(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 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/132856 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055281

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 3 日(03.03.2014)

(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: 日立オートモティブシステムズ株式会社 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場２５２０番地 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 木村　尚貴(KIMURA, Naoki); 〒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). 關　栄二(SEKI, Eiji); 〒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: 永井　冬紀(NAGAI, Fuyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町２丁目２番２号　富国生命ビル　永井特許事務所 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, IR, 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.

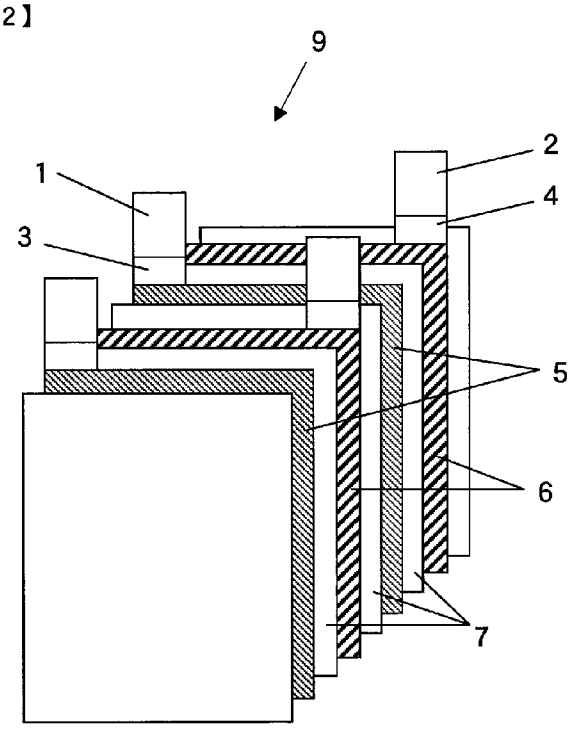
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[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２】



(57) **Abstract**: A lithium ion secondary battery which comprises a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte. The active material of the positive electrode is represented by general formula $Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$ (wherein a, x, y and z are parameters satisfying $1.1 \leq a \leq 1.2$, $0.45 \leq x \leq 0.55$, $0.15 \leq y \leq 0.35$ and $0 \leq z \leq 0.15$). The active material of the negative electrode is composed of graphite and an Si alloy, and the mass ratio of the graphite to the Si alloy, namely (mass of graphite)/(mass of Si alloy) is from 0.67 to 9 (inclusive).

(57) 要約: 正極と負極と電解質とを有するリチウムイオン二次電池であって、正極の活物質は、一般式：$Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$（式中、ａ、ｘ、ｙおよびｚは、１．１≦ａ≦１．２、０．４５≦ｘ≦０．５５、０．１５≦ｙ≦０．３５、０≦ｚ≦０．１５を満たすパラメータである）で表され、負極の活物質は黒鉛とＳｉ合金とからなり、黒鉛とＳｉ合金の質量比である、黒鉛質量／Ｓｉ合金質量の値は、０．６７以上、かつ、９以下ある。

WO 2015/132856 A1

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)）

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。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化や化石燃料枯渇の問題から、エネルギー消費の少ない電気自動車（ＥＶ）が各自動車メーカーにより開発されている。電気自動車の電源としては、エネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池が求められているが、現状では十分なエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池は得られていない。

[0003] 高いエネルギー密度のリチウムイオン二次電池を実現する正極活物質として、Li_2MO_3－LiM’O_2固溶体が期待されている。ここで、Mは、Ｍｎ，Ｔｉ，Ｚｒから選ばれる１種類以上の元素であり、M’は、Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ａｌ，Ｍｇ，Ｃｒ，Ｖから選ばれる１種類以上の元素である。

[0004] 特許文献１には、Ｌｉ［$Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}$］$O_2$）固溶体系正極を用いてリチウムイオン二次電池を構成し、段階的に容量を上げて充電することで、高容量と高電位での充放電による劣化抑制が実現されることが記載されている。

[0005] 特許文献２には、Ｓｉ合金と炭素質材料の複合体による負極活物質を用いてリチウムイオン二次電池を構成することで、高容量とサイクル特性の低下抑制が実現されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０１０-１０３０８６

