

(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
2023年1月5日(05.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/276757 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 50/46 (2021.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 50/489 (2021.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024524

(22) 国際出願日: 2022年6月20日(20.06.2022)

(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 2021-109588 2021年6月30日(30.06.2021) JP

(71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社
(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY
MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
大阪府大阪市中央区城見2丁目1
番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 内山 洋平(UCHIYAMA Yohei).

(74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所
(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪

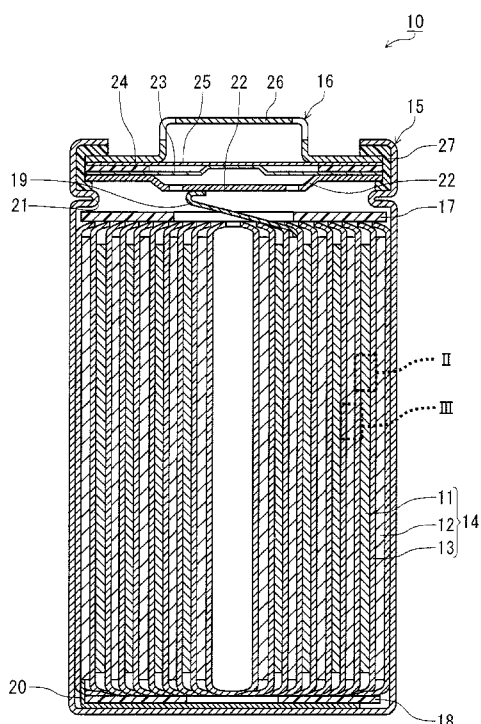
府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北
浜山本ビル Osaka (JP).

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, 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, 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,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: A lithium secondary battery (10) according to the present disclosure is provided with: a positive electrode (11) which contains a positive electrode active material that is capable of absorbing and desorbing lithium ions; a negative electrode (12) which comprises a negative electrode collector; a separator (13) which is arranged between the positive electrode (11) and the negative electrode (12); and a non-aqueous electrolyte which has lithium ion conductivity. At the negative electrode, lithium metal is precipitated during charging, while the lithium metal is dissolved during discharging. The negative electrode collector contains austenitic stainless steel.

(57) 要約: 開示されるリチウム二次電池(10)は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極(11)と、負極集電体を備える負極(12)と、正極(11)と負極(12)との間に配置されるセパレータ(13)と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備える。負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に当該リチウム金属が溶解する。負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼を含む。

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)）

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、リチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、パソコンおよびスマートフォン等のＩＣＴ用、車載用、ならびに蓄電用等の用途に用いられている。このような用途において、非水電解質二次電池には、さらなる高容量化が求められる。高容量の非水電解質二次電池としては、リチウムイオン電池が知られている。リチウムイオン電池の高容量化は、負極活物質として、例えば、黒鉛とケイ素化合物等の合金活物質とを併用することにより達成され得る。しかし、リチウムイオン電池の高容量化は限界に達しつつある。

[0003] リチウムイオン電池を超える高容量の非水電解質二次電池としては、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池）が有望である。リチウム二次電池では、充電時に、負極にリチウム金属が析出し、このリチウム金属が放電時に非水電解質中に溶解する。

[0004] 特許文献１では、リチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を有する正極と、負極集電体を有し、充電時に負極集電体上にリチウム金属が析出する負極と、正極及び負極の間に配置されたセパレータと、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池であって、正極及び負極が有するリチウムの総量の、正極に含まれる遷移金属量に対するモル比が１．１以下であり、放電状態において、負極とセパレータとの間に空間層を有し、且つ、正極の単位面積当たりの正極容量 α （ $\text{mA h} / \text{cm}^2$ ）と、空間層の厚さの平均値 X （ μm ）とが、 $0.05 \leq \alpha / X \leq 0.2$ を満たす、非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/087709号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 充放電時に負極集電体に断裂が生じ、サイクル特性が低下する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一側面は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、負極集電体を備える負極と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備え、前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、前記負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼を含む、リチウム二次電池に関する。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、リチウム二次電池のサイクル特性の低下を抑制することができる。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す縦断面図である。

[図2]図1中の領域ⅠⅠの拡大断面図である。

[図3]図1中の領域ⅠⅠⅠの拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示の実施形態は、リチウム金属を負極活物質として用いるリチウム二次電池（リチウム金属二次電池）に関する。すなわち、本開示の実施形態に係るリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、負極集電体を備える負極と、正極と負極との間に配置され

るセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備える。
負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に当該リチウム金属が溶解する。

[0011] リチウム二次電池では、定格容量の例えば70%以上がリチウム金属の析出と溶解により発現する。充電時および放電時の負極における電子の移動は、主に負極におけるリチウム金属の析出および溶解による。具体的には、充電時および放電時の負極における電子の移動（別の観点では電流）の70～100%（例えば80～100%や90～100%）がリチウム金属の析出および溶解による。すなわち、本開示に係るリチウム二次電池の負極は、充電時および放電時の負極における電子の移動が主に負極活物質（黒鉛など）によるリチウムイオンの吸蔵および放出による負極とは異なる。例えば、本開示に係るリチウム二次電池の負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質（黒鉛など）を含まなくてもよい。

[0012] 充電時に負極においてリチウム金属を析出させる電池では、満充電時における負極の開回路電位（OCV: Open Circuit Voltage）は、リチウム金属（リチウムの溶解析出電位）に対して、例えば70mV以下である。満充電時とは、電池の定格容量をCとすると、例えば $0.98 \times C$ 以上の充電状態（SOC: State of Charge）となるまで電池を充電した状態である。満充電時における負極の開回路電位（OCV）は、満充電状態の電池をアルゴン雰囲気下で分解して負極を取り出し、リチウム金属を対極としてセルを組み立てて測定すればよい。セルの非水電解質は、分解した電池中の非水電解質と同じ組成でもよい。

