(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050115 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005720

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)

(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 2012-217419 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山本　諭(YAMAMOTO, Satoshi).

(74) 代理人: 内藤　浩樹，外 (NAITO, Hiroki 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).

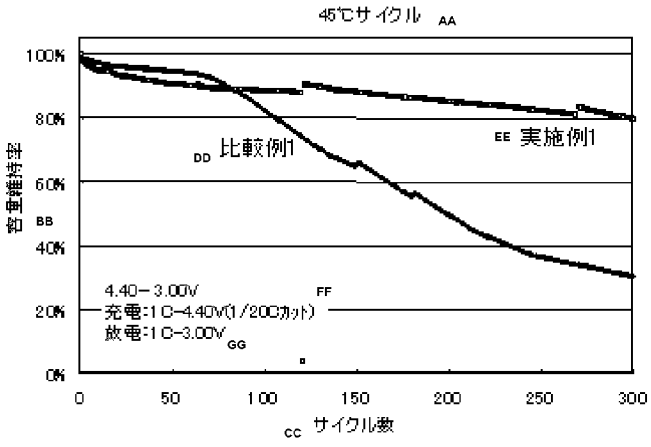
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池



AA 45°C cycles
BB Capacity maintenance factor
CC Number of cycles
DD Comparative example 1
EE Embodiment 1
FF Charging: 1 C - 4.40 V (1/20 C cut)
GG Discharging: 1 C - 3.00 V

(57) **Abstract**: The present invention provides a non-aqueous electrolyte secondary battery that has a high capacity and superior high-temperature battery characteristics such as high-temperature storage characteristics and high-temperature cycling characteristics by means of a non-aqueous electrolyte secondary battery provided with a non-aqueous electrolyte, an anode, and a cathode containing particles of a lithium-transition metal complex oxide as a cathode active material, wherein a rare earth compound is adhered to the surface of the particles of a lithium-transition metal complex oxide, the rare earth compound is at least one compound selected from the group consisting of a rare earth hydroxide and a rare earth oxyhydroxide, a borate is contained in the cathode, and the non-aqueous electrolyte contains a fluoridated non-aqueous solvent.

(57) 要約: 本発明は、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極と、負極と、非水電解質を備える非水電解質二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面には、希土類化合物が付着しており、希土類化合物は、希土類水酸化物及び希土類オキシ水酸化物よりなる群から選択される少なくとも１種であり、正極中には、ホウ酸塩が含まれており、非水電解質は、フッ素化非水溶媒を含むことにより、高温保存特性や高温サイクル特性のような高温電池特性に優れた高容量な非水電解質二次電池を提供する。

WO 2014/050115 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し、詳しくは非水電解質二次電池の電池性能の向上に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高エネルギー密度を有し、かつ高電圧であるため、携帯電話、ノートパソコン等の移動情報端末、電気自動車などの駆動電源として用いられている。

[0003] ところが、非水電解質二次電池が充電状態で保存された場合、非水電解質の酸化分解や正極活物質からの遷移金属の溶出が生じ、電池容量が低下する。このような電池容量の低下は、高温環境下で保存されたときに顕著となる。

[0004] 上記問題を解決するために、例えば、特許文献１には、正極に、水酸化物塩、ホウ酸塩又はケイ酸塩であってその水溶液がアルカリ性である化合物を少なくとも１種以上含ませる技術が提案されている。特許文献１の技術によれば、非水電解質電池の保存性能・サイクル性能を向上できる。

[0005] 一方で、携帯情報端末等の高機能化に伴い、その駆動電源として用いられる非水電解質二次電池には、更なる高容量化も求められている。近年、非水電解質二次電池の高容量化のために、充電終止電圧を引き上げることが検討されている。

[0006] ところが、非水電解質二次電池を高い電圧まで充電して使用する場合には、保存特性・サイクル特性の低下やガス発生による電池厚み増加というような問題が生じ易い。これは、正極活物質の結晶構造が不安定になり、酸素分子、もしくは酸素ラジカルが発生しやすくなり、この発生した酸素分子や酸素ラジカルによって、非水電解質の酸化分解が起こるためである。

[0007] そこで、充電終止電圧を高めたときに生じる不具合に対処する技術が提案

されている。例えば、特許文献２には、非水電解液に、フルオロエチレンカーボネートが溶媒として含有され、希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で表面に付着した正極活物質が正極に含ませる技術が提案されている。特許文献２の技術によれば、高電圧及び高温下での連続充電を行った際に、残存容量及び復帰容量の減少を抑制できるとともに、充電容量増加率の増加を抑制できる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００２－２７０１５２号公報

特許文献2：特開２０１１－７１０４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、充電終止電圧を高めて高容量化する場合、特許文献２に開示される技術を用いたとしても、高温保存特性や高温サイクル特性のような高温電池特性を向上させる効果は十分とは言えない。

