

(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  
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190870 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0587 (2010.01) H01M 50/434 (2021.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 50/443 (2021.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 50/446 (2021.01)  
H01M 4/66 (2006.01) H01M 50/451 (2021.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 50/463 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013183

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(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 2022-060717 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 内山 洋平 (UCHIYAMA Yohei).

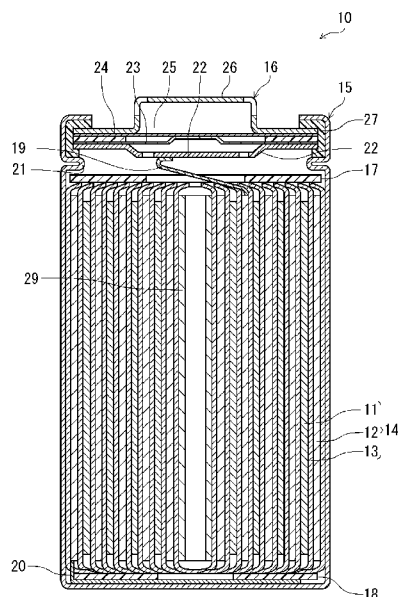
(74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所 (KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: A lithium secondary battery according to the present invention comprises: a wound-type electrode group including a positive electrode, a negative electrode provided with a negative electrode current collector, and a separator arranged between the positive electrode and the negative electrode; a core member arranged in a hollow section of the electrode group; and a non-aqueous electrolyte having lithium-ion conductivity. At the negative electrode, lithium metal is deposited during charging, while lithium metal is dissolved during discharging. The negative electrode current collector is an austenitic stainless steel foil or an oxygen-free copper foil.

(57) 要約: リチウム二次電池は、正極と、負極集電体を備える負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、を有する巻回型の電極群と、電極群の中空に配置された芯部材と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を具備する。負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する。負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔である。

WO 2023/190870 A1

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, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、リチウム二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウム二次電池（リチウム金属二次電池）は、巻回型の電極群と、非水電解質と、を具備する。巻回型の電極群は、正極と、負極集電体を備える負極とを、セパレータを介して渦巻状に巻回することにより構成される。リチウム二次電池では、充電時に、負極にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解し、非水電解質中にリチウムイオンとして放出される。

[0003] 特許文献1では、正極板、負極板をセパレータを介して軸芯のまわりに捲回して捲回群を作成し、該捲回群を円筒形電池容器に収納した円筒形リチウムイオン電池において、前記捲回群は、前記正極板と前記負極板との間に2枚重ねをしたセパレータを2組用い、該セパレータのそれぞれの先端部分は溶着により一体化されており、該一体化された先端部分のそれぞれは前記軸芯の異なる位置に接合されていることを特徴とする円筒形リチウムイオン電池が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-229970号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] リチウム二次電池について、サイクル特性の向上が求められている。特許文献1に記載の軸芯をリチウム二次電池の巻回型電極群の中空部に配置すると、充放電時の電極群の中空部近傍での電極の変形による電極の座屈、電極の破断等が抑制され得る。しかし、サイクル特性は依然として不十分である。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一側面は、正極と、負極集電体を備える負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、を有する巻回型の電極群と、前記電極群の中空に配置された芯部材と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を具備し、前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、前記負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔である、リチウム二次電池に関する。

## 発明の効果

[0007] 本開示によれば、リチウム二次電池のサイクル特性を高めることができる。

[0008] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す縦断面図である。

[図2]電極群の構成の一例を模式的に示す図である。

[図3]電極群の構成の他の例を模式的に示す図である。

[図4] (a) 第1基材および第1基材上に配置された負極の一例を示す上面図である。(b) 負極複合体の一例を示す上面図である。

[図5] (a) 第2基材および第2基材上に配置された正極の一例を示す上面図である。(b) 正極複合体の一例を示す上面図である。

[図6]正負極積層体の一例を示す上面図である。

[図7] (a) 凸部付き第1基材および当該第1基材上に配置された負極の一例を示す上面図である。(b) 負極複合体の他の例を示す上面図である。

[図8]正負極積層体の他の例を示す上面図である。

[図9]凸部付き正極の一例を示す上面図である。

[図10]正負極積層体の更に他の例を示す上面図である。

## 発明を実施するための形態

- [0010] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して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。
- [0011] 本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池は、巻回型の電極群と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を具備する。巻回型の電極群は、正極と、負極集電体を備える負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータとを有する。電極群の中空に芯部材が配置されている。負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔である。以下、中空に芯部材が配置された巻回型の電極群は、「芯部材付き電極群」とも称する。
- [0012] 本開示に係るリチウム二次電池は、リチウム金属二次電池とも称される。この種の電池の負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する。具体的には、負極は、少なくとも負極集電体を有し、リチウム金属は負極集電体上に析出する。
- [0013] リチウム二次電池では、定格容量の例えば70%以上がリチウム金属の析出と溶解により発現する。充電時および放電時の負極における電子の移動は、主に負極におけるリチウム金属の析出および溶解による。具体的には、充電時および放電時の負極における電子の移動（別の観点では電流）の70～100%（例えば80～100%や90～100%）がリチウム金属の析出および溶解による。すなわち、本開示に係る負極は、充電時および放電時の負極における電子の移動が主に負極活物質（黒鉛等）によるリチウムイオン

の吸蔵および放出による負極とは異なる。

- [0014] 充電時に負極においてリチウム金属を析出させる電池では、満充電時における負極の開回路電位（OCV：Open Circuit Voltage）は、リチウム金属（リチウムの溶解析出電位）に対して、例えば70mV以下である。満充電時とは、電池の定格容量をCとするとき、例えば $0.98 \times C$ 以上の充電状態（SOC：State of Charge）となるまで電池を充電した状態である。満充電時における負極の開回路電位（OCV）は、満充電状態の電池をアルゴン雰囲気下で分解して負極を取り出し、リチウム金属を対極としてセルを組み立てて測定すればよい。セルの非水電解質は、分解した電池中の非水電解質と同じ組成でもよい。
- [0015] 従来、中空を有する巻回型電極群を備えるリチウム二次電池では、充放電時に電極群の中空部近傍で電極が変形し、電極の座屈、電極の破断等が生じる。特に負極は、充放電時の体積変化が大きく、大きな応力が生じ易く、破断等が生じ易い。また、負極集電体に電解銅箔等が用いられる場合、充放電時に負極集電体が脆化し、負極が破断する。これらにより、サイクル特性が低下する。
- [0016] これに対して、本開示に係るリチウム二次電池では、電極群の中空に芯部材を配置することで、電極群の中空部近傍での電極（特に負極）の変形が抑制され、電極の破断等が抑制される。また、負極集電体にオーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔を用いることで、負極集電体の脆化およびそれに伴う負極の破断が抑制される。
- [0017] 電極群の中空に芯部材を配置するとともに、負極集電体にオーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔を用いる場合、サイクル特性が大幅に向上する。脆化が抑制される負極集電体の使用により負極の破断が抑制されるとともに、芯部材が配置されることにより、電極群の形状が大幅に安定化する。これにより、負極でのリチウム金属の析出時に電極群全体に面圧が安定して加わり、リチウム金属のデンドライトの生成が抑制される。デンドライト生成によるリチウム金属の孤立化、負極抵抗の増大等が抑制される。充放

電サイクル時において電極群全体に面圧がかかる効果が継続的かつ安定的に得られ易い。その結果、サイクル時の容量維持率が大幅に増大するものと推測される。

[0018] 電極群は、通常、充放電時において電池缶の内面に接している。電池缶および芯部材により電極群の外周側および内周側が固定されることで、電極群の形状がより安定化し、電極群全体に面圧がより安定して付与され易い。

[0019] 充電時に負極に析出するリチウム金属の厚み $X$ と、放電時の正極と負極との間の距離 $Y$ （以下、「電極間距離 $Y$ 」とも称する。）とは、 $Y/X > 1.5$ の関係を満たすことが好ましい。なお、ここでいう充電時とは、負極に多くのリチウム金属が析出したときであり、例えば、SOCが $0.9 \times C$ 以上であるときを指す。放電時とは、負極から多くのリチウム金属が溶解したときであり、例えば、SOCが $0.1 \times C$ 以下であるときを指す。放電時もしリチウム金属が存在する場合、上記の厚み $X$ は、充電時のリチウム金属の厚みと、放電時のリチウム金属の厚みとの差とも言える。電極間距離 $Y$ は、放電時の正負極間のセパレータの厚みとも言える。セパレータが複数の基材（もしくは基材および凸部）で構成される場合、セパレータの厚みとは、当該複数の基材（もしくは基材および凸部）の合計厚みである。

[0020]  $Y/X > 1.5$ を満たす場合、正極と負極との間に配されるセパレータにより、充電時の析出 $L_i$ により生じる応力が緩和され易い。この場合、析出 $L_i$ によりセパレータが適度に押され、セパレータが圧縮される（例えば空隙部分が小さくなる）ことにより、析出 $L_i$ に生じる応力が緩和され易い。また、この場合、芯部材の配置および負極集電体であるオーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔の使用により電極群全体に面圧が適度にかかり易く、デンドライト生成の抑制効果が得られ易い。

[0021] 正極、負極、およびセパレータは、それぞれ、例えば長尺シート状である。芯部材付き電極群は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して芯部材の周囲に巻回することにより作製される。巻回は、例えば、セパレータを構成する基材（もしくは凸部を有する基材）に電極を配置し、固定してから行

ってもよく、電極に凸部を配置してから行ってもよい。

[0022] 例えば、正極と負極とセパレータとの積層体（後述の正負極積層体）の所定位置に芯部材を配置し、固定して巻回することが好ましい。固定の方法は特に限定されず、テープ、接着剤、熱溶接、超音波溶接等による方法が挙げられる。この場合、芯部材は電極群の巻き始め側の端部に固定され、電極群の中空に芯部材が固定して配置される。この場合、電極群全体の形状が更に安定化し、電極群の中空部近傍での電極の座屈や折れ曲がりが顕著に抑制される。また、電極群全体に面圧が均一にかかり易く、リチウム金属のデンドライト生成の抑制効果が安定して得られ、サイクル特性が更に向上する。

