

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



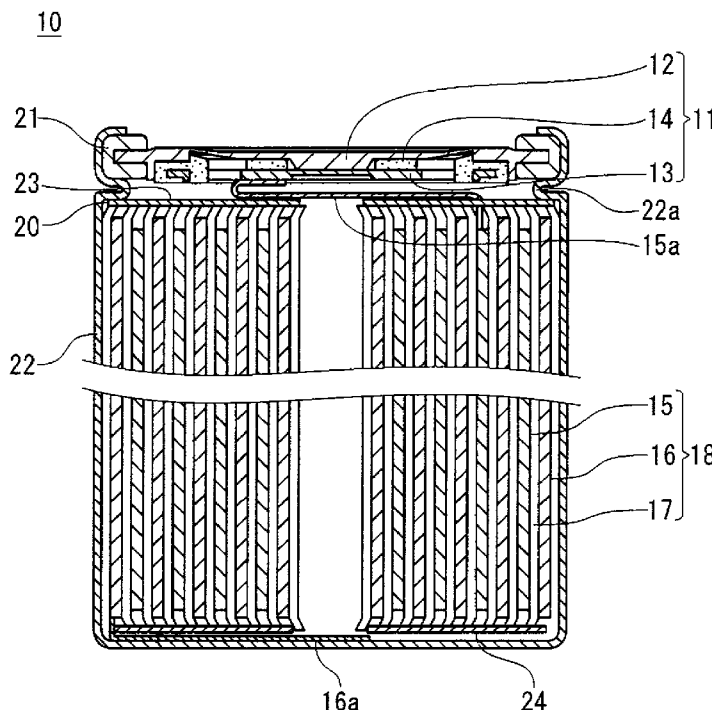
(10) 国際公開番号

WO 2024/143016 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 50/449 (2021.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 50/46 (2021.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 50/489 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045148
- (22) 国際出願日: 2023年12月15日(15.12.2023)
- (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 2022-211704 2022年12月28日(28.12.2022) 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 真帆 (HARADA Maho). 中山 貴仁 (NAKAYAMA Takahito). 西野 肇 (NISHINO Hajime).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル Osaka (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,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池およびこれを用いる正極



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode, a non-aqueous electrolyte, and a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode, wherein: the positive electrode comprises a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer supported by the positive electrode current collector; the positive electrode active material layer contains a positive electrode active material, a binding agent and an additive; the additive is a polymer material which has a melting point or thermal



WO 2024/143016 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, SC, 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, 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))

decomposition temperature of 200-500 ° C, inclusive; the polymer material is dispersed in the positive electrode active material layer so as to form a plurality of island-shaped regions in a cross-section thereof; and if the thickness of the positive electrode active material layer is T, the presence probability P_b that the polymer material is present in a region extending to 0.5T from the surface of the positive electrode current collector of the positive electrode active material layer and the presence probability P_t that the polymer material is present in a region extending to the outermost surface from a position which is 0.5T from the surface of the positive electrode current collector of the positive electrode active material layer satisfy $1 < P_t / P_b$.

(57) 要約：正極、負極、非水電解質、および、正極と負極との間に介在するセパレータを備え、正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、添加剤は、200℃以上500℃以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、正極活物質層の断面においてポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、正極活物質層の厚さをTとするとき、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tまでの領域に存在するポリマー材料の存在確率 P_b と、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tの位置から最表面までの領域に存在するポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_t / P_b$ を満たす、非水電解質二次電池。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池およびこれを用いる正極

関連出願の相互参照

[0001] 本開示は、日本国特許庁において2022年12月28日に出願された特願2022-211704号についての優先権の利益を主張するものであり、前記特許出願の内容全体を参照により本明細書に援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、非水電解質二次電池およびこれを用いる正極に関する。

背景技術

[0003] 二次電池のエネルギー密度が高くなるほど、安全性を向上させることが求められる。中でも内部短絡による発熱を低減することは重要である。電池が内部短絡した場合、短絡部が微小でも、短絡電流によるジュール熱によりセパレータが溶融して、より大きな短絡部が形成される。短絡部が拡大し、短絡電流が増大すると、電池温度が加速度的に上昇する。二次電池のエネルギー密度が高くなるほど、短絡電流によるジュール熱は増加する。

[0004] 特許文献1は、層状結晶構造を有するリチウムとニッケルを主成分とする複合酸化物において、一般式： $Li_aNi_{1-b-c}M1_bM2_cO_2$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.20$ （但し、M1はAl、B、Y、Ce、Ti、Sn、V、Ta、Nb、W、Moから選ばれる1種以上の元素、M2はCo、Mn、Feから選ばれる1種以上の元素）で表される元素組成を有する粉末であり、かつ、該粉末を加圧成形した時の圧縮密度が 4.0 g/cm^3 における圧粉体の 25°C における導電率： σ が $5 \times 10^{-2} \geq \sigma \geq 5 \times 10^{-4} [\text{S/cm}]$ の範囲内であることを特徴とする正極活物質を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-315502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1は、上記正極活物質によれば、充電状態における熱的安定性が向上し、電池が内部短絡を生じた状況下においても短絡電流によるジュール発熱が抑制され、安全性の確保が容易になると述べている。

[0007] しかし、特許文献1のように導電率を制御する場合、電池が全体として高抵抗になるため、電池性能の低下につながる。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一側面は、正極、負極、非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、前記正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、前記添加剤は、 200°C 以上 500°C 以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、前記正極活物質層の厚さを T とすると、前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_t / P_b$ を満たす、非水電解質二次電池に関する。

[0009] 本開示の別の側面は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、前記正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、前記添加剤は、 200°C 以上 500°C 以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、前記正極活物質層の厚さを T とすると、前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_t / P_b$ を満たす

、二次電池用正極に関する。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、高い安全性と良好な電池性能を両立することができる。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の実施形態に係る二次電池の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。

[0013] 非水電解質二次電池には、少なくともリチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料を負極活物質として用いるリチウムイオン二次電池、負極で充電時にリチウム金属が析出し且つ放電時にリチウム金属が溶解するリチウム二次電池、ゲル電解質または固体電解質を含む固体電池などが含まれる。

[0014] 本開示に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備える。正極と負極との間には通常セパレータが配置される。

[0015] A. 正極

正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極活物質層とを備える。正極活物質層は、正極集電体の表面に形成される。正極活物質層は、正極合剤で構成されるため正極合剤層と称してもよい。

[0016] [正極集電体]

正極集電体は、シート状の導電性材料で構成される。正極集電体としては、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、ネット、パンチングシートなど）が使用される。

[0017] [正極活物質層]

正極活物質層は、正極集電体の一方または両方の表面に担持されている。正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤とを含み、更に導電助剤を含んでもよい。添加剤は、200℃以上500℃以下の融点または熱分解温度（以下、「融点または熱分解温度」を「拡散温度」と総称することがある。）を有するポリマー材料である。

[0018] ポリマー材料は、正極活物質層の断面において、複数の島状領域を形成して分散している。島状領域は、ポリマー材料が存在するスポット状の領域であり、マクロ的に見たときには粒子状領域ともいえる。島状領域は、ポリマー材料（P）のみで構成された領域でもよく、ポリマー材料（P）とポリマー材料（P）以外の材料（正極活物質、導電助剤など）とが凝集して構成された凝集領域でもよい。島状領域の形状は、特に限定されないが、不定形であってもよい。ポリマー材料は、絶縁性材料であってもよく、絶縁性材料と導電性材料との混合物であってもよい。以下、このようなポリマー材料を、「ポリマー材料（P）」とも称する。

[0019] ポリマー材料（P）は、室温での正極抵抗の増大を抑制しつつ、電池の内部短絡が発生したときには高温下での正極抵抗を増大させる作用を有する。よって、高い安全性と良好な電池性能を両立することができる。

[0020] 具体的には、ポリマー材料（P）は、内部短絡が発生し、短絡電流が増大し、電池温度が上昇したときに、導電経路の一部を遮断する機能を有する。ポリマー材料（P）は、常温では島状を維持しており、正極抵抗をほとんど増加させない。一方、内部短絡の発生時には、電池温度が過度に上昇する前にポリマー材料（P）が溶融する。溶融したポリマー材料（P）は、正極活物質層内を拡散する。正極活物質層内に拡散したポリマー材料（P）は、正

