

(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 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/045314 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004690
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-203348 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 平岡 樹(HIRAOKA, Tatsuki). 小林 径(KOBAYASHI, Kei). 白神 匡洋(SHIRAGA, Masahiro).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: The present invention minimizes the formation of gas during high temperature storage in a non-aqueous electrolyte secondary battery to improve storability at high temperatures. A non-aqueous electrolyte secondary battery incorporating a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte, wherein the positive electrode includes an oxide including lithium and a metallic element (M), the metal element (M) includes at least one element selected from the group including cobalt and nickel, the negative electrode includes SiO_x ($x=0.5-1.5$), graphite having a BET surface area of $10 \text{ m}^2/\text{g}$, and a material having a BET surface area of $10 \text{ m}^2/\text{g}$ or greater, and the sum total (a) of lithium included in the positive electrode and the negative electrode and an amount (M_c) of the metal element (M) included in the oxide are at a ratio a/M_c of greater than 1.01.

(57) 要約: 非水電解質二次電池の高温保存時におけるガス発生を抑制して、高温保存特性を改善する。正極、負極及び非水電解液を用いる非水電解質二次電池において、前記正極は、リチウムと、金属元素Mとを含む酸化物を含み、前記金属元素Mは、コバルト、ニッケルを含む群より選択される少なくとも一種を含み、前記負極は SiO_x ($x=0.5 \sim 1.5$)、BET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛及びBET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料を含み、前記正極および前記負極に含まれるリチウム量の総和aと、前記酸化物に含まれる前記金属元素Mの量 M_c との比率 a/M_c が、1.01より大きい。

WO 2015/045314 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池の高エネルギー密度化、高出力化に向け、負極活物質として、黒鉛等の炭素質材料に替えてケイ素、ゲルマニウム、錫及び亜鉛などのリチウムと合金化する金属材料や、これらの金属の酸化物などを用いることが検討されている。

[0003] リチウムと合金化する金属材料やこれらの金属の酸化物からなる負極活物質は、初回の充電時には正極活物質からのリチウムが負極活物質中に取り込まれるが、このリチウムの全てが放電時に取り出すことができるわけではなく、不特定量が負極活物質中に固定されてしまい、不可逆容量となる。下記特許文献1には、 SiO_x を負極活物質に用い、不可逆容量分のリチウムを予め補填する非水電解質二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-242590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の非水電解質二次電池では、初回充放電効率やサイクル特性は改善されるものの、高温保存時において酸化ガスが発生する課題があることを、我々は見出した。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決すべく、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解液を用いる非水電解質二次電池であって、前記正極は、リチウムと、金属元素Mとを含む酸化物を含み、前記金属元素Mは、コバルト、ニ

ッケルを含む群より選択される少なくとも一種を含み、前記負極は SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$)、BET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の黒鉛及びBET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料を含み、前記正極および前記負極に含まれるリチウム量の総和 a と、前記酸化物に含まれる前記金属元素 M の量 M_c との比率 a/M_c が、 1.01 より大きいことを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明の非水電解質二次電池によれば、高温保存時における酸化ガスの発生を抑制することができるので、高温保存特性を改善することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0009] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解質と、セパレータと、を備える。非水電解質二次電池の一例としては、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。

[0010] 〔正極〕

正極は、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ことが好適である。正極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルムが用いられる。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電材及び結着剤を含むことが好ましい。

[0011] 正極活物質は、リチウムと、金属元素 M とを含む酸化物を含み、前記金属元素 M は、コバルト、ニッケルを含む群より選択される少なくとも一種を含む。好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。リチウム含有遷移金属酸化物は、 Mg 、 Al 等の非遷移金属元素を含有するものであってもよい。具体例としては、コバルト酸リチウム、 Ni-Co-Mn 、 Ni-Mn-Al 、 Ni-Co-Al 等のリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。正極活物質は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いても

よい。

[0012] 〔負極〕

負極は、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ことが好適である。負極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルムが用いられる。負極活物質層は、負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン等を用いることもできるが、スチレンーブタジエンゴム（SBR）やポリイミド等を用いることが好ましい。結着剤は、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤と併用されてもよい。

[0013] 負極は、 SiO_x （ $x=0.5\sim1.5$ ）と、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の黒鉛と、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料を含む。

[0014] SiO_x 粒子は、表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層を有することが好ましい。被覆層は、 SiO_x よりも導電性の高い材料から構成される導電層である。被覆層を構成する導電材料としては、電気化学的に安定なものが好ましく、炭素材料、金属、及び金属化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0015] 表面の少なくとも一部を覆う導電性の被覆層を有する SiO_x 粒子のBET比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものが用いられる。好ましくは $1\sim5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0016] SiO_x と黒鉛との質量比は、 $1:99\sim50:50$ 、さらには $10:90\sim20:80$ が好ましい。負極活物質の総質量に対する SiO_x の割合が1質量%よりも低い場合は、 SiO_x を用いて高容量化するメリットが小さくなる。

