

(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3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/037111 A1

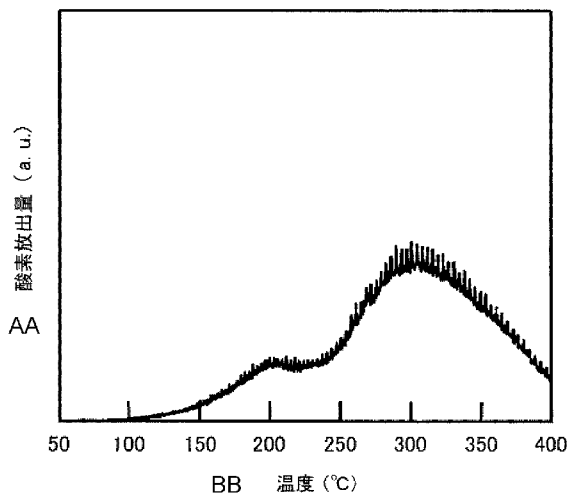
- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074787
- (22) 国際出願日: 2013年9月13日(13.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 宏明(KONISHI Hiroaki); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 軍司 章(GUNJI Akira); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 遠山 達哉(TOYAMA Tatsuya); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 馮 孝亮(FENG Xiaoliang); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 古月 翔(FURUTSUKI Sho); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: ポーレル特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1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, 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).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY USING SAID POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極活物質およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

図 2



AA Amount of oxygen released  
BB Temperature (°C)

(57) Abstract: This invention provides a positive-electrode active material for use in lithium-ion secondary batteries. Said positive-electrode active material allows the provision of a lithium-ion secondary battery that balances capacity and safety, with both being improved over existing lithium-ion secondary batteries. This positive-electrode active material is characterized by containing a lithium/transition-metal oxide that can be represented by the compositional formula  $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  (with  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.2 < y < 0.4$ ,  $0 < z < 0.06$ , and  $-1 \leq \delta \leq 1$ , with M representing one or more elements selected from among metals having valences of at least 5).

(57) 要約: 容量及び安全性の両方の項目を従来よりも高いレベルでバランスさせたリチウムイオン二次電池を提供することが可能な、リチウムイオン二次電池用正極活物質を提供する。本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.2 < y < 0.4$ ,  $0 < z < 0.06$ ,  $-1 \leq \delta \leq 1$ , Mは5個以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種) で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする。

WO 2015/037111 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極活物質およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質およびそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、ニッケル水素電池や鉛電池等の二次電池に比べて重量当たりのエネルギー密度が高いことから小型化に有利であり、携帯用パソコンや携帯電話機等の小型電子機器に広く用いられている。近年、リチウムイオン二次電池の用途は、大型電気機器（例えば、HEV（ハイブリッド自動車）やEV（電気自動車）などの自動車用動力電源や、電力貯蔵用電源）にも拡大してきている。リチウムイオン二次電池をこれらの大型電気機器に適用するためには、小型電子機器の場合よりも、はるかに高い出力と容量とを実現することに加えて、絶対的な容積が大きくなるが故により高い安全性を確保することが重要である。

[0003]  $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ （MはCo, Ni, Mn等の遷移金属元素である）で示される層状固溶体は高容量が期待できる正極活物質である。層状固溶体は、高容量だが電気化学的に不活性な $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と、容量は小さいが電気化学的に活性な $\text{LiMO}_2$ とを固溶させ、高容量を引き出しつつ、高いサイクル特性を維持するものである。層状固溶体は、層状酸化物系の正極活物質のLiを富化した組成 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ として表現されることもある。

[0004] 特許文献1（特開2011-71090号公報）には、高い充電電圧でのサイクル特性を向上させるために、前記正極活物質が、 ${}_x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-q}\text{Nb}_q]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiM}_{1-r}\text{Nb}_r\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < xq + (1-x)r \leq 0.3$ 、 $0 \leq q \leq 0.3$ 、 $0 \leq r \leq 0.3$ 、M: Ni, Co

、Mnよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素)で表わされるニオブを含むLi含有遷移金属酸化物であることを特徴とするリチウムイオン二次電池が開示されている。

[0005] また特許文献2(特開2005-235628号公報)には、高エネルギー密度化を目的として、一般式 $Li [Li_x Mn_{1-x-y-z} Ni_y Z_z] O_2$  (I) (式中ZはV、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうちの少なくとも1種、 $0 < z < 0.2$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.7$ 、 $0.2 < x + y + z < 1$ )で示される単斜晶の構造を有する複合酸化物を活性物質として含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極が開示されている。

[0006] また特許文献3(特開2009-206100号公報)には、高いサイクル特性及び高い放電特性を有するリチウム電池を提供するために、化学式1のリチウム金属酸化物を含む正極活性物質： $<化1> Li [Li_x Me_y M_z] O_{2+d}$ 、前記式で、 $x + y + z = 1$ ； $0 < x < 0.33$ 、 $0 < z < 0.1$ ； $0 \leq d \leq 0.1$ であり、前記Meは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Mg、Zr及びBからなる群から選択された一つ以上の金属であり、前記Mは、Mo、W、Ir、Ni及びMgからなる群から選択された一つ以上の金属である、が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2011-71090号公報  
特許文献2：特開2005-235628号公報  
特許文献3：特開2009-206100号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 層状固溶体は、 $LiMO_2$ で表される層状化合物と比較して、結晶構造の安定性が比較的低いことから、構造崩壊に伴って酸素を放出しやすい。酸素は

