

(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9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176929 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

阪府大阪市北区西天満2丁目4番
4号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010328

(22) 国際出願日: 2023年3月16日(16.03.2023)

(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 2022-041372 2022年3月16日(16.03.2022) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大

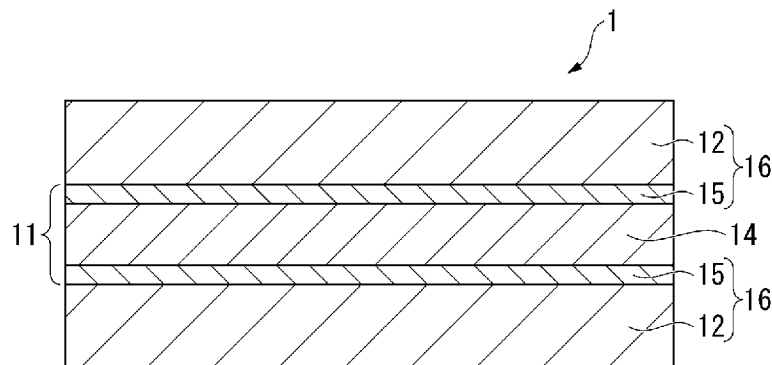
(72) 発明者: 吉川 輝 (YOSHIKAWA Hikaru);
〒3004292 茨城県つくば市和台32番地 積
水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 桃崎
太郎(MOMOZAKI Taro); 〒3004292 茨城県つ
くば市和台32番地 積水化学工業株式
会社内 Ibaraki (JP). 佐飛 裕一(SABI Yuichi);
〒3004292 茨城県つくば市和台32番地 積
水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi
et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一
丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, AND BATTERY SYSTEM USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極、並びにこれを用いた非水電解質二次電池、電池モジュール、及び電池システム

[図1]



(57) Abstract: The present invention pertains to a positive electrode (1) comprising a positive electrode current collecting metal body (14) and a mixture laminate (16) present on at least one surface of the positive electrode current collecting metal body (14). The mixture laminate (16) comprises a positive electrode active material layer (12) and an electroconductive layer (15). The electroconductive layer (15) is present between the positive electrode current collecting metal body (14) and the positive electrode active material layer (12), and covers at least a portion of the positive electrode current collecting metal body (14). The electroconductive layer (15) contains electroconductive carbon. The positive electrode active material layer (12) contains one or more positive electrode active material particles. At least a portion of the positive electrode active material particles has a core part of the positive electrode active material and an active material coating part for coating at least a portion of the surface of the core part. The active material coating part contains electroconductive

(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, 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))

carbon. The total amount of electroconductive carbon in the mixture laminate (16) is 0.5-3.0 mass% with respect to the total mass of the mixture laminate (16). The volume capacity density in the mixture laminate (16) is 330-400 mAh/cm³.

(57) 要約: 本発明は、正極集電金属体 (14) と、正極集電金属体 (14) の少なくとも一方の面に存在する合材積層体 (16) とを有する正極であって、合材積層体 (16) は、正極活物質層 (12) と、導電層 (15) と、を有し、導電層 (15) は、正極集電金属体 (14) と正極活物質層 (12) との間に存在し、正極集電金属体 (14) の少なくとも一部を覆い、導電層 (15) は、導電性炭素を含み、正極活物質層 (12) は、1つ以上の正極活物質粒子を含み、正極活物質粒子の少なくとも一部は、正極活物質の芯部と、芯部の表面の少なくとも一部を覆う活物質被覆部とを有し、活物質被覆部は、導電性炭素を含み、合材積層体 (16) 中の導電性炭素の総量は、合材積層体 (16) の総質量に対して0.5~3.0質量%であり、合材積層体 (16) における体積容量密度は、330~400 mAh/cm³である正極 (1) に関する。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極、並びにこれを用いた非水電解質二次電池、電池モジュール、及び電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極、並びにこれを用いた非水電解質二次電池、電池モジュール、及び電池システムに関する。

本願は、2022年3月16日に、日本に出願された特願2022-041372号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、一般的に、正極、非水電解質、負極、及び正極と負極との間に設置される分離膜(以下、「セパレータ」とも称する)により構成される。

非水電解質二次電池の正極としては、リチウムイオンを含む正極活物質、導電助剤、及び結着材からなる組成物を、集電体である金属箔の表面に固着させたものが知られている。

リチウムイオンを含む正極活物質としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム及びマンガン酸リチウム等のリチウム遷移金属複合酸化物や、リン酸鉄リチウム等のリチウムリン酸化合物が実用化されている。

[0003] 特許文献1には、特定の製法で得られる球状 LiNiO_2 粒子を含有する正極を有する非水電解質二次電池が提案されている。特許文献1の発明によれば、電池容量の向上が図られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3434873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、非水電解質二次電池には、サイクル特性の向上が求められている。

本発明は、非水電解質二次電池のサイクル特性を高められる非水電解質二次電池用正極を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下の態様を有する。

<1>

正極集電金属体と、前記正極集電金属体の少なくとも一方の面に存在する合材積層体とを有する正極であり、

前記合材積層体は、正極活物質層と、導電層と、を有し、前記導電層は、前記正極集電金属体と前記正極活物質層との間に存在し、前記正極集電金属体の少なくとも一部を覆い、

前記導電層は、導電性炭素を含み、

前記正極活物質層は、1つ以上の正極活物質粒子を含み、

前記正極活物質粒子の少なくとも一部は、正極活物質の芯部と、前記芯部の表面の少なくとも一部を覆う活物質被覆部とを有し、

前記活物質被覆部は、導電性炭素を含み、

前記合材積層体中の導電性炭素の総量は、前記合材積層体の総質量に対して0.5～3.0質量%、0.7～2.9質量%、0.9～2.6質量%、又は1.2～2.3質量%であり、

前記合材積層体における体積容量密度は、 $330 \sim 400 \text{ mAh/cm}^3$ 、 $340 \sim 390 \text{ mAh/cm}^3$ 、又は $350 \sim 380 \text{ mAh/cm}^3$ である、非水電解質二次電池用正極。

<2>

前記正極活物質は、一般式 $\text{LiFe}_x\text{M}_{(1-x)}\text{PO}_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、MはCo、Ni、Mn、Al、Ti又はZrである。）で表される化合物を含む、<1>に記載の非水電解質二次電池用正極。

<3>

前記合材積層体の体積密度は、 $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.25 \sim 2.60 \text{ g/cm}^3$ 、又は $2.30 \sim 2.50 \text{ g/cm}^3$ である、<1>又は<2>に記載の非水電解質二次電池用正極。

<4>

正極集電金属体と、前記正極集電金属体の少なくとも一方の面に存在する合材積層体とを有する正極であり、

前記合材積層体は、正極活物質層と、前記正極集電金属体と前記正極活物質層との間に存在し、前記正極集電金属体の少なくとも一部を覆う導電層と、を有し、

前記導電層は、導電性炭素を含み、

前記正極活物質層は、1つ以上の正極活物質粒子を含み、

前記正極活物質粒子の少なくとも一部は、正極活物質の芯部と、前記芯部の表面の少なくとも一部を覆う活物質被覆部とを有し、

前記活物質被覆部は、導電性炭素を含み、

前記合材積層体中の導電性炭素の総量は、前記合材積層体の総質量に対して $0.5 \sim 2.6$ 質量%であり、

前記合材積層体における体積容量密度は、 $330 \sim 345 \text{ mAh/cm}^3$ であり、

前記合材積層体の体積密度は、 2.20 g/cm^3 以上、 2.30 g/cm^3 未満である、非水電解質二次電池用正極。

[0007] <5>

<1>～<4>のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極と、負極と、前記非水電解質二次電池用正極と前記負極との間に存在する非水電解質と、を備える、非水電解質二次電池。

[0008] <6>

<5>に記載の非水電解質二次電池の複数個を備える、電池モジュール又は電池システム。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、非水電解質二次電池のサイクル特性を高められる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係る非水電解質二次電池用正極の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]体積容量密度の測定方法に用いるコインセルの断面図である。

[図3]本発明に係る非水電解質二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書及び特許請求の範囲において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載した数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

図1は、本発明の非水電解質二次電池用正極の一実施形態を示す模式断面図である。図3は本発明の非水電解質二次電池の一実施形態を示す模式断面図である。

なお、図1～3は、その構成をわかりやすく説明するための模式図であり、各構成要素の寸法比率等は、実際とは異なる場合もある。

[0012] 本実施形態の非水電解質二次電池用正極（以下、「正極」と称することもある。）は、正極集電金属体と合材積層体とを備える。

本実施形態の非水電解質二次電池は、正極、負極、及び正極と負極との間に存在する非水電解液を備える。

以下、実施形態を挙げて本発明を説明する。

[0013] （非水電解質二次電池用正極）

本実施形態の正極1は、正極集電金属体14と、合材積層体16とを有する。

図1において、合材積層体16は、正極集電金属体14の両面に存在している。但し、合材積層体16は、正極集電金属体14の片面にのみ存在していてもよい。すなわち、合材積層体16は、正極集電金属体14の少なくとも一方の面に存在する。

合材積層体16は、正極活物質層12と、導電層15とを有する。導電層

15は、正極集電金属体14と正極活物質層12との間に存在している。導電層15は、正極集電金属体14の表面の少なくとも一部を覆っている。導電層15は、正極集電金属体14の表面の一部又は全部を覆う導電性の被覆層である。図1において、導電層15は、正極集電金属体14の両面に存在しているが、導電層15が正極集電金属体14の片面のみに存在していてもよい。

