

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7611261号
(P7611261)

(45)発行日 令和7年1月9日(2025.1.9)

(24)登録日 令和6年12月25日(2024.12.25)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M	10/058
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 A
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
請求項の数 12 (全24頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-553223(P2022-553223)	(73)特許権者	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(86)(22)出願日	令和2年10月1日(2020.10.1)	(73)特許権者	507308902 ルノー エス.ア.エス. RENAULT S.A.S. フランス国 92100 プーローニユ- ピヤンクール, アヴェニュー デュ ジ ェネラル ルクレール, 122-122 ビス 122-122 bis, avenue du General Leclerc, 92100 Boulogne-Bil lancourt, France
(86)国際出願番号	PCT/IB2020/000823	(74)代理人	110000671 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2022/069913		
(87)国際公開日	令和4年4月7日(2022.4.7)		
審査請求日	令和5年3月31日(2023.3.31)		

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

中心部の組成が下記化学式(1)：



式中、 $-0.02 \leq q \leq 0.20$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq p \leq 0.1$ であり、MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を含有する正極活物質層を含む正極と、

硫黄およびリンを含有する硫化物固体電解質を含有する固体電解質層と、

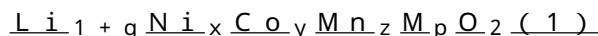
負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、

がこの順に積層されてなる発電要素を備え、

前記リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域において、B、SおよびSiからなる群から選択される1種または2種以上の添加元素がNiよりも高いモル濃度で存在しており、かつ、前記表層領域にNiが存在している、二次電池。

【請求項2】

中心部の組成が下記化学式(1)：



式中、 $-0.02 \leq q \leq 0.20$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y$

$0.5 < z < 0.5$ 、 $0 < p < 0.1$ であり、MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を含有する正極活物質層を含む正極と、

硫黄およびリンを含有する硫化物固体電解質を含有する固体電解質層と、

負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、

がこの順に積層されてなる発電要素を備え、

前記リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域において、

添加元素であるリン(P)がNiよりも高いモル濃度であって17~30モル%の濃度で存在しており、かつ、前記表層領域にNiが存在している、二次電池。

10

【請求項3】

前記表層領域におけるNiの存在量は、2~7モル%である、請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記添加元素がBを含む、請求項1または3に記載の二次電池。

【請求項5】

前記表層領域におけるNiの濃度に対するO(酸素)の濃度の比(O/Ni)の値が2.0以下である、請求項1~4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記リチウム含有複合酸化物が一次粒子の形態であり、前記リチウム含有複合酸化物の平均粒子径(D50)が10μm以下である、請求項1~5のいずれか1項に記載の二次電池。

20

【請求項7】

前記正極の固形分の全量100質量%に占める前記正極活物質の含有割合が55~95質量%である、請求項1~6のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】

前記一般式(1)において、 $0.60 < x < 0.90$ である、請求項1~7のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項9】

全固体リチウムイオン二次電池である、請求項1~8のいずれか1項に記載の二次電池。

30

【請求項10】

中心部の組成が下記化学式(1)：



式中、 $0 < q < 0.20$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0.5 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < p < 0.1$ であり、MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

で表されるリチウム含有複合酸化物からなり、

前記リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域において、B、SおよびSiからなる群から選択される1種または2種以上の添加元素がNiよりも高いモル濃度で存在しており、かつ、前記表層領域にNiが存在している、二次電池用正極活物質。

40

【請求項11】

中心部の組成が下記化学式(1)：



式中、 $0 < q < 0.20$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0.5 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < p < 0.1$ であり、MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

50

で表されるリチウム含有複合酸化物からなり、
前記リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域において、
添加元素であるリン(P)がNiよりも高いモル濃度であって17~30モル%の濃度で
存在しており、かつ、前記表層領域にNiが存在している、二次電池用正極活物質。

【請求項12】

前記表層領域におけるNiの存在量は、2~7モル%である、請求項10または11に記載の二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの非水電解質二次電池の開発が盛んに行われている。

【0003】

モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、および高いエネルギーを有することが求められている。したがって、現実的な全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

【0004】

ここで、現在一般に普及しているリチウムイオン二次電池は、電解質に可燃性の有機電解液を用いている。このような液系リチウムイオン二次電池では、液漏れ、短絡、過充電などに対する安全対策が他の電池よりも厳しく求められる。

【0005】

そこで近年、電解質に酸化物系や硫化物系の固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池等の全固体電池に関する研究開発が盛んに行われている。固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料である。このため、全固体リチウムイオン二次電池においては、従来の液系リチウムイオン二次電池のように可燃性の有機電解液に起因する各種問題が原理的に発生しない。また一般に、高電位・大容量の正極材料、大容量の負極材料を用いると電池の出力密度およびエネルギー密度の大幅な向上が図れる。

【0006】

ところで、硫化物固体電解質を金属酸化物からなる正極活物質と組み合わせて用いた全固体リチウムイオン二次電池においては、金属酸化物の電子伝導性が低いことに起因して、全固体電池の電池抵抗の増大や出力特性の低下といった問題が生じる場合がある。また、このような問題に対する対処として導電材を添加すると、正極活物質の含有量が相対的に低下する結果、電池のエネルギー密度が低下してしまうという問題もある。

【0007】

このような問題の発生を抑制することを目的として、例えば特許文献1には、炭素質およびLiNbO₃等のリチウム含有酸化物を含有する反応抑制層を正極活物質の表面に形成して複合正極活物質とすることにより、全固体電池の電池抵抗の低下を防止して出力特性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】国際公開第2013/022034号パンフレット

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らは、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質を電解質層に用いた二次電池において、高容量の正極活物質であるハイニッケル系正極活物質を用いることを検討した。その結果、初期容量およびサイクル耐久性について十分な性能が得られないことが判明した。そこで本発明者らは、上述した特許文献1に記載された技術を利用してこれらの性能の向上を図ることを試みた。

【0010】

しかしながら、特許文献1に開示された技術によってもなお、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質およびハイニッケル系正極活物質を用いた二次電池の初期容量およびサイクル耐久性を十分に改善することはできなかった。

10

【0011】

そこで本発明は、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質およびハイニッケル系正極活物質を用いた二次電池の初期容量およびサイクル耐久性を十分に改善しうる手段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】