[0010] 本発明者は、特許文献２の技術で、高温電池特性を向上させる効果が充分に得られない理由について、次のことを知見した。

希土類元素化合物の微粒子が分散した状態で表面に付着した正極活物質粒子は、通常、希土類元素の水酸化物を正極活物質粒子の表面に付着させ、その正極活物質粒子を乾燥及び熱処理することにより作製される。ここで、希土類元素の水酸化物を正極活物質粒子の表面に均一に付着させるため、共沈法、湿粉法（スプレーコート）などの手法が用いられることが一般的である。このような工程を経ることで、正極活物質粒子の表面に存在するＬｉＯＨやLi_2CO_3などのアルカリ成分が洗浄される。

[0011] このとき、正極活物質粒子表面に残存するアルカリ成分が多すぎると、それを起点に非水電解質の分解が加速され、電池性能の著しい低下を引き起こす。逆に、アルカリ成分が少なすぎると、フッ素化非水溶媒の熱分解やＬｉ

塩の酸化分解などによって生成されるＨＦを中和する物質が存在せず、非水電解質のｐＨが低くなりやすい。このような低ｐＨ環境下では、フッ素化非水溶媒は耐酸化性が損なわれて不安定になり、正極での酸化分解が加速される。さらには、正極活物質からの遷移金属の溶出や正極の分極抵抗の増大を引き起こし、電池特性が低下する。また、このような電池特性の低下は、高温環境下で顕著となる。

[0012] 本発明は、上記問題に鑑み、高温保存特性や高温サイクル特性のような高温電池特性に優れた高容量な非水電解質二次電池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

[0013] 本発明は、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物粒子を有する正極と、負極と、非水電解質を備える非水電解質二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面には、希土類化合物が付着しており、希土類化合物は、希土類水酸化物及び希土類オキシ水酸化物よりなる群から選択される少なくとも１種であり、正極中には、ホウ酸塩が含まれており、非水電解質は、フッ素化非水溶媒を含むことを特徴とする。

[0014] 正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面に希土類化合物を付着させることにより、高温環境下でも非水電解質の酸化分解を抑制することができる。さらに、正極中にホウ酸塩を含ませることにより、高温環境下でも耐酸化性の高いフッ素化非水溶媒やフッ素化されたリチウム塩の分解が抑制される。これらの２つの効果が相乗的に作用して、充電終止電圧を高くして高容量化した場合でも、高温保存特性や高温サイクル特性のような高温電池特性を顕著に向上できると考えられる。

[0015] ここで、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子の平均粒径は、希土類化合物粒子の平均粒径よりも大きい。例えば、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の平均粒径は３～３０μｍとすることができる。希土類化合物粒子の平均粒径は、１００ｎｍ以下であることが好ましい。

リチウム遷移金属複合酸化物粒子の平均粒径や希土類化合物粒子の平均粒

径は、例えば、走査型電子顕微鏡を用いて求めることができる。

[0016] 上記非水電解質二次電池において、ホウ酸塩は、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸バリウム、四ホウ酸マンガン(II)、ホウ酸コバルト、ホウ酸ニッケル、及びホウ酸アルミニウムよりなる群から選択される少なくとも１種である構成とすることができる。特に、フッ素化非水溶媒等の分解を抑制する効果が高いため、ホウ酸塩は、$LiBO_2$、$Li_2B_4O_7$、LiB_3O_5、及び$Li_2B_8O_{13}$よりなる群から選択される少なくとも１種のホウ酸リチウムである構成とすることが好ましい。なお、上記のようなホウ酸塩は、化学的に安定で、且つ比較的容易に入手することができる。

[0017] 上記非水電解質二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物と、ホウ酸塩との合計質量に対するホウ酸塩の質量の割合は、０．１～５．０質量％である構成とすることができる。これにより、フッ素化非水溶媒の分解をより好適に抑制できる。また、正極の分極抵抗の増加も抑制できる。

[0018] 上記非水電解質二次電池において、希土類化合物の希土類元素のモル数が、リチウム遷移金属複合酸化物のモル数に対して、０．０１～０．３ｍｏｌ％である構成とすることができる。これにより、正極活物質による非水電解質の酸化分解をより好適に抑制できる。

[0019] 上記非水電解質二次電池において、前記希土類化合物は、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、及びＬｕのうち少なくとも１種の希土類元素を含む構成することができる。

[0020] 上記非水電解質二次電池において、フッ素化非水溶媒は、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネートのようなフッ化環状カーボネート、及びエチルフルオロメチルカーボネート、フルオロエチルエチルカーボネートのようなフッ化鎖状カーボネートよりなる群から選択される少なくとも１種のフッ化カーボネートである構成とすることができる。これらのフッ化カーボネートは、高い耐酸化性を有し、入手が容易である。なお、上記フッ化カーボネートの種類や量は、所望の耐酸化性や非水電解質の

