

(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
2017年11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/203747 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(72) 発明者: 勝 弥 生 (KATSU, Yayoi); 〒6178555 京
都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株
式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002731

(22) 国際出願日: 2017年1月26日(26.01.2017)

(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 2016-105278 2016年5月26日(26.05.2016) JP

(71) 出願人: 株 式 会 社 村 田 製 作 所
(MURATA MANUFACTURING CO.,LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).

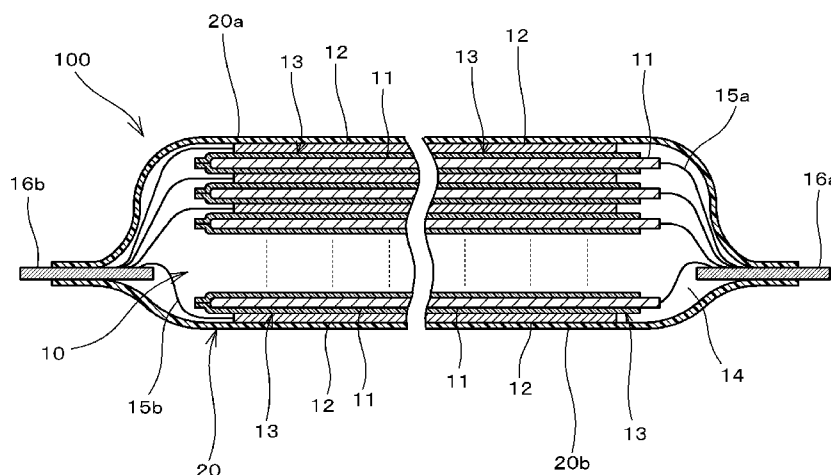
(74) 代理人: 西 澤 均 (NISHIZAWA, Hitoshi);
〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 番
1 1 号 大同生命南館5階 Osaka (JP).

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

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

【図1】



(57) Abstract: To reduce internal resistance in a lithium-ion secondary cell provided with a negative electrode having a negative-electrode mixture layer in which a metal oxide is present on a graphite surface. A lithium-ion secondary cell 100 is provided with: a positive electrode 11 having a positive electrode mixture layer; and a negative electrode 12 having a negative electrode mixture layer containing graphite and a metal oxide present on the surface of the graphite. The negative electrode mixture layer contained in the negative electrode 12 has a D/G ratio, as found through Raman spectroscopy, of 0.40 to 0.52.

[続葉有]

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, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: グラファイトの表面に金属酸化物が存在する負極合材層を有する負極を備えたリチウムイオン二次電池において、内部抵抗を低減する。リチウムイオン二次電池100は、正極合材層を有する正極11と、グラファイトおよびグラファイトの表面に存在する金属酸化物を含む負極合材層を有する負極12と、非水電解質14と、を備える。負極12に含まれる負極合材層は、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.40以上0.52以下である。

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] リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン等の携帯電子機器や、電気自動車、ハイブリッド自動車等に用いられる電池として、幅広く普及している。このリチウムイオン二次電池の負極活物質として、グラファイトを用いることが知られている。

[0003] グラファイトは、その動作電位が0.5 V以下と非常に低いため、そのまま負極材料として用いた場合、非水電解液が分解されてしまう。これを抑制するために、初回充電時に、リチウムイオン二次電池の表面にSEI (solid electrolyte interface) と呼ばれる不動態被膜を形成すると、非水電解液の分解を防ぐことができるが、非水電解液と負極表面との界面の抵抗が大きくなることが分かっている。

[0004] 一方、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) や二酸化チタン (TiO_2) などの金属酸化物は動作電位が高いため、それらの金属酸化物を負極活物質として用いると、電池表面にSEIは形成されない。この特徴を利用して、負極活物質としてグラファイトを用いるとともに、グラファイトの表面に、上述した金属酸化物を含む様々な金属酸化物を存在させた負極を用いて、リチウムイオン二次電池を形成することが特許文献1～5に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2011-503782号公報

特許文献2：特開2015-115319号公報

特許文献3：特開2010-123283号公報

特許文献4：特開2002-141069号公報

特許文献5：特開2010-182477号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述した金属酸化物は、グラファイトと比べると、電子伝導性およびリチウムイオン伝導性が低いため、グラファイトの表面に金属酸化物を存在させると、内部抵抗が増大するという問題が生じる。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するものであり、グラファイトの表面に金属酸化物が存在する負極合材層を有する負極を備え、内部抵抗を低減し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

