

(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
2012 年 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/153393 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060771
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 10 日(10.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高畑 浩二 (TAKAHATA Koji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人コスモス特許事務所(COSMOS PATENT OFFICE); 〒4600003 愛知県名古屋市

市中区錦二丁目2番22号 名古屋センタービル別館2階 Aichi (JP).

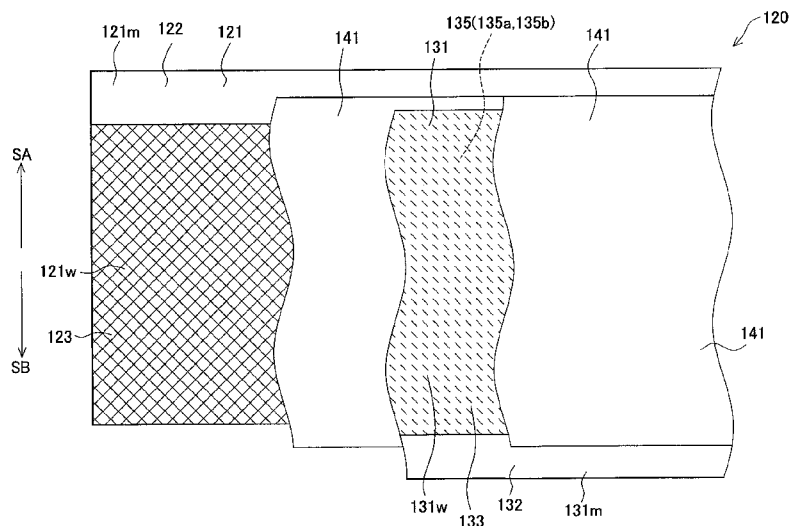
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池及び二次電池の製造方法

[図3]



(57) Abstract: A secondary battery (100) is provided with a negative pole plate (131) which comprises a negative pole active substance layer (133) including negative pole active substance particles (135). The negative pole active substance layer (133) comprises, as the negative pole active substance particles (135), graphite particles (135a) formed from graphite and amorphous carbon particles (135b) formed from amorphous carbon. The difference (ΔS) (= $S_b - S_a$) in specific surface area between the specific surface area (S_b) of the amorphous carbon particles (135b) and the specific surface area (S_a) of the graphite particles (135a) is -0.3 to $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

(57) 要約: 二次電池(100)は、負極活物質粒子(135)を含む負極活物質層(133)を有する負極板(131)を備える。負極活物質層(133)は、負極活物質粒子(135)として、黒鉛からなる黒鉛粒子(135a)と、非晶質炭素からなる非晶質炭素粒子(135b)とを有し、非晶質炭素粒子(135b)の比表面積 S_b と黒鉛粒子(135a)の比表面積 S_a との比表面積の差 ΔS (= $S_b - S_a$)が、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

WO 2012/153393 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 二次電池及び二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、負極活物質粒子を含む負極活物質層を有する負極板を備える二次電池、及び、この二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、負極活物質粒子を含む負極活物質層を有する負極板を備える二次電池が知られている。負極活物質粒子としては、黒鉛など炭素からなるものが知られており、また、負極活物質層を、炭素からなる２種類の負極活物質粒子により形成することも知られている。例えば、下記の特許文献１には、負極活物質層を、石炭や石油ピッチから得られた揮発性有機物などを１００℃以下の温度で焼成して得た低温焼成炭素からなる負極活物質粒子と、繊維状炭素質材或いは黒鉛からなる負極活物質粒子とにより形成することが記載されている（特許文献１の特許請求の範囲等を参照）。負極活物質層をこのような構成とすることで、ローレート（電流値１Ｃなど）での充放電を広いＳＯＣの範囲にわたって繰り返すサイクル試験において、容量維持率を向上させることができる旨が記載されている。

[0003] また、例えば下記の特許文献２には、負極活物質層を、石油ピッチ、ポリアセン、ポリシロキサンなどを８００～１０００℃の温度で焼成して得た易黒鉛化性炭素材からなる負極活物質粒子と、石油ピッチ、ポリアセン、ポリシロキサンなどを５００～８００℃の温度で焼成して得た難黒鉛化性炭素材からなる負極活物質粒子とにより形成することが記載されている（特許文献２の特許請求の範囲等を参照）。負極活物質層をこのような構成とすることで、ローレート（電流値１Ｃなど）での充放電を広いＳＯＣの範囲にわたって繰り返すサイクル試験において、二次電池の容量劣化を抑制し、容量維持率を向上させることができる旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-100410号公報

特許文献2：特開2009-176448号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1、2のように、負極活物質層を炭素からなる2種類の負極活物質粒子により形成してもなお、二次電池の耐久性が劣る場合があった。即ち、特許文献1、2の二次電池では、例えば、30℃で10秒間の放電と30℃で10秒間の充電とを繰り返すような、少なくとも放電をハイレートで短時間行う充放電を繰り返す「ハイレート放電サイクル試験」を行うと、試験前に比して、電池抵抗が大幅に増加する。

[0006] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、ハイレートで放電する充放電を繰り返しても、電池抵抗が高くなり難く、耐久性が良好な二次電池、及び、この二次電池を容易に製造できる二次電池の製造方法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

[0007] 上記課題を解決するための本発明の一態様は、負極活物質粒子を含む負極活物質層を有する負極板を備える二次電池であって、前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子として、黒鉛からなる黒鉛粒子と、非晶質炭素からなる非晶質炭素粒子とを有し、前記非晶質炭素粒子の比表面積 S_b と前記黒鉛粒子の比表面積 S_a との比表面積の差 ΔS ($=S_b - S_a$) が、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池である。

[0008] この二次電池では、ハイレートで放電する充放電を繰り返しても、電池抵抗が高くなり難く、二次電池の耐久性を良好にすることができる。

[0009] 更に、上記の二次電池であって、前記比表面積の差 ΔS が、 $0 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池とすると良い。

[0010] 更に、上記のいずれかに記載の二次電池であって、前記黒鉛粒子の前記比

表面積 S_a が、 $1.0 \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池とすると良い。

[0011] 更に、上記のいずれかに記載の二次電池であって、前記非晶質炭素粒子の前記比表面積 S_b が、 $2.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池とすると良い。

[0012] また、他の態様は、負極活物質粒子を含む負極活物質層を有する負極板を備える二次電池であって、前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子として、黒鉛からなる黒鉛粒子と、非晶質炭素からなる非晶質炭素粒子とを有し、前記非晶質炭素粒子の比表面積 S_b と前記黒鉛粒子の比表面積 S_a との比表面積の差 $\Delta S (= S_b - S_a)$ が、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池の製造方法であって、負極活物質ペーストを調製する負極活物質ペースト調製工程と、前記負極活物質ペーストを用いて、前記負極活物質層を形成し、前記負極板を形成する負極板形成工程と、を備え、前記負極活物質ペースト調製工程は、前記黒鉛粒子と前記非晶質炭素粒子とを混合して、前記負極活物質粒子の混合物を得る活物質混合工程と、前記負極活物質粒子の前記混合物を用いて、ペースト化し、前記負極活物質ペーストを形成するペースト化工程と、を有する二次電池の製造方法である。

[0013] この二次電池の製造方法では、上述の二次電池を容易に製造できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施形態1に係るリチウムイオン二次電池を示す縦断面図である。

[図2]実施形態1に係り、捲回型電極体を示す斜視図である。

[図3]実施形態1に係り、正極板及び負極板をセパレータを介して互いに重ねた状態を示す部分平面図である。

[図4]実施形態1に係り、負極活物質ペーストの調製過程を示す説明図である。

[図5]実施例1～6及び比較例1～4に係る各リチウムイオン二次電池について、初期の二次電池の直流抵抗を示すグラフである。

[図6]実施例1～6及び比較例1～4に係る各リチウムイオン二次電池について、「ローレートサイクル試験」後の容量維持率を示すグラフである。

[図7]実施例 1 ～ 6 及び比較例 3, 4 に係る各リチウムイオン二次電池について、「ハイレート放電サイクル試験」後の二次電池の直流抵抗の抵抗増加率を示すグラフである。

[図8]実施形態 2 に係る車両を示す説明図である。

[図9]実施形態 3 に係るハンマードリルを示す説明図である。

符号の説明

- [0015] 1 0 0 リチウムイオン二次電池（二次電池）
1 2 0 捲回型電極体
1 2 1 正極板
1 3 1 負極板
1 3 2 負極集電箔
1 3 3 負極活物質層
1 3 5 負極活物質粒子
1 3 5 a 黒鉛粒子
1 3 5 b 非晶質炭素粒子
1 4 1 セパレータ
7 0 0 バイブリッド自動車（車両）
8 0 0 ハンマードリル（電池使用機器）

発明を実施するための形態

- [0016] （実施形態 1）

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ説明する。図 1 に、本実施形態 1 に係るリチウムイオン二次電池（二次電池）1 0 0 を示す。また、図 2 に、このリチウムイオン二次電池 1 0 0 を構成する捲回型電極体 1 2 0 を示す。更に、図 3 に、この捲回型電極体 1 2 0 を展開した状態を示す。

