

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/098682

発行日 平成30年9月27日 (2018.9.27)

(43) 国際公開日 平成29年6月15日 (2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5H029
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5H050
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2017-554772 (P2017-554772)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2016/004614
 (22) 国際出願日 平成28年10月18日 (2016.10.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-241483 (P2015-241483)
 (32) 優先日 平成27年12月10日 (2015.12.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 00000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
 (74) 代理人 110001427
 特許業務法人前田特許事務所
 (72) 発明者 ▲高▼岡 歩
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
 カネカ内
 (72) 発明者 脇 晶子
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
 カネカ内
 Fターム(参考) 5H029 AJ06 AJ07 AJ12 AK03 AK18
 AL02 AL03 AM03 AM04 AM05
 AM07 BJ04 BJ12 HJ01 HJ02
 HJ05 HJ18

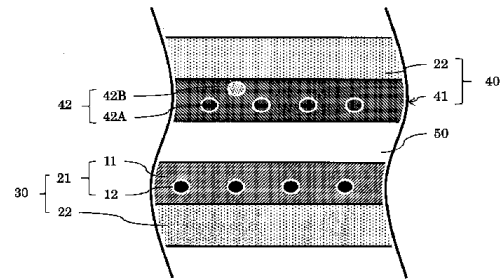
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

本発明は、優れたレート特性を発揮しつつ、ガスの発生と負極電極の微小短絡とが抑制される非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、正極40と、非水電解液60と、負極30と、電気絶縁材料からなるセパレータ50と、が封入されてなる封入体70を有する非水電解液二次電池10であって、負極30は、少なくとも負極活物質12と負極バインダー11とを含む負極活物質層21を集電体22上に形成され、負極活物質12はチタン化合物を主成分とし、チタン化合物の粒径が0.1 μm以上20.0 μm以下であり、負極バインダー11はポリフッ化ビニリデン(PVdF)にカルボキシ基を導入した酸変性PVdFであり、封入体70内の負極水分量が400 ppm以下である、非水電解液二次電池に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、非水電解液と、負極と、前記正極と前記負極との間に挟持された電気絶縁材料からなるセパレータと、が封入されてなる封入体を有する非水電解液二次電池であって、前記負極が負極活物質とバインダーを含む負極活物質層を集電体上に塗布してなり、前記負極活物質がチタン化合物を主成分とし、前記チタン化合物の平均粒径が $0.1 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、前記バインダーがポリフッ化ビニリデン (PVdF) にカルボキシ基を導入した酸変性 PVdF であり、前記封入体内の負極水分量が 400 ppm 以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

10

【請求項 2】

前記酸変性 PVdF 中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率が、前記酸変性 PVdF 中の全モノマー単位の $0.05 \text{ mol} \% \sim 1.0 \text{ mol} \%$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

電池の充電状態 (SOC) を 50% 以上とし、 25°C で 14 日以上保管したときの電池電圧変動が、 0.01 V 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】

前記チタン化合物がチタン酸化合物、チタン酸リチウム、および二酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

20

【請求項 5】

前記チタン酸化合物が、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】

前記チタン酸リチウムが、スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】

前記二酸化チタンが、ブロンズ型構造であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

30

【請求項 8】

前記正極が、正極活物質としてスピネル型マンガン酸リチウムを含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】

前記正極が、前記正極活物質として層状岩塩型化合物を更に含み、前記正極活物質に対して、前記層状岩塩型化合物が 2 質量% 以上 5 質量% 以下含まれることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】

前記層状岩塩型化合物が、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム、およびニッケルコバルトマンガン酸リチウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

負極活物質にチタン化合物を用いた非水電解液二次電池は、高安全性、長寿命性、およ

50

びレート特性に優れて安定性のある電池が求められる分野で用いられている。一方で非水電解液二次電池の出力を高めることも市場から求められている。

【0003】

例えば、負極活物質の粒径を小さくして比表面積を広げることで、電池の出力を高める方法がある。しかし、活物質の粒径を小さくすると、電極の基材との結着性が弱くなる。その結果、活物質が脱落し、電池が微小短絡を起こすことが問題である。

【0004】

その対策として、特許文献1にはカルボキシ基を有するPVdFを負極バインダーとして用いることで、負極基材と負極活物質との結着力を向上させる技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2012/049967号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1の技術は、チタン化合物を用いた非水電解液二次電池において、電解液由来のガスを発生させることが問題である。そして充放電を繰り返すことでガスが蓄積されると、電池性能を悪化させる原因となる。

【0007】

本発明は、前記の問題を解決するためになされたものである。その目的は、優れたレート特性を発揮しつつ、ガスの発生と負極電極の微小短絡とが抑制される非水電解液二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

正極と、非水電解液と、負極と、電気絶縁材料からなるセパレータと、が封入されてなる封入体を有する非水電解液二次電池において、負極は、少なくとも負極活物質と負極バインダーとを含む負極活物質層を集電体上に塗布することにより形成される。負極活物質はチタン化合物を主成分とし、チタン化合物の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下である。負極バインダーはポリフッ化ビニリデン(PVdF)にカルボキシ基を導入した酸変性PVdFである。そして、封入体内の負極水分量が 400ppm 以下である。

