



## 明 細 書

発明の名称：非水溶媒系蓄電デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水溶媒系蓄電デバイスに関し、特に、正極活物質として $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を含む蓄電デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスは、近年、電気機器等の電源として使用されており、さらに、電気自動車（EV、HEV等）の電源としても使用されつつある。そして、このような非水溶媒系蓄電デバイスは、その更なる特性向上、例えばエネルギー密度の向上（高容量化）、出力密度の向上（高出力化）やサイクル特性の向上（サイクル寿命の向上）、高い安全性等が望まれている。

[0003] 現在、小型電気機器等に使用されている非水溶媒系蓄電デバイスの一例であるリチウムイオン二次電池の多くは、 $\text{LiCoO}_2$ と同様の結晶構造を持つ $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ （M1、M2は所定の金属元素）や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のスピネル構造を有する正極活物質として用いたものであり、高容量、高寿命の蓄電デバイスを実現している。

[0004]  $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム複合酸化物を正極活物質とする正極材料においても、他の種類の正極材料を含むリチウムイオン二次電池と同様、低温における容量の低下が大きい。従って、このような低温における特性の低下を防止するリチウムイオン二次電池の開発が要求されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、上記低温特性を向上させる目的で、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として含む正極材料の一例が開示されている。当該引用文献1では、 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等の第1正極活物質と、 $\text{LiCoO}_2$ 等の第2の正極活物質と、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および $\text{Li}_v\text{Fe}_{1-w}\text{M}_5\text{PO}_4$ で表される第3の正極活物質とを所定の質量比で含む正極材料が開示されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4273422号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献1に記載の正極材料において、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および $\text{Li}_v\text{Fe}_{1-w}\text{M}_5\text{P}\text{O}_4$ で表される活物質は、既存活物質に良好な低温特性を付与する目的で添加されたものであるが、先ず、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は容量密度の絶対値が高く、充電電位曲線がなだらかに上昇する特徴を持つので、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 自体の作用で充電性能が向上することは無いと考えられる。

[0008] 一方、 $\text{Li}_v\text{Fe}_{1-w}\text{M}_5\text{P}\text{O}_4$ は、充放電時において平坦な電位曲線を有しており、低温での充放電性能に優れた特性を示すものの、充放電電圧が $\text{Li}^+/\text{Li}$ 基準で3.3Vと低く、リチウムニッケル複合酸化物系の作動電圧3.7Vやスピネル $\text{Mn}$ 系の作動電圧4.1Vと組み合わせると電位に段差が顕著に現れ、安定した充放電性能が得られないので好ましくない。

[0009] 従って、本発明の目的は、特に低温時において優れた充電特性を有する蓄電デバイスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明は、リチウムニッケルアルミ複合酸化物、及び/又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を基本骨格とするスピネル型リチウムマンガン酸化物のうち少なくとも1種と、リン酸バナジウムリチウムと、を含む正極活物質を有する正極を備えたことを特徴とする非水溶媒系蓄電デバイスを提供する。

[0011] すなわち、本発明者らは、正極活物質成分としてリン酸バナジウムリチウムを新たに添加することにより、蓄電デバイスの充電性能、特に低温における充電性能を大きく向上させることが可能であることを見出した。

[0012] リチウムニッケルアルミ複合酸化物は、 $\text{LiNi}_{1-a_1-a_2}\text{Co}_{a_1}\text{Al}_{a_2}\text{O}_2$  ( $a_1 + a_2 < 1$ ) で表される化合物、すなわち、上記金属元素又は遷移金

属元素の選択の好適な組み合わせは、CoとAlである。

[0013] スピネル型リチウムマンガン酸化物は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であり、充放電によりLiの脱挿入が行われてもその基本骨格を維持する。

[0014] そして、リン酸バナジウムリチウムが、低温特性の向上効果を十分に発揮するために、正極活物質全体を基準として5質量%以上含まれていることが好ましく、一方で、正極活物質全体のエネルギー密度の低下等の他の特性の低下を防ぐためには、その含有率を80質量%以下とすることが好ましい。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、リチウムニッケルアルミ複合酸化物及び／又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を基本骨格とするスピネル型リチウムマンガン酸化物を含む正極活物質に、新たな活物質としてリン酸バナジウムリチウムを添加することにより、蓄電デバイスの充電性能、特に低温における充電性能を大きく向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）の実施形態の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）の実施形態の別の一例を示す概略断面図である。

[図3]正極活物質におけるLVP含有量とチキソロトロピーインデックスの関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明は、蓄電デバイスに関する技術である。蓄電デバイスとしては、リチウムイオン二次電池等が挙げられる。後述するように、本発明の蓄電デバイスにおいて、正極以外の構成は、特に制限されず、本発明の効果を阻害しない限り、従来公知の技術を適宜組み合わせ実施することができる。

[0018] 本実施の形態にかかる蓄電デバイスはリチウムニッケルアルミ複合酸化物、及び／又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を基本骨格とするスピネル型リチウムマンガン酸

化物のうち少なくとも1種と、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のナシコン型のリン酸バナジウムリチウム（以降、LVPという）と、を含む正極活物質を有する正極を備える。

[0019] [リチウムニッケルアルミ複合酸化物]

本実施の形態にかかるリチウムニッケルアルミ複合酸化物には、Niサイトに、原子番号11以上のNiとは異なる金属元素が置換されている。原子番号11以上のNiとは異なる金属元素は、遷移元素から選択されることが好ましく、少なくともAlが含まれる。

[0020] 遷移元素はNiと同様に複数の酸化数をとることができるため、リチウムニッケルアルミ複合酸化物において、その酸化還元電位の範囲を利用することができ、高容量特性を維持できる。原子番号11以上のNiとは異なる金属元素とは、例えば、Co、Mn、Al及びMgであり、好ましくは、Co、Alである。そして、Niの一部が他の金属元素に置換されたことにより、リチウムニッケルアルミ複合酸化物のNi元素の構成比率は、例えばリチウム原子1モルに対して0.3~0.8モル含まれていることが好ましく、0.5~0.8モル含まれていることがさらに好ましい。上記範囲内であれば、Ni元素の構成比率が高いほど、LVPからのバナジウム溶出の抑制効果が向上し、特に、Ni元素がリチウム原子1モルに対して0.5モル以上であると、そのバナジウム溶出抑制効果により、容量維持率が格段に向上する。

