(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
2024年5月16日(16.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/101231 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 50/105* (2021.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/039354

(22) 国際出願日： 2023年10月31日(31.10.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-179914 2022年11月9日(09.11.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 利根川 明央 (**TONEGAWA, Akihisa**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 香野 大輔 (**KOHNO, Daisuke**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 猪瀬 耐 (**INOSE, Tsuyoshi**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 井上 浩文 (**INOUE, Hirofumi**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (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, 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,

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE, AND COMPOSITION FOR POSITIVE ELECTRODE MIXTURE LAYER

(54) 発明の名称： 二次電池、正極及び正極合剤層用組成物

(57) **Abstract:** This secondary battery comprises: a positive electrode containing a positive electrode collector and a positive electrode mixture layer that is disposed on the positive electrode collector and that includes a positive electrode active substance; a negative electrode containing a negative electrode collector and a negative electrode mixture layer that is disposed on the negative electrode collector and that includes a negative electrode active substance; and a housing material housing the positive electrode and the negative electrode. The secondary battery has a structure in which multiple positive electrodes and negative electrodes are layered in the thickness direction. The positive electrode mixture layer includes filamentous carbon. When the secondary battery is discharged at a 5 C current from the fully charged state to the discharge end voltage, σ/A is 0.35 (° C/Ah) or less, where σ (° C) is the standard deviation of temperature rise at the temperature measurement point on the housing material and A (Ah) is the rated capacity of the battery.

(57) 要約：正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極と、負極集電体及び前記負極集電体上に配置された負極活物質を含む負極合剤層を備える負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備える二次電池であって、 前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、 前記正極合剤層は繊維状炭素を含み、前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ/Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下である二次電池。

WO 2024/101231 A1

［続葉有］

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 ： 二次電池、正極及び正極合剤層用組成物

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池、正極及び正極合剤層用組成物に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は小型、軽量、かつ高い電圧という特性を活かし、ノート型ＰＣ、携帯電話、スマートフォン、タブレット型ＰＣ等の電子機器に広く使用されている。近年、環境問題を背景に、電池のみで走行を行う電気自動車（ＥＶ）、ガソリンエンジンと電池を組み合わせたハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）等にてリチウム系二次電池等の二次電池が普及している。

[0003] 将来使用が期待されている活物質は、正極活物質はいわゆる三元系化合物のうちニッケルの比率が高いもの、あるいはオリビン型リン酸塩であり、負極活物質はシリコンである。正極活物質はそれぞれ、$Li_a(Ni_xMn_yCo_z)O_2$（$0 \leqq a \leqq 1$、$x+y+z=1$）あるいはLi_aMPO_4（$0 \leqq a \leqq 1$、Ｍは Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ及びＣｕから選ばれる１種以上である）という組成式で表される。

[0004] これらの正極活物質を用いることによる弊害が存在する。それは従来の活物質であるLi_aCoO_2、$Li_a(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$（$0 \leqq a \leqq 1$）等に比べ、サイクル特性とレート特性の両立が難しいことである。

[0005] このような課題を解決しようとした例としては、繊維状炭素とカーボンブラックが連結されてなり、かつＪＩＳ　Ｋ　１４６９で規定される灰分が１．０質量％以下であるカーボンブラック複合体とオリビン形リン酸鉄リチウムを含有してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極が開示されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－１０８８８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１では、正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電池、例えば、ラミネート型の二次電池について、レート特性及びサイクル特性を向上させる手法については検討されていない。

[0008] 本開示は、上記従来の事情に鑑みてなされたものであり、正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、レート特性及びサイクル特性に優れる二次電池並びに、正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、レート特性及びサイクル特性に優れる二次電池を作製可能な正極及び正極合剤層用組成物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

[0009] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

＜１＞ 正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極と、負極集電体及び前記負極集電体上に配置された負極活物質を含む負極合剤層を備える負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備える二次電池であって、 前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、

前記正極合剤層は繊維状炭素を含み、前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下である二次電池。

＜２＞ 前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記σ／Ａが０．３０（℃／Ａｈ）以下である＜１＞の二次電池。

＜３＞ 前記二次電池を完全放電状態から充電終止電圧まで５Ｃの電流で充電したとき、前記σ／Ａが０．２５（℃／Ａｈ）以下である＜１＞又は＜２＞に記載の二次電池。

＜４＞ 正極の１枚当たりの平均電極面積が２０ｃｍ^2～１００００ｃｍ^{2}で

ある＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜５＞　前記二次電池がラミネート型である＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜６＞　前記正極及び前記負極の積層数がそれぞれ４以上である、＜５＞に記載の二次電池。

＜７＞　前記二次電池が巻回型である、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜８＞　巻回数が４以上である、＜７＞に記載の二次電池。

＜９＞　前記正極合剤層がさらにカーボンブラックを含む＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１０＞　前記正極合剤層の厚さ及び前記負極合剤層の厚さは、それぞれ独立に３０μｍ以上である＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１１＞　前記正極合剤層の密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、前記負極合剤層の密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上である＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１２＞　前記正極合剤層の目付量が１０．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上、前記負極合剤層の目付量が５．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上である＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の二次電池。＜１３＞　前記正極活物質が$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（ｘ、ｙ、ｚ、ｗ≧０、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｗ＝１）、$LiMPO_4$（ＭはＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＮｉから選択される１種以上）及び$LiMn_aNi_bO_4$（ａ，ｂ≧０、ａ＋ｂ＝２）から選択される少なくとも１種を含む＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１４＞　前記正極活物質が$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（ｘ、ｙ、ｚ、ｗ≧０、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｗ＝１）を含む＜１＞～＜１３＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１５＞　前記正極活物質が、$LiMPO_4$（ＭはＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＮｉから選択される１種以上）を含む＜１＞～＜１４＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１６＞　前記正極合剤層の密度が２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、前記負極合剤層の密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上である、＜１５＞に記載の二次電池。

＜１７＞　前記負極活物質がＳｉ、ＳｉＯ$_x$（０＜ｘ≦２）、ソフトカーボン、ハードカーボン、黒鉛、シリコンと炭素の複合化物、Ｌｉ$_4$Ｔｉ$_5$Ｏ$_{12}$及び金属Ｌｉから選択される少なくとも１種を含む＜１＞～＜１６＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１８＞　前記負極活物質が黒鉛を含む＜１＞～＜１７＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１９＞　正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極であって、

前記正極合剤層は繊維状炭素を含み、

前記正極と、負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備え、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電池とした際に前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下となる正極。

＜２０＞　正極活物質を含む正極合剤層の形成に用いる正極合剤層用組成物であって、

前記正極合剤層用組成物は繊維状炭素を含み、

正極集電体及び前記正極集電体上に配置された前記正極合剤層用組成物から形成された正極合剤層を備える正極と、負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備え、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電池とした際に前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下となる正極合剤層用組成物。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、レート特性及びサイクル特性に優れる二次電池並びに、正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、レート特性及びサイクル特性に優れる二次電池を作製可能な正極及び正極合剤層用組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]ラミネート型の二次電池の厚さ方向の断面図である。

[図2]ラミネート型の二次電池の斜視図である。

[図3]ラミネート型の二次電池の外装材に収容される正極、負極及びセパレータの斜視図である。

[図4]実施例１及び比較例１における初期ＤＣＲの測定結果を示すグラフである。

[図5]実施例１及び比較例１において、正極目付量が１７．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であるときのＤＣＲ変化率を示すグラフである。

[図6]実施例１及び比較例１において、正極目付量が１７．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であるときの電流値と充電容量比との関係を示すグラフである。

[図7]実施例１及び比較例１において、正極目付量が２４．５ｍｇ／ｃｍ^{2}であるときの電流値と充電容量比との関係を示すグラフである。

[図8]実施例２及び比較例２において、高レートでの充放電試験を行った際の放電容量維持率を示すグラフである。

[図9]実施例２及び比較例２において、０．２Ｃ充放電での放電容量を１００％としたときの５Ｃ充放電での放電容量の割合を示すグラフである。

[図10]比較例２において、サイクル経過に伴う電圧カーブの変化を示すグラフである。

[図11]実施例２において、サイクル経過に伴う電圧カーブの変化を示すグラフである。

[図12]実施例２及び比較例２において、高レートでの充放電試験を４００サイクル行った後の充放電における電圧カーブを示すグラフである。

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詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

[0013] 本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

本開示にて二次電池の具体例を図面を参照しながら説明する場合、本開示は図面に示された形態に限定されるものではない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

[0014] ［二次電池］

本開示の二次電池は、正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極と、負極集電体及び前記負極集電体上に配置された負極活物質を含む負極合剤層を備える負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備える二次電池であって、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、前記正極合剤層は繊維状炭素を含み、前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ/Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下である。

[0015] 本開示の二次電池では、正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有することで外装材上の温度測定点における温度上昇を計測することができ、複数の温度測定点での温度上昇のばらつきである温度上昇の標準偏差を評価することができる。さらに、繊維状炭素を含む正極合剤層を採用することで高レート放電時でのσ／Ａを０．３５（℃／Ａｈ）以下に調整しやすく、σ／Ａを０．３５（℃／Ａｈ）以下とすることで、均一に電流が流れやすくなり、サイクル後の直流抵抗の増加幅が減少し、二次電池のサイクル特性が向上する、と推測される。さらに、高レート放電時でのσ／Ａを０．３５（℃／Ａｈ）以下とすることで、局所的な温度上昇が抑制されており、これはガス発生、電解液の分解、正極活物質の分解等が抑制されていることと関係する。その結果、低レート充放電に対する高レート充放電での容量維持率が高まる（レート特性に優れる）、と推測される。

本開示において「満充電状態」は、二次電池の場合、電池を終止電圧を４．２Ｖ以上として０．２Ｃで充電した後の状態である。

本開示において「完全放電状態」は、二次電池の場合、電池を終止電圧を２．８Ｖ以下として０．２Ｃで放電した後の状態である。

一般的な例として、充電終止電圧は４．２Ｖ以上、放電終止電圧は２．８Ｖ以下に設定される。

[0016] 二次電池の形態としては、外装材に収容された正極及び負極が厚さ方向において複数積層された構造を有していればよく、ラミネート型の二次電池であってもよく、巻回型の二次電池であってもよい。巻回型の二次電池としては、例えば、正極と負極とをセパレータを介して積層してなる積層体を巻回して得られた電極対及び電解液を円筒型の外装体内に封入した円筒型の二次電池であってもよく、あるいは、正極と負極とを固体電解質を介して積層してなる積層体を巻回して得られたセルを円筒型の外装体内に封入した円筒型の二次電池であってもよい。

[0017] 二次電池は、正極と負極とをセパレータを介して積層してなる積層体、及び電解液が外装材に収納された電池であってもよく、正極と負極とを固体電解質を介して積層してなる積層体が外装材に収納された電池であってもよい。

[0018] 正極及び負極の積層数は、それぞれ２以上であってもよく、３以上であってもよく、４以上であってもよい。本開示では、正極及び負極が積層されていることで外装材上の温度測定点における温度上昇を計測することができ、当該温度上昇の標準偏差を適正な範囲とすることでレート特性及びサイクル特性に優れる二次電池が得られる。

