

(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
2021年9月16日(16.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/181603 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 西面
和希 (SAIMEN Kazuki); 〒3510193 埼玉県和
光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田
技術研究所内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010787

(22) 国際出願日: 2020年3月12日(12.03.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 本田技研工業株式会社 (**HONDA
MOTOR CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1078556 東京都
港区南青山二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

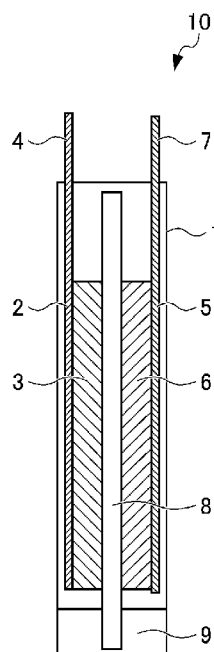
(72) 発明者: 藤野 健 (**FUJINO Takeshi**); 〒3510193
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式

(74) 代理人: 正林 真之, 外(**SHOBAYASHI Masayuki**
et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 -
7-12 サピアタワー 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,

(54) **Title:** LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE, LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND
METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電極、リチウムイオン二次電池、および
リチウムイオン二次電池用電極の製造方法



(57) **Abstract:** Provided are: a lithium-ion secondary battery electrode with which it is possible to realize a battery having
high volume energy density and in which capacity reduction due to repeated charging and discharging is suppressed even
when the amount of electrolytic solution held by the electrode is low; a lithium-ion secondary battery using said electrode;

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, 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)）

and a method for manufacturing the lithium-ion secondary battery electrode. A lithium-ion secondary battery electrode in which a highly dielectric oxide solid and the electrolytic solution are positioned in the gaps between active material particles of an electrode mixture layer, wherein: the electrode mixture layer is prepared without using water that is reactive with the highly dielectric oxide solid; and the arrangement of the highly dielectric oxide solid in the electrode mixture layer is specified.

(57) 要約：体積エネルギー密度が高く、電極が保持する電解液量が少ない場合であっても、繰り返しの充放電による容量低下が抑制された電池を実現することのできる、リチウムイオン二次電池用電極、当該正極を用いたリチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を提供する。電極合剤層における活物質粒子同士の間隙に、高誘電性酸化物固体と電解液とが配置されたリチウムイオン二次電池用電極において、高誘電性酸化物固体と反応性のある水を用いることなく電極合剤層を作成し、かつ、電極合剤層における高誘電性酸化物固体の配置を特定のものとする。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用電極、リチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用電極、当該電極を用いたリチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、高エネルギー密度を有する二次電池として、リチウムイオン二次電池が幅広く普及している。液体を電解質として用いているリチウムイオン二次電池は、正極と負極との間にセパレータを存在させ、液体の電解質（電解液）が充填された構造を有する。

[0003] このようなりチウムイオン二次電池は、用途によって様々な要求があり、例えば、自動車等を用途とする場合には、体積エネルギー密度をさらに高める要請がある。これに対しては、電極活物質の充填密度を大きくする方法が挙げられる。

[0004] 電極活物質の充填密度を増加させる方法としては、例えば、活物質粒子の粒径や粒子形状を制御して活物質粒子間の空隙を極力減らし、一定の面積に活物質粒子を多く詰め込んで高密度充填化することが提案されている（特許文献1参照）。

[0005] しかしながら、電極活物質の充填密度を大きくすると、電極内部における活物質粒子間の隙間部が減少するため、結果として、電極が保持する電解液量が相対的に減少する状況となる。

[0006] 加えて、電極活物質の充填密度が大きい電極は、充放電時の負極活物質の膨張等により、電極面圧が高くなり、その結果、電極活物質間に存在する電解液が押し出されて、電解液枯れが発生しやすい傾向となる。

[0007] そして、電極が保持する電解液量が不足した状態や、電解液が偏在した状

態で、充放電を繰り返すと、リチウムイオン不足によって抵抗が増加して電位ばらつきが発生する。その結果、電解液を構成する溶媒が分解されやすくなり、電極に不導体被膜が形成されて内部抵抗が徐々に増加し、容量低下をもたらす。

[0008] 上記のような状況の下、繰り返しの充放電による容量低下の少ないリチウムイオン二次電池については、未だ十分に実現できていない状況であった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2004-192846号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、体積エネルギー密度が高く、電極が保持する電解液量が少ない場合であっても、繰り返しの充放電による容量低下が抑制された電池を実現することのできる、リチウムイオン二次電池用電極、当該正極を用いたリチウムイオン二次電池、およびリチウムイオン二次電池用電極の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、リチウムイオン二次電池用電極に、電解液のみならず高誘電性固体粒子を共存させれば、電極内の電解液の偏在を防止するとともに、イオン導電率も向上するため、繰り返しの充放電における電池内部の抵抗増加を抑制できることを見出し、特願2018-100590号にて、電極合剤層における活物質粒子同士の間隙に、高誘電性酸化物固体と電解液とが配置されたりリチウムイオン二次電池用電極を提案した。

[0012] さらに本発明者らは、前記知見に基づいて検討を重ね、高誘電性酸化物固体の種類によっては、電極合剤層を作製するためのスラリーを構成する水により、固体粒子表面が変質して活性が低下し、電解液と高誘電性酸化物固体粒子との共存効果が低下する知見を得た。

- [0013] 例えば、高誘電性酸化物固体である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は、水系スラリーに投入すると、粒子表面にて水と反応してLiが溶出し、 LiOH を形成する。このため、電解液との相互作用が減少して電解液のイオン導電性の改善割合が小さくなり、抵抗増加を抑制する効果が低下する。加えて、黒鉛粒子等の負極活物質の表面に付着しやすくなるため、電極活物質粒子同士の間隙への分散性が低下し、さらには負極活物質表面を被覆することから充放電反応を阻害して、抵抗増加抑制への寄与度が小さくなる。
- [0014] これに対して、水系スラリーでなく、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の非水系の有機溶媒による従来工法で電極作成する方法が考えられる。しかしながら、LLZOは結着剤となるポリフッ化ビニリデン (PVDF) と反応するため、スラリーがゲル化して集電材への塗布が困難となる。また、製造コスト、電池性能の観点からは、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等のゴム系結着剤を用いた、水系スラリー工法の適用が望ましい。
- [0015] さらに本発明者らは、高誘電性酸化物固体の電極合剤層における配置についても検討を重ねた。その結果、リチウムイオン二次電池用電極においては、集電体側に配置された高誘電性酸化物固体よりも、セパレータ側に配置された高誘電性酸化物固体のほうが、電池の性能改善に効果があることを見出した。
- [0016] 特にLiイオン導電性の高誘電性酸化物固体を電極合剤層のセパレータ側の表層に配置する場合には、急速充電において、電解液中のLi濃度が小さくなると、高誘電性酸化物固体内のLiは電解液中のLi濃度の不足を緩和しようとして、高誘電性酸化物固体の表面へと移動するため、セパレータ側の充電反応が制限される。このとき、電極合剤層のセパレータ側の表層側に、高誘電性酸化物固体粒子が電極活物質の間に挟まっていることで、集電箔側への電解液の通路を確保することができる。その結果、セパレータ側の充電反応を抑制しつつ、集電箔側への電解液の供給が確保されることになり、電極合剤層における厚み方向の電位ばらつきを抑制し、セパレータ側に接する負極活物質の電析防止に寄与して、サイクル耐久性の向上に寄与すること

