

(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  
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/013827 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)  
*H01M 2/16* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)  
*H01M 4/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002784
- (22) 国際出願日: 2016年6月8日(08.06.2016)
- (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 2015-144896 2015年7月22日(22.07.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 江口 達哉 (EGUCHI, Tatsuya); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 三好 学 (MIYOSHI, Manabu); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 斉藤 淳志 (SAITO, Atsushi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機

内 Aichi (JP). 岩田 孝二 (IWATA, Koji); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

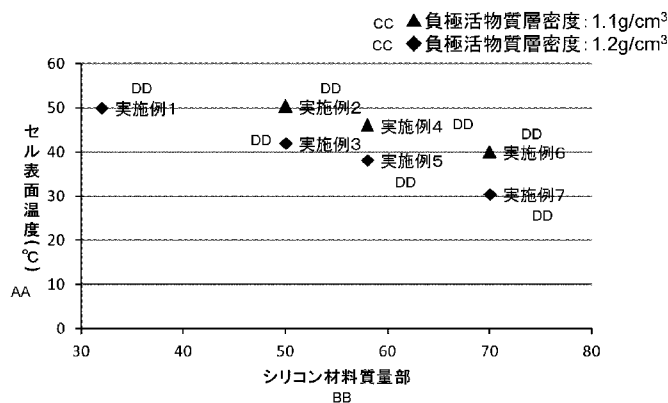
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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),

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

[図1]



AA Cell surface temperature (°C)  
BB Silicon material (parts by mass)  
CC Negative electrode active material layer density  
DD Example

(57) Abstract: Provided is a lithium ion secondary battery which exhibits high safety at the time of an internal short circuit. This lithium ion secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator and a nonaqueous electrolyte solution, and is characterized in that: the positive electrode has a positive electrode active material layer containing a positive electrode active material; the positive electrode active material contains a lithium nickel cobalt manganese composite oxide and a lithium iron phosphate compound; the negative electrode has a negative electrode active material layer containing a negative electrode active material; and the negative electrode active material contains a silicon material having a structure wherein plate-like silicon bodies are laminated in the thickness direction.

(57) 要約: 内部短絡時に安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供する。正極と負極とセパレータと非水電解液とを含み、正極は、正極活物質を含む正極活物質層を有し、正極活物質は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及びリン酸鉄リチウム化合物を含み、負極は、負極活物質を含む負極活物質層を有し、負極活物質は板状シリコン体が厚さ方向に積層された構造を有するシリコン材料を含むことを特徴とする。

WO 2017/013827 A1

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))

## 明 細 書

発明の名称： 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に関するものである。

### 背景技術

[0002] 非水電解質二次電池を用いた製品は、増加の一途を辿っている。一般に、非水電解質二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器には必須のものとして認識されている。非水電解質二次電池のうちリチウムイオン二次電池は、小型で大容量であるため、汎用されている。また、リチウムイオン二次電池は、航空機や自動車にも採用されている。

[0003] 近年、リチウムイオン二次電池に対する研究が盛んに行われている。リチウムイオン二次電池の負極活物質として、炭素材料の理論容量を大きく超える充放電容量を持つ珪素、珪素合金、珪素酸化物などの珪素系材料が、検討されている。

[0004] 例えば、特許文献1（国際公開第2014/080608号）には、 $\text{CaSi}_2$ と酸とを反応させ、層状ポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を合成したこと、当該層状シリコン化合物を300℃以上で加熱してシリコン材料を製造したこと、及び、当該シリコン材料を活物質として具備するリチウムイオン二次電池が記載されている。

[0005] さて、リチウムイオン二次電池を安全面からみると、リチウムイオン二次電池の内部短絡時の安全性を確保するのが重要である。

[0006] 安全性の確認試験として、例えば、釘刺し試験を適用する場合には、釘刺し時に、短絡により、電池の過加熱が生じる可能性がある。リチウムイオン二次電池の安全性をより高めるためには、釘刺し試験のように試験条件の厳しい確認試験に耐え得る電池構成にすることが求められる。

[0007] 釘刺し試験は、釘を電池に貫通させたときに、電池がどのような挙動を示すかを観察する試験である。実際に、特許文献2（特開2003-1578

54号公報)には、釘刺し試験を行っても、発火しなかったリチウムイオン二次電池が記載されている。ここで、特許文献2に開示のリチウムイオン二次電池では、電極を特定の形状のシートに分割している。特許文献2に開示の技術では、電極を分割したシートの面積及び形状、並びに正極集電体と負極集電体の間の距離を一定の関係式で規定しており、リチウムイオン二次電池の構成要素に複数の制限が課せられていた。

[0008] また、特許文献3(特開2008-198591号公報)には、集電体と電極合剤層との界面に絶縁部材を点在させて、正極と負極との間の抵抗を大きくしたリチウムイオン二次電池によれば、釘刺し試験を行っても発煙しないことが開示されている。しかしながら、特許文献3に開示の技術では、電池としての抵抗が上昇して、出力特性が悪化することが懸念される。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1: 国際公開第2014/080608号

特許文献2: 特開2003-157854号公報

特許文献3: 特開2008-198591号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

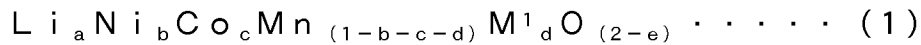
[0010] 本発明は、このような事情に鑑みて為されたものであり、内部短絡時に安全性が高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

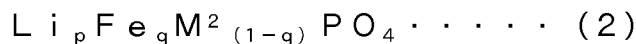
[0011] 本発明の発明者等は、鋭意研究の結果、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及びリン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質と、板状シリコン体が厚さ方向に積層された構造を有するシリコン材料を含む負極活物質と、を有するリチウムイオン二次電池が、釘刺し試験に耐え、内部短絡時にも安全性が高いことを見出した。

[0012] すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と負極とセパレータ

と非水電解液とを含み、正極は、正極活物質を含む正極活物質層を有し、正極活物質は、下記式（１）で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及び下記式（２）で表されるリン酸鉄リチウム化合物を含み、



（式（１）中、 $\text{M}^1$ は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{W}$ からなる群のうちの少なくとも１種を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 及び $e$ は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $b + c + d < 1$ 、 $-0.1 \leq e \leq 0.2$ の範囲内の値である。）



（式（２）中、 $\text{M}^2$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{W}$ 及 $\text{Zr}$ からなる群のうちの少なくとも１種を表す。 $p$ は、 $0.9 \leq p \leq 1.1$ の範囲内の値である。 $q$ は、 $0 < q \leq 1$ の範囲内の値である。）

負極は、負極活物質を含む負極活物質層を有し、負極活物質は板状シリコン体が厚さ方向に積層された構造を有するシリコン材料を含むことを特徴とする。

[0013] 正極活物質層の密度は、 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3.5 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、負極活物質層の密度は、 $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $2 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0014] シリコン材料の含有量は、負極活物質層を１００質量部としたときに、３０質量部以上８０質量部以下であることが好ましい。

[0015] リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の含有量は、正極活物質層を１００質量部としたときに、５０質量部以上８０質量部以下であることが好ましく、リン酸鉄リチウム化合物の含有量は、正極活物質層を１００質量部としたときに、２０質量部以上４０質量部以下であることが好ましい。