正極及び負極の積層数の上限は特に限定されず、例えば、１００以下であってもよく、５０以下であってもよい。

巻回型の二次電池の場合は、上記積層数は巻回数を意味する。

[0019] 図１～図３にてラミネート型の二次電池の例を示す。図１は、ラミネート型の二次電池の厚さ方向の断面図であり、図２は、ラミネート型の二次電池の斜視図であり、図３は、ラミネート型の二次電池の外装材に収容される正極、負極及びセパレータの斜視図である。

[0020] 図１では、二次電池１０では、正極１と負極３とをセパレータ５を介して積層してなる積層体が外装材６に収容されている。また、正極タブ２Ａ及び負極タブ２Ｂは外装体６外まで延設している。図１では、負極の積層数が６、正極の積層数が５である二次電池を図示しているが、本開示では負極及び正極の積層数はこれらに限定されない。

[0021] 図３では、厚さ方向にて正極１及び負極３を交互に配置する構成が示されている。さらに、正極１と負極３との間にはセパレータ５が配置される。各部材を積層させたときに、複数の正極タブ２Ａがそれぞれ重なり、かつ、複数の負極タブ２Ｂがそれぞれ重なるように複数の正極１及び負極３が配置される。このような位置関係で配置させた正極１、負極３及びセパレータ５を外装材６に収容し、さらに電解液を外装材６に収容した後に開口部を熱融着等により封止することで図２に示すラミネート型の二次電池１０が得られる。

[0022] 外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差は、例えば、以下のようにして求めることができる。まず、二次電池について、充電終止電圧を４．２Ｖとして０．２Ｃの電流で定電流充電を行い、次いで、放電終止電圧を２．５Ｖとして５Ｃの電流で定電流放電を行う。この定電流放電の際に、外装材上の７点での温度を測定する。例えば、図２に示すラミネート型の二次電池１０を用いて温度測定を行う場合、丸点線で示す７つの領域について温度を測定すればよい。このとき、測定点ごとの温度のばらつきを把握する観点から、隣接する測定点間の距離を１０ｍｍ以上とすることが望ましい。充電時の温度測定は放電終止電圧２．５Ｖとして０．２Ｃの電流で定電流放電を行い、次いで充電終止電圧を４．２Ｖとして５Ｃの電流で定電流充電を行った際の定電流充電時に行う。

[0023] 例えば、定電流充電及び定電流放電の際に、７つの領域について温度を測定し、各測定点での充電時の温度上昇幅（最大温度－最小温度）及び放電時の温度上昇幅（最大温度－最小温度）を求める。そして、放電時の温度上昇幅の各測定結果から高レート放電時での温度上昇の標準偏差σを求めること

ができる。同様に、充電時の温度上昇幅の各測定結果から高レート充電時での温度上昇の標準偏差σを求めることができる。

[0024] 二次電池を５Ｃの電流で放電したとき、外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差σ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ/Ａは０．３５（℃／Ａｈ）以
下であり、レート特性及びサイクル特性の観点から、０．３３（℃／Ａｈ）以下であることが好ましく、０．３２（℃／Ａｈ）以下であることがより好ましく、０．３０（℃／Ａｈ）以下であることがさらに好ましい。

上記放電時の温度上昇の標準偏差の下限は特に限定されず、例えば、０．１０（℃／Ａｈ）以上であってもよい。

[0025] 二次電池を５Ｃの電流で充電したとき、外装材上の温度測定点におけるσ／Ａは、レート特性及びサイクル特性の観点から、０．２８（℃／Ａｈ）未満であることが好ましく、０．２５（℃／Ａｈ）以下であることがより好ましく、０．２０（℃／Ａｈ）以下であることがさらに好ましい。

上記充電時の温度上昇の標準偏差の下限は特に限定されず、例えば、０．０５（℃／Ａｈ）以上であってもよい。

[0026] 二次電池の種類としては、特に限定されず、リチウム系二次電池、ナトリウム系二次電池、カリウム系二次電池、マグネシウム系二次電池、アルミニウム系二次電池等が挙げられる。中でも、高電圧で高エネルギー密度を達成可能なリチウム系二次電池及び低コスト化が可能なナトリウム系二次電池が好ましい。

以下では、一例としてリチウム系二次電池の例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0027] 〔正極〕

二次電池は、正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極を備える。

[0028] 正極集電体の材質は、高電位において酸化溶解せず、電子伝導性のある材料であれば特に制限されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステン

レス鋼等から選択できる。正極集電体の状態は特に制限されず、箔、穴開け箔、メッシュ等から選択できる。

一例として、正極集電体としては、アルミニウム箔が用いられる。

[0029] 後述するように、正極集電体上に正極活物質及び繊維状炭素を含み、さらに必要に応じてカーボンブラック、バインダー、溶媒等を含む正極合剤層用組成物を塗工し、塗工したスラリーを乾燥させ、次いでプレスすることで正極集電体上に正極合剤層が形成される。

[0030] 正極合剤層の厚さは、エネルギー密度及び安全性の観点から、３０μｍ以上であってもよく、５０μｍ～７０μｍであってもよく、７０μｍ～１００μｍであってもよい。

[0031] 正極合剤層の密度は、エネルギー密度及び安全性の観点から、２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であってもよく、３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であってもよく、３．０ｇ／ｃｍ^3～４．０ｇ／ｃｍ^{3}であってもよい。

[0032] 正極合剤層の目付量は、エネルギー密度及び安全性の観点から、１０．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上であってもよく、１０．０ｍｇ／ｃｍ^2～３０．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であってもよい。

[0033] １枚当たりの平均電極面積（平均正極面積及び平均負極面積）は、２０ｃｍ^2～１００００ｃｍ^{2}であってもよく、３００ｃｍ^2～１００００ｃｍ^{2}であってもよい。

[0034]（正極活物質）

正極合剤層は、正極活物質を含む。正極活物質としては、二次電池の種類に応じて適宜選択することができ、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びアルミニウムの少なくとも１つを含む化合物が挙げられる。正極活物質としては、ニッケルを含む酸化物、オリビン型構造を有するリン酸塩等が挙げられる。二次電池がリチウム系二次電池である場合、正極活物質としては、$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（ｘ、ｙ、ｚ、ｗ≧０、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｗ＝１）、$LiMPO_4$（ＭはＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＮｉから選択される１種以上）、$LiMn_aNi_bO_4$（ａ，ｂ≧０、ａ＋ｂ＝２）等が挙げ

られる。

[0035] 正極活物質は、$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（x、y、z、w≧0、x＋y＋z＋w＝1）を含む、あるいは、$LiMPO_4$（MはFe、Co、Mn及びNiから選択される1種以上）を含むことが好ましい。

[0036] $LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（x、y、z、w≧0、x＋y＋z＋w＝1）としては、ニッケルの割合の比較的高い、例えば、x≧0．5以上であることが好ましく、$Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$（x≧0．5、y≦0．3、z≦0．3、x＋y＋z＝1）であることがより好ましい。$Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$（x≧0．5、y≦0．3、z≦0．3、x＋y＋z＝1）で表される正極活物質としては、例えば、$Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$、$Li(Ni_{0.7}Mn_{0.2}Co_{0.1})O_2$、$Li(Ni_{0.7}Mn_{0.1}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$及び$Li(Ni_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3})O_2$が挙げられる。

[0037] $LiMPO_4$（MはFe、Co、Mn及びNiから選択される1種以上）で表される正極活物質としては、例えば、$LiFePO_4$、$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$、$LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$、$LiCoPO_4$及び$LiCo_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$が挙げられる。

[0038] 正極活物質の表面の少なくとも一部は非晶質炭素でコーティングされていてもよい。非晶質炭素でのコーティングの方法としては、正極活物質を加熱し、そこに炭化水素ガスを流すことでCVDを行うこと、炭素前駆体及び正極活物質を混合し、正極活物質表面の少なくとも一部に炭素前駆体が付着した状態で熱処理を行うことにより、炭素前駆体を炭化すること等の公知の方法が挙げられる。

[0039] 正極活物質の一次粒子径の、数基準累積粒度分布における50%粒子径（D_{n50}）は、十分な容量比を得る観点から、0．01μm以上であることが好ましく、0．02μm以上であることがより好ましく、0．03μm以上であることがさらに好ましい。

[0040] 正極活物質の一次粒子径の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は、十分なレート特性を得る観点から、２．０μｍ以下であることが好ましく、１．７μｍ以下であることがより好ましく、１．５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0041] 正極活物質の一次粒子径の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は電極のＳＥＭ写真及び断面ＳＥＭ写真から、任意の１００個の正極活物質の一次粒子を選び出し、画像認識ソフトによる、粒子の最大長さの計測結果を算術平均することにより、求めることができる。

[0042] 正極活物質の二次粒子の、数積基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は、粉体のハンドリング性が優れ、かつ電極密度が上がりやすい観点から、０．５μｍ以上であることが好ましく、D_{n50}は１．０μｍ以上であることがより好ましく、２．０μｍ以上であることがさらに好ましい。

[0043] 正極活物質の二次粒子の、数積基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は、十分なレート特性が得られ、かつ電極塗工時に異常な凹凸が生じにくい観点から、３０．０μｍ以下であることが好ましく、２５．０μｍ以下であることがより好ましく、２０．０μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0044] 正極活物質の二次粒子径の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は電極のＳＥＭ写真及び断面ＳＥＭ写真から、任意の１００個の正極活物質の二次粒子を選び出し、画像認識ソフトによる、粒子の最大長さの計測結果を算術平均することにより、求めることができる。

[0045] 正極活物質の一次粒子は、本開示では、３０００倍～３００００倍のＳＥＭ写真で、１つの粒と認識できるものを指す。

正極活物質の二次粒子は、本明細書では、一次粒子の集合によって形成される塊である。正極活物質の二次粒子は、ＳＥＭ写真から確認することができる。

本明細書において、正極活物質について単に「粒子」という場合、それは一次粒子又は二次粒子のことを指す。

[0046] 正極合剤層において、正極活物質の含有率は、正極容量の観点から、９０．０質量％以上であることが好ましく、９３．０質量％以上であることがより好ましく、９５．０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0047] 正極合剤層において、正極活物質の含有率は、他の成分の量を確保する観点から、９８．０質量％以下であることが好ましく、９７．０質量％以下であることがより好ましく、９６．５質量％以下であることがさらに好ましい。

[0048]（繊維状炭素）

正極合剤層は、繊維状炭素を含む。繊維状炭素としては、炭素繊維（カーボンファイバー）、気相法炭素繊維、単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）、多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）等のカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等が挙げられる。分散性に優れ、電極の低抵抗化が可能であり、高レート放電時の温度上昇のばらつきが好適に抑制可能な観点から、気相法炭素繊維が好ましい。

また、気相法炭素繊維と、他の繊維状炭素、例えば、単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）、多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）等のカーボンナノチューブとを組み合わせてもよい。

正極合剤層は、１種の繊維状炭素を含んでいてもよく、２種以上の繊維状炭素を含んでいてもよい。

[0049] 繊維状炭素の平均繊維径は、優れたサイクル特性及びレート特性を得る観点から、１ｎｍ～２００ｎｍであることが好ましく、１００ｎｍ～２００ｎｍであることがより好ましく、１２０ｎｍ～１８０ｎｍであることがさらに好ましい。

