

(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
2015年10月8日(08.10.2015)



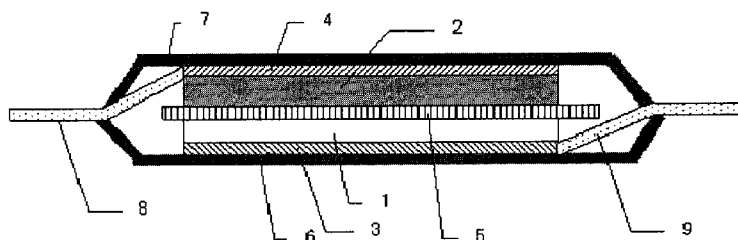
(10) 国際公開番号
WO 2015/152115 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059842
- (22) 国際出願日: 2015年3月30日(30.03.2015)
- (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 2014-073711 2014年3月31日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: NECエナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 武田 幸三(TAKEDA, Kouzou); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NECエナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 河野 安孝(KONO, Yasutaka); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NECエナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 高橋 浩雄(TAKAHASHI, Hiroo); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NECエナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号 虎ノ門ツインビルディング西棟 1 1 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, JP, 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), 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),

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: This lithium ion secondary battery includes: a positive electrode including a positive electrode active material capable of occluding and releasing lithium ions; a negative electrode including a negative electrode active material capable of occluding and releasing lithium ions; and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode active material includes an Mn-based spinel-type composite oxide, and another active material. The content of the Mn-based spinel-type composite oxide in the whole of the positive electrode active material is set so as to be not more than 60 mass%. The negative electrode active material includes first graphite particles comprising natural graphite, and second graphite particles comprising artificial graphite. The content of the second graphite particles in the sum total of the first graphite particles and the second graphite particles is set so as to be in the range of 1-30 mass%.

(57) 要約: リチウムイオンを吸蔵放出できる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、Mn系スピネル型複合酸化物と他の活物質を含み、正極活物質の全体に対するMn系スピネル型複合酸化物の含有率を60質量%以下にし、前記負極活物質は、天然黒鉛からなる第1の黒鉛粒子と人工黒鉛からなる第2の黒鉛粒子を含み、第1の黒鉛粒子と第2の黒鉛粒子の合計に対する第2の黒鉛粒子の含有率を1~30質量%の範囲にする。



WO 2015/152115 A1

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

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れるため、携帯電話やノート型パソコン等の小型のモバイル機器用の電源として広く用いられている。また、近年では、環境問題に対する配慮と省エネルギー化に対する意識の高まりから、電気自動車やハイブリッド電気自動車、電力貯蔵分野といった大容量で長寿命が要求される大型電池に対する需要も高まっている。

[0003] 一般に、リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素材料を負極活物質として含む負極と、リチウムイオンを吸蔵放出し得るリチウム複合酸化物を正極活物質として含む正極と、負極と正極とを隔てるセパレータと、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液とで主に構成されている。

[0004] 負極活物質として用いられる炭素材料としては、非晶質炭素や黒鉛が用いられ、特に高エネルギー密度が要求される用途では、一般に黒鉛が用いられる。

[0005] 例えば、特許文献1には、高容量かつ高い充放電効率を示す非水電解液二次電池を得るために、負極活物質として、鱗片状の黒鉛粒子および非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状でない黒鉛材料の2種類を少なくとも含む炭素材料からなり、負極充填密度が $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cc}$ の範囲にあり、負極比表面積が $2.1 \sim 4.1 \text{ cm}^2/\text{g}$ の範囲にあり、鱗片状の黒鉛粒子の割合が前記炭素材料全体の $10 \sim 70$ 質量%の範囲にあるものを用いることが開示されている。

[0006] 特許文献2には、高容量かつ高サイクル特性を有し、大電流放電において

も高い体積エネルギー密度を示す非水電解質電池を得るため、負極活物質として、鱗片状黒鉛と、球状黒鉛、塊状黒鉛、繊維状黒鉛、難黒鉛化炭素又はカーボンブラックのうち少なくとも一種以上の炭素材料とからなる負極活物質混合体からなり、この負極活物質混合体が上記一種類以上の炭素材料を1質量%以上50質量%以下の範囲で含有するものを用いることが開示されている。

[0007] 特許文献3には、高エネルギー密度のリチウム二次電池の充放電サイクル特性を大幅に改善すると同時に、放電レート特性、低温放電特性および耐熱性を向上させる又は維持させることを目的として、タップ密度が 1 g/cm^3 以上の人造黒鉛粒子と、円形度の大きい球状黒鉛粒子との混合物からなる活物質を用いることが開示されている。また、活物質全体に占める球状黒鉛粒子の比率は5～45質量%が好ましいことが記載されている。

[0008] 一方、正極活物質としては、例えば特許文献4には、急速充電が可能なりチウムイオン二次電池を得るために、特定の組成を有しスピネル構造を有するMn含有酸化物と、特定の組成を有し層状構造を有するNi含有酸化物を有するものを用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第3152226号

