

(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
2015年3月26日(26.03.2015)



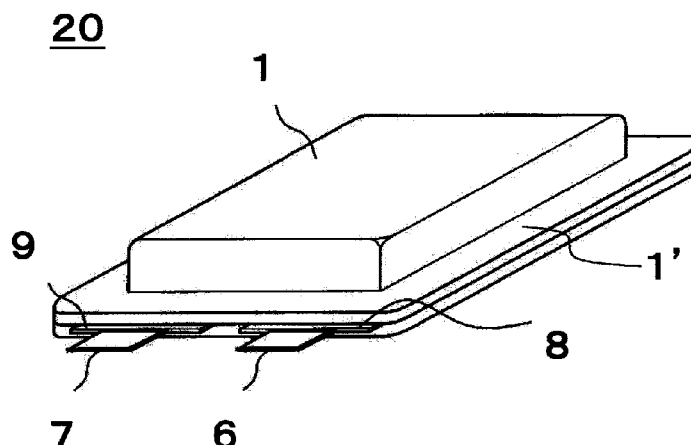
(10) 国際公開番号

WO 2015/040818 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004594
- (22) 国際出願日: 2014年9月8日(08.09.2014)
- (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 2013-191419 2013年9月17日(17.09.2013) 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: 宮崎 晋也(MIYAZAKI, Shinya). 渡邊 裕貴(WATANABE, Hiroki).
- (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



(57) Abstract: This nonaqueous-electrolyte secondary battery is characterized in that the positive-electrode mixture thereof contains: a positive-electrode active material which has a particle diameter of 10 μ m or less and has, as the principal component thereof, a substance represented by the compositional formula $\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (Therein, $a=1.10\pm0.05$, $0.3\leq b\leq 0.5$, $0.3\leq c\leq 0.5$, $b+c+d=1$, $0.001\leq x\leq 0.01$, $0\leq y\leq 0.1$, and M is an element selected from Ti, Nb, Mo, Zn, Al, Sn, Mg, Ca, Sr and W.); and an acetylene black which serves as a conductive agent and has a specific surface area of 25m²/g to 50m²/g, inclusive, when measured by the BET method. The nonaqueous-electrolyte secondary battery is further characterized in that the packing density of the positive-electrode active material in the positive-electrode mixture is 3.5g/cm³ or less.

(57) 要約: 本発明の非水電解質二次電池は、正極合剤が、粒径が10 μ m以下であり、Li

[続葉有]

WO 2015/040818 A1



$(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_d)_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、 $a=1.10\pm0.05$ 、 $0.3\leq b\leq 0.5$ 、 $0.3\leq c\leq 0.5$ 、 $b+c+d=1$ 、 $0.001\leq x\leq 0.01$ 、 $0\leq y\leq 0.1$ 、MはTi、Nb、Mo、Zn、Al、Sn、Mg、Ca、Sr、Wから選択される元素である。)の組成式で表される物質を主体とする正極活物質と、BET法で求められる比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるアセチレンブラックを導電剤として含有し、正極合剤中の正極活物質の充填密度を $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

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] リチウムイオン電池に代表される非水電解質二次電池は、携帯機器などの電源や、電動工具や電気自動車、電動バイク、電動アシスト自転車などの動力用電源、バックアップ用電源など、多岐にわたり利用されている。そして、非水電解質二次電池を搭載した機器の利用が広がるにつれ、それらの機器の利用者からは、非水電解質二次電池のさらなる特性向上が強く要求されている。

[0003] ところで非水電解質二次電池の正極活物質としては、従来からコバルト酸リチウムが常用されてきた。しかしコバルト酸リチウムを用いた正極が長時間高電位にさらされると、電解液へのコバルトの溶出が起これ、電池の特性低下の原因となりうる。そこで近年、安価で、充放電サイクル特性や保存特性に優れるとされるニッケルを含むリチウム含有複合酸化物が注目され、研究開発が進められている。例えば、特許文献1や2には、ニッケル、コバルト、マンガンを含み、さらに微量の前記3種以外の元素を含む、所謂三元系リチウム複合酸化物を用いる非水電解質二次電池が開示されている。これらの文献によると、この酸化物を正極活物質に用いることにより、充放電サイクル特性や保存特性が向上するとされる。

[0004] 正極活物質の改良が進められる一方で、正極合剤を作製するときに共に混合される導電剤に着目し、正極合剤での導電剤の分散状態や正極合剤への電解液の含浸状態、導電剤による電解液分解を改良し、電池特性を向上させることが検討されている。例えば、文献3～5には、導電剤としては比較的BET比表面積が小さいカーボンブラック、アセチレンブラックを用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-202647号公報

