

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7006614号
(P7006614)

(45)発行日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(24)登録日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131	
H 0 1 M	4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133	
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	

請求項の数 10 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-547710(P2018-547710)	(73)特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(86)(22)出願日	平成29年10月25日(2017.10.25)	(74)代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/038477	(74)代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(87)国際公開番号	WO2018/079585	(72)発明者	前田 勝美 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(87)国際公開日	平成30年5月3日(2018.5.3)	(72)発明者	田村 宜之 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
審査請求日	令和2年9月3日(2020.9.3)	(72)発明者	柴 美香 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2016-211715(P2016-211715)		
(32)優先日	平成28年10月28日(2016.10.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極、及びそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池用の電極であって、リチウムイオンを吸蔵放出可能な電極活物質と多孔質ガラス粒子を含み、該多孔質ガラス粒子の空孔容積が0.1から2ml/gであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項2】

前記電極は、前記電極活物質として、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ 、 $0<z<1$)、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($x+y+z=1$) からなる群から選ばれた少なくとも1種の正極活物質を含む正極である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項3】

前記正極における活物質層の塗布量が $100g/m^2$ 以上である請求項2に記載の電極。

【請求項4】

前記電極は、前記電極活物質として、黒鉛、熱処理黒鉛、カーボンブラック、ハードカーボンからなる群から選ばれた少なくとも1種の負極活物質を含む負極である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項5】

前記負極における活物質層の塗布量が $60g/m^2$ 以上である請求項4に記載の電極。

【請求項6】

前記多孔質ガラス粒子の平均粒子径が0.2から30 μmであることを特徴とする請求項1ないし5の何れか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項7】

前記多孔質ガラス粒子の添加量が、前記電極活物質の総質量の0.2～10質量%であることを特徴とする請求項1ないし6の何れか1項に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項8】

リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池において、前記正極及び負極の少なくとも一方が、請求項1ないし7の何れか1項に記載の電極であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【請求項9】

前記非水電解液の電解質塩が、ヘキサフルオロリン酸リチウムとリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドからなる、請求項8に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項10】

前記非水電解液が、さらにジフルオロリン酸リチウムを含むことを特徴とする、請求項8又は9に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電極及びそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い、自己放電が小さい、長期信頼性に優れる等の利点により、ノート型パソコンや携帯電話等の小型電子機器などの電池として実用化されている。また、近年では、電気自動車用蓄電池や家庭用蓄電池、電力貯蔵用蓄電池としてリチウムイオン二次電池の開発が進んでいる。

【0003】

リチウムイオン二次電池においては、正極活物質としてリチウムを含むリチウム複合金属酸化物、負極活物質として黒鉛等の炭素材料が用いられている。また、電解液として、鎖状又は環状カーボネート系溶媒にLiPF₆等のリチウム塩を電解質とした溶解したものが用いられている。

30

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池においては、エネルギーの高密度化とともに、高エネルギー密度の電池を用いた場合でも短時間で充電できる充電レート特性に優れた電池の要請があり、充電レート特性の改善が検討されている。

【0005】

しかし、非水電解液を用いた高エネルギー密度の二次電池においては、エネルギーの高密度化にともない正極及び負極の電極活物質層の膜厚が厚くなる。このため、電極中の電解液の含浸性の低下を起し、その結果、二次電池の充電レート特性が低下する問題があった。

40

【0006】

これらの問題を解決するために、例えば、活物質層に多数の独立した穴を形成する方法が開示されており、穴の形成方法としては、ピンやドリルを活物質層に挿入することで穴を形成することが行われている。(特許文献1、及び2)。

【0007】

また、特許文献3には、電極合剤層中のバインダーの一部を熱分解させて、合剤層内に空孔を形成する方法が開示されている。

【0008】

一方、非水電解液二次電池の電池容量の減少の抑制を図るために、非水電解液二次電池内

50

の何れかの部分に水分吸着剤を添加することが特許文献 4 に提案されている。水分吸着剤として、ゼオライト、活性アルミナ、活性炭、シリカゲル、多孔性ガラス等が例として挙げられている。さらに、特許文献 5 には、熔融塩を電解質として用いた二次電池において、細孔を有する多孔体を電極に用い、該細孔内に熔融塩電解質を有するようにすることで、低温域における充放電容量を高めることができると開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開 2007 - 250510 号公報

特開 2015 - 95329 号公報

特開 2011 - 134691 号公報

特開 2001 - 126766 号公報

特開 2014 - 191904 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献 1 から 3 に記載の方法では、穴を形成する工程が必要となり、製造プロセスが複雑化するともに、製造コストも高くなる。

特許文献 4 では水分吸着剤の添加により電池内の水分量を著しく低減化させることができ、これによって、非水電解液二次電池の放電容量維持率の低下を抑制できるとされている。しかしながら、水分吸着剤の性状や充電レート特性については特に言及がない。特許文献 5 では、多孔体の平均細孔径についての言及はあるものの、細孔容積についての言及はない。また、充電レート特性に関する言及はない。

【0011】

本発明の目的は、製造プロセスの複雑化、コストの高騰を抑え、高い充電レート特性を有するリチウムイオン二次電池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】

【0012】

本発明の一態様によるリチウムイオン二次電池用電極は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な電極活物質と多孔質ガラス粒子を含み、該多孔質ガラス粒子の空孔容積が 0.1 から 2 ml/g であることを特徴とする。

【0013】

また、本発明の別の態様によるリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池において、正極と負極の少なくとも一方が上記構成の電極であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明の一態様によれば、リチウムイオン二次電池用電極において、上記のように電極に多孔質ガラスを含有することで、電解液が多孔質ガラスの空孔内に保持され、それによってリチウムイオンが電極内をスムーズに移動できるようになる。そのため、優れた充電レート特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】リチウムイオン電池用電極の模式的断面図であり、(a) は従来構造の例を、(b) は多孔質ガラス粒子を添加した本発明の例を示す。

【図 2】本発明のリチウムイオン二次電池の一例の構成を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、正極または負極が、

10

20

30

40

50

特定の多孔質のガラス粒子を含有することで、リチウムイオン二次電池が充電レート特性に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0017】

即ち、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池用電極は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な電極活物質と空孔容積が $0.1 \sim 2 \text{ ml/g}$ である多孔質ガラス粒子とを含む。

【0018】

図1(a)は、多孔質ガラス粒子添加前の電極の模式的断面図であり、図1(b)は多孔質ガラス粒子添加後の電極の模式的断面図を示す。活物質層1は集電体2上に形成されている。図1(a)では電極活物質1Aが密に充填されていることで電解液3の含浸性が低い。一方、図1(b)では多孔質ガラス粒子4が添加されていることで、電極活物質間の間隔が広くなり、電解液3の含浸性が改善されると共に、多孔質ガラス粒子4の空孔内にも電解液3が保持されることで、電解液3の活物質層1内への保持量が格段に向上している。特に高エネルギー密度の二次電池において、電極の厚膜化による電解液の含浸性の低下を抑制することで、レート特性の大幅な改善が期待できる。

