

(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  
2016年5月6日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/067522 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/004968
- (22) 国際出願日: 2015年9月30日(30.09.2015)
- (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 2014-218789 2014年10月28日(28.10.2014) 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: 杉森 仁徳 (SUGIMORI, Masanori). 柳田 勝功 (YANAGIDA, Katsunori). 後藤 なつみ (GOTO, Natsumi).
- (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

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte secondary battery which is suppressed in the generation of a gas during the charge/discharge cycles. A nonaqueous electrolyte secondary battery which is provided with a positive electrode, a negative electrode, a separator that is arranged between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte, and wherein: the positive electrode is provided with a positive electrode active material that contains a lithium transition metal oxide; the positive electrode contains tungsten oxide; tungsten is solid-solved in the lithium transition metal oxide; tungsten oxide adheres to the surface of the lithium transition metal oxide; and negative electrode contains lithium titanate. It is preferable that tungsten in the tungsten oxide contained in the positive electrode is 0.01-3.0% by mole relative to the transition metals other than lithium in the lithium transition metal oxide.

(57) 要約: 充放電サイクル時のガス発生が抑制される非水電解質二次電池を提供する。正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、前記正極はリチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質を備え、前記正極は酸化タングステンを含み、前記リチウム遷移金属酸化物にタングステンが固溶し、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンが付着し、前記負極はチタン酸リチウムを含む、非水電解質二次電池を提供する。前記正極に含まれる酸化タングステンにおけるタングステンは、前記リチウム遷移金属酸化物中におけるリチウムを除く遷移金属に対し、0.01~3.0モル%であることが好ましい。

WO 2016/067522 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] 現在、非水電解質二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末といったコンシューマー用途に加えて、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。

[0003] また、下記特許文献1のように、リチウム電位に対して約1.5Vという、炭素材料に比べて貴な電位でリチウムイオンの挿入・脱離反応が起こるチタン酸リチウムを負極活物質として用いる、非水電解質二次電池が提案されており、優れた入出力特性を有するため、新たな用途への期待が高まっている。

[0004] ここで、負極にチタン酸リチウムを用いると、炭素からなる負極を用いるときに比べ、電池の使用初期にガス発生量が多くなるという課題がある。これは、チタン酸リチウムの表面の水酸基が、水素結合により水分を吸着しやすく、周囲の水分が電池内部に持ち込まれてしまうためである。電池内部の水分は、電解質塩等と反応してフッ化水素酸（HF）が生成するため、電解液溶媒や活物質の分解を招き、ガス発生量が多くなる。電池の出力を上げることを目的に表面積の大きな活物質を用いると、水分の持ち込み量も増える。また、水分の持ち込み量を減らすよう、製造工程により高度なドライ環境を用意すると、製造コストが上がってしまう。

[0005] 下記特許文献2には、ガス発生を抑制するため、チタン酸リチウムの物性を制御する方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2012/111546号

特許文献2：国際公開第2013/129423号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1及び2に開示された技術を用いても、ガス発生を抑制することは難しかった。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決すべく、本発明の一局面によれば、非水電解質二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、前記正極はリチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質を備え、前記正極は酸化タングステンを含み、前記リチウム遷移金属酸化物にタングステンが固溶し、かつ、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンが付着し、前記負極はチタン酸リチウムを含む。

#### 発明の効果

[0009] 本発明の一局面によれば、充放電サイクル時のガス発生が抑制された非水電解質二次電池が提供される。

#### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施形態について以下に説明する。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く、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0011] <非水電解質二次電池>

本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池の一例としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムを吸蔵及び放出可能な負極と、非水電解質とを備える。本実施形態の一例である非水電解質二次電池は、例えば、

正極および負極がセパレータを介して巻回もしくは積層された電極体と、液状の非水電解質である電解液とが電池外装缶に收容された構成を有するが、これに限定されるものではない。以下に、非水電解質二次電池の各構成部材について詳述する。

[0012] [正極]