特許文献2：特開2012-28313号公報

特許文献3：特開2004-207034号公報

特許文献4：特開2006-185792号公報

特許文献5：特開2012-221684号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非水電解質二次電池の特性としては、電池容量、充放電サイクル特性や保存特性などを挙げることができる。電池技術者は、それらの特性を上述の電極材料や、あるいは電解質やセパレータ等の物性を調整し、時には新規の材料を用いることで、最適な電池特性を得ようとしている。しかしながら、高容量を得ようとして電極に活物質を高密度で仕込むと、活物質粒子の破壊や極板の導電性が悪化することにより、電池の負荷特性、充放電サイクル特性が低下し、あるいは望まざる反応により保存特性が低下する。また、電極板が硬く、曲げにくくなり巻回電極体を作製することが困難になる。負荷特性を改良するために電極活物質や導電剤の粒径を小さくして電池反応速度を速める一方で、保存特性を改良するために逆に電極活物質や導電剤の粒径を大きくして、電解質との望まざる反応を抑制するなど、技術者は一見両立しないような複数の電池特性を満足させることに腐心してきたが、その実現は困難を極めている。

[0007] そこで本発明の発明者らは、種々の実験から得られた知見から、相反する電池特性を両立させる構成を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の目的は、優れた充放電サイクル特性と高温保存特性を両立できる非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池は、正極合剤を含む正極、負極、正極と負極を絶縁するセパレータ、非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、正極合剤が、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、 $\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $a=1.10\pm0.05$ 、 $0.3\leq b\leq 0.5$ 、 $0.3\leq c\leq 0.5$ 、 $b+c+d=1$ 、 $0.001\leq x\leq 0.01$ 、 $0\leq y\leq 0.1$ 、 M は Ti 、 Nb 、 Mo 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 W から選択される元素である。）の組成式で表される物質を主体とする正極活物質と、 BET 法で求められる比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるアセチレンブラックを導電剤として含有し、正極活物質の充填密度が $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

[0009] なお、本発明における粒径とは、二次粒子の粒径である。

[0010] また、上記非水電解質二次電池において、正極活物質の充填密度が $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。

[0011] また、上記非水電解質二次電池は、正極および負極はともに平板形状であって、複数枚の平板形状と複数枚の前記平板形状の負極がセパレータを介して、交互に積層されてなる積層電極体を用いることが好ましい。

発明の効果

[0012] 上述のように非水電解質二次電池を構成することにより、優れた充放電サイクル特性と高温保存特性を両立できる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

[0013] [図1]図1は本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の斜視図である。

[図2]図2は本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池に用いる積層電極体の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明を実施するための形態を、図面に基づいて説明する。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可能である。

[0015] なお、図 1 は本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の斜視図である。図 2 は図 1 の非水電解質二次電池に用いる積層電極体の斜視図である。

[0016] <実施の形態>

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池 20 は、図 1 に示すように、金属箔の両面に樹脂フィルムを積層したラミネートシートからなる外装体 1 の内部に、下で説明する積層電極体 10 を非水電解質とともに収容している。外装体 1 は図示しないカップ形状部と平面形状部の 2 つの部分からなる。カップ部に積層電極体と非水電解質を収納し、カップの開口を平面形状部で覆い、周縁の溶着封止部 1' にてカップ部と平面形状部を溶着密閉している。

[0017] 溶着封止部 1' の一辺からは正極端子 6 および負極端子 7 が突出している。正極端子 6 と負極端子 7 はそれぞれ下で説明する積層電極体 10 の正極集電タブ 4、負極集電タブ 5 に接続されている。正極端子 6 および負極端子 7 と外装体 1 との間には正極タブ樹脂 8、負極タブ樹脂 9 を配置している。正極タブ樹脂 8、負極タブ樹脂 9 はそれぞれ正極端子 6 と外装体 1 のラミネートシートとの間、負極端子 7 と外装体 1 のラミネートシートとの間の密着性を向上させる。さらに正極端子 6 と外装体 1 のラミネートシートの金属箔との間、負極端子 7 と外装体 1 のラミネートシートの金属箔との間の短絡を防止する。

[0018] 非水電解質二次電池 20 に収納される積層電極体 10 は、図 2 に示すように、複数枚の平板状の正極板と複数枚の平板状の負極板が交互にセパレータを介して積層されてなる。それぞれの正極板は方形状のアルミニウム箔の両面に正極合剤が塗布されている。また正極板は、正極合剤が塗布されない方形状部分から突出したアルミニウム箔からなる正極集電タブ 4 を備える。それぞれの負極板は方形状の銅箔の両面に負極合剤が塗布されている。また負極板は、負極合剤が塗布されない方形状部分から突出した銅箔からなる負極集電タブ 5 を備える。

