

(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7月30日(30.07.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/111189 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/46* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051529
- (22) 国際出願日: 2014年1月24日(24.01.2014)
- (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: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 本田 ちひろ (HONDA, Chihiro); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 山本 伸司(YAMAMOTO, Shinji); 〒2430123 神奈

川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

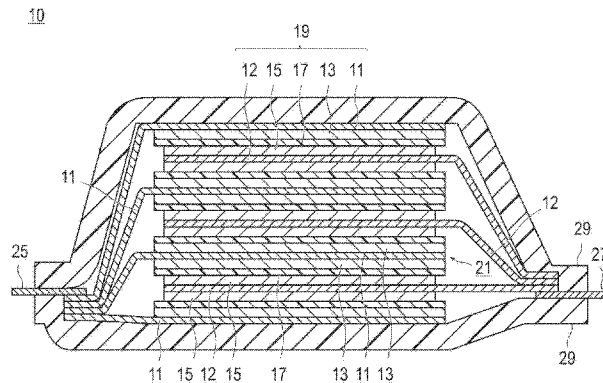
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1 番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電気デバイス

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a means which is capable of achieving satisfactory rate characteristics, while sufficiently making use of a high capacity that is a characteristic of a solid solution positive electrode active material in an electrical device such as a lithium ion secondary battery having a positive electrode that uses a solid solution positive electrode active material. [Solution] An electrical device having a power generating element which comprises: a positive electrode that is obtained by forming a positive electrode active material layer containing a positive electrode active material on the surface of a positive electrode collector; a negative electrode that is obtained by forming a negative electrode active material layer containing a negative electrode active material on the surface of a negative electrode collector; and a separator. The coating amount of the negative electrode active material layer is set at 4-11 mg/cm², and the negative electrode active material layer contains a negative electrode active material represented by formula (1). The positive electrode active material layer contains a positive electrode active material (a solid solution positive electrode active material) represented by formula (2). In this connection, a solid solution positive electrode active material represented by formula (3) and having a particle surface that is provided with a certain amount of coating layer that is formed of an oxide or complex oxide of a metal that is selected from the group consisting of Al, Zr and Ti is used as the solid solution positive electrode active material contained in the positive electrode active material layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/111189 A1



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】固溶体正極活物質を用いた正極を有するリチウムイオン二次電池等の電気デバイスにおいて、固溶体正極活物質の特徴である高い容量特性を十分に活かしつつ、レート特性についても満足のいく性能を達成しうる手段を提供する。【解決手段】正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、セパレータとを含む発電要素を有する電気デバイスにおいて、負極活物質層の塗布量を $4 \sim 11 \text{ mg/cm}^2$ とし、負極活物質層が式 (1) で表される負極活物質を含有し、さらに、正極活物質層が式 (2) で表される正極活物質 (固溶体正極活物質) を含有し、この際、正極活物質層に含まれる固溶体正極活物質として、式 (3) で表され、かつ、粒子表面に Al、Zr および Ti からなる群から選択される金属の酸化物または複合酸化物からなる所定量の被覆層が形成されているものを用いる。

明 細 書

発明の名称：電気デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、電気デバイスに関する。本発明に係る電気デバイスは、例えば、二次電池やキャパシタ等として電気自動車、燃料電池車およびハイブリッド電気自動車等の車両のモータ等の駆動用電源や補助電源に用いられる。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの電気デバイスの開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、および高いエネルギーを有することが求められている。従って、全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

[0004] リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダを用いて正極活物質等を正極集電体の両面に塗布した正極と、バインダを用いて負極活物質等を負極集電体の両面に塗布した負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。

[0005] 従来、リチウムイオン二次電池の負極には充放電サイクルの寿命やコスト面で有利な炭素・黒鉛系材料が用いられてきた。しかし、炭素・黒鉛系の負極材料ではリチウムイオンの黒鉛結晶中への吸蔵・放出により充放電がなされるため、最大リチウム導入化合物である LiC_6 から得られる理論容量 372 mAh/g 以上の充放電容量が得られないという欠点がある。このため、炭素・黒鉛系負極材料で車両用途の実用化レベルを満足する容量、エネルギ

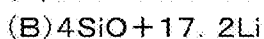
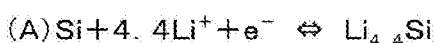
一密度を得るのは困難である。

[0006] これに対し、負極にLiと化合物を形成する SiO_x ($0 < x < 2$) 材料を用いた電池は、従来の炭素・黒鉛系負極材料と比較しエネルギー密度が向上するため、車両用途における負極材料として期待されている。例えば、 SiO_x で表される化学組成を有するケイ素酸化物は、微視的にみると、Si (単結晶のナノ粒子) と非晶質 (アモルファス) SiO_2 とが相分離して存在する。

[0007] ケイ素酸化物は、四面体構造を単位構造として有し、 SiO_2 以外のケイ素酸化物 (中間酸化物) は、四面体の頂点の酸素数1個、2個及び3個に対応して、 Si_2O 、 SiO および Si_2O_3 と表すことができるが、これらの中間酸化物は熱力学的に不安定で単結晶として存在することは極めて難しい。よって、 SiO_x は、単位構造が不規則に配列した非晶質構造で構成され、さらに、この非晶質構造は、複数の非晶質化合物が界面を形成せずに構成される非晶質構造であり、主として均質な非晶質構造部分で構成されている。したがって、 SiO_x では、Siナノ粒子が非晶質の SiO_2 に分散した構造を有している。

[0008] この SiO_x の場合、充放電に関与できるのはSiのみであり、 SiO_2 は充放電に関与しない。したがって、 SiO_x は、これらの平均組成を表すものである。 SiO_x では、Siが反応式 (A) のように1molあたり4.4molのリチウムイオンを吸蔵放出し、 $\text{Li}_{2.2}\text{Si}_5 (= \text{Li}_{4.4}\text{Si})$ という理論容量4200mAh/gの可逆容量成分を生成する一方で、SiOが反応式 (B) のように1molあたり4.3molのリチウムイオンを吸蔵放出し、初回のLi吸蔵時に $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ とともに不可逆容量を生じる原因となる Li_4SiO_4 を生成する点が大きな問題である。

[0009] [化1]



[0010] ところで、Liを含有するリチウムシリケート化合物として、例えば、L

Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$ などの、 Li_ySiO_x ($0 < y$ 、 $0 < x < 2$) が挙げられるが、これら Li_ySiO_x は電子伝導性が極めて小さく、さらに、 SiO_2 が電子伝導性を有しないため、負極の抵抗が上昇するという問題がある。その結果、リチウムイオンを負極活物質に脱離および挿入させることが、極めて困難になる。

[0011] とは言え、負極に Li と合金化する材料を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電時の負極での膨張収縮が大きい。例えば、リチウムイオンを吸蔵した場合の体積膨張は、黒鉛材料では約 1.2 倍であるのに対し、 Si 材料では Si と Li が合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ転移し大きな体積変化 (約 4 倍) を起こすため、電極のサイクル寿命を低下させる問題があった。また、 Si 負極活物質の場合、電池の容量とサイクル耐久性とはトレードオフの関係にあり、高容量を示しつつ高サイクル耐久性を向上させることが困難であるといった問題があった。

[0012] こうした問題を解決すべく、 SiO_x と黒鉛材料とを含む、リチウムイオン二次電池用の負極が提案されている (例えば、特許文献 1 を参照)。かかる特許文献 1 に記載の発明では、段落「0018」に SiO_x の含有量を最小限にすることで、高容量の他に、良好なサイクル寿命を示すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献 1：特表 2009-517850 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 上記特許文献 1 に記載の SiO_x と炭素材料とを含む負極を用いたリチウムイオン二次電池の場合、良好なサイクル特性を示すことができるとされている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、固溶体正極活物質を用いた正極に、このような負極を組み合わせた場合には、固溶体正極活物質の特徴

である高い容量特性を十分に活かしきれず、レート特性についても十分な性能を達成することが難しいことが判明した。

[0015] そこで、本発明は、固溶体正極活物質を用いた正極を有するリチウムイオン二次電池等の電気デバイスにおいて、固溶体正極活物質の特徴である高い容量特性を十分に活かしつつ、レート特性についても満足のいく性能を達成しうる手段を提供することを目的とする。

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を行った。その結果、Si含有合金と炭素材料とを混合してなる負極活物質を含有する負極と、所定の金属酸化物で被覆されてなる固溶体正極活物質を含有する正極とを使用し、負極活物質層の塗布量（目付量）を所定の値に制御することによって、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0017] すなわち、本発明は、正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、セパレータとを含む発電要素を有する電気デバイスに関するものである。

[0018] そして、前記負極活物質層の塗布量は $4 \sim 11 \text{ mg/cm}^2$ である。また、前記負極活物質層は、下記式（1）で表される負極活物質を含有する。

[0019] [数1]

$$\alpha (\text{Si含有合金}) + \beta (\text{炭素材料}) \quad (1)$$

[0020] 式中、 α および β は負極活物質層における各成分の重量%を表し、 $80 \leq \alpha + \beta \leq 98$ 、 $3 \leq \alpha \leq 40$ 、 $40 \leq \beta \leq 95$ である。

[0021] さらに、前記正極活物質層は、下記式（2）で表される正極活物質を含有する。

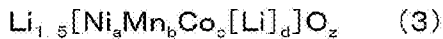
[0022] [数2]

$$e (\text{固溶体正極活物質}) \quad (2)$$

[0023] 式中、 e は正極活物質層における各成分の重量%を表し、 $80 \leq e \leq 98$ である。

[0024] この際、前記固溶体正極活物質は、下記式（3）で表される。

[0025] [数3]



[0026] 式中、 z は、原子価を満足する酸素数を表し、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c] \leq 1.4$ である。

[0027] そして、前記固溶体正極活物質の粒子表面には、Al、ZrおよびTiからなる群から選択される金属の酸化物または複合酸化物からなる被覆層が形成されており、前記固溶体正極活物質における前記酸化物または複合酸化物の含有量は酸化物換算で0.1～3.0重量%である点に特徴がある。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、正極活物質を所定の金属酸化物で被覆されてなる固溶体材料とすることで、負極活物質の初回不可逆容量に起因する初期放電容量の減少を大幅に低減できるという作用が得られる。その結果、本発明に係る電気デバイスは、固溶体正極活物質の特徴である高い容量特性を十分に活かしつつ、レート特性についても満足のいく性能を達成することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明に係る電気デバイスの一実施形態である、扁平型（積層型）の双極型でない非水電解質リチウムイオン二次電池の基本構成を示す断面概略図である。

[図2]本発明に係る電気デバイスの代表的な実施形態である扁平なりチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

発明を実施するための形態

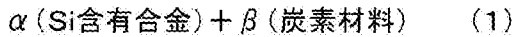
[0030] 本発明の一形態によれば、正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、セパレータとを含む発電要素を有する電気デバイスであって、

前記負極活物質層の塗布量が $4 \sim 11 \text{ mg/cm}^2$ であり、

前記負極活物質層が、下記式（1）：

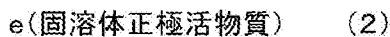
[0031]

[数4]



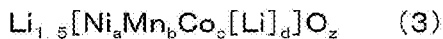
[0032] 式中、 α および β は負極活物質層における各成分の重量%を表し、 $80 \leq \alpha + \beta \leq 98$ 、 $3 \leq \alpha \leq 40$ 、 $40 \leq \beta \leq 95$ である、
で表される負極活物質を含有し、
前記正極活物質層が、下記式(2)：

[0033] [数5]



[0034] 式中、 e は正極活物質層における各成分の重量%を表し、 $80 \leq e \leq 98$ である、
で表される正極活物質を含有し、この際、前記固溶体正極活物質は、下記式(3)：

[0035] [数6]



[0036] 式中、 z は、原子価を満足する酸素数を表し、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c] \leq 1.4$ である、
で表され、かつ、前記固溶体正極活物質の粒子表面には、Al、ZrおよびTiからなる群から選択される金属の酸化物または複合酸化物からなる被覆層が形成されており、前記固溶体正極活物質における前記酸化物または複合酸化物の含有量は酸化物換算で0.1～3.0重量%である、電気デバイスが提供される。

[0037] 以下、本発明に係る電気デバイスの基本的な構成を説明する。本実施形態では、電気デバイスとしてリチウムイオン二次電池を例示して説明する。

[0038] まず、本発明に係る電気デバイスを用いてなるリチウムイオン二次電池では、セル(単電池層)の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成できる。そのため本実施形態のリチウムイオン二次電池は、車両の駆動電源用や補助電源用として優れている。その結果、車両の駆動電源用等のリチウムイオン二次電池として好適に利用できる。このほかにも、携帯電話など

