



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池、特に、水分含有量の少ないリチウムイオン二次電池に関し、さらに、そのリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高い、長期信頼性に優れる等の利点により、ノート型パソコンや携帯電話等の電池として広く実用化が進められている。近年では、電子機器の高性能化や、電気自動車等への利用が進み、安全性、高容量化、高寿命化等、電池特性のさらなる改善が強く望まれている。

[0003] 例えば、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させるための耐熱性セパレータの検討が種々行われている。例えば、特許文献1には、所定の式で表される芳香族ポリアミドから構成される多孔質フィルムであって、パラ配向性を有する芳香環が全芳香環の90モル%以上を占め、フィルム同士の静摩擦係数 μ_s が0.3～1.8の範囲であり、芳香族ポリアミドの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n が $1.3 \leq M_w/M_n \leq 4.5$ である多孔質フィルムを用いた電池用セパレータが開示されている。また、特許文献2には、所定の累積粒度分布を有し、より密に充填できる正極活物質を用いた二次電池において、耐熱樹脂を含有する耐熱層と熱可塑性樹脂を含有するシャットダウン層とが積層されてなる積層多孔質フィルムからなるセパレータを用いることにより、二次電池の熱破膜を防ぐことができることが記載されている。

[0004] また、活物質についても様々な検討が行われており、例えば、高容量、高エネルギー密度を与える正極活物質として、遷移金属として主にニッケルを含む多成分系のリチウム遷移金属酸化物が注目を集めている。

- [0005] さらには、電極に安定した被膜を形成させて電池特性を改善するために、特許文献3に記載される1, 3-プロパンスルトン等、種々の電解液添加剤の検討も行われている。
- [0006] ところで、リチウムイオン二次電池に含まれる水分はLiPF₆等の支持塩と反応してHFを発生させ、電解液や活物質を劣化させるため、リチウムイオン二次電池の保存特性やサイクル特性を損ねる原因となる場合があった。また、スルホン酸エステル系化合物等の電解液添加剤を用いたリチウムイオン二次電池では、発生したHFにより添加剤が分解されることにより添加剤の効果が損なわれ、目的とする十分な電池特性が得られない場合があった。
- [0007] このような問題に対しては、例えば、特許文献4に記載の負極の製造方法のように、加熱処理により活物質の吸着水分を除去する方法等が検討されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特許第5151033号明細書
特許文献2：国際公開WO2008/062895号パンフレット
特許文献3：特開2000-3724号公報
特許文献4：特開2002-190299号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献4に記載されるように、活物質自体の吸着水分を除去した場合も、リチウムイオン二次電池の組み立て工程中に、活物質、バインダー、集電箔、外装体内壁等に水分が吸着し、リチウムイオン二次電池中の水分含有量を増加させるという課題があった。また、活物質の原料に由来する吸着水分（化学吸着水）を除去するためには比較的高温条件（120℃以上、好ましくは120℃～260℃程度）にする必要があり、従来のリチウムイオン二次電池の製造工程では、このような水分を十分に除去するこ

とが困難な場合があった。

[0010] 従って、本発明は、これらの吸着水分が十分に除去された、水分含有量の小さいリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決する手段

[0011] 本発明の一態様は、

正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記セパレータは、90℃6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であり

、

電極素子の物理吸着水の含有率が、2質量%以下である

ことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。

[0012] 本発明のさらなる一態様は、

正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記セパレータは、90℃6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であり

、

前記正極の正極活物質層の化学吸着水の含有率が、1質量%以下である

ことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。

[0013] また、本発明のさらなる一態様は、

正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液と、外装体と、を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

前記セパレータは、90℃6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であり

、

電解液を注液する前に、電極素子を90℃以上で加熱乾燥する工程を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、水分含有量の少ないリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池が有する電極素子の断面模式図である。

[図2]本発明のリチウム二次電池の一実施形態の断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る積層ラミネート型の二次電池の構造を示す模式的断面図である。

[図4]フィルム外装電池の基本的構造を示す分解斜視図である。

[図5]図4の電池の断面を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の一態様は、水分含有量の少ないリチウムイオン二次電池に関する。

[0017] 本発明の第一の実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、90℃6時間の加熱処理による収縮率が2%以下であるセパレータを有し、かつ、水分含有量の少ない電極素子を有することを特徴とする。ここで、水分含有量の少ない電極素子とは、少なくとも電解液の注液時において、電極素子の電極活物質層当たりの物理吸着水の含有率が2質量%以下である電極素子を意味する。電極素子の物理吸着水の含有率は、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0018] 本発明の第二の実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、90℃6時間の加熱処理による収縮率が2%以下であるセパレータを有し、かつ、水分含有量の少ない正極活物質層を有することを特徴とする。ここで、水分含有量の少ない正極活物質層とは、正極活物質層の化学吸着水の含有率が、3質量%以下であることを意味する。正極活物質の化学吸着水の含有率は、2質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。また、本実施形態では、さらに、電極素子の物理吸着水の含有率が上記第一の実施形態で規定した範囲であることが好ましい。

[0019] 本明細書において、上述の「物理吸着水」は、比較的低温（85℃以上120℃未満程度）で脱水可能な、水分子の吸着脱離による物理吸着による水

分を意味する。電極素子の物理吸着水の含有率は、測定対象の電極素子の活物質層を速やかに切断して細かくし、150℃でカールフィッシャー法にて水分量を測定している。

[0020] 本明細書において、上述の「化学吸着水」は、活物質の原料等に由来する化学吸着による水分を意味し、脱水には比較的高温（120℃以上、好ましくは120℃～260℃程度）が必要とされる。正極活物質層の化学吸着水率は、以下の手順により測定することができる。

[0021] 1. リチウムイオン二次電池を露点マイナス40℃以下の環境下で分解し正極活物質層を取り出して細かく切断し、窒素雰囲気下、150℃で1時間保持して予備乾燥することによって電解液および物理吸着水を除去し、正極活物質層の重量（A）（mg）を測定する。

[0022] 2. 次に、予備乾燥した後の正極活物質層を260℃で30分保持することにより発生した水分量（B）（mg）をカールフィッシャー電量滴定法（JIS K0113）により測定する。

[0023] 3. 260℃30分間保持することにより脱離する化学吸着水率（質量％）を以下の式により算出する。

[0024]
$$\frac{\text{予備乾燥した後の正極活物質層から発生した水分量 (B) (mg)}{\text{予備乾燥した後の正極活物質層の重量 (A) (mg)} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

[0025] 電極素子及び／又は正極活物質層の水分含有量を上記の範囲とすることにより、水分に起因する電池の劣化を抑制し、保存特性やサイクル特性等の電池特性を改善することができる。

[0026] 以下、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成、および各構成要素の例を説明する。

[0027] <二次電池の構成>

本実施形態に係る二次電池は、正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液とが外装体に内包された構成とすることができる。

[0028] <電極素子>

図1は、本発明の一実施形態に係る積層ラミネート型の二次電池が有する

電極素子の構造を示す模式的断面図である。この電極素子は、1つ又は複数の正極cおよび1つ又は複数の負極aが、セパレータbを挟みつつ交互に積み重ねられて形成されている。各正極cが有する正極集電体eは、正極活物質層に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所には正極端子fが溶接されている。各負極aが有する負極集電体dは、負極活物質層に覆われていない端部で互いに溶接され電氣的に接続され、さらにその溶接箇所には負極端子gが溶接されている。

[0029] <セパレータ>

本実施形態に係るセパレータとしては、熱収縮率の小さいセパレータを用いることが好ましい。具体的には、90℃6時間の加熱処理による収縮率が2%以下であるものが好ましく、1%以下であるものがより好ましく、0.5%以下であるものがさらに好ましい。また、0%（収縮しない）であることも好ましい。

[0030] なお、セパレータの熱収縮率は以下の方法により測定される。セパレータを、幅1cm長さ10cmの短冊状の断片に切り出し、長辺の両端から1cmの点（計2点）に印を付け、加熱処理前の2点の間隔（A）を測定する。次いで、当該セパレータ断片を、90℃の恒温槽中に実質的に張力を掛けない状態で6時間静置し、次いで室温（例えば25℃）まで冷却後2点の間隔（B）を測定する。セパレータの収縮率は、

$$\{ \text{熱処理前の2点の間隔 (A)} - \text{熱処理後の2点の間隔 (B)} \} / \text{熱処理前の2点の間隔 (A)} \times 100\%$$

として算出される。セパレータの長手方向および幅方向にそれぞれ5回測定し平均値を求め、長手方向と幅方向の収縮率が異なる場合は、数値の大きな方を本明細書における収縮率とする。

[0031] 熱収縮率の小さいセパレータを用いることにより、リチウムイオン二次電池の耐熱性を高めることができる。さらに、90℃6時間の加熱処理による収縮率の小さいセパレータを用いることにより、後述するように、90℃以上の加熱乾燥工程を含む製造方法を採用した場合も、セパレータの熱収縮によ