本明細書において、正極集電金属体14と導電層15とを合わせて、正極集電体11ということがある。

[0014] <合材積層体>

合材積層体16は、正極集電金属体14から順に、導電層15と正極活物質層12とが位置するものである。

[0015] <<正極活物質層>>

正極活物質層12は、1つ以上の正極活物質粒子を含む。

正極活物質層12は、さらに結着材を含むことが好ましい。

正極活物質層12は、さらに導電助剤を含んでもよい。本明細書において、「導電助剤」という用語は、正極活物質層を形成するにあたって正極活物質粒子と混合する、粒状又は繊維状などの形状を有する導電材料であって、正極活物質粒子を繋ぐ形で正極活物質層中に存在させる導電材料を指す。導電助剤は、正極活物質粒子とは独立して存在する。

正極活物質層12は、さらに分散剤を含んでもよい。

[0016] 正極活物質層12の総質量に対して、正極活物質粒子の含有量は、80.0～99.9質量%が好ましく、90～99.5質量%がより好ましい。

[0017] 正極活物質層の厚みは30～500 μ mであることが好ましく、40～400 μ mであることがより好ましく、50～300 μ mであることが特に好ましい。正極活物質層の厚みが上記範囲の下限值以上であると、正極を組み込んだ電池のエネルギー密度が高くなりやすく、上記範囲の上限値以下であると、正極活物質層の剥離強度が高く、充放電時に剥がれを抑制できる。正極活物質層の厚みは、正極集電体の両面上に正極活物質層が存在する場合、

両面に位置する２層の合計の厚みとなる。

[0018] [正極活物質粒子]

正極活物質粒子は、正極活物質を含む。正極活物質粒子の少なくとも一部は、被覆粒子である。

被覆粒子において、正極活物質粒子の表面には、導電材料を含む被覆部（以下、「活物質被覆部」と称することもある。）が存在する。正極活物質粒子は、活物質被覆部を有することで、電池容量、サイクル特性をより高められる。

例えば、活物質被覆部は、予め正極活物質粒子の表面に形成されており、かつ正極活物質層中において、正極活物質粒子の表面に存在する。即ち、本明細書における活物質被覆部は、正極製造用組成物の調製段階以降の工程で新たに形成されるものではない。加えて、活物質被覆部は、正極製造用組成物の調製段階以降の工程で容易に欠落するものではない。

例えば、正極製造用組成物を調製する際に、被覆粒子を溶媒と共にミキサー等で混合しても、活物質被覆部は正極活物質の表面を被覆している。また、仮に、正極から正極活物質層を剥がし、これを溶媒に投入して正極活物質層中の結着材を溶媒に溶解させた場合にも、活物質被覆部は正極活物質の表面を被覆している。また、仮に、正極活物質層中の粒子の粒度分布をレーザー回折・散乱法により測定する際に、凝集した粒子をほぐす操作を行った場合にも活物質被覆部は正極活物質の表面を被覆している。

活物質被覆部は、正極活物質粒子の外表面全体の面積の５０％以上に存在することが好ましく、７０％以上に存在することが好ましく、９０％以上に存在することが好ましい。

すなわち、被覆粒子は、正極活物質である芯部と、前記芯部の表面を覆う活物質被覆部とを有し、芯部の表面積に対する活物質被覆部の面積、つまり被覆率は、５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましい。被覆率の上限値は特に限定されないが、例えば、９４％以下が好ましく、９７％以下がより好ましく、１００％以下がさらに好まし

い。被覆率は50～94%が好ましく、70～97%がより好ましく、90～100%がさらに好ましい。

[0019] 被覆粒子の製造方法としては、例えば、蒸着法及び焼結法等が挙げられる。

焼結法としては、正極活物質の粒子と有機物とを含む活物質製造用組成物を、大気圧下、500～1000℃、1～100時間で焼成する方法が挙げられる。活物質製造用組成物に添加する有機物としては例として、サリチル酸、カテコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール、ヘキサヒドロキシベンゼン、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、フェニルアラニン、水分散型フェノール樹脂、スクロース、グルコース、ラクトース、リンゴ酸クエン酸、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、アスコルビン酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。この中から複数種を混ぜて用いても良いし、この中以外の有機物を用いても良い。この焼結法によれば、活物質製造用組成物を焼成することで、有機物中の炭素を正極活物質の表面に焼結して、活物質被覆部を形成する。

また、他の焼結法としては、いわゆる衝撃焼結被覆法が挙げられる。

[0020] 衝撃焼結被覆法は、例えば、以下の手順で行われる。衝撃焼結被覆装置において燃料の炭化水素と酸素の混合ガスを用いてバーナに点火し燃焼室で燃焼させてフレイムを発生させる。その際、酸素量を燃料に対して完全燃焼の当量以下にしてフレイム温度を下げる。フレイムの後方に粉末供給用ノズルを設置し、被覆する有機物を溶媒に溶かした溶液と燃焼ガスからなる固体－液体－気体三相混合物を粉末供給ノズルから噴射させる。室温に保持された燃焼ガス量を増すことで、噴射微粉末の温度を下げて、粉末材料の変態温度、昇華温度、又は蒸発温度以下で噴射微粉末を加速し、衝撃により瞬時焼結させて、正極活物質の粒子を被覆する。

蒸着法としては、物理気相成長法及び化学気相成長法等の気相堆積法並びにメッキ等の液相堆積法等が挙げられる。

[0021] 前記被覆率は次の様な方法により測定することができる。まず、正極活物

質層中の粒子を、透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）により分析する。具体的には、TEM画像における正極活物質粒子の外周部をEDXで元素分析する。

元素分析は、炭素について行い、正極活物質粒子を被覆している炭素を特定する。炭素の被覆部が1 nm以上の厚さである箇所を被覆部分とし、観察した正極活物質粒子の全周に対して被覆部分の割合を求め、これを被覆率とすることができる。測定は例えば、10個の正極活物質粒子について行い、これらの平均値を被覆率とすることができる。

また、前記活物質被覆部は、正極活物質のみから構成される粒子（以下、「芯部」と称することもある。）の表面上に直接形成された厚み1 nm～100 nm、好ましくは5 nm～50 nmの層である。この厚みは、上述した被覆率の測定に用いるTEM-EDXによって確認することができる。

[0022] 被覆率の測定は、他にもTEM-EDXで正極活物質粒子に対して、正極活物質に固有の元素と活物質被覆部に含まれる導電材料に固有の元素を用いた粒子の元素マッピングにより算出することができる。上記と同様に、活物質被覆部の厚みは導電材料に固有の元素で1 nm以上の厚さである箇所を被覆部分として、観察した正極活物質粒子の全周に対して被覆部分の割合を求め、被覆率とすることができる。測定は例えば、10個の正極活物質粒子について行い、これらの平均値を被覆率とすることができる。

[0023] 本実施形態の被覆粒子の被覆率は、100%が特に好ましい。

なお、この被覆率は、正極活物質層中に存在する正極活物質粒子全体についての平均値であり、この平均値が上記下限値以上となる限り、活物質被覆部を有しない正極活物質粒子が微量に存在することを排除するものではない。活物質被覆部を有しない正極活物質粒子（以下、「単粒子」と称することもある）が正極活物質層中に存在する場合、その量は、正極活物質層中に存在する正極活物質粒子全体の量に対して、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、特に好ましくは10質量%以下である。単粒子が正極活物質層中に存在する場合、正極活物質粒子全体の量に

対する単粒子の量の下限値は、特に限定されないが、0.1質量%以上でもよく、0.2質量%以上でもよく、0.3質量%以上でもよい。単粒子が正極活物質層中に存在する場合、正極活物質粒子全体の量に対する単粒子の量は、0.3～30質量%以上が好ましく、0.2～20質量%以上がより好ましく、0.1～10質量%以上がさらに好ましい。一実施形態においては、単粒子が正極活物質層中に存在しないことが好ましい。

[0024] 活物質被覆部の導電材料は、炭素（つまり導電性炭素）を含む。導電材料は、炭素のみからなる導電材料でもよく、炭素と炭素以外の他の元素とを含む導電性有機化合物でもよい。他の元素としては、窒素、水素、酸素等が例示できる。前記導電性有機化合物において、他の元素は10原子%以下が好ましく、5原子%以下がより好ましい。

活物質被覆部を構成する導電材料は、炭素のみからなることがさらに好ましい。

活物質被覆部を有する正極活物質粒子の総質量に対して、導電材料の含有量は0.1～4.0質量%が好ましく、0.5～3.0質量%がより好ましく、0.7～2.5質量%がさらに好ましい。多すぎる場合は、正極活物質粒子の表面から導電材料が剥がれ、独立した導電助剤粒子として残留する可能性があるため、好ましくない。

[0025] 導電パスに寄与しない導電性粒子は、電池の自己放電の起点や好ましくない副反応などの原因となる。

[0026] 正極活物質粒子は、オリビン型結晶構造を有する化合物を含むことが好ましい。

オリビン型結晶構造を有する化合物は、一般式 $\text{LiFe}_x\text{M}_{(1-x)}\text{PO}_4$ （以下「一般式（1）」ともいう。）で表される化合物が好ましい。一般式（1）において $0 \leq x \leq 1$ である。MはCo、Ni、Mn、Al、Ti又はZrである。物性値に変化がない程度に微量の、FeおよびM（Co、Ni、Mn、Al、Ti又はZr）の一部を他の元素に置換することもできる。一般式（1）で表される化合物は、微量の金属不純物が含まれていても本発