- [0017] このリチウムイオン二次電池 1 0 0（以下、単に二次電池 1 0 0 とも言う）は、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両や、ハンマードリル等の電池使用機器に搭載される角型電池である。この二次電池 1 0 0 は、角型の電池ケース 1 1 0、この電池ケース 1 1 0 内に収容された捲回型電極体 1 2 0

、電池ケース 110 に支持された正極端子 150 及び負極端子 160 等から構成されている（図 1 参照）。また、電池ケース 110 内には、非水電解液 117 が保持されている。

[0018] このうち、捲回型電極体 120 は、絶縁フィルムを上側のみが開口した袋状に形成した絶縁フィルム包囲体 115 内に收容され、横倒しにした状態で、電池ケース 110 内に收容されている（図 1 参照）。この捲回型電極体 120 は、帯状の正極板 121 と帯状の負極板 131 とを、通気性を有する帯状のセパレータ 141 を介して互いに重ね（図 3 参照）、軸線 A X 周りに捲回し、扁平状に圧縮したものである（図 2 参照）。

[0019] 正極板 121 は、芯材として、帯状のアルミニウム箔からなる正極集電箔 122 を有する。この正極集電箔 122 の両主面のうち、幅方向の一部でかつ長手方向に延びる領域上には、それぞれ正極活物質層 123、123 が長手方向（図 3 中、左右方向）に帯状に設けられている。この正極活物質層 123 は、正極活物質粒子、導電剤及び結着剤から構成されている。本実施形態 1 では、正極活物質粒子として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ からなる活物質粒子、導電助剤としてアセチレンブラック（AB）、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いている。

[0020] 正極板 121 のうち、自身の厚み方向に正極集電箔 122 及び正極活物質層 123、123 が存在する帯状の部位が、正極部 121w である。この正極部 121w は、捲回型電極体 120 を構成した状態において、セパレータ 141 を介して、負極板 131 の後述する負極部 131w と対向している（図 3 参照）。また、正極板 121 に正極部 121w を設けたことに伴い、正極集電箔 122 のうち、幅方向の片方の端部（図 3 中、上方）は、長手方向に帯状に延び、自身の厚み方向に正極活物質層 123 が存在しない正極集電部 121m となっている。この正極集電部 121m の幅方向の一部は、セパレータ 141 から軸線方向一方側 SA に渦巻き状をなして突出しており、正極端子 150 と接続している。

[0021] また、負極板 131 は、芯材として、帯状の銅箔からなる負極集電箔 13

2を有する。この負極集電箔132の両主面のうち、幅方向の一部でかつ長手方向に延びる領域上には、それぞれ負極活物質層133、133が長手方向（図3中、左右方向）に帯状に設けられている。この負極活物質層133は、後述する負極活物質粒子135、結着剤及び増粘剤から構成されている。なお、本実施形態1では、結着剤としてスチレンーブタジエン共重合体（SBR）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いている。

[0022] 本実施形態1に係る負極活物質層133は、負極活物質粒子135として、黒鉛（本実施形態1では、球形化黒鉛）からなる黒鉛粒子135aと、非晶質炭素（本実施形態1では、低温焼成コークス）からなる非晶質炭素粒子135bとを有する。この黒鉛粒子135aは、BET法により測定した比表面積 S_a が $1.0 \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ （本実施形態1では、 $S_a = 4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ）である。また、非晶質炭素粒子135bは、BET法により測定した比表面積 S_b が $2.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ （本実施形態1では、 $S_b = 5.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）である。そして、非晶質炭素粒子135bの比表面積 S_b と、黒鉛粒子135aの比表面積 S_a との比表面積の差 ΔS （ $= S_b - S_a$ ）が、 $0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更には、 $0 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内となっている（本実施形態1では、 $\Delta S = 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。また、黒鉛粒子135aと非晶質炭素粒子135bの混合比（重量比）は、70：30となっている。なお、「比表面積」は、JIS K6217-2（ゴム用カーボンブラックー基本特性ー第2部：比表面積の求め方ー窒素吸着法ー単点法）により求める。

[0023] 負極板131のうち、自身の厚み方向に負極集電箔132及び負極活物質層133、133が存在する帯状の部位が、負極部131wである。この負極部131wは、捲回型電極体120を構成した状態において、その全域がセパレータ141と対向している。また、負極板131に負極部131wを設けたことに伴い、負極集電箔132のうち、幅方向の片方の端部（図3中、下方）は、長手方向に帯状に延び、自身の厚み方向に負極活物質層133

が存在しない負極集電部 131m となっている。この負極集電部 131m の幅方向の一部は、セパレータ 141 から軸線方向他方側 SB に渦巻き状をなして突出しており、負極端子 160 と接続している。

[0024] また、セパレータ 141 は、樹脂、具体的にはポリプロピレン (PP) とポリエチレン (PE) からなる多孔質膜であり、帯状をなす。

[0025] ところで、負極活物質粒子 135 として非晶質炭素粒子 135b を用いずに黒鉛粒子 135a のみを用いた二次電池は、初期の電池抵抗を低くして電池出力を高くできる利点がある。しかし、例えば、2C で SOC 100% から 0% まで行う放電と、2C で SOC 0% から 100% まで行う充電とを繰り返すような、ローレートでの充放電を広い SOC の範囲にわたって繰り返す「ローレートサイクル試験」を行うと、電池容量が大きく低下する。一方、負極活物質粒子 135 として黒鉛粒子 135a を用いずに非晶質炭素粒子 135b のみを用いた二次電池は、上述の「ローレートサイクル試験」を行ったときの電池容量の低下を抑制できる利点があるものの、逆に、初期の電池抵抗が高くなり電池出力が低くなる。

[0026] これらの二次電池に対し、本実施形態 1 の二次電池 100 は、前述のように、負極活物質層 133 をなす負極活物質粒子 135 が黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b とからなる。黒鉛粒子 135a は、非晶質炭素粒子 135b に比べて電気伝導性が高いので、負極活物質粒子 135 に黒鉛粒子 135a を含めたこの二次電池 100 は、初期の電池抵抗が低く電池出力が高い。また、この二次電池 100 は、負極活物質粒子 135 に非晶質炭素粒子 135b を含めているので、上述の「ローレートサイクル試験」を行ったときでも、電池容量の低下を抑制できる。

[0027] 但し、非晶質炭素粒子 135b の比表面積 S_b と黒鉛粒子 135a の比表面積 S_a との比表面積の差 $\Delta S (=S_b - S_a)$ が、小さ過ぎたり (具体的には、 $\Delta S < -0.3 \text{ m}^2/\text{g}$)、或いは大き過ぎると (具体的には、 $\Delta S > 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$)、前述の「ハイレート放電サイクル試験」を行ったときに、電池抵抗が大幅に増加してしまう。

[0028] その理由は、以下であると考えられる。即ち、同じ比表面積 ($S_a = S_b$) で黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b とを比較すると、黒鉛粒子 135a の方が非晶質炭素粒子 135b よりも反応性が良い。このため、比表面積の差が $\Delta S < -0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ では、負極活物質層 133 における黒鉛粒子 135a の反応性が非晶質炭素粒子 135b の反応性に比して高くなり過ぎるために、「ハイレート放電サイクル試験」におけるハイレート放電の際、黒鉛粒子 135a で反応が進む一方、非晶質炭素粒子 135b では反応が生じ難くなる「反応ムラ」が生じる。このような「反応ムラ」が生じる状態で、ハイレートで放電する充放電を繰り返すと、反応が生じ易い黒鉛粒子 135a に SEI 被膜が徐々に形成されていく。SEI 被膜は電気伝導性が低いので、SEI 被膜が増えるほど、負極活物質層 133 及び負極板 131 の抵抗が高くなり、電池抵抗も高くなると考えられる。

[0029] 一方、比表面積の差が $\Delta S > 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ では、逆に、負極活物質層 133 における非晶質炭素粒子 135b の反応性が炭素粒子 135a の反応性に比して高くなり過ぎるために、ハイレート放電の際、非晶質炭素粒子 135b で反応が進む一方、黒鉛粒子 135a では反応が生じ難くなる「反応ムラ」が生じる。このような「反応ムラ」が生じる状態で、ハイレートで放電する充放電を繰り返すと、反応が生じ易い非晶質炭素粒子 135b に SEI 被膜が徐々に形成されていく。従って、この場合も、SEI 被膜が増えるにつれて、負極活物質層 133 及び負極板 131 の抵抗が高くなり、電池抵抗も高くなると考えられる。

[0030] これに対し、本実施形態 1 の二次電池 100 では、前述したように、比表面積の差 ΔS (m^2/g) を、 $-0.3 \leq \Delta S \leq 2.6$ としている。比表面積の差 ΔS がこの範囲内にあれば、負極活物質層 133 における黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b との反応性の差が十分に小さいために、ハイレート放電の際、黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b とでバランス良く同程度に反応が生じる（前述の「反応ムラ」が生じ難い）。このため、ハイレートで放電する充放電を繰り返しても、負極活物質粒子 135（黒鉛

粒子 135a 或いは非晶質炭素粒子 135b) に SEI 被膜が形成され難い。従って、ハイレートで放電する充放電を繰り返しても、二次電池 100 の電池抵抗が高くなり難く、二次電池 100 の耐久性を良好にすることができる。

