

(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
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/124602 A1

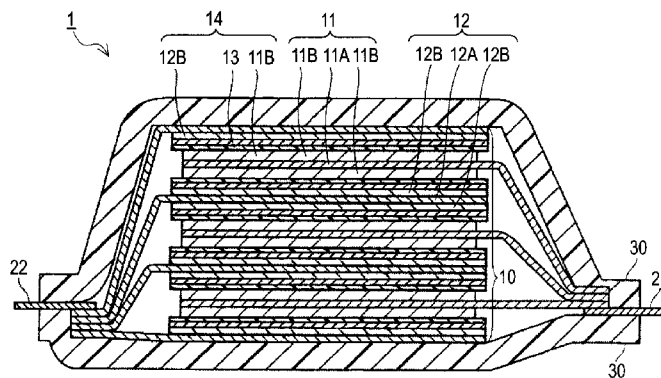
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055975
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 8 日(08.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-057446 2011 年 3 月 16 日(16.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kanagawa (JP). 学校法人神奈川大学 (KANAGAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2218686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3 丁目 2 7 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大澤 康彦 (OHSAWA, Yasuhiko). 押原 建三 (OSHIHARA, Kenzo). 伊藤 淳史 (ITO, Atsushi). 蕪木 智裕 (KAWAKI, Tomohiro). 松本 太 (MATSUMOTO, Futoshi). 佐藤 祐一 (SATO, Yuichi). 渡邊 明尋 (WATANABE, Akihiro).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRE-PROCESSING LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池の前処理方法

[図1]



(57) Abstract: This method for pre-processing a lithium ion secondary battery is provided with: a step for preparing a lithium ion secondary battery containing the cathode active material represented by chemical formula (1); and a step for charging with the upper limit potential of the lithium ion secondary battery being at least 4.5 V and less than 5.0 V in terms of a lithium counter electrode, and discharging with the lower limit potential being less than 4.0 V in terms of a lithium counter electrode. Also, the charging and discharging is characterized by being performed at a current rate of 0.1-1.3 C inclusive. Formula 1: $a\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$ (In the formula: a is a value above 0 and less than 1; and LiMO_2 is a lithium complex oxide containing Ni and Mn.)

(57) 要約: 本発明のリチウムイオン二次電池の前処理方法は、化学式 1 で表される正極活物質を含むリチウムイオン二次電池を準備する工程と、リチウムイオン二次電池の上限電位をリチウム対極に換算して 4.5 V 以上 5.0 V 未満として充電し、かつ下限電位をリチウム対極に換算して 4.0 V 未満として放電する工程と、を備える。そして、前記充電及び放電が、0.1 C 以上 1.3 C 以下の電流レートで行われることを特徴としている。[化 1] $a\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$ (式中の a は 0 を超え 1 未満の数値であり、 LiMO_2 は Ni 及び Mn を含有するリチウム複合酸化物である)

WO 2012/124602 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池の前処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質として、リチウム複合酸化物からなる固溶体系材料を用いたリチウムイオン二次電池の前処理方法に関する。また、この前処理方法で処理してなるリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題やエネルギー問題の解決を目指して、ハイブリッドタイプの自動車を含めた種々の電気自動車の普及が進んでいる。このような電気自動車を広く普及させるため、これら車両のモータ駆動用電源である電池を高性能化すると共に、低価格化を実現する必要があることは論を俟たない。特に、一回の充電で可能となる電気自動車の走行距離を、ガソリンエンジン車と同等に向上させる必要があるため、より高エネルギーの電池の開発が望まれている。このようなモータ駆動用の二次電池として、各種二次電池の中でも高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] 一般に、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を高めるためには、正極と負極の単位質量当たりに蓄えられる電気量を大きくすることが必要である。このような要求を満たす可能性のある正極材料として、いわゆる固溶体系正極材料が注目を集めている。これら固溶体系材料の中でも、電気化学的に不活性で層状をなす Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の LiMO_2 （式中のMは、Co, Niなどの遷移金属）との固溶体が、 200mAh/g を超える大きな電気容量を示すものとして期待されている。

[0004] このような固溶体系正極材料は、容量的には格段に大きいものの、充放電電位を高くして高容量正極として使用すると、充放電の繰り返しによって容易に劣化してしまうという難点がある。そこで、サイクル耐久性向上のための電池の前処理として、 0.2mA/cm^2 の電流密度（ $1/12\text{C}$ 相当）で、下限電圧を 2.0V とし、上限電圧を 4.5V 、 4.6V 、 4.7V 、 4

． 8 V と段階的に増加させながら充放電することが提案されている（特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2008-270201 号公報

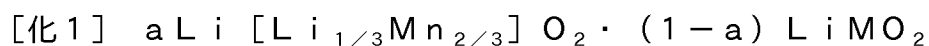
発明の概要

[0006] しかしながら、上限電圧を段階的に上げながら充放電処理を繰り返す方法を採用した特許文献 1 の前処理によれば、サイクル特性が大幅に改善できるものの、例えば 5 日を超えるような極めて長い処理時間を要するという問題点があった。

