

(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 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/171276 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062835
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 22 日(22.04.2016)
- (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 2015-089275 2015 年 4 月 24 日(24.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 五行 由磨(GOGYO, Yuma); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LITHIUM ION CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a lithium ion cell that has excellent charge-discharge cycle properties in spite of using a conventional lithium ion cell electrolyte solution. This lithium ion cell is provided, inside a cell outer casing, with the following: a positive electrode containing a spinel-type lithium-nickel-manganese composite oxide as the positive electrode active substance; a negative electrode containing a negative electrode active substance capable of absorbing lithium ions; a separator for insulating the positive electrode and the negative electrode; and an electrolyte solution. The ratio (Y/X) of the volume Y occupied by the electrolyte solution to the volume X inside the cell outer casing is 0.2 or greater.

(57) 要約: 本発明は、従来のリチウムイオン電池用の電解液を用いても充放電サイクル特性に優れるリチウムイオン電池を提供することを目的とする。本発明の、リチウムイオン電池は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと、電解液と、を電池外装体内に備え、前記電池外装体内の体積 X に対する前記電解液の占める体積 Y の比 (Y/X) が 0.2 以上である。



WO 2016/171276 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、高エネルギー密度の二次電池であり、その特性を活かして、ノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器の電源に使用されている。

[0003] 近年、リチウムイオン電池は、小型化が進む電子機器用電源、電力貯蔵用電源及び電気自動車用電源としても注目されており、更なる高エネルギー密度に優れるリチウムイオン電池が要求されている。

エネルギー密度を向上させる手段としては、例えば、高い作動電圧を示すスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質に用いる方法がある。しかし、高い電位のため、従来の環状カーボネート及び鎖状モノカーボネートを用いた電解液では、正極活物質と電解液の接触部分で電解液の分解反応が発生し易くなり、十分なサイクル特性が得られないという課題があった。

これを解決する手段として、特開２００４－７９４２６号公報には、電解液としてアルキレンビスカーボネートを用いる方法が提案されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特開２００４－７９４２６号公報に記載されているアルキレンビスカーボネートは高価であり、経済性には優れない。

[0005] 本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、従来のリチウムイオン電池用の電解液を用いても充放電サイクル特性に優れるリチウムイオン電池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

[0006] 前記課題を達成するための具体的手段は以下のとおりである。

リチウムイオン電池を下記構成とすることにより、リチウムイオン電池は充放電サイクル特性に優れる。

<1> スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと、電解液と、を電池外装体内に備え、

前記電池外装体内の体積 X に対する前記電解液の占める体積 Y の比 (Y/X) が0.2以上であるリチウムイオン電池。

<2> 前記電解液は非水系溶媒とリチウム塩とを含有し、前記非水系溶媒の全量に占める鎖状モノカーボネートの含有率は、70体積%を超える<1>に記載のリチウムイオン電池。

<3> 前記鎖状モノカーボネートは、ジメチルカーボネートを含有する<2>に記載のリチウムイオン電池。

<4> 前記電解液は、含フッ素ホウ酸エステルを含有する<1>~<3>のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。

<5> 前記比 (Y/X) は、0.8以下である<1>~<4>のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。

<6> 前記セパレータの空孔率は、20%以上である<1>~<5>のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。

<7> 前記リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質は、リチウムチタン複合酸化物を含有する<1>~<6>のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。

<8> 前記スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.3 < x < 0.7$) で表される化合物を含有する<1>~<7>のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、従来のリチウムイオン電池用の電解液を用いても充放電

サイクル特性に優れるリチウムイオン電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施形態のリチウムイオン電池の一形態を示す斜視図である。

[図2]電極群を構成する正極板、負極板及びセパレータを示す斜視図である。

[図3]本実施形態のリチウムイオン電池の他の形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明のリチウムイオン電池を実施するための形態について詳細に説明する。

本明細書において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において各成分の含有率又は含有量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本明細書において各成分の粒子径は、各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本明細書において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本明細書において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上

の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

なお、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。また、実質的に同一の機能を有する部材には全図面を通して同じ符号を付与し、重複する説明は省略する場合がある。

[0010] 本実施形態のリチウムイオン電池は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと、電解液と、を電池外装体内に備え、前記電池外装体内の体積 X に対する前記電解液の占める体積 Y の比(Y/X)が0.2以上である。

以下、本発明のリチウムイオン電池の実施形態について、正極活物質となるスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質、リチウムイオン電池の全体構成の順で説明する。

[0011] <リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物>

リチウムイオン電池は、リチウムイオン電池に適用可能な以下に示す正極を有する。本実施形態で用いられる正極（正極板）は、集電体及びその両面又は片面に形成された正極合剤層を有する。正極合剤層は、正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を含有する。

本実施形態のリチウムイオン電池の正極活物質となるスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.3 < x < 0.7$) で表される化合物であることが好ましく、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.4 < x < 0.6$) で表される化合物であることがより好ましく、安定性の観点からは $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表される化合物であることが更に好ましい。スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶構造をより安定させるために、スピネル構造のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の Mn サイト、 Ni サイト及び O サイトからなる群より選択されるサイトの一部を他の元素で置換したものを、正極活物質として用いることもできる。

また、過剰のリチウムをスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶内に存在させてもよい。さらには、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のOサイトに欠損を生じさせたものを用いることもできる。

Mnサイト及びNiサイトの少なくとも一方を置換することのできる他の元素（金属元素）としては、例えば、Ti、V、Cr、Fe、Co、Zn、Cu、W、Mg、Al及びRuを挙げることができる。Mnサイト及びNiサイトは、1種又は2種以上のこれら金属元素で置換することができる。これらの置換可能な金属元素のうち、結晶構造の安定化の観点から、置換元素にTiを用いることが好ましい。

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のOサイトを置換することのできる元素としては、例えば、F及びBを挙げることができる。スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のOサイトは、1種又は2種以上のこれら元素で置換することができる。これらの置換可能な元素のうち、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶構造の更なる安定化の観点からは、Fを用いることが好ましい。

[0012] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、高エネルギー密度の観点から、満充電状態における電位が Li/Li^+ に対して、4.5V～5Vであることが好ましく、4.6V～4.9Vであることがより好ましい。なお、満充電状態とは、SOC (state of charge) が100%の状態を意味する。

[0013] 本実施形態のリチウムイオン電池における正極活物質は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質を含んでいてもよい。

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}^{1}_{1-y}\text{O}_z$ ($\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}^{1}_{1-y}\text{O}_z$ 中、 M^1 はNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、

Sb、V及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)、
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ 中、 M^2 はNa、Mg、Sc、
 Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBか
 らなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及び
 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}^3_y\text{O}_4$ ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}^3_y\text{O}_4$ 中、 M^3 はNa、Mg、Sc、
 Y、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる
 群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)が挙げられる。ここで、 x
 は0～1.2の範囲であり、 y は0～0.9の範囲であり、 z は2.0～2.
 3の範囲である。また、リチウムのモル比を示す x 値は、充放電により増
 減する。

[0014] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のBET比表面積
 は、保存特性をより向上できる観点から、 $2.9\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好
 ましく、 $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満
 であることが更に好ましく、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。
 また、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のBET比表
 面積は、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。入出力特性を向上できる観点か
 らは、BET比表面積は、 $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.$
 $08\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であること
 が更に好ましい。

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のBET比表面積
 は、 $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.9\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 0.0
 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $0.08\text{ m}^2/\text{g}$
 以上 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが更に好ましく、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 1
 $.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。

BET比表面積は、例えば、JIS Z 8830:2013に準じて窒
 素吸着能から測定することができる。評価装置としては、例えば、QUAN
 TACHROME社製、商品名：AUTOSORB-1を用いることができ
 る。BET比表面積の測定を行う際には、試料表面及び構造中に吸着してい