[0031] 特に、本実施形態 1 では、前述の比表面積の差 ΔS (m^2/g) を、更に狭い $0 \leq \Delta S \leq 2.1$ としている。このため、負極活物質層 133 における黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b との反応性の差が更に小さくなるので、ハイレート放電サイクルの際、黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b との反応性の差が更に少なくなる。このため、ハイレートで放電する充放電を繰り返しても、負極活物質粒子 135 に SEI 被膜が形成されるのをより効果的に抑制でき、電池抵抗が高くなるのをより効果的に抑制できる。

[0032] また、本実施形態 1 では、黒鉛粒子 135a の比表面積 S_a を $1.0 \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ としている。このため、ハイレートで放電する充放電を繰り返したときに、より反応ムラが起こり難く負極活物質粒子 135 に SEI 被膜が形成されるのをより効果的に抑制でき、電池抵抗が高くなるのをより効果的に抑制できる。また、非晶質炭素粒子 135b の比表面積 S_b を $2.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ としている。このため、ハイレートで放電する充放電を繰り返したときに、負極活物質粒子 135 に SEI 被膜が形成されるのをより効果的に抑制でき、電池抵抗が高くなるのをより効果的に抑制できる。

[0033] 次いで、上記二次電池 100 の製造方法について説明する。まず、正極板 121 を製造する。即ち、帯状のアルミニウム箔からなる正極集電箔 122 を用意する。そして、この正極集電箔 122 の一方の主面に、長手方向に延びる帯状の正極集電部 121m を残しつつ、正極活物質粒子、導電材及び結着剤を含む正極活物質ペーストを塗布し、熱風により乾燥させて、帯状の正極活物質層 123 を形成する。同様に、正極集電箔 122 の反対側の主面にも、帯状の正極集電部 121m を残しつつ、上記の正極活物質ペーストを塗布し、熱風により乾燥させて、帯状の正極活物質層 123 を形成する。その

後、電極密度を向上させるために、加圧ロールにより正極活物質層 1 2 3, 1 2 3 を圧縮する。かくして、正極板 1 2 1 が形成される（図 3 参照）。

[0034] また別途、負極板 1 3 1 を製造する。即ち、帯状の銅箔からなる負極集電箔 1 3 2 を用意する。また一方で、負極活物質ペースト調製工程において、負極活物質粒子 1 3 5、結着剤及び増粘剤を含む負極活物質ペーストを調製する（図 4 参照）。まず、活物質混合工程 S 1 において、黒鉛粒子 1 3 5 a と非晶質炭素粒子 1 3 5 b とを、二軸混練機を用いて均一に混合して、負極活物質粒子 1 3 5 の混合物を得る。その後、増粘剤混合工程 S 2 において、この負極活物質粒子 1 3 5 の混合物に増粘剤（本実施形態 1 では、CMC）を加えて更に混合する。

[0035] 次に、溶媒分散工程 S 3 において、増粘剤を加えた負極活物質粒子 1 3 5 の混合物に、溶媒（本実施形態 1 では、水）を加えて、水中に負極活物質粒子 1 3 5 及び増粘剤を均一に分散させる。具体的には、まず、増粘剤を加えた負極活物質粒子 1 3 5 の混合物に、少量の水を加えて固練りした後、残りの水を加えてこれを希釈することにより、負極活物質粒子 1 3 5 及び増粘剤を水中に均一に分散させてペースト状にする。その後、結着剤混合工程 S 4 において、これに結着剤（本実施形態 1 では、SBR）を加えて混合する。かくして、負極活物質ペーストが出来上がる。なお、増粘剤混合工程 S 2、溶媒分散工程 S 3 及び結着剤混合工程 S 4 が、前述の「ペースト化工程」に相当する。

[0036] 次に、負極板形成工程において、この負極活物質ペーストを用いて、負極活物質層 1 3 3 を形成し、負極板 1 3 1 を形成する。具体的には、負極集電箔 1 3 2 の一方の主面に、長手方向に延びる帯状の負極集電部 1 3 1 m を残しつつ、上記の負極活物質ペーストを塗布し、熱風により乾燥させて、帯状の負極活物質層 1 3 3 を形成する。同様に、負極集電箔 1 3 2 の反対側の主面にも、帯状の負極集電部 1 3 1 m を残しつつ、上記の負極活物質ペーストを塗布し、熱風により乾燥させて、帯状の負極活物質層 1 3 3 を形成する。その後、電極密度を向上させるために、加圧ロールにより負極活物質層 1 3

3, 133を圧縮する。かくして、負極板131が形成される(図3参照)。

[0037] 次に、電池組立工程を行う。即ち、帯状のセパレータ141を用意し、正極板121と負極板131とをセパレータ141を介して互いに重ね(図3参照)、巻き芯を用いて軸線AX周りに捲回する。その後、これを扁平状に圧縮して捲回型電極体120を形成する(図2参照)。次に、この捲回型電極体120を電池ケース110内に收容すると共に、電池ケース110に正極端子150及び負極端子160を固設する。更に、電池ケース110内に非水電解液117を注液する。かくして、二次電池100が完成する。

[0038] このように、本実施形態1の二次電池100の製造方法では、負極活物質ペーストを調製するにあたり(負極活物質ペースト調製工程において)、予め、黒鉛粒子135aと非晶質炭素粒子135bとを混合して、負極活物質粒子135の混合物を得る(活物質混合工程S1)。その後、この負極活物質粒子135の混合物を用いて、ペースト化し、負極活物質ペーストを形成する(ペースト化工程S2~S4)。そして、このようにして調製した負極活物質ペーストを用いて、負極活物質層133を形成して負極板131を形成する(負極板形成工程)。

[0039] このような製造方法によれば、溶媒中に黒鉛粒子135a及び非晶質炭素粒子135bがそれぞれ均一に分散した負極活物質ペーストを容易に調製できる。このため、負極活物質層133中に黒鉛粒子135a及び非晶質炭素粒子135bがそれぞれ均一に分散した負極板131、及びこれを有する二次電池100を容易に形成できる。

[0040] (実施例)

次いで、本発明の効果を検証するために行った種々の試験の結果について説明する。本発明の実施例1として、上記実施形態1の二次電池100を用意した。この二次電池は、前述のように、黒鉛粒子135aの比表面積が $S_a = 4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、非晶質炭素粒子135bの比表面積が $S_b = 5.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比表面積の差が $\Delta S = S_b - S_a = 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

- [0041] また、実施例 2 として、非晶質炭素粒子 1 3 5 b の比表面積 S_b を $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ とし、それ以外は上記実施形態 1 と同様にした二次電池を用意した。この二次電池では、非晶質炭素粒子 1 3 5 b の比表面積 S_b と黒鉛粒子 1 3 5 a の比表面積 S_a との比表面積の差が、 $\Delta S = S_b - S_a = -0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ である。
- [0042] また、実施例 3 として非晶質炭素粒子 1 3 5 b の比表面積 S_b を $4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、実施例 4 として比表面積 S_b を $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、実施例 5 として比表面積 S_b を $6.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、実施例 6 として比表面積 S_b を $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$ とし、それ以外は上記実施形態 1 と同様にした二次電池をそれぞれ用意した。実施例 3 に係る二次電池では、比表面積の差が $\Delta S = 0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、実施例 4 に係る二次電池では、比表面積の差が $\Delta S = 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、実施例 5 に係る二次電池では、比表面積の差が $\Delta S = 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、実施例 6 に係る二次電池では、比表面積の差が $\Delta S = 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である。
- [0043] 一方、比較例 1 として、負極活物質粒子 1 3 5 として非晶質炭素粒子 1 3 5 b を用いることなく黒鉛粒子 1 3 5 a のみを用い、それ以外は上記実施形態 1 と同様にした二次電池を用意した。また、比較例 2 として、負極活物質粒子 1 3 5 として黒鉛粒子 1 3 5 a を用いることなく非晶質炭素粒子 1 3 5 b のみを用い、それ以外は上記実施形態 1 と同様にした二次電池を用意した。
- [0044] また、比較例 3 として、非晶質炭素粒子 1 3 5 b の比表面積 S_b を $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比較例 4 として、非晶質炭素粒子 1 3 5 b の比表面積 S_b を $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$ とし、それ以外は上記実施形態 1 と同様にした二次電池をそれぞれ用意した。なお、比較例 3 に係る二次電池では、比表面積の差が $\Delta S = -0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比較例 4 に係る二次電池では、比表面積の差が $\Delta S = 3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ である。
- [0045] 次に、上述の実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 に係る各二次電池について、初期の直流抵抗をそれぞれ測定した。具体的には、 25°C の環境温度下において二次電池のインピーダンスを測定し、cole-cole プロットにおいて、0 点

からX軸との切片までの距離を直流抵抗とした。その結果を図5に示す。

[0046] 図5のグラフより、負極活物質粒子135として黒鉛粒子135aと非晶質炭素粒子135bとを用いた実施例1～6及び比較例3, 4に係る各二次電池と、負極活物質粒子135として黒鉛粒子135aのみを用いた比較例1に係る二次電池とは、いずれも二次電池の直流抵抗が26Ω程度となった。これらの抵抗値は、負極活物質粒子135として黒鉛粒子135aを用いずに非晶質炭素粒子135bのみを用いた比較例2に係る二次電池の直流抵抗(約32Ω)に比して、十分に低かった。このことから、負極活物質粒子135として非晶質炭素粒子135bのみを用い、黒鉛粒子135aを用いない場合には、二次電池の直流抵抗が高くなる。一方、負極活物質粒子135の少なくとも一部に黒鉛粒子135aを用いれば、二次電池の直流抵抗が低く抑えられることが判る。

