(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/103166 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
*C01G 53/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006977

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 27 日(27.11.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-285370 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP

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

(72) 発明者: 平塚　秀和(HIRATSUKA, Hidekazu). 長田　かおる(NAGATA, Kaoru). 西岡　努(NISHIOKA, Tsutomu). 鈴木　達彦(SUZUKI, Tatsuhiko).

(74) 代理人: 特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所(YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

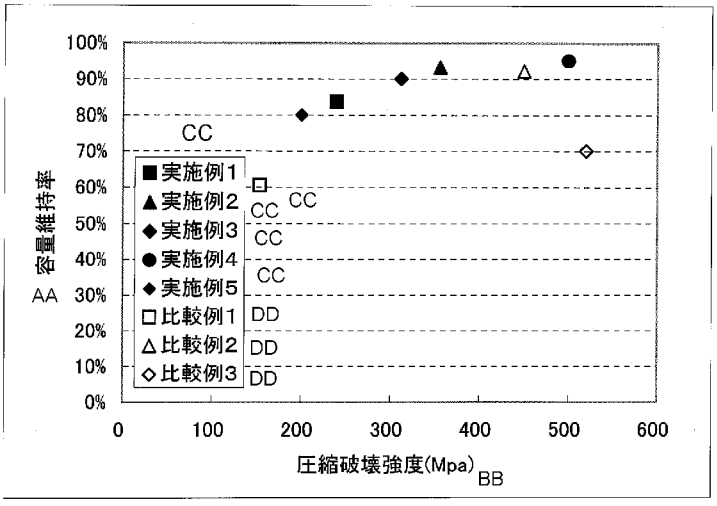
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池




AA Capacity retention rate
BB Compressive breaking strength (Mpa)
CC Example
DD Comparative example

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which has high energy density and excellent cycle characteristics. A positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries of the present invention is represented by general formula $LiNi_xCo_yM_{(1-x-y)}O_2$ (wherein M represents at least one element selected from among metal elements, $0.3 \leq x < 1.0$ and $0 < y \leq 0.5$) and is configured of particles, each of which is an aggregate of crystallites. Each particle has a compressive breaking strength of from 200 MPa to 500 MPa (inclusive), and the crystallite diameter in the (110) vector direction of the particle is from 100 nm to 300 nm (inclusive).

(57) 要約: 本発明の目的は、高いエネルギー密度で、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質を提供することである。 本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式ＬｉＮｉｘＣｏｙＭ（1-x-y）Ｏ2（式中、Ｍは、金属元素より選ばれる少なくとも１つの元素であり、０．３≦ｘ＜１．０、０＜ｙ≦０．５）で表され、かつ結晶子が集合した粒子で構成され、該粒子１個の圧縮破壊強度は、２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であり、前記粒子の（１１０）ベクトル方向の結晶子径は、１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。

WO 2014/103166 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## 非水電解質二次電池用正極活物質及び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用正極活物質及び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に用いられる正極活物質において、充放電サイクルに伴って、活物質粒子が膨張収縮を繰り返すうちに割れてしまう現象（粒子ワレ）が発生することがある。粒子ワレが発生すると、内部抵抗上昇等の非水電解質二次電池の性能劣化を引き起こす原因となる。

[0003] この膨張収縮による粒子ワレを抑制するために粒子の圧縮破壊強度を上げる取り組みがなされている。具体的には、結晶子サイズを大きくすることで粒子の硬度を上げる。特許文献１には、正極活物質は結晶子と呼ばれる微小な単結晶が集合した粒子からなり、結晶子及び粒子の形状を立体的にほぼ等方的形状とし、結晶子の（００３）ベクトル方向の結晶子径を５００～７５０オングストロームとすることで、充放電に伴うＬｉの移動による結晶構造の崩れを最小に抑えることができると記載されている。また、特許文献２には、粒子の圧縮破壊強度を大きくすることにより粒子同士の滑りによる高充填化が達成でき、高容量の正極が得られるとある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平１０－３０８２１８号公報

特許文献2：国際公開第２００４／０８２０４６号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のように、結晶子サイズを大きくすると結晶構造の崩れを抑制でき、

粒子の圧縮破壊強度を向上できるが、結晶子サイズを大きくし過ぎると、リチウムイオンの挿入脱離が抑制され容量劣化を引き起こす。

[0006] 本発明の目的は、高いエネルギー密度で、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質を提供することである。他の目的は、そのような正極活物質を有す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

[0007] 本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式$LiNi_xCo_yM_{(1-x-y)}O_2$（式中、Mは、金属元素より選ばれる少なくとも１つの元素であり、０．３≦ｘ＜１．０、０＜ｙ≦０．５）で表され、かつ結晶子が集合した粒子で構成され、該粒子１個の圧縮破壊強度は、２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であり、前記粒子の（１１０）ベクトル方向の結晶子径は、１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。

[0008] また、本発明に係る非水電解質二次電池は、前記正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、を備える。

## 発明の効果

[0009] 本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度で、かつサイクル特性に優れる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態における非水電解質二次電池の一例の一部切断図である。

[図2]実施例と比較例について、圧縮破壊強度と容量維持率との相関性を示す図である。

[図3]実施例と比較例について、（１１０）ベクトル方向の結晶子径と初期放電容量との相関性を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る実施の形態について詳細に説明する。なお、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための一例であって、本発明

