

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月16日(16.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/053200 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076596
- (22) 国際出願日: 2014年10月3日(03.10.2014)
- (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 2013-210560 2013年10月7日(07.10.2013) JP
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP). 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 大澤 康彦(OHSAWA, Yasuhiko); 〒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). 赤間 弘(AKAMA, Hiroshi); 〒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). 村上 雄太(MURAKAMI, Yuta); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 川北 健一(KAWAKITA, Kenichi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 水野 雄介(MIZUNO, Yusuke); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 都藤 靖泰(TSUDO, Yasuhiro); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 進藤 康裕(SHINDO, Yasuhiro); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

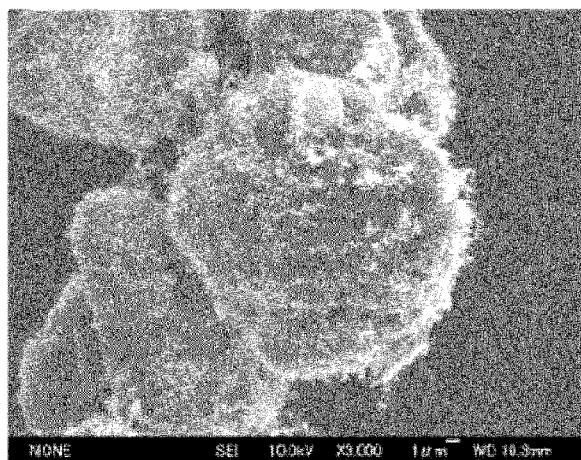
(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY ELECTRODE AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用電極材料、並びにこれを用いた非水電解質二次電池用電極および非水電解質二次電池



3000 倍

AA

(57) Abstract: [Problem] To provide a means that can minimize an increase in the internal resistance of a non-aqueous electrolyte secondary battery. [Solution] A core-shell-type electrode material is used as an electrode active material layer of a non-aqueous electrolyte secondary battery, said core-shell-type electrode material comprising: a core part that includes an electrode active material; and a shell part in which an electroconductive material is included in a base material made of a gel-forming polymer having a tensile elongation at break of 10% or greater in a gel state.

(57) 要約: 【課題】非水電解質二次電池において、電池の内部抵抗の上昇を最小限に抑制しうる手段を提供する。【解決手段】電極活物質を含むコア部と、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなるシェル部と、を有するコア-シェル型電極材料を、非水電解質二次電池の電極活物質層に用いる。

AA 3000x magnification

WO 2015/053200 A1



BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

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:

(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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用電極材料、並びにこれを用いた非水電解質二次電池
用電極および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用電極材料、並びにこれを用いた非水電解質二次電池用電極および非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 現在、携帯電話などの携帯機器向けに利用される、リチウムイオン二次電池をはじめとする非水電解質二次電池が商品化されている。また、近年、地球温暖化に対処するために二酸化炭素量を低減することが求められている。そこで、環境負荷の少ない非水電解質二次電池は、携帯機器等だけでなく、ハイブリッド自動車（HEV）、電気自動車（EV）、および燃料電池自動車等の電動車両の電源装置にも利用されつつある。

[0003] 非水電解質二次電池は、一般的に、正極活物質等を集電体に塗布した正極と、負極活物質等を集電体に塗布した負極とが、セパレータに非水電解液または非水電解質ゲルを保持した電解質層を介して接続された構成を有している。そして、リチウムイオン等のイオンが電極活物質中に吸蔵・放出されることにより、電池の充放電反応が起こる。

[0004] ここで、電極活物質を含む活物質層には、通常、バインダー（結着剤）が含まれ、電極活物質どうしを結着させるとともにこれを集電体に密着させている。そして、必要に応じて導電助剤を含ませることで、活物質層の導電性を確保している。例えば、特開平4-342966号公報では、有機化合物の焼成体である炭素質物にリチウムまたはリチウムを主体とするアルカリ金属が担持されてなる負極体を用いる際に、当該負極体のバインダー（結着剤）として、カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムとを併用する技術が開示されている。そして、特開平4-342966号公報の開示

によれば、かような構成とすることで負極体の脱落や内部短絡の発生が防止され、充放電サイクル特性を向上させることができたとされている。

発明の概要

- [0005] しかしながら、本発明者らが検討を行ったところ、特開平4-342966号公報のような、バインダーの利用によって活物質層に含まれる成分を結着させている従来技術においては、電池の内部抵抗を十分に低減させることができない（内部抵抗が上昇してしまう）場合があることが判明した。
- [0006] そこで本発明は、非水電解質二次電池において、電池の内部抵抗の上昇を最小限に抑制しうる手段を提供することを目的とする。
- [0007] 上記目的を達成するために、本発明の一形態によれば、電極活物質を含むコア部と、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなるシェル部と、を有する非水電解質二次電池用電極材料が提供される。
- [0008] また、本発明の他の形態によれば、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなる、非水電解質二次電池用内部抵抗上昇抑制剤もまた、提供される。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の一実施形態である双極型二次電池を模式的に表した断面図である。
- [図2]コアーシェル型電極材料の一実施形態を示す断面概略図である。
- [図3]二次電池の代表的な実施形態である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。
- [図4]後述する製造例2において得られたコアーシェル型電極材料（負極材料）の走査型電子顕微鏡（SEM）写真（倍率3000倍）である。
- [図5]後述する実施例・比較例で作製したコインサイズ電池を用いて、交流インピーダンス測定を行った結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明の一形態によれば、電極活物質を含むコア部と、ゲル状態での引っ

張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなるシェル部と、を有する非水電解質二次電池用電極材料が提供される。また、本発明の他の形態によれば、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなる、非水電解質二次電池用内部抵抗上昇抑制剤が提供される。本発明によれば、電極活物質の表面にゲル形成性ポリマーを含むシェル部が存在することにより、電極活物質表面からのリチウムイオンの伝導パスが確保される。また、ゲル形成性ポリマー中に導電性材料が含まれていることで、電極活物質表面からの電子の伝導パスも確保される。その結果、非水電解質二次電池の内部抵抗の上昇を最小限に抑制することが可能となる。

[0011] 本発明者らは、上述したような課題（非水電解質二次電池において、電池の内部抵抗の上昇を最小限に抑制しうる手段を提供すること）に鑑み、鋭意研究を積み重ねた。その過程で、活物質層にバインダーを含む従来技術における電池の内部抵抗の上昇は、電極活物質の表面がバインダー由来の絶縁性の薄膜で被覆されることに起因して、電極活物質から集電体までの電子伝導ネットワークと、対極へ向けてのイオン伝導ネットワークが十分に確保されないことによるのではないかと仮説を設定した。その上で、本発明者らは、従来技術とはまったく異なる技術的思想に基づき、電極活物質からなるコア部の表面に、液体電解質の膨潤によってゲルを形成するポリマー（ゲル形成性ポリマー）と導電性材料とからなるシェル部を配置することを試みた。そして、かような対処によれば、電極活物質の表面におけるリチウムイオンおよび電子の伝導パスがともに確保され、電池の内部抵抗の低減に一定の効果をもたらすことを確認した。

[0012] しかしながら、単にゲル形成性ポリマーと導電性材料とからなるシェル部をコア部（電極活物質）の周囲に配置するのみでは、内部抵抗の低減効果は限定的なものに過ぎず、場合によっては十分な内部抵抗の低減効果が得られないことも判明した。そして、本発明者らはその原因をさらに探索したところ、シェル部を形成したとしても、電池の充放電に伴う電極活物質の膨張収

縮によってシェル部が破断してしまい、その結果として十分な内部抵抗の低減効果が達成されない場合があることが判明した。これらの知見に基づき、本発明者らは、シェル部を構成する基材（ゲル形成性ポリマー）として、ある程度の柔軟性を有するものを採用することを試みた。具体的には、ゲル形成性ポリマーとして、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーを用いることで、電極活物質の膨張収縮にも追従できて破断されにくく、十分な内部抵抗の低減効果を達成することができることを確認して、本発明を完成させるに至ったものである。

[0013] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明するが、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。

[0014] 本明細書では、双極型リチウムイオン二次電池を単に「双極型二次電池」と称することがあり、双極型リチウムイオン二次電池用電極を単に「双極型電極」と称することがある。

[0015] 図1は、本発明の一実施形態である双極型二次電池を模式的に表した断面図である。図1に示す双極型二次電池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、電池外装材であるラミネートフィルム29の内部に封止された構造を有する。

[0016] 図1に示すように、本形態の双極型二次電池10の発電要素21は、集電体11の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層13が形成され、集電体11の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層15が形成された複数の双極型電極23を有する。各双極型電極23は、電解質層17を介して積層されて発電要素21を形成する。なお、電解質層17は、基材としてのセパレータの面方向中央部に電解質が保持されてなる構成を有する。この際、一の双極型電極23の正極活物質層13と前記一の双極型電極23に隣接する他の双極型電極23の負極活物質層15とが電解質層17を介して向き合う

ように、各双極型電極 2 3 および電解質層 1 7 が交互に積層されている。すなわち、一の方極型電極 2 3 の正極活物質層 1 3 と前記一の方極型電極 2 3 に隣接する他の双極型電極 2 3 の負極活物質層 1 5 との間に電解質層 1 7 が挟まれて配置されている。

[0017] 隣接する正極活物質層 1 3、電解質層 1 7、および負極活物質層 1 5 は、一つの単電池層 1 9 を構成する。したがって、双極型二次電池 1 0 は、単電池層 1 9 が積層されてなる構成を有するともいえる。また、単電池層 1 9 の外周部にはシール部（絶縁層）3 1 が配置されている。これにより、電解質層 1 7 からの電解液の漏れによる液絡を防止し、電池内で隣り合う集電体 1 1 同士が接触したり、発電要素 2 1 における単電池層 1 9 の端部の僅かな不揃いなどに起因する短絡が起こったりするのを防止している。なお、発電要素 2 1 の最外層に位置する正極側の最外層集電体 1 1 a には、片面のみに正極活物質層 1 3 が形成されている。また、発電要素 2 1 の最外層に位置する負極側の最外層集電体 1 1 b には、片面のみに負極活物質層 1 5 が形成されている。

