

(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 1 月 29 日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/011965 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062519
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 9 日(09.05.2014)
- (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 2013-153837 2013 年 7 月 24 日(24.07.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 水谷 英二(MIZUTANI Eiji); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 篠田 英明(SHINODA Hideaki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 杉本 祐樹(SUGIMOTO Yuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

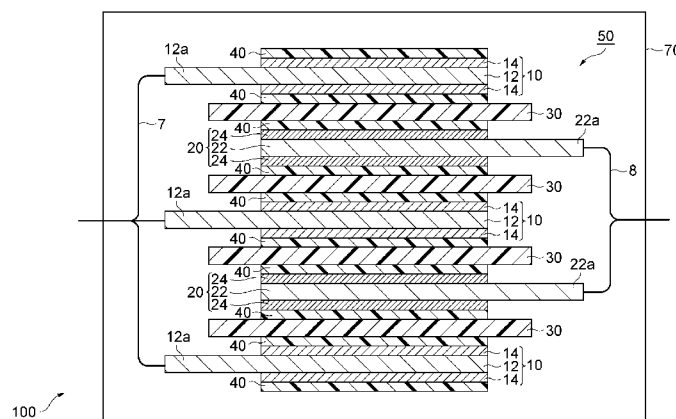
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

【図1】



(57) Abstract: A lithium-ion secondary battery (100) comprises: a positive electrode (20) having a positive electrode active material; a negative electrode (10) having a negative electrode active material; a separator (30) disposed between the positive electrode (20) and the negative electrode (10); an electrode protective layer (40) disposed between the positive electrode (20) and the separator (30) and/or between the negative electrode (10) and the separator (30); an electrolyte; and a container (70) for housing the positive electrode (20), the negative electrode (10), the separator (30), the electrode protective layer (40), and the electrolyte. $50 \text{ ppm} \leq A/B \leq 150 \text{ ppm}$, where A is the total mass of N-methylpyrrolidone in the container (70) and B is the total mass of the negative electrode active material in the container (70).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/011965 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

リチウムイオン二次電池 100 は、正極活物質を有する正極 20、負極活物質を有する負極 10、正極 20 と負極 10 との間に配置されたセパレータ 30、正極 20 及び／又は負極 10 とセパレータ 30 との間に配置された電極保護層 40、電解液、及び、正極 20、負極 10、セパレータ 30、電極保護層 40、及び電解液を収容する容器 70 を備える。容器 70 内における N-メチルピロリドンの全質量を A、容器 70 内における負極活物質の全質量を B としたときに、 $50 \text{ ppm} \leq A/B \leq 150 \text{ ppm}$ を満たす。

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] 従来より、電極とセパレータとの間に、電極保護層を設けたリチウムイオン二次電池が知られている。また、電極や電極保護層の形成時にはN-メチルピロリドンを用いることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-48942号公報

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、従来の方法では、高速充放電特性が十分ではない。本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、高速充放電特性に優れた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

[0005] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータ、前記正極及び／又は前記負極と、前記セパレータとの間に配置された電極保護層、電解液、及び、前記正極、前記負極、前記セパレータ、前記電極保護層、及び前記電解液を収容する容器を備える。

そして、前記容器内におけるN-メチルピロリドンの全質量をA、前記負極活物質の質量をBとしたときに、 $50 \text{ ppm} \leq A/B \leq 150 \text{ ppm}$ である。

[0006] 本発明によれば、従来のN-メチルピロリドン（NMP）を用いたリチウムイオン二次電池に比して、高速充放電特性に優れる。残存NMP量が少な

いために、N-メチルピロリドンに起因して負極表面に形成される膜が少なくなることが考えられる。この膜は電気抵抗成分となり、リチウムイオン二次電池の充放電特性に影響がある。

[0007] また、前記N-メチルピロリドンは、前記電極保護層の製造に用いるスラリー中の溶媒に由来することが好ましい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高速充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の概略断面図である。

[図2]図2は、実施例に係るリチウムイオン二次電池において、A/Bに対する2s放電電力の関係を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例に係るリチウムイオン二次電池において、A/Bに対する2s充電電力の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に掛かる実施形態の一例を、図面を参照して説明する。図1に示すように、本実施形態に掛かるリチウムイオン二次電池100（蓄電装置）は、電極組立体50、容器70、及び、電極組立体50に接続されたリード7、8を主として備えている。