[0023] また、芯部材付き電極群は、正極と負極とをセパレータを介して所定の巻き芯の周囲に巻回し、巻き芯を抜き取り、中空を有する電極群を得、電極群の中空に芯部材を挿入することにより作製してもよい。この場合、芯部材は電極群の巻き始め側の端部に固定されないが、芯部材の配置により電極群の形状安定化の効果は得られる。

[0024] （負極集電体）

負極集電体はオーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔である。負極集電体がオーステナイト系ステンレス鋼箔である場合、負極集電体の脆化が抑制され、かつ、負極集電体は適度な強度および柔軟性を有し、負極で生じる応力に対する耐性に優れている。酸素量が小さい銅箔を用いる場合も、負極集電体の脆化が抑制される。負極集電体の厚みは、特に制限されず、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下である。

[0025] オーステナイト系ステンレス鋼は、50%以上のオーステナイト率を有するステンレス鋼である。オーステナイト率は、70%以上であってもよく、90%以上であってもよく、100%であってもよい。

[0026] オーステナイト率とは、ステンレス鋼に占めるオーステナイト相の割合（質量比）を意味する。ステンレス鋼中のオーステナイト相、フェライト相、およびマルテンサイト相の含有量を、それぞれ、 $x$ 、 $y$ 、および $z$ とするとき、オーステナイト率は、 $\{x / (x + y + z)\} \times 100$ で算出される。

オーステナイト組織は面心立方格子構造（FCC構造）であり、フェライト組織およびマルテンサイト組織は体心立方格子構造（BCC構造）である。

[0027] オーステナイト系ステンレス鋼は、Fe以外の成分として、例えば、C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Mn、Mo、Cu、N等を含み得る。当該ステンレス鋼は、低炭素系、極低炭素系、または窒素添加系のステンレス鋼であってもよく、オーステナイトを含む2相ステンレス鋼であってもよい。

[0028] オーステナイト系ステンレス鋼の例としては、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304、SUS305、SUS309、SUS310、SUS312、SUS315、SUS316L、SUS317、SUS321、SUS347等が挙げられる。中でも、SUS304、SUS316Lが好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼は、上記で例示するものに限定されず、溶解法により任意に作製された、オーステナイト率が50%以上のステンレス鋼であってもよい。また、オーステナイト系ステンレス鋼の箔はアニールにより軟化した箔であってもよい。

[0029] オーステナイト率は、以下の方法により求めることができる。

ステンレス鋼箔の試料（例えば、サイズ：25mm角）を準備し、当該試料について2次元検出機能を用いるX線回折（XRD）測定を行い、XRDパターン（縦軸：X線回折強度、横軸：回折角 $2\theta$ ）を得る。測定領域（微小部）の大きさは、例えば、15mm角である。

[0030] 以下、望ましいXRDの測定条件を示す。

<分析装置>

2次元微小部X線回折装置（（株）リガク製、RINT-RAPID I I）

<分析条件>

管球：Co

単色化：モノクロメータを使用（CoK $\alpha$ ）

管球出力：40kV-30mA

検出器：イメージングプレート（2次元）

(反射法)

コメリータ：Φ300 μm

ω角：25°～35° (2° / sec)

Φ角：360° 回転 (1° / sec)

測定時間 (露光)：30分

[0031] 得られたXRDパターンについて、標準データベースを利用して最小二乗法によりフィッティングを行い、次に、リートベルト解析による定量分析を行う。XRDパターンは、オーステナイト相、フェライト相、およびマルテンサイト相のうちの少なくとも1つの相に対応する回折ピークを有し得る。当該解析は、分析装置に付属のソフトウェアを用いて行うことができる。当該解析により、オーステナイト相、フェライト相、およびマルテンサイト相の合計に対するオーステナイト相の割合 (質量比) をオーステナイト率として求める。上記試料において測定領域を任意に数点選出し、各測定領域におけるオーステナイト率を求め、それらの平均値を算出する。

[0032] また、オーステナイト率は、フェライト安定化元素およびオーステナイト安定化元素と組織との関係を示すシェフラ (Schaeffler) の組織図によっても推定できる。当該組織図は、フェライト安定化元素とオーステナイト安定化元素を両軸にとって、組織比率を示したものである。当該組織図の縦軸はNi当量を示し、横軸はCr当量を示す。Cr当量は、フェライト安定化元素の度合いをクロム量に換算した値であり、 $Cr当量 = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb$ の式で表すことができる。Ni当量は、オーステナイト安定化元素の度合いをニッケル量に換算した値であり、 $Ni当量 = \%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn$ の式で表すことができる。

[0033] JIS G 0321に準拠して、ステンレス鋼の成分分析を行うことができ、オーステナイト安定化元素 (Ni、Mn、C等)、フェライト安定化元素 (Cr、Mo、Si、Nb) について定量分析を行うことができる。

[0034] 無酸素銅箔は、酸素含有量が50 ppm以下の銅箔である。酸素含有量は、30 ppm以下であってもよく、15 ppm以下であってもよい。なお、

酸素含有量とは、銅箔の表面を覆う酸化皮膜を除く母材中の酸素含有量を意味する。

[0035] 無酸素銅箔は、銅以外の成分（例えば、Ni、Cr、Fe、Zn、Sn、Ag、Pb、Bi、Cd、Hg、O、P、S、Se、Te、H等）を微量含んでもよい。銅箔中のCuの含有量は、99.9質量%以上であってもよく、99.96質量%以上であってもよい。銅箔は、圧延銅箔であってもよい。無酸素銅としては、例えば、JIS H 3100、合金番号C1020が挙げられる。

[0036] 銅箔中の酸素含有量は、以下の方法により求めることができる。

銅箔の試料を硝酸（1+1）で10秒間洗浄し、試料表面の酸化皮膜を除去する。上記洗浄は、試料が10質量%以上減少するまで繰り返し行う。次に、蒸留水、アルコール、およびアセトンの順で、試料の洗浄を行う。次に、試料について、温風による乾燥を行い、直ちに、不活性ガス融解-赤外線吸収法による分析を行い、試料中の酸素含有量を求める。分析装置には、酸素窒素同時分析装置（LECO社製、TC-336）を用いることができる。

[0037] （芯部材）

電極群の中空に挿入される芯部材には、相当に大きな圧力が充放電に伴って繰り返し印加される。そのため、芯部材の材料には、相当な機械的強度と耐久性が求められる。芯部材の材料は、金属材料であってもよい。中でも、強度および耐久性の観点から、ステンレス鋼、ニッケルめっき炭素鋼が望ましい。また、芯部材の材料は、樹脂材料であってもよく、例えば、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、オレフィン樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリフェニレンスルフィド樹脂、アクリル樹脂（例えば、ポリメタクリル酸メチル等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミド樹脂（例えばアラミド樹脂）、ポリアイミド樹脂等が挙げられる。芯部材の樹脂材料は

、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、耐電解液性等の観点から、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートが望ましい。

[0038] 芯部材の形状は、電極群の中空の形状に合わせて選択すればよい。芯部材の形状は、円柱状であってもよく、円筒状が好ましい。円筒状の芯部材は適度に膨張と収縮が可能であり、バネのような役割を果たし得る。また、円筒状の芯部材は、中空に非水電解質を収容できるため、電極群の非水電解質の保持性を改善することができる。芯部材の材料の径方向における厚さは、例えば、0.1mm以上、2mm以下であってもよい。

[0039] 芯部材の外径D1は、例えば、初期の放電時（例えば、電池購入後の初回放電時もしくは電池を製造してから数サイクルの充放電後の放電時）において、電極群の内周面と芯部材とが接触する大きさとしてよい。この場合、充電時から放電時に至る常時において、芯部材から適度な圧力が電極群に内周側から印加されるため、電極の変形が抑制される。

[0040] サイクル特性の向上の観点から、芯部材の外径D1と、放電時の電極群の外径D2とは、 $D1/D2 \leq 1/4$ の関係を満たすことが好ましい。D1/D2が1/4以下である場合、充放電反応に寄与しない部分を小さくできる。また、この場合、芯部材から電極群の内周面に向けて印加される圧力、および、電池缶から電極群の外周面に向けて印加される圧力は、それぞれ適度な大きさとなり易く、充放電時において電極群内の非水電解質の保持性が確保され易い。

[0041] 電池缶の内径は、初期の放電時（例えば、電池購入後の初回放電時もしくは電池を製造してから数サイクルの充放電後の放電時）において、電極群の外周面と電池缶の内周面とが接触する大きさとしてよい。この場合、充電時から放電時に至る常時において、電池缶から適度な圧力が電極群に外周側から印加され、電極の変形が抑制される。この場合、電極群の外径D2は、電池缶の内径とほぼ同じ寸法である。

[0042] (セパレータ)

セパレータには、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性の基材が用いられる。セパレータは、1つの基材により構成されていてもよく、複数の基材により構成されていてもよい。基材はシート状であればよい。セパレータは、複数のシート基材の積層体であってもよく、基材および凸部（スペーサ）の積層体により構成されていてもよい。凸部（スペーサ）により電極と基材との間に空間が形成されていてもよい。当該空間に、充電時に析出するリチウム金属が收容されてもよい。凸部は、例えば、セパレータの長手方向に沿った複数のライン状に設けてもよく、ハニカム状に設けてもよく、ドット状に分散配置してもよい。

[0043] 基材としては、微多孔膜、織布、不織布、耐熱層等が挙げられる。微多孔膜の材料には、樹脂材料が用いられ、例えば、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂等が用いられる。オレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンとの共重合体等が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。不織布を構成する繊維材料には、例えば、ガラス繊維、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂等が用いられる。耐熱層は、例えば、無機材料（例えば、アルミニウム酸化物、アルミニウム水酸化物）と樹脂材料との混合層である。

[0044] セパレータの厚さは、特に限定されないが、例えば10 $\mu\text{m}$ 以上、80 $\mu\text{m}$ 以下であり、20 $\mu\text{m}$ 以上、70 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。セパレータが複数の基材の積層体である場合、セパレータの厚さは、積層体の総厚みである。

[0045] セパレータは、微多孔シート（シート状の微多孔膜）および不織布シートからなる群より選択される少なくとも1種の基材を含んでもよい。セパレータは、微多孔シートと、微多孔シートの少なくとも一方の表面に配置された耐熱層とを含んでもよい。電極群において、正極および負極の少なくとも一方と、微多孔シートとの間に、耐熱層が配置されていてもよい。耐熱層は、

