

(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2月9日(09.02.2017)

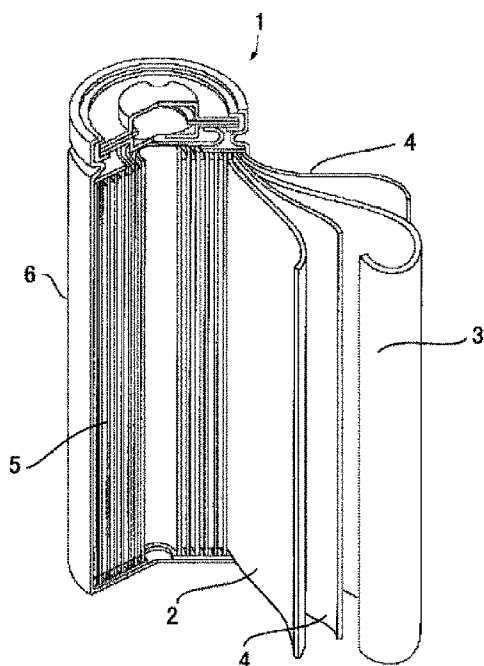


(10) 国際公開番号
WO 2017/022731 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072566
- (22) 国際出願日: 2016年8月1日(01.08.2016)
- (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 2015-152041 2015年7月31日(31.07.2015) 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: 阿部 美枝(ABE, Mie); 〒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). 星 賢匠(HOSHI, Kento); 〒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.
- (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))

(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: A lithium ion secondary battery which comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator and an electrolyte solution containing an electrolyte, and wherein: the negative electrode contains an easily graphitizable carbon as a negative electrode active material; the electrolyte contains lithium bis(fluorosulfonyl)imide; and the content of lithium bis(fluorosulfonyl)imide is 70% by mass or less based on the total mass of the electrolyte.

(57) 要約: 正極と、負極と、セパレータと、電解質を含有する電解液と、を含み、前記負極は易黒鉛化炭素を負極活物質として含み、前記電解質はリチウムビス(フルオロスルホン)イミドを含み、その含有率が前記電解質の全量を基準にして70質量%以下である、リチウムイオン二次電池。

WO 2017/022731 A1

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の電解液に含まれる電解質としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) 等のリチウム塩が従来より広く用いられている。

[0003] 近年、リチウムイオン二次電池のサイクル特性、低温での放電負荷特性、高温保存後の容量維持率等を向上させるリチウム塩として、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI) が注目されており、 LiFSI と公知のリチウム塩とを併用してリチウムイオン二次電池の特性を向上させる試みがなされている(例えば、特許文献1参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-62154号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、リチウムイオン二次電池においてさらなる特性の向上を図ることを目的とし、サイクル特性、保存特性及び入力特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具体的手段には、以下の実施態様が含まれる。
<1>正極と、負極と、セパレータと、電解質を含有する電解液と、を含み、

前記負極は易黒鉛化炭素を負極活物質として含み、

前記電解質はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含み、その含

有率が前記電解質の全量を基準にして70質量%以下である、リチウムイオン二次電池。

<2>前記電解質は六フッ化リン酸リチウムを更に含む、<1>に記載のリチウム二次電池。

<3>前記電解液における前記電解質の濃度は0.5mol/L~2mol/Lである、<1>又は<2>に記載のリチウム二次電池。

<4>前記易黒鉛化炭素は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔d002値が0.34nm以上0.36nm未満である、<1>~<3>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、サイクル特性、保存特性及び入力特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リチウムイオン二次電池の断面図である。

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、セパレータと、電解質を含有する電解液と、を含み、前記負極は易黒鉛化炭素を負極活物質として含み、前記電解質はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（以下、L i F S Iともいう）を含み、その含有率が前記電解質の全量を基準にして70質量%以下である。

[0012] 本発明者らは検討の結果、電解質としてL i F S Iを所定の割合で含む電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、負極活物質として黒鉛を用いた場合に比べ、負極活物質として易黒鉛化炭素を用いた場合にサイクル特性、保存特性及び入力特性が著しく向上することを見出した。