はこの実施形態に限定されない。

[0012] 図１は、本発明の実施形態の非水電解質二次電池１０の一例の一部切断図である。非水電解質二次電池１０は、正極活物質を含む正極１１と、負極１２と、正極１１と負極１２との間に設けられるセパレータ１３と、図１では図示されていない非水溶媒を含む非水電解質とを含む。正極１１と負極１２は、セパレータ１３を介して巻回され、巻回電極体１４を構成する。巻回電極体１４は、その上下にそれぞれ絶縁板１５，１６が配置されて、円筒形などの電池外装缶１７の内部に収容される。電池外装缶１７は負極端子を兼ねる例えばスチール製で、その寸法の一例を示すと、直径が約１８ｍｍ、高さが約６５０ｍｍである。

[0013] そして、負極１２の集電タブ１２ａを電池外装缶１７の内側底部に溶接するとともに、正極１１の集電タブ１１ａを安全装置が組み込まれた電流遮断封口体１８の底板部に溶接する。液体の非水電解質である非水電解液は、この電池外装缶１７の開口部から内部に供給される。非水電解液が供給された後、安全弁と電流遮断装置を備えた電流遮断封口体１８によって電池外装缶１７が密閉される。非水電解質二次電池１０は、このように密閉された電池外装缶１７の集電タブ１１ａ，１２ａを両電極端子として、その内部に正極１１と負極１２とセパレータ１３と非水電解質とを含むものである。以下に、非水電解質二次電池１０の各構成部材について詳述する。

[0014] 〔正極〕

正極１１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活物質層とで構成される。正極集電体としては、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電剤及び結着剤等を含むことが好適である。

[0015] 正極活物質は、一般式$LiNi_xCo_yM_{(1-x-y)}O_2$で表される層状岩塩型結晶構造を有するリチウム複合酸化物を含む。ここで、Ｍは、金属元素より選ばれる少なくとも１つの元素であり、０．３≦ｘ＜１．０、０＜ｙ≦０．５であ

る。

[0016] 従来から実用化されている正極活物質としてＬｉＣｏ$O_2$が挙げられるが、コストかつ高容量化などの観点からは、ＬｉＮｉ$O_2$が望まれるため、ニッケル（Ｎｉ）の量は多いほうが好ましい。上記のように、ｘは、０．３以上１．０未満であることが好適である。例えば、ＬｉＮｉ$_{0.35}$Ｃｏ$_{0.35}$Ｍ$_{0.3}$$O_2$とすることができ、より好ましくは、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍ$_{0.3}$$O_2$がよい。

[0017] なお、ニッケル（Ｎｉ）を上記一般式中０．３≦ｘ＜１．０の範囲で有するリチウム複合酸化物において、ＮｉイオンとＬｉイオンのイオン径がほぼ同等であり、合成過程にて、層状岩塩相を安定相として得るためには、焼成温度を低く設定し、Ｌｉ量はある程度過剰に添加しなければならない。粒子の圧縮破壊強度を上げつつ結晶子サイズを適正化することは従来から実用化されているＬｉＣｏ$O_2$を同様に製造する場合と比較して困難なことである。本発明者らは、Ｌｉイオンよりもイオン径の大きなＮａイオンを原料とすることにより、焼成温度やＮａ量の制御幅が広がり、ニッケル（Ｎｉ）を上記一般式中０．３≦ｘ＜１．０、０＜ｙ≦０．５の範囲で有するリチウム複合酸化物において、粒子の圧縮破壊強度を上げつつ結晶子サイズを適正化することができることを見出した。

[0018] また、コストかつ安全性などの観点からは、金属元素Ｍはマンガン（Ｍｎ）を含むことが好ましい。また、金属元素Ｍは、マンガン（Ｍｎ）以外の他の金属元素を含んでもよい。他の金属元素としては、例えばマグネシウム（Ｍｇ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）、アルミニウム（Ａｌ）、クロム（Ｃｒ）、バナジウム（Ｖ）、セリウム（Ｃｅ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）、カリウム（Ｋ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）等が挙げられる。また、金属元素Ｍは、マンガン（Ｍｎ）に加えて、マンガン（Ｍｎ）以外の上記他の金属元素から選ばれる少なくとも一種を含むことがさらに好ましい。マンガン（Ｍｎ）以外の他の金属元素としては、熱安定性などの観点から、アルミニウム（Ａｌ）が特に好ましい。例えば、ニッケル（Ｎｉ）とコバルト（Ｃｏ）と金属元素Ｍとの総量

に対し、アルミニウム（ＡＩ）を３質量％程度含んでいることが好適である。

[0019] リチウム複合酸化物は、例えば、ナトリウム複合酸化物のナトリウムをリチウムにイオン交換することによって作製することができる。ナトリウムをリチウムにイオン交換する方法としては、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、及び塩化リチウムからなる群より選ばれた少なくとも一種のリチウム塩の溶融塩床をナトリウム含有遷移金属酸化物に加える方法が挙げられる。他にも、これら少なくとも一種のリチウム塩を含む溶液中にナトリウム含有遷移金属酸化物を浸漬する方法などが挙げられる。

