

(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
2013年4月4日(04.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/047432 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) H01M 4/64 (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/074384
- (22) 国際出願日: 2012年9月24日(24.09.2012)
- (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 2011-210286 2011年9月27日(27.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 小林 径(KOBAYASHI, Kei) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 福井 厚史(FUKUI, Atsushi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電

機株式会社内 Osaka (JP). 砂野 泰三(SUNANO, Taizou) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 神野 丸男(KAMINO, Maruo) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

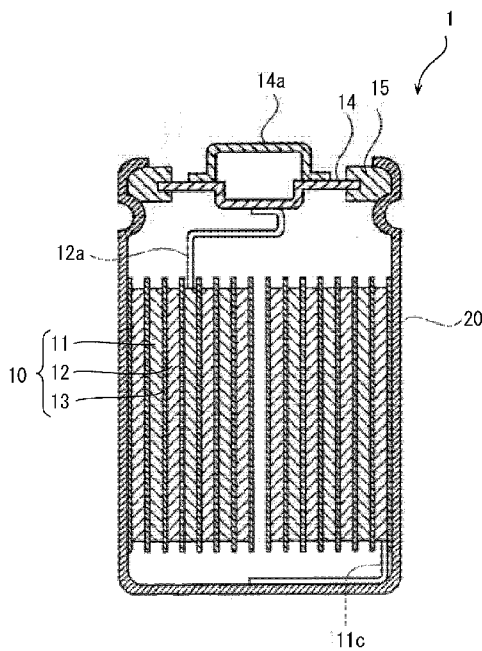
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通 F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a lithium secondary battery not prone to deformation during charging and discharging. This lithium secondary battery (1) is provided with a spiral electrode body (10) and a cylindrical battery container (20). The battery container (20) houses the electrode body (10). The electrode body (10) has a negative electrode (11), a positive electrode (12), and a separator (13). The negative electrode (11) has a negative electrode current collector (11a) and a negative electrode active material layer (11b). The negative electrode active material layer (11b) is arranged on the negative electrode current collector (11a). The negative electrode active material layer (11b) includes a negative electrode active material that alloys with lithium. The positive electrode (12) faces the negative electrode (11). The separator (13) is arranged between the negative electrode (11) and the positive electrode (12). If A is the value obtained by multiplying the proof stress of the negative electrode current collector (11a) and the thickness of the negative electrode current collector (11a) and B is the charging capacity per unit of surface area of the negative electrode (11), then $A \geq 0.075 \times B - 3$.

(57) 要約: 充放電時に変形しにくいリチウム二次電池を提供する。リチウム二次電池1は、渦巻き状の電極体10と、円筒形の電池容器20とを備えている。電池容器20は、電極体10を収納している。電極体10は、負極11と、正極12と、セパレータ13とを有する。負極11は、負極集電体11aと、負極活物質層11bとを有する。負極活物質層11bは、負極集電体11aの上に配されている。負極活物質層11bは、リチウムと合金化する負極活物質を含む。正極12は、負極11と対向している。セパレータ13は、負極11と正極12との間に配されている。負極集電体11aの耐力と負極集電体11aの厚みとを乗じて得られる値をAとし、負極11の単位面積当たり充電される容量をBとしたときに、 $A \geq 0.075 \times B - 3$ が満たされる。

WO 2013/047432 A1

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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、シリコンやシリコン合金を負極活物質として用いたリチウム二次電池が知られている。シリコンやシリコン合金は、例えば黒鉛などと比較して、高い理論容量を示す。従って、シリコンやシリコン合金を負極活物質として用いることによりリチウム二次電池を高容量化し得る。

[0003] しかしながら、シリコンやシリコン合金などのリチウムと合金化する負極活物質は、充放電時に体積変化する。このため、充放電時に集電体に応力が負荷され、集電体が変形してしまうという問題がある。

[0004] このような問題に鑑み、特許文献1では、引張強度が 400 N/mm^2 以上であり、比例限界が 160 N/mm^2 以上であり、弾性係数が 1.1 N/mm^2 以上であり、且つ集電体の表面粗さ R_a が $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にある銅合金からなる集電体を用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-7305号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の集電体を用いた場合、充放電時にリチウム二次電池が変形する場合がある。

[0007] 本発明は、充放電時に変形しにくいリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係るリチウム二次電池は、渦巻き状の電極体と、円筒形の電池容

器とを備えている。電池容器は、電極体を収納している。電極体は、負極と、正極と、セパレータとを有する。負極は、負極集電体と、負極活物質層とを有する。負極活物質層は、負極集電体の上に配されている。負極活物質層は、リチウムと合金化する負極活物質を含む。正極は、負極と対向している。セパレータは、負極と正極との間に配されている。負極集電体の耐力と負極集電体の厚みとを乗じて得られる値をAとし、負極の単位面積当たり充電される容量をBとしたときに、 $A \geq 0.075 \times B - 3$ が満たされる。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、充放電時に変形しにくいリチウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の一実施形態におけるリチウム二次電池の略図的断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態における負極の略図的断面図である。

[図3]図3は、実験例11において作製したリチウム二次電池の一部分の充放電試験後における側面写真である。

[図4]図4は、実験例12において作製したリチウム二次電池の一部分の充放電試験後における側面写真である。

[図5]図5は、実験例1～14における負極の単位面積当たり充電される容量と、負極集電体の耐力と厚みとの積（耐力×厚み）との関係を表すグラフである。

[図6]図6は、実験例15～19における負極集電体の表面におけるCuの存在割合と耐力変化率との関係を表すグラフである。

[図7]図7は、実験例20における負極の一部分の断面写真である。

[図8]図8は、実験例22における負極の一部分の断面写真である。

[図9]図9は、降伏伸び率を説明するための歪み量と応力との関係を示す図である。

[図10]図10は、実験例27～32における負極集電体のコーティング層の

NiCo量と、集電[Ni]を溶接した際の溶接性良品率との関係を表すグラフである。

[図11]図11は、実験例33～36における負極集電体のコーティング層におけるNiCo量と、リチウム二次電池の初期放電容量との関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0012] 実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0013] (第1の実施形態)

図1に示されるように、リチウム二次電池1は、円筒形の二次電池である。リチウム二次電池1は、渦巻き状の電極体10と、電池容器20とを備えている。電池容器20が円筒形状であるため、電池容器20が電極体10に与える径方向への付勢力が一部分に集中し難く、均一になるので、負極11や正極12にシワ、たわみが生じにくい。すなわち、負極活物質の体積変化に伴う応力に負極集電体11aが耐え切れない場合、負極11が厚み方向にうねった形状にならずに面に対して水平な方向に真っ直ぐに伸びる傾向にある。なお、電池容器20の形状が円筒以外の形状、例えば扁平形状である場合は、負極11、正極12にシワ、たわみが生じやすいため、電池変形抑制のために負極集電体11aに必要とされる強度は、本発明とは異なる。

[0014] (電極体10)

電極体10は、負極11と正極12とセパレータ13とを有する。負極11と正極12とは、対向している。セパレータ13は、負極11と正極12

との間に配されている。このセパレータ 13 によって負極 11 と正極 12 とが隔離されている。電極体 10 は、渦巻き状に巻回されている。即ち、電極体 10 は、負極 11 とセパレータ 13 と正極 12 とがこの順番で積層された積層体が巻回されてなる。このため、電極体 10 は、略円柱状である。

[0015] (非水電解質)

電極体 10 には、非水電解質が含まれている。非水電解質としては、例えば、公知の非水電解質を用いることができる。具体的には、非水電解質は、例えば、環状カーボネートであるフルオロエチレンカーボネート (FEC) や鎖状カーボネートであるメチルエチルカーボネート (MEC) などの溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を溶解させたものを使用することができる。