正極は、リチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質を備え、前記リチウム遷移金属酸化物にタングステンが固溶し、前記正極は酸化タングステンを含み、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンが付着している。

[0013] 上記構成によれば、電池の使用初期の充放電時において、正極活物質上に、電解液の分解物からなる被膜が形成して、HFによる正極活物質の腐食及び金属溶出が抑制される。これにより、正極活物質の腐食部分と電解液との更なる反応が抑制され、 $H_2$ ガス、COガス及び $CO_2$ ガス等が発生するのが抑制される。

[0014] リチウム遷移金属酸化物の表面には、酸化タングステンが点在して付着していることが好ましく、表面に均一に点在して付着していることがより好ましい。

[0015] 酸化タングステンとしては、具体的には、 $WO_3$ 、 $WO_2$ 、 $W_2O_3$ が挙げられる。中でも、価数が大きく、少量で被膜が形成されやすい $WO_3$ がより好ましい。

[0016] 正極に含まれる酸化タングステンにおけるタングステン元素の割合は、リチウム遷移金属酸化物中において、リチウムを除く遷移金属に対し、0.01～3.0モル%であることが好ましく、さらに0.03～2.0モル%が好ましく、特に0.05～1.0モル%であることがより好ましい。正極に含まれる酸化タングステンの量が少ないと、ガス発生抑制が不十分になる傾向があり、酸化タングステンの量が多くなりすぎると、容量が低下する傾向がある。なお、リチウム含有遷移金属酸化物上へ被膜を形成しやすくする観点から、正極に含まれる酸化タングステンは、その殆どがリチウム遷移金

属酸化物上に付着していることが好ましい。

- [0017] リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンが固溶しているとは、タングステン元素が、リチウム含有遷移金属酸化物活物質中のニッケルやコバルトの一部と置換し、リチウム含有遷移金属酸化物の内部（結晶中）に存在している状態のことである。
- [0018] リチウム含有遷移金属酸化物に固溶するタングステン元素の割合は、リチウム含有遷移金属酸化物のリチウムを除く遷移金属に対して、0.01～3.0モル%が好ましく、さらに0.03～2.0モル%が好ましく、特に0.05～1.0モル%であることがより好ましい。固溶するタングステンの量が少ないと、被膜形成が不十分になる傾向があり、固溶するタングステンの量が多くなりすぎると、容量が低下する傾向がある。
- [0019] リチウム含有遷移金属酸化物の粉末を切断もしくは表面を削るなどして、一次粒子内部をオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy ; A E S)、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry ; S I M S)、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope ; T E M) —エネルギー分散型X線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry ; E D X) などを用いてタングステンの定性、定量分析を行うと、リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンが固溶していることや、固溶量を確認することができる。
- [0020] リチウム含有遷移金属酸化物にタングステンを固溶させる方法としては、ニッケルコバルトマンガンの酸化物と水酸化リチウムや炭酸リチウムなどのリチウム化合物と、酸化タングステンなどのタングステン化合物を混ぜて焼成する方法が挙げられる。焼成温度として650℃以上1000℃以下であることが好ましく、特に700℃から950℃であることが好ましい。これは650℃未満では水酸化リチウムの分解反応が十分でなく反応が進行しにくく、1000℃以上になると、カチオンミキシングが活発になり、Li<sup>+</sup>の拡散を阻害してしまうため比容量が低下したり、負荷特性が乏しくなってしまう