[0050] 繊維状炭素の平均繊維径は、電極のＳＥＭによって観察された３００本の任意の繊維の直径の算術平均から求めることができる。１本の繊維の直径は、ＳＥＭ写真からある繊維の任意の１０か所の幅を測定し、その算術平均をとることで求めることができる。

ここで、繊維の幅とは、長手方向に垂直な方向の繊維の寸法を指す。

[0051] 繊維状炭素の平均繊維長は、優れたサイクル特性及びレート特性を得る観点から、１μｍ～２０μｍであることが好ましく、３μｍ～１５μｍであることがより好ましく、４μｍ～１０μｍであることがさらに好ましい。

[0052] 繊維状炭素の平均繊維長は、以下のようにして測定することができる。まず、電極を溶媒で洗浄し、バインダー等を除去したのちの粉体を分散媒に分散させ、アルミニウム箔等の上に展開したものを乾燥後にＳＥＭ観察し、３００本の任意の繊維の、繊維軸に沿った長さを測定し、その算術平均をとることで平均繊維長を測定することができる。

[0053] 繊維状炭素は、平均繊維径が１００ｎｍ～２００ｎｍであり、平均繊維長が３μｍ～１５μｍである繊維状炭素を含むことが好ましく、平均繊維径が１００ｎｍ～２００ｎｍであり、平均繊維長が３μｍ～１５μｍである気相法炭素繊維又はカーボンナノチューブを含むことがより好ましい。

[0054] 繊維状炭素としては、具体的には、ＶＧＣＦ（登録商標）－Ｘ（昭和電工株式会社製）、ＶＧＣＦ（登録商標）－Ｈ（昭和電工株式会社製）等が挙げられる。

[0055] 正極合剤層において、繊維状炭素の含有率は、優れたサイクル特性及びレート特性を得る観点から、０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましく、０．５質量％以上であることがさらに好ましい。

[0056] 正極合剤層において、繊維状炭素の含有率は、正極の容量を確保する観点から、３．０質量％以下であることが好ましく、２．０質量％以下であることがより好ましく、１．０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0057] 正極合剤層において、繊維状炭素が気相法炭素繊維と、単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）、多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）等のカーボンナノチューブとを含む場合、気相法炭素繊維とカーボンナノチューブとの比率は、特に限定されない。高レート充放電におけるサイクル特性の観点から、例えば、気相法炭素繊維：カーボンナノチューブは、２０：１～１：１であってもよく、１０：１～１：１であってもよく、５：１～２：１で

あってもよい。

[0058]（カーボンブラック）

正極合剤層は、さらにカーボンブラックを含んでいてもよい。カーボンブラックは、二次電池の導電助剤として用いられる。カーボンブラックとしては、例えば、デンカブラック（登録商標、デンカ株式会社製）、Ｃ－ＮＥＲＧＹ（登録商標）Ｓｕｐｅｒ　Ｃ４５、Ｃ６５（イメリスグラファイト＆カーボン製）及びケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル製）が挙げられる。

[0059] カーボンブラックの一次粒子径は１０ｎｍ～１００ｎｍであってもよい。ここでいう一次粒子とは、アグリゲートと呼ばれる数珠状の構造内の、数珠の玉一粒に相当する部分を指す。カーボンブラックの一次粒子径がこの範囲であれば、活物質表面に均一に分散する傾向にある。分散性の向上の観点から、カーボンブラックの一次粒子径は２０ｎｍ～８０ｎｍであることが好ましく、３０ｎｍ～７０ｎｍであることがより好ましい。

[0060] カーボンブラックの一次粒子径は、電極のＳＥＭ写真及び断面ＳＥＭ写真から、任意の１００個のカーボンブラックの一次粒子を選び出し、画像認識ソフトによる、粒子の最大長さの計測結果を算術平均することにより、求めることができる。

[0061] 正極合剤層がカーボンブラックを含む場合、カーボンブラックの含有率は、優れたサイクル特性及びレート特性を得る観点から、０．２質量％以上であることが好ましく、０．６質量％以上であることがより好ましく、１．０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0062] 正極合剤層において、カーボンブラックの含有率は、正極の容量を確保する観点から、６．０質量％以下であることが好ましく、４．０質量％以下であることがより好ましく、２．０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0063] 正極合剤層がカーボンブラックを含む場合、カーボンブラックと繊維状炭素の質量比（カーボンブラック：繊維状炭素）は、両者の複合化によって正極合剤層がより低抵抗化する観点から、１：５～５：１であることが好まし

く、１：４～４：１がより好ましく、１：１～３：１であることがさらに好ましい。

[0064]（バインダー）

正極合剤層は、バインダーを含んでいてもよい。バインダーとしては、通常のリチウムイオン二次電池用の正極合剤層に用いられるバインダーを好適に用いることができる。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）及びポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）が挙げられる。

[0065] 正極合剤層がバインダーを含む場合、バインダーの含有率は、バインダーとしての機能を得る観点から、１．０質量％以上であることが好ましく、１．５質量％以上であることがより好ましく、２．０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0066] 正極合剤層において、バインダーの含有率は、正極の抵抗増加を抑制する観点から、５．０質量％以下であることが好ましく、４．５質量％以下であることがより好ましく、４．０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0067]（その他の成分）

正極合剤層は、上記のほか、分散剤、添加材等のその他の成分を含んでいてもよい。例えば、正極活物質を分散させるための各種分散剤、正極活物質を表面修飾するための薬剤等を含んでいてもよい。

[0068]〔負極〕

二次電池は、負極集電体及び前記負極集電体上に配置された負極活物質を含む負極合剤層を備える負極を備える。

[0069] 負極集電体の材質は、電子伝導性のある材料であれば特に制限されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等から選択できる。負極集電体の状態は特に制限されず、箔、穴開け箔、メッシュ等から選択できる。

一例として、負極集電体としては、銅箔が用いられる。

[0070] 後述するように、負極集電体上に負極活物質を含み、さらに必要に応じて

導電助剤、バインダー、溶媒等を含む負極合剤層用組成物を塗工し、塗工したスラリーを乾燥させ、次いでプレスすることで負極集電体上に負極合剤層が形成される。

[0071] 負極合剤層の厚さは、エネルギー密度及び安全性の観点から、３０μｍ以上であってもよく、５０μｍ～１００μｍであってもよく、１００μｍ～１５０μｍであってもよい。

[0072] 負極合剤層の密度は、エネルギー密度及び安全性の観点から、１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上であってもよく、１．５ｇ／ｃｍ^3～２．０ｇ／ｃｍ^{3}であってもよい。

[0073] 負極合剤層の目付量は、エネルギー密度及び安全性の観点から、５．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上であってもよく、１０．０ｍｇ／ｃｍ^2～２０．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であってもよい。

[0074] （負極活物質）

負極合剤層は、負極活物質を含む。負極活物質としては、Ｓｉ、SiO_x（０＜ｘ≦２）、ソフトカーボン、ハードカーボン、黒鉛、シリコンと炭素の複合化物、$Li_4Ti_5O_{12}$、金属Ｌｉ等が挙げられる。中でも、負極活物質は黒鉛を含むことが好ましい。また、負極活物質の表面の少なくとも一部は非晶質炭素でコーティングされていてもよい。

[0075] （導電助剤）

負極合剤層は、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、前述の繊維状炭素、カーボンブラック、グラフェン等の炭素材料などが挙げられる。

[0076] （バインダー）

負極合剤層は、バインダーを含んでいてもよい。バインダーの例としては、正極合剤層と同様にＰＶｄＦ、ＰＴＦＥ等を用いることができるほか、スチレンブタジエンラバー（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）等を用いることができる。

[0077] （外装材）

正極及び負極を収容する外装材としては、正極及び負極、必要に応じてセパレータ及び電解液、又は固体電解質等を収容可能であれば限定されない。外装材としては、例えば、通常市販されている電池パック、１８６５０型の円筒型セル、アルミ包材でパックされた形態のもの等が挙げられ、外装材を自由に設計して用いることができる。

[0078]（セパレータ）

二次電池は、正極と負極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、一般的な二次電池において用いることのできるものから、自由に選択することができ、例えばポリエチレン又はポリプロピレン製の微多孔フィルム等が挙げられる。SiO_2、Al_2O_3等の粒子をフィラーとして混ぜたセパレータ、これらの粒子を表面に付着させたセパレータなども用いることができる。

[0079]（電解液）

二次電池では、外装材に電解液が収容されていてもよい。電解液としては特に制限はなく、通常の二次電池において使用可能な電解液を好適に用いることができる。例えば、０．５ｍｏｌ／Ｌ～２．０ｍｏｌ／Ｌのリチウム塩が溶解した有機溶媒が使用可能である。

[0080] リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、ＬｉＦＳＩ等が挙げられる。

[0081] 有機溶媒としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）等が挙げられる。有機溶媒はここに挙げたもの及びそれ以外を適宜選択して混合して用いてよい。また、電解液の添加剤としては、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、プロパンスルトン（ＰＳ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）が挙げられる。添加剤を用いる場合、添加剤の含有率は、有機溶媒１００質量％に対して、０．０１質量％～２０質量％であることが好ましく、０．１質量％～１０質量％であることがより好ましく、０．５質量％～５質量％であることがさらに

好ましい。

[0082]（イオン液体）

イオン液体を電解質として用いてもよく、イオン液体を前述の有機溶媒を組み合わせて用いてもよい。イオン液体としては、特に限定されず、例えば、イミダゾリウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピペリニジウムカチオン、アンモニウムカチオン等のカチオンと、ビス（トリフルオロメタン）スルホンアミドアニオン等のアニオンとの組み合わせが挙げられる。

[0083]（固体電解質）

固体電解質を電解質として用いてもよい。固体電解質を用いる場合、セパレータが不要となり、正極及び負極を固体電解質で挟んだ形態の電池（例えば、全固体型リチウムイオン二次電池）を形成できる。

[0084] 固体電解質としては、ポリマー電解質、無機固体電解質等が挙げられる。ポリマー電解質としては、特に限定されず、例えばポリエチレンオキシド等のポリマーに上記リチウム塩を含浸したものが挙げられる。無機固体電解質としては、特に限定されず、例えば$Li_{13}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$、$Li_2S-P_2S_5$等が挙げられる。

[0085] 本開示の二次電池が備える正極は、正極集電体上に正極活物質及び繊維状炭素を含み、さらに必要に応じてカーボンブラック、バインダー、溶媒等を含む正極合剤層用組成物を塗工し、塗工したスラリーを乾燥させ、次いでプレスすることで正極集電体上に正極合剤層を形成することで得られる。

[0086]［正極合剤層用組成物］

本開示の正極合剤層用組成物は、正極活物質を含む正極合剤層の形成に用いる正極合剤層用組成物であり、前記正極合剤層用組成物は繊維状炭素を含む。さらに、本開示の正極合剤層用組成物を用いて形成した正極合剤層を備える正極と、負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備え、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電池とした際に前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ

（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下となる。

これにより、本開示の正極合剤層用組成物を用いることで、レート特性及びサイクル特性に優れる二次電池を作製可能となる。

[0087] 本開示の正極合剤層用組成物に含まれる正極活物質及び繊維状炭素、並びに、必要に応じて含まれるカーボンブラック、バインダー等の好ましい構成は、前述の本開示の二次電池の項目にて説明した好ましい構成と同様である。

[0088] 本開示の正極合剤層用組成物は溶媒を含んでいてもよい。溶媒としては特に限定されず、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）が挙げられる。