[0013] リチウム二次電池は、充電時、負極にリチウム金属が析出するため、負極の膨張量が大きくなり易い。ここで、「負極の膨張」とは、負極の体積と析出したリチウム金属の体積との合計の体積が増えることである。特に、リチウム金属がデンドライト状に析出する場合、膨張量はさらに大きくなる。これにより負極に応力が生じ易い。

[0014] 本発明者らは、充放電時の負極集電体の断裂発生の要因について鋭意検討

した。その結果、充放電の繰り返しのに伴い負極集電体が脆化し、負極で生じる応力とともに負極集電体の脆化が負極集電体の断裂発生の要因であることを新たな知見として得た。SEM観察により、負極集電体の断裂部分では、負極集電体が伸びて破断する際の結晶粒の延性方向の変形、負極集電体の先細り変形は殆ど見られず、脆性破壊を呈していることが初めて明らかとなった。

[0015] さらに、負極集電体の脆化には、負極で発生する何らかの物質が影響していることが示唆された。そこで、本発明者らは、ステンレス鋼の結晶組織（すべり面などの異なるフェライト、オーステナイト、マルテンサイト）に着目して鋭意検討を更に行ったところ、オーステナイトは負極集電体の脆化抑制の作用が大きいことを新たに見出した。

[0016] 本開示に係るリチウム二次電池では、負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼を含む。この場合、負極集電体の脆化が抑制され、かつ、負極集電体は適度な強度および柔軟性を有し、負極で生じる応力に対する耐性に優れた負極集電体が得られる。その結果、充放電時の負極集電体の断裂発生およびそれに伴うサイクル特性の低下が抑制される。

[0017] なお、上記の「オーステナイト系ステンレス鋼」とは、オーステナイト率が50%以上であるステンレス鋼を意味する。オーステナイト率とは、ステンレス鋼に占めるオーステナイト相の割合（質量比）を意味する。ステンレス鋼中のオーステナイト相、フェライト相、およびマルテンサイト相の含有量を、それぞれ、 x 、 y 、および z とすると、オーステナイト率は、 $\{x / (x + y + z)\} \times 100$ で算出される。オーステナイト組織は面心立方格子構造（FCC構造）であり、フェライト組織およびマルテンサイト組織は体心立方格子構造（BCC構造）である。

[0018] オーステナイト率は、70%以上であってもよく、90%以上であってもよく、100%であってもよい。

[0019] オーステナイト率は、以下の方法により求めることができる。

負極集電体（ステンレス鋼箔）の試料（例えば、サイズ：25mm角）を

準備し、当該試料について2次元検出機能を用いるX線回折（XRD）測定を行い、XRDパターン（縦軸：X線回折強度、横軸：回折角 2θ ）を得る。測定領域（微小部）の大きさは、例えば、15mm角である。

[0020] 以下、望ましいXRDの測定条件を示す。

＜分析装置＞

2次元微小部X線回折装置（（株）リガク製、RINT-RAPID I I）

＜分析条件＞

管球：Co

単色化：モノクロメータを使用（CoK α ）

管球出力：40kV－30mA

検出器：イメージングプレート（2次元）

（反射法）

コリメータ： $\Phi 300\mu\text{m}$

ω 角： $25^\circ \sim 35^\circ$ （ $2^\circ / \text{sec}$ ）

Φ 角： 360° 回転（ $1^\circ / \text{sec}$ ）

測定時間（露光）：30分

[0021] 得られたXRDパターンについて、標準データベースを利用して最小二乗法によりフィッティングを行い、次に、リートベルト解析による定量分析を行う。XRDパターンは、オーステナイト相、フェライト相、およびマルテンサイト相のうちの少なくとも1つの相に対応する回折ピークを有し得る。当該解析は、分析装置に付属のソフトウェアを用いて行うことができる。当該解析により、オーステナイト相、フェライト相、およびマルテンサイト相の合計に対するオーステナイト相の割合（質量比）をオーステナイト率として求める。上記試料において測定領域を任意に数点選出し、各測定領域におけるオーステナイト率を求め、それらの平均値を算出する。

[0022] 負極集電体は、850MPa以下の破断強度と、3%以上の破断伸びと、を有することが好ましい。この場合、良好な強度および柔軟性を有し、負極

で生じる応力に対する耐性に優れた負極集電体を得られ易い。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼箔を熱処理して、上記範囲の破断強度および破断伸びを得てもよい。一般的に、熱処理することで結晶粒径は再結晶により粗大化し強度は低下し、破断伸びは向上する傾向が認められる。

[0023] 負極集電体の破断強度は、700MPa以下であってもよく、650MPa以下であってもよい。電池の製造に対する信頼性向上の観点から、負極集電体の破断強度は、400MPa以上であってもよい。当該破断強度の範囲については、上記の上限と下限とを任意に組み合わせた範囲でもよい。

[0024] 負極集電体の破断伸びは、5%以上であってもよく、10%以上であってもよい。電池の製造に対する信頼性向上の観点から、負極集電体の破断伸びは、60%以下であってもよい。当該破断伸びの範囲については、上記の上限と下限とを任意に組み合わせた範囲でもよい。

[0025] 上記の破断強度（引張強度）および破断伸びは、JIS Z 2241（金属材料引張試験方法）に準拠して求められる。但し、負極集電体は低強度でかつ薄い箔であるため、破断伸びの測定には熟練の技術が必要であり、当該測定は実績のある機関で行うことが望ましい。

[0026] サイクル特性の向上の観点から、負極集電体の厚みXに対するセパレータの厚みYの比： Y/X は、2.5以上であってもよく、3以上であってもよく、4以上であってもよい。電池容量の観点から、 Y/X は、例えば、5以下である。 Y/X の範囲については、上記の上限と下限とを任意に組み合わせた範囲でもよい。