[0008] 本発明のリチウムイオン二次電池は、
正極合材層を有する正極と、
グラファイトおよび前記グラファイトの表面に存在する金属酸化物を含む負極合材層を有する負極と、
非水電解質と、
を備え、
前記負極合材層は、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.40以上0.52以下であることを特徴とする。

[0009] 前記金属酸化物は、チタン酸化物であってもよい。

[0010] また、前記金属酸化物は、 TiO_2 および $Li_4Ti_5O_{12}$ のいずれか一方としてもよい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、グラファイトと、グラファイトの表面に存在する金属酸化物とを含む負極合材層を有する負極を備えたリチウムイオン二次電池において、内部抵抗を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施の形態におけるリチウムイオン二次電池の断面図である

。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明の実施形態を示して、本発明の特徴とするところをさらに具体的に説明する。

[0014] 以下では、セパレータを介して正極および負極を交互に複数積層して形成された積層体と、非水電解質とを外装体内に収容した構造のリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

[0015] 図1は、本発明の一実施の形態におけるリチウムイオン二次電池100の断面図である。このリチウムイオン二次電池100は、正極11と負極12がセパレータ13を介して交互に複数積層されることによって形成されている積層体10と、非水電解質14とがラミネートケース20内に収容された構造を有している。

[0016] 外装体であるラミネートケース20は、一对のラミネートフィルム20aおよび20bの周縁部同士を熱圧着して接合することにより形成されている。

[0017] ラミネートケース20の一方端側からは、正極端子16aが外部に導出されており、他方端側からは、負極端子16bが外部に導出されている。複数の正極11は、リード線15aを介して、正極端子16aと接続されている。また、複数の負極12は、リード線15bを介して、負極端子16bと接続されている。

[0018] 負極12は、負極活物質であるグラファイトと、グラファイトの外表面に存在する金属酸化物とを含む負極合材層を有する。負極合材層は、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.40以上0.52以下である。

[0019] より具体的には、負極12は、例えば、銅などの金属箔からなる負極集電体の両面に、負極合材層が塗工されることによって形成されている。負極合材層はさらに、導電助剤およびバインダを含んでいてもよい。

[0020] グラファイトの表面に存在する金属酸化物としては、チタン酸化物であって、例えば、酸化チタン(TiO_2)やチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)な

どが用いられる。ただし、金属酸化物は、チタン酸化物に限定されるものではなく、また、チタン酸化物が TiO_2 や $Li_4Ti_5O_{12}$ などに限定されることもない。

[0021] なお、「負極12は、グラファイトと、グラファイトの表面に存在する金属酸化物とを含む負極合材層を有し、負極合材層は、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.40以上0.52以下である」という要件が満たされる限り、負極集電体の材料や負極合材層の構造等に、特に制限はない。

[0022] ここで、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比が0.52より大きい場合には、グラファイト表面における結晶性の低い炭素の割合が多いため、グラファイト表面に金属酸化物が付着しにくく、非水電解液と接触した際に、金属酸化物が非水電解液中に滑落する可能性があると考えられる。また、グラファイトの表面に金属酸化物が付着しにくいことを考慮して、例えば、付着させる金属酸化物を多くすると、内部抵抗が増大し、電子やリチウムイオンの拡散がスムーズに進まないという問題が生じる可能性があると考えられる。

[0023] 一方、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比が0.40より小さい場合には、グラファイトに対する金属酸化物のコーティングが極めて均一に行われている場合を除いて、グラファイトと非水電解液との間の反応により、グラファイトの表面にSEIの形成が促進され、負極表面と非水電解液との間の界面抵抗が大きくなり、また、SEIの形成に伴ってリチウムイオンの消費が進むので、サイクル特性が悪化すると考えられる。グラファイトに対する金属酸化物のコーティングが極めて均一に行われている場合でも、電池の充放電によって負極が膨張・収縮することにより、グラファイトが表面に露出して、SEIの形成が促進され、上述した問題が生じる可能性がある。

[0024] したがって、本実施形態におけるリチウムイオン二次電池100では、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比を、0.40以上0.52以下とした。

