

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5624653号  
(P5624653)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 2/16 (2006.01)

HO 1 M 2/16 P

HO 1 M 2/18 (2006.01)

HO 1 M 2/16 N

HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 2/18 Z

HO 1 M 2/30 (2006.01)

HO 1 M 4/66 A

HO 1 M 4/131 (2010.01)

HO 1 M 2/30 D

請求項の数 9 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-154034 (P2013-154034)  
 (22) 出願日 平成25年7月24日(2013.7.24)  
 (65) 公開番号 特開2014-41817 (P2014-41817A)  
 (43) 公開日 平成26年3月6日(2014.3.6)  
 審査請求日 平成25年12月19日(2013.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-164164 (P2012-164164)  
 (32) 優先日 平成24年7月24日(2012.7.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100108855  
 弁理士 蔵田 昌俊  
 (74) 代理人 100109830  
 弁理士 福原 淑弘  
 (74) 代理人 100088683  
 弁理士 中村 誠  
 (74) 代理人 100103034  
 弁理士 野河 信久  
 (74) 代理人 100075672  
 弁理士 峰 隆司  
 (74) 代理人 100153051  
 弁理士 河野 直樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外縁を有する集電体と、前記集電体の外縁から突出し前記集電体と一体に形成されたタブと、前記集電体の少なくとも片面に担持された活物質含有層とを含む電極を、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極として含む二次電池であって、

前記活物質含有層上と、前記タブの厚さ方向と垂直なタブ表面上の前記活物質含有層の端面と交差する部分とに跨って原料溶液を供給して直接形成された有機繊維の層からなるセパレータを備えることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】

前記有機繊維の層は、前記電極の前記タブが突出している第1の端面及び前記電極の前記第1の端面の反対側に位置する第2の端面のうち少なくとも一方の端面に原料溶液を供給して直接形成されたものをさらに含むことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項 3】

前記電極は前記正極または前記負極からなる第1の電極であり、  
 前記二次電池は、前記第1の電極と前記セパレータを介して対向する第2の電極をさらに含み、

前記交差部分に原料溶液を供給して直接形成された前記有機繊維の層は、前記第2の電極との対向面積以上の面積を有することを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項 4】

10

20

前記有機繊維の層の前記電極からの剥離強度は4 N以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記電極は負極であり、前記集電体は、アルミニウム、アルミニウム合金及び銅よりなる群から選択される少なくとも一種の導電材料から形成され、前記タブの表面粗さは前記活物質含有層の表面粗さよりも小さいことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記活物質含有層は、チタン酸リチウムを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池。

10

【請求項7】

前記チタン酸リチウムの一次粒子の平均粒径は、0.001～1 μmの範囲であることを特徴とする請求項6に記載の二次電池。

【請求項8】

前記電極は、前記タブが突出している第1の端面と、前記第1の端面と交差する第3の端面及び第4の端面とを有し、前記第3の端面及び前記第4の端面のうち少なくとも一方の端面を被覆する絶縁部材をさらに含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項9】

前記有機繊維の層は、有機繊維が交差し、その交差している形態が引張り応力により変化する接点を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池等の二次電池においては、正極と負極との接触を回避するために多孔質のセパレーターが用いられている。通常、セパレーターは、正極および負極とは別個の自立膜として準備される。セパレーターを正極と負極とで挟持して単位構造（電極セル）とし、これを捲回あるいは積層して電池が構成される。

30

【0003】

一般的なセパレーターとしては、ポリオレフィン系樹脂フィルム製微多孔膜が挙げられる。こうしたセパレーターは、例えば、ポリオレフィン系樹脂組成物を含む熔融物をシート状に押出成形し、ポリオレフィン系樹脂以外の物質を抽出除去した後、そのシートを延伸することによって製造される。

【0004】

樹脂フィルム製のセパレーターは、電池の作製時に破断しないよう機械的強度を有する必要があるため、ある程度以上薄くすることが難しい。したがって、特に電池セルが多数積層または捲回されたタイプの電池においては、セパレーターの厚みによって、電池の単位容積あたりに収納可能な単位電池層の量が制限されてしまう。これは、電池容量の低下につながる。また、樹脂フィルム製のセパレーターは耐久性が乏しく、二次電池に用いると、充電と放電を繰り返す内にセパレーターが劣化して電池のサイクル性が低下するという不利が生じる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3253632号公報

【特許文献2】特表2010-500718号公報

【特許文献3】特開2010-182922号公報

50

【特許文献4】特開2002-249966号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、電池容量の低下が抑制された二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態によれば、二次電池は、外装容器と、前記外装容器内に收容された電極構造体および電解質とを具備する。前記電極構造体は、絶縁体を介して設けられた正極および負極を含む。前記絶縁体は、前記正極および前記負極の少なくとも一方の上に固定支持された、有機繊維の層を含む。

10

【0008】

また、実施形態によれば、外縁を有する集電体と、集電体の外縁から突出し集電体と一体に形成されたタブと、集電体の少なくとも片面に担持された活物質含有層とを含む電極を含む二次電池が提供される。電極は、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極として用いられる。セパレータは、活物質含有層上と、タブの厚さ方向と垂直なタブ表面上の活物質含有層の端面と交差する部分とに跨って原料溶液を供給して直接形成された有機繊維の層からなるセパレータを備える。

【0009】

20

また、実施形態によれば、外装容器と、外装容器内に收容された電極構造体および電解質とを含む二次電池が提供される。電極構造体は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるセパレータとを含む。セパレータは、正極および負極の少なくとも一方の上に堆積された有機繊維の層を含む。有機繊維の層は、有機繊維が交差し、その交差している形態が引張り応力により変化する接点を有する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】一実施形態に係る二次電池に含まれる電極構造体における電池セルの構成を示す断面図。

【図2】負極およびこの上に固定支持された有機繊維の層の一例を示す概略図。

30

【図3】負極およびこの上に固定支持された有機繊維の層の他の例を示す概略図。

【図4】電池セルの他の例を示す概略図。

【図5】負極およびこの上に固定支持された有機繊維の層の他の例を示す概略図。

【図6】積層型の二次電池の外観を示す斜視図。

【図7】電極構造体の一例の構成を示す断面図。

【図8】電極構造体の他の例の構成を示す断面図。

【図9】電極セルの他の例を示す斜視図。

【図10】捲回型の二次電池の分解斜視図。

【図11】捲回体の他の例を示す斜視図。

【図12】初充電特性を示すグラフ図。

40

【図13】自己放電特性を示すグラフ図。

【図14】実施形態の二次電池に用いられるセパレータに引張り応力が加わった際のメカニズムを示す模式図。

【図15】実施形態の二次電池に用いられる有機繊維層一体型電極の一例を示す斜視図。

【図16】実施形態の二次電池に用いられる有機繊維層一体型電極の一例を示す斜視図。

【図17】図15及び図16に示す有機繊維層一体型電極の表面粗さと有機繊維の接触状態との関係を示す模式図。

【図18】図15及び図16に示す有機繊維層一体型電極と対向電極との関係を示す断面図。

【図19】図15に示す有機繊維層一体型電極の端面を絶縁テープで被覆した状態を示す

50

斜視図。

【図20】図19に示す有機繊維層一体型電極に絶縁テープを貼る前の状態を示す斜視図。

【図21】実施例のセパレータを厚さ方向に沿って切断した際に得られる断面の走査電子顕微鏡（SEM）写真。

【図22】実施例1b及び比較例2のセパレータについて、引張応力と歪量との関係を示すグラフ。

【図23】実施例1bのセパレータの表面のSEM写真。

【図24】比較例2のセパレータの表面のSEM写真。

【図25】比較例2のセパレータの表面のSEM写真。

【図26】比較例2のセパレータの表面のSEM写真。

【図27】例11～例14のサンプルセルの接点数と自己放電量との関係を示すグラフ。

【図28】例15～例20のサンプルセルの接点数と自己放電量との関係を示すグラフ。

【図29】参考例1のセパレータの表面のSEM写真。

【図30】参考例2のセパレータの表面のSEM写真。

【図31】参考例3のセパレータの表面のSEM写真。

【図32】実施例3のセパレータの表面のSEM写真。

【図33】実施例3の負極のセパレータの被覆状態を確認する試験を説明するための写真。

【図34】実施例4と比較例3の二次電池の貯蔵時間と電圧変化との関係を示すグラフ。

【図35】実施例4と比較例3の二次電池の放電レートと放電容量維持率との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。

【0012】

図1は、一実施形態にかかる二次電池に含まれる電極構造体における電池セルの一例の構成を示す断面図である。図示する電池セル24は、絶縁体22を介して設けられた正極18および負極20を含み、絶縁体22は、有機繊維の層を含む。図2に示されるように、有機繊維の層23は自立した膜ではなく、負極20上に支持され、この負極20の表面に固定されている。図2に示されるような負極20と有機繊維の層23とを合わせて、有機繊維層被覆電極と称することができる。本実施形態における有機繊維の層23は、負極20の表面に原料を供給して直接形成されたものであり、これについては追って詳細に説明する。

【0013】

図示するように、負極20は、負極集電体20a表面に負極活物質層（負極活物質含有層）20bを設けて構成され、正極18は、正極集電体18a表面に正極活物質層（正極活物質含有層）18bを設けて構成される。負極集電体20aおよび正極集電体18aとしては、アルミニウム等の金属の箔が用いられる。負極活物質層は、負極活物質、負極導電剤および結着剤を含有するスラリーを用いて形成され、正極活物質層は、正極活物質、正極導電剤および結着剤を含有するスラリーを用いて形成される。

【0014】

負極活物質としては、グラファイトをはじめとした炭素材料、スズ・シリコン系合金材料等を用いることができるが、チタン酸リチウムが好ましい。チタン酸リチウムとしては、例えば、スピネル構造を有する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ $0 < x < 3$ ）や、ラムステライド構造を有する $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ （ $0 < y < 3$ ）が挙げられる。負極活物質の一次粒子の平均粒径は、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。粒子形状は、粒状、繊維状のいずれであってもよい。繊維状の場合は、繊維径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0015】

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の小粒径のチタン酸リチウムが負極活物質として用いられる場合には、表面の平坦性の高い負極活物質層が得られる。また、小粒径のチタン酸リチウムが用いられると、一般的なりチウム二次電池と比較して電位が低いものとなるので、リチウム金属の析出は原理的に生じない。

【0016】

負極導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。負極活物質と負極導電剤を結着させるための結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。

【0017】

正極活物質としては、一般的なりチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.3$ )、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ )、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (MはLi、Mg、Co、Al、Ni、 $0 < x < 0.2$ )、 $\text{LiMPO}_4$  (MはFe、Co、Ni) などである。

【0018】

正極導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物を挙げることができる。結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、およびフッ素系ゴム等が挙げられる。