うからである。

- [0021] 正極にリチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンを付着させる方法としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物と酸化タングステンをあらかじめ機械的に混合して付着させる方法の他、導電剤と結着剤を混練する工程で酸化タングステンを添加する方法が挙げられる。
- [0022] リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、平均粒径 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ の粒子が挙げられ、この粒子は、 $100\ \text{nm}$ から $10\ \mu\text{m}$ の一次粒子が結合した二次粒子の形態でもよい。なお、本発明における平均粒径は、例えば、散乱式粒度分布測定装置（H O R I B A製）で測定することができる。
- [0023] 酸化タングステンの平均粒径はリチウム含有遷移金属複合酸化物の平均粒径より小さいことが好ましく、特に、 $1/4$ より小さいことが好ましい。酸化タングステンがリチウム含有遷移金属複合酸化物より大きいと、リチウム含有遷移金属複合酸化物との接触面積が小さくなり効果が十分に発揮されない恐れがある。
- [0024] リチウム遷移金属酸化物としては、遷移金属として、例えば、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、コバルト（Co）からなる群から選択される少なくとも1種を含有するものが挙げられる。また、リチウム遷移金属酸化物は、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）等の非遷移金属を含有していてもよい。具体例としては、コバルト酸リチウム、Ni-Co-Mn系、Ni-Co-Al系、Ni-Mn-Al系等のリチウム遷移金属酸化物等が挙げられる。また、リチウム遷移金属酸化物としては、鉄（Fe）、マンガン（Mn）などを含むオリビン型のリチウム遷移金属複合酸化物（ $\text{LiMPO}_4$ で表され、MはFe、Mn、Co、Niから選択される）を用いてもよい。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。
- [0025] 上記の中でも、Ni-Co-Mn系のリチウム遷移金属酸化物が特に好ましく用いられる。出力特性及び回生特性に優れるためである。Ni-Co-Mn系のリチウム遷移金属酸化物の例としては、NiとCoとMnとのモル比が、 $1:1:1$ であったり、 $5:2:3$ 、 $4:4:2$ 、 $5:3:2$ 、 $6:$

2 : 2、55 : 25 : 20、7 : 2 : 1、7 : 1 : 2、8 : 1 : 1である等を用いることができる。特に、正極容量を増大させることができるようにするためには、NiやCoの割合がMnより多いものを用いることが好ましく、特にNiとCoとMnのモルの総和に対するNiとMnのモル率の差が、0.04%以上のものであることが好ましい。

[0026] 上記Ni-Co-Al系のリチウム遷移金属酸化物の例としては、NiとCoとAlとの比が、82 : 15 : 3、82 : 12 : 6、80 : 10 : 10、80 : 15 : 5、87 : 9 : 4、90 : 5 : 5、95 : 3 : 2である等を用いることができる。

[0027] 尚、上記リチウム遷移金属酸化物は、他の添加元素を含んでいてもよい。添加元素の例としては、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、ジルコニウム、錫、タンタル、ナトリウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム等が挙げられる。

[0028] 正極活物質としては、上記正極活物質の粒子を単独で用いる場合に限定されない。上記正極活物質と他の正極活物質とを混合させて使用することも可能である。当該正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、安定した結晶構造を維持したままりチウムイオンの挿入脱離が可能であるコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムなどの層状構造を有するものや、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物などのスピネル構造を有するものや、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。尚、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質としては、同一の粒径のものを用いても良く、また、異なる粒径のものを用いてもよい。

[0029] 上記正極活物質を含む正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合剤層とで構成されることが好適である。正極合剤層には、正極活物質粒子の他に、結着剤、導電剤を含むことが好ましい。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。

[0030] 結着剤としては、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。例えば、フッ素系高分子として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）、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレン-プロピレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。これら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。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。

[0031] 導電剤としては、例えば、炭素材料としてカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、気相成長炭素（VGCF）、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素材料が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0032] [負極]

本発明の実施形態に係る負極に用いる負極活物質としては、チタン酸リチウムを用いる。チタン酸リチウムとしては、スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムを用いることが好ましい。スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムとしては、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) が例示される。スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムは、リチウムの挿入脱離に伴う膨張収縮が小さく、劣化しにくい。従って、スピネル結晶構造を有するチタン酸リチウムを負極活物質として用いると、耐久性に秀でた電池が得られる。スピネル構造を有することは、X線回折などにより容易に確認することができる。

[0033] チタン酸リチウムの比表面積は、BET法による測定で、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。さらに好ましくは、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が小さくなると、水分の電池内部への持ち込み量が少なくなり、本発明におけるガス抑制効果が発現しにくくなる傾向があると共に、入出力特性が不十分となる傾向がある。また、チタン酸リチウム