[0016] (電池容器)

電極体 10 は、有底円筒形の電池容器 20 に収納されている。電池容器 20 の構成材料は、特に限定されない。電池容器 20 は、例えば、金属製または合金製であってもよい。

[0017] (負極 11)

図 2 に示されるように、負極 11 は、負極集電体 11a と、負極活物質層 11b とを有する。負極集電体 11a は、例えば、Cu などの金属や、Cu などの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。負極集電体 11a は、Cu を主成分として含むことが好ましい。ここで、「主成分として含む」とは、50 at% 以上の割合で含むことを意味する。

[0018] 負極集電体 11a は、銅箔または銅合金箔であることが好ましい。この場合、その降伏伸び率は、0.24% 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0.26% 以上であり、さらに好ましくは 0.29% 以上である。

[0019] 負極集電体 11a の表面における Cu の存在割合は、80 at% 以下であることが好ましく、30 at% 以下であることがより好ましい。

[0020] ここで、負極集電体 11a の表面とは、表面から深さ 10 nm までの領域を意味している。

- [0021] 負極集電体 1 1 a は、集電体本体 1 1 a 1 と、集電体本体 1 1 a 1 の少なくとも一主面の上に配されているコーティング層 1 1 a 2 とを有していてもよい。本実施形態のように、負極活物質層 1 1 b が負極集電体 1 1 a の両側に配されている場合は、コーティング層 1 1 a 2 を集電体本体 1 1 a 1 の両主面の上に配することが好ましい。コーティング層 1 1 a 2 における Cu の存在割合は、80 at % 以下であることが好ましく、30 at % 以下であることがより好ましい。
- [0022] コーティング層 1 1 a 2 は、集電体本体 1 1 a 1 の各主面の全体を覆っていてもよいが、集電体本体 1 1 a 1 の各主面におけるコーティング層 1 1 a 2 の占める面積割合は、95 % 以下であることが好ましい。この場合、負極集電体 1 1 a と負極活物質層 1 1 b との密着強度をより高めることができる。但し、集電体本体 1 1 a 1 の各主面におけるコーティング層 1 1 a 2 の占める面積割合が小さすぎると、負極 1 1 の作製時などにおいて負極集電体 1 1 a の温度が高くなった場合の、負極集電体 1 1 a の耐力の低下を十分に抑制できない場合がある。これは、集電体本体 1 1 a 1 の表面のうちコーティング層 1 1 a 2 により被覆されていない部分に存在する Cu を経由して、集電体本体 1 1 a 1 の内部に存在する Cu にまで酸素が拡散する場合があるからである。従って、集電体本体 1 1 a 1 の各主面におけるコーティング層 1 1 a 2 の占める面積割合は、50 % 以上であることが好ましい。
- [0023] コーティング層 1 1 a 2 は、NiCo からなるコーティング層であってもよい。この場合、コーティング層の NiCo 量は、 $32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。コーティング層の NiCo 量が、 $32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であれば、集電タブを溶接した際、良好の状態ですべて溶接することができる。コーティング層の NiCo 量の上限値は、生産性の観点から $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましい。
- [0024] また、NiCo からなるコーティング層のコーティング被覆率は、95 % 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 90 % 以下であり、さらに好ましくは 87 % 以下である。コーティング被覆率の下限値は、50 % 以上で

ある。

- [0025] コーティング被覆率が95%以下であると、リチウム二次電池の初期放電容量を高めることができる。
- [0026] 負極集電体11aの厚みは、例えば、6 μm ~50 μm 程度であることが好ましく、8 μm ~25 μm であることがより好ましい。
- [0027] 負極活物質層11bは、負極集電体11aの少なくとも一方の主面の上に配されている。具体的には、本実施形態では、負極活物質層11bは、負極集電体11aの両方の主面の上に配されている。各負極活物質層11bの厚みは、10 μm ~40 μm であることが好ましく、15 μm ~25 μm であることがより好ましい。
- [0028] 負極活物質層11bは、リチウムと合金化する負極活物質を含む。負極活物質層11bは、負極活物質に加え、例えば、適宜のバインダーや適宜の導電剤をさらに含んでもよい。負極活物質層11bは、例えば、バインダーとしてポリイミド樹脂を含んでいることが好ましい。ポリイミド樹脂は、Cuや銅合金からなる部材に対して強い密着強度を有する。このため、負極活物質層11bがポリイミド樹脂を含む場合、負極活物質層11bと負極集電体11aとの密着強度を高めることができる。負極活物質層11bと負極集電体11aとの密着強度が不十分であると、充放電に伴う負極活物質の体積変化により負極活物質層が負極集電体から剥離し、リチウム二次電池の充放電容量が低下する場合がある。本実施形態のように、ポリイミド樹脂を含むバインダーを用いる等により負極活物質層11bと負極集電体11aとの密着強度が十分に高められている場合は、負極活物質層11bの負極集電体11aからの剥離が抑制され、リチウム二次電池1の充放電容量の低下を防ぐことができる。一方で、負極活物質層11bと負極集電体11aとの密着強度が高く、負極活物質層11bが負極集電体11aから剥離しない場合、負極活物質の体積変化に伴う応力のうち、厚み方向の応力に加えて、面方向の応力が、負極集電体11aと負極活物質層11bとの密着面を介して負極集電体11aに伝わるため、負極活物質層の一部または全部が負極集電体か

ら剥離してしまう電池と比較して、充放電に伴う電池の変形が生じやすく、これを抑制するために必要とされる負極集電体の強度が大きくなる傾向にある。

[0029] 好ましく用いられる、リチウムと合金化する負極活物質としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた一種以上の金属、またはシリコン、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた一種以上の金属を含む合金などが挙げられる。なかでも、リチウム二次電池 1 の容量をより大きくし得ることから、シリコン及びシリコン合金のうちの少なくとも一方がリチウムと合金化する負極活物質としてより好ましく用いられる。即ち、負極活物質は、シリコンを含むことが好ましい。

[0030] (正極 1 2)

正極 1 2 は、正極集電体と、正極活物質層とを有する。正極集電体は、例えば、Al などの金属や、Al などの金属を含む合金により形成することができる。

[0031] 正極活物質層は、正極集電体の少なくとも一方の主面の上に設けられている。正極活物質層は、正極活物質を含んでいる。好ましく用いられる正極活物質の具体例としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) などのリチウムコバルト複合酸化物が挙げられる。正極活物質層は、正極活物質に加え、適宜のバインダーや導電剤をさらに含んでもよい。

[0032] (セパレータ 1 3)

セパレータ 1 3 は、例えば公知のセパレータにより構成することができる。具体的には、セパレータ 1 3 は、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリエチレン製微多孔膜、ポリプロピレン製微多孔膜などが挙げられる。

[0033] リチウム二次電池 1 では、

負極集電体 1 1 a の耐力と、負極集電体 1 1 a の厚みを乗じて得られる値を A とし、

負極 11 の単位面積あたりに充電される容量を B としたときに、

$$A \geq 0.075 \times B - 3$$

が満たされる。このため、充放電時にリチウム二次電池 1 の変形が生じ難い。但し、A を大きくすることは、負極集電体の耐力と厚みのどちらか、または両方を大きくすることである。一般に、銅または銅合金箔の耐力を大きくすると、導電率および破断伸び率が低下する傾向にあることが知られている。従って、負極集電体に銅または銅合金箔を用いた場合、耐力を大きくしすぎると導電率が低下することで電池容量が低下したり、破断伸び率が低下することで電池作製工程における負極集電体および負極の扱いが困難になる場合がある。また、負極集電体の厚みを大きくしすぎると負極活物質および正極活物質の電池内に占める割合が小さくなることで電池容量が小さくなり、シリコン等の持つ高い容量メリットを十分に活かせなくなる場合がある。従って、リチウム二次電池 1 は、

$$A \leq 0.075 \times B - 0.5$$

を満たすことがより好ましく、

$$A \leq 0.075 \times B - 1.5$$

を満たすことがさらに好ましい。この場合、負極集電体 11a の耐力および厚みを大きくすることによる上記の弊害を最小限に抑えることで、効率的にリチウム二次電池 1 の変形を抑制することができる。

