

(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
2019年1月3日(03.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/003835 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/021665

(22) 国際出願日: 2018年6月6日(06.06.2018)

(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 2017-127940 2017年6月29日(29.06.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).

(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))

(72) 発明者: 橋爪 優一郎 (HASHIZUME, Yuichiro);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et
al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町
8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー
青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The present invention provides a lithium ion secondary cell that has better rate characteristics even when the charging upper limit voltage becomes a higher voltage up to 4.41 V or greater. The present invention is a lithium ion secondary cell that includes: a positive electrode; a negative electrode; a separator placed between the positive electrode and the negative electrode; and a nonaqueous electrolyte, the charging upper limit voltage being 4.41 V or greater, wherein the positive electrode has a positive electrode active material layer for which the pore tortuosity rate as measured using a mercury porosimeter is 7-60, inclusive.

(57) 要約: 本発明は、充電上限電圧を 4.41 V 以上まで高電圧化する場合であっても、より良好なレート特性を有するリチウムイオン二次電池を提供する。本発明は、正極、負極、該正極と該負極との間に配置されたセパレータ、および非水電解質を含み、充電上限電圧が 4.41 V 以上であるリチウムイオン二次電池であって、前記正極は水銀ポロシメータで測定される細孔曲折率が 7 以上 60 以下である正極活物質層を有する、リチウムイオン二次電池に関する。



WO 2019/003835 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、種々の電子機器の電源として、二次電池が用いられている。二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に配置されたセパレータ、および電解質が外装体に封入された構造を有している。特にリチウムイオン二次電池においては、電解質を介してリチウムイオンが正極と負極との間で移動して電池の充放電が行われる。

[0003] 例えば特許文献1は、内部抵抗等の低減の観点から、正極活物質層において、直径 $2\mu\text{m}$ 以下の細孔の合計容積が全細孔容積に占める割合を45vol%以上とし、かつ水銀ポロシメータにより測定される細孔屈曲度の値を2.216以下とする技術を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5135677号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の発明者等は、従来のリチウムイオン二次電池では以下の新たな問題が生じることを見出した：

(1) 昨今のリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化の要請から、正極活物質層を高密度化する必要があるため、2.216以下の細孔屈曲度を達成することは困難であること；および

(2) 2.216以下の細孔屈曲度を達成したとしても、細孔を構成する電子パスとしての骨格部分が著しく減少するため、レート特性が悪化すること（電子パスは電子が通る道のことである）。

[0006] そこで、二次電池を高エネルギー密度化するためには、セル電圧を高電圧化する方法が考えられる。しかしながら、充電上限電圧を4.41V以上まで高電圧化した場合、従来のリチウムイオン二次電池ではレート特性がさらに悪化するという、新たな問題が生じた。リチウムイオン二次電池において、セル電圧が高電圧化され、レート特性が悪化すると、詳しくは、充電時に正極電位が上限電位に達するのが早くなり、正極が過酷な酸化雰囲気維持される時間が長くなり、寿命の劣化が促進された。

[0007] 本発明は、充電上限電圧を4.41V以上まで高電圧化する場合であっても、より良好なレート特性を有するリチウムイオン二次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

[0008] 本発明は、

正極、負極、該正極と該負極との間に配置されたセパレータ、および非水電解質を含み、充電上限電圧が4.41V以上であるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は水銀ポロシメータで測定される細孔曲路率が7以上60以下である正極活物質層を有する、リチウムイオン二次電池、に関する。

発明の効果

[0009] 本発明のリチウムイオン二次電池は、充電上限電圧を4.41V以上まで高電圧化しても、より良好なレート特性を発揮する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例および比較例で製造されたセルの細孔曲路率と1.5C放電容量維持率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] [二次電池]

本発明はリチウムイオン二次電池を提供する。本明細書中、「リチウムイオン二次電池」という用語は、リチウムイオンによる電子の伝達により、充

電および放電の繰り返しが可能な電池のことを指している。従って、「リチウムイオン二次電池」は、その名称に過度に拘泥されるものではなく、例えば、「リチウムイオン蓄電デバイス」等も包含し得る。

[0012] 本発明のリチウムイオン二次電池（以下、単に「二次電池」ということがある）は、充電上限電圧が4.41V以上、好ましくは4.43V以上、好ましくは4.45V以上、より好ましくは4.47V以上である。充電上限電圧の上限値は特に限定されず、例えば、4.80V、4.70V、4.60Vまたは4.50Vであってもよい。充電上限電圧を上記の範囲とすることで、正極の活物質重量当たりの容量が増加し、結果として二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。充電上限電圧は、二次電池の容量に基づいて予め設計されている、充電時の上限電圧のことであり、「充電終止電圧」とも呼ばれ、二次電池の仕様の1つである。

[0013] 本発明の二次電池は、正極、負極、当該正極と当該負極との間に配置されているセパレータ、および非水電解質を含む。本発明の二次電池は通常、正極、負極およびセパレータから構成されている電極組立体および非水電解質が外装体に封入されて構成されている。

