

(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
2016年9月1日(01.09.2016)



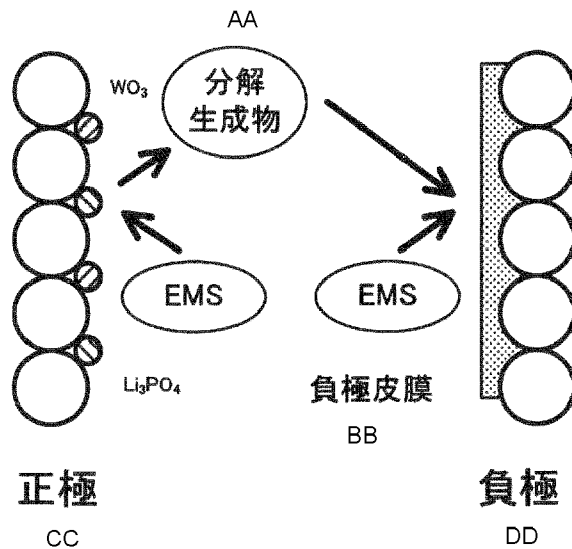
(10) 国際公開番号

WO 2016/136210 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000863
- (22) 国際出願日: 2016年2月18日(18.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-035269 2015年2月25日(25.02.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高田 暁彦 (TAKADA, Akihiko). 樋口 貴俊 (HIGUCHI, Takatoshi). 西出 太祐 (NISHIDE, Daisuke). 福井 厚史 (FUKUI, Atsushi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭 外 (TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



AA Decomposition product
BB Negative electrode coating film
CC Positive electrode
DD Negative electrode

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which has not only improved room temperature output but also improved low temperature regeneration. According to the present invention, a positive electrode plate contains, as a positive electrode active material, a lithium transition metal oxide; the electrode mixture of the positive electrode plate contains tungsten oxide and a phosphoric acid compound; and a nonaqueous electrolyte contains a chain sulfonic acid ester. If both tungsten oxide and a phosphoric acid compound are present in the vicinity of the positive electrode active material, the chain sulfonic acid ester produces a mobile decomposition product without forming a coating film by means of oxidative decomposition on the positive electrode surface, and a coating film having low resistivity is formed by means of simultaneous reductive decomposition of the decomposition product and an unreacted chain sulfonic acid ester on the negative electrode surface.

(57) 要約: 本発明の目的は、常温出力のみならず低温回生についても改善された非水電解質二次電池を提供することである。正極板は、正極活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含み、正極板の合剤中にはタングステン酸化物及びリン酸化合物を含み、非水電解質には鎖状スルホン酸エステルを含む。正極活物質近傍にタングステン酸化物とリン酸化合物の両方が存在すると、鎖状スルホン酸エステルは正極表面での酸化分解により皮膜形成をせずに移動性の分解生成物を生じ、負極表面で分解生成物と未反応の鎖状スルホン酸エステルが同時に還元分解して低抵抗な皮膜が形成される。

WO 2016/136210 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオンが正負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。

[0004] こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められており、大電流充放電での出力特性を維持しつつ高容量化を達成することが必須となっている。

[0005] 特許文献1では、スルホン酸エステルを含む非水電解質を用いることにより、サイクル特性が向上することが記載されている。

[0006] 特許文献2では、ガス発生を抑制する手段として、ニッケル酸リチウムを主体とする複合酸化物にタングステン酸化合物とリン酸化合物を被着させ、加熱処理を行って作製した正極活物質が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-243982号公報

特許文献2：特開2010-40383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、上記の従来技術では、低温回生について十分な検討がなされておらず、低温回生が不十分となる場合があった。

[0009] 本発明の目的は、常温出力のみならず低温回生についても改善された非水電解質二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、正極板と負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する電極体と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、前記正極板は、正極活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含み、前記正極板の合剤中にはタングステン酸化物及びリン酸化合物を含み、前記非水電解質には鎖状スルホン酸エステルを含むことを特徴とする。

[0011] 本願発明者等は、鋭意検討した結果、正極活物質表面近傍にタングステン酸化物及びリン酸化合物が存在する条件下において非水電解質中に鎖状スルホン酸エステルが存在すると、鎖状スルホン酸エステルが正極表面での酸化分解により皮膜形成をせずに移動性の分解生成物を生じること、及び負極表面でこの分解生成物と未反応の鎖状スルホン酸エステルが同時に還元分解して低抵抗な皮膜が形成され、常温出力を損なうことなく低温回生が大きく改善されることを見出した。