粘度を考慮して、適宜選択される。

[0021] ここで、非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解される電解質塩とが含まれる。本発明において、非水溶媒は、フッ素化非水溶媒のみから構成されてもよいし、フッ素化非水溶媒と、フッ素化非水溶媒以外の溶媒とから構成されていてもよい。非水溶媒が、フッ素化非水溶媒と、フッ素化非水溶媒以外の溶媒とから構成される場合、フッ素化非水溶媒の非水電解質における濃度は、０．５質量％以上２０質量％以下が好ましく、５質量％以下とすることがより好ましい。

[0022] 上記非水電解質二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、$Li_a(M_{1-b}M'_b)O_2$（但し、MはＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎのうちの少なくとも１種であり、M’はＢ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｚｎのうちの少なくとも１種であり、０．９≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．１）、$Li_aMn_{2-x}M3_xO_4$（０．９≦ａ≦１．２、Ｍ３は、Ａｌ、Ｂ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖのうちの少なくとも１種である）、及びLi_aFePO_4（０．９≦ａ≦１．２）よりなる群から選択される少なくとも１種である構成とすることができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、高温保存特性や高温サイクル特性等の高温電池特性に優れた高容量な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

[0024] [図1]図１は、実施例１に係る電池と比較例１に係る電池の充放電サイクルを繰り返したときの容量維持率の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明を実施するための形態を、実施例を用いて説明する。なお、本発明は下記の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

実施例

[0026] （実施例１）

［正極活物質の作製］

正極活物質としては、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、コバルト酸リチウムを用いた。

[0027] ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムを以下のようにして合成した。リチウム源には、水酸化リチウム水和物（ＬｉＯＨ・H_2O）を用いた。

[0028] 共沈法により、ニッケル、コバルト、マンガンを所定量ずつ含むニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物と、水酸化リチウムとを、リチウムと、ニッケル・コバルト・マンガン合計とのモル比が１．０３：１になるように混合した。この混合物を、酸素雰囲気下４００℃で１２時間焼成し、得られた焼成物を乳鉢で砕解し、この砕解物を、酸素雰囲気下８５０℃で２４時間焼成して、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム（$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$）を得た。得られたニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムは、乳鉢で平均粒径１５μｍになるまで粉砕しておいた。なお、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムの化学組成はＩＣＰ(Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)発光分析装置により測定した。

[0029] 上記で得られたニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム１０００ｇを、３リットルの純水に添加し攪拌して、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムが分散した懸濁液を調製した。この懸濁液に、硝酸エルビウム５水和物２．６５ｇを溶解した溶液を添加した。硝酸エルビウム５水和物を溶解した溶液を懸濁液に添加する際には、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムを含む懸濁液に、１０質量％の水酸化物ナトリウム水溶液を添加し、この懸濁液のｐＨを９に保った。

[0030] 次に、上記懸濁液から固形分を吸引濾過し、水洗し、得られた粉末を１２０℃で乾燥した。こうして、表面に水酸化エルビウムが均一に付着したニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム粒子を得た。

[0031] 水酸化エルビウムが付着したニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム粒

子を、３００℃で５時間空気中にて熱処理して、水酸化エルビウムの少なくとも一部がオキシ水酸化エルビウムに変化し、これにより水酸化エルビウム及び／又はオキシ水酸化エルビウムの粒子が表面に付着したニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム粒子を得て、この粒子を正極活物質粒子ａ－１とした。正極活物質粒子ａ－１を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察したところ、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム粒子表面に均一に分散された状態で、平均粒子径１００ｎｍ以下のエルビウム化合物粒子が付着していることが確認された。エルビウム化合物粒子の付着量は、エルビウム元素換算で、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムに対して、０．１０ｍｏｌ％であった。なお、エルビウム化合物粒子の付着量は、ＩＣＰ発光分析装置により測定した。

[0032] コバルト酸リチウムを以下のようにして合成した。リチウム源には、炭酸リチウム(Li_2CO_3)を用いた。コバルト源には、炭酸コバルトを５５０℃で焼成し、熱分解反応によって得られた四酸化三コバルト(Co_3O_4)を用いた。

[0033] 炭酸リチウムと、四酸化三コバルトとを、リチウムとコバルトとのモル比が１：１になるように秤量した。その後、これらを乳鉢で混合し、得られた混合物を空気雰囲気下８５０℃で２０時間焼成し、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を得た。得られたコバルト酸リチウムは、乳鉢で平均粒径１５μｍまで粉砕しておいた。

[0034] 次いで、上記ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムの場合と同様にして、水酸化エルビウム及びオキシ水酸化エルビウムよりなる群から選択される少なくとも１種からなるエルビウム化合物粒子が表面に付着したコバルト酸リチウム粒子を得、これを正極活物質粒子ａ－２とした。エルビウム化合物粒子の付着量は、エルビウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して、０．１０ｍｏｌ％であった。

