(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
2019年1月24日(24.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/017390 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01G 11/50 (2013.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/026926

(22) 国際出願日： 2018年7月18日(18.07.2018)

(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 2017-139393 2017年7月18日(18.07.2017) JP

(71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 Kanagawa (JP). ＪＳＲ株式会社(JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 土井 将太郎(DOI, Shotaro); 〒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). 草地 雄樹(KUSACHI, Yuki); 〒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). 堀江 英明(HORIE, Hideaki); 〒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). 中嶋 勇輔(NAKASHIMA, Yusuke); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 土田 和也(TSUCHIDA, Kazuya); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 住谷 孝治(SUMIYA, Koji); 〒1058640 東

(54) **Title:** METHOD FOR PREDOPING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE FOR ELECTRICAL DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRICAL DEVICE

(54) 発明の名称： 負極活物質のプレドープ方法、並びに電気デバイス用電極および電気デバイスの製造方法

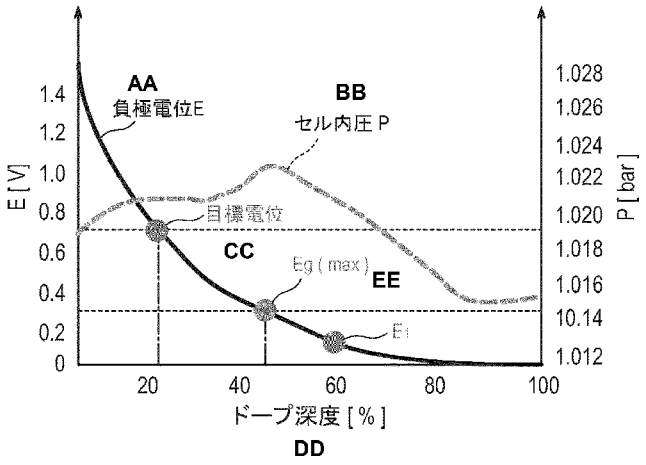


FIG. 1:
AA Negative electrode potential E
BB In-cell pressure P
CC Target potential
DD Dope depth [%]
EE Eg (max)

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a means for enabling suppression of lithium dendrite formation during charging/discharging while still sufficiently suppressing the amount of a gas generated at the time of initial charging of an electrical device. [Solution] According to the present invention, when a negative electrode active material that is used in an electrical device provided with a positive electrode and a negative electrode is doped in advance with lithium ions, a predoping step for doping a to-be-doped negative electrode active material with the lithium ions, thereby decreasing the potential of the doped negative electrode active material with respect to a lithium metal (vs. Li+/Li), is performed, and then a dedoping step for dedoping the lithium ions from the negative electrode active material doped with the lithium ions in the predoping step, thereby increasing the potential of the negative electrode active material with respect to the lithium metal (vs. Li+/Li), is performed.

WO 2019/017390 A1

［続葉有］

京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 浅野 重人(**ASANO, Shigehito**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 古賀 康行(**KOGA, Yasuyuki**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 安東 信雄(**ANDO, Nobuo**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 小久保 輝一(**KOKUBO, Terukazu**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (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１１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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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)）

(57) 要約：【課題】電気デバイスの初回充電時におけるガスの発生量を十分に抑制しつつ、充放電の際のリチウムデンドライトの発生を抑制しうる手段を提供する。【解決手段】正極および負極を備えた電気デバイスに用いられる負極活物質へリチウムイオンを予めドープする際に、被ドープ負極活物質に前記リチウムイオンをドープさせることにより前記被ドープ負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を低下させるプレドープ工程を行った後、前記プレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質から前記リチウムイオンを脱ドープさせることにより前記負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を上昇させる脱ドープ工程を行う。

明　細　書

発明の名称 ：

負極活物質のプレドープ方法、並びに電気デバイス用電極および電気デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、負極活物質のプレドープ方法、並びに電気デバイス用電極および電気デバイスの製造方法に関する。本発明に係る負極活物質のプレドープ方法を用いてプレドープされた活物質並びにこれを用いた電気デバイス用電極および電気デバイスは、例えば、リチウムイオン二次電池やリチウムイオン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、大気汚染や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。したがって、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３７２ｍＡｈ／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、エネルギー密度を得るのは困難である。

[0006] これに対し、負極にＬｉと合金化する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、Ｓｉ材料は、充放電において下記の反応式（Ａ）のように１ｍｏｌあたり３．７５ｍｏｌのリチウムイオンを吸蔵放出し、$Li_{15}Si_4$（＝$Li_{3.75}Si$）においては理論容量３６００ｍＡｈ／ｇである。

[0007] [化1]

$$Si + 3.75Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_{3.75}Si \quad (A)$$

[0008] しかしながら、このような大容量を有する炭素材料やリチウムと合金化する材料を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池の多くは、初期充放電時の不可逆容量が大きい。このため、充填された正極の容量利用率が低下し、電池のエネルギー密度が低下するという問題がある。ここで、不可逆容量とは、リチウムイオン二次電池において、初期充電容量と初期放電容量の差を意味する。この不可逆容量の問題は、高容量が要求される車両用途への実用化において大きな開発課題となっており、不可逆容量を抑制する試みが盛んに行われている。

[0009] このような不可逆容量に相当するリチウムを補填する技術として、予め所定量のリチウム粉末を表面に付着させた炭素材料を負極活物質として用いる方法が提案されている。この方法によれば、負極活物質（未ドープ活物質）に対して初回充放電容量差に相当する量のリチウムを予備吸蔵（プレドープ）させることにより、初充電時に充放電容量差を解消でき高容量で安全な電池が得られるものとされている。

[0010] また、特開２０１２－２０４３０６号公報には、リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスに用いられる活物質にリチウムをプレドープする簡便かつ実用的な方法を提供することを目的として、リチウムドープ可能材料とリチウム金属とを溶剤の存在下において混練混合し、かつ、その際にボールミル等を用いてボールとの衝突や摩擦を付加する方法が開示されている。

[0011] ここで、従来提案されている電気デバイス用負極活物質へのリチウム（リチウムイオン）のプレドープ方法は、いずれも当該負極活物質における不可逆容量の発生を補填することを通じて電気デバイスの高エネルギー密度化を図ることを目的としたものである。また、不可逆容量を補って余りある量のリチウムをプレドープしたとしてもそれ以上の高エネルギー密度化は望めない。したがって、これらの技術におけるリチウムのプレドープ量は、不可逆容量を補填するのに必要最低限の量に設定されていた。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらの従来技術により提案されているプレドープ方法を用いてリチウムをプレドープした負極活物質を用いてリチウムイオン二次電池等の電気デバイスを作製すると、当該デバイスの初回充電時には大量のガスが発生することが判明した。電気デバイスの初回充電時におけるガスの発生量が多いと、正負極間の電極間距離を均一に保つことができずにばらつきが生じることがある。その結果、電池の面内方向において電池反応の進行度合いにムラが生じ、ひいては局所的な劣化が進行するという問題もある。

[0013] 本発明者らの検討の結果、不可逆容量を補填するのに必要とされる最低限のリチウムプレドープ量を超えてさらにリチウムをプレドープすることで、電気デバイスを構成した後の初回充電時に発生するガスの量を低減することが可能となることが判明した。しかしながら、この対処ではプレドープ工程におけるドープ深度が深すぎることに起因して、電気デバイスの充放電の際

にリチウム金属がデンドライトとして析出することも判明した。リチウムデンドライトの発生は電池の信頼性を低下させるだけでなく、高エネルギー密度化の障害ともなることから、さらなる工夫が求められる。

[0014] そこで本発明は、電気デバイスの初回充電時におけるガスの発生量を十分に抑制しつつ、充放電の際のリチウムデンドライトの発生を抑制しうる手段を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 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、電気デバイスに用いられる被ドープ負極活物質にリチウムイオンをドープさせることにより当該被ドープ活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を低下させた後、リチウムイオンがドープされた負極活物質から前記リチウムイオンを脱ドープさせることにより前記負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を上昇させることにより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。

[0016] すなわち、本発明の一形態は、正極および負極を備えた電気デバイスに用いられる負極活物質へリチウムイオンを予めドープする負極活物質のプレドープ方法に関する。そして、当該プレドープ方法は、被ドープ負極活物質に前記リチウムイオンをドープさせることにより前記被ドープ負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を低下させるプレドープ工程と、前記プレドープ工程の後に、前記プレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質から前記リチウムイオンを脱ドープさせることにより前記負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を上昇させる脱ドープ工程とを含む点に特徴がある。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、負極活物質へのプレドープ処理におけるドープ深度に対して、負極の電位（Ｅ）の変化、およびセル内でのガス発生量の指標であるセル内圧（Ｐ）の変化をプロットしたグラフである。

[図2]図２は、電気デバイス（リチウムイオン二次電池）における正極および

負極の充放電カーブを示すグラフである。

[図3]図３は、本発明に係る電気デバイスの代表的な一実施形態である積層型の扁平な非双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

[図4]図４は、本発明に係る電気デバイスの代表的な実施形態である積層型の扁平なリチウムイオン二次電池の外観を模式的に表した斜視図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照しながら、本発明を実施するための形態を説明する。但し、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。さらに、本明細書において、単に「電位」と言う場合には、「リチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）」を意味するものとする。

