

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



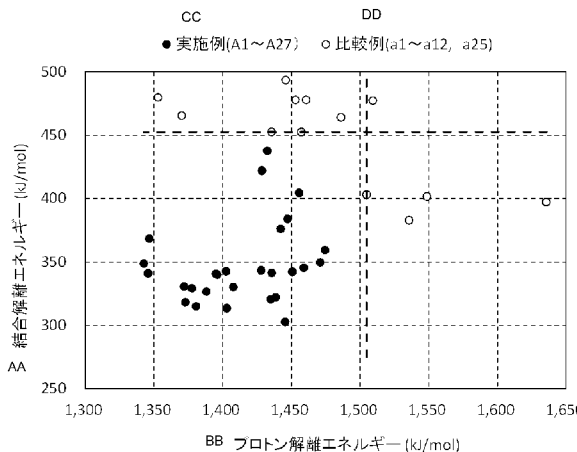
(10) 国際公開番号

WO 2025/115530 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/039211
- (22) 国際出願日: 2024年11月5日(05.11.2024)
- (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 2023-204178 2023年12月1日(01.12.2023) JP
特願 2024-023517 2024年2月20日(20.02.2024) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 (JP).
- (72) 発明者: 畑中 辰也 (HATANAKA Tatsuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 (JP). 久保綾子(KUBO Ayako); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西2丁目10番1号 日産化学株式会社物質科学研究所内 (JP). 浅香幸雄(ASAKA Yukio); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西2丁目10番1号 日産化学株式会社物質科学研究所内 (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ELECTRODE, ADDITIVE, AND GELATION INHIBITOR

(54) 発明の名称: 電極形成用組成物、添加剤、及びゲル化抑制剤



AA Bond dissociation energy (kJ/mol)
BB Proton dissociation energy (kJ/mol)
CC Examples
DD Comparative examples

(57) Abstract: Disclosed is a composition for forming an electrode, the composition containing: a compound that has a ring structure and an unsaturated bond; a positive electrode active material; a binder; and a solvent. The compound has dissociative protons in each molecule, the proton dissociation energy of the compound is less than 1504.7 (kJ/mol), and the bond dissociation energy of the compound is less than 452.61 (kJ/mol).

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))
-

(57) 要約: 環構造と不飽和結合とを有する化合物、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物であって、前記化合物が、分子内に解離性のプロトンを有し、前記化合物のプロトン解離エネルギーが、 1504.7 (kJ/mol) 未満であり、前記化合物の結合解離エネルギーが、 452.61 (kJ/mol) 未満である、電極形成用組成物。

明 細 書

発明の名称：電極形成用組成物、添加剤、及びゲル化抑制剤

技術分野

[0001] 本発明は、電極形成用組成物、添加剤、及びゲル化抑制剤に関する。更に、本発明は、電極層、二次電池、電極形成用組成物の製造方法、及び電極形成用組成物のゲル化を抑制する方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、重量や体積当たりのエネルギー密度が高いため、搭載電子機器の小型・軽量化に寄与している。近年は、自動車のゼロエミッションにむけた取り組みとして、電機自動車の普及が加速しており、その更なる低抵抗化、長寿命化、高容量化、安全性、低コスト化が求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、一般的に、正極、セパレータ、及び負極の3層構造が電解液を含む構造を有する。正極及び負極は、例えば、活物質と導電材とバインダーとを混合した電極スラリーを集電体に塗工して製造される。現在、負極の製造方法としては、集電体となる銅箔に負極用スラリーを塗工して乾燥するプロセスが主流であり、正極の製造方法としては、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いた正極用スラリーを作製し、得られた正極用スラリーを集電体となるアルミニウム箔に塗工するプロセスが主流である。

[0004] リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、4V前後の電池電圧を得ることができるものとして、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物が知られている。このなかでも、高容量のリチウムイオン二次電池を得ることを目的として、ニッケルやマンガンを多く含むアルカリ性の高い正極活物質が使用されている。

[0005] 例えば、 Li_xNiO_2 に代表されるハイニッケル正極活物質は、放電容量が高く、魅力的な正極材料であるが、表面に、原料の残渣もしくは水分との

プロトン交換反応、空気中の水分や炭酸ガスと反応して生成される LiOH 、 Li_2O 、 LiHCO_3 、 Li_2CO_3 といったアルカリ成分が存在する。

[0006] そのような正極活物質を使用した場合、電極スラリーが、増粘したり、ゲル化したりすることで、徐々に流動性を失う問題が生じる。電極スラリーが流動性を失うと、均質な塗工厚さを得ることが困難となるだけでなく、場合によっては、塗布が行えなくなり材料の無駄が生じてしまう。

[0007] この主な原因としては、正極を作製する工程において、正極活物質表面に存在するアルカリ成分が、微量の水分の存在下において、バインダーとして使用するフッ化ビニリデン構造を有するポリフッ化ビニリデン (PVdF) に代表されるフッ素系バインダーの脱フッ化水素化反応を促進することが考えられている。

[0008] さらに、アルカリ成分は、正極の集電箔として一般的に用いられるアルミニウム箔を腐食することで電池を高抵抗化させる。また、上記アルカリ成分は、電池内において、電解液と反応して電池を高抵抗化させ、また寿命を悪化させるおそれがある。

[0009] 上述した増粘やゲル化は、原料や電極スラリーをドライ環境下で取り扱い、水分量を制御することによって、抑制することができるが、電極スラリーの調製から電池を製造するまでの一連の量産工程において大規模な設備が必要となり、また多量の電気を使用することによるコストアップや環境負荷の増加が問題となってしまう。

[0010] この問題を解決するため、例えば、特許文献1には、水に分散しても強いアルカリ性を示さないように電極スラリー（正極材スラリー）の調製を行うことで、電極スラリーのゲル化を抑制する技術等が開示されている。しかしながら、特許文献1に記載の方法で、強いアルカリ性を示さないように電極スラリーを調製することは、厳格なpH管理が必要となるだけでなく、正極活物質を一度、水に分散し、分散液から濾過して正極活物質を取り出した後、乾燥をするという処理が必要となる。その結果として、作業の煩雑さや歩留まりの低下を招いてしまう。また、上記のような処理は、正極活物質自体

の性能低下を引き起こす可能性もある。

[0011] また、特許文献2では、超高分子量（重量平均分子量が220万以上）のポリエチレンオキサイド等の化合物を使うことで、水との相互作用（例えば、水素結合）により水を拘束し、正極活物質のアルカリ成分と水との反応を抑制することで、増粘及びゲル化を抑制する技術が報告されている。しかしながら、超高分子量の増粘効果の強いポリマーは、溶媒への均一溶解処理に時間が必要でコストがかかり、また、高濃度溶液とすることが難しいといったハンドリング上の問題がある。また、上述した超高分子量ポリマーは、水を拘束する能力が高いことから、逆に、当該ポリマー自身が水を持ち込んでしまう懸念があり、これを防ぐために事前の乾燥に厳格な管理が必要である。

[0012] 特許文献3及び特許文献4では、リチウムイオン二次電池の正極において、電極スラリー（正極合剤スラリー）のゲル化を抑制するため、有機酸または無機酸を添加することが提案されている。特許文献3では、マレイン酸、シトラコン酸、及びマロン酸が正極合剤に使用され、特許文献4では、酢酸や、リン酸、硫酸などが電極スラリー（正極ペースト）に使用されている。しかしながら、酸によりアルカリを中和するには、多量の添加を必要とし、その結果として、電池のエネルギー密度の低下や、電池の抵抗の増大を招くおそれがある。また、酸が、電極を作製する装置を腐食してしまう問題もある。また、この方法では有機酸や無機酸の酸性度が高いために活物質中のリチウムイオンとの中和反応が生じてしまい、電池性能の劣化に繋がる問題が生じる懸念がある。

[0013] 特許文献5では、フッ素ガスを用いて正極活物質を処理し、残存LiOHをLiFとして固定化することで、ゲル化を防止できるとともに、ガス発生を抑制する方法が報告されている。しかしながら、フッ素ガスは毒性が高く取り扱いが困難であり、また副生成物として生じるLiFが電池内部抵抗を高め、容量が低下し、正極活物質のフッ素ガスによる腐食によっても容量が低下する。さらに、残留フッ素は活物質中や電解液中に存在する微量な水分と

反応してフッ化水素を生じてサイクル劣化を発生しやすいという問題があった。

[0014] 特許文献6では、リチウム塩を含む水溶液で洗浄することによって、未反応の水酸化リチウムや原料由来の不純物を除去することが報告されている。しかしながら、洗浄の際に出る排水による環境負荷の増加や排水の処理にもなうコストの面で課題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2000-90917号公報
特許文献2：特開2019-121471号公報
特許文献3：特開平9-306502号公報
特許文献4：特開平10-79244号公報
特許文献5：特開2006-286240号公報
特許文献6：国際公開第2017/034001号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、このような事情から、簡便な方法により、増粘及びゲル化を抑制して保存安定性が向上した電極形成用組成物、並びに電極形成用組成物の添加剤及びゲル化抑制を提供することを目的とする。また、本発明は、電極形成用組成物を用いた電極層、及び二次電池、並びに電極形成用組成物の製造方法、及び当該電極形成用組成物のゲル化を抑制する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0018] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 環構造と不飽和結合とを有する化合物、正極活物質、バインダー

、及び溶媒を含む電極形成用組成物であって、

前記化合物が、分子内に解離性のプロトンを有し、

前記化合物のプロトン解離エネルギーが、 1504.7 (kJ/mol) 未満であり、

前記化合物の結合解離エネルギーが、 452.61 (kJ/mol) 未満である、

電極形成用組成物。

[2] 前記正極活物質が、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを含む、[1]に記載の電極形成用組成物。

[3] 前記第1の正極活物質が、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子であって、前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子のCuK α 放射線源を使用するX線回折パターンから得られる(104)面の回折ピークに基づいてシェラーの式によって決定される結晶子径が、 20 nm以上 500 nm未満である、[2]に記載の電極形成用組成物。

[4] 前記第2の正極活物質が、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子であって、前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子のCuK α 放射線源を使用するX線回折パターンから得られる(104)面の回折ピークに基づいてシェラーの式によって決定される結晶子径が、 50 nm以上 800 nm未満である、[2]又は[3]に記載の電極形成用組成物。

[5] 前記第1の正極活物質における前記層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子が、一般式 $Li_aNi_{(1-x-y)}Co_xM^1_yM^2_zO_2$ (式中、 M^1 は、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種、 M^2 は、Zr、Ti、Mg、B、W及びVからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、 $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$ である)で表される結晶性金属系酸化物粒子である、[3]又は[4]に記載の電極形成用組成物。