[0011] （電極組立体50）

電極組立体50は、負極10、正極20、セパレータ30、及び、電極保護層40をそれぞれ複数有している。負極10及び正極20が、これらの間にそれぞれセパレータ30が配置されつつ、交互に積層されている。また、負極10とセパレータ30との間、及び、正極20とセパレータ30との間に、それぞれ、電極保護層40が配置されている。

[0012] （負極10）

負極10は、負極金属箔12と、この負極金属箔12の両面に形成された

負極活物質層 14 とを有している。負極金属箔 12 は、負極活物質層 14 が形成されていないタブ部 12a を有する。

[0013] 負極金属箔 12 は導電材料からなる。負極金属箔 12 の材料の例は、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料または導電性樹脂である。特に、負極金属箔 12 の材料として、銅が好適である。負極金属箔 12 の厚みは特に限定されないが、例えば、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ とすることができる。また、負極活物質層 14 の厚みも特に限定されないが、例えば、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0014] 負極活物質層 14 は、負極活物質、バインダを含み、必用に応じて導電助剤を含むことができる。

[0015] 負極活物質の例は、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素質材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物、あるいは高分子材料である。

炭素質材料の例は、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンプラック類である。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

リチウムと合金化可能な元素の例は、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi である。中でも、リチウムと合金化可能な元素は、珪素 (Si) または錫 (Sn) であるとよい。

リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物の例は、 ZnLiAl 、 AlSb 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSiO あるいは LiSnO である。リチ

ウムと合金化反応可能な元素を有する元素化合物の例は、珪素化合物または錫化合物であることがよい。珪素化合物の例は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) である。錫化合物は、例えば、スズ合金 (Cu-Sn 合金、 Co-Sn 合金等) などが使用できる。高分子材料の例は、ポリアセチレン、ポリピロールである。

[0016] バインダの例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、スチレンブタジエンゴム等の合成ゴム、カルボキシメチルセルロース等である。バインダの量は、活物質 100 質量部に対して、1~30 質量部とすることができる。

[0017] 導電助剤の例は、カーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (登録商標) (KB)、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF) 等の炭素系粒子である。これらは、単独で、または二種以上組み合わせて添加することができる。導電助剤の使用量については、特に限定されないが、例えば、100 質量部の活物質に対して、1~30 質量部とすることができる。

[0018] 負極活物質層 14 は、負極活物質、導電助剤 (必要であれば)、バインダ、及び、バインダ用の溶媒を混合したスラリーを準備し、負極金属箔 12 上に塗布し、その後溶媒を乾燥させることにより形成できる。溶媒の例は、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサンである。

[0019] (正極 20)

正極 20 は、正極金属箔 22 と、この正極金属箔 22 の両面に形成された正極活物質層 24 とを有している。正極金属箔 22 の端には、正極活物質層 24 が形成されていないタブ部 22a を有する。正極金属箔 22 は導電材料からなる。正極金属箔 22 の材料の例は、アルミニウムなどの金属である。

[0020] 正極活物質層 24 は、正極活物質、バインダを含み、必用に応じて導電助剤を含むことができる。バインダや導電助剤の例及び配合量は、負極 10 で記載したのと同様とすることができる。

[0021] 正極活物質は、リチウム二次電池用の正極活物質であれば特に限定されない。正極活物質の例は、リチウム化合物である。例えばリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などのリチウム金属複合酸化物などを用いることができる。また正極活物質として他の金属化合物あるいは高分子材料を用いることもできる。他の金属化合物としては、例えば酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物、または硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物が挙げられる。高分子材料としては例えばポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子が挙げられる。

[0022] 特に正極活物質は、一般式： $\text{LiCo}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$ ($p+q+r=1$ 、 $0< p \leq 1$ 、 $0 \leq q < 1$ 、 $0 \leq r < 1$) で表されるリチウム金属複合酸化物を含むことが好ましい。上記複合金属酸化物として、例えば $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiCoMnO_2 を用いることができる。