[0012] さらに、非水電解質中に環状スルホン酸エステルが共存すると、負極表面で鎖状スルホン酸エステル由来の分解生成物と、未反応の鎖状スルホン酸エステル、及び環状スルホン酸エステルが同時に還元分解し、より低抵抗な皮膜が形成され、常温出力を損なうことなく低温回生がさらに改善されることを見出した。

[0013] 本発明の1つの実施形態では、前記タングステン酸化物は、 WO_3 である。

[0014] 本発明の他の実施形態では、前記リン酸化合物は、リン酸リチウムである。

[0015] 本発明のさらに他の実施形態では、前記鎖状スルホン酸エステルの炭素数は、2以上7以下である。

- [0016] 本発明のさらに他の実施形態では、前記鎖状スルホン酸エステルは、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピルのいずれかである。
- [0017] 本発明のさらに他の実施形態では、前記環状スルホン酸エステルの炭素数は、3以上5以下である。
- [0018] 本発明のさらに他の実施形態では、前記環状スルホン酸エステルは、1,3-プロパンスルホンである。
- [0019] 本発明のさらに他の実施形態では、前記リチウム遷移金属酸化物は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、及びマンガン(Mn)を含有する。
- [0020] 本発明のさらに他の実施形態では、前記鎖状スルホン酸エステルの含有量は、前記非水電解質を構成する非水溶媒の総質量に対して0.1質量%以上5質量%以下である。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、常温出力を低下させることなく、低温回生特性が改善された非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]実施形態の模式的説明図である。
[図2]従来技術の模式的説明図である。

発明を実施するための形態

- [0023] 本発明の実施形態について以下に説明する。但し、本実施形態は一例であって、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。
- [0024] 本実施形態の非水電解質二次電池の基本的な構成は従来と同様であり、正極板と負極板がセパレータを介して巻回された巻回電極体を有しており、巻回電極体の最外周面は、セパレータにより覆われている。
- [0025] 正極板はアルミニウム又はアルミニウム合金製の正極芯体の両表面に、幅方向の一方側の端部に長手方向に沿って芯体が帯状に露出した正極芯体露出部が両面に形成されるように正極合剤層が形成されている。
- [0026] また、負極板は、銅又は銅合金製の負極芯体の両表面に、幅方向の一方側

端部に長手方向に沿って芯体が帯状に露出した負極芯体露出部が両面に形成されるように、負極合剤層が形成されている。

[0027] これらの正極板及び負極板をセパレータを介して巻回し、扁平状に成形することにより扁平状の巻回電極体が作製される。このとき、扁平状の巻回電極体の一方の端部に巻回された正極芯体露出部が形成され、他方の端部に巻回された負極芯体露出部が形成される。

[0028] 巻回された正極芯体露出部は、正極集電体を介して正極端子に電氣的に接続される。他方、巻回された負極芯体露出部は、負極集電体を介して負極端子に電氣的に接続される。正極集電体及び正極端子はアルミニウム又はアルミニウム合金製であることが好ましい。負極集電体及び負極端子は銅又は銅合金製であることが好ましい。正極端子は、絶縁部材を介して封口体に固定され、負極端子も絶縁部材を介して封口体に固定される。

[0029] 扁平状の巻回電極体は、樹脂製の絶縁シートにより覆われた状態で角形外装体内に収納される。封口体は、金属製の角形外装体の開口部に当接され、封口体と角形外装体との当接部がレーザ溶接される。

[0030] 封口体は非水電解質注液口を有し、この非水電解質注液口から非水電解質が注液され、その後ブラインドリベット等により非水電解質注液口が封止される。勿論、このような非水電解質二次電池は一例であり、他の構成、例えば非水電解質及び巻回電極体をラミネート外装体に挿入してなるラミネート型非水電解質二次電池としてもよい。

[0031] 次に、本実施形態における正極、非水電解質、負極、及びセパレータ等について説明する。

[0032] <正極>

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質であるリチウム遷移金属酸化物の他に、タングステン酸化物およびリン酸化合物を含み、さらに導電剤、及び結着剤

を含むことが好適である。正極は、例えば正極集電体上に正極活物質、結着剤等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0033] 正極活物質表面近傍にタングステン酸化物及びリン酸化合物が存在し、非水電解質中に鎖状スルホン酸エステルが存在すると、鎖状スルホン酸エステルは正極表面での酸化分解により皮膜形成をせずに移動性の分解生成物を生じる。負極表面でこの分解生成物と未反応の鎖状スルホン酸エステルが同時に還元分解することで低抵抗な皮膜が形成され、低温回生が大きく改善される。

