

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-60686
(P2022-60686A)

(43)公開日 令和4年4月15日(2022.4.15)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525	4 G 0 4 8	
H O 1 M	4/36 (2006.01)	H O 1 M	4/36	D	5 H 0 1 7
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505	5 H 0 5 0	
H O 1 M	4/131(2010.01)	H O 1 M	4/36	E	
H O 1 M	4/66 (2006.01)	H O 1 M	4/131		
		審査請求 有	請求項の数 5	O L	(全22頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2020-168291(P2020-168291)		(71)出願人	520184767	
(22)出願日	令和2年10月5日(2020.10.5)			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3番1号	
			(74)代理人	110001195	
				特許業務法人深見特許事務所	
			(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	
			(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	
			F ターム (参考)	4G048 AA04 AB02 AB06 AC06	
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 正極活物質粉体、正極、リチウムイオン電池および正極の製造方法

(57)【要約】

【課題】正極活物質粉体の充填性を高めること。

【解決手段】正極活物質粉体は、第1粒子群と第2粒子群とを含む。第1粒子群は、複数個の第1粒子からなる。第1粒子は、1個から10個の単粒子を含む。第2粒子群は、複数個の第2粒子からなる。第2粒子は、凝集粒子を含む。凝集粒子は、50個以上の一次粒子が凝集することにより形成されている。正極活物質粉体は、2.9以上のフローファンクション係数を有する。フローファンクション係数は、単軸崩壊応力に対する最大主応力の比である。単軸崩壊応力および最大主応力は、粉体の一面せん断試験によって測定される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン電池用の正極活物質粉体であって、
 第 1 粒子群と第 2 粒子群とを含み、
 前記第 1 粒子群は、複数個の第 1 粒子からなり、
 前記第 1 粒子は、1 個から 10 個の単粒子を含み、
 前記単粒子は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 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、
 前記第 2 粒子群は、複数個の第 2 粒子からなり、
 前記第 2 粒子は、凝集粒子を含み、
 前記凝集粒子は、50 個以上の一次粒子が凝集することにより形成されており、
 前記一次粒子は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 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 点間の距離を示し、
 2.9 以上のフローファンクション係数を有し、
 前記フローファンクション係数は、単軸崩壊応力に対する最大主応力の比であり、
 前記単軸崩壊応力および前記最大主応力は、粉体の一面せん断試験によって測定される、
 正極活物質粉体。

10

【請求項 2】

前記単粒子は、第 1 層状金属酸化物を含み、
 前記第 1 層状金属酸化物は、式 (1) :

$$\text{Li}_{1-a1}\text{Ni}_{x1}\text{Me}^1_{1-x1}\text{O}_2 \quad (1)$$
 によって表され、
 前記式 (1) 中、
 $a1$ は、 $-0.3 \leq a1 \leq 0.3$ の関係を満たし、
 $x1$ は、 $0.6 \leq x1 < 1.0$ の関係を満たし、
 Me^1 は、Co、Mn、Al、Zr、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Sn、
 Ge、Nb、および W からなる群より選択される少なくとも 1 種を示し、
 前記一次粒子は、第 2 層状金属酸化物を含み、
 前記第 2 層状金属酸化物は、式 (2) :

$$\text{Li}_{1-a2}\text{Ni}_{x2}\text{Me}^2_{1-x2}\text{O}_2 \quad (2)$$
 によって表され、
 前記式 (2) 中、
 $a2$ は、 $-0.3 \leq a2 \leq 0.3$ の関係を満たし、
 $x2$ は、 $0.7 \leq x2 \leq 1.0$ の関係を満たし、
 Me^2 は、Co、Mn、Al、Zr、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Sn、
 Ge、Nb、および W 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 に記載の正極活物質粉体。

20

30

【請求項 3】

リチウムイオン電池用の正極であって、
 正極活物質層と正極基材とを含み、
 前記正極活物質層は、前記正極基材の表面に形成されており、
 前記正極活物質層は、請求項 1 または請求項 2 に記載の正極活物質粉体を含み、
 前記正極基材は、アルミニウム合金箔を含み、
 前記正極基材は、 250MPa から 350MPa の引張強さを有し、
 前記アルミニウム合金箔の厚さ方向に、平均で 30 個から 50 個の結晶粒界がある、
 正極。

40

【請求項 4】

請求項 3 に記載の正極を含む、
 リチウムイオン電池。

【請求項 5】

50

リチウムイオン電池用の正極の製造方法であって、
請求項 1 または請求項 2 に記載の正極活物質粉体を含む正極スラリーを調製すること、
前記正極スラリーを正極基材の表面に塗布することにより、正極活物質層を形成すること

、

および、
前記正極活物質層と前記正極基材とを圧延することにより、正極を製造すること、
を含む、

正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本開示は、正極活物質粉体、正極、リチウムイオン電池および正極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開 2020-087879 号公報（特許文献 1）は、リチウム金属複合酸化物粉末が円形度分布において 2 つ以上のピークを有することを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 特開 2020-087879 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウムイオン電池において、正極の高密度化が求められている。正極は、正極活物質層と正極基材とを含む。正極活物質層は、正極活物質粉体を含む。正極活物質層は、正極基材の表面に正極スラリーが塗布されることにより形成される。正極基材は、アルミニウム（Al）合金箔を含む。

【0005】

回転する 2 本のロールの間に正極が通されることにより、正極が圧延され、正極活物質層が圧縮される。圧延時、正極活物質層および正極基材に伸びが生じる。正極活物質層の密度を高めるために、圧延時の圧下力を高めると、正極基材の伸びが大きくなり、正極基材が脆化する。その結果、例えばロールツーロール搬送時に、正極が破断する可能性がある。

30

【0006】

正極活物質粉体が高い充填性を有することにより、圧延時に、正極基材の伸びを抑えつつ、正極活物質層を高密度に圧縮できると考えられる。

【0007】

本開示の目的は、正極活物質粉体の充填性を高めることである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

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〕 正極活物質粉体は、リチウムイオン電池用である。

正極活物質粉体は、第 1 粒子群と第 2 粒子群とを含む。

第 1 粒子群は、複数個の第 1 粒子からなる。第 1 粒子は、1 個から 10 個の単粒子を含む。単粒子は、0.5 μm 以上の第 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。

第 2 粒子群は、複数個の第 2 粒子からなる。第 2 粒子は、凝集粒子を含む。凝集粒子は、50 個以上の一次粒子が凝集することにより形成されている。一次粒子は、0.5 μm 未

50

満の第2最大径を有する。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。

正極活物質粉体は、2.9以上のフローファンクション係数を有する。フローファンクション係数は、単軸崩壊応力に対する最大主応力の比である。単軸崩壊応力および最大主応力は、粉体の一面せん断試験によって測定される。

