(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1月19日(19.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/286436 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 4/06* (2006.01) *H01M 6/16* (2006.01)
*H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/020374

(22) 国際出願日： 2022年5月16日(16.05.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-115864 2021年7月13日(13.07.2021) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者:柳下 朋大(**YAGISHITA Tomohiro**).

(74) 代理人:鎌田 健司，外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

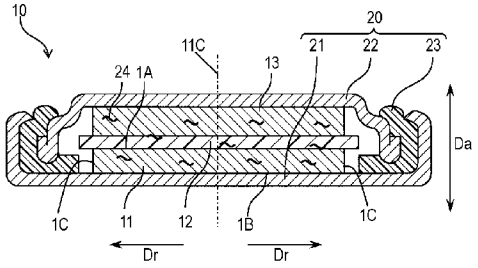
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

WO 2023/286436 A1

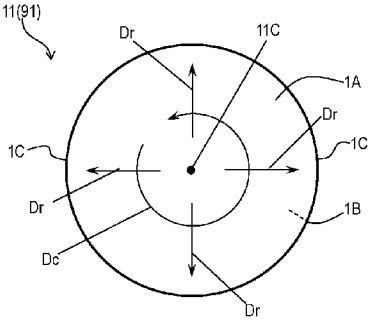
(54) **Title:** FLAT LITHIUM PRIMARY BATTERY

(54) 発明の名称： 扁平形リチウム一次電池

[図1A]




[図1B]




(57) **Abstract:** The disclosed flat lithium primary battery includes: a case; and, a positive electrode, a negative electrode, a separator, and a non-aqueous electrolytic solution disposed in the case. The positive electrode is provided with a positive electrode pellet having the shape of a cylinder and containing a positive electrode active material, an electroconductive agent, and a binding agent. The electroconductive agent contains graphite. The positive electrode pellet is divided into: a first portion that includes at least a part of the side peripheral surface of the cylinder; and, a second portion. The first portion has an annular section that surrounds at least a part of the second portion. The graphite content in the positive electrode pellet is higher in the second portion than in the first portion.

(57) 要約：開示される扁平形リチウム一次電池は、ケースと、ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液とを含む。正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含む円柱形状の正極ペレットを備える。導電剤は、黒鉛を含む。正極ペレットは、円柱の側周面の少なくとも一部を含む第１部分と、第２部分と、に区分される。第１部分は、前記第２部分の少なくとも一部を囲う環状部を有する。正極ペレットにおける黒鉛の含有率は、第１部分よりも第２部分において大きい。

［続葉有］

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

**(84)** 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 扁平形リチウム一次電池

## 技術分野

[0001]　本開示は、扁平形リチウム一次電池に関する。

## 背景技術

[0002]　扁平形リチウム一次電池は、エネルギー密度が高く且つ高電圧であるという特徴を有する。そのため、従来から、様々な電子機器の電源として用いられてきた。

[0003]　扁平形リチウム一次電池として、様々なものが提案されている。例えば、特許文献１には、セパレータと接する側の正極合剤の表面中央部に凹部を形成し、凹部の中央部の密度を周縁凸部側密度より高くした非水電解液電池が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：実開平２－１３８８５２号公報

## 発明の概要

[0005]　放電に伴って、正極は膨張する。正極の膨張に伴って、電池ケース（正極缶）が変形する場合がある。正極の膨張は、正極ペレットの中心部と側周部のいずれでも起こり得るが、基本的には均一に膨張する。一方、正極缶は、正極缶の筒部と底部との角部分を支点として、底部が膨らむような変形を受ける。結果、正極缶の底部の変形量は、支点である角部分から遠い中心部においてより大きくなるため、底部中心部において、正極缶と正極ペレットと接触が不十分になる場合がある。

[0006]　これにより、正極ペレットの中心部は、側周部と比べて正極缶との電気的接続が絶たれ易く、内部抵抗が上昇し、十分な放電容量を得ることが困難となり易い。

[0007]　特に、特許文献１に記載のリチウム一次電池の構成では、正極ペレットは

側周部において膨張し易い一方で、凹形状となっている中心部の膨張は抑制されるため、正極缶が変形した場合に、中心部において正極缶との電気的接続が絶たれ易くなっており、放電時の抵抗上昇を十分に抑制できない場合がある。結果、高い放電容量を実現し難い。

[0008] 正極ペレットと正極缶との電気的接続を良好とするため、Ｌ字リングあるいはエキスパンドメタルなどの集電部材を設けることも考えられるが、集電部材が占める体積の分だけ発電要素が占める体積が減少し、放電容量が減少する。

[0009] 本開示の一側面に係る扁平形リチウム一次電池は、ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液と、を備える。前記正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含む円柱形状の正極ペレットを備える。前記導電剤は、黒鉛を含む。前記正極ペレットは、前記円柱の側周面の少なくとも一部を含む第１部分と、第２部分と、に区分されている。前記第１部分は、前記第２部分の少なくとも一部を囲う環状部を有し、前記正極ペレットにおける前記黒鉛の含有率は、前記第１部分よりも前記第２部分において大きい。

[0010] この扁平形リチウム一次電池は、大きな放電容量を有する。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1A]本開示の一実施形態に係るリチウム一次電池の一例の構成の断面模式図である。

[図1B]図１Ａに示すリチウム一次電池の正極の平面図である。

[図2]正極ペレット内における第１部分および第２部分の分布形状および配置の例を示す図である。

[図3]正極ペレット内における第１部分および第２部分の分布形状および配置の例を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の実施形態について説明する。なお、以下の説明では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本発明は以下で説明する例に

限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。

[0013] （扁平形リチウム一次電池）

本開示の一実施形態に係る扁平形リチウム一次電池（以下において、単に「リチウム一次電池」と呼ぶことがある）は、ケースと、ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液とを含む。正極と負極とは、セパレータを挟んで対向している。正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含む円柱形状の正極ペレットを備える。正極に含まれる導電剤は、黒鉛を含む。

[0014] 正極ペレットは、ケースに収容され、ケースと電気的に接続している。ケースは「正極ケース」もしくは「正極缶」とも呼ばれる。よって、ケースは、正極端子としての機能を有する。

[0015] 正極ペレットは、通常、中心軸を囲む周方向に延びる側周面を有する円柱形状（もしくは円板形状）を有する。正極ペレットの円柱形状は、側周面に繋がり中心軸について互いに反対側に位置する上面と底面とを有する。ここで、円柱形状の正極ペレットに対して、正極ペレットのケース（正極缶）と電気的に接続する側の面を円柱の底面とし、セパレータを介して負極と対向する側の面を円柱の上面とする。

[0016] 正極ペレットは、円柱の側周面の少なくとも一部を含む第１部分と、第２部分と、に区分される。後述するように、第１部分と第２部分とでは黒鉛の含有率が異なる。第１部分は、円柱の側周面の少なくとも一部を含む。第２部分は、例えば円柱の中心部を含み、第１部分に囲まれた領域である。第１部分は、第２部分の少なくとも一部を囲う環状部を有する。正極ペレットの第１部分に含まれる円柱の側周面の上記少なくとも一部は、周方向の全周に亘って中心軸を囲む。

[0017] 正極ペレットにおける黒鉛の含有率は、第１部分よりも第２部分において大きい。正極を構成する材料に占める黒鉛の割合が多いほど、放電に伴って正極が膨張し易くなる。よって、第２部分における黒鉛の割合を第１部分よ

り高める、すなわち第１部分における黒鉛の割合を第２部分より低くすることで、正極ペレットの側周部における膨張が相対的に抑制され、正極ペレットは側周部に対して中心部が膨らむように膨張する。結果、正極ペレットの膨張に対して、正極ペレットが正極缶に密着した状態を維持しながらケースが膨らみ、正極ペレットとケースとの良好な電気的接続が維持される。結果、放電時の内部抵抗の上昇が抑制される。また、電池に蓄えられたエネルギーを最後まで有効利用でき、放電容量が向上する。

[0018] 正極ペレットの膨張を側周部において抑制するとともに、中心部すなわち円柱の中心軸近傍の領域において正極ペレットの膨張を促進させる点で、第２部分における黒鉛の含有率は、第１部分における黒鉛の含有率よりも４質量部以上大きいことが好ましい。正極ペレットの膨張を側周部において抑制する点で、第１部分における黒鉛の含有率は４質量部以下であってもよい。上記において、黒鉛の含有率は、正極活物質１００質量部に対する質量部を意味する。

[0019] 正極および負極に加えられる導電剤として、ハードカーボン、ソフトカーボン、黒鉛などの炭素材料が使用されている。炭素材料の中でも黒鉛は、炭素原子が六角形の網目を形成するように結合したグラフェン層が平面的に発達している。グラフェン層の発達度合いが大きいほど、黒鉛粒子の体積が大きくなり、一つの黒鉛粒子が複数の正極活物質粒子と接触し得る。例えば一つの黒鉛粒子が２つの正極活物質粒子と接触する場合、その黒鉛粒子は、あるグラフェン層において一方の正極活物質粒子の表面に接触する。その黒鉛粒子は、上記グラフェン層において他方の正極活物質粒子の表面に接触する、または一方の正極活物質粒子が接触するグラフェン層の上方または下方に積層されているグラフェン層において他方の正極活物質粒子の表面に接触し得る。一方の正極活物質粒子が放電により膨張すると、一方の正極活物質粒子と接触する黒鉛のグラフェン層が「てこ」として作用して、他方の正極活物質粒子の移動が引き起こされる。結果、黒鉛含有率の大きな第２部分では、ある程度の正極活物質粒子間の距離を保ちながら正極ペレットの膨張が効