【0019】

有機繊維の層23は、電子を通さずにリチウムイオンを通すセパレーターとして作用する。

【0020】

有機繊維の層23は、図3(a)に示されるように、負極20の他方の面にも連続して形成することができ、図3(b)に示されるように、さらに負極20のエッジを覆っていてもよい。また、有機繊維の層23を固定支持する負極20は、正極18に置き換えることも可能である。

【0021】

図4には、電極セル24の他の例を示す。図4(a)に示す電極セル24においては、有機繊維の層23は、負極20の両面に加えてエッジも覆っている。図4(b)に示す電極セル24においては、有機繊維の層23は、負極18の片面およびエッジ、正極20の片面およびエッジを覆っている。図4(c)に示す電極セル24においては、有機繊維の層23は、正極18の両面に加えてエッジも覆っている。こうした構成とすることによって、電極面のあわせのズレ、および電極や集電体の切り子による短絡の発生は抑制される。しかも、電極のエッジが有機繊維の層23を含む絶縁体で覆われた構造であるので、エッジにおけるショートが発生は回避され、電池としての安全性を高めることができる。有機繊維の層23を含む絶縁体で電極のエッジを覆うことによって、自己放電特性の向上にもつながる。

【0022】

本実施形態においては、有機繊維の層23は、有機材料の溶液を原料として、例えばエレクトロスピニング法、インクジェット法、ジェットディスペンサー法、またはスプレー塗布法などを用いて、負極または正極の表面に直接形成することができる。一般的には、自立した膜でセパレーターを構成するには  $12\ \mu\text{m}$  以上の厚さが必要とされる。本実施形態においては、電極上に原料を供給して直接形成されるので、 $12\ \mu\text{m}$  未満の厚さを有する有機繊維の層23が得られる。正極18と負極20との間の絶縁体22の厚さが低減されて、電極セル24としての厚さの減少につながる。

【0023】

上述したように、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の小粒径のチタン酸リチウムが負極活物質として用いられる場合には、粒径が小さいことに起因して、表面の平坦性の優れた負極活物質層が得られる。こうした平坦性の高い負極活物質層の上には、均一な厚さの有機繊維の層を

10

20

30

40

50

形成することができる。しかも、小粒径のチタン酸リチウムが用いられた場合には、リチウムイオンの析出は原理的に生じないことから、リチウムイオンが負極活物質層の上の絶縁体を突き抜けることを考慮して、絶縁体の厚さを決定する必要はない。すなわち、絶縁体の厚さを小さくすることが可能である。

#### 【0024】

有機繊維は、長さ1 mm以上、太さ1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。こうした有機繊維の層は、十分な強度、気孔率、透気度、孔径、耐電解液性、耐酸化還元性等を有するので、セパレーターとして良好に機能する。有機繊維の太さは、電子顕微鏡 (SEM) 観察、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、TEM、STEM等によって測定することができる。また、有機繊維の長さは、SEM観察での測長に基づいて得られる。

10

#### 【0025】

イオン透過性および含電解液性の確保が必要であることから、有機繊維の層23を形成している繊維全体の体積の30%以上は、太さ1  $\mu\text{m}$ 以下の有機繊維であることが好ましい。太さのより好ましい範囲は、350 nm以下であり、さらに好ましい範囲は50 nm以下である。また、太さ1  $\mu\text{m}$ 以下 (より好ましくは350 nm以下、さらに好ましくは50 nm以下) の有機繊維の体積は、有機繊維の層23を形成している繊維全体の体積の80%以上を占めることがより好ましい。こうした状態は、有機繊維の層23のSEM観察によって確認することができる。太さ40 nm以下の有機繊維が、有機繊維の層23を形成している繊維全体の体積の40%以上を占めることがより好ましい。有機繊維の径が小さいことは、リチウムイオンの移動を妨害する影響が小さいことになる。

20

#### 【0026】

本実施形態における有機繊維の層23は空孔を有し、空孔の平均孔径5 nm~10  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、気孔率は10~90%であることが好ましい。こうした空孔を備えていれば、リチウムイオンの透過性に優れ、電解質の含浸性も良好なセパレーターが得られる。気孔率は、80%以上であることがより好ましい。空孔の平均孔径および気孔率は、水銀圧入法、体積と密度からの算出、SEM観察、ガス脱吸着法によって確認することができる。有機繊維の層23における気孔率が大きいことは、リチウムイオンの移動を妨害する影響が小さいことになる。

#### 【0027】

エレクトロスピンニング法を用いることによって、上述したような条件を備えた有機繊維の層23を負極20または正極18の表面に容易に形成することができる。エレクトロスピンニング法は、原理的には連続した1本の繊維を形成するので、曲げによる破断、膜の割れへの耐性を薄膜で確保できる。層を構成する有機繊維が1本であることは、有機繊維層のほつれや一部欠損の確率が低く、自己放電の抑制の点で有利である。

30

#### 【0028】

エレクトロスピンニングには、有機材料を溶媒に溶解して調製された溶液が用いられる。有機材料は、例えば、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリイミド、ポリケトン、ポリスルホン、セルロース、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、からなる群から選択することができる。ポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン (PP) およびポリエチレン (PE) などが挙げられる。ポリイミドおよびPVdFは、一般的に、繊維状とすることが困難な材料であるとされてきた。エレクトロスピンニング法を採用することによって、こうした材料も繊維状として層を形成することが可能となった。

40

#### 【0029】

特に、ポリイミドは、250~400 においても不溶・不融であって分解もしないので、耐熱性に優れた有機繊維の層を得ることができる。

#### 【0030】

上述したような有機材料は、例えば5~60質量%程度の濃度で溶媒に溶解して用いられる。有機材料を溶解する溶媒は特に限定されず、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メ

50

チルピロリドン (NMP)、水、アルコール類等、任意の溶媒を用いることができる。また、溶解性の低い有機材料に対しては、レーザー等でシート状の有機材料を溶融しながらエレクトロスピンニングする。加えて、高沸点有機溶剤と低融点の溶剤とを混合することも許容される。

#### 【0031】

高圧発生器を用いて紡糸ノズルに電圧を印加しつつ、紡糸ノズルから所定の電極の表面にわたって原料溶液を吐出することによって、有機繊維の層が形成される。印加電圧は、溶媒・溶質種、溶媒の沸点・蒸気圧曲線、溶液濃度、温度、ノズル形状、サンプル・ノズル間距離等に応じて適宜決定され、例えばノズルとワーク間の電位差を  $0.1 \sim 100 \text{ kV}$  とすることができる。原料溶液の供給速度もまた、溶液濃度、溶液粘度、温度、圧力、印可電圧、ノズル形状等に応じて適宜決定される。シリジタイプの場合には、例えば、1ノズルあたり  $0.1 \sim 500 \mu\text{l/min}$  程度とすることができる。また、多ノズルやスリットの場合には、その開口面積に応じて供給速度を決定すればよい。

10

#### 【0032】

有機繊維が乾燥状態で電極の表面に直接形成されるので、電極内部に溶媒が浸み込むことは実質的に避けられる。電極内部の溶媒残留量は、ppmレベル以下と極めて低いものとなる。電極内部の残留溶媒は、酸化還元反応を生じて電池のロスを引き起こし、電池性能の低下につながる。本実施形態によれば、こうした不都合が生じるおそれは極力低減されることから、電池の性能を高めることができる。

20

#### 【0033】

有機繊維の層においては、含まれる有機繊維を疎の状態とすれば気孔率が高められるので、例えば気孔率が90%程度の層を得るのも困難ではない。そのような気孔率の大きな層を粒子で形成するのは、極めて困難である。

#### 【0034】

なお、無機粒子で形成される層は、凹凸、割れやすさ、含電解液性、密着性、曲げ特性、気孔率、イオン透過性の点で非常に不利である。本実施形態における有機繊維の層は、凹凸、割れやすさ、含電解液性、密着性、曲げ特性、気孔率、イオン透過性の点で、無機繊維の層より有利であることがわかる。

#### 【0035】

有機繊維の表面には、カチオン交換基が存在することが好ましい。カチオン交換基によって、セパレーターを通過するリチウムイオンの移動が促進されるので、電池の性能が高められる。具体的には、長期にわたって急速充電、急速放電を行なうことが可能となる。カチオン交換基は特に限定されないが、例えばスルホン酸基およびカルボン酸基が挙げられる。カチオン交換基を表面に有する繊維は、例えば、スルホン化された有機材料を用いてエレクトロスピンニング法により形成することができる。

30

#### 【0036】

図5に示されるように、絶縁体23には、有機繊維の層23に加えて無機成分26がさらに含有されていてもよい。無機成分26が含有されることによって、有機繊維の層を含む絶縁体22の強度を高めることができる。無機成分26としては、例えば酸化物、および窒化物等を用いることができる。

40

#### 【0037】

酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{TiO}_2$ 等)、ゼオライト ( $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (式中、MはNa、K、CaおよびBa等の金属原子、nは金属陽イオン $\text{M}^{n+}$ の電荷に相当する数、xおよびyは、 $\text{SiO}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ のモル数であり  $2 \leq x \leq 10$ 、 $2 \leq y \leq 10$ ) などが挙げられる。窒化物としては、例えばBN、AlN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ および $\text{Ba}_3\text{N}_2$ 等が挙げられる。

#### 【0038】

さらに、炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ )、ジルコン ( $\text{ZrSiO}_4$ )、炭酸塩 (例えば、 $\text{MgCO}_3$ および $\text{CaCO}_3$ 等)、硫酸塩 (例えば、 $\text{CaSO}_4$ および $\text{BaSO}_4$ 等)、およびこれ

50

らの複合体（例えば磁器の一種である、ステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）、フォルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）および、コージェライト（ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ））などを無機成分として用いることができる。

【0039】

無機成分の形状は、特に制限されず、球状、鱗片状、多角状または繊維状等、任意の形状とすることができる。

【0040】

一般に、無機成分としては硬度の高いものを用いるのが好ましい。有機繊維の層に過度の圧力が加えられた場合には、層中の空孔は変形して潰れるおそれがある。無機成分が有機繊維の層とともに存在している場合には、この無機成分によって空孔の変形等を避けることができる。電解質の含浸性やイオン伝導性が低下することがなく、電池の耐久性が劣化することは避けられる。

【0041】

無機成分の粒径は、平均粒径が $5\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。こうした範囲内の平均径を有する無機成分が、有機繊維の層の全体積の40%未満程度で含有されていれば、所望の効果をを得ることができる。しかも、有機繊維の層の本来の効果は、何等損なわれることはない。

【0042】

無機成分26が含有されることによって、有機繊維の層23を含む絶縁体22の強度が高められる。例えば捲回型とする場合には曲げ性が良好となり、積層型とする場合においても、打ち抜きの際のエッジ部におけるダメージを軽減することができる。こうして、絶縁膜の剛性を保ちつつ、性能を維持することが可能となる。