の携帯機器向けのリチウムイオン二次電池にも十分に適用可能である。

[0039] 上記リチウムイオン二次電池を形態・構造で区別した場合には、例えば、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。

[0040] また、リチウムイオン二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、非双極型（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用しうるものである。

[0041] リチウムイオン二次電池内の電解質層の種類で区別した場合には、電解質層に非水系の電解液等の溶液電解質を用いた溶液電解質型電池、電解質層に高分子電解質を用いたポリマー電池など従来公知のいずれの電解質層のタイプにも適用しうるものである。該ポリマー電池は、さらに高分子ゲル電解質（単にゲル電解質ともいう）を用いたゲル電解質型電池、高分子固体電解質（単にポリマー電解質ともいう）を用いた固体高分子（全固体）型電池に分けられる。

[0042] したがって、以下の説明では、本実施形態のリチウムイオン二次電池の例として、非双極型（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池について図面を用いてごく簡単に説明する。ただし、本発明に係る電気デバイスおよび本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の技術的範囲が、これらに制限されるべきではない。

[0043] <電池の全体構造>

図1は、本発明の電気デバイスの代表的な一実施形態である、扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池（以下、単に「積層型電池」ともいう）の全体構造を模式的に表した断面概略図である。

[0044] 図1に示すように、本実施形態の積層型電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、外装体であるラミネートシート29の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素21は、正極集電体11の

両面に正極活物質層 13 が配置された正極と、電解質層 17 と、負極集電体 12 の両面に負極活物質層 15 が配置された負極とを積層した構成を有している。具体的には、1つの正極活物質層 13 とこれに隣接する負極活物質層 15 とが、電解質層 17 を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。

[0045] これにより、隣接する正極、電解質層、および負極は、1つの単電池層 19 を構成する。したがって、図 1 に示す積層型電池 10 は、単電池層 19 が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素 21 の両最外層に位置する最外層の正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層 13 が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図 1 とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素 21 の両最外層に最外層の負極集電体が位置するようにし、該最外層の負極集電体の片面または両面に負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

[0046] 正極集電体 11 および負極集電体 12 は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板 25 および負極集電板 27 がそれぞれ取り付けられ、ラミネートシート 29 の端部に挟まれるようにしてラミネートシート 29 の外部に導出される構成を有している。正極集電板 25 および負極集電板 27 は、それぞれ必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体 11 および負極集電体 12 に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0047] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極および負極の構成に特徴を有する。以下、当該正極および負極を含めた電池の主要な構成部材について説明する。

[0048] <活物質層>

活物質層（13、15）は活物質を含み、必要に応じてその他の添加剤を

さらに含む。

[0049] [正極活物質層]

正極活物質層 13 は、少なくとも固溶体材料からなる正極活物質（本明細書中、「固溶体正極活物質」とも称する）を含む。

[0050] (固溶体正極活物質)

固溶体正極活物質は、下記式 (3) で表される。

[0051] [数7]



[0052] 式 (3) において、 z は、原子価を満足する酸素数を表し、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c] \leq 1.4$ である。

[0053] さらに、この固溶体正極活物質の粒子表面には、Al、Zr および Ti からなる群から選択される金属の酸化物または複合酸化物からなる被覆層が形成されており、前記固溶体正極活物質における前記酸化物または複合酸化物の含有量は酸化物換算で 0.1 ~ 3.0 重量% である。固溶体正極活物質の粒子表面に存在する金属酸化物の具体的な構成は特に制限されず、上述した金属元素を含む理論上可能な酸化物または複合酸化物のいずれも用いられる。好ましくは、 Al_2O_3 、 ZrO_2 または TiO_2 が用いられる。なお、Nb、Sn、W、Mo および V からなる群から選択される 1 種または 2 種以上のような他の元素を含む（複合）酸化物が被覆層にさらに含まれていてもよい。

[0054] 従来、高エネルギー密度の二次電池を得るには、正極と負極に用いられる活物質材料の単位質量当たりに蓄えられる電気量を大きくする必要がある。このうち、正極活物質材料としては、固溶体正極活物質が研究されている。固溶体正極活物質としては、電気化学的に不活性な層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の LiMO_2 （ここで [M] は、Co、Ni、Mn、Fe などの遷移金属）との固溶体からなる層状系のリチウム含有遷移金属酸化物が研究されている。固溶体正極活物質を用いた電池では、固溶体正極活

物質 (Li_2MnO_3 組成) を活性化する (結晶構造の一部をスピネル相に構造変化させる: 相転移させる) ため、プラトー電位以上 (例えば、4.4 ~ 4.8 V) まで充電する必要がある。このスピネル相 (Mnが移動することで生成する LiMnO_2 系が徐々にスピネル相に変化) への相転移は、正極活物質の結晶構造内において、遷移金属層を構成している遷移金属元素 (Mnなど) が酸化 (例えば、 $\text{Mn}^{3+} \Rightarrow \text{Mn}^{4+}$) (充電による非可逆的相転移) されることによって起こると考えられている。しかしながら、相転移に関与する遷移金属元素の一部は、スピネル相を形成せず (固定化されず) に結晶構造外への溶出が起こる。また、遷移金属の酸化に伴い、格子酸素の一部が離脱し酸素ガスも発生するが、結晶構造内に酸素欠陥ができることによっても、遷移金属元素の溶出が起こる。さらに、プラトー電位付近 (4.3 ~ 4.5 V) で充放電のサイクルを繰り返したり、プラトー電位付近の電位に長期間曝露されることでも、固溶体活物質を構成している遷移金属 (Mnなど) の酸化に伴う溶出が起こる。このため、 Li_2MnO_3 組成を電気化学的に活性化状態にする一方で、岩塩型層状構造の安定化及びMn等の遷移金属溶出を抑制しなければならない。

[0055] 固溶体正極活物質を用いた正極では、層状 LiMO_2 (例えば、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 等) に対し、層状 Li_2MnO_3 の充電末期や放電末期の過電圧 (抵抗) が高いため、充放電容量やレート特性が低下することが知られている。また、使用上限電位が高い (4.3 V以上) ため、NiやMnが溶出し易いという問題があった。

[0056] 固溶体活物質を用いた正極を使用して電池にした場合、正極および負極活物質の劣化、電解液の劣化 (液枯れ)、Li-副産物生成等により電池性能 (充放電特性、C-レート特性) や寿命特性 (容量維持率) が低下する問題があった。また、堆積物蓄積やガス発生により電極間に間隔が発生することでインピーダンス (DCR) が増加する問題があった。また過電圧が増大することで、さらに充放電容量、C-レート特性や容量維持率が低下するという問題もあった。従来の固溶体活物質は、活性化するためプラトー電位以上

(例えば、4.4～4.8V)の充電(結晶構造の一部がスピネル相構造に変化(相転移)を伴う)が必要である。スピネル相(LiMnO₂系)への部分相転移は、正極活物質の結晶構造内において、遷移金属層を構成している遷移金属元素(MnやNiなど)が酸化される(例えば、Mn³⁺⇒Mn⁴⁺; 充電による非可逆的相転移)過程と、上記に伴い格子酸素が脱離する過程で起こると考えられている。よって、高容量を得るためプラトー電位付近(4.4～4.5V)で充放電サイクルを繰り返すと、部分相転移と酸素脱離が徐々に進行する。その結果、結晶構造の変化(相転移と酸素脱離)に伴って、平均電圧、容量やレート特性が低下する。また、相転移に関与する遷移金属元素の一部は、スピネル相を形成せず(固定化されず)に結晶構造外への溶出を起こす。また、遷移金属の酸化に伴い格子酸素の一部が離脱し酸素ガスが発生するが、結晶構造内に酸素欠陥ができることによっても、遷移金属元素の溶出が起こる。さらに、プラトー電位付近で充放電サイクルを繰り返すだけでなく、満充電状態(プラトー電位付近の電位)に長期間暴露されることでも、固溶体活物質を構成している遷移金属(MnやNiなど)の酸化に伴う溶出が起こる。その結果、表層の結晶構造の変化に伴う遷移金属の溶出が、耐久性低下の要因にもなる。

[0057] これらの問題に対し、本発明に係る実施形態では、固溶体正極活物質の粒子表面がAl₂O₃などの(複合)金属酸化物からなる被覆層を有する構成とされている。こうした構成の正極活物質を用いることで、プラトー電位以上の高電位(例えば、4.4～4.8V)で活性化処理した後、充放電サイクル(例えば、4.3～4.5V)を繰り返すことによる結晶構造の変化が抑制できる。また、固溶体正極活物質の粒子表面に所定の被覆層を形成することで、活性化に伴い、遷移金属層内のMnがLi層に移動して一部がスピネル相へ相転移する際に、スピネル相を形成せず(固定化されず)に結晶構造外へ溶出する遷移金属(Mn)が減少し、性能および耐久性の向上が図れる。

[0058] さらに、本実施形態では、被覆層の金属元素の一部が固溶体正極活物質の

粒子の表層に侵入する（存在する領域を有する）ことが好ましい。これにより、酸素との共有結合が強まる結果、その他の遷移金属の酸化に伴う格子酸素の離脱が減少するため、酸素ガスの発生が減少し、結晶構造内に酸素欠陥の生成も減少する。また、プラトー電位付近（4.3～4.5 V）で充放電のサイクルを繰り返したり、プラトー電位付近の電位に長期間曝露されても、結晶構造が安定化され、酸素離脱が減少するため、固溶体活物質を構成している遷移金属（Mnなど）の酸化に伴う溶出が抑制され、性能および耐久性の向上が図れる。さらに、最も不安定になる固溶体正極活物質の粒子表層（～20 nm、さらには30 nmまで）が、（複合）酸化物による被覆と金属元素の侵入により安定化するため、よりいっそうの性能および耐久性の向上が図れる。また被覆層の金属元素が粒子（バルク）内に侵入および置換されないため、バルク内におけるNiやMnの酸化還元に伴うLi挿入脱離が阻害されないため、高容量を得ることができる。

[0059] 本実施形態では、被覆層の存在により、表層の結晶構造からの遷移金属（ Mn^{4+} 、 Ni^{2+} ）の溶出および酸素の離脱の抑制を図ることができる。さらに、被覆層—固溶体正極活物質の界面で（金属—Li）化合物を形成させる（活物質側に金属元素が存在する領域を設ける）ことで、Li拡散性（Li伝導性）の向上を図ることができる。その結果、界面抵抗が減少するだけでなく、粒子内Li拡散抵抗も減少させることができる。こうした抵抗の減少とLi拡散性の向上により、電池性能（容量、レート特性、サイクル特性）を向上させることができる。また、遷移金属の溶出を抑制することで、固溶体活物質（粒子）表層—電解液間の反応を抑制することができると共に、サイクル経過に伴う平均電圧の低下を抑制することができる。

[0060] 本実施形態において、固溶体正極活物質の粒子と被覆層との界面の該固溶体正極活物質側に被覆層を構成する金属元素が存在する領域を有することの確認は、高分解能の測定装置を用いれば、定性的には、活物質粒子表層に金属元素が存在していることを確認できる。分析装置（分析法）としては、XPS（X線光電子分光法）、TEM-EDX（透過型電子顕微鏡—エネルギー

一分散型X線分光法)、STEM-EDX/EELS(走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法/電子エネルギー損失分光分析器)、HAADF-STEM(高角度散乱暗視野-走査透過電子顕微鏡像)などを使用することができる。

[0061] なお、被覆層の厚み(平均厚み)について特に制限はないが、上述したような固溶体正極活物質の特性向上の観点からは、好ましくは2~20nmである。被覆層の平均厚みの測定方法は、例えば、SEMやTEMの観察像により行うことができる。この他にも、上記した固溶体活物質の平均粒径と、アルミナ層を設けた正極活物質の平均粒径、レーザー回折・散乱法の粒度分布測定装置により計測し、その差をアルミナ層の平均厚みとしてもよい。

[0062] また、固溶体正極活物質の粒子表面における被覆層の存在割合についても特に制限はなく、最も好ましくは100面積%であるが、本実施形態の効果を発現させるという観点からは、20面積%以上であればよく、好ましくは50面積%以上である。

