

(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10月26日(26.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/144201 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002664
- (22) 国際出願日: 2012年4月18日(18.04.2012)
- (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:
61/477,501 2011年4月20日(20.04.2011) US
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 なつみ(GOTO, Natsumi), 竹内 崇(TAKEUCHI, Takashi), 長谷川 正樹(HASEGAWA, Masaki).
- (74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA, Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪

証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所
Osaka (JP).

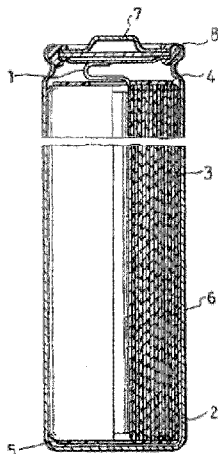
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

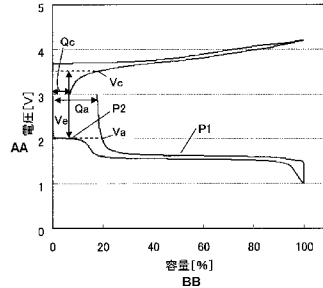
(54) Title: NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

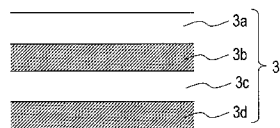
[図1A]



[図1C]



[図1B]



(57) Abstract: One purpose of the present invention is to provide a nonaqueous-electrolyte secondary battery having excellent cycle characteristics. This nonaqueous-electrolyte secondary battery is equipped with a positive electrode (3c) which is capable of occluding and releasing lithium and which comprises a positive active material that is constituted of a lithium-containing transition metal oxide having a lamellar crystal structure and with a negative electrode (3a) which is capable of occluding and releasing lithium and which comprises a negative active material that is constituted of a lithium-containing transition metal oxide obtained by replacing some of the Ti element of a lithium-containing titanium oxide having a spinel crystal structure with one or more elements that are not Ti, wherein the retention of the negative electrode has been set to a higher value than the retention of the positive electrode. Since the percentage of irreversible capacity of the negative electrode has been set to a higher value than the percentage of irreversible capacity of the positive electrode, discharge is terminated by the regulation of the negative electrode.

(57) 要約:

[続葉有]

AA - Voltage [V]
BB - Capacity [%]

WO 2012/144201 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の目的の 1 つは、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することである。本発明の非水電解質二次電池は、リチウムの吸蔵放出が可能な正極 3 c であって、層状結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極 3 c と、リチウムの吸蔵放出が可能な負極 3 a であって、スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物の Ti 元素の一部を Ti とは異なる 1 種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物からなる負極活物質を含む負極 3 a とを備え、前記負極のリテンションを前記正極のリテンションより大きく設定し、前記負極の不可逆容量率を前記正極の不可逆容量率より大きく設定し、負極規制によって放電が終止するものである。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本願は、リチウム含有チタン酸化物を含む負極活物質および層状構造を有する正極活物質を備えた非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、種々の非水電解質二次電池が開発されている。非水電解質二次電池の代表的なものとして、リチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池の負極活物質として、従来、炭素材料が主に用いられていたが、新たにリチウムチタン複合酸化物材料が開発され、注目されている。例えば、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたリチウムイオン二次電池が既に実用化されている。

[0003] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、スピネル型の結晶構造を持つ材料であり、 Li の吸蔵または放出が繰り返し可能であるため、リチウムイオン二次電池の活物質として用いることができる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、リチウムの標準酸化還元電位 (Li/Li^+) を基準として約1.5Vの電位で Li の吸蔵または放出を行う。このため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を負極活物質としてリチウムイオン二次電池に用いた場合、急速充電などで反応過電圧が生じて、負極でリチウム金属が析出しにくく、安全性の高いリチウムイオン二次電池が実現すると考えられる。また、充放電に伴う格子膨張が非常に少ないという特徴を備える。

[0004] 一方で、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、層状もしくはスピネル型の結晶構造を有する酸化物材料が一般的に用いられている。特に、層状の結晶構造を有する酸化物材料は高容量を実現できるため、注目されている。代表的な例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などが挙げられる。

[0005] したがって、層状構造を有する複合酸化物および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ をそれぞれ

正極活物質および負極活物質として用いるリチウムイオン電池の開発が進められている。例えば、特許文献1は、一般式 $Li_aTi_{3-a}O_4$ (式中 a は $0 < a < 3$ の数を示す) で表されるチタン酸リチウム化合物を負極に用い、一般式 $LiCo_bNi_{1-b}O_2$ ($0 \leq b \leq 1$)、 $LiAl_cCo_dNi_{a-c-d}O_2$ ($0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq c + d \leq 1$) で表される化合物を正極に用いたリチウムイオン二次電池を提案している。

- [0006] 上述した正極および負極を備える従来の非水電解質二次電池において、負極の初回充放電時の不可逆容量率 (リテンション) は、正極よりも小さい。そのため、放電時に負極の電位が上昇するよりも前に正極の電位が降下することにより、電池のカット電圧 (終止電圧) に達する。このように、正極電位の降下によって、電池電圧がカット電圧に達することを正極規制と呼ぶ。また、逆に、正極の電位が降下する前に負極の電位が上昇することにより、電池電圧がカット電圧に達することを負極規制と呼ぶ。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2001-143702号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、上記従来技術の非水電解質二次電池では、放電時に正極の電位が降下するため、正極活物質の劣化が進行し、サイクル特性が悪化するという問題がある。

- [0009] 本願の限定的ではない例示的なある実施形態は、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本願に開示された非水電解質二次電池は、リチウムの吸蔵放出が可能な正極であって、層状結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵放出が可能な負極であって、スピネ

ル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物からなる負極活物質を含む負極とを備え、負極規制によって放電が終止する。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様にかかる非水電解質二次電池によれば、負極活物質は、リチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部がTiとは異なる1種以上の元素で置換された化合物によって構成されるため、リチウム含有チタン酸化物よりも大きな不可逆容量率を有することができる。これにより、負極規制とすることで、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1A]本発明による非水電解質二次電池の一実施形態を示す断面図を示す。
[図1B]図1Aに示す非水電解質二次電池の電極群の構造を模式的に示す断面図を示す。
[図1C]本発明による非水電解質二次電池の正極および負極の充放電曲線を示す。
[図2]実施例1の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図3]実施例2の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図4]実施例3の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図5]実施例4の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図6]実施例5の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図7]実施例6の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図8]実施例7の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図9]実施例8の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図10]実施例9の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図11]実施例10の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図12]実施例11の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
[図13]実施例12の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。

- [図14]実施例13の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図15]実施例14の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図16]実施例15の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図17]実施例16の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図18]実施例17の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図19]実施例18の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図20]実施例19の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図21]実施例20の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図22]実施例21の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図23]実施例22の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図24]実施例23の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図25]実施例24の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図26]実施例25の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図27]実施例26の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図28]実施例27の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図29]実施例28の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図30]実施例29の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図31]比較例1の負極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図32]実施例30の正極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図33]実施例31の正極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図34]実施例32の正極活物質の金属Liに対する充放電曲線を示す。
- [図35]実施例の電池および比較例の電池のサイクル特性を示す。
- [図36]比較例1の負極（および実施例32の正極）を用いた非水電解質二次電池の正極および負極の充放電曲線を示す。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の一態様の概要は以下の通りである。
- [0014] 本発明の一態様である非水電解質二次電池は、リチウムの吸蔵放出が可能な正極であって、層状結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からな

る正極活物質を含む正極と、リチウムの吸蔵放出が可能な負極であって、スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物からなる負極活物質を含む負極とを備え、負極規制によって放電が終止する。

[0015] 前記負極活物質は前記正極活物質より大きい不可逆容量率を有する。

[0016] 前記リチウム含有チタン酸化物は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である。

[0017] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物を含む。

[0018] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物を含む。

[0019] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を含む。

[0020] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を含む。

[0021] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-y}\text{Mn}_w\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を含む。

[0022] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-z}\text{Mn}_w\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を含む。

[0023] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物

は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-y}\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を含む。

[0024] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-z}\text{Fe}_x\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を含む。

[0025] 前記正極活物質は、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.12$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$ 、MはAl、Mn、Ti、Mg、Mo、Y、ZrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の元素である) で表される化合物の少なくとも1種を含んでいる。

[0026] 前記正極活物質は、 LiCoO_2 で表される化合物、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ で表される化合物および $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいる。

[0027] 以下、図面を参照しながら、本発明による非水電解質二次電池の実施形態を説明する。

[0028] 図1Aは、本発明による非水電解質二次電池の一実施形態である、円筒形の非水電解質二次電池の断面を模式的に示している。円筒形以外に角形電池やスタック電池など様々な形状で本発明の非水電解質二次電池を実施することができる。

[0029] 図1Aに示す非水電解質二次電池は、渦巻状に巻回された電極群3を備える。電極群3は、図1Bに示すように、負極3aと、正極3cと、負極3aおよび正極3cの間に配置されたセパレータ3bとを含む。本実施形態では、電極群3が巻回されることによって負極3aと正極3cとが接触しないように、正極3cのセパレータ3bが設けられた面と反対の面に配置されたセパレータ3dをさらに含む。円筒形以外の形態を実施する場合には、セパレータ3dは無くてもよい。

[0030] 負極3aおよび正極3cは、それぞれリチウムの吸蔵放出が可能な負極活物質および正極活物質を含んでいる。セパレータ3b、3dは、正極3cお

よび負極 3 a の間に配置され、これらの電極間を絶縁し、かつ所定の間隔で保持している。

[0031] 電極群 3 は、電池ケース 6 内に収納されている。正極 3 c からは正極リード 1 が引き出されて封口板 7 に接続され、負極 3 a からは負極リード 2 が引き出されて電池ケース 6 の底部に接続されている。電池ケース 6 や正極リード 1、負極リード 2 には、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属またはそれらの合金を用いることができる。例えば、電池ケース 6 には、ステンレス鋼板または Al-Mn 合金板を加工したものをを用いてもよい。また、正極リード 1 にはアルミニウムを用いてもよい。負極リード 2 はニッケルあるいはアルミニウムを用いてもよい。また、電池ケース 6 には、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチックおよびこれと金属の併用したものをを用いることも可能である。電極群 3 の上部および下部にはそれぞれ絶縁板 4 および 5 が設けられている。

[0032] 以下において詳細に説明するように本実施形態の非水電解質二次電池において、正極活物質は、層状結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる。また、負極活物質は、スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物の Ti 元素の一部を Ti とは異なる 1 種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物からなる。

[0033] 図 1 C は、本実施形態の非水電解質二次電池における正極および負極の充放電曲線の一例を示している。図 1 C は、負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{12}$ を用い、正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ を用いた場合の例を示している。Q a と Q c は、それぞれ負極と正極の不可逆容量率（リテンションとも言う）を示す。不可逆容量率 Q a、Q c は、以下に示すように、初回充放電において、充電容量のうち放電できない容量の、充電容量に対する割合（%）で定義される。本実施形態の非水電解質二次電池において、正極活物質および負極活物質の充填容量（初期容量）は互いに等しい。また、正極および負極の予備充電等を行っていない。

[数1]

$$Q_a = \frac{\text{充電容量 [mAh]} - \text{放電容量 [mAh]}}{\text{充電容量 [mAh]}} \times 100$$

$$Q_c = \frac{\text{充電容量 [mAh]} - \text{放電容量 [mAh]}}{\text{充電容量 [mAh]}} \times 100$$

[0034] 図1Cに示すように、本実施形態の非水電解質二次電池において、負極の不可逆容量率 Q_a は、正極の不可逆容量率 Q_c よりも大きい。このため、本実施形態の非水電解質二次電池を放電させる場合、正極の電位が低下する前に、負極の電位が大幅に上昇し、電池電圧が急激に低下することによって、非水電解質二次電池の電圧が放電終止電圧 V_e に達する。このような構成により、負極規制となる非水電解質二次電池、とりわけ、リチウムイオン二次電池を実現することができる。その結果、放電時に正極の電位降下を防ぎ、正極活物質の層状正極の劣化を抑制し、サイクル特性を向上することができる。なお、放電終止時において、負極の電位は V_a である。このとき、負極では、放出可能な Li はほとんど残っていない。一方、放電終止時における正極の電位は V_c である。このとき、正極はまだ Li を吸蔵することが可能である。

[0035] 本実施形態の非水電解質二次電池に用いる負極活物質は、スピネル結晶構造を有する。このことは、X線回折などにより容易に確認することができる。負極活物質は、リチウム含有チタン酸化物の Ti 元素の一部を Ti とは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物からなる。リチウム含有チタン酸化物の Ti 元素の一部を Ti とは異なる1種以上の元素で置換することにより、リチウム含有チタン酸化物よりも大きな不可逆容量率を有し、負極規制の非水電解質二次電池を実現することができる。

[0036] スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物として、例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ が挙げられる。その他、スピネル結晶構造を有していれば、 $LiTi_2O_4$ 等、他の組成比を有するリチウム含有チタン酸化物であってもよい。

[0037] 本実施形態で用いる負極活物質は、このようなりチウム含有チタン酸化物

のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したりチウム含有遷移金属酸化物からなる。負極活物質の具体的な例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < y \leq 0.05$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < z \leq 0.3$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-y}\text{Mn}_w\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-z}\text{Mn}_w\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-y}\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-z}\text{Fe}_x\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物などが挙げられる。

[0038] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のTi元素の一部をMn元素で置換することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな不可逆容量率が得られる。この原因としては、(1) Ti元素の一部を置換しているMn元素は3価もしくは4価で存在していると考えられるが、初回充電時に還元されやすく、放電時にはほとんど酸化されないこと、(2) Mn元素で部分的に置換されていることにより、構造に歪が生じ、初回充電時に還元されたTi元素の一部が放電時に酸化されにくい状態をとること、などが可能性として考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、図1Cに示すように、初回の充電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる1.55V (金属Liの溶解析出電位基準) 付近にプラトー (P1) を有するだけでなく、約2.0~2.1V付近にもプラトー (P2) を有する。したがって、この約2.0~2.1V付近のプラトー (P2) は、Mn元素の還元によるものだと考えられる。また、図1Cに示すように、放電曲線は、約2.0~2.1V付近にプラトーを有しておらず、初回充電時におけるプラトー (P2) の電位 (約2.0~2.1V) で放電が生じないことがわかる。したがって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物に含まれるMn元素は還元された後、酸化されないまま存在すると考えられ、このこと

が不可逆容量率増大の主な原因となっていると思われる。

[0039] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の Ti 元素の一部を Fe 元素で置換することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな不可逆容量率が得られる。この原因としては、(1) Ti 元素の一部を置換している Fe 元素は 3 価で存在していると考えられるが、初回充電時に還元されやすく、放電時には酸化されにくいこと、(2) Fe 元素で部分的に置換されていることにより、構造に歪が生じ、初回充電時に還元された Ti 元素の一部が放電時に酸化されにくい状態をとること、などが可能性として考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充放電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる 1.55 V (金属 Li の溶解析出電位基準) 付近にプラトーを有するだけでなく、約 2.0~2.3 V 付近にもプラトーを有する。したがって、この約 2.0~2.3 V 付近のプラトーは、Fe 元素の酸化還元によるものだと考えられる。また、充放電曲線のこの約 2.0~2.3 V 付近のプラトーにおける容量変化は、充電容量 > 放電容量となっている。したがって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物に含まれる Fe 元素は還元されたのち部分的に安定となり一部が酸化されないまま存在すると考えられ、このことが不可逆容量率増大の主な原因となっていると思われる。

[0040] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < y \leq 0.05$) で表される化合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の Ti 元素の一部を V 元素で置換することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな不可逆容量率が得られる。この原因としては、(1) Ti 元素の一部を置換している V 元素は 5 価で存在していると考えられるが、初回充電時に還元されやすく、放電時には酸化されにくいこと、(2) V 元素で部分的に置換されていることにより、構造に歪が生じ、初回充電時に還元された Ti 元素の一部が放電時に酸化されにくい状態をとること、などが可能性として考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴

的に見られる1.55V（金属Liの溶解析出電位基準）付近にプラトーを有するだけでなく、約1.8～2.0V付近にもプラトーを有する。したがって、この約1.8～2.0V付近のプラトーは、V元素の還元によるものだと考えられる。また、放電曲線は、約1.8～2.0V付近にプラトーを有しておらず、初回充電時におけるプラトーの電位（約2.0～2.1V）で放電が生じないことがわかる。したがって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ （ $0 < y \leq 0.05$ ）で表される化合物に含まれるV元素は還元された後酸化されないまま存在すると考えられ、このことが不可逆容量率増大の主な原因となっていると思われる。

[0041] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ （ $0 < z \leq 0.3$ ）で表される化合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のTi元素の一部をB元素で置換することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな不可逆容量率が得られる。この原因としては、B元素で部分的に置換されていることにより、構造に歪が生じ、初回充電時に還元されたTi元素の一部が放電時に酸化されにくい状態をとることが可能性として考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ （ $0 < z \leq 0.3$ ）で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充放電時に見られるプラトーは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる1.55V（金属Liの溶解析出電位基準）付近のみである。このことは、B元素が酸化還元されないことを示唆している。B元素の置換量zを増やしていくと充電容量および放電容量ともに減少するが、放電容量の減少率の方が若干大きいため、不可逆容量率が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも若干大きくなる。また、不可逆容量率の大きさはB元素の添加量にはあまり依存しない。このことから、B元素が酸化還元していないことが示唆される。

[0042] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-y}\text{Mn}_w\text{V}_y\text{O}_{12}$ （ $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.05$ ）で表される化合物は、上記の $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ （ $0 < w \leq 0.3$ ）で表される化合物と同様の理由で、Ti元素の一部をMn元素で置換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。さらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ （ $0 < y \leq 0.05$ ）で表される化合物と同様の理由で、Ti元素の一部をV元素で置

換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-y}\text{Mn}_w\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる 1.55 V (金属 Li の溶解析出電位基準) 付近にプラトーを有するだけでなく、約 1.8 ~ 2.0 V 付近にもプラトーを有する。したがって、この約 1.8 ~ 2.0 V 付近のプラトーは、Mn 元素および V 元素の還元によるものだと考えられる。Mn 元素のみで置換した場合の電位が約 2.0 ~ 2.1 V であるのに比べ、若干低い電位が得られた。この原因としては、Mn 元素と V 元素の電子的なあるいは結晶構造の歪による相互作用によるものと考えられる。

[0043] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-z}\text{Mn}_w\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物は、上記の $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物と同様の理由で、Ti 元素の一部を Mn 元素で置換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。さらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < z \leq 0.3$) で表される化合物と同様の理由で、Ti 元素の一部を B 元素で置換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-z}\text{Mn}_w\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる 1.55 V (金属 Li の溶解析出電位基準) 付近にプラトーを有するだけでなく、約 1.8 ~ 2.0 V 付近にもプラトーを有する。したがって、この約 1.8 ~ 2.0 V 付近のプラトーは、Mn 元素の還元によるものだと考えられる。Mn 元素のみで置換した場合の電位が約 2.0 ~ 2.1 V であるのに比べ、若干低い電位が得られた。この原因としては、Mn 元素と B 元素の電子的なあるいは結晶構造の歪による相互作用によるものと考えられる。

[0044] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-y}\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物は、上記の $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物と同様の理由で、Ti 元素の一部を Fe 元素で置換することにより、不可逆

容量率が増大していると考えられる。さらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < y \leq 0.05$) で表される化合物と同様の理由で、Ti元素の一部をV元素で置換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-y}\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる 1.55 V (金属Liの溶解析出電位基準) 付近にプラトーを有するだけでなく、約 2.0~2.3 V 付近および約 1.8~2.0 V 付近にもプラトーを有する。この約 2.0~2.3 V 付近のプラトーは、Fe元素の還元によるものだと考えられる。また約 1.8~2.0 V 付近のプラトーは、その容量から、Fe元素およびV元素の両方の還元によるものだと考えられる。Fe元素のみで置換した場合の電位が約 2.0~2.3 V のみであるのに比べ、若干低い電位にもFe元素の還元によるプラトーが得られた。この原因としては、Fe元素とV元素の電子的なあるいは結晶構造の歪による相互作用によるものと考えられる。

[0045] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-z}\text{Fe}_x\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物は上記の $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物と同様の理由で、Ti元素の一部をFe元素で置換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。さらに、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < z \leq 0.3$) で表される化合物と同様の理由で、Ti元素の一部をB元素で置換することにより、不可逆容量率が増大していると考えられる。実際に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-z}\text{Fe}_x\text{B}_z\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を活物質として充放電評価を行うと、初回充電曲線は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に特徴的に見られる 1.55 V (金属Liの溶解析出電位基準) 付近にプラトーを有するだけでなく、約 2.0~2.3 V 付近および約 1.8~2.0 V 付近にもプラトーを有する。この、約 2.0~2.3 V 付近および約 1.8~2.0 V 付近のプラトーは、Fe元素の還元によるものだと考えられる。Fe元素のみで置換した場合の電位が約 2.0~2.3 V のみであるのに比べ、若干低い電位にもFe元素の還元によるプラトーが得られた。この原因としては、

Fe元素とB元素の電子的なあるいは結晶構造の歪による相互作用によるものと考えられる。

[0046] 本実施形態の非水電解質二次電池に含まれる正極活物質は、層状の結晶構造を有する。このことは、X線回折などにより容易に確認することができる。正極活物質は、化学式が $Li_aNi_{1-b-c}Co_bM_cO_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.12$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$ 、MはAl、Mn、Ti、Mg、Mo、Y、ZrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の元素である)で表される化合物の少なくとも1種を含んでいる。特に、化学式が $LiCoO_2$ で表される化合物、化学式 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ で表される化合物、化学式が $LiNi_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}O_2$ で表される化合物の少なくとも1種を含んでいることが、容量やサイクル特性などの面からより好ましい。なお、正極活物質は、これらに限定されるものではなく、層状の結晶構造を有する活物質であれば他の活物質を用いてもよい。

[0047] 非水電解質二次電池は、さらに、非水電解質を備える。非水電解質は、電極群3が収納された電池ケース6内に充填することによって、セパレータ内や負極および正極の周囲に配置される。非水電解質を注入した後、周縁部にガスケット8を装着した封口板7により電池ケース6の開口部を密封する。このとき、安全弁を封口板に設けることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、内圧が異常に上昇したとき正極リードと封口板の端子部との間の電氣的接続部分を切り離すようにするなど公知の手段を用いることができる。

[0048] 本実施形態における非水電解質二次電池の非水電解質としては、Liイオン伝導性を有する有機溶媒、イオン液体、ゲル状物質、固体物質、あるいはその組合せを用いることができる。有機溶媒の具体例としては、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、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート類、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、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、フッ素含有環状飽和炭化水素類、あるいはその混合溶媒等にLiPF₆やLiBF₄などのリチウム塩を溶解させたものを挙げるができる。

[0049] 本実施形態における非水電解質二次電池のセパレータとしては、ポリオレフィンの微多孔膜や不織布などが使用できる。不織布はポリエステルやセルロースなどの材料でもよい。

[0050] なお、本実施形態および以下の実施例では、非水電解質二次電池における、正極活物質および負極活物質の充填容量（初期容量）は互いに等しい。しかし、本発明による非水電解質二次電池はこのような構成に限られない。上述したように、本実施形態の非水電解質二次電池に用いる負極活物質は、従来に比べて大きな不可逆容量率を有しているため、放電時に正極の電位が低下し、正極活物質の劣化が進行することを抑制し得る。したがって、通常の使用状態において、負極規制によって放電が終止する限り、非水電解質二次電池における正極活物質および負極活物質の充填容量が異なってもよい。また、必要に応じて、正極および負極の少なくとも一方に予備充電が施されていてもよい。このような非水電解質二次電池も本発明の実施形態あるいは実施例として好適に実現し得る。

実施例

[0051] 以下、本実施形態の非水電解質二次電池に用いる種々の負極活物質の不可逆容量率（以下、第1リテンションと呼ぶ）および正極活物質の不可逆容量率（以下、第2リテンションと呼ぶ）に関する評価結果を示す。

[0052] 第1リテンションおよび第2リテンション測定時の参照電極としては、非水電解質二次電池の活物質の特性評価において一般的に用いられる金属Liを用いた。金属Liの溶解析出電位は充放電においてほぼ一定を保つことが知られており、それにより、充放電における正極及び負極活物質の反応電位、不可逆容量率を適正に評価することができる。

[0053] 1. 活物質材料の準備

実施例1～29の負極活物質には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w}\text{Mn}_w\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-z}\text{B}_z\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-y}\text{Mn}_w\text{V}_y\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-w-z}\text{Mn}_w\text{B}_z\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-y}\text{Fe}_x\text{V}_y\text{O}_{12}$ あるいは $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x-z}\text{Fe}_x\text{B}_z\text{O}_{12}$ で表される、スピネル型の結晶構造を有するリチウムチタン複合酸化物を用いた。一方、比較例1の負極活物質には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた。各実施例および比較例1におけるMn、Fe、V、Bの添加量w、x、y、zを表1にまとめて示す。

[0054] 実施例1～29および比較例1の負極活物質は、固相反応法により合成した。 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 HBO_3 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Mn}/\text{Fe}/\text{V}/\text{B}$ のモル混合比が $4/(5-w-x-y-z)/w/x/y/z$ （各実施例および比較例において、w、x、y、zは表1に示す値）となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3\mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気中の電気炉内で焼成した。焼成温度は 850°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0055] 実施例30の正極活物質には、層状の結晶構造を有する LiCoO_2 を用いた。実施例31の正極活物質には、層状の結晶構造を有する $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた。実施例32の正極活物質には、層状の結晶構造を有する $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ を用いた。

[0056]

[表1]

負極	Mn 添加量 (w)	Fe 添加量 (x)	V 添加量 (y)	B 添加量 (z)
実施例 1	0.01	0	0	0
実施例 2	0.05	0	0	0
実施例 3	0.1	0	0	0
実施例 4	0.3	0	0	0
実施例 5	0	0.01	0	0
実施例 6	0	0.05	0	0
実施例 7	0	0.1	0	0
実施例 8	0	0.3	0	0
実施例 9	0	0	0.01	0
実施例 10	0	0	0.05	0
実施例 11	0	0	0	0.05
実施例 12	0	0	0	0.1
実施例 13	0	0	0	0.3
実施例 14	0.01	0	0.05	0
実施例 15	0.05	0	0.05	0
実施例 16	0.3	0	0.05	0
実施例 17	0.01	0	0	0.3
実施例 18	0.05	0	0	0.05
実施例 19	0.3	0	0	0.3
実施例 20	0	0.01	0.01	0
実施例 21	0	0.01	0.05	0
実施例 22	0	0.05	0.05	0
実施例 23	0	0.3	0.01	0
実施例 24	0	0.3	0.05	0
実施例 25	0	0.01	0	0.01
実施例 26	0	0.01	0	0.3
実施例 27	0	0.05	0	0.05
実施例 28	0	0.3	0	0.01
実施例 29	0	0.3	0	0.3
比較例 1	0	0	0	0

[0057] 2. 電極の作製

実施例 1～29 および比較例 1 の負極活物質、実施例 30～32 の正極活物質をそれぞれ用いて、電極を作製した。活物質／導電材／バインダーを 85／10／5 の重量比になるよう秤量し、乳鉢で混合した。導電材にはアセチレンブラック、バインダーにはポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

を用いた。混合後、ローラーで圧延し、打ち抜いてペレット状の電極にした。

[0058] 3. 電池の作製（リテンション評価用）

コイン形の電池を作製した。実施例1～32および比較例1を用いて作製した上記電極と、電解液を含浸させたセパレータ、金属Li板の順に重ね、コイン形のケースに入れ、封止して、電池とした。セパレータは旭化成イーマテリアルズ社製のPE微多孔膜と、タピルス社製のPP不織布を、PP/PE/PPの順で3枚重ねて使用した。電解液には、EC/EMC=1/3となるように混合した溶媒に、1mol/LのLiPF₆を溶解させたものを用いた。

[0059] 4. 第1リテンションの評価

負極活物質の第1リテンションを測定するために、作製した実施例1～29および比較例1の電池を、一度充電させた後に放電させた。第1リテンションとは、第1カット電圧における不可逆容量率である。第1カット電圧とは、充放電曲線において放電末期に保持容量はほとんど変化しないが急激に電位が変化する領域における電極電位を言う。評価対象の活物質は負極に用いる活物質であるから、本試験では、充電とは負極活物質の電位を下げる方向、すなわち対極をLiとする二次電池としての電圧が低下する反応である。放電はその逆の方向の反応である。充放電試験には、ナガノ社製の充放電システムを使用した。充放電の電圧範囲は1V～3V、すなわち、第1カット電圧が3Vとなるようにした。電流レートは、0.02Cレートとなるようにした。ここで、1Cレートは1時間放電率を表す電流値と定義され、0.02Cレートは、1Cレートの0.02倍の電流値、すなわち50時間放電率を表す電流値である。

[0060] 上記のようにして測定した、各負極活物質における初回の充放電における充放電曲線を、図2～31に示す。わかりやすくするため、初回充放電における満充電時の容量を100%としたときの容量の割合を横軸にとっている。また、放電カーブは、100%より折り返した形で図に示している。縦軸

は、リチウムの標準酸化還元電位を基準とした電池の電圧を示している。

[0061] この初回充放電における不可逆容量率、すなわち第1リテンションは、以下の式により算出される。

$$\text{第1リテンション (\%)} = 100 - \text{放電容量 (mAh)} \div \text{充電容量 (mAh)} \times 100$$

[0062] 上記方法で調べた実施例1～29および比較例1の負極活物質の第1リテンションを表2に示す。

[0063]

[表2]

負極	第 1 リテンション (%)
実施例 1	4.8
実施例 2	6.9
実施例 3	7.3
実施例 4	17.8
実施例 5	4.0
実施例 6	4.8
実施例 7	5.9
実施例 8	9.3
実施例 9	3.3
実施例 10	3.7
実施例 11	2.9
実施例 12	2.9
実施例 13	2.8
実施例 14	5.0
実施例 15	6.8
実施例 16	19.0
実施例 17	5.6
実施例 18	6.5
実施例 19	19.2
実施例 20	4.9
実施例 21	5.7
実施例 22	6.7
実施例 23	10.9
実施例 24	12.6
実施例 25	4.4
実施例 26	7.1
実施例 27	4.2
実施例 28	9.6
実施例 29	15.3
比較例 1	1.7

[0064] 実施例 1 ~ 29 および比較例 1 に対応した充放電曲線を図 2 ~ 31 に示す

。これらより、実施例1～29の負極活物質の充放電曲線は比較例1の $\text{Li}_4\text{T i}_5\text{O}_{12}$ を負極活物質とする場合の充放電曲線と異なっていることがわかる。実施の形態にて述べたような、それぞれの材料の組成に対応した充放電曲線が得られた。

[0065] 表2のとおり、実施例1～29の負極活物質の第1リテンションは比較例1の第1リテンションよりも大きい。比較例1の第1リテンションの値が1.7%と非常に小さい値であるのに対し、実施例1～29の第1リテンションは2.8～19.2%と増大している。これは添加元素による効果であると考えられる。添加元素の量が多いほど、第1リテンションの値は大きい傾向にあることがわかる。

[0066] 5. 第2リテンションの評価

正極活物質の第2リテンションを測定するために、作製した実施例30～32の電池を、一度充電させた後に、放電させた。第2リテンションとは、第2カット電圧における不可逆容量率である。第2カット電圧とは、充放電曲線において放電末期に保持容量はほとんど変化しないが急激に電位が変化する領域における電極電位を言う。評価対象の活物質は正極に用いる活物質であるから、本試験では充電とは正極活物質の電位を下げる方向、すなわち対極を Li とする二次電池としての電圧が上昇する反応である。放電はその逆の方向の反応である。充放電試験には、ナガノ社製の充放電システムを使用した。充放電の電圧範囲は、その材料が一般的に充放電で用いられる範囲とするため、実施例30は3V～4.3V、実施例31および実施例32は3V～4.2Vとした。すなわち、実施例31～33の第2カット電圧は3Vとした。電流レートは、0.02Cレートとなるようにした。ここで、1Cレートは1時間放電率を表す電流値と定義され、0.02Cレートは、1Cレートの0.02倍の電流値、すなわち50時間放電率を表す電流値である。

