

(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  
2014年9月4日(04.09.2014)



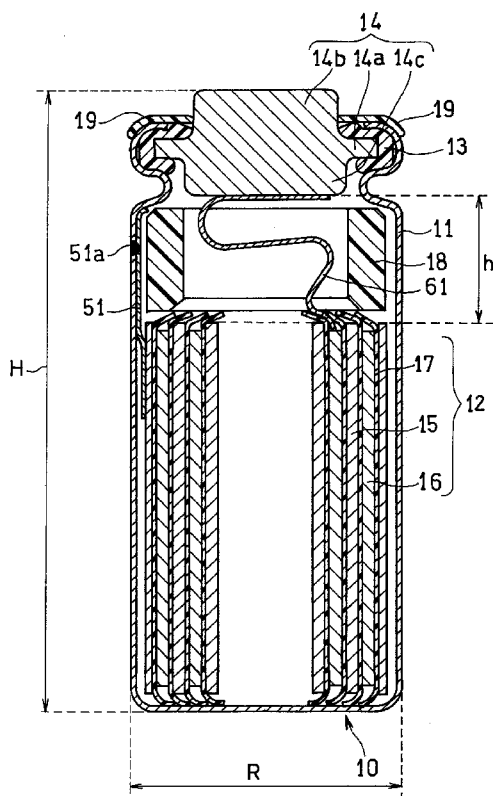
(10) 国際公開番号  
WO 2014/132660 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/0587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 2/04 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001097
- (22) 国際出願日: 2014年2月28日(28.02.2014)
- (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 2013-040476 2013年3月1日(01.03.2013) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐野 陽子 (SANO, Yoko). 米田 慧介 (YONEDA, Keisuke).
- (74) 代理人: 河崎 眞一, 外 (KAWASAKI, Shinichi et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[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



(57) Abstract: Provided is a cylindrical pin type lithium ion secondary battery which has excellent high-temperature storage characteristics and excellent charge/discharge cycle characteristics. This lithium ion secondary battery comprises: a bottomed cylindrical battery case that has an opening; a wound electrode group and a nonaqueous electrolyte, which are contained in the case; and a sealing plate for sealing the opening. This lithium ion secondary battery has an outer diameter (R) of 3-6.5 mm and a height (H) of 15-65 mm. The amount of the nonaqueous electrolyte per 1 mAh of the discharge capacity is 1.7-2.8  $\mu$ L, and the filling rate thereof is 71-85%.

(57) 要約: 高温保存特性および充放電サイクル特性に優れる円筒形のピン形リチウムイオン二次電池を提供する。リチウムイオン二次電池は、開口部を有する有底円筒形の電池ケースと、前記ケースに収容された巻回式電極群および非水電解質と、前記開口部を封口する封口板とを含み、外径R: 3~6.5mmおよび高さH: 15~65mmを有し、放電容量1mAh当たりの前記非水電解質の量は、1.7~2.8  $\mu$ Lであり、充填率は、71~85%である。

WO 2014/132660 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：リチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、電池径が6.5mm以下の円筒形リチウムイオン二次電池（ピン形リチウムイオン二次電池）に関する。

### 背景技術

[0002] 電池を用いた機器の応用範囲は拡大しており、特に、リチウムイオン二次電池は軽量、高容量、および高出力であるため、ノート型パソコン、携帯電話、またはその他の携帯型電子機器などにおいて、駆動用電源として広く用いられている。このような用途では、従来、電池径が14～18mm程度、高さが40～65mm程度で、500mAh程度かそれ以上の高容量を有するリチウムイオン二次電池が広く用いられている。

[0003] 高容量のリチウムイオン二次電池では、一般に、正極と負極とをセパレータを介した状態で巻回した巻回式電極群が使用されている。

例えば、特許文献1では、内部短絡抑制およびサイクル特性の観点から、巻回式電極群において、セパレータ幅>負極幅>正極幅の関係にするとともに、電極群の中央に空間を設けかつ非水電解液量を電池の放電容量1mAh当たり2.5～4.5 $\mu$ Lとすることが提案されている。

[0004] 特許文献2では、容量および高温貯蔵特性の観点から、体積容量密度が110mAh/cc以上の非水電解液二次電池において、非水電解液量を電池放電容量1mAh当たり1.8 $\mu$ L～2.4 $\mu$ Lに調節することが提案されている。特許文献2の二次電池には、巻回式電極群が使用されている。

[0005] 巻回式電極群は、一般に、巻芯を用いて、正極、負極およびこれらに介在するセパレータを巻回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。巻芯を抜き取ることで、電極群の中心部分には、空間（以下、この空間を「電極群中心部の空間」と記載する場合がある）が形成される。円筒形電池では、電極群は円柱状の巻芯を用いて形成され、巻芯の形状に対応して略円筒形で

ある。電極群中心部の空間の直径は3～5 mm程度である。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-229980号公報

特許文献2：特開2000-285959号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 巻回式電極群における巻回数を多くすると、高容量化に有利である一方、巻回数が多くなるほど、電極群の緊迫性が高くなり、非水電解質に対する濡れ性が低下する。また、高容量のリチウムイオン二次電池では、充放電反応に多量の非水電解質が使用されるため、充放電を繰り返すうちに、非水電解質が不足し易くなる。なお、濡れ性とは、電極群（特に電極）への非水電解質の吸収し易さである。濡れ性の程度は、例えば、電極群（または電極）に非水電解質が染み込む速度などに基づいて評価できる。

[0008] 特許文献1および2のように、サイズの大きなリチウムイオン二次電池では、電極群中心部の空間の容積が大きいいため、この空間を利用して、ある程度の量の非水電解質を確保することができる。

[0009] 一方、近年は、さらに携帯型電子機器の小型化および高機能化、ならびに眼鏡（3D眼鏡など）または補聴器などの高機能化などに伴い、高容量および／または高出力の小型の電源に対する需要も高まっている。また、眼鏡または補聴器などの用途では、長時間、身に着ける場合があるため、特に軽量および小型の電源が要望されている。このような小型の電源のうち、小型電池の具体的なサイズは、電池径が3～6.5 mm、高さが15～65 mmである。このようなサイズの小型電池をピン形電池と称する場合がある。ピン形電池では、小さなサイズで高容量を確保する必要があるため、巻回式電極群を用いることが好ましい。円筒形のピン形電池における電極群中心部の空間の直径は、例えば、2.5 mm以下である。

[0010] ピン形リチウムイオン二次電池では、ある程度の容量を確保するため、電極群中心部の空間が小さく、収容できる非水電解質の量が少ない。そのため、電池保存時の非水電解質中の溶媒の揮発による影響を受け易く、非水電解質の量が不足して、内部抵抗のバラつきを招く。よって、充放電の比較的初期の段階から、充放電反応を十分に行うことができなくなり、高い容量を確保することが難しくなる。特に、溶媒の揮発は高温で保存した場合に顕著であり、ピン形リチウムイオン二次電池では、高い高温保存特性を確保することが難しい。しかし、このような問題は、サイズが大きなりチウムイオン二次電池では起こらない。

[0011] ピン形リチウムイオン二次電池において、非水電解質の量を多くするには、非水電解質の充填率を高めたり、および／または電極群の占める体積を小さくしたりする必要性が生じる。非水電解質の充填率を高めると、残空間が小さくなり、充放電時の電極の膨張収縮が制限されることになり、充放電反応を十分に行うことができなくなる。いずれの場合にしても、高容量を得られなくなり、充放電サイクル特性も低下する。一方、サイズの大きなりチウムイオン二次電池では、電池ケース内の容積が大きく、残空間を十分に確保し易い（つまり、電池内の充填率を規制し易い）ため、電極の膨張収縮が制限されにくい。よって、ピン形リチウムイオン二次電池におけるような問題は起こらない。

[0012] 本発明の目的は、高温保存特性および充放電サイクル特性に優れる円筒形のピン形リチウムイオン二次電池を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明の一局面は、開口部を有する有底円筒形の電池ケースと、前記電池ケースに収容された巻回式電極群および非水電解質と、前記開口部を封口する封口板とを含む円筒形リチウムイオン二次電池であって、