[0020] 次に、リチウム複合酸化物の粒子について詳述する。ここで、リチウム複合酸化物は、単結晶と考えられる最大限の集合を示す結晶子が集合すなわち多数凝集して形成された粒子を含む粉末であって、結晶子が一次粒子を構成し、結晶子が集合した粒子が二次粒子を意味する。

[0021] 二次粒子である粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）は、正極作製時に正極活物質を高充填化できるなどの点から、５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。体積平均粒子径（Ｄ５０）は、水を分散媒としてレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（ＨＯＲＩＢＡ製、商品名「ＬＡ-７５０」）を用いて測定される。また、ここでいう体積平均粒子径（Ｄ５０）とは、粒子径分布において体積積算値が５０％となるメディアン径のことをいう。

[0022] また、上記体積平均粒子径（Ｄ５０）を有する粒子の硬さは、二次粒子を構成する結晶子同士の密接度を意味するが、これは二次粒子である粒子１個の圧縮破壊強度を求めることで評価する。圧縮破壊強度（Ｓｔ）は、「日本鉱業会誌」８１巻、９３２号　１９６５年１２月号、１０２４～１０３０頁に記載される数式Ｓｔ＝２．８Ｐ／πｄ$^2$（式中、Ｐ：粒子にかかった荷重、ｄ：粒子径を示す）により算出される。このように圧縮破壊強度（Ｓｔ）は、粒子径の２乗で除するため粒子径の依存度が高く、小さい粒子ほど圧縮破壊強度（Ｓｔ）が大きい結果となる。そこで、圧縮破壊強度（Ｓｔ）につい

ては、所定の粒子径のときの圧縮破壊強度（Ｓｔ）として規定することが好ましい。

[0023] 上記体積平均粒子径（Ｄ５０）を有する粒子１個の圧縮破壊強度は、２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であることが好ましい。さらには、３００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であることが、リチウム複合酸化物の粒子を有する非水電解質二次電池を、高電圧である電池電圧４．３～４．４Ｖ程度まで充電を行う際にサイクル特性に効果が得られるなどの点で好ましい。なお、充電電圧の上限は、特に限定されないが、高容量を目的とした高電圧化において４．４Ｖであることがより好ましく、非水電解質の分解抑制等の観点から、４．５Ｖ以下が好ましい。

[0024] また、結晶子の大きさは、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム複合酸化物において層を重ねる方向である（００３）ベクトル方向の結晶子径とそれに垂直な方向である（１１０）ベクトル方向の結晶子径で表現することができる。ここでは、（１１０）ベクトル方向の結晶子径を評価する。結晶子径は、粉末Ｘ線回折測定装置（ブルカーＡＸＳ社製、商品名「Ｄ８ＡＤＶＡＮＣＥ」）を用いて粉末Ｘ線回折パターンを求め、この粉末Ｘ線回折パターンを全粉末パターン分解法（ｗｈｏｌｅ　ｐｏｗｄｅｒ　ｐａｔｔｅｒｎ　ｄｅｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ法、以下では、ＷＰＰＤ法とする）により解析して算出される。

[0025] Ｘ線回析の測定条件は以下の通りである。

Ｘ線出力：４０ｋＶ×４０ｍＡ

ゴニオメーター半径：２５０ｍｍ

発散スリット:０．６°

散乱スリット:０．６°

受光スリット:０．１ｍｍ

ソーラースリット:２．５°（入射側、受光側）

[0026] Ｘ線回析の測定法は、試料水平型の集中光学系による２θ／θ法(２θ＝１５～１４０°を測定、ステップ幅０．０１°)で、走査時間は、メインピーク

((１１１)面)の強度が１００００ｃｏｕｎｔｓ程度になるように設定される。

[0027] ＷＰＰＤ法を用いた解析手順を以下に説明する。なお、他の解析手順により得られる結晶子径(ｎｍ)の値は、本解析手順により得られる結晶子径(ｎｍ)の値と異なる場合もあるが、これらは本発明の範囲から除外されるものではない。本発明においては、本解析手順により得られる結晶子径(ｎｍ)の値をもって、判断すべきである。

[0028] 手順１：ソフト(ＴＯＰＡＳ)を起動し、測定データを読み込む。

手順２：Ｅｍｉｓｓｉｏｎ Ｐｒｏｆｉｌｅを設定する。(Ｃｕ管球、Ｂｒａｇｇ Ｂｒｅｎｔａｎｏ集中光学系を選択する)

手順３：バックグラウンドを設定する。(プロファイル関数としてルジャンドルの多項式を使用、項数は８～２０に設定)

手順４：Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔを設定する。(Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌ Ｐａｒａｍｅｔｅｒを使用、スリット条件、フィラメント長、サンプル長を入力)

手順５：Ｃｏｒｒｅｃｔｉｏｎｓを設定する。(Ｓａｍｐｌｅ ｄｉｓｐｌａｃｅｍｅｎｔを使用。試料ホルダーへの試料充填密度が低い場合、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎも使用する。この場合、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎは測定試料の線吸収係数で固定)

手順６：結晶構造の設定をする。(空間群Ｒ３－ｍに設定。格子定数・結晶子径・格子歪を使用。結晶子径と格子歪とによるプロファイルの広がりをローレンツ関数に設定)