明の効果が損なわれるものではない。

[0027] 一般式 (I) で表される化合物は、 LiFePO_4 で表されるリン酸鉄リチウム（以下、「リン酸鉄リチウム」と称することもある）が好ましい。

正極活物質粒子として、表面の少なくとも一部に導電材料を含む活物質被覆部が存在するリン酸鉄リチウム粒子（以下、「被覆リン酸鉄リチウム粒子」と称することもある。）がより好ましい。電池容量、サイクル特性により優れる点から、リン酸鉄リチウム粒子の表面全体が導電材料で被覆されていることがさらに好ましい。

被覆リン酸鉄リチウム粒子は公知の方法で製造できる。

例えば、特許第 5098146 号公報に記載の方法を用いてリン酸鉄リチウム粉末を作製し、GS Yuasa Technical Report、2008 年 6 月、第 5 巻、第 1 号、第 27～31 頁等に記載の方法を用いて、リン酸鉄リチウム粉末の表面の少なくとも一部を炭素で被覆できる。

具体的には、まず、シュウ酸鉄二水和物、リン酸二水素アンモニウム、及び炭酸リチウムを、特定のモル比で計り、これらを不活性雰囲気下で粉碎及び混合する。次に、得られた混合物を窒素雰囲気下で加熱処理することによってリン酸鉄リチウム粉末を作製する。

次いで、リン酸鉄リチウム粉末をロータリーキルンに入れ、窒素をキャリアガスとしたメタノール蒸気を供給しながら加熱処理することによって、表面の少なくとも一部を炭素で被覆したリン酸鉄リチウム粒子を得る。

例えば、粉碎工程における粉碎時間によってリン酸鉄リチウム粒子の粒子径を調整できる。メタノール蒸気を供給しながら加熱処理する工程における加熱時間及び温度等によって、リン酸鉄リチウム粒子を被覆する炭素の量を調整できる。被覆されなかった炭素粒子はその後の分級や洗浄などの工程などにより取り除くことが望ましい。

[0028] 正極活物質粒子は、オリビン型結晶構造を有する化合物以外の他の正極活物質を含む他の正極活物質粒子を 1 種以上含んでもよい。

他の正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。例えば、コ

バルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、ただし $x+y+z=1$)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、ただし $x+y+z=1$)、マンガン酸リチウム、コバルトマンガン酸リチウム、クロム酸マンガシリチウム、バナジウムニッケル酸リチウム、ニッケル置換マンガン酸リチウム (例えば、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)、及びバナジウムコバルト酸リチウム、これらの化合物の一部を金属元素で置換した非化学量論的化合物等が挙げられる。前記金属元素としては、Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn 及び Ge からなる群から選択される 1 種以上が挙げられる。

他の正極活物質粒子の表面の少なくとも一部に、前記活物質被覆部が存在してもよい。

[0029] 正極活物質粒子の総質量に対して、オリビン型結晶構造を有する化合物の含有量は、50 質量%以上が好ましく、80 質量%以上がより好ましく、90 質量%以上がさらに好ましい。100 質量%でもよい。正極活物質粒子の総質量に対して、オリビン型結晶構造を有する化合物の含有量は、50~100 質量%が好ましく、80~100 質量%がより好ましく、90~100 質量%がさらに好ましい。活物質被覆部を有する場合、正極活物質粒子の総質量は、活物質被覆部の質量も含む。

被覆リン酸鉄リチウム粒子を用いる場合、正極活物質粒子の総質量に対して、被覆リン酸鉄リチウム粒子の含有量は 50 質量%以上が好ましく、80 質量%以上がより好ましく、90 質量%以上がさらに好ましい。100 質量%でもよい。被覆リン酸鉄リチウム粒子を用いる場合、正極活物質粒子の総質量に対して、被覆リン酸鉄リチウム粒子の含有量は 50~100 質量%が好ましく、80~100 質量%がより好ましく、90~100 質量%がさらに好ましい。

[0030] 正極活物質粒子の活物質被覆部の厚さは、1~100 nm が好ましい。

正極活物質粒子の活物質被覆部の厚さは、正極活物質粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像における活物質被覆部の厚さを計測する方法で測定できる

。正極活物質粒子の表面に存在する活物質被覆部の厚さは均一でなくてもよい。正極活物質粒子の表面の少なくとも一部に厚さ1 nm以上の活物質被覆部が存在し、活物質被覆部の厚さの最大値が100 nm以下であることが好ましい。

[0031] 正極活物質粒子の平均粒子径は、0.1～20.0 μm が好ましく、0.5～15.0 μm がより好ましい。正極活物質粒子を2種以上用いる場合、それぞれの平均粒子径が上記の範囲内であればよい。活物質被覆部を有する場合、正極活物質粒子の平均粒子径は、活物質被覆部の厚さも含む。

前記平均粒子径が上記範囲の下限值以上であると、正極製造用組成物における分散性が良くなりやすく、また、凝集物が発生し難くなりやすい。一方、上記範囲の上限値以下であると比表面積が適度に大きくなり、充放電で反応する面積を確保しやすい。その結果、電池として抵抗が低くなり、入出力特性が低下し難くなる。

本明細書における正極活物質粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定器を用いて測定した体積基準のメジアン径である。

[0032] [結着材]

正極活物質層12に含まれる結着材は有機物であり、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルニトリル、及びポリイミド等が挙げられる。結着材は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

正極活物質層の総質量に対して、結着材の含有量は1.0質量%以下が好ましく、0.8質量%以下がより好ましい。

正極活物質層が結着材を含有する場合、結着材の含有量の下限値は、正極活物質層の総質量に対して0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましい。正極活物質層が結着材を含有する場合、結着材の含有量は

、0.1～1.0質量%が好ましく、0.3～0.8質量%がより好ましい。
。

[0033] [導電助剤]

正極活物質層12に含まれる導電助剤としては、例えば、グラファイト、グラフェン、ハードカーボン、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、及びカーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。導電助剤は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

正極活物質層12における導電助剤の含有量は、例えば、正極活物質の総質量100質量部に対して、4質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましく、1質量部以下がさらに好ましく、導電助剤を含まないことが特に好ましく、正極活物質層内で導電パスに寄与しない、独立した導電助剤粒子が存在しない状態が望ましい。

[0034] 導電パスに寄与しない導電助剤粒子は、電池の自己放電の起点や好ましくない副反応などの原因となる。

[0035] 正極活物質層12に導電助剤を配合する場合、導電助剤の含有量の下限値は、導電助剤の種類に応じて適宜決定され、例えば、正極活物質層12の総質量に対して0.1質量%超とされる。正極活物質層12に導電助剤を配合する場合、導電助剤の含有量は、正極活物質層12の総質量に対して0.1質量%超、2.5質量%以下が好ましく、0.1質量%超、2.3質量%以下がより好ましく、0.1質量%超、2.0質量%以下がさらに好ましい。

なお、正極活物質層12が「導電助剤を含まない」とは、実質的に含まないことを意味し、本発明の効果に影響を及ぼさない程度に含むものを排除するものではない。例えば、導電助剤の含有量が正極活物質層12の総質量に対して0.1質量%以下であれば、実質的に含まれないと判断できる。

[0036] 導電助剤に用いられる炭素材料は、活物質被覆部を構成する導電性炭素、後述する導電層15を構成する導電性炭素に比べて嵩高く、みかけ密度が低い。このため、正極活物質層12に含まれる炭素量が同じであれば、正極活物質層12中の導電助剤が少ないほど、正極活物質層12の体積が小さくな

る。正極活物質層 1 2 の体積が小さくなれば、合材積層体 1 6 の体積が小さくなり、単位体積当たりの容量（以下、「体積容量密度」と称することもある）が高まる。体積容量密度が高まると、合材積層体 1 6 内での抵抗が低くなり、サイクル特性が高まる。

[0037] [分散剤]

正極活物質層 1 2 に含まれる分散剤は有機物であり、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及びポリビニルホルマール等が挙げられる。分散剤は、1 種でもよく、2 種以上を併用してもよい。

分散剤は正極活物質層における粒子の分散性向上に寄与する。一方、分散剤の含有量が多すぎると抵抗が増大しやすい。

正極活物質層の総質量に対して、分散剤の含有量は 0.5 質量%以下が好ましく、0.2 質量%以下がより好ましい。

正極活物質層が分散剤を含有する場合、分散剤の含有量の下限値は、正極活物質層の総質量に対して 0.01 質量%以上が好ましく、0.05 質量%以上がより好ましい。正極活物質層が分散剤を含有する場合、分散剤の含有量は 0.01～0.5 質量%が好ましく、0.05～0.2 質量%がより好ましい。

[0038] <<導電層>>

導電層 1 5 は、炭素（導電性炭素）を含む層である。導電層 1 5 は、正極集電金属体 1 4 の表面の少なくとも一部を覆う。換言すれば、導電層 1 5 は、合材積層体 1 6 における正極集電金属体 1 4 に向く面の少なくとも一部に設けられている。

ここで、「表面の少なくとも一部」とは、正極集電金属体の表面の面積の 10%～100%、好ましくは 30%～100%、より好ましくは 50%～100%を意味する。

導電層 1 5 中の導電材料は、導電性炭素を含んでいればよい。導電層 1 5 中の導電材料は、炭素のみからなることが好ましい。

導電層 15 は、例えばカーボンブラック等の炭素粒子と結着材を含むコーティング層が好ましい。導電層 15 中の結着材は、正極活物質層 12 の結着材と同様のものを例示できる。