[0019] ≪負極活物質のプレドープ方法≫

上述したように、本発明の一形態（第１の形態）は、正極および負極を備えた電気デバイスに用いられる負極活物質へリチウムイオンを予めドープする負極活物質のプレドープ方法に関する。そして、当該プレドープ方法は、リチウムイオンをプレドープする対象としての負極活物質（本明細書中、「被ドープ負極活物質」とも称する）を出発物質として用い、プレドープ工程と、脱ドープ工程とをこの順に行うものである。以下、工程順に詳細に説明する。

[0020] ＜プレドープ工程＞

本工程は、被ドープ負極活物質にリチウムイオンをドープさせる工程である。これにより、前記被ドープ負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を低下させる。

[0021] （被ドープ負極活物質）

本発明に係るプレドープ方法によりリチウムイオンをプレドープする対象

である被ドープ負極活物質の種類について特に制限はなく、電気デバイス用負極活物質に関する従来公知の知見が適宜参照されうる。被ドープ負極活物質としては、例えば、人造黒鉛、被覆天然黒鉛、天然黒鉛などの黒鉛（グラファイト）、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料、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。場合によっては、２種以上の負極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、炭素材料またはリチウム－遷移金属複合酸化物が、負極活物質として用いられる。なお、上記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。

[0022] 被ドープ負極活物質の体積平均粒子径（Ｄ５０）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１～１００μｍ、より好ましくは５～３０μｍである。なお、本明細書において「活物質粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）」の値は、レーザー回折式測定法により求められる体積基準の積算分率における５０％径の値を意味する。

[0023] ここで、被ドープ負極活物質は、プレドープ工程においてリチウムイオンをドープされるが、プレドープ工程の実施前において、被ドープ負極活物質はリチウムイオンがまったくドープされていないものであってもよいし、リチウムイオンがドープされたものであってもよい。ただし、本発明の作用効果を十分に得るという観点から、リチウムイオンがドープされた負極活物質を被ドープ負極活物質として用いる場合、当該負極活物質の電位は、当該負極活物質へリチウムイオンを初めてドープさせた際のガス発生量が最大となる電位（$E_{g(max)}$）よりも大きいものであることが好ましい。また、具体的に、当該負極活物質の電位は、０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることが好ましく、０．５０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることがより好ましく、０．７０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることがさらに好ましく、０．９０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることが特に好ましく、１．０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることが最も好ましい。

[0024] （リチウムイオンのドープ方法）

本工程において、被ドープ負極活物質にリチウムイオンをドープする具体的な方法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0025] 被ドープ負極活物質へのリチウムイオンのドープ方法の一例として、被ドープ負極活物質を公知の電解液（液体電解質）中に金属リチウムとともに分散させてスラリーとし、このスラリーを混練することによって金属リチウムの添加量に相当する量のリチウムイオンを被ドープ負極活物質にドープするという方法が挙げられる（スラリー混練法）。この際、混練は室温にて行えばよい。また、混練手段についても特に制限はなく、従来公知の混練機（例えば、ハイビスミックス（プライミクス株式会社製））が好適に用いられうる。

[0026] また、被ドープ負極活物質へのリチウムイオンのドープ方法の別の例として、被ドープ負極活物質を用いて負極活物質層（負極合剤層）を作製し、これを作用極に配置するとともにセパレータを介してリチウム金属層（リチウム金属箔）を対極に配置し、さらにこの積層体を一対の集電体（例えば、銅箔）で挟持してなる負極ハーフセルを用いる方法が挙げられる。この方法では、まず、上記のようにして作製された負極ハーフセルの両最外層に位置する集電体に電極リードを接続したものを電極リードの末端が露出するようにラミネートシートからなる外装体の内部に封入する。次いで、電解液を注液して外装体を真空封止し、従来公知の充放電装置を用いて負極ハーフセルの作用極（負極活物質層）に対して充電処理を施す。これにより、リチウムイオンを被ドープ負極活物質にドープすることができる（外部短絡法）。

[0027] いずれの方法を採用したとしても、被ドープ負極活物質へのリチウムイオンのドープにより、被ドープ負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）が低下する。リチウムイオンのドープに伴って被ドープ負極活物質の電位が低下するにつれて、被ドープ負極活物質からはガスが発生する。本形態に係る負極活物質のプレドープ方法では、このようにしてプレドープ工程において負極活物質からのガスを発生させてしまうことができる

。このため、電気デバイスを構成した後の充電工程において発生するガスの量を低減することが可能となる。

[0028] なお、本明細書では、プレドープ工程の終了時点における負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を「第１の電位（E_1）」と呼ぶこととする。ここで、第１の電位（E_1）をどの程度の値とするか（言い換えれば、プレドープ工程においてどの程度のドープ深度までリチウムイオンをドープさせるか）について特に制限はない。ただし、上述したようにプレドープ工程において予めガスを発生させておくことで電気デバイスを構成した後の充電工程におけるガスの発生量を低減させるという観点からは、第１の電位（E_1）は小さいほど好ましい。

[0029] ここで、図１は、負極活物質へのプレドープ処理におけるドープ深度に対して、負極の電位（Ｅ）の変化、およびセル内でのガス発生量の指標であるセル内圧（Ｐ）の変化をプロットしたグラフである。図１に示すように、本発明者らの検討によれば、負極活物質からのガス発生のピークは、不可逆容量を補填するためのリチウムのプレドープ量に対応した負極活物質の電位（ドープ深度）（図１に示す「目標電位」）よりも卑な電位（より深いドープ深度）（図１に示す「$E_{g(max)}$」）に位置していることが判明した。このことから、本発明者らは、不可逆容量を補填するのに必要とされる最低限のリチウムプレドープ量を超えてさらにリチウムをプレドープすることを試みたところ、上述したようにプレドープ工程において予めガスを発生させておくことで電気デバイス構成後のガスの発生量の低減を可能としたのである。すなわち、電気デバイス構成後のガスの発生量を低減させるという観点から、第１の電位（E_1）は、不可逆容量を補填するためのリチウムのプレドープ量に対応した負極活物質の電位（ドープ深度）（図１に示す「目標電位」）よりも卑な電位（より深いドープ深度）であることが好ましい。また、同様の観点から、被ドープ負極活物質へリチウムイオンを初めてドープさせた際のガス発生量が最大となる電位を$E_{g(max)}$としたときに、第１の電位（E_1）は「$E_1 \leqq E_{g(max)}$」の関係を満たすことがより好ましく、「$E_1 < E_{g(max}$

$_{)}$」の関係を満たすことがさらに好ましい（図１に示す形態）。なお、「不可逆容量を補填するためのリチウムのプレドープ量に対応した負極活物質の電位」および「被ドープ負極活物質へリチウムイオンを初めてドープさせた際のガス発生量が最大となる電位（$E_{g(max)}$）」については、従来公知の手法により測定することが可能である。ここで、具体的に、第１の電位（E_1）は、１．０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であることが好ましく、０．９０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であることがより好ましく、０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であることがさらに好ましく、０．５０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であることがいっそう好ましく、０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であることが特に好ましく、０．２０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であることが最も好ましい。一方、第１の電位（E_1）の下限値について特に制限はなく、好ましくは０．０１　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であればよい。

[0030] ＜脱ドープ工程＞

本工程は、上述したプレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質からリチウムイオンを脱ドープさせる工程である。これにより、前記負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を上昇させる。ここで、本明細書では、脱ドープ工程の終了時点における負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を「第２の電位（E_2）」と呼ぶこととする。

[0031] 上述したように、本発明者らの検討によれば、プレドープ工程を実施することで（好ましくは、不可逆容量を補填するのに必要とされる最低限のリチウムプレドープ量を超えてさらにリチウムをプレドープすることで）、電気デバイスを構成した後の初回充電時に発生するガスの量を低減することが可能となることが判明した。しかしながら、この対処では別の問題が生じることがさらなる検討の結果明らかとなった。すなわち、上記の対処ではプレドープ工程におけるドープ深度が深すぎることに起因して、電気デバイスの充放電の際にリチウム金属がデンドライトとして析出することが判明したので

ある。ここで、図２は、電気デバイス（リチウムイオン二次電池）における正極および負極の充放電カーブを示すグラフである。図２に示すように、充電カーブと放電カーブとの間には一定の領域が存在し、これが不可逆容量に相当する。そして、セルを構成する際には、正負の各電極の容量からそれぞれ不可逆容量を差し引いた残りの容量（可逆容量）が同じになるように正負極活物質の種類や目付量を決定する場合が多い。そのようにＡＣバランスを取ったセルにおいて負極活物質へのプレドープ量が多くなり過ぎると、初回充電の際に正極活物質から放出されたすべてのリチウムイオンを負極活物質中に吸蔵させることができなくなる。負極活物質中に吸蔵されなかったリチウムイオンは結晶化し、リチウムデンドライトとして析出する。リチウムデンドライトの発生は電池の信頼性を低下させるだけでなく、高エネルギー密度化の障害ともなることから、さらなる工夫が求められていた。

[0032] このような状況の下、本発明者らは、上述したプレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質からリチウムイオンを脱ドープさせる工程（脱ドープ工程）をさらに行うことで、充放電の際のリチウムデンドライトの発生を抑制することが可能となることを見出し、本発明を完成させたものである。すなわち、本形態に係るプレドープ方法によれば、電気デバイスの初回充電時におけるガスの発生量を十分に抑制しつつ、充放電の際のリチウムデンドライトの発生を抑制することが可能となる。