[0021] リチウムニッケルアルミ複合酸化物は、どのような方法で製造されてもよく、特に制限されない。例えば、固相反応法、共沈法又はゾルゲル法等により合成したNi含有前駆体とリチウム化合物とを所望の化学量論比となるように混合し、空気雰囲気下で焼成する等により製造できる。

[0022] リチウムニッケルアルミ複合酸化物は、通常、焼成物を粉砕等した粒子状の形態で得られる、その粒径には特に制限は無く、所望の粒径のものを使用することができる。粒径はリチウムニッケルアルミ複合酸化物の安定性や密度に影響するため、粒子の平均粒径は、0.5~25  $\mu\text{m}$ であることが好ま

しい。平均粒径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の場合は、電解液との接触面積が増加することからリチウムニッケルアルミ複合酸化物の安定性が低下する場合があります、 $25\ \mu\text{m}$ を超える場合は密度低下のため出力が低下する場合があります。上記の範囲であれば、より安定性が高く高出力の蓄電デバイスとすることができる。リチウムニッケルアルミ複合酸化物の粒子の平均粒径は、 $1\sim 25\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、この粒子の平均粒径はレーザー回折（光散乱法）方式による粒度分布測定装置を用いて測定した値とする。

[0023] [スピネル型リチウムマンガ氧化物]

本実施の形態にかかるスピネル型リチウムマンガ氧化物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を基本骨格とする酸化物である。スピネル型リチウムマンガ氧化物は、どのような方法で製造されてもよく、特に制限されない。例えば、固相反応法、共沈法又はゾルゲル法等を用いて製造できる。

[0024] [リン酸バナジウムリチウム (LVP)]

本発明において、リン酸バナジウムリチウム (LVP) とは、ナシコン型のリン酸バナジウムリチウムであり、

例えば、 $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$

で表され、

Mが原子番号11以上の金属元素であり、例えば、Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、Zrからなる群より選ばれる一種以上であり、かつ

$$1 \leq x \leq 3、$$

$$0 \leq y < 2、$$

$$2 \leq z \leq 3$$

を満足する材料を意味する。本発明では、LVPとして、主に $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を取り上げて説明を行う場合があるが、上記式で表されるLVP全てにおいて、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ と同等の効果が得られる。

[0025] 本発明において、LVPは、どのような方法で製造されても良く、製造方

法は特に制限されない。例えば、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等のリチウム源、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 等のバナジウム源、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等のリン酸源等を混合し、反応、焼成する等により製造できる。LVPは、通常、焼成物を粉砕等した粒子状の形態で得られる。

[0026] LVP粒子は球形又は略球形であると好ましく、平均一次粒子径は $2.6 \mu\text{m}$ 以下とされ、 $0.05 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲であると好ましい。平均一次粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると各粒子の電解液との接触面積が増大し過ぎることからLVPの安定性が低下する場合があります、平均一次粒子径が $2.6 \mu\text{m}$ を超過する場合には、反応性が不十分となる場合がある。LVPの平均一次粒子径を上記の値とすることにより、活物質粒子の表面積が増大するため、電解液との接触面積が増え、電極反応が生じやすくなる。これによりリチウムイオン二次電池のレート特性が向上する。なお、平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡で観察し、任意に抽出した粒子200個の一次粒子径を測定し、得られる測定値を平均した値である。

[0027] 更に、LVPが上記値の平均一次粒子径としていることにより、LVP粒子の加熱状態が均一となり、結晶化度が上がり、異相の少ない結晶構造が得られる。結晶化度は、LVPの製造原料や焼成条件によっても変化するが、結晶化度が98%以上であると、これを用いたリチウムイオン二次電池の容量特性及びサイクル特性が向上する。

[0028] また、粒度はLVPの密度や塗料化等のプロセス性に影響するため、LVPの二次粒子の粒度分布における $D_{50}$ が $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上記 $D_{50}$ が $0.5 \mu\text{m}$ 未満の場合は、電解液との接触面積が増大し過ぎることからLVPの安定性が低下する場合があります、 $25 \mu\text{m}$ を超える場合は反応効率低下のため出力が低下する場合がある。平均一次粒子径 $D_{50}$ が上記の範囲であれば、より安定性が高く高出力の蓄電デバイスとすることができる。LVPの二次粒子の粒度分布における $D_{50}$ は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。なお、この二次粒子の粒度分布における $D_{50}$ は、レーザー回折（光散乱法）方式による粒度分布測定装置

を用いて測定した値とする。

[0029] また、LVPは、それ自体では電子伝導性が低いため、その表面に導電性カーボン被膜加工が施された粒子であることが好ましい。これによりLVPの電子伝導性を向上させることができる。

[0030] LVPへの導電性カーボンの被覆は種々の方法で行うことができる。LVPの合成後に導電性カーボン（例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック等のカーボンブラック、及びカーボンナノチューブ等）を被覆させる工程や、LVPの合成段階に導電性カーボン自体、或いは導電性カーボンの前駆体を混合する工程を採用することができる。正極被覆層の形成に用いる導電性カーボンの前駆体としては、例えばグルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース、スクロース等の糖類などの天然高分子が挙げられる。

[0031] LVP粒子を、LVPの総質量に対して0.5質量%~2.4質量%、好ましくは0.6質量%~1.8質量%の範囲の導電性カーボンで被覆することにより、正極活物質として所望の電気伝導性を得ることができる。0.5質量%を下回る量では電気伝導性が不十分となり、2.4質量%を超過すると導電性カーボンによる副反応が大きくなり、信頼性が低下する。

[0032] LVPの平均一次粒子径を2.6 $\mu$ m以下とした上で、更に導電性カーボンの使用量を上述の通りに規定することで、本来絶縁体としての性質を有するLVPに対して、導電性が付与されるため充放電効率に係るレート特性が向上するとともに、このリチウムイオン二次電池を繰り返し用いた場合にも容量維持率の低下が抑制される。なお、LVPに導電性カーボンが被覆されている場合、LVPの平均一次粒子径は、LVP-導電性カーボン複合体の平均一次粒子径としてもよい。