[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、増粘材等を含有する層である。

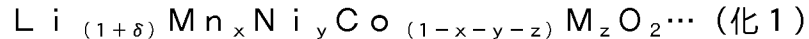
正極活物質としては、層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物（以下、NMCという場合もある）を含むことが好ましい。NMCは、高容量であり、且つ安全性にも優れる。

安全性の更なる向上の観点からは、NMCとスピネル型リチウム・マンガン酸化物（以下、s p -M nという場合もある）とを併用してもよい。

正極活物質の含有率は、リチウムイオン二次電池の高容量化の観点から、

正極合材層の全量に対して65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、80質量%以上であることが更に好ましい。

[0015] 前記NMCとしては、以下の組成式(化1)で表されるものを用いることが好ましい。

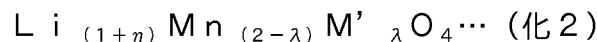


上記組成式(化1)において、 $(1+\delta)$ は、Li(リチウム)の組成比、 x はMn(マンガン)の組成比、 y はNi(ニッケル)の組成比、 $(1-x-y-z)$ はCo(コバルト)の組成比を示す。 z は、元素Mの組成比を示す。O(酸素)の組成比は2である。

元素Mは、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、Nb(ニオブ)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)、Al(アルミニウム)、Si(シリコン)、Ga(ガリウム)、Ge(ゲルマニウム)及びSn(錫)よりなる群から選択される少なくとも1種の元素である。

上記組成式(化1)において、 $-0.15 < \delta < 0.15$ 、 $0.1 < x \leq 0.5$ 、 $0.6 < x+y+z \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ である。

[0016] また、前記sp-Mnとしては、以下の組成式(化2)で表されるものを用いることが好ましい。



上記組成式(化2)において、 $(1+\eta)$ はLiの組成比、 $(2-\lambda)$ はMnの組成比、 λ は元素M'の組成比を示す。O(酸素)の組成比は4である。

元素M'は、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、

Al、Ga、Zn(亜鉛)及びCu(銅)よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であることが好ましい。

上記組成式(化2)において、 $0 \leq \eta \leq 0.2$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.1$ である。

上記組成式(化2)における元素M'としては、Mg又はAlを用いるこ

とが好ましい。Mg又はAlを用いることにより、電池が長寿命化する傾向にある。また、電池の安全性が向上する傾向にある。さらに、元素M'を加えることで、Mnの溶出を低減できるため、貯蔵特性及び充放電サイクル特性が向上する傾向にある。

[0017] 正極活物質としては、NMC及びsp-Mn以外のものを用いてもよい。

NMC及びsp-Mn以外の正極活物質は特に制限されず、この分野で常用されるものを使用でき、NMC及びsp-Mn以外のリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型リチウム塩、カルコゲン化合物、二酸化マンガン等が挙げられる。

[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。

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。

[0019] 正極活物質の粒子のメジアン径D50（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D50）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D50は1 μ m以上であることが好ましく、3 μ m以上であることがより好ましく、5 μ 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D50は30 μ m以下であることが好ましく、25 μ m以下であることがより好ましく、15 μ m以下であることが更に好ましい。なお、メジアン径D50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からの積算が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-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、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-2-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ない。例えば、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が挙げられる。これらの増粘材は、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、 $2.4 \text{ g/cm}^3 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $2.45 \text{ g/cm}^3 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ 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。

[0027] 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、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。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、金属箔又は炭素薄膜を用いることが好ましい。金属箔又は炭素薄膜は、必要に応じてメッシュ状に形成してもよい。

[0028] 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む層である。

[0029] 本実施の形態においては、負極活物質は易黒鉛化炭素を含む。易黒鉛化炭素（ソフトカーボンという場合もある）は、難黒鉛化炭素（ハードカーボンという場合もある）とともに非晶質炭素に分類される。非晶質炭素とは、結晶構造が乱れた非黒鉛系の炭素を意味する。一般に、易黒鉛化炭素は2000℃～3000℃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℃～3000℃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0.36nm未満である非晶質炭素と定義される。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0.36nm以上である非晶質炭素と定義される。

[0031] 電池特性の観点からは、易黒鉛化炭素のX線広角回折法により得られるC軸方向の面間隔 d_{002} の値は、0.34nm以上0.36nm未満であることが好ましく、0.341nm以上0.355nm以下であることがより好ましく、0.342nm以上0.35nm以下であることが更に好ましい

