

(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
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

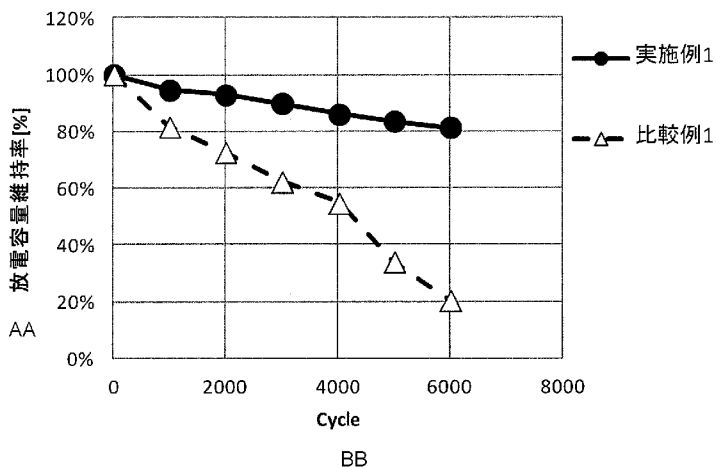
WO 2015/115243 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051324
- (22) 国際出願日: 2015 年 1 月 20 日(20.01.2015)
- (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 2014-017180 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 武 弘義(TAKE Hiroyoshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 岸井 豊(KISHII Yutaka); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 村越 咲良(MURAKOSHI Sakura); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 植谷 慶裕(UETANI Yoshihiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiro et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 802 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, IR, IS, 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.

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池



AA Discharge capacity maintenance rate [%]
BB Cycle
● Embodiment 1
--△ Comparative example 1

(57) Abstract: In order to provide a non-aqueous electrolyte secondary cell in which any deterioration in cell performance is effectively suppressed and excellent cycle characteristics are demonstrated, this invention is a non-aqueous electrolyte secondary cell having an electrolyte layer and a positive electrode and a negative electrode provided so as to face each other with the electrolyte layer interposed therebetween, wherein the positive electrode contains (a) an electroconductive polymer and (b) a polycarboxylic acid and/or a metal salt thereof, and the negative electrode contains lithium titanate.

(57) 要約: 電池性能の劣化を効果的に抑制し、サイクル特性に優れる非水電解液二次電池を提供するため、電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極と負極を有する非水電解液二次電池であって、正極が、導電性ポリマー (a) と、ポリカルボン酸およびその金属塩の少なくとも一方 (b) とを含み、負極がチタン酸リチウムを含むようにした。

WO 2015/115243 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池性能の劣化を効果的に抑制し、サイクル特性に優れる非水電解液二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯型ＰＣ、携帯電話、携帯情報端末（ＰＤＡ）等における電子技術の進歩、発展に伴い、これら電子機器の蓄電デバイスとして、繰り返し充放電することができる二次電池等が広く用いられている。

[0003] 二次電池のなかでも、電極活物質として正極にマンガン酸リチウムやコバルト酸リチウムのようなリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極にリチウムイオンを挿入・脱離し得る炭素質材料を用いる二次電池は、その充放電時に電解液中のリチウムイオン濃度が実質的に変化しない所謂ロッキングチェア型のリチウムイオン二次電池として、広く用いられている。このロッキングチェア型の二次電池は、所謂リザーブ型の二次電池に比べて、電解液量を低減することができることから小型化が可能になり、また小型でありながらも高エネルギー密度を有することから、上述した電子機器の蓄電デバイスとして広く用いられている。

[0004] しかし、上記リチウムイオン二次電池は、電気化学反応によって電気エネルギーを得る二次電池であって、上記電気化学反応の速度が小さいために、出入力密度が低いという欠点がある。さらに、二次電池の内部抵抗が高いため、急速な放電は困難であるとともに、急速な充電も困難となっている。また、充放電に伴う電気化学反応によって電極や電解液が劣化するため、一般に寿命、すなわち、サイクル特性もよくない。

[0005] そこで、上記の問題を改善するため、ドーパントを有するポリアニリンのような導電性ポリマーを正極活物質に用いる非水電解液二次電池も知られている（特許文献１）。しかしながら、一般に、導電性ポリマーを正極活物質

として有する二次電池は、充電時には正極のポリマーにアニオンがドーブされ、放電時にはそのアニオンが正極のポリマーから脱ドーブされるアニオン移動型であるため、前述したようなロッキングチェア型の二次電池を構成することができない。したがって、導電性ポリマーを正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、基本的に多量の電解液を必要とし、結果、電池の小型化に寄与することができないという問題がある。

[0006] このような問題を解決するために、正極に、ポリビニルスルホン酸のようなポリマーアニオンをドーパントとして有する導電性ポリマーを用いて、カチオン移動型とし、電解液中のイオン濃度が実質的に変化しないようにした二次電池も提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平3－129679号公報

特許文献2：特開平1－132052号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献2の二次電池は、まだまだサイクル特性を満足するものではない。そこで、本発明者らは、サイクル特性の観点から、負極にリチウムイオンを挿入・脱離し得る炭素質材料を用いた非水電解液二次電池に関する各種研究・実験を予めから行っており、その過程において、上記構造の非水電解液二次電池において問題となっている電池性能の改善に努めてきた。

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、正極に導電性ポリマーを用いた非水電解液二次電池であって、電池性能の劣化を効果的に抑制し、サイクル特性に優れる非水電解液二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は、電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極

と負極を有する非水電解液二次電池であって、正極が、導電性ポリマー（a）と、ポリカルボン酸およびその金属塩の少なくとも一方（b）とを含み、負極がチタン酸リチウムを含む非水電解液二次電池を要旨とする。

