

(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)

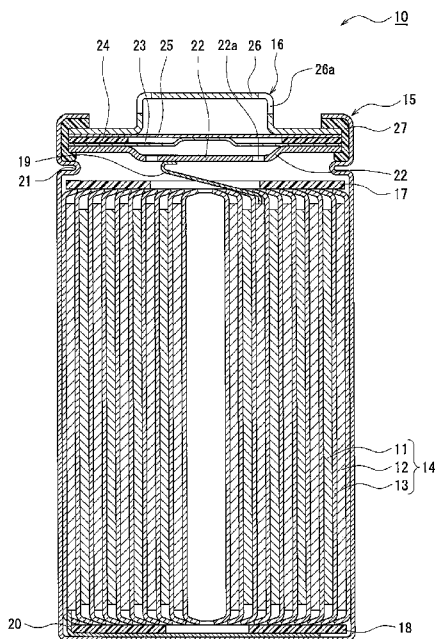


(10) 国際公開番号
WO 2016/136212 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000866
- (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 2015-038301 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015) 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: 後藤 なつみ (GOTO, Natsumi). 柳田 勝功 (YANAGIDA, Katsunori). 杉森 仁徳 (SUGIMORI, Masanori).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭 外 (TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 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 CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to inhibit gas generation during a charge/discharge cycle or storage, etc., when a group 4-6 oxide such as lithium titanate is used as a negative electrode active material. A non-aqueous electrolyte secondary cell that is an example of an embodiment is provided with a positive electrode, in which a positive electrode mixture layer is formed on a positive electrode collector, a negative electrode, in which a negative electrode mixture layer is formed on a negative electrode collector, and a fluorine-containing non-aqueous electrolyte. The positive electrode mixture layer includes a lithium transition metal oxide and a phosphate compound. The negative electrode mixture layer includes a group 4-6 oxide containing at least one element selected from elements in group 4, 5, and 6 of the periodic table and having a BET specific surface area of $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ or greater.

(57) 要約: 本発明の目的は、負極活物質にチタン酸リチウム等の 4-6 族酸化物を用いた場合において、充放電サイクル時、保存時等におけるガス発生を抑制することである。実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極集電体上に正極合剤層が形成された正極と、負極集電体上に負極合剤層が形成された負極と、含フッ素非水電解質とを備える。正極合剤層には、リチウム遷移金属酸化物と、リン酸化合物とが含まれる。負極合剤層には、周期表の 4 族元素、5 族元素、及び 6 族元素から選択される少なくとも 1 種を含有し、BET 比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である 4-6 族酸化物が含まれる。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、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といったコンシューマー用途に加えて、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源にも使用されており、今後さらなる用途拡大が見込まれている。近年、高電位においても優れた安定性を有する負極活物質として、チタン酸リチウムが注目されている。しかし、負極活物質にチタン酸リチウムを用いた場合、炭素系の負極活物質を用いた場合と比べて、例えば充放電サイクル時、保存時におけるガスの発生量が多いという課題がある。

[0003] かかる状況に鑑みて、特許文献1では、塩基性ポリマーにより表面が被覆されたスピネル構造のチタン酸リチウムを負極活物質とする非水電解質二次電池が提案されている。また、特許文献2では、 TiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を特定量含み、結晶歪みが0.0015以下で、且つBET比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であるチタン酸リチウムを負極活物質とする非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012/111546号

特許文献2：国際公開第2013/129423号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、負極活物質にチタン酸リチウムを用いた非水電解質二次電池において、上記特許文献1及び2に開示された技術を適用しても、充放電

サイクル時、保存時等におけるガス発生を抑制することは難しく、改良の余地が多く残る。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極集電体上に正極合剤層が形成された正極と、負極集電体上に負極合剤層が形成された負極と、含フッ素非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、正極合剤層には、リチウム遷移金属酸化物と、リン酸化合物とが含まれ、負極合剤層には、周期表の4族元素、5族元素、及び6族元素から選択される少なくとも1種を含有し、BET比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である4-6族酸化物が含まれることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池によれば、負極活物質にチタン酸リチウム等の4-6族酸化物を用いた場合において、充放電サイクル時、保存時等におけるガス発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] チタン酸リチウム等の4-6族酸化物は、負極活物質として優れた特徴を有するものの、表面に水酸基を多く含み、特にBET比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合は当該水酸基と水素結合する水分子が増加し、多くの水分を吸着する。そのため、4-6族酸化物を負極活物質として用いると、電池内部への水分の持ち込み量が増加し、充放電サイクル時等におけるガスの発生量が多くなる。4-6族酸化物によって持ち込まれた水分は含フッ素非水電解質と反応してフッ酸(HF)を生成し、当該HFが正極活物質の金属を溶出させ、正極の腐食が進むことにより、 H_2 、CO、 CO_2 等のガスが発生すると考えられる。