- 。
- [0032] 易黒鉛化炭素は粒子状であり、その平均粒子径は $2\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 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傾向にあり、且つ、粒子同士の接触が良好となり入出力特性に優れる傾向がある。一方、平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ 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傾向にあり、且つ、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出力特性が向上する傾向にある。易黒鉛化炭素の平均粒子径は、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。
- [0033] 本明細書において易黒鉛化炭素の平均粒子径は、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の「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%となる時の値（メジアン径（D50））とする。
- [0034] 易黒鉛化炭素の製造方法は、特に制限されない。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の加熱により炭素化する物質を熱処理することにより製造することができる。この際、熱処理の温度を変えることによって、易黒鉛化炭素としたり、難黒鉛化炭素としたりすることができる。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] 負極活物質は、炭素材料として易黒鉛化炭素のみを含んでも、難黒鉛化炭素及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも一方と易黒鉛化炭素とを併用してもよい。難黒鉛化炭素及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも一方と易黒鉛化炭素とを併用する場合、易黒鉛化炭素の含有率は、負極活物質の全量に対して、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。

[0036] 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。

[0037] 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。具体的には、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、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、金属箔が好ましく、銅箔がより好ましい。

[0038] 負極活物質を用いて形成した負極合材層の構成に特に制限はないが、負極合材層の密度の範囲は次のとおりである。負極合材層の密度の下限は、好ましくは 0.7 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.8 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 0.9 g/cm^3 以上であり、上限は、好ましくは 2 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.9 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 1.8 g/cm^3 以下、特に好ましくは 1.7 g/cm^3 以下である。

[0039] 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。

。

[0040] 3. 電解液

本実施の形態の電解液は、電解質としてLiFSIを含み、その含有率が電解質の全量を基準にして70質量%以下である。電解液は、電解質と、これを溶解する非水系溶媒とを含み、必要に応じて添加材等を含んでもよい。

[0041] LiFSIは、LiN(FSO₂)₂で表されるリチウム塩である。LiFSIの含有率は、サイクル特性、保存特性及び入力特性の観点からは、電解質の全量を基準にして60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが更に好ましい。LiFSIの含有率の下限は特に制限されないが、サイクル特性、保存特性及び入力特性の観点からは、電解質の全量を基準にして1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

[0042] 電解液は、LiFSI以外の電解質を含み、その含有率が電解質の全量を基準にして30質量%以上である。

LiFSI以外の電解質は、リチウムイオン二次電池用の電解液の電解質として使用可能なものであれば特に制限されない。例えば、以下に示す無機リチウム塩、含フッ素有機リチウム塩、及びオキサトボレート塩が挙げられる。

無機リチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆等の無機フッ化物塩、LiClO₄、LiBrO₄、LiIO₄等の過ハロゲン酸塩、LiAlCl₄等の無機塩化物塩などが挙げられる。

含フッ素有機リチウム塩としては、LiCF₃SO₃等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩；LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)等のパーフルオロアルカンスルホンイルミド塩；LiC(CF₃SO₂)₃等のパーフルオロアルカンスルホンイルメチド塩；Li[PF₅(CF₂CF₂CF₃)]、Li[PF₄(CF₂CF₂CF₃)₂]、Li[PF₃(CF₂CF₂CF₃)₃]、Li[PF₅(CF₂CF₂

CF_2CF_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。

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。

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] 電池特性の観点からは、電解液は LiFSI 以外の電解質として無機リチウム塩を含むことが好ましく、無機フッ化物塩を含むことがより好ましく、 LiPF_6 を含むことが更に好ましい。

[0044] 電解液中の電解質の濃度に特に制限はない。例えば、電解液の電気伝導率を確保する観点からは、電解液中の電解質（複数種の電解質の合計）の濃度は 0.5 mol/L 以上であることが好ましく、 0.6 mol/L 以上であることがより好ましく、 0.7 mol/L 以上であることが更に好ましい。また、電解液の粘度の上昇を抑制して電気伝導度の低下を抑制する観点からは、電解液中の電解質の濃度は 2 mol/L 以下であることが好ましく、 1.8 mol/L 以下であることがより好ましく、 1.7 mol/L 以下であることが更に好ましい。