手順７：計算を実行する。(バックグラウンド、Ｓａｍｐｌｅ ｄｉｓｐｌａｃｅｍｅｎｔ、回折強度、格子定数、結晶子径、及び格子歪を精密化、計算にはＬｅ－ｂａｉｌ式を採用)

手順８：結晶子径の標準偏差が精密化した値の６％以下であれば、解析終了。６％より大きい場合は、手順９へ進む。

[0029] 手順９：格子歪によるプロファイルの広がりをガウス関数に設定する。(結

晶子径はローレンツ関数のまま）

手順１０：計算を実行する。（バックグラウンド、Ｓａｍｐｌｅ　ｄｉｓｐｌａｃｅｍｅｎｔ、回折強度、格子定数、結晶子径、及び格子歪を精密化）

手順１１：結晶子径の標準偏差が精密化した値の６％以下であれば、解析終了。６％より大きい場合は、解析不可。

[0030] 上記のようにして求められた上記粒子の（１１０）ベクトル方向の結晶子径は、１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下、さらには１５０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることが、イオン伝導性を向上させることができ、高エネルギー密度となるなどの点から好ましい。

[0031] 再び、正極活物質層を構成する要素の説明に戻り、導電剤は、正極活物質層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電剤には、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、黒鉛等の炭素材料等が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0032] 結着剤は、正極活物質及び導電剤間の良好な接触状態を維持し、かつ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着剤には、例えば、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）、又はこれらの変性体等が用いられる。結着剤は、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）等の増粘剤と併用されてもよい。

[0033] 〔負極〕

負極は、例えば、金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。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、銅などの負極の電位範囲で安定な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。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にＰＴＦＥ等を用いることもできるが、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤

は、ＣＭＣ等の増粘剤と併用されてもよい。

[0034] 負極活物質には、天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素並びに珪素、及びこれらの合金並びに混合物等を用いることができる。

[0035] 〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質である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。

[0036] 非水溶媒は、非水溶媒として一般的に用いられているエチレンカーボネート（ＥＣ）等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）等の鎖状エステル、γ－ブチロラクトン（γ－ＧＢＬ）等のカルボン酸エステル類、クラウンエーテル等の環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類、もしくは上記非水溶媒の水素原子をフッ素原子などのハロゲン原子で置換したハロゲン置換体、及びこれらの混合溶媒等を用いることができる。中でも、高誘電率溶媒である環状炭酸エステルと、低粘度溶媒である鎖状エステルを混合して用いることが好適である。

[0037] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩には、従来の非水電解質二次電池において支持塩として一般に使用されているものを用いることができる。具体例としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(C_lF_{2l+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$（l，mは１以上の整数）、$LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$（ｐ，ｑ，ｒは１以上の整数）、$Li[B(C_2O_4)_2]$（ビス（オキサレート）ホウ酸リチウム(ＬｉＢＯＢ)）、$Li[B(C_2O_4)F_2]$、$Li[P(C_2O_4)F_4]$、$Li[P(C_2O_4)_2F_2]$等が挙げられる。これらのリチウム塩は、１種類で使用してもよく、また２種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0038] また、非水電解質には、適宜添加剤を含有させてもよい。添加剤は、正負

極上に良好な皮膜を形成させる等の目的で用いられる。添加剤は、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、エチレンサルファイト（ＥＳ）、シクロヘキシルベンゼン（ＣＨＢ）、及びこれらの変性体等が例示される。添加剤は、一種で、又は二種以上組み合わせて用いてもよい。添加剤の割合は、特に限定されないが、非水電解質に対して０．０５～１０質量%程度が好適である。

[0039] 〔セパレータ〕

セパレータ１３には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ１３の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好適である。

## 実施例

[0040] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。図１で述べた構造の非水電解質二次電池１０を作製し、実施例１～５及び比較例１～３を評価した。非水電解質二次電池１０の具体的な作製方法は以下の通りである。

[0041] <実施例１>

［正極の作製］

$Na_{0.95}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（仕込み組成）が得られるように、硝酸ナトリウム（$NaNO_3$）、酸化ニッケル（II）（ＮｉＯ）、酸化コバルト（II，III）（$Co_3O_4$）及び、酸化マンガン（III）（$Mn_2O_3$）を混合した。その後、当該混合物を９００℃で１０時間保持することによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得た。

[0042] 硝酸リチウム（$LiNO_3$）と水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）をｍｏｌ%で６１：３９の割合になるように混合した溶融塩床を、得られたナトリウム含有遷移金属酸化物５ｇに対し５倍当量（２５ｇ）加えた。その後、当該混合物を２００℃で１０時間保持させることによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物のナトリウムの一部をリチウムにイオン交換した。さらに、イオン交換後の物質を水洗して、リチウム複合酸化物を得た。

[0043] 得られたリチウム含有複合酸化物について、粉末Ｘ線回折法（リガク社製、粉末ＸＲＤ測定装置ＲＩＮＴ２２００（線源Ｃｕ－Ｋα）を使用。以下同様。）により解析し、結晶構造の同定を行った。得られた結晶構造は、層状岩塩型の結晶構造と帰属された。また、このリチウム含有遷移金属酸化物の組成を、ＩＣＰ発光分析（Ｔｈｅｒｍｏ Ｆｉｓｈｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製、ＩＣＰ発光分光分析装置ｉＣＡＰ６３００を使用。以下同様。）により算出した結果、$Li_{0.98}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$であった。

