

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/152833 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058921
- (22) 国際出願日: 2016年3月22日(22.03.2016)
- (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 2015-062346 2015年3月25日(25.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光本 徹也(MITSUMOTO, Tetsuya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 上野 真奈(UENO, Mana); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 松嶋 英明(MATSUSHIMA, Hideaki); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 蔭井 慎也(KAGEI, Shinya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所(TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用電極の製造方法

(57) Abstract: The present invention improves the energy density, while effectively suppressing the generation of a gas by focusing attention on a method for producing an electrode. Proposed is a method wherein: a positive electrode mixture slurry, which contains a positive electrode active material containing a lithium manganese-containing composite oxide that has an operating potential of 4.5 V or more relative to the reference potential of Li metal, a conductive material, a binder and a dispersant, is prepared; a positive electrode mixture layer is formed by applying the positive electrode mixture slurry to a base serving as a collector and drying the slurry thereon, and then the positive electrode mixture layer is pressed in the thickness direction; and subsequently, the positive electrode mixture layer is heated to a temperature that is not less than the melting point of the binder but less than 220°C.

(57) 要約: 電極の製造方法に着目して、ガス発生を効果的に抑制することができ、しかも、エネルギー密度を向上させることもできるようにする。金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物を含有する正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を含む正極合剤スラリーを調製し、集電体としての基材に正極合剤スラリーを当該塗工して乾燥させて正極合剤層を形成した後、該正極合剤層に対して厚さ方向にプレスし、次に前記バインダーの融点以上で且つ220°C未満の温度に加熱することを提案する。



WO 2016/152833 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池に用いる電極、中でも、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物を、正極活物質として用いた電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有している。そのため、リチウム二次電池は、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器、パワーツールなどの電動工具などの電源として広く用いられており、最近では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などに搭載される大型電池へも応用されている。

[0003] リチウム二次電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池であり、その高いエネルギー密度は正極材料の電位に起因することが知られている。

[0004] この種のリチウム二次電池の正極活物質としては、層構造をもつ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などのリチウム遷移金属酸化物のほか、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などのマンガン系のスピネル構造（Fd-3mや $P4_332$ ）を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が知られている。

[0005] この種のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物は、原料価格が安く、毒性がなく安全であり、しかも過充電に強い性質を有することから、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などの大型電池用の次世代正極活物質として着目されている。また、3次元的にLiイオンの挿入・脱離が可能なスピネル型リチウム遷移金属酸化物（LMO）は、層構造を

もつ LiCoO_2 などのリチウム遷移金属酸化物に比べて出力特性に優れているため、EV用電池、HEV用電池などのように優れた出力特性が要求される用途に利用が期待されている。

[0006] 中でも、 LiMn_2O_4 におけるMnサイトの一部を他の遷移金属 (Cr、Co、Ni、Fe、Cu) で置換することで、5V付近に作動電位を持つことが知られるようになり、現在、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有する5V級リチウムマンガ含有複合酸化物型リチウムマンガ含有複合酸化物の開発が行われている。

[0007] 例えば特許文献1には、5V級の起電力を示すリチウム二次電池の正極活物質として、スピネル型リチウムマンガ複合酸化物にクロムを必須添加成分とし、さらにニッケルまたはコバルトを添加してなる高容量スピネル型リチウムマンガ複合酸化物正極活物質が開示されている。

[0008] 特許文献2には、Li金属に対して4.5V以上の電位で充放電を行うスピネル構造の結晶 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_4$ (但し、 $\text{M} : \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cu}$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種、 $0.25 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$) が開示されている。

[0009] 特許文献3には、4.5V以上もの起電力を発生し、且つ放電容量を維持することができる正極活物質として、一般式： $\text{Li}_a(\text{M}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{A}_y)\text{O}_4$ (式中、 $0.4 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれ、少なくともNiを含む一種以上の金属元素を含む。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む。但し、AがTiだけを含む場合には、Aの比率yの値は、 $0.1 < y$ である。) で表されるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池用正極活物質が開示されている。

[0010] 特許文献4には、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物において、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ におけるMnサイトの一部を、Liと、Niを含む金属元素M1 (M1はNi、Co及びFeのうちの少なくとも一種を含む金属元素である) と、他の金属元素M2

(M2はTiであるか、又は、TiとMg、Al、Ba、Cr及びNbのうちの少なくとも一種とを含む金属元素である)とで置換してなる結晶相を含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であって、Ni、Mn及びBを含む複合酸化物相を含むことを特徴とするスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が開示されている。

[0011] 特許文献5には、 $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-(a+b)-y-z}\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{M}_z]\text{O}_4$ (式中、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.3 \leq y < 0.6$ であって、 $M = \text{Al}$ 、 Mg 、 Fe 及び Co からなる群のうちから少なくとも1つ以上選ばれる金属元素)で示されるマンガン系スピネル型リチウム遷移金属酸化物であって、前記式において、 $a > 0$ であり、 $b > 0$ であり、 $2 - (a + b) - y - z < 1.7$ であり、かつ $3 \leq b/a \leq 8$ であることを特徴とするマンガン系スピネル型リチウム遷移金属酸化物が開示されている。