[0089] 本開示の正極合剤層用組成物は、例えば、以下のようにして調製可能である。

（１）正極活物質、繊維状炭素を秤量し、さらに、必要に応じてカーボンブラック、バインダー等を秤量して、溶媒を加えながらこれらを混合する。

（２）上記（１）で得られた混合物に溶媒を加えながら混練し、適切な粘度の正極合剤層用組成物を得る。

[0090] さらに、ドクターブレードあるいは塗工機を用いて、正極集電体上に正極合剤層用組成物を塗工し、正極合剤層用組成物が塗工された正極集電体を、ホットプレートなどの加熱装置上に置くことで溶媒を乾燥させてもよい。その後、真空乾燥を行い、残留した溶媒を除去する。溶媒を除去して得られた生成物をロールプレス、一軸プレス等でプレスして成形することで正極が得られる。

[0091] ［正極］

本開示の正極は、正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備え、正極合剤層は繊維状炭素を含む。さらに、本開示の正極と、負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備え、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電

池とした際に前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）

以下となる。これにより、本開示の正極を用いることで、レート特性及びサイクル特性に優れる二次電池を作製可能となる。

本開示の正極は、例えば、本開示の正極合剤層用組成物を用いて調製することが可能である。

[0092] 各電極は積層したうえでパックして用いることができる。また、単セルを直列につなぎ、バッテリー、モジュール等として用いることができる。

本開示の二次電池は、スマートフォン、タブレットＰＣ、携帯情報端末等の電子機器の電源；電動工具、掃除機、電動自転車、ドローン、電気自動車等の電動機の電源；燃料電池、太陽光発電、風力発電等によって得られる電力の貯蔵などに用いることができる。

実施例

[0093] 以下、本開示を実施例により具体的に説明するが、本開示の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0094] ［実施例１］

（正極の作製）

正極活物質としてＮＭＣ８１１（$Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$を９６．５質量部、カーボンブラック（一次粒子の$D_{n50}$：１００ｎｍ）を１．０質量部、平均繊維径１５０ｎｍ、平均繊維長６μｍである繊維状炭素を０．５質量部、ＰＶｄＦを２．０質量部を含むＮＭＰ溶液を秤量し、混練機で混合した。その後、適宜ＮＭＰを添加しながら混練機で混合し、粘度を調整した正極用スラリーを調製した。

なお、正極活物質ＮＭＣ８１１の一次粒子の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は０．５μｍであり、二次粒子の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は１０．１μｍであった。

[0095] 前記正極用スラリーを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、ロールコーターを用いて塗工し、乾燥させた後、さらに真空乾燥して正極シートを得た。ロールプレスにより、正極合剤層の厚さを５３μｍとし、正極合剤層の密度を３．２ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0096] （負極の作製）

負極活物質として黒鉛粒子を９５．７質量部、導電助剤としてカーボンブラック（一次粒子のD_{n50}：５０ｎｍ）を１．３質量部、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１．５質量部を含む濃度２質量％のＣＭＣ水溶液、ＰＯＬＹＳＯＬ（登録商標、昭和電工社製）を１．５質量部を秤量し、これらを混練機で混合して負極用スラリーを得た。黒鉛粒子としては、体積基準の累積粒度分布における５０％粒子径（D_{v50}）が１４μｍのものを用いた。

[0097] 前記負極用スラリーを、厚さが２０μｍの銅箔上に、ロールコーターを用いて塗工し、乾燥させた後、さらに真空乾燥して負極シートを得た。ロールプレスにより、負極合剤層の厚さを８８μｍとし、負極合剤層の密度を１．４ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0098] （ラミネート型フルセルの作製）

露点が－８０℃以下の、乾燥アルゴンガス雰囲気に保ったグローブボックス内で以下のようにして実施例１の評価用のラミネート型フルセルを作製した。

上記正極の作製及び負極の作製で得られた正極シート及び負極シートを打ち抜いて面積２０ｃｍ^{2}の正極及び負極を得た。正極のＡｌ箔にＡｌタブを、負極のＣｕ箔にＮｉタブをそれぞれ取り付けた。セパレータであるポリプロピレン製微多孔膜を負極と正極との間に挟み入れ、複数の負極及び複数の正極を備え、かつ負極と正極との間にセパレータが配置された積層セルを得た。積層セルをタブ以外丸ごとアルミラミネート包材で包み、その中に電解液を２８９０μＬ注入した。その後、開口部を熱融着によって封止して二次電池である評価用のラミネート型フルセルを作製した。なお電解液は、エチレ

ンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジメチルカーボネートを３：５：２の体積比で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート（ＶＣ）が１質量％となるように混合し、この混合液にさらに電解質ＬｉＰＦ$_6$を１．２ｍｏｌ／Ｌの濃度になるように溶解させた液体である。また、評価用のラミネート型フルセルの設計容量は１０００ｍＡｈであった。

また、表１に示すように負極及び正極の積層数が異なる積層セルを用いて容量比（負極／正極）及び正極合剤層の目付量が異なる評価用のラミネート型フルセルをそれぞれ作製した。

[0099] ［比較例１］

（正極の作製）

正極活物質として実施例１で用いたものと同じＮＭＣ８１１（Ｌｉ（Ｎｉ$_{0.8}$Ｍｎ$_{0.1}$Ｃｏ$_{0.1}$）Ｏ$_2$）を９６．５質量部、実施例１で用いたものと同じカーボンブラックを１．５質量部、ＰＶｄＦ２．０質量部を含むＮＭＰ溶液を秤量し、混練機で混合した。その後、適宜ＮＭＰを添加しながら混練機で混合し、粘度を調整した正極用スラリーを調製した。比較例１にて調製した正極用スラリーを用いて実施例１と同様にして正極シートを作製した。

[0100] （ラミネート型フルセルの作製）

比較例１にて作製した正極シート及び実施例１にて作製した負極シートを用いて実施例１と同様にして評価用のラミネート型フルセルを作製した。

また、実施例１と同様に、表１に示すように負極及び正極の積層数が異なる積層セルを用いて容量比（負極／正極）及び正極合剤層の目付量が異なる評価用のラミネート型フルセルをそれぞれ作製した。

作製したラミネート型フルセルに対して、エージング処理を行った。

[0101] （ラミネート型フルセルの充放電評価）

上記エージング後のラミネート型フルセル（正極合剤層の目付量が１７．０ｍｇ／ｃｍ^2、容量比（負極／正極）が１．１、負極８層及び正極７層）について、終止電圧を４．２Ｖとして０．２Ｃの電流で定電流充電を行った。次いで、終止電圧を２．５Ｖとして５Ｃの電流で定電流放電を行った。この

定電流放電の際に、外装材上の７点での温度を測定した。次に、終止電圧を２．５Ｖとして０．２Ｃの電流で定電流放電を行った。次いで、終止電圧を４．２Ｖとして５Ｃの電流で定電流充電を行った。この定電流充電の際に、外装材上の７点での温度を測定した。温度測定箇所は、ラミネート型フルセルの平面視において、外装材の（１）中央部、（２）中央左上部（左タブ下部）、（３）中央右上部（右タブ下部）、（４）中央左部、（５）中央右部、（６）中央左下部、（７）中央右下部とした。

定電流充電及び定電流放電時の外装材上の７点での温度を測定し、各測定点での充電時の温度上昇幅（最大温度－最小温度）及び放電時の温度上昇幅（最大温度－最小温度）を求め、温度測定点における温度上昇の標準偏差σを求めた。さらに電池の定格容量をＡ（Ａｈ）として、σ／Ａ（℃／Ａｈ）を求めた。結果を表２及び表３に示す。

[0102] （初期ＤＣＲの測定）

上記エージング後のラミネート型フルセル（正極合剤層の目付量が１１．０ｍｇ／ｃｍ^2、１７．０ｍｇ／ｃｍ^{2}又は２４．５ｍｇ／ｃｍ^2、容量比（負極／正極）が１．１、負極８層及び正極７層）について、２５℃の恒温槽内で１Ｃの電流で、定電流充放電を１回行った後、満充電状態にし、そこから０．１Ｃで１サイクル目の半分の放電容量まで放電した。３０分間休止後、１０００ｍＡで５秒間放電を行った。このときの電圧降下量からオームの法則（Ｒ＝ΔＶ／１）により、電池の内部抵抗（ｓｏｃ＝５０％時のＤＣＲ）を求めた。結果を表３及び図４に示す。

[0103] （ＤＣＲ変化の評価）

上記初期ＤＣＲ測定後のラミネート型フルセルについて、以下のようにして、１００、２００、３００、４００、５００及び６００サイクル目でのＤＣＲを測定し、基準（図５では、比較例１の初期ＤＣＲの値）を１００％としたときの各サイクルでのＤＣＲ変化（％）を求めた。

具体的には、２５℃の恒温槽内で１Ｃの電流で、定電流充放電を所定の回数繰り返した後、満充電状態にし、そこから０．１Ｃで１サイクル目の半分

の放電容量まで放電した。３０分間休止後、１０００ｍＡで５秒間放電を行った。このときの電圧降下量からオームの法則（Ｒ＝ΔＶ／１）により、電池の内部抵抗（ｓｏｃ＝５０％時のＤＣＲ）を各サイクルでのＤＣＲとした。

サイクルは、上記ラミネート型フルセルについて、２５℃の恒温槽内で終止電圧を４．２Ｖとして１Ｃの電流で定電流充電を行い、次いで、終止電圧を２．８Ｖとして１Ｃの電流で定電流放電を行うことで行った。上記各サイクルでのＤＣＲ測定直前の、満充電状態にするための充電操作及びｓｏｃを５０％にするための放電操作はサイクル数にはカウントしなかった。各サイクルでのＤＣＲ測定の後は１Ｃでの充電から充放電操作を再開し、充放電再開後のサイクル数をこれまでのサイクル数に加えてカウントした。

結果を表３及び図５に示す。

表３に示すＤＣＲ変化（％）は、実施例１については、実施例１の初期ＤＣＲの値に対する増加率であり、比較例１については、比較例１の初期ＤＣＲの値に対する増加率を意味する。

[0104] （レート特性の評価）

正極合剤層の目付量が１７．０ｍｇ／ｃｍ^{2}又は２４．５ｍｇ／ｃｍ^{2}であるエージング後のラミネート型フルセルについて、２５℃の恒温槽内で電流値を０．１Ｃ～１．０Ｃの範囲にて変更した際の充電容量比の変化を評価した。具体的には、０．１Ｃの条件にて定電流充放電を行った後、各レートでの定電流充電を行い充電容量を求めた。そして、０．１Ｃでの充電容量を１００％としたときの０．２Ｃ、０．５Ｃ又は１．０Ｃでの充電容量比（％）を求めた。結果を表３並びに図６及び図７に示す。充電容量比の値が高いほどレート特性に優れている。表３では、０．１Ｃでの充電容量に対する１．０Ｃでの充電容量比（％）を示している。

[0105]

[表1]

	実施例１			比較例１		
正極合剤層の目付量 (mg/cm^2)	11.0	17.0	24.5	11.0	17.0	24.5
正極の積層数	10	7	5	10	7	5
負極の積層数	11	8	6	11	8	6
容量比 (負極/正極)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

[0106] [表2]