[0044] このようにして得られたリチウム複合酸化物で、一般式$Li_{0.98}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$で表される体積平均粒子径５μｍ以上２０μｍ以下のものを、正極活物質として用いた。

[0045] この$Li_{0.98}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$で表される正極活物質が９２質量％、導電剤としての炭素粉末が５質量％、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末が３質量％となるよう混合し、これをＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）溶液と混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム製の集電体の両面にドクターブレード法により塗布して正極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、短辺の長さが５５ｍｍ、長辺の長さが６００ｍｍとして、実施例１の正極とした。

[0046] ［負極の作製］

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、及び、表面を非晶質炭素で被覆した人造黒鉛の３種類を用意し、各種ブレンドしたものを用いた。負極１２は次のようにして作製した。まず、負極活物質が９８質量％と、結着剤としてのスチレン－ブタジエン共重合体が１質量％、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースが１質量％となるよう混合し、これを水と混合してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ１０μｍの銅製の集電体の両面にドクターブレード法により塗布して負極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて所定の密度まで圧縮し、短辺の長さが５７ｍｍ、長辺の長さが６２０ｍｍとして、負極を作製した。

[0047] ［非水電解質の作製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）との等体積混合非水溶媒に、電解質塩としてのＬｉＰＦ$_6$を１．６ｍｏｌ／Ｌ溶解させ非水電解質である非水電解液とし、これを電池作製に供した。

[0048] ［電池の作製］

このようにして作製した正極、負極、非水電解液を用いて、図１で説明した構造の非水電解質二次電池１０を以下の手順で作製した。すなわち、上記のようにして作製された正極１１と負極１２とをセパレータ１３を介して巻回し巻回電極体１４を作製した。次に、この巻回電極体１４の上下にそれぞれ絶縁板１５，１６を配置し、この巻回電極体１４が負極端子を兼ねるスチール製で直径１８ｍｍ、高さ６５０ｍｍの円筒形の電池外装缶１７の内部に収容した。そして、負極１２の集電タブ１２ａを電池外装缶１７の内側底部に溶接するとともに、正極１１の集電タブ１１ａを安全装置が組み込まれた電流遮断封口体１８の底板部に溶接した。この電池外装缶１７の開口部から非水電解液を供給し、その後、安全弁と電流遮断装置を備えた電流遮断封口体１８によって電池外装缶１７を密閉した。

[0049] このようにして得られた非水電解質二次電池１０の定格容量は１２００ｍＡｈである。なお、実施例１～５及び比較例１～３のいずれの非水電解質二次電池１０においても、負極容量／正極容量＝１．１となるようにした。

[0050] <実施例２>

実施例１の正極活物質の製造方法において、１０００℃で１０時間保持することによってナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法へ変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、実施例２で使用する電池を作製した。

[0051] <実施例３>

実施例１の正極活物質の製造方法において、$Na_{0.80}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（仕込み組成）が得られるように、硝酸ナトリウム（$NaNO_3$）、酸化ニッケル（II）（ＮｉＯ）、酸化コバルト（II，III）（$Co_3O_4$）及び、酸化マンガン（III）（$Mn_2O_3$）を混合した。その後、当該混合物を１０００℃で１０時間保持することによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法

へ変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、実施例３で使用する電池を作製した。

[0052] 〈実施例４〉

実施例１の正極活物質の製造方法において、１０５０℃で１０時間保持することによってナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法へ変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、実施例４で使用する電池を作製した。

[0053] 〈実施例５〉

実施例１の正極活物質の製造方法において、８００℃で１０時間保持することによってナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法へ変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、実施例５で使用する電池を作製した。

[0054] 〈比較例１〉

実施例１の正極活物質の製造方法において、７５０℃で１０時間保持することによってナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法へ変更した以外は、また、正極活物質の製造方法を変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、比較例１で使用する電池を作製した。

[0055] 〈比較例２〉

実施例１の正極活物質の製造方法において、$Na_{1.00}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（仕込み組成）が得られるように、硝酸ナトリウム（$NaNO_3$）、酸化ニッケル（II）（ＮｉＯ）、酸化コバルト（II，III）（$Co_3O_4$）及び、酸化マンガン（III）（$Mn_2O_3$）を混合した。その後、当該混合物を１０５０℃で１０時間保持することによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法へ変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、比較例２で使用する電池を作製した。

[0056] 〈比較例３〉

実施例１の正極活物質の製造方法において、$Na_{0.80}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（仕込み組成）が得られるように、硝酸ナトリウム（$NaNO_3$）、酸化ニッケル（II）（ＮｉＯ）、酸化コバルト（II，III）（$Co_3O_4$）及び、酸化マンガン（III）（$Mn_2O_3$）を混合した。その後、当該混合物を１１００℃で

１０時間保持することによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得る方法へ変更した以外は、実施例１と同様の作製方法で、比較例３で使用する電池を作製した。