[0012] また、特許文献6には、5V級の起電力を示すものではないが、正極の作製方法として、正極活物質としてのプロトン含有ニッケル酸リチウム粉末と、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中で混合して正極合剤ペーストを作製し、この正極合剤ペーストを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布して、150℃で減圧乾燥した後、ローラーで加圧して多孔度が35%となるようにし、アルミニウム箔集電体の両面に正極合剤層を備えた正極を製作する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平11-73962号公報

特許文献2：特開2000-235857号公報

特許文献3：特開2003-197194号公報

特許文献4：特開2014-130851号公報

特許文献5：特開2014-166951号公報

特許文献6：特開2008-226752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 4. 5 V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物を、リチウム2次電池の正極活物質として用いる場合、4 V級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を該正極活物質として用いる場合には生じない課題、すなわち、電解液との反応により発生するガスの発生量が多いという課題が生じることが知られている。このようなガス発生抑制は、4. 5 V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物をリチウム2次電池の正極活物質として用いる上での重要な解決課題の一つである。

また、エネルギー密度の向上も、4. 5 V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物をリチウム2次電池の正極活物質として用いる上での重要な解決課題の一つである。

[0015] そこで本発明は、電極の製造方法に着目し、かかる観点から、ガス発生を効果的に抑制することができ、しかも、エネルギー密度を向上させることもできる、新たなリチウム二次電池用電極の製造方法を提案せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、金属Li基準電位で4. 5 V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物を含有する正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を含む正極合剤スラリーを調製し、集電体としての基材に前記正極合剤スラリーを塗工して乾燥させて正極合剤層を形成した後、該正極合剤層に対して厚さ方向にプレスし、前記バインダーの融点以上で且つ220℃未満の温度に加熱することを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法を提案する。

発明の効果

[0017] 本発明が提案するリチウム二次電池用電極の製造方法は、正極合剤層をプレス処理した後、前記バインダーの融点以上の温度に加熱することによって

、ガス発生量を抑制できると共に、体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例2で得た正極の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した顕微鏡画像（倍率2000倍）である。

[図2]比較例1で得た正極の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した顕微鏡画像（倍率2000倍）である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の実施形態の一例としてのリチウム二次電池用電極の製造方法（「本製造方法」と称する）について説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0020] <本製造方法>

本製造方法は、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するリチウムマンガ含有複合酸化物を含有する正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を含む正極合剤スラリーを調製する工程（「スラリー調製工程」と称する）、集電体としての基材に前記正極合剤スラリーを塗工して乾燥させて正極合剤層を形成する工程（「正極合剤層形成工程」と称する）、該正極合剤層に対して厚さ方向にプレスする工程（「プレス工程」と称する）、及び、正極合剤層を加熱する工程（「加熱乾燥工程」と称する）を備えた製造方法である。

なお、本製造方法は、上記の工程を備えていれば、他の工程を挿入したり追加したりすることも可能である。

[0021] <スラリー調製工程>

本工程では、正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を含む正極合剤スラリーを調製する。

[0022] （正極活物質）

本製造方法で用いる正極活物質は、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するリチウムマンガ含有複合酸化物を含有するものである。

[0023] このリチウムマンガ含有複合酸化物は、空間群 $Fd-3m$ や $P4_332$ に属する結晶構造を有するスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物であって、金属 Li 基準電位で $4.5V$ 以上の作動電位を有するものであればよい。

この際、「金属 Li 基準電位で $4.5V$ 以上の作動電位を有する」とは、プラトー領域として $4.5V$ 以上の作動電位のみを有している必要はなく、 $4.5V$ 以上の作動電位を一部有している場合も包含する意である。

この観点から、プラトー領域として $4.5V$ 以上の作動電位を有する「 $5V$ 級リチウムマンガ含有複合酸化物」のみからなるリチウムマンガ含有複合酸化物に限定するものではない。例えば、プラトー領域として $4.5V$ 未満の作動電位を有する「 $4V$ 級リチウムマンガ含有複合酸化物」を含んでいてもよい。具体的には、当該 $5V$ 級リチウムマンガ含有複合酸化物が 30 質量%以上を占めていればよく、好ましくは 50 質量%以上、その中でも特に好ましくは 80 質量%以上（ 100 質量%含む）を占めるリチウムマンガ含有複合酸化物を許容するものである。

[0024] 前記「 $5V$ 級リチウムマンガ含有複合酸化物」としては、 $LiMn_2O_{4-\delta}$ における Mn サイトの一部を、 Li と、金属元素 $M1$ と、他の金属元素 $M2$ とで置換してなる結晶相を含むスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物を挙げることができる。

[0025] 上記金属元素 $M1$ は、主に金属 Li 基準電位で $4.5V$ 以上の作動電位を発現させるのに寄与する置換元素であり、 Ni 、 Co 及び Fe などを挙げることができ、これらのうち少なくとも一種を含んでいればよく、 $M1$ として他の金属元素を含んでいてもよい。

金属元素 $M2$ は、主に結晶構造を安定化させて特性を高めるのに寄与する置換元素であり、例えば容量維持率向上に寄与する置換元素として、例えば Mg 、 Ti 、 Al 、 Ba 、 Cr 、 W 、 Mo 、 Y 、 Zr 、 Nb などを挙げることができる。これら Mg 、 Ti 、 Al 、 Ba 、 Cr 、 W 、 Mo 、 Y 、 Zr 及び Nb のうちの少なくとも一種を含んでいればよく、これらの二種以上を組み