[0034] [タングステン酸化物]

正極合剤層に含まれるタングステン酸化物は、特に限定されないが、タングステンの酸化数が最も安定である6価となる WO_3 が好ましい。

[0035] タングステン酸化物の含有量は、リチウム遷移金属酸化物のLiを除く金属元素に対して、0.05mol%以上10mol%以下が好ましく、0.1mol%以上5mol%以下がより好ましく、0.2mol%以上3mol%以下が特に好ましい。タングステン酸化物の含有量が当該範囲内であれば、良好な充放電特性を維持しながら、正極表面での鎖状スルホン酸エステル由来の移動性分解物の生成が一層促進される。

[0036] タングステン酸化物の粒径は、リチウム遷移金属酸化物の粒径よりも小さいことが好ましく、当該酸化物の粒径の25%以下であることが特に好ましい。タングステン酸化物の粒径は、例えば、50nm～10 μ mである。粒径が当該範囲内であれば、正極合剤層中におけるタングステン酸化物の良好な分散状態が維持され、正極表面での鎖状スルホン酸エステル由来の移動性分解物の生成が一層促進される。

[0037] ここで、タングステン酸化物の粒径とは、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したタングステン酸化物の粒子を無造作に100個抽出し、各粒子の長径及び短径の長さを測定して、それらを平均化した値である。なお、タングステン酸化物が凝集体として存在する場合、タングステン酸化物の粒径

は、凝集体を形成する最小単位の粒子の粒径である。

[0038] [リン酸化合物]

正極合剤層に含まれるリン酸化合物は、特に限定されないが、リン酸リチウム、リン酸二水素リチウム、リン酸コバルト、リン酸ニッケル、リン酸マンガン、リン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウムであることが好ましく、これらの中でも、特にリン酸リチウムが好ましい。これらのリン酸化合物を用いると、正極表面での鎖状スルホン酸エステル由来の移動性分解物の生成が一層促進される。

[0039] リン酸リチウム等のリン酸化合物の含有量は、リチウム遷移金属酸化物（正極活物質）の総質量に対して、0.03質量%以上6質量%以下が好ましく、0.06質量%以上4.5質量%以下がより好ましく、0.3質量%以上3質量%以下が特に好ましい。リン（P）元素換算では、リチウム遷移金属酸化物の総質量に対して、0.01質量%以上1.5質量%以下が好ましく、0.02質量%以上1.2質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上1.0質量%以下が特に好ましい。リン酸化合物の含有量が当該範囲内であれば、正極容量を維持しながら、良好な充放電特性を維持しながら、正極表面での鎖状スルホン酸エステル由来の移動性分解物の生成が一層促進される。

[0040] リン酸化合物の粒径は、リチウム遷移金属酸化物の粒径よりも小さいことが好ましく、酸化物の粒径の25%以下であることが特に好ましい。リン酸化合物の粒径は、例えば50nm～10μmである。粒径が当該範囲内であれば、正極合剤層中におけるリン酸化合物の良好な分散状態が維持され、正極表面での鎖状スルホン酸エステル由来の移動性分解物の生成が一層促進される。ここで、リン酸化合物の粒径とは、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したリン酸化合物の粒子を無造作に100個抽出し、各粒子の長径及び短径の長さを測定して、それらを平均化した値である。なお、リン酸化合物が凝集体として存在する場合、リン酸化合物の粒径は、凝集体を形成する最小単位の粒子の粒径である。

リン酸化合物及びタングステン酸化物は、例えばリチウム遷移金属酸化物（正極活物質）と機械的に混合して、活物質粒子の表面に付着させることができる。或いは、導電剤及び結着剤を混練して正極合剤スラリーを作製する工程において、リン酸化合物及びタングステン酸化物を添加することにより、これらを正極合剤層に混合してもよい。

[0041] [リチウム遷移金属酸化物]

リチウム遷移金属酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_a\text{O}_{2+b}$ （式中、 $x + a = 1$ 、 $-0.2 < x \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.1$ 、MeはNi、Co、Mn、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含む）で表される酸化物であることが好適である。特に、ニッケル（Ni）を含有するリチウム遷移金属酸化物を用いた場合、正極表面での鎖状スルホン酸エステル由来の移動性分解物の生成が一層促進され、ゆえにMeは少なくともNiであることが好ましい。リチウム遷移金属酸化物は、Niに加えてコバルト（Co）及びマンガン（Mn）を含有することが好適であり、またNi、Co、Mnに加えて、又は当該Mnの代わりにアルミニウム（Al）を含有することも好適である。