		温度上昇幅（℃）							温度上昇幅の平均値 (℃)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
実施例１	放電	5.8	4.9	4.9	5.3	5.3	5.2	5.1	5.21
	充電	4.4	4.0	3.9	4.2	4.1	3.9	3.9	4.06
比較例１	放電	7.4	6.2	6.4	6.7	7.0	6.6	6.8	6.73
	充電	4.9	4.1	4.4	4.5	4.4	4.1	4.1	4.36

[0107] [表3]

		温度上昇幅の平均値 (℃)	σ/A (℃/Ah)	初期ＤＣＲ (mΩ)			充電容量比 (%)		ＤＣＲ変化 (%)
正極合剤層の目付量 (mg/cm^2)		17.0		11.0	17.0	24.5	17.0	24.5	17.0
実施例１	放電	5.21	0.31	29.1	35.5	42.2	91.3	88.2	77.1
	充電	4.06	0.19	29.5	36.7	53.0	–	–	–
比較例１	放電	6.73	0.39	32.4	40.5	51.0	86.9	86.6	87.8
	充電	4.36	0.29	32.5	41.4	44.7	–	–	–

[0108] 表２及び表３に示すように、高レート放電時の温度上昇の標準偏差が低減することで、初期ＤＣＲの値が低減することが確認された。

さらに、高レート放電時の温度上昇の標準偏差が低減することで、図４に示すように正極目付が増加する、つまり、エネルギー密度が大きくなるほど、ＤＣＲの低減割合が増加
する傾向が確認された。

また、高レート放電時の温度上昇の標準偏差が低減することで、図５に示すようにサイクル数が増加した際のＤＣＲの上昇が抑制される傾向が確認された。この結果から、多数サイクル後の容量等の、その他のサイクル特性も

同様に優れていると推測される。

[0109] 表３並びに図６及び図７に示すように、高レート充電時の温度上昇の標準偏差が低減することで、高レート時の充電容量比の低下が抑制されてレート特性に優れる傾向が確認された。

[0110] ［実施例２］

（正極の作製）

正極活物質としてＮＭＣ８１１（$Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$を９６．５質量部、カーボンブラック（一次粒子の$D_{n50}$：１００ｎｍ）を１．１質量部、平均繊維径１５０ｎｍ、平均繊維長６μｍである繊維状炭素を０．３質量部、多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）を０．１質量部、ＰＶｄＦを２．０質量部を含むＮＭＰ溶液を秤量し、混練機で混合した。その後、適宜ＮＭＰを添加しながら混練機で混合し、粘度を調整した正極用スラリーを調製した。

なお、正極活物質ＮＭＣ８１１の一次粒子の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は０．５μｍであり、二次粒子の、数基準累積粒度分布における５０％粒子径（D_{n50}）は１０．１μｍであった。

[0111] 前記正極用スラリーを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、ロールコーターを用いて塗工し、乾燥させた後、さらに真空乾燥して正極シートを得た。ロールプレスにより、正極合剤層の厚さを５３μｍとし、正極合剤層の目付を１１．３ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤層の密度を３．２ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0112] （負極の作製）

実施例１と同様の手順で負極用スラリーを得た。

前記負極用スラリーを、厚さが２０μｍの銅箔上に、ロールコーターを用いて塗工し、乾燥させた後、さらに真空乾燥して負極シートを得た。ロールプレスにより、負極合剤層の厚さを８８μｍとし、負極合剤層の目付を８ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、負極合剤層の密度を１．４ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0113] （ラミネート型フルセルの作製）

露点が－８０℃以下の、乾燥アルゴンガス雰囲気に保ったグローブボック

ス内で以下のようにして実施例２の評価用のラミネート型フルセルを作製した。

上記正極の作製及び負極の作製で得られた正極シート及び負極シートを打ち抜いて面積２０ｃｍ^{2}の正極及び負極を得た。正極のＡｌ箔にＡｌタブを、負極のＣｕ箔にＮｉタブをそれぞれ取り付けた。セパレータであるポリプロピレン製微多孔膜を負極と正極との間に挟み入れ、５枚の負極及び４枚の正極を備え、かつ負極と正極との間にセパレータが配置された積層セルを得た。積層セルをタブ以外丸ごとアルミラミネート包材で包み、その中に電解液を１８００μＬ注入した。その後、開口部を熱融着によって封止して二次電池である評価用のラミネート型フルセルを作製した。なお電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジメチルカーボネートを３：５：２の体積比で混合した溶媒に、ビニレンカーボネート（ＶＣ）が１質量％となるように混合し、この混合液にさらに電解質ＬｉＰＦ$_6$を１．２ｍｏｌ／Ｌの濃度になるように溶解させた液体である。また、評価用のラミネート型フルセルの設計容量は５７０ｍＡｈであり、容量比（負極／正極）が１．１であった。

[0114] ［比較例２］

正極合剤層の目付を１１．３ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、負極合剤層の目付を８ｍｇ／ｃｍ^{2}とした以外は比較例１と同様にして正極シート及び負極シートを作製した。

[0115] （ラミネート型フルセルの作製）

比較例２にて作製した正極シート及び比較例２にて作製した負極シートを用いて実施例２と同様にして評価用のラミネート型フルセルを作製した。

[0116] 実施例２及び比較例２にて作製したラミネート型フルセルに対して、プレ充電及びエージング処理を行った。

プレ充電は、ラミネート型フルセルを４５℃に設定した恒温槽内に入れ、ＣＣ／ＣＶ　０．０３Ｃ　３．４Ｖ　０．０１Ｃ　Ｃｕｔ　ｏｆｆの条件で行った。プレ充電後にガス抜きを行った。

エージング処理は、以下のように行った。まず、初回充電を４５℃にてＣＣ／ＣＶ　０．１Ｃ　４．２Ｖ　０．０２Ｃ　Ｃｕｔ　ｏｆｆの条件で行った。初回充電後にラミネート型フルセルを１２時間保持し、ガス抜きを行った。次いで初回放電を２５℃にてＣＣ　０．１Ｃ、２．８Ｖの条件で行った。そして、２回目の充電を２５℃にてＣＣ／ＣＶ　０．２Ｃ　４．２Ｖ　０．０５Ｃ　Ｃｕｔ　ｏｆｆの条件で行い、２回目の放電を２５℃にてＣＣ　０．２Ｃ、２．８Ｖの条件で行った。

[0117]（ラミネート型フルセルの充放電評価）

上記エージング後のラミネート型フルセルについて、実施例１と同様にしてσ／Ａ（℃／Ａｈ）を求めたところ、実施例２では０．３２（℃／Ａｈ）であり、比較例２では０．３９（℃／Ａｈ）であった。

[0118] 上記エージング後のラミネート型フルセルについて、４５℃にてＣＣ　６Ｃ、４．２Ｖ　Ｃｕｔ　ｏｆｆの条件で充電を行い、次いで４５℃にてＣＣ　５Ｃ、２．８Ｖ　Ｃｕｔ　ｏｆｆの条件で放電を行う高レートでの充放電処理を繰り返し行った。サイクル試験の結果を図８及び図９に示す。

図８に示すように、実施例２では比較例２と同じセル容量にも関わらず、高レートでのサイクル特性に優れていた。比較例２では、２３０サイクルあたりから放電容量維持率が急激に低下したが、実施例２では、高レートでの充放電を４００サイクル行った場合でも放電容量維持率の低下は緩やかであった。

図９では、０．２Ｃ充放電での放電容量を１００％としたときの５Ｃ充放電での放電容量の割合を示す。高レートでの充放電における放電容量の低下が実施例２では比較例２よりも小さく、高レートでの放電容量に優れていた。

[0119] 実施例２及び比較例２における高レートでの充放電処理を行った際の電圧カーブを図１０及び図１１に示す。図１０に示すように、比較例２ではサイクル初期からＩＲドロップの大きい電圧カーブを示し、サイクル経過に伴う劣化が大きかった。一方、図１１に示すように、実施例２ではＩＲドロップ

が小さく、サイクル経過に伴う電圧カーブの変化が小さかった。

[0120] 高レートでの充放電を４００サイクル行った後の実施例２及び比較例２について、２５℃にてＣＣ／ＣＶ ０．２Ｃ、４．２Ｖ、０．０５Ｃ Ｃｕｔ ｏｆｆの条件で充電を行い、次いで２５℃にてＣＣ ０．２Ｃ、２．８Ｖ Ｃｕｔ ｏｆｆの条件で放電を行った。結果を図１２に示す。

図１２に示すように、４００サイクル後でも実施例２では容量劣化はほとんど確認されず、電圧カーブの形状も良好であった。一方、比較例２では容量が小さく、抵抗の高いカーブ形状を示し、セルの劣化が確認された。

[0121] ２０２２年１１月９日に出願された日本国特許出願２０２２－１７９９１４の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極と、負極集電体及び前記負極集電体上に配置された負極活物質を含む負極合剤層を備える負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備える二次電池であって、

前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有し、

前記正極合剤層は繊維状炭素を含み、前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下である二次電池。

[請求項2] 前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記σ／Ａが０．３０（℃／Ａｈ）以下である請求項１の二次電池。

[請求項3] 前記二次電池を完全放電状態から充電終止電圧まで５Ｃの電流で充電したとき、前記σ／Ａが０．２５（℃／Ａｈ）以下である請求項１の二次電池。

[請求項4] 正極の１枚当たりの平均電極面積が２０ｃｍ^2～１００００ｃｍ^{2}である請求項１に記載の二次電池。

[請求項5] 前記二次電池がラミネート型である請求項１に記載の二次電池。

[請求項6] 前記正極及び前記負極の積層数がそれぞれ４以上である、請求項５に記載の二次電池。

[請求項7] 前記二次電池が巻回型である、請求項１に記載の二次電池。

[請求項8] 巻回数が４以上である、請求項７に記載の二次電池。

[請求項9] 前記正極合剤層がさらにカーボンブラックを含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項10] 前記正極合剤層の厚さ及び前記負極合剤層の厚さは、それぞれ独立

に３０μｍ以上である請求項１に記載の二次電池。

[請求項11] 前記正極合剤層の密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、前記負極合剤層の密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上である請求項１に記載の二次電池。

[請求項12] 前記正極合剤層の目付量が１０．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上、前記負極合剤層の目付量が５．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以上である請求項１に記載の二次電池。

[請求項13] 前記正極活物質が$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（ｘ、ｙ、ｚ、ｗ≧０、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｗ＝１）、$LiMPO_4$（ＭはＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＮｉから選択される１種以上）及び$LiMn_aNi_bO_4$（ａ，ｂ≧０、ａ＋ｂ＝２）から選択される少なくとも１種を含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項14] 前記正極活物質が$LiNi_xMn_yCo_zAl_wO_2$（ｘ、ｙ、ｚ、ｗ≧０、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｗ＝１）を含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項15] 前記正極活物質が、$LiMPO_4$（ＭはＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＮｉから選択される１種以上）を含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項16] 前記正極合剤層の密度が２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、前記負極合剤層の密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上である、請求項１５に記載の二次電池。

[請求項17] 前記負極活物質がＳｉ、SiO_x（０＜ｘ≦２）、ソフトカーボン、ハードカーボン、黒鉛、シリコンと炭素の複合化物、$Li_4Ti_5O_{12}$及び金属Ｌｉから選択される少なくとも１種を含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項18] 前記負極活物質が黒鉛を含む請求項１に記載の二次電池。