【0012】

本発明者らは、上記の課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。その結果、所定の中心部組成を有するリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質において、当該リチウム含有複合酸化物の粒子の表層領域に所定の元素を導入し、これを硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質と組み合わせることで上記の課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【0013】

すなわち、本発明の一形態によれば、中心部の組成が下記化学式(1)：



式中、 $0 < q < 0.2$ 、 $0 < x < 0.2$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < p < 0.1$ であり、MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を含有する正極活物質層を含む正極と、硫黄およびリンを含有する硫化物固体電解質を含有する固体電解質層と、負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極とがこの順に積層されてなる発電要素を備え、前記リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域において、B、P、SおよびSiからなる群から選択される1種または2種以上の添加元素がNiよりも高いモル濃度で存在している、二次電池が提供される。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質およびハイニッケル系正極活物質を用いた二次電池の初期容量およびサイクル耐久性を十分に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0015】

【図1】図1は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態である扁平積層型の全固体リチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

【図2】図2は、図1に示す2-2線に沿う断面図である。

【図3】図3は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態である双極型(バイポーラ型)の全固体リチウムイオン二次電池を模式的に表した断面図である。

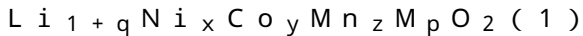
【発明を実施するための形態】

【0016】

《二次電池》

本発明の一形態は、中心部の組成が下記化学式(1)：

50



式中、 $0 < q < 0.20$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0.5 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < p < 0.1$ であり、MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、SrおよびCrからなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を含有する正極と、硫黄およびリンを含有する硫化物固体電解質を含有する固体電解質層と、負極活物質を含む負極とがこの順に積層されてなる発電要素を備え、前記リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域において、B、P、SおよびSiからなる群から選択される1種または2種以上の添加元素がNiよりも高いモル濃度で存在している、二次電池である。

10

【0017】

以下、図面を参照しながら、上述した本形態の実施形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみに制限されない。なお、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0018】

図1は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態である扁平積層型の全固体リチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。図2は、図1に示す2-2線に沿う断面図である。積層型とすることで、電池をコンパクトにかつ高容量化することができる。なお、本明細書においては、図1および図2に示す扁平積層型の双極型でないリチウムイオン二次電池（以下、単に「積層型電池」とも称する）を例に挙げて詳細に説明する。ただし、本形態に係るリチウムイオン二次電池の内部における電気的な接続形態（電極構造）で見た場合、非双極型（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用しうるものである。

20

【0019】

図1に示すように、積層型電池10aは、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための負極集電板25、正極集電板27が引き出されている。発電要素21は、積層型電池10aの電池外装材（ラミネートフィルム29）によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素21は、負極集電板25および正極集電板27を外側に引き出した状態で密封されている。

30

【0020】

なお、本形態に係るリチウムイオン二次電池は、積層型の扁平な形状のものに制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン二次電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形の扁平な形状にしたようなものであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型の形状のものでは、その外装材にラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。好ましくは、発電要素がアルミニウムを含むラミネートフィルムの内部に収容される。当該形態により、軽量化が達成されうる。

【0021】

また、図1に示す集電板（25、27）の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。負極集電板25と正極集電板27とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、負極集電板25と正極集電板27をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図1に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

40

【0022】

図2に示すように、本実施形態の積層型電池10aは、実際に充放電反応が進行する扁平略矩形の発電要素21が、電池外装材であるラミネートフィルム29の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素21は、正極と、固体電解質層17と、負極とを積層した構成を有している。正極は、正極集電体11の両面に正極活物質を含有する正極活物

50

質層 15 が配置された構造を有する。負極は、負極集電体 11' の両面に負極活物質を含有する負極活物質層 13 が配置された構造を有する。具体的には、1つの正極活物質層 15 とこれに隣接する負極活物質層 13 とが、固体電解質層 17 を介して対向するようにして、正極、固体電解質層および負極がこの順に積層されている。これにより、隣接する正極、固体電解質層および負極は、1つの単電池層 19 を構成する。したがって、図 1 に示す積層型電池 10a は、単電池層 19 が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。

【0023】

図 2 に示すように、発電要素 21 の両最外層に位置する最外層正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層 15 が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、場合によっては、集電体 (11', 11'') を用いることなく、負極活物質層 13 および正極活物質層 15 をそれぞれ負極および正極として用いてもよい。

10

【0024】

負極集電体 11' および正極集電体 11'' は、各電極 (正極および負極) と導通される負極集電板 (タブ) 25 および正極集電板 (タブ) 27 がそれぞれ取り付けられ、電池外装材であるラミネートフィルム 29 の端部に挟まれるようにしてラミネートフィルム 29 の外部に導出される構造を有している。正極集電板 27 および負極集電板 25 はそれぞれ、必要に応じて正極リードおよび負極リード (図示せず) を介して、各電極の正極集電体 11'' および負極集電体 11' に超音波溶接や抵抗溶接などにより取り付けられていてもよい。

20

【0025】

以下、本形態に係るリチウムイオン二次電池の主要な構成部材について説明する。

【0026】

[集電体]

集電体は、電極活物質層からの電子の移動を媒介する機能を有する。集電体を構成する材料に特に制限はない。集電体の構成材料としては、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。

【0027】

具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材などが用いられてもよい。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。

30

【0028】

また、後者の導電性を有する樹脂としては、非導電性高分子材料に必要なに応じて導電性フィラーが添加された樹脂が挙げられる。

【0029】

非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン (PE; 高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) など)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリアミド (PA)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルアクリレート (PMA)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、またはポリスチレン (PS) などが挙げられる。かような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性または耐溶媒性を有しうる。

40

【0030】

上記の導電性高分子材料または非導電性高分子材料には、必要なに応じて導電性フィラー

50

が添加されうる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。

【 0 0 3 1 】

導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、およびSbからなる群から選択される少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン（登録商標）、ブラックパール（登録商標）、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むものである。

10

【 0 0 3 2 】

導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、集電体の全質量100質量%に対して5～80質量%である。