る電池性能の低下を抑制することができる。

[0032] セパレータの構成材料は、上記の収縮率を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、熱溶融温度または熱分解温度が160℃以上、好ましくは180℃以上の耐熱性樹脂成分を用いることができる。

[0033] このような耐熱性樹脂成分としては、ポリエチレンテレフタレート、セルロース、アラミド、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂等が挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、セルロース、アラミド、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂が好ましく、特に、耐熱性が300℃以上であり、熱収縮が小さく形状保持性が良好であることから、アラミド、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂がより好ましく、アラミド、ポリイミド、ポリアミド樹脂がさらに好ましい。特に、アラミド樹脂から構成されるセパレータは、電池に優れた耐熱性を与えることができる一方で、水分含有量が比較的高く水分による電池特性の劣化が課題となる場合があった。しかし、本実施形態に係る構成とすることにより、電池の水分含有量を少なくし、電池特性の劣化を抑制することができる。

[0034] なお、本明細書において、「熱溶融温度」とはJIS K 7121に準じて示差走査熱量測定(DSC)により測定される温度を表し、「熱分解温度」とは熱重量測定装置を用いて空気気流中で25℃から10℃/分で昇温したときに10%重量が減少したときの温度(10%重量減少温度)を表し、また「耐熱性が300℃以上」とは少なくとも300℃において軟化等の変形が見られないことを意味する。また、本明細書において「熱溶融または熱分解温度が160℃以上」とは、熱溶融温度及び熱分解温度のいずれか低い方の温度が160℃以上であることを表し、例えば、昇温時に溶融せずに分解する樹脂の場合、熱分解温度が160℃以上であることを意味する。

[0035] アラミドは、1種または2種以上の芳香族基がアミド結合により直接連結されている芳香族ポリアミドである。芳香族基としては、例えばフェニレン基が挙げられ、また、2個の芳香環が酸素、硫黄またはアルキレン基(例え

ば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等)で結合されたものであってもよい。これらの2価の芳香族基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、ハロゲン(クロル基等)等が挙げられる。アמיד結合は、パラ型およびメタ型のいずれであってもよい。

[0036] 本実施形態において好ましく使用できるアמידとしては、例えば、ポリメタフェニレンイソフタルアמיד、ポリパラフェニレンテレフタルアמיד、コポリパラフェニレン3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアמיד等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0037] セパレータの構造としては、良好なりチウムイオン透過性と機械強度を有するものであれば任意の構造を採用することができ、例えば、織布や不織布等の繊維集合体、および微多孔膜を用いることができる。また、異なる2種以上の構造および/または成分を組み合わせた構成であってもよい。中でも、不織布セパレータはデンドライト状に金属リチウムが生成すると、マイクロショートによる自己放電不良を起こしやすいので、微多孔膜が好ましい。また、後述する90℃以上の加熱乾燥工程を含む製造方法を採用する場合、融点の低いポリオレフィンを含まないことが好ましく、例えば、アמיד樹脂等の耐熱性樹脂の単層の微多孔膜が好ましい。

[0038] また、一実施形態では、さらに、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、チタン等の酸化物または窒化物、例えば、アルミナ、ベーマイト、シリカ微粒子等の無機フィラーを含む層を有していてもよい。

[0039] 本実施形態におけるセパレータは、その平均空隙径が0.01 μ m以上であることが好ましく、0.05 μ m以上であることがより好ましく、0.1 μ m以上であることがさらに好ましい。平均空隙径が0.1 μ m以上であることにより、より良好なりチウムイオン透過性を維持することができる。また、平均空隙径が1.5 μ m以下であることが好ましく、1 μ m以下であることがより好ましく、0.5 μ m以下であることがさらに好ましい。平均空

隙径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、リチウムの析出による短絡を抑制することができる。また、同様の観点から、不織布の最大空隙径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。不織布の空隙径は、SIM-F-316記載のバブルポイント法およびミンフロー法により測定することができる。また、平均空隙径は、セパレータの任意の5箇所での測定値の平均値とすることができる。

[0040] また、本実施形態に係るセパレータは、その空隙率が40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。また、90%以下であることが好ましく、80%以下であることがより好ましい。空隙率を上記範囲内とすることにより、十分な機械的強度と、良好なレート特性を得ることができる。なお、セパレータの空隙率は、JIS P 8118に準じて嵩密度を測定し、

$$\text{空隙率 (\%)} = [1 - (\text{嵩密度 } \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} / \text{材料の理論密度 } \rho_0 \text{ (g/cm}^3\text{)})] \times 100$$

として算出することができる。その他の測定方法としては、電子顕微鏡による直接観察法、水銀ポロシメータによる圧入法が挙げられる。

[0041] 本実施形態におけるセパレータの厚みは、特に限定されるものではないが、一般に $8\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $9\ \mu\text{m}$ 以上 $27\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。セパレータの厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以上であると、二次電池の安全性をより高めることができる。また、セパレータの厚みを $25\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、良好な充放電レートを保つことができる。

[0042] <正極>

本実施形態に係る正極は、正極集電体と、正極集電体の片面または両面に形成された正極活物質層とを有する。

[0043] (正極活物質)

正極活物質としては、リチウムを吸蔵放出し得る材料であれば特に限定されず、公知の正極活物質を用いることができる。

[0044] 高エネルギー密度化の観点からは、高容量の化合物を含むことが好ましい。高容量の化合物としては、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) またはニッケル酸リチウムのNiの一部を他の金属元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物が挙げられ、下式 (A) で表される層状リチウムニッケル複合酸化物が好ましい。

[0045] $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (A)
 (但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 1.5$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Mg、Ba、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)

[0046] 正極活物質の一態様として、式 (A) 中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 1.2$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。

[0047] 高容量の観点では、Niの含有量が高いこと、いわゆるハイニッケルのリチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。このような化合物は、Ni含量が高いために高容量であり、かつ、Niの一部が置換されているために、 LiNiO_2 と比較して高寿命である。ハイニッケルのリチウムニッケル複合酸化物の一態様として、下記式 (1) で表される化合物が挙げられる。

[0048] $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Me}_\gamma\text{O}_2$ (1)
 (式 (1) 中、 $0.9 \leq \alpha \leq 1.5$ 、 $\beta + \gamma = 1$ 、 $0.5 \leq \beta < 1$ 、MeはCo、Mn、Al、Fe、Mg、Ba、Ti、Bから成る群より選ばれる少なくとも1種である。)

[0049] 式 (1) において、 α は $1 \leq \alpha \leq 1.2$ であることがより好ましい。 β は $\beta \geq 0.6$ であることがより好ましく、 $\beta \geq 0.7$ であることがさらに好ましく、 $\beta \geq 0.8$ であることが特に好ましい。また、Meは、Co、Mn、Al、Feから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、Co、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0050] 式 (1) で表される化合物としては、例えば、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1.2$ 好ましくは $1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、

$\gamma \leq 0.2$ (以下、NCMと略記することがある)、 $\text{Li}_\alpha \text{Ni}_\beta \text{Co}_\gamma \text{Al}_\delta \text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1.5$ 好ましくは $1 \leq \alpha \leq 1.5$ より好ましくは $1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.6$ 好ましくは $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$) (以下、NCAと略記することがある) 等が挙げられ、特に、 $\text{Li}_\alpha \text{Ni}_\beta \text{Co}_\gamma \text{Mn}_\delta \text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.8$ 、 $\gamma \leq 0.2$)、または $\text{LiNi}_\beta \text{Co}_\gamma \text{Mn}_\delta \text{O}_2$ ($0.75 \leq \beta \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq \gamma \leq 0.15$ 、 $0.10 \leq \delta \leq 0.20$) で表される化合物が好ましい。具体的には、例えば、 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Mn}_{0.15} \text{Co}_{0.05} \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.1} \text{Mn}_{0.1} \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{O}_2$ 等を好ましく用いることができる。

[0051] 上記ハイニッケルのリチウムニッケル複合酸化物は、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、高容量化の観点では、上記ハイニッケルのリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質中75質量%以上含むことが好ましく、85質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましく、100質量%であってもよい。

[0052] また、熱安定性の観点では、Niの含有量が0.5を超えないこと、即ち、式(A)において、 x が0.5以上であることも好ましい。式(A)において、 $0 < y \leq 1.2$ であることがより好ましい。また特定の遷移金属が半数を超えないことも好ましい。このような化合物としては、 $\text{Li}_\alpha \text{Ni}_\beta \text{Co}_\gamma \text{Mn}_\delta \text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1.2$ 好ましくは $1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $0.2 \leq \beta \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq \delta \leq 0.4$) が挙げられる。より具体的には、 $\text{LiNi}_{0.4} \text{Co}_{0.3} \text{Mn}_{0.3} \text{O}_2$ (NCM433と略記)、 $\text{LiNi}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.3} \text{O}_2$ (NCM523と略記)、 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.3} \text{Mn}_{0.2} \text{O}_2$ (NCM532と略記) など (但し、これらの化合物においてそれぞれの遷移金属の含有量が10%程度変動したものも含む) を挙げるができる。

