(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/049949 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01)
D04H 1/413 (2012.01)
D04H 1/728 (2012.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005014

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 26 日(26.08.2013)

(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 2012-214448 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP). パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 名木野 俊文 (NAGINO, Toshifumi). 馬場 泰憲 (BABA, Yasunori). 福井 厚史 (FUKUI, Atsushi).

(74) 代理人: 内藤 浩樹, 外 (NAITO, Hiroki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

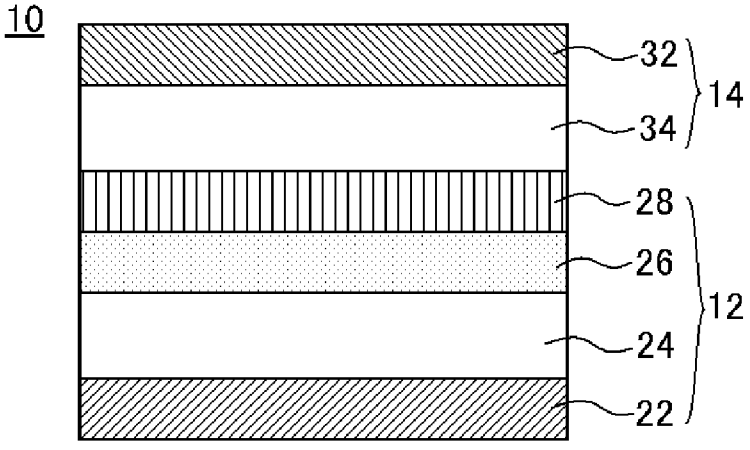
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/049949 A1

(54) **Title**: SEPARATOR-INTEGRATED ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : セパレーター体形電極及び非水電解質二次電池



(57) **Abstract**: Provided are: a separator-integrated electrode which is capable of suppressing the occurrence of short-circuit between electrodes by suppressing deposition of lithium metal on the surface of an electrode mixture layer; and a nonaqueous electrolyte secondary battery. A positive electrode (12), which constitutes this separator-integrated electrode, comprises: a positive electrode mixture layer (24) which is formed on the surface of a positive electrode collector (22); a first porous layer (26) which is formed on the surface of the positive electrode mixture layer (24) and contains particles that are formed of an inorganic material; and a second porous layer (28) which is formed on the surface of the first porous layer (26). The second porous layer (28) is configured from fibers that are formed of a resin material.

(57) 要約:

[続葉有]

電極合剤層の表面にリチウム金属が析出するのを抑制して、電極間の短絡の発生を抑制することができるセパレーター体形電極及び非水電解質二次電池を提供する。セパレーター体型電極を構成する正極(12)は、正極集電体(22)の表面に形成された正極合剤層(24)と、この正極合剤層(24)の表面に形成された無機材料製の粒子を含む第１の多孔質層(26)と、この第１の多孔質層(26)の表面に形成された第２の多孔質層(28)と、を有し、第２の多孔質層(28)は樹脂材料のファイバーによって構成されている。

明　細　書

発明の名称 ： セパレーター体形電極及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、セパレーター体形電極及びこのセパレーター体形電極を備えた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノートパソコン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池には更なる高容量化が要求されている。二次電池の中でも高エネルギー密度であるリチウム（Ｌｉ）イオン電池に代表される非水電解質二次電池の高容量化は年々進んでいるが、現状ではその要求に十分に応えきれていない。最近では、非水電解質二次電池の特徴を利用して、携帯電話機、携帯型コンピュータ、ＰＤＡ、携帯型音楽プレイヤー等のモバイル用途に限らず、電動工具や、電動自転車、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ、ＰＨＥＶ）の動力用、バックアップ電源や電力貯蔵用等の蓄電用に至る中型から大型電池用途についても展開が進みつつあり、その用途が多様化してきている。