[0016] セパレータは、合成樹脂製の多孔質膜を含むことが好ましい。

[0017] 非水電解液は、電解質塩と非水溶媒とを含み、電解質塩は六フッ化リン酸

リチウムを含み、非水溶媒は、フルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを含むことが好ましい。

### 発明の効果

[0018] 本発明のリチウムイオン二次電池によれば、特定の負極活物質及び特定の正極活物質を用いることによる相乗効果により、釘刺し試験において良好な結果が得られ、短絡時の過剰な温度上昇を抑制できる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1～実施例7のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験結果であるセル表面温度と、各負極のシリコン材料の質量部との関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限aおよび上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで、数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を、上限、下限の数値とすることができる。

[0021] <リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と負極とセパレータと非水電解液とを含む。

[0022] (正極)

正極は、正極活物質を含む正極活物質層を有する。正極活物質層は、集電体の表面に配置される。

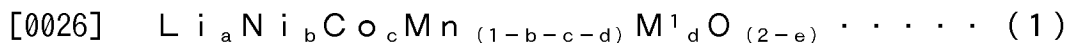
[0023] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。集電体の材料として、例えば、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料または導電性樹脂を挙げることができる。特に、電気伝導性、加工性、

価格の面から、集電体の材料としては、アルミニウムまたは銅が好ましい。集電体は、箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が、箔、シートまたはフィルムの場合は、集電体の厚みは  $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  であることが好ましい。集電体に高い強度を保持しつつ電池容量を高くする点から、集電体の厚みは、 $12\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$  であることが特に好ましい。

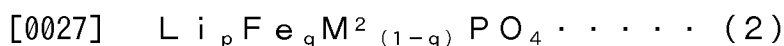
[0024] (正極活物質層)

正極活物質層は、正極活物質を有する。正極活物質層は、必要に応じて結着剤及び導電助剤を含んでもよい。

[0025] 正極活物質は、下記式(1)で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及び下記式(2)で表されるリン酸鉄リチウム化合物を含む。



(式(1)中、 $\text{M}^1$ は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{W}$ からなる群のうちの少なくとも1種を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 及び $e$ は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $b + c + d < 1$ 、 $-0.1 \leq e \leq 0.2$ の範囲内の値である。)



(式(2)中、 $\text{M}^2$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{W}$ 及 $\text{Zr}$ からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 $p$ は、 $0.9 \leq p \leq 1.1$ の範囲内の値である。 $q$ は、 $0 < q \leq 1$ の範囲内の値である。)

[0028] 式(1)で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物としては、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ が挙げられる。

[0029] 式(2)で表されるリン酸鉄リチウム化合物としては、 $\text{LiFePO}_4$ が挙げられる。

- [0030] 正極活物質が式（１）で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含むことにより、リチウムイオン二次電池は、より高いエネルギー密度を得ることができる。
- [0031] また、正極活物質が式（２）で表されるリン酸鉄リチウム化合物を含むことにより、リチウムイオン二次電池は、安全性が高くなることが期待される。式（２）で示されるリン酸鉄リチウム化合物は、オリビン型構造を有する。オリビン型構造とは、酸素の六方最密充填を基本とし、その４面体サイトにリンが、八面体サイトにリチウムと鉄とがそれぞれ位置する構造である。オリビン型構造を有するリン酸鉄リチウム化合物は、リンと酸素が共有結合しているため、高温においても酸素を放出しにくい。オリビン型構造を有するリン酸鉄リチウム化合物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として使用することで、リチウムイオン二次電池の安全性を向上できると考えられる。また、式（２）で表されるリン酸鉄リチウム化合物は、その表面をカーボンコートしたものが好ましい。
- [0032] 正極活物質が、式（１）で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及び式（２）で表されるリン酸鉄リチウム化合物の両者を含むことにより、リチウムイオン二次電池は、より高いエネルギー密度を得ることができ、かつ、安全性を高めることができる。
- [0033] 正極活物質層において、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の含有量は、正極活物質層を１００質量部としたときに、５０質量部以上８０質量部以下であることが好ましく、５８質量部以上７８質量部以下であることがより好ましく、６５質量部以上７５質量部以下であることがさらに好ましく、リン酸鉄リチウム化合物の含有量は、正極活物質層を１００質量部としたときに、２０質量部以上４０質量部以下であることが好ましく、２２質量部以上３５質量部以下であることがより好ましく、２４質量部以上３０質量部以下であることがさらに好ましい。
- [0034] 正極活物質層は、さらに、他のリチウム含有酸化物、他の金属酸化物及び他の正極活物質を含んでもよい。他のリチウム含有酸化物としては、例えば

、層状構造を有するリチウムコバルト複合酸化物、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、一般式： $\text{Li}_a\text{Co}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{D}_s\text{O}_x$ （DはAl、Mg、Ti、Sn、Zn、W、Zr、Mo、Fe及びNaから選択される少なくとも一種であり $p+q+r+s=1$ 、 $0<p<1$ 、 $0\leq q<1$ 、 $0\leq r<1$ 、 $0\leq s<1$ 、 $0.8\leq a<2$ 、 $0, -0.2\leq x-(a+p+q+r+s)\leq 0.2$ ）で表される層状構造を有するリチウムコバルト含有複合金属酸化物、一般式： $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ で示されるフッ化オリビン型リチウムリン酸複合酸化物（MはMn、Fe、Co及びNiから選択される少なくとも一種）、一般式： $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ で示されるケイ酸塩系型リチウム複合酸化物（MはMn、Fe、Co及びNiから選択される少なくとも一種）が挙げられる。また、他の金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム若しくは二酸化マンガンを挙げられる。他の正極活物質として、例えば、硫黄単体（S）、硫黄と炭素を複合化した化合物、 $\text{TiS}_2$ などの金属硫化物等が挙げられる。

[0035] 正極活物質は、その平均粒径 $D_{50}$ が $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である粉末形状であることが好ましい。正極活物質の平均粒径 $D_{50}$ が小さいと、正極活物質の比表面積が大きくなる。このため、正極活物質の平均粒径 $D_{50}$ が小さすぎると、正極活物質と電解液との反応面積が過度に増えることになり、その結果、電解液の分解が促進されて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が悪くなるおそれがある。正極活物質の平均粒径 $D_{50}$ が大きすぎると、リチウムイオン二次電池の抵抗が大きくなり、リチウムイオン二次電池の出力特性が下がるおそれがある。

[0036] なお、平均粒径 $D_{50}$ とはレーザー回析法による粒度分布測定における体積分布の積算値が50%に相当する粒子径を意味する。つまり、平均粒径 $D_{50}$ とは、体積基準で測定したメディアン径を意味する。

[0037] 結着剤は、上記正極活物質を集電体に繋ぎ止める役割を果たす。結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（略称FEP）、

フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸などのアクリル系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリルが挙げられる。

[0038] 正極活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、正極活物質：結着剤＝1：0.001～1：0.3であるのが好ましい。正極活物質：結着剤＝1：0.005～1：0.2であるのがより好ましく、1：0.01～1：0.15であるのがさらに好ましい。結着剤が少なすぎると、電極の成形性が低下するおそれがあり、また、結着剤が多すぎると、電極のエネルギー密度が低くなるおそれがある。