[6] 前記第2の正極活物質における前記層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子が、一般式 $Li_aNi_{(1-x-y)}Co_xM^1_yM^2_zO_2$ (

式中、 M^1 は、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種、 M^2 は、Zr、Ti、Mg、B、W及びVからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、 $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$ である)で表される結晶性金属系酸化物粒子である、[4]又は[5]に記載の電極形成用組成物。

[7] 前記環構造が、芳香族環である、[1]から[6]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[8] 前記化合物が、ヘテロ原子を有する、[1]から[7]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[9] 前記正極活物質が、Niを含有する金属酸化物を含む、[1]から[8]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[10] 前記正極活物質がNiを含有し、前記正極活物質におけるNi含有率が30質量%以上61質量%以下である、[1]から[9]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[11] 前記溶媒が、非プロトン性溶媒である、[1]から[10]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[12] 前記バインダーが、フッ素系バインダーである、[1]から[11]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[13] さらに、導電助剤を含む、[1]から[12]のいずれかに記載の電極形成用組成物。

[14] [1]から[13]のいずれかに記載の電極形成用組成物から得られる電極層。

[15] [14]に記載の電極層を備える二次電池。

[16] [1]から[13]のいずれかに記載の電極形成用組成物を製造する、電極形成用組成物の製造方法であって、

前記化合物と、前記バインダーと、前記溶媒と、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを混合することを含む、電極形成用組成物の製造方法。

[17] 前記電極形成用組成物における前記第1の正極活物質と前記第2の正極活物質との質量割合（第1の正極活物質：第2の正極活物質）が、2：8～8：2である、[16]に記載の電極形成用組成物の製造方法。

[18] 多結晶体である第1の正極活物質、単結晶体である第2の正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物の添加剤であって、分子内に解離性のプロトンを有し、プロトン解離エネルギーが1504.7 (kJ/mol) 未満であり、結合解離エネルギーが452.61 (kJ/mol) 未満である、添加剤。

[19] 多結晶体である第1の正極活物質、単結晶体である第2の正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化抑制剤であって、

分子内に解離性のプロトンを有し、プロトン解離エネルギーが1504.7 (kJ/mol) 未満であり、結合解離エネルギーが452.61 (kJ/mol) 未満である、ゲル化抑制剤。

[20] 多結晶体である第1の正極活物質、単結晶体である第2の正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化を抑制する方法であって、

前記電極形成用組成物が、分子内に解離性のプロトンを有し、プロトン解離エネルギーが1504.7 (kJ/mol) 未満であり、結合解離エネルギーが452.61 (kJ/mol) 未満である化合物を含有する状態にする、ゲル化を抑制する方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、簡便な方法により、増粘及びゲル化を抑制して保存安定性が向上した電極形成用組成物、並びに電極形成用組成物の添加剤及びゲル化抑制を提供することができる。また、本発明によれば、電極形成用組成物を用いた電極層、及び二次電池、並びに電極形成用組成物の製造方法、及び当該電極形成用組成物のゲル化を抑制する方法を提供することができる

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、添加剤A1～A27、a1～a12、及びa25について、プロトン解離エネルギーを横軸にプロットし、結合解離エネルギーを縦軸にプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0021] (電極形成用組成物)

本発明の電極形成用組成物は、環構造と不飽和結合とを有する化合物(以下「特定化合物」と称することがある)と、正極活物質と、バインダーと、溶媒とを少なくとも含む。

電極形成用組成物は、その他の成分を含んでもよい。

[0022] 特定化合物は、分子内に解離性のプロトンを有する。

特定化合物のプロトン解離エネルギーは、 1504.7 (kJ/mol)未満である。

特定化合物の結合解離エネルギーは、 452.61 (kJ/mol)未満である。

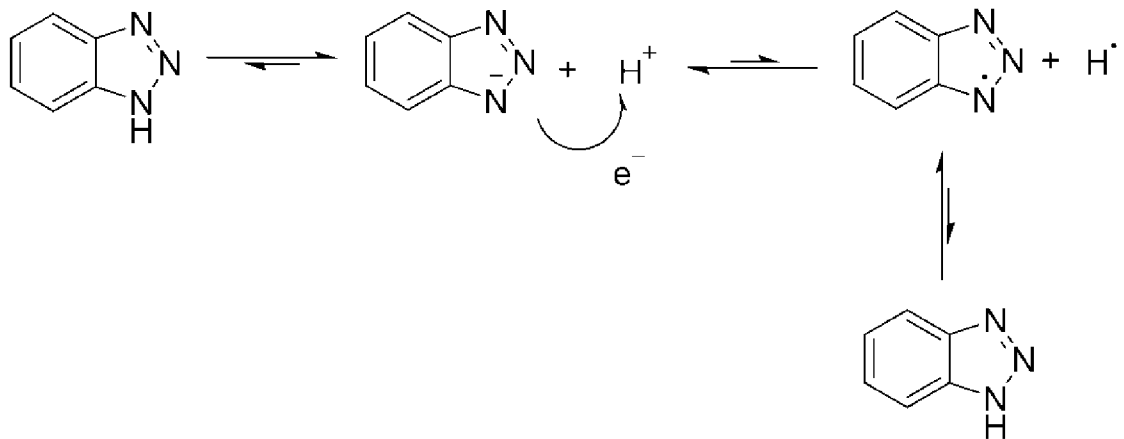
[0023] 本発明の電極形成用組成物は、増粘やゲル化が起こりにくく、高い保存安定性を有するものであり、二次電池用の正極電極の形成に好適に使用し得るものである。当該組成物を用いて作製される電極を備えた二次電池を製造した場合、組成物の保存安定性の向上による品質や歩留まりの向上、固形分の高濃度化によるコスト削減や環境負荷の低減、アルカリ成分に起因する電池内における劣化の抑制といったメリットが期待され、二次電池の製造コストの削減や電池特性の向上に寄与することができる。

電極形成用組成物は、2種類の正極活物質(特に、多結晶体である第1の正極活物質及び単結晶体である第2の正極活物質)を含む場合に、より増粘及びゲル化しやすい。本発明の電極形成用組成物の一態様では、2種類の正極活物質(特に、多結晶体である第1の正極活物質及び単結晶体である第2の正極活物質)を含む正極活物質を含む電極形成用組成物に特定化合物を添加することにより、より増粘及びゲル化しやすい組成物の増粘及びゲル化の抑制が可能となる。

増粘及びゲル化のメカニズム、並びに、その抑制効果の発現のメカニズムは定かではないが、電極形成用組成物に特定化合物を添加することにより、組成物中で発生し、増粘及びゲル化を促すラジカルを、特定化合物が不活化することが一因であると、本発明者らは考えている。

化合物が解離性プロトンを有しており、化合物のプロトン解離エネルギーが小さいと、化合物はプロトンを放出しやすく、放出されたプロトンは一電子還元され、水素ラジカル化を生成しやすい。化合物の結合解離エネルギーが小さいと、化合物はラジカル化しやすい。それを図示すると以下の様になる。

[化1]



[0024] 水素ラジカルは、例えば、組成物中に存在する又は発生したアルカリ成分に起因してラジカル化したバインダーと反応（例えば、ラジカルカップリング）する。バインダーのラジカルが上記反応によって不活性化されると、増粘及びゲル化を促すようなバインダーの反応が抑制される。その結果として、組成物の増粘及びゲル化の抑制が可能となり、保存安定性を向上すると考えられる。ただし、これらは推定であって、本発明はこれらメカニズムに限定して解釈されない。

電極形成用組成物の増粘及びゲル化が抑制されることで、均質な正極電極層を形成することが可能となる。また、電極スラリーにおける固形分の濃度を向上することも可能となり、エネルギー貯蔵デバイスを作るコストや環境負荷を低減できる。更には、アルカリ成分に由来する、集電箔として一般的

に用いられるアルミニウム箔の腐食や、電解液との反応による電池特性の劣化を抑制することができる。

[0025] <特定化合物>

特定化合物は、環構造と不飽和結合とを有する化合物である。

特定化合物は、分子内に解離性のプロトンを有する。

特定化合物のプロトン解離エネルギーは、 1504.7 (kJ/mol) 未満である。

特定化合物の結合解離エネルギーは、 452.61 (kJ/mol) 未満である。

なお、特定化合物は、環構造と不飽和結合とを有するが、本発明の効果を奏するかどうかの点においては、環構造及び不飽和結合の有無は重要ではない。

[0026] 特定化合物が有する環構造としては、脂肪族環であってもよいし、芳香族環であってもよい。

また、特定化合物が有する環構造としては、炭化水素環であってもよいし、複素環であってもよい。

特定化合物は、複素環を有していてもよいし、複素環を有していなくてもよい。

特定化合物は、芳香族環を有していてもよいし、芳香族環を有していなくてもよい。

[0027] 特定化合物が有する不飽和結合は、二重結合であってもよいし、三重結合であってもよい。

特定化合物が有する不飽和結合は、環構造を構成する不飽和結合であってもよい。

例えば、ベンゼンは、環構造を有しかつ3つの不飽和結合を有する化合物である。

二重結合としては、例えば、炭素-炭素二重結合、炭素-酸素二重結合、炭素-窒素二重結合、炭素-硫黄二重結合、窒素-窒素二重結合などが挙げ

られる。

三重結合としては、例えば、炭素-炭素三重結合、炭素-窒素三重結合などが挙げられる。

特定化合物における不飽和結合の数としては、特に制限されず、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

[0028] 特定化合物は、例えば、水素、及び14族元素～17族元素の非金属元素の少なくともいずれか1種から構成される。14族元素～17族元素の非金属元素の非金属元素としては、例えば、ホウ素、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、硫黄、ハロゲンなどが挙げられる。

特定化合物は、ヘテロ原子を有していてもよいし、ヘテロ原子を有してなくてもよい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子、硫黄原子、ハロゲン原子などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子などが挙げられる。

例えば、特定化合物がヘテロ原子を有する場合、特定化合物が有するヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子の少なくともいずれかのみである。

例えば、特定化合物がヘテロ原子を有する場合、特定化合物が有するヘテロ原子は、窒素原子のみである。

[0029] 特定化合物は、本発明における溶媒とは異なる。その点において、特定化合物は、例えば、常温で固体である。本発明における常温で固体とは、1気圧での融点が25℃以上であることを意味する。

[0030] 特定化合物の分子量としては、特に限定されず、例えば、60～1,000であってもよいし、60～700であってもよいし、100～700であってもよいし、100～350であってもよい。

[0031] 特定化合物が有する解離性のプロトンの数としては、特に制限されず、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

プロトン解離エネルギーが算出できる場合、その化合物は解離性のプロト

ンを有するといえる。

[0032] 特定化合物のプロトン解離エネルギーは、1504.7 (kJ/mol) 未満であり、1489.6 (kJ/mol) 以下であってもよいし、1474.5 以下であってもよい。