【0010】

従来、正極活物質粉体の充填性の指標として、Carrの流動性指数が慣用されている。Carrの流動性指数は、安息角、圧縮度、スパチュラ角、凝集度（または均一度）の4つの項目から求められる。いずれの項目も、その測定時に粉体に強い外力が加わることはない。圧延時、正極活物質層（粉体層）は、圧延方向に伸びながら、厚さ方向に圧縮される。したがって、圧延時の正極活物質粉体には、圧縮力、せん断力、引張力等の外力が加わると考えられる。Carrの流動性指数は、圧延時の正極活物質粉体の充填挙動を反映していない可能性がある。

10

【0011】

本開示の新知見によると、フローファンクション係数（flow function coefficient, ff_c ）が、圧延時の正極活物質粉体の充填挙動をよく表している。 ff_c は、単軸崩壊応力（ f_c ）に対する最大主応力（ σ_1 ）の比である。 ff_c は、粉体の一面せん断試験によって測定される。一面せん断試験においては、粉体が垂直方向に圧密されることにより、粉体層が形成される。粉体層に垂直応力が負荷された状態で、水平方向にせん断応力が徐々に負荷される。この時の粉体層の崩壊挙動が測定される。

20

【0012】

正極活物質粉体の ff_c の値が大きい程、圧延時の充填性が高いことが期待される。特に、 ff_c が2.9以上である時、圧延時の充填性が向上することが期待される。

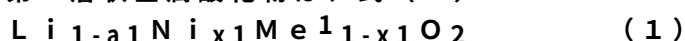
【0013】

本開示の正極活物質粉体は、特定構造の2種類の粒子を含む。すなわち、正極活物質粉体は、第1粒子群と第2粒子群とを含む。第1粒子群は単粒子を含む。単粒子は、相対的に大きく成長した一次粒子である。第2粒子群は凝集粒子を含む。凝集粒子は、相対的に小さい一次粒子が凝集した二次粒子である。第1粒子群（単粒子）と第2粒子群（凝集粒子）との組み合わせにより、 ff_c が増大する傾向がある。さらに、混合条件等が調整されることにより、2.9以上の ff_c が実現され得る。

30

【0014】

〔2〕 上記〔1〕の正極活物質粉体において、
単粒子は、例えば、第1層状金属酸化物を含んでいてもよい。
第1層状金属酸化物は、式（1）：



によって表される。

式（1）中、

「 a_1 」は、「 $-0.3 \leq a_1 \leq 0.3$ 」の関係を満たす。

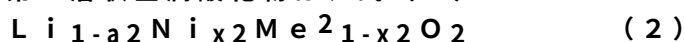
「 x_1 」は、「 $0.6 \leq x_1 < 1.0$ 」の関係を満たす。

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

40

一次粒子は、例えば、第2層状金属酸化物を含んでいてもよい。

第2層状金属酸化物は、式（2）：



によって表される。

式（2）中、

「 a_2 」は、「 $-0.3 \leq a_2 \leq 0.3$ 」の関係を満たす。

「 x_2 」は、「 $0.7 \leq x_2 \leq 1.0$ 」の関係を満たす。

「 Me^2 」は、Co、Mn、Al、Zr、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Sn、Ge、Nb、およびWからなる群より選択される少なくとも1種を示す。

50

【0015】

単粒子および一次粒子（凝集粒子）が上記化学組成を有することにより、例えば、エネルギー密度の向上が期待される。

【0016】

〔3〕 正極は、リチウムイオン電池用である。正極は、正極活物質層と正極基材とを含む。正極活物質層は、正極基材の表面に形成されている。正極活物質層は、上記〔1〕または〔2〕に記載の正極活物質粉体を含む。正極基材は、アルミニウム合金箔を含む。正極基材は、250MPaから350MPaの引張強さを有していてもよい。アルミニウム合金箔の厚さ方向に、平均で30個から50個の結晶粒界があってもよい。

【0017】

〔4〕 リチウムイオン電池は、上記〔3〕の正極を含む。

【0018】

本開示のリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有することが期待される。本開示の正極活物質粉体が高い充填性を有するためと考えられる。さらに、本開示のリチウムイオン電池においては、例えば、サイクル耐久性の向上も期待される。正極において、第2粒子（凝集粒子）の割れが少ないためと考えられる。例えば、圧延時に第2粒子が割れると、正極活物質の比表面積（すなわち反応面積）が過度に増大し、サイクル耐久性が低下する可能性がある。本開示の正極活物質粉体は、圧延時に高い充填性を示すため、第2粒子の割れが低減することが期待される。

【0019】

〔5〕 正極の製造方法によれば、リチウムイオン電池用の正極が製造される。

正極の製造方法は、下記（A）、（B）および（C）を含む。

（A） 上記〔1〕または〔2〕に記載の正極活物質粉体を含む正極スラリーを調製する。

（B） 正極スラリーを正極基材の表面に塗布することにより、正極活物質層を形成する。

（C） 正極活物質層と正極基材とを圧延することにより、正極を製造する。

【0020】

本開示の正極の製造方法においては、圧延時に、正極基材の伸びを抑えつつ、正極活物質層を高密度に圧縮できると考えられる。正極活物質粉体が圧延時に高い充填性を示すためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 図1は、粉体の一面せん断試験の第1説明図である。

【図2】 図2は、粉体の一面せん断試験の第2説明図である。

【図3】 図3は、混合装置の構成の一例を示す概略図である。

【図4】 図4は、本実施形態におけるリチウムイオン電池の一例を示す概略図である。

【図5】 図5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6】 図6は、本実施形態における正極を示す概念図である。

【図7】 図7は、本実施形態における正極の製造方法の概略フローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

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。

【0023】

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」の数値範囲を示す。また、数値範囲内から任意に選択された数値が、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されることにより、新たな数値範囲が設定されてもよい。

【0024】

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

10

20

30

40

50

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。

【0025】

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。

【0026】

10

<正極活物質粉体>

本実施形態の正極活物質粉体は、リチウムイオン電池用である。リチウムイオン電池の詳細は後述される。正極活物質粉体は、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ から $25\text{ }\mu\text{m}$ のD50を有していてもよい。本実施形態における「D50」は、体積基準の粒子径分布において小粒径側からの累積粒子体積が全粒子体積の50%になる粒子径を示す。体積基準の粒度分布は、レーザ回折式粒子径分布測定装置により測定され得る。正極活物質粉体は、例えば、 $8\text{ }\mu\text{m}$ から $12\text{ }\mu\text{m}$ のD50を有していてもよい。

【0027】

正極活物質粉体は、例えば、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ から $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有していてもよい。本実施形態における「BET比表面積」は、BET多点法により測定される。

20

【0028】

《粒子構造》

正極活物質粉体は、第1粒子群と第2粒子群とを含む。正極活物質粉体は、実質的に、第1粒子群と第2粒子群とからなってもよい。正極活物質粉体は、第1粒子群と第2粒子群とからなってもよい。第1粒子群は第1粒子の集合体である。第2粒子群は第2粒子の集合体である。第1粒子は、第2粒子と異なる粒子構造を有する。粒子構造の異なる2種の粒子群が共存することが、 ff_c の増大に寄与していると考えられる。