また、正極活物質は、一般式： $\text{LiCo}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{D}_s\text{O}_2$ ($p+q+r+s=1$ 、 $0< p \leq 1$ 、 $0 \leq q < 1$ 、 $0 \leq r < 1$ 、 $0< s < 1$) で表されるリチウム金属複合酸化物を含むことも好ましい。D は、Al, Mg, Ti, Sn, Zn, W, Zr, Mo, Fe, Na から成る群から選択される少なくとも 1 つの元素である。

[0023] 正極活物質層 24 は、正極活物質、導電助剤（必要であれば）、バインダ、及び、バインダ用の溶媒を混合したスラリーを準備し、正極金属箔 22 上に塗布し、溶媒を乾燥させることにより形成できる。溶媒の例は、負極活物質層の製造と同様である。

[0024] (セパレータ 30)

セパレータ 30 は、正極 20 と負極 10 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させる。セパレータ 30 の例は、ポリテトラフルオロエチレン (PEFE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、あるいはポリエチレン (PE) などの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミックス製の多孔質膜である。

[0025] セパレータ 30 の端部は、図 1 に示すように、正極活物質層 24 及び負極活物質層 14 の端面よりも外側に延びていることが好ましい。また、一對のセパレータ 30 が、負極 10 を取り囲むように袋を形成していても良い。セパレータ 30 の厚みは、10～50 μm とすることができる。

[0026] (電極保護層 40)

電極保護層 40 は、負極 10 とセパレータ 30 との間、及び、正極 20 とセパレータとの間にそれぞれ設けられている。電極保護層 40 は、セラミクス粒子と、セラミクス粒子同士を結合するバインダとを有する、多孔質層である。セラミクスの例は、アルミナ、シリカ、チタニアである。セラミクス粒子の粒径は、0.2～2.0 μm とすることができる。バインダの種類は、負極で挙げたバインダと同じとすることができる。バインダの量は、セラミクス粒子 100 質量部に対して、例えば、1～30 質量部とすることができる。電極保護層 40 の厚みは、例えば、0.5～30 μm とすることができる。

[0027] 電極保護層 40 は、予め負極 10 又は正極 20 に固定されていても良いし、セパレータ 30 に固定されていても良いし、正極 20 及び負極 10 に固定されずかつセパレータ 30 にも固定されていない態様でも良い。

[0028] 電極保護層 40 は、セラミック粒子、バインダ、及び、バインダ用の溶媒を混合したスラリーを準備し、正極 20、負極 10、セパレータ 30、あるいは、他の基材等に塗布し、溶媒を乾燥させることにより形成できる。溶媒の例は、負極活物質層の製造と同様である。

[0029] (容器 70)

容器 70 は、電極組立体 50、及び電解液 (図示略) を収容する。容器 7

Oの材料や形態は特に限定されず、樹脂、金属などの公知の種々の物を使用できる。

[0030] (電解液)

電解液は、電解質と、この電解質を溶解する溶媒とを含む。電解液は、負極活物質層14、セパレータ30、正極活物質層24内に含浸されている。

[0031] 電解質の例は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩である。

[0032] 溶媒の例は、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類である。これらの溶媒を2種以上混合することもできる。環状エステル類の例は、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、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンである。鎖状エステル類の例は、メチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルである。エーテル類の例は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンである。

[0033] 電解液における電解質の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 1.7 \text{ mol/L}$ とすることができる。電解液は、ゲル化剤を含んでいても良い。

[0034] (リード)

リード7は各負極金属箔12のタブ部12aに接続されている。リード8は各正極金属箔22のタブ部22aに接続されている。リード7、8の端部は、容器70の外部に出ている。

[0035] (容器内のN-メチルピロリドンの濃度)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池においては、容器70内におけるN-メチルピロリドンの全質量をA、容器70内における負極活物質の全質量をBとしたときに、 $50 \text{ ppm} \leq A/B \leq 150 \text{ ppm}$ を満たす。75