【 0 0 3 3 】

なお、集電体は、単独の材料からなる単層構造であってもよいし、あるいは、これらの材料からなる層を適宜組み合わせた積層構造であっても構わない。集電体の軽量化の観点からは、少なくとも導電性を有する樹脂からなる導電性樹脂層を含むことが好ましい。また、単電池層間のリチウムイオンの移動を遮断する観点からは、集電体の一部に金属層を設けてもよい。さらに、後述する負極活物質層や正極活物質層がそれ自体で導電性を有し集電機能を発揮できるのであれば、これらの電極活物質層とは別の部材としての集電体を用いなくともよい。このような形態においては、後述する負極活物質層がそのまま負極を構成し、後述する正極活物質層がそのまま正極を構成することとなる。

20

【 0 0 3 4 】

[負極（負極活物質層）]

本形態に係る二次電池において、負極活物質層13は、負極活物質を含む。負極活物質の種類としては、特に制限されないが、炭素材料、金属酸化物および金属活物質が挙げられる。炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）、ハードカーボン、ソフトカーボン等が挙げられる。また、金属酸化物としては、例えば、Nb₂O₅、Li₄Ti₅O₁₂等が挙げられる。さらに、ケイ素系負極活物質やスズ系負極活物質が用いられてもよい。ここで、ケイ素およびスズは第14族元素に属し、非水電解質二次電池の容量を大きく向上させる負極活物質であることが知られている。これらの単体は単位体積（質量）あたり多数の電荷担体（リチウムイオン等）を吸蔵および放出しうることから、高容量の負極活物質となる。ここで、ケイ素系負極活物質としては、Si単体を用いることが好ましい。また同様に、Si相とケイ素酸化物相との2相に不均化されたSiO_x（0.3 < x < 1.6）などのケイ素酸化物を用いることも好ましい。この際、xの範囲は0.5 < x < 1.5であることがより好ましく、0.7 < x < 1.2であることがさらに好ましい。さらには、ケイ素を含有する合金（ケイ素含有合金系負極活物質）が用いられてもよい。一方、スズ元素を含む負極活物質（スズ系負極活物質）としては、Sn単体、スズ合金（Cu-Sn合金、Co-Sn合金）、アモルファススズ酸化物、スズケイ素酸化物等が挙げられる。このうち、アモルファススズ酸化物としてはSnB_{0.4}P_{0.6}O_{3.1}が例示される。また、スズケイ素酸化物としてはSnSiO₃が例示される。また、負極活物質として、リチウムを含有する金属を用いてもよい。このような負極活物質は、リチウムを含有する活物質であれば特に限定されず、金属リチウムのほか、リチウム含有合金が挙げられる。リチウム含有合金としては、例えば、Liと、In、Al、SiおよびSnの少なくとも1種との合金が挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。なお、上記以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。負極活物質は、

30

40

50

金属リチウム、ケイ素系負極活物質またはスズ系負極活物質を含むことが好ましく、金属リチウムを含むことが特に好ましい。

【0035】

負極活物質の形状は、例えば、粒子状（球状、繊維状）、薄膜状等が挙げられる。負極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径（ D_{50} ）は、例えば、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $100\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である。なお、本明細書において、活物質の平均粒径（ D_{50} ）の値は、レーザー回折散乱法によって測定することができる。

【0036】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、 $40 \sim 99$ 質量%の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 90$ 質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0037】

負極活物質層は、固体電解質をさらに含むことが好ましい。負極活物質層が固体電解質を含むことにより、負極活物質層のイオン伝導性を向上させることができる。固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質が挙げられるが、硫化物固体電解質であることが好ましい。

【0038】

硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{B}_2\text{S}_3 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数であり、 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれかである）、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数であり、 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれかである）等が挙げられる。なお、「 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質を意味し、他の記載についても同様である。

【0039】

硫化物固体電解質は、例えば、 Li_3PS_4 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨格を有していてもよい。 Li_3PS_4 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3PS_4 が挙げられる。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 LPS と称される $\text{Li} - \text{P} - \text{S}$ 系固体電解質（例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ）が挙げられる。また、硫化物固体電解質として、例えば、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ （ x は、 $0 < x < 1$ を満たす）で表される LGPS 等を用いてもよい。なかでも、活物質層に含まれる硫化物固体電解質は、 P 元素を含む硫化物固体電解質であることが好ましく、硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を主成分とする材料であることがより好ましい。さらに、硫化物固体電解質は、ハロゲン（ F 、 Cl 、 Br 、 I ）を含有していてもよい。

【0040】

また、硫化物固体電解質が $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系である場合、 Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル比で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 50 : 50 \sim 100 : 0$ の範囲内であることが好ましく、なかでも $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 : 30 \sim 80 : 20$ であることが好ましい。

【0041】

また、硫化物固体電解質は、硫化物ガラスであってもよく、結晶化硫化物ガラスであってもよく、固相法により得られる結晶質材料であってもよい。なお、硫化物ガラスは、例

10

20

30

40

50

例えば原料組成物に対してメカニカルミリング（ボールミル等）を行うことにより得ることができる。また、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことにより得ることができる。また、硫化物固体電解質の常温（25℃）におけるイオン伝導度（例えば、 Li イオン伝導度）は、例えば、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。なお、固体電解質のイオン伝導度の値は、交流インピーダンス法により測定することができる。

【0042】

酸化物固体電解質としては、例えば、NASICON型構造を有する化合物等が挙げられる。NASICON型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3(0 < x < 2)$ で表される化合物（LAGP）、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3(0 < x < 2)$ で表される化合物（LATP）等が挙げられる。また、酸化物固体電解質の他の例としては、 LiLaTiO （例えば、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ ）、 LiPON （例えば、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_3.3\text{N}_{0.46}$ ）、 LiLaZrO （例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）等が挙げられる。

【0043】

固体電解質の形状としては、例えば、真球状、楕円球状等の粒子形状、薄膜形状等が挙げられる。固体電解質が粒子形状である場合、その平均粒径（ D_{50} ）は、特に限定されないが、 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。一方、平均粒径（ D_{50} ）は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

【0044】

負極活物質層における固体電解質の含有量は、例えば、1～60質量%の範囲内であることが好ましく、10～50質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0045】

