

(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
2020年3月26日(26.03.2020)



(10) 国際公開番号

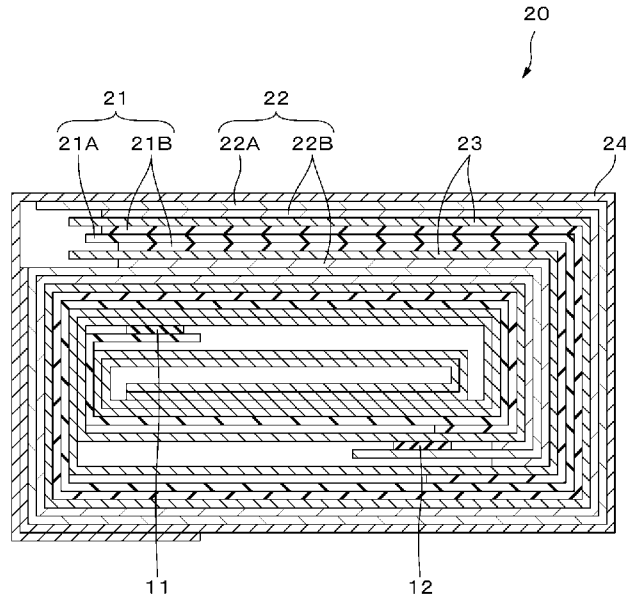
WO 2020/059802 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/036777
- (22) 国際出願日: 2019年9月19日(19.09.2019)
- (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 2018-175437 2018年9月19日(19.09.2018) 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: 岩根 伸之 (IWANE, Nobuyuki); 〒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). 福島 和明(FUKUSHIMA, Kazuaki); 〒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). 田嶋 公夫(TAJIMA, Kimio); 〒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). 堀内 博志(HORIUCHI, Hiroshi); 〒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). 井原 将之(IHARA, Masayuki); 〒6178555

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池

図2



(57) Abstract: This secondary battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte. The positive electrode is provided with a positive electrode current collector, and a positive electrode active material layer provided on the positive electrode current collector. The positive electrode active material layer includes a positive electrode active material, a fluorine-based binder having a melting point of 152-166°C, and a conductive auxiliary agent. The positive electrode active material includes secondary particles in which primary particles are aggregated, and the ratio Mw/Mn of the weight-average molecular weight Mw to the number-average molecular weight Mn of the fluorine-based



WO 2020/059802 A1

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).

- (74) 代理人: 杉浦 正知, 外 (SUGIURA, Masatomo et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋 1-1-11 カドラービル402 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

binder is 2.5-5, the weight-average molecular weight M_w is 200,000-900,000, the content of the fluorine-based binder in the positive electrode active material layer is 0.3-5 mass%, and the content of the conductive auxiliary agent in the positive electrode active material layer is 0.3-4 mass%.

(57) 要約: 二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備える。正極が、正極集電体と、正極集電体上に設けられた正極活物質層とを備える。正極活物質層は、正極活物質、融点が152℃以上166℃以下であるフッ素系バインダー、および導電助剤を含む。正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含み、フッ素系バインダーの数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 M_w/M_n が、2.5以上5以下であり、フッ素系バインダーの重量平均分子量 M_w が、20万以上90万以下であり、正極活物質層中におけるフッ素系バインダーの含有量が、0.3質量%以上5質量%以下であり、正極活物質層中における導電助剤の含有量が、0.3質量%以上4質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池の特性は、使用する正極活物質に大きく左右されるため、正極活物質について種々の技術が検討されている。例えば、一次粒子が凝集した二次粒子を含む正極活物質について検討されている。

[0003] 特許文献1では、二次粒子内における一次粒子同士の導電性と、二次粒子同士もしくは正極活物質層と正極集電体との結着性とを両立するために、二次粒子を構成する一次粒子の平均粒径Aを50nm以上500nm以下とし、一次粒子の平均粒径Aと、二次粒子を構成する一次粒子間に存在する空隙である細孔の細孔径Bとの比率 B/A を0.10以上0.90以下とすることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-277661号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年では、二次電池は種々の電子機器や電気自動車等の電源として使用されているため、さらなる特性改善が望まれている。正極活物質として一次粒子が凝集した二次粒子を用いた二次電池では、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制し、かつ、正極集電体－正極活物質層間の接着性の低下を抑制することが望まれている。

[0006] 本発明の目的は、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制し、かつ、正極集電体－正極活物質層間の接着性の低下を抑制することができる二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上述の課題を解決するために、本発明は、正極と、負極と、電解質とを備え、正極が、正極集電体と、正極集電体上に設けられた正極活物質層とを備え、正極活物質層は、正極活物質、融点が152℃以上166℃以下であるフッ素系バインダー、および導電助剤を含み、正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含み、フッ素系バインダーの数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 M_w/M_n が、2.5以上5以下であり、フッ素系バインダーの重量平均分子量 M_w が、20万以上90万以下であり、正極活物質層中におけるフッ素系バインダーの含有量が、0.3質量%以上5質量%以下であり、正極活物質層中における導電助剤の含有量が、0.3質量%以上4質量%以下である二次電池である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制し、かつ、正極集電体－正極活物質層間の接着性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の第1の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す分解斜視図である。

[図2]図1のII-II線に沿った断面図である。

[図3]フッ素系バインダーのDSC曲線の一例を示すグラフである。

[図4]本発明の第2の実施形態に係る電子機器の構成の一例を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（ラミネート型電池の例）
- 2 第2の実施形態（電子機器の例）

[0011] <1 第1の実施形態>

[電池の構成]

図1は、本発明の第1の実施形態に係る非水電解質二次電池（以下単に「電池」という。）の構成の一例を示す。電池は、いわゆるラミネート型電池であり、正極リード11および負極リード12が取り付けられた電極体20をフィルム状の外装材10の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

[0012] 正極リード11および負極リード12は、それぞれ、外装材10の内部から外部に向かい、例えば同一方向に導出されている。正極リード11および負極リード12は、例えば、Al、Cu、Niまたはステンレス鋼等の金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

[0013] 外装材10は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装材10は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着または接着剤により互いに密着されている。外装材10と正極リード11および負極リード12との間には、外気の侵入を抑制するための密着フィルム13が挿入されている。密着フィルム13は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂により構成されている。

[0014] なお、外装材10は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレン等の高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成されていてもよい。あるいは、アルミニウム製フィルムを心材として、その片面または両面に高分子フィルムを積層したラミネートフィルムにより構成されていてもよい。

[0015] 図2は、図1に示した電極体20のII-II線に沿った断面図である。電極体20は、巻回型のものであり、長尺状を有する正極21と負極22とを長尺状を有するセパレータ23を介して積層し、扁平状かつ渦巻状に巻回した

構成を有しており、最外周部は保護テープ 24 により保護されている。外装材 10 の内部には、電解質としての電解液が注入され、正極 21、負極 22 およびセパレータ 23 に含浸されている。なお、巻回型の電極体 20 に代えて、正極および負極をセパレータを介して積層した積層型の電極体（スタック型の電極体）を用いてもよい。

[0016] 以下、電池を構成する正極 21、負極 22、セパレータ 23 および電解液について順次説明する。

[0017] （正極）

正極 21 は、例えば、正極集電体 21A と、正極集電体 21A の両面に設けられた正極活物質層 21B とを備える。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔またはステンレス箔等の金属箔により構成されている。正極集電体 21A が、板状または網目状を有していてもよい。正極集電体 21A の周縁の一部を延設することにより正極リード 11 を構成するようにしてもよい。正極活物質層 21B は、正極活物質、バインダーおよび導電助剤を含む。

[0018] （正極活物質）

正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含む。正極活物質の導電性向上の観点からすると、一次粒子の表面には炭素材料が設けられていることが好ましい。炭素材料は、一次粒子の表面に点在していてもよいし、一次粒子の表面を被覆していてもよい。ここで、被覆は、一次粒子の表面を島状または斑状等の形態で部分的に覆うものであってもよいし、一次粒子の表面全体を覆うものであってもよい。

[0019] 一次粒子は、例えばオリビン型の構造を有するリチウムリン酸化合物を含む。正極活物質の平均組成は、例えば、式 (A) で表される。



（但し、式 (A) 中、M は、Co、Mg、Fe、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W および Zr からなる群のうち少なくとも 1 種を表す。z は、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ の範囲内の値であ

