

(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11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/236807 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018604

(22) 国際出願日: 2023年5月18日(18.05.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: Tera Watt Technology 株式会社 (TERAWATT TECHNOLOGY K.K.) [JP/JP]; 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 中野 雅継 (NAKANO, Masatsugu); 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW

301 Tera Watt Technology 株式会社内 Kanagawa (JP).

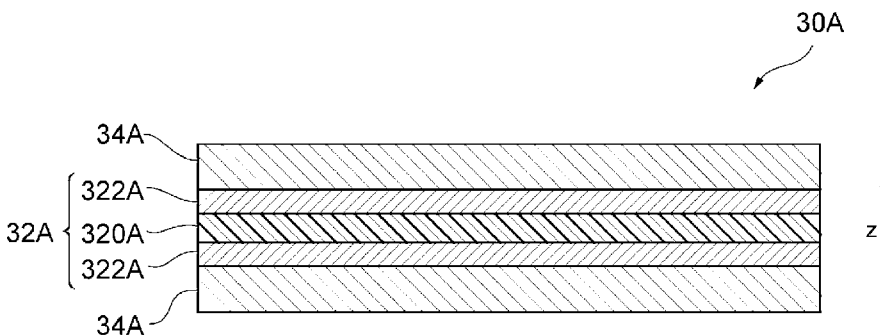
(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム2次電池用正極及びリチウム2次電池

【図1】



(57) Abstract: Provided is a positive electrode having high safety and good rate characteristics in a lithium secondary battery. The present invention relates to a positive electrode for a lithium secondary battery, the positive electrode comprising: a current collector film including a resin layer and metal layers provided on both surfaces of the resin layer; and a positive electrode mixture layer formed on the current collector film, wherein the positive electrode mixture layer includes first positive electrode active material particles having a median diameter D50 of 10 μ m to 25 μ m, second positive electrode active material particles, and at least two types of binders, a median diameter D50 ratio of the second positive electrode active material particles to the first positive electrode active material particles is at most 0.75, and a mass ratio of the first positive electrode active material particles to the second positive electrode active material particles in the positive electrode ([content of the first positive electrode active material particles in the positive electrode] / [content of the second positive electrode active material particles in the positive electrode]) is 1.5 to 9.0.

【続葉有】



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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、リチウム2次電池において、高い安全性、良好なレート特性を有する正極を提供する。本発明は、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムと、前記集電体フィルム上に形成された正極合材層と、を含み、前記正極合材層は、メジアン径D50が10 μ m以上25 μ m以下である第1の正極活物質粒子と、第2の正極活物質粒子と、2種以上のバインダーと、を含み、前記第1の正極活物質粒子に対する、前記第2の正極活物質粒子の、メジアン径D50比率が、0.75以下であり、前記第2の正極活物質粒子に対する、前記第1の正極活物質粒子の、前記正極における質量比率(〔前記正極における前記第1の正極活物質粒子の含有量〕／〔前記正極における前記第2の正極活物質粒子の含有量〕)が、1.5以上9.0以下である、リチウム2次電池用正極に関する。

明 細 書

発明の名称： リチウム２次電池用正極及びリチウム２次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム２次電池用正極及びリチウム２次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽光又は風力等の自然エネルギーを電気エネルギーに変換する技術が注目されている。これに伴い、安全性が高く、かつ多くの電気エネルギーを蓄えることができる蓄電デバイスとして、様々な２次電池が開発されている。

[0003] その中でも、正極及び負極の間をリチウムイオンが移動することで充放電を行うリチウム２次電池は、高電圧及び高エネルギー密度を示すことが知られている。典型的なリチウム２次電池として、正極及び負極にリチウム元素を保持することのできる活物質を有し、当該正極活物質及び負極活物質の間でのリチウムイオンの授受によって充放電をおこなうリチウムイオン２次電池（LIB: Lithium-ion battery）が知られている。

[0004] 例えば、特許文献１には、樹脂フィルムの両面に金属層が形成された集電体フィルムを用いることで電池セルの安全性を向上させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開平１１－１０２７１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] リチウムイオン２次電池は、小型化、高密度化のために電極をプレスする。しかしながら、特許文献１に記載の集電体フィルムを用いた正極は、該集電体フィルムをプレスした際の伸び率が、正極における他の部分に比べて大きいことに起因して、電池特性が劣化する等の問題を生じることがわかった

。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、リチウム２次電池において、高い安全性、良好なレート特性を有する正極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

[0008] 本発明の一実施形態に係るリチウム２次電池用正極は、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムと、上記集電体フィルム上に形成された正極合材層と、を含み、上記正極合材層は、メジアン径 $D50$ が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である第１の正極活物質粒子と、第２の正極活物質粒子と、２種以上のバインダーと、を含み、上記第１の正極活物質粒子に対する、上記第２の正極活物質粒子の、メジアン径 $D50$ 比率（
$$\left[\text{上記第２の正極活物質粒子のメジアン径}D50 \right] / \left[\text{上記第１の正極活物質粒子のメジアン径}D50 \right]$$
）が、 0.75 以下であり、上記第２の正極活物質粒子に対する、上記第１の正極活物質粒子の、上記正極における質量比率（
$$\left[\text{上記正極における上記第１の正極活物質粒子の含有量} \right] / \left[\text{上記正極における上記第２の正極活物質粒子の含有量} \right]$$
）が、 1.5 以上 9.0 以下である。

[0009] リチウム２次電池において、正極が樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを含むことにより、高い安全性を有する。また、本発明者らは、正極合材層が、メジアン径 $D50$ が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である第１の正極活物質粒子と、第２の正極活物質粒子と、２種以上のバインダーと、を含み、上記第１の正極活物質粒子に対する、上記第２の正極活物質粒子の、メジアン径 $D50$ 比率（
$$\left[\text{上記第２の正極活物質粒子のメジアン径}D50 \right] / \left[\text{上記第１の正極活物質粒子のメジアン径}D50 \right]$$
）が、 0.75 以下であり、上記第２の正極活物質粒子に対する、上記第１の正極活物質粒子の、上記正極における質量比率（
$$\left[\text{上記正極における上記第１の正極活物質粒子の含有量} \right] / \left[\text{上記正極における上記第２の正極活物質粒子の含有量} \right]$$
）が、 1.5 以上 9.0 以下であることにより、良好

なレート特性を有することを見出した。よって、上述した各成分がリチウム 2 次電池の高い安全性、良好なレート特性を両立させると推測される。ただし、その要因は上記に限定されない。

[0010] 本発明の一実施形態に係るリチウム 2 次電池用正極において、好ましくは、上記金属層は、アルミニウムにより形成される。そのような態様によれば、リチウム 2 次電池は、安全性に一層優れたものとなる傾向にある。

[0011] 本発明の一実施形態に係るリチウム 2 次電池用正極において、好ましくは、上記第 2 の正極活物質粒子に対する、上記第 1 の正極活物質粒子の、上記正極における質量比率（[上記正極における上記第 1 の正極活物質粒子の含有量] / [上記正極における上記第 2 の正極活物質粒子の含有量]）が、2.0 以上 9.0 以下である。そのような態様によれば、リチウム 2 次電池は、レート特性に一層優れたものとなる傾向にある。

[0012] 本発明の一実施形態に係るリチウム 2 次電池用正極において、好ましくは、上記第 1 の正極活物質粒子に対する、上記第 2 の正極活物質粒子の、上記メジアン径 D₅₀ 比率が、0.1 以上 0.5 以下である。そのような態様によれば、リチウム 2 次電池は、レート特性に一層優れたものとなる傾向にある。

[0013] 本発明の一実施形態に係るリチウム 2 次電池用正極において、好ましくは、上記第 1 の正極活物質粒子のメジアン径 D₅₀ が、10 μm 以上 20 μm 以下である。そのような態様によれば、リチウム 2 次電池は、レート特性に一層優れたものとなる傾向にある。

[0014] 本発明の一実施形態に係るリチウム 2 次電池用正極において、好ましくは、上記バインダーが、フッ化ビニリデンを繰り返し単位として有する第 1 のバインダーと、テトラフルオロエチレンを繰り返し単位として有する第 2 のバインダーと、を含む。そのような態様によれば、リチウム 2 次電池は、レート特性に一層優れたものとなる傾向にある。

[0015] 本発明の一実施形態に係るリチウム 2 次電池用正極において、好ましくは、上記第 1 のバインダーに対する、上記第 2 のバインダーの、上記正極にお

ける質量比率（〔上記正極における上記第２のバインダーの含有量〕／〔上記正極における上記第１のバインダーの含有量〕）が、１．０以上１０．０以下である。そのような態様によれば、リチウム２次電池は、レート特性に一層優れたものとなる傾向にある。

[0016] 本発明の一実施形態に係るリチウム２次電池用正極において、好ましくは、上記の何れか１つに記載の正極を備える。そのような態様によれば、安全性、レート特性に一層優れたものとなる傾向にある。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、リチウム２次電池において、高い安全性、良好なレート特性を両立させる正極を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図１]本発明の一の実施形態に係る正極の断面構造の一例を示す図である。

[図２]本発明の一の実施形態に係る正極の断面構造の他の例を示す図である。

[図３]本発明の一の実施形態に係るリチウム２次電池の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右などの位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0020] １．正極

図１は、本発明の一実施形態に係るリチウム２次電池用正極の断面構造の一例を示す図であり、図２は、他の例を示す図である。

本実施形態の正極３０は、図１に示すように、樹脂層３２０Ａと、当該樹脂層３２０Ａの両面に設けられた金属層３２２Ａとを備える集電体フィルム３２Ａと、上記集電体フィルム３２Ａ上に形成された正極合材層３４Ａと、

を含み、上記正極合材層34Aは、メジアン径D50が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である正極活物質粒子L（第1の正極活物質粒子）と、正極活物質粒子S（第2の正極活物質粒子）と、2種以上のバインダーと、を含み、上記正極活物質粒子Lに対する、上記正極活物質粒子Sの、メジアン径D50比率が、0.75以下であり、上記正極活物質粒子Sに対する、上記正極活物質粒子Lの、上記正極における質量比率（ $[\text{上記正極における上記正極活物質粒子Lの含有量}] / [\text{上記正極における上記正極活物質粒子Sの含有量}]$ ）が、1.5以上9.0以下である。