る水分がガス吸着能に影響を及ぼすと考えられることから、まず、加熱による水分除去の前処理を行うことが好ましい。前処理では、0.05 gの測定試料を投入した測定用セルを、真空ポンプで10 Pa以下に減圧した後、110℃で加熱し、3時間以上保持した後、減圧した状態を保ったまま常温（25℃）まで自然冷却する。この前処理を行った後、評価温度を77 K（−196℃）とし、評価圧力範囲を相対圧（飽和蒸気圧に対する平衡圧力）にて1未満として測定する。

[0015] 正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質が含まれる場合、その他の正極活物質のBET比表面積は、保存特性を向上できる観点から、 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが更に好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。入出力特性を向上できる観点からは、BET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。

その他の正極活物質のBET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが更に好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。

その他の正極活物質のBET比表面積は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0016] 本実施形態においては、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物が主たる正極活物質として用いられる。

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の含有率は、電池容量を向上できる観点から、正極活物質の総量中、60質量%～100質量%であることが好ましく、70質量%～100質量%であることがより好ましく、85質量%～100質量%であることが更に好ましい。

[0017] また、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の粒子のメジアン径 D_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径 D_{50} ）は、合剤スラリーの分散性の観点から、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。尚、メジアン径 D_{50} は、レーザー回折・散乱法により求めた粒度分布から求めることができる。

[0018] また、正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質が含まれる場合、その他の正極活物質の粒子のメジアン径 D_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径 D_{50} ）は、合剤スラリーの分散性の観点から、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0019] <リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質>

リチウムイオン電池は、リチウムイオン電池に適用可能な以下に示す負極を有する。本実施形態で用いられる負極（負極板）は、集電体及びその両面又は片面に形成された負極合剤層を有する。負極合剤層は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する。

[0020] 本実施形態に用いられる負極活物質としては、炭素材料、リチウムチタン複合酸化物等が好ましい。

[0021] [炭素材料]

炭素材料としては、結晶構造がそろった黒鉛系の炭素材料と、結晶構造が乱れた非黒鉛系の炭素材料に大別される。黒鉛系の炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。非黒鉛系の炭素材料としては、非晶質炭素等が挙げられ、結晶構造が乱れてはいるものの、 2000°C ～ 3000°C の加熱によって黒鉛になりやすい易黒鉛化炭素（又は易黒鉛化性炭素）と、黒鉛になりにくい難黒鉛化炭素（又は難黒鉛化性炭素）が挙げられる。非晶質炭素は、石油ピッチ、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリフルフリルアルコール、ポリシロキサン等を熱処理することにより製造することが可能で

あり、処理温度を変えることによって、難黒鉛化炭素としたり、易黒鉛化炭素としたりすることが可能である。例えば、 $500^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度の処理温度は難黒鉛化炭素の製造に適しており、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 程度の処理温度は易黒鉛化炭素の製造に適している。難黒鉛化炭素は、広角X線回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} 値が、 $0.36\text{ nm}\sim 0.40\text{ nm}$ であるものと定義する。

[0022] 易黒鉛化炭素は、広角X線回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} 値が、 0.34 nm 以上、 0.36 nm 未満であるものと定義する。

易黒鉛化炭素は、広角X線回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} 値が、 0.341 nm 以上、 0.355 nm 以下であることが好ましく、 0.342 nm 以上、 0.35 nm 以下であることがより好ましい。

[0023] 本実施形態において負極活物質として非晶質炭素を用いる場合、非晶質炭素の含有率は、負極活物質の総量に対して、 $55\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $70\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $90\text{ 質量}\%$ 以上であることが更に好ましい。非晶質炭素としては、電池特性の観点から易黒鉛化炭素を用いることが好ましい。また、非晶質炭素としては、易黒鉛化炭素と難黒鉛化炭素を併用して用いてもよい。

[0024] [リチウムチタン複合酸化物]

本実施形態のリチウムイオン電池の負極活物質となるリチウムチタン複合酸化物(LTO)は、スピネル構造のリチウムチタン複合酸化物であることが好ましい。スピネル構造のリチウムチタン複合酸化物の基本的な組成式は、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ で表され、結晶構造をより安定化させるために、スピネル構造のリチウムチタン複合酸化物のLiサイト又はTiサイトの一部を他の金属で置換したもの、過剰のリチウムを結晶内に存在させたもの、又はOサイトの一部を他の元素で置換したものをを用いることもできる。Liサイト又はTiサイトを置換させることのできる他の元素としては、例えば、F、B、Nb、V、Mn、Ni、Cu、Co、Zn、Sn、Pb、Al、Mo、Ba、Sr、Ta、Mg、Caを挙げることができる。Liサイ

ト又はT i サイトは、1種又は2種以上のこれら元素で置換することができる。

Oサイトを置換することのできる元素としては、F及びBを挙げることができる。Oサイトは、1種又は2種以上のこれら元素で置換することができる。

[0025] リチウムチタン複合酸化物の満充電状態における電位は、 Li / Li^+ に対して1 V～2 Vとなることが好ましい。

[0026] 本実施形態のリチウムイオン電池における負極活物質は、炭素材料、リチウムチタン複合酸化物以外の負極活物質を含んでいてもよい。

[0027] リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質は、サイクル特性の観点から、リチウムチタン複合酸化物を含有することが好ましい。

[0028] リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物を用いる場合の含有率は、電池容量を向上できる観点から、負極活物質の総量中、70質量%～100質量%であることが好ましく、80質量%～100質量%であることがより好ましく、90質量%～100質量%であることが更に好ましい。

[0029] 負極活物質のBET比表面積は、保存特性を向上できる観点から、 $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることが好ましく、 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることが更に好ましく、 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることが特に好ましい。入出力特性を向上できる観点からは、BET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが更に好ましい。

負極活物質のBET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることが好ましく、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることが更に好ましく、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であることが特に好ましい。

負極活物質のBET比表面積は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガ複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0030] また、負極活物質のメジアン径 D_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径 D_{50} ）は、粒子の分散性の観点から、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

負極活物質のメジアン径 D_{50} は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0031] <リチウムイオン電池の全体構成>

リチウムイオン電池の正極は、例えば、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物及び必要に応じて上述のその他の正極活物質を正極活物質とし、これに導電材を混合し、必要に応じ適当な結着材及び溶剤を加えて、ペースト状の正極合剤としたものを、アルミニウム箔等の金属箔の集電体表面に塗布し、乾燥し、その後、必要に応じてプレス等によって正極合剤層の密度を高めることによって形成する。尚、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物だけで正極活物質を構成することもできるが、リチウムイオン電池の特性改善等を目的として、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物に公知のオリビン型リチウム塩、カルコゲン化合物、二酸化マンガン等を混合して正極活物質とするものであってもよい。

[0032] 正極合剤の集電体への片面塗布量は、エネルギー密度及び入出力特性の観点から、 $10\text{g}/\text{m}^2\sim 250\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $50\text{g}/\text{m}^2\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましく、 $130\text{g}/\text{m}^2\sim 170\text{g}/\text{m}^2$ であることが更に好ましい。正極合剤層の密度は、エネルギー密度の観点から、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましく、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、 $2.2\text{g}/\text{cm}^3\sim 2.8\text{g}/\text{cm}^3$ であることが更に好ましい。

[0033] リチウムイオン電池の負極は、炭素材料又はリチウムチタン複合酸化物を負極活物質とし、これに導電材及び結着材を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の負極合剤としたものを、銅等の金属箔の集電体に塗布し、乾燥し、その後、必要に応じプレス等によって負極合剤層の密度を高

めることによって形成する。尚、炭素材料だけで負極活物質を構成することもできるが、リチウムイオン電池の特性改善等を目的として、炭素材料にすでに公知のリチウムチタン複合酸化物等を混合して負極活物質とするものであってもよい。また、リチウムチタン複合酸化物だけで負極活物質を構成することもできるが、リチウムイオン電池の特性改善等を目的として、リチウムチタン複合酸化物にすでに公知の炭素材料等を混合して負極活物質とするものであってもよい。