[0057] ［充放電サイクル特性の測定］

実施例１～５及び比較例１～３の各電池を、２５℃において、２Ｉｔ＝２４００ｍＡの定電流で電池電圧が４．３５Ｖとなるまで充電し、電池電圧が４．３５Ｖに達した後は、２Ｉｔ＝２４００ｍＡの定電流で電池電圧が２．５Ｖとなるまで放電した。このときの放電容量を初期容量とした。また、この充放電を１サイクルとして５００回繰り返し、５００サイクル目の放電容量を１サイクル目の放電容量で除した値に１００をかけて、充放電サイクル特性として５００サイクル後の容量維持率を求めた。

[0058] 表１に、実施例１～５及び比較例１～３における圧縮破壊強度、（１１０）ベクトル方向の結晶子径、初期容量、５００サイクル後の容量維持率をまとめたものを示す。

[0059] [表1]

| | 圧縮破壊強度（ＭＰａ） | 結晶子径（ｎｍ） | 初期容量（ｍＡｈ／ｇ） | 容量維持率（％） |
|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | ２３９．３７ | １４９．６ | １６７．７ | ８３．７ |
| 実施例２ | ３５５．２４ | ２９９．６ | １５３．９ | ９３．３ |
| 実施例３ | ３１１．５８ | ２３０．４ | １６６．５ | ９０．１ |
| 実施例４ | ４９９．８９ | ２９９．６ | １５０．７ | ９５．０ |
| 実施例５ | ２００．３８ | １１０．５ | １６７．８ | ８０．１ |
| 比較例１ | １５４．０１ | １０６．７ | １６６．０ | ６０．５ |
| 比較例２ | ４５０．０７ | ３９４．９ | １３５．６ | ９２．２ |
| 比較例３ | ５２０．０１ | ２９９．９ | １４９．３ | ７０．１ |

[0060] 図２は、実施例１～５及び比較例１～３について、圧縮破壊強度と容量維持率との相関性を示す。図２より、実施例１～５は、比較例１，３と比べて、いずれも優れたサイクル特性を示すことがわかる。即ち、圧縮破壊強度が２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下のリチウム複合酸化物の粒子を用いることで、良好なサイクル特性が得られた。また、圧縮破壊強度が実施例５より

低い比較例１で容量維持率は約６０％程度、圧縮破壊強度が実施例４より高い比較例３で容量維持率は約７０％程度となり、圧縮破壊強度が２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下の範囲から外れることで容量維持率は低下する。これは、圧縮破壊強度が２００ＭＰａ以下であると粒子の硬さとしての一次粒子同士の密接度が小さく、従来のように一次粒子同士が疎であって、粒子ワレが発生しやすい。そこで、一次粒子同士が疎である状態から空隙がない密な状態の適切な硬さの二次粒子とすることで、充放電サイクルによって活物質内にリチウムが挿入・脱離が繰り返される過程においても二次粒子である粒子が潰れにくくサイクル特性のよい粒子が得られたものと考えられる。また、二次粒子が硬すぎるとサイクル特性が低下する理由は必ずしも明らかでないが、粉体焼結度が高くなること伴って粉体の反応面積が小さくなりすぎて非水電解液との界面抵抗が上がりＬｉイオンの供給性が損なわれることから悪化要因となることが推察される。

[0061] また、従来上記範囲の硬さに粒子を作製すると、（１１０）ベクトル方向の結晶子径が５００ｎｍ～６００ｎｍ程度の大きさとなり、リチウムの移動速度が落ち、挿入・脱離が抑制されるため容量劣化を引き起こす。そのため、（１１０）ベクトル方向の結晶子径は小さくすることが要求される。ただし、（１１０）ベクトル方向の結晶子径が小さすぎてもリチウムが挿入できる空間が小さくなるため容量は小さくなる。

[0062] 図３は、実施例１～５及び比較例１～３について、（１１０）ベクトル方向の結晶子径と初期放電容量との相関性を示す。比較例２は、圧縮破壊強度は４５０ＭＰａと硬い粒子であり容量維持率も９２％と良好な値であるが、初期容量は１３５．６ｍＡｈ/gであって、定格容量１２００ｍＡｈとする電池の正極活物質仕込み量からみて、この容量は良好な結果とは言えない。本実施例では、本発明者らの見出した正極活物質の製造方法により粒子の硬さを適正化しつつ、（１１０）ベクトル方向の結晶子径を１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下とすることで、高容量の正極活物質を得ることができた。

[0063] このように、圧縮破壊強度が２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下で、かつ

（１１０）ベクトル方向の結晶子径が１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下のリチウム複合酸化物の粒子を含む正極活物質を具備する非水電解質二次電池１０は、高いエネルギー密度で、かつサイクル特性に優れる。

## 符号の説明

[0064] １０　非水電解質二次電池、１１　正極、１１ａ，１２ａ　集電タブ、１２　負極、１３　セパレータ、１４　巻回電極体、１５，１６　絶縁板、１７　電池外装缶、１８　電流遮断封口体。

# 請求の範囲

[請求項1] 非水電解質二次電池に用いられる正極活物質であって、

該正極活物質は、一般式$LiNi_xCo_yM_{(1-x-y)}O_2$（式中、Mは、金属元素より選ばれる少なくとも１つの元素であり、０．３≦ｘ＜１．０、０＜ｙ≦０．５）で表され、かつ結晶子が集合した粒子で構成され、前記粒子１個の圧縮破壊強度は、２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であり、前記粒子の（１１０）ベクトル方向の結晶子径は、１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項2] 請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、

