

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/014222 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071188
- (22) 国際出願日: 2016年7月19日(19.07.2016)
- (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 2015-143696 2015年7月21日(21.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 真吾(ITO, Shingo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 落田 学(OCHIDA, Manabu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2

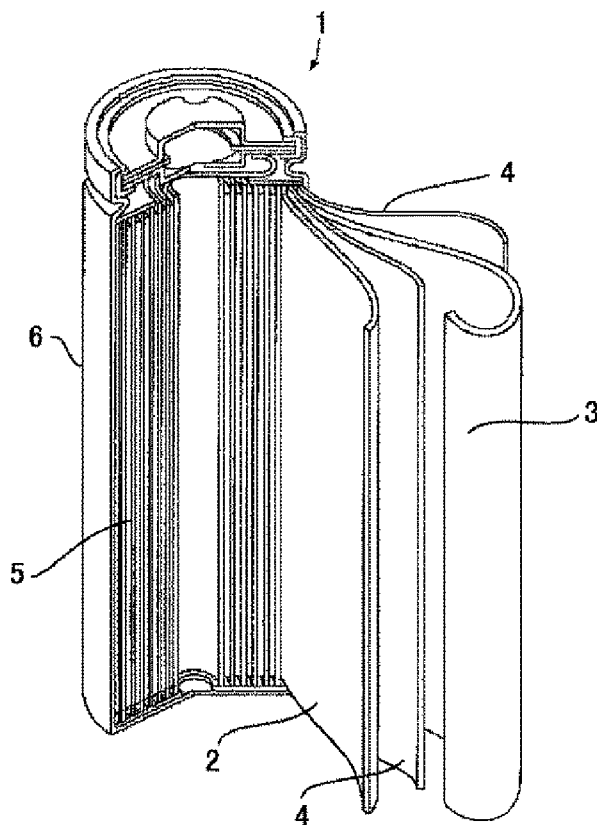
号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 檜山 翔(HIYAMA, Shoh); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 中林 葉介(NAKABAYASHI, Yosuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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.

[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: The present invention addresses the problem of providing a lithium-ion secondary battery having excellent high-load discharge characteristics and excellent safety when overcharged. The present invention pertains to a lithium-ion secondary battery that is provided with a positive electrode, a negative electrode, a separator disposed between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte. The separator has: a first layer containing a polyolefin resin; and a second layer containing at least one resin selected from the group consisting of polyolefin resins, polypropylene resins, polyethylene terephthalate resins, polyvinyl alcohol resins, polyacrylonitrile resins, and aramid resins, said second layer having a smaller air permeability than the first layer, and being disposed closer to the positive electrode than the first layer.

(57) 要約: 本発明は、高負荷放電特性及び過充電状態での安全性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。本発明は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、非水電解液とを備え、前記セパレータはポリオレフィン樹脂を含む第一の層と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む第二の層と、を有し、第二の層は第一の層よりも透気度が小さく、且つ、第一の層よりも前記正極に近い位置に配置される、リチウムイオン二次電池に関する。

WO 2017/014222 A1



(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

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] 近年、電子機器のポータブル化及びコードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形で軽量であり、且つ高容量及び高電圧を有する二次電池への要望が高まっている。このような点で非水電解質系の二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、とりわけ高エネルギー密度を有する電池として大きな期待が寄せられている。一方で、リチウムイオン二次電池の高エネルギー化に伴い、安全性の確保が課題となっている。

[0003] 例えば、特許文献1には過充電状態での安全性に優れるリチウムイオン二次電池として、正極と負極との間に配置されるセパレータがポリエチレンテレフタレートを含む繊維を用いた不織布と、ポリエチレン製微多孔膜とからなり、不織布がセパレータの負極側に配置されたリチウムイオン二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-293891号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されているリチウムイオン二次電池は、高負荷放電特性に向上の余地があることが本発明者らの検討により明らかになった。

本発明は、高負荷放電特性及び過充電状態での安全性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の実施態様が含まれる。

<1>正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、非水電解液とを備え、

前記セパレータはポリオレフィン樹脂を含む第一の層と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む第二の層と、を有し、

第二の層は第一の層よりも透気度が小さく、且つ、第一の層よりも前記正極に近い位置に配置される、リチウムイオン二次電池。

<2>第二の層は第一の層よりも熱収縮率が小さい、<1>に記載のリチウムイオン二次電池。

<3>前記非水電解液は環状カーボネート (α)、鎖状カーボネート (β) 及びリチウム塩を含み、 α と β の体積比 (α/β) が20/80~40/60であり、前記リチウム塩の濃度が0.8 mol/L~1.3 mol/Lである、<1>又は<2>に記載のリチウムイオン二次電池。

<4>前記正極は層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 (NMC) を正極活物質として含み、前記負極は非晶質炭素を負極活物質として含む、<1>~<3>のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

<5>電池容量が20 Ah以上である、<1>~<4>のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、高負荷放電特性及び過充電状態での安全性に優れるリチウムイオン二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明が適用可能な実施形態の円柱状リチウムイオン二次電池の概略断面図である。

[図2]本発明が適用可能な実施形態の円柱状リチウムイオン二次電池の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合以外は必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0010] 本明細書において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において組成物中の各成分の含有率は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

本明細書において組成物中の各成分の粒子径は、組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本明細書において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0011] 本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、非水電解液とを備え、前記セパレータはポリオレフィン樹脂を含む第一の層と、ポリエチレン樹脂、ポリブ

ロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む第二の層と、を有し、第二の層は第一の層よりも透気度が小さく、且つ、第一の層よりも前記正極に近い位置に配置される。

[0012] 本発明者らは検討の結果、リチウムイオン二次電池のセパレータがポリオレフィン樹脂を含む第一の層と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む第二の層と、を有し、第二の層は第一の層よりも透気度が小さく、且つ、第二の層が第一の層よりも正極に近い位置に配置されていることで、高負荷放電特性と過充電状態での安全性とに優れることを見出した。

[0013] 以下、本実施の形態のリチウムイオン二次電池の構成要素である正極、負極、電解液、セパレータ及びその他の構成部材について説明する。

[0014] 1. 正極

正極（正極板）は、集電体及びその少なくとも一方の面上に形成された正極合材層（正極合剤層）よりなる。正極合材層は、正極活物質、結着材、及び必要に応じて用いられる導電材、増粘材等を含む層である。

正極活物質は特に制限されず、例えば、リチウム含有複合金属酸化物（ LiFePO_4 等のオリビン型リチウム塩を含む）、カルコゲン化合物、二酸化マンガン等が挙げられる。正極活物質は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0015] リチウム含有複合金属酸化物は、リチウムとリチウム以外の金属を含む金属酸化物である。リチウム以外の金属として具体的にはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B等が挙げられ、Mn、Al、Co、Ni及びMgからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。リチウム含有複合金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