【0043】

有機繊維の層23を含む絶縁体23の強度が高められることに加えて、無機成分26が含有されることによって、熱収縮に対する耐性も高めることができる。特に、無機成分26の材質として $-Al_2O_3$ を用いた場合には、有機繊維の層を含む絶縁体の耐熱性は、よりいっそう高められる。

【0044】

無機成分26を有機繊維の層23とともに含む絶縁体22は、例えば、上述したような手法により有機繊維の層23を形成しつつ、金属成分26をスプレーすることによって形成することができる。または、有機繊維の層23を形成する前の電極表面、あるいは形成された有機繊維の層23の上に無機成分26を散布することによって、無機成分26を含む絶縁体22を形成することもできる。

【0045】

実施形態に係る、有機繊維の層を含むセパレータは、有機繊維同士が交差した複数の接点を持ち、連続気孔又は独立気孔を有することが望ましい。接点を構成する有機繊維同士が結合されていないため、セパレータに引張り応力が加わると、有機繊維が交差している形態が変化して接点がほぐれる。その結果、有機繊維が引張り応力が加わった方向に揃う。つまり、セパレータに引張り応力が加わると、セパレータの内部構造が変化して応力を緩和するため、実施形態のセパレータは、引張り応力に対する破断強度が高く、延性に優れている。セパレータに引張り応力が加わった際のメカニズムを図14に示す。図14では、左側から時系列順に状態(I)、(II)、(III)が並んでいる。図14の一番左側の状態(I)に示すように、セパレータ51をAで示す方向に引っ張ると、状態(II)に示すように、有機繊維52の接点Bがほぐれる。次いで、状態(III)に示すように、大部分の有機繊維52の方向がA方向に揃う。このような一連の内部構造変化により、セパレータ51に加わる応力を緩和することができるため、セパレータ51の延性を改善することができる。その結果、セパレータの厚さを薄くした際、製造工程でのハンドリングや二次電池に振動が加わった際にセパレータが破断するのを回避することができるため、セパレータの厚さを薄くすることができる。その結果、電池体積に占めるセパレータの体積比率

10

20

30

40

50



を小さくすることができるため、電池のエネルギー密度を向上することができる。また、正極と負極の電極間距離を短くすることができるため、電池のインピーダンスを低く抑えることができる。

#### 【0046】

接点の数は、セパレータの厚さ方向の断面における単位面積当たり15（個/100 $\mu\text{m}^2$ ）以上120（個/100 $\mu\text{m}^2$ ）以下の範囲にすることが望ましい。これにより、セパレータである有機繊維の層の厚さを1 $\mu\text{m}$ 以上21 $\mu\text{m}$ 以下の範囲にした際の、二次電池の自己放電を少なくすることができる。より好ましい範囲は、30（個/100 $\mu\text{m}^2$ ）以上120（個/100 $\mu\text{m}^2$ ）以下の範囲である。

#### 【0047】

負極活物質は、チタン酸リチウムを含むものが好ましい。チタン酸リチウムを含む負極活物質によると、セパレータの厚さを薄く、かつ気孔率を高くした際の内部短絡を防止することができる。すなわち、 $\text{Li}/\text{Li}^+$ の自然電位を0Vとした場合、炭素材料の電位は約+0.2V（vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）となる。電池に過電圧をかけた場合、負極の電位は0.5V（vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）程度下がるため、炭素材料を含む負極の電位は $\text{Li}/\text{Li}^+$ の自然電位を下回り、負極に $\text{Li}$ デンドライトが析出する。このため、セパレータの厚さを薄くし、かつ気孔率を高くすると、 $\text{Li}$ デンドライトがセパレータを貫通して正極と接する内部短絡を生じる恐れがある。一方、チタン酸リチウムを含む負極は、+1.55V（vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）の電位を有するため、過電圧がかかった場合でも $\text{Li}/\text{Li}^+$ の自然電位を下回することは原理的にありえず、セパレータの厚さを薄くし、かつ気孔率を高くした際の内部短絡を回避することができる。

#### 【0048】

以上説明した理由により、チタン酸リチウムを含む負極は、厚さ方向の断面における単位面積当たり15（個/100 $\mu\text{m}^2$ ）以上120（個/100 $\mu\text{m}^2$ ）以下の範囲の接点を有する厚さが8 $\mu\text{m}$ 以上21 $\mu\text{m}$ 以下の有機繊維層を含むセパレータを用いた際の、内部短絡の問題を回避することができる。このため、上記接点と厚さを有するセパレータは、チタン酸リチウムを含む負極を備えた二次電池の自己放電を抑制することができる。

#### 【0049】

また、実施形態によれば、外縁を有する集電体と、集電体の外縁から突出し集電体と一体に形成されたタブと、集電体の少なくとも片面に担持された活物質含有層とを含む電極を含む二次電池が提供される。電極は、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極として用いられる。二次電池は、有機繊維の層を含むセパレータを含む。有機繊維の層は、活物質含有層上と、タブの厚さ方向と垂直な表面上の活物質含有層の端面と交差する部分とに堆積される。この電極を図15～図20を参照して説明する。

#### 【0050】

図15に示すように、電極53は、帯状の集電体53aと、集電体53aの両面に担持された活物質含有層53bと、集電体53aの一辺（図15の場合、一方の長辺）から突出し、活物質含有層が非形成の集電体からなる集電タブ53cとを含む。有機繊維の層54は、両方の活物質含有層53bの主面（活物質含有層53bの厚さ方向と垂直な表面）上と、電極53の集電タブ53cが突出した第1の端面61と、電極53の第1の端面61の反対側に位置する第2の端面62と、集電タブ53cの厚さ方向と垂直な表面（主面）上の活物質含有層53bと交差する部分64とに堆積されている。有機繊維の層54は、図15において斜線で示される層で、継ぎ目がなく、シームレス構造を有している。

#### 【0051】

図15に示す電極53によると、集電タブ53cの主面上の第1の端面61と交差する部分64に堆積された有機繊維の層54が集電タブ53cに密着しているため、セパレータの電極からの剥離を抑制することができ、電極と対向電極間の内部短絡を低減することができる。特に、図15に示す電極53によると、両方の活物質含有層53bの主面上と、電極53の第1の端面61と、電極53の第2の端面62と、集電タブ53cの主面上の活物質含有層53bと交差する部分64とに、有機繊維の層54が継ぎ目を持たない状

10

20

30

40

50

態（シームレス構造）で堆積しているため、二次電池を自動車等の車両に搭載することにより二次電池に振動が加わった際や、充放電を繰り返し行った際にも、セパレータの電極からの剥離を抑制することができ、電極と対向電極間の内部短絡を低減することができる。

#### 【0052】

図16に示す電極53は、集電タブの形状が図15に示すものと異なる例である。電極53は、帯状の集電体53aと、集電体53aの両面に担持された活物質含有層53bと、集電体53aの一辺（図16の場合、一方の長辺）から間隔を開けて突出し、活物質含有層が非形成の集電体からなる複数の集電タブ53dとを含む。有機繊維の層54は、両方の活物質含有層53bの主面上と、電極53の集電タブ53dが突出した第1の端面61と、電極53の第1の端面61の反対側に位置する第2の端面62と、各集電タブ53dの主面上の活物質含有層53bと交差する部分64aと、各集電タブ53dの側面上の集電体53aの端面と交差する部分64bとに堆積されている。有機繊維の層54は、図15において斜線で示される層で、継ぎ目がなく、シームレス構造を有している。

#### 【0053】

図16に示す電極53によると、集電タブ53dの主面上の活物質含有層53bと交差する部分64aに堆積された有機繊維の層54が集電タブ53に密着しているため、セパレータの電極からの剥離を抑制することができ、電極と対向電極間の内部短絡を低減することができる。特に、図16に示す電極53によると、両方の活物質含有層53bの主面上と、電極53の第1の端面61と、電極53の第2の端面62と、各集電タブ53dの主面上の活物質含有層53bと交差する部分64aと、各集電タブ53dの側面上の集電体53aの端面と交差する部分64bとに、有機繊維の層54が継ぎ目を持たない状態（シームレス構造）で堆積しているため、二次電池を自動車等の車両に搭載することにより二次電池に振動が加わった際や、充放電を繰り返し行った際にも、セパレータの電極からの剥離を抑制することができ、電極と対向電極間の内部短絡を低減することができる。

#### 【0054】

図15及び図16に示す電極53では、第1の端面と交差する第3の端面（短辺に平行な端面）63と、第3の端面63の反対側に位置する第4の端面に有機繊維の層54を堆積させなかったが、第3の端面63及び第4の端面の少なくとも一方に有機繊維の層54を堆積させても良い。

#### 【0055】

図15及び図16に示す電極53は、正極、負極、あるいは正極及び負極の双方に用いることができる。正極または負極のみに電極53を用いる場合、対向電極として、図4（a）の負極18か、図4（b）の負極18または正極20か、図4（b）の正極20を使用することができる。

#### 【0056】

電極53を負極として用いる場合、集電体53a及び集電タブ53c、53dを、アルミニウム、アルミニウム合金及び銅よりなる群から選択される少なくとも一種の導電材料から形成することが望ましい。これにより、集電タブの表面粗さを、活物質含有層の表面粗さよりも小さくすることができるため、セパレータが電極から剥離するのを防止する効果をより高くすることができる。図17に示すように、集電タブ53cの表面粗さが、活物質含有層53bの表面粗さよりも小さいと、有機繊維56と集電タブ53cとの接触面積が、有機繊維56と活物質含有層53bとの接触面積よりも大きくなるため、有機繊維の層54と電極53との密着強度を高めることができる。ここで、表面粗さには、算術平均粗さ（Ra）、最大山高さ（Rp）、最大高さ粗さ（Rz）のいずれかで測定した値を用いることができる。

#### 【0057】

電極53を負極として用いる場合、負極活物質は、チタン酸リチウムを含むものが好ましい。チタン酸リチウムを含む負極活物質は、充放電反応に伴う膨張収縮が、特許文献4に記載の錫酸化物に比して小さいため、活物質の結晶構造の崩壊を防止することができる。

。よって、集電タブ53dの主面上の活物質含有層53bと交差する部分64に有機繊維の層54を堆積すると共に、チタン酸リチウムを含む負極活物質を用いることにより、二次電池に振動が加わった際、及び、充放電を繰り返した際に、セパレータが負極から剥離するのを防止することができる。チタン酸リチウムの一次粒子の平均粒径を0.001~1μmの範囲にすることが望ましい。これにより、表面の平坦性の優れた負極活物質含有層が得られるため、有機繊維の層54と負極物質含有層との密着性を向上することができる。セパレータの負極からの剥離防止効果をより高めることができる。また、集電体53a及び集電タブ53c、53dを、アルミニウム、アルミニウム合金及び銅よりなる群から選択される少なくとも一種の導電材料から形成することにより、有機繊維の層54と集電タブ53c、53dとの密着性を向上することができる。