[0011] 本発明者らは、電池性能の劣化がなく、サイクル特性に優れる蓄電デバイスを得るため、鋭意検討を重ねた。正極に導電性ポリマーを用いた非水電解液二次電池において、安全性やサイクル特性の観点から使用が望まれている一般的な炭素質材料（例えば、黒鉛）は、電解液などとの反応により炭素質材料表面で副反応が生じ、負極が不安定となる結果、高温におけるサイクル特性の劣化が生じるという知見を得た。そこで、本発明者らは、導電性ポリマーを含む正極の構成を有する非水電解液二次電池において、電池性能の劣化を解決するため鋭意研究し、負極に被膜を形成して電解液との副反応を防止したり、正極材料と負極材料との組合せに着目したり多岐にわたる研究を重ねた結果、上記チタン酸リチウムを含む負極が、導電性ポリマーを含む正極との組合せで安定化することを見出した。

発明の効果

[0012] このように、本発明の非水電解液二次電池は、電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極と負極を有する非水電解液二次電池であって、正極が、導電性ポリマー（a）と、ポリカルボン酸およびその金属塩の少なくとも一方（b）とを含み、負極がチタン酸リチウムを含む。したがって、電池性能の劣化を効果的に抑制するとともにサイクル特性に優れるようになる。

[0013] また、上記導電性ポリマー（a）が、ポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の少なくとも一方であると、重量エネルギー密度等の電池性能の一層の向上が得られるようになる。

[0014] そして、上記（b）のポリカルボン酸が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニル安息香酸、ポリアリル安息香酸、ポリメタリル安息香酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、アルギン酸、カルボキシルメチルセルロース、およびこれらポリマーの繰り返し単位の少なくとも1種を含む共重合体から選ばれる少なくとも1種であ

ると、さらなる重量エネルギー密度等の電池性能の向上が得られるようになる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1 および比較例1 の各非水電解液二次電池において、60℃における放電容量維持率のサイクル特性を示すグラフ図である。縦軸を放電容量維持率(%) および横軸をサイクル数とする。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明は、以下の内容に限定されない。

[0017] 本発明の非水電解液二次電池は、電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極と負極を有する非水電解液二次電池であって、正極が、導電性ポリマー(a)と、ポリカルボン酸およびその金属塩の少なくとも一方(b)とを含み、負極がチタン酸リチウムを含むことを特徴とする。

[0018] 以下、上記各部材および使用材料等について順を追って説明する。

[0019] <正極について>

〔導電性ポリマー(a)〕

上記のように、本発明の非水電解液二次電池の正極は、導電性ポリマー(a)を含有する。本発明における導電性ポリマー(a)とは、ポリマー主鎖の酸化反応または還元反応によって生成し、または消失する電荷の変化を補償するために、イオン種がポリマーに挿入し、またはポリマーから脱離することによって、ポリマー自身の導電性が変化する一群のポリマーをいう。

[0020] このようなポリマーにおいて、導電性が高い状態をドーピング状態といい、低い状態を脱ドーピング状態という。導電性を有するポリマーが酸化反応または還元反応によって導電性を失い、絶縁性(すなわち、脱ドーピング状態)となっても、そのようなポリマーは、酸化還元反応によって再度、可逆的に導電性を有することができるので、このように脱ドーピング状態にある絶縁性のポリマーも、本発明においては、導電性ポリマー(a)の範疇に入れることとする。

- [0021] また、好ましい本発明の導電性ポリマー（a）の1つとしては、無機酸アニオン、脂肪酸スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、ポリマー
スルホン酸アニオンおよびポリビニル硫酸アニオンからなる群から選ばれた
少なくとも1つのプロトン酸アニオンをドーパントとして有するポリマーで
ある。また、本発明において好ましい別の導電性ポリマーとしては、上記導
電性ポリマーを脱ドーブした脱ドーブ状態のポリマーである。
- [0022] 上記導電性ポリマー（a）の具体例としては、例えば、ポリアセチレン、
ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフ
ェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレン
オキシド、ポリアズレン、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）等
や、これらの種々の誘導体があげられる。なかでも、電気化学的容量の大き
なポリアニリンおよびポリアニリン誘導体が好ましく用いられる。
- [0023] 本発明において、上記ポリアニリンとは、アニリンを電解重合させ、また
は化学酸化重合させて得られるポリマーをいい、ポリアニリンの誘導体とは
、例えば、アニリンの誘導体を電解重合させ、または化学酸化重合させて得
られるポリマーをいう。
- [0024] ここでアニリンの誘導体としてより詳しくは、アニリンの4位以外の位置
にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ
基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基等の
置換基を少なくとも1つ有するものを例示することができる。好ましい具体
例としては、例えば、*o*－メチルアニリン、*o*－エチルアニリン、*o*－フェ
ニルアニリン、*o*－メトキシアニリン、*o*－エトキシアニリン等の*o*－置換
アニリン、*m*－メチルアニリン、*m*－エチルアニリン、*m*－メトキシアニリ
ン、*m*－エトキシアニリン、*m*－フェニルアニリン等の*m*－置換アニリンが
あげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。また本発
明においては、4位に置換基を有するものでも、*p*－フェニルアミノアニリ
ンは、酸化重合によってポリアニリンが得られるので、アニリン誘導体とし
て好適に用いることができる。

[0025] 以下、本発明において、「アニリンまたはその誘導体」を単に「アニリン」ということがあり、また、「ポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の少なくとも一方」を単に「ポリアニリン」ということがある。したがって、導電性ポリマーを構成するポリマーがアニリン誘導体から得られる場合であっても、「導電性ポリアニリン」ということがある。