の比表面積は、大きすぎると結晶性が悪化し、耐久性を損なう傾向があることから、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0034] チタン酸リチウム中のTi元素の一部はTiとは異なる1種以上の元素で置換されていてもよい。リチウム含有チタン酸化物のTi元素の一部をTiとは異なる1種以上の元素で置換することにより、リチウム含有チタン酸化物よりも大きな不可逆容量率を有し、負極規制の非水電解質二次電池を実現することができる。

[0035] チタン酸リチウムとしては、平均粒子径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子が挙げられる。

[0036] 負極活物質としてチタン酸リチウムを用いる場合、負極合剤中にフッ化黒鉛が含まれることが好ましい。負極合剤中にフッ化黒鉛が含まれることによって、負極の電位変化によって電池電圧が放電終止電圧に達する、非水電解質二次電池を得ることができる。したがって、正極の電位変化に伴った電解液の分解反応を減らすことができるため、ガス発生量を低減させることができる。

[0037] 負極活物質としては、チタン酸リチウムを単独で用いることが好ましい。ただし、チタン酸リチウムと他の負極活物質とを混合させて使用することも可能である。当該負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、炭素材料、あるいはリチウムと合金を形成可能な金属またはその金属を含む合金化合物等を用いることができる。チタン酸リチウムと他の負極活物質とを混合して使用する場合、その好ましい混合比率は、 $80 \text{ 質量}\% \sim 100 \text{ 質量}\%$ である。

[0038] 負極活物質を含む負極は、例えば、負極活物質と、結着剤とを水あるいは適当な溶媒で混合し、負極集電体に塗布し、乾燥し、圧延することにより得られる。負極集電体には、導電性を有する薄膜体、負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、金属表層を有するフィルム等を用いることが好適である。負極活物質としてチタン酸リチウムを用いる場合、アルミニウム箔が好ましいが、例えば、銅箔、ニッケル箔、またはステンレス箔などを用いてもよい。

。また、負極集電体は、前記の正極集電体と同様の形状であってもよい。

[0039] [セパレータ]

本発明の実施形態に係るセパレータとしては、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレン-ポリエチレンの多層セパレータ、表面にアラミド系樹脂等の樹脂が塗布されたセパレータなどを用いることができる。セパレータとしては、セルロースを含むセパレータを用いることが好ましい。セルロースを含むセパレータとしては、セルロース繊維からなる紙状シートを用いることができる。

[0040] 正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしては、チタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。

[0041] [非水電解質]

非水電解質の溶媒としては、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、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、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等の鎖状カーボネートを用いることができる。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ある。特に、ガス発生を抑制するために、環状カーボネートを含むことが好ましい。環状カーボネートが含まれていると、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に良質な被膜が形成されるため、HFによる正極活物質の腐食及び金属溶出が抑制され、サイクル時のガス発生が抑制される。

[0042] 環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネートを用いることが好ましい。プロピレンカーボネートは分解されにくいいため、ガス発生量が低減される。また、プロピレンカーボネートを用いると、優れた低温入出力特性が得られる。負極活物質として炭素材料を用いる場合、プロピレンカーボネートが含まれると、不可逆な充電反応が起きる虞があるため、プロピレンカー

ボネートと共にエチレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネートを用いることが好ましい。負極活物質としてチタン酸リチウムを用いる場合は、不可逆な充電反応が起きにくいいため、環状カーボネートに占めるプロピレンカーボネートの割合は大きいほうが好ましく、例えば、環状カーボネートに占めるプロピレンカーボネートの割合は80%以上、より好ましくは90%以上である。

[0043] また、低粘度、低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。更に、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、2：8～5：5の範囲に規制することが好ましい。

[0044] また、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物を上記の溶媒とともに使用することができる。また、プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物；1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物を上記の溶媒とともに使用することができる。また、ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1，2，3-プロパントリカルボニトリル、1，3，5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒とともに用いることもできる。また、これらの水素原子Hの一部がフッ素原子Fにより置換されている溶媒も用いることができる。