プロトン解離エネルギーの下限値としては、特に制限されないが、プロトン解離エネルギーは、例えば、1254.0 (kJ/mol) 以上であってもよいし、1300.0 (kJ/mol) 以上であってもよいし、1345.9 (kJ/mol) 以上であってもよい。

プロトン解離エネルギーの算出方法は以下の通りである。

[プロトン解離エネルギーの算出方法]

対象分子 (HA) の真空下での基底状態における最安定構造を、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて計算し、その全エネルギー $E(HA)$ を算出する。さらに、対象分子 (HA) から解離性のプロトン (H^+) を一つ解離させたアニオン (A^-) について、その真空下での基底状態における最安定構造を、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて計算し、その全エネルギー $E(A^-)$ を算出することで、次式 (a) で定義するプロトン解離エネルギー $\Delta E_{p,d}$ (単位: kJ/mol) を算出する。

$$(a) \quad \Delta E_{p,d} = [E(A^-) + E(H^+)] - E(HA)$$

ただし、プロトン (H^+) は電子を持たないため、量子化学計算による全エネルギーの評価ができないことから、ここでのプロトンの全エネルギー $E(H^+)$ の値は 0 kJ/mol とする。なお、解離性のプロトンを複数有する対象分子については、一段目のプロトン解離のみを考慮し、プロトン解離後のアニオンの全エネルギー $E(A^-)$ が最小となるプロトン解離位置についてのプロトン解離エネルギーを算出する。

[0033] 特定化合物の結合解離エネルギーは、452.61 (kJ/mol) 未満であり、445.20 (kJ/mol) 以下であってもよいし、437.78 (kJ/mol) 以下であってもよい。

結合解離エネルギーの下限値としては、特に制限されないが、結合解離エネルギーは、例えば、250.00 (kJ/mol) 以上であってもよいし、276.33 (kJ/mol) 以上であってもよいし、302.65 (kJ/mol) 以上であってもよい。

結合解離エネルギーの算出方法は以下の通りである。

[結合解離エネルギーの算出方法]

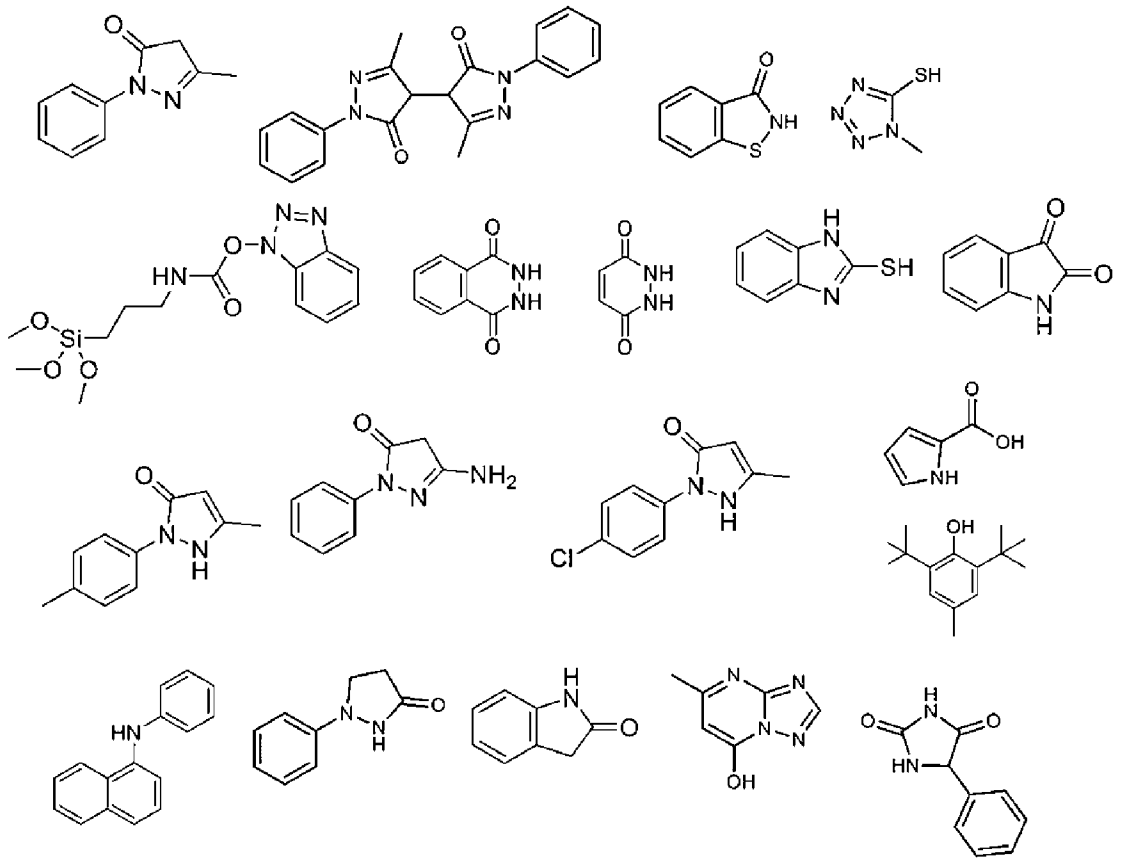
対象分子から水素ラジカル (H·) を一つ引き抜いた中性ラジカル (A·) について、その真空下での基底状態における最安定構造を、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて計算し、その全エネルギー E(A·) を算出する。さらに、水素ラジカル (H·) についても、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて全エネルギー E(H·) を算出し、プロトン解離エネルギーの計算で得た E(HA) の値を用いることで、次式 (b) で定義する結合解離エネルギー $\Delta E_{b,d}$ (単位: kJ/mol) を算出する。

$$(b) \quad \Delta E_{b,d} = [E(A\cdot) + E(H\cdot)] - E(HA)$$

なお、対象分子は複数の水素原子を有しているが、一箇所の水素引き抜きのみを考慮し、水素引き抜きによって得られる中性ラジカル of 全エネルギー E(A·) が最小となる引き抜き位置についての結合解離エネルギーを算出する。

[0034] 特定化合物の一例を示す。

[化2]



固形分中0.001～4質量%が好ましく、より好ましくは0.001～2質量%、より一層好ましくは0.001～0.5質量%、さらに好ましくは0.001～0.3質量%、特に好ましくは0.001～0.2質量%である。

また、特定化合物の含有量のより一層好ましい下限は、固形分中0.01質量%である。特定化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、電極成形用組成物のゲル化を効果的に抑制でき、得られる電池の電池特性も維持することができる。なお、本発明において、固形分とは、組成物を構成する溶媒以外の成分を意味する（以下、同様）。

[0036] また、電極形成用組成物における特定化合物の含有量は、正極活物質100質量部に対して、0.001～4質量部が好ましく、より好ましくは0.001～2質量部、より一層好ましくは0.001～0.5質量部、さらに好ましくは0.001～0.3質量部、特に好ましくは0.001～0.2質量部である。

特定化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、電極成形用組成物のゲル化を効果的に抑制でき、得られる電池の電池特性も維持することができる。

[0037] また、電極形成用組成物における特定化合物の含有量は、バインダー100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、より好ましくは0.1～30質量部、より一層好ましくは0.1～20質量部である。

特定化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、電極成形用組成物のゲル化を効果的に抑制でき、得られる電池の電池特性も維持することができる。

[0038] また、電極形成用組成物が導電助剤を含有する場合、電極形成用組成物における特定化合物の含有量は、導電助剤100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、より好ましくは0.1～30質量部、より一層好ましくは0.1～20質量部である。

[0039] <正極活物質>

正極活物質としては、特に制限されない。

[0040] 正極活物質としては、電池容量をより向上させるとともに、希少金属の使用量が少なく、低コストである点から、S、Fe又はNiを含むものが好ましく、S、Fe又はNiを30質量%以上含むものがより好ましい。希少金属の使用量を更に減らし、更に寿命の長い電池を得ることを考慮すると、Fe又はNiを35質量%以上含むものが更により好ましく、45質量%以上含むものがより一層好ましい。また、その上限は、特に限定されるものではないが、通常、61質量%以下である。

[0041] ニッケル含有度が高い正極活物質を含む電極形成用組成物は、増粘及びゲル化の傾向が強い。そのため、ニッケル含有度が高い正極活物質を含む電極形成用組成物において増粘及びゲル化を抑制可能な点において、正極活物質としては、Niを含有することが好ましく、Ni含有率が30質量%以上であることがより好ましく、Ni含有率が40質量%以上であることが特に好ましい。正極活物質におけるNi含有率の上限値としては、特に制限されないが、例えば、Ni含有率は61質量%以下である。

[0042] 正極活物質としては、従来、二次電池用の電極に用いられている各種活物質から、適宜選択して用いることができる。例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンを吸着・離脱可能なカルコゲン化合物またはリチウムイオン含有カルコゲン化合物、ポリアニオン系化合物、硫黄単体及びその化合物等を用いることができる。

[0043] リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、及びZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.3 \leq y \leq 1.0$)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2$ (M¹は、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種、M²は、Zr、Ti、Mg、B、Zr、Si、W及びVからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、 $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$) 等が挙げられる。

ポリアニオン系化合物としては、例えば、 Li_aFePO_4 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ ($1.00 \leq a \leq 1.15$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.99$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.10$ であり、Dが、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、及びZnから選ばれ、少なくとも一部がオリビン構造を有する)等が挙げられる。

硫黄化合物としては、例えば、硫黄、 Li_2S 、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、ルベアン酸等が挙げられる。

これらの正極活物質は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0044] 上記正極活物質の中でも、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2$ (式中、 M^1 は、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種、 M^2 は、Zr、Ti、Mg、B、W及びVからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、 $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$)が好ましい。

xは、 $0.01 \leq x \leq 0.30$ であってもよいし、 $0.03 \leq x \leq 0.20$ であってもよい。

yは、 $0.01 \leq y \leq 0.30$ であってもよいし、 $0.03 \leq y \leq 0.20$ であってもよい。

$x+y$ は、 $0.02 \leq (x+y) \leq 0.40$ であってもよいし、 $0.05 \leq (x+y) \leq 0.30$ であってもよい。

$\text{Li}_a\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2$ は、Ni含有率が30質量%以上であることが好ましく、Ni含有率が40質量%以上であることが好ましく、Ni含有率が45質量%以上であることがより好ましく、Ni含有率が47質量%以上であることが特に好ましい。Ni含有率の上限値としては、特に制限されないが、例えば、Ni含有率は61質量%以下である。

[0045] これらの活物質は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0046] 電極形成用組成物は、2種類の正極活物質(特に、多結晶体である第1の

