

(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30日(30.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/111365 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所
(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE);
〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1
号 虎ノ門ダイビルイースト Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039363

(22) 国際出願日: 2023年11月1日(01.11.2023)

(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 2022-187183 2022年11月24日(24.11.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1
丁目10番1号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 橋爪 優一郎 (HASHIZUME Yuichiro);
〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番
1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

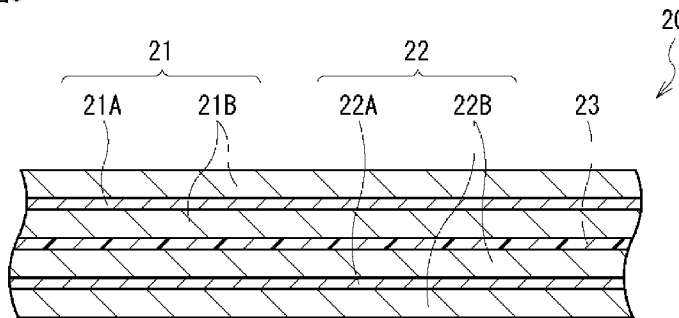
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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,

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

(54) 発明の名称: 二次電池用正極および二次電池

図3



(57) Abstract: This secondary battery comprises: a positive electrode including a positive electrode active material layer; a negative electrode; and an electrolyte, wherein the positive electrode active material layer includes a plurality of positive electrode active material particles and a dispersant. Each of the plurality of positive electrode active material particles includes an olivine-type iron-containing phosphoric acid compound, and the dispersant includes a carboxymethylcellulose salt. A volume-based average particle diameter of the plurality of positive electrode active material particles is at least 0.6 μm , and the weight average molecular weight of the dispersant in terms of polyethylene oxide/polyethylene glycol satisfies expression (1). (1) $M \leq 135106 \times D + 548936$ (M is the weight average molecular weight of the dispersant in terms of polyethylene oxide/polyethylene glycol. D is the volume-based average particle diameter of the plurality of positive electrode active material particles.)

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：二次電池は、正極活物質層を含む正極と、負極と、電解液とを備え、その正極活物質層は、複数の正極活物質粒子と、分散剤とを含む。複数の正極活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物を含み、分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含む。複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $0.6\mu\text{m}$ 以上であり、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量は、式（１）により表される関係を満たす。 $M \leq 135106 \times D + 548936 \cdots (1)$ （Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。）

明 細 書

発明の名称：二次電池用正極および二次電池

技術分野

[0001] 本技術は、二次電池用正極および二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極（二次電池用正極）および負極と共に電解液を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

[0003] 具体的には、正極が正極活物質（オリビン構造を有するリチウム含有金属リン酸化合物）、水溶性増粘剤（カルボキシメチルセルロース）および結着剤を含んでおり、そのカルボキシメチルセルロースの平均重合度が規定されている（例えば、特許文献1参照。）。また、正極が正極活物質（リン酸鉄リチウム系材料）、導電剤（カーボンブラックおよびグラファイト）、水溶性増粘剤および結着剤を含んでいる（例えば、特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-191881号公報

特許文献2：特開2011-044320号公報

発明の概要

[0005] 二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

[0006] 優れた電池特性を得ることが可能である二次電池用正極および二次電池が望まれている。

[0007] 本技術の一実施形態の二次電池用正極は、正極活物質層を含み、その正極活物質層が複数の正極活物質粒子と分散剤とを含むものである。複数の正極

活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物を含み、分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含む。複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量は、式（１）により表される関係を満たす。

[0008] $M \leq 135106 \times D + 548936 \quad \cdots (1)$

（Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。）

[0009] 本技術の一実施形態の二次電池は、正極と負極と電解液とを備え、その正極が上記した本技術の一実施形態の二次電池用正極の構成と同様の構成を有するものである。

[0010] なお、「オリビン型鉄含有リン酸化合物」は、オリビン型の結晶構造を有すると共に鉄を構成元素として含むリン酸化合物である。オリビン型鉄含有リン酸化合物の構成の詳細に関しては、後述する。

[0011] また、「複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径」は、複数の正極活物質粒子を分析することにより測定されると共に、「分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量」は、分散剤を分析することにより測定される。複数の正極活物質粒子の分析手順（平均粒径の測定手順）および分散剤の分析手順（重量平均分子量の測定手順）のそれぞれの詳細に関しては、後述する。

[0012] 本技術の一実施形態の二次電池用正極または二次電池によれば、正極活物質層が複数の正極活物質粒子および分散剤を含んでおり、その複数の正極活物質粒子のそれぞれがオリビン型鉄含有リン酸化合物を含んでおり、その分散剤がカルボキシメチルセルロース塩を含んでおり、その複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、その分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量が式（１）に示した関係を満たしているため、優れた電池特性を得ることができる。

[0013] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本技術の一実施形態における二次電池用正極の構成を表す断面図である。

[図2]本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す断面図である。

[図3]図2に示した電池素子の構成を表す断面図である。

[図4]二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

[図5]試験用の二次電池の構成を表す断面図である。

[図6]複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径と分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量との相関関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池用正極

1-1. 構成

1-2. 動作

1-3. 製造方法

1-4. 作用および効果

2. 二次電池

2-1. 構成

2-2. 動作

2-3. 製造方法

2-4. 作用および効果

3. 変形例

4. 二次電池の用途

[0016] ＜１．二次電池用正極＞

まず、本技術の一実施形態の二次電池用正極（以下、単に「正極」と呼称する。）に関して説明する。

[0017] ここで説明する正極は、電気化学デバイスである二次電池に用いられる。ただし、正極は、二次電池以外の他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の電気化学デバイスの具体例は、一次電池およびキャパシタなどである。

[0018] この正極は、電気化学デバイスの動作時（電極反応時）において、電極反応物質を吸蔵放出する。電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属の具体例は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属の具体例は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。

[0019] 以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。これにより、正極では、電極反応時においてリチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

[0020] ＜１－１．構成＞

図１は、正極の一具体例である正極１００の断面構成を表している。この正極１００は、図１に示したように、正極集電体１００Ａおよび正極活物質層１００Ｂを含んでいる。

[0021] [正極集電体]

正極集電体１００Ａは、図１に示したように、正極活物質層１００Ｂを支持する導電性の支持体であり、その正極活物質層１００Ｂが設けられる一対の面（上面および下面）を有している。この正極集電体１００Ａは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。

[0022] [正極活物質層]

正極活物質層１００Ｂは、図１に示したように、リチウムを吸蔵放出する層であり、正極集電体１００Ａの片面（上面または下面）に設けられている

。ただし、正極活物質層 100B は、正極集電体 100A の両面（上面および下面）に設けられていてもよい。

[0023] この正極活物質層 100B は、リチウムを吸蔵放出する複数の粒子状の正極活物質（以下、「複数の正極活物質粒子」と呼称する。）と、分散剤とを含んでいる。より具体的には、正極活物質層 100B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤を含んでいる。

[0024] （複数の正極活物質粒子）

複数の正極活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。このオリビン型鉄含有リン酸化合物は、上記したように、オリビン型の結晶構造を有していると共に、鉄を構成元素として含んでいる。

[0025] 複数の正極活物質粒子のそれぞれがオリビン型鉄含有リン酸化合物を含んでいるのは、そのオリビン型鉄含有リン酸化合物の結晶構造が強固かつ安定だからである。これにより、オリビン型鉄含有リン酸化合物から酸素が放出されることは抑制されるため、正極 100 を用いた二次電池において安定な電池容量が得られると共に安全性が向上する。

[0026] ここでは、上記したように、電極反応物質がリチウムであるため、オリビン型鉄含有リン酸化合物は、リチウムおよび鉄を構成元素として含むリン酸化合物である。オリビン型鉄含有リン酸化合物の種類は、リチウムおよび鉄を構成元素として含むリン酸化合物であれば、特に限定されない。

[0027] なお、オリビン型鉄含有リン酸化合物は、さらに、1 種類または 2 種類以上の金属元素（ただし、鉄を除く。）を構成元素として含んでいてもよい。金属元素の種類は、特に限定されないが、具体的には、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、クロム、バナジウム、亜鉛、スズ、タングステン、ジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムなどである。

[0028] ここで、オリビン型鉄含有リン酸化合物における鉄の含有量と、そのオリビン型鉄含有リン酸化合物における 1 種類または 2 種類以上の金属元素の含有量との和を 100 モル部とする。この場合において、オリビン型鉄含有リ

ン酸化合物における鉄の含有量は、特に限定されないが、中でも、10モル部～90モル部であることが好ましい。オリビン型鉄含有リン酸化合物の電子伝導性が十分に向上するからである。これにより、複数の正極活物質粒子の電子伝導性の向上と、正極100を用いた二次電池における作動電位および電池容量の安定化とが両立される。

[0029] より具体的には、オリビン型鉄含有リン酸化合物は、式(10)により表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。特に、式(10)に示した y は、 $0.1 \leq y \leq 0.9$ を満たしていることが好ましい。

[0030] $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4 \quad \dots (10)$

(Mは、Mn、Co、Ni、Ti、Cr、V、Zn、Sn、W、Zr、MgおよびAlのうちの少なくとも1種である。 x 、 y および z は、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 1$ および $y + z = 1$ を満たす。)

[0031] オリビン型鉄含有リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ などである。

[0032] ここで、複数の正極活物質粒子の平均粒径（体積基準の平均粒径） D は、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上である。この平均粒径 D は、いわゆるメジアン径 D_{50} である。

