

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7213215号
(P7213215)

(45)発行日 令和5年1月26日(2023.1.26)

(24)登録日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36

請求項の数 4 (全17頁)

(21)出願番号	特願2020-172046(P2020-172046)	(73)特許権者	520184767 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(22)出願日	令和2年10月12日(2020.10.12)	(74)代理人	110001195 弁理士法人深見特許事務所
(65)公開番号	特開2022-63677(P2022-63677A)	(72)発明者	花崎 亮 東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
(43)公開日	令和4年4月22日(2022.4.22)	(72)発明者	高橋 慶一 東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
審査請求日	令和3年10月13日(2021.10.13)	審査官	小森 重樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極と電解質とを含み、
 前記正極は、正極基材と正極活物質層とを含み、
 前記正極活物質層は、前記正極基材の表面に配置されており、
 前記正極活物質層は、第1層と第2層とを含み、
 前記第2層は、前記第1層と前記正極基材との間に配置されており、
 前記第1層は、第1粒子群を主活物質として含み、
 前記第2層は、第2粒子群を主活物質として含み、
 前記第1粒子群は、複数個の第1正極活物質粒子からなり、
 前記第2粒子群は、複数個の第2正極活物質粒子からなり、
 前記第1正極活物質粒子は、1個から10個の単粒子を含み、
 前記第2正極活物質粒子は、50個以上の一次粒子が凝集した二次粒子であり、
 前記単粒子は、0.5 μm以上の第1最大径を有し、
 前記第1最大径は、前記単粒子の輪郭線上の最も離れた2点間の距離を示し、
 前記一次粒子は、0.5 μm未満の第2最大径を有し、
 前記第2最大径は、前記一次粒子の輪郭線上の最も離れた2点間の距離を示す、
 非水電解質二次電池。

10

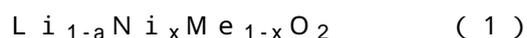
【請求項2】

前記第1正極活物質粒子および前記第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、層状金属

20

酸化物を含み、

前記層状金属酸化物は、式(1)：



によって表され、

前記式(1)中、

aは、 $-0.3 < a < 0.3$ の関係を満たし、

xは、 $0.7 < x < 1.0$ の関係を満たし、

Meは、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Fe、Cu、Zn、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、Ti、Si、V、CrおよびGeからなる群より選択される少なくとも1種を示す、

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層および前記第2層の厚さの合計に対する、前記第1層の厚さの比は、0.1から0.3である、

請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記第1粒子群は、前記第1層に含まれる正極活物質全体に対して、90%から100%の質量分率を有し、

前記第2粒子群は、前記第2層に含まれる正極活物質全体に対して、90%から100%の質量分率を有する、

請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【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】

特開2019-021627号公報(特許文献1)は、単結晶粒子と二次粒子との比率を調整した正極材料を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2019-021627号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

非水電解質二次電池(以下「電池」と略記され得る)は正極活物質粒子を含む。一般に正極活物質粒子は凝集粒子である。すなわち正極活物質粒子は、多数の一次粒子が凝集した二次粒子である。電池の充放電に伴って、個々の一次粒子が膨張し、収縮する。そのため、一次粒子同士の粒界に沿ってクラックが進展する傾向がある。クラックの進展によって正極活物質粒子が割れることがある。その結果、サイクル寿命が低下する可能性がある。

【0005】

正極活物質粒子の粒子形態として、単粒子も知られている。単粒子は、比較的大きく成長した一次粒子である。単粒子は単独で存在するか、または少数の凝集体を形成している。単粒子では、クラックが発生し難い傾向がある。粒界が少ないためと考えられる。単粒子の使用によりサイクル寿命の向上が期待される。

【0006】

ただし単粒子の内部においては、リチウム(Li)イオンの拡散抵抗が大きい傾向がある。単粒子の使用により入力性能が低下する可能性もある。

【0007】

10

20

30

40

50

本開示の目的は、入力性能とサイクル寿命とのバランスを改善することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし、本開示の作用メカニズムは、推定を含んでいる。作用メカニズムの正否は、特許請求の範囲を限定しない。

【0009】

〔1〕 非水電解質二次電池は、正極と負極と電解質とを含む。正極は、正極基材と正極活物質層とを含む。正極活物質層は、正極基材の表面に配置されている。正極活物質層は、第1層と第2層とを含む。第2層は、第1層と正極基材との間に配置されている。第1層は、第1粒子群を主活物質として含む。第2層は、第2粒子群を主活物質として含む。第1粒子群は、複数個の第1正極活物質粒子からなる。第2粒子群は、複数個の第2正極活物質粒子からなる。第1正極活物質粒子は、1個から10個の単粒子を含む。第2正極活物質粒子は、50個以上の一次粒子が凝集した二次粒子である。

10

【0010】

本開示の新知見によれば、正極活物質層の厚さ方向において、単粒子と凝集粒子とが特定の分布を有することにより、入力性能とサイクル寿命とのバランスが改善することが期待される。

【0011】

本開示の正極活物質層は、第1層と第2層とを含む。第1層は、主に単粒子を含む層である。第2層は、主に凝集粒子を含む層である。第2層は、第1層よりも正極基材側に配置されている。換言すれば、第1層が上層であり、第2層が下層である。充放電時、上層に反応が集中する傾向がある。そのため、上層において正極活物質粒子に亀裂が入りやすい傾向がある。本開示の正極活物質層においては、上層に単粒子が偏在している。単粒子ではクラックが発生し難いと考えられる。上層に単粒子が偏在していることにより、サイクル寿命の改善が期待される。