前記粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）は、５μｍ以上２０μｍ以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項3] 請求項１または２に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、

前記金属元素Mは、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（W）、アルミニウム（Ａｌ）、クロム（Ｃｒ）、バナジウム（Ｖ）、セリウム（Ｃｅ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）、カリウム（Ｋ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）から選ばれる少なくとも１種を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項4] 請求項１から３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、

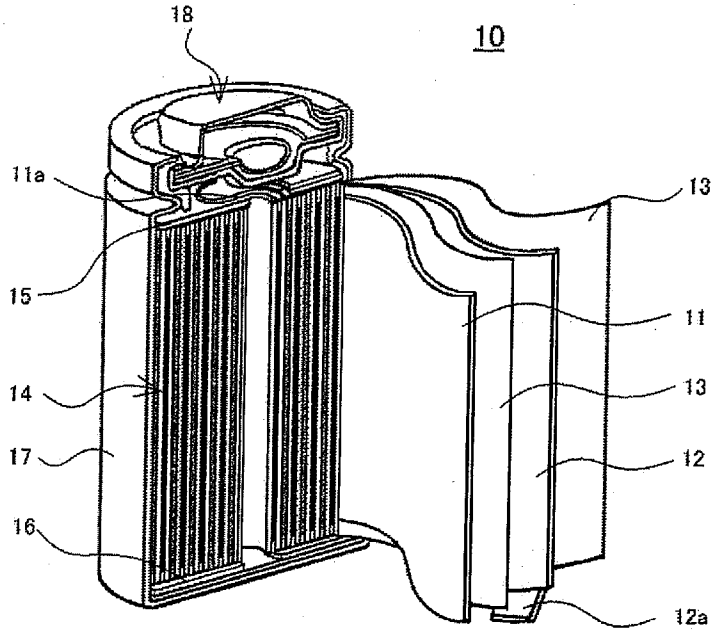
前記金属元素Mは、少なくともマンガン（Ｍｎ）を含有し、さらにマグネシウム（Ｍｇ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（W）、アルミニウム（Ａｌ）、クロム（Ｃｒ）、バナジウム（Ｖ）、セリウム（Ｃｅ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）、カリウム（Ｋ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）から選ばれる少なくとも１種の他の金属元素を含むことを特徴とする非水電解質

二次電池用正極活物質。

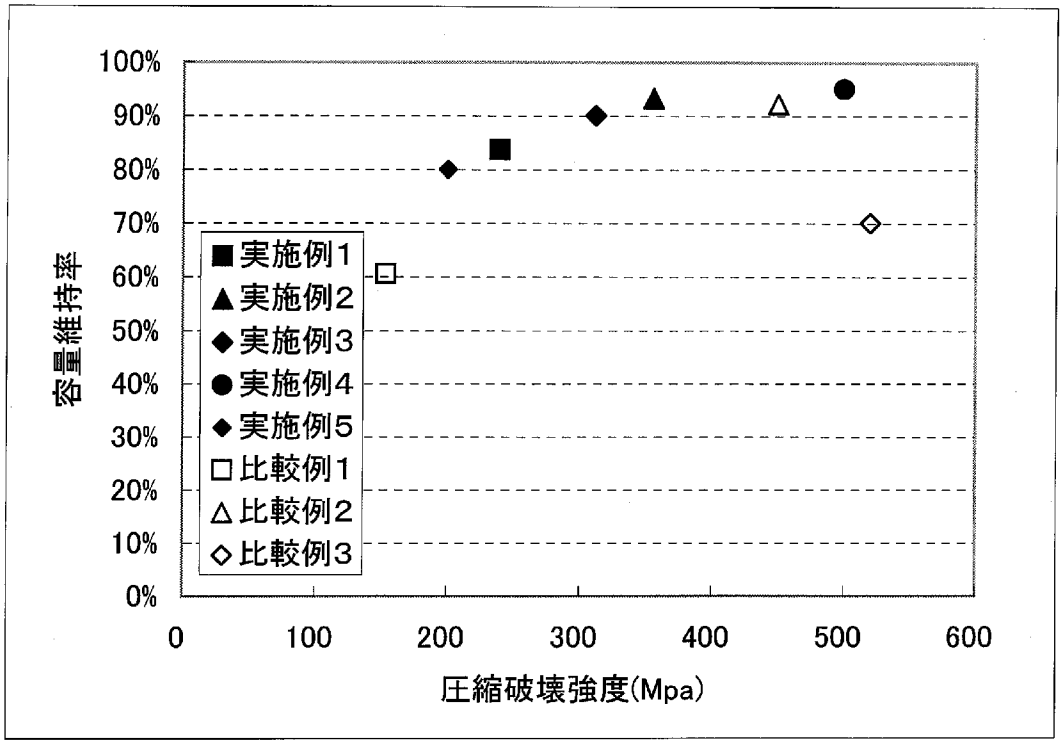
[請求項5] 正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、一般式$LiNi_xCo_yM_{(1-x-y)}O_2$（式中、Ｍは、金属元素より選ばれる少なくとも１つの元素であり、０．３≦ｘ＜１．０、０＜ｙ≦０．５）で表され、かつ結晶子が集合した粒子で構成され、前記粒子１個の圧縮破壊強度は、２００ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であり、前記粒子の（１１０）ベクトル方向の結晶子径は、１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