前記巻回式電極群は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータとを含み、

前記リチウムイオン二次電池は、外径Rが3～6.5 mmであり、高さH

が15～65mmであり、

前記リチウムイオン二次電池の放電容量1mAh当たりの前記非水電解質の量は、1.7～2.8 $\mu$ Lであり、

前記リチウムイオン二次電池内の充填率は、71～85%である、リチウムイオン二次電池に関する。

### 発明の効果

[0014] 本発明の上記局面によれば、円筒形のピン形リチウムイオン二次電池において、高温で保存した後も、充放電反応を行うのに十分な量の非水電解質を確保することができる。つまり、優れた高温保存特性が得られる。また、充放電時の電極の膨張収縮が制限されるのを抑制できるため、高い容量を確保でき、これにより、高い充放電サイクル特性を得ることができる。

[0015] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係る円筒形リチウムイオン二次電池を概略的に示す縦断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下に、必要に応じて適宜図面を参照しながら、本発明の実施形態をより詳細に説明する。

(リチウムイオン二次電池)

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、開口部を有する有底円筒形の電池ケースと、電池ケースに收容された巻回式電極群および非水電解質と、開口部を封口する封口板とを含む円筒形リチウムイオン二次電池(ピン形リチウムイオン二次電池)である。

[0018] 巻回式電極群は、正極と、負極と、正極および負極の間に介在するセパレータとを含む。リチウムイオン二次電池は、外径Rが3～6.5mmであり、高さHが15～65mmである。外径Rは、好ましくは3～5.5mmで

ある。高さHは、好ましくは15～45mmである。なお、リチウムイオン二次電池の外径Rとは、電池（組み立て後の電池）における電池ケースの最大外径である。また、電池の高さHとは、組み立て後の電池の高さであり、電池の底面（電池ケースの外底面）から電池の頂面（封口板の頂面）までの距離である。

[0019] リチウムイオン二次電池の放電容量1mAh当たりの非水電解質の量は、1.7～2.8 $\mu$ Lであり、リチウムイオン二次電池内の充填率は、71～85%である。

電池の放電容量1mAh当たりの非水電解質の量を上記のような範囲に調節することにより、電池を高温保存しても（または高温環境下にさらしても）、電池のサイズが小さいにも拘わらず、充放電反応を行うのに十分な量の非水電解質を確保することができる。非水電解質を電極群全体に行き渡らせることができるため、充放電反応を均一に進行させることができる。そのため、内部抵抗を安定化することができ、高容量を確保することができる。このような効果は、高温保存後にも得ることができる。よって、高い高温保存特性が得られる。

[0020] また、電池内の充填率を上記のような範囲に調節することで、ピン形リチウムイオン二次電池において、充放電時の電極の膨張収縮が阻害されることを抑制できる。よって、高い容量を確保し易く、高い充放電サイクル特性を得ることができる。

[0021] なお、リチウムイオン二次電池の放電容量とは、所定の充電終止電圧まで所定の電流値（例えば、0.1It）で充電し、所定の放電終止電圧まで所定の電流値（例えば、0.1It）で放電したときの放電容量である。例えば、リチウム含有遷移金属化合物を含む正極活物質と、黒鉛材料を含む負極活物質とを用いた場合、放電容量は、電池の閉路電圧が4.2Vに達するまで0.1Itの定電流で充電した後、電池の閉路電圧が2.5Vに達するまで0.1Itの定電流で放電したときの放電容量であってもよい。ここで、Itは時間率を表す。公称容量（設計容量）C（mAh）に相当する電気量

を、 $t$  時間 (h) 流す場合、電流値  $I$  (mA) は  $C/t$  と表される。リチウムイオン二次電池の公称容量 (設計容量) は、例えば、 $9 \sim 300$  mAh、好ましくは  $15 \sim 200$  mAh、さらに好ましくは  $15 \sim 100$  mAh である。

[0022] 放電容量 1 mAh 当たりの非水電解質の量を算出する際、放電容量は、初期放電容量であることが好ましい。初期放電容量とは、例えば、慣らし充放電後の電池を上記の条件で充放電した場合の放電容量であり、慣らし充放電の後、所定期間 (例えば、3ヶ月) 経過した電池を、上記の条件で充放電した場合の放電容量であってもよい。例えば、市販のリチウムイオン二次電池では、初回使用時に上記の条件で充放電した場合の放電容量を、初期放電容量に相当するものと考えることができる。

[0023] なお、充填率は、電池内の容積に占める、電池内 (具体的には、電池ケース内) に收容された固体および液体の成分の割合 (体積%) を意味する。電池内の容積に占める残空間の比率 (体積%) と、充填率 (体積%) との合計が 100 体積% となる。固体および液体の成分には、例えば、電極群 (つまり、電極およびセパレータ)、非水電解質、リード、および封口板と電極群との間に配置される絶縁リングなどが含まれる。例えば、リードおよび絶縁リングなどの固体成分の体積は、固体成分のサイズから算出することができる。電極およびセパレータなどの固体成分の体積は、固体成分の質量と、固体成分を構成する材料の比重とに基づいて、算出することができる。非水電解質などの液体成分の体積は、電池から取り出して計量することにより求めることができる。

[0024] 電池内の容積とは、電池 (組み立て後の電池) において、電池ケース (具体的には、電池ケースの内壁面)、ガスケットおよび封口板 (具体的には、ガスケットおよび封口板のそれぞれの表面) で囲まれた部分の容積を意味する。つまり、電池内の容積とは、電池ケースとガスケットと封口板とで囲まれた内部空間 (すなわち、電極群などの電池ケース内に收容される固体および液体の成分を除いた状態の内部空間) の容積である。ピン型リチウム二次

電池では、電池の封口部分において、封口板の側面と電池ケースの内壁面との間に形成される空間の容積は、わずかである。また、電池ケースの底部に見られるR形状による電池内の容積への影響もわずかである。そのため、電池の縦断面写真に基づいて、電池（組み立て後の電池）の内径（最大内径）と、封口板の底面および電池ケースの内底面の間の距離とを計測し、これらの値から算出した容積を、電池内の容積と見積もってもよい。

[0025] 非水電解質の量および電池の充填率は、それぞれ、例えば、慣らし充放電後の電池におけるものであり、慣らし充放電の後、所定期間（例えば、3ヶ月）経過した電池におけるものであってもよい。例えば、市販のリチウムイオン二次電池では、購入後、初回充電の前における非水電解質の量および電池の充填率にそれぞれ相当するものと考えることができる。

[0026] 放電容量1 mA h当たりの非水電解質の量は、1.7  $\mu$ L以上、好ましくは1.8  $\mu$ L以上、さらに好ましくは2.1  $\mu$ L以上である。放電容量1 mA h当たりの非水電解質の量は、2.8  $\mu$ L以下、好ましくは2.7  $\mu$ L以下または2.6  $\mu$ L以下、さらに好ましくは2.4  $\mu$ L以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。放電容量1 mA h当たりの非水電解質の量は、1.7~2.8  $\mu$ Lであり、例えば、1.7~2.7  $\mu$ L、1.8~2.7  $\mu$ L、1.8~2.6  $\mu$ L、または1.8~2.4  $\mu$ Lであってもよい。

[0027] 放電容量1 mA h当たりの非水電解質の量が、1.7  $\mu$ L未満では、保存時に非水電解質の量が少なくなり、充放電反応を行うのに十分な量を確保できなくなるため、高温保存特性が低下する。放電容量1 mA h当たりの非水電解質の量が2.8  $\mu$ Lを超えると、残空間が少なくなるため、充放電時の電極の膨張収縮が阻害され、充放電反応を十分に行うことができなくなり、高容量が得られなくなる。その結果、充放電サイクル特性が低下する。また、残空間を確保しながら、非水電解質の量を多くすると、容量を高めることができない。放電容量1 mA h当たりの非水電解質の量が1.8  $\mu$ L以上である場合、長期の高温保存特性に優れるため好ましい。高容量の観点からは

、放電容量 1 mA h 当たりの非水電解質の量は、 $2.7 \mu\text{L}$  以下または  $2.6 \mu\text{L}$  以下であることが好ましい。さらに高い充放電サイクル特性が得られる観点からは、放電容量 1 mA h 当たりの非水電解質の量は、 $2.4 \mu\text{L}$  以下であることが好ましい。

[0028] 電池内の充填率は、71%以上であり、好ましくは72%以上である。充填率は、85%以下であり、83%以下であることが好ましく、より高い充放電サイクル特性を確保し易い観点からは、80%以下であることが好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。充填率は、71~85%であり、71~83%または72~83%であってもよい。充填率が71%未満では、保存時の非水電解質の減少が著しく、内部抵抗が大きくなりすぎて、十分な容量が確保できなくなる。充填率が85%を超えると、特に充放電を繰り返すうちに、充放電時の電極の膨張収縮が大きく制限されるようになり、充放電サイクル特性の低下を招く。