る。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 x の値は完全放電状態における値を表している。）

[0020] 一次粒子の平均粒径 D_1 が、好ましくは50 nm以上1.8 μ m以下である。一次粒子の平均粒径 D_1 が50 nm未満であると、一次粒子同士を結着するバインダー量が不足するため、二次粒子が充放電サイクルによって崩れやすくなる。したがって、充放電サイクルに伴い内部抵抗が上昇する。また、正極活物質層21Bが粒径の小さい一次粒子を多く含むことになるため、正極集電体21A－正極活物質層21B間を接着するバインダー量が不足するため、正極集電体21A－正極活物質層21B間の接着性が低下する。さらに、二次粒子同士を結着するバインダー量も不足するため、充放電サイクルに伴う二次粒子間の導電パスの減少を抑制することもできなくなる。一方、一次粒子の平均粒径 D_1 が1.8 μ mを超えると、二次粒子（すなわち凝集した一次粒子間の空隙）に入り込むバインダー量が減少するため、正極集電体21A－正極活物質層21B間を結着するバインダー量が増加し、正極集電体21A－正極活物質層21B間の接着性をさらに向上することができるが、正極活物質自体の抵抗が上昇してしまうため、充放電サイクルに伴い内部抵抗が上昇する。

[0021] 一次粒子の平均粒径 D_1 は、次のようにして求められる。まず、電池を解体し正極21を取り出し、取り出した正極21をジメチルカーボネート（DMC）で洗浄し、乾燥させたのち、この正極21を裁断して試料片を採取する。続いて、SEM（Scanning Electron Microscope）を用いて、加速電圧5 kV、倍率50000倍でこの試料片の断面を撮影する。そして、撮影した断面SEM像から無作為に10個の一次粒子を選び出し、粒子断面の面積を画像処理により測定し、一次粒子の断面が円形状と仮定して各一次粒子の粒径（直径）を求める。最後に、測定した30個の一次粒子の粒径を単純に平均（算術平均）して平均粒径を求め、これを一次粒子の平均粒径 D_1 とする。

[0022] 二次粒子の平均粒径 D_2 が、好ましくは2 μ m以上15 μ m以下である。二次粒子の平均粒径 D_2 が2 μ m未満であると、バインダーが二次粒子の内部ま

で入り込みやすくなり、一次粒子同士の結着性がさらに向上し、二次粒子がサイクルによってさらに崩れにくくなる。したがって、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇をさらに抑制することができる。しかしながら、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間を接着するバインダー量が不足するため、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性が低下する。さらに、二次粒子同士を結着するバインダー量も不足するため、充放電サイクルに伴う二次粒子間の導電パスの減少を抑制することもできなくなる。一方、二次粒子の平均粒径 D_2 が $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、バインダーが二次粒子の内部まで入り込みにくくなるため、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間を結着するバインダー量が増加し、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性がさらに向上することができる。しかしながら、二次粒子の内部において一次粒子同士を結着するバインダー量が不足するため、二次粒子が充放電サイクルによって崩れやすくなる。したがって、充放電サイクルに伴い内部抵抗が上昇する。

[0023] 二次粒子の平均粒径 D_2 は、加速電圧 5 kV 、倍率 5000 倍で試料片の断面 SEM 像を撮影すること、および撮影した SEM 像から無作為に 10 個の二次粒子を選び出すこと以外は、上述の一次粒子の平均粒径 D_1 と同様にして求められる。

[0024] (バインダー)

バインダーは、フッ素系バインダーを含む。フッ素系バインダーの融点の上限値は、 166°C 以下、好ましくは 160°C 以下である。フッ素系バインダーの融点が 166°C を超えると、正極 2 1 の作製工程において正極活物質層 2 1 B を乾燥 (熱処理) した際に、バインダーが溶融しにくくなり、二次粒子の表面を広く薄いバインダー膜で被覆できなくなる。したがって、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性が低下すると共に、二次粒子同士の結着性が低下し、充放電サイクルに伴う二次粒子間の導電パスの減少を抑制することができなくなる。また、バインダーが溶融しにくくなると、バインダーが二次粒子内 (すなわち凝集した一次粒子間の空隙) に入り込み

にくくなるため、一次粒子同士の結着性が低下し、二次粒子がサイクルによって崩れやすくなる。したがって、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができなくなる。上述のような特性低下があると、充放電サイクル特性等の電池特性が低下する。フッ素系バインダーの融点の下限値は特に限定されるものではないが、例えば152℃以上である。

[0025] 上記のフッ素系バインダーの融点は、例えば次のようにして測定される。まず、電池から正極21を取り出し、ジメチルカーボネート(DMC)で洗浄、乾燥させたのち、正極集電体21Aを取り除き、適切な分散媒(例えばN-メチルピロリドン等)中で加熱、攪拌することで、バインダーを溶解させる。その後、遠心分離によって正極活物質を取り除き、残った上澄み液を濾過したのち蒸発乾固する、もしくは残った上澄み液をバインダーが解けない溶媒(例えば水)と混合することで、バインダーを再沈殿する。これにより、バインダーを取り出すことができる。

[0026] 次に、示差走査熱量計(DSC 株式会社リガク製 Rigaku Thermo plus DSC8230)により数~数十mgのサンプル(取り出したバインダー)を1~10℃/minの昇温速度で加温していき、100℃~250℃までの温度範囲に現れる吸熱ピーク(図3参照)のうち、最大吸熱量を示した温度をフッ素系バインダーの融点とする。本発明では、加熱、加温により高分子が流動性を示すようになる温度を融点と定義する。

[0027] フッ素系バインダーは、例えば、電池の中での化学的安定性と接着性の向上の観点から、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いることが好ましい。ポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデン(VdF)の単独重合体(ホモポリマー)を用いることが好ましい。ポリフッ化ビニリデンとして、フッ化ビニリデン(VdF)とその他の単量体との共重合体(コポリマー)を用いることも可能であるが、共重合体であるポリフッ化ビニリデンは、電解液に膨潤および溶解しやすく、結着力が弱いため、正極21の特性が低下する虞がある。ポリフッ化ビニリデンとしては、その末端等の一部をマレイン酸等のカルボン酸で変性したものをを用いてもよい。

[0028] 正極活物質層 2 1 B 中におけるフッ素系バインダーの含有量が、0.7 質量%以上 4.0 質量%以下、好ましくは 2.0 質量%以上 4.0 質量%以下、より好ましくは 3.0 質量%以上 4.0 質量%以下である。フッ素系バインダーの含有量が 0.7 質量%未満であると、正極活物質層 2 1 B 中におけるフッ素系バインダー量が不足するため、二次粒子の表面を広く薄いバインダー膜で被覆できなくなる。したがって、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性が低下すると共に、二次粒子同士の結着性が低下し、充放電サイクルに伴う二次粒子間の導電パスの減少を抑制することができなくなる。また、二次粒子内に入り込むフッ素系バインダー量が減少するため、一次粒子同士の結着性が低下し、二次粒子がサイクルによって崩れやすくなる。したがって、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができなくなる。上述のような特性低下があると、充放電サイクル特性等の電池特性が低下する。一方、フッ素系バインダーの含有量が 4.0 質量%を超えると、二次粒子表面の露出割合の低下により、L i イオンの拡散経路が減少するため、負荷特性が悪化する。

[0029] 上記のフッ素系バインダーの含有量は、次のようにして測定される。まず、電池から正極 2 1 を取り出し、DMC で洗浄、乾燥させる。次に、数~数十 m g のサンプルを示差熱天秤装置(T G - D T A 株式会社リガク製Rigaku Thermo plus TG8120)を用い、1~5℃/m i n の昇温速度で、空気雰囲気下にて 6 0 0℃まで加熱し、その際の重量減少量から、正極活物質層 2 1 B 中におけるフッ素系バインダーの含有量を求める。なお、バインダーに起因する重量減少量であるか否かは、上述のバインダーの融点の測定方法で説明したようにしてバインダーを単離し、バインダーのみの T G - D T A 測定を空気雰囲気下で行い、バインダーが何度で燃焼するかを調べることにより確認可能である。

[0030] バインダーは、広い分子量分布を有し、低分子量および高分子量のバインダーを含む。低分子量のバインダーは、主として、二次粒子内（すなわち凝集した一次粒子間の空隙）に入り込み、一次粒子同士を結着する機能を有す

る。一方、高分子量のバインダーは、主として、二次粒子同士を結着すると共に、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間を接着する機能を有する。

[0031] 本発明では、バインダーの分子量分布の広がりを表す指標として、バインダーの数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 M_w/M_n (以下「分散度 M_w/M_n 」という。) を用いる。分散度 M_w/M_n が大きいほど、分子量分布が広がる。したがって、分散度 M_w/M_n が大きいと、低分子量および高分子量のバインダーを偏らず含むことができる。

[0032] 分子量分布が狭く (すなわち分散度 M_w/M_n が小さく)、バインダーの分子量分布が低分子側に偏っている場合には、二次粒子内に入り込むバインダー量は十分であるため、一次粒子間同士の結着性が向上するが、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間に存在するバインダー量が不十分になるため、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性が低下する。また、二次粒子同士を結着するバインダー量も不十分になるため、二次粒子同士の結着性も低下する。よって、充放電サイクル特性等の電池特性が低下する。なお、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性、および二次粒子同士の結着性の低下が著しい場合には、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができなくなる。