[0017] 黒鉛のBET比表面積は、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ より大きことが好ましい。 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、 Li イオンの受け入れ性が低くなる傾向がある。黒鉛のBET比表面積は、 $1\sim4\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

[0018] BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料は、BET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$

以下であることが好ましい。さらに、BET比表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると、高温保存時における酸化ガスの発生を抑制する効果が低減する傾向がある。BET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きくなると、不可逆容量が大きくなりエネルギー密度が低下する傾向がある。

[0019] BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料としては、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上を有する、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、活性炭、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブが例示される。

[0020] BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料は、導電性材料であることが好ましい。

[0021] BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料は、 SiO_x に対して5～50質量%含まれることが好ましい。5質量%を下回ると、酸化ガス発生抑制効果が低下する恐れがある。ただし、5質量%を下回る場合でも、BET比表面積が大きい材料を用いれば、この限りではない。50質量%を上回ると、電池容量が低下する傾向がある。

[0022] [リチウム補填]

非水電解質二次電池は、不可逆容量分のリチウムが、予め補填されている。不可逆容量分のリチウムを予め補填する手段としては、負極に不可逆容量分のリチウムを予め補填するのが好適である。負極に不可逆容量分のリチウムを予め補填する手段としては、負極に電気化学的にリチウムを充電する方法、負極にリチウム金属を貼り付ける方法、負極表面にリチウムを蒸着する方法、負極活物質に予めリチウム化合物を補填する方法、が例示される。不可逆容量分のリチウムを予め補填する手段は、負極への補填のみに制限されず、セパレータや正極等に補填してもよい。

[0023] 正極活物質が、リチウムと、金属元素Mとを含む酸化物を含み、前記金属元素Mが、コバルト、ニッケルを含む群より選択される少なくとも一種を含む場合、正極および負極に含まれるリチウム量の総和 a と、上記の酸化物に含まれる金属元素Mの量 M_c との比率 a/M_c は、 1.01 より大きいことが

好ましく、1.03より大きいことがさらに好ましい。比率 a/M_c が上記範囲である場合、電池内に供給されるリチウムイオンの比率が非常に大きくなることになる。つまり、不可逆容量の補填の点で有利である。

[0024] 上記比率 a/M_c は、例えば、負極上へのリチウム金属箔を貼りつける量等によって、変動する。比率 a/M_c は、正極および負極中に含まれるリチウム量 a と正極活物質に含まれる金属元素 M の量 M_c を、それぞれ定量し、 a の量を金属元素 M の量 M_c で除することにより算出できる。

[0025] リチウム量 a および金属元素 M の量 M_c は、次のようにして定量できる。

まず、電池を、完全に放電した後、分解し、非水電解質を除去して、電池内部をジメチルカーボネートなどの溶媒を用いて洗浄する。次いで、正極および負極をそれぞれ所定の質量だけ採取し、ICP分析により、正極および負極に含まれるリチウム量を定量することにより、リチウム量モル量 a を求める。また、正極中のリチウム量の場合と同様にして、正極に含まれる金属元素 M の量 M_c をICP分析により定量する。

[0026] [非水電解質]

非水電解質の電解質塩としては、例えば $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類などを用いることができる。この中でも、イオン伝導性と電気化学的安定性の観点から、 $LiPF_6$ を用いることが好ましい。電解質塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これら電解質塩は、非水電解質1Lに対し0.8~1.5molの割合で含まれていることが好ましい。

[0027] 非水電解質の溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、などが挙げられる。鎖状炭酸エステ

ルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、メチルプロピオネート（MP）フルオロメチルプロピオネート（FMP）が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] [セパレータ]

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔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。

实施例

[0029] 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。

[0030] <第1 实施例>

<実験1>

(正極の作製)

コバルト酸リチウムと、アセチレンブラック（電気化学工業社製、HS100）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、質量比が95.0 : 2.5 : 2.5の割合になるように秤量、混合し、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加した。次に、これを混合機（プライミクス社製、T.K.ハイビスミックス）を用いて攪拌し、正極スラリーを調製した。次に、この正極スラリーを、アルミニウム箔から成る正極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延ローラにより圧延して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。尚、正極合剤層における充填密度は3.60 g / m²とした。

[0031] (負極の作製)

