(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/142825 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/043789

(22) 国際出願日： 2023年12月7日(07.12.2023)

(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 2022-209765 2022年12月27日(27.12.2022) 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: 石川 貴之 (**ISHIKAWA Takayuki**). 深道 典子(**FUKAMICHI Noriko**).

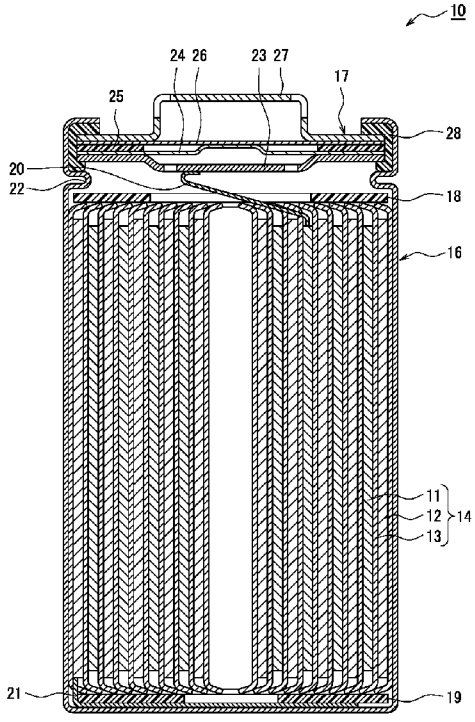
(74) 代理人: 弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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,

(54) **Title:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** The present invention provides a non-aqueous electrolyte secondary battery with high capacity and suppressed peeling of a positive electrode mixture layer. This non-aqueous electrolyte secondary batter is one embodiment of the present disclosure and comprises: a positive electrode; a negative electrode; and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode has: a positive electrode current collector; and a positive electrode mixture layer formed on the surface of the positive electrode current collector. The positive electrode mixture layer includes: a first positive electrode active material; and a second positive electrode active material having a smaller average particle size than the first positive electrode active material. The particle size ratio R1/R2 of the average particle size R1 of the first positive electrode active material and the average particle size R2 of the second positive electrode active material is 3 to 9, the volume ratio V1/V2 of the volume V1 of the first positive electrode active material and the volume V2 of the second positive electrode active material is 3 to 9, and the density of the positive electrode mixture layer is 3.35 g/cm^3 to 3.70 g/cm^3.

WO 2024/142825 A1

［続葉有］

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：高容量、且つ、正極合剤層の剥離を抑制した非水電解質二次電池を提供する。本開示の一態様であ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、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、正極合剤層は、第１正極活物質と、第１正極活物質よりも平均粒子径が小さい第２正極活物質を含み、第１正極活物質の平均粒子径Ｒ１と第２正極活物質の平均粒子径Ｒ２の粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、３以上９以下であり、第１正極活物質の体積Ｖ１と第２正極活物質の体積Ｖ２の体積比率Ｖ１／Ｖ２は、３以上１５以下であり、正極合剤層の密度は、３．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池

技術分野

[0001]　本開示は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002]　従前より、高容量の正極活物質として、Ｎｉ、Ｃｏ等を含有するリチウム遷移金属複合酸化物が使用されている。例えば、特許文献１には、組成と平均粒子径が異なる２つのコバルト酸リチウムを所定の体積比率で混合した正極活物質を用いることで、電池容量とレート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

[0003] 特許文献1：特開２００６－１５６００４号公報

発明の概要

[0004]　近年、益々の高容量化が求められており、正極合剤層における正極活物質の割合を大きくすることが検討されているが、正極合剤層における結着剤の含有量を少なくし過ぎると、正極合剤層が正極集電体から剥離するおそれがある。特許文献１は、正極合剤層の剥離については検討しておらず、未だ改良の余地がある。