【0009】

酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率は、酸変性PVdF中の全モノマー単位の $0.05\text{mol}\%$ 以上 $1.0\text{mol}\%$ 以下が好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の非水電解液二次電池によると、優れたレート特性を発揮しつつ、ガスの発生と負極電極の微小短絡とが抑制される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】は、封入体の電極部分の拡大図である。

【図2】は、非水電解液二次電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の一実施形態について説明する。

【0013】

図1は封入体の電極部分の拡大図である。電極部分は、少なくとも負極30と、正極40と、セパレータ50とから成る。負極30は、負極バインダー11および負極活物質12を含む負極活物質層21、ならびに集電体22から成る。正極40は、正極活物質42を含む正極活物質層41および集電体22から成る。

10

20

30

40

50

【0014】

負極バインダー11は負極活物質層21と集電体22との結着性を高める材料である。負極バインダー11として、酸変性PVdFを使用する。酸変性PVdFを用いることで、負極バインダー11を多く用いない場合であっても、負極活物質層21と集電体22との結着において十分な接着強度が得られる。

【0015】

酸変性PVdFとは、少なくとも酸性基を有するPVdFを指し、酸性基はカルボキシ基である。

【0016】

酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率は、酸変性PVdF中の全モノマー単位の0.05mol%以上1.5mol%以下が好適に用いられる。負極活物質層21の剥離がより抑制されるとの観点から0.05mol%以上1.0mol%以下が好ましく、ガス発生がより抑制されるとの観点から0.1mol%以上1.0mol%以下がより好ましく、0.2mol%以上0.5mol%以下がさらに好ましい。

10

【0017】

特に酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率が0.05mol%以上1.0mol%以下である非水電解液二次電池10は、負極30において微小短絡の発生が抑制される。その結果、電池の充電状態(SOC)が50%であって、25℃で14日間静置したとしても、保管試験前の電池電圧と、保管試験後の電池電圧との差が0.01V以下となる。

20

【0018】

酸変性PVdF中のカルボキシ基含有モノマー単位の比率は、例えば、¹H NMRを用いて測定したカルボキシ基およびPVdFの主鎖(-CH₂CF₂-)のCH₂由来のピークの面積比から求められる。

【0019】

酸変性のPVdFの平均分子量[単位:g/mol]は6.0×10⁵以上1.0×10⁶以下であれば好適に用いられる。この範囲内であれば、PVdFを容易に取り扱えるため、その結果として負極活物質層21が生産性良く作製される。

【0020】

負極バインダー11の量は、結着力とエネルギー密度とのバランスの観点から、活物質100質量部に対して1質量部以上30質量部以下が好ましく、2質量部以上15質量部以下がより好ましい。このような範囲内とすることで、負極30の導電性が確保され、かつ負極活物質層21と集電体22との結着性を十分に得ることができる。

30

【0021】

負極活物質12は、リチウムイオン電池において、リチウムイオンの挿入・脱離の反応に用いられる。

【0022】

負極活物質12は、チタン化合物を主成分とする。主成分であるためには、全負極活物質に対してチタン化合物が50質量%以上含まれていることを要し、80質量%以上が好ましい。また主成分とは別にチタン化合物以外の化合物が負極活物質12に含まれていてもよい。

40

【0023】

チタン化合物として、チタン酸化合物、チタン酸リチウムまたは二酸化チタンが好適に用いられる。

【0024】

チタン酸化合物は、H₂Ti₃O₇、H₂Ti₄O₉、H₂Ti₅O₁₁、H₂Ti₆O₁₃またはH₂Ti₁₂O₂₅が好適に用いられ、長期保管時の特性が安定であるとの観点から、H₂Ti₁₂O₂₅がより好ましい。

【0025】

チタン酸リチウムは、スピネル型またはラムズデライト型構造のものが好適に用いられ

50

、リチウムイオンの挿入・脱離の反応における活物質の膨張収縮が小さいことから、スピネル型が好ましい。安全性および安定性の点から、スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がさらに好ましい。

【0026】

二酸化チタンは、アナターゼ型、ブロンズ型 ($\text{TiO}_2(\text{B})$) 構造のものが好適に用いられ、リチウムの挿入・脱離が効率よく進むことから $\text{TiO}_2(\text{B})$ がより好ましい。

【0027】

これらチタン化合物は、1種類で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0028】

またこれらチタン化合物は、導電性向上および安定性向上のため、炭素、金属酸化物、または高分子で被覆されていてもよい。

【0029】

チタン化合物の平均粒径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを要する。平均粒径を $0.1\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、良好な負極活物質層 21 の結着性が得られるとともに、平均粒径を $20.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、良好なレート特性が得られる。