$\text{ppm} \leq A/B$ であることができる。また、 $A/B \leq 130 \text{ ppm}$ であることができる。

[0036] 容器70内のN-メチルピロリドンは、負極活物質層14、正極活物質層24、及び／又は、電極保護層40の製造に用いるスラリー中の溶媒に由来する。大部分のN-メチルピロリドンはスラリーの乾燥時に除去されるが、一部が層中に残存し、完成したリチウムイオン二次電池100の容器内に含まれることになる。容器内のN-メチルピロリドンの濃度を十分に低くするにはN-メチルピロリドンを含むスラリーの乾燥温度を高くし、及び／又は、乾燥時間を長くすればよい。乾燥温度は、100℃以上が好ましく125℃以下が好ましい。乾燥時間は、2時間以上が好ましい。

[0037] 容器70内のN-メチルピロリドンの全質量量は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS）により測定できる。例えば、電解液中の濃度の測定時には電解液をそのままGCMSに供給すればよいし、負極、正極、電極保護層、及び、セパレータ等の固体物中の濃度の測定時には、これらをアセトンに浸しながら超音波を当てて残存するN-メチルピロリドンをアセトンに移行させた後、アセトンをGCMSに供給すればよい。

[0038] （作用効果）

本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池100によれば、N-メチルピロリドンを電極及び／又は電極保護層製造時の溶媒に用いた従来のリチウムイオン二次電池に比して、高速充放電特性に優れる。その理由は明らかではないが、例えば、残存N-メチルピロリドン量が少ないために、N-メチルピロリドンに起因して負極表面に形成される膜が少なくなることが考えられる。

[0039] 本発明は上記実施形態に限定されず、様々な変形態様を取ることが出来る。

例えば、上記実施形態では、負極10とセパレータ30との間、及び、負極10とセパレータ30との間の両方に、電極保護層40が設けられているが、いずれか一方の間にのみ電極保護層40が設けられていても実施可能で

ある。

実施例

[0040] (実施例 1)

(負極の製造)

黒鉛粉（負極活物質：粒径 $D_{50} : 20 \mu m$ ）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）を、それぞれ、98 : 1 : 1の質量比で混合し、さらに、溶媒（イオン交換水）を加えてスラリーを得た。このスラリーを、銅箔の片面に成膜し、溶媒をホットプレートにより $80^{\circ}C$ で15分乾燥させ、プレスし、さらに、 $120^{\circ}C$ で3時間加熱した。

[0041] (正極の製造)

$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ （粒径 $D_{50} : 10 \mu m$ ）、アセチレンブラック、及び、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、94 : 3 : 3の質量比で混合し、さらに、溶媒（N-メチルピロリドン）を加えてスラリーを得た。このスラリーを、アルミニウム箔の片面に塗布し、溶媒をホットプレートにより $80^{\circ}C$ で30分乾燥させ、プレスし、さらに、 $120^{\circ}C$ で3時間加熱した。

[0042] (電極保護層（厚み $5 \mu m$ ）の形成)

アルミナ粒子（ $D_{50} : 0.5 \mu m$ ）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）をそれぞれ96 : 4の質量比で混合し、さらに、溶媒（N-メチルピロリドン）を加えてスラリーを得た。このスラリーを、正極及び負極の両面に成膜し、溶媒をホットプレートにより $80^{\circ}C$ で15分乾燥させ、プレスし、さらに、 $120^{\circ}C$ で3時間加熱し、正極及び負極の両面に電極保護層を設けた。

[0043] (電池の製造)

ポリエチレン多孔質シートを、正極及び負極の間に挟んで、積層体を得た。この積層体を、アルミニウム箔の両面を樹脂でラミネートしたケース内に収容し、さらに、ケース内に電解液を供給し、その後、ケースをシールし、

複数のリチウムイオン二次電池を得た。電解液は、溶媒と電解質（ $1\text{ mol} / \text{dm}^3$ の LiPF_6 ）とを含み、溶媒は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネートを、質量比において30：30：40で含んでいた。また、各電池中の負極活物質の全質量Bは84.9mgであった。

[0044] （実施例2）

正極、負極、及び、電極保護層のプレス後の乾燥条件を、 120°C 及び6時間とする以外は実施例1と同様にした。また、各電池中の負極活物質の全質量Bは、84.1mgであった。