[0025] 正極 1 1 は、正極合材層を有する。より具体的には、正極 1 1 は、例えば、アルミニウムなどの金属箔からなる正極集電体の両面に、正極合材層が塗工されることによって形成されている。正極合材層は、正極活物質を含み、さらに、導電助剤およびバインダを含んでいてもよい。なお、正極 1 1 の構造や材料等に特に制限はない。

[0026] セパレータ 1 3 としては、リチウムイオン二次電池に使用可能な種々のセパレータを特に制約なく用いることができる。図 1 に示すセパレータ 1 3 は袋状の形状を有するが、シート状の形状を有するものであってもよいし、九十九折りの形状を有するものであってもよい。

[0027] 非水電解質 1 4 もリチウムイオン二次電池に使用可能なものであれば、どのようなものであってもよく、例えば、既知の非水電解液を用いることができる。また、非水電解質 1 4 として、固体電解質を用いてもよい。なお、固体電解質として所定の条件を備えたポリマー電解質を用いる場合においては、セパレータが不要になる場合もあり得る。

[0028] 以下で説明する実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5 では、「負極 1 2 は、グラファイトと、グラファイトの表面に存在する金属酸化物とを含む負極合材層を有し、負極合材層は、ラマン分光測定により求められる D/G 比が 0.40 以上 0.52 以下である」という本発明の要件を満たすリチウムイオン電池と、本発明の要件を満たさないリチウムイオン電池との特性の違いを確認するために、評価用のセルを作製した。実施例 1 ～ 3 における評価用のセルは、本発明の要件を満たすセルであり、比較例 1 ～ 5 における評価用のセルは、本発明の要件を満たさないセルである。

[0029] <実施例 1>

負極 1 2 を作製するために、まず、ラマン分光測定により求められる D/G 比が 0.47 であるグラファイトに対して、粉末バレルスパッタ装置を使用して、表面に酸化チタン (TiO_2) のコート層を形成した。そして、酸化チタンのコート層を有するグラファイトと、ポリフッ化ビニリデンとを、前者と後者の重量比が 92.5 : 7.5 となるように混合した。得られた混合

物をN-メチル-2-ピロリドン中に分散させて、負極スラリーを作製した。

[0030] 作製した負極スラリーを、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔上に、 $2.75\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して 120°C で乾燥後、 $1.3\text{g}/\text{cc}$ の密度になるようにプレスして、負極シートを作製した。このとき、作製した負極シートに対してラマン分光測定を行い、DバンドおよびGバンドのピーク面積比であるD/G比を算出した。ラマン分光測定では、試料表面の分析を行うため、負極シートのD/G比は、負極合材層のD/G比と同じである。

[0031] 作製した負極シートを直径 14mm に打ち抜いて評価用電極とし、この評価用電極を備えたコインセルを作製した。具体的には、評価用電極の相対電極として、金属リチウムを用い、非水電解質14として、エチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）を重量比で1：3の割合で混合した溶媒に、溶媒1リットル当たり 1mol の6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解した有機電解液を用いた。また、セパレータ13として、ポリエチレン多孔膜を用いた。コインセルの直径は 20mm 、厚さは 3.2mm とした。

[0032] 作製したコインセルを 25°C の恒温槽内で、 $0.01\sim 2.0\text{V}$ の電圧範囲、および 0.25mA の電流値で3回、充放電を行い、続いて、 $0.01\sim 2.0\text{V}$ の電圧範囲、および 1mA の電流値で1回、充放電を行った。そして、 0.25mA の電流値で充放電した場合の充電容量に対する 1mA の電流値で充放電した場合の充電容量の割合を、充電容量維持率として算出した。

[0033] その後、コインセルのSOCが所定値となるように調整し、グローブボックス内で2つのコインセルを解体して、負極である2つの評価用電極を取り出した。そして、取り出した2つの評価用電極と、新たに用意したセパレータおよび電解液とを用いて、新たにコインセルを作製した。このコインセルを 0°C の恒温槽内で、 $1.00\text{MHz}\sim 50\text{MHz}$ の測定周波数、および $\pm 10\text{mV}$ の測定電圧でインピーダンス測定を行った。

[0034] また、インピーダンス測定のために作製したコインセルと同様の作製方法によって、新たにコインセルを作製し、25℃の恒温槽内で、0.50mAの電流値で30回、充放電を繰り返した。そして、1サイクル目の充電容量に対する30サイクル目の充電容量を、30サイクル充電容量維持率として算出した。