を見出した。

[0017] これらの新たな知見に基づき、本発明者らは、高誘電性酸化物固体と反応性のある水を用いることなく電極合剤層を作成し、かつ、電極合剤層における高誘電性酸化物固体の配置を特定のものとすれば、より高いレベルで、体積エネルギー密度が高く、電極が保持する電解液量が少ない場合であっても、繰り返しの充放電による容量低下が抑制された電池を実現できると考え、本発明を完成させるに至った。

[0018] すなわち本発明は、電解液を備えるリチウムイオン二次電池の電極であって、集電体と、前記集電体上に積層された電極合剤層とを有し、前記電極合剤層は、電極活物質と、第1の高誘電性酸化物固体と、を含み、前記電極合剤層において、前記第1の高誘電性酸化物固体は、前記電極合剤層の厚み方向に、前記集電体とは反対の表面から前記集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように配置されている、リチウムイオン二次電池用電極である。

[0019] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、前記電極活物質同士の間隙に配置されていてもよい。

[0020] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、前記電極合剤層において、前記集電体とは反対の表面から厚み方向に、厚み1/2以内の領域に配置されていてもよい。

[0021] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0022] 前記リチウムイオン二次電池用電極は、負極であってもよい。

[0023] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質であってもよい。

[0024] 前記耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質は、 Li / Li^+ 平衡電位に対し1.5V (1.5V vs Li / Li^+) 以下の還元分解電位を備えてもよい。

[0025] 前記耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質は、 $\text{Li}_{7/12}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5/12}\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、および $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_4$

3. 3 N_{0.46} からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上であってもよい。

[0026] 前記電極合剤層は、さらに、第 2 の高誘電性酸化物固体を含んでいてもよい。

[0027] 前記第 2 の高誘電性酸化物固体は、前記電極活物質同士の間隙に配置されていてもよい。

[0028] 前記第 2 の高誘電性酸化物固体は、前記電極合剤層の全体にわたって略均一に配置されていてもよい。

[0029] また別の本発明は、正極と、負極と、前記正極と前記負極とを電氣的に絶縁するセパレータと、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、前記負極は、上記のリチウムイオン二次電池用電極である、リチウムイオン二次電池である。

[0030] リチウムイオン二次電池は、前記正極、前記負極、前記セパレータ、および前記電解液を収容する容器を備え、前記セパレータは、前記容器内に貯留される該電解液に接触していてもよい。

[0031] また別の本発明は、集電体と、前記集電体上に積層された電極合剤層とを有する、リチウムイオン二次電池の電極を製造する方法であって、電極活物質と、水と、を含む電極ペーストを調製する、電極ペースト調製工程と、前記集電体の上に、前記電極ペーストを塗布し、前記水を乾燥させて電極合剤前駆層を得る、電極合剤前駆層形成工程と、第 1 の高誘電性酸化物固体と、有機溶媒と、を含む、高誘電性酸化物固体分散液を調製する、高誘電性酸化物分散液調製工程と、前記電極合剤前駆層の前記集電体の側の表面とは反対の表面に、前記高誘電性酸化物分散液を接触させ、前記有機溶媒を乾燥させて電極合剤層を得る、電極合剤層形成工程と、前記電極合剤層をプレスして、リチウムイオン二次電池用電極を得るプレス工程と、を含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法である。

[0032] 前記電極合剤層形成工程における前記接触の方法は、滴下、塗布、噴射、および含浸からなる群の少なくとも 1 種であってもよい。

[0033] 前記電極合剤層形成工程においては、前記第 1 の高誘電性酸化物固体を、

前記電極合剤層の厚み方向に、前記集電体とは反対の表面から前記集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように配置してもよい。

[0034] 前記電極ペーストは、さらに、第2の高誘電性酸化物固体を含んでいてもよい。

[0035] 前記リチウムイオン二次電池用電極は、負極であってもよい。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明のリチウムイオン二次電池の一実施態様を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0037] 次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

[0038] <リチウムイオン二次電池用電極>

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、電解液を備えるリチウムイオン二次電池の電極であって、集電体と、集電体上に積層された電極合剤層とを有し、電極合剤層は、電極活物質と、第1の高誘電性酸化物固体と、を含む。そして、電極合剤層において、第1の高誘電性酸化物固体は、電極合剤層の厚み方向に、集電体とは反対の表面から集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように配置されている。

[0039] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、リチウムイオン二次電池用正極であっても、リチウムイオン二次電池用負極であってもよいが、充放電時の負極活物質の膨張収縮への対応や、リチウムによる皮膜を抑制できる観点から、負極に適用するほうが、より本発明の効果を享受することが可能となる。

[0040] [集電体]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極における集電体は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池に用いられる公知の集電体を用いることができる。

[0041] 負極集電体の材料としては、例えば、SUS、Ni、Cu、Ti、Al、

焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等を挙げることができる。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Zn、Cu等の金属材料等が挙げられる。

[0042] また、集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができる。その厚みについても特に限定されるものではなく、例えば、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が挙げられるが、必要に応じて適宜選択することができる。

[0043] [電極合剤層]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極において、電極合剤層は、電極活物質と第1の高誘電性酸化物固体とを、必須の成分として含む。電極合剤層は、集電体の少なくとも片面に形成されていればよく、両面に形成されていてもよい。目的とするリチウムイオン二次電池の種類や構造によって、適宜選択することができる。

[0044] また、電極合剤層は、本発明の構成要素である電極活物質と第1の高誘電性酸化物固体とを必須成分として含んでいれば、その他の構成成分を任意に含んでいてもよい。任意の成分としては、例えば、導電助剤、結着剤等の公知の成分を挙げることができる。

[0045] [電極活物質]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極に含まれる電極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出することができるものであれば、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池の電極活物質として公知の物質を適用することができる。

[0046] (負極活物質)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極が、リチウムイオン二次電池用負極である場合には、負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、酸化シリコン、シリコン、およびグラファイト等の炭素材料等を挙げることができる。負極活物質としては、電極を構成できる材料から、正極と比較して卑な電位を示すものを選択すればよい。

[0047] (正極活物質)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極が、リチウムイオン二次電池用正極である場合には、正極活物質層としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiCoO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、硫化リチウム、硫黄等を挙げることができる。正極活物質としては、電極を構成できる材料から、負極と比較して貴な電位を示すものを選択すればよい。

[0048] [第1の高誘電性酸化物固体]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極に含まれる第1の高誘電性酸化物固体は、誘電性が高い酸化物であれば、特に限定されるものではない。通常、結晶状態から粉砕した固体粒子の誘電率は、元の結晶状態から変化し、誘電率は低下する。そこで、本発明に用いる第1の高誘電性酸化物固体は、できるだけ高誘電状態を維持できる状態で粉砕した粉体を用いることが好ましい。

[0049] 本発明に用いる第1の高誘電性酸化物固体の粉体比誘電率は、10以上であることが好ましく、20以上であることがさらに好ましい。粉体比誘電率が10以上であれば、充放電サイクルを繰り返したときにも内部抵抗の上昇を抑制することができ、充放電サイクルに対する優れた耐久性を有するリチウムイオン二次電池を、十分に実現することが可能となる。

[0050] ここで、本明細書における「粉体比誘電率」は、次のようにして求めた値をいう。

(粉体比誘電率の測定方法)