10

#### 【0058】

図18に示すように、電極53（第1の電極）には、セパレータで被覆されていない対向電極（第2の電極）57を対向させることができる。対向電極57は、帯状の集電体57aと、集電体57aの両面に担持された活物質含有層57bと、集電体57aの一辺から突出し、活物質含有層が非形成の集電体からなる集電タブ57cとを含む。集電タブ53cの厚さ方向Tと垂直な表面（主面）上の活物質含有層53bと交差する部分64に堆積された有機繊維の層54は、対向電極57の活物質含有層57bと対向している。この有機繊維の層54の面積Sは、対向電極57との対向面積以上にすることが望ましい、これにより、電極53と対向電極57間の内部短絡を確実に防止することができる。

#### 【0059】

電極53において、有機繊維の層54の電極53からの剥離強度は4N以上、より好ましくは6N以上であることが望ましい。これにより、セパレータの電極53からの剥離防止効果をより高めることができる。剥離強度は、レオテック株式会社製の型番がRT-2020D-D-CWの測定装置またはこれと同等の機能を有する装置を用いて測定することができる。

20

#### 【0060】

前記範囲の剥離強度を有する電極53は、例えば、エレクトロスピンニング法により作製することが可能である。エレクトロスピンニング法では、紡糸ノズルに印加された電圧により原料溶液が帯電すると共に、原料溶液からの溶媒の揮発により原料溶液の単位体積当たりの帯電量が増加する。溶媒の揮発とそれに伴う単位体積当たりの帯電量の増加が連続して生じることで、紡糸ノズルから吐出された原料溶液は長手方向に延び、ナノサイズの有機繊維として電極に堆積する。有機繊維と電極間には、ノズルと電極間の電位差によりクーロン力が生じる。よって、ナノサイズの有機繊維により電極との接触面積を増加させることができ、この有機繊維をクーロン力により電極上に堆積することができるため、セパレータの電極からの剥離強度を高めることが可能となる。剥離強度は、例えば、溶液濃度、サンプル・ノズル間距離等を調節することにより制御することが可能である。

30

#### 【0061】

電極53は、図19に示すように、第1の端面と交差する第3の端面58を絶縁テープ59のような絶縁部材で被覆しても良い。絶縁テープ59は、第3の端面58のみならず、第3の端面58の反対側に位置する第4の端面にも貼ることができる。第3の端面58及び第4の端面は、捲回電極群における電極の巻き始め端部もしくは巻き終わり端部に相当するものである。第3の端面58または第4の端面を絶縁テープ59で被覆することにより、有機繊維の層54で被覆されていない端面を絶縁テープ59で被覆することができるため、対向電極との内部短絡をより確実に防止することができる。絶縁テープ59には、例えば、ポリイミドテープ、カプトンテープを使用することができる。なお、図20は、絶縁テープ59で被覆する前の第3の端面58を示した斜視図である。

40

#### 【0062】

電極53において、有機繊維の層54は、有機繊維が交差し、その交差している形態が引張り応力により変化する接点を有することが望ましい。これにより、二次電池に振動が加わったり、充放電に伴う膨張収縮等により電極に応力が加わった際、電極の応力に追従して有機繊維の層54が変形しやすくなるため、剥離防止効果をより高めることができる

50

。

## 【0063】

二次電池中のセパレータの物性（気効率、接点数等）は、二次電池から以下の方法で取り出したセパレータに対して行うことができる。二次電池を完全に放電させた後、もしくはAr等の不活性ガス雰囲気中で缶、もしくはラミネートフィルム製容器を開封し、電極構造体（電極群）を取り出す。セパレータを正極及び負極から剥がした後、セパレータを溶剤（例えばジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC））で洗浄することにより、セパレータに付着した非水電解液を除去する。次いで、セパレータを乾燥し、測定に供する。

## 【0064】

セパレータの厚さは、二次電池の缶もしくはラミネートフィルム製容器から取り出した電極構造体（電極群）に樹脂埋め処理を行った後、測定することができる。

## 【0065】

本実施形態に係る二次電池は、積層型および捲回型のいずれであってもよい。

## 【0066】

図6には、積層型の二次電池の外観の斜視図を示す。図示する二次電池10は、外装部材として、例えば、ラミネートフィルムにより形成された扁平な矩形箱状の外装部材12を有し、その内部に、電解質としての非水電解液と共に積層型の電極構造体14が収納されている。外装部材12の一端面から正極端子16aおよび負極端子16bが外部に延出している。これらの正極端子16aおよび負極端子16bは、電極構造体14を構成する正極および負極にそれぞれ接続されている。

## 【0067】

電解質としては、一般的には非水電解質が用いられる。非水電解質としては、電解質を有機溶媒に溶解することにより調整される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。液状非水電解質は、例えば電解質を0.5 mol/l以上、2.5 mol/l以下の濃度で有機溶媒に溶解することによって、調製することができる。

## 【0068】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミトリチウム $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 等のリチウム塩、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 $\text{LiPF}_6$ が最も好ましい。

## 【0069】

有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ピニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等の鎖状カーボネートや、テトラヒドロフラン（THF）、2メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）、ジオキソラン（DOX）等の環状エーテルや、ジメトキシエタン（DME）、ジエトエタン（DEE）等の鎖状エーテルや、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、アセトニトリル（AN）、およびスルホラン（SL）等が挙げられる。こうした有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

## 【0070】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサ이드（PEO）等を挙げることができる。

## 【0071】

なお、非水電解質として、リチウムイオンを含有した常温熔融塩（イオン性融体）、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。

## 【0072】

図7に示すように電極構造体14は複数の電極セル24を含み、各電極セル24においては、正極18と負極20とは、有機繊維の層を含む絶縁体22によって電氣的に絶縁されている。絶縁体22は、負極20の表面に直接形成された有機繊維の層を含み、すでに説明したような材料を用いて、すでに説明したような手法によって形成することができる。図示する例においては、有機繊維の層を含む絶縁体22は、負極20の表面に直接形成されているが、正極18の表面に直接形成されたものでもよい。上述したように、有機繊維の層の厚さは12 $\mu$ m未満と薄くすることができる。これによって、絶縁体22の厚さは低減されて電極セル24の積層数を増やすことが可能となるので、電池容量が低下することはない。

#### 【0073】

各正極18は、アルミニウム等の箔からなる矩形状の正極集電体18aと、正極集電体18aの両面に担持された正極活物質層18bとを有している。正極活物質層18bは、正極集電体18aの全面に渡って形成されている。各正極18は、正極集電体18aの外縁、例えば、側縁からほぼ垂直に突出した集電用の正極タブ18cを有している。この正極タブ18cは、正極集電体18aと同一材料により正極集電体18aと一体に成形され、切れ目や繋ぎ目なく正極集電体から延出している。

#### 【0074】

各負極20は、アルミニウム等の箔からなる矩形状の負極集電体20aと、負極集電体20aの両面に担持された負極活物質層20bとを有している。負極活物質層20bは、負極集電体20aの全面に渡って形成されている。各負極20は、負極集電体20aの外縁、例えば、側縁からほぼ垂直に突出した集電用の負極タブ20cを有している。負極タブ20cは、負極集電体20aと同一材料により負極集電体20aと一体に成形され、切れ目や繋ぎ目なく負極集電体から延出している。負極タブ20aは、正極タブ18cと同一側に突出しているとともに、負極集電体20aの長手方向に関して、正極タブ18cと反対側に設けられている。

#### 【0075】

電極構造体は、図8に示されるように、正極タブ18cおよび負極タブ20cを除いた周囲が有機繊維の層を含む絶縁体27で覆われていてもよい。周囲を覆う有機繊維の層27は、正極18と負極20とを隔てる絶縁体22の場合と同様の材料を用いて、同様の手法により形成することができる。電極等の下地の表面に原料を供給して直接形成するので、電極構造体の表面においても、有機繊維の層を含む絶縁体27を形成することが可能となった。

#### 【0076】

積層型の電極構造体は、通常、打ち抜きの工程を経て製造される。打ち抜きの際には、集電体を構成する金属箔の切子が発生して、ショートを引き起こす原因となる。図8に示されるように、正極タブ18cおよび負極タブ20cを除いた周囲が有機繊維の層を含む絶縁体27で覆われることによって、ショートの発生を回避することができ、電池としての安全性を高めることができる。

#### 【0077】

有機繊維の層を含む絶縁体27は、図9の斜視図に示されるように、正極タブ18cおよび負極タブ20cを除いた電極セル24の全表面を覆うこともできる。このように電極セル24の表面を絶縁体で覆うことによって、電極セルの安全性を容易に高めることができる。しかも、こうした構造の場合には、電極面のあわせズレの許容範囲が拡大するだけでなく、電極、集電体の切り子の影響を受け難いことからショート発生確率を下げることもできる。また、電極エッジにおけるショートを回避できるといった利点もある。

#### 【0078】

図10には、捲回型の二次電池の分解斜視図を示す。図示する捲回電極30は、偏平形状の捲回体36と、複数の集電タブ37a、37bと、2対の集電板38、39とを備えている。捲回体36は、帯状の負極34、セパレーター33a、帯状の正極35、およびセパレーター33bを含む。セパレーター33aは、負極34の表面に直接形成された有

10

20

30

40

50

機繊維の層を含む。セパレーター 33 b は、帯状の部材であるが、正極 35 の表面に直接形成された有機繊維の層としてもよい。捲回体 36 は、負極 34、セパレーター 33 a、正極 35、およびセパレーター 33 b が順次配置された積層体が捲回された構造体であることができる。

【0079】

セパレーター 33 a に含まれる有機繊維の層は、すでに説明したような材料を用いて、すでに説明したような手法により負極 34 の表面に形成することができる。上述したように、有機繊維の層の厚さは  $12\text{ }\mu\text{m}$  未満と薄くすることができる。これによって、セパレーター 33 a の厚さが低減されて積層体の巻き数を増やすことが可能となるので、電池容量が低下することはない。

10

【0080】

こうした捲回電極 30 は、電池容器 41 のなかに液密に収容され、非水電解質が含浸される。電池容器 31 の内面は絶縁層（図示せず）で被覆され、捲回電極 30 と電池容器 41 との間が絶縁される。捲回電極 30 は、集電部材としての集電板 38、39 が電池容器 41 の主面側になるように容器 41 内に配置される。負極集電板 38 はリード部材（図示せず）を介して負極端子 44 a に接続される。同様に、正極集電板 39 はリード部材（図示せず）を介して正極端子 44 b に接続される。

【0081】

負極端子 44 a および正極端子 44 b は、絶縁性のハーメチックシール部材（図示せず）を介して蓋 43 にそれぞれ取り付けられる。蓋 43 の外周は、容器開口 41 a の周壁に溶接される。

20

【0082】

捲回体 36 は、図 11 に示されるように、負極 34 および正極 35 の端面が有機繊維の層を含む絶縁体 47 で覆われていてもよい。この有機繊維の層 47 は、負極 34 表面にセパレーター 33 a として設けられる有機繊維の層と同様の材料を用いて、同様の手法により形成することができる。捲回体のエッジが絶縁体で覆われた構造であるので、エッジにけるショートの発生は回避され、電池としての安全性を高めることができる。