空孔容積が上記範囲内であれば、電極中への電解液の含浸性、及び保持性が改善され、レート特性の向上効果が得られる。

【0019】

本発明で使用の多孔質ガラスとは、 SiO_2 を主成分とするシリカガラスであり、多孔質で球状のガラス粒子が用いられる。特に、シリカゲルやシリカゾルのような微細な1次粒子が凝集して得られた2次粒子は、1次粒子間の空孔に電解液を保持することができる点で好ましい。

【0020】

本発明に係るリチウムイオン電池用電極（正極及び負極の少なくとも一方）は、上記多孔質ガラス粒子の一種又は二種以上を含むことができる。また、前記多孔質ガラス粒子の添加量（含有量）は、電極活物質の総質量に対して $0.2 \sim 10$ 質量%の範囲にあることが好ましく、 $0.5 \sim 5$ 質量%がより好ましい。

また、多孔質ガラス粒子の平均粒径は、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。また、多孔質ガラス粒子は、使用する電極活物質の平均粒径に対して、2倍以下であることが好ましく、1倍以下がより好ましく、0.7倍以下が特に好ましい。

さらに多孔質ガラス粒子の空孔容積は、 $0.5 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ の範囲であることが好ましい。

【0021】

以下に、本発明の実施形態による正極、負極、及びそれを用いたリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

【0022】

<正極>

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池用の正極は、正極活物質と上記多孔質ガラス粒子と正極用結着剤を含む正極活物質層が正極集電体上に形成されたものを用いることができる。

【0023】

正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を使用できる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ が挙げられる。また、正極活物質として、 LiFePO_4 等のリチウム含有オリビン型リン酸塩を使用できる。

【0024】

10

20

30

40

50

また、これらのリチウム複合金属酸化物において、化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの等も挙げられる。Li過剰のリチウム複合金属酸化物としては、 $Li_{1+a}Ni_xMn_yO_2$ ($0 < a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、 $Li_{1+a}Ni_xMn_yM_zO_2$ ($0 < a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, Mは、CoまたはFe)、 $LiNiCoAlO_2$ ($1 < x < 1.2$, $y + z = 1$, $0 < y < 0.7$, $0 < z < 0.2$)等が挙げられる。

【0025】

さらに、サイクル特性や安全性の向上、また高い充電電位での使用を可能にするため、リチウム複合金属酸化物の一部を他の元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、La等の少なくとも1種以上の元素で置換したり、酸素の一部をSやFで置換したり、またはこれらの元素を含有する化合物で正極表面を被覆することもできる。

【0026】

本実施形態におけるリチウム複合金属酸化物の具体的な組成としては、例えば、 $LiMnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM111と略記)、 $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ (NCM433と略記)、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523と略記)、 $LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$ (NCM532と略記)、 $LiFePO_4$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.4}Ni_{0.4}O_2$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 、 $Li_{1.19}Mn_{0.52}Fe_{0.22}O_{1.98}$ 、 $Li_{1.21}Mn_{0.46}Fe_{0.15}Ni_{0.15}O_2$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.4}Fe_{0.4}O_2$ 、 $Li_{1.21}Mn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.2}O_2$ 、 $Li_{1.26}Mn_{0.37}Ni_{0.22}Ti_{0.15}O_2$ 、 $LiMn_{1.37}Ni_{0.5}Ti_{0.13}O_4$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}O_2$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}O_2$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.45}Al_{0.05}O_{3.9}F_{0.05}$ 、 $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{1.25}Ti_{0.15}O_4$ 、 $Li_{1.23}Fe_{0.15}Ni_{0.15}Mn_{0.46}O_2$ 、 $Li_{1.26}Fe_{0.11}Ni_{0.11}Mn_{0.52}O_2$ 、 $Li_{1.2}Fe_{0.20}Ni_{0.20}Mn_{0.40}O_2$ 、 $Li_{1.29}Fe_{0.07}Ni_{0.14}Mn_{0.57}O_2$ 、 $Li_{1.26}Fe_{0.22}Mn_{0.37}Ti_{0.15}O_2$ 、 $Li_{1.29}Fe_{0.07}Ni_{0.07}Mn_{0.57}O_2$ 、 $Li_{1.30}Fe_{0.04}Ni_{0.07}Mn_{0.61}O_2$ 、 $Li_{1.2}Ni_{0.18}Mn_{0.54}Co_{0.08}O_2$ 、 $Li_{1.23}Fe_{0.03}Ni_{0.03}Mn_{0.58}O_2$ 等が一例として挙げられる。

【0027】

また、上記のようなりチウム複合金属酸化物を2種以上混合して使用してもよく、例えば、NCM532またはNCM523とNCM433とを9:1~1:9の範囲(典型的な例として、2:1)で混合して使用したり、NCM532またはNCM523と $LiMnO_2$ や $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ とを9:1~1:9の範囲で混合して使用したりすることもできる。

【0028】

前記組成式で表されるリチウム複合金属酸化物の合成方法は特に制限されず、公知の酸化物の合成方法が適用可能である。

正極活物質は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0029】

正極活物質を含む正極活物質層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助剤を添加してもよい。導電補助剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト類

10

20

30

40

50

、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類が挙げられる。導電補助剤は、複数の種類を適宜混合して用いてもよい。導電補助剤の量は、正極活物質 100 質量% に対して、1 ~ 10 質量% が好ましい。

【0030】

正極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデンやビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド - テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。また、スチレン - ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を正極用結着剤として用いてもよい。特に、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンを正極用結着剤として使用することが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」との観点から、正極活物質 100 質量部に対して 2 ~ 10 質量部が好ましい。

10

【0031】

正極集電体としては、一般的なものを任意に用いることができるが、例えば、アルミニウム箔やステンレス製のラス板等を用いることができる。

正極は、例えば、正極活物質と、多孔質ガラス粒子と、結着剤と、必要に応じて導電補助剤等の助剤を含む混合物に N - メチルピロリドン等の溶媒を加えて混練してスラリーを調製し、これをドクターブレード法やダイコーター法等によって集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じて加圧することによって作製できる。

20

正極活物質層の塗布量は、高エネルギー密度を達成する上で、100 g / m² 以上が好ましい。

【0032】

< 負極 >

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池用の負極は、例えば、負極活物質と上記多孔質ガラス粒子と、結着剤を含む負極活物質層が負極集電体上に形成されたものを用いることができる。結着剤によって、負極活物質と集電体間、負極極活物質同士が結着される。

【0033】

負極活物質としては、リチウム金属や、リチウムとの合金化が可能な金属または合金、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な酸化物、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な炭素質材料等が挙げられる。

30

リチウムとの合金化が可能な金属または合金としては、例えば、単体ケイ素、リチウム - シリコン合金、リチウム - スズ合金等が挙げられる。

また、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な酸化物としては、例えば、シリコン酸化物、五酸化ニオブ (Nb₂O₅)、リチウムチタン複合酸化物 (Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄)、二酸化チタン (TiO₂) 等が挙げられる。