[0018] さらに、図 1 に示す双極型二次電池 1 0 では、正極側の最外層集電体 1 1 a に隣接するように正極集電板 2 5 が配置され、これが延長されて電池外装材であるラミネートフィルム 2 9 から導出している。一方、負極側の最外層集電体 1 1 b に隣接するように負極集電板 2 7 が配置され、同様にこれが延長されてラミネートフィルム 2 9 から導出している。

[0019] なお、単電池層 1 9 の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、双極型二次電池 1 0 では、電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できれば、単電池層 1 9 の積層回数を少なくしてもよい。双極型二次電池 1 0 でも、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、発電要素 2 1 を電池外装材であるラミネートフィルム 2 9 に減圧封入し、正極集電板 2 5 および負極集電板 2 7 をラミネートフィルム 2 9 の外部に取り出した構造とするのがよい。なお、ここでは、双極型二次電池を例に挙げて本発明の実施形態を説明したが、本発明が適用可能な非水電解質電池の種類は特に

制限されず、発電要素において単電池層が並列接続されてなる形式のいわゆる並列積層型電池などの従来公知の任意の非水電解質二次電池に適用可能である。

[0020] 以下、本形態の双極型二次電池の主な構成要素について説明する。

[0021] (集電体)

集電体は、正極活物質層と接する一方の面から、負極活物質層と接する他方の面へと電子の移動を媒介する機能を有する。集電体を構成する材料に特に制限はないが、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。

[0022] 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。

[0023] また、後者の導電性を有する樹脂としては、導電性高分子材料または非導電性高分子材料に必要な応じて導電性フィラーが添加された樹脂が挙げられる。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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、およびKからなる群から選択される少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むものである。

[0027] 導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35質量%程度である。

[0028] なお、本形態の集電体は、単独の材料からなる単層構造であってもよいし、あるいは、これらの材料からなる層を適宜組み合わせた積層構造であっても構わない。集電体の軽量化の観点からは、少なくとも導電性を有する樹脂からなる導電性樹脂層を含むことが好ましい。また、単電池層間のリチウムイオンの移動を遮断する観点からは、集電体の一部に金属層を設けてもよい。

[0029] (負極活物質層)

負極活物質層 15 は、負極活物質を含む。本形態に係る双極型二次電池 10 は、負極活物質層 15 に含まれる負極活物質の含有形態に特徴を有するものである。

[0030] 具体的に、本形態に係る双極型二次電池 10 において、負極活物質は、図 2 に示すようなコアシェル型電極材料（コアシェル型負極材料）の形態で、負極活物質層 15 に含まれている。

[0031] 図 2 に示すコアシェル型負極材料 15 a は、負極活物質を含むコア部 15 c と、コア部 15 c の表面に被覆されたシェル部 15 s とから構成されている。そして、このシェル部 15 s は、所定のポリエチレングリコール系ポリウレタン樹脂からなる基材 15 d 中に、導電性材料であるアセチレンブラック 15 e が含まれてなる構成を有している。なお、図 2 では、コア部 15 c の表面の全体がシェル部 15 s で被覆されているが、コア部 15 c の表面の一部が露出していてもよい。好ましい実施形態においては、コア部 15 c の表面の 50 面積%以上がシェル部 15 s で被覆されていることが好ましく、より好ましくは 60 面積%以上、さらに好ましくは 70 面積%以上、特に好ましくは 80 面積%以上、最も好ましくは 90 面積%以上が被覆されていること好ましい。

[0032] 以下では、本発明に係るコアシェル型電極材料が負極材料である場合を例に挙げて、コア部 15 c およびシェル部 15 s の詳細について説明する。ただし、後述するように、本発明は正極材料としても適用可能なものである。

[0033] (コア部 15 c)

本形態において、コア部 15 c は負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば、グラファイト（黒鉛）、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、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、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。また、本発明に係るコア－シェル型電極材料においてシェル部15sを構成する基材（ゲル形成性ポリマー）は、特に炭素材料に対して付着しやすいという性質を有している。このため、構造的に安定した電極材料を提供するという観点からは、負極活物質として炭素材料を用いることが本発明においては好ましい。

[0034] 負極活物質（コア－シェル型電極材料の場合にはコア部）の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは1～100 μm 、より好ましくは1～20 μm である。

[0035] （シェル部15s）

本形態において、シェル部15sは、上述したように所定のポリエチレングリコール系ポリウレタン樹脂からなる基材15d中に、導電性材料15e（ここではアセチレンブラック）が含まれてなる構成を有している。なお、後述する電解質層に含まれる電解質が電解液を含む場合（つまり、電解質が液体電解質またはゲル電解質である場合）、負極活物質層15には通常、電解質層に含まれる電解質由来の電解液が浸透している。このため、シェル部15sを構成する基材（ゲル形成性ポリマー）は電解液を吸収して膨潤し、ゲル状態になっている。

[0036] シェル部の厚さは特に制限されないが、ゲルを形成していない状態の厚さとして、好ましくは0.01～5 μm であり、より好ましくは0.1～2 μm である。また、電解液（1M LiPF₆、エチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）＝3／7（体積比））に50℃にて3日間浸した後の厚さとしては、好ましくは0.01～10 μm であり、より好ましくは0.1～5 μm である。

[0037] 基材15dの構成材料は、ポリエチレングリコール系ポリウレタン樹脂に限らず、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーであればよい。「引っ張り破断伸び率」とは、基材15dの構成材料であ

るゲル形成性ポリマーの柔軟性を示す指標であり、後述する実施例の欄に記載の測定方法により得られる値である。ゲル形成性ポリマーの引っ張り破断伸び率の値は、10%以上であればよいが、好ましくは20%以上であり、より好ましくは30%以上であり、特に好ましくは40%以上であり、最も好ましくは50%以上である。ゲル形成性ポリマーの引っ張り破断伸び率の値は、本発明の課題解決の観点からは大きいほど好ましい。

[0038] 基材15dの構成材料であるゲル形成性ポリマーに柔軟性を付与し、引っ張り破断伸び率を所望の値に制御するための手法として、柔軟性を有する部分構造（例えば、長鎖アルキル基、ポリエーテル残基、アルキルポリカーボネート残基、アルキルポリエステル残基など）をゲル形成性ポリマーの主鎖に導入する方法が挙げられる。また、ゲル形成性ポリマーの分子量を制御したり、架橋間分子量を制御したりする手法によっても、ゲル形成性ポリマーに柔軟性を付与して引っ張り破断伸び率を調節することが可能である。なかでも、ゲル形成性ポリマーはポリウレタン樹脂であることが好ましい。ポリウレタン樹脂を基材15dの構成材料であるゲル形成性ポリマーとして用いると、まず、柔軟性の高い（引っ張り破断伸び率の大きい）シェル部が形成されるという利点がある。また、ウレタン結合どうしは強い水素結合を形成しうることから、柔軟性に優れつつも、構造的に安定したゲル形成性ポリマーを構成することが可能となる。

[0039] ゲル形成性ポリマーがポリウレタン樹脂である場合、その具体的な形態について特に制限はなく、ポリウレタン樹脂に関する従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0040] ポリウレタン樹脂は、（1）ポリイソシアネート成分および（2）ポリオール成分から構成され、必要に応じて（3）イオン性基導入成分、（4）イオン性基中和剤成分、および（5）鎖延長剤成分をさらに用いて構成されてもよい。

[0041] （1）ポリイソシアネート成分としては、一分子中にイソシアネート基を2つ有するジイソシアネート化合物および一分子中にイソシアネート基を3

つ以上有するポリイソシアネート化合物が挙げられ、これらは、1種が単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0042] ジイソシアネート化合物としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-および/または(2, 4, 4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

[0043] これらのジイソシアネート化合物は、カルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよく、各種のブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

[0044] 一分子中にイソシアネート基を3つ以上有するポリイソシアネート化合物としては、例えば、上記例示のジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、ビウレット三量化物、トリメチロールプロパンアダクト化物等；トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等の三官能以上のイソシアネート等が挙げられ、これらのイソシアネート化合物はカルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよく、各種のブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

[0045] (2) ポリオール成分としては、一分子中にヒドロキシル基を2つ有する

ジオール化合物および一分子中にヒドロキシル基を3つ以上有するポリオール化合物が挙げられ、これらは、1種が単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0046] ジオール化合物および一分子中にヒドロキシル基を3個以上有するポリオール化合物としては、低分子ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリエステルポリカーボネートポリオール類、結晶性または非結晶性のポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエンポリオール、シリコンポリオールが挙げられる。

[0047] 低分子ポリオール類としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等脂環式ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のポリオールが挙げられる。

[0048] ポリエーテルポリオール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のエチレンオキサイド付加物；ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のプロピレンオキサイド付加物；上記の低分子ポリオールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリ

コール等が挙げられる。

[0049] ポリエステルポリオール類としては、上記に例示の低分子ポリオール等のポリオールと、その化学量論量より少ない量の多価カルボン酸もしくはそのエステル、無水物、ハライド等のエステル形成性誘導体、および／または、ラクトン類もしくはその加水分解開環して得られるヒドロキシカルボン酸との直接エステル化反応および／またはエステル交換反応により得られるものが挙げられる。多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸類；トリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体等のトリカルボン酸類；ピロメリット酸等のテトラカルボン酸類などの多価カルボン酸が挙げられ、そのエステル形成性誘導体としては、これらの多価カルボン酸の酸無水物、当該多価カルボン酸クロライド、ブロマイド等のハライド；当該多価カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、アミルエステル等の低級脂肪族エステルが挙げられる。また、上記ラクトン類としては γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、ジメチル- ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

