4, 6-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-067214 A (株式会社リコー) 09.03.1999 (1999 - 03 - 09)</td> <td>1-2, 5, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項1, 6, 段落0007</td> <td>3-4, 6-8</td> </tr> </tbody> </table>			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 09-185960 A (大日本印刷株式会社) 15.07.1997 (1997 - 07 - 15)	1-2, 5, 9	A	段落0011, 0023-0031	3-4, 6-8	X	JP 11-067214 A (株式会社リコー) 09.03.1999 (1999 - 03 - 09)	1-2, 5, 9	A	請求項1, 6, 段落0007	3-4, 6-8
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 09-185960 A (大日本印刷株式会社) 15.07.1997 (1997 - 07 - 15)	1-2, 5, 9															
A	段落0011, 0023-0031	3-4, 6-8															
X	JP 11-067214 A (株式会社リコー) 09.03.1999 (1999 - 03 - 09)	1-2, 5, 9															
A	請求項1, 6, 段落0007	3-4, 6-8															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.04.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>村岡 一磨 4X 3448</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/001459

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 09-185960 A	15.07.1997	(ファミリーなし)	
JP 11-067214 A	09.03.1999	(ファミリーなし)	