

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7653632号
(P7653632)

(45)発行日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(24)登録日 令和7年3月21日(2025.3.21)

| | | |
|--------------------------|-----------------|---|
| (51)国際特許分類 | F I | |
| H 0 1 M 4/13 (2010.01) | H 0 1 M 4/13 | |
| H 0 1 M 4/02 (2006.01) | H 0 1 M 4/02 | Z |
| H 0 1 M 10/052 (2010.01) | H 0 1 M 10/052 | |
| H 0 1 M 4/36 (2006.01) | H 0 1 M 4/36 | D |
| H 0 1 M 10/0566(2010.01) | H 0 1 M 10/0566 | |
| 請求項の数 10 (全17頁) | | |

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2021-574681(P2021-574681) | (73)特許権者 | 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年1月21日(2021.1.21) | (74)代理人 | 110002745 弁理士法人河崎特許事務所 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2021/001959 | (72)発明者 | 山本 梨乃 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内 |
| (87)国際公開番号 | WO2021/153397 | (72)発明者 | 宇賀 洋一郎 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内 |
| (87)国際公開日 | 令和3年8月5日(2021.8.5) | 審査官 | 渡部 朋也 |
| 審査請求日 | 令和5年11月28日(2023.11.28) | | |
| (31)優先権主張番号 | 特願2020-15893(P2020-15893) | | |
| (32)優先日 | 令和2年1月31日(2020.1.31) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用正極および二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体と、正極活物質を含み且つ前記正極集電体の表面に設けられた正極合剤層と、を備え、

前記正極合剤層は、圧縮強度が400MPa以上の第1正極活物質と、圧縮強度が250MPa以下の第2正極活物質と、を含み、

前記正極合剤層を同じ厚みを有する第1領域と第2領域に分けると、前記第1正極活物質は、前記第2領域よりも前記第1領域に多く含まれており、前記第2正極活物質は、前記第1領域よりも前記第2領域に多く含まれている、二次電池用正極。

【請求項2】

前記第2領域が、前記第1領域よりも前記正極集電体側にある、請求項1に記載の二次電池用正極。

【請求項3】

前記第1正極活物質は、非凝集状態の粒子である、請求項1または2に記載の二次電池用正極。

【請求項4】

前記非凝集状態の粒子の粒径は、5μm以下である、請求項3に記載の二次電池用正極。

【請求項5】

前記第2正極活物質は、一次粒子が凝集した凝集状態の粒子である、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】

前記一次粒子の粒径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ ~ $1.2\ \mu\text{m}$ である、請求項 5 に記載の二次電池用正極。

【請求項 7】

前記凝集状態の粒子の粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ である、請求項 5 または 6 に記載の二次電池用正極。

【請求項 8】

前記第 1 領域に占める前記第 1 正極活物質の含有量は、30 質量% 以上である、請求項 1 ~ 7 にいずれか 1 項に記載の二次電池用正極。

【請求項 9】

前記第 2 領域に占める前記第 2 正極活物質の含有量は、30 質量% 以上である、請求項 1 ~ 8 にいずれか 1 項に記載の二次電池用正極。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池用正極と、セパレータと、前記セパレータを介して前記正極と対向する負極と、電解液と、を有する二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、二次電池に関し、特に二次電池に用いられる正極の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高出力かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。

【0003】

特許文献 1 には、非水電解質二次電池において、 $250\ \text{MPa}$ 以上の圧縮強度を有する非凝集状態の複合酸化物粒子を正極活物質に用いることが提案されている。これにより、Ni、Co 及び Li を含み、且つ Mn 及び Al のうち少なくともいずれか一方を含む複合酸化物粒子であって、Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の割合が 50 モル% 以上である複合酸化物粒子を含む正極活物質を用いた場合においても、充放電サイクルにおける容量維持率の低下および抵抗上昇を抑制することが可能としている。

【0004】

特許文献 2 には、非水電解質二次電池において、Ni、Co 及び Li を含み、且つ Mn 及び Al のうち少なくともいずれか一方を含み、Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の割合が 80 モル% 以上である複合酸化物粒子を有し、複合酸化物における凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子の含有割合を質量比で $5 : 95 \sim 50 : 50$ とした正極活物質を用いることが提案されている。これにより、電池容量（放電容量）および直流抵抗を向上することが可能としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第 2019/026629 号パンフレット

【文献】国際公開第 2019/097951 号パンフレット

【発明の概要】

【0006】

従来の正極を用いて、高エネルギー密度と高いサイクル特性を両立した二次電池を実現することは困難であった。

【0007】

以上に鑑み、本開示の一側面は、正極集電体と、正極活物質を含み且つ前記正極集電体の表面に設けられた正極合剤層と、を備え、前記正極合剤層は、圧縮強度が $400\ \text{MPa}$

10

20

30

40

50

以上の第1正極活物質と、圧縮強度が250MPa以下の第2正極活物質と、を含み、前記正極合剤層を同じ厚みを有する第1領域と第2領域に分けると、前記第1正極活物質は、前記第2領域よりも前記第1領域に多く含まれており、前記第2正極活物質は、前記第1領域よりも前記第2領域に多く含まれている、二次電池用正極に関する。