【0029】

(第1粒子群)

30

第1粒子群は、複数個の第1粒子からなる。第1粒子は、任意の形状を有し得る。第1粒子は、例えば、球状、柱状、塊状等であってもよい。第1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である。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粒子を形成していることもある。

【0030】

第1粒子に含まれる単粒子の個数は、第1粒子のSEM (scanning electron microscope) 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。

40

【0031】

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粒子は、例えば、1個の単粒子からなってもよい。

50

【0032】

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であり、かつ0.5 μm以上の第1最大径を有する粒子を示す。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。

【0033】

単粒子は、例えば、1 μmから7 μmの第1最大径を有していてもよい。単粒子は、例えば、2 μmから5 μmの第1最大径を有していてもよい。単粒子は、例えば、2.5 μmから3.8 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、1 μmから5 μmであってもよい。平均値は、100個の単粒子の第1最大径から算出される。100個の単粒子は無作為に抽出される。

【0034】

(第2粒子群)

第2粒子群は、複数個の第2粒子からなる。第2粒子は、任意の形状を有し得る。第2粒子は、例えば、球状、柱状、塊状等であってもよい。第2粒子は、凝集粒子を含む。第2粒子は、例えば、実質的に凝集粒子からなってもよい。第2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。

【0035】

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であり、かつ0.5 μm未満の第2最大径を有する粒子を示す。すなわち、第2粒子に含まれる一次粒子は、第1粒子に含まれる単粒子に比して、小さい粒子サイズを有する。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。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0.3 μmであってもよい。平均値は、100個の一次粒子の第2最大径から算出される。100個の一次粒子は無作為に抽出される。

【0036】

なお、凝集粒子は、0.5 μm未満の最大径を有する一次粒子を50個以上含む限り、0.5 μm以上の最大径を有する一次粒子をさらに含んでいてもよい。

【0037】

《化学組成》

本実施形態の第1粒子（単粒子）および第2粒子（一次粒子）は、任意の結晶構造を有し得る。単粒子および一次粒子は、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。

【0038】

本実施形態の第1粒子（単粒子）および第2粒子（一次粒子）は、それぞれ独立に、任意の化学組成を有し得る。第1粒子（単粒子）は、第2粒子（一次粒子）と同一の化学組成を有していてもよい。第1粒子（単粒子）は、第2粒子（一次粒子）と異なる化学組成を

10

20

30

40

50

有していてもよい。例えば、単粒子および一次粒子は、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。

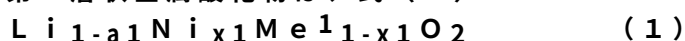
【0039】

例えば、第1粒子（単粒子）および第2粒子（一次粒子）の両方が、層状金属酸化物を含んでいてもよい。層状金属酸化物は、層状構造を有する。層状金属酸化物は、例えばNiを含んでいてもよい。Niを含む層状金属酸化物は、大きい比容量を有し得る。

【0040】

単粒子は、例えば、第1層状金属酸化物を含んでいてもよい。

第1層状金属酸化物は、式（1）：



によって表される。

式（1）中、

「 a_1 」は、「 $-0.3 \leq a_1 \leq 0.3$ 」の関係を満たす。

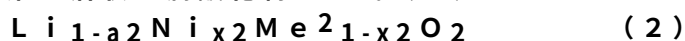
「 x_1 」は、「 $0.6 \leq x_1 < 1.0$ 」の関係を満たす。

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

【0041】

一次粒子は、例えば、第2層状金属酸化物を含んでいてもよい。

第2層状金属酸化物は、式（2）：



によって表される。

式（2）中、

「 a_2 」は、「 $-0.3 \leq a_2 \leq 0.3$ 」の関係を満たす。

「 x_2 」は、「 $0.7 \leq x_2 \leq 1.0$ 」の関係を満たす。

「 Me^2 」は、Co、Mn、Al、Zr、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Sn、Ge、Nb、およびWからなる群より選択される少なくとも1種を示す。

【0042】

式（1）および（2）中、例えば「 $x_1 < x_2$ 」の関係が満たされていてもよい。

【0043】

例えば、単粒子および一次粒子は、それぞれ独立に、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、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。

【0044】

例えば、単粒子および一次粒子の両方が、実質的に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ からなってもよい。例えば、単粒子および一次粒子の両方が、実質的に $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ からなってもよい。例えば、単粒子および一次粒子の両方が、実質的に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ からなってもよい。例えば、単粒子が実質的に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ からなり、一次粒子が実質的に $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ からなってもよい。例えば、単粒子が実質的に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ からなり、一次粒子が実質的に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ からなってもよい。

【0045】

（表面被覆）

第1粒子および第2粒子は、それぞれ独立に、それらの表面に被膜を含んでいてもよい。粒子の表面が被膜で被覆されていることにより、正極活物質粉体の f f_c が増大する可能性もある。被膜は、例えば、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、リン化物、ハロゲン化

10

20

30

40

50

物等を含んでもよい。被膜は、例えば、金属酸化物等を含んでもよい。被膜の金属成分は、例えば、Ti、Al、W、Zr、Mg、Nb、およびMo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。

【0046】

《フローファンクション係数 ($f f_c$) 》

本実施形態の正極活物質粉体は、2.9以上の $f f_c$ を有する。 $f f_c$ が2.9以上であることにより、圧延時に正極活物質粉体が高い充填性を示すことが期待される。 $f f_c$ が大きい程、充填性の向上が期待される。正極活物質粉体は、例えば、3.0以上の $f f_c$ を有していてもよい。正極活物質粉体は、例えば、3.5以上の $f f_c$ を有していてもよい。正極活物質粉体は、例えば、4.3以上の $f f_c$ を有していてもよい。正極活物質粉体は、例えば、4.7以上の $f f_c$ を有していてもよい。正極活物質粉体は、例えば、4.8以上の $f f_c$ を有していてもよい。正極活物質粉体は、例えば、5.1以上の $f f_c$ を有していてもよい。正極活物質粉体は、例えば、8.2以上の $f f_c$ を有していてもよい。 $f f_c$ の上限値は任意である。正極活物質粉体は、例えば、8.2以下の $f f_c$ を有していてもよい。

10

【0047】

($f f_c$ の測定方法)

$f f_c$ は、粉体の一面せん断試験によって測定される。定容積せん断試験装置が準備される。例えば、ナノシズ社製の粉体層せん断測定装置「NS-S500型」等が準備されてもよい。同装置と同等の機能を有する装置が準備されてもよい。

20

【0048】

図1は、粉体の一面せん断試験の第1説明図である。

試験装置200は、サーボシリンダ210、第1ロードセル220、試料セル230、第2ロードセル240、リニアアクチュエータ250、および第3ロードセル260を備えている。粉体(測定対象)は、試料セル230に充填される。これにより粉体層201が形成される。試料セル230は、円筒状である。試料セル230は、上部セル231と下部セル232とを含む。試料セル230は、上部セル231と下部セル232とに分割される。