[0005]　本開示の目的は、高容量、且つ、正極合剤層の剥離を抑制した非水電解質二次電池を提供することである。

[0006]　本開示の一態様であ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、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、正極合剤層は、第１正極活物質と、第１正極活物質よりも平均粒子径が小さい第２正極活物質を含み、第１正極活物質の平均粒子径Ｒ１と第２正極活物質の平均粒子径Ｒ２の粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、３以上９以下であり、第１正極活物質の体積Ｖ１と第２正極活物質の体積Ｖ２の体積比

率Ｖ１／Ｖ２は、３以上１５以下であり、正極合剤層の密度は、３．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることを特徴とする。

[0007] 本開示に係る非水電解質二次電池は、高容量で、正極合剤層の密着性に優れる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である円筒形の二次電池の軸方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る円筒形の二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本発明の理解を容易にするための例示であって、二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる。また、以下では、巻回型の電極体が円筒形の外装体に収容された円筒形の二次電池を例示するが、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１枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。外装体は円筒形に限定されず、例えば、角形、コイン形等であってもよい。また、外装体は金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成されたパウチ型であってもよい。また、本明細書において、「数値（Ａ）～数値（Ｂ）」との記載は、数値（Ａ）以上、数値（Ｂ）以下であることを意味する。

[0010] 図１は、実施形態の一例である円筒形の二次電池１０の断面図である。図１に示すように、二次電池１０は、巻回型の電極体１４と、非水電解質と、電極体１４及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、及びセパレータ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。

[0011] 電極体１４を構成する正極１１、負極１２、及びセパレータ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。セパレータ１３は、正極１１及び負極１２を相互に隔離している。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。即ち、負極１２は、正極１１よりも長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。２枚のセパレータ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とを備える。

[0012] 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の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極リード２１が絶縁板１９の外側を通って外装缶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と電気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。

[0013] 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に対してかしめられた外装缶１６の開口端部とにより、外装缶１６の上部に固定される。

[0014] 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、及びキャップ２７が積層された構造を有する。封口体１７を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２５を除く各部材は互いに電気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。

[0015] 以下、二次電池１０を構成する正極１１、負極１２、セパレータ１３及び非水電解質について、特に正極１１について詳説する。

[0016] ［正極］

正極１１は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ましい。正極集電体には、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。

[0017] 正極合剤層は、例えば、正極活物質と、結着剤と、導電剤とを含む。正極合剤層における正極活物質の含有量は、正極合剤層の総質量に対して、例えば、８５質量％～９９質量％である。正極１１は、例えば、正極集電体の表面に正極活物質、結着剤、導電剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラ等を用いて塗膜を圧延することで作製できる。

[0018] 正極合剤層の密度は、好ましくは３．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは３．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上３．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。正極合剤層の密度は、正極合剤層の質量を正極合剤層の質量で除すことで得られる。

[0019] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、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などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。導電剤の含有量は、正極活物質の質量に対して、例えば、０．１質量％～１０質量％である。

[0020] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロ

ニトリル（ＰＡＮ）などが挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。結着剤の含有量は、正極活物質の質量に対して、好ましくは０．１質量％～５質量％であり、より好ましくは０．１質量％～１質量％であり、特に好ましくは０．１質量％～０．５質量％である。結着剤の含有量を少なくすることで、正極活物質の含有量が増し、電池容量を大きくすることができる。

[0021] 正極合剤層に含まれる正極活物質は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物である。リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、空間群Ｒ－３ｍに属する層状構造、空間群Ｃ２／ｍに属する層状構造等を有してもよい。これらの中では、高容量化、結晶構造の安定性等の点で、空間群Ｒ－３ｍに属する層状構造であることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造は、遷移金属層、Ｌｉ層、酸素層を含んでもよい。

[0022] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、一般式$Li_aNi_xM1_yM2_zO_b$（式中、０．９≦ａ≦１．２、０．３３≦ｘ≦０．９６、０≦ｙ≦０．６７、０≦ｚ≦０．６７、１．９≦ｂ≦２．１、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、Ｍ１はＣｏ、Ａｌ、及びＭｎからなる群より選択された１つ以上の元素、Ｍ２はＮｂ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｗ、及びＳｉからなる群より選択された１つ以上の元素）で表される。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素のモル分率は、例えば、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析により測定できる。