特許文献2：日本国特開２００６-５９７０４

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、固溶体を用いた正極やＳｉ合金を含有する負極に対して、技術的な改良が種々行われているものの、高いエネルギー密度と低い内部抵抗を併せ持つリチウムイオン二次電池は実現されていない。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と負極と電解質とを有し、正極の活物質は、一般式：$Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$（式中、ａ、ｘ、ｙ、およびｚはそれぞれ、１．１≦ａ≦１．２、０．４５≦ｘ≦０．５５、０．１５≦ｙ≦０．３５、および０≦ｚ≦０．１５を満たすパラメータである）で表され、負極の活物質は、黒鉛とＳｉ合金とからなり、黒鉛とＳｉ合金の質量比である黒鉛質量／Ｓｉ合金質量の値は、０．６７以上、かつ、９以下である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、エネルギー密度が高く、かつ、内部抵抗の低いリチウムイオン二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明に係る実施例、および比較例に用いた正極および負極のそれぞれの活物質の組成を示す表である。

[図2]図２は、リチウムイオン二次電池内部の積層型電極群の説明図である。

[図3]図３は、リチウムイオン二次電池の構造を示す斜視図である。

[図4]図４は、本発明に係る実施例、および比較例として試作したリチウムイオン二次電池の、放電容量、平均電位、エネルギー密度、および内部抵抗を示す表である。

[図5]図５は、本発明に係る実施例、および比較例として作製したリチウムイオン二次電池の放電時における正極および負極の電位を示す表である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明に係るリチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

＜正極活物質および正極の作製＞

本発明に係るリチウムイオン二次電池に用いる正極活物質は、一般式：$Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$で表される。正極活物質は固溶体をなしている。式中、ａ、ｘ、ｙ、およびｚはそれぞれ、１．１≦ａ≦１．２、０．４５≦ｘ≦０．５５、０．１５≦ｙ≦０．３５、および０≦ｚ≦０．１５を満たすパラメータである。また、負極活物質は、黒鉛とＳｉ合金とからなり、黒鉛とＳｉ合金の質量比である黒鉛質量／Ｓｉ合金質量の値は０．６７以上、かつ、９以下である。

[0012] 本実施の形態の各実施例においては、正極活物質は次に説明する固相法にて作製した。リチウム（Ｌｉ）と、遷移金属であるマンガン（Ｍｎ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）それぞれの炭酸塩をジルコニア製のポットに収容し、アセトンを加えた後、遊星型ボールミル装置を用いて粉砕・混合して混合溶液を作製した。この混合溶液を乾燥して得た原料粉末を、大気中において５００℃で１２時間焼成して仮焼成体を得た。仮焼成体をジルコニア製ポットに収容してアセトンを加え、遊星型ボールミル装置を用いて粉砕・混合して原料溶液を作製した。この原料溶液を乾燥した後、大気中において９００～１０５０℃で１２時間焼成して合成し正極活物質を作製した。

[0013] なお、正極活物質の作製には、リチウム、マンガン、ニッケル、およびコバルトそれぞれの炭酸塩を用いる代わりに、これらの金属の酸化物を用いることも可能である。また、固相法の代わりに、共沈法等の合成方法を用いてもよい。

[0014] 正極は、正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に、正極活物質を含む正極活物質合剤の塗工層が形成されて構成される。正極活物質合剤の塗工層を形成するには、正極活物質とバインダ（結着材）と導電助剤とを溶媒中に分散させて調整した正極活物質合剤を正極集電体の表面に塗工する。バインダとしてはポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶＤＦと記載する）を用い、導電助剤としては炭素材料を用いた。正極活物質、バインダ、および導電材の質量比は９０：５：５とした。また、溶媒としてはＮ－メチルピロリドン（以下、ＮＭＰと略記する）を用い、その量により正極活物質合剤の粘度調整

を行った。正極集電体への正極活物質合剤の塗工量は２４０ｇ／ｍ^{2}とした。正極活物質合剤を塗工した正極集電体は、正極活物質合剤の塗工層を乾燥させた後、ロールプレス装置により正極活物質合剤層の密度が２．７ｇ／ｃｍ^{3}となるようにロールプレスした。以上説明した工程により正極を作製した。