【0049】

サーボシリンダ210は、垂直方向(z軸方向)の荷重を粉体に加える。これにより垂直応力が発生し、粉体層201が圧密される。上部セル231は固定されている。リニアアクチュエータ250は、水平方向(x軸方向)に下部セル232を移動させる。これにより、粉体層201がせん断崩壊する。

30

【0050】

図2は、粉体の一面せん断試験の第2説明図である。

粉体の一面せん断試験における垂直応力(σ)とせん断応力(τ)とから、単軸崩壊応力(f_c)と最大主応力(σ_1)とが導出される。図2の直交座標においては、垂直応力(σ)が横軸であり、せん断応力(τ)が縦軸である。まず、破壊包絡線(yield locus, YL)が描かれる。粉体層201中の任意の面に垂直応力(σ)が負荷された状態で、その面に対して水平方向にせん断応力(τ)が徐々に作用する。せん断応力(τ)により、粉体層201中の面が崩壊し始める。これが限界応力状態である。限界応力状態における垂直応力(σ)とせん断応力(τ)とがプロットされる。これにより破壊包絡線(YL)が描かれる。次いで、限界状態線(critical state line, CSL)が描かれる。せん断崩壊後、せん断応力(τ)は一次的に変化するが、やがて一定値になる。一定値となったせん断応力(τ)と、その時の垂直応力(σ)とがプロットされる。これにより限界状態線(CSL)が描かれる。限界状態線(CSL)は、原点を通る直線である。

40

【0051】

破壊包絡線(YL)と限界状態線(CSL)との交点は、限界状態(critical state, Cs)である。限界状態(Cs)を通り、破壊包絡線(YL)に接する、M

50

o h r の応力円 (m 1) が描かれる。該 M o h r の応力円 (m 1) と横軸との交点のうち、値の大きい方が最大主応力 (σ_1) である。原点を通り、破壊包絡線 (Y L) に接する、M o h r の応力円 (m 2) が描かれる。該 M o h r の応力円 (m 2) と横軸との交点 (原点を除く) が単軸崩壊応力 (f_c) である。「式: $f_c = \sigma_1 / f_c$ 」により、 f_c が算出される。 f_c は、3 回以上測定される。3 回以上の結果の算術平均値が、測定対象の f_c とみなされる。 f_c (平均値) は、小数第 1 位まで有効である。小数第 2 位以下は四捨五入される。

【0052】

粉体の一面せん断試験は、「J I S Z 8 8 3 5 : 一面せん断試験による限界状態線 (C S L) 及び壁面崩壊線 (W Y L) の測定方法」に準拠して実施される。具体的な試験条件は、例えば、次のとおりである。

【0053】

試料量: 10.0 g
 サンプルング周期: 10 Hz
 粉体層の最終厚さ: 5.00 mm
 試料セルの内径: 15 mm
 押し込み速度: 0.20 mm/s
 押し込み荷重: 150 N
 横摺り速度: 10 μ m/s
 測定時間: 280 s
 測定温度: 28 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C

【0054】

(f_c の調整方法)

f_c は、各種の因子によって変化し得る。本実施形態においては、 f_c が 2.9 以上になるように、各種の因子が組み合わされる。上記の粒子構造 (単粒子と凝集粒子との組み合わせ) は、 f_c に影響を与える因子の一つである。さらに、例えば「各粒子群の D 50」、「各粒子群の B E T 比表面積」、「混合分率」、「混合装置」および「混合後の含水率」が、 f_c に影響を与え得る。

【0055】

i. 各粒子群の D 50

混合前の第 1 粒子群 (粉体) は、例えば、1 μ m から 5 μ m の D 50 を有していてもよい。第 2 粒子群は、第 1 粒子群に比して大きい D 50 を有していてもよい。混合前の第 2 粒子群 (粉体) は、例えば、8 μ m から 16 μ m の D 50 を有していてもよい。

【0056】

i i. 各粒子群の B E T 比表面積

混合前の第 1 粒子群 (粉体) は、例えば、0.2 m²/g から 5.0 m²/g の B E T 比表面積を有していてもよい。混合前の第 2 粒子群 (粉体) は、例えば、0.2 m²/g から 3.0 m²/g の B E T 比表面積を有していてもよい。

【0057】

i i i. 混合分率

本実施形態における「混合分率」は、第 1 粒子群と第 2 粒子群との合計に対する、第 1 粒子群の質量分率を示す。混合分率は、例えば、20% から 75% であってもよい。混合分率は、例えば、25% 以上であってもよいし、30% 以上であってもよいし、50% 以上であってもよい。混合分率は、例えば、70% 以下であってもよいし、65% 以下であってもよいし、60% 以下であってもよい。

【0058】

i v. 混合装置

図 3 は、混合装置の構成の一例を示す概略図である。

混合装置 300 は、転動流動方式乾燥混合装置である。混合装置 300 は、容器 310、攪拌羽 320、および給気装置 (不図示) を備えている。粉体 301 (処理対象) は、容

10

20

30

40

50

器に投入される。攪拌羽 320 は、粉体 301 を攪拌し、混合する。これにより正極活物質粉体が調製される。給気装置は、容器 310 内に空気を供給する。空気の温度は、調整可能である。気流中において、転動流動方式により第 1 粒子群と第 2 粒子群とが混合されることにより、 $f f_c$ が増大する傾向がある。さらに、給気温度が高くなることにより、 $f f_c$ が増大する傾向がある。給気温度は、例えば、常温から 150℃であってもよい。本実施形態における「常温」は、20℃±15℃の範囲を示す。給気温度は、例えば、80℃から 150℃であってもよい。給気温度は、例えば、120℃から 150℃であってもよい。混合時間は、例えば、1min から 1hour であってもよい。混合時間は、例えば、10min から 30min であってもよい。

【0059】

v. 含水率

混合後の正極活物質粉体における含水率が 1070ppm 以下になるように、第 1 粒子群と第 2 粒子群とが混合されることにより、 $f f_c$ が増大する傾向がある。本実施形態における「含水率」は、正極活物質粉体における水の質量分率を示す。含水率は、例えば、970ppm 以下であってもよいし、920ppm 以下であってもよいし、760ppm 以下であってもよいし、730ppm 以下であってもよいし、720ppm 以下であってもよいし、700ppm 以下であってもよいし、690ppm 以下であってもよいし、680ppm 以下であってもよい。含水率の下限值は任意である。含水率は、例えば、680ppm 以上であってもよい。含水率は、カールフィッシャー水分計により測定される。測定条件は、例えば、次のとおりである。

【0060】

加熱温度：270℃

測定時間：30min

【0061】

<リチウムイオン電池>

図 4 は、本実施形態におけるリチウムイオン電池の一例を示す概略図である。

電池 100 は、リチウムイオン電池である。電池 100 は、高エネルギー密度を有し得る。電池 100 が前述の正極活物質粉体を含むためである。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。