20

【0012】

本開示の正極活物質層においては、下層に凝集粒子が偏在している。凝集粒子は、通常、割れやすい傾向がある。しかし、下層に配置されている凝集粒子は、割れ難い傾向がある。充放電時、下層では、上層に比して緩やかに反応が進行する傾向があるためと考えられる。凝集粒子は、相対的に大きい表面積を有する。さらに、凝集粒子に含まれる個々の一次粒子では、Liイオンの拡散抵抗が小さい傾向がある。下層において、Liイオンの拡散が促進されることにより、入力性能の向上が期待される。

30

【0013】

以上より本開示の電池においては、入力性能とサイクル寿命とのバランスが改善することが期待される。

【0014】

〔2〕 単粒子は、例えば、0.5 μm以上の第1最大径を有していてもよい。第1最大径は、単粒子の輪郭線上の最も離れた2点間の距離を示す。一次粒子は、例えば、0.5 μm未満の第2最大径を有していてもよい。第2最大径は、一次粒子の輪郭線上の最も離れた2点間の距離を示す。

40

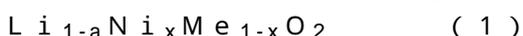
【0015】

凝集粒子に含まれる一次粒子に比して、単粒子が大きい粒子サイズを有することにより、入力性能とサイクル寿命とのバランスが良くなる傾向がある。

【0016】

〔3〕 第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、層状金属酸化物を含んでいてもよい。

層状金属酸化物は、例えば、式(1)：



によって表される。

式(1)中、

50

「a」は、 $-0.3 \leq a \leq 0.3$ の関係を満たす。

「x」は、 $0.7 \leq x \leq 1.0$ の関係を満たす。

「Me」は、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Fe、Cu、Zn、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、Ti、Si、V、CrおよびGeからなる群より選択される少なくとも1種を示す。

【0017】

式(1)の層状金属酸化物においては、Niが大きい組成比(x)を有する。式(1)の層状金属酸化物は、「ハイニッケル材料」とも称される。ハイニッケル材料は、大きい比容量を有し得る。その半面、ハイニッケル材料は、充放電に伴う体積変化が大きいため、粒子の割れが発生しやすい傾向がある。本開示の電池にハイニッケル材料が適用されることにより、ハイニッケル材料における粒子の割れが低減することが期待される。

10

【0018】

(4) 第1層および第2層の厚さの合計に対する、第1層の厚さの比は、例えば、0.1から0.3であってもよい。

【0019】

以下、第1層および第2層の厚さの合計($T1 + T2$)に対する、第1層の厚さ($T1$)の比が、「第1層比」または「 $T1 / (T1 + T2)$ 」とも記される。第1層比が0.1から0.3である時、入力性能とサイクル寿命とのバランスが特に良好である傾向がある。

【0020】

(5) 第1粒子群は、第1層に含まれる正極活物質全体に対して、例えば90%から100%の質量分率を有していてもよい。第2粒子群は、第2層に含まれる正極活物質全体に対して、例えば90%から100%の質量分率を有していてもよい。

20

【0021】

第1層における第1粒子群の質量分率が高く、かつ第2層における第2粒子群の質量分率が高い程、入力性能とサイクル寿命とのバランスが良くなる傾向がある。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、本実施形態における非水電解質二次電池の一例を示す概略図である。

【図2】図2は、本実施形態における電極体の一例を示す概略図である。

【図3】図3は、本実施形態における正極を示す概念図である。

【図4】図4は、厚さの測定方法の説明図である。

【図5】図5は、第1層比と電池性能との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本開示の実施形態(以下「本実施形態」とも記される。)が説明される。ただし、以下の説明は、特許請求の範囲を限定しない。

【0024】

本明細書において、例えば「1個から10個」等の数値範囲は、特に断りのない限り、上限値および下限値を含む。例えば「1個から10個」は、「1個以上10個以下」の範囲を示す。また、数値範囲内から任意に抽出された数値が、新たな上限値および下限値とされてもよい。例えば、実施例中に記載された数値と、数値範囲内の数値とが任意に組み合わせられることにより、新たな数値範囲が設定されてもよい。

40

【0025】

本明細書において、「実質的に・・・からなる」との記載は、本開示の目的を阻害しない範囲で、必須成分に加えて、追加の成分が含まれ得ることを示す。例えば、当該技術の分野において通常想定される成分(例えば不可避不純物等)が、追加の成分として含まれていてもよい。

【0026】

本明細書において、例えば「 $LiCoO_2$ 」等の化学量論的組成式によって化合物が表現

50

されている場合、該化学量論的組成式は、代表例に過ぎない。例えば、コバルト酸リチウムが「 LiCoO_2 」と表現されている時、特に断りのない限り、コバルト酸リチウムは「 $\text{Li}/\text{Co}/\text{O} = 1/1/2$ 」の組成比に限定されず、任意の組成比でLi、CoおよびOを含み得る。組成比は、非化学量論的であってもよい。

【0027】

本明細書における幾何学的な用語（例えば「垂直」等）は、厳密な意味に解されるべきではない。例えば「垂直」は、厳密な意味での「垂直」から多少ずれていてもよい。本明細書における幾何学的な用語は、例えば、設計上、作業上、製造上等の公差、誤差等を含み得る。

【0028】

<非水電解質二次電池>

図1は、本実施形態における非水電解質二次電池の一例を示す概略図である。

電池100は、任意の用途で使用され得る。電池100は、例えば電動車両において、主電源または動力アシスト用電源として使用されてもよい。複数個の電池100が連結されることにより、電池モジュールまたは組電池が形成されてもよい。