【0008】

本開示の他の側面は、上記二次電池用正極と、セパレータと、前記セパレータを介して前記正極と対向する負極と、電解液と、を有する二次電池に関する。

【0009】

本開示によれば、高エネルギー密度と高いサイクル特性を両立した二次電池を実現できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本開示の一実施形態に係る二次電池用正極の構造を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示の実施形態に係る二次電池用正極は、正極集電体と、正極活物質を含み且つ正極集電体の表面に設けられた正極合剤層と、を備える。正極合剤層は、圧縮強度が400MPa以上の第1正極活物質と、圧縮強度が250MPa以下の第2正極活物質と、を含む。

20

【0012】

ここで、正極合剤層を同じ厚みを有する第1領域と第2領域に分けると、第1正極活物質は、第2領域よりも第1領域に多く含まれており、第2正極活物質は、第1領域よりも第2領域に多く含まれている。つまり、第1正極活物質および第2正極活物質は、正極合剤層の厚み方向において濃度に分布を有している。第1領域では、第1正極活物質の濃度が大きく、第2領域では、第2正極活物質の濃度が大きい。なお、ここでの濃度は、質量基準における含有割合を意味する。第1領域において、第2正極活物質が実質的に含まれていなくてもよい。第2領域において、第1正極活物質が実質的に含まれていなくてもよい。

【0013】

第1正極活物質は、膨張および収縮がし難く、破碎され難い。よって、第1正極活物質を正極活物質に用いる場合、充放電に伴う正極活物質の膨張および収縮が抑制され、正極活物質の破碎が抑制される。結果、副反応を含む電気化学反応を生じさせる新たな表面の生成が抑制され、サイクル維持率が向上すると考えられる。しかしながら、高エネルギー密度の電池を得るため、容量を向上させるのに限界がある。

30

【0014】

高エネルギー密度の二次電池を得るために、正負極活物質の塗布量を多くして、合剤層の厚みを厚く形成することが試みられている。この場合、正極合剤層は、一般に、正極の作製時に圧延される。正極合剤層が圧延されることで、正極活物質同士が接近するとともに、一部が破碎され、破碎により生じた微粒子が、活物質同士の隙間に充填され得る。これにより、より高いエネルギー密度を得ることができる。しかしながら、第1正極活物質は破碎され難いため、第1正極活物質だけを用いては高エネルギー密度の電池が得られ難い。

40

【0015】

一方で、第2正極活物質は第1正極活物質と比べて圧縮され易い。より具体的には、圧延の際に、第2正極活物質の破碎により生成された微細な粒子が第2正極活物質同士の隙間に充填されることによって、あるいは第2正極活物質が変形して第2正極活物質同士の隙間を埋めることによって、見かけの体積が縮小され易い。このため、高エネルギー密度の二次電池を得ることが容易である。しかしながら、圧縮により電解液が正極合剤層の正極集電体側の深部にまで浸透し難くなり、液廻り性が低下する場合がある。結果、高いサ

50

イクル特性の電池が得られ難い。

【0016】

しかしながら、正極合剤層が、第1正極活物質および第2正極活物質の含有割合がそれぞれ異なる第1領域および第2領域を有することで、圧縮時に正極合剤層に加わる圧力が分散され、正極合剤層における活物質密度を適度に高められる。これにより、高エネルギー密度の電池が得られる。さらに、この電池は液回り性が良好であり、サイクル特性にも優れている。

【0017】

第1正極活物質は、例えば、非凝集状態の粒子（複合酸化物粒子）である。非凝集状態の複合酸化物粒子は、複合酸化物粒子が1個の一次粒子で分離して存在する場合のほか、一次粒子が数個～十数個（具体的には2個～19個）寄せ集まった状態を含む。非凝集状態の複合酸化物粒子は、破碎され難く、表面積の増大が抑制されることからサイクル特性に優れるものの、圧縮応力を過度に受けると粒子が破碎され、サイクル特性が低下する場合がある。しかしながら、第2正極活物質が多く含まれる第2領域によって第1正極合剤層に加わる圧縮力が緩和され、正極合剤層に大きな圧縮力が加わる場合においても高いサイクル維持率を実現できる。また、圧延時の圧力を大きくし、正極合剤層の密度を高めることも容易である。

10

【0018】

非凝集状態の複合酸化物粒子の粒径は、5 μm 以下であってもよい。例えば、非凝集状態の複合酸化物粒子の粒径は、2 μm ～5 μm 以下である。この場合に、高いサイクル維持率を実現され易い。なお、非凝集状態の複合酸化物粒子の粒径は、複合酸化物粒子のSEM写真に基づき、後述の方法で求められる粒径の平均である。

20

【0019】

第2正極活物質は、例えば、凝集状態の粒子（複合酸化物粒子）である。凝集状態の複合酸化物粒子とは、複合酸化物粒子の一次粒子が十数個（具体的には20個以上）寄せ集まって二次粒子を形成している状態をいう。例えば、凝集状態の複合酸化物粒子は、10000～500000個の一次粒子で構成され得る。凝集状態の複合酸化物粒子は、一次粒子径が小さく、また破碎されやすいため、電解液との反応面積が大きい。よって高容量が得られ易い。一方で、電解液との副反応も大きくなりがちであり、充放電を繰り返すことによってサイクル維持率が低下する場合がある。しかしながら、サイクル特性に優れた第1正極活物質が多く含まれる第1領域によって、サイクル維持率の低下は相殺され得る。