[0026] また、本発明の非水電解液二次電池に係る正極では、上記導電性ポリマー（a）に加え、さらに窒素を有することが好ましい。ここで、「窒素を有する」とは、導電性ポリマーの分子構造中にN原子を備えている場合だけでなく、別途、窒素源となるものを材料中に加える場合も含む意味である。上記のように、正極材料に窒素を含有することにより、電解液中に生成する酸などを正極材料がより効果的に吸着するようになる。

[0027] また一方、正極では、さらにポリカルボン酸およびポリカルボン酸金属塩の少なくとも一方（b）を有する。以下、（b）成分について説明する。

[0028] [ポリカルボン酸およびポリカルボン酸金属塩の少なくとも一方（b）について]

本発明において、上記ポリカルボン酸とは、分子中にカルボキシル基を有するポリマーをいう。上記ポリカルボン酸としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニル安息香酸、ポリアリル安息香酸、ポリメタリル安息香酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、アルギン酸、カルボキシルメチルセルロース、およびこれらポリマーの繰り返し単位の少なくとも1種を含む共重合体等が好ましく用いられ、なかでもポリアクリル酸およびポリメタクリル酸がより好ましく用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0029] また、上記ポリカルボン酸金属塩は、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩をいい、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。アルカリ金属塩は、好ましくは、リチウム塩やナトリウム塩であり、上記アルカリ土類金属塩は、好ましくは、マグネシウム塩やカルシウム塩である。

[0030] [正極の外形について]

本発明の非水電解液二次電池に係る正極は、少なくとも上記導電性ポリマー（a）と、上記（b）成分とからなる複合体からなり、好ましくは多孔質シートに形成される。通常正極の厚みは、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0031] 上記正極の厚みは、正極を先端形状が直径5mmの平板であるダイヤルゲージ（尾崎製作所社製）を用いて測定し、電極の面に対して10点の測定値の平均をもとめることにより得られる。集電体上に正極（多孔質層）が設けられ複合化している場合には、その複合化物の厚みを、上記と同様に測定し、測定値の平均をもとめ、集電体の厚みを差し引いて計算することにより正極の厚みが得られる。

[0032] 〔正極の作製について〕

本発明の非水電解液二次電池に係る正極は、例えば、次のようにして作製される。例えば、前記（b）成分を水に溶解させ、または分散させ、これに導電性ポリマー（a）粉末と、必要に応じて、導電性カーボンブラックのような導電助剤を加え、これを十分に分散させて、溶液粘度が $0.1 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であるペーストを調製する。これを集電体上に塗布した後、水を蒸発させることによって、集電体上に上記導電性ポリマー（a）と、前記（b）成分と、必要に応じて導電助剤を含有する正極活物質含有層を有する多孔質複合体としてシート電極を得ることができる。

[0033] 上記導電助剤は、導電性に優れるとともに、電池の活物質間の電気抵抗を低減するために有効であり、さらに、電池の放電時に印加する電位によって性状の変化しない導電性材料であることが望ましい。通常、導電性カーボンブラック、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等や、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素材料が用いられる。

[0034] 本発明の非水電解液二次電池に係る正極の形成材料において、前記（b）成分は、導電性ポリマー（a）100重量部に対して、通常、 $1 \sim 100$ 重量部、好ましくは、 $2 \sim 70$ 重量部、最も好ましくは、 $5 \sim 40$ 重量部の範囲で用いられる。すなわち、上記導電性ポリマー（a）に対する前記（b）

成分の量が少な過ぎると、エネルギー密度に優れる非水電解液二次電池を得ることができない傾向にあり、逆に、前記（b）成分の量が多過ぎると、正極活物質以外の部材重量が増大することによる正極重量の増大によって、電池全体の重量を考慮した時、高エネルギー密度の非水電解液二次電池を得ることができない傾向にあるからである。

[0035] <負極について>

本発明の非水電解液二次電池に係る負極としては、チタン酸リチウムを含む材料から構成される。

[0036] 上記チタン酸リチウムは、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ で表される化合物であり、ここで x 、 y は正数を示す。このようなチタン酸リチウムとしては、例えば、 $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ 等があげられる。このチタン酸リチウムは一般に粒子状であり、これを得るには、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を $700 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で加熱焼成する方法、媒液中でチタン酸リチウム水和物を生成した後、 $200 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成する方法、チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成する方法等があげられる。

[0037] また、このようなチタン酸リチウムとしては、上記製法により得られたものの他、各種市販品を用いることができる。例えば、エナマイト（登録商標）LTシリーズ（石原産業社製）等があげられる。

[0038] 粒子形状は、球状、多面体状等の等方性形状、棒状、板状等の異方性形状、不定形状等、特に制限は無い。このものの一次粒子を集合させて二次粒子とすると、流動性、付着性、充填性等の粉体特性が向上し、サイクル特性等の電池特性も改良されるので好ましい。本発明における二次粒子とは、一次粒子同士が強固に結合した状態にあり、通常の混合、粉碎、濾過、水洗、搬送、秤量、袋詰め、堆積等の工業的操作では容易に崩壊せず、ほとんどが二次粒子として残るものである。

[0039] 二次粒子の比表面積（ N_2 吸着によるBET法）は、 $0.1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が更に好ましい。また、二次粒子

のタップ密度は、電池容量の点から、 $0.5 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましく、さらに、嵩密度は、 $0.4 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましい。

[0040] チタン酸リチウムの一次粒子あるいは二次粒子の粒子表面には、銅やスズ、炭素や、シリカ、アルミナ等の無機化合物、界面活性剤、カップリング剤等の有機化合物から選ばれる少なくとも1種の被覆を有していても良い。あるいは、チタン、リチウム以外の異種元素を、前記の結晶形を阻害しない範囲で、その結晶格子中にドーピングさせるなどして含有させることもできる。