[0042] 上記Me中のNiが占める割合は、好ましくは30mol%以上である。

Niは Ni^{3+} の状態で含有されることが特に好ましく、 Ni^{3+} を含有するリチウム遷移金属酸化物を用いた場合、活物質表面が活性化され、移動性分解物の生成が促進される。 Ni^{3+} を含有するリチウム遷移金属酸化物としては、モル比が $\text{Ni} > \text{Mn}$ であるニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられ、Ni、Co、Mnのモル比が、例えば3:5:2、4:3:3、5:2:3、5:3:2、6:2:2、7:1:2、7:2:1、8:1:1である。ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムでは、Ni、Co、Alのモル比が、例えば80:15:5、85:12:3、90:7:3である。

[0043] リチウム遷移金属酸化物は、ジルコニウム（Zr）、またはタングステン（W）を含有することが好適である。Zr、またはWを含有させることで、活物質表面が活性化され、移動性分解物の生成が促進される。Zr、または

Wの含有量は、リチウム遷移金属酸化物のLiを除く金属元素に対して、0.05mol%以上10mol%以下が好ましく、0.1mol%以上5mol%以下がより好ましく、0.2mol%以上3mol%以下が特に好ましい。含有量が当該範囲内であれば、良好な充放電特性を維持しながら、移動性分解物の生成を促進することができる。

[0044] 上記リチウム遷移金属酸化物は、他の添加元素を含んでいてもよい。添加元素としては、例えばMn、Ni、Co以外の遷移金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第12族元素、第13族元素および第14族元素が挙げられる。具体的には、ホウ素(B)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、錫(Sn)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)等が例示できる。

[0045] リチウム遷移金属酸化物の粒径は、特に限定されないが、好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。リチウム遷移金属酸化物の粒子は、例えば粒径 50nm ～ $10\mu\text{m}$ の一次粒子が結合した二次粒子である。なお、リチウム遷移金属酸化物の粒径は、レーザ回折法により測定される体積平均粒径である。リチウム遷移金属酸化物のBET比表面積は、特に限定されないが、好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ～ $6\text{m}^2/\text{g}$ である。なお、リチウム遷移金属酸化物のBET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。

[0046] [導電剤]

導電剤は、正極合材層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電剤の例としては、カーボンプラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] [結着剤]

結着剤は、正極活物質及び導電剤間の良好な接触状態を維持し、且つ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着

剤の例としては、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）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] <非水電解質>

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒は、少なくとも鎖状スルホン酸エステルを含み、更に環状スルホン酸エステルを含んでもよい。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含んでいてもよい。

[0049] 非水電解質に含まれる鎖状スルホン酸エステルは、特に限定されないが、炭素数が2～7の、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ブチル、メタンスルホン酸ペンチル、メタンスルホン酸ヘキシル、エタンスルホン酸メチル、プロパンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸メチル、プロパンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸メチル、プロパンスルホン酸プロピル等が好ましく、これらの中でも、特にメタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピルが好ましい。これらの鎖状スルホン酸エステルを用いると、低温回生特性の向上効果が一層発揮される。炭素数が7を超えると、抵抗が増大するため好ましくない。

[0050] 非水電解質に含まれる鎖状スルホン酸エステルの量は、0.1%以上15%以下（質量比）が好ましい。これは0.1%未満では皮膜形成効果が十分

に発揮されず、15%を超えると皮膜形成が過剰になり、常温出力が低下するからである。また、特に0.1%以上5%以下がより好ましい。当該範囲内であれば、移動性の分解生成物と未分解の鎖状スルホン酸エステルの比率が更に好ましい状態になり、負極活物質表面により良質な皮膜が形成される。

[0051] 非水電解質に含まれる環状スルホン酸エステルは、特に限定されないが、炭素数が3～5の、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブテンスルトン、1-メチル-1,3-プロパンスルトン、3-メチル-1,3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1,3-プロパンスルトン等が挙げられる。これらのうち、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブテンスルトンが好ましく、特に1,3-プロパンスルトンが好ましい。