[0033] これに対して、分子量分布が狭く (すなわち分散度 M_w/M_n が小さく)、バインダーの分子量分布が高分子側に偏っている場合には、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間に存在するバインダー量は十分であるため、正極集電体 2 1 A - 正極活物質層 2 1 B 間の接着性が向上するが、二次粒子内に入り込むバインダー量が不十分になるため、二次粒子がサイクルによって崩れやすくなる。したがって、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができなくなる。よって、充放電サイクル特性等の電池特性が低下する。

[0034] なお、バインダー (ポリマー) の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w はそれぞれ、下記の式 (1)、(2) で表される。

$$M_n = \sum (M_i \cdot N_i) / \sum N_i \quad \dots (1)$$

$$M_w = \sum (M_i^2 \cdot N_i) / \sum (M_i \cdot N_i) \quad \dots (2)$$

但し、Mはバインダーの分子量、Nはバインダーの分子の数である。

[0035] 分散度 M_w/M_n が、2.5以上5以下である。分散度 M_w/M_n が2.5未満であると、分子量分布が狭くなり、低分子量バインダーの効果および高分子量バインダーの効果のうちのいずれかが得られなくなる。すなわち、(A)一次粒子間の結着性（すなわち充放電サイクルに伴う内部抵抗の抑制効果）と、(B)正極集電体21A－正極活物質層21B間の接着性および二次粒子間の結着性とのうちのいずれかが低下する。よって、充放電サイクル特性等の電池特性が低下する。但し、 M_w/M_n が2.5未満であり、かつ、バインダーの分子量分布が低分子側に著しく偏っている場合、すなわちバインダーがほぼ低分子量バインダーからなる場合、一次粒子同士の結着は保持されるが、サイクルに伴い正極集電体21A－正極活物質層21B間の接着性および二次粒子間の結着性が著しく低下する。その結果、一次粒子間の結着性が維持されていても、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができなくなる。

[0036] 一方、分散度 M_w/M_n が5を超えると、分子量分布が広くなりすぎ、バインダーが過度に分子量の大きいバインダーを含むことになる。したがって、正極21の作製工程において、正極合剤スラリーの塗工不良が発生する。

[0037] 分散度 M_w/M_n が2.5以上5以下の範囲内であるバインダーは、一般的なバインダーよりも特に低分子量バインダーを含み、バインダーの分子量分布がブロードである。低分子量バインダーは二次粒子の隅々まで入り込むので、充放電を繰り返しても二次粒子の割れを抑制することができる。融点が152℃以上166℃以下である、低融点のバインダーは流動性が高いため、二次粒子の隅々まで入り込みやすいので、これによっても二次粒子の割れを抑制することができる。

[0038] バインダーの重量平均分子量 M_w が、好ましくは20万以上90万以下である。重量平均分子量 M_w が20万未満であると、バインダーに含まれる高分子量のバインダーが少なくなるため、高分子量のバインダーの効果が低下

する。したがって、仮にバインダーが分散度 M_w/M_n が2.5以上5以下であり、広い分子量分布を有していたとしても、正極集電体21A-正極活物質層21B間の接着性、および二次粒子同士の結着性が低下する。よって、充放電サイクル特性等の電池特性が低下する。一方、重量平均分子量 M_w が90万を超えると、バインダーが過度に分子量の大きいバインダーを含むことになるため、正極21の作製工程において、正極合剤スラリーの塗工不良が発生する。

[0039] 上記の重量平均分子量 M_w および分散度 M_w/M_n は、次のようにして測定される。まず、上記のバインダーの融点の測定方法と同様にして、電池からバインダーを取り出す。続いて、取り出したバインダーの分子量をGPC法 (Gel Permeation Chromatography : ゲル浸透クロマトグラフィー) により算出する。具体的にはバインダー粉末を2mg/mLで溶解したNMP溶液について、HPLC (SEC) (Waters社製 型番 : e2695、カラム : Agilent社製 PLgel、温度65°C、流速0.7min/mL) を用いて測定し、ポリエチレンオキサイドまたはポリエチレングリコール換算の分子量を算出する。次に、算出した分子量を用いて、重量平均分子量 M_w および分散度 M_w/M_n を算出する。

[0040] (導電助剤)

導電助剤としては、例えば、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブおよびグラフェン等のうちの少なくとも1種の炭素材料を用いることができる。なお、導電助剤は導電性を有する材料であればよく、炭素材料に限定されるものではない。例えば、導電助剤として金属材料または導電性高分子材料等を用いるようにしてもよい。また、導電助剤の形状としては、例えば、粒状、鱗片状、中空状、針状または筒状等が挙げられるが、特にこれらの形状に限定されるものではない。

[0041] 正極活物質層21B中における導電助剤の含有量は、0.3質量%以上4質量%以下、好ましくは1質量%以上4質量%以下、より好ましくは1質量

%以上2質量%以下である。導電助剤の含有量が0.3質量%未満であると、正極活物質層21Bに良好な導電パスを確保することができなくなるため、負荷特性が低下する。一方、導電助剤の含有量が4質量%を超えると、導電助剤に吸着するバインダー量が多くなり、正極集電体21A－正極活物質層21B間を接着するバインダー量が不足するため、正極集電体21A－正極活物質層21B間の接着性が低下する。

[0042] 上記の導電助剤の含有量は、次のようにして測定される。まず、電池から正極21を取り出し、DMCで洗浄、乾燥させる。次に、数～数十mgのサンプルを示差熱天秤装置(TG-DTA 株式会社リガク製Rigaku Thermo plus TG8120)を用い、1～5℃/minの昇温速度で、空気雰囲気下にて600℃まで加熱する。そして、その際の重量減少量からバインダーの燃焼反応に起因する重量減少量を引くことで、導電助剤の含有量を求める。なお、バインダーに起因する重量減少量であるか否かは、上述のバインダーの融点の測定方法で説明したようにしてバインダーを単離し、バインダーのみのTG-DTA測定を空気雰囲気下で行い、バインダーが何℃で燃焼するかを調べることにより確認可能である。

[0043] 正極集電体21Aの片面当たりの正極活物質層21Bの面積密度は、5mg/cm²以上25mg/cm²以下であることが好ましい。一般的な正極活物質層では、面積密度が5mg以上になると、充放電サイクルに伴い内部抵抗の上昇が顕著になるが、第1の実施形態における正極活物質層21Bでは、面積密度が5mg/cm²以上であっても、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができる。すなわち、正極活物質層21Bの面積密度が5mg/cm²以上であると、充放電サイクルに伴う内部抵抗上昇を抑制する効果の発現が顕著になる。一方、面積密度が25mg/cm²以下であると、正極21が硬くなり巻回しにくくなることを抑制することができる。

[0044] 上記の正極活物質層21Bの面積密度は、以下のようにして測定される。まず、規定電圧まで放電させた状態の電池を分解して正極21を取出し、乾燥させる。次に、正極21のうち正極活物質層21Bが片面に設けられてい

る部分を選び出し、その部分を円形状に打ち抜いて正極片を得る。なお、正極 2 1 が正極活物質層 2 1 B が片面に設けられている部分を有していない場合には、正極集電体 2 1 A の両面のうちの一方の面の正極活物質層 2 1 B を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) またはジメチルカーボネート (DMC) 等の溶媒で溶解させて取り除き、円形状に打ち抜いて正極片を得る。次に、正極片の質量を電子天秤にて測定する。次に、正極片の正極活物質層 2 1 B を NMP または DMC 等の溶媒で溶解させて取り除くことにより、正極集電体片を得る。次に、正極片と同様にして、正極集電体片の質量を測定する。次に、以下の式を用いて、正極活物質層 2 1 B の面積密度を求める。

$$\text{面積密度 [g/cm}^2\text{]} = (\text{正極片の質量 [g]} - \text{正極集電体片の質量 [g]}) / \text{正極片の面積 [cm}^2\text{]}$$

但し、正極片の面積 [cm²] は、正極片が有する円形状の主面の面積である。

[0045] 正極集電体 2 1 A の片面当たりの正極活物質層 2 1 B の厚みは、片面 15 μm 以上 150 μm 以下であることが好ましい。一般的な正極活物質層では、厚みが 15 μm 以上になると、充放電サイクルに伴い内部抵抗の上昇が顕著になるが、第 1 の実施形態における正極活物質層 2 1 B では、厚みが 15 μm 以上であっても、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制することができる。すなわち、正極活物質層 2 1 B の厚みが 15 μm 以上であると、充放電サイクルに伴う内部抵抗上昇を抑制する効果の発現が顕著になる。一方、正極活物質層 2 1 B の厚みが 150 μm 以下であると、正極 2 1 が硬くなり巻回しにくくなることを抑制することができる。