[0034] なお、本発明において、「耐力」とは、JIS Z 2241 の全伸び法で測定された $\sigma_0.1$ (1%) のことである。

[0035] ところで、負極集電体 11a としては、Cu または Cu 合金が広く用いられている。本発明者らは、負極集電体 11a が Cu を主成分として含み、負極集電体 11a の表面における Cu の存在割合が高いと、負極活物質層 11b がポリイミド樹脂等を含んでおり、負極 11 の作製時に負極集電体 11a が熱処理された場合に、負極集電体 11a の耐力が低下することを見出した。また、本発明者らは、特に、負極集電体 11a に対して 250℃ 以上の温度の熱処理が行われたときに負極集電体 11a の耐力が大きく低下すること

を見出した。

[0036] 本実施形態では、負極集電体 11a の表面における Cu の存在割合が 80 at % 以下とされている。このため、負極 11 の作製時などにおいて負極集電体 11a の温度が高くなった場合であっても、負極集電体 11a の耐力が低下しにくい。従って、さらに高い耐力を有する負極集電体 11a を得ることができる。その結果、リチウム二次電池 1 の充放電に伴う変形をより効果的に抑制することができる。リチウム二次電池 1 の充放電に伴う変形をさらに効果的に抑制する観点からは、負極集電体 11a の表面における Cu の存在割合は、30 at % 以下であることが好ましい。

[0037] なお、負極集電体 11a の表面における Cu の存在割合が高い場合に、熱処理に伴って負極集電体 11a の耐力が低下するのは、負極集電体 11a の表面に存在する Cu を経由して負極集電体 11a の内部に存在する Cu にまで酸素が拡散しやすく、負極集電体 11a の表面に存在する Cu のみならず、内部に存在する Cu までもが酸化されてしまうためであると考えられる。

[0038] また、集電体本体 11a1 の各主面におけるコーティング層 11a2 の占める面積割合が 95 % 以下である場合には、リチウム二次電池 1 の初期効率及び容量維持率を高めることができる。これは、集電体本体 11a1 の各主面におけるコーティング層 11a2 の占める面積割合を 95 % 以下とすることで、負極集電体 11a と負極活物質層 11b との密着強度を高めることができるためであると考えられる。リチウム二次電池 1 の初期効率及び容量維持率をさらに高める観点からは、集電体本体 11a1 の各主面におけるコーティング層 11a2 の占める面積割合は、93 % 以下であることが好ましい。

[0039] 以下、本発明について、具体的な実験例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実験例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0040] (実験例 1)

以下の要領で作製した負極と正極と非水電解液と、円筒形の電池容器とを

用い、直径が18mm、高さが65.0mmである円柱形のリチウム二次電池1を作製した。

[0041] [負極11の作製]

まず、下記の要領で、負極活物質を作製した。還元炉内に設置されたケイ素芯を800℃まで通電加熱させ、これに高純度のモノシランガス SiH_4 と水素ガスとを混合させたガスを流し、ケイ素芯の表面に多結晶ケイ素を析出させて、多結晶ケイ素塊を作製した。次に、この多結晶ケイ素塊を粉砕し分級して、純度が99%の多結晶ケイ素粒子からなる負極活物質を得た。負極活物質の結晶子サイズは32nmであった。負極活物質の平均粒子径は10 μm であった。なお、結晶子サイズは、粉末X線回折によりケイ素の(111)面のピークの半値幅を求めてscherrerの式により算出した。また、平均粒子径はレーザー回折法により求めた。

[0042] 次に、上記作製の負極活物質と、平均粒子径が3.5 μm である黒鉛粉末(導電剤)と、ガラス転移温度が約300℃で重量平均分子量が約50000である熱可塑性ポリイミド樹脂(バインダー)の前駆体であるワニスとをN-メチル-2-ピロリドン(分散媒)に加えて混合し、負極合剤スラリーを得た。実験例1では、負極活物質と黒鉛粉末と熱可塑性ポリイミド樹脂とが質量比で100:3:8.6となるようにした。

[0043] 次に、表1に記載の厚み及び耐力を有する銅箔の両面を電解銅メッキにより粗面化させることにより、負極集電体11aを得た。粗面化された銅箔の表面の粗さは、Raで0.2 μm であった。また、粗面化された銅箔の表面における平均山間隔Sは、0.9 μm であった。

[0044] 次に、負極集電体11aの両面の上に、負極合剤スラリーを25℃の空气中で塗布し、120℃の空气中で乾燥させた。その後、25℃の空气中において圧延した後、これをアルゴン雰囲気中において表1に示す温度で10時間熱処理して、負極集電体11aの両面に負極活物質層11bを形成した。

[0045] 次に、負極集電体11aの両面に負極活物質層11bが形成されたものを幅58.6mmの帯状に切り出し、これにニッケルで構成された負極集電タ

ブ 1 1 c を取り付けることにより、負極 1 1 を作製した。

[0046] [正極 1 2 の作製]

まず、以下の要領で、正極活物質を作製した。 Li_2CO_3 と CoCO_3 とを、 Li と Co とのモル比 ($\text{Li} : \text{Co}$) が 1 : 1 になるようにして乳鉢を用いて混合し、空気雰囲気中において 800°C で 24 時間熱処理した後、粉碎した。その結果、平均粒子径が $11\ \mu\text{m}$ である LiCoO_2 で表わされるコバルト酸リチウムの粉末が得られた。このコバルト酸リチウム粉末を正極活物質として用いた。なお、正極活物質の BET 比表面積は $0.37\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0047] 次に、正極活物質と、平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ である炭素材料粉末（導電材）と、ポリフッ化ビニリデン（バインダー）とを、質量比で 95 : 2.5 : 2.5 となるようにして、分散媒の N-メチル-2-ピロリドンに加え、混練することにより正極合剤スラリーを調製した。

[0048] 次に、正極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に、表 1 に示す単位面積当たりの塗布量で塗布し、乾燥させた後に、圧延した。その後、幅 56.8 mm の帯状に切り出し、アルミニウムからなる正極集電タブ 1 2 a を取り付けることにより正極 1 2 を作製した。

[0049] [非水電解液の作製]

4-フルオロエチレンカーボネート (FEC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) とを 2 : 8 の体積比で混合させた混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を $1.0\ \text{mol/l}$ の濃度になるように溶解させた。そして、これに 0.4 wt % の二酸化炭素ガスを添加して非水電解液を作製した。

[0050] [電池の作製]

上記作製の正極 1 2 と負極 1 1 とを、リチウムイオン透過性のポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ 1 3 を介在させて対向させ積層体を作製した。この積層体を、外径 4 mm の巻芯によりスパイラル状に巻き、巻芯を抜き取ることにより電極体 1 0 を作製した。なお、負極 1 1 とセパレータ 1

3のみを巻き取り、1周巻き取った地点より正極12も合わせて巻き取った。これにより、正極12、負極11及びセパレータ13からなる主部の内周部に、負極11及びセパレータ13からなる付勢部を形成した。付勢部が主部に対して、径方向に均一に付勢することで、極板にシワ、たわみが生じ難くすることができる。

[0051] 次に、電極体10を電池容器20に收容した。そして、正極集電タブ12aを正極外部端子14aが設けられた正極蓋14に電氣的に接続すると共に、負極集電タブ11cを電池容器20に電氣的に接続した。次に、この電池容器20内に上記作製の非水電解液を注液し、絶縁パッキン15を用いて封口し、リチウム二次電池1を作製した。