助燃性ガスであり、酸素が電池内に放出され、温度が高くなると有機電解液と反応する恐れがある。また酸素が放出されると電池内部の圧力が高まり、万一、異常圧力になると、電池が破損する恐れがある。したがって、酸素の放出を抑制し、熱安定性を向上させることが望まれる。

[0009] すなわち、リチウムイオン二次電池を大型電気機器に適用する場合、容量及び安全性の両方の項目を、小型電子機器の場合よりも高いレベルでバランスさせることが非常に重要であり、その観点で更なる改善が強く望まれていた。

[0010] 上述した特許文献では、リチウムイオン二次電池の電池特性（エネルギー密度、サイクル特性等）を向上させることはできるが、容量及び安全性の両方の項目を、小型電子機器の場合よりも高いレベルでバランスさせることについては記載されていない。

[0011] 本発明の目的は、上記事情に鑑み、大型電気機器に適用すべく、容量及び安全性の両方の項目を小型電子機器の場合よりも高いレベルでバランスさせたリチウムイオン二次電池を提供すること、及びそのようなりチウムイオン二次電池を実現させるための正極活物質を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一態様は、上記目的を達成するため、リチウムイオン二次電池用の正極活物質は、組成式  $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは5価以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種) で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、容量及び安全性の両方の項目を従来よりも高いレベルでバランスさせたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]層状固溶体と層状化合物をそれぞれ正極活物質として用いた正極の酸素放出量と温度との関係を示すグラフである。

[図2]実施例5の正極活物質を用いた正極の酸素放出量と温度との関係を示すグラフである。

[図3]本発明に係るリチウムイオン二次電池の1例を示す半断面模式図である。

[図4]比較例5の粉末X線回折パターンである。

### 発明を実施するための形態

[0015] リチウムイオン二次電池には、安全性の観点から酸素の放出を抑制することが望まれる。図1は、正極を真空中室温から400℃まで昇温し、質量分析を行ったときの酸素放出量と温度との関係を示すグラフである。より詳細に説明すると、図1は、組成式 $Li_{1.2}Ni_{0.133}Mn_{0.533}Co_{0.133}O_2$ で表される層状固溶体（符号1のグラフで示す）、組成式 $LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$ で表される層状化合物（符号2のグラフで示す）をそれぞれ使用して正極を作成し、リチウムイオン二次電池を作成した後、初回充電時に4.6Vまで充電した後、正極のみを加熱した際の酸素放出量を、昇温脱離ガス分析装置(TDS-MS)で測定した結果である。ここで、層状固溶体とは、岩塩型層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、遷移金属に対しLiを過剰に含む材料のことを示す。

[0016] 図1に示したように、層状固溶体1は、150℃以下の温度領域においても酸素放出が観測され、層状化合物2と比して、酸素放出が開始される温度が低い。この結果は、層状固溶体が層状化合物よりも熱安定性が低いことを示している。これは、層状固溶体の結晶構造の安定性が低く、構造崩壊に伴って酸素を放出しやすいためである。

[0017] 本発明者らは、層状固溶体のマンガン(Mn)サイトを、5価以上の価数を有する金属元素(M)で特定の割合、置換することで、結晶からの酸素放出を効果的に抑制可能なことを見出した。本発明は、該知見に基づくものである。

[0018] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、組成式 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.2 < y < 0.4$ ,  $0$

$0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは5個以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種)で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする。

[0019] また、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の他の一態様は、組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、MはMo, W, Nbから選択される少なくとも1種の元素)で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする。

[0020] また、本発明の他の一態様は、正極、負極、および非水溶媒と支持塩とを含む非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池において、前記正極は、正極活物質として、組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは5個以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種)で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする。

[0021] また、本発明の他の一態様は、正極、負極、および非水溶媒と支持塩とを含む非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池において、前記正極は、正極活物質として、組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、MはMo, W, Nbから選択される少なくとも1種の元素)で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とする。

[0022] 以下、本発明に係る実施形態について、より具体的に説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施の形態に限定されることはなく、要旨を変更しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

[0023] (リチウムイオン二次電池の正極活物質)

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極活物質として、組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは5個以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種)で表わされるリチウム遷移金属酸化物

を含む。

- [0024] 図2に、正極活物質が後述する実施例5であるものを使用した正極のTDS-MSの測定結果を示す。測定装置には、昇温脱離分析装置（電子科学株式会社（ESCO, Ltd.）製、型式：EMD-WA-1000）を用いた。測定は真空中、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行い、初回充電時に4.6Vまで充電した後、正極のみを加熱した際の酸素放出量を測定した。
- [0025] 図1と図2を比較すると、実施例の正極活物質は、従来の層状固溶体1と比して酸素放出が開始される温度が高い。このことから、本発明に係る正極活物質は、従来の層状固溶体よりもより酸素を放出しにくく、熱的に安定であることがわかる。上記測定は真空中で行っているが、電池内の環境（大気圧）においても、酸素放出温度の相対的な関係は、図1、2に示したものと変わらないと考えられる。したがって、従来の層状固溶体よりも酸素を放出しにくい（熱的に安定である）本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、より電池の安全性を高めることができる。
- [0026] 金属元素（M）は、5価以上のものであれば上述した酸素放出抑制の効果を得ることができる。これは、5価以上の価数を有する金属元素は、充電状態（酸化状態）において安定して結晶中に存在できるためであると考えられる。Mとしては、例えばモリブデン（Mo）、タングステン（W）、ニオブ（Nb）が好適である。これらの金属元素は単独でもよいが、複数を組み合わせても良い。
- [0027] リチウム遷移金属酸化物中のMの比率 $z$ は、「 $0 < z < 0.06$ 」であることが好ましく、「 $0.02 \leq z \leq 0.04$ 」であることがより好ましい。「 $z = 0$ 」の場合、酸素放出抑制の効果を得ることができない。一方、「 $0.06 \leq z$ 」の場合、金属元素Mの割合が高過ぎて材料の抵抗が上昇し、容量が低下する。Mとして複数種の金属元素を用いる場合には、その総比率が上記範囲内にあればよい。
- [0028] 金属元素（M）は、リチウム遷移金属酸化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{0.8-y-z}\text{O}_{2-\delta}$ に固溶している必要がある。正極活物質について粉末X線回折測定（XR

