

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7a

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2012/063369 A1

(43) 国際公開日

2012年5月18日(18.05.2012)

PCT

- (51) 国際特許分類 :
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 10/070242
- (22) 国際出願日 : 2010年11月12日(12.11.2010)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JROOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- () 発明者 ;および
- () 発明者/出願人 (米国についてのみ) : 永井 裕喜 (NAGAI, Hiroki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 森田 昌宏 (MORITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 岩尾 孝士 (IWAO, Takashi) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府堺市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人 : 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人てしま協働特許事務所 Aichi (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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).

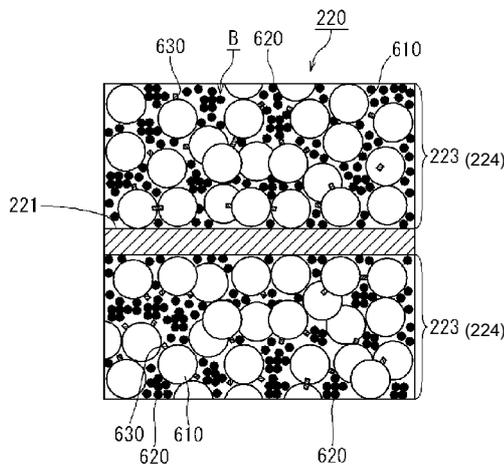
[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池

[図5]

FIG. 5



(57) Abstract: A secondary battery (100) is provided with a positive electrode collector (221) and a positive electrode mixture layer (223) that is applied over the positive electrode collector (221). The positive electrode mixture layer (223) contains a positive electrode active material (610) and a conductive material (620). The ratio of the volume (Vb) of voids formed within the positive electrode mixture layer (223) relative to the apparent volume (Va) of the positive electrode mixture layer (223), namely Vb/Va satisfies $0.30 \leq (Vb/Va)$. In addition, in the pore distribution of differential pore volume relative to pore diameter as determined by mercury intrusion porosimetry, the positive electrode mixture layer (223) has a first peak at a pore diameter D1 that satisfies $D1 \leq 0.25 \mu\text{m}$ and a second peak at a pore diameter D2 that is larger than the pore diameter D1 of the first peak.

(57) 要約 : 二次電池 100 は、正極集電体 221 と、正極集電体 221 に塗工された正極合剤層 223 とを備えている。正極合剤層 223 は、正極活物質 610 と、導電材 620 とを含んでいる。正極合剤層 223 の見かけの体積 Va に対する、正極合剤層 223 の内部に形成された空孔の容積 Vb の比 (Vb/Va) は、 $0.30 \leq (Vb/Va)$ である。また、正極合剤層 223 は、水銀圧入法によって得られた

細孔直径に対する微分細孔容積の細孔分布において、細孔直径 D1 が $D1 \leq 0.25 \mu\text{m}$ である第 1 ピークと、細孔直径 D2 が第 1 ピークの細孔直径 D1 よりも大きい第 2 ピークとを有している。

WO 2012/063369 A1

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 : 二次電池

技術分野

[0001] 本発明は二次電池に関する。二次電池にはリチウムイオン二次電池 (lithium ion secondary battery) が含まれる。

[0002] ここで、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充電可能な蓄電デバイス一般をいい、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などのいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタなどの蓄電素子を包含する用語である。

[0003] また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電子の移動により充放電が実現される二次電池が含まれる。

背景技術

[0004] 例えば、下記の特許文献1には、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、非水電解液とを具備した非水電解液二次電池が開示されている。詳しくは、正極は、ニッケルを含有するリチウム複合金属酸化物およびフッ化ビニリデン系フッ素ゴムを含む正極層が集電体に担持された構造を有している。そして、かかる正極層は、水銀圧入法による気孔率が20%～50%で、かつ水銀圧入法による直径0.1 μ m～3 μ mの気孔量が10mm³/g～150mm³/gである。同文献には、かかる構成によって、エネルギー密度が高く、大電流放電特性および充放電サイクル特性がともに優れた、非水電解液二次電池が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1 : 日本国特許出願公開平10—255763号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、リチウムイオン二次電池 (lithium-ion secondary battery) に代表される二次電池は、自動車の駆動源として搭載される用途では、携帯端末や家電製品に比べて格段に高い出力が要求される。本発明は、二次電池に高い出力特性を発現させ得る新規な構成を提案する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る二次電池は、集電体と、集電体に塗工された正極合剤層とを備えている。ここで、正極合剤層は、正極活物質と、導電材とを含んでいる。正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b/V_a) が $0.30 \leq (V_b/V_a)$ である。また、正極合剤層は、水銀圧入法によって得られた細孔直径に対する微分細孔容積の細孔分布において、細孔直径 D_1 が $D_1 \leq 0.25 \mu\text{m}$ である第 1 ピークと、細孔直径 D_2 が前記第 1 ピークの細孔直径 D_1 よりも大きい第 2 ピークとを有している。

[0008] かかる二次電池によれば、正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b/V_a) がある程度大きい。比 (V_b/V_a) は、正極合剤層中の空孔の割合を示しており、電解液の浸み渡り易さを示している。比 (V_b/V_a) がある程度大きいということは、電解液の浸み渡り易く、正極活物質と電解液との間の電気化学反応に対する抵抗が低下する。また、かかる二次電池は、第 1 ピークの細孔直径 D_1 がある程度小さい。第 1 ピークの細孔直径 D_1 は、正極合剤層中の導電材間の空孔の大きさと相関していると考えられる。このため、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さいということは、導電材が密に集合しており、電子の移動に対する抵抗が小さいと考えられる。このようなことから、上記の構成は、二次電池のハイレートでの出力特性を向上させることができる。

[0009] また、ここで、第 1 ピークの細孔直径 D_1 は、正極合剤層中の導電材の間の空孔に起因し、第 2 ピークの細孔直径 D_2 は、正極活物質の粒子間の空孔に起因するものを採用することができる。正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b/V_a)

カ $0.38 \leq (V_b / V_a)$ であってもよい。かかる比 (V_b / V_a) が $0.38 \leq (V_b / V_a)$ であることによって、電解液がさらに正極合剤層に浸み渡り易くなるので、正極活物質と電解液との間の電気化学反応に対する抵抗が一段と低下する。また、細孔直径 D_1 は $D_1 \leq 0.18 \mu\text{m}$ であってもよい。これにより、導電材がさらに密に集合した状態になり、電子の移動に対する抵抗がさらに小さくなるので、二次電池のハイレートでの出力特性を一段と向上させることができる。

[001 0] また、比 (V_b / V_a) の上限は特に拘らないが、例えば、 $(V_b / V_a) \leq 0.65$ であるとよい。また、第1ピークの細孔直径 D_1 の下限についても特に拘らないが、例えば、 $0.05 \leq D_1$ であるとよい。

[001 1] また、正極活物質のDBP吸収量 B が $30 (\text{mL} / 100 \text{g}) \leq B$ であってもよい。また、導電材のDBP吸収量 D が $100 (\text{mL} / 100 \text{g}) \leq D$ であってもよい。正極活物質や導電材にDBP吸収量 $(\text{mL} / 100 \text{g})$ がある程度高いものを用いることによって、正極活物質と導電材のDBP吸収量 $(\text{mL} / 100 \text{g})$ がある程度高いほどよい。

[001 2] 正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、二次粒子に形成された中空部とを有していてもよい。かかる中空構造であれば、上記比 (V_b / V_a) を向上させることができる。さらに、正極活物質は、中空部と外部とを繋げるように、二次粒子を貫通した貫通孔を有していてもよい。かかる孔開き中空構造であれば、中空部に電解液が入り易く、二次粒子の内部で電解液が不足する事象が生じ難い。

[001 3] また、この場合、貫通孔の開口幅が平均 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であってもよい。このように貫通孔がある程度大きいことによって、中空部への電解液の浸入が一段と容易になる。また、貫通孔の開口幅は、例えば、平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下でよい。

[001 4] また、正極活物質は、遷移金属化合物の水性溶液にアンモニウムイオンを供給して、遷移金属水酸化物の粒子を水性溶液から析出させる原料水酸化物生成工程、ここで、水性溶液は、リチウム遷移金属酸化物を構成する遷移金

属元素の少なくとも一つを含む；遷移金属水酸化物とリチウム化合物とを混合して未焼成の混合物を調製する混合工程；および、混合物を焼成して前記活物質粒子を得る焼成工程；を包含した製造方法によって製造された正極活物質であってもよい。これにより、上述した孔開き中空構造の正極活物質も適切に作成できる。

[001 5] また、原料水酸化物生成工程は、 pH 12 以上かつアンモニウムイオン濃度 25 g/L 以下で前記水性溶液から前記遷移金属水酸化物を析出させる核生成段階と、核生成段階で析出した遷移金属水酸化物を pH 12 未満かつアンモニウムイオン濃度 3 g/L 以上で成長させる粒子成長段階とを含んでいてもよい。

[001 6] また、かかる二次電池の製造方法では、正極活物質と導電材とを含む正極合剤を集電体に塗布する塗布工程と、塗工工程で集電体に塗布された正極合剤を乾燥させる乾燥工程と、乾燥工程で乾燥した正極合剤層を圧延する圧延工程とを含んでいてもよい。圧延工程は、つぶし率 X が $0.09 \leq X \leq 0.60$ の範囲内で圧延量を調整されており、圧延工程後において、以下の条件 1 および条件 2 を満たす正極合剤層を得る。ここで、つぶし率 X は、圧延工程によって正極合剤層の厚さが変化した変化量 ΔT を、圧延工程前の正極合剤層の厚さ T_0 で割った値である。また、条件 1 は、前記圧延工程後の正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、前記圧延工程後の正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b/V_a) が $0.30 \leq (V_b/V_a)$ である。また、条件 2 は、圧延工程における圧延後の正極合剤層が、水銀圧入法によって得られた細孔直径に対する微分細孔容積の細孔分布において、細孔直径 D_1 が $D_1 \leq 0.25 \mu\text{m}$ である第 1 ピークと、細孔直径 D_2 が前記第 1 ピークの細孔直径 D_1 よりも大きい第 2 ピークとを有する。

[001 7] また、かかる圧延工程において、つぶし率 X が $0.2 \leq X$ となるように圧延量を調整してもよい。これにより、第 1 ピークの細孔直径 D_1 をある程度小さくできる。さらに、圧延工程前の正極合剤層の密度が 1.8 以下であってもよい。圧延工程前の正極合剤層の密度をある程度下げておくことによつ

て、比 (V_b / V_a) がより高い正極合剤層が得られ易くなる。

図面の簡単な説明

- [001 8] [図1] 図1は、リチウムイオン二次電池の構造の一例を示す図である。
- [図2] 図2は、リチウムイオン二次電池の捲回電極体を示す図である。
- [図3] 図3は、図2中の | | | — | | | 断面を示している。
- [図4] 図4は、捲回電極体の未塗工部と電極端子との溶接箇所を示す側面図である。
- [図5] 図5は、正極合剤層の構造を示す断面図である。
- [図6] 図6は、細孔直径—微分細孔容積で示された正極合剤層の細孔分布の一例を示す図である。
- [図7] 図7は、評価試験で用いられた18650型セルの模式図である。
- [図8] 図8は、つぶし率Xを説明するための正極合剤層の断面図である。
- [図9] 図9は、ハイレートサイクル特性評価試験における充放電サイクルを示す図である。
- [図10] 図10は、つぶし率Xと細孔直径D1の相関関係を示す図である。
- [図11] 図11は、正極活物質粒子の一例を示す図である。
- [図12] 図12は、正極活物質粒子の一例を示す図である。
- [図13] 図13は、車両駆動用電池を搭載した車両の一例を示す図である。
- [図14] 図14は、リチウムイオン二次電池の充電時の状態を模式的に示す図である。
- [図15] 図15は、リチウムイオン二次電池の放電時の状態を模式的に示す図である。
- [図16] 図16は、10秒出力(25℃)について、定ワット放電の電圧降下と時間との関係を示す図である。
- [図17] 図17は、10秒出力(25℃)について、手順3における近似曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

- [001 9] 以下、本発明の一実施形態に係る二次電池を図面に基づいて説明する。な

お、同じ作用を奏する部材、部位には適宜に同じ符号を付している。また、各図面は、模式的に描いており、必ずしも実物を反映しない。ここでは、まずリチウムイオン二次電池の構造例を説明する。その後、リチウムイオン二次電池の正極合剤層を説明し、さらにリチウムイオン二次電池の評価試験を説明する。

[0020] 図1は、リチウムイオン二次電池100を示している。このリチウムイオン二次電池100は、図1に示すように、捲回電極体200と電池ケース300とを備えている。また、図2は、捲回電極体200を示す図である。図3は、図2中の111-111断面を示している。

[0021] 《捲回電極体200》

捲回電極体200は、図2に示すように、正極シート220、負極シート240およびセパレータ262、264を有している。正極シート220、負極シート240およびセパレータ262、264は、それぞれ帯状のシート材である。

[0022] 《正極シート220》

正極シート220は、図2に示すように、帯状の正極集電体221（正極芯材）を有している。正極集電体221には、正極に適する金属箔が好適に使用され得る。この正極集電体221には、所定の幅を有する帯状のアルミニウム箔が用いられている。また、正極シート220は、未塗工部222と正極合剤層223とを有している。未塗工部222は正極集電体221の幅方向片側の縁部に沿って設定されている。正極合剤層223は、正極活物質を含む正極合剤224が塗工された層である。正極合剤224は、正極集電体221に設定された未塗工部222を除いて、正極集電体221の両面に塗工されている。

[0023] 《正極合剤224、正極活物質》

ここで、正極合剤224は、正極活物質や導電材やバインダなどを混ぜ合わせた合剤である。正極活物質には、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられる物質を使用することができる。正極活物質の例を挙げると

、 LiNiCoMnO_2 (リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物)、 LiNiO_2 (ニッケル酸リチウム)、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム)、 LiMn_2O_4 (マンガン酸リチウム)、 LiFePO_4 (リン酸鉄リチウム)などの種々のリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。ここで、 LiMn_2O_4 は、例えば、スピネル構造を有している。また、 LiNiO_2 や LiCoO_2 は層状の岩塩構造を有している。また、 LiFePO_4 は、例えば、オリビン構造を有している。オリビン構造の LiFePO_4 には、例えば、ナノメートルオーダーの粒子がある。また、オリビン構造の LiFePO_4 は、さらにカーボン膜で被覆することができる。

[0024] 《導電材》

正極合剤224は、正極活物質の他に、導電材、バインダ(結着剤)などの任意成分を必要に応じて含有し得る。導電材としては、例えば、カーボン粉末やカーボンファイバなどのカーボン材料が例示される。このような導電材から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック(例えば、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック)、グラファイト粉末などのカーボン粉末を用いることができる。

[0025] 《バインダ、増粘剤、溶媒》

また、バインダとしては、使用する溶媒に溶解又は分散可溶性ポリマーを用いることができる。例えば、水性溶媒を用いた正極合剤組成物においては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)などのセルロース系ポリマー(例えば、ポリビニルアルコール(PVA)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)など)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)などのフッ素系樹脂(例えば、酢酸ビニル共重合体やスチレンブタジエンゴム(SBR)など)、アクリル酸変性SBR樹脂(SBR系ラテックス)などのゴム類;などの水溶性又は水分散性ポリマーを好ましく採用することができる。

。また、非水溶媒を用いた正極合剤組成物においては、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 、ポリ塩化ビニリデン (P V D C) などのポリマーを好ましく採用することができる。なお、上記で例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、上記組成物の増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。溶媒としては、水性溶媒および非水溶媒の何れも使用可能である。非水溶媒の好適例として、N_メチル_2-ピロリドン (N M P) が挙げられる。