[0033] （リチウムイオンがドープされた負極活物質）

本工程においてリチウムイオンを脱ドープさせる対象である「リチウムイオンがドープされた負極活物質」について特に制限はなく、上述したプレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた任意の負極活物質が用いられうる。なお、本工程における「リチウムイオンがドープされた負極活物質」は、上述したプレドープ工程の終了直後のものであってもよいし、当該プレドープ工程の終了後に一定の期間が経過したものであってもよい。また、本工程における「リチウムイオンがドープされた負極活物質」の電位（脱ドープ工程の開始時点における負極活物質の電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ））は

、上述したプレドープ工程の終了時点の電位（E_1）と比較して変動（上昇または低下）していてもよい。ただし、本工程における「リチウムイオンがドープされた負極活物質」の電位は、上述したプレドープ工程の終了時点の電位（E_1）と比較して実質的に変動していないものであることが好ましい。具体的に、本工程における「リチウムイオンがドープされた負極活物質」の電位は、上述したプレドープ工程の終了時点の電位（E_1）に対して、好ましくは±０．５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）の範囲内の値であり、より好ましくは±０．３　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）の範囲内の値であり、さらに好ましくは±０．１　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）の範囲内の値であり、特に好ましくは±０．０５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）の範囲内の値である。

[0034]　（リチウムイオンの脱ドープ方法）

本工程において、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」からリチウムイオンを脱ドープさせる具体的な方法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0035]　「リチウムイオンがドープされた負極活物質」からのリチウムイオンの脱ドープ方法の一例として、上記プレドープ工程で外部短絡法を採用した場合には、当該脱ドープ工程において、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」を含む第１の負極組成物と、「リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質」を含む第２の負極組成物とを、セパレータを介して配置した状態で前記第１の負極組成物と前記第２の負極組成物とを外部短絡させることにより、前記第１の負極組成物に含まれる「リチウムイオンがドープされた負極活物質」に対して脱ドープ工程を行うことが簡便である。このような処理を施すことにより、第１の負極組成物に含まれる「リチウムイオンがドープされた負極活物質」から脱ドープされたリチウムイオンが第２の負極組成物へと移動し、第２の負極組成物に含まれる「リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質」に吸蔵される。

[0036]　この場合において、「第１の負極組成物」は「リチウムイオンがドープされた負極活物質」を含むものであればよく、その他の構成については特に制

限はない。例えば、上述した外部短絡法によりプレドープ工程を行って得られた「リチウムイオンがドープされた負極活物質」を含む組成物（例えば、負極活物質層（作用極））をそのまま「第１の負極組成物」として用いることができる。

[0037] また、この場合において、「第２の負極組成物」は「リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質」を含むものであればよく、その他の構成については特に制限はない。例えば、上述した外部短絡法によりプレドープ工程を行った後の、上記対極に含まれる「リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質」（例えば、リチウム金属箔）をそのまま「第２の負極組成物」として用いることができる。

[0038] なお、外部短絡法によるプレドープ方法の実施形態について、上記の説明では、負極ハーフセルの両最外層に位置する集電体に電極リードを接続したものを電極リードの末端が露出するようにラミネートシートからなる外装体の内部に封入し、電解液を注液して外装体を真空封止し、従来公知の充放電装置を用いて負極ハーフセルの作用極（負極活物質層）に対して充電処理を施す方法を例に挙げた。この場合において、脱ドープ工程もまた、同様の装置をそのまま用いて実施することが可能である。具体的には、負極ハーフセルの作用極（負極活物質層）に対して放電処理を施すように上記充放電装置の設定を変更することで、簡便に脱ドープ工程を実施することができる。

[0039] 一方、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」からのリチウムイオンの脱ドープ方法の一例として、上記プレドープ工程でスラリー混練法を採用した場合には、当該脱ドープ工程において、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」を、当該負極活物質よりも貴な電位を有する物質と混合することにより、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」に対して脱ドープ工程を行うことが簡便である。このような処理を施すことにより、混合物中において「リチウムイオンがドープされた負極活物質」から脱ドープされたリチウムイオンが「リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質」に吸蔵される。

[0040] この場合において、「リチウムイオンがドープされた負極活物質よりも貴な電位を有する物質」は、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」の電位（脱ドープ工程の開始時点における負極活物質の電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ））よりも貴な電位を有するものであればその構成については特に制限はない。「リチウムイオンがドープされた負極活物質よりも貴な電位を有する物質」の一例としては、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」と同種の負極活物質であって、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」よりもドープ深度の浅い負極活物質が挙げられる。この際、脱ドープ工程の開始時点における「リチウムイオンがドープされた負極活物質」と「リチウムイオンがドープされた負極活物質よりもドープ深度の浅い負極活物質」とのドープ深度の差について特に制限はなく、最終的に達成したい負極活物質のドープ深度（言い換えれば、第２の電位（E_2））を考慮して適宜決定することができる。また、リチウムイオンがドープされた負極活物質よりも貴な電位を有するものである限り、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」とは異種の負極活物質を用いて脱ドープ工程を行ってももちろんよい。なお、「リチウムイオンがドープされた負極活物質と同種の負極活物質」とは、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」と実質的に同一の化学構造および充放電プロファイルを示す活物質を意味する。

[0041] いずれの方法を採用したとしても、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」からのリチウムイオンの脱ドープにより、「リチウムイオンがドープされた負極活物質」のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）が上昇する。リチウムイオンの脱ドープに伴って負極活物質の電位が上昇するにつれて、電気デバイスの充放電の際にリチウムデンドライトが発生する虞は低減される。

[0042] 第２の電位（E_2）をどの程度の値とするか（言い換えれば、脱ドープ工程においてどの程度のドープ深度までリチウムイオンを脱ドープさせるか）について特に制限はない。ただし、上述したように電気デバイスの充放電の際にリチウムデンドライトが発生する虞を低減させるという観点からは、第２

の電位（E_2）は大きいほど好ましい。とは言え、あるしきい電位よりも高い電位であればリチウムデンドライトの発生の虞は限りなく小さくなることから、好ましい実施形態においては、第２の電位（E_2）を、電気デバイスの初回の放電容量が最大となる電位とするのがよいと言える。なお、「電気デバイスの初回の放電容量が最大となる電位」の具体的な値については、電気デバイスを構成する各種部材の種類や組成によっても変動しうることから一義的には規定することができないが、製造を希望する電気デバイスの仕様を定めた後であれば、上記電位を従来公知の手法により当業者が決定することは可能である。また、「電気デバイスの初回の放電容量が最大となる電位」は、平坦でない充放電カーブを有する負極活物質の場合であれば、上記のように定められた「電気デバイスの初回の放電容量が最大となる電位」に対して、±０．１０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）の幅を有している場合が多い。ここで、具体的に、第２の電位（E_2）は、０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）超であることが好ましく、０．４０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることがより好ましく、０．６０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることがさらに好ましく、０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることがいっそう好ましく、０．９０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることがいっそう好ましく、１．００　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以上であることが最も好ましい。一方、第２の電位（E_2）の上限値について特に制限はなく、好ましくは１．５０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下であればよい。

[0043] ≪負極および電気デバイス（リチウムイオン二次電池）≫

本形態に係る負極活物質のプレドープ方法によってプレドープ処理が施された負極活物質は、電気デバイス用負極の製造に用いられうる。すなわち、本発明の他の形態（第２の形態）によれば、正極および負極を備えた電気デバイスに用いられる負極の製造方法であって、上記の形態（第１の形態）に係る負極活物質のプレドープ方法により前記被ドープ活物質のプレドープを行ってリチウムイオンがドープされた負極活物質を得た後に、当該リチウムイオンがドープされた負極活物質を用いて負極を製造することを含む、電気

デバイス用負極の製造方法が提供される。

[0044] また、上記形態（第２の形態）に係る電気デバイス用負極の製造方法によって製造された電気デバイス用負極は、電気デバイスの製造に用いられうる。すなわち、本発明のさらに他の形態（第３の形態）によれば、正極および負極を備えた電気デバイスの製造方法であって、上記の形態（第２の形態）に係る電気デバイス用負極の製造方法により電気デバイス用負極を得た後に、当該電気デバイス用負極を用いて電気デバイスを製造することを含む、電気デバイスの製造方法もまた、提供される。

[0045] 以下、本発明の第１の形態に係る負極活物質のプレドープ方法によってプレドープ処理が施された負極活物質が適用されうる電気デバイスの基本的な構成を、図面を用いて説明する。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に挙げて説明する。

[0046] まず、本発明の第１の形態に係る負極活物質のプレドープ方法によってプレドープ処理を施された負極活物質を含む負極の代表的な一実施形態であるリチウムイオン二次電池用の負極およびこれ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用の負極活物質を用いてなる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。

[0047] すなわち、本実施形態の対象となるリチウムイオン二次電池は、以下に説明する本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなるものであればよく、他の構成要件に関しては、特に制限されるべきものではない。

[0048] 例えば、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、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。

[0049] また、リチウムイオン二次電池内の電気的な接続形態（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得るものである。

[0050] 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得るものである。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。

[0051] 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用の負極活物質を用いてなる非双極型（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池につき図面を用いてごく簡単に説明する。但し、本実施形態の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ものではない。

[0052] ＜電池の全体構造＞

図３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。

[0053] 図３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１２の両面に正極活物質層１５が配置された正極と、電解質層１７と、負極集電体１１の両面に負極活物質層１３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１５とこれに隣接する負極活物質層１３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。

