

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月6日(06.04.2023)



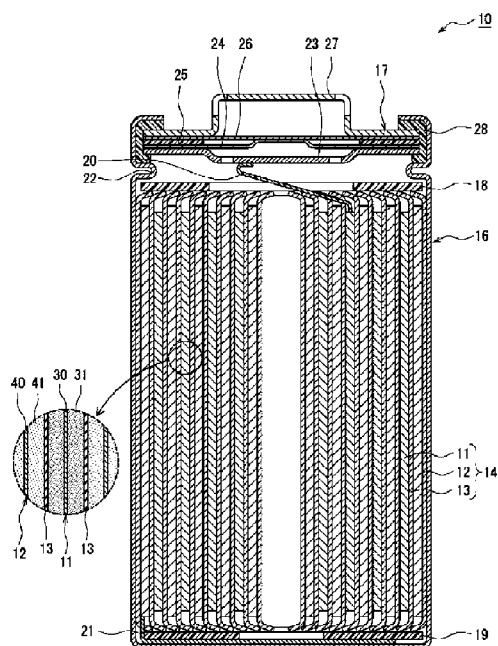
(10) 国際公開番号

WO 2023/053582 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022947
- (22) 国際出願日: 2022年6月7日(07.06.2022)
- (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 2021-160852 2021年9月30日(30.09.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 坂井 全弘(SAKAI Masahiro). 鈴木 拓哲(SUZUKI Hirotsu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所(YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極、及びそれを用いた二次電池



(57) Abstract: Provided are: a high-density positive electrode capable of suppressing battery resistance; and a secondary battery using said positive electrode. A positive electrode for a secondary battery according to one aspect of the present disclosure has a positive electrode current collector and a positive electrode mixture layer provided on the surface of the positive electrode current collector, wherein: the positive electrode mixture layer includes n types of positive electrode active materials (n is an integer of 2 or more) and a low-hardness compound having a lower hardness than any of the n types of positive electrode active materials; and the content of the low-hardness compound in the positive electrode mixture layer is more than 0.05 parts by mass and less than 1.00 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the positive electrode active material.

(57) 要約: 高密度で電池抵抗を抑制可能な正極、及びその正極を用いた二次電池を提供する。本開示の一態様である二次電池用正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に設けられた正極合剤層と、を有し、正極合剤層は、n種類(nは2以上の整数)の正極活物質と、n種類の正極活物質のいずれよりも硬度が低い低硬度化合物と、を含有し、正極合剤層における低硬度化合物の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、0.05質量部超1.00質量部未満である。

WO 2023/053582 A1

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))

明 細 書

発明の名称：二次電池用正極、及びそれを用いた二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用正極、及びそれを用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の電極は、一般に、金属製の集電体と、集電体の表面に形成された合剤層を有している。合剤層には、主成分である活物質の他に、活物質同士の間を介在して導電パスを形成する導電剤等が含まれる。特許文献1には、負極への電解液の濡れ性向上を目的として、負極合剤層に粘土鉱物を含有する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-71757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、近年、電池特性向上のため、正極合剤層の高密度化が求められている。正極合剤層を高密度化するには、例えば、正極を圧延する際の線圧を高くすればよい。しかし、本発明者らが鋭意検討した結果、正極合剤層正極を圧延する際の線圧を高くしても正極合剤層の密度は一定以上には高くないことが判明した。この限界値を超えた線圧で正極を圧延しても、正極活物質にクラックが発生して、正極活物質の内部で導電パスが取れずに充放電に寄与できない部分が生じ、電池抵抗が上昇してしまう。なお、特許文献1の技術は、粘土鉱物が正極合剤層の充電密度に与える影響については考慮していない。

[0005] 本開示の目的は、高密度で電池抵抗を抑制可能な正極、及びその正極を用いた二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様である二次電池用正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に設けられた正極合剤層と、を有し、正極合剤層は、 n 種類（ n は2以上の整数）の正極活物質と、 n 種類の正極活物質のいずれよりも硬度が低い低硬度化合物と、を含有し、正極合剤層における低硬度化合物の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、0.05質量部超1.00質量部未満であることを特徴とする。