[0026] 正極合剤全体に占める正極活物質の質量割合は、凡そ50質量%以上(典型的には50~95質量%)であることが好ましく、通常は凡そ70~95質量%(例えば75~90質量%)であることがより好ましい。また、正極合剤全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ2~20質量%とすることができ、通常は凡そ2~15質量%とすることが好ましい。バインダを使用する組成では、正極合剤全体に占めるバインダの割合を例えば凡そ1~10質量%とすることができ、通常は凡そ2~5質量%とすることが好ましい。

[0027] 《負極シート240》

負極シート240は、図2に示すように、帯状の負極集電体241(負極芯材)を有している。負極集電体241には、負極に適する金属箔が好適に使用され得る。この実施形態では、負極集電体241には、所定の幅を有する帯状の銅箔が用いられている。また、負極シート240は、未塗工部242と、負極合剤層243とを有している。未塗工部242は負極集電体241の幅方向片側の縁部に沿って設定されている。負極合剤層243は、負極活物質を含む負極合剤244が塗工された層である。負極合剤244は、負極集電体241に設定された未塗工部242を除いて、負極集電体241の両面に塗工されている。

[0028] 《負極合剤244》

ここで、負極合剤244は、負極活物質や増粘剤やバインダなどを混ぜ合わせた合剤である。負極活物質には、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる物質を使用することができる。負極活物質の例を挙げると

、天然黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛や人造黒鉛のアモルファスカーボンなどの炭素系材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物などが挙げられる。なお、負極活物質は、それ自体に導電性を有している。このため、導電材は必要に応じて負極合剤 244 に加えられる。また、この例では、図 3 に示すように、負極合剤層 243 の表面には、さらに耐熱層 245 (HRL :heat-resistant layer) が形成されている。耐熱層 245 には、主として金属酸化物 (例えば、アルミナ) で形成されている。なお、このリチウムイオン二次電池 100 では、負極合剤層 243 の表面に耐熱層 245 が形成されている。図示は省略するが、例えば、セパレータ 262、264 の表面に耐熱層を形成してもよい。

[0029] 《負極活物質》

また、負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる材料の一種又は二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、少なくとも一部にグラファイト構造 (層状構造) を含む粒子状の炭素材料 (カーボン粒子) が挙げられる。より具体的には、いわゆる黒鉛質 (グラファイト)、難黒鉛化炭素質 (ハードカーボン)、易黒鉛化炭素質 (ソフトカーボン)、これらを組み合わせた炭素材料を用いることができる。例えば、天然黒鉛のような黒鉛粒子を使用することができる。また、負極合剤には、負極活物質の分散を維持するべく、負極合剤には適量の増粘剤が混ぜられている。負極合剤には、正極合剤に使われるのと同様の増粘剤やバインダや導電材を使用することができる。

[0030] 特に限定するものではないが、負極合剤全体に占める負極活物質の割合は凡そ 80 質量%以上 (例えば 80-99 質量%) とすることができる。また、負極合剤全体に占める負極活物質の割合は、凡そ 90 質量%以上 (例えば 90-99 質量%、より好ましくは 95-99 質量%) であることが好ましい。バインダを使用する組成では、負極合剤全体に占めるバインダの割合を、例えば、凡そ 0.5-10 質量% とすることができ、通常は凡そ 1-5 質量% とすることが好ましい。正極合剤層 223 や負極合剤層 243 は、それ

ぞれ正極集電体 2 2 1 又は負極集電体 2 4 1 に塗布し、乾燥させ、さらに圧延することによって形成されている。

[0031] 《合剤の塗布》

塗布工程では、正極合剤 2 2 4 や負極合剤 2 4 4 がシート状集電体に塗布される。塗布工程には、従来公知の適当な塗布装置、例えば、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどを用いることができる。この場合、長尺帯状のシート状集電体を用いることによって、正極合剤 2 2 4 や負極合剤 2 4 4 を集電体に連続して塗布することができる。

[0032] 《乾燥工程》

乾燥工程では、シート状集電体に塗布された正極合剤や負極合剤を乾燥させる。この際、マイグレーションを防止するべく、適当な乾燥条件を設定するとよい。この場合、長尺帯状のシート状集電体を用い、乾燥炉内に設けた走行路に沿って集電体を通すことによって、集電体に塗布された正極合剤 2 2 4 や負極合剤 2 4 4 を連続して乾燥させることができる。

[0033] 《圧延工程》

また、圧延工程では、乾燥工程で乾燥した正極合剤層 2 2 3 や負極合剤層 2 4 3 を、厚み方向にプレスすることにより、目的とする性状のシート状正極（正極シート）が得られる。上記プレスを行う方法としては、従来公知のロールプレス法、平板プレス法などを適宜採用することができる。

[0034] 《セパレータ 2 6 2、2 6 4》

セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とを隔てる部材である。この例では、セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材で構成されている。セパレータ 2 6 2、2 6 4 には、例えば、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のセパレータや積層構造のセパレータがある。この例では、図 2 および図 3 に示すように、負極合剤層 2 4 3 の幅 b_1 は、正極合剤層 2 2 3 の幅 a_1 よりも少し広い。さらにセパレータ 2 6 2、2 6 4 の幅 c_1 、 c_2 は、負極合剤層 2 4 3 の幅 b_1 よりも少し広い (c_1 、 $c_2 > b_1 > a_1$)。

[0035] 《捲回電極体 200》

捲回電極体 200 の正極シート 220 および負極シート 240 は、セパレータ 262、264 を介在させた状態で重ねられ、かつ、捲回されている。

[0036] この例では、正極シート 220 と負極シート 240 とセパレータ 262、264 は、図 2 に示すように、長さ方向を揃えて、正極シート 220、セパレータ 262、負極シート 240、セパレータ 264 の順で重ねられている。この際、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 には、セパレータ 262、264 が重ねられる。また、負極合剤層 243 の幅は正極合剤層 223 よりも少し広く、負極合剤層 243 は正極合剤層 223 を覆うように重ねられている。これにより、充放電時に、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 との間で、リチウムイオン (Li) がより確実に行き来する。

[0037] さらに、正極シート 220 の未塗工部 222 と負極シート 240 の未塗工部 242 とは、セパレータ 262、264 の幅方向において互いに反対側にはみ出るように重ねられている。重ねられたシート材 (例えば、正極シート 220) は、幅方向に設定された捲回軸周りに捲回されている。

[0038] なお、かかる捲回電極体 200 は、正極シート 220 と負極シート 240 とセパレータ 262、264 を所定の順に重ねつつ捲回する。この工程において、各シートの位置を EPC (edge position control) のような位置調整機構で制御しつつ各シートを重ねる。この際、セパレータ 262、264 が《介在した状態ではあるが、負極合剤層 243 は正極合剤層 223 を覆うように重ねられる。

[0039] 《電池ケース 300》

また、この例では、電池ケース 300 は、図 1 に示すように、いわゆる角型の電池ケースであり、容器本体 320 と、蓋体 340 とを備えている。容器本体 320 は、有底四角筒状を有しており、一側面 (上面) が開口した扁平な箱型の容器である。蓋体 340 は、当該容器本体 320 の開口 (上面の開口) に取り付けられて当該開口を塞ぐ部材である。

[0040] 車載用の二次電池では、燃費向上のため、重量エネルギー効率 (単位重量

当りの電池の容量)を向上させることが望まれる。このため、電池ケース300を構成する容器本体320と蓋体340は、アルミニウムやアルミニウム合金などの軽量金属(この例では、アルミニウム)を採用することが望まれる。これにより重量エネルギー効率を向上させることができる。

[0041] この電池ケース300は、捲回電極体200を収容する空間として、扁平な矩形の内部空間を有している。また、図1に示すように、当該電池ケース300の扁平な内部空間は、捲回電極体200よりも横幅が少し広い。この実施形態では、電池ケース300の内部空間には、捲回電極体200が収容されている。捲回電極体200は、図1に示すように、捲回軸に直交する一方向において扁平に変形させられた状態で電池ケース300に収容されている。

[0042] この実施形態では、電池ケース300は、有底四角筒状の容器本体320と、容器本体320の開口を塞ぐ蓋体340とを備えている。ここで、容器本体320は、例えば、深絞り成形やインパクト成形によって成形することができる。なお、インパクト成形は、冷間鍛造の一種であり、衝撃押出加工やインパクトプレスとも称される。

[0043] また、電池ケース300の蓋体340には、電極端子420、440が取り付けられている。電極端子420、440は、電池ケース300(蓋体340)を貫通して電池ケース300の外部に出ている。また、蓋体340には安全弁360が設けられている。

[0044] この例では、捲回電極体200は、電池ケース300(この例では、蓋体340)に取り付けられた電極端子420、440に取り付けられている。捲回電極体200は、捲回軸に直交する一方向において扁平に押し曲げられた状態で電池ケース300に収納されている。また、捲回電極体200は、セパレータ262、264の幅方向において、正極シート220の未塗工部222と負極シート240の未塗工部242とが互いに反対側にはみ出ている。このうち、一方の電極端子420は、正極集電体221の未塗工部222に固定されており、他方の電極端子440は、負極集電体241の未塗

エ部 2 4 2 に固定されている。

[0045] また、この例では、図 1 に示すように、蓋体 3 4 0 の電極端子 4 2 0、4 4 0 は、捲回電極体 2 0 0 の未塗工部 2 2 2、未塗工部 2 4 2 の中間部分 2 2 2 a、2 4 2 a に延びている。当該電極端子 4 2 0、4 4 0 の先端部は、未塗工部 2 2 2、2 4 2 のそれぞれの中間部分 2 2 2 a、2 4 2 a に溶接されている。図 4 は、捲回電極体 2 0 0 の未塗工部 2 2 2、2 4 2 と電極端子 4 2 0、4 4 0 との溶接箇所を示す側面図である。

[0046] 図 4 に示すように、セパレータ 2 6 2、2 6 4 の両側において、正極集電体 2 2 1 の未塗工部 2 2 2、負極集電体 2 4 1 の未塗工部 2 4 2 はらせん状に露出している。この実施形態では、これらの未塗工部 2 2 2、2 4 2 をその中間部分 2 2 2 a、2 4 2 a において、それぞれ寄せ集め、電極端子 4 2 0、4 4 0 の先端部に溶接している。この際、それぞれの材質の違いから、電極端子 4 2 0 と正極集電体 2 2 1 の溶接には、例えば、超音波溶接が用いられる。また、電極端子 4 4 0 と負極集電体 2 4 1 の溶接には、例えば、抵抗溶接が用いられる。

[0047] このように、捲回電極体 2 0 0 は、扁平に押し曲げられた状態で、蓋体 3 4 0 に固定された電極端子 4 2 0、4 4 0 に取り付けられている。かかる捲回電極体 2 0 0 は、容器本体 3 2 0 の扁平な内部空間に収容される。容器本体 3 2 0 は、捲回電極体 2 0 0 が収容された後、蓋体 3 4 0 によって塞がれる。蓋体 3 4 0 と容器本体 3 2 0 の合わせ目 3 2 2 (図 1 参照) は、例えば、レーザ溶接によって溶接されて封止されている。このように、この例では、捲回電極体 2 0 0 は、蓋体 3 4 0 (電池ケース 3 0 0) に固定された電極端子 4 2 0、4 4 0 によって、電池ケース 3 0 0 内に位置決めされている。

[0048] 《電解液》

その後、蓋体 3 4 0 に設けられた注液孔から電池ケース 3 0 0 内に電解液が注入される。電解液は、例えば、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒 (例えば、体積比 1 : 1 程度の混合溶媒) に LiPF_6 を約 $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の濃度で含有させた電解液が用いられている。その後

、注液孔に金属製の封止キャップを取り付けて（例えば溶接して）電池ケース300を封止する。なお、電解液としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液を使用することができる。

[0049] 《ガス抜け経路》

また、この例では、当該電池ケース300の扁平な内部空間は、扁平に変形した捲回電極体200よりも少し広い。捲回電極体200の両側には、捲回電極体200と電池ケース300との間に隙間310、312が設けられている。当該隙間310、312は、ガス抜け経路になる。

[0050] かかる構成のリチウムイオン二次電池100は、過充電が生じた場合に温度が高くなる。リチウムイオン二次電池100の温度が高くなると、電解液が分解されてガスが発生する。発生したガスは、捲回電極体200の両側における捲回電極体200と電池ケース300との隙間310、312、および、安全弁360を通して、スムーズに外部に排気される。かかるリチウムイオン二次電池100では、正極集電体221と負極集電体241は、電池ケース300を貫通した電極端子420、440を通じて外部の装置に電気的に接続される。

[0051] 《他の電池形態》

なお、上記はリチウムイオン二次電池の一例を示すものである。リチウムイオン二次電池は上記形態に限定されない。また、同様に金属箔に電極合剤が塗工された電極シートは、他にも種々の電池形態に用いられる。例えば、他の電池形態として、円筒型電池やラミネート型電池などが知られている。円筒型電池は、円筒型の電池ケースに捲回電極体を収容した電池である。また、ラミネート型電池は、正極シートと負極シートとをセパレータを介在させて積層した電池である。なお、上記はリチウムイオン二次電池100を例示しているが、リチウムイオン二次電池以外の二次電池でも、同様の構造を採用し得る。

[0052] 以下、この実施形態における正極合剤層を説明する。

[0053] 《正極合剤層223》

図5は、リチウムイオン二次電池100の正極シート220の断面図である。この実施形態では、正極シート220は、図5に示すように、正極集電体221の両面にそれぞれ正極合剤224が塗工されている。かかる正極合剤224の層（正極合剤層223）には、正極活物質610と導電材620とバインダ630が含まれている。なお、図5において、正極合剤層223の構造が明確になるように、正極合剤層223中の正極活物質610と導電材620とバインダ630とを大きく模式的に表している。

[0054] 《正極活物質610》

ここでは、正極活物質610はリチウム遷移金属酸化物の一次粒子（図示省略）が複数集合した二次粒子で構成されている。かかる二次粒子の粒径は、約3 μ m～12 μ mであり、より好ましくは約3 μ m～8 μ mである。なお、ここで、粒径には、レーザ回析散乱式粒度分布計によって測定される粒度分布から求められるメジアン径（ d_{50} ）が採用されている。レーザ回析散乱式粒度分布計としては、例えば、株式会社堀場製作所のLA_920を用いることができる。以下、特に言及しない場合、「正極活物質610」は二次粒子を意味する。また、正極活物質610には、このように一次粒子（図示省略）が複数集合して二次粒子を構成し得る粒子を用いるのが好ましい。かかる正極活物質610の好適な一例としては、層状構造に帰属されるリチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物を主成分とするのが好ましい。かかるリチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物は、結晶系として h-NaFeO_2 に属する六方晶系であり、層状R3m構造に帰属される。

[0055] 《導電材620》

また、導電材620は、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック）、グラファイト粉末などのカーボン粉末を用いることができる。この場合、導電材620は、一種、或いは、複数種のカーボン粉末を所定割合で混ぜてもよい。ここでは、導電材620は、正極活物質610よりも粒径が小さく、導電材620の一次粒子の粒径は、例えば、約5nm～100nmであ

り、より好ましくは約 10 nm ~ 60 nm である。また、一次ストラクチャー径 (アグリゲート径とも称され得る) は、約 100 nm ~ 1000 nm であり、より好ましくは約 200 nm ~ 800 nm である。なお、一次ストラクチャー径は、動的散乱法粒度分布計によって測定することができる。動的散乱法粒度分布計としては、例えば、日機装株式会社 (NIKKISO CO., LTD.)、ナノトラック UPA-EX150 を用いることができる。