[0054] 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３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、電気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１５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３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。

[0055] 正極集電体１２および負極集電体１１は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板２７および負極集電板２５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造を有している。正極集電板２７および負極集電板２５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１２および負極集電体１１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。

[0056] 上記で説明したリチウムイオン二次電池は、負極活物質が所定のプレドープ処理を施されたものである点に特徴を有する。

[0057] ＜活物質層＞

活物質層１３または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。

[0058] ［正極活物質層］

正極活物質層１５は、正極活物質を含む。

[0059] （正極活物質）

正極活物質としては、例えば、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、Ｌｉ（Ｎｉ－Ｍｎ－Ｃｏ）O_2およびこれらの遷移金属の一部が他の元素に

より置換されたもの等のリチウム－遷移金属複合酸化物、リチウム－遷移金属リン酸化合物、リチウム－遷移金属硫酸化合物などが挙げられる。場合によっては、２種以上の正極活物質が併用されてもよい。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、正極活物質として用いられる。より好ましくはリチウムとニッケルとを含有する複合酸化物が用いられ、さらに好ましくはＬｉ（Ｎｉ－Ｍｎ－Ｃｏ）O_2およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの（以下、単に「ＮＭＣ複合酸化物」とも称する）が用いられる。ＮＭＣ複合酸化物は、リチウム原子層と遷移金属（Ｍｎ、ＮｉおよびＣｏが秩序正しく配置）原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属Ｍの１原子あたり１個のＬｉ原子が含まれ、取り出せるＬｉ量が、スピネル系リチウムマンガン酸化物の２倍、つまり供給能力が２倍になり、高い容量を持つことができる。

[0060] ＮＭＣ複合酸化物は、上述したように、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｍｏ、Ｙ、Ｓｎ、Ｖ、Ｃｕ、Ａｇ、Ｚｎなどが挙げられ、好ましくは、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｒであり、より好ましくは、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃｒであり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃｒである。

[0061] ＮＭＣ複合酸化物は、理論放電容量が高いことから、好ましくは、一般式（１）：$Li_aNi_bMn_cCo_dM_xO_2$（但し、式中、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｘは、０．９≦ａ≦１．２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ≦０．５、０＜ｄ≦０．５、０≦ｘ≦０．３、ｂ＋ｃ＋ｄ＝１を満たす。ＭはＴｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｒから選ばれる元素で少なくとも１種類である）で表される組成を有する。ここで、ａは、Ｌｉの原子比を表し、ｂは、Ｎｉの原子比を表し、ｃは、Ｍｎの原子比を表し、ｄは、Ｃｏの原子比を

表し、ｘは、Ｍの原子比を表す。サイクル特性の観点からは、一般式（１）において、０．４≦ｂ≦０．６であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、プラズマ（ＩＣＰ）発光分析法により測定できる。

[0062] 一般に、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）およびマンガン（Ｍｎ）は、材料の純度向上および電子伝導性向上という観点から、容量および出力特性に寄与することが知られている。Ｔｉ等は、結晶格子中の遷移金属を一部置換するものである。サイクル特性の観点からは、遷移元素の一部が他の金属元素により置換されていることが好ましく、特に一般式（１）において０＜ｘ≦０．３であることが好ましい。Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、ＳｒおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種が固溶することにより結晶構造が安定化されるため、その結果、充放電を繰り返しても電池の容量低下が防止でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

[0063] より好ましい実施形態としては、一般式（１）において、ｂ、ｃおよびｄが、０．４４≦ｂ≦０．５１、０．２７≦ｃ≦０．３１、０．１９≦ｄ≦０．２６であることが、容量と寿命特性とのバランスを向上させるという観点からは好ましい。例えば、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$は、一般的な民生電池で実績のある$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$などと比較して、単位重量あたりの容量が大きく、エネルギー密度の向上が可能となることでコンパクトかつ高容量の電池を作製できるという利点を有しており、航続距離の観点からも好ましい。なお、より容量が大きいという点では$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$がより有利であるが、寿命特性に難がある。これに対し、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$は$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$並みに優れた寿命特性を有しているのである。

[0064] 場合によっては、２種以上の正極活物質が併用されてもよい。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、正極活物質として用いられる。なお、上記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。

[0065] 正極活物質層１５に含まれる正極活物質の体積平均粒子径（Ｄ５０）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１～３０μｍであり、より好ましくは５～２０μｍである。

[0066] 正極活物質層１５は、バインダ、導電助剤、リチウム塩、イオン伝導性ポリマーなどを含みうる。

[0067] （バインダ）

バインダは、活物質同士または活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。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（ＰＥＮ）、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、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（ＰＶＦ）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＰ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ペンタ

フルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－パーフルオロメチルビニルエーテル－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＭＶＥ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ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。中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミドイミドであることがより好ましい。これらの好適なバインダは、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定であり活物質層に使用が可能となる。これらのバインダは、１種単独で用いてもよいし、２種併用してもよい。

[0068] 正極活物質層中に含まれるバインダ量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、０．５～１５質量％であり、より好ましくは１～１０質量％である。

[0069] （導電助剤）

導電助剤とは、正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、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、気相成長炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。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。

[0070] 正極活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、正極活物質層の総量に対して、好ましくは１質量％以上、より好ましくは３質量％以上、さらに好ましくは５質量％以上の範囲である。また、正極活物質層へ混入されてなる導電助剤の含有量は、活物質層の総量に対して、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは７質量％以下の範囲である。

[0071] また、上記導電助剤とバインダの機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導

電助剤とバインダに代えて用いてもよいし、あるいはこれら導電助剤とバインダの一方ないし双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、既に市販のＴＡＢ－２（宝泉株式会社製）を用いることができる。

[0072] （リチウム塩）

リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$および$LiClO_4$等の無機酸のリチウム塩、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$および$LiC(CF_3SO_2)_3$等の有機酸のリチウム塩等が挙げられる。なかでも、電池出力および充放電サイクル特性の観点から、$LiPF_6$が好ましい。

[0073] （イオン伝導性ポリマー）

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。

[0074] 正極（正極活物質層）は、公知のスラリーを塗布（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。

[0075] ［負極活物質層］

負極活物質層１３は、負極活物質を含む。

[0076] （負極活物質）

本実施形態において、負極活物質は、上述した本発明の第１の形態に係る負極活物質のプレドープ方法によってプレドープ処理を施されたものである。このようなプレドープ方法の詳細および得られる負極活物質の特徴的な構成については上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。なお、負極活物質層１３に含まれる負極活物質は、そのすべてが上記プレドープ処理を施されたものであってもよいし、上記プレドープ処理を施されていない負極活物質を一部に含むものであってもよい。好ましい実施形態において、負極活物質層１３に含まれる負極活物質１００質量％のうち、上記プレドープ処理を施されたものの割合は、好ましくは５０質量％以上であり、より好ま

しくは７０質量％以上であり、さらに好ましくは８５質量％以上であり、いっそう好ましくは９０質量％以上であり、特に好ましくは９５質量％以上であり、最も好ましくは１００質量％である。また、発電要素２１が複数の負極活物質層１３を有する場合、少なくとも１つの負極活物質層１３が上記プレドープ処理を施された負極活物質を含んでいればよいが、好ましくはすべての負極活物質層１３が上記プレドープ処理を施された負極活物質を含むものである。なお、負極活物質層１３における負極活物質の含有量は特に制限されないが、好ましくは８０～１００質量％であり、より好ましくは９０～９９質量％である。

[0077] また、負極活物質層は、さらに他の成分として、導電部材やリチウム塩、イオン伝導性ポリマー、バインダなどを含んでもよい。なお、リチウム塩およびイオン伝導性ポリマーの好ましい形態については、正極活物質層について上述したのと同様であることから、ここでは詳細な説明を省略する。

[0078] 導電部材は、負極活物質層中で電子伝導パスを形成する機能を有する。例えば、導電部材の少なくとも一部が、負極活物質層の電解質層側に接触する第１主面から集電体側に接触する第２主面までを電気的に接続する導電通路を形成している形態が挙げられる。このような形態を有することで、負極活物質層中の厚さ方向の電子移動抵抗が低減される。その結果、電池の高レートでの出力特性が向上しうる。なお、導電部材の少なくとも一部が、負極活物質層の電解質層側に接触する第１主面から集電体側に接触する第２主面までを電気的に接続する導電通路を形成しているか否かは、ＳＥＭや光学顕微鏡を用いて負極活物質層の断面を観察することにより確認することができる。

[0079] 導電部材は、繊維状の形態を有する導電性繊維であることが好ましい。具体的には、ＰＡＮ系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維、合成繊維の中に導電性のよい金属や黒鉛を均一に分散させてなる導電性繊維、ステンレス鋼のような金属を繊維化した金属繊維、有機物繊維の表面を金属で被覆した導電性繊維、有機物繊維の表面を、導電性物質を含む樹脂で被覆した導電

性繊維等が挙げられる。なかでも、導電性に優れ、軽量であることから炭素繊維が好ましい。場合によっては、アセチレンブラック等のカーボンブラックが導電部材として用いられてもよい。

[0080] 負極活物質層が導電部材を含む場合、負極活物質層中における導電部材の含有量は、負極活物質層の全固形分量（全ての部材の固形分量の合計）１００質量％に対して、０．５～２０質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがより好ましい。導電部材の含有量が上記範囲であると、負極活物質層中で電子伝導パスを良好に形成できるとともに、電池のエネルギー密度が低下するのを抑えることができる。

