

(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12月5日(05.12.2024)



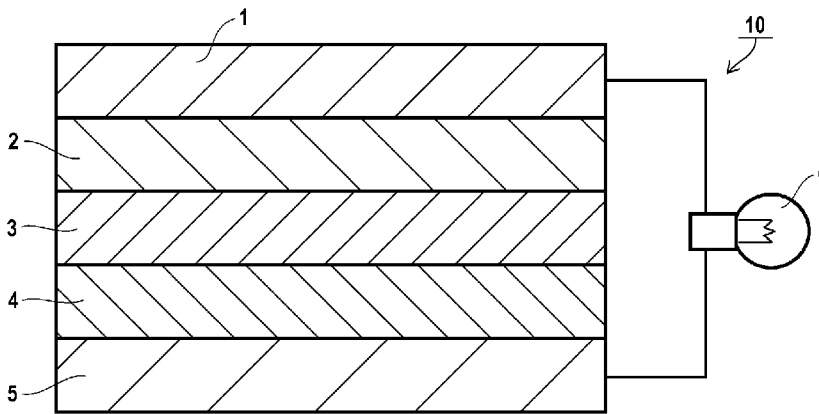
(10) 国際公開番号

WO 2024/247852 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018888
- (22) 国際出願日: 2024年5月22日(22.05.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-090455 2023年5月31日(31.05.2023) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 溝口 高央 (MIZOGUCHI, Takao); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人クオリオ, 外 (QUALIO IP ATTORNEYS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 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: SLURRY FOR FORMING POSITIVE ELECTRODE OF NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE SHEET, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池の正極形成用スラリー、正極シート、及び非水電解液二次電池



(57) Abstract: Provided are a slurry for forming a positive electrode, a positive electrode sheet having a positive electrode active material layer that is formed using the slurry for forming the positive electrode, and a non-aqueous electrolyte secondary battery in which the positive electrode sheet is incorporated in a positive electrode, the slurry for forming the positive electrode comprising a positive electrode active material, an electrolyte, and a dispersion medium, the positive electrode active material including a large particle group A having a particle diameter of 5.0 μm or more and a small particle group B having a particle diameter of less than 5.0 μm , the frequency of the large particle group A being 60% or more and the frequency of the small particle group B being 40% or less when the total frequency in the number-based particle size distribution of the positive electrode active material is 100%, and the liquid absorption amount ηB (g/100g) of the dispersion medium per 100 g of the small particle group B satisfying the relationship formula B1: $15 \leq \eta\text{B} \leq 30$.

WO 2024/247852 A1

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: 正極活物質、電解質及び分散媒を含み、正極活物質が粒径 $5.0 \mu\text{m}$ 以上の大粒子群 A と粒径 $5.0 \mu\text{m}$ 未満の小粒子群 B とを含み、正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計を 100% としたとき、大粒子群 A の頻度が 60% 以上、小粒子群 B の頻度が 40% 以下であり、小粒子群 B の 100 g 当たりの分散媒の吸液量 η_B ($\text{g} / 100 \text{ g}$) が式 $B1: 15 \leq \eta_B \leq 30$ を満たす、正極形成用スラリー、この正極形成用スラリーを用いて形成した正極活物質層を有する正極シート、及び、この正極シートを正極に組み込んだ非水電解液二次電池。

明 細 書

発明の名称：

非水電解液二次電池の正極形成用スラリー、正極シート、及び非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池の正極形成用スラリー、正極シート、及び非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、高エネルギー密度であり、貯蔵性能、低温動作性等にも優れ、携帯電話、ノートパソコン等のポータブル電子機器に広く利用されている。また、電池を大型化して、自動車をはじめとした輸送機器にも使用されるようになり、また夜間電力、自然エネルギー発電による電力等の貯蔵装置としての利用も進められている。

[0003] 非水電解液二次電池を高容量化する技術が検討されている。例えば特許文献1には、電極活物質層を、活物質を高含有するスラリーの状態として二次電池として機能させる技術が開示されている。具体的には、

第1の非水液体電解質中に、第1の活物質及び電解液を含む、非結着体からなる正極と、

第2の非水液体電解質中に、第2の活物質及び電解液を含む、非結着体からなる負極と、

上記正極と上記負極との間に配設されたイオン透過膜と、を含む、電気化学セルであって、

上記正極及び上記負極は各々、約200 μ mから約3000 μ mの厚みを有する、

電気化学セルが記載されている。

特許文献1記載の技術によれば、上記の正極及び負極のように、電極活物

質層（正極活物質層及び負極活物質層）が電解質を含み、かつスラリー状で非結着状態のため、電極活物質層の可撓性を維持しつつ厚膜にでき、固体粒子間を結着させるバインダーも不要で、電池の可撓性を維持しつつ電荷容量及びエネルギー密度全体を大幅に増加させることができる。特許文献1に記載されるような、電極活物質層を、電解液（電解質）を含むスラリー状に形成した非水電解液二次電池を、以降の説明では準固体二次電池と称すことがある。

[0004] 非水電解液二次電池の性能向上に関して、正極活物質層に着目した検討がされている。

例えば、特許文献2には、

第一の活物質と第一のバインダとを含む第一の複合粒子と、上記第一の複合粒子よりも流動性が高く、第二の活物質と第二のバインダとを含む第二の複合粒子とを用意すること；長尺の集電体の長手方向に沿った端部の少なくとも一方に帯状の集電部を設定し、上記集電部に隣接する帯状の領域である第一部分に上記第一の複合粒子を供給すること；上記第二の複合粒子を、上記第一部分よりも上記集電体の上記長手方向に直交する幅方向中心側の領域である第二部分に供給すること；および、上記集電体上に供給された上記第一および第二の複合粒子を圧延して活物質層を形成すること；を含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法が開示され、その実施例において上記製造方法で形成された正極活物質層を備える正極シートについての評価を行っている。特許文献2の技術によれば、活物質層の剥がれや活物質層の滑落を抑制しながら電極を製造することができる。とされる。

[0005] 特許文献3には、

導電性の基材と、この基材に積層された正極合材層とを有する正極を備え、

上記基材が、アルミニウム以外の元素の含有割合が1質量%以上であるアルミニウム合金から形成されており、

上記正極合材層が、正極活物質としての粒径の異なる粒子A及び粒子Bを含有し、

上記粒子Bの粒径に対する上記粒子Aの粒径である粒径比（A/B）が3以上であり、

上記基材の引張破断強度が250MPa以上である非水電解質蓄電素子が開示されている。特許文献3の技術によれば、充放電の繰り返しに伴う抵抗上昇を抑えることができるとされる。

[0006] 特許文献4には、

層状構造を有する第1リチウム複合酸化物粒子と、層状構造を有する第2リチウム複合酸化物粒子と、を含有する正極活物質であって、

上記第1リチウム複合酸化物粒子の平均粒子径（D50）が、 $3.0\mu\text{m}$ ～ $6.0\mu\text{m}$ であり、

上記第1リチウム複合酸化物粒子のジブチルフタレート吸油量が、 $15\text{mL}/100\text{g}$ ～ $27\text{mL}/100\text{g}$ であり、

上記第2リチウム複合酸化物粒子の平均粒子径（D50）が、 $10.0\mu\text{m}$ ～ $22.0\mu\text{m}$ であり、

上記第2リチウム複合酸化物粒子のジブチルフタレート吸油量が、 $14\text{mL}/100\text{g}$ ～ $22\text{mL}/100\text{g}$ である、正極活物質が開示されている。特許文献4の技術によれば、非水電解質二次電池の容量を高め、かつ充放電を繰り返した際の容量低下耐性を付与することができる。とされる。

[0007] また、特許文献5には、

少なくとも正極、負極および電解質を含み、上記正極は、少なくとも第1正極活物質および第2正極活物質を含み、

上記第1正極活物質は、式（I）： $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2\cdots$ （I）により表され、

上記第2正極活物質は、式（II）： $\text{LiNi}_d\text{Co}_e\text{Mn}_f\text{O}_2\cdots$ （II）により表され、

上記式 (1) および (11) 中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e および f は、
 $a > d$ 、
 $0.4 \leq a \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.2$ 、 $a + b + c = 1$ 、
 $0.2 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.4 \leq f \leq 0.6$ 、 $d + e + f = 1$