[0027] なお、セパレータの厚みYとは、電極群の構成前（電極群を電池ケース内に収容する前）のセパレータの厚みを指す。セパレータが複数の薄膜（フィルム）状の材料を重ね合わせて構成される場合、Yは、当該複数の材料の厚みの合計値とする。また、セパレータが場所によって異なる厚みを有する場合、Yは、当該厚みの最大値とする。セパレータが厚みが異なる複数の領域を有する場合、セパレータが厚みY（最大値）を有する領域は、例えば、セパレータが負極と対向する総面積の20%～80%の面積を有する。負極集

電体の厚み X は、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0028] オーステナイト系ステンレス鋼を含む負極集電体に対して、 Y/X が2.5以上を満たす場合、サイクル特性が大幅に向上する。 Y/X が2.5以上を満たす場合（セパレータが負極集電体の厚みの2.5倍以上の厚みを有する場合）、当該セパレータにより充電時の負極の膨張（デンドライトの膨化）が緩衝され、負極（負極集電体）で生じる応力が緩和される。オーステナイト系ステンレス鋼による負極集電体の脆化抑制および負極で生じる応力に対する耐性改善の作用と、 Y/X が2.5以上である場合の負極（負極集電体）で生じる応力の緩和作用とが相俟って、サイクル特性の向上効果が顕著に得られる。オーステナイト率が50%未満である場合、負極集電体の断裂発生の影響が大きくなり、 Y/X が2.5以上である場合の負極で生じる応力の緩和による効果は発揮されにくい。

[0029] なお、負極集電体の厚み X は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、負極集電体の任意の10点の厚みを測定し、それらの平均値を算出することにより求められる。セパレータの厚み Y も同様にして求められる。セパレータが厚みが異なる複数の領域を有する場合、厚みが最大の領域において任意の10点の厚みを測定し、それらの平均値を算出すればよい。

[0030] （負極）

負極は、負極集電体を備える。リチウム二次電池では、充電時に負極の表面にリチウム金属が析出する。より具体的には、非水電解質に含まれるリチウムイオンが、充電により、負極集電体上で電子を受け取ってリチウム金属になり、負極集電体の表面に析出する。負極集電体の表面に析出したリチウム金属は、放電により非水電解質中にリチウムイオンとして溶解する。なお、非水電解質に含まれるリチウムイオンは、非水電解質に添加したリチウム塩に由来するものであってもよく、充電により正極活物質から供給されるものであってもよく、これらの双方であってもよい。

[0031] 負極集電体は、通常、オーステナイト系ステンレス鋼の箔（シート）である。オーステナイト系ステンレス鋼は、Fe以外の成分として、例えば、C

、S i、M n、P、S、N i、C r、M n、M o、C u、N等を含み得る。当該ステンレス鋼は、低炭素系、極低炭素系、または窒素添加系のステンレス鋼であってもよく、オーステナイトを含む2相ステンレス鋼であってもよい。

[0032] オーステナイト系ステンレス鋼の例としては、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304、SUS305、SUS309、SUS310、SUS312、SUS315、SUS316L、SUS317、SUS321、SUS347等が挙げられる。中でも、SUS304、SUS316Lが好ましい。

[0033] オーステナイト率は、XRD法により測定可能であるが、フェライト安定化元素およびオーステナイト安定化元素と組織との関係を示すシェフラ（Schaeffler）の組織図によっても推定できる。当該組織図は、フェライト安定化元素とオーステナイト安定化元素を両軸にとって、組織比率を示したものである。当該組織図の縦軸はN i当量を示し、横軸はC r当量を示す。C r当量は、フェライト安定化元素の度合いをクロム量に換算した値であり、 $C r \text{ 当量} = \%C r + \%M o + 1.5 \times \%S i + 0.5 \times \%N b$ の式で表すことができる。N i当量は、オーステナイト安定化元素の度合いをニッケル量に換算した値であり、 $N i \text{ 当量} = \%N i + 30 \times \%C + 0.5 \times \%M n$ の式で表すことができる。

[0034] JIS G 0321に準拠して、ステンレス鋼の成分分析を行うことができ、オーステナイト安定化元素（N i、M n、C等）、フェライト安定化元素（C r、M o、S i、N b）について定量分析を行うことができる。

[0035] 正極の不可逆容量分を補う観点から、初回充電前に、負極集電体の表面にリチウム金属シートが予め配置されていてもよい。リチウム金属シートは、例えば、負極集電体の表面にリチウム金属を貼付け、電析または蒸着することにより形成される。また、負極集電体の表面に負極合材層が形成されてもよい。この場合、負極合剤層は、充電時に負極でリチウム金属が析出し得る程度に薄く形成される。負極合材層は、黒鉛等の負極活物質を含む負極合材

スラリーを負極集電体の表面に塗布することにより形成される。リチウム金属シート（もしくは負極合材層）の厚みは特に限定されず、例えば、 $3 \sim 300 \mu\text{m}$ である。リチウム金属シート（負極合材層）は、負極集電体の一方の表面に形成されてもよいし、負極集電体の両面に形成されてもよい。

[0036] 負極集電体の表面は平滑であってもよい。これにより、充電の際、正極由来のリチウム金属が、負極集電体上に均等に析出し易くなる。平滑とは、負極集電体の最大高さ粗さ R_z が $20 \mu\text{m}$ 以下であることをいう。負極集電体の最大高さ粗さ R_z は $10 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。最大高さ粗さ R_z は、JIS B 0601 : 2013 に準じて測定される。

[0037] (正極)

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体に担持された正極合材層とを備える。正極合材層は、例えば、正極活物質と導電材と結着材とを含む。正極合材層は、正極集電体の片面のみに形成されてもよく、両面に形成されてもよい。正極は、例えば、正極集電体の両面に正極活物質と導電材と結着材とを含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより得られる。

[0038] 正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する材料である。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、遷移金属硫化物等が挙げられる。中でも、製造コストが安く、平均放電電圧が高い点で、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

[0039] リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属元素を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。遷移金属元素は、Co、Niおよび／またはMnであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、必要に応じて1種以上の典型元素を含み得る。典型元素としては、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等が挙げられる。典型元素はAl等であって