微多孔シートの少なくとも一方の表面の全てを覆うように配置されていてもよく、微多孔シートの少なくとも一方の表面にライン状に配置されていてもよい。ライン状の耐熱層により、正極および負極の少なくとも一方と微多孔シートとの間に空間が設けられていてもよい。

[0046] 耐熱層は、例えば、無機粒子と、無機粒子を担持する樹脂材料と、を含む。樹脂材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム、アラミド樹脂等が挙げられる。無機粒子は、絶縁性の金属酸化物等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナやベーマイト、ギブサイト）、酸化マグネシウム、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素（シリカ）、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0047] 無機粒子の平均粒径は、特に限定されないが、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。無機粒子の粒径は、セパレータの断面を電子顕微鏡で撮影し、二値化等の画像処理を行って粒子を特定し、粒子と同じ面積を有する相当円の直径として求める。平均粒径は、例えば100個以上の粒子の粒径を求め、それらを平均して求める。

[0048] 耐熱層は、例えば、シート状の基材、正極または負極の表面に、樹脂材料および無機粒子を含む処理液を塗布して乾燥させることにより形成してもよい。処理液の溶媒もしくは分散媒には、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が用いられる。耐熱層（処理液）中の無機粒子の含有量は、例えば、樹脂材料100質量部あたり、70質量部以上、100質量部以下である。この場合、耐熱層の強度および耐熱性が確保され易い。

[0049] セパレータは、基材および凸部（スペーサ）を備えていてもよい。この場合、正極および負極の少なくとも一方と基材との間にスペーサが介在する。これにより、正極および負極の少なくとも一方と基材との間に空間が形成される。上記空間の形成により、負極のリチウム金属の析出による体積増加分が吸収され、負極に生じる応力が緩和される。また、当該空間に非水電解質

が留まり、液枯れが抑制され、電極群内における反応のばらつき（反応ムラ）が抑制される。凸部は、例えば、樹脂材料を含んでもよく、樹脂材料と無機粒子とを含んでもよい。樹脂材料および無機粒子には、上記の耐熱層で例示するものを用いることができる。

[0050] 当該空間は、少なくとも放電状態において存在すればよい。ここで、放電状態とは、負極から多くのリチウム金属が溶解した後の状態であり、例えば、 $0.1 \times C$ 以下のSOCの状態であってよい。ただし、充電状態において当該空間が完全にリチウム金属で埋められる必要はないため、例えば、満充電状態でも、当該空間が存在し得る。

[0051] スペーサは、正極の表面、負極の表面、および基材の表面からなる群より選択される少なくとも1つに配置されている。スペーサは、正極の表面または基材の正極側の表面に配置されていることが好ましい。この場合、負極に基材からの面圧が印加されやすく、デンドライト状のリチウム金属が析出しにくくなり、充放電サイクルにおける容量維持率の向上に有利である。

[0052] スペーサの高さは、基材の厚みおよび極板間距離に合わせて適宜設計すればよい。セパレータがスペーサを備える場合、負極は、スペーサと対向する第1領域と、スペーサと対向しない第2領域と、を有する。極板間空間は、第2領域に対応して形成される。第1領域と第2領域との合計面積に対する第1領域の面積の割合は、特に限定されないが、サイクル特性と内部抵抗とのバランスを考慮すると、例えば5%以上、30%以下であってもよく、5%以上、20%以下であってもよい。

[0053] 以下、図面を参照して本開示に係る電池の実施形態を更に説明する。各図面において、各構成部品の形状または特徴は、必ずしも実際の寸法を反映していないし、必ずしも同一の縮尺比で表されていない。各図面において同一の構成部品には同一の符号を用いる。

[0054] 図1は、本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池の巻回軸に平行な断面を模式的に示す縦断面図である。図2は、電極群の構成の一例を模式的に示す図である。図3は、電極群の構成の他の例を模式的に示す図である。

[0055] 電池10は、円筒形の電池ケースと、電池ケース内に収容された巻回型の電極群14および図示しない非水電解質とを備える。電池ケースは、有底円筒状の電池缶15と、電池缶15の開口を封口する封口体16とで構成される。電池缶15は、開口付近に側壁を部分的に外側からプレスして形成された環状の段部21を有する。封口体16は、段部21の開口側の面により支持される。電池缶15と封口体16の間には、ガスケット27が配置されており、これにより電池缶の密閉性が確保されている。電池缶15内において、電極群14の巻回軸方向の両端部には、絶縁板17、18がそれぞれ配置されている。

[0056] 封口体16は、フィルタ22、下弁体23、絶縁部材24、上弁体25およびキャップ26を備えている。キャップ26は電池缶15の外側に配置され、フィルタ22は電池缶15の内側に配置される。下弁体23と上弁体25とは、各々の中央部で互いに接続されるとともに、各々の周縁部の間には絶縁部材24が介在している。フィルタ22と下弁体23とは、各々の周縁部で互いに接続している。上弁体25とキャップ26とは、各々の周縁部で互いに接続している。下弁体23には、通気孔が形成されている。異常発熱等により電池缶の内圧が上昇すると、上弁体25がキャップ26側に膨れて、下弁体23から離間する。これにより、下弁体23と上弁体25との電気的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体25が破断し、キャップ26に形成された開口からガスが排出される。

[0057] 電極群14は、正極11、負極（負極集電体）12およびセパレータ13とで構成されている。正極11、負極12およびこれらに介在するセパレータ13は、いずれも長尺シート状（もしくは帯状）であり、それぞれの幅方向が巻回軸と平行となるように巻回されている。電極群14の中空に芯部材29が配置されている。図示例の芯部材29は円筒状であるが、その形状はこれに限定されず、例えば円柱状であってもよい。

[0058] 正極11は、正極集電体および正極合材層を備える。正極11は、正極リード19を介して、正極端子を兼ねるキャップ26と電気的に接続されてい

る。正極リード19の一端は、例えば、正極11の長手方向の中央付近に接続されている。正極11から延出した正極リード19の他端は、絶縁板17に形成された貫通孔を通過してフィルタ22の内側面に溶接されている。

[0059] 負極12は、負極リード20を介して負極端子を兼ねる電池缶15と電氣的に接続されている。負極リード20の一端は、例えば、負極12の長手方向の端部に接続されており、他端は、電池缶15の内底面に溶接されている。

[0060] 図2に示す電極群14では、正極11と負極12との間に配されるセパレータ13は、シート状の第1基材13Aおよび第2基材13Bで構成されている。第1基材および第2基材の材料は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。第1基材および第2基材の厚みは、互いに同じであってもよく、異なってもよい。基材が微多孔シートである場合、短絡等による電池温度の上昇時に微多孔シートが溶融して孔が閉塞することで電流を遮断できる。基材が不織布シートである場合、基材の空隙（孔）を比較的大きく確保できる。

[0061] また、図3に示すように、電極群14のセパレータ13は、シート状の第1基材13Aとライン状の凸部13Cとで構成されていてもよい。この場合、第1基材13Aは微多孔シートであってもよく、凸部13Cは耐熱層であってもよい。凸部13Cは、スペーサとして機能し、凸部13Cにより、正極11と負極12との間に空間28が形成される。

[0062] 凸部13Cの断面形状は、断面形状が矩形であるが、これに限定されず、例えば、台形等であってもよい。凸部13Cは、正極11と第1基材13Aとの間に設けられているが、負極12と第1基材13Aとの間に設けられてもよい。

[0063] 図7に示すように、電極群の構成前において、ライン状凸部13Cを有する第1基材13Aを、その主面の法線方向から見たとき、複数の凸部13Cは、第1基材13Aの幅方向において一定の間隔で設けられている。また、複数の凸部13Cは、第1基材13Aの長さ方向に沿って平行に設けられて

いる。

- [0064] 本実施形態では、3本のライン状凸部13Cが、第1基材13Aの長さ方向に沿って平行に配置されているが、ライン状凸部の本数はこれに限定されない。また、ライン状凸部の配置形態はこれに限定されない。電極群の構成前において凸部を有する第1基材を、その主面の法線方向から見たとき、凸部は、直線状であってもよく、曲線状であってもよい。また、凸部は、例えば、ハニカム状に設けてもよく、ドット状に分散配置してもよい。
- [0065] 凸部13Cを有するセパレータ13により、正極11と負極12との間に空間28が設けられている。放電状態では、負極集電体の表面にリチウム金属が析出しておらず、空間28が保持されている。一方、充電状態では、負極集電体の表面にリチウム金属が析出し、第1基材13Aの押圧力を受けながら空間28に收容される。ここでは、負極12は、放電状態では負極集電体を備え、充電状態では負極集電体とその表面に析出したリチウム金属とを備える。ただし、この構成は一例に過ぎず、負極12は、放電状態でも負極集電体だけでなく、その表面にリチウム金属を備えてよい。
- [0066] リチウム金属は、正極11とセパレータ13との間の空間28に收容されるため、充放電サイクルにおいてリチウム金属の析出に伴う電極群の見かけの体積変化が低減される。よって、負極集電体に付与される応力も抑制される。また、負極12と第1基材13Aとの間に收容されたリチウム金属には第1基材13Aから圧力が加わるため、リチウム金属の析出状態が制御され、リチウム金属が孤立しにくく、充放電効率の低下が抑制される。
- [0067] 以下、第1基材13Aおよび第2基材13Bで構成されるセパレータ13を備える、図2に示す構成の芯部材付き電極群の作製方法の一例を、図4～6を参照しながら説明する。
- [0068] 帯状の第1基材13Aを、長手方向の中央部において幅方向に沿って2つ折りにし、折り目130aを付ける。負極リード19付き負極12を準備し、第1基材13Aの所定位置に負極12を配置する(図4(a))。このとき、例えば、両面テープ12a等を用いて、負極12の端部(正極と対向し

ない部分)を第1基材13Aに固定する。第1基材13Aを2つ折りにし、負極12の両面に第1基材13Aが配置された負極複合体200を得る(図4(b))。

[0069] 帯状の第2基材13Bを、長手方向の中央部において幅方向に沿って2つ折りにし、折り目130bを付ける。正極リード20付き正極13を準備し、第2基材13Bの所定位置に正極11を配置する(図5(a))。第2基材13Bを2つ折りにし、正極11の両面に第2基材13Bが配置された正極複合体100を得る(図5(b))。このとき、例えば、第2基材130bの折り目130bに沿って両面テープ11aを貼り付けておき、両面テープ11aにより正極11の端部を第2基材13Bに固定する。