[0021] 図1に示すように、正極合材層34Aを、集電体フィルム32Aの両面に形成して正極30Aとしてもよく、図2に示すように、正極合材層34Aを、集電体フィルム32Aの少なくとも一面に形成して正極30Bとしてもよい。なお、本明細書において、正極30A及び正極30Bの両方の態様を含むものを、正極30と称する。

[0022] 集電体フィルム32Aが、樹脂層320Aと、当該樹脂層320Aの両面に設けられた金属層322Aとを備える場合、過充電状態や高温状態で異常発熱が発生した場合等に樹脂層320Aが溶融し、電池内部の短絡電流を遮断するように機能し得る。これにより、電池内部の急激な温度上昇を抑制し、電池の発火を抑制し、高い安全性に寄与する傾向にある。

[0023] また、集電体フィルム32Aは、金属よりも密度が小さい樹脂を含み、金属層のみを備える集電体よりも体積当たりの重量が減少するため、集電体フィルム32Aを用いたリチウム2次電池は、重量当たりエネルギー密度に優れる傾向にある。

[0024] リチウム2次電池を作製する際、小型化や高密度化のために正極をプレスして、正極の体積を減少させることがよく行われる。正極が集電体として金属層のみを備える場合と、正極が樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを含む場合とを比較すると、正極をプレスした際に、金属層のみを備える集電体よりも集電体フィルムがプレス方向と垂直方向により伸びる、すなわちひずみが大きくなる傾向にある。これは、

樹脂が金属よりもヤング率が小さい傾向にあるため、樹脂層と金属層とを備える集電体フィルムは、金属層のみを備える集電体よりもヤング率が小さくなるからと推測される。但し、要因はこれに限られない。

[0025] このように、集電体フィルムが伸びると、集電体フィルム上に形成された正極活物質を含む層もこれに追従して伸びようとするが、正極活物質を含む層のヤング率が比較的大きいため、この伸びに追従しきれず、正極活物質を含む層内でひび割れ等が生じ、結果として正極の特性が劣化し、リチウム２次電池のサイクル特性が劣化する傾向にある。これは、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムの伸びに正極活物質を含む層が追従しきれない結果、正極活物質を含む層内でクラックが発生し、正極活物質を含む層内で電子の伝導パスが切断されるため、と推測される。但し、要因はこれに限られない。

[0026] 一方で、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムと、該集電体フィルム上に形成された正極活物質を含む層と、を有する正極をプレスすることによる、リチウム２次電池のサイクル特性の劣化を避けるために、プレスをしなかったり、プレスの圧力を下げたりすると、リチウム２次電池の小型化や高密度化を達成することができず、結果としてエネルギー密度が低下する傾向にある。

[0027] 本発明者らは、鋭意検討した結果、正極活物質を含む層として、メジアン径 D_{50} が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である正極活物質粒子 L と、正極活物質粒子 S とを含み、上記正極活物質粒子 L に対する、上記正極活物質粒子 S の、メジアン径 D_{50} 比率が、 0.75 以下であり、上記正極活物質粒子 S に対する、上記正極活物質粒子 L の、上記正極における質量比率（ $[\text{上記正極における上記正極活物質粒子}L\text{の含有量}] / [\text{上記正極における上記正極活物質粒子}S\text{の含有量}]$ ）が、 1.5 以上 9.0 以下である正極合材層 $34A$ を用いることにより、本実施形態の集電体フィルム $32A$ を用いた場合にも、高い体積当たりエネルギー密度、良好なサイクル特性、良好なレート特性を両立できることを見出した。その要因は、以下のように推測されるが、

これに限られない。

[0028] 正極活物質を含む層内の正極活物質粒子のメジアン径D50（以下、「D50」ともいう。）が一様である場合と比較して、D50が適度に大きい正極活物質粒子と、D50が小さい正極活物質粒子と、の2種類を含み、2種類の正極活物質粒子が適切な質量比率で存在する正極合材層34Aを使用した場合のほうが、同じプレス圧でより体積を小さくすることができる。これは、正極をプレスした際に、D50が適度に大きい正極活物質粒子の隙間に、D50が小さい正極活物質粒子が入り込むためと考えられる。そのため、D50が適度に大きい正極活物質粒子と、D50が小さい正極活物質粒子と、の2種類を含み、2種類の正極活物質粒子が適切な質量比率で存在する正極合材層34Aを使用した場合、低いプレス圧で正極の小型化、高密度化を達成でき、結果としてリチウム2次電池の体積当たりエネルギー密度を向上できる傾向にある。また、プレス圧が低いと、樹脂層320Aと、当該樹脂層320Aの両面に設けられた金属層322Aとを備える集電体フィルム32Aの伸びも小さくなるため、正極合材層34Aが該集電体フィルム32Aの伸びに追従することができ、正極の特性を劣化させることがなく、結果としてリチウム2次電池のサイクル特性、レート特性が向上する傾向にある。

[0029] また、正極活物質を含む層として、バインダーを含む正極合材層34Aを用いることにより、正極合材層34Aのヤング率がより小さくなり、正極30をプレスした際に、正極合材層34Aが集電体フィルム32Aの伸びにより追従しやすくなるため、より大きい圧力で正極30をプレスしても、正極の特性が劣化しない傾向にある。したがって、より大きい圧力で正極30をプレスすることが可能になり、体積当たりエネルギー密度がより大きくなる傾向にある。但し、その要因は上記のものに限定されない。

[0030] したがって、本実施形態の正極30を含むリチウム2次電池は、高い安全性、高い重量当たりエネルギー密度、高い体積当たりエネルギー密度、良好なサイクル特性、良好なレート特性を両立させることが可能になると考えられる。但し、要因は上記のものに限定されない。

[0031] プレス後の正極30の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であり、 $100\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下であり、 $150\mu\text{m}$ 以上 $350\mu\text{m}$ 以下である。

[0032] プレス後の正極30の密度は、好ましくは、 2.5g/cc 以上 7.5g/cc 以下であり、 3.0g/cc 以上 6.5g/cc 以下であり、 3.3g/cc 以上 5.0g/cc 以下である。

[0033] 以下、正極30に含まれる各成分について詳説する。

[0034] 1. 1. 集電体フィルム

本実施形態に係る集電体フィルム32Aは、樹脂層320Aと、当該樹脂層320Aの両面に設けられた金属層322Aとを備える。金属層322Aは、樹脂層320Aの両側の表面に、蒸着、スパッタリング、電解めっき、又は接着剤などで貼り合わせることで形成される。集電体フィルム32Aを用いることにより、安全性、重量当たりエネルギー密度に優れる傾向にある。

[0035] プレス前の集電体フィルム32Aの厚さは、特に限定されないが、例えば、 $4.0\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $5.0\mu\text{m}$ 以上 $17.5\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $5.5\mu\text{m}$ 以上 $15.0\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0036] 1. 1. 1. 樹脂層

本実施形態に係る樹脂層320Aは、絶縁体であり、当該樹脂層320Aの両面に設けられた金属層322A同士が導通することを防止する。樹脂層320Aを構成する樹脂は、特に限定されないが、例えば、シート状（フィルム状）又は繊維状の樹脂で構成されてもよい。樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル又はポリアミド等の熱可塑性樹脂が挙げられる。樹脂層320Aにおける樹脂は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上述の樹脂を混合した後1つの樹脂層320Aとしてもよいし、上述の樹脂を単独で使用して層を形成した後、複数の層を組み合わせ1つの樹脂層320

Aとしてもよい。

[0037] 樹脂層 320A は、上述の樹脂のほか、所望の物性に応じて適宜その他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、着色剤、難燃剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0038] 樹脂層 320A における樹脂の含有量は、特に限定されないが、例えば、樹脂層 320A の総量に対して、60質量%以上100質量%以下であってよく、80質量%以上100質量%以下であってよく、90質量%以上100質量%以下であってよく、95質量%以上100質量%以下であってよい。

[0039] プレス前の樹脂層 320A の厚さは、特に限定されないが、例えば、2.0 μm 以上12.0 μm 以下であってよく、3.0 μm 以上10.0 μm 以下であってよい。

[0040] 1. 1. 2. 金属層

本実施形態に係る金属層 322A は、後述の正極合材層 34A に物理的及び／又は電氣的に接触し、正極合材層 34A に対して電子を授受するように機能する。金属層 322A は、電池においてリチウムと反応しない金属などの導電体から構成される。金属層 322A を構成する金属としては、特に限定されないが、アルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも一種である。このなかでも、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましくは、アルミニウムが特に好ましい。金属としては、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] プレス前の各金属層 322A の厚さは、特に限定されないが、例えば、0.2 μm 以上5.0 μm 以下であってよく、0.3 μm 以上4.0 μm 以下であってよく、0.5 μm 以上3.0 μm 以下であってよい。

[0042] 1. 2. 正極合材層

本実施形態の正極合材層 34A は、後述する正極活物質粒子 L 及び正極活物質粒子 S、並びにバインダーを含み、更に導電助剤、犠牲正極剤、及びその他の成分を含んでもよい。

[0043] 1. 2. 1. 正極活物質粒子

本実施形態の正極活物質粒子は、正極活物質により形成される粒子である。正極活物質とは、正極において電極反応、すなわち酸化反応及び還元反応を生じる物質である。具体的には、本実施形態の正極活物質としてはリチウム元素（典型的には、リチウムイオン）のホスト物質が挙げられる。そのような正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、金属酸化物及び金属リン酸塩が挙げられる。上記金属酸化物としては、特に限定されないが、例えば、酸化コバルト系化合物、酸化マンガン系化合物、及び酸化ニッケル系化合物等が挙げられる。上記金属リン酸塩としては、特に限定されないが、例えば、リン酸鉄系化合物、及びリン酸コバルト系化合物が挙げられる。典型的な正極活物質としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_z\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBから選ばれる少なくとも1種の元素である。また、この化合物を、以下では、「LiNCM」ともいう。）
）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}$ （ $x+y=1$ ）、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiFeOF 、 LiNiOF 、及び TiS_2 が挙げられる。上記のような正極活物質は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 本実施形態の正極活物質粒子は、メジアン径D50（以下、「D50」ともいう。）が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である正極活物質粒子L（以下、「粒子L」ともいう。）と、正極活物質粒子S（以下、「粒子S」ともいう。）とを含み、粒子Lに対する粒子SのD50比率が、0.75以下であり、上記粒子Sに対する、上記粒子Lの、上記正極における質量比率（[上記正極における上記粒子Lの含有量] / [上記正極における上記粒子Sの含有量]）が、1.5以上9.0以下である。なお、「メジアン径」とは、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布において累積度50%に対応する粒子径であり、メジアン径よりも粒子径が大きい粒子の数と、メジアン径よ