合わせて含んでいてもよい。M2として他の金属元素を含んでいてもよい。

[0026] このような5 V級リチウムマンガ含有複合酸化物の一例として、式(1) : $Li [Li_a Mn_{2-a-b-c} M1_b M2_c] O_{4-\delta}$ で示されるスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物を挙げることができる。式(1)におけるM1及びM2は上記のとおりである。

[0027] 上記式(1)において、「a」は、0.00~0.20であればよく、中でも0.01以上或いは0.10以下、その中でも0.02以上或いは0.08以下であるのがより一層好ましい。

M1の含有量を示す「b」は、0.20~1.20であればよく、中でも0.30以上或いは1.10以下、その中でも0.35以上或いは1.05以下であるのがより一層好ましい。

M2の含有量を示す「c」は、0.001~0.400であればよく、中でも0.002以上或いは0.400以下、その中でも0.005以上或いは0.300以下であるのがより一層好ましい。

なお、上記各式における「4-δ」は、酸素欠損を含んでいてもよいことを示しており、酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。

[0028] 但し、5 V級リチウムマンガ含有複合酸化物は、Li、Mn、M1、M2及びOの機能を完全に妨げない限りにおいて、他の成分を含有してもよい。特にその他の元素をそれぞれ0.5重量%以下であれば含んでいてもよい。この程度の量であれば、5 V級リチウムマンガ含有複合酸化物の性能にほとんど影響しないと考えられるからである。

[0029] また、5 V級リチウムマンガ含有複合酸化物は、Bを含有していてもよい。この際、Bの存在状態としては、スピネルの結晶相のほかに、Ni、Mn及びBを含む複合酸化物相を含有していてもよい。

[0030] (導電材)

本製造方法に用いる導電材としては、例えば人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)などを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても

構わない。

[0031] (バインダー)

本製造方法に用いるバインダー（結着剤）、すなわち活物質を結着させ電解液に膨潤するバインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）、P V D Fとヘキサフルオロプロピレン（H F P）やパーフルオロメチルビニルエーテル（P F M V）及びテトラフルオロエチレンとの共重合体などのP V D F共重合体樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素系樹脂や、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体などの炭化水素ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても構わない。

中でも、主に高電圧下で使用されるため、耐酸化性を高める観点から、フッ素を含有するバインダー、その中でもポリフッ化ビニリデン（P V D F）を含有するバインダーを用いるのが好ましい。

[0032] (分散剤)

分散剤としては、例えばN－メチルー2－ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N－N－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても構わない。

また、水溶液を分散剤として用いることも可能である。

[0033] (スラリーの調製)

正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤の配合割合は適宜調整すればよく、これらを混合して、粘度調整を行い、正極合剤スラリーを調製すればよい。

[0034] この際、正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を同時に混合しても

よいし、また、予めバインダーを分散剤に分散または溶解させておき、これに正極活物質及び導電材を加えて混合して正極合剤スラリーを調製するようにしてもよい。

また、正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を混合した後、バインダーが均一に分散するように混練するのが好ましい。

[0035] <正極合剤層形成工程>

本工程では、前記工程で調製した正極合剤スラリーを、集電体としての基材表面に塗工して乾燥させて正極合剤層を形成する。

[0036] (基材)

集電体としての基材としては、酸化安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、例えば鉄、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、炭素などを挙げることができる。

基材の形状としては、シート、発泡体、メッシュ、多孔体およびエキスパンド格子などを挙げることができる。

[0037] (塗工)

塗工機などを使用することによって、正極合剤スラリーを基材表面に塗工すればよい。塗工の方式については任意であるが、グラビアコート方式、ダイコート方式、ナイフコート方式などを採用することができる。

その他、ドクターブレードやバーコーターなどを使用して塗工することも可能である。

塗工量（塗工厚さ）は、プレス後に正極合剤層が $20\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ になるように調整すればよい。

[0038] (乾燥)

上記のように、正極合剤スラリーを基材表面に塗工した後、分散剤が突沸しないようにして乾燥させることが好ましい。

この際、乾燥方法としては、 $70\sim 120\text{℃}$ で乾燥すればよく、段階的に $70\sim 120\text{℃}$ に加熱して乾燥させるのが特に好ましい。このとき、負圧環境下で乾燥させると、分散剤を効果的に揮発させることができる。このよう

な乾燥によって、正極合剤スラリー内の分散剤を揮発させることができ、正極合剤層内に適度な空隙が生じることになる。

[0039] <プレス工程>

本工程では、正極合剤層に対して厚さ方向にプレスする。

上記のように空隙が生じた正極合剤層をプレスすることで、空隙量を調整しつつ、正極活物質と、導電材、バインダー及び基材とをしっかりと結着させることができる。

この際、プレス後の空隙率は5～30%であるのが好ましく、中でも25%以下であるのがより一層好ましい。

[0040] プレス方法としては、上下にセットされたローラーで加圧するロールプレス、熱をかけながらローラーで加圧する方法、上下にセットされたプレートで加圧する面プレスなどを挙げることができる。