[0023] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば、０．０２μｍ～２μｍである。一次粒子の粒径は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。

[0024] 正極活物質は、第１正極活物質と、第１正極活物質よりも平均粒子径が小さい第２正極活物質を含む。第１正極活物質の平均粒子径Ｒ１と第２正極活物質の平均粒子径Ｒ２の粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、好ましくは３以上９以下であり、より好ましくは４以上８以下である。ここで、平均粒子径とは、二

次粒子の体積基準のメジアン径（Ｄ５０）を意味する。Ｄ５０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。リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の粒度分布は、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。平均粒子径Ｒ１は、例えば、１μｍ～５０μｍであり、平均粒子径Ｒ２は、例えば、０．２μｍ～１０μｍである。

[0025] 第１正極活物質の体積Ｖ１と第２正極活物質の体積Ｖ２の体積比率Ｖ１／Ｖ２は、好ましくは３以上１５以下であり、より好ましくは４以上１２以下である。

[0026] 正極合剤層の密度を３．３５ｇ／ｃｍ^3～３．７０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲に制御しつつ、粒子径比率Ｒ１／Ｒ２が３～９、及び体積比率Ｖ１／Ｖ２が３～１５を満たす第１正極活物質及び第２正極活物質を用いることで、結着剤が正極活物質の間に行き渡るので、高容量化と正極合剤層の剥離抑制を両立できる。

[0027] ［負極］

負極１２は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを有する。負極合剤層は、負極集電体の両面に形成されることが好ましい。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。

[0028] 負極合剤層は、例えば、負極活物質と、結着剤とを含む。負極合剤層における負極活物質の含有量は、負極合剤層の総質量に対して、例えば、８０質量％～９９質量％である。負極１２は、例えば、負極集電体の表面に負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラ等を用いて塗膜を圧延することで作製できる。

[0029] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、Ｌｉイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、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、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。また、負極活物質として、Ｓｉ、Ｓｎ等のＬｉと合金化する金属、Ｓｉ、Ｓｎ等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。例えば、SiO_x（ｘは０．５～１．６）で表されるケイ素酸化物、$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$（０＜ｙ＜２）で表されるリチウムシリケート相中にＳｉの微粒子が分散したケイ素含有材料、炭素相中にＳｉの微粒子が分散したケイ素含有材料などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0030] 負極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩（ＣＭＣ－Ｎａ、ＣＭＣ－Ｋ、ＣＭＣ－NH_4等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩（ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｋ等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等が挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0031] ［セパレータ］

セパレータ１３には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ１３は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータ１３の表面にアラミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

[0032] ［非水電解質］

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。

[0033] 液状の電解質（電解液）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、アセトニトリル等

のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの２種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

[0034] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（ＭＰ）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0035] 上記エーテル類の例としては、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３，５－トリオキサン、フラン、２－メチルフラン、１，８－シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、１，２－ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ｏ－ジメトキシベンゼン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、１，１－ジメトキシメタン、１，１－ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0036] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（ＦＭＰ）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0037] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(P(C_2O_4)F_4)$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$（１＜ｘ＜６，ｎは１又は２）、$LiB_{10}Cl_{10}$、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、$Li_2B_4O_7$、$Li(B(C_2O_4)F_2)$等のホウ酸塩類、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(C_lF_{2l+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$｛ｌ，ｍは１以上の整数｝等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを１種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、$LiPF_6$を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、溶媒１Ｌ当り０．８～１．８ｍｏｌとすることが好ましい。