[0035] <実施例2>

実施例2では、負極12を作製するために、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.47であるグラファイトに対して、粉末バレルスパッタ装置を使用して、表面にチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) のコート層を形成した。その後、実施例1で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。

[0036] 実施例2でも、実施例1と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および30サイクル充電容量維持率の算出を行った。

[0037] <実施例3>

ビーカーに、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.47であるグラファイトと、四塩化チタン (TiCl_4) 水溶液とを入れ、攪拌しながら水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を滴下することによって、酸化チタン粒子をグラファイト表面に析出させた。その後、ビーカー内の浴温を60℃に上げて24時間攪拌した後、濾過、洗浄、および乾燥を行うことにより、グラファイト表面に酸化チタンナノ粒子を担持させた。

[0038] その後、実施例1で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。

[0039] 実施例3でも、実施例1, 2と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および30サイクル充電容量維持率の算出を行った。

[0040] <比較例1>

ラマン分光測定により求められるD/G比が0.47であるグラファイト

と、ポリフッ化ビニリデンとを、前者と後者の重量比が92.5 : 7.5となるように混合し、得られた混合物をN-メチル-2-ピロリドン中に分散させて、負極スラリーを作製した。その後、実施例1で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。すなわち、この比較例1におけるコインセルでは、グラファイトとして、その表面に金属酸化物が存在しないものを用いた。

[0041] 比較例1でも、実施例1～3と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および30サイクル充電容量維持率の算出を行った。

<比較例2>

[0042] ラマン分光測定により求められるD/G比が0.89であるグラファイトと、ポリフッ化ビニリデンとを、前者と後者の重量比が92.5 : 7.5となるように混合し、得られた混合物をN-メチル-2-ピロリドン中に分散させて、負極スラリーを作製した。その後、実施例1で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。この比較例2におけるコインセルでも、グラファイトとして、その表面に金属酸化物が存在しないものを用いた。

[0043] 比較例2でも、実施例1～3と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および30サイクル充電容量維持率の算出を行った。

[0044] <比較例3>

ラマン分光測定により求められるD/G比が0.89であるグラファイトに対して、粉末バレルスパッタ装置を使用して、表面に酸化チタン(TiO_2)のコート層を形成した。その後、実施例1で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。

[0045] 比較例3でも、実施例1～3と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および30サイクル充電容量維持率の算出を行った。

[0046] <比較例 4>

ビーカーに、ラマン分光測定により求められる D/G 比が 0.89 であるグラファイトと、四塩化チタン (TiCl_4) 水溶液とを入れ、攪拌しながら水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を滴下することによって、酸化チタン粒子をグラファイト表面に析出させた。その後、ビーカー内の浴温を 60°C に上げて 24 時間攪拌した後、濾過、洗浄、および乾燥を行うことにより、グラファイト表面に酸化チタンナノ粒子を担持させた。

[0047] その後、実施例 1 で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。

[0048] 比較例 4 でも、実施例 1～3 と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および 30 サイクル充電容量維持率の算出を行った。

[0049] <比較例 5>

ラマン分光測定により求められる D/G 比が 0.12 であるグラファイトと、ポリフッ化ビニリデンとを、前者と後者の重量比が 92.5 : 7.5 となるように混合し、得られた混合物を N-メチル-2-ピロリドン中に分散させて、負極スラリーを作製した。その後、実施例 1 で説明した方法と同様の方法により、負極シートを作製するとともに、コインセルを作製した。この比較例 5 でも、グラファイトとして、その表面に金属酸化物が存在しないものを用いた。

[0050] 比較例 5 でも、実施例 1～3 と同様に、負極シートのラマン分光測定、充電容量維持率の算出、インピーダンス測定、および 30 サイクル充電容量維持率の算出を行った。

[0051] [特性評価]

上述した実施例 1～3、および比較例 1～5 の特性を表 1 に示す。表 1 では、負極スラリーを作製するために用いたグラファイトの D/G 比、グラファイトの表面に存在する金属酸化物の種類、負極合材層の D/G 比、充電容量維持率 (%)、 0°C でのインピーダンス測定から求めた、周波数 0.5 Hz

zにおけるインピーダンスの絶対値 $|Z|$ 、および30サイクル充電容量維持率(%)を示している。

[0052] [表1]