[0015] 正極活物質を作製する際には、リチウム、マンガン、ニッケル、およびコバルトのそれぞれの炭酸塩の混合比率を変化させて異なる組成の正極活物質を作製し、これらの正極活物質をそれぞれ用いた正極を作製した。これらの正極活物質の組成を、図１に実施例１～１６として示す。

[0016] ＜負極活物質および負極の作製＞

本発明に係るリチウムイオン二次電池に用いる負極活物質は、天然黒鉛とＳｉ合金の混合物からなる。Ｓｉ合金においては、金属ケイ素（Ｓｉ）の微細な粒子がＳｉ以外の金属元素の各粒子中に分散された状態となっているか、または、Ｓｉ以外の金属元素がＳｉの各粒子中に分散された状態となっている。Ｓｉを粒子内部に分散させる、または、Ｓｉ粒子中に分散させる金属元素としては、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｎのいずれか１種類または２種類以上であることが好ましい。

[0017] Ｓｉ合金は、ＳｉとＳｉ以外の金属元素の原子比率が、５０：５０～９０：１０の範囲であることが好ましく、６０：４０～８０：２０の範囲であればより好ましい。即ち、Ｓｉ合金に占めるＳｉの原子比率が、０．５以上、かつ、０．９以下であることが好ましく、０．６以上、かつ、０．８であることがより好ましい。このような原子比率とすることが好ましい理由は次のように考えられる。ＳｉとのＳｉO_2をモル比で５０：５０となるようにＳｉO_2粒子中にＳｉ結晶を分散させた負極活物質をリチウムイオン二次電池の負極に用いた場合、充電時における負極活物質の体積膨張率は、理論値で１３０％、実測値で１５０％であった。これらの値に基づいて、Ｓｉ合金を負極活物質に用いた場合に、充電時の体積膨張率を実測値で１３０％以下に抑え、かつ、放電時にＳｉの５０％以上が寄与するようにするためには、Ｓｉ合金におけるＳｉとＳｉ以外の金属元素の原子比率が上記範囲となるようにす

ることが必要であることがわかった。因みに、ＳｉとＳｉ以外の金属元素の原子比率が８０：２０のＳｉ合金を負極活物質に用いた場合、金属元素の種類による多少の違いはあるものの、充電時の体積膨張率は、理論値で約１１０％、実測値で約１３０％である。

[0018] ＳｉとＳｉ以外の金属元素の原子比率が９０：１０を超える、即ち、Ｓｉ合金に占めるＳｉの比率が大き過ぎる場合、このような負極活物質を用いて作製したリチウムイオン二次電池においては、充電時のＳｉの膨張をＳｉ以外の金属により抑えることができない。逆に、ＳｉとＳｉ以外の金属元素の原子比率が５０：５０を下回る、即ち、Ｓｉ合金に占めるＳｉの比率が小さ過ぎる場合、充放電容量に寄与する負極活物質中のＳｉが少ないため、このような負極活物質を用いて作製したリチウムイオン二次電池は充放電容量が低い。

[0019] Ｓｉ合金の具体的な組成としては、$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$（実施例１～８）、$Si_{70}Ti_{15}Fe_{15}$（実施例９）、$Si_{70}Al_{10}Ni_{20}$（実施例１０）、$Si_{70}Al_{30}$（実施例１１）、$Si_{70}Ni_{30}$（実施例１２）、$Si_{70}Cu_{30}$（実施例１３）、$Si_{70}Fe_{30}$（実施例１４）、$Si_{70}Ti_{30}$（実施例１５）、$Si_{70}Mn_{30}$（実施例１６）とした。

[0020] Ｓｉ合金は、メカニカルアロイ法により機械的に作製するか、またはＳｉ粒子とＳｉ以外の金属元素とを混合させて混合物とし、これを加熱した後、冷却することで作製することができる。本実施形態においては、メカニカルアロイ法を採用した。

[0021] Ｓｉ合金と天然黒鉛との混合比は、天然黒鉛粒子とＳｉ合金粒子のそれぞれ質量比が４０：６０～９０：１０の範囲とする。即ち、天然黒鉛質量／Ｓｉ合金質量の値が０．６７～９の範囲である。