[0007] 本開示の一態様である二次電池は、上記の二次電池用正極と、セパレータと、セパレータを介して二次電池用正極と対向する二次電池用負極と、電解質と、を備える。

発明の効果

[0008] 本開示に係る二次電池用正極は、高密度の正極合剤層を有し、電池抵抗を抑制することができる。本開示に係る二次電池は、優れた電池特性を有する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

[図2]圧延時の正極合剤層の充填密度と正極の伸びの関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 上述のように、二次電池において、正極合剤層の高密度化は重要な課題である。本発明者らは、この課題を解決すべく鋭意検討した結果、正極合剤層が2種類以上の正極活物質と、これらの正極活物質のいずれよりも硬度が低い低硬度化合物とを含有し、正極合剤層における低硬度化合物の含有量を所定の範囲とすることで、正極合剤層の高密度化と電気抵抗の抑制とを両立できることを見出した。正極を圧延する際に、正極活物質の間に低硬度化合物が存在することで、正極活物質が移動しやすくなり、正極活物質の割れが抑制されると推察される。正極合剤層が n 種類（ n は2以上の整数）の正極活物質を含有する場合には、この効果はより顕著である。例えば、正極合剤層が平均粒径の異なる2種類以上の正極活物質を含有する場合には、正極活物質の粒子同士の接点が多くなってより圧延しにくくなるので、低硬度化合物

の効果をより顕著に得ることができる。

[0011] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る電池用電極合剤および非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下で説明する複数の実施形態および変形例を選択的に組み合わせることは当初から想定されている。

[0012] 以下では、巻回型の電極体 14 が有底円筒形状の外装缶 16 に収容された円筒形電池 10 を例示するが、外装体は円筒形の外装缶に限定されず、例えば角形の外装缶（角形電池）や、コイン形の外装缶（コイン形電池）であってもよく、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体（ラミネート電池）であってもよい。また、電極体は巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層型の電極体であってもよい。本開示に係る二次電池用正極は、水系電解質を用いた水系電解質二次電池に適用することもできるが、非水電解質を用いた非水電解質二次電池において特に有効である。

[0013] 図 1 は、実施形態の一例である円筒形電池 10 の断面図である。図 1 に示すように、円筒形電池 10 は、巻回型の電極体 14 と、非水電解質と、電極体 14 および非水電解質を収容する外装缶 16 とを備える。電極体 14 は、正極 11、負極 12、およびセパレータ 13 を有し、正極 11 と負極 12 がセパレータ 13 を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶 16 は、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶 16 の開口部は封口体 17 によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体 17 側を上、外装缶 16 の底部側を下とする。

[0014] 非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの 2 種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含むとしてもよい。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DM

C)、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。電解質塩には、例えばLiPF₆等のリチウム塩が使用される。なお、非水電解質は液体電解質に限定されず、固体電解質であってもよい。

[0015] 電極体14を構成する正極11、負極12、およびセパレータ13は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。すなわち、負極12は、正極11よりも長手方向および幅方向（短手方向）に長く形成される。セパレータ13は、少なくとも正極11よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極11を挟むように2枚配置される。電極体14は、溶接等により正極11に接続された正極リード20と、溶接等により負極12に接続された負極リード21とを有する。

[0016] 電極体14の上下には、絶縁板18、19がそれぞれ配置される。図1に示す例では、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の内部端子板23の下面に溶接等で接続され、内部端子板23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装缶16の底部内面に溶接等で接続され、外装缶16が負極端子となる。

[0017] 外装缶16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶16には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する溝入部22が形成されている。溝入部22は、外装缶16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。封口体17は、溝入部22と、封口体17に対して加締められた外装缶16の開口端部とにより、外装缶16の上部に固定される。