[0056] 《正極合剤層 223 の空孔 B》

正極合剤層 223 では、図 5 に示すように、バインダ 630 の作用によって各粒子が結合している。正極合剤層 223 は、上述したように正極合剤を集電体 (金属箔) に塗布し、乾燥させ、圧延したものである。かかる正極合剤層 223 は、正極活物質 610 や導電材 620 から成るバインダ 630 によって接合された状態なので、各粒子間に微小な空洞が多く存在している。また、導電材 620 は、正極活物質 610 (二次粒子) に比べて小さく、正極活物質 610 の複数の隙間に入り込んでいる。正極活物質 610 と正極集電体 221 とは、かかる導電材 620 によって電氣的に接続されている。また、正極合剤層 223 には、空洞とも称すべき微小な隙間を有している。正極合剤層 223 の微小な隙間には電解液 (図示省略) が浸み渡る。ここでは、正極合剤層 223 の内部に形成された隙間 (空洞) を適宜に「空孔」と称する。かかる正極合剤層 223 の空孔 B には、例えば、正極活物質 610 の粒子間の空孔や、導電材 620 の粒子間の空孔、正極活物質 610 と導電材 620 の粒子間の空孔などが含まれる。また、場合によっては、正極活物質 610 の内部に形成された空孔も含まれる。

[0057] 《充電時の動作》

図 14 は、かかるリチウムイオン二次電池 100 の充電時の状態を模式的に示している。充電時においては、図 14 に示すように、リチウムイオン二次電池 100 の電極端子 420、440 (図 1 参照) は、充電器 40 に接続される。充電器 40 の作用によって、二次電池の充電時には、正極合剤層 223 中の正極活物質 610 (図 5 参照) からリチウムイオン (Li) が電解

液 280 に放出されるとともに、正極に電子が放出される。また、負極では、電子が蓄えられるとともに、電解液 280 中のリチウムイオン (Li) が負極合剤層 243 に吸収される。また、充電時において、正極活物質 610 (図 5 参照) から放出された電子は導電材 620 を通じて正極集電体 221 に送られ、さらに充電器 40 (図 14 参照) を通じて負極シート 240 (図 1 参照) へ送られる。

[0058] 《放電時の動作》

図 15 は、かかるリチウムイオン二次電池 100 の放電時の状態を模式的に示している。放電時には、図 15 に示すように、負極から正極に電子が送られるとともに、負極合剤層 243 から電解液 280 にリチウムイオン (Li) が放出される。また、正極では、正極合剤層 223 中の正極活物質 610 に電解液 280 中のリチウムイオン (Li) が取り込まれる。

[0059] このように、二次電池 100 の充放電において、電解液 280 を介して、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 との間でリチウムイオン (Li) が行き来する。このため、正極合剤層 223 は、正極活物質 610 (図 5 参照) の周りに電解液 280 が浸み渡ることができる所要の空孔があることが望ましい。換言すれば、正極合剤層 223 中の正極活物質 610 (図 5 参照) の周りにリチウムイオンが拡散するように、正極合剤層 223 には正極活物質 610 (図 5 参照) の周りに所要の空孔があることが望ましい。かかる構成によって正極活物質 610 の周りに十分な電解液が存在し得るので、電解液 280 と正極活物質 610 との間で、リチウムイオン (Li) の行き来がスムーズになる。

[0060] また、充電時においては、正極活物質 610 から導電材 620 を通じて正極集電体 221 に電子が送られる。これに対して、放電時においては、正極集電体 221 から導電材 620 を通じて正極活物質 610 に電子が戻される。このように、正極活物質 610 と正極集電体 221 との間の電子の移動は、主として導電材 620 を通じて行なわれる。

[0061] このように、充電時においては、リチウムイオン (Li) の移動および電

子の移動がスムーズなほど、効率的で急速な充電が可能になる。また、放電時においては、リチウムイオン (Li) の移動および電子の移動がスムーズなほど、電池の抵抗が低下し、放電量が増加するので、電池の出力が向上する。

[0062] 《正極合剤層 223 の好ましい形態》

このように、二次電池の出力を向上させるためには、リチウムイオン (Li) の移動および電子の移動がスムーズになる構造が好ましい。そのための好適な一形態として、正極合剤層 223 においては、正極活物質 610 の周りに電解液が浸み渡り得る所要の空孔があり、かつ、正極活物質 610 と正極集電体 221 との間において導電材 620 が密に集合していることが好ましいと、本発明者は考えている。なぜならば正極合剤層 223 において、正極活物質 610 の周りに電解液が浸み渡り得る所要の空孔があることは、正極でのリチウムイオンの拡散をスムーズにすると考えられ得るからである。また、正極活物質 610 と正極集電体 221 との間において導電材 620 が密に集合していることは、正極での電子のスムーズな移動に貢献すると考えられ得るからである。

[0063] このように、本発明者が考えるところでは、正極合剤層 223 は、正極活物質 610 の外部および内部に電解液が浸み渡り得る所要の空孔があること、および、正極活物質 610 と正極集電体 221 との間において導電材 620 が密に集合していることが好ましい。かかる構成によって、二次電池の出力を向上させることができる。

[0064] 《正極合剤層 223 の空孔の状態》

正極合剤層 223 の空孔の状態は、例えば、水銀ポロシメータ (mercury porosimeter) を用いた水銀圧入法によって調べることができる。水銀圧入法では、まず、正極シート 220 のサンプルを真空引きし、水銀に浸ける。この状態で、水銀にかけられる圧力が増すにつれて、水銀は、徐々に小さい空間へ浸入していく。かかる水銀圧入法によれば、正極合剤層 223 に浸入した水銀の量と水銀にかけられる圧力との関係に基づいて、正極合剤層 223

の内部に形成された空孔の容積 V_b を求めることができる。

[0065] ここで、水銀ポロシメータには、例えば、株式会社島津製作所製のオートポア 1119410 を用いることができる。この場合、水銀にかけられる当該測定器による圧力が 4 p s i ~ 6 0 , 0 0 0 p s i の範囲にて測定することによって、正極合剤層 2 2 3 について凡そ $50 \mu\text{m} \sim 0.003 \text{ mm}$ の範囲の細孔の分布を測定することができる。また、正極合剤層 2 2 3 の測定では、例えば、正極シート 2 2 0 (図 2 参照) から切り取った複数のサンプルについて水銀ポロシメータを用いて正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔の容積を測るとよい。

[0066] 《多孔度 (V_b/V_a)》

正極合剤層 2 2 3 中の空孔の割合 (多孔度) は、例えば、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a に対する、正極合剤層 2 2 3 の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b/V_a) によって表すことができる。ここでは、かかる比 (V_b/V_a) を、適宜に「多孔度」と称する。また、正極活物質 6 1 0 と正極集電体 2 2 1 との間において導電材 6 2 0 が密に集合しているか否かは、例えば、導電材 6 2 0 の粒子間に形成された空孔の大きさによって検知することができる。多孔度 (V_b/V_a) は、水銀圧入法によって求められる空孔の容積 V_b と、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a との比 (V_b/V_a) によって求めることができる。ここで正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a は、正極シートの面積と、正極合剤層 2 2 3 の厚さとの積によって求められる。多孔度 (V_b/V_a) は、さらに別の方法によって近似できる。以下に、多孔度 (V_b/V_a) の他の測定方法を説明する。

[0067] 《多孔度 (V_b/V_a) の他の測定方法》

多孔度 (V_b/V_a) は、例えば、図 5 に示すような正極合剤層 2 2 3 の断面サンプルにおいて、正極合剤層 2 2 3 の単位断面積あたりに含まれる空孔 B が占める面積 S_b と、正極合剤層 2 2 3 の見かけの断面積 S_a との比 (S_b/S_a) によって近似できる。この場合、正極合剤層 2 2 3 の複数の断面サンプルから比 (S_b/S_a) を求めるとよい。正極合剤層 2 2 3 の断面

サンプルが多くなればなるほど、上記の比 (S_b / S_a) は多孔度 (V_b / V_a) をより正確に近似できるようになる。この場合、例えば、正極シート 220 の任意の一方向に沿って、当該一方向に直交する複数の断面から断面サンプルを取るとよい。

[0068] ここで、例えば、正極合剤層 223 の断面サンプルは、断面 SEM 画像によって得ると良い。ここで、断面 SEM 画像は、電子顕微鏡によって得られる断面写真である。例えば、CP 処理 (Gross Section Polisher 処理) にて正極シート 220 の任意の断面を得る。電子顕微鏡としては、例えば、株式会社日立ハイテクノロジーズ (Hitachi High-Technologies Corporation) 製の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) HITACHI S-4500 を用いることができる。かかる正極合剤層 223 の断面 SEM 画像によれば、色調や濃淡の違いに基づいて、正極合剤層 223 の構成物質の断面 A や正極合剤層 223 の内部に形成された空孔 B を特定することができる。多孔度の測定方法は、上述した例に限らない。

[0069] 《細孔分布》

また、水銀圧入法によれば、正極合剤層 223 の細孔分布が得られる。図 6 は正極合剤層 223 の内部に形成される典型的な細孔分布の一例を示している。ここでは、細孔分布は、細孔直径—微分細孔容積で示されている。図 6 に示すように、正極合剤層 223 の典型的な細孔分布は、このように細孔直径—微分細孔容積で示すことによって、微分細孔容積に概ね 2 つのピーク (D_1 , D_2) が現れる。ここで、2 つのピーク (D_1 , D_2) のうち、細孔直径が小さい方のピークを第 1 ピーク、細孔直径が大きい方を第 2 ピークとする。

[0070] 本発明者は、かかる 2 つのピーク (D_1 , D_2) について詳しく調べた。その結果、第 1 ピークの細孔直径 D_1 は主として導電材 620 間の空孔に概ね起因しており、第 2 ピークの細孔直径 D_2 は主として正極活物質 610 間の空孔に概ね起因しているとの知見が得られた。第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さいほど、導電材 620 間の空孔が小さく、導電材 620 が密に集合し

ていると考えられる。

[0071] そこで、本発明者は、正極合剤層が異なる複数の評価試験用のリチウムイオン二次電池のサンプルを作成した。そして、上述した多孔度 (V_b/V_a) と、第1ピークの細孔直径 D_1 に着目し、各サンプルについて種々の試験を行なった。かかる評価試験結果を表1に示す。

保 1]
電

B .1

サンプル	つぶし率 X	多孔度 (V_{bc}/V_a)	第1ピークの細孔直径 D1	DBP吸収量		活物質 wt%	合剤組成		10秒出力 (25°C) W	20C放電サイクル抵抗 上昇率(-15°C)
				活物質 mL/100g	導電材 mL/100g		活物質 wt%	導電材 wt%		
1	0.200	0.30	0.169	20.1	140	87	10	3	37.2	1.28
2	0.277	0.32	0.134	22.6	140	87	10	3	39.1	1.21
3	0.246	0.35	0.150	22.6	140	87	10	3	40.8	1.25
4	0.174	0.41	0.185	22.6	140	87	10	3	41.7	1.21
5	0.235	0.35	0.163	24.4	140	87	10	3	40.7	1.20
6	0.161	0.41	0.180	24.4	140	87	10	3	41.6	1.22
7	0.265	0.41	0.139	24.4	196	87	10	3	42.2	1.18
8	0.191	0.46	0.174	24.4	196	87	10	3	43.4	1.16
9	0.317	0.35	0.119	24.4	196	92.2	6	1.8	40.9	1.19
10	0.262	0.41	0.140	24.4	196	92.2	6	1.8	42.1	1.18
11	0.187	0.46	0.177	24.4	196	92.2	6	1.8	43.2	1.15
12	0.345	0.32	0.110	35.2	140	87	10	3	40.3	1.21
13	0.316	0.35	0.120	35.2	140	87	10	3	41.1	1.18
14	0.251	0.41	0.145	35.2	140	87	10	3	42.1	1.17
15	0.176	0.46	0.183	35.2	140	87	10	3	43.1	1.20
16	0.403	0.35	0.099	41.1	140	87	10	3	41.4	1.14
17	0.346	0.41	0.118	41.1	140	87	10	3	42.4	1.12
18	0.223	0.49	0.157	41.1	140	87	10	3	44.2	1.09
19	0.142	0.55	0.210	41.1	140	87	10	3	49.6	1.10
20	0.509	0.30	0.066	41.1	196	87	10	3	40.1	1.15
21	0.496	0.32	0.069	41.1	196	87	10	3	40.9	1.12
22	0.475	0.35	0.078	41.1	196	87	10	3	41.7	1.10
23	0.424	0.41	0.087	41.1	196	87	10	3	43.5	1.08
24	0.316	0.49	0.119	41.1	196	87	10	3	45.3	1.06
25	0.244	0.55	0.136	41.1	196	87	10	3	50.2	1.06
26	0.120	0.62	0.226	41.1	196	87	10	3	52.1	1.04
27	0.459	0.35	0.078	52.1	140	87	10	3	41.6	1.10
28	0.407	0.41	0.091	52.1	140	87	10	3	42.9	1.09
29	0.348	0.46	0.108	52.1	140	87	10	3	44.1	1.07
30	0.222	0.55	0.158	52.1	140	87	10	3	50.0	1.05
31	0.111	0.60	0.234	52.1	140	87	10	3	51.5	1.04
32	0.133	0.27	0.214	14.3	75	87	10	3	18.5	3.25
33	0.067	0.32	0.290	14.3	75	87	10	3	22.8	3.89
34	0.286	0.20	0.127	18.9	140	87	10	3	10.2	3.12
35	0.226	0.27	0.147	18.9	140	87	10	3	20.1	3.32
36	0.083	0.38	0.250	18.9	140	87	10	3	21.7	3.91
37	0.091	0.46	0.260	22.6	140	87	10	3	22.3	4.07
38	0.077	0.46	0.290	24.4	140	87	10	3	20.2	4.13
39	0.082	0.52	0.267	39.1	140	87	10	3	9.1	4.25
40	0.092	0.57	0.254	41.1	140	87	10	3	9.8	4.56
41	0.057	0.64	0.307	41.1	190	87	10	3	5.2	4.87

[0072] 《評価試験用の電池》

図7は、評価試験用の電池800を模式的に示している。ここで作成した評価試験用の電池800は、図7に示すように、いわゆる18650型セル

と呼ばれる円筒型のリチウムイオン二次電池である。

[0073] この評価試験用の電池800は、図7に示すように、正極シート810と、負極シート820と、二枚のセパレータ830、840とを積層し、その積層シートを捲回して、正極シート810と負極シート820との間にセパレータ830、840が介在した捲回電極体850を作製した。

[0074] ここで、評価試験用の電池800の正極シート810と負極シート820の断面構造は、上述したリチウムイオン二次電池100（図1参照）の正極シート220又は負極シート240と概ね同様の断面構造とした。また、セパレータ830、840には、厚さ20 μ mの多孔質ポリエチレンシートを用いた。かかる捲回電極体850を非水電解液（図示省略）とともに外装ケース860に収容して、評価試験用の電池800（評価試験用の18650型リチウムイオン電池）を構築した。

[0075] また、この評価試験では、正極活物質610として、 $Li_{1.15}Ni_{0.34}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表わされる組成の活物質粒子を用いた。ただし、活物質粒子の生成処理を工夫し、活物質粒子の二次粒子において、多孔質にしたり、中空形状にしたり、球形に近い粒子にしたり、異形状の粒子にしたりすることができる。正極活物質610は、このような構造の違いによって、或いは、同様の構造であっても平均粒径の違いによって、DBP吸収量に差が生じる。ここでは、活物質粒子の二次粒子の平均粒径（d50）は、3 μ m～12 μ mとした。また、この評価試験では、導電材620として、アセチレンブラック（AB）を用いた。また、この評価試験では、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。また、バインダ630にはポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いた。

[0076] また、外装ケース860は、図7に示すように、略円筒形状であり、円筒形状の両側端部に、正極シート810と負極シート820に内部で接続された電極端子870、880が設けられている。また、この評価試験用の電池800では、非水電解液として、ECとDMCとEMCとを3:3:4の体積比で含む混合溶媒に1mol/Lの濃度で $LiPF_6$ を溶解した組成の非水