[0029] 以下、電池の構成要素について具体的に説明する。

(巻回式電極群)

(正極)

電極群に含まれる正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極活物質層とを有する。

正極集電体としては、アルミニウム箔、および／またはアルミニウム合金箔などの金属箔を用いることが好ましい。電池の小型化および正極集電体の強度の観点から、正極集電体の厚みは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

[0030] 正極活物質層は、正極集電体の片面に形成してもよいが、高容量化の観点からは両面に形成することが好ましい。なお、巻回式電極群において、巻き始めおよび／または巻き終わりでは、正極活物質層と負極活物質層とが対向しない状態となることを避けるため、片面のみに正極活物質層を形成してもよい。

[0031] 正極活物質層（正極集電体の片面に形成された正極活物質層）の厚みは、

好ましくは30～90 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは30～70 $\mu\text{m}$ である。正極の総厚みは、例えば、80～180 $\mu\text{m}$ であってもよい。

[0032] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質としては、リチウムイオン二次電池で使用可能な材料である限り、特に限定されない。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、例えば、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、これらの化合物においてCo、NiまたはMnの一部を他の元素（遷移金属元素および／または典型元素など）などで置換したリチウム含有複合酸化物などが挙げられる。正極活物質は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。

[0033] 電池の小型化および高エネルギー密度化の観点から、リチウム含有複合酸化物が好ましく、その具体例としては、一般式： $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{y1}\text{M}^{a_{1-y1}}\text{O}_2$  (1) で表される複合酸化物、および／または一般式： $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{y2}\text{Co}_{z1}\text{M}^{b_{1-y2-z1}}\text{O}_2$  (2) で表される複合酸化物などが挙げられる。

[0034] 式(1)において、元素 $\text{M}^a$ は、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。また、 $x_1$ および $y_1$ は、それぞれ、 $0 < x_1 \leq 1.2$ 、 $0.5 < y_1 \leq 1.0$ を充足することが好ましい。なお、 $x_1$ は、充放電により変化する値である。

[0035] 式(2)において、元素 $\text{M}^b$ は、Mg、Ba、Al、Ti、Sr、Ca、V、Fe、Cu、Bi、Y、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、およびWからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。 $x_2$ 、 $y_2$ 、および $z_1$ は、それぞれ、 $0 < x_2 \leq 1.2$  (好ましくは $0.9 \leq x_2 \leq 1.2$ )、 $0.3 \leq y_2 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq z_1 \leq 0.5$ であることが好ましい。なお、 $x_2$ は、充放電により変化する値である。また、式(2)では、好ましくは $0.01 \leq 1 - y_2 - z_1 \leq 0.3$ である。

[0036] 正極活物質層は、必要に応じて、結着剤および／または導電剤を含むことができる。結着剤としては、リチウムイオン二次電池で使用されるものが特

に制限なく使用できる。結着剤の具体例としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）などのフッ素樹脂；スチレン-ブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムなどのゴム状重合体；および／またはポリアクリル酸などが挙げられる。正極活物質層中の結着剤の量は、正極活物質 100 質量部に対して、例えば、1～5 質量部である。

[0037] 導電剤としては、リチウムイオン二次電池で使用されるものが特に制限なく使用できる。導電剤の具体例としては、グラファイト類、カーボンブラック類、炭素繊維などの炭素質材料；金属繊維；および／または導電性を有する有機材料などが挙げられる。導電剤を用いる場合、正極活物質層中の導電剤の量は、正極活物質 100 質量部に対して、例えば、0.5～5 質量部である。

[0038] 正極は、正極活物質および分散媒を含む正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥し、厚み方向に圧縮することにより形成できる。正極スラリーに、結着剤および／または導電剤を添加してもよい。分散媒としては、水、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶媒、およびこれらの混合溶媒などが使用できる。

[0039] （負極）

負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極活物質層とを含むことができる。

負極集電体としては、銅箔、および／または銅合金箔などの金属箔が好ましく使用される。銅を含む負極集電体を用いることで、抵抗を小さくすることができるため、高出力が得られ易い。

[0040] 負極活物質層は、負極集電体の片面に形成してもよいが、高容量化の観点からは両面に形成することが好ましい。正極活物質層の場合と同様に、巻回式電極群において、巻き始めおよび／または巻き終わりでは、負極集電体の片面のみに負極活物質層を形成してもよい。

[0041] 負極活物質層（負極集電体の片面に形成された負極活物質層）の厚みは、好ましくは 30～120  $\mu\text{m}$  であり、さらに好ましくは 35～100  $\mu\text{m}$  である。

ある。負極の総厚みは、例えば、80～250  $\mu\text{m}$ であってもよい。

[0042] 負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質としては、リチウムイオン二次電池で使用可能な炭素材料であれば特に制限なく使用できる。負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な炭素質材料が好ましい。このような炭素質材料としては、例えば、黒鉛材料（天然黒鉛、人造黒鉛など）、非晶質炭素材料などが挙げられる。

[0043] 負極活物質層は、必要に応じて、結着剤、および／または増粘剤を含むことができる。

結着剤としては、リチウムイオン二次電池で使用される結着剤が特に制限なく使用でき、例えば、P V D Fなどのフッ素樹脂；および／またはスチレンーブタジエン系ゴムなどのゴム状重合体が挙げられる。増粘剤としては、リチウムイオン二次電池で使用される増粘剤が特に制限なく使用でき、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）などのセルロースエーテルなどが挙げられる。

[0044] 負極は、正極の場合に準じて形成できる。負極スラリーは、負極活物質と分散媒とを含み、必要に応じて、さらに結着剤および／または増粘剤を含んでもよい。分散媒としては、正極について例示したものから適宜選択できる。

[0045] （セパレータ）

セパレータは、イオン透過度が大きく、適度な機械的強度および絶縁性を有することが好ましい。セパレータとしては、リチウムイオン二次電池で使用されるものが特に制限なく使用でき、例えば、微多孔膜、織布、および／または不織布が挙げられる。これらのセパレータは、樹脂を含むものであることが好ましい。セパレータは、単層でもよく、複合層または多層であってもよい。セパレータを構成する層は、1種の材料を含んでもよく、2種以上の材料を含んでもよい。

[0046] 樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；および／またはポリイミド樹脂などが例示できる。中で

も、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂を含む微多孔膜は、耐久性に優れ、一定の温度に上昇すると孔が閉塞する、いわゆるシャットダウン機能を有するため、リチウムイオン二次電池用のセパレータに適している。

[0047] セパレータの厚みは、例えば、5～300 $\mu\text{m}$ の範囲から適宜選択でき、好ましくは5～40 $\mu\text{m}$ （または10～40 $\mu\text{m}$ ）、さらに好ましくは5～30 $\mu\text{m}$ である。

[0048] （その他）

巻回式電極群は、正極と負極とこれらの中に介在するセパレータとを、巻芯を用いて巻回し、巻芯を抜き取ることにより形成できる。巻芯は、円柱状であり、このような巻芯を用いることで、電極群中心部に空間が形成され、円筒状の電極群を得ることができる。なお、円筒状の電極群には、円筒が部分的に屈曲した形状、円筒の直径方向にわずかにつぶれた形状などの、円筒状に類似する形状も含まれる。

[0049] 電極群中心部の空間の直径は、0.7mm以上であることが好ましく、0.8mm以上であることがさらに好ましい。電極群中心部の空間の直径は、例えば、2.5mm以下、好ましくは2mm以下、さらに好ましくは1.5mm以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。電極群中心部の空間の直径は、0.7～2.5mm、0.7～2mm、0.7～1.5mmまたは0.8～1.5mmであってもよい。

[0050] 電極群中心部の空間の直径が上記のような範囲である場合、電極群が占める体積を十分に確保できるため、高容量化の観点からより有利である。また、より高い強度を有する巻芯を使用できるため、電極群をスムーズに巻回することができる。

なお、電極群中心部の空間の直径とは、電極群の軸方向（長手方向）に垂直な断面における空間部分の相当円（つまり、断面における空間部分の面積と同じ面積を有する円）の直径を意味する。