[0052] 非水電解質に含まれる環状スルホン酸エステルの量は、0.01%以上1%以下（質量比）が好ましい。これは0.01%未満では皮膜形成効果が十分に発揮されず、1%を超えると皮膜形成が過剰になり、常温出力が低下するためである。また、特に0.1%以上0.5%以下がより好ましい。当該範囲内であれば、鎖状スルホン酸エステル由来の分解生成物と、未反応の鎖状スルホン酸エステル、及び環状スルホン酸エステルの比率が更に好ましい状態になり、負極活物質表面により良質な皮膜が形成される。

[0053] 上記エステル類の例としては、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、ビニレンカーボネート（VC）等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0054] 上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,

3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0055] 上記ニトリル類の例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、n-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,5-ペンタントリカルボニトリル等が挙げられる。

[0056] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0057] 非水溶媒としては、上記鎖状スルホン酸エステルに加えて、上記環状炭酸エステル及び上記鎖状炭酸エステルの混合溶媒を用いることが好適である。併用する環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの体積比は、2：8～5：5であることが好ましい。

[0058] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$ 、 n は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ [リチウムービスオキサレートボレート (LiBOB)]、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l 、 m は1以上の整数) 等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、少なくともフッ素含有リチウム塩を用いることが好ましく、例えば LiPF_6 を用いることが好ましい。特に高温環境下においても負極の表面に安定な皮膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩（例えば、 LiBOB ）とを併用することが好適である。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1L当り0.8～1.8molとすることが好ましい。

[0059] <負極>

負極としては、公知の負極を用いることができ、例えば、負極活物質と、結着剤とを水あるいは適当な溶媒で混合し、負極集電体に塗布し、乾燥し、圧延することにより得られる。負極集電体には、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルム等を用いることが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を用いることもできるが、スチレンーブタジエン共重合体 (SBR) 又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等の増粘剤と併用されてもよい。

[0060] 負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるもので

あれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、S iやS n等のリチウムと合金化する金属或いは合金材料、金属複合酸化物等を用いることができる。また、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。特に、負極表面で低抵抗な皮膜が形成されやすいため、黒鉛材料を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を用いることが好ましい。

[0061] [結着剤]

結着剤としては、正極の場合と同様にフッ素系樹脂、P A N、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて負極合材スラリーを調製する場合は、スチレンーブタジエンゴム（S B R）、CMC又はその塩、ポリアクリル酸（P A A）又はその塩（P A A－N a、P A A－K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（P V A）等を用いることが好ましい。

[0062] <セパレータ>

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることもできる。

[0063] セパレータと正極及び負極の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウムの少なくとも1種を含有する酸化物又はリン酸化合物等が挙げられる。フィラーの表面は、水酸化物等で処理されていてもよい。フィラー層は、例えば上記フィラーを含有するスラリーを正極、負極、又はセパレータの表面に塗布して形成することができる。或いは、上記フィラーを含むシートを別途作製して、正極、負極

、又はセパレータの表面に貼り付けることでフィラー層を形成してもよい。

[0064] 次に、実施例について説明する。

実施例

[0065] <実験例 1>

[正極活物質の作製]

NiSO_4 、 CoSO_4 、及び MnSO_4 を水溶液中で混合して共沈させることで $[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}](\text{OH})_2$ で表される水酸化物を合成し、これを 500°C で焼成することによりニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、当該複合酸化物と、炭酸リチウムを、らいかい乳鉢を用いて混合した。混合比（モル比）は、 Ni 、 Co 、 Mn の総量： $\text{Li}=1:1.2$ とした。この混合物を 900°C で20時間焼成した後、粉碎することにより、 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.186}\text{Mn}_{0.279}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物（正極活物質）を作製した。

[0066] 次に、得られたリチウム遷移金属酸化物に、当該酸化物の Li を除く金属元素（遷移金属）の総量に対して $0.5\text{mol}\%$ の酸化タングステン（ WO_3 ）、及び当該酸化物の総質量に対して1質量%のリン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）を混合して、 WO_3 及び Li_3PO_4 が粒子表面に付着した正極活物質を得た。なお、上記方法により測定される WO_3 、 Li_3PO_4 の粒径は、それぞれ 300nm 、 500nm である。

[0067] [正極の作製]

上記の正極活物質と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）とを、 $92:5:3$ の質量比で混合した。当該混合物に分散媒として N -メチル-2-ピロリドン（ NMP ）を添加した後、混合機（プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス）を用いて攪拌し、正極合剤スラリーを調製した。続いて、正極集電体であるアルミニウム箔上に正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延した。こうして、アルミニウム箔の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0068] [負極の作製]