[0034] 負極合剤の集電体への塗布量は、エネルギー密度及び入出力特性の観点から、 $10\text{ g/m}^2 \sim 200\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $50\text{ g/m}^2 \sim 150\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。負極合剤層の密度は、エネルギー密度の観点から、 $1.0\text{ g/cm}^3 \sim 2.8\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.2\text{ g/cm}^3 \sim 2.6\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。

[0035] 導電材は、正極及び負極の少なくとも一方の電気導電性を向上できる観点から、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体などのうち1種又は2種以上を混合して用いることができる。また、導電材として、カーボンナノチューブ、グラフェン等を添加して、正極及び負極の少なくとも一方の電気導電性を高めることもできる。

[0036] 正極に用いる導電材（以下、正極導電材という）としては、入出力特性をより向上できる観点から、アセチレンブラックであることが好ましい。正極導電材の含有率は、入出力特性の観点から、正極合剤の全量を基準として、3質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、4.5質量%以上であることが更に好ましい。また、正極導電材の含有率は、正極合剤の全量を基準として、5質量%以上であってもよく、5.5質量%以上であってもよい。上限は、電池容量の観点から、10質量%以下であることが好ましく、9質量%以下であることがより好ましく、8.5質量%以下であることが更に好ましい。

[0037] また、負極に用いる導電材（以下、負極導電材という）としては、入出力特性をより向上できる観点から、アセチレンブラックであることが好ましい

。負極導電材の含有率は、入出力特性の観点から、負極合剤の全量を基準として、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。また、負極導電材の含有率は、負極合剤の全量を基準として、4質量%以上であってもよく、6質量%以上であってもよい。上限は、電池容量の観点から、15質量%以下であることが好ましく、12質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

[0038] 結着材は、特に限定されず、分散溶媒に対する溶解性又は分散性が良好な材料が選択される。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレングム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系高分子；ポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基を付加した共重合体；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物などが挙げられる。尚、これらのうち、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。正極及び負極ともに、高密着性の観点から、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）又はポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基

を付加した共重合体を用いることが好ましい。

[0039] 結着材の含有率について、正極合剤の全量に対する結着材の含有率の範囲は次のとおりである。範囲の下限は、正極活物質を十分に結着して十分な正極の機械的強度が得られ、サイクル特性等の電池性能が安定する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることが更に好ましい。上限は、電池容量及び導電性を向上できる観点から、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

負極合剤の全量に対する結着材の含有率の範囲は、次のとおりである。範囲の下限は、負極活物質を十分に結着して十分な負極の機械的強度が得られ、サイクル特性等の電池性能が安定する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましい。上限は、電池容量及び導電性を向上できる観点から、40質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。

[0040] これら活物質、導電材、結着材等を分散させる溶剤としては、N-メチル-2ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0041] 本実施形態のリチウムイオン電池は、正極及び負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータ、電解液等を有する。本実施形態のリチウムイオン電池に用いられる電解液としては、非水電解液が好ましい。

[0042] セパレータは、正極及び負極間を電子的には絶縁しつつもイオン透過性を有し、かつ、正極側における酸化性及び負極側における還元性に対する耐性を備えるものであれば特に制限はない。このような特性を満たすセパレータの材料（材質）としては、樹脂、無機物等が用いられる。

[0043] 樹脂としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン等が用いられる。具体的には、非水系電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶことが好ましく、ポリ

エチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート、不織布などを用いることが好ましい。

[0044] 無機物としては、アルミナ、二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物類、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩類、ガラスなどが用いられる。繊維形状又は粒子形状の上記無機物を、不織布としたもの、繊維布としたもの又は微多孔性フィルム等の薄膜形状の基材に付着させたものをセパレータとして用いることができる。薄膜形状の基材としては、孔径が $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ で、厚さが $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。また、繊維形状又は粒子形状の上記無機物を、樹脂等の結着材を用いて複合多孔層としたものをセパレータとして用いることができる。更に、この複合多孔層を、正極又は負極の表面に形成し、セパレータとしてもよい。例えば、90%平均粒径(D90)が $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着材として結着させた複合多孔層を、正極の表面又はセパレータの正極と対向する面に形成してもよい。

[0045] セパレータの空孔率は、20%以上であることが好ましく、20%~80%であることがより好ましく、25%~70%であることが更に好ましく、30%~60%であることが特に好ましい。セパレータの空孔率が20%以上であると電解液の浸透性が向上し、多くの電解液を注液できるため、サイクル特性が向上する傾向にある。セパレータの空孔率が80%以下であれば、短絡の発生が抑制される傾向にある。

セパレータの空孔率は、水銀ポロシメーター測定から得られる値である。水銀ポロシメーター測定の条件は以下に示すとおりである。

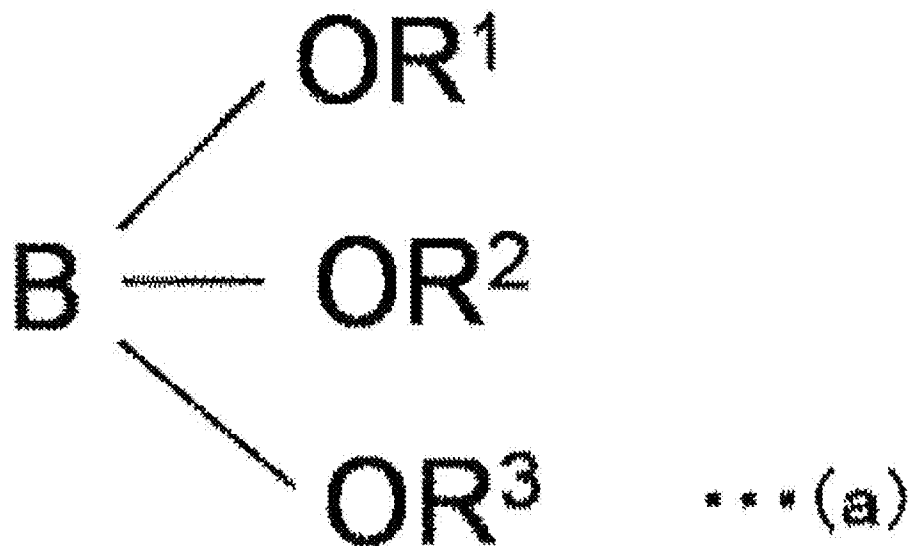
- ・装置：株式会社島津製作所製 オートポアⅠV 9500
- ・水銀圧入圧： 0.51psia
- ・各測定圧力での圧力保持時間： 10s
- ・試料と水銀との接触角： 140°
- ・水銀の表面張力： 485dynes/cm
- ・水銀の密度： 13.5335g/mL

[0046] 更に、正極及び負極には集電体がいられる。集電体の材質は、正極用の集電体としてはアルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性、耐酸化性等を向上させる目的で、アルミニウム、銅等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等の処理を施したものが使用できる。負極用の集電体としては、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、アルミニウム-カドミウム合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性等を向上させる目的で、銅、アルミニウム等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等の処理を施したものが使用できる。尚、正極集電体及び負極集電体の厚さは、電極強度とエネルギー密度の観点から、各々独立に、 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0047] 本実施形態のリチウムイオン電池に用いられる非水電解液は、リチウム塩（電解質）と、これを溶解する非水系溶媒から構成される。必要に応じて、添加剤を加えてもよい。添加剤の中でも特に、更なる長寿命化の観点から、含フッ素ホウ酸エステルを含むことが好ましい。

[0048] 含フッ素ホウ酸エステルとしては、例えば、下記一般式（a）で表される化合物が好ましい。

[0049] [化1]



[0050] 式 (a) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なる炭素数 1～10 の直鎖の、若しくは分岐したアルキル基、又は炭素数 1～10 の直鎖の、若しくは分岐した含フッ素アルキル基を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つが、炭素数 1～10 の直鎖の、又は分岐した含フッ素アルキル基である。