[0007] 本発明は、上記のような固溶体系材料を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池における上記課題に鑑みてなされたものである。そして、本発明は、上記した前処理と同等以上の効果を短時間で得ることができるリチウムイオン二次電池の前処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池の前処理方法は、下記化学式 1 で表される正極活物質を含むリチウムイオン二次電池を準備する工程と、



（式中の a は 0 を超え 1 未満の数値であり、 $LiMO_2$ は Ni 及び Mn を含有するリチウム複合酸化物である）

前記リチウムイオン二次電池の上限電位をリチウム対極に換算して 4.5 V 以上 5.0 V 未満として充電し、かつ下限電位をリチウム対極に換算して 4.0 V 未満として放電する工程と、を備える。そして、上記充電及び放電が、0.1 C 以上 1.3 C 以下の電流レートで行われることを特徴とする。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、上記本発明の前処理方法で処理してなることを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

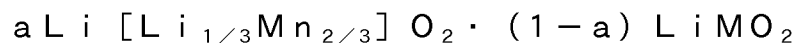
[0010] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池の前処理方法及びこの方法で処理してなるリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

[0011] [リチウムイオン二次電池の前処理方法]

本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の前処理方法について詳細に説明する。

[0012] 本実施形態の前処理方法は、下記化学式1で表される固溶体系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に対して行うものである。

[化1]



(式中のaは0を超え1未満の数値であり、 LiMO_2 はNi及びMnを含むリチウム複合酸化物である)

すなわち、上限電位をリチウム対極に換算して4.5V以上5.0V未満、下限電位を同じくリチウム対極に換算して4.0V未満とし、さらに電流レートを0.1C～1.3Cの範囲として充放電処理を行う。このような充放電レートとすることによって、従来の上限電圧を段階的に上げることを特徴とする充放電前処理で得られる効果を保持しながら、処理時間を大幅に短縮できる。

[0013] 本発明のリチウムイオン二次電池の前処理方法において、充放電時の下限電位が4.0V以上となると、十分なLiが挿入されないと考えられ、その結果、正極活物質に生じるべき適切な構造変化が抑えられると考えられ、その結果、前処理によるサイクル耐久性の改善効果が大幅に低減する。したがって、下限電位を4.0V未満として放電することが好ましい。

[0014] また、充電時の上限電位が4.5Vに満たない場合には、正極活物質が電気化学的に活性化されないことになり、5.0V以上の場合には、使用される電解液が分解し電池特性が低下するという不具合が生じる。したがって、

上限電位を4.5 V以上5.0 V未満とすることが好ましい。

[0015] また、充放電レートが1.3 Cを超えた場合にも、前処理によるサイクル耐久性の改善効果が大幅に低減することになる。一方、充放電レートが0.1 Cに満たない場合には、前処理に要する時間を短縮することができず、本発明本来の効果が得られなくなる。したがって、充放電レートを0.1 C以上1.3 C以下とすることが好ましい。

[0016] 充放電レートが本発明の効果に影響を及ぼすメカニズムは、まだ必ずしも明確になっていないが、次のように考えられる。電池の組み上げ後における初回の充放電に際し、4.5 V以上で充電する工程により、正極材料の結晶構造に乱れが生ずる。この結晶構造の乱れは、正極で結晶を構成している酸素イオンが充放電により部分的に酸化され、その一部が結晶外に放出されることに由来する。このようにして、固溶体系正極活物質が活性化されて高容量を発現できるようになることから、このような充放電工程は、電池の高容量化を図る上で必須のプロセスである。なお、この反応を部分的に行った段階で放電して、少なくとも一部の Li^+ を結晶内に戻すことにより、その際に乱れた結晶構造が修復される。この結晶構造の修復メカニズムは、結晶内に戻る Li^+ の量だけでなく、戻る速度に依存するものと考えられる。ここで、結晶内に戻る Li^+ の量は下限電位に依存し、戻る速度は電流レートに依存する。

[0017] 本発明のリチウムイオン二次電池の前処理方法においては、上記充放電処理を少なくとも複数回繰り返すことが望ましい。上記したような充放電を一度に急激に行う場合、4.5 V以上での充電による酸素イオンの酸化に伴う結晶構造の損傷の度合いが大きくなり、修復不能となることもありうる。したがって、部分的に複数回に分けて行うことが好ましい。

[0018] 特にこの場合、急激な結晶構造の乱れを極力避ける観点から、充放電の繰り返しに際して、上限電位を段階的に高めていくこと、すなわち、最初は上限電位を比較的低電位から開始し、5.0 V未満の所定電位に到るまで、徐々に上限電位を高めていくようにすることが望ましい。