【0029】

電池100は外装体90を含む。外装体90は、角形（扁平直方体状）である。ただし角形は一例である。外装体90は、例えば、円筒形であってもよいし、パウチ形であってもよい。外装体90は、例えば、アルミニウム合金製であってもよい。外装体90は、電極体50および電解質（不図示）を収納している。電極体50は、正極集電部材81によって正極端子91に接続されている。電極体50は、負極集電部材82によって負極端子92に接続されている。

【0030】

図2は、本実施形態における電極体の一例を示す概略図である。

電極体50は巻回型である。電極体50は、正極10、セパレータ30および負極20を含む。すなわち電池100は、正極10と負極20と電解質とを含む。正極10、セパレータ30および負極20は、いずれも帯状のシートである。電極体50は2枚のセパレータ30を含んでいてもよい。電極体50は、正極10、セパレータ30および負極20がこの順に積層され、渦巻状に巻回されることにより形成されている。電極体50は、巻回後に扁平状に成形されている。なお、巻回型は一例である。電極体50は、例えば、積層（スタック）型であってもよい。

【0031】

《正極》

図3は、本実施形態における正極を示す概念図である。

正極10は、正極基材11と正極活物質層12とを含む。正極活物質層12は、正極基材11の表面に配置されている。正極活物質層12は、正極基材11の表面に直接形成されていてもよい。例えば、正極活物質層12と正極基材11との間に介在層（不図示）が形成されていてもよい。本実施形態においては、介在層が形成されている場合も、正極活物質層12が正極基材11の表面に配置されているとみなされる。介在層は、正極活物質層12に比して小さい厚さを有していてもよい。介在層は、例えば、導電材、絶縁材等を含んでいてもよい。正極活物質層12は、正極基材11の片面のみに配置されていてもよい。正極活物質層12は、正極基材11の表裏両面に配置されていてもよい。

【0032】

（正極基材）

正極基材11は、導電性のシートである。正極基材11は、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ の厚さを有していてもよい。正極基材11は、例えば、Al箔等を含んでいてもよい。

【0033】

（正極活物質層）

正極活物質層12は、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ の厚さを有していてもよい。正極活物質層12は、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ から $150\ \mu\text{m}$ の厚さを有していてもよい。正極活

10

20

30

40

50

物質層 1 2 は、例えば、50 μm から 100 μm の厚さを有していてもよい。

【0034】

正極活物質層 1 2 は、第 1 層 1 と第 2 層 2 とを含む。正極活物質層 1 2 は、第 1 層 1 および第 2 層 2 を含む限り、その他の層をさらに含んでいてもよい。その他の層は、第 1 層 1 および第 2 層 2 と異なる組成を有する。例えば、第 1 層 1 と第 2 層 2 との間に第 3 層（不図示）が形成されていてもよい。例えば、第 2 層 2 と正極基材 1 1 との間に第 4 層（不図示）が形成されていてもよい。例えば、正極活物質層 1 2 の表面と、第 1 層 1 との間に第 5 層（不図示）が形成されていてもよい。

【0035】

（第 1 層）

第 1 層 1 は第 2 層 2 に比して上層である。第 1 層 1 は、第 2 層 2 に比して、正極活物質層 1 2 の表面側に配置されている。第 1 層 1 は、例えば、正極活物質層 1 2 の表面を形成していてもよい。第 1 層 1 は、第 1 粒子群を主活物質として含む。第 1 層 1 は、第 1 粒子群を主活物質として含む限り、その他の粒子群（例えば第 2 粒子群等）をさらに含んでいてもよい。

【0036】

本実施形態において「主活物質」は、対象となる層に含まれる正極活物質のうち、最高の質量分率を有する。例えば、対象となる層において、正極活物質が、質量分率で 40% の粒子群 と 30% の粒子群 と 30% の粒子群 とからなる時、粒子群 が主活物質とみなされる。主活物質は、例えば、対象となる層に含まれる正極活物質全体に対して、40% 以上の質量分率を有していてもよいし、50% 以上の質量分率を有していてもよいし、60% 以上の質量分率を有していてもよいし、70% 以上の質量分率を有していてもよいし、80% 以上の質量分率を有していてもよいし、90% 以上の質量分率を有していてもよいし、100% の質量分率を有していてもよい。すなわち、第 1 粒子群は、第 1 層 1 に含まれる正極活物質全体に対して、例えば 90% から 100% の質量分率を有していてもよい。

【0037】

（第 1 粒子群 / 第 1 正極活物質粒子 / 単粒子）

第 1 粒子群は、複数個の第 1 正極活物質粒子からなる。第 1 正極活物質粒子は任意の形状を有し得る。第 1 正極活物質粒子は、例えば、球状、柱状、塊状等であってもよい。複数個の第 1 正極活物質粒子は、例えば、0.5 μm から 10 μm の第 1 平均粒子径を有していてもよい。第 1 平均粒子径は、第 1 粒子群の SEM (scanning electron microscope) 画像において測定される。本実施形態における「平均粒子径」は、SEM 画像におけるフェレー径の平均値を示す。平均値は、100 個以上の粒子の算術平均を示す。複数個の第 1 正極活物質粒子は、例えば、1 μm から 5 μm の第 1 平均粒子径を有していてもよい。

【0038】

第 1 正極活物質粒子は、1 個から 10 個の単粒子を含む。単粒子は、相対的に大きく成長した一次粒子（単結晶）である。本実施形態における「単粒子」は、粒子の SEM 画像において、外観上、粒界が確認できない粒子を示す。粒界が少ないため、単粒子においてはクラックが発生し難い傾向がある。単粒子は、任意の形状を有し得る。単粒子は、例えば、球状、柱状、塊状等であってもよい。単粒子は単独で第 1 正極活物質粒子を形成していることもある。2 個から 10 個の単粒子が凝集することにより第 1 正極活物質粒子を形成していることもある。