[0018] 封口体17は、電極体14側から順に、内部端子板23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、およびキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状またはリング形状を有し、

絶縁部材 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

[0019] 以下、電極体 14 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13 について、特に正極 11 について詳説する。

[0020] [正極]

正極 11 は、正極集電体 30 と、正極集電体 30 の表面に設けられた正極合剤層 31 とを有する。正極集電体 30 には、アルミニウム、アルミニウム合金など正極 11 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合剤層 31 は、正極集電体 30 の両面に設けられることが好ましい。

[0021] 正極合剤層 31 は、 n 種類 (n は 2 以上の整数) の正極活物質と、 n 種類の正極活物質のいずれよりも硬度が低い低硬度化合物と、を含有する。これにより、高密度で電池抵抗を抑制可能な正極を得ることができる。

[0022] 正極活物質を n 種類に分類する指標は、例えば、平均粒径である。即ち、 n 種類の正極活物質の平均粒径は、2 種類以上であってもよい。本明細書において、平均粒径とは、体積基準のメジアン径 (D_{50}) を意味する。 D_{50} は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から 50% となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。正極活物質の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置 (例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II) を用い、水を分散媒として測定できる。

[0023] n 種類の正極活物質の最小の平均粒径 D_{min} が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であってもよく、 n 種類の正極活物質の最大の平均粒径 D_{max} が、 D_{min} の 2 倍以上であってもよい。これにより、正極合剤層の充填密度が向上する。 D_{max} の上限値は、例えば、 D_{min} の 10 倍である。例えば、正極活物質が平均粒径の異な

る2種類の粒子からなり、小さい粒子の平均粒径 D_{min} が $0.1\mu m\sim 10\mu m$ で、大きい粒子の平均粒径 D_{max} が $10\mu m\sim 30\mu m$ で、 $2\leq D_{max}/D_{min}\leq 10$ とすることができる。

[0024] n 種類の正極活物質の少なくとも1種は、1個の1次粒子、又は、2個～5個の1次粒子が凝集して形成された2次粒子からなってもよい。小さい粒子が、このような凝集する1次粒子が少ない粒子であることが好ましい。例えば、 D_{min} を有する種類の正極活物質が、このような凝集する1次粒子が少ない粒子であってもよい。

[0025] 正極活物質を n 種類に分類する指標は、例えば、組成である。即ち、 n 種類の正極活物質の組成は、2種類以上であってもよい。正極活物質は、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物である。リチウム含有遷移金属複合酸化物に含有される元素としては、Ni、Co、Mn、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ge、Sn、Pb、Sc、Ti、Si、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ru、Rh、Re、Pd、Ir、Ag、Bi、Sb、B、Al、Ga、In、P、Zr、Hf、Nb、Mo、W等が挙げられる。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Niを含有することが好ましい。

[0026] リチウム含有遷移金属複合酸化物の好適な一例は、層状岩塩型の結晶構造を有し、一般式： $LiNi_xM_{1-x}O_2$ （式中、MはAl、Mn、Coからなる群より選択される少なくとも1種、 $0.3\leq x<1.0$ ）で表される複合酸化物である。Ni含有量が多い複合酸化物は、電池の高容量化に有効である。複合酸化物の組成は、ICP発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific製のiCAP6300）等を用いて測定できる。

[0027] n 種類の正極活物質の少なくとも1種が、Mnを含有してもよい。例えば、Ni、Co、及びMnを含有するNCM系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、Ni、Co、及びAlを含有するNCA系のリチウム含有遷移金属