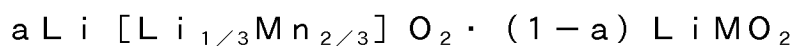
[0019] 一方、前処理における充放電レートについては、正極活物質の急激な結晶構造の変化を避け、電池のサイクル耐久性を高レベルに保持しつつ、前処理時間を短縮できるという効果をより確実なものとする観点から、 $0.2\text{C} \sim 0.6\text{C}$ の範囲とすることがより望ましい。

[0020] 組み立て後のリチウムイオン二次電池に本発明の前処理方法を施すに際し、まず充放電の上限電位及び下限電位を決定する。これらの電位は、事前に測定した正負極の充放電曲線に基づき、リチウム対極に換算した値にする必要がある。電位制御の方法としては、この他に参照電極を用いて行ってもよい。さらに、このような充放電による前処理方法としては、電位制御した場合の各充放電の電気量に対応した電気量で制御してもよい。その場合には、同じ規格の電池を直列に接続すれば、この電気量制御法により一度に多数の電池を活性化することができる。

[0021] 次に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成やその材料などについて図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0022] 本発明のリチウムイオン二次電池1は、下記化学式1で表される固溶体系材料を正極活物質として用いている。

[化1]



(式中の a は0を超え1未満の数値であり、 LiMO_2 はNi及びMnを含むリチウム複合酸化物である)

そして、本発明のリチウムイオン二次電池1は、電池の組み立て後、前処理として、上記のような上限及び下限電位範囲及び充放電レートにより充放電処理を施してなる。上述した前処理の効果により、本発明のリチウムイオン二次電池1は短時間で得ることができ、優れたサイクル耐久性を発現する。

[0023] [リチウムイオン二次電池の構成]

図1に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す

。図 1 に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、正極タブ 2 1 及び負極タブ 2 2 が取り付けられた電池要素 1 0 が外装体 3 0 の内部に封入された構成を有している。そして、本実施形態においては、正極タブ 2 1 及び負極タブ 2 2 が、外装体 3 0 の内部から外部に向かって、それぞれ反対の方向に導出されている。なお、図示しないが、正極タブ及び負極タブが、外装体の内部から外部に向かって、同一方向に導出される構成としてもよい。また、このような正極タブ及び負極タブは、例えば超音波溶接や抵抗溶接などにより後述する正極集電体及び負極集電体に取り付けることができる。

[0024] [正極タブ及び負極タブ]

上記正極タブ 2 1 及び負極タブ 2 2 は、例えば、アルミニウム (A l) や銅 (C u)、チタン (T i)、ニッケル (N i)、ステンレス鋼 (S U S)、これらの合金などの材料により構成される。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用のタブとして用いることができる従来公知の材料を用いることができる。なお、正極タブ及び負極タブは、同一材質のものを用いてもよく、異なる材質のものを用いてもよい。また、本実施形態のように、別途準備したタブを後述する正極集電体及び負極集電体に接続してもよいし、後述する各正極集電体及び各負極集電体が箔状である場合は、それぞれを延長することによってタブを形成してもよい。

[0025] [外装体]

上記外装体 3 0 は、例えば、小型化、軽量化の観点から、フィルム状の外装材で形成されたものであることが好ましい。ただし、これに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の外装体に使用可能な従来公知の材料で形成されたものを用いることができる。なお、自動車に適用する場合、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を迅速に電池動作温度まで加熱するために、例えば、熱伝導性に優れた高分子－金属複合ラミネートシートを用いることが好適である。

[0026] [電池要素]

図 1 に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 における電池要素 10 は、正極 11 と、電解質層 13 と、負極 12 とからなる単電池層 14 を複数積層した構成を有している。正極 11 は、正極集電体 11A の両方の主面上に正極活物質層 11B が形成された構成を有している。また、負極 12 は、負極集電体 12A の両方の主面上に負極活物質層 12B が形成された構成を有している。

[0027] このとき、一の正極 11 における正極集電体 11A の片方の主面上に形成された正極活物質層 11B と、その正極 11 に隣接する負極 12 における負極集電体 12A の片方の主面上に形成された負極活物質層 12B とが電解質層 13 を介して対向する。このようにして、正極、電解質層、負極が、この順に複数積層されており、隣接する正極活物質層 11B、電解質層 13 及び負極活物質層 12B は、1 つの単電池層 14 を構成する。すなわち、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、単電池層 14 が複数積層されることにより、電氣的に並列接続された構成を有するものとなる。なお、電池要素 10 の最外層に位置する負極集電体 12A には、片面のみに、負極活物質層 12B が形成されている。

[0028] また、単電池層 14 の外周には、隣接する正極集電体や負極集電体の間を絶縁するために、図示しない絶縁層が設けられていてもよい。このような絶縁層としては、電解質層などに含まれる電解質を保持し電解質の液漏れを防止できる材料により、単電池層の外周に形成されることが好ましい。具体的には、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリウレタン (PUR)、ポリアミド系樹脂 (PA)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリスチレン (PS) などの汎用プラスチックを使用することができる。また、熱可塑オレフィンゴムやシリコンゴムなどを使用することもできる。

[0029] [正極集電体及び負極集電体]