[0045] 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。

[0046] 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。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートが挙げられる。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。

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-n-プロピルカーボネート、エチル-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。

[0047] 電池特性の観点からは、非水溶媒は、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0048] 非水溶媒が環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種を含む場合、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。

[0049] 非水溶媒が環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種を含む場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、電池特性の観点から、環状カーボネート／鎖状カーボネート（体積比）が1／9～6／4であることが好ましく、2／8～5／5であること

がより好ましい。

[0050] 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、環状スルホン酸エステル、環状カルボン酸エステル、フッ素含有環状カーボネート、分子内に不飽和結合を有する化合物が挙げられる。電池の長寿命化の観点からは、環状スルホン酸エステル、フッ素含有環状カーボネート、及び分子内に不飽和結合を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0051] 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-1, 3-プロパンスルトン、3-メチル-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。

[0052] フッ素含有環状カーボネートとしては、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。

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等が挙げられる。

[0053] 非水溶媒は、必要に応じて過充電防止材、負極皮膜形成材、正極保護材、高入出力材等の他の添加剤を含んでもよい。

[0054] 4. セパレータ

セパレータは、正極と負極との間を電子的には絶縁しつつもイオン透過性を有し、かつ、正極側における酸化性と、負極側における還元性に対する耐性を備えるものであれば特に制限されない。このような特性を満たすセパレータの材料（材質）としては、樹脂、無機物、ガラス繊維等が挙げられる。

[0055] 樹脂としては、オレフィンポリマー、フッ素ポリマー、セルロースポリマ

一、ポリイミド、ナイロン等が挙げられる。非水電解液に対して安定で、保液性に優れるという観点からは、オレフィンポリマーが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンがより好ましい。

[0056] 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。

セパレータの形状としては、多孔性シート、不織布等が挙げられる。

[0057] 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。

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。

[0058] 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負極と正極の容量比)

本発明において、負極と正極との容量比（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1.3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く、1.1～1.2であることが更に好ましい。負極と正極との容量比が1.3未満であると、充電した際に正極電位が4.2Vよりも高くなりやすく、安全性がより高まる傾向にある。なお、このときの正極電位は対Li電位を意味する。

[0059] 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。

[0060] 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。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 C～0.5 C、終止時間を2～10時間とする定電流定電圧（CCCV）充電を行った後、0.1 C～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、前記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（CCCV）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、これを前記リチウムイオン電池の負極として用いた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。

[0061] （リチウムイオン二次電池の構成例）

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、シート型等のいずれであってもよい。例えば、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。

[0062] 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。

実施例

[0063] 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。

[0064] [正極の作製]

正極の作製を以下のようにして行った。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 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径（D50）が $6.5\text{ }\mu\text{m}$ ）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、平均粒子径 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。

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調製した。このスラリーを正極用の集電体である厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 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。その後、乾燥処理を施し、所定密度までプレスにより圧密化した。正極合材層の密度は $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ とした。

[0065] [負極の作製]

負極の作製を以下のようにして行った。負極活物質として、易黒鉛化炭素（d002が 0.35 nm 、平均粒子径（D50）が $17\text{ }\mu\text{m}$ ）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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。その後、乾燥処理を施し、所定密度までプレスにより圧密化した。負極合材層の密度は $1.15\text{ g}/\text{cm}^3$ とした。

[0066] 比較例4には、負極活物質として難黒鉛化炭素（ d_{002} が 0.375 nm 、平均粒子径（ D_{50} ）が $10\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。結着材としてポリフッ化ビニリデンのNMP溶液を使用し、負極活物質と結着剤の質量比（固形分換算）を活物質：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 $10\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に、厚みを実質的に均等かつ均質になるように塗布した。その後、乾燥処理を施し、所定密度までプレスにより圧密化した。負極合材層の密度は 1.0 g/cm^3 とした。

[0067] 比較例5には、負極活物質として人造黒鉛（ d_{002} が 0.337 nm 、平均粒子径（ D_{50} ）が $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。結着材としてポリフッ化ビニリデンのNMP溶液を使用し、負極活物質と結着剤の質量比（固形分換算）を負極活物質：結着材＝ $91:9$ 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 $10\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に、厚みを実質的に均等かつ均質になるように塗布した。その後、乾燥処理を施し、所定密度までプレスにより圧密化した。負極合材層の密度は 1.4 g/cm^3 とした。