プレス条件としては、正極合剤層の厚さ方向に0.5 t/cm以上10 t/cm未満の線圧でプレスするのが好ましい。

この際、厚さ方向に0.5 t/cm以上の線圧でプレスすれば、空隙を埋めてしっかりと結着させることができる一方、10 t/cm以上の線圧でプレスすると、剥がれの原因となる可能性がある。

よって、プレス時の線圧は、0.5 t/cm以上10 t/cm未満であるのが好ましく、中でも1 t/cm以上或いは7 t/cm以下、その中でも2 t/cm以上或いは5 t/cm以下であるのがより好ましい。

[0041] <加熱乾燥工程>

本工程では、前記バインダーの融点以上で且つ220℃未満の温度に加熱するのが好ましい。

[0042] 従来、4 V級のスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、正極合剤層を高温、例えば130℃以上の高温に加熱すると、バインダーが変質し、高温特性悪化などが生じる問題点があることが知られていた。そのため、通常の電極の製造方法においては、プレスした後、吸着した大気中の水分を飛ばすために100～130℃で加熱乾燥す

る程度であった。

これに対し、4.5 V以上の作動電位を有するリチウムマンガ含有複合酸化物を正極活物質とする本製造方法では、プレス後に前記バインダーの融点以上で且つ220℃未満の温度に加熱することにより、ガス発生量を抑制できると共に、体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。これは、バインダーの融点以上で加熱することにより、バインダーが溶融して、プレス後の正極電極層内に浸透して、正極活物質が被覆されて活性点が低減する結果、ガス発生量を抑制できると共に、電極活物質層内の空隙量が減少するため、体積当たりのエネルギー密度を高めることができるものと推定することができる。

[0043] 加熱方法は、特に限定するものではない。例えば、高温乾燥機や電気炉等を使用して加熱すればよい。

[0044] 加熱時の雰囲気は、真空状態であるのが好ましい。ここでの真空状態とは、大気圧よりも低い圧力の気体で満たされた空間内の状態をいう（JIS参照）。

中でも、真空度2500Pa以下の真空状態において加熱するのが好ましい。2500Pa以下の真空度の真空雰囲気下で加熱させることで、正極合剤層内に残留する揮発成分をより確実に揮発させることができるからである。かかる観点から、加熱時の雰囲気は、真空状態、中でも2500Pa以下の真空度の真空状態であるのが好ましく、その中でも1000Pa以下、さらにその中でも500Pa以下、その中でもさらに100Pa以下の真空度であるのが特に好ましい。

加熱時の雰囲気を真空状態とするため、上記の高温乾燥機や電気炉が真空ポンプを備えているのが好ましい。

[0045] 加熱温度は、前記バインダーの融点以上で且つ220℃未満の温度に加熱するのが好ましい。バインダーの融点（例えばPVDFの融点は、分子量に応じて134～169℃程度）以上に加熱すれば、バインダーを溶融させることができる。一方、例えばフッ素を含むバインダーを使用する場合、22

0℃以上の高温に加熱すると、正極材料であるリチウム含有複合酸化物と反応してフッ化リチウムなどが生成してしまう。そのため、加熱温度は220℃未満とするのが好ましい。

かかる観点から、加熱温度としては、例えば、135℃以上220℃未満であるのが好ましく、中でも150℃以上或いは210℃以下、さらにその中でも180℃以上或いは200℃以下であるのが特に好ましい。

[0046] <その他>

上記の如き本製造方法で得られた正極は、他の材料、例えばセパレータ、負極、電解質などと積層して電池材料として用いることができる。

なお、本製造方法におけるプレス工程後、正極合剤層及び基材を、セパレータと積層した後、上述のように加熱乾燥することも考えられるが、セパレータと積層した後に加熱乾燥すると、セパレータの孔が閉塞してしまうおそれがあるため、セパレータと積層する前に上述のように加熱乾燥するのが好ましい。

[0047] <語句の説明>

本明細書において「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0048] 次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明について更に説明する。但し、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0049] <実施例1>

正極活物質としてのスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物（化学分析値はLi：4.0wt%、Ni：14.0wt%、Mn：42.0wt%、Ti：3.5wt%、D50：15μm、SSA：0.2m²/g）89質

量部と、アセチレンブラック5質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点175℃）PVDFの配合量として6質量部とを、それぞれ秤量した。秤量した正極活物質、アセチレンブラックおよび前記PVDFを加えて混合し固練りした。これに1-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて正極合剤スラリー（固形分濃度50質量%）を調製した。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミ箔上に、塗工機を用いて搬送速度20cm/minにて塗工した後、該塗工機を使用して70℃を2分間保持するように加熱した後、120℃を2分間保持するように乾燥させて、正極合剤層を形成して正極合剤層付きアルミ箔を得た。この際、正極合剤層の厚みは0.08mmであった。

[0050] 次に、この正極合剤層付きアルミ箔を、50mm×100mmのサイズに電極を打ち抜いてからロールプレス機を使用してプレス線圧3t/cmでプレス厚密した後、用途に応じて所定のサイズに加工した。すなわち、電池評価のために2032型コイン電池の作製に用いる場合は13mmφに打ち抜き、ラミネート型電池の作製に用いる場合は40mm×29mm角に打ち抜き、ピール強度試験に用いる場合は25mm×100mm角に打ち抜いた。

