

(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
2016年3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/035396 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064603
- (22) 国際出願日: 2015年5月21日(21.05.2015)
- (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 2014-177372 2014年9月1日(01.09.2014) JP
- (71) 出願人: 日立オートモティブシステムズ株式会社 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.)
[JP/JP]; 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5 2 〇 番地 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 寛文 (SASAKI Hironori); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 鈴木 修一 (SUZUKI Shuichi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

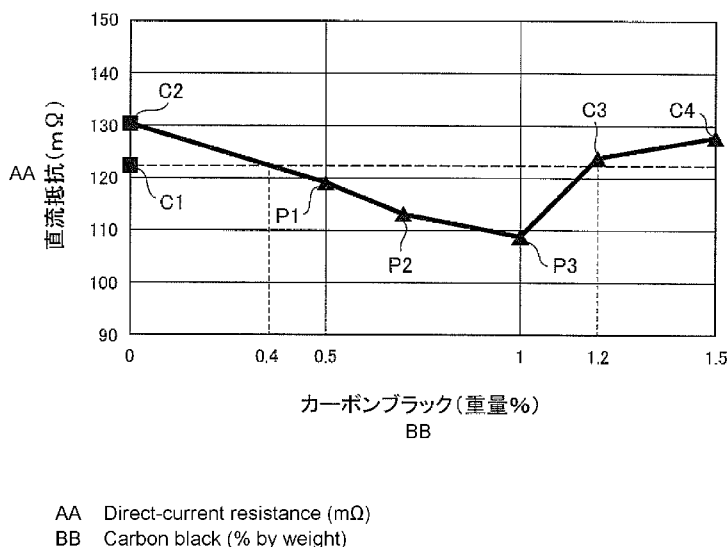
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕 2 丁目 5 番 1 号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー 3 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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

図 2



(57) Abstract: The objective of the present invention is to obtain a lithium ion secondary battery which is capable of improving the output power when charged/discharged at low temperatures or at room temperature. A lithium ion secondary battery which achieves the above-mentioned objective comprises a positive electrode plate (11) having a positive electrode mixture layer and a negative electrode plate (12) having a negative electrode mixture layer (45). The negative electrode mixture layer (45) contains a graphite-based material (42), a metal oxide (44) and a conductive assistant (43). The conductive assistant (43) is composed of a carbon material that is not doped/undoped with lithium ions, and is 0.4% by weight or more but less than 1.2% by weight relative to the weight of the negative electrode mixture layer (45).

(57) 要約: 本発明の課題は、低温、および室温における充放電時の出力向上が可能なりチウムイオン二次電池を得ることである。上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池は、正極合剤層を有する正極板(11)と、負極合剤層(45)を有する負極板(12)と、を有しており、負極合剤層(45)は、黒鉛系材料(42)と、金属酸化物(44)と、導電助剤(43)とを含有し、該導電助剤(43)は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしない炭素材料からなり、かつ、負極合剤層(45)の重量に対し0.4重量%以上1.2重量%未満である。

鉛系材料(42)と、金属酸化物(44)と、導電助剤(43)とを含有し、該導電助剤(43)は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしない炭素材料からなり、かつ、負極合剤層(45)の重量に対し0.4重量%以上1.2重量%未満である。

WO 2016/035396 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、リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の電源として既に普及しており、更に自動車用途や電力貯蔵、負荷平準用途などの中・大型用途においても適用が進められている。

[0003] 従来のリチウムイオン二次電池に用いられている電極として、特許文献1には、高い放電容量、および低温における充放電時の出力特性を向上することを目的に、黒鉛質材料と、非黒鉛質材料と、リチウムをドーピング・脱ドーピングすることのできる酸化鉄、錫、酸化錫、および酸化珪素などの金属材料の混合材料からなる電極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-192723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、上述の電極を用いた二次電池は低温だけではなく、室温における充放電時の出力も高くなければならない。

[0006] 特許文献1の技術では、上述したように低温における充放電時の出力向上については開示されているが、室温における充放電時の出力向上については、一切考慮されていない。