測定用の直径(R) 38mmの錠剤成型器に粉体を導入し、厚み(d)が1~2mmとなるように油圧プレス機を用いて圧縮し、圧粉体を形成する。圧粉体の成形条件は、粉体の相対密度(D_{powder}) = 圧粉体重量密度 / 誘電体の真比重 $\times 100$ が少なくとも40%以上で、好ましくは50%とし、この成形体についてLCRメータを用いて自動平衡ブリッジ法にて25℃における1kHzにおける静電容量 C_{total} を測定し、圧粉体比誘電率 ϵ_{total} を算出する。得られた圧粉体比誘電率から実体積部の誘電率 ϵ_{power} を求めるた

め、真空の誘電率 ε_0 を 8.854×10^{-12} 、空気の比誘電率 ε_{air} を 1 と
して、下記の式 (1) ~ (3) を用いて「粉体比誘電率 ε_{power} 」を算出した
。

$$A = (R/2)^2 \times \pi \quad (1)$$

$$C_{total} = \varepsilon_{total} \times \varepsilon_0 \times (A/d) \quad (2)$$

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{powder} \times D_{powder} + \varepsilon_{air} \times (1 - D_{powder}) \quad (3)$$

[0051] 第 1 の高誘電性酸化物固体の粒子径は、特に限定されるものではないが、
電極活物質の電極体積充填密度向上の観点から、電極活物質の粒子径の 1 /
5 以下であることが好ましく、0.02 ~ 3 μm の範囲であることがさらに
好ましい。高誘電性酸化物固体の粒子が 0.02 μm 以下となる場合には、
高誘電性を維持できず、容量維持率向上効果が得られにくくなる。粒子が 3
 μm 以上となる場合には、電極合剤層の活物質粒子の間に効果的に配置する
ことが難しくなる。また、高誘電性酸化物固体に電子導電性を付与するた
めに、特願 2018-99451 号に記載された方法で知られる炭素による被
覆を実施することが好ましい。これにより、電極体の電子導電性を阻害す
ることなく、つまり、電池の抵抗を増加させることなく、出力性能を維持す
ることができる。

[0052] (第 1 の高誘電性酸化物固体の配置)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層において、第 1 の高
誘電性酸化物固体は、電極合剤層の厚み方向に、集電体とは反対の表面から
集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有する
ように配置されている。

[0053] 電極合剤層において、第 1 の高誘電性酸化物固体を、集電体側でなく、セ
パレータ側に濃度が濃くなるように配置することにより、得られた電極を用
いたリチウムイオン二次電池の性能をより改善することができる。

[0054] 具体的には、急速充電等により、 Li イオンが減少して電解液中の Li 濃
度が小さくなると、高誘電性酸化物固体の存在により、電解液中の Li イ
オンの充電反応を阻害する。また、放電により、電解液中の Li イオンが増え

ると、高誘電性酸化物固体がリチウム塩のイオンの会合を防止して、放電反応を促進する。

[0055] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、電極合剤層のセパレータ側の表層付近に高誘電性酸化物固体粒子が存在することで、電解液の通路を確保することができ、その結果、電極合剤層における厚み方向の電位ばらつきを抑制し、電析を抑制して、リチウムイオン二次電池のサイクル耐久性を向上することができる。

[0056] なお、本発明のリチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層において、第1の高誘電性酸化物固体は、電極合剤層において、集電体とは反対の表面から厚み方向に、厚み1/2以内の領域に配置されていることが、より好ましい。厚み1/2以内の領域に配置されていることにより、厚み方向全体に誘電性酸化物粒子を傾斜して配置しなくとも、電極厚み方向の電位のばらつきを、十分に抑制することができる。

[0057] さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層において、第1の高誘電性酸化物固体は、電極活物質同士の間隙に配置されることが好ましい。電極活物質の粒子間に形成される間隙は、電極活物質の充填率によって制御することができ、電極合剤層の密度と関係する。なお、電極活物質の粒子同士の間隙には、結着剤となる樹脂バインダーや、電子導電性を与えるための導電助剤となる炭素材等が配置されていてもよい。

[0058] 電極活物質の粒子同士の間隙に、第1の高誘電性酸化物固体が配置されることにより、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、電極内部におけるリチウムイオンの拡散低下を抑制して抵抗増加を抑制でき、電極活物質の充填密度が大きい電極を実現することができる。その結果、体積エネルギー密度が高く、電極が保持する電解液量が少ない場合であっても、繰り返しの充放電による容量低下が抑制されたりチウムイオン二次電池を実現することができる。

[0059] また、電極活物質の粒子同士の間隙に、第1の高誘電性酸化物固体が配置されることにより、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、電解液の浸

透性が向上する。その結果、電極内における電解液保持の均一性が向上する。また、電極への電解液の含浸時間を短くすることができ、生産性を向上させることができる。

[0060] さらに、電極活物質の粒子同士の間隙に、第1の高誘電性酸化物固体が配置されることにより、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、誘電効果によって、リチウムイオンと陰イオンとの会合を抑制することが可能となる。その結果、例えば、リチウム塩を高濃度に含む電解液を用いた場合であっても、放電時の抵抗を低減する効果を発現することが可能となる。

[0061] (第1の高誘電性酸化物固体の種類)

第1の高誘電性酸化物固体は、誘電性が高い酸化物であれば、特に限定されるものではないが、酸化物固体電解質であることが好ましい。酸化物固体電解質であれば、安価な結晶を作成でき、かつ電気化学的な耐酸化、耐還元性に優れる。また、酸化物固体電解質は真比重が小さいため、電極重量の増加を抑制することができる。

[0062] さらに、第1の高誘電性酸化物固体は、リチウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質であることが好ましい。リチウムイオン伝導性を有する高誘電性酸化物固体電解質であれば、得られるリチウムイオン二次電池の低温における出力を、より向上することができる。また、電気化学的な耐酸化、耐還元性に優れたリチウムイオン二次電池用電極を、比較的安価に作成することができる。

[0063] 高誘電性酸化物固体としては、例えば、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.4\sim0.8$)、 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.2\sim0.5$)、 KNbO_3 等のペロブスカイト型結晶構造を有する複合金属酸化物、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 等のビスマスを含む層状ペロブスカイト型結晶構造を有する複合金属酸化物を挙げることができる。

[0064] リチウムイオン伝導性を有する高誘電性酸化物固体の例としては、例えば、化学式 $\text{Li}_{7-y}\text{La}_{3-x}\text{AxZr}_{2-y}\text{MyO}_{12}$ (式中、AはY、Nd、Sm、Gdからなる群から選択されるいずれか1種の金属であり、 x は $0\leq x$

<3の範囲であり、MはNb又はTaであり、yは $0 \leq y < 2$ の範囲である）で表され、ガーネット型構造を備える複合金属酸化物を用いることができる。

[0065] また、 $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Ta}_y\text{O}_3$ ($x/y=0.9 \sim 1.1$) のイルメナイト構造を備える複合酸化物、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ($x=2y+3z-5$ 、LLPON)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{O}_3$ (LLTO)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$ 、LATP)、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$ (LISICON) 等を挙げることができる。

[0066] より具体的には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 などが挙げられる。

[0067] 上記した通り、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、リチウムイオン二次電池用正極であっても、リチウムイオン二次電池用負極であってもよいが、充放電時の負極へのSEI皮膜の形成を抑制できる観点から、負極に適用するほうが、より本発明の効果を享受することが可能となる。

[0068] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極が負極の場合には、高誘電性酸化物固体は、耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質であることが好ましい。

[0069] 負極の電極合剤層が、耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質を含む場合には、高誘電性酸化物固体の還元分解を抑制することができ、充放電サイクルに対するさらに優れた耐久性を得ることができる。

