

(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
2011年7月28日(28.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/089697 A1

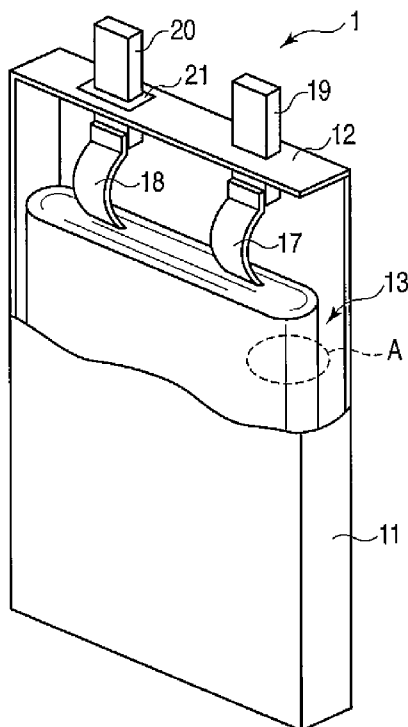
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050651
- (22) 国際出願日: 2010年1月20日(20.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 猿渡 秀郷(SARUWATARI, Hidesato) [JP/JP]. 高見 則雄(TAKAMI, Norio) [JP/JP]. 井手本 康(IDEMOTO, Yasushi) [JP/JP]. 北村 尚斗(KITAMURA, Naoto) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目12番9号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL TO BE USED THEREIN, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 非水電解質電池、これに用いる正極活物質及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte battery; and a nonaqueous electrolyte battery (1) that contains the positive electrode active material. The positive electrode active material is characterized by containing a lithium composite oxide that has a spinel structure and is represented by the formula: $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.51 \leq y < 0.65$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq b < 0.3$, and M is at least one kind of element selected from the group consisting of Co, Mg, Al, Si, Ti, Zn, Zr, Ti, Ca and Sn) and that satisfies relationship (I): $2.1 \leq I(111)/I(311) < 2.7$ (I) [wherein I(111) represents the maximum diffraction peak intensity assigned to the (111) plane of the lithium composite oxide as observed in powder X-ray diffractometry using CuK α as the ray source; and I(311) represents the maximum diffraction peak intensity assigned to the (311) plane thereof as observed in powder X-ray diffractometry using CuK α as the ray source].

(57) 要約: スピネル構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.51 \leq y < 0.65$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq b < 0.3$, MはCo、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ti、Ca及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す)で表され、且つ、下式(I)を満たすリチウム複合酸化物を含むことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質; $2.1 \leq I(111)/I(311) < 2.7$ (I) (但し、I(111)はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(111)面に帰属される最大回折ピーク強度であり、I(311)はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(311)面に帰属される最大回折ピーク強度である)、及び、該正極活物質を含む非水電解質電池(1)を提供する。



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

非水電解質電池、これに用いる正極活物質及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池、これに用いる正極活物質及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質電池をさらに高エネルギー密度化することが求められている。エネルギー密度を高める方法として、電極活物質の単位重量あたりの電気化学当量を小さくすること、負極活物質の作動電位を低くすること、正極活物質の作動電位を高くすることなどがある。

[0003] そこで、リチウム電位に対して5Vに近い作動電位を有する正極材料、いわゆる5V系正極材料を用いることによって正極活物質の作動電位を高くし、エネルギー密度を高める方法が検討されている。5V系正極材料としては、例えば化学式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表される材料が知られている（非特許文献1）。しかしながら、この $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極活物質として用いた電池は、実用化するにはサイクル性能が不十分であるという問題がある。

[0004] そこで特許文献1では、材料の改良を試みており、化学式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ （ $0.9 < y \leq 1.1$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $\delta > 0$ ）を有し、且つ、格子定数が $8.167 \text{ \AA} \sim 8.190 \text{ \AA}$ であるスピネル構造化合物を開示している（請求項1）。また、特許文献2では、電池設計を検討し、最適化することによって、レート特性、サイクル性能、安全性及び保存性が改善された非水電解質二次電池を提供している（0014段落）。しかしながら、実用化するにはさらなる改良が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2009-505929号公報

特許文献2：特開2008-293997号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Electrochem. Soc., 144, p.205, (1997)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、エネルギー密度が大きく、且つ、優れたサイクル性能を有する非水電解質電池用正極活物質、及びその製造方法を提供することを目的とする。また、該正極活物質を含む正極を用いた非水電解質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

[0008] 本発明の第1態様によると、スピネル構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.51 \leq y < 0.65$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq b < 0.3$, MはCo、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ti、Ca及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す) で表され、且つ、下記(1)式を満たすリチウム複合酸化物を含むことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質が提供される；

$$2.1 \leq I(111) / I(311) < 2.7 \quad (1)$$

但し、 $I(111)$ はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(111)面に帰属される最大回折ピーク強度であり、 $I(311)$ はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(311)面に帰属される最大回折ピーク強度である。

[0009] 本発明の第2態様によると、スピネル構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.38 \leq y < 0.45$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq b < 0.3$, MはCo、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ti、Ca及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す) で表されるリチウム複合酸化物を、Niイオンを含む溶液中に分散する工程と、

前記リチウム複合酸化物が分散された溶液に、出力が50W以上500W

以下であり、周波数が10kHz以上1000kHz以下である超音波を照射する工程と、

を含む、非水電解質電池用正極活物質の製造方法が提供される。

[0010] 本発明の第3態様によると、上記正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを含むことを特徴とする非水電解質電池が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、エネルギー密度が大きく、且つ、優れたサイクル性能を有する非水電解質電池用正極活物質、及びその製造方法が提供される。また、該正極活物質を含む正極を用いた非水電解質電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]扁平型非水電解質電池の部分切欠斜視図。

[図2]図1のA部の拡大断面図。

[図3]実施例A1の粉末X線回折図。

[図4]比較例A1の粉末X線回折図。

[図5]実施例A1及び比較例A1の充放電曲線図。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施形態に係る非水電解質電池用正極活物質、その製造方法、及び、該正極活物質を含む正極を用いた非水電解質電池について図面を参照して説明する。

[0014] (第1実施形態)

第1実施形態に係る非水電解質電池用正極活物質は、スピネル構造を有し、 $Li_xNi_yMn_{2-y-z}M_zO_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.51 \leq y < 0.65$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.3$ 、MはCo、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ta及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す)で表され、且つ、下記(I)式を満たすリチウム複合酸化物を含む。

$$2.1 \leq I(111)/I(311) < 2.7 \quad (I)$$

但し、I(111)はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(111)面に帰属される最大回折ピーク強度であり、I(311)はC

u K α を線源とする粉末 X 線回折法による前記リチウム複合酸化物の (311) 面に帰属される最大回折ピーク強度である。

[0015] なお、リチウム複合酸化物の化学組成は、I C P 発光分光分析により求めたものである。また、粉末 X 線回折パターンにおいて、リチウム複合酸化物の (111) 面に帰属される回折ピークは、 $2\theta = 19^\circ$ 付近に現れる最大ピークであり、リチウム複合酸化物の (311) 面に帰属される回折ピークは、 $2\theta = 36^\circ$ 付近に現れる最大ピークである。ここで、 $2\theta = 19^\circ$ 付近とは、 $2\theta = 19^\circ \pm 2^\circ$ の範囲を意味するように意図される。

[0016] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極活物質として用いた場合に、電池のサイクル性能が不十分である原因として、正極活物質から Mn が溶出すること、及び、作動電位が高いために電極と非水電解質が反応し、電極抵抗が上昇することが考えられる。

[0017] 本発明者らが鋭意検討を行った結果、スピネル構造のリチウム複合酸化物の化学組成と結晶性を適切な範囲とすることにより、サイクル性能を向上させることが見出された。

[0018] 化学組成が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.51 \leq y < 0.65$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.3$ 、M は Co、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ti、Ca 及び Sn から成る群より選択される少なくとも 1 種の元素を表す) であるスピネル構造のリチウム複合酸化物は、Mn の一部が Ni に置換されたものである。リチウム複合酸化物中において、Ni は 2 価であり、Mn は 3 価又は 4 価である。リチウム複合酸化物中の Mn の一部を Ni に置換すると、リチウム複合酸化物中で 3 価の Mn の一部が 4 価の Mn に変化すると考えられる。4 価の Mn は 3 価の Mn と比較して非水電解質中に溶出し難いため、前記化学組成を有するスピネル構造のリチウム複合酸化物においては、Mn の溶出が抑制されたと考えられる。

[0019] このリチウム複合酸化物のピーク強度 $I(111)/I(311)$ を 2.1 以上 2.7 未満にすることにより、リチウム複合酸化物の結晶性が高くなるため、リチウムイオンの挿入及び脱離が円滑に行われる。それ故、電極と非水電解質との反