[0081] （バインダ）

負極活物質層１３に用いられうるバインダを例示すると、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）などの溶剤系バインダや、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）などの水系バインダが挙げられる。

[0082] 本形態に係るリチウムイオン二次電池においては、負極活物質層の構成部材として、上述した負極活物質以外の部材を適宜使用しても構わない。しかしながら、電池のエネルギー密度を向上させる観点から、充放電反応の進行にあまり寄与しない部材は含有させないほうが好ましい。例えば、負極活物質とその他の部材とを結着させ、負極活物質層の構造を維持するために添加されるバインダは、極力使用しないことが好ましい。具体的には、バインダの含有量は、負極活物質層に含まれる全固形分量１００質量％に対して、好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．５質量％以下であり、さらに好ましくは０．２質量％以下であり、特に好ましくは０．１質量％以下であり、最も好ましくは０質量％である。

[0083] 本形態のリチウムイオン二次電池において、正極活物質層および負極活物質層の厚さは特に制限されず、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、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、好ましくは１～５００μｍであり、より好ましくは２～３００μｍである。

[0084] ＜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が用いられる。

[0085] 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、好ましくは１～１００μｍである。

[0086] 集電体の形状についても特に制限されない。図３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。

[0087] 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、集電箔を用いるのが望ましい。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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（登録商標）、ブラックパール（登録商標）、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック（登録商標）、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。

[0094] 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、好ましくは５～８０質量％である。

[0095] ［電解質層］

電解質層１７を構成する電解質としては、液体電解質またはポリマー電解

質が用いられうる。

[0096] 液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩（電解質塩）が溶解した形態を有する。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）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、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（ＥＭＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰＣ）等のカーボネート類が例示される。上記有機溶媒を、単独で使用してもよく、二種以上を混合して使用しても良い。

[0097] また、リチウム塩としては、Ｌｉ（CF_3SO_2）$_2$Ｎ、Ｌｉ（$C_2F_5SO_2$）$_2$Ｎ、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＴａＦ$_6$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉCF_3SO_3等の電極の活物質層に添加され得る化合物を採用することができる。

[0098] 一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲル電解質と、電解液を含まない真性ポリマー電解質とに分類される。

[0099] ゲル電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマーに、上記の液体電解質（電解液）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を遮断することが容易になる点で優れている。

[0100] マトリックス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）、およびこれらの共重合体等が挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系ポリマーには、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。

[0101] ゲル電解質中の上記液体電解質（電解液）の割合としては、特に制限されるべきものではないが、イオン伝導度などの観点から、数質量％～９８質量％とするのが望ましい。本実施形態では、電解液の割合が７０質量％以上の、電解液が多いゲル電解質について、特に効果がある。

[0102] なお、電解質層が液体電解質やゲル電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いてもよい。セパレータ（不織布を含む）の具体的な

形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンからなる微多孔膜や多孔質の平板、更には不織布が挙げられる。

[0103] 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、ＰＥＯやＰＰＯ）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。

[0104] ［集電板およびリード］

電池外部に電流を取り出す目的で、集電板を用いてもよい。集電板は集電体やリードに電気的に接続され、電池外装材であるラミネートシートの外部に取り出される。

[0105] 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く、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい。なお、正極集電板と負極集電板とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

[0106] 正極端子リードおよび負極端子リードに関しても、必要に応じて使用する。正極端子リードおよび負極端子リードの材料は、公知のリチウムイオン二次電池で用いられる端子リードを用いることができる。なお、電池外装材２９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。

[0107] ［電池外装材］

電池外装材２９としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、

ＰＰ、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる３層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、ＥＶ、ＨＥＶ用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。

[0108] なお、上記のリチウムイオン二次電池は、従来公知の製造方法により製造することができる。

[0109] ［リチウムイオン二次電池の外観構成］

図４は、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

[0110] 図４に示すように、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池５０では、長方形状の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極集電板５９、負極集電板５８が引き出されている。発電要素５７は、リチウムイオン二次電池５０の電池外装材５２によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素５７は、正極集電板５９および負極集電板５８を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素５７は、図３に示すリチウムイオン二次電池（積層型電池）１０の発電要素２１に相当するものである。発電要素５７は、正極（正極活物質層）１３、電解質層１７および負極（負極活物質層）１５で構成される単電池層（単セル）１９が複数積層されたものである。

[0111] なお、上記リチウムイオン二次電池は、積層型の扁平な形状のもの（ラミネートセル）に制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン電池では、円筒型形状のもの（コインセル）や角柱型形状（角型セル）のもの、こうした円筒型形状のものを変形させて長方形状の扁平な形状にしたようなもの、更にシリンダー状セルであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型や角柱型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。好ましくは、発電要素がアルミニウムラミネートフィルムで外装される。当該形態により、軽量化が達成されうる。

[0112] また、図４に示す正極集電板５９、負極集電板５８の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極集電板５９と負極集電板５８とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極集電板５９と負極集電板５８をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよいなど、図４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、集電板に変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

[0113] 上述したように、本実施形態のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を用いてなる負極ならびにリチウムイオン二次電池は、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大容量電源として、好適に利用することができる。即ち、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好適に利用することができる。

[0114] なお、上記実施形態では、電気デバイスとして、リチウムイオン二次電池を例示したが、これに制限されるわけではなく、他のタイプの二次電池、さらには一次電池にも適用できる。また、電池だけではなく、リチウムイオンキャパシタ等のキャパシタにも適用できる。

実施例

[0115] 本発明を、以下の実施例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0116] ［比較例１］

（負極サンプルＣ１の作製）

グローブボックス（露点は－８０℃）の内部において、負極活物質であるハードカーボンと電解液とを混合し、振盪器を用いて１分間撹拌して、負極活物質スラリーを調製した。この際、固形分比率（ＥＲ）は５質量％となるように電解液の量を調節した。また、電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とプロピレンカーボネート（ＰＣ）とをＥＣ：ＰＣ＝１：１（体積比）の割合で混合した有機溶媒に、リチウム塩である六フッ化リン酸リチ

ウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させたものを用いた。

[0117] 続いて、ニッケルメッシュ（目開き５μｍ）からなる基材上にφ１５ｍｍに型抜きしたガイドを設置した吸引治具を用意し、当該ガイドの内部に上記で調製した負極活物質スラリーを入れた。そして、ニッケルメッシュの下部より真空吸引装置を用いて吸引濾過を施すことにより、当該負極活物質スラリー中に含まれる溶媒成分を除去して、負極ケーキを得た。そして、溶媒成分が除去された負極ケーキをガイドから取り外した後に油圧プレス機を用いてプレスすることにより高密度化して、負極サンプルＣ１を得た。なお、得られた負極サンプルの空隙率は４０％であった。

[0118] （正極サンプルの作製）

グローブボックス（露点は－８０℃）の内部において、正極活物質である被覆リチウムコバルトアルミニウム複合酸化物（組成：ＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｃｏ$_{0.15}$Ａｌ$_{0.05}$Ｏ$_2$）と上記で用いた電解液とを混合し、振盪器を用いて１分間撹拌して、正極活物質スラリーを調製した。この際、固形分比率（ＥＲ）は質量５％となるように電解液の量を調節した。

[0119] 続いて、ステンレスメッシュ（目開き５μｍ）からなる基材上にφ１５ｍｍに型抜きしたガイドを設置した吸引治具を用意し、当該ガイドの内部に上記で調製した正極活物質スラリーを入れた。そして、ステンレスメッシュの下部より真空吸引装置を用いて吸引濾過を施すことにより、当該正極活物質スラリー中に含まれる溶媒成分を除去して、正極ケーキを得た。そして、溶媒成分が除去された正極ケーキをガイドから取り外した後に油圧プレス機を用いてプレスすることにより高密度化して、正極サンプルを得た。なお、得られた正極サンプルの空隙率は４５％であった。また、正極ケーキの目付量は、正極容量Ｃに対する負極容量Ａの比（容量比）の値がＡ／Ｃ＝１．２となるように調節した。

[0120] （発電要素Ｃ１の作製）

上記で作製した負極サンプルＣ１および正極サンプルを、セパレータとして準備したポリプロピレン（ＰＰ）製微多孔膜（厚さ２５μｍ）を介して積

層して、発電要素Ｃ１を作製した。

[0121] ［比較例２］

（負極ハーフセルの作製）

負極ハーフセルの作用極として、比較例１と同様の手法により作製した負極ケーキを準備した。また、負極ハーフセルの対極として、リチウム金属箔（厚さ２００μｍ）を準備した。さらに、集電体として銅箔（厚さ１５μｍ）を２枚準備し、セパレータとしてポリプロピレン（ＰＰ）製微多孔膜（厚さ２５μｍ）を準備した。

[0122] 上記で準備した各部材を、銅箔（集電体）／負極ケーキ（作用極）／ＰＰ製微多孔膜（セパレータ）／リチウム金属箔（対極）／銅箔（集電体）の順に積層して積層体を作製した。次いで、得られた積層体の両最外層に位置する銅箔（集電体）に電極リードを接続し、当該電極リードが外部に露出するように、上記積層体をラミネートシートからなる外装体の内部に封入した。そして、上記と同様の電解液を１５０μＬ注液した後に当該外装体を真空封止して、負極ハーフセルを作製した。