[0039] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために、必要に応じて、正極活物質層に添加される。導電助剤として、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック（略称AB）、ケッチェンブラック（登録商標）（略称KB）、気相法炭素繊維（略称VGCf）等を単独でまたは二種以上組み合わせ使用することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、電極に含有される活物質100質量部に対して、1質量部～30質量部程度とすることができる。

[0040] 正極活物質層を集電体の表面に配置するには、正極活物質及び結着剤、並びに必要に応じて導電助剤を含む正極活物質層形成用組成物を調製し、さらに、この組成物に適当な溶剤を加えてペースト状にしてから、集電体の表面に塗布後、乾燥すればよい。なお、必要に応じて、電極密度を高めるべく正極活物質層が配置された集電体を圧縮してもよい。

[0041] 正極活物質層形成用組成物の塗布方法としては、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法、リップコート法、コンマコート法、ダイコート法などの従来から公知の方法を用いればよい。

[0042] 粘度調整のための溶剤としては、水、N-メチル-2-ピロリドン、メタ

ノール、メチルイソブチルケトンなどが使用可能である。

[0043] 正極活物質層の密度は、 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3.5 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $2.6 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3.2 \text{ g/cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $2.8 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3.0 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが特に好ましい。

[0044] (負極)

負極は、負極活物質を含む負極活物質層を有する。負極活物質層は、集電体の表面に配置される。集電体は、正極で説明したものと同様である。

[0045] (負極活物質層)

負極活物質層は、負極活物質を有する。負極活物質層は、必要に応じて結着剤及び導電助剤を含んでもよい。結着剤、導電助剤は、正極で説明したものと同様である。

[0046] 負極活物質は、板状シリコン体が厚さ方向に積層された構造を有するシリコン材料を含む。

[0047] 板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するシリコン材料の構造は、走査型電子顕微鏡などによる観察で確認できる。シリコン材料をリチウムイオン二次電池の活物質として使用することを考慮すると、リチウムイオンの効率的な挿入及び脱離反応のためには、板状シリコン体は厚さが $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内のものが好ましく、 $20 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内のものがより好ましい。また、板状シリコン体の長軸方向の長さは、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内のものが好ましい。また、板状シリコン体は、(長軸方向の長さ) / (厚さ) が $2 \sim 1000$ の範囲内であるのが好ましい。

[0048] シリコン材料は、粉碎や分級を経て、一定の粒度分布の粒子としてもよい。シリコン材料の好ましい粒度分布としては、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合に、 $D_{50}$ が $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内を例示できる。

[0049] シリコン材料に対してX線回折測定(XRD測定)を行い、得られたXRDチャートのSi(111)面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式

から、シリコン結晶子サイズが算出される。このシリコン結晶子のサイズとしては、ナノサイズのものが好ましい。具体的には、シリコン結晶子サイズは、 $0.5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲内が好ましく、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内がより好ましく、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲内がさらに好ましく、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲内が特に好ましい。

[0050] 上記シリコン材料は、下記の製造工程によって製造されることができる。製造工程は、 $\text{CaSi}_2$ と酸とを反応させ、層状ポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を製造する工程と、層状シリコン化合物を $300^\circ\text{C}$ 以上で加熱してシリコン材料を製造する工程とを含む。

[0051]  $\text{CaSi}_2$ は、一般にCa層とSi層が積層した構造からなる。 $\text{CaSi}_2$ は、公知の製造方法で合成してもよく、市販されているものを採用してもよい。層状シリコン化合物の製造に用いる $\text{CaSi}_2$ は、あらかじめ粉砕しておくことが好ましい。

[0052] 酸としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸、メタンスルホン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、フルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロゲルマン酸、ヘキサフルオロスズ(IV)酸、トリフルオロ酢酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸が例示される。これらの酸を単独又は併用して使用すればよい。

[0053] また、酸は水溶液として用いられるのが、作業の簡便性及び安全性の観点、並びに、副生物の除去の観点から好ましい。

[0054] 酸は、 $\text{CaSi}_2$ に対して2当量以上のプロトンを供給できる量で用いればよい。したがって、1価の酸であれば、 $\text{CaSi}_2$ 1モルに対して酸を2モル以上で用いればよい。

[0055] 反応条件は、真空などの減圧条件又は不活性ガス雰囲気下とすることが好ましく、また、氷浴などの室温以下の温度条件とするのが好ましい。反応時間は、適宜設定すればよい。

[0056] さて、 $\text{CaSi}_2$ と酸とを反応させる反応工程において、酸として塩化水素を用いた場合を反応式で示すと、以下のとおりとなる。

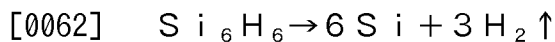


[0058] ポリシランである $\text{Si}_6\text{H}_6$ が理想的な層状シリコン化合物に該当する。この反応は、層状の $\text{CaSi}_2$ の $\text{Ca}$ が $2\text{H}$ で置換されつつ、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を形成すると考えることもできる。層状シリコン化合物は、原料の $\text{CaSi}_2$ における $\text{Si}$ 層の基本骨格が維持されているため、層状をなす。

[0059]  $\text{CaSi}_2$ と酸とを反応させる反応工程において、酸は水溶液として用いられるのが好ましいことは、前述した。ここで、 $\text{Si}_6\text{H}_6$ は水と反応し得るため、通常は、層状シリコン化合物が $\text{Si}_6\text{H}_6$ なる化合物のみで得られることはほとんどなく、酸素や酸由来の元素を含有する。

[0060] 層状シリコン化合物を $300^\circ\text{C}$ 以上で加熱することで水素などを離脱させ、シリコン材料とする。この層状シリコン化合物を $300^\circ\text{C}$ 以上で加熱する工程を、以下シリコン材料製造工程ということがある。

[0061] シリコン材料製造工程を理想的な反応式で示すと、以下のとおりとなる。



[0063] ただし、シリコン材料製造工程に実際に用いられる層状シリコン化合物は、酸素や酸由来の元素を含有し、さらに不可避不純物も含有するため、実際に得られるシリコン材料も酸素や酸由来の元素を含有し、さらに不可避不純物も含有するものとなる。シリコン材料は、ケイ素のモル量を $100$ としたとき、酸素元素のモル量が $50$ 以下であることが好ましく、 $40$ 以下の量となるのが特に好ましい。また、ケイ素のモル量を $100$ としたとき、酸由来の元素のモル量が $8$ 以下の量であることが好ましく、 $5$ 以下の量となるのが特に好ましい。

[0064] シリコン材料製造工程は、通常の大気下よりも酸素含有量の少ない非酸化性雰囲気下で行われるのが好ましい。非酸化性雰囲気としては、真空を含む減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気を例示できる。加熱温度は、 $350^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内が好ましく、 $400^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内がより好ましい。

。加熱温度が低すぎると、水素の離脱が十分でない場合があり、他方、加熱温度が高すぎると、エネルギーの無駄になる。加熱時間は、加熱温度に応じて適宜設定すれば良く、また、反応系外に抜けていく水素などの量を測定しながら加熱時間を決定するのも好ましい。