複合酸化物に比べて硬いので、低硬度化合物の効果がより顕著である。

- [0028] 正極合剤層における低硬度化合物の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、0.05質量部超1.00質量部未満である。低硬度化合物の含有量が0.05質量部以下の場合には、低硬度化合物による効果が発現しない。低硬度化合物の含有量が1.00質量部以上の場合には、低硬度化合物の存在によって導電パスが少なくなり、電気抵抗が上昇する。即ち、正極合剤層に所定の割合で低硬度化合物を含有することで、電気抵抗を抑制することができる。正極合剤層における低硬度化合物の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、0.06質量部～0.99質量部が好ましく、0.08質量部～0.50質量部がより好ましい。
- [0029] 正極合剤層31に含有される低硬度化合物のモース硬度は、3以下であることが好ましい。低硬度化合物のモース硬度が3以下であれば、圧延の際の正極活物質の割れをより抑制することができる。
- [0030] 低硬度化合物は、例えば、タルクである。タルクは、モース硬度が1で、無機鉱物中で最も柔らかい鉱物である。タルクの組成は、 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ で表すことができる。
- [0031] 後述する正極合剤層の作製方法において、正極活物質と混合する前の低硬度化合物の平均粒径は、例えば、 $0.1\mu m\sim 5.0\mu m$ であり、好ましくは $0.3\mu m\sim 3.0\mu m$ であり、より好ましくは $0.5\mu m\sim 2.0\mu m$ である。正極活物質と混合した後の低硬度化合物の平均粒径は、上記の値よりも小さくなっていてもよい。
- [0032] 正極合剤層31は、さらに、導電剤を含んで含有してもよい。導電剤は、正極合剤層31中に導電パスを形成し、電気抵抗を抑制する。導電剤としては、カーボンブラック(CB)、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。導電剤の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、例えば、0.1質量%～5.0質量%である。

[0033] 正極合剤層 31 は、さらに、結着剤を含んで含有してもよい。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド (PEO) などが併用されてもよい。結着剤の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、例えば、0.1質量%~5.0質量%である。

[0034] 次に、正極 11 の作製方法について説明する。正極 11 は、例えば、正極集電体 30 上に正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層 31 を正極集電体 30 の両面に形成することにより作製できる。正極合剤スラリーは、例えば、正極活物質、低硬度化合物、導電剤、及び結着剤を含む。正極合剤スラリーの分散媒は、特に限定されないが、一例としては、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) が挙げられる。低硬度化合物は、他の構成成分と混合される前に、ミキサー等で正極活物質と混合されてもよい。これにより、正極活物質同士の間到低硬度化合物を介在させることができる。

[0035] 低硬度化合物を含有する正極合剤層 31 (本実施形態) は、低硬度化合物を含有しない正極合剤層 (リファレンス) に比べて、充填密度を大きくすることができる。図 2 は、圧延時の正極合剤層 31 の充填密度と正極 11 の伸びの関係を示す図である。リファレンスにおいては、圧延時の線圧を高くすると、所定の密度までは正極が伸びずに充填密度を高くすることができる。しかし、線圧を上げても充填密度が上がりにくくなり、最終的には、充填密度は、最大充填密度 a より大きくなり、正極が伸びるだけになる。本実施形態においては、リファレンスと同様の傾向が見られるが、線圧を上げても充填密度が上がりにくくなる際の充填密度がリファレンスよりも高く、最大充填密度 b が最大充填密度 a よりも高くなる。以下、最大充填密度が得られる最低線圧を最低充填線圧という。

[0036] [負極]

負極12は、負極集電体40と、負極集電体40の表面に設けられた負極合剤層41とを有する。負極集電体40には、銅などの負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合剤層41は、負極集電体40の両面に設けられることが好ましい。負極12は、例えば、負極集電体40上に負極合剤のスラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層41を負極集電体40の両面に形成することにより作製できる。負極合剤層41は、例えば、負極活物質と、結着剤とを含む。

[0037] 負極合剤層41に含有される負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が含まれる。好適な炭素系活物質は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛(MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質には、SiおよびSi含有化合物の少なくとも一方で構成されるSi系活物質が用いられてもよく、炭素系活物質とSi系活物質が併用されてもよい。