[0053] また、式(A)で表される化合物を2種以上混合して使用してもよく、例

例えば、NCM532またはNCM523とNCM433とを9:1~1:9の範囲（典型的な例として、2:1）で混合して使用することも好ましい。さらに、式（1）においてNiの含有量が高い材料（ β が0.6以上）と、Niの含有量が0.5を超えない材料（ β が0.5以下、例えばNCM433）とを混合することで、高容量で熱安定性の高い電池を構成することもできる。

[0054] 上記以外にも正極活物質として、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等の層状構造またはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； LiCoO_2 またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの；及び LiFePO_4 などのオリビン構造を有するもの等が挙げられる。さらに、これらの金属酸化物をAl、Fe、P、Ti、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La等により一部置換した材料も使用することができる。

[0055] 上記に記載した正極活物質はいずれも、1種を単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

[0056] 正極活物質の中心粒径は、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましい。粒径を $0.02 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、正極活物質の構成元素の溶出をより抑制でき、また、電解液との接触による劣化をより抑制できる。また、粒径を $50 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、リチウムイオンの挿入脱離がスムーズに行われ易くなり、抵抗をより低減することができる。中心粒径は、50%累積径D50であり、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定できる。

[0057] また、正極活物質の比表面積は、例えば $0.01 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ であり、 $0.05 \sim 4 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。比表面積をこのような範囲とすることにより、電解液との接触面積を適当な範囲に調整することができる。つまり、比表面

積を $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、リチウムイオンの挿入脱離がスムーズに行われ易くなり、抵抗をより低減することができる。また、比表面積を $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることにより、電解液の分解が促進することや、活物質の構成元素が溶出することをより抑制することができる。比表面積は、通常のBET比表面積測定法により測定できる。さらに、本発明の一実施形態によれば、BET比表面積が $0.5\sim 2.5\text{ m}^2/\text{g}$ である正極活物質も好ましく用いることができる。

[0058] また、上述のリチウム遷移金属化合物は、一次粒子、一次粒子が凝集して形成された二次粒子、又は一次粒子および二次粒子の混合物で構成されている。

[0059] 上述のリチウム遷移金属化合物は、一般に、Li原料には、LiOH、LiHCO₃、Li₂CO₃、Li₂O、Li₂SO₄などのLi原料；NiO、Ni(OH)₂、NiSO₄、Ni(NO₃)₂などのNi原料；さらに、それぞれの置換元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫化物等；を、目的の金属組成比となるように混合し、空气中または酸素中で焼成することによって製造することができる。

[0060] (正極用結着剤)

正極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸等を用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2～10質量部が好ましい。

[0061] (正極用導電補助剤)

正極活物質を含む塗工層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、鱗片状、煤状、線維状の炭素質微粒子等、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相法炭素繊維等が挙げられる。正極用導電補助剤の含有量は、正極活物質100質量部に対して、1～5質量部とすることが好ましい。

[0062] (正極集電体)

正極集電体としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄・ニッケル・クロム・モリブデン系のステンレスを用いた集電体を用いることができる。

[0063] 本実施形態に係る正極は、公知の方法により製造することができる。一例としては、正極活物質、結着剤、及び必要により導電補助材等、並びに分散媒を含むスラリーを集電体に塗布し、乾燥して分散媒を除去し、次いで、必要によりプレス・成形することにより得ることができる。正極活物質層は、集電体が正極端子と接続する延長部を有するように形成され、すなわち、この延長部には正極活物質層は塗工されない。

[0064] <負極>

本実施形態に係る負極は、負極集電体と、負極集電体の片面または両面に形成された負極活物質層とを有する。

[0065] 本実施形態における負極活物質は、特に制限されるものではなく、例えば、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料、リチウムと合金可能な金属、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物等が挙げられる。

[0066] 炭素材料としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛等）、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物等が挙げられる。ここで、結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

- [0067] 金属としては、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの金属又は合金は1種以上の非金属元素を含んでもよい。
- [0068] 金属酸化物としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物等が挙げられる。負極活物質として酸化スズ若しくは酸化シリコンを含むことが好ましく、酸化シリコンを含むことがより好ましい。これは、酸化シリコンは、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。なお、金属酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エックス線回折測定（一般的なXRD測定）にて確認することができる。具体的には、金属酸化物がアモルファス構造を有しない場合には、金属酸化物に固有のピークが観測されるが、金属酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有する場合は、金属酸化物に固有ピークがブロードとなって観測される。
- [0069] なお、炭素材料、金属、金属酸化物を単独で用いずに、混合して用いることもできる。例えば、黒鉛と非晶質炭素のように、同種の材料同士を混合してもよいし、黒鉛とシリコンのように、異種の材料を混合しても構わない。一実施形態では、高エネルギー密度の観点から、黒鉛等の炭素材料に加えて、活物質中0.01~20質量%の金属Si及び/又は SiO_x ($0 < x \leq 2$)を含むことも好ましい。
- [0070] 負極活物質の形態は、特に制限するものではないが、粒子状のものを用いることができる。負極活物質の平均粒径は0.1 μm 以上20 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以上15 μm 以下であることがより好ましく、1 μm 以上10 μm 以下であることがさらに好ましい。ここで、平均粒径

は、50%累積径D50（メジアン径）であり、レーザー回折散乱法による粒度分布測定により得られる。負極活物質の平均粒径が小さ過ぎると粉落ちが増え、サイクル特性が低下する場合がある。また、平均粒径が大き過ぎるとリチウムイオンの移動が阻害される場合がある。

[0071] 負極活物質の比表面積は、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましく、一方、 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。ここで、比表面積は、通常のBET比表面積測定法により得られる。さらに、本発明の一実施形態によれば、BET比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である負極活物質も好ましく用いることができる。

[0072] （負極用結着剤）

負極用結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸等を用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。また、スチレンーブタジエン共重合ゴムとカルボキシメチルセルロースを混合させて、結着剤とすることも出来る。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質100質量部に対して、1～20質量部が好ましい。

[0073] （負極用導電補助材）

負極活物質を含む塗工層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、鱗片状、煤状、線維状の炭素質微粒子等、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相法炭素繊維等が挙げられる。導電補助材の含有量は、負極活物質100質量部に対して、0.3～5質量部が好ましい。

[0074] (負極用集電体)

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、クロム、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特に、銅、あるいは銅の合金が好ましい。

[0075] 本実施形態に係る負極は、公知の方法により製造することができる。一例として、負極活物質、結着剤、及び必要により導電補助材等、並びに分散媒を含むスラリーを、乾燥後の塗布量が所望の範囲となるように集電体に塗布し、乾燥して分散媒を除去し、次いで、所望の電極密度が得られるようにプレス・成形することにより得ることができる。負極活物質層は、集電体が負極端子と接続する延長部を有するように形成され、すなわち、この延長部には負極活物質層は塗工されない。

[0076] <電解液>

本実施形態に係る二次電池の電解液としては、電池の動作電位において安定な非水溶媒と支持塩を含む非水電解液が好ましい。

[0077] 非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC) 等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類などの非プロトン性有機溶媒、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子で置換したフッ素化非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。

[0078] これらの中でも、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ジメチルカーボネート (DM

C)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(MEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の環状または鎖状カーボネート類を含むことが好ましい。

[0079] 非水溶媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0080] 支持塩としては、例えばリチウム塩を使用することができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、リチウムイミド塩、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 等が挙げられる。リチウムイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 k および m は、それぞれ独立して自然数であり、好ましくは1または2である。)が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。低コスト化の観点からは LiPF_6 が好ましい。

[0081] 電解液中のリチウム塩の濃度としては、 0.7mol/L 以上 2.0mol/L 以下であることが好ましい。リチウム塩の濃度を 0.7mol/L 以上とすることにより、十分なイオン導電性が得られる。また、リチウム塩の濃度を 2.0mol/L 以下とすることにより、粘度を低くすることができ、リチウムイオンの移動が妨げられない。

[0082] 本実施形態に係る電解液は、さらに、添加剤を含むことができる。添加剤としては特に限定されず、被膜形成添加剤、過充電防止剤、界面活性剤等を挙げることができる。