[0022] 負極は、負極集電体としての銅箔の両面に、負極活物質を含む負極活物質合剤の塗工層が形成されて構成される。負極活物質合剤の塗工層を形成するには、天然黒鉛と上記のＳｉ合金とを上記範囲の混合比で混合して負極活物質をし、さらにバインダと導電助剤とを加えて溶媒中に分散させて負極活物

質合剤を調整し、これを負極集電体の表面に塗工する。バインダとしてはポリアミドイミドを用い、導電助剤としてはアセチレンブラックを用いた。なお、バインダとしては、ポリアミドイミド以外の材料、例えば、ポリイミドやポリアミド、あるいは、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミドのうちの１種類以上を別の有機材料に含有させたものを用いてもよい。負極活物質、導電材、およびバインダの質量比は９３：２：５とした。また、溶媒としてはＮＭＰを用い、その量により負極活物質合剤の粘度調整を行った。

[0023] この負極活物質合剤を負極集電体の表面に塗工して負極活物質合剤の塗工層を形成した。負極集電体への負極活物質合剤の塗工量は、正極の容量と負極の容量が等しくなるように調節した。負極集電体の表面に形成した塗工層を乾燥させた後、ロールプレス装置により負極活物質合剤層の密度が２．３ｇ／ｃｍ^{3}となるようにロールプレスした。その後、ポリアミドイミドを硬化させるために２５０℃で加熱した。上記工程により負極を作製した。

[0024] 負極活物質を作製する際には、Ｓｉ合金と天然黒鉛の混合比やＳｉ合金の組成を変化させて、種々の組成の負極活物質を作製し、これらの負極活物質をそれぞれ用いた負極を作製した。これらの負極活物質におけるＳｉ合金と天然黒鉛の重量比について、図１に実施例１～１６として示す。

[0025] ＜リチウムイオン二次電池の作製＞

上記説明の工程により作製した正極と負極を用いて、リチウムイオン二次電池を作製する手順について説明する。複数の正極と複数の負極を用いて積層型電極群を構成した。正極と負極の組成の組み合わせは、図１に実施例１～１６として示した。

[0026] 図２には積層型電極群の構成を示す。図２に示したように、積層型電極群９は、複数の板状の正極５と複数の板状の負極６との間が複数のセパレータ７で隔てられて積層された構成となっている。一つの積層型電極群を構成する複数の正極の正極活物質の組成は全て同じものである。同様に、一つの積層型電極群を構成する複数の負極の負極活物質の組成も全て同じものである。正極５には、正極集電体の一部に正極活物質合剤の塗工されない正極未塗工

部３が形成されており、この部分ではアルミニウム箔が露出している。同様に、負極６には、負極集電体の一部に負極活物質合剤の塗工されない負極未塗工部４が形成されており、この部分では銅箔が露出している。

[0027] セパレータ７は、リチウムイオン二次電池が何らかの原因により発熱した際に、熱収縮によりリチウムイオンの移動を遮断する材料により構成されていればよい。このような材料として、例えば、ポリオレフィンを用いることができる。ポリオレフィンは、ポリエチレンやポリプロピレンをその代表とする鎖状の高分子材料である。実施例１～１６に用いたセパレータは、ポリエチレンとポリプロピレンの複合材である。なお、他にセパレータの材料として、ポリオレフィンに対して、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリアクリロニトリル等の耐熱性樹脂を含有させたものも用いることができる。さらに、セパレータの片面もしくは両面に無機フィラー層を形成してもよい。無機フィラー層としては、SiO_2、Al_2O_3、モンモリロナイト、雲母、ＺｎＯ、TiO_2、$BaTiO_3$、ZrO_2のうちの少なくとも１種類を含む材料により構成できる。コストや性能の観点からは、SiO_2またはAl_2O_3を用いることが好ましい。

[0028] 積層型電極群９を構成する複数の正極５の正極未塗工部３は互いに束ねられて正極端子１に超音波溶接される。また、複数の負極６の負極未塗工部４も互いに束ねられて超音波溶接される。電極の溶接は超音波溶接に限らず、抵抗溶接等を用いてもよい。リチウムイオン二次電池の封止をより確実にするために、正極端子１および負極端子２が封止される箇所には、あらかじめ熱溶着樹脂を端子の封止箇所に塗布するか、あるいは取り付けておいてもよい。