[0046] (負極)

負極 2 2 は、例えば、負極集電体 2 2 A と、負極集電体 2 2 A の両面に設けられた負極活物質層 2 2 B とを備える。負極集電体 2 2 A は、例えば、銅箔、ニッケル箔またはステンレス箔等の金属箔により構成されている。負極活物質層 2 2 B は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な 1 種または 2 種以上の負極活物質を含む。負極活物質層 2 2 B は、必要に応じてバイン

ダーおよび導電助剤のうちの少なくとも1種をさらに含んでいてもよい。

[0047] なお、この電池では、負極22または負極活物質の電気化学当量が、正極21の電気化学当量よりも大きくなっており、理論上、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっていることが好ましい。

[0048] (負極活物質)

負極活物質としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維または活性炭等の炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークス等がある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。さらにまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

[0049] また、高容量化が可能な他の負極活物質としては、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素（例えば、合金、化合物または混合物）として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物またはそれらの

うちの2種以上が共存するものがある。

[0050] このような負極活物質としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素または半金属元素が挙げられる。具体的には、Mg、B、Al、Ti、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、PdまたはPtが挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

[0051] 負極活物質としては、短周期型周期表における4B族の金属元素または半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、より好ましいのはSiおよびSnの少なくとも一方を構成元素として含むものである。SiおよびSnは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。このような負極活物質としては、例えば、Siの単体、合金または化合物や、Snの単体、合金または化合物や、それらの1種または2種以上を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

[0052] Siの合金としては、例えば、Si以外の第2の構成元素として、Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb、Nb、Mo、Al、P、GaおよびCrからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものが挙げられる。Snの合金としては、例えば、Sn以外の第2の構成元素として、Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb、Nb、Mo、Al、P、GaおよびCrからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0053] Snの化合物またはSiの化合物としては、例えば、OまたはCを構成元素として含むものが挙げられる。これらの化合物は、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

[0054] 中でも、Sn系の負極活物質としては、Coと、Snと、Cとを構成元素として含み、結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。

[0055] その他の負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属酸化物または高分子化合物等も挙げられる。金属酸化物とし

ては、例えば、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等の Li と Ti とを含むリチウムチタン酸化物、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデン等が挙げられる。高分子化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロール等が挙げられる。

[0056] (バインダー)

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアクリロニトリル (PAN)、スチレンブタジエンゴム (SBR) およびカルボキシメチルセルロース (CMC) 等の樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体等からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。

[0057] (導電助剤)

導電助剤としては、正極活物質層 21B と同様のものを用いることができる。

[0058] (セパレータ)

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ 23 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリオレフィン樹脂 (ポリプロピレン (PP) またはポリエチレン (PE) 等)、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂、または、これらの樹脂をブレンドした樹脂からなる多孔質膜によって構成されており、これらの 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

[0059] 中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜は短絡防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特にポリエチレンは、 100°C 以上 160°C 以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ 23 を構成する材料として好ましい。その中でも、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレンは熔融温度が適当であり、入手が容易なので好適に用いられる。他にも、化学的安定性を備えた樹脂を、

ポリエチレンまたはポリプロピレンと共重合またはブレンド化した材料を用いることができる。あるいは、多孔質膜は、ポリプロピレン層と、ポリエチレン層と、ポリプロピレン層を順次に積層した3層以上の構造を有していてもよい。例えば、PP/PE/PPの三層構造とし、PPとPEの質量比[w t %]が、PP:PE=60:40~75:25とすることが望ましい。あるいは、コストの観点から、PPが100wt%またはPEが100wt%の単層基材とすることもできる。セパレータ23の作製方法としては、湿式、乾式を問わない。

[0060] セパレータ23としては、不織布を用いてもよい。不織布を構成する繊維としては、アラミド繊維、ガラス繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維、またはナイロン繊維等を用いることができる。また、これら2種以上の繊維を混合して不織布としてもよい。

[0061] セパレータ23は、基材と、基材の片面または両面に設けられた表面層を備える構成を有していてもよい。表面層は、電気的な絶縁性を有する無機粒子と、無機粒子を基材の表面に結着すると共に、無機粒子同士を結着する樹脂材料とを含む。この樹脂材料は、例えば、フィブリル化し、複数のフィブリルが繋がった三次元的なネットワーク構造を有していてもよい。無機粒子は、この三次元的なネットワーク構造を有する樹脂材料に担持されている。また、樹脂材料はフィブリル化せずに基材の表面や無機粒子同士を結着してもよい。この場合、より高い結着性を得ることができる。上述のように基材の片面または両面に表面層を設けることで、セパレータ23の耐酸化性、耐熱性および機械強度を高めることができる。

[0062] 基材は、リチウムイオンを透過し、所定の機械的強度を有する絶縁性の膜から構成される多孔質膜であり、基材の空孔には電解液が保持されるため、電解液に対する耐性が高く、反応性が低く、膨張しにくいという特性を有することが好ましい。

[0063] 基材を構成する材料としては、上述したセパレータ23を構成する樹脂材料や不織布を用いることができる。

- [0064] 無機粒子は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物および金属硫化物等からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む。金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、ペーライト（水和アルミニウム酸化物）、酸化マグネシウム（マグネシア、 MgO ）、酸化チタン（チタニア、 TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化ケイ素（シリカ、 SiO_2 ）または酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）等を好適に用いることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、窒化硼素（ BN ）または窒化チタン（ TiN ）等を好適に用いることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ SiC ）または炭化ホウ素（ B_4C ）等を好適に用いることができる。金属硫化物としては、硫酸バリウム（ $BaSO_4$ ）等を好適に用いることができる。上述の金属酸化物の中でも、アルミナ、チタニア（特にルチル型構造を有するもの）、シリカまたはマグネシアを用いることが好ましく、アルミナを用いることがより好ましい。
- [0065] また、無機粒子が、ゼオライト（ $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 、 M は金属元素、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$ ）等の多孔質アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）またはチタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）等の鉱物を含むようにしてもよい。無機粒子は耐酸化性および耐熱性を備えており、無機粒子を含有する正極対向側面の表面層は、充電時の正極近傍における酸化環境に対しても強い耐性を有する。無機粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、板状、繊維状、キュービック状およびランダム形状等のいずれも用いることができる。
- [0066] 無機粒子の粒径は、1 nm以上10 μm 以下の範囲内であることが好ましい。1 nmより小さいと入手が困難であり、10 μm より大きいと電極間距離が大きくなり、限られたスペースで活物質充填量が十分得られず電池容量が低下してしまうからである。
- [0067] 表面層を構成する樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエ

チレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、全芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂またはポリエステル等の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が180℃以上の高い耐熱性を有する樹脂等が挙げられる。これら樹脂材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、耐酸化性および柔軟性の観点からは、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂が好ましく、耐熱性の観点からは、アラミドまたはポリアミドイミドを含むことが好ましい。

[0068] 表面層の形成方法としては、例えば、マトリックス樹脂、溶媒および無機粒子からなるスラリーを基材（多孔質膜）上に塗布し、マトリックス樹脂の貧溶媒且つ上記溶媒の親溶媒浴中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させる方法を用いることができる。

[0069] なお、上述した無機粒子は、基材としての多孔質膜に含有されていてもよい。また、表面層が無機粒子を含まず、樹脂材料のみにより構成されていてもよい。

[0070] （電解液）

電解液は、いわゆる非水電解液であり、有機溶媒（非水溶媒）と、この有機溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。電解液が、電池特性を向上す

るために、公知の添加剤を含んでいてもよい。なお、電解液に代えて、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含む電解質層を用いるようにしてもよい。この場合、電解質層は、ゲル状となってもよい。

[0071] 有機溶媒としては、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン等の環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性をさらに向上させることができるからである。

[0072] 有機溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピル等の鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

[0073] 有機溶媒としては、さらにまた、2, 4-ジフルオロアニソールまたは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2, 4-ジフルオロアニソールは放電容量をさらに向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性をさらに向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性をさらに向上させることができるので好ましい。

[0074] これらの他にも、有機溶媒としては、炭酸ブチレン、 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、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、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-メトキシプロピロニトリル、N, N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、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、ジメチルスルフォキシドまたはリン酸トリメチル等が挙げられる。

[0075] なお、これらの有機溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合

物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

[0076] 電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、ジフルオロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、または LiBr 等が挙げられる。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性をさらに向上させることができるので好ましい。

[0077] [電池の動作]

上述の構成を有する電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極活物質層22Bに吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。

[0078] [電池の製造方法]