[0007] 本発明では、低温、および室温における充放電時の出力向上が可能なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記問題を解決するべく、鋭意検討した結果、黒鉛系材料

に金属酸化物、およびリチウムイオンをドーブ・脱ドーブしない炭素系の導電助剤を特定の割合で混合した複合負極材を用いることで、結果として−30℃の低温における過電圧の抑制、および室温における出力特性を向上させる抵抗が低いリチウムイオン二次電池を得られることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、正極合剤層を有する正極板と、負極合剤層を有する負極板と、を有するリチウムイオン二次電池であって、負極合剤層は、黒鉛系材料と、金属酸化物と、導電助剤とを含有し、該導電助剤は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしない炭素材料からなり、かつ、負極合剤層の重量に対し0.4重量%以上1.2重量%未満であることを特徴としている。

発明の効果

[0010] 本発明により、電池の低温、及び室温における充放電時の出力特性を向上できる。上記した以外の課題、構成、及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態にかかる円筒形の非水系二次電池の一部切欠斜視図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る試験結果の一例を示すグラフ。

[図3]負極板の断面を模式的に示した図。

[図4]SOCに対するDCR変化を測定した結果を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0013] 図1は、本実施形態のリチウムイオン二次電池（以下、単に電池とも表記する）を示している。

- [0014] 図1に示すリチウムイオン二次電池は、複合リチウム酸化物を活物質とする正極板11と、リチウムイオンを保持する材料を活物質とする負極板12とを、セパレータ13を介して渦巻き状に捲回して電極捲回群22を作製し、その電極捲回群22を有底円筒形の電池缶26の内部に収容する。そして、電極捲回群22の下部より導出した負極タブ24を電池缶26の底部に溶接し、次いで電極捲回群22の上部より導出した正極タブ23を電池蓋25に溶接する。電池缶26には所定の電解液を注入し、絶縁性ガスケット（図示せず）を周辺に取り付けた電池蓋25を電池缶26の開口部に取り付けて、かしめることによって組み立てられる構成を有している。ここで捲回軸21側を内周側31とし、その外側を外周側32とする。
- [0015] 正極板11に塗布された正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム及びその変性体（コバルト酸リチウムにアルミニウムやマグネシウムを固溶させたものなど）、ニッケル酸リチウム及びその変性体（一部ニッケルをコバルト置換させたもの）、マンガン酸リチウム及びその変性体、及びこれらの複合酸化物（ニッケル、コバルト、マンガン）を挙げることができる。またオリビン系化合物やスピネル型リチウムマンガン化合物を単独で用いるもの、あるいは、以上の化合物を複合した酸化物も用いることができる。
- [0016] 正極用導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどカーボンブラックや各種グラファイトを単独、あるいは組み合わせて用いることができる。
- [0017] 正極用結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリフッ化ビニリデンの変性体、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、アクリレート単位を有するゴム粒子結着剤などを用いることができ、この際に反応性官能基を導入したアクリルモノレートモノマー、またはアクリレートオリゴマーを結着剤中に混入させることも可能である。
- [0018] 次に、負極板12に塗布された負極活物質としては、例えば、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛などの各種天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト系材料と、金

属酸化物を混合した材料を用いることができる。金属酸化物としては、リチウムイオンを吸蔵可能な金属であれば特に制限されないが、例えば酸化ニッケル (NiO)、酸化マンガン、酸化コバルト (CoO 、 Co_3O_4)、酸化鉄 (FeO 、 Fe_2O_3)、酸化アルミニウム、酸化錫 (SnO)、 TiO_2 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{OS}_4$ 、 Ce_2O_3 、 V_2O_5 、 CuO が上げられる。本実施の形態では、容量が大きく、コストが低いことから、金属酸化物として酸化鉄を用いている。

[0019] 負極用の導電助剤としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしない炭素材料として、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどカーボンブラックや各種グラファイトやカーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどを単独、あるいは組み合わせて用いることができる。好適な例として、電子伝導性の観点から、ナノサイズの粒子が連続的に長く繋がっている *High Structure* が挙げられる。