[0051] 一般式 (a) で表される化合物としては、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、同一若しくは異なる炭素数 1～10 の直鎖の、又は分岐した含フッ素アルキル基である化合物であることが好ましい。

一般式 (a) で表される化合物は、例えば、ホウ酸トリス (トリフルオロエチル)、ホウ酸メチルビス (トリフルオロエチル)、ホウ酸トリス (テトラフルオロエチル)、ホウ酸トリス (モノフルオロエチル)、ホウ酸トリス (ペンタフルオロプロピル)、ホウ酸トリス (ヘキサフルオロプロピル)、ホウ酸トリス (ヘキサフルオロイソプロピル)、ホウ酸トリス (2-メチル-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル) 及びホウ酸トリス (2-フェニル-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル) が挙げられる。これらの中でも特に、ホウ酸トリス (ヘキサフルオロイソプロピル) がサイクル特性をより向上できる観点から特に好ましい。これらの含フッ素ホウ酸エステルは、1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 含フッ素ホウ酸エステルの含有率は、非水電解液全量を基準にして、サイクル特性及び高温での保存特性の観点から、0.02 質量%～10 質量%であることが好ましく、0.05 質量%～5 質量%であることがより好ましく、0.05 質量%～4 質量%であることが更に好ましく、0.1 質量%～3 質量%であることが特に好ましい。

リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiFSI$ (リチウムビスフルオロスルホニルイミド)、 $LiTFSI$ (リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド)、 $LiClO_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、1 種を単独

で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、非水系溶媒に対する溶解性、リチウムイオン電池とした場合の充放電特性、入出力特性、サイクル特性等を総合的に判断すると、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) が好ましい。

[0053] リチウム塩の濃度は、非水系溶媒に対して $0.5 \text{ mol/L} \sim 1.5 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.7 \text{ mol/L} \sim 1.3 \text{ mol/L}$ であることがより好ましく、 $0.8 \text{ mol/L} \sim 1.2 \text{ mol/L}$ であることが更に好ましい。リチウム塩の濃度を $0.5 \text{ mol/L} \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とすることで、充放電特性をより向上することができる。

[0054] 非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状モノカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、酢酸メチルなどが挙げられる。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、環状カーボネート及び鎖状モノカーボネートを混合した混合溶媒を用いることが好ましい。

環状カーボネート及び鎖状モノカーボネートを含む場合の環状カーボネート及び鎖状モノカーボネートの含有量は、非水系溶媒の全量に対して、サイクル特性の観点から80体積%以上であることが好ましく、90体積%以上であることがより好ましく、95体積%以上であることが更に好ましい。

[0055] 環状カーボネートを含む場合の含有量は、非水系溶媒の全量に対して、5体積%～70体積%であることが好ましく、10体積%～60体積%であることがより好ましく、20体積%～60体積%であることが更に好ましい。

[0056] 鎖状モノカーボネートを含む場合の含有率は、非水系溶媒の全量に対して、70体積%を超えることが好ましい。

非水系溶媒の全量に対する鎖状モノカーボネートの含有率が70体積%を超えるとセパレータ及び電極への電解液の浸透がよくなり、多くの電解液を注液できるため、サイクル特性が向上する傾向にある。鎖状モノカーボネー

トの非水系溶媒の全量に対する含有率は、75体積%以上であることがより好ましく、85体積%以上であることが更に好ましく、90体積%以上であることが特に好ましい。鎖状モノカーボネートの非水系溶媒の全量に対する含有率は100体積%であってもよいが、より安全性を向上する観点から、95体積%以下であるとよい。

鎖状モノカーボネートは、ジメチルカーボネートを含有することが好ましい。鎖状モノカーボネートがジメチルカーボネートを含有する場合、鎖状モノカーボネートに占めるジメチルカーボネートの割合は、75体積%～100体積%であることが好ましく、85体積%～100体積%であることがより好ましく、90体積%～100体積%であることが更に好ましい。

[0057] 添加剤としては、リチウムイオン電池の非水電解液用の添加剤であれば特に制限はなく、窒素を含有する複素環化合物、硫黄を含有する複素環化合物、窒素及び硫黄を含有する複素環化合物、環状カルボン酸エステル、フッ素含有環状カーボネート、その他の分子内に不飽和結合を有する化合物等が挙げられる。また、上記添加剤以外に、求められる機能に応じて過充電防止材、負極皮膜形成材、正極保護材、高入出力材等の他の添加剤を用いてもよい。

[0058] 上記他の添加剤により、高温での保存特性、サイクル特性及び入出力特性の向上を図ることができる。

[0059] 以上のように構成させるリチウムイオン電池の形状は、円筒型、積層型、コイン型、ラミネート型等、種々のものとすることができる。いずれの形状をとる場合であっても、正極及び負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体及び負極集電体から外部に通ずる正極端子及び負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉してリチウムイオン電池が完成する。

本発明の実施形態の一例として、正極板と負極板とをセパレータを介して積層した積層型リチウムイオン電池について図1及び図2に基づき説明するが、本発明はこれに制限されない。

[0060] 図1は本実施形態のリチウムイオン電池の一形態を示す斜視図である。

リチウムイオン電池10は、ラミネートフィルム6の電池外装体内に、電極群20と電解液を収容したものであり、正極集電タブ2と負極集電タブ4を電池外装体外に取り出すようにしている。

[0061] そして、図2に示すように、電極群20は正極集電タブ2を取り付けた正極板1、セパレータ5、及び負極集電タブ4を取り付けた負極板3を積層したものである。

尚、正極板、負極板、セパレータ、電極群及び電池の大きさ、形状等は任意のものとすることができ、図1及び図2に示されるものに限定されるわけではない。

電池外装体の材質としては、例えば、アルミニウム製のラミネートフィルム、アルミニウム、銅及びステンレスが挙げられる。

[0062] 本発明の他の実施形態としては、例えば、正極板と負極板とをセパレータを介し積層してなる積層体を巻回して得られた電極群を円筒型の電池外装体内に封入した円筒型リチウムイオン電池を挙げることができる。

図3は本実施形態のリチウムイオン電池の他の形態を示す断面図である。

図3に示すように、リチウムイオン電池11は、ニッケルメッキが施されたスチール製で有底円筒状の電池外装体16を有している。電池外装体16には、電極群15が収容されている。電極群15は、帯状の正極板12及び負極板13がポリエチレン製多孔質シートのセパレータ14を介して断面渦巻状に捲回されている。セパレータ14は、例えば、幅が58mm、厚さが20 μ mに設定される。電極群15の上端面には、一端部を正極板12に固定されたアルミニウム製でリボン状の正極タブ端子が導出されている。正極タブ端子の他端部は、電極群15の上側に配置され正極外部端子となる円盤状の電池蓋の下面に超音波溶接で接合されている。一方、電極群15の下端面には、一端部を負極板13に固定されたニッケル製でリボン状の負極タブ端子が導出されている。負極タブ端子の他端部は、電池外装体16の内底部に抵抗溶接で接合されている。したがって、正極タブ端子及び負極タブ端子

は、それぞれ電極群 15 の両端面の互いに反対側に導出されている。なお、電極群 15 の外周面全周には、図示を省略した絶縁被覆が施されている。電池蓋は、絶縁性の樹脂製ガasketを介して電池外装体 16 の上部にカシメ固定されている。このため、リチウムイオン電池 11 の内部は密封されている。また、電池外装体 16 内には、図示しない電解液が注液されている。

尚、正極板、負極板、セパレータ、電極群及び電池の大きさ、形状等は任意のものとすることができ、図 3 に示されるものに限定されるわけではない。

[0063] 電池外装体内の体積 X に対する電解液の占める体積 Y の比 (Y/X) の値は、0.2 以上であり、更なる長寿命化の観点からは、0.3 以上であることが好ましく、0.4 以上であることがより好ましい。本実施形態において、電解液の体積は、25℃における体積をいう。