[0038] 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。

実施例

[0039] 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。

[0040] ＜実施例１－１＞

［正極の作製］

第１正極活物質として、平均粒子径が１０．２μｍで、組成がＬｉＮｉ$_{0.88}$Ｃｏ$_{0.04}$Ｍｎ$_{0.08}$Ｏ$_2$で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。第２正極活物質として、平均粒子径が２．０μｍで、組成がＬｉＮｉ$_{0.88}$Ｃｏ$_{0.07}$Ａｌ$_{0.05}$Ｏ$_2$で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。したがって、粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、５．１である。第１正極活物質と第２正極活物質と体積比率Ｖ１／Ｖ２が９．３となるように混合し、これを正極活物質とした。この正極活物質と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、１００：０．５：０．７の質量比で混合し、分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、この正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧延し、所定の電極サイズに切り取って、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。正極合剤層の密度は、３．５０ｇ／ｃｍ^{3}であった。なお、正極の一部に正極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0041] ［負極の作製］

１００質量部の人造黒鉛と、１質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）と、１．２質量部のスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、水とを混合して、負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧延した後、所定の電極サイズに切り取って、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。なお、負極の一部に負極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[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）とを、３：７の体積比で混合して混合溶媒を調製した。この混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１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］

上記正極の露出部にアルミニウム製の正極リードを、上記負極の露出部にニッケル製の負極リードをそれぞれ取り付け、ポリエチレン製微多孔膜のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回して巻回型の電極体を作製した。この電極体を有底円筒形状の外装缶に収容し、負極リードを外装缶の底部内面に溶接し、正極リードを封口体の内部端子板に溶接した。その後、外装缶に上記非水電解質を注入し、外装缶の開口端部を封口体にかしめ固定して、円筒形の試験セルを作製した。

[0044] ［正極合剤層の密着性の評価］

上記正極を裁断して幅１５ｍｍ、長さ８０ｍｍの試験片を作製した。両面テープ（日東電工（株）製）を試験片の一方の面の正極合剤層に貼り付け、表面が平滑なステンレス鋼基板に固定した。試験片が固定されたステンレス鋼基板を、水平になるように設置した。試験片の長手方向における正極集電体の一端を、引張り試験機（商品名：テンシロン万能試験機ＲＴＣ１２１０、（株）エー・アンド・デイ製）の可動冶具に固定し、ステンレス鋼基板の基板面に対して９０°の方向に正極集電体を剥離するように設定した。そして、可動治具を移動させ、試験片の正極合剤層と正極集電体とを２０ｍｍ／分の速度で剥離させた。その際、引張方向は試験片を固定しているステンレス鋼基板の基板面に対して常に９０°に維持した。試験片を３０ｍｍ以上が剥離した時の、安定した引張り強度の数値を読み取り、正極合剤層の正極集電体からの剥離強度（Ｎ／ｍ）とした。

[0045] ［セル放電容量の評価］

上記試験セルを、２５℃の温度環境下、１Ｃの定電流で電池電圧が４．２Ｖになるまで充電した後、４．２Ｖの定電圧で電流値が０．０２Ｃになるまで充電した。その後、１Ｃの定電流で電池電圧が２．５Ｖになるまで放電を行い、この時の放電容量をセル放電容量とした。

[0046] ＜実施例１－２＞

正極の作製において、第１正極活物質と第２正極活物質と体積比率Ｖ１／Ｖ２が６．１となるように混合したこと以外は、実施例１－１と同様にして正極及び試験セルを作製し、評価を行った。

[0047] ＜実施例１－３＞

正極の作製において、第１正極活物質と第２正極活物質と体積比率Ｖ１／Ｖ２が１２．２となるように混合したこと以外は、実施例１－１と同様にして正極及び試験セルを作製し、評価を行った。

[0048] ＜実施例１－４＞

正極の作製において、塗膜を圧延する際の線圧を低くしたこと以外は、実施例１－１と同様にして正極及び試験セルを作製し、評価を行った。正極合剤層の密度は、３．４５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0049] ＜実施例１－５＞

正極の作製において、塗膜を圧延する際の線圧を高くしたこと以外は、実施例１－１と同様にして正極及び試験セルを作製し、評価を行った。正極合剤層の密度は、３．５５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0050] ＜比較例１－１＞