また、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な炭素質材料としては、例えば、グラファイト (人造黒鉛、天然黒鉛)、カーボンブラック (アセチレンブラック、ファーネスブラック)、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、ハードカーボン等の炭素質材料が挙げられる。

40

【0034】

負極活物質は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

これらの中でもサイクル特性及び安定性が良好でさらに連続充電特性も優れている点で、炭素質材料が好ましい。

【0035】

炭素質材料としては、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物を好適に用いることができる。ここで、結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。

50

一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。負極活物質中の炭素質材料の含有率は、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、2質量%以上30質量%以下とすることがより好ましい。

【0036】

炭素質材料としては、WO2015/146900に記載の熱処理した黒鉛材料（熱処理黒鉛）も用いることができる。ここで用いる原料の黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛を用いることができる。人造黒鉛は、コークス等を黒鉛化して得られた通常の製品を使用することができる。また、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）ともいわれるメソフェーズ小球体を黒鉛化したものでも良い。また、人造黒鉛は2000～3200の範囲で熱処理したものを
10
用いることもできる。このような原料黒鉛は、充填効率や混合性、成形性等の点から、粒子状のものを
用いることができる。粒子の形状としては、球状、楕円球状、鱗片状（フレーク状）が挙げられる。一般的な球状化処理を行ってもよい。そしてこの原料の黒鉛材料を酸化雰囲気中で第1の熱処理した後、不活性ガス雰囲気中で、第1の熱処理工程よりも高い温度で第2の熱処理をすることで熱処理した黒鉛材料が得られる。

【0037】

黒鉛材料の酸化雰囲気下での第1の熱処理は、通常、常圧下では400～900の温度範囲から選択できる。また、熱処理時間は30分から10時間程度の範囲である。酸化雰囲気としては、酸素、二酸化炭素、空気などが挙げられる。また、酸素濃度や圧力を適宜調整することもできる。
20

【0038】

第1の熱処理に続いて、不活性ガス雰囲気中で第2の熱処理を行う。第2の熱処理は、第1の熱処理よりも高い温度で行い、通常、常圧下では800～1400の温度範囲から選択できる。その熱処理時間は1時間から10時間程度の範囲である。不活性ガス雰囲気としては、Ar等の希ガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気とすることができる。第2の熱処理後、水洗し、乾燥を行って清浄化することができる。

【0039】

第1及び第2の熱処理工程は、同じ加熱炉内で連続して行うことができる。その場合、第1の熱処理工程の酸化雰囲気を不活性ガスで置換してから、第2の熱処理温度まで加熱する。また、2つの加熱炉を連続して配置して、別々に行うこともできる。さらに、第1の熱処理工程と第2の熱処理工程の間に、形成されたチャンネルの表面状態に影響しない限りは、ある程度の時間を空けてもよく、また、水洗・乾燥などの別工程を挟んでもよい。
30

【0040】

原料の黒鉛材料の平均粒径は、充放電時の副反応を抑えて充放電効率の低下を抑える点から、1μm以上が好ましく、2μm以上がより好ましく、5μm以上がさらに好ましく、入出力特性の観点や電極作製上の観点（電極表面の平滑性等）から、40μm以下が好ましく、35μm以下がより好ましく、30μm以下がさらに好ましい。ここで、平均粒径は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒径（メジアン径：D50）を意味する。
40

【0041】

また、容量の点からは、ケイ素を含む負極活物質が好ましい。ケイ素を含む負極活物質としては、例えば、シリコンやシリコン化合物等が挙げられる。シリコンとしては、例えば、単体ケイ素が挙げられる。シリコン化合物としては、例えば、シリコン酸化物、ケイ酸塩、ニッケルシリサイドやコバルトシリサイドなどの遷移金属とケイ素との化合物などが挙げられる。
40

【0042】

シリコン化合物には、負極活物質自体の繰り返し充放電に対する膨脹収縮を緩和する機能があり、充放電サイクル特性の観点からシリコン化合物がより好ましい。また、シリコン化合物の種類によってはシリコン間の導通を確保する機能も有する。このような観点から、シリコン化合物としてシリコン酸化物が好ましい。
50

【0043】

シリコン酸化物は、特に限定されるものではないが、例えば、 SiO_x ($0 < x < 2$) で表されるものを用いることができる。シリコン酸化物は、Liを含んでもよく、Liを含むシリコン酸化物としては、例えば $SiLi_yO_z$ ($y > 0$ 、 $2 > z > 0$) で表されるものを用いることができる。また、シリコン酸化物は微量の金属元素や非金属元素を含んでも良い。シリコン酸化物は、例えば、窒素、ホウ素およびイオウの中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1~5質量%含有することができる。微量の金属元素や非金属元素を含有することで、シリコン酸化物の電気伝導性を向上させることができる。また、シリコン酸化物は結晶であってもよく、非晶質であってもよい。

【0044】

また負極活物質としては、ケイ素を含む負極活物質（好ましくはシリコン又はシリコン酸化物）と、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料を含むものも用いることができる。炭素質材料は、ケイ素を含む負極活物質（好ましくはシリコンやシリコン酸化物）と複合化させた状態で含有させることもできる。炭素質材料は、シリコン酸化物と同様に、負極活物質自体の繰り返し充放電に対する膨脹収縮を緩和し、負極活物質であるシリコン間の導通を確保する機能を有する。したがって、ケイ素を含む負極活物質（好ましくはシリコン又はシリコン酸化物）と炭素質材料が共存することにより、より良好なサイクル特性が得られる。

【0045】

シリコンとシリコン化合物を含有する負極活物質の作製方法としては、次の方法が挙げられる。シリコン化合物としてシリコン酸化物を用いる場合には、例えば、単体ケイ素とシリコン酸化物を混合し、高温減圧下にて焼結させる方法が挙げられる。また、シリコン化合物として遷移金属とケイ素との化合物を用いる場合には、例えば、単体ケイ素と遷移金属を混合し、溶融させる方法や、単体ケイ素の表面に遷移金属を蒸着等により被覆する方法が挙げられる。

【0046】

上記で述べた作製方法において、さらに炭素との複合化を組み合わせることもできる。例えば、高温非酸素雰囲気下で有機化合物の気体雰囲気中に単体ケイ素とシリコン化合物の混合焼結物を導入し、有機化合物を炭化して、炭素からなる被覆層を形成する方法や、高温非酸素雰囲気下で単体ケイ素とシリコン化合物の混合焼結物と炭素の前駆体樹脂を混合し、前駆体樹脂を炭化して、炭素からなる被覆層を形成する方法が挙げられる。このようにして、単体ケイ素とシリコン化合物（例えばシリコン酸化物）からなる核の周囲に炭素からなる被覆層を形成することができる。これにより充放電に対する体積膨張の抑制及びサイクル特性のさらなる改善効果が得られる。