応が抑制される。これらの結果、サイクル性能が向上されることが考えられる。

[0020] なお、前記化学組成を有するスピネル構造のリチウム複合酸化物であっても、ピーク強度 $I(111)/I(311)$ が2.1未満であると、リチウム複合酸化物の結晶性が低いため、非水電解質との反応性が高くなり、サイクル性能が低下する。一方、ピーク強度 $I(111)/I(311)$ が2.7以上であると、リチウム複合酸化物の結晶構造が変化するため、サイクル性能が低下する。

[0021] 以上のように、5V系正極材料であるリチウム複合酸化物を用い、且つ、このリチウム複合酸化物の化学組成とピーク強度比を上記範囲内にすることにより、エネルギー密度が高く、且つサイクル性能に優れた正極活物質を提供することが可能である。

[0022] 上記のようなリチウム複合酸化物は、さらに、格子定数 a の値が0.813以上0.8159以下の範囲内であることが好ましい。格子定数 a は原子間の距離を表す。 Ni 原子は Mn 原子より小さいため、 Mn が Ni により置換された場合、格子定数 a は小さくなる。ICP発光分光分析により化学組成を求めた場合、 Ni が粒子表面に付着している場合も含まれるが、格子定数 a の値が0.8159以下であることにより、 Mn が Ni により置換されていることが分かる。一方、格子定数 a の値が0.813以上であると、リチウム複合酸化物の結晶構造が変化せず、サイクル性能が良好である。

[0023] (第2実施形態)

本発明の第2実施形態として、上記第1実施形態に係る非水電解質電池用正極活物質に用いられるリチウム複合酸化物の製造方法を以下に詳細に説明する。

本実施形態においては、スピネル構造を有し、 $Li_xNi_yMn_{2-y-z}M_zO_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.38 \leq y < 0.45$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq b < 0.3$, M は Co 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ti 、 Zn 、 Zr 、 Hf 、 Ca 及び Sn から成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す)で表されるリチウム複合酸化物(これ以後、「原料リチウム複合酸化物」と称する)を、 Ni イオンを含む溶液中に分散させ、超音波処理を行なう。

- [0024] 原料リチウム複合酸化物は、周知の方法によって作製されたものであってよい。或いは、超音波処理に先立って任意の方法により作製してもよい。固相法によればスピネル構造を有し所望の化学組成を有する原料リチウム複合酸化物を有利に作製することができる。
- [0025] 固相法においては、リチウム源、マンガン源、及びニッケル源となる化合物を所定の比率で混合し、加熱することによって、原料リチウム複合酸化物を作製する。
- [0026] 例えば、 $\text{LiMn}_{1.52}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ 組成となるように秤量した Li_2CO_3 、 MnO_2 、及び、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を湿式混合し、仮焼（例えば、 600°C 、酸素フロー、24時間）し、得られた粉末を本焼（例えば、 700°C 、酸素フロー、24時間）する。このようにして得られた原料リチウム複合酸化物の粉末は、例えば、ICP発光分析により求めた化学組成が、 $\text{LiMn}_{1.52}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ であり、粉末X線回折法により求めたピーク強度 $I(111)/I(311)$ が1.69であった。
- [0027] 原料リチウム複合酸化物を、Niイオンを含む溶液中に分散させる。Niイオンを含む溶液は、任意のものであってよいが、弱酸性の溶液であることが好ましい。溶液中のNiイオン濃度は、0.1～20重量パーセントの範囲であることが好ましい。
- [0028] Niイオン源は、Niを含む無機酸又は有機酸を用いることができるがこれらに限定されない。例えば、酢酸ニッケル(II)四水和物を用いることができる。溶媒は、ニッケルがイオン化するものであれば何れのものであってもよく、例えば精製水を用いることができる。
- [0029] 次に、原料リチウム複合酸化物が分散した溶液を超音波処理する。例えば、原料リチウム複合酸化物の粉末を分散させた溶液を容器中に入れ、該容器に超音波を照射する。
- [0030] 超音波処理により、原料リチウム複合酸化物を改質することができる。改質が進むと、粉末X線回折法におけるメインピーク $I(111)$ の強度が増大し、これによってピーク強度比 $I(111)/I(311)$ が増大する。よって、適切に超音波

処理を行うことにより、所望のピーク強度比を有するリチウム複合酸化物を得ることができる。

[0031] また、Niイオンを含む溶液中で原料リチウム複合酸化物を超音波処理することにより、リチウム複合酸化物のMnの一部をNiに置換することができる。よって、適切に超音波処理を行うことにより、所望の化学組成を有するスピネル構造のリチウム複合酸化物を得ることができる。一方、超音波処理での改質が進みすぎた場合、結晶構造の変化や粉末表面物性の変化によりサイクル特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0032] 超音波処理条件は、出力が50W以上500W以下であり、周波数が10kHz以上1000kHz以下であり、照射時間は特に限定されるものではないが5分間以上10時間以下である。

[0033] 出力が50W未満であると超音波処理による十分な材料改質効果が得られない可能性がある。一方、出力が500Wを越えると超音波処理による粒子へのダメージが大きく悪影響を及ぼす可能性がある。周波数が10kHz未満であると超音波により発生する泡の数が不十分で均一な改質が行えないおそれがある。上限は特に限定されないが、実用性の観点から、1000kHz程度が好ましい。照射時間は、5分未満であると均質な材料改質が行われず十分な効果が得られない可能性がある。一方、10時間より長いと超音波処理による粒子へのダメージが大きく悪影響を及ぼす可能性がある。

[0034] なお、MnがNiにより置換されるにつれて、格子定数aの値は低下する。上記したように、格子定数aの値は0.813以上0.8159以下の範囲内であることが好ましい。格子定数aの値が0.813以上0.8159以下の範囲内であることにより、リチウム複合酸化物が適度に改質され、且つMnの一部がNiにより置換されていることが分かる。

[0035] 超音波処理が終了した後、リチウム複合酸化物が分散された溶液をろ過し、乾燥することにより、所望の化学組成及びピーク強度比を有するスピネル構造のリチウム複合酸化物を得ることができる。

[0036] 次に、粉末X線回折法による回折パターンの測定方法について説明する。

対象となるリチウム複合酸化物を深さ 0.2 mm のガラス試料板に試料を詰めて、外部からガラス板を使い、十分に押し付けて平滑化した状態にして測定を行う。このとき、測定試料が十分にホルダー一部分に充填されるように留意し、例えばひび割れや空隙といった試料の充填不足等がないように注意する。また、試料をガラスホルダーの深さ (0.2 mm) と同一となるように充填し、充填量の過不足により、ガラスホルダーの基準面より凹凸が生じることをないように注意する。また、試料を Cu-K α 線による粉末 X 線回折測定する際、粉体として測定する以外に、後述の導電剤ならびに結着剤を含む電極を測定することが可能である。例えば、リチウム複合酸化物の粉末と結着剤と導電剤とを汎用されている溶媒に懸濁することにより作製したスラリーを、電極集電体に塗布し、乾燥し、電極層を作製した後、プレスを施すことにより電極を作製する。このように作製された電極を X 線回折測定に供しても同様の回折パターンを測定することができる。また、非水電解質電池を解体し電極を取り出し、例えばメチルエチルカーボネートで洗浄した後に乾燥したものを X 線回折測定に供しても同様の回折パターンを測定することができる。

[0037] Cu-K α 線源を持つ粉末 X 線回折装置の測定条件は、走査速度 3 deg/min、ステップ幅 0.2 deg、管電圧 40 kV、管電流 20 mA を標準として測定を行ったが、必要に応じて十分なピーク強度が得られる条件へ変更することが望ましい。

[0038] 格子定数 a は、市販のソフトウェア（例えば Rigaku 社製 JADE）を用いて得られたピーク位置情報から、格子面間隔を算出して格子定数の初期値を算出した。得られた初期値を用いて、リートベルト法により格子定数の精密化を行った。

[0039] （第 3 実施形態）

本発明の第 3 実施形態として、第 1 実施形態に係るリチウム複合酸化物を含む正極を用いた非水電解質電池について以下に説明する。

[0040] 第 3 実施形態に係る非水電解質電池は、上記第 1 実施形態に係る非水電解

質電池用正極活物質を含む正極、負極、非水電解質、セパレータ及び外装材を含む。

[0041] 本実施形態における非水電解質電池では、正極の比表面積 A_c [m²/g] と、負極の比表面積 A_a [m²/g] は、下式 (II) を満たすことが好ましい。

$$2 \leq A_a / A_c < 8 \quad (II)$$

なお、ここで各極の比表面積は、水銀圧入法により測定されるものである。

[0042] 正極の比表面積 A_c [m²/g] と、負極の比表面積 A_a [m²/g] が式 (II) を満たすことにより、サイクル性能を向上させることができる。