[0035] ［正極の作製］

正極活物質粒子ａ－１と正極活物質粒子ａ－２とを、７０：３０の質量比

で混合した。得られた混合活物質と、$Li_2B_4O_7$とを、９９：１の質量比で混合した。得られた混合物９６質量部と、導電剤としての炭素粉末２質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末２質量部と、Ｎ－メチルピロリドンとを混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム製正極集電体の両面にドクターブレード法により、塗布質量が片面で２１．２ｍｇ／ｃｍ２、両面で４２．４ｍｇ／ｃｍ２となるように塗布した。ここで、正極集電体の一方の面における、正極集電体長さ方向に沿う塗布部分の長さを２７７ｍｍとし、未塗布部分の長さを５７ｍｍとし、他方の面における、正極集電体長さ方向に沿う塗布部分の長さを２０８ｍｍとし、未塗布部分の長さを１２６ｍｍとした。その後、正極スラリーを塗布した正極集電体を、乾燥機中を通過させて乾燥することにより、極板を得た。この極板を圧縮ローラーを用いて両面塗布部分の厚みが１３２μｍになるように圧縮した。こうして、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された正極を得た。

[0036] ［負極の作製］

黒鉛からなる負極活物質を９７．５質量部と、カルボキシメチルセルロースからなる増粘剤を１．０質量部と、スチレンブタジエンゴムからなる結着剤を１．５質量部と、適量の水とを混合して、負極スラリーを調製した。この負極スラリーを、厚さ１０μｍの銅製負極集電体の両面にドクターブレード法により、片面あたりの塗布質量が１１．３ｍｇ／ｃｍ２となるように塗布した。ここで、負極集電体の一方の面における、負極集電体長さ方向に沿う塗布部分の長さを２８４ｍｍとし、未塗布部分の長さを１８ｍｍとし、他方の面における、負極集電体長さ方向に沿う塗布部分の長さを２２６ｍｍとし、未塗布部分の長さを７３ｍｍとした。その後、負極スラリーを塗布した負極集電体を、乾燥機中を通過させて乾燥することにより、極板を得た。この極板を圧縮ローラーを用いて両面塗布部分の厚みが１５５μｍとなるように圧縮した。こうして、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された負極を得た。

[0037] なお、充電時の黒鉛の電位はＬｉ基準で約０．１Ｖである。また、正極及び負極の活物質充填量は、設計基準となる正極活物質の電位（Ｌｉ基準で４．５Ｖ）において、正極と負極の充電容量比（負極充電容量／正極充電容量）を１．１となるように調整した。

[0038] ［非水電解質の調製］

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを３０：７０の体積比（２５℃、1気圧）で混合した混合溶媒に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度になるように溶解した。得られた溶液に、ビニレンカーボネート（ＶＣ）を１質量％の濃度となるように、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）を２．０質量％の濃度となるように添加した。このようにして、非水電解質を調製した。

[0039] ［電極体の作製］

正極にはアルミニウム製のリード線を、負極にはニッケル製のリード線を溶接し、前記正極と負極をポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータを介して扁平型に巻回して渦巻状の電極体を作製した。

[0040] ［ラミネート電池の作製］

上記で作製した電極体をラミネート容器に封入し、アルゴン（Ａｒ）ガスを満たしたグローブボックス内で、上記非水電解質を注液した。その後、注液口を塞いでラミネート電池を作製した。このようにして、設計容量が８００ｍＡｈの実施例１に係る電池を作製した。

[0041] （実施例２～９）

水酸化エルビウム及び／又はオキシ水酸化エルビウムに代えて、正極活物質ａ－１及びａ－２の表面に存在する希土類水酸化及び／又は希土類オキシ水酸化物に含まれる希土類元素の種類を、表１に示されるように変更した以外、実施例１と同様の手法で、実施例２～９の電池を作製した。

[0042] （実施例１０～１７）

ホウ酸塩の種類および添加量を、表２に示されるように変更した以外は、実施例１と同様の手法で、実施例１０～１４の電池を作製した。さらに、正

極活物質ａ－１及びａ－２の表面に存在する希土類水酸化及び／又は希土類オキシ水酸化物として、水酸化ルテチウム及び／又はオキシ水酸化ルテチウムとした以外は実施例１０～１２と同様とした実施例１５～１７を作製した。

[0043] （実施例１８）

正極活物質粒子ａ－１と正極活物質粒子ａ－２とを、３０：７０の質量比で混合した以外は実施例９と同様とした実施例１８を作製した。

[0044] （実施例１９）

正極活物質は混合活物質とせず、$LiNi_{0.33}Co_{0.34}Mn_{0.33}O_2$のみを用いたこと以外は実施例９と同様にした実施例１９を作製した。