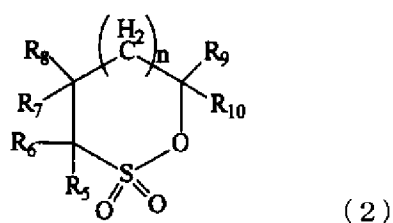
[0083] 中でも、本実施形態において好ましい添加剤としては、スルホン酸エステル化合物等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、環状モノスルホン酸エステル化合物、環状ジスルホン酸エステル化合物、及び鎖状スルホン酸エステル化合物等を挙げることができる。

[0084] これらの添加剤は、二次電池の充放電に伴い電極上に被膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制し、電池の寿命特性を向上させることができる。一方で、これらの添加剤は、電池中の水分含有量が多い場合、水分と支持塩の反応により発生する水素イオンがエステル結合に作用するため分解され易く

、添加剤の効果が得られない場合があった。しかし、本実施形態に係る水分含有量の少ないリチウムイオン二次電池では、水分による添加剤の分解を抑制し、より効果的に被膜を形成することができるため、優れた長寿命化の効果を得ることができる。

[0085] 環状モノスルホン酸エステル化合物としては、例えば、下記式(2)で表される化合物を挙げることができる。

[0086] [化1]



(式(2)において、 n は0以上2以下の整数である。また、 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキル基、及び炭素数1～6のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子又は基を示す。)

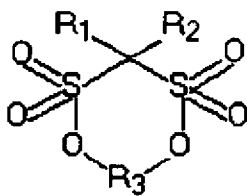
[0087] 式(2)で示される化合物において、 n は0又は1が好ましく、 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～12のアルキル基、及び炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素数1～5のポリフルオロアルキル基がより好ましい。さらに好ましくは、 $R_5 \sim R_{10}$ の全てが水素原子、又は $R_5 \sim R_{10}$ の1つもしくは2つが炭素数1～5のポリフルオロアルキル基で他が水素原子である。上記の炭素数1～5のポリフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

[0088] 環状モノスルホン酸エステル化合物の例としては、1, 3-プロパンスル

トン、1, 2-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 2-ブタンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、1, 3-ペンタンスルトン等が挙げられる。

[0089] 環状ジスルホン酸エステル化合物としては、下記式(3)で表される化合物を挙げるができる。

[0090] [化2]



(3)

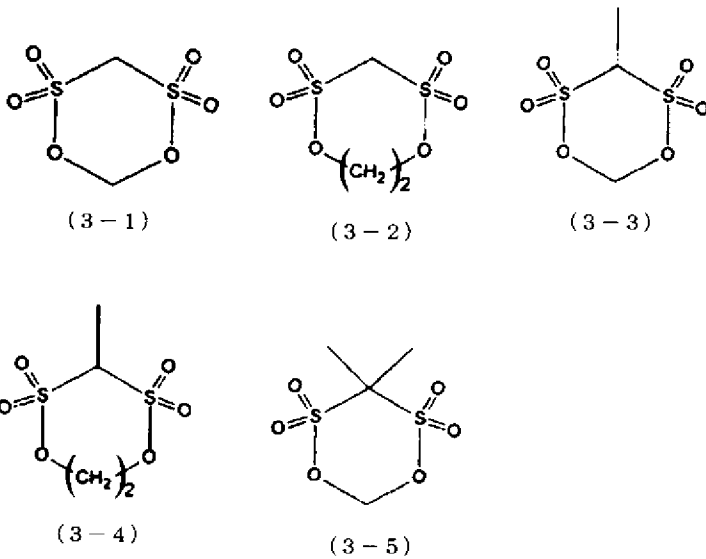
[0091] 式(3)において、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン基、アミノ基からなる群の中から選ばれる置換基である。 R_3 は炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、または、エーテル基を介してアルキレン単位もしくはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数2～6の2価の基を示す。)

[0092] 式(3)において、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン基であることが好ましく、 R_3 は、炭素数1または2のアルキレン基またはフルオロアルキレン基であることがより好ましい。

[0093] 式(3)で表される環状ジスルホン酸エステルの好ましい化合物としては、例えば以下の化合物を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

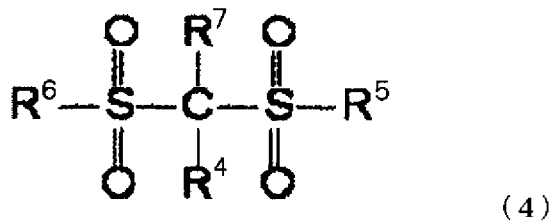
[0094]

[化3]



[0095] 鎖状ジスルホン酸エステルとしては、例えば、下記式(4)で表される鎖状ジスルホン酸エステルを挙げることができる。

[0096] [化4]



[0097] 式(4)において、 R^4 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}_3$ (X_3 は炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$ (Y_1 は炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{COZ}$ (Z は水素原子、または炭素数1~5のアルキル基)、及びハロゲン原子から選ばれる原子または基を示す。 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、フェノ

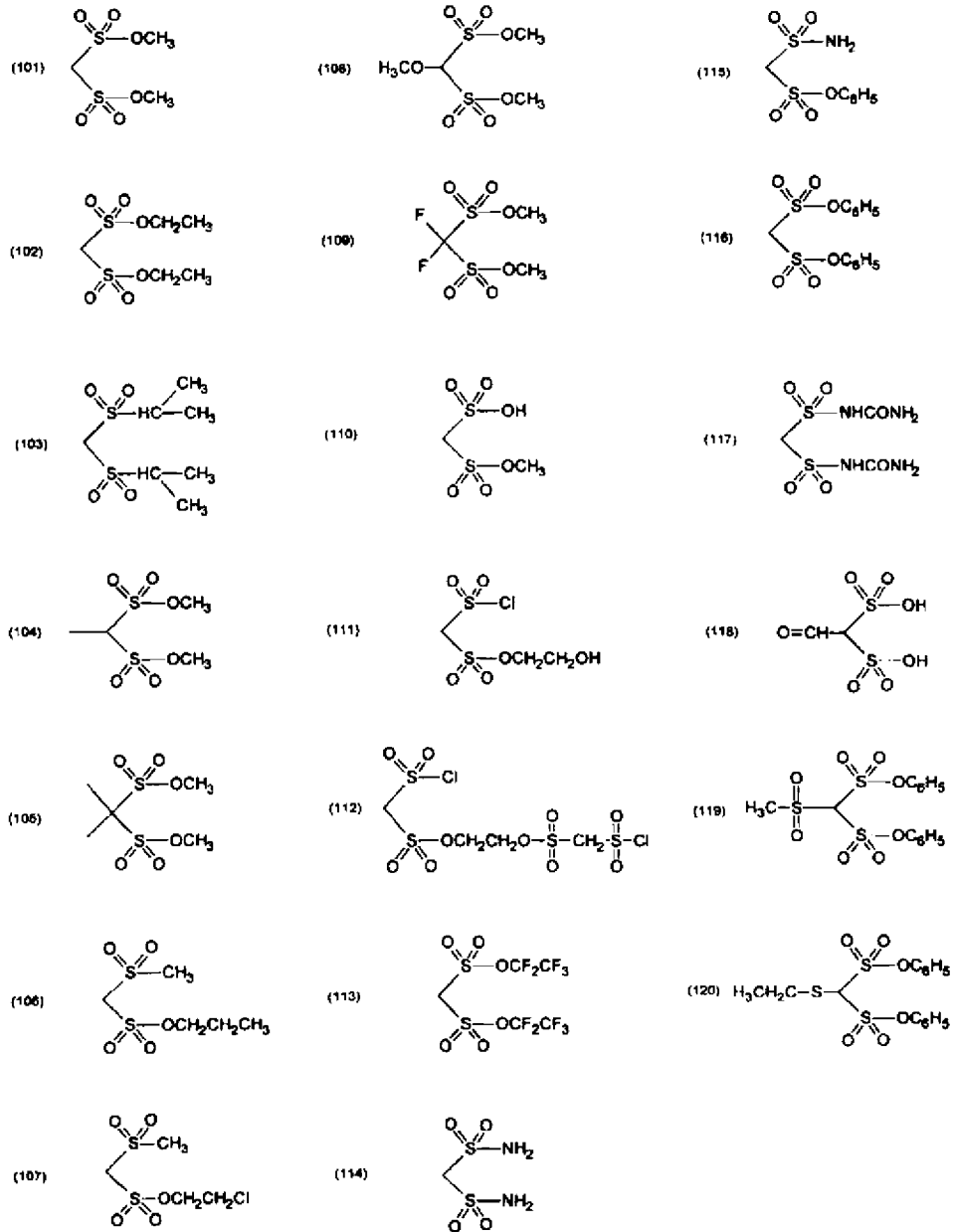
キシ基、炭素数 1～5 のフルオロアルキル基、炭素数 1～5 のポリフルオロアルキル基、炭素数 1～5 のフルオロアルコキシ基、炭素数 1～5 のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-NX_4X_5$ (X_4 及び X_5 は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1～5 のアルキル基)、及び $NY_2CONY_3Y_4$ ($Y_2\sim Y_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1～5 のアルキル基) から選ばれる原子または基を示す。)