特許文献2：特開2002-008655号公報

特許文献3：特開2004-127913号公報

特許文献4：特開2011-076997号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、スピネル構造を有するMn含有酸化物を含む正極活物質と、黒鉛系負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、サイクル特性の改善が十分ではないという問題がある。

[0011] 本発明の目的は、サイクル特性が改善されたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一態様によれば、リチウムイオンを吸蔵放出できる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質は、Mn系スピネル型複合酸化物と他の活物質を含み、前記正極活物質の全体に対する前記Mn系スピネル型複合酸化物の含有率が60質量%以下であり、

前記負極活物質は、天然黒鉛からなる第1の黒鉛粒子と人造黒鉛からなる第2の黒鉛粒子を含み、前記第1の黒鉛粒子と前記第2の黒鉛粒子の合計に対する該第2の黒鉛粒子の含有率が1～30質量%の範囲にある、リチウムイオン二次電池が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明の実施形態によれば、サイクル特性が改善された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

[0014] [図1]本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の一例を説明するための断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の好適な実施形態について説明する。

[0016] 本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出できる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、非水電解液とを含み、正極活物質はMn系スピネル型複合酸化物を含み、負極活物質は天然黒鉛からなる第1の黒鉛粒子と人造黒鉛からなる第2の黒鉛粒子を含む。この二次電池の正極において、Mn系スピネル型複合酸化物の正極活物質全体に対する含有率は60質量%以下であり、

負極において、第1の黒鉛粒子と第2の黒鉛粒子の合計に対する第2の黒鉛粒子の含有率は1～30質量%の範囲にある。

[0017] 正極活物質としてMn系スピネル型複合酸化物を使用することにより、電池の充電状態の安定性を高めることができ、原料コストも低減することができる。このような観点から、正極活物質全体に対するMn系スピネル型複合酸化物の含有率は8質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。一方、電解液へのMn溶出を抑える点から、正極活物質全体に対するMn系スピネル型複合酸化物の含有率は60質量%以下に設定することができ、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。

[0018] 天然黒鉛は、人造黒鉛に比較して安価であり黒鉛化度も高く、負極活物質として使用することにより原料コストを抑えながら高容量化を図ることができる。一方、人造黒鉛は、天然黒鉛に比較して高価であるが、一般に、適度な黒鉛化度や硬度を有しながら不純物が少なく、電気抵抗も低いため、サイクル特性等の電池性能の向上に有利である。しかしながら、Mn系スピネル型複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池において、負極中の人造黒鉛の含有量が多すぎると、サイクル特性が悪化する傾向があることを本発明者らは見出した。このようなサイクル特性の悪化を抑え、コストも低減する観点から、天然黒鉛からなる第1の黒鉛粒子と人造黒鉛からなる第2の黒鉛粒子の合計に対する第2の黒鉛粒子（人造黒鉛）の含有率は、30質量%以下に設定することができ、20質量%以下が好ましく、10質量%未満がより好ましい。人造黒鉛の有利な添加効果を得る点から、この第2の黒鉛粒子（人造黒鉛）の含有率は1質量%以上に設定することができ、2質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましい。

[0019] さらに、第1及び第2の黒鉛粒子について、下記のように粒子形状、粒度分布、メジアン粒子径を設定することにより、より一層良好な電池性能、特に良好なサイクル特性を得ることができる。

[0020] 第1の黒鉛粒子（天然黒鉛粒子）は球形化された粒子からなることが好ま

しく、第2の黒鉛粒子（人造黒鉛粒子）は第1の黒鉛粒子より平均粒子円形度の低い粒子からなることが好ましい。第1の黒鉛粒子としては平均粒子円形度が0.6～1の範囲にある球形化粒子を用いることができる。第2の黒鉛粒子としては鱗片状粒子を用いることができる。

[0021] また、第1の黒鉛粒子の累積分布における累積5%の粒子径 (D_5) に対するメジアン粒子径 (D_{50}) の比 D_{50}/D_5 が、第2の黒鉛粒子の累積分布における累積5%の粒子径 (D_5) に対するメジアン粒子径 (D_{50}) の比 D_{50}/D_5 より小さいことが好ましい。その際、第1の黒鉛粒子の D_{50}/D_5 が1.5以下が好ましく、1.36以下がより好ましく、第2の黒鉛粒子の D_{50}/D_5 が1.5より大きいことが好ましく、1.52より大きいことがより好ましい。加えて、第1の黒鉛粒子のメジアン粒子径 (D_{50}) が10～20 μm の範囲にあることが好ましく、第2の黒鉛粒子のメジアン粒子径 (D_{50}) が5～30 μm の範囲にあることが好ましい。

[0022] 以下に、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池について具体的に説明する。

[0023] （負極）

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池に好適な負極としては、例えば、負極集電体上に、第1及び第2の黒鉛粒子を含む前記の負極活物質と結着剤を含む負極活物質層を設けたものを用いることができる。

[0024] 第1の黒鉛粒子は、天然黒鉛からなり、一般に入手できる天然黒鉛材料を用いることができる。第1の黒鉛粒子は球形化されたもの（非鱗片状）が好ましく、平均粒子円形度が0.6～1の範囲にあることが好ましく、0.86～1の範囲がより好ましく、0.90～1の範囲がさらに好ましく、0.93～1の範囲が特に好ましい。球形化処理は通常の方法で行うことができる。