リチウム含有複合金属酸化物は、リチウムと遷移金属を含む金属酸化物が

好ましい。リチウムと遷移金属を含む金属酸化物は、遷移金属の一部が遷移金属以外の金属（異種元素）で置換されていてもよい。異種元素としては、上に挙げたリチウム以外の金属のうち遷移金属に該当しないものが挙げられる。

[0016] リチウム含有複合金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ （前記各式中、MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示し、 $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$ である。）等が挙げられる。ここで、リチウムのモル比を示すx値は、充放電により増減する。

カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデン等が挙げられる。

[0017] 本実施の形態においては、高容量化及び長寿命化の観点から、正極活物質として層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物（NMC）を含むことが好ましい。

正極活物質としてNMCを含む場合は、その含有率が正極活物質全体の50%質量以上であることが好ましく、70%質量以上であることがより好ましく、90%質量以上であることが更に好ましい。

[0018] 正極合材層の形成方法は、特に制限されない。例えば、乾式法又は湿式法によって形成される。乾式法では、正極活物質、結着材、及び必要に応じて用いられる導電材、増粘材等の他の材料を分散溶媒を用いずに混合してシート状にし、これを集電体に圧着する。湿式法では、正極活物質、結着材、及び必要に応じて用いられる導電材、増粘材等の他の材料を分散溶媒に溶解又は分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布し、乾燥する。

[0019] 正極活物質は一般に粒子状であり、粒子の形状としては、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。正極活物質の粒子の

メジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径 d_{50} ）は、次の範囲で調整可能である。正極活物質のタップ密度（充填性）が低すぎず、所望のタップ密度を得る観点からは、正極活物質の D_{50} は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。また、粒子内のリチウムイオンの拡散に要する時間が長くなって電池性能が低下するのを抑制し、かつ、正極合材層を形成するためのスラリーの塗布性を良好にする観点からは、正極活物質の D_{50} は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、メジアン径 D_{50} は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の粒度分布において小径側の積算が 50% となるときの値である。

[0020] 正極活物質の粒子の BET 比表面積は、電池性能の低下を抑制する観点からは $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。また、結着材、導電材等の他の材料との混合性の低下を抑制する観点からは、 $4.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。BET 比表面積は、BET 法により求められた比表面積（単位 g あたりの面積）である。

[0021] 正極合材層が導電材を含む場合、導電材は特に制限されず、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素質材料などが挙げられる。これらの導電材は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

[0022] 正極合材層に用いられる結着材は、特に限定されない。結着材として具体的には、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、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレンーブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレング

ム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物などが挙げられる。結着材は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。正極の安定性の観点から、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系高分子を用いることが好ましい。

[0023] 湿式法により正極合材層を形成する場合、スラリーを調製するために用いる分散溶媒は特に制限されず、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒としては、水、アルコールと水との混合溶媒等が挙げられ、有機系溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。特に水系溶媒を用いる場合、増粘材を用いることが好ましい。上記分散溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 増粘材は特に制限されず、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、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 集電体上に形成された正極合材層は、正極活物質の充填密度を向上させるため、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

前記のように圧密化した正極合材層の密度は、入出力特性及び安全性の更なる向上の観点からは、 $2.4 \text{ g/cm}^3 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $2.45 \text{ g/cm}^3 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。

[0026] 正極用の集電体の材質は特に制限されない。例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料、及びカーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素質材料が挙げられる。中でも金属材料が好ましく、アルミニウムがより好ましい。

集電体の形状は特に制限されず、種々の形状に加工された材料を用いることができる。

金属材料を用いる場合の形状としては金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素質材料を用いる場合の形状としては炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜を用いることが好ましい。薄膜は、必要に応じてメッシュ状に形成してもよい。

[0027] 2. 負極

本実施の形態の負極（負極板）は、集電体及びその少なくとも一方の面上に形成された負極合材層（負極合剤層）よりなる。負極合材層は、負極活物質、結着材、及び必要に応じて用いられる増粘材等を含有する層である。

[0028] 負極活物質としては、黒鉛及び非晶質炭素からなる群より選択される少なくとも1種の炭素材料を含むことが好ましい。炭素材料は、結晶構造がそろった黒鉛系の炭素材料と、結晶構造が乱れた非黒鉛系の炭素材料とに大別される。リチウムイオン二次電池の高容量化の観点からは黒鉛が好ましく、安

全性の観点からは非晶質炭素が好ましい。

[0029] 黒鉛系の炭素材料としては、天然黒鉛及び人造黒鉛が挙げられる。非黒鉛系の炭素材料としては、非晶質炭素が挙げられ、非晶質炭素は、易黒鉛化炭素（ソフトカーボンという場合もある）と、難黒鉛化炭素（ハードカーボンという場合もある）とに分類される。一般に、易黒鉛化炭素は 2000°C ～ 3000°C の温度条件下で黒鉛になりやすい非晶質炭素であり、難黒鉛化炭素は 2000°C ～ 3000°C の温度条件下で黒鉛になりにくい非晶質炭素である。

[0030] 本明細書においては、易黒鉛化炭素は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} の値が 0.36 nm 未満である非晶質炭素と定義する。難黒鉛化炭素は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} の値が 0.36 nm 以上である非晶質炭素と定義する。

[0031] 難黒鉛化炭素は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} 値が、 0.36 nm ～ 0.40 nm であることが好ましい。

[0032] 易黒鉛化炭素は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} 値が、 0.34 nm 以上 0.36 nm 未満であることが好ましく、 0.341 nm ～ 0.355 nm 以下であることがより好ましく、 0.342 nm ～ 0.35 nm 以下であることが更に好ましい。

[0033] 黒鉛は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} 値が、 0.33 nm 以上 0.34 nm 未満であることが好ましく、 0.335 nm ～ 0.337 nm 以下であることがより好ましい。

[0034] 非晶質炭素は、例えば、石油ピッチ、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリフルフリルアルコール等を熱処理することにより製造することができる。また、熱処理の温度を変えることによって、難黒鉛化炭素としたり、易黒鉛化炭素としたりすることが可能である。例えば、 500°C ～ 800°C 程度の熱処理は難黒鉛化炭素の製造に適しており、 800°C ～ 1000°C 程度の熱処理は易黒鉛化炭素の製造に適している。