D (X-ray powder Diffraction) 測定) を行った場合に、得られた正極活物質  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{0.8-y-z}\text{O}_{2-\delta}$  の最強線のピーク強度を  $I_a$  とし、前記リチウム遷移金属酸化物以外の、Mを含む化合物 (Mを含む不純物相) の最強線の強度を  $I_b$  としたときに、 $I_b/I_a$  が  $1/50$  以下であることが好ましい。 $I_b/I_a$  が  $1/50$  を超える場合、金属元素 (M) がリチウム遷移金属酸化物  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{0.8-y-z}\text{O}_{2-\delta}$  中に十分に固溶していないおそれがある。

[0029] 正極活物質には上述した  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{0.8-y-z}\text{O}_{2-\delta}$  の他、原料などに由来する不純物が含まれることがある。不純物としては、例えば  $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$  等が挙げられる。

[0030] リチウム遷移金属酸化物中の Li の比率  $x$  は、「 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 」であることが好ましく、「 $1.0 \leq x \leq 1.05$ 」であることがより好ましい。「 $x < 0.95$ 」の場合、反応に寄与する Li の量が減り高容量が得られない。一方、「 $1.1 < x$ 」の場合、固溶せずに粒子表面に存在する Li があり、放電容量が低下する。

[0031] リチウム遷移金属酸化物中の Ni の比率  $y$  は、「 $0.2 < y < 0.4$ 」であることが好ましく、「 $0.3 < y < 0.39$ 」であることがより好ましい。「 $y \leq 0.2$ 」の場合、反応に寄与する Ni の量が減り高容量が得られない。一方、「 $0.4 \leq y$ 」の場合、Ni の価数が高くなり、Ni が関与した充放電容量が低減し、高容量が得られない。

[0032] 本発明に係る正極活物質のリチウム遷移金属酸化物では、高電圧とするために、Ni の比率  $y$  を比較的大きい値とし、その代わりに Li の比率  $x$  を比較的小さい値としている。このように Ni 含有量が多い場合には、Mo、W、Nb の添加が容量低下抑制の上で効果的である。

[0033] リチウム遷移金属酸化物の組成式における  $\delta$  は、酸素量を示す。本値は、Li、Ni、Mn の比が決まると、それに合わせて決まるものである。

[0034] 本発明に係る正極活物質は、酸素放出を抑制することができ、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。特に、酸素が放出されやすい

電池の初充電過程において、顕著な効果を奏することができる。

[0035] また、電池の使用温度領域で正極から酸素が放出されると、放出された酸素と電解液が反応し、電解液が分解するため電池中の電解液量が減少し、電池の性能が低下する（寿命が低下する）。本発明に係る正極活物質は、酸素放出を抑制することができるので、リチウムイオン二次電池の長寿命化にも効果的である。

[0036] （リチウムイオン二次電池）

次に、リチウムイオン二次電池の構成について説明する。図3は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の1例を示す半断面模式図である。図3に示したように、リチウムイオン二次電池30は、集電体の両面に正極材料を塗布した正極21と、集電体の両面に負極材料を塗布した負極22と、セパレータ23とを有する電極群を備える。正極21及び負極22は、セパレータ23を介して捲回され、捲回体の電極群を形成している。この捲回体は電池缶24に挿入される。さらに、電池缶24の内部には、非水溶媒と支持塩とを含む非水電解液（図示せず）が注入されている。

[0037] 負極22は、負極リード片26を介して、電池缶24に電氣的に接続される。電池缶24には、パッキン28を介して、密閉蓋27が取り付けられる。正極21は、正極リード片25を介して、密閉蓋27に電氣的に接続される。捲回体は、絶縁板29によって絶縁される。なお、電極群は、図3に示した捲回体に限定されるものではなく、セパレータ23を介して正極21と負極22とを積層した積層体でもよい。また、コイン状、円筒状、角形状、アルミラミネートシート状等であってもよい。

[0038] リチウムイオン二次電池を構成する正極21は、正極集電体（例えばアルミニウム箔）の片面または両面に正極活物質を含む正極合剤スラリーを塗布・乾燥させた後、ロールプレス機などを用いて圧縮成形して、所定の大きさに切断することで作製される。同様に、リチウムイオン二次電池を構成する負極22は、負極集電体（例えば銅箔）の片面または両面に負極活物質を含む負極合剤スラリーを塗布・乾燥させた後、ロールプレス機などを用いて圧

縮成形して、所定の大きさに切断することで作製される。

[0039] 正極 2 1 に用いられる正極活物質は、上述した本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いる。本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を正極に使用することにより、容量及び安全性の両方の項目を従来よりも高いレベルでバランスさせたリチウムイオン二次電池を提供することができる。本発明に係るリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有するので、例えば電気自動車に対して好ましく使用することができる。