もよい。

[0040] 導電材は、例えば、炭素材料である。炭素材料としては、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、および黒鉛等が挙げられる。

[0041] 結着材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体等が挙げられる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0042] 正極集電体には、箔、フィルム等が用いられる。正極集電体の表面には、炭素材料が塗布されていてもよい。正極集電体の材質としては、例えば、Al、Ti、Fe等を含む金属材料が挙げられる。金属材料は、Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金等であってもよい。Fe合金は、ステンレス鋼（SUS）であってもよい。正極集電体の厚みは、特に制限されず、例えば5 μ m以上、30 μ m以下である。

[0043] （セパレータ）

セパレータには、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートとしては、例えば、微多孔を有する薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質は特に限定されないが、高分子材料であってもよい。高分子材料としては、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース等が挙げられる。オレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンとプロピレンとの共重合体等が挙げられる。セパレータは、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、無機フィラー等が挙げられる。セパレータは、形態および／または組成が異なる複数の層で構成されていてもよい。

[0044] （非水電解質）

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解するリチウム塩と、を含む。非水電解質は、液状でもよいし、ゲル状でもよい。液状の非水電解質は、リチウム塩を非水溶媒に溶解させるこ

とにより調製される。リチウム塩が非水溶媒中に溶解することにより、リチウムイオンおよびアニオンが生成する。

- [0045] ゲル状の非水電解質は、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、リチウム塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。
- [0046] リチウム塩またはアニオンとしては、リチウム二次電池の非水電解質に利用される公知のものが使用できる。具体的には、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、イミド類のアニオン、オキサレート錯体のアニオン等が挙げられる。イミド類のアニオンとしては、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_y^-$ （ m および n は、それぞれ独立して0または1以上の整数であり、 x および y は、それぞれ独立して0、1または2であり、 $x+y=2$ を満たす。）等が挙げられる。オキサレート錯体のアニオンは、ホウ素および／またはリンを含有してもよい。オキサレート錯体のアニオンとしては、ビスオキサレートボレートアニオン、 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 等が挙げられる。非水電解質は、これらのアニオンを単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。
- [0047] リチウム金属がデンドライト状に析出するのを抑制する観点から、非水電解質は、少なくともオキサレート錯体のアニオンを含むことが好ましい。オキサレート錯体のアニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。そのため、リチウム金属の局所的な析出を抑制しやすくなる。オキサレート錯体のアニオンと他のアニオンとを組み合わせてもよい。他のアニオンは、 PF_6^- および／またはイミド類のアニオンであってもよい。
- [0048] 非水溶媒としては、エステル化合物、エーテル化合物、ニトリル化合物、アミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、ハロゲン置換体等を含む

。ハロゲン置換体としては、フッ化物等が挙げられる。非水電解質は、これらの非水溶媒を単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。

[0049] 中でも、負極集電体の脆化抑制の観点から、非水溶媒はエーテル化合物を主成分として含んでもよい。なお、ここでいう主成分とは、非水溶媒中のエーテル化合物の含有量が、50質量%以上であることを意味し、80質量%以上であってもよい。また、非水溶媒中のエーテル化合物の含有量は、95質量%以下であってもよく、100質量%以下であってもよい。非水溶媒中のエーテル化合物の含有量の範囲については、上記の上限と下限とを任意に組み合わせた範囲であってもよい。

[0050] エーテル化合物は安定性（特に耐還元性）に優れ、負極集電体表面での分解物の生成が抑制され、負極集電体への影響が小さいものと推測される。オーステナイト系ステンレス鋼を含む負極集電体に対して、エーテル化合物を主成分とする非水電解質を用いる場合、負極集電体の脆化抑制によるサイクル特性の向上効果が顕著に得られる。オーステナイト率が50%未満である場合、負極集電体の断裂発生の影響が大きくなり、エーテル化合物による効果は発揮されにくい。

[0051] エーテル化合物としては、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状エーテルとしては、1,3-ジオキソラン、4-メチルー1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、1,2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルー2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルー2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。負極集電体の脆化抑制の観点から、中でも、1,2-ジメトキシエタン、1,1,2,2-テトラフルオロエチルー2,2,2-トリフルオロエチルエーテルが好ましい。

[0052] エステル化合物としては、例えば、炭酸エステル、カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、フルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0053] 非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下である。非水電解質中のアニオンの濃度を、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下としてもよい。また、非水電解質中のオキサレート錯体のアニオンの濃度を、 0.05 mol/L 以上、 1 mol/L 以下としてもよい。

[0054] 非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤は、負極上に被膜を形成するものであってもよい。添加剤に由来する被膜が負極上に形成されることにより、デンドライトの生成が抑制され易くなる。このような添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ビニルエチルカーボネート（VEC）等が挙げられる。

[0055] （リチウム二次電池）

以下、本開示に係るリチウム二次電池の構成を、巻回型の電極群を備える円筒形電池を例にして、図面を参照しながら説明する。ただし、本開示は以下の構成に限定されるものではない。

[0056] 図1は、本開示の実施形態に係るリチウム二次電池の一例を模式的に示す縦断面図である。図2は、図1の領域IIで囲まれる部分（正極を含む一部）を拡大した図である。図3は、図1の領域IIIで囲まれる部分（負極を含む一部）を拡大した図である。なお、各図は模式的に示すものであり、各構成部材の寸法（例えば、厚み）の比率等は実際とは異なる場合がある。

[0057] リチウム二次電池10は、円筒形の電池ケースと、電池ケース内に収容さ

れた巻回式の電極群 14 および図示しない非水電解質と、を備える。電極群 14 は、帯状の正極 11 と、帯状の負極 12 とを、正極 11 と負極 12 との間にセパレータ 13 を介在させて、巻回することにより構成されている。