正極活物質及び単結晶体である第2の正極活物質)を含む場合に、より増粘及びゲル化しやすい。2種類の正極活物質(特に、多結晶体である第1の正極活物質及び単結晶体である第2の正極活物質)を含む正極活物質を含む電極形成用組成物に特定化合物を添加することにより、より増粘及びゲル化しやすい組成物の増粘及びゲル化の抑制が可能となる。その点において、正極活物質は、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを含むことが好ましい。

[0047] 多結晶体である第1の正極活物質は、例えば、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子である。第1の正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物粒子のCuK α 放射線源を使用するX線回折パターンから得られる(104)面の回折ピークに基づいてシェラーの式によって決定される結晶子径は、例えば、20nm以上500nm未満である。

[0048] 単結晶体である第2の正極活物質は、例えば、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子である。第2の正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物粒子のCuK α 放射線源を使用するX線回折パターンから得られる(104)面の回折ピークに基づいてシェラーの式によって決定される結晶子径は、例えば、50nm以上800nm未満である。

[0049] 例えば、第1の正極活物質の結晶子径と、第2の正極活物質の結晶子径とは、以下の式(X)の関係を満たす。

$$x_1 < (\tau_2) - (\tau_1) \leq x_2 \quad \dots \text{式 (X)}$$

τ_1 : 第1の正極活物質の結晶子径 (nm)

τ_2 : 第2の正極活物質の結晶子径 (nm)

x_1 は、0nmであり、好ましくは10nmであり、より好ましくは30nmであり、特に好ましくは70nmである。

x_2 は、400nmであり、好ましくは350nmであり、より好ましくは300nmであり、特に好ましくは250nmである。

[0050] 結晶子径は、例えば、以下の様にして求めることができる。

[X線回折測定]

正極活物質のX線回折パターンは、1.5418 Åの波長で放射されるCuK α 放射線源（45 kV、40 mA）を使用して、X'Pert Pro MPD（PANalytical製）を用いて収集する。機器の構成は、入射側は、0.02ラジアンソーラースリット、照射面積10 mmの自動可変発散スリット及び1/2°の散乱防止スリットを用い、受光側では8 mmの散乱防止スリット及び0.02ラジアンソーラースリットに設定する。ゴニオメータの半径は、240 mmである。XRDでは、回折パターンは、ステップサイズ0.013°/スキャンで10~100°（2 θ ）の範囲をステップあたりの時間250秒で得る。

[0051] 正極活物質の結晶子サイズは、既知のシェラーの等式を使用して、X線回折パターンから得た（104）面のピークの回折角及び装置固有の半値幅を差し引いた半値幅（full width at half maximum、FWHM）から計算する。

[0052] [シェラーの等式]

[数1]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

τ : 結晶子径（単位はnm）

（結晶子径とは結晶粒度以下であり得る、規則的な（結晶性）ドメインの平均サイズのことである。）

K : シェラー定数（K=0.9）

λ : X線波長（CuK α =0.15418 nm）

β : FWHM

θ : （104）面に帰属される回折ピークの回折角度2 θ の1/2

X線回折パターンの44.5 \pm 1°で、空間群R-3mを有する結晶構造に割り当てられた（104）面のピークを観察する。

装置固有の半値幅は、Si粉末（NIST製、SRM640f）を用いて

得られた47.3°の半値幅を用いる。

[0053] 正極活物質が、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを含む場合、電極形成用組成物における第1の正極活物質と第2の正極活物質との質量割合（第1の正極活物質：第2の正極活物質）としては、特に制限されないが、2：8～8：2が好ましく、4：6～8：2がより好ましく、4：6～7：3が特に好ましい。

[0054] 電極形成用組成物における正極活物質の含有量は、特に制限されないが、固形分中88.0～99.949質量%が好ましく、より好ましくは88.0～99.899質量%、より一層好ましくは95.0～99.0質量%である。

[0055] <バインダー>

バインダーとしては、公知の材料から適宜選択して用いることができ、特に制限されないが、例えば、フッ素系バインダー、ポリイミド、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。これらは非水系のバインダーである。

フッ素系バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）；フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーを含むコポリマーなどが挙げられる。

[0056] 電極形成用組成物の保存安定性の向上の点から、フッ素系バインダーを用いることが好ましい。また、上記フッ素系バインダーは、カルボキシ基、水酸基等の極性官能基で変性されていることが好ましい。なお、上記極性官能基は、核磁気共鳴装置（NMR装置）による測定において、10～15ppmの範囲で検出される明確なピークの有無により確認することができる。

[0057] バインダーは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0058] バインダーの重量平均分子量（Mw）は、特に制限されないが、集電体と

電極層との密着性を向上させる点から、600,000～3,000,000であり、好ましくは700,000～2,000,000、より好ましくは700,000～1,500,000である。

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値である。

[0059] 電極形成用組成物におけるバインダーの含有量は、特に制限されないが、コストを抑制し、また高いエネルギー密度を得るという観点から、固形分中0.05～8質量%が好ましく、より好ましくは0.05～5質量%、より一層好ましくは0.05～4質量%、さらに好ましくは0.1～3質量%、特に好ましくは0.2～2質量%、最も好ましくは0.3～1.5質量%である。

[0060] <溶媒>

溶媒としては、特に制限されず、例えば、従来、電極形成用組成物の調製に用いられる溶媒が挙げられる。

溶媒としては、例えば、水、有機溶媒が挙げられる。

[0061] 有機溶媒としては、例えば、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、アミド類、ケトン類、アルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、グリコール類、カーボネート類、その他の有機溶媒などが挙げられる。

[0062] エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン（DME）などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどが挙げられる。

アミド類としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などが挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノールなどが挙げられる。

脂肪族炭化水素類としては、例えば、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどが挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられる。

グリコールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

グリコール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。

カーボネート類としては、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、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。

その他の有機溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジオキソラン、スルホランなどが挙げられる。

[0063] また、有機溶媒としては、プロトン性溶媒であってもよいし、非プロトン性溶媒であってもよいが、非プロトン性溶媒が好ましい。

非プロトン性溶媒としては、例えば、極性を有していてもよいし、極性を有していなくてもよい。

非プロトン性溶媒としては、アミド類、ケトン類、カーボネート類が好ましく、アミド類がより好ましい。

[0064] これらの溶媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0065] バインダーは、必要に応じてこれらの溶媒に溶解、若しくは分散させて使用してもよい。この場合の好適な溶媒としては、水、NMP、DMSO、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、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、THF、ジオキソラン、スルホラン、DMF、DMAcなどが挙げられる。バインダーの種類に応じて適宜選択すればよいが、PVdF等の非水溶性のバインダーの場合はNMPが好適であり、水溶性のバインダーの場合は水が好適である。

[0066] 電極形成用組成物の固形分濃度は、組成物の塗工性や形成する電極の厚さ等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、60～92質量%であり、好ましくは65～90質量%、より好ましくは70～85質量%である。

[0067] <その他の成分>

電極形成用組成物が含有していてもよいその他の成分としては、例えば、導電助剤、分散剤などが挙げられる。

[0068] <<導電助剤>>

導電助剤は、例えば、電気伝導性をより良好にするために用いられる。

導電助剤としては、特に制限されないが、例えば、炭素材料、導電性高分子などが挙げられる。

炭素材料としては、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック(AB)、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノホーン、グラフェンなどが挙げられる。

導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセンなどが挙げられる。

導電助剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせることで用いることができる。

[0069] 電極形成用組成物における導電助剤の含有量は、特に制限されないが、固形分中0.05～5質量%が好ましく、より好ましくは0.05～4質量%、より一層好ましくは0.1～3質量%、さらに好ましくは0.2～2質量%である。導電助剤の含有量を上記範囲内とすることにより、良好な電気伝導性を得ることができる。

[0070] 電極形成用組成物は、例えば、グラフェンを含まない。

電極形成用組成物がグラフェンを含有する場合、導電助剤におけるグラフェンの含有量としては、特に制限されないが、45質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

[0071] <<分散剤>>

分散剤は、例えば、正極活物資、導電助剤などの物質の分散性を向上させるために用いられる。

分散剤としては、例えば、従来、CNT等の導電性炭素材料の分散剤として用いられているものから適宜選択することができる、

分散剤としては、電池内における安定性の点から、非イオン性ポリマーが好ましい。

非イオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン（PVP）、並びにニトリル基、ヒドロキシ基、カルボニル基、アミノ基、スルホニル基及びエーテル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基含有ポリマーなどが挙げられる。

当該官能基含有ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ乳酸、ポリエステル、ポリイミド、ポリフェニルエーテル、ポリフェニルスルホン、ポリエチレンイミン、ポリアニリンなどが挙げられる。

分散剤としては、ピロリドン構造又はニトリル基を含むポリマーが好ましく、ポリビニルピロリドン及びポリアクリロニトリルがより好ましい。

分散剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0072] 電極形成用組成物における分散剤の含有量は、特に限定されないが、固形分中0.001~0.5質量%が好ましく、0.001~0.3質量%がより好ましく、0.001~0.2質量%がより一層好ましい。また、分散剤の含有量のより一層好ましい下限は、固形分中0.01質量%である。

また、得られる電極層と集電体との密着性を考慮すると、特定化合物と分

散剤との総量が、固形分中0.001～1質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～1質量%である。

[0073] 電極形成用組成物の粘度は、塗工方法や形成する電極の厚さ等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、100～2,000,000 mPa・s程度であり、好ましくは300～1,000,000 mPa・s程度、より好ましくは400～800,000 mPa・s程度である。上記粘度は、E型粘度計により25℃で測定した値である。

[0074] 本発明の電極形成用組成物は、上述した各成分を混合して得ることができる。なお、本発明の添加剤であるゲル化抑制剤（特定化合物）、正極活物質及びバインダー以外の任意成分を含む場合、添加剤であるゲル化抑制剤と正極活物質は、任意成分と一緒に混合しても、両成分をあらかじめ混合した後、任意成分と混合してもよい。いずれの方法であっても、本発明の効果を発現させることができる。

[0075] (電極層)

本発明の電極層は、本発明の電極形成用組成物から得られる。

電極層を形成する方法としては、例えば、電極形成用組成物を基板上に塗工して塗膜を形成した後、これを乾燥する方法が挙げられる。この方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の各種方法を用いることができる。塗工法の具体例としては、オフセット印刷、スクリーン印刷等の各種印刷法、ブレードコート法、ディップコート法、スピコート法、バーコート法、スリットコート法、インクジェット法、ダイコート法等が挙げられる。

[0076] また、塗膜を乾燥する際、自然乾燥及び加熱乾燥のいずれを採用してもよいが、製造効率の観点から加熱乾燥が好ましい。加熱乾燥を実施する場合、その温度は、50～400℃が好ましく、70～150℃がより好ましい。