【0030】

平均粒径とは、一次粒子が凝集した二次粒子の数平均粒子径を指し、一次粒子が凝集した二次粒子が存在しない場合は一次粒子の数平均粒子径を指す。

【0031】

数平均粒径とは、粒子の個数で粒子径の平均を算出した値である。数平均粒子径の平均値を算出する際は、粒子 50 個以上を測定することが好ましい。

【0032】

粒子径とは、粒子が球状の場合は直径の測定値を指し、また球状以外の場合は粒子の最大辺を粒子毎に測定した値を指す。

【0033】

粒子径の測定方法は、測定対象のサイズまたは性質によって適宜選択される。具体的には SEM 観察、TEM 観察、レーザー顕微鏡観察、または光散乱法を用いた測定が挙げられる。

【0034】

負極活物質層 21 の厚みは、 $30\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。負極活物質層 21 の厚みを $30\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、電池として十分な電気容量が得られるとともに、 $200\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、十分な出力が得られる。

【0035】

負極活物質層 21 の密度は、 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $1.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下がさらに好ましく、 $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下が最も好ましい。

【0036】

負極活物質層 21 の密度が $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上の場合、負極活物質 12 と、集電体 22 とが密に接触するため、電子伝導性が良好となる。一方で負極活物質層 21 の密度が $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下の場合、非水電解液が負極活物質層 21 に浸透する空間が十分に確保されるため、電子伝導性が良好となる。

【0037】

負極活物質層 21 の厚みまたは密度を調整するため、および負極活物質層 21 と、集電体 22 との結着性を強くするために、負極活物質層 21 を圧延してもよい。圧延方法としては、ロールプレスまたは油圧プレスが好適に用いられる。

【0038】

正極活物質 42 は、リチウムイオン電池において、リチウムイオンの挿入・脱離の反応に用いられる。

10

20

30

40

50

【0039】

正極活物質42として、リチウム遷移金属化合物であれば特に限定されないが、リチウムコバルト化合物、リチウムニッケル化合物、リチウムマンガン化合物、リチウム鉄化合物が好ましく、リチウムマンガン化合物がより好ましい。電池の充放電を繰り返した場合の安定性に優れる点から、スピネル型マンガン酸リチウム42Aがさらに好ましい。

【0040】

スピネル型マンガン酸リチウム42Aとは、 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ($0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.6$ 、Mは2族から13族かつ第3周期または第4周期に属する元素)で表される化合物を指す。

【0041】

$Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ のMは、マンガン溶出などが起こりにくい点、および長期保管時の安定性向上の効果が大きい点から、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、鉄(Fe)およびクロム(Cr)が好ましく、Al、Mg、ZnまたはCrがより好ましく、Al、Mg、またはZnがさらに好ましい。

【0042】

正極活物質42に層状岩塩型化合物42Bを含んでもよい。層状岩塩型化合物42Bが、電池内に発生するガスを吸収することにより、非水電解液二次電池の寿命が延長される。

【0043】

層状岩塩型化合物42Bは、層状岩塩型構造を有する化合物であれば特に限定されない。例えば、 $LiMO_2$ (Mは遷移金属)で表されるニッケル酸リチウム($LiNiO_2$)、コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)、ニッケルコバルト酸リチウム($LiNi_{1-y}Co_yO_2$)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム($LiNi_xCo_yMn_{1-y-z}O_2$ 、 $x+y+z=1$)もしくはニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$)、またはリチウムを過剰に含むマンガン酸リチウム($LiMnO_3$)、または $LiMO_2$ と Li_2MnO_3 との固溶体等が好ましく、 $LiCoO_2$ がより好ましい。

【0044】

これら層状岩塩型化合物42Bは1種類でもよいし、2種類以上用いてもよい。

【0045】

層状岩塩型化合物42Bの量は、正極活物質42の全質量に対して2質量%以上10質量%以下が好ましく、2質量%以上5質量%以下がより好ましい。このような範囲とすることで、電池内に発生したガスを層状岩塩型化合物が吸収しつつ、後記のサイクル特性に優れた非水電解液二次電池10が得られる。

【0046】

集電体22は、導電体であれば特に限定されないが、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)もしくはチタン(Ti)などの金属、またはこれら金属の合金、ステンレス、またはこれら金属もしくは合金に、正極電位および負極電位で反応しない金属もしくは合金を被覆したものが好ましく、安価かつ簡便に入手できる点から、Alがより好ましい。

【0047】

負極30または正極40の作製方法は、例えば、活物質と、バインダーと、溶媒とを含むスラリーを集電体22上に被覆させた状態から、溶媒を乾燥して除去する方法が好適に用いられる。

【0048】

集電体22の両面または片面に、スラリーを被覆させる方法としては、ドクターブレード、ダイコータもしくはコンマコーターによりスラリーを塗布する方法、スプレーにより集電体にスラリーを付着させる方法、またはスラリーに集電体を含浸させる方法が好適に用いられる。

10

20

30

40

50

【0049】

スラリーの溶媒は特に限定されないが、負極30および正極40の材料から水を予め除いておくとの観点から、非水溶媒が好ましい。

【0050】

上記非水溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、またはテトラヒドロフラン(THF)などが挙げられる。上記非水溶媒は1種類を用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。