次に、本発明の第1の実施形態に係る電池の製造方法の一例について説明する。

[0079] (正極の作製工程)

正極21を次のようにして作製する。まず、例えば、正極活物質と、バインダーと、導電助剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機等により圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を得る。

[0080] (負極の作製工程)

負極22を次のようにして作製する。まず、例えば、負極活物質と、バインダーとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピ

ロリドン等の溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機等により圧縮成型することにより負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を得る。

[0081] (電極体の作製工程)

巻回型の電極体 2 0 を次のようにして作製する。まず、正極集電体 2 1 A の一方の端部に正極リード 1 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 2 2 A の一方の端部に負極リード 1 2 を溶接により取り付ける。次に、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して扁平状の巻芯の周囲に巻き付けて、長手方向に多数回巻回したのち、最外周部に保護テープ 2 4 を接着して電極体 2 0 を得る。

[0082] (封止工程)

外装材 1 0 により電極体 2 0 を次のようにして封止する。まず、電極体 2 0 を外装材 1 0 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装材 1 0 の内部に収納する。その際、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 と外装材 1 0 との間に密着フィルム 1 3 を挿入する。なお、正極リード 1 1、負極リード 1 2 にそれぞれ密着フィルム 1 3 を予め取り付けられていてもよい。次に、未融着の一辺から電解液を外装材 1 0 の内部に注入したのち、未融着の一辺を真空雰囲気下で熱融着して密封する。以上により、図 1、図 2 に示した電池が得られる。

[0083] [効果]

第 1 の実施形態に係る電池では、正極 2 1 が、正極集電体 2 1 A と、正極集電体 2 1 A 上に設けられた正極活物質層 2 1 B とを備える。正極活物質層 2 1 B は、正極活物質、融点が 1 5 2 °C 以上 1 6 6 °C 以下であるフッ素系バインダー、および導電助剤を含む。正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含む。フッ素系バインダーの分散度 M_w/M_n が、2.5 以上 5 以下であり、フッ素系バインダーの重量平均分子量 M_w が、20 万以上 90 万以下である。正極活物質層 2 1 B 中におけるフッ素系バインダーの含有量が、

0.3質量%以上5質量%以下であり、正極活物質層21B中における導電助剤の含有量が、0.3質量%以上4質量%以下である。これにより、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制し、かつ、正極集電体21A－正極活物質層21B間の接着性の低下を抑制することができる。

[0084] <2 第2の実施形態>

第2の実施形態では、上述の第1の実施形態に係る電池を備える電子機器について説明する。

[0085] 図4は、本発明の第2の実施形態に係る電子機器400の構成の一例を示す。電子機器400は、電子機器本体の電子回路401と、電池パック300とを備える。電池パック300は、正極端子331aおよび負極端子331bを介して電子回路401に対して電氣的に接続されている。電子機器400は、電池パック300を着脱自在な構成を有していてもよい。

[0086] 電子機器400としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話（例えばスマートフォン等）、携帯情報端末（Personal Digital Assistants：PDA）、表示装置（LCD（Liquid Crystal Display）、EL（Electro Luminescence）ディスプレイ、電子ペーパー等）、撮像装置（例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ等）、オーディオ機器（例えばポータブルオーディオプレイヤー）、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機等が挙げられるが、これに限定されるものでない。

[0087] （電子回路）

電子回路401は、例えば、CPU（Central Processing Unit）、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶部等を備え、電子機器400の全体を制御する。

[0088] (電池パック)

電池パック300は、組電池301と、充放電回路302とを備える。電池パック300が、必用に応じて組電池301および充放電回路302を収容する外装材(図示せず)をさらに備えるようにしてもよい。

[0089] 組電池301は、複数の二次電池301aを直列および/または並列に接続して構成されている。複数の二次電池301aは、例えばn並列m直列(n、mは正の整数)に接続される。なお、図4では、6つの二次電池301aが2並列3直列(2P3S)に接続された例が示されている。二次電池301aとしては、上述の第1の実施形態に係る電池が用いられる。

[0090] ここでは、電池パック300が、複数の二次電池301aにより構成される組電池301を備える場合について説明するが、電池パック300が、組電池301に代えて1つの二次電池301aを備える構成を採用してもよい。

[0091] 充放電回路302は、組電池301の充放電を制御する制御部である。具体的には、充電時には、充放電回路302は、組電池301に対する充電を制御する。一方、放電時(すなわち電子機器400の使用時)には、充放電回路302は、電子機器400に対する放電を制御する。

[0092] 外装材としては、例えば、金属、高分子樹脂またはこれらの複合材料等より構成されるケースを用いることができる。複合材料としては、例えば、金属層と高分子樹脂層とが積層された積層体が挙げられる。

実施例

[0093] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0094] 以下の実施例および比較例におけるポリフッ化ビニリデンの分散度 M_w/M_n 、重量平均分子量 M_w 、融点 T_m 、一次粒子の平均粒径 D_1 および二次粒子の平均粒径 D_2 は、上述の第1の実施形態にて説明した方法により求められたものである。

[0095] [実施例1~5、比較例1~7]

(正極の作製工程)

正極を次のようにして作製した。正極活物質として LiFePO_4 （一次粒子の平均粒径 D_1 ： $0.3\ \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒径 D_2 ： $8\ \mu\text{m}$ ）97質量%と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（フッ化ビニリデンのホモポリマー）1質量%と、導電助剤としてケッチェンブラック2質量%とを混合することにより正極合剤としたのち、この正極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン：NMP）に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。なお、表1に示すように、ポリフッ化ビニリデンの分散度 M_w/M_n を1.6～6.1、重量平均分子量 M_w を150000～1200000、融点 T_m を152～175℃の範囲内で変更した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体（アルミニウム箔）に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層を形成した。最後に、プレス機を用いて正極活物質層を圧縮成型した。

[0096] (負極の作製工程)

負極を次のようにして作製した。まず、負極活物質として人造黒鉛粉末96質量%と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）4質量%とを混合することにより負極合剤としたのち、この負極合剤を有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン：NMP）に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体（銅箔）に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。最後に、プレス機を用いて負極活物質層を圧縮成型した。

[0097] (電解液の調製工程)

電解液を次のようにして調製した。まず、炭酸エチレン（EC）と炭酸プロピレン（PC）と炭酸ジエチル（DEC）とを、質量比で $\text{EC}:\text{PC}:\text{DEC}=15:15:70$ となるようにして混合して混合溶媒を調製した。続いて、この混合溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を $1\ \text{mol/l}$ となるように溶解させて電解液を調製した。

[0098] (ラミネート型電池の作製工程)

ラミネート型電池を次のようにして作製した。まず、正極集電体にアルミニウム製の正極リードを溶接すると共に、負極集電体に銅製の負極リードを溶接した。続いて、正極および負極を、微多孔性のポリエチレンフィルムを介して密着させたのち、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、扁平形状の巻回電極体を作製した。次に、この巻回電極体を外装材の間に装填し、外装材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装材としては、最外層から順に25 μ m厚のナイロンフィルムと、40 μ m厚のアルミニウム箔と、30 μ m厚のポリプロピレンフィルムとが積層された防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

[0099] その後、電解液を外装材の開口から注入し、外装材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、巻回電極体を密封した。これにより、目的とするラミネート型電池が得られた。

[0100] [比較例8～11]

正極の作製工程において、正極活物質としてLiCoO₂（一次粒子の平均粒径D₁: 20 μ m）を用いたこと、およびポリフッ化ビニリデンの分散度M_w/M_nを1.8～3.8、重量平均分子量M_wを200000～700000、融点T_mを152～163℃の範囲内で変更したこと以外は実施例1と同様にして電池を得た。

[0101] [実施例6～8、比較例12、13]

正極の作製工程において、表2に示すように、バインダーの配合量を0.2～7.0質量%、正極活物質の配合量を97.8～91.0質量%の範囲内で変更し、導電助剤の配合量を2質量%に維持したこと以外は実施例1と同様にして電池を得た。

[0102] [実施例9～11、比較例14、15]

正極の作製工程において、表3に示すように、導電助剤の配合量を0.2～6.0質量%、正極活物質の配合量を93.0～98.8質量%の範囲内で変更し、バインダーの配合量を1.0質量%に維持したこと以外は実施例1と同様にして電池を得た。

[0103] [実施例 12～15]

正極の作製工程において、表 4 に示すように、一次粒子の平均粒径 D_1 を $0.2 \mu\text{m}$ に維持しつつ、二次粒子の平均粒径 D_2 を $1.3 \sim 19.8 \mu\text{m}$ の範囲内で変更したこと以外は実施例 1 と同様にして電池を得た。

[0104] [実施例 16～19]

