

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/115052 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000208
- (22) 国際出願日: 2015年1月20日(20.01.2015)
- (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 2014-016559 2014年1月31日(31.01.2014) 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: 川村 渥史(KAWAMURA, Atsushi). 長谷川 和弘(HASEGAWA, Kazuhiro). 鶴田 翔(TSURUTA, Sho). 福井 厚史(FUKUI, Atsushi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

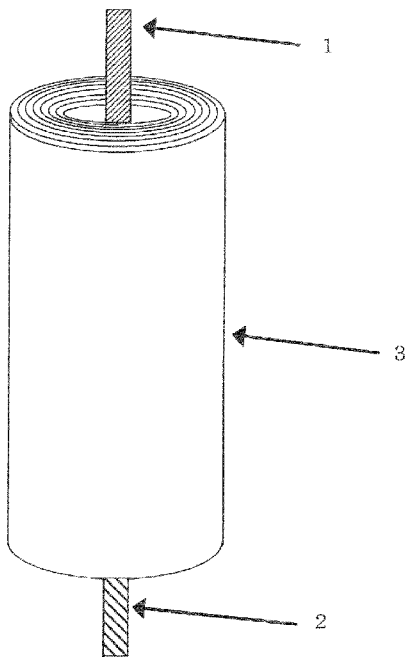
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING NON-AQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池の製造方法



(57) Abstract: This invention provides a non-aqueous-electrolyte secondary battery that has a high capacity and good load characteristics. Said non-aqueous-electrolyte secondary battery contains a non-aqueous electrolyte, a negative electrode, and a positive electrode that contains a positive-electrode active material. The positive electrode contains the following: an active material comprising a lithium-containing transition-metal oxide; lithium; and a positive-electrode additive comprising an oxide that has an antifluorite structure containing, at least, lithium and two or more non-oxygen elements. This nonaqueous-electrolyte secondary battery is charged until the positive-electrode potential thereof reaches a potential between 4.0 V and 4.65 V, inclusive (vs. Li/Li+).

(57) 要約: 高容量で、且つ負荷特性が良好な非水電解質二次電池を提供する。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、前記正極が、Li含有遷移金属酸化物からなる活物質と、Liと、少なくともLiと酸素以外の2種以上の元素を含む逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤を含有したものであり、前記非水電解質二次電池を正極電位が4.0 V以上4.65 V以下 (vs. Li/Li+)

になるまで充電して得られたものである、非水電解質二次電池。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 Li 含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池及び非水電解質二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯用電気機器の小型化・軽量化は著しく進行しており、また多機能化に伴い消費電力も増加している。このため、電源として使用される非水電解質二次電池においても軽量化及び高容量化の要望が強くなっている。

[0003] 前記非水電解質二次電池の高エネルギー密度化のためには、正極材料、負極材料、もしくはその両方に高エネルギー密度であるものを用いる必要がある。そこで、下記特許文献1においては、複数のリチウムを含む逆蛍石型構造を有する酸化物が正極活物質として検討されている。

[0004] 下記特許文献1においては、逆蛍石型構造を有する酸化物としてリチウム以外の2種以上のカチオン元素を含むものを用いることで正極活物質の結晶構造を安定化することが提案されている。しかしながら、下記特許文献1においては、逆蛍石型構造を有する酸化物を正極の活物質として使用しているため、逆蛍石型構造を有する酸化物が分解しない4.0V (vs. Li/Li^+)未満の正極電位で使用することが想定されている。このような正極電位では、逆蛍石型構造を有する酸化物が分解しないため、分解残留物の安定性については不明である。また、逆蛍石型構造を有する酸化物は塩基性が強いいため、十分に反応させて分解させなければガス発生の原因となる問題がある。

[0005] 一方、負極材料としては、 Si 、 Sn 等のリチウムと合金化する金属が検討されている。しかし、例えば、前記 Si 系材料を負極材料として用いた場

合、既存の黒鉛負極材料として比較して10倍以上の理論容量ではあるが、充放電した際に、充電しても放電できない不可逆容量が大きい場合があり、そのメリットを生かすことができないという問題がある。

[0006] このSi系負極材料の不可逆容量を改善する技術として、下記特許文献2においては、正極活物質に逆蛭石型構造を有する酸化物を混合することで、十分に大きな充電容量により負極材料の不可逆容量を補い、高エネルギー密度の電池を提供できることが提案されている。

[0007] 逆蛭石型構造を有する酸化物は、例えば Li_5FeO_4 等が知られているが、正極の添加剤として使用した場合、充電時リチウムを引き抜くと構造中の遷移金属の価数が増加するのみならず、その構造が分解し酸素が脱離し、さらにリチウムを引き抜くことが可能となり、電池内で充放電に利用できるリチウム量が多くなるため、大きな充電容量を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3685109号公報

特許文献2：特開2007-287446号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、正極添加剤として逆蛭石型構造を有する酸化物を単に添加した場合、充電保存時にガスが多く発生するという問題があった。