黒鉛粉末と、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、スチレンーブタジエンゴム（SBR）とを、98：1：1の質量比で混合し、水を添加した。これを混合機（プライミクス製、T. K. ハイビスミックス）を用いて攪拌し、負極合剤スラリーを調製した。次に、負極集電体である銅箔上に負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延した。こうして、銅箔の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0069] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）を、30：30：40の体積比で混合した。当該混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを0.5質量%、またメタンスルホン酸エチル（EMS）を3質量%溶解させた。

[0070] [電池の作製]

上記正極にアルミニウムリードを、上記負極にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリエチレン製の微多孔膜をセパレータとして用い、セパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回することにより巻回型の電極体を作製した。この電極体を有底円筒形状の電池ケース本体に収容し、上記非水電解質を注入した後、ガスケット及び封口体により電池ケース本体の開口部を封口して円筒型の非水電解質二次電池（以下、電池A1という）を作製した。

[0071] <実験例2>

実験例1における非水電解質にさらに1,3-プロパンスルトン（PS）を0.25質量%溶解させた。非水電解質以外は、実験例1の場合と同様にし、円筒型電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A2と称する。

[0072] <実験例3>

実験例1におけるメタンスルホン酸エチル（EMS）の変わりにメタンスルホン酸メチル（MMS）を3質量%溶解させた。非水電解質以外は、実験

例 1 の場合と同様にして、円筒型電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 3 と称する。

[0073] <実験例 4>

実験例 1 におけるメタンスルホン酸エチル (EMS) の代わりにメタンスルホン酸プロピル (PMS) を 3 質量%溶解させた。非水電解質以外は、実験例 1 の場合と同様にして、円筒型電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 4 と称する。

[0074] <実験例 5>

実験例 1 におけるメタンスルホン酸エチル (EMS) を 3 質量%の代わりに 1 質量%溶解させた。非水電解質以外は、実験例 1 の場合と同様にして、円筒型電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 5 と称する。

[0075] <実験例 6>

実験例 1 で作製したリチウム遷移金属酸化物に対して WO_3 及び Li_3PO_4 を混合せず、非水電解質に EMS を混合しないこと以外は、実験例 1 と同様にして電池 A 6 を作製した。

[0076] <実験例 7>

実験例 1 で作製したリチウム遷移金属酸化物に対して Li_3PO_4 を混合せず、非水電解質に EMS を混合しないこと以外は、実験例 1 と同様にして電池 A 7 を作製した。

[0077] <実験例 8>

実験例 1 で作製したリチウム遷移金属酸化物に対して WO_3 及び Li_3PO_4 を混合しないこと以外は、実験例 1 と同様にして電池 A 8 を作製した。

[0078] <実験例 9>

実験例 1 で作製したリチウム遷移金属酸化物に対して Li_3PO_4 を混合しないこと以外は、実験例 1 と同様にして電池 A 9 を作製した。

[0079] <実験例 10>

実験例 1 で作製した非水電解質に EMS を混合しないこと以外は、実験例

1と同様にして電池A10を作製した。

[0080] [出力特性の比較]

上記のように円筒型電池を作製した後、25℃の条件下、電流値800mAで4.1Vまで定電流充電を行い、4.1Vで定電圧充電を行った後に800mAで2.5Vまで定電流放電を行った。この時の放電容量を上記、円筒型電池の定格容量とした。

[0081] 次に、上記のようにして作製した電池A1～A10の各円筒型電池を定格容量の50%充電した後に、電池温度-30℃において、充電終止電圧を4.3Vとしたときの、10秒間充電可能な最大電流値から充電深度(SOC)50%における回生値を以下の式より求めた。

低温回生値(SOC50%) = (最大電流値) × 充電終止電圧(4.3V)

[0082] その後、電池温度25℃において800mAで2.5Vまで定電流放電を行い、再度定格容量の50%充電した後に、放電終止電圧を3Vとしたときの、10秒間放電可能な最大電流値から充電深度(SOC)50%における出力値を以下の式より求めた。

常温出力値(SOC50%) = (最大電流値) × 放電終止電圧(3V)

[0083] 得られた実験例6の出力特性を基準とし、電池A1～A10の低温回生および常温出力特性の比を算出した。

[0084] その結果を表1に示す。

[表1]