【0062】

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、Al 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。

【0063】

図 5 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 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。

【0064】

《正極》

正極 10 は、正極活物質層 12 と正極基材 11 とを含む。正極活物質層 12 は、正極基材

10

20

30

40

50

11の表面に形成されている。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の表面に形成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の片面のみに形成されていてもよい。正極活物質層12は、正極基材11の表裏両面に形成されていてもよい。

【0065】

（正極活物質層）

正極活物質層12は、例えば、10 μm から200 μm の厚さを有していてもよい。正極活物質層12は高密度を有し得る。正極活物質粉体の充填性が高いためと考えられる。正極活物質層12は、例えば、3.5 g/cm^3 以上の密度を有していてもよいし、3.6 g/cm^3 以上の密度を有していてもよいし、3.7 g/cm^3 以上の密度を有していてもよい。密度の上限は任意である。正極活物質層12は、例えば、3.8 g/cm^3 以下の密度を有していてもよい。

【0066】

図6は、本実施形態における正極を示す概念図である。

正極活物質層12は、前述の正極活物質粉体を含む。正極活物質粉体は、第1粒子1と第2粒子2とを含む。第1粒子1は単粒子を含む。第2粒子2は凝集粒子を含む。第1粒子1および第2粒子2は密に充填されている。例えば、海状に広がる第1粒子1の集合体の中に、第2粒子2が島状に分布していてもよい。正極活物質層12は、正極活物質粉体に加えて、導電材（不図示）およびバインダ（不図示）等をさらに含んでいてもよい。導電材は、任意の成分を含み得る。導電材は、例えば、アセチレンブラック等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粉体に対して、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（PVdF）等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粉体に対して、例えば、0.1質量部から10質量部であってもよい。

【0067】

（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 μm から30 μm の厚さを有していてもよい。正極基材11は、例えば、10 μm から20 μm の厚さを有していてもよい。正極基材11は、例えば、10 μm から15 μm の厚さを有していてもよい。

【0068】

正極基材11は、例えば、Al合金箔、純Al箔等を含んでいてもよい。正極基材11は、例えば、実質的にAl合金箔からなってもよい。正極基材11は、例えば、Al合金箔からなってもよい。Al合金は、合金番号1000番台、合金番号3000番台、合金番号8000番台の材料であり得る。合金番号は、「JIS H4000：アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条」に規定されている番号を示す。

【0069】

Al合金は、例えば、圧延時の伸びが小さい材料であってもよい。正極基材11が伸び難いことにより、正極活物質層12の密度が高くなりやすい傾向がある。Al合金は、例えば、分散強化型合金を含んでいてもよい。例えば、合金番号が3000番台のAl合金は、分散強化型合金である。3000番台のAl合金は、Al-Mn系分散粒子により強化されている。3000番台のAl合金は、圧延時の伸びが小さい傾向がある。Al合金の合金番号は、例えば3003、3004等であってもよい。

【0070】

（引張強さ）

Al合金は、例えば、引張強さが大きい材料であってもよい。正極基材11の引張強さが

10

20

30

40

50

大きいことにより、正極活物質層 1 2 の密度が高くなりやすい傾向がある。正極基材 1 1 は、例えば、250 MPa から 350 MPa の引張強さを有していてもよい。引張強さは、引張試験において測定される。正極基材 1 1 から試料片が切り出される。試料片は、長さ 120 mm × 幅 15 mm の平面サイズを有する。試料片が引張試験機にセットされる。5 mm/min の速度で試料片が長手方向に引っ張られる。試料片は破断するまで引っ張られる。破断までの最大荷重が測定される。最大荷重が試料片の断面積 (= 幅 × 厚さ) で除されることにより、引張強さが算出される。

【0071】

(平均粒界数)

Al 合金箔の厚さ方向に、例えば、平均で 30 個から 50 個の結晶粒界があってもよい。以下、結晶粒界の平均値が「平均粒界数」とも記される。平均粒界数が 30 個から 50 個である時、正極活物質層 1 2 の密度が高くなりやすい傾向がある。粒界数は、Al 合金箔の厚さ方向に沿って、結晶粒界が計数されることにより特定される。平均粒界数は、粒界数の算術平均値である。平均粒界数は次の手順で測定される。

【0072】

正極基材 1 1 の断面試料が準備される。断面試料が SEM により観察される。SEM により、断面試料の電子線後方散乱 (electron back scatter diffraction, EBSD) パターンが取得される。EBSD パターンが解析されることにより、EBSD 方位マップ像が作成される。EBSD 方位マップ像において、断面試料の厚さ方向と平行に断面試料を横断する直線が引かれる。直線が横切る結晶粒界の個数が計数される。これにより、粒界数が特定される。任意の 3 箇所以上で結晶粒界数が測定される。3 回以上の結果の算術平均値が平均粒界数とみなされる。

【0073】

Al-Mn 系分散粒子の分布により、Al 合金の機械的性質 (伸び、引張強さ) が向上することもある。Al-Mn 系分散粒子の分布は、EBSD 方位マップ像において確認され得る。Al-Mn 系分散粒子は、厚さ方向の全域にわたって分布していてもよい。

【0074】

《負極》

負極 20 は、負極活物質層 22 と負極基材 21 とを含む。負極基材 21 は、例えば、銅箔等を含んでいてもよい。負極活物質層 22 は、負極基材 21 の表面に形成されている。負極活物質層 22 は、負極活物質粉体を含む。負極活物質粉体は任意の成分を含み得る。負極活物質粉体は、例えば、黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、Si、SiO、Si 基合金、Sn、SnO、Sn 基合金および Li₄Ti₅O₁₂ 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 22 は、負極活物質粉体に加えて、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 (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を含んでいてもよい。

【0075】

《セパレータ》

セパレータ 30 の少なくとも一部は、正極 10 と負極 20 との間に配置されている。セパレータ 30 は、正極 10 と負極 20 とを分離している。セパレータ 30 は、多孔質である。セパレータ 30 は、電解液を透過する。セパレータ 30 は、電気絶縁性である。セパレータ 30 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。

【0076】

《電解質》

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 種を含む。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。支持電解質は溶媒に溶解している。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 (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、エチルメチル

10

20

30

40

50

カーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）およびジエチルカーボネート（DEC）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、 LiPF_6 、 LiBF_4 、および $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 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。

【００７７】

<正極の製造方法>

図７は、本実施形態における正極の製造方法の概略フローチャートである。

本実施形態における正極の製造方法は、「（Ａ）スラリーの調製」、「（Ｂ）塗布」および「（Ｃ）圧延」を含む。本実施形態においては、リチウムイオン電池用の正極１０が製造される。