[0014] 正極は少なくとも正極活物質層を有する。正極は通常、正極活物質層および正極集電体（箔）から構成されており、正極集電体の少なくとも片面に正極活物質層が設けられている。例えば、正極は、正極集電体の両面に正極活物質層が設けられていてもよいし、または正極集電体の片面に正極活物質層が設けられていてもよい。二次電池のさらなる高容量化の観点から好ましい正極は正極集電体の両面に正極活物質層が設けられている。二次電池は通常、複数の正極を含み、正極集電体の両面に正極活物質層が設けられている1つ以上の正極および正極集電体の片面に正極活物質層が設けられている1つ以上の正極を含んでもよい。

[0015] 正極活物質層は細孔曲路率が7以上60以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは8以上55以下であり、より好ましくは10以上40以下であり、さらに好ましくは10以上20以下であ

る。正極活物質層が上記細孔曲率率を有することにより、二次電池においてリチウムイオンの移動距離をより十分に短縮しつつ、電子パスを有効に確保することができる。これらの結果、充電上限電圧を高電圧化しても、より良好なレート特性が得られる。細孔曲率率が大きすぎると、リチウムイオンの移動距離が著しく長くなり、レート特性が悪化する。細孔曲率率が小さすぎると、正極活物質層において空隙が過度に広がり、電子パスが切断されやすくなり、レート特性が悪化する。本発明において、レート特性とは、放電電流を大きくしても十分に放電され得る特性のことである。高電圧下でのレート特性とは、充電上限電圧を上記のように比較的高くしたときのレート特性という意味である。

[0016] 細孔曲率率は、細孔の蛇行の程度を示す1つのパラメータである。細孔曲率率が小さいほど、当該細孔は直路に近いことを示す。他方、細孔曲率率が大きいほど、当該細孔は曲がりくねっていることを示す。

[0017] 本明細書中、細孔曲率率は水銀ポロシメータに基づく測定装置「オートポアⅠV9500」（株式会社島津製作所製）により測定された値を用いている。

[0018] 正極活物質層は密度が通常、 2.0 g/cm^3 以上 5.0 g/cm^3 以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは 3.0 g/cm^3 以上 4.5 g/cm^3 以下であり、より好ましくは 3.2 g/cm^3 以上 4.1 g/cm^3 以下であり、さらに好ましくは 3.5 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下であり、最も好ましくは 3.4 g/cm^3 以上 3.7 g/cm^3 以下である。

[0019] 本明細書中、正極活物質層の密度は、当該層の質量を当該層の体積で除することにより算出される値である。正極活物質層の質量は正極集電体から剥離した正極活物質層を秤量することにより求めることができる。正極活物質層の体積は、正極の厚みから正極集電体の厚みを差し引くことから正極活物質層の厚みを算出し、正極活物質層の厚みと、正極活物質層の形成面積との積から求めることができる。

- [0020] 正極活物質層は正極活物質を含み、通常はバインダーおよび導電助剤をさらに含む。正極活物質は通常、粒状体からなり、粒子同士の十分な接触と形状保持のためにバインダーが正極活物質層に含まれている。更には、電池反応を推進する電子の伝達を円滑にするために導電助剤が正極活物質層に含まれていることが好ましい。
- [0021] 正極活物質は、二次電池において電子の受け渡しに直接関与する物質であり、充放電、すなわち電池反応を担う正極の主物質である。より具体的には、「正極活物質層に含まれる正極活物質」に起因して電解質にイオンがもたらされ、かかるイオンが正極と負極との間で移動して電子の受け渡しが行われて充放電がなされる。正極活物質層は特にリチウムイオンを吸蔵放出可能な層である。リチウムイオンが電解質を介して正極と負極との間で移動して電池の充放電が行われる。
- [0022] 正極活物質は、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であれば特に限定されず、例えば、リチウム含有複合酸化物であることが好ましい。リチウム含有複合酸化物は通常、リチウム遷移金属複合酸化物である。遷移金属はあらゆる遷移金属（遷移元素）であってもよく、例えば、第1遷移元素、第2遷移元素および第3遷移元素が挙げられる。好ましい遷移金属は第1遷移元素である。
- [0023] 正極活物質は、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、リチウムと、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる群（特にコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄からなる群）から選択される少なくとも1種の遷移金属とを含むリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。このようなリチウム遷移金属複合酸化物の具体例として、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、または、それらの遷移金属の一部を別の金属で置き換えたもの（特にドーピングしたもの）が挙げられる。別の金属（ドーピング金属）としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、ニッケル、マンガンおよびチタンからなる群から選

択される1種以上の金属が挙げられる。高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、正極活物質はコバルト酸リチウムを含むことが好ましい。

[0024] コバルト酸リチウムは LiCoO_2 の化学式で表される化合物であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、コバルトの一部を別の金属で置き換えた（特にドーピングした）コバルト酸リチウムが好ましい。別の金属（ドーピング金属）としては、例えば、上記した別の金属（ドーピング金属）として例示した同様の金属が挙げられる。置換量（ドーピング量）は通常、コバルト酸リチウム中、コバルト100重量部に対して、0.001重量部以上10重量部以下であり、好ましくは0.01重量部以上7重量部以下である。コバルト酸リチウムが他の金属（ドーピング金属）として2種以上の金属を含む場合、各金属の置換量（ドーピング量）がそれぞれ上記範囲内であればよい。