[0040] 負極 2 2 に用いられる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出することができる物質であれば特に限定されない。リチウムイオン二次電池において一般的に使用されている物質を負極活物質として使用することができる。例えば、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化炭素類）、リチウム合金等を例示することができる。これらいずれかの単独または 2 種以上の混合物を用いることができる。負極活物質に対して、バインダ、増粘剤、導電材、溶媒等を必要に応じて混合して負極合剤スラリーが作製される。

[0041] 非水電解液に含まれる非水溶媒及び支持塩としては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用されているものを使用することができる。非水溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルアセテート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジメトキシエタン等を例示することができる。また支持塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等を例示することができる。

[0042] セパレータ 2 3 としては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用されているものを使用することができる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレンとエチレンとの共重合体等のポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布等を例示することができる。電池缶 2 4 および密閉蓋 2 7 としては、アルミニウムやステンレス鋼が好ましく用いられる。

## 実施例

[0043] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0044] (実施例 1～12 及び比較例 1～8 のリチウムイオン二次電池の作製)

### (1) 正極活物質の作製

正極活物質の原料として、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ニッケル ( $\text{NiCO}_3$ )、炭酸マンガン ( $\text{WO}_3$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) を、後述する表 1 の組成となるように所定量秤量し、ボールミルで混合して前駆体を得た。得られた前駆体を大気中、 $500^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物をペレット化した後、大気中において  $850\sim 1050^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成してリチウム遷移金属酸化物を得た。得られたリチウム遷移金属酸化物ペレットをメノウ乳鉢で粉碎し、 $45\ \mu\text{m}$  のふるいで分級して正極活物質とした。

[0045] (2) 正極の作製

まず、上記で用意した正極活物質 (86 質量%)、導電剤 (7 質量%)、バインダ (7 質量%、ポリフッ化ビニリデン、株式会社クレハ製) および溶媒 (N-メチル-2-ピロリドン) を調合して正極合剤スラリーを作製した。導電剤としては、黒鉛とカーボンブラックとの混合物を用いた。正極活物質が酸化物であって電気抵抗率が比較的高いことから、それらの電気伝導性を補うために導電剤を混合した。

[0046] 次に、これらの正極合剤スラリーを、厚み  $20\ \mu\text{m}$  のアルミ集電体箔上に塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で乾燥し、プレスにて電極密度が  $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$  になるように圧縮成形して電極板を得た。その後、電極板を直径  $15\ \text{mm}$  の円盤状に打ち抜き、リチウムイオン二次電池用正極を作製した。

[0047] (3) 負極の作製

負極活物質 (92 質量%)、バインダ (8 質量%、ポリフッ化ビニリデン

、株式会社クレハ製）および溶媒（N-メチル-2-ピロリドン）を調合して負極合剤スラリーを作製した。負極活物質としては、金属リチウム（Li）を用いた。

[0048] 次に、これらの負極合剤スラリーを、厚み20 $\mu$ mのアルミ集電体箔上に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで乾燥し、プレスにて電極密度が2.2g/cm<sup>3</sup>になるように圧縮成形して電極板を得た。その後、電極板を直径15mmの円盤状に打ち抜き、リチウムイオン二次電池用負極を作製した。

[0049] （4）非水電解液の作製

非水電解液の非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）およびジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒（体積比=33：67）を調合した。次に、該混合溶媒に対して、支持塩として六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1mol/Lとなるように溶解させ、非水電解液を作製した。

[0050] （5）リチウムイオン二次電池の作製

上記で作製した正極、負極および非水電解液を使用して、リチウムイオン二次電池を作製した。電池缶24および密閉蓋27にはステンレス鋼を用い、セパレータ24には厚さ30 $\mu$ mの多孔性のポリエチレンフィルムを用い、絶縁性板29にはフッ素樹脂を用いた。また、図3に示したように、セパレータ23は、正極21と電池缶24との間、負極22と電池缶24との間にも配置し、電池缶24を通じて正極21と負極22とが短絡しない構成とした。

[0051] （試験評価）

（a）充放電試験（放電容量評価）

上記で用意したリチウムイオン二次電池について、以下の充放電試験を実施し、放電容量を評価した。試作電池に対し、充電は0.05C相当の電流で上限電圧を4.6V、放電は0.05C相当の電流で下限電圧を2.5Vとした充放電試験を行った。各実施例及び比較例において、高出力が得られる4.6～3.5Vの領域における放電容量を、後述する比較例1において4.6～3.5Vの領域における放電容量で除した値を放電容量比とした。

結果を後述する表 2 に示す。

[0052] (b) 酸素放出量測定 (熱安定性評価)

上記で用意したリチウムイオン二次電池について、初回充電時において 4.6 V (満充電状態) まで充電した後の酸素放出量を測定し、熱安定性を評価した。まず、上記で用意したリチウムイオン二次電池に対して、初回充電時において 4.6 V (満充電状態) まで充電した後、電池を解体し、正極を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄した。その後、真空中、室温から 400°C まで、5°C/min の速度で昇温し、そのときの酸素放出量を測定した。測定装置には昇温脱離分析装置 (電子科学株式会社 (ESCO, Ltd.) 製、型式: EMD-WA-1000) を用いた。各実施例及び比較例において計測された酸素放出量を、後述する比較例 1 の酸素放出量で除した値を酸素放出量比とした。結果を表 2 に併記する。

[0053]

[表1]