[0045] 一方、非水電解質の溶質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、及び $\text{LiAsF}_6$ などを用いることができる。更にフッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Cl

の中の種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 等）を加えたものを用いても良い。特に、構造式にF元素を含む電解質塩を用いると、より一層、HFによる正極活物質の腐食及び金属溶出が抑制される。

## 実施例

[0046] 以下、実験例を挙げ、本発明の実施例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く、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

[0047] (実験1)

(実験例1)

[正極活物質の作製]

共沈により得られた $[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}](\text{OH})_2$ で表される水酸化物を $500^\circ\text{C}$ で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )とを、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、タングステンとのモル比が $1.20:1:0.005$ になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて $900^\circ\text{C}$ で20時間熱処理後に粉砕することにより、タングステンを固溶させた $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.186}\text{Mn}_{0.279}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。得られた粉末は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察により、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )の未反応物が残っていないことを確認した。

[0048] タングステンを固溶させた $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.186}\text{Mn}_{0.279}]\text{O}_2$ と、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )を、ハイピスディスパーミックス(プライミックス社製)を用いて混合し、正極活物質を作製した。この際、 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.186}\text{Mn}_{0.279}]\text{O}_2$ 中におけるニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )中のタングステンとのモル比が、 $1:0.005$ の割合となるよう混合した。得られた正極活物質中におけ

る、ニッケル、コバルト及びマンガンの総量と、固溶しているタングステンと、酸化タングステンとして含まれるタングステンは、モル比で1 : 0.005 : 0.005である。

[0049] [正極極板の作製]

上記正極活物質と導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを質量比が93.5 : 5 : 1.5となるように秤量し、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを加えて、これらを混練して正極合剤スラリーを調製した。次いで、上記正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極極板を作製した。得られた正極極板について、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、平均粒径が150 nmの酸化タングステン粒子が、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の表面に付着していた。

[0050] [負極活物質の作製]

市販試薬であるLiOH・H<sub>2</sub>OとTiO<sub>2</sub>の原料粉末を、Li/Tiのモル混合比が化学量論比よりもややLi過剰となるように秤量し、これらを乳鉢で混合した。原料のTiO<sub>2</sub>には、アナターゼ型の結晶構造を有するものを用いた。混合後の原料粉末をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製のるつぼに入れ、大気雰囲気中で850℃の熱処理を12時間行い、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を得た。

[0051] 熱処理後の材料をるつぼから取り出して乳鉢にて粉碎し、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の粗粉末を得た。得られたLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>粗粉末の粉末X線回折 (リガク製) による測定を行ったところ、空間群がFd3mに帰属されるスピネル型構造からなる単相の回折パターンが得られた。

[0052] 得られたLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>粗粉末を用いて、ジェットミル粉碎および分級の処理を行った。得られた粉末は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察から、粒径が0.7 μm程度の単粒子に粉碎されていることを確認した。

[0053] 分級処理後のLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>粉末を、比表面積測定装置 (トライスターII

3020、島津製作所製)を用いてBET比表面積を測定したところ、 $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0054] [負極極板の作製]

上記の方法により得られた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、添加剤としてのフッ化黒鉛(ダイキン工業製、 $(\text{CF})_n$ )とを、質量比で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ :アセチレンブラック:PVDf: $(\text{CF})_n=100:7:3:2.33$ となるように秤量し、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを加えて、これらを混練して負極合剤スラリーを調製した。次いで、上記負極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる負極集電体の両面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにニッケル製の集電タブを取り付けることにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極極板を作製した。

[0055] [非水電解質の調製]

PC(プロピレンカーボネート)とEMC(エチルメチルカーボネート)とDMC(ジメチルカーボネート)とを25:35:40の体積比で混合した混合溶媒に、溶質としての $\text{LiPF}_6$ を1.2モル/リットルの割合で溶解させた。

[0056] [電池の作製]