[0041] 上記チタン酸リチウムは負極活物質として用いられ、チタン酸リチウムの含有割合は負極活物質の1～100重量%を占めることが好ましく、さらに好ましくは50～100重量%、特に80～100重量%であることが負極の安定性を向上する点から好ましい。

[0042] 上記チタン酸リチウム以外の負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられている材料、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0043] また、負極には、上記負極活物質に加え、必要に応じて、スチレンブタジエン共重合体（SBR）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のバインダー、アセチレンブラック等の導電助剤、カルボキシルメチルセルロース（CMC）等の配合剤等を適宜加えることができる。

[0044] 上記負極活物質の含有割合は負極全体の40～95重量%であることが負極安定性向上の観点から好ましく、さらに50～90重量%であることが好ましい。

[0045] 上記負極は、チタン酸リチウム粒子と、必要に応じて導電助剤、バインダー等を加えて、N-メチルピロリドン（NMP）等の溶媒に分散してスラリーを調製し、得られたスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、必要に応じてプレス工程を経ることにより得られる。

[0046] <集電体>

上記集電体の材料としては、例えば、ニッケル、アルミ、ステンレス、銅

等の金属箔や、メッシュ等があげられる。なお、正極集電体と負極集電体とは、同じ材料で構成されていても、異なる材料で構成されていても差し支えない。

[0047] <電解液について>

上記電解液は、電解質（支持塩）と溶媒とを含有するものから構成される。そして、上記電解液中には、負極被膜形成剤を含有していてもよい。しかし、負極活物質のチタン酸リチウムには負極上での副反応が起こりにくい傾向にあるため、チタン酸リチウム単独で負極活物質を構成する場合には、負極被膜形成剤は不要である。チタン酸リチウム以外の負極活物質を併用する場合に、負極被膜形成剤の配合を検討すればよい。

[0048] 上記負極被膜形成剤とは、初期充電時に負極の表面に被膜を形成するように作用する物質のことをいい、なかでも、一般的に用いられる電解液溶媒よりも先に初期充電時に反応し、形成する被膜の特性が優れたものが好ましく用いられる。具体的には、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、1, 3-プロパンサルトン、プロピレンサルファイト、エチレンサルファイト、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、ジメチルサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、フルオロγ-ブチロラクトン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートは、負極に対する被膜形成性がより高いことから、より電池性能の劣化を抑制できるようになり、好ましい。

[0049] そして、上記のように、チタン酸リチウム以外の負極活物質を併用する場合、負極被膜形成剤の配合を検討すればよく、その場合の電解液中の負極被膜形成剤の含有割合は、電解液100重量部に対し0.1～30重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.1～20重量部の範囲である。すなわち、負極被膜形成剤の含有割合が上記範囲未満であると、有効な被膜形成がなされない傾向にあり、逆に、上記範囲を超えると、電池内での負極の被膜を形成するのに必要な量よりも過剰に存在することになり、電極

上で副反応を起こして、容量低下やガス発生の原因となりうるためである。

[0050] また、上記電解液を構成する電解質としては、例えば、リチウムイオンなどの金属イオンとこれに対する適宜のカウンターイオン、例えば、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ素イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドイオン、ハロゲンイオン等を組み合わせてなるものが好ましく用いられる。従って、このような電解質の具体例としては、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCl 等をあげることができ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。特に、上記電解液が、支持塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を含有すると、電池性能の劣化を一層抑制できるようになるため好ましい。

[0051] ここで、六フッ化リン酸リチウムは、電解液中において分解し、フッ酸などの酸を生成することが知られている。本発明者らが確認したところ、電解液中に僅かに存在する上記フッ酸が、負極被膜形成剤による被膜とは異なる被膜を形成したと考えられたことから、上記電解液に六フッ化リン酸リチウムを含有したことにより、負極である炭素質材料の電気化学的安定性と効率がより改善されたと考えられる。

[0052] 電解液を構成する溶媒としては、例えば、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エーテル類等の少なくとも1種の非水溶媒、すなわち、有機溶媒が用いられる。このような有機溶媒の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、N，N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン等をあげることができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0053] 上記電解液中の電解質の含有量としては、非水電解液二次電池の電解質含

有量として通常の量が用いられる。すなわち、上記電解液中の電解質の含有量は、通常、上記電解液中に $0.1 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ の濃度範囲で用いられ、好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ で用いられる。上記電解質が少なすぎると、重量エネルギー密度に優れる非水電解液二次電池を得られない傾向にあり、他方、電解質が多すぎると、電解液の粘度が上昇してイオン伝導度が低下することにより出入力特性の低下を招く傾向にある。

[0054] また、本発明の非水電解液二次電池においてセパレータを用いる場合、セパレータは、これを挟んで対向して配設される正極と負極の間の電氣的な短絡を防ぐことができ、さらに、電気化学的に安定であり、イオン透過性が大きく、ある程度の機械強度を有する絶縁性の多孔質シートであればよい。したがって、例えば、紙、不織布や、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂からなる多孔性のフィルムが好ましく用いられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0055] <非水電解液二次電池の製造方法について>