[0123] （負極サンプルＣ２の作製（プレドープ工程））

上記で作製した負極ハーフセルを４５℃に設定した恒温槽（エスペック社製、ＰＦＵ－３Ｋ）の内部に載置して調温し、その状態で充放電装置（北斗電工社製、ＨＪ０５０１ＳＭ８Ａ）を用いて当該負極ハーフセルに対して充電処理を施した。なお、この充電処理では、充電電流を０．０５Ｃとし、ＣＣＶ充電（定電流・定電圧モード）にて負極の電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）が１．００Ｖ（第１の電位E_1）に達するまで充電を行った。このようにして充電処理を施された負極ハーフセルから、リチウムイオンがプレドープされた負極を取り出し、負極サンプルＣ２とした。

[0124] （発電要素Ｃ２の作製）

上記で作製した負極サンプルＣ２および正極サンプルを、セパレータとして準備したポリプロピレン（ＰＰ）製微多孔膜（厚さ２５μｍ）を介して積層して、発電要素Ｃ２を作製した。

[0125] ［比較例３］

（発電要素Ｃ３の作製）

負極サンプルを作製する際のプレドープ工程における第１の電位（E_1）を０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）としたこと以外は、上述した比較例２と同様の手法により負極サンプルＣ３を作製した。次いで、当該負極サンプルＣ３を用いて、上述した比較例１と同様の手法により発電要素Ｃ３を作製した。

[0126] ［比較例４］

（発電要素Ｃ４の作製）

負極サンプルを作製する際のプレドープ工程における第１の電位（E_1）を０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）としたこと以外は、上述した比較例２と同様の手法により負極サンプルＣ４を作製した。次いで、当該負極サンプルＣ４を用いて、上述した比較例１と同様の手法により発電要素Ｃ４を作製した。

[0127] ［実施例１］

（負極サンプルＥ１の作製（プレドープ工程・脱ドープ工程））

比較例３と同様の手法により、負極サンプルの作製の際に、負極の電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）が第１の電位（E_1）である０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）に達するまで負極ハーフセルに対して充電処理を施した（プレドープ工程）。その後、同様の充放電装置を用いて、負極ハーフセルに対して放電処理を施した（脱ドープ工程）。なお、この脱ドープ工程における放電処理では、放電電流を０．０５Ｃとし、ＣＣ放電（定電流モード）にて負極の電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）が０．７５　Ｖから１．０１　Ｖ（第２の電位E_2）に達するまで放電を行った。このようにして充電処理および放電処理を施された負極ハーフセルから、リウムイオンがプレドープされた負極を取り出し、負極サンプルＥ１とした。

[0128] （発電要素Ｅ１の作製）

上記で作製した負極サンプルＥ１および正極サンプルを、セパレータとし

て準備したポリプロピレン（ＰＰ）製微多孔膜（厚さ２５μｍ）を介して積層して、発電要素Ｅ１を作製した。

[0129] ［実施例２］

（発電要素Ｅ２の作製）

負極サンプルを作製する際のプレドープ工程における第１の電位（E_1）を０．２０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）とし、脱ドープ工程における第２の電位（E_2）を０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）としたこと以外は、上述した実施例１と同様の手法により負極サンプルＥ２を作製した。次いで、当該負極サンプルＥ２を用いて、上述した実施例１と同様の手法により発電要素Ｅ２を作製した。

[0130] ［実施例３］

（発電要素Ｅ３の作製）

負極サンプルを作製する際のプレドープ工程における第１の電位（E_1）を０．０１　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）とし、脱ドープ工程における第２の電位（E_2）を０．７７　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）としたこと以外は、上述した実施例１と同様の手法により負極サンプルＥ３を作製した。次いで、当該負極サンプルＥ３を用いて、上述した実施例１と同様の手法により発電要素Ｅ３を作製した。

[0131] ［実施例４］

（発電要素Ｅ４の作製）

負極サンプルを作製する際のプレドープ工程における第１の電位（E_1）を０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）とし、脱ドープ工程における第２の電位（E_2）を１．０１　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）としたこと以外は、上述した実施例１と同様の手法により負極サンプルＥ４を作製した。次いで、当該負極サンプルＥ４を用いて、上述した実施例１と同様の手法により発電要素Ｅ４を作製した。

[0132] ［実施例５］

（負極サンプルＥ５の作製（プレドープ工程・脱ドープ工程））

グローブボックス（露点は－８０℃）の内部において、負極活物質であるハードカーボンと電解液とを混合し、さらに室温にてリチウム金属粉末を添加して混練機（ハイビスミックス、プライミクス株式会社）を用いて３０～６０ｒｐｍの速度で２０時間混練した。この混練処理により、負極活物質にリチウムイオンがプレドープされ、リチウム金属粉末は消失した（プレドープ工程）。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とプロピレンカーボネート（ＰＣ）とをＥＣ：ＰＣ＝１：１（体積比）の割合で混合した有機溶媒に、リチウム塩である六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させたものを用いた。また、プレドープ工程における第１の電位（Ｅ$_1$）が０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）となるように、リチウム金属粉末の添加量を調節した。

[0133] 続いて、プレドープ工程後の混合物に対し、リチウムイオンがドープされていない負極活物質（上記と同様のハードカーボン）をさらに添加し、混練機（ハイビスミックス、プライミクス株式会社製）を用いて３０～６０ｒｐｍの速度で、混合物の電位が上昇後に安定するまで混練して、負極活物質スラリーを調製した。この混練処理により、上記プレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質からリチウムイオンが脱ドープされ（脱ドープ工程）、このリチウムイオンは、新たに添加されたリチウムイオンがドープされていない負極活物質にドープされた。その結果、混合物の電位は０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）で安定した。すなわち、本実施例における第２の電位（Ｅ$_2$）は０．７５　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）であった。なお、上記プレドープ工程における電解液の量は、このようにして得られた負極活物質スラリーの固形分比率（ＥＲ）が５％となるように調節した。

[0134] 続いて、ニッケルメッシュ（目開き０．５μｍ）からなる基材上にφ１５ｍｍに型抜きしたガイドを設置した吸引治具を用意し、当該ガイドの内部に上記で調製した負極活物質スラリーを入れた。そして、ニッケルメッシュの下部より真空吸引装置を用いて吸引濾過を施すことにより、当該負極活物質スラリー中に含まれる溶媒成分を除去して、負極ケーキを得た。そして、溶

媒成分が除去された負極ケーキをガイドから取り外した後に油圧プレス機を用いてプレスすることにより高密度化して、負極サンプルＥ５を得た。なお、得られた負極サンプルの空隙率は４０％であった。

[0135] （発電要素Ｅ５の作製）

上記で作製した負極サンプルＥ５および正極サンプルを、セパレータとして準備したポリプロピレン（ＰＰ）製微多孔膜（厚さ２５μｍ）を介して積層して、発電要素Ｅ５を作製した。

[0136] ［電極サンプルの評価］

上記の比較例および実施例において作製したそれぞれの発電要素を、両端に電極を備えた放出ガス圧力測定セル（ＥＬ－ＣＥＬＬ社製、ＥＣＣ－Ｐｒｅｓｓ－ＤＬ）のセル内に配置した。なお、セル内に積層体を配置する際に上記電解液を１００μＬ注液した。

[0137] 上記で積層体を配置した放出ガス圧力測定セルを恒温槽（２５℃）の内部に載置して調温し、その状態で充放電装置（北斗電工社製）を用いて上記積層体に対して１回の充放電処理を施した。なお、この充放電処理では、０．０５Ｃの充電電流でＣＣＣＶ充電にて終止電圧４．２Ｖまで充電を行った後、０．０５Ｃの放電電流で終止電圧２．５Ｖまで放電を行った。

[0138] その後、以下のそれぞれの評価を行った。結果を下記の表１に示す。

[0139] （充放電効率（クーロン効率）の測定）

上述した積層体に対する充放電処理の際に、充電時の電池容量および放電時の電池容量をそれぞれ測定した。そして、充電時の電池容量に対する放電時の電池容量の百分率として、充放電効率（クーロン効率）を算出した。すなわち、充放電効率（クーロン効率）は以下の式で表される値であり、この値が大きいほど充電エネルギーを効率的に放電に利用することができるため好ましい。

[0140] 充放電効率（クーロン効率）［％］

＝放電時の電池容量［ｍＡｈ／ｇ］／充電時の電池容量［ｍＡｈ／ｇ］×１００

（初回充電時における最大セル内圧上昇幅（ΔP_{max}）の測定）

上記で積層体を配置した放出ガス圧力測定セルを用いることで、測定セルの内圧を経時的に測定することが可能である。このことを利用して、上述した積層体に対する充電処理の際の測定セルの内圧の変化を経時的にモニターし、充電処理の開始時の測定セルの内圧に対する測定セルの内圧の差分の最大値を最大セル内圧上昇幅（ΔP_{max}）として測定し、積層体からのガス発生量の指標とした。すなわち、最大セル内圧上昇幅（ΔP_{max}）は以下の式で表される値であり、この値が小さいほどガス発生量が少ないため好ましい。