果的に促進される。

[0020] 黒鉛とは、黒鉛型結晶構造が発達した材料を意味し、一般には、Ｘ線回折法により測定される（００２）面の平均面間隔$d_{002}$が０．３４０ｎｍ以下の炭素材料を言う。黒鉛の例には、土状黒鉛、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、膨張化黒鉛が含まれる。膨張化黒鉛は、黒鉛のグラフェン層間に硫酸などの酸成分をインターカレートし、熱を加えて酸成分を揮発させることで層間距離を膨張させた材料である。また、単層～１０層程度のグラフェン層で構成されるグラフェンは、黒鉛に含める。導電剤の９０質量％以上が黒鉛で占められることが望ましい。

[0021] グラフェン層がその平面方向において十分に発達しており、本開示の効果を奏し易い点から、黒鉛は、例えば、膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。黒鉛の９０質量％以上が膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンからなる群より選択される少なくとも１種で占められることが望ましい。

[0022] 黒鉛の柔軟性が高いすなわち剛性が低いほど、ペレット成型時において黒鉛と活物質粒子との密着性が向上する。一方で、黒鉛の柔軟性が低いすなわち剛性が高いほど、活物質粒子の膨張が正極ペレットの膨張に寄与し易い。黒鉛のうち、膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンは、層状構造を有した扁平形状である。扁平形状の長辺は粒径に関係する。扁平形状の厚みは長辺と比べて短く、層間距離と厚みが柔軟性と剛性に関係する。層間距離が小さく、厚みが大きいことにより剛性が高い点で鱗片状黒鉛が好ましい。層間距離が小さいが、厚みが小さいことにより柔軟性が高い点でグラフェンが好ましい。層間距離が大きく、厚みが大きいことにより剛性と柔軟性のバランスが良い点で、膨張化黒鉛が最も好ましい。なお、グラフェンには、単層のほか、六角形の網目層が複数層（例えば、１０層程度）積層されたものが含まれる。

[0023] 正極ペレット内において、黒鉛含有率の小さな第１部分は、正極ペレットの側周面（円柱の側周面）を含む領域であり、黒鉛含有率の大きな第２部分

の少なくとも一部を囲んでいる。第１部分は、第２部分を囲むように、正極ペレットの側周面に沿って環状に形成され得る。環状部の正極ペレットの中心軸（円柱の中心軸）方向の厚み（幅）は、正極ペレットの側周面の幅（円柱の高さ）と同じであってもよいし、正極ペレットの側周面の幅（円柱の高さ）より小さくてもよい。すなわち、円柱形状である正極ペレットの上面側および／または底面側の側周面の一部において第２部分が露出していてもよい。

[0024] 正極ペレット内において、黒鉛含有率の大きな第２部分は、正極ペレットの中心軸（円柱の中心軸）の少なくとも一部を含む領域であり得る。第２部分は、正極ペレットの中心軸（円柱の中心軸）の全部を含むように、円柱の軸方向において正極ペレットの厚みと同じ厚みを有する領域であってもよい。円柱の軸方向における第２部分の厚みは、正極ペレットの厚みよりも小さくてもよい。換言すると、円柱形状である正極ペレットの上面および／または底面の中心軸を含む領域では、第１部分が露出していてもよいし、第２部分が露出していてもよい。

[0025] 正極ペレットをその中心軸方向からみたとき、中心軸に垂直な断面における第１部分の環状部の断面積を第２部分の断面積に対して大きくするほど、正極ペレットの側周部における膨張が抑制され、正極ペレットは側周部に対して中心部が膨らむ。結果、正極ペレットの底面を含む底部において、側周面に近い側周部よりも中心軸に近い中心部の膨張量が大きくなり、側周部と中心部との間で中心軸方向における位置の差が大きくなる。正極ペレット内において、第１部分の環状部における正極ペレットの中心軸からの距離の最小値は、正極ペレットの半径の９０％以下（より好ましくは、８０％以下）であることが好ましい。換言すると、正極ペレット内において、第１部分の環状部と第２部分との境界は、正極ペレットの中心軸からの距離が正極ペレットの半径の９０％以下、より好ましくは、８０％以下となる位置にあることが好ましい。この場合に、正極ペレットの中心部の膨らみが側周部に対して十分大きく、ケース（正極缶）が膨らむ場合においても、正極ペレットと

ケースとの間の良好な電気的接続が維持することが容易である。

[0026] 正極ペレットの第１部分に対して第２部分が放電に際して選択的により大きく膨張することにより、ケース（正極缶）が膨らむ場合においても、正極ペレットとケースとの間の良好な電気的接続が維持される。この場合、ケースとの良好な電気的接続が維持される正極ペレットの部分、主として第２部分とケースとの接触面積を十分に大きくすることで、放電時の内部抵抗の上昇の抑制効果が高まり、放電容量を一層高めることができる。この観点から、正極ペレット内において、第２部分の正極ペレットの中心軸からの距離の最大値は、正極ペレットの半径の５０％以上、より好ましくは、６０％以上であることが好ましい。換言すると、正極ペレット内において、第１部分の環状部と第２部分との境界は、正極ペレットの中心軸からの距離が正極ペレットの半径の５０％以上、より好ましくは、６０％以上となる位置にあることが好ましい。

[0027] 正極ペレット内において、第１部分の環状部と第２部分との境界は、正極ペレットの中心軸からの距離が正極ペレットの半径の５０％以上９０％以下となる位置にあることが好ましく、６０％以上８０％以下となる位置にあることがより好ましい。

[0028] 第１部分の中心軸方向の厚み（幅）は、その環状部において、正極ペレットの厚みの５０％以上であることが好ましい。同様に、第２部分の中心軸方向の厚みは、正極ペレットの厚みの５０％以上であることが好ましい。正極ペレット内における環状部および第２部分の中心軸方向の位置は、特に限定されず、正極ペレット内で正極缶側に片寄って配置されていてもよいし、正極ペレット内で負極またはセパレータ側に片寄って配置されていてもよい。

[0029] 上記の第１部分および第２部分を有する正極ペレットは、例えば、第１部分形成用の正極合剤を型に入れて第１部分を仮成形した後、仮成形後の第１部分と、第２部分形成用の正極合剤と、を正極ペレット形成用の型の内部に配置し、全体をペレット状に加圧成形する、あるいは、第２部分形成用の正極合剤を型に入れて第２部分を仮成形した後、仮成形後の第２部分と、第１

部分形成用の正極合剤と、を正極ペレット形成用の型の内部に配置し、全体をペレット状に加圧成形することにより製造され得る。第１部分形成用の型と正極ペレット形成用の型の一部は共通でもよい。ここで、第１部分形成用の正極合剤および第２部分形成用の正極合剤は、それぞれ、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含むが、導電剤に含まれる黒鉛の含有率が異なる。第１部分形成用の正極合剤に含まれる黒鉛の含有率は、第２部分形成用の正極合剤に含まれる黒鉛の含有率よりも小さい。

[0030] 正極ペレット内において、第１部分に含まれる結着剤と第２部分に含まれる結着剤を異ならせてもよい。第２部分は、黒鉛による膨張促進効果を妨げない観点から、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を含むことが好ましい。ＰＴＦＥは、繊維状態で活物質や導電剤と網目状に絡まった結着構造を有するため柔軟性が高く、黒鉛による正極ペレットの膨張作用を殆ど阻害しない。これに対し、第１部分に含まれる結着剤としては、第１部分における正極の膨張を抑制する観点から、結着剤としてテトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）を含むことが好ましい。ＦＥＰは、高温で熱処理により溶融することで、活物質と導電剤の間に濡れ広がり再凝固し隙間なく密着した結着構造を有するため、正極ペレットの膨張を抑制し易い。

[0031] 以下に、本開示の一実施形態に係るリチウム一次電池の構成について、より具体的に説明する。

[0032] 本実施形態のリチウム一次電池（コイン形またはボタン形）の一例の構成を、図１Ａの断面図に示す。図１Ａのリチウム一次電池１０は、正極１１、セパレータ１２、負極１３、およびケース２０を含む。ケース２０は、正極端子として機能する正極ケース２１と、負極端子として機能する封口板２２と、正極ケース２１と封口板２２との間に配置されたガスケット２３とを含む。正極１１と負極１３とは、セパレータ１２を挟んで対向している。

[0033] 正極ケース２１と封口板２２との間に、正極１１、セパレータ１２、負極１３、ガスケット２３、および非水電解液２４が配置され、正極ケース２１

の上部を内側に曲げてかしめることによって、正極ケース２１が封口されている。

[0034] 図１Ｂは正極１の平面図である。正極１１は、正極活物質、導電剤および結着剤を含み、ペレット状（円柱形状）に加圧成形された成型体である正極ペレット９１を備える。正極ペレット９１は、上下方向である中心軸方向Ｄａに延びる中心軸１１Ｃを囲む周方向Ｄｃに延びる側周面１Ｃと、側周面１Ｃに繋がり中心軸１１Ｃについて互いに反対側に位置する上面１Ａと底面１Ｂとを有する。導電剤は、黒鉛を含む。正極１１は、組成の違いにより、第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂとに区分される。第１部分１１Ａは、円柱形状の側周面１Ｃの少なくとも一部を含み、第２部分１１Ｂの少なくとも一部を囲うように、側周面１Ｃに沿って（例えば、環状に）配置され得る。第２部分１１Ｂは、第１部分１１Ａ以外の正極１１の部分である。第２部分１１Ｂにおける黒鉛の含有率は、第１部分１１Ａにおける黒鉛の含有率よりも大きい。第１部分１１Ａは、正極ペレット９１の側周面１Ｃの部分１Ｄを有する。側周面１Ｃの部分１Ｄは周方向Ｄｃの全周に亘って側周面１Ｃに沿って延びる。側周面１Ｃの部分１Ｄは側周面１Ｃの全体であってもよい。側周面１Ｃの部分１Ｄが側周面１Ｃの一部であってもよく、この場合は、第２部分１１Ｂは、正極ペレット９１の側周面１Ｃの部分１Ｅを有している。