[0077] 電極層の膜厚は、特に限定されるものではないが、0.01～1,000 μmが好ましく、5～300 μmがより好ましい。

なお、二次電池において、電極層を単独で電極とする場合は、その膜厚を10 μm以上とすることが好ましい。

[0078] (電極)

本発明の電極は、例えば、集電体である基板上の少なくとも一方の面に、本発明の電極層を備える。

電極に用いられる基板としては、例えば、白金、金、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、リチウム等の金属基板、これらの金属の任意の組み合わせからなる合金基板、インジウム錫酸化物 (ITO)、インジウム亜鉛酸化物 (IZO)、アンチモン錫酸化物 (ATO) 等の酸化物基板、またはグラッシーカーボン、パイロリティックグラファイト、カーボンフェルト等の炭素基板等が挙げられる。

基板の厚みは、特に限定されるものではないが、1~100 μm が好ましく、3~30 μm がより好ましく、5~25 μm が特に好ましい。

[0079] 電極は、必要に応じてプレスしてもよい。プレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やロールプレス法が好ましい。また、プレス圧力は、特に限定されるものではないが、1 kN/cm以上が好ましく、2 kN/cm以上がより好ましく、5 kN/cm以上が特に好ましい。また、プレス圧力の上限は、特に限定されるものではないが、プレス圧は、50 kN/cm以下が好ましい。

[0080] (二次電池)

本発明の二次電池は、本発明の電極層を備える。

本発明の二次電池は、例えば、本発明の電極を備える。

二次電池は、例えば、少なくとも一対の正極及び負極と、これら各極間に介在するセパレータと、電解質とを備える。正極が、本発明の電極である。

[0081] セパレータに使用される材料としては、特に限定されず、例えば、ガラス繊維、セルロース、多孔質ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル等が挙げられる。

[0082] 電解質としては、液体、固体のいずれでもよく、また水系、非水系のいずれでもよいが、実用上十分な性能を容易に発揮させ得る観点から、電解質塩と溶媒等とから構成される電解液を好適に使用し得る。

[0083] 電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiSiF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のリチウム塩； LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物；4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩；テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩及び過塩素酸塩； LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属臭化物等が挙げられる。

これらの電解質塩は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0084] 溶媒としては、電池を構成する物質に対して腐食や分解を生じさせて性能を劣化させるものでなく、電解質塩を溶解するものであれば特に限定されない。

溶媒としては、例えば、非水系の溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類；酢酸メチル、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等の鎖状エステル類；アセトニトリル等のニトリル類等が用いられる。

これらの溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0085] また、固体電解質としては、硫化物系固体電解質及び酸化物系固体電解質等の無機固体電解質や、高分子系電解質等の有機固体電解質を好適に用いることができる。これらの固体電解質を用いることで電解液を使用しない全固体電池を得ることができる。

[0086] 硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ -リチウム化合物（ここで、リチウム化合物は Li_3PO_4 、 LiI 及び Li_4SiO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種である）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2$

S_5 、 $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ 等のチオリシコン系材料等が挙げられる。

[0087] 酸化物系固体電解質としては、例えば、ガーネット型構造の酸化物である $Li_5La_3M_2O_{12}$ ($M=Nb, Ta$) や $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、LISICONと総称される $\gamma-Li_3PO_4$ 構造を基本とする酸素酸塩化合物、ペロブスカイト型、LIPONと総称される $Li_{3.3}PO_{3.8}N_{0.22}$ 、ナトリウム／アルミナ等が挙げられる。

[0088] 高分子系固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド系材料や、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレン及びフッ化ビニリデン等のモノマーを重合又は共重合して得られる高分子化合物等が挙げられる。

なお、上記高分子系固体電解質には、支持塩及び可塑剤を含んでいてもよい。支持塩としては、例えば、リチウム（フルオロスルホニルイミド）等を挙げることができる。可塑剤としては、例えば、スクシノニトリル等が挙げられる。

[0089] 本発明の電極形成用組成物を用いて製造した電池は、一般的な二次電池と比較してバインダー（例えば、フッ素バインダー）が少なくとも、高い電池特性を有するものとなる。

[0090] 二次電池の形態や電解質の種類は特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、マンガン電池、空気電池等のいずれの形態を用いてもよいが、リチウムイオン二次電池が好適である。

二次電池のラミネート方法や生産方法についても特に限定されるものではない。

[0091] コイン型に適用する場合、本発明の電極を、所定の円盤状に打ち抜いて用いればよい。例えば、リチウムイオン二次電池は、コインセルのワッシャーとスペーサーが溶接されたフタに、一方の電極（負極）を設置し、その上に、電解液を含浸させた同形状のセパレータを重ね、さらに上から、電極層を

下にして本発明の電極（正極）を重ね、ケースとガスケットを載せて、コインセルかしめ機で密封して作製することができる。

[0092]（電極形成用組成物の製造方法）

本発明の電極形成用組成物の製造方法は、本発明の電極形成用組成物を製造する、電極形成用組成物の製造方法である。

本発明の電極形成用組成物の製造方法は、特定化合物と、バインダーと、溶媒と、正極活物質とを混合することを含む。これらの物質の混合の順序は特に制限されない。

本発明の電極形成用組成物の製造方法の一実施形態は、特定化合物と、バインダーと、溶媒と、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを混合することを含む。これらの物質の混合の順序は特に制限されない。

[0093] 電極形成用組成物における第1の正極活物質と第2の正極活物質との質量割合（第1の正極活物質：第2の正極活物質）は、特に制限されないが、2：8～8：2が好ましく、4：6～8：2がより好ましく、4：6～7：3が特に好ましい。

[0094]（添加剤、及びゲル化抑制剤）

本発明の添加剤は、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物の添加剤である。

本発明のゲル化抑制剤は、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化抑制剤である。ゲル化抑制剤は、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物に添加されることによって、電極形成用組成物のゲル化を抑制する。

添加剤及びゲル化抑制剤は、前述の特定化合物であり、その例示、及び好適例としては、前述の特定化合物の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

正極活物質の例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としての正極活物質の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げら

れる。

バインダーの例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としてのバインダーの説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

溶媒の例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としての溶媒の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

添加剤及びゲル化抑制剤が用いられる電極形成用組成物はその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分の例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としてのその他の成分の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

[0095] (ゲル化を抑制する方法、使用)

本発明のゲル化を抑制する方法は、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化を抑制する方法である。ゲル化を抑制する方法においては、電極形成用組成物が特定化合物を含有する状態にする。

本発明の使用は、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化を抑制するための、特定化合物の使用である。

特定化合物の例示、及び好適例としては、前述の特定化合物の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

正極活物質の例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としての正極活物質の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

バインダーの例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としてのバインダーの説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

溶媒の例示、及び好適例としては、本発明の電極形成用組成物の含有成分としての溶媒の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

ゲル化を抑制する方法に用いられる電極形成用組成物はその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分の例示、及び好適例としては、本発明の電極

形成用組成物の含有成分としてのその他の成分の説明において挙げた例示、及び好適例が挙げられる。

実施例

[0096] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0097] 本発明の実施例及び比較例で使用した添加剤のプロトン解離エネルギー及び結合解離エネルギーは、量子化学計算を行うことにより、以下の方法で算出した。量子化学計算プログラムとしては、米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 16 を使用し、密度汎関数法 (DFT) により計算を行った。

[0098] [プロトン解離エネルギーの算出方法]

対象分子 (HA) の真空下での基底状態における最安定構造を、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて計算し、その全エネルギー $E(HA)$ を算出した。さらに、対象分子 (HA) から解離性のプロトン (H^+) を一つ解離させたアニオン (A^-) について、その真空下での基底状態における最安定構造を、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて計算し、その全エネルギー $E(A^-)$ を算出することで、次式 (a) で定義するプロトン解離エネルギー $\Delta E_{p,d}$ (単位: kJ/mol) を算出した。

$$(a) \quad \Delta E_{p,d} = [E(A^-) + E(H^+)] - E(HA)$$

ただし、プロトン (H^+) は電子を持たないため、量子化学計算による全エネルギーの評価ができないことから、ここでのプロトンの全エネルギー $E(H^+)$ の値は $0 kJ/mol$ とした。なお、解離性のプロトンを複数有する対象分子については、一段目のプロトン解離のみを考慮し、プロトン解離後のアニオンの全エネルギー $E(A^-)$ が最小となるプロトン解離位置についてのプロトン解離エネルギーを算出した。

[0099] [結合解離エネルギーの算出方法]

対象分子から水素ラジカル ($H\cdot$) を一つ引き抜いた中性ラジカル ($A\cdot$)

）について、その真空下での基底状態における最安定構造を、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて計算し、その全エネルギー $E(A\cdot)$ を算出した。さらに、水素ラジカル ($H\cdot$) についても、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d) を用いて全エネルギー $E(H\cdot)$ を算出し、プロトン解離エネルギーの計算で得た $E(HA)$ の値を用いることで、次式 (b) で定義する結合解離エネルギー $\Delta E_{b,d}$ (単位: kJ/mol) を算出した。

$$(b) \quad \Delta E_{b,d} = [E(A\cdot) + E(H\cdot)] - E(HA)$$

なお、対象分子は複数の水素原子を有しているが、一箇所の水素引き抜きのみを考慮し、水素引き抜きによって得られる中性ラジカルの全エネルギー $E(A\cdot)$ が最小となる引き抜き位置についての結合解離エネルギーを算出した。

[0100] 本実施例で用いた装置は以下のとおりである。

(1) 自転・公転方式ミキサー：シンキー（株）製、あわとり練太郎 大気圧タイプ ARE-310

(2) ドライブス：日本スピンドル製造（株）製

(3) レオメータ（条件1）：Anton Paar社製、MCR302、治具：CP40-1、測定GAP：0.08mm、測定温度：25℃の測定条件で、0.01→1000 sec^{-1} までせん断速度を掃引しながらせん断粘度測定を実施した。スラリーの粘度は、100 sec^{-1} における値を採用した。

(4) レオメータ（条件2）：Anton Paar社製、MCR302e、治具：PP50、測定GAP：0.08mm、測定温度：25℃の測定条件で、0.01→1000 sec^{-1} までせん断速度を掃引しながらせん断粘度測定を実施した。スラリーの粘度は、100 sec^{-1} における値を採用した。

(5) ロールプレス機：有限会社タクミ技研製、SA-602

(6) X線回折装置：PANalytical製、X'Pert Pro

MPD

[0101] [X線回折測定]