[0025] 第2の黒鉛粒子は、人造黒鉛からなり、一般に入手できる人造黒鉛材料を用いることができる。例えばコークス（石油系コークス、石炭系コークス等）、ピッチ（石炭系ピッチ、石油系ピッチ、コールタールピッチ等）等の

易黒鉛化性炭素を2000～3000℃、好ましくは2500℃以上の高温で熱処理して黒鉛化した人造黒鉛が挙げられる。2種以上の易黒鉛化炭素を用いて黒鉛化したものも挙げられる。また、例えば、石油系または石炭系コークス等からなる易黒鉛化性炭素を2500℃以上の高温で熱処理して黒鉛化したものが挙げられる。第2の黒鉛粒子の形状は、その平均粒子円形度が第1の黒鉛粒子の平均粒子円形度より小さいことが好ましく、0.86未満であることが好ましく、0.85以下であることがより好ましく、0.80以下であることがさらに好ましい。例えば、平均粒子円形度が0.5以上0.86未満の人造黒鉛粒子、または平均粒子円形度が0.6～0.85の範囲にある人造黒鉛粒子を用いることができる。例えば、鱗片状粒子を用いることができる。

[0026] 粒子円形度は、粒子像を平面上に投影した場合において、粒子投影像と同一の面積を有する相当円の周囲長 l と、粒子投影像の周囲長 L との比： l/L で与えられる。

[0027] 平均粒子円形度は、市販の電子顕微鏡を用いて次のようにして測定することができる。本実施形態及び後述の実施例では、(株)日立製作所製の走査式電子顕微鏡(商品名：S-2500)を用いて次のようにして測定した。まず、電子顕微鏡により黒鉛粒子(粉末)の倍率1000倍の像を観察し、その像の平面上への投影像の周囲長 L を求めた。そして、観察された粒子の投影像と同一面積を有する相当円の周囲長 l を求めた。周囲長 l と粒子投影像の周囲長 L との比： l/L を任意の50個の粒子に対して求め、その平均値を平均粒子円形度とした。なお、このような測定は、フロー式粒子像分析装置を用いて実施することもできる。例えば、ホソカワミクロン(株)販売の粉体測定装置(商品名：FPIA-1000)を用いて粒子円形度を測定しても、ほぼ同じ値が得られることを確認した。

[0028] 第1の黒鉛粒子と第2の黒鉛粒子の合計に対する第2の黒鉛粒子の含有率は、前述の通り、1～30質量%の範囲に設定され、20質量%以下が好ましく、10質量%未満がより好ましく、2質量%以上が好ましく、4質量%

以上がより好ましい。

[0029] 一般に天然黒鉛粒子に対して人造黒鉛粒子が硬いため、人造黒鉛の添加は、電極作製時のプレスによる粒子の潰れや過度な変形（特に表面付近において）の抑制に寄与でき、また電極厚み方向の力の伝達の均一化に寄与にでき、結果、厚み方向の密度の均一化に寄与することができる。密度が均一な電極は、適度な空隙を有しながら粒子同士が接触しているため、電解液のしみ込み性及び保持量と導電性が良好であり、サイクル特性等の電池特性の向上に寄与できる。また、電極内にプレス圧が均一に伝わる結果、プレス後の残存応力による電極厚さの増大（スプリングバック）を抑えることもでき、結果、電極の容量低下も抑えることができる。加えて、人造黒鉛は、天然黒鉛に比較して表面に付着している不純物が少ないため良質なSEI (solid electrolyte interphase) 被膜が形成されやすい。そのため、天然黒鉛粒子に対して人造黒鉛粒子におけるリチウムイオンのインターカレーションが優先的に起き、結果、天然黒鉛粒子のサイクル劣化を抑制できる。

[0030] 第1の黒鉛粒子の累積分布における累積5%の粒子径 (D_5) に対するメジアン粒子径 (D_{50}) の比 D_{50}/D_5 が、第2の黒鉛粒子の累積分布における累積5%の粒子径 (D_5) に対するメジアン粒子径 (D_{50}) の比 D_{50}/D_5 より小さいことが好ましい。その際、第1の黒鉛粒子の D_{50}/D_5 が1.5以下が好ましく、1.36以下がより好ましい。また、第2の黒鉛粒子の D_{50}/D_5 が1.5より大きいことが好ましく、1.52より大きいことがより好ましい。このように、第2の黒鉛粒子の粒径分布が第1の黒鉛粒子の粒径分布より広いことにより、第1の黒鉛粒子と第2の黒鉛粒子の接点を多くとることができ、サイクル時の抵抗上昇が抑えられ、容量低下の発生防止に寄与することができる。ここで、粒子径 D_5 は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値5%での粒子径を意味し、粒子径 D_{50} は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒子径を意味する。