[0070] 耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質としては、 Li/Li^+ 平衡電位に対し1.5V ($1.5\text{V vs } \text{Li}/\text{Li}^+$) 以下の還元分解電位を備えるものであることが好ましい。

[0071] 耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質の還元分解電位が、 Li/Li^+ 平衡電位に対し1.5Vを超える場合には、充電時に構成金属元素が還

元分解により溶出し、構造変化によりリチウムイオン伝導性が低下する。また、耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質が還元分解すると、該還元分解に電荷が消費され、活物質に充電されにくくなるため、リチウムイオン二次電池の使用電位範囲が変動して容量が低下する上、充放電サイクル中に著しく耐久性が悪化する。

[0072] 耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質としては、 LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、 LLTO ($\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$)、 LiNbO_3 、リン酸リチウム Li_3PO_4 、および LIPON ($\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$) となる群より選ばれる少なくとも1種以上であることが好ましい。なかでも、 Li の酸化還元電位が、黒鉛、ハードカーボン等の負極活物質の Li の酸化還元電位に近いことから、 LLZO が特に好ましい。

[0073] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極が正極の場合には、高誘電性酸化物固体は、耐酸化分解性リチウムイオン伝導性固体電解質であることが好ましい。

[0074] 正極の電極合剤層が、耐酸化分解性リチウムイオン伝導性固体電解質を含む場合には、高誘電性酸化物固体の酸化分解を抑制することができ、充放電サイクルに対するさらに優れた耐久性を得ることができる。

[0075] 耐酸化分解性リチウムイオン伝導性固体電解質としては、 Li/Li^+ 平衡電位に対し4.5V (4.5V vs Li/Li^+) 以上の酸化分解電位を備えるものであることが好ましい。

[0076] 耐酸化分解性リチウムイオン伝導性固体電解質の酸化分解電位が、 Li/Li^+ 平衡電位に対し4.5V未満である場合には、充電時に構成金属元素が酸化分解により溶出し、構造変化によりリチウムイオン伝導性が低下する。また、耐酸化分解性リチウムイオン伝導性固体電解質が酸化分解すると、該酸化分解に電荷が消費され、活物質に充電されにくくなるため、リチウムイオン二次電池の使用電位範囲が変動して容量が低下する上、充放電サイクル中に著しく耐久性が悪化する。

[0077] 耐酸化分解性リチウムイオン伝導性固体電解質としては、酸化物系ガラス

セラミックスが好ましく、例えば、 $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ 、または $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) の少なくとも1種であることが好ましい。

[0078] なかでは、 LATP ($\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$)、 LAGP ($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$)、または $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) が、特に好ましい。

[0079] (第1の高誘電性酸化物固体の配合量)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極が負極である場合には、電極合剤層における第1の高誘電性酸化物固体の配合量は、電極合剤層の全質量に対し、0.1～5質量%の範囲であることが好ましく、0.2～3質量%の範囲であることがさらに好ましい。0.3～2質量%の範囲であることが特に好ましく、この範囲であれば、配合による電極体の体積増加、重量の増加の影響が小さくかつ充放電による容量低下を最小とすることができる。

[0080] [第2の高誘電性酸化物固体]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極には、必須の構成成分となる第1の高誘電性酸化物固体以外に、任意に、第2の高誘電性酸化物固体が含まれていてもよい。第2の高誘電性酸化物固体は、第1の高誘電性酸化物固体と異なるものであれば、特に限定されるものではないが、3リン酸リチウム Li_3PO_4 やニオブ酸リチウム LiNbO_3 、を用いることができる。

[0081] (第2の高誘電性酸化物固体の配置)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層が、第2の高誘電性酸化物固体を含む場合には、第2の高誘電性酸化物固体は、電極活物質同士の間隙に配置されていることが好ましい。

[0082] さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層において、第2の高誘電性酸化物固体は、第1の高誘電性酸化物固体と同様に、電極活物質同士の間隙に配置されていることが好ましい。電極活物質同士の間隙に配置されることにより、体積エネルギー密度が高く、電極が保持する電解液量が少ない場合であっても、繰り返しの充放電による容量低下と抵抗増加が

抑制されたりリチウムイオン二次電池を実現することができる。また、電極内における電解液保持の均一性を向上するとともに、電極への電解液の含浸時間を短くすることができ、生産性を向上させることができる。

[0083] 本発明のリチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層が、第2の高誘電性酸化物固体を含む場合には、第2の高誘電性酸化物固体は、電極合剤層の全体にわたって略均一に配置されていることが好ましい。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用電極における電極合剤層は、第2の高誘電性酸化物固体が電極合剤層の全体にわたって略均一に存在し、第1の高誘電性酸化物固体が、電極合剤層の厚み方向に、集電体とは反対の表面から集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように配置されている。

[0084] なお、電極合剤層が第2の高誘電性酸化物固体を含む場合には、第2の高誘電性酸化物固体は、電極合剤層を形成するための電極ペーストの中に予め配合し、当該電極ペーストを用いて電極合剤層を作製することが好ましい。第2の高誘電性酸化物固体を電極ペーストの中に予め配合しておくことで、形成される電極合剤層において、第2の高誘電性酸化物固体を電極活物質の粒子間に容易に配置することが可能となるとともに、電極合剤層の全体にわたって、第2の高誘電性酸化物固体を均一に配置させることが容易となる。

[0085] 第2の高誘電性酸化物固体としては、上記した第1の高誘電性酸化物固体と同様のものを用いることができる。しかしながら、第2の高誘電性酸化物固体を電極ペーストに予め配合する場合には、電極ペーストを構成する溶媒との反応性が第1の高誘電性酸化物固体よりも低いものを用いることが好ましい。電極ペーストを構成する溶媒と反応性のある高誘電性酸化物固体を用いた場合には、添加量に対する効果を最大とすることが困難となる。

[0086] <リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、正極と負極とを電氣的に絶縁するセパレータと、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、負極として、上記した本発明のリチウムイオン二次電池用電極を

適用したリチウムイオン二次電池である。

[0087] 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施態様を、図1に示す。図1に示される一実施形態のリチウムイオン二次電池1は、正極集電体2上に形成された正極合剤層3を備える正極4と、負極集電体5上に形成された負極合剤層6を備える負極7と、正極4と負極7とを電氣的に絶縁するセパレータ8と、電解液9と、正極4、負極7、セパレータ8および電解液9を収容する容器10とを備える。

[0088] 容器10内で、正極合剤層3と負極合剤層6とはセパレータ8を挟んで対向しており、正極合剤層3と負極合剤層6との下方に電解液9が貯留されている。そして、セパレータ8の端部が電解液9内に浸漬されている。

[0089] 図1に示されるリチウムイオン二次電池においては、正極合剤層3は正極活物質を含み、負極合剤層6は負極活物質を含んでいる。また、負極合剤層6は、第1の高誘電性酸化物固体を含んでいる。負極合剤層6が第1の高誘電性酸化物固体を含むことにより、充電ばらつきを低減し、急速充電能力および耐久性を向上することができる。

[0090] [電解液]

本発明のリチウムイオン二次電池に用いる電解液としては、非水溶媒と、電解質とからなるものを用いることができ、該電解質の濃度は0.1～10モル/Lの範囲とすることが好ましい。

[0091] (非水溶媒)

前記非水溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性溶媒を挙げることができる。具体的には、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチル

エーテル、アセトニトリル（AN）、プロピオニトリル、ニトロメタン、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチロラクトン等を挙げることができる。

[0092] （電解質）

前記電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiF 、 LiCl 、 LiI 、 Li_2S 、 Li_3N 、 Li_3P 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ （LGPS）、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ （ $x=2y+3z-5$ 、LiPON）、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZO）、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ （LLTO）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、LATP）、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （LAGP）、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$ （LISICON）等を挙げることができるが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、またはそれらの混合物が好ましい。

[0093] また、電解液としては、イオン性液体またはイオン性液体にポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）共重合体等の脂肪族鎖を含むポリマーを含むものを挙げることができる。イオン性液体を含む電解液は、正極活物質または負極活物質の表面を柔軟に覆うことができる。

[0094] 図1に示される一実施形態のリチウムイオン二次電池1においては、電解液9は、正極合剤層3、負極合剤層6の間隙、セパレータ8の孔部を満たす一方、容器10の底部に貯留される。本実施形態においては、セパレータ8が、容器10内に貯留された電解液9に接触していることにより、電解液9が消費されたときにセパレータ8を介して、正極合剤層3および負極合剤層6に電解液9を補充することができる。

[0095] 容器10の底部に貯留される電解液9の質量は、正極合剤層3、負極合剤層6の間隙および、セパレータ8の孔部を満たす電解液9の質量の3～25

質量%の範囲とすることが好ましい。

[0096] <リチウムイオン二次電池用電極の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は、集電体と、集電体上に積層された電極合剤層とを有する、リチウムイオン二次電池の電極を製造する方法であって、電極ペースト調製工程、電極合剤前駆層形成工程、高誘電性酸化物固体分散液調製工程、電極合剤層形成工程、およびプレス工程を含む。

[0097] [電極ペースト調製工程]

電極ペースト調製工程は、電極活物質と、水と、を含む電極ペーストを調製する工程である。リチウムイオン二次電池用電極の電極合剤層の製造にあたっては、製造コスト、環境負荷、電池性能の観点から、水系スラリー工法を適用が望ましい。本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法は、電極合剤層を形成するための電極ペーストが水系であるため、上記のニーズに適應することができる。

[0098] (電極活物質)

電極ペースト調製工程において用いる電極活物質は、特に限定されるものではなく、上記の本発明のリチウムイオン二次電池用電極に適用できるものであることが好ましい。正極、負極それぞれに適應する電極活物質を、適宜選択して用いることができる。

[0099] (調製条件)

電極ペーストにおける電極活物質の濃度は、特に限定されるものではなく、後に実施する電極合剤前駆層形成工程における条件によって、適宜選択することができる。また、電極ペーストの調製方法も、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。

[0100] (第2の高誘電性酸化物固体の配合)

本発明の電極ペースト調製工程においては、後述する高誘電性酸化物固体分散液調製工程で用いる第1の高誘電性酸化物固体とは異なる、第2の高誘電性酸化物固体を、電極活物質とともに電極ペーストに配合してもよい。

[0101] 第2の高誘電性酸化物固体を電極ペーストの中に予め配合しておくことで、形成される電極合剤層において、第2の高誘電性酸化物固体を電極活物質の粒子間に容易に配置することが可能となるとともに、電極合剤層の全体にわたって、第2の高誘電性酸化物固体を略均一に配置させることが可能となる。

[0102] これにより、体積エネルギー密度が高く、電極が保持する電解液量が少ない場合であっても、繰り返しの充放電による容量低下が抑制されたりリチウムイオン二次電池を実現することができる。また、電極内における電解液保持性が均一になるとともに、電極への電解液の含浸時間を短くすることができる、生産性を向上させることができる。

[0103] 第2の高誘電性酸化物固体としては、特に限定されるものではなく、本発明のリチウムイオン二次電池用電極に適用できるものであることが好ましい。すなわち、上記した第1の高誘電性酸化物固体と同様のものを用いることができる。

[0104] なかでは、電極ペーストを構成する溶媒である水との反応性が低いものが好ましい。電極ペーストを構成する水と反応性のある固体を、第2の高誘電性酸化物固体として用いた場合には、固体粒子表面が変質して活性が低下し、添加量に対する効果を最大とすることが困難となる。

[0105] (その他の成分)

電極ペーストには、電極活物質と水とが必須成分として含まれていれば、その他の構成成分を任意に含んでもよい。任意の成分としては、例えば、上記の第2の高誘電性酸化物固体、導電助剤、結着剤等の公知の成分を挙げることができる。

[0106] [電極合剤前駆層形成工程]

電極合剤前駆層形成工程は、集電体の上に、電極ペースト調製工程で調製した電極ペーストを塗布し、電極ペーストに含まれる水を乾燥させて電極合剤前駆層を得る工程である。

[0107] 塗布の方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用すること

ができる。例えば、アプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ブレードコーティング、スピコーティング、バーコーティング等を挙げることができる。

[0108] また、電極ペーストを塗布後、電極ペーストに含まれる水を乾燥する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。乾燥条件についても、特に限定されるものではない。真空乾燥にて水を完全に除去してもよいが、予備的乾燥にとどめておき、以降の工程により高誘電性固体分散液を接触させてもよい。

[0109] [高誘電性酸化物固体分散液調製工程]

高誘電性酸化物固体分散液調製工程は、第1の高誘電性酸化物固体と、有機溶媒と、を含む、高誘電性酸化物分散液を調製する工程である。上記の通り、本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法において、電極合剤層を形成するための電極ペーストには、溶媒として水を用いる。一方で、第1の高誘電性酸化物固体を分散させる溶媒としては、有機溶媒を用いる。

[0110] (第1の高誘電性酸化物固体)

高誘電性酸化物固体分散液調製工程において用いる第1の高誘電性酸化物固体は、特に限定されるものではなく、上記の本発明のリチウムイオン二次電池用電極に適用できるものであることが好ましい。

[0111] 高誘電性酸化物固体分散液を調製する溶媒は、水ではなく有機溶媒であるため、水との反応性がある高誘電性酸化物固体であっても、適用することができる。水との反応性がある高誘電性酸化物固体としては、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) 等が挙げられる。本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法においては、水との反応性を有する高誘電性酸化物固体であっても、その活性を損なうことなく電極を作製することができる。

[0112] (有機溶媒)

高誘電性酸化物固体分散液を構成する有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルコール類、ケトン類、カーボネート類、ニト

リル化合物が挙げられるが、固体酸化物の表面反応を低減する観点から、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒の中でもリチウムイオン電池の電解液に用いる溶媒であれば、一部が残留しても電解液成分として機能するため、特に好ましい。

[0113] さらに具体的には、例えば炭酸エステルが挙げられる。環状の炭酸エステルとしては、例えば、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等を挙げることができる。また、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネート等、化合物の水素基の一部または全てがフッ素化された環状炭酸エステルであってもよい。鎖状の炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソピルカーボネート等を挙げることができる。

[0114] (調製条件)

高誘電性酸化物固体分散液における第1の高誘電性酸化物固体の濃度は、特に限定されるものではなく、後に実施する電極合剤層形成工程における条件によって、適宜選択することができる。また、高誘電性酸化物固体分散液の調製方法も、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。

[0115] [電極合剤層形成工程]

電極合剤層形成工程は、電極合剤前駆層形成工程で得られた電極合剤前駆層の集電体の側の表面とは反対の表面に、高誘電性酸化物固体分散液調製工程で調製した高誘電性酸化物分散液を接触させ、続いて、高誘電性酸化物固体分散液に含まれる有機溶媒を乾燥させて電極合剤層を得る工程である。