[0098] 式 (4) において、 R^4 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 もしくは 2 のアルキル基、炭素数 1 もしくは 2 のフルオロアルキル基、またはハロゲン原子であることが好ましく、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～3 のフルオロアルキル基、水酸基またはハロゲン原子であることがより好ましい。

[0099] 式 (4) で表される鎖状ジスルホン酸エステル化合物の例としては、以下の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0100]

[化5]



[0101] 式(4)で表される鎖状ジスルホン酸エステル化合物の特に好ましい化合物としては、例えば、 R^4 及び R^7 が水素原子であり、 R^5 及び R^6 がメトキシ基である化合物(化合物(101))を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0102] 本実施形態に用いるスルホン酸エステル化合物としては、中でも、被膜形

成効果、入手容易性、コストの点から、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン等の環状モノスルホン酸エステル化合物、及び、メチレンメタンジスルホン酸エステル化合物（化合物（3-1））等の環状ジスルホン酸エステル化合物が好ましい。

[0103] 硫黄系添加剤の含有量は、電解液中0.005質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。0.005質量%以上含有することにより、十分な被膜効果を得ることができる。また、含有量が10質量%以下であると電解液の粘性の上昇、及びそれに伴う抵抗の増加を抑制することができる。

[0104] 硫黄系添加剤は1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0105] <外装体>

外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、例えば、アルミニウム、シリカ、アルミナをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。フィルム以外の外装体としては、金属（ステンレス、アルミニウム等）ケースや樹脂ケースが挙げられる。外装体は、単一の部材で構成してもよいし、複数の部材を組合せて構成してもよい。一実施形態では、軽量化、放熱性、易加工性の観点からはアルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。また、別の実施形態では、本発明に係る製造方法における加熱乾燥工程において、より高温条件を適用できる観点から、金属外装体を用いることが好ましい。

[0106] <二次電池の構成>

二次電池は、電極の構造や形状等の違いにより、円筒型、偏平巻回角型、積層角型、コイン型、偏平巻回ラミネート型、積層ラミネート型の種々のタイプを選択することができる。本発明はいずれのタイプの二次電池にも適用することができるが、安価かつ電極積層数の変更によるセル容量の設計の自

由度に優れていると言う点で、積層ラミネート型が好ましい。

[0107] 図2に、本実施形態に係る二次電池の一例として、ラミネートタイプの二次電池を示す。正極活物質を含む正極活物質層1と正極集電体3とからなる正極と、負極活物質層2と負極集電体4とからなる負極との間に、セパレータ5が挟まれている。正極集電体3は正極リード端子8と接続され、負極集電体4は負極リード端子7と接続されている。外装体には外装ラミネート6が用いられ、二次電池内部は電解液で満たされている。なお、電極素子（「電池要素」又は「電極積層体」ともいう）は、図3に示すように、複数の正極及び複数の負極がセパレータを介して積層された構成とすることも好ましい。

[0108] ラミネート型に用いるラミネート樹脂フィルムとしては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン箔等が挙げられる。金属ラミネート樹脂フィルムの熱溶着部の材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性高分子材料が挙げられる。また、金属ラミネート樹脂層や金属箔層はそれぞれ1層に限定されるものではなく、2層以上であってもよい。

[0109] さらに、別の態様としては、図4および図5のような構造の二次電池としてもよい。この二次電池は、電池要素20と、それを電解質と一緒に収容するフィルム外装体10と、正極タブ51および負極タブ52（以下、これらを単に「電極タブ」ともいう）とを備えている。

[0110] 電池要素20は、図5に示すように、複数の正極30と複数の負極40とがセパレータ25を間に挟んで交互に積層されたものである。正極30は、金属箔31の両面に電極材料32が塗布されており、負極40も、同様に、金属箔41の両面に電極材料42が塗布されている。なお、本発明は、必ずしも積層型の電池に限らず巻回型などの電池にも適用しうる。

[0111] 図2の二次電池は電極タブが外装体の両側に引き出されたものであったが、本発明を適用しうる二次電池は図4のように電極タブが外装体の片側に引き出された構成であってもよい。詳細な図示は省略するが、正極および負極

の金属箔は、それぞれ、外周の一部に延長部を有している。負極金属箔の延長部は一つに集められて負極タブ52と接続され、正極金属箔の延長部は一つに集められて正極タブ51と接続される（図5参照）。このように延長部どうし積層方向に一つに集めた部分は「集電部」などとも呼ばれる。

[0112] フィルム外装体10は、この例では、2枚のフィルム10-1、10-2で構成されている。フィルム10-1、10-2どうしは電池要素20の周辺部で互いに熱融着されて密閉される。図4では、このように密閉されたフィルム外装体10の1つの短辺から、正極タブ51および負極タブ52が同じ方向に引き出されている。

[0113] 当然ながら、異なる2辺から電極タブがそれぞれ引き出されていてもよい。また、フィルムの構成に関し、図4、図5では、一方のフィルム10-1にカップ部が形成されるとともに他方のフィルム10-2にはカップ部が形成されていない例が示されているが、この他にも、両方のフィルムにカップ部を形成する構成（不図示）や、両方ともカップ部を形成しない構成（不図示）なども採用しうる。

[0114] 本実施形態に係る電極素子及び／又は正極活物質層の水分含有量が少ない構成とすることにより、特に、以下に例示するような「水分を吸着し易い電極」を用いた場合に、高い電池特性改善効果を得ることができる。

[0115] a：原料としてLiOH、LiHCO₃、Ni(OH)₂、及びNiSO₄からなる群より選択される1種以上、特にLiOHを用いて製造されたリチウム遷移金属化合物を含む正極。特に、前述の式(1)で表されるリチウムニッケル複合化合物を含む正極。

[0116] このような正極活物質は、原料由来の不純物に由来する化学吸着水を含み、リチウムイオン二次電池の水分含有量増加の原因となる場合がある。

[0117] b：一次粒子が凝集した二次粒子を主として含むNCA及び／又はNCMを含む正極。

[0118] このような正極活物質は、正極活物質層を形成した際に割れやすいため水分の再吸着量が大きく、リチウムイオン二次電池の水分含有量増加の原因と

なる場合がある。

[0119] c : 比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である正極活物質を含む正極。

d : 比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である負極活物質を含む負極。

e : 親水性バインダー、例えば SBR、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸化合物、等を含む電極。

[0120] これらの材料は、水分吸着率が高いため水分の再吸着量が大きく、リチウムイオン二次電池の水分含有量増加の原因となる場合がある。

[0121] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池のように、電極素子及び／又は正極活物質層の水分含有量を小さくする構成とすることにより、上記例示した水分を吸着し易い電極を用いた場合にもリチウムイオン二次電池の水分含有量を確実に少なくすることができる。

[0122] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、以下の製造方法により製造することができる。

[0123] <二次電池の製造方法>

本発明のさらなる一態様は、水分含有量の少ないリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

[0124] 積層型のリチウムイオン二次電池を例にリチウムイオン二次電池の製造工程の一例を説明する。まず、乾燥空気または不活性雰囲気において、正極および負極をセパレータを介して対向配置して、電極素子を形成する。次に、この電極素子を外装体に収容し、次いで電解液を注液して電極に電解液を含ませる。その後、外装体の開口部を封止して二次電池を完成する。ここで、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、

(1) セパレータの 90°C 6 時間の加熱処理時の収縮率が 2% 以下であり、

(2) 上記の製造工程中、電極素子を 90°C 以上で加熱乾燥する工程を含むことを特徴とする。電極素子を加熱乾燥する工程は、電極素子を外装体に収容する前に行ってもよいし、電極素子を外装体に収容した状態で行ってもよい。

[0125] 本実施形態に係る製造方法では、 90°C 6 時間の加熱処理時の収縮率が 2

%以下であるセパレータを用いたことにより、リチウムイオン二次電池の半製品の状態、すなわち、少なくとも電極素子を作製した状態で加熱乾燥を行うことができる。そのため、加熱乾燥により水分を除去した後、速やかに電解液の注液を行うことができる。このため、二次電池の組立て工程中における水分の再吸着を十分に抑制することができる。さらに、高耐熱性のセパレータを用いたことにより、より高温で電極素子の加熱乾燥を行うことができる。これにより、物理吸着水に加えて、化学吸着水を除去することができる。この結果、水分含有量がより少なく、水分による電池特性の劣化が抑制されたりリチウムイオン二次電池を製造することができる。