[0047] このような結果を生じる理由は、以下であると考えられる。即ち、非晶質炭素粒子135bは、黒鉛粒子135aに比べて電気伝導性が低い。このため、負極活物質粒子135として黒鉛粒子135aを用いることなく非晶質炭素粒子135bのみを用いた比較例2に係る二次電池では、負極活物質層133及び負極板131の抵抗が高くなり、二次電池の直流抵抗も高くなる。一方、負極活物質粒子135に黒鉛粒子135aが含まれる実施例1～6及び比較例1, 3, 4に係る各二次電池では、非晶質炭素粒子135bよりも電気伝導性が高い黒鉛粒子135aが負極活物質層133中に存在することにより、負極活物質層133及び負極板131の抵抗が低くなり、二次電池の直流抵抗も低くなると考えられる。

[0048] 次に、前述の実施例1～6及び比較例1～4の各二次電池について、下記の「ローレートサイクル試験」をそれぞれ行った。具体的には、各二次電池を60℃の環境温度下において、2CでSOC0%から100%まで二次電池を充電した。その後引き続き、2CでSOC100%から0%まで二次電池を放電させた。この充放電を1サイクルとし、これを1000サイクル繰り返した。その後、電池容量を測定し、試験前の電池容量に対する容量維持

率（％）を算出した。その結果を図 6 に示す。

[0049] 図 6 のグラフより、負極活物質粒子 1 3 5 として黒鉛粒子 1 3 5 a と非晶質炭素粒子 1 3 5 b とを用いた実施例 1 ～ 6 及び比較例 3, 4 に係る各二次電池と、負極活物質粒子 1 3 5 として非晶質炭素粒子 1 3 5 b のみを用いた比較例 2 に係る二次電池とは、いずれも容量維持率が 9 5 % 程度となった。これらの容量維持率は、負極活物質粒子 1 3 5 として非晶質炭素粒子 1 3 5 b を用いずに黒鉛粒子 1 3 5 a のみを用いた比較例 1 に係る二次電池の容量維持率（約 8 8 %）に比して、十分に高かった。このことから、負極活物質粒子 1 3 5 に黒鉛粒子 1 3 5 a のみを用い、非晶質炭素粒子 1 3 5 b を用いない場合には、「ローレートサイクル試験」後の容量維持率が低下する。一方、負極活物質粒子 1 3 5 の少なくとも一部に非晶質炭素粒子 1 3 5 b を用いれば、「ローレートサイクル試験」後の容量維持率を高くできることが判る。

[0050] このような結果を生じる理由は、以下であると考えられる。即ち、黒鉛粒子 1 3 5 a は、非晶質炭素粒子 1 3 5 b に比べて、充放電に伴うリチウムイオンの挿入放出により大きく膨張収縮する。一方、前述のように、二次電池を充電すると、負極活物質粒子 1 3 5 に S E I 被膜が形成され得る。充放電時の膨張収縮が大きいとこの S E I 被膜に亀裂が生じ易い。S E I 被膜に亀裂が生じるとその亀裂した部分に新たに S E I 被膜が形成されるので、S E I 被膜の総量が徐々に増えていく。このため、負極活物質粒子 1 3 5 として黒鉛粒子 1 3 5 a のみを用いた比較例 1 に係る二次電池では、充放電を繰り返すうちに、電池容量が小さくなる。一方、負極活物質粒子 1 3 5 に非晶質炭素粒子 1 3 5 b を含む実施例 1 ～ 6 及び比較例 2 ～ 4 に係る各二次電池では、充放電を繰り返しても、電池容量が低下し難いと考えられる。

[0051] 次に、前述の実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 の各二次電池について、下記の「ハイレート放電サイクル試験」を行った。具体的には、満充電状態の各二次電池を 2 5 °C の環境温度下において、3 0 °C で 1 0 秒間、二次電池を放電させた。その後引き続き、3 0 °C で 1 0 秒間、二次電池を充電した。この

充放電を1サイクルとし、これを1000サイクル繰り返した。その後、前述したようにして、二次電池の直流抵抗をそれぞれ測定し、試験前の直流抵抗に対する抵抗増加率(%)を算出した。その結果を図7に示す。

[0052] 図7のグラフより、実施例1～6に係る各二次電池では、抵抗増加率がいずれも15%を下回り、比較例3、4に係る各二次電池に比して、十分に低かった。特に、実施例1、3～5に係る各二次電池では、抵抗増加率が5%程度に留まり特に低かった。このことから、非晶質炭素粒子135bの比表面積 S_b と黒鉛粒子135aの比表面積 S_a との比表面積の差 ΔS を、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ とすると(実施例1～6)、「ハイレート放電サイクル試験」後の抵抗増加率が低く抑えられることが判る。一方、比表面積の差 ΔS が、 $-0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さかったり(比較例3)、 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きいと(比較例4)、「ハイレート放電サイクル試験」後の抵抗増加率が高くなることが判る。また、比表面積の差 ΔS を、 $0 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ とすると(実施例1、3～5)、「ハイレート放電サイクル試験」後の抵抗増加率がより一層低く抑えられることが判る。

[0053] このような結果を生じる理由は、以下であると考えられる。即ち、比表面積の差 ΔS が $-0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、負極活物質層133における黒鉛粒子135aの反応性が非晶質炭素粒子135bの反応性に比して高くなり過ぎるために、「ハイレート放電サイクル試験」におけるハイレート放電の際、黒鉛粒子135aで反応が進む一方、非晶質炭素粒子135bでは反応が生じ難くなる「反応ムラ」が生じる。このような「反応ムラ」が生じる状態で、ハイレートで放電する充放電を繰り返すと、反応が生じ易い黒鉛粒子135aにSEI被膜が形成されていく。SEI被膜は電気伝導性が低いので、SEI被膜が増えるほど、負極活物質層133及び負極板131の抵抗が高くなり、二次電池の直流抵抗も高くなると考えられる。

[0054] 一方、比表面積の差 ΔS が $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きいと、逆に、負極活物質層133における非晶質炭素粒子135bの反応性が黒鉛粒子135aの反応性に比して高くなり過ぎるために、ハイレート放電の際、非晶質炭素粒

子 1 3 5 b で反応が進む一方、黒鉛粒子 1 3 5 a では反応が生じ難くなる「反応ムラ」が生じる。このような「反応ムラ」が生じる状態で、ハイレートで放電する充放電を繰り返すと、反応が生じ易い非晶質炭素粒子 1 3 5 b に S E I 被膜が形成されていく。従って、 $\Delta S < -0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の場合と同様に、S E I 被膜が増えるほど、負極活物質層 1 3 3 及び負極板 1 3 1 の抵抗が高くなり、二次電池の直流抵抗も高くなると考えられる。

[0055] これに対し、比表面積の差 ΔS が、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ （実施例 1～6）、特に、 $0 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ （実施例 1, 3～5）の範囲では、負極活物質層 1 3 3 における黒鉛粒子 1 3 5 a と非晶質炭素粒子 1 3 5 b との反応性の差が十分に小さいために、ハイレート放電の際、黒鉛粒子 1 3 5 a と非晶質炭素粒子 1 3 5 b とでバランス良く同程度に反応が生じる（「反応ムラ」が生じ難い）。このため、ハイレートで放電する充放電を繰り返しても、黒鉛粒子 1 3 5 a 或いは非晶質炭素粒子 1 3 5 b に S E I 被膜が形成され難い。従って、二次電池の直流抵抗が高くなり難いと考えられる。

[0056] なお、負極活物質粒子 1 3 5 として黒鉛粒子 1 3 5 a のみを用いた比較例 1 に係る二次電池、及び、負極活物質粒子 1 3 5 として非晶質炭素粒子 1 3 5 b のみを用いた比較例 2 に係る二次電池でも、「ハイレート放電サイクル試験」後の抵抗増加率は低かった。具体的には、比較例 1 に係る二次電池では、抵抗増加率が約 7 %、比較例 2 に係る二次電池では、抵抗増加率が約 8 %であった。しかし、前述したように、比較例 1 に係る二次電池は、「ローレートサイクル試験」を行うと、容量維持率が低下してしまう（図 6 参照）。また、比較例 2 に係る二次電池は、初期の二次電池の直流抵抗が高い（図 5 参照）。

[0057] （実施形態 2）

次いで、第 2 の実施の形態について説明する。本実施形態 2 に係る車両 7 0 0 は、上記実施形態 1 のリチウムイオン二次電池 1 0 0 を搭載し、この二次電池 1 0 0 に蓄えた電気エネルギーを、駆動源の駆動エネルギーの全部または一部として使用するものである。