[0050] 必要に応じて用いられる(3)イオン性基導入成分としては、アニオン性基を導入するものとカチオン性基を導入するものが挙げられる。アニオン性基を導入するものとしては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基

を含有するポリオール類、1, 4-ブタンジオール-2-スルホン酸等のスルホン酸基を含有するポリオール類が挙げられ、カチオン性基を導入するものとしては、例えば、N, N-ジアルキルアルカノールアミン類、N-メチル-N, N-ジエタノールアミン、N-ブチル-N, N-ジエタノールアミン等のN-アルキル-N, N-ジアルカノールアミン類、トリアルカノールアミン類が挙げられる。

[0051] 必要に応じて用いられる(4)イオン性基中和剤成分としては、アニオン性基の中和剤として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン類、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N, N-ジプロピルエタノールアミン、1-ジメチルアミノ-2-メチル-2-プロパノール等のN, N-ジアルキルアルカノールアミン類、N-アルキル-N, N-ジアルカノールアミン類、トリエタノールアミン等のトリアルカノールアミン類等の三級アミン化合物；アンモニア、トリメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等塩基性化合物が挙げられ、カチオン性基の中和剤としては、蟻酸、酢酸、乳酸、コハク酸、グルタル酸、クエン酸等の有機カルボン酸、パラトルエンスルホン酸、スルホン酸アルキル等の有機スルホン酸、塩酸、リン酸、硝酸、スルホン酸等の無機酸、エピハロヒドリン等エポキシ化合物の他、ジアルキル硫酸、ハロゲン化アルキル等の四級化剤が挙げられる。

[0052] 必要に応じて用いられる(5)鎖延長剤成分としては、周知一般の鎖延長剤の1種または2種以上を使用することができ、多価アミン化合物、多価一級アルコール化合物等が好ましく、多価アミン化合物がより好ましい。多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の上記例示の低分子ジオールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものである低分子ジアミン類；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリエーテルジアミン類；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキ

シル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の脂環式ジアミン類;m-キシレンジアミン、 α -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ジアミン類;ヒドラジン;上記のポリエステルポリオールに用いられる多価カルボン酸で例示したジカルボン酸とヒドラジンの化合物であるジカルボン酸ジヒドラジド化合物が挙げられる。

- [0053] 上述した各成分のなかでも、(1)ポリイソシアネート成分としては、ジイソシアネート化合物を用いることが好ましく、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等を用いることが特に好ましく、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を用いることが最も好ましい。また、(2)ポリオール成分としては、ジオール化合物であるエチレンオキサイド付加物を必須に用いることが好ましく、ポリエチレングリコールを必須に用いることが特に好ましい。ポリエチレングリコールはリチウムイオン伝導性に優れることから、かような構成とすることで、電池の内部抵抗の低減(上昇抑制)効果が顕著に発現しうる。ここで、ポリエチレングリコールの水酸基価から計算される数平均分子量は特に制限されないが、好ましくは2,500~15,000であり、より好ましくは3,000~13,000であり、さらに好ましくは3,500~10,000である。なお、耐熱性に優れるという観点からは、上述した必須成分に加えて、ポリオール成分としてエチレングリコールおよび/またはグリセリンをさらに用いることが好

ましい。特に、グリセリンを用いずにエチレングリコールのみを併用すると、ゲル形成性ポリマーが膨潤して得られるゲルは物理架橋ゲルとなることから、製造時に溶剤に溶解させることができ、後述するような種々の製造方法の適用が可能となる。一方、エチレングリコールに加えてグリセリンをも併用すると、ポリウレタン樹脂の主鎖どうしが化学架橋することになり、この場合には架橋間分子量を制御して電解液への膨潤度を任意に制御できるという利点がある。

[0054] なお、ポリウレタン樹脂の合成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。

[0055] 上記では、本形態に係る発明の好ましい実施形態として、ゲル形成性ポリマーがポリウレタン樹脂である場合について詳細に説明したが、ゲル形成性ポリマーの構成はこれに限られないことはもちろんである。例えば、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（PVdF-HFP）、ポリアクリロニトリル（PAN）なども、同様にしてゲル形成性ポリマーとして用いられる。そして、これらの樹脂を用いる場合であっても、上述したようにゲル形成性ポリマーの分子量を制御したり、分子構造を工夫したりするなどの手法によってポリマーに柔軟性を付与して引っ張り破断伸び率を調節することが可能である。

[0056] シェル部15sにおいて基材中に含まれる導電性材料15eの具体的な種類やその含有形態について特に制限はなく、コア部15cと電極材料の表面（シェル部15sの表面）との導電パスを形成できるような形態であればよい。導電性材料15eの種類としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維（例えば、気相成長炭素繊維（VGCF））などの炭素材料；種々のカーボンナノチューブ（CNT）が挙げられる。導電性材料15eの含有形態については、導電性材料15eがアセチレンブラックや炭素繊維などの繊維状構造を取りうる材料である場合には、図2に示すように、コア部15cを構成する電極活物質（図2では負極活物質）の表面と電極材料の表面（シェル部15sの表

面)とが導電性材料15eを介して電氣的に導通していることが好ましい。

[0057] シェル部15sに含まれる基材15dおよび導電性材料15eの含有量の比率についても特に制限はないが、一例として、シェル部100体積%に対して、導電性材料の含有量は好ましくは2~30体積%であり、より好ましくは5~20体積%である。導電性材料の種類にもよるが、導電性材料の含有量が2体積%以上であれば、十分な導電パスを形成することが可能となり、電池の内部抵抗の低減(上昇の抑制)に資する。一方、導電性材料の含有量が30体積%以下であれば、ベースの材料の変化が少ないという点で好ましい。なお、これらの含有量の比率の値は、50個以上のコア-シェル型電極活物質について測定した値の平均値として算出するものとする。

[0058] 上述したように、本形態に係る非水電解質二次電池によれば、コア部15cの表面がシェル部15sで被覆されていることで、電池の内部抵抗の低減(上昇の抑制)効果が得られる。したがって、本発明の他の形態によれば、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなる、非水電解質二次電池用内部抵抗上昇抑制剤が提供される。また、さらに他の形態によれば、当該内部抵抗上昇抑制剤を用いた、非水電解質二次電池の内部抵抗の上昇抑制方法もまた、提供される。これらの形態に係る発明は、上述した形態に係る電極材料や非水電解質二次電池の発明に関する開示を参照して実施可能である。

[0059] (コア-シェル型電極材料の製造方法)

コア-シェル型電極材料の製造方法について、特に制限はなく、電極活物質を含むコア部を、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなるシェル部で被覆する被覆工程を含む方法であればいかなる手法も好適に採用されうる。一例として、以下の3つの手法が例示される。

[0060] (1) 貧溶媒析出法(後述する実施例の欄も参照)

この方法では、まず、シェル部15sを構成する基材としてのゲル形成性ポリマーをその良溶媒(ゲル形成性ポリマーが上述したポリウレタン樹脂で

ある場合には、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF））に溶解させる。次いで、電極活物質の粉末をこの溶液に分散させ、その後にゲル形成性ポリマーの貧溶媒（ゲル形成性ポリマーが上述したポリウレタン樹脂である場合には、例えば、イソプロパノール（IPA））を当該溶液に添加する。これにより、貧溶媒の添加量に応じてゲル形成性ポリマーが電極活物質の表面に析出し、ゲル形成性ポリマーによる電極活物質の被覆を達成する方法である。必要に応じて、貧溶媒の添加を何回かに分けて行ってもよいし、当初の溶液に貧溶媒を含ませておくこともできる。この際、いずれかの貧溶媒の添加の際に、添加される貧溶媒中に導電性材料を分散させておくことで、析出するゲル形成性ポリマー中に導電性材料を含ませることができ、図2に示すようなコア－シェル型電極材料を得ることが可能となる。なお、所定量のシェル部の形成後に固形分をいったん減圧濾過などの手法によって濾別し、これを上述した良溶媒に溶解させるところから上記の操作を繰り返し行ってもよい。このときに、析出するゲル形成性ポリマー中に含ませる導電性材料の量（濃度）に差をつけることによって、シェル部15sにおける導電性材料の分布を所望の形態に制御することも可能である。

[0061] （2）糖衣法（簡易スプレードライ法）

この方法では、まず、導電性材料およびゲル形成性ポリマーを、当該ゲル形成性ポリマーの良溶媒に溶解させて溶液を調製する。次いで、得られた溶液を電極活物質の表面にスプレーし、その後に必要に応じて攪拌しながら乾燥処理を施す。これにより、簡便な手法により図2に示すようなコア－シェル型電極材料を得ることが可能となる。

[0062] （3）固体粉碎法

この方法では、電極活物質、導電性材料、およびゲル形成性ポリマーを、当該ゲル形成性ポリマーの良溶媒に溶解させて溶液を調製する。次いで、この溶液を例えばトレー上に広げ、60～100℃程度の温度で乾燥させて溶媒を蒸発させる。このようにして得られた固形分を所望の粒径になるように粉碎し、必要に応じて篩分けする。かような手法によっても、簡便な手法に

より図2に示すようなコアシェル型電極材料を得ることが可能となる。

[0063] 上記(1)～(3)のなかでも、シェル部の均一性という観点からは、上記(1)の方法が好ましい。また、工程の簡便性という別の観点からは、電極活物質の被覆工程の前に、基材(ゲル形成性ポリマー)および導電性材料を含む混合物を予め調製する工程をさらに含む、上記(2)および(3)の方法が好ましい。

[0064] 以上、本形態における特徴的な構成である、負極活物質層15に含まれるコアシェル型負極材料の具体的な形態について説明したが、負極活物質層15は、上述したコアシェル型負極材料以外の(例えば、従来と同様の)負極活物質を含んでもよい。また、負極活物質層15は、負極活物質(コアシェル型負極材料を含む)に加えて、バインダー、導電助剤、イオン伝導性ポリマー、リチウム塩等を含みうる。