[0051] 電極群の巻回数は、3～10であることが好ましく、3～8であることがさらに好ましい。巻回数がこのような範囲である場合、高容量を確保しながら

らも、電極群の緊迫性が過度に高まることが抑制でき、非水電解質に対して高い濡れ性をさらに確保し易くなる。そのため、少量の非水電解質を用いるにもかかわらず、電極群全体に非水電解質を行き渡らせることができ、充放電反応を均一に進行させることができる。よって、充放電を繰り返しても、金属リチウムの析出が抑制され、内部短絡の発生を抑制できる。

なお、巻回数とは、正極活物質層と負極活物質層とが対向した状態で巻回されている部分の周回数である。

[0052] 電池内の容積に占める電極群の体積の占有率（単に、電極群の占有率とも言う）は、43～54体積%であることが好ましく、45～54体積%または45～53体積%であることがさらに好ましい。電極群の占有率がこのような範囲である場合、高容量をさらに確保し易くなり、十分な量の非水電解質により良好な充放電サイクル特性を得ることができる。なお、電極群の体積は、電極群を構成する電極およびセパレータの体積を合計することにより求めることができる。電極およびセパレータの体積は、既述の方法により求められる。

[0053] 電極群に含まれる正極（または負極）は、リードを介して、電池ケースまたは封口板に電氣的に接続される。つまり、リードの一端部を電極（正極または負極）に接続し、他端部を電池ケースまたは封口板に接続する。電池ケース内の容積が小さいため、封口板と電氣的に接続させるリードの一端部は、電極群の内周側において電極に接続させ、電池ケースと電氣的に接続させるリードの一端部は、電極群の外周側（好ましくは最外周）において電極と接続させることが好ましい。

[0054] 電池ケースおよび封口板の極性は任意に決定できる。電池ケース内の容積を有効利用するために、電池ケースと同じ極性の電極が最外周となるように電極群を形成し、最外周の電極から引き出したリードの他端部を電池ケースの内壁に接続することが好ましい。このとき、電極群の最外周は、活物質層を形成せずに、集電体を露出させておくのが好ましい。電池ケースは、外部正極端子および外部負極端子のいずれであってもよい。例えば、電池ケース

を負極と接続して外部負極端子として使用し、封口板を正極と接続して外部正極端子として使用してもよい。

[0055] 電池ケースおよび封口板のそれぞれと、リードとは、公知の方法、例えば、溶接などにより電氣的に接続することができる。サイズの大きな電池では、一般に、電池ケースの底部（内底面）で、電池ケースとリードとが接続される。このような接続は、電極群中心部の空間に溶接棒を挿入し、溶接棒で、電池ケースとリードとを溶接することにより行われる。溶接棒を挿入するためには、電極群中心部の空間の直径をある程度大きくする必要がある。そのため、本発明の実施形態において、一般的な電池ケースの底部での接続を採用すると、電極群が占める体積を小さくせざるを得なくなり、十分な容量を確保することが難しくなったり、および／または非水電解質の電極群への浸透性を損なったりする。

[0056] 従って、本発明の実施形態では、電池ケースとリードとは、電池ケースの内側壁において接続することが好ましい。特に、電極群を電池ケース内に収容した状態（具体的には、電池ケースの内底面に電極群の底面が接触した状態）で、電極群の上端面（頂面）よりも電池ケースの開口部側の内側壁においてリードを接続することが好ましい。

また、電極群と封口板との間に絶縁リングを配置する場合、リードは、電池ケースの内側壁と絶縁リングの外周面との間の領域において、電池ケースの内側壁に接続することが好ましい。

[0057] 正極リードの材質としては、例えば、アルミニウム、チタン、ニッケルなどの金属、またはその合金などが使用できる。負極リードの材質としては、例えば、銅、ニッケルなどの金属、またはその合金などが使用できる。

[0058] リードの形状は、特に制限されないが、例えば、ワイヤ状、またはシート状（またはリボン状）のものなどを用いることができる。電池ケースの内側壁と接続するためのリードは、電極群の電池ケースへの挿入し易さおよび／またはリードの強度を確保し、および／または電池ケース内でリードが占める体積を小さくするために、幅および／または厚みを適宜選択することが好

ましい。リボン状のリードでは、ある程度の溶接強度を確保するとともに、省スペースの観点から、リードの幅は、1～2 mmであることが好ましく、1～1.5 mmであることがさらに好ましい。リードの強度、および電極群の挿入し易さなどの観点から、リードの厚みは、例えば、0.05～0.15 mmが好ましく、0.05～0.1 mmがさらに好ましい。

[0059] 電池の外径Rに対する、封口板の底面と電極群の上端面（頂面）との間の距離hの比： $h/R$ は、例えば、0.1～1.8であり、0.1～1.7であることが好ましく、0.3～1.7であることがさらに好ましい。比 $h/R$ がこのような範囲である場合、サイズが小さな電池でもより大きな残空間を確保し易いため、電池の作製工程が安定化する。具体的には、電極群から引き出したリードを封口板に溶接する際の作業性が安定するとともに、封口板を電池ケースにはめ込む際にリードの配置が安定し、非水電解質の注液を安定して行うことができる。さらに、高容量化する上で有利である。リチウムイオン二次電池においては、封口板の底面と電極群の上端面との間にリードが収納されている。サイズの大きな電池では、リードは、封口板と電極群にほぼ挟持された状態であるため、振動に対して比較的強い。しかし、ピン型リチウムイオン二次電池では、リードは、封口板および電極に対してそれぞれ溶接部で固定された状態であるため、サイズの大きな電池に比べると耐振動性が低くなり易い。比 $h/R$ を1.8以下（好ましくは1.7以下）とすることで、より高い耐振動性を確保し易くなり、リードへの負荷を低減することもできる。

[0060] なお、距離hは、電池の縦断面写真に基づいて計測することができる。距離hは、電池ケース内に收容された電極群の底面が、電極群の自重により電池ケースの内底面に接触した状態で計測される。電極群の上端面とは、電極群における電極の上端面であり、正極および負極のうち一方の電極が他方の電極に比べて外方（電池内の電極群では上方）に突出している場合、電極群における一方の電極の端面（電池内の電極群では、一方の電極の上端面）を意味する。

## [0061] (非水電解質)

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した溶質（支持塩）を含む。  
非水電解質は、液状であってもよく、ゲル状であってもよい。

支持塩としては、リチウムイオン二次電池で使用される支持塩（例えば、リチウム塩）を特に制限なく使用することができる。

非水電解質における支持塩の濃度は、特に制限されず、例えば、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。

[0062] 支持塩（またはリチウム塩）としては、例えば、フッ素含有酸のリチウム塩 [ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、テトラフルオロ硼酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) など]、塩素含有酸のリチウム塩 [過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) など]、フッ素含有酸イミドのリチウム塩 [リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、リチウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド ( $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ )、リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ ) など]、フッ素含有酸メチドのリチウム塩 [リチウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド ( $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ) など] などが使用できる。これらの支持塩は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの環状カーボネート（誘導体（置換基を有する置換体など）も含む）；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート (EMC) などの鎖状カーボネート；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、エチルモノグリムなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、ジオキソラン誘導体などの環状エーテル（誘導体（置換基

を有する置換体など)も含む) ;  $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン ; ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミドなどのアミド ; アセトニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル ; ニトロメタンなどのニトロアルカン ; ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド ; スルホラン、メチルスルホランなどのスルホラン化合物などが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0064] (電池ケース)

電池ケースは、開口部を有する有底円筒形である。電池ケース内には、電極群および非水電解質が収容される。

電池ケースの底の厚み(最大厚み)は、例えば、0.08~0.2mm、好ましくは0.09~0.15mmである。電池ケースの側壁の厚み(最大厚み)は、例えば、0.08~0.2mm、好ましくは0.08~0.15mmである。なお、これらの厚みは、組み立て後の電池における電池ケースの底および側壁の厚みである。

[0065] 電池ケースは、金属缶であることが好ましい。電池ケースを構成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金(マンガン、銅などの他の金属を微量含有する合金など)、鉄、および/または鉄合金(ステンレス鋼を含む)などが例示できる。電池ケースは、必要に応じて、めっき処理(例えば、ニッケルめっき処理など)されたものであってもよい。電池ケースを構成する材料は、電池ケースの極性などに応じて、適宜選択することができる。

[0066] (封口板)

リチウムイオン二次電池において、電池ケースの開口部は、封口板により封口されている。

封口板の形状は、特に制限されず、円盤状、または円盤の中央部が厚み方向に突出した形状(ハット状)などが例示できる。封口板は、内部に空間が形成されていてもよく、空間が形成されていないものであってもよい。ハット状の封口板には、リング状のブリム(鰐)と、ブリムの内周から厚み方向の一方に突出した端子部とを有するもの、およびリング状のブリムと、ブリ