【0083】

以下に具体例を示す。

【0084】

30

（実施例 1）

負極として、アルミニウム箔からなる集電体上に、チタン酸リチウムを含む負極活物質層が設けられた電極を用意した。チタン酸リチウムの一次粒子の平均粒径は  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  であった。この負極上に、エレクトロスピンニング法によって有機繊維の層を形成した。

【0085】

有機材料としては、PVdF を用いた。この PVdF を、溶媒としての DMAc に 20 質量%の濃度で溶解して、有機繊維の層を形成するための原料溶液を調製した。得られた原料溶液を、定量ポンプを使用して  $5\text{ }\mu\text{l/min}$  の供給速度で紡糸ノズルから負極表面に供給した。高電圧発生器を用いて、紡糸ノズルに  $20\text{ kV}$  の電圧を印加し、この紡糸ノズル 1 本で  $100\times 200\text{ mm}$  の範囲を動かしながら有機繊維の層を形成した。

40

【0086】

SEM による観察の結果、形成された有機繊維の層の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、有機繊維の太さは  $50\text{ nm}$  以下であることが確認された。また、気孔率は 85% 以上であることが、水銀圧入法により確認された。

【0087】

得られた有機繊維の層について、その表面と電極接触面とを SEM により観察したところ、2 つの表面状態には大きな差はみられなかった。このことから、電極接触面においても有機繊維の層中の空孔は良好に存在することが確認された。

【0088】

次に、簡易セルを作製して電池性能を評価した。

50

## 【0089】

負極として、アルミニウム箔からなる集電体上に、チタン酸リチウムを含む負極活物質層が設けられた電極を用意し、正極としては、アルミニウム箔からなる集電体上に、コバルト酸リチウムを含む正極活物質層が設けられた電極を用意した。

## 【0090】

有機繊維の層を形成するための原料溶液は、有機材料としてのPVdFを、溶媒としてのDMAcに20質量%の濃度で溶解して調製した。

## 【0091】

得られた原料溶液を用いて、前述と同様の条件により、負極の表面に有機繊維の層を形成した。有機繊維の層は、エレクトロスピンニングによる膜形成時間を変更して2種類を作製した。具体的には、エレクトロスピンニングによる膜形成時間は、30分および60分とした。

10

## 【0092】

SEM観察の結果から、形成された有機繊維の層の厚さはいずれも10 $\mu$ m以下であり、繊維層を形成する繊維全体の体積の40%は径50nm程度であることが確認された。SEMによる測長と繊維膜形成時の観察から、有機繊維の長さは少なくとも1mm以上であることが推測される。得られた有機繊維の層の上に正極を配置して、所定のサイズに打ち抜いて電極構造体を得た。室温で一晩真空乾燥した後、露点-80以下のグローブボックス内に1日放置した。

## 【0093】

20

これを、電解液とともに電池容器に収容して、本実施形態のサンプルセル1およびサンプルセル2を得た。用いた電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)にLiPF<sub>6</sub>を溶解させたものである。

## 【0094】

さらに、従来のポリエチレンセパレーターを用いた以外は同様の構成で、比較例1のセルを作製した。ここで用いたポリエチレンセパレーターの厚さは20 $\mu$ m程度である。

## 【0095】

サンプルセルおよび比較例1のセルについて初充電特性を測定し、その結果を図12に示す。初充電特性は、充電レート1Cでポテンショスタットを用いた測定により求めた。図12中、曲線a, b, およびcは、それぞれサンプルセル(30分)、サンプルセル(60分)、および比較セルについての結果である。

30

## 【0096】

曲線cに示されるように、ポリエチレンセパレーターを用いた比較例1のセルでは、レートを上げるにしたがって容量が低下し、8Cでは約3.1mAhまで低下している。これに対して、エレクトロスピンニング膜を有する実施形態のサンプルセル(曲線a, b)では、容量の低下が比較例1のセルの場合よりも小さい。

## 【0097】

なお、サンプルセル(30分)に用いたセパレータ(以下、実施例1aのセパレータ)は、気孔率が93%で、厚さ方向の断面における単位面積当たりの接点数が46(個/100 $\mu$ m<sup>2</sup>)であった。一方、サンプルセル(60分)に用いたセパレータ(以下、実施例1bのセパレータ)は、気孔率が86%で、厚さ方向の断面における単位面積当たりの接点数が89(個/100 $\mu$ m<sup>2</sup>)であった。

40

## 【0098】

接点数の測定方法は次の通りである。セパレータを厚さ方向に沿って切断した際に得られる断面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を撮影する。実施例1bのセパレータのSEM写真を図21の に示す。SEM写真の任意の22箇所について、5 $\mu$ m四方の接点数を測定し、得られた結果から、100 $\mu$ m<sup>2</sup>当りの接点数を算出する。図21の は、図21の に示すSEM写真の5 $\mu$ m四方の領域の拡大写真である。

## 【0099】

接点が、有機繊維の交差形態が引張り応力により変化するものであることの確認は、セ

50

パレータを引っ張った後にSEM観察することで可能である。

【0100】

本実施形態においては、セパレーターとして用いられるのはエレクトロスピンニング膜であり、この膜は、膜厚が薄く気孔率の高い。このため、イオン移動効率が向上して電解液の欠乏層が生じず、セパレーターでのインピーダンス上昇が発生しにくくなり、結果として初充電効率が上昇したものと推測される。

【0101】

なお、充放電スピードを変更させてどの程度の充放電が可能かを評価して、レート特性を確認したところ、レート特性にも向上が確認された。セパレーターの膜厚が薄く気孔率が高いことは、初充電容量の上昇のみならず、レート特性の向上にも関連する。

10

【0102】

サンプルセルおよび比較例1のセルについて自己放電特性を測定し、その結果を図13に示す。自己放電特性は、ポテンショスタットを用いた測定により求めた。

【0103】

図13に示されるように、セルロスセパレーターを用いた比較例1のセルでは、自己放電により、48時間後の電圧は0.7Vに低下している。

【0104】

これに対して、エレクトロスピンニング膜を有する実施形態のサンプルセルは、自己放電が抑制されていることがわかる。特に、エレクトロスピンニング膜(60分)を有するサンプルセル2の場合には、75時間後においても2V以上の電圧が保持されている。

20

【0105】

本実施形態においては、エレクトロスピンニング膜が形成されているので、電極面のあわせのズレやエッジの露出などは実質的に防止されることになる。自己放電特性の向上は、こうした要因によるものと推測される。

【0106】

電極上に固定支持された有機繊維の層をセパレーターとして有するので、本実施形態により、電池容量の低下が抑制され、初充電容量および自己放電特性に優れた二次電池が得られた。

【0107】

(実施例2)

実施例1bのセパレータの延性を測定し、その結果を図22に示す。また、厚さが30μmで、気孔率が80%のセルロス繊維製不織布からなるセパレータを比較例2のセパレータとして用意した。比較例2のセパレータは、市販品で、コンデンサ等で一般的に使用されているものである。比較例2のセパレータの延性を実施例1bと同様な条件で測定し、その結果を図22に併記する。

30

【0108】

図22から明らかなように、実施例1bのセパレータは、引張応力が2MPaを超えた時点で破断したのに対し、比較例2のセパレータは、1MPa未満の引張応力で破断を生じた。この結果から、実施例1bのセパレータは、比較例2のセパレータの約12倍の延性を有することがわかる。

40

【0109】

実施例1b及び比較例2のセパレータの表面をSEM観察し、実施例1bのセパレータの表面のSEM写真を図23に、比較例2のセパレータの表面のSEM写真を図24~26に示す。

【0110】

図23のSEM写真から明らかなように、実施例1bのセパレータを構成する有機繊維の接点は、有機繊維同士が接する、有機繊維同士が重なる、あるいは有機繊維同士が絡み合うというように、化学結合が介在せず、有機繊維間の物理的又は機械的な結合によって形成されたものである。よって、実施例1bのセパレータに引張応力を加えると、有機繊維の接点がほぐれ、有機繊維の方向が引張り方向に揃うため、破断し難く、実施例1bの

50



セパレータは延性に優れている。一方、図24～26のSEM写真から明らかなように、比較例2のセルロース繊維製不織布からなるセパレータでは、セルロース繊維間の化学結合によって接点が形成されており、接点において、セルロース繊維が固定されている。このため、比較例2のセパレータに引張応力を加えると、接点を基点にしてセルロース繊維が伸び、破断に至る。よって、比較例2のセパレータの延性は、セルロース繊維そのものの強度に依存するため、実施例に比して劣る。

【0111】

実施例1b及び比較例2のセパレータにレオテック株式会社製の型番がRT-2020D-D-CWの測定装置を用いて剥離強度を測定した。比較例2のセパレータは、実施例1の方法で作製した負極に圧着させた後、測定を行った。実施例1bのセパレータと負極間の剥離強度は24Nであるのに対し、比較例2のセパレータと負極間の剥離強度は検出下限以下であった。

10

【0112】

(実施例3)

エレクトロスピンニングによる膜形成時間を表1に示すように変更すること以外は、実施例1で説明したのと同様な条件で負極の表面に有機繊維の層を形成した。有機繊維の層は、図15に示す形態とした。また、負極において、集電タブの表面粗さはRaが0.31 $\mu$ m, Rzが3.34 $\mu$ m、負極活物質含有層の表面粗さはRaが1.23 $\mu$ m, Rzが15.74 $\mu$ mで、集電タブの表面粗さが負極活物質含有層の表面粗さよりも小さかった。得られた例11～20の有機繊維層の厚さ、有機繊維の太さ、太さ350nm以下の有機繊維の繊維層を形成する繊維全体の体積比率、空孔の平均孔径、気孔率、厚さ方向の断面における単位面積当たりの接点数を下記表1に示す。

20

【表 1】

	膜形成時間 (分)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	有機繊維 太さ( $\text{nm}$ )	太さ350nm以下 有機繊維比率 (%)	空孔の 平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	接点数 (個/ $100\mu\text{m}^2$ )
例11	5	5	300	84	0.64	93	20
例12	9	5	300	82	0.35	85	35
例13	20	5	300	81	0.15	76	80
例14	30	5	300	80	0.10	70	119
例15	6	6	300	84	0.53	93	20
例16	8	8	300	84	0.4	93	20
例17	13.5	13.5	300	84	0.24	93	20
例18	14	14	300	84	0.23	93	20
例19	17	17	300	84	0.18	93	20
例20	21	21	300	84	0.15	93	20

表1

## 【0113】

得られた例11～20の有機繊維層一体負極を用い、実施例1と同様にしてサンプルセル11～20を作製した。

## 【0114】

サンプルセル11～20について、ポテンショスタットを用いた測定により自己放電量( $\text{mAh/day}$ )を測定した。測定条件は、以下の通りである。貯蔵前のSOC(充電状態)が100%で、貯蔵温度が25℃で、貯蔵時間が7日間であった。