[0058] 負極 12 は、負極集電体により構成される。負極 12（負極集電体）は厚み X を有し、厚み Y を有するセパレータ 13 と対向する。なお、図 3 中の厚み Y は、電極群 14 をケース本体 15 に収容する前のセパレータ 13 の厚みを指す。

なお、本実施形態では、負極 12 は負極集電体のみで構成されるが、初回充電前に負極集電体の表面に予めリチウム金属シートを配置して負極を構成してもよく、負極集電体の表面に負極合材層を担持させて負極を構成してもよい。

[0059] 負極 12 は、負極リード 20 を介して負極端子を兼ねるケース本体 15 と電氣的に接続されている。負極リード 20 の一端部は、例えば、負極 12 の長手方向の端部に接続されており、他端部は、ケース本体 15 の内底面に溶接されている。

[0060] 正極 11 は、正極集電体 30 および正極合材層 31 を備え、正極リード 19 を介して、正極端子を兼ねるキャップ 26 と電氣的に接続されている。正極リード 19 の一端部は、例えば、正極 11 の長手方向の中央付近に接続されている。正極 11 から延出した正極リード 19 は、絶縁板 17 に形成された図示しない貫通孔を通して、フィルタ 22 まで延びている。正極リード 19 の他端部は、フィルタ 22 の電極群 14 側の面に溶接されている。

[0061] 電池ケースは、有底円筒形の金属製容器であるケース本体 15 と、ケース本体 15 の開口部を封口する封口体 16 とで構成される。ケース本体 15 と封口体 16 との間には、ガスケット 27 が配置されており、これにより電池ケースの密閉性が確保されている。ケース本体 15 内において、電極群 14 の巻回軸方向の両端部には、絶縁板 17、18 がそれぞれ配置されている。

[0062] ケース本体 15 は、例えば、ケース本体 15 の側壁を部分的に外側からプレスして形成された段部 21 を有する。段部 21 は、ケース本体 15 の側壁

に、ケース本体 15 の周方向に沿って環状に形成されていてもよい。この場合、段部 21 の開口部側の面で封口体 16 が支持される。

[0063] 封口体 16 は、フィルタ 22、下弁体 23、絶縁部材 24、上弁体 25 およびキャップ 26 を備えている。封口体 16 では、これらの部材がこの順序で積層されている。封口体 16 は、キャップ 26 がケース本体 15 の外側に位置し、フィルタ 22 がケース本体 15 の内側に位置するように、ケース本体 15 の開口部に装着される。封口体 16 を構成する上記の各部材は、例えば、円板形状またはリング形状である。下弁体 23 と上弁体 25 とは、各々の中央部で互いに接続されるとともに、各々の周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。フィルタ 22 と下弁体 23 とは、各々の周縁部で互いに接続している。上弁体 25 とキャップ 26 とは、各々の周縁部で互いに接続している。つまり、絶縁部材 24 を除く各部材は、互いに電氣的に接続している。

[0064] 下弁体 23 には、図示しない通気孔が形成されている。そのため、異常発熱等により電池ケースの内圧が上昇すると、上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて、下弁体 23 から離間する。これにより、下弁体 23 と上弁体 25 との電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 25 が破断し、キャップ 26 に形成された図示しない開口部からガスが排出される。

[0065] 図示例では、円筒形のリチウム二次電池について説明したが、この場合に限らず、本実施形態は適用できる。リチウム二次電池の形状は、その用途等に応じて、円筒形の他に、コイン型、角型、シート型、扁平型等の各種形状から適宜選択することができる。また、図示例では、正極と負極とをセパレータを介して巻回することで構成される巻回型の電極群を示すが、電極群の形態も特に限定されず、正極と負極とをセパレータを介して積層することで構成される積層型の電極群であってもよい。また、リチウム二次電池の電極群および非水電解質以外の構成については、公知のものを特に制限なく利用できる。

[0066] [実施例]

以下、本開示に係るリチウム二次電池を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0067] 《実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 4》

(1) 正極の作製

Li、Ni、CoおよびAlを含有するリチウム含有遷移金属酸化物（NCA；正極活物質）と、アセチレンブラック（AB；導電材）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF；結着材）とを、NCA：AB：PVdF＝95：2.5：2.5の質量比で混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて攪拌して、正極合材スラリーを調製した。次に、得られた正極合材スラリーを、正極集電体として機能するAl箔の両面に塗布した後、乾燥して、ローラーを用いて正極合材の塗膜を圧延した。最後に、得られた正極集電体と正極合材との積層体を所定の電極サイズに切断し、正極集電体の両面に正極合材層を備える正極を作製した。

[0068] (2) 負極の作製

オーステナイト率、破断強度、および破断伸びが、それぞれ表1に示す値である矩形のステンレス鋼の箔（厚みX：10μm）を負極集電体として準備した。不活性ガス雰囲気中で、当該ステンレス鋼箔にリチウム合金箔（厚み25μm）を圧着させた。このようにして負極を作製した。

[0069] 表1中、E1～E6に対して、それぞれ、以下のステンレス鋼箔を用いた。

E1：SUS304改2（Ni含有量：5質量％）

E2：SUS304改1（Ni含有量：6.5質量％）

E3：SUS304

E4：SUS316

E5：SUS316L

E6：SUS316L

[0070] 表1中、C1～C4に対して、それぞれ、以下のステンレス鋼箔を用いた。

C 1 : S U S 3 0 4 改 3 (N i 含有量 : 3 . 5 質量 %)

C 2 : S U S 3 0 4 改 4 (N i 含有量 : 2 質量 %)

C 3 : S U S 4 4 4

C 4 : S U S 4 4 4

E 2、E 1、C 1、および C 2 では、この順に、S U S 3 0 4 をベースに N i 量を減らしてフェライト量を増やした（オーステナイト率を小さくした）ステンレス鋼を用いた。