負極活物質層は、上述した負極活物質および固体電解質に加えて、導電助剤およびバインダの少なくとも1つをさらに含有していてもよい。

【0046】

導電助剤としては、例えば、アルミニウム、ステンレス（SUS）、銀、金、銅、チタン等の金属、これらの金属を含む合金または金属酸化物；炭素繊維（具体的には、気相成長炭素繊維（VGCF）、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、活性炭素繊維等）、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンブラック（具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルランプブラック等）等のカーボンが挙げられるが、これらに限定されない。また、粒子状のセラミック材料や樹脂材料の周りに上記金属材料をめっき等でコーティングしたのも導電助剤として使用できる。これらの導電助剤のなかでも、電気的安定性の観点から、アルミニウム、ステンレス、銀、金、銅、チタン、およびカーボン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く、アルミニウム、ステンレス、銀、金、およびカーボンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、カーボンを少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。これらの導電助剤は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても構わない。

【0047】

導電助剤の形状は、粒子状または繊維状であることが好ましい。導電助剤が粒子状である場合、粒子の形状は特に限定されず、粉末状、球状、棒状、針状、板状、柱状、不定形状、鱗片状、紡錘状等、いずれの形状であっても構わない。

【0048】

導電助剤が粒子状である場合の平均粒子径（一次粒子径）は、特に限定されるものではないが、電池の電気特性の観点から、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、本明細書中において、「導電助剤の粒子径」とは、導電助剤の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離 L を意味する。「導電助剤の平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視

10

20

30

40

50

野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

【0049】

負極活物質層が導電助剤を含む場合、当該負極活物質層における導電助剤の含有量は特に制限されないが、負極活物質層の合計質量に対して、好ましくは0～10質量%であり、より好ましくは2～8質量%であり、さらに好ましくは4～7質量%である。このような範囲であれば、負極活物質層においてより強固な電子伝導パスを形成することが可能となり、電池特性の向上に有効に寄与することが可能である。

【0050】

一方、バインダとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。

【0051】

ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)(水素原子が他のハロゲン元素にて置換された化合物を含む)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリエーテルニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFME-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドであることがより好ましい。

【0052】

負極活物質層の厚さは、目的とする二次電池の構成によっても異なるが、例えば、0.1～1000μmの範囲内であることが好ましい。

【0053】

[固体電解質層]

本形態に係る二次電池において、固体電解質層は、上述した正極活物質層と負極活物質層との間に介在し、硫黄およびリンを含有する硫化物固体電解質を必須に含有する層である。

【0054】

固体電解質層に含有される硫化物固体電解質の具体的な形態について特に制限はなく、負極活物質層の欄において例示した、リンを含有する硫化物固体電解質が同様に採用される。具体的には、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_3PS_4$ 、 $LiI-LiBr-Li_3PS_4$ 、 Li_3PS_4 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-ZmSn$ (ただし、 m 、 n は正の数であり、 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれかである)、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $LiI-Li_3PS_4$ 、 $LiI-LiBr-L$

10

20

30

40

50

Li_3PS_4 、 Li_3PS_4 、 LPS ($\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系固体電解質 (例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$))、 LGPS ($\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ (x は、 $0 < x < 1$ を満たす))等が挙げられる。なかでも、固体電解質層に含まれる硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を主成分とする材料であることがより好ましい。場合によっては、上述したリンを含有する硫化物固体電解質以外の固体電解質が併用されてもよい。ただし、固体電解質の全量100質量%に占める上記所定の硫化物固体電解質の含有量の割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上であり、いっそう好ましくは90質量%以上であり、特に好ましくは95質量%以上であり、最も好ましくは100質量%である。

【0055】

固体電解質層は、上述した所定の硫化物固体電解質に加えて、バインダをさらに含有していてもよい。固体電解質層に含有されうるバインダについても、負極活物質層の欄において説明した例示および好ましい形態が同様に採用されうる。

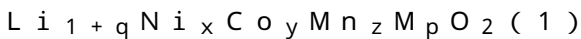
【0056】

固体電解質層の厚みは、目的とするリチウムイオン二次電池の構成によっても異なるが、電池の体積エネルギー密度を向上させようという観点からは、好ましくは $600\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $500\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $400\ \mu\text{m}$ 以下である。一方、固体電解質層の厚みの下限値について特に制限はないが、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以上である。

【0057】

[正極活物質層]

本形態に係る二次電池において、正極活物質層は、いわゆるハイニッケル系正極活物質を含む。具体的に、本形態に係る二次電池の正極活物質層に含まれる正極活物質は、中心部の組成が下記化学式(1)：



式中、 $-0.02 \leq q \leq 0.20$ 、 $x + y + z + p = 1$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq p \leq 0.1$ であり、 M は Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr および Cr からなる群から選択される1種または2種以上の元素である、

で表されるリチウム含有複合酸化物からなるものである。

【0058】

一般式(1)の式中の q は、 $-0.02 \leq q \leq 0.20$ である。 q は、初期放電容量が高くなるという観点から、好ましくは $0 \leq q \leq 0.10$ である。また、一般式(1)の式中の x は、 $0.50 \leq x \leq 1.0$ である。 x は、初期放電容量が高くなるという観点から、好ましくは $0.50 \leq x < 1.0$ であり、より好ましくは $0.55 \leq x \leq 0.95$ であり、さらに好ましくは $0.60 \leq x \leq 0.90$ であり、特に好ましくは $0.70 \leq x \leq 0.85$ である。また、一般式(1)の式中の y および z は、 $0 \leq (y, z) \leq 0.50$ である。安全性に優れるという観点から、好ましくは $0 < (y, z) \leq 0.50$ であり、より好ましくは $0.05 \leq (y, z) \leq 0.45$ であり、さらに好ましくは $0.10 \leq (y, z) \leq 0.40$ である。 x/z は、好ましくは1より大きく、より好ましくは1.2以上であり、さらに好ましくは1.5~9.9である。

【0059】

本形態に係る正極活物質の特徴の1つは、当該正極活物質を構成するリチウム含有複合酸化物の粒子の表層領域の組成が、上述した一般式(1)で表される中心部の組成とは異なる点にある。具体的には、上述した中心部の組成(一般式(1))を有するリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域において、 B 、 P 、 S および Si からなる群から選択される1種または2種以上の添加元素が Ni よりも高いモル濃度で存在しているという特徴がある。言い換えれば、上記表層領域には、 Ni 元素に加えて、 B 、 P 、 S および Si の少なくとも1つの元素が Ni 元素よりも高いモル濃度で共存

10

20

30

40

50

しているのである。なお、本発明においては、「表層領域においてNi元素よりも高いモル濃度で存在する」上記添加元素が1種または2種以上あることが必要である。したがって、いずれの添加元素の表層領域におけるモル濃度もNi元素のモル濃度以下である場合には、複数の添加元素の合計モル濃度がNi元素のモル濃度よりも大きいとしても、本発明の範囲には含まれないものとする。