[0045] （比較例1）

正極、負極、及び、電極保護層のプレス後の乾燥条件を、 100°C 及び3時間とする以外は実施例1と同様にした。また、各電池中の負極活物質の全質量Bは、84.4mgであった。

[0046] （容器内のN-メチルピロリドンの濃度）

各実施例及び比較例の電池の容器内のN-メチルピロリドンの質量Aを、GCMSにて測定した。実施例1、2、比較例1の順に、 A/B は、95ppm、131ppm、403ppmであった。

[0047] （高速充放電特性の評価）

充電状態（State Of Charge：SOC）が10%の各電池に対して、 25°C で2秒間に放電できる単位負極活物質質量あたりの電力を測定した。得られた電力を、 A/B に対してプロットした結果を図2に示す。

充電状態（SOC）が80%の各電池に対して、 25°C で2秒間に充電できる単位負極活物質質量あたりの電力を測定した。得られた電力を、 A/B に対してプロットした結果を図3に示す。

[0048] $50\text{ ppm} \leq A/B \leq 150\text{ ppm}$ を満たす実施例では、急速充放電特性が優れていることが確認された。

符号の説明

[0049] 10…負極、20…正極、30…セパレータ、40…電極保護層、70…

容器、１００…リチウムイオン二次電池。

請求の範囲

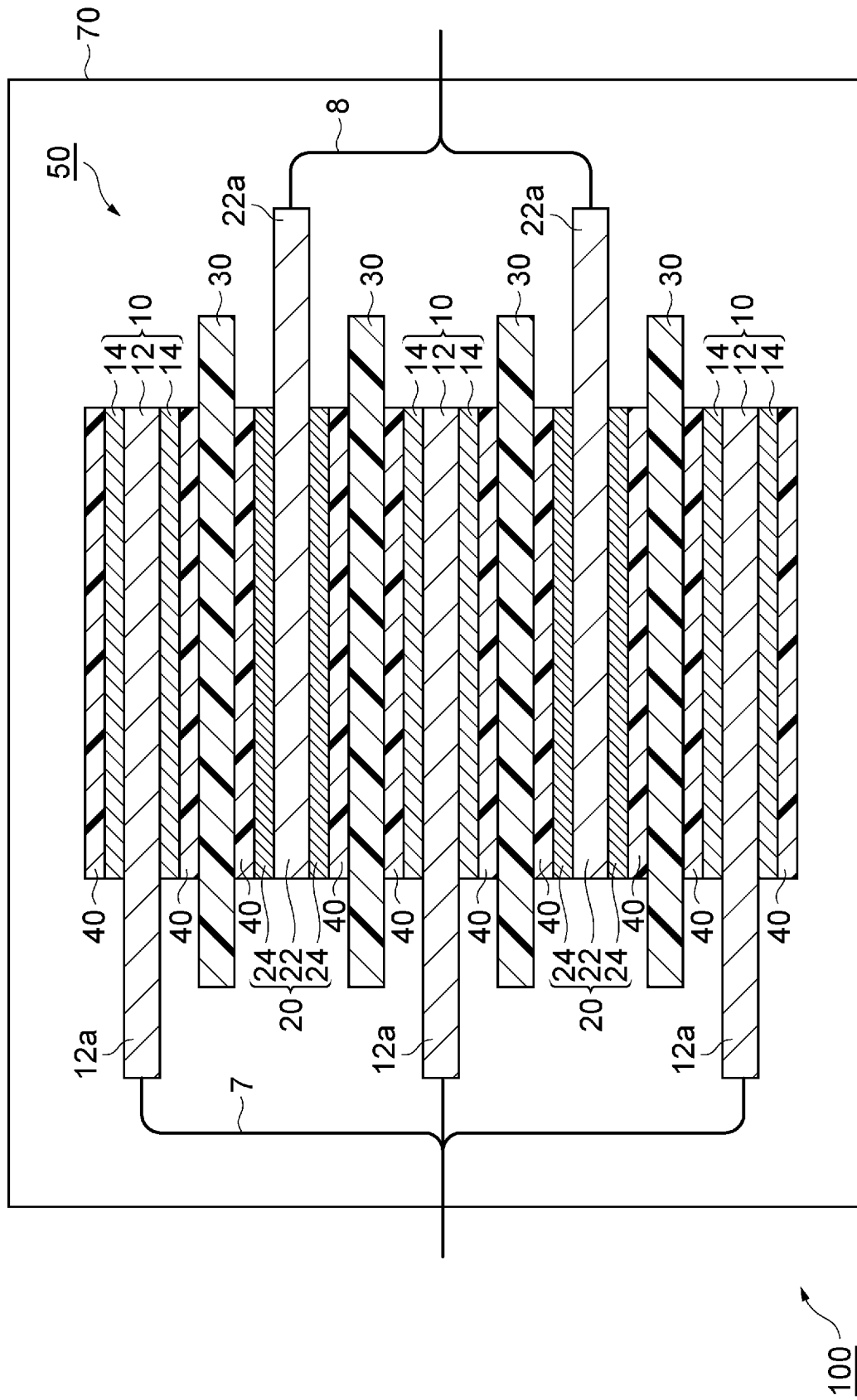
[請求項1]