[請求項19] 正極集電体及び前記正極集電体上に配置された正極活物質を含む正極合剤層を備える正極であって、

前記正極合剤層は繊維状炭素を含み、

前記正極と、負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備え、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電池とした際に前記二次電池を満充電状態から放電終止

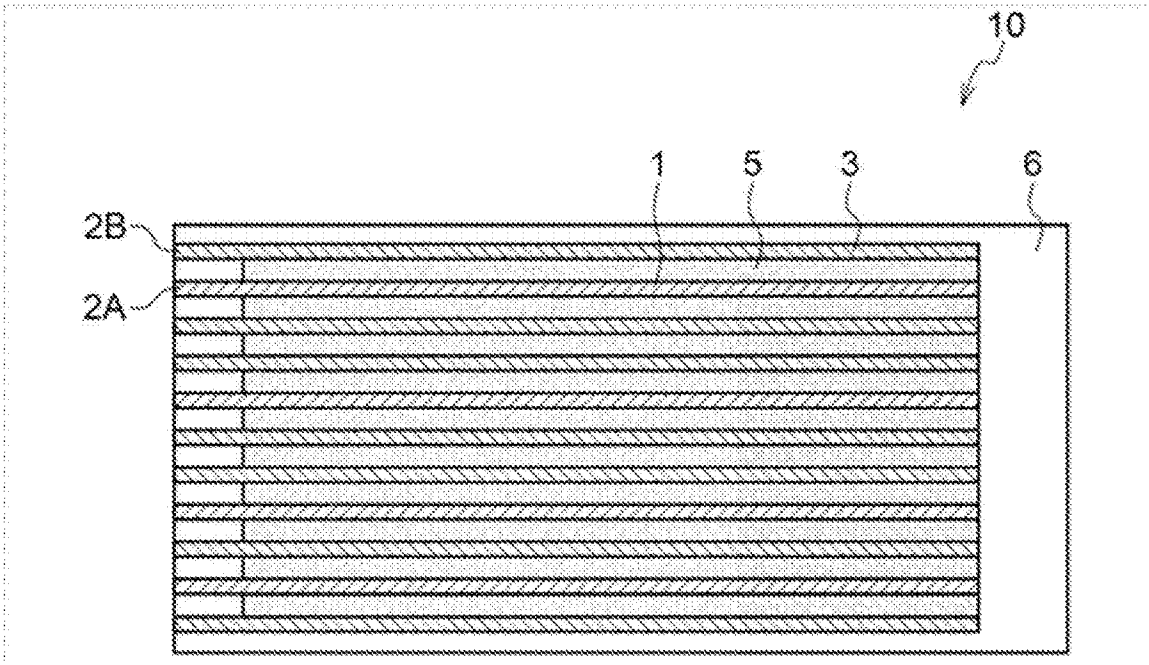
電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下となる正極。

[請求項20] 正極活物質を含む正極合剤層の形成に用いる正極合剤層用組成物であって、

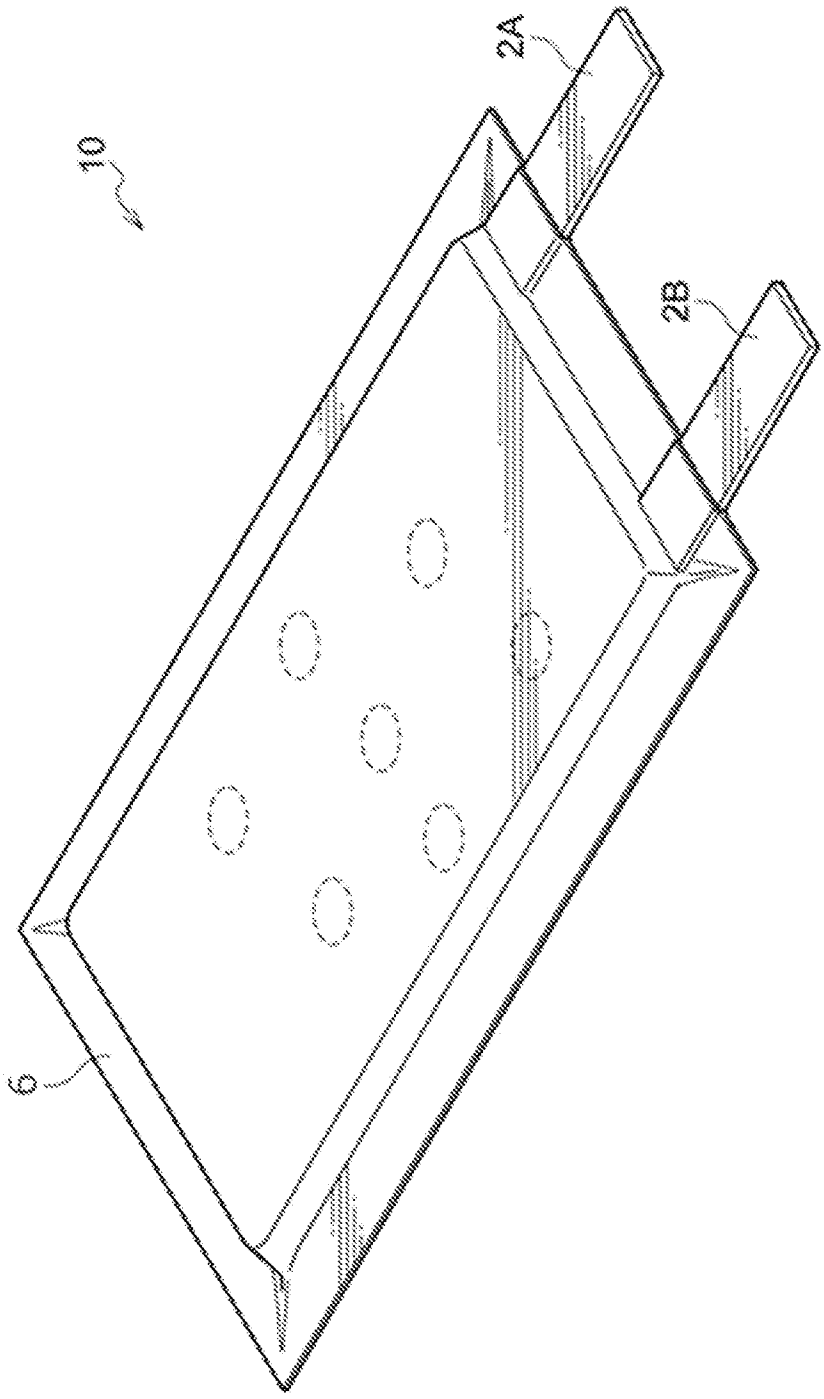
前記正極合剤層用組成物は繊維状炭素を含み、

正極集電体及び前記正極集電体上に配置された前記正極合剤層用組成物から形成された正極合剤層を備える正極と、負極と、前記正極及び前記負極を収容する外装材とを備え、前記正極及び前記負極が厚さ方向において複数積層された構造を有する二次電池とした際に前記二次電池を満充電状態から放電終止電圧まで５Ｃの電流で放電したとき、前記外装材上の温度測定点における温度上昇の標準偏差をσ（℃）、電池の定格容量をＡ（Ａｈ）とすると、σ／Ａが０．３５（℃／Ａｈ）以下となる正極合剤層用組成物。

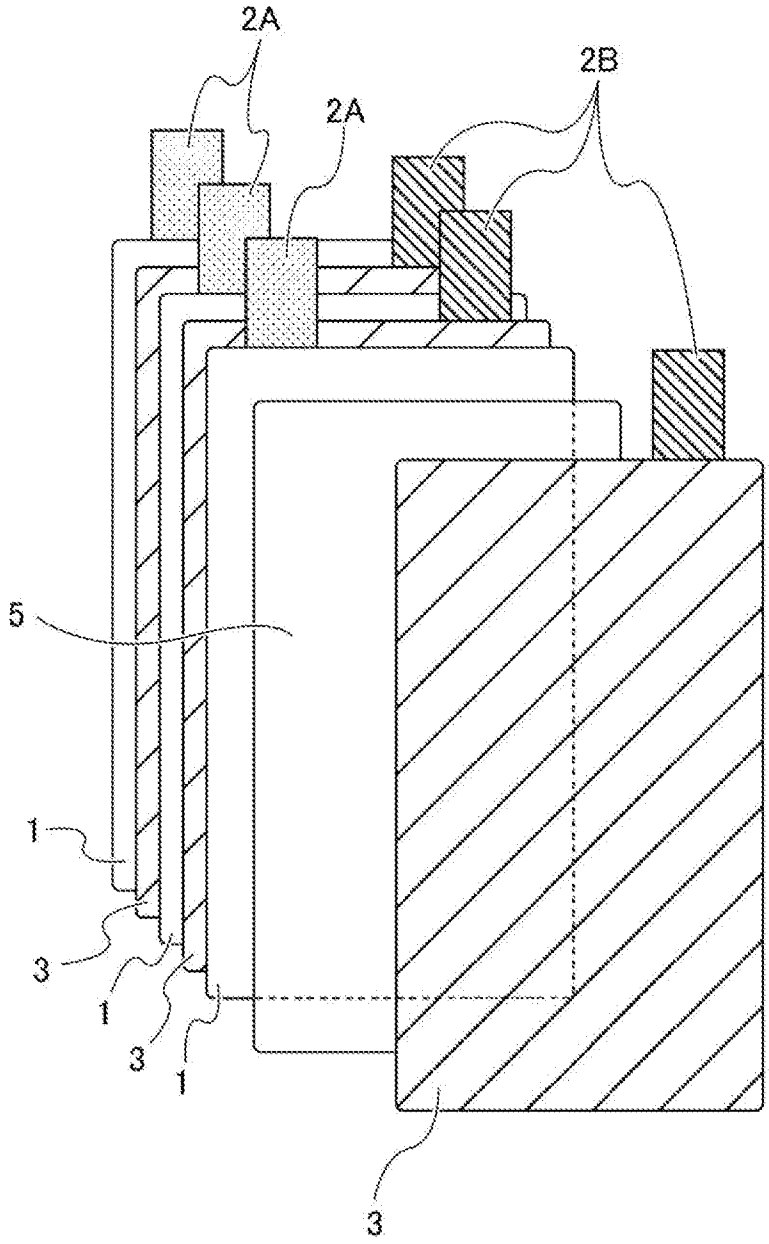
[図1]



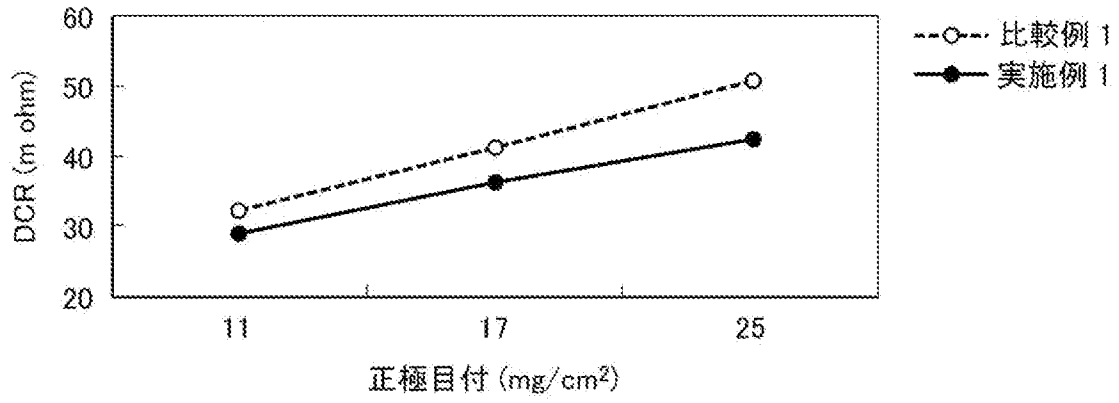
[図2]