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、リン酸化合物を

正極合剤層に含有させることで、負極活物質に4－6族酸化物を用いた非水電解質二次電池において、ガス発生が特異的に抑制されることを見出したのである。正極合剤層に含有されるリン酸化合物の作用によって、正極活物質の表面に電解液の分解物からなる良質な保護被膜が形成され、当該被膜がHFによる正極活物質の金属溶出を防いでいると考えられる。なお、炭素系の負極活物質を用いた場合には、リン酸化合物を正極合剤層に添加してもガス発生の抑制効果は見られない（後述の参考例参照）。

[0011] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。

実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0012] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。

非水電解質二次電池10は、正極集電体上に正極合剤層が形成された正極11と、負極集電体上に負極合剤層が形成された負極12と、含フッ素非水電解質とを備える。正極11と負極12との間には、セパレータ13を設けることが好適である。非水電解質二次電池10は、例えば正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質とが電池ケースに收容された構造を有する。巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。電極体14及び非水電解質を收容する電池ケースとしては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。図1に示す例では、有底円筒形状のケース本体15と封口体16とにより電池ケースが構成されている。

[0013] 非水電解質二次電池10は、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板17、18を備える。図1に示す例では、正極11に取り付けられた正極リード19が絶縁板17の貫通孔を通して封口体16側に延び、負極12に取り付けられた負極リード20が絶縁板18の外側を通してケース本体15

の底部側に延びている。例えば、正極リード１９は封口体１６の底板であるフィルタ２２の下面に溶接等で接続され、フィルタ２２と電氣的に接続された封口体１６の天板であるキャップ２６が正極端子となる。負極リード２０はケース本体１５の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体１５が負極端子となる。本実施形態では、封口体１６に電流遮断機構（ＣＩＤ）及びガス排出機構（安全弁）が設けられている。なお、ケース本体１５の底部にも、ガス排出弁を設けることが好適である。

[0014] ケース本体１５は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、電池ケース内部の密閉性が確保される。ケース本体１５は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体１６を支持する張り出し部２１を有することが好適である。張り出し部２１は、ケース本体１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体１６を支持する。

[0015] 封口体１６は、フィルタ開口部２２ａが形成されたフィルタ２２と、フィルタ２２上に配置された弁体とを有する。弁体は、フィルタ２２のフィルタ開口部２２ａを塞いでおり、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に破断する。本実施形態では、弁体として下弁体２３及び上弁体２５が設けられており、下弁体２３と上弁体２５の間に配置される絶縁部材２４、及びキャップ開口部２６ａを有するキャップ２６がさらに設けられている。封口体１６を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２４を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。具体的には、フィルタ２２と下弁体２３が各々の周縁部で互いに接合され、上弁体２５とキャップ２６も各々の周縁部で互いに接合されている。下弁体２３と上弁体２５は、各々の中央部で互いに接続され、各周縁部の間には絶縁部材２４が介在している。内部短絡等による発熱で内圧が上昇すると、例えば下弁体２３が薄肉部で破断し、これにより上弁体２５がキャップ２６側に膨れて下弁体２３から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。

[0016] [正極]

正極は、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剤層とで構成される。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。正極合剤層には、リチウム遷移金属酸化物と、リン酸化合物とが含まれ、さらに導電剤及び結着剤が含まれることが好適である。正極合剤層中にリン酸化合物が含まれることで、充電時においてリチウム遷移金属酸化物の表面に良質な保護被膜が形成され、充放電サイクル時のガス発生が抑制されると考えられる。正極は、例えば正極集電体上にリチウム遷移金属酸化物、リン酸化合物、導電剤、及び結着剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0017] リチウム遷移金属酸化物は、正極活物質として機能する。好適なリチウム遷移金属酸化物の一例は、遷移金属としてニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、コバルト（Co）から選択される少なくとも1種を含有する酸化物である。また、リチウム遷移金属酸化物は、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）等の非遷移金属を含有していてもよい。リチウム遷移金属酸化物に含有される金属元素としては、Co、Ni、Mn、Al、Mgの他に、タングステン（W）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ニオブ（Nb）、ジルコニウム（Zr）、錫（Sn）、タンタル（Ta）、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。