極活物質の粒子間、正極活物質と導電助剤の粒子間、導電助剤の粒子間に侵入し、導電経路を部分的に遮断する。

[0021] また、ポリマー材料（P）が分解すると、正極活物質の粒子間の距離が拡大することにより正極抵抗が増大する。その結果、短絡電流が抑制される。

[0022] （平均面積）

島状領域の平均面積は、 $200\ \mu\text{m}^2$ 以下であってもよい。島状領域の平均面積が $200\ \mu\text{m}^2$ 以下である場合、ポリマー材料（P）の分散性が高く、高温時に正極活物質層内の広い領域に十分に拡散でき、抵抗を大きく上昇させることができる。島状領域の平均面積は、 $120\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよく、 $60\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよく、 $50\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよく、 $30\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよい。島状領域の平均面積の下限は、特に限定されないが、例えば、 $10\ \mu\text{m}^2$ 以上でもよい。

[0023] ここで、島状領域の平均面積とは、正極活物質層の断面の観察領域に含まれる複数の島状領域の総面積 S_t を、観察領域に含まれる島状領域の数 N で除した面積である。ただし、観察領域の大きさは、島状領域が少なくとも30個以上観察される大きさとする。観察領域の高さは、例えば、正極活物質層の厚み（ T ）と同じにしてもよく、厚みの80%以上であってもよい。正極活物質層の面方向における観察領域の長さ（ W ）は $200\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ でもよい。この場合、観察領域の大きさは、 $T\times W\ (\mu\text{m}^2)$ になる。

[0024] （平均周囲長）

次に、島状領域の平均周囲長は、 $60\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。島状領域の平均周囲長が $60\ \mu\text{m}$ 以下である場合、複数の島状領域の大きさは十分に小さいと考えられる。平均周囲長が十分に小さいとき、ポリマー材料（P）の分散性は十分に大きく、内部短絡の発生による高温時に正極活物質層内の広い領域にわたってポリマー材料（P）が拡散できる。よって、正極抵抗を大きく上昇させることができる。島状領域の平均周囲長は、 $60\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $40\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。島状領域の平均周囲長の下限は、特に限定されないが、例えば

、 $1\ \mu\text{m}$ 以上でもよい。

[0025] ここで、島状領域の平均周囲長とは、正極活物質層の断面の観察領域に含まれる複数の島状領域のそれぞれの周囲長の合計長さを、観察領域に含まれる島状領域の数で除した長さである。ただし、観察領域の大きさは、島状領域の平均面積を求める場合と同様とする。

[0026] (ポロノイ図の分散値)

次に、観察領域を島状領域についてポロノイ分割したときのポロノイ図の分散値（以下、「ポロノイ分散値」とも称する。）は、 $2 \times 10^7\ \mu\text{m}^4$ 以下であることが望ましい。ポロノイ分散値が小さいほど、分散性が良好であるといえる。ポロノイ分散値が $2 \times 10^7\ \mu\text{m}^4$ 以下である場合には、内部短絡の発生による高温時に正極活物質層内の広い領域にわたってポリマー材料（P）が拡散できる。よって、正極抵抗を大きく上昇させることができる。ポロノイ分散値は、 $2 \times 10^6\ \mu\text{m}^4$ 以下でもよく、 $2 \times 10^5\ \mu\text{m}^4$ 以下でもよく、 $1 \times 10^5\ \mu\text{m}^4$ 以下でもよく、 $5 \times 10^4\ \mu\text{m}^4$ 以下でもよい。ポロノイ分散値の下限は、特に限定されないが、例えば、 $1 \times 10^4\ \mu\text{m}^4$ 以上でもよい。

[0027] ポロノイ分割の対象となる観察領域の大きさは、島状領域の平均面積を求める場合と同様とする。具体的には、観察領域に含まれる全ての島状領域の中心（重心）を母点とするポロノイ分割を行い、分割された複数の領域のヒストグラムを算出してポロノイ分散値を計算する。また、ポロノイ分散値は、少なくとも3つの観察領域で求めた3つ以上のポロノイ分散値の平均値として求める。

[0028] (凝集粒子面積)

次に、正極活物質層における各島状領域のうち、面積最大から上位3つの島状領域の平均面積（以下、「凝集粒子面積」とも称する。）は、 $900\ \mu\text{m}^2$ 以下であることが望ましい。島状領域の凝集粒子面積が $900\ \mu\text{m}^2$ 以下である場合、ポリマー材料（P）の分散性は十分に大きいといえる。よって、内部短絡の発生による高温時に正極活物質層内の広い領域にわたってポリマー材料（P）が拡散でき、抵抗を大きく上昇させることができる。島状領域

の凝集粒子面積は、 $800\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよく、 $700\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよく、 $400\ \mu\text{m}^2$ 以下でもよい。島状領域の凝集粒子面積の下限は、特に限定されないが、例えば、 $100\ \mu\text{m}^2$ 以上でもよい。最大面積から上位3つの島状領域は、ポリマー材料（P）の凝集領域もしくはポリマー材料（P）と正極活物質や導電助剤との凝集領域であると考えられる。そのような凝集領域の面積を十分に小さくすることで、ポリマー材料（P）の分散性が顕著に高められる。

[0029] ここでは、島状領域の凝集粒子面積とは、正極活物質層の断面の観察領域に含まれる複数の島状領域のうち、最大面積を有する島状領域と、2番目に大きい面積を有する島状領域と、3番目に大きい面積を有する島状領域との合計面積を3で除した面積であると定義する。観察領域の大きさは、島状領域の平均面積を求める場合と同様とする。ただし、島状領域の最大面積は、少なくとも異なる互いに平行な3つの観察領域（断面）で求めた3つ以上の凝集粒子面積の平均値として求める。

[0030] 島状領域の平均面積、平均周囲長、ポロノイ図の分散値、凝集粒子面積等は、以下の要領で測定できる。

[0031] （1）正極活物質層の断面の準備

まず、測定対象の正極を準備する。次に、正極活物質層と正極集電体とを同時に正極の厚さ方向に沿って切断して断面を形成する。その際、正極活物質層に熱硬化性樹脂を充填して硬化させてもよい。例えば、CP（クロスセクションポリッシャ）法、FIB（集束イオンビーム）法等により正極活物質層の断面試料を得る。

[0032] 測定対象の正極は、放電深度（DOD）90%以上の二次電池から取り出す。放電深度（DOD）とは、満充電状態の電池が有する電気量に対する放電された電気量の割合である。なお、完全放電状態（DOD=100%）の電池を満充電状態（SOC=100%、DOD=0%）になるまで充電するときの充電電気量（すなわち満充電量）が定格容量に相当する。満充電状態の電池の電圧は、充電終止電圧に対応する。完全放電状態の電池の電圧は、

放電終止電圧に対応する。

[0033] (2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による正極活物質層の断面の撮影

次に、正極活物質層の断面試料をSEMで観察する。SEMによる観察は、例えば、倍率100倍～500倍で行う。SEM像は、正極活物質層の面方向における長さ200 μ m以上（望ましくは300 μ m以上）の領域が観測されるように撮影する。

[0034] (3) 元素分析

断面試料のSEM像を用いてEDX（エネルギー分散型X線分光分析）またはEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）による元素分析を行う。断面の分析データからポリマー材料（P）に由来する成分（例えば硫黄元素）を抽出することで、ポリマー材料（P）のマッピング画像が得られる。画像解析ソフトを用いてマッピング画像を解析することで、島状領域の平均面積、平均周囲長、ポロノイ図の分散値、凝集粒子面積等を算出できる。マッピング画像は、EDXまたはEPMAによる断面の分析データをポリマー材料（P）が黒色、ポリマー材料（P）以外が白色になるように2値化処理すれば得ることができる。例えば、観測エリアを256 \times 256分割した各領域においてEDXによる分析を行った際に、ポリマー材料（P）に由来する成分（例えば硫黄元素）が黒色、それ以外の領域が白色になるように2値化することで、マッピング画像を得ることができる。縦、横または斜めに隣接する2つ以上の黒色領域からなる集合を1つの島状領域と設定した場合には、その集合を囲う輪郭の長さが島状領域の周囲長であり、1つの単独の黒色領域を1つの島状領域と設定した場合には、その1つ黒色領域を囲う輪郭の長さが島状領域の周囲長であり、各輪郭で囲まれた面積が島状領域の面積である。

[0035] 次に、ポロノイ図の分散値を求める方法について述べる。

まず、2値化された画像のポロノイ分割処理を画像解析ソフトで行う。ポロノイ分割処理では、独立した各島状領域の各中心を抽出し、複数個の中心に対して、同一距離空間上の他の点がどの中心に近いかによって複数領域（