[0033] LVPと導電性カーボンの複合体を工業的に有利な方法で製造する方法としては、リチウム源、バナジウム化合物、リン源、及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を、水溶媒中で混合して得られる反応液(a)を噴霧乾燥して反応前駆体を得る工程と、次いで該反応前駆体を不活性ガス雰

囲気中又は還元雰囲気中で焼成する工程と、を有する製法が挙げられる。この製法で得られるLVP-炭素複合体を正極活物質として用いることにより、放電容量が高く、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを得ることが出来る。

[0034] 前記反応液(a)を得る方法は、例えば、以下の3つのいずれかの方法を用いることができる。

[0035] (1) バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で、好ましくは60~100℃で加熱処理して反応を行った後、室温まで冷却後、加熱処理後の液に、更にリチウム源を添加して反応を行うことにより前記反応液(a)を得る方法。

(2) バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で、好ましくは60~100℃で加熱処理して反応を行った後、加熱処理後の液に、リチウム源を添加して加温下に好ましくは60~100℃で更に反応を行って前記反応液(a)を得る方法。

(3) リチウム源、バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中に添加し、加温下に好ましくは60~100℃で反応を行って前記反応液(a)を得る方法。

[0036] 前記(1)で得られる反応液(a)は溶液であり、一方、前記(2)及び(3)の反応液(a)は、沈殿生成物を含む反応液(a)として得られる。必要により、沈殿生成物を含む反応液(a)は湿式粉碎処理に付することが出来る。

[0037] 本発明において、LVPと導電性カーボンの複合体の製法は、前記(3)の方法で得られる反応液(a)を用いる方法が、得られるLVP-炭素複合体の一次粒子の粒径の制御が容易になる観点から特に好ましい。

[0038] 前記(3)の方法で得られる反応液を用いる具体的な方法の例としては、リチウム源、5価又は4価のバナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で混合して原料混合液を調製する第1工程と、該原料混合液を好ましくは60℃~100℃に加熱して沈殿生

成反応を行い、沈殿生成物を含む反応液（a）を得る第2工程と、該沈殿生成物を含む反応液をメディアミルにより湿式粉碎処理して、粉碎処理物を含むスラリーを得る第3工程と、該粉碎処理物を含むスラリーを噴霧乾燥処理して反応前駆体を得る第4工程と、該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で600℃～1300℃で焼成する第5工程と、を有する製法が挙げられる。この製法で得られるLVP-炭素複合体を正極活物質として用いれば、放電容量が高く、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを得ることが出来る。

[0039] 上記製造方法において、リチウム源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム又はシュウ酸リチウム等の有機酸リチウムが挙げられ、これらは含水物であっても無水物であってもよい。この中では、水酸化リチウムが、水への溶解性が高いため、工業的観点から好ましい。

[0040] バナジウム化合物としては、五酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、オキシシュウ酸バナジウム等が挙げられ、五酸化バナジウムが安価に入手できる点、優れた反応性を有する反応前駆体を得られる点から好ましい。

[0041] リン源としては、リン酸、ポリリン酸、無水リン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸アンモニウム等が挙げられ、リン酸が安価に入手できる点、優れた反応性を有する反応前駆体を得られる点から好ましい。

[0042] 導電性炭素材料源としては、例えば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ；乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油の石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素；フェナジン、ビフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン；ポリ塩化ビニル；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマー、及びこれらの不溶化処理品；含窒素性のポリアクリロニトリル；ポリピロール等の有機高分子；

含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子；グルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース、スクロース等の糖類などの天然高分子；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0043] これらのうち、糖類が工業的に安価に入手でき、好ましい。また、糖類を用いた結果として得られるLVP-炭素複合体を正極活物質とする蓄電デバイスは、放電容量とサイクル特性が特に優れたものとなるため、糖類の使用が好ましい。

[0044] なお、前記(1)の反応液(a)を用いてLVPと導電性カーボンの複合体を得るには、前記(1)の反応液(a)を得た後、次いで、前記第4工程及び第5工程を順次実施すればよく、また、前記(2)の反応液(a)を用いてLVPと導電性カーボンの複合体を得るには、前記(2)の反応液(a)を得た後、前記第3工程、第4工程及び第5工程を順次実施すればよい。

[0045] [正極]

本実施の形態にかかる正極は、リチウムニッケルアルミ複合酸化物及び／又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を基本骨格とするスピネル型のリチウムマンガン酸化物を含み、更に、LVPが、正極活物質を構成する組成として添加されており、それ以外は公知の材料を用いて作製することができる。具体的には、例えば以下のように作製する。

[0046] 上記正極活物質、結合剤、導電助剤を含む混合物を溶媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体上に塗布、乾燥を含む工程により正極合材層を形成する。乾燥工程後にプレス加圧等を行っても良い。これにより正極合材層が均一且つ強固に集電体に圧着される。正極合材層の厚みは $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 100\ \mu\text{m}$ である。

[0047] 正極合材層の形成に用いる結合剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、アクリル系バインダ、SBR等のゴム系バインダ、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、カルボキシメチルセルロー

ス等が使用できる。結合剤は、本発明の蓄電デバイスに用いられる非水電解液に対して化学的、電気化学的に安定な含フッ素系樹脂、熱可塑性樹脂が好ましく、特に含フッ素系樹脂が好ましい。含フッ素系樹脂としてはポリフッ化ビニリデンの他、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体及びプロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられる。結合剤の配合量は、上記正極活物質に対して0.5~20質量%が好ましい。

[0048] 正極合材層の形成に用いる導電助剤としては、例えばケッチェンブラック等の導電性カーボン、銅、鉄、銀、ニッケル、パラジウム、金、白金、インジウム及びタングステン等の金属、酸化インジウム及び酸化スズ等の導電性金属酸化物等が使用できる。導電材の配合量は、上記正極活物質に対して1~30質量%が好ましい。

[0049] 正極合材層の形成に用いる溶媒としては、水、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が使用できる。

[0050] 正極集電体は正極合材層と接する面が導電性を示す導電性基体であれば良く、例えば、金属、導電性金属酸化物、導電性カーボン等の導電性材料で形成された導電性基体や、非導電性の基体本体を上記の導電性材料で被覆したものが使用できる。導電性材料としては、銅、金、アルミニウムもしくはそれらの合金又は導電性カーボンが好ましい。正極集電体は、上記材料のエキスパンドメタル、パンチングメタル、箔、網、発泡体等を用いることができる。多孔質体の場合の貫通孔の形状や個数等は特に制限はなく、リチウムイオンの移動を阻害しない範囲で適宜設定できる。