【0051】

負極活物質層21および正極活物質層41には、導電助材が含まれていてもよい。

10

【0052】

導電助材としては、導電性があれば特に限定されないが、金属または炭素が好ましい。上記金属としては、Cuおよび/またはNiがより好ましい。上記炭素としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、およびファーネスブラックからなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。

【0053】

正極40の導電助材の量は、正極活物質42の100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下が好ましく、2質量部以上10質量部以下がより好ましい。このような範囲内とすることで、正極40の導電性が確保される。

20

【0054】

負極30の導電助材の量は、負極活物質12の100質量部に対して、0.5質量部以上30質量部以下が好ましく、電池の出力とエネルギー密度とのバランスが良いことから、1質量部以上10質量部以下がより好ましい。このような範囲内とすることで、負極30の導電性が確保され、かつ負極活物質層21と集電体22との接着性が十分に得られる。

【0055】

セパレータ50は、正極40および負極30間の電子やホールの伝導を阻止しつつ、電極間のリチウムイオンの伝導を仲介する媒体としての機能を有する。

【0056】

セパレータ50の材料は、少なくとも比抵抗 10^3 以上の電気絶縁材料であれば好適に用いられる。

30

【0057】

具体的には、ナイロン、セルロース、ポリスルホン、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドおよびポリエチレンテレフタレートからなる群から選ばれる少なくとも1つを含む織布、不織布、または微多孔膜が挙げられる。

【0058】

実用性の点から、セルロース、PE、PPおよびPETを少なくとも1つ含む不織布が好ましい。

40

【0059】

図2は、非水電解液二次電池の断面図である。非水電解液二次電池10は、封入体70と、負極端子71と、正極端子72とから成る。

【0060】

封入体70は負極30、正極40およびセパレータ50が捲回または積層された電極群と、非水電解液60とを封入している。

【0061】

正極40および負極30の端部には、少なくとも1つの端子が接続されている。そして少なくとも1つの負極端子71および正極端子72の一部が、封入体70の外部に延出している。そして負極端子71および正極端子72は外部機器と電氣的に接続される。

50

【 0 0 6 2 】

非水電解液二次電池 1 0 中に水分が含まれる場合がある。その原因として、電池の製造過程で水分が混入する、電池の材料に水分が含まれる、または電池内の水分が十分に除去しきれず残存するなどが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

特に負極中の水分は、電池特性、および電池の長期使用またはエージングにおけるガス発生量に影響すると考えられる。ガス発生の原因の 1 つは、チタン化合物の活性点における、酸変性 P V d F のカルボキシ基と、水分の分解物との相互作用による電解液の分解と推定される。

【 0 0 6 4 】

そのため、非水電解液二次電池 1 0 は、負極水分量をコントロールする必要がある。負極水分量のコントロールの方法は、例えば低水分雰囲気での乾燥、減圧乾燥、加熱乾燥または減圧加熱乾燥が挙げられる。水分のコントロールが容易である点から、減圧乾燥または減圧加熱乾燥が好ましい。

【 0 0 6 5 】

これら負極水分量のコントロールは負極 3 0 を組み立てる前に行ってもよいし、組み立てた後に行ってもよい。

【 0 0 6 6 】

負極水分量は 4 0 0 p p m 以下であることを要する。ガス発生の抑制の観点から、3 0 0 p p m 以下が好ましい。

【 0 0 6 7 】

非水電解液二次電池 1 0 を組み立てた後に、電池内の水分を分解除去する目的で、養生工程（エージング）が含まれてもよい。

【 0 0 6 8 】

エージングの方法としては、非水電解液二次電池 1 0 の繰り返し充放電の実施、または特定の充電状態（S O C）における非水電解液二次電池 1 0 の保存が好適に用いられる。

【 0 0 6 9 】

負極水分量は、以下の方法により測定することができる。まず電解液注液直前の非水電解液二次電池 1 0 から負極 3 0 のサンプルを採取する。その後、カールフィッシャー法を用い、加熱温度 1 9 0 以上で、負極の単位重量分の水分量を測定する。

【 0 0 7 0 】

負極 3 0 は、非水電解液二次電池 1 0 の充電時に、リチウムイオンを受け入れる機能と、集電体 2 2 および負極端子 7 1 を介して電子を受け取る機能とを有する。ならびに、非水電解液二次電池 1 0 の放電時に、リチウムイオンを放出する機能と、負極端子 7 1 を介して電子を供給する機能とを有する。

【 0 0 7 1 】

正極 4 0 は、非水電解液二次電池 1 0 の放電時に、リチウムイオンを受け入れる機能と、集電体 2 2 および正極端子 7 2 を介して電子を受け取る機能とを有する。ならびに、非水電解液二次電池 1 0 の充電時に、リチウムイオンを放出する機能と、正極端子 7 2 を介して電子を供給する機能とを有する。