りも粒子径が小さい粒子の数と、が同数になるように定めた粒子径である。

[0045] また、粒度分布は、公知の方法により測定することができる。より具体的には、特に限定されないが、例えば、レーザー回折式粒度分布測定機により測定することができる。

[0046] 粒子LのD50は、10.0 μm 以上25.0 μm 以下であり、好ましくは、11.0 μm 以上24.0 μm 以下であり、12.0 μm 以上23.0 μm 以下であり、13.0 μm 以上22.0 μm 以下である。また、好ましくは、10.0 μm 以上20.0 μm 以下である。粒子LのD50が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0047] 粒子SのD50は、好ましくは、0.5 μm 以上19.0 μm 以下であり、0.5 μm 以上15.0 μm 以下であり、0.5 μm 以上10.0 μm 以下であり、1.0 μm 以上9.0 μm 以下であり、2.0 μm 以上8.0 μm 以下であり、2.5 μm 以上7.5 μm 以下であり、3.0 μm 以上7.0 μm 以下であり、3.5 μm 以上6.5 μm 以下である。また、好ましくは、0.5 μm 以上10.0 μm 未満である。粒子SのD50が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0048] 粒子Lに対する粒子SのD50比率（[粒子Sのメジアン径D50] / [粒子Lのメジアン径D50]）は、0.75以下であり、好ましくは、0.05以上0.75以下であり、0.10以上0.60以下であり、0.10以上0.50以下であり、0.15以上0.45以下であり、0.20以上0.40以下である。粒子Lに対する粒子SのD50比率が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0049] 粒子Lは、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布において累積度90%に対応する粒子径D90（以下、「D90」ともいう。）が、好ましくは、25.0 μm 以下であり、13.0 μm 以上25.0 μm 以下であ

り、13.5 μm 以上24.5 μm 以下であり、14.0 μm 以上24.0 μm 以下である。粒子LのD90が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0050] 粒子Sは、D90が、好ましくは、19.0 μm 以下であり、15.0 μm 以下であり、10.0 μm 以下であり、1.5 μm 以上9.0 μm 以下であり、2.0 μm 以上8.0 μm 以下であり、2.5 μm 以上7.5 μm 以下であり、3.0 μm 以上6.5 μm 以下であり、3.5 μm 以上6.0 μm 以下である。粒子SのD90が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0051] 粒子Lは、D50の $\pm 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内に、好ましくは、75%以上の数の粒子が存在し、80%以上の数の粒子が存在し、85%以上の数の粒子が存在し、90%以上の数の粒子が存在し、95%以上の数の粒子が存在する。

[0052] 粒子Sは、D50の $\pm 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内に、好ましくは、75%以上の数の粒子が存在し、80%以上の数の粒子が存在し、85%以上の数の粒子が存在し、90%以上の数の粒子が存在し、95%以上の数の粒子が存在する。

[0053] 粒子Lと粒子Sの混合物の粒度分布を測定すると、特に限定されないが、例えば、粒径が10.0 μm 以上の領域で極大値が存在し、且つ、該極大値をとるときの粒径の0.75倍の粒径以下の領域で極大値が存在してもよく、その場合、更に、上記2つの極大値の何れかが、粒度分布における最大値であり、もう一方が、2番目に大きいピークであってもよい。または、粒径が10.0 μm 以上の領域で極大値が存在し、且つ、粒径が7.5 μm 以下の領域で極大値が存在してもよく、その場合、更に、10.0 μm 以上の領域の極大値又は7.5 μm 以下の領域の極大値の何れかが、粒度分布における最大値であり、もう一方が、2番目に大きいピークであってもよい。また

は、粒径が12.0 μm 以上の領域で極大値が存在し、且つ、粒径が5.0 μm 以下の領域で極大値が存在してもよく、その場合、更に、12.0 μm 以上の領域の極大値又は5.0 μm 以下の領域の極大値の何れかが、粒度分布における最大値であり、もう一方が、2番目に大きいピークであってもよい。

[0054] 粒子Lの含有量は、正極合材層34Aの総量に対して、好ましくは、30.0質量%以上90.0質量%以下であり、40.0質量%以上85.0質量%以下であり、50.0質量%以上80.0質量%以下であり、55.0質量%以上77.5質量%以下であり、60.0質量%以上75.0質量%以下である。粒子Lの含有量が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0055] 粒子Sの含有量は、正極合材層34Aの総量に対して、好ましくは、5.0質量%以上50.0質量%以下であり、7.5質量%以上45.0質量%以下であり、10.0質量%以上42.5質量%以下であり、11.0質量%以上40.0質量%以下であり、12.0質量%以上37.5質量%以下である。粒子Sの含有量が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0056] 正極活物質粒子の含有量は、正極合材層34Aの総量に対して、好ましくは、60.0質量%以上99.0質量%以下であり、70.0質量%以上98.5質量%以下であり、80.0質量%以上98.0質量%以下であり、85.0質量%以上97.5質量%以下である。正極活物質粒子の含有量が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0057] 粒子Sに対する、粒子Lの、正極30における質量比率（〔正極30における粒子Lの含有量〕／〔正極30における粒子Sの含有量〕）は、1.5以上9.0以下であり、好ましくは、2.0以上9.0以下であり、2.1以上8.0以下であり、2.2以上7.0以下である。粒子Sに対する粒子Lの質量比率が上記数値範囲内であることにより、体積当たりエネルギー密

度、サイクル特性、レート特性が一層向上する傾向にある。

[0058] 1. 2. 2. バインダー

本実施形態の正極合材層 3 4 A は、2 種以上のバインダーを含む。バインダーを含むことにより、正極合材層 3 4 A に対して力を加えたときの伸びがよくなり、すなわち、ヤング率が小さくなり、集電体フィルム 3 2 A と、集電体フィルム 3 2 A 上に形成された正極合材層 3 4 A と、を含む正極 3 0 をプレスした時に、正極合材層 3 4 A が集電体フィルム 3 2 A の伸びに追従しやすくなる傾向にあり、より大きい圧力で正極 3 0 をプレスしても、正極の特性が劣化しない傾向にある。したがって、より大きい圧力で正極 3 0 をプレスすることが可能になり、体積当たりエネルギー密度をより大きくできる傾向にある。

[0059] バインダーとしては、特に限定されないが、例えば、フッ化ビニリデンを繰り返し単位として有するバインダー 1（第 1 のバインダー）、テトラフルオロエチレンを繰り返し単位として有するバインダー 2（第 2 のバインダー）、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。この中でも、バインダー 1、バインダー 2 が好ましく、バインダー 1 及びバインダー 2 を組み合わせて使用することがより好ましい。

[0060] バインダー 1 としては、特に限定されないが、例えば、フッ化ビニリデンのホモポリマーであるポリビニリデンフロライド、ポリビニリデンフロライドに水酸基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、フェニル基、メチル基等の官能基を導入した変性ポリビニリデンフロライドが挙げられる。正極合材層 3 4 A がバインダー 1 を含むことにより、集電体フィルム 3 2 A に対して正極合材層 3 4 A がより結着しやすくなる傾向にある。上記のようなバインダー 1 は、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0061] バインダー 2 としては、特に限定されないが、例えば、テトラフルオロエチレンのホモポリマーであるポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンに水酸基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、フェニル基、メチル基等の官能基を導入した変性ポリテトラフルオロエチレン、テ

トラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを繰り返し単位として有するブロック共重合体、ランダム共重合体、又はグラフト共重合体、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロペンを繰り返し単位として有するブロック共重合体、ランダム共重合体、又はグラフト共重合体、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、及びヘキサフルオロプロペンを繰り返し単位として有するブロック共重合体、ランダム共重合体、又はグラフト共重合体が挙げられる。正極合材層34Aがバインダー2を含むことにより、正極合材層34Aの柔軟性が向上し、ヤング率が小さくなるため、集電体フィルム32Aと、集電体フィルム32A上に形成された正極合材層34Aと、を含む正極30をプレスした時に、正極合材層34Aが集電体フィルム32Aの伸びにより追従しやすくなり、体積当たりエネルギー密度をより大きくできる傾向にある。上記のようなバインダー2は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0062] バインダーは、公知の方法によって合成されてもよく、市販品を用いてもよい。バインダー1の市販品としては、特に限定されないが、例えば、クレハエクストロン社製PVDF（2F）、ソルベイジャパン社製ソレフ（登録商標）が挙げられる。バインダー2の市販品としては、特に限定されないが、例えば、3M社製ダイニオンフッ素ゴムが挙げられる。

[0063] 正極合材層34Aがバインダー1を含むとき、バインダー1の含有量は、正極合材層34Aの総量に対して、好ましくは、0.3質量%以上20.0質量%以下であり、0.5質量%以上15.0質量%以下であり、1.0質量%以上10.0質量%以下であり、1.5質量%以上7.5質量%以下である。バインダー1の含有量が上記範囲内であることにより、集電体フィルム32Aに対して正極合材層34Aがより結着しやすくなる傾向にある。

[0064] 正極合材層34Aがバインダー2を含むとき、バインダー2の含有量は、正極合材層34Aの総量に対して、好ましくは、0.3質量%以上20.0質量%以下であり、0.5質量%以上15.0質量%以下であり、1.0質量%以上10.0質量%以下であり、1.5質量%以上7.5質量%以下で