[0031] 第1の黒鉛粒子と第2の黒鉛粒子との混合粒子の飽和タップ密度は、電極

作製時のプレス時に粒子のダメージを抑えながら、高密度の負極を作製する点から、第1の黒鉛粒子の飽和タップ密度および前記第2の黒鉛粒子の飽和タップ密度のいずれよりも大きいことが好ましく、 1.1 g/cm^3 以上であることがより好ましく、例えば $1.1 \sim 1.30 \text{ g/cm}^3$ の範囲にでき、また $1.1 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ の範囲にできる。その際、第1の黒鉛粒子の飽和タップ密度は、 0.8 g/cm^3 より大きいことが好ましく、 0.9 g/cm^3 以上がより好ましく、また 1.25 g/cm^3 より小さいものを用いることができ、さらに 1.20 g/cm^3 以下のものを用いることができる。第2の黒鉛粒子の飽和タップ密度は、 0.8 g/cm^3 より大きいことが好ましく、また 1.10 g/cm^3 より小さいものを用いることができ、さらに 1.00 g/cm^3 以下のものを用いることができる。

[0032] 飽和タップ密度は、次のようにして市販の測定器を用いて測定することができる。本実施形態及び後述の実施例では、セイシン（株）製の測定器（商品名：タップデンサーKYT-3000）を用いて次のようにして測定した。まず、 45 cc (45 cm^3)のタッピングセルにおおよそ 40 cc (40 cm^3)の黒鉛粉末を投入し、1000回タッピング後、次式によりタップ密度を計算した。

[0033] 飽和タップ密度 [g/cm^3] = $(B - A) / D$

（式中、A：タッピングセルの質量、B：タッピングセルと黒鉛粉末の合計質量、D：充填容積）。

[0034] 上記の粒度分布の条件を満たすことにより、第1の黒鉛粒子と第2の黒鉛粒子との混合粒子の飽和タップ密度を、第1及び第2の黒鉛粒子のそれぞれ単独の飽和タップ密度より高くすることができる。飽和タップ密度が高くなると、黒鉛粒子間の接触点が増えて導電性が確保されるため、電池のサイクル時の膨張収縮による接触点不足による抵抗上昇が抑えられ、容量が劣化しにくくなる。第1の黒鉛粒子の D_{50} / D_5 が第2の黒鉛粒子の D_{50} / D_5 より小さい、すなわち、シャープな粒度分布を有する第1の黒鉛粒子に、比較的ブロードな粒度分布を有する第2の黒鉛粒子を特定の比率で添加することに

より、充填率が上昇し、混合物の飽和タップ密度が上昇すると考えられる。その際、第1の黒鉛粒子は球形化されたものを用い、第2の黒鉛粒子は第1の黒鉛粒子より円形度の低い第2の黒鉛粒子を用いることが効果的である。第2の黒鉛粒子としては鱗片状のものを用いることができる。円形度の低い第2の黒鉛粒子の含有量が多すぎると、スプリングバックが大きくなったり、電極の剥離強度が低下したりするため、サイクル時の体積変化への対応が困難になり、電極の容量が低下しやすくなり、電池のサイクル特性が低下する。

[0035] 第1及び2の黒鉛粒子を含む負極活物質の平均粒径は、充放電効率や入出力特性等の観点から、 $2\sim 40\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。特に、第1の黒鉛粒子単独の平均粒径は $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、第2の黒鉛粒子単独の平均粒径は $5\sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。ここで、平均粒径は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒子径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。

[0036] 第1及び第2の黒鉛粒子のBET比表面積（窒素吸着法による77Kでの測定に基づく）は、充放電効率や入出力特性の観点から、 $0.3\sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内にあることが好ましく、 $0.5\sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内がより好ましく、 $0.5\sim 7.0\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内がさらに好ましい。

[0037] 第1の黒鉛粒子として、球形化された粒子（非鱗片状の粒子）を用い、第2の黒鉛粒子として、第1の黒鉛粒子より円形度の低い粒子（例えば鱗片状の粒子）を用い、上記の混合比率、粒度分布、飽和タップ密度、粒径等を制御することにより、第1の黒鉛粒子間に第2の黒鉛粒子が均一に分散して埋まることができ、第1及び第2の粒子を高密度に充填することが可能になる。その結果、電解液が十分に浸透しながら、粒子間の接点が十分に形成されるため、サイクル時の抵抗上昇が抑えられ、容量が低下しにくくなる。

[0038] 第1の黒鉛粒子は非晶質炭素で被覆することができる。第2の黒鉛粒子も非晶質炭素で被覆されていてもよい。非晶質炭素で黒鉛粒子の表面を被覆す

る方法は、通常の方法に従って行うことができる。例えば、黒鉛粒子表面にタールピッチ等の有機物を付着させ熱処理する方法や、ベンゼン、キシレン等の縮合炭化水素等の有機物を用いた化学気相成長法（CVD法）やスパッタ法（例えばイオンビームスパッタ法）、真空蒸着法、プラズマ法、イオンプレーティング法等の成膜法を用いることができる。第2の黒鉛粒子も非晶質炭素で被覆されていてもよい。黒鉛粒子が非晶質炭素で被覆されていることにより、黒鉛粒子と電解液との副反応を抑制でき、充放電効率が向上し、反応容量を増大することができ、また黒鉛粒子の硬度を高くすることができる。