また、比 (Y/X) の値に上限はないが、実用的な観点からは、0.8 以下であることが好ましく、0.7 以下であることがより好ましい。

比 (Y/X) の値が 0.2 以上であると長寿命化できる理由は明らかではないが、以下のように推測している。

[0064] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の電位は Li に対して、一般に 4.4 V 以上と高い。電解液はこの電位範囲で安定に存在できず、分解反応が微小な速度で常に進んでいる。このため電解液量が少ないと分解による影響が早い段階で発現し、電池が劣化する。一方、比 (Y/X) の値が 0.2 以上であれば、分解の悪影響が発現するまでに十分な余裕があり、必要な長寿命化を達成することができると推測している。

[0065] (リチウムイオン電池の負極と正極の容量比)

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いる本実施形態のリチウムイオン電池においては、正極と負極との容量比 (負極容量/正極容量) が 0.7 以上 1 未満とすることが好ましい。この容量比が 0.7 以上の場合、電池容量が向上し、高エネルギー密度が得られる傾向となる。また、容量比が 1 未満の場合には、正極が高電位になるこ

とによる電解液の分解反応が生じにくく、リチウムイオン電池のサイクル特性が良好となる傾向がある。エネルギー密度とサイクル特性の観点からは、容量比を0.75～0.95とすることがより好ましい。

[0066] 尚、「正極容量」及び「負極容量」とは、それぞれ、対極を金属リチウムとする電気化学セルを構成して定電流定電圧充電一定電流放電を行ったときに得られる可逆的に利用できる最大の容量を意味する。例えば、正極活物質にはスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を、負極活物質にはLTOを用いた場合には、「正極容量」及び「負極容量」は、上記電気化学セルにおいて、電圧範囲をそれぞれ4.95V～3.5V及び2V～1Vとし、定電流充電及び定電流放電の際の電流密度を0.1mA/cm²とする上記充放電を行って評価した場合に得られる容量とする。

[0067] 以上、本発明のリチウムイオン電池の実施形態について説明したが、上記実施形態は一実施形態に過ぎず、本発明のリチウムイオン電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

実施例

[0068] 以下、実施例に基づき本実施形態を更に詳細に説明する。尚、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

[0069] [実施例1～3、比較例1]

正極活物質であるスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)を93質量部、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製)を5質量部、並びに結着材としてポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基を付加した共重合体(日立化成株式会社製、商品名:LSR7)を2質量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の正極合剤スラリーを得た。このスラリーを正極用の集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に実質的に均等かつ均質に140g/m²になるように塗布した。その後、乾燥処理を施し、密度2.3g/cm³までプレスにより圧密化し、シ

ート状の正極を作製した。これを幅31mm、長さ46mmに切断して正極板とし、図2に示すようにこの正極板に正極集電タブを取り付けた。

[0070] リチウムチタン複合酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を91質量部、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製）を4質量部、及び結着材としてポリフッ化ビニリデンを5質量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の負極合剤スラリーを得た。このスラリーを負極用の集電体である厚さ10 μm の銅箔の片面に85g/ m^2 になるように塗布した。その後、乾燥処理を施し、密度1.9g/ cm^3 までプレスにより圧密化し、シート状の負極を作製した。これを幅30mm、長さ45mmに切断して負極板とし、図2に示すようにこの負極板に負極集電タブを取り付けた。

[0071] （電極群の作製）

作製した正極板と負極板とを、セパレータである厚さ30 μm 、幅35mm、長さ50mmのポリエチレン微多孔膜（ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの三層製セパレータ）を介して対向させ、積層状の電極群を作製した。セパレータの空孔率は、43%であった。

[0072] （非水電解液の調整）

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比で1：3の割合で混合し、次に電解質であるLiPF₆を非水系溶媒に溶解し、電解質濃度が1.2mol/Lとなるように非水電解液を調整した。

尚、実施例3においては、非水電解液に電解液添加剤として含フッ素ホウ酸エステル（ホウ酸トリス（ヘキサフルオロイソプロピル））を加えた。ホウ酸トリス（ヘキサフルオロイソプロピル）の添加量は、電解液全量（非水電解液＋電解液添加剤）に対して0.5質量%とした。

[0073] （リチウムイオン電池の作製）

この電極群を、図1に示すように、アルミニウム製のラミネートフィルムで構成された電池外装体内に収容させると共に、この電池外装体内に、非水電解液を表1に示す割合で注入後、上記の正極集電タブと負極集電タブとを

外部に取り出すようにして電池外装体の開口部を封口させて、実施例 1～3 及び比較例 1 のリチウムイオン電池を作製した。尚、アルミニウム製のラミネートフィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム／アルミニウム箔／シーラント層（ポリプロピレン等）の積層体である。なお、表 1 に記載の電解液量は、25℃における値である。

[0074] （電池外装体内の体積の算出）

封口後に電極群収容部の幅と長さを実測した。電極群収容部の厚さは、作製したリチウムイオン電池の厚さからラミネートフィルムの厚さを減算することで算出した。得られた電極群収容部の幅と長さを用いて、以下の式で外装体内の体積を算出した。

電極群収容部の幅（cm）×電極群収容部の長さ（cm）×電極群収容部の厚さ（cm）＝3.2×4.7×0.216＝3.2（mL）

[0075] （高電圧サイクル特性）

実施例 1～3 及び比較例 1 のリチウムイオン電池を、充放電装置（商品名：BATTERY TEST UNIT、株式会社 IEM 製）を用いて、25℃において電流値 0.2 C、充電終止電圧 3.4 V で定電流充電し、次いで充電電圧 3.4 V で電流値が 0.01 C になるまで定電圧充電を行った。尚、電流値の単位として用いた C とは、“電流値（A）／電池容量（Ah）”を意味する。15 分間休止後、電流値 0.2 C、放電終止電圧 1.5 V で定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を 3 回繰り返した後に、50℃において電流値 1 C、充電終止電圧 3.8 V で定電流充電し、次いで充電電圧 3.8 V で電流値が 0.01 C になるまで定電圧充電を行い、15 分間休止後、電流値 1 C、放電終止電圧 2.0 V で定電流放電を行った。このときの放電容量を初期放電容量とし、この操作を 200 回繰り返した際の放電容量を測定した（200 サイクル後の放電容量）。そして、以下の式から 200 サイクル後の劣化率を算出した。

高電圧サイクル特性（％）＝（200 サイクル後の放電容量／初期放電容量）×100

[0076] [参考例 1 ～ 3]

正極活物質である層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 (NMC) とスピネル型のリチウム・マンガン複合酸化物 (sp-Mn) とを質量比 3 / 7 (NMC / sp-Mn) で混合し、正極活物質混合物を得た。正極活物質混合物を 90 質量部、導電材としてアセチレンブラック (電気化学工業株式会社製) を 5 質量部、及び結着材としてポリフッ化ビニリデンを 5 質量部混合し、適量の N-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の正極合剤スラリーを得た。このスラリーを正極用の集電体である厚さ 20 μ m のアルミニウム箔の片面に実質的に均等かつ均質に 195 g / m² になるように塗布した。その後、乾燥処理を施し、密度 2.55 g / cm³ までプレスにより圧密化し、シート状の正極を作製した。これを幅 31 mm、長さ 46 mm に切断して正極板とし、図 2 に示すようにこの正極板に正極集電タブを取り付けた。

[0077] 負極、電極群、非水電解液、リチウムイオン電池は実施例 1 ～ 3、比較例 1 と同様に作製した。

[0078] (サイクル特性)