## 【0115】

サンプルセル11～14の結果を図27に、サンプルセル15～20の結果を図28に示す。図27では、サンプルセル11の自己放電量( $\text{mAh/day}$ )の最大値を1とし

10

20

30

40

50

て、その他の自己放電量を示した。また、図 28 では、サンプルセル 15 の自己放電量 ( $\text{mA h / day}$ ) の最大値を 1 として、その他の自己放電量を示した。

【0116】

図 27 から明らかなように、厚さを一定にした場合、接点数が 30 (個 /  $100 \mu\text{m}^2$ ) 以上 120 (個 /  $100 \mu\text{m}^2$ ) 以下の例 12 ~ 14 のサンプルセルは、自己放電量が、接点数が 30 (個 /  $100 \mu\text{m}^2$ ) 未満の例 11 のサンプルセルに比して小さい。また、図 28 から明らかなように、気孔率及び接点数を一定にした場合、厚さが 8 ~  $21 \mu\text{m}$  の例 16 ~ 20 のサンプルセルは、自己放電量が、厚さが  $8 \mu\text{m}$  未満の例 15 のサンプルセルに比して小さい。

【0117】

接点は、例えば、エレクトロスピニング法により形成可能である。図 29 ~ 図 32 に示す参考例 1 ~ 3 及び実施例 3 のセパレータの表面の SEM 写真は、繊維の配置をわかりやすくするためにエレクトロスピニング時間を数秒間に短縮して形成したセパレータを撮影したものである。図 29 に示す参考例 1 のセパレータは、複数の極細繊維が樹脂粒子に結合された 3 次元立体構造を有する。図 30 に示す参考例 2 のセパレータは、有機繊維の太さにばらつきがある。図 31 に示すセパレータは、太い有機繊維と細い有機繊維とが混在している。これら参考例 1 ~ 3 のセパレータでは、粒子状もしくは太くなった部分が固定されてしまうため、セパレータに引張り応力を加えた際、接点の有機繊維が交差している形態に変化が生じにくい。一方、図 32 に例示されるように、有機繊維の太さが細く、かつ均一であると、セパレータに引張り応力を加えた際、接点の有機繊維が交差している形態が変化する。太さが細く、かつ均一な有機繊維の層は、エレクトロスピニング法における溶液濃度、サンプル - ノズル間距離等を調整することで得られる。

【0118】

また、実施例 3 の例 11 ~ 20 のサンプルセルについて、充放電後、サンプルセルを分解し、セパレータの被覆状態を確認した。図 33 に示すように、正極からセパレータを剥離し、負極上にセパレータが存在するか否かを目視で確認したところ、いずれのサンプルセルも、充放電後も負極がセパレータで覆われていることを確認できた。

【0119】

(実施例 4)

負極として、アルミニウム箔からなる集電体上に、チタン酸リチウムを含む負極活物質層が設けられた図 15 に示す電極を実施例 1 と同様な方法で用意した。この負極上に、エレクトロスピニング法によって有機繊維の層を形成した。有機繊維の層は、図 15 に示す形態とした。また、負極において、集電タブの表面粗さは  $R_a$  が  $0.31 \mu\text{m}$ 、 $R_z$  が  $3.34 \mu\text{m}$ 、負極活物質含有層の表面粗さは  $R_a$  が  $1.23 \mu\text{m}$ 、 $R_z$  が  $15.74 \mu\text{m}$  で、集電タブの表面粗さが負極活物質含有層の表面粗さよりも小さかった。

【0120】

有機材料としては、ポリイミドアミドを用いた。このポリイミドアミドを、溶媒としての DMAc に 15 質量 % の濃度で溶解して、有機繊維の層を形成するための原料溶液を調製した。得られた原料溶液を、定量ポンプを使用して  $100 \mu\text{l / min}$  の供給速度で紡糸ノズルから負極表面に供給した。高電圧発生器を用いて、紡糸ノズルに  $30 \text{ kV}$  の電圧を印加し、この紡糸ノズル 1 本で  $100 \times 200 \text{ mm}$  の範囲を動かしながら有機繊維の層を形成した。

【0121】

SEM による観察の結果、形成された有機繊維の層の厚さは、 $10 \mu\text{m}$  であり、太さが  $350 \text{ nm}$  以下の有機繊維が、繊維層を形成する繊維全体の体積に占める比率は 80 % であった。また、気孔率は 85 % で、空孔の平均孔径が  $0.4 \mu\text{m}$  であることが、水銀圧入法により確認された。さらに、厚さ方向の断面における単位面積当たりの接点数が 80 (個 /  $100 \mu\text{m}^2$ ) であることが実施例 1 と同様な方法により確認された。

【0122】

得られた有機繊維層堆積負極を用い、実施例 1 と同様にしてサンプルセルを作成した。

比較例 3 のサンプルセルとして、比較例 2 のセパレーターを用いた以外は、実施例 1 と同様の構成のものを用意した。

【 0 1 2 3 】

実施例 4 のサンプルセルおよび比較例 3 のセルについて、実施例 3 と同様な条件で測定した自己放電特性を図 3 4 に、実施例 1 と同様な方法で測定したレート特性を図 3 5 に示す。レート特性は、1 C での放電容量を 1 0 0 % とし、5 C、1 0 C、2 0 C、4 0 C、6 0 C での放電容量を表した。

【 0 1 2 4 】

図 3 4 から明らかなように、実施例 4 のサンプルセルは、貯蔵時間に対する電圧変化が比較例 3 のセルよりも小さく、自己放電特性に優れている。また、図 3 5 から明らかなように、実施例 4 のサンプルセルは、放電レートを大きくした際の放電容量維持率が比較例 3 のセルよりも大きく、レート特性に優れている。また、実施例 4 のサンプルセルについて、充放電後、サンプルセルを分解し、正極からセパレータを剥離し、負極上にセパレータが存在するか否かを目視で確認したところ、充放電後も負極がセパレータで覆われていることを確認できた。

【 0 1 2 5 】

以上述べた少なくとも一つの実施形態及び実施例の二次電池によれば、タブの厚さ方向と垂直な表面上の活物質含有層の端面と交差する部分に堆積された有機繊維の層を含むため、セパレータの電極からの剥離を抑制することができる。また、実施形態及び実施例の二次電池によれば、有機繊維が交差し、その交差している形態が引張り応力により変化する接点を有する有機繊維の層を含むため、セパレータの延性を向上することができる。その結果、エネルギー密度が高く、インピーダンスの低い二次電池を提供することができる。

【 0 1 2 6 】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行なうことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[ 1 ] 外縁を有する集電体と、前記集電体の外縁から突出し前記集電体と一体に形成されたタブと、前記集電体の少なくとも片面に担持された活物質含有層とを含む電極を、正極及び負極のうちの少なくとも一方の電極として含む二次電池であって、

前記活物質含有層上と、前記タブの厚さ方向と垂直な表面上の前記活物質含有層の端面と交差する部分とに堆積された有機繊維の層を含むセパレータを備えることを特徴とする二次電池。

[ 2 ] 前記有機繊維の層は、前記電極の前記タブが突出している第 1 の端面及び前記電極の前記第 1 の端面の反対側に位置する第 2 の端面のうち少なくとも一方の端面にさらに堆積されていることを特徴とする [ 1 ] 記載の二次電池。

[ 3 ] 前記電極は前記正極または前記負極からなる第 1 の電極であり、前記二次電池は、前記第 1 の電極と前記セパレータを介して対向する第 2 の電極をさらに含み、

前記交差部分に堆積された前記有機繊維の層は、前記第 2 の電極との対向面積以上の面積を有することを特徴とする [ 1 ] または [ 2 ] に記載の二次電池。

[ 4 ] 前記有機繊維の層の前記電極からの剥離強度は 4 N 以上であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 5 ] 前記電極は負極であり、前記集電体は、アルミニウム、アルミニウム合金及び銅よりなる群から選択される少なくとも一種の導電材料から形成され、前記タブの表面粗さは前記活物質含有層の表面粗さよりも小さいことを特徴とする [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記

10

20

30

40

50

載の二次電池。

[ 6 ] 前記活物質含有層は、チタン酸リチウムを含むことを特徴とする[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 7 ] 前記チタン酸リチウムの一次粒子の平均粒径は、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする[ 6 ] に記載の二次電池。

[ 8 ] 前記電極は、前記タブが突出している第 1 の端面と、前記第 1 の端面と交差する第 3 の端面及び第 4 の端面とを有し、前記第 3 の端面及び前記第 4 の端面のうち少なくとも一方の端面を被覆する絶縁部材をさらに含むことを特徴とする[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 9 ] 前記有機繊維の層は、有機繊維が交差し、その交差している形態が引張り応力により変化する接点を有することを特徴とする[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 10 ] 外装容器と、前記外装容器内に収容された電極構造体および電解質とを具備し前記電極構造体は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを含み、

前記セパレータは、前記正極および前記負極の少なくとも一方の上に堆積された有機繊維の層を含み、前記有機繊維の層は、有機繊維が交差し、その交差している形態が引張り応力により変化する接点を有することを特徴とする二次電池。

[ 11 ] 前記有機繊維の層は、 $12 \mu\text{m}$  未満の厚さを有することを特徴とする[ 10 ] に記載の二次電池。

[ 12 ] 前記有機繊維の層を構成する繊維体積の 30 % 以上は、太さ  $1 \mu\text{m}$  以下の有機繊維によって占められることを特徴とする[ 10 ] または[ 11 ] に記載の二次電池。

[ 13 ] 前記有機繊維は、長さ  $1 \text{mm}$  以上、太さ  $1 \mu\text{m}$  以下であり、前記有機繊維の層を構成する繊維体積の 30 % 以上は、太さ  $50 \text{nm}$  以下の有機繊維によって占められることを特徴とする[ 10 ] または[ 11 ] に記載の二次電池。

[ 14 ] 前記有機繊維の層は、1 本の有機繊維で構成されることを特徴とする[ 13 ] に記載の二次電池。

[ 15 ] 前記有機繊維の層は、平均孔径が  $5 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$  の空孔を有し、気孔率が 5 ~ 90 % であることを特徴とする[ 10 ] 乃至[ 14 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 16 ] 前記有機繊維の層は、気孔率 80 % 以上であることを特徴とする[ 15 ] に記載の二次電池。