[0039] 導電層 15 中の導電性炭素の含有量は、導電層 15 の総質量に対して、50～90 質量%が好ましく、55～85 質量%がより好ましく、60～90 質量%がさらに好ましい。

[0040] 導電層 15 を設ける方法としては、例えば、導電材料、結着材、及び溶媒を含む組成物を、グラビア法等の公知の塗工方法を用いて正極集電金属体 14 の表面に塗工し、乾燥して溶媒を除去する方法を例示できる。

[0041] 導電層 15 の厚さは、0.1～4.0 μm が好ましく、0.2～3.0 μm がより好ましく、0.3～2.0 μm がさらに好ましい。

導電層の厚さは、導電層の断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像又は走査型電子顕微鏡 (SEM) 像における被覆層の厚さを計測する方法で測定できる。導電層の厚さは均一でなくてもよい。正極集電金属体 14 の表面の少なくとも一部に厚さ 0.1 μm 以上の導電層が存在し、導電層の厚さの最大値が 4.0 μm 以下であることが好ましい。

[0042] <正極集電金属体>

正極集電金属体 14 は、金属材料からなる。金属材料としては、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル、及びステンレス鋼等の導電性を有する金属が例示できる。

正極集電金属体 14 は、金属材料からなる箔、つまり金属箔であり、表面に形成される酸化膜を含んでいてもよい。

正極集電金属体 14 の厚さは、例えば 8～40 μm が好ましく、10～25 μm がより好ましい。

正極集電金属体 14 の厚さは、マイクロメータを用いて測定できる。測定器の一例としてはミットヨ社製品名「MDH-25M」が挙げられる。

[0043] <導電性炭素含有量>

本実施形態において、正極活物質層 12 及び導電層 15 は、導電性炭素を

含む。すなわち、合材積層体 1 6 は、導電性炭素を含む。

正極活物質層 1 2 の総質量に対して、導電性炭素の含有量は 0.5 質量%以上 3.0 質量%未満が好ましく、1.0～2.8 質量%がより好ましく、1.2～2.6 質量%がさらに好ましい。

正極活物質層 1 2 中の導電性炭素の含有量が、上記範囲の下限值以上であると正極活物質層 1 2 での導電パス形成に十分な量となり、サイクル特性をより高められる。正極活物質層 1 2 中の導電性炭素の含有量が上記上限値以下であると、体積容量密度を高めて、サイクル特性をより高められる。

[0044] 正極活物質層の総質量に対する導電性炭素の含有量は、正極活物質粒子及び導電助剤に含まれる導電性炭素含有量と配合量から算出できる。

[0045] また、正極活物質層 1 2 の総質量に対する導電性炭素の含有量は、正極から正極活物質層 1 2 を剥がして 120℃環境で真空乾燥した乾燥物、例えば粉体を測定対象物として、下記《導電性炭素含有量の測定方法》でも測定できる。

例えば、正極活物質層の最表面の、深さ数 μm の部分をスパチュラ等で剥がし、120℃で真空乾燥させて測定対象物とすることができる。

下記《導電性炭素含有量の測定方法》で測定した導電性炭素の含有量は、活物質被覆部中の炭素と、導電助剤中の炭素とを含み、結着材中の炭素及び分散剤中の炭素のいずれをも含まない。

[0046] 合材積層体 1 6 の総質量に対する導電性炭素の含有量、すなわち、正極活物質層 1 2 中の導電性炭素と導電層 1 5 中の導電性炭素の総量は 0.5～3.0 質量%であり、0.7～2.9 質量%が好ましく、0.9～2.8 質量%がより好ましく、1.2～2.7 質量%がさらに好ましい。

合材積層体 1 6 中の導電性炭素の含有量が、上記範囲の下限值以上であると合材積層体 1 6 での導電パス形成に十分な量となり、サイクル特性を高められる。合材積層体 1 6 中の導電性炭素の含有量が上記上限値以下であると、体積容量密度を高めて、出力を高め、サイクル特性を高められる。

[0047] 合材積層体 1 6 の総質量に対する導電性炭素の含有量は、正極から正極集

電金属体 14 のみを剥がし、残部を 120℃ の環境で真空乾燥した乾燥物、例えば粉体を測定対象物として、下記《導電性炭素含有量の測定方法》で測定できる。

例えば、合材積層体 16 の導電性炭素の含有量は、純水を合材積層体 16 に浸透させ、次いでスパチュラ等で正極集電金属体 14 を剥がし、残部を 120℃ 環境で真空乾燥させて測定対象物とすることができる。

下記《導電性炭素含有量の測定方法》で測定した導電性炭素の含有量は、活物質被覆部中の炭素と、導電助剤中の炭素と、導電層中の炭素とを含み、結着材中の炭素及び分散剤中の炭素のいずれをも含まない。

[0048] 《導電性炭素含有量の測定方法》

[測定方法 A]

測定対象物を均一に混合して試料（質量 w_1 ）を量りとり、下記の工程 A1、工程 A2 の手順で熱重量示差熱（TG-DTA）測定を行い、TG 曲線を得る。得られた TG 曲線から下記第 1 の重量減少量 M_1 （単位：質量％）及び第 2 の重量減少量 M_2 （単位：質量％）を求める。 M_2 から M_1 を減算して導電性炭素の含有量（単位：質量％）を得る。

工程 A1：300 mL／分のアルゴン気流中において、10℃／分の昇温速度で 30℃ から 600℃ まで昇温し、600℃ で 10 分間保持したときの質量 w_2 から、下記式（a1）により第 1 の重量減少量 M_1 を求める。

$$M_1 = (w_1 - w_2) / w_1 \times 100 \quad \cdots (a1)$$

工程 A2：前記工程 A1 の直後に 600℃ から 10℃／分の降温速度で降温し、200℃ で 10 分間保持した後に、測定ガスをアルゴンから酸素へ完全に置換し、100 mL／分の酸素気流中において、10℃／分の昇温速度で 200℃ から 1000℃ まで昇温し、1000℃ にて 10 分間保持したときの質量 w_3 から、下記式（a2）により第 2 の重量減少量 M_2 （単位：質量％）を求める。

$$M_2 = (w_1 - w_3) / w_1 \times 100 \quad \cdots (a2)$$

[0049] [測定方法 B]

測定対象物を均一に混合して試料を0.0001mg精秤し、下記の燃焼条件で試料を燃焼し、発生した二酸化炭素をCHN元素分析装置により定量し、試料に含まれる全炭素量M3（単位：質量％）を測定する。また、前記測定方法Aの工程A1の手順で第1の重量減少量M1を求める。M3からM1を減算して導電性炭素の含有量（単位：質量％）を得る。

〔燃焼条件〕

燃焼炉：1150℃

還元炉：850℃

ヘリウム流量：200mL／分

酸素流量：25～30mL／分

〔0050〕〔測定方法C〕

上記測定方法Bと同様にして、試料に含まれる全炭素量M3（単位：質量％）を測定する。また、下記の方法で結着材由来の炭素の含有量M4（単位：質量％）を求める。M3からM4を減算して導電性炭素の含有量（単位：質量％）を得る。

結着材がポリフッ化ビニリデン（PVDF：モノマー（ CH_2CF_2 ）の分子量64）である場合は、管状式燃焼法による燃焼イオンクロマトグラフィーにより測定されたフッ化物イオン（ F^- ）の含有量（単位：質量％）、PVDFを構成するモノマーのフッ素の原子量（19）、及びPVDFを構成する炭素の原子量（12）から以下の式で計算することができる。

PVDFの含有量（単位：質量％）＝フッ化物イオンの含有量（単位：質量％） $\times 64 / 38$

PVDF由来の炭素の含有量M4（単位：質量％）＝フッ化物イオンの含有量（単位：質量％） $\times 12 / 19$

結着材がポリフッ化ビニリデンであることは、試料、又は試料をN，N－ジメチルホルムアミド溶媒により抽出した液体のフーリエ変換赤外スペクトルで、C－F結合由来の吸収を確認する方法で確かめることができる。同様にフッ素核の核磁気共鳴分光（ ^{19}F －NMR）測定でも確かめることができる。

る。

結着材がP V D F以外と同定された場合は、その分子量に相当する結着材の含有量（単位：質量％）および炭素の含有量（単位：質量％）を求めることで、結着材由来の炭素量M4を算出できる。

分散剤が含まれる場合は、前記M3からM4を減算し、さらに分散剤由来の炭素量を減算して導電性炭素の含有量（単位：質量％）を得ることができる。

これらの手法は下記複数の公知文献に記載されている。

東レリサーチセンター The TRC News No. 117 (Sep. 2013) 第34～37頁、[2021年2月10日検索]、インターネット<[https://www.toray-research.co.jp/technical-info/trcnews/pdf/TRC117\(34-37\).pdf](https://www.toray-research.co.jp/technical-info/trcnews/pdf/TRC117(34-37).pdf)>

東ソー分析センター 技術レポート No. T1019 2017.09.20、[2021年2月10日検索]、インターネット<<http://www.tosoh-arc.co.jp/techrepo/files/tarc00522/T1719N.pdf>>