ムの内周から厚み方向の両方に突出した端子部とを有するものなどが含まれる。後者は、2枚のハットを、ブリム側を対向させた状態で重ねたような外形である。突出した端子部は、円柱状であってもよく、頂面（もしくは、頂面および底面）を有する円筒状であってもよい。

[0067] 封口板を備えるリチウムイオン二次電池では、電池内圧の上昇に備えて、封口板に安全弁が設けられている。高温環境下で、電池内でガスが発生し、安全弁が繰り返し開放されると、非水電解質が漏れ易くなる。本発明の実施形態によれば、充填率および非水電解質の量を特定の範囲に制御するため、高温環境下でも、ガスの発生を抑制することができる。そのため、安全弁を有する封口板を用いても非水電解質の漏れを低減することができる。また、安全弁を有する封口板を用いることで、電池内圧が上昇しても封口板が外れることなく安全性を確保することも可能である。また、安全弁を有さない封口板を用いることもでき、この場合、電池の密閉性をさらに高めることができるとともに、非水電解質の漏れを抑制することができる。

[0068] 封口板を構成する材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金（マンガ、銅などの他の金属を微量含有する合金など）、鉄、鉄合金（ステンレス鋼も含む）などが例示できる。封口板は、必要に応じて、めっき処理（例えば、ニッケルめっき処理など）されたものであってもよい。封口板を構成する材料は、封口板の極性などに応じて、適宜選択することができる。

[0069] 封口板による電池ケースの開口部の封口は、公知の方法により行うことができる。封口は、溶接を利用して行ってもよいが、電池ケースの開口部と、封口板とをガスケットを介してかしめ封口するのが好ましい。かしめ封口は、例えば、電池ケースの開口端部を、ガスケットを介して封口板に対して内方に屈曲させることにより行うことができる。かしめ封口を採用すると、安全弁を有さない封口板を用いて電池内圧が過度に大きくなった場合でも、封口板が外れて内部の圧力が開放され、これにより、安全性を確保することができる。

[0070] （ガスケット）

ガスケットは、電池ケースの開口部（具体的には、開口端部）と、封口板（具体的には、封口板の周縁部）との間に介在して、両者を絶縁するとともに、電池内の密閉性を確保する機能を有する。

[0071] ガスケットの形状は特に制限されないが、封口板の周縁部を覆うように、リング状であることが好ましい。ガスケットは、円盤状の封口板を用いる場合には、円盤状の周縁をカバーするような形状であってもよく、ハット状の封口板を用いる場合には、ブリムの周縁をカバーするような形状としてもよい。

[0072] ガスケットを構成する材料としては、合成樹脂などの絶縁性材料が使用できる。このような材料としては、リチウムイオン二次電池のガスケットに使用される材料が特に制限することなく使用できる。材料の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン；ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシエチレン共重合体などのフッ素樹脂；ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリイミド、液晶ポリマーなどが挙げられる。これらの材料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] ガスケットは、必要に応じて、公知の添加剤（例えば、無機繊維などのフィラー）を含むことができる。

電池の密閉性をさらに高める観点から、ガスケットと、封口板および／または電池ケースとの間には、必要に応じてシール剤などを配してもよい。シール剤は、電気絶縁性材料で構成することが好ましい。

[0074] また、組み立てた電池において、電池ケースと封口板とがガスケットを介して近接する領域（電池の外側）に、絶縁層を配してもよい。例えば、電池ケースの開口端部を、ガスケットを介して封口板に対して内方に屈曲させて封口した場合、屈曲した開口端部の少なくとも外表面およびその周辺部に絶縁層を配してもよい。開口端部の周辺部には、例えば、封口板の、ガスケットを介して電池ケースに近接する領域（電池の外側）、開口端部と封口板との間に位置し、電池外に露出したガスケットの表面などが挙げられる。絶縁

層は、電池の封口後に形成することができるため、開口端部、ガスケットおよび封口板の電池の外側の領域に形成されるが、必要に応じて、開口端部の内表面、ガスケットと、開口端部および／または封口板との間に、入り込んだ状態で形成してもよい。絶縁層は、電気絶縁性材料で形成される。

[0075] 本発明の実施形態に係る電池は、サイズが小さいため、封口板と電池ケースとが反対の極性を有する場合、外部短絡が起こり易い。特に、封口板に外部リードを取り付ける際に、封口板と電池ケースとの外部短絡が起こり易くなる。上記の絶縁層を設ける場合、このような外部短絡の発生を抑制できるため、有利である。

[0076] 絶縁層は、電池の外表面の該当箇所に、電気絶縁性材料を含む塗料を塗布することにより形成してもよく、電気絶縁性材料で形成された絶縁性部材（例えば、ドーナツ状の部材（シートなど））を貼り付けることにより形成してもよい。絶縁性部材を貼り付ける場合、絶縁性部材と、電池の外表面との間には、必要に応じて、接着剤（または粘着剤）を配してもよい。接着剤は、電気絶縁性材料で構成することが好ましい。

[0077] シール剤、絶縁層および接着剤のそれぞれを形成する電気絶縁性材料としては、例えば、樹脂（熱可塑性樹脂、および／または硬化性樹脂（熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、嫌気硬化性樹脂など）など）、およびゴムなどが挙げられる。電気絶縁性材料は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせてもよい。

[0078] 樹脂としては、電気絶縁性である限り特に制限されず、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂（アルキド系樹脂も含む）、およびゴム状樹脂（エラストマーなど）などが例示できる。ゴムとしては、例えば、ジエン系ゴム（イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなど）、および非ジエン系ゴム（例えば、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、アクリルゴムなど）などが挙げられる。

[0079] なお、絶縁層の形成、ならびにシール剤および接着剤には、例えば、電気絶縁性材料のモノマーまたはオリゴマー成分を含む塗料を用いてもよい。このような塗料は、該当箇所に塗布され、硬化（または重合）される。また、絶縁層の形成、ならびにシール剤および接着剤には、電気絶縁性材料（ポリマー成分）を含む塗料を用いてもよい。

[0080] （その他）

リチウムイオン二次電池は、電池ケースに、電極群および非水電解質を収容し、電池ケースの開口部を、封口板で封口することにより製造できる。

[0081] 電極群の上部と、封口板との間には、絶縁リングなどを配置することができる。電極群から引き出したリードの他端部は、絶縁リングの孔を通した状態で、封口板の底面に接続することが好ましい。

[0082] 絶縁リングとしては、リチウムイオン二次電池で使用されるものを特に制限なく使用することができる。絶縁リングの材質としては、絶縁材料が使用でき、例えば、ガスケットの材質として例示したものから適宜選択してもよい。絶縁リングは、公知の添加剤（例えば、無機繊維などのフィラー）を含むことができる。

[0083] 絶縁リングの厚みは、例えば、0.5～2 mm、好ましくは1～1.5 mmである。絶縁リングの厚みがこのような範囲である場合、適度な強度を有しながらも、充填率および非水電解質の量を調節し易い。

[0084] 図1は、本発明の一実施形態に係る円筒形リチウムイオン二次電池の概略縦断面図である。

リチウムイオン二次電池10は、開口部を有する有底円筒形の電池ケース11と、電池ケース11内に収容された巻回式電極群12および非水電解質（図示せず）と、電池ケース11の開口部を封口する封口板14とを含む。リチウムイオン二次電池10は、電池ケースの最大外径に相当する外径Rと、封口板14の上端面（頂面）と電池ケース11の外底面との間の距離に相当する高さHとを有する。

[0085] 電極群12は、負極15と、正極16と、負極15と正極16との間に介

在するセパレータ17とを備えており、これらを、円柱状の巻芯を用いて巻回することにより形成されている。巻回後、巻芯を抜き取ることにより、電極群12の中央部には巻芯の形状に応じた空間が形成されるため、電極群12は円筒状である。電極群12には、非水電解質が含浸されている。

[0086] 封口板14は、ハット状であり、リング状の鍔（ブリム）14aと、ブリム14aの内周から厚み方向に突出した円柱状の端子部14bおよび14cとを有する。封口板14の周縁部には、ブリム14aを覆うようにリング状の絶縁性ガスケット13が配置されている。そして、電池ケース11の開口端部を、ガスケット13を介して内方に屈曲させて、封口板14の周縁部にかしめることにより、電池ケース11が封口されている。