[0065] バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)などの溶剤系バインダーや、水系バインダーが挙げられる。

[0066] 電極活物質層(特に負極活物質層15)においては、少なくとも水系バインダーを含むことが好ましい。水系バインダーは、結着力が高い。また、原料としての水の調達が容易であることに加え、乾燥時に発生するのは水蒸気であるため、製造ラインへの設備投資が大幅に抑制でき、環境負荷の低減を図ることができるという利点がある。さらに、本発明において活物質層に含ませるバインダーとして水系バインダーを用いると、活物質層の塗工の際に調製する活物質スラリーの調製用溶媒として水が用いられるが、この場合にはコアシェル型電極材料をさらに活物質スラリーに添加しても、当該電極材料を構成するゲル形成性材料が調製用溶媒としての水に溶解する虞は小さい。このため、電極材料を安定的に利用することができ、しかも物理架橋ゲルを形成しうるゲル形成性ポリマーを電極材料の製造の際に採用することができるという利点もある。

[0067] 水系バインダーとは水を溶媒もしくは分散媒体とするバインダーをいい、具体的には熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、水溶性高分子など、

またはこれらの混合物が該当する。ここで、水を分散媒体とするバインダーとは、ラテックスまたはエマルジョンと表現される全てを含み、水と乳化または水に懸濁したポリマーを指し、例えば自己乳化するような系で乳化重合したポリマーラテックス類が挙げられる。

[0068] 水系バインダーとしては、具体的にはスチレン系高分子（スチレンーブタジエンゴム、スチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーアクリル共重合体等）、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンゴム、（メタ）アクリル系高分子（ポリエチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリメチルメタクリレート（メタクリル酸メチルゴム）、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリエチルヘキシルアクリレート、ポリエチルヘキシルメタクリレート、ポリラウリルアクリレート、ポリラウリルメタクリレート等）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレンープロピレンージエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂；ポリビニルアルコール（平均重合度は、好適には200～4000、より好適には、1000～3000、ケン化度は好適には80モル%以上、より好適には90モル%以上）およびその変性体（エチレン／酢酸ビニル＝2／98～30／70モル比の共重合体の酢酸ビニル単位のうちの1～80モル%ケン化物、ポリビニルアルコールの1～50モル%部分アセタール化物等）、デンプンおよびその変性体（酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等）、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニ

ルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、ポリエチレングリコール、（メタ）アクリルアミドおよび／または（メタ）アクリル酸塩の共重合体〔（メタ）アクリルアミド重合体、（メタ）アクリルアミドー（メタ）アクリル酸塩共重合体、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数 1～4）エステルー（メタ）アクリル酸塩共重合体など〕、スチレンーマレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂（尿素ーホルマリン樹脂、メラミンーホルマリン樹脂等）、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミンーエピクロルヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、並びにマンナンガラクトン誘導体等の水溶性高分子などが挙げられる。これらの水系バインダーは 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上併用して用いてもよい。

[0069] 上記水系バインダーは、結着性の観点から、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンゴム、およびメタクリル酸メチルゴムからなる群から選択される少なくとも 1 つのゴム系バインダーを含むことが好ましい。さらに、結着性が良好であることから、水系バインダーはスチレンーブタジエンゴムを含むことが好ましい。

[0070] 水系バインダーとしてスチレンーブタジエンゴムを用いる場合、塗工性向上の観点から、上記水溶性高分子を併用することが好ましい。スチレンーブタジエンゴムと併用することが好適な水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変性体、デンプンおよびその変性体、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、またはポリエチレングリコールが挙げられる。中でも、バインダーとして、スチレンーブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロース（塩）とを組み合わせることが好ましい。スチレンーブタジエンゴムと、水溶性高分子との含有重量比は、特に制限されるものではないが、スチレンーブタジエンゴム：水溶性高分子＝1：0.1～1.0 であることが好ましく、0.5～

2であることがより好ましい。

[0071] 負極活物質層に用いられるバインダーのうち、水系バインダーの含有量は80～100重量%であることが好ましく、90～100重量%であることが好ましく、100重量%であることが好ましい。

[0072] 導電助剤とは、電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、上述した導電性材料と同様の、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、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。

[0073] 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] 電解質塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。

[0075] 負極活物質層15および後述の正極活物質層13中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。各活物質層の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、2～100 μm 程度である。

[0076] （正極活物質層）

正極活物質層13は、正極活物質を含む。また、正極活物質層13は、正極活物質に加えて、バインダー、導電助剤、イオン伝導性ポリマー、リチウム塩等を含みうる。正極活物質の種類以外は、基本的に「負極活物質層」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。すなわち、図1および図2を参照した説明では、負極活物質層15がコア-シェル型電極材料（負極材料）を含む場合を例に挙げて説明したが、本発明は正極にも適用可能である。つまり、正極活物質層13に含まれる正極活物質が本発明に係るコア-シェル型電極材料（正極材料）であってもよい。

[0077] 正極活物質としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 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 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 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ニ酸化物の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。

[0078] 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。

[0079] 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) : $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ （但し、式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 x は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ 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、 $0.4 \leq b \leq 0.6$ であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により測定できる。

[0080] 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 $0 < x \leq 0.3$ 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。

[0081] 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、 $0.49 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.29 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.19 \leq d \leq 0.21$ 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。

[0082] 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。また、正極活物質層に含まれる正極活物質(コアシェル型電極材料の場合には

コア部)の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0083] (電解質層)

本形態の電解質層17に使用される電解質は、特に制限はなく、液体電解質、ゲルポリマー電解質、またはイオン液体電解質が制限なく用いられる。これらの電解質を用いることで、高いリチウムイオン伝導性が確保されうる。

[0084] 液体電解質は、リチウムイオンのキャリアとしての機能を有する。電解液層を構成する液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩が溶解した形態を有する。用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類が例示される。また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等の電極の活物質層に添加されうる化合物が同様に採用されうる。液体電解質は、上述した成分以外の添加剤をさらに含んでもよい。かような化合物の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,2-ジビニルエチレンカーボネート、1-メチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-2-ビニルエチレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、ビニルオキシメチルエチレンカーボネート、アリルオキシメチルエチレンカーボネート、アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、メタクリルオキシメチルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、エチニルオキシメチルエチレンカーボネート、プロパルギルオキシエチレンカ

ーボネート、メチレンエチレンカーボネート、1, 1-ジメチル-2-メチレンエチレンカーボネートなどが挙げられる。なかでも、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートがより好ましい。これらの環式炭酸エステルは、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0085] ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することで容易になる点で優れている。マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）、ポリ（メチルメタクリレート（PMMA）およびこれらの共重合体等が挙げられる。

[0086] ゲルポリマー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。

[0087] イオン液体電解質は、イオン液体にリチウム塩が溶解したものである。なお、イオン液体とは、をカチオンおよびアニオンのみから構成される塩であり、常温で液体である一連の化合物をいう。

[0088] イオン液体を構成するカチオン成分は、置換されているかまたは非置換のイミダゾリウムイオン、置換されているかまたは非置換のピリジニウムイオン、置換されているかまたは非置換のピロリウムイオン、置換されているかまたは非置換のピラゾリウムイオン、置換されているかまたは非置換のピロ

リニウムイオン、置換されているかまたは非置換のピロリジニウムイオン、置換されているかまたは非置換のピペリジニウムイオン、置換されているかまたは非置換のトリアジニウムイオン、および置換されているかまたは非置換のアンモニウムイオンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0089] イオン液体を構成するアニオン成分の具体例としては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオン、硝酸イオン (NO_3^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 AlCl_3^- 、乳酸イオン、酢酸イオン (CH_3COO^-)、トリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-)、メタンスルホン酸イオン (CH_3SO_3^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドイオン ($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、 $\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5^-$ 、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)炭素酸イオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、ジシアンアミドイオン ($(\text{CN})_2\text{N}^-$)、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、 R^1COO^- 、 $\text{HOOCR}^1\text{COO}^-$ 、 $-\text{OOCR}^1\text{COO}^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHR}^1\text{COO}^-$ (この際、 R^1 は置換基であり、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、またはアシル基であり、前記の置換基はフッ素原子を含んでいてもよい。)などが挙げられる。

[0090] 好ましいイオン液体の例としては、1-メチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピロリジウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドが挙げられる。これらのイオン液体は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0091] イオン液体電解質に用いられるリチウム塩は、上述の液体電解質に使用されるリチウム塩と同様である。なお、当該リチウム塩の濃度は、0.1～2

、0 Mであることが好ましく、0.8～1.2 Mであることがより好ましい。

[0092] また、イオン液体に以下のような添加剤を加えてもよい。添加剤を含むことにより、高レートでの充放電特性およびサイクル特性がより向上しうる。添加剤の具体的な例としては、例えば、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチルラクトン、 γ -バレロラクトン、メチルジグリム、スルホラン、トリメチルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、メトキシメチルエチルカーボネート、フッ素化エチレンカーボネートなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。添加剤を使用する場合の使用量は、イオン液体に対して、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0093] 本形態の双極型二次電池では、電解質層にセパレータを用いてもよい。セパレータは、電解質を保持して正極と負極との間のリチウムイオン伝導性を確保する機能、および正極と負極との間の隔壁としての機能を有する。特に電解質として液体電解質、イオン液体電解質を使用する場合には、セパレータを用いることが好ましい。

[0094] セパレータの形態としては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーや繊維からなる多孔性シートのセパレータや不織布セパレータ等を挙げることができる。