参考例 1 ～ 3 のリチウムイオン電池を、充放電装置 (商品名: BATTERY TEST UNIT、株式会社 IEM 製) を用いて、25℃において電流値 0.2 C、充電終止電圧 3.1 V で定電流充電し、次いで充電電圧 3.1 V で電流値が 0.01 C になるまで定電圧充電を行った。15 分間休止後、電流値 0.2 C、放電終止電圧 1.5 V で定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を 3 回繰り返した後に、50℃において電流値 1 C、充電終止電圧 3.1 V で定電流充電し、次いで充電電圧 3.1 V で電流値が 0.01 C になるまで定電圧充電を行い、15 分間休止後、電流値 1 C、放電終止電圧 1.5 V で定電流放電を行った。このときの放電容量を初期放電容量とし、この操作を 200 回繰り返した際の放電容量を測定した (200 サイクル後の放電容量)。そして、以下の式から 200 サイクル後の劣化率を算出した。

$$\text{サイクル特性 (\%)} = \left(\frac{200 \text{ サイクル後の放電容量}}{\text{初期放電容量}} \right) \times 100$$

[0079] 実施例 1 ～ 3、比較例 1 及び参考例 1 ～ 3 は、積層型のリチウムイオン電池である。

表 1 に測定結果を示す。表中の (a) はスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を、(b) は層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物とスピネル型のリチウム・マンガン複合酸化物の混合物を示す。

[0080] [表1]

項目	正極活物質	含フッ素 ほう酸 エステル (質量%)	外装体内 の体積 (mL)	電解 液量 (mL)	電解液量 (mL) ／外装体内 の体積 (mL)	サイクル 特性(%)	高電圧 サイクル 特性 (%)
実施例1	(a)	—	3.2	0.82	0.25	—	90
実施例2	(a)	—	3.2	2.46	0.76	—	97
実施例3	(a)	0.5	3.2	2.46	0.76	—	99
比較例1	(a)	—	3.2	0.41	0.13	—	70
参考例1	(b)	—	3.2	0.41	0.13	95	—
参考例2	(b)	—	3.2	0.82	0.25	96	—
参考例3	(b)	—	3.2	2.46	0.76	95	—

[0081] 正極活物質がスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物であって、電池外装体内の体積 X に対する電解液の占める体積 Y の比 (Y/X) の値が 0.2 以上である実施例 1 ～ 3 では、比較例 1 に比べて高電圧サイクル特性に優れていることが確認できた。

また、含フッ素ほう酸エステルを含む実施例 3 では、含まない実施例 2 に比べて高電圧サイクル特性に優れていることが確認できた。

正極に層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物とスピネル型のリチウム・マンガン複合酸化物の混合物を用いた場合 (参考例 1 ～ 3) では、電池外装体内の体積 X に対する電解液の占める体積 Y の比に関わらず、サイクル特性に優れていることが確認できた。このことから、正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を含む場合に、比 (Y/X) の値を 0.2 以上とすることでサイクル特性が向上する

ことがわかる。

[0082] [実施例4～7、比較例2]

実施例1で用いられた正極及び負極をそれぞれ所定の大きさに裁断し、裁断した正極と負極とを、その間に厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜（ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの三層製セパレータ）を挟装して捲回し、ロール状の電極群を作製した。なお、正極の長さを 370cm とし、負極の長さを 380cm とし、セパレータの長さを 830cm とした。また、正極の幅を 6.4cm とし、負極の幅を 6.8cm とし、セパレータの幅を 7.4cm とした。セパレータの空孔率は、 43% であった。

この電極群に集電用リードを付設し、電極群を電池外装体に挿入し、その後、電池外装体内に非水電解液を表2に示す割合で注入した。非水電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比で $1:3$ の割合で混合した非水系溶媒に、電解質である LiPF_6 を 2.0mol/L の濃度で溶解させたものを用いた。最後に、電池ケースを密封して、実施例4～7及び比較例2のリチウムイオン電池を完成させた。なお、表2に記載の電解液量は、 25°C における値である。

尚、実施例6においては、非水電解液に電解液添加剤として含フッ素ホウ酸エステル（ホウ酸トリス（ヘキサフルオロイソプロピル））を加えた。ホウ酸トリス（ヘキサフルオロイソプロピル）の添加量は、電解液全量（非水電解液＋電解液添加剤）に対して $1.0\text{質量}\%$ とした。

[0083] [参考例4及び5]

参考例1で用いられた正極及び負極を用いた以外は実施例4と同様にして、参考例4及び5のリチウムイオン電池を完成させた。

[0084] （外装体内の体積の算出）

電池外装体における電極群収容部の内径と高さを実測した。電極群収容部の高さは、電池外装体の高さから電池底部の高さと電池蓋の高さを減算することで算出した。得られた電極群収容部の内径の半径と高さを用いて、以下の式で電池外装体内の体積を算出した。

電極群収容部の内径の半径（c m）×電極群収容部の内径の半径（c m）
 ×円周率×電極群収容部の高さ（c m）＝2. 1×2. 1×3. 14×8＝
 111（mL）

[0085] 実施例4～7及び比較例2のリチウムイオン電池についてのサイクル特性は、実施例1～3及び比較例1と同様の条件で評価した。参考例4及び5のリチウムイオン電池についてのサイクル特性は参考例1～3と同様の条件で評価した。表2に測定結果を示す。表中の（a）はスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を、（b）は層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物とスピネル型のリチウム・マンガン複合酸化物の混合物を示す。

実施例4～7、比較例2並びに参考例4及び5は、円筒型のリチウムイオン電池である。

[0086] [表2]

項目	正極活物質	含フッ素 ほう酸 エステル (質量%)	外装体内 の体積 (mL)	電解 液量 (mL)	電解液量 (mL) ／外装体内 の体積 (mL)	サイクル 特性(%)	高電圧 サイクル 特性 (%)
実施例4	(a)	—	111	35	0.32	—	95
実施例5	(a)	—	111	45	0.41	—	95
実施例6	(a)	1.0	111	35	0.32	—	97
実施例7	(a)	—	111	60	0.54	—	97
比較例2	(a)	—	111	20	0.18	—	72
参考例4	(b)	—	111	20	0.18	98	—
参考例5	(b)	—	111	35	0.32	96	—

[0087] 正極活物質がスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物であって、電池外装体内の体積Xに対する電解液の占める体積Yの比（Y／Xの値）が0. 2以上である実施例4～7では、比較例2に比べて高電圧サイクル特性に優れていることが確認できた。

また、含フッ素ほう酸エステルを含む実施例6では、含まない実施例4に比べて高電圧サイクル特性に優れていることが確認できた。

正極に層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物とスピネル型のリチウム・マンガン複合酸化物の混合物を用いた場合（参考例4及

び5)では、電池外装体内の体積Xに対する電解液の占める体積Yの比に関わらず、サイクル特性に優れることが確認できた。このことから、正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を含む場合に、比 (Y/X) の値を0.2以上とすることでサイクル特性が向上することがわかる。