【0039】

第 1 正極活物質粒子に含まれる単粒子の個数は、第 1 正極活物質粒子の SEM 画像において測定される。SEM 画像の拡大倍率は、粒子のサイズに応じて適宜調整される。SEM 画像の拡大倍率は、例えば、10000 倍から 30000 倍であってもよい。

【0040】

なお、粒子の SEM 画像においては、例えば、2 個の単粒子が重なっている場合、奥側

10

20

30

40

50

の粒子が確認されない可能性もある。しかし本実施形態においては、SEM画像で確認できる単粒子の個数が、第1正極活物質粒子に含まれる単粒子の個数とみなされる。後述の凝集粒子についても同様である。第1正極活物質粒子は、例えば、実質的に1個から10個の単粒子からなってもよい。第1正極活物質粒子は、例えば、1個から10個の単粒子からなってもよい。第1正極活物質粒子は、例えば、1個から5個の単粒子からなってもよい。第1正極活物質粒子は、例えば、1個から3個の単粒子からなってもよい。第1正極活物質粒子は、例えば、1個の単粒子からなってもよい。

【0041】

単粒子は第1最大径を有する。「第1最大径」は、単粒子の輪郭線上の最も離れた2点間の距離を示す。本実施形態において「粒子の輪郭線」は、粒子の二次元投影像において確認されてもよいし、粒子の断面像において確認されてもよい。粒子の輪郭線は、例えば、粉体のSEM画像において確認されてもよいし、粒子の断面SEM画像において確認されてもよい。単粒子は、例えば、0.5 μm以上の第1最大径を有していてもよい。単粒子は、例えば、3 μmから7 μmの第1最大径を有していてもよい。第1最大径の平均値は、例えば、3 μmから7 μmであってもよい。平均値は、100個以上の単粒子の算術平均である。100個以上の単粒子は無作為に抽出される。

10

【0042】

(第2層)

第2層2は、第1層1と正極基材11との間に配置されている。第2層2は第1層1に比して下層である。第2層2は、第1層1に比して、正極基材11側に配置されている。第2層2は、例えば、正極基材11と接触していてもよい。第2層2は、例えば、正極基材11の表面に形成されていてもよい。第2層2は、第2粒子群を主活物質として含む。第2層2は、第2粒子群を主活物質として含む限り、その他の粒子群(例えば第1粒子群等)をさらに含んでいてもよい。第2粒子群は、第2層2に含まれる正極活物質全体に対して、例えば90%から100%の質量分率を有していてもよい。

20

【0043】

(第2粒子群/第2正極活物質粒子/凝集粒子)

第2粒子群は、複数個の第2正極活物質粒子からなる。第2正極活物質粒子は任意の形状を有し得る。第2正極活物質粒子は、例えば、球状、柱状、塊状等であってもよい。複数個の第2正極活物質粒子は、例えば、5 μmから20 μmの第2平均粒子径を有していてもよい。第2平均粒子径は、第1平均粒子径よりも大きくてもよい。第2平均粒子径は、第2粒子群のSEM画像において測定される。複数個の第2正極活物質粒子は、例えば、8 μmから16 μmの第2平均粒子径を有していてもよい。

30

【0044】

第2正極活物質粒子は、凝集粒子を含む。第2正極活物質粒子は、例えば、実質的に凝集粒子からなってもよい。第2正極活物質粒子は、例えば、凝集粒子からなってもよい。凝集粒子は、50個以上の一次粒子(単結晶)が凝集することにより形成されている。凝集粒子に含まれる個々の一次粒子では、Liイオンの拡散抵抗が小さい傾向がある。

【0045】

凝集粒子に含まれる一次粒子の個数は、凝集粒子のSEM画像において測定される。SEM画像の拡大倍率は、例えば、10000倍から30000倍であってもよい。凝集粒子は、例えば、100個以上の一次粒子が凝集することにより形成されていてもよい。凝集粒子において一次粒子の個数に上限はない。凝集粒子は、例えば、10000個以下の一次粒子が凝集することにより形成されていてもよい。凝集粒子は、例えば、1000個以下の一次粒子が凝集することにより形成されていてもよい。一次粒子は、任意の形状を有し得る。一次粒子は、例えば、球状、柱状、塊状等であってもよい。

40

【0046】

本実施形態における「一次粒子」は、粒子のSEM画像において、外観上、粒界が確認できない粒子を示す。一次粒子は第2最大径を有する。「第2最大径」は、一次粒子の輪

50

郭線上の最も離れた2点間の距離を示す。一次粒子の第2最大径は、例えば、単粒子の第1最大径に比して小さくてもよい。一次粒子は、例えば、0.5 μm未満の第2最大径を有していてもよい。一次粒子は、例えば、0.05 μmから0.2 μmの第2最大径を有していてもよい。1個の凝集粒子のSEM画像から無作為に抽出された10個以上の一次粒子が0.05 μmから0.2 μmの第2最大径を有する時、該凝集粒子に含まれる一次粒子の全てが0.05 μmから0.2 μmの第2最大径を有するとみなされ得る。一次粒子は、例えば、0.1 μmから0.2 μmの第2最大径を有していてもよい。第2最大径の平均値は、例えば、0.1 μmから0.2 μmであってもよい。平均値は、100個以上の一次粒子の算術平均である。100個以上の一次粒子は無作為に抽出される。

【0047】

10

(第1、第2正極活物質粒子の組成)

本実施形態の第1正極活物質粒子(単粒子)および第2正極活物質粒子(凝集粒子)は、それぞれ独立に、任意の結晶構造を有し得る。第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、例えば、層状構造、スピネル構造、オリビン構造等を有していてもよい。