[0126] 一実施形態では、水分の除去効率の観点から、加熱乾燥を行う工程の温度条件を100℃以上とすることが好ましい。さらに、化学吸着水の除去効率の観点からは、120℃以上で行うことが好ましく、130℃以上で行うことがより好ましい。温度条件の上限は、加熱乾燥工程に供されるリチウムイオン二次電池の構成部材の耐熱性を考慮して選択することができるが、一般には220℃以下であり、また、ラミネートフィルム外装体を使用する場合、一般には160℃以下であることが好ましい。なお、加熱乾燥の温度は、後述するように、外装体の材料や製造環境（湿度条件）等を考慮して、適宜選択することができる。

[0127] また、加熱乾燥を行う時間は、温度条件等との組合せにより適宜決定することができるが、例えば、20分以上であることが好ましく、6時間以上であることが好ましい。また、生産効率の観点からは24時間以下とすることが好ましい。

[0128] 加熱乾燥を行う環境としては、窒素などの不活性気体下で行うことが好ましい。また、水分の除去効率の観点からは、0.1以下の減圧下で行うことが好ましい。

[0129] 以下、本発明に係る製造方法の実施の形態を例示するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

[0130] （実施の形態1）

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、
正極、負極およびセパレータを有する電極素子を作製する工程と、
作製した電極素子をラミネート外装体に收容する工程と、
ラミネート外装と、ラミネート外装体に收容された電極素子とを、90℃以上160℃以下、例えば、90℃以上100℃以下において加熱乾燥する工程と、
次いで、電解液を注液し、ラミネート外装体を封止する工程と、
を含む。

[0131] 実施の形態1によれば、電極素子を外装体に收容した状態で高温乾燥工程を行うため、電解液の注液直前まで高温乾燥条件を維持することができ、高温乾燥工程後の水分の吸着をより抑制することができる。

[0132] (実施の形態2)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、
正極、負極およびセパレータを有する電極素子を作製する工程と、
作製した電極素子を、90℃以上、160℃以下において加熱乾燥する工程と、
加熱乾燥させた電極素子を、外装体に收容する工程と、
次いで、電解液を注液し、外装体を封止する工程と、
を含む。

[0133] 実施の形態2によれば、外装体の耐熱温度を考慮せずに加熱温度を設定できるため、例えば、外装体の耐熱温度以上の高温下で電極素子の高温乾燥工程を行うことができ、短時間で、効果的に電極素子の水分を除去することができる。従って、耐熱性の比較的低いラミネート外装体を用いたリチウムイオン二次電池の製造にも好ましく適用することができる。一実施形態では、加熱乾燥する工程を120℃以上、より好ましくは130℃以上で行うことも好ましい。なお、本実施形態では、電極素子の加熱乾燥を行う工程から電解液を注液する工程までを湿度の低い環境（好ましくは、0.6RH%以下）で行うことが好ましい。これによりラミネートコートを行う工程における

電極素子の再吸湿をより抑制することができる。

[0134] (実施の形態3)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、
正極、負極およびセパレータを含む電極素子を作製する工程と、
作製した電極素子を金属外装体に收容する工程と、
金属外装体と、金属外装体に收容された電極素子と、を90℃以上、好ましくは150℃以上、220℃以下において高温乾燥する工程と、
次いで、電解液を注液し、金属外装体を封止する工程と、
を含む。

[0135] 実施の形態3によれば、金属外装体を用いたことにより、高温乾燥工程をより高温条件で行うことが可能であるため、物理吸着水に加えて化学吸着水もより効果的に除去することができる。また、化学吸着水の除去効率の観点から160℃以上、より好ましくは200℃以上とすることが好ましい場合もある。また、電極素子を外装体に收容した状態で高温乾燥工程を行うため、電解液の注液直前まで高温乾燥条件を維持することができ、高温乾燥工程後の水分の再吸着をより抑制することができる。

[0136] 本実施形態に係る製造方法により製造することができるリチウムイオン二次電池の構成は、90℃6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であるセパレータを用いた二次電池であれば特に限定されず、例えば、本明細書において上記詳述した構成要素を適宜選択して用いることができる。

[0137] 以下、本発明の好適な実施形態の例を記載する。

[0138] <組電池>

本実施形態に係る二次電池を複数組み合わせる組電池とすることができる。組電池は、例えば、本実施形態に係る二次電池を2つ以上用い、直列、並列又はその両方で接続した構成とすることができる。直列および／または並列接続することで容量及び電圧を自由に調節することが可能になる。組電池が備える二次電池の個数については、電池容量や出力に応じて適宜設定することができる。

[0139] <車両>

本実施形態に係る二次電池またはその組電池は、車両に用いることができる。本実施形態に係る車両としては、ハイブリット車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）が挙げられる。なお、本実施形態に係る車両は自動車に限定されるわけではなく、他の車両、例えば電車などの移動体の各種電源として用いることができる。

[0140] <蓄電装置>

本実施形態に係る二次電池またはその組電池は、蓄電装置に用いることができる。本実施形態に係る蓄電装置としては、例えば、一般家庭に供給される商用電源と家電製品等の負荷との間に接続され、停電時等のバックアップ電源や補助電力として使用されるものや、太陽光発電などの、再生可能エネルギーによる時間変動の大きい電力出力を安定化するための、大規模電力貯蔵用としても使用されるものが挙げられる。

実施例

[0141] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0142] <実施例 1 >

（正極）

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 、結着剤として PVdF、導電補助材としてアセチレンブラックを重量比 92 / 4 / 4 で混合し、溶媒として N-メチルピロリドンを用いて混練して正極用スラリーを調製した。調製したスラリーを、厚み 20 μm のアルミニウム箔集電体の片面に塗布した後に乾燥し、さらにプレスすることで正極を得た。

[0143] （負極）

負極活物質として人造黒鉛、結着剤として PVdF、導電補助材としてアセチレンブラックを重量比 98 / 5 / 2 で混合し、溶媒として N-メチルピロリドンを用いて混練して負極用スラリーを調製した。調製したスラリーを

、厚み20 μ mの銅箔集電体の片面に塗布し、窒素雰囲気下で80 $^{\circ}$ Cの熱処理を行って乾燥し、さらにプレスすることで負極を得た。

[0144] (電極素子)

作製した正極3枚と、負極4枚を、セパレータとしてのアラミド微多孔膜(90 $^{\circ}$ C6時間の加熱処理による収縮率0.5%)を介して積層した。正極活物質層が形成されていない正極集電体端部、及び、負極活物質層が形成されていない負極集電体端部をそれぞれ溶接し、その溶接箇所、アルミニウム製の正極端子及びニッケル製の負極端子をそれぞれ溶接して、平面な積層構造を有する電極素子を得た。

[0145] (電解液)

非水溶媒とEC/DECの混合溶媒(体積比:EC/DEC=30/70)を用い、支持電解質としてLiPF₆を電解液中1Mとなるように溶解した。さらに、添加剤としてメチレンメタンジスルホン酸エステル(化合物(3-1))を電解液中1質量%となるように溶解して電解液を得た。

[0146] (二次電池の作製)

作製した電極素子をアルミニウムラミネート外装体に収容し、乾燥窒素雰囲気下で、温度条件を90~100 $^{\circ}$ Cに維持しながら6時間加熱乾燥した。次いで、速やかに電解液を注液し、次いで0.1気圧まで減圧しながら外装体を封止し、リチウムイオン二次電池を得た。

[0147] (評価)

1. 加熱乾燥工程後の電極素子の水分含有量

同様に作製したリチウムイオン二次電池において、加熱乾燥工程後の電極素子の活物質層を速やかに取り出し細かく切断し、カールフィッシャー法により150 $^{\circ}$ Cにて物理吸着水の含有率を算出した。

[0148] 2. 容量維持率の評価

作製した二次電池に対し、25 $^{\circ}$ Cに保った恒温槽で、1Cで4.2Vまで充電した後、合計で2.5時間定電圧充電を行ってから、1Cで2.5Vまで定電流放電するというサイクルを、45 $^{\circ}$ Cで300回繰り返した。容量維

持率として初回放電容量に対する300サイクル後の放電容量の割合を求めた。

[0149] 結果を表1に示す。

[0150] (実施例2)

実施例1と同様にして作製した電極素子をアルミニウムラミネート外装体に收容せず、乾燥窒素雰囲気下の環境下で、温度条件を90℃に維持しながら6時間加熱乾燥した。次いで、乾燥した電極素子を速やかにアルミラミネート外装体に收容し、電解液を注液し、次いで0.1気圧まで減圧しながら外装体を封止し、リチウムイオン二次電池を作製し、評価した。電極素子の乾燥後の工程は全て湿度0.6RH%以下で行った。

[0151] (実施例3)

アルミラミネート外装体に代えて金属缶を用い、加熱乾燥を150℃で行った以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0152] (参考例1)

90～100℃における加熱乾燥を行わなかった他は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得、評価を行った。

[0153] (参考例2)