[0025] 正極活物質の平均粒径D50は通常、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0026] 本明細書中、平均粒径D50は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社堀場製作所製LA960）により測定された値を用いている。

[0027] 正極活物質の比表面積は通常、 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0028] 本明細書中、比表面積は比表面積測定装置（Moun tech製Mac sorb）により測定された値を用いている。

[0029] 正極活物質は市販品として入手することもできるし、または公知の方法により製造することもできる。例えば、正極活物質を製造する場合、公知の無機化合物の製造方法を用いることができる。詳しくは、原料となる複数の化合物を、所望の組成比となるように秤量し、均質に混合し、焼成することにより、正極活物質を製造することができる。原料となる化合物としては、例えば、リチウム含有化合物、遷移元素含有化合物、典型元素含有化合物、ア

ニオン含有化合物が挙げられる。リチウム含有化合物としては、例えば、リチウムの水酸化物、塩化物、硝酸塩および炭酸塩等が使用可能である。遷移元素含有化合物としては、例えば、遷移元素の酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩および有機酸塩等が使用可能である。遷移元素含有化合物の具体例として、遷移元素がC o、M nおよびF eの場合、例えば、二酸化マンガン、 γ -M n O O H、炭酸マンガン、硝酸マンガン、水酸化マンガン、C o₃O₄、C o O、F e₂O₃およびF e₃O₄等が挙げられる。典型元素含有化合物としては、例えば、典型元素の酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩および有機酸塩等が使用可能である。アニオン含有化合物としては、アニオンがフッ素の場合、例えば、フッ化リチウム等が使用可能である。焼成温度は通常、400℃以上1200℃以下である。焼成は、大気中、真空中、酸素雰囲気中、水素雰囲気中、または窒素および希ガス等の不活性ガス雰囲気中で行ってよい。

[0030] 正極活物質の含有量は通常、正極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、90重量%以上99重量%以下であり、好ましくは95重量%以上99重量%以下である。正極活物質層は2種以上の正極活物質を含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0031] 正極活物質層に含まれる得るバインダーは特に制限されない。正極活物質層のバインダーとして、例えば、ポリフッ化ビリニデン（P V d F）、ビリニデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビリニデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体およびポリテトラフルオロエチレン等からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。正極活物質層のバインダーは、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、ポリフッ化ビリニデン（P V d F）を含むことが好ましい。

[0032] 正極活物質層のバインダーの含有量は通常、正極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、0.1重量%以上5重量%以下であり、高電圧化でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.5重量%以上3重量%以下であり、より好ましくは0.5重量%以上2重量%以下である。正極活

物質層は2種以上のバインダーを含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0033] 正極活物質層に含まれる得る導電助剤は特に制限されない。正極活物質層の導電助剤として、例えば、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック；黒鉛；カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維等の炭素繊維；銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末；ならびにポリフェニレン誘導体等からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。正極活物質層の導電助剤は、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、炭素繊維（特にカーボンナノチューブ）を含むことが好ましい。

[0034] 炭素繊維（特にカーボンナノチューブ）の平均直径は通常、1 nm以上20 nm以下であり、好ましくは2 nm以上12 nm以下である。炭素繊維（特にカーボンナノチューブ）の平均鎖長は通常、50 nm以上400 nm以下であり、好ましくは100 nm以上300 nm以下である。平均直径および平均鎖長は任意の100本の炭素繊維の平均値である。

[0035] 正極活物質層の導電助剤の含有量は通常、正極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、0.1重量%以上5重量%以下であり、高電圧化でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.5重量%以上2重量%以下である。正極活物質層は2種以上の導電助剤を含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0036] 正極活物質層は、例えば、正極活物質および所望により添加されるバインダーおよび導電助剤を溶媒に分散させて得られた正極スラリーを正極集電体に塗布および乾燥させ、ロールプレス機等により圧密化して得ることができる。圧密化の際の圧力を調整することにより、細孔曲路率を制御することができる。例えば、100℃に加温したロールによって、おおよそ10000 N/cmの線圧でプレスすることで、細孔曲路率が約40となる。このとき、線圧をより低くすると、細孔曲路率は低下する。他方で、線圧をより高く

すると、細孔曲路率は上昇する。正極スラリーの溶媒は特に限定されず、通常はバインダーを溶解させ得る溶媒が使用される。正極スラリーの溶媒として、例えば、N-メチルピロリドン、トルエン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン等の有機溶媒および水が挙げられる。正極スラリーの片面塗工量（乾燥後）は通常、 1 mg/cm^2 以上 40 mg/cm^2 以下であり、好ましくは 10 mg/cm^2 以上 30 mg/cm^2 以下である。好適な態様では、正極活物質層における正極活物質およびバインダーはコバルト酸リチウムとポリフッ化ビニリデンとの組合せである。