[0003] これらの非水電解質二次電池の用途に応じて非水電解質二次電池の構造も多様化してきており、電極とセパレータとを渦巻き状に巻いた巻回電極体を用いた円筒形電池や、その巻回電極体をプレス成型して角形外装缶に挿入ないしラミネート外装体で被覆した角形電池、電極とセパレータとを積層した電極体を角形外装缶に挿入ないしラミネート外装体で被覆した角形電池、ボタン形電池等が開発されている。

[0004] 非水電解質二次電池の形状の多様化により非水電解質二次電池の製造プロセスも複雑化してきているが、これによって非水電解質二次電池の製造コストの増加やリードタイムの増加等といった生産性の悪化が生じてしまう。このため、多様化する非水電解質二次電池の製造において、非水電解質二次電池の製造プロセスを簡略化する技術の開発が不可欠となっている。

[0005] 非水電解質二次電池のセパレータとして用いられているポリオレフィン製微多孔膜は、電池の材料コストの増加を招くとともに、電極との巻き取りや積層工程が製造プロセスの複雑化やリードタイムの増加を招く。そのため、本発明者らは、従来のポリオレフィン製微多孔膜を用いない、セパレータレス電池の技術開発を種々試みてきた。

[0006] 従来の非水電解質二次電池では、正極極板と負極極板の間にリチウムイオンを透過する絶縁性の多孔質材料をセパレータとして用いており、このセパレータとしては、ポリオレフィン製、例えばポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔膜が用いられている。非水電解質二次電池において、このセパレータを備えていないセパレータレス電池とするには、ポリオレフィン製の微多孔膜に代わる低コスト材料からなる多孔質層を電極表面に直接形成することが必要となる。

[0007] 下記特許文献１には、集電体に負極活物質塗布層を積層してなる負極と、集電体に正極活物質塗布層を積層してなる正極と、セパレータと、非水電解液とを有する非水電解液二次電池において、負極活物質塗布層ないし正極活物質塗布層の表面に、樹脂結着材と、粒径が０．１～５０μmの範囲にあるアルミナ粉末又はシリカ粉末からなる固体微粒子とを含む多孔性保護膜を、厚さ０．１～２００μmの範囲となるように形成した非水電解質二次電池の発明が開示されている。下記特許文献２には、セパレータを電極表面に接合一体化してなる電気化学素子用セパレータ電極一体形蓄電素子において、セパレータとしてエレクトロスピニング法により形成されたファイバーを含有した多孔質層によって形成した電気化学素子用セパレーター体形蓄電素子の発明が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第３３７１３０１号公報

特許文献2：特開２０１０－２２５８０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記特許文献１に開示されている発明によれば、負極活物質塗布層ないし正極活物質塗布層の表面に形成された多孔性保護膜によって、脱落活物質による内部短絡が抑制された非水電解質二次電池が得られるようになる。また、上記特許文献２に開示されている発明によれば、電極の活物質合剤層表面にファイバーを含有した多孔質層を形成することで、機械的強度を損なうことなく多孔質層を薄層化することができ、内部抵抗の低減が可能な電気化学素子用セパレーター体形蓄電素子が得られるようになる。

[0010] しかしながら、本発明者の実験結果によると、負極活物質合剤層ないし正極活物質合剤層の表面に固体粒子からなる多孔質層又は径が１μm未満のファイバーを含有する多孔質層を形成した電極を用いてセパレータレス非水電解質二次電池を作製した場合、初回充電時に活物質合剤層の表面にデンドライト（樹枝）状のリチウム金属が析出し、内部短絡を引き起こすことが見出された。

[0011] これは、固体粒子からなる多孔質層又は径が１μm未満のファイバーを含有する多孔質層のみでは、数十μmの薄い層を形成した場合、微細形状の不均一化が生じ易く、リチウムイオンの透過に対する低抵抗部分の分布が発生してしまうことを意味している。これにより、初回充電時において、リチウムイオンの透過に対する低抵抗部分のリチウムイオン濃度が増加し、活物質合剤層表面にデンドライト状のリチウム金属が析出することで、正極と負極との間に物理的短絡が生じることになる。