【0060】

リチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ100nm以内の表層領域の元素組成については、X線光電子分光法(XPS)を用いて分析することが可能である。また、上述したリチウム含有複合酸化物の中心部の組成についても、同様にXPSにより分析することが可能である。なお、XPS測定の際には、帯電補正として、C1sのピークトップを284.6[eV]にシフトさせるように補正を行うものとする。

10

【0061】

表層領域における添加元素の濃度(存在量)について特に制限はないが、表層領域におけるすべての元素に対するモル百分率として、添加元素の濃度は、好ましくは1~30モル%であり、より好ましくは17~30モル%である。なお、ここでは、複数の添加元素が表層領域に存在する場合の添加元素の濃度は、当該複数の添加元素の合計濃度である。また、表層領域における深さ方向の添加元素の濃度変化のプロファイルについて特に制限はなく、例えば、表面から深さ方向に向かって添加元素の濃度が徐々に低下する傾斜プロファイルであってもよい。また、表面から深さ方向に向かって添加元素の濃度がいったん増加した後に減少するようなプロファイルであってもよいし、表層領域の深さ方向における添加元素の濃度がほぼ均一であって、中心部に向かう途中で添加元素濃度が急激に低下するようなプロファイルであってもよい。

20

【0062】

ここで、上述したように、表層領域には上述した添加元素に加えてNi元素も必須に存在しており、一般式(1)において $y > 0$ または $z > 0$ である場合にはMn元素またはCo元素もそれぞれ同様に存在している。このことは、上述した添加元素が一般式(1)で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物の表層領域に浸透する(ドーブされる)ことにより存在していることを意味する。言い換えれば、本形態に係る正極活物質は、単に添加元素を含有する物質によってリチウム含有複合酸化物の表面が被覆(コート)されたものではないことを意味する。なお、表層領域におけるNi元素の濃度(存在量)についても特に制限はないが、表層領域におけるすべての元素に対するモル百分率として、Ni元素の濃度は、好ましくは10モル%未満であり、より好ましくは2~7モル%である。また、表層領域におけるNiの濃度に対するO(酸素)の濃度の比(O/Ni)の値についても特に制限はないが、本発明の作用効果をより一層発現させるという観点からは、好ましくは20.0以下であり、より好ましくは2.9~20.0である。

30

【0063】

本形態に係る二次電池において用いられる正極活物質は、上述した構成を有するリチウム含有複合酸化物の粒状物である。ここで、本形態に係るリチウム含有複合酸化物は、単分散した一次粒子の形態であってもよいし、一次粒子が凝集することにより形成された二次粒子の形態であってもよい。ただし、本発明の作用効果をより一層発現させるという観点からは、本形態に係るリチウム含有複合酸化物は一次粒子の形態であることが好ましい。また、同様の理由から、本形態に係るリチウム含有複合酸化物粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱法により求められる粒度分布における体積換算の50%累積径(D50)として、好ましくは10 μ m以下であり、より好ましくは3.6~6.3 μ mである。

40

【0064】

ここで、上述したような構成を有する本形態に係る正極活物質(リチウム含有複合酸化物)を製造する方法については特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。このような正極活物質(リチウム含有複合酸化物)は、例えば、特開2020-35693号公報に開示されている製造方法またはこれを適宜改変した方法によって製造されうる。

【0065】

50

ここで、当該公報に開示された正極活物質（リチウム含有複合酸化物）の製造方法について簡単に説明すると、この製造方法では、まず、1種以上の遷移金属化合物を含む遷移金属原料水溶液とアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を、所定のpHおよび所定のアンモニウムイオン濃度および所定の雰囲気中の酸素濃度に制御して晶析反応槽に供給し、核を生成させる（核生成工程）。次いで、核生成工程において生成された核を粒子成長させる（粒子成長工程）。これにより、リチウム含有複合酸化物の合成原料である遷移金属複合水酸化物が得られる。続いて、上記で得られた遷移金属複合水酸化物を熱処理する（熱処理工程）。次いで、熱処理された遷移金属複合水酸化物とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を形成する（混合工程）。その後、当該混合工程で形成された混合物を焼成する（焼成工程）。これにより、リチウム含有複合酸化物が得られる。ここで、当該公報に開示された製造方法においては、遷移金属複合水酸化物の表層に本発明とは異なる添加元素を存在させる手法として、上記で得られた遷移金属複合水酸化物を添加元素を含む水溶液（または添加元素のアルコキシド溶液）でスラリー化し、所定のpHとなるように制御しつつ上記水溶液をさらに添加して、晶析反応により添加元素を複合水酸化物表面に析出させる方法や、上記で得られた遷移金属複合水酸化物に対して添加元素を含む水溶液またはスラリーを吹き付けて乾燥させる方法が開示されている。さらに、遷移金属複合水酸化物および添加元素を含む塩が懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法や、遷移金属複合水酸化物および添加元素を含む塩を固相法で混合するなどの方法も開示されている。本形態に係る正極活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造するにあたっては、上記公報に開示された添加元素に代えて本発明に係る添加元素（B、P、S、Si）を用いて同様の手法を採用することができる。

10

20

【0066】

本形態に係る正極活物質は、いわゆるハイニッケル系正極活物質でありながらも、上述した表層領域の組成を有していることで、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質を用いた二次電池の初回放電容量およびサイクル耐久性を十分に改善することができる。本発明の構成とすることによってこのような効果が奏されるメカニズムは完全には明らかとはなっていないが、以下のようなメカニズムが推定されている。すなわち、上述した一般式(1)で表される組成を有する従来公知のハイニッケル系正極活物質においては、表層領域においてもNi元素の濃度が中心部と同様に高く、表層領域においてはNi原子と酸素原子とが金属-酸素(Ni-O)結合を形成している。この金属-酸素結合は共有結合とは異なり充電時に不安定化することから充電反応の進行に伴って開裂する。一方、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質は高電位(3V(対リチウム))の正極活物質との接触により酸化(酸素との結合)反応を生じやすく、上述した正極活物質における金属-酸素結合の開裂による活性な酸素原子の生成はこの酸化反応の進行に拍車をかけるものである。