[0033] 平均粒径 D が $0.6 \mu\text{m}$ 以上であるのは、正極100の製造工程（正極合剤スラリーの調製工程）において優れた分散性および優れた流動性を有する正極合剤スラリーが調製されると共に、優れた平坦性を有する正極活物質層100Bが形成されるからである。ここで説明した理由の詳細に関しては、後述する。

[0034] 中でも、平均粒径 D は、 $23 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。十分に優れた分散性および十分に優れた流動性を有する正極合剤スラリーが調製されると共に、十分に優れた平坦性を有する正極活物質層100Bが形成されるからである。

[0035] 特に、平均粒径 D は、 $4 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

正極合剤スラリーの分散性および流動性のそれぞれがより向上すると共に、正極活物質層 100B の平坦性がより向上するからである。

[0036] 平均粒径 D を測定する場合には、粒径測定装置を用いて複数の正極活物質粒子を分析することにより、その平均粒径 D を算出する。この粒径測定装置としては、株式会社堀場製作所製のレーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置 LA-960 などを使用可能である。

[0037] より具体的には、平均粒径 D を測定する場合には、最初に、水性溶媒中に正極 100 を投入することにより、正極集電体 100A から正極活物質層 100B を剥離させる。水性溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、正極結着剤を溶解可能である純水などである。ここで説明した水性溶媒の種類は、以降においても同様である。続いて、水性溶媒中に正極活物質層 100B を投入することにより、その水性溶媒を攪拌したのち、その水性溶媒を濾過する。これにより、正極結着剤および分散剤のそれぞれが溶解除去されるため、固形分（複数の正極活物質粒子および正極導電剤）が回収される。

[0038] 続いて、水性溶媒に固形分を投入したのち、遠心分離器を用いて水性溶媒中の固形分を遠心分離する。これにより、複数の正極活物質粒子が正極導電剤から分離されるため、その複数の正極活物質粒子が回収される。最後に、粒径測定装置を用いて複数の正極活物質粒子を分析することにより、平均粒径 D を測定する。

[0039] （正極結着剤）

正極結着剤は、アクリル酸エステルとアクリロニトリルとの共重合体のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。正極 100 を用いた二次電池の電圧が上昇しても、正極結着剤の分解が抑制されるからである。

[0040] アクリル酸エステルの種類は、特に限定されないため、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。一例を挙げると、アクリル酸エステルの具体例は、アクリル酸メチルおよびアクリル酸エチルであり、それら以外でもよい。なお、共重合体におけるアクリロニトリルの共重合量は、特に限定されな

いため、任意に設定可能である。

[0041] 正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.5 重量%～4 重量%であることが好ましい。正極 100 の導電性の低下が抑制されるからである。

[0042] 詳細には、正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量が 0.5 重量%よりも小さいと、正極結着剤を用いた複数の正極活物質粒子などの結着性が不足する。これにより、正極活物質層 100B が正極集電体 100A から剥離するため、正極 100 の導電性は低下する可能性がある。

[0043] 一方、正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量が 4 重量%よりも大きいと、正極活物質層 100B に含まれる低導電性成分（正極結着剤）の割合が増加するため、正極 100 の導電性は低下する可能性がある。

[0044] 正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量を調べる手順は、以下で説明する通りである。

[0045] 最初に、正極活物質層 100B から正極集電体 100A を剥離させたのち、その正極活物質層 100B の重量を測定する。続いて、熱重量分析法（TGA）を用いて正極活物質層 100B を分析することにより、その正極活物質層 100B に含まれている正極結着剤の重量を算出する。一例を挙げると、正極結着剤の熱分解温度が約 300℃～600℃である場合には、昇温速度＝1℃／分で正極活物質層 100B を加熱することにより、加熱温度が約 300℃～600℃である範囲内の重量減少率に基づいて、正極結着剤の重量を算出する。最後に、正極活物質層 100B の重量および正極結着剤の重量に基づいて、その正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量を算出する。

[0046] （正極導電剤）

正極導電剤は、炭素材料、金属材料および導電性高分子化合物などの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。

[0047] 中でも、正極導電剤は、炭素材料を含んでいることが好ましい。正極活物質層 100B の導電性が十分に向上すると共に、炭素材料は正極活物質とし

ても機能するからである。炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。

[0048] 正極活物質層 100B における正極導電剤の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.5 重量%～3 重量%であることが好ましい。正極 100 の製造工程において正極合剤スラリーの経時安定性が向上すると共に、その正極 100 の導電性が十分に向上するからである。

[0049] 詳細には、正極活物質層 100B における正極導電剤の含有量が 0.5 重量%よりも小さいと、その正極活物質層 100B に含まれる導電性成分（正極結着剤）の割合が低下するため、正極 100 の導電性は低下する可能性がある。

[0050] 一方、正極活物質層 100B における正極導電剤の含有量が 3 重量%よりも大きいと、正極 100 の製造工程において正極合剤スラリーの流動性が低下するため、その正極合剤スラリーの経時安定性は低下する可能性がある。

[0051] 正極活物質層 100B における正極導電剤の含有量を調べる手順は、以下で説明する通りである。以下では、正極導電剤が炭素材料である場合に関して説明する。

[0052] 最初に、正極活物質層 100B から正極集電体 100A を剥離させたのち、その正極活物質層 100B の重量を測定する。

[0053] 続いて、有機溶剤中に正極活物質層 100B を浸漬させることにより、その正極活物質層 100B に含まれている正極結着剤を溶解させる。有機溶剤の具体例は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。続いて、溶解物を濾過することにより、残渣物を回収したのち、その残渣物を乾燥させる。

[0054] 続いて、水性溶媒中に残渣物を浸漬させることにより、その残渣物に含まれている分散剤を溶解させる。水性溶媒の具体例は、水などである。続いて、残渣物を濾過することにより、残渣物を回収したのち、その残渣物を乾燥させる。

[0055] 続いて、残渣物を炭素分析することにより、その残渣物に含まれている炭素成分（正極導電剤）の重量を算出する。炭素分析用の分析装置としては、株式会社堀場製作所製の炭素－硫黄分析計（CS計） EMI A－920V2などを使用可能である。

[0056] 最後に、正極活物質層100Bの重量および正極導電剤の重量に基づいて、その正極活物質層100Bにおける正極導電剤の含有量を算出する。

[0057] （分散剤）

分散剤は、正極100の製造工程において正極合剤スラリーを調製する際に、複数の正極活物質粒子などの分散性を向上させる材料である。

[0058] この分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。正極100の製造工程において、正極合剤スラリーの分散性および流動性が十分に向上するからである。

[0059] カルボキシメチルセルロース塩の種類は、特に限定されないが、具体的には、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩およびカルボキシメチルセルロースアルカリ土類金属塩などである。カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩の具体例は、カルボキシメチルセルロースリチウム、カルボキシメチルセルロースナトリウムおよびカルボキシメチルセルロースカリウムなどである。カルボキシメチルセルロースアルカリ土類金属塩の具体例は、カルボキシメチルセルロースマグネシウムおよびカルボキシメチルセルロースカルシウムなどである。

[0060] 中でも、カルボキシメチルセルロース塩は、カルボキシメチルセルロースナトリウムを含んでいることが好ましい。正極合剤スラリーの分散性および流動性がより向上するからである。

[0061] ここで、分散剤の重量平均分子量（ポリエチレンオキサイド（PEO）／ポリエチレングリコール（PEG）換算の重量平均分子量）Mは、式（1）により表される関係を満たしている。式（1）中の「D」は、上記したように、平均粒径D（ μm ）である。以下では、式（1）に示した関係を「適正関係」と呼称する。

[0062] $M \leq 135106 \times D + 548936 \quad \cdots (1)$

(Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。)

[0063] 重量平均分子量Mが適正関係を満たしているのは、平均粒径Dとの関係において重量平均分子量Mが適正化されるからである。

[0064] この場合には、正極100の製造工程（正極合剤スラリーの調製工程）において、分散剤が複数の正極活物質粒子同士を互いに架橋吸着させる凝集剤として意図せずに機能することに起因して、その分散剤を介して複数の正極活物質粒子が凝集することは抑制される。これにより、複数の正極活物質粒子が十分かつ均一に分散されるため、優れた分散性および優れた流動性を有する正極合剤スラリーが調製される。

[0065] しかも、正極合剤スラリーを用いて形成される正極活物質層100Bの表面では、正極活物質粒子の粗粒に起因する凹凸が発生しにくくなるため、優れた平坦性（塗工性）を有する正極活物質層100Bが形成される。これにより、正極100を用いて優れた電池特性を有する二次電池が実現される。

[0066] 重量平均分子量Mを測定する場合には、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）装置を用いて分散剤を分析することにより、重量平均分子量Mを算出する。このGPC装置としては、東ソー・テクノシステム株式会社製の高速GPC装置 HLC-8320GPCなどを使用可能である。

[0067] この場合には、カラム＝東ソー・テクノシステム株式会社製のTSK gel guardocolumn PWXL (6.0mm I.D. × 4cm) + TSK gel GMPWXL (7.8mm I.D. × 30cm) × 2本、検出器＝RI検出器 polarity (+)、溶離液＝0.1M NaNO₃水溶液、流速＝1.0ml/分 (= 1.0cm³/分)、濃度＝0.2mg/ml (= 0.2mg/cm³)、注入量＝200μl (= 200 × 10⁻⁶cm³)、カラム温度＝40℃とする。