10

【００７８】

《（Ａ）正極スラリーの調製》

本実施形態における正極の製造方法は、正極活物質粉体を含む正極スラリーを調製することを含む。

【００７９】

正極活物質粉体の詳細は、前述のとおりである。第１粒子群および第２粒子群は、それぞれ独立に、例えば、共沈法により合成され得る。例えば、合成条件、粉碎条件等により、単粒子サイズ、一次粒子サイズ、凝集粒子サイズ等が調整され得る。例えば、前述の転動流動方式乾燥混合装置において、混合粉体の f_{fc} が２．９以上になるように、第１粒子群と第２粒子群とが混合される。これにより正極活物質粉体が準備され得る。

20

【００８０】

正極スラリーは、正極活物質粉体が分散媒中に分散されることにより調製される。本実施形態においては、任意の混合装置、攪拌装置、分散装置が使用され得る。例えば、プラネタリミキサ等が使用されてもよい。正極スラリーは、正極活物質粉体に加えて、導電材、バインダ等をさらに含むように調製されてもよい。導電材およびバインダの詳細は、前述のとおりである。分散媒は、バインダの種類等に応じて選択される。分散媒は、例えば、 N -メチルピロリドン（NMP）等を含んでいてもよい。例えば、分散媒の使用量により、正極スラリーの粘度が調整されてもよい。

【００８１】

30

《（Ｂ）塗布》

本実施形態における正極の製造方法は、正極スラリーを正極基材１１の表面に塗布することにより、正極活物質層１２を形成することを含む。

【００８２】

正極基材１１が準備される。正極基材１１の詳細は前述のとおりである。塗布装置が準備される。本実施形態においては、任意の塗布装置が使用され得る。例えば、スロットダイコータ、グラビアコータ等が使用されてもよい。塗布装置により、正極スラリーが正極基材１１の表面に塗布される。例えば、熱風により塗膜が乾燥される。これにより正極活物質層１２が形成され得る。

【００８３】

40

《（Ｃ）圧延》

本実施形態における正極の製造方法は、正極活物質層１２と正極基材１１とを圧延することにより、正極１０を製造することを含む。

【００８４】

圧延機が準備される。圧延機は、回転する２本のロールを備える。圧延機のロール間隙に、正極活物質層１２および正極基材１１の一体物が通される。これにより、正極活物質層１２および正極基材１１が圧延され、正極１０が製造される。

【００８５】

本実施形態においては、正極基材１１の伸びが抑えられつつ、正極活物質層１２が高密度に圧縮されることが期待される。正極活物質粉体が圧延時に高い充填性を示すためである

50

。例えば、圧延前後の正極 10 の伸びが 2.1 % 以下になるように圧延が行われてもよい。正極 10 の伸び (δ) は、「式： $\delta (\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$ 」により算出される。式中「 L_0 」は、圧延前の MD (machine direction) の寸法を示す。「 L_1 」は、圧延後の MD の寸法を示す。伸びが小さい程、その後のプロセス (例えばロールツーロール搬送時等) に、正極 10 が破断し難い傾向がある。伸びは、例えば 1.5 % 以下であってもよいし、1.0 % 以下であってもよい。

【0086】

圧延により正極 10 の原反が製造される。原反は、電池 100 の仕様に応じて、所定の平面サイズに切断され得る。

【実施例】

【0087】

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。

【0088】

以下のように No. 1 から No. 12 の供試電池が製造された。

【0089】

< No. 1 >

《正極活物質粉体の製造》

(第 1 粒子群の調製)

共沈法により、第 1 複合水酸化物が合成された。第 1 複合水酸化物の化学組成は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ により表される。第 1 複合水酸化物に熱処理が施された。熱処理温度は 500 °C であった。これにより第 1 焼成物が調製された。

【0090】

水酸化リチウムと第 1 焼成物とが、モル比で「水酸化リチウム / 第 1 焼成物 = 1.05 / 1」となるように混合されることにより、第 1 混合物が調製された。酸素雰囲気中において、第 1 混合物に熱処理が施された。これにより第 2 焼成物が調製された。熱処理温度は 850 °C であった。熱処理時間は 72 hour であった。ボールミルによって、第 2 焼成物が湿式で粉碎された。粉碎後、第 2 焼成物が乾燥された。乾燥後、第 2 焼成物に熱処理が施された。これにより第 1 粒子群が調製された。熱処理温度は 750 °C であった。熱処理時間は 10 hour であった。

【0091】

第 1 粒子群の D50 は、3.6 μm であった。SEM により第 1 粒子群が観察された。第 1 粒子群は、実質的に単粒子からなっていた。単粒子の第 1 最大径は、2.5 μm から 3.8 μm であった。

【0092】

(第 2 粒子群の調製)

共沈法により、第 2 複合水酸化物が合成された。第 2 複合水酸化物の化学組成は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ により表される。水酸化リチウムと第 2 複合水酸化物とが、モル比で「水酸化リチウム / 第 2 複合水酸化物 = 1.05 / 1」となるように混合されることにより、第 2 混合物が調製された。酸素雰囲気中において、第 2 混合物に熱処理が施された。これにより第 3 焼成物が調製された。熱処理温度は 800 °C であった。熱処理時間は 10 hour であった。メノウ乳鉢において、第 3 焼成物が解砕された。これにより第 2 粒子群が調製された。

【0093】

第 2 粒子群の粒度分布が測定された。粒度分布は、12 μm の D50 と、14 μm の D70 と、10 μm の D30 とを有していた。SEM により第 2 粒子群が観察された。第 2 粒子群は、実質的に凝集粒子からなっていた。凝集粒子において、一次粒子の第 2 最大径の平均値は、0.13 μm であった。

【0094】

(混合)

10

20

30

40

50

混合装置として、転動流動方式乾燥混合装置が準備された（図 3 参照）。混合分率が 25 % となるように、第 1 粒子群および第 2 粒子群が容器に投入された。容器内に熱風が供給されながら、粉体が混合された。これにより正極活物質粉体が調製された。熱風温度（給気温度）は、150℃であった。混合時間は 20 min であった。

【0095】

（水分値の測定）

混合後、カールフィッシャー水分計により、正極活物質粉体の含水率が測定された。測定条件は前述のとおりである。含水率は表 1 に示される。

【0096】

（ $f f_c$ の測定）

前述の手順により、正極活物質粉体の $f f_c$ が測定された。 $f f_c$ は表 1 に示される。

【0097】

《正極の製造》

（正極スラリーの調製）

正極活物質粉体と、導電材（アセチレンブラック）と、バインダ（PVdF）と、分散媒（NMP）とが混合されることにより、正極スラリーが調製された。固形分の質量比は、「正極活物質粉体／導電材／バインダ＝96.3／2.5／1.2」であった。

【0098】

（塗布）

正極基材として、Al 合金箔（合金番号 3003、厚さ 13 μm ）が準備された。正極基材の表面（表裏両面）に正極スラリーが塗布され、乾燥されることにより、正極活物質層が形成された。