[0019] それぞれの正極板から突出した正極集電タブ 4 は、極板が積層された後に

束ねられ、正極端子 6 と接続される。同様に負極集電タブ 5 も束ねられて、負極端子 7 と接続される。

[0020] 以上のような積層電極体は、電極体を作製するときに正極板や負極板を曲げる必要がなく、極板に高密度で活物質を充填して極板が硬くなっても、極板を巻回することにより、極板自体が割れて切断するなどの不具合が生じない。本発明で用いる正極活物質は、正極板に高密度充填すると正極板が硬くなりやすい。よって、この正極活物質を用いた正極板は、積層電極体に用いられることが好ましい。

[0021] 非水電解質二次電池の作製方法をさらに詳しく説明する。

[0022] (実施例 1)

<正極活物質の作製>

正極活物質の最終組成でニッケル：コバルト：マンガンがモル比 0.3 : 0.4 : 0.3 の比で含むように、それぞれの金属イオンを含む硫酸溶液に炭酸水素ナトリウムを加え、ニッケル、コバルト、マンガンを含む炭酸塩を共沈させた。この炭酸塩を加熱して熱分解し、ニッケル、コバルト、マンガンを含む酸化物を得た。この酸化物に、正極活物質の最終組成が（ニッケル、コバルト、マンガンの合計）：ジルコニウムが 0.995 : 0.005 のモル比になるように酸化ジルコニウムと、さらにリチウム源として、炭酸リチウムを、正極活物質の最終組成が（ニッケル、コバルト、マンガン、ジルコニウムの合計）：リチウムが 1 : 1.10 のモル比になるように混合した。この混合物を空气中 850℃ で焼成し、その後解砕して、粒径 8 μm のジルコニウムを含むリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。粒径は加熱分解温度や焼成温度を高くしていくことで大きく、低くしていくことで小さく変化させることができる。

[0023] なお、正極活物質の組成は、プラズマ発光分析法により分析、決定した。粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置を用いた測定値より、体積基準で積算粒子量が 50% となる粒子径を粒径とした。

[0024] <正極板の作製>

作製したジルコニウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を 94.5 質量部と、導電剤として比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを 3 質量部とを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデン 2.5 質量部とを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により、正極芯体となる厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極芯体の両面に均一に塗布した。アルミニウム箔に塗布したスラリーを加熱乾燥して、アルミニウム箔上に正極合剤層が形成された乾燥極板を作製した。乾燥極板をローラープレス機で圧縮し、所定の寸法に裁断し、高さ 150 mm 、幅 150 mm 、厚さ $130 \mu\text{m}$ 、活物質充填密度 $3.25 \text{ g}/\text{cm}^3$ の正極板を作製した。なお、正極板からは幅 30 mm 、高さ 20 mm のアルミニウム箔のみからなる正極集電タブ 4 を突出させた。

[0025] <負極板の作製>

負極活物質として黒鉛と、結着剤としてスチレンブタジエンゴムと、粘度調整剤としてカルボキシメチルセルロースとを 96 : 2 : 2 (質量比) で混合し、この混合物を水に分散してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により、負極芯体となる厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布した。その後、銅箔に塗布したスラリーを加熱乾燥して、銅箔上に負極合剤層が形成された乾燥極板を作製した。乾燥極板をローラープレス機で圧縮し、所定の寸法に裁断後、高さ 155 mm 、幅 155 mm 、厚さ $150 \mu\text{m}$ の負極板を作製した。なお、負極板からは幅 30 mm 、高さ 20 mm の銅箔のみからなる負極集電タブ 5 を突出させた。

[0026] <電極体の作製>

正極板 20 枚と負極板 21 枚を、高さ 155 mm 、幅 155 mm 、厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜セパレータを介して交互に積層した。正極集電タブ 4、負極集電タブ 5 をそれぞれ束ね、正極集電タブ 4 にはアルミニウム板からなる正極端子 6 を、負極集電タブ 5 には銅板からなる負極端子 7 を超音波溶接により接続した。このようにして積層電極体 10 を作製した。

[0027] <電解質の調製>

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で25 : 75 (25℃、1気圧)の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを1.4モル／リットルの濃度となるように溶解した。そして、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総質量に対して1質量%となるように混合して、非水電解質を調製した。