[0068] より具体的には、重量平均分子量Mを測定する手順は、以下で説明する通

りである。

[0069] 最初に、正極活物質層 100B から正極集電体 100A を剥離させたのち、有機溶剤中に正極活物質層 100B を浸漬させることにより、その正極活物質層 100B に含まれている正極結着剤を溶解させる。正極結着剤を溶解可能である有機溶剤に関する詳細は、上記した通りである。続いて、溶解物を濾過することにより、残渣物を回収したのち、その残渣物を乾燥させる。

[0070] 続いて、水性溶媒中に残渣物を浸漬させることにより、その残渣物に含まれている分散剤を溶解させる。分散剤を溶解可能である水性溶媒に関する詳細は、上記した通りである。続いて、溶解物を濾過することにより、濾液を回収したのち、その濾液を乾燥させることにより、分散剤を回収する。

[0071] 続いて、水性溶媒に分散剤を投入したのち、その水性溶媒（温度＝80℃）を攪拌（攪拌時間＝17時間）することにより、その水性溶媒中において分散剤を溶解させる。水性溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、純水などである。これにより、分析用の試料溶液が調製される。続いて、試料溶液を緩やかに振り混ぜたのち、親水性 PTFE カートリッジフィルタ（孔径＝0.45 μm）を用いて試料溶液を濾過する。この場合には、濾過後の試料溶液中に微量の不溶解物が含まれている場合がある。

[0072] 最後に、GPC 装置を用いて試料溶液を分析することにより、重量平均分子量 M を測定する。

[0073] この場合には、検量線（アジレント・テクノロジー株式会社製の標準 PEO/PEG を用いた 3 次近似曲線）を用いて重量平均分子量 M を測定する。これにより、重量平均分子量 M の値は、PEO/PEG 換算された値になる。

[0074] 正極活物質層 100B における分散剤の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.6 重量％～2 重量％であることが好ましい。正極 100 の製造工程において正極合剤スラリーの経時安定性が向上すると共に、その正極合剤スラリーを用いて形成される正極活物質層 100B の物理的耐久性が向上するからである。

[0075] 詳細には、正極活物質層 100B における分散剤の含有量が 0.6 重量%よりも小さいと、正極 100 の製造工程において正極合剤スラリーの流動性が低下するため、その正極合剤スラリーの経時安定性は低下する可能性がある。

[0076] 一方、正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量が 2 重量%よりも大きいと、正極合剤スラリーを用いて形成された正極活物質層 100B が過剰に硬くなるため、その正極活物質層 100B の物理的耐久性は低下する可能性がある。この場合には、正極活物質層 100B が割れる可能性があると共に、その正極活物質層 100B が正極集電体 100A から脱落する可能性もある。

[0077] 正極活物質層 100B における分散剤の含有量を調べる手順は、以下で説明する通りである。

[0078] 最初に、正極活物質層 100B から正極集電体 100A を剥離させたのち、その正極活物質層 100B の重量を測定する。続いて、窒素雰囲気中において熱重量分析法を用いて正極活物質層 100B を分析することにより、その正極活物質層 100B に含まれている分散剤の重量を算出する。一例を挙げると、分散剤の熱分解温度が約 250℃である場合には、昇温速度 = 1℃/分で正極活物質層 100B を加熱することにより、加熱温度が室温～約 250℃である範囲内の重量減少率に基づいて、分散剤の重量を算出する。最後に、正極活物質層 100B の重量および分散剤の重量に基づいて、その正極活物質層 100B における分散剤の含有量を算出する。

[0079] <1-2. 動作>

この正極 100 では、電極反応時において、正極活物質層 100B からリチウムがイオン状態で放出されると共に、その正極活物質層 100B にリチウムがイオン状態で吸蔵される。

[0080] <1-3. 製造方法>

この正極 100 は、以下で説明する一例の手順により製造される。

[0081] 最初に、オリビン型鉄含有リン酸化合物を含む複数の正極活物質粒子と、

正極結着剤と、正極導電剤と、カルボキシメチルセルロース塩を含む分散剤とを互いに混合させることにより、正極合剤とする。

[0082] この場合には、上記したように、平均粒径Dが0.6 μm 以上である複数の正極活物質粒子を用いると共に、重量平均分子量Mが適正条件を満たしている分散剤を用いる。

[0083] 続いて、水性溶媒に正極合剤を投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。水性溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、上記したように、純水などである。

[0084] 最後に、正極集電体100Aの片面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層100Bを形成する。こののち、ロールプレス機などを用いて正極活物質層100Bを圧縮成型してもよい。この場合には、正極活物質層21Bを加熱してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

[0085] これにより、正極集電体100Aの両面に正極活物質層100Bが形成されるため、正極100が完成する。

[0086] <1-4. 作用および効果>

この正極100によれば、その正極100が複数の正極活物質粒子（オリビン型鉄含有リン酸化合物）および分散剤（カルボキシメチルセルロース塩）を含んでおり、その複数の正極活物質粒子の平均粒径Dが0.6 μm 以上であり、その分散剤の重量平均分子量Mが適正関係を満たしている。

[0087] この場合には、上記したように、平均粒径Dと重量平均分子量Mとの関係が適正化されるため、以下で説明する作用が得られる。

[0088] 正極100の製造工程（正極合剤スラリーの調製工程）において、分散剤が複数の正極活物質粒子同士を互いに架橋吸着させる凝集剤として意図せずに機能することに起因して、その分散剤を介して複数の正極活物質粒子が凝集することは抑制される。これにより、複数の正極活物質粒子が十分かつ均一に分散されるため、優れた分散性および優れた流動性を有する正極合剤スラリーが調製される。

[0089] しかも、正極合剤スラリーを用いて形成される正極活物質層100Bの表

面では、正極活物質粒子の粗粒に起因する凹凸が発生しにくくなるため、優れた平坦性（塗工性）を有する正極活物質層 100B が形成される。

[0090] これらのことから、正極合剤スラリーを用いて正極活物質層 100B が良好かつ安定に形成されるため、正極 100 を用いて優れた電池特性を有する二次電池を実現することができる。

[0091] 特に、平均粒径 D が $23\ \mu\text{m}$ であれば、十分に優れた分散性および十分に優れた流動性を有する正極合剤スラリーが調製されると共に、十分に優れた平坦性を有する正極活物質層 100B が形成されるため、より高い効果を得ることができる。

[0092] また、平均粒径 D が $4\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ であれば、正極合剤スラリーの分散性および流動性のそれぞれがより向上すると共に、正極活物質層 100B の平坦性がより向上するため、高い効果を得ることができる。

[0093] また、正極活物質層 100B における分散剤の含有量が 0.6 重量%～2 重量%であれば、正極 100 の製造工程において正極合剤スラリーの経時安定性が向上すると共に、その正極合剤スラリーを用いて形成される正極活物質層 100B の物理的耐久性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0094] また、オリビン型鉄含有リン酸化合物がさらに 1 種類または 2 種類以上の金属元素（ただし、鉄を除く。）を構成元素として含んでおり、そのオリビン型鉄含有リン酸化合物における鉄の含有量が 10 モル部～90 モル部であれば、そのオリビン型鉄含有リン酸化合物の電子伝導性が十分に向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0095] また、カルボキシメチルセルロース塩がカルボキシメチルセルロースナトリウムを含んでいれば、正極合剤スラリーの分散性および流動性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0096] また、正極活物質層 100B がさらに正極結着剤（アクリル酸エステルとアクリロニトリルとの共重合体）を含んでおり、その正極活物質層 100B における正極結着剤の含有量が 0.5 重量%～4 重量%であれば、正極 100

0の導電性の低下が抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0097] また、正極活物質層100Bがさらに正極導電剤（炭素材料）を含んでおり、その正極活物質層100Bにおける正極導電剤の含有量が0.5重量%～3重量%であれば、その正極100の製造工程において正極合剤スラリーの経時安定性が向上すると共に、その正極100の導電性が十分に向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0098] <2. 二次電池>

次に、正極100が適用される本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

[0099] ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に電解液を備えている。以下では、上記したように、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池である。このリチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

[0100] なお、負極の充電容量は、正極の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きいことが好ましい。充電途中において負極の表面にリチウムが析出することを防止するためである。

[0101] <2-1. 構成>

図2は、二次電池の断面構成を表していると共に、図3は、図2に示した電池素子20の断面構成を表している。

[0102] この二次電池は、図2および図3に示したように、電池缶11と、一对の絶縁板12、13と、電池素子20と、正極リード25と、負極リード26とを備えている。ここで説明する二次電池は、円筒状の電池缶11の内部に電池素子20が収納されている円筒型の二次電池である。

[0103] [電池缶]

電池缶11は、図2に示したように、電池素子20などを収納する収納部

材である。この電池缶 11 は、開放された一端部および閉塞された他端部を有しているため、中空の構造を有している。また、電池缶 11 は、鉄、アルミニウム、鉄合金およびアルミニウム合金などの金属材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。なお、電池缶 11 の表面には、ニッケルなどの金属材料が鍍金されていてもよい。