30

【0020】

凝集状態の粒子に含まれる一次粒子の粒径は、例えば、0.2 μm ～1.2 μm 、0.2 μm ～1.0 μm 、もしくは0.2 μm ～0.5 μm の範囲であってもよい。なお、一次粒子の粒径は、凝集状態の複合酸化物粒子のSEM写真に基づき、一次粒子の粒界を観察することにより求められる。複数の（例えば、20個以上）選択した一次粒子の粒界からその輪郭を特定し、輪郭から一次粒子それぞれの長径を求め、長径の平均値を一次粒子の粒径とする。

【0021】

凝集状態の粒子の粒径（二次粒子の粒径）は、5 μm ～20 μm 、もしくは5 μm ～10 μm の範囲であってもよい。この場合に、高いサイクル維持率を実現され易い。二次粒子の粒径は、複合酸化物粒子のSEM写真に基づき、後述の方法で求められる平均粒径である。

40

【0022】

第2領域が、第1領域よりも正極集電体側にあってもよい。すなわち、第1正極活物質は正極の表面側において、正極集電体側よりも多く含まれ、且つ、第2正極活物質は正極集電体側において、正極表面側よりも多く含まれていてもよい。この場合、圧縮強度の高い第1正極活物質が多く含まれる第1領域が正極の表層側にあることで、放電に伴い正極が膨張し圧縮される際に正極の表面が閉塞されることが抑制され、第1正極活物質の間に

50

介在する隙間を通過して電解液は第2領域まで侵入することができる。よって、液廻り性が良好であり、サイクル維持率を向上できる。

【0023】

また、非凝集状態の複合酸化物粒子は凝集状態の複合酸化物粒子と比べてリチウムイオンの移動抵抗が大きい。このため、第1正極活物質が非凝集状態の複合酸化物粒子である場合、第1正極活物質が多く含まれる第1領域を第2領域よりも負極側に設けることにより、正極合剤層内で充放電反応が均一化される。結果、サイクル維持率を向上できる。

【0024】

第1領域に、圧縮強度が400MPa未満の正極活物質（第2正極活物質を含む）が含まれていてもよい。第1領域に占める第1正極活物質の含有量は、30質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよい。同様に、第2領域に、圧縮強度が250MPaより大きい正極活物質（第1正極活物質を含む）が含まれていてもよい。第2領域に占める第2正極活物質の含有量は、30質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよい。なお、圧縮強度とは、一次粒子の場合、一次粒子1個当たりの圧縮強度であり、二次粒子の場合、二次粒子1個当たりの圧縮強度である。圧縮強度（ S_t ）は「日本鋳業会誌」81巻、932号 1965年12月号、1024～1030頁に記載される数式 $S_t = 2.8P / d^2$ （ P ：粒子にかかった荷重、 d ：粒子径）に基づき算出される。 d は二次粒子または一次粒子の粒子径であって、二次粒子の圧縮強度の算出においては二次粒子の粒子径を用い、一次粒子の圧縮強度の算出においては一次粒子の粒子径を用いる。CCD等にて観察し、粒子をランダムに20個を選択する。選択した二次粒子の圧縮強度を微小圧縮試験装置で測定し、平均値を圧縮強度とする。

【0025】

第1正極活物質および第2正極活物質の粒径ならびに正極合剤層に占める含有量は、正極の断面のSEM写真を画像解析することにより、以下の方法で求められる。

【0026】

まず、SEM写真における第1正極活物質の粒子および第2正極活物質の粒子の輪郭画像から、輪郭で囲まれた面積を求める。第1正極活物質粒子の輪郭の面積と同じ面積を有する円（相当円）の直径を求め、各粒子 i の粒径とし、同じ直径を有する球の体積を各粒子 i の体積 V_i とみなす。同様に、第2正極活物質粒子の輪郭の面積と同じ面積を有する円（相当円）の直径を求め、各粒子 j の粒径とし、同じ直径を有する球の体積を各粒子 j の体積 V_j とみなす。正極活物質が実質的に第1正極活物質と第2正極活物質の2種類からなる場合、第1正極活物質の密度を ρ_1 、第2正極活物質の密度を ρ_2 として、微量に含まれる結着剤等の成分を無視するとすれば、所定領域における第1正極活物質の含有量 C_1 は、第1正極合剤層の断面SEM画像の所定領域に存在する各粒子について、 V_i または V_j を導出することで、下記式により求められる。同様に、所定領域における第2正極活物質の含有量 C_2 は、第2正極合剤層の断面SEM画像の所定領域に存在する各粒子について、 V_i または V_j を導出することで、下記式により求められる。

【0027】

$$C_1 = \frac{\rho_1 \sum V_i}{\rho_1 \sum V_i + \rho_2 \sum V_j}$$

$$C_2 = \frac{\rho_2 \sum V_j}{\rho_1 \sum V_i + \rho_2 \sum V_j}$$

第1領域または第2領域における第1正極活物質の含有量は、第1領域内または第2領域内で小領域を任意に複数（例えば、20個以上）選択し、各小領域において C_1 を算出し、平均値を求めることにより導出してもよい。同様に、第1領域または第2領域における第2正極活物質の含有量は、第1領域内または第2領域内で小領域を任意に複数（例えば、20個以上）選択し、各小領域において C_2 を算出し、平均値を求めることにより導出してもよい。

【0028】

C_1 および C_2 は、第1領域において、 $C_1 > C_2$ であり、第2領域において、 $C_1 < C_2$ であり得る。より具体的に、 C_1 は、第1領域において、0.3以上、0.5以上、0.7以上、もしくは0.8以上であってもよい。 C_2 は、第2領域において、0.3以