[0028] <電池の組み立て>

積層電極体10を外装体1に収納し、正極端子6負極端子7が突出する1辺を除き、外装体1の周縁に設けた溶着封止部1'を熱溶着した。その後、溶着していない1辺から非水電解質を注入し、減圧後その1辺を溶着封止部1'で熱溶着した。このようにして設計容量が25Ahの実施例1に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0029] (実施例2)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成が(ニッケル、コバルト、マンガン、ジルコニウムの合計) : リチウムが1 : 1.05のモル比になるように炭酸リチウムを混合した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例2に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0030] (実施例3)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成が(ニッケル、コバルト、マンガン、ジルコニウム合計) : リチウムが1 : 1.15のモル比になるように炭酸リチウムを混合した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例3に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0031] (実施例4)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル : コバルト : マンガンのモル比が0.5 : 0.4 : 0.1となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例4に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0032] (実施例5)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル：コバルト：マンガンのモル比が0.4：0.5：0.1となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例5に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0033] (実施例6)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル：コバルト：マンガンのモル比が0.4：0.3：0.3となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例6に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0034] (実施例7)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル：コバルト：マンガンのモル比が0.33：0.34：0.33となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例7に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0035] (実施例8)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル：コバルト：マンガンのモル比が0.4：0.4：0.2となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例8に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0036] (実施例9)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成の（ニッケル：コバルト：マンガン）：ジルコニウムのモル比が0.990：0.01となるように酸化ジルコニウムの混合量を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例9に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0037] (実施例10)

粒径を10 μ mとした正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例10に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0038] (実施例11)

正極合剤の活物質充填密度を 2.30 g/cm^3 とした正極板を用いた以外は実施例 1 と同様に、実施例 11 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0039] (実施例 12)

正極合剤の活物質充填密度を 3.00 g/cm^3 とした正極板を用いた以外は実施例 1 と同様に、実施例 12 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0040] (実施例 13)

正極合剤の活物質充填密度を 3.50 g/cm^3 とした正極板を用いた以外は実施例 1 と同様に、実施例 13 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0041] (実施例 14)

正極合剤の導電剤として、BET 比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを用いた以外は実施例 1 と同様に、実施例 14 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0042] (実施例 15)

正極合剤の導電剤として、BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを用いた以外は実施例 1 と同様に、実施例 15 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0043] (実施例 16)

正極合剤の導電剤として、BET 比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを用いた以外は実施例 7 と同様に、実施例 16 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0044] (実施例 17)

正極合剤の導電剤として、BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを用いた以外は実施例 7 と同様に、実施例 17 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0045] (実施例 18)

正極合剤の導電剤として、BET 比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを用いた以外は実施例 8 と同様に、実施例 18 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0046] (実施例 19)

正極合剤の導電剤として、BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを用いた以外は実施例8と同様に、実施例19に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0047] (実施例 20)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成の（ニッケル：コバルト：マンガンの合計）：ジルコニウム：タングステンのモル比が $0.99 : 0.005 : 0.005$ となるように酸化ジルコニウムと酸化タングステンの混合した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、実施例20に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0048] (比較例 1)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成が（ニッケル、コバルト、マンガン、ジルコニウムの合計）：リチウムが $1 : 1.00$ のモル比になるように炭酸リチウムを混合した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例1に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0049] (比較例 2)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成が（ニッケル、コバルト、マンガン、ジルコニウムの合計）：リチウムが $1 : 1.20$ のモル比になるように炭酸リチウムを混合した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例2に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0050] (比較例 3)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル：コバルト：マンガンのモル比が $0 : 0.5 : 0.5$ となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例3に係る非水電解質二次電池を作製した。なお、以下、比率0とは、その成分を含まないことである。

[0051] (比較例 4)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル：コバルト：

マンガンのモル比が0.6 : 0.4 : 0となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例4に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0052] (比較例5)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル : コバルト : マンガンのモル比が0.5 : 0 : 0.5となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例5に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0053] (比較例6)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル : コバルト : マンガンのモル比が0.4 : 0.6 : 0となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更した、粒径7 μm の正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例6に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0054] (比較例7)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成のニッケル : コバルト : マンガンのモル比が0.33 : 0.34 : 0.33となるように硫酸溶液の各金属イオンのモル比を変更し、酸化ジルコニウムを混合しなかった正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例7に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0055] (比較例8)

正極活物質を調製する際、酸化ジルコニウムを混合しなかった正極活物質を用いた以外は比較例1と同様に、比較例8に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0056] (比較例9)