[0067] 上記のようにして測定した、各負極活物質における初回の充放電における充放電曲線を、図32～34に示す。わかりやすくするため、満充電時の容

量を100%としたときの容量の割合を横軸にとっている。また、放電カーブは、100%より折り返した形で図に示している。

[0068] この初回充放電における不可逆容量率、すなわち第2リテンションは、以下の式により算出される。

$$\text{第2リテンション (\%)} = 100 - \text{放電容量 (mAh)} \div \text{充電容量 (mAh)} \times 100$$

[0069] 上記方法で調べた実施例31～33の正極活物質の第2リテンションを表3に示す。

[0070] [表3]

正極	第2リテンション (%)
実施例30	2.3
実施例31	10.1
実施例32	6.9

[0071] 表3のとおり、実施例30～32の正極活物質は、2.3%～10.1%の第2リテンションの値が得られた。

[0072] 6. 電池の作製 (サイクル特性評価用)

コイン形の電池を作製した。実施例8の負極活物質を用いて作製した電極を負極とし、実施例32の正極活物質を用いて作製した電極を正極とした。正極の上に、電解液を含浸させたセパレータ、負極の順に重ね、コイン形のケースに入れ、封止して、電池とした。セパレータは旭化成イーマテリアルズ社製のポリエチレン (PE) 製微多孔膜と、タピルス社製のポリプロピレン (PP) 製不織布を、PP/PE/PPの順で3枚重ねて使用した。電解液には、エチレンカーボネート (EC) およびエチルメチルカーボネート (EMC) をEC/EMC=1/3の割合で混合した溶媒に、1mol/LのLiPF₆を溶解させたものを用いた。作成した電池を実施例のサイクル特性評価用電池呼ぶ。

[0073] 比較のために、比較例1の負極活物質を用いて作製した電極を負極とし、

実施例 3 2 の正極活物質を用いて作製した電極を正極として用いた電池を作製した。これを比較例のサイクル特性評価用電池と呼ぶ。

[0074] 7. サイクル特性の評価

作製した実施例および比較例のサイクル特性評価用電池を用いてサイクル特性を評価した。0.05Cの電流値で2サイクル以上充放電させた後に、サイクル試験を行った。充放電時の電圧範囲は1~3Vとした。サイクル試験において充電は、1Cの電流値で定電流充電した後に0.05Cの電流値になるまで定電圧充電を行った。放電は、1Cの電流値で低電流充電した。上記条件での充放電を200サイクル繰り返し、サイクル試験の第1回目の放電の容量を100%として各サイクルの放電容量の維持率を計算した。

[0075] 容量維持率の結果を図35に示す。図35からわかるように、実施例のサイクル特性評価用電池は、200サイクル後でも90%以上の容量を維持しており、比較例のサイクル特性評価用電池に比べて10%以上容量の維持率が高い。

[0076] 8. 考察

表2および表3の結果より、比較例1の負極活物質の第1リテンションは、実施例30~31の正極活物質の第2リテンションよりも小さい。したがって、負極活物質に比較例1の材料を用い、正極活物質に実施例31~33のいずれの材料を用いて電池を作製したとしても、正極規制の電池となってしまうことがわかる。例えば、比較例1の負極活物質および実施例32の正極活物質を用いて非水電解質二次電池を作製した場合、図36に示すような充放電曲線を有する電池が得られる。図36からわかるように、放電時において、負極の電圧が上昇する前に、正極の電圧が低下するため、正極規制によって二次電池の放電が終止する。つまり、正極規制の二次電池となる。このため、正極活物質が深く放電されるため、充放電を繰り返すうちに正極活物質の結晶構造が変化し、サイクル特性が低下し易いと考えられる。

[0077] これに対して、実施例1~29の負極活物質の第1リテンションは、実施例30の第2リテンションよりも大きい。したがって、負極活物質に実施例

1～29の材料を用い、正極活物質に実施例30の材料を用いて電池を作製した場合、負極規制の電池を作製することができる。上述したように図1Cは、実施例4の負極活物質および実施例32の正極活物質を用いて非水電解質二次電池を作製した場合における充放電曲線を示している。図1Cからわかるように、正極の不可逆容量率 Q_c よりも負極の不可逆容量率 Q_a のほうが大きい。言い換えれば、第1カット電圧における第1リテンションのほうが第2カット電圧における第2リテンションより大きい。したがって、非水電解質二次電池の放電時において、正極の電圧が低下する前に、負極におけるリチウムイオンの放出が飽和することによって負極の電圧が上昇し、負極規制によって二次電池の放電が終止する。つまり、負極規制の二次電池となる。このため、正極活物質が深く放電されるのが抑制され、充放電を繰り返しても正極活物質の結晶構造の変化が抑制される。このため、実施例の非水電解質二次電池は優れたサイクル特性を示すと考えられる。

[0078] 上述したように、図35は、実施例のサイクル特性評価用電池のサイクル特性が比較例に比べて向上していることを示している。これは、本実施例のサイクル特性評価用電池では、負極規制によって放電が終止することにより、正極活物質が深く放電されるのが抑制される結果、放電が繰り返されても、正極活物質の結晶構造が変化し、正極の容量が低下するのが抑制されることにより、高い放電容量を維持しているからであるからと考えられる。

[0079] また、実施例31および実施例32の正極活物質の第2リテンションは10.1%および6.9%と大きいですが、より大きな第1リテンションを有する負極活物質と組み合わせることで、負極規制の電池を作製することができる。すなわち、負極活物質に実施例2～4、8、16、19、23、24、26、28、29のいずれかの材料を用い、正極活物質に実施例31の材料を用いて電池を作製した場合、負極規制の電池を作製することができる。また、負極活物質に実施例4、16、19、23、24、29の材料を用い、正極活物質に実施例32の材料を用いて電池を作製した場合、負極規制の電池を作製することができる。

[0080] なお、上記実施例1～29の負極において、充放電曲線に第2プラトーが見られる場合、これらの負極を含む非水電解質二次電池の放電終止時における負極の電位は、負極の初充電時における第2プラトーの電圧値に設定することが好ましい。例えば図3（実施例2）や図4（実施例3）に示される充放電曲線からわかるように、第2プラトーの電位を超えて放電が進むと急激に負極の電位は上昇する。このため、放電終止時における負極の電位を第2プラトーの電圧値に設定することによって、確実に負極規制、つまり、負極の電位が急激に上昇することによって、非水電解質二次電池の電池電圧が放電終止電圧に達し、放電を終了させることができるからである。

[0081] なお、本実施例では、第1カット電圧と第2カット電圧が等しい例を示したが、異なっても良い。

[0082] 上記実施例で示したように、負極の不可逆容量率を正極の不可逆容量率より大きく設定することができ、負極規制とすることで正極活物質の劣化を抑制し、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

産業上の利用可能性

[0083] 本願に開示された非水電解質二次電池は、放電時に負極規制となるためサイクル特性に優れ、モバイル用の非水電解質二次電池として有用である。また大型電池や電気自動車等の用途にも応用できる。

符号の説明

- [0084]
- 1 正極リード
 - 2 負極リード
 - 3 電極群
 - 4 絶縁板
 - 5 絶縁板
 - 6 電池ケース
 - 7 封口板
 - 8 ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] リチウムの吸蔵放出が可能な正極であって、層状結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、
リチウムの吸蔵放出が可能な負極であって、スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物からなる負極活物質を含む負極と
を備え、
負極規制によって放電が終止する非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記負極活物質は前記正極活物質より大きい不可逆容量率を有する、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記リチウム含有チタン酸化物は $Li_4Ti_5O_{12}$ である請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-w}Mn_wO_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-y}V_yO_{12}$ ($0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-z}B_zO_{12}$ ($0 < z \leq 0.3$) で表される化

合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-w-y}Mn_wV_yO_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-w-z}Mn_wB_zO_{12}$ ($0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

[請求項10] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-x-y}Fe_xV_yO_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.05$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

[請求項11] 前記スピネル結晶構造を有するリチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換したリチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_4Ti_{5-x-z}Fe_xB_zO_{12}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.3$) で表される化合物を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

[請求項12] 前記正極活物質は、 $Li_aNi_{1-b-c}Co_bM_cO_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.12$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$ 、MはAl、Mn、Ti、Mg、Mo、Y、ZrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の元素である) で表される化合物の少なくとも1種を含んでいる、請求項1から11のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[請求項13] 前記正極活物質は、

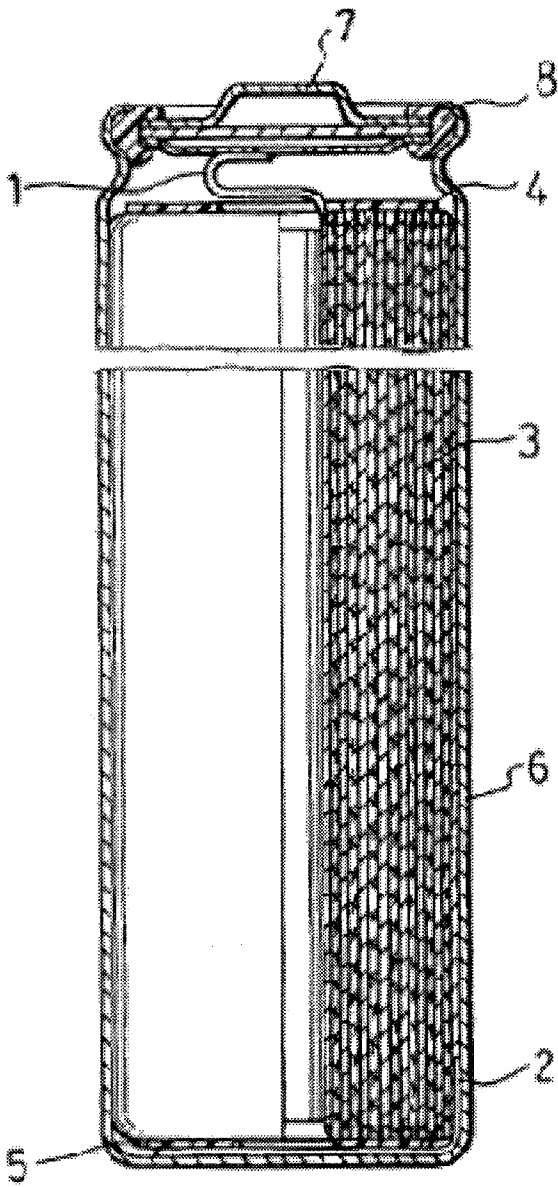
LiCoO_2 で表される化合物、

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ で表される化合物および

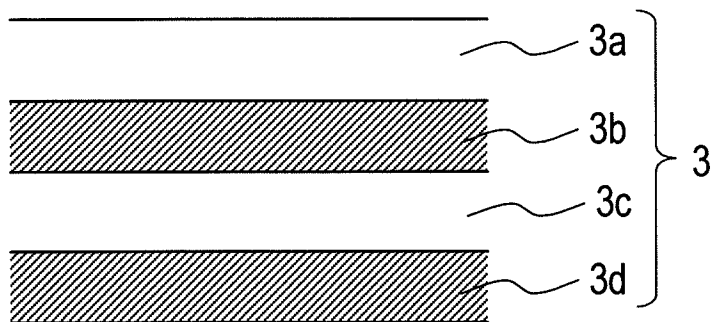
$\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ で表される化合物

からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいる、請求項1から11のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

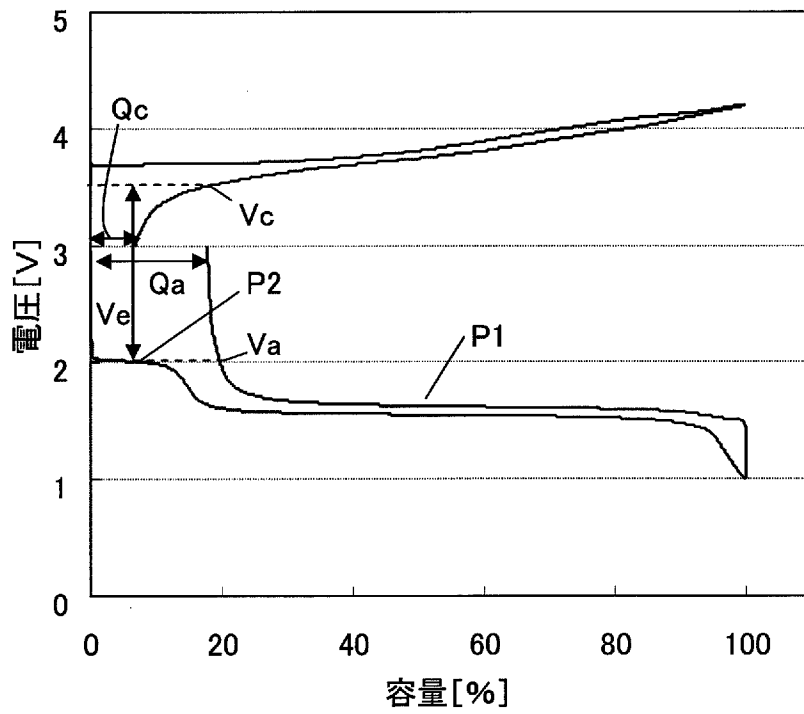
[図1A]



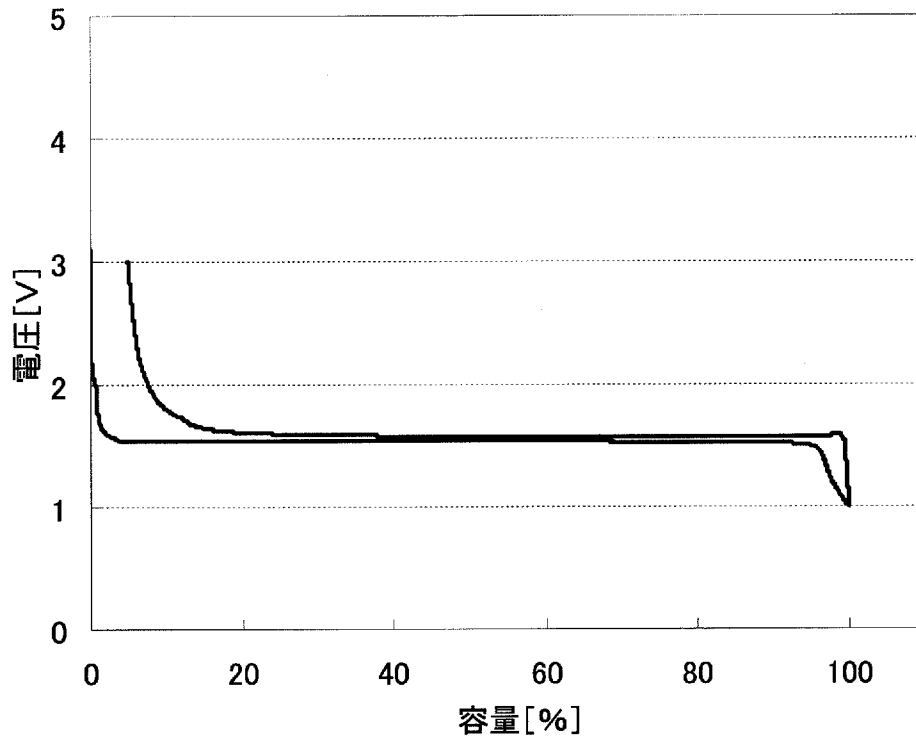
[図1B]