[0087] 電極群12の上端面（頂面）と、封口板14の底面との間には、距離hの空間が形成されている。この空間には、絶縁リング18が配され、電極群12と封口板14との接触を規制している。

リボン状の正極リード61の一端部は、巻回式電極群12のより内周側において、正極16（正極集電体露出部など）に溶接等により接続され、他端部は、絶縁リング18の中央に形成された孔を通した状態で、封口板14の底面に溶接等により接続されている。つまり、正極16と、封口板14とは、正極リード61を介して電氣的に接続されており、封口板14は、外部正極端子としての機能を有する。

[0088] 負極15は、巻回式電極群16の最外周において、一方の表面のみに負極活物質層が形成されており、他方の表面は負極集電体が露出している。露出した負極集電体は、電池ケース11の内側壁と対向している。最外周の負極集電体には、負極リード51の一端部が溶接等により接続され、負極リード51の他端部は、電池ケース11の内側壁と、溶接点51aにおいて接続している。つまり、負極15と、電池ケース11とは、負極リード51を介して電氣的に接続されており、電池ケース11は、外部負極端子としての機能を有する。溶接点51aは、電極群12の上端面よりも電池ケース11の開口部側の内側壁に形成されている。このような位置で負極リード51と負極

15とを接続することで、充填率および非水電解質の量を調節し易くなり、高温保存特性および充放電サイクル特性を向上する効果がさらに高くなる。

[0089] 電池ケース11の屈曲した開口端部の外表面およびその周辺のガスケットの表面を覆うように、電気絶縁性材料で形成されたドーナツ状の絶縁層19が配されている。電池の外側から見たとき、電池ケース11の開口部付近では、絶縁層19により、反対の極性を有する封口板14と電池ケース11とがより確実に離間されることとなる。よって、封口板14と電池ケース11との間の外部短絡を効果的に抑制できる。

[0090] なお、電池の構成および非水電解質の組成などは上記の例に制限されず、公知の構成および組成を適宜選択することができる。

[0091] 本発明の実施形態によれば、充填率および非水電解質の量を特定の量に調節することで、比較的高い容量を確保しながらも、高温保存特性および充放電サイクル特性に優れる小型のピン形リチウムイオン二次電池が得られる。

[0092] リチウムイオン二次電池の体積容量密度は、 $60 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $75 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましい。体積容量密度は、 $135 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 以下または $110 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $110 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 未満または $100 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。体積容量密度は、 $60 \sim 135 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 、 $60 \sim 110 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 、 $60 \sim 100 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ 、または $75 \sim 100 \text{ mA h} / \text{cm}^3$ であってもよい。

[0093] 体積容量密度が上記のような範囲である場合、高容量を確保しながらも、非水電解質に対して電極群の高い濡れ性を得ることができる。高温保存特性および充放電サイクル特性を向上できるとともに、高容量を確保することができる。

なお、リチウムイオン二次電池の体積容量密度は、リチウムイオン二次電池の初期放電容量 (mA h) を、電池の外径Rと高さHとから算出した電池体積 ( $\text{cm}^3$ ) で除することにより求めることができる。

## 実施例

[0094] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0095] (実施例1)

以下の手順に従って、図1に示す円筒形リチウムイオン二次電池10を作製した。

(1) 正極の作製

正極活物質としてニッケル酸リチウム100質量部、導電剤としてアセチレンブラック4質量部、および結着剤としてPVDF4質量部に、分散媒としてNMPを加えて混合することにより、正極スラリーを調製した。正極スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔(厚み15 $\mu$ m)の両面に塗布し、乾燥後、厚み方向に圧縮することにより、正極(厚み0.14mm)16を作製した。正極16には、作製時に、正極活物質層を有しない領域(正極集電体露出部)を設け、リボン状の正極リード(幅1.0mm、厚み0.05mm)の一端部を正極集電体露出部に接続した。

[0096] (2) 負極の作製

負極活物質として人造黒鉛粉末100質量部、結着剤としてスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体1質量部、増粘剤としてCMC1質量部を混合し、得られた混合物を、脱イオン水に分散させることにより、負極スラリーを調製した。負極集電体としての銅箔(厚み10 $\mu$ m)の両面に、負極スラリーを塗布し、乾燥後、厚み方向に圧縮することにより、負極15(厚み0.15mm)を作製した。負極15の電極群における最外周に相当する部分には、負極活物質層を形成せずに、負極集電体を露出させた。負極集電体露出部に、リボン状の負極リード51(幅1.5mm、厚み0.1mm)の一端部を接続した。

[0097] (3) 電極群の作製

帯状のセパレータ17を、巻芯(直径0.8mmの円柱状)のスリット部に挟み込み、スリット部で折り曲げて二枚重ねた状態にした。巻回された状

態で正極 16 と負極 17 との間にセパレータ 17 が介在した状態となるように、セパレータ 17 と、正極 16 と、負極 15 とを重ね合わせた。このとき、正極 16 の正極活物質層と、負極 15 の負極活物質層とが対向するように配置した。この状態で、巻芯を中心にして、正極 16、負極 15 およびセパレータ 17 とを巻回することにより、巻回式電極群 12 を形成した。巻回を少し緩めて巻芯を抜き取り、巻き終わりに、テープを貼り付けることで、電極群 12 を固定した。電極群の巻回数は、3 周回であり、電極群中心部の空間の直径は約 0.9 mm であった。

[0098] (4) 非水電解質の調製

EC と EMC とを 1 : 1 の質量比で含む混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を溶解させることにより、非水電解質を調製した。このとき、非水電解質中の LiPF<sub>6</sub> の濃度は 1.0 mol/L とした。

[0099] (5) 円筒形リチウムイオン二次電池の作製

(3) で得られた電極群 12 を、ニッケルめっき鉄板で形成された開口部を有する有底円筒形の電池ケース 11 に挿入し、負極リード 51 の他端部を、電池ケース 11 の内側壁に溶接点 51a で溶接により接続した。溶接点 51a は、電極群 12 の上端面よりも電池ケース 11 の開口部側に位置していた。電極群 12 の上部に絶縁リング 18 を配置し、電極群 12 から引き出した正極リード 61 の他端部を、絶縁リング 18 の孔を通して、封口板 14 の底面に接続した。このとき、封口板 14 の周縁部には、リング状の絶縁性ガスケット 13 を装着しておいた。電池ケース 11 内に、(4) で調製した非水電解質 68 μL (放電容量 1 mAh あたり 2.1 μL) を注液した。ニッケルめっきを施した鉄製の封口板 14 を電池ケース 11 の開口部に配し、電池ケース 11 の開口端部を、封口板 14 の周縁部に対して、ガスケット 13 が介在した状態でかしめることにより封口した。

[0100] 電池の上部においては、屈曲した電池ケース 11 の開口端部の外表面と、その周辺のガスケット 13 の表面とを覆うように、ブチルゴム系の絶縁性塗料を、ドーナツ状に塗布することで、絶縁層を形成した。

このようにして、公称容量35.0mAhの円筒形リチウムイオン二次電池10（高さH35mm）を得た。同様のリチウムイオン二次電池A1を合計6個作製した。

[0101]（実施例2～9および比較例1～2）

注液した非水電解質の量（および放電容量1mAh当たりの非水電解質の量）を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池A2～A9およびB1～B2を作製した。A2～A9は実施例であり、B1～B2は比較例である。リチウムイオン二次電池は、各例について、合計6個ずつ作製した。

[0102]（実施例10～14）

電極群12の高さ、および注液した非水電解質の量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池A10～A14を作製した。各電池の公称容量は、29.2mAh（A10）、30.2mAh（A11）、32.9mAh（A12）、36.3mAh（A13）、および37.1mAh（A14）であった。

[0103]（評価）

実施例および比較例の電池について、下記の評価を行った。

（1）外径R、比 $h/R$ 、および電池ケースの厚み

電池の横断面写真から、電池（電池ケース）の外径Rを計測したところ、3.5mmであった。

電池の縦断面写真から、封口板の底面と電極群の上端面との距離hを計測し、外径Rで除することにより、比 $h/R$ を求め、6個の電池の平均値として算出した。

また、電池の断面写真から、電池ケースの底および内壁の厚み（最大厚み）を測定したところ、それぞれ、0.12mm、および0.09mmであった。

[0104]（2）充填率、および電極群の占有率

電池の充填率は、充填体積を算出し、電池内容積で除することにより求め

、6個の電池の平均値として算出した。

充填体積は、正極、負極、セパレータ、電解液、封口板と電極群との間に配置される絶縁リング、およびリードの体積を求め、合計することにより算出した。なお、正極、負極、セパレータおよび封口板の体積は、これらの構成要素の質量および構成材料の比重から算出した。