表1 実施例1~12及び比較例1~8の正極活物質

|       | 正極活物質組成 |        |                     |              |
|-------|---------|--------|---------------------|--------------|
|       | Li (x)  | Ni (y) | M (z)               | Mn (0.8-y-z) |
| 実施例1  | 1       | 0.34   | Mo (0.02)           | 0.44         |
| 実施例2  | 1       | 0.33   | Mo (0.04)           | 0.43         |
| 実施例3  | 1       | 0.34   | W (0.02)            | 0.44         |
| 実施例4  | 1       | 0.34   | Nb (0.02)           | 0.44         |
| 実施例5  | 1.1     | 0.24   | Mo (0.02)           | 0.54         |
| 実施例6  | 1       | 0.39   | Mo (0.02)           | 0.39         |
| 実施例7  | 1       | 0.33   | Mo (0.02) W (0.02)  | 0.43         |
| 実施例8  | 1       | 0.33   | Mo (0.02) Nb (0.02) | 0.43         |
| 実施例9  | 1       | 0.33   | W (0.02) Nb (0.02)  | 0.43         |
| 実施例10 | 0.95    | 0.34   | Mo (0.02)           | 0.44         |
| 実施例11 | 1.05    | 0.34   | Mo (0.02)           | 0.44         |
| 実施例12 | 1.1     | 0.34   | Mo (0.02)           | 0.44         |
| 比較例1  | 1.2     | 0.2    | -                   | 0.6          |
| 比較例2  | 1.1     | 0.32   | Mo (0.06)           | 0.42         |
| 比較例3  | 1       | 0.34   | Mg (0.02)           | 0.44         |
| 比較例4  | 1       | 0.34   | Fe (0.02)           | 0.44         |
| 比較例5  | 1       | 0.34   | V (0.02)            | 0.44         |
| 比較例6  | 0.9     | 0.35   | Mo (0.02)           | 0.43         |
| 比較例7  | 1.2     | 0.35   | Mo (0.02)           | 0.43         |
| 比較例8  | 1       | 0.44   | Mo (0.02)           | 0.34         |

[0054]

[表2]

表2 実施例1～12及び比較例1～8のリチウムイオン二次電池の評価結果

|       | 放電容量比 | 酸素放出量比 |
|-------|-------|--------|
| 実施例1  | 1.21  | 0.43   |
| 実施例2  | 1.13  | 0.21   |
| 実施例3  | 1.18  | 0.45   |
| 実施例4  | 1.09  | 0.54   |
| 実施例5  | 1.02  | 0.64   |
| 実施例6  | 1.01  | 0.18   |
| 実施例7  | 1.09  | 0.41   |
| 実施例8  | 1.07  | 0.42   |
| 実施例9  | 1.05  | 0.46   |
| 実施例10 | 1.05  | 0.41   |
| 実施例11 | 1.16  | 0.4    |
| 実施例12 | 1.09  | 0.46   |
| 比較例1  | 1     | 1      |
| 比較例2  | 0.98  | 0.38   |
| 比較例3  | 0.96  | 0.94   |
| 比較例4  | 0.97  | 0.93   |
| 比較例5  | 1.2   | 0.89   |
| 比較例6  | 0.87  | 0.48   |
| 比較例7  | 0.84  | 0.43   |
| 比較例8  | 0.91  | 0.17   |

[0055] 表2に示したように、本発明に係る正極活物質を用いた実施例1～12は、放電容量及び酸素放出量の両方の項目において比較例1～8よりも高い値

を示した（放電容量比1以上かつ酸素放出量比0.65未満）。特に、実施例1～3、11では放電容量比が大きかった。

[0056] 比較例2は、酸素放出量比は0.65未満であったものの、放電容量比が小さいことが分かる。これは、Moの置換量 $z$ が多いためであると考えられる。実施例1、2、比較例2より、Moの置換量は、 $0.02 \leq z \leq 0.04$ であると、より放電容量が大きく、酸素放出量が少なくなることが分かった。

[0057] また、実施例1、3、4では、放電容量比が高く、酸素放出量比が小さいが、比較例3及び4は、放電容量が低下し、酸素放出量の低減効果も小さかった。これは、Mとして、価数が5価未満であるMg、Feでは酸素放出量低減の効果が無いためであると考えられる。比較例5では、放電容量は向上したが、酸素放出量低減の効果が無かった。これは、Vが結晶中に十分に固溶されず、分離した状態となったためであると考えられる。

[0058] 上記比較例5の粉末X線回折測定を行った。測定装置には、粉末X線回折装置（株式会社リガク製、型式：Rint-2200 Ultima II）を用いた。測定条件は、X線としてCu-K $\alpha$ 線を用い、X線出力を40kV $\times$ 140mAとし、走査範囲を $2\theta = 10 \sim 70 \text{ deg}$ とし、走査速度を $1.0 \text{ deg/min}$ とし、ステップを $0.02^\circ$ とした。検出された回折ピークの同定には、X線回折標準データ集であるICDD（International Centre for Diffraction Data）を利用した。

[0059] 図4は比較例5の粉末X線回折パターンの一例を示す図である。図4に示したように、比較例5の正極活物質は、主相（ $\text{LiNi}_{0.34}\text{Mo}_{0.02}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_x$ ）と、Mを含む化合物（バナジウム酸化物及びリチウムバナジウム酸化物）とが観測された。主相の最強線の強度を $I_a$ とし、Mを含む化合物（バナジウム酸化物、およびリチウムバナジウム酸化物）の最強線の強度を $I_b$ としたときに、 $I_b/I_a$ が0.02であった。このことから、Vはリチウム遷移金属酸化物中に十分に固溶していないことがわかった。