[0052] なお、実験例1では、負極11の単位体積当たりに充電される容量Bは、表1に示す通り、 78.7 Ah/m^2 であった。

[0053] (実験例2~14)

表1に記載の、正極合剤スラリーの塗布量、負極11の単位体積当たりに充電される容量B、負極集電体11aの作製に用いた銅箔の種類、厚み及び耐力並びに熱処理温度としたこと以外は、実験例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0054] なお、集電体にジルコニウム銅合金箔を用いた実験例2~4、8、10~12、14については、負極集電体11aの表面におけるCuの存在割合を、XPS分析を用いて表面から深さ10nmまでの元素を積算して測定した結果を表1に記載した。

[0055] [評価]

実験例1~14のそれぞれにおいて作製したリチウム二次電池の軸方向における長さ寸法をノギスを用いて測定した。次に、リチウム二次電池を、それぞれ170mAの電流で4時間定電流充電を行った後、680mAの電流で電池電圧が4.25Vになるまで定電流充電を行い、さらに4.25Vの電圧で電流値が170mAになるまで定電圧充電させて、初期充電を行った。次に、リチウム二次電池を、680mAの電流で電池電圧が3.0Vにな

るまで定電流放電させる初期放電を行った。その後、リチウム二次電池の軸方向における長さ寸法をノギスを用いて再度測定した。初期充電及び初期放電を行う前のリチウム二次電池の長さ寸法と、初期充電及び初期放電を行った後のリチウム二次電池の長さ寸法との差を変形量として求めた。結果を表 1 に示す。

[0056] また、実験例 1 ～ 1 4 における負極の単位面積あたりに充電される容量と、負極集電体の耐力との関係を表すグラフを図 5 に示す。

[0057] 実験例 1 1 において作製したリチウム二次電池の一部分の充放電試験後における側面写真を図 3 に示す。実験例 1 2 において作製したリチウム二次電池の一部分の充放電試験後における側面写真を図 4 に示す。

[0058]

[表1]

銅箔種	Cu存在割合 [%]	銅箔厚み [μm]	銅箔耐力 [N/mm^2]	耐力 \times 厚み A [N/mm]	充電容量 B [Ah/m^2]	塗布重量 [g/m^2]	熱処理温度 [$^{\circ}\text{C}$]	変形量 [mm]
実験例1		12	233	2.8	78.7	480	400	0.25
実験例2	28.0	13.5	296	4.0	78.7	480	400	0
実験例3	28.0	13.5	193	2.6	82.3	490	420	0.64
実験例4	28.0	13.5	259	3.5	82.3	490	410	0
実験例5		13	277	3.6	84.1	500	400	0
実験例6		13	277	3.6	85.6	510	400	0
実験例7		13	277	3.6	89.0	530	400	0.17
実験例8	28.0	13.5	296	4.0	89.0	530	400	0
実験例9		13	277	3.6	92.4	550	400	0.52
実験例10	28.0	13.5	296	4.0	92.4	550	400	0
実験例11	85.0	12	367	4.4	100.7	600	350	0.52
実験例12	28.0	12	408	4.9	100.7	600	350	0
実験例13		13	462	6.0	100.7	600	300	0
実験例14	28.0	12	458	5.5	100.7	600	250	0

[0059] 表1及び図3～5に示す結果から、 $A \geq 0.075 \times B - 3$ を満足する負

極を用いることにより、充放電時におけるリチウム二次電池の変形を抑制できることが分かる。

[0060] (実験例15～19)

厚みが12 μ mであるジルコニウム銅合金箔の表面に、Zn-Ni合金を電気めっきした後に、クロメート処理を施した。ここで、Zn-Ni合金のめっき量を、表面におけるCuの存在割合が表2に示すような割合となるようにした。

[0061] なお、クロメート処理とは、JIS Z 0103に規定されている処理方法であって、詳細には、クロム酸または二クロム酸塩を主成分とする溶液で金属を処理して防錆被膜を作る表面処理方法である。

[0062] 得られた集電体について、JIS Z 2241に規定された引張試験を行うことにより、耐力を測定した。

[0063] 次に、アルゴン雰囲気中にて400 $^{\circ}$ Cで10時間の熱処理を行った。その後、集電体の耐力を、同様の手法で再度測定した。熱処理前の耐力と熱処理後の耐力とから、熱処理前後における耐力の変化率を求めた。結果を表2に示す。また、実験例15～19における負極集電体の表面におけるCuの存在割合と耐力変化率との関係を表すグラフを図6に示す。

[0064] なお、表面のCuの存在割合は、XPS分析により表面から深さ10nmまでの元素を積算して求めた。

[0065] 実験例15～19において作製した集電体のそれぞれの深さ100nmにおけるCuの存在割合を求めたところ、いずれにおいても90%以上であった。このことから、Zn-Niめっき層とクロメート層からなるコーティング層の厚みは、100nm未満であると理解される。

[0066]

[表2]

	Cuの 存在割合 [at%]	熱処理前 耐力 [N/mm ²]	熱処理後 耐力 [N/mm ²]	耐力 変化率 [%]
実験例15	28	464	305	66
実験例16	14	465	315	68
実験例17	10	470	323	69
実験例18	70	474	237	50
実験例19	85	474	199	42

[0067] 表2に示す結果から、集電体の表面におけるCuの存在割合を80at%以下にすることにより熱処理による耐力低下を抑制できることが分かる。また、熱処理による耐力低下をさらに効果的に抑制する観点からは、集電体の表面におけるCuの存在割合は、70at%以下であることがより好ましく、30at%以下であることがさらに好ましいことが分かる。

[0068] (実験例20～23)

負極の圧延時の線圧を表3に示すようにしたこと以外は、実験例2と同様にして負極を作製すると共にリチウム二次電池を作製した。実験例20における負極の一部分の断面写真を図7に示す。実験例22における負極の一部分の断面写真を図8に示す。

[0069] 各実験例においては、負極を同じ条件で2つずつ作製し、ひとつをリチウム二次電池の作製に用い、もう一つは、ジルコニウム銅合金箔により構成された集電体本体の表面におけるコーティング層の面積割合を測定するために用いた。具体的には、各実験例において作製した負極についてクロスセクションポリッシャーを用いて断面加工し、負極集電体表面近傍の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。観察した断面のうち、負極集電体の面方向に250 μ mの長さの領域を評価領域として抜き出し、負極活物質であるシリコン粒子が集電体本体に100nm以上の深さで刺さっている部分の集電体の面方向の長さを計測し、その長さを評価領域全体の長さである250 μ mで除算した値を、コーティング層被覆率として求めた。

[0070] 次に、実験例20～23のそれぞれにおいて作製したリチウム二次電池の

初期効率及び容量維持率を以下の要領で測定した。まず、各リチウム二次電池を、170mAの電流で4時間定電流充電を行った。その後、680mAの電流で電池電圧が4.25Vになるまで定電流充電を行い、さらに4.25Vの電圧で電流値が170mAになるまで定電圧充電させる初期充電を行った。

[0071] 次に、リチウム二次電池を、680mAの電流で電池電圧が3.0Vになるまで定電流放電させる初期放電を行った。そして、初期放電量の初期充電量に対する割合を初期効率として求めた。結果を表3に示す。なお、表3に示される初期効率は、実験例20において作製したリチウム二次電池の初期効率を100として規格化した値である。

[0072] 次に、リチウム二次電池を、1700mAの電流で電池電圧が4.25Vになるまで定電流充電を行い、さらに4.25Vの電圧で電流値が170mAになるまで定電圧充電させて、充電を行った後に、3400mAの電流で電池電圧が3.0Vになるまで定電流放電させることを1サイクルとして、100サイクル充放電を行った。そして、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を容量維持率として求めた。結果を表3に示す。なお、表3に示される容量維持率は、実験例20において作製したリチウム二次電池の容量維持率を100として規格化した値である。