次に、真空度1000Pa以下の真空状態において、室温から180℃まで加熱し、180℃（乾燥温度）で6時間（乾燥時間）保持するように加熱乾燥させて正極（サンプル）を得た。得られたサンプルの「電極厚み」を測定し、表1に示した。

[0051] <実施例2-4及び比較例1-2>

実施例1において、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを、表に示した値に変更した以外、実施例1と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0052] <実施例5>

正極活物質としてのスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（化学分析値はLi：4.0wt%、Ni：15.6wt%、Mn：39.4wt%、Ti：5.0wt%、D50：24μm、SSA：0.1m²/g）91質

量部と、アセチレンブラック 4.1 質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点 175℃）を PVDF の配合量として 4.9 質量部とを、それぞれ秤量した。秤量した正極活物質、アセチレンブラックおよび前記 PVDF を加えて混合し固練りした。これに 1-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて正極合剤スラリー（固形分濃度 50 質量%）を調製した。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミ箔上に、塗工機を用いて搬送速度 20 cm/min にて塗工した後、該塗工機を使用して 70℃ を 2 分間保持するように加熱した後、120℃ を 2 分間保持するように乾燥させて、正極合剤層を形成して正極合剤層付きアルミ箔を得た。

[0053] 次に、この正極合剤層付きアルミ箔を、50 mm × 100 mm のサイズに電極を打ち抜いてからロールプレス機を使用してプレス線圧 3 t/cm でプレス厚密した後、用途に応じて所定のサイズに加工した。すなわち、電池評価のために 2032 型コイン電池の作製に用いる場合は 13 mm φ に打ち抜き、ラミネート型電池の作製に用いる場合は 40 mm × 29 mm 角に打ち抜き、ピール強度試験に用いる場合は 25 mm × 100 mm 角に打ち抜いた。

次に、真空度 1000 Pa 以下の真空状態において、室温から 200℃ まで加熱し、200℃（乾燥温度）で 6 時間（乾燥時間）保持するように加熱乾燥させて正極（サンプル）を得た。得られたサンプルの「電極厚み」を測定し、表 1 示した。

[0054] <実施例 6>

実施例 5 において、正極活物質を 9.3 質量部と、アセチレンブラック 3.2 質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点 175℃）を PVDF の配合量として 3.8 質量部とし、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例 5 と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0055] <実施例 7>

実施例 5 において、正極活物質を 9.5 質量部と、アセチレンブラック 2.

3質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点175℃）をPVDFの配合量として2.7質量部とし、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例5と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0056] <実施例8>

実施例5において、正極活物質を90質量部と、アセチレンブラック4質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点175℃）をPVDFの配合量として6質量部とし、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例5と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0057] <実施例9>

実施例5において、正極活物質を91質量部と、アセチレンブラック3質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点175℃）をPVDFの配合量として6質量部とし、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例5と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0058] <実施例10>

実施例5において、正極活物質を92質量部と、アセチレンブラック2質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点175℃）をPVDFの配合量として6質量部とし、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例5と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0059] <実施例11>

実施例5において、正極活物質を93質量部と、アセチレンブラック1質量部と、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点175℃）をPVDFの配合量として6質量部とし、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例5と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0060] <実施例 1 2>

実施例 1 において、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点 130℃）に変更し、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例 1 と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0061] <実施例 1 3-1 4>

実施例 1 2 において、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例 1 2 と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0062] <実施例 1 5>

実施例 1 において、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点 165℃）に変更し、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例 1 と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0063] <実施例 1 6>

実施例 1 5 において、プレス線圧、乾燥温度、電極厚みを表に示した値に変更した以外、実施例 1 5 と同様にして正極（サンプル）を得た。

[0064] <比較例 3>

正極活物質としてのリチウムマンガ含有複合酸化物 LiMn_2O_4 （D50：11 μm 、SSA：1.2 m^2/g ）89 質量部と、アセチレンブラック 5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF、融点 135℃）6 質量部とを秤量して混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドン（NMP）100 質量部を加えて正極合剤スラリー（固形分濃度 50 質量%）を調製した。このとき、予め PVDF を NMP に溶解させておき、正極活物質及びアセチレンブラックを加えて固練りして、正極合剤スラリー（固形分濃度 50 質量%）を調製した。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミ箔上に、塗工機を用いて搬送速度 20 cm/min にて塗工した後、該塗工機を使用して 70℃ を 2 分間保持するように加熱した後、120℃ を 2 分間保持するように乾燥させて

、正極合剤層を形成して正極合剤層付きアルミ箔を得た。そのときの正極合剤層の厚みは0.08mmであった。

[0065] 次に、この正極合剤層付きアルミ箔を、50mm×100mmのサイズに電極を打ち抜いてからロールプレス機を使用してプレス線圧3t/cmでプレス厚密した後、用途に応じて所定のサイズに加工した。すなわち、電池評価のために2032型コイン電池の作製に用いる場合は13mmφに打ち抜き、ラミネート型電池の作製に用いる場合は40mm×29mm角に打ち抜き、ピール強度試験に用いる場合は25mm×100mm角に打ち抜いた。

次に、真空度1000Pa以下の真空状態において、室温から200℃まで加熱し、200℃（乾燥温度）で6時間（乾燥時間）保持するように加熱乾燥させて正極（サンプル）を得た。得られたサンプルの「電極厚み」を測定し、表1に示した。