[0010] 本発明の目的は、高容量で、且つ充電保存時のガス発生を抑制することのできる非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明のある態様の非水電解質二次電池は、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、前記正極が、Li含有遷移金属酸化物からなる活物質と、Liと、少なくともLiと酸素以外の2種以上の元素を含む逆蛭石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤

を含有したものであり、前記非水電解質二次電池を正極電位が4.0V以上4.65V以下 ($v_{s, Li/Li^+}$) になるまで充電して得られたものであることを特徴とする。

[0012] 前記正極添加剤としての逆蛭石型構造を有する酸化物からより多くのリチウムイオンを引き抜き、大きな充電容量を得るためには充電電位を4.0V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上にする必要がある。逆蛭石型構造を有する酸化物は4.0V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上の電圧領域で、分解反応が生じるため酸素ガスを発生するが、より多くのリチウムイオンの引き抜きが可能となる。尚、放電時は、前記逆蛭石型構造を有する酸化物は分解反応により構造変化しているため、リチウムイオンを受け入れることができず、放電容量は増加しない。

[0013] 前記逆蛭石型構造を有する酸化物にLiと酸素以外の2種以上の異元素を置換させることで、充電保存時に電解液との反応不活性相が増えるため、電解液との反応が抑制され、充電保存時のガス発生を抑制することができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高容量で、且つ充電保存時のガスの発生を抑制することができる非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本実施形態に非水系電解質二次電池からなる試験セルの斜視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0017] 図1は、本実施形態に係る非水系電解質二次電池からなる試験セルの斜視図である。図1に示す試験セルは、正極板と負極板とを備えた巻回電極体3と、正極板に接続された正極集電タブ1と、負極板に接続された負極集電タブ2とを有している。巻回電極体3は、それぞれ帯状である正極板、負極板及びセパレータを有し、正極板と負極板とがセパレータを介して互いに絶縁された状態で巻回されるように構成されている。

[0018] 正極活物質としては、例えば、リチウム含有複合金属酸化物、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム (LiNiCoMnO_2)、ニッケルコバルトアルミ酸リチウム (LiNiCoAlO_2)等の層状酸化物、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)等のスピネル系複合酸化物などが挙げられる。好ましくは、体積エネルギー密度が高いコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム (LiNiCoMnO_2)、ニッケルコバルトアルミ酸リチウム (LiNiCoAlO_2)等の層状酸化物が挙げられる。正極活物質の平均粒子径は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の範囲であることが好ましい。

[0019] 正極活物質の粒子表面を金属酸化物、金属フッ化物、金属リン酸化物などで被覆してもよく、特に、希土類元素が付着していることが好ましい。付着させる前記希土類元素は、例えば、プラセオジム、ネオジム、エルビウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムから選択される少なくとも1種の元素であることが好ましく、プラセオジム、ネオジム、エルビウムから選択される少なくとも1種の元素であることがより好ましい。また、付着する希土類元素は、酸化物、水酸化物等の化合物の状態であることが好ましい。

[0020] 正極添加剤としての逆蛍石型構造を有する酸化物の添加量を増加させると充電容量の増加は見られるが、それと同時に放電容量の減少と初期効率の低下が見られる。前記正極添加剤の添加量が増加し、不可逆容量が増加するとその効果は得ることができない。また、前記正極添加剤を添加した正極では、容量が大きいが不可逆容量も大きいSi系材料を負極活物質として備えた負極との組み合わせた電池系の容量向上の効果が大きい。しかし、前記正極添加剤の添加が多すぎると正極自体の初期効率が負極自体の初期効率を下回る場合がある。理論上では、前記正極添加剤を10質量%以上添加させると、初期効率が75%以下となる。そのため、前記正極添加剤の含有量は、0.1質量%以上10質量%以下の範囲が好ましく、更には4質量%以上10

質量%以下であることが特に好適である。

[0021] 正極活物質層は、前述の正極活物質と前記正極添加剤に加え、導電剤や結着剤などを更に含んでいてもよい。好ましい導電剤の具体例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラックなどの炭素材料や、銅、ニッケル、鉄及びこれらの金属を含む合金などが挙げられる。結着剤としては、脱離酸素による酸化劣化抑制のため、耐酸化性に優れるものを用いることが好ましい。また、ゲル化抑制のため耐アルカリ性に優れるものを用いることが好ましく、ゲル化を抑制するための添加剤を加えても良い。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。ゲル化を抑制するための添加剤の具体例としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、シトラコン酸、アクリル酸、蟻酸、クエン酸、酢酸、シュウ酸、乳酸、ピルピン酸、プロピオン酸、酪酸などが挙げられる。