[0035] 炭素材料を負極活物質として用いる場合の含有割合は、負極活物質の総量

に対して、20質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

[0036] 負極活物質の平均粒子径は、 $2.0\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上であると、比表面積を適正な範囲とすることができ、リチウムイオン二次電池の初回充放電効率が優れるとともに、粒子同士の接触が良く入力特性に優れる傾向がある。一方、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であると、電極面に凸凹が発生しにくく電池の短絡を抑制できると共に、粒子表面から内部への Li の拡散距離が比較的短くなるためリチウムイオン二次電池の入力特性が向上する傾向がある。負極活物質の平均粒子径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0037] 本明細書において負極活物質の平均粒子径は、界面活性剤を含んだ精製水に試料を分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置（例えば、株式会社島津製作所製SALD-3000J）で測定される体積基準の粒度分布において、小径側からの積算が50%となるときの値（メジアン径（ D_{50} ））とする。

[0038] 負極活物質は、炭素材料以外の材料を含んでもよい。炭素材料以外の材料は特に制限されず、例えば、酸化錫、酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及びリチウムと合金を形成可能な材料（ Sn 、 Si 等）が挙げられる。これらの材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

[0039] 負極用の集電体の材質は特に制限されず、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられる。中でも、加工のし易さとコストの観点から銅が好ましい。

集電体の形状は特に制限されず、種々の形状に加工された材料を用いることができる。

具体例としては、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキ

スパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。中でも、金属薄膜が好ましく、銅箔がより好ましい。

[0040] 負極合材層の形成方法は特に制限されない。例えば、正極合材層と同様に乾式法又は湿式法により形成することができる。

負極合材層に含まれる結着材は特に制限されない。例えば、正極合材層に用いられる結着材として例示したものから選択することができる。

負極合材層を湿式法により形成する場合、スラリーの調製に用いられる分散溶媒は特に制限されない。例えば、正極合材層に用いられる分散溶媒として例示したものから選択することができる。

負極合材層が増粘剤を含む場合、増粘剤は特に制限されない。例えば、正極合材層に用いられる増粘剤として例示したものから選択することができる。

[0041] 3. 電解液

電解液は、電解質と、これを溶解する非水溶媒とを含み、必要に応じて、添加剤等のその他の成分を含んでもよい。

[0042] 電解質は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液の電解質として使用可能なリチウム塩であれば特に制限されない。電解質としては、以下に示す無機リチウム塩、含フッ素有機リチウム塩、オキサトボレート塩等のリチウム塩が挙げられる。これらのリチウム塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 無機リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩、 LiAlCl_4 等の無機塩化物塩などが挙げられる。

[0044] 含フッ素有機リチウム塩としては、 LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホンイルイミド塩； $\text{LiC}(\text{C}$

$\text{F}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩などが挙げられる。

[0045] オキサトボレート塩としては、リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等が挙げられる。

[0046] 非水溶媒に対する溶解性、二次電池とした場合の充放電特性、出力特性、サイクル特性等を総合的に判断すると、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を電解質として含むことが好ましい。

[0047] 電解質として2種以上のリチウム塩を用いる場合の好ましい組み合わせとしては、 LiPF_6 と LiBF_4 との組み合わせが挙げられる。この場合には、両者の合計に占める LiBF_4 の割合が、0.01質量%～20質量%以下であることが好ましく、0.1質量%～5質量%であることがより好ましい。

また、他の好ましい組み合わせとしては、無機フッ化物塩とパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩との組み合わせが挙げられる。この場合には、両者の合計に占める無機フッ化物塩の割合が70質量%～99質量%であることが好ましく、80質量%～98質量%以下であることがより好ましい。

電解質が上記の好ましい組み合わせを含む場合は、高温保存によるリチウムイオン二次電池の特性の劣化が有効に抑制される傾向にある。

[0048] 電解液中の電解質の濃度は特に制限されない。例えば、0.8mol/L～1.3mol/Lであることが好ましく、0.9mol/L～1.2mol/Lであることがより好ましい。電解液中の電解質の濃度が0.8mol/L以上であると、電解液の電気伝導率が充分確保される傾向にある。また、電解質の濃度が1.3mol/L以下であると、電解液の粘度の上昇が抑

制されて電気伝導度の低下が抑制される傾向にある。

[0049] 非水溶媒は特に制限されない。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル及び環状スルホンが挙げられ、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0050] 環状カーボネートとしては、環状カーボネートを構成するアルキレン基の炭素数が2～6のものが好ましく、2～4のものがより好ましい。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが好ましい。

[0051] 鎖状カーボネートとしては、ジアルキルカーボネートが好ましく、2つのアルキル基の炭素数がそれぞれ1～5であるジアルキルカーボネートがより好ましく、2つのアルキル基の炭素数がそれぞれ1～4であるジアルキルカーボネートが更に好ましい。ジアルキルカーボネートとしては、2つのアルキル基の炭素数が同じであるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ n -プロピルカーボネート等の対称鎖状カーボネート、及び2つのアルキル基の炭素数が異なるエチルメチルカーボネート、メチルー n -プロピルカーボネート、エチルー n -プロピルカーボネート等の非対称鎖状カーボネートが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートが好ましい。

鎖状エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等が挙げられる。中でも、低温特性改善の観点から酢酸メチルを用いることが好ましい。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等が挙げられる。

環状スルホンとしては、スルホラン、3-メチルスルホラン等が挙げられる。

[0052] 非水溶媒は、高誘電率溶媒である環状カーボネートと、低粘度溶媒である鎖状カーボネートとを含むことが好ましい。

非水溶媒が環状カーボネートと、鎖状カーボネートとを含む場合、その含有率は、電池特性の観点から、非水溶媒全量を基準として、85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

[0053] 電池のサイクル特性や高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）を向上させる観点からは、非水溶媒は、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含み、環状カーボネート（ α ）と鎖状カーボネート（ β ）の体積比（ α/β ）が20/80～40/60であることがより好ましく、22/78～38/62であることがより好ましく、25/75～35/65であることが更に好ましい。

[0054] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

[0055] これらの組み合わせの中でも、鎖状カーボネートが対称鎖状カーボネートと、非対称鎖状カーボネートの両方を含む組み合わせが好ましい。具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの組み合わせ等が挙げられる。

[0056] 環状カーボネートと、対称鎖状カーボネートと、非対称鎖状カーボネートとを組み合わせることで、リチウムイオン二次電池のサイクル特性及び大電

流放電特性がさらに向上する傾向にある。中でも、非対称鎖状カーボネートがエチルメチルカーボネートである組み合わせが好ましい。また、鎖状カーボネートが、アルキル基の炭素数がそれぞれ1～2であるジアルキルカーボネートである組み合わせが好ましい。

[0057] 非水溶媒は、電池特性を向上させる観点から、添加剤を含んでいてもよい。添加剤は特に制限されず、例えば、窒素及び硫黄からなる群より選択される少なくとも一方を含有する複素環化合物、環状カルボン酸エステル、環状スルホン酸エステル、フッ素含有環状カーボネート、その他の分子内に不飽和結合を有する化合物が挙げられる。