【 0 0 7 2 】

電極の面積当たりの電気容量 Q における最大電気容量 Q_{max} と最小電気容量 Q_{min} との比率 (Q_{max} / Q_{min}) は、電極反応の均一性を高められる点、および電池がコンパクトにされる点から、1.0 以上 1.3 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

Q_{min} と Q_{max} とが実質的に等しい場合がある。この場合、正極の単位面積当たりの電気容量 Q_p および負極の単位面積当たりの電気容量の電気容量比 Q_n について、(Q_n / Q_p) の値は 0.8 以上 1.3 以下が好ましい。

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

50

(Q_n / Q_p)の値が0.8以上である場合は、過充電した場合のショートが発生が抑えられる。一方、(Q_n / Q_p)の値が1.3以下の場合は、負極活物質12における副反応が起きにくくなるため、ガス発生が抑えられる。

【0075】

(Q_n / Q_p)の値が1.0を超える場合、充放電に伴う電圧変化が正極電位変化で規制される。即ち、正極規制となり、長期使用において正極由来のガス発生の原因となる正極異常活性点が生じにくくなる。その結果、正極活物質42の使用量が必要最小限に留められる。

【0076】

(Q_n / Q_p)の値が1.0未満である場合、充放電に伴う電圧変化が負極電位変化で規制される。即ち、負極規制となり、長期使用において負極由来のガス発生の原因となる負極異常活性点が生じにくくなる。その結果、負極活物質12の使用量が必要最小限に留められる。

10

【0077】

非水電解液60は、電解質と非水溶媒とを含み、リチウムイオン電池の電極反応においてリチウムイオンを媒介する。

【0078】

非水電解液60の量は、リチウムイオンの伝導が十分に担保されるとの観点から、電池容量1Ahあたり、0.1mL以上であることが好ましい。

【0079】

電解質としては、非水溶媒に溶解するリチウム塩であれば特に限定されないが、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBOB$ (Lithium Bis (Oxalato) Borate)、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ が好ましく、非水溶媒に溶解しやすいことから $LiPF_6$ がより好ましい。

20

【0080】

上記非水溶媒としては、電池の作動電位において溶媒の分解が起こりにくいとの観点から、非プロトン性溶媒が好ましく、非プロトン性極性溶媒がより好ましく、環状非プロトン性極性溶媒または鎖状非プロトン性極性溶媒がさらに好ましい。

【0081】

環状非プロトン性極性溶媒としては、環状エステル、環状スルホン、環状エーテル、または環状カーボネートなどが挙げられる。

30

【0082】

鎖状非プロトン性極性溶媒としては、アセトニトリル、鎖状カーボネート、カルボン酸エステルまたは鎖状エーテルなどが挙げられる。

【0083】

環状非プロトン性極性溶媒および鎖状非プロトン性極性溶媒の具体的としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジオキサラン、またはプロピオン酸メチルなどが挙げられる。

40

【0084】

これら非水溶媒は1種類を用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。支持塩である電解質の溶解性を向上させるとの観点、およびリチウムイオンの伝導性が高められるとの観点から、2種類以上を用いることが好ましい。

【0085】

非水電解液60の濃度は、リチウムイオン伝導性が良好であるとの観点、および電解質の溶解性が良好であるとの観点から、0.5mol/L以上2.0mol/L以下が好ましい。

50

【実施例】

【0086】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これら実施例により限定されるものではない。

【0087】

[実施例1]まず、文献(*Electrochemical and Solid - State Letters*、9(12)、A557(2006))に記載されている方法を用いて、スピネル型マンガン酸リチウム($\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$)の粉末を得た。

【0088】

次に、コバルト原子とリチウム原子の原子比が1:1.03となるように水酸化コバルトと水酸化リチウム一水和物を秤量し、十分に混合した。その後、混合物を大気雰囲気中で850の温度で所定の時間、焼成および粉碎した。そして、コバルト酸リチウムを得た。

【0089】

次にスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを95:5の質量比で混合して正極活物質を得た。その後、正極バインダーとしてPVdF5質量部をNMPに溶かした固形分濃度8質量%の溶液、正極活物質100質量部、および導電助材としてアセチレンブラック5質量部を混合して、正極スラリーを得た。

【0090】

そして、厚さ15 μm のアルミニウム箔に正極スラリーを塗工して、正極シートを得た。その後、正極シートを170で真空乾燥した。そして、正極シートを4cm \times 6cmの大きさに打ち抜いた。以上の工程を経て、正極を得た。

【0091】

次に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を、文献(*Journal of Electrochemical Society*、142、1431(1995))に記載されている方法を用いて作製した。そして、平均粒径を7.0 μm としたチタン酸リチウム粉末(LTO)を得た。

【0092】

次に、負極バインダーとしてカルボキシ基含有量0.3mol%の酸変性PVdF5質量部をNMPに溶かした固形分濃度5質量%の溶液、LTO粉末100質量部、および導電助材としてアセチレンブラック5質量部を混合して、負極スラリーを得た。