[0051] 《導電性炭素の分析方法》

正極活物質の活物質被覆部を構成する導電性炭素と、導電助剤である導電性炭素は、以下の分析方法で区別できる。

例えば、正極活物質層中の粒子を透過型電子顕微鏡における電子エネルギー損失分光法（TEM-EELS）により分析し、粒子表面近傍にのみ290 eV付近の炭素由来のピークが存在する粒子は正極活物質であり、粒子内部にまで炭素由来のピークが存在する粒子は導電助剤と判定することができる。ここで「粒子表面近傍」とは、粒子表面からの深さが、例えば100 nmまでの領域を意味し、「粒子内部」とは前記粒子表面近傍よりも内側の領域を意味する。

他の方法としては、正極活物質層中の粒子をラマン分光によりマッピング解析し、炭素由来のG-bandとD-band、及び正極活物質由来の酸化物結晶のピークが同時に観測された粒子は正極活物質であり、G-band

dとD－bandのみが観測された粒子は導電助剤と判定することができる。

さらに他の方法としては、広がり抵抗顕微鏡（Scanning Spread Resistance Microscope）により、正極活物質層の断面を観察し、粒子表面に粒子内部より抵抗が低い部分が存在する場合、抵抗が低い部分は活物質被覆部に存在する導電性炭素であると判定できる。そのような粒子以外に独立して存在し、かつ抵抗が低い部分は導電助剤であると判定することができる。

なお、不純物として考えられる微量な炭素や、製造時に正極活物質の表面から意図せず剥がれた微量な炭素などは、導電助剤と判定しない。

これらの方法を用いて、炭素材料からなる導電助剤が正極活物質層に含まれるか否かを確認することができる。

[0052] ＜体積密度＞

合材積層体16の体積密度は、 $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $2.22 \sim 2.60 \text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $2.24 \sim 2.50 \text{ g/cm}^3$ がさらに好ましい。合材積層体16の体積密度が上記下限値以上であれば、体積容量密度を高めて、サイクル特性を高められる。合材積層体16の体積密度が上記上限値以下であれば、正極1を製造する際に過度な圧力でのプレスを要しない。このため、プレスによって、正極の変形又は破損をより抑制できる。

[0053] 合材積層体16の体積密度は、正極活物質粒子の粒子径、正極活物質層12の組成、導電層15の厚さ、正極製造時の加圧時の圧力等の組み合わせにより、調節できる。

[0054] 合材積層体16の体積密度は、例えば、以下の測定方法により測定できる。

正極1及び正極集電金属体14の厚さをそれぞれマイクロゲージで測定し、これらの差から合材積層体16の厚みを算出する。正極1及び正極集電金属体14の厚さは、それぞれ任意の5点以上で測定した値の平均値とする。

正極 1 を所定の面積となるように打ち抜いた測定試料の質量を測定し、予め測定した正極集電金属体 1 4 の質量を差し引いて、合材積層体 1 6 の質量を算出する。

下記式 (1) に基づいて、正極活物質層 1 2 の体積密度を算出する。

[0055] 体積密度 (単位: g / cm^3) = 合材積層体の質量 (単位: g) / [(合材積層体の厚み (単位: cm) $\times$ 測定試料の面積 (単位: cm^2)] $\cdots$ (1)

[0056] <体積容量密度>

合材積層体 1 6 の体積容量密度は、 $330 \sim 400 \text{mAh} / \text{cm}^3$ であり、 $340 \sim 390 \text{mAh} / \text{cm}^3$ が好ましく、 $350 \sim 380 \text{mAh} / \text{cm}^3$ がより好ましい。合材積層体 1 6 の体積容量密度が上記下限値以上であれば、エネルギー密度を高めて、出力を高められる。合材積層体 1 6 の体積容量密度が上記上限値以下であれば、サイクル特性を高められる。

合材積層体 1 6 の体積容量密度は、合材積層体 1 6 の体積密度、正極活物質層 1 2 の組成、導電層 1 5 の厚さ、正極製造時の加圧時の圧力等の組み合わせにより、調節できる。

[0057] 合材積層体 1 6 の体積容量密度は、例えば、図 2 に示すコインセル 1 0 0 を用い、以下の測定方法により測定できる。

コインセル 1 0 0 は、電池ケース 1 0 1 と、封口板 1 0 6 と、ガスケット 1 0 5 と、正極 1 0 2 と、セパレータ 1 0 4 と、負極 1 0 3 と、非水電解液 1 0 8 と、を備える。

電池ケース 1 0 1 は、上端に開口部を有するカップ形状である。封口板 1 0 6 は、絶縁材で構成されたガスケット 1 0 5 を介して、電池ケース 1 0 1 にかしめられて、電池ケース 1 0 1 の開口部を塞いでいる。

正極 1 0 2 と負極 1 0 3 とセパレータ 1 0 4 とは、電池ケース 1 0 1 内に位置している。正極 1 0 2 と負極 1 0 3 とは、セパレータ 1 0 4 を介して対向している。非水電解液 1 0 8 は、電池ケース 1 0 1 と封口板 1 0 6 とで囲まれた内部空間に充填されている。

[0058] コインセル 100 の製造方法を以下に説明する。

直径 14 mm の円形、すなわち $\phi 14$ サイズの正極 102 を得る。評価対象の正極が両面に合材積層体 16 を有する場合には、片面に純水を浸透させて合材積層体 16 を剥がし、片面のみに合材積層体 16 を有する正極（以下、「片面正極」と称することがある。）102 とする。評価対象の正極が、片面のみに合材積層体 16 を有する場合には、これを片面正極 102 とする。

片面正極 102 の質量を測定する。測定された片面正極 102 の質量から、 $\phi 14$ サイズの正極集電金属体 14 の質量を減じた値を質量 A、すなわち合材積層体 16 の質量とする。正極集電金属体 14 の $\phi 14$ サイズの質量は、片面正極 102 の両面の合材積層体 16 を剥がし、その質量を測定することで求められる。

[0059] 片面正極 102 を用いて、2016 型コインセルを作製する。

電池ケース 101 内にガスケット 105 を設置する。

ガスケット 105 を設置した電池ケースである 2016 型ケース 101 内に、片面正極 102 を設置する。この際、合材積層体 16 を上方とする。片面正極 102 に対し、十分に浸透する量、例えば $50 \sim 100 \mu\text{L}$ の非水電解液 108 を滴下する。非水電解液 108 は、エチレンカーボネート 3 体積部とジエチルカーボネート 7 体積部とを混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質として 1 モル／リットルの濃度で溶解した液体である。

直径 18 mm の円形、すなわち $\phi 18$ サイズに打ち抜いた材質がポリエチレンであり、厚さが $30 \mu\text{m}$ のセパレータ 104 を片面正極 102 の合材積層体 16 上に設置し、セパレータ 104 に対して、十分に浸透する量、例えば $50 \sim 100 \mu\text{L}$ の電解液を滴下する。Li 金属箔を直径 16 mm の円形、すなわち $\phi 16$ サイズに打ち抜いて、負極 103 とする。セパレータ 104 を介して、負極 103 を片面正極 102 に対向させて、負極 103 をセパレータ 104 上に載置する。

電池ケース 101 の開口部に封口板 106 を被せ、ガスケット 105 を介して、封口板 106 を電池ケース 101 にかしめて、封止する。こうしてコインセル 100 を用いて電気容量 (mA h / g) を測定する。

コインセル 100 を充放電装置と接続し、電流値を 0.1 mA とし、電位 (V_{vsLi/Li^+}) が 3.8 V となるまで定電流充電を行う。その後、電位を 3.8 V で維持し、電流値が 0.01 mA となるまで定電圧充電を行い、満充電状態とする。満充電状態となった 30 分間の休止時間経過後に、電流値 0.1 mA にて、電位 2.0 V となるまで放電を行う。放電の際に得られた電気容量を質量 A で除して、質量容量密度 (mA h / g) を得た。得られた質量容量密度に、上記 (1) 式で求められる体積密度 (g / cm³) を乗じて、体積容量密度 (mA h / cm³) を得る。

[0060] <正極の製造方法>

本実施形態の正極 1 の製造方法は、正極活物質粒子を含む正極製造用組成物を調製する組成物調製工程と、正極製造用組成物を正極集電体 11 上に塗工する塗工工程とを有する。

例えば、正極活物質粒子及び溶媒を含む正極製造用組成物を、正極集電体 11 の導電層 15 上に塗工し、乾燥し溶媒を除去して正極活物質層 12 を形成する。これにより、導電層 15 と正極活物質層 12 との積層物である合材積層体 16 を、正極集電金属体 14 上に設けて、正極 1 とする。

正極製造用組成物は、導電助剤を含んでもよい。正極製造用組成物は、結着材を含んでもよい。正極製造用組成物は、分散剤を含んでもよい。

正極集電体 11 は、例えば、正極集電金属体 14 の片面又は両面に導電層 15 を形成して、製造したものでもよいし、市場から購入したものでもよい。

正極集電体 11 上に正極活物質層 12 を形成した積層物を、2 枚の平板状治具の間に挟み、厚み方向に均一に加圧する方法で、正極活物質層 12 の厚みを調整できる。例えば、ロールプレス機を用いて加圧する方法を使用できる。

[0061] 正極製造用組成物の溶媒は非水系溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール及び２－プロパノール等のアルコール、Ｎ－メチルピロリドン及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の鎖状又は環状アミド、アセトン等のケトンが例示できる。溶媒は、１種でもよく２種以上を併用してもよい。

[0062] (非水電解質二次電池)

図３に示す本実施形態の非水電解質二次電池１０は、本実施形態の非水電解質二次電池用正極１と、負極３と、非水電解液とを備える。非水電解質二次電池１０は、さらにセパレータ２を備えてもよい。図中符号５は、外装体である。