[0035] 図２および図３に、正極１１内における第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの形状および配置の例を示す。図２および図３では、構成例１～６について、正極１１の中心軸１１Ｃを含む平面で切断したときの正極１１の断面における第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの分布形状、および、正極１１の上面１Ａおよび底面１Ｂにおける第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの分布形状が、それぞれ示されている。正極１１の上面１Ａは負極１３に対向する負極対向面であり、底面１Ｂは正極ケース２１に対向する正極ケース対向面である。

[0036] 構成例１～６では、第１部分１１Ａは円柱形状である正極１１の側周面１Ｃに沿って周方向Ｄｃの全周に亘って延びるように形成された環状部１１Ｐ

を有する。環状部１１Ｐは、第２部分１１Ｂの側周面２Ｃを囲んでいる。正極１１の側周面１Ｃの周方向Ｄｃの全周において、環状部１１Ｐが露出している。しかしながら、側周面１Ｃに第１部分１１Ａが露出せず、第２部分１１Ｂが露出した領域を、周方向Ｄｃの一部において有していてもよい。正極１１の形状に対応して、第２部分１１Ｂも概ね円柱形状であり得る。その場合、第２部分１１Ｂの上面２Ａおよび底面２Ｂは、正極１１（正極ペレット９１）の上面１Ａおよび底面１Ｂと同様に定義される。すなわち、第２部分１１Ｂの上面２Ａは負極１３に対向し、底面２Ｂは正極ケース２１に対向する。

[0037] 図２に示す構成例１では、第１部分１１Ａは、正極１１の側周面１Ｃの全面に渡って露出しており、円柱形状である正極１１の中心軸１１Ｃからの距離が所定値以上である環状部１１Ｐである。この場合、第２部分１１Ｂは、円柱形状である正極１１の中心軸１１Ｃからの距離が所定値未満の領域となる。第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚み（幅）は、ともに正極１１の中心軸方向Ｄａの厚み（円柱の高さ）に等しい。この場合、正極１１の上面１Ａおよび底面１Ｂは、第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂが露出した領域をそれぞれ有する。正極１１の上面１Ａおよび底面１Ｂの側周面１Ｃ側では第１部分１１Ａが露出し、中心軸１１Ｃ側では第２部分１１Ｂが露出している。

[0038] 第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂとの境界を規定する正極１１の中心軸１１Ｃからの距離は、正極１１の半径の５０％以上９０％以下の範囲にあることが好ましく、６０％以上８０％以下の範囲にあることがより好ましい。

[0039] 図２の構成例２および３に示すように、第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚み（幅）は、正極１１の中心軸方向Ｄａの厚み（円柱の高さ）より小さくてもよい。この場合、正極１１の上面１Ａおよび底面１Ｂの少なくとも一方には、第１部分１１Ａは露出せず、第２部分１１Ｂのみが露出する。構成例２は正極１１の底面１Ｂの全面において第２部分１１Ｂが露出する場合の例であり、構成例３は正極１１の上面１Ａの全面において第２部分１１Ｂが

露出する場合の例である。

[0040] また、図３の構成例４および５に示すように、第１部分１１Ａは、第２部分１１Ｂの側周面２Ｃを覆うほか、第２部分１１Ｂの上面２Ａおよび底面２Ｂの少なくとも一方を覆ってもよい。この場合、正極１１の上面１Ａおよび底面１Ｂの少なくとも一方には、第２部分１１Ｂは露出せず、第１部分１１Ａのみが露出する。構成例４は第１部分１１Ａが第２部分１１Ｂの底面２Ｂを覆い、正極１１の底面１Ｂの全面において第１部分１１Ａが露出する場合の例である。構成例５は第１部分１１Ａが第２部分１１Ｂの上面２Ａを覆い、正極１１の上面１Ａの全面において第１部分１１Ａが露出する場合の例である。図３の構成例４および５の場合、第１部分１１Ａのうち中心軸１１Ｃに垂直でかつ中心軸１１Ｃから離れる径方向Ｄｒにおいて第２部分１１Ｂと対向する部分が環状部１１Ｐであり、環状部１１Ｐの中心軸方向Ｄａの厚み（幅）は第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みに等しい。

[0041] 図３に示す構成例６は、構成例２および３と同様、第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚み（幅）が、正極１１の中心軸方向Ｄａの厚み（円柱の高さ）より小さい例であり、正極１１の上面１Ａおよび底面１Ｂの両方において、第１部分１１Ａが露出せず、第２部分１１Ｂのみが露出する場合の例である。

[0042] 環状部１１Ｐを構成する第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚み（幅）は、正極１１の中心軸方向Ｄａの厚み（円柱の高さ）の５０％以上であることが好ましい。

[0043] 構成例１～３および６に示す正極１１（正極ペレット９１）は、例えば、第１部分１１Ａ用の正極合剤を型に入れて第１部分１１Ａを仮成形した後、仮成形後の第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂ用の正極合剤を正極ペレット９１形成用の型の内部に配置して、全体をペレット状に加圧成形することで製造され得る。一方、構成例４および５に示す正極１１（正極ペレット９１）は、例えば、第２部分１１Ｂ用の正極合剤を型に入れて第２部分１１Ｂを仮成形した後、仮成形後の第２部分１１Ｂおよび第１部分１１Ａ用の正極

合剤を正極ペレット形成用の型の内部に配置し、全体としてペレット状に加圧成形することで製造され得る。

[0044] 上記以外の正極の構成要素、および、正極以外の構成要素（負極、セパレータ、非水電解液、ケースなど）に特に限定はなく、電池は、上記の構成要素以外の構成要素（たとえば集電体）を含んでもよい。正極以外の構成要素には、一般的なリチウム一次電池に用いられる公知の構成要素を用いてもよい。

[0045] 以下に、リチウム一次電池の他の構成要素の例について説明する。

[0046] （正極）

正極は、正極活物質を含む。正極はさらに他の物質（一般的なリチウム一次電池の正極に用いられている公知の物質など）を含んでもよい。正極は、バインダー（結着剤）および導電剤を含む。導電剤には、黒鉛が含まれる。黒鉛以外の他の材料が導電剤として含まれていてもよい。他の材料としては、カーボンブラック（ケッチェンブラックなど）などの炭素系材料が挙げられる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、およびエチレン－テトラフルオロエチレンコポリマー（ＥＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などのフッ化炭素樹脂が挙げられる。

[0047] 正極に含まれる結着剤の質量は、正極に含まれる正極活物質の質量の１．２～６％の範囲（たとえば１．５～３％の範囲）にあってもよい。これらの範囲のバインダーを含むことによって、正極の形成が容易になり、特に量産性が向上する。

[0048] 正極に含まれる正極活物質としては、二酸化マンガンが挙げられる。二酸化マンガンを含む正極は、比較的高電圧を発現し、パルス放電特性に優れている。二酸化マンガンは、複数種の結晶状態を含む混晶状態であってもよい。正極には、二酸化マンガン以外のマンガン酸化物が含まれていてもよい。二酸化マンガン以外のマンガン酸化物としては、ＭｎＯ、$Mn_3O_4$、$Mn_2O$

$_3$、$Mn_2O_7$などが挙げられる。正極に含まれるマンガン酸化物の主成分が二酸化マンガンであることが好ましい。

[0049] 正極に含まれる二酸化マンガンの一部にリチウムがドープされていてもよい。リチウムのドープ量が少量であれば、高容量を確保できる。二酸化マンガンおよび少量のリチウムがドープされた二酸化マンガンは、$Li_xMnO_2$（$0 \leqq x \leqq 0.05$）で表すことができる。なお、正極に含まれるマンガン酸化物全体の平均的組成が、$Li_xMnO_2$（$0 \leqq x \leqq 0.05$）であることが好ましい。なお、Ｌｉの比率ｘは、一般に、リチウム一次電池の放電の進行に伴い増加する。Ｌｉの比率ｘは、リチウム一次電池の放電初期の状態で、０．０５以下であることが好ましい。

[0050] 正極は、リチウム一次電池で用いられる他の正極活物質を含むことができる。他の正極活物質としては、フッ化黒鉛などが挙げられる。正極活物質全体に占める$Li_xMnO_2$の割合は、９０質量％以上であることが好ましい。

[0051] 二酸化マンガンとしては、電解二酸化マンガンが好適に用いられる。必要に応じて、中和処理、洗浄処理、および焼成処理の少なくともいずれかの処理を施した電解二酸化マンガンを用いてもよい。電解二酸化マンガンは、一般に、硫酸マンガン水溶液の電気分解により得られる。