[0045] （実施例２０）

正極活物質は混合活物質とせず、$LiCoO_2$のみを用いたこと以外は実施例９と同様にした実施例１９を作製した。

[0046] （比較例１～６）

正極を作製するときにホウ酸塩を用いなかったこと以外（比較例１）、非水電解質にＦＥＣを添加しなかったこと以外（比較例２）、正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させなかったこと以外（比較例５）、正極を作製するときにホウ酸塩を用いず、非水電解質にＦＥＣを添加せず、かつ正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させなかったこと以外（比較例６）、実施例１と同様の手法で、比較例１、２、５、６の電池を作製した。また、正極活物質ａ－１及びａ－２の表面に存在する希土類水酸化及び／又は希土類オキシ水酸化物として、水酸化ルテチウム及び／又はオキシ水酸化ルテチウムとした以外は比較例１、２同様とした比較例３、４を作製した。

[0047] （比較例７）

正極を作製するときにホウ酸塩を用いず、非水電解質にＦＥＣを添加せず、かつ正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させなかったこと以外は実施例１９と同様とした比較例７を作製した。

[0048] （比較例８）

正極を作製するときにホウ酸塩を用いず、非水電解質にＦＥＣを添加せず、かつ正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させなかったこと以外は実施例２０と同様とした比較例８を作製した。

[0049] （比較例９）

正極を作製するときにホウ酸塩を用いず、非水電解質にＦＥＣを添加せず、かつ正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させなかったこと以外は実施例２１と同様とした比較例９を作製した。

[0050] （評価）

［高温サイクル試験］

実施例１～２１及び比較例１～９の電池について、４５℃の環境下、下記の充放電条件にてサイクル試験を行い、容量維持率及び電池の膨れ量を求めた。

[0051] サイクル試験条件：

充電条件：１．０Ｉｔの定電流で電圧が４．４０Ｖになるまで充電し、次いで、４．４０Ｖの定電圧で、電流値が１／２０Ｉｔになるまで充電　休止１０分

放電条件：１．０Ｉｔの電流で電池電圧が３．０Ｖになるまで放電　休止１０分

[0052] 上記充電、休止、放電、休止を１サイクルとし、この充放電サイクルを３００回繰り返した。

容量維持率は、（３００サイクル目の電池容量）／（１サイクル目の電池容量）×１００（％）で算出した。得られた結果を、高温サイクル特性として表１～３に示す。

[0053] ［高温保存試験］

実施例１～２１及び比較例１～９の電池を、２５℃の環境下で試験を行ったことを除いて上記高温サイクル試験と同じ条件で充放電し、１サイクル目の電池容量を求めた。次いで、２５℃の環境下で試験を行ったことを除いて上記高温サイクル試験と同じ充電条件で充電し、充電後の電池を、８０℃で

２日間保存した。保存後、２５℃の環境下で試験を行ったことを除いて上記高温サイクル試験と同じ放電条件で放電して、保存後の電池容量を求めた。保存後の容量維持率を、（保存後の電池容量）／（１サイクル目の電池容量）×１００（％）で算出した。得られた結果を、高温保存特性として表１～３に示す。

[0054] [表1]

	正極活物質	希土類化合物の希土類元素	フッ素化非水溶媒	ホウ酸塩	高温サイクル特性	高温保存特性
実施例1	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	80%	75%
実施例2	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Sm	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	82%	74%
実施例3	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Yb	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	80%	73%
実施例4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Nd	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	81%	72%
実施例5	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Tb	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	80%	77%
実施例6	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Dy	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	78%	76%
実施例7	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Ho	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	79%	74%
実施例8	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Tm	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	75%	75%
実施例9	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	82%	74%
比較例1	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	—	55%	45%
比較例2	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	—	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	45%	50%
比較例3	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	FEC (2質量%)	—	50%	42%
比較例4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	—	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	40%	44%
比較例5	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	—	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	40%	45%
比較例6	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	—	—	—	35%	35%

[0055] 表１から、正極活物質粒子の表面に希土類化合物を付着させ、正極活物質層がホウ酸リチウムを含み、かつ非水電解質がＦＥＣを含む実施例１の電池は、高温サイクル特性値及び高温保存特性値がそれぞれ８０％及び７５％の値を示すことがわかる。

[0056] しかしながら、ホウ酸塩を含まない比較例１の電池、ＦＥＣを含まない比較例２の電池、希土類化合物を付着させていない比較例５の電池、及び正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させておらず、かつホウ酸塩及びＦＥ

Ｃを含まない比較例６の電池の高温サイクル特性値及び高温保存特性値は、実施例１の電池と比べて、それぞれ３５～５５％及び３５～５０％と低い値を示すことがわかる。

[0057] この傾向は、正極活物質粒子の表面に希土類化合物をエルビウムからルテチウムに変更した実施例９、比較例３、４および正極活物質粒子の表面に希土類化合物を付着させていない比較例５、６との比較においても同様であった。