[0039] 第1及び第2の黒鉛粒子は、公知の混合方法で混合することができる。必要に応じて、所望の効果を損なわない範囲で他の活物質材料を混合してもよい。負極活物質全体に対する第1及び第2の黒鉛粒子の合計の含有量は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。負極活物質は第1及び第2の黒鉛粒子のみで構成できる。

[0040] 負極の作製は、一般的なスラリー塗布法で形成することができる。例えば、負極活物質、結着剤および溶媒を含むスラリーを調製し、これを負極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じて加圧することで、負極集電体上に負極活物質層が設けられた負極を得ることができる。負極スラリーの塗布方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、ディップコーティング法が挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を集電体として形成して、負極を得ることもできる。

[0041] 負極用の結着剤としては、特に制限されるものではないが、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、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、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、

(メタ) アクリロニトリル、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴムが挙げられる。スラリー溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) や水を用いることができる。水を溶媒として用いる場合、さらに増粘剤として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコールを用いることができる。

[0042] この負極用の結着剤の含有量は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、負極活物質100質量部に対して0.1~30質量部の範囲にあることが好ましく、0.5~25質量部の範囲がより好ましく、1~20質量部の範囲がさらに好ましい。

[0043] 負極集電体としては、特に制限されるものではないが、電気化学的な安定性から、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、タンタルおよびこれらの2種以上を含む合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0044] (正極)

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池に好適な正極としては、正極集電体上に、Mn系スピネル型複合酸化物を含む前記の正極活物質と結着剤を含む正極活物質層を設けたものを用いることができる。

[0045] 正極活物質は、前述の通り、正極活物質全体に対するMn系スピネル型複合酸化物の含有率が60質量%以下であるものを用いることができる。電池の充電状態の安定性、原料コスト等の観点から、正極活物質全体に対するMn系スピネル型複合酸化物の含有率は8質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。一方、電解液へのMn溶出を抑える点から、正極活物質全体に対するMn系スピネル型複合酸化物の含有率は60質量%以下に設定し、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。

[0046] Mn系スピネル型複合酸化物としては、組成式 $LiMn_2O_4$ で示されるもの、また、その組成式のMnを他の金属元素Mで一部を置換した組成式 Li_a

$M_xMn_{2-x}O_4$ で示されるものを用いることができる。

- [0047] 金属元素Mとしては、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Nb、Ba、Wが挙げられ、これらの2種以上であってもよい。例えば、Li、B、Mg、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Wから選ばれる少なくとも一種を含むことができる。他の例として、Li、B、Mg、Al、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも一種を含むことができる。
- [0048] 金属元素Mの組成比xは、 $0 < x \leq 1.5$ の範囲内に設定することができ、0.01~1.2の範囲が好ましく、例えば0.01~0.3の範囲に設定することができる。
- [0049] Liの組成比aは0~1の範囲であり、その範囲でLiが脱離・挿入可能であることを示す。
- [0050] 組成式 $Li_aM_xMn_{2-x}O_4$ における酸素原子Oは、その一部がFやCl等の他の元素Zで置換されてもよい。Zの組成比をwで示すと、組成式 $Li_aM_xMn_{2-x}(O_{4-w}Z_w)$ と表され、wは0~1の範囲にあることが好ましく、0~0.5の範囲がより好ましく、0~0.2の範囲がさらに好ましい。
- [0051] Mn系スピネル型複合酸化物は、通常の方法で製造することができる。例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム塩からなるリチウム原料、マンガ氧化物等からなるMn原料、必要に応じてその他の金属原料を、所望の金属元素組成比となるように秤量し、ボールミルなどにより粉碎混合する。得られた混合粉を500~1200℃の温度で、空气中または酸素中で焼成することによって所望の活物質を得ることができる。
- [0052] Mn系スピネル型複合酸化物以外の他の正極活物質は、リチウム複合酸化物等の層状岩塩型酸化物やリン酸鉄リチウム等のオリビン型化合物などの公知のものを用いることができる。リチウム複合酸化物としては、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)；ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)；これらのリチウム化合物のコバルト、ニッケルの部分の少なくとも一部をアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛など他の金属元素で置換したもの；ニッケル

ル酸リチウムのニッケルの一部を少なくともコバルトで置換したコバルト置換ニッケル酸リチウム；コバルト置換ニッケル酸リチウムのニッケルの一部を他の金属元素（例えばアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛、マンガンの少なくとも一種）で置換したものが挙げられる。これらのリチウム複合酸化物は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

[0053] 例えば、組成式 $Li_a M_x Ni_{1-x} O_2$ で表され、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を用いることができる。このリチウムニッケル複合酸化物は、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$) の Ni が他の金属元素 M で一部が置換されたものである。

[0054] 金属元素 M としては、 Li 、 Co 、 Mn 、 Mg 、 Al 、 B 、 Ti 、 V 、 Zn が挙げられ、これらの2種以上であってもよい。例えば、 Li 、 Co 、 Mn 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Zn から選ばれる少なくとも一種を含むことができる。また、例えば、 Li 、 Co 、 Mn 、 Mg 、 Al から選ばれる少なくとも一種を含むことができる。