本実施形態において、正極１は、板状の正極集電体１１と、その両面上に設けられた正極活物質層１２とを有する。正極活物質層１２は、正極集電体１１の表面の一部に存在する。正極集電体１１の表面の縁部は、正極活物質層１２が存在しない正極集電体露出部１３である。正極集電体露出部１３の表面には、導電層１５が存在していてもよいし、導電層１５が存在しなくてもよい。すなわち、正極集電金属体１４が露出していてもよい。正極集電体露出部１３の任意の箇所に、図示しない端子用タブが電氣的に接続する。

負極３は、板状の負極集電体３１と、その両面上に設けられた負極活物質層３２とを有する。負極活物質層３２は、負極集電体３１の表面の一部に存在する。負極集電体３１の表面の縁部は、負極活物質層３２が存在しない負極集電体露出部３３である。負極集電体露出部３３の任意の箇所に、図示しない端子用タブが電氣的に接続する。

正極１、負極３およびセパレータ２の形状は、特に限定されない。例えば平面視矩形状でもよい。

図３では、代表的に、負極／セパレータ／正極／セパレータ／負極の順に積層した構造を示しているが、電極の数は適宜変更できる。正極１は１枚以上あればよく、得ようとする電池容量に応じて任意の数の正極１を用いることができる。負極３及びセパレータ２は、正極１の数より１枚多く用い、最

外層が負極3となるように積層する。

[0063] <負極>

負極活物質層32は、負極活物質を含む。負極活物質層32は、さらに結着材を含んでもよい。負極活物質層32は、さらに導電助剤を含んでもよい。負極活物質の形状は、粒子状が好ましい。

負極3は、例えば、負極活物質、結着材、及び溶媒を含む負極製造用組成物を調製し、これを負極集電体31上に塗工し、乾燥し溶媒を除去して負極活物質層32を形成する方法で製造できる。負極製造用組成物は、導電助剤を含んでもよい。

[0064] 負極活物質及び導電助剤としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料、チタン酸リチウム、シリコン、及び一酸化シリコン、シリコン酸化物等が挙げられる。炭素材料としては、グラファイト、グラフェン、ハードカーボン、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、及びカーボンナノチューブ等が挙げられる。負極活物質及び導電助剤は、それぞれ1種でもよく2種以上を併用してもよい。

[0065] 負極集電体31の材料は、上記した正極集電体11の材料と同様のものを例示できる。

負極製造用組成物中の結着材としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルニトリル、ポリイミド等が例示できる。結着材は1種でもよく2種以上を併用してもよい。

負極製造用組成物中の溶媒としては、水及び有機溶媒が例示できる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノール等のアルコール、N-メチルピロリドン及びN,N-ジメチルホルムアミド等の鎖状又は環状アミド、アセトン等のケトンが例示できる。溶媒は、1種でもよく2種以上を併用してもよい。

[0066] 負極活物質層 3 2 の総質量に対して、負極活物質及び導電助剤の合計の含有量は 80.0～99.9 質量%が好ましく、85.0～98.0 質量%がより好ましい。

[0067] <セパレータ>

セパレータ 2 を負極 3 と正極 1 との間に配置して短絡等を防止する。セパレータ 2 は、後述する非水電解液を保持してもよい。

セパレータ 2 としては、特に限定されず、多孔性の高分子膜、不織布、及びガラスファイバー等が例示できる。

セパレータ 2 の一方又は両方の表面上に絶縁層を設けてもよい。絶縁層は、絶縁性微粒子を絶縁層用結着材で結着した多孔質構造を有する層が好ましい。

セパレータ 2 の厚さは、例えば、5～50 μm とされる。

[0068] セパレータ 2 は、可塑剤、酸化防止剤及び難燃剤の少なくとも 1 つを含んでもよい。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、モノフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤及びポリフェノール系酸化防止剤等のフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系酸化防止剤、トリアジン系酸化防止剤、及びサルチル酸エステル系酸化防止剤等が例示できる。この中でフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤が好ましい。

[0069] <非水電解液>

非水電解液は正極 1 と負極 3 との間を満たす。例えば、リチウムイオン二次電池、及び電気二重層キャパシタ等において公知の非水電解液を使用できる。

非水電解質二次電池 10 の製造に用いる非水電解液は、有機溶媒と電解質と添加剤を含む。

製造後、特に初期充電後の非水電解質二次電池 10 は、有機溶媒と電解質

を含み、さらに添加剤に由来する残留物又は痕跡を含んでもよい。

[0070] 有機溶媒は、高電圧に対する耐性を有するものが好ましい。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトロヒドラフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、及びメチルアセテート等の極性溶媒、又はこれら極性溶媒の2種類以上の混合物が挙げられる。

[0071] 電解質は、特に限定されず、例えば過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド及びリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等のリチウムを含む塩、又はこれら塩の2種以上の混合物が挙げられる。

[0072] 添加剤としては、硫黄原子及び窒素原子の一方又は両方を含む化合物Aが挙げられる。添加剤は、1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

化合物Aの例としては、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド及びリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドが挙げられる。

[0073] <非水電解質二次電池の製造方法>

本実施形態の非水電解質二次電池の製造方法は、正極、セパレータ、負極、非水電解液、及び外装体等を公知の方法で組み立て、非水電解質二次電池を得る方法が挙げられる。

本実施形態の非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。例えば、正極1と負極3を、セパレータ2を介して交互に積層した電極積層体を作製する。電極積層体をアルミラミネート袋等の外装体5に封入する。次いで、非水電解液を外装体5に注入し、外装体5を密閉して、非水電解質二次電池とする。

[0074] 本実施形態の正極は、正極集電金属体と合材積層体とを有し、合材積層体は導電層と正極活物質粒子を含む正極活物質層とを有し、導電層は導電性炭素を含み、正極活物質粒子は導電性炭素を含む活物質被覆部を有し、合材積層体中の導電性炭素の含有量及び合材積層体の体積容量密度が特定の範囲である。このような正極であることにより、エネルギー密度を高め、抵抗を低めて、サイクル特性を高められる。

[0075] 本実施形態の非水電解質二次電池は、産業用、民生用、自動車用、住宅用等、及び各種用途のリチウムイオン二次電池として使用できる。

本実施形態の非水電解質二次電池の使用形態は、特に限定されない。例えば、複数個の非水電解質二次電池を直列又は並列に接続して構成した電池モジュール、及び電氣的に接続した複数個の電池モジュールと電池制御システムとを備える電池システム等に用いることができる。

電池システムの例としては、電池パック、定置用蓄電池システム、自動車の動力用蓄電池システム、自動車の補機用蓄電池システム、及び非常電源用蓄電池システム等が挙げられる。

実施例

[0076] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0077] (評価方法)

＜サイクル特性：サイクル容量維持率＞

定格容量が1 A hとなるように作製したセルを用いてサイクル容量維持率の評価を下記(1)～(6)の手順で行った。なお、評価は常温(25℃)下で実施した。

(1) 得られたセルに対して、0.2 Cレート、すなわち、200 mAで一定電流にて終止電圧3.6 Vで充電を行った後、一定電圧にて終止電流0.05 Cレート、すなわち、20 mAで充電を行った。

(2) 容量確認のための放電を0.2 Cレートで一定電流にて終止電圧2.5 Vで行った。このときの放電容量を基準容量とし、基準容量を1 Cレート

の電流値とした（すなわち、1000mAとした）。

（３）セルの3.0Cレート、すなわち、3000mAで一定電流にて終止電圧3.8Vで充電を行った後、10秒間休止し、この状態から3.0Cレートにて終止電圧2.0Vで放電を行い、10秒間休止した。

（４）（３）のサイクル試験を1000回繰り返した。

（５）（１）と同様の充電を実施した後に、（２）と同じ容量確認を実施した。

（６）（５）で測定された容量確認での放電容量をサイクル試験前の基準容量で除して百分率とする事で、1000サイクル後の容量維持率、すなわち表1におけるサイクル容量維持率（3C）とした。

また、上記3.0Cレートに代えて、1.0Cレート、すなわち1000mAで上記（１）～（６）を行い、表1におけるサイクル容量維持率（1C）とした。

[0078] サイクル容量維持率は、3.0Cレートという極めて高負荷な条件で評価している。すなわち、0.5Cレートや1.0Cレートというような条件で評価したサイクル容量維持率と比べ、サイクル容量維持率が低下しやすい条件である。

例えば、非特許文献（Energies 2019, 12(23), 4507 Electrochemical Impedance Spectroscopy on the Performance Degradation of LiFePO₄/Graphite Lithium-Ion Battery Due to Charge-Discharge Cycling under Different C-Rates、https://mdpi-res.com/d_attachment/energies/energies-12-04507/article_deploy/energies-12-04507.pdf?version=1574846791）には、1000サイクルでの最も激しい劣化は5Cレートよりも2Cレートと記載されており、2.0～3.0Cレート程度の場合、サイクル容量維持率が低下しやすい条件であることが知られている。

[0079] （使用材料）

<負極>

以下の方法により、負極を製造した。

負極活物質である人造黒鉛100質量部と、結着材であるスチレンブタジエンゴム1.5質量部と、増粘材であるカルボキシメチルセルロースNa1.5質量部と、溶媒である水とを混合し、固形分50質量%の負極製造用組成物を得た。