【0093】

そして、厚さ15 μm のアルミニウム箔に負極スラリーを塗工して、負極シートを得た。その後、負極シートを170で真空乾燥した。そして、負極シートを4.3cm \times 6.3cmの大きさに打ち抜いた。以上の工程を経て、負極を得た。

【0094】

次に、正極13枚および負極14枚を、厚さ25 μm かつ面積30cm²のセルローズ不織布を介して積層させた。その後、正極をまとめて正極端子1個に繋げ、負極をまとめて負極端子1個に繋げた。そして、端子と電極とを振動溶着させた。以上の工程を経て、負極端子および正極端子を備える電極群を得た。

【0095】

次に、電極群を、端子が部分的に外側に延在するようにして、アルミラミネートシートの袋に入れた。その後、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶媒に、溶質としてLiPF₆を加えて、濃度1mol/Lとした非水電解液を袋内に加えた。そして、負極水分量が400ppm以下になるまで、真空乾燥によって袋内の水分が除去された。

【0096】

そして、袋内を減圧しながら袋の開口部を封止した封入体を、室温で12時間静置した。以上の工程を経て、非水電解液二次電池を得た。

10

20

30

40

50

【0097】

正極の単位面積当たりの電気容量は、いずれも 1.6 mAh/cm^2 以上 1.7 mAh/cm^2 以下の範囲内であった。負極の単位面積当たりの電気容量は、いずれも 1.8 mAh/cm^2 であった。

【0098】

[実施例2] LTOの平均粒径を $0.4 \mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同じにした。

【0099】

[実施例3] LTOの平均粒径を $19.0 \mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同じにした。

【0100】

[実施例4] 酸変性PVdFのカルボキシ基含有量を $0.05 \text{ mol}\%$ とした以外は、実施例1と同じにした。

10

【0101】

[実施例5] 酸変性PVdFのカルボキシ基含有量を $0.9 \text{ mol}\%$ とした以外は、実施例1と同じにした。

【0102】

[実施例6] 酸変性PVdFのカルボキシ基含有量を $1.5 \text{ mol}\%$ とした以外は、実施例1と同じにした。

【0103】

[実施例7] まず、文献(Journal of Electrochemical Society、159、A49-A54(2012))に記載されている方法を用いて、平均粒径を $4.0 \mu\text{m}$ とした $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉末を得た。そして、負極活物質を $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉末とした以外は、実施例1と同じにした。

20

【0104】

[実施例8] まず、文献(Journal of Electrochemical Society、158、A546-A549(2011))に記載されている方法を用いて、平均粒径を $5.0 \mu\text{m}$ とした $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 粉末を得た。そして、負極活物質を $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 粉末とした以外は、実施例1と同じにした。

【0105】

[実施例9] 正極活物質をスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを $9:2$ の質量比で混合して得たこと以外は、実施例1と同じにした。

30

【0106】

[比較例1] 負極バインダーとしてカルボキシル基を含まないPVdFを5質量部用いたこと以外は、実施例1と同じにした。

【0107】

[比較例2] LTOの平均粒径を $0.05 \mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同じにした。

【0108】

[比較例3] LTOの平均粒径を $25.0 \mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同じにした。

【0109】

[比較例4] 負極水分量が 450 ppm となるように、真空乾燥によって袋内の水分が除去されたこと以外は、実施例1と同じにした。

40

【0110】

<特性測定>

以上の実施例1から9、および比較例1から4の非水電解液二次電池に対して、以下の特性測定を行った。測定に関する結果は、表1に示す。

【0111】

(保管試験) まず、充電状態(SOC)を 50% とした非水電解液二次電池を 100 個準備し、次に外部に延在した端子を絶縁体で保護し、 25°C で 14 日間静置した。このとき、保管試験前の電池電圧と、保管試験後の電池電圧を測定した。

50

【0112】

保管試験前の電池電圧と、保管試験後の電池電圧との差を電池電圧変動とし、電池電圧変動が0.01V以上のとき、微小短絡発生による不良と判断した。100個の電池を評価したときの不良発生割合を微小短絡発生率とした。

【0113】

(充電レート試験) 充電レート試験は保管試験の前後に実施した。まず非水電解液二次電池に対して充電条件1で充電し、次に放電条件1、充電条件2、放電条件2の順番に充放電を実施する。上記充放電の電池環境温度は25とした。

【0114】

充電条件1および2、ならびに放電条件1および2における電圧とは、非水電解液二次電池の電圧である。Cについて、非水電解液二次電池の全容量を1時間で充電、または放電するために必要な電流値を1Cと定義する。例えば0.02Cとはその電流値の0.02倍を指す。

充電条件1：電圧が2.7Vに達するまでは0.2Cの定電流で充電し、その後、2.7Vを維持して定電圧で充電し、その後、電流が0.02Cとなった時点で充電を終了する。