[ 17 ] 前記有機繊維の材質は、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、セルロース、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリケトン、ポリスルホン、およびポリビニルアルコールからなる群から選択されることを特徴とする[ 10 ] 乃至[ 16 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 18 ] 前記有機繊維は、表面にカチオン交換基を有することを特徴とする[ 10 ] 乃至[ 17 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 19 ] 前記絶縁体は、無機成分をさらに含むことを特徴とする[ 10 ] 乃至[ 18 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 20 ] 前記有機繊維の層の厚さ方向の断面における単位面積当たりの前記接点の数が、 $15 (\text{個} / 100 \mu\text{m}^2)$  以上  $120 (\text{個} / 100 \mu\text{m}^2)$  以下の範囲であることを特徴とする[ 10 ] 乃至[ 19 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 21 ] 前記有機繊維の層は、 $1 \mu\text{m}$  以上  $21 \mu\text{m}$  以下の厚さを有することを特徴とする[ 20 ] に記載の二次電池。

[ 22 ] 前記負極は、チタン酸リチウムを含むことを特徴とする[ 10 ] 乃至[ 21 ] のいずれかに記載の二次電池。

[ 23 ] 前記正極は、外縁を有する正極集電体と、前記正極集電体の外縁から突出し正極集電体と一体に形成された正極タブと、前記セパレータに接する側で正極集電体上に担持された正極活物質層とを有し、

前記負極は、外縁を有する負極集電体と、前記負極集電体の外縁から突出し負極集電体と一体に形成された負極タブと、前記セパレータに接する側で負極集電体上に担持された

10

20

30

40

50

負極活物質層とを有し、

前記負極活物質層は、一次粒子の平均粒径が  $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲内のチタン酸リチウムを含むことを特徴とする[10]乃至[22]のいずれかに記載の二次電池。

[24] 前記正極は、外縁を有する正極集電体と、前記正極集電体の外縁から突出し正極集電体と一体に形成された正極タブと、前記セパレータに接する側で前記正極集電体上に担持された正極活物質層とを有し、

前記負極は、外縁を有する負極集電体と、前記負極集電体の外縁から突出し負極集電体と一体に形成された負極タブと、前記セパレータに接する側で前記負極集電体上に担持された負極活物質層とを有し、

前記正極タブおよび前記負極タブを除いた前記電極構造体の表面は、前記有機繊維の層で覆われていることを特徴とする[10]乃至[22]のいずれかに記載の二次電池。

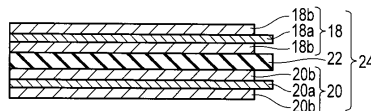
【符号の説明】

【0127】

10...二次電池； 12...外装部材； 14...電極構造体； 16a...正極端子  
16b...負極端子； 18...正極； 18a...正極集電体； 18b...正極活物質層  
18c...正極タブ； 20...負極； 20a...負極集電体； 20b...負極活物質層 2  
0c...負極タブ； 22...絶縁体； 23...有機繊維の層； 24...電極セル  
26...無機成分； 27...有機繊維の層を含む絶縁体； 30...巻回電極  
33a...有機繊維の層を含む絶縁体（セパレーター）； 33b...セパレーター  
34...負極； 35...正極； 36...巻回体； 37a...集電タブ  
37b...集電タブ； 38...集電板； 39...集電板； 41...電池容器  
41a...容器開口； 43...蓋； 44a...負極端子； 44b...正極端子  
47...有機繊維の層を含む絶縁体。