[0071] (3) 非水電解質の調製

非水溶媒に、L i P F₆を1モル/Lと、L i B F₄ (C₂O₄) を0.1モル/Lと、なるようにそれぞれ溶解させて、液体の非水電解質を調製した。表1中、エーテル系の非水電解質では、非水溶媒に1,2-ジメトキシエタンと1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルを用いた。カーボネート系の非水電解質では、非水溶媒にジメチルカーボネートを用いた。

[0072] (4) 電池の作製

上記で得られた正極に、A l製のタブを取り付けた。上記で得られた負極に、N i製のタブを取り付けた。不活性ガス雰囲気中で、正極と負極との間にセパレータを介在させて、正極と負極とを渦巻状に巻回し、巻回型の電極群を作製した。セパレータにはポリエチレン薄膜を用い、セパレータの厚みYは表1に示す値とした。得られた電極群を、A l層を備えるラミネートシートで形成される袋状の外装体に収容し、電極群を収容した外装体に上記非水電解質を注入した後、外装体を封止してリチウム二次電池を作製した。表1中、E 1～E 6は、実施例1～6の電池であり、C 1～C 4は、比較例1～4の電池である。

[0073] [評価]

得られた各電池について、25℃の環境下で充放電サイクル試験を行った。充放電は、以下の条件で行った。充電と放電との間は、20分間の休止を行った。

[0074] (充電)

電圧が4.1 Vになるまで10 mAで定電流充電を行い、その後、電流が1 mAになるまで4.1 Vで定電圧充電を行った。

[0075] (放電)

電圧が3 Vになるまで10 mAで定電流放電を行った。

[0076] 充放電を100サイクルまで繰り返し行い、100サイクル時の放電容量を測定した。評価結果を表1に示す。なお、表1中、各電池の100サイクル時の放電容量は、E1の100サイクル時の放電容量を100とするときの相対値として示す。

[0077] [表1]

電池	負極集電体			非水 電解質	セパレータ 厚み Y (μm)	負極 集電体 厚み X (μm)	厚み比 Y/X	100 サイクル時 放電容量 (index)
	オーステナイト率 (%)	破断 強度 (MPa)	破断 伸び (%)					
E1	55	1500	1	カーボンネット系	15	10	1.5	100
E2	70	1200	1.5	カーボンネット系	15	10	1.5	102
E3	95	700	5	カーボンネット系	15	10	1.5	112
E4	100	650	12	エーテル系	15	10	1.5	115
E5	100	600	15	エーテル系	35	10	3.5	118
E6	100	600	15	エーテル系	45	10	4.5	122
C1	45	650	4	カーボンネット系	15	10	1.5	88
C2	30	1200	1.7	カーボンネット系	15	10	1.5	75
C3	5	600	10	エーテル系	15	10	1.5	60
C4	5	600	10	カーボンネット系	35	10	3.5	65

[0078] オーステナイト率が50%以上であるE1～E6では、オーステナイト率が50%未満であるC1～C4に比べて、100サイクル時の放電容量が高く、サイクル特性が向上した。100サイクル後の各電池を分解して、負極集電体についてSEM観察を行ったところ、E1～E6では負極集電体での断裂発生が抑制されており、表層にクラックが発生していないことが確認された。一方、C1～C4では負極集電体に断裂が生じ、C1～C4のいずれ

も、断裂部分に伸び変形はほとんど見られず、脆性破壊であることが確認された。

[0079] オーステナイト率が50%以上であるE3～E4を比較すると、エーテル系の非水電解質を用いたE4では、カーボネート系の非水電解質を用いたE3に対して、サイクル特性が更に向上した。一方、オーステナイト率が50%未満であるC2～C3を比較すると、エーテル系の非水電解質を用いたC3では、カーボネート系の非水電解質を用いたC2に対して、サイクル特性の改善は見られなかった。

以上のことから、オーステナイト率が50%以上の負極集電体に対して、エーテル系の非水電解質を用いる場合、サイクル特性の向上効果が顕著に得られることが示された。

[0080] オーステナイト率が100%であるE4～E6を比較すると、 Y/X が2.5以上であるE5～E6では、 Y/X が2.5未満であるE4に対して、サイクル特性が更に向上した。一方、オーステナイト率が50%未満であるC2、C4を比較すると、 Y/X が2.5以上であるC4では、 Y/X が2.5未満であるC2に対して、サイクル特性の改善は見られなかった。

以上のことから、オーステナイト率が50%以上の負極集電体に対して、 Y/X が2.5以上である場合、サイクル特性の向上効果が顕著に得られることが示された。

産業上の利用可能性

[0081] 本開示のリチウム二次電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末のような電子機器、ハイブリッド、プラグインハイブリッドを含む電気自動車、太陽電池と組み合わせた家庭用蓄電池等に用いることができる。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解