	グラファイトの D/G 比	金属酸化物	負極合材層の D/G比	充電容量 維持率 (%)	インピーダンスの絶対値 $ Z $	30サイクル 充電容量維持率 (%)
実施例 1	0.47	TiO ₂	0.52	73.7	173.5	63.3
実施例 2	0.47	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0.52	69.8	151.0	65.1
実施例 3	0.47	TiO ₂	0.40	68.8	233.0	56.3
比較例 1	0.47	なし	0.42	74.7	267.5	71.2
比較例 2	0.89	なし	0.79	67.7	412.5	23.3
比較例 3	0.89	TiO ₂	0.78	60.3	646.5	15.4
比較例 4	0.89	TiO ₂	0.79	66.0	149.0	8.4
比較例 5	0.12	なし	0.11	65.0	495.5	10.2

[0053] 実施例1のコインセルは、負極を構成するグラファイトの表面に金属酸化物が存在しない比較例1のコインセルと比べて分かるように、0℃でのインピーダンス測定から求めた周波数0.5 Hzにおけるインピーダンスの絶対値 $|Z|$ が小さい。また、グラファイトの表面に金属酸化物が存在するが、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比が0.52より大きい0.78である比較例3のコインセルと比べても、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ は小さい。すなわち、本発明の要件を満たす実施例1のコインセルは、低温下における内部抵抗が小さい。また、表1では示していないが、室温下でも内部抵抗が小さいことが確認できた。

[0054] また、実施例1のコインセルは、充電容量維持率が73.7%と高い値を示し、30サイクル充電容量維持率も63.3%と高い数値となった。すな

わち、本発明の要件を満たす実施例 1 のコインセルは、サイクル特性が良好な結果となった。

[0055] 実施例 2 のコインセルは、実施例 1 のコインセルと比べて、ラマン分光測定により求められる負極合材層の D/G 比は同じであるが、負極を構成するグラファイトの表面に存在する金属酸化物の種類が異なる。この実施例 2 のコインセルでは、実施例 1 のコインセルよりもさらに、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が小さく、内部抵抗が小さいことが分かった。また、充電容量維持率および 30 サイクル充電容量維持率も高い数値を示し、サイクル特性が良いことが分かった。

[0056] 実施例 3 のコインセルは、実施例 1 のコインセルと比べて、負極を構成するグラファイトの表面に存在する金属酸化物の種類は同じであるが、負極の作製方法が異なることにより、ラマン分光測定により求められる負極合材層の D/G 比が異なっている。この実施例 3 のコインセルは、上述した比較例 1 および比較例 3 のコインセルよりも、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が小さく、内部抵抗が小さいことが分かった。また、充電容量維持率および 30 サイクル充電容量維持率も高い数値を示しており、サイクル特性が良いことが分かった。

[0057] 比較例 1 のコインセルは、ラマン分光測定により求められる負極合材層の D/G 比は 0.42 であって、0.40 以上 0.52 以下であるが、負極を構成するグラファイトの表面に金属酸化物が存在しない。この比較例 1 のコインセルは、充電容量維持率および 30 サイクル充電容量維持率は高い数値を示したが、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ は 267.5 と大きくなった。すなわち、低温における内部抵抗が高いことが分かった。

[0058] 比較例 2 のコインセルは、負極を構成するグラファイトの表面に金属酸化物が存在せず、かつ、ラマン分光測定により求められる負極合材層の D/G 比は 0.52 より大きい 0.79 である。この比較例 2 のコインセルは、充電容量維持率は高い数値を示したが、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ は 412.5 と大きく、また、30 サイクル充電容量維持率は 23.3% と低くな

った。すなわち、低温における抵抗が高く、かつ、サイクル特性が悪いことが分かる。

[0059] 比較例3のコインセルは、負極を構成するグラファイトの表面に金属酸化物は存在するが、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比が0.52より大きい0.78である。この比較例3のコインセルは、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が646.5とかなり大きく、内部抵抗が大きい。また、充電容量維持率および30サイクル充電容量維持率は、実施例1～3のコインセルと比べて低く、サイクル特性が劣っている。

[0060] 比較例4のコインセルは、比較例3のコインセルに対して、負極の作製方法が異なるものであり、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比が0.52より大きい0.79である。この比較例4のコインセルは、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ は小さいが、充電容量維持率および30サイクル充電容量維持率は、実施例1～3のコインセルと比べて低い数値となった。特に、30サイクル充電容量維持率は8.4%であり、サイクル特性が悪い。