[0037] 正極に用いられる正極集電体は電池反応に起因して正極活物質で発生した電子を集めたり供給したりするのに資する部材である。このような正極集電体は、シート状の金属部材であってよく、多孔または穿孔の形態を有している。例えば、正極集電体は金属箔、パンチングメタル、網またはエキスパンドメタル等であってよい。正極に用いられる正極集電体は、アルミニウム、ステンレスおよびニッケル等からなる群から選択される少なくとも1種を含んだ金属箔からなるものが好ましく、例えばアルミニウム箔であってよい。

[0038] 負極は少なくとも負極活物質層を有する。負極は通常、負極活物質層および負極集電体（箔）から構成されており、負極集電体の少なくとも片面に負極活物質層が設けられている。例えば、負極は、負極集電体の両面に負極活物質層が設けられていてもよいし、または負極集電体の片面に負極活物質層が設けられていてもよい。二次電池のさらなる高容量化の観点から好ましい負極は負極集電体の両面に負極活物質層が設けられている。二次電池は通常、複数の負極を含み、負極集電体の両面に負極活物質層が設けられている1つ以上の負極および負極集電体の片面に負極活物質層が設けられている1つ以上の負極を含んでもよい。

[0039] 負極活物質層は負極活物質を含み、通常は、正極活物質層と同様に、バインダーおよび導電助剤をさらに含む。負極活物質は通常、粒状体からなり、粒子同士の十分な接触と形状保持のためにバインダーが負極活物質層に含ま

れている。更には、電池反応を推進する電子の伝達を円滑にするために導電助剤が負極活物質層に含まれていることが好ましい。

[0040] 負極材層に含まれる負極活物質もまた、正極活物質層に含まれる正極活物質と同様に、二次電池において電子の受け渡しに直接関与する物質であり、充放電、すなわち電池反応を担う負極の主物質である。より具体的には、「負極活物質層に含まれる負極活物質」に起因して電解質にイオンがもたらされ、かかるイオンが正極と負極との間で移動して電子の受け渡しが行われて充放電がなされる。負極材層は特にリチウムイオンを吸蔵放出可能な層である。

[0041] 負極活物質は、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であれば特に限定されず、例えば、各種の炭素材料、酸化物、リチウム合金、シリコン、シリコン合金、錫合金等であることが好ましい。負極活物質は、高電圧化でのレート特性のさらなる向上の観点から、炭素材料が好ましい。

[0042] 負極活物質の各種の炭素材料としては、例えば、黒鉛（例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、MCMB（メソカーボンマイクロビーズ）、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素）、ハードカーボン、ソフトカーボン、ダイヤモンド状炭素等を挙げることができる。特に、黒鉛は電子伝導性が高く、負極集電体との接着性が優れる点等で好ましい。負極活物質の酸化物としては、酸化シリコン $[\text{SiO}_x \text{ (} 0.5 \leq x \leq 1.5 \text{)}]$ 、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および酸化リチウム等からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。負極活物質のリチウム合金は、リチウムと合金形成され得る金属であればよく、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La等の金属とリチウムとの2元、3元またはそれ以上の合金であってよい。このような酸化物およびリチウム合金は、その構造形態としてアモルファスとなっていることが好ましい。結晶粒界または欠陥といった不均一性に起因する劣化が引き起こされにくくなるからである。高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、負極活物質は炭素材料を含むことが好ましく、黒鉛（特に人造黒鉛）を含むこ

とがより好ましい。

[0043] 負極活物質の平均粒径 D_{50} は通常、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0044] 負極活物質の比表面積は通常、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0045] 負極活物質の含有量は通常、負極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、 $90\text{ 重量}\%$ 以上 $99\text{ 重量}\%$ 以下であり、好ましくは $95\text{ 重量}\%$ 以上 $99\text{ 重量}\%$ 以下である。負極活物質層は2種以上の負極活物質を含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0046] 負極活物質層に含まれる得るバインダーは特に制限されない。負極活物質層のバインダーとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸、ポリフッ化ビニリデン（PVdf）、ポリイミド系樹脂およびポリアミドイミド系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。負極活物質層のバインダーは、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、スチレンブタジエンゴムを含むことが好ましい。

[0047] 負極活物質層のバインダーの含有量は通常、正極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、 $0.1\text{ 重量}\%$ 以上 $5\text{ 重量}\%$ 以下であり、高電圧化でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.5\text{ 重量}\%$ 以上 $3\text{ 重量}\%$ 以下であり、より好ましくは $1\text{ 重量}\%$ 以上 $3\text{ 重量}\%$ 以下である。負極活物質層は2種以上のバインダーを含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0048] 負極活物質層に含まれる得る導電助剤は特に制限されない。負極活物質層の導電助剤としては、例えば、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維等の炭素繊維

、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末、ならびに、ポリフェニレン誘導体等からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

[0049] 負極活物質層の導電助剤の含有量は通常、負極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、0.1重量%以上5重量%以下であり、好ましくは0.5重量%以上2重量%以下である。負極活物質層は2種以上の導電助剤を含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。なお、負極活物質として黒鉛を用いる場合、導電助剤は通常、使用されない。

[0050] 負極活物質層は増粘剤を含んでもよい。増粘剤として、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）等が挙げられる。