サンプルNo.	正極活物質 組成	正極合剤混合物		電解液 スルホン酸エステル 含有率 (質量%)	低温回生 相対値 (%)	常温出力 相対値 (%)
		WO ₃ (mol%)	Li ₃ PO ₄ (質量%)			
電池A1	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	1	EMS:3	109	100
電池A2	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	1	EMS:3+PS:0.25	111	100
電池A3	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	1	MMS:3	107	100
電池A4	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	1	PMS:3	107	100
電池A5	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	1	EMS:1	107	101
電池A6	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	—	—	—	100	100
電池A7	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	—	—	99	100
電池A8	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	—	—	EMS:3	105	94
電池A9	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	—	EMS:3	105	95
電池A10	Li _{1.07} Ni _{0.465} Co _{0.188} Mn _{0.279} O ₂	0.5	1	—	100	100

[0085] 表1の結果から分かるように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面近傍にタングステン酸化物およびリン酸リチウムを有し、非水電解質中にメタンスルホン酸エチルを有する電池A1は、電池A6～A10に比べ、低温回生が優れ、かつ常温出力が低下していない。

[0086] これは、次のように説明できる。すなわち、正極活物質近傍にタングステン酸化物とリン酸化合物の両方が存在すると、鎖状スルホン酸エステルは正極表面での酸化分解により皮膜形成をせずに移動性の分解生成物を生じる。負極表面でこの分解生成物と未反応の鎖状スルホン酸エステルが同時に還元分解することで低抵抗な皮膜が形成され低温回生を大きく改善することが可能になる(電池A1)。

[0087] 図1は、正極と負極の反応模式図である。鎖状スルホン酸エステル(EMS:メタンスルホン酸エチル)が正極表面で移動性の分解生成物を生じ、この分解生成物と未反応の鎖状スルホン酸エステルとが負極表面で還元分解し、低抵抗な負極被膜が形成される。

[0088] 他方、正極活物質近傍にタングステン酸化物とリン酸化合物の両方が存在しない場合、正極表面で鎖状スルホン酸エステルが分解する際に高抵抗な皮膜が形成され、常温出力が低下する。また移動性の分解生成物も発生しないため、鎖状スルホン酸エステルだけで負極皮膜が形成され、低温回生の改善幅も減少する(電池A8、電池A9)。

[0089] 図2は、正極活物質近傍にタングステン酸化物とリン酸化合物の両方が存在しない従来技術の正極と負極の反応模式図である。正極表面で高抵抗な被膜が形成され、かつ、鎖状スルホン酸エステルだけで負極皮膜が形成されてしまい、低抵抗な被膜が形成されない。

[0090] また、表1の結果から分るように、非水電解質中に1,3-プロパンスルトン(PS)を0.25質量%溶解させた場合では低温回生がさらに優れ、かつ常温出力が低下していない(電池A2)。

[0091] これは、次のように説明できる。すなわち、負極表面で非水電解質が還元

分解するときに、負極表面で鎖状スルホン酸エステル由来の分解生成物と、未反応の鎖状スルホン酸エステル、及び環状スルホン酸エステルが同時に還元分解することでさらに低抵抗な皮膜が形成され、低温回生を大きく改善することが可能になる。

[0092] また、表1の結果から分るように、非水電解質中のメタンスルホン酸エチルをメタンスルホン酸メチル（MMS）またはメタンスルホン酸プロピル（PMS）に変更した場合も同様の効果が得られている（電池A3、電池A4）。

[0093] さらに、表1の結果から分るように、非水電解質中のメタンスルホン酸エチルの質量%を1質量%にした場合でも低温回生が優れ、かつ常温出力が低下していない（電池A5）。

[0094] このように、正極活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含み、正極合剤中にタングステン酸化物及びリン酸化合物を含み、非水電解質に鎖状スルホン酸エステルを含むことで、常温出力を低下させずに低温回生を改善できることが確認された。

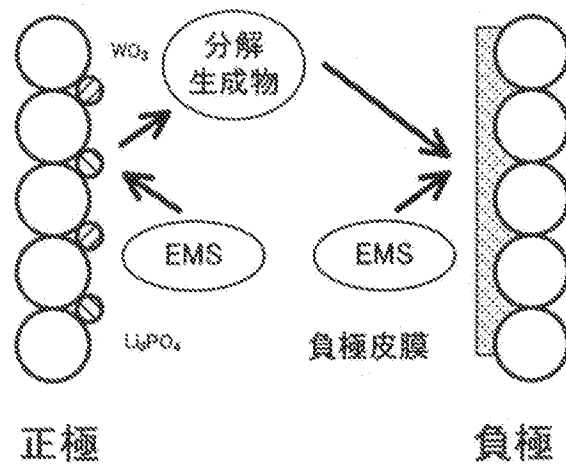
[0095] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されずその技術思想の範囲内で種々の変形が可能である。