以下、「ポロノイ領域」とも称する。)に分割する。ポロノイ領域の境界は、各中心同士の二等分線の軌跡に相当する。その後、各ポロノイ領域の面積を抽出し、それらの分散値をポロノイ分散値とする。分散値 V は、各ポロノイ領域の面積を X_i ($i = 1, 2, \dots, n$)、平均を X_{ave} としたとき、下記式から求められる。

$$V = 1/n \sum (X_i - X_{ave})^2$$

[0036] (4) 分析条件

以下に、正極活物質層の断面試料の分析の望ましいSEM-EPMA測定条件を示す。

加工装置として日本電子社製、IB-19520CCP (クロスセクションポリッシャ) を用い得る。加工条件は加速電圧6kVである。電流値は150~180 μ Aである。真空度を 5×10^{-4} ~ 2×10^{-3} Paとする。

[0037] 測定装置には、日本電子社製のJSM-7900F (電界放射型走査電子顕微鏡) と、日本電子社製のXM-86030 (EPMA検出器) を用い得る。分析時加速電圧は8kVであり、SEM加速電圧は2kVとする。電子線電流量は 5×10^{-8} Aであり、観察倍率を300倍とする。測定時間は30msである。

[0038] そして、二値化処理では、上記条件において検出されたポリマー材料 (P) に由来する成分 (例えば硫黄元素) のX線強度50以上の領域を黒、50より小さい領域を白として、二値化してもよい。X線検出カウント50cps以上かつシグナル/ノイズ強度比1.5以上の領域を黒、それ以外の領域を白として二値化するとよい。

[0039] [ポリマー材料 (P)]

以下、望ましいポリマー材料 (P) について例示的に説明する。

[0040] ポリマー材料 (P) の融点または熱分解温度 (拡散温度) は、200°C以上500°C以下である。正極活物質層は、通常、ポリマー材料 (P) 以外に結着剤として機能するポリマー材料を含む。ただし、結着剤は、ポリマー材料 (P) より結着性が高い。また、結着剤は、島状領域を形成しなくてもよ

い。換言すれば、正極活物質層は、島状領域を形成するポリマー材料と、島状領域を形成しないポリマー材料とを含んでもよい。また、結着剤は、通常は200℃以上500℃以下の拡散温度で溶融もしくは熱分解しないポリマーを用いてもよい。ポリマー材料(P)の拡散温度が200℃未満の場合、通常の電池使用時や製造プロセス中にポリマー材料(P)が溶融し、もしくは分解する可能性があり、電池性能の劣化につながる。また、ポリマー材料(P)の拡散温度が500℃を超える場合、温度上昇時のポリマー材料(P)の拡散速度が低下してしまうため、十分な抵抗増加効果が得られない。

[0041] ポリマー材料(P)は、架橋構造を有さない線状ポリマーであることが望ましい。架橋構造を有さない線状ポリマーは、自由度が大きいいため、高温では正極活物質層内を拡散しやすく、分解しやすい。そのため、ポリマー材料(P)は、正極活物質の粒子間、正極活物質と導電助剤の粒子間、導電助剤の粒子間に侵入しやすく、導電経路が部分的に遮断されやすい。

[0042] (平均粒径(D50))

ポリマー材料(P)は、正極合剤に混合される前の状態では粉体である。粉体を構成するポリマー材料(P)の粒子の平均粒子径(D50)は50μm以下であることが望ましい。平均粒子径(D50)が50μm以下であることで、既述の平均面積、平均周囲長、最大面積、ボロノイ分散値などを所望の数値範囲内に制御しやすくなる。平均粒子径(D50)は、40μm以下がより望ましく、30μm以下が更に望ましい。平均粒子径(D50)の下限は、特に限定されないが、例えば、1μm以上でもよい。

[0043] ここでは、ポリマー材料(P)の平均粒子径(D50)とは、ポリマー材料(P)の体積基準の粒度分布において、累積体積が50%になるときのメディアン径をいう。ポリマー材料(P)の体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折散乱式の粒度分布測定装置により測定することができる。測定対象のポリマー材料(P)の試料は、正極活物質層から分離して準備してもよいし、正極活物質層に混合する前の原料のポリマー材料(P)が入手できる場合には、当該原料のポリマー材料(P)でもよい。

[0044] (BET比表面積)

ポリマー材料 (P) のBET比表面積は $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが望ましい。BET比表面積は、ポリマー材料 (P) の粒子径の影響を受けるが、粒子自体の状態が大きく影響する。例えば、粒子表面に多くの凹凸を有する場合や、粒子自体が多孔質である場合には、平均粒径 (D_{50}) が小さくても、BET比表面積は大きくなる。BET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合には、ポリマー材料 (P) の粒子表面の凹凸が少なく、もしくは粒子自体が多くの空隙を内包していないと考えられる。その場合、加熱時のポリマー材料 (P) に膨張応力が強く作用し、加熱時の拡散性が高められるものと推測される。BET比表面積は、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下でもよく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下でもよく、 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下でもよい。

[0045] ここで、ポリマー材料 (P) のBET比表面積は、ガス吸着法 (BET 1点法) により測定される。ガスには窒素ガスが用いられる。BET法の詳細はJIS R 1626に準じればよい。測定対象のポリマー材料 (P) の試料は、正極活物質層から分離して準備してもよいし、正極活物質層に混合する前の原料のポリマー材料 (P) が入手できる場合には、当該原料のポリマー材料 (P) でもよい。

[0046] (重量平均分子量 (M_w))

ポリマー材料 (P) の重量平均分子量 (M_w) は、 $M_w < 50000$ を満たすことが望ましく、 $5000 \leq M_w < 50000$ を満たすことがより望ましい。重量平均分子量 (M_w) が $M_w < 50000$ (更には $5000 \leq M_w < 50000$) を満たすことで、加熱時のポリマー材料 (P) の熔融速度が速くなり、分散性が高められるとともに、熱分解が進行しやすくなるため、正極活物質層の抵抗を高める作用が大きくなる。 M_w は、 30000 以下がより望ましく、 20000 以下が更に望ましく、 15000 以下でもよい。

[0047] ポリマー材料 (P) の重量平均分子量 (M_w) は、例えば、超高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定することができる。ここでは、 M_w はポリスチレン基準の重量平均分子量である。

[0048] 超高温GPCの測定条件を下記に示す。測定装置には、超高温GPC SSC-7110を用い得る。カラムには、TSK guard column HHR(S) HTを1本と、TSK gel GMHHR-H(S) HT (7.8 mm I.D. * 30 cm) を2本用い得る。検出器には示差屈折率計 (RI 検出器) を用いる。試料の前処理としてポリマー材料 (P) の試料を秤量し、溶媒として所定量の1-クロロナフタレン (1-CN) を加え、250°Cで1時間加熱溶解させる。その後、孔径0.5 μmのPTFEフィルタを用いて加熱ろ過を実施する。試料注入量としては試料濃度2 mg/mLの溶液を500 μL注入する。流速は、1.0 mL/minで、測定温度をカラム温度210°Cに設定し、プレオープン温度を250°Cに設定する。分子量標準としてポリスチレンを用いる。

[0049] 取得したデータ (ピーク) について、ポリマー材料 (P) の低分子量側がGPC溶離液由来のブランクと一部重なり得るが、そこを含めてピーク全体で解析し、重量平均分子量を算出する。

[0050] (ポリマー材料 (P) の具体例)

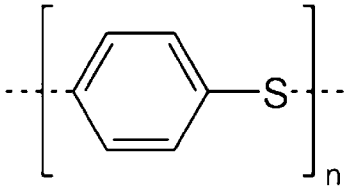
以下、ポリマー材料 (P) の好ましい例について説明する。

ポリマー材料 (P) の中でも、フェニレン基とスルフィド基を含む主鎖を有するポリマー材料 (P) (以下、「ポリマー材料 (PS)」とも称する。) は、化学的安定性が高く、他材料との結合を生じにくいため、正極活物質層内では正極活物質の粒子を過度に被覆せず、島状領域を形成しやすい。また、ポリマー材料 (PS) は、融点以上で融解するときの状態変化が大きく、正極活物質層内での高い拡散性を発現し得る。ポリマー材料 (PS) を用いる場合、SEM-EDX、SEM-EPMA等の元素分析では、ポリマー材料 (P) に由来する成分として硫黄原子を用い得る。

[0051] ポリマー材料 (PS) の主鎖は、例えば、式：

[0052]

[化1]



[0053] (nは任意の整数)で表される繰り返し構造を含む。nはポリマーにおいては、通常、20以上、もしくは30以上である。このようなシンプルな構造は、化学的安定性が高く、正極活物質層内での副反応をほとんど生じない。また、上記式で示される構造を有するポリマー材料(P S)は、通常、架橋構造を有さない線状ポリマーであり、熔融時の自由度が大きく、融解後の正極活物質層内での拡散性も高い。このような構造のポリマー材料(P S)は、絶縁性が高く、正極活物質の粒子間、正極活物質と導電助剤の粒子間、導電助剤の粒子間に侵入したときの導電経路を遮断する作用が大きいと考えられる。