正極の作製工程において、表 4 に示すように、一次粒子の平均粒径 D_1 を $0.05 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲内で変更し、二次粒子の平均粒径 D_2 を $7.5 \sim 8.5 \mu\text{m}$ の範囲内で変更したこと以外は実施例 1 と同様にして電池を得た。

[0105] [評価]

上述のようにして得られた電池およびそれらの電池に用いられた正極に対して、以下の評価を行った。

[0106] (200 サイクル後のインピーダンス上昇率)

1 C の充電電流で所定の充電電圧に到達した後、0.05 C まで電流を絞ることにより充電を行った後、3 V を終始電圧とし 1 C の放電電流で放電した。この充放電サイクルを繰り返し、初期の 1 kHz のインピーダンス Z_0 に対する 200 サイクル後の 1 kHz のインピーダンス Z_1 の上昇率 R_z (%) ($= ((Z_1 - Z_0) / Z_0) \times 100$) を求めた。

[0107] (剥離強度)

まず、上述のようにして得られた正極を切り出し、測定サンプル (幅 = 25 mm) を作製した。次に、卓上形精密万能試験機 (株式会社島津製作所製、オートグラフ AGS-J) を用いて、測定サンプルに対して以下のようにして 180° 剥離試験を行った。上下方向に延在するように配置された金属板に対して、両面テープを用いて一方の正極活物質層 (塗工層) が表側となるように測定サンプルを貼り付けたのち、さらに両面テープ (幅 = 25 mm) を正極活物質層の表面に貼り付け、両面テープを上方に引っ張った。引っ張り速度は $100 \text{ mm} / \text{分}$ とし、引き剥がし長さが 65 mm のときの引っ張り強さの平均値を剥離強度とした。剥離強度は $40 \text{ mN} / \text{mm}$ 以上の数値を示していれば十分にサイクル性能が確保される。

[0108] (負荷特性)

まず、2つの同一構成の電池(同一サンプル)を準備し、所定の充電電圧にて0.5Cの電流で5時間、定電流定電圧充電した。続いて、充電した一方の電池を0.2Cで放電し放電容量を測定し、充電した他方の電池を1Cで放電し放電容量を測定した。そして、1C容量/0.2C容量の比率を算出し、その結果を負荷特性とした。

[0109] 実施例1~5、比較例1~11の電池の正極の構成および評価結果を示す。

[表1]

	正極活物質	粒子形態	Mw/Min	Mw	Tm (°C)	インピーダンス 上昇率R _z (%)	剥離強度 (mN/mm)
比較例1	LiFePO ₄	二次粒子	1.6	150000	166	15	10
比較例2	LiFePO ₄	二次粒子	1.8	200000	160	15	15
比較例3	LiFePO ₄	二次粒子	2.1	700000	163	40	68
比較例4	LiFePO ₄	二次粒子	2.8	150000	166	9	35
実施例1	LiFePO ₄	二次粒子	2.5	500000	159	7	70
実施例2	LiFePO ₄	二次粒子	3.8	200000	152	5	61
実施例3	LiFePO ₄	二次粒子	5	350000	166	6	65
実施例4	LiFePO ₄	二次粒子	3.2	900000	165	8	105
実施例5	LiFePO ₄	二次粒子	2.5	800000	160	8	113
比較例5	LiFePO ₄	二次粒子	6.1	600000	165	塗工不良	
比較例6	LiFePO ₄	二次粒子	3.2	1200000	160	塗工不良	
比較例7	LiFePO ₄	二次粒子	2.6	780000	175	30	37
比較例8	LiCoO ₂	一次粒子	1.8	200000	160	23	23
比較例9	LiCoO ₂	一次粒子	2.1	700000	163	25	65
比較例10	LiCoO ₂	一次粒子	2.5	500000	159	21	41
比較例11	LiCoO ₂	一次粒子	3.8	200000	152	20	35

[0110] 実施例1、6～8、比較例12、13の電池の正極の構成および評価結果を示す。

[表2]

	正極活物質	バインダー量 (質量%)	Mw/Mn	Mw	Tm (°C)	導電助剤量 (質量%)	負荷特性 (%)	剥離強度 (mN/mm)
比較例12	LiFePO ₄ (二次粒子)	0.20	2.5	500000	159	2	97	5
実施例6	LiFePO ₄ (二次粒子)	0.30	2.5	500000	159	2	96	45
実施例1	LiFePO ₄ (二次粒子)	1.00	2.5	500000	159	2	93	70
実施例7	LiFePO ₄ (二次粒子)	2.00	2.5	500000	159	2	91	120
実施例8	LiFePO ₄ (二次粒子)	5.00	2.5	500000	159	2	89	323
比較例13	LiFePO ₄ (二次粒子)	7.00	2.5	500000	159	2	67	測定不能 (剥離強度高いため)

[0111] 実施例1、9～11、比較例14、15の電池の正極の構成および評価結果を示す。

[表3]

	正極活物質	バインダー量 (質量%)	Mw/Mn	Mw	Tm (°C)	導電助剤量 (質量%)	負荷特性 (%)	剥離強度 (mN/mm)
比較例14	LiFePO ₄ (二次粒子)	1.00	2.5	500000	159	0.2	60	96
実施例9	LiFePO ₄ (二次粒子)	1.00	2.5	500000	159	0.3	88	88
実施例10	LiFePO ₄ (二次粒子)	1.00	2.5	500000	159	1.0	90	77
実施例11	LiFePO ₄ (二次粒子)	1.00	2.5	500000	159	2.0	93	70
比較例15	LiFePO ₄ (二次粒子)	1.00	2.5	500000	159	4.0	97	53
						6.0	98	8

[0112] 実施例 1、12～19 の電池の正極の構成および評価結果を示す。

[表4]

	正極活物質	D ₂ (μm)	D ₁ (μm)	Mw/Mn	Mw	Tm ($^{\circ}\text{C}$)	インピーダンス 上昇率R _z (%)	剥離強度 (mN/mm)
実施例12	LiFePO ₄	1.3	0.2	2.5	500000	159	5	45
実施例13	LiFePO ₄	2.0	0.2	2.5	500000	159	6	61
実施例1	LiFePO ₄	8.3	0.2	2.5	500000	159	7	70
実施例14	LiFePO ₄	15.0	0.2	2.5	500000	159	8	80
実施例15	LiFePO ₄	19.8	0.2	2.5	500000	159	10	100
実施例16	LiFePO ₄	7.5	0.03	2.5	500000	159	9	43
実施例17	LiFePO ₄	7.8	0.05	2.5	500000	159	8	62
実施例18	LiFePO ₄	8.5	1.8	2.5	500000	159	7	78
実施例19	LiFePO ₄	8.1	3.5	2.5	500000	159	10	91

[0113] 表 1 から以下のことがわかる。

分散度Mw/Mnが2.5未満であり、フッ素系バインダーの重量平均分

子量Mwが低い場合、すなわちフッ素系バインダーがほぼ低分子量バインダーからなる場合、インピーダンス上昇率が大きく、かつ、剥離強度が低下する（実施例1～5、比較例1、2参照）。また、分散度Mw/Mnが2.5未満であり、フッ素系バインダーの重量平均分子量Mwが高い場合には、剥離強度の低下を抑制することはできるが、インピーダンス上昇率が大きくなる（実施例1～5、比較例3参照）。一方、分散度Mw/Mnが5.0を超えると、塗工不良が発生する（実施例1～5、比較例5参照）。

[0114] フッ素系バインダーの重量平均分子量Mwが、20万未満であると、インピーダンス上昇率を抑制することができるが、剥離強度が低下する（実施例1～5、比較例4参照）。一方、フッ素系バインダーの重量平均分子量Mwが、90万を超えると、塗工不良が発生する（実施例1～5、比較例6参照）。

[0115] 正極活物質層21Bに含まれるフッ素系バインダーの融点Tmが166℃を超えると、分散度Mw/Mnが2.5以上5以下であり、かつ、フッ素系バインダーの重量平均分子量Mwが20万以上90万以下であっても、インピーダンス上昇率が大きく、かつ、剥離強度が低下する（実施例1～5、比較例7参照）。

[0116] 正極活物質として一次粒子(LiCoO₂粒子)を用いると、分散度Mw/Mnの値に関わらず、インピーダンス上昇率の増加および剥離強度の低下のうちの少なくとも一方が確認される（比較例8～11参照）。

[0117] 表2から以下のことがわかる。

正極活物質層中におけるフッ素系バインダーの含有量が0.3質量%未満であると、剥離強度が低下する。一方、正極活物質層中におけるバインダーの含有量が5.0質量%を超えると、負荷特性が低下する。

[0118] 表3から以下のことがわかる。

正極活物質層中における導電助剤の含有量が0.3質量%未満であると、負荷特性が低下する。一方、正極活物質層中における導電助剤の含有量が4質量%を超えると、剥離強度が低下する。