[0038] 負極合剤層41に含有される結着剤としては、正極11の場合と同様に、フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いることが好ましい。また、負極合剤層41は、さらに、CMCまたはその塩、ポリアクリル酸(PAA)またはその塩、ポリビニルアルコール(PVA)などを含むことが好ましい。中でも、SBRと、CMCまたはその塩、PAAまたはその塩を併用することが好適である。なお、負極合剤層41には、導電剤が含まれていてもよい。

[0039] [セパレータ]

セパレータ13には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピ

レン、エチレンと α オレフィンの共重合体等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータ13の表面には、無機粒子を含む耐熱層、アラミド樹脂、ポリアイミド、ポリアミドイミド等の耐熱性の高い樹脂で構成される耐熱層などが形成されていてもよい。

実施例

[0040] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0041] <実施例1>

[正極の作製]

正極活物質としては、平均粒径が $1.7\ \mu\text{m}$ と $5\ \mu\text{m}$ の2種類のリチウム含有遷移金属複合酸化物を、50:50の質量比で混合したものを用いた。2種類のリチウム含有遷移金属複合酸化物の組成は同じであり、いずれもNCM系であった。低硬度化合物としては、平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ のタルクを用いた。正極活物質とタルクとを100:0.30の質量比で、ミキサーを用いて混合してこれらの混合物を得た。この混合物と、アセチレンブラック(AB)と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、98.4:0.7:0.9の固形分質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて、正極合剤スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔からなる正極集電体上に正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させ、事前に別途測定した最低充填線圧で圧延した後、所定の電極サイズに切断して正極を得た。

[0042] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート(EC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)と、ジメチルカーボネート(DMC)とを、20:5:75の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1.35モル/リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0043] [試験セルの作製]

セパレータを介して上記正極とリチウム金属箔からなる負極を対向配置して電極体を構成し、アルミラミネートシートを用いて構成された外装体に、電極体と上記非水電解質を収容した。その後、外装体の開口部を封止して試験セル（非水電解質二次電池）を得た。

[0044] [直流抵抗（DCIR）の評価]

試験セルに対して、25℃の環境下で、0.3Cの定電流で充電状態（SOC）が50%になるまで充電し、その後、1Cの定電流で10秒間の定電流放電を行った。開回路電圧（OCV）と、放電から10秒後の閉回路電圧（CCV）との差を、放電から10秒後の放電電流で除した値を直流抵抗（DCIR）とした。

[0045] <実施例2～4、比較例1～3>

正極の作製において、用いたタルクの平均粒径と量を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。表1には、実施例1～4及び比較例1～3のDCIRの評価結果を示す。なお、最低充填線圧は、実施例、比較例の各々について測定したものをを用いた。

[0046] [表1]

| | 低硬度化合物 | | DCIR@SOC50% [Ω] |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|
| | 平均粒径 [μm] | 含有量 (/正極活物質質量) [質量%] | |
| 実施例1 | 0.6 | 0.30 | 3.98 |
| 実施例2 | 1.0 | 0.10 | 3.67 |
| 実施例3 | 1.0 | 0.30 | 3.58 |
| 実施例4 | 1.5 | 0.30 | 3.29 |
| 比較例1 | 1.0 | 0.05 | 5.00 |
| 比較例2 | 1.0 | 1.00 | 5.05 |
| 比較例3 | — | なし | 4.52 |

[0047] <実施例5>

平均粒径1.0μmのタルクを用い、正極活物質とタルクとを100:0

、10の質量比で、ミキサーを用いて混合してこれらの混合物を得て、この混合物と、ABと、CNTと、PVDFとを、98.0:0.7:0.4:0.9の固形分質量比で混合したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0048] <実施例6、比較例4～6>

正極の作製において、用いたタルクの平均粒径と量を表2に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。表2には、実施例5、6及び比較例4～6のDCIRの評価結果を示す。なお、最低充填線圧は、実施例、比較例の各々について測定したものをを用いた。