【0099】

（圧延）

圧延機により、正極活物質層および正極基材が圧延された。圧延後の正極活物質層の狙い密度は、3.7 g/cm^3 であった。狙い密度に合わせて、ロール線圧、ロール間隙が調整された。圧延により、正極が製造された。正極は所定の平面サイズに切断された。

【0100】

圧延時の充填性を評価するために、圧延前後の正極の伸びが 1 % である時の正極活物質層の密度が測定された。該密度は表 1 に示される。

【0101】

《リチウムイオン電池の製造》

負極が準備された。負極活物質は黒鉛であった。セパレータが準備された。セパレータは、ポリオレフィン製の多孔質シートであった。セパレータが正極と負極とを分離するように、正極、セパレータおよび負極が積層された。これにより電極体が形成された。外装体として、ラミネートフィルム製のパウチが準備された。外装体に電極体が収納された。外装体に電解液が注入された。電解液の注入後、外装体が封止された。以上より、供試電池（パウチ形リチウムイオン電池）が製造された。

【0102】

本実施例における供試電池は、650 Wh/L のエネルギー密度を有するように設計されていた。本実施例においては、正極活物質層の密度に応じて、供試電池のエネルギー密度が変化し得る。エネルギー密度は、表 1 に示される。

【0103】

60℃に設定された恒温槽内で、供試電池の充放電が 500 サイクル実施された。500 サイクル後の電池抵抗が、初期の電池抵抗で除されることにより、抵抗上昇率（百分率）が算出された。抵抗上昇率は表 1 に示される。抵抗上昇率が低い程、サイクル耐久性が良好であると考えられる。

【0104】

<No. 2>

表 1 に示されるように、混合分率および給気温度が変更されることを除いては、No. 1

10

20

30

40

50

と同様に、正極活物質粉体、正極、および供試電池が製造された。

【0105】

<No. 3>

表1に示されるように、混合分率に変更され、かつ粉体混合時に給気が実施されないことを除いては、No. 1と同様に、正極活物質粉体、正極、および供試電池が製造された。

【0106】

<No. 4から6>

表1に示されるように、混合分率に変更されることを除いては、No. 1と同様に、正極活物質粉体、正極、および供試電池が製造された。

【0107】

<No. 7から9>

表1に示されるように、単粒子および凝集粒子の化学組成が変更され、かつ混合分率に変更されることを除いては、No. 1と同様に、正極活物質粉体、正極、および供試電池が製造された。表1の組成の欄において、例えば「8/1/1」は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ におけるNi、CoおよびMnの組成比が、モル比で「Ni/Co/Mn = 0.8/0.1/0.1」であることを示している。

【0108】

<No. 10>

第2粒子群が単独で正極活物質粉体とされることを除いては、No. 3と同様に、正極活物質粉体、正極、および供試電池が製造された。

【0109】

<No. 11>

正極基材として、Al合金箔（合金番号 1N30）が使用されることを除いては、No. 6と同様に、正極および供試電池が製造された。No. 11の正極において、Al合金箔（合金番号 1N30）の平均粒界数は10個であった。No. 6等の正極において、Al合金箔（合金番号 3003）の平均粒界数は30個から50個であった。

【0110】

<No. 12>

混合時間に変更されることを除いては、No. 3と同様に、正極活物質粉体、正極および供試電池が製造された。

【0111】

10

20

30

40

50

【表 1】

No.	正極活物質粉体						正極		電池	
	第1粒子群 (単粒子)		第2粒子群 (凝集粒子)	混合条件		ポ- ファンクシ- ン係数	基材	正極 活物質層	初期	500cyc 後
	組成	混合 分率 ¹⁾ [%]	組成 Ni/Co/Mn	給気 温度 [°C]	含水率 (質量分率) [ppm]	f_c	合金 番号	密度 ²⁾ [g/cm ³]	エネルギー 密度 [Wh/L]	抵抗 上昇率 [%]
1	8/1/1	25	8/1/1	150	680	2.9	3003	3.67	664	233
2	8/1/1	30	8/1/1	常温	690	3.5	3003	3.69	667	176
3	8/1/1	50	8/1/1	無	1070	2.9	3003	3.53	638	321
4	8/1/1	50	8/1/1	150	700	5.1	3003	3.75	678	134
5	8/1/1	60	8/1/1	150	720	4.7	3003	3.72	673	125
6	8/1/1	75	8/1/1	150	730	4.3	3003	3.58	647	208
7	6/2/2	65	7/2/1	150	760	4.8	3003	3.62	622	168
8	6/2/2	20	6/2/2	150	970	3.0	3003	3.65	578	132
9	6/2/2	70	8/1/1	150	920	8.2	3003	3.61	574	227
10	-	0	8/1/1	常温	840	1.3	3003	3.42	618	335
11	8/1/1	75	8/1/1	150	730	4.3	1N30	3.46	626	343
12	8/1/1	50	8/1/1	無	2205	1.8	3003	3.45	628	436

1) 「混合分率」は、第1粒子群と第2粒子群との合計に対する、第1粒子群の質量分率を示す。

2) 「密度」は、正極の伸びが1%である時の値を示す。

1) 「混合分率」は、第1粒子群と第2粒子群との合計に対する、第1粒子群の質量分率を示す。

2) 「密度」は、正極の伸びが1%である時の値を示す。

10

20

30

40

【0112】

<評価結果>

表1に示されるように、 f_c が2.9以上である時、正極活物質層の密度が向上する傾向がみられる。 f_c が2.9以上である時、圧延時に正極活物質粉体が高い充填性を示すためと考えられる。

【0113】

正極の伸びが1%である時の正極活物質層の密度が高い程（正極活物質粉体の充填性が高い程）、サイクル後の抵抗上昇率が低い傾向がみられる。正極活物質粉体の充填性が良好であることにより、圧延時に第2粒子（凝集粒子）の割れの発生が低減していると考えら