[0095] ポリマーないし繊維からなる多孔性シートのセパレータとしては、例えば、微多孔質（微多孔膜）を用いることができる。該ポリマーないし繊維からなる多孔性シートの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；これらを複数積層した積層体（例えば、PP/PE/PPの3層構造をした積層体など）、ポリイミド、アラミド、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）等の炭化水素系樹脂、ガラス繊維などからなる微多孔質（微多孔膜）セパレータが挙げられる。

- [0096] 微多孔質（微多孔膜）セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできない。1例を示せば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）、燃料電池自動車（FCV）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4～60 μm であることが望ましい。前記微多孔質（微多孔膜）セパレータの微細孔径は、最大で1 μm 以下（通常、数十nm程度の孔径である）であることが望ましい。
- [0097] 不織布セパレータとしては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル；PP、PEなどのポリオレフィン；ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性が得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5～200 μm であり、特に好ましくは10～100 μm である。
- [0098] また、セパレータとしては多孔質基体に耐熱絶縁層が積層されたセパレータ（耐熱絶縁層付セパレータ）であることが好ましい。耐熱絶縁層は、無機粒子およびバインダを含むセラミック層である。耐熱絶縁層付セパレータは融点または熱軟化点が150℃以上、好ましくは200℃以上である耐熱性の高いものを用いる。耐熱絶縁層を有することによって、温度上昇の際に増大するセパレータの内部応力が緩和されるため熱収縮抑制効果が得られうる。その結果、電池の電極間ショートの誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。また、耐熱絶縁層を有することによって、耐熱絶縁層付セパレータの機械的強度が向上し、セパレータの破膜が起こりにくい。さらに、熱収縮抑制効果および機械的強度の高さから、電池の製造工程でセパレータがカールしにくくなる。
- [0099] 耐熱絶縁層における無機粒子は、耐熱絶縁層の機械的強度や熱収縮抑制効果に寄与する。無機粒子として使用される材料は特に制限されない。例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物（ SiO_2 、 Al_2

O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 ）、水酸化物、および窒化物、ならびにこれらの複合体が挙げられる。これらの無機粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来のものであってもよいし、人工的に製造されたものであってもよい。また、これらの無機粒子は1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらのうち、コストの観点から、シリカ（ SiO_2 ）またはアルミナ（ Al_2O_3 ）を用いることが好ましく、アルミナ（ Al_2O_3 ）を用いることがより好ましい。

[0100] 耐熱性粒子の目付けは、特に限定されるものではないが、 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。この範囲であれば、十分なイオン伝導性が得られ、また、耐熱強度を維持する点で好ましい。

[0101] 耐熱絶縁層におけるバインダーは、無機粒子どうしや、無機粒子と樹脂多孔質基体層とを接着させる役割を有する。当該バインダーによって、耐熱絶縁層が安定に形成され、また多孔質基体層および耐熱絶縁層の間の剥離を防止される。

[0102] 耐熱絶縁層に使用されるバインダーは、特に制限はなく、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリアクリロニトリル、セルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソプレングム、ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、アクリル酸メチルなどの化合物がバインダーとして用いられうる。このうち、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アクリル酸メチル、またはポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いることが好ましい。これらの化合物は、1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0103] 耐熱絶縁層におけるバインダーの含有量は、耐熱絶縁層100重量%に対して、2～20重量%であることが好ましい。バインダーの含有量が2重量%以上であると、耐熱絶縁層と多孔質基体層との間の剥離強度を高めること

ができ、セパレータの耐振動性を向上させることができる。一方、バインダーの含有量が20重量%以下であると、無機粒子の隙間が適度に保たれるため、十分なりチウムイオン伝導性を確保することができる。

[0104] 耐熱絶縁層付セパレータの熱収縮率は、150℃、2gf/cm²条件下、1時間保持後にMD、TDともに10%以下であることが好ましい。このような耐熱性の高い材質を用いることで、正極発熱量が高くなり電池内部温度が150℃に達してもセパレータの収縮を有効に防止することができる。その結果、電池の電極間ショートの誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。

[0105] [正極集電板および負極集電板]

集電板(25、27)を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板27と負極集電板25とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

[0106] [正極リードおよび負極リード]

また、図示は省略するが、集電体11と集電板(25、27)との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装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ことが好ましい。

[0107] [シール部]

シール部(絶縁層)は、集電体同士の接触や単電池層の端部における短絡

を防止する機能を有する。シール部を構成する材料としては、絶縁性、固体電解質の脱落に対するシール性や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性等を有するものであればよい。例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ゴム（エチレンープロピレンージエンゴム：EPDM）、等が用いられうる。また、イソシアネート系接着剤や、アクリル樹脂系接着剤、シアノアクリレート系接着剤などを用いても良く、ホットメルト接着剤（ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂）などを用いても良い。なかでも、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性等の観点から、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂が、絶縁層の構成材料として好ましく用いられ、非結晶性ポリプロピレン樹脂を主成分とするエチレン、プロピレン、ブテンを共重合した樹脂を用いることが、好ましい。

[0108] [電池外装体]

電池外装体としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、図1に示すように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29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。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができ、所望の電解液層厚みへと調整容易であることから、外装体はアルミニートラミネートがより好ましい。

[0109] 本形態の双極型二次電池は、上述のシート状電極を用いて正極活物質層または負極活物質層を構成することにより、電池容量が大きい活物質を用いても、活物質の膨張・収縮による応力が緩和され、電池のサイクル特性を向上させることができる。したがって、本形態の双極型二次電池は、EV、HE

Vの駆動用電源として好適に使用される。

[0110] [セルサイズ]

図3は、二次電池の代表的な実施形態である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。

[0111] 図3に示すように、扁平なリチウムイオン二次電池50では、長方形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タブ58、負極タブ59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（ラミネートフィルム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、正極タブ58および負極タブ59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、先に説明した図2に示すリチウムイオン二次電池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）15、電解質層17および負極（負極活物質層）13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。

[0112] 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に制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン二次電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形の扁平な形状にしたようなもの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。

[0113] また、図3に示すタブ58、59の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極タブ58と負極タブ59とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極タブ58と負極タブ59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図3に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

[0114] 一般的な電気自動車では、電池格納スペースが170L程度である。このスペースにセルおよび充放電制御機器等の補機を格納するため、通常セルの格納スペース効率は50%程度となる。この空間へのセルの積載効率が電気自動車の航続距離を支配する因子となる。単セルのサイズが小さくなると上記積載効率が損なわれるため、航続距離を確保できなくなる。

[0115] したがって、本発明において、発電要素を外装体で覆った電池構造体は大型であることが好ましい。具体的には、ラミネートセル電池の短辺の長さが100mm以上であることが好ましい。かような大型の電池は、車両用途に用いることができる。ここで、ラミネートセル電池の短辺の長さとは、最も長さが短い辺を指す。短辺の長さの上限は特に限定されるものではないが、通常400mm以下である。

[0116] [体積エネルギー密度および定格放電容量]

一般的な電気自動車では、一回の充電による走行距離（航続距離）は100kmが市場要求である。かような航続距離を考慮すると、電池の体積エネルギー密度は157Wh/L以上であることが好ましく、かつ定格容量は20Wh以上であることが好ましい。

[0117] また、電極の物理的な大きさの観点とは異なる、大型化電池の観点として、電池面積や電池容量の関係から電池の大型化を規定することもできる。例えば、扁平積層型ラミネート電池の場合には、定格容量に対する電池面積（電池外装体まで含めた電池の投影面積）の比の値が $5\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であり、かつ、定格容量が3Ah以上である電池においては、単位容量当たりの電池面積が大きいため、活物質の膨張収縮に伴う結晶構造の崩壊等に起因する電池特性（サイクル特性）の低下の問題がよりいっそう顕在化しやすい。したがって、本形態に係る非水電解質二次電池は、上述したような大型化された電池であることが、本願発明の作用効果の発現によるメリットがより大きいという点で、好ましい。さらに、矩形状の電極のアスペクト比は1～3であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。なお、電極のアスペクト比は矩形状の正極活物質層の縦横比として定義される。アスペクト比

をかような範囲とすることで、車両要求性能と搭載スペースを両立できると
いう利点がある。

[0118] [組電池]

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

[0119] 電池が複数、直列にまたは並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形
成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数
、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求
められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池を
形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、
何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車
両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

[0120] [車両]

本発明の非水電解質二次電池は、長期使用しても放電容量が維持され、サ
イクル特性が良好である。さらに、体積エネルギー密度が高い。電気自動車
やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車など
の車両用途においては、電気・携帯電子機器用途と比較して、高容量、大型
化が求められるとともに、長寿命化が必要となる。したがって、上記非水電
解質二次電池は、車両用の電源として、例えば、車両駆動用電源や補助電源
に好適に利用することができる。

[0121] 具体的には、電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を車両に
搭載することができる。本発明では、長期信頼性および出力特性に優れた高
寿命の電池を構成できることから、こうした電池を搭載するとEV走行距離
の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自
動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を、
例えば、自動車ならばハイブリット車、燃料電池車、電気自動車（いずれも

四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

実施例

[0122] 以下、実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに何ら限定されるわけではない。

[0123] [製造例 1]

・ゲル形成性ポリマー（ポリエチレングリコール系ポリウレタン樹脂）の合成

攪拌機および温度計を備えた四つ口フラスコに、数平均分子量（OH価から計算）6,000のポリエチレングリコール57.4質量部、エチレングリコール8.0質量部、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）34.7質量部およびN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）233質量部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下、70℃にて10時間反応させて、樹脂濃度30質量%、粘度600ポイズ（20℃）のポリウレタン樹脂溶液を得た。

[0124] このようにして得られたポリウレタン樹脂溶液を、PETフィルム上にキャストして乾燥することにより、厚さ500μmのシート状に成形し、次いでダンベル状に打ち抜いた。そして、電解液（1M LiPF₆、エチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）＝3／7（体積比））に50℃にて3日間浸した後、ASTM D683（試験片形状Type I）に準拠して、引っ張り破断伸び率の値を測定したところ、50%であった。