正極集電体 11A 及び負極集電体 12A は、例えば、箔状又はメッシュ状のアルミニウム、銅、ステンレス (SUS) などの導電性の材料により構成

される。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として使用可能な従来公知の材料を用いることができる。また、集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定することができる。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体が用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は1～100 μ m程度である。集電体の形状についても特に制限されない。図1に示す電池要素10では、集電箔のほか、網目形状（エキスパンドグリッド等）等を用いることができる。なお、スパッタ法等により、負極活物質たる薄膜合金を負極集電体12A上に直接形成する場合には、集電箔を用いるのが望ましい。

[0030] 集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料又は非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂を採用することができる。具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン及び銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、又はこれらの金属の組み合わせのめっき材などを用いることが好ましい。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。中でも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅及びニッケルが好ましい。

[0031] また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾールなどが挙げられる。このような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化又は集電体の軽量化の点において有利である。

[0032] 非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニ

トリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリスチレン（PS）などが挙げられる。このような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性又は耐溶媒性を有する。

[0033] 上記の導電性高分子材料又は非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーを添加することができる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために導電性フィラーが必須となる。導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性又はリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属、導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属若しくはこれらの金属を含む合金又は金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては特に制限はないが、好ましくはアセチレンブラック、バルカン（登録商標）、ブラックパール（登録商標）、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン及びフラーレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には集電体全体の5～35質量％程度である。

[0034] しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として用いられている従来公知の材料を用いることができる。

[0035] [正極]

リチウムイオン二次電池において、正極は、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔などの導電性材料からなる正極集電体の片面又は両面

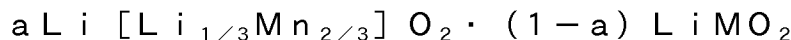
に、正極活物質層が形成されて構成される。

[0036] [正極活物質層]

正極活物質層 11B は、正極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種又は 2 種以上を含んでおり、必要に応じて導電助剤やバインダを含んでいてもよい。なお、正極活物質層中におけるこれら正極活物質、導電助剤、バインダの配合比としては、特に限定されない。

[0037] 本発明の前処理対象としてのリチウムイオン二次電池において、正極活物質としては、下記化学式 1 で表される固溶体系材料が用いられる。

[化 1]



(式中の a は 0 を超え 1 未満の数値であり、 LiMO_2 は Ni 及び Mn を含有するリチウム複合酸化物である)

このような固溶体系正極活物質を必須成分として含有している限り、これ以外の他の正極活物質を併用しても支障はない。このような公知の正極活物質としては、例えば、リチウム－遷移金属複合酸化物、リチウム－遷移金属リン酸化合物、リチウム－遷移金属硫酸化合物、3 元系、 NiMn 系、 NiCo 系及びスピネル Mn 系などを挙げることができる。

[0038] 上記化学式 1 で表される固溶体系材料からなる正極活物質としては、例えば、固相法や溶液法によって合成したものを使用することができる。溶液法としては、例えば混合水酸化物法、複合炭酸塩法又は有機酸法などが挙げられる。これら合成法の中では、複合炭酸塩法を採用することが望ましい。かかる方法によれば、収率が高く、水溶液系であるため均一組成を得ることができ、容易に組成をコントロールできる。他には、共沈法やゾルゲル法、PVA 法等の一般的な合成法によっても作製が可能である。

[0039] 上記固溶体系正極活物質を表す組成式において、 LiMO_2 で表されるリチウム複合酸化物は、 Ni 及び Mn を必須成分として含有するものである。しかしながら、これら以外の成分として、例えば Co 、 Al 、 Ti 、 Fe 、 C

u, Mg等から選ばれる1種以上の遷移金属を含有することもできる。Coを添加することで活物質の伝導性の向上が期待でき、Al, Ti, Fe, Cu, Mgを添加することで結晶構造の安定化による耐久性の向上を期待できる。

[0040] なお、上記正極活物質の粒径としては、特に限定するものではないが、一般には細かいほど望ましい。特に、作業能率や取り扱いの容易さなどを考慮すると、平均粒径で、1~30 μm 程度であればよく、5~20 μm 程度であることがより好ましい。

[0041] リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及びこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等が挙げられる。3元系としては、ニッケル・コバルト・マンガン系複合正極材等が挙げられる。スピネルMn系としては LiMn_2O_4 等が挙げられる。NiMn系としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。NiCo系としては、 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等が挙げられる。これらの正極活物質も複数種を併用することができる。

[0042] なお、これらの正極活物質がそれぞれ固有の効果を発現する上で最適な粒径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒径同士をブレンドして用いればよい。すなわち、全ての活物質の粒径を必ずしも均一化させる必要はない。

[0043] バインダは、活物質同士又は活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。このようなバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)およびポリアクリロニトリル(PAN)などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、およびユリア樹脂などの熱硬化性樹脂