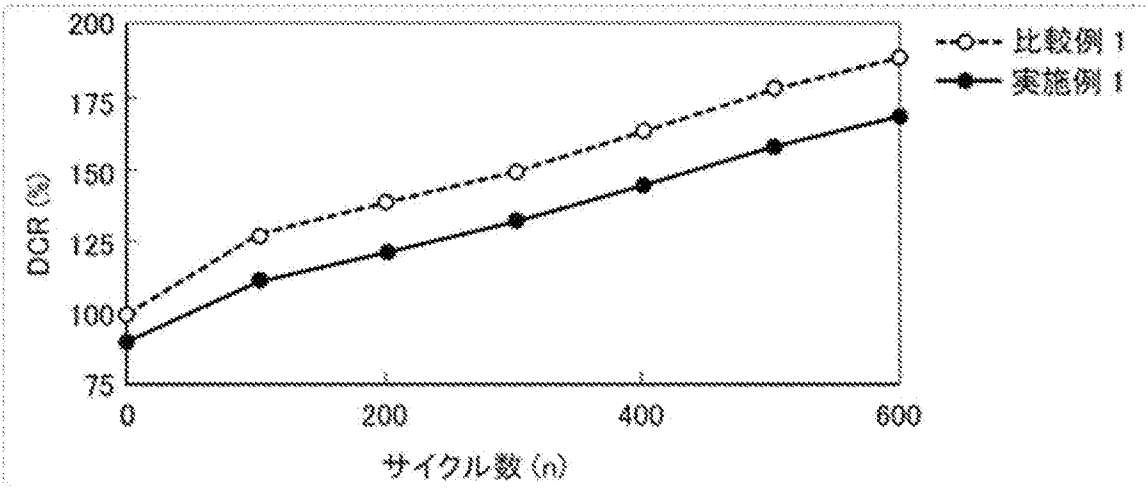
[図3]


2A
2A
2B
5
1
3
1
3
1
3

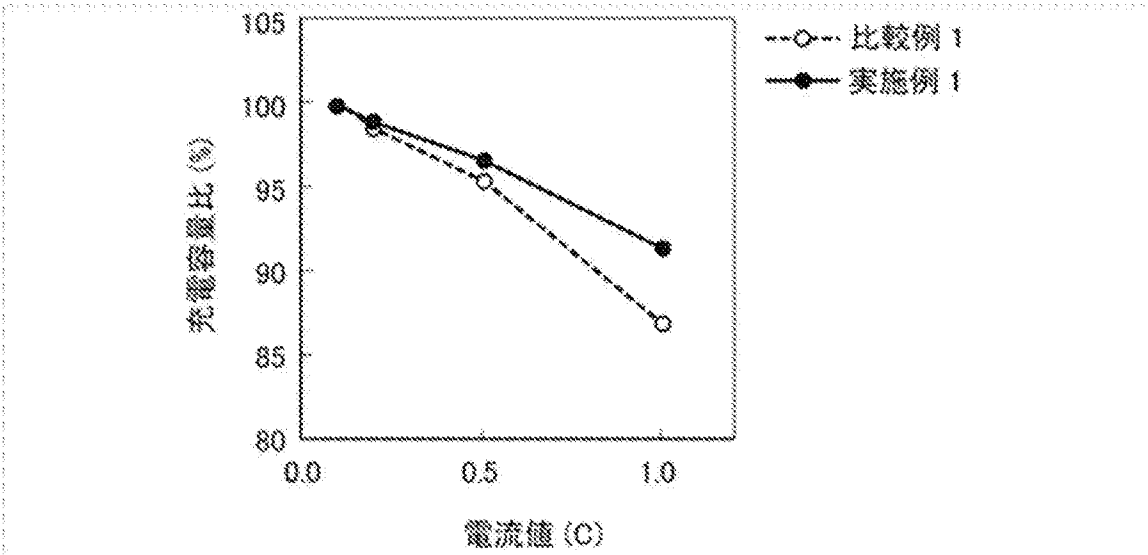
[図4]


60
50
40
30
20
DCR (m ohm)
11
17
25
正極目付 (mg/cm2)
比較例 1
実施例 1

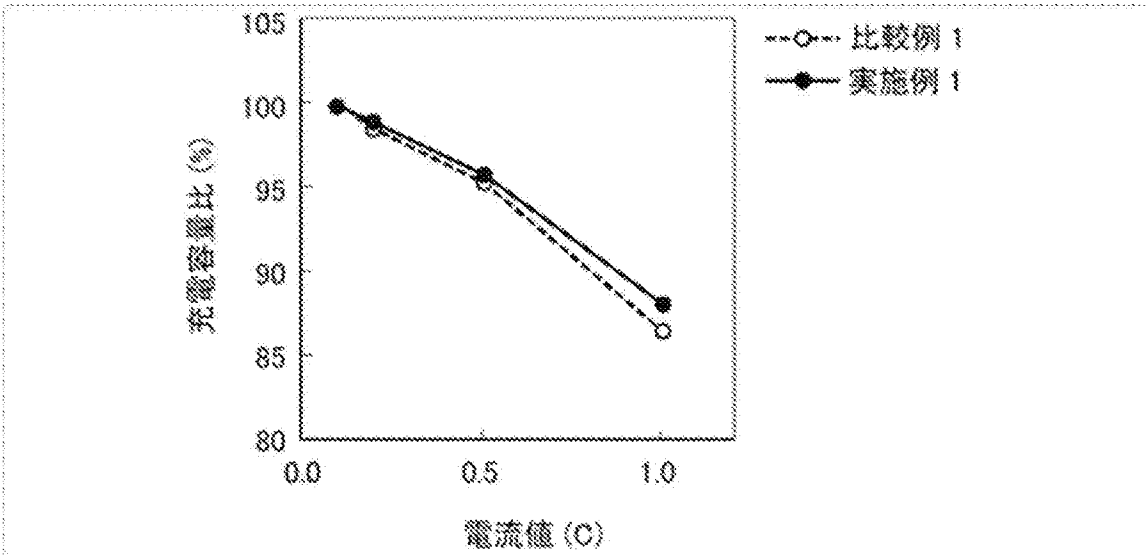
[図5]


200
175
150
125
100
75
DCR (%)
0
200
400
600
サイクル数 (n)
比較例 1
実施例 1

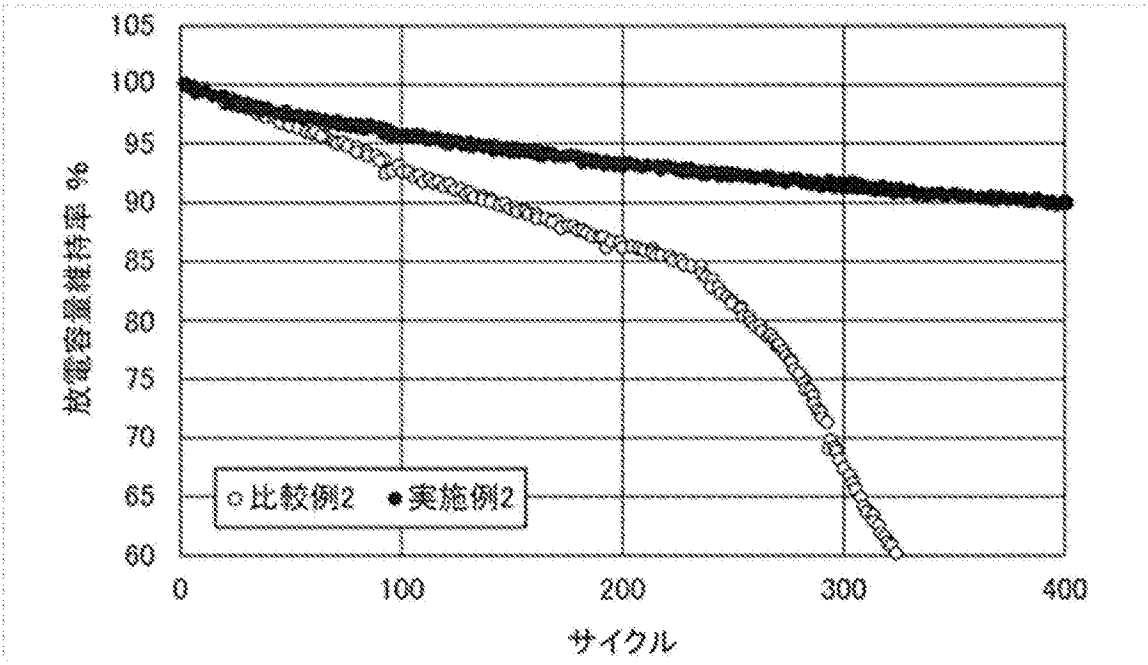
[図6]


105
100
95
90
85
80
充電容量比 (%)
0.0
0.5
1.0
電流値 (C)
比較例 1
実施例 1

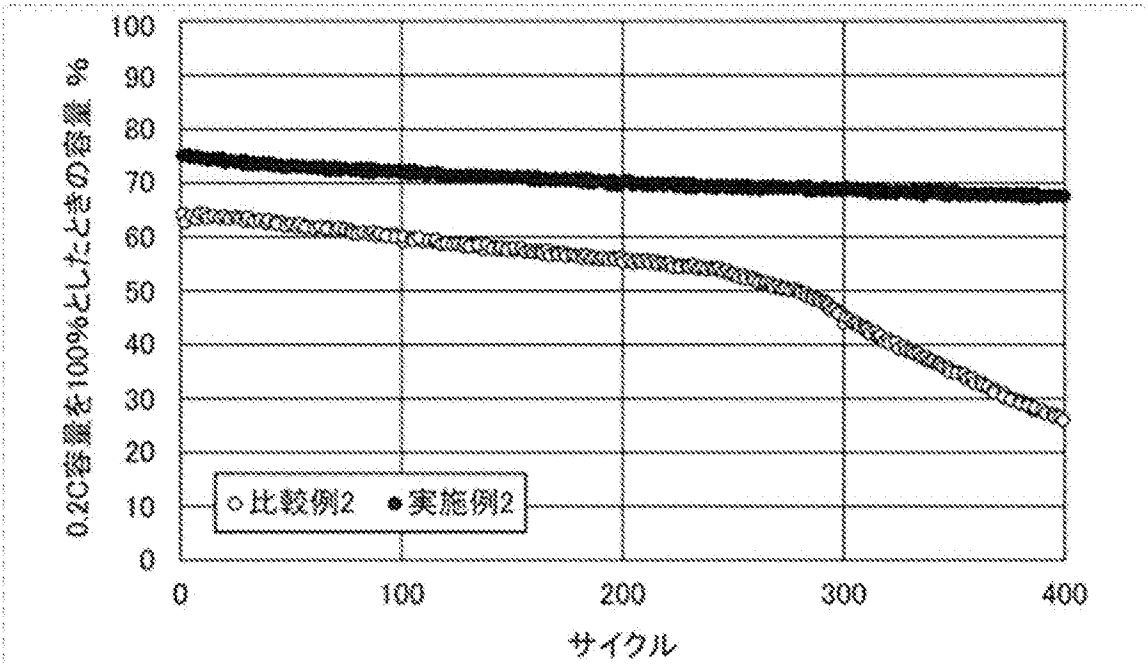
[図7]