[0055] 金属元素 M の組成比 x は、 $0 < x < 0.7$ の範囲内に設定することができ、 $0.01 \sim 0.68$ の範囲が好ましく、 $0.01 \sim 0.5$ の範囲がより好ましい。

[0056] Li の組成比 a は、 $0 \sim 1$ の範囲であり、その範囲で Li が脱離・挿入可能であることを示す。

[0057] ニッケル酸リチウム及びリチウムニッケル複合酸化物は、通常の方法で製造することができる。例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム塩からなるリチウム原料、酸化ニッケル等からなるニッケル原料、必要に応じてその他の金属原料を、所望の金属元素組成比となるように秤量し、ボールミルなどにより粉碎混合する。得られた混合粉を $500 \sim 1200^\circ C$ の温度で、空气中または酸素中で焼成することによって所望の活物質を得ることができる。

[0058] 正極活物質の比表面積（窒素吸着法による $77K$ での測定に基づく BET

比表面積)は、 $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲がより好ましい。比表面積が大きいほど結着剤が多く必要になり、電極の容量密度の点で不利になり、比表面積が小さすぎると電解液と活物質間のイオン伝導性が低下する場合がある。

[0059] 正極活物質の平均粒径は、電解液との反応性やレート特性等の観点から、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。ここで、平均粒径は、レーザー回折散乱法による粒度分布(体積基準)における積算値50%での粒径(メジアン径： D_{50})を意味する。

[0060] 正極用の結着剤としては、特に制限されるものではないが、負極用結着剤と同様のもの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が好ましい。正極用の結着剤の含有量は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、正極活物質100質量部に対して $1 \sim 25$ 質量部の範囲にあることが好ましく、 $2 \sim 20$ 質量部の範囲がより好ましく、 $2 \sim 10$ 質量部の範囲がさらに好ましい。ポリフッ化ビニリデン(PVdF)以外の結着剤としては、ビニリデンフルオライド-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-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-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、ポリアミドイミドが挙げられる。正極作製時に用いるスラリー溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いることができる。

[0061] 正極集電体としては、特に制限されるものではないが、電気化学的な安定性の観点から、例えば、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼(SUS)、その他のバルブメタル、又はそれらの合金を用いることができる。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特にアルミニウム箔を好適に用いることができる。

[0062] 正極の作製は、一般的なスラリー塗布法で形成することができる。例えば、正極活物質、結着剤及び溶媒(さらに必要により導電補助材)を含むスラ

リーを調製し、これを正極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じて加圧することで、正極集電体上に正極活物質層が設けられた正極を得ることができる。

[0063] 正極活物質層には、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、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

[0064] (リチウムイオン二次電池)

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、上記負極と正極と電解質を含む。

[0065] 電解質としては、1種又は2種以上の非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。非水溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば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)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート；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) などの鎖状カーボネート；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル； γ -ブチロラクトンなどの γ -ラクトン；1, 2-エトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) などの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテルが挙げられる。その他、非水溶媒として、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ジオキサラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を用いることもできる。

- [0066] 非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、特に制限されるものではないが、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビスオキサトボレートが挙げられる。これらのリチウム塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。また、非水系電解質としてポリマー成分を含んでもよい。
- [0067] 正極と負極との間にはセパレータを設けることができる。このセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリイミド等からなる多孔性フィルムや織布、不織布を用いることができる。
- [0068] 電池形状としては、円筒形、角形、コイン型、ボタン型、ラミネート型が挙げられる。ラミネート型の場合、正極、セパレータ、負極および電解質を収容する外装体としてラミネートフィルムを用いることが好ましい。このラミネートフィルムは、樹脂基材と、金属箔層、熱融着層（シーラント）を含む。この樹脂基材としては、ポリエステルやナイロンが挙げられ、この金属箔層としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン箔が挙げられる。熱融着層の材質としては、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、樹脂基材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。汎用性やコストの観点から、アルミニウムラミネートフィルムが好ましい。
- [0069] 正極と負極とこれらの間に配置されたセパレータは、ラミネートフィルム等からなる外装容器に収容され、電解液が注入され、封止される。複数の電極対が積層された電極群が収容された構造とすることもできる。
- [0070] 本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の一例（ラミネート型）の断面図を図1に示す。図1に示すように、本例のリチウムイオン二次電池は、アルミニウム箔等の金属からなる正極集電体3と、その上に設けられた正極活物質を含有する正極活物質層1とからなる正極、及び銅箔等の金属か

らなる負極集電体4と、その上に設けられた負極活物質を含有する負極活物質層2とからなる負極を有する。正極および負極は、正極活物質層1と負極活物質層2とが対向するように、不織布やポリプロピレン微多孔膜などからなるセパレータ5を介して積層されている。この電極対は、アルミニウムラミネートフィルム等の外装体6、7で形成された容器内に收容されている。正極集電体3には正極タブ9が接続けられ、負極集電体4には負極タブ8が接続され、これらのタブは容器の外に引き出されている。容器内には電解液が注入され封止される。複数の電極対が積層された電極群が容器内に收容された構造とすることもできる。