[0043] 電極の比表面積を大きくすると目的である電池反応が促進される一方で副反応も促進される。そのため、正極においては金属成分の溶出を抑制するために比表面積を比較的小さくすることが好ましい。一方、負極においては電池反応を促進させるために比表面積を比較的大きくすることが好ましい。前述の Li に対して 1 V 以上で作動する負極においては還元反応が起こりにくいので比表面積を大きくすることでの電池性能向上の効果はより得られやすい。

[0044] A_a / A_c の値を 2 以上とすることにより、正極からの金属溶出を抑制し、電池抵抗の増加によるサイクル性能の劣化を防ぐことができる。一方、 A_a / A_c の値を 8 未満とすることにより、負極での副反応を抑制し、電池抵抗の増加によるサイクル性能の劣化を防ぐことができる。

[0045] 以下、正極、負極、非水電解質、セパレータ、外装材について詳細に説明する。

[0046] 1) 正極

正極は、集電体と、この集電体の片面もしくは両面に形成され、活物質、導電剤及び結着剤を含む正極層（正極活物質含有層）とを含む。

[0047] 活物質は、第 1 実施形態で説明したリチウム複合酸化物を含む電池用活物質である。該リチウム複合酸化物は、スピネル構造を有し、 $Li_xNi_yMn_{2-y-z}M_zO_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.51 \leq y < 0.65$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq b < 0.3$, M は C

o、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ta及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す)で表され、且つ、下記(1)式を満たすリチウム複合酸化物である。

$$2.1 \leq I(111) / I(311) < 2.7 \quad (1)$$

但し、 $I(111)$ はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(111)面に帰属される最大回折ピーク強度であり、 $I(311)$ はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(311)面に帰属される最大回折ピーク強度である。また、該リチウム複合酸化物は、格子定数aの値が0.813以上0.8159以下の範囲内であることが好ましい。

[0048] このようなりチウム複合酸化物を含む活物質を用いた正極は、非水電解質電池のエネルギー密度を向上し、且つサイクル性能を向上することができる。

[0049] 活物質として、第1実施形態に係る活物質を単独で用いてもよいが、他の活物質と混合して用いてもよい。ただし、全活物質重量のうち40重量%以上は前記スピネル構造活物質とすることが好ましい。これにより、エネルギー密度増加の効果を十分に得ることができる。前記スピネル構造活物質のより好ましい含有量は全活物質重量に対して60~100重量%である。

[0050] 他の活物質としては、例えば、二酸化マンガン(MnO₂)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、Li_aMnO₂、リチウムコバルト複合酸化物(Li_aCoO₂)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば、LiMn_{1-g-h}Co_gMn_hO₂、ここでMはAl、Cr、Mg及びFeよりなる群から選択される少なくとも1つまたは2つ以上の元素、0 ≤ g ≤ 0.5、0 ≤ h ≤ 0.1)、リチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えば、LiMn_jNi_jM_{1-2j}O₂、ここでMはCo、Cr、Al、Mg及びFeよりなる群より選択される少なくとも1つまたは2つ以上の元素、1/3 ≤ j ≤ 1/2、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O₂)、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物(例えば、Li_aMn_{2-b}M_bO₄、ここでMはAl、Cr、Ni及びFeよりなる群から選択される少なくとも1つまたは2つ以上の元素)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(

例えば Li_aFePO_4 、 $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 Li_aCoPO_4 など）、硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、バナジウム酸化物（例えば V_2O_5 ）を用いることができる。なお、上記において a 及び b は、それぞれ $0 \sim 1$ 、 1 であることが好ましい。

[0051] また、活物質として、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料、イオウ（S）、フッ化カーボンなどの有機材料及び無機材料を用いることもできる。

[0052] より好ましい正極活物質は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガニッケル複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、リチウムリン酸鉄を用いることができる。

[0053] 導電剤は、集電性能を高め、且つ活物質と集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて配合される。導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛のような炭素質物が含まれる。

[0054] 結着剤は、活物質と集電体を結着させる。結着剤の例には、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）、フッ素系ゴムが含まれる。

[0055] 正極層において、活物質、導電剤及び結着剤はそれぞれ $73 \sim 95$ 重量%、 $3 \sim 20$ 重量%、 $2 \sim 7$ 重量%の割合で配合することが好ましい。

[0056] 導電剤は、 3 重量%以上の量にすることにより上述した効果を発揮することができる。また、 20 重量%以下にすることにより、高温保存下での正極導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。

[0057] 結着剤は、 2 重量%以上の量にすることにより十分な電極強度が得られる。また、 7 重量%以下にすることにより電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少できる。

[0058] 集電体は、アルミニウム箔、又は、 Mg 、 Ti 、 Zn 、 Ni 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Cu 、 Si のような元素を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0059] 集電体を構成するアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、 $50 \mu\text{m}$

以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有することが望ましい。アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の平均結晶粒径を $50\mu\text{m}$ 以下にすることによって、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の強度を飛躍的に増大させることができる。このため、プレス時の圧力を高めて正極活物質含有層を高密度化して正極容量を増大させることが可能になる。

[0060] 平均結晶粒径は、次のように方法で求めることができる。集電体表面の組織を光学顕微鏡で観察し、 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 内に存在する結晶粒の数（ n ）を求める。この n を用いて $S = 1 \times 10^6 / n$ （ μm^2 ）から平均結晶粒子面積 S を求める。得られた S の値から下式（A）により平均結晶粒子径 d （ μm ）を算出する。

[0061]
$$d = 2 (S / \pi)^{1/2} \cdots (A)$$

アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、材料組織、不純物、加工条件、熱処理履歴、ならびに焼鈍条件など複数の因子から複雑な影響を受けて変化する。結晶粒径は、集電体の製造工程の中で、前記諸因子を組合せて調整することが可能である。

[0062] アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。アルミニウム箔は99重量%以上の純度を有することが好ましい。アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔に含まれる鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は、1重量%以下にすることが好ましい。

[0063] アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、前述したように表面が粗面化されることが好ましい。

[0064] 正極は、例えば、活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体に塗布し、乾燥して正極層を形成した後、プレスを施すことにより作製される。正極はまた、活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成して正極層とし、これを集電体上に形成することにより作製されてもよい。

[0065] 2) 負極

負極は、集電体と、該集電体の片面若しくは両面に形成され、活物質、導電剤及び結着剤を含む負極層（負極活物質含有層）とを含む。

[0066] 活物質には、例えば、リチウムチタン複合酸化物、炭素質物、又は金属化合物を用いることができる。

[0067] リチウムチタン複合酸化物としては、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($-1 \leq x \leq 3$) で表されるスピネル型のチタン酸リチウム、又は、 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($-1 \leq x \leq 3$) で表されるラムステライド型のチタン酸リチウム、Ti と P、V、Sn、Cu、Ni 及び Fe から成る群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有する金属複合酸化物を用いることができる。

[0068] 該金属複合酸化物は、例えば、 $\text{TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5\text{—SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5\text{—MeO}$ (Me は Cu、Ni 及び Fe から成る群より選択される少なくとも 1 種の元素) であってよい。

[0069] この金属複合酸化物は、結晶性が低いミクロ構造を有することが好ましい。例えば、結晶相とアモルファス相が共存しているか、又はアモルファス相が単独で存在していることが好ましい。このようなミクロ構造を有する金属複合酸化物は、サイクル性能を大幅に向上させることができる。これらの金属複合酸化物は、充電によりリチウムが挿入されることでリチウムチタン複合酸化物になる。なかでもスピネル型チタン酸リチウムがサイクル性能に優れているため好ましい。

[0070] 炭素質物としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、又は樹脂焼成炭素を用いることができる。特に、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素を用いることが好ましい。炭素質物は、粉末 X 線回折法による (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.34 nm 以下であることが好ましい。

[0071] 金属化合物としては、金属硫化物又は金属窒化物を用いることができる。金属硫化物は、例えば、 TiS_2 のような硫化チタン、 MoS_2 のような硫化モリブデン、 FeS 、 FeS_2 、 Li_xFeS_2 のような硫化鉄であってよい。金

属窒化物は、例えば、リチウムコバルト窒化物（例えば $\text{Li}_s\text{Co}_t\text{N}$ 、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 0.5$ ）であってよい。

[0072] 以上の活物質は、単独で用いてもよいが、二種以上の活物質を混合して用いてもよい。

[0073] 第1実施形態のリチウム複合酸化物を含む正極を用いた非水電解質電池は、高電圧作動が可能となる。しかしながら、正極作動電位が高い程、正極活物質からの遷移金属の溶出が多くなる傾向がある。正極から溶出した遷移金属は、負極に析出し、負極抵抗を増加させてサイクル性能を劣化させる原因となる。そこで、負極活物質は、 Li に対して1V以上の電位でリチウムイオンを吸蔵・放出可能であることが好ましい。 Li に対して1V以上の電位でリチウムイオンを吸蔵・放出可能である負極活物質を用いることによって、正極から溶出した遷移金属が負極に析出するのを抑制することができる。 Li に対して1V以上の電位でリチウムイオンを吸蔵・放出可能である負極活物質としては、上記のリチウムチタン複合酸化物、金属複合酸化物、金属硫化物を用いることができ、特に、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ $-1 \leq x \leq 3$ ）のようなスピネル構造のチタン酸リチウムが好ましい。