[0012] 本発明によれば、正極合剤層ないし負極合剤層の表面に、リチウム金属の析出が抑制され、正極と負極との間の短絡の発生を抑制することができる多孔質層を形成したセパレーター体形電極及びこのセパレーター体形電極を用いた非水電解質二次電池を提供することができる。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明のセパレーター体形電極は、集電体と、前記集電体の上に形成された電極合剤層と、前記電極合剤層の上に形成された多孔質層とを備え、前記

多孔質層が無機材料製の粒子と、樹脂材料製のファイバーと、を含むことを特徴とする。

[0014] 本発明のセパレーター体形電極においては、電極合剤層の表面に形成された多孔質層が、無機材料製の粒子と、樹脂材料製のファイバーと、を含むもので形成されているので、従来技術のような多孔質層の微細形状の不均一化が生じ難くなり、リチウムイオンの透過に対する低抵抗部分の発生が抑制される。これにより、本発明のセパレーター体形電極によれば、低抵抗部分においてリチウムイオン濃度が増加することに起因するデンドライト状のリチウム金属の析出が抑止される。そのため、本発明のセパレーター体形電極を用いて非水電解質二次電池を形成すると、電極間における短絡の発生が抑制され、信頼性及び電気化学特性が向上した非水電解質二次電池が得られるようになる。

[0015] 本発明のセパレーター体形電極を形成する樹脂材料製のファイバーとは、直径が１～数１００nmの繊維状樹脂材料が好ましいが、数μm程度のものも使用し得る。本発明のセパレーター体形電極は、正極集電体の表面に正極活物質合剤層を形成した正極に対しても、負極集電体の表面に負極活物質合剤層を形成した負極に対しても、同様に適用することができる。

[0016] 係る態様のセパレーター体形電極においては、前記多孔質層が、前記電極合剤層の上に形成された無機材料製の粒子を含む第１の多孔質層と、前記第１の多孔質層の上に形成された樹脂材料製のファイバーを含む第２の多孔質層と、を含むことが好ましい。

[0017] このような構成を備えていると、電極合剤層の表面に無機材料製の粒子を含む第１多孔質層及び樹脂材料製のファイバーによって形成される第２の多孔質層が形成されているので、それぞれの多孔質層の形成材料の相違に基づく特性が良好に奏されるようになる。

[0018] 係る態様のセパレーター体形電極においては、前記第２の多孔質層の平均厚みをx、前記第１の多孔質層の平均厚みをｙ、とした場合、0.5≦ｘ／（ｘ＋ｙ）≦0.95とすることが好ましい。

[0019] 樹脂材料製のファイバーによって構成される多孔質層の厚みｘを、無機材料製の粒子を含む多孔質層及びファイバーによって構成される多孔質層の厚みの合計（ｘ＋ｙ）で除したｘ／（ｘ＋ｙ）の値が0.5未満であると、無機材料製の粒子を含む多孔質層とファイバーによって構成される多孔質層との抵抗分布の不均一化が生じるようになり、内部短絡が生じ易くなる。ｘ／（ｘ＋ｙ）の値が0.95を超えると、樹脂材料製のファイバーによって構成される多孔質層におけるリチウムイオンの透過に対する低抵抗部分の分布の発生がより抑制されるが、内部抵抗が大きくなるので好ましくない。

[0020] 係る態様のセパレーター体形電極においては、前記第２の多孔質層を形成する樹脂材料製のファイバーは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリーｍーフェニレンテレフタレート、ポリーｐーフェニレンイソフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン）共重合体、ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンーアクリレート共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルーメタクリレート共重合体、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリアミド、アラミド、ポリイミド、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリグリコール酸、コラーゲン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ酢酸ビニル、ポリペプチド及びこれらの共重合体の高分子物質から選択された少なくとも１種からなることが好ましい。

[0021] これらの樹脂材料製のファイバーを用いて作製された第２の多孔質層は、良好な電気絶縁性及び多孔質性を備えたものが得られるので、非水電解質二次電池を形成した場合には、よりリチウムのデンドライトが発生し難くなり、内部短絡が生じ難い非水電解質二次電池を得ることできるようになる。