脂、ならびにスチレンブタジエンゴム（SBR）などのゴム系材料を用いることができる。

[0044] 導電助剤は、単に導電剤とも言い、導電性を向上させるために配合される導電性の添加物をいう。本発明に使用する導電助剤としては、特に制限されず、従来公知のものを利用することができる。例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。導電助剤を含有させることによって、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上、電解液の保液性の向上による信頼性向上に寄与する。

[0045] 〔負極〕

一方、負極は、正極と同様に、上記したような導電性材料からなる負極集電体の片面又は両面に、負極活物質層が形成されて構成される。

[0046] 〔負極活物質層〕

負極活物質層 12B は、負極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種又は 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、上記した正極活物質の場合と同様の導電助剤やバインダを含んでいてもよい。なお、負極活物質層中におけるこれら負極活物質、導電助剤、バインダの配合比としては、特に限定されない。

[0047] 本発明のリチウムイオン二次電池に適用される負極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵及び放出できるものであれば特に制限されず、従来公知の負極活物質を使用することができる。他の負極活物質としては、例えば、高結晶性カーボンであるグラファイト（天然グラファイト、人造グラファイト等）、低結晶性カーボン（ソフトカーボン、ハードカーボン）、カーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等）、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどの炭素材料を挙げることができる。また、負極活物質として、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、H、Ca

, S r, B a, R u, R h, I r, P d, P t, A g, A u, C d, H g, G a, T l, C, N, S b, B i, O, S, S e, T e, C l等のリチウムと合金化する元素の単体、これらの元素を含む酸化物及び炭化物等も挙げることができる。このような酸化物としては、一酸化ケイ素 (SiO), SiO_x ($0 < x < 2$), 二酸化スズ (SnO_2), SnO_x ($0 < x < 2$), SnSiO_3 などを挙げることができ、炭化物としては、炭化ケイ素 (SiC)などを挙げることができる。さらに、負極活物質としては、リチウム金属等の金属材料、リチウム-チタン複合酸化物 (チタン酸リチウム: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等のリチウム-遷移金属複合酸化物を挙げることができる。なお、これらの負極活物質は、単独で使用することも、2種以上の混合物の形態で使用することも可能である。

[0048] なお、上記において、正極活物質層及び負極活物質層をそれぞれの集電体の片面又は両面上に形成するものとして説明したように、1枚の集電体における一方の面に正極活物質層を、他方の面に負極活物質層をそれぞれに形成することもできる。このような電極は、双極型電池に適用することができる。

[0049] [電解質層]

電解質層は、非水電解質を含む層である。電解質層に含まれる非水電解質は、充放電時に正負極間を移動するリチウムイオンのキャリアーとしての機能を有する。なお、電解質層の厚さとしては、内部抵抗を低減させる観点から薄ければ薄いほどよく、通常1～100 μm 程度、好ましくは5～50 μm の範囲とする。

[0050] 非水電解質としては、このような機能を発揮できるものであれば特に限定されず、液体電解質又はポリマー電解質を用いることができる。

[0051] 液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩 (電解質塩) が溶解した形態を有する。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート

(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)等のカーボネート類が例示される。また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の電極の活物質層に添加され得る化合物を採用することができる。

[0052] 一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲルポリマー電解質(ゲル電解質)と、電解液を含まない真性ポリマー電解質に分類される。ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー(ホストポリマー)に、上記の液体電解質を注入して構成されることが好ましい。電解質としてゲルポリマー電解質を用いると、電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導を遮断することが容易になるという利点がある。

[0053] マトリックスポリマー(ホストポリマー)として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、特に限定されない。例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(PVDF-HFP)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)及びこれらの共重合体等を挙げることができる。ここで、上記のイオン伝導性ポリマーは、活物質層において電解質として用いられるイオン伝導性ポリマーと同じであってもよく、異なってもよいが、同じであることが好ましい。リチウム塩及び有機溶媒からなる電解液の種類は特に制限されず、上記で例示したリチウム塩などの電解質塩及びカーボネート類などの有機溶媒が用いられる。

[0054] 真性ポリマー電解質は、上記のマトリックスポリマーにリチウム塩が溶解しており、有機溶媒を含まない。このように、電解質として真性ポリマー電解質を用いることによって電池からの液漏れの心配がなくなり、電池の信頼性が向上することになる。

[0055] ゲルポリマー電解質や真性ポリマー電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現することができる。

。このような架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマーに対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。高分子電解質系静養の重合性ポリマーとしては、例えば、PEOやPPOが挙げられる。これらの電解質層に含まれる非水電解質は、1種のみを単独で用いても、2種以上を混合して用いても差し支えない。

[0056] なお、電解質層が液体電解質やゲルポリマー電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いる。セパレータの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンからなる微多孔膜が挙げられる。

[0057] [電池の形状]