[0029] 上記積層型電極群をラミネートフィルムに収納してラミネートセル型リチウムイオン二次電池を作製した。図３にこのラミネートセルの分解斜視図を示す。ラミネートセル１１は、積層型電極群９を、ラミネートフィルム８および１０で挟んだ後、ラミネートフィルム８および１０の周縁部を互いに接

触させた状態で、１７５℃で１０秒間加熱して熱溶着させ、周縁部を封止することにより作製した。封止する手順としては、電解液をラミネートセル内に注入するための注液口を設けるために、まず、注液口とする一辺を除いた三辺を熱溶着し、注液口から電解液をラミネートセル内に注液した後に、注液口とした一辺を真空加圧しながら熱溶着を行い封止した。注液口とした一辺は、他の三辺に比べて熱溶着強度が弱くなるように調整した。これは、完成したリチウムイオン二次電池の充放電に伴ってラミネートセル内にガスが発生した場合に、ガス排出弁の効果を持たせるためである。ガス排出のための手段としては上記のような構成とする以外に、ラミネートフィルム８の一部に薄肉部を設け、この薄肉部からガスが排出されるようにしてもよい。

[0030] 電解液としては有機電解液を用いた。この有機電解液は、電解質として１ｍｏｌ／ｄｍ$^{-3}$のＬｉＰＦ$_6$を、エチレンカーボネート（ＥＣ）：エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝１：３（ｖｏｌ％）の有機溶媒に溶解させたものである。電解液としては上記の他に、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、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、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルプロピオネート、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１－エトキシ－２－メトキシエタン、３－メチルテトラヒドロフラン、１，２－ジオキサン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、２－メチル－１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン等のうちの少なくとも１種以上で構成された非水溶媒に、例えば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＮ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$等のうち少なくとも１種以上のリチウム塩を溶解させた有機電解液、あるいは、リチウムイオンの伝導性を有する固体電解質、あるいは、ゲル状電解質、あるいは、溶融塩等、既知のものを用いることができる。

[0031] ＜放電容量、平均電圧、エネルギー密度、および内部抵抗＞

上記のラミネートセル型リチウムイオン二次電池に対して、電圧４．６Ｖ、

電流５０ｍＡの定電圧定電流で２２時間充電を行った後、電圧２．０Ｖ、電流５０ｍＡの定電圧定電流で放電を行った。このときの放電容量をそれぞれのリチウムイオン二次電池の放電容量とし、放電容量の半分が放電したときの電圧を平均電圧として各々求めた。リチウムイオン二次電池のエネルギーは、放電容量と平均電圧の積であり、エネルギー密度は、エネルギーをリチウムイオン二次電池の質量で除算して求めた。リチウムイオン二次電池の内部抵抗は、電圧２．０Ｖから電流１Ａで１０秒間充電し、このときの電圧変化を電流１Ａで除算して求めた。図４に、放電容量、平均電圧、エネルギー密度、および内部抵抗を実施例毎に示す。

[0032] ＜正極と負極における放電電位＞

エネルギーおよび内部抵抗の測定が終わった後、リチウムイオン二次電池を解体して正極および負極を取り出し、リチウム金属参照極を備えた小型テストセルに装着して、２．０Ｖで放電させ、このときの正極および負極の放電電位をそれぞれ測定した。図５に放電時の正極および負極の放電電位を示す。

[0033] 図４からわかる通り、実施例１～１６のリチウムイオン二次電池は、放電容量１．１～１．２Ａｈ、平均電圧３．５～３．６Ｖ、エネルギー密度０．２６～０．２９ｋＷｈ／ｋｇ、内部抵抗０．３Ωを示している。また、図５からわかる通り、実施例１～１６のリチウムイオン二次電池は、２．０Ｖ放電時の正極および負極の放電電位は、それぞれ３．０～３．２Ｖと１．０～１．２Ｖを示している。