【0048】

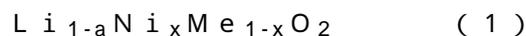
本実施形態の第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、任意の組成を有し得る。第1正極活物質粒子は、例えば、第2正極活物質粒子と同一の組成を有していてもよい。第1正極活物質粒子は、例えば、第2正極活物質粒子と異なる組成を有していてもよい。例えば、第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、および LiFePO_4 からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。ここで、例えば「 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 」等の組成式における「 (NiCoMn) 」等の記載は、括弧内の組成比の合計が1であることを示している。

20

【0049】

第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、例えば、層状金属酸化物を含んでいてもよい。

層状金属酸化物は、例えば、式(1)：



30

によって表される。

式(1)中、

「a」は、 $-0.3 \leq a \leq 0.3$ の関係を満たす。

「x」は、 $0.7 \leq x \leq 1.0$ の関係を満たす。

「Me」は、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Fe、Cu、Zn、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb、Ti、Si、V、CrおよびGeからなる群より選択される少なくとも1種を示す。

【0050】

第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

40

【0051】

第1正極活物質粒子および第2正極活物質粒子は、それぞれ独立に、例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0052】

(その他の成分)

第1層1および第2層2は、それぞれ、正極活物質に加えて、追加の成分をさらに含んでいてもよい。第1層1および第2層2は、それぞれ独立に、例えば、導電材およびバイ

50

ンダ等を含んでいてもよい。導電材は、任意の成分を含み得る。導電材は、例えば、カーボンブラック、黒鉛、気相成長炭素繊維（V G C F）、カーボンナノチューブ（C N T）およびグラフェンフレークからなる群より選択される少なくとも１種を含んでいてもよい。導電材の配合量は、１００質量部の正極活物質に対して、例えば０．１質量部から１０質量部であってもよい。バインダは、任意の成分を含み得る。バインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリ（ビニリデンフルオリド - c o - ヘキサフルオロプロピレン（P V d F - H F P）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）およびポリアクリル酸（P A A）からなる群より選択される少なくとも１種を含んでいてもよい。バインダの配合量は、１００質量部の正極活物質に対して、例えば０．１質量部から１０質量部であってもよい。

10

【 0 0 5 3 】

（第１層比、 $T 1 / (T 1 + T 2)$ ）

第１層比は、０より大きく１より小さい範囲内において、任意の値をとり得る。第１層比は、例えば、０．０５から０．９であってもよい。第１層比は、例えば、０．０５から０．４であってもよい。第１層比は、例えば、０．１から０．３であってもよい。第１層比が０．１から０．３である時、入力性能とサイクル寿命とのバランスが特に良好である傾向がある。第１層比は、例えば、０．１から０．２であってもよい。第１層比は、例えば、０．２から０．３であってもよい。

【 0 0 5 4 】

図４は、厚さの測定方法の説明図である。

20

本実施形態において、第１層１の厚さ（ $T 1$ ）および第２層２の厚さ（ $T 2$ ）は、次のようにして測定される。

【 0 0 5 5 】

正極１０から１０個以上の断面試料が採取される。各断面試料は、それぞれ無作為に抽出された位置から採取される。断面試料は、正極活物質層１２の表面に対する垂直面を含む。断面試料に対して、断面加工が施される。断面加工は、例えば、C P (c r o s s s e c t i o n p o l i s h e r) 加工、F I B (f o c u s e d i o n b e a m) 加工等であってもよい。各断面試料がS E Mにより観察される。これにより１０枚以上の断面S E M画像が取得される。

【 0 0 5 6 】

30

断面S E M画像において、測定対象となる層に含まれる粒子のうち、正極活物質層１２の厚さ方向（ z 軸方向）に、正極活物質層１２の表面（ $S 1$ ）から最も離れた位置にある粒子が抽出される。例えば、第１層１が測定対象である場合は、表面（ $S 1$ ）から最も離れた位置にある単粒子が抽出される。例えば、第２層２が測定対象である場合は、表面（ $S 1$ ）から最も離れた位置にある凝集粒子が抽出される。抽出された粒子と、表面（ $S 1$ ）との最短距離（ $d 1$ ）が測定される。

【 0 0 5 7 】

ただし、孤立粒子３は、抽出対象から除外される。孤立粒子３は、別種の粒子に取り囲まれている粒子を示す。例えば、図４中の孤立粒子３（単粒子）は、別種の粒子（凝集粒子）に取り囲まれている。孤立粒子３は、例えば、断面加工の際に移動したものである可能性が

40

【 0 0 5 8 】

断面S E M画像において、測定対象となる層に含まれる粒子のうち、正極活物質層１２の厚さ方向に、正極基材１１の表面（ $S 2$ ）から最も離れた位置にある粒子が抽出される。例えば、第１層１が測定対象である場合は、表面（ $S 2$ ）から最も離れた位置にある単粒子が抽出される。例えば、第２層２が測定対象である場合は、表面（ $S 2$ ）から最も離れた位置にある凝集粒子が抽出される。抽出された粒子と、表面（ $S 2$ ）との最短距離（ $d 2$ ）が測定される。なお上記と同様に、孤立粒子３は抽出対象外である。

【 0 0 5 9 】

断面S E M画像において、任意の位置で、正極活物質層１２の表面（ $S 1$ ）と、正極基

50

材 1 1 の表面 (S 2) との最短距離 (d 0) が測定される。「式 : $T = d 1 + d 2 - d 0$ 」により、測定対象となる層の厚さ (T) が算出される。第 1 層 1 が測定対象である場合は、第 1 層 1 の厚さ (T 1) が算出される。第 2 層 2 が測定対象である場合は、第 2 層 2 の厚さ (T 2) が算出される。