正極活物質を調製する際、酸化ジルコニウムを混合しなかった正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例9に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0057] (比較例10)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成の（ニッケル：コバルト：マンガンの合計）：ジルコニウムのモル比が0.950：0.05となるように酸化ジルコニウムの混合量を変更した正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例10に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0058]（比較例11）

粒径を15 μm とした正極活物質を用いた以外は実施例1と同様に、比較例11に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0059]（比較例12）

正極合剤の活物質充填密度を3.60 g/cm^3 とした正極板を用いた以外は実施例1と同様に、比較例12に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0060]（比較例13）

正極合剤の導電剤として、BET比表面積が70 m^2/g のアセチレンブラックを用いた以外は実施例1と同様に、比較例13に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0061]（比較例14）

正極合剤の導電剤として、BET比表面積が70 m^2/g のアセチレンブラックを用いた以外は比較例1と同様に、比較例14に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0062]（比較例15）

正極合剤の導電剤として、BET比表面積が70 m^2/g のアセチレンブラックを用いた以外は比較例4と同様に、比較例15に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0063]（比較例16）

正極合剤の導電剤として、BET比表面積が70 m^2/g のアセチレンブラックを用いた以外は実施例7と同様に、比較例16に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0064]（比較例17）

正極合剤の導電剤として、BET比表面積が70 m^2/g のアセチレンブラ

ックを用いた以外は実施例 8 と同様に、比較例 17 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0065] (比較例 18)

正極合剤の導電剤として、BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のファーネスブラックを用いた以外は実施例 1 と同様に、比較例 18 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0066] (比較例 19)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成の（ニッケル：コバルト：マンガン）：アルミニウムのモル比が $0.995 : 0.005$ となるように酸化アルミニウムを混合した正極活物質を用いた以外は実施例 1 と同様に、比較例 19 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0067] (比較例 20)

正極活物質を調製する際、正極活物質の最終組成の（ニッケル：コバルト：マンガン）：アルミニウムのモル比が $0.995 : 0.005$ となるように酸化マグネシウムを混合した正極活物質を用いた以外は実施例 1 と同様に、比較例 20 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0068] 上記の各非水電解質二次電池を用いて、充放電サイクル試験および高温保存試験を行った。

<充放電サイクル試験>

作製した電池を 25°C にて 50 A の電流値で 4.0 V まで定電流充電し、引き続き 4.0 V にて充電電流値が 0.5 A になるまで定電圧充電を行った。その後、 50 A の電流値で 3.0 V まで放電した。この充電・放電工程を 1 サイクルとし、 500 サイクル繰り返した。そして、1 サイクル目に対する 500 サイクル目の放電容量の比率を容量維持率 (%) とした。

[0069] <高温保存試験>

作製した電池を 25°C にて 25 A の電流値で 4.1 V まで定電流充電し、引き続き 4.1 V にて充電電流値が 0.5 A になるまで定電圧充電を行った。その後、 25 A の電流値で 2.75 V まで放電した。この放電工程におけ

る放電容量を保存前容量とした。

[0070] さらに電池を25 Aの電流値で4.1 Vまで定電流充電し、引き続き4.1 Vにて充電電流値が0.5 Aになるまで定電圧充電を行った後に60℃の恒温槽の中で100日間保存した。保存が終了した電池は、25℃になるまで放置した後に、25℃にて25 Aの電流値で2.75 Vまで放電した。この放電工程における放電容量を保存後容量とした。そして、保存前容量に対する保存後容量の比率を高温保存後残存容量率(%)とした。

[0071] 上記の各実施例および比較例の試験結果を表1～4にまとめた。なお、表中の正極活物質の組成は、添加しなかった成分についても、その成分の元素記号に0.00あるいは0.000を付加して表示している。

[0072]

[表1]

<表1>	正極活物質組成	粒径(μm)	充放電サイクル 容量維持率 (%)	高温保存後 残存容量率 (%)
比較例 1	$\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	94	88
実施例 2	$\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	98	92
実施例 1	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	98	92
実施例 3	$\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	98	92
比較例 2	$\text{Li}_{1.20}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	94	86
比較例 3	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	92	87
実施例 4	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	98	91
比較例 4	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	94	86
比較例 5	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	92	87
実施例 5	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	97	91
実施例 6	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	98	93
比較例 6	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	7	94	88
実施例 7	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	98	92
実施例 8	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	8	97	93
比較例 7	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33})_{1.000}\text{Zr}_{0.000}\text{O}_2$	8	91	87
比較例 8	$\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{1.000}\text{Zr}_{0.000}\text{O}_2$	8	92	87
比較例 9	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{1.000}\text{Zr}_{0.000}\text{O}_2$	8	92	87
実施例 9	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.990}\text{Zr}_{0.010}\text{O}_2$	8	98	92
比較例 10	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.950}\text{Zr}_{0.050}\text{O}_2$	8	94	87
実施例 10	$\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	10	98	92
比較例 11	$\text{Li}_{1.10}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	15	93	87