30

【0067】

これに対し、本形態に係る正極活物質においては、中心部の組成に対して添加元素が添加されることで表層領域の組成におけるNi元素およびO元素の濃度が相対的に低下している。その結果、上記所定の硫化物固体電解質が高電位の正極活物質と接触することによる酸化反応を促進させる活性な酸素原子が生成しにくくなる。また、表層領域において、上述した添加元素(B、P、S、Si)はO原子と共有結合しているため電気化学的に安定であり、このことも活性な酸素原子の生成を抑制する方向に働く。これらの結果として、充電反応の進行に伴う硫化物固体電解質の酸化反応の進行が防止され、初回放電容量およびサイクル耐久性の改善という本発明の効果が奏されているものと考えられる。ここで、添加元素のなかでも、本発明の作用効果をより一層発現させるという観点からは、添加元素としてB(ホウ素)が表層領域に存在することが好ましい。これは、B(ホウ素)の原子半径が他の添加元素(P、S、Si)よりも小さく、表層領域に存在する添加元素としてはリチウム含有複合酸化物におけるリチウムイオンの吸蔵放出を最も阻害しにくいからである。つまり、添加元素がB(ホウ素)であることにより、本発明の作用効果に加えて、電池抵抗(反応抵抗)の低減に伴う出力特性の向上効果も得られるのである。

40

【0068】

50

なお、本発明者らの検討によれば、上述した特許文献1（国際公開第2013/022034号パンフレット）に記載の技術によっても、本発明の効果は奏されないことが判明している。これは、充放電に伴う活物質の膨張収縮の影響や、スラリー調製工程の混錬時におけるせん断力の印加によって反応抑制層が剥離することが原因であると推定される。また、リチウム含有酸化物を含有する層を被覆することは、リチウムイオンや電子の伝導に対しては抵抗を増大させる方向に働くという原理的な問題もある。そして、反応抑制層を別途設ける工程が必要とされるために製造コストが増加するという問題もある。

【0069】

場合によっては、上述したリチウム含有複合酸化物以外の正極活物質が併用されてもよい。ただし、正極活物質の全量100質量%に占める上記所定のリチウム含有複合酸化物の含有量の割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上であり、いっそう好ましくは90質量%以上であり、特に好ましくは95質量%以上であり、最も好ましくは100質量%である。

【0070】

正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、二次電池のエネルギー密度の低下を防止するという観点からは、55～95質量%の範囲内であることが好ましい。なお、正極活物質層は、導電助剤および/またはバインダをさらに含んでもよく、これらの具体的な形態および好ましい形態については、上述した負極活物質層の欄において説明したものが同様に採用されうる。

【0071】

[正極集電板および負極集電板]

集電板(25、27)を構成する材料は、特に制限されず、二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板27と負極集電板25とでは、同一の材料が用いられなくてもよいし、異なる材料が用いられなくてもよい。

【0072】

[正極リードおよび負極リード]

また、図示は省略するが、集電体(11、12)と集電板(25、27)との間を正極リードや負極リードを介して電気的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品(例えば、自動車部品、特に電子機器等)に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

【0073】

[電池外装材]

電池外装材としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、図1および図2に示すように発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルム29を用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができることから、外装体はアルミニウムを含むラミネートフィルムがより好ましい。

【0074】

本形態に係る積層型電池は、複数の単電池層が並列に接続された構成を有することにより、高容量でサイクル耐久性に優れたものである。したがって、本形態に係る積層型電池は、EV、HEVの駆動用電源として好適に使用される。

【0075】

10

20

30

40

50

以上、リチウムイオン二次電池の一実施形態を説明したが、本発明は上述した実施形態において説明した構成のみに限定されることはなく、特許請求の範囲の記載に基づいて適宜変更することが可能である。

【0076】

例えば、本発明に係るリチウムイオン二次電池が適用される電池の種類として、集電体の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層と、集電体の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層とを有する双極型電極を含む、双極型（パイポーラ型）の電池も挙げられる。

【0077】

図3は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態である双極型（パイポーラ型）のリチウムイオン二次電池（以下、単に「双極型電池」とも称する）を模式的に表した断面図である。図3に示す双極型電池10bは、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、電池外装体であるラミネートフィルム29の内部に封止された構造を有する。

10

【0078】

図3に示すように、本形態の双極型電池10bの発電要素21は、集電体11の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層15が形成され、集電体11の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層13が形成された複数の双極型電極23を有する。各双極型電極23は、固体電解質層17を介して積層されて発電要素21を形成する。なお、固体電解質層17は、固体電解質が層状に成形されてなる構成を有する。図3に示すように、一の双極型電極23の正極活物質層15と前記一の双極型電極23に隣接する他の双極型電極23の負極活物質層13との間に固体電解質層17が挟まれて配置されている。

20

【0079】

隣接する正極活物質層15、固体電解質層17、および負極活物質層13は、一つの単電池層19を構成する。したがって、双極型電池10bは、単電池層19が積層されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素21の最外層に位置する正極側の最外層集電体11aには、片面のみに正極活物質層15が形成されている。また、発電要素21の最外層に位置する負極側の最外層集電体11bには、片面のみに負極活物質層13が形成されている。

【0080】

さらに、図3に示す双極型電池10bでは、正極側の最外層集電体11aに隣接するように正極集電板（正極タブ）25が配置され、これが延長されて電池外装体であるラミネートフィルム29から導出している。一方、負極側の最外層集電体11bに隣接するように負極集電板（負極タブ）27が配置され、同様にこれが延長されてラミネートフィルム29から導出している。

30

【0081】

なお、単電池層19の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、双極型電池10bでは、電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できれば、単電池層19の積層回数を少なくしてもよい。双極型電池10bでも、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、発電要素21を電池外装体であるラミネートフィルム29に減圧封入し、正極集電板27および負極集電板25をラミネートフィルム29の外部に取り出した構造とするのがよい。

40

【0082】

また、本形態に係る二次電池は、全固体型でなくてもよい。すなわち、固体電解質層は、従来公知の液体電解質（電解液）をさらに含有していてもよい。固体電解質層に含まれる液体電解質（電解液）の量について特に制限はないが、固体電解質により形成された固体電解質層の形状が保持され、液体電解質（電解液）の液漏れが生じない程度の量であることが好ましい。