[0051] 本実施の形態において、LVPの添加量は、正極活物質全体を基準として、5質量%以上である。特に、当該含有量は、5~80質量%であることが好ましい。含有量が5質量%を下回ると、低温における充電特性の改善幅が少なくなってしまう。一方で、含有量が80質量%を超えると、LVPの嵩高い粉体特性に起因して、電池製造工程における電極塗工において塗料液が流れにくく安定に電極が作製できないという不具合が生じる。

[0052] なお、優れたサイクル特性を維持する観点から、正極合材層の目付けは、 $4 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ とし、正極合材層の空孔率を $35\% \sim 65\%$ とすることが好ましい。なお、ここでいう目付けとは正極集電体の一方の面側の正極合材層の目付けを意味する。正極合材層を正極集電体の両面に形成する場合には、一方の面および他方の面の正極合材層がそれぞれ上記範囲に含まれるよう形成される。

[0053] [負極]

本発明において負極は、特に制限はなく、公知の材料を用いて作製することができる。例えば、一般に使用される負極活物質及び結合剤を含む混合物を溶媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体上に塗布、乾燥等することにより負極合材層を形成する。なお、結合剤、溶媒及び集電体は上述の正極の場合と同様なものが使用できる。

[0054] 負極活物質としては、例えば、リチウム系金属材料、金属とリチウム金属との金属間化合物材料、リチウム化合物、又はリチウムインターカレーション炭素材料が挙げられる。

[0055] リチウム系金属材料は、例えば金属リチウムやリチウム合金（例えば、Li-A1合金）である。金属とリチウム金属との金属間化合物材料は、例えば、スズ、ケイ素等を含む金属間化合物である。リチウム化合物は、例えば窒化リチウムである。

[0056] また、リチウムインターカレーション炭素材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化炭素材料等の炭素系材料、ポリアセン物質等が挙げられる。ポリアセン系物質は、例えばポリアセン系骨格を有する不溶且つ不融性のPAS等である。なお、これらのリチウムインターカレーション炭素材料は、いずれもリチウムイオンを可逆的にドーブ可能な物質である。負極合材層の厚みは一般に $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0057] また、本発明においては、負極合材層の目付けは、正極合材層の目付けに合わせて適宜設計される。通常、リチウムイオン二次電池では、正負極の容量バランスやエネルギー密度の観点から正極と負極の容量（mAh）がおおよ

そ同じになるように設計される。よって、負極合材層の目付けは、負極活物質の種類や正極の容量等に基づいて設定される。

[0058] [非水電解液]

本発明における非水電解液は、特に制限はなく、公知の材料を使用できる。例えば、高電圧でも電気分解を起こさないという点、リチウムイオンが安定に存在できるという点から、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を使用できる。

[0059] 電解質としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_8\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0060] 有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビニルカーボネート、トリフルオロメチルプロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオトリル等又はこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

[0061] 非水電解液中の電解質濃度は0. 1~5. 0 mol/Lが好ましく、0. 5~3. 0 mol/Lが更に好ましい。

[0062] 非水電解液は液状でも良く、可塑剤やポリマー等を混合し、固体電解質又はポリマーゲル電解質としたものでも良い。

[0063] [セパレータ]

本発明で使用するセパレータは、特に制限はなく、公知のセパレータを使用できる。例えば、電解液、正極活物質、負極活物質に対して耐久性があり、連通気孔を有する電子伝導性の無い多孔質体等を好ましく使用できる。このような多孔質体として例えば、織布、不織布、合成樹脂性微多孔膜、ガラス繊維などが挙げられる。合成樹脂性の微多孔膜が好ましく用いられ、特に

ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン製微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好ましい。

[0064] [蓄電デバイス]

本発明の蓄電デバイスとしては、上述の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解液とを備えている。

[0065] 以下に本発明の蓄電デバイスの実施形態の一例として、リチウムイオン二次電池の例を、図面を参照しながら説明する。

[0066] 図1は、本実施の形態にかかるリチウムイオン二次電池を示す概略断面図である。図示のように、リチウムイオン二次電池20は、正極21と、負極22とがセパレータ23を介して対向配置されて構成されている。

[0067] 正極21は、本発明の正極活物質を含む正極合材層21aと、正極集電体21bとから構成されている。正極合材層21aは、正極集電体21bのセパレータ23側の面に形成されている。負極22は、負極合材層22aと、負極集電体22bとから構成されている。負極合材層22aは、負極集電体22bのセパレータ23側の面に形成されている。これら正極21、負極22、セパレータ23は、図示しない外装容器に封入されており、外装容器内には非水電解液が充填されている。外装材としては例えば電池缶やラミネートフィルム等が挙げられる。また、正極集電体21bと負極集電体22bとは、必要に応じて、それぞれ外部端子接続用の図示しないリードが接続されている。

[0068] 次に、図2は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の実施形態の別の一例を示す概略断面図である。図示のように、リチウムイオン二次電池30は、正極31と負極32とが、セパレータ33を介して交互に複数積層された電極ユニット34を備えている。正極31は、正極合材層31aが、正極集電体31bの両面に設けられて構成されている。負極32は、負極合材層32aが負極集電体32bの両面に設けられて構成されている（ただし、最上部および最下部の負極32については、負極合材層32aは片面のみ）。また、正極集電体31bは図示しないが突出部分を有しており、複数の正極集

電体 3 1 b の各突出部分はそれぞれ重ね合わされ、その重ね合わされた部分にリード 3 6 が溶接されている。負極集電体 3 2 b も同様に突出部分を有しており、複数の負極集電体 3 2 b の各突出部分が重ね合わされた部分にリード 3 7 が溶接されている。リチウムイオン二次電池 3 0 は、図示しないラミネートフィルム等の外装容器内に電極ユニット 3 4 と非水電解液が封入されて構成されている。リード 3 6, 3 7 は外部機器との接続のため、外装容器の外部に露出される。