[0054] ポリマー材料(P S)のより具体的な例として、ポリフェニレンスルファイド(Polyphenylene sulfide)(以下、「PPS」とも称する。)が挙げられる。

[0055] ポリマー材料(P)は、質量割合で10ppm以上1000ppm以下、更には10ppm以上500ppm以下の塩化物イオンを含んでいてもよい。ポリマー材料(P)に含まれる塩化物イオンの量は、例えば、正極活物質層を正極から剥離し、正極活物質層からポリマー材料(P)を分離し、イオン交換水を溶媒とするイオンクロマトグラフィーで分析することにより測定できる。

[0056] 正極活物質層に含ませるポリマー材料(P)は少量でよい。正極活物質層に含まれるポリマー材料の含有率は、例えば、0.01質量%以上5質量%以下でもよく、0.1質量%以上5質量%以下でもよく、0.3質量%以上3質量%以下でもよく、0.5質量%以上2質量%以下でもよい。

[0057] ポリマー材料(P)は、正極活物質層の正極集電体側ではなく、最表面側

(すなわち、セパレータ側)に偏在させてもよい。電池の内部短絡は、正極活物質層のセパレータ側で拡大し始めることが多い。内部短絡は、例えば、導電性異物がセパレータを貫通することで発生する。ポリマー材料(P)を正極活物質層のセパレータ側に偏在させることで、短絡発生後の初期に高抵抗の領域を正極活物質層のセパレータ側に形成することができる。よって、短絡部分の拡大を抑制することができる。

[0058] より具体的には、正極活物質層の厚みをTとするとき、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tまでの領域に存在するポリマー材料(P)の存在確率 P_b と、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tの位置から最表面(すなわち、正極活物質層のセパレータ側の表面)までの領域に存在するポリマー材料(P)の存在確率 P_t とが、例えば $1 < P_t / P_b$ を満たせばよく、 $1.2 \leq P_t / P_b$ を満たしてもよく、 $2 \leq P_t / P_b$ を満たしてもよい。

[0059] 一方、ポリマー材料(P)は、正極活物質層の最表面側(すなわち、セパレータ側)ではなく、正極集電体側に偏在させてもよい。電池の短絡電流は、最も抵抗が低い正極活物質層の正極集電体側で大きく流れやすい。ポリマー材料(P)を正極活物質層の正極集電体側に偏在させることで、正極活物質層の低抵抗の領域を選択的に高抵抗化することができる。よって、短絡電流の増大を抑制することができる。

[0060] より具体的には、正極活物質層の厚みをTとするとき、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tまでの領域に存在するポリマー材料(P)の存在確率 P_b と、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tの位置から最表面(すなわち、正極活物質層のセパレータ側の表面)までの領域に存在するポリマー材料(P)の存在確率 P_t とが、例えば $1 < P_b / P_t$ を満たせばよく、 $1.2 \leq P_b / P_t$ を満たしてもよく、 $2 \leq P_b / P_t$ を満たしてもよい。

[0061] 以下、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tまでの領域を、「下層領域」と称し、正極活物質層の正極集電体の表面から0.5Tの位置から

最表面までの領域を「上層領域」とも称する。

[0062] なお、 $1 < P_t / P_b$ を満たす場合には、「上層領域」の厚さ方向の中心を含むできるだけ中央寄りの領域に「観察領域」設定すればよい。一方、 $1 < P_b / P_t$ を満たす場合には、「下層領域」の厚さ方向の中心を含むできるだけ中央寄りの領域に「観察領域」設定すればよい。また、ポリマー材料（P）の分布に上記のような偏在が実質的に見られない場合には、正極活物質層の全体の厚さTの中央（正極集電体の表面から $0.5T$ のポイント）含むできるだけ中央寄りの領域に「観察領域」設定すればよい。

[0063] 以上のように、ポリマー材料（P）を「下層領域」および「上層領域」のうち的一方に偏在させる場合、他方に含有させるポリマー材料（P）の含有率を非常に小さくすることができる。換言すれば、少量のポリマー材料（P）によって、効率的に加熱時の正極活物質層の抵抗を高めることができ、短絡部分の拡大や短絡電流の増大を抑制することができる。このような構成は、正極の高容量を維持しやすい点で望ましい。

[0064] P_b および P_t は、既述の方法で得られる正極の断面試料をSEMおよびEDX（もしくはEPMA）で分析することで測定することができる。具体的には、断面試料のEDXによる分析データから得られるポリマー材料（P）のマッピング画像を準備する。下層領域および上層領域のマッピング画像において、ポリマー材料（P）に由来する成分（例えば硫黄元素）が占める面積をポリマー材料（P）の面積として測定する。そして、下層領域および上層領域の面積に占めるポリマー材料（P）の面積の割合を、それぞれ P_b および P_t と見なす。 P_b および P_t は、正極活物質層の面方向における長さ $300\mu\text{m}$ ×正極活物質層の厚さTで定義される矩形の観測領域で測定してもよい。 P_b および P_t は、それぞれ複数（例えば3以上）の観察領域で求められた P_b および P_t の平均値であってもよい。

[0065] ポリマー材料（P）を正極活物質層の最表面側（すなわち、セパレータ側で、例えば最表面から $1\sim 20\mu\text{m}$ の深さ）に偏在させてもよい。この場合、正極活物質層の厚みをTとするとき、正極活物質層の正極集電体の表面か

ら0.25 Tまでの領域に存在するポリマー材料(P)の存在確率 $P_b(q)$ と、正極活物質層の正極集電体の表面から0.75 Tの位置から最表面(すなわち、正極活物質層のセパレータ側の表面)までの領域に存在するポリマー材料(P)の存在確率 $P_t(q)$ とが、 $5 \leq P_t(q) / P_b(q) \leq 250$ 満たしてもよい。

[0066] <正極の製造方法>

次に、本開示の実施形態に係る正極の製造方法の一例について説明する。

当該製造方法は、正極活物質と、結着剤と、導電助剤と、ポリマー材料(P)と、分散媒と、を含む正極スラリーを調製する工程(I)と、正極集電体を準備する工程(II)と、前記正極集電体の表面に前記正極スラリーを塗布して塗膜を形成する工程(III)と、前記塗膜を乾燥して、未圧延層を形成する工程(IV)と、前記未圧延層を圧延して、正極活物質層を形成する工程(V)と、を具備する。

[0067] (I) スラリー調製工程

正極スラリーは、正極活物質、結着剤、導電助剤およびポリマー材料(P)を含む正極合剤を、液状の分散媒と混合して分散媒に分散させることにより調製される。正極合剤は、更に、別の成分を含んでもよい。液状の分散媒としては、結着剤との親和性に優れる有機溶媒を用いる。

[0068] ポリマー材料(P)が形成する島状領域の平均面積、平均周囲長、ポロノイ分散値、最大面積等は、正極スラリーにおけるポリマー材料(P)の分散状態により制御できる。ポリマー材料(P)は、正極活物質と予め乾式混合することで、その分散性が顕著に高められる傾向がある。ただし、正極スラリーの調製方法は、ポリマー材料(P)の所望の分散状態が得られる限り、特に限定されない。例えば、予め導電助剤とともにポリマー材料(P)を湿式混合したのちに、その混合物に正極活物質を加えてさらに混合してもよい。

[0069] 有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いることが好ましいが、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフランなどのエ

ーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、シクロヘキサノンなどのケトンなどを用いてもよい。

[0070] 結着剤としては、フッ素樹脂、水素化ニトリルブタジエンゴムなどを用いることが望ましいが、結着力が高く、正極活物質層内で安定であれば、特に限定されない、フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、パーフルオロアルコキシアルカン（P F A）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。中でもP V D Fが好ましい。

[0071] (I I) 正極集電体を準備する工程

正極集電体としては、シート状の導電性材料（金属箔、メッシュ、ネット、パンチングシートなど）が使用される。中でも金属箔が好ましい。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。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、1～50 μm であり、5～30 μm であってもよい。

[0072] (I I I) 正極スラリーの塗膜を形成する工程

正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布することにより塗膜が形成される。正極スラリーの塗布装置としては、例えば、バーコータ、グラビアコータ、ブレードコータ、ロールコータ、コンマコータ、ダイコータ、リップコータ等が用いられる。正極活物質層の下層領域又は上層領域にポリマー材料（P）を偏在させる場合には、ポリマー材料（P）の含有率の異なる複数の正極スラリーを調製し、これらスラリーを二層以上塗り重ねて、厚さ方向においてポリマー材料（P）の濃度を変化させてもよい。