ある。バインダー 2 の含有量が上記範囲内であることにより、集電体フィルム 3 2 A と、集電体フィルム 3 2 A 上に形成された正極合材層 3 4 A と、を含む正極 3 0 をプレスした時に、正極合材層 3 4 A が集電体フィルム 3 2 A の伸びにより追従しやすくなり、体積当たりエネルギー密度をより大きくできる傾向にある。

[0065] バインダーの含有量は、正極合材層 3 4 A の総量に対して、好ましくは、0.5 質量%以上 20.0 質量%以下であり、1.0 質量%以上 15.0 質量%以下であり、1.5 質量%以上 10.0 質量%以下であり、2.0 質量%以下 7.5 質量%以下である。バインダーの含有量が上記範囲内であることにより、集電体フィルム 3 2 A と、集電体フィルム 3 2 A 上に形成された正極合材層 3 4 A と、を含む正極 3 0 をプレスした時に、正極合材層 3 4 A が集電体フィルム 3 2 A の伸びにより追従しやすくなり、体積当たりエネルギー密度をより大きくできる傾向にある。

[0066] 正極合材層 3 4 A がバインダー 1 及びバインダー 2 を含むとき、バインダー 1 に対する、バインダー 2 の、正極 3 0 における質量比率（[正極 3 0 におけるバインダー 2 の含有量] / [正極 3 0 におけるバインダー 1 の含有量]）は、好ましくは、1.0 以上 10.0 以下であり、1.0 以上 5.0 以下であり、1.0 以上 2.5 以下であり、1.0 以上 2.0 以下である。

[0067] 1. 2. 3. 導電助剤

本実施形態の正極合材層 3 4 A は、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、カーボンブラック、シングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）、マルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）、カーボンナノファイバー（CF）、及びアセチレンブラックが挙げられる。上記のような導電助剤は、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0068] 導電助剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、正極合材層 3 4 A の総量に対して、0.5 質量%以上 30.0 質量%未満である。

[0069] 1. 2. 4. 犠牲正極剤

本実施形態の正極合材層 3 4 A は、犠牲正極剤を含んでもよい。本実施形態の犠牲正極剤とは、正極活物質の充放電電位範囲において酸化反応を生じ、かつ、還元反応を実質的に生じないリチウム含有化合物である。本実施形態の正極 3 0 が犠牲正極剤を含む場合、該正極 3 0 を備えるリチウム 2 次電池を初期充電すると、正極活物質及び犠牲正極剤はリチウムイオンを放出すると共に酸化反応を生じ、外部回路を通じて負極に電子を放出する。その結果、正極活物質及び犠牲正極剤に由来するリチウムイオンは、負極の表面に析出する。また、そのようなリチウム 2 次電池を初期充電完了後に放電する（すなわち、初期放電する）と、負極表面に析出したリチウム金属が電解溶出し、外部回路を通じて負極から正極 3 0 に電子が移動する。それに伴い、正極活物質は、リチウムイオンを受け取ると共に還元反応を生じる一方で、犠牲正極剤は、正極活物質の放電電位の範囲内では還元反応を実質的に生じず、酸化反応を生じる前の状態に戻ることが実質的に不可能である。したがって、上記リチウム 2 次電池を初期充電の後に放電させると、正極活物質に由来するリチウム金属が負極上から電解溶出するのに対し、犠牲正極剤に由来するリチウム金属は、そのほとんどが負極上に残留することとなり、電池の放電完了後においても、負極上に一部のリチウム金属が残留することとなる。当該残留リチウム金属は、初期放電に続く充電ステップにおいて、更なるリチウム金属が負極上に析出する際の足場となるため、初期放電後の充電ステップにおいてリチウム金属が負極上に均一に析出しやすくなる。その結果、リチウム 2 次電池はサイクル特性により優れる傾向にある。

[0070] 犠牲正極剤としては、特に限定されないが、例えば、 Li_2O_2 のようなリチウム酸化物； Li_3N のようなリチウム窒化物； $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}$ 、及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ のようなリチウム硫化物系固溶体； $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.25$ 、 $0.4 < y \leq 0.9$)、 $\text{Li}_{2-x}\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.95$)、 Li_5FeO_4 のような鉄系リチウム酸化物等が挙げられる。上記のような犠牲正極剤は、1 種単独で、又は 2 種以上を組み

合わせて用いてもよい。

[0071] 犠牲正極剤の含有量は、正極合材層 3 4 A の総量に対して、特に限定されないが、例えば、1. 0 質量%以上 3 0. 0 質量%以下であり、2. 0 質量%以上 2 0. 0 質量%以下であり、3. 0 質量%以上 1 5. 0 質量%以下である。

[0072] また、正極合材層 3 4 A が犠牲正極剤を含むとき、正極活物質粒子と犠牲正極剤の総量は、正極合材層 3 4 A の総量に対して、好ましくは、6 0. 0 質量%以上 9 9. 0 質量%以下であり、7 0. 0 質量%以上 9 8. 5 質量%以下であり、8 0. 0 質量%以上 9 8. 0 質量%以下であり、8 5. 0 質量%以上 9 7. 5 質量%以下である。

[0073] 1. 3. 正極の製造方法

本実施形態の正極 3 0 は、特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造する。樹脂層 3 2 0 A の両側の表面に、蒸着、スパッタリング、電解めっき、又は接着剤によって貼り合わせることで金属層 3 2 2 A を形成して、本実施形態の集電体フィルム 3 2 A を得る。そして、上述した正極活物質粒子 L と、正極活物質粒子 S と、2 種以上のバインダーと、必要に応じて導電助剤、犠牲正極剤等を混合し、正極混合物を得る。得られた正極混合物を、上記集電体フィルム 3 2 A の両面又は片面に塗布し、プレス成型して、集電体フィルム 3 2 A の両面又は片面に正極合材層 3 4 A を形成し、成型体を得る。得られた成型体を打ち抜き加工により、所定のサイズに打ち抜き、本実施形態の正極 3 0 を得る。その後、必要に応じて、得られた正極 3 0 をさらにプレスしてもよい。

[0074] プレス成型する際の圧力は、特に限定されないが、例えば、線圧が、0. 8 ~ 3. 5 t / c m であり、1. 0 ~ 3. 0 t / c m であり、1. 2 ~ 2. 8 t / c m であり、1. 5 ~ 2. 5 t / c m である。

[0075] 2. リチウム 2 次電池

本実施形態のリチウム 2 次電池は、上述の正極 3 0 を備える。リチウム 2 次電池が上述の正極 3 0 を備えることにより、高い安全性、高い重量当たり

エネルギー密度、高い体積当たりエネルギー密度、良好なサイクル特性、良好なレート特性を有するものとなる。

[0076] リチウム２次電池の種類としては、リチウムの酸化還元反応により充放電が行われるものであり、かつ、正極３０を有するものであれば、特に限定されず、例えば、リチウムイオン電池、リチウム金属電池、アノードフリー型のリチウム２次電池、リチウム硫黄電池、リチウム酸素電池、リチウム空気電池等が挙げられる。

[0077] 以下、各種リチウム２次電池の詳細について説明する。

[0078] ２．１．アノードフリー型電池

図３は、本発明の一の実施形態に係るリチウム２次電池の概略断面図である。図３に示すように、本実施形態のアノードフリー型電池１００は、正極３０Ｂと、負極活物質を有しない負極１０と、正極３０Ｂと負極１０との間に配置されているセパレータ２０と、図３には図示されていない電解液とを備える。正極３０Ｂは、セパレータ２０に対向する面とは反対側の面に正極集電体３２Ａを有し、セパレータ２０に対向する面に正極合材層３４Ａを有する。以下、アノードフリー型電池１００の各構成について説明する。

[0079] 本実施形態のアノードフリー型リチウム２次電池（以下、「アノードフリー型電池」又は「ＡＦＢ」ともいう。）は、その負極１０が、負極活物質を有しない負極集電体からなるものであり、電解液として上述のものを用いる。負極活物質とは、負極において電極反応、すなわち酸化反応及び還元反応を生じる物質である。具体的には、本実施形態の負極活物質としては、リチウム金属、及びリチウム元素（リチウムイオン又はリチウム金属）のホスト物質が挙げられる。リチウム元素のホスト物質とは、リチウムイオン又はリチウム金属を負極に保持するために設けられる物質を意味する。そのような保持の機構としては、例えば、インターカレーション、合金化、及び金属クラスターの吸蔵等が挙げられ、典型的には、インターカレーションである。

[0080] アノードフリー型電池は、電池の初期充電前において、負極１０が負極活物質を有せず、負極集電体のみからなる。よって、その初期充電後に、負極

１０上にリチウム金属が析出し、及び、その析出したリチウム金属が電解溶出することにより充放電が行われる。したがって、アノードフリー型電池は、負極活物質が占める体積及び負極活物質の質量が削減され、電池全体の体積及び質量が小さくなるため、エネルギー密度が原理的に高いという利点がある。

[0081] ２．１．１．負極

アノードフリー型電池は、負極活物質を有しない負極集電体からなる負極１０を備える。

[0082] 本明細書のアノードフリー型電池において、負極が「負極活物質を有しない」とは、負極が負極活物質を有しないか、実質的に有しないことを意味する。負極１０が負極活物質を実質的に有しないとは、負極１０における負極活物質の含有量が、負極１０全体に対して１０．０質量％以下であることを意味する。アノードフリー型電池の負極１０における負極活物質の含有量は、負極１０全体に対して、好ましくは、５．０質量％以下であり、１．０質量％以下であり、０．１質量％以下であり、０．０質量％である。負極１０が負極活物質を有せず、又は、負極１０における負極活物質の含有量が上記の範囲内にあることにより、リチウム２次電池のエネルギー密度が高いものとなる。

[0083] また、本明細書のアノードフリー型電池において、電池が「初期充電前である」とは、電池が組み立てられてから第１回目の充電をするまでの状態を意味する。また、電池が「放電終了時である」とは、電池の電圧が、好ましくは、１．０Ｖ以上３．８Ｖ以下であり、１．０Ｖ以上３．０Ｖ以下である状態を意味する。