[0125] [製造例 2]

・アセチレンブラックを含むゲル形成性ポリマー（ポリエチレングリコー

ル系ポリウレタン樹脂)の活物質へのコーティング(貧溶媒析出法)

1 Lの三角フラスコに、上記製造例1で得られたポリウレタン樹脂溶液(DMFで樹脂分19.7質量%に希釈したもの)1.36質量部、DMF 50質量部、イソプロパノール(IPA)50質量部を投入し、均一に攪拌した。次いで、負極活物質である黒鉛15質量部を加え、さらに5分間攪拌した。ここに、IPAをさらに100質量部、滴下漏斗にて滴下した。

[0126] 滴下終了後、導電性材料であるアセチレンブラック0.27質量部をIPA 40質量部に分散させた溶液を加えて、10分間攪拌した。この分散液を減圧濾過に供することにより、粉体を濾別した。

[0127] 濾別した粉体に対して、DMF 50質量部およびIPA 50質量部を投入するところから上述の操作を合計で3回になるように繰り返して、黒鉛からなるコア部と、アセチレンブラックを含むゲル形成性ポリマー(ポリエチレングリコール系ポリウレタン樹脂)からなるシェル部とを有するコア-シェル型電極材料(負極材料)を得た。このようにして得られたコア-シェル型電極材料(負極材料)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(倍率3000倍)を図4に示す。

[0128] [実施例1]

・試験用電極(負極)の作製

上記で得られた電極材料(負極材料)92.5質量部、導電助剤であるアセチレンブラック5質量部、バインダーであるカルボキシメチルセルロース(CMC)1.25質量部を混合し、次いでスラリー粘度調整溶媒である水を適量添加して攪拌機で混合した。その後、バインダーであるスチレンブタジエンゴム(SBR)1.25質量部を添加し混合して、負極活物質スラリーを得た。

[0129] 一方、負極集電体として、銅箔(厚さ:20 μ m)を準備した。そして、上記で調製した負極活物質スラリーを、活物質塗布量が10mg/cm²となるように、当該負極集電体の一方の表面に塗布して、塗膜を形成させた。次いで、この塗膜を80℃にて60分間真空乾燥させた。その後、得られた負

極をポンチを用いてφ 16 mmの円形に打ち抜いて、試験用電極（負極）を得た。

[0130] [実施例 2]

上記で得られた電極材料（負極材料）80質量部、導電助剤であるアセチレンブラック5質量部、バインダーであるカルボキシメチルセルロース（CMC）7.5質量部を混合し、次いでスラリー粘度調整溶媒である水を適量添加して攪拌機で混合した。その後、バインダーであるスチレンブタジエンゴム（SBR）7.5質量部を添加し混合して、負極活物質スラリーを得た。

[0131] 一方、負極集電体として、銅箔（厚さ：20 μm）を準備した。そして、上記で調製した負極活物質スラリーを、活物質塗布量が10 mg/cm²となるように、当該負極集電体の一方の表面に塗布して、塗膜を形成させた。次いで、この塗膜を80℃にて60分間真空乾燥させた。その後、得られた負極をポンチを用いてφ 16 mmの円形に打ち抜いて、試験用電極（負極）を得た。

[0132] [比較例 1]

負極活物質である黒鉛92.5質量部、導電助剤であるアセチレンブラック5質量部、バインダーであるカルボキシメチルセルロース（CMC）1.25質量部を混合し、次いでスラリー粘度調整溶媒である水を適量添加して攪拌機で混合した。その後、バインダーであるスチレンブタジエンゴム（SBR）1.25質量部を添加し混合して、負極活物質スラリーを得た。

[0133] 一方、負極集電体として、銅箔（厚さ：20 μm）を準備した。そして、上記で調製した負極活物質スラリーを、活物質塗布量が10 mg/cm²となるように、当該負極集電体の一方の表面に塗布して、塗膜を形成させた。次いで、この塗膜を80℃にて60分間真空乾燥させた。その後、得られた負極をポンチを用いてφ 16 mmの円形に打ち抜いて、試験用電極（負極）を得た。

[0134] [比較例 2]

負極活物質である黒鉛 80 質量部、導電助剤であるアセチレンブラック 5 質量部、バインダーであるカルボキシメチルセルロース (CMC) 7.5 質量部を混合し、次いでスラリー粘度調整溶媒である水を適量添加して攪拌機で混合した。その後、バインダーであるスチレンブタジエンゴム (SBR) 7.5 質量部を添加し混合して、負極活物質スラリーを得た。

[0135] 一方、負極集電体として、銅箔 (厚さ: $20\ \mu\text{m}$) を準備した。そして、上記で調製した負極活物質スラリーを、活物質塗布量が $10\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、当該負極集電体の一方の表面に塗布して、塗膜を形成させた。次いで、この塗膜を 80°C にて 60 分間真空乾燥させた。その後、得られた負極をポンチを用いて $\phi 16\ \text{mm}$ の円形に打ち抜いて、試験用電極 (負極) を得た。

[0136] [試験用電極 (負極) の内部抵抗の評価]

・コインサイズ電池の作製

まず、対極としてリチウム金属箔 (厚さ: $500\ \mu\text{m}$ 、 $\phi 17\ \text{mm}$) を、宝泉製ステンレス製 HS セル内に配置し、これにポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータ (厚さ: $25\ \mu\text{m}$ 、 $\phi 18\ \text{mm}$) を載置し、さらに上記の実施例・比較例で作製した試験用電極 (負極) のいずれかを載置した。こうして得られた発電要素に、 $1\ \text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1 (体積比)) の液体電解質 $200\ \mu\text{L}$ を注液し、さらにスペーサー、バネ、上蓋の順に重ね、上蓋を蝶ネジで固定して各実施例および各比較例に対応したコインサイズ電池を得た。

[0137] ・交流インピーダンス測定による内部抵抗の評価

上記のようにして作製した 4 つのコインサイズ電池を、 $0.1\ \text{C}$ で $5\ \text{mV}$ まで定電流で充電した後、 $5\ \text{mV}$ の定電圧で充電した (合計 15 時間充電)。また、放電は $0.1\ \text{C}$ で $2\ \text{V}$ まで定電流で放電した。この条件により一度充放電した。次いで、電池電圧を $0.2\ \text{V}$ にして交流インピーダンスを測定した。その結果を図 5 に示す。ここで、図 5 に示すような交流インピーダンス測定によりプロットされたグラフでは、グラフの半円部分の大きさがコイ

ンサイズ電池の内部抵抗の大きさに比例する。図5に示すように、本発明の実施形態である試験用電極（負極）によれば、活物質層に含まれるバインダーの量が2.5質量部と少ない場合（実施例1）であっても15質量部と多い場合（実施例2）であっても、対応する比較例に対して、試験用電極（負極）の内部抵抗を減少させることができることがわかる。

[0138] このことから、本発明に係る電極材料や内部抵抗上昇抑制剤を非水電解質二次電池に適用することで当該電池の内部抵抗を減少させることができ、ひいてはレート特性に優れた高出力密度の電池の提供へと道を開くことが可能となる。このように、従来技術とはまったく異なる技術的思想に基づいて高出力密度の電池の提供を可能とする本願発明は、きわめて優位性の高い革新的なものであるといえる。

[0139] 本出願は、2013年10月7日に出願された日本特許出願番号2013-210560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。

[0140] 10 双極型二次電池、
11 集電体、
11a 正極側の最外層集電体、
11b 負極側の最外層集電体、
13 正極活物質層、
15 負極活物質層、
15a コアーシェル型負極材料、
15c コア部（負極活物質）、
15d 基材、
15e アセチレンブラック（導電性材料）、
15s シェル部、
17 電解質層、
19 単電池層、
21 発電要素、

- 2 3 双極型電極、
- 2 5 正極集電板、
- 2 7 負極集電板、
- 2 9、5 2 ラミネートフィルム、
- 3 1 シール部、
- 5 8 正極タブ、
- 5 9 負極タブ。