[0073] (I V) 塗膜の乾燥工程

次に、塗膜を乾燥させ、分散媒を揮散させて、未圧延塗膜を形成する。例えば150℃以上、更には180℃以上の温度で塗膜を乾燥させる場合、ポリマー材料（P）が正極活物質層の正極集電体側よりもセパレータ側に偏在

した状態になりやすい。

[0074] (V) 未圧延層の圧延工程

次に、未圧延層を圧延して、正極活物質層を形成する。圧延の条件は、特に限定されないが、正極活物質層における正極活物質の密度は、例えば 3.3 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下であり、 3.5 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下でもよい。

[0075] B. 二次電池

本開示の実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記正極、負極、非水電解質、および、正極と負極との間に介在するセパレータを備える。非水電解質二次電池は、電解質として電解液を含む液式二次電池でもよく、電解質として固体電解質を含む全固体二次電池でもよい。以下では、リチウムイオン二次電池を例に挙げて、二次電池の構成を具体的に説明する。

[0076] [正極]

正極としては、既述の特徴を有する正極を用いる。正極活物質層は、正極合剤で構成される。正極合剤は、必須成分として、正極活物質、結着剤およびポリマー材料(P)を含み、任意成分を含んでもよい。任意成分としては、導電助剤、増粘剤等を含み得る。

[0077] 正極活物質層の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $50 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $75 \mu\text{m}$ 以上 $125 \mu\text{m}$ 以下でもよい。互いに異なる形態を有する複数の層で1つの正極活物質層を形成してもよい。例えば、互いに平均粒径の異なる正極活物質を含む2層以上を積層してもよく、互いに正極活物質の種類もしくは組成が異なる2層以上を積層してもよい。

[0078] 正極活物質の粒子の平均粒径(D50)は、例えば、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であり、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下でもよい。ここでも、平均粒径(D50)とは、体積基準の粒度分布において、累積体積が50%になるときのメディアン径をいう。

[0079] なお、正極活物質の平均粒径は、既述の正極活物質層の断面試料から測定してもよい。断面のSEM像を、正極活物質の粒子が10個以上観測される

ように撮影し、画像処理により10個以上の正極活物質粒子の断面と同じ面積を有する相当円の直径をそれぞれ求め、それらの平均値を平均粒径としてもよい。

[0080] 正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含んでもよい。高容量化の観点から、リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物（複合酸化物N）を含むことが望ましい。正極活物質に占める複合酸化物Nの割合は、例えば、70質量%以上であり、90質量%以上でもよく、95質量%以上でもよい。複合酸化物Nに含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上であってもよい。

[0081] 複合酸化物Nは、例えば、式(1)： $Li_{\alpha}Ni_{x_1}M1_{x_2}M2_{(1-x_1-x_2)}O_{2+\beta}$ で表される。ここで、元素M1は、V、CoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種である。元素M2は、Mg、Al、Ca、Ti、Cu、ZnおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種である。ただし式(1)は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0.5 \leq x_1 < 1$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.5$ 、 $0 < 1 - x_1 - x_2 \leq 0.5$ を満たす。 α は充放電により増減する。

[0082] 複合酸化物Nは、Niを含むとともに、元素M1および元素M2として、Co、MnおよびAl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。Co、MnおよびAlは、複合酸化物Nの結晶構造の安定化に寄与する。

[0083] 低コスト化および高容量化の観点からは、複合酸化物Nに含まれるLi以外の金属元素に占めるCoの割合は、0原子%以上、20原子%以下が望ましく、0原子%以上、15原子%以下がより望ましい。

[0084] Li以外の金属元素に占めるMnの割合は10原子%以下でもよく、5原子%以下でもよい。Li以外の金属元素に占めるMnの割合は1原子%以上でもよく、3原子%以上でもよく、5原子%以上でもよい。

[0085] Li以外の金属元素に占めるAlの割合は10原子%以下でもよく、5原

子%以下でもよい。Li以外の金属元素に占めるAlの割合は1原子%以上でもよく、3原子%以上でもよく、5原子%以上でもよい。

[0086] 複合酸化物Nは、例えば、式(2)： $Li_{\alpha}Ni_{(1-y_1-y_2-y_3-z)}Co_{y_1}Mn_{y_2}Al_{y_3}M_zO_{2+\beta}$ で表され得る。元素Mは、Li、Ni、Co、Mn、Alおよび酸素以外の元素であり、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、ScおよびYからなる群より選択された少なくとも1種であってもよい。ただし式(2)は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0 \leq y_1 \leq 0.1$ 、 $0 \leq y_2 \leq 0.1$ 、 $0 \leq y_3 \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ を満たす。Niの原子比を示す $1-y_1-y_2-y_3-z (=v)$ は、例えば0.8以上であり、0.85以上でもよく、0.90以上もしくは0.95以上でもよい。また、Niの原子比を示すvは、0.98以下でもよく、0.95以下でもよい。

[0087] 正極活物質層に任意成分として含まれ得る導電助剤としては、カーボンナノチューブ(CNT)、CNT以外の炭素繊維、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、黒鉛)などが挙げられる。

[0088] [負極]

負極は、少なくとも負極集電体を含み、例えば、負極集電体と負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極集電体の一方または両方の表面に担持されている。

[0089] 負極活物質層は、負極合剤で構成された負極合剤層であってもよい。負極合剤層は、膜状もしくはフィルム状である。負極合剤は、負極活物質の粒子を必須成分として含み、任意成分として結着剤、導電助剤、増粘剤などを含み得る。また、リチウム金属箔あるいはリチウム合金箔を負極活物質層として負極集電体に貼り付けてもよい。

[0090] 負極合剤層は、例えば、負極活物質の粒子、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。

[0091] 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、リチウム合金などを含む。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、具体的には、ケイ素、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。酸化ケイ素、酸化スズ等を用いてもよく、他のケイ素含材料を用いてもよい。

[0092] 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、ネット、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。

[0093] 結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴムを用いることができるが、特に限定されない。

[0094] 導電助剤としては、カーボンナノチューブ（CNT）、CNT以外の炭素繊維、導電性粒子（例えば、カーボンブラック、黒鉛）などが挙げられる。

[0095] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその変性体（Na塩などの塩も含む）、メチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）；ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキサイドなど）などが挙げられる。

[0096] [セパレータ]

セパレータは、正極と負極との間に介在する。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、不織布などが挙げられる。セパレータの材質には、例えばポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが用いられる。

[0097] セパレータの厚さは、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ であってもよい。

- [0098] セパレータは、基材層と、基材層に積層された耐熱層とを有してもよい。基材層には、微多孔薄膜、織布、不織布などを用い得る。耐熱層は、基材層の少なくとも一方の表面に設けられ得る。耐熱層は、少なくともセパレータの正極側に設けることが望ましい。
- [0099] ここで、ポリマー材料（P）の融点または熱分解温度（拡散温度）は、基材層の融点以上であることが望ましい。基材層の材質には、通常、融点を有する熱可塑性樹脂が用いられる。中でも、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く用いられる。熱可塑性樹脂で構成された基材層には、所定の温度を超える高温になると基材層が有する空隙が閉塞するシャットダウン機能が設けられることが一般的である。換言すれば、シャットダウン機能が作用するまでは、電池に電流が流れることが許容されており、電源として十分な性能を有することが求められる。仮に、ポリマー材料（P）の拡散温度が、基材層の融点よりも低い場合、ポリマー材料（P）による正極活物質層の高抵抗化が進行し、電源として十分な性能を確保できなくなるおそれがある。
- [0100] 耐熱層は、無機酸化物フィラーを主成分（例えば耐熱層の80質量%以上）として含んでもよく、耐熱性樹脂を主成分（例えば耐熱層の40質量%以上）として含んでもよい。耐熱性樹脂には、芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などを用いてもよい。
- [0101] 基材層の厚さは、例えば、セパレータの厚さの0%~100%であってもよく、例えば5 μ m~20 μ mであってもよい。基材層の厚さが0%（基材層がない）の場合、耐熱層のみで構成されたセパレータを用いてもよい。
- [0102] 耐熱層の厚さは、例えば、セパレータの厚さの0%~100%であってもよく、例えば0 μ m~15 μ mであってもよい。
- [0103] [非水電解質]
- リチウムイオン二次電池の非水電解質は、リチウムイオン伝導性を有する。非水電解質は、液状の電解質（電解液）であってもよく、固体電解質であ

ってもよい。

- [0104] 固体電解質としては、例えば、固体状もしくはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等を用いることができる。無機固体電解質としては、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質等）を用いることができる。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。
- [0105] 電解液は、非水溶媒と電解質塩とを含む。リチウムイオン二次電池の場合、電解質塩は、少なくともリチウム塩を含む。電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上 2 mol/L 以下である。非水電解液は、公知の添加剤を含有してもよい。
- [0106] 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）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。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。
- [0107] 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 、 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（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが挙げられ