【 0 0 6 0 】

第 1 層比 [$T 1 / (T 1 + T 2)$] は、10 枚以上の断面 SEM 画像において、それぞれ算出される。10 回以上の測定結果の算術平均が、第 1 層比とみなされる。

【 0 0 6 1 】

(第 1 正極活物質粒子の質量分率)

正極活物質層 1 2 全体において、第 1 正極活物質粒子および第 2 正極活物質粒子の合計に対して、第 1 正極活物質粒子は、例えば、5 % から 9 0 % の質量分率を有していてもよいし、5 % から 4 0 % の質量分率を有していてもよいし、1 0 % から 3 0 % の質量分率を有していてもよいし、1 0 % から 2 0 % の質量分率を有していてもよいし、2 0 % から 3 0 % の質量分率を有していてもよい。

10

【 0 0 6 2 】

《 負極 》

負極 2 0 は、負極基材 2 1 と負極活物質層 2 2 とを含む。負極基材 2 1 は、例えば、銅箔等を含んでいてもよい。負極活物質層 2 2 は、負極基材 2 1 の表面に配置されている。負極活物質層 2 2 は、負極活物質粒子を含む。負極活物質粒子は任意の成分を含み得る。負極活物質粒子は、例えば、黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、S i、S i O、S i 基合金、S n、S n O、S n 基合金および L i 4 T i 5 O 12 からなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでいてもよい。負極活物質層 2 2 は、負極活物質粒子に加えて、バインダ等をさらに含んでいてもよい。バインダは、例えば、スチレンブタジエンゴム (S B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C) 等を含んでいてもよい。

20

【 0 0 6 3 】

《 セパレータ 》

セパレータ 3 0 の少なくとも一部は、正極 1 0 と負極 2 0 との間に配置されている。セパレータ 3 0 は、正極 1 0 と負極 2 0 とを分離している。セパレータ 3 0 は、多孔質である。セパレータ 3 0 は、電解液を透過する。セパレータ 3 0 は、電気絶縁性である。セパレータ 3 0 は、例えば、ポリオレフィン製であってもよい。なお、電解質が固体である場合は、電解質がセパレータとして機能する場合もある。

30

【 0 0 6 4 】

《 電解質 》

電解質は、イオンを伝導し、かつ電子を伝導しない。電解質は、液体電解質 (電解液、イオン液体)、ゲル電解質および固体電解質からなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでいてもよい。本実施形態においては一例として、電解液が説明される。電解液は、溶媒と支持電解質とを含む。電解液は、任意の添加剤をさらに含んでいてもよい。溶媒は非プロトン性である。溶媒は、例えば、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジメチルカーボネート (D M C) およびジエチルカーボネート (D E C) からなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでいてもよい。支持電解質は溶媒に溶解している。支持電解質は任意の成分を含み得る。支持電解質は、例えば、L i P F 6、L i B F 4、および L i N (F S O 2) 2 からなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでいてもよい。

40

【 実施例 】

【 0 0 6 5 】

以下、本開示の実施例 (以下「本実施例」とも記される。) が説明される。ただし、以下の説明は、特許請求の範囲を限定しない。

【 0 0 6 6 】

< 非水電解質二次電池の製造 >

《 N o . 1 》

50

下記材料が準備された。

第1粒子群：粒子形態 単粒子、組成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

第2粒子群：粒子形態 凝集粒子、組成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

導電材：黒鉛

バインダ：PVdF（粉末状）

分散媒：N-メチル-2-ピロリドン（NMP）

正極基材：Al箔

【0067】

100質量部の第1粒子群と、1質量部の導電材と、0.9質量部のバインダと、適量の分散媒とが混合されることにより、第1スラリーが調製された。100質量部の第2粒子群と、1質量部の導電材と、0.9質量部のバインダと、適量の分散媒とが混合されることにより、第2スラリーが調製された。

10

【0068】

第2スラリーが正極基材の表面（表裏両面）に塗布され、乾燥されることにより第2層が形成された。第1スラリーが第2層の表面に塗布され、乾燥されることにより第1層が形成された。これにより正極活物質層が形成された。第1層の目付量（ g/cm^2 ）と第2層の目付量の合計に対する、第1層の目付量の比は、0.1であった。圧延ローラにより、正極活物質層が圧延された。これにより正極が製造された。圧延後の正極活物質層において、第1層比は0.1であると考えられる。正極が所定の平面サイズに切断された。さらに正極を含む電池が製造された。

20

【0069】

《No. 2》

第2スラリー（凝集粒子）により、正極活物質層全体が形成されることを除いては、No. 1と同様に正極および電池が製造された。

【0070】

《No. 3》

第1スラリー（単粒子）により、正極活物質層全体が形成されることを除いては、No. 1と同様に正極および電池が製造された。

【0071】

《No. 4》

10質量部の第1粒子群と、90質量部の第2粒子群と、1質量部の導電材と、0.9質量部のバインダと、適量の分散媒とが混合されることにより、第3スラリーが調製された。第3スラリーにより、正極活物質層全体が形成されることを除いては、No. 1と同様に、正極および電池が製造された。

30

【0072】

《No. 5からNo. 7》

表1に示されるように、第1層比が変更されることを除いては、No. 1と同様に正極および電池が製造された。

【0073】

《No. 8、No. 9》

表1に示されるように、正極活物質粒子の組成が変更されることを除いては、No. 1と同様に正極および電池が製造された。なお、表1の組成の列において、例えば「8/1/1」は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ において、モル比で「 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn} = 8/1/1$ 」の関係が満たされていることを示している。