[0070] 負極複合体200の所定位置に正極複合体100を配置し、正極複合体100の端部をテープ100a等で固定し、正負極積層体300を得る(図6)。正負極積層体300(負極複合体200)の長さ方向の一端部200a(正極複合体100と反対側の表面)に芯部材を配置し、テープ等で固定し、負極複合体200が内側(正極複合体100が外側)になるように正負極複合体300を芯部材に巻き付ける。

[0071] 以下、第1基材13Aおよびライン状凸部13Cで構成されるセパレータ13を備える、図3に示す構成の芯部材付き電極群の作製方法の一例を、図7~8を参照しながら説明する。

[0072] 第1基材13Aの一方の表面に凸部13Cを配置する(図7(a))。このとき、後述の折り目130aとなる部分(芯部材を取り付ける部分)には凸部13Cを配置しない。第1基材13Aを2つ折りにし、折り目130aを付ける。第1基材13Aの他方の表面の所定位置に負極12を配置する(図7(a))。第1基材13Aを2つ折りにし、負極12の両面に凸部13Cを有する第1基材13Aが配置された負極複合体400を得る(図4(b))。

[0073] 負極複合体400の所定位置に正極11を配置し、粘着テープ等で固定し、正負極積層体500を得る(図8)。正負極積層体500(負極複合体4

00) の長さ方向の一端部 500a (正極 11 と反対側の表面) に芯部材を配置し、テープ等で固定し、負極複合体 400 が内側 (正極 11 が外側) になるように正負極積層体 500 を芯部材に巻き付ける。

[0074] 以下、第 1 基材 13A およびライン状凸部 13C で構成されるセパレータ 13 を備える、図 3 に示す構成の芯部材付き電極群の作製方法の他の例を、図 9 ~ 10 を参照しながら説明する。

[0075] 正極 11 両面に凸部 13C を配置し、正極複合体 600 を得る (図 9)。このとき、正極リード 19 を取り付ける部分には凸部 13C を配置しない。図 4 (b) の負極複合体 200 を準備し、負極複合体 200 の所定位置に正極複合体 600 を配置し、テープ等で固定し、正負極積層体 700 を得る (図 10)。正負極積層体 700 (負極複合体 200) の長さ方向の一端部 700a (正極複合体 600 と反対側の表面) に芯部材を配置し、テープ等で固定し、負極複合体 200 が内側 (正極複合体 600 が外側) になるように正負極複合体 700 を芯部材に巻き付ける。

[0076] 図示例では、巻回型の電極群を備える円筒形のリチウム二次電池について説明したが、リチウム二次電池の形状等はこれに限らず、角型でもよく、用途等に応じて各種形状から適宜選択することができる。また、上記以外の公知の構成を特に制限なく利用できる。

[0077] 以下、リチウム二次電池の負極、正極、および非水電解質について、具体的に説明する。

#### (負極)

負極は、負極集電体を備える。リチウム二次電池では、負極の表面に、充電によりリチウム金属が析出する。より具体的には、非水電解質に含まれるリチウムイオンが、充電により、負極上で電子を受け取ってリチウム金属になり、負極の表面に析出する。負極の表面に析出したリチウム金属は、放電により非水電解質中にリチウムイオンとして溶解する。なお、非水電解質に含まれるリチウムイオンは、非水電解質に添加したリチウム塩に由来するものであってもよく、充電により正極活物質から供給されるものであってもよ

く、これらの双方であってもよい。

[0078] 負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に密着しているシート状のリチウム金属もしくはリチウム合金を備えてもよい。すなわち、負極集電体には、予めリチウム金属を含む下地層（リチウム金属もしくはリチウム合金の層（以下、「リチウム下地層」とも称する。））を設けてもよい。リチウム合金は、リチウム以外に、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、亜鉛、銅、銀等の元素を含み得る。リチウム金属下地層を設け、充電時にその上にリチウム金属を析出させることで、デンドライト状の析出を更に効果的に抑制することができる。リチウム金属下地層の厚さは、特に限定されないが、例えば $5\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ の範囲であってもよい。

[0079] 負極は、負極集電体に担持されたリチウムイオン吸蔵層（負極活物質（黒鉛等）によるリチウムイオンの吸蔵および放出により容量を発現する層）を含んでもよい。この場合、満充電時における負極の開回路電位は、リチウム金属（リチウムの溶解析出電位）に対して $70\ \text{mV}$ 以下であってもよい。満充電時における負極の開回路電位がリチウム金属に対して $70\ \text{mV}$ 以下である場合、満充電時におけるリチウムイオン吸蔵層の表面にはリチウム金属が存在する。すなわち負極は、リチウム金属の析出および溶解による容量を発現する。

[0080] リチウムイオン吸蔵層は、負極活物質を含む負極合材を層状に形成したものである。負極合材は、負極活物質以外に、結着剤、増粘剤、導電剤等を含んでもよい。

[0081] 負極活物質としては、炭素質材料、Si含有材料、Sn含有材料等が挙げられる。負極は、負極活物質を1種含んでいてもよく、2種以上組み合わせ含んでもよい。炭素質材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）が挙げられる。

[0082] 導電材は、例えば、炭素材料である。炭素材料としては、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、カーボンナノチューブ、および黒鉛等が挙げられる。

[0083] 結着材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体等が挙げられる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0084] (正極)

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体に支持された正極合材層とを備える。正極合材層は、例えば、正極活物質と導電材と結着材とを含む。正極合材層は、正極集電体の片面のみに形成されてもよく、両面に形成されてもよい。正極は、例えば、正極集電体の両面に正極活物質と導電材と結着材とを含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより得られる。正極活物質、結着剤、導電剤等としては、例えば、公知の材料を用い得る。

[0085] 正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する材料である。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、遷移金属硫化物等が挙げられる。中でも、製造コストが安く、平均放電電圧が高い点で、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

[0086] リチウム含有遷移金属酸化物とは、リチウムと、リチウム以外の金属Meとを含み、金属Meが、少なくとも遷移金属を含む複合酸化物である。リチウム含有遷移金属酸化物の中でも、層状構造を有する岩塩型（層状岩塩型）の結晶構造を有する複合酸化物が、高容量を得る点で好ましい。

[0087] 金属Meは、遷移金属元素として、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等を含み得る。リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属元素を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。金属Meは、遷移金属元素としてCo、NiおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが望ましく、少なくとも遷移金属としてNiを含むことが望ましい。

[0088] リチウム含有遷移金属酸化物は、必要に応じて1種以上の典型元素を含み

得る。典型元素としては、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等が挙げられる。典型元素はAl等であってもよい。すなわち、金属Meは、任意成分としてAlを含んでもよい。

[0089] リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、一般式(1)： $Li_aNi_bM_{1-b}O_2$ で表される。一般式(1)中、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ および $0.65 \leq b \leq 1$ を満たし、Mは、Co、Mn、Al、Ti、Fe、Nb、B、Mg、Ca、Sr、ZrおよびWからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。

[0090] リチウム含有遷移金属酸化物が有する金属Meの量mMeに対する、正極および負極が有するLiの合計量mLiのモル比： $mLi/mMe$ は、例えば、1.2以下であり、1.1以下でもよい。

[0091] 正極集電体の材質としては、例えば、Al、Ti、Fe等を含む金属材料が挙げられる。金属材料は、Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金（ステンレス鋼（SUS）等）であってもよい。

[0092] 正極集電体の厚みは、特に制限されず、例えば5 $\mu$ m以上、300 $\mu$ m以下である。

[0093] (非水電解質)

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウムイオンとアニオンとを含んでいる。非水電解質は、液状でもよいし、ゲル状でもよい。液状の非水電解質は、リチウム塩を非水溶媒に溶解させることにより調製される。リチウム塩が非水溶媒中に溶解することにより、リチウムイオンおよびアニオンが生成する。

[0094] リチウム塩またはアニオンとしては、リチウム二次電池の非水電解質に利用される公知の材料が使用できる。具体的には、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、イミド類のアニオン、オキサレート錯体のアニオン等が挙げられる。イミド類のアニオンとしては、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(C_mF_{2m+1}SO_2)_x(C_nF_{2n+1}SO_2)_y^-$ （mおよびnは、それぞれ独立して0または1以上の整数であり、xおよびyは、それぞれ独立して0

、1または2であり、 $x + y = 2$ を満たす。)等が挙げられる。オキサレート錯体のアニオンは、ホウ素および/またはリンを含有してもよい。非水電解質は、これらのアニオンを単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。

[0095] リチウム金属がデンドライト状に析出するのを抑制する観点から、非水電解質は、少なくともオキサレート錯体のアニオンを含むことが好ましく、中でもフッ素を有するオキサレート錯体アニオンを含むことが望ましい。フッ素を有するオキサレート錯体アニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。そのため、リチウム金属の局所的な析出を抑制しやすくなる。フッ素を有するオキサレート錯体アニオンと他のアニオンとを組み合わせてもよい。他のアニオンは、 $PF_6^-$ および/またはイミド類のアニオンであってもよい。オキサレート錯体のアニオンとしては、ビスオキサレートボレートアニオン、ジフルオロオキサレートボレートアニオン ( $BF_2(C_2O_4)^-$ )、 $PF_4(C_2O_4)^-$ 、 $PF_2(C_2O_4)_2^-$ 等が挙げられ、少なくともジフルオロオキサレートボレートアニオンを用いることが望ましい。

[0096] 非水溶媒としては、例えば、エステル、エーテル、ニトリル、アミド、またはこれらのハロゲン置換体が挙げられる。非水電解質は、これらの非水溶媒を単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。ハロゲン置換体としては、フッ化物等が挙げられる。

[0097] エステルとしては、例えば、炭酸エステル、カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、フルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0098] エーテルとしては、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状

エーテルとしては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0099] 非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、0.5 mol/L以上、3.5 mol/L以下である。非水電解質中のアニオンの濃度を、0.5 mol/L以上、3.5 mol/L以下としてもよい。非水電解質中のオキサレート錯体のアニオンの濃度を、0.05 mol/L以上、1 mol/L以下としてもよい。