【0083】

用いられる液体電解質（電解液）は、有機溶媒にリチウム塩が溶解した形態を有する。用いられる有機溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカ

50

ーボネート (DEC)、ジブロピルカーボネート (DPC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、プロピオン酸メチル (MP)、酢酸メチル (MA)、ギ酸メチル (MF)、4-メチルジオキソラン (4MeDOL)、ジオキソラン (DOL)、2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)、テトラヒドロフラン (THF)、ジメトキシエタン (DME)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、および - ブチロラクトン (GBL) などが挙げられる。中でも、有機溶媒は、急速充電特性および出力特性をより向上できるとの観点から、好ましくは鎖状カーボネートであり、より好ましく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) およびジメチルカーボネート (DMC) からなる群から選択される少なくとも1種であり、より好ましくはエチルメチルカーボネート (EMC) およびジメチルカーボネート (DMC) から選択される。

10

【0084】

リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド; LiFSI)、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。中でも、リチウム塩は、電池出力および充放電サイクル特性の観点から、好ましくは $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI) である。

【0085】

液体電解質 (電解液) は、上述した成分以外の添加剤をさらに含有してもよい。かような化合物の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,2-ジビニルエチレンカーボネート、1-メチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-2-ビニルエチレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、ビニルオキシメチルエチレンカーボネート、アリルオキシメチルエチレンカーボネート、アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、メタクリルオキシメチルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、エチニルオキシメチルエチレンカーボネート、プロパルギルオキシエチレンカーボネート、メチレンエチレンカーボネート、1,1-ジメチル-2-メチレンエチレンカーボネートなどが挙げられる。これらの添加剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、添加剤を電解液に使用する場合の使用量は、適宜調整することができる。

20

30

【0086】

[組電池]

組電池は、電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

【0087】

電池が複数、直列にまたは並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数、直列にまたは並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池 (電池モジュール、電池パックなど) を形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車両 (電気自動車) の電池容量や出力に応じて決めればよい。

40

【0088】

[車両]

電池またはこれらを複数個組み合わせる組電池を車両に搭載することができる。本発明では、長期信頼性に優れた高寿命の電池を構成できることから、こうした電池を搭載

50

するとEV走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせる組電池を、例えば、自動車ならばハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

【実施例】

【0089】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

【0090】

《試験用セルの作製例》

[比較例1]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、一次粒子の凝集体である二次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（二次粒子）の平均粒子径（ D_{50} ）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $11.5\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが15モル%、Oが57モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（ O/Ni ）の値は、3.8であった。なお、XPS測定の際には、帯電補正として、 $\text{C}1s$ のピークトップを $284.6\ [\text{eV}]$ にシフトさせるように補正を行った。

【0091】

一方、固体電解質として、硫黄およびリンを含有するリチウムイオン伝導性の硫化物固体電解質であるLPS（ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （混合比80：20（モル%）））を準備した。さらに、導電助剤としてアセチレンブラックを準備した。

【0092】

上記で準備した正極活物質60質量部、導電助剤6質量部、および硫化物固体電解質34質量部をそれぞれ秤量し、テーブルミルを用いて混合して、正極合剤を調製した。

【0093】

続いて、上記と同様の硫化物固体電解質であるLPS（ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （混合比80：20（モル%）））を治具（マコール管）に入れ、 $400\ [\text{MPa}]$ の成形圧で圧粉成形することにより、固体電解質層（直径 $10\ \text{mm}$ および厚み $600\ \mu\text{m}$ の円板形状）を作製した。

【0094】

次いで、上記で作製した固体電解質層の一方の面に、上記で調製した正極合剤を入れ、 $200\ [\text{MPa}]$ の成形圧で圧粉成形することにより、正極活物質層（直径 $10\ \text{mm}$ および厚み $70\ \mu\text{m}$ の円板形状）を作製した。

【0095】

その後、負極として、リチウム金属箔（厚さ $100\ \mu\text{m}$ ）とインジウム金属箔（厚さ $100\ \mu\text{m}$ ）との積層体からなるLi-In電極を準備した。そして、このLi-In電極を上記で作製した固体電解質層の他方の面に、インジウム金属箔が固体電解質層側に位置するように配置した。次いで、 $100\ [\text{MPa}]$ の拘束圧力で治具を締結した後、各電極に電流取り出しのためのリードを接続して、本比較例の試験用セルを作製した。

【0096】

[比較例2]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、一次粒

10

20

30

40

50

子の凝集体である二次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（二次粒子）の平均粒子径（D50）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $10.5\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが10モル%、Oが56モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（O/Ni）の値は、5.6であった。

【0097】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

10

【0098】

[比較例3]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、一次粒子の凝集体である二次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（二次粒子）の平均粒子径（D50）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $10.2\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが12モル%、Oが55モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（O/Ni）の値は、4.6であった。

20

【0099】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

【0100】

[比較例4]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、一次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（一次粒子）の平均粒子径（D50）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $4.5\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが13モル%、Oが60モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（O/Ni）の値は、4.6であった。

30

【0101】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

【0102】

[実施例1]

正極活物質として、中心部が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、表層領域にB（ホウ素）を含有し、一次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（一次粒子）の平均粒子径（D50）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $3.6\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが5モル%、Oが36モル%、Bが24モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（O/Ni）の値は、7.2であった。

40

【0103】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

50

【0104】

[実施例2]

正極活物質として、中心部が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、表層領域にB（ホウ素）を含有し、一次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（一次粒子）の平均粒子径（ D_{50} ）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $3.6\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが7モル%、Oが20モル%、Bが30モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（ O/Ni ）の値は、 2.9 であった。

10

【0105】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

【0106】

[実施例3]

正極活物質として、中心部が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、表層領域にB（ホウ素）を含有し、一次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（一次粒子）の平均粒子径（ D_{50} ）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $4.3\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが2モル%、Oが40モル%、Bが17モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（ O/Ni ）の値は、 20.0 であった。

20

【0107】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

【0108】

[実施例4]

正極活物質として、中心部が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、表層領域にB（ホウ素）を含有し、一次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（一次粒子）の平均粒子径（ D_{50} ）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $4.6\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが3モル%、Oが40モル%、Bが17モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO（酸素）の濃度の比（ O/Ni ）の値は、 13.3 であった。

30

【0109】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

40

【0110】

[実施例5]