【0047】

負極活物質としてケイ素を含む負極活物質を用いる場合、シリコン、シリコン酸化物及び炭素質材料を含む複合体（以下、 $Si/SiO/C$ 複合体とも称す）が好ましい。さらに、シリコン酸化物は、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。アモルファス構造を有するシリコン酸化物は、他の負極活物質である炭素質材料やシリコンの体積膨張を抑制することができる。このメカニズムは明確ではないが、シリコン酸化物がアモルファス構造であることにより、炭素質材料と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推測される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。なお、シリコン酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エックス線回折測定（一般的なXRD測定）にて確認することができる。具体的には、シリコン酸化物がアモルファス構造を有しない場合には、シリコン酸化物に固有のピークが観測されるが、シリコン酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有する場合、シリコン酸化物に固有のピークがブロードとなって観測される。

【0048】

$Si/SiO/C$ 複合体において、シリコンは、その全部または一部がシリコン酸化物中

10

20

30

40

50

に分散していることが好ましい。シリコンの少なくとも一部をシリコン酸化物中に分散させることで、負極全体としての体積膨張をより抑制することができ、電解液の分解も抑制することができる。なお、シリコンの全部または一部がシリコン酸化物中に分散していることは、透過型電子顕微鏡観察（一般的なTEM観察）とエネルギー分散型X線分光法測定（一般的なEDX測定）を併用することで確認することができる。具体的には、サンプルの断面を観察し、シリコン酸化物中に分散しているシリコンに相当する部分の酸素濃度を測定し、酸化物となっていないことを確認することができる。

【0049】

Si/SiO/C複合体において、例えば、シリコン酸化物の全部または一部がアモルファス構造であり、シリコンはその全部または一部がシリコン酸化物中に分散している。このようなSi/SiO/C複合体は、例えば、特開2004-47404号公報で開示されているような方法で作製することができる。すなわち、Si/SiO/C複合体は、例えば、シリコン酸化物をメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下でCVD処理を行うことで得ることができる。このような方法で得られるSi/SiO/C複合体は、シリコンを含むシリコン酸化物からなる粒子の表面がカーボンで被覆された形態となる。また、シリコンはシリコン酸化物中にナノクラスター化している。

10

【0050】

Si/SiO/C複合体において、シリコン、シリコン酸化物および炭素質材料の割合は、特に制限されるものではない。シリコンは、Si/SiO/C複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることがより好ましい。シリコン酸化物は、Si/SiO/C複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることがより好ましい。炭素質材料は、Si/SiO/C複合体に対し、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは2質量%以上30質量%以下である。

20

【0051】

また、Si/SiO/C複合体は、単体ケイ素、シリコン酸化物及び炭素質材料の混合物であってもよく、単体ケイ素とシリコン酸化物と炭素質材料とをメカニカルミリングで混合することでも作製することができる。例えば、Si/SiO/C複合体は、単体ケイ素、シリコン酸化物および炭素質材料がそれぞれ粒子状のものを混合して得ることができる。例えば、単体ケイ素の平均粒子径を、炭素質材料の平均粒子径およびシリコン酸化物の平均粒子径よりも小さい構成とすることができ、このようにすれば、充放電時に伴う体積変化の大きい単体ケイ素が相対的に小粒径となり、体積変化の小さい炭素質材料やシリコン酸化物が相対的に大粒径となるため、デンドライト生成や微粉化がより効果的に抑制される。また、充放電の過程で大粒径の粒子と小粒径の粒子が交互にリチウムイオンを吸蔵放出し、これにより、残留応力および残留歪みの発生を抑制できる。単体ケイ素の平均粒子径は、例えば20 μm 以下とすることができ、15 μm 以下とすることが好ましい。シリコン酸化物の平均粒子径が炭素質材料の平均粒子径の1/2以下であることが好ましい。単体ケイ素の平均粒子径がシリコン酸化物の平均粒子径の1/2以下であることが好ましい。また、シリコン酸化物の平均粒子径が炭素質材料の平均粒子径の1/2以下であり、かつ単体ケイ素の平均粒子径がシリコン酸化物の平均粒子径の1/2以下であることがより好ましい。平均粒子径をこのような範囲に制御すれば、体積膨張の緩和効果をより有効に得ることができ、エネルギー密度、サイクル寿命と効率のバランスに優れた二次電池を得ることができる。より具体的には、シリコン酸化物の平均粒子径を黒鉛の平均粒子径の1/2以下とし、単体ケイ素の平均粒子径をシリコン酸化物の平均粒子径の1/2以下とすることが好ましい。またより具体的には、単体ケイ素の平均粒子径は、例えば20 μm 以下とすることができ、15 μm 以下とすることが好ましい。

30

40

【0052】

負極活物質層は、上記のリチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を主成分として含むことが好ましく、具体的には、負極活物質の含有量は、負極活物質、上記多孔質ガラス粒子、負極用結着剤及び必要に応じて各種の助剤等を含む負極活物質層の全体に対して55

50

質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましい。

【0053】

負極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。これらの中でも、結着性が強いことから、ポリイミド、ポリアミドイミド、SBR、ポリアクリル酸(アルカリで中和されたりチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩を含む)、カルボキシメチルセルロース(アルカリで中和されたりチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩を含む)が好ましい。使用する負極用結着剤の量は、ト

10

【0054】

負極集電体としては、特に制限されるものではなく、一般的なりチウムイオン二次電池に通常使用されているものを任意に用いることができる。負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、SUS等の金属材料を用いることができる。中でも加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。負極集電体は、予め粗面化処理しておくことが好ましい。負極集電体の形状としては、箔状、平板状、メッシュ状等が挙げられる。また、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの集電体を使用することもできる。

【0055】

負極の作製方法としては、例えば、前述の正極の作製方法と同様に、上述の負極活物質と、結着剤と、必要に応じて各種の助剤等と、溶媒との混合物を混練してスラリーを調製し、これを集電体上に塗布し、次いで乾燥し、必要に応じて加圧することで製造することができる。

20

負極活物質層の塗布量は、高エネルギー密度を達成する上で、60g/m²以上が好ましく、65g/m²以上がより好ましい。

【0056】

<リチウムイオン二次電池>

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、主に、正極、負極、非水電解液、及び正極と負極間に配置されたセパレータからなる。正極、及び負極としては、上述の正極と負極を好適に用いることができる。正極、負極以外の非水電解液、セパレータ等の構成部材は特に制限されるものではなく、一般的なりチウムイオン二次電池に通常使用されているものを適用できる。以下に、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池に好適な、正極、負極以外の構成部材について説明する。

30

【0057】

<非水電解液>

本発明のリチウムイオン二次電池の非水電解液は、主に非水系有機溶媒及び電解質から構成され、さらにジフルオロリン酸リチウムが含まれる。

【0058】

溶媒としては、環状カーボネート類や鎖状カーボネート類、鎖状エステル類、ラクトン類、エーテル類、スルホン類、ニトリル類、リン酸エステル類等が挙げられ、環状カーボネート類や鎖状カーボネート類が好ましい。