[0119] 表4から以下のことがわかる。

一次粒子の平均粒径 D_1 が50nm未満であると、インピーダンス上昇率が大きくなり、かつ、剥離強度が低下する。一方、一次粒子の平均粒径 D_1 が1.8 μm を超えると、インピーダンス上昇率が大きくなる。

[0120] 二次粒子の平均粒径 D_2 が2 μm 未満であると、剥離強度が低下する。一方、二次粒子の平均粒径 D_2 が15 μm を超えると、インピーダンス上昇率が大きくなる。

[0121] 以上の結果を総合すると、(1)正極活物質として、一次粒子が凝集した二次粒子を用い、(2)フッ素系バインダーの融点 T_m を152 $^{\circ}\text{C}$ 以上166 $^{\circ}\text{C}$ 以下とし、(3)フッ素系バインダーの数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 M_w/M_n を2.5以上5以下とし、(4)フッ素系バインダーの重量平均分子量 M_w を20万以上90万以下とし、(5)正極活物質層中におけるフッ素系バインダーの含有量を0.3質量%以上5質量%以下とし、(6)正極活物質層中における導電助剤の含有量を0.3質量%以上4質量%以下とすることで、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制し、かつ、正極集電体-正極活物質層間の接着性の低下を抑制できることがわかる。

[0122] また、負荷特性の低下を抑制し、かつ、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇を抑制するためには、(7)一次粒子の平均粒径 D_1 が、50nm以上1.8 μm 以下とし、(8)二次粒子の平均粒径 D_2 を2 μm 以上15 μm 以下とすることが好ましいことがわかる。

[0123] 以上、本発明の実施形態について具体的に説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

[0124] 例えば、上述の実施形態において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値等はいくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値等を用いてもよい。

[0125] また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値等は、

本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

符号の説明

[0126]	1 0	外装材
	1 1	正極リード
	1 2	負極リード
	1 3	密着フィルム
	2 0	電極体
	2 1	正極
	2 1 A	正極集電体
	2 1 B	正極活物質層
	2 2	負極
	2 2 A	負極集電体
	2 2 B	負極活物質層
	2 3	セパレータ
	2 4	保護テープ
	3 0 0	電池パック
	4 0 0	電子機器

請求の範囲

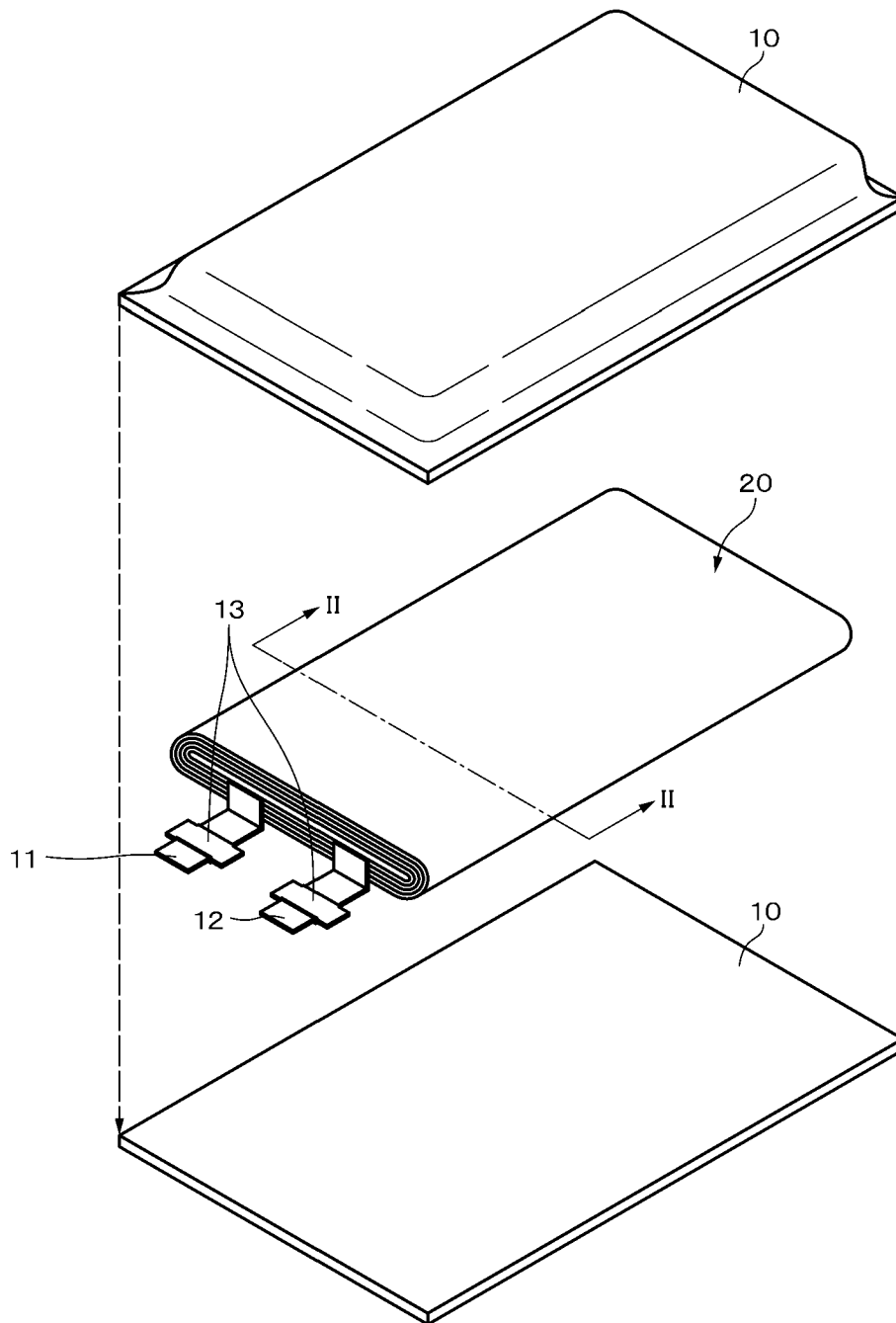
- [請求項1] 正極と、負極と、電解質とを備え、
前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体上に設けられた正極活物質層とを備え、
前記正極活物質層は、正極活物質、融点が 152°C 以上 166°C 以下であるフッ素系バインダー、および導電助剤を含み、
前記正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子を含み、
前記フッ素系バインダーの数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 M_w/M_n が、 2.5 以上 5 以下であり、
前記フッ素系バインダーの重量平均分子量 M_w が、 20 万以上 90 万以下であり、
前記正極活物質層中における前記フッ素系バインダーの含有量が、 0.3 質量%以上 5 質量%以下であり、
前記正極活物質層中における前記導電助剤の含有量が、 0.3 質量%以上 4 質量%以下である二次電池。
- [請求項2] 前記フッ素系バインダーが、ポリフッ化ビニリデンである請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記ポリフッ化ビニリデンが、フッ化ビニリデンのホモポリマーである請求項2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記一次粒子が、オリビン構造を有するリチウムリン酸化合物を含み、
前記一次粒子の表面には、炭素材料が設けられている請求項1に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記二次粒子の平均粒径が、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の二次電池。
- [請求項6] 前記一次粒子の平均粒径が、 $50\ \text{nm}$ 以上 $1.8\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の二次電池。
- [請求項7] 前記正極集電体の片面当たりの前記正極活物質層の面積密度は、 5

mg / cm^2 以上 $25 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下である請求項 1 に記載の二次電池。

[請求項8] 前記正極集電体の片面当たりの前記正極活物質層の厚みは、 $15 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の二次電池。

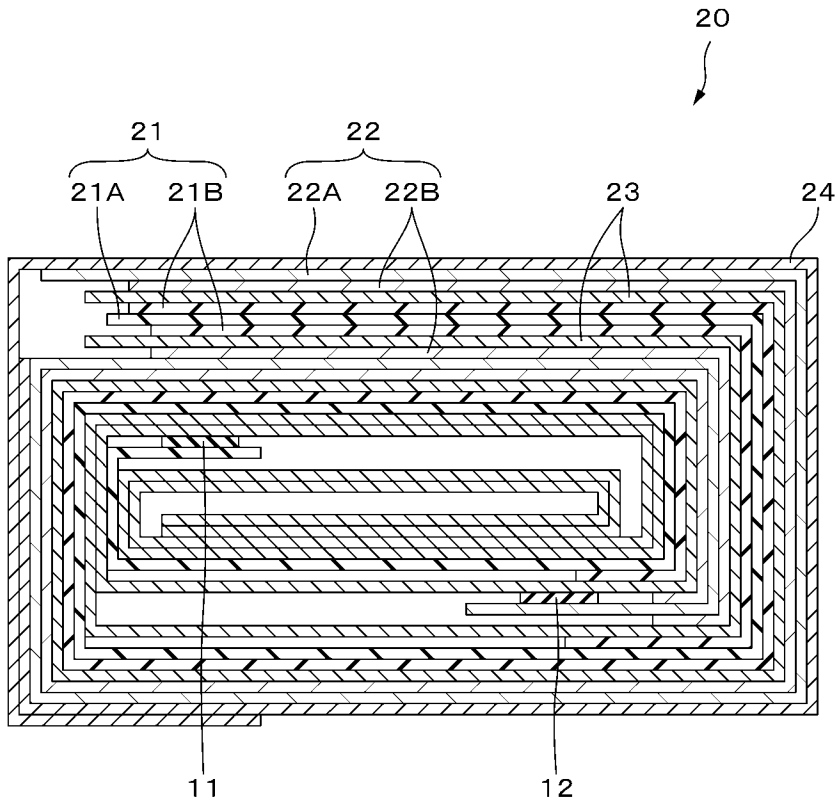
[図1]