[0065] 加熱温度及び加熱時間を適宜選択することにより、製造されるシリコン材料に含まれるアモルファスシリコン及びシリコン結晶子の割合、並びに、シリコン結晶子の大きさを調製することもでき、さらには、製造されるシリコン材料に含まれる、アモルファスシリコン及びシリコン結晶子を含むナノ水準の厚みの層の形状や大きさを調製することもできる。

[0066] また、シリコン材料をリチウムイオン二次電池などの二次電池の負極活物質として使用する場合は、シリコン材料を炭素で被覆して用いるのが好ましい。炭素は、非晶質の炭素のみであってもよいし、結晶質の炭素のみであってもよいし、非晶質の炭素と結晶質の炭素とが混在していてもよい。

[0067] シリコン材料に炭素を被覆する方法は特に限定されない。炭素被覆方法としては、炭素粉末とシリコン材料を混合（例えばメカニカルミリング）する方法、樹脂とシリコン材料の複合化から得られる混合物を加熱処理して樹脂を炭素化する方法、シリコン材料を非酸化性雰囲気下にて有機物ガスと接触させ、加熱して有機物ガスを炭素化する方法（熱CVD法）などが挙げられる。

[0068] 上記シリコン材料が負極活物質に含まれると、リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時の短絡により電池の過加熱が生じるのが抑制される。この理由として、以下のことが考えられる。シリコン材料は、充放電により膨張、収縮する。シリコン材料は、釘刺し試験における瞬間的な放電時に、大きく収縮すると考えられる。そのため、負極内において持続的な短絡経路が維持できず、リチウムイオン二次電池の発熱量が小さくなると推測される。また、上記シリコン材料は、理由は不明であるが、 $\text{SiO}_x$ と比較しても充放電時の膨張、収縮が大きいと推測される。

[0069] 負極活物質層におけるシリコン材料の含有量は、負極活物質層を100質

量部としたときに、30質量部以上85質量部以下であることが好ましく、40質量部以上80質量部以下であることがより好ましく、50質量部以上75質量部以下であることがさらに好ましい。シリコン材料が上記範囲で含まれることにより、リチウムイオン二次電池の短絡時の発熱量の低減効果がより顕著となる。

[0070] 負極活物質層は、上記シリコン材料以外に他の負極活物質を含んでもよい。他の負極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する化合物、あるいは高分子材料などを用いることができる。

[0071] 炭素系材料としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンプラック類が挙げられる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

[0072] リチウムと合金化可能な元素は、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biの少なくとも1種である。

[0073] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、例えば、 $ZnLiAl$ 、 $AlSb$ 、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VSi_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 、 $SiO_v$  ( $0 < v \leq 2$ )、 $SnO_w$  ( $0 < w \leq 2$ )、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$  あるいは  $LiSnO$  などが使用できる。

[0074] 高分子材料としては、ポリアセチレン、ポリピロールなどが使用できる。

[0075] 他の負極活物質としては、炭素系材料が好ましい。

[0076] 負極活物質は、粉末形状であることが好ましい。負極活物質が粉末形状の場合、負極活物質の平均粒径 $D_{50}$ は、 $0.5 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下であるこ

とが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。負極活物質の平均粒径 $D_{50}$ が小さすぎると、負極活物質の粉末の比表面積が大きくなり、負極活物質の粉末と電解液との接触面積が大きくなって、電解液の分解が進んでしまい、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が悪くなるおそれがある。負極活物質の平均粒径 $D_{50}$ が大きすぎると、電極全体の導電性が不均一になり、充放電特性が低下するおそれがある。

[0077] 負極活物質層を集電体の表面に配置するには、正極活物質層を集電体の表面に配置するのと同様にして行うことができる。

[0078] 負極活物質層の密度は、 $0.5\text{ g/cm}^3$ 以上 $2\text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $0.8\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.5\text{ g/cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $1.0\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.3\text{ g/cm}^3$ 以下であることが特に好ましい。

[0079] (セパレータ)

セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとして、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミドなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミックス製の多孔質膜が挙げられる。シリコン材料を含む負極の充放電による膨張収縮に追随しやすくなるように、セパレータは合成樹脂製の多孔質膜を含むことが好ましい。

[0080] 合成樹脂製のセパレータは、単一の合成樹脂を用いた単層構造でもよいし、複数の合成樹脂の層を重ねた積層構造でもよい。セパレータの厚みは、特に制限されないが、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

[0081] (非水電解液)

非水電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解された電解質とを含んでいる。

[0082] 非水溶媒として、例えば、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類が挙げられる。環状エステル類として、例えば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、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンが挙げられる。鎖状エステル類として、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルが挙げられる。エーテル類として、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンが挙げられる。非水溶媒としては、上記具体的な非水溶媒の化学構造のうち一部または全部の水素がフッ素に置換した化合物を採用してもよい。非水溶媒の化学構造のうち一部または全部の水素がフッ素置換された化合物としては、例えばフルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネートが挙げられる。

[0083] また上記非水電解液に溶解させる電解質として、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  等のリチウム塩を使用することができる。

[0084] 非水電解液として、例えば、エチレンカーボネート、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などの溶媒に  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  などのリチウム塩を  $0.5\text{ mol/l}$  から  $1.7\text{ mol/l}$  程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

[0085] 正極および負極にセパレータを挟装させ、電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしてもよい。正極用集電体および負極用集電体から外部に通ずる正極タブ部および負極タブ部までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に非水電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、電極に含まれる活物質の種類に適した電圧範囲で、充放電を実行されればよい。

- [0086] リチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。
- [0087] 上記リチウムイオン二次電池は、車両に搭載することができる。上記リチウムイオン二次電池は、安全性が高いため、そのリチウムイオン二次電池を搭載した車両は、安全性が高くなる。
- [0088] 車両としては、電池による電気エネルギーを動力源の全部または一部に使用する車両であればよく、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。
- [0089] 以上、本発明のリチウムイオン二次電池の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

## 実施例

- [0090] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

- [0091] (正極の作成)

(正極A)

正極活物質として平均粒径 $D_{50}$ が $6\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ と、正極活物質として表面をカーボンコートした平均粒径 $D_{50}$ が $1.5\mu\text{m}$ の $\text{LiFePO}_4$ と、導電助剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと称す。）とを、それぞれ67質量部、27質量部、3質量部、3質量部の割合で混合し、この混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと称す。）に分散させて、正極活物質層用スラリーを作製した。

- [0092] 集電体として厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を準備した。集電体に、正極活物質層用スラリーをのせ、コンマコーターを用いて、正極活物質層用スラリーを膜状に塗布した。正極活物質層用スラリーが塗布された集電体を、 $90^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、次に、 $120^\circ\text{C}$ で5分間乾燥して、NMPを揮発させ

て除去した。その後、ロールプレス機により、集電体と集電体上の塗布物を強固に密着接合させた。この時、正極活物質層の目付は  $27.0 \text{ mg/cm}^2$  となるようにした。ここでいう正極活物質層の目付は、正極活物質層の質量 (g)  $\div$  正極活物質層の面積 ( $\text{cm}^2$ ) の式より算出した。接合物を  $120^\circ\text{C}$  で6時間、真空乾燥機で加熱した。加熱後の接合物を、所定の形状 ( $40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  の矩形状) に切り取り、正極Aとした。正極Aの正極活物質層の厚さは  $90 \mu\text{m}$  程度であった。また、正極Aの正極活物質層の密度は  $2.9 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0093] (正極B)