セパレータとして、アラミド微多孔膜に代えて、ポリプロピレン微多孔膜(90℃60時間の加熱処理による熱収縮率2%)を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。参考例2の電池は、初回充放電容量が100mAh以下であったため、その後の評価を行わなかった。

[0154] (評価)

3. 化学吸着水含有率の測定

さらに、実施例3と参考例1のリチウムイオン二次電池について、300サイクル後のリチウムイオン二次電池を露点マイナス40℃以下環境下で解体し、正極活物質層を回収し、窒素雰囲気下、150℃で1時間保持して予

備乾燥後、秤量し、次いで、260℃で30分保持することにより発生した水分量をカールフィッシャー電量滴定法により測定することにより、化学吸着水率を測定した。

[0155] 結果を表1に示す。

[0156] [表1]

	セパレータ	外装体	物理吸着水率 (重量%)	化学吸着水率 (重量%)	容量保持率 (%)
実施例1	アラミド 微多孔膜	アルミラミネート	1	測定せず	7.2
実施例2	アラミド 微多孔膜	アルミラミネート	1	測定せず	7.4
実施例3	アラミド 微多孔膜	金属缶	0.5	1	7.4
参考例1	アラミド 微多孔膜	アルミラミネート	2	4	5.5

産業上の利用可能性

[0157] 本発明による電池は、例えば、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野において利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などを含む電動車両、電車、衛星、潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；UPSなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備；などに、利用することができる。

符号の説明

- [0158]
- a 負極
 - b セパレータ
 - c 正極
 - d 負極集電体

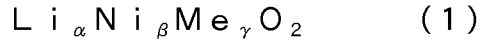
- e 正極集電体
- f 正極端子
- g 負極端子
- 1 正極活物質層
- 2 負極活物質層
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 外装ラミネート
- 7 負極リード端子
- 8 正極リード端子
- 10 フィルム外装体
- 20 電池要素
- 25 セパレータ
- 30 正極
- 40 負極

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、
前記セパレータは、90℃6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であり、
前記電極素子の物理吸着水の含有率が、2質量%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] 正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、
前記セパレータは、90℃6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であり、
前記正極の正極活物質層の化学吸着水の含有率が、1質量%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3] 前記セパレータが、熱熔融温度または熱分解温度が160℃以上である耐熱性樹脂を含む、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] 前記セパレータがアラミド樹脂を含む、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記電極素子は、
LiOHを含む原料を用いて製造されたりチウム遷移金属化合物、
一次粒子が凝集した二次粒子の形状を有するリチウムニッケル複合化合物、
比表面積が1.5 m²/g以上である正極活物質、
比表面積が4 m²/g以上である負極活物質、及び
親水性バインダー
から成る群より選択される1種以上を含む、請求項1から4のいずれ

か一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項6] 前記正極は、下記式(1)：

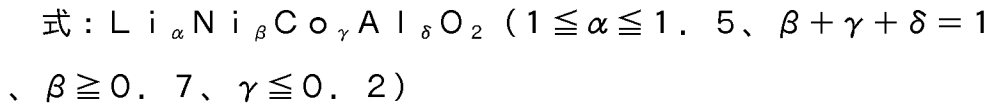


(式(1)中、 $0.9 \leq \alpha \leq 1.5$ 、 $\beta + \gamma = 1$ 、 $0.6 \leq \beta < 1$ 、MeはCo、Mn、Al、Fe、Mg、Ba、Ti、Bから成る群より選ばれる少なくとも1種である。)

で表されるリチウムニッケル複合化合物を含む、請求項1から5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項7] 式： $\text{Li}_\alpha \text{Ni}_\beta \text{Co}_\gamma \text{Mn}_\delta \text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)

または、



で表されるリチウムニッケル複合化合物を含む、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項8] 前記電解液が、スルホン酸エステル化合物を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項9] ラミネート外装体を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項10] 正極、負極およびセパレータを含む電極素子と、電解液と、外装体と、を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

前記セパレータは、 90°C 6時間の加熱処理時の収縮率が2%以下であり、

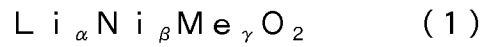
電解液を注液する前に、電極素子を 90°C 以上で加熱乾燥する工程を含む

ことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項11] 前記電極素子を加熱乾燥する工程を 150°C 以上で行うことを特徴とする、請求項10に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項12] 前記セパレータがアラミド樹脂を含む、請求項10または11に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

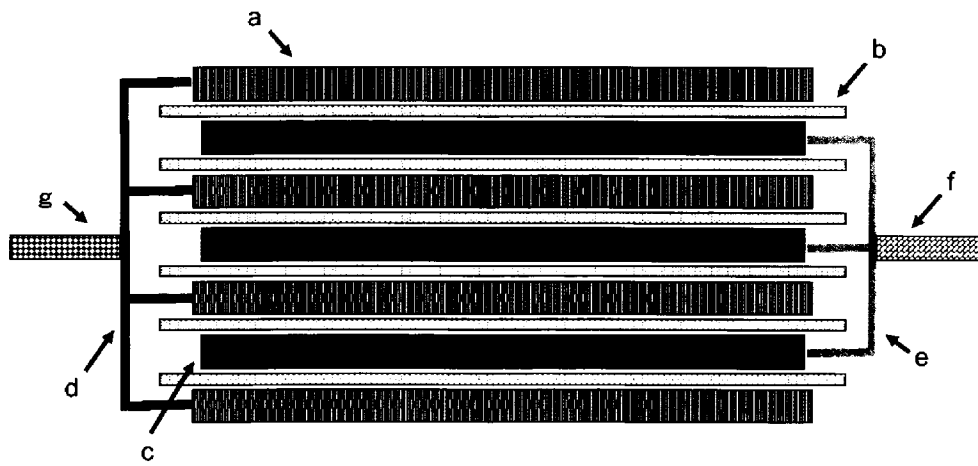
[請求項13] 前記正極が、下記式(1)：



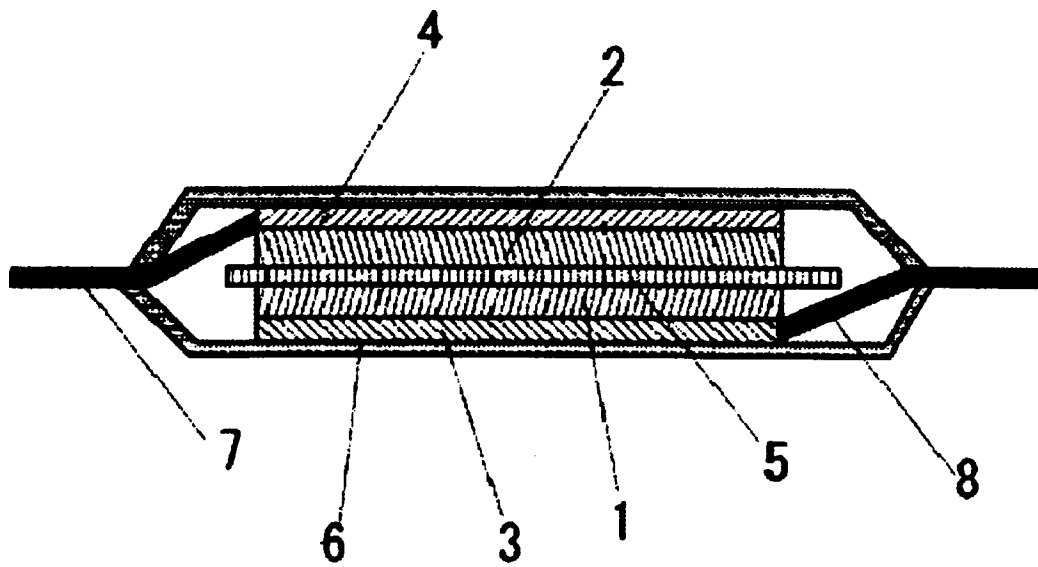
(式(1)中、 $0.9 \leq \alpha \leq 1.5$ 、 $\beta + \gamma = 1$ 、 $0.6 \leq \beta < 1$ 、MeはCo、Mn、Al、Fe、Mg、Ba、Ti、Bから成る群より選ばれる少なくとも1種である。)

で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む、請求項10から12のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