得られた負極製造用組成物を、厚さ8 μ mの銅箔の両面上にそれぞれ塗工し、100℃で真空乾燥した後、2kNの荷重で加圧プレスして負極シートを得た。得られた負極シートを打ち抜き、負極とした。

[0080] <正極集電体>

以下の方法により、正極集電体を製造した。

カーボンブラック100質量部と、結着材であるポリフッ化ビニリデン40質量部と、溶媒であるN-メチルピロリドンとを混合してスラリーを得た。N-メチルピロリドンの使用量はスラリーを塗工するのに必要な量とした。

得られたスラリーを厚さ15 μ mのアルミニウム箔、つまり正極集電金属体の表裏両面に、乾燥後の正極集電金属体の両面の導電層の厚さの合計が2 μ mとなるように、グラビア法で塗工し、乾燥し溶媒を除去して正極集電体とした。両面それぞれの導電層は、塗工量及び厚みが互いに均等になるように形成した。得られた正極集電体を用いた例については、表中の「導電層の有無」の欄を「あり」とした。

なお、表中の「導電層の有無」のが「なし」の例は、導電層を設けていない正極集電体、すなわち、正極集電金属体のみを用いた。

[0081] <正極活物質粒子>

正極活物質粒子として、リン酸鉄リチウムからなる芯部と炭素からなる活物質被覆部とを有する被覆粒子（以下「LFP被覆粒子」と称する。）を用いた。

《正極活物質粒子の仕様》

- ・平均粒子径：1.0 μ m。
- ・炭素含有量：表中に記載。

・被覆率：90%以上となるように調製されたもの。

[0082] <その他>

導電助剤として、カーボンブラック又はカーボンナノチューブを用いた。カーボンブラック及びカーボンナノチューブは不純物が定量限界以下であり、炭素含有量100質量%とみなすことができる。

結着材として、ポリフッ化ビニリデンを用いた。

溶媒として、N-メチルピロリドンを用いた。

[0083] <実施例1～5、比較例1～5>

以下の方法で正極活物質層を形成した。

正極活物質粒子、導電助剤（表中の配合量）、結着材1質量%及び溶媒であるN-メチルピロリドンをミキサーにて混合して正極製造用組成物を得た。但し、正極活物質粒子、導電助剤及び結着材の合計量を100質量%とした。溶媒の配合量は、正極製造用組成物を塗工するのに必要な量とした。各例において、導電助剤の配合量は、表中に記載の通りとした。

得られた正極製造用組成物を、正極集電体の両面上にそれぞれ塗工し、予備乾燥後、120℃環境で真空乾燥して正極活物質層を形成した。正極集電体の両面の正極製造用組成物の塗工量の合計は20mg/cm²とした。両面それぞれの正極活物質層は、塗工量及び厚みが互いに均等になるように形成した。得られた積層物を加圧プレスして正極シートを得た。

加圧プレスのプレス圧によって、合材積層体の体積密度を調節した。得られた正極シートには、導電層と正極活物質層との積層物である合材積層体が正極集電金属体上に形成された。

得られた正極シートを打ち抜き、正極とした。

得られた正極について、合材積層体の導電性炭素の含有量、体積密度及び体積容量密度を測定し、その結果を表中に示す。

[0084] 以下の方法で、図3に示す構成の非水電解質二次電池を製造した。

エチレンカーボネート（以下、「EC」と称する）とジエチルカーボネート（以下、「DEC」と称する）を、EC：DECの体積比が3：7となる

ように混合した溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウムを 1 モル／リットルとなるように溶解して、非水電解液を調製した。

各例の正極 1 と負極 3 とを、セパレータ 2 を介して交互に積層し、最外層が負極 3 である電極積層体を作製した。セパレータとしては、厚さ 15 μm のポリオレフィンフィルムを用いた。

電極積層体を作製する工程では、まず、セパレータ 2 と正極 1 とを積層し、その後、セパレータ 2 上に負極 3 を積層した。

電極積層体の正極集電体露出部 13 及び負極集電体露出部 33 のそれぞれに、端子用タブを電氣的に接続し、端子用タブが外部に突出するように、アルミラミネートフィルムで電極積層体を挟み、三辺をラミネート加工して封止した。

続いて、封止せずに残した一辺から非水電解液を注入し、真空封止して、各例の非水電解質二次電池、つまりラミネートセルを製造した。

[0085] 得られた非水電解質二次電池について、サイクル維持率を測定し、その結果を表中に示す。

[0086]

[表1]

項目	正極活物質粒子 炭素含有量 (質量%)	合材積層体中の 導電性炭素の 含有量 (質量%)	導電助剤 (質量%)	導電層の 有無	体積容量 密度 (mAh/cm ³)	合材積層体の 体積密度 (g/cm ³)	サイクル 維持率 (3C) (%)	サイクル 維持率 (1C) (%)
実施例1	2.5	2.5	-	あり	332.2	2.25	94	99
実施例2	1.5	1.5	-	あり	352.8	2.30	87	-
実施例3	1.5	1.5	-	あり	377.7	2.40	88	-
実施例4	1.5	1.5	-	あり	392.5	2.50	89	-
実施例5	1.5	2.0	0.5	あり	331.4	2.25	84	-
比較例1	1.5	6.5	5	なし	319.9	2.15	59	-
比較例2	2.5	2.5	-	なし	345.6	2.25	23	97
比較例3	1.5	6.5	5	あり	309.8	2.15	65	-
比較例4	1.5	1.5	-	あり	298.3	1.90	79	-
比較例5	0.4	0.4	-	あり	420.0	2.65	31	-

[0087] 表1に示すように、本発明を適用した実施例1～5は、サイクル維持率（3C）が84%以上であった。中でも導電助剤を含まない実施例1～4のサ

イクル維持率（3C）は、87%以上であった。さらに、導電助剤を含まず、導電性炭素の含有量が多い実施例1のサイクル維持率（3C）は、94%であった。即ち、3.0Cレートという高レート条件下で1000サイクルものの充放電を繰り返しても容量低下が十分に抑制されており、極めて優れたサイクル特性が達成された。

合材積層体中の導電性炭素の含有量が6.5質量%であり、体積容量密度が309.8～319.9mAh/cm³である比較例1、3は、サイクル維持率（3C）が59～65%であった。

合材積層体中の導電性炭素の含有量が2.5質量%である比較例2は、サイクル維持率（3C）が23%であった。

合材積層体の体積容量密度が298.3Ah/cm³である比較例4は、サイクル維持率（3C）が79%であった。

合材積層体の体積容量密度が420.0Ah/cm³である比較例5は、サイクル維持率（3C）が31%であった。

なお、実施例1のサイクル維持率（1C）は99%であり、比較例2のサイクル維持率（1C）は97%であり、1.0Cレートという低レート条件下では両者のサイクル特性に大きな違いはなかった。すなわち、本願発明においては、3.0Cレートという高レート条件下で1000サイクルものの充放電を繰り返しても容量低下が十分に抑制されており、極めて優れたサイクル特性が達成されたことがわかった。

これらの結果から、本発明を適用することで、サイクル維持率の向上を図れることを確認できた。

符号の説明

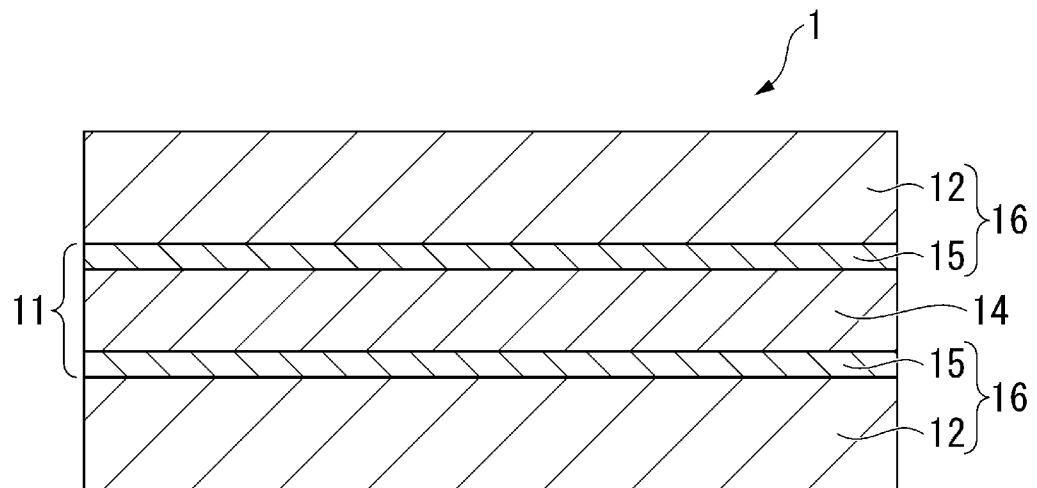
- [0088] 1、102 正極
 2、104 セパレータ
 3、103 負極
 4、108 非水電解液
 5 外装体

- 1 0 二次電池
- 1 1 正極集電体
- 1 2 正極活物質層
- 1 3 正極集電体露出部
- 1 4 正極集電金属体
- 1 5 導電層
- 1 6 合材積層体
- 3 1 負極集電体
- 3 2 負極活物質層
- 3 3 負極集電体露出部
- 1 0 1 電池ケース
- 1 0 5 ガスケット
- 1 0 6 封口板