[0020] 図3は、負極板12の断面を模式的に示した図である。負極板12は、集電体41の表面に負極活物質である黒鉛系材料42と、導電助剤43と、金属酸化物44とを含有する負極合剤層45が形成されている。

[0021] 黒鉛系材料42は、その粒径(d_{50})が、金属酸化物44の粒径(d_{50})よりも大きい。金属酸化物44と、導電助剤43と、黒鉛系材料42の各粒径は、金属酸化物44が一番小さく、次に、導電助剤43が大きく、そして、黒鉛系材料42が一番大きい。したがって、電気的な抵抗となる金属酸化物には電子を通さず、導電助剤43と黒鉛系材料42だけ電子を通すことができ、電気抵抗の低下を防ぐことができる。

[0022] 負極用結着剤としては、PVdF及びその変性体をはじめ各種バインダーを用いることができるが、リチウムイオンの受け入れ性向上の観点から、スチレンーブタジエン共重合体(SBR)及びその変性体に、カルボキシメチルセルロース(CMC)をはじめとするセルロース系樹脂などを併用、もしくは少量添加するのがより好ましい。

[0023] セパレータ 13 については、リチウムイオン二次電池の使用範囲内に耐える組成であれば、特に限定されないが、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系の微多孔フィルムを単層あるいは複合して用いるのが一般的であり、また、態様として好ましい。このセパレータの厚みに限定されないが、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0024] 電解液に関しては、電解質塩として、 LiPF_6 及び LiBF_4 などの各種リチウム化合物を用いることができる。また、溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC) ジエチルカーボネート (DEC) を単独もしくは組み合わせて用いることができる。また、正極板及び負極板上に良好な被膜を形成させ、過充放電時の安定性を保証するためにビニレンカーボネート (VC) やシクロヘキルベンゼン (CHB) およびその変性体を用いることが好ましい。

[0025] 本実施形態における電極捲回群 22 の形状は必ずしも真円筒形である必要は無く、捲回群断面が楕円である長円筒型や捲回断面が長方形のような角柱形状でも良い。代表的な使用形態としては、筒状で、そこにある電池缶に電極捲回群と電解液を充填し、電極板から電流を取り出すタブがキャップと電池缶に溶接された状態で封じられている形態が好ましい。しかし、とくにこの形態に限定されない。

[0026] また、電極捲回群 22 を収容する電池缶 26 は、特に限定されるものではないが、耐腐食のために鉄にメッキを施した電池缶、ステンレス鋼製電池缶など、強度、耐腐食性、加工性に優れるものが好ましい。また、アルミニウム合金や各種エンジニアリングプラスチックと金属の併用も可能である。

実施例

[0027] 以下に具体例を挙げて、本発明を詳しく説明するが、本発明はその要旨に逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できる。

[0028] (実施例 P1 ～ P3)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を用いてスラリーを生成した。すなわち、正極合剤層を形成するため、該正極活物質と、導電

助剤として黒鉛とアセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（P V D F）とを、各材料の重量比が 8 9 : 3 : 6 : 3 として計量し、上記材料の固形分比が 5 4 重量%となるように N-メチル-2-ピロリドン（N M P）を有機系溶媒とともに加えた。そして、プラネタリーミキサーで 6 0 分混合し、正極合剤層形成用のスラリーを得た。

[0029] 次いで得られた正極合剤層形成用のスラリーを正極集電体である厚さ 1 5 μm のアルミニウム箔の両面に塗工量が 1 3 mg/cm^2 （固形分で換算）となるよう塗工した。そして、ペースト中の溶媒を乾燥させた後、ロールプレス機でプレスして厚さが 6 3 μm となるよう調整してリチウムイオン二次電池用の正極シート（正極板）を作製した。

[0030] 負極活物質として、表面を非晶質炭素でコーティング処理した天然黒鉛と、金属酸化物として酸化鉄と、導電助剤としてカーボンブラックとを、以下の表 1 に示す組成で混合した。混合比率を表 1 に示す。表 1 は、本発明の一実施形態に係る試験条件および結果の一例を示すものである。

[0031]

[表1]