比較例

[0034] 正極活物質および負極活物質を図１に示す組成とした比較例１～６のリチウムイオン二次電池を作製した。比較例１の正極活物質は本発明に係る正極活物質に比べてＭｎが少なくＣｏが多い。比較例２の正極活物質は本発明に係る正極活物質に比べてＭｎが多くＮｉが少ない。比較例３の負極活物質は本発明に係る負極活物質に比べて黒鉛／Ｓｉ合金の質量比が大きい。即ち、Ｓｉ合金が少ない。比較例４は本発明に係る負極活物質に比べて負極活物質の

黒鉛／Ｓｉ合金の質量比が小さい。即ち、Ｓｉ合金が多い。比較例５の負極活物質はＳｉ合金のみで構成されており黒鉛が含まれない。比較例６の負極活物質がＳｉ合金を含まず、代わりにＳｉＯを含む組成となっている。なお、比較例１～５の負極活物質に含まれるＳｉ合金の組成はいずれも$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$である。

[0035] 比較例１～６のリチウムイオン二次電池に対して、実施例１～１６のリチウムイオン二次電池に対して行った手順と同様の手順により、放電容量、平均電圧、エネルギー密度および内部抵抗を求めた。その結果を図４に示す。また、実施例１～１６のリチウムイオン二次電池に対して行った手順と同様の手順で、正極および負極の放電電位を測定した。その結果を図５に示す。

[0036] 図４および図５からわかる通り、比較例１は、実施例１～１６に比べて放電容量が小さくエネルギー密度も小さい。比較例２は、放電容量とエネルギー密度については共に実施例１～１６と同程度であるものの、内部抵抗が大きくその値は実施例１～１６の２倍程度となっている。このようなリチウムイオン二次電池をＥＶに搭載することを想定した場合、急速充電する際に問題がある。比較例３は、実施例１～１６に比べて放電容量もエネルギー密度も共に小さく、内部抵抗は大きい。比較例３の放電時における正極の電位が低いことから、このことが内部抵抗の大きい要因と考えられる。比較例４および５は、実施例１～１６に比べて放電容量もエネルギー密度も共に小さい。また、比較例４および５の放電時の正極電位は高いことから、正極の容量が十分に使われていないことがわかり、このことがエネルギー密度の低い要因と考えられる。さらに、比較例４および５の内部抵抗は実施例１～１６に比べて大きい。これはＳｉ合金の抵抗の大きさに起因するものと考えられる。即ち、負極活物質に占める天然黒鉛の質量比が、比較例４では３０ｗｔ％、比較例５では０ｗｔ％であり、共にＳｉ合金の比率が高い。その結果、これらの負極活物質を用いた負極においては導電性が低下したものと考えられ、このことが内部抵抗増大の要因の一つと考えられる。比較例６は、実施例１～１６に比べて放電容量もエネルギー密度も共に小さい。比較例６の負極活

物質は、ＳｉＯと黒鉛とが混合されたものであり、放電時の正極電位が高いことから、正極の容量が十分に使われていないことがわかる。このことがエネルギー密度の低い要因と考えられる。なお、ＳｉＯと天然黒鉛とを混合した負極活物質を用いた負極では、Ｓｉ合金と天然黒鉛とを混合した負極活物質を用いた負極に比べて不可逆容量が１０％程度高いことも、容量とエネルギー密度が低下した要因であると考えられる。

[0037] 実施例１～１６では、リチウムイオン二次電池として積層型のラミネートセルの形態としたが、本発明は、それ以外の構成のリチウムイン二次電池にも適用できることは言うまでもない。例えば、捲回構造のものや金属缶に封入されたものに対しても適用可能である。

[0038] 以上説明した通り、本発明によれば、高いエネルギー密度と低い内部抵抗を併せ持つリチウムイオン二次電池を提供できる。

[0039] 上記の通り、種々の実施の形態及び変形例について説明したが、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。

符号の説明

[0040] １　正極端子

２　負極端子

３　正極未塗工部

４　負極未塗工部

５　正極

６　負極

７　セパレータ

８　ラミネートフィルム

９　積層型電極群

１０　ラミネートフィルム

１１　ラミネートセル

請求の範囲

[請求項1] 正極と負極と電解質とを有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極の活物質は、一般式：

$Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$

（式中、ａ、ｘ、ｙ、およびｚはそれぞれ、１．１≦ａ≦１．２、０．４５≦ｘ≦０．５５、０．１５≦ｙ≦０．３５、および０≦ｚ≦０．１５を満たすパラメータである）で表され、