釈されるべきものである。

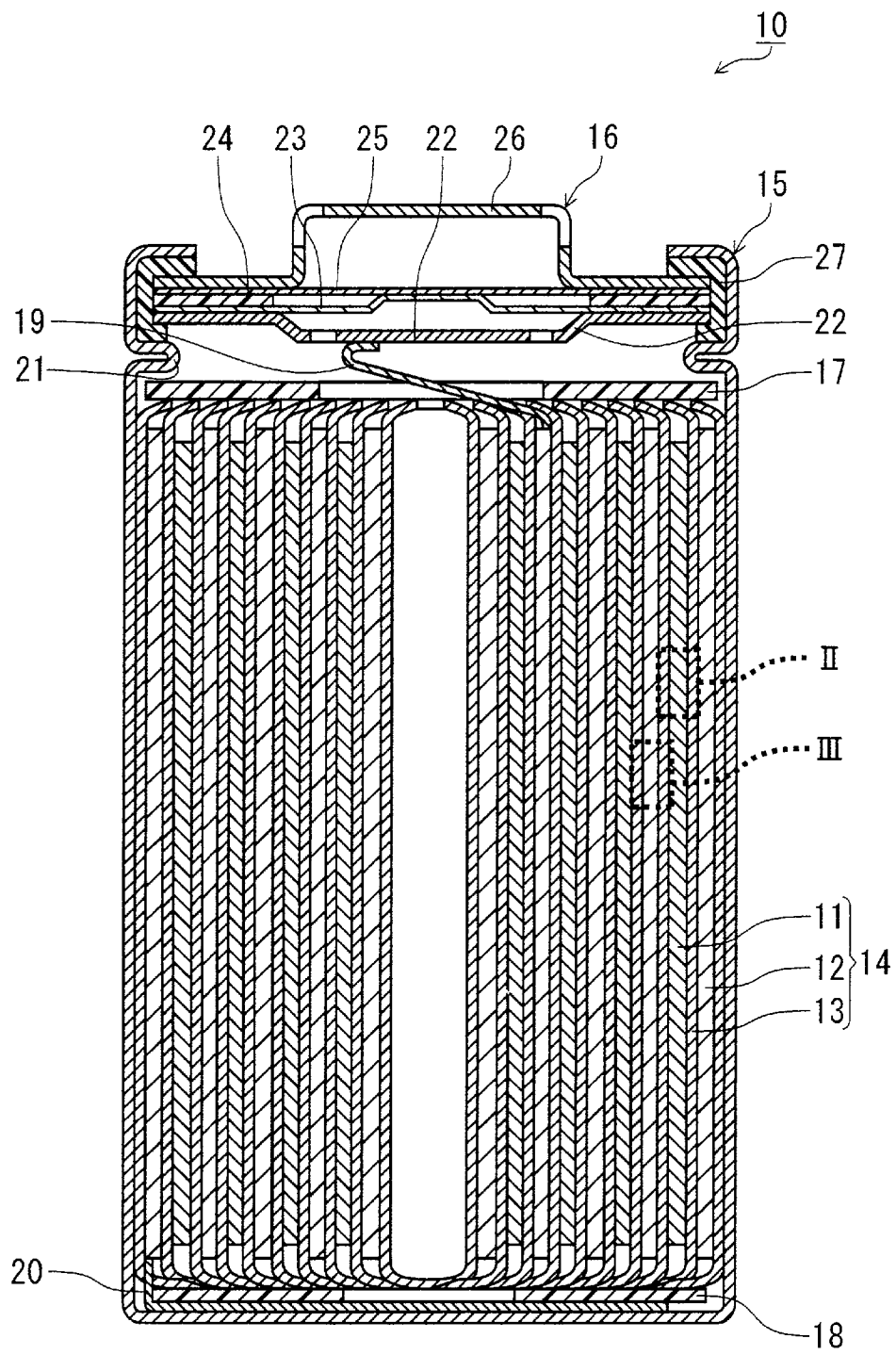
符号の説明

- [0082] 1 0 リチウム二次電池
- 1 1 正極
- 1 2 負極
- 1 3 セパレータ
- 1 4 電極群
- 1 5 ケース本体
- 1 6 封口体
- 1 7、1 8 絶縁板
- 1 9 正極リード
- 2 0 負極リード
- 2 1 段部
- 2 2 フィルタ
- 2 3 下弁体
- 2 4 絶縁部材
- 2 5 上弁体
- 2 6 キャップ
- 2 7 ガスケット
- 3 0 正極集電体
- 3 1 正極合材層

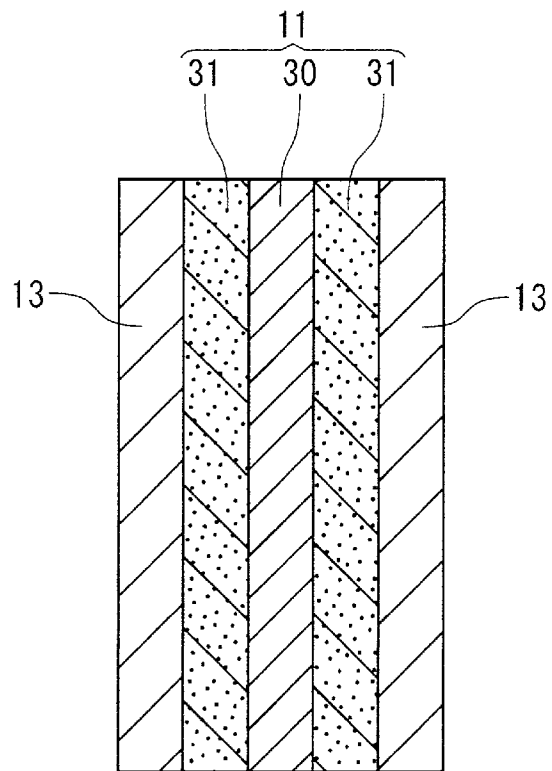
請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、
負極集電体を備える負極と、
前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、
リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備え、
前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、
前記負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼を含む、リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記負極集電体は、850MPa以下の破断強度と、3%以上の破断伸びと、を有する、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒中に溶解するリチウム塩と、を含み、
前記非水溶媒は、エーテル化合物を80質量%以上含む、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記負極集電体の厚みXに対する前記セパレータの厚みYの比： Y/X は、2.5以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

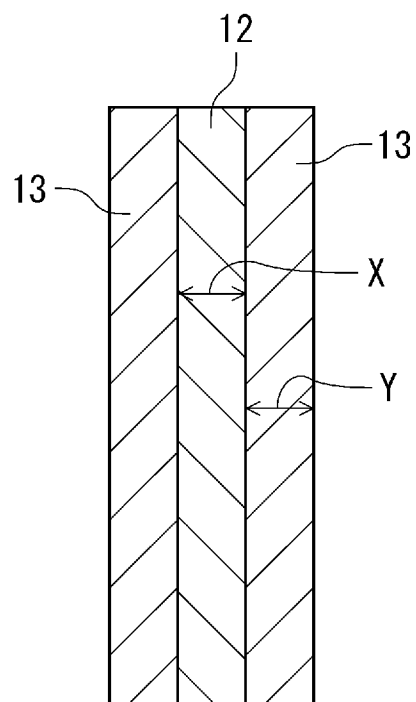
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i; **H01M 50/46**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)i
FI: H01M10/052; H01M4/66 A; H01M50/489; H01M10/0569; H01M50/46