[0058] 比較例５～６に示されるように、希土類化合物粒子が表面に付着していない正極活物質粒子を用いた場合には、正極活物質層にホウ酸塩を混合しても、高温サイクル特性及び高温保存特性を向上する効果は殆ど得られなかった。これは、希土類化合物粒子を付着させていない正極活物質粒子は分極劣化が激しく、またホウ酸塩を混合することで正極の分極抵抗が若干増大するためと考えられる。

[0059] また、比較例６の電池と比較して、希土類化合物粒子を正極活物質粒子表面に希土類化合物粒子を付着させ、非水電解質がＦＥＣを含むが、正極がホウ酸塩を含まない場合（比較例１、３）、正極活物質粒子表面に希土類化合物粒子を付着させ、正極にホウ酸塩を含ませたが、非水電解質がＦＥＣを含まない場合（比較例２、４）にも、高温サイクル特性及び高温保存特性を向上する効果は殆ど得られなかった。

[0060] ここで、図１に、高温サイクル試験において充放電サイクルを繰り返したときの実施例１及び比較例１の電池の容量維持率の変化を示す。図１に示されるように、比較例１の電池は、５０～１００サイクルあたりで急激に容量が低下している。

[0061] 比較例１の電池の容量維持率変化曲線の変曲点は、正負極の容量比（＝負極充電容量／正極充電容量）が１．０を切った点に対応しており、ここを境に負極上へＬｉ金属が析出し始める。このような負極上へのＬｉ金属の析出は、正極上で非水電解質の酸化分解が起こり、その電荷補償反応として負極側でリチウムインターカレーション反応が起きたため、または正極活物質か

ら溶解した遷移金属イオンや非水電解質分解生成物（カチオン）が負極上へ堆積し、その堆積物が負極の活性面を閉塞することによって起こると考えられる。

[0062] 一方で、実施例１の電池では、上記のような副反応、特に非水電解質の酸化分解を抑制する効果があるため、負極上へＬｉ金属が析出することがなく（すなわち急激な容量低下を起こすことがなく）、良好な高温サイクル特性を示している。同様の効果で高温保存特性も向上しているものと考えられる。

[0063] 希土類化合物の希土類元素として、Ｓｍ（サマリウム）を用いた実施例２の電池、Ｙｂ（イッテルビウム）を用いた実施例３の電池、Ｎｄ（ネオジム）を用いた実施例４の電池、Ｔｂ（テルビウム）を用いた実施例５の電池、Ｄｙ（ジスプロシウム）を用いた実施例６の電池、Ｈｏ（ホルミウム）を用いた実施例７の電池、Ｔｍ（ツリウム）を用いた実施例８の電池及びＬｕ（ルテチウム）を用いた実施例９の電池についても、実施例１と同様の効果が確認された。よって、その他の希土類元素でも同様の効果があると考えられる。

[0064] [表2]

	正極活物質	希土類化合物の希土類元素	フッ素化非水溶媒	ホウ酸塩	高温サイクル特性	高温保存特性
実施例10	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	LiB_3O_5 (1.0質量%)	76%	75%
実施例11	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	$Na_2B_4O_7$ (1.0質量%)	75%	70%
実施例12	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	MgB_2O_4 (1.0質量%)	80%	70%
実施例13	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	LiB_3O_5 (3.0質量%)	77%	75%
実施例14	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Er	FEC (2質量%)	LiB_3O_5 (0.5質量%)	75%	72%
実施例15	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	FEC (2質量%)	LiB_3O_5 (1.0質量%)	76%	71%
実施例16	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Na_2B_4O_7$ (1.0質量%)	77%	71%
実施例17	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	FEC (2質量%)	MgB_2O_4 (1.0質量%)	79%	73%

[0065] 表２から、正極活物質粒子の表面に希土類化合物をエルビウムを用い、ホウ酸塩としてＬｉＢ$_3$Ｏ$_5$を用いた実施例１０の電池、Ｎａ$_2$Ｂ$_4$Ｏ$_7$を用いた実

施例１１の電池、及びMgB_2O_4を用いた実施例１２の電池についても、実施例１の電池と同様の効果が確認された。

[0066] また、ホウ酸塩の添加量を１．０質量％から３．０質量％へ変更した実施例１３や、０．５質量％へ変更した実施例１４についても、実施例１の電池と同様の効果が確認された。

[0067] さらに正極活物質粒子の表面に希土類化合物をエルビウムからルテチウムに変更し、LiB_3O_5、$Na_2B_4O_7$やMgB_2O_4を用いた実施例１５～１７についても実施例１の電池と同様の効果が確認された。

[0068] [表3]