を満たす、リチウムイオン二次電池において、
上記電解質は、電解液を含み、
上記第1正極活物質は、第1吸油量を有し、
上記第2正極活物質は、第2吸油量を有し、
上記第2吸油量は、上記第1吸油量よりも大きい、
リチウムイオン二次電池
が開示されている。特許文献5の技術によれば、極低温出力の向上ができる
とされる。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2017-147222号公報
特許文献2：特開2015-230748号公報
特許文献3：国際公開第2018/155314号
特許文献4：特開2023-34700号公報
特許文献5：特開2019-29212号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 近年、非水電解液二次電池の用途の拡大に伴い、非水電解液二次電池には高エネルギー密度化（高容量化）が求められている。例えば、非水電解液二次電池は、EV（Electric Vehicle）及びドローンなどの電源などとして用いられるが、EV車の航続距離の向上や、ドローンの飛行

時間の向上のためには、非水電解液二次電池の高容量化が重要である。

準固体二次電池の高容量化（高エネルギー密度化）のために、スラリー状の正極活物質層において、イオンを貯蔵する正極活物質をより高含有させる試みがある。しかし、準固体電池の正極活物質層では、バインダーを用いないため、正極形成用スラリーを厚塗りして正極活物質層を厚く形成したりすると、非水電解液二次電池の製造過程において、形成した正極活物質層の端部が一部崩落したりして、所望の形状（例えば、断面が矩形）を有する正極活物質層を形成しにくい問題があった。

[0010] 本発明は準固体二次電池に関し、正極活物質層の形成性（形状安定性）に優れ、優れた電池性能を示す非水電解液二次電池を得ることができる正極形成用スラリーを提供することを課題とする。また、本発明は、この正極形成用スラリーを用いて形成した正極活物質層を有する正極シート、及び、この正極シートを正極に組み込んだ非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、準固体二次電池の正極活物質層を形成するための正極形成用スラリーに含有される正極活物質として、特定の粒度分布のものを用い、そのうち特定の小粒子側の正極活物質について、それらの吸液量を特定の範囲に高めた場合に、正極活物質層を厚く形成しても、得られる正極活物質層の崩落が抑制されて所望の形状の正極活物質層を効率よく形成できること、さらには、得られる非水電解液二次電池の高容量化を、より高いレベルで達成できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

[0012] 本発明の上記の課題は以下の手段により解決された。

[1]

非水電解液二次電池の正極形成用スラリーであって、

正極活物質、電解質及び分散媒を含み、

上記正極活物質が粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の大粒子群Aと粒径 $5.0\mu\text{m}$ 未満

の小粒子群Bとからなり、

上記正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計を100%としたとき、上記大粒子群Aの頻度が60%以上、上記小粒子群Bの頻度が40%以下であり、

上記小粒子群Bの100g当たりの上記分散媒の吸液量 η_B (g/100g)が下記式B1を満たす、正極形成用スラリー。

$$\text{式B1: } 15 \leq \eta_B \leq 30$$

[2]

上記大粒子群Aの100g当たりの上記分散媒の吸液量 η_A (g/100g)が下記式A1を満たす、〔1〕に記載の正極形成用スラリー。

$$\text{式A1: } 2 \leq \eta_A \leq 25$$

[3]

上記吸液量 η_A が下記式A2を満たす、〔1〕又は〔2〕に記載の正極形成用スラリー。

$$\text{式A2: } 2 \leq \eta_A \leq 7$$

[4]

上記吸液量 η_B が下記式B2を満たす、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の正極形成用スラリー。

$$\text{式B2: } 18 \leq \eta_B \leq 25$$

[5]

上記正極活物質の体積基準の累積粒度分布から算出される最密充填率が80%以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の正極形成用スラリー。

〔6〕

〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の正極形成用スラリーを用いて形成した正極活物質層を有する正極シート。

〔7〕

〔6〕に記載の正極シートを正極として有する非水電解液二次電池。

[0013] 本発明の説明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において「非水電解液」とは、水を実質的に含まない電解液を意味する。すなわち、「非水電解液」は本発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。本発明において「非水電解液」は、水の濃度が200ppm（質量基準）以下であり、100ppm以下が好ましく、20ppm以下がより好ましい。なお、非水電解液を完全に無水とすることは現実的に困難であり、通常は水が1ppm以上含まれる。

本発明において「非水溶媒」もまた、水を実質的に含まない溶媒を意味する。すなわち、「非水溶媒」は本発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。本発明において「非水溶媒」は、水の濃度が200ppm（質量基準）以下であり、100ppm以下が好ましく、20ppm以下がより好ましい。なお、非水溶媒を完全に無水とすることは現実的に困難であり、通常は水が1ppm以上含まれる。

発明の効果

[0014] 本発明の非水電解液二次電池の正極形成用スラリーは、これを用いて正極活物質層を形成することにより、崩落を生じにくい正極活物質層を形成することができる。本発明の正極シートは、正極活物質層の形状安定性に優れ、これを非水電解液二次電池の正極として組み込むことにより、優れた電池性能を示す非水電解液二次電池を得ることができる。本発明の非水電解液二次電池は、正極活物質層の形状安定性に優れ、電池性能にも優れる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明に係る二次電池の一実施形態について、基本的な積層構成を模式化して示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の好ましい実施形態を説明するが、本発明は、本発明で規定すること以外は、これらの形態に限定されるものではない。

[0017] [正極形成用スラリー]

本発明の非水電解液二次電池の正極形成用スラリー（「本発明の正極スラリー」とも称す。）は、正極活物質と電解質と分散媒とを含むスラリー（懸濁液、分散液）であり、非水電解液二次電池の正極活物質層の形成に好適なスラリーである。

本発明の正極スラリーにおいて、上記正極活物質は、粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の大粒子群Aと粒径 $5.0\mu\text{m}$ 未満の小粒子群Bとからなり、上記正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計を 100% としたとき、上記大粒子群Aの頻度が 60% 以上、上記小粒子群Bの頻度が 40% 以下であり、上記小粒子群Bの 100g 当たりの上記分散媒の吸液量 η_B ($\text{g}/100\text{g}$) が下記式B1を満たす。

$$\text{式B1: } 15 \leq \eta_B \leq 30$$

[0018] 本発明の正極スラリーは、正極活物質が大粒子群A及び小粒子群Bからなり、小粒子群Bの分散媒の吸液量が上記範囲内に制御されている。分散媒を比較的多く保液する小粒子群Bが、大粒子群Aの隙間に存在することにより結着剤のように作用して固体粒子間の相互作用性（付着性）が効果的に高められると考えられる。その結果、形成する正極活物質層を $350\mu\text{m}$ 程度の膜厚としても、形成した正極活物質層は形状安定性に優れ、得られる非水電解液二次電池の電池容量を十分に高めることができると考えられる。

[0019] 本発明の正極スラリーを構成する正極活物質は、粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の大

粒子群Aと粒径5.0 μm 未満の小粒子群Bとからなる。すなわち、本発明に用いる正極活物質は、粒径5.0 μm をしきい値として、このしきい値を含む粒径の大きな粒子群とこのしきい値よりも粒径の小さな粒子群とに大別される。

上記粒径は、粒径測定装置を用いて、後述の個数基準の粒度分布の測定方法に準じて測定することができる。

[0020] 正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計（正極活物質粒子の全粒子数）を100%としたとき、大粒子群Aの頻度（大粒子群Aに分類される正極活物質の粒子数）は60～90%が好ましく、60～80%がより好ましく、65～75%がさらに好ましい。

正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計（正極活物質粒子の全粒子数）を100%としたとき、小粒子群Bの頻度（小粒子群Bに分類される正極活物質の粒子数）は10～40%が好ましく、20～40%がより好ましく、25～35%がさらに好ましい。

正極活物質において大粒子群A及び小粒子群Bの頻度を上記の通り制御する方法は特に制限されず、例えば、メジアン径の異なる正極活物質を混合して用いることにより制御することができる。

正極活物質の個数基準の粒度分布は、実施例に記載の方法で得ることができる。

[0021] 本発明の正極スラリーにおいて、小粒子群Bの100g当たりの分散媒の吸液量 η_B （g/100g）は式B1： $15 \leq \eta_B \leq 30$ を満たす。

吸液量 η_B が低すぎると小粒子群Bの粒子間の相互作用性を所望のレベルに高めることができず、形成した正極活物質層は崩壊しやすいものとなる。一方で、吸液量 η_B が高すぎると、形成した正極活物質層が粉状に近い状態となりやすく、やはり崩落しやすいものとなる。