上記材料を用いた本発明の非水電解液二次電池の製造方法としては、下記(Ⅰ)～(Ⅲ)の工程を備えることを特徴とする。以下、この製造方法について詳述する。

(Ⅰ) 正極と負極とを準備し、両者の間に、セパレータを配置して、正極、セパレータおよび負極からなる積層体を作製する工程。

(Ⅱ) 電池容器内に上記積層体を少なくとも一つ収容する工程。

(Ⅲ) 上記電池容器内に、電解液を注入する工程。

[0056] 具体的には、上述した正極と負極との間にセパレータが配置されるように積層し、積層体を作製する。次に、この積層体をアルミニウムラミネートパッケージ等の電池容器内に入れた後、真空乾燥する。ついで、真空乾燥した電池容器内に電解液を注入する。最後に、電池容器であるパッケージを封口して、本発明の非水電解液二次電池（ラミネートセル）が完成する。

[0057] <非水電解液二次電池について>

本発明の非水電解液二次電池は、上記ラミネートセル以外に、フィルム型

、シート型、角型、円筒型、ボタン型等種々の形状に形成される。

実施例

[0058] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、その要旨を超えない限り、これら実施例に限定されるものではない。

[0059] まず、実施例、比較例となる非水電解液二次電池の作製に先立ち、以下に示す材料および構成部材の、調製・作製・準備を行った。

[0060] [導電性ポリマー（a）の調製]

導電性ポリマー（a）として、テトラフルオロホウ酸をドーパントとする導電性ポリアニリン粉末を下記のように調製した。

[0061] すなわち、まず、イオン交換水138gを入れた300mL容量のガラス製ビーカーに、42重量%濃度のテトラフルオロホウ酸水溶液（和光純薬工業社製、試薬特級）84.0g（0.402mol）を加え、磁気スターラーにて攪拌しながら、これにアニリン10.0g（0.107mol）を加えた。テトラフルオロホウ酸水溶液にアニリンを加えた当初は、アニリンは、テトラフルオロホウ酸水溶液に油状の液滴として分散していたが、その後、数分以内に水に溶解し、均一で透明なアニリン水溶液になった。このようにして得られたアニリン水溶液を、低温恒温槽を用いて-4℃以下に冷却した。

[0062] つぎに、酸化剤として二酸化マンガ粉末（和光純薬工業社製、試薬1級）11.63g（0.134mol）を、上記アニリン水溶液中に少量ずつ加えて、ビーカー内の混合物の温度が-1℃を超えないようにした。このようにして、アニリン水溶液に酸化剤を加えることによって、アニリン水溶液は直ちに黒緑色に変化した。その後、しばらく攪拌を続けたとき、黒緑色の固体が生成し始めた。

[0063] このようにして、80分間かけて酸化剤を加えた後、生成した反応生成物を含む反応混合物を冷却しながら、さらに、100分間、攪拌した。その後、ブフナー漏斗と吸引瓶を用いて、得られた固体をNo. 2濾紙（ADVANTEC社製）にて吸引濾過して、粉末を得た。この粉末を約2mol/L

のテトラフルオロホウ酸水溶液中にて磁気スターラーを用いて攪拌洗浄した。ついで、アセトンにて数回、攪拌洗浄し、これを減圧濾過した。得られた粉末を室温（25℃）で10時間真空乾燥することにより、テトラフルオロホウ酸をドーパントとする導電性ポリアニリン（導電性ポリマー（a））12.5 gを得た。この導電性ポリアニリンは鮮やかな緑色粉末であった。

[0064]（導電性ポリマー（a）の電導度）

上記導電性ポリアニリン粉末130 mgを瑪瑙製乳鉢で粉砕した後、赤外スペクトル測定用KBr錠剤成形器を用い、75 MPaの圧力下に10分間真空加圧成形して、直径13 mm、厚み720 μmの導電性ポリアニリンのディスクを得た。ファン・デル・ポー法による4端子法電導度測定にて測定した上記ディスクの電導度は、19.5 S/cmであった。

[0065]（脱ドーブ状態の導電性ポリマー（a）の調製）

上記により得られたドーブ状態である導電性ポリアニリン粉末を、2 mol/L水酸化ナトリウム水溶液中に入れ、3 Lセパラブルフラスコ中にて30分間攪拌し、中和反応によりドーパントのテトラフルオロホウ酸を脱ドーブした。濾液が中性になるまで脱ドーブしたポリアニリンを水洗した後、アセトン中で攪拌洗浄し、ブフナー漏斗と吸引瓶を用いて減圧濾過し、No. 2濾紙上に、脱ドーブしたポリアニリン粉末を得た。これを室温下、10時間真空乾燥して、茶色の脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を得た。

[0066]（還元脱ドーブ状態の導電性ポリマー（a）の調製）

つぎに、フェニルヒドラジンのメタノール水溶液中に、この脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を入れ、攪拌下30分間還元処理を行った。ポリアニリン粉末の色は、還元により、茶色から灰色に変化した。反応後、メタノール洗浄、アセトン洗浄し、濾別後、室温下真空乾燥し、還元脱ドーブ状態のポリアニリンを得た。

[0067]（還元脱ドーブ状態の導電性ポリマー（a）の電導度）

上記還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末130 mgを瑪瑙製乳鉢で粉砕した後、赤外スペクトル測定用KBr錠剤成形器を用い、75 MPaの圧力

下に10分間真空加圧成形して、厚み720 μ mの還元脱ドーブ状態のポリアニリンのディスクを得た。ファン・デル・ポア法による4端子法電導度測定にて測定した上記ディスクの電導度は、 $5.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。これより、ポリアニリン化合物は、イオンの挿入・脱離により導電性の変化する活物質化合物であるといえる。

[0068] [ポリカルボン酸およびポリカルボン酸金属塩の少なくとも一方(b)の準備]