[0018] 好適なリチウム遷移金属酸化物の具体例としては、コバルト酸リチウム、Ni-Co-Mn系、Ni-Co-Al系、Ni-Mn-Al系等の複合酸化物などが挙げられる。Ni-Co-Mn系のリチウム遷移金属酸化物におけるNiとCoとMnとのモル比は、例えば1:1:1、5:2:3、4:4:2、5:3:2、6:2:2、55:25:20、7:2:1、7:1:2、8:1:1である。正極容量を大きくするためには、Ni、Coの割

合がMnより多いものを用いることが好ましく、特にNiとCoとMnのモルの総和に対するNiとMnのモル率の差が、0.04%以上のものであることが好ましい。Ni-Co-Al系のリチウム遷移金属酸化物におけるNiとCoとAlとのモル比は、例えば82:15:3、82:12:6、80:10:10、80:15:5、87:9:4、90:5:5、95:3:2である。

[0019] リチウム遷移金属酸化物は、層状構造を有することが好適である。但し、リチウム遷移金属酸化物は、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物等のスピネル構造を有するもの、又は LiMPO_4 (M:Fe、Mn、Co、Niから選択される少なくとも1種)で表されるオリビン構造を有するものであってもよい。正極活物質には、リチウム遷移金属酸化物を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。

[0020] リチウム遷移金属酸化物は、例えば平均粒径が $2\sim 30\mu\text{m}$ の粒子である。当該粒子は、 $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ の一次粒子が集合して形成された二次粒子であってもよい。リチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、散乱式粒度分布測定装置(HORIBA製、LA-750)で測定されるメジアン径(粒度分布において体積積算値が50%のときの粒子径、以下「 D_v50 」とする)である。

[0021] リチウム遷移金属酸化物には、タングステン(W)が固溶していることが好ましい。さらに、リチウム遷移金属酸化物の表面には、酸化タングステンが付着していることが好ましい。即ち、リチウム遷移金属酸化物には、Wが固溶しており、且つ当該金属酸化物の表面には、酸化タングステンが付着していることが好ましい。これにより、例えばリチウム遷移金属酸化物の表面により良質な保護被膜が形成され、充放電サイクル時のガス発生がさらに抑制される。酸化タングstenは、正極合剤層中に含まれていれば、即ちリチウム遷移金属酸化物の近傍に存在すれば上記効果が期待されるが、好ましくはリチウム遷移金属酸化物の表面に付着した状態で存在する。

[0022] リチウム遷移金属酸化物に固溶するWは、Liを除く金属元素の総モル数

に対して0.01～3.0モル%であることが好ましく、0.03～2.0モル%がさらに好ましく、0.05～1.0モル%が特に好ましい。Wの固溶量が当該範囲内であれば、正極容量を低下させることなく、リチウム遷移金属酸化物の表面に良質な被膜が形成され易くなる。リチウム遷移金属酸化物にWが固溶しているとは、Wが当該金属酸化物中のNi、Co等の一部と置換して存在する状態（結晶中に存在する状態）を意味する。

[0023] リチウム遷移金属酸化物にWが固溶していること、及びその固溶量は、粒子を切断又は粒子表面を削り、粒子内部をオージェ電子分光法（Auger electron spectroscopy；AES）、二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry；SIMS）、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；TEM）－エネルギー分散型X線分析（Energy dispersive X-ray spectrometry；EDX）などを用いて分析することで確認できる。

[0024] リチウム遷移金属酸化物にWを固溶させる方法としては、Ni、Co、Mn等を含有する複合酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物と、酸化タングステン等のタングステン化合物とを混合して焼成する方法が例示できる。焼成温度は、650～1000℃であることが好ましく、700～950℃が特に好ましい。焼成温度が650℃未満では、例えば水酸化リチウムの分解反応が十分ではなく反応が進行しにくい場合がある。焼成温度が1000℃を超えると、例えばカチオンミキシングが活発になり、比容量の低下、負荷特性の低下等を招く場合がある。

[0025] 正極合剤層中に含まれる酸化タングstenは、リチウム遷移金属酸化物のLiを除く金属元素の総モル数に対してW元素換算で0.01～3.0モル%であることが好ましく、0.03～2.0モル%がさらに好ましく、0.05～1.0モル%が特に好ましい。酸化タングstenは、その殆どがリチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることが好適である。即ち、リチウム遷移金属酸化物の表面に付着する酸化タングstenは、当該金属酸化物のLiを除く金属元素の総モル数に対してW元素換算で0.01～3.0モル%であることが好ましい。酸化タングstenの含有量が当該範囲内であれば