[0074] 導電剤は、活物質の集電性能を高め、集電体との接触抵抗を抑える。導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物が含まれる。

[0075] 結着剤は、分散された負極活物質の間隙を埋めるために配合され、活物質と導電剤を結着する。結着剤の例には、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）、フッ素系ゴム、スチレンブタジェンゴムが含まれる。

[0076] 負極層中の活物質、導電剤及び結着剤は、それぞれ、73重量%以上96重量%以下、2重量%以上20重量%以下、及び、2重量%以上7重量%以下の範囲で配合されていることが好ましい。導電剤の量が2重量%以上であると、負極層の集電性能が良好である。また、結着剤の量が2重量%以上であると、負極層と集電体の結着性が十分で、優れたサイクル性能を期待でき

る。

[0077] 集電体は、アルミニウム箔、又は、Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu、Siのような元素を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0078] 集電体を構成するアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有することが望ましい。平均結晶粒径は、前述した方法で求めることができる。アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の平均結晶粒径を $50\mu\text{m}$ 以下にすることによって、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の強度を飛躍的に増大させることができる。このため、プレス時の圧力を高めて負極活物質含有層を高密度化して負極容量を増大させることが可能になる。また、高温環境下（ 40°C 以上）における過放電サイクルでの集電体の溶解・腐食劣化を防ぐことができる。このため、負極インピーダンスの上昇を抑制することができる。さらに、出力特性、急速充電、充放電サイクル性能も向上させることができる。

[0079] アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、材料組織、不純物、加工条件、熱処理履歴、ならびに焼鈍条件など複数の因子から複雑な影響を受けて変化する。結晶粒径は、集電体の製造工程の中で、前記諸因子を組合せて調整することが可能である。

[0080] アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。アルミニウム箔は99重量%以上の純度を有することが好ましい。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金であることが好ましい。合金成分として含まれる鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属は1重量%以下にすることが好ましい。

[0081] 負極は、例えば粉末状の活物質と、導電剤及び結着剤を、汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、負極層を形成した後、プレスを施すことにより作製される。負極はまた、

活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成して負極層とし、これを集電体上に形成することにより作製されてもよい。

[0082] 3) 非水電解質

非水電解質は、例えば、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、又は、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質であってよい。

[0083] 電解質の例には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （ビストリフルオロメタンスルホニルアミドリチウム；通称 LiTFSI ）、 LiCF_3SO_3 （通称 LiTFS ）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ （ビスペンタフルオロエタンスルホニルアミドリチウム；通称 LiBETI ）、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、ビスオキサラトホウ酸リチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （通称 LiBOB ））、ジフルオロ（トリフルオロー２－オキシドー２－トリフルオローメチルプロピオナト（２－）－ O ， O ）ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_2(\text{OCCOC}(\text{CF}_3)_2)$ （通称 $\text{LiBF}_2(\text{HHIB})$ ）））のようなりチウム塩、またはこれらの混合物が含まれる。特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

[0084] 電解質塩濃度は、 $0.5 \sim 3$ モル／ L にすることが好ましい。電解質塩濃度がこのような範囲内であることにより、電解質塩濃度の上昇による粘度増加の影響を抑えつつ、高負荷電流を流した場合の性能をより向上することが可能になる。

[0085] 有機溶媒の例には、これらに限定されないが、プロピレンカーボネート（ PC ）、エチレンカーボネート（ EC ）、１，２－ジメトキシエタン（ DME ）、 γ －ブチロラクトン（ GBL ）、テトラヒドロフラン（ THF ）、２－メチルテトラヒドロフラン（ 2-MeHF ）、１，３－ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル（ AN ）、ジエチルカーボネート（ DEC ）、ジメチルカーボネイト（ DMC ）、メチルエチルカーボネート（ MEC ）、ジプロピルカーボネート（ DPC ）が含まれる。これらの有機溶媒は、単独又は混合溶媒の形態で用いることができる。特に、耐酸化性が高いため、ジエチルカーボネートを用いることが好ましい。ジエチルカーボネートは、非水

電解質の全重量に対して50～90重量%の割合で含有されることが好ましい。

[0086] 高分子材料の例には、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサイド（PEO）が含まれる。

[0087] 非水電解質には、添加剤が加えられてもよい。添加剤は、特に限定されるものではないが、例えばビニレンカーボネイト（VC）、ビニレンアセテート（VA）、ビニレンブチレート、ビニレンヘキサネート、ビニレンクロトネート、カテコールカーボネートを用いることができる。添加剤の配合量は、非水電解質に対して外率で0.1～3重量%であることが好ましく、0.5～1重量%であることがさらに好ましい。

[0088] 4) セパレータ

セパレータは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、またはポリフッ化ビニリデン（PVdF）を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布から形成されてよい。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンから形成された多孔質フィルムは、一定温度において熔融し、電流を遮断することが可能であるため、安全性を向上できる。

[0089] 5) 外装材

外装材は、厚さ0.5mm以下のラミネートフィルムまたは厚さ1mm以下の金属製容器が用いることができる。ラミネートフィルムの厚さは0.2mm以下であることがより好ましい。金属製容器は、厚さ0.5mm以下であることがより好ましく、厚さ0.2mm以下であることがさらに好ましい。

[0090] 外装材の形状は、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。外装材は、電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装材、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装材が挙げられる。

[0091] ラミネートフィルムは、樹脂層間に金属層を介在した多層フィルムが用いられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合

金箔が好ましい。樹脂層は、例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装材の形状に成形することができる。

[0092] 金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等から作られる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。合金中に鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は1重量%以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることができる。

[0093] 次に、第3実施形態に係る非水電解質電池を、図面を参照してより具体的に説明する。図1は、第3実施形態に係る非水電解質電池の一例である、扁平型非水電解質電池の部分切欠斜視図である。図2は図1のA部の拡大断面図である。なお、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる点があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜設計変更することができる。

[0094] 図1に示す扁平型非水電解質電池1において、捲回電極群13は、金属製の有底矩形筒状外装材11内に収納されている。

[0095] 扁平状の捲回電極群13は、図2に示すように、外側から負極3、セパレータ4、正極5、セパレータ4の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。負極3は、負極集電体3aとその片面又は両面に形成された負極活物質層3bを含む。正極5は、正極集電体5aとその片面又は両面に形成された正極活物質層5bを含む。

[0096] 負極タブ18は、その一端が負極集電体3aに接続され、他端が矩形蓋体12に負極ガasket 21を介して固定された負極端子20に接続されている。正極タブ17は、その一端が正極集電体5aに接続され、他端が矩形蓋体12に固定された正極端子19に接続されている。

[0097] 非水電解質は、例えば矩形状外装材11の開口部から注入されて、矩形状外装材11内に收容されている。矩形状外装材11の開口部に矩形蓋体12

を溶接することにより、捲回電極群 1 3 及び非水電解質が矩形状外装材 1 1 内に封止されている。

[0098] 負極タブは、例えば、アルミニウム又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金などの材料で製造される。負極タブは、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料であることが好ましい。

[0099] 正極タブは、例えば、アルミニウム又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金などの材料で製造される。正極タブは、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料であることが好ましい。

[0100] 以上説明した実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記第 1 実施形態に係る正極活物質を含む正極を用いたことにより、エネルギー密度が大きく、且つ、充放電サイクルにおける劣化が小さく、優れたサイクル性能を有するものである。

実施例

[0101] 以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

[0102] (実施例 A 1)

Li_2CO_3 、 MnO_2 、及び、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の組成となる比で湿式混合し、 600°C 、酸素フロー、24時間の条件で仮焼した。得られた粉末を、 700°C 、酸素フロー、24時間の条件で本焼し、原料リチウム複合酸化物の粉末を得た。

[0103] 得られた原料リチウム複合酸化物の ICP 発光分析により求められた化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_4$ であり、粉末 X 線回折パターンからスピネル構造であることを確認した。また粉末 X 線回折パターンにおけるピーク強度比 $I(111)/I(311)$ は 1.690 であり、格子定数 a は 0.8163 あった。

[0104] 酢酸ニッケル(II)四水和物と二次蒸留水を重量比 1 : 99 で混合し、1 wt % 酢酸ニッケル溶液を調製した。この溶液 10 ml に、上記で得られた原料リチウム複合酸化物の粉末 1 g を添加して分散させた。この混合溶液を

、周波数 28 kHz、出力 300 W、40 分間の条件で超音波処理した。原料リチウム複合酸化物の化学組成と超音波処理の条件を表 1 に示した。超音波処理後、混合溶液を濾過し、残渣を大気雰囲気下、600℃で 2 時間乾燥し、目的のリチウム複合酸化物を得た。