電解液を使用した。

[0077] この評価試験では、表 1 に示すように、DBP 吸収量が異なる正極活物質 610 と導電材 620 を用意した。また、各サンプルで、正極合剤 224 に含まれる正極活物質 610 と、導電材 620 と、バインダ 630 との重量割合を変えた。また、各サンプルについて、正極合剤層 223 の多孔度 (V_b/V_a) と第 1 ピークの細孔直径 D_1 を変えた。

[0078] 《DBP 吸収量》

ここで、DBP 吸収量は、JIS K6217-4 「ゴム用カーボンブラック - 基本特性 - 第 4 部 : DBP 吸収量の求め方」に準拠して求める。ここでは、試薬液体として DBP (ジブチルフタレート) を用い、検査対象粉末 (正極活物質 610 の二次粒子 910 の粉末) に定速度ビュレットで滴定し、粘度特性の変化をトルク検出器によって測定する。そして、発生した最大トルクの 70% のトルクに対応する、検査対象粉末の単位重量当りの試薬液体の添加量を DBP 吸収量 ($mL/100g$) とする。DBP 吸収量の測定器としては、例えば、株式会社あさひ総研の吸収量測定装置 S410 を使用するとよい。

[0079] ここで、正極活物質 610 の DBP 吸収量 ($mL/100g$) の測定は 60g の正極活物質 610 を測定器にセットして行なった。また、導電材 620 の DBP 吸収量 ($mL/100g$) の測定は、15g の導電材 620 を測定器にセットして行なった。

[0080] なお、正極活物質 610 の DBP 吸収量は、電池を組み付けた後でも測定可能である。電池を組み付けた後での正極活物質 610 の DBP 吸収量の測定方法は、例えば、電池を解体し、正極シート 220 (図 2 参照) を取り出す。次に、正極合剤層 223 を、正極シート 220 の正極集電体 221 から剥がす。この場合、正極集電体 221 から正極合剤層 223 を搔き落とすとよい。次に、正極活物質 610 と、導電材 620 と、バインダ 630 とを分離する。例えば、正極集電体 221 から剥がした正極合剤層 223 の屑を焼き、主としてカーボン成分からなる導電材 620 やバインダ 630 を焼き飛

ばすとよい。これにより、正極活物質 610 が残る。かかる正極活物質 610 を基に、DBP 吸収量を測定するとよい。

[0081] この場合、正極合剤層 223 を、正極シート 220 の正極集電体 221 から剥がす方法としては、例えば、正極シート 220 を NMP 溶液 (N-メチル-2-ピロリドン) に浸け、超音波振動を加えて正極集電体 221 から正極合剤層 223 を剥がしてもよい。この場合、正極集電体 221 から剥がれた正極合剤層 223 を含む NMP 溶液をろ過して、正極活物質 610 を抽出してもよい。さらに、この正極活物質 610 を乾燥させるとよい。なお、ろ過後の正極活物質 610 を乾燥させる際に、正極活物質 610 を焼き、不純物として含まれる導電材 620 やバインダ 630 を焼き飛ばしてもよい。

[0082] さらに、電池を解体する際は、正極活物質 610 にリチウムイオンが戻った状態で行なうとよく、例えば、電池を十分に放電させた状態で解体してもよい。

[0083] 《多孔度 (V_b/V_a)、第 1 ピークの細孔直径 D_1 》

正極合剤層 223 の多孔度 (V_b/V_a) と第 1 ピークの細孔直径 D_1 とは、上述したように、各サンプルの正極シート 810 の空孔の容積 V_b や、細孔分布に基づいて測定することができる。かかる空孔の容積 V_b や細孔分布は、水銀圧入法によって測定するとよい。

[0084] 《つぶし率 X 》

また、表 1 中の「つぶし率 X 」は、評価試験用の電池 800 の各サンプルについて、正極シート 810 の製造工程での「つぶし率 X 」を示している。ここで、「つぶし率 X 」は、図 8 に示すように、正極シート 810 を作成する際の圧延工程において、正極合剤層 223 の厚さが変化した変化量 ΔT を、圧延工程前の正極合剤層 223 a の厚さ T_0 で割った値 (つぶし率 $X = \Delta T/T_0$) である。正極合剤層 223 a の厚さが変化した変化量 ΔT は、圧延工程前の正極合剤層 223 a の厚さ T_0 と、圧延工程後の正極合剤層 223 b の厚さ T_1 との差分 ($\Delta T = T_0 - T_1$) で表される。なお、圧延工程前の正極合剤層 223 a の厚さ T_0 と、圧延工程後の正極合剤層 223 b の

厚さ T_1 には、正極集電体221の厚さは含まない。圧延工程において、正極集電体221の厚さが変化する場合には、正極集電体221の厚さを含めないようにするとよい。また、圧延工程前の正極合剤層223aの厚さ T_0 と、圧延工程後の正極合剤層223bの厚さ T_1 は、例えば、正極シート220の所定幅（例えば、1000mm）における、正極合剤層223bの厚さ T_1 の平均値を採用するとよい。

[0085] また、各サンプルについて、評価試験用の電池800を複数用意した。同じサンプルの評価試験用の電池800は、正極シート810の製造条件を含めて製造条件を同じにした。また、異なるサンプルにおいても、表1で挙げた条件を除いた条件は概ね同じとした。例えば、正極集電体には、厚さ15 μm のアルミ箔を用いた。また、正極集電体221に対する正極合剤の塗布量は、凡そ15mg/cm²とした。

[0086] 《コンディショニング》

次に、上記のように構築した評価試験用の電池について、コンディショニング工程、定格容量の測定、SOC調整を順に説明する。

ここでは、コンディショニング工程は、次の手順1、2によって行なわれている。

手順1 : 1Cの定電流充電にて4.1Vに到達した後、5分間休止する。

手順2 : 手順1の後、定電圧充電にて1.5時間充電し、5分間休止する。

[0087] 《定格容量の測定》

次に、定格容量は、上記コンディショニング工程の後、評価試験用の電池について、温度25℃、3.0Vから4.1Vの電圧範囲で、次の手順1〜3によって測定される。

手順1 : 1Cの定電流放電によって3.0Vに到達後、定電圧放電にて2時間放電し、その後、10秒間休止する。

手順2 : 1Cの定電流充電によって4.1Vに到達後、定電圧充電にて2.5時間充電し、その後、10秒間休止する。

手順3 : 0.5Cの定電流放電によって、3.0Vに到達後、定電圧放電に

て2 時間放電し、その後、10 秒間停止する。

定格容量 : 手順3 における定電流放電から定電圧放電に至る放電における放電容量 (C C C V 放電容量) を定格容量とする。

[0088] 《SOC 調整》

SOC 調整は、上記で作製した評価試験用の電池を25°Cの温度環境下にて次の1、2 の手順によって調整される。ここで、SOC 調整は、例えば、上記コンディショニング工程および定格容量の測定の後で行なうとよい。

手順1 : 3 V から1 C の定電流で充電し、定格容量の凡そ60% の充電状態 (SOC 60%) にする。ここで、「SOC」は、State of Charge を意味する。

手順2 : 手順1 の後、2.5 時間、定電圧充電する。

これにより、評価試験用の電池800 は、所定の充電状態に調整することができる。

[0089] 次に、表1 の「10 秒出力 (25°C)」と、「50 C 放電サイクル抵抗上昇率 (-15°C)」を説明する。

[0090] « 10 秒出力 (25°C) »

10 秒出力 (25°C) は、以下の手順によって求められる。なお、この実施形態では、測定の温度環境を常温 (ここでは、25°C) とした。

手順1 : SOC 調整として、1 C 定電流充電によってSOC 60% とし、当該SOC 60% にて定電圧充電を2.5 時間行い、10 秒間休止させる。

手順2 : 上記手順1 の後、SOC 60% から定ワット (W) (定出力) にて放電する。定ワット放電では、放電により電圧が低下するにしたがって電流を多く流して、時間あたりに同じ電力量を放電する。そして、SOC 60% の状態から放電する電圧が所定のカット電圧になるまでの秒数を測定する。

手順3 : 当該手順2 において、5 W ~ 50 W の範囲で定ワット放電の条件を変えつつ、手順1 と手順2 を繰り返す (図16 参照)。そして、それぞれ測定された所定のカット電圧までの秒数を横軸に取り、縦軸に当該測定時の定ワット放電の電力 (W) の条件を取る。そして、近似曲線から10 秒時のW

を算出する。

かかる「10秒出力 (25℃)」によれば、ハイレートでの出力特性を知ることができる。表1では、サンプル1〜41のうち、数値が高いほど出力特性が高い電池となる。

[0091] 10秒出力 (25℃) について、図16は、手順2によって得られる定ワット放電の電圧降下と時間との関係が示されている。

ここでは、例えば、図16に示すように、SOC60%の状態から5W〜50Wの範囲で定めた所定の電力で定ワット放電を行なう。定ワット放電の電力は、図16では、10W、25W、35W、50Wのそれぞれの定ワット放電での、電圧降下と時間 (sec) の関係について、典型的な例を示している。ここでは、2.5Vが所定のカット電圧になっている。ここでは、図16において示されるように、10W、25W、35W、50Wのそれぞれの定ワット放電での電圧降下と時間 (sec) の関係を基に、定ワット放電の放電出力 (W) (定ワット放電の放電電力量) と、電圧が降下するまでの時間 (sec) を測定する。

[0092] また、図17は、手順3における近似曲線と、10秒出力の算出方法を示している。ここで、図17に示された近似曲線は、横軸に時間 (sec) が設定され、縦軸に出力 (W) が設定されたグラフが用意されている。そして、当該グラフに、図16から求められる定ワット放電の放電出力 (W) と、電圧が降下するまでの時間 (sec) とをプロットする。当該プロットに対して、近似曲線を描く。そして、当該近似曲線を基に、図17のグラフの横軸の10秒の位置の放電出力を10秒出力として求める。

[0093] 《20℃放電サイクル抵抗上昇率 (−15℃)》。

「20℃放電サイクル抵抗上昇率 (−15℃)」は、−15℃の温度環境において、上記SOC調整によって、SOC60%の充電状態に調整した後、以下の(I)〜(V)を1サイクルとする充放電サイクルを2500回繰り返す。表1の「20℃放電サイクル抵抗上昇率 (−15℃)」は、2500サイクル目における、(I)の放電における抵抗の上昇率を示している。

ここで、図9は、当該特性評価試験における、充放電サイクルを示している。なお、かかる評価試験は、上述した「10秒出力(25℃)」の評価試験とは異なる評価試験用の電池800を用いて行なう。

[0094] 以下、(I)～(V)からなる充放電サイクルの1サイクルを説明する。

(I) 20C(ここでは4.4A)の定電流で10秒間放電させる。

(II) 5秒間休止する。

(III) 1Cの定電流で200秒間充電する。

(IV) 145秒間休止する。

(V) サイクル毎に(I)の放電における抵抗の上昇率を測定する。

ただし、(I)～(V)からなる充放電サイクルの1サイクルを100回繰り返す毎に、上記SOC調整を行う。

[0095] 《サンプル1～41》

表1は、サンプル1～41について、「つぶし率X」、「多孔度(Vb/Va)」、「第1ピークの細孔直径D1」、「正極活物質610と導電材620のDBP吸収量(mL/100g)」、「正極活物質610」、「導電材620」、「バインダ630」、「10秒出力(25℃)」、「20C放電サイクル抵抗上昇率(15℃)」を示している。

[0096] 上述したように、本発明者が推考するところでは二次電池の出力を向上させるため、正極合剤層223は、正極活物質610の周りに電解液が浸み渡り得る所要の空孔があることが好ましい。これを上述した多孔度(Vb/Va)に置き換えて考えると、正極合剤層223は上述した多孔度(Vb/Va)がある程度大きいことが望ましいと考えられる。さらに、本発明者が推考するところでは、二次電池の出力を向上させるため、正極合剤層223は、正極活物質610と正極集電体221との間において導電材620が密に集合していることが好ましい。これを、上述した第1ピークの細孔直径D1に置き換えて考えると、第1ピークの細孔直径D1がある程度小さいことが望ましいということになる。

[0097] 正極活物質610と導電材620のDBP吸収量(mL/100g)が同じ

で、合剤組成（正極活物質 610 と、導電材 620 と、バインダ 630 の重量比）が同じサンプルでは、多孔度（ V_b/V_a ）が大きいほど、「10 秒出力（25℃）」の値が高くなり、かつ「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-15℃）」の値が低下する傾向がある。すなわち、正極合剤層 223 の多孔度（ V_b/V_a ）が大きいほど、二次電池の性能が向上すると考えられる。さらに、多孔度が同じ場合でも、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さいほど、「10 秒出力（25℃）」の値が高くなり、かつ「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-15℃）」の値が低下する。

[0098] 例えば、表 1 に示されているように、サンプル 2～4、サンプル 5～8、サンプル 9～11、サンプル 12～15、サンプル 16～26 およびサンプル 27～31 は、それぞれ正極活物質 610 と導電材 620 の DBP 吸収量（ $\text{mL}/100\text{g}$ ）が同じであり、かつ、合剤組成（正極活物質 610 と、導電材 620 と、バインダ 630 の重量比）が同じである。この場合、それぞれ多孔度（ V_b/V_a ）が高いほど、「10 秒出力（25℃）」の値が高くなり、かつ「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-15℃）」の値が低下する傾向がある。さらに、例えば、サンプル 6、7 に示すように、多孔度が同じ場合でも、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さいほど、「10 秒出力（25℃）」の値が高くなり、かつ「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-15℃）」の値が低下する。このように、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さいほど、「10 秒出力（25℃）」の値が高くなり、かつ「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-15℃）」の値が低下する傾向がある。

[0099] また、例えば、表 1 のサンプル 37～41 は、多孔度（ V_b/V_a ）がある程度大きいにも関わらず、サンプル 1～31 に比べて「10 秒出力（25℃）」や「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-15℃）」の値を悪い。表 1 のサンプル 37～41 では、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が概ね $D_1 \geq 0.25$ と、第 1 ピークの細孔直径 D_1 がある程度大きい。このため、正極合剤層 223 中の導電材 620 がそれほど密に集合していないと考えられる。このことより「10 秒出力（25℃）」や「20C 放電サイクル抵抗上昇率（-

15℃)」の値を悪くしている要因の一つと考えられる。

[01 00] このように正極合剤層 223 の多孔度 (V_b/V_a) がある程度大きくなると、正極合剤層 223 に電解液が十分に浸み渡り得る。このため、正極活物質 610 と電解液との間でリチウムイオン (Li) がよりスムーズに移動できる。また、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さい場合には、正極合剤層 223 中の導電材 620 が密に集合している。導電材 620 が密に集合していると、正極活物質 610 と正極集電体 221 との間で電子の移動が容易になる。このように上述した多孔度 (V_b/V_a) がある程度大きく、かつ、第 1 ピークの細孔直径 D_1 がある程度小さいことによって、二次電池の出力を向上させることができると考えられる。

[01 01] このようなことから本発明者が得た知見によれば、例えば、上述した多孔度 (V_b/V_a) が凡そ $0.30 \leq (V_b/V_a)$ 、かつ、第 1 ピークの細孔直径 D_1 は $D_1 \leq 0.24 \mu m$ であるとよい。これにより、二次電池の出力を概ね向上させることができる。また、上述した傾向から、多孔度 (V_b/V_a) は、 $0.30 < (V_b/V_a)$ でもよく、より好ましくは、多孔度 (V_b/V_a) は、 $0.38 \leq (V_b/V_a)$ でもよい。また、第 1 ピークの細孔直径 D_1 は $D_1 < 0.24 \mu m$ でもよく、より小さく $D_1 \leq 0.20 \mu m$ であってもよい。さらに、より好ましくは、細孔直径 D_1 は $D_1 \leq 0.18 \mu m$ であってもよい。