[0052] 電解合成時の条件を調節すると、二酸化マンガンの結晶化度を高めることができ、電解二酸化マンガンの比表面積を小さくすることができる。$Li_xMnO_2$のＢＥＴ比表面積は、１０$m^2$／ｇ以上５０$m^2$／ｇ以下であってもよく、１０$m^2$／ｇ以上３０$m^2$／ｇ以下であってもよい。$Li_xMnO_2$のＢＥＴ比表面積は、公知の方法で測定することができ、例えば、比表面積測定装置（例えば、株式会社マウンテック製）を用いてＢＥＴ法に基づいて測定される。例えば、電池から取り出した正極から分離した$LixMnO_2$を測定試料とすることができる。

[0053] 正極活物質である$Li_xMnO_2$の平均粒子径は、例えば、２０～５０μｍであることが好ましい。ここで、平均粒子径は、体積基準におけるメジアン径Ｄ５０を意味し、レーザー回折式の粒径分布測定装置により測定される。

[0054] （負極）

負極は、金属リチウムおよびリチウム合金からなる群より選ばれる少なくとも１種を負極活物質として含む。負極は、金属リチウムまたはリチウム合金を含んでいてもよく、金属リチウムおよびリチウム合金の双方を含んでいてもよい。例えば、金属リチウムとリチウム合金とを含む複合物を負極に用いてもよい。

[0055] リチウム合金に特に限定はなく、リチウム一次電池の負極活物質として用いられている合金を用いることができる。リチウム合金としては、Ｌｉ－Ａｌ合金、Ｌｉ－Ｓｎ合金、Ｌｉ－Ｎｉ－Ｓｉ合金、Ｌｉ－Ｐｂ合金などが挙げられる。リチウム合金に含まれるリチウム以外の金属元素の含有量は、放電容量の確保や内部抵抗の安定化の観点から、０．０５～１５質量％とすることが好ましい。

[0056] （セパレータ）

リチウム一次電池は、通常、正極と負極との間に介在するセパレータを備えている。セパレータとしては、リチウム一次電池の内部環境に対して耐性を有する絶縁性材料で形成された多孔質シートを使用することが好ましい。具体的には、合成樹脂製の不織布、合成樹脂製の微多孔膜、またはこれらの積層体などが挙げられる。

[0057] 不織布に用いられる合成樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。微多孔膜に用いられる合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。微多孔膜は、必要により、無機粒子を含有してもよい。

[0058] （電解液）

電解液２４に特に限定はなく、リチウム一次電池に一般的に用いられる非水電解液を用いてもよい。電解液２４には、例えば、リチウム塩またはリチウムイオンを、非水溶媒に溶解させた非水電解液を用いることができる。

[0059] 非水溶媒としては、リチウム一次電池の非水電解液に一般的に用いられ得

る有機溶媒が挙げられる。非水溶媒としては、エーテル、エステル、炭酸エステルなどが挙げられる。非水溶媒としては、ジメチルエーテル、γ－ブチルラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、１，２－ジメトキシエタンなどを用いることができる。非水電解液は、一種の非水溶媒を含んでいてもよく、二種以上の非水溶媒を含んでいてもよい。

[0060] リチウム一次電池の放電特性を向上させる観点から、非水溶媒は、沸点が高い環状炭酸エステルと、低温下でも低粘度である鎖状エーテルとを含んでいることが好ましい。環状炭酸エステルは、プロピレンカーボネート（ＰＣ）およびエチレンカーボネート（ＥＣ）よりなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、ＰＣが特に好ましい。鎖状エーテルは、２５℃において、１ｍＰａ・ｓ以下の粘度を有することが好ましく、特にジメトキシエタン（ＤＭＥ）を含むことが好ましい。なお、非水溶媒の粘度は、レオセンス社製微量サンプル粘度計ｍ－ＶＲＯＣを用い、２５℃温度下、せん断速度１００００（１／ｓ）による測定で求められる。

[0061] リチウム塩としては、例えば、リチウム一次電池において一般的に溶質として用いられるものを利用できる。このようなリチウム塩としては、例えば、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiR_aSO_3$（$R_a$は炭素数１～４のフッ化アルキル基）、$LiFSO_3$、$LiN(SO_2R_b)(SO_2R_c)$（$R_b$および$R_c$はそれぞれ独立に炭素数１～４のフッ化アルキル基）、$LiN(FSO_2)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiBF_2(C_2O_4)$が挙げられる。非水電解液２４は、これらのリチウム塩を一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0062] 電解液２４に含まれるリチウムイオンの濃度（リチウム塩の合計濃度）は、例えば、０．２～２．０ｍｏｌ／Ｌであり、０．３～１．５ｍｏｌ／Ｌであってもよい。

[0063] 電解液２４は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、プロパンスルトン、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。非水電解液２４に含まれるこのような添加剤の合計濃度は、例えば、０．００

３～５ｍｏｌ／Ｌである。

[0064] （ケース）

ケース２０（正極ケース２１もしくは正極缶）は、たとえば、導電性を有するステンレス鋼で形成できる。

[0065] リチウム一次電池のケース２０の形状（すなわち電池の形状）は、全体として扁平形である。ケース２０はたとえば、扁平な角形であってもよいし、コイン形（ボタン形を含む）であってもよい。本実施形態のリチウム一次電池が、コイン形のケース２０を用いるコイン形のリチウム一次電池である場合、典型的には、正極および負極はそれぞれ円板状である。

[0066] ケース２０は、正極端子として機能する正極ケース２１と、負極端子として機能する封口板２２と、正極ケース２１と封口板２２との間に配置されたガスケット２３とを含んでもよい。ガスケット２３の材料に特に限定はなく、ガスケット２３に一般的に用いられる材料を用いることができる。ガスケット２３の材料の例には、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、パーフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）、およびポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）といった樹脂が含まれる。

[0067] ＜実施例＞

本実施形態のリチウム一次電池について、以下の実施例によってより詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0068] 《リチウム一次電池Ａ１～Ａ１５、Ｂ１～Ｂ６》

（１）正極の作製

電解二酸化マンガンと、導電剤と、結着剤と、を所定の質量比で混合して正極合剤を調製した。導電剤としてはカーボンブラックおよび黒鉛を用いた。黒鉛としては、平均粒径が５０μｍ、厚みが約３μｍ、層間距離が約５００ｎｍの膨張化黒鉛、平均粒径が約５０μｍ、厚みが約０．２μｍ、層間距離が約０．３４ｎｍの鱗片状黒鉛、平均粒径が約５０μｍ、厚みが約０．０１μｍ、層間距離が約０．３４ｎｍのグラフェンの中から選択して用いた。

結着剤としてはＰＴＦＥまたはＦＥＰを選択して用いた。

[0069] 導電剤の組成、および／または結着剤の組成の異なる正極合剤を複数種（１２種）作成し、正極の第１部分１１Ａ形成用の正極合剤または第２部分１１Ｂ形成用の正極合剤として用いた。各正極合剤において、カーボンブラックの含有比率は、二酸化マンガン１００質量部に対し１質量部であり一定とした。表１に、各正極合剤に含まれる黒鉛および結着剤の種類とその含有比率を示す。表１において、含有比率は二酸化マンガンを１００質量部に対する質量部で示されている。

[0070] 表１に示す正極合剤Ｘ１～Ｘ１２のうち、正極合剤Ｘ１～Ｘ６から１種を第１部分１１Ａ形成用の正極合剤として選択した。第１部分１１Ａ形成用の正極合剤を所定の型に入れ、押し固めて仮成形し、リング状の仮成形体を得た。仮成形体は、外径（直径）が１４．５ｍｍ、内径（直径）が１３ｍｍであり、中心軸方向の厚み（幅）を１．９ｍｍとした。

[0071] さらに、表１に示す正極合剤Ｘ１～Ｘ６から１種を第２部分１１Ｂ形成用の正極合剤として選択した。正極ペレット形成用の型に仮成形体を嵌め込み、仮成形体の内側（リングの内側となる部分）に第２部分１１Ｂ形成用の正極合剤を充填した。その後、プレス成型により、外径（直径）が１４．５ｍｍ、高さ１．９ｍｍの円柱形状の正極ペレット９１を得た。正極ペレット９１内において、第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂは、図２の構成例１に示すように分布している。

[0072]

[表1]

| 正極合剤 | 黒鉛 | | 結着剤 | |
|---|---|---|---|---|
| | 種類 | 正極活物質１００質量部に対する質量部 | 種類 | 正極活物質１００質量部に対する質量部 |
| X1 | - | 0 | PTFE | 2 |
| X2 | 膨張化黒鉛 | 2 | PTFE | 2 |
| X3 | 膨張化黒鉛 | 4 | PTFE | 2 |
| X4 | 膨張化黒鉛 | 6 | PTFE | 2 |
| X5 | 膨張化黒鉛 | 8 | PTFE | 2 |
| X6 | 膨張化黒鉛 | 10 | PTFE | 2 |
| X7 | - | 0 | FEP | 2 |
| X8 | 膨張化黒鉛 | 8 | FEP | 2 |
| X9 | グラフェン | 2 | PTFE | 2 |
| X10 | グラフェン | 10 | PTFE | 2 |
| X11 | 鱗片状黒鉛 | 2 | PTFE | 2 |
| X12 | 鱗片状黒鉛 | 10 | PTFE | 2 |

[0073] （２）負極の作製

金属リチウムの板を打ち抜くことにより、直径１６ｍｍで厚さ０．８ｍｍの円板状の負極を得た。

[0074] （３）非水電解液の調製

プロピレンカーボネート（ＰＣ）と１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とを１：１の体積比で混合し、非水溶媒を得た。この非水溶媒に、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を０．５ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解させることによって、非水電解液２４を調製した。