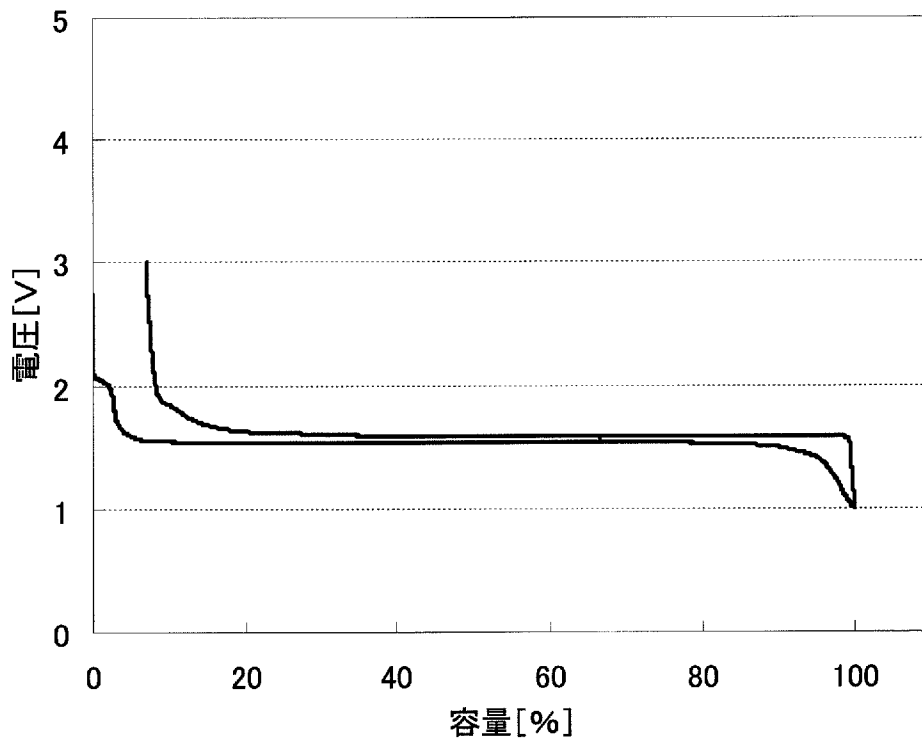
[図1C]



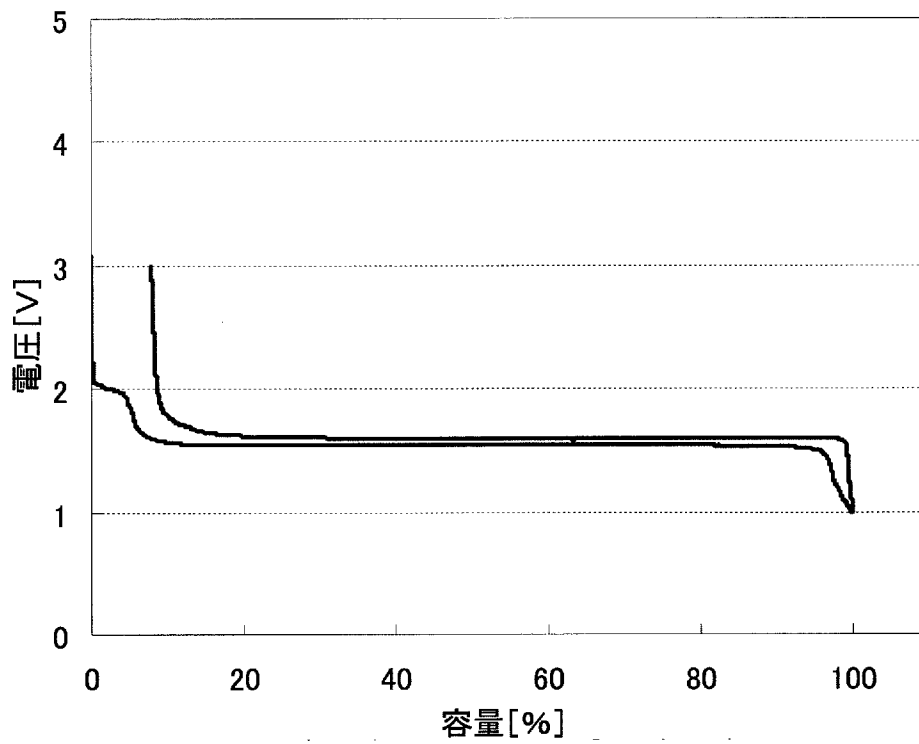
[図2]



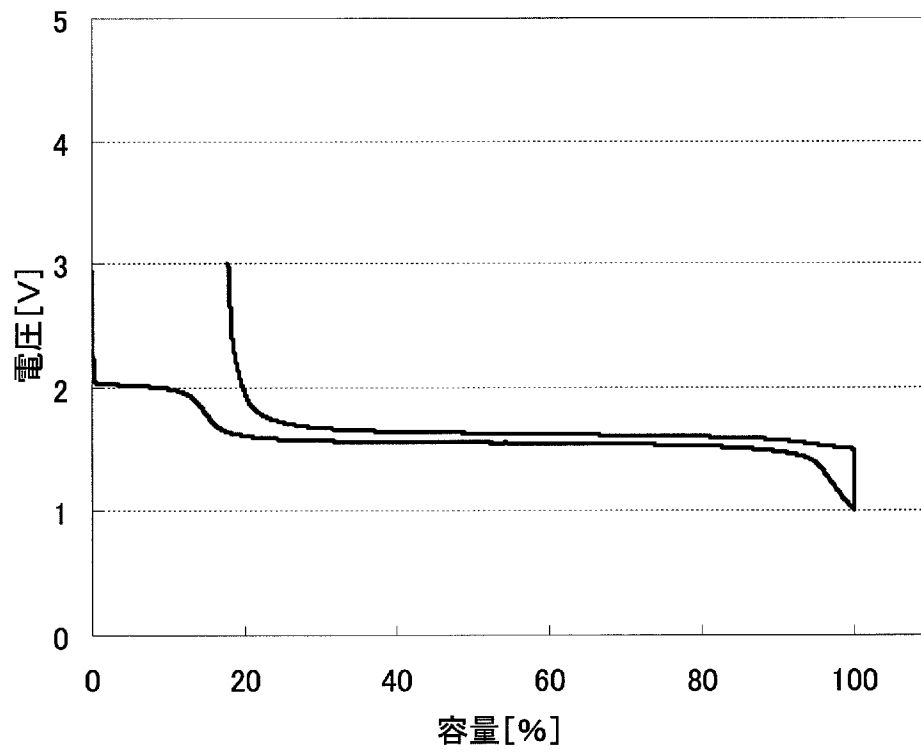
[図3]



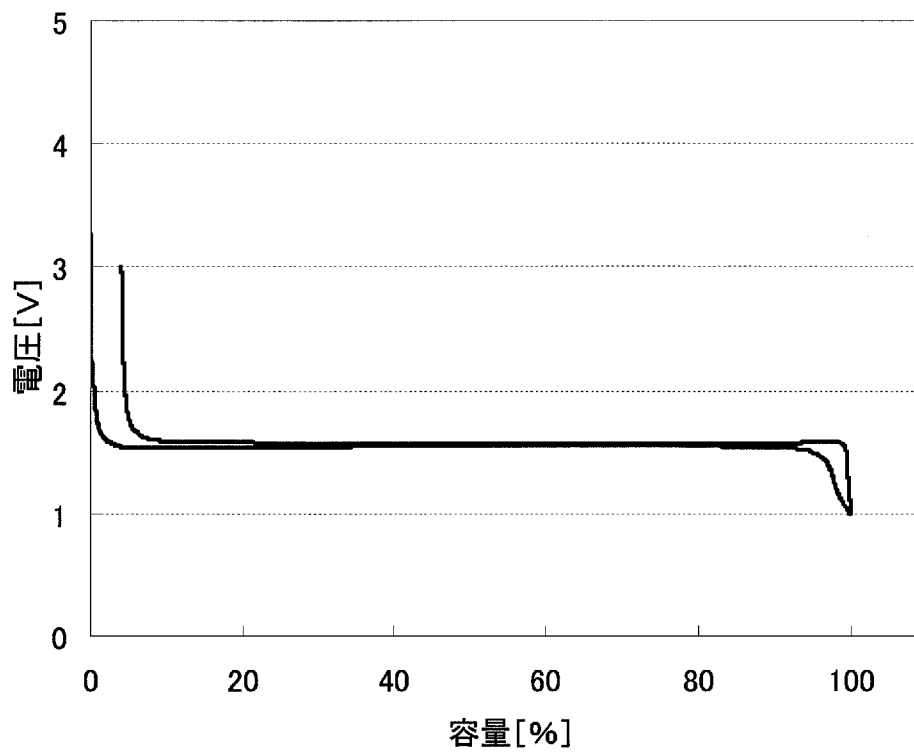
[図4]



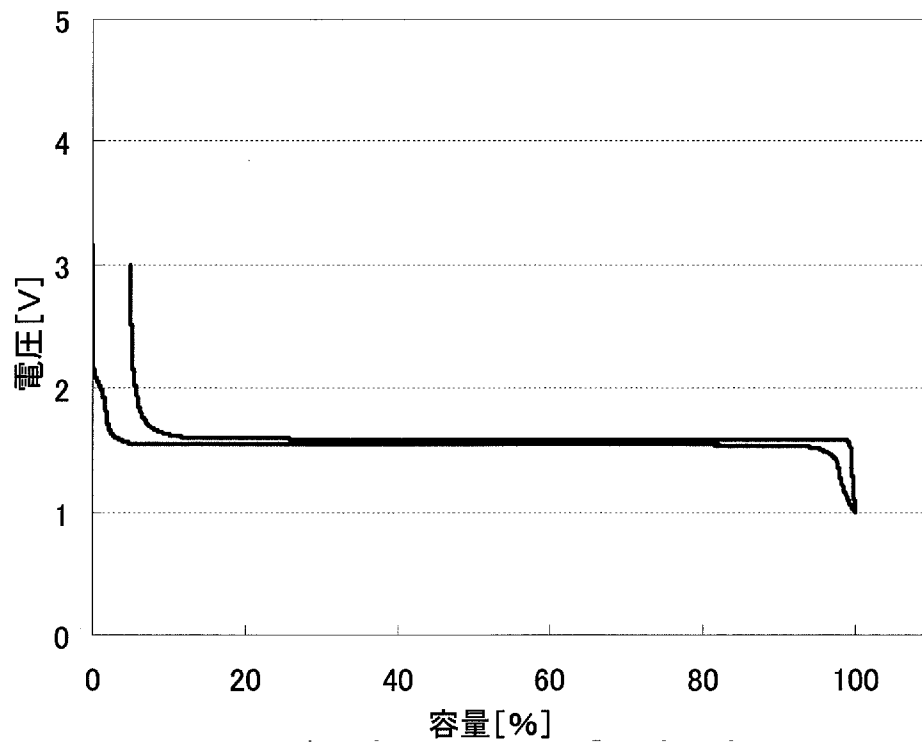
[図5]



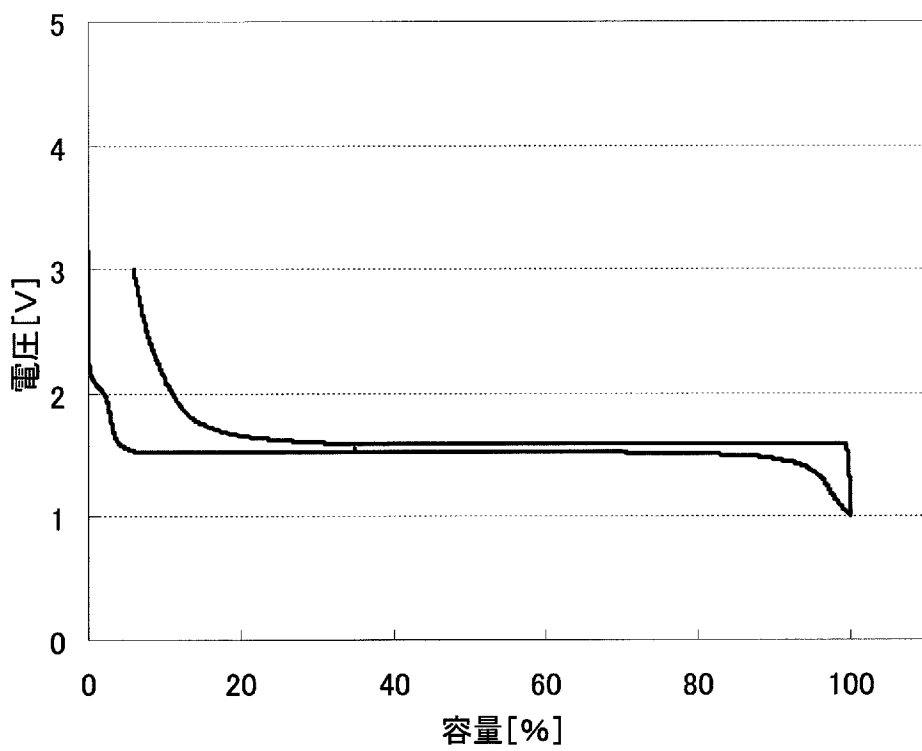
[図6]



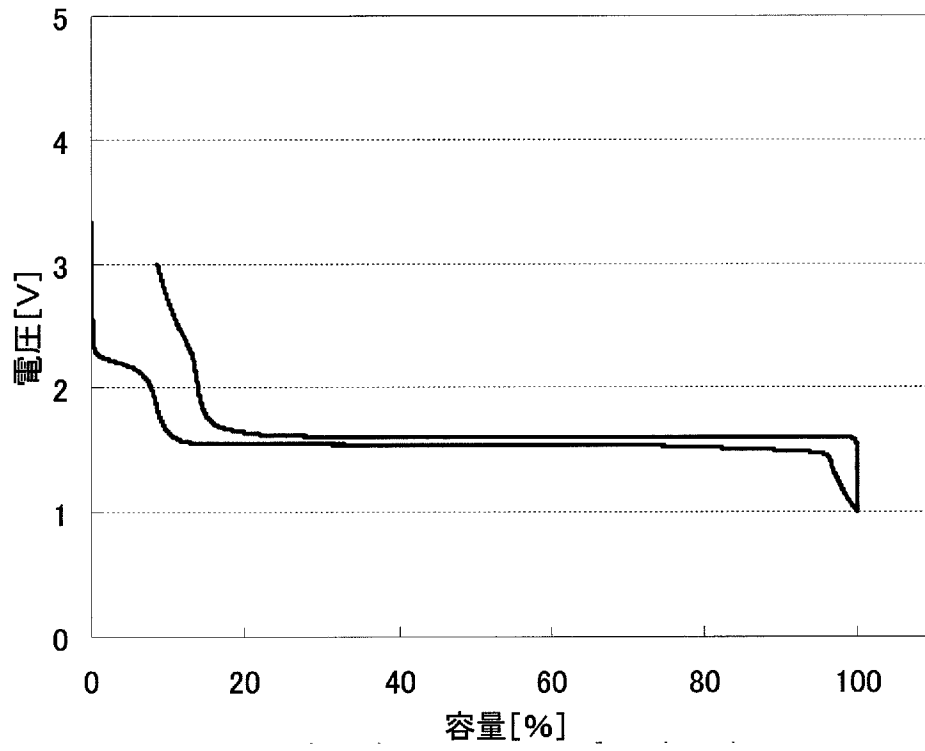
[図7]