[0073] [表3]

	圧延線圧 [ton/cm]	コーティング層 被覆率[%]	初期効率 [規格化値]	100cyc後 維持率 [規格化値]
実験例20	0.7	100	100.0	100.0
実験例21	1	99	100.1	100.5
実験例22	2	93	100.6	102.3
実験例23	3	87	100.6	102.7

[0074] 表3に示す結果から、集電体本体の表面におけるコーティング層の占める面積割合（コーティング層被覆率）を95%以下とすることにより、高い初期効率及び高い容量維持率が得られることが分かる。初期効率及び容量維持

率をさらに高める観点から、集電体本体の表面におけるコーティング層の占める面積割合は、93%以下であることが好ましいことが分かる。

[0075] (実験例24～26)

表4に示す銅箔を用い、負極合成スラリーを塗布した後、表4に示す熱処理温度で10時間熱処理して、負極集電体11aの両面に負極活物質層11bを形成した。

[0076] 正極は、単位面積当たりの塗布重量を表4に示す値とした以外は、実験例1～14と同様に作製した。

[0077] 各銅箔の耐力及び降伏伸び率は、上記と同様の熱処理を各銅箔に対して行い、熱処理後の負極集電体について、耐力及び降伏伸び率を測定した。

[0078] 図9は、降伏伸び率を説明するための図である。降伏伸び率は、耐力の測定と同様に、JIS Z 2241の引張試験方法で測定した。図9に示すように、歪み量と応力の関係が直線的に変化した後、屈曲して歪み量の変化に対し応力の変化量が小さくなる。この屈曲点における歪み量（すなわち伸び率）が降伏伸び率である。

[0079] 実験例1～14と同様の充放電条件で充放電を行い、上記と同様にして充放電後のリチウム二次電池の変形量を測定した。

[0080] また、20サイクル後の負極の状態について、極板の破断有り及びなしで評価した。

[0081] 表4に、リチウム二次電池の充電容量B、銅箔厚み、銅箔耐力、耐力×厚みの値、リチウム二次電池の変形量、負極集電体の降伏伸び率、リチウム二次電池の20サイクル後の極板の破断状態の評価結果を示す。

[0082]

[表4]

	塗布重量 [g/m ²]	充電容量B [Ah/m ²]	銅箔種	熱処理 温度 [°C]	銅箔厚み [μm]	銅箔耐力 [N/mm ²]	耐力×厚み A [N/mm]	変形量 [mm]	降伏 伸び率 [%]	20cyc後 極板破断
実験例24	600	100.7	電解銅箔	350	13.5	426	5.8	0	0.22	破断有り
実験例25	600	100.7	ジルコニウム銅合金箔	350	13.5	408	5.5	0	0.29	破断なし
実験例26	600	100.7	銅・鉄合金箔	300	13	462	6.0	0	0.33	破断なし

[0083] 表4に示すように、実験例24～26のリチウム二次電池は、耐力×厚みの値Aが、単位面積当たりの充電容量Bに対し、 $A > 0.0075 \times B - 3$ となっているので、初回充放電後の電池変形が抑制されている。

[0084] しかしながら、実験例24においては、20サイクル後に極板（負極）が破断している。これは、負極集電体が一定以上の耐力を有しているので、1サイクルの極板変形量は小さく抑えられているものの、負極集電体の降伏伸び率が0.26%未満であるため、極板の変形が塑性変形領域に達していると考えられる。このため、充放電を繰り返すと、塑性伸びが蓄積し、所定サイクル内で極板が破断するものと思われる。

[0085] これに対して、実験例25及び26においては、20サイクル後も極板が破断していない。これは、降伏伸び率が0.26%以上であるので、極板の変形が弾性領域に収まっており、充放電を繰り返しても、伸び変形が蓄積されないため、20サイクル後も極板が破断していないものと思われる。

[0086] [実験例27～36]

上記のジルコニウム銅合金箔（厚み13.5 μm ）の表面に、Ni-Co合金を電気めっきした。めっき液としては、硫酸ニッケル175g/L、硫酸コバルト25g/L、クエン酸ナトリウム30g/L、液温40 $^{\circ}\text{C}$ 、pH3のめっき液を用いた。

[0087] 電流密度を4.5A/dm²として、めっき時間を表5に示す時間にするこにより、めっき量（NiCo量）を制御して、実験例27～36の負極集電体を作製した。

[0088] 負極集電体のコーティング層におけるNi量、Co量、及びこれらの合計量であるNiCo量を表5に示す。Ni量及びCo量は、いずれも蛍光X線分析装置で測定した。

[0089]

[表5]

	めっき時間	銅箔表面 Ni量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	銅箔表面 Co量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	銅箔表面 NiCo量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
実験例27	4	8	9	17
実験例28	5.5	11	12	23
実験例29, 33, 34	7.5	16	15	31
実験例30	8	17	16	33
実験例31	9.5	21	18	39
実験例32, 35, 36	11	25	19	44

[0090] (実験例27～32)

実験例27～32で得られた負極集電体に、超音波溶接で、集電タブであるニッケルタブを溶接した。溶接後、ニッケルタブを引き剥がした際に、溶接の界面で剥がれたセルを「不良」、負極集電体である銅合金箔で破断した場合を「良品」とし、100セル評価した内の良品数を、「溶接性良品率」として、表6に示した。

[0091] また、NiCo量と、溶接性良品率との関係を、図10に示した。

[0092] [表6]

	銅箔表面 Ni量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	銅箔表面 Co量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	銅箔表面 NiCo量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	溶接性 良品率 [%]
実験例27	8	9	17	81
実験例28	11	12	23	79
実験例29	16	15	31	78
実験例30	17	16	33	92
実験例31	21	18	39	94
実験例32	25	19	44	95

[0093] 表6及び図10から明らかなように、NiCo量が、 $32\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上になると、溶接性が良好になることがわかる。

[0094] (実験例33～36)

実験例20～23と同様に、負極集電体の上に負極合剤スラリーを塗布し、負極を作製し、得られた負極を用いて、リチウム二次電池を作製した。

[0095] 実験例33と34及び実験例35と36においては、実験例20～23と同様に、負極の圧延時の線圧を変えることにより、コーティング被覆率が100%の実験例33及び35と、コーティング被覆率が87%の実験例34及び36の負極を作製した。なお、コーティング被覆率は、実験例20～23と同様にして測定した。

[0096] 初期放電容量は、実験例10と同様の試験を行い、測定した。

[0097] コーティング被覆率及び初期放電容量を表7に示す。なお、表7に示す初期放電容量は、実験例33を100として規格化した値である。

[0098] また、図11に、NiCo量と初期放電容量との関係を示す。

[0099] [表7]

	銅箔表面 Ni量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	銅箔表面 Co量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	銅箔表面 NiCo量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	コーティング 被覆率 [%]	初期 放電容量 (規格値)
実験例33	16	15	31	100	100
実験例34	16	15	31	87	101
実験例35	25	19	44	100	98
実験例36	25	19	44	87	101

[0100] 表7及び図11から明らかなように、コーティング被覆率が100%である場合、NiCo量が大きいと、初期放電容量が低くなることがわかる。また、コーティング被覆率が95%以下であると、初期放電容量が良好であることがわかる。また、その度合いはNiCo量が大きいほど大きくなること

符号の説明

[0101] 1…リチウム二次電池

10…電極体

11…負極

11a…負極集電体

11a1…集電体本体

11a2…コーティング層

11b…負極活物質層

- 1 1 c …負極集電タブ
- 1 2 …正極
- 1 2 a …正極集電タブ
- 1 3 …セパレータ
- 1 4 …正極蓋
- 1 4 a …正極外部端子
- 1 5 …絶縁パッキン
- 2 0 …電池容器