[0068] [電解液の調製]

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 $2:3:2$ となるように混合して、混合溶液を調製した。次いで、その中に電解質として表1に示したリチウム塩を、表1に示した濃度となるように溶解させた。さらに、添加剤としてビニレンカーボネート（VC）を 0.8 質量%添加して、電解液を調製した。

[0069] [リチウムイオン二次電池の作製]

上記で作製した正極及び負極をそれぞれ所定の大きさに裁断し、その間に厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンの単層セパレータを挟んで端から巻き、ロール

状の電極体を形成した。正極、負極及びセパレータの長さは、電極体の直径が17.15mmになるように調整した。この電極体に集電用リードを付設し、18650型電池ケースに挿入し、上記で作製した電解液を注入した。最後に電池ケースを密封して、リチウムイオン二次電池を完成させた。

[0070] [電池特性の評価]

作製した電池は、25℃の環境下において、0.5Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行い、4.2Vに到達した時からその電圧で電流値が0.01Cになるまで定電圧充電を行った。その後、0.5Cの電流値で2.7Vまで定電流放電を行った。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。この状態を初期状態とした。次いで、初期状態のリチウムイオン二次電池を用いて下記に示す方法によりサイクル特性、保存特性及び入力特性を評価した。

[0071] (サイクル特性)

初期状態のリチウムイオン二次電池について、25℃環境下において1Cの電流値で4.2Vまで定電流充電し、4.2Vに到達した時から定電圧で電流値が0.01Cになるまで定電圧充電を行って満充電状態とした。その後、2.7Vまで放電させることを繰り返すサイクル試験を行った。また、充放電間には30分の休止を入れた。1サイクル目の充放電において放電容量を測定し、1000サイクル目の充放電時においても放電容量を測定した。そして、1サイクル目の放電容量に対する1000サイクル目の放電容量の割合をサイクル特性(%)として下記式により算出した。結果を表1に示す。

[0072]
$$\text{サイクル特性 (\%)} = [1000 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}] \times 100$$

[0073] (保存特性)

初期状態のリチウムイオン二次電池について、25℃の環境下において0.5Cの電流値で4.2Vまで電池を充電し、その後0.5Cの電流値で終止電圧2.7Vの定電流放電による放電を行った。このときの放電時の容量

を電流値0.5Cにおける保存前の放電容量とした。その後、0.5Cの電流値で4.2Vまで電池を充電した後に50℃の環境下で2ヶ月放置した。放置後の電池を25℃の環境下において0.5Cの電流値で4.2Vまで電池を充電し、その後0.5Cの電流値で終止電圧2.7Vの定電流放電による放電を行った。このときの放電時の容量を電流値0.5Cにおける保存後の放電容量とした。次いで、以下の式により保存特性(%)を算出した。結果を表1に示す。

[0074] 保存特性(%) = [電流値0.5Cにおける保存後の放電容量 / 電流値0.5Cにおける保存前の放電容量] × 100

[0075] (入力特性)

初期状態のリチウムイオン二次電池、及び上記のサイクル特性の評価に記載の条件で充放電を1000サイクル行った後のリチウムイオン二次電池について、直流抵抗(DCR: Direct Current Resistance)を測定してDCR増加率を求めた。DCRはリチウムイオン二次電池の抵抗値を示し、サイクル試験の実施の前後におけるDCR増加率が低いほど、入力特性が高いといえる。

[0076] DCRは、以下のようにして測定した。まず、リチウムイオン二次電池を2.7Vまで放電した後に、SOC(State of Charge、充電状態)が50%になる電圧まで0.5Cの定電流で充電し、SOCが50%になる電圧に到達した時点からその電圧で電流値が0.01Cになるまで定電流で充電した。

その後、0.2Cの電流値で11秒間充電し、0.5Cの電流値でSOCが50%になる電圧まで放電し、1.0Cの電流値で11秒間充電し、0.5Cの電流値でSOCが50%になる電圧まで放電し、1.3Cの電流値で11秒間充電し、0.5Cの電流値でSOCが50%になる電圧まで放電した。このときの充電電流値を横軸、10秒間での電圧変化量を縦軸としてプロットしたときの直線の傾きを、SOC50%におけるDCR(DCR)とした。そして、初期状態のDCRに対する1000サイクル目のDCRの割