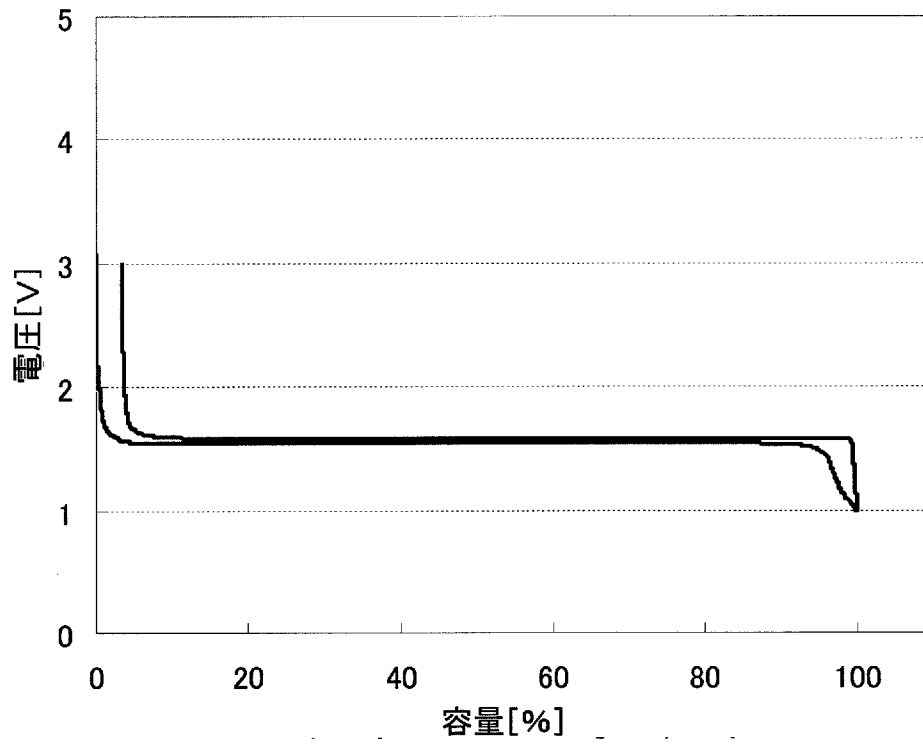
[図8]



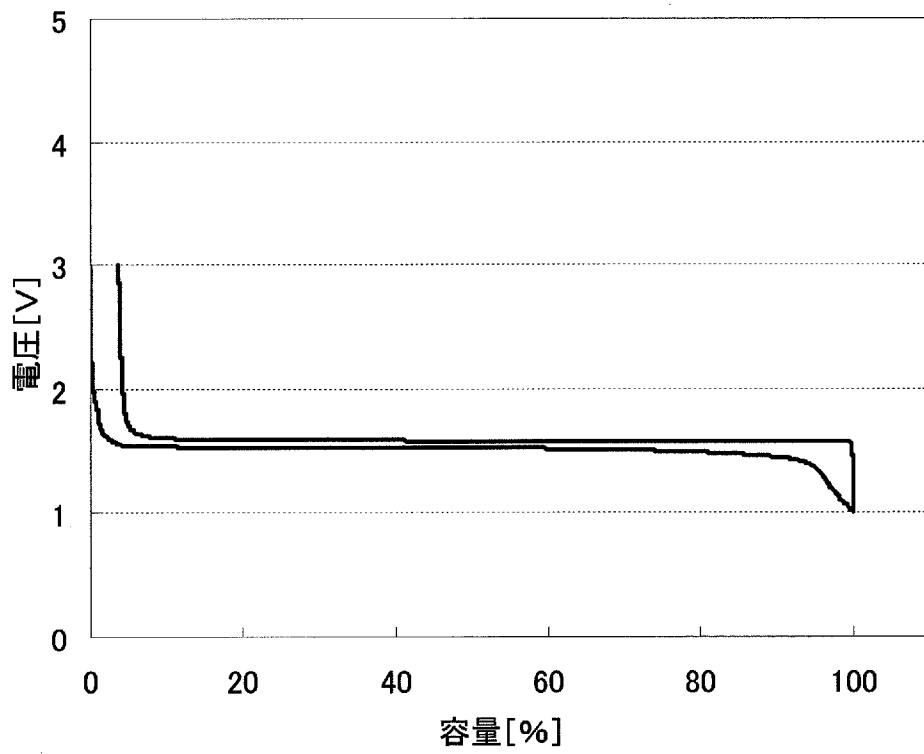
[図9]



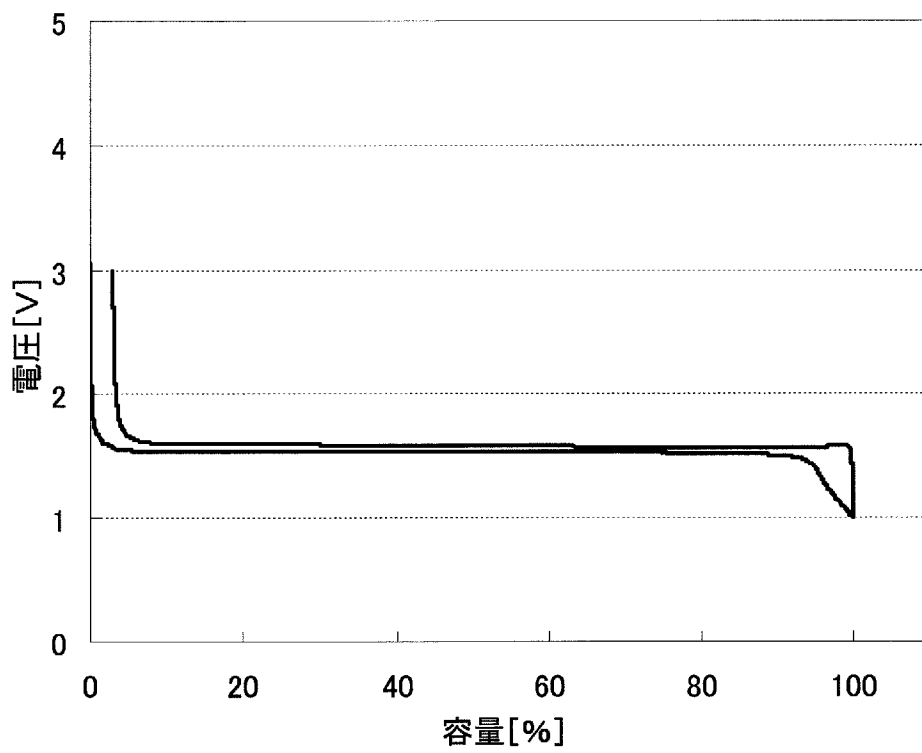
[図10]



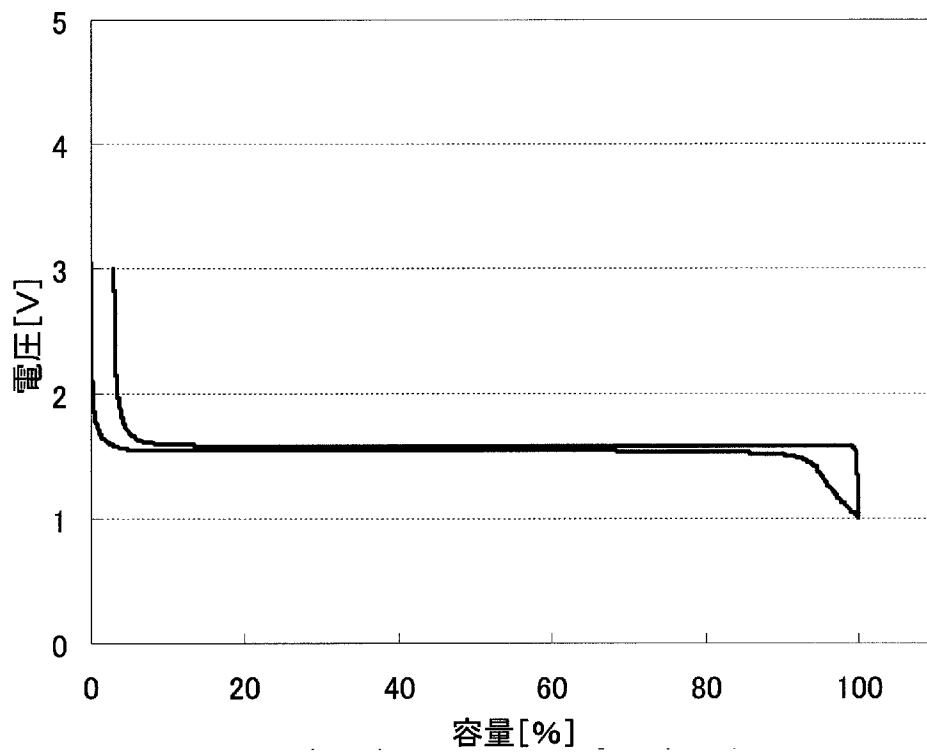
[図11]



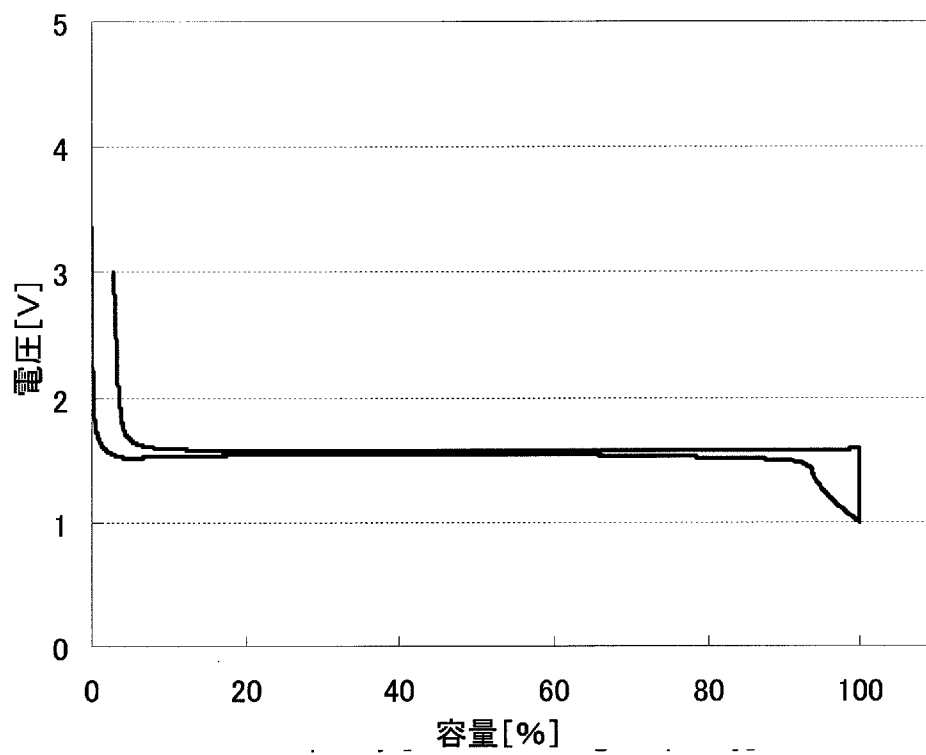
[図12]



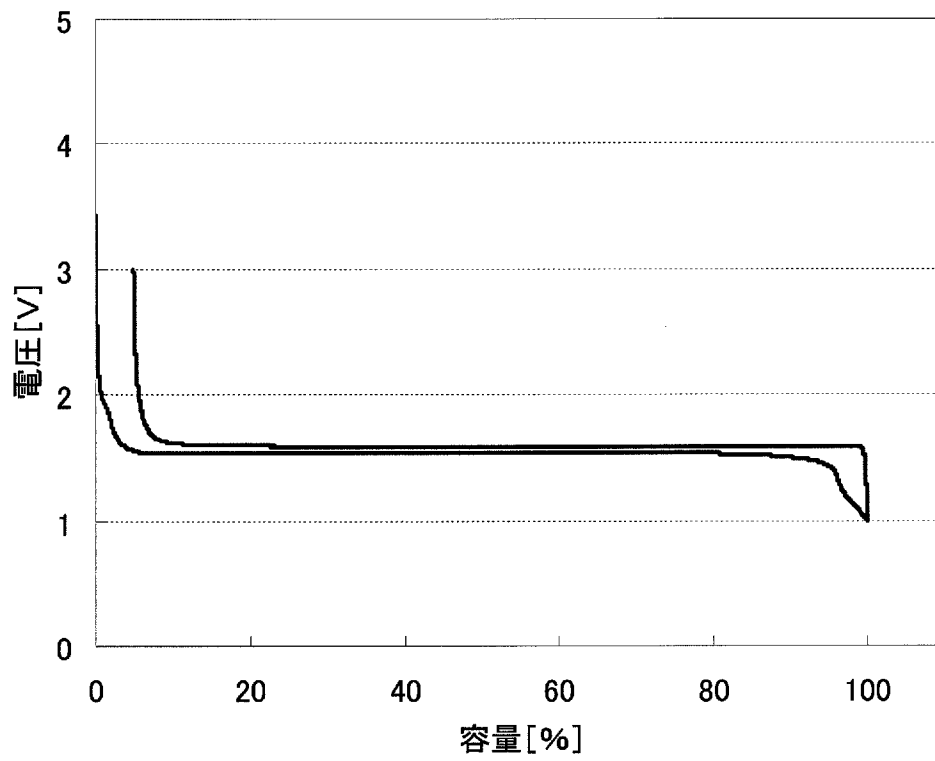
[図13]



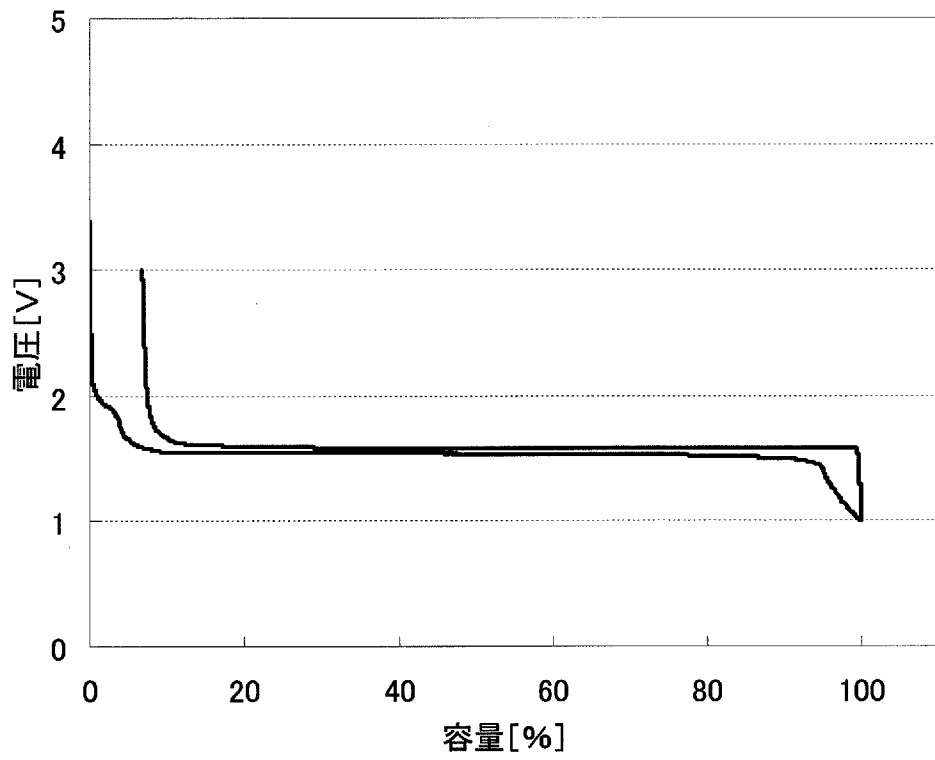
[図14]



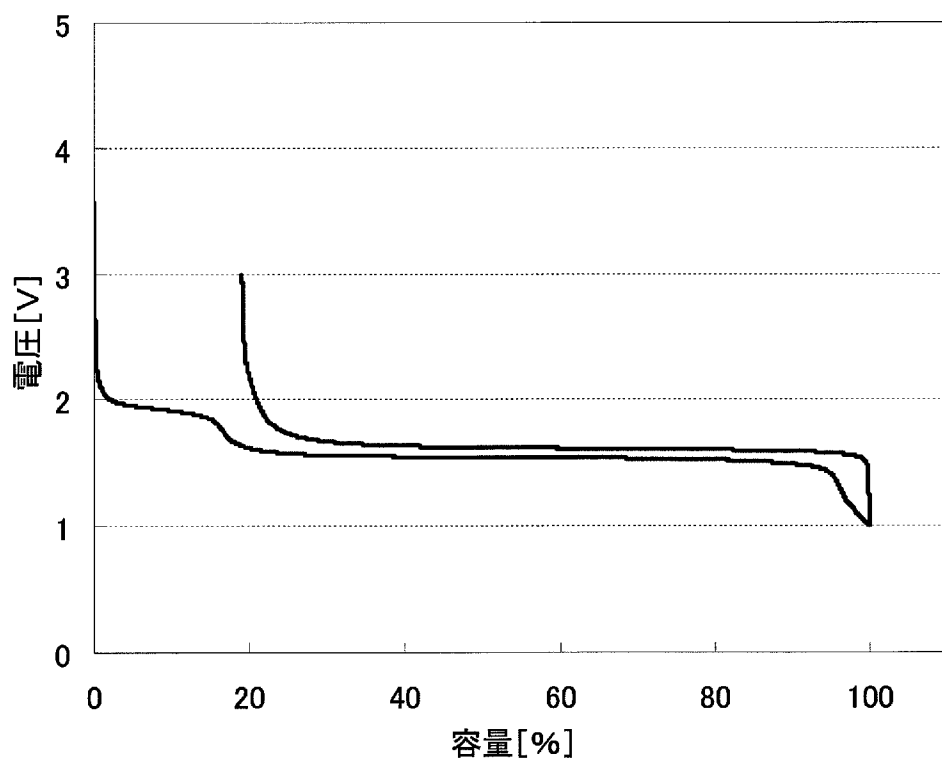
[図15]