[0058] 環状スルホン酸エステルとしては、1, 3-プロパンスルトン、1-メチルー1, 3-プロパンスルトン、3-メチルー1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトン等が挙げられる。中でも、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンがより直流抵抗を低減できる観点から好ましい。

[0059] フッ素含有環状カーボネートとしては、特に限定はないが、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等が挙げられる。中でも、フルオロエチレンカーボネート等が電池の長寿命化の観点から特に好ましい。

[0060] その他の分子内に不飽和結合を有する化合物としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、プロピルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、アリルメチルカーボネート、アリルエチルカーボネート、アリルプロピルカーボネート、ジアリルカーボネート、ジメタリルカーボネート等のカーボネート化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブ

ロピル等のエステル化合物；ジビニルスルホン、メチルビニルスルホン、エチルビニルスルホン、プロピルビニルスルホン、ジアリルスルホン、アリルメチルスルホン、アリルエチルスルホン、アリルプロピルスルホン等のスルホン化合物；ジビニルサルファイト、メチルビニルサルファイト、エチルビニルサルファイト、ジアリルサルファイト等のサルファイト化合物；ビニルメタンスルホネート、ビニルエタンスルホネート、アリルメタンスルホネート、アリルエタンスルホネート、メチルビニルスルホネート、エチルビニルスルホネート等のスルホネート類；ジビニルサルフェート、メチルビニルサルフェート、エチルビニルサルフェート、ジアリルサルフェート等のサルフェート化合物等が挙げられる。中でも、ビニレンカーボネート、ジメタクリルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸ビニル、ジビニルスルホン、ビニルメタンスルホネート等が電池の長寿命化の観点から特に好ましい。

[0061] 上記添加剤以外に、求められる機能に応じて過充電防止剤、負極皮膜形成剤、正極保護剤、高入出力剤等の他の添加剤を用いてもよい。

[0062] 4. セパレータ

セパレータは、正極と負極との間に配置される。本実施の形態では、セパレータは、ポリオレフィン樹脂を含む第一の層と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む第二の層と、を有する。第二の層は第一の層よりも透気度が小さく、且つ、第一の層よりも前記正極に近い位置に配置される。

[0063] セパレータに含まれる第一の層の数及び第二の層の数は、特に制限されない。また、セパレータは、第一の層及び第二の層以外の部材を含んでもよい。

[0064] セパレータの厚さは特に制限されない。例えば、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $70\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\ \mu$

m～50 μ mであることが更に好ましい。セパレータの厚さが70 μ m以上であると、高負荷放電特性が低下する傾向にある。セパレータの厚さが10 μ m以下であると、異物等による内部短絡が発生しやすくなる傾向にある。

[0065] 〔第一の層〕

第一の層はポリオレフィン樹脂のみからなっても、ポリオレフィン樹脂とその他の樹脂とからなってもよい。第一の層の全質量におけるポリオレフィン樹脂の含有率は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

[0066] 第一の層に含まれるポリオレフィン樹脂は特に制限されず、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。中でもポリエチレンが好ましい。

[0067] 第一の層は、透気度が20 s～800 sであることが好ましく、40 s～750 sであることがより好ましく、60 s～700 sであることが更に好ましい。本明細書において透気度は、ガーレー法（JIS P8117：2009）に準じて測定される値であり、サンプル面積645 mm²を空気100 mlが通過する時間（秒）である。

[0068] 第一の層の厚さは特に制限されない。例えば、5 μ m～60 μ mであることが好ましく、7 μ m～50 μ mであることがより好ましく、10 μ m～40 μ mであることが更に好ましい。第一の層の厚さが60 μ m以上であると、高負荷放電特性が低下する傾向にある。第一の層の厚さが5 μ m以下であると、異物等による内部短絡が発生しやすくなる傾向にある。

[0069] 第一の層の製造方法は特に制限されず、公知の方法から選択することができる。ある実施態様では、第一の層は多孔性シートである。本明細書において「多孔性シート」とは、細孔を有し、透気性を有するシート状の物体を意味する。

[0070] 〔第二の層〕

第二の層はポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のみからなっても、

これらの樹脂とその他の樹脂とからなってもよい。第二の層の全質量におけるポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の含有率は、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることが更に好ましい。

[0071] 第二の層に含まれる樹脂はポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、ポリエチレン樹脂及びポリプロピレン樹脂からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

[0072] 第二の層は、透気度が第一の層よりも小さい。第二の層の透気度が第一の層の透気度よりも小さいと、過充電状態でガスが発生した場合に、ガスが電池容器内に分散しやすく、安全性により優れる傾向にある。第二の層の透気度は、１００ｓ以下であることが好ましく、５０ｓ以下であることがより好ましい。

[0073] 第二の層は、１６０℃における熱収縮率が２％以下であることが好ましく、１％以下であることがより好ましい。第二の層の１６０℃における熱収縮率が２％以下であると、過充電状態において電池温度が上昇し、第一の層が大きく熱収縮した場合にも、第二の層によってセパレータとしての形状が維持されることで正極と負極との間の短絡を抑制できる。

[0074] 本明細書において１６０℃における熱収縮率は、長さ７０ｍｍ（ＭＤ）、幅５８．５ｍｍ（ＴＤ）の大きさにカットした第二の層に対し、１６０℃のオープンにて１５分の熱処理を行い、熱処理の前後における第二の層の長さの測定値から以下のようにして求める。

$$\text{熱収縮率（％）} = \left(\text{熱処理前の長さ（ＴＤ）} - \text{熱処理後の長さ（ＴＤ）} \right) / \text{熱処理前の長さ} \times 100$$

[0075] 第二の層の厚さは特に制限されない。第二の層が厚いほど、異物等の混入による短絡の発生確率が低下する傾向にある。一方、第二の層が薄いほど、

電極間距離が十分に小さく、電池の内部抵抗が小さくなる傾向にある。具体的には、例えば、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $12\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0076] 第二の層の 160°C における熱収縮率を小さくする観点からは、無機物を塗布、含浸等により第二の層に付着させてもよい。無機物としては、アルミナ、二酸化珪素等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩などが挙げられる。

[0077] 第二の層の製造方法は特に制限されず、公知の方法から選択することができる。ある実施態様では、第二の層は不織布である。本明細書において「不織布」とは、繊維を織らずに絡み合わせて形成されたシート状の物体を意味する。

[0078] 5. その他の構成部材

リチウムイオン二次電池は、必要に応じて正極、負極、電解液及びセパレータ以外のその他の構成部材を有していてもよい。例えば、電池内部の圧力の上昇を抑制するために開裂弁を設けてもよい。開裂弁が開放することで、電池内部の圧力上昇を抑制でき、安全性を向上させることができる。