ここで、本発明において、「小粒子群Bの100g当たりの分散媒の吸液量 η_B 」とは、小粒子群B100gが、その構造中に保持できる分散媒量を意味する。

上記小粒子群Bの100g当たりの分散媒の吸液量 η_B は、JIS K6217-4:2017に準拠して、以下のようにして求めることができる。

－吸液量測定方法－

吸液量の測定には、吸油量測定装置（S-500（商品名）、あさひ総研社製）を用いる。正極活物質の粉体100gに対し、正極スラリーを構成する分散媒を0.5gずつ滴々添加していきトルクを測定し、トルクが最大（極大）となる分散媒添加量（mL）を測定する。

上記吸液量は、本発明の正極スラリーが分散媒として2種以上の分散媒からなる混合分散媒を含む場合には、この混合分散媒を、「上記正極スラリーを構成する分散媒」として用いて吸液量を測定するものとする。

[0022] 本発明の正極スラリーは、式B1に関し、以下の式B2を満たすことが好ましく、式B3を満たすことがより好ましい。

$$\text{式B2: } 18 \leq \eta_B \leq 25$$

$$\text{式B3: } 18 \leq \eta_B \leq 23$$

[0023] 小粒子群Bの上記の正極スラリーを構成する分散媒に対する吸液量は、少なくとも小粒子群Bに分類される正極活物質を予め表面平滑化処理しておき、これを正極スラリー中に配合することにより制御することができる。この表面平滑化処理としては、混合が挙げられる。表面平滑化処理時の雰囲気は特に限定されず、処理中の活物質粒子表面の酸化等を防止する観点で、不活性ガス雰囲気下で表面平滑化処理を実施することが好ましい。例えば、アルゴン雰囲気下、窒素雰囲気下、窒素水素混合雰囲気下等で混合することが挙げられる。上記表面平滑化処理における処理装置は特に限定されず、遊星ボールミル（商品名：P-5、フリッチュ社製）、ジェットミル粉砕機（商品名：JETMILL100、パウレック社製）、粉体処理装置ノビルタ（商

品名：NOB MINI、ホソカワミクロン社製）、粉体処理装置コンポジ（商品名：CP15、日本コークス工業社製）等が挙げられる。上記表面平滑化処理における処理条件は特に限定されず、例えば、粉体処理装置ノビルタ（商品名：NOB MINI、ホソカワミクロン社製）を用い、窒素雰囲気下で回転数5000～9000rpm、処理時間5～20分で混合することができる。

表面平滑化処理の結果、吸液量 ηB は低下する。

[0024] 本発明の正極スラリーにおいて、大粒子群Aの100g当たりの分散媒の吸液量 ηA （g/100g）は、以下の式A0とすることができ、式A1を満たすことが好ましく、式A2を満たすことがより好ましい。吸液量 ηA が少ない方が形状安定性に優れる傾向である。

$$\text{式A0： } 2 \leq \eta A \leq 30$$

$$\text{式A1： } 2 \leq \eta A \leq 25$$

$$\text{式A2： } 2 \leq \eta A \leq 7$$

吸液量 ηA は吸液量 ηB と同様にして測定することができる。

大粒子群Aの分散媒の吸液量 ηA は、小粒子群Bと同様、大粒子群Aを表面平滑化処理することにより上記範囲に制御することができる。表面平滑化処理としては、小粒子群Bにおいて説明したものと同様である。

大粒子群Aの分散媒の吸液量 ηA は、小粒子群Bの分散媒の吸液量 ηB と同様の方法により算出することができる。

[0025] 大粒子群Aの分散媒の吸液量 ηA と小粒子群Bの分散媒の吸液量 ηB との吸液量差の絶対値（ $|\eta B - \eta A|$ ）（g/100g）は、下記式C0を満たすことが好ましく、式C1を満たすことがより好ましく、式C2を満たすことがさらに好ましい。

$$\text{式C0： } 1 \leq |\eta B - \eta A| \leq 24$$

$$\text{式C1: } 1 \leq |\eta_B - \eta_A| \leq 21$$

$$\text{式C2: } 5 \leq |\eta_B - \eta_A| \leq 18$$

[0026] 本発明の正極スラリーにおいて、正極活物質の体積基準の累積粒度分布から算出される、正極活物質の最密充填率は、75%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。このように正極活物質の粒度分布を制御することで、得られる正極活物質層において、正極活物質の充填率を高めることができる。

この最密充填率は、本発明の正極スラリーに含まれる正極活物質の体積基準の累積粒度分布のデータを基に計算される推定値である。

最密充填率は、具体的には、本発明の実施例に記載の方法で算出することができる。

[0027] 小粒子群Bの比表面積は、8.0~13.0 m²/gであることが好ましく、9.0~12.5 m²/gがより好ましい。

大粒子群Aの比表面積は、5.0~8.5 m²/gであることが好ましく、5.2~8.3 m²/gがより好ましい。

大粒子群A及び小粒子群Bの各比表面積は、下記のとおり、BET法により測定することができる。

— BET比表面積測定方法 —

試料0.2 gを、120℃で、6時間乾燥させた後、マイクロトラック社製BELSORP mini（商品名）を使用して、下記の測定条件にて測定する。

- ・吸着温度：77 K
- ・吸着ガス：N₂
- ・平衡時間：100秒
- ・ページガス：He

[0028] 本発明で規定する大粒子群Aと小粒子群Bとからなる粒度分布を作り出す

ための方法として、メジアン径（D50）の大きな正極活物質と、メジアン径（D50）の小さな正極活物質とを混合して正極活物質として用いることができる。

上記のメジアン径（D50）の大きな正極活物質（正極活物質 a、大粒子群 a）のメジアン径（D50）は、6.0～20.0 μm とすることができ、7.0～15.0 μm が好ましく、8.0～14.0 μm がより好ましく、8.3～13.0 μm が更に好ましい。

上記のメジアン径（D50）の小さな正極活物質（正極活物質 b、小粒子群 b）のメジアン径（D50）は、0.1～4.0 μm とすることができ、0.2～3.0 μm が好ましく、0.5～2.0 μm がより好ましく、0.8～1.2 μm が更に好ましい。

正極活物質 a（大粒子群 a）及び正極活物質 b（小粒子群 b）を所定のメジアン径（D50）にするには、通常の粉砕機又は分級機を用いればよい。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

正極活物質 a（大粒子群 a）及び正極活物質 b（小粒子群 b）のメジアン径（D50）は、以下の方法で測定することができる。

－ メジアン径（D50）の測定方法 －

正極活物質を水中で分散させ、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えば、HORIBA社製 Particle LA-960V2）で測定して得られる粒径の値（水中での体積基準のメジアン径 D50）を採用する。このことは、正極活物質以外の固体粒子のメジアン径（D50）についても同様である。

[0029] 本発明の正極スラリーは、上記大粒子群 A 及び小粒子群 B とからなる正極活物質、電解質及び分散媒を含有すること以外は、通常のスラリーと同様の成分を含むことができる。例えば、導電助剤等を含有することができる。

[0030] 以下、本発明の正極スラリーを構成する各成分についてより具体的に説明する。

[0031] <正極活物質>

正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものが好ましい。その材料は、特に制限はなく、遷移金属酸化物、有機物、硫黄などのLiと複合化できる物質が挙げられ、硫黄と金属の複合物なども挙げられる。

中でも、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好ましく、遷移金属元素M^a (Co、Ni、Fe、Mn、Cu及びVから選択される1種以上の元素)を有するリチウム含有遷移金属酸化物がより好ましい。また、このリチウム含有遷移金属酸化物に元素M^b (リチウム以外の周期律表の第1 (I a) 族の元素、第2 (II a) 族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P又はBなどの元素)を混合してもよい。混合量としては、遷移金属元素M^aの量 (100mol%) に対して0~30mol%が好ましい。Li/M^aのモル比が0.3~2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

リチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、(MA)層状岩塩型構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物、(MB)スピネル型構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物、(MC)リチウム含有遷移金属リン酸化合物、(MD)リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物及び(ME)リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物等が挙げられる。

[0032] (MA)層状岩塩型構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物の具体例として、LiCoO₂ (コバルト酸リチウム [LCO])、LiNi₂O₂ (ニッケル酸リチウム)、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]) 及びLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

(MB)スピネル型構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物の具体例と

して、 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が挙げられる。

(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類並びに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム) 等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