[0058] この車両 700 は、複数の二次電池 100, 100, …を搭載しており、図 8 に示すように、エンジン 740、フロントモータ 720 及びリアモータ 730 を併用して駆動するハイブリッド自動車である。具体的には、このハイブリッド自動車 700 は、車体 790、エンジン 740、これに取り付けられたフロントモータ 720、リアモータ 730、ケーブル 750、インバータ 760 を備える。更に、この車両 700 は、複数の二次電池 100, 100, …を自身の内部に有する組電池 710 を備え、この組電池 710 に蓄えられた電気エネルギーを、フロントモータ 720 及びリアモータ 730 の駆動に利用している。前述したように、二次電池 100 は、電池出力を大きくすると共に耐久性を良好にすることができるので、これを搭載したハイブリッド自動車 700 の性能及び耐久性を良好にすることができる。

[0059] (実施形態 3)

次いで、第 3 の実施の形態について説明する。本実施形態 3 に係る電池使用機器 800 は、上記実施形態 1 のリチウムイオン二次電池 100 を搭載し、この二次電池 100 をエネルギー源の少なくとも 1 つとして使用するものである。

[0060] この電池使用機器 800 は、図 9 に示すように、上記実施形態 1 の二次電池 100 を含むバッテリーパック 810 を搭載したハンマードリルである。このハンマードリル 800 は、本体 820 の底部 821 に、バッテリーパック 810 が收容されており、このバッテリーパック 810 を、ドリルを駆動するためのエネルギー源として利用している。前述したように、二次電池 100 は、電池出力を大きくすると共に耐久性を良好にすることができるので、これを搭載したハンマードリル 800 の性能及び耐久性を良好にすることができる。

[0061] 以上において、本発明を実施形態に即して説明したが、本発明は上述の実施形態 1 ～ 3 に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。例えば、上記実施形態 1 ～ 3 では、黒鉛（グラファイト）として、天然黒鉛を球形化した球形化黒鉛を例

示したが、これに限られない。天然黒鉛としては、例えば、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛などが挙げられる。また、他の黒鉛として、例えば人造黒鉛などが挙げられる。

[0062] また、上記実施形態 1～3 では、非晶質炭素（アモルファス炭素）として、低温焼成コークスを例示したが、これに限られない。非晶質炭素としては、例えば、ハードカーボンなどが挙げられる。また、上記実施形態 1～3 では、負極活物質層 133 中における黒鉛粒子 135a と非晶質炭素粒子 135b との混合比（重量比）を、70：30 としたが、これに限られない。この混合比（黒鉛粒子：非晶質炭素粒子）は、適宜変更できるが、5：95～95：5 とするのが好ましく、特に、10：90～90：10 とするのが好ましい。

[0063] また、上記実施形態 1～3 では、負極活物質ペースト調製工程のうち、ペースト化工程において、添加物（具体的には、増粘剤及び結着剤）を加えている。具体的には、増粘剤については、負極活物質粒子 135 の混合物に増粘剤を加えて混合してから、これに溶媒を加えて溶媒中に負極活物質粒子 135 及び増粘剤を分散させている。しかし、例えば、負極活物質粒子 135 の混合物に、先に溶媒を加えて溶媒中に負極活物質粒子 135 を分散させてから、増粘剤を加えて混合してもよい。一方、結着剤については、負極活物質粒子 135 等を含む混合物に、溶媒を加えて溶媒中に負極活物質粒子 135 等を分散させてから、結着剤を加えて混合している。しかし、例えば、負極活物質粒子 135 等の混合物に、結着剤を加えて混合してから、これに溶媒を加えて溶媒中に負極活物質粒子 135 等を分散させてもよい。このように、ペースト化工程において添加物を加える順序は適宜変更できる。

[0064] また、上記実施形態 2 では、本発明のリチウムイオン二次電池 100 を搭載する車両として、ハイブリッド自動車 700 を例示したが、これに限られない。本発明に係るリチウムイオン二次電池を搭載する車両としては、例えば、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、フォークリフト、電気車いす、電動アシスト自転車、電動スクータなどが挙

げられる。

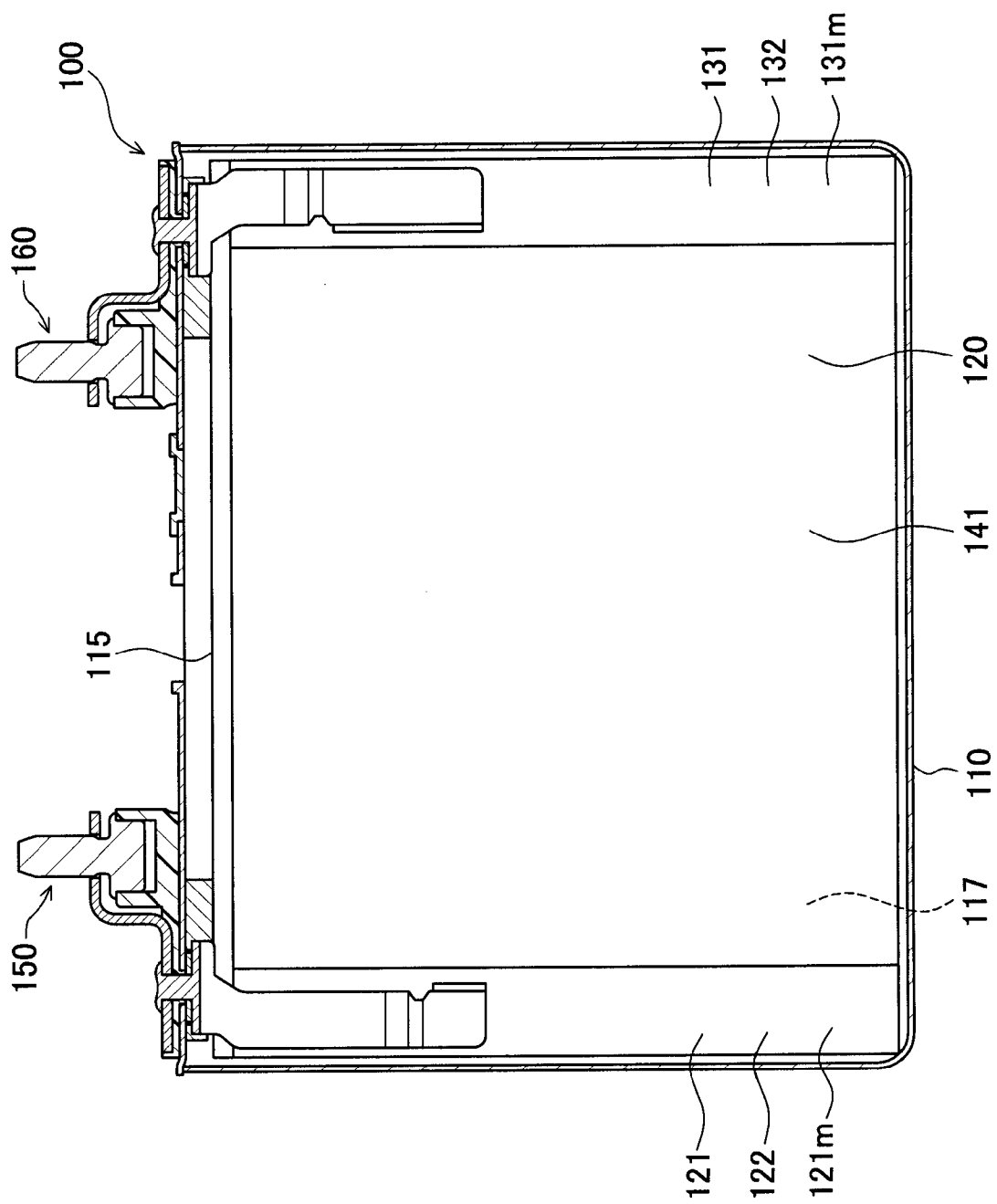
[0065] また、上記実施形態 3 では、本発明のリチウムイオン二次電池 100 を搭載する電池使用機器として、ハンマードリル 800 を例示したが、これに限られない。本発明に係るリチウムイオン二次電池を搭載する電池使用機器としては、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話、電池駆動の電動工具、無停電電源装置など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。