[0079] また、温度上昇に伴い不活性ガス（二酸化炭素等）を放出する構成部を設けてもよい。

このような構成部を設けることで、電池内部の温度が上昇した場合に、不活性ガスの発生により速やかに開裂弁を開けることができ、安全性を向上させることができる。

[0080] 6. リチウムイオン二次電池の構成

リチウムイオン二次電池の形状は特に制限されず、円筒形、角形、ラミネート型等のいずれであってもよい。リチウムイオン二次電池の電池容量は特に制限されない。電池制御の観点からは、 20Ah 以上であることが好ましい。

[0081] 図1に円筒形のリチウムイオン二次電池の構成例を示す。本構成例のリチ

ウムイオン二次電池 1 は、帯状の正極 2 及び負極 3 がセパレータ 4 を間に挟んで渦巻状に捲回されてなる電極体 5 が、円筒形の電池容器 6 の内部に収容された構造を有する。電池容器 6 の内部は、図示しない電解液で満たされている。円筒形リチウムイオン二次電池としては、18650 型リチウムイオン二次電池が、民生用リチウムイオン二次電池として広く普及している。18650 型リチウムイオン二次電池の外径寸法は、直径が 18 mm で、高さが 65 mm 程度である。

[0082] ラミネート型のリチウムイオン二次電池は、例えば、次のようにして作製できる。まず、正極と負極を角形に切断し、それぞれの電極にタブを溶接して、正負極端子を作製する。正極、セパレータ、負極をこの順番に積層した積層体を作製し、その状態でアルミニウム製のラミネートパック内に収容し、正負極端子をアルミラミネートパックの外に出し密封する。次いで、非水電解質をアルミラミネートパック内に注液し、アルミラミネートパックの開口部を密封する。これにより、リチウムイオン二次電池が得られる。

[0083] (リチウムイオン二次電池の負極と正極の容量比)

本発明において、負極と正極の容量比(負極容量/正極容量)は、安全性とエネルギー密度の観点からは 1 以上 1.4 未満であることが好ましく、1.05~1.25 であることがより好ましい。

[0084] ここで、負極容量とは、[負極の放電容量]を示し、正極容量とは、[正極の初回充電容量-負極又は正極のどちらか大きい方の不可逆容量]を示す。[負極の放電容量]とは、負極活物質に挿入されているリチウムイオンが脱離されるときに充放電装置で算出されるものと定義する。[正極の初回充電容量]とは、正極活物質からリチウムイオンが脱離されるときに充放電装置で算出されるものと定義する。

[0085] 負極と正極の容量比は、例えば、「リチウムイオン二次電池の放電容量/負極の放電容量」からも算出することができる。前記リチウムイオン二次電池の放電容量は、例えば、4.2 V、0.1~0.5 C、終止時間を 2 時間~5 時間とする定電流定電圧(CCCV)充電を行った後、0.1~0.5

Cで2.7 Vまで定電流(CC)放電したときの条件で測定できる。負極の放電容量は、リチウムイオン二次電池の放電容量を測定した負極を所定の面積に切断し、対極としてリチウム金属を用い、電解液を含浸させたセパレータを介して単極セルを作製し、0 V、0.1 C、終止電流0.01 Cで定電流定電圧(CCV)充電を行った後、0.1 Cで1.5 Vまで定電流(CC)放電したときの条件で所定面積当たりの放電容量を測定し、これをリチウムイオン二次電池の負極として用いたときの総面積に換算することで算出できる。この単極セルにおいて、負極活物質にリチウムイオンが挿入される方向を充電、負極活物質に挿入されているリチウムイオンが脱離する方向を放電、と定義する。上記の定義において、Cは「電流値(A)／電池の放電容量(Ah)」を意味する。

実施例

[0086] 以下、実施例に基づき本実施の形態をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

[0087] [正極の作製]

正極の作製を以下のように行った。正極活物質として、層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物(BET比表面積が $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径(D50)が $6.5 \mu\text{m}$)を用いた。この正極活物質に、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製、商品名:HS-100、平均粒径 48 nm (カタログ値))と、結着材としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液と、を順次添加し、混合することにより正極材料の混合物を得た。質量比(固形分換算)は、正極活物質:導電材:結着材=90:5:5とした。

[0088] さらに、上記混合物に対し、分散溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加し、混練することによりスラリーを作製した。このスラリーを正極用の集電体である厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、厚みが実質的に均等かつ均質になるように塗布した。スラリーの塗布後、乾燥処理を施した。次いで、アルミニウム箔のスラリー未塗布部に切り欠きを入れ、

切り欠き残部をリード片とした。リード片の幅は10mmとし、隣り合うリード片の間隔は20mmとした。その後、所定密度までプレスにより圧密化した。正極合材密度は 2.5 g/cm^3 とした。これをもう一度裁断し、幅が195mmの正極を作製した。

[0089] [負極の作製]

負極の作製を以下のように行った。負極活物質として、易黒鉛化性炭素（d002が0.35nm、平均粒径（D50）が $17 \mu\text{m}$ ）を用いた。この負極活物質に結着材としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液を添加した。これらの質量比（固形分換算）は、負極活物質：結着材=92：8とした。これに分散溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加し、混練することによりスラリーを調製した。このスラリーを負極用の集電体である厚さ $10 \mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に、厚みが実質的に均等かつ均質になるように塗布した。

[0090] スラリーの塗布後、乾燥処理を施した。次いで、圧延銅箔のスラリー未塗布部に切り欠きを入れ、切り欠き残部をリード片とした。リード片の幅は10mmとし、隣り合うリード片の間隔は20mmとした。その後、所定密度までプレスにより圧密化した。負極合材密度は 1.15 g/cm^3 とした。これをもう一度裁断し、幅196mmの負極を作製した。

[0091] [電解液の調製]

電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）及びエチルメチルカーボネート（EMC）を、体積比（EC：DMC：EMC）が30：40：30となるように混合して、混合溶液を調製した、次いで、6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1.2 mol/L の濃度となるように混合液に溶解して、電解液を調製した。

[0092] [電極体の作製]

実施例1では、上記で作製した正極と、厚さが $18 \mu\text{m}$ のポリエチレン及びポリプロピレンの繊維からなる不織布1枚と、厚さが $30 \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜（以下、PE多孔性シートともいう）1枚と、上記で作製し

た負極とをこの順に重ね合わせ、端から巻いてロール状の電極体を作製した。

[0093] ここで、正極のリード片と負極のリード片とが、それぞれ電極体の互いに反対側の両端面に位置するように配置した。正極、負極及びセパレータの長さは、電極体の直径が 6.5 ± 0.1 mmになるように調整した。電極体の作製に用いた厚さが $30 \mu\text{m}$ のPE多孔性シート及び厚さが $50 \mu\text{m}$ のPE多孔性シートの透気度は、それぞれ 630 s 及び 340 s であった。厚さが $18 \mu\text{m}$ のポリエチレン及びポリプロピレンの繊維からなる不織布の透気度は、 1 s 以下であった。