[0063] 上述したような被覆層を有する固溶体正極活物質は、例えば、組成式(1): $Li_{1.5}[Ni_aMn_bCo_c][Li]_d[X]_eO_z$ (ここで、Xは、Ti、ZrおよびNbからなる少なくとも1種であり、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c + e] \leq 1.4$ であり、zは、原子価を満足する酸素数である)で表される固溶体活物質の表面に金属酸化物をコーティングする工程を含む方法により調製される。この際、固溶体活物質の表面に金属酸化物をコーティングする工程は、固溶体活物質と、被覆層を構成する金属元素の塩(硝酸塩(アルミニウムの塩である硝酸アルミニウム等)、炭酸塩(ジルコニウムの炭酸塩である炭酸ジルコニウムアンモニウム)、金属アルコキシド(チタンの金属アルコキシドであるテトライソプロポキシチタン等)など)の溶液をpH7~8で混合する工程と、得られた固溶体活物質前駆体を乾燥する工程と、得られた乾燥後の固溶体活物質前駆体を温度 $450^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ で焼成する工程とを含むことができる。これらの工程を経て上記固溶体活物質の粒子表面の一部

ないし全部に形成される被覆層は、 Li イオンの移動性が高く、さらに、遷移金属の溶出を抑制する効果が高いことが望まれる。さらに、金属の水酸化物の沈殿反応を pH 7～8の範囲で行い、焼成温度を $450^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $420^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$ とすることで、固溶体活物質の粒子の表面の一部または全部（20～100%）に被覆層が存在するようにできる。また、該固溶体活物質粒子の表層に金属元素が侵入した固溶体活物質を製造することができる。この結果、性能と耐久性に優れた電池を提供できる。以下、被覆層をアルミナから形成する場合を例に挙げて、各工程について説明する。

- [0064] まず、固溶体活物質と、硝酸アルミニウム溶液を pH 7～8で混合する。これにより、固溶体活物質前駆体を得ることができる。
- [0065] アルミニウムの原料は、硝酸アルミニウムが好適である。これは、硝酸根が焼成工程で分解除去できるので、この正極活物質を使用した電池の性能が良いためである。硫酸アルミニウムや塩化アルミニウムでは硫酸根や塩酸根が残留し、この正極活物質を使用した電池の性能が低下する。なお、酢酸アルミニウムは、本法（沈殿反応）に適さない。
- [0066] アルミニウム（ Al_2O_3 層）の原料である硝酸アルミニウムの配合量は、上記した正極活物質の Al_2O_3 の含有量となるように、適宜調整すればよい。
- [0067] 本工程では、さらに沈殿剤を用いる。該沈殿剤としては、アンモニウム水が好適である。これは、アンモニウム根が焼成工程で分解除去できるので、この正極活物質を使用した電池の性能が良いためである。水酸化ナトリウムでは、正極活物質の不純物として Na が残存し、この正極活物質を使用した電池の性能が低下する。
- [0068] 上記固溶体活物質と硝酸アルミニウム溶液と沈殿剤のアンモニウム水の混合時の pH が pH 7未満では、硝酸アルミニウムとアンモニウム水との反応が不十分で、水酸化アルミニウムの沈殿生成が悪く、仕込み量に対し、所望のコート量を得ることができない。一方、 pH 8超では、水酸化アルミニウムが再溶解し、仕込み量に対し、所望のコート量を得ることができない。

- [0069] 混合温度および混合時間としては、混合操作により、硝酸アルミニウムとアンモニウム水との反応が十分になされ、所望の固溶体活物質前駆体（上記固溶体活物質表面に水酸化アルミニウムの沈殿生成がなされたもの）が形成できればよく、特に制限されるものではない。目安としては、混合温度（反応系の溶液温度）が20～50℃の範囲で、混合時間が30分～3時間の範囲であればよい。なお、混合した後、3時間程度までであれば、得られた固溶体活物質前駆体を溶液中に浸漬しておいてもよい。これにより、好適なアルミナ層のコートができ、充放電特性とサイクル耐久性の改善効果が得られる。また、混合手段（装置）としては、特に制限されるものではなく、従来公知の混合・攪拌手段（装置）を用いることができる。
- [0070] 次に、上記で得られた固溶体活物質前駆体を乾燥する。まずは、上記の混合溶液から固溶体活物質前駆体をろ過する。ろ過手段（装置）としては、特に制限されるものではなく、従来公知のろ過手段（装置）を用いることができる。
- [0071] 次に、ろ別された固溶体活物質前駆体を乾燥する。乾燥条件としては、固溶体活物質前駆体を十分に乾燥できれば特に制限されるものではない。即ち、乾燥から焼成までを連続して行う場合には、厳密に乾燥工程と焼成工程とを区別しなくてもよく、所定の焼成温度下で、乾燥から焼成まで行ってもよいためである。以上のことから、乾燥条件としては、乾燥温度が80～200℃の範囲で、乾燥時間が30分～12時間、好ましくは1～6時間の範囲であればよい。また、乾燥時の雰囲気としては、特に制限されるものではなく、大気雰囲気等で行うことができる。また、乾燥手段（装置）としては、特に制限されるものではなく、従来公知の乾燥手段（装置）を用いることができる。具体的には、例えば、真空乾燥、熱風乾燥、赤外線（IR）乾燥、自然乾燥等を適宜組み合わせて使用できる。
- [0072] さらに、上記で乾燥された固溶体活物質前駆体を温度450℃±50℃で焼成する。固溶体活物質前駆体の焼成条件としては、焼成温度450℃±50℃の範囲で、好ましくは420～480℃の範囲で、1～12時間、好ま

しくは2～6時間の範囲とすることで、固溶体活物質の粒子の表面の一部または全部に Al_2O_3 層が存在するようになる。また、該固溶体活物質粒子の表層にAl元素が侵入した該固溶体活物質を製造できる。焼成温度が400℃未満では、水酸化アルミニウムの分解が不十分で、所望の Al_2O_3 コート層が形成できず、この正極活物質を使用した電池は耐久性が悪い。一方、焼成温度が500℃超では、 Al_2O_3 層が密になり、Liイオンの移動性が低下し、この正極活物質を使用した電池は性能が悪い。また、焼成時の雰囲気としては、特に制限されるものではなく、大気雰囲気等で行うことができる。また、焼成手段（装置）としては、特に制限されるものではなく、従来公知の焼成手段（装置）を用いることができる。

[0073] 場合によっては、上述した固溶体正極活物質以外の正極活物質が併用されてもよい。この場合、好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質として併用される。これ以外の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。活物質それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒子径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒子径同士をブレンドして用いればよく、全ての活物質の粒子径を必ずしも均一化させる必要はない。

[0074] 正極活物質層13に含まれる正極活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは1～30 μm であり、より好ましくは5～20 μm である。なお、本明細書において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用いて観察される活物質粒子（観察面）の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味する。また、本明細書において、「平均粒子径」の値は、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。他の構成成分の粒子径や平均粒子径も同様に定義することができる。

[0075] 上述したように、正極活物質層は、下記式（2）で表される正極活物質（

固溶体正極活物質) を含有する。

[0076] [数8]

e (固溶体正極活物質) (2)

[0077] 式(2)において、 e は正極活物質層における各成分の重量%を表し、 $0 \leq e \leq 98$ である。

[0078] 式(2)から明らかなように、正極活物質層における固溶体正極活物質の含有量は、80~98重量%であることが必須であるが、好ましくは84~98重量%である。

[0079] また、正極活物質層は上述した固溶体正極活物質のほか、バインダおよび導電助剤を含むことが好ましい。さらに、必要に応じて、電解質(ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など)、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。

[0080] (バインダ)

正極活物質層に用いられるバインダとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)およびその塩、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、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(FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビ

ニル（P V F）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（V D F－H F P系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－H F P－T F E系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（V D F－P F P系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－P F P－T F E系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－P F M V E－T F E系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－C T F E系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのバインダは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0081] 正極活物質層におけるバインダの含有量は、好ましくは1～10重量%であり、より好ましくは1～8重量%である。

[0082] （導電助剤）

導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラックが挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。

[0083] 正極活物質層における導電助剤の含有量は、好ましくは1～10重量%であり、より好ましくは1～8重量%である。導電助剤の配合比（含有量）を上記範囲内に規定することで以下の効果が発現される。すなわち、電極反応を阻害することなく、電子伝導性を十分に担保することができ、電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、ひいては電極密度の向上によるエネルギー密度の向上を図ることができるのである。

[0084] （その他の成分）

電解質塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。

[0085] イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）系およびポリプロピレンオキシド（PPO）系のポリマーが挙げられる。

[0086] 正極（正極活物質層）は、通常のスラリーを塗布（コーティング）する方法のほか、混練法、スパッタ法、蒸着法、CVD法、PVD法、イオンプレーティング法および溶射法のいずれかの方法によって形成することができる。

[0087] [負極活物質層]

負極活物質層15は、負極活物質として、Si含有合金および炭素材料を必須に含む。

[0088] (Si含有合金)

Si含有合金は、Siを含有する他の金属との合金であれば特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。ここでは、Si含有合金の好ましい実施形態として、 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{C}_z\text{A}_a$ および $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{Nb}_z\text{A}_a$ （式中、Aは、不可避不純物である。さらに、 x 、 y 、 z 、および a は、重量%の値を表し、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である）が挙げられる。これらのSi含有合金を負極活物質として用いることで、所定の第1添加元素および所定の第2添加元素を適切に選択することによって、Li合金化の際に、アモルファス-結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させることができる。また、これによって、従来の負極活物質、例えば炭素系負極活物質よりも高容量のものとなる。

[0089] 上記Si含有合金の平均粒子径は、既存の負極活物質層15に含まれる負極活物質の平均粒子径と同程度であればよく、特に制限されない。高出力化

の観点からは、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であればよい。ただし、上記範囲に何ら制限されるものではなく、本実施形態の作用効果を有効に発現できるものであれば、上記範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。また、Si含有合金の形状としては、特に制限はなく、球状、楕円状、円柱状、多角柱状、鱗片状、不定形などでありうる。

[0090] (炭素材料)

本発明に用いられうる炭素材料は、特に制限されないが、天然黒鉛、人造黒鉛等の高結晶性カーボンである黒鉛（グラファイト）；ソフトカーボン、ハードカーボン等の低結晶性カーボン；ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリル等の炭素材料が挙げられる。これらのうち、黒鉛を用いることが好ましい。

[0091] 本実施形態では、負極活物質として、上記Si含有合金とともに炭素材料が併用されることにより、より高いサイクル特性およびレート特性を維持しつつ、かつ、初期容量も高くバランスよい特性を示すことができる。

[0092] また、炭素材料の平均粒子径としては、特に制限されないが、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。この際、上述のSi含有合金との平均粒子径との対比については、炭素材料の平均粒子径は、Si含有合金の平均粒子径と同一であっても、異なってもよいが、異なることが好ましい。特に、前記Si含有合金の平均粒子径が、前記炭素材料の平均粒子径よりも小さいことがより好ましい。炭素材料の平均粒子径がSi含有合金の平均粒子径よりも相対的に大きいと、均一に炭素材料の粒子が配置され、当該炭素材料の粒子間にSi含有合金が配置した構成を有するため、負極活物質層内においてSi含有合金が均一に配置されうる。

[0093] 場合によっては、上述した2種の負極活物質以外の負極活物質が併用されてもよい。併用可能な負極活物質としては、例えば、 SiO_x 、リチウム遷

移金属複合酸化物（例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ ）、金属材料、リチウム合金系負極材料などが挙げられる。これ以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

[0094] 負極活物質層は、下記式（１）で表される負極活物質を含有する。

[0095] [数9]

$$\alpha (\text{Si含有合金}) + \beta (\text{炭素材料}) \quad (1)$$

[0096] 式（１）において、 α および β は負極活物質層における各成分の重量％を表し、 $80 \leq \alpha + \beta \leq 98$ 、 $3 \leq \alpha \leq 40$ 、 $40 \leq \beta \leq 95$ である。

[0097] 式（１）から明らかなように、負極活物質層におけるSi含有合金からなる負極活物質の含有量は3～40重量％である。また、炭素材料負極活物質の含有量は40～95重量％である。さらに、これらの合計含有量は80～98重量％である。

[0098] なお、負極活物質のSi含有合金および炭素材料の混合比は、上記の含有量の規定を満足する限り特に制限はなく、所望の用途等に応じて適宜選択できる。なかでも、前記負極活物質中のSi含有合金の含有率は、3～40重量％であることが好ましい。一実施形態において、前記負極活物質中のSi含有合金の含有率は、4～30重量％であることがより好ましい。また、別の一実施形態においては、前記負極活物質中のSi含有合金の含有率は、5～20重量％であることがより好ましい。