[0066] <電極断面の観察>

実施例及び比較例で得た正極の断面写真を撮影するために、2032型コイン電池用に13mmφに打ち抜いて加熱処理した正極（サンプル）を用いて、下記の方法で断面加工を行った。

実施例及び比較例で得た正極（サンプル）を専用の試料台にセットした。イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ製IM4000）内に、正極をセットした前記試料台を設置した後、Arガスを0.07～0.1cm³/minでフローさせて、加速電圧6kV、放電電圧1.5kV、加工時間を1時間とし、スイング角：±30°、スイング速度3往復/minで試料台をスイングさせながらイオンミリング加工を行った。

加工後の正極断面を、走査型電子顕微鏡を用いて、倍率を2000倍にして断面の撮影を行った。実施例2及び比較例1で得た正極断面の顕微鏡画像を代表例として図1及び図2に示した。

[0067] <90°剥離試験におけるピール強度>

株式会社イマダ製の縦型電動計測スタンド「MX-1000N」にデジタルフォースゲージ「ZTA-5N」と90度剥離試験用の治具「P90-2

00N」をセットし、ピール強度の測定準備をした。ステンレス土台に両面テープを貼りつけた後、両面テープの上部接着面に対して、実施例及び比較例で得た正極（サンプル）を上から貼りつけ、剥離試験用圧着ローラー「APR-97」を使って接着した。このとき、正極の長さは両面テープより長くしておき、正極は正極合剤層が下側になるようにして両面テープに接着した。

次に、デジタルフォースゲージの先に取り付けたフィルムチャックにて、正極をつまみ、固定した。デジタルフォースゲージを真上に動かすことで、両面テープに正極合剤層がくっつき、アルミ箔から剥がすことができる。このとき、アルミ箔から正極合剤層が剥がれるときにかかる力を「ピール強度」（単位：N）として測定した。なお、アルミ箔から正極合剤層が剥がれていく速度は17mm/sであった。

ピール強度は最大値ではなく、安定している区間の数値の平均値を採用した。

[0068] <電池評価>

実施例・比較例で作製した正極を用いて2032型コイン電池およびラミネート型電池を作製し、これを用いて以下に示す電池性能評価試験を行った。

[0069] (コイン電池の作製)

負極は $\phi 14\text{ mm} \times$ 厚み 0.6 mm の金属Liとし、カーボネート系の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L になるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、2032型コイン電池を作製した。

[0070] (電池性能評価試験)

上記のようにして準備した2032型コイン電池を用いて次に記述する方法で初期活性を行った。25℃にて0.1Cで4.999Vまで定電流定電位充電した後、0.1Cで3.0Vまで定電流放電した。これを3サイクル繰り返した。なお、実際に設定した電流値は正極中の正極活物質の含有量が

ら算出した。

[0071] (正極合剤層体積当たりのエネルギー密度)

エネルギー密度は下記の方法で算出した。すなわち、 $4.999 - 3.0$ Vの電圧レンジを 0.1 Cで定電流放電したときの放電容量 ([表1]に示した) から、SOC 50%となる容量を算出し、その容量に到達した時の電池電圧を V_m (middle point voltage) とした。

次にエネルギー密度 (Wh/g) は放電容量 (mAh/g) $\times V_m$ (V) で計算した。

さらに、エネルギー密度に対して、正極合剤層に含まれる活物質量をかけて、正極合剤層で除することで、正極合剤層体積当たりのエネルギー密度を算出し、比較例3を100とした場合の指数 (%) として表に記載した。

[0072] (ラミネート型電池の作製)

負極は天然球状グラファイトを塗布した負極電極シート (パイオトレック株式会社 電極容量 $1.6 mAh/cm^2$) を使用した。

上記で得た正極シートと負極シートを準備し、その間に、カーボネート系の混合溶媒に、 $LiPF_6$ を $1 mol/L$ になるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ (多孔性ポリエチレンフィルム製) を置き、ラミネート型電池を作製した。

[0073] (ガス発生量評価試験)

上記した方法で作製したラミネート型電池を12時間放置した後、 $25^\circ C$ にて $0.05 C$ で $4.9 V$ まで定電流定電位充電した後、 $2.9 V$ まで定電流放電した。その後、測定環境温度を $45^\circ C$ にして4時間放置し、 $0.05 C$ にて $4.9 V$ になるまで充電を行い、その電圧を7日間維持した後、 $2.9 V$ まで放電を行った。

ここまでに発生するガス発生量 (mL) は、浸漬容積法 (アルキメデスの原理に基づく溶媒置換法) により計測した。なお、表には比較例2の数値を100とした場合の指数 (%) で示した。