[0084] 本実施形態のアノードフリー型電池は、電池の電圧が１．０Ｖ以上３．５Ｖ以下である場合において、リチウム金属の含有量が、負極１０全体に対して、１０．０質量％以下であってもよく（好ましくは、５．０質量％以下であり、１．０質量％以下である。）；電池の電圧が１．０Ｖ以上３．０Ｖ以下である場合において、リチウム金属の含有量が、負極１０全体に対して、

10.0質量%以下であってもよく（好ましくは、5.0質量%以下であり、1.0質量%以下である。）；又は、電池の電圧が1.0V以上2.5V以下である場合において、リチウム金属の含有量が、負極10全体に対して、10.0質量%以下であってもよい（好ましくは、5.0質量%以下であり、1.0質量%以下であってもよい。）。

[0085] また、本実施形態のアノードフリー型電池において、電池の電圧が4.2Vの状態において負極10上に析出しているリチウム金属の質量 $M_{4.2}$ に対する、電池の電圧が3.0Vの状態において負極10上に析出しているリチウム金属の質量 $M_{3.0}$ の比 $M_{3.0}/M_{4.2}$ は、好ましくは、40.0%以下であり、38.0%以下であり、35.0%以下である。比 $M_{3.0}/M_{4.2}$ は、1.0%以上であってもよく、2.0%以上であってもよく、3.0%以上であってもよく、4.0%以上であってもよい。

[0086] なお、負極活物質の例としては、リチウム金属及びリチウム金属を含む合金、炭素系物質、金属酸化物、並びにリチウムと合金化する金属及び該金属を含む合金等が挙げられる。上記炭素系物質としては、特に限定されず、例えば、グラフェン、グラファイト、ハードカーボン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。上記金属酸化物としては、特に限定されず、例えば、酸化チタン系化合物、酸化コバルト系化合物等が挙げられる。上記リチウムと合金化する金属としては、例えば、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アルミニウム、及びガリウムが挙げられる。また、負極活物質と、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びスチレン-ブタジエンゴム（SBR）等のバインダーと、カーボンブラック等のカーボンブラックとを混合して負極活物質組成物を作製し用いてもよい。

[0087] アノードフリー型電池の負極10としては、負極活物質を有せず、集電体として用いることができるものであれば特に限定されず、例えば、Cu、Ni、Ti、Fe、及び、その他Liと反応しない金属、及び、これらの合金、並びに、ステンレス鋼（SUS）からなる群より選択される少なくとも1種からなるものが挙げられ、好ましくは、Cu、Ni、及び、これらの合金

、並びに、ステンレス鋼（ＳＵＳ）からなる群より選択される少なくとも１種からなるものが挙げられる。このような負極を用いると、電池のエネルギー密度、及び生産性が一層優れたものとなる傾向にある。上記のような負極材料は、１種を単独で又は２種以上を併用して用いられる。なお、本明細書中、「Ｌｉと反応しない金属」とは、リチウム２次電池の動作条件においてリチウムイオン又はリチウム金属と反応して合金化することがない金属を意味する。

[0088] また、負極集電体は、正極３０の集電体フィルム３２Ａと同様に、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備えてもよい。金属層としては、負極活物質を有せず、集電体として用いることができるものであれば特に限定されず、上述のものが挙げられる。樹脂層としては、正極の集電体フィルムで挙げたものを用いることができる。

[0089] アノードフリー型電池の負極１０の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、 $3.0\mu\text{m}$ 以上 $30.0\mu\text{m}$ 以下である。アノードフリー型電池における負極１０の占める体積を減少させ、エネルギー密度を向上させる観点から、負極１０の平均厚さは、好ましくは、 $4.0\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $5.0\mu\text{m}$ 以上 $18.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $6.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である。

[0090] ２．１．２．セパレータ

アノードフリー型電池のセパレータ２０としては、正極３０と負極１０とを物理的及び／又は電氣的に隔離する機能、及びリチウムイオンのイオン伝導性を確保する機能を有するものであれば、特に限定されない。そのようなものとしては、例えば、絶縁性の多孔質部材、ポリマー電解質、ゲル電解質、及び無機固体電解質が挙げられ、典型的には絶縁性を有する多孔質の部材、ポリマー電解質、及びゲル電解質からなる群より選択される少なくとも１種が挙げられる。また、セパレータ２０として、１種の部材を単独で用いてもよく、２種以上の部材を組み合わせ用いてもよい。

[0091] アノードフリー型電池のセパレータ２０としては、好ましくは絶縁性の多

孔質部材、ポリマー電解質、又はゲル電解質を1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いる。なお、セパレータ20として絶縁性の多孔質部材を単独で用いる場合、リチウム2次電池は電解液を更に備える必要がある。

[0092] 上記のポリマー電解質としては、特に限定されないが、例えば高分子及び電解質を主に含む固体ポリマー電解質、並びに高分子、電解質、及び可塑剤を主に含む半固体ポリマー電解質が挙げられる。

上記のゲル電解質としては、特に限定されないが、例えば高分子及び液体電解質（すなわち、溶媒と電解質）を主に含むものが挙げられる。

[0093] ポリマー電解質及びゲル電解質が含み得る高分子としては、特に限定されないが、例えばエーテル及びエステル等の酸素原子を含む官能基、ハロゲン基、並びにシアノ基のような極性基を含む高分子が挙げられる。具体的には、ポリエチレンオキサイド（PEO）のような主鎖及び／又は側鎖にエチレンオキサイドユニットを有する樹脂、ポリプロピレンオキサイド（PPO）のような主鎖及び／又は側鎖にプロピレンオキサイドユニットを有する樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、エステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリビニリデンフロライド（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリシロキサン、ポリホスファゼン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミド、ポリイミド、アラミド、ポリ乳酸、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、及びポリテトラフロロエチレンが挙げられる。上記のような樹脂は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0094] ポリマー電解質及びゲル電解質に含まれる電解質としては、Li、Na、K、Ca、及びMgの塩等が挙げられる。典型的には本実施形態において、ポリマー電解質及びゲル電解質はリチウム塩を含む。

リチウム塩としては、特に限定されないが、例えば、LiI、LiCl、LiBr、LiF、LiBF₄、LiPF₆、LiPF₂O₂、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₃CF₃)₂、LiB(O₂C₂H₄)₂、LiB(C₂O₄)₂、LiB(

$\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ 、 LiNO_3 、及び Li_2SO_4 が挙げられ、好ましくは $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3\text{CF}_3)_2$ からなる群より選択される少なくとも1種である。上記のような塩、又はリチウム塩は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] ポリマー電解質及びゲル電解質における高分子とリチウム塩との配合比は、高分子の有する極性基と、リチウム塩の有するリチウム原子の比によって定めてもよい。例えば高分子が酸素原子を有する場合、高分子の有する酸素原子の数と、リチウム塩の有するリチウム原子の数の比（ $[\text{Li}] / [\text{O}]$ ）によって定めてもよい。ポリマー電解質及びゲル電解質において、高分子とリチウム塩との配合比は、上記比（ $[\text{Li}] / [\text{O}]$ ）が、例えば、0.02以上0.20以下、0.03以上0.15以下、又は0.04以上0.12以下になるように調整することができる。

[0096] ゲル電解質に含まれる溶媒としては、特に限定されないが、例えば後述する電解液に含まれ得る溶媒を、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。好ましい溶媒の例についても後述する電解液におけるものと同様である。

半固体ポリマー電解質に含まれる可塑剤としては、特に限定されないが、例えばゲル電解質に含まれ得る溶媒と同様の成分、及び種々のオリゴマーが挙げられる。

[0097] セパレータ20が絶縁性の多孔質部材を含む場合、かかる部材の細孔にイオン伝導性を有する物質が充填されることにより、かかる部材はイオン伝導性を発揮する。よって、本実施形態においては、例えば本実施形態の電解液、及び本実施形態の電解液を含むゲル電解質等が充填される。

[0098] 絶縁性の多孔質部材を構成する材料としては、特に限定されず、例えば絶縁性高分子材料が挙げられ、具体的には、ポリエチレン（PE）、及びポリプロピレン（PP）が挙げられる。すなわち、セパレータ20は、多孔質のポリエチレン（PE）膜、多孔質のポリプロピレン（PP）膜、又はこれら

の積層構造であってよい。

[0099] セパレータ20は、セパレータ被覆層により被覆（コーティング）されていてもよい。セパレータ被覆層は、セパレータ20の両面を被覆していてもよく、片面のみを被覆していてもよい。本実施形態におけるリチウム2次電池のサイクル特性を向上させる観点からは、セパレータ20の両面を被覆することが好ましい。なお、本実施形態におけるセパレータ被覆層は、均一に連続する膜状の被覆層であって、例えば、セパレータ20表面の50%以上の面積において均一に連続する膜状の被覆層である。

[0100] セパレータ被覆層としては、特に限定されず、例えば、ポリビニリデンフロライド（PVdF）、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの合材（SBR-CMC）、及びポリアクリル酸（PAA）のようなバインダーを含むものが好ましい。セパレータ被覆層は、上記バインダーにシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、水酸化マグネシウム等の無機粒子を添加させてもよい。

[0101] セパレータ被覆層を含めたセパレータ20の平均厚さとしては、特に限定されないが、例えば、 $3.0\mu\text{m}$ 以上 $40.0\mu\text{m}$ 以下である。リチウム2次電池において、正極30と負極10とを確実に隔離しつつ、電池におけるセパレータ20の占める体積を減少させる観点から、セパレータ20の平均厚さは、好ましくは、 $5.0\mu\text{m}$ 以上 $30.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $7.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0102] 2. 1. 3. 電解液

アノードフリー型電池の電解液としては、溶媒及び電解質を含む液体であり、イオン電導性を有するものであれば、特に限定されない。電解液は、セパレータ20に浸潤させてもよく、負極10、セパレータ20、正極30の積層体と共に電解液を封入したものをアノードフリー型電池の完成品としてもよい。