[0105] 得られたリチウム複合酸化物の ICP 発光分析により求められた化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.56}\text{Mn}_{1.44}\text{O}_4$ であり、粉末 X 線回折パターンからスピネル構造であることを確認した。また粉末 X 線回折パターンにおけるピーク強度比 $I(111)/I(311)$ は 2.273 であり、格子定数 a は 0.8148 あった。得られたリチウム複合酸化物の化学組成、ピーク強度比、及び格子定数を表 2 に示した。図 3 に、粉末 X 線回折パターンを示した。図 3 において、横軸は $2\theta (^{\circ})$ であり、縦軸は強度（任意単位）である。

[0106] 導電剤としてグラファイト及びアセチレンブラックを用い、結着剤として PVdF を用いて、正極用のスラリーを調製した。上記で得られたリチウム複合酸化物の粉末、グラファイト、アセチレンブラック、及び、PVdF を、重量比率が 85 : 5 : 5 : 5 となるように秤量し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーをアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、その後プレスすることにより、正極を作製した。

[0107] 得られた正極を用いて 3 電極式の簡易セルを作製した。作用極として、上記で得られた正極を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさに切り出して用いた。セパレータには、ガラス不織布を用いた。対極には、 $2.1\text{ cm} \times 2.1\text{ cm}$ の大きさの Li 箔を用いた。参照極として、 $1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ の Li 箔を用いた。対極及び参照極の集電体には Ni 板を用いた。作用極を、セパレータを介して対極と対向させ、さらに参照極を作用極から 1 mm の位置に配置した。EC : DMC (1 : 2) に LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解し、非水電解質として用いた。

[0108] この 3 電極式の簡易セルを用いて、初回充電容量、初回放電容量、及び、200 サイクル後の容量維持率を測定した。測定は、 $0.2\text{ C } 4.95\text{ V } 10$ 時間カットの定電流定電圧充電を行った後、 $0.2\text{ C } 3.5\text{ V}$ カットの条件で放電を行った。その後、30℃環境下で $1\text{ C } 4.8\text{ V } 3$ 時間カットの充

電、1 C 3. 5 V カットの充放電サイクルを 200 サイクル行い、放電容量の 1 サイクル目の容量に対する維持率を算出した。結果を表 3 に示す。

[0109] (実施例 A 2 ~ A 14)

超音波処理の条件を表 1 に示すように変え、化学組成の異なるリチウム複合酸化物を得た以外は、実施例 A 1 と同様の手法でリチウム複合酸化物を作製した。それぞれのリチウム複合酸化物を用いて、3 電極式簡易セルを製造し、電気化学測定を行った。各実施例について、リチウム複合酸化物の物性を表 2 に示し、3 電極式簡易セルにおける電気化学測定の結果を表 3 に示した。

[0110] (比較例 A 1)

超音波処理を行わない他は、実施例 A 1 と同様にリチウム複合酸化物を調製した。該リチウム複合酸化物を用いて、3 電極式簡易セルを製造し、電気化学測定を行った。物性を表 2 に示し、3 電極式簡易セルにおける電気化学測定の結果を表 3 に示した。図 4 に、粉末 X 線回折パターンを示した。

[0111] (比較例 A 2)

超音波処理の条件を表 1 に示すように変えた以外は、実施例 A 1 と同様の手法でリチウム複合酸化物を作製した。該リチウム複合酸化物を用いて、3 電極式簡易セルを製造し、電気化学測定を行った。物性を表 2 に示し、3 電極式簡易セルにおける電気化学測定の結果を表 3 に示した。

[表1]

	原料リチウム複合酸化物 の化学組成	Ni含有溶液	照射周波数 [kHz]	照射出力 [W]	照射時間 [min]
実施例A1	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni	28	300	40
実施例A2	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni	28	300	10
実施例A3	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	4wt%-酢酸 Ni	200	300	60
実施例A4	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.05wt%酢酸 Co	28	300	10
実施例A5	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.05wt%酢酸 Zn	28	300	10
実施例A6	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.05wt%酢酸 Mg	28	300	10
実施例A7	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.05wt%酢酸 Al	28	300	10
実施例A8	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.005wt%塩化 Si	28	300	10
実施例A9	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.005wt%硝酸 Ti	28	300	10
実施例A10	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.005wt%硝酸 Zr	28	300	10
実施例A11	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.05wt%酢酸 Ca	28	300	10
実施例A12	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni + 0.05wt%酢酸 Sn	28	300	10
実施例A13	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni	28	300	7
実施例A14	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	1wt%-酢酸 Ni	200	300	180
比較例A1	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	—	—	—	—
比較例A2	LiNi _{0.48} Mn _{1.52} O ₄	4wt%-酢酸 Ni	200	300	360

[表2]

	化学組成	I(111)/(311)	格子定数 a
実施例 A1	$\text{LiNi}_{0.56}\text{Mn}_{1.44}\text{O}_4$	2.356	0.8148
実施例 A2	$\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{1.46}\text{O}_4$	2.165	0.8152
実施例 A3	$\text{LiNi}_{0.58}\text{Mn}_{1.42}\text{O}_4$	2.487	0.8140
実施例 A4	$\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$	2.225	0.8153
実施例 A5	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{1.44}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4$	2.188	0.8156
実施例 A6	$\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{1.44}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_4$	2.209	0.8158
実施例 A7	$\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{1.44}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$	2.291	0.8155
実施例 A8	$\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{1.44}\text{Si}_{0.02}\text{O}_4$	2.239	0.8151
実施例 A9	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{1.44}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$	2.177	0.8151
実施例 A10	$\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{1.44}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_4$	2.235	0.8156
実施例 A11	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{1.44}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_4$	2.247	0.8155
実施例 A12	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_4$	2.133	0.8154
実施例 A13	$\text{LiNi}_{0.51}\text{Mn}_{1.49}\text{O}_4$	2.100	0.8155
実施例 A14	$\text{LiNi}_{0.63}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$	2.699	0.8130
比較例 A1	$\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_4$	2.017	0.8163
比較例 A2	$\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{1.35}\text{O}_4$	2.731	0.8128

[表3]

	初回充電容量 [mAh/g]	初回放電容量 [mAh/g]	200サイクル後 容量維持率[%]
実施例A1	143.6	137.4	96.5
実施例A2	142.5	136.8	96.1
実施例A3	146.3	139.1	93.2
実施例A4	141.1	134.2	94.4
実施例A5	140.5	133.5	96.3
実施例A6	140.2	132.1	94.2
実施例A7	140.5	133.4	93.8
実施例A8	139.8	132.4	94.4
実施例A9	140.9	133.8	93.5
実施例A10	141.2	134.0	93.7
実施例A11	140.4	133.5	91.4
実施例A12	139.9	132.3	92.3
比較例A1	141.7	136.3	81.5
比較例A2	151.3	140.1	81.4

[0112] 表2に示した通り、超音波処理を行わなかった比較例A1は、Niの原子数が0.51未満であり、また、ピーク強度比 $I(111)/I(311)$ が2.1未満であった。

[0113] 表3に示した通り、ピーク強度比 $I(111)/I(311)$ が2.1未満である比較例A1と、2.7以上である比較例A2は、200サイクル後の容量維持率が低かった。一方、Niの原子数が0.51以上0.65未満であり、また、ピーク強度比 $I(111)/I(311)$ が2.1以上2.7未満の範囲である実施例A1～A14は何れも、比較例A1及びA2と同様に高い初回放電容量を有し、且つ、200サイクル後の容量維持率が高かった。よって、実施例A1～A14は、エネルギー密度が大きく、且つ、優れたサイクル性能を有することが示された。

[0114] 図5に、実施例A1と比較例A1の充放電曲線を示した。実施例A1の充放電曲線は、比較例A1の充放電曲線と比較して、4～4.7V付近にお

る容量変化が少ない。4 ~ 4.7 V 付近は、Mn の反応が生じる電位である。具体的には、充電時には3価のMnが4価になり、放電時には4価のMnが3価になる。このことから、実施例A1は、比較例A1と比較して、3価のMnの含有量が少ないことが分かる。充電時に3価から4価に変化し、放電時に再び3価に変化したMnは、容易に溶出されるため、サイクル性能を低下させる要因になり得る。しかしながら、第1実施形態のリチウム複合酸化物を用いることにより、3価のMnの含有量を低下させることが可能であることが示された。従って、このようなりチウム複合酸化物を用いることにより、サイクル性能の低下を抑制することが可能である。

[0115] 次に、正極と負極の比表面積比を変化させて、非水電解質電池を作製し、500サイクル後の容量維持率を測定した。

[0116] (実施例B1)

<正極の作製>

正極活物質として実施例A1で製造したリチウム複合酸化物を用いた。また、導電剤としてグラファイト及びアセチレンブラック、結着剤としてPVdFを用いた。集電体として厚さ15 μm のアルミニウム箔を用いた。