	混合比率(重量%)					-30℃ 電圧降下(V)	25℃ 直流抵抗(mΩ)
	黒鉛	酸化鉄	カーボンブラック	SBR	CMC		
実施例P1	94.45	3.00	0.50	1.05	1.00	0.443	119.2
実施例P2	94.25	3.00	0.70			0.420	113.3
実施例P3	93.95	3.00	1.00			0.409	108.9
比較例C1	97.95	0.00	0.00			0.507	120.7
比較例C2	94.95	3.00	0.00	1.05	1.00	0.437	130.4
比較例C3	93.75	3.00	1.20			0.425	123.9
比較例C4	93.45	3.00	1.50			0.430	127.9

[0032] また、結着剤としてスチレンブタジエンゴム（SBR）と、増粘剤として

、カルボキシメチルセルロース（CMC）を混合し、イオン交換水と混合して、負極合剤層形成用のスラリーを生成した。

[0033] 次いで、負極合剤層形成用のスラリーを、負極集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗工量が表 1 に示されるように塗工した。塗工したペースト中の水分を乾燥させた後、ロールプレス機にてプレスして厚さが $67\ \mu\text{m}$ となるよう調整してリチウムイオン二次電池用の負極シート（負極板）を作製した。

[0034] 前記正極シート、前記負極シートの集電用のタブを抵抗溶接し、多孔性セパレータを挟み、捲回して厚み $1.5\ \text{cm}$ の捲回体を作製した。捲回体を 18650 型電池缶に入れて、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、およびエチルメチルカーボネート（EMC）を体積比 $2:4:4$ に混合した溶媒に $1\ \text{mol/L}$ の濃度で支持塩 LiPF_6 を溶解した電解液を注入した。そして正極シート、および負極シートの集電用タブを外部に通ずる各端子に接続して缶ブタを閉じて密閉することでリチウムイオン二次電池を作製した。そして、一度、電池電圧を $0.3\ \text{A}$ 、 $4.1\ \text{V}$ の定電流定電圧で充電することにより、試験用リチウムイオン二次電池を作製した。

[0035] 上記リチウムイオン二次電池の低温条件、および室温条件で出力特性を評価した。

低温の評価条件として、恒温槽内において、 25°C にて SOC (State Of Charge: 充電状態) 35% に調整した後、設定温度を -30°C として、3 時間経過後、適宜定電力放電し、開始から 2.5 秒経過時の電圧を測定し、試験開始直後の電圧から、2.5 秒経過時電圧降下分を測定し、過電圧を評価した。

[0036] 室温の評価条件として、恒温槽内に 25°C にて SOC 100% に調整した後、適宜定電流放電して開始から 10 秒経過時の電圧を測定し、 $I-V$ 特性グラフを作成した。そしてこの $I-V$ 特性グラフから直流抵抗を算出した。評価結果を表 1 および図 2 に示す。

- [0037] 実施例 P 1 ～ P 3 は、前記負極合剤層形成用のスラリー作製時に、酸化鉄を 3 重量％入れ、前記天然黒鉛と導電助剤である前記カーボンブラックの混合量を表 1 に示す割合で変化させている。そのほかは上記実施例と同様である。
- [0038] また、比較例 C 1 として、負極合剤層形成用のスラリー作製時に、酸化鉄、およびカーボンブラックを混合せず、天然黒鉛と S B R、および C M C を表 1 のように混合して得られた負極シートを用い、そのほかは実施例と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製、評価した結果を示す。
- [0039] そして、比較例 C 2 として、負極合剤層形成用のスラリー作製時に、カーボンブラックを混合せず、天然黒鉛と、酸化鉄と、S B R、および C M C を表 1 のように混合して得られた負極シートを用い、そのほかは実施例と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製、評価した結果を示す。
- [0040] 比較例 C 3、C 4 は、負極合剤層形成用のスラリー作製時に、酸化鉄を 3 重量％入れ、前記天然黒鉛と導電助剤である前記カーボンブラックの混合量を表 1 に示す割合で変化させている。そのほかは上記実施例と同様である。
- [0041] 表 1 より、実施例 P 1 ～ P 3 と比較例 C 2 ～ C 4 は、負極合剤層に酸化鉄を混合することで、比較例 C 1 と比較して -30°C の電圧降下が減少しており、過電圧が抑制されていることがわかる。しかしながら、比較例 C 2 は、比較例 C 1 と比較して、カーボンブラックをいれず、酸化鉄を混合することで、 25°C の直流抵抗が上昇していることがわかる。
- [0042] 図 2 より、直流抵抗を比較例 C 1 より小さくするためには、実施例 P 1 ～ P 3 に示すように、カーボンブラックの混合比率を、負極合剤層の重量に対して、0.4 重量％以上 1.2 重量％未満とする必要があることがわかる。そして、カーボンブラックの混合比率が 1.0 重量％を超えるとカーボンブラックの凝集が始まり、混合比率が 1.2 重量％以上となると、再び直流抵抗が比較例 C 1 以上となる。したがって、カーボンブラックの混合比率は、負極合剤層の重量に対して、0.4 重量％以上 1.0 重量％以下が好ましい。