正極活物質を有する正極、
負極活物質を有する負極、
前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータ、
前記正極及び／又は前記負極と、前記セパレータとの間に配置された電極保護層、
電解液、及び、
前記正極、前記負極、前記セパレータ、前記電極保護層、及び前記電解液を収容する容器を備え、
前記容器内におけるN－メチルピロリドンの全質量をA、前記容器内における前記負極活物質の全質量をBとしたときに、 $50 \text{ ppm} \leq A/B \leq 150 \text{ ppm}$ を満たす、リチウムイオン二次電池。

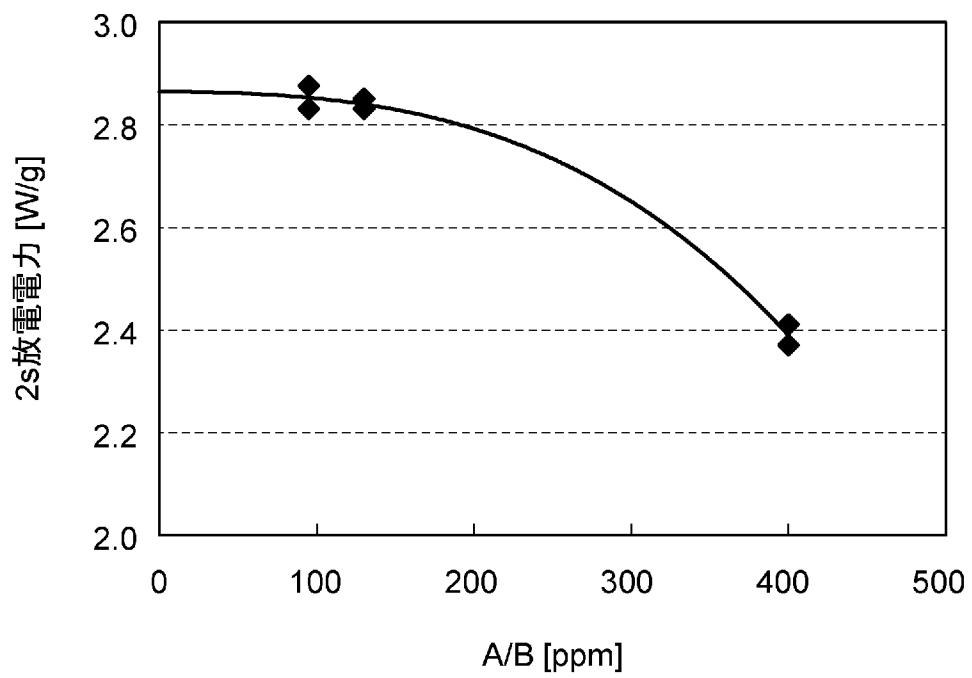
[請求項2]

前記N－メチルピロリドンは、前記電極保護層の製造に用いるスラリー中の溶媒に由来する請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