[0116] 電極合剤層形成工程において、電極合剤前駆層の集電体の側の表面とは反対の表面に、高誘電性酸化物固体分散液調製工程で得られた高誘電性酸化物分散液を接触させる方法は、特に限定されるものではないが、滴下、塗布、噴射、および含浸からなる群の少なくとも1種であることが好ましい。

[0117] また、高誘電性酸化物固体分散液を接触後、高誘電性酸化物固体分散液に含まれる有機溶媒を乾燥する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。乾燥条件についても、特に限定されるものではない。

[0118] 電極合剤前駆層の集電体の側の表面とは反対の表面にのみ、高誘電性酸化物分散液を接触させて、続いて、高誘電性酸化物固体分散液に含まれる有機溶媒を乾燥させることにより、高誘電性酸化物固体分散液に含まれる第1の高誘電性酸化物固体を、電極合剤層の厚み方向に、集電体とは反対の表面から集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように配置することができる。

[0119] なお、本発明のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法においては、最終的に得られるリチウムイオン二次電池用電極において、第1の高誘電性酸化物固体が、電極合剤層において、集電体とは反対の表面から厚み方向に、厚み1/2以内の領域に配置されるように実施することが好ましい。第1の高誘電性酸化物固体が厚み1/2以内の領域に配置されていることにより、厚み方向全体に誘電性酸化物粒子を傾斜して配置しなくとも、電極厚み方向の電位のばらつきを、十分に抑制することができる。

[0120] [プレス工程]

プレス工程は、電極合剤層形成工程で得た電極合剤層をプレスして、最終的にリチウムイオン二次電池用電極を得る工程である。

[0121] 電極合剤層をプレスすることにより、電極密度を向上させて体積エネルギー密度を向上させるとともに、第1の高誘電性酸化物固体、および任意に添加する第2の高誘電性酸化物固体を、電極活物質同士の間隙に配置することが可能となる。

[0122] また、プレスにより、電極合剤層の集電体とは反対の表面付近に存在する高誘電性酸化物固体の充填密度よりも、集電体側に存在する高誘電性酸化物固体の充填密度が低くなる濃度勾配を、容易に形成することができる。

[0123] 電極ペースト調製工程において、第2の高誘電性酸化物固体を配合した場

合には、プレス工程実施後に得られるリチウムイオン二次電池用電極において、第2の高誘電性酸化物固体は電極合剤層の全体にわたって略均一に存在し、一方で、第1の高誘電性酸化物固体は、電極合剤層の厚み方向に、集電体とは反対の表面から集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように存在することとなる。

[0124] 電極合剤層をプレスする方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。プレス条件についても、特に限定されるものではない。

[0125] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、本発明のリチウムイオン二次電池用電極を負極に用いていれば、特に限定されるものではなく、本技術分野における通常の方法を適用することができる。

実施例

[0126] 次に、実施例および比較例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0127] <実施例1>

[負極の作製]

結着剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)と、導電助剤としてアセチレンブラックとを混合し、プラネタリーミキサーを用いて分散し、混合物を得た。得られた混合物に負極活物質として人造黒鉛(AG、 $D50 = 12\ \mu\text{m}$)を混合し、再度プラネタリーミキサーを用いて分散処理を実施し、負極合剤用混合物を得た。続いて、得られた負極合剤用混合物を、水に分散させ、結着剤であるスチレンブタジエンゴム(SBR)を添加して、質量比で、負極活物質：導電助剤：スチレンブタジエンゴム(SBR)：結着剤(CMC) = 96.5 : 1 : 1.5 : 1となるように負極合剤ペーストを作製した。

[0128] 負極集電体として厚み $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を準備し、作製した負極合剤ペーストを負極集電体の片面に塗布し、 100°C で10分乾燥させた後、第1の高

誘電性酸化物固体粒子として平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) を N -メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散した液体に浸し、負極合剤層全体に対する LLZO の質量比が $0.5\ \text{wt}\%$ となるように浸透させた。続いて、 60°C で 10 分乾燥後、ロールプレスで $1\ \text{t}/\text{cm}$ の線圧で加圧し、続いて、 120°C の真空中で乾燥させることで、負極合剤層が $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ の密度となるリチウムイオン二次電池用負極を作製した。なお、作製した負極は、 $34\ \text{mm} \times 44\ \text{mm}$ に打ち抜き加工して用いた。

[0129] [正極の作製]

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622、 $D50 = 12\ \mu\text{m}$)、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を、各成分の比率が質量比で、正極活物質：導電助剤：樹脂バインダー (PVDF) = $96.5 : 1.5 : 2$ となるよう混合し、プラネタリーミキサーを用いて分散処理を行い、正極合剤用混合物を得た。続いて、得られた正極合剤用混合物を N -メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて、正極合剤ペーストを作製した。

[0130] 正極集電体として厚み $12\ \mu\text{m}$ のアルミ箔を準備し、作製した正極合剤ペーストを正極集電体の片面に塗布し、 120°C で 10 分乾燥させた後、ロールプレスで $1\ \text{t}/\text{cm}$ の線圧で加圧し、続いて、 120°C の真空中で乾燥させることで、正極合剤層が $3.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ の密度となるリチウムイオン二次電池用正極を作製した。なお、作製した正極は、 $30\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ に打ち抜き加工して用いた。

[0131] [リチウムイオン二次電池の作製]

セパレータとして、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの 3 層積層体 (厚み $20\ \mu\text{m}$) を準備した。二次電池用アルミニウムラミネート (大日本印刷製) を熱シールして袋状に加工した容器の中に、上記で作製した正極、セパレータ、負極を積層して挿入した。

[0132] このとき、正極の正極合剤層と負極の負極合剤層との間にセパレータを挟み、正極集電体の正極合剤層が形成されていない部分と負極集電体の負極合

剤層が形成されていない部分とが容器外に出るようにし、電解液を容器内に注入した後、容器を真空封し、底部に貯留される電解液にセパレータの端部が浸漬されたりチウムイオン二次電池を作製した。

[0133] 電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを、体積比30：30：40で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1.0mol/Lとなるよう溶解した溶液を用いた。

[0134] 本実施例のリチウムイオン二次電池は、負極にのみ高誘電性酸化物固体を含み、負極活物質は、その表面の一部で高誘電性酸化物固体に接触しており、それ以外の部分で電解液に接触している。得られたリチウムイオン二次電池について、以下の評価を実施した。評価結果を表1に示す。

[0135] <実施例2>

負極において、負極合剤層に入応配合する第1の高誘電性酸化物固体の粒径を、表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0136] <実施例3～4>

[負極の作製]

負極活物質：導電助剤：第1の誘電性粒子：第2の誘電性粒子：スチレンブタジエンゴム（SBR）：結着剤（CMC）＝95.3：1：0.2：1：1.5：1となるように配合量を設定し、第1の誘電性粒子を除いて、実施例1と同様にして、負極合剤ペーストを作製した。実施例3には第2の誘電性粒子として3リン酸リチウムを用い、実施例4にはニオブ酸リチウムを用いた。

負極集電体として厚み12 μm の銅箔を準備し、作製した負極合剤ペーストを負極集電体の片面に塗布し、100℃で10分乾燥させた後、ガラス製ビーカーに入れて、減圧乾燥炉で60℃24時間乾燥した。その後、第1の高誘電性酸化物固体粒子として平均粒子径0.2 μm の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZO）をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散した液体に浸し、負極合剤層全体に対するLLZOの質量比が0.2wt%となるように