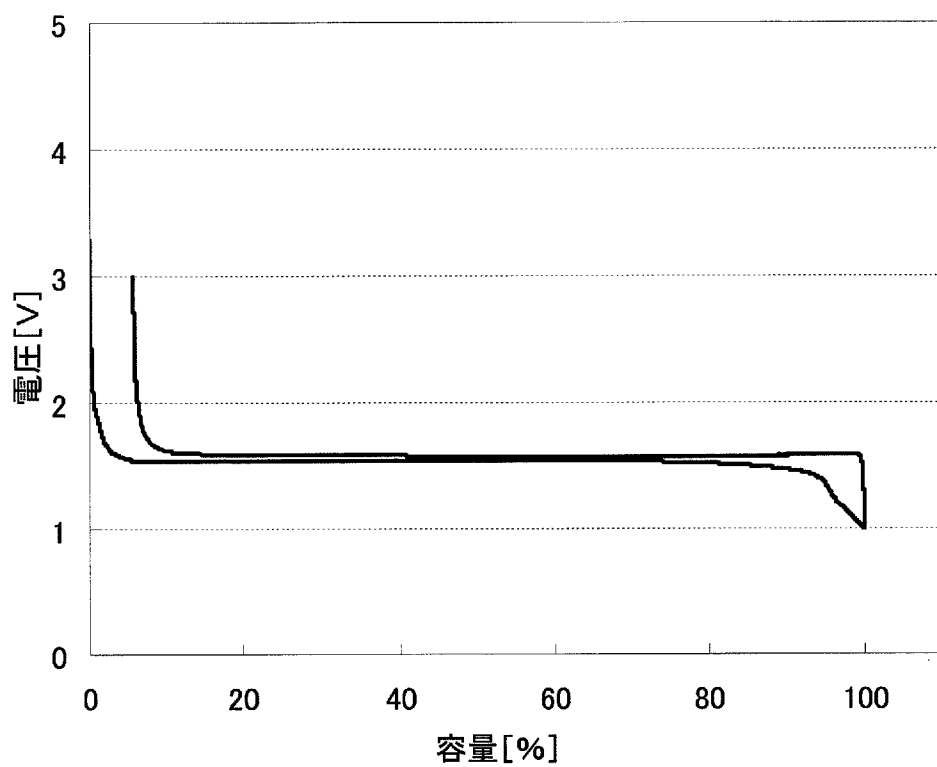
[図16]



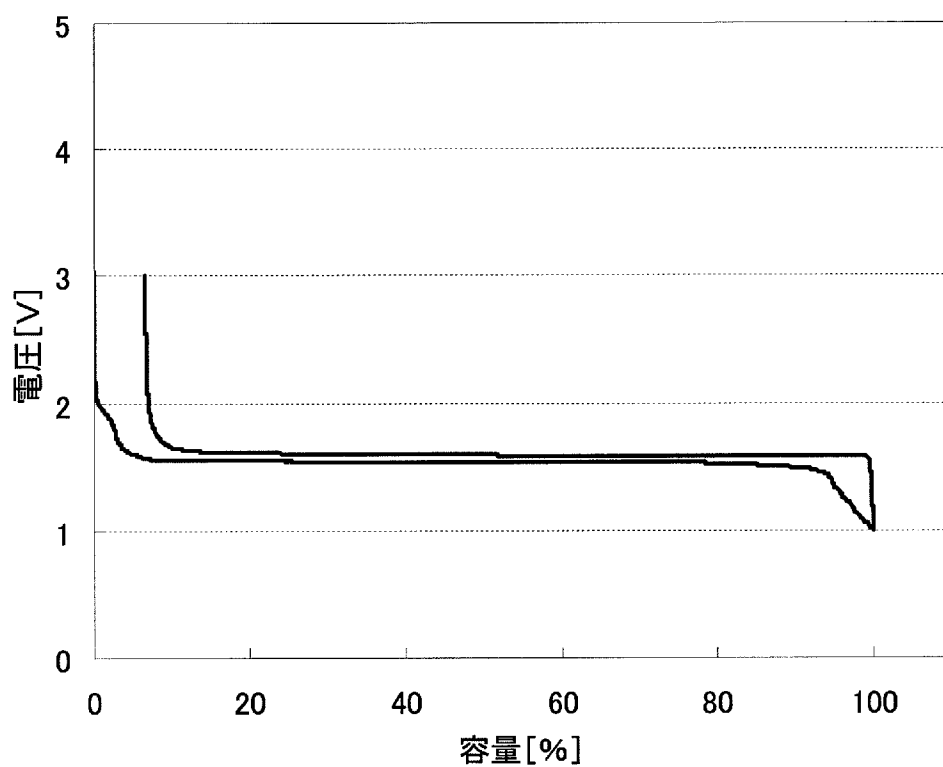
[図17]



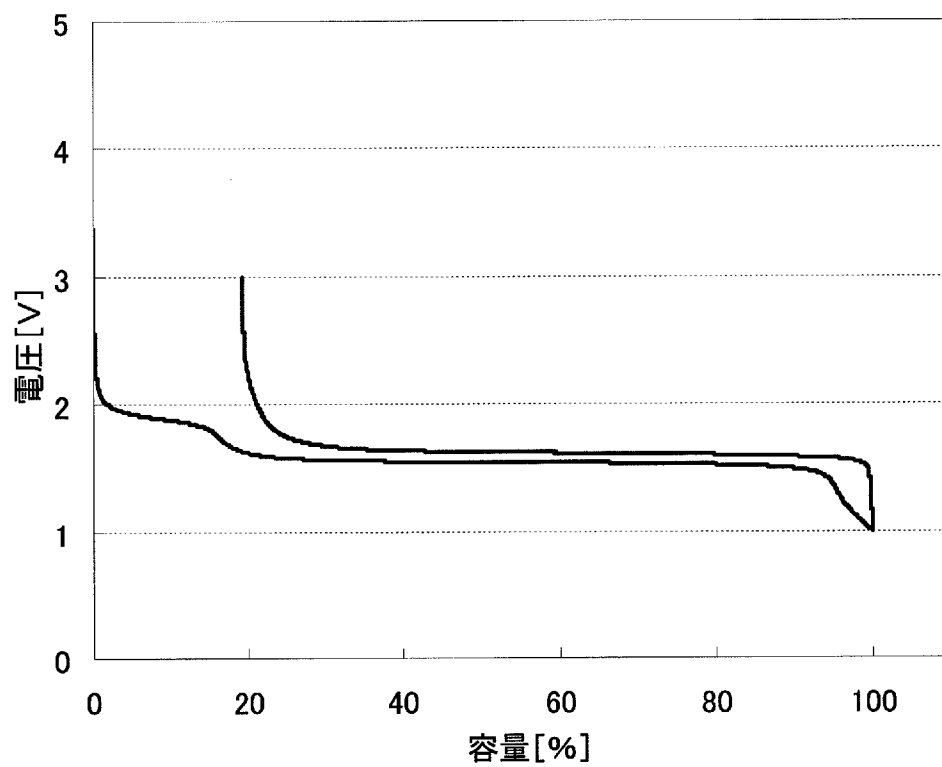
[図18]



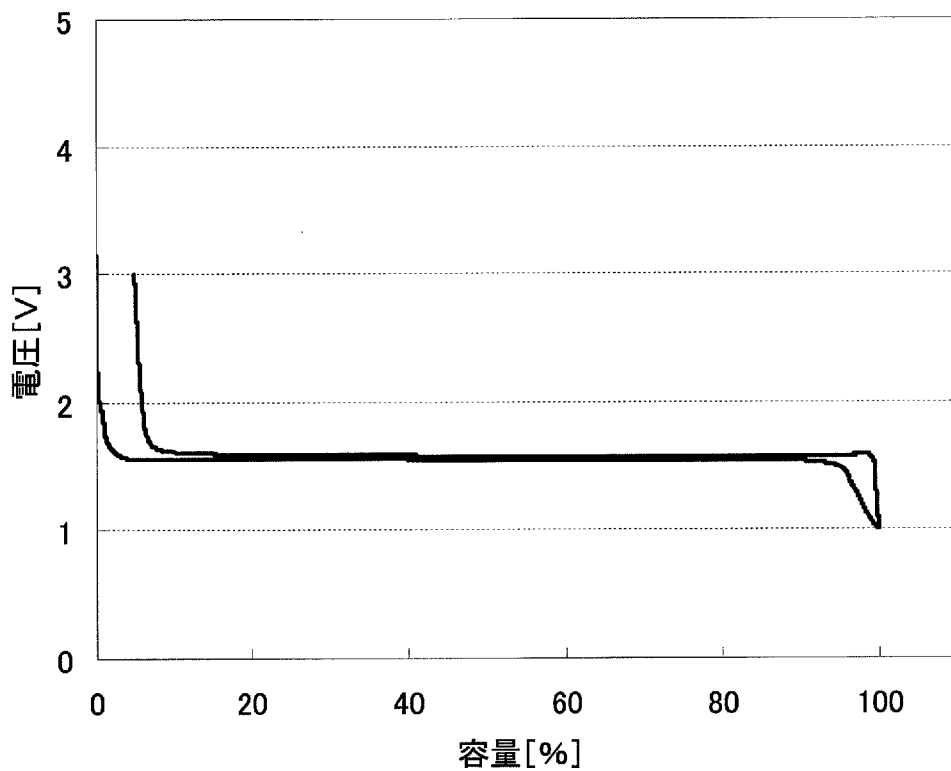
[図19]



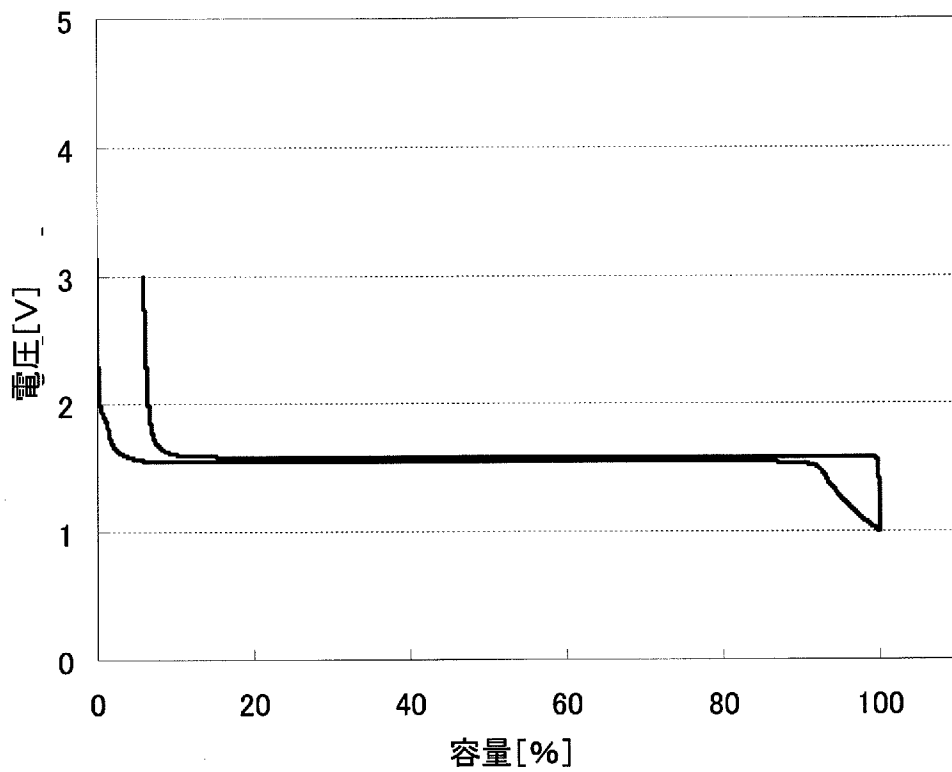
[図20]



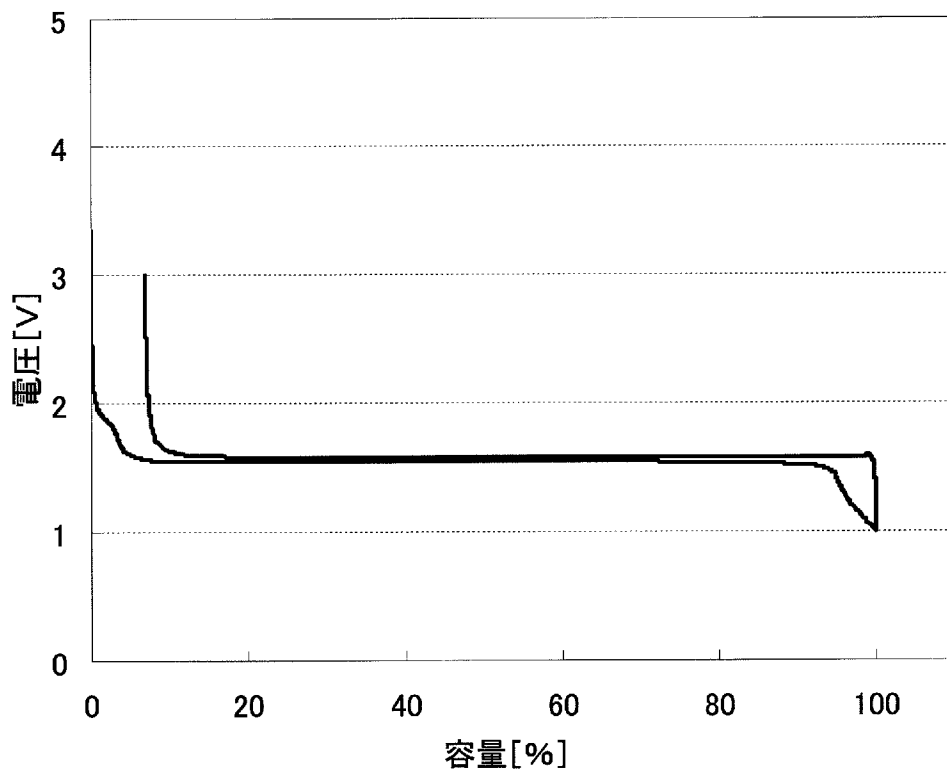
[図21]