105
100
95
90
85
80
充電容量比 (%)
0.0
0.5
1.0
電流値 (C)
比較例 1
実施例 1

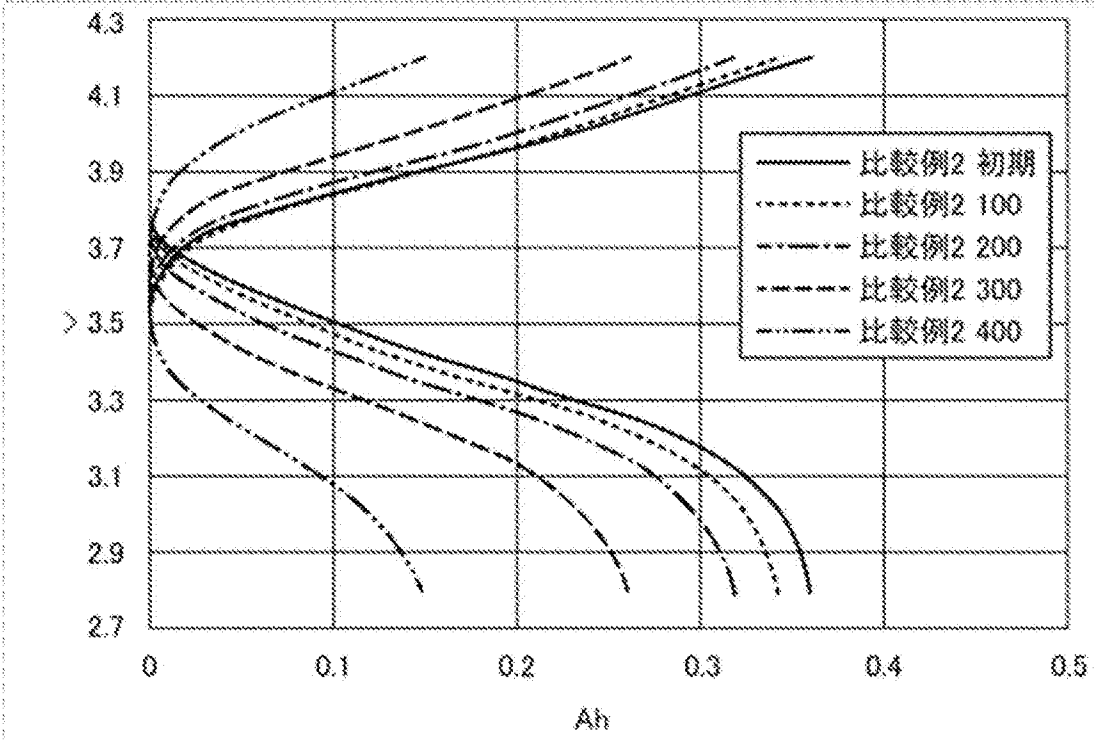
[図8]


105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
放電容量維持率 %
○比較例2 ●実施例2
0
100
200
300
400
サイクル

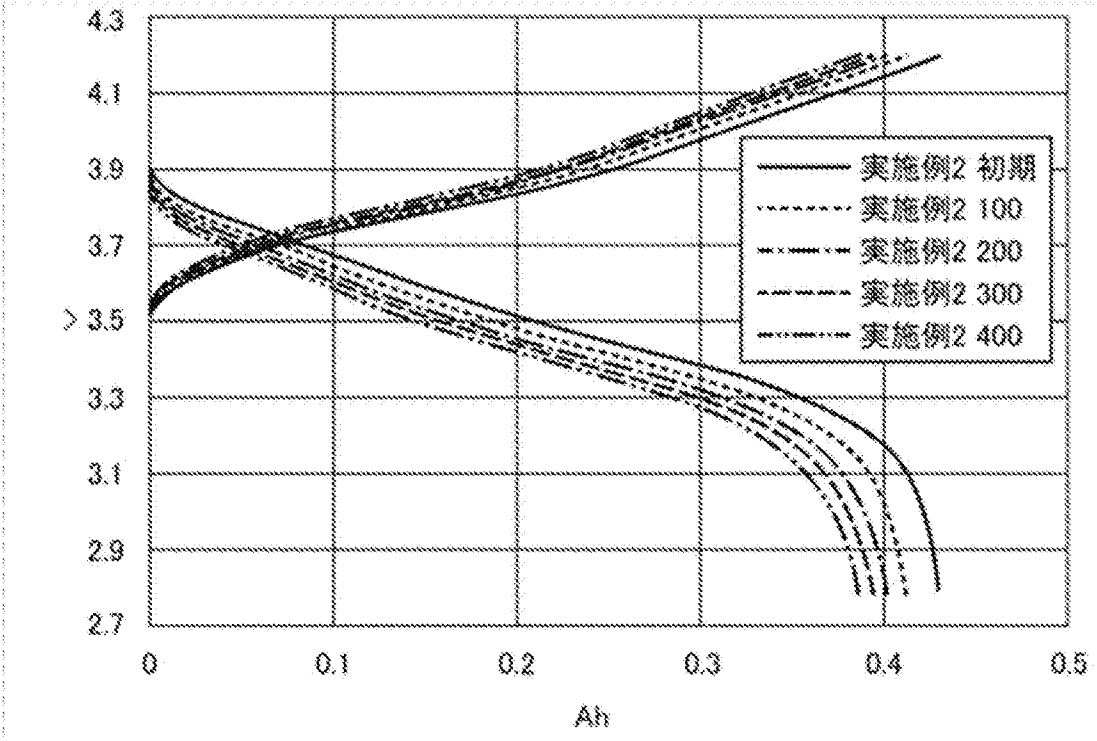
[図9]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.2C容量を100%としたときの容量 %
○比較例2 ●実施例2
0
100
200
300
400
サイクル

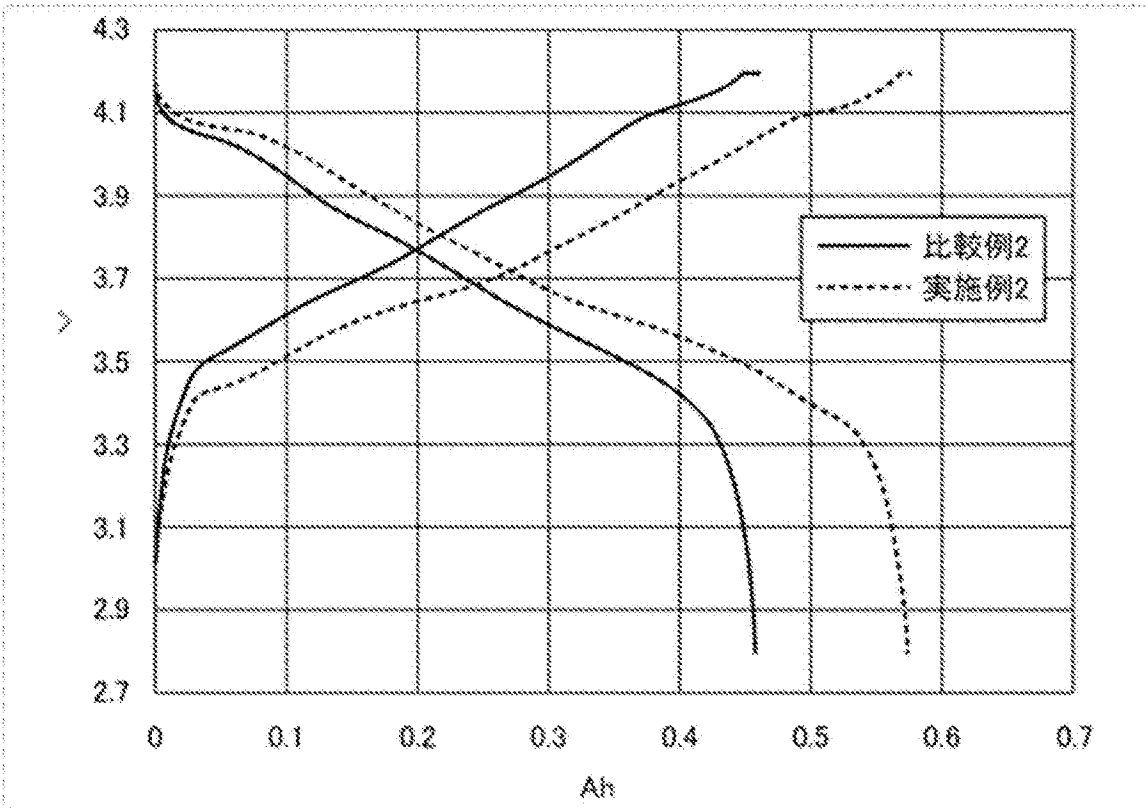
[図10]


4.3
4.1
3.9
3.7
> 3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Ah
比較例2 初期
比較例2 100
比較例2 200
比較例2 300
比較例2 400

[図11]


4.3
4.1
3.9
3.7
> 3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Ah
実施例2 初期
実施例2 100
実施例2 200
実施例2 300
実施例2 400

[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/039354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i; ***H01M 4/485***(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/0585***(2010.01)i; ***H01M 10/0587***(2010.01)i; ***H01M 50/105***(2021.01)i

FI: H01M10/052; H01M4/38 Z; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62 Z; H01M10/0585; H01M10/0587; H01M50/105

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)

H01M10/052; H01M4/38; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62; H01M10/0585; H01M10/0587; H01M50/105

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-212111 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 30 November 2017 (2017-11-30) claims, paragraphs [0011], [0016], [0020]-[0023], [0031], [0032], [0047], examples	1-20
X	JP 2021-61256 A (NIPPON ZEON CO.) 15 April 2021 (2021-04-15) claims, paragraphs [0014]-[0025], [0039], [0140], [0149], examples	1-20

☐ 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
"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	Date of mailing of the international search report
10 January 2024	**23 January 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/039354

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-212111 A	30 November 2017	(Family: none)	
JP 2021-61256 A	15 April 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/039354

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 50/105(2021.01)i
FI: H01M10/052; H01M4/38 Z; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62 Z; H01M10/0585; H01M10/0587; H01M50/105

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））

H01M10/052; H01M4/38; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62; H01M10/0585; H01M10/0587; H01M50/105

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
X	JP 2017-212111 A (株式会社村田製作所) 30.11.2017 (2017-11-30) 特許請求の範囲,[0011],[0016],[0020]-[0023],[0031]-[0032],[0047],実施例	1-20
X	JP 2021-61256 A (日本ゼオン株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15) 特許請求の範囲,[0014]-[0025],[0039],[0140],[0149],実施例	1-20

☐ 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
“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
“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
10.01.2024	23.01.2024

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）
梅野　太朗 4X 1966
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/039354

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-212111 A	30.11.2017	（ファミリーなし）	
JP 2021-61256 A	15.04.2021	（ファミリーなし）	