前記負極の活物質は、黒鉛とＳｉ合金とからなり、前記黒鉛と前記Ｓｉ合金の質量比である、黒鉛質量／Ｓｉ合金質量の値が０．６７以上、かつ、９以下であるリチウムイオン二次電池。

[請求項2] 請求項１に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記Ｓｉ合金は、Ｓｉと、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｎのグループから選択されたいずれか１種または２種以上を含むリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 請求項１または２に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記Ｓｉ合金に占めるＳｉの原子比率は、０．５以上、かつ、０．９以下であるリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 請求項１または２に記載のリチウムイオン二次電池において、

前記Ｓｉ合金に占めるＳｉの原子比率は、０．６以上、かつ、０．８以下であるリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 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において、

負極に用いるバインダは、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミドのいずれか１種または２種以上を含むリチウムイオン二次電池。

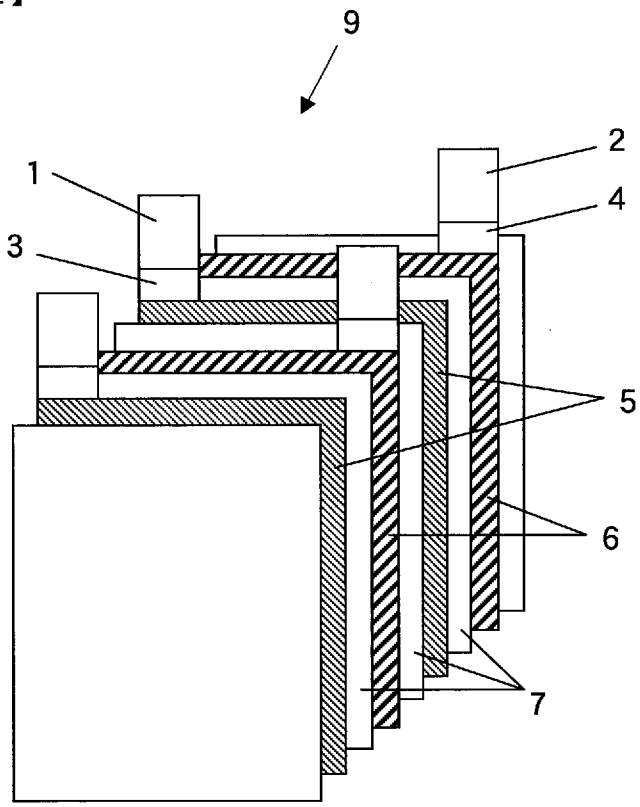
[図1]

【図１】

	正極活物質				負極活物質	
	組成：$Li_a Mn_x Ni_y Co_z O_2$				Si 合金の種類	黒鉛／Si 合金（質量比）
	a	x	y	z		
実施例１	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	1.5
実施例２	1.20	0.55	0.25	0.00	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	1.5
実施例３	1.15	0.55	0.20	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	1.5
実施例４	1.20	0.45	0.35	0.00	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	1.5
実施例５	1.10	0.55	0.35	0.00	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	1.5
実施例６	1.20	0.50	0.15	0.15	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	1.5
実施例７	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	9
実施例８	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	0.67
実施例９	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{15}Fe_{15}$	1.5
実施例１０	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Al_{15}Ni_{15}$	1.5
実施例１１	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Al_{30}$	1.5
実施例１２	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ni_{30}$	1.5
実施例１３	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Cu_{30}$	1.5
実施例１４	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Fe_{30}$	1.5
実施例１５	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{30}$	1.5
実施例１６	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Mn_{30}$	1.5
比較例１	1.20	0.40	0.20	0.20	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	4
比較例２	1.20	0.60	0.10	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	4
比較例３	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	19
比較例４	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	0.43
比較例５	1.20	0.55	0.15	0.10	$Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$	0
比較例６	1.20	0.55	0.15	0.10	(SiO)	－