放電条件1：電圧が2.0Vまで減少するまでは0.2Cの定電流で放電し、2.0Vとなった時点で放電を終了する。

充電条件2：電圧が2.7Vに達するまでは1Cの定電流で充電し、その後、2.7Vを維持して定電圧で充電し、その後、電流が0.02Cとなった時点で充電を終了する。

放電条件2：電圧が2.0Vまで減少するまでは2.0Cの定電流で放電し、2.0Vとなった時点で放電を終了する。

【0115】

放電条件2の放電容量を放電条件1の放電容量で割った値から、レート特性を算出した。保管試験後のレート特性に対する、保管試験前レート特性の百分率を、レート特性維持率とした。

【0116】

(充放電サイクル試験) 充放電サイクル試験は、保管試験後に実施した。まず充電条件3で非水電解液二次電池を充電し、次に放電条件3および充電条件3で、充電1回および放電1回を1サイクル単位とする充放電を、400サイクル繰り返し、そして放電条件3で電池を放電した。上記充電および上記放電の電池環境温度は60とした。

充電条件3：電圧が2.7Vに達するまでは0.5Cの定電流で充電し、その後、2.7Vを維持して定電圧で充電し、その後、電流が0.02Cとなった時点で充電を終了する。

放電条件3：電圧が2.0Vまで減少するまでは1.0Cの定電流で放電し、2.0Vとなった時点で放電を終了する。

【0117】

充放電サイクル試験完了後の電池の放電容量に対する、充放電サイクル試験の1サイクル目の放電容量のパーセント値を容量維持率とした。

【0118】

(ガス発生量測定試験) まず保管試験前の電池を用意し、電池のアルミラミネートシートに、封入体の容積の一部としてガスケットを設けた。次に電池の保管試験を行い、発生したガスをガスケットに溜めた。そして、保管試験前後における電池の体積変化をアルキメデス法で測定し、増加した体積をガス発生量とした。

【0119】

(電池の評価基準) 非水電解液二次電池の微小短絡発生率が2%以下であって、レート特性維持率が94%以上であって、単位容量当たりのガス発生量が0.3mL/Ah以下である場合を合格とした。合格の範囲内であって、充放電サイクル試験における容量維持率(サイクル特性)が91%以上である場合には特に優れた性能であると評価した(x: 不合格、○: 合格、△: 特に優れた性能であり合格)。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

【 表 1 】

水準	構成				特性評価						
	負極活物質		水分 (ppm)	正極活物質		微小短絡 発生率 (%)	レート特性 維持率 (%)	ガス発生量 (mL/Ah)	サイクル特 性	結果	
	チタン化合物	粒径 (μm)		負極PVdF のカルボキシ 基含有量 (mol%)	マンガン酸 リチウム						コバルト酸 リチウム
実施例 1	LTO	7.0	0.3	400	95	5	0	97	0	95	◎
実施例 2	LTO	0.4	0.3	400	95	5	0	98	0	92	◎
実施例 3	LTO	19.0	0.3	400	95	5	0	95	0	95	◎
実施例 4	LTO	7.0	0.05	330	95	5	2	96	0	90	○
実施例 5	LTO	7.0	0.9	240	95	5	0	98	0	93	◎
実施例 6	LTO	7.0	1.5	290	95	5	0	94	0.3	88	○
実施例 7	TiO ₂ (B)	4.0	0.3	250	95	5	0	98	0	93	◎
実施例 8	H ₂ Ti ₁₂ O ₂₅	5.0	0.3	250	95	5	0	98	0	95	◎
実施例 9	LTO	7.0	0.3	400	98	2	0	97	0	94	◎
比較例 1	LTO	7.0	0	400	95	5	3	95	0	93	×
比較例 2	LTO	0.05	0.3	400	95	5	4	99	0.2	87	×
比較例 3	LTO	25.0	0.3	400	95	5	0	88	0	96	×
比較例 4	LTO	7.0	0.3	450	95	5	0	91	1	89	×

10

20

30

40

【 0 1 2 1 】

[表1の総評] 比較例1から4の電池は、評価基準に満たなかった。一方で、実施例1から9の電池は、評価基準に合格する性能であった。実施例1、2、3、5、7、8および9の電池は、負極PVdFのカルボキシ基含有量が0.1mol%以上1.0mol%以下であったため、評価基準に合格し、かつ特に優れた性能であった。

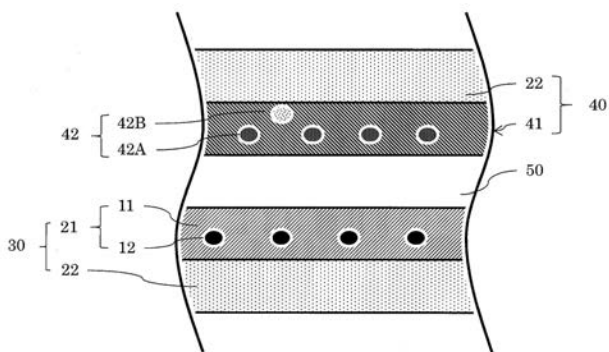
50

【符号の説明】

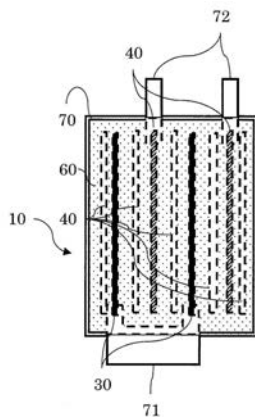
【0122】

- 10 非水電解液二次電池
- 11 負極バインダー
- 12 負極活物質
- 21 負極活物質層
- 22 集電体
- 30 負極
- 40 正極
- 41 正極活物質層
- 42 正極活物質
- 42A スピネル型マンガン酸リチウム
- 42B 層状岩塩型化合物
- 50 セパレータ
- 60 非水電解液
- 70 封入体
- 71 負極端子
- 72 正極端子