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。

[0108] 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が電解液と共に外装体に收容された構造が挙げられる。ただし、これに限られず、他の形態の電極群が適用されてもよい。例えば、正極と負極とがセパレータを介して積層された積層型の電極群でもよい。二次電池の形態も限定されず、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型などであればよい。

[0109] 以下、二次電池の構造を、図1を参照しながら説明する。図1は、本実施形態の一例である円筒形の非水系二次電池10の縦断面図である。ただし、本開示は以下の構成に限定されるものではない。

[0110] 二次電池10は、電極群18と、電解液（図示せず）と、これらを收容する有底円筒形の電池缶22とを具備する。電池缶22の開口部にガスケット21を介して封口体11がかしめ固定されている。これにより電池内部が密閉されている。封口体11は、弁体12と、金属板13と、弁体12と金属板13との間に介在する環状の絶縁部材14と、を具備する。弁体12と金属板13は、それぞれの中心部において、互いに接続されている。正極板15から導出された正極リード15aは、金属板13に接続されている。よって、弁体12は、正極の外部端子として機能する。負極板16から導出された負極リード16aは、電池缶22の底部内面に接続されている。電池缶22の開口端の近傍には環状溝部22aが形成されている。電極群18の一方の端面と環状溝部22aとの間には、第1絶縁板23が配置されている。電極群18の他方の端面と電池缶22の底部との間には、第2絶縁板24が配置されている。電極群18は、正極板15と負極板16とをセパレータ17を介して捲回して形成されている。

[0111] (付記)

上記記載によって以下の技術が開示される。

(技術1)

正極、負極、非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、

前記正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、

前記添加剤は、 200°C 以上 500°C 以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、

前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、

前記正極活物質層の厚さを T とするとき、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_t / P_b$ を満たす、非水電解質二次電池。

(技術2)

前記島状領域の平均周囲長が、 $60\mu\text{m}$ 以下である、技術1に記載の非水電解質二次電池。

(技術3)

前記正極活物質層の断面を、前記島状領域についてボロノイ分割したときのボロノイ図の分散値が、 $2 \times 10^7 \mu\text{m}^4$ 以下である、技術1または2に記載の非水電解質二次電池。

(技術4)

面積が最大から上位3つの前記各島状領域の平均面積が $900\mu\text{m}^2$ 以下である、技術1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術5)

前記ポリマー材料の平均粒子径が、 $50\mu\text{m}$ 以下である、技術1～4のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 6)

前記ポリマー材料の BET 比表面積が、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、技術 1 ～ 5 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 7)

前記ポリマー材料の重量平均分子量 (M_w) が、 $M_w \leq 50000$ を満たす、技術 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

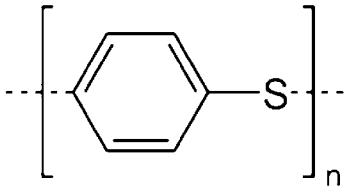
(技術 8)

前記ポリマー材料は、フェニレン基とスルフィド基を含む主鎖を有する、技術 1 ～ 7 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 9)

前記主鎖は、式：

[0112] [化2]



[0113] (n は任意の整数) で表される繰り返し構造を含む、技術 1 ～ 8 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 10)

前記ポリマー材料は、ポリフェニレンスルファイド (Polyphenylene sulfide) を含む、技術 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 11)

前記ポリマー材料は、質量割合で 10 ppm 以上 1000 ppm 以下の塩化物イオンを含む、技術 1 ～ 10 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 12)

前記正極活物質層に含まれる前記ポリマー材料の含有率が、 0.01 質量

%以上5質量%以下である、技術1～11のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術13)

前記島状領域の平均面積が、 $200\mu\text{m}^2$ 以下である、技術1～12のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術14)

前記セパレータは、基材層と、前記基材層に積層された耐熱層と、を有し、

前記ポリマー材料の融点または熱分解温度は、前記基材層の融点以上である、技術1～13のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術15)

前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含み、

前記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物を含み、

前記リチウムニッケル酸化物に含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上である、技術1～14のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術16)

前記リチウムニッケル酸化物は、

式： $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{x_1}\text{M1}_{x_2}\text{M2}_{(1-x_1-x_2)}\text{O}_{2+\beta}$ で表され、

元素M1は、V、CoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種であり、

元素M2は、Mg、Al、Ca、Ti、Cu、ZnおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種であり、

$0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、

$-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、

$0.5 \leq x_1 < 1$ 、

$0 \leq x_2 \leq 0.5$ 、

$$0 < 1 - x_1 - x_2 \leq 0.5$$

を満たす、技術 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 17)

前記結着剤は、フッ素樹脂および水素化ニトリルブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、技術 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の非水電解質二次電池。

(技術 18)

正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、

前記添加剤は、200℃以上500℃以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、

前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、

前記正極活物質層の厚さを T とするとき、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から 0.5 T までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から 0.5 T の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_t / P_b$ を満たす、二次電池用正極。

(技術 19)

正極、負極、非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、

前記正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、

前記添加剤は、200℃以上500℃以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、

前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、

前記正極活物質層の厚さを T とするとき、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_b / P_t$ を満たす、技術1～13のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

[0114] 以下、本開示を実験例のサンプル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。

[0115] 《サンプルA1》

[正極の作製]

正極活物質には、平均粒子径が $13\mu\text{m}$ の複合酸化物 $\text{N}(\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2)$ を用いた。また、正極集電体として、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を準備した。

[0116] 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(PVDF)とを、 $95:2.5:2.5$ の質量比で含み、かつポリフェニレンスルファイド(PPS)(平均粒径(D_{50})= $10\mu\text{m}$ 、重量平均分子量 28000 、BET比表面積 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 、融点 280°C 、塩化物イオン含有率 50ppm)を 1.3 質量%の含有率で含む正極合剤にNMPを添加して、攪拌し、正極スラリーを調製した。

[0117] 正極集電体であるアルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥し、アルミニウム箔の両面に未圧延層を形成した。このとき、正極活物質層におけるPPSの分布が下層領域または上層領域に偏在しないように、乾燥温度を 50°C に制御して、乾燥するまで放置した。

[0118] 次に、未圧延層を圧延して、正極活物質の密度が $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ の正極活物質層を形成した。圧延後の正極全体の厚みは $160\mu\text{m}$ であった。

[0119] 既述の方法で求めたポリマー材料(P)で形成された島状領域の平均面積は、 $11\mu\text{m}^2$ であった。

[0120] [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) とを、96:2:2の質量比で含む負極合剤に水を添加して攪拌し、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、銅箔の両面に負極活物質層を形成した。負極活物質層の負極活物質の密度は 1.6 g/cm^3 となるように調整した。負極全体の厚みは $170 \mu\text{m}$ であった。

[0121] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを 3:7 の体積比で含む混合溶媒に LiPF_6 を 1.0 mol/L 濃度で溶解して非水電解質を調製した。

[0122] [二次電池の作製]

各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するようにセパレータ (厚さ $14 \mu\text{m}$) 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。セパレータは、ポリエチレン製の厚さ $10 \mu\text{m}$ の微多孔薄膜の基材層と、基材層の片面 (正極側) に積層された厚さ $4 \mu\text{m}$ の耐熱層とを有する。微多孔薄膜の融点は 150°C である。耐熱層は、無機酸化物フィラー (アルミナ) を 20 質量% 含み、残部が芳香族ポリアミド (アラミド) で構成される。電極群をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、 105°C で 2 時間真空乾燥した後、電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、二次電池のサンプル A 1 を得た。

[0123] 《サンプル B 1》

正極合剤にポリマー材料 (P) を含有させなかったこと以外、サンプル A 1 と同様に、二次電池のサンプル B 1 を作製した。

[0124] [評価]

得られたサンプルについて、下記の評価を行った。

(a) 25°C の環境下で、電池のサンプルを 0.3 It の定電で電圧が 4

． 2 V になるまで定電流充電し、その後、4. 2 V の定電圧で電流が 0. 0 5 I t になるまで定電圧充電した。

(b) 25℃の環境下で、(a) で充電した電池のサンプルの中央部に、丸釘（直径 2. 7 mm）の先端を接触させ、1 mm / 秒の速度で突き刺し、内部短絡による電池電圧降下（Δ 50 mV）を検出した直後に、丸釘の突き刺しを停止した。電池のサンプルが短絡して 1 分後の電池の表面温度を測定した。サンプル A 1 およびサンプル B 1 の表面温度を表 1 に示す。

[0125] [表1]

二次電池	添加剤	PPS 含有率 (質量%)	平均面積 (μ m ²)	偏在	表面温度 (°C)
B1	-	0	-	-	72
A1	PPS	0. 65	20	なし	38