[01 02] かかる構成によれば、正極合剤層 223 の多孔度 (V_b/V_a) がある程度大きいので、正極合剤層 223 中に電解液が所要量浸み渡り、正極活物質 610 と電解液との間でリチウムイオン (Li) がよりスムーズに移動できる。また、第 1 ピークの細孔直径 D_1 がある程度小さいので、構造的に、導電材 620 が密に集合しており、正極活物質 610 と正極集電体 221 との間で電子の移動が容易になる。このため、正極でのリチウムイオン (Li) の移動、および、電子の移動が容易になり、二次電池の出力を向上させることができる。

[01 03] また、多孔度 (V_b/V_a) の上限は、特に拘らないが、実現可能な程度

の適当な大きさであればよい。このため、多孔度 (V_b/V_a) は、実現可能な程度の適当な大きさであればよく、例えば、0.65程度であってもよい。また、主として導電材620間の空孔に起因する第1ピークの細孔直径D1の下限についても特に拘らない。第1ピークの細孔直径D1は、実現可能な程度の適当な大きさであればよく、例えば、0.05程度であってもよい。

[0104] また、サンプル32-41を見ると、DBP吸収量 ($\text{mL}/100\text{g}$) についても、二次電池の出力特性に関係し得ると考えられる。そこで、正極活物質610のDBP吸収量 ($\text{mL}/100\text{g}$) を勘案すると、より好ましくは、正極活物質のDBP吸収量Bは、凡そ $30 (\text{mL}/100\text{g}) \leq B$ であるとよい。より好ましくは $33 (\text{mL}/100\text{g}) \leq B$ であるとよい。正極活物質のDBP吸収量Bの上限は特に拘らないが、例えば、 $60 (\text{mL}/100\text{g})$ でもよい。また、導電材620のDBP吸収量 ($\text{mL}/100\text{g}$) を勘案すると、導電材620のDBP吸収量Dは凡そ $100 (\text{mL}/100\text{g}) \leq D$ であるとよい。導電材620のDBP吸収量Dの上限は特に拘らないが、例えば、 $300 (\text{mL}/100\text{g})$ でもよい。

[0105] 《正極合剤層223の形成工程》

また、かかる正極合剤層223を形成する工程は、上述したように塗布工程と、乾燥工程と、圧延工程とが含まれる。ここで、塗布工程では、正極活物質610と導電材620とを含む正極合剤224が正極集電体221に塗布される。乾燥工程では、塗工工程で正極集電体221に塗布された正極合剤224を乾燥させる。圧延工程では、乾燥工程で乾燥した正極合剤層223を圧延する。この際、上述した多孔度 (V_b/V_a) および第1ピークの細孔直径D1を実現するための方法の一つとして、圧延工程における圧延量 (つぶし率X) を調整する方法がある。

[0106] すなわち、本発明者の得た知見によれば、上述した第1ピークの細孔直径D1と、圧延工程におけるつぶし率Xとは、図10に示すように、概ね相関関係がある。このため、圧延工程の圧延量を調整する際につぶし率Xをあ

る程度定めるとよい。

[01 07] ここで、圧延工程は、例えば、つぶし率 X が $0.09 \leq X \leq 0.60$ の範囲内で圧延量を調整されているとよい。つぶし率 X は、圧延工程によって正極合剤層 223 の厚さが変化した変化量 ΔT を、圧延工程前の正極合剤層 223 の厚さ T_0 で割った値である。そして、かかる圧延工程後において、所要の条件 1 および条件 2 を満たす正極合剤層 223 を得るとよい。ここで、条件 1 は、圧延工程後の正極合剤層 223 の見かけの体積 V_a に対する、圧延工程後の正極合剤層 223 の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b / V_a) が $0.30 \leq (V_b / V_a)$ である。また、条件 2 は、圧延工程における圧延後の正極合剤層 223 が、水銀圧入法によって得られた細孔直径に対する微分細孔容積の細孔分布において、細孔直径 D_1 が $D_1 \leq 0.25$ μm である第 1 ピークと、細孔直径 D_2 が第 1 ピークの細孔直径 D_1 よりも大きい第 2 ピークとを有する。

[01 08] このように、所要の多孔度 (V_b / V_a) が得られるように、かつ、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が所要の大きさになるように、圧延工程においてつぶし率 X を調整するとよい。なお、つぶし率 X が大きくなるほど、第 1 ピークの細孔直径 D_1 が小さくなり、正極合剤層 223 中の導電材 620 が密になると考えられる。ここでは、例えば、つぶし率 X が $0.2 \leq X$ となるように圧延量を調整してもよい。

[01 09] また、圧延工程後の正極合剤層 223 の密度は低い方がよい。このため、圧延工程前においても正極合剤層 223 の密度は低い方がよい。上述したリチウム含有複合酸化物では、例えば、圧延工程前の正極合剤層 223 の密度が 1.8 g/mL 以下にするとよい。

[01 10] 《好適な正極活物質 610 の例示》

以下、上述した正極合剤層 223 を実現するのに好適な正極活物質 610 を例示する。

[01 11] 上述したように正極合剤層 223 の多孔度 (V_b / V_a) が高ければ高いほど、二次電池の出力特性を向上させる傾向がある。しかし、中実の粒子が

らなる正極活物質 610 では、多孔度 (V_b/V_a) を高くするのに限界がある。さらに、第 1 ピークの細孔直径 D_1 を小さくするのにも限界がある。このため、多孔度 (V_b/V_a) を高くし、なおかつ、第 1 ピークの細孔直径 D_1 を小さくするには、それに適した正極活物質 610 の選定が重要になる。

[0112] 例えば、正極活物質 610 自体に空孔があり、多孔度を向上させる形態であることが望ましいと考えられる。また、第 1 ピークの細孔直径 D_1 を小さくするには、つぶし率 X を大きくするなど、圧延工程における圧延量を大きく調整することも必要になる。その際、正極活物質 610 自体に空孔があつても、圧延工程の付加に耐えうる強度を備えていることも必要と考えられる。

[0113] かかる正極活物質 610 としては、図示は省略するが、例えば、正極活物質 610 の粒子をスプレードライ法によって造粒し、内部に微小な空孔を有する粒子構造としてもよい。このような正極活物質 610 を用いることによつても、多孔度 (V_b/V_a) を向上させることができる。

[0114] 例えば、図 11 に示すように、正極活物質 610a は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子 900 が複数集合した二次粒子 910 で形成されていてもよい。この場合、かかる二次粒子 910 に中空部 920 が形成されていてもよい。かかる正極活物質 610a によれば、二次粒子 910 に中空部 920 が形成されている。このため、正極合剤層 223 の多孔度 (V_b/V_a) を向上させることができる。また、かかる形態において、望ましくは二次粒子 910 において一次粒子 900 間に図示されない程度の微細の細孔が多数形成されており、中空部 920 に電解液が浸み渡りうるように構成するとよい。これにより、中空部 920 内部でも一次粒子 900 が活用されるので、二次電池の出力性能を向上させることができる。以下、かかる中空部 920 を有する正極活物質 610 の構造を、適宜に「中空構造」という。

[0115] また、他の形態として、例えば、図 12 に示すように、正極活物質 610b は、さらに、中空部 920 と外部とを繋げるように、二次粒子 910 を貫

通した貫通孔 930 を有していてもよい。以下、かかる貫通孔 930 を有する正極活物質 610 の構造を、適宜に「孔開き中空構造」という。

[0116] かかる正極活物質 610 b によれば、貫通孔 930 を通して中空部 920 と外部とで電解液が行き来し易くなり、中空部 920 の電解液が適当に入れ替わる。このため、中空部 920 内で電解液が不足する液枯れが生じ難い。このため、中空部 920 内部で、正極活物質 610 b の一次粒子 900 がより活発に活用され得る。このため、二次電池の出力特性をさらに向上させることができる。

[0117] この場合、貫通孔 930 の開口幅 k が平均 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であるとよい。これにより、中空部 920 の内部に、より確実に電解液が入り込み、上記の効果が得られ易くなる。また、貫通孔 930 の開口幅 k が平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。ここで、貫通孔 930 の開口幅 k とは、活物質粒子の外部から二次粒子を貫通して中空部 920 に至る経路の中で、最も貫通孔 930 が狭い部分における差渡し長さ（貫通孔 930 の内径）をいう。なお、中空部 920 に複数の貫通孔 930 がある場合には、複数の貫通孔 930 のうち、最も大きい開口幅 k を有する貫通孔 930 で評価するとよい。また、貫通孔 930 の開口幅 k は平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは平均 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは平均 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0118] また、貫通孔 930 の数は、正極活物質 610 b の一粒子当たり平均 1～20 個程度でもよく、より好ましくは、平均 1～5 個程度でもよい。かかる構造の正極活物質 610 b によると、良好な電池性能をより安定して（例えば、充放電サイクルによる劣化を抑えて）発揮することができる。なお、孔開き中空構造の正極活物質 610 b の貫通孔 930 の数は、例えば、任意に選択した少なくとも 10 個以上の活物質粒子について一粒子当たりの貫通孔数を把握し、それらの算術平均値を求めるとよい。かかる孔開き中空構造の正極活物質 610 b を製造する方法は、例えば、原料水酸化物生成工程、混合工程、焼成工程を含んでいるとよい。

[0119] ここで、原料水酸化物生成工程は、遷移金属化合物の水性溶液にアンモニ

ウムイオンを供給して、遷移金属水酸化物の粒子を水性溶液から析出させる工程である。水性溶液は、リチウム遷移金属酸化物を構成する遷移金属元素の少なくとも一つを含んでいるとよい。さらに、原料水酸化物生成工程は、pH 12 以上かつアンモニウムイオン濃度 2.5 g/L 以下で水性溶液から遷移金属水酸化物を析出させる核生成段階と、その析出した遷移金属水酸化物を pH 12 未満かつアンモニウムイオン濃度 3 g/L 以上で成長させる粒子成長段階とを含んでいるとよい。

[0120] また、混合工程は、原料水酸化物生成工程で得られた遷移金属水酸化物の粒子とリチウム化合物とを混合して未焼成の混合物を調製する工程である。また、焼成工程は、混合工程で得られた混合物を焼成して活物質粒子を得る工程である。かかる製造方法によると、孔空き中空構造の正極活物質 610b を適切に製造することができる。

[0121] また、この場合、焼成工程は、最高焼成温度が 800°C ~ 1100°C (好ましくは、800°C ~ 1000°C) となるように行うとよい。このことによつて、上記一次粒子を十分に焼結させることができるので、所望の平均硬度を有する活物質粒子が好適に製造され得る。この焼成工程は、例えば、中空部 920 および貫通孔 930 以外の部分では一次粒子の粒界に実質的に隙間が存在しない二次粒子が形成されるように行うことが好ましい。

[0122] また、焼成工程は、混合物を 700°C 以上 900°C 以下の温度 T1 で焼成する第一焼成段階と、その第一焼成段階を経た結果物を 800°C 以上 1100°C 以下 (好ましくは、800°C 以上 1000°C 以下) であつて且つ第一焼成段階における焼成温度 T1 よりも高い温度 T2 で焼成する第二焼成段階とを含んでもよい。

[0123] ここに開示される活物質粒子製造方法の好ましい一態様では、焼成工程が、混合物を 700°C 以上 900°C 以下の温度 T1 で焼成する第一焼成段階と、その第一焼成段階を経た結果物を 800°C 以上 1100°C 以下 (好ましくは、800°C 以上 1000°C 以下) であつて且つ第一焼成段階における焼成温度 T1 よりも高い温度 T2 で焼成する第二焼成段階とを含む。これら第一

および第二の焼成段階を含む態様で上記混合物を焼成することにより、ここに開示される好ましい孔開き中空構造を有する活物質粒子（図12の正極活物質610b参照）が適切に製造され得る。また、例えば、焼成工程を適当に工夫することによって、同様の方法により、図11に示すような「中空構造」の正極活物質610aを得ることもできる。

[0124] また、この場合、中空構造の正極活物質610a、610bのBET比表面積は、 $0.5 \sim 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。このように上記BET比表面積を満たす中空構造の正極活物質610a、610bは、リチウムイオン二次電池100の正極に用いられて、より高い性能を安定して発揮する電池を与えるものであり得る。例えば、内部抵抗が低く（換言すれば、出力特性が良く）、且つ充放電サイクル（特に、ハイレートでの放電を含む充放電サイクル）によっても抵抗の上昇の少ないリチウム二次電池が構築され得る。

[0125] 活物質粒子のBET比表面積が小さすぎると、電池性能を向上させる効果（例えば、内部抵抗を低減する効果）が少なくなりがちである。一方、BET比表面積が大きすぎると、充放電サイクルによる劣化を抑える効果が低下傾向となることがあり得る。ここに開示される好ましいBET比表面積を満たす中空構造の正極活物質610a、610bによると、ハイレート特性の向上（例えば、後述するハイレートサイクル試験のようなハイレートサイクルによる抵抗上昇の抑制、ハイレート放電性能の向上、などのうちの少なくとも一つ）と磨耗劣化の防止（例えば、後述する耐久性試験のような耐久サイクルに対する抵抗上昇の抑制、容量維持率の向上、などのうち少なくとも一つ）とが同時に実現され得る。

[0126] また、「中空構造」の正極活物質610aや「孔開き中空構造」の正極活物質610bは、例えば、直径50 μm の平面ダイヤモンド圧子を使用して負荷速度 $0.5 \text{ mN}/\text{秒} \sim 3 \text{ mN}/\text{秒}$ の条件で行われるダイナミック硬度測定において、平均硬度が 0.5 MPa 以上であってもよい。

[0127] ここに開示される活物質粒子の他の好ましい一態様では、中空構造の正極

活物質 610a や孔開き中空構造の正極活物質 610b の平均硬度は、概ね 0.5 MPa 以上である。ここで、平均硬度とは、直径 50 μm の平面ダイヤモンド圧子を使用して負荷速度 0.5 mN/秒〜3 mN/秒の条件で行われるダイナミック微小硬度測定により得られる値をいう。かかるダイナミック微小硬度測定には、例えば、株式会社島津製作所製の微小硬度計、MCT-W201 を用いることができる。このように、図 11 や図 12 に示すような中空構造であって且つ平均硬度の高い（換言すれば、形状維持性の高い）活物質粒子は、より高い性能を安定して発揮する電池を与えるものであり得る。このため、例えば、内部抵抗が低く（換言すれば、出力特性が良く）、且つ充放電サイクル（特に、ハイレートでの放電を含む充放電サイクル）によっても抵抗の上昇の少ないリチウム二次電池を構築するのに寄与し得る。

[0128] また、かかる中空構造の正極活物質 610a や孔開き中空構造の正極活物質 610b は、ニッケルを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物であってもよい。また、中空構造の正極活物質 610a や孔開き中空構造の正極活物質 610b は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物であってもよい。

[0129] また、かかる中空構造の正極活物質 610a や孔開き中空構造の正極活物質 610b は、例えば、平均粒径が凡そ 3 μm〜10 μm 程度の範囲が好ましい。また、孔開き中空構造の正極活物質 610b の貫通孔 930 の平均開口サイズは、正極活物質 610b の平均粒径の 1/2 以下であることが好ましい。かかる正極活物質 610b は、上記平均開口サイズが適切な範囲にあるので、孔開き中空構造を有することによる電池性能向上効果（例えば、内部抵抗を低減する効果）を適切に発揮しつつ、所望の平均硬度を容易に確保することができる。したがって、良好な電池性能をより安定して発揮することができる。

[0130] 以上、二次電池の正極合剤層に含まれる正極活物質として、適当な正極活物質の一例を挙げたが、本発明に係る二次電池の正極活物質としては、特に言及されない限りにおいて、上記に特に限定されない。