実施例

[0071] (実施例1)

黒鉛Aとして球形化された天然黒鉛粒子を用意し、黒鉛Bとして鱗片状の人造黒鉛を用意した。前述の測定方法により、黒鉛Aの平均粒子円形度は0.86以上であり、鱗片状の黒鉛Bの平均粒子円形度より高いことを確認した。また、市販のレーザ回折・散乱方式粒子径分布測定装置を用いて、黒鉛Aの D_{50}/D_5 は1.36以下、 D_{50} は10~20 μm の範囲にあり、黒鉛Bの D_{50}/D_5 は1.52より大きく、 D_{50} は5~30 μm の範囲にあることを確認した。黒鉛Aと黒鉛Bの飽和タップ密度は、前述の測定方法により測定した結果、それぞれ1.08 g/cm^3 、0.99 g/cm^3 であった。黒鉛Aと黒鉛Bの混合粒子の飽和タップ密度は、1.10 g/cm^3 であった。

[0072] 黒鉛Aと黒鉛Bを表1に示す質量比率で混合し、この混合物（負極活物質）とカルボキシルメチルセルロース1.0wt%水溶液とを混合してスラリーを調製した。これにバインダーとしてスチレン-ブタジエン共重合体を混合した。

[0073] このスラリーを厚さ10 μm の銅箔の片面に塗工し、塗布膜を乾燥させた。その後、塗布膜（負極塗布膜）の密度が1.5 g/cm^3 になるようロールプレスし、33×45mmの負極シートを得た。

[0074] Mn系スピネル型複合酸化物 $\text{Li}(\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9})\text{O}_4$ と層状岩塩型酸

化物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を質量比 30 : 70 で混合した混合酸化物（正極活物質）と、ポリフッ化ビニデンを、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔の両面に塗工し、塗布膜を乾燥させた。その後、塗布膜（正極塗布膜）の密度が 3.0 g/cm^3 になるようにロールプレスし、 $30 \times 40 \text{ mm}$ の正極シートを得た。

[0075] 厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して正極塗布膜と負極塗布膜が対向するように、正極シートの両側に負極シートを重ね合わせた。正極用の引き出し電極、負極用の引き出し電極を設けた後、この積層体をラミネートフィルムで包み、電解液を注入し、封止した。

[0076] 電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合したものに、リチウム塩 (LiPF_6) を濃度 1.0 mol/L となるように溶解したものをを用いた。

[0077] 以上のようにして作製したリチウムイオン二次電池について、充放電サイクル試験 (CC-CV 充電 [CV 時間 : 1.5 時間]、CC 放電、Cycle-Rate : 1 C、上限電圧 : 4.2 V、下限電圧 : 3.0 V、温度 : 25°C、45°C) を行い、350 サイクル後の容量維持率を求めた。結果を表 1 に示す。

[0078] (比較例 1)

負極活物質として天然黒鉛 A のみ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た。

[0079] 得られた二次電池について、実施例 1 と同様にして充放電サイクル試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0080] (比較例 2)

負極活物質として天然黒鉛 A のみを用い、正極活物質について Mn 系スピネル型複合酸化物 (Mn スピネル) と層状岩塩型酸化物の質量比率を 70 : 30 に変えた以外は、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た。

[0081] 得られた二次電池について、実施例 1 と同様にして充放電サイクル試験を

行った。結果を表 1 に示す。

[0082] (比較例 3)

正極活物質について Mn 系スピネル型複合酸化物 (スピネル酸化物) と層状岩塩型酸化物の質量比率を 70 : 30 に変えた以外は、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た。

[0083] 得られた二次電池について、実施例 1 と同様にして充放電サイクル試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0084] [表 1]

【表 1】

	天然黒鉛 A の含有率 (質量%)	人造黒鉛 B の含有率 (質量%)	スピネル酸化物 の含有率 (質量%)	45°C、 350 サイクル 後の容量維持率 (%)	25°C、 350 サイクル 後の容量維持率 (%)
実施例 1	95	5	30	87	94
比較例 1	100	0	30	80	85
比較例 2	100	0	70	77	—
比較例 3	95	5	70	70	—

表 1 に示されるように、正極活物質中の Mn 系スピネル型複合酸化物 (スピネル酸化物) の含有量が 60 質量%以下であり、負極活物質が天然黒鉛と人造黒鉛 (含有率が 1 ~ 30 質量%の範囲内) を含むことにより、サイクル特性が改善されることが分かる。

[0085] 以上、実施の形態および実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

[0086] この出願は、2014 年 3 月 31 日に出願された日本出願特願 2014-73711 を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0087] 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 ラミネート外装体
- 7 ラミネート外装体
- 8 負極タブ
- 9 正極タブ