(MD) リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸鉄塩、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸マンガン塩及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸コバルト類が挙げられる。

(ME) リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等が挙げられる。

本発明では、正極活物質としては、(MA) 層状岩塩型構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物及び(MC) リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及び LiFePO_4 がより好ましく、 LiFePO_4 がより好ましい。

[0033] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0034] 正極活物質の表面は、別の金属酸化物等の酸化物、炭素系材料等で表面被覆されていてもよい。これらの表面被覆層は、界面抵抗安定化層として機能することができる。

表面被覆材としては、Ti、Nb、Ta、W、Zr、Al、Si又はLiを含む金属酸化物が挙げられる。具体的には、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、及び、ニオブ酸リチウム系化合物が挙げられ、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、L

LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、及び Li_3AlF_6 が挙げられる。また、C、SiC、SiOC（炭素添加シリコン酸化物）等の炭素系材料も表面被覆材として用いることができる。

[0035] 正極活物質は、電子伝導度を所望のレベルへと高める観点から、炭素系材料で表面被覆されていることが好ましい。この場合、正極活物質は、炭素（C）により表面被覆されていることが好ましい。炭素による表面被覆は、炭素源となる添加剤（有機物）の存在下で、正極活物質を焼成することにより形成することができる。添加剤としては、例えば、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート等を使用することができる。

[0036] また、正極活物質の表面は硫黄又はリンで表面処理されていてもよい。
更に、正極活物質の粒子表面は、上記表面被覆の前後において活性光線又は活性気体（プラズマ等）により表面処理を施されていてもよい。

[0037] 上記正極活物質は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 正極スラリー中の正極活物質及び導電助剤の含有量の合計に占める正極活物質の含有量は、96.00～99.97質量%が好ましく、98.00～99.97質量%がより好ましく、99.00～99.95質量%がさらに好ましく、99.20～99.90質量%がさらに好ましく、99.50～99.80質量%がさらに好ましく、99.55～99.80質量%がさらに好ましい。

[0039] <導電助剤>

本発明の正極スラリーは導電助剤を含有することができる。

導電助剤としては、一般的な導電助剤として知られているものを用いることができる。例えば、電子伝導性材料である、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック類、ニードルコークスなどの無定形炭素、気相成長炭素

繊維若しくはカーボンナノチューブなどの炭素繊維類、グラフェン若しくはフラーレンなどの炭素質材料であってもよいし、銅、ニッケルなどの金属粉、金属繊維でもよく、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン誘導体など導電性高分子を用いてもよい。

本発明においては、導電助剤は炭素質材料が好ましく、カーボンブラック類が好ましく、ケッチェンブラックがより好ましい。

正極活物質と導電助剤との併用では、上記の導電助剤のうち、電池を充放電した際にLiの挿入と放出が起きず、活物質として機能しないものを導電助剤とする。したがって、導電助剤の中でも、電池を充放電した際に活物質層中において活物質として機能しうるものは、導電助剤ではなく活物質に分類する。電池を充放電した際に活物質として機能するか否かは、一義的ではなく、活物質との組み合わせにより決定される。

[0040] 導電助剤の市販品としては、例えば、以下を挙げることができる。

ケッチェンブラック：カーボンECP（比表面積＝890m²/g）、カーボンECP600JD（比表面積＝1480m²/g）、カーボンECP200L（比表面積＝430m²/g）（いずれもLion社製）、

カーボンブラック：LITX300（比表面積＝180m²/g）、LITX-HP（比表面積＝100m²/g）（いずれもCABOT社製）

カーボンナノチューブ（CNT）：BT1001M（比表面積＝272m²/g）、BT1003M（比表面積＝230m²/g）（いずれもLG社）、JENOTUBE6A（比表面積＝680m²/g）、JENOTUBE10B（比表面積＝230m²/g）（いずれもJEO社）

[0041] 導電助剤は、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0042] 導電助剤の形状は、特に制限されず、粒子状が好ましい。

導電助剤のメジアン径（D50）は、特に限定されない。例えば、0.01～50μmが好ましく、0.1～10μmがより好ましく、0.2～2.0μmが更に好ましい。

[0043] 導電助剤は、表面処理されていてもよい。

表面処理の方法としては、特に限定されず、化学処理剤を用いた表面処理及び原子層堆積 (Atomic Layer Deposition、ALD) 処理が好ましい。

化学処理剤としては、有機ケイ素化合物 (より好ましくは、シランカップリング剤)、有機ホスホン酸化合物等が好ましく、メチルトリメトキシシラン (MTMS)、オクタデシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン、トリメトキシ (オクチル) シラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタンホスホン酸、1-オクチルホスホン酸、パーフルオロポリエーテルトリエトキシシラン (KY1903 (商品名)) 等を挙げることができる。

ALD処理において、堆積させる層としては、 HfO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 等を挙げることができる。

[0044] 正極スラリー中の正極活物質及び導電助剤の含有量の合計に占める導電助剤の含有量は、0.03~4.00質量%が好ましく、0.03~2.00質量%がより好ましく、0.05~1.00質量%がさらに好ましく、0.10~0.80質量%がさらに好ましく、0.20~0.50質量%がさらに好ましく、0.20~0.45質量%がさらに好ましく、0.20~0.40質量%がさらに好ましい。

[0045] <電解質>

電解質としては、準固体二次電池の電解液に使用される電解質を使用することができる。金属塩が好ましく、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。

リチウム塩としては、リチウムイオン二次電池の電解質に通常用いられるリチウム塩が好ましく、例えば、以下のリチウム塩が挙げられる。

[0046] (L-1) 無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSb

F₆等の無機フッ化物塩、LiClO₄、LiBrO₄、LiIO₄等の過ハロゲン酸塩、LiAlCl₄等の無機塩化物塩等

[0047] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩：LiCF₃SO₃等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(FSO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩、LiC(CF₃SO₂)₃等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩、Li[PF₅(CF₂CF₂CF₃)]、Li[PF₄(CF₂CF₂CF₃)₂]、Li[PF₃(CF₂CF₂CF₃)₃]、Li[PF₅(CF₂CF₂CF₂CF₃)]、Li[PF₄(CF₂CF₂CF₂CF₃)₂]、Li[PF₃(CF₂CF₂CF₂CF₃)₃]等のパーフルオロアルキルフッ化リン酸塩等

[0048] (L-3) オキサラトボレート塩：リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート等

[0049] これらのなかで、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、Li(R^{f1}SO₃)、LiN(R^{f1}SO₂)₂、LiN(FSO₂)₂、又は、LiN(R^{f1}SO₂)(R^{f2}SO₂)が好ましく、LiPF₆、LiBF₄、LiN(R^{f1}SO₂)₂、LiN(FSO₂)₂、又は、LiN(R^{f1}SO₂)(R^{f2}SO₂)がより好ましく、LiPF₆が特に好ましい。ここで、R^{f1}及びR^{f2}はそれぞれパーフルオロアルキル基を示し、炭素数は1~6であることが好ましい。

なお、本発明の電解液に用いるリチウム塩は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

[0050] 本発明においては、上記電解質を分散媒に加えて電解液を調製し、この電解液を用いて正極スラリーを調製することが好ましい。電解液中、リチウム塩の濃度は、通常は10.0~50.0質量%であり、好ましくは15.0~30.0質量%である。モル濃度としては0.5~1.5Mが好ましい。

[0051] <分散媒>

分散媒は、非水溶媒を用いる。

非水溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、中でも炭素数が2～10の非プロトン性有機溶媒がより好ましい。

このような非水溶媒としては、鎖状若しくは環状のカーボネート化合物、ラクトン化合物、鎖状若しくは環状のエーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、オキサゾリジノン化合物、ニトロ化合物、鎖状又は環状のスルホン若しくはスルホキシド化合物、リン酸エステル化合物が挙げられる。

なお、エーテル結合、カルボニル結合、エステル結合又はカーボネート結合を有する化合物が好ましい。これらの化合物は置換基を有していてもよい。

[0052] 非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキササン、1, 4-ジオキササン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン (NMP)、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、リン酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシドリジン酸等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

なお、本発明に用いられる非水溶媒は、これらに限定されるものではない。

分散媒は、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）との混合溶媒であることが好ましい。

[0053] 本発明の正極スラリーは、結着剤を含まない。ここでいう結着剤は、一般的な非水電解液二次電池において用いられる結着剤（バインダー）を意味し、例えば、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル、ポリアイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等である。