[0099] 前記Si含有合金の含有率が3重量％以上であると、高い初期容量が得られうることから好ましい。一方、前記Si含有合金の含有量が40重量％以下であると、高いサイクル特性が得られうることから好ましい。

[0100] 本実施形態において、負極活物質層は上述した負極活物質のほか、バインダおよび導電助剤を含むことが好ましい。また、必要に応じて、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。これらの具体的な種類や負極活物質層における好ましい含有量については、正極活物質層の説明の欄において上述した形態が同様に採用されうるため、ここでは詳

細な説明を省略する。

[0101] 本実施形態において、負極活物質層の塗布量（目付量）は、 $4 \sim 11 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である点に特徴がある。負極活物質層の塗布量（目付量）が $11 \text{ mg} / \text{cm}^2$ を超えると、電池のレート特性が著しく低下してしまうという問題がある。一方、負極活物質層の塗布量（目付量）が $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満では、そもそも負極活物質層における活物質の含有量が少なくなり、十分な容量を確保するには負極活物質に過度の負荷を掛けることになり、サイクル耐久性が悪化してしまう。これに対し、負極活物質層の塗布量（目付量）が上述した範囲内の値であれば、レート特性およびサイクル特性の両立が図れる。そして、本発明では、所定の負極活物質を併用し、さらにその含有量を調整することで、上記のような範囲内の塗布量（目付量）の達成を可能としたのである。

[0102] 各活物質層（集電体片面の活物質層）の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮し、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0103] <集電体>

集電体（11、12）は導電性材料から構成される。集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体を用いられる。

[0104] 集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

[0105] 集電体の形状についても特に制限されない。図1に示す積層型電池10では、集電箔のほか、網目形状（エキスパンドグリッド等）等を用いることができる。

[0106] なお、負極活物質をスパッタ法等により薄膜合金を負極集電体12上に直接形成する場合には、集電箔を用いることが好ましい。

- [0107] 集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料または非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂が採用されうる。
- [0108] 具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、またはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられうる。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。
- [0109] また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、およびポリオキサジアゾールなどが挙げられる。かような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化または集電体の軽量化の点において有利である。
- [0110] 非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはポリスチレン（PS）などが挙げられる。かような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性または耐溶媒性を有しうる。
- [0111] 上記の導電性高分子材料または非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーが添加されうる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高

分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。

[0112] 導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、およびKからなる群から選択される少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むものである。

[0113] 導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35重量%程度である。

[0114] <セパレータ（電解質層）>

セパレータは、電解質を保持して正極と負極との間のリチウムイオン伝導性を確保する機能、および正極と負極との間の隔壁としての機能を有する。

[0115] セパレータの形態としては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーや繊維からなる多孔性シートのセパレータや不織布セパレータ等を挙げることができる。

[0116] ポリマーないし繊維からなる多孔性シートのセパレータとしては、例えば、微多孔質（微多孔膜）を用いることができる。該ポリマーないし繊維からなる多孔性シートの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；これらを複数積層した積層体（例えば、PP/PE/PPの3層構造をした積層体など）、ポリイミド、アラミド、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）等の炭化水素系樹脂、ガラス繊維などからなる微多孔質（微多

孔膜) セパレータが挙げられる。

[0117] 微多孔質(微多孔膜) セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできない。1例を示せば、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)、燃料電池自動車(FCV)などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4~60 μm であることが望ましい。前記微多孔質(微多孔膜) セパレータの微細孔径は、最大で1 μm 以下(通常、数十nm程度の孔径である)であることが望ましい。

[0118] 不織布セパレータとしては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル; PP、PEなどのポリオレフィン; ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性が得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5~200 μm であり、特に好ましくは10~100 μm である。

[0119] また、上述したように、セパレータは、電解質を含む。電解質としては、かような機能を発揮できるものであれば特に制限されないが、液体電解質またはゲルポリマー電解質が用いられる。ゲルポリマー電解質を用いることにより、電極間距離の安定化が図られ、分極の発生が抑制され、耐久性(サイクル特性)が向上する。

[0120] 液体電解質は、リチウムイオンのキャリアーとしての機能を有する。電解液層を構成する液体電解質は、可塑剤である有機溶媒に支持塩であるリチウム塩が溶解した形態を有する。用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類が例示される。また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiCF_3SO_3 等の電極の活物

質層に添加されうる化合物が同様に採用されうる。液体電解質は、上述した成分以外の添加剤をさらに含んでもよい。かような化合物の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1, 2-ジビニルエチレンカーボネート、1-メチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-2-ビニルエチレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、ビニルオキシメチルエチレンカーボネート、アリルオキシメチルエチレンカーボネート、アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、メタクリルオキシメチルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、エチニルオキシメチルエチレンカーボネート、プロパルギルオキシエチレンカーボネート、メチレンエチレンカーボネート、1, 1-ジメチル-2-メチレンエチレンカーボネートなどが挙げられる。なかでも、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートがより好ましい。これらの環式炭酸エステルは、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0121] ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することで容易になる点で優れている。マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（

P V d F - H E P) 、 ポリ (メチルメタクリレート (P M M A) およびこれらの共重合体等が挙げられる。

[0122] ゲル電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、P E O や P P O ）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

[0123] また、セパレータとしては多孔質基体に耐熱絶縁層が積層されたセパレータ（耐熱絶縁層付セパレータ）であることが好ましい。耐熱絶縁層は、無機粒子およびバインダを含むセラミック層である。耐熱絶縁層付セパレータは融点または熱軟化点が150℃以上、好ましくは200℃以上である耐熱性の高いものを用いる。耐熱絶縁層を有することによって、温度上昇の際に増大するセパレータの内部応力が緩和されるため熱収縮抑制効果が得られうる。その結果、電池の電極間ショートのを誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。また、耐熱絶縁層を有することによって、耐熱絶縁層付セパレータの機械的強度が向上し、セパレータの破膜が起こりにくい。さらに、熱収縮抑制効果および機械的強度の高さから、電池の製造工程でセパレータがカールしにくくなる。

[0124] 耐熱絶縁層における無機粒子は、耐熱絶縁層の機械的強度や熱収縮抑制効果に寄与する。無機粒子として使用される材料は特に制限されない。例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物（ $S i O_2$ 、 $A l_2 O_3$ 、 $Z r O_2$ 、 $T i O_2$ ）、水酸化物、および窒化物、ならびにこれらの複合体が挙げられる。これらの無機粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来のものであってもよいし、人工的に製造されたものであってもよい。また、これらの無機粒子は1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらのうち、コストの観点から、シリカ（ $S i O_2$ ）またはアルミナ（ $A l_2 O_3$ ）を用いることが好ましく、アルミナ（ $A l_2 O_3$ ）を用

いることがより好ましい。

- [0125] 耐熱性粒子の目付けは、特に限定されるものではないが、 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。この範囲であれば、十分なイオン伝導性が得られ、また、耐熱強度を維持する点で好ましい。
- [0126] 耐熱絶縁層におけるバインダは、無機粒子どうしや、無機粒子と樹脂多孔質基体層とを接着させる役割を有する。当該バインダによって、耐熱絶縁層が安定に形成され、また多孔質基体層および耐熱絶縁層の間の剥離を防止される。
- [0127] 耐熱絶縁層に使用されるバインダは、特に制限はなく、例えば、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリロニトリル、セルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、イソプレングム、ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニル (PVF)、アクリル酸メチルなどの化合物がバインダとして用いられうる。このうち、カルボキシメチルセルロース (CMC)、アクリル酸メチル、またはポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いることが好ましい。これらの化合物は、1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。
- [0128] 耐熱絶縁層におけるバインダの含有量は、耐熱絶縁層100重量%に対して、2~20重量%であることが好ましい。バインダの含有量が2重量%以上であると、耐熱絶縁層と多孔質基体層との間の剥離強度を高めることができ、セパレータの耐振動性を向上させることができる。一方、バインダの含有量が20重量%以下であると、無機粒子の隙間が適度に保たれるため、十分なリチウムイオン伝導性を確保することができる。
- [0129] 耐熱絶縁層付セパレータの熱収縮率は、 150°C 、 2 gf/cm^2 条件下、1時間保持後にMD、TDともに10%以下であることが好ましい。このような耐熱性の高い材質を用いることで、正極発熱量が高くなり電池内部温度が 150°C に達してもセパレータの収縮を有効に防止することができる。そ

の結果、電池の電極間ショート誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。

[0130] <集電板（タブ）>

リチウムイオン二次電池においては、電池外部に電流を取り出す目的で、集電体に電氣的に接続された集電板（タブ）が外装材であるラミネートフィルム的外部に取り出されている。

[0131] 集電板を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板（正極タブ）と負極集電板（負極タブ）とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

[0132] また、図2に示すタブ58、59の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極タブ58と負極タブ59とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極タブ58と負極タブ59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図2に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

[0133] <シール部>

シール部は、直列積層型電池に特有の部材であり、電解質層の漏れを防止する機能を有する。このほかにも、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こったりするのを防止することもできる。

[0134] シール部の構成材料としては、特に制限されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ゴム、ポリイミド等が用いられうる。これらのうち、耐蝕性、耐薬品性、製膜性、経済性などの

観点からは、ポリオレフィン樹脂を用いることが好ましい。

[0135] <正極端子リードおよび負極端子リード>

負極および正極端子リードの材料は、公知の積層型二次電池で用いられるリードを用いることができる。なお、電池外装材から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆するのが好ましい。

[0136] <外装材；ラミネートフィルム>

外装材としては、従来公知の金属缶ケースを用いることができる。そのほか、図1に示すようなラミネートフィルム22を外装材として用いて、発電要素17をパックしてもよい。ラミネートフィルムは、例えば、ポリプロピレン、アルミニウム、ナイロンがこの順に積層されてなる3層構造として構成されうる。このようなラミネートフィルムを用いることにより、外装材の開封、容量回復材の添加、外装材の再封止を容易に行うことができる。

[0137] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

リチウムイオン二次電池の製造方法は特に制限されず、公知の方法により製造されうる。具体的には、(1)電極の作製、(2)単電池層の作製、(3)発電要素の作製、および(4)積層型電池の製造を含む。以下、リチウムイオン二次電池の製造方法について一例を挙げて説明するが、これに限定されるものではない。

[0138] (1)電極（正極および負極）の作製

電極（正極または負極）は、例えば、活物質スラリー（正極活物質スラリーまたは負極活物質スラリー）を調製し、当該活物質スラリーを集電体上に塗布、乾燥し、次いでプレスすることにより作製されうる。前記活物質スラリーは、上述した活物質（正極活物質または負極活物質）、バインダ、導電助剤および溶媒を含む。

[0139] 前記溶媒としては、特に制限されず、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド

、シクロヘキサン、ヘキサン、水等が用いられうる。

[0140] 活物質スラリーの集電体への塗布方法としては、特に制限されず、スクリーン印刷法、スプレーコート法、静電スプレーコート法、インクジェット法、ドクターブレード法等が挙げられる。

[0141] 集電体の表面に形成された塗膜の乾燥方法としては、特に制限されず、塗膜中の溶媒の少なくとも一部が除去されればよい。当該乾燥方法としては、加熱が挙げられる。乾燥条件（乾燥時間、乾燥温度など）は、適用する活物質スラリーに含有される溶媒の揮発速度、活物質スラリーの塗布量等に応じて適宜設定されうる。なお、溶媒は一部が残存していてもよい。残存した溶媒は、後述のプレス工程等で除去されうる。

[0142] プレス手段としては、特に限定されず、例えば、カレンダーロール、平板プレス等が用いられうる。

[0143] (2) 単電池層の作製

単電池層は、(1)で作製した電極（正極および負極）を、電解質層を介して積層させることにより作製されうる。

[0144] (3) 発電要素の作製

発電要素は、単電池層の出力および容量、電池として必要とする出力および容量等を適宜考慮し、前記単電池層を積層して作製されうる。

[0145] (4) 積層型電池の製造

電池の構成としては、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。また構成部品の集電体や絶縁板等は特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて選定すればよい。しかし、本実施形態では積層型電池が好ましい。積層型電池は、上記で得られた発電要素の集電体にリードを接合し、これらの正極リードまたは負極リードを、正極タブまたは負極タブに接合する。そして、正極タブおよび負極タブが電池外部に露出するように、発電要素をラミネートシート中に入れ、注液機により電解液を注液してから真空に封止することにより積層型電池が製造されうる。