請求の範囲

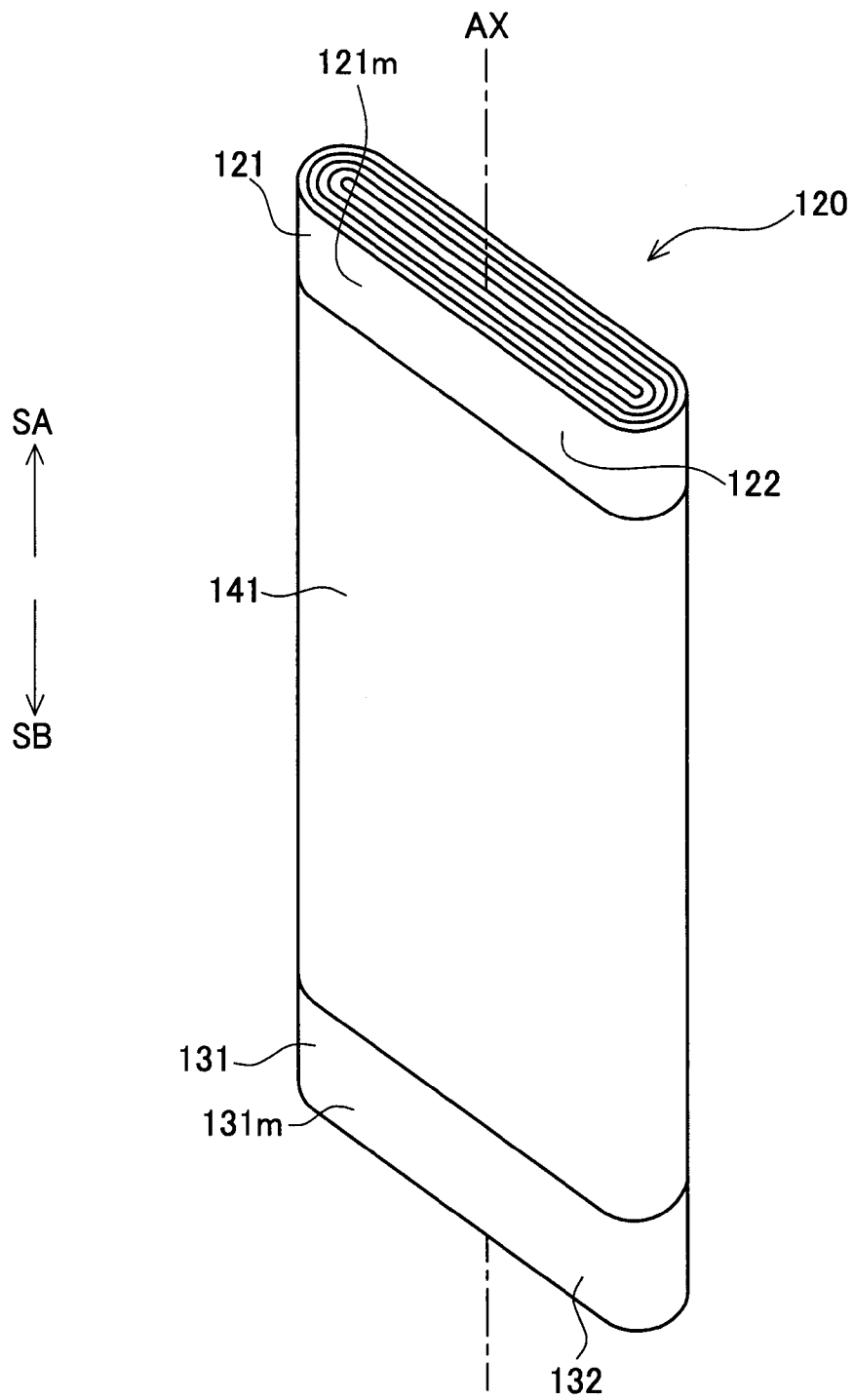
- [請求項1] 負極活物質粒子を含む負極活物質層を有する負極板を備える二次電池であって、
- 前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子として、黒鉛からなる黒鉛粒子と、非晶質炭素からなる非晶質炭素粒子とを有し、
- 前記非晶質炭素粒子の比表面積 S_b と前記黒鉛粒子の比表面積 S_a との比表面積の差 $\Delta S (= S_b - S_a)$ が、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の二次電池であって、
- 前記比表面積の差 ΔS が、 $0 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の二次電池であって、
- 前記黒鉛粒子の前記比表面積 S_a が、 $1.0 \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池。
- [請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の二次電池であって、
- 前記非晶質炭素粒子の前記比表面積 S_b が、 $2.0 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池。
- [請求項5] 負極活物質粒子を含む負極活物質層を有する負極板を備える二次電池であって、
- 前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子として、黒鉛からなる黒鉛粒子と、非晶質炭素からなる非晶質炭素粒子とを有し、
- 前記非晶質炭素粒子の比表面積 S_b と前記黒鉛粒子の比表面積 S_a との比表面積の差 $\Delta S (= S_b - S_a)$ が、 $-0.3 \sim 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である二次電池の製造方法であって、

負極活物質ペーストを調製する負極活物質ペースト調製工程と、
前記負極活物質ペーストを用いて、前記負極活物質層を形成し、前記負極板を形成する負極板形成工程と、を備え、
前記負極活物質ペースト調製工程は、
前記黒鉛粒子と前記非晶質炭素粒子とを混合して、前記負極活物質粒子の混合物を得る活物質混合工程と、
前記負極活物質粒子の前記混合物を用いて、ペースト化し、前記負極活物質ペーストを形成するペースト化工程と、を有する
二次電池の製造方法。

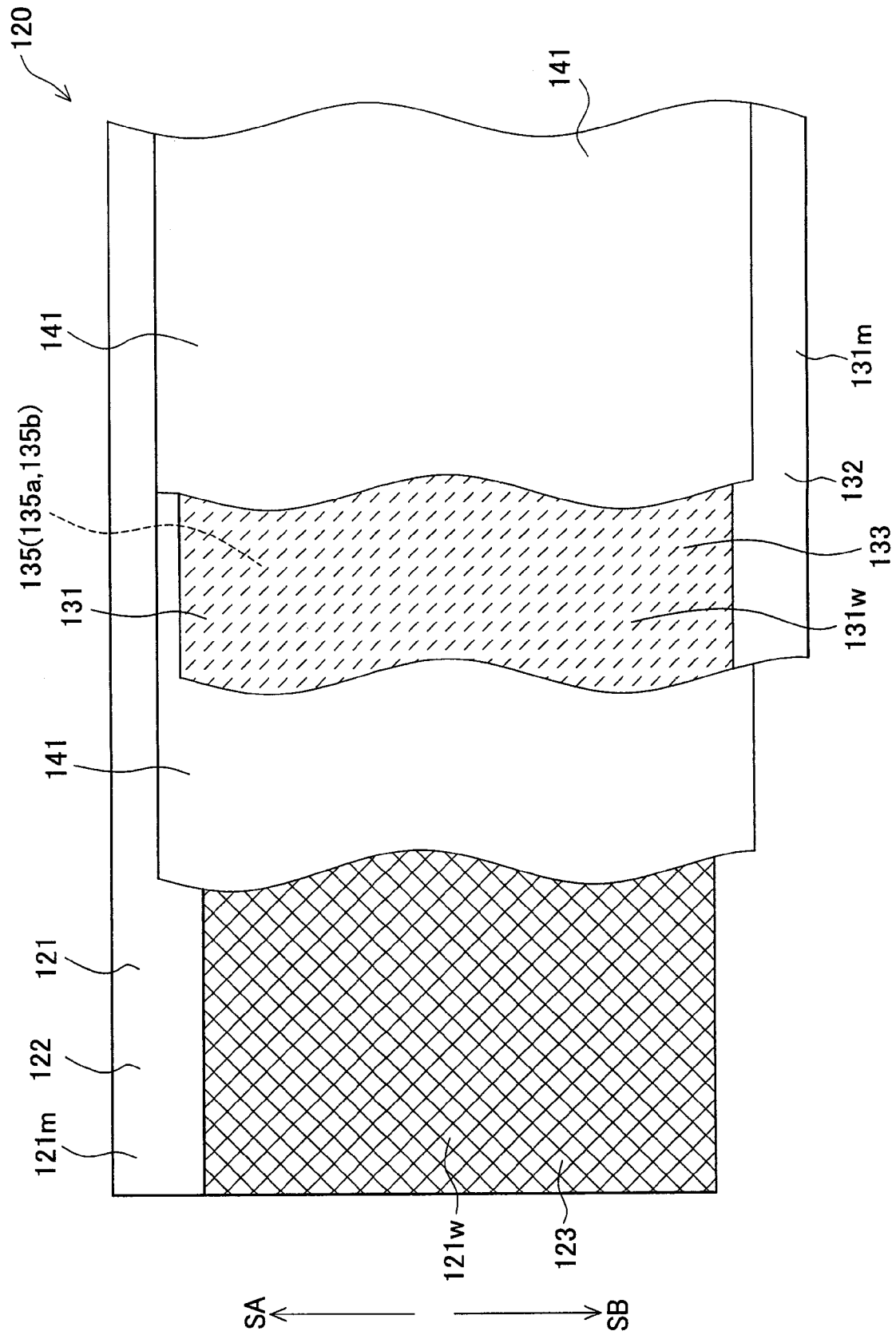
[図1]



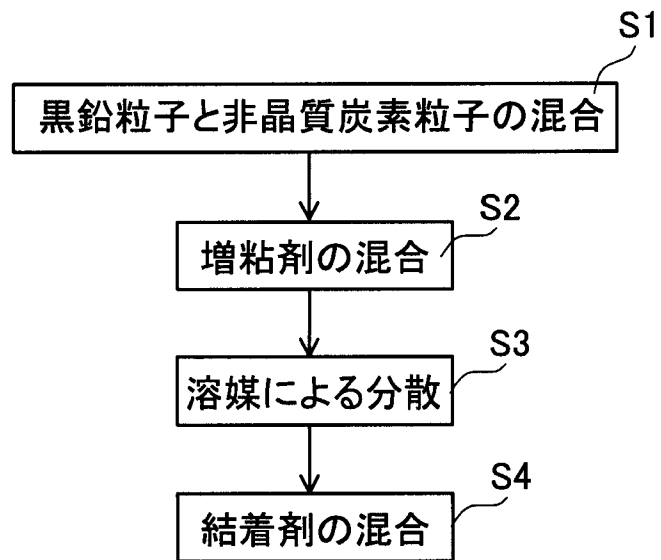
[図2]