上、0.5以上、0.7以上、もしくは0.8以上であってもよい。

【0029】

断面SEM画像の所定領域に存在する第1正極活物質粒子*i*の輪郭の面積を*S_i*とし、所定領域に存在する第2正極活物質粒子*j*の輪郭の面積を*S_j*とする。第1正極活物質および第2正極活物質に同じ材料を用いる場合、含有量*C₁*は、下記式で表される第1正極活物質粒子の面積比*S₁*から推定することができる。同様に、含有量*C₂*は、下記式で表される第2正極活物質粒子の面積比*S₂*から推定することができる。

【0030】

$$S_1 = \sum_i S_i / (\sum_i S_i + \sum_j S_j)$$

$$S_2 = \sum_j S_j / (\sum_i S_i + \sum_j S_j)$$

10

第1領域または第2領域における*S₁*は、第1領域内または第2領域内で小領域を任意に複数（例えば、20個以上）選択し、各小領域において*S₁*を算出し、平均値を求めることにより導出してもよい。同様に、第1領域または第2領域における*S₂*は、第1領域内または第2領域内で小領域を任意に複数（例えば、20個以上）選択し、各小領域において*S₂*を算出し、平均値を求めることにより導出してもよい。*S₁*は、第1領域において、0.3以上、0.5以上、0.7以上、もしくは0.8以上であってもよい。*S₂*は、第2領域において、0.3以上、0.5以上、0.7以上、もしくは0.8以上であってもよい。

【0031】

図1は、本実施形態に係る二次電池用正極の構造を模式的に示す断面図である。二次電池用正極20は、正極集電体21と、正極合剤層22（22a、22b）を備える。正極合剤層22は、正極集電体21の両方の主面に形成され得る。図1では、正極集電体21の主面A1に形成された正極合剤層22を表示し、正極集電体21の主面A1の反対側の主面A2に形成される正極合剤層の表示を割愛している。

20

【0032】

正極合剤層22を、それぞれ同じ厚みを有する第1領域R1および第2領域R2に分割する。すなわち、第1領域R1および第2領域R2は、それぞれ、正極合剤層22の厚みの半分の厚みの領域とする。このとき、第1領域R1内に第1正極合剤層22aが形成され、第2領域R2内に第2正極合剤層22bが形成されている。第2正極合剤層22bは、正極集電体21と第1正極合剤層22aとの間に介在している。すなわち、第1正極合剤層22aが正極の表面側であって、負極と対向する。一方、第2正極合剤層22bが正極集電体21側であって、正極集電体21の主面A1と対向している。

30

【0033】

第1正極合剤層22aは、圧縮強度が400MPa以上の第1正極活物質23を含む。第1正極活物質23は、例えば、非凝集状態の粒子であり得る。第2正極合剤層22bは、圧縮強度が250MPa以下の第2正極活物質24を含む。第2正極活物質24は、例えば、一次粒子が凝集した凝集状態の粒子である。なお、図1において、第2正極活物質24内の一次粒子同士の境界を破線で示している。

【0034】

第1正極合剤層22aに、第2正極活物質24が含まれていてもよい。しかしながら、第1正極合剤層22aに含まれる第2正極活物質24の含有割合は、第2正極合剤層22bに含まれる第2正極活物質24の含有割合よりも小さい。同様に、第2正極合剤層22bに、第1正極活物質23が含まれていてもよい。しかしながら、第2正極合剤層22bに含まれる第1正極活物質23の含有割合は、第1正極合剤層22aに含まれる第1正極活物質23の含有割合よりも小さい。

40

【0035】

図1の例では、第2領域内に形成される第2正極合剤層22bが、第1領域内に形成される第1正極合剤層22aよりも正極集電体21側にある。しかしながら、第1正極合剤層22aと第2正極合剤層22bの位置関係（第1領域と第2領域の位置関係）は逆であってもよい。すなわち、第1正極合剤層22aが、第2正極合剤層22bよりも正極集電

50

体 2 1 側にあってもよい。

【 0 0 3 6 】

また、図 1 の例では、第 1 正極合剤層 2 2 a および第 2 正極合剤層 2 2 b はともに正極合剤層 2 2 全体の厚みの半分の厚みであり、第 1 正極合剤層 2 2 a と第 2 正極合剤層 2 2 b との境界が第 1 領域と第 2 領域との境界と一致している。しかしながら、第 1 正極合剤層 2 2 a を第 2 正極合剤層 2 2 b より厚く形成してもよいし、逆に、第 2 正極合剤層 2 2 b を第 1 正極合剤層 2 2 a より厚く形成してもよい。また、第 1 正極合剤層 2 2 a と第 2 正極合剤層 2 2 b との間に、第 1 正極活物質 2 3 および第 2 正極活物質 2 4 の含有割合が、それぞれ、第 1 正極合剤層 2 2 a における含有割合と第 2 正極合剤層 2 2 b における含有割合との間の範囲にある中間層が介在していてもよい。

10

【 0 0 3 7 】

上記の正極 2 0 は、第 1 正極活物質 2 3 に対する第 2 正極活物質 2 4 の含有比率が異なる複数種の正極スラリーを調製し、正極集電体 2 1 の表面に塗布することにより製造され得る。

【 0 0 3 8 】

次に、本開示の実施形態に係る二次電池について詳述する。二次電池は、例えば、以下のような正極、負極、電解液およびセパレータを備える。

【 0 0 3 9 】

[正 極]