[0069] なお、リチウムイオン二次電池 3 0 は、外装容器内に、正極、負極、又は正負極双方にリチウムイオンをプレドープする為のリチウム極を備えていてもよい。その場合には、リチウムイオンが移動し易くするため、正極集電体 3 1 b や負極集電体 3 2 b に電極ユニット 3 4 の積層方向に貫通する貫通孔が設けられる。

[0070] また、リチウムイオン二次電池 3 0 は、最上部および最下部に負極を配置させたが、これに限定されず、最上部および最下部に正極を配置させる構成でもよい。

## 実施例

[0071] 以下、本発明を実施例により説明する。

[0072] (実施例 1)

(1-1) LVP の作製

<第 1 工程>

5 L ビーカーにイオン交換水 2 L を入れ、これに 85% リン酸 605 g と水酸化リチウム 220 g と五酸化バナジウム 320 g とスクロース (ショ糖) 170 g を投入し室温 (25℃) で攪拌することにより黄土色の原料混合液を得た。

<第 2 工程>

得られた原料混合液を 95℃ で 1 時間、攪拌下に加熱して、沈殿生成反応を行い、沈殿生成物を含む緑色の反応液を得た。得られた沈殿生成物をレーザ散乱・回折法 (日機装製、形式 9320-X100 型) で測定したとこ

ろ、平均粒子径は30  $\mu\text{m}$ であった。

<第3工程>

反応液を冷却後、湿式粉碎装置に直径0.5 mmのジルコニアボールを仕込み、反応液中の粉碎処理物の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) が2.0  $\mu\text{m}$ 以下になるまでビーズミルにより粉碎処理を行って分散スラリーを得た。

<第4工程>

次いで、熱風入り口の温度を230 $^{\circ}\text{C}$ 、出口温度を120 $^{\circ}\text{C}$ に設定した噴霧乾燥装置に、分散スラリーを供給し、反応前駆体を得た。反応前駆体のSEM観察法により求められる二次粒子の平均粒子径は25  $\mu\text{m}$ であった。得られた反応前駆体をCuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行ったところ、反応前駆体は、リン酸リチウムに由来する回折ピーク ( $2\theta = 14^{\circ}$ )、リン酸水素バナジウムに由来する回折ピーク ( $2\theta = 29^{\circ}$ ) 及び未同定の結晶性の化合物の回折ピークも確認されたことから、得られた反応前駆体はリン酸リチウム、リン酸水素バナジウム及び未同定の結晶性化合物が混在する混合物であることが確認された。

なお、反応前駆体の二次粒子の平均粒子径の測定であるが、まず、二次粒子のSEM像上で画像解析を行い、二次粒子を二次元で投影し、任意に200個の二次粒子を抽出する。次いで、抽出した二次粒子の粒径を測定する。次いで、抽出した200個分の二次粒子の粒子径を平均して、反応前駆体の二次粒子の平均粒子径を求める。

<第5工程>

得られた反応前駆体をムライト製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下900 $^{\circ}\text{C}$ で12時間焼成した。

[0073] <解砕>

焼成物をジェットミルにより解砕してLVP (炭素複合体) 試料を得た。得られたLVPの平均一次粒子径は、0.35  $\mu\text{m}$ であった。さらに、LVPの質量及び炭素被覆量をTOC全有機炭素計 (島津製作所製TOC-5000A) により測定したところ、LVPの総質量を基準とした炭素質量は、

1. 7% (平均値) であった。

[0074] (1-2) 正極の作製

以下の正極合材層用材料：

第1活物質組成 ( $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) : 85 質量部

第2活物質組成 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) : 0

質量部

第3活物質組成 (LVP) :

5 質量部

結合剤 (ポリフッ化ビニリデン (PVdF)) :

5 質量部

導電材 (カーボンブラック) :

5 質量部

と溶媒 (NMP) 100 質量部を混合し、正極スラリーを得た。正極スラリーをアルミニウム箔 (厚み  $30\ \mu\text{m}$ ) の正極集電体に塗布、乾燥し、正極合材層を正極集電体上に形成した。正極合材層の目付けは (片面当たり)  $15\ \text{mg}/\text{cm}^2$  であった。  $10 \times 10\ \text{mm}$  の未塗工部分をリード接続用のタブとして残しつつ、塗工部分 (正極合材層形成部分) を  $50 \times 50\ \text{mm}$  に裁断した。また、水銀ポロシメータを用いて測定したところ、正極合材層の空孔率は 40% であった。

[0075] (2) 負極の作製

以下の負極合材層用材料：

活物質 (グラファイト) ; 95 質量部

結合剤 (PVdF) ; 5 質量部

と溶媒 (NMP) 150 質量部を混合し、負極スラリーを得た。負極スラリーを銅箔 (厚み  $10\ \mu\text{m}$ ) の負極集電体に塗布、乾燥し、負極合材層を負極集電体上に形成した。負極合材層の目付けは (片面当たり)  $7\ \text{mg}/\text{cm}^2$  であった。  $10 \times 10\ \text{mm}$  の未塗工部分をリード接続用のタブとして残しつつ、塗工部分 (負極合材層形成部分) を  $52 \times 52\ \text{mm}$  に裁断した。

## [0076] (3) 電池の作製

上述のように作製した正極9枚と、負極10枚とを用いて、図2の実施形態で示したようなりチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、正極及び負極をセパレータを介して積層し、積層体の周囲をテープで固定した。各正極集電体のタブを重ねてアルミニウム金属リードを溶接した。同様に各負極集電体のタブを重ねてニッケル金属リードを溶接した。これらをアルミラミネート外装材に封入し、正極リードと負極リードを外装材外側に出して、電解液封入口を残して密閉融着した。電解液封入口より電解液を注液し、真空含浸にて電極内部に電解液を浸透させた後、ラミネートを真空封止した。

## [0077] (4) 充電性能試験

上述のように作製した電池に対して、充電性能試験を行った。具体的には、正極リードと負極リードを充放電試験装置（アスカ電子社製）の対応する端子に接続し、最大電圧4.2V、電流レート2Cで定電流充電し、充電完了後、電流レート0.2Cにて2.5Vまで定電流放電させた。上記測定は、それぞれ25℃、0℃、-10℃の環境下で行った。最大電圧4.2V、電流レート0.2C定電流定電圧充電し、充電完了後、電流レート0.2Cにて2.5Vまで定電流放電させた容量を100%として、上記評価と比較した。25℃における充電率は、89.3%であり、0℃における充電率は71.3%であり、-10℃における充電率は38%であった。