[0049] [表2]

| | 低硬度化合物 | | DCIR@SOC50% [Ω] |
|------|--------------|----------------------------|--------------------|
| | 平均粒径 [μm] | 含有量 (/正極活物質質量) [質量%] | |
| 実施例5 | 1.0 | 0.10 | 2.50 |
| 実施例6 | 1.0 | 0.30 | 2.36 |
| 比較例4 | 1.0 | 0.05 | 2.60 |
| 比較例5 | 1.0 | 1.00 | 3.00 |
| 比較例6 | - | なし | 2.59 |

[0050] 表1に示すように、正極合剤層に所定量のタルクを含有する実施例1～4の試験セルはいずれも、比較例1～3の試験セルと比べてDCIRが小さかった。また、表2に示すように、CNTを用いた場合でも、同様の傾向が見られた。

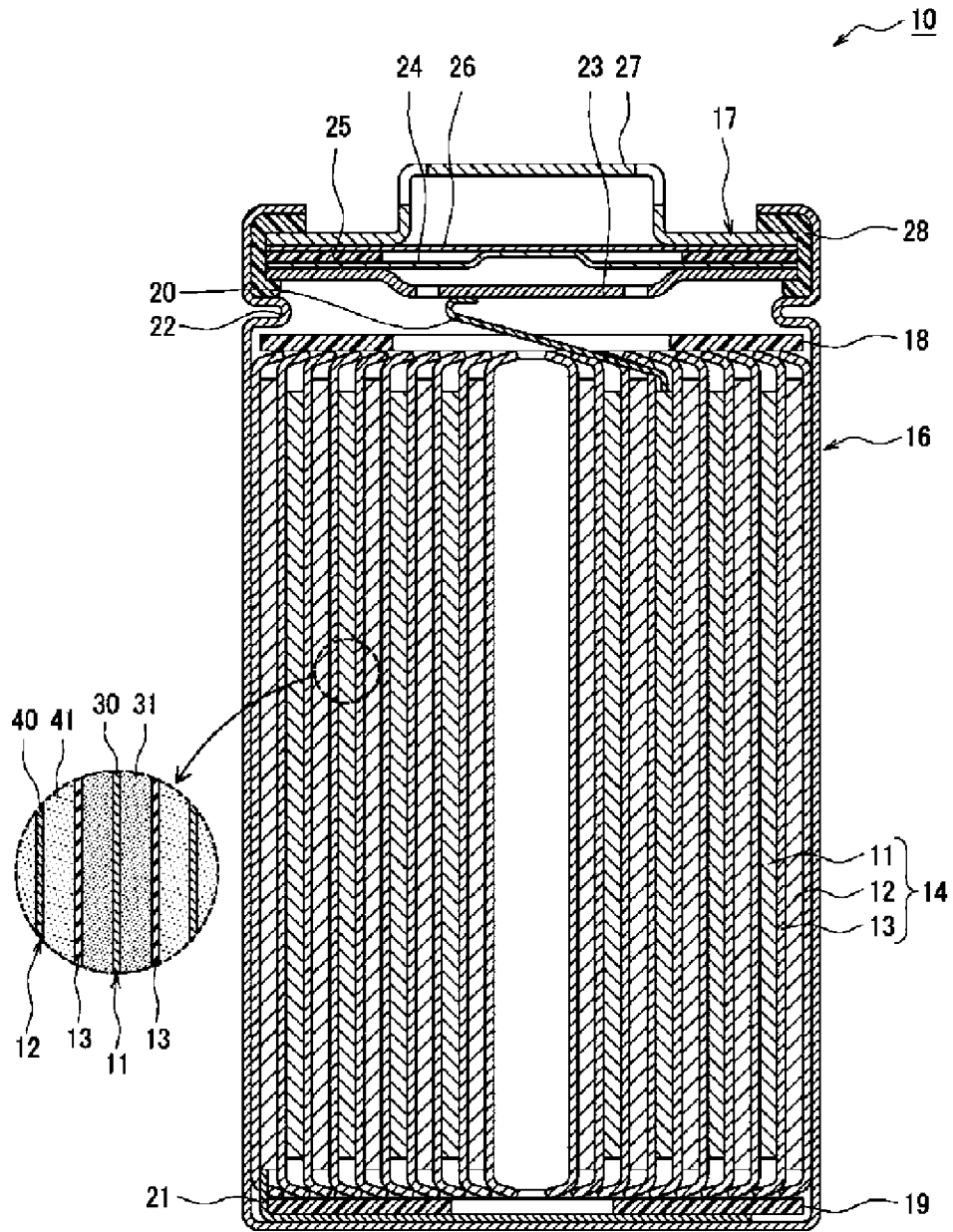
符号の説明

[0051] 10 円筒形電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装缶、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子板、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット、30 正極集電体、31 正極合剤層、40 負極集電体、41 負極合剤層

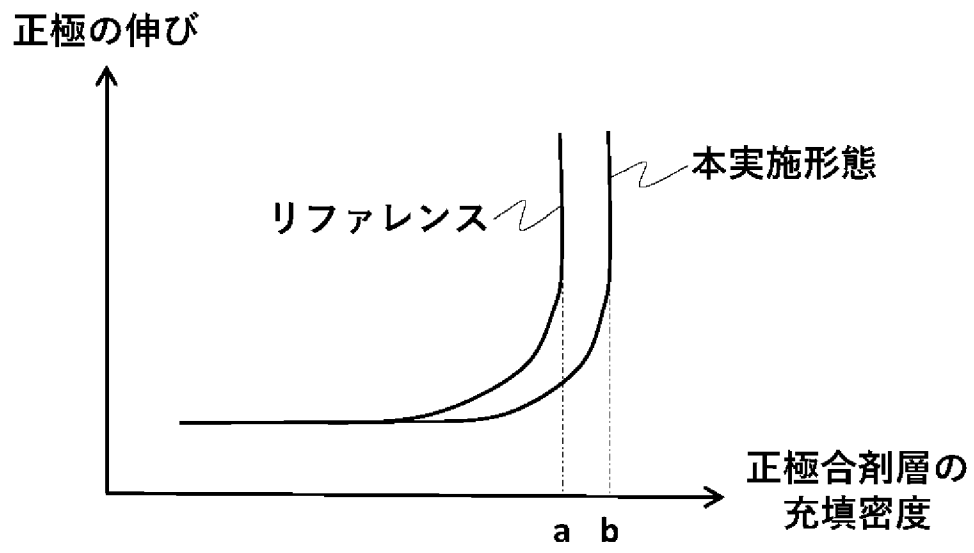
請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体と、前記正極集電体の表面に設けられた正極合剤層と、を有し、
前記正極合剤層は、 n 種類（ n は2以上の整数）の正極活物質と、前記 n 種類の正極活物質のいずれよりも硬度が低い低硬度化合物と、を含有し、
前記正極合剤層における前記低硬度化合物の含有量は、100質量部の前記 n 種類の正極活物質に対して、0.05質量部超1.00質量部未満である、二次電池用正極。
- [請求項2] 前記 n 種類の正極活物質の平均粒径が、2種類以上である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項3] 前記 n 種類の正極活物質の最小の平均粒径 D_{min} が $0.1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ であり、前記 n 種類の正極活物質の最大の平均粒径 D_{max} が、前記 D_{min} の2倍以上である、請求項2に記載の二次電池用正極。
- [請求項4] 前記 n 種類の正極活物質の少なくとも1種が、1個の1次粒子、又は、2個～5個の1次粒子が凝集して形成された2次粒子からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項5] 前記 n 種類の正極活物質の組成が、2種類以上である、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] 前記低硬度化合物のモース硬度が3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用正極。
- [請求項7] 前記低硬度化合物が、タルクである、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項8] 前記 n 種類の正極活物質の少なくとも1種が、Mnを含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用正極。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用正極と、セパレータと、前記セパレータを介して前記二次電池用正極と対向する二次電池用負極と、電解質と、を備える、二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022947