[0051] 負極活物質層の増粘剤の含有量は通常、負極活物質層の全重量（固形分重量）に対して、0.1重量%以上5重量%以下であり、好ましくは0.5重量%以上2重量%以下である。負極活物質層は2種以上の増粘剤を含有してもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0052] 負極活物質層は、例えば、負極活物質および所望により添加されるバインダー、導電助剤および増粘剤を溶媒に分散させて得られた負極スラリーを負極集電体に塗布および乾燥させ、ロールプレス機等により圧密化して得ることができる。負極スラリーの溶媒は特に限定されず、正極スラリーの溶媒として例示した同様の溶媒が挙げられる。負極スラリーの片面塗工量（乾燥後）は通常、 1 mg/cm^2 以上 40 mg/cm^2 以下であり、好ましくは 5 mg/cm^2 以上 20 mg/cm^2 以下である。

[0053] 負極に用いられる負極集電体は電池反応に起因して正極活物質で発生した電子を集めたり供給したりするのに資する部材である。このような集電体は、シート状の金属部材であってよく、多孔または穿孔の形態を有してよい。例えば、負極集電体は、正極集電体と同様に、金属箔、パンチングメタル、網またはエキスパンドメタル等であってよい。負極に用いられる負極集電体は、銅、ステンレスおよびニッケル等からなる群から選択される少なくとも1種を含んだ金属箔からなるものが好ましく、例えば銅箔であってよい。

。好適な態様では、負極活物質層における負極活物質およびバインダーは人造黒鉛とスチレンブタジエンゴムとの組合せである。

[0054] セパレータは、正極と負極との間の電氣的接触を防止しつつイオンを通過させることができる限り特に限定されない。セパレータを構成する材料は、正極と負極との間の電氣的接触を防止できる限り特に限定されず、例えば、電気絶縁性ポリマー等が挙げられる。電気絶縁性ポリマーとして、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。好ましくは、セパレータは多孔性または微多孔性の絶縁性部材であり、その小さい厚みに起因して膜形態を有している。あくまでも例示にすぎないが、ポリオレフィン製の微多孔膜がセパレータとして用いられてよい。この点、セパレータとして用いられる微多孔膜は、例えば、ポリオレフィンとしてポリエチレン（PE）のみ又はポリプロピレン（PP）のみを含んだものであることが好ましい。更にいえば、セパレータは、“PE製の微多孔膜”と“PP製の微多孔膜”とから構成される積層体であることがより好ましい。セパレータの表面は無機粒子コート層および／または接着層等により覆われていてもよい。セパレータの表面は接着性を有していてもよい。

[0055] 非水電解質は電極（正極・負極）から放出されたりチウムイオンの移動を助力する。非水電解質は非水系溶媒および電解質塩を含む。非水電解質は液体状またはゲル状等の形態を有し得る（なお、本明細書において“液体状”の非水電解質は「非水電解質液」とも称される）。

[0056] 非水電解質の非水系溶媒としては、特に限定されず、例えば、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒等、およびそれらのフッ素化物からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。非水電解質は、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、非水系溶媒として、カーボネート系溶媒を含むことが好ましく、より好ましくはカーボネート系溶媒およびエステル系溶媒を含み、さらに好ましくはカーボネート系溶媒、エステル系溶媒およびスルホン系溶媒を含み、最も好ま

しくはカーボネート系溶媒、エステル系溶媒、スルホン系溶媒およびニトリル系溶媒を含む。

[0057] カーボネート系溶媒は環状カーボネート類および／または鎖状カーボネート類を含み、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、環状カーボネート類および鎖状カーボネート類を含むことが好ましい。環状カーボネート類としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ブチレンカーボネート（BC）およびビニレンカーボネート（VC）からなる群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。鎖状カーボネート類としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジプロピルカーボネート（DPC）からなる群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。カーボネート系溶媒の含有量は通常、非水電解質の非水系溶媒に対して、１０体積％以上であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２０体積％以上９０体積％以下、より好ましくは３０体積％以上８０体積％以下である。

[0058] 非水系溶媒が環状カーボネート類および鎖状カーボネート類を含む場合、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との体積割合（環状カーボネート類／鎖状カーボネート類）は通常、１／９以上９／１以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは２／８以上７／３以下であり、より好ましくは３／７以上６／４以下である。

[0059] エステル系溶媒として、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル（PP）、酪酸メチルからなる群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。エステル系溶媒の含有量は通常、非水電解質の非水系溶媒に対して、７０体積％以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは５体積％以上６０体積％以下、より好ましくは１０体積％以上５０体積％以下である。