、正極容量を低下させることなく、リチウム遷移金属酸化物の表面に良質な被膜が形成され易くなる。

[0026] 酸化タングステンは、リチウム遷移金属酸化物の表面に点在して付着していることが好ましい。酸化タングステンは、例えば凝集してリチウム遷移金属酸化物の表面の一部に偏在することなく、当該表面の全体に均一に付着している。酸化タングステンとしては、 WO_3 、 WO_2 、 W_2O_3 が挙げられる。これらのうち、Wの酸化数が最も安定な6価となる WO_3 が好ましい。

[0027] 酸化タングステンの平均粒径は、リチウム遷移金属酸化物の平均粒径より小さいことが好ましく、特に1／4より小さいことが好ましい。酸化タングステンがリチウム遷移金属酸化物より大きいと、リチウム遷移金属酸化物との接触面積が小さくなり上記の効果が十分に発揮されないおそれがある。リチウム遷移金属酸化物の表面に付着した状態の酸化タングステンの平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定できる。具体的には、正極活物質粒子（酸化タングステンが表面に付着したリチウム遷移金属酸化物）のSEM画像から酸化タングステンの粒子をランダムに100個選択して、各々について最長径を計測し、当該計測値を平均して平均粒径とする。この方法により測定される酸化タングステンの平均粒径は、例えば100nm～5μmであり、好ましくは100nm～1μmである。

[0028] リチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンを付着させる方法としては、リチウム遷移金属酸化物と酸化タングステンを機械的に混合する方法が例示できる。或いは、正極合剤スラリーを作製する工程で正極活物質等のスラリー原料に酸化タングステンを添加して、リチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンを付着させることもできる。リチウム遷移金属酸化物の表面に対する酸化タングステンの付着量を多くするため、好ましくは前者の方法が適用される。

[0029] 正極合剤層には、上記のようにリン酸化合物が含まれる。リン酸化合物は、リチウム遷移金属酸化物の表面に良質な保護被膜を形成させる。リン酸化合物は、特に限定されないが、例えば、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、リン酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸マグネシウム、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム等が用いられ、また、これらが2種以上混合されたものが用いられてもよい。これらの中では、過充電時のリン酸化合物の安定化の点で、リン酸リチウムが好ましい。リン酸リチウムとしては、例えばリン酸二水素リチウム、亜リン酸水素リチウム、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム等を用いてもよいが、好ましくは Li_3PO_4 である。リン酸リチウムは、例えばDv50が50nm～10μmの粒子であり、好ましくは100nm～1μmの粒子である。

[0030] 正極合剤層に含まれるリン酸化合物は、正極活物質の質量に対して0.1～5.0質量%であることが好ましく、0.5～4.0質量%がさらに好ましく、1.0～3.0質量%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、正極容量を低下させることなく、リチウム遷移金属酸化物の表面に良質な被膜が形成され易くなり、充放電サイクル時のガス発生を効率良く抑制することができる。

[0031] 正極合剤層にリン酸化合物を含有させる方法としては、酸化タングステンが表面に付着したリチウム遷移金属酸化物とリン酸化合物を予め機械的に混合することで、正極合剤層にリン酸化合物を添加する方法が例示できる。或いは、正極合剤スラリーを作製する工程で正極活物質等のスラリー原料にリン酸リチウムを添加してもよい。

[0032] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、気相成長炭素（VGCF）、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素材料が例示できる。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。

[0033] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、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）等のフッ素樹脂、エチレンープロピレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミ

ド樹脂、アクリル樹脂などが例示できる。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。

[0034] [負極]

負極は、金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合剤層とで構成される。負極集電体には、銅などの負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。負極集電体は、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いる場合、例えばアルミニウム箔が好ましいが、銅箔であってもよく、ニッケル箔、ステンレス箔等であってもよい。負極合剤層には、周期表の4族元素、5族元素、及び6族元素から選択される少なくとも1種を含有し、BET比表面積が2.0 m²/g以上である4-6族酸化物が含まれる。負極合剤層には、さらに導電剤及び結着剤が含まれることが好適である。負極は、例えば負極集電体上に4-6族酸化物、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0035] 4-6族酸化物は、負極活物質として機能する。元素周期表の4族元素、5族元素、及び6族元素とは、例えばチタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）が挙げられる。4-6族酸化物には、Tiを含有するチタン酸化物、Nbを含有するニオブ酸化物、及びWを含有するタングステン酸化物から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、中でもチタン酸化物を用いることが特に好ましい。