リチウムイオン二次電池は、電池素子を缶体やラミネート容器（包装体）などの電池ケースに収容した構造を有している。電池素子（電極構造体）は、正極と負極とが電解質層を介して接続されて構成されている。なお、電池素子が正極、電解質層及び負極を巻回した構造を有する巻回型の電池と、正極、電解質層及び負極を積層した積層型の電池に大別され、上述の双極型電池は積層型の構造を有する。また、電池ケースの形状や構造に応じて、いわゆるコインセル、ボタン電池、ラミネート電池などと称されることもある。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0059] [1] 固溶体系正極活物質の合成正極活物質として、クエン酸法により、リチウム－マンガン複合酸化物とリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン複合酸化物とからなる固溶体系材料を合成した。まず、出発材料として、酢酸ニッケル（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、酢酸マンガン（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、酢酸コバルト（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、酢酸リチウム（ $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を使用し、これらを所定のモル比（原子比）となるように正確に量り取った。

[0060] 次に、上記４種類の金属酢酸塩の合計量とクエン酸とを１：１のモル比となるように正確に量り取った。これらを試料ビーカーに入れ、超純水に溶解させ、水溶液とした。その後、スプレードライ装置にかけ、スプレードライ法により粉体の混合前駆体を得た。得られた混合前駆体試料をるつぽに入れ、大気下、４５０℃で１０時間仮焼成した。その後、乳鉢に入れて４５分間粉砕し、ハンドプレスを用いて３トンの圧力をかけペレット状に形成した。

[0061] そして、ペレット状にした試料を、昇温時間７時間とし、焼成温度９００℃で１２時間、大気下で、本焼成を行った。その後、液体窒素を用いてクエンチ（急冷）を行い、 $0.6 \text{ Li } [\text{Li}_{1/3} \text{Mn}_{2/3}] \text{O}_2 \cdot 0.4 \text{ Li } [\text{Ni}_{0.4575} \text{Co}_{0.0825} \text{Mn}_{0.4575}] \text{O}_2$ として表される固溶体系正極活物質を得た。

[0062] 〔２〕固溶体系正極活物質の分析

得られた正極活物質試料の組成比については、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）元素分析によって、上記した組成であることを確認した。また、得られた試料について、粉末Ｘ線回折法により結晶構造を調べた。その結果、 2θ が 21° から 25° の超格子ピークを除いた場合に、空間群 $R-3m$ で指数付け可能であり、上記の固溶体系化合物が得られたことを確認した。

[0063] 〔３〕評価用セルの作製

上記〔１〕で得られた正極活物質を２０ｍｇ、導電結着材としてTAB-2を１２ｍｇそれぞれ量り取った。これらをメノウ乳鉢に入れて混練し、直径１６ｍｍのペレットに成形した。これを同径のステンレスメッシュ（集電体）上に載置して、２トン（ 0.99 ton/cm^2 ）の圧力で圧着した。これを真空下、１２０℃で４時間乾燥させて電極（作用極）を作製した。なお、上記の導電結着材TAB-2とは、テフロン（登録商標）加工されたアセチレンブラック（Teflonized acetylene black）：グラファイト＝２：１の組成（質量比）で構成されるものである。

[0064] そして、作用極として作製した上記電極（正極）に対して、直径１５ｍｍの金属リチウム箔（負極）を対極として用い、セパレータとしてのガラスろ

紙を介してセルを組んだ。電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）を1：2の体積比で混合した溶媒に六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を含む溶液を使用した。これを用い、乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内で評価用セル（コイン電池）を作製した。

[0065] 〔4〕前処理

上記で作製した評価用セルに対し、室温下、定電流で、それぞれ前処理を施した。具体的には、各セルごとに電圧範囲又は電流レートを変更し、それぞれについて前処理の完了に要する時間を求めた。なお、ここで用いる電流レートについては、270 mA/gを1 Cとして測定することとした。

[0066] （実施例1）

（1）充放電レートを0.50 Cに設定した。また、正極の電位がリチウム対極に対して4.5 V相当になるまでを充電上限電位として、定電流で充電した。その後、正極の電位がリチウム対極に対して2.0 V相当になるまでを放電下限電位として、放電した。この充放電操作を2回繰り返した。

（2）次に、正極の電位がリチウム対極に対して4.6 V相当になるまでを充電上限電位として充電した。その後、正極の電位がリチウム対極に対して2.0 V相当になるまでを放電下限電位として放電した。この充放電操作を同様に2回繰り返した。

（3）さらに、正極電位が4.7 V相当になるまで充電上限電位として充電した。その後、2.0 V相当になるまでを放電下限電位として放電した。この充放電操作を同様に2回繰り返した。

（4）すなわち、合計6回に亘る充放電処理を行った。

[0067] （実施例2）

評価用セルに対して、充放電レートを0.33 Cに設定したことを除き、実施例1と同様の充放電処理を行った。

[0068] （実施例3）

評価用セルに対して、放電下限電位を3.45 Vに設定したことを除き、実施例2と同様の充放電処理を行った。

[0069] (実施例 4)

評価用セルに対して、放電下限電位を 3.00 V に設定したことを除き、実施例 1 と同様の充放電処理を行った。

[0070] (実施例 5)