[0103] 電解液に含まれる電解質としては、ポリマー電解質及びゲル電解質に含まれ得る電解質、特に上述のリチウム塩を1種単独で又は2種以上組み合わせ

て用いることができる。好ましいリチウム塩は、ポリマー電解質及びゲル電解質におけるものと同様である。

[0104] 電解液に含まれる溶媒としては、例えばフッ素原子を有する非水溶媒（以下、「フッ素化溶媒」という。）及びフッ素原子を有しない非水溶媒（以下、「非フッ素溶媒」という。）が挙げられる。

[0105] フッ素化溶媒としては、特に限定されないが、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、及び1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル等が挙げられる。

非フッ素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジメトキシブタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸エチレン、プロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、及び1, 2-クラウン-4が挙げられる。

[0106] 上記フッ素化溶媒及び／又は非フッ素溶媒は1種を単独で、又は2種以上を任意の割合で自由に組み合わせて用いることができる。フッ素化溶媒と非フッ素溶媒の含有量は特に限定されず、溶媒全体に対するフッ素化溶媒の割合が0～100体積%であってもよく、溶媒全体に対する非フッ素溶媒の割合が0～100体積%であってもよい。

[0107] 2. 1. 4. 使用態様

アノードフリー型電池をはじめとするリチウム2次電池の1つの使用態様について説明する。リチウム2次電池の1つの使用態様においては、集電体フィルム32A及び負極10に、電池を外部回路に接続するための正極端子および負極端子がそれぞれ接合される。リチウム2次電池は、負極端子を外

部回路の一端に、正極端子を外部回路のもう一端に接続して充放電が行われる。正極端子及び負極端子において、負極端子（負極）から外部回路を通り正極端子（正極）へと電流が流れるような電圧を印加することでリチウム２次電池が充電される。充電後のリチウム２次電池については、所望の外部回路を介して正極端子及び負極端子を接続するとリチウム２次電池が放電される。

[0108] アノードフリー型電池では、初期充電により、負極１０の表面（負極１０とセパレータ２０との界面）に固体電解質界面層（ＳＥＩ層）が形成されると推察されるが、電池はＳＥＩ層を有していなくてもよい。アノードフリー型電池を充電することにより、負極１０とＳＥＩ層との界面、負極１０とセパレータ２０との界面、及び／又はＳＥＩ層とセパレータ２０との界面にリチウム金属の析出が生じる。また、アノードフリー型電池は、放電により、負極１０上に生じたりチウム金属の析出が電解溶出する。電池にＳＥＩ層が形成されている場合、負極１０とＳＥＩ層との界面、及び／又はＳＥＩ層とセパレータ２０との界面の少なくともいずれかに生じたりチウム金属の析出が電解溶出する。

[0109] ２．１．５．製造方法

アノードフリー型電池の製造方法としては、上述の構成を備えるリチウム２次電池を製造することができる方法であれば特に限定されず、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0110] まず、上述した正極の製造方法により本実施形態の正極３０を得る。

[0111] 次に、上述したアノードフリー型電池の負極材料、例えば、１．０μm以上１．０mm以下の金属箔（例えば、電解Ｃｕ箔）を、スルファミン酸を含む溶剤で洗浄した後に所定の大きさに打ち抜き、更に、エタノールで超音波洗浄した後、乾燥させることにより負極１０を得る。

[0112] 次に、上述した構成を有するセパレータ２０を準備する。セパレータ２０は従来公知の方法で製造してもよく、市販のものをを用いてもよい。また、セパレータ２０と負極１０の間にはファイバ状又は多孔質状のものであり、

リチウム金属の溶解・析出に伴う体積膨張・収縮を緩和する機能緩衝層を設けてもよい。機能緩衝層はイオン伝導性、または、電気伝導性を有していることが好ましいが、有していなくとも良い。

[0113] 以上のようにして得られる、正極30、セパレータ20、負極10を、正極30とセパレータ20とが対向するように、この順に積層することで積層体を得る。得られた積層体を、電解液と共に密閉容器に封入することでアノードフリー型電池を得ることができる。密閉容器としては、特に限定されないが、例えば、ラミネートフィルムが挙げられる。

[0114] 2. 2. リチウム金属電池

リチウム金属電池（以下、「LMB」ともいう。）は、その表面にリチウム金属又はリチウム金属合金を有する電極か、或いはリチウム金属単体を負極として用いて製造されるものである。本実施形態のLMBは、本実施形態の正極30を有する。LMBは、アノードフリー型電池と同様に、負極の表面にリチウム金属が析出し、及び、その析出したリチウムが電解溶出することにより充放電が行われる。

[0115] 上述した通り、LMBは、電池の初期充電前に、負極が負極活物質であるリチウム金属を有する点で、アノードフリー型電池とは異なる。

[0116] 本実施形態のリチウム金属電池は、本実施形態の正極30と、該正極30と対向するリチウム金属を有する負極と、該正極30及び負極の間に配置されるセパレータと、電解液と、を備える。電解液、セパレータの構成及びその好ましい態様は後述する点を除き、アノードフリー型電池と同様である。

[0117] LMBの負極としては、リチウム金属又はリチウム金属合金を含むものであれば特に限定されない。LMBは、比容量が大きく、酸化還元電位の低いリチウム金属又はリチウム金属合金を有する負極を用いるため、一般にリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を有する電池となる。そのような負極としては、例えば、リチウム金属電極、銅のような導電性の金属箔の表面に圧延したリチウム金属箔を貼り合わせクラッド材とした電極、予め電気化学的にリチウム金属を銅のような金属箔表面に析出させた電極、金属リチ

ウムを真空蒸着した電極等が挙げられる。本実施形態の効果を一層向上させる観点からは、銅のような導電性の金属の表面にリチウム金属箔を貼り合わせた電極、又は電気化学的にリチウム金属を析出させた電極が好ましく、銅のような導電性の金属の表面にリチウム金属箔を貼り合わせた電極がより好ましい。

[0118] LMBの負極の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、 $5.0\mu\text{m}$ 以上 $100.0\mu\text{m}$ 以下である。電池の容量及び／又はエネルギー密度の向上の観点からは、好ましくは、 $8.0\mu\text{m}$ 以上 $50.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $40.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0119] LMBは、公知の材料及び公知の作製方法により作製してもよく、負極にリチウム金属又はリチウム金属合金を用いる以外、上述したアノードフリー型電池の作製方法と同様に作製してもよい。

[0120] 2. 3. リチウムイオン電池

リチウムイオン電池（以下、「LIB」ともいう。）は、その負極においてリチウム元素（リチウムイオン又はリチウム金属）のホスト物質を有し、電池の充電によりかかる物質にリチウム元素が充填され、ホスト物質がリチウム元素を放出することにより電池の放電が行われる。LIBは、特に負極がリチウム元素のホスト物質を有する点で、アノードフリー型電池とは異なる。リチウムイオン電池は、公知の材料及び製造方法により製造することができる。

[0121] 本実施形態のリチウム2次電池が有する電池の形状は、特に限定されず、例えば、シート型、積層シート型、薄型形状、有底筒型形状、有底角型形状等であってもよい。本実施形態による効果を一層有効かつ確実に奏する観点からは、シート型、積層シート型、又は薄型形状であることが好ましい。

実施例

[0122] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。また、特に記載が

ない限り、室温（25℃）、10⁵Paで行われた。

[0123] 1. アノードフリー型リチウム2次電池の作製

以下のようにして、実施例1のアノードフリー型リチウム2次電池（AFB）を作製した。

[0124] 1. 1. 負極の準備

まず、厚さ10μmの圧延Cu箔を準備し、打ち抜き加工により所定の大きさ（45mm×45mm）に打ち抜いて、負極10を得た。

[0125] 1. 2. 正極の作製

正極活物質粒子の材料としては、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ を用いた。大粒子及び小粒子の粒径（D50）は、それぞれ表1に示す値となるように作製した。具体的には、正極活物質粒子を篩がけすることによって、大粒子及び小粒子を得た。篩がけによって、大粒子及び小粒子は、目的の粒径（D50）の±0.5μmの範囲に全体の80%の数の粒子を含んでいた。また、粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定器である「マイクロトラックベル社製MT-3000」を使用して測定した。こうして準備した96質量部の、表1に示す質量比率の大粒子及び小粒子と、2質量部のバインダー1と、2質量部のバインダー2とを混合することによって、100質量部の正極混合物を作製した。

[0126] なお、大粒子及び小粒子については、D50を比較して、大きいほうを大粒子と呼び、もう一方を小粒子と呼ぶ。大粒子のうち、D50が10μm以上25μm以下の粒子が粒子Lであり、小粒子のうち、粒子Lに対する小粒子のメジアン径D50比率が、0.75以下であるとき、その小粒子が粒子Sである。

[0127] 次に、樹脂層320Aである6μm厚のフィルム状のポリエチレンテレフタレート（PET）の両面に金属層322AであるAlを1μm蒸着して、集電体フィルム32Aを得た。そして、この集電体フィルム32Aの両面に、それぞれ目付が20mg/cm²で正極混合物を塗布し、表1に示すプレス後密度になるように線圧2t/cmでプレス成型して、集電体フィルム32

Aの両面に正極合材層34Aを形成し、成型体を得た。得られた成型体を、打ち抜き加工により、40×40mmに打ち抜き、正極30を得た。

[0128] 1. 3. セパレータの準備

セパレータ20として、12μmのポリエチレン微多孔膜の両面に2.0μmのポリビニリデンフロライド(PVdF)がコーティングされた所定の大きさ(50mm×50mm)のセパレータ20を準備した。

[0129] 1. 4. 電解液の調製

電解液として、4M LiN(SO₂F)₂(LiFSI)のジメトキシエタン(DME)溶液を準備した。

[0130] 1. 5. 電池の組み立て

次いで、正極30、セパレータ20、及び負極10がこの順になるように各構成を積層することで積層体を得た。さらに正極30における集電体フィルム32A及び負極10に、それぞれ100μmのA1端子及び100μmのNi端子を超音波溶接で接合した後、ラミネートの外装体に挿入した。次いで、上記の電解液を上記の外装体に注入した。外装体を封止することにより、リチウム2次電池を得た。