正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成され、かつ正極活物質を含む正極合剤層とを具備する。正極としては、上記の第 1 正極合剤層および第 2 正極合剤層を有する二次電池用正極が用いられる。第 1 正極合剤層および第 2 正極合剤層は、それぞれ、例えば、正極活物質、結着剤等を含む正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

20

【 0 0 4 0 】

正極活物質（第 1 正極活物質および第 2 正極活物質）としては、リチウムと遷移金属とを含む層状岩塩型結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物が用いられ得る。具体的に、リチウム含有複合酸化物は、例えば、 $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ （ただし、 $0 < a < 1.2$ であり、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < x + y < 0.1$ であり、M は、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb および B からなる群より選択された少なくとも 1 種である。）であってもよい。結晶構造の安定性の観点から、M として Al を含んでいてもよい。なお、リチウムのモル比を示す a 値は、充放電により増減する。このような複合酸化物の具体例として、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム複合酸化物（ $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O_2$ など）が挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

第 1 正極活物質と第 2 正極活物質とは、上記の通り圧縮強度が異なる。しかしながらその材料および組成は、第 1 正極活物質と第 2 正極活物質とで同じであってもよく、異ならせてもよい。第 1 正極活物質および第 2 正極活物質に該当しない他の正極活物質（すなわち、圧縮強度が 250 MPa を超え 400 MPa 未満の活物質）が、正極合剤層内に所定量含まれていてもよい。

40

【 0 0 4 2 】

以下において、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム複合酸化物を一例として、リチウム含有複合酸化物の製造方法を説明する。

【 0 0 4 3 】

リチウム含有複合酸化物の製造方法は、例えば、Ni、Co、Al 複合水酸化物または Ni、Co、Mn 複合水酸化物等を得る複合水酸化物合成工程と、複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して原料混合物を得る原料混合工程と、原料混合物を焼成して複合酸化

50

物粒子を得る焼成工程と、を含む。

【0044】

複合水酸化物合成工程では、例えば、共沈法により、Ni、Co、Al（又はMn）等を含む金属塩の溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、pHをアルカリ側（例えば8.5～11.5）に調整することにより、Ni、Co、Al複合水酸化物またはNi、Co、Mn複合水酸化物を析出（共沈）させる。複合水酸化物合成工程は、複合水酸化物析出後、複合水酸化物を反応溶液中にそのまま存置するエージング工程を含むことが好ましい。これにより、最終的に得られる複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子として得られ易くなる。

【0045】

原料混合工程では、例えば、上記複合水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のリチウム化合物とを混合することにより、原料混合物を得る。複合水酸化物と、リチウム化合物との混合割合を調整することにより、最終的に得られる複合酸化物粒子の圧縮強度を制御することが可能であり、また、非凝集状態の粒子の調製が可能となる。複合酸化物粒子を非凝集状態の粒子とし、また、圧縮強度を400MPa以上とするために、複合水酸化物とリチウム化合物との混合割合は、金属元素（Ni+Co+Al又はMn）：Liがモル比で1.0：1.02～1.0：1.2の範囲となる割合としてもよい。

【0046】

焼成工程では、例えば、上記原料混合物を酸素雰囲気下で焼成して、複合酸化物粒子を得る。原料混合物の焼成温度を調整することによっても、最終的に得られる複合酸化物粒子の圧縮強度を制御することが可能であり、また、非凝集状態の粒子の調製が可能となる。複合酸化物粒子を非凝集状態の粒子とし、また、圧縮強度を400MPa以上とするために、原料混合物の焼成温度は、例えば、750以上1100以下の範囲としてもよい。焼成温度20時間～150時間が好ましく、20時間～100時間がより好ましい。なお、複合酸化物粒子の焼成時間が150時間を超える場合、150時間以下の場合と比較して、例えば、材料物性や電気化学特性の劣化が引き起こされる場合がある。

【0047】

正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

【0048】

〔負極〕

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極活物質層とを具備する。負極活物質層は、例えば、負極活物質、結着剤等を含む負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。つまり、負極活物質は、合剤層であってもよい。また、リチウム金属箔あるいはリチウム合金箔を負極集電体に貼り付けてもよい。負極活物質層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

【0049】

負極活物質層は、負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤などを含むことができる。結着剤、導電剤、増粘剤としては、公知の材料を利用できる。

【0050】

負極活物質は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、および/または、リチウム合金を含む。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料、合金系材料などが用いられる。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。合金系材料としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられ、ケ

10

20

30

40

50

イ素、スズ、ケイ素合金、スズ合金、ケイ素化合物などが挙げられる。これらが酸素と結合した酸化ケイ素や酸化スズ等を用いてもよい。

【0051】

ケイ素を含む合金系材料としては、例えば、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相にケイ素粒子が分散したケイ素複合材料を用いることができる。リチウムイオン導電相としては、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相および/または炭素相等を用いることができる。ケイ素酸化物相の主成分(例えば95~100質量%)は二酸化ケイ素であり得る。なかでも、シリケート相とそのシリケート相に分散したケイ素粒子とで構成される複合材料は、高容量であり、かつ不可逆容量が少ない点で好ましい。

【0052】

シリケート相は、例えば、長周期型周期表の第1族元素および第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種を含んでよい。長周期型周期表の第1族元素および長周期型周期表の第2族元素としては、例えば、リチウム(Li)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等を用い得る。その他の元素としてアルミニウム(Al)、ホウ素(B)、ランタン(La)、リン(P)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)等を含んでもよい。中でも、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高いことから、リチウムを含むシリケート相(以下、リチウムシリケート相とも称する。)が好ましい。