このようにして得た正極および負極を、セルロースからなるセパレータを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、 $105^\circ\text{C}$ 150分の条件で真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を非水電解質とともにアルミニウムラミネートに封入することにより、電池A1を作製した。電池A1の設計容量は18.5mAhであった。

[0057] (実験例2)

正極活物質の作製において、タングステンを固溶させた $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.186}\text{Mn}_{0.279}]\text{O}_2$ に、 $\text{WO}_3$ を混合しなかったこと以外は、上記実験例1と同様にして電池A2を作製した。

## [0058] (実験例3)

正極活物質の作製において、混合物を空気雰囲気中にて900℃で20時間熱処理する際に、 $WO_3$ を加えなかったこと以外、即ち、 $Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.186}Mn_{0.279}]O_2$ にタングステンを固溶させなかったこと以外は、上記実験例1と同様にして電池A3を作製した。

## [0059] (実験例4)

正極活物質の作製において、 $Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.186}Mn_{0.279}]O_2$ にタングステンを固溶させず、かつ、得られた $Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.186}Mn_{0.279}]O_2$ に、 $WO_3$ を混合しなかったこと以外は、上記実験例1と同様にして電池A4を作製した。

## [0060] (実験)

## &lt;充放電条件&gt;

電池A1～電池A4の各電池について、以下の条件で25サイクル充放電した。

## (充放電条件)

1サイクル目の充放電条件：25℃の温度条件下において、0.19It (3.5mA)の充電電流で電池電圧が2.65Vまで定電流充電を行い、次に0.19It (3.5mA)の放電電流で1.5Vまで定電流放電した。

2サイクル目～5サイクル目の充放電条件：25℃の温度条件下において、1.95It (36mA)の充電電流で電池電圧が2.65Vまで定電流充電を行い、更に電池電圧2.65Vの定電圧で電流が0.03It (0.5mA)になるまで定電圧充電を行った。次に、各セルを1.95It (36mA)の放電電流で1.5Vまで定電流放電した。

尚、上記充電と放電との間の休止間隔は10分間とした。

## [0061] &lt;ガス発生量の算出&gt;

充放電前及び5サイクル充放電後の各電池について、アルキメデス法に基づき、大気中における電池質量と水中における電池質量の差を測定し、電池

にかかる浮力（体積）を算出した。充放電試験前の浮力と5サイクル充放電試験後の浮力の差をガス発生量とした。

[0062] [表1]

電池	正極活物質		負極活物質	ガス発生量 ( $\text{cm}^3$ )
	タングステン 固溶	酸化タングス テン付着		
A 1	あり	あり	チタン酸リチウム	1. 6 4
A 2	あり	なし	チタン酸リチウム	1. 7 7
A 3	なし	あり	チタン酸リチウム	1. 8 3
A 4	なし	なし	チタン酸リチウム	1. 7 2

[0063] 正極活物質中にタングステンが固溶し、且つ、正極活物質表面に酸化タングステンが付着している正極活物質を用い、チタン酸リチウムからなる負極活物質を用いた電池A 1は、タングステン固溶及び酸化タングステン付着を行わなかった正極活物質を用いた電池A 4と比較して、ガス発生量が少なかった。一方、タングステンが固溶した正極活物質と、チタン酸リチウムからなる負極活物質を用いた電池A 2や、酸化タングステンが付着した正極活物質と、チタン酸リチウムからなる負極活物質を用いた電池A 3は、電池A 4と比較してガス発生量が多かった。

[0064] 電池A 1～A 3においては、タングステンの有する触媒作用により、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物上での電解液の酸化分解が促進され、分解物被膜が生成したと考えられる。電池A 1においては、電解液の酸化分解によって、HFから正極活物質を保護する機能の高い分解物被膜が生成したため、ガス発生量が少なくなったと考えられる。一方、電池A 2及びA 3においては、電池A 1と同様、正極活物質上に分解物被膜が生成するものの、この被膜によっては、HFと正極活物質との反応が抑制されず、ガス発生量が増えたと考えられる。