[0131] 表1に記載の大粒子、小粒子、及びバインダーを用いて、表1に記載の圧力でプレス成型したこと以外は、実施例1と同様にして実施例2～9、比較例1～5のリチウム2次電池を得た。なお、比較例4における、質量比が10/0、及び粒径比が1.00とは、D50の観点から、正極活物質粒子を1種類用いたことを示す。具体的には、比較例4では、96質量部の、D50が15μmの正極活物質粒子と、2質量部のバインダー1と、2質量部のバインダー2とを混合することによって、100質量部の正極混合物を作製した。

[0132] なお、表1における略称は、それぞれ下記の化合物に対応する表記である。

PVdF：ポリビニリデンフロライド

VDF：フッ化ビニリデン

T F E : テトラフルオロエチレン

H F P : ヘキサフルオロプロペン

P T F E : ポリテトラフルオロエチレン

[0133] 表 1 中、A F B は、アノードフリー型電池を意味する。質量比（大粒子／小粒子）は、小粒子に対する、大粒子の、正極 3 0 における質量比率（〔正極 3 0 における大粒子の含有量〕／〔正極 3 0 における小粒子の含有量〕）を意味する。また、粒径比（小粒子／大粒子）は、大粒子に対する小粒子の D 5 0 比率（〔小粒子のメジアン径 D 5 0 〕／〔大粒子のメジアン径 D 5 0 〕）を意味する。また、粒径（大粒子）は、大粒子のメジアン径 D 5 0 を意味する。

[0134] 表 1 に示すバインダーは以下のようにして作製した。

バインダー 1 は、S o l v a y 社製 S o l e f 5 1 3 0 を用いた。

バインダー 2 は、V D F と、T F E と、H F P と、を混合し、懸濁重合法により作製した。

[0135] 2. 評価

2. 1. 放電 R a t e （レート特性）

作製したリチウム 2 次電池を、3 m A の電流で、電圧が 4. 2 V になるまで C C 充電した後、3 m A の電流で、電圧が 3. 0 V になるまで C C 放電した（1 サイクル目）。なお、C C 充電とは、一定の電流値で行う充電であり、C C 放電とは、一定の電流値で行う放電である。

[0136] 1 サイクル目に引き続いて、3 m A の電流で、電圧が 4. 2 V になるまで C C 充電した後、6 m A の電流で、電圧が 3. 0 V になるまで C C 放電した（2 サイクル目）。2 サイクル目に引き続いて、3 m A の電流で、電圧が 4. 2 V になるまで C C 充電した後、3 0 m A の電流で、電圧が 3. 0 V になるまで C C 放電した（3 サイクル目）。3 サイクル目に引き続いて、3 m A の電流で、電圧が 4. 2 V になるまで C C 充電した後、6 0 m A の電流で、電圧が 3. 0 V になるまで C C 放電した（4 サイクル目）。4 サイクル目に引き続いて、3 m A の電流で、電圧が 4. 2 V になるまで C C 充電した後、

120 mAの電流で、電圧が3.0 VになるまでCC放電した（5サイクル目）。5サイクル目に引き続いて、3 mAの電流で、電圧が4.2 VになるまでCC充電した後、180 mAの電流で、電圧が3.0 VになるまでCC放電した（6サイクル目）。

[0137] 2サイクル目のCC放電から求められる放電容量（以下、「2nd容量」ともいう。）に対する、6サイクル目のCC放電から求められる放電容量（以下、「6th容量」ともいう。）の比率（[6th容量] / [2nd容量]）を求め、表1中の放電Rateの欄に記載した。

[0138]

[表1]

	セルタイプ	バインダー1	バインダー2	質量比 (大粒子/小粒子)	粒径比 (小粒子/大粒子)	粒径 (大粒子)	プレス後密度 (g/cc)	放電Rate
実施例1	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	6/4	0.20	15	3.8	83
実施例2	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.50	15	3.8	86
実施例3	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.20	15	3.9	87
実施例4	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.10	15	3.9	87
実施例5	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.09	15	3.8	85
実施例6	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	9/1	0.20	15	3.7	84
実施例7	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.20	10	3.8	83
実施例8	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.20	25	3.8	80
実施例9	AFB	PVdF	PTFE	7/3	0.20	15	3.9	87
比較例1	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	5/5	0.20	15	3.7	62
比較例2	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.20	27	3.7	67
比較例3	AFB	PVdF	なし	7/3	0.20	15	3.8	63
比較例4	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	10/0	1.00	15	3.7	65
比較例5	AFB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3	0.20	8	3.7	62

[0139] 3. 評価結果

表1から、樹脂層320Aと、当該樹脂層320Aの両面に設けられた金属層322Aとを備える集電体フィルム32Aと、上記集電体フィルム32A上に形成された正極合材層34Aと、を含み、上記正極合材層34Aは、メジアン径D50が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である正極活物質粒子Lと、正極活物質粒子Sと、2種以上のバインダーと、を含み、上記正極活物質粒子Lに対する、上記正極活物質粒子Sの、メジアン径D50比率が、0.75以下であり、上記正極活物質粒子Sに対する、上記正極活物質粒子Lの、上記正極における質量比率（[上記正極における上記正極活物質粒子Lの含有量] / [上記正極における上記正極活物質粒子Sの含有量]）が、1.5以上9.0以下であるリチウム2次電池用正極30を用いたリチウム2次電池での実施例1～9が、そうでない正極を用いたリチウム2次電池での比較例と比較して、良好な放電Rateを示すことがわかる。

[0140] 4. リチウムイオン電池の作製

次に、リチウムイオン電池について検討した。

[0141] 以下のようにして、実施例10のリチウムイオン電池（LIB）を作製した。

[0142] まず負極を作製した。 $6\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレート（PET）の両面に $1.0\mu\text{m}$ のCuを蒸着させて負極集電体フィルムを作製した。負極活物質としては、溶剤としての水に、グラファイトを97質量部、導電助剤としてカーボンブラックを0.5質量部、およびバインダーとして、カルボキシメチルセルロース（CMC）を1.5質量部、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）を1.0質量部混合した混合材料を用いた。この混合材料を負極集電体フィルムの両面にそれぞれ目付が $15\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布、押圧して所定のサイズに切り抜いて負極を作製した。次にセパレータとして、ポリビニリデンフロライド（PVdF）及び Al_2O_3 の混合物で表面がコーティングされたシート（厚み： $15\mu\text{m}$ ）を準備した。そして負極の両面をセパレータで挟み押圧することで、中間積層体を得た。

[0143] 次に正極を作製した。正極活物質粒子の材料としては、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ を用いた。大粒子及び小粒子の粒径（ D_{50} ）は、それぞれ表2に示す値となるように作製した。具体的には、正極活物質粒子を篩がけすることによって、大粒子及び小粒子を得た。篩がけによって、大粒子及び小粒子は、目的の粒径（ D_{50} ）の $\pm 0.5 \mu\text{m}$ の範囲に全体の80%の数の粒子を含んでいた。また、粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定器である「マイクロトラックベル社製MT-3000」を使用して測定した。こうして準備した96質量部の、表2に示す質量比率の大粒子及び小粒子と、表2に示す2質量部のバインダー1と、2質量部のバインダー2とを混合することによって、100質量部の正極混合物を作製した。

[0144] $6 \mu\text{m}$ 厚のフィルム状のPETの両面にAlを $1.0 \mu\text{m}$ 蒸着したものの両面に、それぞれ目付が $23 \text{mg}/\text{cm}^2$ で上記正極混合物を塗布し、表2に示すプレス後密度になるように線圧 $2 \text{t}/\text{cm}$ でプレス成型して成型体を得た。得られた成型体を、打ち抜き加工により、所定のサイズに打ち抜いて正極を得た。

[0145] 次に中間積層体21枚と正極積層体20枚とを交互に積層させた。正極電極タブとしては、厚さ 0.2mm の硬質アルミを用いた。負極電極タブとしては、厚さ 0.2mm のニッケル鍍金が施された銅を用いた。かかる構造体をラミネート外装体に挿入し、電解液とともに封止してリチウムイオン電池を得た。電解液は、炭酸エチレン（EC）、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸エチルメチル（EMC）を30：35：35質量部で混合した溶媒に1Mとなるように、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解した電解液100質量部に対して、炭酸ビニレン（VC）を2質量部添加したものをを用いた。

[0146] 5. 評価

放電Rateについて、表1における評価方法と同様に評価した。

[0147]

[表2]

	セルタイプ	バインダー1	バインダー2	質量比 (大粒子/小粒子)	粒径比 (小粒子/大粒子)	粒径 (大粒子)	プレス後密度 (g/cc)	放電Rate
実施例10	LIB	PVdF	(VDF)(TFE)(HFP)	7/3		0.20	15	3.9
								87

[0148] 6. 評価結果

表 2 から、リチウムイオン電池においても、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムと、上記集電体フィルム上に形成された正極合材層と、を含み、上記正極合材層は、メジアン径 D_{50} が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下である正極活物質粒子 L と、正極活物質粒子 S と、2 種以上のバインダーと、を含み、上記正極活物質粒子 L に対する、上記正極活物質粒子 S の、メジアン径 D_{50} 比率が、 0.75 以下であり、上記正極活物質粒子 S に対する、上記正極活物質粒子 L の、上記正極における質量比率（ $[\text{上記正極における上記正極活物質粒子 L の含有量}] / [\text{上記正極における上記正極活物質粒子 S の含有量}]$ ）が、 1.5 以上 9.0 以下であるリチウム 2 次電池用正極を用いた場合、良好な放電 Rate を示すことがわかる。

産業上利用可能性

[0149] 本発明の正極を用いて作製したリチウム 2 次電池は、優れたレート特性を有するため、様々な用途に用いられるリチウム 2 次電池の正極として、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0150] 100…リチウム 2 次電池、10…負極、20…セパレータ、30A, B…正極、32A…集電体フィルム、320A…樹脂層、322A…金属層、34A…正極合材層