[0117] 活物質100重量部、グラファイト3重量部、アセチレンブラック4重量部及びPVdF5重量部を、NMPの溶媒に分散してスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、さらにプレス成型し、片面の厚さが28 μm の活物質含有層が集電体の両面に形成された正極を作製した。水銀圧入法によって測定したこの正極の比表面積は2.5 m^2/g であった。

[0118] <負極の作製>

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、導電剤としてグラファイト、結着剤としてPVdFを用いた。集電体として厚さ15 μm のアルミニウム箔を用いた。

[0119] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を100重量部、グラファイト5重量部、及びPVdF5重量部を、NMPの溶媒に分散してスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、さらにプレス成型し、片面の厚さが35 μm

の活物質含有層が集電体の両面に形成された負極を作製した。水銀圧入法によって測定したこの負極の比表面積は $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0120] <非水電解質の調製>

PCとDECを体積比で 1 : 4 の割合で混合した混合溶媒に 1.5 M の LiBF_4 を混合して非水電解質を調製した。

[0121] <電池の組み立て>

厚さ 0.3 mm のアルミニウムからなる有底矩形状筒体の容器と、正極端子が挿着されるとともに負極端子が絶縁性の樹脂を介してかしめにより挿着されたアルミニウム製の蓋体を用意した。また、セパレータは、ポリエチレン製多孔質フィルムで形成し、非水電解質を含浸して用いた。

[0122] 正極をセパレータで覆い、該セパレータを介して正極と対向するよう負極を重ねた。これを渦巻状に捲回し、正極及び負極からそれぞれ延出したリードタブを有する渦巻状の電極群を作製した。この電極群をプレスして扁平状に成形した。次いで、電極群の正極リードタブを蓋体の正極端子の一端に接続した。また、負極リードタブを負極端子の一端に接続した。電極群を蓋体と共に容器の開口部を通してその内部に挿入し、蓋体を容器の開口部に溶接した。これらの工程により、前述した図 1 に示す構造を有し、厚さ 3.0 mm 、幅 35 mm 、高さ 62 mm の角型非水電解質電池を製造した。

[0123] (実施例 B 2)

正極活物質として、実施例 A 1 で製造したリチウム複合酸化物を、乳鉢で 2 時間粉碎して用いた。それ以外は、実施例 B 1 と同様に電池を作製した。水銀圧入法によって測定した正極の比表面積は $4.25 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0124] (実施例 B 3)

負極活物質として、実施例 B 1 で用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を乳鉢で 6 時間粉碎したものを用いた。それ以外は、実施例 B 1 と同様に電池を作製した。水銀圧入法によって測定した負極の比表面積は $19.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0125] (比較例 B)

正極活物質として比較例 A 1 で製造したリチウム複合酸化物を用いた。そ

れ以外は、実施例 B 1 と同様に電池を作製した。水銀圧入法によって測定した正極の比表面積は $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0126] (測定)

それぞれの電池を 45°C 環境下で、充放電レート 1 C 、 $3.50 \sim 2.00 \text{ V}$ の電圧範囲の条件で、充放電を 500 サイクル繰り返し、放電容量を測定した。その結果から、 1 サイクル目の放電容量に対する容量維持率を算出した。結果を表 4 に示した。

[表4]

	負極比表面積 [m^2/g]	正極比表面積 [m^2/g]	比表面積比 A_a/A_c	500サイクル後 容量維持率[%]
実施例B1	8.5	2.5	3.4	82.3
実施例B2	8.5	4.25	2.0	78.3
実施例B3	19.8	2.5	7.9	75.1
比較例B	8.5	8.4	1.0	71.5

[0127] 表 4 に示すように、正極活物質として実施例 A 1 のリチウム複合酸化物を用いた実施例 B 1 ～ B 3 の電池は、正極活物質として比較例 A 1 のリチウム複合酸化物を用いた比較例 B と比べて、 500 サイクル後の容量維持率が高かった。また、正極と負極の比表面積比 (A_a/A_c) が 2 以上 8 未満である実施例 B 1 は、特に 500 サイクル後の容量維持率が高かった。

[0128] (実施例 C)

非水電解質として EC 及び GBL を用いて非水電解質電池を作製し、 500 サイクル後の容量維持率を測定した。

非水電解質として、EC と GBL を $1:2$ の体積比で混合した混合溶媒に、 1.5 M の LiBF_4 を混合したものをを用いた。それ以外は、実施例 B 1 と同様に電池を作製した。

[0129] (比較例 C)

非水電解質として、EC と GBL を $1:2$ の体積比で混合した混合溶媒に、 $1.$

5 Mの LiBF_4 を混合したものを用いた。それ以外は、比較例 B 1 と同様に電池を作製した。

[0130] (測定)

上記実施例 B における測定と同様に、それぞれの電池の放電容量を測定し、500 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を表 5 に示した。

[表5]

	500サイクル後 容量維持率[%]
実施例C	63. 2
比較例C	48. 1

[0131] 表 5 に示した通り、正極活物質として実施例 A 1 のリチウム複合酸化物を用いた実施例 C の電池は、正極活物質として比較例 A 1 のリチウム複合酸化物を用いた比較例 C と比べて、非水電解質として DEC を用いない場合であっても、500 サイクル後の容量維持率が高かった。

[0132] (実施例 D)

負極活物質として黒鉛を用いて非水電解質電池を作製し、500 サイクル後の容量維持率を測定した。

負極活物質として黒鉛を用い、結着剤として PVdF を用いた。集電体として厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用いた。黒鉛 100 重量部、及び、PVdF 10 重量部を、NMP の溶媒に分散してスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、さらにプレス成型し、片面の厚さが $30\ \mu\text{m}$ の活物質含有層が集電体の両面に形成された負極を作製した。

[0133] 非水電解質として、EC と DEC を 1 : 4 の体積比で混合した混合溶媒に、1.5 M の LiBF_4 を混合したものを用いた。

[0134] 上記の負極と非水電解質を用いた以外は、実施例 B 1 と同様に電池を作製した。

[0135] (比較例D)

正極活物質として、比較例A1で製造したリチウム複合酸化物を用いた。
それ以外は、実施例Dと同様に電池を作製した。

[0136] (測定)

上記実施例Bにおける測定と同様に、それぞれの電池の放電容量を測定し、500サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を表6に示した。

[表6]

	500サイクル後 容量維持率[%]
実施例D	51.2
比較例D	38.7

[0137] 表6に示した通り、正極活物質として実施例A1のリチウム複合酸化物を用いた実施例Dの電池は、正極活物質として比較例A1のリチウム複合酸化物を用いた比較例Dと比べて、負極活物質として黒鉛を用いた場合であっても、500サイクル後の容量維持率が高かった。

[0138] 本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

符号の説明

[0139] 1…非水電解質電池、3…負極、4…セパレータ、5…正極、11…矩形状外装材、12…矩形蓋体、13…捲回電極群、17…正極タブ、18・・・負極タブ、19・・・正極端子、20…負極端子、21…負極ガスカート。
。

請求の範囲

[請求項1] スピネル構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.51 \leq y < 0.65$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.3$ 、MはCo、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ti、Ca及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す) で表され、且つ、下式 (I) を満たすリチウム複合酸化物を含むことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質；

$$2.1 \leq I(111) / I(311) < 2.7 \quad (I)$$

但し、

I (111)はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(111)面に帰属される最大回折ピーク強度であり、

I (311)はCuK α を線源とする粉末X線回折法による前記リチウム複合酸化物の(311)面に帰属される最大回折ピーク強度である。

[請求項2] 前記リチウム複合酸化物の格子定数 a の値が0.813以上0.8159以下の範囲内であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池用正極活物質。

[請求項3] スピネル構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.38 \leq y < 0.45$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.3$ 、MはCo、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ti、Ca及びSnから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す) で表されるリチウム複合酸化物を、Niイオンを含む溶液中に分散する工程と、

前記リチウム複合酸化物が分散された溶液に、出力が50W以上500W以下であり、周波数が10kHz以上1000kHz以下である超音波を照射する工程と、

を含む方法によって、前記リチウム複合酸化物が作製されることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池用正極活物質。

[請求項4] 請求項1に記載の正極活物質を含む正極と、
負極と、

非水電解質と、
を含むことを特徴とする非水電解質電池。

[請求項5] 前記負極が、 Li に対して1 V以上の電位でリチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質を含むことを特徴とする請求項4に記載の非水電解質電池。

[請求項6] 前記負極が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される負極活物質を含むことを特徴とする、請求項4に記載の非水電解質電池。