40

【0059】

環状カーボネート類の具体例としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

鎖状カーボネート類の具体例としては、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。また、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート等も鎖状カーボネート類の具体例として挙げられる。

50

【 0 0 6 0 】

鎖状エステル類の具体例としては、ギ酸メチルや酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル等が挙げられる。

ラクトン類の具体例としては、 γ -ブチロラクトンや ϵ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフランや2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等が挙げられる。

スルホン類の具体例としては、スルホランや3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン等が挙げられる。

ニトリル類の具体例としては、アセトニトリルやプロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル等が挙げられる。

リン酸エステル類の具体例としては、リン酸トリメチルやリン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

上記非水溶媒は、一種を単独または二種以上を組み合わせて使用することができる。複数種類の非水溶媒の組み合わせとしては、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせが挙げられる。中でも、優れた電池特性を実現する上では、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類とを少なくとも含む組み合わせがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせに、第3溶媒として、フッ素化エーテル系溶媒、フッ素化カーボネート系溶媒、フッ素化リン酸エステル類等を加えてもよい。

フッ素化エーテル系溶媒としては、具体例としては、 CF_3OCH_3 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2$ などを挙げることができる。

【 0 0 6 3 】

また、フッ素化カーボネート系溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロメチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチル-(2-フルオロエチル)カーボネート、(2,2-ジフルオロエチル)エチルカーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル-(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

フッ素化リン酸エステル類としては、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(トリフルオロメチル)、リン酸トリス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)等を挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

一方、電解質の具体例としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)、リチウ

10

20

30

40

50

ムビス(フルオロスルホニル)イミド $[LiN(SO_2F)_2]$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 CF_3SO_3Li 、 $C_4F_9SO_3Li$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$ 、 $(CF_2)_3(SO_2)_2Li$ 、Lithium bis(oxalate)borate、Lithium difluoro(oxalato)borate等のリチウム塩を挙げることができる。これらのリチウム塩は、一種を単独または二種以上を組み合わせて使用することができる。特に、 $LiPF_6$ と $LiN(SO_2F)_2$ を含むことが好ましい。 $LiN(SO_2F)_2$ は充電レート特性を向上させることができる。一方、 $LiN(SO_2F)_2$ は単独で用いると正極の集電体のアルミを腐食する問題点がある。そのため、 $LiPF_6$ と $LiN(SO_2F)_2$ の両方を用いることが好ましく、その際 $LiPF_6$ の電解液中の濃度を0.3M以上にすることで、高い充電レート特性を維持しつつ、アルミの腐食を抑制することができる。

10

【0066】

非水電解液に溶解している電解質塩の濃度は、0.3~3mol/Lの範囲にあることが好ましく、0.5~2mol/Lの範囲にあることがより好ましい。電解質塩の濃度が0.3mol/L以上であると、より十分なイオン導電率が得られ、電解質塩の濃度が3mol/L以下であると、電解液の粘度の上昇が抑えられ、より十分なイオン移動度や含浸性が得られる。

【0067】

さらに、本発明の非水電解液では、さらに充電レート特性を向上させるためジフルオロリン酸リチウムを有する。ジフルオロリン酸リチウムを非水電解液に含有させることで、充電レート特性が向上する理由の詳細は不明であるが、例えば、充電初期に正極活物質表面にジフルオロリン酸リチウムに由来する低抵抗な被膜が形成されることで充電レートが向上することが考えられる。非水電解液に含まれるジフルオロリン酸リチウムは、非水電解液中に0.05質量%から10質量%含まれることが好ましく、0.1質量%から5質量%含まれることがより好ましい。

20

【0068】

また、非水電解液は、ジフルオロリン酸リチウム以外のその他の添加剤成分として、非水電解液用の公知の添加剤化合物を任意に含むことができる。例えば、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、マレイン酸無水物、エチレンサルファイト、ボロン酸エステル、1,3-プロパンスルトン、1,5,2,4-ジオキサジチアン-2,2,4,4-テトラオキシド等が挙げられる。これらの他の添加剤化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【0069】

<セパレータ>

セパレータとしては、特に制限されるものではないが、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等の樹脂材料からなる単層または積層の多孔性フィルムや不織布を用いることができる。また、ポリオレフィン等の樹脂層へ異種素材をコーティング又は積層したフィルムも用いることができる。このようなフィルムとしては、例えば、ポリオレフィン基材にフッ素化合物や無機微粒子をコーティングしたもの、ポリオレフィン基材とアラミド層を積層したもの等が挙げられる。

40

セパレータの厚みは、電池のエネルギー密度とセパレータの機械的強度の面から5~50 μm が好ましく、10~40 μm がより好ましい。

【0070】

<リチウムイオン二次電池の構造>

リチウムイオン二次電池の形態としては、特に限定されないが、コイン型電池、ボタン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート型電池等が挙げられる。

例えば、ラミネート型電池は、正極、セパレータ、負極を交互に積層した積層体を形成し、それぞれの電極にタブといわれる金属端子を接続し、外装体であるラミネートフィルム

50

で構成した容器の中に入れ、電解液を注入して封止することにより作製できる。

【0071】

ラミネートフィルムとしては、電解液に安定でかつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。このようなラミネートフィルムとしては、例えば、アルミニウム、シリカ、アルミナ等の無機材料をコーティングしたポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）からなるラミネートフィルムを用いることができる。特に、体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムをコーティングしたポリオレフィンからなるアルミニウムラミネートフィルムが好ましい。

【0072】

ラミネートフィルムの代表的な層構成としては、金属薄膜層と熱融着性樹脂層とが積層された構成が挙げられる。また、ラミネートフィルムのその他の層構成としては、金属薄膜層の、熱融着性樹脂層側と反対側の面に、さらにポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやナイロン等のポリアミドからなる樹脂フィルム（保護層）が積層された構成が挙げられる。正極及び負極を含む積層体を収容したラミネートフィルムからなる容器を封止する場合、ラミネートフィルムの熱融着性樹脂層を対向させ、封止用部分において熱融着性樹脂層間が融着できるように容器を形成する。ラミネートフィルムの金属薄膜層としては、例えば、厚さ10～100μmの、Al、Ti、Ti合金、Fe、ステンレス、Mg合金などの箔が用いられる。熱融着性樹脂層に用いられる樹脂は、熱融着が可能な樹脂であれば特に制限はないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、これらの酸変成物、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体やエチレン-アクリル酸共重合体を金属イオンで分子間結合させたアイオノマー樹脂などが挙げられる。熱融着性樹脂層の厚さは10～200μmが好ましく、より好ましくは30～100μmである。