[0065] 電池A 4においては、被膜形成が進まないため、HFにより正極活物質が腐食してしまい、ガス発生を抑制することができなかったと考えられる。



[0066] 電池A1～A4においては、セパレータとしてセルロース製のセパレータを用いたが、セパレータとしてポリオレフィン等を用いても、同様の傾向があると推測される。ただし、セルロース製のセパレータは、ポリオレフィン等よりも吸着水が多いので、セルロース製のセパレータを用いたほうが、ガス発生を抑制する効果は、より一層発揮されると考えられる。

[0067] (参考実験1)

(実験例5)

塊状の黒鉛粉末と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム(SBR)とを、質量比で、黒鉛：CMC：SBR=100：1：1.5となるように秤量し、分散媒としての水を加えて、これらを混練して負極合剤スラリーを調製したこと、銅箔からなる負極集電体の両面に負極合剤スラリーを塗布したこと、及び、EC(エチレンカーボネート)とEMC(エチルメチルカーボネート)とDMC(ジメチルカーボネート)を3：3：4の体積比で混合した混合溶媒に、溶質としてのLiPF<sub>6</sub>を1.0モル／リットルの割合で溶解させた非水電解質を用いたこと以外は、実験例1と同様にして、電池B1を作製した。塊状の黒鉛粉末のBET比表面積は6.6m<sup>2</sup>/gであった。

[0068] (実験例6)

負極合剤スラリーを実験例5と同様に調整したこと、及び、実験例5と同様の負極集電体と非水電解質を用いたこと以外は、実験例2と同様にして、電池B2を作製した。

[0069] (実験例7)

負極合剤スラリーを実験例5と同様に調整したこと、及び、実験例5と同様の負極集電体と非水電解質を用いたこと以外は、実験例3と同様にして、電池B3を作製した。

[0070] (実験例8)

負極合剤スラリーを実験例5と同様に調整したこと、及び、実験例5と同様の負極集電体と非水電解質を用いたこと以外は、実験例4と同様にして、

電池 B 4 を作製した。

[0071] なお、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いた実験例 1～4 においては、溶媒として PC を含む電解液を用いているのに対し、負極活物質として黒鉛を用いた実験例 5～8 においては、溶媒として EC を含む電解液を用いている。これは、負極活物質として炭素材料を用いる場合、PC が含まれると、不可逆な充電反応が起きる虞があるためである。

[0072] (実験)

上記実験 1 と同様にして、電池 B 1～B 4 について、5 サイクル充放電後のガス発生量を算出した。

[0073] [表2]

電池	正極活物質		負極活物質	ガス発生量 ( $\text{cm}^3$ )
	タングステン 固溶	酸化タングス テン付着		
B 1	あり	あり	黒鉛	1. 3 3
B 2	あり	なし	黒鉛	1. 2 7
B 3	なし	あり	黒鉛	1. 3 8
B 4	なし	なし	黒鉛	1. 1 7

[0074] 負極活物質としてチタン酸リチウムを用いた場合、電池 A 1 と電池 A 2 及び電池 A 3 とを比較すると、電池 A 1 のガス発生量が少なかったのに対し、負極活物質として黒鉛を用いた場合は、電池 B 4 におけるガス発生量が最も少なかった。

[0075] 電池 B 1～B 3 においては、電池 A 1～A 3 と同様、タングステンの有する触媒作用により、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物上での電解液の酸化分解が促進され、分解物被膜が生成する際にガスが発生すると考えられる。ここで、電池 B 1 において生成する被膜は、電池 B 2 や電池 B 3 で生成する分解物被膜と比較して、HF から正極活物質を保護しやすいものの、電池 B 1～B 4 においては、負極活物質として黒鉛を用いるため、電池

内部に混入する水分が少なく、HFの生成も少なく、このため、電池B1のガス発生量が電池B4のガス発生量よりも少なくなることがなかつたと考えられる。

[0076] 電池B4においては、正極にタングステンが含まれていない。このため、電池B1～B3と比較して、電解液の酸化分解による分解物生成反応及び分解物生成時のガス発生が少ないため、電池B4におけるガス発生量が最も少なくなつたと考えられる。