- [0060] 比較例6及び7は、酸素放出量比は0.65未満であったものの、放電容量が低下した。これは、比較例6ではLiが0.9と少なく、比較例7ではLiが1.2と多すぎたためであると考えられる。比較例8は、酸素放出量比は0.65未満であったものの、放電容量が低下した。これは、Niが0.44と多すぎたためであると考えられる。
- [0061] また、実施例1、5、6を比較すると、Niの比率が高いほど、酸素放出量比が小さい。この結果から、Niの比率が高いほど、Moの添加による酸素放出抑制の効果が大きいことが分かる。
- [0062] また、実施例7～9のように、Mとして複数の元素を用いても、放電容量比が高く、酸素放出量比が小さくなることが分かる。
- [0063] 以上説明したように、本発明によれば、容量及び安全性の両方の項目を従来よりも高いレベルでバランスさせたリチウムイオン二次電池を提供することが可能な、リチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することができることが実証された。本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、特に、電池容量が大きい産業用など大型電気機器、自動車に好適である。
- [0064] なお、上述した実施形態や実施例は、本発明の理解を助けるために説明したものであり、本発明は、記載した具体的な構成のみに限定されるものではない。例えば、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。すなわち、本発明は、本明細書の実施形態や実施例の構成の一部について、削除・他の構成に置換・他の構成の追加をすることが可能である。

## 符号の説明

- [0065] 1… $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ の酸素放出量と温度との関係を示すグラフ、2… $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の酸素放出量と温度との関係を示すグラフ、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…電池缶、25…正極リード片、26…負極リード片、27…密閉蓋、28…

パッキン、 29…絶縁板、 30…リチウムイオン二次電池。

## 請求の範囲

- [請求項1] 組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは5価以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種)で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記Mは、Mo、W、Nbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記正極活物質は、粉末X線回折図形における前記リチウム遷移金属酸化物の最強線の強度を $I_a$ とし、前記リチウム遷移金属酸化物以外のMを含む化合物の最強線の強度を $I_b$ としたときに、 $I_b/I_a$ が $1/50$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 請求項2または3に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属酸化物中のNiの比率yが、 $0.3 < y < 0.39$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 請求項2または3に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属酸化物中のMの比率zが、 $0.02 \leq z \leq 0.04$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 正極、負極、および非水溶媒と支持塩とを含む非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池において、前記正極は、活物質として、組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y}$

$-_z O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは5個以上の価数を有する金属元素から選択される少なくとも1種)で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項7]

請求項6に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記Mは、Mo, W, Nbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項8]

請求項6に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記正極活物質は、粉末X線回折図形における前記リチウム遷移金属酸化物の最強線の強度を $I_a$ とし、前記リチウム遷移金属酸化物以外のMを含む化合物の最強線の強度を $I_b$ としたときに、 $I_b / I_a$ が $1 / 50$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項9]

請求項7または8に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記リチウム遷移金属酸化物中のNiの比率 $y$ が、 $0.3 < y < 0.39$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項10]

請求項7または8に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記Mの比率 $z$ が、 $0.02 \leq z \leq 0.04$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**補正された請求の範囲**  
**[2014年3月27日(27.03.2014)国際事務局受理]**

- [請求項1] (補正後)
- 組成式が、 $Li_xNi_yM_zMn_{0.8-y-z}O_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、MはMo、W、Nbから選択される少なくとも1種の元素である) で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項2] (削除)
- [請求項3] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記正極活物質は、粉末X線回折図形における前記リチウム遷移金属酸化物の最強線の強度を $I_a$ とし、前記リチウム遷移金属酸化物以外のMを含む化合物の最強線の強度を $I_b$ としたときに、 $I_b/I_a$ が $1/50$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項4] (補正後)
- 請求項1または3に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属酸化物中のNiの比率 $y$ が、 $0.3 < y < 0.39$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項5] (補正後)
- 請求項1または3に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属酸化物中のMの比率 $z$ が、 $0.02 \leq z \leq 0.04$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項6] (補正後)
- 正極、負極、および非水溶媒と支持塩とを含む非水電解液を備えた

リチウムイオン二次電池において、

前記正極は、活物質として、組成式が、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{0.8-y-z}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.2 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.06$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、MはMo, W, Nbから選択される少なくとも1種の元素である) で表わされるリチウム遷移金属酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項7] (削除)

[請求項8] 請求項6に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記正極活物質は、粉末X線回折図形における前記リチウム遷移金属酸化物の最強線の強度を $I_a$ とし、前記リチウム遷移金属酸化物以外のMを含む化合物の最強線の強度を $I_b$ としたときに、 $I_b/I_a$ が $1/50$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項9] (補正後)

請求項6または8に記載のリチウムイオン二次電池において、前記リチウム遷移金属酸化物中のNiの比率 $y$ が、 $0.3 < y < 0.39$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項10] (補正後)

請求項6または8に記載のリチウムイオン二次電池において、前記Mの比率 $z$ が、 $0.02 \leq z \leq 0.04$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 条約第19条（1）に基づく説明書