[0146] (5) 活性化処理など

さらに、本実施形態では、上記により得られた積層型電池の性能および耐久性を高める観点から、さらに、以下の条件で初充電処理、ガス除去処理および活性化処理を行うことが好ましい（実施例1参照）。この場合には、ガス除去処理ができるように、上記（4）の積層型電池の製造において、封止する際に、矩形形状にラミネートシート（外装材）の3辺を熱圧着により完全に封止（本封止）し、残る1辺は、熱圧着で仮封止しておく。残る1辺は、例えば、クリップ留め等により開閉自在にしてもよいが、量産化（生産効率）の観点からは、熱圧着で仮封止するのがよい。この場合には、圧着する温度、圧力を調整するだけでよいためである。熱圧着で仮封止した場合には、軽く力を加えることで開封でき、ガス抜き後、再度、熱圧着で仮封止してもよいし、最終的には熱圧着で完全に封止（本封止）すればよい。

[0147] (初充電処理)

電池のエージング処理は、以下のように実施することが好ましい。25℃にて、定電流充電法で0.05C、4時間の充電（SOC約20%）を行う。次いで、25℃にて0.1Cレートで4.45Vまで充電した後、充電を止め、その状態（SOC約70%）で約2日間（48時間）保持する。

[0148] (最初（1回目）のガス除去処理)

次に、最初（1回目）のガス除去処理として、以下の処理を行う。まず、熱圧着で仮封止した1辺を開封し、 $10 \pm 3 \text{ hPa}$ で5分間ガス除去を行った後、再度、熱圧着を行って仮封止を行う。さらに、ローラーで加圧（面圧 $0.5 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ）整形し電極とセパレータとを十分に密着させる。

[0149] (活性化処理)

次に、活性化処理法として、以下の電気化学前処理法を行う。

[0150] まず、25℃にて、定電流充電法で0.1Cで電圧が4.45Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを2回行う。同様に、25℃にて、定電流充電法で0.1Cで4.55Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回、0.1Cで4.65

Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回行う。更に、25℃にて、定電流充電法で、0.1Cで4.75Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回行えばよい。

[0151] なお、ここでは、活性化処理法として、定電流充電法を用い、電圧を終止条件とした場合の電気化学前処理法を例として記載しているが、充電方式は定電流定電圧充電法を用いても構わない。また、終止条件は電圧以外にも電荷量や時間を用いても構わない。

[0152] (最後(2回目)のガス除去処理)

次に、最初(1回目)のガス除去処理として、以下の処理を行う。まず、熱圧着で仮封止した一辺を開封し、 10 ± 3 hPaで5分間ガス除去を行った後、再度、熱圧着を行って本封止を行う。さらに、ローラーで加圧(面圧 0.5 ± 0.1 MPa)整形し電極とセパレータとを十分に密着させる。

[0153] 本実施形態では、上記した初充電処理、ガス除去処理及び活性化処理を行うことにより、得られた電池の性能および耐久性を高めることができる。

[0154] [組電池]

組電池は、電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

[0155] 電池が複数、直列にまたは並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池を形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車両(電気自動車)の電池容量や出力に応じて決めればよい。

[0156] [車両]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池をはじめとした本発明の電気デバイスは、長期使用しても放電容量が維持され、サイクル特性が良好である。さらに、体積エネルギー密度が高い。電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの車両用途においては、電気・携帯電子機器用途と比較して、高容量、大型化が求められるとともに、長寿命化が必要となる。したがって、上記リチウムイオン二次電池（電気デバイス）は、車両用の電源として、例えば、車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

[0157] 具体的には、電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を車両に搭載することができる。本発明では、長期信頼性および出力特性に優れた高寿命の電池を構成できることから、こうした電池を搭載するとEV走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を、例えば、自動車ならばハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

実施例

[0158] 以下、実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに何ら限定されるわけではない。

[0159] [実施例1]

（固溶体正極活物質C1の調製）

1. 硫酸マンガン・1水和物（分子量223.06 g/mol）28.61 g、

硫酸ニッケル・6水和物（分子量262.85 g/mol）17.7

4 g、

を純水200 gに加え、攪拌溶解し、混合溶液を調製した。

[0160] 2. 次に、この混合溶液にアンモニア水をpH7になるまで滴下して、さらに、 Na_2CO_3 溶液を滴下して、複合炭酸塩を沈殿させた（ Na_2CO_3 溶液を滴下している間、アンモニア水でpH7を保持する）。

[0161] 3. その後、沈殿物を吸引濾過し、さらに、十分に水洗した後、乾燥オーブンにて120℃、5時間乾燥した。

[0162] 4. 乾燥した粉末を乳鉢で粉碎した後、500℃、5時間仮焼成を行った。

[0163] 5. 仮焼成した粉末に、水酸化リチウム・1水和物（分子量41.96 g/mol）10.67 gを混合し、30分間粉碎混合した。

[0164] 6. この粉末を500℃で2時間仮焼成した後、900℃で12時間焼成して固溶体正極活物質C1を得た。

[0165] こうして得られた固溶体正極活物質C1の組成は以下の通りであった。

[0166] 組成： $\text{C1 Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.85}[\text{Li}]_{0.20}]\text{O}_3$

固溶体正極活物質C1の組成を式(3)に当てはめると、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.20$ 、 $a + b + c = 1.3$ 、 z ；原子価を満足する酸素数となり、式(3)の要件を満足する。

[0167] (固溶体正極活物質C1表面への Al_2O_3 コーティング)

1. 上記「固溶体正極活物質C1の調製」で得た固溶体正極活物質C1 10.0 g、および硝酸アルミニウム・9水和物（分子量375.13 g/mol）0.37 gを純水100 gに加え、攪拌混合し、混合溶液を調製した。

[0168] 2. 次に、この混合溶液を攪拌しながら5%アンモニア水をpH7~8になるまで徐々に滴下し、固溶体正極活物質C1の粒子表面に水酸化アルミニウムを沈殿させた。さらに、5時間攪拌混合を続けた。

[0169] 3. その後、沈殿物を吸引濾過し、さらに、十分に水洗した後、乾燥オーブンにて100℃、1時間乾燥した。

- [0170] 4. 乾燥した粉末を乳鉢で粉碎した後、450℃、5時間焼成を行って、固溶体正極活物質C1を得た。
- [0171] こうして得られた固溶体正極活物質C1は、上記「固溶体正極活物質C1の調製」で得られた固溶体正極活物質C1の粒子表面に、固溶体正極活物質C1全量（100重量%）に対して0.5重量%の Al_2O_3 からなる被覆層が形成されてなる粉末であった。得られた固溶体正極活物質C1の平均粒径は8 μm であった。なお、他の実施例および比較例で得られた固溶体正極活物質の平均粒径もこれと同じ平均粒径であった。
- [0172] （集電体の片面に正極活物質層を形成した正極C1の作製）
（正極用スラリーの組成）
正極用スラリーは下記組成とした。
- [0173] 正極活物質：上記で得られた Al_2O_3 コーティング固溶体正極活物質C1
9.4重量部
導電助剤： 燐片状黒鉛 0.15重量部
アセチレンブラック 0.15重量部
バインダ： ポリフッ化ビニリデン（PVDF） 0.3重量部
溶媒： N-メチル-2-ピロリドン（NMP） 8.2重量部。
- [0174] この組成を式（2）に当てはめると、 $e=94$ となり、式（2）の要件を満足する。
- [0175] （正極用スラリーの製造）
上記組成の正極用スラリーを次のように調製した。まず、50mlのディスポカップに、溶媒（NMP）にバインダを溶解した20%バインダ溶液2.0重量部に溶媒（NMP）4.0重量部を加え、攪拌脱泡機（自転公転ミキサー：あわとり錬太郎AR-100）で1分間攪拌してバインダ希釈溶液を作製した。次に、このバインダ希釈液に、導電助剤0.4重量部と固溶体正極活物質C1 9.2重量部、および溶媒（NMP）2.6重量部を加え、攪拌脱泡機で3分間攪拌して正極用スラリー（固形分濃度55重量%）とした。

[0176] (正極用スラリーの塗布・乾燥)

20 μ m厚のアルミニウム集電体の片面に、上記正極用スラリーを自動塗工装置（テスター産業製ドクターブレード：PI-1210自動塗工装置）により塗布した。続いて、この正極用スラリーを塗布した集電体について、ホットプレートにて乾燥（100℃～110℃、乾燥時間30分）を行い、正極活物質層に残留するNMP量を0.02重量%以下として、シート状正極を形成した。

[0177] (正極のプレス)

上記シート状正極を、ローラープレスをかけて圧縮成形し、切断して、片面の正極活物質層の重量約17.1 mg/cm²、密度2.65 g/cm³の正極を作製した。

[0178] (正極の乾燥)

次に、上記手順で作製した正極を用い真空乾燥炉にて乾燥処理を行った。乾燥炉内部に正極を設置した後、室温（25℃）にて減圧（100 mmHg（1.33×10⁴ Pa））し乾燥炉内の空気を除去した。続いて、窒素ガスを流通（100 cm³/分）しながら、10℃/分で120℃まで昇温し、120℃で再度減圧して炉内の窒素を排気したまま12時間保持した後、室温まで降温した。こうして正極表面の水分を除去した正極C1を得た。

[0179] (集電体の片面に負極活物質層を形成した負極A1の作製)

負極活物質であるSi含有合金として、Si₂₉Ti₆₂Ge₉を用いた。なお、上記Si含有合金は、メカニカルアロイ法により製造した。具体的には、ドイツフリッチュ社製遊星ボールミル装置P-6を用いて、ジルコニア製粉砕ポットにジルコニア製粉砕ボールおよび合金の各原料粉末を投入し、600 rpmで48時間かけて合金化させた。

[0180] また、上記で調製したSi含有合金（Si₂₉Ti₆₂Ge₉）と、それ以外の本発明に用いられうる合金（Si_xTi_yGe_zA_a、Si_xTi_yZn_zA_a、およびSi_xTi_ySn_zAのうち、Si₂₉Ti₆₂Ge₉以外のもの）もまた、Si₂₉Ti₆₂Ge₉と同様の特性を有するものであることから、Si₂₉Ti₆₂

Ge₉を用いた本実施例と同一または類似する結果が得られる。

[0181] (負極用スラリーの組成)

負極用スラリーは下記組成とした。

[0182] 負極活物質：Si含有合金(Si₂₉Ti₆₂Ge₉) 1.38重量部

炭素材料(日立化成製、黒鉛) 7.82重量部

導電助剤：SuperP 0.40重量部

バインダ：ポリイミド 0.40重量部

溶媒：N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 10.0重量部。

[0183] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 2.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。なお、炭素材料の平均粒子径は $22\ \mu\text{m}$ であり、Si含有合金の平均粒子径は $0.3\ \mu\text{m}$ であった。

[0184] (負極用スラリーの製造)

上記組成の負極用スラリーを次のように調製した。まず、溶媒(NMP)にバインダを溶解した20%バインダ溶液2.0重量部に溶媒(NMP)5.0重量部を加えて、攪拌脱泡機1分間攪拌してバインダ希釈溶液を作製した。このバインダ希釈液に、導電助剤0.4重量部、負極活物質粉末9.2重量部、および溶媒(NMP)3.4重量部を加え、攪拌脱泡機で3分間攪拌して負極用スラリー(固形分濃度50重量%)とした。

[0185] (負極用スラリーの塗布・乾燥)

$10\ \mu\text{m}$ 厚の電解銅集電体の片面に、上記負極用スラリーを自動塗工装置により塗布した。続いて、この負極スラリーを塗布した集電体について、ホットプレートにて乾燥($100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 、乾燥時間30分)を行い、負極活物質層に残留するNMP量を0.02重量%以下として、シート状負極を形成した。

[0186] (負極のプレス)

得られたシート状負極を、ローラープレスをかけて圧縮成形し、切断して、片面の負極活物質層の重量約 $8.48\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、密度 $1.60\ \text{g}/\text{cm}^3$ の負極を作製した。この負極の表面を観察したところ、クラックの発生は見

られなかった。

[0187] (電極の乾燥)