[0100] [実施例]

以下、本開示に係るリチウム二次電池を実施例および比較例に基づいて更に具体的に説明する。ただし、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0101] 《実施例1～2、4～10、比較例2～3》

(負極の準備)

帯状の負極集電体(厚さ10 μm)を準備した。露点がマイナス30度以下のドライ雰囲気中で、負極集電体の両面にリチウム金属箔(厚み30 μm)を圧着し、リチウム金属層(下地層)を配置した。このようにして負極12を作製した。負極12の所定位置にNi製の負極リード20を取り付けた。なお、リチウム金属層は、充電時の厚み55 μmおよび放電時の厚み30 μmであった。すなわち、充電時に負極に析出するリチウム金属の厚みXは、25 μmであった。

[0102] 負極集電体には、オーステナイト系ステンレス鋼箔、無酸素銅箔、または電解銅箔を用いた。オーステナイト系ステンレス鋼箔には、SUS316LまたはSUS304の箔を用いた。無酸素銅箔には、JIS H 3100、合金番号C1020の箔を用いた。

[0103] (第1基材の準備)

図4(a)の帯状の第1基材13Aを準備した。第1基材13Aには、シート状のポリエチレン製の微多孔膜を用いた。第1基材13Aの厚みY1は、表1に示す値とした。

[0104] (負極複合体の作製)

第1基材13Aの所定位置に負極12を配置した(図4(a))。このとき、両面テープ12aを用いて負極12の端部(正極と対向しない部分)を第1基材13Aに固定した。次に、折り目130aに沿って第1基材13Aを2つ折りにして、負極12の両面に第1基材13Aが配置された負極複合体200を得た(図4(b))。

[0105] (正極の作製)

正極活物質95質量部に、アセチレンブラック2.5質量部と、ポリフッ化ビニリデン2.5質量部とを加え、さらにN-メチル-2-ピロリドンに適量加えて攪拌し、正極合材スラリーを調製した。正極活物質には、Li、Ni、CoおよびAl(Ni、CoおよびAlの合計に対するLiのモル比は1.0)を含有し、層状構造を有する岩塩型のリチウム含有遷移金属酸化物を用いた。

[0106] 正極合材スラリーを帯状のAl箔(正極集電体)の両面に塗布し、乾燥し、塗膜を圧延し、正極集電体の両面に正極合材層が形成された積層体を得た。積層体を所定の電極サイズに切断し、帯状の正極11を得た。正極11の所定位置にAl製の正極リード19を取り付けた。充電時に負極集電体上に析出するリチウム金属の厚みXが $25\mu\text{m}$ となるように、正極合材層(正極活物質)の充填量を適宜調整した。

[0107] (第2基材の準備)

図5(a)の帯状の第2基材13Bを準備した。第2基材13Bには、シート状のポリエチレン製の微多孔膜またはシート状のポリエステル製の不織布を用いた。第2基材13Bの厚みY2は、表1に示す値とした。

[0108] (正極複合体の作製)

第2基材13Bの所定位置に正極11を配置した(図5(a))。このとき、両面テープ11aを用いて正極11の端部を第2基材13Bに固定した。次に、折り目130bに沿って第2基材13Bを2つ折りにして、正極11の両面に第2基材13Bが配置された正極複合体100を得た(図5(b))。

[0109] (芯部材の準備)

SUS304製またはポリプロピレン(PP)製の芯部材を準備した。芯部材の形状は、円柱状または円筒状とした。芯部材の外径D1は、1.8mmまたは3mmとした。

初期の放電時において、電極群の外周面と電池缶の内周面が接触し、電極群の外径D2は電池缶の内径(9mm)に相当する値であった。放電時の電極群の外径D2に対する芯部材の外径D1の比： $D1/D2$ は、 $1/3$ または $1/5$ であった。

[0110] (芯部材付き電極群の作製)

図6に示すように、負極複合体200の所定位置に正極複合体100を配置し、正極複合体100の端部をテープ100aで固定し、正負極積層体300を得た。

[0111] 正負極積層体300(負極複合体200)の端部200a(正極複合体100と反対側側の表面)に芯部材29を配置し、テープ等で固定した。負極複合体200を内側にして(正極複合体100を外側にして)、正負極積層体300を芯部材29に巻き付けた。このようにして、芯部材29付き電極群14を構成した。電極群14において、セパレータ13は、第1基材13Aおよび第2基材13Bで構成された。柱状の巻回型電極群の一方の端面から正極リード19および負極リード20を露出させた。

[0112] (非水電解質の調製)

1,2-ジメトキシエタンおよび1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルの混合溶媒に $LiPF_6$ および $LiBF_4(C_2O_4)$ をそれぞれ溶解させて、非水電解質を調製した。非水電解

質中の $\text{LiPF}_6$ の濃度は1モル/Lとした。非水電解質中の $\text{LiBF}_4$  ( $\text{C}_2\text{O}_4$ )の濃度は0.1モル/Lとした。

[0113] (電池の組み立て)

電極群を有底円筒状の電池缶に挿入し、非水電解質を注入し、封口体で電池缶の開口を封口した。このとき、正極リードを封口体に接続し、負極リードを電池缶に接続した。封口体と電池缶との間にガスケットを配置した。このようにして、リチウム二次電池を完成させた。なお、表1中、A1~A2、A4~A10は、それぞれ実施例1~2、4~10のリチウム二次電池である。表2中、B2~B3は、比較例2~3の電池である。

[0114] 《実施例3》

第1基材の厚み $Y_1$ は40 $\mu\text{m}$ とした。第2基材を用いずに、負極複合体の所定位置に正極を配置し、正負極積層体を構成した。

上記の正負極積層体を用いた以外、実施例2の電池A2と同様にして、電池A3を得た。

[0115] 《実施例11》

(スペーサインクの調製)

無機粒子90質量部と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)10質量部と、分散媒N-メチル-2-ピロリドンとを混合して、スペーサインクを調製した。無機粒子には、アルミナ粒子(平均粒径1 $\mu\text{m}$ のアルミナと平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ のアルミナとを10/1の質量比で含む)を用いた。

[0116] (スペーサ付き第1基材の作製：ライン状凸部の第1基材への配置)

第1基材には、実施例6で用いた第1基材と同じものを準備した。ディスペンサを用いて第1基材の一方の表面(正極側の表面)にスペーサインクを塗布し、熱風乾燥させて、ライン状凸部(スペーサ)を形成した。具体的には、図7(a)に示すように、第1基材13Aの一方の表面において、その幅方向の両端部および中央部に、その長さ方向に沿って、合計3本の互いに平行なライン状凸部13C(幅1mm、高さ30 $\mu\text{m}$ )を形成した。このと

き、折り目130aとなる部分（芯部材29を取り付ける部分）には凸部13Cを形成しないように、スペーサを間欠的に塗布した。

[0117] （芯部材付き電極群の作製）

第1基材13Aの他方の表面（凸部13Cを形成しない側）の所定位置に負極12を配置した（図7（a））。第1基材13Aを2つ折りにして、負極12の両面に凸部13C付き第1基材13Aを配置し、負極複合体400を得た（図7（b））。負極複合体400の所定位置に正極11を配置し、テープ等で固定し、正負極積層体500を得た（図8）。正負極積層体500（負極複合体400）の長さ方向の一端部500a（正極11と反対側の表面）に芯部材29を配置し、テープ等で固定した。負極複合体400が内側（正極11が外側）になるように正負極積層体500を芯部材29に巻き付けた。このようにして、芯部材29付き電極群14を構成した。電極群14において、セパレータ13は、第1基材13Aおよびライン状凸部13Cで構成された。

[0118] 上記で得られた芯部材付き電極群を用いた以外、実施例10の電池A10と同様にして、電池A11を得た。

[0119] 《実施例12》

（スペーサ付き正極の作製：ライン状凸部の正極への配置）

ディスペンサを用いて正極の両方の表面に上記スペーサを塗布し、熱風乾燥させ、ライン状凸部（スペーサ）を形成した。具体的には、図9に示すように、正極11の両方の表面において、その幅方向の両端部および中央部に、その長さ方向に沿って、合計3本の互いに平行なライン状の凸部13C（幅1mm、高さ30 $\mu$ m）を形成した。このとき、正極リード19を取り付ける部分には凸部13Cを形成しないように、スペーサを間欠的に塗布した。このようにして、正極11の両面に凸部13Cを配置し、正極複合体600を得た（図9）。

[0120] （芯部材付き電極群の作製）

図4（a）の負極複合体200を準備し、負極複合体200の所定位置に

正極複合体600を配置し、テープ等で固定し、正負極積層体700を得た(図10)。正負極積層体700(負極複合体200)の長さ方向の一端部700a(正極複合体600と反対側の表面)に芯部材29を配置し、テープ等で固定した。負極複合体200が内側(正極複合体600が外側)になるように正負極積層体700を芯部材29に巻き付けた。このようにして、芯部材29付き電極群14を構成した。電極群14において、セパレータ13は、第1基材13Aおよびライン状凸部13Cで構成された。

[0121] 上記で得られた芯部材付き電極群を用いた以外、実施例10の電池A10と同様にして、電池A12を得た。

[0122] 《実施例13》

第1基材の厚みY1は80 $\mu$ mとした。第2基材を用いずに、負極複合体の所定位置に正極を配置し、正負極積層体を構成した。

上記の正負極積層体を用い、芯部材の外径D1を1.8mmとした以外、実施例2の電池A2と同様にして、電池A13を得た。

[0123] 《比較例1》

負極集電体に電解銅箔を用いた。正負極積層体を巻き芯を用いて渦巻き状に巻回して電極群を得、巻き芯を取り外し、中空を有する電極群を得た。

上記以外、実施例10の電池A10と同様にして、電池B1を得た。

[0124] 《比較例4》

負極集電体にSUS316箔を用いた。正負極積層体を巻き芯を用いて渦巻き状に巻回して電極群を得、巻き芯を取り外し、中空を有する電極群を得た。

上記以外、実施例10の電池A10と同様にして、電池B4を得た。

[0125] 《比較例5》

第2基材を用いずに、負極複合体の所定位置に正極を配置し、正負極積層体を構成した。正負極積層体を巻き芯を用いて渦巻き状に巻回して電極群を得、巻き芯を取り外し、中空を有する電極群を得た。