	正極活物質	希土類化合物の希土類元素	フッ素化非水溶媒	ホウ酸塩	高温サイクル特性	高温保存特性
実施例9	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	82%	74%
実施例18	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(30質量%) $LiCoO_2$(70質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	86%	82%
実施例19	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$(100質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	79%	76%
実施例20	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(100質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	78%	76%
実施例21	$LiCoO_2$(100質量%)	Lu	FEC (2質量%)	$Li_2B_4O_7$ (1.0質量%)	88%	78%
比較例6	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(70質量%) $LiCoO_2$(30質量%)	–	–	–	35%	35%
比較例7	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$(100質量%)	–	–	–	28%	30%
比較例8	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(100質量%)	–	–	–	29%	31%
比較例9	$LiCoO_2$(100質量%)	–	–	–	36%	23%

[0069] 表３から、正極活物質粒子の表面に希土類化合物としてルテチウムを用いた実施例９の正極活物質を、$LiNi_{0.33}Co_{0.34}Mn_{0.33}O_2$のみ用いるように変更した実施例１９、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$のみを用いるように変更した実施例２０、$LiCoO_2$のみを用いるように変更した実施例２１についても、正極活物質粒子表面に希土類化合物を付着させておらず、かつホウ酸塩及びＦＥＣを含まない比較例７～９より優れた特性であり、実施例９と同様の効果が確認された。

[0070] また、実施例９の正極活物質の粒子ａ－１と正極活物質粒子ａ－２割合を変更した実施例１８についても実施例９と同様の効果が確認された。

[0071] （追加事項）

上記実施例の結果から、$Li_a(M_{1-b}M'_b)O_2$（但し、MはＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎのうちの少なくとも１種であり、M’はＢ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｚｎのうちの少なくとも１種であり、０．９≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．１）、$Li_aMn_{2-x}M3_xO_4$（０．９≦ａ≦１．２、Ｍ３は、Ａｌ、Ｂ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖのうちの少なくとも１種である）、及びLi_aFePO_4（０．９≦ａ≦１．２）よりなる群から選択される少なくとも１種であるリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。

[0072] また、耐酸化性を向上させるために、上記組成式における元素M’や元素Ｍ３として、Ａｌ、Ｍｇ、Ｂ、Ｚｒ、Ｔｉなどの元素を添加したリチウム遷移金属複合酸化物を用いてもよい。

[0073] 上記実施例では、ホウ酸塩は、正極活物質層中において正極活物質や結着剤などと均一に混合されているが、正極中に存在していれば、上記本発明の効果が得られる。

[0074] 上記のように本発明の効果は主として正極側の副反応を抑制することによって得られるものであるため、負極活物質は特に限定されない。例えば、負極活物質としては、上記実施例で用いた黒鉛以外にも、Ｌｉ、Ｓｉ、SiO_x、Ｓｎ、SnO_x、$Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$などを用いることができる。

[0075] 非水電解質に含まれる非水溶媒は、上記のように、フッ素化非水溶媒とフッ素化非水溶媒以外の溶媒とから構成されてもよい。フッ素化非水溶媒以外の非水溶媒としては、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、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトンなどのリチウム塩の溶解度が高い高誘電率溶媒と、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、１，３－ジオキソラン、２－メトキシテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチルなどの低粘性溶

媒と、を含んでいてもよい。

[0076] 非水溶媒に溶解される電解質塩としては、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$、$LiB(C_2O_4)F_2$、$LiP(C_2O_4)_2F_2$等のリチウム塩を一種以上用いることができる。非水電解質における電解質塩の合計濃度は、０．５～２．０モル／リットルであることが好ましい。

[0077] また、非水電解質に、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ｔｅｒｔ－アミルベンゼン等の公知の添加剤を添加することもできる。

[0078] セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンやこれらの混合物ないし積層物等のオレフィン樹脂からなる微多孔膜を用いることができる。

産業上の利用可能性

[0079] 以上説明したように、本発明によれば、高温保存特性、高温サイクル特性等の高温電池特性に優れる高容量な非水電解質二次電池を提供できる。よって、産業上の利用可能性は大きい。

請求の範囲

[請求項1] 正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極と、負極と、非水電解質を備える非水電解質二次電池において、

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面には、希土類化合物が付着しており、前記希土類化合物は、希土類水酸化物及び希土類オキシ水酸化物よりなる群から選択される少なくとも１種であり、