請求の範囲

- [請求項1] 渦巻き状の電極体と、
前記電極体を収納している円筒形の電池容器と、
を備え、
前記電極体は、
負極集電体と、前記負極集電体の上に配されており、リチウムと合金化する負極活物質を含む負極活物質層とを有する負極と、
前記負極と対向している正極と、
前記負極と前記正極との間に配されているセパレータと、
を有し、
前記負極集電体の耐力と前記負極集電体の厚みとを乗じて得られる値をAとし、前記負極の単位面積当たりに充電される容量をBとしたときに、
 $A \geq 0.075 \times B - 3$
が満たされる、リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記負極集電体が、銅箔または銅合金箔であり、その降伏伸び率が0.24%以上である請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記銅箔または銅合金箔が、圧延箔である、請求項2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記負極活物質層は、ポリイミド樹脂をさらに含み、
前記負極集電体は、Cuを主成分として含み、
前記負極集電体の表面におけるCuの存在割合が、80at%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。
- [請求項5] 前記負極集電体の表面におけるCuの存在割合が、30at%以下である、請求項4に記載のリチウム二次電池。
- [請求項6] 前記負極集電体は、
集電体本体と、
前記集電体本体の一主面の上に配されており、Cuの存在割合が8

0 a t %以下であるコーティング層と、
を有し、

前記集電体本体の一主面における前記コーティング層の占める面積割合が95%以下である、請求項4または5に記載のリチウム二次電池。

[請求項7]

前記負極集電体は、
集電体本体と、

前記集電体本体の一主面の上に配された、NiCoからなるコーティング層と、
を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

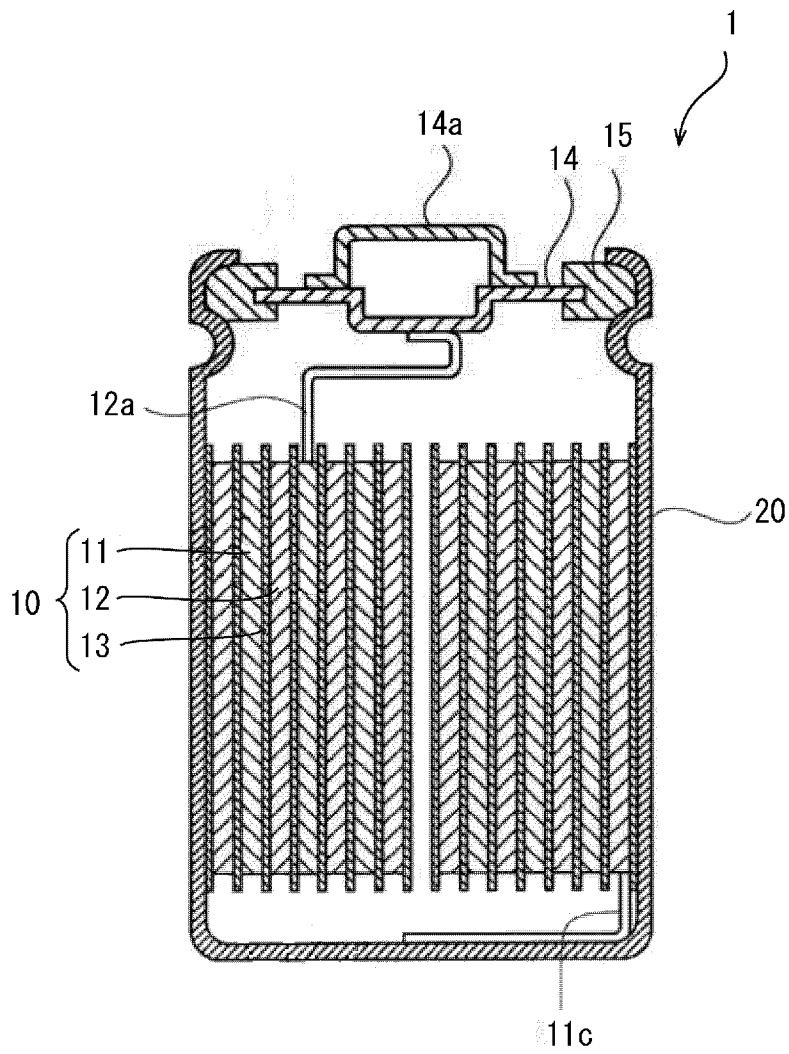
[請求項8]

前記コーティング層のNiCo量が、 $32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上である、
請求項7に記載のリチウム二次電池。

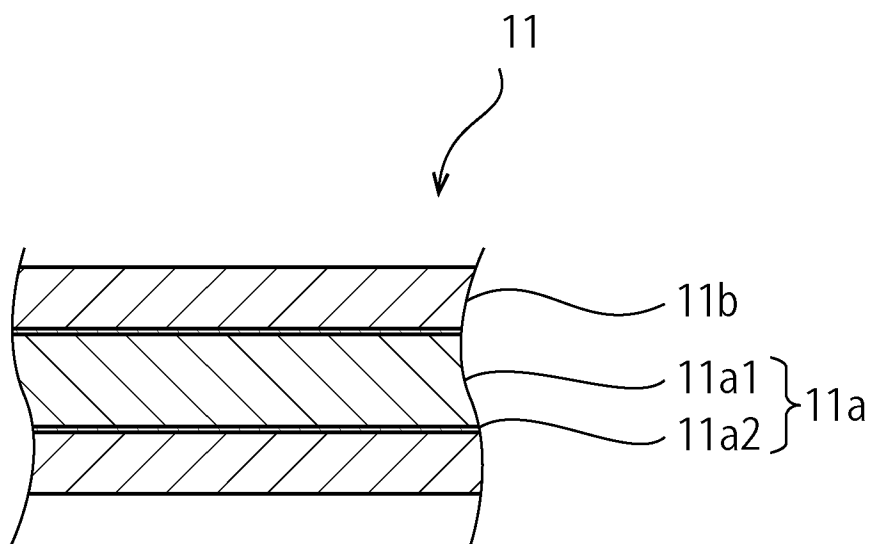
[請求項9]

前記負極活物質がシリコンを含む、請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

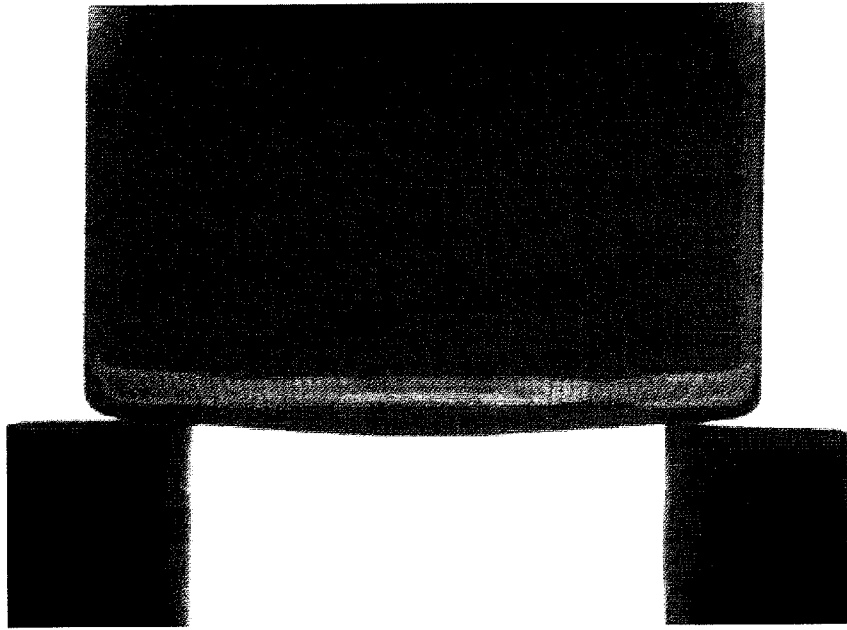
[図1]