[01 31] また、本発明は、集電体に正極合剤層が塗工された正極を有する二次電池について、二次電池の出力を向上させ得る正極合剤層の構造を提案する。ここで、かかる二次電池として、リチウムイオン二次電池を例示したが、本発明は、特に言及されない場合において、リチウムイオン二次電池に限定されない。また、本発明は、二次電池の出力向上に寄与し得る。このため、本発明に係る構造は、特に、ハイレートでの出力特性やサイクル特性について要求されるレベルが高い、ハイブリッド車や、電気自動車の駆動用電池など車両駆動電源用の二次電池に好適である。この場合、例えば、図 13 に示すように、二次電池の複数個を接続して組み合わせた組電池の形態で、自動車などの車両 1 のモータ（電動機）を駆動させる車両駆動用電池 1000 として好適に利用され得る。

[01 32] 以上、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を例示し、リチウムイオン二次電池の合剤層について、本発明の実施の形態を種々説明したが、本発明は上述した何れの実施形態にも限定されない。また、上記はリチウムイオン二次電池を例示しているが、リチウムイオン二次電池以外の二次電池の正極合剤層の構造にも採用しうる。

符号の説明

- [01 33] 100 リチウムイオン二次電池
- 200 捲回電極体
- 220 正極シート
- 221 正極集電体
- 222 未塗工部
- 222 a 中間部分
- 223 正極合剤層
- 223 a 正極合剤層
- 223 b 正極合剤層
- 224 正極合剤
- 240 負極シート

- 241 負極集電体
- 242 未塗工部
- 243 負極合剤層
- 244 負極合剤
- 245 耐熱層
- 262 セパレータ
- 264 セパレータ
- 300 電池ケース
- 310 隙間
- 320 容器本体
- 322 蓋体と容器本体の合わせ目
- 340 蓋体
- 360 安全弁
- 420 電極端子 (正極)
- 440 電極端子 (負極)
- 610 正極活物質
- 610a 正極活物質 (「中空構造」)
- 610b 正極活物質 (「孔開き中空構造」)
- 620 導電材
- 630 バインダ
- 800 評価試験用の電池
- 810 正極シート
- 820 負極シート
- 830、840 セパレータ
- 850 捲回電極体
- 860 外装ケース
- 870 電極端子
- 900 一次粒子

- 9 1 0 二次粒子
- 9 2 0 中空部
- 9 3 0 貫通孔
- 1 0 0 0 車両駆動用電池

請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、
集電体に塗工された正極合剤層と
を備え、
前記正極合剤層は、正極活物質と、導電材とを含み、
前記正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、前記正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b / V_a) が、 $0.30 \leq (V_b / V_a)$ であり、
前記正極合剤層は、水銀圧入法によって得られた細孔直径に対する微分細孔容積の細孔分布において、細孔直径 D_1 が $D_1 \leq 0.25 \mu\text{m}$ である第1ピークと、細孔直径 D_2 が前記第1ピークの細孔直径 D_1 よりも大きい第2ピークとを有している、二次電池。
- [請求項2] 前記正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、前記正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b / V_a) が、 $0.38 \leq (V_b / V_a)$ である、請求項1に記載された二次電池。
- [請求項3] 前記比 (V_b / V_a) が $(V_b / V_a) \leq 0.65$ である、請求項1又は2に記載された二次電池。
- [請求項4] 前記第1ピークの細孔直径 D_1 は、前記正極合剤層中の前記導電材の間の空孔に起因し、前記第2ピークの細孔直径 D_2 は、前記正極活物質の粒子間の空孔に起因する、請求項1から3までの何れか一項に記載された二次電池。
- [請求項5] 前記第1ピークの細孔直径 D_1 が $D_1 \leq 0.18 \mu\text{m}$ である、請求項1から4までの何れか一項に記載された二次電池。
- [請求項6] 前記第1ピークの細孔直径 D_1 が $0.05 \leq D_1$ である、請求項1から5までの何れか一項に記載された二次電池。
- [請求項7] 正極活物質のDBP吸収量 B が、 $30 (\text{mL} / 100 \text{g}) \leq B$ である、請求項1から6までの何れか一項に記載された二次電池。
- [請求項8] 導電材のDBP吸収量 D が、 $100 (\text{mL} / 100 \text{g}) \leq D$ である

、請求項 1 から 7 までの何れか一項に記載された二次電池。

[請求項 9]

前記正極活物質は、

リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、

前記二次粒子に形成された中空部と

を有している、請求項 1 から 8 までの何れか一項に記載された二次電池。

[請求項 10]

前記正極活物質は、さらに、前記中空部と外部とを繋げるように、前記二次粒子を貫通した貫通孔を有している、請求項 9 に記載された二次電池。

[請求項 11]

前記貫通孔の開口幅が平均 $0.01 \mu\text{m}$ 以上である、請求項 10 に記載された二次電池。

[請求項 12]

前記貫通孔の開口幅が平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 10 又は 11 までの何れか一項に記載された二次電池。

[請求項 13]

前記正極活物質は、

遷移金属化合物の水性溶液にアンモニウムイオンを供給して、前記遷移金属水酸化物の粒子を前記水性溶液から析出させる原料水酸化物生成工程、ここで、前記水性溶液は、前記リチウム遷移金属酸化物を構成する遷移金属元素の少なくとも一つを含む；

前記遷移金属水酸化物とリチウム化合物とを混合して未焼成の混合物を調製する混合工程；および、

前記混合物を焼成して前記活物質粒子を得る焼成工程；

を包含した製造方法によって製造された正極活物質である、請求項 1 から 12 までの何れか一項に記載された二次電池。

[請求項 14]

前記原料水酸化物生成工程は、

$\text{pH} 12$ 以上かつアンモニウムイオン濃度 25 g/L 以下で前記水性溶液から前記遷移金属水酸化物を析出させる核生成段階と、

前記核生成段階で析出した遷移金属水酸化物を $\text{pH} 12$ 未満かつアンモニウムイオン濃度 3 g/L 以上で成長させる粒子成長段階と

を含む、請求項 13 に記載された二次電池。

[請求項 15] 請求項 1 から 14 までの何れか一項に記載された二次電池によって構成された、車両駆動用電池。

[請求項 16] 正極活物質と導電材とを含む正極合剤を集電体に塗布する塗布工程と、

前記塗工工程で集電体に塗布された正極合剤を乾燥させる乾燥工程と、

前記乾燥工程で乾燥した正極合剤層を圧延する圧延工程と、
を含み、

前記圧延工程は、つぶし率 X が $0.09 \leq X \leq 0.60$ の範囲内で圧延量を調整されており、前記圧延工程後において、以下の条件 1 および条件 2 を満たす正極合材層を得る、二次電池の製造方法。

ここで、前記つぶし率 X は、前記圧延工程によって正極合剤層の厚さが変化した変化量 ΔT を、前記圧延工程前の正極合剤層の厚さ T_0 で割った値である。

条件 1 :条件 1 は、前記圧延工程後の正極合剤層の見かけの体積 V_a に対する、前記圧延工程後の正極合剤層の内部に形成された空孔の容積 V_b の比 (V_b / V_a) が、 $0.30 \leq (V_b / V_a)$ である。

条件 2 :条件 2 は、圧延工程における圧延後の正極合剤層が、水銀圧入法によって得られた細孔直径に対する微分細孔容積の細孔分布において、細孔直径 D_1 が $D_1 \leq 0.25$ μm である第 1 ピークと、細孔直径 D_2 が前記第 1 ピークの細孔直径 D_1 よりも大きい第 2 ピークとを有する。

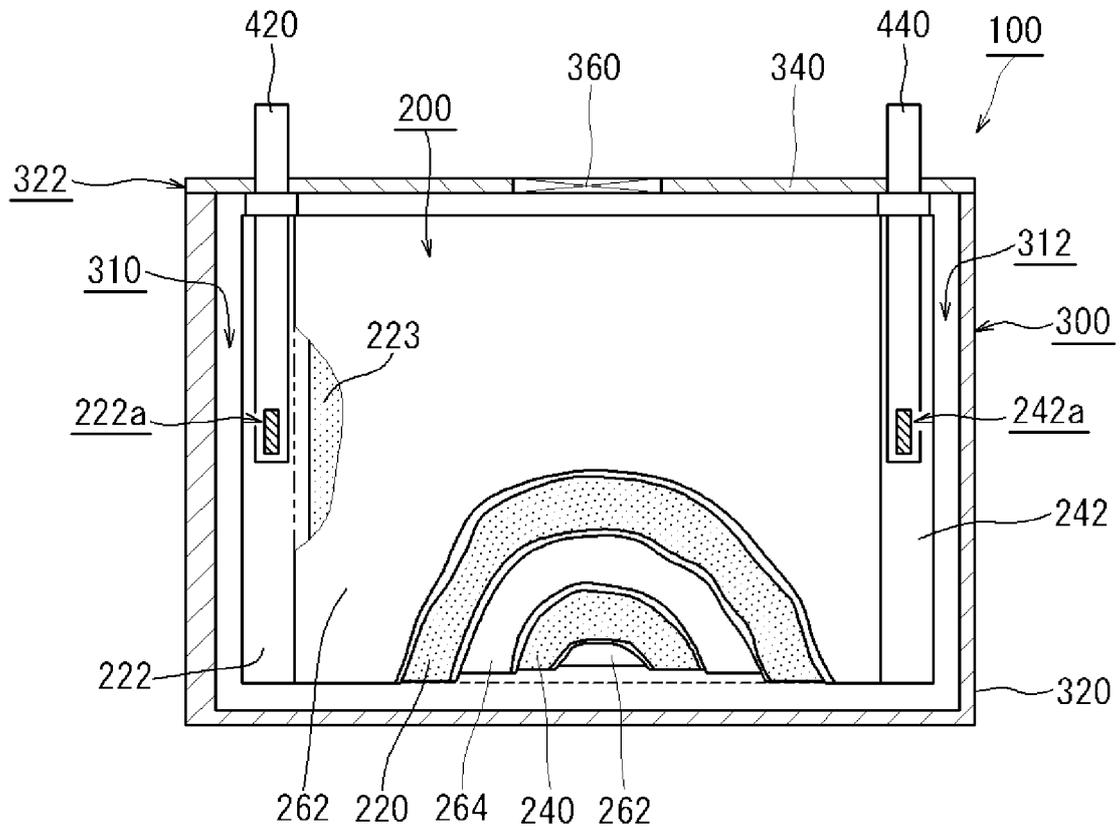
[請求項 17] 前記つぶし率 X が $0.2 \leq X$ となるように圧延量を調整した、請求項 16 に記載された二次電池の製造方法。

[請求項 18] 前記圧延工程前の正極合材層の密度が 1.8 以下である、請求項 1

6 又は 17 に記載された二次電池の製造方法。

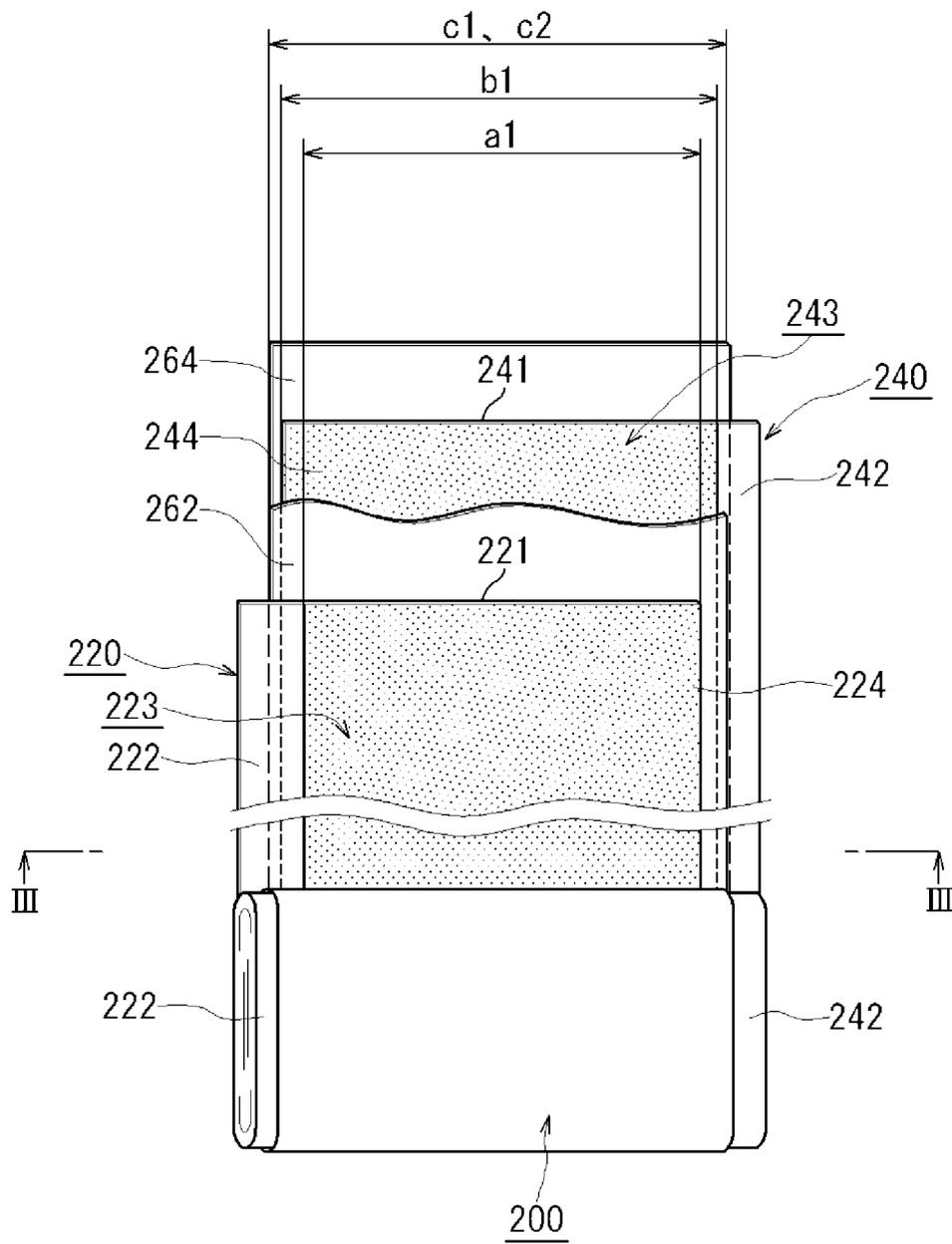
[図1]