ポリアクリル酸（日本触媒社製、重量平均分子量80万）22.17gをイオン交換水170.46gに加え、一夜静置して膨潤させた。その後、超音波式ホモジナイザーを用いて1分間処理して溶解させ、11.5重量%濃度の粘稠なポリアクリル酸水溶液192.63gを得た。ついで、得られたポリアクリル酸水溶液192.63gに、ポリアクリル酸の有するカルボキシル基の量の全量をリチウム塩化する量の水酸化リチウム粉末7.37gを加えて、ポリアクリル酸のリチウム塩水溶液（濃度12重量%）を200g調製し、準備した。

[0069] [正極の作製]

上記還元脱ドーブ状態の導電性ポリマー(a)粉末3.7gと導電性カーボンプラック（電気化学工業社製、デнкаブラック）粉末0.459gとを混合した後、これを上記12重量%濃度のポリアクリル酸リチウム塩水溶液7.4gに加え、スパチュラでよく練った。次にポリプロピレングリコール（ADEKA社製、P-400）を0.05g加えた。ついで、さらにイオン交換水18.39gを加えた。これを、超音波式ホモジナイザーにて1分間超音波処理を施した後、薄膜旋回型高速ミキサー（プライミックス社製、フィルミックス40-40型）を用いて高剪断力を加えてマイルド分散させ、流動性を有するペーストを得た。このペーストをさらに真空吸引鐘とロータリーポンプを用いて脱泡した。

[0070] 卓上型自動塗工装置（テスター産業社製）を用い、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリケーターによって、溶液塗工厚みを360 μ mに調

整し、塗布速度 10 mm/秒にて、上記脱泡ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉社製、30CB）上に塗布した。ついで、室温（25℃）で45分間放置した後、温度100℃のホットプレート上で乾燥して、多孔質のポリアニリンシート電極（正極）を作製した。活物質層の厚みは100 μmであった。

[0071] 次に、この正極シートを35 mm×27 mmの寸法に裁断し、正極シートの活物質層が27 mm×27 mmの面積になるように活物質層の一部を除去して、その一部の活物質層を除去した部分を、電流取り出し用のタブ電極取付場所として、アルミニウムタブをスポット溶接で取り付けてシート状の旗型正極を作製した。

[0072] [セパレータの準備]

セパレータとしては、不織布（ニッポン高度紙工業社製、TF40-50、厚み50 μm、空隙率70%）を用いた。

[0073] [負極1の準備]

チタン酸リチウム（石原産業社製、エナマイト（登録商標）（ENERMIGHT（登録商標））LTシリーズ、LT-106）15 g、アセチレンブラック（電気化学工業社製、デンカブラック粒状）3.21 g、11.1重量%ポリビニリデンフルオライド（クレハ社製、KFポリマー#1100）を含有するN-メチル-2-ピロリドン溶液28.96 gおよびN-メチル-2-ピロリドン18 gを秤量後、攪拌棒を用いて攪拌した。

[0074] 次に、超音波式ホモジナイザーにて4分間超音波処理を施した。その後、薄膜旋回型高速ミキサー（プライミックス社製、フィルミックス40-40型）を用いて、周速20 m/secにて30 sec攪拌し、流動性を有するペーストを得た。このペーストを自転公転真空ミキサー（シンキー社製、あわとり練太郎ARV-310）を用いて、更に3分間攪拌脱泡操作を行った。

[0075] その後、このペーストを厚み30 μmのエッチングアルミ箔上に、自動塗工装置（テスター産業社製、PI-1210）とマイクロメーター付フィル

ムアプリーケーター（テスター産業社製）を用いて、 $250\text{ }\mu\text{m}$ の厚みにて塗工した。流動性が無くなるまで室温にて乾燥後、 120°C にて30分加熱乾燥処理を行った。次に、このようにして得られたシート電極を、更に 80°C にて3時間真空乾燥処理を行なった。

アルミ箔上の単位面積あたりのチタン酸リチウム重量は、 $7.1\text{ mg}/\text{cm}^2$ 、活物質層の厚みは $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0076] 次に、この負極用シートを $35\text{ mm}\times 29\text{ mm}$ の寸法に裁断し、負極用シートの活物質層が $29\text{ mm}\times 29\text{ mm}$ の面積になるように活物質層の一部を除去して、その一部の活物質層を除去した部分を、電流取出し用のタブ電極取付場所として、アルミニウムタブをスポット溶接で取り付けてシート状の旗型負極1を作製した。

[0077] [負極2の準備]

比較例用の負極2として、負極活物質として天然球状グラファイト（黒鉛）を含む負極シート（パイオトレック社製、 $0.8\text{ mAh}/\text{cm}^2$ ）を用いた。次に、電流取出し用のタブ電極にニッケルタブを用いた以外は旗型負極1と全く同様にして、旗型負極2を作製した。

[0078] [電解液iの準備]

電解液iとして、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを1：2の体積比で含む溶媒（EC 2 DMC）に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を $2\text{ mol}/\text{L}$ の濃度で溶解させたものを準備した。

[0079] [電解液iiの準備]

電解液iiとして、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを1：2の体積比で含む溶媒（EC 2 DMC）に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を $2\text{ mol}/\text{L}$ の濃度で溶解させ、これにさらに、負極被膜形成剤として、ビニレンカーボネート（VC）を10重量%となるように配合した。

[0080] [実施例1]

＜ラミネートセルの作製＞

上記旗型正極、旗型負極 1 およびセパレータを用いて積層体を組み立てた。具体的には、まず旗型正極およびセパレータを真空乾燥機にて 150℃で 2 時間、真空乾燥した。次に旗型負極 1 を真空乾燥機にて 80℃で 2 時間、真空乾燥した。次に乾燥した旗型正極、セパレータおよび旗型負極 1 を露点 −70℃以下に管理したグローブボックス内に入れた。次に、旗型正極と旗型負極 1 の間にセパレータ 3 枚が配置されるように積層し、積層体を得た。積層体をアルミニウムラミネートパッケージに入れた後、電解液 i を注入した。最後に、電流取出し用のタブは外部に出るようにして、パッケージを封口して、実施例 1 の非水電解液二次電池（ラミネートセル）を得た。