[請求項7] 前記非水電解質がジエチルカーボネートを含むことを特徴とする、請求項4に記載の非水電解質電池。

[請求項8] 下式(II)を満たすことを特徴とする、請求項4に記載の非水電解質電池；

$$2 \leq A_a / A_c < 8 \quad (\text{II})$$

但し、

A_c は水銀圧入法により得られる前記正極の比表面積 [m^2/g] であり、

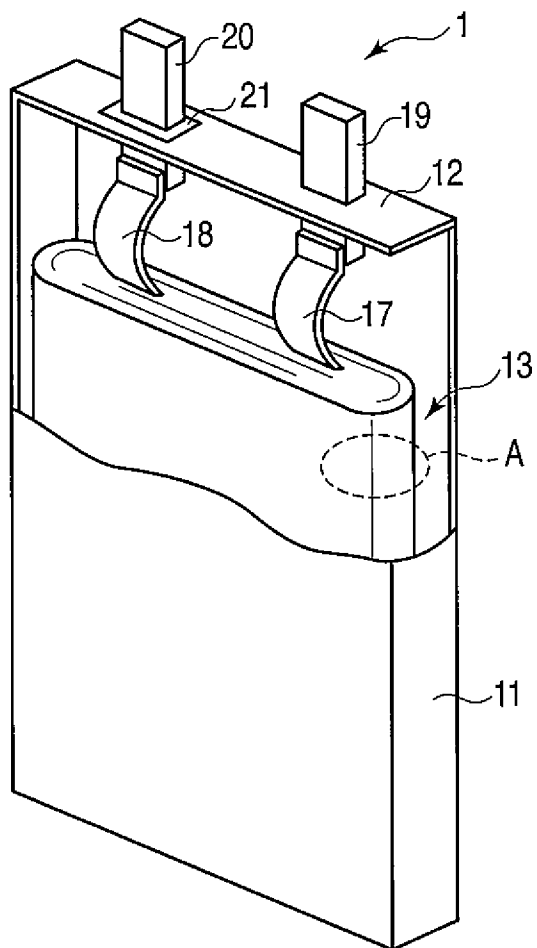
A_a は水銀圧入法により得られる前記負極の比表面積 [m^2/g] である。

[請求項9] スピネル構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-b}$ ($0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.38 \leq y < 0.45$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、 $0 \leq b < 0.3$ 、 M は Co 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ti 、 Zn 、 Zr 、 Hf 、 Ca 及び Sn から成る群より選択される少なくとも1種の元素を表す)で表されるリチウム複合酸化物を、 Ni イオンを含む溶液中に分散する工程と、

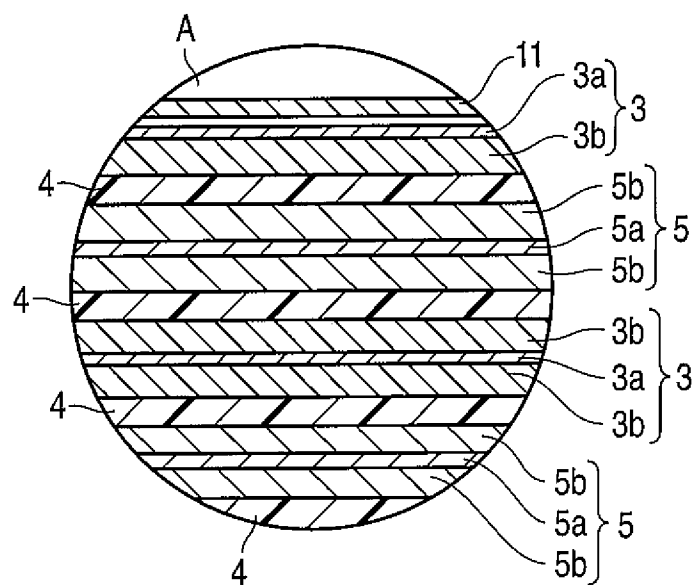
前記リチウム複合酸化物が分散された溶液に、出力が50 W以上500 W以下であり、周波数が10 kHz以上1000 kHz以下である超音波を照射する工程と、

を含む、非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

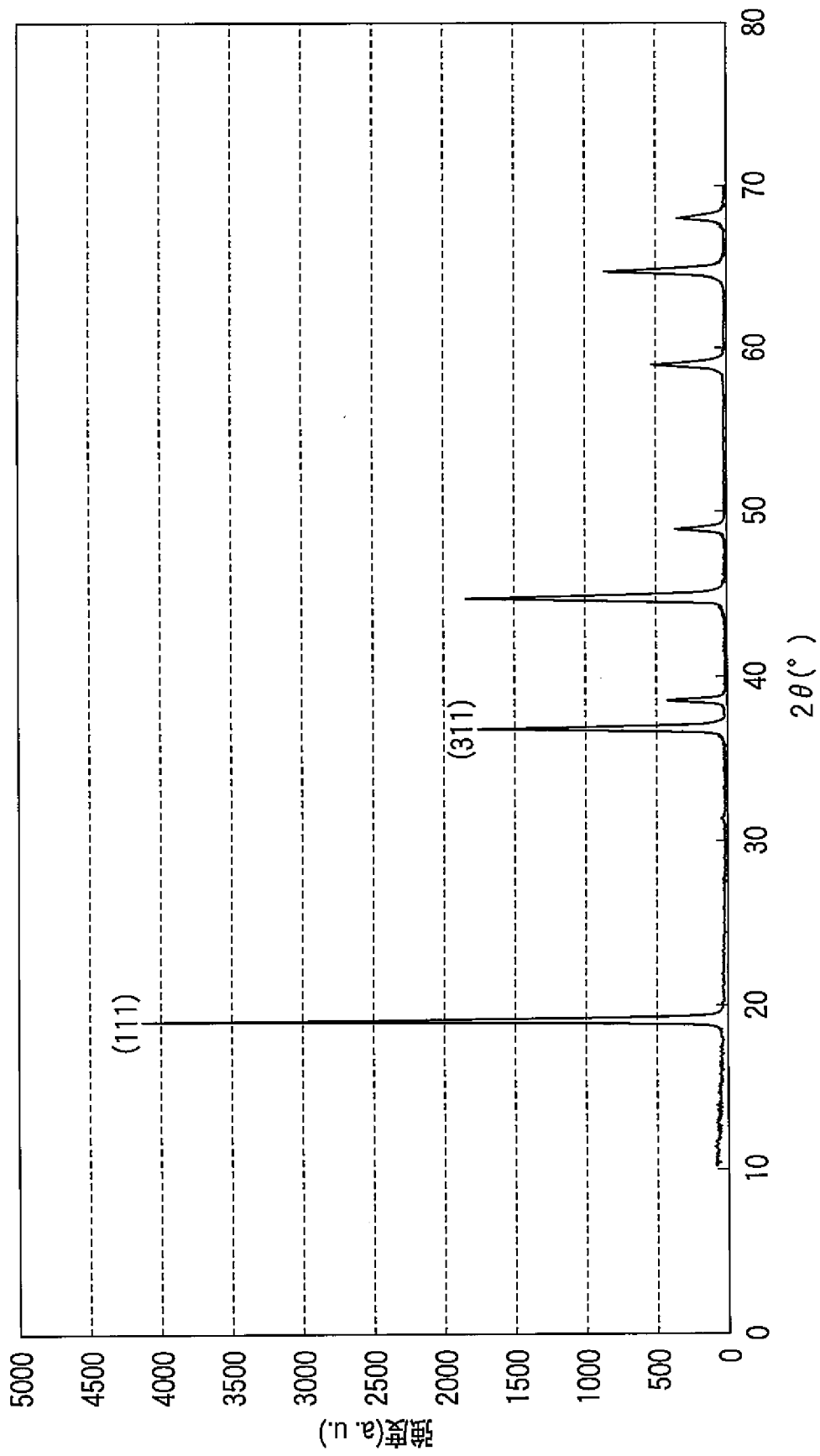
[図1]