正極活物質として平均粒径  $D_{50}$  が  $6 \mu\text{m}$  の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  と、導電助剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてPVDfとを、それぞれ94質量部、3質量部、3質量部の割合で混合し、この混合物を適量のNMPに分散させて、正極活物質層用スラリーを作製した以外は、正極Aと同様にして、正極Bを作製した。正極Bの正極活物質層の厚さは  $80 \mu\text{m}$  程度であった。また、正極Bの正極活物質層の密度は  $2.9 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0094] (正極C)

正極活物質として平均粒径  $D_{50}$  が  $6 \mu\text{m}$  の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  と、正極活物質として表面をカーボンコートした平均粒径  $D_{50}$  が  $1.5 \mu\text{m}$  の  $\text{LiFePO}_4$  と、導電助剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてPVDfとを、それぞれ69質量部、25質量部、3質量部、3質量部の割合で混合し、この混合物を適量のNMPに分散させて、正極活物質層用スラリーを作製した以外は、正極Aと同様にして、正極Cを作製した。正極Cの正極活物質層の厚さは  $89 \mu\text{m}$  程度であった。また、正極Cの正極活物質層の密度は  $2.9 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0095] (負極の作製)

(シリコン材料の作製)

炭素で被覆されたシリコン材料を以下のように作製した。

- [0096] 濃度 4.6 質量%の HF 水溶液 7 ml と、濃度 3.6 質量%の HCl 水溶液 56 ml との混合溶液を、氷浴中で 0℃ とし、アルゴンガス気流中にて、そこへ 3.3 g の  $\text{CaSi}_2$  を加えて攪拌した。発泡が完了したのを確認した後に、混合溶液を室温まで昇温し、室温でさらに 2 時間攪拌した後、蒸留水 20 ml を加えて、さらに 10 分間攪拌した。このとき、黄色粉末が浮遊した。
- [0097] 得られた混合溶液を濾過し、得られた残渣を 10 ml の蒸留水で洗浄した後、10 ml のエタノールで洗浄した。洗浄後の残渣を真空乾燥して、2.5 g の層状ポリシランを得た。
- [0098] この層状ポリシランを 1 g 秤量し、 $\text{O}_2$  を 1 体積%以下の量で含むアルゴンガス中にて、500℃ で 1 時間保持する熱処理を行い、シリコン材料を得た。
- [0099] 得られたシリコン材料を、ロータリーキルン型の反応器に入れ、プロパンガス通気下にて 850℃、滞留時間 5 分間の条件で熱 CVD による炭素化工程を行い、炭素で被覆されたシリコン材料を得た。ロータリーキルン型の反応器では、回転式でシリコン材料を循環させながら加熱するため、炭素の被覆ムラがおこりにくい。反応器の回転速度は 1 rpm とした。この炭素で被覆されたシリコン材料の平均粒径  $D_{50}$  は、5  $\mu\text{m}$  であった。
- [0100] (負極 A)
- 負極活物質として、平均粒子径  $D_{50}$  が 4  $\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}$  及び平均粒子径  $D_{50}$  が 15  $\mu\text{m}$  の天然黒鉛を準備した。バインダー樹脂としてポリアミドイミド樹脂を準備した。導電助剤としてアセチレンブラックを準備した。
- [0101] 上記負極活物質、導電助剤及びバインダー樹脂を、 $\text{SiO}$  : 黒鉛 : 導電助剤 : バインダー樹脂 = 32 : 50 : 8 : 10 の質量比で混合した。上記混合物に、溶媒として NMP を適量入れて調整して、負極活物質層用スラリーとした。
- [0102] 負極用集電体として、20  $\mu\text{m}$  の銅箔を準備した。銅箔にコンマコーターを用いて、上記負極活物質層用スラリーを、膜状に塗布した。負極活物質層用スラリーが塗布された銅箔を、80℃ で 5 分間乾燥して、NMP を揮発さ

せて除去した。その後、ロールプレス機により、集電体と集電体上の塗布物を強固に密着接合させた。この時、負極活物質層の目付は  $7.5 \text{ mg/cm}^2$  となるようにした。ここでいう負極活物質層の目付は、負極活物質層の質量 (g)  $\div$  負極活物質層の面積 ( $\text{cm}^2$ ) の式より算出した。接合物を  $200^\circ\text{C}$  で2時間、真空乾燥機で加熱した後、所定の形状（負極活物質層面積  $44 \text{ mm} \times 84 \text{ mm}$  の矩形状）に切り取り、負極Aとした。負極Aの負極活物質層の厚さは、 $47 \mu\text{m}$  程度であった。また、負極Aの負極活物質層の密度は、 $1.6 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0103] （負極B）

負極活物質として、上記炭素で被覆されたシリコン材料と、上記天然黒鉛とを準備した。上記負極活物質、負極Aで用いた導電助剤及びバインダー樹脂を、炭素で被覆されたシリコン材料：黒鉛：導電助剤：バインダー樹脂＝ $32 : 50 : 8 : 10$ の質量比で混合した。上記混合物に、溶媒としてNMPを適量入れて調整して、負極活物質層用スラリーとした。この負極活物質層用スラリーを用い、負極活物質層の目付が  $6.0 \text{ mg/cm}^2$  となるようにした以外は、負極Aと同様にして、負極Bを作製した。負極Bの負極活物質層の厚さは、 $50 \mu\text{m}$  程度であった。また、負極Bの負極活物質層の密度は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0104] （負極C）

負極Bで用いた負極活物質、負極Aで用いた導電助剤及びバインダー樹脂を、炭素で被覆されたシリコン材料：黒鉛：導電助剤：バインダー樹脂＝ $50 : 35 : 5 : 10$ の質量比で混合した。上記混合物に、溶媒としてNMPを適量入れて調整して、負極活物質層用スラリーとした。この負極活物質層用スラリーを用い、負極活物質層の目付が  $5.5 \text{ mg/cm}^2$  となるようにした以外は、負極Aと同様にして、負極Cを作製した。負極Cの負極活物質層の厚さは、 $50 \mu\text{m}$  程度であった。また、負極Cの負極活物質層の密度は、 $1.1 \text{ g/cm}^3$  であった。

[0105] （負極D）

負極活物質層の密度を、 $1.2 \text{ g/cm}^3$ とした以外は、負極Cと同様に  
して、負極Dを作製した。負極Dの負極活物質層の厚さは、 $46 \mu\text{m}$ 程度であ  
った。なお、負極Dの負極活物質層の目付は $5.5 \text{ mg/cm}^2$ であった。

[0106] (負極E)

負極Bで用いた負極活物質、負極Aで用いた導電助剤及びバインダー樹脂  
を、炭素で被覆されたシリコン材料：黒鉛：導電助剤：バインダー樹脂＝ $58 : 24 : 7 : 11$ の質量比で混合した。上記混合物に、溶媒としてNMP  
を適量入れて調整して、負極活物質層用スラリーとした。そしてこの時、負  
極活物質層の目付が $4.9 \text{ mg/cm}^2$ となるようにした以外は、負極Aと同  
様にして、負極Eを作製した。負極Eの負極活物質層の厚さは、 $45 \mu\text{m}$ 程  
度であった。また負極Eの負極活物質層の密度は、 $1.1 \text{ g/cm}^3$ であった  
。