[0054] 本発明の正極スラリーは、正極スラリー中の固形分（分散媒（溶媒）以外の成分）の含有量が60質量%を越えることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。この固形分の含有量は、60～95質量%が好ましく、65～92質量%がより好ましく、70～90質量%がさらに好ましく、72～88質量%がさらに好ましく、75～85質量%が特に好ましい。

[0055] <他の成分>

本発明の正極スラリーは、所望により、イオン液体、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、脱水剤、酸化防止剤等を含有することができる。これらは、非水電解液二次電池において通常使用されているものを使用することができる。

本発明の正極スラリーが、他の成分を含む場合、他の成分は、正極活物質及び導電助剤の含有量の合計100質量部に対して、0.05～1.5質量部が好ましく、0.1～1.0質量部がより好ましい。

[0056] <正極スラリーの調製方法>

本発明の正極スラリーは、大粒子群A及び小粒子群Bからなる正極活物質と電解質と分散媒と、その他任意の成分を、例えば通常用いる各種の混合機で混合することにより調製することができる。

[0057] [正極シート]

本発明の正極シートは、本発明の正極スラリーを用いて形成した正極活物質層を有する正極シートであり、非水電解液二次電池の正極シートとして好適な正極シートである。

本発明の正極シートは、正極活物質層が、粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の大粒子群Aと粒径 $5.0\mu\text{m}$ 未満の小粒子群Bとからなる正極活物質を含み、正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計を 100% としたとき、大粒子群Aの頻度が 60% 以上、小粒子群Bの頻度が 40% 以下であり、小粒子群Bの 100g 当たりの分散媒の吸液量 $\eta_B(\text{g}/100\text{g})$ が上記の式B1を満たす。

[0058] 本発明において単に「正極シート」という場合、非水電解液二次電池に構成部材として組み込まれた態様（二次電池に組み込まれた状態）と、非水電解液二次電池に組み込まれる前の、正極材である態様の両態様を包含する。すなわち、正極シートの構造（面積、厚さ等）は、正極として用いられる構造、あるいは、正極として用いられる構造へと加工できる構造であればよい。

本発明の正極シートは、本発明の正極スラリーを用いて形成された正極活物質層を有していればよく、正極活物質層と正極集電体とが積層された形態であってもよい。より具体的には、正極集電体の両面に正極活物質層が積層されていてもよく、正極集電体の片面に正極活物質層が積層されていてもよい。正極シートは、通常、正極集電体に正極活物質層を積層した構成のシートである。

正極活物質層は、単層で構成されていてもよく、複層で構成されていてもよい。

正極シートは、必要に応じて、さらに他の層を有していてもよい。他の層としては、例えば、保護層（剥離シート）、コート層等が挙げられる。なお、本発明の正極シートにおいて、正極活物質層は正極集電体に直接接した状態で積層されていることが好ましい。

[0059] 本発明の正極シートにおいて、正極活物質層（スラリー層）の厚さは特に制限されず、例えば、50～600 μm とすることができ、150～500 μm が好ましく、200～400 μm がより好ましい。

[0060] 本発明の正極シートが正極集電体を有する場合、本発明の正極シートを構成する正極集電体は、特に制限されず、通常の二次電池に用いられるものを適宜に適用することができる。これらの二次電池に通常使用される正極集電体については、例えば、特開2016-201308号公報、特開2005-108835号公報、特開2012-185938号公報、国際公開第2018/135395号等を適宜に参照することができる。

正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金等が好ましい。

[0061] 本発明の正極シートは、正極活物質層に崩落（剥離）が生じにくい。通常、この崩落は、正極活物質層の端部で顕著である。

[0062] 本発明の正極シートは、本発明の正極スラリーを用いて正極活物質層を形成することにより得ることができる。例えば、本発明の正極スラリーを用いて製膜することにより、本発明の正極シートを得ることができる。より具体的には、正極集電体等を基材として、その上（他の層を介していてもよい）に、本発明の正極スラリーを塗布することにより、基材上に正極活物質層を有する正極シートを得ることができる。

正極スラリーの塗布方法は特に制限されず、例えば、ロールコーターを用いて塗布したり、ドロップコーティングしたり、正極集電体等の上に均等に正極スラリーを設置後にプレス（ロールプレスや平板プレス）したり、規定厚みの枠内に設置して正極スラリーを押し伸ばしたりして塗布することができる。

[0063] [非水電解液二次電池]

本発明の非水電解液二次電池（以下、「本発明の二次電池」とも称す。）は、正極として本発明の正極シートを有している。本発明の二次電池は、正極として本発明の正極シートを有していること以外は、通常の非水電解液二次電池と同様の構成とすることができる。

すなわち、本発明の二次電池は、通常の水電解液二次電池の正極として、本発明の正極シートを組み込むことにより得ることができる。

[0064] 本発明の二次電池の説明に先立って、一般的な水電解液二次電池の構造について説明する。

図1は、一般的な水電解液二次電池10の積層構造を、電池として作動させる際の作動部位も含めて、模式化して示す断面図である。水電解液二次電池10は、負極側からみて、負極集電体1、負極活物質層2、セパレータ3、正極活物質層4、正極集電体5を、この順に有する積層構造を有している。負極活物質層2と正極活物質層4とこれらの間は水電解液（図示せず）で満たされ、かつセパレータ3で分断されている。セパレータ3は空孔を有し、通常の水電池の使用状態では水電解液及びイオンをこの空孔により透過しながら正負極間を絶縁する正負極の分離膜として機能する。このような構造により、例えばリチウムイオン二次電池であれば、充電時には外部回路を通過して負極側に電子（ e^- ）が供給され、同時に水電解液を介して正極からリチウムイオン（ Li^+ ）が移動してきて負極に蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたリチウムイオン（ Li^+ ）が水電解液を介して正極側に戻され、作動部位6には電子が供給される。図示した例では、作動部位6に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

[0065] 続いて、準固体二次電池に特徴的な基本的構成について説明する。準固体二次電池は、上述の通り、電極活物質層が、電極活物質及び電解質を含むスラリー状に形成されている。したがって、電極活物質層が、水電解液中に分散してなるスラリー（懸濁液、分散液）を用いた層である点で、一般的な水電解液二次電池とは構成を異にする。

すなわち、一般的な水電解液二次電池では、電極活物質を、電解質を含まない媒体中に分散してなる塗布液を調製し、この塗布液を集電体上に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させて、薄膜状の電極活物質層が形成される。この塗布液には通常、結着材（バインダー）が配合され、電極活物質粒子間が強固に結着した硬い電極活物質層が形成される。こうして形成され

た電極活物質層上（負極活物質層と正極活物質層との間）に非水電解液が存在する形態となるため、電極活物質層は、その一部に非水電解液が浸透し得る部分が存在するとしても、全体として硬い固体粒子層の状態であり、スラリー層ではない。

これに対し、準固体二次電池では、電極活物質層が、非水溶媒中にリチウム塩（電解質）を溶解してなる非水電解液中に、電極活物質と導電助剤とを含む固体粒子を分散してなる電極スラリー層である。この電極スラリー層が電極活物質層として機能するに当たり、電極活物質粒子間には強固な結着性が求められず、それゆえ電極スラリー層は通常は結着材を含有しない。電極活物質層が電極スラリー層である点、及び、電極スラリー層とセパレータとが接している点を除けば、準固体二次電池の基本的な層構成は、図1に示す層構成と同じである。

[0066] 本発明の二次電池は、上記準固体二次電池において、正極活物質層が、本発明の正極スラリーにより形成されたスラリー層である。

負極活物質層としては、通常の負極スラリーにより形成された負極活物質層を用いることができる。

[0067] 本発明の二次電池は、本発明の正極シートを二次電池の正極として具備すること以外は、負極活物質、負極集電体、セパレータ等の各材料及び部材は、特に制限されない。これらの材料及び部材等は、通常の二次電池に用いられるものを適宜に適用することができる。これらの二次電池に通常使用される部材及び作製方法については、例えば、特開2016-201308号公報、特開2005-108835号公報、特開2012-185938号公報、国際公開第2018/135395号等を適宜に参照することができる。

[0068] 本発明の非水電解液二次電池の作製方法についても、本発明の正極シートを正極として用いること以外は、通常の方法を適宜に採用することができる。例えば、特開2016-201308号公報、特開2005-108835号公報、特開2012-185938号公報、特開2017-14722