図1



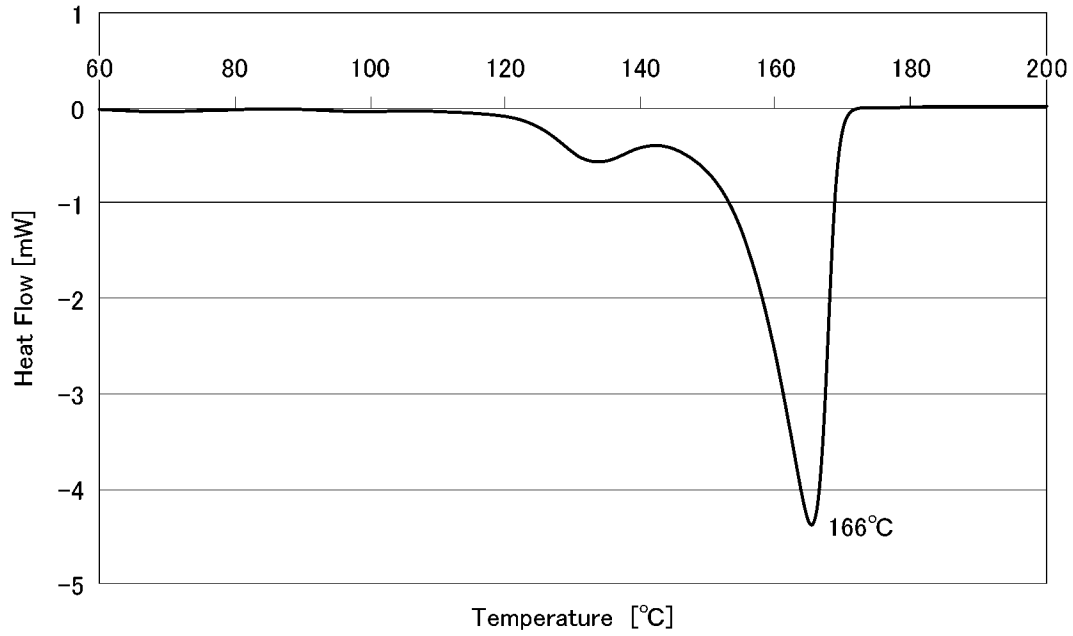
[図2]

図2



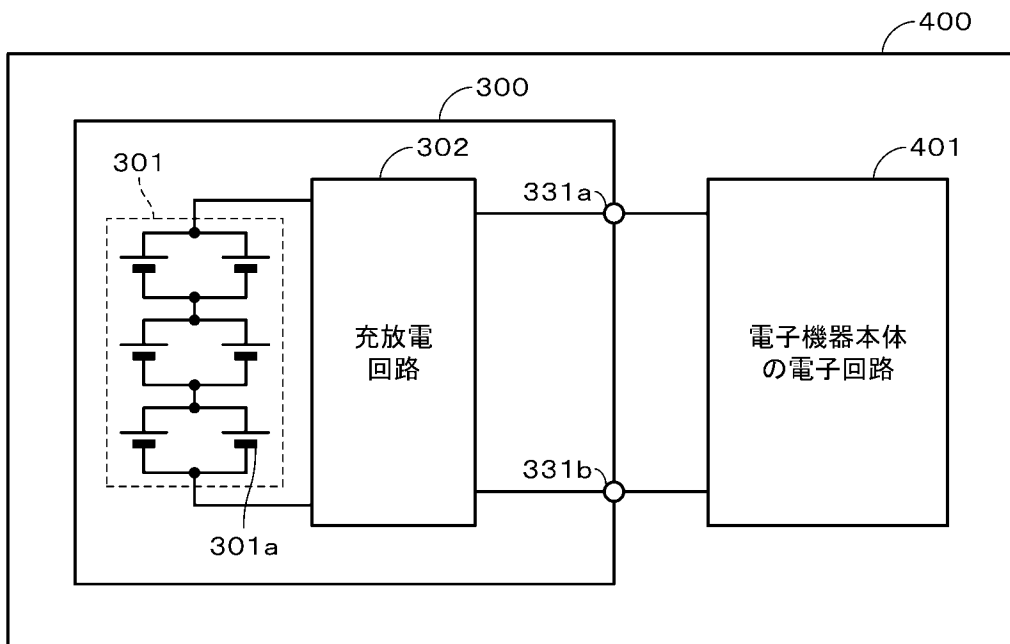
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/036777

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M4/62 (2006.01) i, H01M4/136 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/58 (2010.01) i, H01M10/0525 (2010.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M4/62, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/58, H01M10/0525</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2019</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2019</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2019</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019	Registered utility model specifications of Japan	1996-2019	Published registered utility model applications of Japan	1994-2019	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019										
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2009-277661 A (SONY CORP.) 26 November 2009, claim 1, example 1, sample 1-1, table 2 & US 2009/0142668 A1, claim 1, example 1, sample 1-1, table 2 & EP 2192640 A1 & EP 2472654 A1 & CN 101447586 A & KR 10-2016-0040156 A</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 9-027313 A (RICOH CO., LTD.) 28 January 1997, claims 1-2, 4, paragraph [0003] (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2009-277661 A (SONY CORP.) 26 November 2009, claim 1, example 1, sample 1-1, table 2 & US 2009/0142668 A1, claim 1, example 1, sample 1-1, table 2 & EP 2192640 A1 & EP 2472654 A1 & CN 101447586 A & KR 10-2016-0040156 A	1-8	Y	JP 9-027313 A (RICOH CO., LTD.) 28 January 1997, claims 1-2, 4, paragraph [0003] (Family: none)	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	JP 2009-277661 A (SONY CORP.) 26 November 2009, claim 1, example 1, sample 1-1, table 2 & US 2009/0142668 A1, claim 1, example 1, sample 1-1, table 2 & EP 2192640 A1 & EP 2472654 A1 & CN 101447586 A & KR 10-2016-0040156 A	1-8									
Y	JP 9-027313 A (RICOH CO., LTD.) 28 January 1997, claims 1-2, 4, paragraph [0003] (Family: none)	1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> "I" 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 </td> </tr> </table>			* 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	"I" 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							
* 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	"I" 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 01 November 2019 (01.11.2019)		Date of mailing of the international search report 12 November 2019 (12.11.2019)									
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/036777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-165037 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 08 September 2014, claims 1-3, paragraph [0014] (Family: none)	1-8
Y	JP 2015-005481 A (SONY CORP.) 08 January 2015, paragraphs [0103]-[0107] & US 2014/0375119 A1, paragraphs [0145]-[0149] & CN 104241683 A & KR 10- 2015-0000410 A	7, 8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/62, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/58, H01M10/0525</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019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	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019年										
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p>											
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 2009-277661 A (ソニー株式会社) 2009.11.26, 請求項 1, 実施例 1, <サンプル 1-1>, [表 2] & US 2009/0142668 A1, 請求項 1, 実施例 1, <サンプル 1-1>, [表 2] & EP 2192640 A1 & EP 2472654 A1 & CN 101447586 A & KR 10-2016-0040156 A	1-8									
Y	JP 9-027313 A (株式会社リコー) 1997.01.28, 請求項 1-2, 4, [0003] (ファミリーなし)	1-8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">01.11.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">12.11.2019</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">富士 美香</p>	4 X	9 2 7 1							
		<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>									

C (続き) . 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 2014-165037 A (株式会社村田製作所) 2014. 09. 08, 請求項 1-3, [0014] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2015-005481 A (ソニー株式会社) 2015. 01. 08, [0103]- [0107] & US 2014/0375119 A1, [0145]-[0149] & CN 104241683 A & KR 10-2015-0000410 A	7, 8