[0107] (負極F)

負極活物質層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ となるようにした以外は、負極Eと  
同様にして、負極Fを作製した。負極Fの負極活物質層の厚さは、 $41 \mu\text{m}$   
程度であった。なお、負極Fの負極活物質層の目付は、 $4.9 \text{ mg/cm}^2$ で  
あった。

[0108] (負極G)

負極Bで用いた負極活物質、負極Aで用いた導電助剤及びバインダー樹脂  
を、炭素で被覆されたシリコン材料：黒鉛：導電助剤：バインダー樹脂＝ $70 : 15 : 5 : 10$ の質量比で混合した。上記混合物に、溶媒としてNMP  
を適量入れて調整して、負極活物質層用スラリーとした。そしてこの時、負  
極活物質層の目付が $4.0 \text{ mg/cm}^2$ となるようにした以外は、負極Aと同  
様にして、負極Gを作製した。負極Gの負極活物質層の厚さは、 $36 \mu\text{m}$ 程  
度であった。また、負極Gの負極活物質層の密度は、 $1.1 \text{ g/cm}^3$ であっ  
た。

[0109] (負極H)

負極活物質層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ となるようにした以外は、負極Gと

同様にして、負極Hを作製した。負極Hの負極活物質層の厚さは、 $33\mu\text{m}$ 程度であった。なお、負極Hの負極活物質層の目付は、 $4.0\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

[0110] (負極I)

負極Bで用いた負極活物質、負極Aで用いた導電助剤及びバインダー樹脂を、炭素で被覆されたシリコン材料：導電助剤：バインダー樹脂＝ $73:13:14$ の質量比で混合した。上記混合物に、溶媒としてNMPを適量入れて調整して、負極活物質層用スラリーとした。この負極活物質層用スラリーを用い、負極活物質層の密度を $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ とした以外は、負極Fと同様にして、負極Iを作製した。負極Iの負極活物質層の厚さは $52\mu\text{m}$ 程度であった。なお、負極活物質層の目付は、 $5.7\text{mg}/\text{cm}^2$ とであった。

[0111] <ラミネート型リチウムイオン二次電池作製>

(実施例1)

実施例1のラミネート型リチウムイオン二次電池を、次のようにして作製した。

[0112] 上記の正極Aを30枚及び負極Bを31枚用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、各正極および各負極の間に、セパレータとして多孔性のポリエチレンフィルムからなる矩形状シート（ $48\text{mm}\times 88\text{mm}$ 、厚さ $25\mu\text{m}$ ）を挟装し、積層して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液の注液量は、電池容量に対して $3.4\text{ml}/\text{Ah}$ となるようにした。

[0113] 電解液として、フルオロエチレンカーボネート（以下FECと称す。）、エチレンカーボネート（以下ECと称す。）と、エチルメチルカーボネート（以下EMCと称す。）と、ジメチルカーボネート（以下DMCと称す。）をFEC：EC：EMC：DMC＝ $0.4:2.6:3:4$ （体積比）で混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル／lとなるように溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群お

よび電解液が密閉されたラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブ部を備え、このタブ部の一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。以上の工程で、実施例 1 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0114] (実施例 2)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 C を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0115] (実施例 3)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 D を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0116] (実施例 4)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 E を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0117] (実施例 5)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 F を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0118] (実施例 6)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 G を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0119] (実施例 7)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 H を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 7 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0120] (実施例 8)

実施例 5 における電解液の注液量を、電池容量に対して  $1.7 \text{ ml/Ah}$  となるようにした以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 8 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0121] (実施例 9)

実施例 5 における正極 A の代わりに正極 C を用いた以外は、実施例 5 と同

様にして、実施例 9 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0122] (実施例 10)

実施例 9 における負極 F の代わりに負極 I を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、実施例 10 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0123] (比較例 1)

実施例 1 における正極 A に代わり正極 B を用い、実施例 1 における負極 B の代わりに負極 F を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0124] (比較例 2)

実施例 1 における負極 B の代わりに負極 A を用い、電解液の注液量を、電池容量に対して  $4.1 \text{ ml/Ah}$  となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0125] (比較例 3)

電解液の注液量を、電池容量に対して  $2.8 \text{ ml/Ah}$  となるようにした以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 3 のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0126] <釘刺し試験>

実施例および比較例のラミネート型リチウムイオン二次電池について、釘刺し試験による安全性の評価をおこなった。詳しくは、各ラミネート型リチウムイオン二次電池を電流値  $3.0 \text{ A}$  で  $4.5 \text{ V}$  に達するまで定電流 (CC) 充電した。その後、 $4.5 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$  以内に電圧を維持するようにひきつづき充電を続け、全充電時間が 5 時間になったら充電を停止した。なお、各ラミネート型リチウムイオン二次電池の容量は、実施例 1 ~ 10 のラミネート型リチウムイオン二次電池が  $7.5 \text{ Ah}$ 、比較例 1 のラミネート型リチウムイオン二次電池が  $7.5 \text{ Ah}$  であり、比較例 2 及び 3 のラミネート型リチウムイオン二次電池が  $7.0 \text{ Ah}$  であった。

[0127] 上記の充電処理をおこなった各ラミネート型リチウムイオン二次電池を、径  $20 \text{ mm}$  の孔を有する拘束板上に配置した。上部に釘が取り付けられたプ

レス機に、拘束板を配置した。釘が拘束板上のラミネート型リチウムイオン二次電池を貫通して、釘の先端部が拘束板の孔内部に位置するまで、釘を上部から下部に20mm/秒の速度で移動させた。ラミネート型リチウムイオン二次電池には、表面温度を測定可能な温度測定装置を取り付けた。釘はステンレススチール（JIS G 4051で規定するS45C）製、直径φ8mm、かつ、釘の先端角度60°であった。釘刺し試験は、室温かつ大気中でラミネート型リチウムイオン二次電池の表面温度を測定しつつ行った。この釘刺し試験によって、ラミネート型リチウムイオン二次電池の正極と負極とが短絡した。

[0128] 内部短絡時のラミネート型リチウムイオン二次電池の表面温度を測定し、電池の様子を観察した。釘貫通後の各電池の表面温度は、いずれも一旦上昇した後に、徐々に低下した。

[0129] 表1には、実施例1～7及び比較例1及び2のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験で観測されたセル表面温度を示す。セル表面温度は、各ラミネート型リチウムイオン二次電池の表面温度のうち、最高温度を記載した。また図1に、実施例1～実施例7のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験結果であるセル表面温度と、各負極のシリコン材料の質量部との関係を示すグラフを示す。

[0130]