[0036] 上記チタン酸化物としては、二酸化チタン（TiO₂）、リチウム含有チタン酸化物等が例示できる。出力特性及び充放電時の安定性等の観点から、リ

チウム含有チタン酸化物を用いることが好ましく、中でもチタン酸リチウムがさらに好ましく、スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムが特に好ましい。スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムは、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) である。なお、チタン酸リチウム中のTiの一部は、他の1種以上の元素で置換されていてもよい。スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムは、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う膨張収縮が小さく劣化し難い。したがって、当該酸化物を負極活物質に適用すると、耐久性に秀でた電池が得られる。チタン酸リチウムがスピネル構造を有することは、例えばX線回折測定により確認することができる。

[0037] 4-6族酸化物(チタン酸リチウム)は、例えばDv50が0.1~10 μm の粒子である。4-6族酸化物のBET比表面積は、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるが、さらに好ましくは $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積は、BET法により、比表面積測定装置(島津製作所製、トライスターII 3020)を用いて測定できる。4-6族酸化物の比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電池内部への水分の持ち込み量が少なくなり、入出力特性が不十分となる傾向があり、またガス発生の抑制効果が小さくなる。一方、4-6族酸化物の比表面積が大きくなり過ぎると、結晶性が悪化して、耐久性が損なわれる傾向があることから、比表面積は $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0038] 負極活物質としては、4-6族酸化物、特にチタン酸リチウムを単独で用いることが好ましい。但し、4-6族酸化物と他の負極活物質とを混合させて使用することも可能である。当該負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物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、ケイ素(Si)、錫(Sn)等のリチウムと合金化する金属、又はSi、Sn等の金属元素を含む合金、複合酸化物などを用いることができる。4-6族酸化物と他の負極活物質とを混合して使用する場合、4-6族酸化物の含有量は、負極活物質の総質量に対して80質量%以上であることが好ましい。

[0039] 負極合剤層に含まれる導電剤としては、正極の場合と同様の炭素材料等を用いることができる。負極合剤層に含まれる結着剤としては、正極の場合と同様にフッ素樹脂、PAN、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合剤スラリーを調製する場合は、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）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-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（PVA）等を用いることが好ましい。

[0040] [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質シートが用いられる。多孔質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。セパレータの種類は、特に限定されないが、耐熱性、耐久性等の観点から、ポリプロピレン層を含むことが好ましい。ポリプロピレン層は、ポリプロピレン（PP）を主成分として構成される多孔質層であって、セパレータは、ポリプロピレン層のみから構成される単層構造であってもよい。また、セパレータは、ポリエチレン層（ポリエチレン（PE）を主成分として構成される多孔質層）及び上記ポリプロピレン層を含む多層構造、例えばポリエチレン層を中心層とし、その両側に形成されたポリプロピレン層を表面層とする三層構造（PP/PE/PP）であってもよい。ポリプロピレン層を含むセパレータは、機械的強度に優れるが柔軟性が低く、網目が細かい場合に、電解質の分解物が網目に詰まり易いが、本実施形態の電池では、正極合剤層に含有されるリン酸リチウムの作用により電解質の分解が抑制されるため、かかる目詰まりが発生し難くなる。セパレータの平均孔径は、0.01 μm～1 μmであることが好ましく、0.01 μm～0.1 μmであるときに上記目詰まりの抑制効果が大きく、特に好ましい。

[0041] セパレータは、表面にアラミド樹脂等が塗布されたものであってもよい。また、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、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（Ti）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）の少なくとも1種を含有する酸化物などが挙げられる。フィラー層は、例えば当該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。

[0042] [非水電解質]

非水電解質には、フッ素（F）を含有する含フッ素非水電解質が用いられる。含フッ素非水電解質は、例えば非水溶媒と、非水溶媒に溶解したフッ素含有電解質塩（溶質）とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒は、溶媒分子の水素の少なくとも一部がフッ素等のハロゲン原子で置換されたハロゲン置換体であってもよい。

[0043] 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、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、ガス発生を抑制するために、環状カーボネートを含むことが好ましい。環状カーボネートを用いることにより、リチウム遷移金属酸化物の表面に良質な被膜が形成されるため、HFによる正極活物質の腐食、金属溶出が抑制され、充放電サイクル時のガス発生がさらに抑制される。

[0044] 環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネートを用いることが好ましい。プロピレンカーボネートは分解されにくいため、ガス発生量が低減される。また、プロピレンカーボネートを用いると、優れた低温入出力特性が得られる。負極活物質として炭素材料を用いる場合、プロピレンカーボネートが含まれると、不可逆な充電反応が起きるおそれがあるため、プロピレンカーボネートと共に、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等を用いることが好ましい。一方、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いる場合は、不可逆な充電反応が起こりにくいため、環状カーボネートに