## [0078] (実施例2～6)

実施例2～6については、正極活物質の組成を、表1に示したように設定した以外は全て実施例1と同一条件にして電池を作製し評価を行った。25℃、0℃、及び-10℃における充電率をそれぞれ表1に示す。

## [0079] (比較例1, 2)

正極活物質の組成を、表1に示したように設定した以外は全て実施例1と同一条件にして電池を作製し評価を行った。25℃、0℃、及び-10℃における充電率をそれぞれ表1に示す。

## [0080]



- [0081] 表1の結果を参照すれば、明らかなように、上記各実施例における正極活物質を用いた蓄電デバイスは、総じて充電特性が良好であり、特に $-10^{\circ}\text{C}$ の低温時において極めて良好な充電性能を示している。
- [0082] 各実施例1～6においては、それぞれ正極活物質を構成する第1～第3活物質の組み合わせを変えている。具体的に、実施例1～3においては、第1活物質と第3活物質を組み合わせしており、実施例4～6においては、第2活物質と第3活物質を組み合わせているが、いずれの実施例においても、ベースとなる活物質（第1活物質又は第2活物質）に第3活物質（LVP）を添加している点は共通する。
- [0083] そして、このLVPが添加された各実施例1～6は、上述のように、LVPが添加されていない比較例1及び2の電池と比較して充電特性が大きく改善されていることから、当該充電特性の改善は、第3活物質の添加によりもたらされているものであることは明らかである。
- [0084] 上記LVPの添加により充電特性、特に、低温時における充電特性が向上した理由としては、以下の点が考えられる。
- [0085] すなわち、LVPは4.2V充電条件において120～130mAh/gの大きな容量を持っており3.6V近傍及び4.1V近傍の2つの電位状態において平坦な電位曲線を有している。これにより、作動電圧が4.1V付近であるNCAやLMnOと組み合わせても電位段差が生じないため、安定した充放電性を奏する。また、LVPはナシコン型構造に形成されており、 $\text{VO}_6$ 八面体と $\text{PO}_4$ 四面体との頂点が共有されている特殊な結晶構造を持っており、当該結晶構造中に大きな空隙を持つことからLi脱挿入性に優れ、結果としてLiイオン伝導性が高いことである。
- [0086] また、従来においては、低温時における充電性能を良好にするためには、正極活物質自体をより薄い層に形成することも知られているが、この場合、正極活物質を含む電極全体のエネルギー密度が大きく低下させてしまうというデメリットがある。
- [0087] これに対して、本実施例1～6では、第3活物質としてLVPを添加する

ことで、エネルギー密度をほとんど低下させることなく、低温時の充電性能の向上を実現している点が特筆すべき点である。

[0088] 更に、低温時の充電性能の向上効果を十分に得るためには、LVPの含有量を正極活物質全体に対して5質量部以上とすることが好ましい。

[0089] 一方でLVPはLiイオン脱挿入性に優れた性能を持つ反面、電子電導性が低いことが知られており、それを改善する手法として、LVP粒子表面に導電性カーボンをコートしている。この影響により当該LVPの含有量を過剰にすると（例えば、80質量部を超えると）、嵩高い粉体性能の影響により、電極作製時の塗料が流れにくく電極の平滑化に悪影響を及ぼす。従って第3活物質の含有量は、80質量部以下であることが好ましい。

[0090] 塗料の流れやすさを示すチキソトロピーインデックス測定値を図3に示す。チキソトロピーインデックスとは擬塑性流動性を評価するもので、B型粘度計で回転数6rpmと60rpmの粘度値の比より算出した。

[0091] LVPの含有量100%状態ではチキソトロピーインデックス値が7以上を示した。静置状態及び抵せん断時に大きな粘度値を持つ擬塑性流動性を示すことから短時間での液たれ性が極めて低いマヨネーズ状の物性を示した。均一な塗工表面を維持するためにはチキソトロピーインデックス値を7より下とすることが望ましい。

[0092] なお、本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。例えば、上記実施例における第1活物質の組成 $LiNi_{0.76}Co_{0.19}Al_{0.05}O_2$ は、これにのみ限られるものではなく、任意のリチウムニッケルアルミ複合酸化物、すなわち $LiNi_{1-x}M1_{a1}M2_{a2}M3_{a3} \cdots Mn_{an}O_2$  ( $M1, M2, M3 \cdots Mn$ は原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素、且つそれらの内の一つはAl;  $a1 + a2 + \cdots + an = x$ ,  $0 < x < 1$ )の組成で表される任意の組成をとることが可能である。

[0093] また、上記各実施例においては、第1活物質組成又は第2活物質組成と、第3活物質組成の2種を混合することにより正極活物質を構成しているが、

第1活物質組成、第2活物質組成、及び第3活物質組成の全てを混合して正極活物質を構成するようにしても良い。

### 符号の説明

|        |         |             |
|--------|---------|-------------|
| [0094] | 20、30   | リチウムイオン二次電池 |
|        | 21、31   | 正極          |
|        | 21a、31a | 正極合材層       |
|        | 21b、31b | 正極集電体       |
|        | 22、32   | 負極          |
|        | 22a、32a | 負極合材層       |
|        | 22b、32b | 負極集電体       |
|        | 23、33   | セパレータ       |
|        | 34      | 電極ユニット      |
|        | 36、37   | リード         |