[表1]

|      | 正極              | 正極組成      | 負極               | 負極組成       | 負極活物質層密度(g/cm <sup>3</sup> ) | セル表面温度(°C) |
|------|-----------------|-----------|------------------|------------|------------------------------|------------|
| 比較例1 | NCM/AB/PVDF     | 94/3/3    | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 1.2                          | 567        |
| 比較例2 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | SiO/黒鉛/AB/PAI    | 32/50/8/10 | 1.6                          | 96.2       |
| 実施例1 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 32/50/8/10 | 1.2                          | 50         |
| 実施例2 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 50/35/5/10 | 1.1                          | 50.3       |
| 実施例3 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 50/35/5/10 | 1.2                          | 42         |
| 実施例4 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 1.1                          | 46         |
| 実施例5 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 1.2                          | 38.2       |
| 実施例6 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 70/15/5/10 | 1.1                          | 40         |
| 実施例7 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 70/15/5/10 | 1.2                          | 30.5       |

- [0131] 表1の比較例2と実施例1のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、負極にシリコン材料が含まれた実施例1のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度が、負極にシリコン材料を含まない比較例2のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度に比較して、大幅に低かった。また表1の比較例1と実施例5のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、正極にNCMを含み、LFPを含まない比較例1のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度に対して、正極にNCM及びLFPの両方を含む実施例5のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度が大幅に低かった。
- [0132] このことから、シリコン材料を含む負極と、NCMとLFPとを含む正極とを有するリチウムイオン二次電池は、釘刺し試験によって正極と負極の短絡が起こっても、セル表面温度の過剰な温度上昇がおこらないことがわかった。また実施例1～実施例7のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、図1及び表1に見られるように、負極活物質層におけるシリコン材料の質量部が多いほど、釘刺し試験時のセル表面温度が低い、ということがわかった。また負極活物質層におけるシリコン材料の質量部を同じにした負極を有するラミネート型リチウムイオン二次電池同士を比較すると、負極活物質層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ である実施例1、3、5、7のラミネート型リチウムイオン二次電池のほうが、負極活物質層の密度が $1.1 \text{ g/cm}^3$ である実施例2、4、6のラミネート型リチウムイオン二次電池よりも釘刺し試験時のセル表面温度が低いことがわかった。
- [0133] また、一般的にラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時ににおいて、釘刺しにより電解液が抜け、抵抗が上がるため発熱量が上がり、セル表面温度が上昇すると考えられている。また電解液の気化熱によってセルの発熱上昇が抑制されるといわれている。そのため、安全性の観点から、ラミネート型リチウムイオン二次電池に含有される電解液量は多いほうが好ましいとされている。例えば、リチウムイオン二次電池のセルの全体積の2割～

3割が電解液で占められることが好ましいとされている。

[0134] 表2に、実施例5、実施例8、比較例2及び比較例3のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験で観測されたセル表面温度を示す。

[0135]

[表2]

|      | 正極              | 正極組成      | 負極               | 負極組成       | セル容量当たりの電<br>解液量 (ml/Ah) | セル表面温度<br>(°C) |
|------|-----------------|-----------|------------------|------------|--------------------------|----------------|
| 比較例2 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | SiO/黒鉛/AB/PAI    | 32/50/8/10 | 4.1                      | 96.2           |
| 比較例3 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | SiO/黒鉛/AB/PAI    | 32/50/8/10 | 2.8                      | 532.3          |
| 実施例5 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 3.4                      | 38.2           |
| 実施例8 | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 1.7                      | 38.3           |

[0136] 表2に示すように、比較例3のラミネート型リチウムイオン二次電池は、比較例2のラミネート型リチウムイオン二次電池よりも電解液量が少ない。表2の比較例2及び比較例3のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、比較例3のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度が、比較例2のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度に比べて、大幅に上昇した。

[0137] これに対して、実施例8のラミネート型リチウムイオン二次電池は、実施例5のラミネート型リチウムイオン二次電池よりも電解液量が少ないが、実施例5及び実施例8のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、実施例8のラミネート型リチウムイオン二次電池と実施例5のラミネート型リチウムイオン二次電池では釘刺し試験時のセル表面温度に、ほとんど違いはなかった。つまり、負極にシリコン材料が含まれることによって、電解液量に関係なく、釘刺し試験時のセルの表面温度が過剰に上昇しないことがわかった。

[0138] このことから、シリコン材料を含む負極と、NCMとLFPとを含む正極とを有するリチウムイオン二次電池は、電解液量が少ない場合でも、釘刺し試験による正極と負極の短絡時において、セル表面温度の過剰な温度上昇がおこらないという効果が、有効に発揮されることがわかった。

[0139] 表3に、実施例5、実施例9及び実施例10のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験で観測されたセル表面温度を示す。

[0140]

[表3]

|       | 正極              | 正極組成      | 負極               | 負極組成       | セル容量当たりの電<br>解液量 (ml/Ah) | セル表面温度<br>(°C) |
|-------|-----------------|-----------|------------------|------------|--------------------------|----------------|
| 実施例5  | NCM/LFP/AB/PVDF | 67/27/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 3.4                      | 38.2           |
| 実施例9  | NCM/LFP/AB/PVDF | 69/25/3/3 | シリコン材料/黒鉛/AB/PAI | 58/24/7/11 | 3.4                      | 45.2           |
| 実施例10 | NCM/LFP/AB/PVDF | 69/25/3/3 | シリコン材料/AB/PAI    | 73/13/14   | 3.4                      | 43.9           |

[0141] 表3に示すように、実施例5のラミネート型リチウムイオン二次電池と実施例9のラミネート型リチウムイオン二次電池では、各正極において、NCMとLFPの含有割合が異なる。表3の実施例5及び実施例9のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、ほとんど違いはなかった。このことから、正極活物質層において、NCMの含有割合が50質量部以上80質量部以下であり、LFPの含有割合が20質量部以上40質量部以下の範囲内であれば、NCMとLFPの含有割合が変化しても、釘刺し試験時にセル表面温度の過剰な温度上昇がおこらないことがわかった。

[0142] また、表3に示すように、実施例9のラミネート型リチウムイオン二次電池の負極には、シリコン材料と黒鉛とが含まれているのに対して、実施例10のラミネート型リチウムイオン二次電池の負極には、シリコン材料は含まれているが、黒鉛は含まれていない。表3の実施例9及び実施例10のラミネート型リチウムイオン二次電池の釘刺し試験時のセル表面温度を比べると、ほとんど違いはなかった。このことから、負極において、シリコン材料が含まれていれば、黒鉛が含まれていなくても、釘刺し試験時にセル表面温度の過剰な温度上昇がおこらないことがわかった。

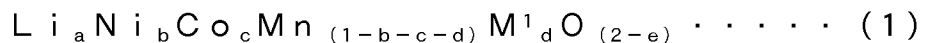
## 請求の範囲

[請求項1]

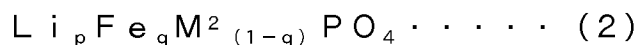
正極と負極とセパレータと非水電解液とを含み、

前記正極は、正極活物質を含む正極活物質層を有し、

前記正極活物質は、下記式（１）で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及び下記式（２）で表されるリン酸鉄リチウム化合物を含み、



（式（１）中、 $\text{M}^1$ は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{W}$ からなる群のうちの少なくとも１種を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 及び $e$ は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $b + c + d < 1$ 、 $-0.1 \leq e \leq 0.2$ の範囲内の値である。）