[0104] 電池缶 11 の開放された一端部には、電池蓋 14、安全弁機構 15 および熱感抵抗素子（PTC 素子）16 がガスケット 17 を介して加締められている。これにより、電池缶 11 は、電池蓋 14 により密閉されている。ここでは、電池蓋 14 は、電池缶 11 の形成材料と同様の材料を含んでいる。安全弁機構 15 および PTC 素子 16 は、電池蓋 14 の内側に設けられており、その安全弁機構 15 は、PTC 素子 16 を介して電池蓋 14 と電氣的に接続されている。ガスケット 17 は、絶縁性材料を含んでおり、そのガスケット 17 の表面には、アスファルトなどが塗布されていてもよい。

[0105] 安全弁機構 15 では、内部短絡および外部加熱などに起因して電池缶 11 の内圧が一定以上に到達すると、ディスク板 15A が反転するため、電池蓋 14 と電池素子 20 との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常な発熱を防止するために、PTC 素子 16 の電気抵抗は温度の上昇に応じて増加する。

[0106] [絶縁板]

絶縁板 12, 13 は、図 2 に示したように、電池素子 20 を介して互いに対向するように配置されている。これにより、電池素子 20 は、絶縁板 12, 13 により挟まれている。

[0107] [電池素子]

電池素子 20 は、図 2 および図 3 に示したように、正極 21 と、負極 22 と、セパレータ 23 と、電解液（図示せず）とを含む発電素子である。

[0108] この電池素子 20 は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、正極 21 および負極 22 は、セパレータ 23 を介して互いに積層されていると共に、そのセパレータ 23 を介して互いに対向しながら巻回されている。電池素子 2

0の巻回中心に設けられている空間20Sには、センターピン24が挿入されている。ただし、センターピン24は省略されてもよい。

[0109] (正極)

正極21は、正極100の構成と同様の構成を有している。

[0110] 具体的には、正極21は、図3に示したように、正極集電体21Aおよび正極活物質層21Bを含んでいる。正極集電体21Aの構成は、正極集電体100Aの構成と同様であると共に、正極活物質層21Bの構成は、正極活物質層100Bの構成と同様である。ここでは、正極活物質層21Bは、正極集電体21Aの両面に設けられている。

[0111] (負極)

負極22は、図3に示したように、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bを含んでいる。

[0112] 負極集電体22Aは、負極活物質層22Bが設けられる一对の面を有している。この負極集電体22Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。

[0113] 負極活物質層22Bは、リチウムを吸蔵放出する負極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。負極活物質層22Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0114] ここでは、負極活物質層22Bは、負極集電体22Aの両面に設けられているため、負極22は、2個の負極活物質層22Bを含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、負極22が正極21に対向する側において負極集電体22Aの片面だけに設けられているため、負極22は、1個の負極活物質層22Bだけを含んでいてもよい。

[0115] 負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および

金属系材料などである。高いエネルギー密度が得られるからである。

[0116] 炭素材料の具体例は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛（天然黒鉛および人造黒鉛）などである。

[0117] 金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含む材料であり、その金属元素および半金属元素の具体例は、ケイ素およびスズなどである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの 2 種類以上の混合物でもよいし、それらの 2 種類以上の相を含む材料でもよい。ただし、単体は、任意量の不純物を含んでいてもよい。また、その単体の純度は、必ずしも 100%に限られない。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$ および SiO_x ($0 < x \leq 2$ 、または $0.2 < x < 1.4$) などである。

[0118] 負極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などの材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0119] 負極導電剤は、炭素材料、金属材料および導電性高分子化合物などの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、その炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。

[0120] (セパレータ)

セパレータ 23 は、図 3 に示したように、正極 21 と負極 22 との間に介在している絶縁性の多孔質膜であり、その正極 21 と負極 22 との接触（短絡）を防止しながらリチウムイオンを通過させる。このセパレータ 23 は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0121] (電解液)

電解液は、液状の電解質であり、正極 21、負極 22 およびセパレータ 2

3のそれぞれに含浸されている。この電解液は、溶媒および電解質塩を含んでいる。

[0122] 溶媒は、非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。

[0123] この非水溶媒は、エステル類およびエーテル類などであり、より具体的には、炭酸エステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などである。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

[0124] 炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどであると共に、鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどである。

[0125] カルボン酸エステル系化合物は、鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。

[0126] ラクトン系化合物は、ラクトンなどである。ラクトンの具体例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。

[0127] なお、エーテル類は、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソランおよび1, 4-ジオキサンなどでもよい。

[0128] また、非水溶媒は、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステル、酸無水物、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。電解液の電気化学的な安定性が向上するからである。

[0129] 不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。フッ素化環状炭酸エステルの具体例は、モノフルオロ炭酸エチレンおよびジフルオロ炭酸エチレンなどである。スルホン酸エステルの具体例は、プロパンスルトンおよびプロペンスルト

ンなどである。リン酸エステル具体例は、リン酸トリメチルおよびリン酸トリエチルなどである。酸無水物の具体例は、コハク酸無水物、1, 2-エタンジスルホン酸無水物および2-スルホ安息香酸無水物などである。ニトリル化合物の具体例は、スクシノニトリルなどである。イソシアネート化合物の具体例は、ヘキサメチレンジイソシアネートなどである。

[0130] 電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0131] リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、モノフルオロリン酸リチウム (Li_2PFO_3) およびジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) などである。高い電池容量が得られるからである。

[0132] 電解質塩の含有量は、特に限定されないが、具体的には、溶媒に対して $0.3 \text{ mol/kg} \sim 3.0 \text{ mol/kg}$ である。高いイオン伝導性が得られるからである。

[0133] [正極リードおよび負極リード]

正極リード25は、図2および図3に示したように、正極21の正極集電体21Aに接続されており、アルミニウムなどの導電性材料を含んでいる。この正極リード25は、安全弁機構15を介して電池蓋14と電氣的に接続されている。

[0134] 負極リード26は、図2および図3に示したように、負極22の負極集電体22Aに接続されており、ニッケルなどの導電性材料を含んでいる。この負極リード26は、電池缶11と電氣的に接続されている。

[0135] <2-2. 動作>

二次電池は、充放電時において、以下のように動作する。

[0136] 充電時には、電池素子 20 において、正極 21 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極 22 に吸蔵される。一方、放電時には、電池素子 20 において、負極 22 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極 21 に吸蔵される。これらの充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

[0137] <2-3. 製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する一例の手順により、正極 21 および負極 22 を作製すると共に、電解液を調製したのち、二次電池を組み立てると共に、その組み立て後の二次電池の安定化处理を行う。

[0138] [正極の作製]

上記した正極 100 の作製手順と同様の手順を用いて正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B を形成することにより、正極 21 を作製する。

[0139] [負極の作製]

上記した正極 21 の作製手順と同様の手順により、負極 22 を形成する。具体的には、最初に、負極活物質、負極結着剤および負極導電剤が互いに混合された混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。続いて、負極集電体 22A の両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層 22B を形成する。こののち、負極活物質層 22B を圧縮成型してもよい。これにより、負極集電体 22A の両面に負極活物質層 22B が形成されるため、負極 22 が作製される。

[0140] [電解液の調製]

溶媒に電解質塩を投入する。これにより、溶媒中において電解質塩が分散または溶解されるため、電解液が調製される。

[0141] [二次電池の組み立て]

最初に、溶接法などの接合法を用いて、正極 21 の正極集電体 21A に正極リード 25 を接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極 22 の負極集電体 22A に負極リード 26 を接続させる。続いて、セパレータ 2

3を介して正極21および負極22を互いに積層させたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23を巻回させることにより、空間20Sを有する巻回体（図示せず）を作製する。この巻回体は、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子20の構成と同様の構成を有している。続いて、巻回体の空間20Sにセンターピン24を挿入する。

[0142] 続いて、絶縁板12, 13により巻回体が挟まれた状態において、電池缶11の内部に巻回体および絶縁板12, 13を収納する。この場合には、溶接法などの接合法を用いて、正極リード25を安全弁機構15に接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極リード26を電池缶11に接続させる。続いて、電池缶11の内部に電解液を注入することにより、その電解液を巻回体に含浸させる。これにより、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに電解液が含浸されるため、電池素子20が作製される。

[0143] 最後に、電池缶11の内部に電池蓋14、安全弁機構15およびPTC素子16を収納したのち、ガスケット17を介して電池缶11を加締める。これにより、電池缶11に電池蓋14、安全弁機構15およびPTC素子16が固定されると共に、その電池缶11の内部に電池素子20が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

[0144] [二次電池の安定化]

組み立て後の二次電池を充放電させる。環境温度、充放電回数（サイクル数）および充放電条件などの各種条件は、任意に設定可能である。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面に被膜が形成されるため、電池素子20の状態が電気化学的に安定化する。よって、二次電池が完成する。

[0145] <2-4. 作用および効果>

この二次電池によれば、正極21が正極100の構成と同様の構成を有している。よって、上記した理由により、正極合剤スラリーを用いて正極活物

質層 2 1 B が良好かつ安定に形成されるため、優れた電池特性を得ることができる。

[0146] 特に、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0147] なお、二次電池に関する他の作用および効果は、正極 1 0 0 に関する他の作用および効果と同様である。

[0148] < 3. 変形例 >

上記した二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例は、互いに組み合わせられてもよい。

[0149] [変形例 1]

多孔質膜であるセパレータ 2 3 を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、高分子化合物層を含む積層型のセパレータを用いてもよい。

[0150] 具体的には、積層型のセパレータは、一对の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子 2 0 の位置ずれ（正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれの巻きずれ）が抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が発生しても、二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。ポリフッ化ビニリデンなどは、物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。