[0075] （４）リチウム一次電池の組み立て

ポリプロピレン製の不織布（厚さ０．５ｍｍ）をセパレータとして準備した。ポリプロピレン製のガスケット２３を準備した。板厚が０．２ｍｍの導電性のステンレス鋼をプレス加工することによって形成された正極ケース２１を準備した。板厚が０．２５ｍｍの導電性のステンレス鋼をプレス加工することによって形成された封口板２２を準備した。これらの正極ペレット９１、負極、電解液２４、セパレータ、正極ケース２１、ガスケット２３および封口板２２を用いて、図１Ａに示す構造の扁平形リチウム一次電池（ＣＲ２０３２型）を組み立てた。

[0076] このようにして、第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの構成が異なる試

験用のリチウム一次電池Ａ１～Ａ１５、Ｂ１～Ｂ６を作製し、下記に示す評価を行った。

[0077] （５）評価

［放電容量］

ＪＩＳ　Ｃ　８５１５：２０１７に準拠して放電出力試験を行い、放電容量を測定した。

[0078] 製造されたリチウム一次電池を、２０℃の環境に置いた。リチウム一次電池を１５ｋΩの負荷抵抗に接続した状態で放電を行った、端子間電圧が２．０Ｖに到達するまで放電を行った。端子間電圧が２．０Ｖに到達するまでに流れた放電電荷量を求めた。１０個のリチウム一次電池に対して、放電電荷量の測定を行い、平均値を放電容量（ｍＡｈ）とした。

[0079] ［正極の膨張度の測定］

放電容量測定後の電池を分解して正極ペレット９１を取り出した。正極ペレット９１を中心軸１１Ｃが上下方向と一致するように、上面１Ａ（負極対向面）が下になるように置き、正極ペレット９１の底面１Ｂの中心位置における高さｈ１および側周部における高さｈ２を測定した。側周部における高さｈ２は、中心軸１１Ｃからの距離が第１部分１１Ａの環状部１１Ｐの外周と内周の中間に位置する周上にあって、周方向Ｄｃに等角に９０度離れた４つの位置における高さを平均して求めた。Δｈ＝ｈ１－ｈ２により、底面１Ｂの中心位置と周縁位置との間の高さの差Δｈ（ｍｍ）を求めた。

[0080] １０個のリチウム一次電池に対して、高さの差Δｈの測定を行い、平均値を膨張度Δ（ｍｍ）として評価した。

[0081] 評価結果を表２に示す。正極合剤Ｘ１～Ｘ６は、表１に示すように、各正極合剤に含まれる結着剤の種類およびその含有比率は同じであり、導電剤として含まれる黒鉛（膨張化黒鉛）の含有率のみが異なっている。表２には、各リチウム一次電池で用いた正極合剤および正極合剤の黒鉛含有利率が併せて示されている。

[0082]

[表2]

| 電池 | 第１部分 | | 第２部分 | | 放電容量 (mAh) | 膨張度 Δ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 正極合剤 | 黒鉛含有比率（正極活物質１００質量部に対する質量部） | 正極合剤 | 黒鉛含有比率（正極活物質１００質量部に対する質量部） | | |
| B1 | X1 | 0 | X1 | 0 | 220 | 0 |
| A1 | X1 | 0 | X2 | 2 | 231 | 0.03 |
| A2 | X1 | 0 | X3 | 4 | 240 | 0.1 |
| A3 | X1 | 0 | X4 | 6 | 245 | 0.12 |
| A4 | X1 | 0 | X5 | 8 | 250 | 0.14 |
| A5 | X1 | 0 | X6 | 10 | 250 | 0.14 |
| B2 | X2 | 2 | X2 | 2 | 218 | 0 |
| A6 | X2 | 2 | X3 | 4 | 230 | 0.04 |
| A7 | X2 | 2 | X4 | 6 | 240 | 0.1 |
| A8 | X2 | 2 | X5 | 8 | 245 | 0.12 |
| A9 | X2 | 2 | X6 | 10 | 250 | 0.14 |
| B3 | X3 | 4 | X3 | 4 | 216 | 0 |
| A10 | X3 | 4 | X4 | 6 | 230 | 0.03 |
| A11 | X3 | 4 | X5 | 8 | 240 | 0.1 |
| A12 | X3 | 4 | X6 | 10 | 245 | 0.12 |
| B4 | X4 | 6 | X4 | 6 | 214 | 0 |
| A13 | X4 | 6 | X5 | 8 | 230 | 0.04 |
| A14 | X4 | 6 | X6 | 10 | 235 | 0.09 |
| B5 | X5 | 8 | X5 | 8 | 212 | 0 |
| A15 | X5 | 8 | X6 | 10 | 230 | 0.03 |
| B6 | X6 | 10 | X6 | 10 | 210 | 0 |

[0083] リチウム一次電池Ｂ１～Ｂ６は、第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂとで正極合剤の組成は同じであり、黒鉛含有比率も第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂとで同じである。この場合、第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂとで膨張率に差がなく、膨張度Δは実質的に０に等しい。また、放電容量は小さい。リチウム一次電池Ｂ１～Ｂ６では、黒鉛含有比率を高め、正極ペレット９１が膨張し易くなるほど、放電容量が低下する傾向が見られる。これは、正極ペレット９１が全体で均一に膨張したことにより正極ケース２１が膨らみ、正極ペレット９１の中心部において正極ペレット９１と正極ケース２１との電気的接続が絶たれ易くなるためと考えられる。

[0084] これに対し、リチウム一次電池Ａ１～Ａ１５では、第２部分１１Ｂの黒鉛含有比率を第１部分１１Ａよりも高くする（第１部分１１Ａの黒鉛含有比率を第２部分１１Ｂよりも低くする）ことで、放電容量が向上した。リチウム

一次電池Ａ１～Ａ１５では、正極ペレット９１の中心部が周縁部よりも膨張するように構成されているため、膨張度Δは正の値を取る。これにより、正極の膨張により正極ケース２１が膨らむ場合においても、正極ペレット９１の中心部において正極ペレット９１と正極ケース２１との電気的接続を維持でき、放電容量を高く維持できると考えられる。

[0085] 特に、第２部分１１Ｂと第１部分１１Ａとの黒鉛含有比率の差が、正極活物質１００質量部に対して４質量部以上としたリチウム一次電池Ａ２～Ａ５、Ａ７～Ａ９、Ａ１１、Ａ１２、Ａ１４では、放電容量が顕著に向上した。

[0086] 第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの黒鉛含有比率を高めるほど、正極ペレット９１が膨張し易くなり、正極ペレット９１内に電解液２４を吸液し易くなる。結果、セパレータ内に保持される電解液２４が少なくなり、内部抵抗の上昇と放電容量の低下を招く場合がある。しかしながら、表２より、第１部分１１Ａにおける黒鉛含有比率が正極活物質１００質量部に対して４質量部以下の範囲では、放電容量を高く維持できる。

[0087] 《リチウム一次電池Ａ１６～Ａ１８、Ｂ７》

リチウム一次電池Ｂ１、Ａ１、Ａ５において、第１部分１１Ａの形成に用いる正極合剤をＸ１からＸ７に変更した。すなわち、第１部分１１Ａに含まれる結着剤をＰＴＦＥからＦＥＰに変更した。これ以外についてはリチウム一次電池Ｂ１、Ａ１、Ａ５と同様にして、それぞれ、リチウム一次電池Ｂ７、Ａ１６、Ａ１７を作製し、同様に評価した。

[0088] また、リチウム一次電池Ａ１５において、第１部分１１Ａの形成に用いる正極合剤をＸ５からＸ８に変更した。すなわち、第１部分１１Ａに含まれる結着剤をＰＴＦＥからＦＥＰに変更した。これ以外についてはリチウム一次電池Ａ１５と同様にして、リチウム一次電池Ａ１８を作製し、同様に評価した。

[0089] 評価結果を表３に示す。表２に示すリチウム一次電池Ｂ１、Ａ１、Ａ５、Ａ１５と比較すると、第１部分１１Ａに含まれる結着剤にＦＥＰを用いることで、放電容量の向上が見られる。

[0090] [表3]

| 電池 | 第１部分 | | 第２部分 | | 放電容量 (mAh) | 膨張度 Δ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 正極合剤 | 黒鉛含有比率（正極活物質１００質量部に対する質量部） | 正極合剤 | 黒鉛含有比率（正極活物質１００質量部に対する質量部） | | |
| B7 | X7 | 0 | X1 | 0 | 221 | 0 |
| A16 | X7 | 0 | X2 | 2 | 236 | 0.07 |
| A17 | X7 | 0 | X6 | 10 | 252 | 0.16 |
| A18 | X8 | 8 | X6 | 10 | 235 | 0.06 |

[0091] 《リチウム一次電池Ａ１９～Ａ２７》

正極の作製において、第１部分１１Ａ形成用の正極合剤を用いてリング状の仮成形体を得る際に、仮成形体の内径（直径）を１３ｍｍから、１１ｍｍ、９ｍｍ、７ｍｍにそれぞれ変更し、第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂの体積比が異なる複数種の正極ペレット９１を準備した。

[0092] 第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ１を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ２を用い、リチウム一次電池Ａ１と同様にして、第１部分１１Ａの内径（直径）が１１ｍｍのリチウム一次電池Ａ１９、第１部分１１Ａの内径（直径）が９ｍｍのリチウム一次電池Ａ２０、および、第１部分１１Ａの内径（直径）が７ｍｍのリチウム一次電池Ａ２１を作製し、同様に評価した。