正極の作製において、第１正極活物質のみを用い、これを正極活物質としたこと以外は、実施例１－１と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0051] ＜比較例１－２＞

正極の作製において、第２正極活物質として、平均粒子径が１．０μｍで、組成が$LiNi_{0.88}Co_{0.07}Al_{0.05}O_2$で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用い、第１正極活物質と第２正極活物質と体積比率Ｖ１／Ｖ２が７．２となるように混合したこと以外は、実施例１－１と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0052] ＜比較例１－３＞

正極の作製において、第１正極活物質と第２正極活物質と体積比率Ｖ１／Ｖ２が１．９となるように混合したこと以外は、実施例１－１と同様にして

正極及び試験セルを作製し、評価を行った。

[0053] ＜比較例１－４＞

正極の作製において、塗膜を圧延する際の線圧を実施例１－４の場合よりもさらに低くしたこと以外は、実施例１－１と同様にして正極及び試験セルを作製し、評価を行った。正極合剤層の密度は、３．３０ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0054] ＜実施例２－１～２－５、比較例２－１～２－４＞

正極の作製において、混合するＰＶＤＦの量を、正極活物質１００質量部に対して、０．４質量部に変更したこと以外は、各々、実施例１－１～１－５、及び比較例１－１～１－４と同様にして正極及び試験セルを作製し、評価を行った。

[0055] 実施例及び比較例の試験セルの評価結果を表１に示す。表１において、実施例１－１～１－５、２－１～２－５、及び、比較例１－２～１－４、２－１～２－４の剥離強度及び放電容量の結果は、比較例１－１の試験セルの剥離強度及び放電容量の各々を１００としたときの相対値で示す。

[0056]

[表1]

	粒子径比率 R1/R2	体積比率 V1/V2	正極合剤層密度	結着剤含有量 [質量部]	剥離強度	放電容量
実施例 1-1	5.1	9.3	3.50	0.7	114	100.6
実施例 2-1	5.1	9.3	3.50	0.5	106	100.9
実施例 1-2	5.1	6.1	3.50	0.7	110	100.3
実施例 2-2	5.1	6.1	3.50	0.5	101	100.5
実施例 1-3	5.1	12.2	3.50	0.7	107	100.3
実施例 2-3	5.1	12.2	3.50	0.5	100	100.5
実施例 1-4	5.1	9.3	3.45	0.7	108	100.1
実施例 2-4	5.1	9.3	3.45	0.5	100	100.3
実施例 1-5	5.1	9.3	3.55	0.7	109	100.3
実施例 2-5	5.1	9.3	3.55	0.5	101	100.5
比較例 1-1	-	-	3.50	0.7	100	100
比較例 2-1	-	-	3.50	0.5	84	100.2
比較例 1-2	10.2	7.2	3.50	0.7	97	100.2
比較例 2-2	10.2	7.2	3.50	0.5	92	100.4
比較例 1-3	5.1	1.9	3.50	0.7	101	93.5
比較例 2-3	5.1	1.9	3.50	0.5	92	93.6
比較例 1-4	5.1	9.3	3.30	0.7	99	95.3
比較例 2-4	5.1	9.3	3.30	0.5	91	95.5

[0057] 実施例の試験セルは、いずれも、剥離強度と放電容量の両方が比較例１－１の試験セルよりも良好であり、正極合剤層の密着性に優れることがわかる。特に、実施例２－１では、結着剤であるＰＶＤＦの量を０．５質量部まで減らしても、比較例１－１よりも剥離強度が顕著に向上している。

[0058] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成１：

正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、

前記正極合剤層は、第１正極活物質と、前記第１正極活物質よりも平均粒子径が小さい第２正極活物質を含み、

前記第１正極活物質の平均粒子径Ｒ１と前記第２正極活物質の平均粒子径Ｒ２の粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、３以上９以下であり、