[0094] 実施例2では、上記で作製した正極と、厚さが $18 \mu\text{m}$ のポリエチレン及びポリプロピレンの繊維からなる不織布1枚と、厚さが $20 \mu\text{m}$ のPE多孔性シート1枚と、上記で作製した負極とをこの順に重ね合わせた以外は実施例1と同様にしてロール状の電極体を作製した。

[0095] 実施例3では、上記で作製した正極と、厚さが $21 \mu\text{m}$ のポリエチレン及びポリプロピレンの繊維からなる不織布1枚と、厚さが $20 \mu\text{m}$ のPE多孔性シート1枚と、上記で作製した負極とをこの順に重ね合わせた以外は実施例1と同様にしてロール状の電極体を作製した。

[0096] 比較例1では、上記で作製した正極と、厚さが $30 \mu\text{m}$ のPE多孔性シート1枚と、上記で作製した負極とをこの順に重ね合わせた以外は実施例1と同様にしてロール状の電極体を作製した。

[0097] 比較例2では、上記で作製した正極と、厚さが $50 \mu\text{m}$ のPE多孔性シート1枚と、上記で作製した負極とをこの順に重ね合わせた以外は実施例1と同様にしてロール状の電極体を作製した。

[0098] 比較例3では、上記で作製した正極と、厚さが $30 \mu\text{m}$ のPE多孔性シート1枚と、厚さが $18 \mu\text{m}$ のポリエチレン及びポリプロピレンの繊維からなる不織布1枚と、上記で作製した負極とをこの順に重ね合わせた以外は実施例1と同様にしてロール状の電極体を作製した。

[0099] [リチウムイオン二次電池の作製]

上記で作製した電極体及び電解液を用いて、図2に示すような構造のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0100] 図2に示すように、正極から導出されているリード片9を変形させ、その全てを正極側の鍔部7の底部付近に集合し、接触させた。正極側の鍔部7は、電極体6の軸芯のほぼ延長線上にある極柱（正極外部端子1）の周囲から張り出すよう一体成形されており、底部と側部とを有する。その後、超音波溶接によりリード片9を鍔部7の底部に接続して固定した。負極から導出されているリード片9と負極側の鍔部7の底部も同様に接続して固定した。この負極側の鍔部7は、電極体6の軸芯のほぼ延長線上にある極柱（負極外部端子1'）周囲から張り出すよう一体成形されており、底部と側部とを有する。

[0101] その後、粘着テープを用い、正極外部端子1側の鍔部7の側部及び負極外部端子1'の鍔部7の側部を覆い、絶縁被覆8を形成した。同様に、電極体6の外周にも絶縁被覆8を形成した。具体的には、粘着テープを、正極外部端子1側の鍔部7の側部から電極体6の外周面にかけて亘って、さらに、電極体6の外周面から負極外部端子1'側の鍔部7の側部に亘って、何重にも巻くことにより絶縁被覆8を形成した。粘着テープとしては、ポリイミド基材の片面にヘキサメタアクリレートからなる粘着材を塗布した粘着テープを用いた。電極体6の最大径部がステンレス製の電池容器5の内径よりも僅かに小さくなるように絶縁被覆8の厚さ（粘着テープの巻き数）を調整し、電極体6を電池容器5内に挿入した。電池容器5としては、外径が67mm、内径が66mmのものを用いた。

[0102] 次いで、図2に示すように、セラミックワッシャ3'を、先端が正極外部端子1を構成する極柱、及び先端が負極外部端子1'を構成する極柱に、それぞれ嵌め込んだ。セラミックワッシャ3'としては、アルミナ製であり、電池蓋4の裏面と当接する部分の厚さが2mm、内径16mm、外径25mmのものを用いた。次いで、セラミックワッシャ3を電池蓋4に載置した状態で、正極外部端子1をセラミックワッシャ3に通し、また、他のセラミッ

クワッシャ 3 を他の電池蓋 4 に載置した状態で、負極外部端子 1' を他のセラミックワッシャ 3 に通した。セラミックワッシャ 3 としては、アルミナ製であり、厚さ 2 mm、内径 16 mm、外径 28 mm の平板状のものをを用いた。

[0103] その後、電池蓋 4 の周端面を電池容器 5 の開口部に嵌合し、双方の接触部の全域をレーザー溶接した。このとき、正極外部端子 1 及び負極外部端子 1' は、それぞれ電池蓋 4 の中心にある穴（孔）を貫通して電池蓋 4 の外部に突出していた。電池蓋 4 には、電池の内圧上昇に応じて開裂する開裂弁 10 を設けた。なお、開裂弁 10 の開裂圧は、 $13 \text{ kg/cm}^2 \sim 18 \text{ kg/cm}^2$ とした。

[0104] 次いで、図 2 に示すように、金属ワッシャ 11 を、正極外部端子 1 及び負極外部端子 1' にそれぞれ嵌め込んだ。これにより、セラミックワッシャ 3 上に金属ワッシャ 11 を配置した。金属ワッシャ 11 としては、ナット 2 の底面より平滑な材料よりなる物を用いた。

[0105] 次いで、金属製のナット 2 を正極外部端子 1 及び負極外部端子 1' にそれぞれ螺着し、セラミックワッシャ 3、金属ワッシャ 11、及びセラミックワッシャ 3' を介して電池蓋 4 を鰐部 7 とナット 2 との間で締め付けることにより固定した。このときの締め付けトルク値は、 $70 \text{ kgf} \cdot \text{cm}$ とした。なお、締め付け作業が終了するまで金属ワッシャ 11 は回転させなかった。この状態では、電池蓋 4 の裏面と鰐部 7 との間に介在させたゴム（EPDM）製のリング 12 の圧縮により、電池容器 5 の内部の発電要素は外気から遮断されている。

[0106] その後、負極側の電池蓋 4 に設けられた注液口 13 から電解液を電池容器 5 内に注入した。その後、注液口 13 を封止することにより、円筒形のリチウムイオン二次電池 20 を作製した。次いで、以下に示す初期化充放電サイクル及びエージング処理を行い、製造工程を完了した。

[0107] [初期化充放電サイクル]

初期化充放電サイクルは、 25°C の温度環境下で実施した。充電、放電と

もに電流値は20Aとした。充電は4.1Vを上限電圧とする定電流定電圧（CCCV）充電で、終止条件を3時間とした。放電は定電流（CC）放電で、2.7Vを終止条件とした。また、充放電間には30分の休止を入れた。これを3サイクル実施した。

[0108] [エージング]