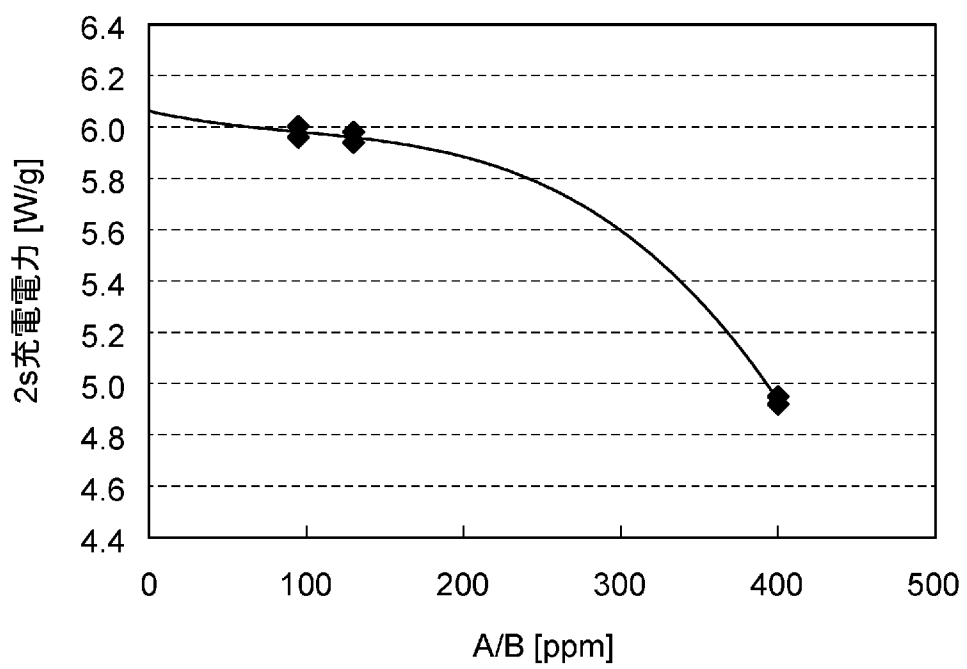
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0585(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, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566, H01M10/0585

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 9-237623 A (Ricoh Co., Ltd.),	1-2
Y	09 September 1997 (09.09.1997), claim 1; paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-2
X	JP 10-334888 A (Ricoh Co., Ltd.),	1-2
Y	18 December 1998 (18.12.1998), claim 4; examples (Family: none)	1-2
X	JP 2006-269321 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claim 1; examples (Family: none)	1

☒ 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
01 July, 2014 (01.07.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062519

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 2005-166331 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), claim 1; paragraph [0007] (Family: none)	1-2
Y	JP 2002-252038 A (Sony Corp.), 06 September 2002 (06.09.2002), claim 1; paragraph [0021]; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2012-190552 A (Toyota Motor Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text (Family: none)	1-2
A	JP 2008-91192 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2013-65409 A (Toyota Motor Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claim 1; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2007-35770 A (TDK Corp.), 08 February 2007 (08.02.2007), claim 1; examples & US 2007/0020385 A1 & CN 1905101 A	1-2
P,A	JP 2013-254698 A (Toyota Industries Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text (Family: none)	1-2

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, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0585(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, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566, H01M10/0585

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 9-237623 A（株式会社リコー）1997.09.09, 請求項1、【0004】、実施例（ファミリーなし）	1-2 1-2
X Y	JP 10-334888 A（株式会社リコー）1998.12.18, 請求項4、実施例（ファミリーなし）	1-2 1-2
X	JP 2006-269321 A（松下電器産業株式会社）2006.10.05, 請求項1、実施例（ファミリーなし）	1

☒ 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 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

結城 佐織

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

4 X

3 1 3 2

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 2005-166331 A (新神戸電機株式会社) 2005. 06. 23, 請求項 1、【0007】 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2002-252038 A (ソニー株式会社) 2002. 09. 06, 請求項 1、【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2012-190552 A (トヨタ自動車株式会社) 2012. 10. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2008-91192 A (松下電器産業株式会社) 2008. 04. 17, 請求項 1, 2、実施例 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2013-65409 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 04. 11, 請求項 1、実施例 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2007-35770 A (TDK株式会社) 2007. 02. 08, 請求項 1、実施例 & US 2007/0020385 A1 & CN 1905101 A	1-2
P, A	JP 2013-254698 A (株式会社豊田自動織機) 2013. 12. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-2