前記第１正極活物質の体積Ｖ１と前記第２正極活物質の体積Ｖ２の体積比率Ｖ１／Ｖ２は、３以上１５以下であり、

前記正極合剤層の密度は、３．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下である、非水電解質二次電池。

構成２：

前記粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、４以上８以下であり、前記体積比率Ｖ１／Ｖ２は、４以上１２以下であり、前記正極合剤層の密度は、３．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上３．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下である、構成１に記載の非水電解質二次電池。

構成３：

前記第１正極活物質及び前記第２正極活物質は、一般式$Li_aNi_xM1_yM2_zO_b$（式中、０．９≦ａ≦１．２、０．３３≦ｘ≦０．９６、０≦ｙ≦０．６７、０≦ｚ≦０．６７、１．９≦ｂ≦２．１、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、Ｍ１はＣｏ、Ａｌ、及びＭｎからなる群より選択された１つ以上の元素、Ｍ２はＮｂ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｗ、及びＳｉからなる群より選択された１つ以上の元素）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物である、構成１又は２に記載の非水電解質二次電池。

符号の説明

[0059] １０　二次電池、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

請求の範囲

[請求項1] 正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、

前記正極合剤層は、第１正極活物質と、前記第１正極活物質よりも平均粒子径が小さい第２正極活物質を含み、

前記第１正極活物質の平均粒子径Ｒ１と前記第２正極活物質の平均粒子径Ｒ２の粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、３以上９以下であり、

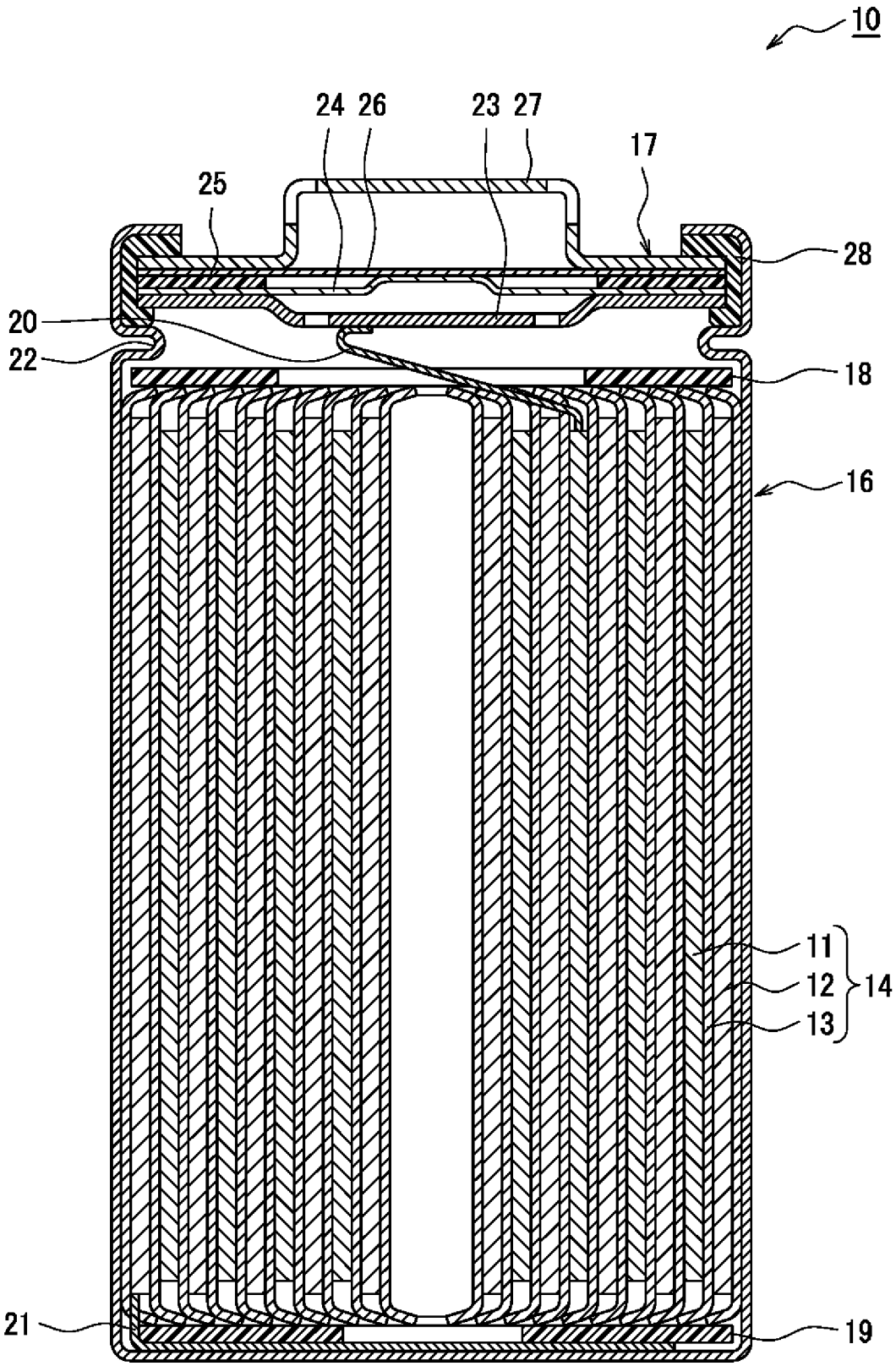
前記第１正極活物質の体積Ｖ１と前記第２正極活物質の体積Ｖ２の体積比率Ｖ１／Ｖ２は、３以上１５以下であり、