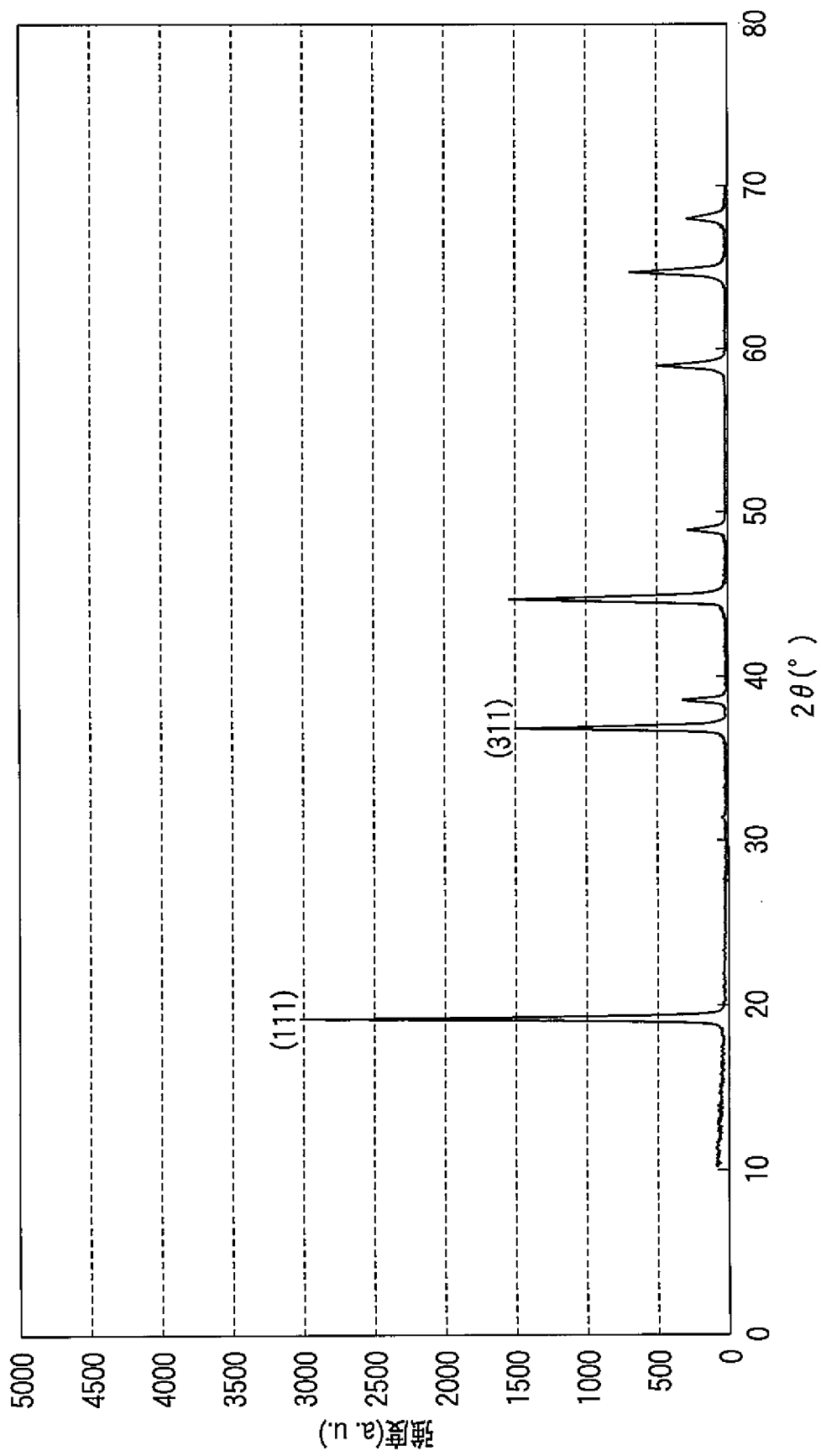
[図2]



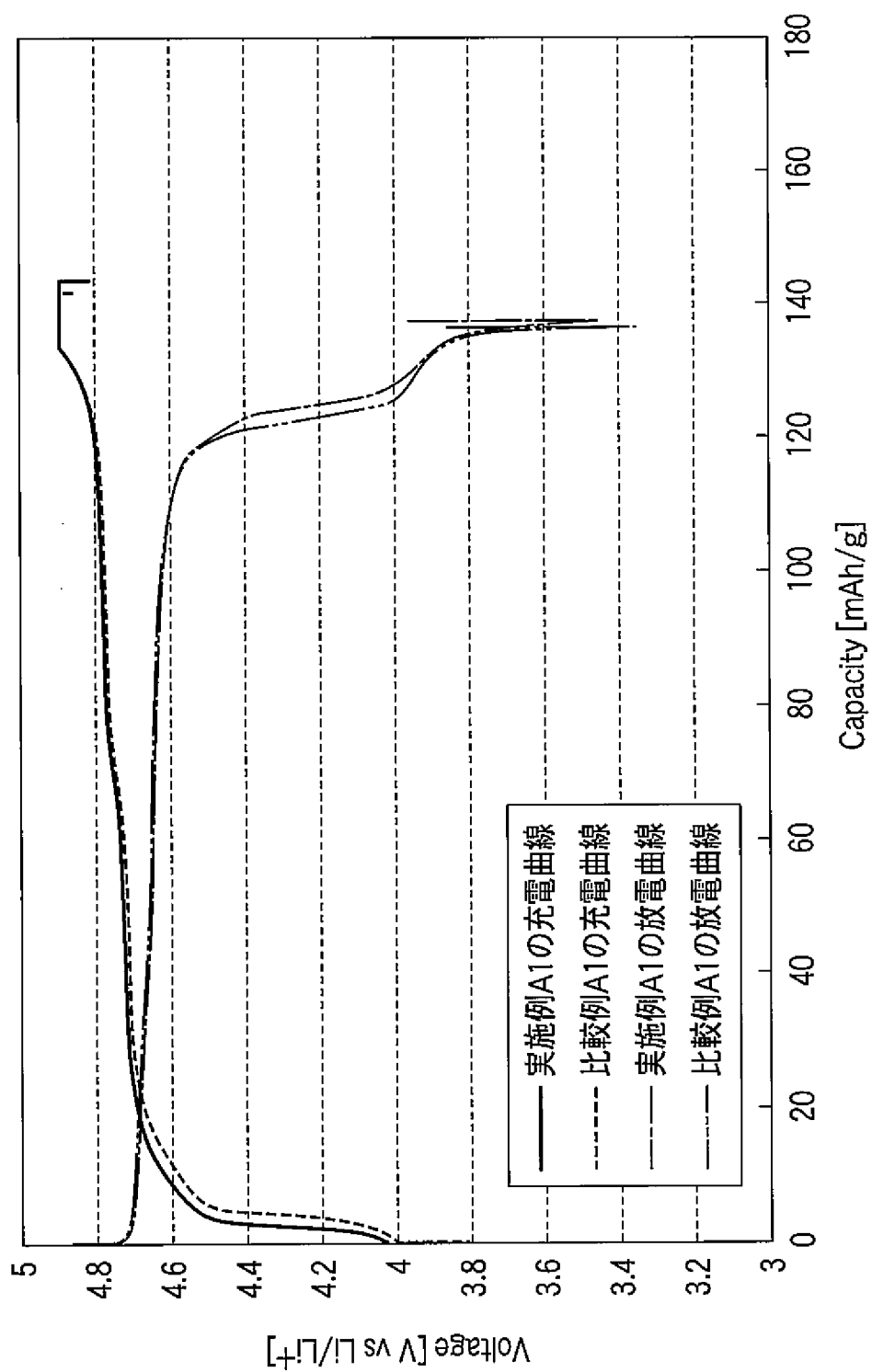
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/0525(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)

H01M4/505, H01M4/485, H01M4/525, H01M10/0525

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y	JP 2000-331680 A (Kyocera Corp.), 30 November 2000 (30.11.2000), claims; paragraphs [0010] to [0058]; example 3 (Family: none)	1-2, 4 5-7
Y	JP 2008-034368 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; paragraphs [0006] to [0026] & US 2007/0292760 A1 & EP 1870949 A1 & FR 2902577 A1	5-6
Y	JP 2009-123707 A (NEC Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claim 4; paragraphs [0010] to [0029]; examples (Family: none)	7

☒ 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
22 February, 2010 (22.02.10)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2010 (02.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P 2007-200646 A (NEC Tokin Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), & US 2007/0172734 A1	1-9
A	JP 2007-027100 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), & WO 2006/134833 A1	1-9
A	JP 2005-149985 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), (Family: none)	1-9
A	JP 2002-151070 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 24 May 2002 (24.05.2002), & US 2002/0081494 A1 & EP 1207574 A1	1-9
A	JP 2002-175805 A (Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(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. H01M4/505, H01M4/485, H01M4/525, H01M10/0525

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
X Y	JP 2000-331680 A (京セラ株式会社) 2000.11.30, 特許請求の範囲, 段落0010~0058, 実施例3 (ファミリーなし)	1-2, 4 5-7
Y	JP 2008-034368 A (コミサリア、ア、レネルジ、アトミック) 2008.02.14, 特許請求の範囲, 段落0006~0026 & US 2007/0292760 A1 & EP 1870949 A1 & FR 2902577 A1	5-6
Y	JP 2009-123707 A (日本電気株式会社) 2009.06.04, 請求項4, 段落0010~0029, 実施例 (ファミリーなし)	7

☒ 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、一般的な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

22.02.2010

国際調査報告の発送日

02.03.2010

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)

山下 裕久

4X

3951

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 2007-200646 A (NECトーキン株式会社) 2007. 08. 09, & US 2007/0172734 A1	1-9
A	JP 2007-027100 A (松下電器産業株式会社) 2007. 02. 01, & WO 2006/134833 A1	1-9
A	JP 2005-149985 A (日本電池株式会社) 2005. 06. 09, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-151070 A (日本電池株式会社) 2002. 05. 24, & US 2002/0081494 A1 & EP 1207574 A1	1-9
A	JP 2002-175805 A (中央電気工業株式会社) 2002. 06. 21, (ファミリーなし)	1-9