[0151] なお、多孔質膜および高分子化合物層のうちの一方または双方は、複数の絶縁性粒子を含んでもよい。二次電池の発熱時において複数の絶縁性粒子が放熱を促進させるため、その二次電池の安全性（耐熱性）が向上するからである。複数の絶縁性粒子は、無機材料および樹脂材料などの絶縁性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。無機材料の具体例

は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどである。樹脂材料の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などである。

[0152] 積層型のセパレータを作製する場合には、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、多孔質膜の片面または両面に前駆溶液を塗布する。この場合には、必要に応じて、前駆溶液に複数の絶縁性粒子を添加してもよい。

[0153] この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間においてリチウムが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の安全性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0154] [変形例 2]

液状の電解質である電解液を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、ゲル状の電解質である電解質層を用いてもよい。

[0155] 電解質層を用いた電池素子 2 0 では、セパレータ 2 3 および電解質層を介して正極 2 1 および負極 2 2 が互いに積層されていると共に、その正極 2 1 、負極 2 2 、セパレータ 2 3 および電解質層が巻回されている。この電解質層は、正極 2 1 とセパレータ 2 3 との間に介在していると共に、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に介在している。

[0156] 具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

[0157] この電解質層を用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間において電解質層を介してリチウムが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止され

るため、より高い効果を得ることができる。

[0158] <4. 二次電池の用途>

二次電池の用途（適用例）は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などにおいて、主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源でもよいし、主電源から切り替えられる電源である。

[0159] 二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

[0160] 電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、駆動用電源として二次電池を用いて走行する車両であり、その二次電池以外の他の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して、家庭用の電気製品などを使用可能である。

[0161] ここで、二次電池の適用例の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する適用例の構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。

[0162] 図4は、電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、1個の二次電池を用いた電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。

[0163] この電池パックは、図4に示したように、電源51と、回路基板52とを

備えている。この回路基板 5 2 は、電源 5 1 に接続されていると共に、正極端子 5 3、負極端子 5 4 および温度検出端子 5 5 を含んでいる。

[0164] 電源 5 1 は、1 個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子 5 3 に接続されていると共に、負極リードが負極端子 5 4 に接続されている。この電源 5 1 は、正極端子 5 3 および負極端子 5 4 を介して外部と接続可能であるため、充放電可能である。回路基板 5 2 は、制御部 5 6 と、スイッチ 5 7 と、PTC 素子 5 8 と、温度検出部 5 9 とを含んでいる。ただし、PTC 素子 5 8 は、省略されてもよい。

[0165] 制御部 5 6 は、中央演算処理装置 (CPU) およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部 5 6 は、必要に応じて電源 5 1 の使用状態の検出および制御を行う。

[0166] なお、制御部 5 6 は、電源 5 1 (二次電池) の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ 5 7 を切断することにより、電源 5 1 の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ である。過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.40\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

[0167] スイッチ 5 7 は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部 5 6 の指示に応じて電源 5 1 と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ 5 7 は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ (MOSFET) などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ 5 7 の ON 抵抗に基づいて検出される。

[0168] 温度検出部 5 9 は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。この温度検出部 5 9 は、温度検出端子 5 5 を用いて電源 5 1 の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部 5 6 に出力する。温度検出部 5 9 により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部 5 6 が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部 5 6 が補正処理を行う場合などに用いられる。

実施例

[0169] 本技術の実施例に関して説明する。

[0170] <実施例 1 ～ 15 および比較例 1 ～ 8>

以下で説明するように、二次電池を製造したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

[0171] [二次電池の製造]

図 5 は、試験用の二次電池の断面構成を表しており、その試験用の二次電池は、いわゆるコイン型の二次電池（リチウムイオン二次電池）である。

[0172] この二次電池は、図 5 に示したように、試験極 6 1 と、対極 6 2 と、セパレータ 6 3 と、外装カップ 6 4 と、外装缶 6 5 と、ガスケット 6 6 と、電解液（図示せず）とを備えている。

[0173] 試験極 6 1 は、外装カップ 6 4 に収容されていると共に、対極 6 2 は、外装缶 6 5 に収容されている。試験極 6 1 および対極 6 2 は、セパレータ 6 3 を介して互いに積層されていると共に、電解液は、試験極 6 1、対極 6 2 およびセパレータ 6 3 のそれぞれに含浸されている。外装カップ 6 4 および外装缶 6 5 は、ガスケット 6 6 を介して互に加締められているため、試験極 6 1、対極 6 2 およびセパレータ 6 3 は、外装カップ 6 4 および外装缶 6 5 により封入されている。

[0174] 以下で説明する手順により、図 5 に示したコイン型の二次電池を作製した。

[0175] （試験極の作製）

試験極 6 1 を作製する場合には、最初に、正極活物質（オリビン型鉄含有リン酸化合物である LiFePO_4 （LFP））94 質量部と、正極結着剤（アクリル酸エステルとアクリロニトリルとの共重合体（CAA）、アクリロニトリルの共重合量は 30 重量%）3 質量部と、正極導電剤（カーボンブラック（CB））2 質量部と、分散剤（カルボキシメチルセルロース塩であるカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMCNa））1 質量とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（水性溶媒である純水）に正極合剤を投入したのち、その溶媒を攪拌することにより、ペースト

状の正極合剤スラリーを調製した。

[0176] 続いて、コーティング装置を用いて正極集電体 2 1 A（厚さ＝12 μm である帯状のアルミニウム箔）の片面に正極合剤スラリーを塗布（塗布量＝22 mg/cm^2 ）したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層 2 1 B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層 2 1 B を圧縮成型（体積密度＝2.1 g/cm^3 ）したのち、その正極活物質層 2 1 B が形成された正極集電体 2 1 A を円盤状（直径＝16.5 mm ）となるように打ち抜いた。これにより、試験極 6 1 が作製された。

[0177] （対極の作製）

リチウム金属板を円盤状（直径＝17 mm ）となるように打ち抜いた。これにより、対極 6 2 が得られた。

[0178] （電解液の調製）

溶媒（環状炭酸エステルである炭酸エチレンおよび鎖状炭酸エステルである炭酸ジエチル）に電解質塩（六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ））を添加したのち、その溶媒を攪拌した。この場合には、溶媒の混合比（重量比）を炭酸エチレン：炭酸ジエチル＝30：70としたと共に、電解液における電解質塩の含有量を溶媒に対して1 mol/kg とした。これにより、電解液が調製された。

[0179] （二次電池の組み立て）

最初に、外装カップ 6 4 に試験極 6 1 を収容したと共に、外装缶 6 5 に対極 6 2 を収容した。続いて、電解液が含浸されたセパレータ 6 3（厚さ＝20 μm および直径＝17.5 mm である微多孔性ポリエチレンフィルム）を介して、外装カップ 6 4 に収容された試験極 6 1 と、外装缶 6 5 に収容された対極 6 2 とを互いに積層させた。続いて、試験極 6 1 および対極 6 2 がセパレータ 6 3 を介して互いに積層されている状態において、ガスケット 6 6 を介して外装カップ 6 4 および外装缶 6 5 を互いに加締めた。これにより、外装カップ 6 4 および外装缶 6 5 に試験極 6 1 および対極 6 2 が封入されたため、二次電池が組み立てられた。最後に、組み立て後の二次電池を静置（

静置時間＝10時間）した。

[0180] これにより、コイン型の二次電池が完成した。

[0181] この二次電池を作製する場合には、表1および表2に示したように、平均粒径D (μm) および重量平均分子量Mのそれぞれを変更することにより、適正関係の成否を変化させた。平均粒径D (μm) および重量平均分子量Mのそれぞれの測定手順は、上記した通りである。

[0182] [電池特性の評価]

電池特性として充放電特性を評価したところ、表1および表2に示した結果が得られた。この場合には、電池特性に影響を及ぼす正極合剤スラリーの物性（塗布特性および流動特性）も併せて評価したところ、表1および表2に示した結果が得られた。

[0183] (塗布特性)

グラインドゲージ（T P 技研株式会社製の粒度測定器（グラインドゲージ） 単溝グラインドメーター）の表面において正極合剤スラリーをスキージしたのち、その正極合剤スラリーの状態を目視で観察することにより、その正極合剤スラリーの塗布性を判定した。具体的には、目盛りが50 μm 以上である領域に線状痕が発生しなかった場合を「A」と判定したと共に、目盛りが50 μm 以上である領域に線状痕が発生した場合を「B」と判定した。

[0184] (流動特性)

正極合剤スラリーを攪拌（攪拌速度＝30 rpm）したのち、その正極合剤スラリーを放置（放置時間＝3時間）した。これにより、B型粘度計（東機産業株式会社製のB型粘度計 TV-22）を用いて正極合剤スラリーのB型粘度を測定することにより、その正極合剤スラリーの流動性を判定した。具体的には、正極合剤スラリーのB型粘度の変化量が3 Pa・s未満であった場合を「A」と判定したと共に、正極合剤スラリーのB型粘度の変化量が3 Pa・s以上であった場合を「B」と判定した。

[0185] (充放電特性)

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を充放電させるこ

とにより、放電容量（1サイクル目の放電容量）を測定した。充電時には、0.2 Cの電流で電圧が4.2 Vに到達するまで定電流充電したのち、その4.2 Vの電圧で電流が0.05 Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.2 Cの電流で電圧が3.0 Vに到達するまで定電流放電した。0.2 Cとは、電池容量（理論容量）を5時間で放電しきる電流値であると共に、0.05 Cとは、その電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