- [0060] スルトン系溶媒として、例えば、プロパンスルトン（PS）、プロペンスルトンからなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。スルトン系溶媒の含有量は通常、非水電解質の非水系溶媒に対して、90体積%以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは1体積%以上60体積%以下、より好ましくは2体積%以上50体積%以下である。
- [0061] ニトリル系溶媒として、例えば、アジポニトリル（ADN）、スクシノニトリル、スベロニトリル、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリルからなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。ニトリル系溶媒の含有量は通常、非水電解質の非水系溶媒に対して、10体積%以下であり、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.5体積%以上8体積%以下、より好ましくは1体積%以上5体積%以下である。
- [0062] 非水電解質の電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 等のLi塩が好ましく用いられる。
- [0063] 非水電解質における電解質塩の濃度は特に限定されず、例えば、0.1モル/L以上10モル/L以下であってよく、高電圧下でのレート特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.5モル/L以上2モル/L以下である。
- [0064] 二次電池は、正極、負極およびセパレータからなる電極組立体および非水電解質を外装体に封入することにより、製造することができる。電極組立体は通常、正極と負極とがセパレータを介して交互に配置されてなっている。電極組立体の構造は特に限定されない。例えば、電極組立体は、正極、負極および正極と負極との間に配置されたセパレータを含む複数の電極ユニット（電極構成層）を平面状に積層した平面積層構造を有していてもよい。また例えば、電極組立体の構造は、正極、負極および正極と負極との間に配置されたセパレータを含む電極ユニット（電極構成層）をロール状に巻回した巻

回構造（ジェリーロール型）を有していてもよい。また例えば、電極組立体は、正極、セパレータ、負極を長いフィルム上に積層してから折りたたんだ、いわゆるスタックアンドフォールディング構造を有していてもよい。

[0065] 外装体はフレキシブルパウチ（軟質袋体）であってよいし、またはハードケース（硬質筐体）であってもよい。

[0066] 外装体がフレキシブルパウチである場合、フレキシブルパウチは通常、ラミネートフィルムから形成され、周縁部をヒートシールすることにより、封止が達成される。ラミネートフィルムとしては、金属箔とポリマーフィルムを積層したフィルムが一般的であり、具体的には、外層ポリマーフィルム／金属箔／内層ポリマーフィルムからなる3層構成のものが例示される。外層ポリマーフィルムは水分等の透過および接触等による金属箔の損傷を防止するためのものであり、ポリアミドおよびポリエステル等のポリマーが好適に使用できる。金属箔は水分およびガスの透過を防止するためのものであり、銅、アルミニウム、ステンレス等の箔が好適に使用できる。内層ポリマーフィルムは、内部に収納する電解質から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に熔融封口させるためのものであり、ポリオレフィンまたは酸変性ポリオレフィンが好適に使用できる。ラミネートフィルムの厚さは特に限定されず、例えば、1 μ m以上1 mm以下が好ましい。

[0067] 外装体がハードケースである場合、ハードケースは通常、金属板から形成され、周縁部をレーザー照射することにより、封止が達成される。金属板としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、銅、ステンレス等からなる金属材料が一般的である。金属板の厚さは特に限定されず、例えば、1 μ m以上1 mm以下が好ましい。

[0068] 二次電池は通常、2つの外部端子を有する。2つの外部端子は集電リードを介して電極（正極または負極）に連結され、結果として外装体から外部に導出されている。

実施例

[0069] [電極の作製]

<正極>

(実施例 1)

正極活物質として、平均粒径 D_{50} が $17\ \mu\text{m}$ であり、比表面積が $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、 Co 100 重量部に対して Mg が 1 重量部、 Zr が 0.05 重量部でドーピングされているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いた。

[0070] 正極活物質 97.5 重量部、導電助剤として平均直径 $10\ \text{nm}$ のカーボンナノチューブ 1 重量部、およびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 1.5 重量部を、 N -メチルピロリドン (NMP) 中に分散させて正極スラリーを得た。次いで、ダイコーターを用いて片面塗工量 (乾燥後) が $20.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように Al 箔の両面に塗布・乾燥した後、ロールプレス機を用いて圧密化し、所定の形状になるように切断して、正極板を得た。

[0071] (実施例 2 ~ 10 および比較例 3)

ロールプレス機による圧力を変更したこと以外、実施例 1 と同じ方法により、正極板を得た。

[0072] (実施例 11)

正極活物質として、以下のコバルト酸リチウムを用いたこと以外は、実施例 1 と同じ方法により、正極板を作製した。

コバルト酸リチウム：平均粒径 D_{50} $10\ \mu\text{m}$ ；比表面積 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ ；ドーピング量について Co 100 重量部に対して、 Mg 5 重量部、 Zr 5 重量部。

[0073] (比較例 1)

導電助剤として平均直径 $10\ \text{nm}$ のカーボンナノチューブを 2 重量部用いたこと、およびバインダーとして PVdF を 2 重量部用いた以外は、実施例 1 と同じ方法により、正極板を作製した。

[0074] (比較例 2)

ロールプレス機によるプレスを行わなかったこと以外は、実施例 1 と同じ方法により、正極板を作製した。

[0075] <負極>

負極活物質として人造黒鉛（平均粒径 $D_{50} : 14 \mu\text{m}$ 、比表面積 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム（SBR）および増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を重量比で96 : 2 : 2となるように、水中に分散させて負極スラリーを得た。次いで、ダイコーターを用いて片面塗工量（乾燥後）が $10.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ となるようにCu箔の両面に塗布・乾燥した後、ロールプレス機を用いて圧密化し、所定の形状になるように切断して、負極板を得た。