正極活物質のX線回折パターンは、1.5418 Åの波長で放射されるCuK α 放射線源（45 kV、40 mA）を使用して、X'Pert Pro MPD（PANalytical製）を用いて収集した。機器の構成は、入射側は、0.02ラジアンソーラースリット、照射面積10 mmの自動可変発散スリット及び1/2°の散乱防止スリットを用い、受光側では8 mmの散乱防止スリット及び0.02ラジアンソーラースリットに設定した。ゴニオメータの半径は、240 mmである。XRDでは、回折パターンは、ステップサイズ0.013°/スキャンで10~100°（2 θ ）の範囲をステップあたりの時間250秒で得た。

[0102] 正極活物質の結晶子サイズは、既知のシェラーの等式を使用して、X線回折パターンから得た（104）面のピークの回折角及び装置固有の半値幅を差し引いた半値幅（full width at half maximum、FWHM）から計算した。

[0103] [シェラーの等式]

[数2]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

τ : 結晶子径（単位はnm）

（結晶子径とは結晶粒度以下であり得る、規則的な（結晶性）ドメインの平均サイズのことである。）

K : シェラー定数（K=0.9）

λ : X線波長（CuK α =0.15418 nm）

β : FWHM

θ : （104）面に帰属される回折ピークの回折角度2 θ の1/2

X線回折パターンの44.5 \pm 1°で、空間群R-3mを有する結晶構造

に割り当てられた(104)面のピークを観察する。

装置固有の半値幅は、Si粉末(NIST製、SRM640f)を用いて得られた 47.3° の半値幅を用いた。

[0104] 本実施例で使用した原料等は以下のとおりである。

<正極活物質>

多結晶体である第1の正極活物質としては、S-800を用いた。単結晶体である第2の正極活物質としては、T81RSを使用した。

S-800: ニッケルマンガンコバルト酸リチウム($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、多結晶タイプ、Ningbo Ronbay New Energy Technology Co., Ltd. 製、Ni比率:50質量%、X線回折により求めた結晶子サイズ:97nm)

T81RS: ニッケルマンガンコバルト酸リチウム($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、単結晶タイプ、Hunan Shanshan Energy Technology Co., Ltd. 製、Ni比率:50質量%、X線回折により求めた結晶子サイズ:296nm)

[0105] <バインダー>

Solef-5130: ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、SOLVAY社製

<導電助剤>

AB: デンカブラック(登録商標)Li100(高純度アセチレンブラック)、デンカ(株)製

<溶媒>

NMP: N-メチル-2-ピロリドン、日本リファイン(株)製

<添加剤A1~A27、及びa1~a25>

下記表1-1及び表1-2に記載の添加剤を用いた。

表1-1に記載の添加剤は実施例で使用した添加剤である。

表1-2に記載の添加剤は比較例で使用した添加剤である。

また、それら添加剤の解離性プロトンの有無、プロトン解離エネルギー、

及び結合解離エネルギーを表1-1及び表1-2に示した。更に、添加剤A1～A27、a1～a12、及びa25について、プロトン解離エネルギーを横軸にプロットし、結合解離エネルギーを縦軸にプロットした図を図1に示す。

[0106] [表1-1]

	化合物名	メーカー	解離性 プロトン の有無	プロトン解離 エネルギー (kJ/mol)	結合解離 エネルギー (kJ/mol)
A1	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolone	T社	有	1428.1	343.54
A2	Bis(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone)	T社	有	1372.0	330.74
A3	1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one	T社	有	1442.3	376.19
A4	5-Mercapto-1-methyltetrazole	T社	有	1345.9	340.98
A5	X-12-1214A	S社	有	1455.7	404.53
A6	Phthalic Hydrazide	T社	有	1402.5	342.58
A7	Maleic Hydrazide	T社	有	1395.1	340.63
A8	2-Mercaptobenzimidazole	T社	有	1372.9	318.24
A9	Isatin	T社	有	1428.6	422.11
A10	3-Methyl-1-p-tolyl-5-pyrazolone	T社	有	1403.1	313.44
A11	Pyrrole-2-carboxylic acid	T社	有	1432.5	437.78
A12	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol	T社	有	1438.6	322.11
A13	N-Phenyl-1-naphthylamine	T社	有	1471.0	349.58
A14	Oxindole	T社	有	1474.5	359.34
A15	7-Hydroxy-5-methyl-[1,2,4]triazolo [1,5-a]pyrimidine	T社	有	1346.7	368.48
A16	5-Phenylhydantoin	T社	有	1435.0	320.69
A17	3-Amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one	T社	有	1435.8	341.53
A18	1-(4-Chlorophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone	T社	有	1380.6	315.12
A19	1-Phenyl-3-pyrazolidone	T社	有	1445.6	302.65
A20	5-Aminosalicylic Acid	T社	有	1396.2	340.00
A21	Irganox3114	B社	有	1407.8	330.32
A22	IrganoxMD1024	B社	有	1388.2	326.73
A23	アデカスタブ A0-40	AD社	有	1450.7	342.29
A24	アデカスタブ A0-80	AD社	有	1377.6	329.31
A25	N,N'-Di-2-naphthyl-1,4-phenylenediamine	T社	有	1459.2	345.50
A26	2-[2-Hydroxy-5-[2-(methacryloyloxy)ethyl]phenyl]-2H-benzotriazole	T社	有	1447.3	383.95
A27	3-Methyl-1-(4-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-one	T社	有	1342.7	348.85

[0107]

[表1-2]

	化合物名	メーカー	解離性 プロトンの有無	プロトン解離 エネルギー (kJ/mol)	結合解離 エネルギー (kJ/mol)
a1	Benzoic acid	F社	有	1435.6	452.74
a2	1H-1,2,4-Triazole	T社	有	1460.8	477.98
a3	1,2,3-Triazole	F社	有	1453.1	477.94
a4	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) Sebacate	F社	有	1548.6	401.68
a5	Phthalimide	T社	有	1445.9	493.62
a6	5,5-Dimethylhydantoin	T社	有	1457.4	452.62
a7	水溶性メチロールメラミン (ニカレジン S176)	C社	有	1504.8	403.18
a8	3,5-Dimethyl-1-hydroxymethylpyrazole	T社	有	1535.7	382.94
a9	o-Sulfobenzimide	T社	有	1370.3	465.44
a10	Oxalic acid	F社	有	1352.9	479.90
a11	Phthalazone	T社	有	1486.1	464.14
a12	2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolone	T社	有	1635.5	397.28
a13	1,8-Naphthyridine	T社	無	計算 対象外	461.25
a14	1,10-Phenanthroline	T社	無		461.67
a15	4-Vinylpyridine	T社	無		468.69
a16	1,3-bis(4,5-dihydrooxazol-2-yl)benzene	F社	無		365.41
a17	2,3-Benzofuran	T社	無		492.73
a18	Benzothiazole	T社	無		482.81
a19	2,1,3-Benzothiadiazol	T社	無		491.92
a20	1,5-Pentamethylenetetrazole	T社	無		274.12
a21	Benzofurazan	A社	無		493.58
a22	AnthraniI	T社	無		491.18
a23	Pyridine	F社	無		468.29
a24	Triphenyl phosphite	T社	無		488.59
a25	Pyrazole	T社	有	1509.4	477.36

[0108] 表1-1及び表1-2に記載のメーカー名は以下の通りである。

F社：富士フイルム和光純薬（株）

T社：東京化成工業（株）

S社：信越化学工業（株）

C社：日本カーバイド工業（株）

B社：BASF

AD社：（株）ADEKA

A社：Aldrich

なお、A5のX-12-1214A（商品名）は信越化学工業（株）製の

ベンゾトリアゾール構造を有するシランカップリング剤である。

A21のIrganox3114（商品名）はBASF社製の1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trioneである。

A22のIrganoxMD1024（商品名）はBASF社製の2',3-Bis[[3-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazideである。

A23のアデカスタブ AO-40（商品名）は（株）ADEKA製の6,6'-di-tert-butyl-4,4'-butylidenedi-m-cresolである。

A24のアデカスタブ AO-80（商品名）は（株）ADEKA製の3,9-Bis{2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy]-1,1-dimethylethyl}-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecaneである。

また、a7の水溶性メチロールメラミン（ニカレジンS176：商品名）は、日本カーバイド工業（株）製の水溶性メチロールメラミンである。

[0109] ・正極形成用組成物（電極スラリー）の調製

[実施例1～15、比較例2～25]

添加剤A1～A15及び添加剤a1～a24の各添加剤について5質量%のNMP溶液（添加剤溶液）を調製した。続いて、表2-1、表2-3、及び表2-4に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、添加剤溶液、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、いずれも各100g、固形分は73質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O（質量比）=95/5となるように調整した。

なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0110] [実施例 16～19、比較例 26]

表 2-2 及び表 2-4 に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、添加剤、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、いずれも各 100 g、固形分は 73 質量%とし、スラリーの溶媒組成は NMP/H₂O (質量比) = 95/5 となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0111] [実施例 20]

添加剤 A 2 について 5 質量%の NMP 溶液 (添加剤溶液) を調製した。表 2-2 に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、添加剤溶液、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100 g、固形分は 71 質量%とし、スラリーの溶媒組成は NMP/H₂O (質量比) = 95/5 となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0112] [実施例 21]

添加剤 A 2 について 5 質量%の NMP 溶液 (添加剤溶液) を調製した。表 2-2 に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、添加剤溶液、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100 g、固形分は 73.5 質量%とし、スラリーの溶媒組成は NMP/H₂O (質量比) = 95/5 となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0113] [実施例 22～28]

添加剤 A 20～A 26 の各添加剤について 5 質量%の NMP 溶液 (添加剤

溶液)を調製した。続いて、表2-2に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、添加剤溶液、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、いずれも各100g、固形分は73.5質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O(質量比)=98.5/1.5となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0114] [実施例29]

表2-2に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、添加剤、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100g、固形分は73.5質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O(質量比)=98.5/1.5となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0115] [比較例1]

表2-3に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100g、固形分は73質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O(質量比)=95/5となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0116] [比較例27]

表2-4に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100g、固形分は71質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O(質量比)=95/5となるように調整した。なお、上記水はスラリー

中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0117] [比較例 28]

表 2-4 に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100g、固形分は73.5質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O（質量比）=95/5となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0118] [比較例 29]

表 2-4 に示す組成比となるように、ドライブース内にて、正極活物質、バインダー粉末、導電助剤、NMP、及び水を混合し、自転・公転方式ミキサーを用いて混合することで、電極スラリーを得た。調製したスラリーの総量は、100g、固形分は73.5質量%とし、スラリーの溶媒組成はNMP/H₂O（質量比）=98.5/1.5となるように調整した。なお、上記水はスラリー中に水分量が多い状態を意図的に生み出すために添加している。