[0105] また、電池内容積は、電池の縦断面写真から、電池ケースの最大内径および電池ケースの内底面から封口板の底面までの距離を求め、これらの値から、既述の手順で算出した。

電極群の占有率は、上記のようにして算出した正極、負極およびセパレータの体積を合成し、電池内容積で除することにより求め、6個の電池の平均値として算出した。

[0106] (3) 初期の内部抵抗

実施例および比較例の電池を、次の手順で慣らし充放電した。まず、(a) 0.05 A の定電流で4時間充電した後、電池の閉路電圧が2.5 Vに達するまで0.05 Cの定電流で放電した。次いで、(b) 電池の閉路電圧が4.1 Vに達するまで0.1 Aの定電流で充電した後、電池の閉路電圧が2.5 Vに達するまで0.1 Aの定電流で放電した。(b)の充放電をさらに2回繰り返すことにより、慣らし充放電を完了させた。次いで、交流電流の周波数1 kHzで、4端子法により、電池の内部抵抗を求め、6個の電池の平均値を算出した。得られた平均値を初期の内部抵抗とした。いずれの電池でも、良好に慣らし充放電を行うことができ、すべて良品であった。

[0107] (4) 初期放電容量、体積容量密度、および充放電サイクル特性

上記(3)で内部抵抗を測定した電池のうち、各例につき3個の電池について、次の手順で、初期放電容量を測定した。

(c) 電池の閉路電圧が4.2 Vに達するまで0.1 Aの定電流で充電した後、電池の閉路電圧が2.5 Vに達するまで0.1 Aの定電流で放電した。(c)の充放電において、放電時の放電電圧をモニタリングし、放電容量を求め、3個の電池の平均値を算出した。得られた平均値を、初期放電

容量 (mA h) とした。初期放電容量を、電池の外径 R と高さ H から算出した電池体積 (cm<sup>3</sup>) で除することにより、体積容量密度 (mA h/cm<sup>3</sup>) を求めた。

[0108] 上記 (c) の充放電を、合計 20 回繰り返して、20 回目の放電時の放電容量を上記に準じて放電電圧から求めて、3 個の電池の平均値を算出した。得られた平均値の、初期放電容量に対する比率 (つまり、容量維持率 (%)) を算出し、充放電サイクル特性の指標とした。なお、比較例 1 の電池 B 1 では、初期の放電容量が顕著に低かったため、充放電サイクル特性の評価は実施しなかった。

[0109] (5) 高温保存特性

上記 (3) で内部抵抗を測定した電池のうち、残りの 3 個の電池について、高温保存特性を次の手順で評価した。

まず、電池を、温度 85℃ および相対湿度 90% の環境下で、5 日間保存した。保存後の電池の内部抵抗を、上記 (3) と同様にして測定し、3 個の電池の平均値を算出した。なお、実施例および比較例の全ての電池において、保存後に非水電解質の漏れは確認されなかった。

[0110] 表 1 に、実施例および比較例の評価結果を示す。表 1 には、非水電解質の注液量 (μL) および単位放電容量 (単位初期放電容量) 当たりの非水電解質の量 (μL/mA h) を非水電解質の量として示した。

[0111]

[表1]

	非水電解質の量		充填率 %	電極群 占有率 %	比h/R	初期特性			高温保存特性 (内部抵抗) Ω	充放電 サイクル特性 %
	μL	μL/mAh				内部抵抗 Ω	放電容量 mAh	体積容量密度 mAh/cm <sup>3</sup>		
B1	49	1.5	70	50	0.6	1.09	29.7	88.2	1.51	—
A2	55	1.7	71	50	0.6	0.77	31.6	93.8	1.28	99.8
A3	59	1.8	72	50	0.6	0.71	32	95	1.2	99.9
A4	62	1.9	74	50	0.6	0.69	32.1	95.3	1.17	99.8
A1	68	2.1	76	50	0.6	0.66	32.4	96.2	1.14	99.5
A5	75	2.3	78	50	0.6	0.65	32.5	96.5	1.15	98.6
A6	78	2.4	80	50	0.6	0.64	32.5	96.5	1.14	98.1
A7	85	2.6	82	50	0.6	0.65	32.5	96.5	1.15	96
A8	88	2.7	83	50	0.6	0.65	32.4	96.2	1.15	92
A9	91	2.8	85	50	0.6	0.66	32.4	96.2	1.17	83.9
B2	94	2.9	86	50	0.6	0.68	32.2	95.5	1.18	67.4
A10	76	2.8	71	43	1.8	0.81	27.1	80.4	1.27	99.8
A11	73	2.6	71	45	1.7	0.77	28	83.1	1.24	99.8
A12	75	2.5	75	48	1.0	0.72	30.5	90.5	1.19	99.6
A13	65	1.9	76	53	0.3	0.63	33.7	100.0	1.13	99.6
A14	72	2.1	80	54	0.1	0.61	34.4	102.1	1.1	98

- [0112] 表1に示すように、実施例1～9では、初期の内部抵抗が小さく、安定しており、高い初期放電容量が確保できた。これは、電極の濡れ性が良好であり、非水電解質が電極群全体に行き渡っていたためと推察される。非水電解質の量が多い比較例2でも、非水電解質の浸透性が高かったと考えられ、実施例と同様に、初期の内部抵抗が小さく、初期放電容量が高かった。一方、比較例1では、実施例に比べて、初期の内部抵抗が高く、放電容量が低くなった。これは、非水電解質の量が不足して、内部抵抗が増大し、放電時の分極が増大したことによるものと推察される。
- [0113] 実施例1～9では、高温保存後にも、内部抵抗が小さく、安定しており、高い高温保存特性が得られた。これは、実施例の電池では、高温保存後も、十分な量の非水電解質が確保されたためと考えられる。同様に、非水電解質の量が多い比較例2でも、高い高温保存特性が得られている。一方、比較例1では、高温保存後の内部抵抗は、実施例に比べてかなり大きくなった。これは、非水電解質の注液量自体が少なすぎて、高温保存時の揮発の影響が顕在化し、内部抵抗の増加を抑制できなくなったものと考えられる。
- [0114] また、実施例1～9では、充放電を繰り返しても90%を超える高い容量維持率が得られ、高い充放電サイクル特性が示された。比較例2では、容量維持率が実施例に比べて顕著に低下した。実施例と比較例2とのこのような差異は、比較例2では、充填率が高すぎて、充放電の繰り返しの際に生じる電極群の膨張収縮を、十分に許容することができず、十分な容量が得られなくなったことによるものと推察される。
- [0115] 実施例10～14でも、実施例1～9と同様のまたは類似する高い効果（高温保存特性および充放電サイクル特性）が得られた。放電容量および体積容量密度をさらに高める観点からは、電極群の占有率は、45体積%以上であることが好ましい。また、比 $h/R$ は1.7以下が好ましい。サイクル特性をさらに高める観点からは、電極群の占有率は、53体積%以下が好ましい。また、比 $h/R$ は、0.3以上が好ましい。
- [0116] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開

示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

### 産業上の利用可能性

[0117] 本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、小型かつ軽量でありながらも、高温保存特性および充放電サイクル特性に優れる。そのため、各種電子機器、特に、小型の電源が求められる各種携帯電子機器〔眼鏡（3D眼鏡など）、補聴器、スタイラスペン、ウェアラブル端末なども含む〕の電源として好適に用いることができる。

### 符号の説明

[0118] 10 円筒形リチウムイオン二次電池、11 電池ケース、12 巻回式電極群、13 絶縁性ガスケット、14 封口板、14a 鏑、14b, 14c 端子部、15 負極、16 正極、17 セパレータ、18 絶縁リング、19 絶縁層、51 負極リード、61 正極リード、51a 溶接点、R 電池の外径、H 電池の高さ、h 電極群の上端面と封口板の底面との間の距離