占めるプロピレンカーボネートの割合は大きい方が好ましい。例えば、環状カーボネートに占めるプロピレンカーボネートの割合は80体積%以上、より好ましくは90体積%以上であり、100体積%であってもよい。

[0045] 非水溶媒には、低粘度化、低融点化、リチウムイオン伝導度の向上等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、2：8～5：5の範囲であることが好ましい。

[0046] 上記溶媒とともに、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物を使用することができる。また、プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物、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のニトリルを含む化合物、ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物などを上記の溶媒とともに用いることもできる。

[0047] 電解質塩には、フッ素含有リチウム塩を用いることが好ましい。フッ素含有リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 等が挙げられる。フッ素含有リチウム塩に加えて、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 LiClO_4 、 LiPO_2F_2 等）〕を添加してもよい。電解質塩の濃度は、非水溶媒1L当り0.8～1.8モルとすることが好ましい。

実験例

[0048] 以下、実験例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実験例に限定されるものではない。

[0049] <実験例 1>

[正極活物質の作製]

共沈により得られた $[\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}](\text{OH})_2$ で表される水酸化物を 500°C で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記ニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化タングステン (WO_3) とを、 Li と、 Ni 、 Co 、及び Mn の総量と、 WO_3 中の W とのモル比が $1.2 : 1 : 0.005$ になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。この混合物を空気雰囲気中にて 900°C で 20 時間熱処理し、粉碎することにより、タングステンが固溶した $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.186}\text{Mn}_{0.279}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物を得た。得られた複合酸化物の粉末を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して、酸化タングステンの未反応物が残っていないことを確認した。

[0050] 上記リチウム遷移金属酸化物と、酸化タングステン (WO_3) とを、ハイビスディスパーミックス (プライミクス製) を用いて混合し、リチウム遷移金属酸化物の表面に WO_3 が付着した正極活物質を作製した。この際、リチウム遷移金属酸化物中における Li を除く金属元素 (Ni 、 Co 、 Mn 、 W) と、 WO_3 中の W とのモル比が、 $1 : 0.005$ の割合となるよう混合した。

[0051] [正極の作製]

上記正極活物質と、活物質に対して 2 質量%のリン酸リチウム (Li_3PO_4) とを混合した。当該混合物と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、 $93.5 : 5 : 1.5$ の質量比で混合し、 N -メチル-2-ピロリドンを適量加えた後、これを混練して正極合剤スラリーを調製した。当該正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。得られた正極を SEM で観察したところ、平均粒径が

150 nmの酸化タングステン粒子がリチウム遷移金属酸化物の粒子表面に付着していることが確認された。

[0052] [負極活物質の作製]

市販試薬である $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と TiO_2 の原料粉末を、 Li と Ti とのモル比が化学量論比よりもやや Li 過剰となるように秤量し、これらを乳鉢で混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有するものを用いた。混合した原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気にて850℃で12時間熱処理し、熱処理した材料を乳鉢で粉砕して、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)の粗粉末を得た。得られた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粗粉末の粉末X線回折測定を行ったところ、空間群が $\text{Fd}3\text{m}$ に帰属されるスピネル型構造からなる単相の回折パターンが得られた。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粗粉末をジェットミル粉砕及び分級して、 D_{v50} が0.7 μm の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を得た。この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を負極活物質として用いる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末のBET比表面積を比表面積測定装置(島津製作所製、トライスターII 3020)を用いて測定したところ、6.8 m^2/g であった。

[0053] [負極の作製]

上記負極活物質と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、100:7:3の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドンを適量加えた後、これを混練して負極合剤スラリーを調製した。当該負極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにニッケル製の集電タブを取り付けることにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0054] [非水電解質の調製]

プロピレンカーボネート(PC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)と、ジメチルカーボネート(DMC)とを、25:35:40の体積比で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を1.2モル/リットルの割合で溶解させて、含フッ素非水電解質を調製した。

[0055] [電池の作製]

ポリプロピレン（PP）／ポリエチレン（PE）／ポリプロピレン（PP）の三層構造を有するセパレータを介して、上記正極及び上記負極渦巻き状に巻回し、105℃150分の条件で真空乾燥して巻回型の電極体を作製した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、電極体及び非水電解質をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体内に封入することにより、電池A1を作製した。電池A1の設計容量は15.6mAhであった。