[0126] 表 1 より、サンプル A 1 では、サンプル B 1 と比較して、表面温度が顕著に低くなっていることから、電池容量にほとんど影響を与えることなく、電池の内部短絡が発生したときの安全性を高めることができたことがわかる。

[0127] 《サンプル R 1 d ~ R 4 d、サンプル C R d》

正極合剤に含まれるポリマー材料 (P) の含有率と平均粒径 (D 50) を表 2 に示すように変化させたこと以外、サンプル A 1 と同様に、二次電池のサンプル R 1 d ~ R 4 d、C R d を作製し、同様に評価した。

[0128] [表2]

二次電池	添加剤	PPS 含有率 (質量%)	D50 (μ m)	偏在	表面温度 (°C)
B1	-	0	-	-	72
R1d	PPS	1. 30	10	なし	34
R2d	PPS	1. 30	25	なし	48
R3d	PPS	0. 65	25	なし	46
R4d	PPS	1. 30	45	なし	50
CRd	PPS	1. 30	60	なし	80<

[0129] 表2では、サンプルR1d～R4dは、サンプルB1、CRdと比較して、表面温度が顕著に低くなっている。よって、電池の内部短絡が発生したときの安全性を高めることができたことがわかる。

[0130] 《サンプルR1e～R4e、サンプルCRE》

正極合剤に含まれるポリマー材料（P）の含有率とBET比表面積を表3に示すように変化させたこと以外、サンプルA1と同様に、二次電池のサンプルR1e～R4e、CREを作製し、同様に評価した。

[0131] [表3]

二次電池	添加剤	PPS含有率 (質量%)	BET比表面積 (m ² /g)	偏在	表面温度 (°C)
B1	-	0	-	-	72
R1e	PPS	0.65	1.3	なし	40
R2e	PPS	1.30	1.8	なし	40
R3e	PPS	0.65	5	なし	59
R4e	PPS	0.65	10	なし	53
CRE	PPS	0.65	13	なし	80<

[0132] 表3では、サンプルR1e～R4eは、サンプルB1、CREと比較して、表面温度が顕著に低くなっている。また、BET比表面積を小さくすることで、電池の内部短絡が発生したときの安全性を高められることがわかる。

[0133] 《サンプルR1f～R3f、サンプルCRf》

正極合剤に含まれるポリマー材料（P）の含有率と重量平均分子量Mwを表4に示すように変化させたこと以外、サンプルA1と同様に、二次電池のサンプルR1f～R3f、CRfを作製し、同様に評価した。

[0134]

[表4]

二次電池	添加剤	PPS含有率(質量%)	重量平均分子量 M_w	偏在	表面温度(°C)
B1	-	0	-	-	72
R1f	PPS	1.30	13000	なし	25
R2f	PPS	1.30	16000	なし	58
R3f	PPS	1.30	28000	なし	53
GRf	PPS	1.30	50000	なし	80<

[0135] 表4では、サンプルR1f～R3fは、サンプルB1、CRfと比較して、表面温度が顕著に低くなっている。また、重量平均分子量 M_w を小さくすることで、電池の内部短絡が発生したときの安全性を高められることがわかる。

[0136] 《サンプルR1g》

セパレータを、ポリエチレン製の厚さ $10\mu m$ の微多孔薄膜の基材層と、基材層の片面（正極側）に積層された耐熱層とを有するセパレータに変更したこと以外、サンプルA1と同様に、二次電池のサンプルR1gを作製し、同様に評価した。

[0137] 微多孔薄膜の融点は $150^\circ C$ 、PPSの融点は $280^\circ C$ であった。耐熱層は、無機酸化物フィラー（アルミナ）を20質量%含み、残部が芳香族ポリアミド（アラミド）で構成され、厚さ $4\mu m$ であった。

[0138] 《サンプルR2g》

正極合剤に含まれるポリマー材料（P）の含有率を表5に変更したこと以外、サンプルR1gと同様に、二次電池のサンプルR2gを作製し、同様に評価した。

[0139] 《サンプルCR1g、2g》

セパレータを、耐熱層を有さないポリエチレンの厚さ $13\mu m$ の微多孔薄膜に変更したこと以外、サンプルR1g、2gと同様に、二次電池のサンプルCR1g、CR2gを作製し、同様に評価した。

[0140] 《サンプルCR3g》

正極合剤にポリマー材料（P）を含有させなかったこと以外、サンプルCR1gと同様に、二次電池のサンプルCR3gを作製した。

[0141] [表5]

二次電池	添加剤	PPS含有率 (質量%)	耐熱層	偏在	表面温度 (°C)
R1g	PPS	1.30	あり	なし	25
R2g	PPS	0.65	あり	なし	34
CR1g	PPS	1.30	なし	なし	74
CR2g	PPS	0.65	なし	なし	75
B1	-	0	あり	なし	72
CR3g	-	0	なし	なし	80<

[0142] 《サンプルR1h、2h、サンプルCR1h~3h》

表6に示すように、上層領域と下層領域における正極合剤中のPPSの含有率を変化させたこと以外、サンプルA1と同様に、二次電池のサンプルR1h、R2h、CR1h~CR3hを作製し、同様に評価した。

[0143] サンプルR1h、R2hでは、上層領域用の正極合剤スラリーと、下層領域用の正極合剤スラリーを準備した。上層領域用および下層領域用のうちの一方の正極合剤に含まれるポリマー材料（P）の含有率を表6に示す含有率とし、他方の正極合剤にはポリマー材料（P）を含有させなかった。そして、下層領域用の正極スラリーを正極集電体に実施例1の半分の厚さで塗布し、その後、上層領域用の正極スラリーを実施例1の半分の厚さで塗布した。その後、実施例1と同様に乾燥し、未圧延層を圧延して、正極活物質の密度が 3.6 g/cm^3 の正極活物質層を形成し、厚み $160\text{ }\mu\text{m}$ の正極を得た。

[0144] サンプルCR1hおよびCR2hでは、それぞれ正極合剤に含まれるポリマー材料（P）の含有率を表6に示す含有率として正極スラリーを調製し、これらを用いてサンプルA1と同様に、上層領域および下層領域を同時に形成した。

[0145]

[表6]

二次電池	上層領域		下層領域		放電容量 (%)	表面温度 (°C)
	添加剤	含有率 (質量%)	添加剤	含有率 (質量%)		
R1h	PPS	2.6	-	0	97	34
R2h	-	0	PPS	2.6	97	45
CR1h	PPS	2.6	PPS	2.6	95	32
CR2h	PPS	1.3	PPS	1.3	97	69
B1	-	0	-	0	100	72

[0146] ここでは、放電容量の評価も行った。25°Cの環境下で、電池のサンプルを0.31tの電流で電圧が4.2Vになるまで定電流充電し、その後、4.2Vの定電圧で電流が0.051tになるまで定電圧充電した。次いで、0.31tの定電流で電圧が2.5Vになるまで放電した。同様の充放電を2回繰り返し、2回目の放電容量を求めた。サンプルB1の放電容量を100%としたときの、サンプルR1h、R2h、CR1h、CR2hの放電容量を相対値(%)で表6に示す。

産業上の利用可能性

[0147] 本開示に係る非水電解質二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器、電気自動車などの主電源に有用である。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0148] 10：二次電池、11：封口体、12：弁体、13：金属板、14：絶縁部材、15：正極板、15a：正極リード、16：負極板、16a：負極リード、17：セパレータ、18：電極群、21：ガスケット、22：電池缶

、 2 2 a : 溝部、 2 3 : 第 1 絶縁板、 2 4 : 第 2 絶縁板

請求の範囲

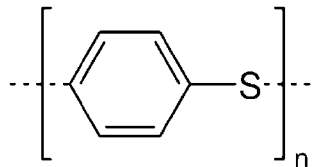
- [請求項1] 正極、負極、非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、
前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、
前記正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、
前記添加剤は、 200°C 以上 500°C 以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、
前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、
前記正極活物質層の厚さを T とするとき、
前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、
前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_t / P_b$ を満たす、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記島状領域の平均周囲長が、 $60\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記正極活物質層の断面を、前記島状領域についてポロノイ分割したときのポロノイ図の分散値が、 $2 \times 10^7\mu\text{m}^4$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 面積が最大から上位3つの前記島状領域の平均面積が、 $900\mu\text{m}^2$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記ポリマー材料の平均粒子径が、 $50\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記ポリマー材料のBET比表面積が、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項7] 前記ポリマー材料の重量平均分子量 (M_w) が、 $M_w < 50000$ を満たす、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記ポリマー材料は、フェニレン基とスルフィド基を含む主鎖を有する、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記主鎖は、式：

[化1]