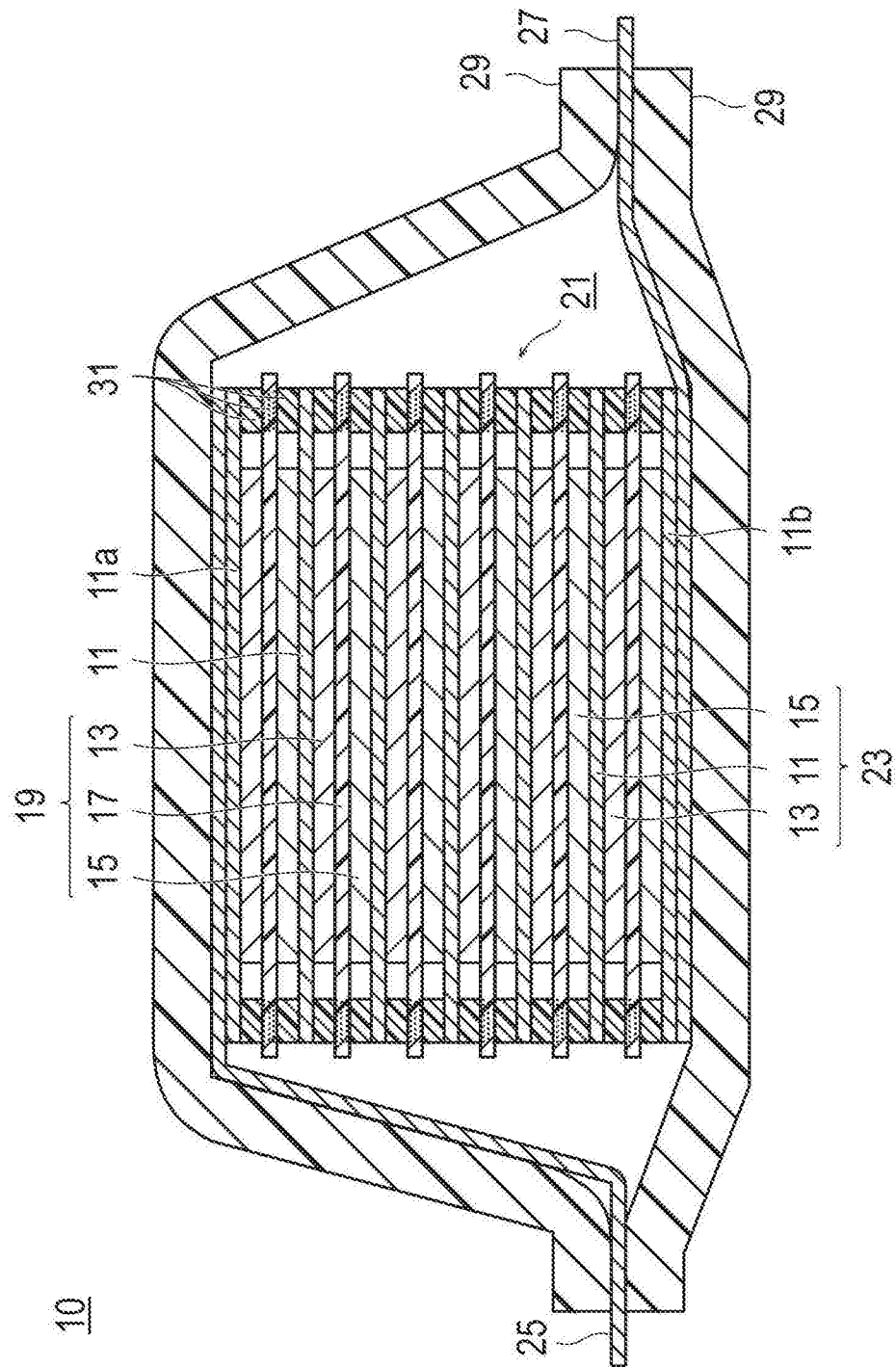
請求の範囲

- [請求項1] 電極活物質を含むコア部と、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなるシェル部と、を有する非水電解質二次電池用電極材料。
- [請求項2] 前記ゲル形成性ポリマーがポリウレタン樹脂である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用電極材料。
- [請求項3] 前記ポリウレタン樹脂が、ポリエチレングリコールとポリイソシアネート化合物との反応により得られるものである、請求項2に記載の非水電解質二次電池用電極材料。
- [請求項4] 前記電極活物質が炭素材料である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用電極材料。
- [請求項5] 集電体の表面に、請求項1～4のいずれか1項に記載の電極材料を含む電極活物質層が形成されてなる非水電解質二次電池用電極。
- [請求項6] 前記電極活物質層がバインダーを含み、前記バインダーが水系バインダーである、請求項5に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項7] 前記集電体は、導電性を有する樹脂からなる導電性樹脂層を有する、請求項5または6に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれか1項に記載の電極と、
前記電極とは極性の異なる他の電極と、
これら2つの電極の活物質層間に介在する電解質層と、
を含む発電要素を有する、非水電解質二次電池。
- [請求項9] 前記電解質層は、液体電解質、高分子ゲル電解質、またはイオン液体電解質を含む、請求項8に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項10] 双極型リチウムイオン二次電池である、請求項8または9に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項11] 電極活物質を含むコア部を、ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなるシェル部で被覆する被覆工程を含む、非水電解質二次電池用電

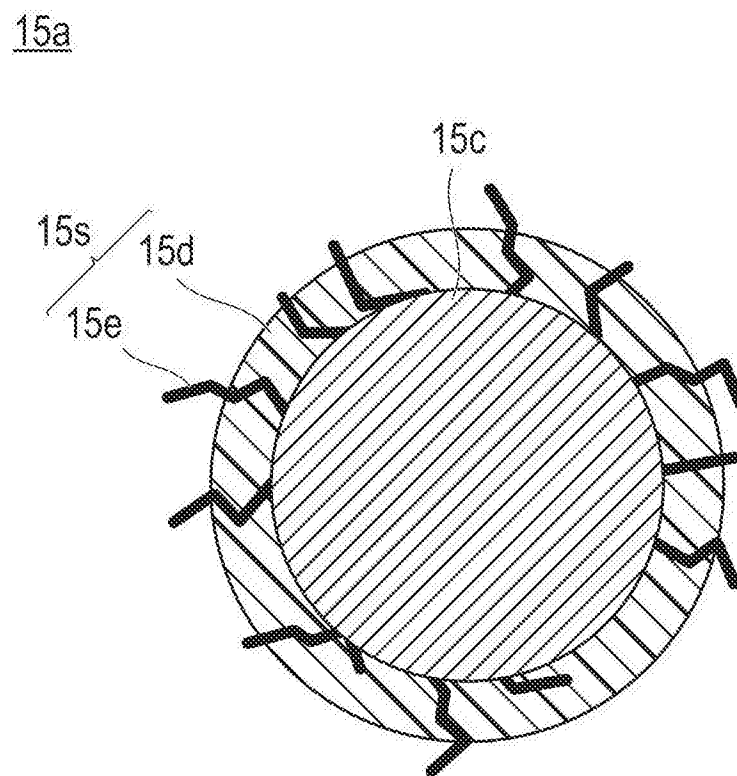
極材料の製造方法。

- [請求項12] 前記被覆工程の前に、前記基材および前記導電性材料を含む混合物を予め調製する工程をさらに含み、
前記被覆工程が、前記混合物で前記コア部を被覆する工程を含む、
請求項 1 1 に記載の製造方法。
- [請求項13] ゲル状態での引っ張り破断伸び率が10%以上のゲル形成性ポリマーからなる基材中に導電性材料が含まれてなる、非水電解質二次電池用内部抵抗上昇抑制剤。
- [請求項14] 前記ゲル形成性ポリマーがポリウレタン樹脂である、請求項 1 3 に記載の非水電解質二次電池用内部抵抗上昇抑制剤。
- [請求項15] 前記ポリウレタン樹脂が、ポリエチレングリコールとポリイソシアネート化合物との反応により得られるものである、請求項 1 4 に記載の非水電解質二次電池用内部抵抗上昇抑制剤。

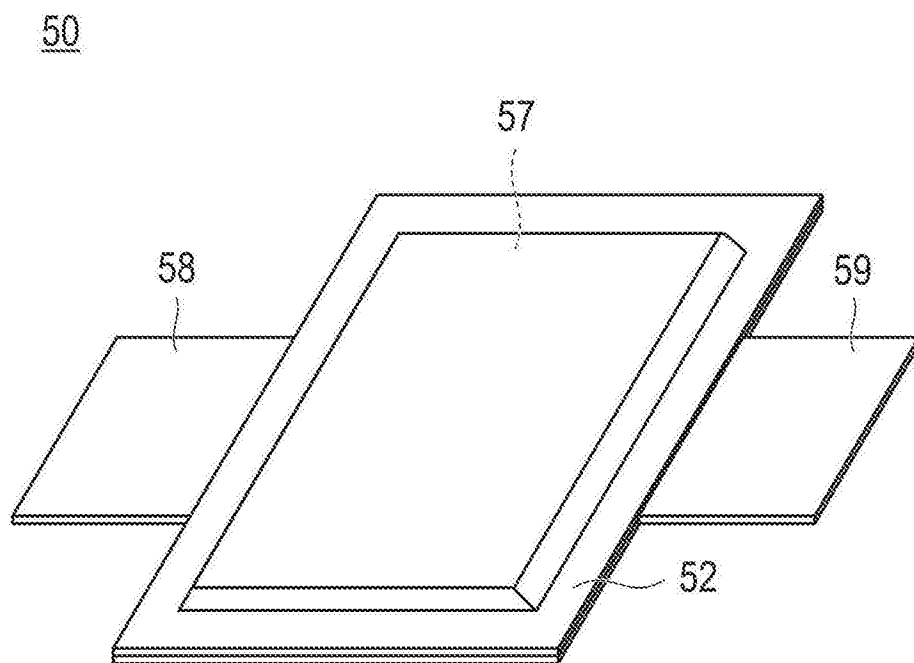
[図1]



[図2]

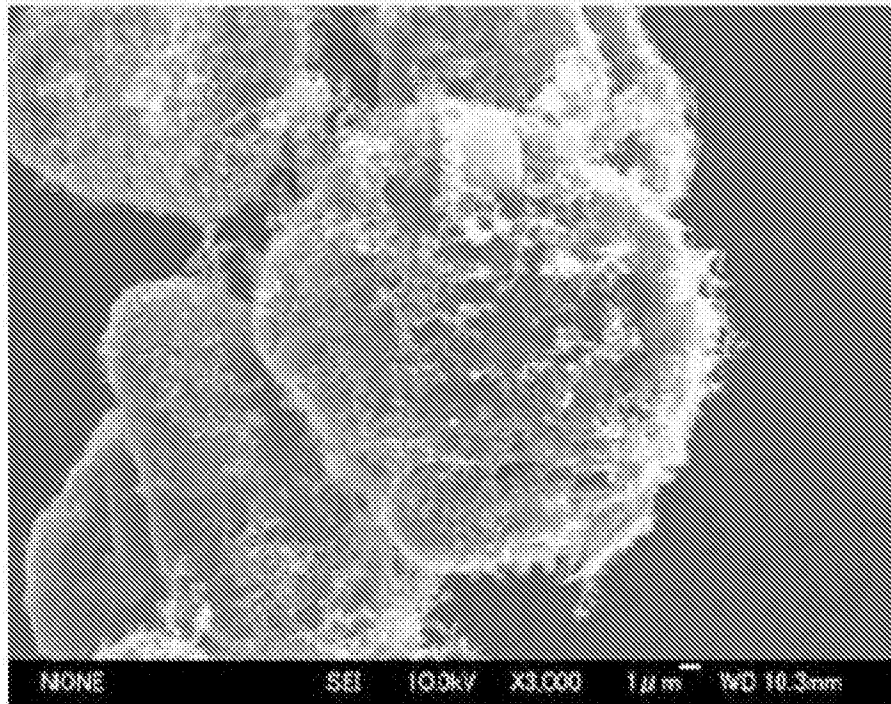


[図3]