- [0043] 金属酸化物の量は、負極合剤層の重量に対して0.1重量%以上3.0重量%以下が好ましい。リチウムイオン二次電池は、初回充放電時の効率（初回放電容量/初回充電容量）が低いと、通常は電池として使用できる電池容量が低下するが、初回充放電効率が低い電池は、特に-30℃の低温領域において、SOC(State of Charge：充電状態)に対するDCR変化を測定した場合、低SOC領域の抵抗が低下する傾向があることを見出した（図4を参照）。
- [0044] 金属酸化物系は、充放電反応する電位（約1.5～3.0(V, vs. Li/Li⁺))が、黒鉛（約0.1～0.3(V, vs. Li/Li⁺))と比較して高いので、初回充電時に金属酸化物とリチウムイオンが反応（コンバージョン反応）すると、黒鉛の充放電電位で使用する場合、放電時に金属酸化物が放電する電位まで使用しないので、見かけ上不可逆容量を増加させることができる。
- [0045] 従って、金属酸化物を少量混合することによって、上記のようなメカニズムに基づいて低SOC側のDCRを下げるることができる。ただし、金属酸化物の量が多すぎると電池容量が低下するため、最適な範囲として、0.1～3.0wt%が望ましい。
- [0046] 以上から、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極合剤層を有する正極板と、負極合剤層を有する負極板と、を有するリチウムイオン二次電池であって、負極合剤層は、黒鉛系材料と、金属酸化物と、導電助剤とを含有し、導電助剤は、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングしない炭素材料からなり、かつ、前記負極合剤層の重量に対して0.4重量%以上1.2重量%未満とすることにより、低温の過電圧を抑制し、かつ室温の出力特性を向上させることができることがわかる。
- [0047] 本発明を実施例P1～P3に即して説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨に逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できる。例えば、電池を捲回形のリチウムイオン二次電池としたが、複数の正極板と、複数の負極板とをセパレータを介して交互に積層してなる積層型のリチウムイオン二次電池に適用しても良い。