50

れる。圧延時に凝集粒子が割れると、正極活物質の比表面積（すなわち反応面積）が増大するため、サイクル後の抵抗上昇率が高くなると考えられる。

【0114】

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。

【0115】

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。

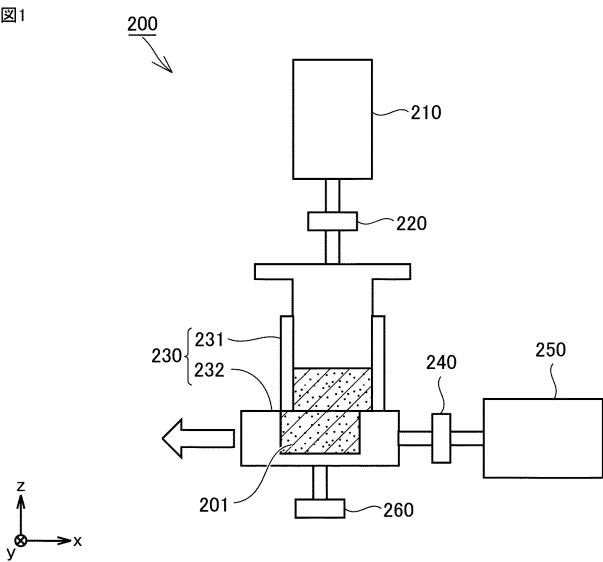
【符号の説明】

【0116】

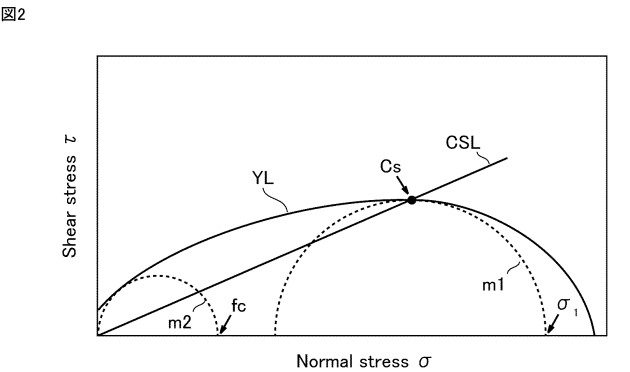
1 第1粒子、2 第2粒子、10 正極、11 正極基材、12 正極活物質層、20 負極、21 負極基材、22 負極活物質層、30 セパレータ、50 電極体、81 正極集電部材、82 負極集電部材、90 外装体、91 正極端子、92 負極端子、100 電池（リチウムイオン電池）、200 試験装置、201 粉体層、210 サーボシリンダ、220 第1ロードセル、230 試料セル、231 上部セル、232 下部セル、240 第2ロードセル、250 リニアアクチュエータ、260 第3ロードセル、300 混合装置、301 粉体、310 容器、320 攪拌羽。

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

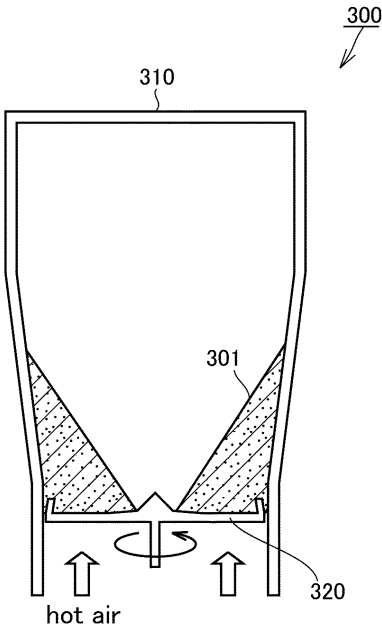
30

40

50

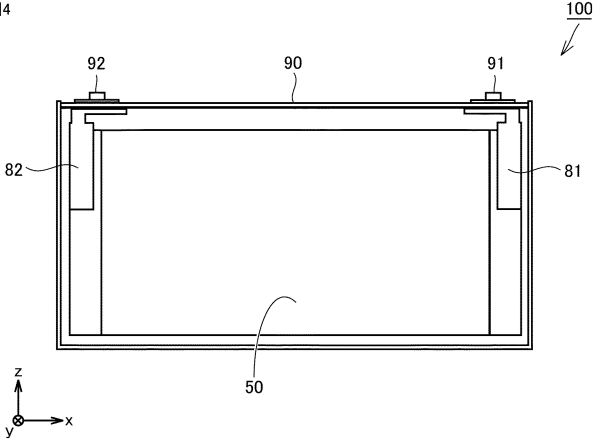
【図 3】

図3



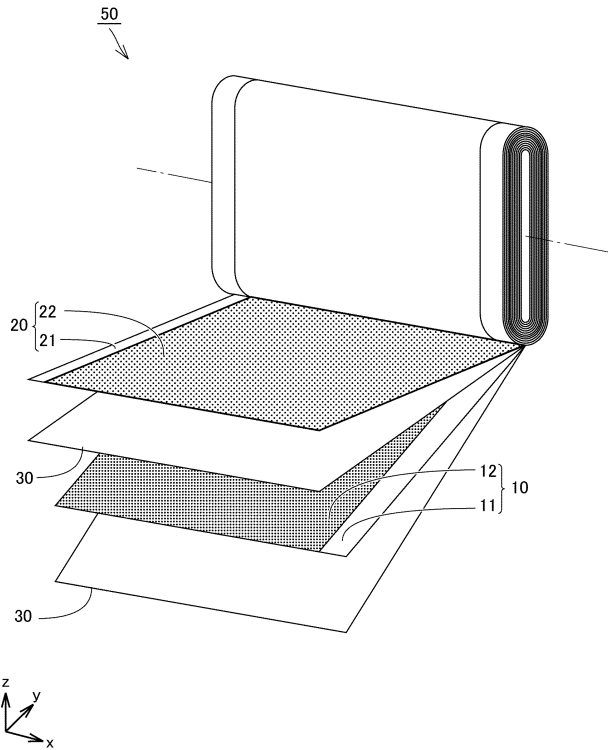
【図 4】

図4



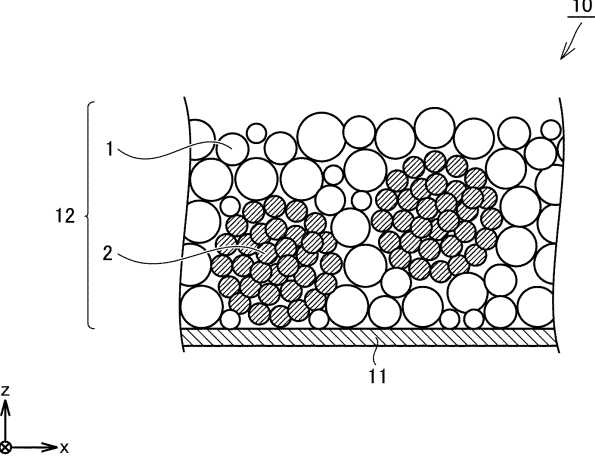
【図 5】

図5



【図 6】

図6



10

20

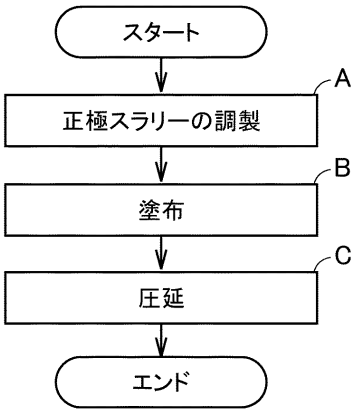
30

40

50

【 図 7 】

図7



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
H 0 1 M	4/1391(2010.01)	H 0 1 M	4/66	A
C 0 1 G	53/00 (2006.01)	H 0 1 M	4/1391	
		C 0 1 G	53/00	A

F ターム (参考)

AD03 AE05
5H017 AA03 AS02 BB06 BB08 BB12 CC01 EE05 HH00 HH03
5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03 CB07
CB08 CB09 CB11 DA02 DA08 FA17 GA03 GA10 GA22 HA00 HA02
HA05 HA12