[0186] 続いて、同環境中において二次電池を充放電させることにより、放電容量（2サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、放電時の電流を2 Cに変更したことを除いて、1サイクル目の充放電条件と同様にした。2 Cとは、電池容量を0.5時間で放電しきる電流値である。

[0187] 続いて、容量維持率（%）＝（2サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、充放電特性を評価するための指標である容量維持率を算出した。

[0188] 最後に、容量維持率の算出結果を判定した。具体的には、容量維持率が80%であった場合を「A」と判定したと共に、容量維持率が80%未満であった場合を「B」と判定した。

[0189] （適正関係の導出）

図6は、平均粒径D（ μm ）と重量平均分子量Mとの相関関係を表している。図6では、3種類の判定結果（塗布性、流動性および容量維持率）の全てがAであった場合を「○」で示しており、3種類の判定結果のうちの2つがAであった場合を「△」で示しており、3種類の判定結果の全てがBであった場合を「×」で示している。

[0190] 図6において、3種類の判定結果のうちの2つ以上がAになる場合（○および△）と、3種類の判定結果の全てがBになる場合（×）との境界を調べたところ、その境界を表す直線L（ $M = 135106 \times D + 548936$ ）が得られた。これにより、3種類の判定結果のうちの2つ以上がAになる場合における適正な相関関係として、重量平均分子量Mに関する $M \leq 135106 \times D + 548936$ という適正関係が導き出された。図6では、3種類

の判定結果のうちの2つ以上がAになる範囲に網掛けを施している。

[0191] 表1および表2に示した「適正関係」において、「成立」は重量平均分子量Mが適正関係を満たしていることを表していると共に、「不成立」は重量平均分子量Mが適正関係を満たしていないことを表している。

[0192] [表1]

表 1	正極活物質粒子		分散剤		適正関係	塗布性	流動性	容量 維持率
	種類	平均粒径 D (μ m)	種類	重量平均 分子量 M				
実施例 1	LFP	0.6	CMCNa		成立	A	B	A
実施例 2		0.9			成立	A	B	A
実施例 3		4			成立	A	A	A
実施例 4		4			成立	A	A	A
実施例 5		10			成立	A	A	A
実施例 6		10			成立	A	A	A
実施例 7		10			成立	A	A	A
実施例 8		15			成立	A	A	A
実施例 9		15			成立	A	A	A
実施例 10		15			成立	A	A	A
実施例 11		15			成立	A	A	A
実施例 12		23			成立	A	A	B
実施例 13		23			成立	A	A	B
実施例 14		23			成立	A	A	B
実施例 15		23			成立	A	A	B

[0193]

[表2]

	正極活物質粒子		分散剤		適正関係	塗布性	流動性	容量・ 維持率
	種類	平均粒径 D (μm)	種類	重量平均 分子量 M				
比較例 1	LFP	0.2	CMCNa	630000	不成立	B	B	B
比較例 2		0.2		870000	不成立	B	B	B
比較例 3		0.6		870000	不成立	B	B	B
比較例 4		0.9		870000	不成立	B	B	B
比較例 5		0.9		1900000	不成立	B	B	B
比較例 6		4		1900000	不成立	B	B	B
比較例 7		44		2100000	不成立	B	B	B
比較例 8		10		2100000	不成立	B	B	B

表 2

[0194] [考察]

表 1 および表 2 に示したように、正極合剤スラリーの塗布性および流動性と、二次電池の容量維持率とは、複数の正極活物質粒子の構成（平均粒径 D）および分散剤の構成（重量平均分子量 M）に応じて変動した。

[0195] 具体的には、平均粒径 D が $0.6 \mu\text{m}$ 以上であると共に、重量平均分子量 M が適正関係を満たしているという 2 種類の条件が満たされている場合（実

施例 1 ～ 1 5) には、その 2 種類の条件が満たされていない場合 (比較例 1 ～ 8) と比較して、3 種類の判定結果のうちの 2 つ以上において良好な結果が得られた。

[0196] 特に、2 種類の条件が満たされている場合 (実施例 1 ～ 1 5) には、平均粒径 D が $2.3 \mu\text{m}$ 以下であると、3 種類の判定結果のうちの 2 つ以上において良好な結果が得られた。この場合には、平均粒径 D が $4 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であると (実施例 3 ～ 1 1)、3 種類の判定結果の全てにおいて良好な結果が得られた。

[0197] <実施例 1 6 ～ 2 0>

表 3 に示したように、正極活物質層 2 1 B における分散剤の含有量 (重量 %) を変更したことを除いて実施例 7 と同様の手順により、二次電池を作製したのち、正極合剤スラリーの物性および二次電池の電池特性を評価した。

[0198] 二次電池の完成後、正極活物質層 2 1 B における分散剤の含有量を調べたところ、その正極活物質層 2 1 B における分散剤の含有量が表 3 に示した通りであることを確認した。

[0199]

[表3]

	分散剤			適正関係	塗布性	流動性	容量 維持率
	種類	重量平均 分子量 M	含有量 (重量%)				
実施例 16	CMCNa	1900000	0.4	成立	A	B	A
実施例 17			0.6	成立	A	A	A
実施例 7			1	成立	A	A	A
実施例 18			1.5	成立	A	A	A
実施例 19			2	成立	A	A	A
実施例 20			2.2	成立	A	A	B

表 3

正極活物質粒子 (種類=LFP, 平均粒径 $D=10\ \mu\text{m}$)

[0200] 表3に示したように、正極活物質層21Bにおける分散剤の含有量を変更しても、3種類の判定結果のうちの2つ以上において良好な結果が得られた。この場合には、特に、正極活物質層21Bにおける分散剤の含有量が0.6重量%～2重量%であると（実施例7、17～19）、3種類の判定結果の全てにおいて良好な結果が得られた。

[0201] <実施例21～26>

表4に示したように、正極活物質層21Bにおける正極結着剤の含有量（重量%）を変更したことを除いて実施例7と同様の手順により、二次電池を

作製したのち、正極合剤スラリーの物性および二次電池の電池特性を評価した。

[0202] 二次電池の完成後、正極活物質層 2 1 B における正極結着剤の含有量を調べたところ、その正極活物質層 2 1 B における正極結着剤の含有量が表 4 に示した通りであることを確認した。

[0203] [表4]

表 4
正極活物質粒子(種類=LFP, 平均粒径 D=10 μm)
分散剤(種類=CMCNa, 重量平均分子量 M=1900000, 含有量=1 重量%)

	正極結着剤		適正関係	塗布性	流動性	容量維持率
	種類	含有量(重量%)				
実施例 21	CAA	0.2	成立	A	A	B
実施例 22		0.5	成立	A	A	A
実施例 23		1	成立	A	A	A
実施例 24		2	成立	A	A	A
実施例 7		3	成立	A	A	A
実施例 25		4	成立	A	A	A
実施例 26		6	成立	A	A	B

[0204] 表 4 に示したように、正極活物質層 2 1 B における正極結着剤の含有量を変更しても、3 種類の判定結果のうちの 2 つ以上において良好な結果が得られた。この場合には、特に、正極活物質層 2 1 B における正極結着剤の含有量が 0.5 重量%～4 重量%であると（実施例 7, 22～25）、3 種類の判定結果の全てにおいて良好な結果が得られた。

[0205] <実施例 27～31>

表 5 に示したように、正極活物質層 21B における正極導電剤の含有量（重量％）を変更したことを除いて実施例 7 と同様の手順により、二次電池を作製したのち、正極合剤スラリーの物性および二次電池の電池特性を評価した。

[0206] 二次電池の完成後、正極活物質層 21B における正極導電剤の含有量を調べたところ、その正極活物質層 21B における正極導電剤の含有量が表 5 に示した通りであることを確認した。

[0207] [表5]

表 5
正極活物質粒子（種類＝LFP，平均粒径 $D=10\ \mu\text{m}$ ）
分散剤（種類＝CMCNa，重量平均分子量 $M=1900000$ ，含有量＝1 重量％）

	正極導電剤		適正関係	塗布性	流動性	容量維持率
	種類	含有量（重量％）				
実施例 27	CB	0.2	成立	A	A	B
実施例 28		0.5	成立	A	A	A
実施例 29		1	成立	A	A	A
実施例 7		2	成立	A	A	A
実施例 30		3	成立	A	A	A
実施例 31		4	成立	A	B	A

[0208] 表 5 に示したように、正極活物質層 21B における正極導電剤の含有量を

変更しても、3種類の判定結果のうちの2つ以上において良好な結果が得られた。この場合には、特に、正極活物質層21Bにおける正極導電剤の含有量が0.5重量%～3重量%であると（実施例7, 28～30）、3種類の判定結果の全てにおいて良好な結果が得られた。

[0209] [まとめ]

表1～表5に示した結果から、正極活物質層21Bが複数の正極活物質粒子（オリビン型鉄含有リン酸化合物）および分散剤（カルボキシメチルセルロース塩）を含んでおり、その複数の正極活物質粒子の平均粒径Dが0.6 μm 以上であり、その分散剤の重量平均分子量Mが適正関係を満たしていると、優れた塗布性および優れた流動性が得られたと共に、優れた容量維持率も得られた。よって、正極合剤スラリーの塗布特性および流動特性が改善されたと共に、二次電池の充放電特性も改善されたため、優れた電池特性が得られた。