符号の説明

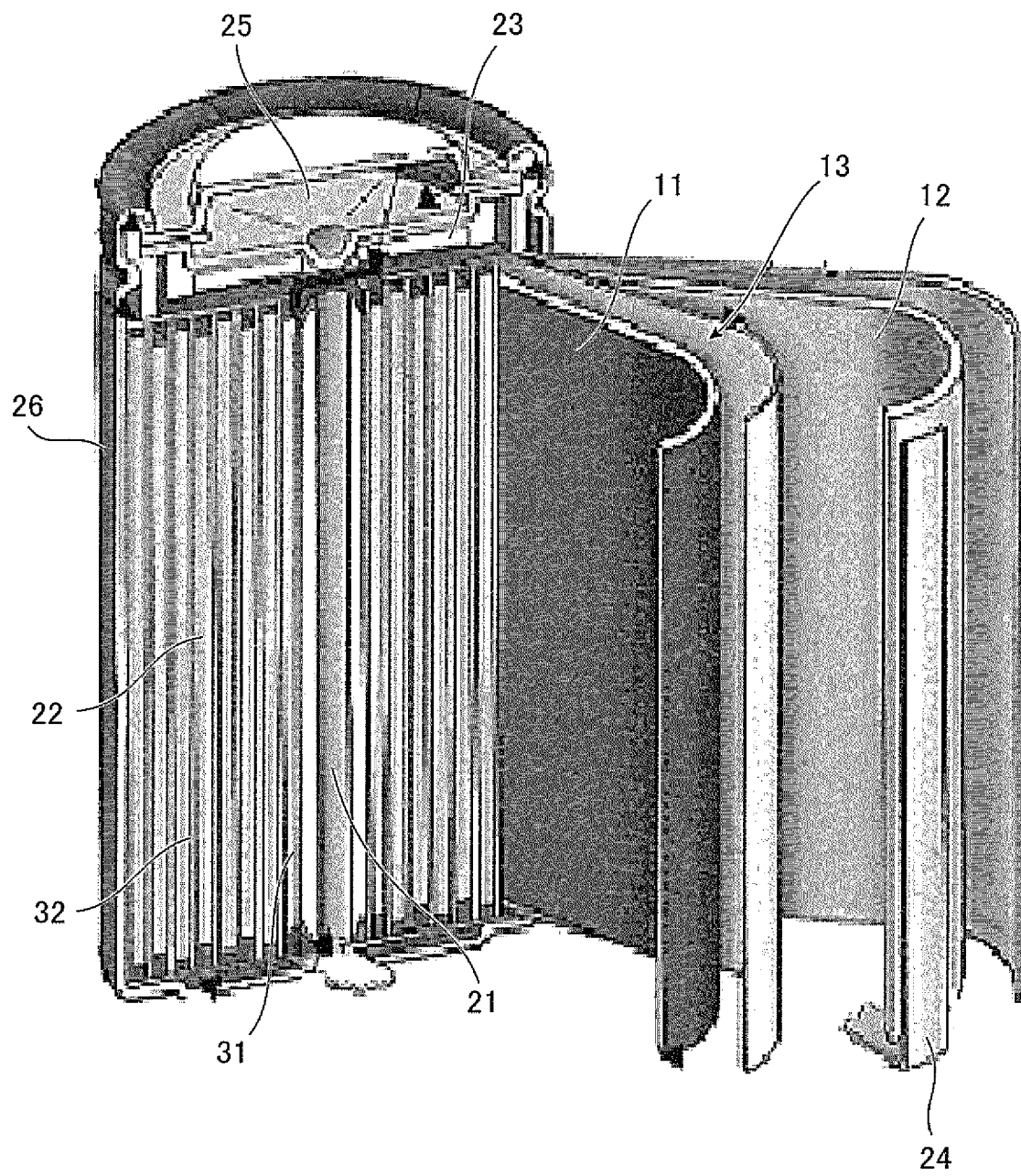
- [0048] 1 1 …正極板
1 2 …負極板
1 3 …セパレータ
1 4 …集電体
2 1 …捲回軸
2 2 …電極捲回群
2 3 …正極タブ
2 4 …負極タブ
2 5 …電池蓋
2 6 …電池缶
3 1 …内周側
3 2 …外周側

請求の範囲

- [請求項1] 正極合剤層を有する正極板と、負極合剤層を有する負極板と、を有するリチウムイオン二次電池であって、
負極合剤層は、黒鉛系材料と、金属酸化物と、導電助剤とを含有し、
該導電助剤は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブしない炭素材料からなり、かつ、前記負極合剤層の重量に対して0.4重量%以上1.2重量%未満であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記導電助剤は、前記負極合剤層の重量に対して、0.4重量%以上1.0重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記金属酸化物は、酸化鉄であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記金属酸化物は、前記負極合剤層の重量に対して、0.1重量%以上、3.0重量%以下であることを特徴とする請求項1から請求項3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5] 前記黒鉛系材料の粒径（ d_{50} ）が前記金属酸化物の粒径（ d_{50} ）より大きいことを特徴とする請求項1から請求項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] 前記導電助剤は、カーボンブラックであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