[0022] 正極集電体の厚みは、特に制限されないが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下程度の範囲にあることが好ましい。正極集電体は、例えば、リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池に使用される公知の導電性材料により構成され、例えば、無孔のAⅠ金属またはAⅠなどの金属を含むAⅠ合金からなる箔により構成することができる。正極は導電剤を多く用いることが好ましい。導電剤を多く用いて集電を良くすることで正極添加剤の利用率が向上する。更には充填密度を高めることが好適である。

[0023] 負極は、負極集電体と、負極集電体上に設けられる負極活物質層と、を備える。負極活物質層は、負極集電体の両面に配置されることが好ましいが、負極集電体の片面に設けられてもよい。

[0024] 負極集電体は、例えば、Cuなどの金属や、Cuなどの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。負極集電体の厚みは $10\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0025] 負極活物質は、例えば、リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池に使用される公知の負極活物質であり、例えば、カーボン系活物質、合金系活物質、カーボン系活物質と合金系活物質との混合物などが挙げられる。カーボ

ン系活物質としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化性炭素などが挙げられる。合金系活物質としては、負極電位下で、充電時にリチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵し、かつ放電時にリチウムを放出するものであり、例えば、ケイ素を含むケイ素系活物質等が挙げられる。好ましいケイ素系活物質としては、例えば、ケイ素、ケイ素化合物、これらの部分置換体及び固溶体などが挙げられる。ケイ素化合物としては、例えば、 SiO_a ($0.05 < a < 1.95$) で表される酸化ケイ素などが好ましい。非水電解質二次電池の充放電容量をより高める観点等から、負極活物質層は、合金系活物質を含むことが好ましく、ケイ素を含むことがより好ましい。負極活物質層は、1種類の負極活物質を含むものであってもよいし、複数種類の負極活物質を含むものであってもよい。

[0026] 負極活物質の平均粒子径は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の範囲であることが好ましい。負極活物質層は、負極活物質に加え、結着剤や導電剤などをさらに含むことが好ましい。結着剤としては、脱離酸素による酸化劣化抑制のため、耐酸化性に優れるものを用いることが好ましい。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。

[0027] 本発明で用いる非水電解質の溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等が挙げられる。前記環状炭酸エステルとしては、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などが挙げられ、また、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能で、このようなものとしては、トリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネートなどが例示される。前記鎖状炭酸エステルとしては、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、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが挙げられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能である。前記エステル

類としては、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 -ブチロラクトンなどが挙げられる。前記環状エーテル類としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテルなどが挙げられる。前記鎖状エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルなどが挙げられる。前記ニトリル類としては、アセトニトリル等、前記アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。そして、これらの中から選択される少なくとも1種を用いることができる。

[0028] 非水溶媒に加えるリチウム塩としては、従来の非水電解質二次電池において電解質として一般に使用されているものを用いることができ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CIF}_2)_2 + (\text{ISO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m} + \text{ISO}_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p} + \text{ISO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q} + \text{ISO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r} + \text{ISO}_2)$ (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム (LiBOB))、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4$

)₂F₂]等が挙げられ、これらのリチウム塩は一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0029] セパレータは、正極と負極の接触により短絡を抑制でき、かつ非水電解質を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られるものであれば特に限定されない。セパレータは、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製の多孔膜、ポリプロピレン製の多孔膜とポリエチレン製の多孔膜との積層体などが挙げられる。

電池構成は円筒型電池の構成圧により集電が良くなり、正極添加剤の利用率が向上するため、電池構成は円筒型電池が好ましい。

[0030] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0031] <実験例 1 - 1>

[正極活物質の作製]

Li 源としてのLi₂CO₃と、Co₃O₄で表される酸化物とを、Li と遷移金属元素のモル比が1 : 1 になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて950℃で20時間処理後に粉砕することにより、平均粒子径が約16 μmのLiCoO₂を得た。前記LiCoO₂粒子を用意し、この粒子を純水に添加し攪拌して、LiCoO₂が分散した懸濁液を調製した。

[0032] 次に、この懸濁液に、硝酸エルビウム5水和物[Er(NO₃)₃・5H₂O]溶液を加えた。この際、LiCoO₂を分散した溶液のpHを9に調整するために、10質量%の硝酸水溶液、或いは、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えた。次いで、前記硝酸エルビウム5水和物溶液の添加終了後に、吸引濾過し、更に水洗を行った後、得られた粉末を120℃で乾燥し、前記LiCoO₂の表面の一部に水酸化エルビウム化合物が固着したものを得た。その後、得られた粉末を300℃で5時間空気中にて熱処理した。このように300℃で熱処理すると、全部或いは大部分の水酸化エルビウムがオ

キシ水酸化エルビウムに変化するので、正極活物質粒子の表面の一部にオキシ水酸化エルビウムが固着した状態となる。但し、一部は水酸化エルビウムの状態で残存する場合があるので、正極活物質粒子の表面の一部には水酸化エルビウムが固着されている場合もある。得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、正極活物質の表面の一部に、平均粒子径100nm以下のエルビウム化合物が固着していることが認められた。また、エルビウム化合物の固着量をICPにより測定したところ、エルビウム元素換算で、 LiCoO_2 に対して0.06質量%であった。この得られた正極活物質のBET値を測定すると $0.60\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0033] [正極添加剤であるLi含有化合物の作製]