上記以外、実施例1の電池A1と同様にして、電池B5を得た。

## [0126] [評価]

得られた各電池について、25℃の環境下で充放電サイクル試験を行った。充放電は、以下の条件で行った。充電と放電との間は、20分間の休止を行った。

## [0127] (充電)

電池電圧が4.1Vになるまで10mAで定電流充電を行い、その後、電流値が1mAになるまで4.1Vの電圧で定電圧充電を行った。

## [0128] (放電)

電池電圧が3.0Vになるまで10mAで定電流放電を行った。

[0129] 充放電を100サイクルまで繰り返し行い、1サイクル目の放電容量C1に対する100サイクル目の放電容量C2の割合： $(C2/C1) \times 100$ を、サイクル容量維持率(%)として求めた。

[0130] 評価結果を表1および表2に示す。表1および表2中のサイクル容量維持率は、比較例1の電池B1のサイクル容量維持率を100とするときの相対値(指数)として表した。

## [0131]

[表1]

リチウム 二次 電池	負極		セパレータ				電極間 距離 Y (Y1+Y2) ( $\mu\text{m}$ )	Y/X	芯部材		外径比 D1/D2	サイクル 容量 維持率 (index)
	負極 集電体 材料	充電時 析出 Li 厚み X ( $\mu\text{m}$ )	第1基材 (負極側)		第2基材 (正極側)				材料	形状		
			種類	厚み Y1 ( $\mu\text{m}$ )	種類	厚み Y2 ( $\mu\text{m}$ )						
A1	SUS316L	25	微多孔膜	15	微多孔膜	25	40	1.6	SUS304	円柱	1/3	133.3
A2	SUS304	25	微多孔膜	15	微多孔膜	25	40	1.6	SUS304	円柱	1/3	134.7
A3	SUS304	25	微多孔膜	40	—	—	40	1.6	SUS304	円柱	1/3	134.7
A4	無酸素銅	25	微多孔膜	15	微多孔膜	25	40	1.6	SUS304	円柱	1/3	134.7
A5	SUS316L	25	微多孔膜	20	微多孔膜	30	50	2.0	SUS304	円柱	1/3	140.0
A6	SUS316L	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	SUS304	円柱	1/3	146.7
A7	SUS316L	25	微多孔膜	30	不織布	30	60	2.4	SUS304	円柱	1/3	145.3
A8	SUS316L	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	SUS304	円筒	1/3	150.7
A9	SUS316L	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	PP	円筒	1/3	150.7
A10	SUS316L	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	SUS304	円筒	1/5	160.0
A11	SUS316L	25	微多孔膜	30	(凸部： 第1基材 配置)	30	60	2.4	SUS304	円筒	1/5	160.0
A12	SUS316L	25	微多孔膜	30	(凸部： 正極配置)	30	60	2.4	SUS304	円筒	1/5	160.0
A13	SUS304	25	微多孔膜	80	—	—	80	3.2	SUS304	円柱	1/5	160.0

[表2]

リチウム 二次 電池	負極		セパレータ				電極間 距離 Y (Y1+Y2) ( $\mu\text{m}$ )	Y/X	芯部材		外径比 D1/D2	サイクル 容量 維持率 (index)
	負極 集電体 材料	充電時 析出 Li 厚み X ( $\mu\text{m}$ )	第1基材 (負極側)		第2基材 (正極側)				材料	形状		
			種類	厚み Y1 ( $\mu\text{m}$ )	種類	厚み Y2 ( $\mu\text{m}$ )						
B1	電解銅	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	—	—	100	
B2	電解銅	25	微多孔膜	15	微多孔膜	25	40	1.6	SUS304	円柱	106.7	
B3	電解銅	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	SUS304	円筒	109.3	
B4	SUS316L	25	微多孔膜	30	微多孔膜	30	60	2.4	—	—	120.0	
B5	SUS316L	25	微多孔膜	15	—	—	15	0.6	—	—	113.3	

[0133] 電池A1～A13では、電池B1～B5と比べて高い容量維持率が得られた。

[0134] 芯部材付き電極群を用いた電池B3では、中空を有する電極群を用いた電池B1に対して、容量維持率が約9%程度増大した(B1→B3)。負極集電体にSUS316箔を用いた電池B4では、負極集電体に電解銅箔を用いた電池B1に対して、容量維持率が20%程度増大した(B1→B4)。

これに対して、負極集電体にSUS316箔を用い、かつ、芯部材付き電極群を用いた電池A10では、電池B1に対して、容量維持率が大幅に60%増大した(B1→A10)。

### 産業上の利用可能性

[0135] 本開示のリチウム二次電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末のような電子機器、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、家庭用蓄電池等に用いることができる。

[0136] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

### 符号の説明

- [0137]
- 10 リチウム二次電池
  - 11 正極
  - 12 負極
  - 13 セパレータ
  - 13A 第1基材
  - 13B 第2基材
  - 13C ライン状凸部
  - 14 電極群
  - 15 電池缶
  - 16 封口体

- 17、18 絶縁板
- 19 正極リード
- 20 負極リード
- 21 段部
- 22 フィルタ
- 23 下弁体
- 24 絶縁部材
- 25 上弁体
- 26 キャップ
- 27 ガスケット
- 28 空間
- 29 芯部材
- 100、600 正極複合体
- 200、400 負極複合体
- 300、500、700 正負極積層体

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極集電体を備える負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、を有する巻回型の電極群と、  
前記電極群の中空に配置された芯部材と、  
リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、  
を具備し、  
前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、  
前記負極集電体は、オーステナイト系ステンレス鋼箔または無酸素銅箔である、リチウム二次電池。
- [請求項2] 充電時に前記負極に析出するリチウム金属の厚み $X$ と、放電時の前記正極と前記負極との間の距離 $Y$ とは、 $Y/X > 1.5$ の関係を満たす、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記セパレータは、微多孔シートおよび不織布シートからなる群より選択される少なくとも1種の基材を含む、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記セパレータは、複数の前記基材により構成されている、請求項3に記載のリチウム二次電池。
- [請求項5] 前記セパレータは、微多孔シートと、前記微多孔シートの少なくとも一方の表面に配置された耐熱層とを含み、  
前記電極群において、前記正極および前記負極の少なくとも一方と、前記微多孔シートとの間に、前記耐熱層が配置されている、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項6] 前記セパレータは、基材および凸部の積層体により構成され、  
前記凸部により、前記正極および前記負極の少なくとも一方と、前記基材との間に、空間が設けられている、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項7] 前記芯部材は、前記電極群の巻き始め側の端部に固定されている、

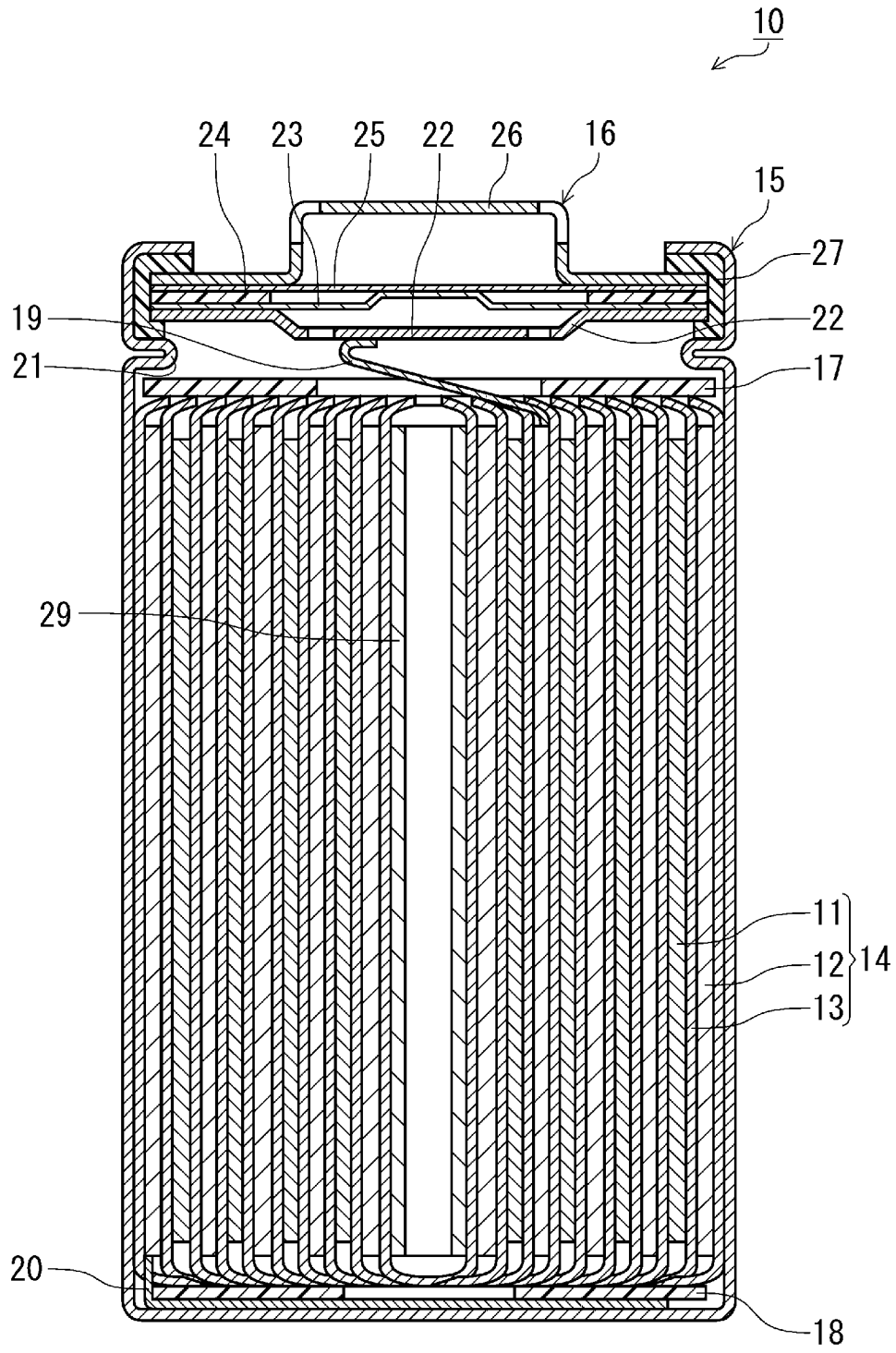
請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