次に、上記手順で作製した負極を用い真空乾燥炉にて乾燥処理を行った。乾燥炉内部に負極を設置した後、室温(25℃)にて減圧(100 mmHg (1.33×10⁴ Pa))し乾燥炉内の空気を除去した。続いて、窒素ガスを流通(100 cm³/分)しながら、10℃/分で325℃まで昇温し、325℃で再度減圧して炉内の窒素を排気したまま24時間保持した後、室温まで降温した。こうして負極表面の水分を除去して、負極A1を得た。

[0188] [正極C1の容量確認]

[コインセルの作製]

上記により得られた正極C1(直径15mmに打抜き)とリチウム箔(本城金属株式会社製、直径16mm、厚さ200μm)からなる対極とをセパレータ(直径17mm、セルガード社製セルガード2400)を介して対向させたのち、電解液を注入することによってCR2032型コインセルを作製した。

[0189] なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を1:1の容積比で混合した混合非水溶媒中に、LiPF₆(六フッ化リン酸リチウム)を1Mの濃度となるように溶解させたものを用いた。

[0190] 充放電試験機(北斗電工株式会社製HJ0501SM8A)を使用し、298K(25℃)の温度に設定された恒温槽(エスベック株式会社製PFU-3K)中で、活性化処理および性能評価を行った。

[0191] [活性化処理]

25℃にて、定電流充電法で0.1Cで電圧が4.45Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを2回行った。同様に、25℃にて、定電流充電法で0.1Cで4.55Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回、0.1Cで4.65Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回行っ

た。更に、25℃にて、定電流充電法で、0.1Cで4.75Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回行った。

[0192] [性能評価]

電池の評価は、充電は、0.1Cレートにて最高電圧が4.5Vとなるまで充電した後、約1時間～1.5時間保持する定電流定電圧充電法とし、放電は、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで放電する定電流放電法で行った。このときの0.1Cレートでの放電容量を「0.1C放電容量 (mAh/g)」とした。

[0193] この結果、正極C1の活物質当たりの放電容量は226mAh/gであり、電極単位面積当たりの放電容量は3.61mAh/cm²であった。

[0194] [負極A1の容量確認]

[コインセルの作製]

上記により得られた負極A1 (直径15mmに打抜き) とリチウム箔 (本城金属株式会社製、直径16mm、厚さ200μm) からなる対極とをセパレータ (直径17mm、セルガード社製セルガード2400) を介して対向させたのち、電解液を注入することによってCR2032型コインセルを作製した。

[0195] なお、上記電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を1:1の容積比で混合した混合非水溶媒中に、LiPF₆ (六フッ化リン酸リチウム) を1Mの濃度となるように溶解させたものを用いた。

[0196] 充放電試験機 (北斗電工株式会社製HJ0501SM8A) を使用し、298K (25℃) の温度に設定された恒温槽 (エスベック株式会社製PFU-3K) 中で、性能評価を行った。

[0197] [性能評価]

電池の評価は、充電 (評価対象である負極へのLi挿入過程) は、0.1Cレートにて2Vから10mVまで充電した後、約1時間～1.5時間保持する定電流定電圧充電法とし、放電過程 (上記負極からのLi脱離過程) で

は、定電流モードとし、0.1 Cレートにて、10 mVから2 Vまで放電する定電流放電法で行った。このときの0.1 Cレートでの放電容量を「0.1 C放電容量 (mAh/g)」とした。

[0198] この結果、負極A1の活物質当たりの放電容量は481 mAh/gであり、電極単位面積当たりの放電容量は4.08 mAh/cm²であった。

[0199] [ラミネートセルの作製]

上記で得られた正極C1を、活物質層面積；縦2.5 cm×横2.0 cmになるように切り出し、これら2枚を集電体同士が向き合うようにして、未塗工面（アルミニウム集電箔のスラリーを塗工していない面）を合わせて集電体部分をスポット溶接した。これにより、外周部をスポット溶接により一体化された2枚重ねの集電箔の両面に正極活物質層を有する正極を形成した。その後、さらに集電体部分にアルミニウムの正極タブ（正極集電板）を溶接して正極C11を形成した。すなわち、正極C11は、集電箔の両面に正極活物質層が形成された構成である。

[0200] 一方、上記で得られた負極A1を、活物質層面積；縦2.7 cm×横2.2 cmになるように切り出し、その後、さらに集電体部分に電解銅の負極タブを溶接して負極A11を形成した。すなわち、負極A11は、集電体の片面に負極活物質層が形成された構成である。

[0201] これらタブを溶接した負極A11と、正極C11との間に多孔質ポリプロピレン製セパレータ（S）（縦3.0 cm×横2.5 cm、厚さ25 μm、空孔率55%）を挟んで5層からなる積層型の発電要素を作製した。積層型の発電要素の構成は、負極（片面）／セパレータ／正極（両面）／セパレータ／負極（片面）の構成、すなわち、A11－（S）－C11－（S）－A11の順に積層された構成とした。次いで、アルミラミネートフィルム製外装材（縦3.5 cm×横3.5 cm）で発電要素の両側を挟み込み、3辺を熱圧着封止して上記発電要素を収納した。この発電要素に、電解液0.8 cm³（上記5層構成の場合、2セル構成となり、1セル当たりの注液量0.4 cm³）を注入した後、残りの1辺を熱圧着で仮封止し、ラミネート型電池

を作製した。電解液を電極細孔内に十分に浸透させるため、面圧0.5 MPaで加圧しながら、25℃にて24時間保持した。

[0202] なお、電解液の調製では、まず、エチレンカーボネート（EC）30体積%とジエチルカーボネート（DEC）70体積%の混合溶媒に、1.0MのLiPF₆（電解質）を溶解した。その後、添加剤として作用するフルオロリン酸リチウムとして、ジフルオロリン酸リチウム（LiPO₂F₂）を1.8重量%、メチレンメタンジスルホン酸（MMD S）1.5重量%を溶解したものを、電解液として用いた。

[0203] 以下の実施例では、実施例1に準じて活物質を作製した。すなわち、以下に特記したこと以外は、上述した実施例1と同様にして活物質を作製した。

[0204] （固溶体正極活物質C2）

固溶体正極活物質C2 $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.525}\text{Mn}_{0.825}[\text{Li}]_{0.15}]\text{O}_3$ を作製した。固溶体正極活物質C2の組成を式（3）に当てはめると、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.15$ 、 $a + b + c = 1.35$ となり、式（3）の要件を満足する。実施例1に準じて、Al₂O₃からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質C2の全量（100重量%）に対して0.5重量%とした。

[0205] （固溶体正極活物質C3）

固溶体正極活物質C3 $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.875}[\text{Li}]_{0.25}]\text{O}_3$ を作製した。固溶体正極活物質C3の組成を式（3）に当てはめると、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.25$ 、 $a + b + c = 1.2$ となり、式（3）の要件を満足する。実施例1に準じて、Al₂O₃からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質C3の全量（100重量%）に対して0.5重量%とした。

[0206] （固溶体正極活物質C4）

固溶体正極活物質C4 $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.600}\text{Mn}_{0.800}[\text{Li}]_{0.10}]\text{O}_3$ を作製した。固溶体正極活物質C4の組成を式（3）に当てはめると、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.10$ 、 $a + b + c = 1.40$ となり、式（3）

の要件を満足する。実施例 1 に準じて、 Al_2O_3 からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質 C 4 の全量 (100 重量%) に対して 0.5 重量%とした。

[0207] (固溶体正極活物質 C 5)

固溶体正極活物質 C 5 $Li_{1.5}[Ni_{0.300}Mn_{0.900}[Li]_{0.30}]O_3$ を作製した。固溶体正極活物質 C 5 の組成を式 (3) に当てはめると、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.30$ 、 $a + b + c = 1.20$ となり、式 (3) の要件を満足する。実施例 1 に準じて、 Al_2O_3 からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質 C 5 の全量 (100 重量%) に対して 0.5 重量%とした。

[0208] (固溶体正極活物質 C 6)

固溶体正極活物質 C 6 $Li_{1.5}[Ni_{0.225}Mn_{0.925}[Li]_{0.35}]O_3$ を作製した。固溶体正極活物質 C 6 の組成を式 (3) に当てはめると、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.35$ 、 $a + b + c = 1.15$ となり、式 (3) の要件を満足する。実施例 1 に準じて、 Al_2O_3 からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質 C 6 の全量 (100 重量%) に対して 0.5 重量%とした。

[0209] (固溶体正極活物質 C 7)

実施例 1 に準じて、金属酸化物コーティング前の固溶体正極活物質 C 1 を作製した。次いで、実施例 1 と同様にして Al_2O_3 コーティングを行った。この際、 Al_2O_3 からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質 C 7 の全量 (100 重量%) に対して 2.0 重量%とした。

[0210] (固溶体正極活物質 C 8)

実施例 1 に準じて、金属酸化物コーティング前の固溶体正極活物質 C 1 を作製した。次いで、硝酸アルミニウムに代えて炭酸ジルコニウムアンモニウム ($Zr(OH)_2(CO_3)_2 \cdot 2NH_4$ 分子量 281.33 g/mol) を用いて、固溶体正極活物質 C 1 の粒子表面に酸化ジルコニウムからなる被覆層を形成して、固溶体正極活物質 C 8 を得た。この際、実施例 1 に準じて

、 Al_2O_3 からなる被覆層の被覆量を、被覆層で被覆された固溶体正極活物質C6の全量（100重量%）に対して0.5重量%とした。

[0211] （固溶体正極活物質C9）

実施例1に準じて、金属酸化物コーティング前の固溶体正極活物質C1を作製した。次いで、テトライソプロポキシチタン（ $C_{14}H_{28}O_4Ti$ 分子量284.22g/mol）を用いて、固溶体正極活物質C1の粒子表面に酸化チタンからなる被覆層を形成して、固溶体正極活物質C9を得た。この際、被覆層の形成は以下のように行った。

[0212] まず、固溶体正極活物質C1 10.0gを純水100gに加え、攪拌混合し、混合溶液を調製した。次いで、この混合溶液を攪拌しながらテトライソプロポキシチタン溶液を徐々に滴下し、固溶体正極活物質C1の粒子表面に水酸化チタニウムを沈殿させた。さらに、5時間攪拌混合を続けた。その後、沈殿物を吸引濾過し、さらに、十分に水洗した後、乾燥オーブンにて100℃、1時間乾燥した。乾燥した粉末を乳鉢で粉砕した後、450℃、5時間焼成を行って、粒子表面に酸化チタンからなる被覆層を形成した。

[0213] （固溶体正極活物質C10）

金属酸化物からなる被覆層が形成されていない固溶体正極活物質C1 $Li_{1.5}[Ni_{0.45}Mn_{0.85}[Li]_{0.20}]O_3$ を、固溶体正極活物質C10として用いた。

[0214] 上記で作製した固溶体正極活物質C2～C10をそれぞれ用い、実施例1に準じて、正極C2～C10を作製した。この際、正極C2～C10の放電容量が3.61mAh/cm²となるように、固溶体正極活物質の放電容量と正極スラリー組成とを考慮し、塗布量を調整した。得られた正極C1～C10の組成、並びに充電容量および放電容量の測定値について、下記の表1にまとめた。

[0215]

[表1]

正極	組成				コート		充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	塗布量 mg/cm ²	充電容量 mAh/cm ²	放電容量 mAh/cm ²
	Li	a	b	c	d	酸化物					
C1	1.500	0.450	0.850	—	0.200	Al ₂ O ₃	280	226	17.1	4.47	3.61
C2	1.500	0.525	0.825	—	0.150	Al ₂ O ₃	279	225	17.2	4.47	3.61
C3	1.500	0.375	0.875	—	0.250	Al ₂ O ₃	291	235	16.4	4.47	3.61
C4	1.500	0.600	0.800	—	0.100	Al ₂ O ₃	278	224	17.2	4.47	3.61
C5	1.500	0.300	0.900	—	0.300	Al ₂ O ₃	300	242	16.0	4.47	3.61
C6	1.500	0.225	0.925	—	0.350	Al ₂ O ₃	311	251	15.4	4.47	3.61
C7	1.500	0.450	0.850	—	0.200	Al ₂ O ₃	280	226	17.3	4.47	3.61
C8	1.500	0.450	0.850	—	0.200	ZrO ₂	280	226	17.1	4.47	3.61
C9	1.500	0.450	0.850	—	0.200	TiO ₂	280	226	17.1	4.47	3.61
正極	組成				コート		充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	塗布量 mg/cm ²	充電容量 mAh/cm ²	放電容量 mAh/cm ²
	Li	a	b	c	d	酸化物					
C10	1.500	0.450	0.850	—	0.200	—	280	226	17.1	4.47	3.61