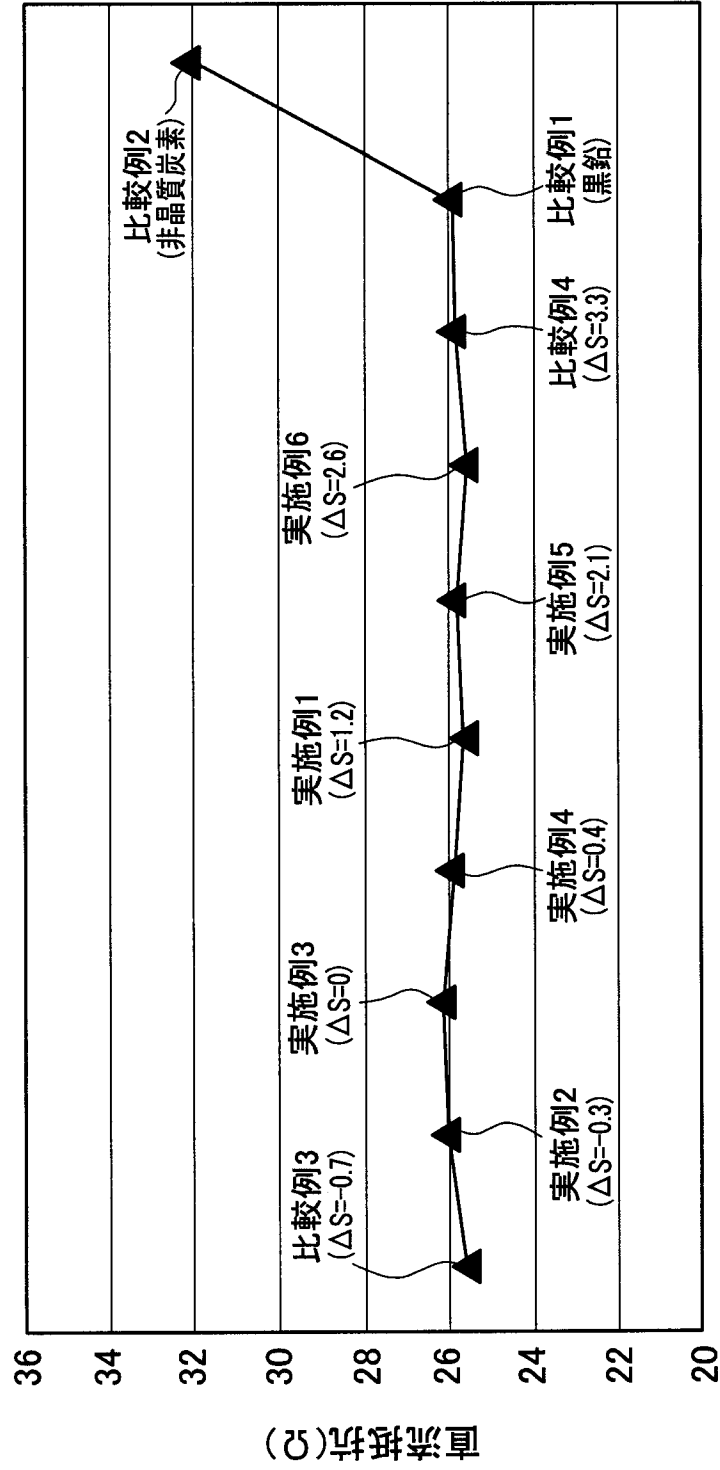
[図3]



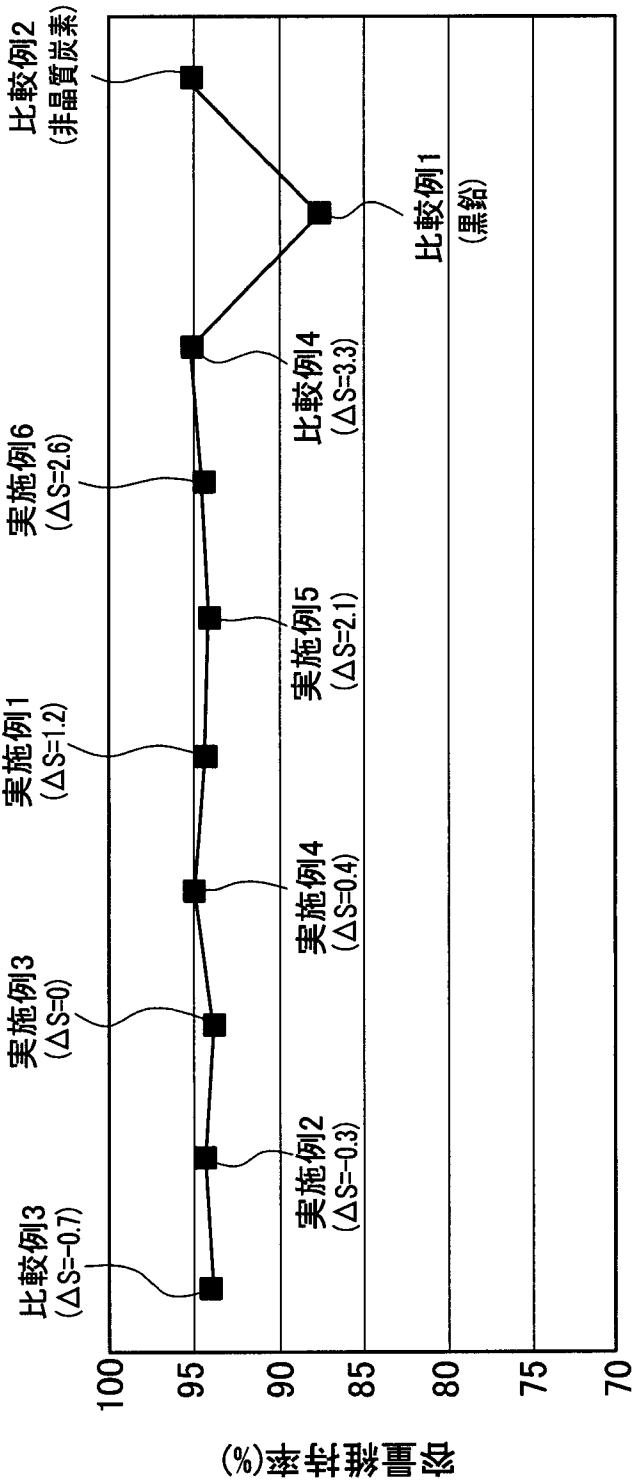
[図4]



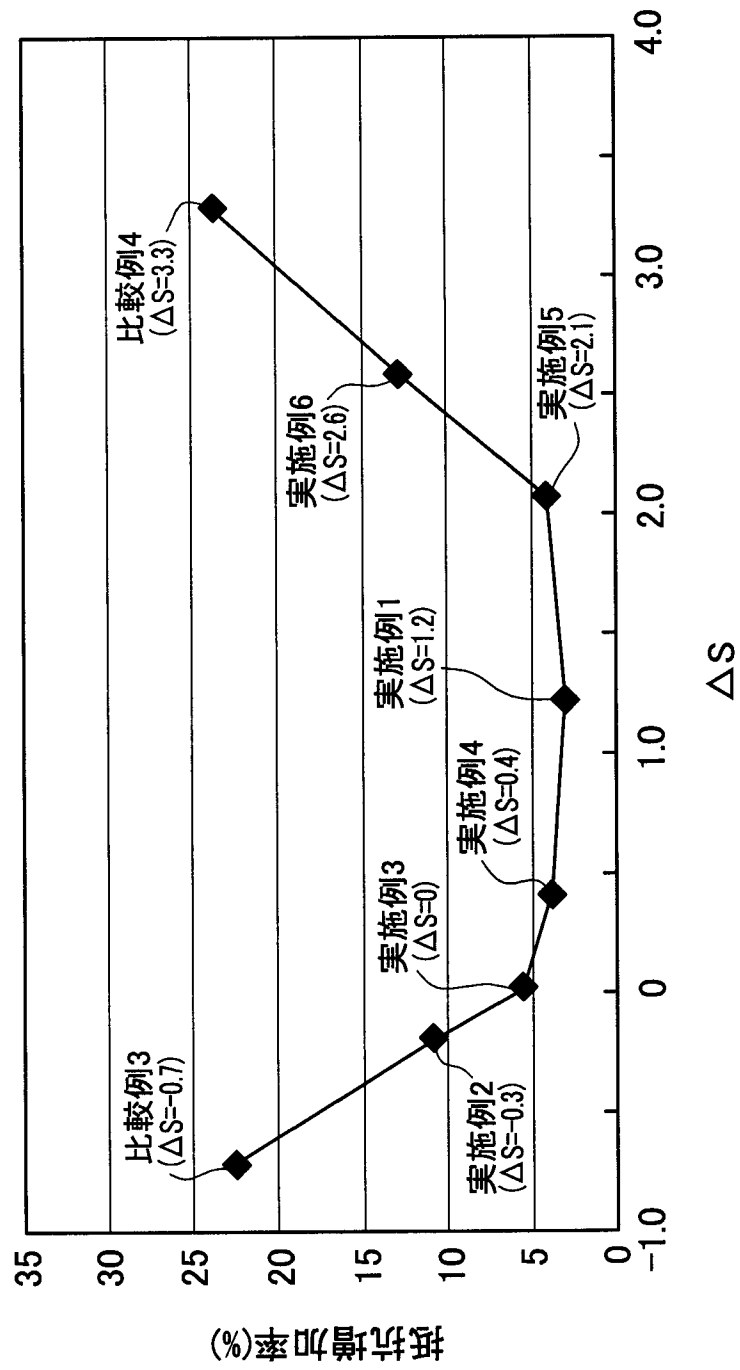
[図5]