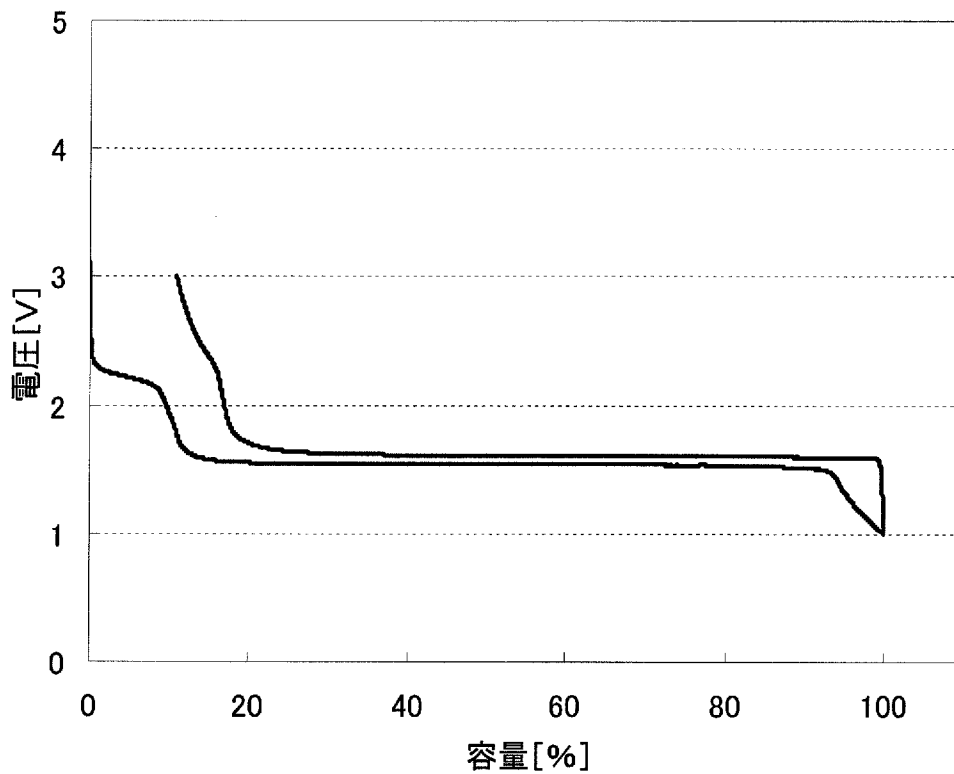
[図22]



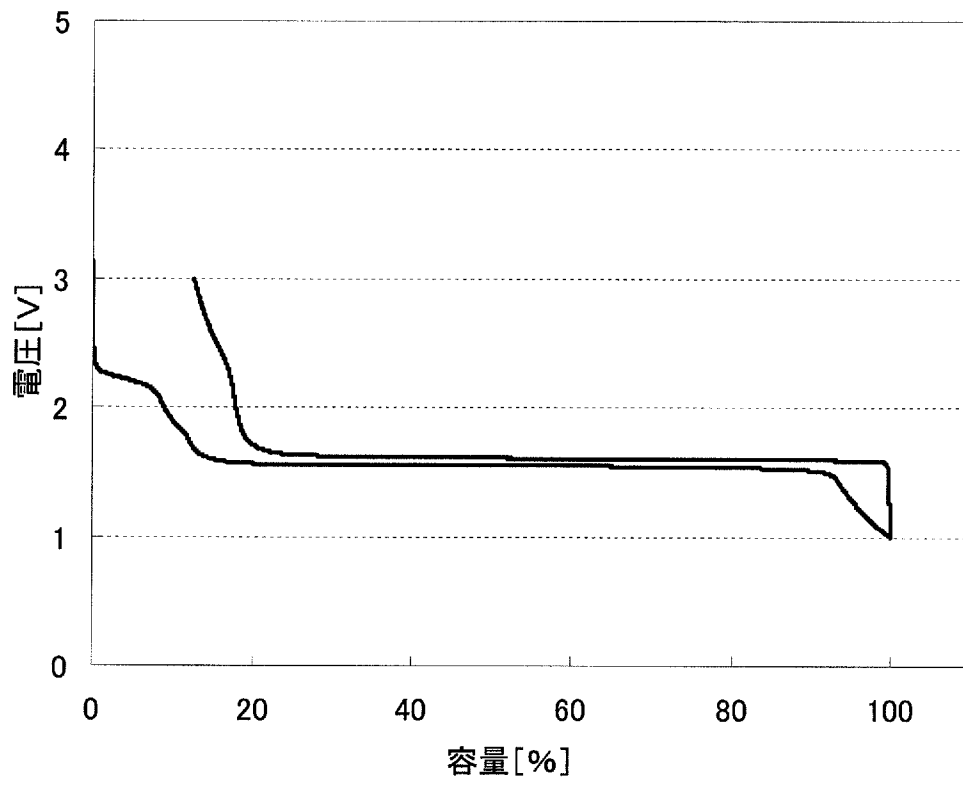
[図23]



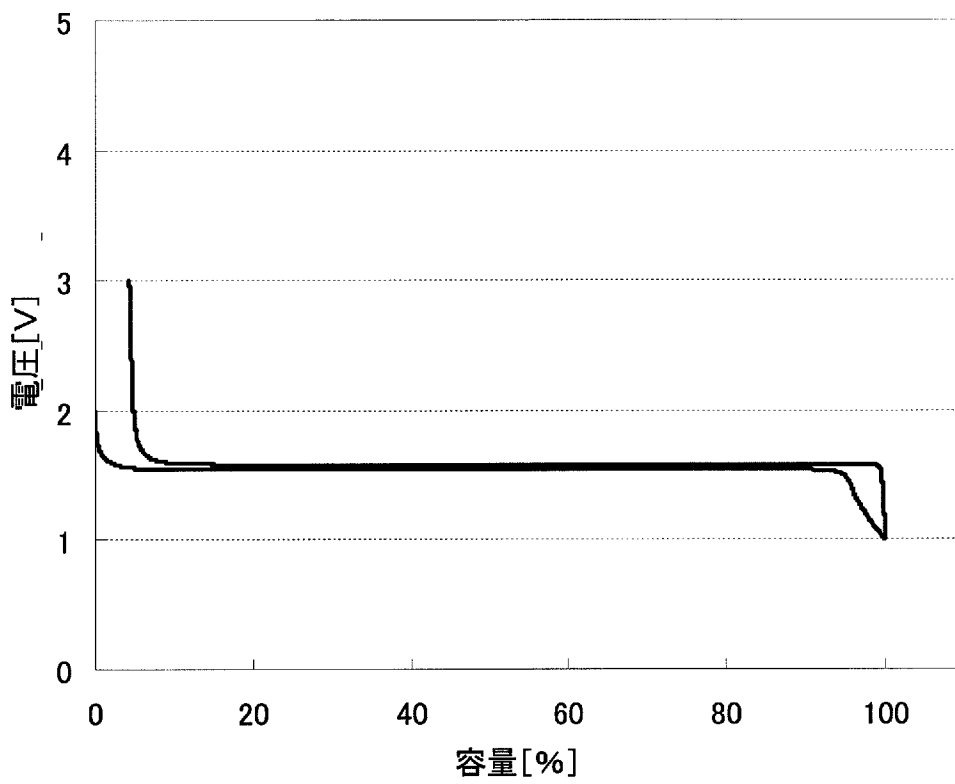
[図24]



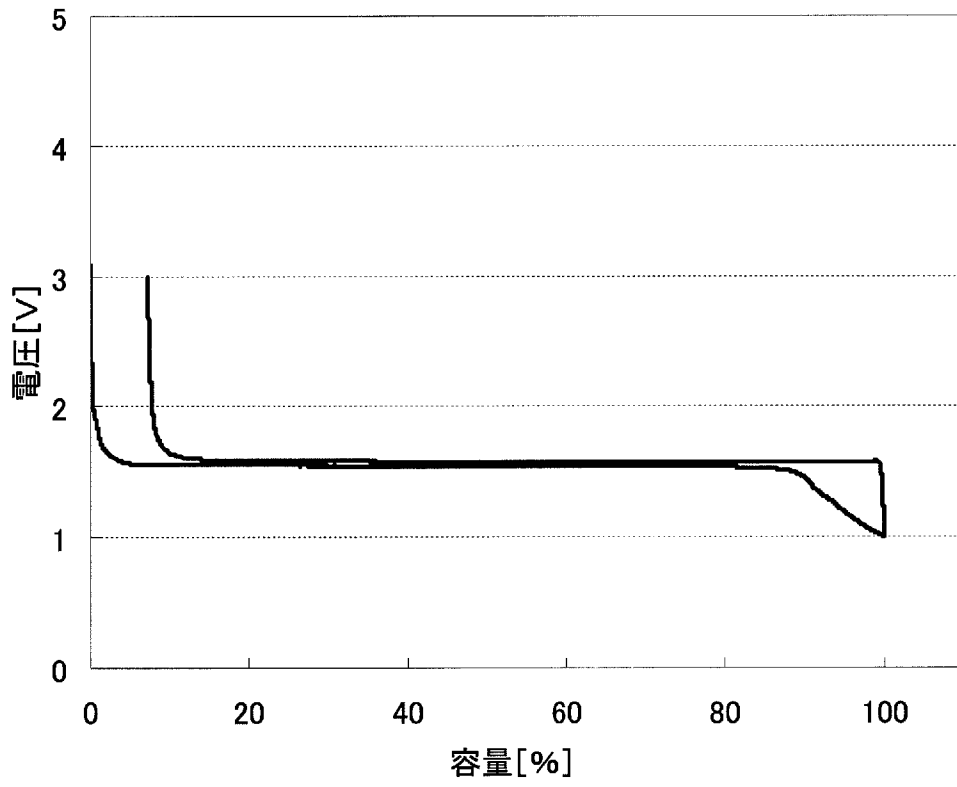
[図25]



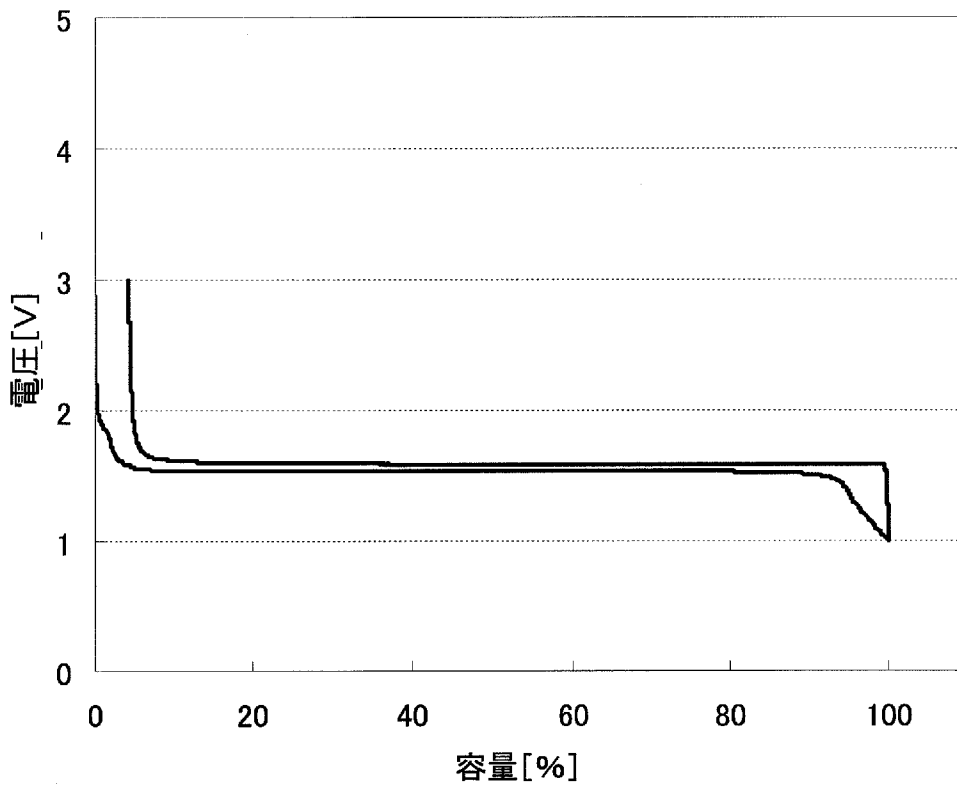
[図26]



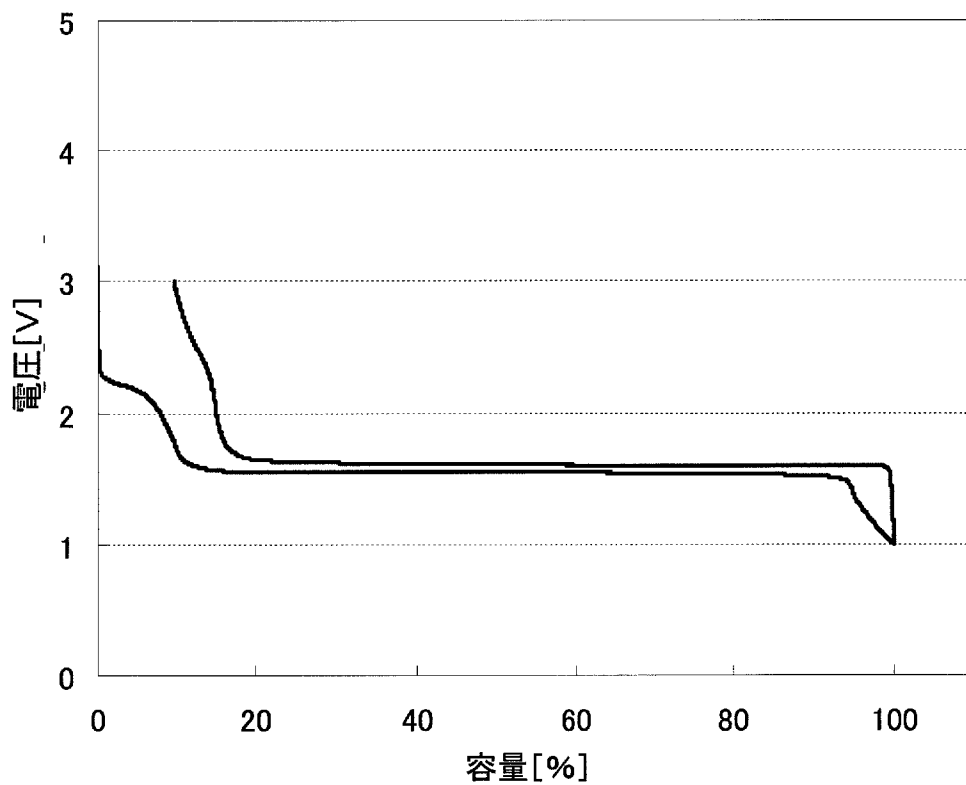
[図27]



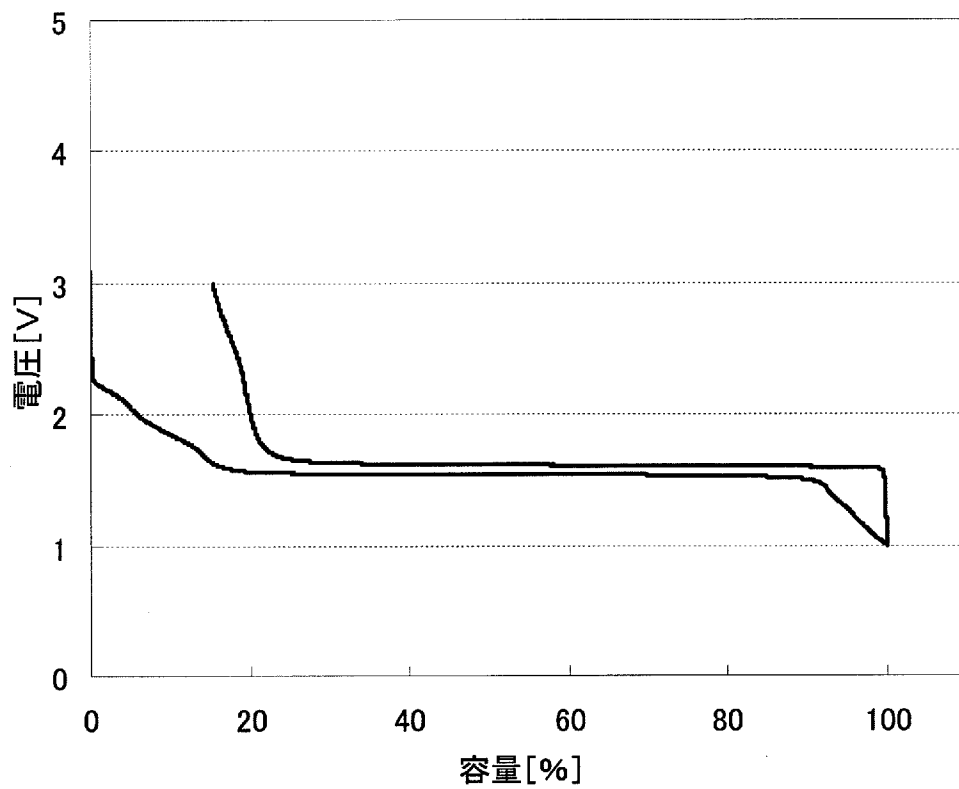
[図28]