[0073] 表1は、正極活物質の組成と粒径についてまとめたものであり、以下のことがわかる。すなわち、正極合剤に添加する導電剤の比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ で、正極合剤中の活物質充填密度が $3.25\text{ g}/\text{cm}^3$ であるとき、実施例1～3と比較例1、2との比較から、正極活物質の組成について、（ニッケル、コバルト、マンガン、ジルコニウムの合計）：リチウムのモル比が $1:1.05\sim 1:1.15$ であれば充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存

容量率が共に良好である。

[0074] 比較例 3、4、5、6 より、正極活物質からニッケル、コバルト、マンガンのいずれか 1 つでも成分が欠けると、ジルコニウムが添加されていても充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向にある。また、比較例 7、8、9 より、ニッケル、コバルト、マンガンの比率が本願発明の範囲にあっても、ジルコニウムが添加されていなければ充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向にある。さらに比較例 10 から、ジルコニウムが本発明の範囲より多くなっても充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向にある。

[0075] さらに実施例 2、10、比較例 11 の比較から、正極活物質の組成が本発明の範囲であっても粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下でないと充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向にある。

[0076] よって、正極活物質を $\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{1-x}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_2$ と表記する時（ただし、表 1 では $y=0$ ）、 $a=1.10\pm0.05$ 、 $0.3\leq b\leq 0.5$ 、 $0.3\leq c\leq 0.5$ 、 $b+c+d=1$ 、 $0.001\leq x\leq 0.01$ であり、正極活物質の粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が良好であることがわかる。

[0077] なお、粒径が小さ過ぎると正極板への正極合剤の充填性が低下し、好ましい密度まで充填することが困難になるので、粒径は $4\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0078]

[表2]

＜表2＞	正極活物質組成	粒径(μm)	活物質充填密度 (g/cm ³)	充放電サイクル 容量維持率(%)	高温保存後 残存容量率(%)
比較例9	Li _{1.10} (Ni _{0.3} Co _{0.4} Mn _{0.3}) _{1.000} Zr _{0.000} O ₂	8	3.25	92	87
実施例11	Li _{1.10} (Ni _{0.3} Co _{0.4} Mn _{0.3}) _{0.995} Zr _{0.005} O ₂	8	2.30	95	89
実施例12	Li _{1.10} (Ni _{0.3} Co _{0.4} Mn _{0.3}) _{0.995} Zr _{0.005} O ₂	8	3.00	97	91
実施例1	Li _{1.10} (Ni _{0.3} Co _{0.4} Mn _{0.3}) _{0.995} Zr _{0.005} O ₂	8	3.25	98	92
実施例13	Li _{1.10} (Ni _{0.3} Co _{0.4} Mn _{0.3}) _{0.995} Zr _{0.005} O ₂	8	3.50	98	91
比較例12	Li _{1.10} (Ni _{0.3} Co _{0.4} Mn _{0.3}) _{0.995} Zr _{0.005} O ₂	8	3.60	94	88

[0079] 表2は正極合剤中の活物質充填密度についてまとめたものであり、以下のことがわかる。すなわち、本発明の組成範囲にある正極活物質を用いたとき、活物質充填密度が3.50 g/cm³以下であると充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が良好である。しかし充填密度が大きくなると充

放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向になる。また、充填密度が小さくなると充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率がやや低下する傾向にあり、充填密度は 3.0 g/cm^3 以上とすることがより好ましい。

[0080] また、比較例 9 から充填密度が 3.50 g/cm^3 以下であっても、正極活物質にジルコニウムが添加されていないと充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向になることがわかる。

[0081]

[表3]

<表3>	正極活性物質組成	導電剤		充放電サイクル 容量維持率 (%)	高温保存後 残存容量率 (%)
		種類	BET比表面積 (m^2/g)		
実施例 1 4	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	25	97	92
実施例 1	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	40	98	92
実施例 1 5	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	50	98	92
比較例 1 3	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	70	94	88
比較例 1	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	40	94	88
比較例 1 4	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	70	94	88
比較例 4	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.0})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	40	94	86
比較例 1 5	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.0})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	70	94	87
実施例 1 6	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	25	98	92
実施例 7	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	40	98	92
実施例 1 7	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	50	97	91
比較例 1 6	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	70	94	87
実施例 1 8	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	25	97	92
実施例 8	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	40	97	93
実施例 1 9	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	50	98	92
比較例 1 7	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	アセチレンブラック	70	93	86
比較例 1 8	$\text{Li}_{1.0}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	ファーネスブラック	50	92	87