## 請求の範囲

- [請求項1] 開口部を有する有底円筒形の電池ケースと、前記電池ケースに収容された巻回式電極群および非水電解質と、前記開口部を封口する封口板とを含む円筒形リチウムイオン二次電池であって、  
前記巻回式電極群は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータとを含み、  
前記リチウムイオン二次電池は、外径Rが3～6.5 mmであり、高さHが15～65 mmであり、  
前記リチウムイオン二次電池の放電容量1 mA h当たりの前記非水電解質の量は、1.7～2.8  $\mu$ Lであり、  
前記リチウムイオン二次電池内の充填率は、71～85%である、リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記充填率は71～83%である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記電極群が前記リチウムイオン二次電池内の容積に占める占有率は、43～54体積%である、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記放電容量1 mA h当たりの前記非水電解質の量は、1.8～2.7  $\mu$ Lである、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記放電容量1 mA h当たりの前記非水電解質の量は、1.8～2.4  $\mu$ Lである、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 体積容量密度は、60～110 mA h /  $\text{cm}^3$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記電極群の巻回数は、3～10である、請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記電池ケースの前記開口部と、前記封口板とは、前記電池ケース

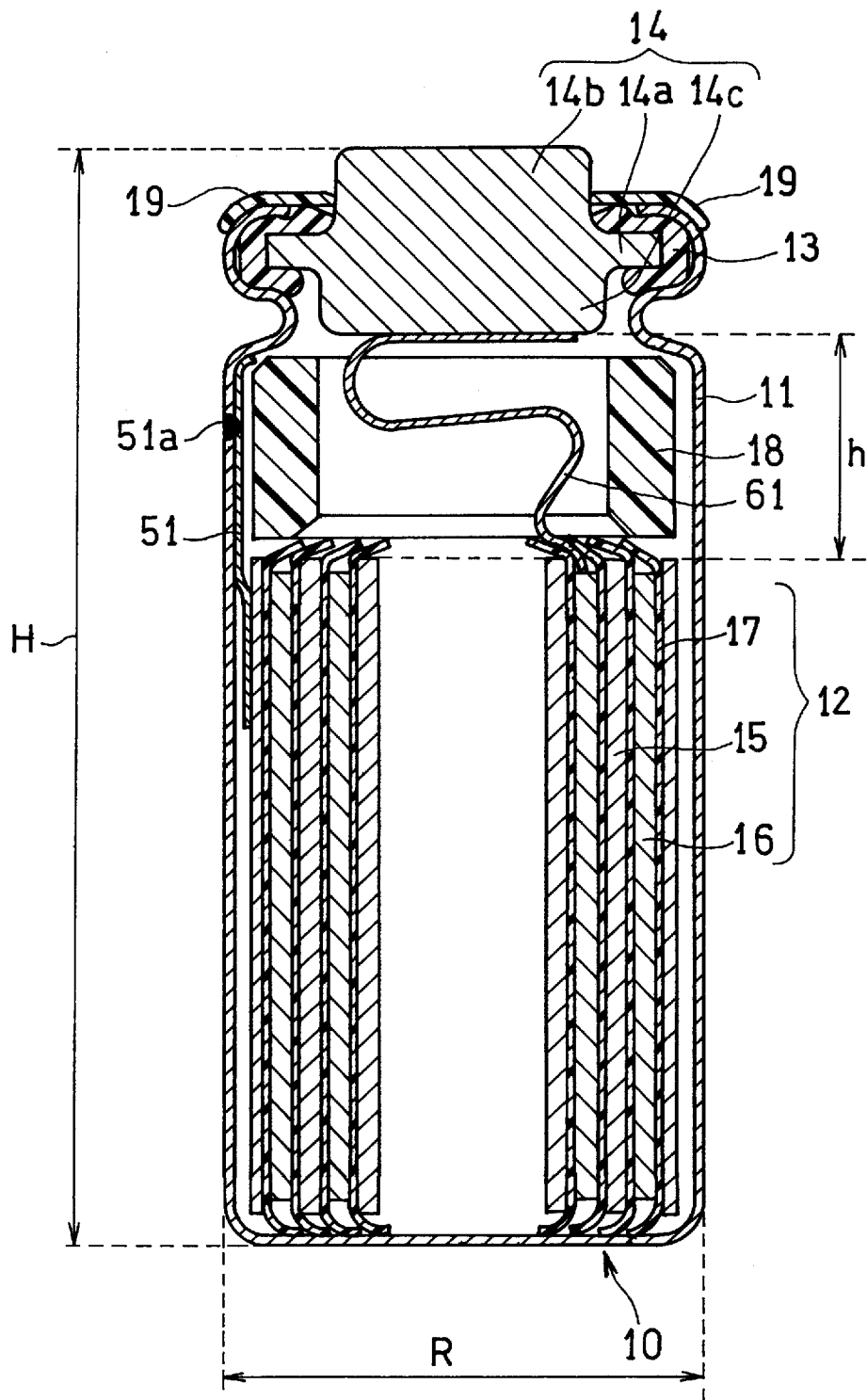
の開口端部を、ガスケットを介して前記封口板に対して内方に屈曲させることにより封口されており、

屈曲した前記開口端部の少なくとも外表面およびその周辺部には、電気絶縁性材料で形成された絶縁層が配置されている、請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項9]

前記外径Rに対する、前記封口板の底面と前記電極群の上端面との距離hの比： $h/R$ は、0.1～1.7である、請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/001097

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/04(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,  
H01M10/0566(2010.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M10/0587, H01M2/04, H01M10/052, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
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.
Y	JP 2005-85507 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), paragraphs [0056] to [0062] (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-285959 A (Toshiba Corp.), 13 October 2000 (13.10.2000), claims; paragraphs [0009], [0010] (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-220455 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), paragraph [0031]; table 1 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 March, 2014 (31.03.14)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001097

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 11-144705 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 May 1999 (28.05.1999), claims; paragraph [0007]; table 1 & US 6258477 B1 & EP 973213 A1 & WO 1999/025037 A1 & DE 69837842 D & CA 2277049 A & CN 1243606 A	1-9
Y	JP 1-294373 A (Sony Corp.), 28 November 1989 (28.11.1989), claims; example 4 (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-227368 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 September 2007 (06.09.2007), paragraph [0158] & US 2010/0015514 A1 & US 2013/0022861 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & WO 2007/055087 A1 & KR 10-2008-0056226 A & CN 101292389 A	3
A	JP 2001-229980 A (Sony Corp.), 24 August 2001 (24.08.2001), claims; paragraph [0023] & JP 4-206364 A	1-9
A	JP 2004-39587 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2012-38702 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claim 1; paragraph [0020]; table 1 & US 2012/0015238 A1 & KR 10-2012-0008467 A	1-9
A	WO 2006/049027 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), paragraph [0053] & JP 5022035 B & US 2008/0076021 A1 & CN 1993856 A & KR 10-2007-0040404 A & TW 289948 B	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M10/0587(2010.01)i, H01M2/04(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M10/0587, H01M2/04, H01M10/052, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 2005-85507 A (三洋電機株式会社) 2005.03.31, 【0056】 - 【0062】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-285959 A (株式会社東芝) 2000.10.13, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0010】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-220455 A (松下電器産業株式会社) 2007.08.30, 【0031】, 表1 (ファミリーなし)	1-9

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 31.03.2014	国際調査報告の発送日 08.04.2014
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） 松嶋 秀忠 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X 9 8 3 6

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 11-144705 A (松下電器産業株式会社) 1999. 05. 28, 特許請求の 範囲, 【0007】, 表 1 & US 6258477 B1 & EP 973213 A1 & WO 1999/025037 A1 & DE 69837842 D & CA 2277049 A & CN 1243606 A	1-9
Y	JP 1-294373 A (ソニー株式会社) 1989. 11. 28, 特許請求の範囲, 実 施例 4 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-227368 A (三菱化学株式会社) 2007. 09. 06, 【0158】 & US 2010/0015514 A1 & US 2013/0022861 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & WO 2007/055087 A1 & KR 10-2008-0056226 A & CN 101292389 A	3
A	JP 2001-229980 A (ソニー株式会社) 2001. 08. 24, 特許請求の範囲, 【0023】 & JP 4-206364 A	1-9
A	JP 2004-39587 A (松下電器産業株式会社) 2004. 02. 05, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-38702 A (三洋電機株式会社) 2012. 02. 23, 請求項 1, 【0020】, 表 1 & US 2012/0015238 A1 & KR 10-2012-0008467 A	1-9
A	WO 2006/049027 A1 (松下電器産業株式会社) 2006. 05. 11, [0053] & JP 5022035 B & US 2008/0076021 A1 & CN 1993856 A & KR 10-2007-0040404 A & TW 289948 B	1-9