2号公報等を適宜に参照することができる。

[0069] 本発明の非水電解液二次電池は、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどの電子機器に搭載することができる。また、民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などに搭載することができる。さらに、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0070] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

実施例

[0071] [正極活物質の準備]

正極活物質を以下のようにして準備した。

[0072] <LFP1-1～LFP1-3（大粒子群a）>

（LFP1-1）

LFP（LiFePO₄）粉末原料（LOPAL社製、P198-S13（商品名））を使用した。

（LFP1-2及びLFP1-3）

粉体処理装置ノビルタ（商品名：NOB MINI、ホソカワミクロン社製）に、LFP1-1を20g投入し、窒素雰囲気下、表1に示す回転数及び処理時間にて表面平滑化処理を行ない、粉体状の正極活物質LFP1-2及びLFP1-3をそれぞれ得た。

[0073] <LFP2-1～LFP2-6（小粒子群b）>

(LFP2-1)

LFP (LiFePO_4) 粉末原料 (LOPAL社製、P198-T5 (商品名)) を使用した。

(LFP2-2~LFP2-6)

粉体処理装置ノビルタ (商品名: NOB MINI、ホソカワミクロン社製) に、LFP2-1を20g投入し、窒素雰囲気下、表1に示す回転数及び処理時間にて表面平滑化処理を行ない、粉体状の正極活物質LFP2-2~LFP2-6をそれぞれ得た。

[0074] <NMC1-1~NMC1-3 (大粒子群a)>

(NMC1-1)

NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末原料 (豊島製作所社製、NCM111 (粒径 $12\mu\text{m}$) (商品名)) を使用した。

(NMC1-2及びNMC1-3)

粉体処理装置ノビルタ (商品名: NOB MINI、ホソカワミクロン社製) に、NMC1-1を20g投入し、窒素雰囲気下、表1に示す回転数及び処理時間にて表面平滑化処理を行ない、粉体状の正極活物質NMC1-2及びNMC1-3をそれぞれ得た。

[0075] <NMC2-1~NMC2-6 (小粒子群b)>

(NMC2-1)

NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末原料 (豊島製作所社製、NCM111 (粒径 $2\mu\text{m}$) (商品名)) を使用した。

(NMC2-2~NMC2-6)

粉体処理装置ノビルタ (商品名: NOB MINI、ホソカワミクロン社製) に、NMC2-1を20g投入し、窒素雰囲気下、表1に示す回転数及び処理時間にて表面平滑化処理を行ない、粉体状の正極活物質NMC2-2~NMC2-6をそれぞれ得た。

[0076] LFP1-1~LFP1-3及びNMC1-1~NMC1-3の個数基準の粒度分布を後述のようにして得たところ、各正極活物質は、いずれも、粒

径 5.0 μm 未満の粒子を実質的に含有していなかった。

LFP2-1~LFP2-6 及び NMC2-1~NMC2-6 の個数基準の粒度分布を後述のようにして得たところ、各正極活物質は、いずれも、粒径 5.0 μm 以上の粒子を実質的に含有していなかった。

[0077] (個数基準の粒度分布の測定方法)

各正極活物質 0.01 g をエタノールに分散させ、レーザー光 (波長 650 nm の光線) の透過率が 90% 以上 95% 以下の分散体を作製した。上記分散体中の全ての粒子の粒子径 (球相当径) を、粒径測定装置 (LA-920 (商品名)、堀場製作所社製) を用いて測定し、個数基準の粒度分布データ (累積粒度分布データ) を得た。

[0078] [表1]

表 1

	回転数	処理時間		回転数	処理時間
LFP1-1	処理無し		NMC1-1	処理無し	
LFP1-2	8000rpm	5min	NMC1-2	6000rpm	5min
LFP1-3	8000rpm	10min	NMC1-3	6000rpm	10min
LFP2-1	処理無し		NMC2-1	処理無し	
LFP2-2	8000rpm	5min	NMC2-2	6000rpm	5min
LFP2-3	8000rpm	10min	NMC2-3	6000rpm	10min
LFP2-4	8000rpm	12min	NMC2-4	6000rpm	12min
LFP2-5	8500rpm	10min	NMC2-5	6500rpm	10min
LFP2-6	8500rpm	15min	NMC2-6	6500rpm	15min

[0079] [メジアン径 (D50) の測定]

上記で得られた大粒子群 a 及び小粒子群 b のメジアン径 (D50) を上述のようにして求めた。大粒子群 a 及び小粒子群 b のメジアン径 (D50) を表 2 の「D50」欄に示す。

[0080] [比表面積の測定]

上記で得られた大粒子群 a 及び小粒子群 b の比表面積を上述のようにして

求めた。大粒子群 a 及び小粒子群 b の比表面積を表 2 の「比表面積」欄に示す。

[0081] [吸液量評価方法]

大粒子群 a の後述する正極形成用スラリーで用いる分散媒の吸液量 ηA 及び小粒子群 b の後述する正極形成用スラリーで用いる分散媒の吸液量 ηB を上述のようにして測定した。表 2 の「吸液量 ηA 」欄に各大粒子群 a の吸液量 ηA を、「吸液量 ηB 」欄に小粒子群 b の吸液量 ηB を示す。

[0082] [最密充填率評価方法]

表 2 の比率で大粒子群 A 及び小粒子群 B からなる正極活物質粉体 0.01 g をエタノールに分散させ、レーザー光（波長 650 nm の光線）の透過率 90% 以上 95% 以下となるよう分散体を作製した。上記分散体中の全ての粒子の粒子径（球相当径）を、粒径測定装置（LA-920（商品名）、堀場製作所社製）を用いて測定し、粒子径の体積基準の累積粒度分布データを得た。上記累積粒度分布データを、多成分粒子充填層空間率推定モデル計算ソフト（CALVOIDN. EXE、兵庫県立大学 大学院工学研究科 化学工学専攻 粉粒体工学研究室 鈴木道隆名誉教授による。参考 URL : <https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group42/hakaru/calvoid.html>）に取り込み、空間率推定値を求め、さらに、最密充填率を算出した（最密充填率（%）= 100 - 空間率推定値）。

なお、上記空間率推定値を求める際には、各成分粒子を単独で充填したときの空間率 ε_j として一定値（各成分粒子について $\varepsilon_j = 0.36$ ）を、ふるい下積算重量百分率 R_j として上記で測定した体積基準の累積粒度分布を用いた。

[0083] [非水電解液 I の調製]

分散媒としてエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）とを、EC : PC : DMC = 3 : 4 : 3（質量比）で混合した混合溶媒に、電解質（リチウム塩）として LiPF₆ を 1 M になるように配合して、非水電解液（非水電解液 I）を調製した

。

[0084] [正極形成用スラリーの作製]

表2記載の大粒子群A及び小粒子群Bを表2に記載の比率で含む正極活物質を75質量部、導電助剤としてケッチェンブラック（カーボンECP600JD（商品名）、Lion社製）を0.3質量部、及び非水電解液Iを24.7質量部の量比として、遠心プラネタリミキサー（シンキー社製：あわとり練太郎ARE-310（商品名））にて1250rpmで90秒混合し、正極形成用スラリー（No. 1～24）を得た。実験No. 2～4、6～12、14～16、18～24の正極形成用スラリーの作製に用いた正極活物質は、上記大粒子群a及び小粒子群bの混合物であり、大粒子群Aと小粒子群Bとが表2に記載の個数頻度となるようにした混合物である。

[0085] [正極シートの作製]

12 μ m厚の正極集電体（アルミニウム箔）の片面に、上記で得られた各正極形成用スラリーを塗工し、正極集電体と正極活物質層（スラリー層）とからなる正極シートを得た。この正極シートの正極活物質層の厚みは350 μ mであった。

[0086] [非水電解液二次電池作製]

1) 負極シートの調製

負極活物質（人造黒鉛、UF-G30、昭和電工製）65質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック（Li-100（商品名）、デンカ社製）1質量部と、非水電解液Iを34質量部の割合で遠心プラネタリミキサー（シンキー社製：あわとり練太郎（商品名））にて1250rpmで90秒混合し、負極形成用スラリーを得た。

得られた負極形成用スラリーを12 μ m厚の負極集電体（銅箔）の片面に塗工し、負極集電体と負極活物質層（スラリー層）とからなる負極シートを得た。この負極シートの負極活物質層の厚みは約300 μ mであった。