[0082] 表3は導電剤についてまとめたもので、以下のことがわかる。実施例1、14、15と比較例13との比較、実施例7、16、17と比較例16との比較、実施例8、18、19と比較例17との比較から、導電剤のBET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ と大きくなると充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が低下する傾向になる。また、実施例19と比較例18の比較が

ら、比表面積が同じでも、導電剤がファーネスブラックでは特性が低下することがわかる。カーボンブラックの種類により、正極合剤内での導電状態が異なると考えられる。さらに、比較例 1 と比較例 14 との比較や、比較例 4 と比較例 15 との比較から、正極活物質の組成が本発明の範囲から外れると、導電剤が本発明の範囲内であっても電池特性が改善されず、このことから本発明に係る導電剤の効果が特異的であることがわかる。

[0083] よって、導電剤は、BET比表面積が $25 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ のアセチレンブラックを使用することが必要である。

[0084]

[表4]

＜表4＞	正極活物質組成	充放電サイクル 容量維持率 (%)	高温保存後 残存容量率 (%)
	実施例 1	98	92
	実施例 2 0	98	92
	比較例 1 9	92	88
	比較例 2 0	92	87

[0085] 表4は正極活物質に添加する元素についてまとめたもので、以下のことがわかる。すなわち、実施例1と比較例19、20との比較から、正極活物質がジルコニウムを含むことが必須であることがわかる。一方で、実施例20から、正極活物質にジルコニウムが含まれていれば、さらにタングステンなどのほかの追加元素が含まれても良い特性が維持されることがわかる。追加

元素としては、タングステンの他に、チタン、ニオブ、モリブデン、亜鉛、アルミニウム、スズ、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム好ましく、タングステンと同様に用いることができる。また追加元素の添加量としては、0.1モル比以下が好ましい。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明によれば、充放電サイクル容量維持率と高温保存後残存容量率が良好である非水電解質二次電池を提供できるので、産業上の利用可能性が大である。