請求の範囲

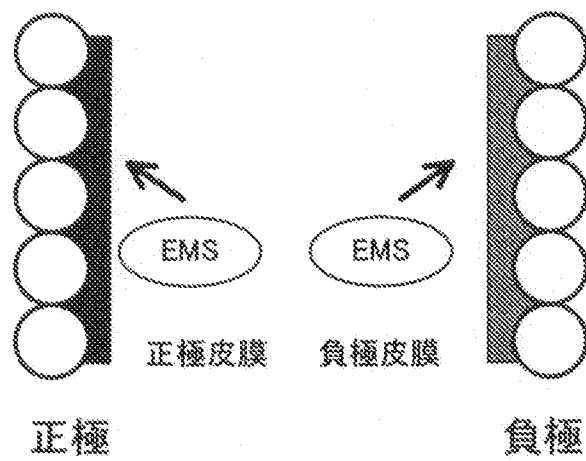
- [請求項1] 正極板と負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する電極体と、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池であって、
前記正極板は、正極活物質としてリチウム遷移金属酸化物を含み、
前記正極板の合剤中にはタングステン酸化物及びリン酸化合物を含み、
前記非水電解質には鎖状スルホン酸エステルを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記非水電解質中に、さらに環状スルホン酸エステルを含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記タングステン酸化物は、 WO_3 である、請求項1、2のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リン酸化合物は、リン酸リチウムである、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記鎖状スルホン酸エステルの炭素数は、2以上7以下である、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記鎖状スルホン酸エステルは、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピルのいずれかである、請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記環状スルホン酸エステルの炭素数は、3以上5以下である、請求項2～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項8] 前記環状スルホン酸エステルは、1,3-プロパンスルホンである、請求項2～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項9] 前記リチウム遷移金属酸化物は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、及びマンガン(Mn)を含有する、請求項1～8のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項10] 前記鎖状スルホン酸エステルの含有量は、前記非水電解質を構成する非水溶媒の総質量に対して0.1質量%以上5質量%以下である、

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0567(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)

H01M10/052, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0567

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/128903 A1 (Hitachi, Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims 1, 3; table 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2012-182071 A (Sony Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims 1, 4; paragraphs [0083] to [0084], [0095], [0122]; tables 1 to 4 (Family: none)	1-10

☒ 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
06 April 2016 (06.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000863

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 2011-204666 A (Sony Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0030], [0085] to [0086] & US 2011/0217598 A1 claims 1 to 6; paragraphs [0075], [0152] to [0153] & CN 102195088 A	1-10
A	JP 2012-178340 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), claim 2; paragraphs [0081] to [0084], [0109] & US 2013/0309564 A1 claim 2; paragraphs [0144] to [0149], [0188] to [0192] & US 2014/0363735 A1 & WO 2012/105510 A1 & EP 2672560 A1 & CN 103608962 A & KR 10-2014-0025332 A & CN 104362371 A	1-10
P,A	JP 2015-225727 A (GS Yuasa International Ltd.), 14 December 2015 (14.12.2015), paragraph [0067] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/0567(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. H01M10/052, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0567

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/128903 A1（株式会社日立製作所） 2014.08.28, 請求項 1, 3, 表 1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-182071 A（ソニー株式会社） 2012.09.20, 請求項 1, 4, [0083]-[0084], [0095], [0122], 表 1-4 (ファミリーなし)	1-10

☑ 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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4 X

6 1 1 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
A	JP 2011-204666 A (ソニー株式会社) 2011.10.13, 請求項 1-6, [0030], [0085]-[0086] & US 2011/0217598 A1, claims 1-6, [0075], [0152]-[0153] & CN 102195088 A	1-10
A	JP 2012-178340 A (三菱化学株式会社) 2012.09.13, 請求項 2, [0081]-[0084], [0109] & US 2013/0309564 A1, claim 2, [0144]-[0149], [0188]-[0192] & US 2014/0363735 A1 & WO 2012/105510 A1 & EP 2672560 A1 & CN 103608962 A & KR 10-2014-0025332 A & CN 104362371 A	1-10
P, A	JP 2015-225727 A (株式会社G Sユアサ) 2015.12.14, [0067] (ファミリーなし)	1-10