Li源としての Li_2O と、 Fe_2O_3 で表される酸化物と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、LiとFeとAlのモル比が5:0.9:0.1になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて800℃で20時間熱処理後に粉碎することにより、平均粒子径が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ を得た。

[0034] [正極の作製]

前記のように作製した正極活物質と、前記のように作製した正極添加剤とを、質量比で96:4となるように混合し活物質混合物を得た。更に、前記活物質混合物と、正極導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとを、活物質混合物と正極導電剤と結着剤との質量比が95:2.5:2.5の割合になるように加えた後に混練して、正極スラリーを調整した。この正極スラリーを厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布、乾燥し、前記アルミニウム箔上に正極合剤層を作製した。その後、圧延ローラにより圧延し、正極集電タブを取り付けることで、正極を作製した。尚、正極添加剤は大気中の水分と反応して分解するため、正極の作製は露点-30℃のドライ雰囲気下にて実施した。

[0035] [負極の作製]

負極活物質として黒鉛と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを質量比 95 : 5 の割合になるように加えた後に混練して、負極スラリーを調整した。この負極スラリーを厚み 10 μm の銅箔に塗布、乾燥し、銅箔上に負極合剤層を作製した。その後、圧延ローラにより、負極合剤層を圧延し、負極集電タブを取り付けることで負極を作製した。

[0036] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とジエチルカーボネート (DEC) を、3 : 6 : 1 の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 モル／リットルの濃度になるように溶解させ、また、ビニレンカーボネート (VC) を 2 質量％の割合で添加して、非水電解液を調整した。

[0037] [試験セルの作製]

次に、試験セルによる非水電解質二次電池の評価について説明する。試験セルは図 1 に示したように、正極と負極との間にポリオレフィン製の微多孔膜セパレータをはさんでスパイラル型に巻き取った巻回電極体を有し、外装体としてアルミニウムラミネートフィルムとから構成されている。巻回電極体には非水電解液が満たされている。尚、負極は正極に対して対向可能な寸法となっている。前記作製された試験セルの理論容量は 100 mAh である。

[0038] <実験例 1-2>

前記正極添加剤である Li 含有化合物の作製において、実験例 1-1 の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ の化学量論比に合うように Li_2O 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを混合した以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0039] <実験例 1-3>

前記正極添加剤である Li 含有化合物の作製において、実験例 1-1 の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 とを混合したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0040] <実験例 1-4>

前記正極添加剤であるLi含有化合物の作製において、実験例1-1の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 とを混合した以外は、実験例1-1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0041] <実験例 1-5>

前記正極添加剤であるLi含有化合物の作製において、実験例1-1の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.99}\text{Ce}_{0.008}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 とを混合した以外は、実験例1-1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0042] <実験例 1-6>

前記正極添加剤であるLi含有化合物の作製において、実験例1-1の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.08}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 とを混合した以外は、実験例1-1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0043] <実験例 1-7>

前記正極添加剤であるLi含有化合物の作製において、実験例1-1の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.99}\text{Y}_{0.008}\text{Mn}_{0.002}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 、 Mn_2O_3 とを混合したこと以外は、実験例1-1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0044] <実験例 1-8>

前記正極添加剤であるLi含有化合物の作製において、実験例1-1の正極材料に替えて、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Y}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 、 Mn_2O_3 とを混合したこと以外は、実験例1-1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0045] <実験例 1-9>

前記正極添加剤であるLi含有化合物の作製において、実験例1-1の正極材料に替えて、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ の化学量論比に合うよう Li_2O

、 CoO 、 ZnO とを混合したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0046] <実験例 1-10>

前記正極添加剤である Li 含有化合物の作製において、実験例 1-1 の正極材料に替えて、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ の化学量論比に合うように Li_2O 、 CoO 、 ZnO とを混合したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0047] <実験例 1-11>

前記正極添加剤である Li 含有化合物の作製において、実験例 1-1 の正極材料に替えて、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ の化学量論比に合うように Li_2O 、 CoO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを混合したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0048] <実験例 1-12>

前記正極添加剤である Li 含有化合物の作製において、実験例 1-1 の正極材料に替えて、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ の化学量論比に合うように Li_2O 、 CoO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを混合したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0049] <比較例 1>

前記正極添加剤を添加せず、前記正極活物質のみで正極合剤を作製したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0050] <比較例 2>

前記正極添加剤である Li 含有化合物の作製において、実験例 1-1 の正極材料に替えて、 Li_5FeO_4 の化学量論比に合うように Li_2O 、 Fe_2O_3 とを混合したこと以外は、実験例 1-1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0051] [充放電試験]