前処理の条件として、充放電レートを 0.67 C に設定すると共に、最初の 2 回の充電上限電位を 4.6 V に、次の 2 回の充電上限電位を 4.7 V に、最後の 2 回の充電上限電位を 4.8 V に設定した。これらの変更点を除き、評価用セルに対して、実施例 1 と同様の充放電処理を行った。

[0071] (比較例 1)

評価用セルに対して、充放電レートを 0.083 C に設定したことを除き、実施例 1 と同様の充放電処理を行った。

[0072] (比較例 2)

評価用セルに対して、いかなる前処理をも施すことなく、そのまま、後述するサイクル特性評価試験に供した。

[0073] (比較例 3)

評価用セルに対して、充放電レートを 1.33 C に設定したことを除き、実施例 1 と同様の充放電処理を行った。

[0074] (比較例 4)

評価用セルに対して、放電下限電位を 4.10 V に設定したことを除き、比較例 1 と同様の充放電処理を行った。

[0075] [5] サイクル特性評価

上記実施例及び比較例の前処理を施したそれぞれのセルに対して、サイクル耐久試験を実施した。このサイクル耐久試験では、充放電の電圧範囲を 2.0 - 4.8 V、電流レートを 1 / 12 C に設定し、30 サイクル後の保持容量を測定した。これらの測定結果を比較したものを表 1 に示す。なお、各例の前処理条件を表 1 に併記する。また、表 1 における総合評価の判定基準は、30 サイクル後の容量が 260 mAh / g を下回ることなく、前処理に要する時間を 1 日以下にできることとした。この基準に合致する例について

は、優れた耐久性を有するものと認め、「○」と評価した。一方、この基準に合致しないものについては、サイクル特性に劣るものと認め、「×」と評価した。

[0076]

[表1]

区分	前処理条件					30 サイクル 後の容量 (mA h/g)	総合評価
	電流レート (C)	上限電位 (V/v s. Li ⁺ /O)	下限電位 (V/v s. Li ⁺ /O)	充放電回数 (回)	処理時間 (日)		
実施例 1	0.50	4.5→4.6→4.7	2.00	6	0.62	279	○
実施例 2	0.33	4.5→4.6→4.7	2.00	6	0.96	285	○
実施例 3	0.33	4.5→4.6→4.7	3.45	6	0.78	274	○
実施例 4	0.50	4.5→4.6→4.7	3.00	6	0.54	269	○
実施例 5	0.67	4.6→4.7→4.8	2.00	6	0.38	265	○
比較例 1	0.083	4.5→4.6→4.7	2.00	6	5.19	275	×
比較例 2		前処理なし		0	0	200	×
比較例 3	1.33	4.5→4.6→4.7	2.00	6	0.12	248	×
比較例 4	0.083	4.5→4.6→4.7	4.10	6	1.47	224	×

[0077] 表 1 における総合評価の結果から、比較例 1 の結果に相当する従来の前処

理の効果を損なうことなく、前処理に要する時間を短縮するための処理条件がわかった。このような処理条件としては、前処理の電流レートを従来よりも大きく、かつ適切な数値範囲内に設定し、更に放電下限電位を適切な範囲に設定すればよい。すなわち、充放電の際の電流レートとしては、0.1 C以上1.3 C以下の充放電レートとする。更に、上限電位をリチウム対極に換算して4.5 V以上5.0 V未満、かつ、下限電位をリチウム対極に換算して4.0 V未満に設定する。このような前処理を行うことで、耐久性に優れた高エネルギーのリチウムイオン二次電池を生産性よく製造することが可能となることが明らかとなった。

[0078] 特願2011-057446号（出願日：2011年3月16日）の全内容は、ここに引用される。

[0079] 以上、実施形態及び実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明によれば、所定の固溶体系正極活物質を含むリチウムイオン二次電池の前処理に際して、所定の上限電位、下限電位及び電流レートで充放電することとした。そのため、短時間の処理によってサイクル耐久性を向上させることができる。

符号の説明

- [0081]
- 1 リチウムイオン二次電池
 - 10 電池要素
 - 11 正極
 - 11A 正極集電体
 - 11B 正極活物質層
 - 12 負極
 - 12A 負極集電体
 - 12B 負極活物質層

- 1 3 電解質層
- 1 4 単電池層
- 2 1 正極タブ
- 2 2 負極タブ
- 3 0 外装体

請求の範囲

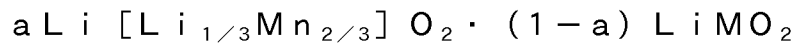
[請求項1] 化学式 1 で表される正極活物質を含むリチウムイオン二次電池を準備する工程と、

前記リチウムイオン二次電池の上限電位をリチウム対極に換算して 4.5 V 以上 5.0 V 未満として充電し、かつ、下限電位をリチウム対極に換算して 4.0 V 未満として放電する工程と、

を備え、

前記充電及び放電が、0.1 C 以上 1.3 C 以下の電流レートで行われることを特徴とするリチウムイオン二次電池の前処理方法。

[化 1]