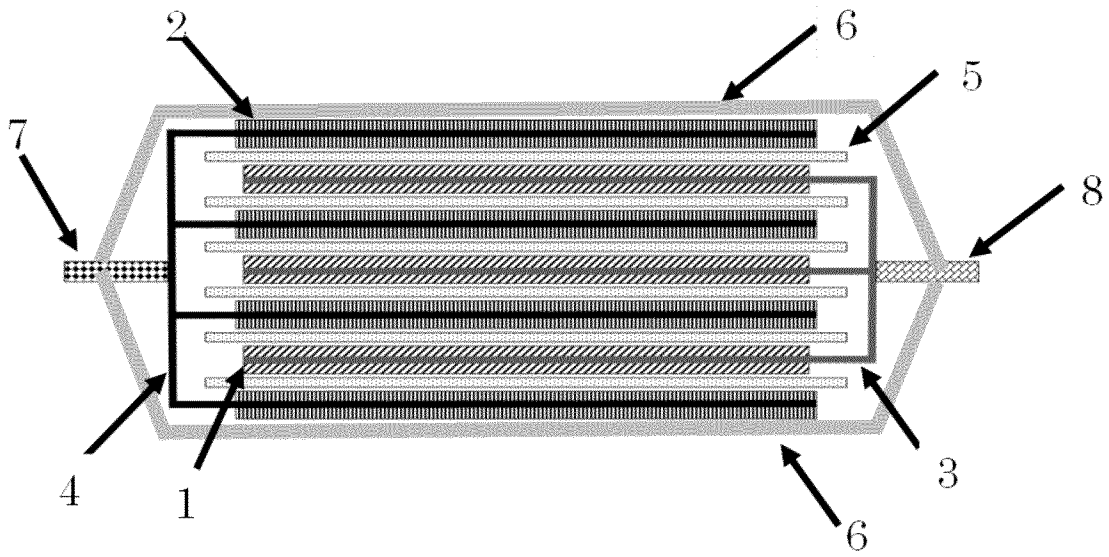
[図1]



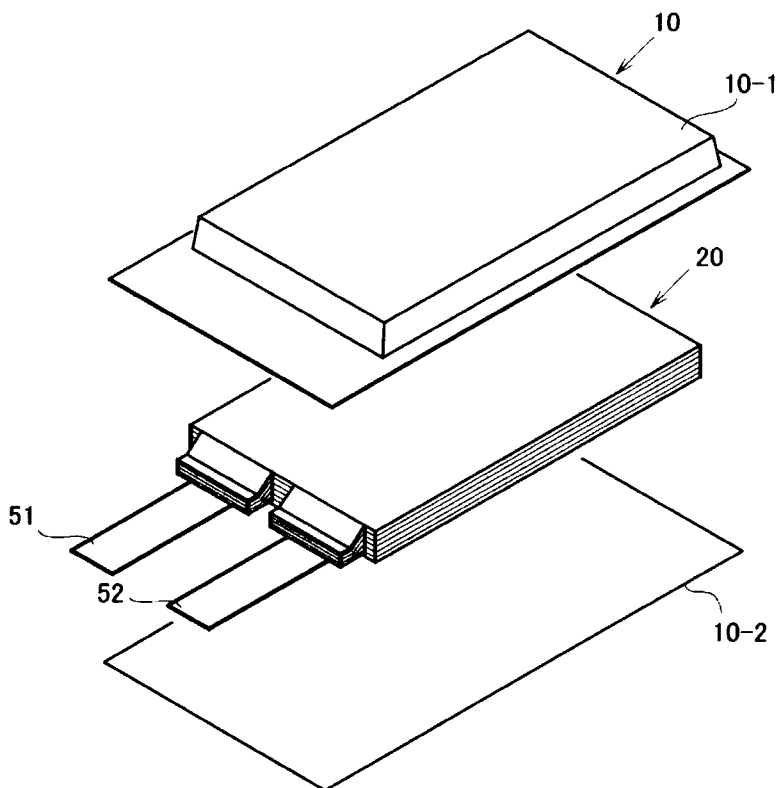
[図2]



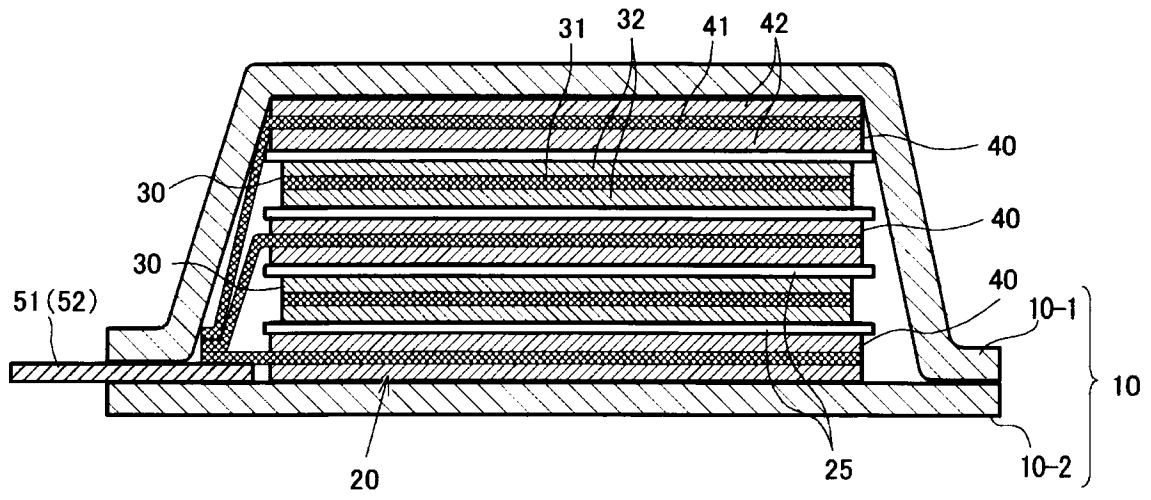
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/052(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i</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) <i>H01M10/052, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/139, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0567, H01M10/058</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016									
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	JP 5151033 B2 (Toray Industries, Inc.), 27 February 2013 (27.02.2013), (Family: none)	1-13										
A	JP 2002-190299 A (Sony Corp.), 05 July 2002 (05.07.2002), (Family: none)	1-13										
A	JP 2000-3724 A (Ube Industries, Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), & US 6033809 A	1-13										
A	WO 2008/062895 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), & US 2010/0055554 A1	1-13										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"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 06 June 2016 (06.06.16)		Date of mailing of the international search report 21 June 2016 (21.06.16)										
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/JP2016/059049

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/199979 A1 (NEC Corp.), 18 December 2014 (18.12.2014), (Family: none)	1-13
A	JP 2007-305574 A (Toray Industries, Inc.), 22 November 2007 (22.11.2007), (Family: none)	1-13
A	JP 2007-317405 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), (Family: none)	1-13
A	JP 2009-135540 A (Asahi Kasei Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), (Family: none)	1-13
A	WO 2012/115093 A1 (NEC Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), & US 2013/0302702 A1 & EP 2680341 A1 & CN 103392247 A	1-13
A	JP 2014-60141 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), (Family: none)	1-13
P, X P, A	WO 2016/039387 A1 (Toshiba Corp.), 17 March 2016 (17.03.2016), examples (Family: none)	1-3, 10 2-9, 11-13

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/052, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/139, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0567, H01M10/058</p>																	
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2016年																
日本国実用新案登録公報	1996-2016年																
日本国登録実用新案公報	1994-2016年																
<p>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）</p>																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 5151033 B2（東レ株式会社）2013.2.27,（ファミリーなし）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-190299 A（ソニー株式会社）2002.07.05,（ファミリーなし）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-3724 A（宇部興産株式会社）2000.01.07, & US 6033809 A</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/062895 A1（住友化学株式会社）2008.05.29, & US 2010/0055554 A1</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 5151033 B2（東レ株式会社）2013.2.27,（ファミリーなし）	1-13	A	JP 2002-190299 A（ソニー株式会社）2002.07.05,（ファミリーなし）	1-13	A	JP 2000-3724 A（宇部興産株式会社）2000.01.07, & US 6033809 A	1-13	A	WO 2008/062895 A1（住友化学株式会社）2008.05.29, & US 2010/0055554 A1	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
A	JP 5151033 B2（東レ株式会社）2013.2.27,（ファミリーなし）	1-13															
A	JP 2002-190299 A（ソニー株式会社）2002.07.05,（ファミリーなし）	1-13															
A	JP 2000-3724 A（宇部興産株式会社）2000.01.07, & US 6033809 A	1-13															
A	WO 2008/062895 A1（住友化学株式会社）2008.05.29, & US 2010/0055554 A1	1-13															
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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						
「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																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.06.2016</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.06.2016</p>																
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>結城 佐織</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<p>4X 3132</p>															

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
A	WO 2014/199979 A1 (日本電気株式会社) 2014.12.18, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2007-305574 A (東レ株式会社) 2007.11.22, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2007-317405 A (日本板硝子株式会社) 2007.12.06, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-135540 A (旭化成株式会社) 2009.06.18, (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2012/115093 A1 (日本電気株式会社) 2012.08.30, & US 2013/0302702 A1 & EP 2680341 A1 & CN 103392247 A	1-13
A	JP 2014-60141 A (積水化学工業株式会社) 2014.04.03, (ファミリーなし)	1-13
P, X P, A	WO 2016/039387 A1 (株式会社東芝) 2016.03.17, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 10 2-9, 11-13