初期化充放電サイクル後、電池電圧を3.9Vに調整し、25℃環境下で21日間放置させた。

[0109] [高負荷放電特性の評価]

エージング処理後のリチウムイオン二次電池を、20Aで2.7VまでCC放電させた。その後、20Aで上限電圧を4.1VとするCCCV充電を3時間実施した。さらにその後、8Aで2.7VまでCC放電させた。同様にして、20Aで上限電圧を4.1VとするCCCV充電を3時間実施した後、200Aで2.7Vまで放電させた。なお充放電間には30分の休止を入れた。その後、8Aでの放電に対する200Aでの放電の容量比を下記式により求め、値が90%以上のものを「A」とし、90%未満85%以上のものを「B」とし、85%未満のものを「C」とした。

$$\text{放電容量比 (\%)} = 200\text{Aでの放電容量} / 8\text{Aでの放電容量} \times 100$$

[0110] [過充電状態での安全性の評価]

初期容量確認後のリチウムイオン二次電池（8Aで2.7Vまで放電させたリチウムイオン二次電池）を用いて過充電状態での安全性を評価する試験を実施した。

具体的には、本試験で用いるリチウムイオン二次電池の正常動作範囲を2.7～4.1Vとし、それを超える電圧まで充電した状態を「過充電状態」と定義した。60Aで5.16VまでCC充電させ、5.16Vに到達した時点で試験装置を止めた。5.16Vに到達するまでに、破裂、発火又は発煙が起きなかったものを「OK」とし、破裂、発火又は発煙が起きたものを「NG」とした。

[0111]

[表1]

	セパレータの構成	セパレータの 総厚 (μm)	高負荷放電 特性	過充電状態 での安全性
実施例 1	P E多孔性シート (負極側) +不織布 (正極側)	4 8	B	OK
実施例 2	P E多孔性シート (負極側) +不織布 (正極側)	3 8	B	OK
実施例 3	P E多孔性シート (負極側) +不織布 (正極側)	4 1	B	OK
比較例 1	P E多孔性シート	3 0	A	NG
比較例 2	P E多孔性シート	5 0	B	NG
比較例 3	P E多孔性シート (正極側) +不織布 (負極側)	4 8	C	OK

[0112] 表 1 から、P E多孔性シートを 1 枚のみ用いた比較例 1 及び比較例 2 は、高負荷放電特性に優れるが、過充電状態において破裂、発火又は発煙が起きるという結果であった、また P E多孔性シートを正極側に、不織布を負極側に配置した比較例 3 は、過充電状態における破裂、発火又は発煙は起きなかったものの、高負荷放電特性が劣るという結果であった。以下に結果の考察を記載するが、本実施の形態はこれらの考察に限定されるものではない。

[0113] 比較例 1 及び比較例 2 の高負荷放電特性の評価結果より、P E多孔性シートの厚みが厚くなることで、高負荷放電特性が若干低下していることがわかる。これは電極間の距離が長くなったことが要因と考えられる。

[0114] 比較例 3 の高負荷放電特性が特に劣っている理由は明らかではないが、例えば、充放電中に電解液の濃度分布ができることで粘度分布が生じると、セパレータの透気度の影響を受けやすくなることが考えられる。不織布は多孔性シートに比べて、透気度が小さいため、粘度が高い電解液であっても影響を受けにくい、P E (ポリエチレン) は透気度が高いため、その影響を強く受けることになり、それが容量比を低下につなげたのではないかと考えられる。

[0115] 比較例 1 及び比較例 2 において過充電状態での安全性の評価結果が劣っている理由としては、次のように考えられる。過充電状態では電解液が分解し、ガス化することで、電池缶内部の圧力が高まることが知られている。不織

布の場合、上記で述べたように、透気度が低いため、ガス抜けが良く、発生したガスが電池缶内にうまく分散されるが、PE多孔性シートは透気度が高いため、発生したガスの圧力で正極と負極とが強く押し合い、短絡しやすくなったと考えられる。

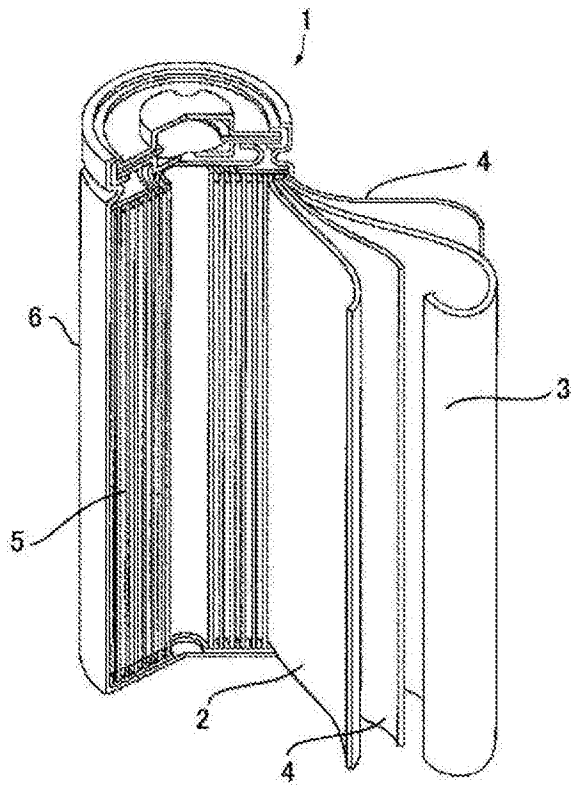
[0116] また、別の理由として、セパレータを構成するPE多孔性シートと不織布の熱収縮率の違いも考えられる。過充電状態では電池温度が上昇することが知られており、その温度が高くなると、セパレータは熱収縮を起こす。本試験で用いたセパレータを120℃環境で15分放置した場合、PE多孔性シートでは数%の熱収縮が見られたが、不織布ではほとんど収縮は見られなかった。PE多孔性シートを1枚のみ用いた比較例1及び比較例2では、セパレータが収縮し、短絡することで発煙したのではないかと考えられる。一方、不織布とPE多孔性シートを重ねた実施例1～実施例3及び比較例3では、PE多孔性シートは熱収縮を起こしたが、不織布は熱収縮を起こさず、セパレータ全体としての形状が維持されたため、短絡せず、発煙等を起こすに至らなかったのではないかと考えられる。

[0117] 以上より、本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、高負荷放電特性及び過充電状態での安全性に優れることがわかった。