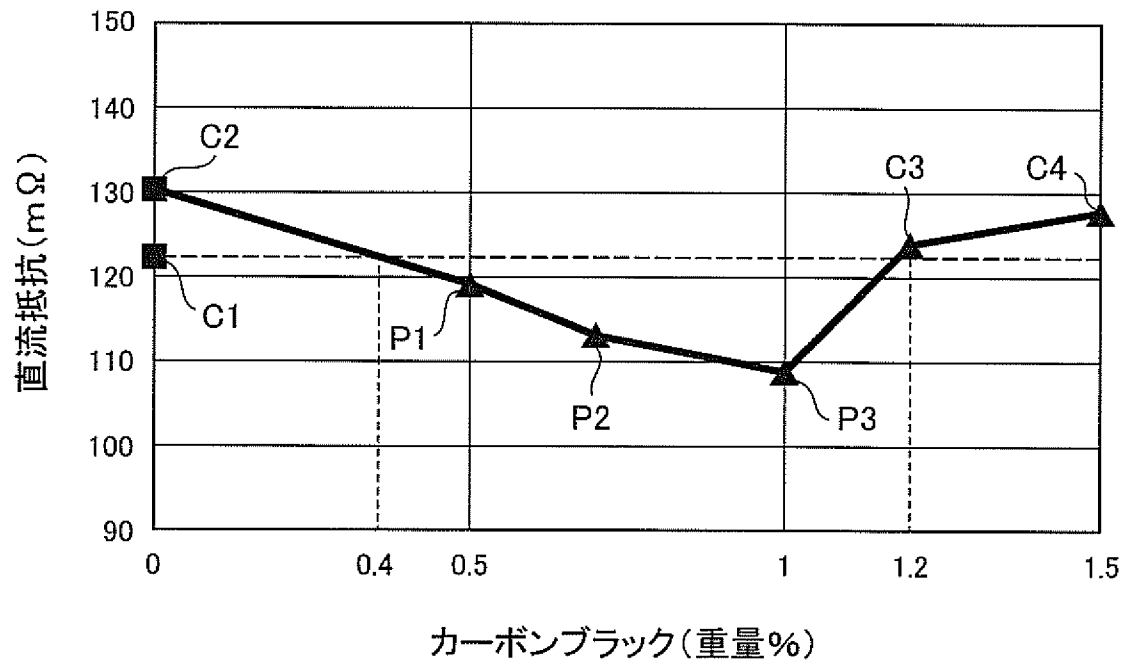
[図1]

図 1



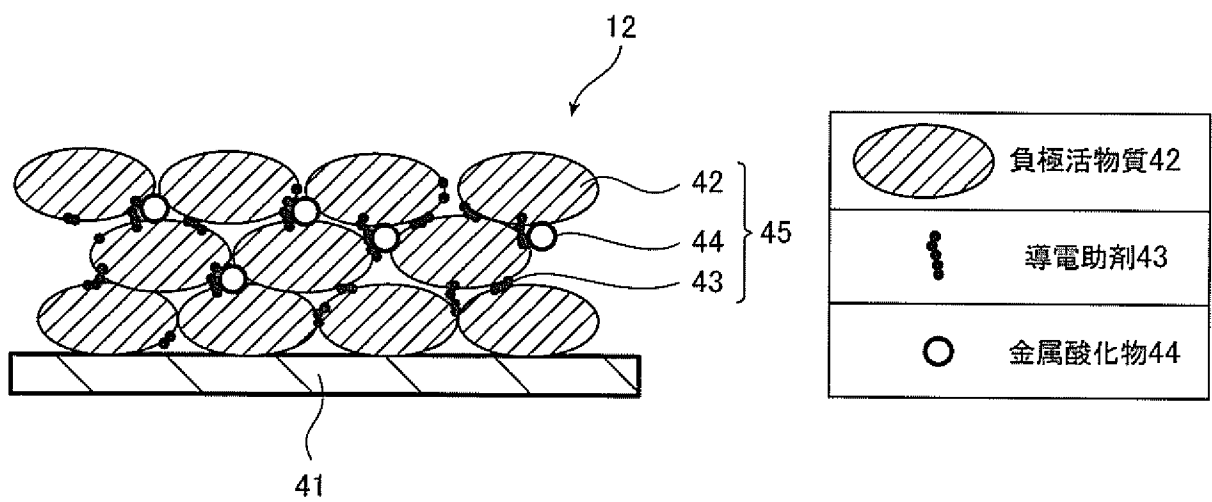
[図2]