(式中の a は 0 を超え 1 未満の数値であり、LiMO₂ は Ni 及び Mn を含有するリチウム複合酸化物である)

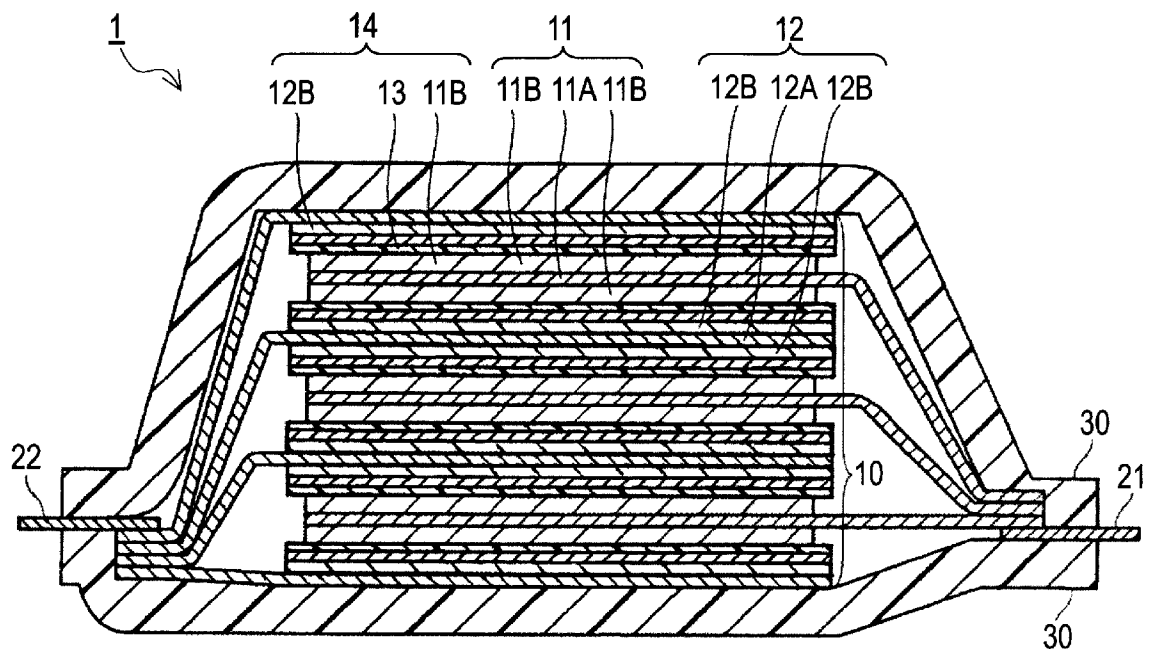
[請求項2] 前記充電及び放電が、複数回繰り返されることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池の前処理方法。

[請求項3] 前記充電及び放電を複数回繰り返すに際して、上限電位を段階的に高めて行われることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池の前処理方法。

[請求項4] 前記充電及び放電における電流レートが、0.2 C 以上 0.6 C 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの項に記載のリチウムイオン二次電池の前処理方法。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載の前処理方法で処理してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01) i, H01M4/505(2010.01) i, H01M4/525(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)

H01M10/058, H01M4/505, H01M4/525

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 2010-103086 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0029] to [0062] (Family: none)	1-5
P, X	WO 2011/078389 A1 (Toyota Industries Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; example 4; page 27, lines 23 to 26 (Family: none)	1, 4, 5
A	JP 2010-108873 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0058] to [0064], [0088] (Family: none)	1-5

☒ 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
15 May, 2012 (15.05.12)Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-95443 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraphs [0020] to [0024] (Family: none)	1-5
A	JP 2010-129481 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), paragraphs [0019], [0064] (Family: none)	1-5
A	JP 2009-176533 A (Toyota Motor Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0052] to [0053] (Family: none)	1-5
A	WO 2011/016113 A1 (Toyota Motor Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraph [0049] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/058 (2010.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M4/525 (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. H01M10/058, H01M4/505, H01M4/525

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2010-103086 A (日産自動車株式会社) 2010.05.06, 【0029】 - 【0062】 (ファミリーなし)	1-5
P, X	WO 2011/078389 A1 (株式会社豊田自動織機) 2011.06.30, 請求の範囲, 実施例 4, 27 頁 23 行~26 行 (ファミリーなし)	1, 4, 5
A	JP 2010-108873 A (日産自動車株式会社) 2010.05.13, 【0058】 - 【0064】, 【0088】 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

松嶋 秀忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 8 3 6

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 2007-95443 A (三洋電機株式会社) 2007. 04. 12, 【0020】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-129481 A (三井金属鉱業株式会社) 2010. 06. 10, 【0019】 , 【0064】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-176533 A (トヨタ自動車株式会社) 2009. 08. 06, 【0052】 - 【0053】 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2011/016113 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011. 02. 10, 【0049】 (ファミリーなし)	1-5