[請求項8] 前記芯部材の材料が、金属材料または樹脂材料である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

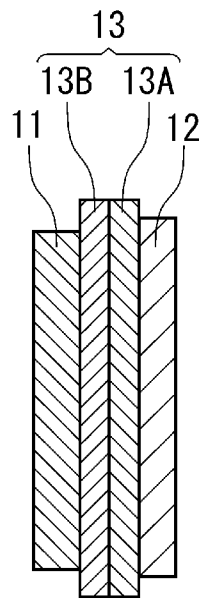
[請求項9] 前記芯部材の形状が、円筒状である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

[請求項10] 前記芯部材の外径  $D_1$  と、放電時の前記電極群の外径  $D_2$  とは、 $D_1 / D_2 \leq 1 / 4$  の関係を満たす、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

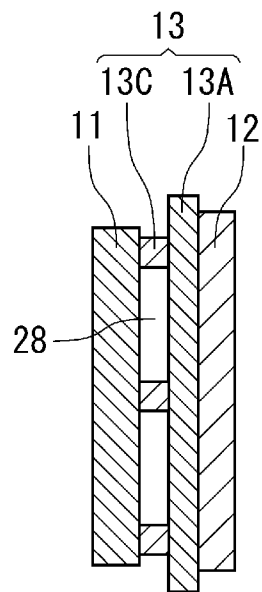
[図1]



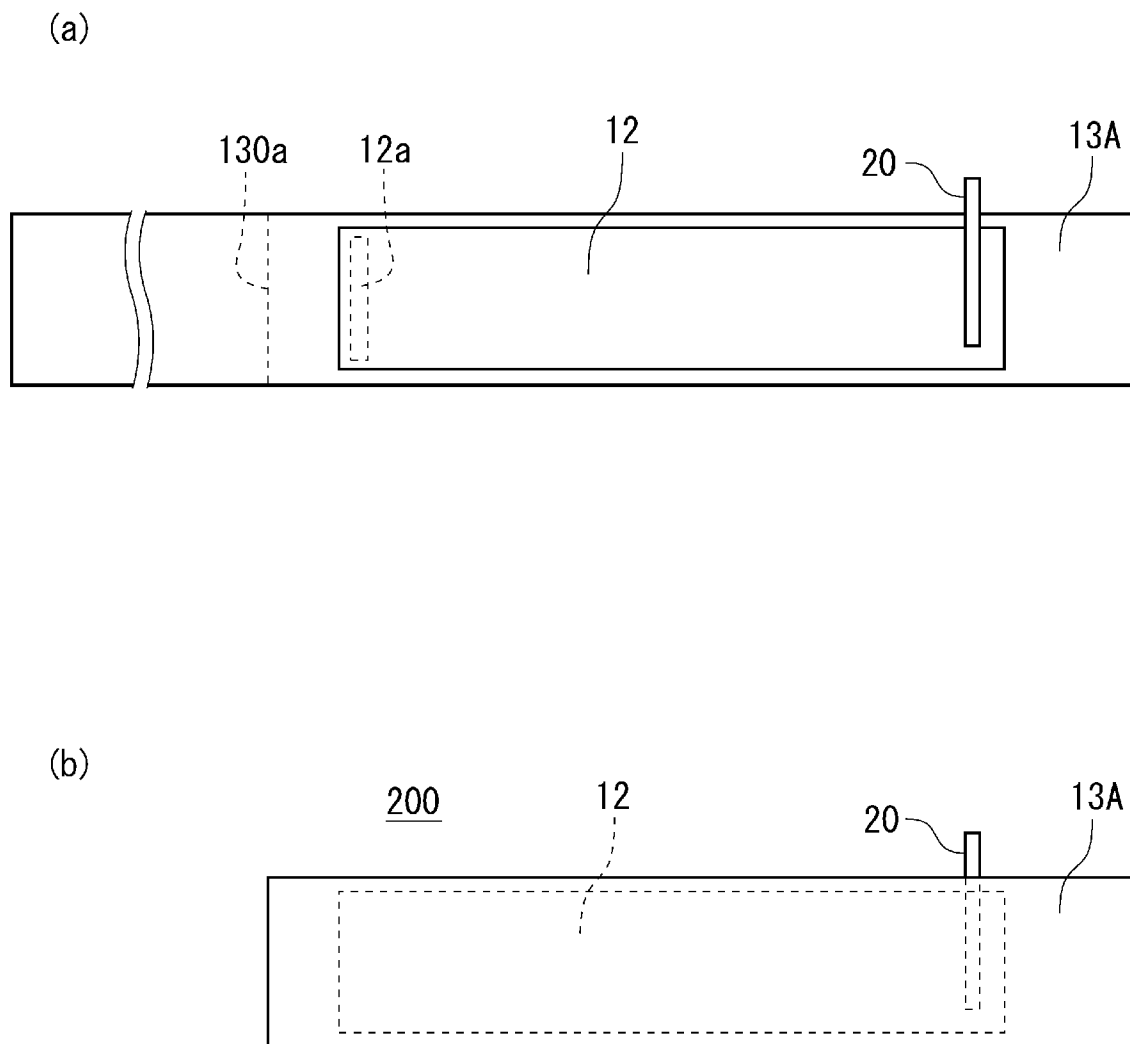
[図2]



[図3]

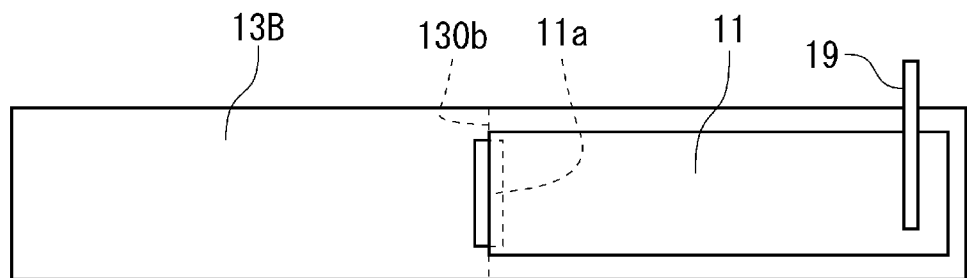


[図4]

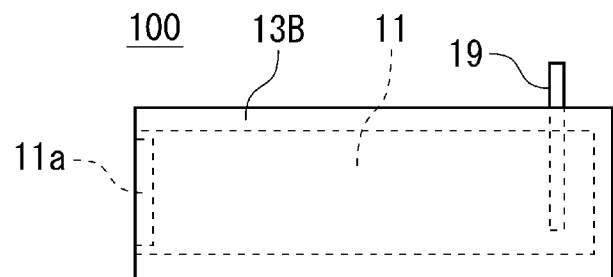


[図5]

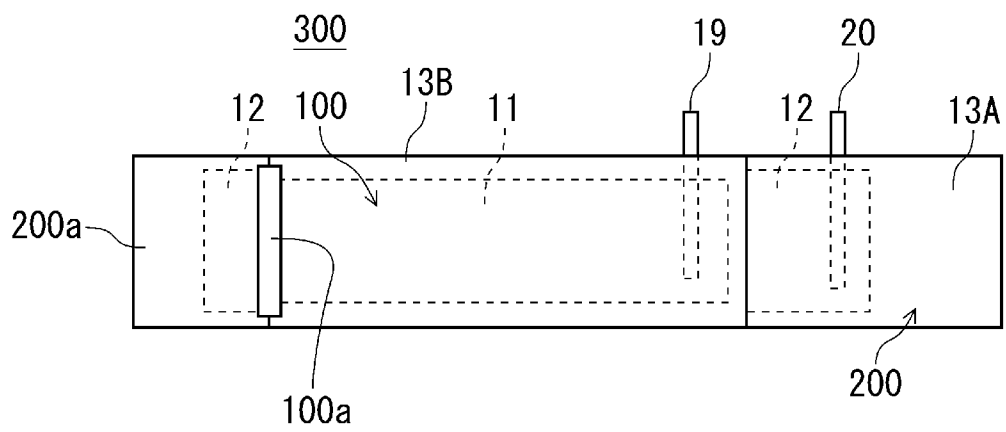
(a)



(b)

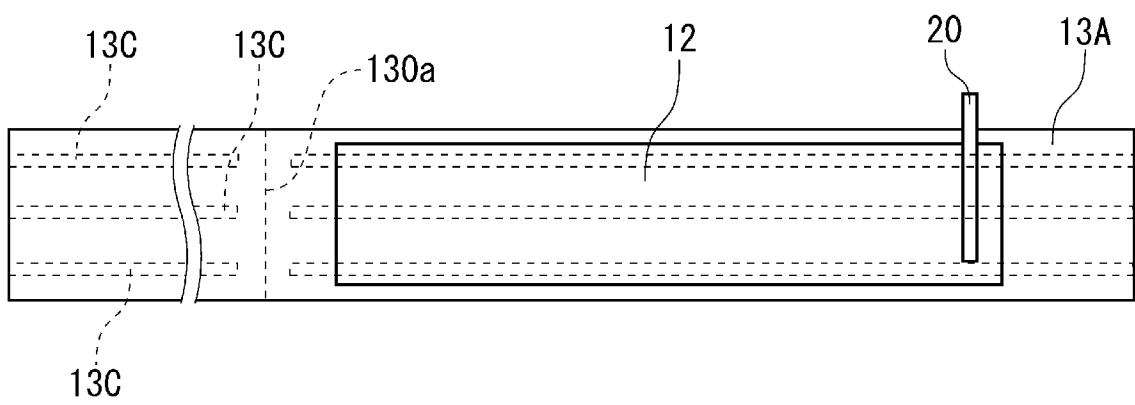


[図6]