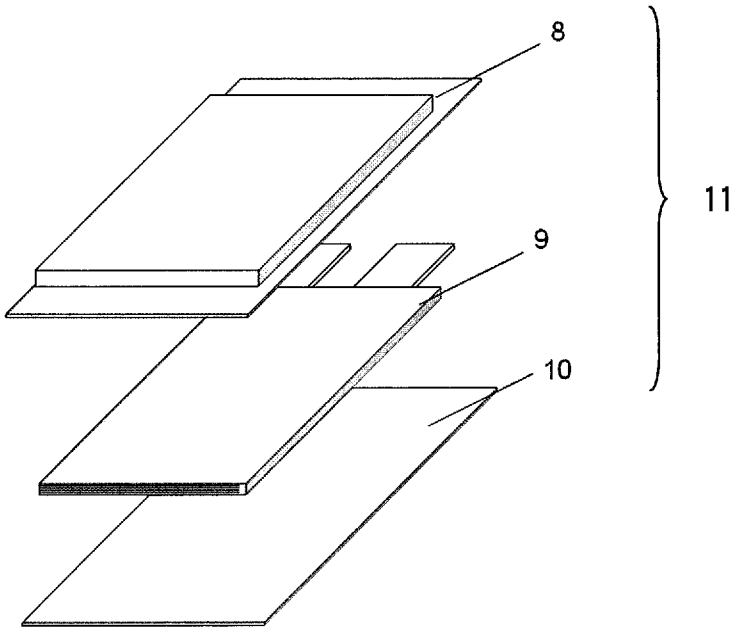
[図2]

【図２】



[図3]

【図３】



[図4]

【図４】

	放電容量 (Ah)	平均電位 (V)	エネルギー密度 (kWh/kg)	内部抵抗 (Ω)
実施例１	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例２	1.1	3.5	0.27	0.3
実施例３	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例４	1.1	3.5	0.27	0.3
実施例５	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例６	1.1	3.5	0.27	0.3
実施例７	1.1	3.6	0.26	0.3
実施例８	1.1	3.5	0.27	0.3
実施例９	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１０	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１１	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１２	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１３	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１４	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１５	1.2	3.5	0.29	0.3
実施例１６	1.2	3.5	0.29	0.3
比較例１	0.9	3.5	0.22	0.3
比較例２	1.3	3.5	0.31	0.6
比較例３	0.7	3.7	0.18	0.5
比較例４	1.0	3.5	0.24	0.5
比較例５	1.0	3.3	0.23	0.6
比較例６	0.9	3.3	0.21	0.4

[図5]

【図５】

	放電時電位（V）	
	正極	負極
実施例１	3.1	1.1
実施例２	3.1	1.1
実施例３	3.1	1.1
実施例４	3.1	1.1
実施例５	3.1	1.1
実施例６	3.1	1.1
実施例７	3.0	1.0
実施例８	3.2	1.2
実施例９	3.1	1.1
実施例１０	3.1	1.1
実施例１１	3.1	1.1
実施例１２	3.1	1.1
実施例１３	3.1	1.1
実施例１４	3.1	1.1
実施例１５	3.1	1.1
実施例１６	3.1	1.1
比較例１	3.1	1.1
比較例２	3.1	1.1
比較例３	2.8	0.8
比較例４	3.3	1.3
比較例５	3.7	1.7
比較例６	3.3	1.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/055281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0525(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/38*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)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, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-276821 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraphs [0011], [0044] to [0058] (Family: none)	1-5
Y	JP 2014-010909 A (Asahi Kasei Corp.), 20 January 2014 (20.01.2014), paragraph [0003] (Family: none)	1-5
Y	WO 2010/150513 A1 (Canon Inc.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0016], [0041] to [0044], [0053], [0054] & US 2011/0052985 A1	5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
04 April, 2014 (04.04.14)	15 April, 2014 (15.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５５２８１

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, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2005-276821 A（住友金属工業株式会社）2005.10.06, 段落【００１１】、【００４４】－【００５８】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2014-010909 A（旭化成株式会社）2014.01.20, 段落【０００３】（ファミリーなし）	1-5
Y	WO 2010/150513 A1（キヤノン株式会社）2010.12.29, 段落【００１６】、【００４１】－【００４４】、【００５３】、【００５４】 & US 2011/0052985 A1	5

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．０４．２０１４	国際調査報告の発送日 １５．０４．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　３３４９ 川村　裕二 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７