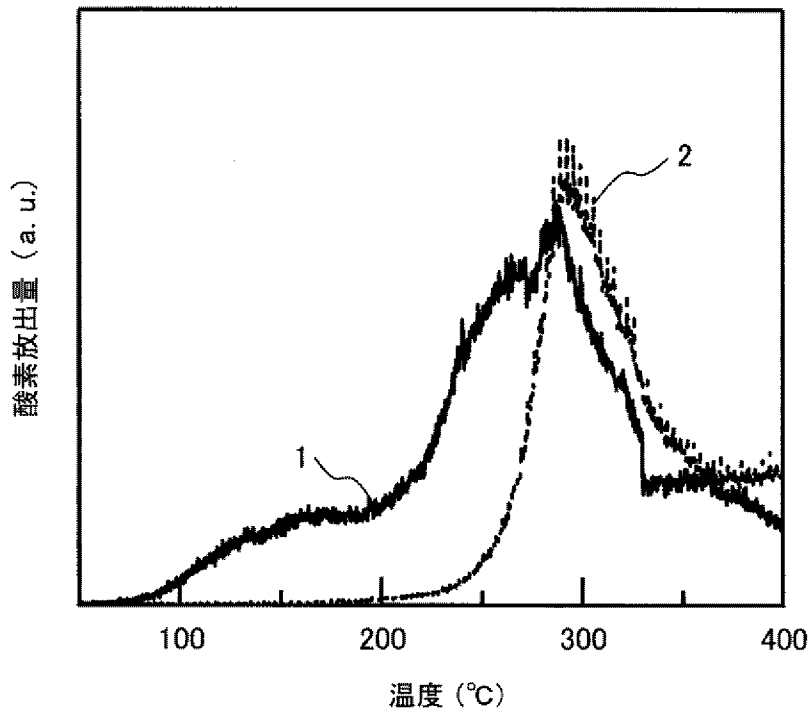
請求の範囲第1項は、請求の範囲第2項の限定事項を追加したものである。また、請求の範囲第6項は、請求の範囲第7項の限定事項を追加したものである。

上記補正に伴い、請求の範囲第2項及び第7項を削除した。また、請求の範囲第4項及び第5項の引用項を「請求項1または3」に修正し、請求の範囲第9項及び第10項の引用項を「請求項6または8」に修正した。請求の範囲第3項及び第8項は、現状のままである。

上記補正によって、比較例5は本願発明に含まれないものとなった。

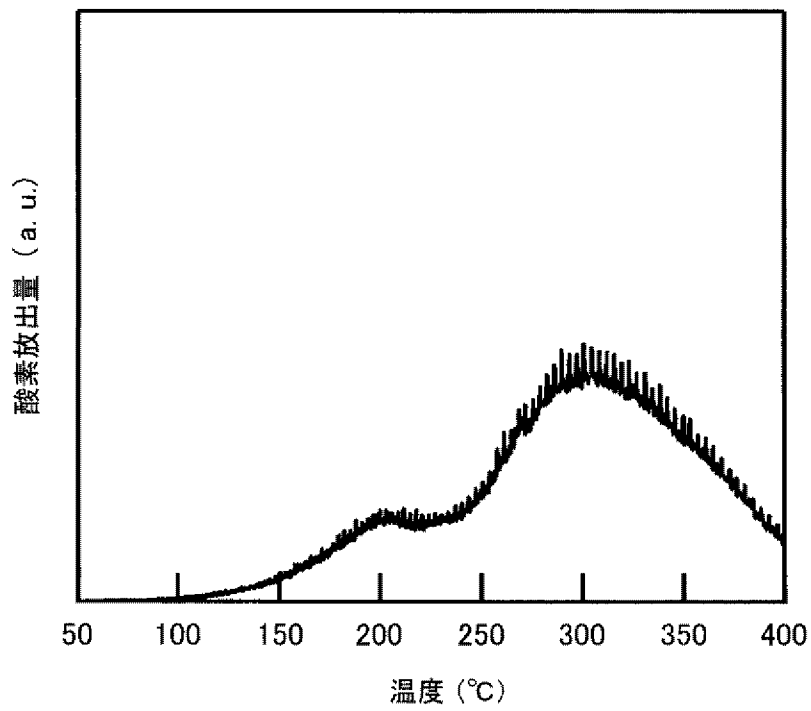
[図1]

図 1



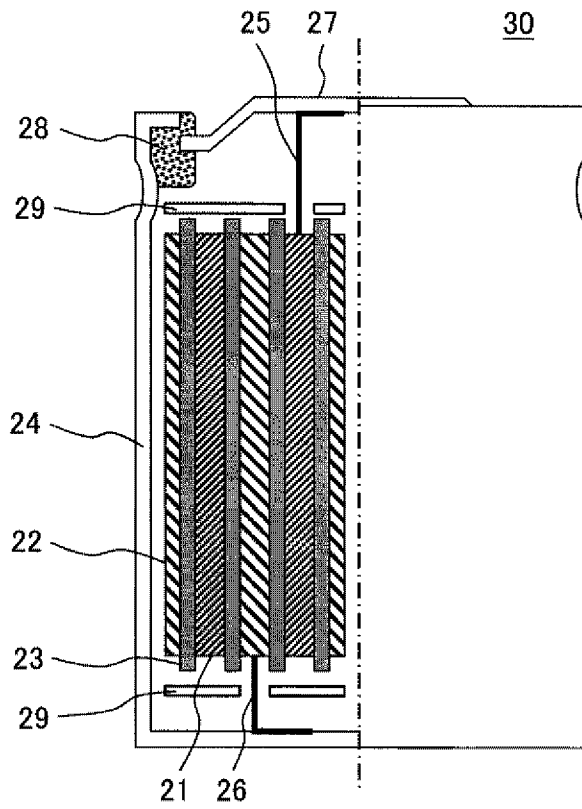
[図2]