[0093] 第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ１を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ６を用い、リチウム一次電池Ａ５と同様にして、第１部分１１Ａの内径（直径）が１１ｍｍのリチウム一次電池Ａ２２、第１部分１１Ａの内径（直径）が９ｍｍのリチウム一次電池Ａ２３、および、第１部分１１Ａの内径（直径）が７ｍｍのリチウム一次電池Ａ２４を作製し、同様に評価した。

[0094] 第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ５を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ６を用い、リチウム一次電池Ａ１５と同様にして、第１部分１１Ａの内径（直径）が１１ｍｍのリチウム一次電池Ａ２５、第１部分１１Ａの内径（直径）が９ｍｍのリチウム一次電池Ａ２６、および、第１部分１１Ａの内径（直径）が７ｍｍのリチウム一次電池Ａ２７を作製し、同様に評価した。

[0095] 評価結果を表４に示す。表４には、第１部分１１Ａの内径（直径）を$R_1$、第１部分１１Ａの外径（正極ペレット９１の外径）（直径）を$R_2$として、$R_1$／$R_2$の値を併せて示す。また、リチウム一次電池Ａ１、Ａ５、Ａ１５の結果を表２から転載して併せて示す。表４より、$R_1$が$R_2$の５０％以上９０％以下の範囲において（換言すると、第１部分１１Ａと第２部分１１Ｂとの境界が、正極ペレット９１の中心軸１１Ｃからの距離が正極ペレット９１の半径の５０％以上９０％以下となる位置にある場合に）、高い放電容量を容易に実現できる。さらに、$R_1$が$R_2$の６０％以上８０％以下の範囲において、顕著に高い放電容量を実現できる。

[0096] [表4]

| 電池 | 黒鉛含有比率（正極活物質１００質量部に対する質量部） | | 第１部分の内径 $R_1$（mm） | $R_1$／$R_2$（%） | 放電容量（mAh） | 膨張度 Δ（mm） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 第１部分 | 第２部分 | | | | |
| A1 | 0 | 2 | 13 | 90 | 231 | 0.03 |
| A19 | 0 | 2 | 11 | 76 | 232 | 0.05 |
| A20 | 0 | 2 | 9 | 62 | 234 | 0.06 |
| A21 | 0 | 2 | 7 | 48 | 230 | 0.03 |
| A5 | 0 | 10 | 13 | 90 | 250 | 0.14 |
| A22 | 0 | 10 | 11 | 76 | 251 | 0.15 |
| A23 | 0 | 10 | 9 | 62 | 252 | 0.15 |
| A24 | 0 | 10 | 7 | 48 | 249 | 0.13 |
| A15 | 8 | 10 | 13 | 90 | 230 | 0.03 |
| A25 | 8 | 10 | 11 | 76 | 232 | 0.05 |
| A26 | 8 | 10 | 9 | 62 | 233 | 0.06 |
| A27 | 8 | 10 | 7 | 48 | 231 | 0.04 |

[0097] 《リチウム一次電池Ａ２９～３１》

リチウム一次電池Ａ１において、第２部分１１Ｂの形成に用いる正極合剤をＸ２からＸ９またはＸ１１に変更した。すなわち、第２部分１１Ｂに含まれる黒鉛の種類を膨張化黒鉛からグラフェンまたは鱗片状黒鉛に変更した。これ以外についてはリチウム一次電池Ａ１と同様にして、第２部分１１Ｂにグラフェンを含むリチウム一次電池Ａ２８、および、第２部分１１Ｂに鱗片状黒鉛を含むリチウム一次電池Ａ２９を作製し、同様に評価した。

[0098] また、リチウム一次電池Ａ５において、第２部分１１Ｂの形成に用いる正

極合剤をＸ６からＸ１０またはＸ１２に変更した。すなわち、第２部分１１Ｂに含まれる黒鉛の種類を膨張化黒鉛からグラフェンまたは鱗片状黒鉛に変更した。これ以外についてはリチウム一次電池Ａ５と同様にして、第２部分１１Ｂにグラフェンを含むリチウム一次電池Ａ３０、および、第２部分１１Ｂに鱗片状黒鉛を含むリチウム一次電池Ａ３１を作製し、同様に評価した。

[0099] 評価結果を表５に示す。表５では、リチウム一次電池Ａ１、Ａ５の結果を表２から転載して併せて示している。

[0100] [表5]

| 電池 | 黒鉛含有比率（正極活物質１００質量部に対する質量部） | | 第２部分の黒鉛種 | 放電容量(mAh) | 膨張度Δ(mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 第１部分 | 第２部分 | | | |
| A1 | 0 | 2 | 膨張化黒鉛 | 231 | 0.03 |
| A28 | 0 | 2 | グラフェン | 230 | 0.05 |
| A29 | 0 | 2 | 鱗片状黒鉛 | 230 | 0.06 |
| A5 | 0 | 10 | 膨張化黒鉛 | 250 | 0.14 |
| A30 | 0 | 10 | グラフェン | 248 | 0.13 |
| A31 | 0 | 10 | 鱗片状黒鉛 | 246 | 0.13 |

[0101] 《リチウム一次電池Ａ３２～Ａ３７》

第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ１を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ２を用いた。正極の作製において、第１部分１１Ａ形成用の正極合剤を用いてリング状の仮成形体を得る際に、仮成形体の中心軸方向の厚み（幅）を１．９ｍｍから０．９５ｍｍまたは０．８０ｍｍに変更した。

[0102] 仮成形体を正極ペレット９１形成用の型に嵌め込み、仮成形体で埋められていない残部に第２部分１１Ｂ形成用の正極合剤を充填した。その後、プレス成型により、外径（直径）が１４．５ｍｍ、高さ１．９ｍｍの円柱形状の正極ペレット９１を得た。

[0103] これ以外はリチウム一次電池Ａ１と同様にして、リチウム一次電池Ａ３２～Ａ３７を作製し、同様に評価した。リチウム一次電池Ａ３２～Ａ３７において、正極ペレット９１内における第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの分布形状を、図２の構成例２または３、または、図３の構成例６のいずれか

となるようにした。

[0104] 評価結果を表６に示す。表６には、環状部１１Ｐを構成している第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚みｄの値と、正極ペレット９１の中心軸方向Ｄａの厚みＤに対する厚みｄの比ｄ／Ｄの値を併せて示す。また、リチウム一次電池Ａ１の結果を表２から転載して併せて示す。表６より、環状部１１Ｐを構成する第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚みｄは、正極ペレット９１の厚みＤの４０％以上であれば十分であり、正極ペレット９１の厚みＤの５０％以上であれば好ましい。

[0105] [表6]

| 電池 | 第１部分および第２部分の形状 | 環状部における第１部分の厚み d (mm) | 厚み比 d/D (%) | 放電容量 (mAh) | 膨張度 Δ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| A1 | 構成例１ | 1.9 | 100 | 231 | 0.03 |
| A32 | 構成例２ | 0.95 | 50 | 230 | 0.03 |
| A33 | 構成例２ | 0.8 | 42 | 230 | 0.02 |
| A34 | 構成例３ | 0.95 | 50 | 231 | 0.03 |
| A35 | 構成例３ | 0.8 | 42 | 231 | 0.03 |
| A36 | 構成例６ | 0.95 | 50 | 230 | 0.03 |
| A37 | 構成例６ | 0.8 | 42 | 230 | 0.04 |

[0106] 《リチウム一次電池Ａ３８～Ａ４１》

第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ１を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ２を用いた。正極合剤Ｘ２を所定の型に入れ、押し固めて仮成形し、第２部分１１Ｂであるペレット状の仮成形体を得た。仮成形体は、外径（直径）が１３ｍｍであり、中心軸方向Ｄａの厚み（幅）を０．９５ｍｍまたは０．８０ｍｍとした。

[0107] 仮成形体を正極ペレット９１形成用の型の中央に置き、仮成形体で埋められていない残部に第１部分１１Ａ形成用の正極合剤Ｘ１を充填した。その後、プレス成型により、外径（直径）が１４．５ｍｍ、高さ１．９ｍｍの円柱形状の正極ペレット９１を得た。

[0108] このようにして、正極ペレット９１内における第１部分１１Ａおよび第２部分１１Ｂの分布形状が図３の構成例４または５で表されるほかは、リチウム一次電池Ａ１と類似のリチウム一次電池Ａ３８～Ａ４１を作製し、同様に

評価した。

[0109] 評価結果を表７に示す。表７には、第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みｄの値と、正極ペレット９１の中心軸方向Ｄａの厚みＤに対する厚みｄの比ｄ／Ｄの値を併せて示す。また、リチウム一次電池Ａ１の結果を表２から転載して併せて示す。表７より、第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みｄは、正極ペレット９１の厚みＤの４０％以上であれば十分であり、正極ペレット９１の厚みＤの５０％以上であれば好ましいことが分かる。

[0110] [表7]

| 電池 | 第１部分および第２部分の形状 | 第２部分の厚み d (mm) | 厚み比 d/D (%) | 放電容量 (mAh) | 膨張度 Δ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| A1 | 構成例１ | 1.9 | 100 | 231 | 0.03 |
| A38 | 構成例４ | 0.95 | 50 | 230 | 0.03 |
| A39 | 構成例４ | 0.8 | 42 | 231 | 0.04 |
| A40 | 構成例５ | 0.95 | 50 | 231 | 0.04 |
| A41 | 構成例５ | 0.8 | 42 | 230 | 0.03 |