前記実験例 1-1 ～実験例 1-12 及び比較例 1 ～2 で作製した試験セルにおいて、 0.15 It ($=15 \text{ mA}$) の定電流により、正極の電位が黒鉛

基準で4.40Vとなるまで充電し、その後、4.40Vの定電圧で電流が $1/50\text{ It}$ ($=2\text{ mA}$)となるまで充電を行った。次いで、 0.10 It ($=10\text{ mA}$)の定電流で電池電圧が2.50Vとなるまで放電を行ない、このとき流れた電気量を測定して、初期放電容量 (mAh/g)とした。

[0052] [充電保存試験]

前記充放電試験後、 0.15 It ($=15\text{ mA}$)の定電流により、正極の電位が黒鉛基準で4.40Vとなるまで充電し、その後、4.40Vの定電圧で電流が $1/50\text{ It}$ ($=2\text{ mA}$)となるまで充電を行った。次いで、60℃高温槽に24時間入れ、充電保存試験を行った。

[0053] [ガス膨れ測定]

充電保存後の電池を電子天秤にぶら下げて水中に完全に入れ、浮力が生じている状態での電池重量を測定した。ガス発生量が大きな電池は体積が増加しているため、その浮力の影響で重量が小さくなる。充電保存前後での重量を測定し、その差から充電保存時のガス発生率を以下の式より求め、その結果を以下の表1に示す。

ガス発生率 (%) = 充電保存前後の電池重量差 / 比較例1の充電保存前後の電池重量差 $\times 100$

[0054]

[表1]

	正極	正極添加剤	混合比	初期充電容量	初期放電容量	ガス発生率
実験例1-1	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.9} Al _{0.1} O ₄	4質量%	209mAh/g	165mAh/g	89%
実験例1-2	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.9} Al _{0.2} O ₄	4質量%	203mAh/g	167mAh/g	64%
実験例1-3	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.9} Ga _{0.1} O ₄	4質量%	192mAh/g	162mAh/g	78%
実験例1-4	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.7} Ga _{0.3} O ₄	4質量%	186mAh/g	161mAh/g	44%
実験例1-5	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.99} Ce _{0.008} Zr _{0.002} O ₄	4質量%	209mAh/g	167mAh/g	79%
実験例1-6	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.9} Ce _{0.08} Zr _{0.02} O ₄	4質量%	198mAh/g	164mAh/g	66%
実験例1-7	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.99} Y _{0.008} Mn _{0.002} O ₄	4質量%	211mAh/g	166mAh/g	85%
実験例1-8	LiCoO ₂	Li ₅ Fe _{0.9} Y _{0.08} Mn _{0.02} O ₄	4質量%	205mAh/g	168mAh/g	71%
実験例1-9	LiCoO ₂	Li ₆ Co _{0.9} Zn _{0.1} O ₄	4質量%	219mAh/g	172mAh/g	95%
実験例1-10	LiCoO ₂	Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.3} O ₄	4質量%	214mAh/g	168mAh/g	83%
実験例1-11	LiCoO ₂	Li ₆ Co _{0.9} Al _{0.1} O ₄	4質量%	217mAh/g	171mAh/g	72%
実験例1-12	LiCoO ₂	Li ₆ Co _{0.7} Al _{0.3} O ₄	4質量%	211mAh/g	165mAh/g	68%
比較例1	LiCoO ₂	—	0%	186mAh/g	162mAh/g	21%
比較例2	LiCoO ₂	Li ₅ FeO ₄	4質量%	210mAh/g	166mAh/g	100%

[0055] 表1の結果から分かるように、実験例1-1～実験例1-12と比較例1を比較すると、逆蛍石型構造の正極添加剤を添加すると、前記添加剤を添加しない場合に比べて初期放電容量を維持したままで初期充電容量を増加することができている。また、比較例2と実験例1-1～1-12を比較すると、逆蛍石型構造を有する酸化物にLiと酸素を除く2種以上の異元素を含有させることで、ガスの発生を抑制することが可能である。また、特に2種以上の異元素のうちAlを添加した実験例1-1、1-2、1-11、1-12については、充電容量も大きく、ガスの発生も抑制されていることから、Alを添加することが特に好適である。

[0056] 以上の理由は、Liと酸素以外の2種以上の元素を含む逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤を正極合剤中に添加することにより、正極添加剤の内部構造の安定化により、非水電解液の分解が抑制され、充電保存時のガス発生が抑制されたものと推察される。さらに、FeやCoに対して、Al、Ga、Zn等の置換量を増加させることで、充電保存時のガス発生抑制効果はより大きくなる。

[0057] (実験例2-1)

ここでの実験例では、主として、逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤の好ましい平均粒子径について考察する。Li源としての Li_2O と、 Fe_2O_3 で表される酸化物と H_2SO_4 とを、LiとFeとSのモル比が5:0.9986:0.0014になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、不活性雰囲気中にて800℃で20時間熱処理後に粉砕することにより、平均粒子径が10 μm の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ とを得た。