2) 非水電解液二次電池の調製

上記で得られた負極シート上にセパレータ、続いて上記[正極シートの作

製] で得られた正極シートを重ねて、負極集電体－負極活物質層（スラリー層）－セパレーター－正極活物質層（スラリー層）－正極集電体の積層体とした。この積層体のアルミ集電体の端部にアルミタブを、銅集電体の端部にニッケルタブをそれぞれ超音波溶接にてタブ付けして、電極群とした。この電極群を2枚のアルミラミネートフィルムで挟み、3辺をヒートシールし、残り1辺を真空シールしてラミネート型の非水電解液二次電池（準固体二次電池）を作製した。

[0087] [打ち抜き時の形状安定性評価方法]

12 μm 厚の正極集電体（アルミニウム箔）の片面に、上記で得られた各正極形成用スラリーを幅5 cm、長さ8 cm、厚み350 μm となるように塗工し、正極集電体と正極活物質層（スラリー層）とからなる正極シートを得た。

上記で得られた各正極シートの中央部を、2.5 cm角（正方形）の打ち抜き機（野上技研社製、クリアランス1 μm ）にて打ち抜き、その際に落ちる崩落（剥離）物を全量回収し重量を測定した。10回試行を行ない、得られた10個の測定値の平均値を崩落物重量とした。得られた崩落物重量を下記評価基準に当てはめて評価した。

－評価基準－

- A : 10 mg 以下
- B : 10 mg を越え 50 mg 以下
- C : 50 mg を越え 100 mg 以下
- D : 100 mg を越え 150 mg 以下
- E : 150 mg を越え 200 mg 以下
- F : 200 mg 越え

[0088] [体積エネルギー密度測定方法]

上記各非水電解液二次電池の調製に用いた正極シートを直径10 mmに打

ち抜き、得られた打ち抜き片から正極集電体を取り除き、上記正極活物質層の厚みを測定した。同様にして負極活物質層の厚みを測定した。正極集電体の厚み+正極活物質層の厚み+セパレータの厚み+負極活物質層の厚み+負極集電体の厚みにより、発電要素の厚みを求めた。各構成層の厚みは、定圧厚さ測定器（商品名：PG-20J、テクロック社製）を用いて測定した。上記発電要素の厚みに、発電要素の円形面の面積をかけることで、発電要素の体積（L）を求めた。ここで、発電要素の体積（L）の算出においては、正極シートの打ち抜きなどによる端部の崩落による体積減少は考慮せず、発電要素の理想的な体積を求めた。

別途、後述する条件1で、上記で得られた非水電解液二次電池を充放電して基準放電容量（Ah）を測定するとともに、放電時の平均電圧（V）を測定し、基準放電容量（Ah）×平均電圧（V）の積により電力量（Wh）を求めた。

このようにして得られた電力量（Wh）を、上記で求めた発電要素の体積（L）で除することで、非水電解液二次電池の体積エネルギー密度を算出した。得られた値を下記評価基準に当てはめ評価した。

—評価基準—

- A：420Wh/L以上
- B：410Wh/L以上420Wh/L未満
- C：400Wh/L以上410Wh/L未満
- D：380Wh/L以上400Wh/L未満
- E：360Wh/L以上380Wh/L未満
- F：360Wh/L未満

<条件1. 充放電条件>

（実験No. 1～12の充放電条件（正極活物質としてLFPを用いた実験

))

定電流 (CC) - 定電圧 (CV) 充電 : 電流値 15 mA、上限電圧値 3.6 V、終止電流値 0.5 mA

CC 放電 : 電流値 15 mA、終止電圧値 2.0 V

(実験 No. 13 ~ 24 の充放電条件 (正極活物質として NMC を用いた実験))

CC - CV 充電 : 電流値 15 mA、上限電圧値 4.2 V、終止電流値 0.5 mA

CC 放電 : 電流値 15 mA、上限電圧値 3.0 V

[0089] 得られた結果を、表 2 及び表 3 に示す。

[0090]

[表2-1]

NO.	備考	大粒子群A						小粒子群B						吸液量差 ηB-ηA g/100g	最密充填率 %
		活物質種	D50 μm	比表面積 m ² /g	吸液量 ηA g/100g	比率 (個數頻度) %	活物質種	D50 μm	比表面積 m ² /g	吸液量 ηB g/100g	比率 (個數頻度) %				
1	比較例	LFP1-1	8.6	8.1	30	100	—	—	—	—	—	—	—	65	
2	実施例	LFP1-1	8.6	8.1	30	90	LFP2-3	1.0	12.0	23	10	7	7	79	
3	実施例	LFP1-1	8.6	8.1	30	70	LFP2-3	1.0	12.0	23	30	7	7	83	
4	比較例	LFP1-1	8.6	8.1	30	50	LFP2-3	1.0	12.0	23	50	7	7	75	
5	比較例	—	—	—	—	—	LFP2-3	1.0	12.0	23	100	—	—	66	
6	実施例	LFP1-2	8.6	7.6	22	70	LFP2-3	1.0	12.0	23	30	1	1	83	
7	実施例	LFP1-3	8.6	6.6	5	70	LFP2-3	1.0	12.0	23	30	18	18	83	
8	実施例	LFP1-3	8.6	6.6	5	70	LFP2-2	1.0	12.8	29	30	24	24	83	
9	実施例	LFP1-3	8.6	6.6	5	70	LFP2-4	1.0	11.0	19	30	14	14	83	
10	実施例	LFP1-3	8.6	6.6	5	70	LFP2-5	1.0	10.3	16	30	11	11	83	
11	比較例	LFP1-1	8.6	8.1	30	70	LFP2-1	1.0	13.4	42	30	12	12	83	
12	比較例	LFP1-1	8.6	8.1	30	70	LFP2-6	1.0	9.4	12	30	18	18	83	

表2

[0091] [表2-2]

表2 (続き)

NO.	備考	大粒子群A						小粒子群B						吸液量差 ηB-ηA g/100g	最密充填率 %
		活物質種	D50 μm	比表面積 m ² /g	吸液量 ηA g/100g	比率 (個数頻度) %	活物質種	D50 μm	比表面積 m ² /g	吸液量 ηB g/100g	比率 (個数頻度) %				
13	比較例	NMC1-1	12.0	7.2	27	100	-	-	-	-	-	-	-	63	
14	実施例	NMC1-1	12.0	7.2	27	90	NMC2-3	2.0	9.2	18	10	9	9	75	
15	実施例	NMC1-1	12.0	7.2	27	70	NMC2-3	2.0	9.2	18	30	9	9	81	
16	比較例	NMC1-1	12.0	7.2	27	50	NMC2-3	2.0	9.2	18	50	9	9	70	
17	比較例	-	-	-	-	-	NMC2-3	2.0	9.2	18	100	-	-	65	
18	実施例	NMC1-2	12.0	6.8	22	70	NMC2-3	2.0	9.2	18	30	4	4	81	
19	実施例	NMC1-3	12.0	5.4	5	70	NMC2-3	2.0	9.2	18	30	13	13	81	
20	実施例	NMC1-3	12.0	5.4	5	70	NMC2-2	2.0	10.2	26	30	21	21	81	
21	実施例	NMC1-3	12.0	5.4	5	70	NMC2-4	2.0	8.2	17	30	12	12	81	
22	実施例	NMC1-3	12.0	5.4	5	70	NMC2-5	2.0	10.3	16	30	11	11	81	
23	比較例	NMC1-1	12.0	7.2	27	70	NMC2-1	2.0	11.0	34	30	7	7	81	
24	比較例	NMC1-1	12.0	7.2	27	70	NMC2-6	2.0	7.3	8	30	19	19	81	

[0092] [表3]

表 3

NO.	備考	正極活物質層	形状安定性	電池性能
		膜厚		エネルギー密度
		μm		
1	比較例	350	F	F
2	実施例	350	D	D
3	実施例	350	C	C
4	比較例	350	F	F
5	比較例	350	F	F
6	実施例	350	B	B
7	実施例	350	A	A
8	実施例	350	B	B
9	実施例	350	A	A
10	実施例	350	B	B
11	比較例	350	F	F
12	比較例	350	F	F