[0074]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3
プレス線圧 (t/cm)	3	3	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
乾燥温度 (°C)	180	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	140	160	180	180	200	110	130	200
電極厚み (μm)	44	43	49	50	42	41	38	45	42	45	39	47	47	47	46	46	47	46	45
ヒール強度 (N)	2.0	3.2	2.7	2.0	2.7	1.6	1.4	2.3	2.2	3.5	3.1	1.4	1.8	2.1	3.2	3.6	0.8	1.2	-
放電容量 (mAh g ⁻¹)	131	131	131	131	123	122	121	123	123	121	119	133	133	132	132	132	131	131	103
middle point voltage (V)	4.718	4.719	4.720	4.721	4.717	4.716	4.716	4.715	4.715	4.711	4.693	4.717	4.717	4.717	4.715	4.715	4.715	4.716	3.871
エネルギー密度 (Wh g ⁻¹)	0.62	0.62	0.62	0.62	0.58	0.58	0.57	0.58	0.58	0.57	0.56	0.63	0.63	0.63	0.62	0.62	0.62	0.62	0.41
正極合剤層体積当たりのエネルギー密度 (%)	155	158	139	136	144	151	151	144	149	148	151	144	144	144	145	145	145	148	100
ガス発生量 (%)	83	65	88	95	52	44	42	36	25	21	13	66	57	58	84	59	103	100	-

[0075] (考察)

本発明が提案するリチウム二次電池用電極の製造方法によれば、正極合剤層をプレス処理した後、バインダーの融点以上の温度に加熱することによって、ガス発生量を抑制できると共に、正極合剤層体積当たりのエネルギー密度を高めることができることが分かった。

ガス発生量について、バインダーの融点以上の温度に加熱することによって、バインダーが溶融して、プレス後の正極合剤層内に浸透して正極活物質活性表面の活性点を被覆するため、ガス発生量を抑制できたものと推察することができる。

[0076] また、正極合剤層体積当たりのエネルギー密度については、正極合剤層をプレス処理することで電極活物質層内の空隙量を減少させ、活物質の膨張収縮により生じる応力を緩和できる体積を低減させても、本発明が提案するリチウム二次電池用電極の製造方法によれば、ピール強度が高いため、正極合剤層と集電体であるアルミ箔の間の電気抵抗を小さくすることができる結果、体積当たりのエネルギー密度を高めることができたものと推察することができる。

さらに電極としての抵抗が小さいため、局所的な過電圧を避けることができ、ひいてはガス発生量の低減につなげることができると推察することができる。

[0077] 上記の方法で測定した電極のピール強度が1.2 Nより大きい電極であって、且つ、バインダーが溶融して、プレス後の正極合剤層内に浸透して正極活物質活性表面を被覆していることが観察される電極であれば、エネルギー密度も高く、ガス発生量も低い可能性が高いものと推察できる。

[0078] また、実施例及び比較例で得た正極の断面写真を確認したところ、図1及び図2に示されるように、実施例で得られた正極（例えば図1）は、比較例で得られた正極（例えば図2）に比べて、イオンミリングでの加工傷がつきにくく、強固な電極であることが分かった。

[0079] これまで本発明者が行ってきた試験結果と技術常識とを考慮すれば、この

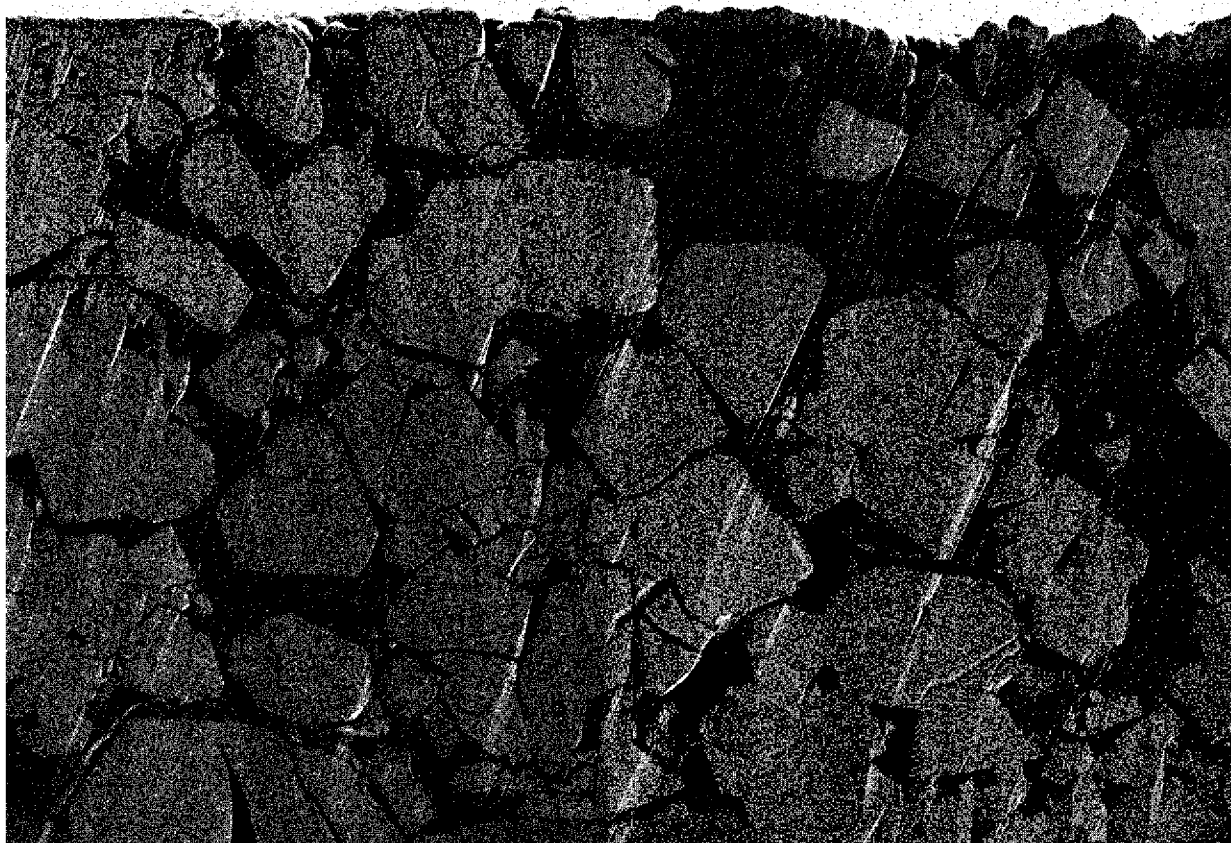
ような効果は、かかる特有の課題と特性などから、金属Li基準電位で4.5 V以上の作動電位を有するリチウムマンガン含有複合酸化物、特にスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であれば同様の効果を得ることができるものと考えることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するリチウムマンガ含有複合酸化物を含有する正極活物質、導電材、バインダー及び分散剤を含む正極合剤スラリーを調製し、集電体としての基材に前記正極合剤スラリーを塗工して乾燥させて正極合剤層を形成した後、該正極合剤層に対して厚さ方向にプレスし、次に前記バインダーの融点以上で且つ220℃未満の温度に加熱することを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。
- [請求項2] 真空状態において、前記バインダーの融点以上で且つ220℃未満の温度に加熱することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。
- [請求項3] 前記の真空状態が、2500Pa以下の真空度であることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。
- [請求項4] 前記正極合剤層に対して、厚さ方向に0.5t/cm以上10t/cm未満の線圧でプレスすることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。
- [請求項5] 前記バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含有するバインダーを用いることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。
- [請求項6] 予めバインダーを分散剤に分散または溶解させておき、これに正極活物質及び導電材を加えて正極合剤スラリーを調製することを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。
- [請求項7] 金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するリチウムマンガ含有複合酸化物が、式(1): $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{M1}_b\text{M2}_c]\text{O}_{4-\delta}$ (M1は、Ni、Co及びFeからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M2は、Mg、Ti、Al、Ba、Cr、W、Mo、Y、Zr及びNbからなる群から選択される一種又は二種以上