[0056] <実験例2>

正極の作製において、 Li_3PO_4 を混合しなかったこと以外は、上記実験例1と同様にして電池A2を作製した。

[0057] [ガス発生量の評価]

電池A1、A2について、以下の条件で5サイクルの充放電を行い、3日間保存した後、ガス発生量を求めた。

（充放電条件）

1サイクル目の充放電条件：25℃の温度条件下において、0.22It（3.5mA）の充電電流で電池電圧が2.65Vまで定電流充電を行い、次に0.22It（3.5mA）の放電電流で1.5Vまで定電流放電した。

2サイクル目～5サイクル目の充放電条件：25℃の温度条件下において、2.3It（36mA）の充電電流で電池電圧が2.65Vまで定電流充電を行い、さらに電池電圧が2.65Vの定電圧で電流が0.03It（0.5mA）になるまで定電圧充電を行った。次に、2.3It（36mA）の放電電流で1.5Vまで定電流放電した。

なお、上記充電と放電との間の休止間隔は10分間とした。

（保存条件）

上記5サイクルの充放電後に、25℃の温度条件において、2.65Vまで定電流充電を行った。続いて、60℃の温度条件で3日間静置し、その後25℃の温度条件において放電させた。

（ガス発生量の算出）

充放電前及び上記保存試験後の各電池について、アルキメデス法に基づき、大気中における電池質量と水中における電池質量の差を測定し、電池にかかる浮力（体積）を算出した。充放電試験前の浮力と保存試験後の浮力の差をガス発生量とした。

[0058] [表1]

電池	正極			負極活物質	ガス発生量 (cm^3)
	W固溶	WO_3	Li_3PO_4		
A 1	有り	有り	有り	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.55
A 2	有り	有り	無し	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.60

[0059] 正極中にリン酸リチウムを混合した電池 A 1 は、リン酸リチウムを混合しなかった電池 A 2 と比較して、ガス発生量が少なかった。

[0060] 電池 A 1 においては、正極合剤層中にリン酸リチウムが存在することによって、正極活物質の表面における電解液の酸化分解が促進され、HF から正極活物質を保護する機能が高い良質な分解物被膜が生成したため、ガス発生量が少なくなったと考えられる。一方、電池 A 2 においては、正極活物質の表面に良質な保護被膜が形成されず、HF により正極活物質が腐食して、ガス発生量が多くなったと考えられる。

[0061] 電池 A 1、A 2 においては、セパレータとして PP/PE/PP の三層構造を有するセパレータを用いたが、例えば PE 層、又は PP 層のみの単層構造を有するセパレータを用いても、同様の結果が得られると推測される。

[0062] <参考例 1>

下記の変更点以外は、実験例 1 と同様にして電池 B 1 を作製した（正極は実験例 1 の場合と同じ）。

・負極の作製において、塊状の黒鉛粉末と、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、スチレンブタジエンゴム（SBR）とを、100：1：1.5 の質量比で混合し、水を適量加えた後、これを混練して負極合剤スラリーを調製した。銅箔からなる負極集電体の両面に当該負極合剤スラリーを塗布して負極を作製した。黒鉛粉末の BET 比表面積は $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

・非水電解質の調製において、エチレンカーボネート（EC）と、EMC と

、DMCとを、3 : 3 : 4の体積比で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を1.0モル／リットルの割合で溶解させた。

[0063] <参考例2>

正極の作製において、 Li_3PO_4 を混合しなかったこと以外は、上記参考例1と同様にして電池B2を作製した。

[0064] なお、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いた電池A1、A2では、溶媒としてPCを含む電解液を用いているのに対し、負極活物質として黒鉛を用いた電池B1、B2においては、溶媒としてECを含む電解液を用いている。これは、負極活物質として炭素材料を用いる場合、PCが含まれると、不可逆な充電反応が起きるおそれがあるためである。

[0065] [ガス発生量の評価]

電池B1、B2について、上記保存試験後のガス発生量を求めた。但し、電圧範囲を充電は4.2Vまで、放電は2.5Vまでとした。

[0066] [表2]

電池	正極			負極活物質	ガス発生量 (cm^3)
	W固溶	WO_3	Li_3PO_4		
B1	有り	有り	有り	黒鉛	0.48
B2	有り	有り	無し	黒鉛	0.42

[0067] 負極活物質としてチタン酸リチウムを用いた場合は、リン酸リチウムを含有する電池A1の方が、リン酸リチウムを含有しない電池A2よりもガス発生量が少なかったのに対して、負極活物質として黒鉛を用いた場合は、リン酸リチウムを含有しない電池B2の方が、リン酸リチウムを含有する電池B1よりもガス発生量が多かった。