【0053】

リチウムシリケート相は、リチウム(Li)と、ケイ素(Si)と、酸素(O)とを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるSiに対するOの原子比:O/Siは、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、O/Siは、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるSiに対するLiの原子比:Li/Siは、例えば、0より大きく、4未満である。リチウムシリケート相は、式: Li_2zSiO_{2+z} ($0 < z < 2$)で表される組成を有し得る。zは、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。リチウムシリケート相に含まれ得るLi、SiおよびO以外の元素としては、例えば、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)等が挙げられる。

【0054】

炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素(すなわちアモルファス炭素)で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。

【0055】

負極集電体としては、無孔の導電性基板(金属箔など)、多孔性の導電性基板(メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど)が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。

【0056】

[電解液]

電解液は、溶媒と、溶媒に溶解した溶質とを含む。溶質は、電解液中でイオン解離する電解質塩である。溶質は、例えば、リチウム塩を含み得る。溶媒および溶質以外の電解液の成分は添加剤である。電解液には、様々な添加剤が含まれ得る。

【0057】

溶媒は、水系溶媒もしくは非水溶媒が用いられる。非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート(VC)などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)などが挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン(GVL)などが挙げられ

10

20

30

40

50

る。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】

非水溶媒として、他に、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

【0059】

環状エーテルの例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソ、1,4-ジオキサソ、1,3,5-トリオキサソ、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

10

【0060】

鎖状エーテルの例としては、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリ

20

【0061】

これらの溶媒は、水素原子の一部がフッ素原子で置換されたフッ素化溶媒であってもよい。フッ素化溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を用いてもよい。

【0062】

リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが使用できる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0063】

電解液におけるリチウム塩の濃度は、1mol/リットル以上2mol/リットル以下であってもよく、1mol/リットル以上1.5mol/リットル以下であってもよい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解液を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

【0064】

電解液は、他の公知の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、1,3-プロパンサルトン、メチルベンゼンスルホネート、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼンなどが挙げられる。

40

【0065】

[セパレータ]

正極と負極との間には、セパレータが介在している。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

【0066】

50

二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

【0067】

図2は、本開示の一実施形態に係る角形の二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

【0068】

電池は、有底角形の電池ケース11と、電池ケース11内に收容された電極群10および非水電解質とを備えている。電極群10は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群10は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

【0069】

負極の負極集電体には、負極リード15の一端が溶接などにより取り付けられている。正極の正極集電体には、正極リード14の一端が溶接などにより取り付けられている。負極リード15の他端は、封口板12に設けられた負極端子13に電氣的に接続される。封口板12と負極端子13との間には、ガスケット16が配置され、両者を絶縁している。正極リード14の他端は、封口板12と接続され、正極端子を兼ねる電池ケース11と電氣的に接続される。電極群10の上部には、電極群10と封口板12とを隔離するとともに負極リード15と電池ケース11とを隔離する樹脂製の枠体18が配置されている。そして、電池ケース11の開口部は、封口板12で封口される。封口板12には、注液孔17aが形成されており、注液孔17aから電解質が角型電池ケース11内に注液される。その後、注液孔17aは封栓17により塞がれる。

【0070】

なお、二次電池の構造は、金属製の電池ケースを具備する円筒形、コイン形、ボタン形などでもよく、バリア層と樹脂シートとの積層体であるラミネートシート製の電池ケースを具備するラミネート型電池でもよい。本開示において、二次電池のタイプ、形状等は、特に限定されない。

【0071】

以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【0072】

<実施例1>

[負極の作製]

負極活物質である黒鉛と、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)と、水とを所定の質量比で混合し、負極スラリーを調製した。次に、負極集電体である銅箔の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に負極合剤層を形成した。

【0073】

[第1正極活物質の合成]

共沈法により得られた $[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}](OH)_2$ と、LiOHとを、Liと、Ni, Co, Alの総量とのモル比が1.1:1.0になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を酸素雰囲気中にて800℃で50時間焼成し、第1正極活物質を得た。得られた第1正極活物質の圧縮強度は450MPaであった。

【0074】

第1正極活物質を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ(CP)加工により粒子の断面を作製し、この断面をSEMにより観察した。その結果、複合酸化物粒子は、完全に1個ずつの一次粒子に分離した状態で存在しているか、または一次粒子が2個~1

10

20

30

40

50

9個寄せ集まった状態で存在しており、非凝集状態の粒子であった。上述の方法で算出される第1正極活物質の粒子の粒径は3 μmであった。

【0075】

[第2正極活物質の合成]

共沈法により得られた $[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}](OH)_2$ と、LiOHとを、Liと、Ni、Co、Alの総量とのモル比が1.1:1.0になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を酸素雰囲気中にて730℃で50時間焼成し、第2正極活物質を得た。得られた第2正極活物質の圧縮強度は150 MPaであった。

【0076】

得られた第2正極活物質を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ(CP)加工により断面を作製し、断面をSEMにより観察した。結果、第2正極活物質は凝集状態で存在していた。上述の方法で算出される第2正極活物質の粒子の粒径(二次粒子の粒径)は約10 μmであり、一次粒子の粒径は326 nmであった。

【0077】

[正極の作製]