[0141] 最大セル内圧上昇幅（ΔP_{max}）［ｍｂａｒ］

＝充電時の測定セルの内圧の最大値［ｍｂａｒ］－充電開始時の測定セルの内圧［ｍｂａｒ］

なお、比較例１で作製した発電要素Ｃ１を用いた測定では、下記の表１に示すようにΔP_{max}は４．５［ｍｂａｒ］であったが、この値を示したときの負極の電位（$E_{g(max)}$）は０．３　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）であった。このことから、上述した実施例２～４において「$E_1 < E_{g(max)}$」の関係が満たされている。また、脱ドープ工程の終了時点における負極活物質のリチウム金属に対する電位（第２の電位E_2）について、初回の放電容量が最大となるE_2の値は、０．７６　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）であった。このことから、上述した実施例１、２、５において、E_2が「初回の放電容量が最大となる電位」とされている。

[0142] （リチウムデンドライトの析出の有無の確認）

上述した積層体に対する充放電処理の終了後に積層体を解体し、負極の粉砕物を固体Ｌｉ－ＮＭＲ装置を用いて観察し、Ｌｉ－ＮＭＲスペクトルにおける金属リチウムに対応する化学シフト（δ）が２７０ｐｐｍ付近のピークの有無に基づいて、負極におけるリチウムデンドライトの析出の有無を確認した。

[0143]

[表1]

	プレドープ工程の有無	脱ドープ工程の有無	プレドープ工程第1の電位（E_1）[V]（vs. Li^+/Li）	脱ドープ工程第2の電位（E_2）[V]（vs. Li^+/Li）	充放電効率[%]	ΔP_{max}	Liデンドライト析出
比較例1	なし	なし	—	—	75	4.5	なし
比較例2	あり	なし	1.00	—	82	3.8	なし
比較例3	あり	なし	0.75	—	89	2.2	なし
比較例4	あり	なし	0.30	—	88	0.5	多量にあり
実施例1	あり	手法A	0.75	1.01	90	0.5	なし
実施例2	あり	手法A	0.20	0.75	90	<0.1	なし
実施例3	あり	手法A	0.01	0.77	89	<0.1	なし
実施例4	あり	手法A	0.30	1.01	88	<0.1	なし
実施例5	あり	手法B	0.30	0.75	90	0.6	なし

※「手法A」は負極ハーフセルを用いた外部短絡法であり、「手法B」は未ドープ活物質との混合法である。

[0144] 上記表1に示す結果から、本発明に係る負極活物質のプレドープ方法を用いて負極活物質に対してプレドープ処理を施すことにより、リチウムイオン

二次電池の初回充電時におけるガスの発生量（ΔP_{max}を指標とする）を十分に抑制しつつ、充放電の際のリチウムデンドライトの発生が抑制されることがわかる。特に、外部短絡法を用いて第１の電位（E_1）を０．３０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下とすることで、ガスの発生量を劇的に低減させることが可能となることもわかる。さらに、外部短絡法を用いて第１の電位（E_1）を０．２０　Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）以下とすることで、充放電効率も大幅に向上させることが可能となることもわかる。

[0145] 本出願は、２０１７年７月１８日に出願された日本特許出願番号２０１７－１３９３９３号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

符号の説明

[0146] １０、５０　リチウムイオン二次電池（積層型電池）、
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　電解質層、
１９　単電池層、
２１、５７　発電要素、
２５、５８　負極集電板、
２７、５９　正極集電板、
２９、５２　電池外装材（ラミネートフィルム）。

請求の範囲

[請求項1] 正極および負極を備えた電気デバイスに用いられる負極活物質へリチウムイオンを予めドープする負極活物質のプレドープ方法であって、

被ドープ負極活物質に前記リチウムイオンをドープさせることにより前記被ドープ負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を低下させるプレドープ工程と、

前記プレドープ工程の後に、前記プレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質から前記リチウムイオンを脱ドープさせることにより前記負極活物質のリチウム金属に対する電位（ｖｓ．Ｌｉ＋／Ｌｉ）を上昇させる脱ドープ工程と、

を含む、負極活物質のプレドープ方法。

[請求項2] 前記プレドープ工程の終了時点における前記負極活物質のリチウム金属に対する電位を第１の電位（E_1）とし、前記被ドープ負極活物質へリチウムイオンを初めてドープさせた際のガス発生量が最大となる電位を$E_{g(max)}$としたときに、前記第１の電位（E_1）が、$E_1 \leqq E_{g(max)}$を満たす、請求項１に記載の活物質のプレドープ方法。

[請求項3] 前記脱ドープ工程の終了時点における前記負極活物質のリチウム金属に対する電位を第２の電位（E_2）としたときに、前記第２の電位（E_2）が、前記電気デバイスの初回の放電容量が最大となる電位である、請求項１または２に記載の活物質のプレドープ方法。

[請求項4] 前記脱ドープ工程においては、前記プレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質を含む第１の負極組成物と、リチウムイオンを吸蔵可能な負極活物質を含む第２の負極組成物と、を、セパレータを介して配置した状態で前記第１の負極組成物と前記第２の負極組成物とを外部短絡させることにより、前記第１の負極組成物に含まれる前記リチウムイオンがドープされた負極活物質に対して脱ドープ工程を行う、請求項１～３のいずれか１項に記載の活物質のプ

レドープ方法。

[請求項5] 前記脱ドープ工程においては、前記プレドープ工程においてリチウムイオンがドープされた負極活物質を、前記リチウムイオンがドープされた負極活物質よりも貴な電位を有する物質と混合することにより、前記リチウムイオンがドープされた負極活物質に対して脱ドープ工程を行う、請求項１～３のいずれか１項に記載の活物質のプレドープ方法。

[請求項6] 前記リチウムイオンがドープされた負極活物質よりも貴な電位を有する物質が、前記リチウムイオンがドープされた負極活物質と同種の負極活物質であって、前記リチウムイオンがドープされたよりもドープ深度の浅い負極活物質である、請求項５に記載の活物質のプレドープ方法。

[請求項7] 正極および負極を備えた電気デバイスに用いられる負極の製造方法であって、

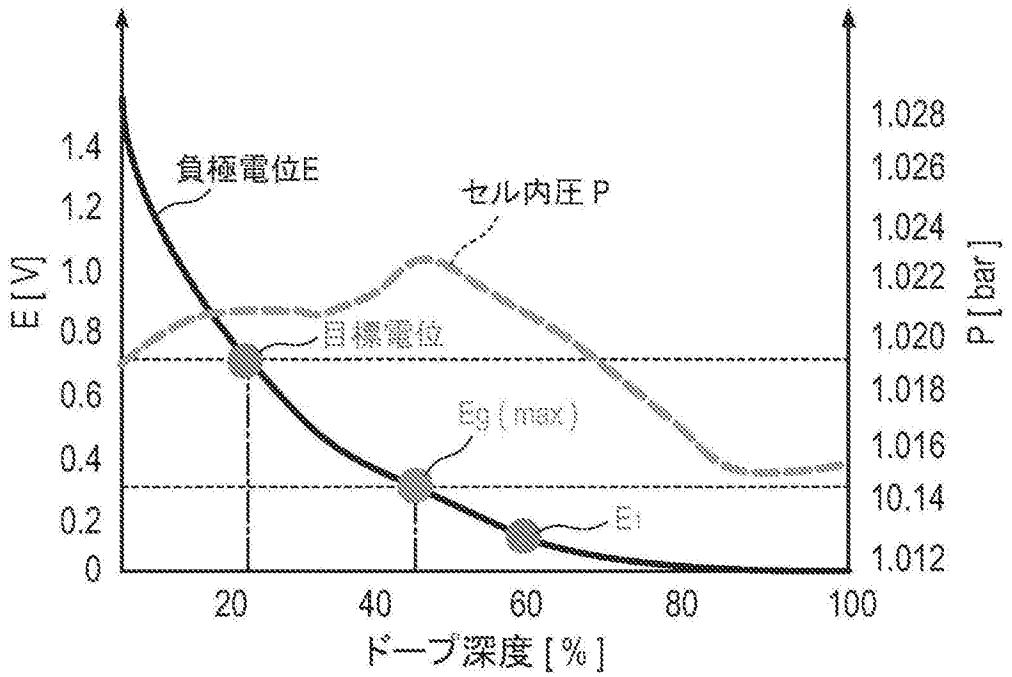
請求項１～６のいずれか１項に記載の負極活物質のプレドープ方法により前記被ドープ活物質のプレドープを行ってリチウムイオンがドープされた負極活物質を得た後に、前記リチウムイオンがドープされた負極活物質を用いて前記負極を製造することを含む、電気デバイス用負極の製造方法。