[0081] [比較例 1]

正極、負極および電解液を、下記の表 1 に示すものに代えた。それ以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池（ラミネートセル）を作製した。

[0082] [表 1]

	正極		負極		電解液		
	導電性ポリマー (a)	ポリカルボン酸 (b)		主剤		主剤	負極被膜 形成剤
実施例 1	ポリアニリン	ポリアクリル酸 リチウム	負極 1	チタン酸 リチウム	電解 液 i	2M LiPF ₆ / EC2DMC	なし
比較例 1	ポリアニリン	ポリアクリル酸 リチウム	負極 2	黒鉛	電解 液 ii	2M LiPF ₆ / EC2DMC	10wt% ビニレンカー ボネート

*EC2DMC とはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比 1:2 にした溶媒をいう

[0083] このようにして得られた実施例および比較例の非水電解液二次電池に関し、下記の基準に従い、25℃における初期放電容量の測定と、60℃におけるサイクル特性の測定を行った。その結果をそれぞれ表 2 および図 1 に示す。

[0084] ≪25℃における初期放電容量の測定≫

実施例 1 の非水電解液二次電池を 25℃の恒温槽内に静置し、電池充放電

装置（東洋システム社製、TOSCAT-3000）を用いて、定電流一定電圧充電／定電流放電モードにて測定を行う。充電は、2.3 Vに到達するまでは、0.05 Cに相当する定電流で充電し、2.3 Vに到達した後は、2.3 V定電圧で電流値が0.05 C相当の20%に減衰するまで充電を行って、これを、上限電圧を2.3 Vとした満充電とし、ついで0.05 Cに相当する電流値で電圧が下限電圧0.5 Vに到達するまで放電を行って、これらを1充放電サイクルとした。上記非水電解液二次電池について、25℃における5サイクル目で得られた放電容量を初期放電容量（mAh）とするとともに、活物質重量当たりの放電容量密度（mAh/g）を算出した。その結果を下記表2に示す。

[0085] 次に、比較例1の非水電解液二次電池を、上述した25℃における初期放電容量の測定において、充電の上限電圧を3.8 V、放電の下限電圧を2.0 Vにした以外は全く同様にして、その初期放電容量を測定した。得られた結果を表2に示す。

なお、実施例1と比較例1において、充放電上下限の電圧が異なるのは、負極の動作電位が、チタン酸リチウムは、リチウム電位基準で約1.5 V程度であるのに対して、黒鉛のそれは、リチウム電位基準で約0 V付近であることを考慮して変更したためである。

[0086] ここで0.05 Cとは、20時間率を示しており、20時間率とは、電池を充電あるいは放電するのに20時間を要する電流値という意味である。

[0087] [表2]

	活物質重量 (mg)	25℃初期放電容量 (mAh)	25℃初期放電 容量密度 (mAh/g)
実施例1	38.4	4.25	111
比較例1	36.3	4.55	125

[0088] ≪ 60℃におけるサイクル特性の測定 ≫

まず、上記 25℃における初期放電容量を測定した実施例 1 の非水電解液二次電池を、60℃の恒温槽に設置する。

2.3V に到達するまでは、0.2C 相当の定電流で充電し、2.3V 到達後は 2.3V 定電圧で電流値が 0.2C 相当の 20% に減衰するまで充電を行ってこれを満充電とし、ついで 0.2C に相当する電流値で電圧が 0.5V に到達するまで放電を行い、この時の放電容量を 60℃サイクル試験開始時の初期放電容量とした。

次に、(1) 1C 相当の電流値で 2.3V まで充電し、2.3V 到達後は 2.3V 定電圧で電流値が 1C 相当の 20% に減衰するまで充電を行い、(2) 1C 相当の電流値で 25℃の初期放電容量の 55% 相当を放電して電池の充電状態を調整し、(3) 25℃の初期放電容量の 10% 相当の充放電を 10C 相当の電流値で 1000 サイクル行い、(4) 0.2C 相当の電流値での放電容量測定 (60℃サイクル試験開始時の初期容量測定と同様の方法)、という上記 (1) ~ (4) の手順を繰り返し、1000 サイクルごとに 0.2C 相当の電流値での放電容量を測定した。

そして、60℃サイクル試験開始時の初期放電容量を 100% とした場合の、これらの放電容量の残比率を、放電容量維持率 (%) とし、その結果を図 1 に示す。

[0089] 次に、比較例 1 の非水電解液二次電池においては、充電上限電圧を 3.8V とし、放電下限電圧を 2.0V とした以外は全く同じにして、60℃におけるサイクル試験の測定を行った。得られた結果を図 1 に示す。

[0090] 上記表 2 の結果より、チタン酸リチウムを負極に用いた実施例 1 は、黒鉛負極の比較例 1 とより若干放電容量密度に劣るものの、同程度の優れた放電容量密度を示すことが分かった。

そして、図 1 に示された結果より、比較例 1 の非水電解液二次電池はサイクル数の増加に伴い容量密度の低下が著しく、6000 サイクルで放電容量維持率が約 20% に低下しているのに対し、実施例 1 の非水電解液二次電池