表面を炭素で被覆した SiO_x ($x=0.93$ 、平均一次粒子径： $6.0\text{ }\mu\text{m}$)と黒鉛(平均一次粒子径： $10\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $2.5\text{ m}^2/\text{g}$)とを、質量比 $10:90$ で混合したものを負極活物質として用いた。上記負極活物質と、人造黒鉛粉末(SP5030、日本黒鉛社製)(平均一次粒子径： $5\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $65\text{ m}^2/\text{g}$)と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)と、結着剤としてのSBR(スチレン-ブタジエンゴム)とを、質量比で $93:5:1:1$ となるように混合し、希釈溶媒としての水を添加した。これを、混合機(プライミクス社製、T. K. ハイビスミックス)を用いて攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、上記負極スラリーを、銅箔から成る負極集電体の両面に、負極合剤層の 1 m^2 当たりの質量が 190 g となるように均一に塗布した。次いで、これを大気中 105°C で乾燥させた後、圧延ローラにより圧延して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。尚、負極合剤層における充填密度は $1.60\text{ g}/\text{ml}$ とした。

[0032] 〔リチウム補填〕

上記作製した負極に、不可逆容量相当となる厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム箔を貼り付けて、リチウムを補填した。

[0033] 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、体積比が $3:7$ の割合となるように混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を、 $1.0\text{ mol}/\text{リットル}$ 添加して非水電解液を調製した。

[0034] 〔電池の組み立て〕

上記各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するようにセパレータを介して上記正極及び上記負極を渦巻き状に巻回して巻回電極体を作製した。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、 105°C で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して電池A1を作製した。電池A1の設計容量は8

00 mA hである。

[0035] <実験2>

負極の作製において、リチウム補填を行わなかったこと以外は、電池A1と同様にして電池A2を作製した。

[0036] <実験3>

負極の作製において、負極活物質と、CMCと、SBRとを、質量比98:1:1となるように混合し、また、リチウム補填を行わなかったこと以外は、電池A1と同様にして電池A3を作製した。

[0037] <実験4>

負極の作製において、負極活物質として、 SiO_x を用いず黒鉛（平均一次粒子径：10 μm 、BET比表面積：2.5 m^2/g ）のみを用い、また、リチウム補填を行わなかったこと以外は、電池A1と同様にして電池B1を作製した。

[0038] <実験5>

負極の作製において、負極活物質として、 SiO_x を用いず黒鉛（平均一次粒子径：10 μm 、BET比表面積：2.5 m^2/g ）のみを用い、負極活物質と、CMCと、SBRとを、質量比98:1:1となるように混合し、また、リチウム補填を行わなかったこと以外は、電池A1と同様にして電池B2を作製した。

[0039] （実験）

上記電池A1～A3及びB1～B2を、以下の条件で充放電し、下記（1）式で示す初回充放電効率を調べたので、その結果を表1に示す。

[0040] [充放電条件]

1. 0 it（800 mA）電流で電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流充電を行った後、4.2 Vの電圧で電流値が0.05 it（40 mA）となるまで定電圧充電を行った。10分間休止した後、1.0 it（800 mA）電流で電池電圧が2.75 Vとなるまで定電流放電を行った。

[0041] [初回充放電効率の算出式]

初回充放電効率（％）

$$= (1 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の充電容量}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

[0042] また、初回充放電後の電池を 1.0 it (800 mA) 電流で電池電圧が 4.2 V となるまで定電流充電を行った後、4.2 V の電圧で電流値が 0.05 it (40 mA) となるまで定電圧充電を行った後、80℃で2日間保存した。

[0043] 保存後の電池のガス発生量を調べたので、その結果を表1に示す。ガス発生量は、浮力法により測定した。具体的には、保存後の電池の水中における質量と保存前の電池の水中での質量との差分を、保存で発生したガス発生量とした。発生したガスの主成分は、酸化ガスであった。

[0044] [表1]

電池	負極活物質		SP5050の有無	37μm繊維の有無	初回充放電効率(%)	ガス発生量(cc)
	黒鉛(質量%)	SiO _x (質量%)				
A1	90	10	有	有	92	0.16
A2	90	10	有	無	83	0.15
A3	90	10	無	無	81	2.58
B1	100	～	有	無	90	0.16
B2	100	～	無	無	90	0.21

[0045] 表1から明らかなように、負極活物質としてBET比表面積が10 m²/g未満の黒鉛と、SiO_xとを用いる電池A1～A3については、BET比表面積が10 m²/g以上の材料を含むようにした電池A1及びA2は高温保存後のガス発生量が電池A2の約17分の1に激減している。一方、負極活物質として黒鉛のみを用いる電池B1及びB2については、BET比表面積が10 m²/g以上の材料を含むようにしても、高温保存後のガス発生量は、やや低下しているものの、負極活物質として黒鉛のみを用いた電池においては、そもそも、高温保存後のガス発生問題は生じていないことがわかる。