【0073】

図2に、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の構造の一例を示す。

正極集電体12上に正極活物質を含む正極活物質層11が形成されることにより、正極10が構成されている。このような正極として、正極集電体12の片方の面に正極活物質層11が形成された片面電極10Aと、正極集電体12の両面にそれぞれ正極活物質層11が形成された両面電極10Bが用いられている。

負極集電体22上に負極活物質を含む負極活物質層21が形成されることにより、負極20が構成されている。このような負極として、負極集電体22の片方の面に負極活物質層21が形成された片面電極20Aと、負極集電体22の両面にそれぞれ負極活物質層21が形成された両面電極20Bが用いられている。

【0074】

これらの正極と負極とは、図2に示すように、セパレータ31を介して対向配置され、積層されている。二つの正極集電体12は一方の端部側で互いに接続し、この接続部に正極タブ13が接続されている。二つの負極集電体22は他方の端部側で互いに接続し、この接続部に負極タブ23が接続されている。正極および負極を含む積層体（発電要素）は、外装体41内に収容され、電解液が含浸した状態にある。正極タブ13および負極タブ23は外装体41の外部に露出している。外装体41は、2枚の矩形のラミネートシートを用い、発電要素を包むように重ね合わせ、四方の端辺部を融着して封止することにより形成されている。

【実施例】

【0075】

以下、合成例、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、多孔質ガラス粒子の平均粒径、細孔容積は、使用した商品のカタログ値である。

【0076】

<多孔質ガラス粒子を有する正極（GC1）の製造例>

10

20

30

40

50

正極活物質としての平均粒径 $8 \mu\text{m}$ (D50 粒径) の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) と、多孔質ガラス粒子 (平均粒径 $8.4 \mu\text{m}$ 、空孔容積 0.98ml/g 、AGC エスアイテック (株) 製、商品名: M.S.GEL、品番: EP-DM-10-1000AW) と、導電補助剤としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、92:2:3:3 の質量比で計量し、それらを N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体 12 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、さらにプレスすることで、厚さ $70 \mu\text{m}$ の正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の片面に正極活物質層が形成された片面電極 10A を得た。同様にして、正極集電体 12 の他方の面上に正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された両面電極 10B を得た。正極活物質層の塗布量としては 170g/m^2 となる。

10

【0077】

<多孔質ガラス粒子を有する正極 (GC2) の製造例>

正極活物質としての平均粒径 $8 \mu\text{m}$ (D50 粒径) の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA1631) と、多孔質ガラス粒子 (平均粒径 $8.4 \mu\text{m}$ 、空孔容積 0.98ml/g 、AGC エスアイテック (株) 製、商品名: M.S.GEL、品番: EP-DM-10-1000AW) と、導電補助剤としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、92:2:3:3 の質量比で計量し、それらを N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体 12 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、さらにプレスすることで、厚さ $45 \mu\text{m}$ の正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の片面に正極活物質層が形成された片面電極 10A を得た。同様にして、正極集電体 12 の他方の面上に正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された両面電極 10B を得た。正極活物質層の塗布量としては 125g/m^2 となる。

20

【0078】

<多孔質ガラス粒子を有する正極 (GC3) の製造例>

正極活物質としての平均粒径 $8 \mu\text{m}$ (D50 粒径) の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA1631) と、多孔質ガラス粒子 (平均粒径 $8.4 \mu\text{m}$ 、空孔容積 0.98ml/g 、AGC エスアイテック (株) 製、商品名: M.S.GEL、品番: EP-DM-10-1000AW) と、導電補助剤としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、92:2:3:3 の質量比で計量し、それらを N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体 12 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、さらにプレスすることで、厚さ $40 \mu\text{m}$ の正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の片面に正極活物質層が形成された片面電極 10A を得た。同様にして、正極集電体 12 の他方の面上に正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された両面電極 10B を得た。正極活物質層の塗布量としては 110g/m^2 となる。

30

【0079】

<多孔質ガラス粒子を有する負極 (GA1) の製造例>

負極活物質である平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 (92 質量%) と、多孔質ガラス粒子 (平均粒径 $8.4 \mu\text{m}$ 、空孔容積 0.98ml/g 、AGC エスアイテック (株) 製、商品名: M.S.GEL、品番: EP-DM-10-1000AW) と PVDF (6 質量%) とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅箔 (厚み $10 \mu\text{m}$) からなる負極集電体 22 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、厚さ $70 \mu\text{m}$ の負極活物質層 21 を形成し、負極集電体の片面に負極活物質層が形成された片面負極 20A を得た。同様にして、負極集電体 22 の両面にそれぞれ負極活物質層 21 を形成し、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された両面電極 20B を得た。負極活物質層の塗布量としては 100g/m^2 となる。

40

【0080】

<多孔質ガラス粒子を有する負極 (GA2) の製造例>

50

平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 、比表面積 $5 \text{m}^2 / \text{g}$ の天然黒鉛粉末（球形黒鉛）を空气中、 480 で 1 時間、第 1 の熱処理工程を実施し、続いて、窒素雰囲気中、 1000 で 4 時間、第 2 の熱処理工程を実施して、負極炭素材料を得た。次に、得られた負極炭素材料（ 92 質量％）と、多孔質ガラス粒子（平均粒径 $8.4 \mu\text{m}$ 、空孔容積 $0.98 \text{ml} / \text{g}$ 、AGC エスアイテック（株）製、商品名：M.S.GEL、品番：EP-DM-10-1000AW）（ 2 質量％）とポリフッ化ビニリデン（PVDF）（ 6 質量％）とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅箔（厚み $10 \mu\text{m}$ ）からなる負極集電体 22 上に塗布・乾燥し、厚さ $70 \mu\text{m}$ の負極活物質層 21 を形成し、負極集電体の片面に負極活物質層が形成された片面負極 20A を作製した。同様にして、負極集電体 22 の両面に負極活物質層 21 を形成し、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された両面電極 20B も作製した。負極極活物質層の塗布量としては $100 \text{g} / \text{m}^2$ となる。

10

【0081】

< 多孔質ガラス粒子を有する負極（GA3）の製造例 >

平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 、比表面積 $5 \text{m}^2 / \text{g}$ の天然黒鉛粉末（球形黒鉛）を空气中、 480 で 1 時間、第 1 の熱処理工程を実施し、続いて、窒素雰囲気中、 1000 で 4 時間、第 2 の熱処理工程を実施して、負極炭素材料を得た。次に、得られた負極炭素材料（ 92 質量％）と、多孔質ガラス粒子（平均粒径 $8.4 \mu\text{m}$ 、空孔容積 $0.98 \text{ml} / \text{g}$ 、AGC エスアイテック（株）製、商品名：M.S.GEL、品番：EP-DM-10-1000AW）（ 2 質量％）とポリフッ化ビニリデン（PVDF）（ 6 質量％）とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅箔（厚み $10 \mu\text{m}$ ）からなる負極集電体 22 上に塗布・乾燥し、厚さ $45 \mu\text{m}$ の負極活物質層 21 を形成し、負極集電体の片面に負極活物質層が形成された片面負極 20A を作製した。同様にして、負極集電体 22 の両面に負極活物質層 21 を形成し、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された両面電極 20B も作製した。負極極活物質層の塗布量としては $65 \text{g} / \text{m}^2$ となる。