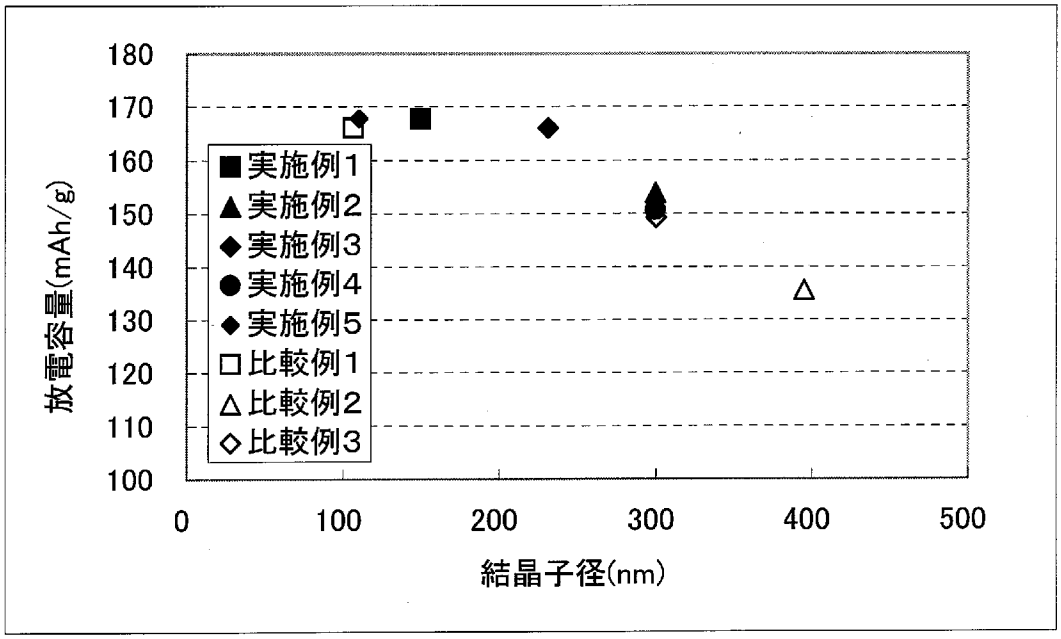
[図1]


18
10
11a
13
15
11
14
13
17
12
16
12a

[図2]


100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
容量維持率
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
比較例1
比較例2
比較例3
0
100
200
300
400
500
600
圧縮破壊強度(Mpa)

[図3]


180
170
160
150
140
130
120
110
100
放電容量(mAh/g)
0
100
200
300
400
500
結晶子径(nm)
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
比較例1
比較例2
比較例3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01M4/525*(2010.01)i, *C01G53/00*(2006.01)i, *H01M4/505*(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)
H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

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. |
|---|---|---|
| A | WO 2012/165207 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), <example 1> (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2004-220897 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), entire text (Family: none) | 1-5 |
| A | WO 2004/082046 A1 (Seimi Chemical Co., Ltd.), 23 September 2004 (23.09.2004), entire text & US 2005/0220700 A1 & KR 10-2005-0044771 A & CN 1701451 A & TWB 00I323524 | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 January, 2014 (08.01.14) | 21 January, 2014 (21.01.14) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/006977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2007-257885 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2009-032681 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), entire text & JP 2011-216495 A & US 2010/0173202 A1 & WO 2009/001557 A1 & CN 101689631 A & KR 10-2010-0049043 A & CN 102903890 A | 1-5 |
| A | WO 2012/039413 A1 (GS Yuasa International Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text & US 2013/0146808 A1 & EP 2621002 A1 & CN 103119761 A | 1-5 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００６９７７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(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.　H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

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 |
|---|---|---|
| A | WO 2012/165207 A1（三洋電機株式会社）2012.12.06, ＜実施例１＞（ファミリーなし） | 1-5 |
| A | JP 2004-220897 A（セイミケミカル株式会社）2004.08.05, 全文（ファミリーなし） | 1-5 |
| A | WO 2004/082046 A1（セイミケミカル株式会社）2004.09.23, 全文 & US 2005/0220700 A1 & KR 10-2005-0044771 A & CN 1701451 A & TWB 00I323524 | 1-5 |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０８．０１．２０１４ | ２１．０１．２０１４ |


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）　４Ｘ　９２７１
冨士　美香
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 2007-257885 A（日産自動車株式会社）2007.10.04,<br>全文（ファミリーなし） | 1-5 |
| A | JP 2009-032681 A（三洋電機株式会社）2009.02.12, 全文<br>& JP 2011-216495 A & US 2010/0173202 A1 & WO 2009/001557 A1<br>& CN 101689631 A & KR 10-2010-0049043 A & CN 102903890 A | 1-5 |
| A | WO 2012/039413 A1（株式会社ＧＳユアサ）2012.03.29,<br>全文 & US 2013/0146808 A1 & EP 2621002 A1 & CN 103119761 A | 1-5 |