FIG. 1



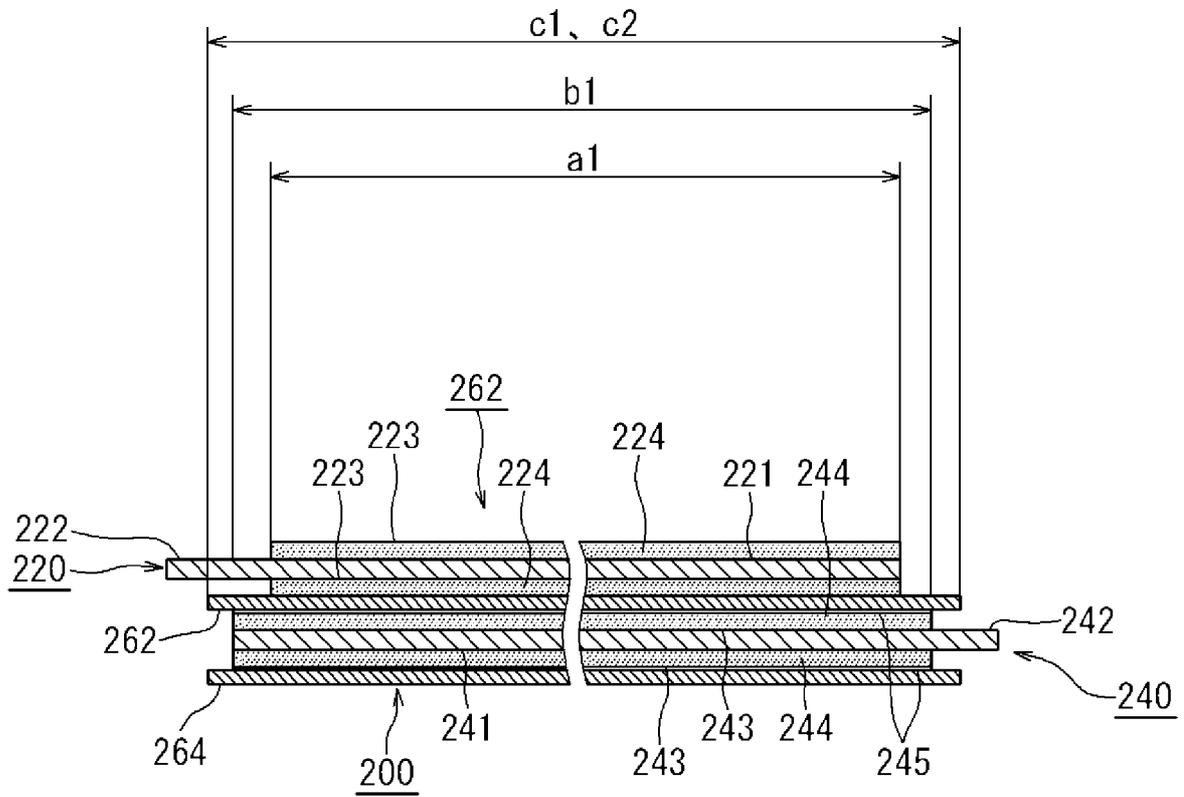
[図2]

FIG. 2



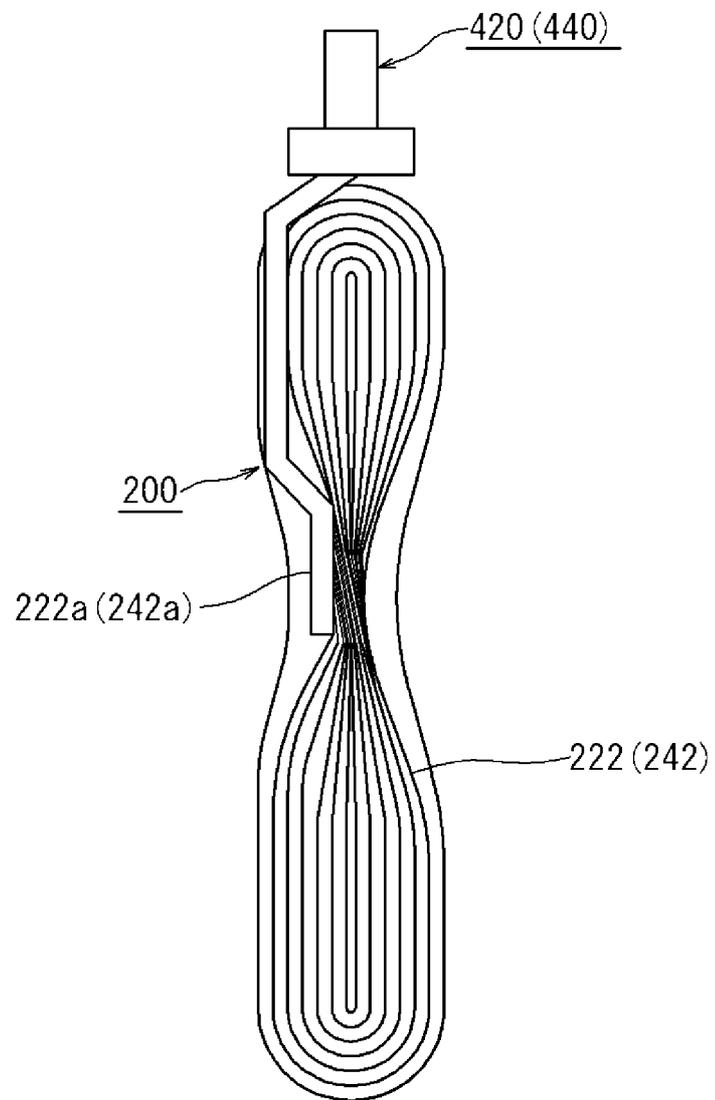
[圖3]

FIG. 3



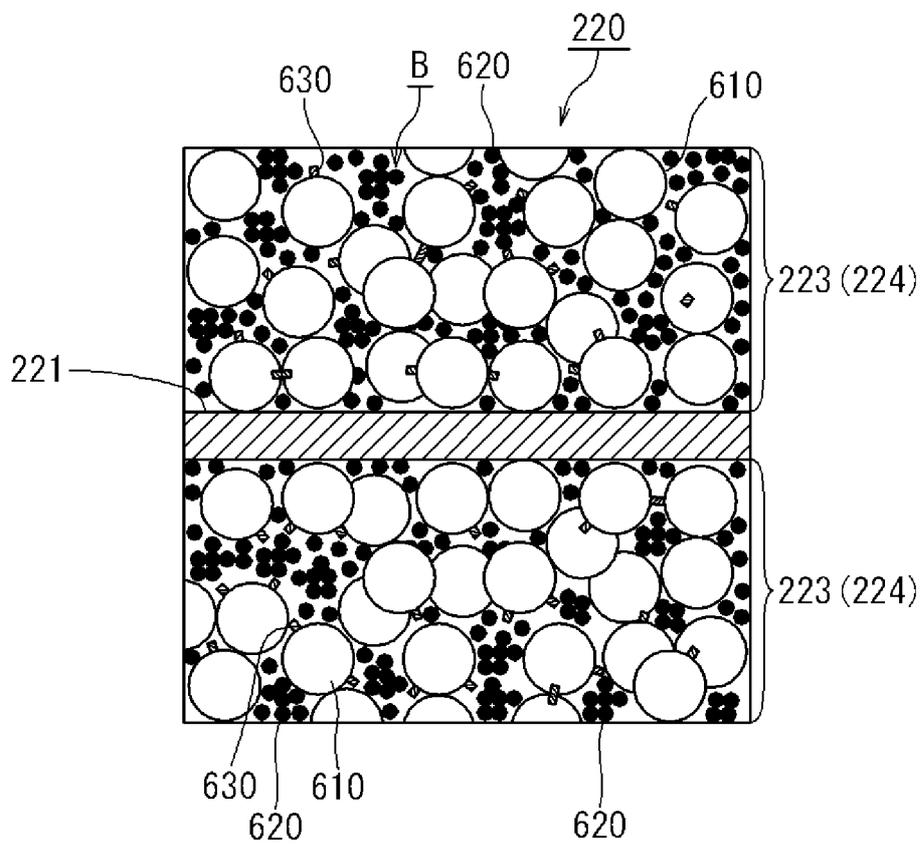
[図4]

FIG. 4



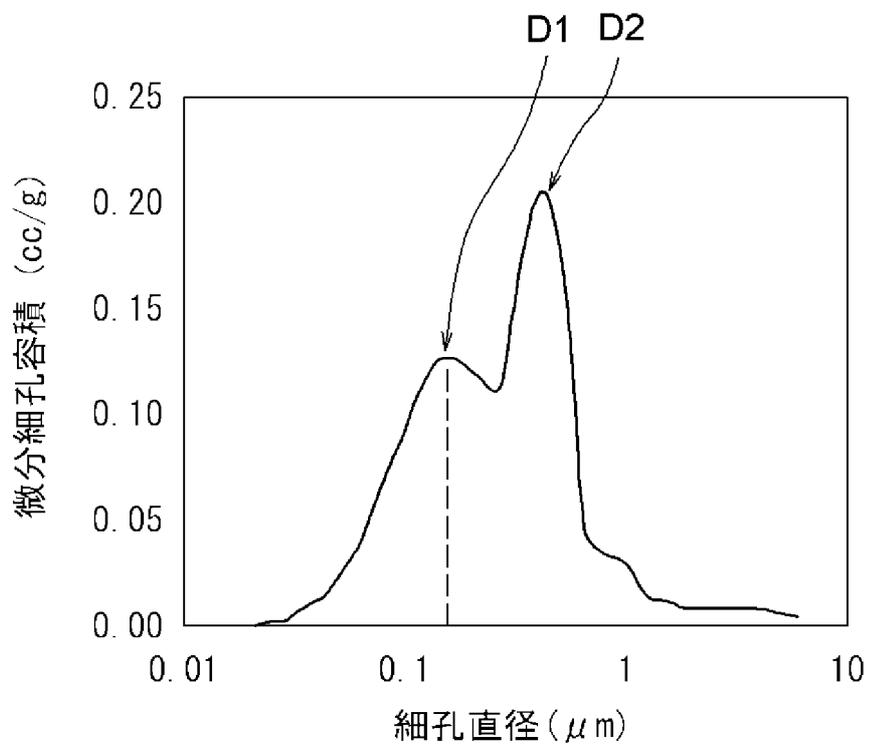
[図5]

FIG. 5



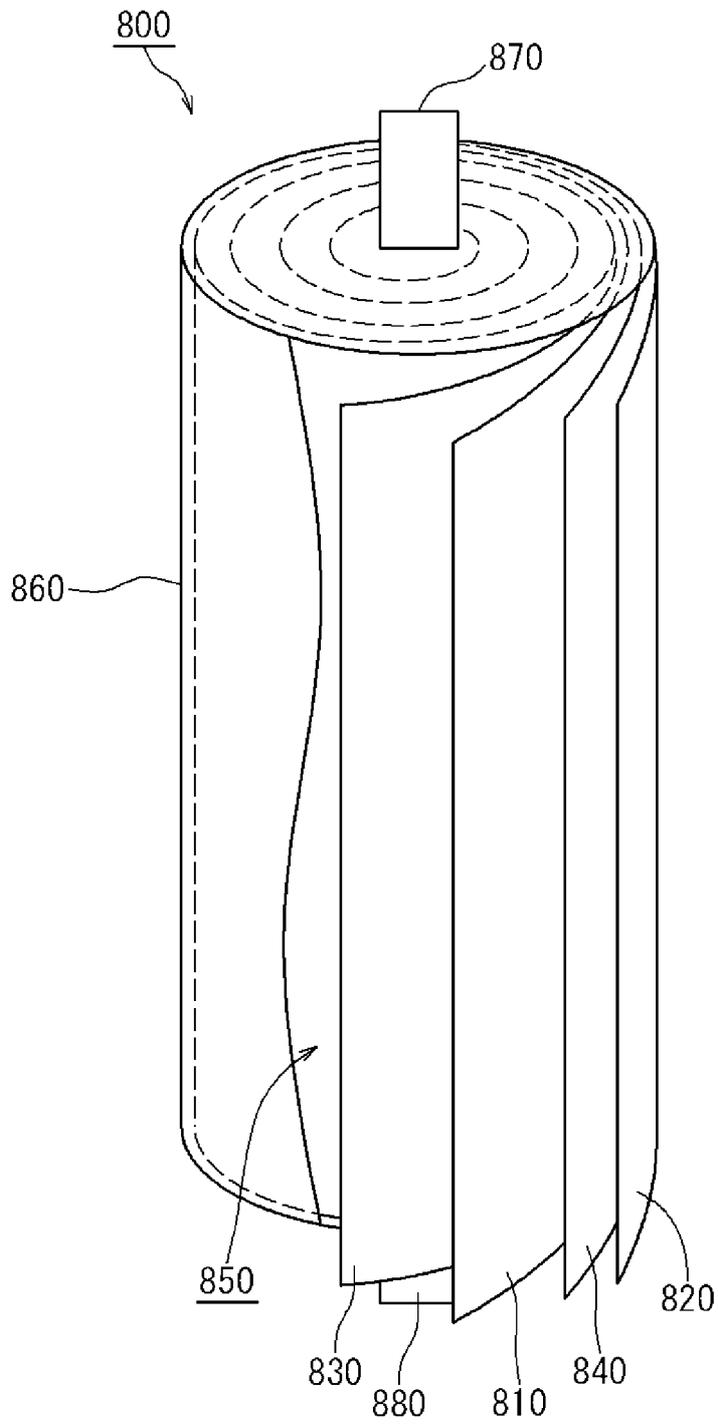
[図6]

FIG. 6



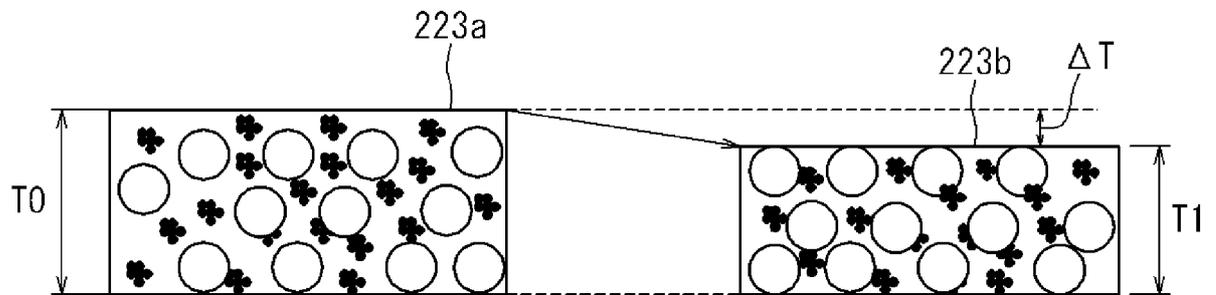
[図7]

FIG. 7



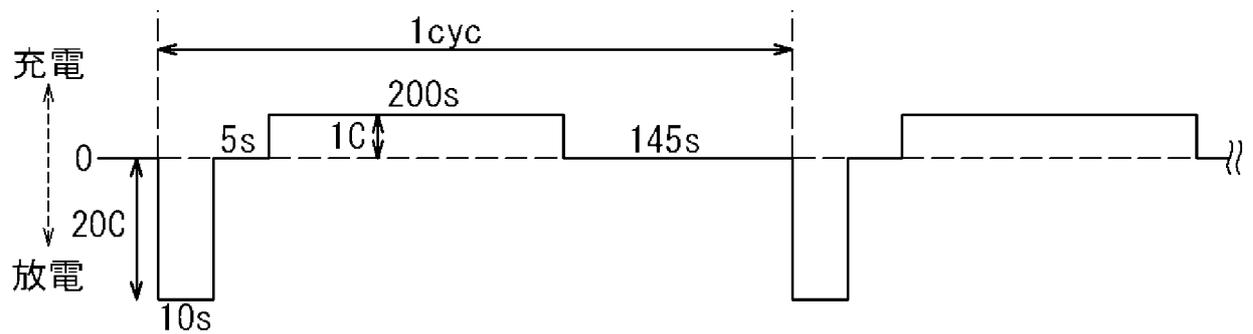
[図8]