[0076] <セルの作製>

正極板と負極板を、セパレータを介して交互に複数枚積層し、正・負極をそれぞれ束ねてタブ溶着した後、アルミラミネートカップに入れた。そこに、電解質を注液後、真空仮シールを行い、 0.2 C 相当の電流値で充放電を行った。その後、脱ガス処理と真空本シールを行い、容量 2 Ah のセルを作製した。セルをSOC 70%まで充電し、 55°C で24時間のエージング処理を行い、セルを完成させた。

電解質（液体状）には、電解質塩として 1 M の LiPF_6 を用い、溶媒にはEC（エチレンカーボネート）18体積部、DEC（ジエチルカーボネート）32体積部、PC（プロピレンカーボネート）18体積部、VC（ビニレンカーボネート）1体積部、FEC（フルオロエチレンカーボネート）1体積部、PP（プロピオン酸プロピル）15体積部、プロピオン酸エチル10体積部、PS（プロパンスルトン）3体積部およびADN（アジポニトリル）2体積部の混合物を用いた。

[0077] <レート特性>

25°C の恒温槽中、 4.45 V まで 0.5 C の電流値で定電流充電した後、 4.45 V で $\text{C}/40$ （ 0.025 C ）相当の充電電流に収束するまで定電圧充電を行った。次に、 0.2 C の電流値で 3.00 V まで定電流放電し、 0.2 C 容量を測定した。その後、再度、 4.45 V まで 0.5 C の電流値で定電流充電した後、 4.45 V で $\text{C}/40$ 相当の充電電流に収束するま

で定電圧充電を行った。次に、1.5Cの電流値で3.00Vまで定電流放電し、1.5C容量を測定した。レート特性を1.5C容量/0.2C容量×100(%)で表される1.5C放電容量維持率として算出した。当該比率が大きいほど、レート特性が良好であることを意味する。

◎◎：85%以上（最良）：

◎：80%以上（優良）：

○：70%以上（良）：

△：60%以上（実用上問題なし（許容範囲内））：

×：60%未満（実用上問題あり）。

[0078] <測定方法>

（細孔曲路率）

水銀ポロシメータに基づく測定装置「オートポアⅠV9500」（株式会社島津製作所製）により、細孔屈曲度 ξ として、細孔曲路率を測定した。

測定時に用いた水銀の物性値は、接触角が130°、表面張力が485.0dyne/cm、密度が13.5335g/mLを用いた。

[0079] （正極活物質のドーブ元素およびドーブ量）

正極活物質のドーブ元素およびドーブ量は、ICP分析による定量分析により測定した。正極活物質に含まれるCo量を100重量部とした場合の、ドーブ元素の含有量を求めた。

[0080] （平均粒径D50）

平均粒径D50は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社堀場製作所製LA960）によって測定した。本明細書ではこの測定装置によって測定された体積基準の累積50%径（D50）を平均粒径と表現する。

[0081] （比表面積（SSA））

比表面積（SSA）は比表面積測定装置（MounTech製Macsorrb）によって測定した。本明細書ではこの測定装置によって測定された比表面積（m²/g）をSSAと表現する。

[0082] （電極密度）

電極密度は正極の正極活物質層の密度のことである。詳しくは、正極の厚みから正極集電体の厚みを差し引くことから正極活物質層の厚みを算出し、正極活物質層の厚みと正極活物質層の形成面積との積から正極活物質層の体積を算出し、正極活物質層の重量を体積で除することで密度を算出している。

[表1]

サンプル	細孔曲路率	電極密度 [g/cm ³]	1. 5 C放電容量維持率 [%]
実施例 1	7.4	3.05	66.1△
実施例 2	8.2	3.30	76.3○
実施例 3	10.4	3.50	87.0◎◎
実施例 4	16.6	3.65	85.0◎◎
実施例 5	25.0	3.75	84.0◎
実施例 6	30.9	3.90	81.0◎
実施例 7	38.2	4.00	80.9◎
実施例 8	48.5	4.05	74.4○
実施例 9	55.0	4.10	70.7○
実施例 10	59.0	4.15	61.3△
実施例 11	15.0	4.2	85.8◎◎
比較例 1	63.9	3.95	42.8×
比較例 2	6.0	2.65	18.3×
比較例 3	69.3	4.20	34.7×

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の二次電池は、蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明の二次電池は、モバイル機器等が使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、スマートウォッチ、ノートパソコン、デジタルカメラ、活動量計、アームコンピューターおよび電子ペーパー等のモバイル機器分野）、家庭・小型産業用途（例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野）、大型産業用途（例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレ

ーンの分野)、交通システム分野(例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車等の分野)、電力系統用途(例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システム等の分野)、IoT分野、ならびに、宇宙・深海用途(例えば、宇宙探査機、潜水調査船等の分野)などに利用することができる。