[0210] 以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

[0211] 具体的には、二次電池の電池構造が円筒型およびコイン型である場合に関して説明した。しかしながら、二次電池の電池構造は、特に限定されないため、ラミネートフィルム型、角型およびボタン型などでもよい。

[0212] また、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などでもよい。この積層型では、正極および負極が互いに積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がジグザグに折り畳まれている。

[0213] さらに、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記したように、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよいし、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。

。この他、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

[0214] 本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

[0215] なお、本技術は、以下のような構成を取ることもできる。

< 1 >

正極活物質層を含む正極と、
負極と、
電解液と
を備え、
前記正極活物質層は、
複数の正極活物質粒子と、
分散剤と
を含み、
前記複数の正極活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物
を含み、
前記分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、
前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上であり、
前記分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量は、式（1）により表される関係を満たす、
二次電池。

$$M \leq 135106 \times D + 548936 \quad \cdots (1)$$

（Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。）

< 2 >

前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $23\ \mu\text{m}$ 以下である

、

< 1 >に記載の二次電池。

< 3 >

前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下である、

< 1 >または< 2 >に記載の二次電池。

< 4 >

前記正極活物質層における前記分散剤の含有量は、 0.6 重量%以上 2 重量%以下である、

< 1 >ないし< 3 >のいずれか1つに記載の二次電池。

< 5 >

前記オリビン型鉄含有リン酸化合物は、さらに、1種類または2種類以上の遷移金属元素（ただし、鉄を除く。）を構成元素として含み、

前記オリビン型鉄含有リン酸化合物における前記鉄および前記1種類または2種類以上の遷移金属元素のそれぞれの含有量の和を 100 モル部とすると、前記鉄の含有量は、 10 モル部以上 90 モル部以下である、

< 1 >ないし< 4 >のいずれか1つに記載の二次電池。

< 6 >

前記カルボキシメチルセルロース塩は、カルボキシメチルセルロースナトリウムを含む、

< 1 >ないし< 5 >のいずれか1つに記載の二次電池。

< 7 >

前記正極活物質層は、さらに、正極結着剤を含み、

前記正極結着剤は、アクリル酸エステルとアクリロニトリルとの共重合体を含み、

前記正極活物質層における前記正極結着剤の含有量は、 0.5 重量%以上 4 重量%以下である、

< 1 >ないし< 6 >のいずれか1つに記載の二次電池。

< 8 >

前記正極活物質層は、さらに、正極導電剤を含み、

前記正極導電剤は、炭素材料を含み、

前記正極活物質層における前記正極導電剤の含有量は、0.5重量%以上3重量%以下である、

< 1 >ないし< 7 >のいずれか1つに記載の二次電池。

< 9 >

リチウムイオン二次電池である、

< 1 >ないし< 8 >のいずれか1つに記載の二次電池。

< 10 >

正極活物質層を含み、

前記正極活物質層は、

複数の正極活物質粒子と、

分散剤と

を含み、

前記複数の正極活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物を含み、

前記分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、

前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、0.6 μm以上であり、

前記分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量は、式(1)により表される関係を満たす、

二次電池用正極。

$$M \leq 135106 \times D + 548936 \quad \cdots (1)$$

(Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。)

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質層を含む正極と、
負極と、
電解液と
を備え、
前記正極活物質層は、
複数の正極活物質粒子と、
分散剤と
を含み、
前記複数の正極活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物を含み、
前記分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、
前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、
前記分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量は、式（1）により表される関係を満たす、
二次電池。
$$M \leq 135106 \times D + 548936 \quad \cdots (1)$$

（Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。）
- [請求項2] 前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $23\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、
請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上
 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、
請求項1または請求項2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記正極活物質層における前記分散剤の含有量は、 $0.6\text{ 重量}\%$ 以

上 2 重量%以下である、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項5] 前記オリビン型鉄含有リン酸化合物は、さらに、1 種類または 2 種類以上の遷移金属元素（ただし、鉄を除く。）を構成元素として含み、

前記オリビン型鉄含有リン酸化合物における前記鉄および前記 1 種類または 2 種類以上の遷移金属元素のそれぞれの含有量の和を 100 モル部とすると、前記鉄の含有量は、10 モル部以上 90 モル部以下である、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項6] 前記カルボキシメチルセルロース塩は、カルボキシメチルセルロースナトリウムを含む、

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記正極活物質層は、さらに、正極結着剤を含み、

前記正極結着剤は、アクリル酸エステルとアクリロニトリルとの共重合体を含み、

前記正極活物質層における前記正極結着剤の含有量は、0.5 重量%以上 4 重量%以下である、

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項8] 前記正極活物質層は、さらに、正極導電剤を含み、

前記正極導電剤は、炭素材料を含み、

前記正極活物質層における前記正極導電剤の含有量は、0.5 重量%以上 3 重量%以下である、

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項9] リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項10] 正極活物質層を含み、

前記正極活物質層は、

複数の正極活物質粒子と、

分散剤と

を含み、

前記複数の正極活物質粒子のそれぞれは、オリビン型鉄含有リン酸化合物を含み、

前記分散剤は、カルボキシメチルセルロース塩を含み、

前記複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径は、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上であり、

前記分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量は、式（１）により表される関係を満たす、

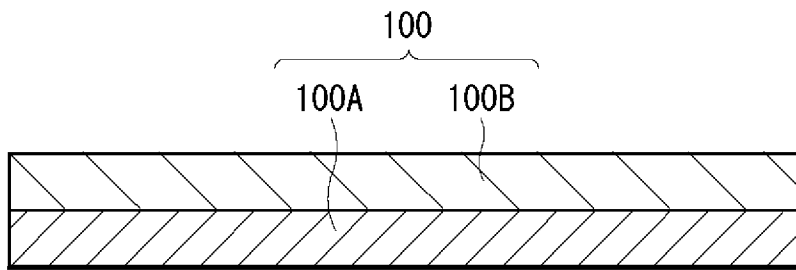
二次電池用正極。

$$M \leq 135106 \times D + 548936 \quad \cdots (1)$$

（Mは、分散剤のポリエチレンオキサイド／ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量である。Dは、複数の正極活物質粒子の体積基準の平均粒径である。）

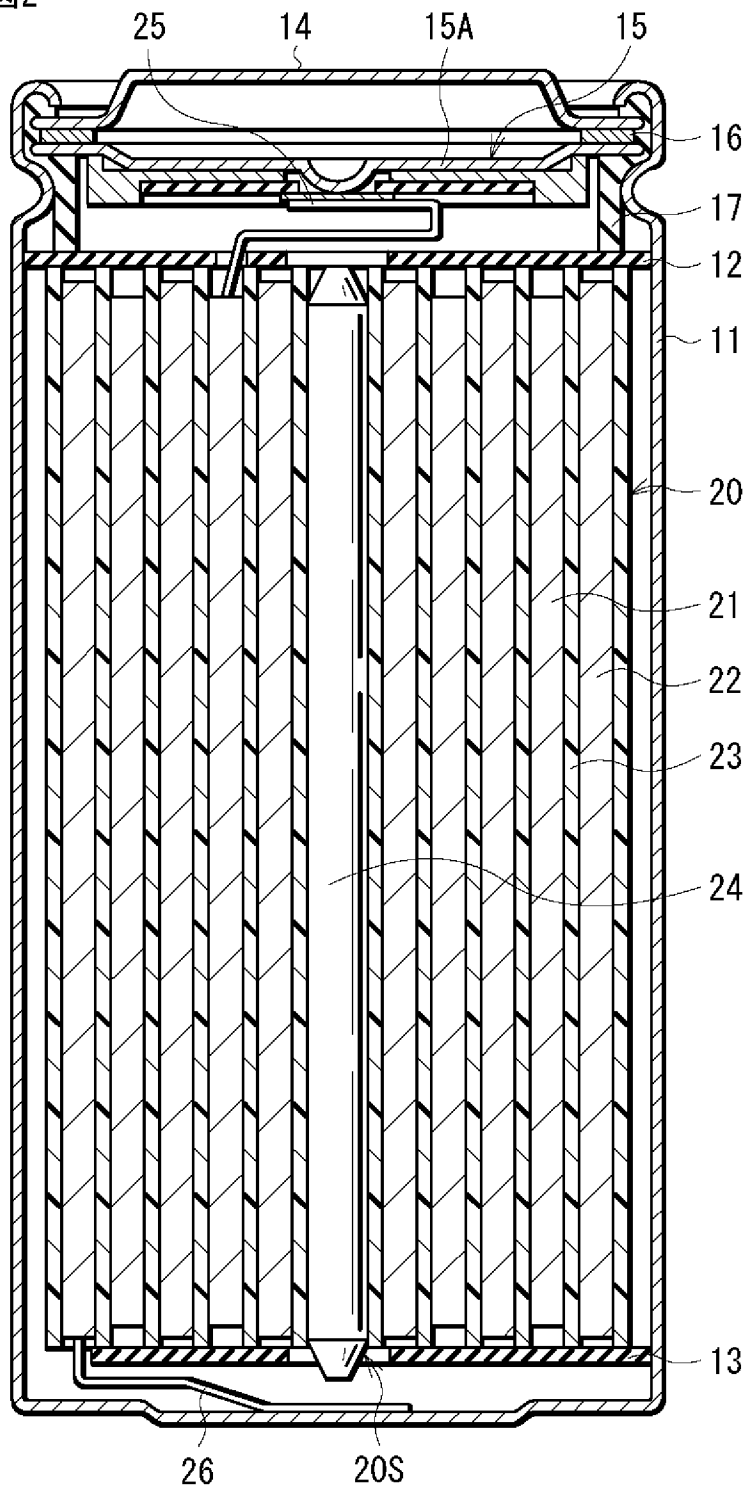
[図1]