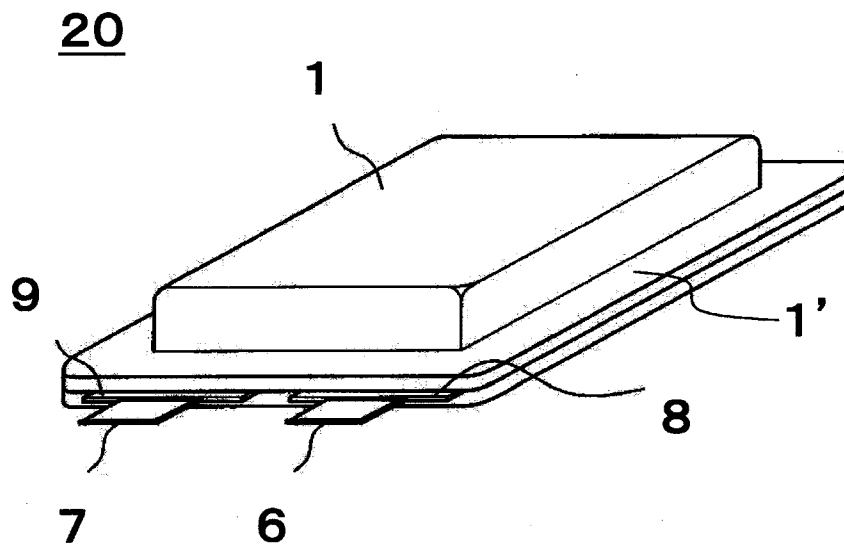
符号の説明

[0087] 10 積層電極体
20 非水電解質二次電池

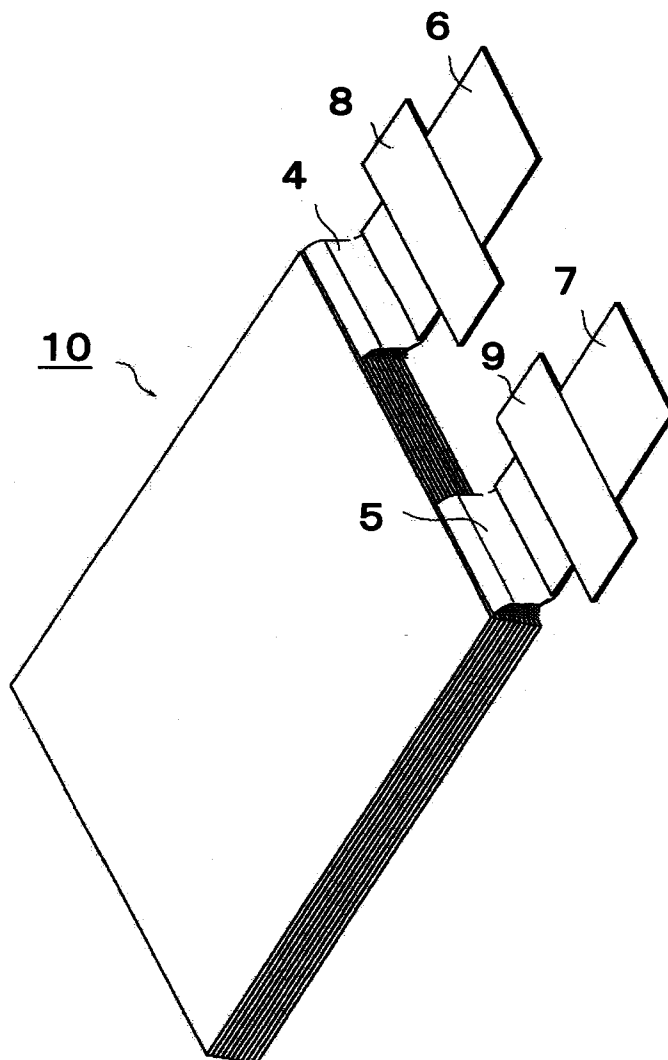
請求の範囲

- [請求項1] 正極合剤を含む正極、負極、前記正極と前記負極を絶縁するセパレータ、及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、
 前記正極合剤が、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、 $\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $a=1.10\pm0.05$ 、 $0.3\leq b\leq 0.5$ 、 $0.3\leq c\leq 0.5$ 、 $b+c+d=1$ 、 $0.001\leq x\leq 0.01$ 、 $0\leq y\leq 0.1$ 、 M は Ti 、 Nb 、 Mo 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 W から選択される元素である。）の組成式で表される物質を主体とする正極活物質と、
 B E T法で求められる比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるアセチレンブラックを導電剤として含有し、
 前記正極活物質の充填密度が $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質の充填密度が $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記正極および前記負極はともに平板形状であって、複数枚の前記平板形状の正極と複数枚の前記平板形状の負極が前記セパレータを介して、交互に積層されることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0585(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)

H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0525, H01M10/0585

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2013-134871 A (Toyota Motor Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), paragraphs [0054] to [0058], [0062] to [0064], [0074], [0092], [0104] to [0140] (Family: none)	1-3
Y	JP 2012-109166 A (Toyota Motor Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), claim 16; paragraphs [0052], [0128] to [0134], [0148] (Family: none)	1-3

☒ 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
26 November, 2014 (26.11.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004594

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/169083 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraphs [0135], [0210] to [0220], [0230] to [0243] & JP 2012-254889 A & US 2013/0078520 A1 & EP 2557068 A1 & CN 102884659 A & KR 10-2013-0009739 A	1-3
Y	JP 2010-199076 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraphs [0039] to [0046], [0052], [0053], [0062] to [0073] (Family: none)	1-3
Y	JP 2010-225366 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0017], [0018] (Family: none)	1-3
Y	JP 2009-35598 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 February 2009 (19.02.2009), claims 1, 7, 8; paragraphs [0043], [0044] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0585(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. H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0525, H01M10/0585

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
Y	JP 2013-134871 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.07.08, 【0054】 - 【0058】、【0062】 - 【0064】、【0074】、【0092】、【0104】 - 【0140】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2012-109166 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.06.07, 【請求項16】、【0052】、【0128】 - 【0134】、【0148】 (ファミリーなし)	1-3
Y	WO 2012/169083 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2012.12.13, 【013	1-3

☒ 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

26.11.2014

国際調査報告の発送日

09.12.2014

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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

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
	5】、【0210】－【0220】、【0230】－【0243】 & JP 2012-254889 A & US 2013/0078520 A1 & EP 2557068 A1 & CN 102884659 A & KR 10-2013-0009739 A	
Y	JP 2010-199076 A (三洋電機株式会社) 2010.09.09, 【0039】－【0046】、【0052】、【0053】、【0062】－【0073】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2010-225366 A (三洋電機株式会社) 2010.10.07, 【0017】、【0018】 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2009-35598 A (電気化学工業株式会社) 2009.02.19, 【請求項1】、【請求項7】、【請求項8】、【0043】、【0044】 (ファミリーなし)	1-3