40

【0074】

《No. 10、No. 11》

表1に示されるように、正極活物質粒子の組成が変更されることを除いては、No. 2と同様に正極および電池が製造された。

【0075】

<評価>

50

《入力性能》

- 10 に設定された恒温槽内に電池が配置された。0.5 Itの一定電流により電池が充電された。これにより電池のSOC (state of charge) が50%に調整された。本実施例において、100%のSOCは、初期容量に相当する容量が充電された状態を示す。充電後、電池が15分間静置された。静置後、0.1 Itの一定電流により、電池が10秒間充電された。充電開始から10秒経過時の電圧が測定された。次いで、10秒間の充電に相当する容量が放電された。放電後、電流が変更され、10秒間の充電と電圧の測定とが再度実施された。同様にして、0.1 Itから2 Itまでの各電流について、10秒充電時の電圧が測定された。電流と電圧との関係から、抵抗が算出された。抵抗は表1に示される。抵抗が小さい程、入力性能が良好であると考えられる。

10

【0076】

なお、本実施例における「It」は、電流の時間率を示す記号である。例えば、1 Itの電流によれば、電池の初期容量が1時間で放電される。

【0077】

《サイクル寿命》

60 に設定された恒温槽内において、電池の充放電サイクルが300サイクル実施された。1サイクルは下記の充電と放電との一巡を示す。

【0078】

充電：定電流方式、電流 = 0.5 It、終止電圧 = 4.2 V

放電：定電流方式、電流 = 0.5 It、終止電圧 = 2.5 V

20

【0079】

式「容量維持率 (%) = (300サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100」により、容量維持率が算出された。容量維持率は表1に示される。容量維持率が高い程、サイクル寿命が長いと考えられる。

【0080】

30

40

50

【表 1】

表 1

No.	正極活物質層				評価	
	第 1 層 (上層)		第 2 層 (下層)		第 1 層比	入力性能
	第 1 粒子群 第 1 正極活物質粒子 (単粒子)		第 2 粒子群 第 2 正極活物質粒子 (凝集粒子)			
	組成	質量分率 ¹⁾ [%]	組成	質量分率 ²⁾ [%]	抵抗 (-10°C, SOC 50%)	容量維持率 (60°C, 300cyc)
	Ni/Co/Mn		Ni/Co/Mn	[-]	[mΩ]	[%]
1	8/1/1	10	8/1/1	0.1	473.8	78.4
2	-	0	8/1/1	0	430.8	70.9
3	8/1/1	100	-	1	905.5	78.5
4	8/1/1	10	8/1/1	- ³⁾	470.9	76.5
5	8/1/1	30	8/1/1	0.3	501.5	78.5
6	8/1/1	40	8/1/1	0.4	630.1	78.5
7	8/1/1	5	8/1/1	0.05	446.8	75.6
8	7/2/1	10	7/2/1	0.1	472.6	80.3
9	6/2/2	10	6/2/2	0.1	472	83.2
10	7/2/1	0	7/2/1	0	429.2	76.1
11	6/2/2	0	6/2/2	0	426.5	80.4

1) 正極活物質層全体に含まれる第 1 正極活物質粒子と第 2 正極活物質粒子との合計に対する、第 1 正極活物質粒子の質量分率を示す。
2) 正極活物質層全体に含まれる第 1 正極活物質粒子と第 2 正極活物質粒子との合計に対する、第 2 正極活物質粒子の質量分率を示す。
3) No. 4 では、第 1 正極活物質粒子と第 2 正極活物質粒子とが混合された単一層が形成されている。

【 0 0 8 1 】

< 結果 >

表 1 中、No. 1 から No. 4 の結果において、正極活物質層の上層（第 1 層）に単粒子が偏在し、かつ正極活物質層の下層（第 2 層）に凝集粒子が偏在することにより、入力性能とサイクル寿命とのバランスが改善する傾向がみられる。No. 4 のように、単粒子と凝集粒子とを単純に混合するよりも、No. 1 のように単粒子と凝集粒子とを厚さ方向に偏在させた方が、所望の性能が得られている。

【 0 0 8 2 】

図 5 は、第 1 層比と電池性能との関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

図5には、No. 1、No. 2、No. 5からNo. 7の結果が示されている。図5中、第1層比が0.1から0.3である時、入力性能とサイクル寿命とのバランスが特に良好である傾向がみられる。

【0083】

表1中、No. 8からNo. 11の結果において、正極活物質粒子の組成によらず、第1層に単粒子が偏在し、かつ第2層に凝集粒子が偏在することにより、入力性能とサイクル寿命とのバランスが改善する傾向がみられる。

【0084】

本実施形態および本実施例は、全ての点で例示である。本実施形態および本実施例は、制限的なものではない。例えば、本実施形態および本実施例から、任意の構成が抽出され、それらが任意に組み合わせられることも、当初から予定されている。

10

【0085】

特許請求の範囲の記載に基づいて定められる技術的範囲は、特許請求の範囲の記載と均等の意味における全ての変更を包含する。さらに、特許請求の範囲の記載に基づいて定められる技術的範囲は、特許請求の範囲の記載と均等の範囲内における全ての変更も包含する。

【符号の説明】

【0086】

1 第1層、2 第2層、3 孤立粒子、10 正極、11 正極基材、12 正極活物質層、20 負極、21 負極基材、22 負極活物質層、30 セパレータ、50 電極体、81 正極集電部材、82 負極集電部材、90 外装体、91 正極端子、92 負極端子、100 電池。