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/052; H01M4/66; H01M10/0569; H01M50/46; H01M50/489

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-161382 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 23 June 1995 (1995-06-23) comparative examples 1-2, fig. 1	1
X	JP 05-182650 A (YUASA CORP.) 23 July 1993 (1993-07-23) examples 1-2, fig. 1	1
Y		2-4
X	JP 06-111820 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 22 April 1994 (1994-04-22) example 1	1
Y		2-4
X	JP 2005-063731 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 10 March 2005 (2005-03-10) claim 1, example 1, fig. 1	1
Y		3-4
X	WO 2019/017331 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 24 January 2019 (2019-01-24) example 1, fig. 1	1
Y		3-4

☒ 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

08 August 2022

Date of mailing of the international search report

23 August 2022

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

International application No.

PCT/JP2022/024524

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-114825 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 10 June 2013 (2013-06-10) paragraph [0034]	2
Y	WO 2013/080988 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 06 June 2013 (2013-06-06) claim 7	2
Y	JP 2016-184572 A (PANASONIC CORP.) 20 October 2016 (2016-10-20) claim 2, example 1	3
Y	JP 2001-035537 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 09 February 2001 (2001-02-09) example 1	4
Y	JP 2016-219255 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 22 December 2016 (2016-12-22) example 1, table 1	4
Y	JP 2018-206541 A (NGK INSULATORS, LTD.) 27 December 2018 (2018-12-27) example 1	4
A	JP 2020-024877 A (FDK CORP.) 13 February 2020 (2020-02-13) entire text, all drawings	1-4
A	JP 08-130036 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 21 May 1996 (1996-05-21) entire text, all drawings	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/024524

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	07-161382	A	23 June 1995	(Family: none)	
JP	05-182650	A	23 July 1993	(Family: none)	
JP	06-111820	A	22 April 1994	(Family: none)	
JP	2005-063731	A	10 March 2005	(Family: none)	
WO	2019/017331	A1	24 January 2019	US 2020/0152969	A1
				example 1, fig. 1	
				EP 3657574	A1
JP	2013-114825	A	10 June 2013	(Family: none)	
WO	2013/080988	A1	06 June 2013	TW 201330372	A
JP	2016-184572	A	20 October 2016	US 2016/0285128	A1
				claim 2, example 1	
				CN 106025270	A
JP	2001-035537	A	09 February 2001	US 6325611	B1
				example 1	
JP	2016-219255	A	22 December 2016	(Family: none)	
JP	2018-206541	A	27 December 2018	(Family: none)	
JP	2020-024877	A	13 February 2020	(Family: none)	
JP	08-130036	A	21 May 1996	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: H01M10/052; H01M4/66 A; H01M50/489; H01M10/0569; H01M50/46		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/052; H01M4/66; H01M10/0569; H01M50/46; H01M50/489 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 07-161382 A（東芝電池株式会社）23.06.1995（1995-06-23） 比較例1-2, 図1	1
X	JP 05-182650 A（株式会社ユアサコーポレーション）23.07.1993（1993-07-23） 実施例1-2, 図1	1
Y		2-4
X	JP 06-111820 A（三洋電機株式会社）22.04.1994（1994-04-22） 実施例 1	1
Y		2-4
X	JP 2005-063731 A（日本電池株式会社）10.03.2005（2005-03-10） 請求項1, 実施例1, 図1	1
Y		3-4
X	WO 2019/017331 A1（株式会社G S ユアサ）24.01.2019（2019-01-24） 実施例1, 図1	1
Y		3-4
☒ 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 08.08.2022		国際調査報告の発送日 23.08.2022
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） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-114825 A (日新製鋼株式会社) 10.06.2013 (2013 - 06 - 10) 段落0034	2
Y	WO 2013/080988 A1 (古河電気工業株式会社) 06.06.2013 (2013 - 06 - 06) 請求項7	2
Y	JP 2016-184572 A (パナソニック株式会社) 20.10.2016 (2016 - 10 - 20) 請求項2, 実施例1	3
Y	JP 2001-035537 A (日立マクセル株式会社) 09.02.2001 (2001 - 02 - 09) 実施例1	4
Y	JP 2016-219255 A (日産自動車株式会社) 22.12.2016 (2016 - 12 - 22) 実施例1, 表1	4
Y	JP 2018-206541 A (日本碍子株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) 例1	4
A	JP 2020-024877 A (F D K株式会社) 13.02.2020 (2020 - 02 - 13) 全文全図	1-4
A	JP 08-130036 A (富士写真フイルム株式会社) 21.05.1996 (1996 - 05 - 21) 全文全図	1-4

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/JP2022/024524

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	07-161382	A	23.06.1995	(ファミリーなし)	
JP	05-182650	A	23.07.1993	(ファミリーなし)	
JP	06-111820	A	22.04.1994	(ファミリーなし)	
JP	2005-063731	A	10.03.2005	(ファミリーなし)	
WO	2019/017331	A1	24.01.2019	US 2020/0152969 A1	
				実施例1, 図1	
				EP 3657574 A1	
JP	2013-114825	A	10.06.2013	(ファミリーなし)	
WO	2013/080988	A1	06.06.2013	TW 201330372 A	
JP	2016-184572	A	20.10.2016	US 2016/0285128 A1	
				請求項2, 実施例1	
				CN 106025270 A	
JP	2001-035537	A	09.02.2001	US 6325611 B1	
				実施例1	
JP	2016-219255	A	22.12.2016	(ファミリーなし)	
JP	2018-206541	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-024877	A	13.02.2020	(ファミリーなし)	
JP	08-130036	A	21.05.1996	(ファミリーなし)	