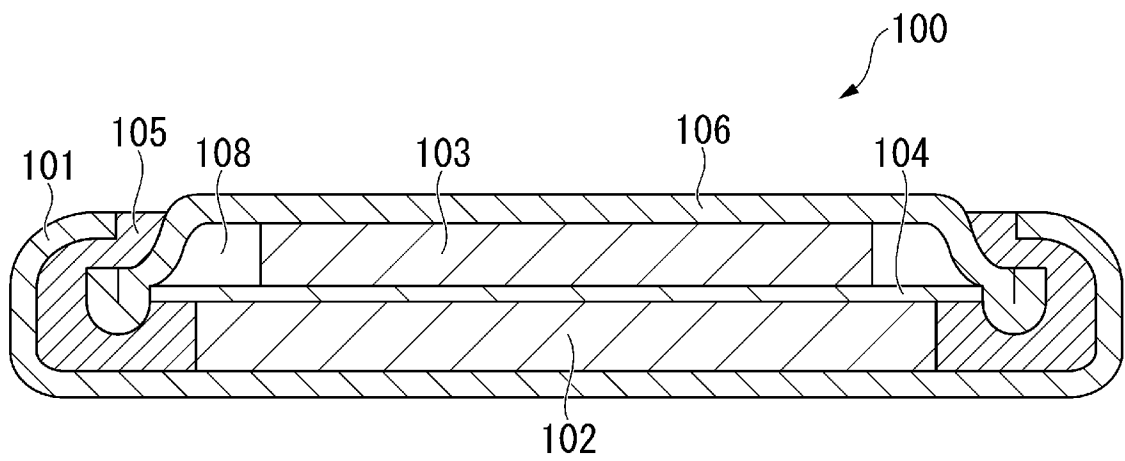
請求の範囲

- [請求項1] 正極集電金属体と、前記正極集電金属体の少なくとも一方の面に存在する合材積層体とを有する正極であり、
- 前記合材積層体は、正極活物質層と、導電層と、を有し、前記導電層は、前記正極集電金属体と前記正極活物質層との間に存在し、前記正極集電金属体の少なくとも一部を覆い、
- 前記導電層は、導電性炭素を含み、
- 前記正極活物質層は、1つ以上の正極活物質粒子を含み、
- 前記正極活物質粒子の少なくとも一部は、正極活物質の芯部と、前記芯部の表面の少なくとも一部を覆う活物質被覆部とを有し、
- 前記活物質被覆部は、導電性炭素を含み、
- 前記合材積層体中の導電性炭素の総量は、前記合材積層体の総質量に対して0.5～3.0質量%であり、
- 前記合材積層体における体積容量密度は、 $330 \sim 400 \text{ mAh/cm}^3$ である、非水電解質二次電池用正極。
- [請求項2] 前記正極活物質は、一般式 $\text{LiFe}_x\text{M}_{(1-x)}\text{PO}_4$ (式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、MはCo、Ni、Mn、Al、Ti又はZrである。)で表される化合物を含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項3] 前記合材積層体の体積密度は、 $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極と、負極と、前記非水電解質二次電池用正極と前記負極との間に存在する非水電解質と、を備える、非水電解質二次電池。
- [請求項5] 請求項4に記載の非水電解質二次電池の複数個を備える、電池モジュール又は電池システム。

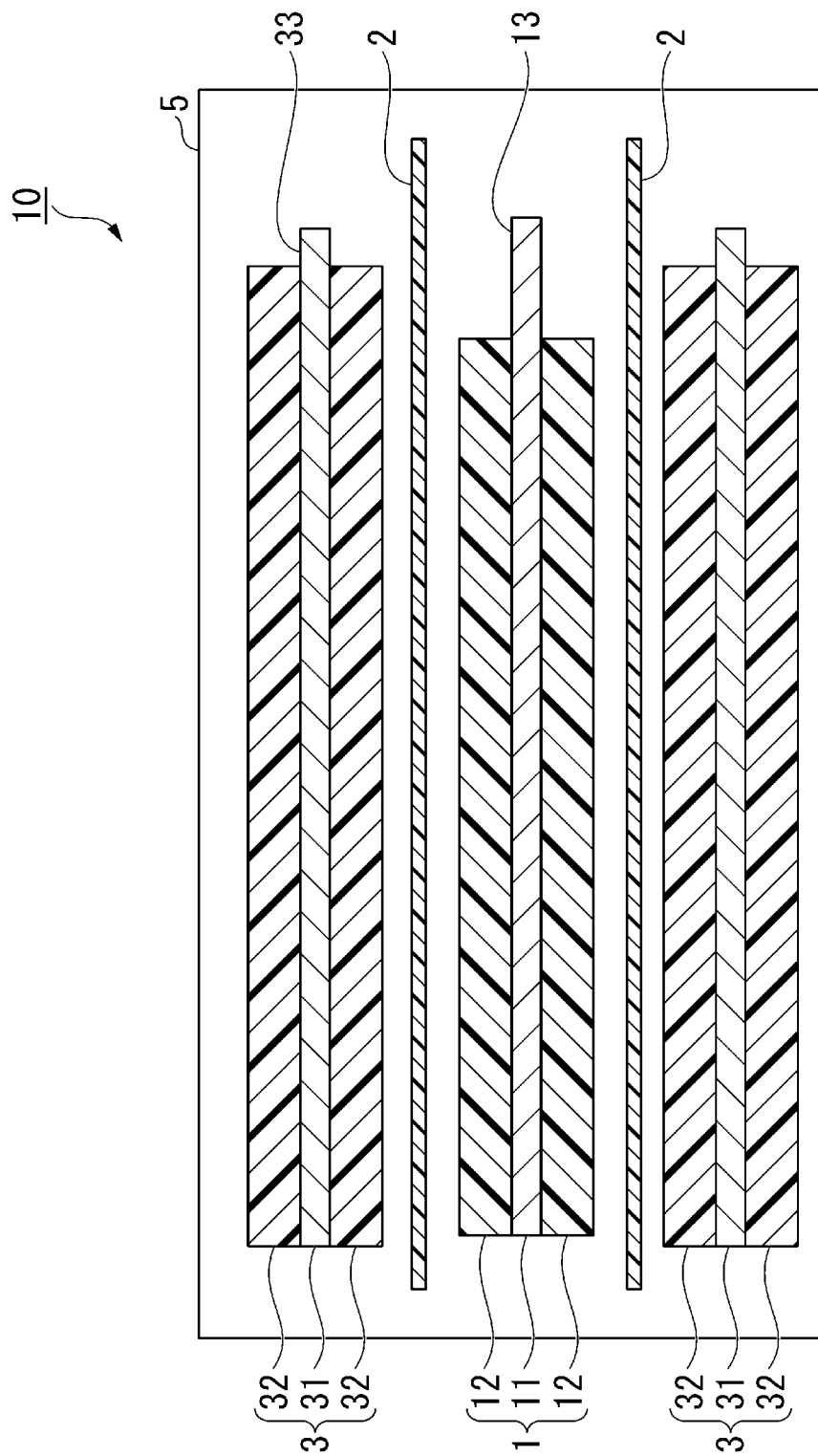
[図1]



[図2]



【図3】



Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2013/005739	A1	10 January 2013	US 2014/0120423 A1	claims, paragraphs [0001]- [0180], examples
				EP 2731177 A1	
				CN 103636032 A	
				KR 10-2014-0015589 A	
				JP 2014-017199 A	
			30 January 2014	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i
 FI: H01M4/13; H01M4/66 A; H01M4/36 C; H01M4/58; H01M10/052

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; H01M4/58; H01M4/66; H01M10/052

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2013/005739 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 10 January 2013 (2013-01-10) claims, paragraphs [0001]-[0080], examples	1-5
X	JP 2014-017199 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 30 January 2014 (2014-01-30) claims, paragraphs [0001]-[0052], examples	1-5

☐ 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
 “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

02 June 2023

Date of mailing of the international search report

13 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/010328

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2013/005739	A1	10 January 2013	US 2014/0120423 A1 claims, paragraphs [0001]- [0180], examples EP 2731177 A1 CN 103636032 A KR 10-2014-0015589 A	
JP	2014-017199	A	30 January 2014	(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 4/58(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/66 A; H01M4/36 C; H01M4/58; H01M10/052											
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; H01M4/58; H01M4/66; H01M10/052 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/005739 A1（昭和電工株式会社）10.01.2013（2013 - 01 - 10） 請求項の範囲，[0001]-[0080]，実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-017199 A（シャープ株式会社）30.01.2014（2014 - 01 - 30） 特許請求の範囲，[0001]-[0052]，実施例</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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 2013/005739 A1（昭和電工株式会社）10.01.2013（2013 - 01 - 10） 請求項の範囲，[0001]-[0080]，実施例	1-5	X	JP 2014-017199 A（シャープ株式会社）30.01.2014（2014 - 01 - 30） 特許請求の範囲，[0001]-[0052]，実施例	1-5
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 2013/005739 A1（昭和電工株式会社）10.01.2013（2013 - 01 - 10） 請求項の範囲，[0001]-[0080]，実施例	1-5									
X	JP 2014-017199 A（シャープ株式会社）30.01.2014（2014 - 01 - 30） 特許請求の範囲，[0001]-[0052]，実施例	1-5									
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 02.06.2023		国際調査報告の発送日 13.06.2023									
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） 式部 玲 4X 6111 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/JP2023/010328

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2013/005739	A1	10.01.2013	US 2014/0120423 A1 Claims, [0001]-[0180], EXAMPLES EP 2731177 A1 CN 103636032 A KR 10-2014-0015589 A	
JP	2014-017199	A	30.01.2014	(ファミリーなし)	