前記正極合剤層の密度は、３．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下である、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記粒子径比率Ｒ１／Ｒ２は、４以上８以下であり、前記体積比率Ｖ１／Ｖ２は、４以上１２以下であり、前記正極合剤層の密度は、３．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上３．６５ｇ／ｃｍ^{3}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] 前記第１正極活物質及び前記第２正極活物質は、一般式$Li_aNi_xM1_yM2_zO_b$（式中、０．９≦ａ≦１．２、０．３３≦ｘ≦０．９６、０≦ｙ≦０．６７、０≦ｚ≦０．６７、１．９≦ｂ≦２．１、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、Ｍ１はＣｏ、Ａｌ、及びＭｎからなる群より選択された１つ以上の元素、Ｍ２はＮｂ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｗ、及びＳｉからなる群より選択された１つ以上の元素）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/043789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/36 D; H01M4/505; H01M4/525

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)

H01M4/00-4/64

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.
X	WO 2015/056759 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 23 April 2015 (2015-04-23) paragraphs [0080]-[0082], [0088], [0089], table 2, fig. 8	1-3
X	WO 2015/056760 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 23 April 2015 (2015-04-23) paragraphs [0080]-[0082], [0088], [0089], table 2, fig. 8	1-3
X	JP 2017-107727 A (SONY CORPORATION) 15 June 2017 (2017-06-15) paragraphs [0138]-[0146], table 1	1-3
X	US 2021/0126242 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 April 2021 (2021-04-29) paragraphs [0133]-[0137], tables 1, 2	1-3
X	JP 2013-131425 A (PANASONIC CORPORATION) 04 July 2013 (2013-07-04) paragraphs [0032], [0033], [0048], [0052], tables 1-3	1, 3
A		2

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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	Date of mailing of the international search report
09 February 2024	**20 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0114811 A (LG CHEM. LTD.) 17 October 2012 (2012-10-17) paragraphs [0056]-[0061], [0064], fig. 5	1
A		2-3
A	JP 2018-116817 A (HITACHI METALS LTD.) 26 July 2018 (2018-07-26) paragraphs [0130]-[0163], [0174], [0175], [0181], [0182]	1-3
P, X	JP 2023-100298 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 July 2023 (2023-07-19)	1, 3
P, X	JP 2023-88317 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 26 June 2023 (2023-06-26) paragraph [0154]	1, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/043789