【図1】



【図2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/004614
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/131(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/131, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017		
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.
Y	WO 2013/137272 A1 (Toshiba Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claim 1; paragraphs [0022], [0049], [0067] to [0082], [0100] to [0103] & US 2014/0147739 A1 claim 1; paragraphs [0029], [0058], [0077] to [0102], [0120], [0121] & EP 2827413 A1 & CN 103718349 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 16 January 2017 (16.01.17)		Date of mailing of the international search report 24 January 2017 (24.01.17)
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/JP2016/004614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/189082 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 27 November 2014 (27.11.2014), paragraphs [0025], [0026], [0028], [0101] to [0110], [0151] to [0165] & US 2016/0099481 A1 paragraphs [0041], [0042], [0044], [0120] to [0134], [0156] to [0171], [0183] to [0204] & EP 3001496 A1 & CN 105164847 A & KR 10-2016-0010411 A & TW 201513430 A	1-10
Y	WO 2013/069597 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraphs [0015], [0032] to [0035] & US 2014/0287302 A1 claims 1 to 12; paragraphs [0036], [0056] to [0061] & CN 103931028 A & KR 10-2014-0090604 A	1-4
Y	JP 2001-19896 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), claims; paragraphs [0003], [0023] & US 5415958 A claims 1 to 10; column 1, lines 30 to 34; column 4, line 62 to column 5, line 6 & EP 601754 A1 & CA 2110314 A1	1-10
Y	WO 2011/122261 A1 (Kureha Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims 1, 7; paragraphs [0003], [0041], [0043] & CN 102725889 A & KR 10-2012-0104322 A & TW 201140924 A	1-10
Y	WO 2015/107832 A1 (Kaneka Corp.), 23 July 2015 (23.07.2015), claim 1; paragraphs [0061] to [0066] & US 2016/0351891 A1 claim 1; paragraphs [0061] to [0066] & EP 3096388 A1 & CN 105917515 A	8-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 0 4 6 1 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i											
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))											
Int.Cl. H01M4/131, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, 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											
<table border="0"> <tr> <td>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>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017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	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2017年										
日本国実用新案登録公報	1996-2017年										
日本国登録実用新案公報	1994-2017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									
Y	WO 2013/137272 A1 (株式会社東芝) 2013.09.19, [請求項1][0022][0049][0067]-[0082][0100]-[0103] & US 2014/0147739 A1, Claim1[0029][0058][0077]-[0102] [0120][0121] & EP 2827413 A1 & CN 103718349 A	1-10									
Y	WO 2014/189082 A1 (石原産業株式会社) 2014.11.27, [0025][0026][0028][0101]-[0110][0151]-[0165] & US 2016/0099481 A1, [0041][0042][0044][0120]-[0134]	1-10									
<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。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 16.01.2017		国際調査報告の発送日 24.01.2017									
国際調査機関の名称及びあて先 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		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子	4X 9351								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/004614
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	[0156]-[0171][0183]-[0204] & EP 3001496 A1 & CN 105164847 A & KR 10-2016-0010411 A & TW 201513430 A	
Y	WO 2013/069597 A1 (住友電気工業株式会社) 2013.05.16, 特許請求の範囲, [0015][0032]-[0035] & US 2014/0287302 A1, Claims 1-12, [0036][0056]-[0061] & CN 103931028 A & KR 10-2014-0090604 A	1-4
Y	JP 2001-19896 A (呉羽化学工業株式会社) 2001.01.23, 【特許請求の範囲】【0003】【0023】 & US 5415958 A, Claims 1-10, column1 line30-34, column4 line62-column5 line6 & EP 601754 A1 & CA 2110314 A1	1-10
Y	WO 2011/122261 A1 (株式会社クレハ) 2011.10.06, [請求項1][請求項7][0003][0041][0043] & CN 102725889 A & KR 10-2012-0104322 A & TW 201140924 A	1-10
Y	WO 2015/107832 A1 (株式会社カネカ) 2015.07.23, [請求項1][0061]-[0066] & US 2016/0351891 A1, Claim1, [0061]-[0066] & EP 3096388 A1 & CN 105917515 A	8-10

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)	H 0 1 M 10/0566	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, 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

Fターム(参考) 5H050 AA12 AA13 AA15 BA17 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03 DA11
EA10 EA24 HA01 HA02 HA05 HA18 HA20

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。