[0216] (負極 A 2)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A2を作製した。

[0217] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{49}\text{Ti}_{32}\text{Sn}_{19}$) 1.38重量部

炭素材料（日立化成製、黒鉛） 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン（NMP） 10.0重量部。

[0218] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A2の片面の負極活物質層の重量は 7.57 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0219] (負極A3)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A3を作製した。

[0220] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{53}\text{Ti}_{21}\text{Sn}_{26}$) 1.38重量部

炭素材料（日立化成製、黒鉛） 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン（NMP） 10.0重量部。

[0221] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A3の片面の負極活物質層の重量は 8.31 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0222] (負極A4)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A4を作製した。

[0223] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{41}\text{Ti}_{15}\text{Al}_{43}$) 1.38重量部

炭素材料（日立化成製、黒鉛） 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0224] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A4の片面の負極活物質層の重量は 7.27 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0225] (負極A5)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A5を作製した。

[0226] 負極活物質： Si含有合金 ($\text{Si}_{34}\text{Sn}_{13}\text{V}_{53}$) 1.38重量部

炭素材料 (日立化成製、黒鉛) 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0227] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A5の片面の負極活物質層の重量は 9.10 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0228] (負極A6)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A6を作製した。

[0229] 負極活物質： Si含有合金 ($\text{Si}_{34}\text{Sn}_{41}\text{C}_{25}$) 1.38重量部

炭素材料 (日立化成製、黒鉛) 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0230] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、

$\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A6の片面の負極活物質層の重量は 7.72 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0231] (負極A7)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A7を作製した。

[0232] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{34}\text{Zn}_{23}\text{V}_{43}$) 1.38重量部

炭素材料(日立化成製、黒鉛) 7.82重量部

導電助剤：SuperP 0.40重量部

バインダ：ポリイミド 0.40重量部

溶媒：N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 10.0重量部。

[0233] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A7の片面の負極活物質層の重量は 9.16 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0234] (負極A8)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A8を作製した。

[0235] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{42}\text{Zn}_{53}\text{Sn}_5$) 1.38重量部

炭素材料(日立化成製、黒鉛) 7.82重量部

導電助剤：SuperP 0.40重量部

バインダ：ポリイミド 0.40重量部

溶媒：N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 10.0重量部。

[0236] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A8の片面の負極活物質層の重量は 6.51 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0237] (負極A9)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A9を作製した。

- [0238] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{31}\text{Zn}_{40}\text{Al}_{29}$) 1.38重量部
炭素材料（日立化成製、黒鉛） 7.82重量部
導電助剤： Super P 0.40重量部
バインダ： ポリイミド 0.40重量部
溶媒： N-メチル-2-ピロリドン（NMP） 10.0重量部。

- [0239] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A9の片面の負極活物質層の重量は 8.18 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

- [0240] (負極A10)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A10を作製した。

- [0241] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{53}\text{Zn}_{44}\text{C}_3$) 1.38重量部
炭素材料（日立化成製、黒鉛） 7.82重量部
導電助剤： Super P 0.40重量部
バインダ： ポリイミド 0.40重量部
溶媒： N-メチル-2-ピロリドン（NMP） 10.0重量部。

- [0242] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A10の片面の負極活物質層の重量は 7.02 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

- [0243] (負極A11)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A11を作製した。

- [0244] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{50}\text{Al}_{47}\text{C}_3$) 1.38重量部
炭素材料（日立化成製、黒鉛） 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0245] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A11の片面の負極活物質層の重量は 7.68 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0246] (負極A12)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A12を作製した。

[0247] 負極活物質： Si含有合金 ($\text{Si}_{67}\text{Al}_{22}\text{Nb}_{11}$) 1.38重量部

炭素材料 (日立化成製、黒鉛) 7.82重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0248] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 13.8$ 、 $\beta = 78.2$ となり、式(1)の要件を満足する。また、負極A12の片面の負極活物質層の重量は 7.85 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0249] (負極A13)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A13を作製した。

[0250] 負極活物質： 炭素材料 (日立化成製、黒鉛) 9.2重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0251] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 0$ 、 $\beta = 92.0$ となり、式(1)の要件を満足しない。また、負極A13の片面の負

極活物質層の重量は 12.75 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0252] (負極A14)

負極スラリーの組成を以下のようにしたこと以外は、実施例1に準じて、負極A4を作製した。

[0253] 負極活物質：Si含有合金 ($\text{Si}_{29}\text{Ti}_{62}\text{Ge}_9$) 9.2重量部

導電助剤： Super P 0.40重量部

バインダ： ポリイミド 0.40重量部

溶媒： N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 10.0重量部。

[0254] この組成を式(1)に当てはめると、 $\alpha + \beta = 92.0$ 、 $\alpha = 92.0$ 、 $\beta = 0$ となり、式(1)の要件を満足しない。また、負極A14の片面の負極活物質層の重量は 3.55 mg/cm^2 であり、密度は 1.60 g/cm^3 であった。

[0255] なお、上記負極A1～A12の作製にあたっては、負極活物質中の不可逆容量および負極スラリー組成等を考慮し、負極A2～A12の放電容量が 4.08 mAh/cm^2 となるように、塗布量を調整した。得られた負極A1～A14の組成、並びに充電容量および放電容量の測定値について、下記の表2にまとめた。表2において、「 γ 」および「 η 」は、負極活物質層におけるバインダおよび導電助剤のそれぞれの重量%を意味する。

[0256]

[表2]

負極	合金組成				合金 容量 mAh/g	電極組成				[C] ₁ /[C ₁ +B] wt%	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	塗布量 mg/cm ²	充電容量 mAh/cm ²	放電容量 mAh/cm ²
	wt%	Ti	Ge	Sn		wt%	α	β	γ						
A1	29	62	9	0	1149	13.8	78.2	4.0	4.0	15	570	481	8.48	4.84	4.08
A2	49	32	19	0	1538	13.8	78.2	4.0	4.0	15	639	539	7.57	4.83	4.08
A3	53	21	26	0	1216	13.8	78.2	4.0	4.0	15	562	491	8.31	4.84	4.08
A4	41	15	43	0	1707	13.8	78.2	4.0	4.0	15	669	565	7.23	4.83	4.08
A5	34	13	53	0	931	13.8	78.2	4.0	4.0	15	532	448	9.10	4.84	4.08
A6	34	41	25	0	1466	13.8	78.2	4.0	4.0	15	626	528	7.72	4.83	4.08
A7	34	23	43	0	912	13.8	78.2	4.0	4.0	15	528	445	9.15	4.84	4.08
A8	42	53	5	0	2121	13.8	78.2	4.0	4.0	15	742	627	6.51	4.83	4.08
A9	31	40	29	0	1268	13.8	78.2	4.0	4.0	15	591	499	8.18	4.84	4.08
A10	53	44	3	0	1819	13.8	78.2	4.0	4.0	15	668	581	7.02	4.83	4.08
A11	50	47	3	0	1484	13.8	78.2	4.0	4.0	15	629	531	7.68	4.83	4.08
A12	67	22	11	0	1408	13.8	78.2	4.0	4.0	15	616	520	7.85	4.83	4.08
A13						組成 wt%				[C] ₁ /[C ₁ +B] wt%	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	塗布量 mg/cm ²	充電容量 mAh/cm ²	放電容量 mAh/cm ²
	α	β	γ	η		α	β	γ	η	0	390	363	12.75	4.70	4.37
A14						電極組成 wt%				[C] ₁ /[C ₁ +B] wt%	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	塗布量 mg/cm ²	充電容量 mAh/cm ²	放電容量 mAh/cm ²
	α	β	γ	η		α	β	γ	η	15	1352	1149	3.55	4.80	4.08

[0257] 次に、上記で得られた正極C1～C10と、上記で得られた負極A1～A14とを、下記の表3に示すように組み合わせて、実施例1に準じて電池を作製した（実施例1～20および比較例1～5）。

[0258] その後、上記で得られた各電池の発電要素を評価セル取り付け治具にセットし、正極リードと負極リードを発電要素の各タブ端部に取り付け、試験を行った。

[0259] [電池特性の評価]

上記で作製したラミネート型電池に対して、以下の条件で初充電処理および活性化処理を行い、性能を評価した。

[0260] [初充電処理]

電池のエージング処理は、以下のように実施した。25℃にて、定電流充電法で0.05C、4時間の充電（SOC約20%）を行った。次いで、25℃にて0.1Cレートで4.45Vまで充電した後、充電を止め、その状態（SOC約70%）で約2日間（48時間）保持した。

[0261] [ガス除去処理1]

熱圧着で仮封止した一辺を開封し、 10 ± 3 hPaで5分間ガス除去を行った後、再度、熱圧着を行い仮封止を行った。さらに、ローラーで加圧（面圧 0.5 ± 0.1 MPa）成形し電極とセパレータとを十分に密着させた。

[0262] [活性化処理]

25℃にて、定電流充電法で0.1Cで電圧が4.45Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを2回行った。同様に、25℃にて、定電流充電法で0.1Cで4.55Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回、0.1Cで4.65Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回行った。更に、25℃にて、定電流充電法で、0.1Cで4.75Vとなるまで充電した後、0.1Cで2.0Vまで放電するサイクルを1回行った。

[0263] [ガス除去処理2]

熱圧着で仮封止した一辺を開封し、 10 ± 3 hPaで5分間ガス除去を行った後、再度、熱圧着を行い本封止を行った。さらに、ローラーで加圧（面圧 0.5 ± 0.1 MPa）成形し電極とセパレータとを十分に密着させた。

[0264] [レート性能評価]

電池のレート性能評価は、充電は0.1Cレートにて最高電圧が4.5Vとなるまで充電した後、約1時間～1.5時間保持する定電流定電圧充電法とし、放電は、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートまたは2.5Cレートで放電する定電流放電法で行った。いずれも、室温下で行った。レート特性は0.1C放電時の容量に対する2.5C放電時の容量の比率として評価した。結果を下記の表3に示す。

[0265] [寿命評価]

電池の寿命試験は、上記1.0Cレートでの充放電を、25℃で100サイクルを繰り返した。電池の評価は、充電は、0.1Cレートにて最高電圧が4.5Vとなるまで充電した後、約1時間～1.5時間保持する定電流定電圧充電法とし、放電は、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで放電する定電流放電法で行った。いずれも、室温下で行った。

[0266] 1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を「容量維持率(%)」として評価した。結果を下記の表3に示す。

[0267] 容量維持率(%) = 100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量 × 100

[0268]

[表3]

実施例	正極	塗布量 mg/cm ²	負極	塗布量 mg/cm ²	100サイクル目 容量維持率 %	2.5C/0.1C 容量維持率 %
1	C1	17.1	A1	8.48	90	89
2	C1	17.1	A2	7.57	90	90
3	C1	17.1	A3	8.31	90	88
4	C1	17.1	A4	7.23	92	92
5	C1	17.1	A5	9.10	87	86
6	C1	17.1	A6	7.72	85	91
7	C1	17.1	A7	9.16	88	90
8	C1	17.1	A8	6.51	94	94
9	C1	17.1	A9	8.18	95	89
10	C1	17.1	A10	7.02	89	91
11	C1	17.1	A11	7.68	85	90
12	C1	17.1	A12	7.85	94	91
13	C2	17.2	A1	8.48	91	90
14	C3	16.4	A1	8.48	91	87
15	C4	17.2	A1	8.48	93	91
16	C5	16.0	A1	8.48	86	83
17	C6	15.4	A1	8.48	84	76
18	C7	17.3	A1	8.48	97	87
19	C8	17.1	A1	8.48	94	89
20	C9	17.1	A1	8.48	97	91
比較例	正極	塗布量 mg/cm ²	負極	塗布量 mg/cm ²	100サイクル目 容量維持率 %	2.5C/0.1C 容量維持率 %
1	C1	17.1	A13	12.75	81	69
2	C1	17.1	A14	3.55	63	82
3	C10	17.0	A1	8.48	82	84
4	C10	17.0	A13	12.75	76	67
5	C10	17.0	A14	3.55	58	80

[0269] 表3に示す結果から明らかなように、本発明に係る電気デバイスである実施例1～20のリチウムイオン二次電池では、比較例1～5と比べて、サイクル特性（100サイクル目の容量維持率）およびレート特性（2.5C/0.1C容量維持率）ともに優れた特性を示した。

[0270] なお、負極A13を用いた比較例1および比較例4では、負極活物質層の塗布量が大きくなりすぎたことに伴い、十分なレート特性を達成できていない。一方、負極A14を用いた比較例2および比較例5では、負極活物質層