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムと、
- 前記集電体フィルム上に形成された正極合材層と、
- を含み、
- 前記正極合材層は、メジアン径D50が $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である第1の正極活物質粒子と、第2の正極活物質粒子と、2種以上のバインダーと、を含み、
- 前記第1の正極活物質粒子に対する、前記第2の正極活物質粒子の、メジアン径D50比率（ $\left[\text{前記第2の正極活物質粒子のメジアン径D50}\right] / \left[\text{前記第1の正極活物質粒子のメジアン径D50}\right]$ ）が、 0.75 以下であり、
- 前記第2の正極活物質粒子に対する、前記第1の正極活物質粒子の、前記正極における質量比率（ $\left[\text{前記正極における前記第1の正極活物質粒子の含有量}\right] / \left[\text{前記正極における前記第2の正極活物質粒子の含有量}\right]$ ）が、 1.5 以上 9.0 以下である、
- リチウム2次電池用正極。
- [請求項2] 前記金属層は、アルミニウムにより形成される、
- 請求項1に記載のリチウム2次電池用正極。
- [請求項3] 前記第2の正極活物質粒子に対する、前記第1の正極活物質粒子の、前記正極における質量比率（ $\left[\text{前記正極における前記第1の正極活物質粒子の含有量}\right] / \left[\text{前記正極における前記第2の正極活物質粒子の含有量}\right]$ ）が、 2.0 以上 9.0 以下である、
- 請求項1に記載のリチウム2次電池用正極。
- [請求項4] 前記第1の正極活物質粒子に対する、前記第2の正極活物質粒子の、前記メジアン径D50比率が、 0.1 以上 0.5 以下である、
- 請求項1に記載のリチウム2次電池用正極。
- [請求項5] 前記第1の正極活物質粒子のメジアン径D50が、 $10\mu\text{m}$ 以上 2

0 μm 以下である、

請求項1に記載のリチウム2次電池用正極。

[請求項6] 前記バインダーが、フッ化ビニリデンを繰り返し単位として有する第1のバインダーと、テトラフルオロエチレンを繰り返し単位として有する第2のバインダーと、を含む、

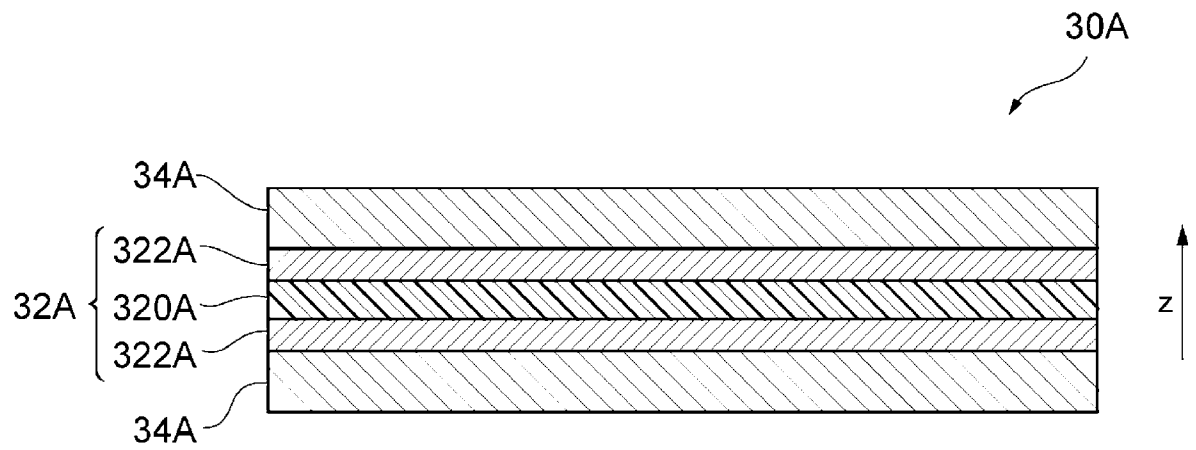
請求項1に記載のリチウム2次電池用正極。

[請求項7] 前記第1のバインダーに対する、前記第2のバインダーの、前記正極における質量比率（〔前記正極における前記第2のバインダーの含有量〕／〔前記正極における前記第1のバインダーの含有量〕）が、1.0以上10.0以下である、

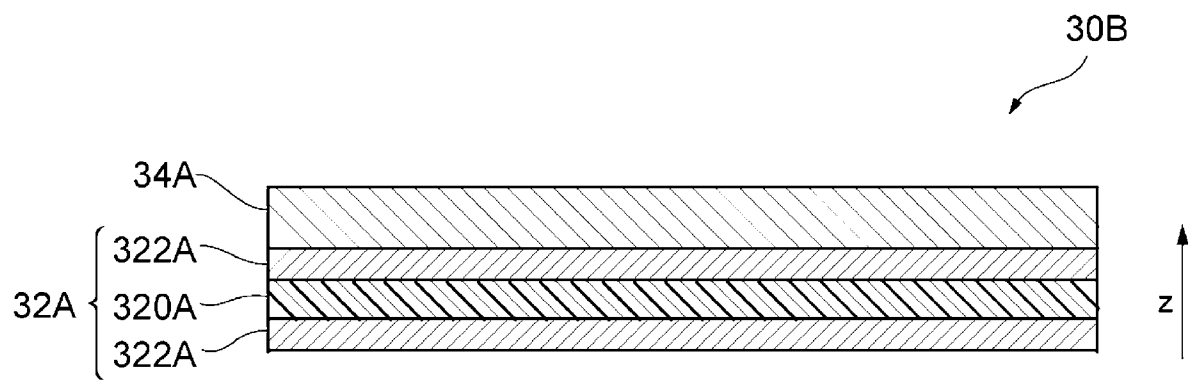
請求項1に記載のリチウム2次電池用正極。

[請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の正極を備える、
リチウム2次電池。

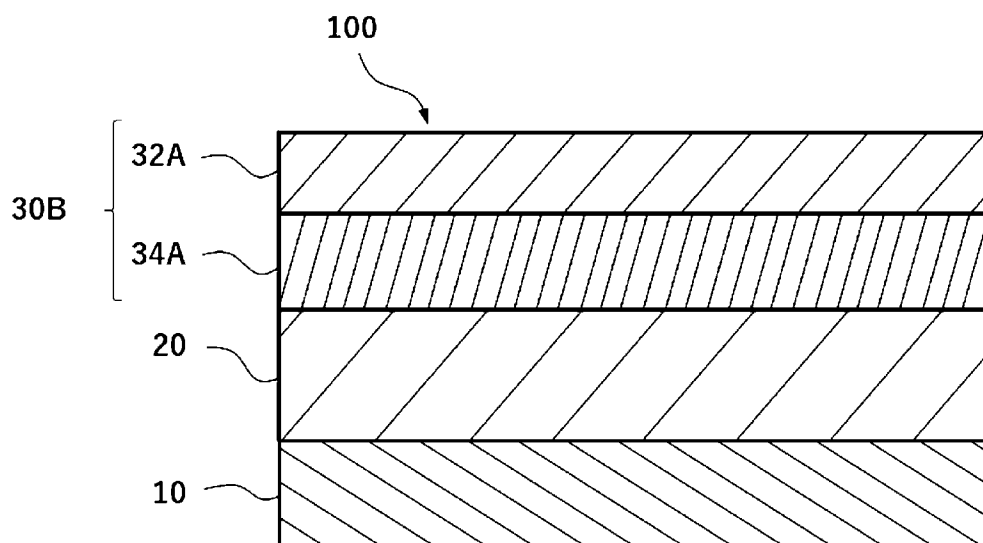
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i

FI: H01M4/13; H01M4/36 D; H01M4/62 Z; H01M4/66 A

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/66

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-65468 A (PANASONIC CORPORATION) 11 April 2013 (2013-04-11) claims 1, 3-5, paragraphs [0040]-[0044], [0072], [0087], [0107], [0119]	1-8
Y	WO 2013/176093 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 28 November 2013 (2013-11-28) claims 1, 6, paragraphs [0012], [0042], examples	1-8
Y	JP 11-102711 A (DENSO CORPORATION) 13 April 1999 (1999-04-13) claims 1-2, paragraphs [0007]-[0024], fig. 1	1-8
Y	WO 2009/157263 A1 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 30 December 2009 (2009-12-30) claims 1, 12, paragraph [0010], examples	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2023

Date of mailing of the international search report

25 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/018604

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-65468	A	11 April 2013	(Family: none)	
WO	2013/176093	A1	28 November 2013	US 2015/0137028 A1 claims 1, 6, paragraphs [0017], [0076], examples US 2015/0137029 A1 WO 2013/176092 A1 CN 104285320 A KR 10-2015-0022838 A CN 104350635 A KR 10-2015-0022837 A	
JP	11-102711	A	13 April 1999	(Family: none)	
WO	2009/157263	A1	30 December 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/36 D; H01M4/62 Z; H01M4/66 A										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/66										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年									
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								
Y	JP 2013-65468 A（パナソニック株式会社）11.04.2013（2013-04-11） 請求項1, 3-5、段落0040-0044, 0072, 0087, 0107, 0119	1-8								
Y	WO 2013/176093 A1（ダイキン工業株式会社）28.11.2013（2013-11-28） 請求項1, 6、段落0012, 0042および実施例	1-8								
Y	JP 11-102711 A（株式会社デンソー）13.04.1999（1999-04-13） 請求項1-2、段落0007-0024、図1	1-8								
Y	WO 2009/157263 A1（シャープ株式会社）30.12.2009（2009-12-30） 請求項1, 12、段落0010および実施例	1-8								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 14.07.2023	国際調査報告の発送日 25.07.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

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/JP2023/018604

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-65468	A	11.04.2013	(ファミリーなし)	
WO	2013/176093	A1	28.11.2013	US 2015/0137028 A1	
				請求項1, 6、段落0017, 0076	
				および実施例	
				US 2015/0137029 A1	
				WO 2013/176092 A1	
				CN 104285320 A	
				KR 10-2015-0022838 A	
				CN 104350635 A	
				KR 10-2015-0022837 A	
JP	11-102711	A	13.04.1999	(ファミリーなし)	
WO	2009/157263	A1	30.12.2009	(ファミリーなし)	