## 請求の範囲

- [請求項1] リチウムニッケルアルミ複合酸化物、及び／又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を基本骨格とするスピネル型リチウムマンガン酸化物のうち少なくとも1種と、リン酸バナジウムリチウムと、を含む正極活物質を有する正極を備えたことを特徴とする非水溶媒系蓄電デバイス。
- [請求項2] リチウムニッケルアルミ複合酸化物が、 $\text{LiNi}_{1-a_1-a_2}\text{Co}_{a_1}\text{Al}_{a_2}\text{O}_2$  ( $a_1 + a_2 < 1$ ) である請求項1に記載の非水溶媒系蓄電デバイス。
- [請求項3] 前記リン酸バナジウムリチウムが、  
 $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$  で表され、  
 $\text{M}$  が  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zr}$  からなる群より選ばれる一種以上であり、かつ  
 $1 \leq x \leq 3$ 、  
 $0 \leq y < 2$ 、  
 $2 \leq z \leq 3$   
を満足する材料であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水溶媒系蓄電デバイス。
- [請求項4] 前記リン酸バナジウムリチウムが  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  であり、正極活物質全体を基準として5質量%以上含まれていることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の非水溶媒系蓄電デバイス。
- [請求項5] 前記リン酸バナジウムリチウムが  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  であり、正極活物質全体を基準として80質量%以下含まれていることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の非水溶媒系蓄電デバイス。
- [請求項6] 前記リン酸バナジウムリチウムが粒子状であり、且つその表面が導電性カーボンで被覆されていることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の非水溶媒系蓄電デバイス。
- [請求項7] 前記リン酸バナジウムリチウム粒子の平均一次粒子径が  $2.6 \mu\text{m}$

以下であり、当該リン酸バナジウムリチウム粒子が、リン酸バナジウムリチウムの質量合計に対して0.5質量%~2.4質量%の範囲の導電性カーボンで被覆されていることを特徴とする請求項6に記載の非水溶媒系蓄電デバイス。

[請求項8] 前記導電性カーボンで被覆されている前記リン酸バナジウムリチウムは、

リチウム源、バナジウム化合物、リン源、及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で混合して得られる反応液を、噴霧乾燥して反応前駆体を得る工程、及び

該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で焼成する工程、

を含む方法で製造されることを特徴とする請求項6または7に記載の蓄電デバイス。

[請求項9] 前記導電性カーボンが被覆されている前記リン酸バナジウムリチウムは、

リチウム源、バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で混合して原料混合液を調製する第1工程と、

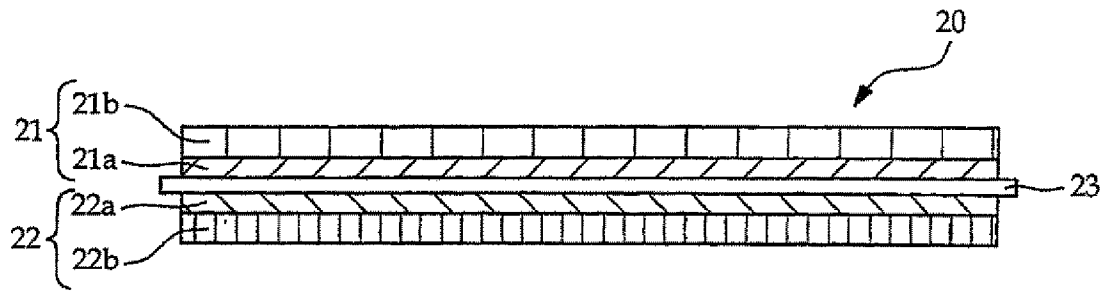
該原料混合液を加熱して沈殿生成反応を行い、沈殿生成物を含む反応液を得る第2工程と、

該沈殿生成物を含む反応液をメディアミルにより湿式粉碎処理して、粉碎処理物を含むスラリーを得る第3工程と、

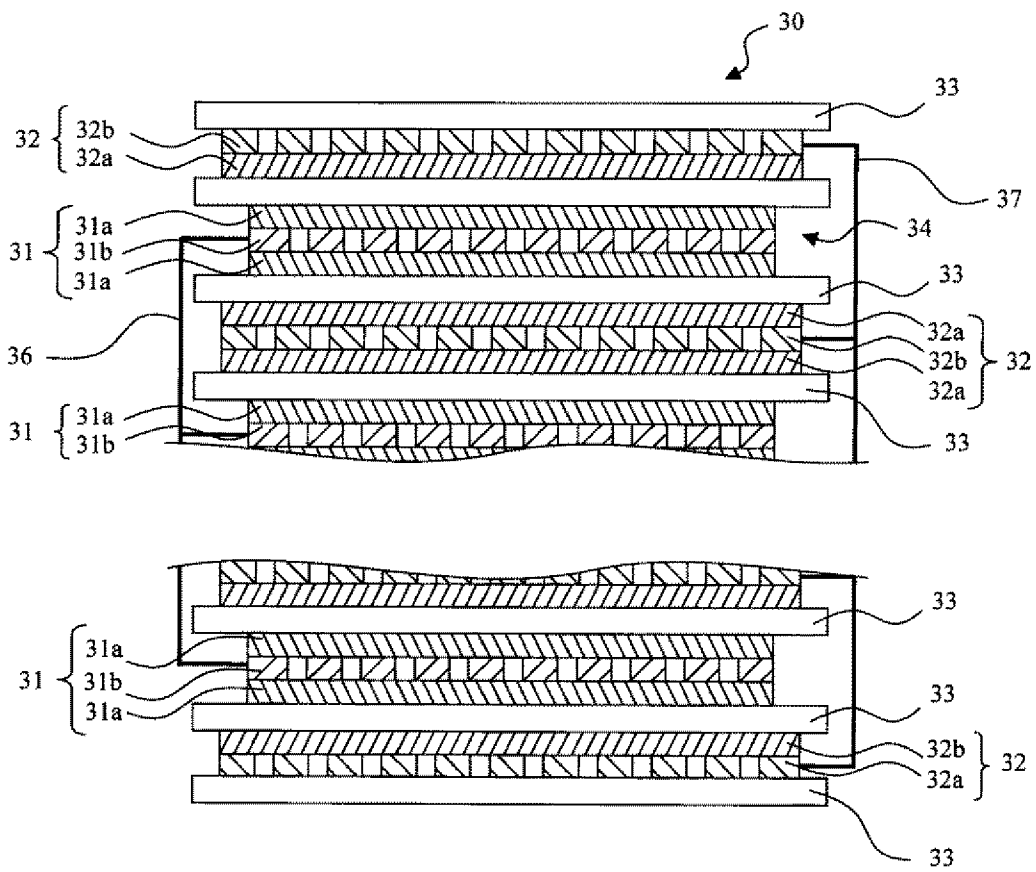
該粉碎処理物を含むスラリーを噴霧乾燥処理して反応前駆体を得る第4工程と、

該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で600℃~1300℃で焼成する第5工程と、を含む方法で製造されることを特徴とする請求項6または7に記載の蓄電デバイス。