の塗布量が小さすぎて負極活物質に過度の負荷を掛けることになるために十分なサイクル耐久性を達成できていない。さらに、金属酸化物からなる被覆層が形成されていない固溶体正極活物質を含む正極C10を用いた場合には、負極A1を用いた場合であっても、サイクル耐久性およびレート特性ともに十分な性能を達成することができなかった。

符号の説明

- [0271] 10、50 リチウムイオン二次電池、
- 11 負極集電体、
 - 12 正極集電体、
 - 13 負極活物質層、
 - 15 正極活物質層、
 - 17 セパレータ、
 - 19 単電池層、
 - 21、57 発電要素、
 - 25 負極集電板、
 - 27 正極集電板、
 - 29、52 電池外装材、
 - 58 正極タブ、
 - 59 負極タブ。

請求の範囲

[請求項1]

正極集電体の表面に正極活物質を含む正極活物質層が形成されてなる正極と、

負極集電体の表面に負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる負極と、

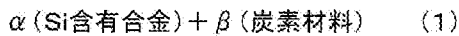
セパレータと、

を含む発電要素を有する電気デバイスであって、

前記負極活物質層の塗布量が $4 \sim 11 \text{ mg/cm}^2$ であり、

前記負極活物質層が、下記式 (1) :

[数1]



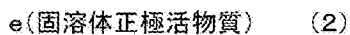
式中、 α および β は負極活物質層における各成分の重量%を表し、

$80 \leq \alpha + \beta \leq 98$ 、 $3 \leq \alpha \leq 40$ 、 $40 \leq \beta \leq 95$ である、

で表される負極活物質を含有し、

前記正極活物質層が、下記式 (2) :

[数2]



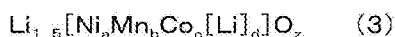
式中、 e は正極活物質層における各成分の重量%を表し、 $80 \leq e$

≤ 98 である、

で表される正極活物質を含有し、この際、前記固溶体正極活物質は、

下記式 (3) :

[数3]



式中、 z は、原子価を満足する酸素数を表し、 $a + b + c + d = 1$

、 5 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c] \leq 1.4$ である、

、

で表され、かつ、前記固溶体正極活物質の粒子表面には、Al、Zr

およびTiからなる群から選択される金属の酸化物または複合酸化物

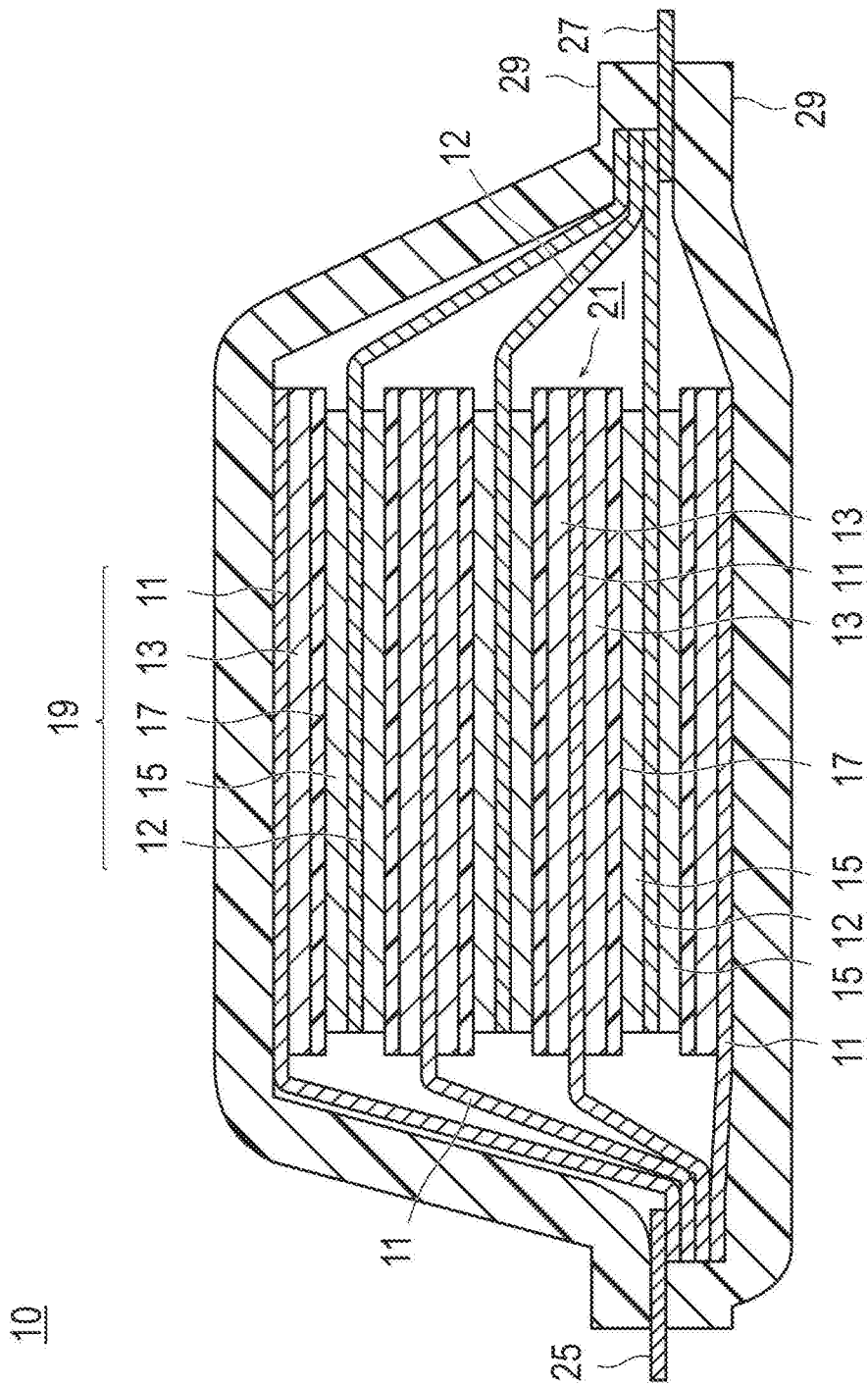
からなる被覆層が形成されており、前記固溶体正極活物質における前記酸化物または複合酸化物の含有量は酸化物換算で0.1～3.0重量%である、電気デバイス。

[請求項2] 前記被覆層の厚みが2～20nmである、請求項1に記載の電気デバイス。

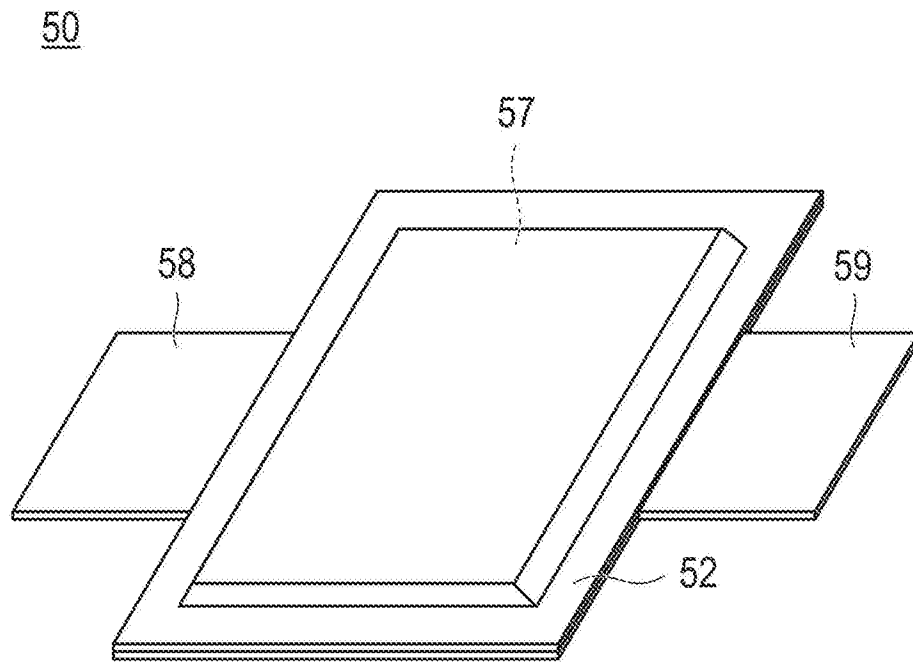
[請求項3] 前記Si含有合金が、 $Si_xTi_yGe_zA_a$ 、 $Si_xTi_yZn_zA_a$ 、 $Si_xTi_ySn_zA_a$ 、 $Si_xSn_yAl_zA_a$ 、 $Si_xSn_yV_zA_a$ 、 $Si_xSn_yC_zA_a$ 、 $Si_xZn_yV_zA_a$ 、 $Si_xZn_ySn_zA_a$ 、 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 、 $Si_xZn_yC_zA_a$ 、 $Si_xAl_yC_zA_a$ および $Si_xAl_yNb_zA_a$ （式中、Aは、不可避不純物である。さらに、x、y、z、およびaは、重量%の値を表し、 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、および $0 \leq a < 0.5$ であり、 $x + y + z + a = 100$ である）からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1または2に記載の電気デバイス。

[請求項4] リチウムイオン二次電池である、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気デバイス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/051529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(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, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/46, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M4/587

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.
A	JP 2013-229163 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims 1 to 3; paragraphs [0027], [0028], [0062] to [0064] (Family: none)	1-4
A	WO 2013/115390 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims 1 to 18 (Family: none)	1-4
A	JP 2009-158099 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims 1, 2 & US 2009/0162751 A1	1-4

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 March, 2014 (28.03.14)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051529

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 2009-517850 A (3M Innovative Properties Co.), 30 April 2009 (30.04.2009), claim 1 & US 2007/0128517 A1 & US 2010/0167126 A1 & EP 1955393 A & WO 2007/064531 A1 & KR 10-2008-0072025 A & CN 101322266 A & TWB 00I389374	1-4
A	WO 2012/161190 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims 1 to 9 & JP 2012-248303 A & TW 201312838 A	1-4
A	WO 2012/160866 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims 1 to 8 & JP 2012-248302 A & TW 201308731 A	1-4

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i</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>Int.Cl. H01M10/052, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/46, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M4/587</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> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014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</p>														
<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>														
<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>A</td> <td>JP 2013-229163 A (信越化学工業株式会社) 2013. 11. 07, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、【0027】、【0028】、【0062】 - 【0064】 (ファミリーなし)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/115390 A1 (日産自動車株式会社) 2013. 08. 08, 【請求項 1】 - 【請求項 18】 (ファミリーなし)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-158099 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2009. 07. 16, 【請求項 1】、【請求項 2】 & US 2009/0162751 A1</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	JP 2013-229163 A (信越化学工業株式会社) 2013. 11. 07, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、【0027】、【0028】、【0062】 - 【0064】 (ファミリーなし)	1-4	A	WO 2013/115390 A1 (日産自動車株式会社) 2013. 08. 08, 【請求項 1】 - 【請求項 18】 (ファミリーなし)	1-4	A	JP 2009-158099 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2009. 07. 16, 【請求項 1】、【請求項 2】 & US 2009/0162751 A1	1-4
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												
A	JP 2013-229163 A (信越化学工業株式会社) 2013. 11. 07, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、【0027】、【0028】、【0062】 - 【0064】 (ファミリーなし)	1-4												
A	WO 2013/115390 A1 (日産自動車株式会社) 2013. 08. 08, 【請求項 1】 - 【請求項 18】 (ファミリーなし)	1-4												
A	JP 2009-158099 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2009. 07. 16, 【請求項 1】、【請求項 2】 & US 2009/0162751 A1	1-4												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28. 03. 2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08. 04. 2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>瀧 恭子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<p>4 X 3559</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-517850 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2009. 04. 30, 【請求項 1】 & US 2007/0128517 A1 & US 2010/0167126 A1 & EP 1955393 A & WO 2007/064531 A1 & KR 10-2008-0072025 A & CN 101322266 A & TWB 00I389374	1-4
A	WO 2012/161190 A1 (日産自動車株式会社) 2012. 11. 29, 【請求項 1】 － 【請求項 9】 & JP 2012-248303 A & TW 201312838 A	1-4
A	WO 2012/160866 A1 (日産自動車株式会社) 2012. 11. 29, 【請求項 1】 － 【請求項 8】 & JP 2012-248302 A & TW 201308731 A	1-4