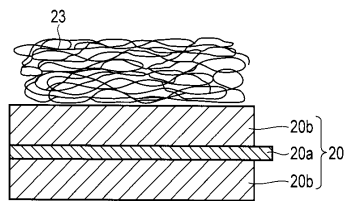
【図1】

図1



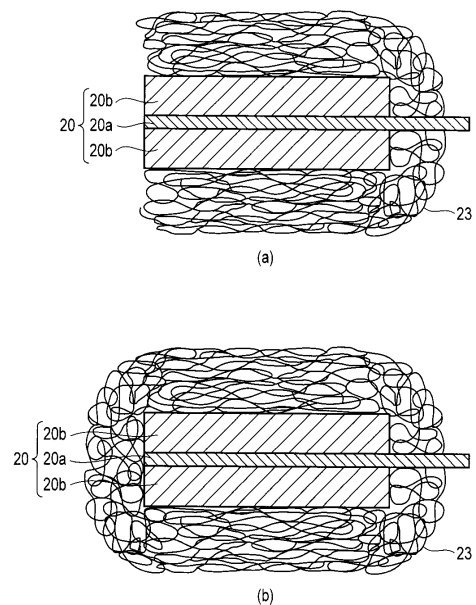
【図2】

図2



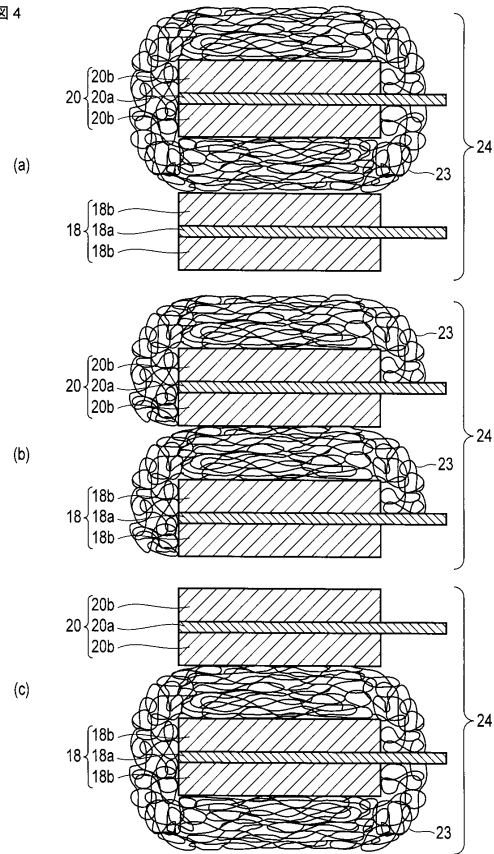
【図3】

図3



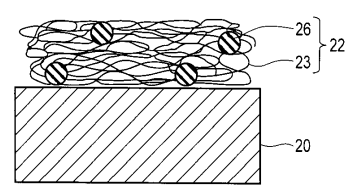
【図 4】

図 4



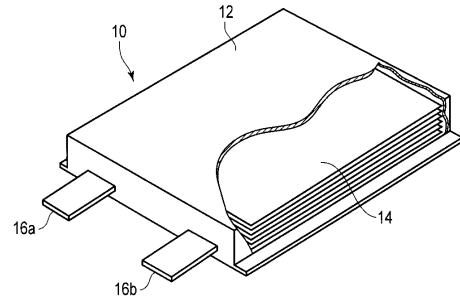
【図 5】

図 5



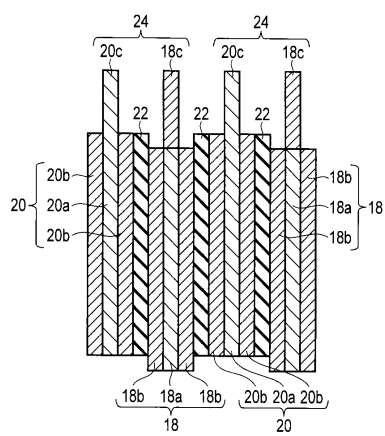
【図 6】

図 6



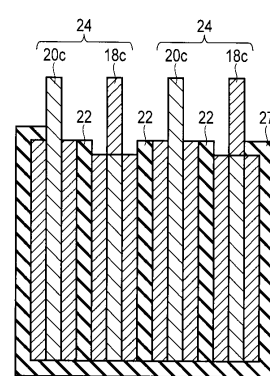
【図 7】

図 7



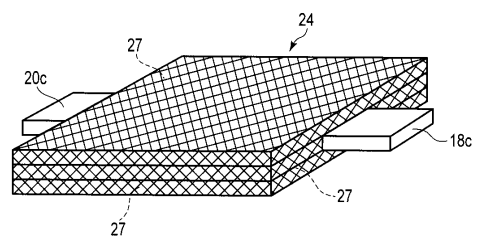
【図 8】

図 8



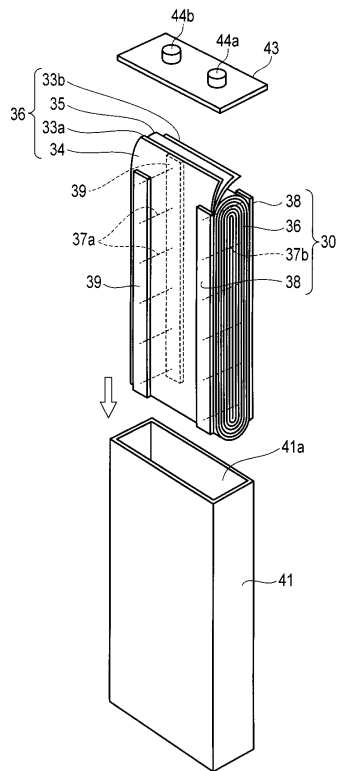
【図 9】

図 9



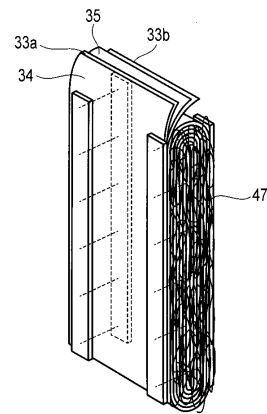
【図 10】

図 10



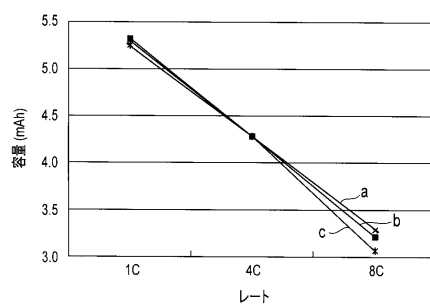
【図 11】

図 11



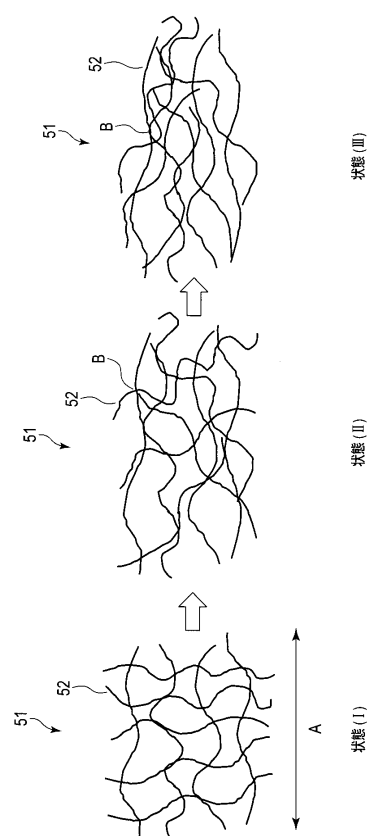
【図 12】

図 12



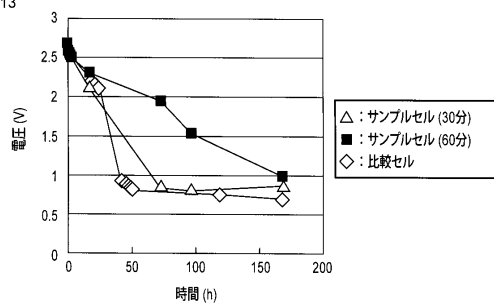
【図 14】

図 14



【図 13】

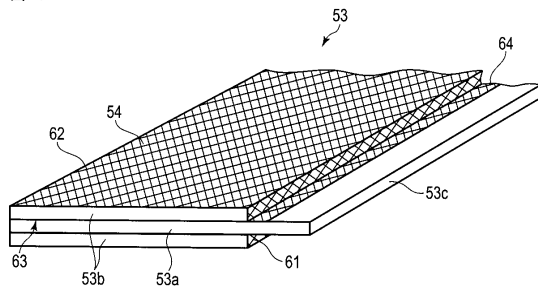
図 13





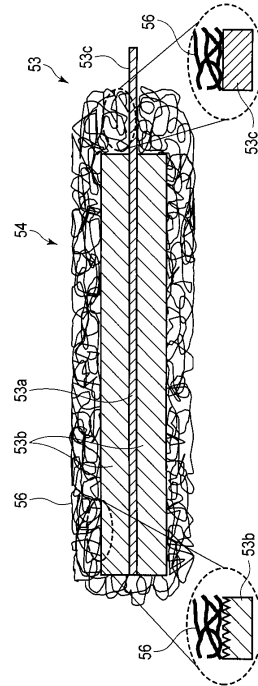
【 図 1 5 】

图 15



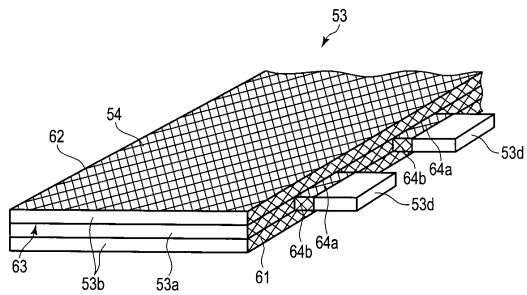
【圖 17】

图 17



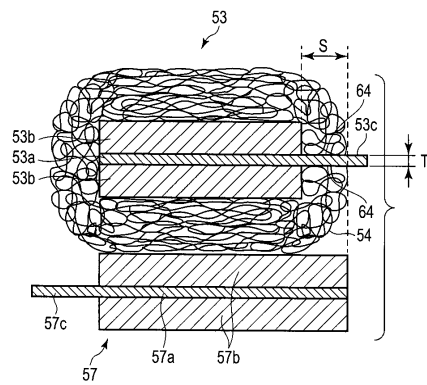
【 図 1 6 】

图 16



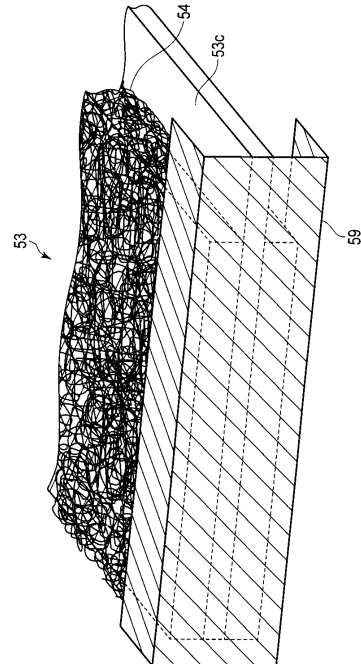
【 図 1 8 】

图 18



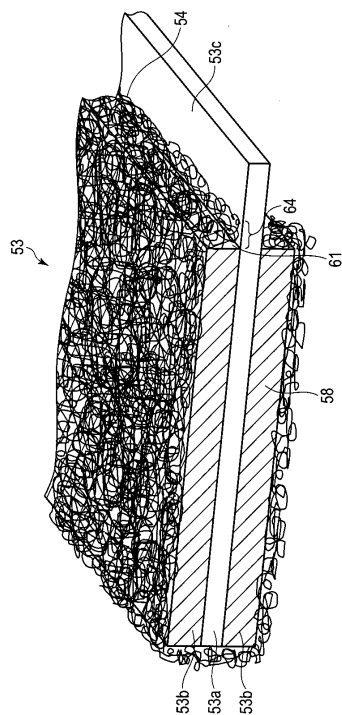
【 図 1 9 】

☒ 19



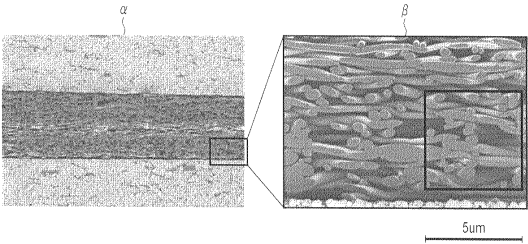
【図 20】

図 20



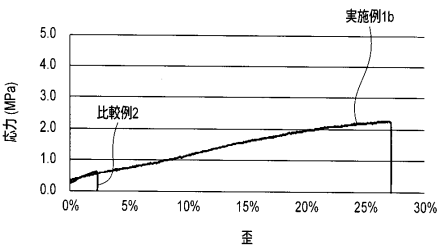
【図 21】

図 21



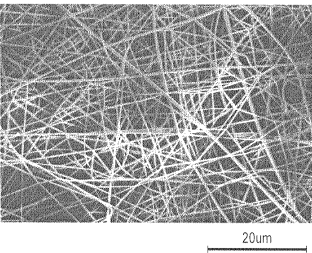
【図 22】

図 22



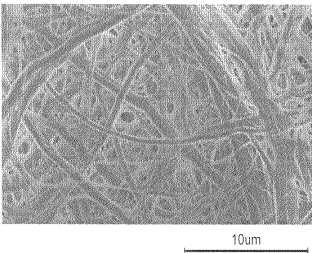
【図 23】

図 23



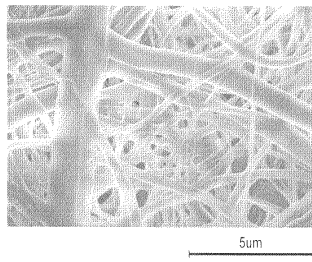
【図 24】

図 24



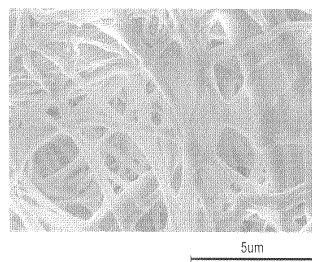
## 【図 25】

図 25



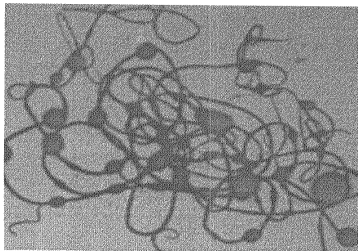
## 【図 26】

図 26



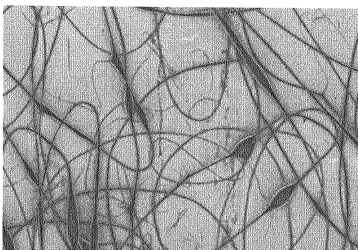
## 【図 29】

図 29



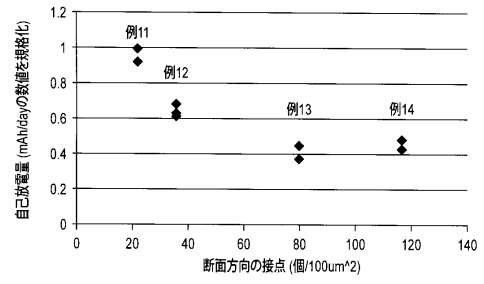
## 【図 30】

図 30



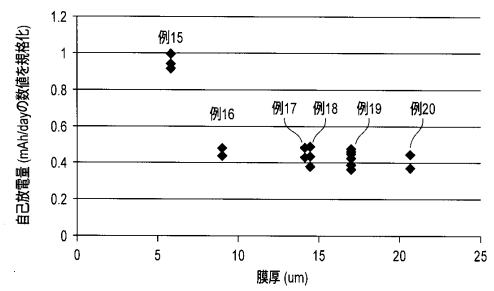
## 【図 27】

図 27



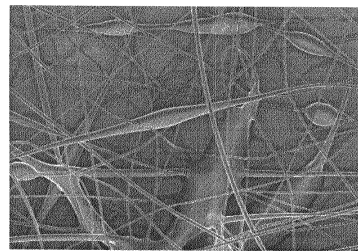
## 【図 28】

図 28



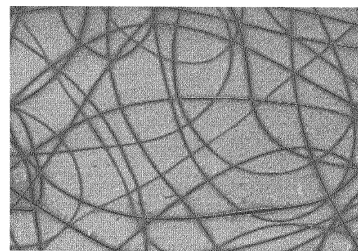
## 【図 31】

図 31



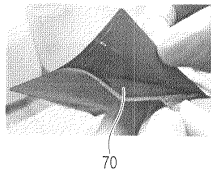
## 【図 32】

図 32



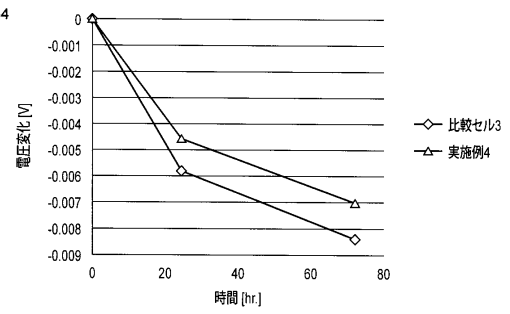
## 【図 33】

図 33



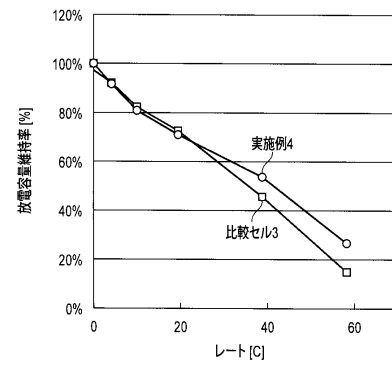
## 【図 34】

図 34



## 【図 35】

図 35



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 4/485 (2010.01)		H 0 1 M 4/131
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 4/485
H 0 1 M 10/058 (2010.01)		H 0 1 M 10/052
		H 0 1 M 10/058

(74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克

(74)代理人 100158805  
弁理士 井関 守三

(74)代理人 100172580  
弁理士 赤穂 隆雄

(74)代理人 100179062  
弁理士 井上 正

(74)代理人 100124394  
弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807  
弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073  
弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 植松 育生  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 速水 直哉  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 桜井 直明  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開2003-109654(JP,A)  
特開2012-033314(JP,A)  
特開2012-033312(JP,A)  
特開2011-243344(JP,A)  
特開2012-132121(JP,A)  
特開2006-092829(JP,A)  
特開2011-207149(JP,A)  
特開2012-064366(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 6