合（DCR増加率）を入力特性（％）として下記式により算出した。結果を表1に示す。

$$[0077] \quad \text{入力特性 (\%)} = [1000 \text{ サイクル目の DCR} / \text{初期状態の DCR}] \times 100$$

[0078] [表1]

項目	電解質濃度		電解質中の LiFSI の含有率 (質量%)	負極活物質	電池特性		
	LiPF ₆ (mol/L)	LiFSI (mol/L)			サイクル特性 (%)	保存特性 (%)	入力特性 (%)
実施例1	1.0	0.2	16.7	易黒鉛化炭素	90	88	148
実施例2	0.8	0.4	33.3	易黒鉛化炭素	93	90	137
実施例3	0.6	0.6	50.0	易黒鉛化炭素	92	89	139
実施例4	0.48	0.72	60.0	易黒鉛化炭素	91	88	141
実施例5	1.14	0.06	5.0	易黒鉛化炭素	88	84	153
比較例1	1.2	0	0	易黒鉛化炭素	87	82	158
比較例2	0	1.2	100	易黒鉛化炭素	65	63	296
比較例3	0.2	1.0	83.3	易黒鉛化炭素	68	70	248
比較例4	1.0	0.2	16.7	難黒鉛化炭素	82	78	176
比較例5	1.0	0.2	16.7	人造黒鉛	43	70	356

[0079] 表1に示すように、電解液がLiFSIを電解質として含み、その含有率が電解質全量を基準にして70質量%以下であり、かつ負極活物質として易黒鉛化炭素を用いた実施例1～5のリチウムイオン二次電池は、サイクル特性、保存特性及び入力特性のいずれの評価も比較例より優れていた。よって、本発明のリチウムイオン二次電池はサイクル特性、保存特性及び入力特性に優れることがわかった。