20

30

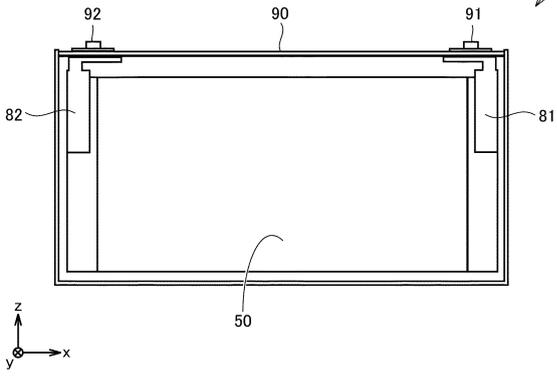
40

50

【図面】

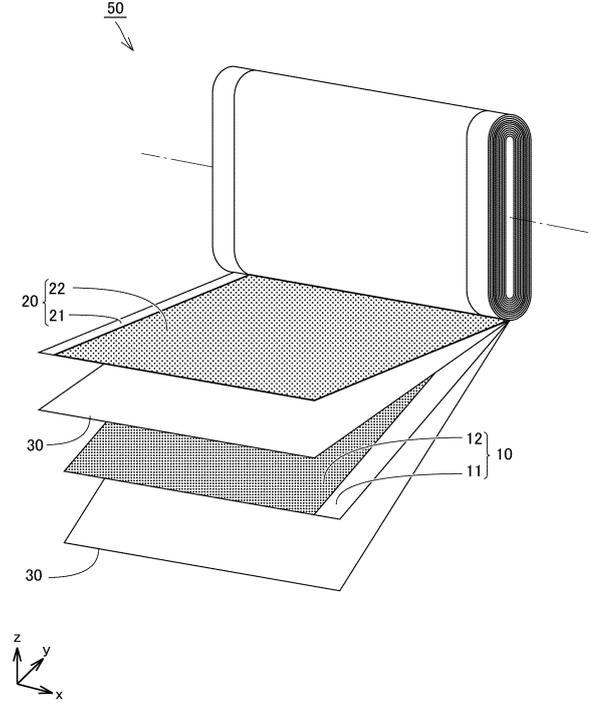
【図 1】

図1



【図 2】

図2

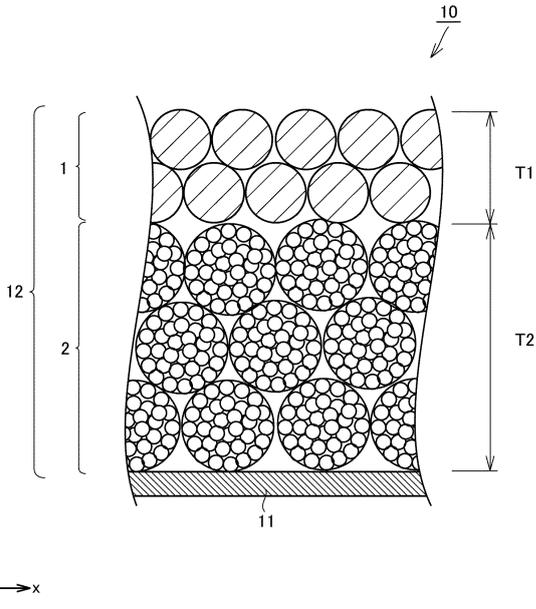


10

20

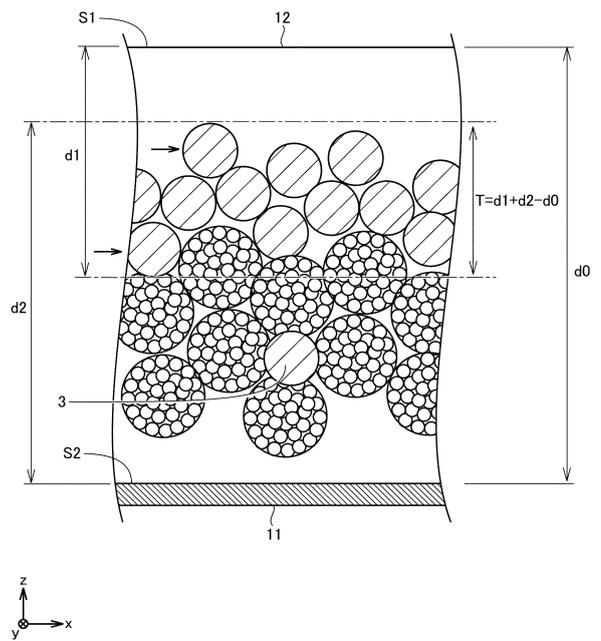
【図 3】

図3



【図 4】

図4

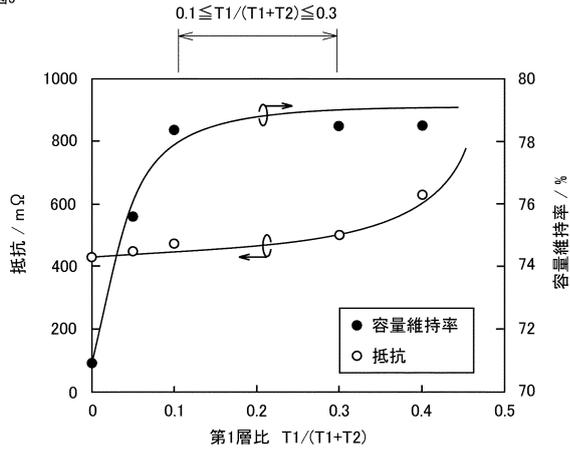


30

40

【 図 5 】

図5



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2022-515014(JP,A)
特開2003-017037(JP,A)
特開2008-293875(JP,A)
特開2009-026599(JP,A)
特開2018-198132(JP,A)
特表2019-515465(JP,A)
特開2020-095842(JP,A)
国際公開第2019/163483(WO,A1)
国際公開第2019/187538(WO,A1)
特開2019-021627(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/131
H01M 4/525
H01M 4/505
H01M 4/36