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|---|
| <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/36 D; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z | | |
| 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; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| 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. |
| Y | JP 2008-071757 A (LG CHEM, LTD.) 27 March 2008 (2008-03-27) claims 1-2, 4, paragraphs [0021], [0023], [0031], [0051], [0053]-[0056], examples 1-2, table 1 | 1-9 |
| Y | JP 2004-134236 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 30 April 2004 (2004-04-30) paragraphs [0037]-[0046], [0052], examples 1-6, comparative example 1, table 2 | 1-6, 8-9 |
| Y | JP 2009-110942 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 21 May 2009 (2009-05-21) claims 1-2, paragraphs [0014]-[0015], [0126]-[0129], example 1 | 1-9 |
| A | JP 2008-262859 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 30 October 2008 (2008-10-30) claims 1, 3, paragraphs [0054]-[0055], battery E5 | 1-9 |
| A | JP 2001-266855 A (MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO., LTD.) 28 September 2001 (2001-09-28) claims 1, 6, paragraphs [0037]-[0048] | 1-9 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 09 August 2022 | | Date of mailing of the international search report 23 August 2022 |
| 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/JP2022/022947 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP 2008-071757 A | 27 March 2008 | US 2008/0063939 A1 claims 1-2, 4, paragraphs [0021], [0023], [0031], [0052]-[0055], [0071], examples 1-2, table 1 KR 10-2008-0023373 A CN 101202345 A | |
| JP 2004-134236 A | 30 April 2004 | (Family: none) | |
| JP 2009-110942 A | 21 May 2009 | CN 101667663 A claims 1-2, specification, page 3, lines 14-23, page 25, line 23 to page 26, line 17, example 1 | |
| JP 2008-262859 A | 30 October 2008 | (Family: none) | |
| JP 2001-266855 A | 28 September 2001 | (Family: none) | |

| | | |
|---|--|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/36 D; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 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） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 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 |
| Y | JP 2008-071757 A (エルジー・ケム・リミテッド) 27.03.2008 (2008-03-27) 請求項1-2, 4, 段落0021, 0023, 0031, 0051, 0053-0056, 実施例1-2, 表1 | 1-9 |
| Y | JP 2004-134236 A (日本電池株式会社) 30.04.2004 (2004-04-30) 段落0037-0046, 0052, 実施例1-6, 比較例1, 表2 | 1-6, 8-9 |
| Y | JP 2009-110942 A (日立マクセル株式会社) 21.05.2009 (2009-05-21) 請求項1-2, 段落0014-0015, 0126-0129, 実施例1 | 1-9 |
| A | JP 2008-262859 A (株式会社豊田中央研究所) 30.10.2008 (2008-10-30) 請求項1, 3, 段落0054-0055, 電池E5 | 1-9 |
| A | JP 2001-266855 A (松下電池工業株式会社) 28.09.2001 (2001-09-28) 請求項1, 6, 段落0037-0048 | 1-9 |
| <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。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “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 “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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 09.08.2022 | 国際調査報告の発送日 23.08.2022 |
| 名称及びあて先 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 | 権限のある職員（特許庁審査官） 森 透 4X 8394 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 | |

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/JP2022/022947

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2008-071757 A | 27.03.2008 | US 2008/0063939 A1 請求項1-2, 4, 段落 0021, 0023, 0031, 0052-0055, 0071, 実施例1-2, 表1 KR 10-2008-0023373 A CN 101202345 A | |
| JP 2004-134236 A | 30.04.2004 | (ファミリーなし) | |
| JP 2009-110942 A | 21.05.2009 | CN 101667663 A 請求項1-2, 明細書第3頁第 14-23行, 第25頁第23行-第26 頁第17行, 実施例1 | |
| JP 2008-262859 A | 30.10.2008 | (ファミリーなし) | |
| JP 2001-266855 A | 28.09.2001 | (ファミリーなし) | |