図 2



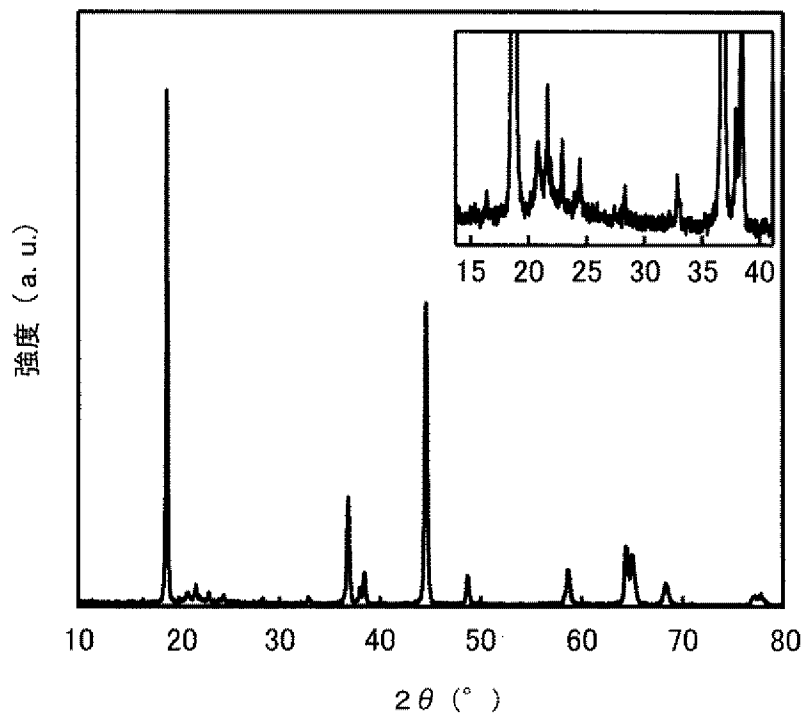
[図3]

図 3



[図4]

図 4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/074787

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/525(2010.01) 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, 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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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 2012/035664 A1 (Toyota Motor Corp.),<br>22 March 2012 (22.03.2012),<br>entire text<br>& US 2013/0177809 A1 & CN 103098268 A<br>& KR 10-2013-0061745 A | 1-10                  |
| A         | JP 2013-51172 A (Toyota Motor Corp.),<br>14 March 2013 (14.03.2013),<br>entire text<br>& WO 2013/031478 A  | 1-10                  |
| A         | JP 2012-043637 A (Nichia Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>01 March 2012 (01.03.2012),<br>entire text<br>(Family: none)                                  | 1-10                  |

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

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>21 October, 2013 (21.10.13) | Date of mailing of the international search report<br>05 November, 2013 (05.11.13) |
|--|--|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No.  | Telephone No.      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074787

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 2012-178312 A (Hitachi, Ltd.),<br>13 September 2012 (13.09.2012),<br>entire text<br>(Family: none)  | 1-10                  |
| A         | JP 2013-161644 A (Toyota Motor Corp.),<br>19 August 2013 (19.08.2013),<br>entire text<br>(Family: none)  | 1-10                  |
| A         | JP 2007-073425 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>22 March 2007 (22.03.2007),<br>entire text<br>& US 2007/0054192 A1   | 1-10                  |
| A         | JP 2009-140787 A (Nichia Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>25 June 2009 (25.06.2009),<br>entire text<br>(Family: none)   | 1-10                  |
| A         | JP 2009-289726 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>10 December 2009 (10.12.2009),<br>entire text<br>& US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1<br>& EP 2466671 A2 & WO 2009/031619 A1<br>& KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A<br>& CN 102769130 A | 1-10                  |
| A         | JP 2013-33698 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>14 February 2013 (14.02.2013),<br>entire text<br>& US 2013/0164623 A1 & WO 2012/029673 A1<br>& CN 103081190 A  | 1-10                  |

| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i   |   |                |
|---|---|----------------|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. H01M4/525, 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2013年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2013年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2013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<br>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<br>請求項の番号 |
| A   | WO 2012/035664 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.22, 全文<br>& US 2013/0177809 A1 & CN 103098268 A & KR 10-2013-0061745 A | 1-10           |
| A   | JP 2013-51172 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.03.14, 全文<br>& WO 2013/031478 A   | 1-10           |
| A   | JP 2012-043637 A (日亜化学工業株式会社) 2012.03.01, 全文<br>(ファミリーなし)   | 1-10           |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |   |                |
| 国際調査を完了した日<br>21.10.2013  | 国際調査報告の発送日<br>05.11.2013  |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>山下 裕久<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477  | 4 X 3951       |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2012-178312 A (株式会社日立製作所) 2012. 09. 13, 全文<br>(ファミリーなし)  | 1-10           |
| A                     | JP 2013-161644 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 08. 19, 全文<br>(ファミリーなし)   | 1-10           |
| A                     | JP 2007-073425 A (三洋電機株式会社) 2007. 03. 22, 全文<br>& US 2007/0054192 A1  | 1-10           |
| A                     | JP 2009-140787 A (日亜化学工業株式会社) 2009. 06. 25, 全文<br>(ファミリーなし)   | 1-10           |
| A                     | JP 2009-289726 A (三菱化学株式会社) 2009. 12. 10, 全文<br>& US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & EP 2466671 A2<br>& WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A<br>& CN 102769130 A | 1-10           |
| A                     | JP 2013-33698 A (三菱化学株式会社) 2013. 02. 14, 全文<br>& US 2013/0164623 A1 & WO 2012/029673 A1 & CN 103081190 A  | 1-10           |