第1正極活物質と、第2正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンと、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを、第1正極活物質と第2正極活物質との質量比が8:2となる所定の質量比で混合し、第1の正極スラリーを調製した。同様に、第1正極活物質と、第2正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンと、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを、第1正極活物質と第2正極活物質との質量比が2:8となる所定の質量比で混合し、第2の正極スラリーを調製した。

【0078】

次に、正極集電体であるアルミニウム箔の表面に第2の正極スラリーを塗布し、さらに第1の正極スラリーを塗布した。第1の正極スラリーと第2の正極スラリーの塗布量は同じとした。塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に第1正極合剤層および第2正極合剤層を備える正極合剤層を形成した。圧延後の正極合剤層の密度は第1正極合剤層および第2正極合剤層の全体で3.6 g/cm³となるようにした。

【0079】

また、正極合剤層を一定の線圧で圧延したときの正極合剤層の厚みから、圧縮時の正極合剤層の密度を求めると、3.63 g/cm³であった。

【0080】

[電解液の調製]

フルオロエチレンカーボネート(FEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、および、ジメチルエーテル(DME)を4:1:15の体積比で含む混合溶媒に、リチウム塩としてLiPF₆を加え、電解液を調製した。非水電解液におけるLiPF₆の濃度は1.0 mol/リットルとした。

【0081】

[二次電池の作製]

各電極にリードタブをそれぞれ取り付け、リードが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。アルミニウム箔をバリア層とするラミネートフィルム製の外装体内に電極群を挿入し、105℃で2時間真空乾燥した後、非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、電池A1を得た。

【0082】

<比較例1>

正極の作成において、第1の正極スラリーのみを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に第1正極合剤層を備える正極合剤層を形成した。第1の正極スラリーの塗布量は、実施例1における第1の正極スラリーおよび第2の正極スラリーの塗布量の合計と同じとした。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

これ以外については、実施例 1 と同様にして、二次電池を作製し、電池 B 1 を得た。

【 0 0 8 4 】

正極合剤層を一定の線圧で圧延したときの正極合剤層の厚みから、圧縮時の正極合剤層の密度を求めると、 3.47 g/cm^3 であった。

【 0 0 8 5 】

< 比較例 2 >

正極の作成において、第 2 の正極スラリーのみを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に第 2 正極合剤層を備える正極合剤層を形成した。第 2 の正極スラリーの塗布量は、実施例 1 における第 1 の正極スラリーおよび第 2 の正極スラリーの塗布量の合計と同じとした。

10

【 0 0 8 6 】

これ以外については、実施例 1 と同様にして、二次電池を作製し、電池 B 2 を得た。

【 0 0 8 7 】

正極合剤層を一定の線圧で圧延したときの正極合剤層の厚みから、圧縮時の正極合剤層の密度を求めると、 3.61 g/cm^3 であった。

【 0 0 8 8 】

< 実施例 2 >

正極の作成において、正極集電体であるアルミニウム箔の表面に第 1 の正極スラリーを塗布し、さらに第 2 の正極スラリーを塗布した。第 1 の正極スラリーと第 2 の正極スラリーの塗布量は、それぞれ実施例 1 と同じとした。塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に第 1 正極合剤層および第 2 正極合剤層を備える正極合剤層を形成した。本実施例では、第 1 正極合剤層と第 2 正極合剤層の積層順が逆であり、第 1 正極合剤層が正極集電体側にある。圧延後の正極合剤層の密度は第 1 正極合剤層および第 2 正極合剤層の全体で 3.4 g/cm^3 となるようにした。

20

【 0 0 8 9 】

これ以外については、実施例 1 と同様にして、二次電池を作製し、電池 A 2 を得た。

【 0 0 9 0 】

正極合剤層を一定の線圧で圧延したときの正極合剤層の厚みから、圧縮時の正極合剤層の密度を求めると、 3.41 g/cm^3 であった。

30

【 0 0 9 1 】

< 比較例 3 >

正極の作成において、第 1 の正極スラリーのみを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に第 1 正極合剤層を備える正極合剤層を形成した。第 1 の正極スラリーの塗布量は、実施例 2 における第 1 の正極スラリーおよび第 2 の正極スラリーの塗布量の合計と同じとした。

【 0 0 9 2 】

これ以外については、実施例 2 と同様にして、二次電池を作製し、電池 B 3 を得た。

【 0 0 9 3 】

正極合剤層を一定の線圧で圧延したときの正極合剤層の厚みから、圧縮時の正極合剤層の密度を求めると、 3.48 g/cm^3 であった。

40

【 0 0 9 4 】

[評価]

(初期充放電)

完成後の各電池について、25 の環境に置き、 0.3 It の電流で電圧が 4.2 V になるまで定電流充電を行い、その後、 4.2 V の定電圧で電流が 0.02 It になるまで定電圧充電した。その後、 0.5 It の電流で電圧が 2.5 V になるまで定電流放電を行い、初期容量 C_0 を求めた。充放電は25 の環境で行った。

【 0 0 9 5 】

(容量維持率)

50

充電と放電との間の休止期間は10分とし、25℃の環境で、上記充放電条件で充放電を30サイクル繰り返し、30サイクル目の放電容量C₁を求めた。放電容量C₁の、初期放電容量C₀に対する比R₁ = C₁ / C₀の百分率を、容量維持率として評価した。

【0096】

(DCIR測定)

初期充放電試験後の各電池について、25℃の環境に置き、0.3Itの電流でSOCが50%になるまで定電流充電を行った。その後、2時間の休止し、0.5Itの電流で30秒間放電した前後の電圧降下から抵抗値を算出し、SOC = 50%での初期DCIRとした。