図 2



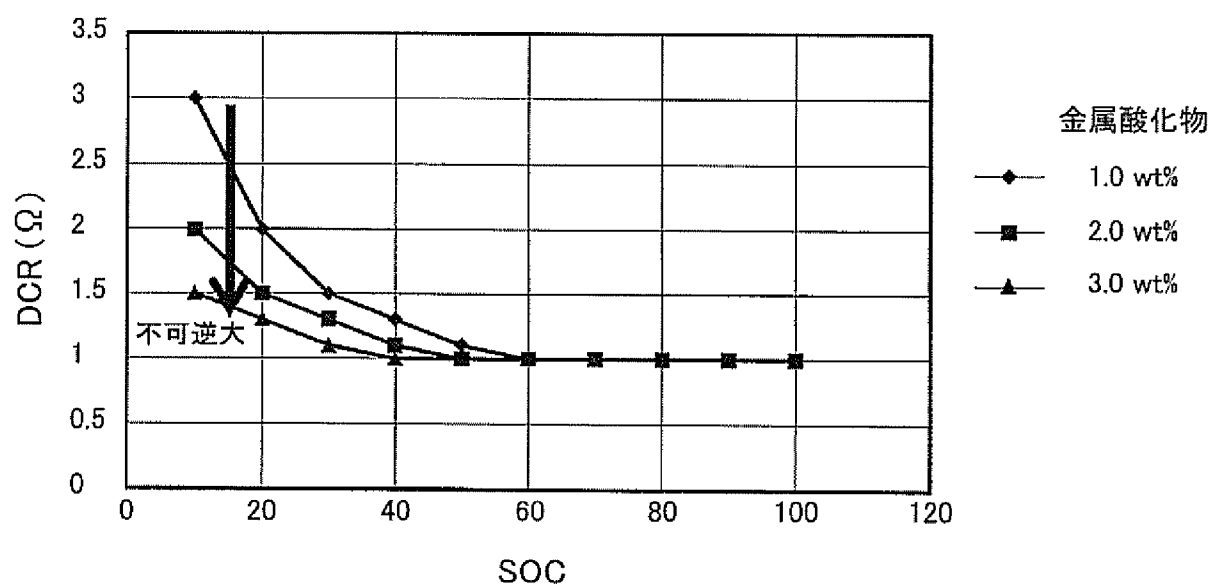
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/133(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/133, H01M4/13, H01M4/62

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-92834 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 7-192723 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 July 1995 (28.07.1995), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
11 August 2015 (11.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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/JP2015/064603

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 2005/057715 A1 (NEC Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text & JP 2005-203342 A & JP 2005-203343 A & JP 2006-156314 A & JP 2006-156315 A & JP 2009-70827 A & US 2006/0292452 A1 & US 2007/0154815 A1 & US 2012/0034517 A1 & US 2013/0101895 A1	1-6
A	JP 11-73969 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/133(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/133, H01M4/13, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2010-92834 A（住友化学株式会社）2010.04.22, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 7-192723 A（三洋電機株式会社）1995.07.28, 全文（ファミリーなし）	1-6

☒ 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 1 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

石井 徹

4 X

4 4 2 8

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	WO 2005/057715 A1 (日本電気株式会社) 2005. 06. 23, 全文 & JP 2005-203342 A & JP 2005-203343 A & JP 2006-156314 A & JP 2006-156315 A & JP 2009-70827 A & US 2006/0292452 A1 & US 2007/0154815 A1 & US 2012/0034517 A1 & US 2013/0101895 A1	1-6
A	JP 11-73969 A (三洋電機株式会社) 1999. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-6