の元素であり、 a は $0.00 \sim 0.20$ 、 b は $0.20 \sim 1.20$ 、 c は $0.001 \sim 0.400$ である。)で表わされるものであることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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) H01M4/1391, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 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 Y	JP 2000-021410 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 21 January 2000 (21.01.2000), example 1 (Family: none)	1, 5, 7 2-4, 6
A	JP 2000-235857 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 August 2000 (29.08.2000), claim 1; tables 1 to 7 & US 6337158 B1 claim 1; tables 1 to 7	1-7
Y	JP 2010-009905 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0035], [0046] to [0048] (Family: none)	2-4, 6
☒ 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 10 May 2016 (10.05.16)		Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
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/JP2016/058921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-143078 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 August 2014 (07.08.2014), paragraph [0044] (Family: none)	4, 6
Y	JP 11-111273 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 23 April 1999 (23.04.1999), paragraph [0006] & US 6048372 A column 2, lines 44 to 50 & EP 905805 A1 & DE 69807613 D & DE 69807613 T & CA 2248383 A1	6
A	JP 2007-128847 A (Sony Corp.), 24 May 2007 (24.05.2007), paragraphs [0037], [0038] (Family: none)	1-7
A	JP 8-148141 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 07 June 1996 (07.06.1996), paragraph [0010] (Family: none)	1-7
A	JP 9-312157 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 December 1997 (02.12.1997), paragraph [0015] (Family: none)	1-7
A	JP 2-033856 A (Moli Energy Ltd.), 05 February 1990 (05.02.1990), & US 4959282 A & WO 1991/011032 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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. H01M4/1391, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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 Y	JP 2000-021410 A（新神戸電機株式会社）2000.01.21, 実施例1（ファミリーなし）	1, 5, 7 2-4, 6
A	JP 2000-235857 A（三洋電機株式会社）2000.08.29, [請求項1], [表1] - [表7] & US 6337158 B1, Claim1, Tables1-7	1-7
Y	JP 2010-009905 A（住友電気工業株式会社）2010.01.14, [0035], [0046]-[0048]（ファミリーなし）	2-4, 6

☒ 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

「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

10.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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）

富士 美香

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9271

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
Y	JP 2014-143078 A (電気化学工業株式会社) 2014. 08. 07, [0044] (ファミリーなし)	4、6
Y	JP 11-111273 A (古河電池株式会社) 1999. 04. 23, [0006] & US 6048372 A Column2, lines44-50 & EP 905805 A1 & DE 69807613 D & DE 69807613 T & CA 2248383 A1	6
A	JP 2007-128847 A (ソニー株式会社) 2007. 05. 24, [0037] , [0038] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-148141 A (株式会社村田製作所) 1996. 06. 07, [0010] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 9-312157 A (松下電器産業株式会社) 1997. 12. 02, [0015] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2-033856 A (モリ・エネルギー・リミテッド) 1990. 02. 05, & US 4959282 A & WO 1991/011032 A1	1-7