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンを吸蔵放出できる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極活物質を含む負極と、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池であって、
- 前記正極活物質は、Mn系スピネル型複合酸化物と他の活物質を含み、前記正極活物質の全体に対する前記Mn系スピネル型複合酸化物の含有率が60質量%以下であり、
- 前記負極活物質は、天然黒鉛からなる第1の黒鉛粒子と人造黒鉛からなる第2の黒鉛粒子を含み、前記第1の黒鉛粒子と前記第2の黒鉛粒子の合計に対する該第2の黒鉛粒子の含有率が1～30質量%の範囲にある、リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記第1の黒鉛粒子と前記第2の黒鉛粒子の合計に対する該第2の黒鉛粒子の含有率が2質量%以上10質量%未満の範囲にある、請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記正極活物質の全体に対する前記Mn系スピネル型複合酸化物の含有率が8質量%以上である、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記第1の黒鉛粒子は球形化された粒子からなり、
- 前記第2の黒鉛粒子は前記第1の黒鉛粒子より平均粒子円形度の低い粒子からなる、請求項1から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] 前記第1の黒鉛粒子は、平均粒子円形度が0.6～1の範囲にある球形化された粒子からなる、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記第2の黒鉛粒子は、鱗片状粒子からなる、請求項4又は5に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記第1の黒鉛粒子の累積分布における累積5%の粒子径 (D_5) に対するメジアン粒子径 (D_{50}) の比 D_{50}/D_5 が、前記第2の黒鉛

粒子の累積分布における累積5%の粒子径 (D_5) に対するメジアン粒子径 (D_{50}) の比 D_{50}/D_5 より小さく、

前記第1の黒鉛粒子と前記第2の黒鉛粒子との混合粒子の飽和タップ密度は、前記第1の黒鉛粒子の飽和タップ密度および前記第2の黒鉛粒子の飽和タップ密度のいずれよりも大きい、請求項1から6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8] 前記第1の黒鉛粒子の D_{50}/D_5 が1.5以下である、請求項7に記載のリチウムイオン二次電池。

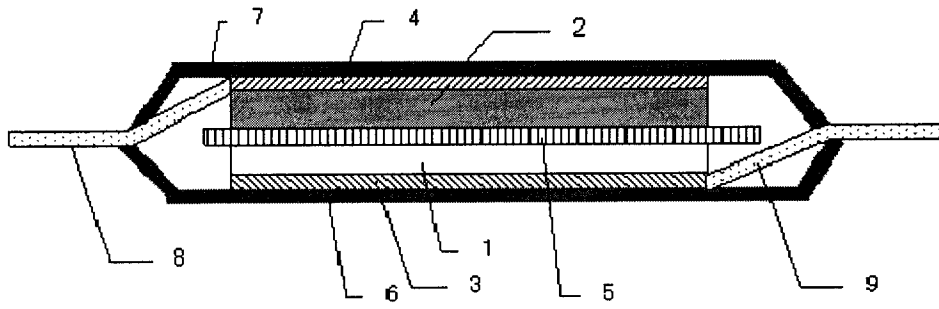
[請求項9] 前記第2の黒鉛粒子の D_{50}/D_5 が1.5より大きい、請求項7又は8に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項10] 前記第1の黒鉛粒子のメジアン粒子径 (D_{50}) が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、
前記第2の黒鉛粒子のメジアン粒子径 (D_{50}) が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項1から9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11] 前記第1の黒鉛粒子は、非晶質炭素で被覆されている、請求項1から10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12] 前記正極活物質は、前記の他の活物質として、層状岩塩型酸化物を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/059842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M10/0525, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/587, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-38767 A (Toyota Motor Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), paragraphs [0022] to [0026], [0037] to [0039] & US 2014/0052447 A1 & WO 2014/027492 A1	1-12
A	JP 2014-35923 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0045] to [0047] & US 2014/0045056 A1	1-12
A	JP 2014-29788 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraphs [0019] to [0024], [0027] to [0029] (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 June 2015 (10.06.15)	Date of mailing of the international search report 23 June 2015 (23.06.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0566(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. H01M10/0525, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/587, H01M10/0566</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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015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	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015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 2014-38767 A（トヨタ自動車株式会社）2014.02.27, [0022]-[0026], [0037]-[0039] & US 2014/0052447 A1 & WO 2014/027492 A1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-35923 A（三洋電機株式会社）2014.02.24, [0045]-[0047] & US 2014/0045056 A1</td> <td>1-12</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 2014-38767 A（トヨタ自動車株式会社）2014.02.27, [0022]-[0026], [0037]-[0039] & US 2014/0052447 A1 & WO 2014/027492 A1	1-12	A	JP 2014-35923 A（三洋電機株式会社）2014.02.24, [0045]-[0047] & US 2014/0045056 A1	1-12			
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 2014-38767 A（トヨタ自動車株式会社）2014.02.27, [0022]-[0026], [0037]-[0039] & US 2014/0052447 A1 & WO 2014/027492 A1	1-12												
A	JP 2014-35923 A（三洋電機株式会社）2014.02.24, [0045]-[0047] & US 2014/0045056 A1	1-12												
<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>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <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>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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>10.06.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.06.2015</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>小森 重樹</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 X</td> <td>4 1 4 5</td> </tr> </table>	4 X	4 1 4 5										
4 X	4 1 4 5													

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 2014-29788 A (日本ゼオン株式会社) 2014. 02. 13, [0019]-[0024], [0027]-[0029] (ファミリーなし)	1-12