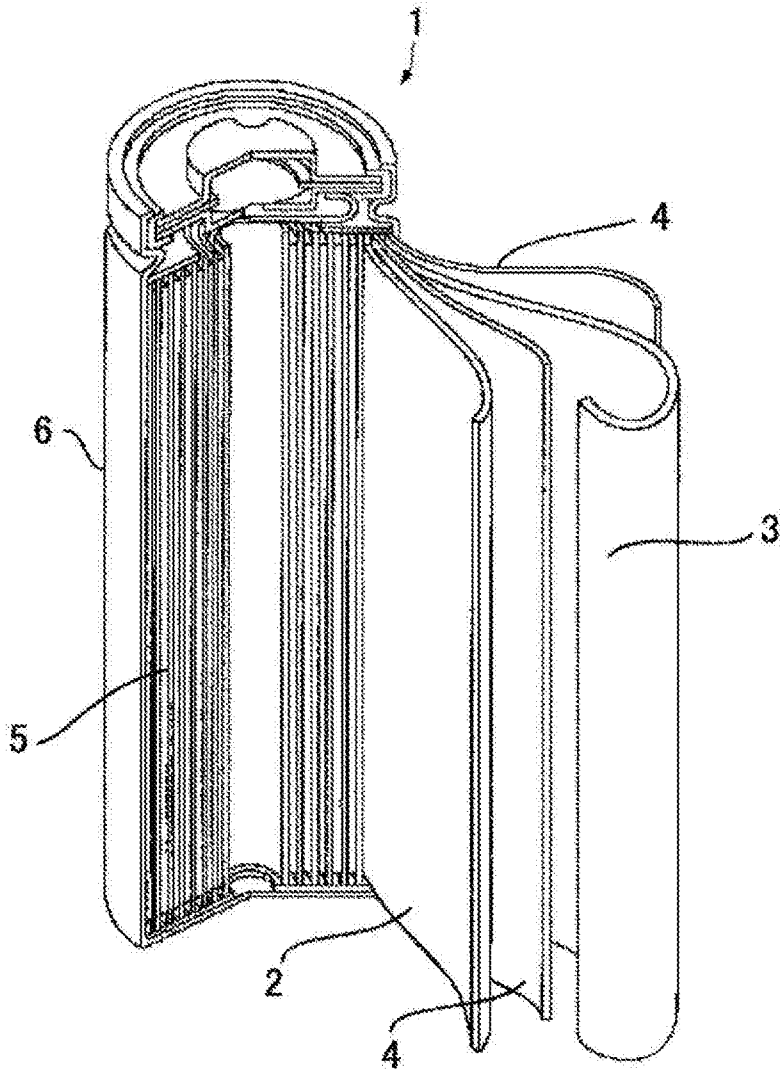
符号の説明

[0080] 1…リチウムイオン二次電池、2…正極、3…負極、4…セパレータ、5…電極体、6…電池容器

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、セパレータと、電解質を含有する電解液と、を含み、
前記負極は易黒鉛化炭素を負極活物質として含み、
前記電解質はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミドを含み、
その含有率が前記電解質の全量を基準にして70質量%以下である、
リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記電解質は六フッ化リン酸リチウムを更に含む、請求項1に記載
のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記電解液における前記電解質の濃度は0.5mol/L～2mol/L
である、請求項1又は請求項2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記易黒鉛化炭素は、X線広角回折法により得られるC軸方向の面
間隔d002値が0.34nm以上0.36nm未満である、請求項
1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(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)

H01M10/0568, H01M4/587, H01M10/052

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	JP 2014-194930 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; paragraphs [0259], [0276] to [0283] & US 2015/0364794 A1 claims; paragraphs [0713], [0741] to [0753] & WO 2014/133107 A1 & CN 104995784 A & KR 10-2015-0125928 A	1-4
A	JP 2014-7052 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 January 2014 (16.01.2014), (Family: none)	1-4

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
23 September 2016 (23.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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/JP2016/072566

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 2015/045387 A1 (The University of Tokyo), 02 April 2015 (02.04.2015), & JP 2015-195163 A & JP 2015-88474 A & JP 2015-88475 A & JP 2015-88476 A & JP 2015-195164 A & JP 2016-6790 A & US 2016/0226100 A & WO 2015/045387 A1 & CN 105580184 A & KR 10-2016-0062075 A	1-4
P,X	JP 2015-230816 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 21 December 2015 (21.12.2015), claims; paragraphs [0072], [0086] to [0095] (Family: none)	1-4
P,X	JP 2015-215977 A (SEI Corp.), 03 December 2015 (03.12.2015), claims; paragraphs [0029] to [0036] & WO 2015/170785 A2	1-4
P,X	WO 2016/035882 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 10 March 2016 (10.03.2016), claims; paragraphs [0098] to [0124] (Family: none)	1,3,4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(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（IPC））
 Int.Cl. H01M10/0568, H01M4/587, H01M10/052

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2016年
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年
 日本国登録実用新案公報 1994-2016年

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 2014-194930 A（三菱化学株式会社）2014.10.09, 特許請求の範囲、段落 0259, 0276-0283 & US 2015/0364794 A1, 特許請求の範囲、段落 0713, 0741-0753 & WO 2014/133107 A1 & CN 104995784 A & KR 10-2015-0125928 A	1-4
A	JP 2014-7052 A（株式会社日本触媒）2014.01.16,（ファミリーなし）	1-4
A	WO 2015/045387 A1（国立大学法人東京大学）2015.04.02, & JP 2015-195163 A & JP 2015-88474 A & JP 2015-88475 A & JP 2015-88476	1-4

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	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	

国際調査を完了した日 23.09.2016	国際調査報告の発送日 04.10.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 小森 利永子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2015-195164 A & JP 2016-6790 A & US 2016/0226100 A & WO 2015/045387 A1 & CN 105580184 A & KR 10-2016-0062075 A	
P X	JP 2015-230816 A (新神戸電機株式会社) 2015. 12. 21, 特許請求の範囲、段落 0072, 0086-0095 (ファミリーなし)	1 - 4
P X	JP 2015-215977 A (エス・イー・アイ株式会社) 2015. 12. 03, 特許請求の範囲、段落 0029-0036 & WO 2015/170785 A2	1 - 4
P X	WO 2016/035882 A1 (日立マクセル株式会社) 2016. 03. 10, 特許請求の範囲、段落 0098-0124 (ファミリーなし)	1, 3, 4