図1



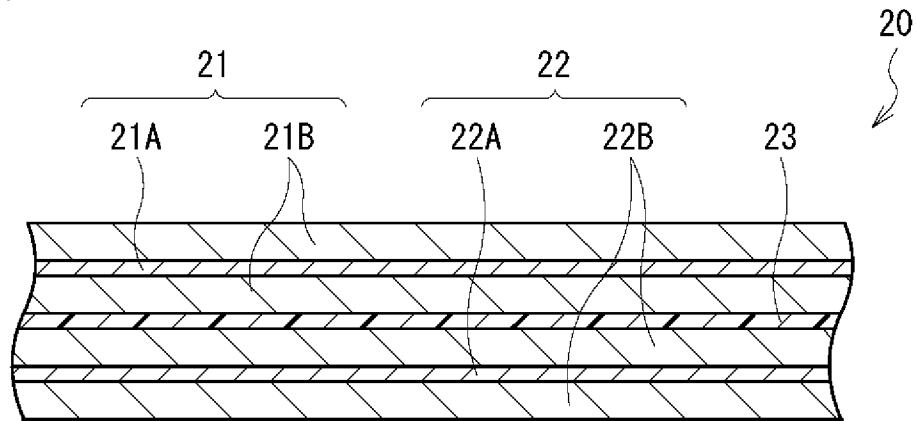
[図2]

図2



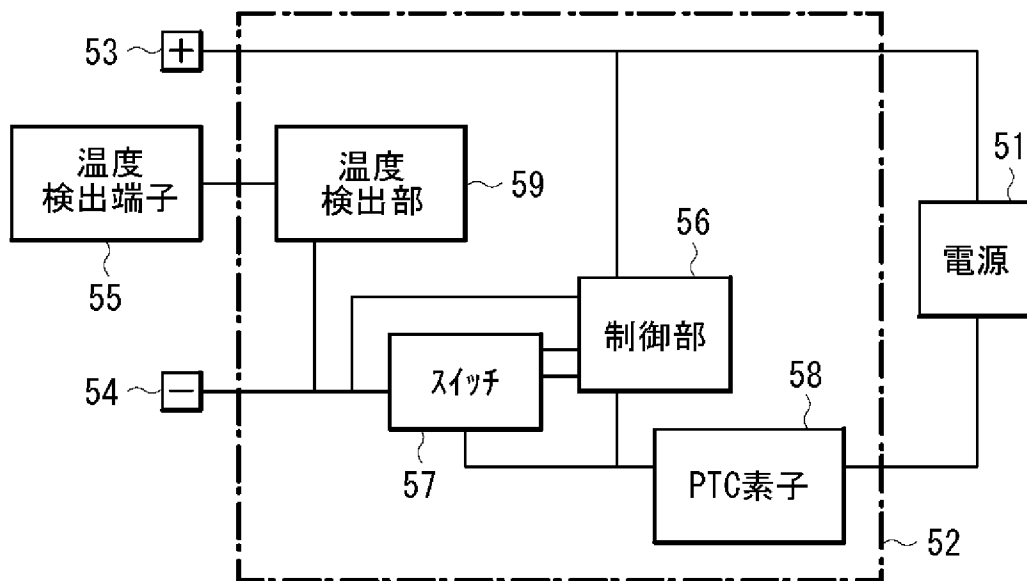
[図3]

図3



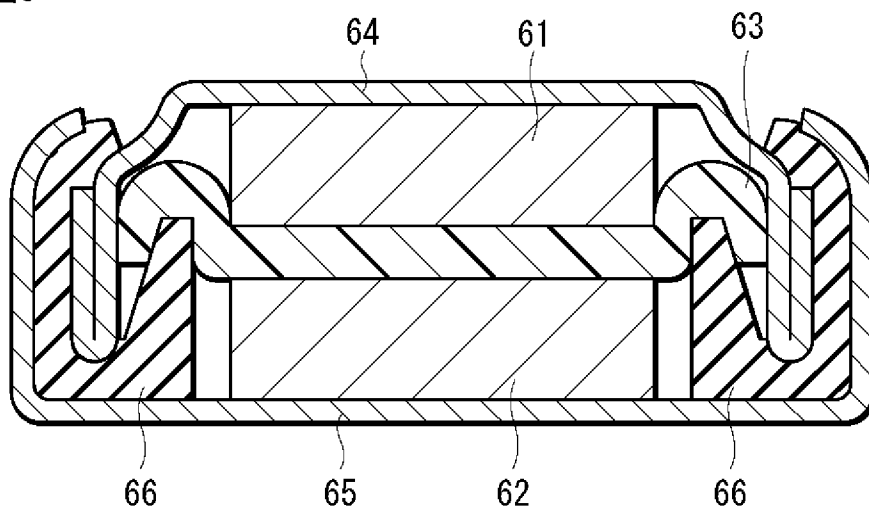
[図4]

図4



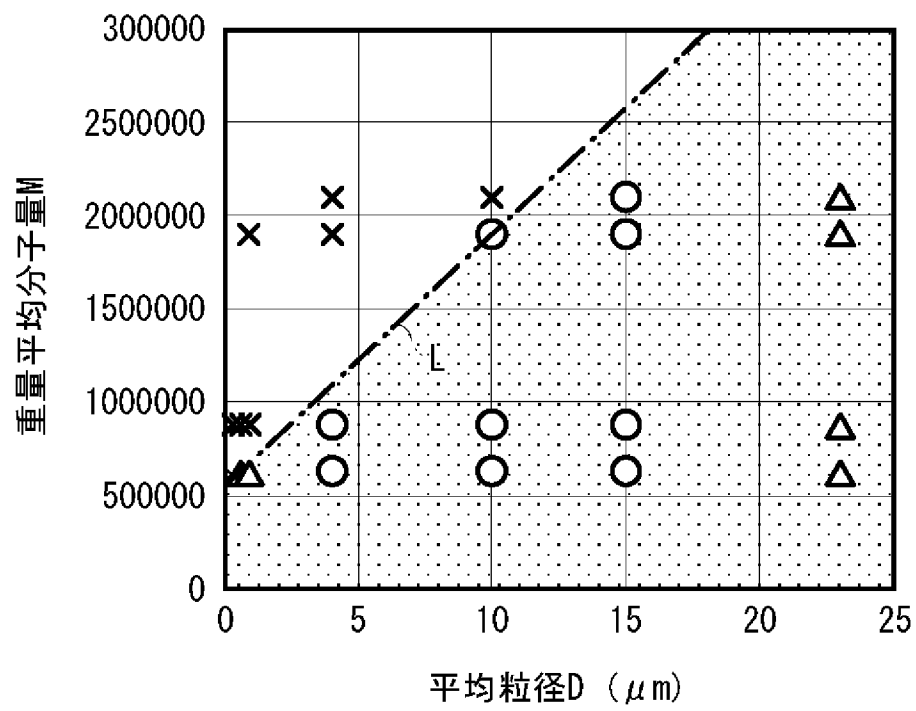
[図5]

図5



[図6]

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/136(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0566**(2010.01)i
 FI: H01M4/136; H01M4/62 Z; H01M4/58; H01M10/0566; H01M10/052

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566

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.
A	WO 2020/059802 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 26 March 2020 (2020-03-26) paragraph [0039], examples 1-5	1-10
A	WO 2021/070738 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 15 April 2021 (2021-04-15) paragraphs [0002], [0043], [0045], [0077]	1-10
A	WO 2020/137523 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) examples	1-10
A	WO 2020/218049 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) examples	1-10



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

26 December 2023

Date of mailing of the international search report

16 January 2024

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/JP2023/039363

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/059802	A1	26 March 2020	(Family: none)	
WO	2021/070738	A1	15 April 2021	EP 4043503 A1 paragraphs [0002], [0046], [0049], [0097] CN 114514639 A KR 10-2022-0078615 A	
WO	2020/137523	A1	02 July 2020	US 2022/0013785 A1 examples CN 113272338 A KR 10-2021-0107718 A	
WO	2020/218049	A1	29 October 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/136; H01M4/62 Z; H01M4/58; H01M10/0566; H01M10/052		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566 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 1971-2023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
A	WO 2020/059802 A1（株式会社村田製作所）26.03.2020（2020-03-26） [0039], 実施例1-5	1-10
A	WO 2021/070738 A1（東亜合成株式会社）15.04.2021（2021-04-15） [0002], [0043], [0045], [0077]	1-10
A	WO 2020/137523 A1（東亜合成株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 実施例	1-10
A	WO 2020/218049 A1（東亜合成株式会社）29.10.2020（2020-10-29） 実施例	1-10
☐ 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 26.12.2023		国際調査報告の発送日 16.01.2024
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） 富士 美香 4X 9271 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/039363

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/059802	A1	26.03.2020	(ファミリーなし)	
WO	2021/070738	A1	15.04.2021	EP 4043503 A1	
				[0002], [0046], [0049],	
				[0097]	
				CN 114514639 A	
				KR 10-2022-0078615 A	
WO	2020/137523	A1	02.07.2020	US 2022/0013785 A1	
				実施例	
				CN 113272338 A	
				KR 10-2021-0107718 A	
WO	2020/218049	A1	29.10.2020	(ファミリーなし)	