[0058] 上記実験例2-1で作製した平均粒子径が10 μm の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ を用いて以下のようにして試験セルを作製した。まず、試験セルは、前記平均粒子径が10 μm の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ を備えた正極と参照極としてのリチウム金属との間にポリオレフィン製の微多孔膜セパレータをはさんでスパイラル型に巻き取った測定極部と参照極とを有し、外装体としてアルミラミネートフィルムとから構成されている。前記測定極部に

は非水電解液が満たされている。

[0059] (実験例 2-2)

前記実験例 2-1 において、粉碎条件を変え、平均粒子径が $30\ \mu\text{m}$ になるように作製した以外は、前記実験例 2-1 と同様にして試験セルを作製した。

[0060] (実験例 2-3)

前記実験例 2-1 において、粉碎条件を変え、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ になるように作製したこと以外は、前記実験例 2-1 と同様にして試験セルを作製した。

[0061] [充放電試験]

前記実験例 2-1 ~ 2-3 において作製した試験セルにおいて、 $0.05\ \text{It}$ ($=5\ \text{mA}$) の定電流により、正極の電位がリチウム基準で $4.60\ \text{V}$ となるまで充電し、その後、 $4.60\ \text{V}$ の定電圧で電流が $1/1000\ \text{It}$ ($=0.1\ \text{mA}$) となるまで充電を行った。次いで、 $0.05\ \text{It}$ ($=5\ \text{mA}$) の定電流で電池電圧が $2.10\ \text{V}$ となるまで放電を行ない、このとき流れた電気量を測定して、初期放電容量 (mAh/g) とし、その結果を以下表 2 に示す。

[0062] [表2]

	正極材料	粒径	初期放電容量
実験例2-1	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	$10\ \mu\text{m}$	813mAh/g
実験例2-2	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	$30\ \mu\text{m}$	297mAh/g
実験例2-3	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	$0.1\ \mu\text{m}$	677mAh/g

[0063] 前記表 2 の結果より、平均粒子径が $30\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ では大幅に初期放電容量が低下している。また、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ の方が、粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ の方よりも初期放電容量が良いことがわかる。以上の実験結

果より、逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤として、粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 10nm 以下の範囲であることが特に好ましいことがわかる。

[0064] (実験例 3)

前記実験例 2-1 で作製した逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤である平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{0.9986}\text{Fe}_{0.0014}\text{O}_4$ と正極活物質であるコバルト酸リチウムの混合比を各々 0%、0.1%、4%、8%、10%、15%、20%、30% とした時の初期充電容量と初期放電容量及び初期効率を求めた結果を以下表 3 に示す。混合比は正極添加剤 / (正極活物質 + 正極添加剤) $\times 100$ の値であり、初期効率は初期放電容量 / 初期充電容量 $\times 100$ の値である。

[0065] (参考実験例 1)

参考として、 LiCoO_2 の初期充電容量と初期放電容量を、前記実験例 2-1 と同様にして測定した。実験例 2-1 との変更点は、正極材料を $\text{Li}_{0.9986}\text{Fe}_{0.0014}\text{O}_4$ に替えて、 LiCoO_2 とし、充放電試験時の電位を、リチウム基準で 4.50V となるまで充電し、リチウム基準で 2.50V となるまで放電したことである。この参考実験例 1 の測定条件を以下表 3 及び表 4 にあわせて示す。

[0066]

[表3]

	初期充電容量	初期放電容量	初期効率
$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	813mAh/g	10mAh/g	1.20%
LiCoO_2	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
混合比	初期充電容量	初期放電容量	初期効率
0%	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
0.10%	194.9mAh/g	185.3mAh/g	95.10%
4%	219mAh/g	178.5mAh/g	81.50%
8%	243.8mAh/g	171.5mAh/g	70.30%
10%	256.2mAh/g	168mAh/g	65.60%
15%	287.1mAh/g	159.2mAh/g	55.40%
20%	318mAh/g	150.4mAh/g	47.30%
30%	379.9mAh/g	132.9mAh/g	35.00%

[0067] (実験例4)

前記実験例2-2で作製した逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤である平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ とコバルト酸リチウムの混合比を各々0%、0.1%、4%、8%、10%、15%、20%、30%とした時の初期充電容量(mAh/g)と初期放電容量(mAh/g)及び初期効率(%)を求めた結果を以下表4に示す。混合比は正極添加剤/(正極活物質+正極添加剤) $\times 100$ の値であり、初期効率は初期放電容量/初期充電容量 $\times 100$ の値である。

[0068]

[表4]