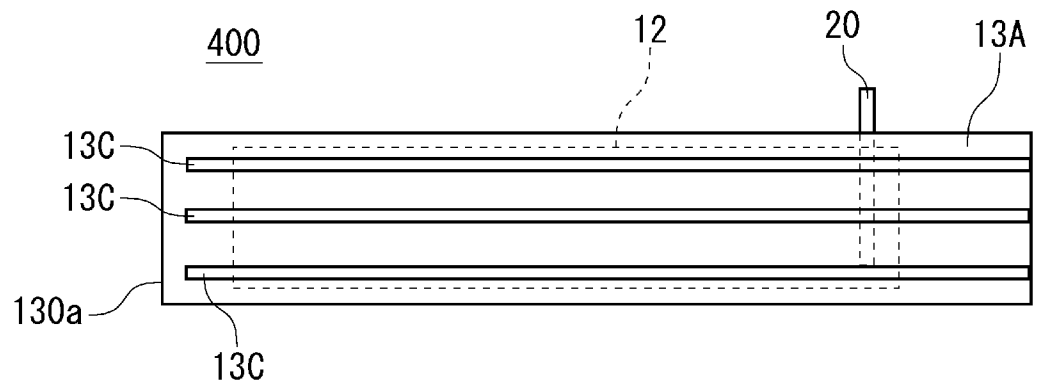


[図7]

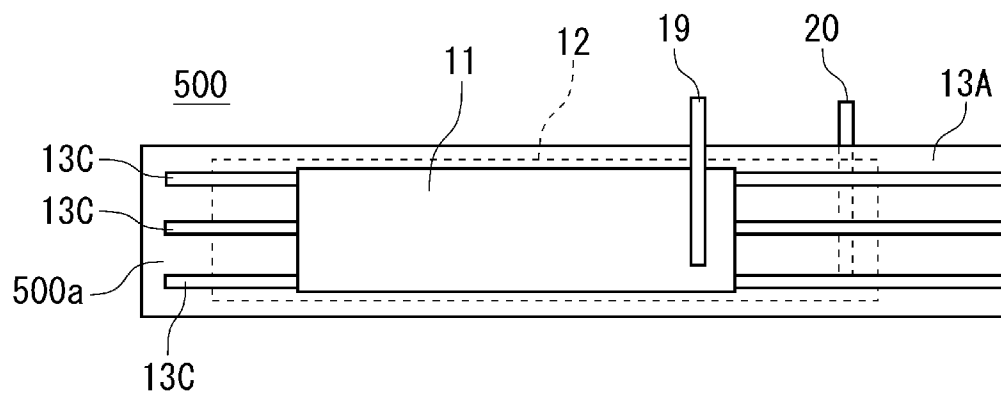
(a)



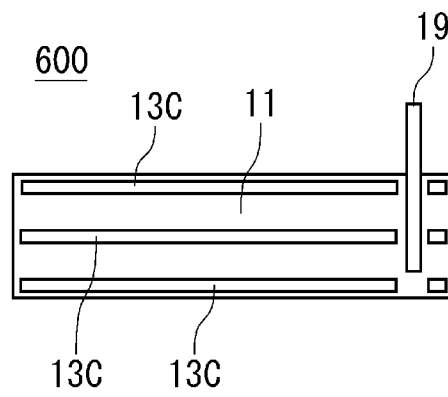
(b)



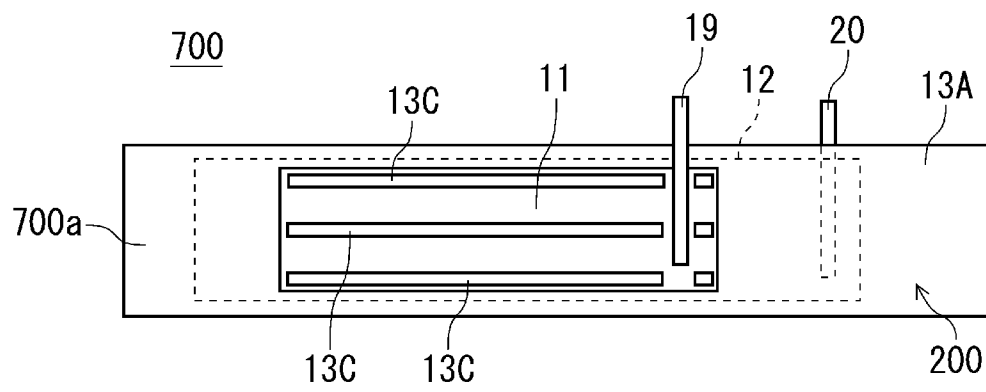
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013183

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 10/0587</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/66</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/446</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/451</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/463</i> (2021.01)i		
FI: H01M10/0587; H01M10/052; H01M4/134; H01M4/66 A; H01M4/38 Z; H01M50/463 B; H01M50/451; H01M50/446; H01M50/434; H01M50/443 M		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/0587; H01M4/134; H01M4/38; H01M4/66; H01M10/052; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/463		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-212601 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 12 December 2019 (2019-12-12) claim 1, paragraphs [0006], [0008], [0016]-[0017], [0063]-[0064], [0071]-[0072], [0093]-[0094]	1, 3-10
A		2
Y	US 2020/0127320 A1 (SZ DJI TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 April 2020 (2020-04-23) paragraphs [0018], [0022], [0027], fig. 1	1, 3-10
Y	JP 2003-308873 A (SONY CORP.) 31 October 2003 (2003-10-31) paragraphs [0004], [0045], [0048]	1, 3-10
A		2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>12 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013183

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2019-057422 A (IBIDEN CO., LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) paragraph [0027]	1, 3-10 2
Y A	JP 2017-195028 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 26 October 2017 (2017-10-26) paragraph [0038]	1, 3-10 2
Y A	JP 2012-201964 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 22 October 2012 (2012-10-22) paragraphs [0006]-[0007]	1, 3-10 2
P, A	WO 2022/209601 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, fig. 1-3	1-10
P, A	WO 2023/276756 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 05 January 2023 (2023-01-05) claims	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/013183**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-212601	A	12 December 2019	US 2019/0372171 A1 claim 1, paragraphs [0006]- [0007], [0020]-[0021], [0066]- [0067], [0073]-[0074], [0095]- [0096] EP 3576183 A1 CN 110556512 A	
US	2020/0127320	A1	23 April 2020	CN 109041584 A	
JP	2003-308873	A	31 October 2003	US 2003/0215700 A1 paragraphs [0007], [0073], [0076] US 2006/0121341 A1 KR 10-2003-0079773 A	
JP	2019-057422	A	11 April 2019	WO 2019/059121 A1 CN 111108634 A	
JP	2017-195028	A	26 October 2017	(Family: none)	
JP	2012-201964	A	22 October 2012	(Family: none)	
WO	2022/209601	A1	06 October 2022	(Family: none)	
WO	2023/276756	A1	05 January 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i;                  H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i;                  H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i                  FI: H01M10/0587; H01M10/052; H01M4/134; H01M4/66 A; H01M4/38 Z; H01M50/463 B; H01M50/451; H01M50/446;                  H01M50/434; H01M50/443 M</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/0587; H01M4/134; H01M4/38; H01M4/66; H01M10/052; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446;                  H01M50/451; H01M50/463</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-212601 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019 - 12 - 12) 請求項1, 段落0006, 0008, 0016-0017, 0063-0064, 0071-0072, 0093-0094</td> <td>1, 3-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2020/0127320 A1 (SZ DJI TECHNOLOGY CO., LTD.) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 段落0018, 0022, 0027, 図1</td> <td>1, 3-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-308873 A (ソニー株式会社) 31.10.2003 (2003 - 10 - 31) 段落0004, 0045, 0048</td> <td>1, 3-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-057422 A (イビデン株式会社) 11.04.2019 (2019 - 04 - 11) 段落0027</td> <td>1, 3-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2019-212601 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019 - 12 - 12) 請求項1, 段落0006, 0008, 0016-0017, 0063-0064, 0071-0072, 0093-0094	1, 3-10	A		2	Y	US 2020/0127320 A1 (SZ DJI TECHNOLOGY CO., LTD.) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 段落0018, 0022, 0027, 図1	1, 3-10	Y	JP 2003-308873 A (ソニー株式会社) 31.10.2003 (2003 - 10 - 31) 段落0004, 0045, 0048	1, 3-10	A		2	Y	JP 2019-057422 A (イビデン株式会社) 11.04.2019 (2019 - 04 - 11) 段落0027	1, 3-10	A		2
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 2019-212601 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019 - 12 - 12) 請求項1, 段落0006, 0008, 0016-0017, 0063-0064, 0071-0072, 0093-0094	1, 3-10																								
A		2																								
Y	US 2020/0127320 A1 (SZ DJI TECHNOLOGY CO., LTD.) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 段落0018, 0022, 0027, 図1	1, 3-10																								
Y	JP 2003-308873 A (ソニー株式会社) 31.10.2003 (2003 - 10 - 31) 段落0004, 0045, 0048	1, 3-10																								
A		2																								
Y	JP 2019-057422 A (イビデン株式会社) 11.04.2019 (2019 - 04 - 11) 段落0027	1, 3-10																								
A		2																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.06.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.06.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>森 透 4X 8394</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																									

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 A	JP 2017-195028 A (日立マクセル株式会社) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) 段落0038	1,3-10 2
Y A	JP 2012-201964 A (J X日鉱日石金属株式会社) 22.10.2012 (2012 - 10 - 22) 段落0006-0007	1,3-10 2
P, A	WO 2022/209601 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 06.10.2022 (2022 - 10 - 06) 請求の範囲, 図1-3	1-10
P, A	WO 2023/276756 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 05.01.2023 (2023 - 01 - 05) 請求の範囲	1-10

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013183

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-212601 A	12.12.2019	US 2019/0372171 A1 請求項1,段落 0006-0007,0020-0021,0066-0067,0073-0074,0095-0096 EP 3576183 A1 CN 110556512 A	
US 2020/0127320 A1	23.04.2020	CN 109041584 A	
JP 2003-308873 A	31.10.2003	US 2003/0215700 A1 段落0007,0073,0076 US 2006/0121341 A1 KR 10-2003-0079773 A	
JP 2019-057422 A	11.04.2019	WO 2019/059121 A1 CN 111108634 A	
JP 2017-195028 A	26.10.2017	(ファミリーなし)	
JP 2012-201964 A	22.10.2012	(ファミリーなし)	
WO 2022/209601 A1	06.10.2022	(ファミリーなし)	
WO 2023/276756 A1	05.01.2023	(ファミリーなし)	