(n は任意の整数) で表される繰り返し構造を含む、請求項8に記載の非水電解質二次電池。

[請求項10] 前記ポリマー材料は、ポリフェニレンスルファイド (Polyphenylene sulfide) を含む、請求項9に記載の非水電解質二次電池。

[請求項11] 前記ポリマー材料は、質量割合で10ppm以上1000ppm以下の塩化物イオンを含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項12] 前記正極活物質層に含まれる前記ポリマー材料の含有率が、0.01質量%以上5質量%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項13] 前記島状領域の平均面積が、 $200 \mu m^2$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項14] 前記セパレータは、基材層と、前記基材層に積層された耐熱層と、を有し、

前記ポリマー材料の融点または熱分解温度は、前記基材層の融点以上である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項15] 前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含み、

前記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物を含み、

前記リチウムニッケル酸化物に含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項16]

前記リチウムニッケル酸化物は、

式： $Li_{\alpha}Ni_{x1}M1_{x2}M2_{(1-x1-x2)}O_{2+\beta}$ で表され、

元素M1は、V、CoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種であり、

元素M2は、Mg、Al、Ca、Ti、Cu、ZnおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種であり、

$0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 、

$-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、

$0.5 \leq x1 < 1$ 、

$0 \leq x2 \leq 0.5$ 、

$0 < 1 - x1 - x2 \leq 0.5$

を満たす、請求項15に記載の非水電解質二次電池。

[請求項17]

前記結着剤は、フッ素樹脂および水素化ニトリルブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項18]

正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、

前記添加剤は、200℃以上500℃以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、

前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、

前記正極活物質層の厚さをTとするとき、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から0.5Tまでの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率Pbと、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から0.5Tの位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率Ptと

は、 $1 < P_t / P_b$ を満たす、二次電池用正極。

[請求項19]

正極、負極、非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極活物質層と、を備え、

前記正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、添加剤と、を含み、

前記添加剤は、 200°C 以上 500°C 以下の融点または熱分解温度を有するポリマー材料であり、

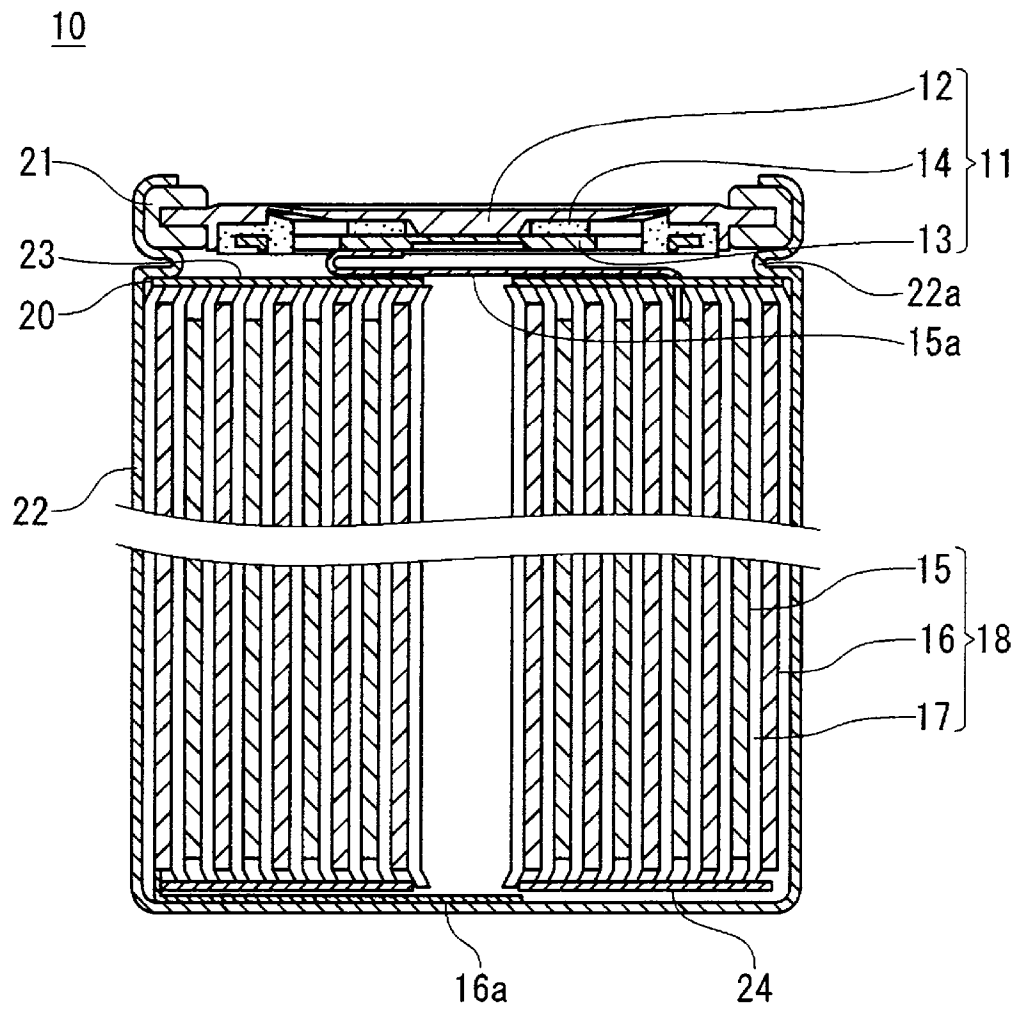
前記正極活物質層の断面において前記ポリマー材料が複数の島状領域を形成して分散しており、

前記正極活物質層の厚さを T とするとき、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_b と、

前記正極活物質層の前記正極集電体の表面から $0.5T$ の位置から前記最表面までの領域に存在する前記ポリマー材料の存在確率 P_t とは、 $1 < P_b / P_t$ を満たす、非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</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; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 50/449</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/46</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/489</i> (2021.01)i FI: H01M4/13; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M50/449; H01M50/46; H01M50/489		
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) H01M4/13; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M50/449; H01M50/46; H01M50/489		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	JP 2003-7303 A (SONY CORPORATION) 10 January 2003 (2003-01-10)	1-19
A	JP 2019-164993 A (RICOH COMPANY, LTD.) 26 September 2019 (2019-09-26)	1-19
A	US 2020/0161640 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 21 May 2020 (2020-05-21)	1-19
A	WO 2022/092302 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 05 May 2022 (2022-05-05)	1-19
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 19 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
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/JP2023/045148

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-7303 A	10 January 2003	(Family: none)	
JP 2019-164993 A	26 September 2019	US 2021/0005876 A1 WO 2019/176965 A1 KR 10-2020-0117014 A CN 111819709 A	
US 2020/0161640 A1	21 May 2020	WO 2020/098768 A1 EP 3654417 A1 CN 111200108 A	
WO 2022/092302 A1	05 May 2022	EP 4239721 A1 CN 116457958 A KR 10-2023-0079399 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: H01M4/13; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M50/449; H01M50/46; H01M50/489</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>H01M4/13; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M50/449; H01M50/46; H01M50/489</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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024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 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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>A</td> <td>JP 2003-7303 A (ソニー株式会社) 10.01.2003 (2003 - 01 - 10)</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-164993 A (株式会社リコー) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26)</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2020/0161640 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 21.05.2020 (2020 - 05 - 21)</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/092302 A1 (旭化成株式会社) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05)</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <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、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</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>			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	A	JP 2003-7303 A (ソニー株式会社) 10.01.2003 (2003 - 01 - 10)	1-19	A	JP 2019-164993 A (株式会社リコー) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26)	1-19	A	US 2020/0161640 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 21.05.2020 (2020 - 05 - 21)	1-19	A	WO 2022/092302 A1 (旭化成株式会社) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05)	1-19
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															
A	JP 2003-7303 A (ソニー株式会社) 10.01.2003 (2003 - 01 - 10)	1-19															
A	JP 2019-164993 A (株式会社リコー) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26)	1-19															
A	US 2020/0161640 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 21.05.2020 (2020 - 05 - 21)	1-19															
A	WO 2022/092302 A1 (旭化成株式会社) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05)	1-19															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.02.2024</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 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>小森 利永子 4X 4491</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</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/JP2023/045148

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2003-7303	A	10.01.2003	(ファミリーなし)			
JP	2019-164993	A	26.09.2019	US	2021/0005876	A1	
				WO	2019/176965	A1	
				KR	10-2020-0117014	A	
				CN	111819709	A	
US	2020/0161640	A1	21.05.2020	WO	2020/098768	A1	
				EP	3654417	A1	
				CN	111200108	A	
WO	2022/092302	A1	05.05.2022	EP	4239721	A1	
				CN	116457958	A	
				KR	10-2023-0079399	A	