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2015/056759 A1	23 April 2015	US 2016/0322635 A1 paragraphs [0127]-[0129], [0136], [0137], table 2, fig. 8 CN 105765773 A KR 10-2016-0074509 A	
WO 2015/056760 A1	23 April 2015	US 2016/0315322 A1 paragraphs [0103]-[0105], [0111], [0112], table 2, fig. 8 CN 105765774 A KR 10-2016-0074523 A	
JP 2017-107727 A	15 June 2017	US 2018/0287202 A1 paragraphs [0157]-[0172], table 1 WO 2017/098714 A1 EP 3373367 A1 CN 108431998 A	
US 2021/0126242 A1	29 April 2021	WO 2020/134781 A1 EP 3800710 A1 CN 111384372 A	
JP 2013-131425 A	04 July 2013	(Family: none)	
KR 10-2012-0114811 A	17 October 2012	(Family: none)	
JP 2018-116817 A	26 July 2018	(Family: none)	
JP 2023-100298 A	19 July 2023	(Family: none)	
JP 2023-88317 A	26 June 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/043789

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
FI: H01M4/13; H01M4/36 D; H01M4/505; H01M4/525

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））

H01M4/00-4/64

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	１９７１－２０２４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

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
X	WO 2015/056759 A1 (日本ケミコン株式会社) 23.04.2015 (2015-04-23) [0080]-[0082],[0088]-[0089],表2,図8	1-3
X	WO 2015/056760 A1 (日本ケミコン株式会社) 23.04.2015 (2015-04-23) [0080]-[0082],[0088]-[0089],表2,図8	1-3
X	JP 2017-107727 A (ソニー株式会社) 15.06.2017 (2017-06-15) [0138]-[0146],表1	1-3
X	US 2021/0126242 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 29.04.2021 (2021-04-29) [0133]-[0137],TABLE 1-2	1-3
X A	JP 2013-131425 A (パナソニック株式会社) 04.07.2013 (2013-07-04) [0032]-[0033],[0048],[0052],表1-3	1,3 2

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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、一般的技術水準を示すもの
"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
"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	国際調査報告の発送日
09.02.2024	20.02.2024

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）
山本　佳 4X 3837

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
X	KR 10-2012-0114811 A (LG CHEM. LTD.) 17.10.2012 (2012-10-17) [0056]-[0061],[0064],図5	1
A		2-3
A	JP 2018-116817 A (日立金属株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26) [0130]-[0163],[0174]-[0175],[0181]-[0182]	1-3
P, X	JP 2023-100298 A (三星エスディアイ株式会社) 19.07.2023 (2023-07-19)	1,3
P, X	JP 2023-88317 A (三星エスディアイ株式会社) 26.06.2023 (2023-06-26) [0154]	1,3

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/JP2023/043789

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/056759 A1	23.04.2015	US 2016/0322635 A1 [0127]-[0129],[0136]-[0137],TABLE 2,Fig.8 CN 105765773 A KR 10-2016-0074509 A	
WO 2015/056760 A1	23.04.2015	US 2016/0315322 A1 [0103]-[0105],[0111]-[0112],TABLE 2,Fig.8 CN 105765774 A KR 10-2016-0074523 A	
JP 2017-107727 A	15.06.2017	US 2018/0287202 A1 [0157]-[0172],TABLE 1 WO 2017/098714 A1 EP 3373367 A1 CN 108431998 A	
US 2021/0126242 A1	29.04.2021	WO 2020/134781 A1 EP 3800710 A1 CN 111384372 A	
JP 2013-131425 A	04.07.2013	（ファミリーなし）	
KR 10-2012-0114811 A	17.10.2012	（ファミリーなし）	
JP 2018-116817 A	26.07.2018	（ファミリーなし）	
JP 2023-100298 A	19.07.2023	（ファミリーなし）	
JP 2023-88317 A	26.06.2023	（ファミリーなし）	