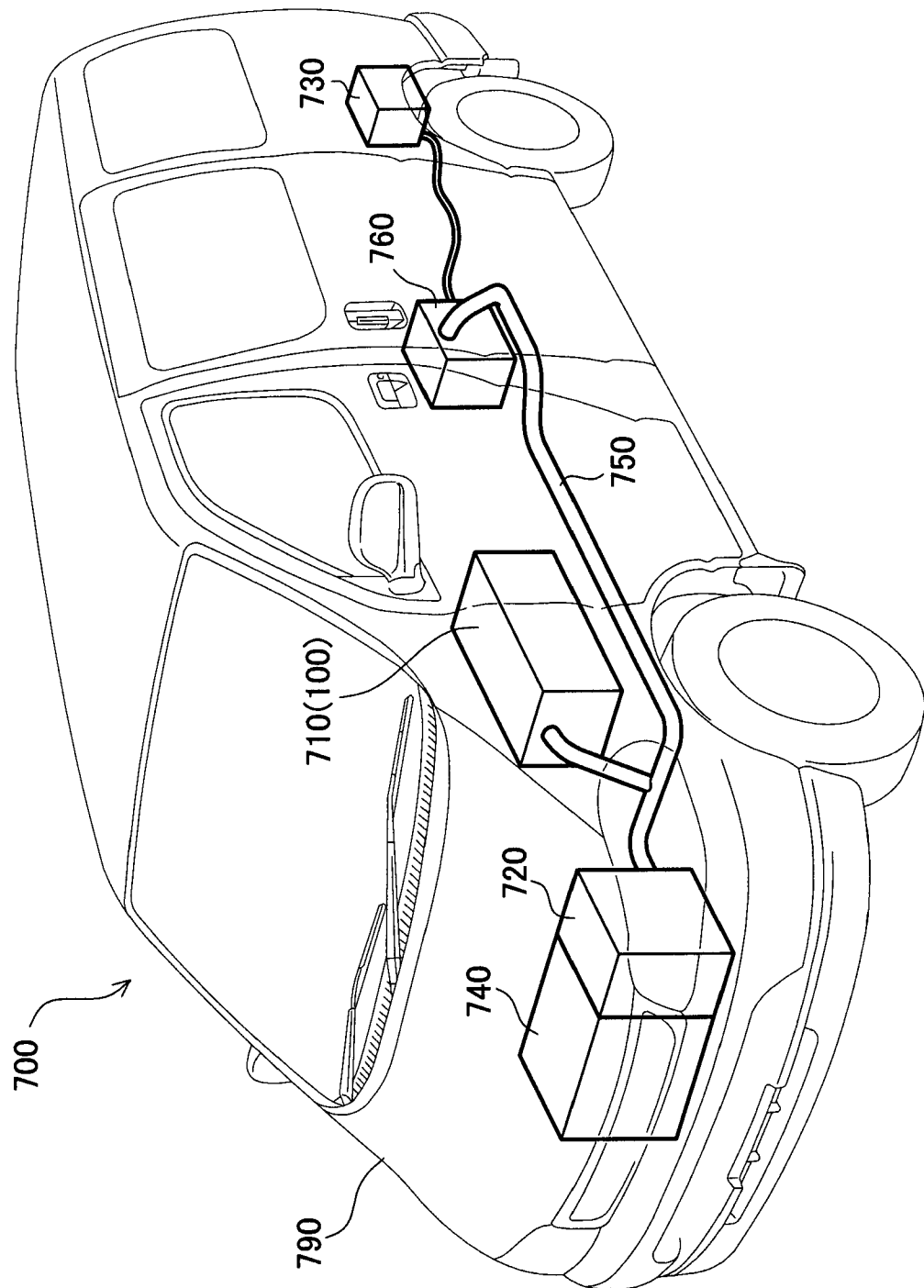
[図6]



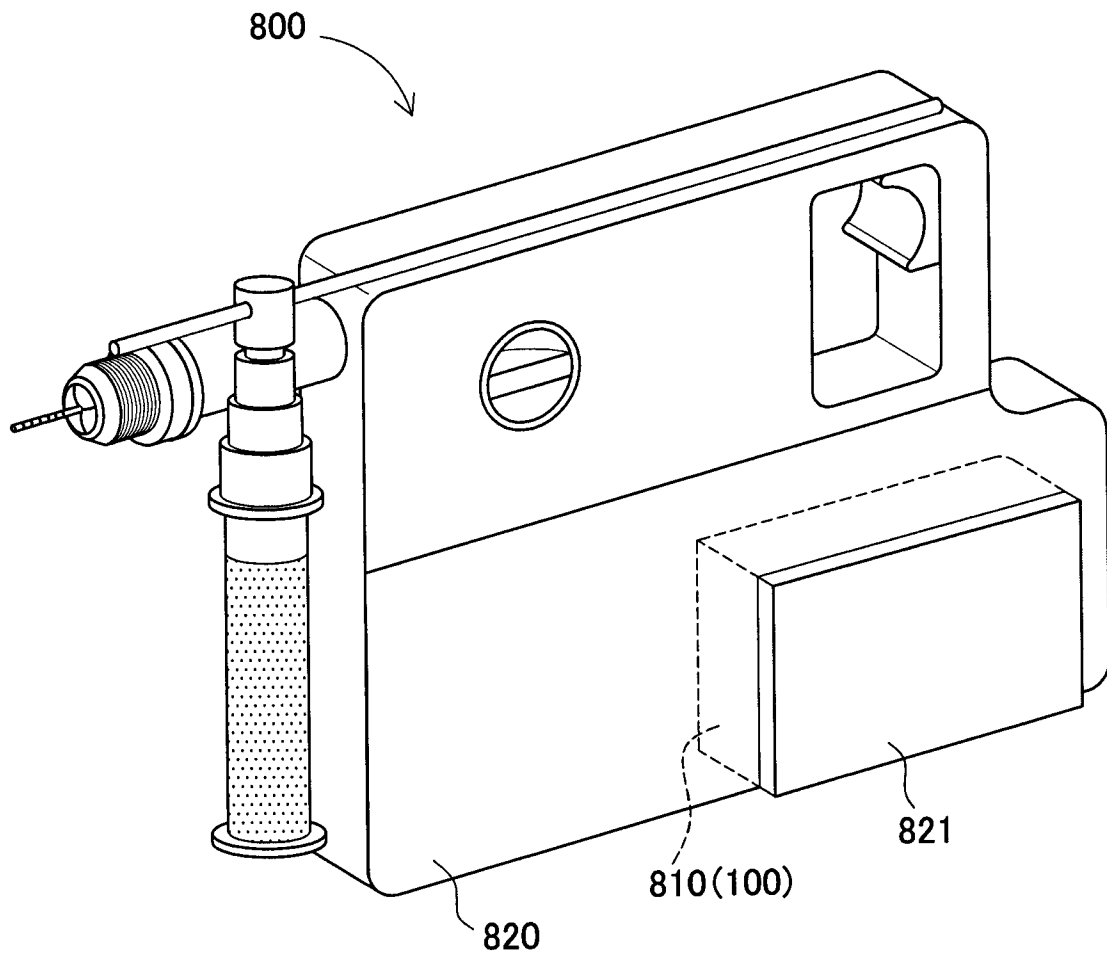
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/36

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-54371 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraphs [0023] to [0024], [0026], [0033] (Family: none)	1-5
A	JP 2011-71017 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0013], [0021], [0027] to [0028] (Family: none)	1-5



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

19 January, 2012 (19.01.12)

Date of mailing of the international search report

31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-251126 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0046] to [0047], [0050], [0054] (Family: none)	1-5
A	JP 9-27316 A (FDK Corp.), 28 January 1997 (28.01.1997), claims; paragraphs [0014] to [0018] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-138061 A (NEC Corp.), 16 May 2000 (16.05.2000), claims; paragraphs [0026] to [0029] & US 6803150 B1 & WO 2000/013245 A1 & TW 442994 B & CA 2341693 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/587, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-54371 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2011.03.17, 特許請求の範囲, 【0023】 - 【0024】, 【0026】, 【0033】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2011-71017 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.04.07, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0021】, 【0027】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1 - 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油 科 壮一

4 X

4 7 6 1

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

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	JP 2010-251126 A (三菱化学株式会社) 2010.11.04, 特許請求の範囲, 【0046】－【0047】, 【0050】, 【0054】 (ファミリーなし)	1－5
A	JP 9-27316 A (富士電気化学株式会社) 1997.01.28, 特許請求の範囲, 【0014】－【0018】 (ファミリーなし)	1－5
A	JP 2000-138061 A (日本電気株式会社) 2000.05.16, 特許請求の範囲, 【0026】－【0029】 & US 6803150 B1 & WO 2000/013245 A1 & TW 442994 B & CA 2341693 A	1－5