請求の範囲

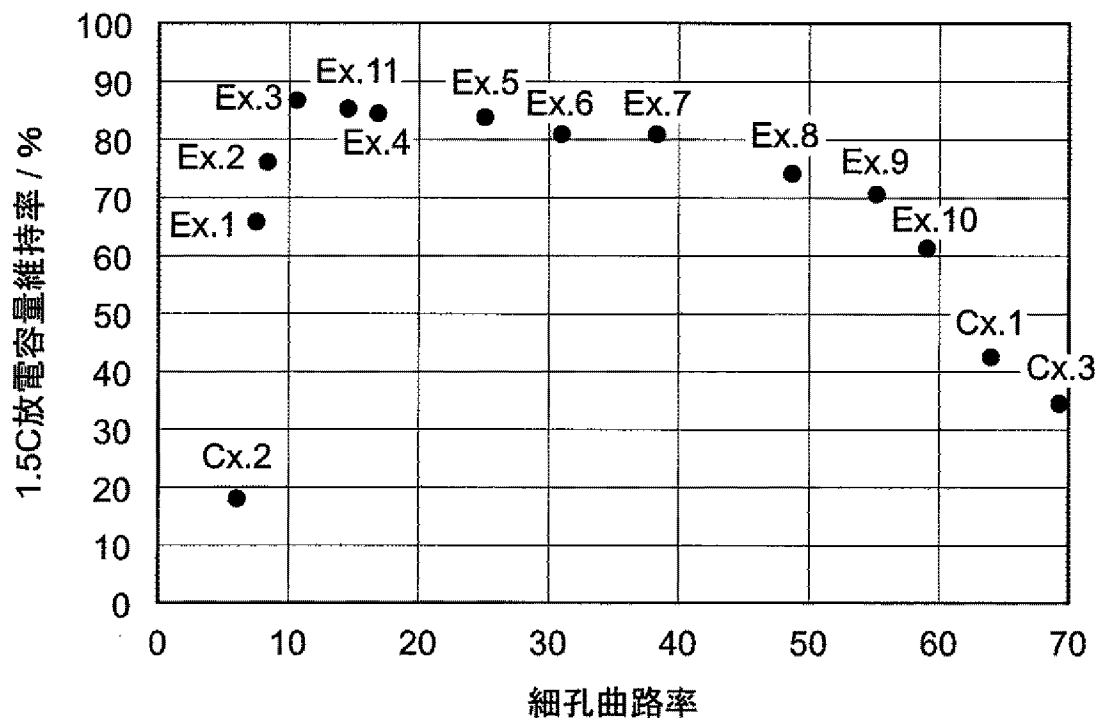
- [請求項1] 正極、負極、該正極と該負極との間に配置されたセパレータ、および非水電解質を含み、充電上限電圧が4.41V以上であるリチウムイオン二次電池であって、
- 前記正極は水銀ポロシメータで測定される細孔曲路率が7以上60以下である正極活物質層を有する、リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質層は3.2g/cm³以上4.1g/cm³以下の密度を有する、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記正極活物質層は正極活物質、バインダーおよび導電助剤を含み、
- 前記正極活物質は5μm以上30μm以下の平均粒径D50を有する、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記正極は正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を含む、請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物はコバルト酸リチウムを含む、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記負極は負極活物質として炭素材料を含む、請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記炭素材料は黒鉛である、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記非水電解質は液体である、請求項1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 前記非水電解質は、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒等、およびそれらのフッ素化物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項10] 前記細孔曲路率が8以上55以下である、請求項1～9のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項11] 前記細孔曲路率が10以上40以下である、請求項1～10のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項12] 前記二次電池がモバイル機器用二次電池である、請求項1～11のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/131 (2010.01) i, H01M10/0525 (2010.01) i, H01M10/0569 (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)

Int.Cl. H01M4/131, H01M10/0525, H01M10/0569

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2013/094100 A1 (PANASONIC CORP.) 27 June 2013, claims, paragraphs [0002], [0044]-[0066], [0080], examples 1-5 & JP 2015-43257 A	1-12
Y	US 2017/0005335 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 January 2017, paragraphs [0005], [0092]-[0100] & EP 3113254 A1 & KR 10-2017-0003035 A & CN 106328885 A	1-12
Y	JP 10-188955 A (DENSO CORP.) 21 July 1998, paragraphs [0021]-[0022] (Family: none)	1-12
Y	JP 7-263378 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 13 October 1995, paragraph [0010] (Family: none)	1-12

☐ 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

"I" 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
26 July 2018 (26.07.2018)

Date of mailing of the international search report
07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0569(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, H01M10/0525, H01M10/0569

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2013/094100 A1（パナソニック株式会社）2013.06.27 請求の範囲、段落0002、0044-0066、0080、実施 例1-5 & JP 2015-43257 A	1-12
Y	US 2017/0005335 A1（SAMSUNG SDI CO., LTD.）2017.01.05 段落0005、0092-0100 & EP 3113254 A1 & KR 10-2017-0003035 A & CN 106328885 A	1-12

☒ 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	「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

26.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

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）

松村 駿一

4 X

7878

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 10-188955 A (株式会社デンソー) 1998.07.21 段落0021-0022 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 7-263378 A (三菱重工業株式会社) 1995.10.13 段落0010 (ファミリーなし)	1-12