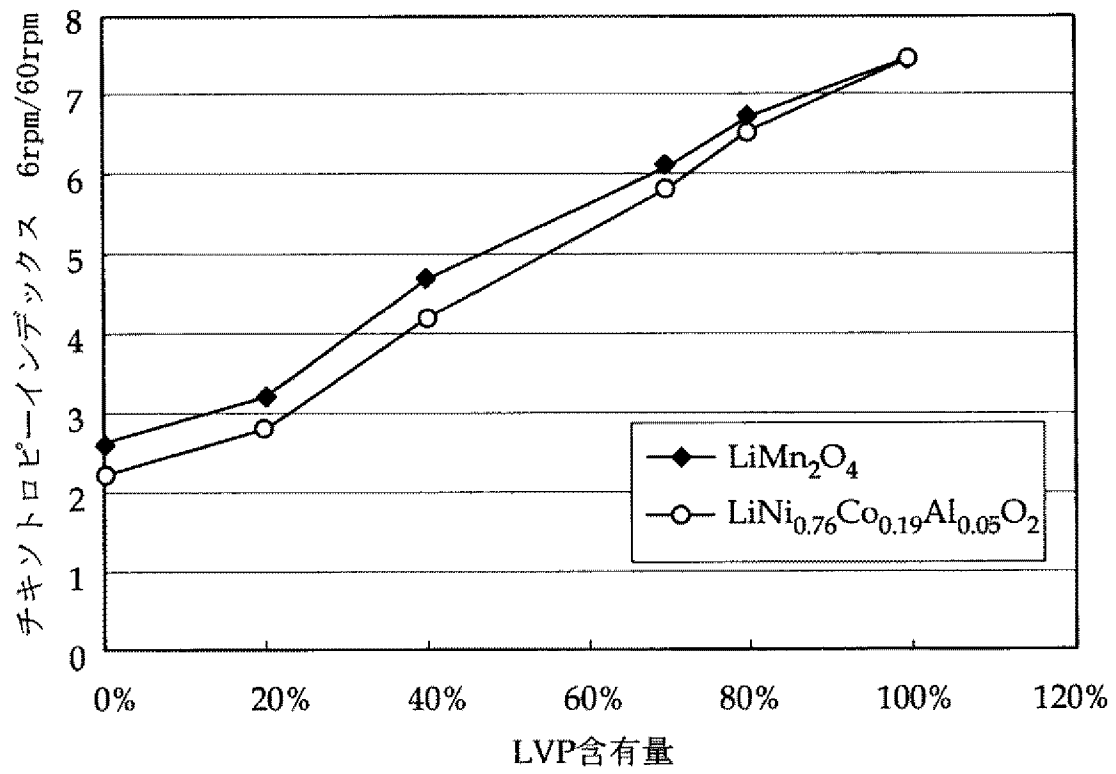
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060617

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>H01M4/58(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M4/505(2010.01) i, H01M4/525(2010.01) i, H01M10/052(2010.01) i, H01M10/0566(2010.01) i</i><br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
|--|--|--|--|---|---|--|---|--|--|---|--|--|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><i>H01M4/58, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0566</i><br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2013</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2013</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2013</td> </tr> </table><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |  |  | Jitsuyo Shinan Koho  | 1922-1996   | Jitsuyo Shinan Toroku Koho  | 1996-2013  | Kokai Jitsuyo Shinan Koho   | 1971-2013  | Toroku Jitsuyo Shinan Koho   | 1994-2013                                     |  |  |
| Jitsuyo Shinan Koho  | 1922-1996  | Jitsuyo Shinan Toroku Koho   | 1996-2013  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho  | 1971-2013  | Toroku Jitsuyo Shinan Koho   | 1994-2013  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| A  | JP 2011-198657 A (GS Yuasa International Ltd.),<br>06 October 2011 (06.10.2011),<br>entire text<br>(Family: none)  | 1-9  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| A  | JP 2010-251060 A (Toyota Central Research and<br>Development Laboratories, Inc.),<br>04 November 2010 (04.11.2010),<br>entire text<br>(Family: none)   | 1-9  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| A  | JP 4273422 B2 (Sony Corp.),<br>03 June 2009 (03.06.2009),<br>entire text<br>& US 2006/0216601 A1 & CN 1832231 A  | 1-9  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br><table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> |  |  | “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | “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 | “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date | “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 | “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) | “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 | “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | “&” document member of the same patent family | “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   | “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  |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  | “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   |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| “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)  | “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 |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   | “&” document member of the same patent family  |  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| “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<br>13 June, 2013 (13.06.13)  |  | Date of mailing of the international search report<br>25 June, 2013 (25.06.13) |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |  | Authorized officer   |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |
| Facsimile No.  |  | Telephone No.  |  |   |   |  |   |  |  |   |  |  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/060617

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| P, X  | JP 2012-256591 A (Fuji Heavy Industries Ltd.,<br>The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.),<br>27 December 2012 (27.12.2012),<br>claims; paragraphs [0001] to [0094], [0102]<br>& US 2012/0295163 A1 & EP 2525427 A2<br>& CN 102790202 A | 1-9                   |

|   |  |                |
|---|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i  |  |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>Int.Cl. H01M4/58, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0566  |  |                |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2013年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2013年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2013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<br>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<br>請求項の番号 |
| A   | JP 2011-198657 A (株式会社GSユアサ) 2011.10.06, 全文 (ファミリーなし)                      | 1-9            |
| A   | JP 2010-251060 A (株式会社豊田中央研究所) 2010.11.04, 全文 (ファミリーなし)                    | 1-9            |
| A   | JP 4273422 B2 (ソニー株式会社) 2009.06.03, 全文 & US 2006/0216601 A1 & CN 1832231 A | 1-9            |
| <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。   |  |                |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |                |
| 国際調査を完了した日<br>13.06.2013  | 国際調査報告の発送日<br>25.06.2013   |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>小森 利永子<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477                     | 4 X 4 4 9 1    |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 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<br>請求項の番号 |
| P X                   | JP 2012-256591 A (富士重工業株式会社、日本化学工業株式会社)<br>2012. 12. 27, 特許請求の範囲、段落 0001-0094, 0102 & US<br>2012/0295163 A1 & EP 2525427 A2 & CN 102790202 A | 1 - 9          |