[0061] 比較例5のコインセルは、負極を構成するグラファイトの表面に金属酸化物が存在せず、かつ、ラマン分光測定により求められる負極合材層のD/G比は0.40より小さい0.11である。この比較例5のコインセルは、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が495.5と大きく、内部抵抗が大きい。また、充電容量維持率および30サイクル充電容量維持率は、実施例1～3のコインセルと比べて低く、特に、30サイクル充電容量維持率は10.2%であり、サイクル特性が悪いことが分かった。

[0062] すなわち、「負極は、グラファイトと、グラファイトの表面に存在する金属酸化物とを含む負極合材層を有し、負極合材層は、ラマン分光測定により求められるD/G比が0.40以上0.52以下である」という要件を満たす本実施形態のリチウムイオン二次電池は、低温でも室温でも内部抵抗が低い。また、30サイクル容量維持率が高く、サイクル特性にも優れている。

[0063] また、グラファイトの表面に存在する金属酸化物として、チタン酸化物、

特に、 TiO_2 または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いることにより、低温でも室温でも内部抵抗が低くなることが確認できた。なお、 TiO_2 または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外のチタン酸化物を用いた場合でも、内部抵抗を低くすることができる。

[0064] 上述した実施形態では、セパレータを介して正極および負極を交互に複数積層して形成される積層体と、非水電解質とを外装体内に収容した構造のリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明したが、本発明によるリチウムイオン二次電池の構造が上記構造に限定されることはない。例えば、リチウムイオン二次電池は、セパレータを介して積層された正極および負極を巻回して形成される巻回体と、非水電解質とを外装体内に収容した構造であってもよい。また、外装体は、ラミネートケースではなく、金属缶であってもよい。

[0065] 本発明は、さらにその他の点においても上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

符号の説明

- [0066] 1 0 積層体
1 1 正極
1 2 負極
1 3 セパレータ
1 4 非水電解質
2 0 ラミネートケース
1 0 0 リチウムイオン二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極合材層を有する正極と、
 グラファイトおよび前記グラファイトの表面に存在する金属酸化物
 を含む負極合材層を有する負極と、
 非水電解質と、
 を備え、
 前記負極合材層は、ラマン分光測定により求められるD／G比が0
 . 4 0 以上0 . 5 2 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次
 電池。
- [請求項2] 前記金属酸化物は、チタン酸化物であることを特徴とする請求項1
 に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記金属酸化物は、 TiO_2 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のいずれか一方で
 あることを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/587(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)

H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/587

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-531041 A (LG Chem, Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims 1 to 2; paragraphs [0013] to [0017]; examples & US 2011/0027646 A1 claims 1 to 2; paragraphs [0013] to [0017]; examples & WO 2009/002053 A2 & EP 2162936 A1 & KR 10-2008-0112977 A & CN 101689629 A & CN 105280881 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March 2017 (28.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

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/JP2017/002731

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 2015-115319 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 22 June 2015 (22.06.2015), claims 1, 6; paragraphs [0005], [0036] to [0051]; examples & US 2015/0162604 A1 claims 1, 6; paragraphs [0008], [0060] to [0077]; examples & EP 2884566 A1 & KR 10-2015-0067621 A & CN 104701505 A	1-3
Y	JP 2014-67642 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 April 2014 (17.04.2014), paragraphs [0017] to [0020] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i,
H01M4/587(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/587

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-531041 A（エルジー・ケム・リミテッド）2010.09.16 請求項1-2、段落0013-0017、実施例 & US 2011/0027646 A1, claims 1-2, paragraphs 0013-0017, examples & WO 2009/002053 A2 & EP 2162936 A1 & KR 10-2008-0112977 A & CN 101689629 A & CN 105280881 A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 知宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

7878

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 2015-115319 A (三星エスディアイ株式会社) 2015. 06. 22 請求項 1、6、段落 0 0 0 5、0 0 3 6－0 0 5 1、実施例 & US 2015/0162604 A1, claims 1 and 6, paragraphs 0008 and 0060-0077, examples & EP 2884566 A1 & KR 10-2015-0067621 A & CN 104701505 A	1-3
Y	JP 2014-67642 A (三菱化学株式会社) 2014. 04. 17 段落 0 0 1 7－0 0 2 0 (ファミリーなし)	1-3