[0111] 《リチウム一次電池Ａ４２～Ａ４７》

第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ１を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ６を用いた。これ以外については、リチウム一次電池Ａ３２～Ａ３７と同様にして、環状部１１Ｐを構成している第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚みｄを変化させながら、リチウム一次電池Ａ４２～Ａ４７を作成し、同様に評価した。すなわち、リチウム一次電池Ａ４２～Ａ４７は、リチウム一次電池Ａ３２～Ａ３７において、それぞれ、第２部分１１Ｂにおける黒鉛含有比率を、正極活物質１００質量部に対して２質量部から１０質量部に変更したものに相当する。

[0112] 評価結果を表８に示す。表８では、環状部１１Ｐを構成している第１部分１１Ａの中心軸方向の厚みｄと、正極ペレット９１の中心軸方向Ｄａの厚みＤに対する厚みｄの比ｄ／Ｄの値を併せて示す。また、リチウム一次電池Ａ５の結果を表２から転載して併せて示す。表８より、環状部１１Ｐを構成する第１部分１１Ａの中心軸方向Ｄａの厚みｄは、正極ペレット９１の厚みＤ

の４０％以上であれば十分であり、正極ペレット９１の厚みＤの５０％以上であれば好ましい。

[0113] [表8]

| 電池 | 第１部分および第２部分の形状 | 環状部における第１部分の厚み d (mm) | 厚み比 d/D (%) | 放電容量 (mAh) | 膨張度 Δ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| A5 | 構成例１ | 1.9 | 100 | 250 | 0.14 |
| A42 | 構成例２ | 0.95 | 50 | 245 | 0.12 |
| A43 | 構成例２ | 0.8 | 42 | 240 | 0.11 |
| A44 | 構成例３ | 0.95 | 50 | 245 | 0.13 |
| A45 | 構成例３ | 0.8 | 42 | 240 | 0.10 |
| A46 | 構成例６ | 0.95 | 50 | 232 | 0.03 |
| A47 | 構成例６ | 0.8 | 42 | 231 | 0.02 |

[0114] 《リチウム一次電池Ａ４８～Ａ５１》

第１部分１１Ａの形成に正極合剤Ｘ１を用い、第２部分１１Ｂの形成に正極合剤Ｘ６を用いた。これ以外については、リチウム一次電池Ａ３８～Ａ４１と同様にして、第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みｄを変化させながら、リチウム一次電池Ａ４８～Ａ５１を作成し、同様に評価した。すなわち、リチウム一次電池Ａ４８～Ａ５１は、リチウム一次電池Ａ３８～Ａ４１において、それぞれ、第２部分１１Ｂにおける黒鉛含有比率を、正極活物質１００質量部に対して２質量部から１０質量部に変更したものに相当する。

[0115] 評価結果を表９に示す。表９では、第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みｄと、正極ペレット９１の中心軸方向Ｄａの厚みＤに対する厚みｄの比ｄ／Ｄの値を併せて示す。また、リチウム一次電池Ａ５の結果を表２から転載して併せて示す。表９より、第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みｄが正極ペレット９１の厚みＤの４０％以上の場合に高い放電容量が得られ、第２部分１１Ｂの中心軸方向Ｄａの厚みｄが正極ペレット９１の厚みＤの５０％以上であると一層高い放電容量が得られる。

[0116]

[表9]

| 電池 | 第１部分および第２部分の形状 | 第２部分の厚み d (mm) | 厚み比 d/D (%) | 放電容量 (mAh) | 膨張度 Δ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| A5 | 構成例１ | 1.9 | 100 | 250 | 0.14 |
| A48 | 構成例４ | 0.95 | 50 | 240 | 0.10 |
| A49 | 構成例４ | 0.8 | 42 | 235 | 0.04 |
| A50 | 構成例５ | 0.95 | 50 | 240 | 0.11 |
| A51 | 構成例５ | 0.8 | 42 | 235 | 0.04 |

[0117] 上記実施の形態において、「上下方向」「上面」「底面」等の方向を示す用語は、正極や負極等の扁平形リチウム一次電池の構成部材の相対的な位置関係のみで決まる相対的な方向を示し、鉛直方向等の絶対的な方向を示すものではない。

## 産業上の利用可能性

[0118] 本開示は、扁平形リチウム一次電池に利用できる。

## 符号の説明

[0119] １０ 扁平形リチウム一次電池

１１ 正極

１１Ａ 第１部分

１１Ｂ 第２部分

１１Ｃ 中心軸

１Ｃ 側周面

１２ セパレータ

１３ 負極

２０ ケース

２１ 正極ケース

２２ 封口板

２３ ガスケット

９１ 正極ペレット

# 請求の範囲

[請求項1] ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液と、を含む扁平形リチウム一次電池であって、

前記正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含み、中心軸方向に延びる中心軸を囲む周方向に延びる側周面を有する円柱形状の正極ペレットを備え、

前記導電剤は、黒鉛を含み、

前記正極ペレットは、前記円柱の前記側周面の少なくとも一部を含む第１部分と、第２部分と、に区分され、

前記第１部分は、前記第２部分の少なくとも一部を囲う環状部を有し、

前記正極ペレットにおける前記黒鉛の含有率は、前記第１部分よりも前記第２部分において大きい、扁平形リチウム一次電池。

[請求項2] 前記正極ペレットの前記第１部分に含まれる前記円柱の前記側周面の前記少なくとも一部は、前記周方向の全周に亘って前記中心軸を囲む、請求項１に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項3] 前記第２部分における前記黒鉛の前記正極活物質１００質量部に対する含有率は、前記第１部分における前記黒鉛の前記正極活物質１００質量部に対する含有率よりも４質量部以上大きい、請求項１または２に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項4] 前記第１部分における前記黒鉛の含有率は前記正極活物質１００質量部に対して４質量部以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項5] 前記正極ペレット内において、前記環状部と前記第２部分との境界は、前記正極ペレットの前記中心軸からの距離が前記正極ペレットの半径の６０％以上となる位置にある、請求項１～４のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項6] 前記正極ペレット内において、前記環状部と前記第２部分との境界

は、前記正極ペレットの前記中心軸からの距離が前記正極ペレットの半径の８０％以下となる位置にある、請求項１～５のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項7] 前記第２部分の前記正極ペレットの前記中心軸の位置における前記中心軸方向の厚みが、前記正極ペレットの厚みの５０％以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項8] 前記環状部の前記正極ペレットの前記中心軸方向の厚みが、前記正極ペレットの厚みの５０％以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項9] 前記第１部分は、前記結着剤としてテトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体を含み、

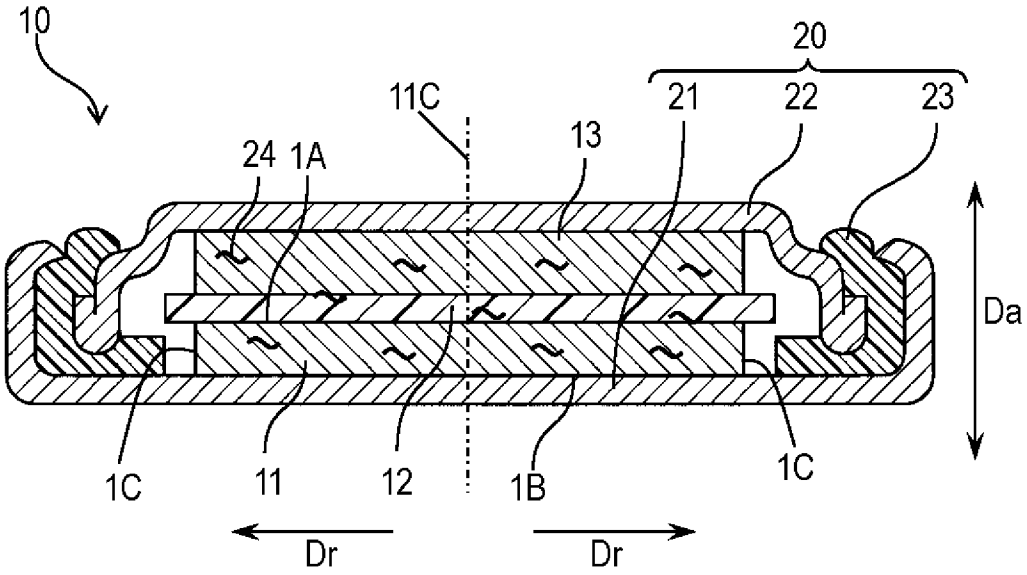
前記第２部分は、前記結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項10] 前記黒鉛は、膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