[0068] 電池B1においては、電池A1と同様、正極合剤層中にリン酸リチウムが存在することによって、正極活物質の表面における電解液の酸化分解が促進され、HFから正極活物質を保護する被膜が生成すると考えられる。ここで、電池B1において生成する被膜は、電池B2で生成する分解物被膜と比較して、HFから正極活物質を保護し易いと考えられるが、電池B1、B2に

おいては、負極活物質として黒鉛を用いるため、電池内部に混入する水分が少なく、ゆえにHFの生成も少なくなる。このため、リン酸リチウムの添加による効果が見られなかったと考えられる（電池B1では電池B2よりもかえってガス発生量が増加した）。なお、黒鉛表面に存在する水酸基はチタン酸リチウムと比べて少ないため、黒鉛を用いた場合は水分の持ち込み量が少なくなると考えられる。但し、黒鉛を用いた場合は、チタン酸リチウムを用いた場合と比べて入出力特性が低下する。

[0069] つまり、負極活物質としてチタン酸リチウムを用い、正極中にリン酸リチウムを混合した場合にのみ、特異的にガス発生が抑制される。

符号の説明

[0070] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 ケース本体、16 封口体、17, 18 絶縁板、19 正極リード、20 負極リード、22 フィルタ、22a フィルタ開口部、23 下弁体、24 絶縁部材、25 上弁体、26 キャップ、26a キャップ開口部、27 ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体上に正極合剤層が形成された正極と、負極集電体上に負極合剤層が形成された負極と、含フッ素非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、
- 前記正極合剤層には、リチウム遷移金属酸化物と、リン酸化合物とが含まれ、
- 前記負極合剤層には、周期表の4族元素、5族元素、及び6族元素から選択される少なくとも1種を含有し、BET比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である4-6族酸化物が含まれる、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記4-6族酸化物は、チタン酸リチウムである、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記リン酸化合物は、リン酸リチウムである、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リチウム遷移金属酸化物には、タングステンが固溶しており、且つ当該金属酸化物の表面には、酸化タングステンが付着している、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記酸化タングstenは、 WO_3 である、請求項4に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、
- 前記セパレータは、ポリプロピレン層を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0568(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, H01M2/16, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/62, H01M10/0568

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.
Y	JP 2013-131437 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6
Y	JP 2014-194842 A (Panasonic Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), paragraph [0041] & WO 2013/014830 A1	1-6
Y	WO 2014/128903 A1 (Hitachi, Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-6

☒ 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
13 May 2016 (13.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/000866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/155992 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), & US 2016/0049692 A & CN 105103362 A	1-6
P,A	WO 2016/017092 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 February 2016 (04.02.2016), (Family: none)	1-6
P,A	WO 2015/129188 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 September 2015 (03.09.2015), (Family: none)	1-6
P,A	WO 2015/033619 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), & TW 201513444 A	1-6
P,A	WO 2015/033620 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), & EP 3001496 A & TW 201511388 A & TW 201513430 A & CN 105164847 A & KR 10-2016-0010411 A	1-6
E,A	WO 2016/047031 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 March 2016 (31.03.2016), (Family: none)	1-6

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, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i,
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0568(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, H01M2/16, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/62, H01M10/0568

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
Y	JP 2013-131437 A (日亜化学工業株式会社) 2013.07.04, 全文, 図1-4 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2014-194842 A (パナソニック株式会社) 2014.10.09, 段落【0041】 & WO 2013/014830 A1	1-6
Y	WO 2014/128903 A1 (株式会社日立製作所) 2014.08.28, 全文, 図1-2 (ファミリーなし)	1-6

☑ 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

13.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

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)

市川 篤

4 K

9544

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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	WO 2014/155992 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 10. 02, & US 2016/0049692 A & CN 105103362 A	1 - 6
P, A	WO 2016/017092 A1 (三洋電機株式会社) 2016. 02. 04, (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2015/129188 A1 (三洋電機株式会社) 2015. 09. 03, (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2015/033619 A1 (石原産業株式会社) 2015. 03. 12, & TW 201513444 A	1 - 6
P, A	WO 2015/033620 A1 (石原産業株式会社) 2015. 03. 12, & EP 3001496 A & TW 201511388 A & TW 201513430 A & CN 105164847 A & KR 10-2016-0010411 A	1 - 6
E, A	WO 2016/047031 A1 (三洋電機株式会社) 2016. 03. 31, (ファミリーなし)	1 - 6