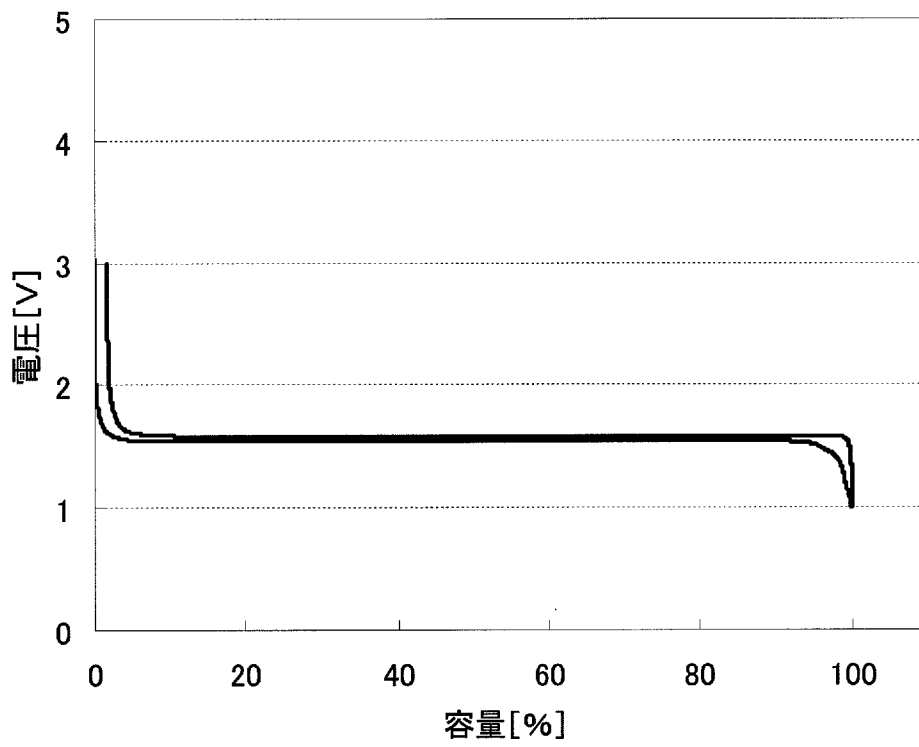
[図29]



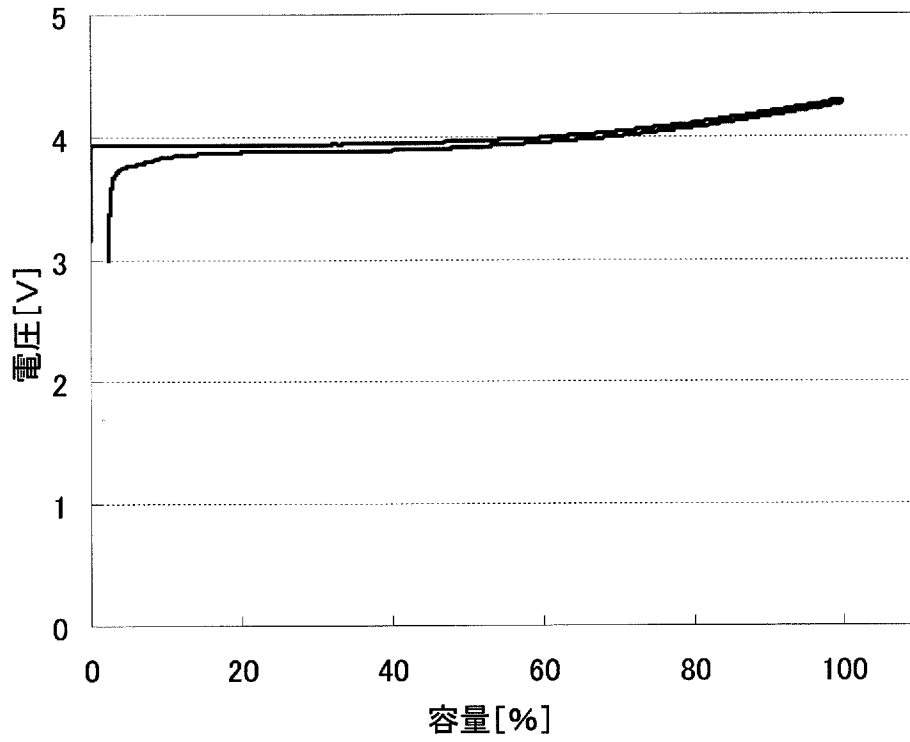
[図30]



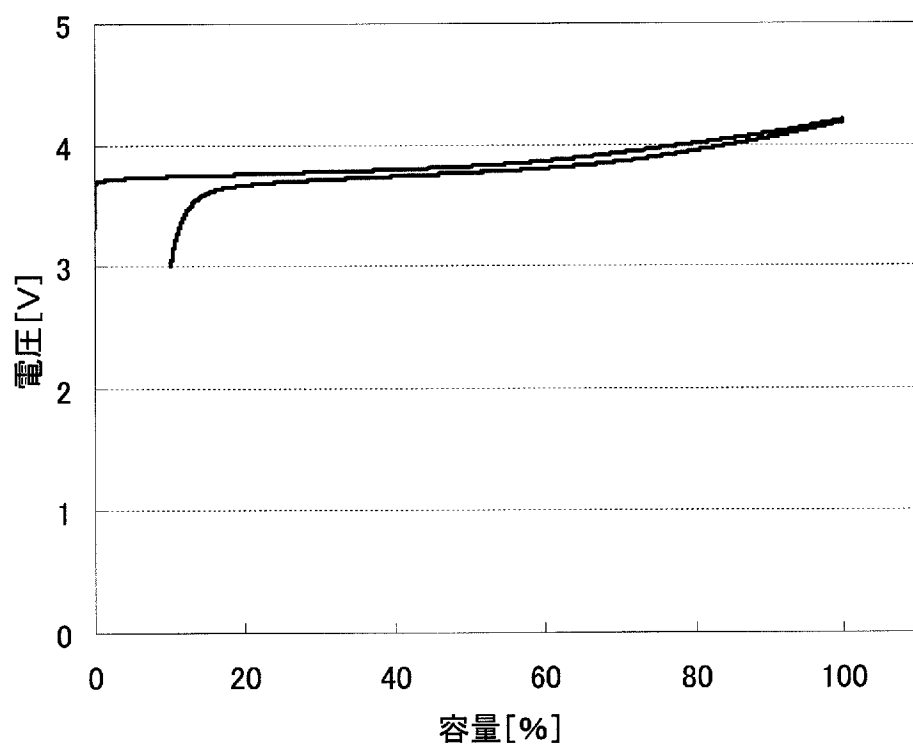
[図31]



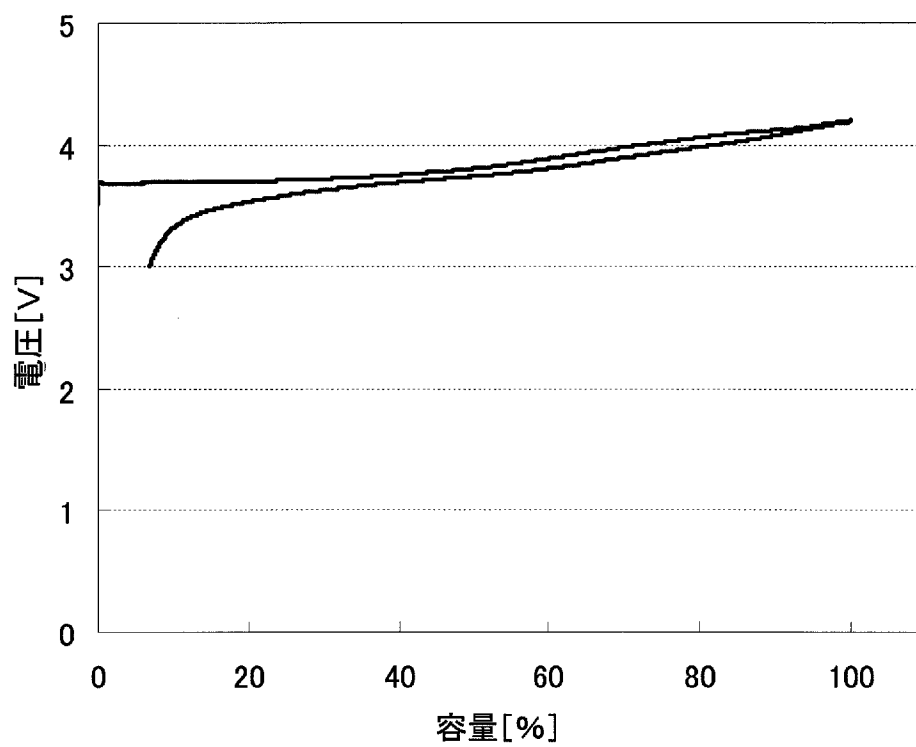
[図32]



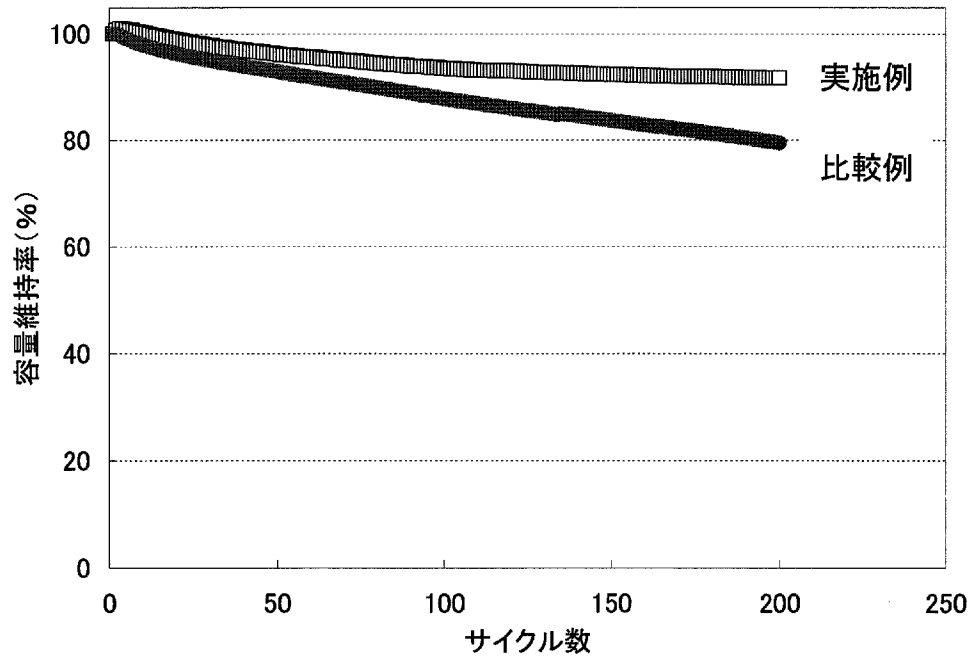
[図33]



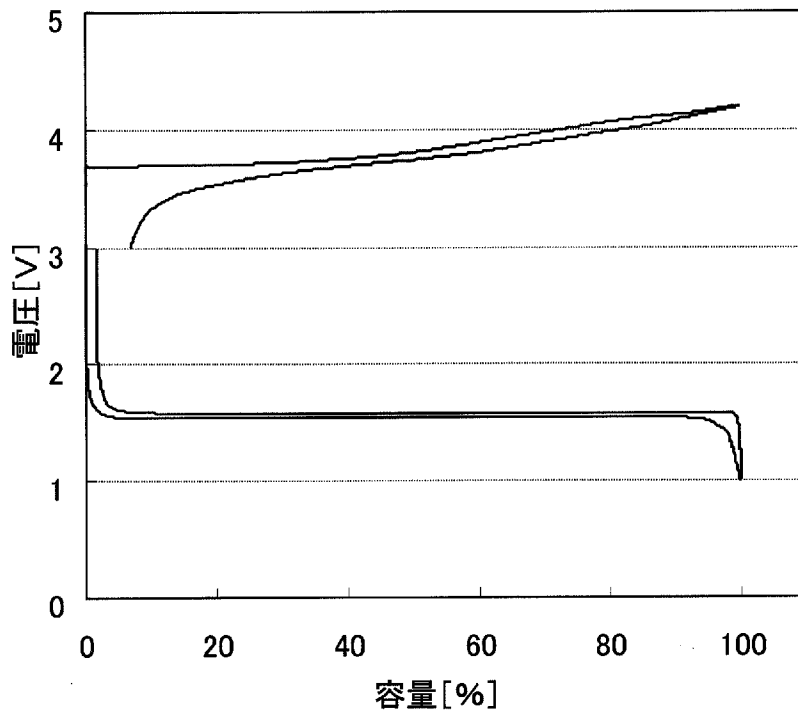
[図34]



[図35]



[図36]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/485(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)

H01M10/0525, H01M4/485, 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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-335261 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 December 1995 (22.12.1995), claim 1; paragraph [0004]; table 1; fig. 2 (Family: none)	1-13
Y	JP 10-144351 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 May 1998 (29.05.1998), claim 1; paragraphs [0128] to [0140] & US 6022640 A & US 6165646 A & US 6352796 B1 & EP 829913 A3 & EP 1515388 A1 & EP 829913 A2 & DE 69738849 D	1-13

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
12 July, 2012 (12.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002664

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 2001-126728 A (Toyota Motor Corp.), 11 May 2001 (11.05.2001), claim 2; paragraphs [0009], [0017], [0024] (Family: none)	1-13
Y	JP 2005-135775 A (Yuasa Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), paragraph [0039] (Family: none)	1-13
Y	JP 2001-196061 A (Yuasa Corp.), 19 July 2001 (19.07.2001), claim 1; paragraphs [0012], [0013] (Family: none)	1-13
Y	Pierre Kubiak et al., Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe, Journal of Power Sources, 2003, Vol. 119-121, Page.626-630	1-13
Y	JP 2006-216305 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), paragraphs [0047], [0053] (Family: none)	12,13
Y	JP 2006-128119 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraph [0075] & US 2006/0093920 A1 & EP 1653534 A1 & DE 602005013732 D & KR 10-2006-0037618 A & CN 1770516 A	12,13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0525 (2010.01) i, H01M4/485 (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 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0525, H01M4/485, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)
 JSTPlus/ JST7580 (JDreamII)

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
Y	JP 7-335261 A (松下電器産業株式会社) 1995. 12. 22, 【請求項1】【0004】【表1】【図2】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 10-144351 A (松下電器産業株式会社) 1998. 05. 29, 【請求項1】【0128】-【0140】 & US 6022640 A & US 6165646 A & US 6352796 B1 & EP 829913 A3 & EP 1515388 A1 & EP 829913 A2 & DE 69738849 D	1-13

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 12.07.2012 国際調査報告の発送日 24.07.2012

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) 青木 千歌子	4 X	9 3 5 1
	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
Y	JP 2001-126728 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 05. 11, 【請求項 2】【0009】【0017】【0024】 (ファミリーなし)	1 - 1 3
Y	JP 2005-135775 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2005. 05. 26, 【0039】 (ファミリーなし)	1 - 1 3
Y	JP 2001-196061 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2001. 07. 19, 【請求項 1】【0012】【0013】 (ファミリーなし)	1 - 1 3
Y	Pierre Kubiak et al., Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion Influence of the substitutions Ti/V , Ti/Mn , Ti/Fe , Journal of Power Sources, 2003, Vol.119-121, Page. 626-630	1 - 1 3
Y	JP 2006-216305 A (日産自動車株式会社) 2006. 08. 17, 【0047】【0053】 (ファミリーなし)	1 2, 1 3
Y	JP 2006-128119 A (三星エスディアイ株式会社) 2006. 05. 18, 【0075】 & US 2006/0093920 A1 & EP 1653534 A1 & DE 602005013732 D & KR 10-2006-0037618 A & CN 1770516 A	1 2, 1 3