[0119] 上記で得られたスラリーについて、調製直後にレオメータ（条件1）もしくはレオメータ（条件2）を用いて粘度測定を行った。また、24時間/40℃で保管した後に目視にてゲル化の有無を確認した。ゲル化していないものについては、同様にレオメータ（条件1）もしくはレオメータ（条件2）を用いて粘度測定を行うことで、増粘及びゲル化傾向の有無を確認し、以下の基準に基づいて判定した。各表にはこれらの評価もまとめた。なお、実施例1～21及び比較例1～28の粘度は、レオメータ（条件1）で測定を行い、実施例22～29及び比較例29の粘度は、レオメータ（条件2）で測定を行った。

[判定基準]

A：組成物がゲル化しておらず、電極形成への使用が可能なもの

B：組成物がゲル化し、電極形成への使用ができないもの

粘度変化率（%）=（（保存後粘度－初期粘度）／初期粘度）×100

[0120] 実施例1～29、及び比較例1～29で得られた電極スラリーを、それぞれ、集電体であるアルミニウム箔（15 μ m厚み、（株）UACJ）に、ドクターブレードを用いて均一に塗布し、80℃で30分の乾燥をして活物質層を形成し、さらにロールプレス機で、線圧0.25kN/cmで2回、1kN/cmで2回、3kN/cmで2回のプレス処理をすることで電極を作製した。得られた正極電極から、直径10mmの円盤状の電極を4枚打ち抜き、正極電極層の質量（打ち抜いた電極の質量から、電極未塗工部を直径10mmに打ち抜いたものの質量を差し引いたもの）及び電極層厚み（打ち抜いた電極の厚みから、基材の厚みを引いたもの）を測定し、それらの平均値から電極密度を求めた。各表にはこれらの評価もまとめた。

[0121] [表2-1]

	固形分 (g)					粘度 (mPa·s)		粘度変化率 (%)	電極密度 (g/mL)	評価
	正極活物質		バインダー	導電助剤	添加剤	当日	翌日			
実施例1	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A1 (0.073g)	5.04	5.86	16	3.21	A
実施例2	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A2 (0.073g)	4.83	5.75	19	3.26	A
実施例3	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A3 (0.073g)	4.77	4.56	-4	3.25	A
実施例4	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A4 (0.073g)	4.95	6.36	28	3.24	A
実施例5	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A5 (0.073g)	5.29	5.78	9	3.23	A
実施例6	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A6 (0.073g)	5.17	5.57	8	3.21	A
実施例7	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A7 (0.073g)	6.16	6.48	5	3.22	A
実施例8	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A8 (0.073g)	5.14	4.32	-16	3.25	A
実施例9	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A9 (0.073g)	5.12	5.86	14	3.19	A
実施例10	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A10 (0.073g)	5.04	5.53	10	3.22	A
実施例11	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A11 (0.073g)	4.85	4.28	-12	3.18	A
実施例12	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A12 (0.073g)	5.02	5.32	6	3.25	A
実施例13	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A13 (0.073g)	4.32	3.17	-27	3.23	A
実施例14	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A14 (0.073g)	4.64	7.79	68	3.22	A
実施例15	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A15 (0.073g)	4.72	15.10	220	3.16	A

[0122]

[表2-2]

	固形分 (g)					粘度 (mPa・s)		粘度 変化 率 (%)	電極 密度 (g/mL)	評価
	正極活物質		ハインダ-	導電助剤	添加剤	当日	翌日			
実施例16	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A16 (0.073g)	5.41	6.42	19	3.22	A
実施例17	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A17 (0.073g)	4.83	5.17	7	3.25	A
実施例18	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A18 (0.073g)	4.88	5.10	5	3.23	A
実施例19	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	A19 (0.073g)	4.95	5.35	8	3.22	A
実施例20	-	T81RS (69.15g)	Solef5130 (0.71g)	AB (1.065g)	A2 (0.071g)	5.41	6.02	11	3.10	A
実施例21	S-800 (71.59g)	-	Solef5130 (0.735g)	AB (1.1025g)	A2 (0.0735g)	4.36	6.39	47	3.12	A
実施例22	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A20 (0.073g)	3.67	3.95	8	3.53	A
実施例23	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A21 (0.073g)	3.78	3.59	-5	3.33	A
実施例24	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A22 (0.073g)	3.27	3.71	14	3.31	A
実施例25	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A23 (0.073g)	3.49	3.48	0	3.31	A
実施例26	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A24 (0.073g)	3.63	3.73	3	3.29	A
実施例27	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A25 (0.073g)	3.95	2.80	-29	3.30	A
実施例28	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A26 (0.073g)	3.43	3.60	5	3.28	A
実施例29	S-800 (57.27g)	T81RS (14.32g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	A27 (0.073g)	3.29	4.90	49	3.35	A

[0123]

[表2-3]

	固形分 (g)					粘度 (mPa・s)		粘度変化率 (%)	電極密度 (g/mL)	評価
	正極活物質		ハインダー	導電助剤	添加剤	当日	翌日			
比較例1	S-800 (35.59g)	T81RS (35.59g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	-	3.66	ゲル化	-	3.22	B
比較例2	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a1 (0.073g)	4.52	ゲル化	-	3.22	B
比較例3	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a2 (0.073g)	4.38	ゲル化	-	3.24	B
比較例4	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a3 (0.073g)	4.69	ゲル化	-	3.23	B
比較例5	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a4 (0.073g)	3.93	ゲル化	-	3.26	B
比較例6	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a5 (0.073g)	4.54	ゲル化	-	3.22	B
比較例7	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a6 (0.073g)	4.37	ゲル化	-	3.34	B
比較例8	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a7 (0.073g)	3.42	ゲル化	-	3.23	B
比較例9	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a8 (0.073g)	4.25	ゲル化	-	3.19	B
比較例10	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a9 (0.073g)	4.41	ゲル化	-	3.22	B
比較例11	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a10 (0.073g)	4.71	ゲル化	-	3.25	B
比較例12	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a11 (0.073g)	4.14	ゲル化	-	3.23	B
比較例13	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a12 (0.073g)	3.76	ゲル化	-	3.22	B
比較例14	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a13 (0.073g)	3.56	ゲル化	-	3.19	B

[0124]

[表2-4]

	固形分 (g)					粘度 (mPa・s)		粘度変化率 (%)	電極密度 (g/mL)	評価
	正極活物質		バインダー	導電助剤	添加剤	当日	翌日			
比較例15	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a14 (0.073g)	3.82	ゲル化	-	3.20	B
比較例16	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a15 (0.073g)	3.34	ゲル化	-	3.22	B
比較例17	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a16 (0.073g)	3.92	ゲル化	-	3.25	B
比較例18	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a17 (0.073g)	4.02	ゲル化	-	3.21	B
比較例19	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a18 (0.073g)	4.05	ゲル化	-	3.23	B
比較例20	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a19 (0.073g)	3.78	ゲル化	-	3.17	B
比較例21	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a20 (0.073g)	3.81	ゲル化	-	3.30	B
比較例22	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a21 (0.073g)	3.90	ゲル化	-	3.25	B
比較例23	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a22 (0.073g)	3.59	ゲル化	-	3.27	B
比較例24	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a23 (0.073g)	4.95	ゲル化	-	3.22	B
比較例25	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a24 (0.073g)	4.62	ゲル化	-	3.21	B
比較例26	S-800 (35.55g)	T81RS (35.55g)	Solef5130 (0.73g)	AB (1.095g)	a25 (0.073g)	3.80	ゲル化	-	3.25	B
比較例27	-	T81RS (69.23g)	Solef5130 (0.71g)	AB (1.065g)	-	4.15	ゲル化	-	3.11	B
比較例28	S-800 (71.66g)	-	Solef5130 (0.735g)	AB (1.1025g)	-	4.52	ゲル化	-	3.11	B
比較例29	S-800 (57.33g)	T81RS (14.33g)	Solef5130 (0.74g)	AB (1.103g)	-	2.85	ゲル化	-	3.33	B

表2-3及び表2-4の「粘度変化率 (%)」の結果における「-」は、24時間/40℃の保管によりゲル化しており、24時間/40℃で保管した後の粘度が測定できなかったことを表す。

[0125] 上記表2-1～表2-4の結果より、プロトン解離エネルギーが、1504.7 (kJ/mol) 未満であり、かつ結合解離エネルギーが、452.61 (kJ/mol) 未満である特定の添加剤を含む本発明の電極形成用組成物において、増粘やゲル化が抑制され、保存安定性が向上したことが確認された。

そのため、電極形成用組成物を調製してから時間が経過しても塗工性が損なわれることなく、リチウムイオン二次電池の工業的生産に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 環構造と不飽和結合とを有する化合物、正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物であって、
前記化合物が、分子内に解離性のプロトンを有し、
前記化合物のプロトン解離エネルギーが、 1504.7 (kJ/mol) 未満であり、
前記化合物の結合解離エネルギーが、 452.61 (kJ/mol) 未満である、
電極形成用組成物。
- [請求項2] 前記正極活物質が、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを含む、請求項1に記載の電極形成用組成物。
- [請求項3] 前記第1の正極活物質が、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子であって、前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子のCu K α 放射線源を使用するX線回折パターンから得られる(104)面の回折ピークに基づいてシェラーの式によって決定される結晶子径が、 20 nm以上 500 nm未満である、請求項2に記載の電極形成用組成物。
- [請求項4] 前記第2の正極活物質が、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子であって、前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子のCu K α 放射線源を使用するX線回折パターンから得られる(104)面の回折ピークに基づいてシェラーの式によって決定される結晶子径が、 50 nm以上 800 nm未満である、請求項2に記載の電極形成用組成物。
- [請求項5] 前記第1の正極活物質における前記層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子が、一般式 $Li_aNi_{(1-x-y)}Co_xM^1_yM^2_zO_2$ (式中、 M^1 は、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種、 M^2 は、Zr、Ti、Mg、B、W及びVからなる群より選

ばれる少なくとも1種を表し、 $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$ である)で表される結晶性金属系酸化物粒子である、請求項3に記載の電極形成用組成物。

[請求項6] 前記第2の正極活物質における前記層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子が、一般式 $Li_a Ni_{(1-x-y)} Co_x M^1_y M^2_z O_2$ (式中、 M^1 は、Mn及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1種、 M^2 は、Zr、Ti、Mg、B、W及びVからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、 $1.00 \leq a \leq 1.50$ 、 $0.00 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.50$ 、 $0.000 \leq z \leq 0.020$ である)で表される結晶性金属系酸化物粒子である、請求項4に記載の電極形成用組成物。