はサイクル数が増加しても容量密度の低下が抑えられ、その放電容量維持率は約80%も有り、優れたサイクル特性を示すことが分かった。

また、負極被膜形成剤の使用は、比較例1のような黒鉛負極の場合、負極の安定化に大きな改善傾向を示すものであるが、実施例1のチタン酸リチウム負極の場合には、負極被膜形成剤を使用しなくても電池性能の劣化を効果的に抑制し、サイクル特性に優れる非水電解液二次電池が得られることが分かった。

[0091] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

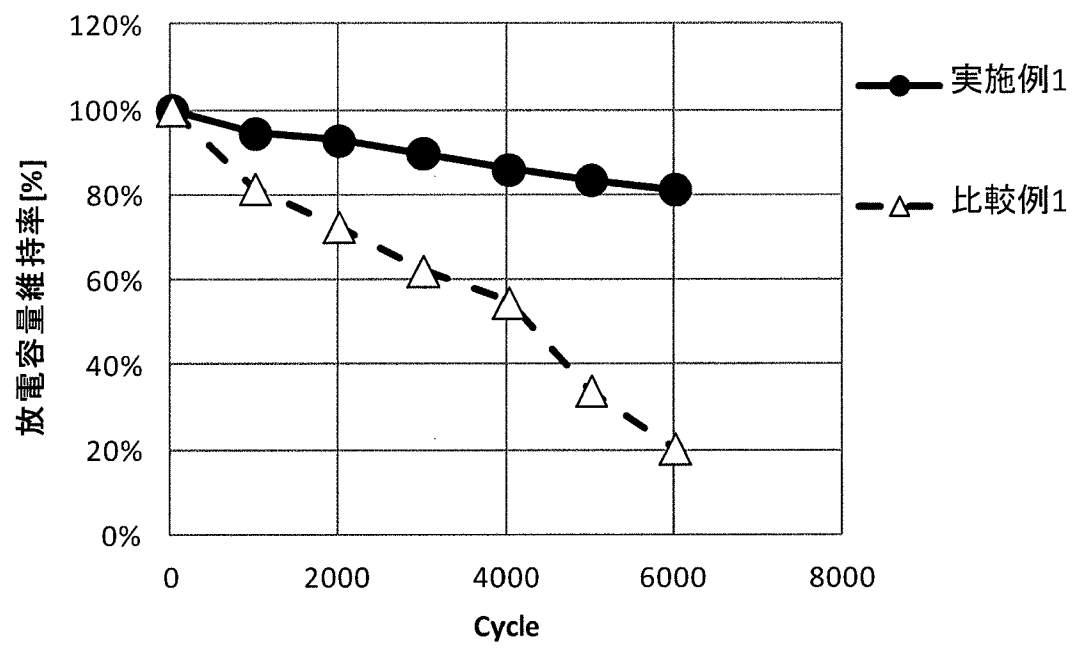
産業上の利用可能性

[0092] 本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池として好適に使用できる。また、本発明の非水電解液二次電池は、従来の二次電池と同様の用途に使用でき、例えば、携帯型PC、携帯電話、携帯情報端末(PDA)等の携帯用電子機器や、ハイブリッド電気自動車、電気自動車、燃料電池自動車等の駆動用電源に広く用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極と負極を有する非水電解液二次電池であって、正極が、導電性ポリマー（a）と、ポリカルボン酸およびその金属塩の少なくとも一方（b）とを含み、負極がチタン酸リチウムを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。
- [請求項2] 上記導電性ポリマー（a）が、ポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の少なくとも一方である請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項3] 上記（b）のポリカルボン酸が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニル安息香酸、ポリアリル安息香酸、ポリメタリル安息香酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、アルギン酸、カルボキシルメチルセルロース、およびこれらポリマーの繰り返し単位の少なくとも1種を含む共重合体から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項4] 上記（b）のポリカルボン酸金属塩が、ポリカルボン酸アルカリ金属塩およびポリカルボン酸アルカリ土類金属塩の少なくとも一方である請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/052, H01M4/485, H01M4/60, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/064043 A1 (GS Yuasa Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text & JP 5338073 B & US 2009/0286160 A1 & CN 101351909 A	1-4
A	JP 2000-30692 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 January 2000 (28.01.2000), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2013-239305 A (Nitto Denko Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text & WO 2013/172222 A1 & CN 104247095 A	1-4



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
15 April 2015 (15.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

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/JP2015/051324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/002415 A1 (Nitto Denko Corp.), 03 January 2013 (03.01.2013), entire text & JP 2013-232388 A & US 2014/0220438 A1 & EP 2728659 A1 & CN 103765657 A & KR 10-2014-0039244 A & TW 201306354 A	1-4
A	JP 2012-33783 A (Nitto Denko Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/052, H01M4/485, H01M4/60, H01M10/0566			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 5 年 1 9 9 6－2 0 1 5 年 1 9 9 4－2 0 1 5 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） JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)			
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	
A	WO 2007/064043 A1（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション） 2007.06.07, 全文 & JP 5338073 B & US 2009/0286160 A1 & CN 101351909 A	1－4	
A	JP 2000-30692 A（三洋電機株式会社）2000.01.28, 全文 （ファミリーなし）	1－4	
A	JP 2013-239305 A（日東電工株式会社）2013.11.28, 全文 & WO 2013/172222 A1 & CN 104247095 A	1－4	
☒ 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 1 5 . 0 4 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 4 . 2 0 1 5	
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 9 3 5 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*	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	WO 2013/002415 A1 (日東電工株式会社) 2013.01.03, 全文 & JP 2013-232388 A & US 2014/0220438 A1 & EP 2728659 A1 & CN 103765657 A & KR 10-2014-0039244 A & TW 201306354 A	1 - 4
A	JP 2012-33783 A (日東電工株式会社) 2012.02.16, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4