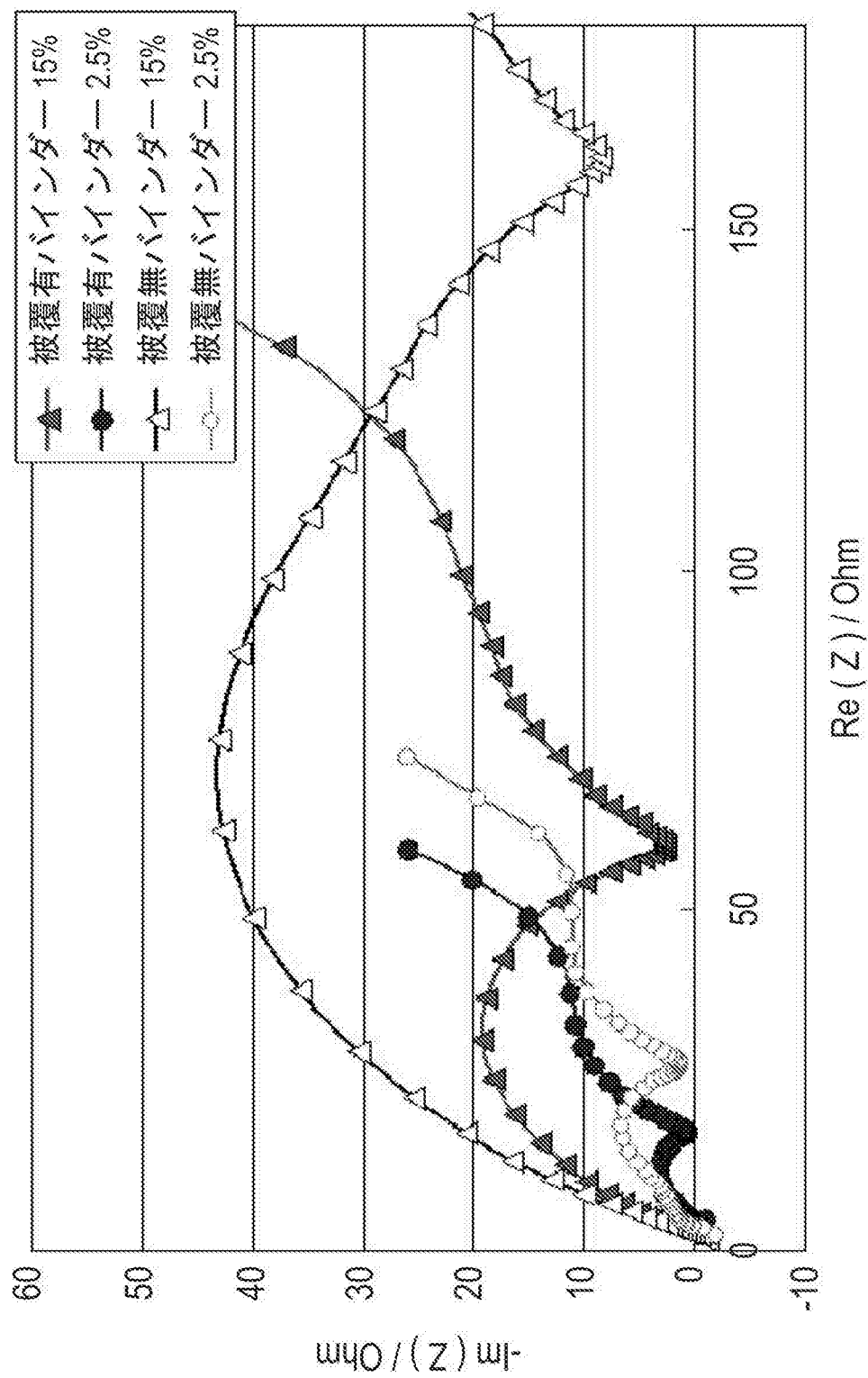


[図4]

3000 倍



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0566, H01M10/0568, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	SATO Takaya, BANNO Kimiyo, MARUO Tatsuya, NOZU Ryutaro, New design for a safe lithium-ion gel polymer battery, Journal of Power Sources, 2005.12.01, Vol.152, p.264-271	1-2, 4-5, 8-14 3, 6-7, 15
X Y	JP 2007-80827 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims 1 to 9; paragraph [0018] & US 2007/0059600 A1 & KR 10-2007-0030487 A & CN 1933214 A	1-2, 4-6, 8-14 3, 7, 15
X Y	JP 2009-26760 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims 1 to 7 & US 2009/0023065 A1 & KR 10-2009-0009053 A & CN 101621124 A	1-2, 4-6, 8-14 3, 7, 15



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

05 December, 2014 (05.12.14)

Date of mailing of the international search report

16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-151112 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims 1 to 19 & US 2012/0189915 A1 & EP 2479822 A1 & KR 10-2012-0084652 A & CN 102610789 A	1-15
A	JP 2000-48806 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 February 2000 (18.02.2000), claim 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2005-167853 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 1 to 8 (Family: none)	1-15
A	JP 2001-202954 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 27 July 2001 (27.07.2001), claims 1 to 5; paragraphs [0054], [0055] (Family: none)	1-15
Y	JP 2003-3078 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 08 January 2003 (08.01.2003), paragraphs [0036] to [0046] & US 2002/0061449 A1 & EP 1189243 A2 & KR 10-2002-0022622 A & CN 1360357 A	3,15
Y	JP 2008-536286 A (LG Chem, Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), paragraphs [0015] to [0017] & US 2006/0251956 A1 & EP 1872424 A1 & WO 2006/112640 A1 & KR 10-2006-0110782 A & CN 101156263 A	3,15
Y	JP 2010-277959 A (Unitika Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0018] to [0019] (Family: none)	3,15
Y	WO 2013/018687 A1 (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claim 1 & EP 2738856 A1 & CN 103748718 A & KR 10-2014-0051325 A	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076596

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1 sets forth "a nonaqueous electrolyte secondary battery material wherein a core part that contains an electrode active material is covered by a shell part that contains a conductive material and a polyurethane resin". Consequently, claim 1 of this international application is not novel due to document 1, and thus does not have a special technical feature.

Since claims 1, 11 and 13 are independent claims and there is no special technical feature in claim 1, said claims 1, 11 and 13 respectively have no common or corresponding special technical feature.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076596

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Therefore, at least three inventions indicated below are involved in this application without requirement for a detailed examination.

(Invention 1) claims 1-10

(Invention 2) claims 11-12

(Invention 3) claims 13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076596

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01M10/0585(2010.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i,
H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/587, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0566, H01M10/0568,
H01M10/0585

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

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	SATO Takaya, BANNO Kimiyo, MARUO Tatsuya, NOZU Ryutaro, New design for a safe lithium-ion gel polymer battery, Journal of Power Sources, 2005.12.01, Vol.152, p.264-271	1-2, 4-5, 8-14 3, 6-7, 15
X Y	JP 2007-80827 A（三星エスディアイ株式会社）2007.03.29, 請求項 1-9、【0018】 & US 2007/0059600 A1 & KR 10-2007-0030487 A & CN 1933214 A	1-2, 4-6, 8-14 3, 7, 15

☒ 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

0 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

結城 佐織

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 1 3 2

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
X Y	JP 2009-26760 A (三星エスディアイ株式会社) 2009.02.05, 請求項 1 - 7 & US 2009/0023065 A1 & KR 10-2009-0009053 A & CN 101621124 A	1-2, 4-6, 8-14 3, 7, 15
A	JP 2012-151112 A (三星エスディアイ株式会社) 2012.08.09, 請求 項 1 - 19 & US 2012/0189915 A1 & EP 2479822 A1 & KR 10-2012-0084652 A & CN 102610789 A	1-15
A	JP 2000-48806 A (積水化学工業株式会社) 2000.02.18, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-167853 A (三洋電機株式会社) 2005.09.29, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-202954 A (日本電池株式会社) 2001.07.27, 請求項 1 - 5、 【0054】、【0055】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2003-3078 A (日清紡績株式会社) 2003.01.08, 【0036】 - 【0046】 & US 2002/0061449 A1 & EP 1189243 A2 & KR 10-2002-0022622 A & CN 1360357 A	3, 15
Y	JP 2008-536286 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008.09.04, 【0 015】 - 【0017】 & US 2006/0251956 A1 & EP 1872424 A1 & WO 2006/112640 A1 & KR 10-2006-0110782 A & CN 101156263 A	3, 15
Y	JP 2010-277959 A (ユニチカ株式会社) 2010.12.09, 請求項 1 - 7、 【0018】 - 【0019】 (ファミリーなし)	3, 15
Y	WO 2013/018687 A1 (古川スカイ株式会社) 2013.02.07, 請求項 1 & EP 2738856 A1 & CN 103748718 A & KR 10-2014-0051325 A	7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1には「電極活物質を含むコア部を、導電性材料とポリウレタン樹脂とを含むシェル部が被覆した非水電解質二次電池材料」が記載されており、請求項1は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

請求項1, 11, 13は独立請求項であり、請求項1に特別な技術的特徴がないから、請求項1, 11, 13はそれぞれ共通の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。

したがって、詳細な検討を要するまでもなく、本願には、少なくとも、下記3つの発明が含まれている。

補充頁へ続く。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

- (発明 1) 請求項 1－10
- (発明 2) 請求項 11－12
- (発明 3) 請求項 13－15