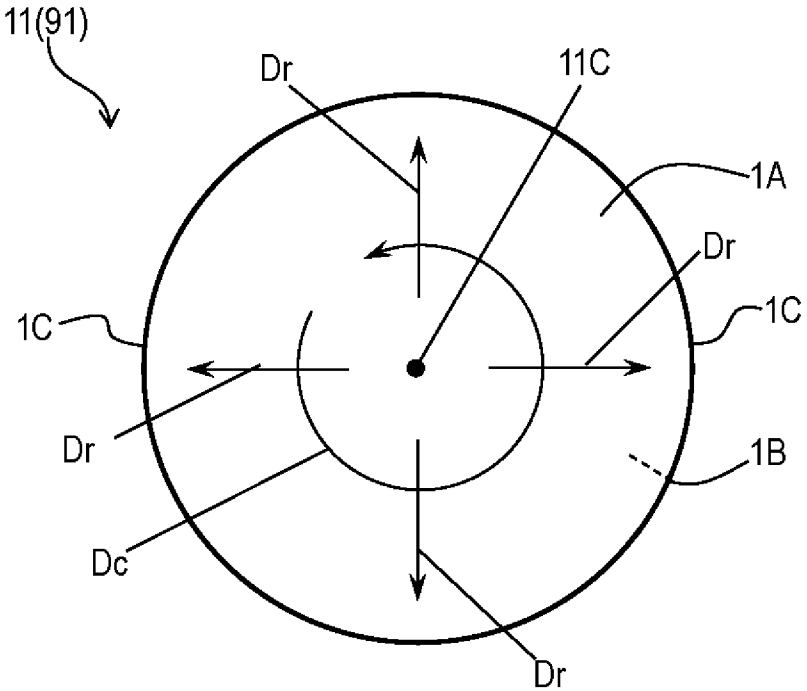
[請求項11] 前記黒鉛は、膨張化黒鉛を含む、請求項１０に記載の扁平形リチウム一次電池。

[請求項12] 前記正極活物質は、二酸化マンガンを含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の扁平形リチウム一次電池。

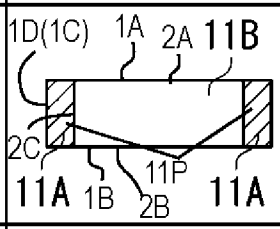
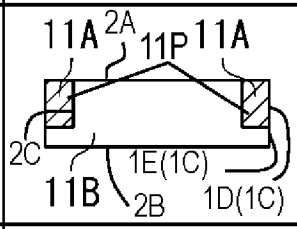
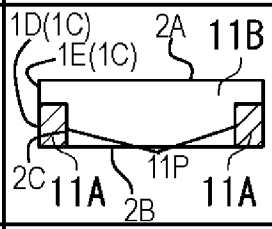
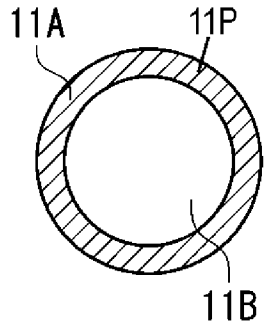
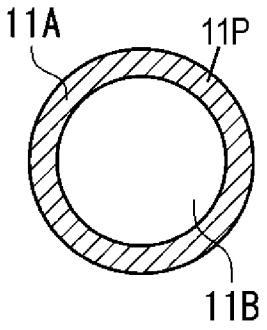
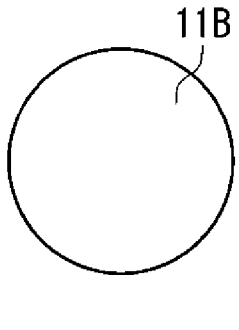
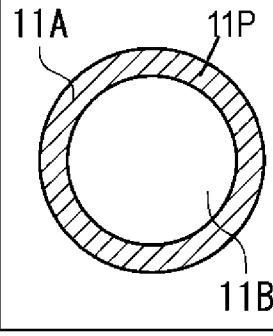
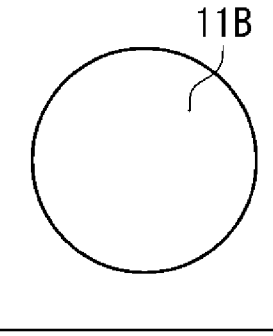
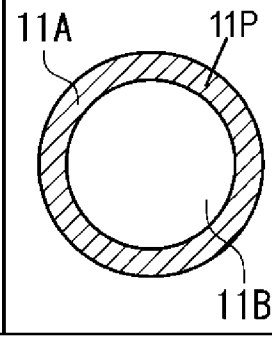
[図1A]


10
20
11C
21
22
23
13
24
1A
Da
1C
11
12
1B
1C
Dr
Dr

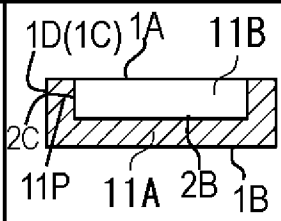
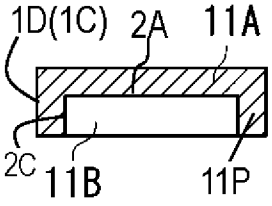
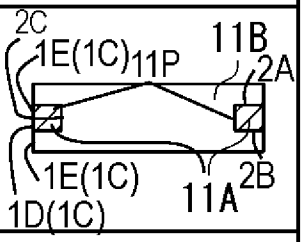
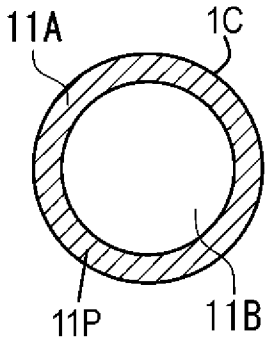
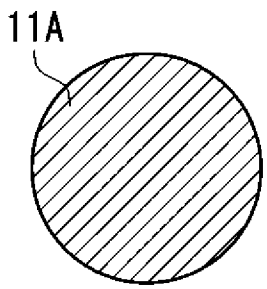
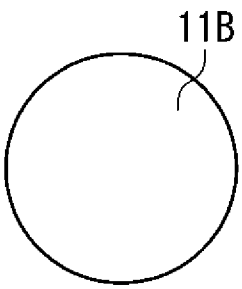
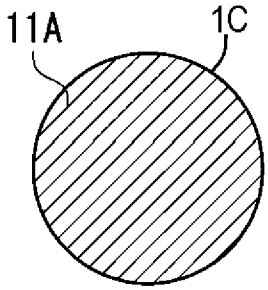
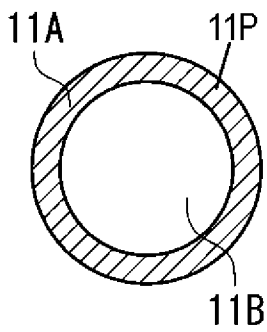
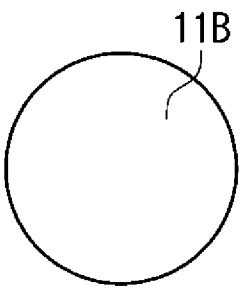
[図1B]


11(91)
Dr
11C
1A
Dr
1C
1C
Dr
1B
Dc
Dr

[図2]

| | 構成例 1 | 構成例 2 | 構成例 3 |
|---|---|---|---|
| 断面 |  |  |  |
| 上面 1A<br>(負極対向面) |  |  |  |
| 底面 1B<br>(正極ケース<br>対向面) |  |  |  |

[図3]

| | 構成例 4 | 構成例 5 | 構成例 6 |
|---|---|---|---|
| 断面 |  |  |  |
| 上面 1A<br>(負極対向面) |  |  |  |
| 底面 1B<br>(正極ケース<br>対向面) |  |  |  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/020374**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***H01M 4/06***(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 6/16***(2006.01)i
FI: H01M6/16 C; H01M4/06 L; H01M4/62 Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/06; H01M4/62; H01M6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 49028/1989 (Laid-open No. 138852/1990) (MAZDA MOTOR) 20 November 1990 (1990-11-20), claims, p. 4, line 14 to p. 4, line 19, examples | 1-12 |
| A | JP 2019-160672 A (SEIKO INSTRUMENTS INC.) 19 September 2019 (2019-09-19) claim 1 | 1-12 |
| A | JP 2008-288060 A (PANASONIC CORP.) 27 November 2008 (2008-11-27) claim 2, paragraphs [0010], [0013] | 1-12 |
| A | JP 7-201323 A (SONY CORP.) 04 August 1995 (1995-08-04) claim 1 | 1-12 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **21 June 2022** | **12 July 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2022/020374**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2-138852 U1 | 20 November 1990 | (Family: none) | |
| JP 2019-160672 A | 19 September 2019 | CN 110277513 A | |
| JP 2008-288060 A | 27 November 2008 | (Family: none) | |
| JP 7-201323 A | 04 August 1995 | US 5804333 A<br>claim 1<br>EP 661765 A2<br>DE 69428875 T2<br>KR 10-1995-0021853 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/020374

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/06(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 6/16(2006.01)i
FI: H01M6/16 C; H01M4/06 L; H01M4/62 Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/06; H01M4/62; H01M6/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２２年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | 日本国実用新案登録出願1-49028号(日本国実用新案登録出願公開2-138852号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（東芝電池株式会社）20.11.1990 (1990-11-20) 実用新案登録請求の範囲,第4頁第14行-第4頁第19行,実施例 | 1-12 |
| A | JP 2019-160672 A (セイコーインスツル株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 請求項1 | 1-12 |
| A | JP 2008-288060 A (パナソニック株式会社) 27.11.2008 (2008-11-27) 請求項2,[0010],[0013] | 1-12 |
| A | JP 7-201323 A (ソニー株式会社) 04.08.1995 (1995-08-04) 請求項1 | 1-12 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 21.06.2022 | 12.07.2022 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
冨士　美香 4X 9271
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/020374

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2-138852 U1 | 20.11.1990 | （ファミリーなし） | |
| JP 2019-160672 A | 19.09.2019 | CN 110277513 A | |
| JP 2008-288060 A | 27.11.2008 | （ファミリーなし） | |
| JP 7-201323 A | 04.08.1995 | US 5804333 A<br>請求項1<br>EP 661765 A2<br>DE 69428875 T2<br>KR 10-1995-0021853 A | |