[0088] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

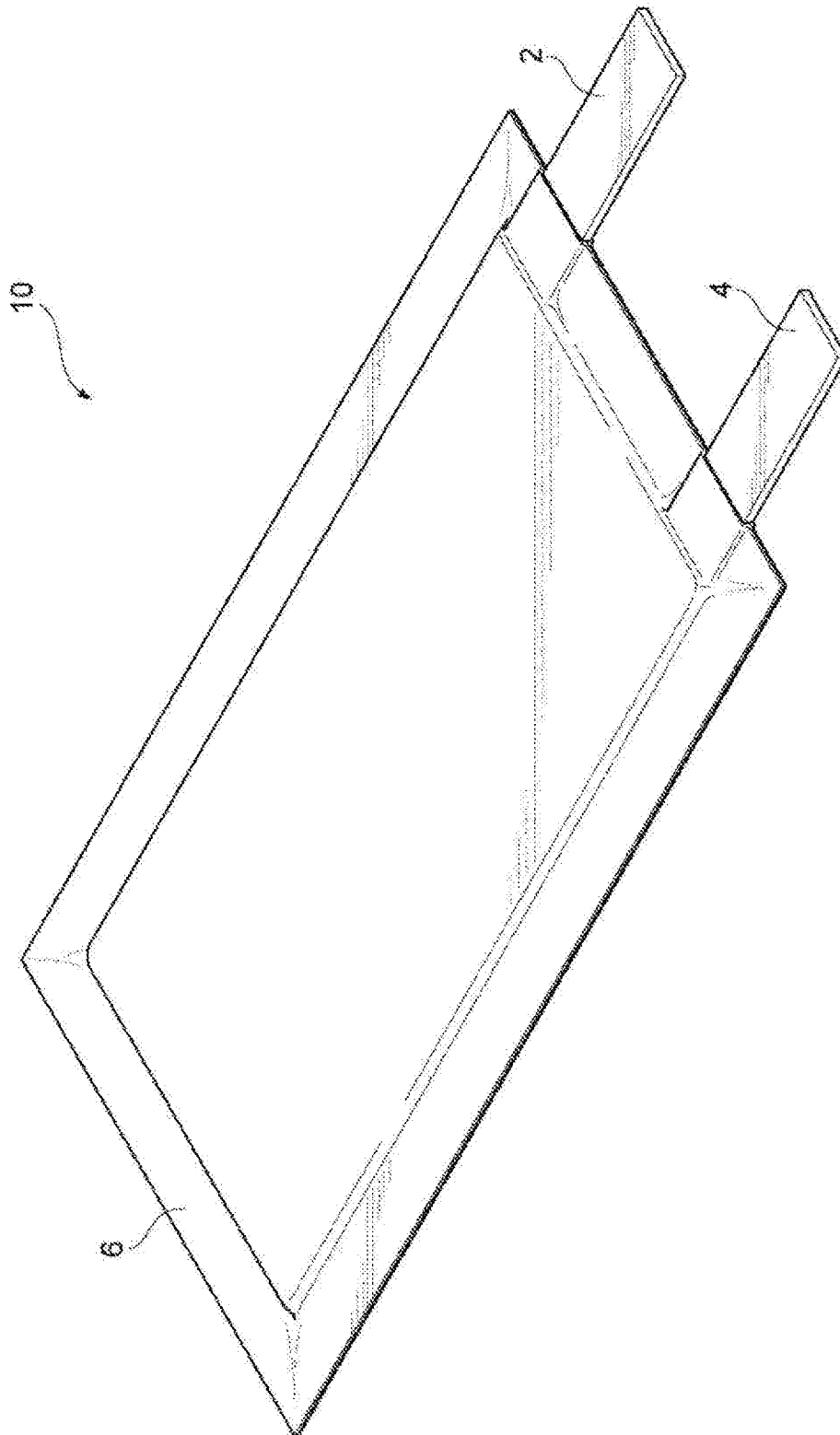
産業上の利用可能性

[0089] 本発明によれば、従来のリチウムイオン電池用の電解液を用いても充放電サイクル特性に優れるリチウムイオン電池を提供することができる。

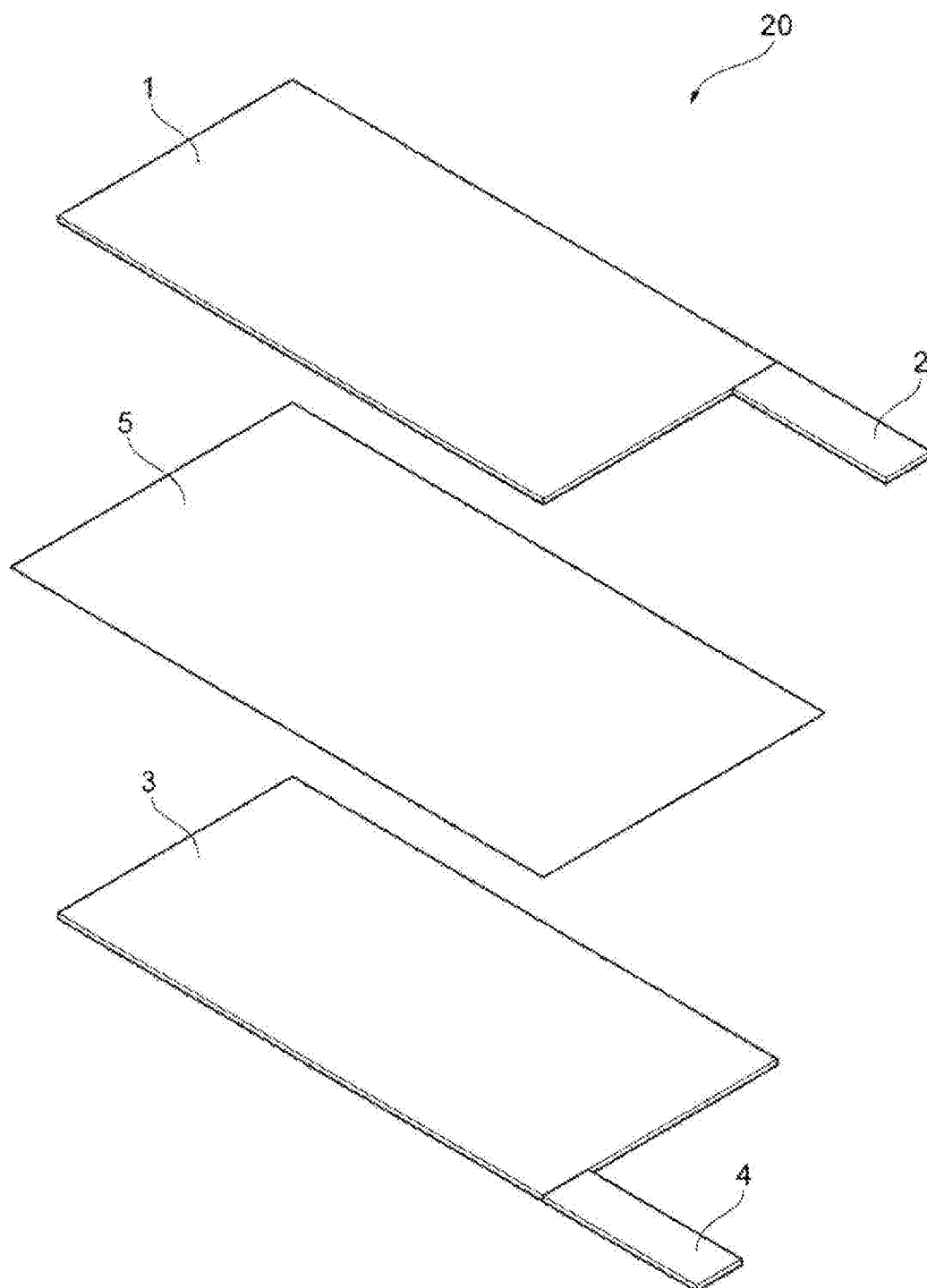
請求の範囲

- [請求項1] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと、電解液と、を電池外装体内に備え、
- 前記電池外装体内の体積 X に対する前記電解液の占める体積 Y の比（ Y/X ）が0.2以上であるリチウムイオン電池。
- [請求項2] 前記電解液は非水系溶媒とリチウム塩とを含有し、前記非水系溶媒の全量に占める鎖状モノカーボネートの含有率は、70体積%を超える請求項1に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項3] 前記鎖状モノカーボネートは、ジメチルカーボネートを含有する請求項2に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項4] 前記電解液は、含フッ素ホウ酸エステルを含有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項5] 前記比（ Y/X ）は、0.8以下である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項6] 前記セパレータの空孔率は、20%以上である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項7] 前記リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質は、リチウムチタン複合酸化物を含有する請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項8] 前記スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ $0.3 < x < 0.7$ ）で表される化合物を含有する請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池。