前記正極中には、ホウ酸塩が含まれており、

前記非水電解質は、フッ素化非水溶媒を含む、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項2] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記ホウ酸塩が、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸バリウム、四ホウ酸マンガン(II)、ホウ酸コバルト、ホウ酸ニッケル、及びホウ酸アルミニウムよりなる群から選択される少なくとも１種である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項3] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記ホウ酸塩が、$LiBO_2$、$Li_2B_4O_7$、LiB_3O_5、及び$Li_2B_8O_{13}$よりなる群から選択される少なくとも１種のホウ酸リチウムである、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項4] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子と前記ホウ酸塩との合計質量に対する前記ホウ酸塩の質量の割合が、０．１～５．０質量％である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項5] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記希土類化合物が、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、及びＬｕのうち少なくとも１種の希土類元素を含む、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項6] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記希土類化合物の希土類元素の量が、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して、０．０１～０．３ｍｏｌ％である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項7] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記フッ素化非水溶媒が、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、及びフルオロエチルエチルカーボネートよりなる群から選択される少なくとも１種のフッ化カーボネートである、

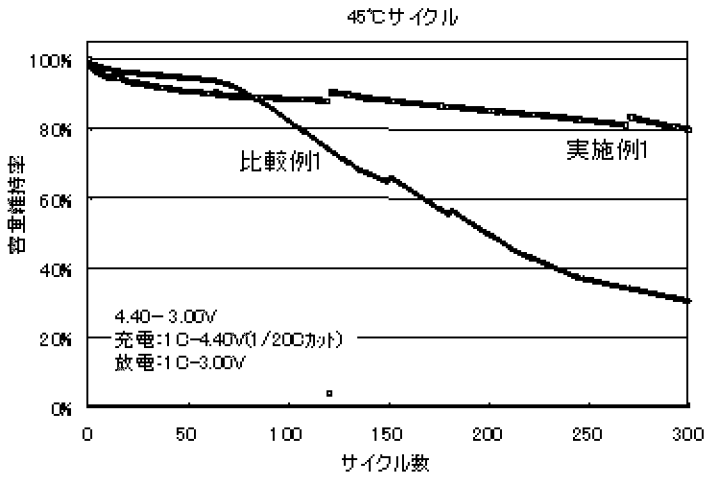
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項8] 請求項１に記載の非水電解質二次電池において、

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、$Li_a(M_{1-b}M'_b)O_2$（但し、ＭはＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎのうちの少なくとも１種であり、Ｍ’はＢ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｚｎのうちの少なくとも１種であり、０．９≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．１）、$Li_aMn_{2-x}M3_xO_4$（０．９≦ａ≦１．２、Ｍ３は、Ａｌ、Ｂ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖのうちの少なくとも１種である）、及びLi_aFePO_4（０．９≦ａ≦１．２）よりなる群から選択される少なくとも１種である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[図1]


45℃サイクル
100%
80%
60%
40%
20%
0%
容量維持率
0
50
100
150
200
250
300
サイクル数
比較例1
実施例1
4.40－3.00V
充電:1C-4.40V(1/20Cカット)
放電:1C-3.00V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, *H01M4/131*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/58*(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, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, 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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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	JP 2011-71046 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text & US 2011/0076571 A1 & CN 102035023 A	1-8
A	JP 2002-270152 A (Yuasa Corp.), 20 September 2002 (20.09.2002), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 9-306547 A (Sony Corp.), 28 November 1997 (28.11.1997), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 November, 2013 (14.11.13)	26 November, 2013 (26.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005720

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 2008-288112 A (Sony Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2010/004973 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text & JP 2010-108899 A & JP 2010-245016 A & JP 2010-165657 A & JP 2012-142304 A & JP 2012-169289 A & JP 2012-169290 A & US 2011/0117434 A1 & EP 2299524 A1 & CN 102077396 A	1-8
A	JP 2011-141989 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), entire text & US 2011/0165453 A1 & CN 102117908 A	1-8
A	WO 2012/115263 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００５７２０

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, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(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, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, 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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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 2011-71046 A (三洋電機株式会社) 2011.04.07, 全文 & US 2011/0076571 A1 & CN 102035023 A	１－８
A	JP 2002-270152 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002.09.20, 全文（ファミリーなし）	１－８
A	JP 9-306547 A (ソニー株式会社) 1997.11.28, 全文（ファミリーなし）	１－８

☑　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 １４．１１．２０１３	国際調査報告の発送日 ２６．１１．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　４４９１ 小森　利永子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-288112 A (ソニー株式会社) 2008.11.27, 全文 (ファミリーなし)	１－８
A	WO 2010/004973 A1 (三洋電機株式会社) 2010.01.14, 全文 & JP 2010-108899 A & JP 2010-245016 A & JP 2010-165657 A & JP 2012-142304 A & JP 2012-169289 A & JP 2012-169290 A & US 2011/0117434 A1 & EP 2299524 A1 & CN 102077396 A	１－８
A	JP 2011-141989 A (三洋電機株式会社) 2011.07.21, 全文 & US 2011/0165453 A1 & CN 102117908 A	１－８
A	WO 2012/115263 A1 (三洋電機株式会社) 2012.08.30, 全文 (ファミリーなし)	１－８