NO.	備考	正極活物質層	形状安定性	電池性能
		膜厚		エネルギー密度
		μm		
13	比較例	350	F	F
14	実施例	350	D	D
15	実施例	350	C	C
16	比較例	350	F	F
17	比較例	350	F	F
18	実施例	350	A	A
19	実施例	350	A	A
20	実施例	350	B	B
21	実施例	350	B	B
22	実施例	350	B	B
23	比較例	350	F	F
24	比較例	350	F	F

[0093] (表 2 の注)

便宜上、「大粒子群 a」に関する事項（メジアン径）も「大粒子群 A」欄

に記載している。同様に「小粒子群b」に関する事項についても「小粒子群B」欄に記載している。

「-」は、その成分が使用されていないことを示す。

[0094] 表2及び表3に示されるように、正極形成用スラリーが、大粒子群A及び小粒子群Bを、本発明で規定する頻度で含まない場合（実験No. 1、4、5、13、16、17）、及び、小粒子群Bの分散媒の吸液量 η_B が式B1： $15 \leq \eta_B \leq 30$ を満たさない場合に（実験No. 11、12、23、24）は、正極シートにおいて正極活物質の端部が崩落しやすく、形状安定性に劣る結果となった。また、この正極シートを正極として有する非水電解液二次電池は、電池容量（エネルギー密度）に劣るものであった。

これに対し、正極形成用スラリーが、大粒子群A及び小粒子群Bを、本発明で規定する頻度で含有し、さらに、小粒子群Bの分散媒の吸液量 η_B が式B1： $15 \leq \eta_B \leq 30$ を満たす場合（実験No. 2、3、6～10、14、15、18～22）には、厚み $350 \mu\text{m}$ の正極活物質層を形成しても、得られる正極シートにおいて正極活物質の端部の崩落が抑制され、形状安定性に優れる結果となった。また、この正極シートを正極として有する非水電解液二次電池は、電池容量も向上していた。

[0095] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考えます。

[0096] 本願は、2023年5月31日に日本国で特許出願された特願2023-90455に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0097] 10 非水電解液二次電池
- 1 負極集電体
 - 2 負極活物質層

- 3 セパレータ
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 作動部位（電球）

請求の範囲

- [請求項1] 非水電解液二次電池の正極形成用スラリーであって、
正極活物質、電解質及び分散媒を含み、
前記正極活物質が粒径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の大粒子群Aと粒径 $5.0\mu\text{m}$ 未満の小粒子群Bとからなり、
前記正極活物質の個数基準の粒度分布において頻度の合計を 100% としたとき、前記大粒子群Aの頻度が 60% 以上、前記小粒子群Bの頻度が 40% 以下であり、
前記小粒子群Bの 100g 当たりの前記分散媒の吸液量 η_B ($\text{g}/100\text{g}$) が下記式B1を満たす、正極形成用スラリー。

$$\text{式B1} : 15 \leq \eta_B \leq 30$$

- [請求項2] 前記大粒子群Aの 100g 当たりの前記分散媒の吸液量 η_A ($\text{g}/100\text{g}$) が下記式A1を満たす、請求項1に記載の正極形成用スラリー。

$$\text{式A1} : 2 \leq \eta_A \leq 25$$

- [請求項3] 前記吸液量 η_A が下記式A2を満たす、請求項2に記載の正極形成用スラリー。

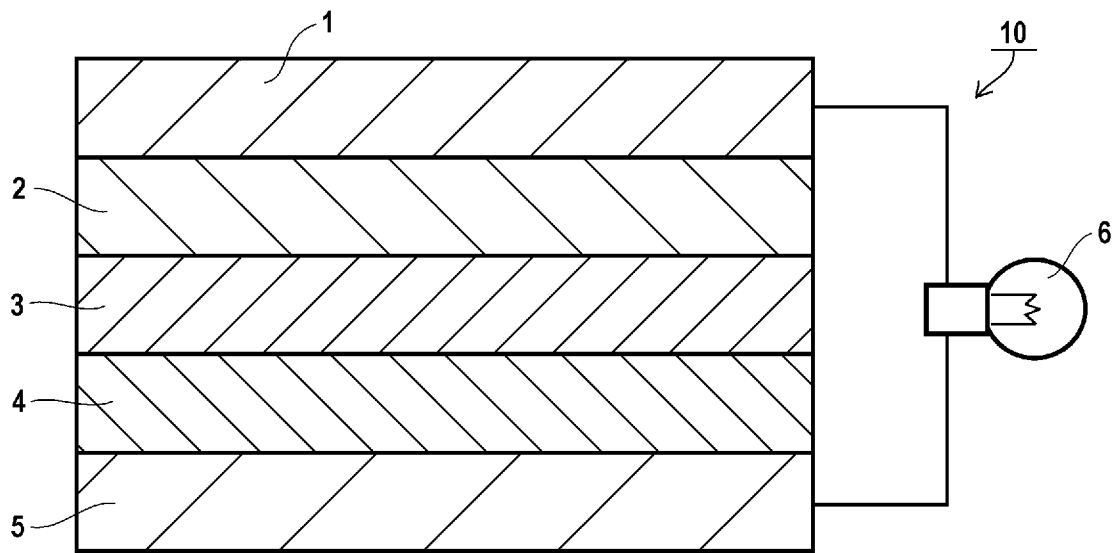
$$\text{式A2} : 2 \leq \eta_A \leq 7$$

- [請求項4] 前記吸液量 η_B が下記式B2を満たす、請求項3に記載の正極形成用スラリー。

$$\text{式B2} : 18 \leq \eta_B \leq 25$$

- [請求項5] 前記正極活物質の体積基準の累積粒度分布から算出される最密充填率が80%以上である、請求項4に記載の正極形成用スラリー。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の正極形成用スラリーを用いて形成した正極活物質層を有する正極シート。
- [請求項7] 請求項6に記載の正極シートを正極として有する非水電解液二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/139; H01M4/36 D; H01M4/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/139; H01M4/13; H01M4/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-120400 A (PRIME PLANET ENERGY & SOLUTIONS INC.) 18 August 2022 (2022-08-18) entire text	1-7
A	JP 2023-034700 A (PRIME PLANET ENERGY & SOLUTIONS INC.) 13 March 2023 (2023-03-13) entire text	1-7
A	JP 2019-029212 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 21 February 2019 (2019-02-21) entire text	1-7
A	JP 2023-034701 A (PRIME PLANET ENERGY & SOLUTIONS INC.) 13 March 2023 (2023-03-13) entire text	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 July 2024		Date of mailing of the international search report 06 August 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/JP2024/018888

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-120400 A	18 August 2022	US 2022/0255065 A1 entire text CN 114883518 A entire text	
JP 2023-034700 A	13 March 2023	US 2023/0081761 A1 entire text EP 4141993 A1 entire text CN 115732651 A entire text KR 10-2023-0032919 A entire text	
JP 2019-029212 A	21 February 2019	US 2019/0036110 A1 entire text CN 109326793 A entire text KR 10-2019-0013656 A entire text	
JP 2023-034701 A	13 March 2023	US 2023/0080226 A1 entire text EP 4141986 A1 entire text CN 115732673 A entire text KR 10-2023-0032918 A entire text	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/139; H01M4/36 D; H01M4/13		
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）） H01M4/139; H01M4/13; H01M4/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-120400 A（プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社） 18.08.2022（2022 - 08 - 18） 全文	1-7
A	JP 2023-034700 A（プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社） 13.03.2023（2023 - 03 - 13） 全文	1-7
A	JP 2019-029212 A（トヨタ自動車株式会社）21.02.2019（2019 - 02 - 21） 全文	1-7
A	JP 2023-034701 A（プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社） 13.03.2023（2023 - 03 - 13） 全文	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22.07.2024	国際調査報告の発送日 06.08.2024	
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） 岸 智之 4M 4427 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/JP2024/018888

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2022-120400	A	18.08.2022	US	2022/0255065	A1	
				全文			
				CN	114883518	A	
				全文			

JP	2023-034700	A	13.03.2023	US	2023/0081761	A1	
				全文			
				EP	4141993	A1	
				全文			
				CN	115732651	A	
				全文			
				KR	10-2023-0032919	A	
				全文			

JP	2019-029212	A	21.02.2019	US	2019/0036110	A1	
				全文			
				CN	109326793	A	
				全文			
				KR	10-2019-0013656	A	
				全文			

JP	2023-034701	A	13.03.2023	US	2023/0080226	A1	
				全文			
				EP	4141986	A1	
				全文			
				CN	115732673	A	
				全文			
				KR	10-2023-0032918	A	
				全文			