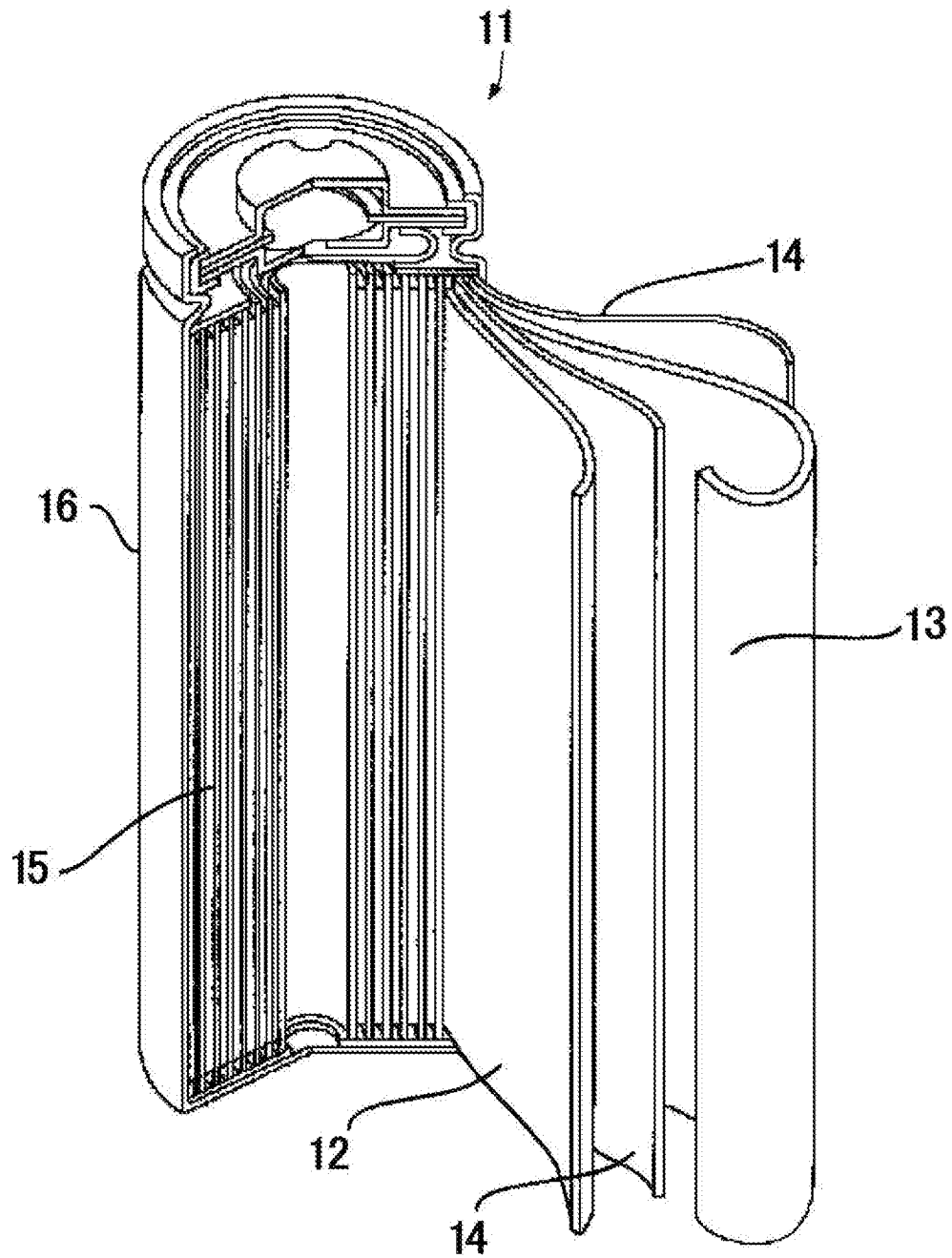
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(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)

H01M10/058, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0567

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	WO 2006/134833 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 December 2006 (21.12.2006), paragraphs [0002], [0005], [0038], [0039], [0044], [0047], [0049], [0051], [0053], [0084], [0087], [0088]; batteries 1, 2, 66 to 68 & JP 2007-27100 A & US 2009/0181305 A1 paragraphs [0002], [0005], [0059] to [0062], [0069] to [0072], [0076], [0079], [0082], [0084], [0128]; batteries 1, 2, 66 to 68 & KR 10-2007-0112243 A & CN 101133513 A	1-3, 5, 6, 8 4, 6, 7



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
07 July 2016 (07.07.16)

Date of mailing of the international search report
26 July 2016 (26.07.16)

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/JP2016/062835

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-116306 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), paragraphs [0026], [0027], [0034], [0036], [0037] to [0039], [0042] (Family: none)	1-3, 5, 8 4, 6, 7
X Y	JP 2014-525666 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 29 September 2014 (29.09.2014), claim 11; paragraphs [0024], [0076], [0077], [0096] to [0101] & JP 2014-525667 A & US 2014/0227584 A1 claim 11; paragraphs [0041], [0092], [0093], [0112] to [0117] & WO 2013/033579 A1 & EP 2751866 A0 & CA 2844466 A1 & KR 10-2014-0060325 A & CN 103959544 A	1-3, 5-8 4, 6, 7
A	JP 2000-040496 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), paragraph [0003] (Family: none)	1, 5
A	WO 2013/042720 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraph [0048] & US 2014/0248537 A1 paragraph [0093] & EP 2760070 A1 & CN 103828104 A & KR 10-2014-0082975 A	6
Y	JP 2012-169138 A (Tosoh Finechem Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), paragraphs [0003], [0012] to [0018] (Family: none)	4
Y	JP 2009-043597 A (Sony Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), paragraphs [0005], [0011], [0036] (Family: none)	4
A	JP 2002-042868 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 08 February 2002 (08.02.2002), paragraph [0073] (Family: none)	1, 5
A	JP 2009-117372 A (Ube Industries, Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraph [0065] (Family: none)	1, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/058(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/058, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0567

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 Y	WO 2006/134833 A1（松下電器産業株式会社） 2006.12.21, [0002], [0005], [0038], [0039], [0044], [0047], [0049], [0051], [0053], [0084], [0087], [0088], 電池 1, 2, 66-68 & JP 2007-27100 A & US 2009/0181305 A1, [0002], [0005], [0059]-[0062], [0069]-[0072], [0076], [0079], [0082], [0084], [0128], batteries 1, 2, 66-68 & KR 10-2007-0112243 A & CN 101133513 A	1-3, 5, 6, 8 4, 6, 7

☒ 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

0 7 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

6 1 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-116306 A (日本電池株式会社) 2005.04.28, [0026], [0027], [0034], [0036], [0037]-[0039], [0042] (ファミリーなし)	1-3, 5, 8 4, 6, 7
X Y	JP 2014-525666 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2014.09.29, 請求項 11, [0024], [0076], [0077], [0096]-[0101] & JP 2014-525667 A & US 2014/0227584 A1, claim 11, [0041], [0092], [0093], [0112]-[0117] & WO 2013/033579 A1 & EP 2751866 A0 & CA 2844466 A1 & KR 10-2014-0060325 A & CN 103959544 A	1-3, 5-8 4, 6, 7
A	JP 2000-040496 A (松下電器産業株式会社) 2000.02.08, [0003] (ファミリーなし)	1, 5
A	WO 2013/042720 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.03.28, [0048] & US 2014/0248537 A1, [0093] & EP 2760070 A1 & CN 103828104 A & KR 10-2014-0082975 A	6
Y	JP 2012-169138 A (東ソー・ファインケム株式会社) 2012.09.06, [0003], [0012]-[0018] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2009-043597 A (ソニー株式会社) 2009.02.26, [0005], [0011], [0036] (ファミリーなし)	4
A	JP 2002-042868 A (日本電池株式会社) 2002.02.08, [0073] (ファミリーなし)	1, 5

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
A	JP 2009-117372 A (宇部興産株式会社) 2009.05.28, [0065] (ファミリーなし)	1, 5