	初期充電容量	初期放電容量	初期効率
$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	677mAh/g	10mAh/g	1.50%
LiCoO_2	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
混合比	初期充電容量	初期放電容量	初期効率
0%	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
0.10%	194.8mAh/g	185.3mAh/g	95.10%
4%	213.6mAh/g	178.5mAh/g	83.60%
8%	232.9mAh/g	171.5mAh/g	73.60%
10%	242.6mAh/g	168mAh/g	69.20%
15%	266.7mAh/g	159.2mAh/g	59.70%
20%	290.8mAh/g	150.4mAh/g	51.70%
30%	339.1mAh/g	132.9mAh/g	39.20%

[0069] 前記表3及び表4の結果から、逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤である $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ の添加量を増加させると充電容量の増加は見られるが、それと同時に放電容量の減少と初期効率の低下が見られる。

このため、前記正極添加剤の含有量は0.1質量%以上10質量%以下の範囲が好ましく、更には4質量%以上10質量%以下であることが特に好適である。負極初期効率に正極初期効率を合わせることで不可逆容量を抑制した電池を作ることが可能である。

[0070] (参考実験例2)

前記実験例2-1で作製した逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤に替えて、負極活物質を SiO とした以外は前記実験例2-1と同様に試験セルを作製した。その試験セルを0.071t (=7mA)の定電流により、負極の電位がリチウム基準で0Vとなるまで充電を行った。次いで、0.071t (=7mA)の定電流で電池電圧が1.00Vとなるまで放電を行ない、このときに流れた電気量を測定し、初期充電容量(mAh/g)

と初期放電容量 (mA h / g) を測定した。この結果を以下表 5 に示す。初期効率は初期放電容量 / 初期充電容量 $\times 100$ の値である。

[0071] (参考実験例 3)

前記実験例 2 - 1 で作製した逆蛭石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤に替えて、負極活物質を黒鉛とした以外は前記実験例 2 - 1 と同様に試験セルを作製した。その試験セルを 0.071 t (= 7 mA) の定電流により、負極の電位がリチウム基準で 0 V となるまで充電を行った。次いで、0.071 t (= 7 mA) の定電流で電池電圧が 1.00 V となるまで放電を行ない、このときに流れた電気量を測定し、初期充電容量 (mA h / g) と初期放電容量 (mA h / g) を測定した。この結果を以下表 5 に示す。初期効率は初期放電容量 / 初期充電容量 $\times 100$ の値である。

[0072] (参考実験例 4)

前記参考実験例 2 で使用した負極活物質としての SiO と前記参考実験例で使用した黒鉛との混合比を各々 0 %、5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、50 % とした時の初期充電容量 (mA h / g) と初期放電容量 (mA h / g) 及び初期効率 (%) を求めた結果を以下表 5 に示す。混合比は SiO / (黒鉛 + SiO) $\times 100$ の値であり、初期効率は初期放電容量 / 初期充電容量 $\times 100$ の値である。

[0073]

[表5]

	初期充電容量	初期放電容量	初期効率
C	370mAh/g	356mAh/g	96.20%
SiO	2087mAh/g	1453mAh/g	69.60%
混合比	初期充電容量	初期放電容量	初期効率
0%	370mAh/g	356mAh/g	96.20%
5%	455.9mAh/g	410.9mAh/g	90.10%
10%	541.7mAh/g	465.7mAh/g	86.00%
15%	627.6mAh/g	520.6mAh/g	82.90%
20%	713.4mAh/g	575.4mAh/g	80.70%
25%	799.3mAh/g	630.3mAh/g	78.90%
30%	885.1mAh/g	685.1mAh/g	77.40%
35%	971mAh/g	740mAh/g	76.20%
40%	1057mAh/g	794.8mAh/g	75.20%
45%	1143mAh/g	849.7mAh/g	74.40%
50%	1229mAh/g	904.5mAh/g	73.60%

[0074] 表5からわかるように、SiOの混合量を増加させると初期効率の低下が見られることがわかる。また、SiOの混合量を正極の初期効率と同等に調整した場合、効率のよい電池を作製することができる。