[請求項8] 正極および負極を備えた電気デバイスの製造方法であって、

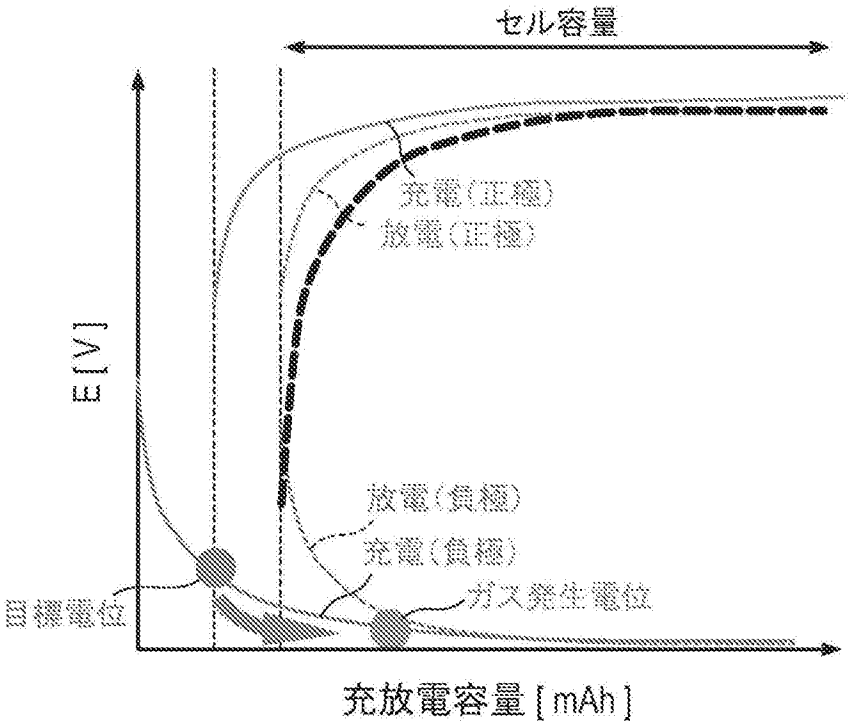
請求項７に記載の電気デバイス用負極の製造方法により電気デバイス用負極を得た後に、前記電気デバイス用負極を用いて前記電気デバイスを製造することを含む、電気デバイスの製造方法。

[請求項9] 前記電気デバイスがリチウムイオン二次電池またはリチウムイオンキャパシタである、請求項８に記載の電気デバイスの製造方法。

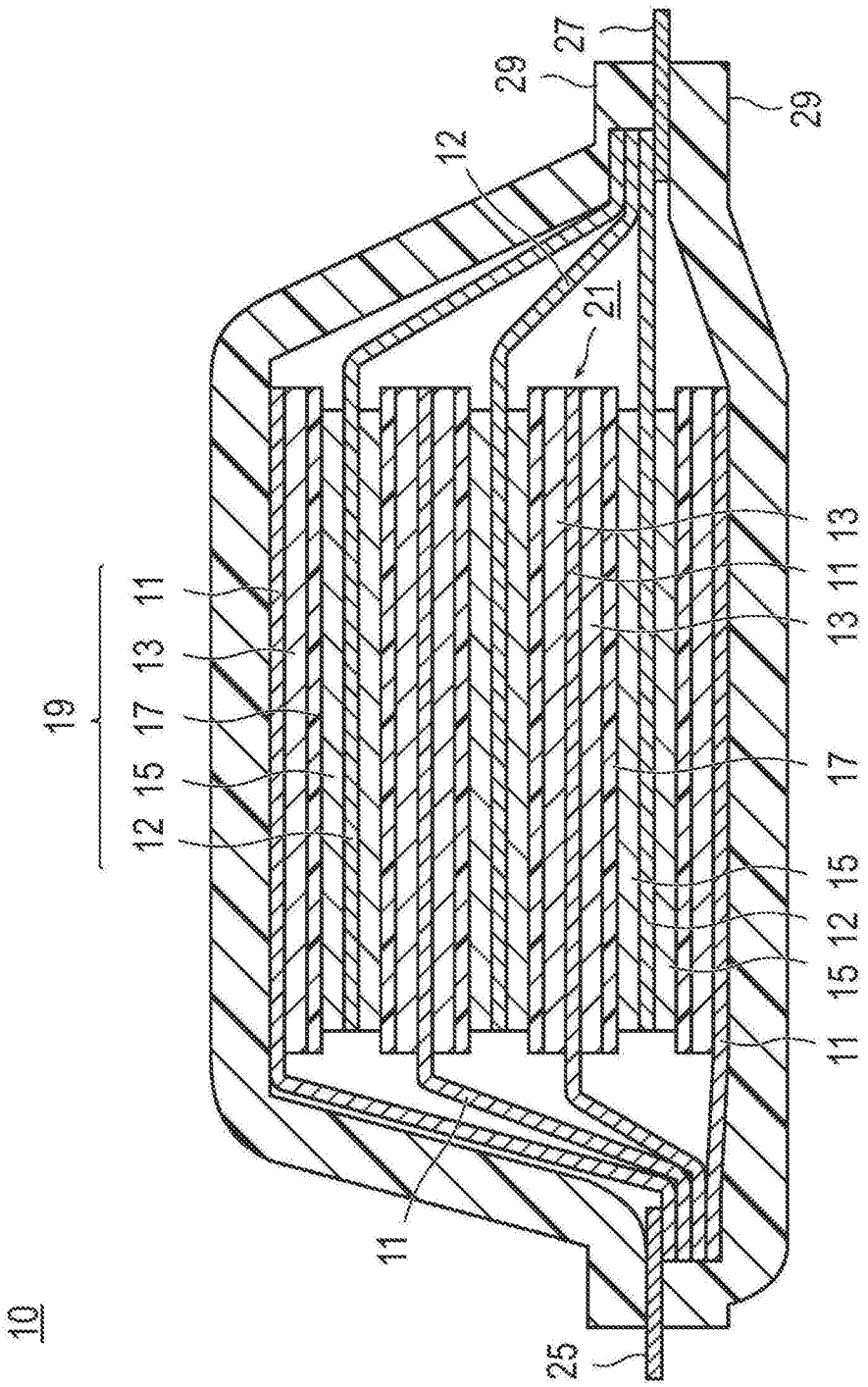
[図1]


負極電位E
セル内圧 P
目標電位
Eg (max)
E1
E [V]
P [bar]
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1.028
1.026
1.024
1.022
1.020
1.018
1.016
10.14
1.012
20
40
60
80
100
ドープ深度 [%]

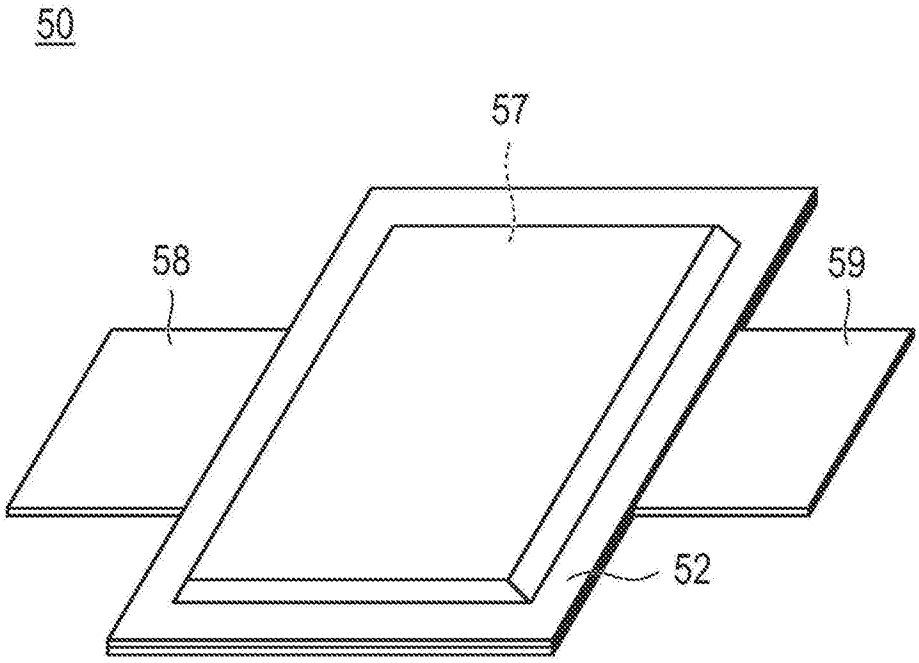
[図2]


セル容量
充電(正極)
放電(正極)
E [V]
放電(負極)
充電(負極)
ガス発生電位
目標電位
充放電容量 [mAh]

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/587(2010.01)n

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)
Int.Cl. H01M4/36, H01G11/06, H01G11/50, H01G11/86, H01M4/587

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X Y	JP 2017-50248 A (IBIDEN CO., LTD.) 09 March 2017, claims, paragraphs [0003], [0012], [0052], [0060], [0075]-[0078], [0087], example 1 (Family: none)	1-4, 7-9 5-6
X Y	WO 2010/071166 A1 (NEC TOKIN CORPORATION) 24 June 2010, claims, paragraphs [0015], [0020], examples 1-21 & US 2011/0244328 A1, claims, paragraphs [0016], [0021] & EP 2369659 A1 & CN 102227835 A	1-2, 4, 7-9 5-6
Y	JP 2012-119079 A (HIRAMATSU SANGYO KK) 21 June 2012, paragraph [0047] (Family: none)	5-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 August 2018 (15.08.2018)	28 August 2018 (28.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２６９２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/36(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/50(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/587(2010.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/36, H01G11/06, H01G11/50, H01G11/86, H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2017-50248 A（イビデン株式会社）2017.03.09 特許請求の範囲、段落０００３、００１２、００５２、００６０、００７５－００７８、００８７、実施例１ （ファミリーなし）	1-4,7-9 5-6
X Y	WO 2010/071166 A1（ＮＥＣトーキン株式会社）2010.06.24 請求の範囲、段落００１５、００２０、実施例１－２１ & US 2011/0244328 A1, Claims, Paragraphs0016,0021 & EP 2369659 A1 & CN 102227835 A	1-2,4,7-9 5-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．０８．２０１８	２８．０８．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　７８７８
松村　駿一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Y	JP 2012-119079 A（平松産業株式会社）2012.06.21 段落００４７ (ファミリーなし)	5-6