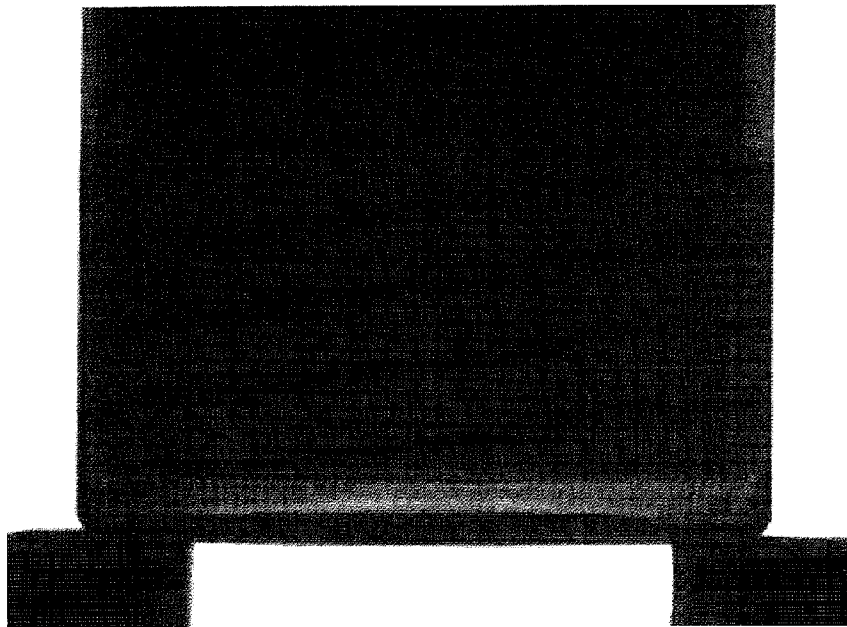
[図2]



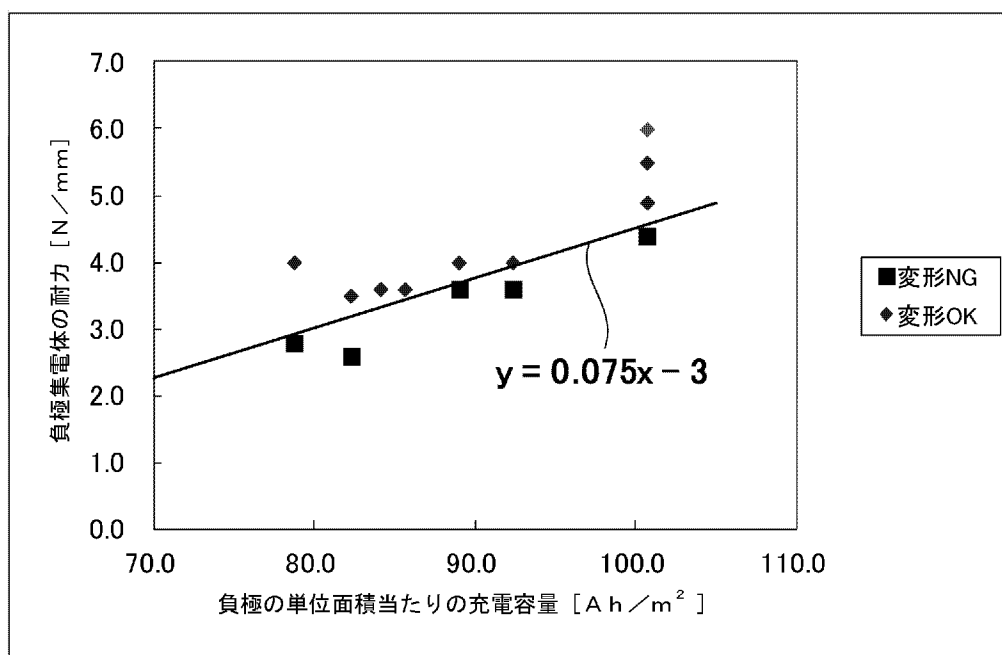
[図3]



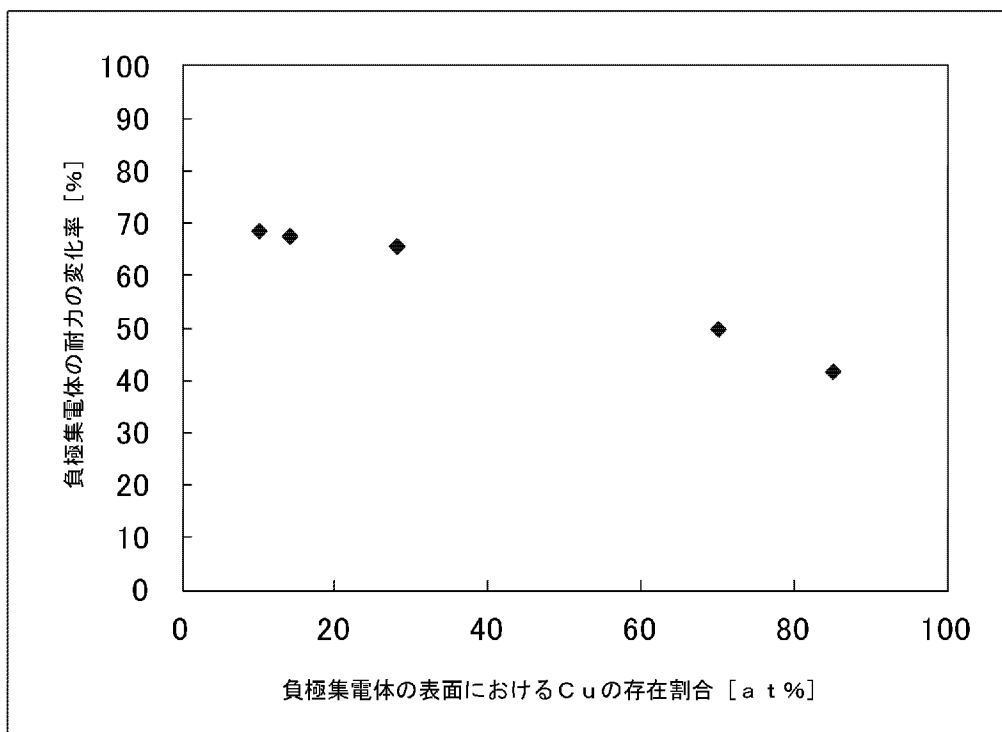
[図4]



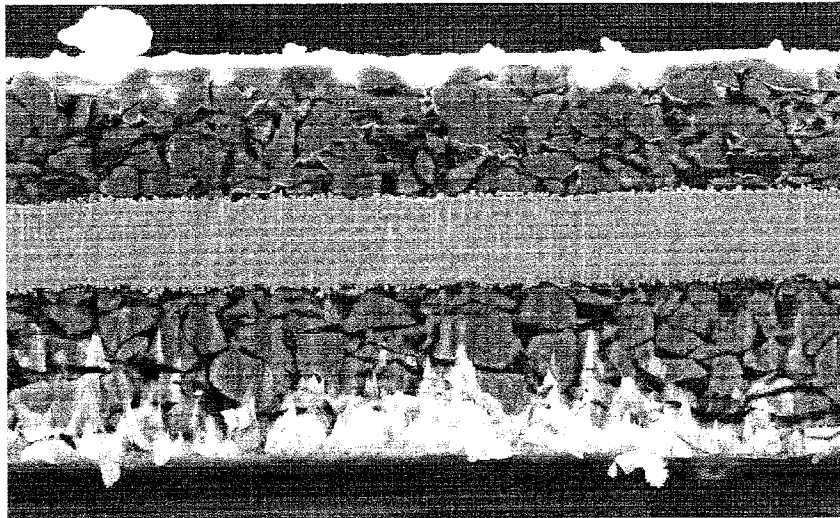
[図5]