符号の説明

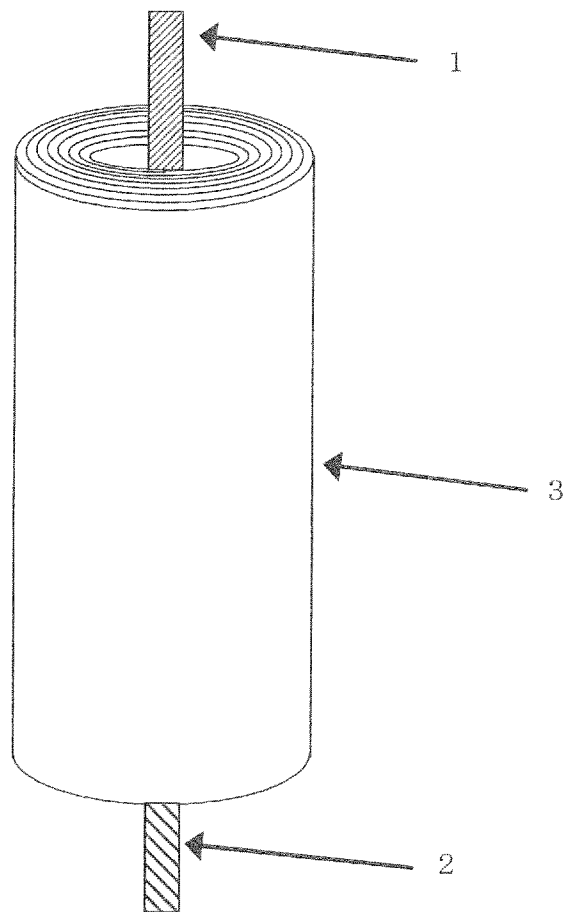
[0075] 1. 正極集電タブ 2. 負極集電タブ 3. 電極体

請求の範囲

- [請求項1] 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、前記正極が、Li含有遷移金属酸化物からなる活物質と、Liと、少なくともLiと酸素以外の2種以上の元素を含む逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤を含有したものであり、前記非水電解質二次電池を正極電位が4.0V以上4.65V以下（vs. Li/Li⁺）になるまで充電して得られたものである、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記逆蛍石型構造を有する酸化物が、一般式 $Li_xA_yB_zO_4$ （ $x=4\sim7$ 、 $y=0.5\sim1.5$ 、 $z=0.01\sim1.5$ 、AはCo、Feから選択される少なくとも1種の金属、BはMn、Zn、Al、Ga、Ge、Ti、Si、Sn、Ce、Y、Zr、S、Naから選択される少なくとも1種の金属）である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 請求項2において、前記一般式Bは少なくともAlを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記正極活物質の表面には希土類元素が付着している、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] 前記正極活物質層中の前記正極活物質に対するLiと、少なくともLiと酸素以外の2種以上の元素を含む逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤との混合比率は0.1質量%以上10質量%以下の範囲である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記正極添加剤の粒子径は0.1 μ m以上10 μ m以下の範囲である、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。
- [請求項7] 前記負極が黒鉛材料及び／またはLiを吸蔵放出可能な珪素化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項8] 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

質二次電池の製造方法において、前記正極が、Li含有遷移金属酸化物からなる活物質と、Liと、少なくともLiと酸素以外の2種以上の元素を含む逆蛍石型構造を有する酸化物からなる正極添加剤を添加するとともに、前記非水電解質二次電池を正極電位が4.0V以上4.65V以下(vs. Li/Li⁺)になるまで充電する、非水電解質二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0525, H01M10/058 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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 2012/147507 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), entire text & US 2014/0017527 A1	1-8
A	JP 2003-68302 A (Hitachi, Ltd.), 07 March 2003 (07.03.2003), paragraphs [0013] to [0020], [0043] to [0060] (Family: none)	1-3, 8
A	JP 2010-244945 A (Toyota Industries Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0007] to [0016], [0029] to [0037] (Family: none)	1-3, 6-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 February 2015 (24.02.15)		Date of mailing of the international search report 10 March 2015 (10.03.15)
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/JP2015/000208

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 2007-287446 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), claims 1 to 9; paragraphs [0020] to [0066], [0120] to [0135] (Family: none)	1-3, 5-8
A	WO 2012/165212 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text & JP 2014-157653 A	1-3, 5-8
A	WO 2012/086277 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), claim 1 & JP 2013-179095 A & US 2013/0302689 A1 & EP 2658013 A1	4
P, A	WO 2014/118834 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/058(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（I P C）） Int.Cl. H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0525, H01M10/058			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 2012/147507 A1（三洋電機株式会社）2012.11.01, 全文 & US 2014/0017527 A1	1-8	
A	JP 2003-68302 A（株式会社日立製作所）2003.03.07, 【0013】 - 【0020】、【0043】 - 【0060】（ファミリーなし）	1-3, 8	
A	JP 2010-244945 A（株式会社豊田自動織機）2010.10.28, 【請求項1】 - 【請求項4】、【0007】 - 【0016】、【0029】 - 【0037】（ファミリーなし）	1-3, 6-8	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24.02.2015		国際調査報告の発送日 10.03.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 瀧 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-287446 A (日産自動車株式会社) 2007. 11. 01, 【請求項 1】 － 【請求項 9】、【0 0 2 0】－ 【0 0 6 6】、【0 1 2 0】－ 【0 1 3 5】 (ファミリーなし)	1-3, 5-8
A	WO 2012/165212 A1 (三洋電機株式会社) 2012. 12. 06, 全文 & JP 2014-157653 A	1-3, 5-8
A	WO 2012/086277 A1 (三洋電機株式会社) 2012. 06. 28, 【請求項 1】 & JP 2013-179095 A & US 2013/0302689 A1 & EP 2658013 A1	4
P, A	WO 2014/118834 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 08. 07, 全文 (ファミ リーなし)	1-8