正極活物質として、中心部が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の均一組成を有し、表層領域にB（ホウ素）を含有し、一次粒子の形態を有するリチウム含有複合酸化物を準備した。なお、このリチウム含有複合酸化物（一次粒子）の平均粒子径（ D_{50} ）をレーザー回折散乱法により測定したところ、 $3.6\ \mu\text{m}$ であった。また、上記で準備したリチウム含有複合酸化物の粒子の表面から深さ $100\ \text{nm}$ 以内の表層領域の元素組成をX線光電子分光法（XPS）により測定したところ、全元素に占める割合として、Niが3モ

50

ル%、Oが57モル%、Bが17モル%であった。また、これらの値から算出される、表層領域におけるNiの濃度に対するO(酸素)の濃度の比(O/Ni)の値は、19.0であった。

【0111】

上記で準備したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、本比較例の試験用セルを作製した。

【0112】

《試験用セルの評価例》

上記の各比較例および各実施例で作製した試験用セルについて、下記の手法により正極活物質の質量当たりの放電容量を測定した。

【0113】

まず、厚さ5mmのステンレス鋼製の板(2枚)で試験用セルを挟み、締結圧力が1000kgf/cm²となるように、油圧ジャッキを介した平板プレス機を用いて加圧した。

【0114】

加圧後1時間を経過した時点で、試験用セルを25℃に設定した恒温槽の内部に載置し、充放電装置と接続して充放電試験を行い、充放電容量を測定した。この際、充電処理では0.05Cに相当する電流を印加し、上限電圧を3.6V(vs.Li-In負極)としてCC-CV充電を行った。また、この充電処理については、電流値が0.01Cに相当する値まで低下した時点か、または充電開始から40時間が経過した時点で終了した。充電処理の終了後、1時間放置した後に放電処理を行った。放電処理では、0.05Cに相当する電流値で、下限電圧を1.9V(vs.Li-In負極)としてCC放電を行った。そして、放電処理の際に容量(放電容量)を測定し、各試験用セルにおいて用いられている正極活物質の質量で規格化し、活物質の質量当たりの放電容量を初回放電容量として算出した。結果を下記の表1に示す。

【0115】

また、上述した充放電処理を1サイクルとして、合計50サイクルの充放電を実施した。この際、充放電処理の間にも試験用セルを1時間放置する休止時間を設けた。そして、サイクル耐久性の指標として、50サイクル目の放電容量の初回放電容量に対する百分率を50サイクル後容量維持率として算出した。結果を下記の表1に示す。なお、比較例1については初回放電容量がきわめて小さい値であったことから、容量維持率を評価することはできなかった。

【0116】

【表1】

実施例/ 比較例	粒子径 D50 [μm]	粒子 形態	表層領域の組成 (XPS)			O/Ni	初回放電容量 [mAh/g]	50サイクル後 容量維持率 [%]
			Ni [モル%]	O [モル%]	B [モル%]			
実施例1	3.6	一次粒子	5	36	24	7	178	95
実施例2	3.6	一次粒子	7	20	30	3	184	98
実施例3	4.3	一次粒子	2	40	17	20	158	99
実施例4	4.6	一次粒子	3	40	17	13	183	97
実施例5	3.6	一次粒子	3	57	17	19	155	90
比較例1	11.5	二次粒子	15	57	0	4	5	評価不可能
比較例2	10.5	二次粒子	10	56	0	6	141	63
比較例3	10.2	二次粒子	12	55	0	5	114	74
比較例4	4.5	一次粒子	13	60	0	5	150	52

【0117】

表1に示す結果から、表層領域に所定の添加元素が存在するリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を用いることで、硫黄およびリンを含む硫化物固体電解質およびハイニッケル系正極活物質を用いた二次電池の初期容量およびサイクル耐久性を十分に改善することができることがわかる。

【符号の説明】

【0118】

- 10 a 積層型電池、
- 10 b 双極型電池、
- 11 集電体、
- 11 ' 負極集電体、
- 11 " 正極集電体、
- 13 負極活物質層、
- 15 正極活物質層、
- 17 固体電解質層、
- 19 単電池層、
- 21 発電要素、
- 25 負極集電板、
- 27 正極集電板、
- 29 ラミネートフィルム。


10

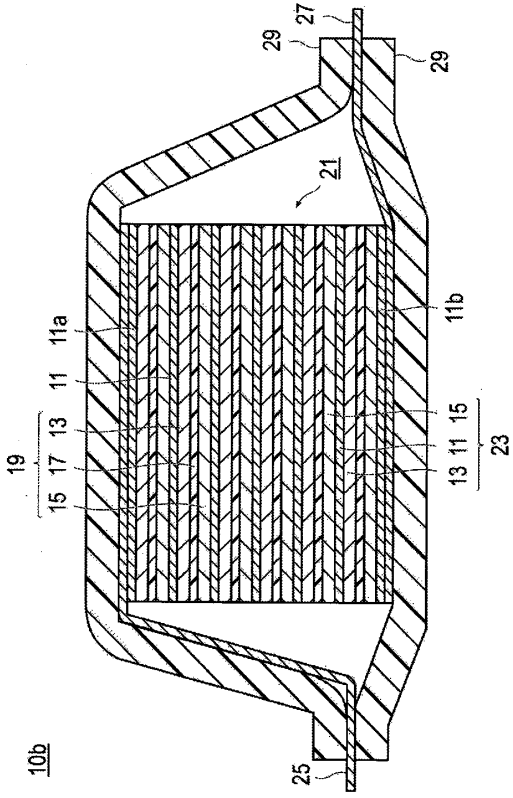
20

30

40

50

【 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/525(2010.01) H 0 1 M 4/525
- I B C 一番町弁理士法人
- (72)発明者 高田 晴美
神奈川県厚木市森の里青山 1 - 1 日産自動車株式会社 知的財産部内
- (72)発明者 坂本 和幸
神奈川県厚木市森の里青山 1 - 1 日産自動車株式会社 知的財産部内
- (72)発明者 齋藤 直人
神奈川県厚木市森の里青山 1 - 1 日産自動車株式会社 知的財産部内
- 審査官 片山 真紀
- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 7 0 9 4 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 3 3 0 6 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 5 0 0 3 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 3 9 5 6 6 (W O , A 1)
特表 2 0 2 0 - 5 2 5 9 9 1 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 3 3 8 3 9 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 9