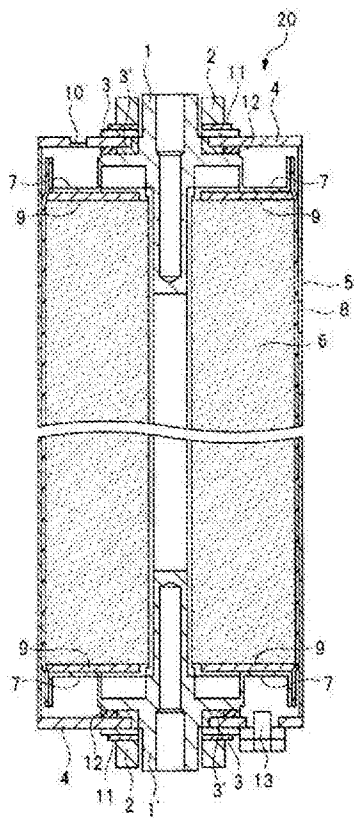
請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、非水電解液とを備え、
- 前記セパレータはポリオレフィン樹脂を含む第一の層と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂及びアラミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む第二の層と、を有し、
- 第二の層は第一の層よりも透気度が小さく、且つ、第一の層よりも前記正極に近い位置に配置される、リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 第二の層は第一の層よりも熱収縮率が小さい、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記非水電解液は環状カーボネート (α)、鎖状カーボネート (β) 及びリチウム塩を含み、 α と β の体積比 (α/β) が20/80～40/60であり、前記リチウム塩の濃度が0.8 mol/L～1.3 mol/Lである、請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記正極は層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 (NMC) を正極活物質として含み、前記負極は非晶質炭素を負極活物質として含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 電池容量が20 Ah以上である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/058(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)

H01M2/16, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569, H01M10/058

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y A	JP 2006-261093 A (Maxell Hokuriku Seiki, Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), paragraphs [0001] to [0013], [0019], [0020] to [0027], [0035], [0036], [0054] to [0062] (Family: none)	1, 4, 5 3 2
X Y	JP 2013-511124 A (Kokam Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraphs [0032], [0033], [0037], [0038], [0046] to [0067]; table 2 & US 2012/0225344 A1 paragraphs [0041], [0042], [0046], [0047], [0055] to [0079]; table 2 & WO 2011/059154 A1 & KR 10-2011-0053662 A & CN 102612765 A	1, 2, 4, 5 3

☒ 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
14 October 2016 (14.10.16)

Date of mailing of the international search report
25 October 2016 (25.10.16)

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/JP2016/071188

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-536981 A (LG Chem, Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), claims 1, 4; paragraphs [0003], [0004], [0014], [0017], [0018], [0027], [0031], [0032], [0046] to [0057] & US 2013/0171501 A1 claims 1, 4; paragraphs [0005], [0006], [0031], [0034], [0035], [0044], [0048], [0049], [0063] to [0075] & WO 2012/033321 A2 & EP 2615665 A2 & KR 10-1313072 B1 & CN 103081172 A & KR 10-2012-0024508 A	1, 2, 4, 5 3
X Y A	US 5902696 A (SMESKO, Sally Ann et al.), 11 May 1999 (11.05.1999), claims 1, 2; column 4, line 64 to column 5, line 13; column 5, line 51 to column 6, line 31; column 6, line 54 to column 7, line 38; column 8, lines 24 to 26; fig. 1 (Family: none)	1 3, 4 2, 5
X A	JP 2010-080284 A (Panasonic Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claim 1; paragraphs [0007], [0011], [0013], [0017] to [0023] (Family: none)	1 2-5
X A	JP 2011-198532 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0019], [0022] to [0027], [0035], [0039], [0072] to [0084], [0088] to [0129] (Family: none)	1-4 5
X Y A	JP 2013-191345 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), paragraphs [0063] to [0139] (Family: none)	1-4 4 5
Y	JP 2011-070789 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims 1, 9; paragraphs [0035], [0049] (Family: none)	3
Y	JP 2014-035926 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0026], [0029], [0031], [0034], [0044], [0060] to [0065] & US 2014/0045077 A1 paragraphs [0030], [0033], [0035], [0038], [0048], [0066] to [0071]	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071188

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-116101 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), paragraphs [0027] to [0062] (Family: none)	3
A	JP 2014-203649 A (FDK Twicell Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), paragraphs [0030], [0041], [0048] (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i,
H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569, H01M10/058

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 Y A	JP 2006-261093 A（マクセル北陸精器株式会社） 2006.09.28, [0001]-[0013], [0019], [0020]-[0027], [0035], [0036], [0054]-[0062] (ファミリーなし)	1, 4, 5 3 2

☒ 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 4 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 6

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）

青木 千歌子

4 X

6 1 1 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
X Y	JP 2013-511124 A (コカン カンパニー リミテッド) 2013.03.28, [0032], [0033], [0037], [0038], [0046]-[0067], 表 2 & US 2012/0225344 A1, [0041], [0042], [0046], [0047], [0055]-[0079], TABLE2 & WO 2011/059154 A1 & KR 10-2011-0053662 A & CN 102612765 A	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2013-536981 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013.09.26, 請求項 1, 4, [0003], [0004], [0014], [0017], [0018], [0027], [0031], [0032], [0046]-[0057] & US 2013/0171501 A1, claims1, 4, [0005], [0006], [0031], [0034], [0035], [0044], [0048], [0049], [0063]-[0075] & WO 2012/033321 A2 & EP 2615665 A2 & KR 10-1313072 B1 & CN 103081172 A & KR 10-2012-0024508 A	1, 2, 4, 5 3
X Y A	US 5902696 A (SMESKO, Sally Ann et al.) 1999.05.11, Claims1, 2, column4 lines64-column5 lines13, column5 lines51-column6 lines31, column6 lines54-column7 lines38, column8 lines24-26, FIG.1 (ファミリーなし)	1 3, 4 2, 5
X A	JP 2010-080284 A (パナソニック株式会社) 2010.04.08, 請求項 1, [0007], [0011], [0013], [0017]-[0023] (ファミリーなし)	1 2-5
X A	JP 2011-198532 A (日立マクセル株式会社) 2011.10.06, [0019], [0022]-[0027], [0035], [0039], [0072]-[0084], [0088]-[0129] (ファミリーなし)	1-4 5
X Y A	JP 2013-191345 A (日立マクセル株式会社) 2013.09.26, [0063]-[0139] (ファミリーなし)	1-4 4 5
Y	JP 2011-070789 A (三洋電機株式会社) 2011.04.07, 請求項 1, 9, [0035], [0049] (ファミリーなし)	3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-035926 A (三洋電機株式会社) 2014.02.24, [0026], [0029], [0031], [0034], [0044], [0060]-[0065] & US 2014/0045077 A1, [0030], [0033], [0035], [0038], [0048], [0066]-[0071]	3
Y	JP 2014-116101 A (三洋電機株式会社) 2014.06.26, [0027]-[0062] (ファミリーなし)	3
A	JP 2014-203649 A (F D K トワイセル株式会社) 2014.10.27, [0030], [0041], [0048] (ファミリーなし)	1