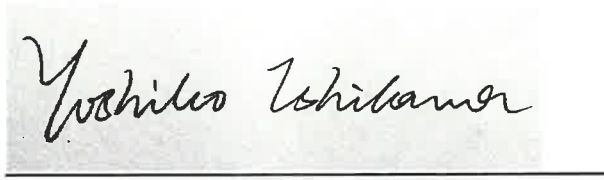


**DECLARATION OF TRANSLATION**

I, Yoshiko Ishikawa, a translator fluent in Japanese and English languages, on behalf of Phoenix Translations, do declare that attached as Exhibit A is a document written in the Japanese language (353-45352) and attached as Exhibit B is a true and correct translation of the document included as Exhibit A to the best of my knowledge and belief. The translation attached as Exhibit B reflects the form that best reflects the intention and meaning of the original Japanese text.

I hereby declare under penalty of perjury that the foregoing is true and correct.

Executed on: May 30, 2023  
Date



Signature \_\_\_\_\_  
YOSHIKO ISHIKAWA

# EXHIBIT A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189052

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

|                           |       |               |         |
|---------------------------|-------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | F I           |         |
| H 0 1 M 10/40             |       | H 0 1 M 10/40 | Z       |
| C 0 1 B 31/04             | 1 0 1 | C 0 1 B 31/04 | 1 0 1 Z |
| H 0 1 M 4/02              |       | H 0 1 M 4/02  | C       |
|                           |       |               | D       |
|                           | 4/58  |               | 4/58    |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

|           |                  |          |   |
|-----------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-343403      | (71) 出願人 | 000226242<br>日機装株式会社<br>東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 |
| (22) 出願日  | 平成8年(1996)12月24日 | (72) 発明者 | 阿部 浩史<br>静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社静岡製作所内   |
|           |                  | (72) 発明者 | 村井 剛次<br>静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社静岡製作所内   |
|           |                  | (72) 発明者 | 大崎 孝<br>静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社静岡製作所内    |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 福村 直樹                                 |

(54) 【発明の名称】 非水電解液系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 破裂および発火の危険が無く、サイクル特性に優れ、かつ、より高い負荷に対する安定性が良好な非水電解液系二次電池を提供する。

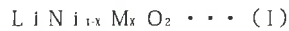
【解決手段】 比表面積が大きくとも  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ平均アスペクト比が2~30である黒鉛化気相成長炭素繊維を加圧成形してなる、特定の充填密度を有する加圧成形体を有する負極と、リチウム含有複合酸化物を有する正極と、カーボネート混合溶媒にリチウム塩を溶解した電解液とを有する非水電解液系二次電池、

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が大きくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均アスペクト比が $2\sim 30$ である黒鉛化気相成長炭素繊維を加压成形して得られ、且つ充填密度が $1.2\sim 2.0\text{ g/cm}^3$ であるように加压成形された加压成形体を有する負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを有することを特徴とする非水電解液系二次電池。

【請求項2】 前記リチウム含有複合酸化物が、第3B族金属、第6A族金属、第7A族金属、および第8族金属よりなる群から選択される少なくとも1種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記請求項1に記載の非水電解液系二次電池。

【請求項3】 前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式(1)で表されるリチウム複合酸化物および $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりなる群から選択される少なくとも1種である前記請求項1に記載の非水電解液系二次電池。



(但し、前記式中、Mは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Xは0、1、および $0\sim 1$ の間の任意の数を示す。)

【請求項4】 比表面積が大きくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均アスペクト比が $2\sim 30$ である黒鉛化気相成長炭素繊維により形成された負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを備え、前記負極の設計容量が、前記正極の設計容量よりも大きいことを特徴とする非水電解液系二次電池。

【請求項5】 前記正極の設計容量に対する前記負極の設計容量が1を超え、かつ1.6以下である前記請求項4に記載の非水電解液系二次電池。

【請求項6】 前記リチウム含有複合酸化物が、第3B族金属、第6A族金属、第7A族金属、および第8族金属よりなる群から選択される少なくとも1種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記請求項4に記載の非水電解液系二次電池。

【請求項7】 前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式(1)で表されるリチウム複合酸化物および $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりなる群から選択される少なくとも1種である前記請求項4に記載の非水電解液系二次電池。



(但し、前記式中、Mは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Xは0、1、および $0\sim 1$ の間の任意の数を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、非水電解液系二次電池に関し、さらに詳しくは、安全性と負荷特性の改

善された非水電解液系二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】気相成長炭素繊維は、超微粒子状の鉄やニッケルなどの金属を触媒として炭素化合物を $800\sim 1,300^\circ\text{C}$ に加熱することによりこれを熱分解して製造することができる。この気相成長炭素繊維は熱処理することにより容易に黒鉛構造に転化する特長を有している。例えば、 $800^\circ\text{C}$ 以上で加熱処理した黒鉛化気相成長炭素繊維は、結晶欠陥が少なく、炭素六角格子の網面が繊維軸の周りにチューブ状に発達しており、前記炭素六角格子の網面の外側には、年輪のように、同様の網面層が同心円状に発達している。それ故にこの黒鉛化気相成長炭素繊維は、高強度かつ高弾性であり、しかも高い熱伝導性や電気導電性を有している。

【0003】この黒鉛化気相成長炭素繊維の特性を利用した応用例として、黒鉛化気相成長炭素繊維を電極活物質として用いた非水電解液系二次電池が挙げられる。

【0004】通常、この非水電解液系二次電池は、負極、セパレータ、正極および電解液を有してなる。

【0005】負極に用いられる物質としては、炭素質材料たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボンとも呼ばれる難黒鉛性炭素、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などを挙げる事ができる。

【0006】正極に用いられる物質としては、リチウム含有複合酸化物たとえば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )などを挙げる事ができる。