[0046] 上記実験例においては、負極活物質として黒鉛とSiO_xの質量比が10：

90のものを用いたが、負極活物質全体に対する SiO_x の質量比が増加するに従い、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料を含むようにすることで、ガス発生量低減効果は大きくなると考えられる。

[0047] <参考実験>

以下の参考実験においては、充放電前の電池にリチウム補填がなされた場合の a/M_0 比について検討した。

[0048] <参考実験1>

表面を炭素で被覆した SiO_x ($x=0.93$ 、平均一次粒子径： $5.0\text{ }\mu\text{m}$)を準備した。上記 SiO_x 1モルと $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2モルとを粉状態で混合して(SiO_x に対する LiOH の割合は20モル%となっている)、 SiO_x の表面に LiOH を付着させた。次に、 Ar 雰囲気中、 800°C で10時間熱処理することにより、内部にリチウムシリケート相が形成された SiO_x を作製した。この熱処理後の SiO_x をXRD(線源は $\text{CuK}\alpha$ である)で解析したところ、リチウムシリケートである Li_4SiO_4 と Li_2SiO_3 とのピークが確認された。

[0049] 上記リチウムシリケート相が形成された SiO_x と黒鉛との混合物を負極活物質として用い、負極活物質の総量に対する熱処理後の SiO_x の割合は5質量%としたこと以外は、実験例2と同様にして電池E1を作製した。

[0050] <参考実験2>

上記負極の作製において、負極活物質の総量に対する熱処理後の SiO_x の割合を10質量%としたこと以外は、参考実験1と同様にして電池E2を作製した。

[0051] <参考実験3、4>

負極の作製において、リチウムシリケート相を形成させていない SiO_x を負極活物質として用いたこと以外は、参考実験1及び参考実験2と同様にし、それぞれ電池Y1、Y2を作製した。

[0052] (実験)

上記電池E1、E2、Y1、Y2を、以下の条件で充放電し、上記(1)

式で示した初回充放電効率を調べたので、それらの結果を表2に示す。

[0053] 〔充放電条件〕

1. 0 i t (800 mA) 電流で電池電圧が4. 2 Vとなるまで定電流充電を行った後、4. 2 Vの電圧で電流値が0. 05 i t (40 mA) となるまで定電圧充電を行った。10分間休止した後、1. 0 i t (800 mA) 電流で電池電圧が2. 75 Vとなるまで定電流放電を行った。

[0054] 〔正極及び負極中のリチウム量 a と正極活物質に含まれる金属元素Mの量 M_c との比 a/M_c 〕

これらの電池において正極および負極中に含まれるリチウム量 a と、正極材料に含まれる金属元素Mの量 M_c とを、既述のように定量し、 a/M_c 比を算出した結果を、表2に示す。

[0055] [表2]

電池	a/M_c 比	SiO ₂ の割合 (質量%)	初回充放電効率 (%)
E1	1. 03	5	90
Y1	1. 01		87
E2	1. 05	10	88
Y2	1. 01		84

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極及び非水電解液を用いる非水電解質二次電池であって、
前記正極は、リチウムと、金属元素Mとを含む酸化物を含み、前記金属元素Mは、コバルト、ニッケルを含む群より選択される少なくとも一種を含み、
前記負極は SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$)、BET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の黒鉛及びBET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料を含み、
前記正極および前記負極に含まれるリチウム量の総和 a と、前記酸化物に含まれる前記金属元素Mの量 M_c との比率 a/M_c が、 1.0 より大きい、
非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記BET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料のBET比表面積は、 $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記BET比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の材料は、導電性物質である、請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/052, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/054481 A1 (Toyota Industries Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), entire text; fig. 1 to 23 & JP 2013-101921 A & JP 2013-101920 A & JP 2013-110105 A & JP 2013-110104 A & JP 2013-131486 A	1-3
Y	JP 2007-242590 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraph [0006] (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-023686 A (Sony Corp.), 26 January 2001 (26.01.2001), paragraph [0049] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2014 (16.12.14)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004690

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-041807 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 February 2013 (28.02.2013), paragraph [0130] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0566(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. H01M10/052, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/0566

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/054481 A1（株式会社豊田自動織機）2013.04.18, 全文, 図1-23 & JP 2013-101921 A & JP 2013-101920 A & JP 2013-110105 A & JP 2013-110104 A & JP 2013-131486 A	1-3
Y	JP 2007-242590 A（日立マクセル株式会社）2007.09.20, 段落【0006】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2001-023686 A（ソニー株式会社）2001.01.26, 段落【0049】 （ファミリーなし）	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

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）

市川 篤

4 K

9 5 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-041807 A (三菱化学株式会社) 2013.02.28, 段落【0130】 (ファミリーなし)	1 - 3