[請求項7] 前記環構造が、芳香族環である、請求項1に記載の電極形成用組成物。

[請求項8] 前記化合物が、ヘテロ原子を有する、請求項1に記載の電極形成用組成物。

[請求項9] 前記正極活物質が、Niを含有する金属酸化物を含む、請求項1に記載の電極形成用組成物。

[請求項10] 前記正極活物質がNiを含有し、前記正極活物質におけるNi含有率が30質量%以上61質量%以下である、請求項1に記載の電極形成用組成物。

[請求項11] 前記溶媒が、非プロトン性溶媒である、請求項1に記載の電極形成用組成物。

[請求項12] 前記バインダーが、フッ素系バインダーである、請求項1に記載の電極形成用組成物。

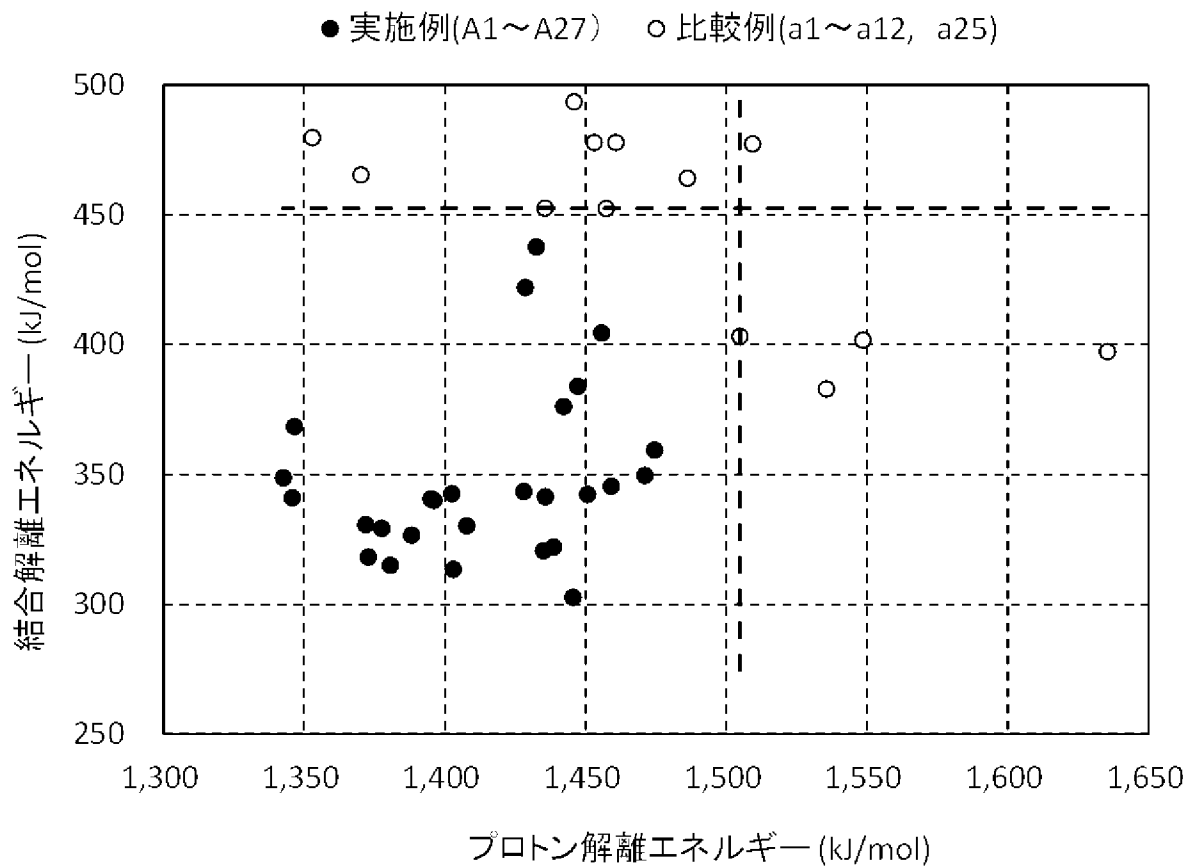
[請求項13] さらに、導電助剤を含む、請求項1に記載の電極形成用組成物。

[請求項14] 請求項1から13のいずれかに記載の電極形成用組成物から得られる電極層。

- [請求項15] 請求項14に記載の電極層を備える二次電池。
- [請求項16] 請求項1から13のいずれかに記載の電極形成用組成物を製造する、電極形成用組成物の製造方法であって、
前記化合物と、前記バインダーと、前記溶媒と、多結晶体である第1の正極活物質と、単結晶体である第2の正極活物質とを混合することを含む、電極形成用組成物の製造方法。
- [請求項17] 前記電極形成用組成物における前記第1の正極活物質と前記第2の正極活物質との質量割合（第1の正極活物質：第2の正極活物質）が、2：8～8：2である、請求項16に記載の電極形成用組成物の製造方法。
- [請求項18] 多結晶体である第1の正極活物質、単結晶体である第2の正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物の添加剤であって、
分子内に解離性のプロトンを有し、プロトン解離エネルギーが1504.7 (kJ/mol) 未満であり、結合解離エネルギーが452.61 (kJ/mol) 未満である、添加剤。
- [請求項19] 多結晶体である第1の正極活物質、単結晶体である第2の正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化抑制剤であって、
分子内に解離性のプロトンを有し、プロトン解離エネルギーが1504.7 (kJ/mol) 未満であり、結合解離エネルギーが452.61 (kJ/mol) 未満である、ゲル化抑制剤。
- [請求項20] 多結晶体である第1の正極活物質、単結晶体である第2の正極活物質、バインダー、及び溶媒を含む電極形成用組成物のゲル化を抑制する方法であって、
前記電極形成用組成物が、分子内に解離性のプロトンを有し、プロトン解離エネルギーが1504.7 (kJ/mol) 未満であり、結合解離エネルギーが452.61 (kJ/mol) 未満である化合物

を含有する状態にする、ゲル化を抑制する方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/039211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)i FI: H01M4/139; H01M4/13; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36 D; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525; 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) H01M4/139; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/1391		
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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111463508 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 28 July 2020 (2020-07-28) example 1	1, 7, 11-15
X	WO 2012/029839 A1 (ZEON CORPORATION) 08 March 2012 (2012-03-08) example 1	1, 7-8, 13-15
Y		2-6, 9-10, 16-20
Y	US 2021/0384505 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 09 December 2021 (2021-12-09) example 1, tables 2-3	2-6, 9-10, 16, 18-20
Y	US 2021/0135215 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 May 2021 (2021-05-06) paragraphs [0025], [0088], examples 1-1, fig. 2	2-6, 9-10, 16, 18-20
Y	JP 2022-542774 A (BASF SHANSHAN BATTERY MATERIALS (NINGXIANG) CO., LTD.) 07 October 2022 (2022-10-07) claim 1, examples	2, 5, 16-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 January 2025		Date of mailing of the international search report 28 January 2025
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/JP2024/039211

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	111463508	A	28 July 2020	(Family: none)	
WO	2012/029839	A1	08 March 2012	CN 103190022	A
				KR 10-2013-0113442	A
US	2021/0384505	A1	09 December 2021	EP 3919445	A1
				KR 10-2293034	B
				CN 113363439	A
US	2021/0135215	A1	06 May 2021	EP 3817105	A1
				KR 10-2021-0052320	A
				CN 112751025	A
JP	2022-542774	A	07 October 2022	US 2022/0416236	A1
				claim 1, examples	
				WO 2021/000868	A1
				EP 3996171	A1
US	2021/0384502	A1	09 December 2021	EP 3919444	A2
				KR 10-2021-0150863	A
				CN 113764656	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i FI: H01M4/139; H01M4/13; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36 D; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/139; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/1391</p> <p>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</p> <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 - 2025年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2025年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2025年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2025年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2025年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2025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 - 2025年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2025年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2025年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>CN 111463508 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 28.07.2020 (2020-07-28) 実施例1</td> <td>1,7,11-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2012/029839 A1 (日本ゼオン株式会社) 08.03.2012 (2012-03-08) 実施例1</td> <td>1,7-8,13-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2-6,9-10,16-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2021/0384505 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 09.12.2021 (2021-12-09) 実施例1, 表2-3</td> <td>2-6,9-10,16,18-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2021/0135215 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06.05.2021 (2021-05-06) 段落0025, 0088, 実施例1-1, 図2</td> <td>2-6,9-10,16,18-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2022-542774 A (BASF SHANSHAN BATTERY MATERIAL S (NINGXIANG) CO., LTD.) 07.10.2022 (2022-10-07) 請求項1, 実施例</td> <td>2,5,16-20</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	CN 111463508 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 28.07.2020 (2020-07-28) 実施例1	1,7,11-15	X	WO 2012/029839 A1 (日本ゼオン株式会社) 08.03.2012 (2012-03-08) 実施例1	1,7-8,13-15	Y		2-6,9-10,16-20	Y	US 2021/0384505 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 09.12.2021 (2021-12-09) 実施例1, 表2-3	2-6,9-10,16,18-20	Y	US 2021/0135215 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06.05.2021 (2021-05-06) 段落0025, 0088, 実施例1-1, 図2	2-6,9-10,16,18-20	Y	JP 2022-542774 A (BASF SHANSHAN BATTERY MATERIAL S (NINGXIANG) CO., LTD.) 07.10.2022 (2022-10-07) 請求項1, 実施例	2,5,16-20
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	CN 111463508 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 28.07.2020 (2020-07-28) 実施例1	1,7,11-15																					
X	WO 2012/029839 A1 (日本ゼオン株式会社) 08.03.2012 (2012-03-08) 実施例1	1,7-8,13-15																					
Y		2-6,9-10,16-20																					
Y	US 2021/0384505 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 09.12.2021 (2021-12-09) 実施例1, 表2-3	2-6,9-10,16,18-20																					
Y	US 2021/0135215 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06.05.2021 (2021-05-06) 段落0025, 0088, 実施例1-1, 図2	2-6,9-10,16,18-20																					
Y	JP 2022-542774 A (BASF SHANSHAN BATTERY MATERIAL S (NINGXIANG) CO., LTD.) 07.10.2022 (2022-10-07) 請求項1, 実施例	2,5,16-20																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.01.2025</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.01.2025</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鈴木 雅雄 4M 3493</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																						

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/JP2024/039211

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111463508 A	28.07.2020	(ファミリーなし)	
WO 2012/029839 A1	08.03.2012	CN 103190022 A KR 10-2013-0113442 A	
US 2021/0384505 A1	09.12.2021	EP 3919445 A1 KR 10-2293034 B CN 113363439 A	
US 2021/0135215 A1	06.05.2021	EP 3817105 A1 KR 10-2021-0052320 A CN 112751025 A	
JP 2022-542774 A	07.10.2022	US 2022/0416236 A1 請求項1, 実施例 WO 2021/000868 A1 EP 3996171 A1	
US 2021/0384502 A1	09.12.2021	EP 3919444 A2 KR 10-2021-0150863 A CN 113764656 A	