FIG. 8



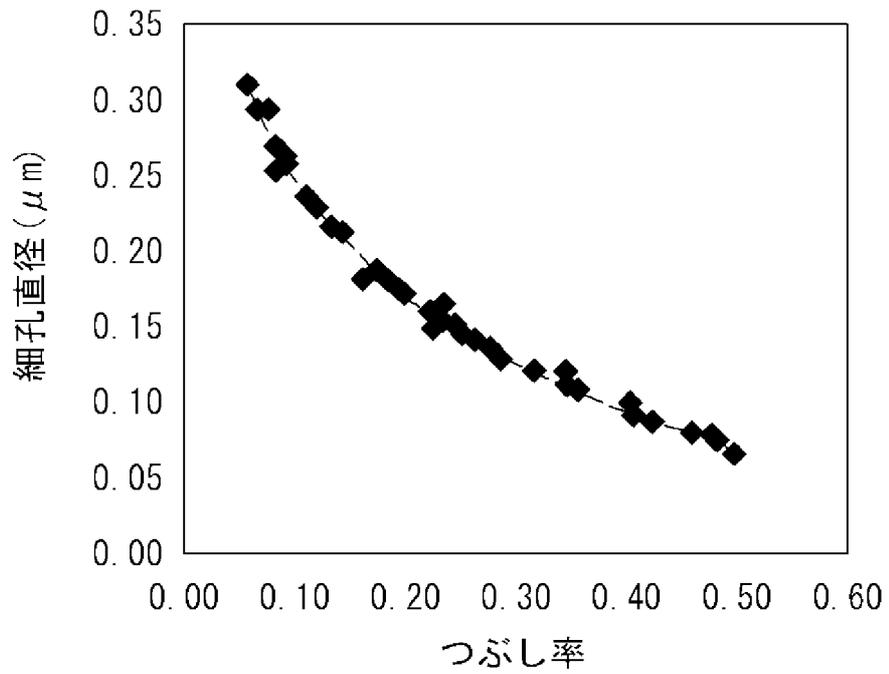
[図9]

FIG. 9



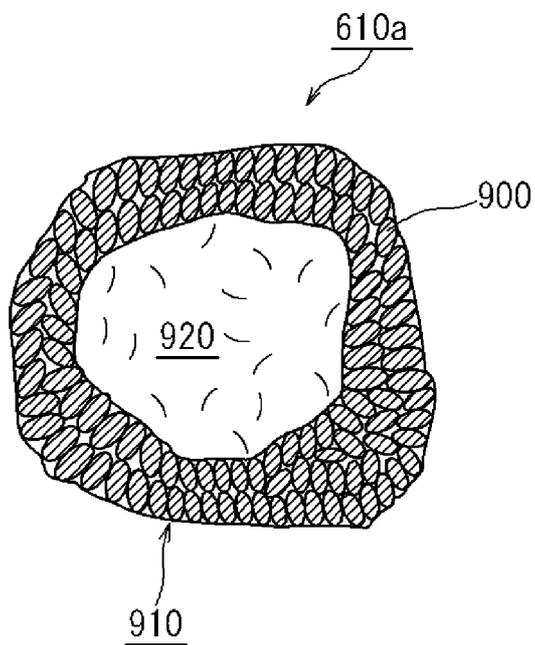
[図10]

FIG. 10



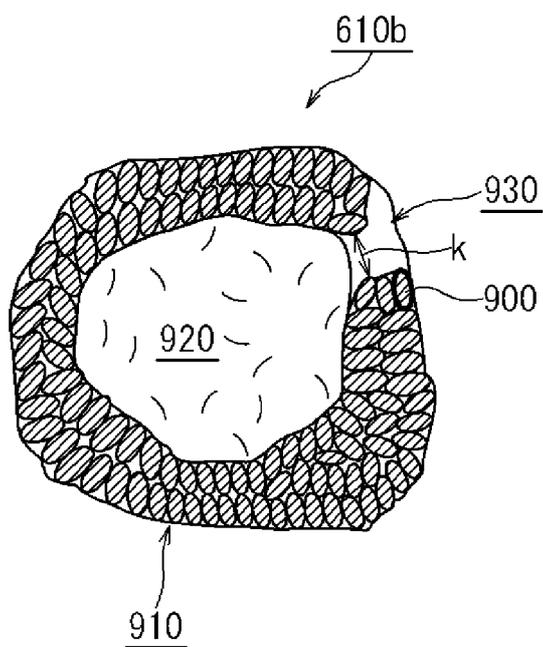
[圖11]

FIG. 11



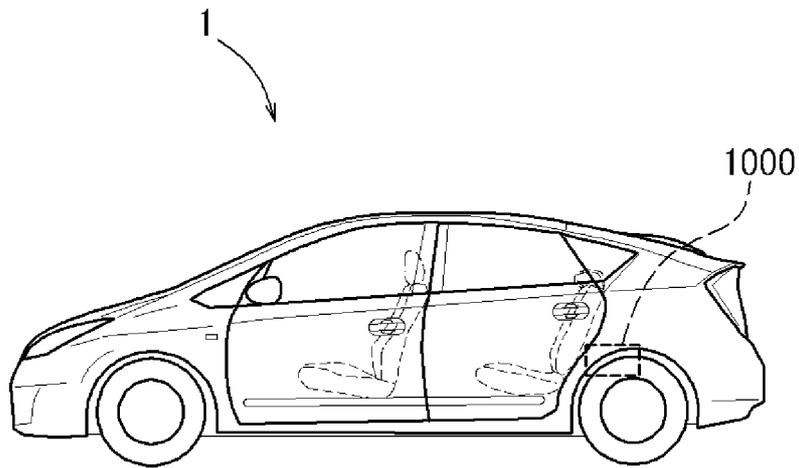
[圖12]

FIG. 12



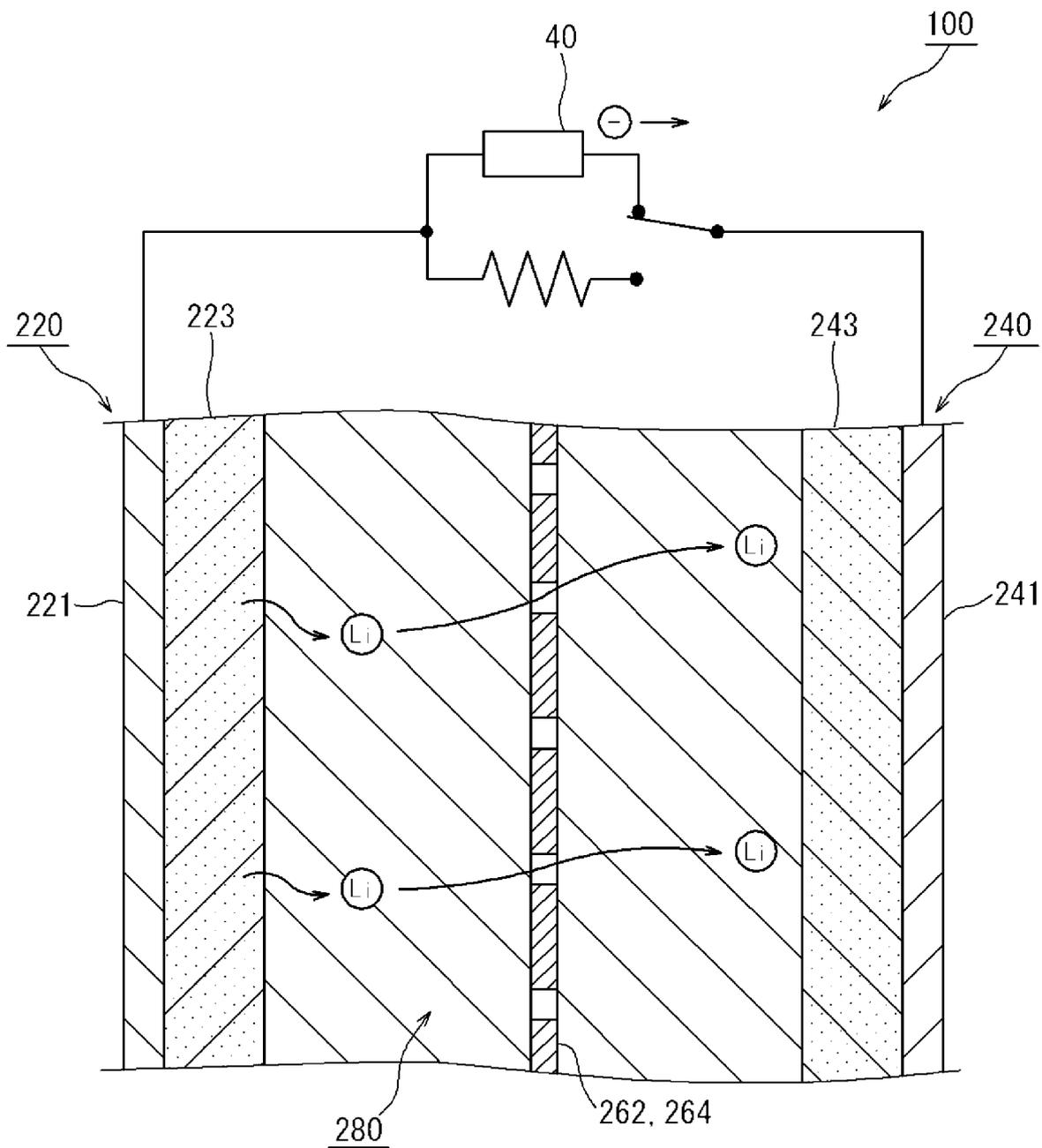
[13]

FIG. 13



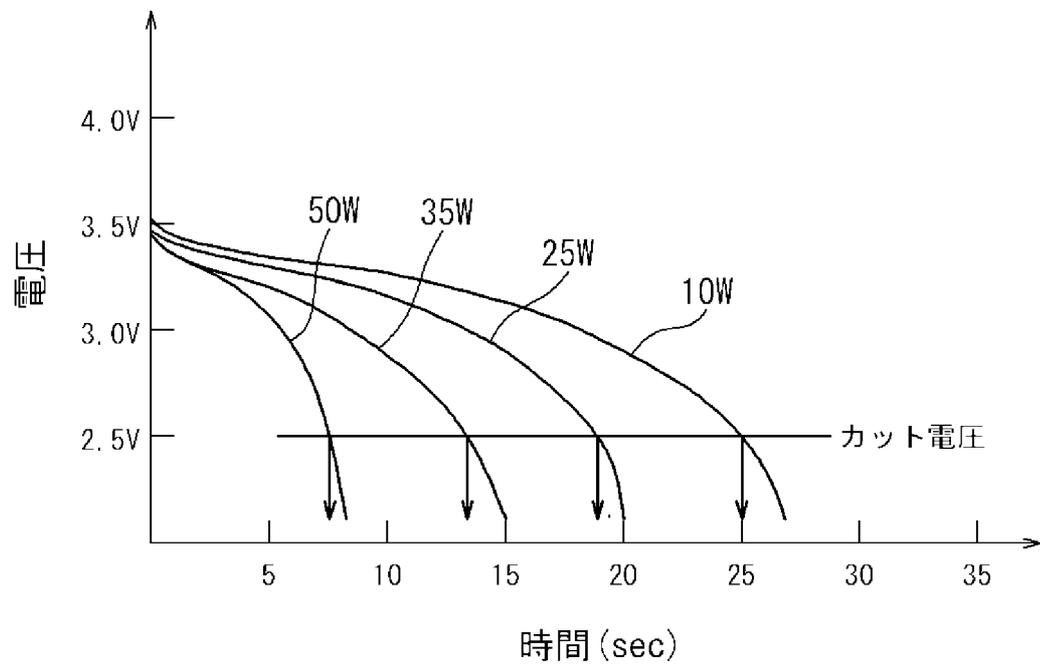
[図14]

FIG. 14



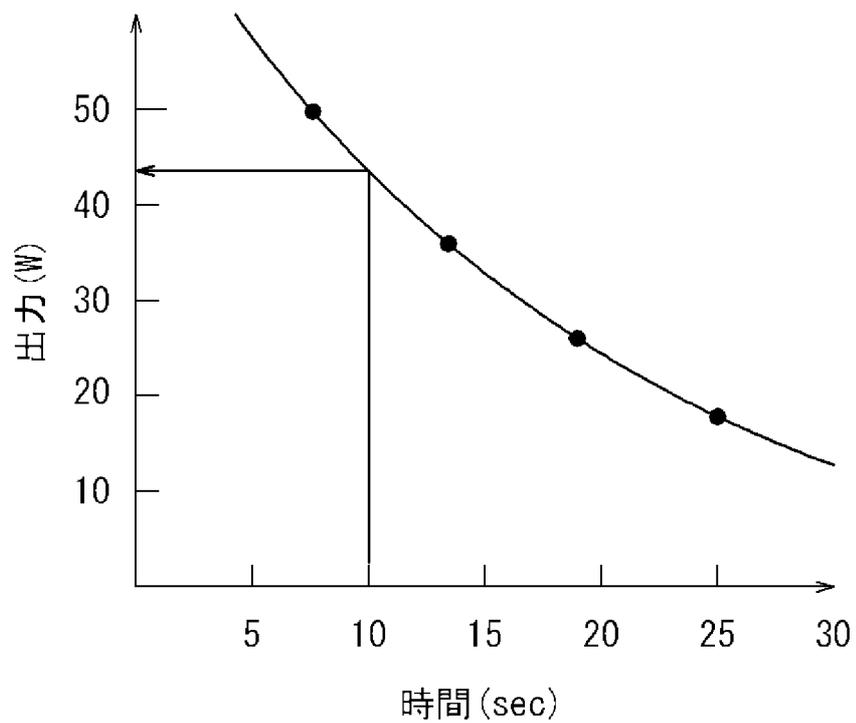
[図16]

FIG. 16



[図17]

FIG. 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 010 / 070242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 131 (2010.01)i, H01M4/1391 (2010.01)i, H01M4 / 485 (2010.01)i, H01M4 / 505 (2010.01)i, H01M4 /525 (2010.01)i, H01M4 /62 {2006.01)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)

H01M4 / 131, H01M4 / 1391, H01M4 / 485, H01M4 / 505, H01M4 / 525, H01M4 / 62

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2010
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2010	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2010

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	JP 2010-15904 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims ; paragraph s [0007] to [0160] ; fig - 6 (Family : none)	1-6, 9-18 7-8
X Y	JP 2010-97813 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims ; paragraph s [0008] to [0133] (Family : none)	1-6, 9-18 7-8
Y	JP 2005-285606 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims ; example s & US 2005/0221182 A1	7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O", document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
17 December, 2010 (17.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 010 / 070242

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 2001-110424 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 20 April 2001 (20.04.2001), claims ; paragraphs [0009] to [0045] (Family : none)	8
A	JP 2004-2141 A (Tosoh Corp.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims ; examples (Family : none)	1-18
A	JP 2009-158167 A (Kao Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims ; paragraphs [0020] to [0096] & WO 2009/081703 AI	1-18
A	JP 2002-260633 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 13 September 2002 (13.09.2002), paragraphs [0010] to [0035] (Family : none)	1-18

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, H01M4/1391 (2010. 01) i, H01M4/485 (2010. 01) i, H01M4/505 (2010. 01) i,
 H01M4/525 (2010. 01) i, H01M4/62 (2006. 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, H01M4/1391, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

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—2010年
日本国実用新案登録公報	1996—2010年
日本国登録実用新案公報	1994—2010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 2010-15904 A (日産自動車株式会社) 2010. 01. 21, 特許請求の範囲, 段落0007—0160, 図6 (ファミリーなし)	1-6 ,9-18 7-8
X Y	JP 2010-97813 A (日産自動車株式会社) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲, 段落0008—0133 (ファミリーなし)	1-6 ,9-18 7-8
Y	JP 2005-285606 A (松下電器産業株式会社) 2005. 10. 13, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2005/0221182 A1	7

?? C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「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」
 IE 「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」
 I 「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)」
 Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日 17. 12. 2010	国際調査報告の発送日 28. 12. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 山下 裕久 電話番号 03—3581—1101 内線 3477

4X 3951

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 2001-110424 A (株式会社豊田中央研究所) 2001. 04. 20, 特許請求の範囲, 段落 0009—0045 (ファミリーなし)	8
A	JP 2004-2141 A (東ソ一株式会社) 2004. 01. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2009-158167 A (花王株式会社) 2009. 07. 16 , 特許請求の範囲, 0020—0096 & wd 2009/081703 A1	1-18
A	JP 2002-260633 A (新神戸電機株式会社) 2002. 09. 13 , 段落 0010—0035 (ファミリーなし)	1-18