[0077] 表1及び表2から、負極活物質としてチタン酸リチウムを用い、正極活物質中にタングステンが固溶し、且つ、正極活物質表面に酸化タングステンが存在するときのみ、特異的にガス発生量が減ることがわかる。

[0078] 負極活物質として黒鉛を用いた電池B1～B4では、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いた電池A1～A4と比較して、ガス発生量は少なかつた。これは、黒鉛とチタン酸リチウムと比較した場合、黒鉛表面に存在する水酸基が少ないため、電池内部への水分の持込が少なかつたためと考えられる。なお、黒鉛を用いた場合には、チタン酸リチウムを用いた場合と比べて優れた入出力特性が得られない。

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、  
前記正極はリチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質を備え、  
前記正極は酸化タングステンを含み、  
前記リチウム遷移金属酸化物にタングステンが固溶し、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に酸化タングステンが付着し、  
前記負極はチタン酸リチウムを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記チタン酸リチウムのBET比表面積は $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記正極に含まれる酸化タングステンにおけるタングステン元素は、前記リチウム遷移金属酸化物中におけるリチウムを除く遷移金属に対し、 $0.01\sim 3.0$ モル%である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リチウム遷移金属酸化物に固溶するタングステン元素は、前記リチウム遷移金属酸化物中におけるリチウムを除く遷移金属に対し、 $0.01\sim 3.0$ モル%である、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記酸化タングstenは $\text{WO}_3$ を含む、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記リチウム遷移金属酸化物は、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む、請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記セパレータは、セルロースを含む、請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/004968

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M10/0525(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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)  
 H01M10/0525, H01M2/16, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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.
X Y	JP 2013-131437 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims 1 to 6; examples (Family: none)	1, 3-5 2, 6-7
Y	JP 2014-194842 A (Panasonic Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims 1, 4; paragraph [0041] & WO 2013/014830 A1	2, 6-7
Y	WO 2014/155990 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), paragraphs [0020] to [0021], [0030] to [0031] & US 2015/0221943 A1 paragraphs [0023] to [0024], [0032] to [0033] & CN 104584277 A	6-7

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 28 October 2015 (28.10.15)	Date of mailing of the international search report 10 November 2015 (10.11.15)
---	---

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/JP2015/004968

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 2014-63668 A (Fujifilm Corp.), 10 April 2014 (10.04.2014), paragraphs [0058] to [0086]; examples (Family: none)	6-7
A	JP 2013-161644 A (Toyota Motor Corp.), 19 August 2013 (19.08.2013), (Family: none)	1-7
A	JP 2014-183031 A (Toyota Motor Corp.), 29 September 2014 (29.09.2014), (Family: none)	1-7
A	JP 2013-235653 A (Toyota Motor Corp.), 21 November 2013 (21.11.2013), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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. H01M10/0525, H01M2/16, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525		
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
X Y	JP 2013-131437 A（日亜化学工業株式会社）2013.07.04, 請求項1-6, 実施例（ファミリーなし）	1, 3-5 2, 6-7
Y	JP 2014-194842 A（パナソニック株式会社）2014.10.09, 請求項1, 4, 段落0041 & WO 2013/014830 A1	2, 6-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 28.10.2015		国際調査報告の発送日 10.11.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 山下 裕久 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
		4 X    3 9 5 1

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	WO 2014/155990 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 10. 02, 段落[0020]－[0021], [0030]－[0031] & US 2015/0221943 A1, 段落[0023]－[0024], [0032]－[0033] & CN 104584277 A	6-7
Y	JP 2014-63668 A (富士フイルム株式会社) 2014. 04. 10, 段落[0058]－[0086], 実施例 (ファミリーなし)	6-7
A	JP 2013-161644 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 08. 19, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-183031 A (トヨタ自動車株式会社) 2014. 09. 29, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2013-235653 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 11. 21, (ファミリーなし)	1-7