浸透させた。ビーカーに入れ、電極全体が濡れる様に上部から滴下した。これを減圧乾燥炉に入れて、減圧含浸法により負極電極合剤内部を行い活物質粒子間に分散溶液を浸透させた。この電極体を、 120°C で10分乾燥させた後、ロールプレスを行った。負極合剤層が 1.5 g/cm^3 の密度となるリチウムイオン二次電池用負極を作製した。なお、作製した負極は、 $34\text{ mm} \times 44\text{ mm}$ に打ち抜き加工して用いた。

[0137] [正極の作製]

実施例1と同様にして、正極を作製した。

[0138] [リチウムイオン二次電池の作製]

実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0139] <比較例>

[負極の作製]

実施例1と同様にして、負極合剤ペーストを作製した。負極集電体として厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔を準備し、作製した負極合剤ペーストを負極集電体の片面に塗布し、 100°C で10分乾燥させた後、高誘電性酸化物固体粒子が分散する分散液に浸す工程を経ることなく、ロールプレスで 1 t/cm の線圧で加圧し、続いて、 120°C の真空中で乾燥させることで、負極合剤層が 1.5 g/cm^3 の密度となるリチウムイオン二次電池用負極を作製した。なお、作製した負極は、 $34\text{ mm} \times 44\text{ mm}$ に打ち抜き加工して用いた。

[0140] [正極の作製]

実施例1と同様にして、正極を作製した。

[0141] [リチウムイオン二次電池の作製]

実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0142] <評価>

実施例1～4、および比較例1で得られたリチウムイオン二次電池につき、以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0143] [第1の高誘電性酸化物固体の配置状況の観察（SEM観察）]

作製したリチウムイオン二次電池用電極における第1の高誘電性酸化物固

体の分散状態を確認するため、電極合剤層の断面をイオンミリング法により作製し、SEMにより観察した。

[0144] 断面SEMの撮影範囲は、電極合剤層の厚み方向（上下方向）に対し100%の範囲を選択した。撮影倍率は、約5000倍～10000倍とし、分割して複数の画像を撮影し、第1の高誘電性酸化物固体であるLLZOの配置状態を確認した。

[0145] 実施例1～4で作製したリチウムイオン二次電池用負極に合剤層の厚みは77 μ mであり、セパレータ側（集電体とは反対側）となる上部層に、LLZO微粒子は集中していた。また、LLZO以外の粒子も、合剤層のセパレータ側（集電体とは反対側）の表層から厚みの半分程度となる、深さ38 μ mまで存在していることを確認した。

[0146] なお、電極合剤層の厚みを100とし、セパレータ側（集電体とは反対側）の表層から深さ方向25%までの領域をAとし、深さ方向25%～50%の領域をBとし、Aの領域に存在するLLZOと、Bの領域に存在するLLZOとの比（A：B）を、第一の高誘電性固体酸化物の配置の濃度勾配として求めた。A：Bの比率は、断面SEMの反射電子像について二値化処理を行い、輝度分布曲線のグラフを作成し、A領域とB領域におけるLLZOの面積率から、A：Bを算出した。

[0147] [初期放電容量]

得られたリチウムイオン二次電池について、測定温度（25℃）で1時間放置し、0.33Cで4.2Vまで定電流充電を行い、続けて4.2Vの電圧で定電圧充電を1時間行い、30分間放置した後、0.2Cの放電レートで2.5Vまで放電を行って、放電容量を測定した。

[0148] [初期セル抵抗]

初期放電容量測定後のリチウムイオン二次電池を、充電レベル（SOC（State of Charge））50%に調整した。次に、Cレートを0.2Cとして10秒間パルス放電し、10秒放電時の電圧を測定した。そして、横軸を電流値、縦軸を電圧として、0.2Cにおける電流に対する1

0秒放電時の電圧をプロットした。次に、5分間放置後、補充電を行ってSOCを50%に復帰させた後、さらに5分間放置した。

[0149] 次に、上記の操作を、0.5C、1C、2C、3C、4Cの各Cレートについて行い、各Cレートにおける電流に対する10秒放電時の電圧をプロットした。そして、各プロットから得られた近似直線の傾きを、リチウムイオン二次電池の初期セル抵抗とした。

[0150] [耐久後放電容量]

充放電サイクル耐久試験として、45℃の恒温槽にて、1.0Cで4.2Vまで定電流充電を行った後、1.5Cの放電レートで2.5Vまで定電流放電を行う操作を1サイクルとし、該操作を500サイクル繰り返した。500サイクル終了後、恒温槽を25℃として2.5V放電後の状態で24時間放置し、その後、初期放電容量の測定と同様にして、耐久後の放電容量を測定した。

[0151] [耐久後セル抵抗]

耐久後放電容量測定後のリチウムイオン二次電池を、充電レベル(SOC(State of Charge))50%に調整し、初期セル抵抗の測定と同様の方法で、耐久後セル抵抗を求めた。

[0152] [容量維持率]

初期放電容量に対する耐久後放電容量を求め、容量維持率とした。

[0153] [セル抵抗上昇率]

初期セル抵抗に対する耐久後セル抵抗を求め、セル抵抗上昇率とした。

[0154]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
負極	負極活物質	人造黒鉛	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ
	負極合材層の密度 (g/cm ³)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	第 1 の高誘電性酸化物固体	LLZO	LLZO	LLZO	LLZO	—
	粉体比誘電率	48	48	48	48	—
	粒子径 D50 (μm)	0.2	0.4	0.2	0.2	—
	質量比 (wt%)	0.5	0.5	0.3	0.3	—
	配置状況 (A : B)	81:19	81:19	87:13	87:13	0:0
	第 2 の高誘電性酸化物固体	—	—	Li3PO4	LiNbO2	—
	粉体比誘電率	—	—	48	201	—
	粒子径 D50 (μm)	—	—	0.4	0.4	—
正極	質量比 (wt%)	—	—	1	1	—
	正極活物質	NCM622	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ
	正極合材層の密度 (g/cm ³)	3.3	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ
	放電容量 (mAh)	40.2	40.2	39.8	39.8	40.6
	初期セル抵抗 Ω@SOC50%	1.05	1.05	1.08	1.08	1.00
	耐久後放電容量 (mAh)	35.4	35.8	36.2	36.4	32.9
	耐久後セル抵抗 Ω@SOC50%	1.42	1.42	1.43	1.43	1.43
	容量維持率 (%)	88.0	89.0	91.0	91.5	81.0
	セル抵抗上昇率 (%)	135.0	135.0	132.0	132.0	143.0

符号の説明

- [0155]
- | | |
|----|-------------|
| 1 | リチウムイオン二次電池 |
| 2 | 正極集電体 |
| 3 | 正極合剤層 |
| 4 | 正極 |
| 5 | 負極集電体 |
| 6 | 負極合剤層 |
| 7 | 負極 |
| 8 | セパレータ |
| 9 | 電解液 |
| 10 | 容器 |