20

【0082】

< 多孔質ガラス粒子を含有しない正極（NGC1）の製造例 >

正極活物質としての GC1 で使用の NCM111 と導電補助剤としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、 $94 : 3 : 3$ の質量比で計量し、それらを N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体 12 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、さらにプレスすることで、厚さ $70 \mu\text{m}$ の正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の片面に正極活物質層が形成された片面電極 10A を得た。同様にして、正極集電体 12 の他方の面上に正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された両面電極 10B を得た。正極活物質層の塗布量としては $170 \text{g} / \text{m}^2$ となる。

30

【0083】

< 多孔質ガラス粒子を含有しない正極（NGC2）の製造例 >

正極活物質としての GC2 で使用の NCA1631 と導電補助剤としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、 $94 : 3 : 3$ の質量比で計量し、それらを N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体 12 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、さらにプレスすることで、厚さ $45 \mu\text{m}$ の正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の片面に正極活物質層が形成された片面電極 10A を得た。同様にして、正極集電体 12 の他方の面上に正極活物質層 11 を形成し、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された両面電極 10B を得た。正極活物質層の塗布量としては $125 \text{g} / \text{m}^2$ となる。

40

【0084】

< 多孔質ガラス粒子を含有しない正極（NGC3）の製造例 >

正極活物質としての GC3 で使用の NCM1613 と導電補助剤としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、 $94 : 3 : 3$ の質量比で計量し、それらを N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。この正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体 12 の一方の面上に塗布し、これを乾燥し

50

、さらにプレスすることで、厚さ40 μmの正極活物質層11を形成し、正極集電体の片面に正極活物質層が形成された片面電極10Aを得た。同様にして、正極集電体12の他方の面上に正極活物質層11を形成し、正極集電体の両面に正極活物質層が形成された両面電極10Bを得た。正極活物質層の塗布量としては110 g/m²となる。

【0085】

<多孔質ガラス粒子を含有しない負極(NGA1)の製造例>

負極活物質である黒鉛粉末(94質量%)とPVDF(6質量%)とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅箔(厚み10 μm)からなる負極集電体22の一方の面上に塗布し、これを乾燥し、厚さ70 μmの負極活物質層21を形成し、負極集電体の片面に負極活物質層が形成された片面負極20Aを得た。同様にして、負極集電体22の両面にそれぞれ負極活物質層21を形成し、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された両面電極20Bを得た。負極活物質層の塗布量としては100 g/m²となる。

10

【0086】

<多孔質ガラス粒子を含有しない負極(NGA2)の製造例>

GA2で使用の負極炭素材料(94質量%)とポリフッ化ビニリデン(PVDF)(6質量%)とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅箔(厚み10 μm)からなる負極集電体22上に塗布・乾燥し、厚さ70 μmの負極活物質層21を形成し、負極集電体の片面に負極活物質層が形成された片面負極20Aを作製した。同様にして、負極集電体22の両面に負極活物質層21を形成し、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された両面電極20Bも作製した。負極活物質層の塗布量としては100 g/m²となる。

20

【0087】

<多孔質ガラス粒子を含有しない負極(NGA3)の製造例>

GA3で使用の負極炭素材料(94質量%)とポリフッ化ビニリデン(PVDF)(6質量%)とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅箔(厚み10 μm)からなる負極集電体22上に塗布・乾燥し、厚さ45 μmの負極活物質層21を形成し、負極集電体の片面に負極活物質層が形成された片面負極20Aを作製した。同様にして、負極集電体22の両面に負極活物質層21を形成し、負極集電体の両面に負極活物質層が形成された両面電極20Bも作製した。負極活物質層の塗布量としては65 g/m²となる。

30

【0088】

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比(EC/DMC/MEC)20/40/40で混合し、そこにLiPF₆を0.6 mol/L、LiN(SO₂F)₂(「LiFSI」と略す)を0.6 mol/Lとなるように溶解させ、そこに、ジフルオロリン酸リチウムを1質量%となるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0089】

(実施例1)

<リチウムイオン二次電池の作製>

上記方法で作製した正極(GC1)、および負極(NGA1)を所定の形状に成形した後、多孔質のフィルムセパレータ31を挟んで積層し、それぞれに正極タブ13および負極タブ23を溶接することで発電要素を得た。この発電要素をアルミニウムラミネートフィルム41からなる外装体で包み、3方の端辺部を熱融着した後、上記非水電解液を注入し適度な真空度にて含浸させた。その後、減圧下にて残りの1方の端辺部を熱融着により封止し、図2に示す構造を有する活性化処理前のリチウムイオン二次電池を得た。

40

【0090】

<活性化処理工程>

作製した活性化処理前のリチウムイオン二次電池について、正極活物質あたり20 mA /

50

g の電流で 4.2 V まで充電し、同じく正極活物質あたり 20 mA / g の電流で 1.5 V まで放電するサイクルを 2 回繰り返した。このようにして、本実施例のリチウムイオン二次電池を得た。

【0091】

(実施例 2)

正極として正極 (NGC1) を用い、負極として負極 (GA1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0092】

(実施例 3)

正極として正極 (NGC1) を用い、負極として負極 (GA2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0093】

(実施例 4)

正極として正極 (GC1) を用い、負極として負極 (GA2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0094】

(実施例 5)

正極活物質としての NCM111 の添加量を 90 質量%、多孔質ガラスの添加量を 4 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0095】

(実施例 6)

多孔質ガラス (平均粒径 8.4 μm、空孔容積 0.98 ml/g) を正極に 2 質量%加える代わりに、多孔質ガラス (平均粒径 16.3 μm、空孔容積 0.98 ml/g、AGC エステック (株) 製、商品名: M.S.GEL、品番: EP-DM-20-1000AW) を 2 質量%加えた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0096】

(実施例 7)

多孔質ガラス (平均粒径 8.4 μm、空孔容積 0.98 ml/g) を正極に 2 質量%加える代わりに、多孔質ガラス (平均粒径 3.8 μm、空孔容積 0.78 ml/g、AGC エステック (株) 製、商品名: M.S.GEL、品番: EP-DM-5-1000AW2) を 2 質量%加えた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0097】

(実施例 8)

多孔質ガラス (平均粒径 8.4 μm、空孔容積 0.98 ml/g) を正極に 2 質量%加える代わりに、多孔質ガラス (平均粒径 11.7 μm、空孔容積 0.8 ml/g、AGC エステック (株) 製、商品名: サンスフェア、品番: H-121) を 2 質量%加えた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0098】

(実施例 9)

多孔質ガラス (平均粒径 8.4 μm、空孔容積 0.98 ml/g) を正極に 2 質量%加える代わりに、多孔質ガラス (平均粒径 0.7 μm、空孔容積 1 ml/g、日産化学製、ライトスター (登録商標)、品番: LA-S20C) を 2 質量%加えた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0099】