【0007】電解液に用いられる物質としては、リチウム塩と有機溶媒とを混合した非水電解液を挙げる事ができる。前記リチウム塩としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などを挙げる事ができる。前記有機溶媒としてはエチレンカーボネート(以下、ECと示す場合がある)、プロピレンカーボネート(以下、PCと示す場合がある)、ジメチルカーボネート(以下、DMCと示す場合がある)、ジエチルカーボネート(以下、DECと示す場合がある)、メチルエチルカーボネート(以下、MECと示す場合がある)などを挙げる事ができる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、電気自動車用電池、家庭用電力貯蔵システム等の大型電池として、エネルギー密度が高く、サイクル特性の優れた非水電解液系二次電池が注目されている。

【0009】ところで、一般にリチウムイオン二次電池は、過充電をした場合、あるいは充電電流を高くした場合等において、負極表面にリチウムが針状に析出して、正極と負極との間に介装されているセパレータを突き破ることがあるのでショートしやすくなる。その結果とし

て、リチウムイオン二次電池が爆発して発火することもある。また、過充電により電解液が分解してしまった場合、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命が低下する。逆に過放電をすると、電極活物質が被覆されている集電体が溶解し、その結果として、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命が著しく低下する。このような諸問題を回避するために、リチウムイオン二次電池には、過充電または過放電を防止するための安全装置が付属されている。

【0010】また、従来からリチウムイオン二次電池の低温特性やサイクル特性を高めることを目的として、粘度の低い鎖状カーボネートを有してなる有機溶媒が前記有機溶媒として採用されており、例えばエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートと、鎖状カーボネートとの混合溶媒が採用されていたが、安全性の問題があった。前記安全性の問題とは、例えば、上述したショートを起こした場合、あるいは釘刺し試験のような短絡を起こした場合等において、大電流が流れてリチウムイオン二次電池の温度が高くなり、前記溶媒が分解してガスを発生して、電池が破裂し、さらには発火するという問題である。前記問題の原因としては、鎖状カーボネートの沸点が低いこと、鎖状カーボネートの蒸気圧が高いこと、黒鉛を有する前記負極における黒鉛結晶の断層が露出している部分（断層活性反応部）が前記溶媒の分解反応、特にプロピレンカーボネートのガス発生電気分解反応を促進すること、すなわち前記断層活性反応部が前記溶媒の分解反応に対して触媒作用を有すること、負極の設計容量が不足していると負極側にリチウムが析出すること等の要因を挙げることができる。

【0011】さらに、従来のリチウムイオン二次電池は、サイクル特性だけでなく、電極の導電性も十分満足するものとは言えず、サイクル特性に優れ、かつ、より高い負荷に対する安定性が良好な二次電池すなわち高い電流値での充放電においても高い容量を示す二次電池が望まれている。

【0012】前記電極、特に負極の導電性を改善するためには、従来、電極にアセチレンブラック等の導電補助材料を少量添加していたが、導電補助材料の添加は電極中の活物質比率を下げるので、容量低下を起してしまふ。しかも、本願発明者の見出したところによると、電極に導電補助材料を添加すること自体が、電池の不安定性を高めていた。その理由としては、導電補助材料の比表面積が気相成長炭素繊維の比表面積に比べて非常に大きいということを挙げることができる。それ故に導電補助材料の添加が極少量であっても、電極における活物質の平均比表面積を増大させてしまうのである。

【0013】本発明の目的は、前記混合溶媒として、低沸点のジメチルカーボネート（略号；DMC）、ジエチルカーボネート（略号；DEC）等の鎖状カーボネー

トを採用した場合に生じるであろう安全性の問題を解決し、優れた安全性と負荷特性を有する非水電解液系二次電池を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、寿命の長い非水電解液系二次電池を提供することにある。

【0015】本発明の目的は、溶媒の分解反応を抑制することによって、安全性の高い非水電解液系二次電池を提供することにある。

【0016】本発明の目的は、電池が破裂して発火するという危険がない、安全性の高い非水電解液系二次電池を提供することにある。

【0017】本発明の目的は、電極自体の導電性が高く、サイクル特性に優れ、かつ、より高い負荷に対する安定性が良好な非水電解液系二次電池すなわち高い電流値での充放電においても高い容量を示す非水電解液系二次電池を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決することを目的とする非水電解液系二次電池は、(1) 比表面積が大ききとも  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ平均アスペクト比が  $2 \sim 30$  である黒鉛化気相成長炭素繊維を加圧成形して得られ、且つ充填密度が  $1.2 \sim 2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$  であるように加圧成形された加圧成形体を有する負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを有することを特徴とする非水電解液系二次電池、(2) 前記(1)に記載のリチウム含有複合酸化物が、第3B族金属、第6A族金属、第7A族金属、および第8族金属よりなる群から選択される少なくとも1種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記(1)に記載の非水電解液系二次電池、(3) 前記(1)に記載のリチウム含有複合酸化物が、下記一般式(1)で表されるリチウム複合酸化物および  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  よりなる群から選択される少なくとも1種である前記(1)に記載の非水電解液系二次電池、



(但し、前記式中、Mは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Xは0、1、および0～1の間の任意の数を示す。)

(4) 比表面積が大ききとも  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、かつ平均アスペクト比が  $2 \sim 30$  である黒鉛化気相成長炭素繊維により形成された負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを備え、前記負極の設計容量が、前記正極の設計容量よりも大きいことを特徴とする非水電解液系二次電池、

(5) 前記(4)に記載の正極の設計容量に対する前記負極の設計容量が1を超え、かつ1.6以下である前記(4)に記載の非水電解液系二次電池、(6) 前記

# Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

## Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

## Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

## Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

## API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

## LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

## FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

## E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.