（式（２）中、 $\text{M}^2$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{W}$ 及び $\text{Zr}$ からなる群のうちの少なくとも１種を表す。 $p$ は、 $0.9 \leq p \leq 1.1$ の範囲内の値である。 $q$ は、 $0 < q \leq 1$ の範囲内の値である。）

前記負極は、負極活物質を含む負極活物質層を有し、

前記負極活物質は板状シリコン体が厚さ方向に積層された構造を有するシリコン材料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2]

前記正極活物質層の密度は、 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3.5 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、前記負極活物質層の密度は、 $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上 $2 \text{ g/cm}^3$ 以下である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項3]

前記シリコン材料の含有量は前記負極活物質層を１００質量部としたときに３０質量部以上８５質量部以下である請求項１又は２に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項4]

前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の含有量は前記正極活物質層を１００質量部としたときに５０質量部以上８０質量部

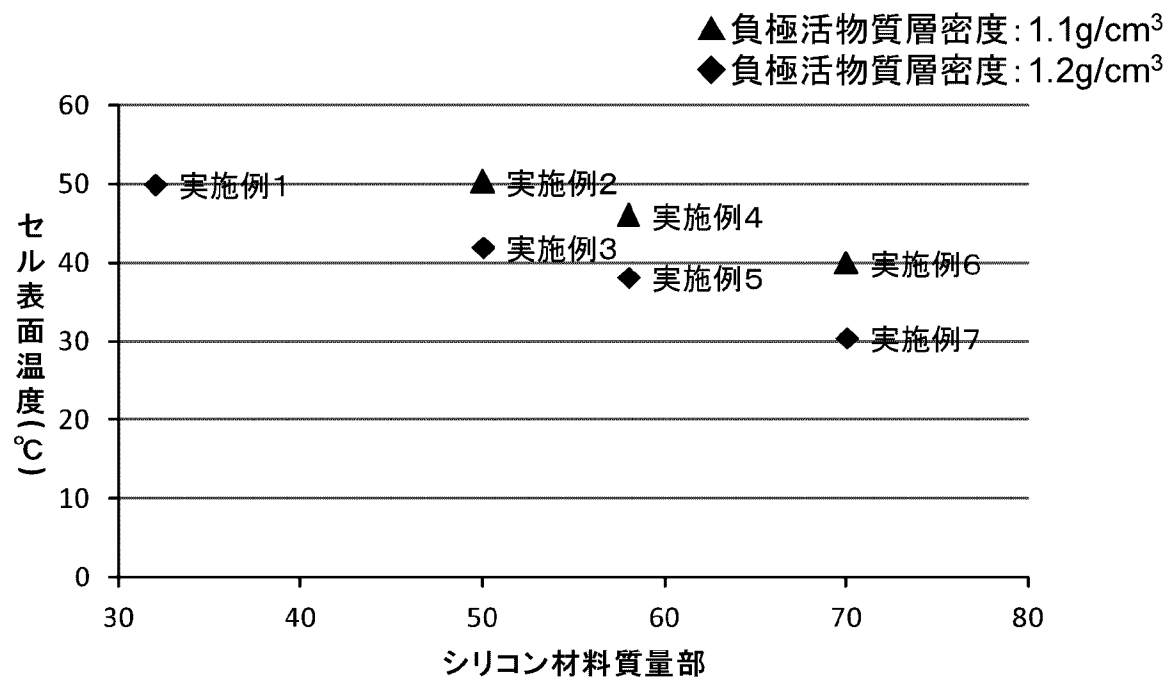
以下であり、

前記リン酸鉄リチウム化合物の含有量は前記正極活物質層を 100 質量部としたときに 20 質量部以上 40 質量部以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 前記セパレータは合成樹脂製の多孔質膜を含む請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項6] 前記非水電解液は、電解質塩と非水溶媒とを含み、  
前記電解質塩は六フッ化リン酸リチウムを含み、  
前記非水溶媒は、フルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを含む請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002784

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i,  
H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i,  
H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(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, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/505,  
H01M4/525, H01M4/58, H01M10/0568, H01M10/0569

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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         | JP 2007-207490 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>16 August 2007 (16.08.2007),<br>paragraphs [0033], [0057] to [0076]<br>(Family: none)                                                                     | 1-6                   |
| A         | JP 2011-228293 A (GS Yuasa International Ltd.),<br>10 November 2011 (10.11.2011),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0052] to [0104]<br>(Family: none)                                                         | 1-2, 4-6              |
| A         | WO 2010/053174 A1 (GS Yuasa Corp.),<br>14 May 2010 (14.05.2010),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0064] to [0098]<br>& US 2011/0223482 A1<br>paragraphs [0093] to [0168]<br>& EP 2357693 A1 & CN 102210047 A | 1-2, 4-6              |

☒ 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  
02 September 2016 (02.09.16)

Date of mailing of the international search report  
13 September 2016 (13.09.16)

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/JP2016/002784

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 2010-517238 A (LG Chem, Ltd.),<br>20 May 2010 (20.05.2010),<br>paragraphs [0028], [0029], [0044] to [0050],<br>[0055]<br>& US 2010/0112445 A1<br>paragraphs [0029], [0030], [0058] to [0061],<br>[0066]<br>& CN 101578724 A | 1-2, 4-6              |
| A         | WO 2014/080608 A1 (Toyota Industries Corp.),<br>30 May 2014 (30.05.2014),<br>claims 9, 21<br>& US 2015/0307362 A1<br>paragraphs [0081] to [0121]                                                                               | 1, 3                  |
| P, A      | WO 2016/031126 A1 (Toyota Industries Corp.),<br>03 March 2016 (03.03.2016),<br>claims 1 to 12<br>(Family: none)                                                                                                                | 1, 3                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/002784

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*H01M10/0568*(2010.01)i, *H01M10/0569*(2010.01)i

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

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(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. H01M10/052, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/0568, H01M10/0569

## 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 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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               | JP 2007-207490 A (三洋電機株式会社) 2007.08.16, 段落0033、0057-0076 (ファミリーなし)                                                                         | 1-6            |
| A               | JP 2011-228293 A (株式会社GSユアサ) 2011.11.10, 請求項1-4、段落0052-0104 (ファミリーなし)                                                                      | 1-2, 4-6       |
| A               | WO 2010/053174 A1 (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2010.05.14, 請求項1-4、段落0064-0098 & US 2011/0223482 A1, 段落0093-0168 & EP 2357693 A1 & CN 102210047 A | 1-2, 4-6       |

☑ 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                                                  | の日の後に公表された文献                                                       |
| 「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                                 | 「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     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |                                                                    |

|                                                                         |                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>02.09.2016                                                | 国際調査報告の発送日<br>13.09.2016                              |
| 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>瀧 恭子<br>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<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 2010-517238 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010.05.20, 段落 0028、0029、0044-0050、0055 & US 2010/0112445 A1, 段落 0029, 0030, 0058-0061, 0066 & CN 101578724 A | 1-2, 4-6       |
| A                     | WO 2014/080608 A1 (株式会社豊田自動織機) 2014.05.30, 請求項 9、21 & US 2015/0307362 A1, 段落 0081-0121                                                         | 1, 3           |
| P, A                  | WO 2016/031126 A1 (株式会社豊田自動織機) 2016.03.03, 請求項 1-12 (ファミリーなし)                                                                                  | 1, 3           |