(実施例 10)

正極として正極 (GC2) を用い、負極として負極 (NGA1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0100】

(実施例 11)

正極として正極 (GC3) を用い、負極として負極 (NGA3) を用いたこと以外は、実

50

施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 1 】

(実施例 1 2)

正極として正極 (G C 3) を用い、負極として負極 (G A 3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 2 】

(比較例 1)

正極として正極 (N G C 1) を用い、負極として負極 (N G A 1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 3 】

(比較例 2)

正極として正極 (N G C 1) を用い、負極として負極 (N G A 2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 4 】

(比較例 3)

正極として正極 (N G C 2) を用い、負極として負極 (N G A 1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 5 】

(比較例 4)

正極として正極 (N G C 3) を用い、負極として負極 (N G A 3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 6 】

< リチウムイオン二次電池の評価方法 >

(充電レート特性)

上記のリチウムイオン二次電池について、20 の恒温槽中、0.1 C の定電流で 4.2 V まで充電し、0.1 C の定電流で 2.5 V まで放電し、0.1 C での 1 サイクル目の充電容量を求めた。次に、6 C の定電流で 4.2 V まで充電し、0.1 C の定電流で 2.5 V まで放電し、6 C での 1 サイクル目の充電容量を求めた。このようにして得られた充電レート 6 C での充電容量と充電レート 0.1 C での充電容量との比を用いた下記式から充電レート特性を求めた。

充電レート特性 (%) = (6 C 充電時の充電容量 / 0.1 C 充電時の充電容量) × 1 0 0

【 0 1 0 7 】

< リチウムイオン二次電池の評価結果 >

各実施例および比較例における正極、負極、評価結果 (充電レート特性) を表 1 にまとめて示す。

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	正極		負極		多孔質ガラス粒子				充電レート特性 (%) ³⁾
	活物質	塗布量 (g/m ²)	活物質	塗布量 (g/m ²)	添加電極	平均粒径 (μm)	空孔容積 (ml/g)	添加量 (質量%)	
実施例1	NCM111 ¹⁾	170	黒鉛	100	正極	8.4	0.98	2	72
実施例2	NCM111	170	黒鉛	100	負極	8.4	0.98	2	67
実施例3	NCM111	170	熱処理黒鉛	100	負極	8.4	0.98	2	68
実施例4	NCM111	170	熱処理黒鉛	100	正・負極	8.4	0.98	各2	72
実施例5	NCM111	170	黒鉛	100	正極	8.4	0.98	4	71
実施例6	NCM111	170	黒鉛	100	正極	16.7	0.98	2	73
実施例7	NCM111	170	黒鉛	100	正極	3.8	0.78	2	69
実施例8	NCM111	170	黒鉛	100	正極	11.7	0.8	2	71
実施例9	NCM111	170	黒鉛	100	正極	0.7	1	2	69
比較例1	NCM111	170	黒鉛	100	—	—	—	—	57
比較例2	NCM111	170	熱処理黒鉛	100	—	—	—	—	58
実施例10	NCA1631 ²⁾	125	黒鉛	100	正極	8.4	0.98	2	80
実施例11	NCA1631	125	熱処理黒鉛	100	正極	8.4	0.98	2	82
比較例3	NCA1631	125	黒鉛	100	—	—	—	—	70
実施例12	NCA1631	110	熱処理黒鉛	65	正・負極	8.4	0.98	2	85
比較例4	NCA1631	110	熱処理黒鉛	65	—	—	—	—	76

1) LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂2) LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

3) 充電レート特性 (%) = (6C充電時の充電容量 / 0.1C充電時の充電容量) × 100

表1

【0109】

実施例1～12と比較例1～4の対比から、電極に多孔質ガラス粒子を添加することによって、充電レート特性が優れることが分かる。特に電極活物質層の塗布量が多くなるほど、多孔質ガラス粒子の添加効果が顕著となる。

以上の結果から、多孔質ガラス粒子を含有する電極は、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の優れた充電レート特性の向上に効果があることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明の実施形態による非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、充電レート特性に優れるため、例えば、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野において利用することができる。具体的には、

10

20

30

40

50

携帯電話やノートパソコン、タブレット型端末、携帯用ゲーム機などのモバイル機器の電源として利用することができる。また、電気自動車やハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車、搬送用カート、ロボット、ドローン（小型無人機）などの移動・輸送用媒体の電源として利用することができる。さらには、家庭用蓄電システム、UPSなどのバックアップ用電源、太陽光発電や風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備などに利用することができる。

【0111】

以上、実施形態および実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施形態および実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

この出願は、2016年10月28日に提出された日本出願特願2016-211715を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

【符号の説明】

【0112】

1：電極活物質層

1A：電極活物質

2：電極集電体

3：電解液

4：多孔質ガラス粒子

10：正極

10A：片面電極

10B：両面電極

11：正極活物質層

12：正極集電体

13：正極タブ

20：負極

20A：片面電極

20B：両面電極

21：負極活物質層

22：負極集電体

23：負極タブ

31：セパレータ

41：外装体

10

20

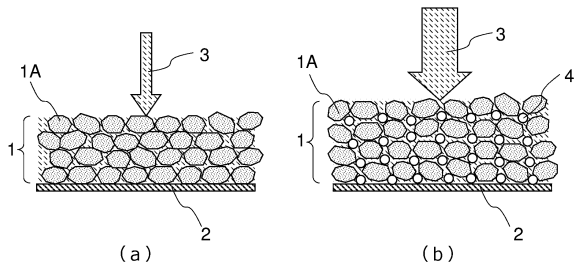
30

40

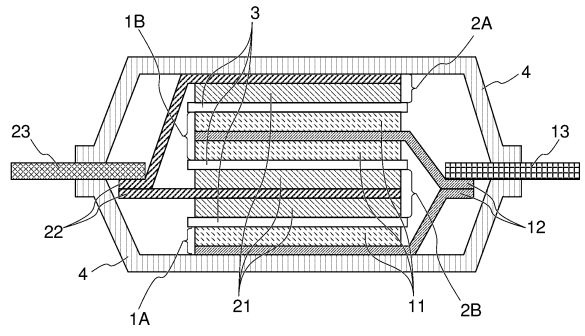
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>H 0 1 M</i>	<i>4/587(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/587
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0568(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0568
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0525(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0525
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0567(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0567

株式会社内

審査官 上野 文城

(56)参考文献

特開 2 0 0 9 - 0 4 3 5 3 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 0 6 6 4 6 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 9 1 9 0 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 4 7 0 1 6 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 2 7 0 1 3 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 4 2 3 7 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 6 2
 H 0 1 M 4 / 1 3 1
 H 0 1 M 4 / 1 3 3
 H 0 1 M 4 / 5 0 5
 H 0 1 M 4 / 5 2 5
 H 0 1 M 4 / 5 8 7
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7