請求の範囲

- [請求項1] 電解液を備えるリチウムイオン二次電池の電極であって、
集電体と、前記集電体上に積層された電極合剤層とを有し、
前記電極合剤層は、電極活物質と、第1の高誘電性酸化物固体と、
を含み、
前記電極合剤層において、前記第1の高誘電性酸化物固体は、前記
電極合剤層の厚み方向に、前記集電体とは反対の表面から前記集電体
に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有する
ように配置されている、リチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項2] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、前記電極活物質同士の間隙に配
置されている、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項3] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、前記電極合剤層において、前記
集電体とは反対の表面から厚み方向に、厚み1/2以内の領域に配置
されている、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用電
極。
- [請求項4] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、酸化物固体電解質である、請求
項1～3いずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項5] 前記リチウムイオン二次電池用電極は、負極である、請求項1～4
いずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項6] 前記第1の高誘電性酸化物固体は、耐還元分解性リチウムイオン伝
導性固体電解質である、請求項1～5いずれかに記載のリチウムイオ
ン二次電池用電極。
- [請求項7] 前記耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質は、 Li/Li^+
+平衡電位に対し1.5V (1.5V vs Li/Li^+) 以下の
還元分解電位を備える、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用
電極。
- [請求項8] 前記耐還元分解性リチウムイオン伝導性固体電解質は、 Li_7La
 $_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $LiNbO_3$ 、 Li_3PO_4 、お

よび $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上である、請求項 6 または 7 に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[請求項 9] 前記電極合剤層は、さらに、第 2 の高誘電性酸化物固体を含む、請求項 1 ～ 8 いずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[請求項 10] 前記第 2 の高誘電性酸化物固体は、前記電極活物質同士の間隙に配置されている、請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[請求項 11] 前記第 2 の高誘電性酸化物固体は、前記電極合剤層の全体にわたって略均一に配置されている、請求項 9 または 10 に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

[請求項 12] 正極と、負極と、前記正極と前記負極とを電氣的に絶縁するセパレータと、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記負極は、請求項 1 ～ 11 いずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極である、リチウムイオン二次電池。

[請求項 13] 前記正極、前記負極、前記セパレータ、および前記電解液を収容する容器を備え、

前記セパレータは、前記容器内に貯留される該電解液に接触している、請求項 12 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項 14] 集電体と、前記集電体上に積層された電極合剤層とを有する、リチウムイオン二次電池の電極を製造する方法であって、

電極活物質と、水と、を含む電極ペーストを調製する、電極ペースト調製工程と、

前記集電体の上に、前記電極ペーストを塗布し、前記水を乾燥させて電極合剤前駆層を得る、電極合剤前駆層形成工程と、

第 1 の高誘電性酸化物固体と、有機溶媒と、を含む、高誘電性酸化物分散液を調製する、高誘電性酸化物固体分散液調製工程と、

前記電極合剤前駆層の前記集電体の側の表面とは反対の表面に、前記高誘電性酸化物分散液を接触させ、前記有機溶媒を乾燥させて電極

合剤層を得る、電極合剤層形成工程と、

前記電極合剤層をプレスして、リチウムイオン二次電池用電極を得るプレス工程と、

を含む、リチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

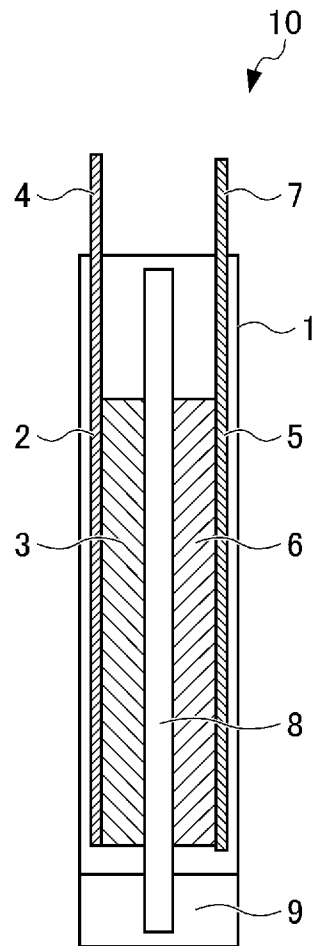
[請求項15] 前記電極合剤層形成工程における前記接触の方法は、滴下、塗布、噴射、および含浸からなる群の少なくとも1種である、請求項14に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[請求項16] 前記電極合剤層形成工程においては、前記第1の高誘電性酸化物固体を、前記電極合剤層の厚み方向に、前記集電体とは反対の表面から前記集電体に向かって減少するように、連続的または段階的に濃度勾配を有するように配置する、請求項14または15に記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[請求項17] 前記電極ペーストは、さらに、第2の高誘電性酸化物固体を含む、請求項14～16いずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[請求項18] 前記リチウムイオン二次電池用電極は、負極である、請求項14～17いずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/139 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0566 (2010.01) i

FI: H01M4/13, H01M4/62 Z, H01M4/139, H01M10/0566, H01M10/052

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 2014-522549 A (LG CHEM, LTD.) 04 September 2014, paragraphs [0031]-[0033], [0065], fig. 4	1-3, 5, 9-10, 12-13
X	JP 2015-103355 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 04 June 2015, paragraphs [0057]-[0065], fig. 3 (C)	1-2, 4, 6-8
A	JP 2009-43536 A (TOYOTA MOTOR CORP., TOYOTA CENTRAL RES & DEV LABS INC.) 26 February 2009	1-18
A	JP 2011-44252 A (OHARA INC.) 03 March 2011	1-18
A	JP 2004-171875 A (SONY CORP.) 17 June 2004	1-18
A	WO 2019/225437 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 28 November 2019	1-18

☐ 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
02.06.2020

Date of mailing of the international search report
16.06.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/010787

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-522549 A	04.09.2014	JP 2016-42467 A US 8951669 B2 column 6, lines 14- 35, column 10, line 56 to column 11, line 7, fig. 4 WO 2013/154253 A1 EP 2838140 A1 KR 10-2013-0114926 A CN 103828092 A	
JP 2015-103355 A	04.06.2015	(Family: none)	
JP 2009-43536 A	26.02.2009	(Family: none)	
JP 2011-44252 A	03.03.2011	(Family: none)	
JP 2004-171875 A	17.06.2004	(Family: none)	
WO 2019/225437 A1	28.11.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M10/0566; H01M10/052		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2014-522549 A（エルジー・ケム・リミテッド）04.09.2014（2014-09-04） 段落0031-0033, 0065、図4	1-3, 5, 9-10, 12-13
X	JP 2015-103355 A（トヨタ自動車株式会社）04.06.2015（2015-06-04） 段落0057-0065、図3(C)	1-2, 4, 6-8
A	JP 2009-43536 A（トヨタ自動車株式会社、株式会社豊田中央研究所）26.02.2009 （2009-02-26）	1-18
A	JP 2011-44252 A（株式会社オハラ）03.03.2011（2011-03-03）	1-18
A	JP 2004-171875 A（ソニー株式会社）17.06.2004（2004-06-17）	1-18
A	WO 2019/225437 A1（本田技研工業株式会社）28.11.2019（2019-11-28）	1-18
☐ 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 02.06.2020		国際調査報告の発送日 16.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/010787

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-522549	A	04.09.2014	JP	2016-42467	A	
				US	8951669	B2	
				第6欄14-35行、第10欄56行- 第11欄7行、図4			
				WO	2013/154253	A1	
				EP	2838140	A1	
				KR	10-2013-0114926	A	
				CN	103828092	A	
JP	2015-103355	A	04.06.2015	(ファミリーなし)			
JP	2009-43536	A	26.02.2009	(ファミリーなし)			
JP	2011-44252	A	03.03.2011	(ファミリーなし)			
JP	2004-171875	A	17.06.2004	(ファミリーなし)			
WO	2019/225437	A1	28.11.2019	(ファミリーなし)			