【0097】

表1に、電池A1、B1、B2における初期容量C₀、容量維持率R₁、およびDCIRの評価結果を示す。表1には、各電池で用いた正極合剤層に一定の線圧を印加した場合の密度が併せて示されている。表1より、電池A1は、電池B1およびB2と比べて正極合剤層の圧縮性が良い。また、電池A1は、電池B1およびB2と比べて容量維持率が高く、DCIRが低い。また、電池A1は、電池B1と比べると低いものの、高い初期容量C₀を実現できている。

【0098】

表2に、電池A2およびB3における初期容量C₀、容量維持率R₁、およびDCIRの評価結果を示す。表2には、各電池で用いた正極合剤層に一定の線圧を印加した場合の密度が併せて示されている。表2より、電池A2は、電池B3と比べて正極合剤層が圧縮性され難いものの、電池B3と比べて容量維持率が高く、DCIRが低く、初期容量C₀も高い。

【0099】

よって、電池A1およびA2により、初期容量が高く、且つサイクル特性にも優れた電池を実現できる。サイクル特性を向上させる点では、第1正極活物質を多く含む正極合剤層を正極表面側に配した電池A1が、電池A2よりも好ましい。

【0100】

【表1】

| 電池 | 圧縮時の 正極合剤層密度 /[g/cm ³] | 初期放電容量 C ₀ /[mAh/g] | DCIR /[mΩ] | 容量維持率 R ₁ /[%] |
|----|--|-----------------------------------|---------------|------------------------------|
| A1 | 3.63 | 209 | 1.4 | 83.13 |
| B1 | 3.47 | 203 | 3.24 | 45.52 |
| B2 | 3.61 | 214 | 2.16 | 77.96 |

【0101】

【表2】

| 電池 | 圧縮時の 正極合剤層密度 /[g/cm ³] | 初期放電容量 C ₀ /[mAh/g] | DCIR /[mΩ] | 容量維持率 R ₁ /[%] |
|----|--|-----------------------------------|---------------|------------------------------|
| A2 | 3.41 | 209 | 1.35 | 80.14 |
| B3 | 3.48 | 203 | 1.67 | 78.03 |

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 2 】

本開示に係る二次電池によれば、高容量で、且つ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。本開示に係る二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源に有用である。

【符号の説明】

【 0 1 0 3 】

| | | |
|-------|-----------|----|
| 1 | 非水電解質二次電池 | |
| 1 0 | 電極群 | |
| 1 1 | 電池ケース | |
| 1 2 | 封口板 | 10 |
| 1 3 | 負極端子 | |
| 1 4 | 正極リード | |
| 1 5 | 負極リード | |
| 1 6 | ガスケット | |
| 1 7 | 封栓 | |
| 1 7 a | 注液孔 | |
| 1 8 | 枠体 | |
| 2 0 | 正極 | |
| 2 1 | 正極集電体 | |
| 2 2 | 正極合剤層 | 20 |
| 2 2 a | 第 1 正極合剤層 | |
| 2 2 b | 第 2 正極合剤層 | |
| 2 3 | 第 1 正極活物質 | |
| 2 4 | 第 2 正極活物質 | |

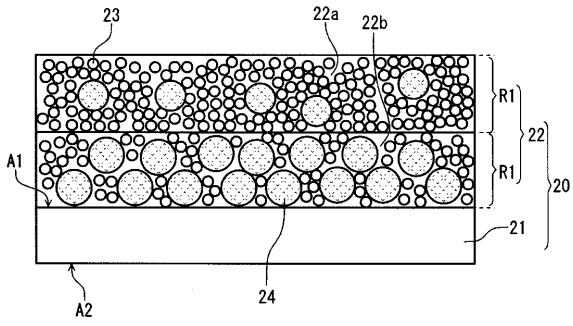
30

40

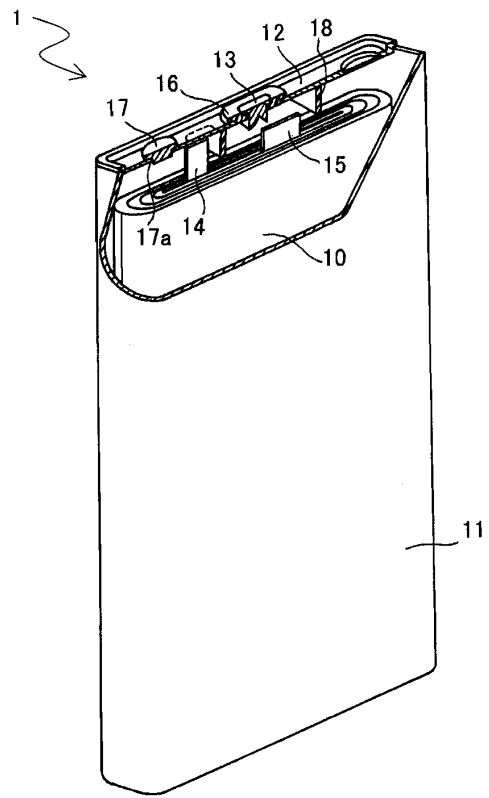
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-143063(JP,A)
国際公開第2005/020354(WO,A1)
国際公開第2019/044205(WO,A1)
国際公開第2017/057078(WO,A1)
特開2016-58309(JP,A)
特開2017-107727(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/0566
H01M 10/052