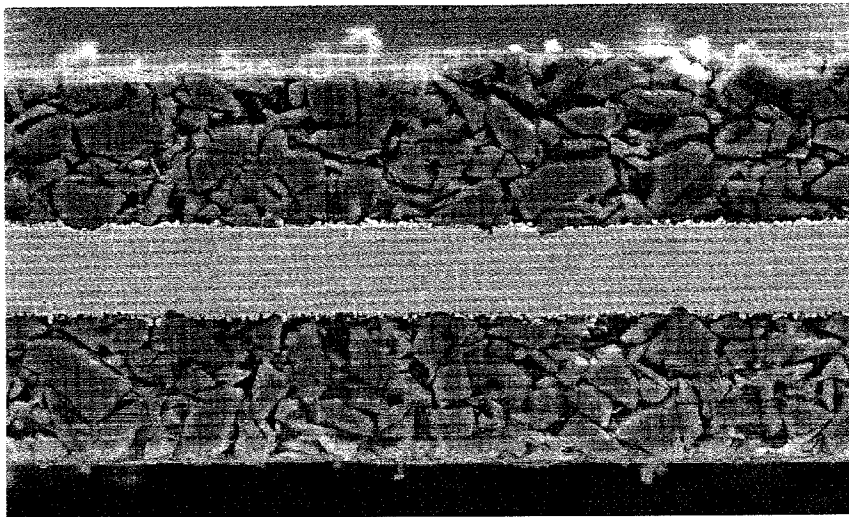
[図6]



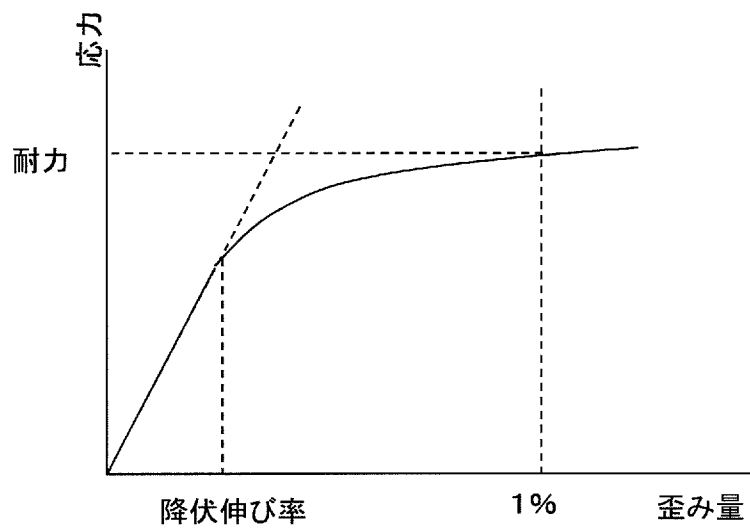
[図7]



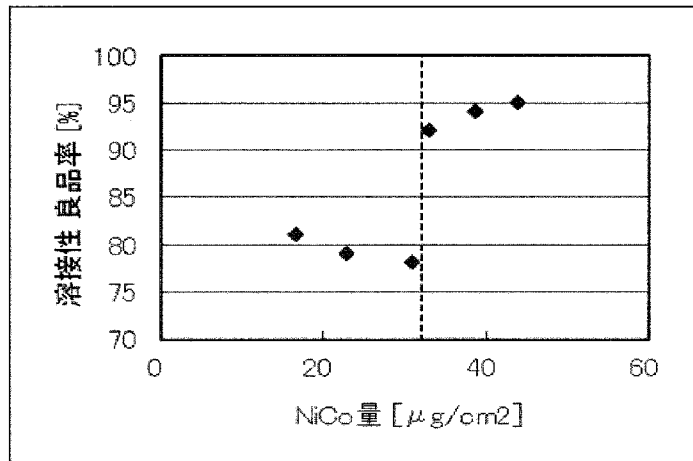
[図8]



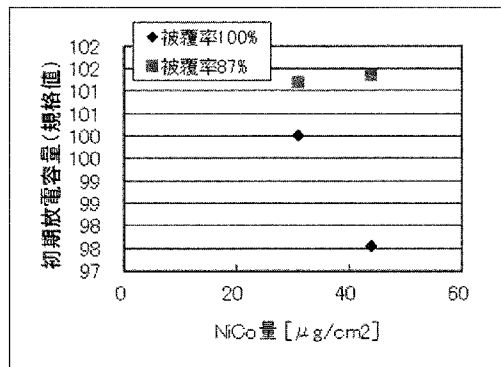
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(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)

H01M10/0587, H01M2/02, H01M4/134, H01M4/62, H01M4/64, H01M4/66, H01M10/052

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 2004-303638 A (Canon Inc.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims 1 to 10; paragraphs [0094] to [0107] & US 2004/0191630 A1 & US 2007/0218356 A1 & EP 1496559 A2 & TW 256158 B & KR 10-0581814 B1 & CN 1534818 A	1, 9 2-5, 7, 8 6
X Y A	JP 2009-43523 A (Panasonic Corp.), 28 February 2009 (28.02.2009), paragraphs [0034], [0040] (Family: none)	1, 9 2, 3 4-8
Y	JP 2011-187195 A (Hitachi Cable, Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0001], [0041], [0042] (Family: none)	2, 3

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 December, 2012 (10.12.12)

Date of mailing of the international search report
25 December, 2012 (25.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074384

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 2010-282761 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0099], [0100] (Family: none)	3
Y	WO 2009/063801 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 May 2009 (22.05.2009), paragraphs [0001], [0027] & US 2010/0266902 A1 & CN 101919090 A & KR 10-2010-0103791 A	4, 5
Y	WO 2011/090044 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 28 July 2011 (28.07.2011), claim 5; paragraphs [0004], [0010], [0026], [0027] & CN 102725892 A & SG 182300 A	4, 5, 7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(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. H01M10/0587, H01M2/02, H01M4/134, H01M4/62, H01M4/64, H01M4/66, H01M10/052

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 A	JP 2004-303638 A (キヤノン株式会社) 2004. 10. 28, 【請求項1】 - 【請求項10】 【0094】 - 【0107】 & US 2004/0191630 A1 & US 2007/0218356 A1 & EP 1496559 A2 & TW 256158 B & KR 10-0581814 B1 & CN 1534818 A	1, 9 2-5, 7, 8 6
X Y A	JP 2009-43523 A (パナソニック株式会社) 2009. 02. 28, 【0034】 【0040】 (ファミリーなし)	1, 9 2, 3 4-8

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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
10. 12. 2012

国際調査報告の発送日
25. 12. 2012

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
青木 千歌子
4 X | 9 3 5 1
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 2011-187195 A (日立電線株式会社) 2011. 09. 22, 【0001】 【0041】 【0042】 (ファミリーなし)	2, 3
Y	JP 2010-282761 A (三菱化学株式会社) 2010. 12. 16, 【0099】 【0100】 (ファミリーなし)	3
Y	WO 2009/063801 A1 (三洋電機株式会社) 2009. 05. 22, [0001][0027] & US 2010/0266902 A1 & CN 101919090 A & KR 10-2010-0103791 A	4, 5
Y	WO 2011/090044 A1 (J X日鉱日石金属株式会社) 2011. 07. 28, [請求項 5][0004][0010][0026][0027] & CN 102725892 A & SG 182300 A	4, 5, 7, 8