[0022] 係る態様のセパレーター体形電極においては、前記第１の多孔質層に含まれる無機材料製の粒子は、チタニア（アナターゼ構造のものを除く）、アルミナ、ジルコニア及びマグネシアから選択された少なくとも１種であることが好ましい。

[0023] これらの無機材料製の粒子は、電気絶縁性が良好であり、しかも、凝集性が小さく、溶媒中への分散性が良好であるので、均質な第１の多孔質層を容易に形成することができるようになる。

[0024] 係る態様のセパレーター体形電極においては、前記第２の多孔質層を形成する樹脂材料のファイバーは、エレクトロスピニング法によって形成されたものであることが好ましい。

[0025] エレクトロスピニング法によれば、他の方法と比較して、形成されるファイバーの形状制御を行い易く、繊維長を長くし易く、また、使用し得る樹脂材料の制限が少なくなる。加えて、静電力によってファイバーが絶縁性の第１の多孔質層の孔内に進入し易くなるので、第２の多孔質層をより安定的に形成することができるとともに、第２の多孔質層と第１の多孔質層との間の付着強度が強くなる。

[0026] 本発明の非水電解質二次電池は、上記いずれかに記載のセパレーター体形電極と、前記セパレーター体形電極と対になる対向電極と、を備えた非水電解質二次電池であって、前記対向電極は集電体の表面に形成された対向電極合剤層を有し、前記対向電極合剤層は前記セパレーター体形電極の前記第２の多孔質層と接触するように対向配置され、前記セパレーター体形電極の第１の多孔質層及び前記第２の多孔質層には非水電解液が含浸されていることを特徴とする。なお、非水電解質二次電池は、別体のセパレータを備えていてもよい。

[0027] 本発明の非水電解質二次電池によれば、電極間における短絡の発生が抑制され、信頼性が高い非水電解質二次電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図１は実施形態に係る非水電解質二次電池の概略断面図である。

[図2]図２は変形例に係る非水電解質二次電池の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明を実施するための形態について詳細に説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の一の局面の技術思想を理解するために例示するものであって、本発明をこの実施形態に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。本発明に係るセパレーター体形電極は、正極及び負極のいずれに対しても適用可能であるので、以下では正極に代表させて説明することとする。

[0030] 実施形態に係る非水電解質二次電池１０を、図１を用いて説明する。実施形態に係る非水電解質二次電池１０においては、正極１２がセパレーター体形電極とされており、このセパレーター体形電極である正極１２と負極１４とが積層された構成を有している。

[0031] 正極１２は、正極集電体２２と、正極合剤層２４と、無機材料製の粒子を含む第１の多孔質層２６と、樹脂材料を含む第２の多孔質層２８とが積層された構成を有している。負極１４は、負極集電体３２と、負極合剤層３４とが積層された構成となっている。

[0032] 正極１２は、具体的には、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる正極集電体２２と、この正極集電体２２の表面に形成された正極合剤層２４と、この正極合剤層２４の正極集電体２２とは反対側の面に形成された第１の多孔質層２６と、この第１の多孔質層２６の正極合剤層２４とは反対側の面に形成された第２の多孔質層２８とを有する。

[0033] 正極合剤層２４に含有されているリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質としては、リチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）、リチウムマンガン複合酸化物（$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$）、リチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_xCo_{1-x}O_2$（$x=0.01\sim0.99$））、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（$x+y+z=1$））又は鉄酸リチウム（L

ｉＦｅＰＯ$_4$）等が一種単独もしくは複数種を混合して用いられる。リチウムコバルト複合酸化物にジルコニウムやマグネシウム、アルミニウム等の異種金属元素を添加したものも使用し得る。

[0034] 第１の多孔質層２６は、例えば、無機材料製の粒子と樹脂系材料とにより構成される。無機材料製の粒子としては、チタニア（ＴｉＯ$_2$）、アルミナ（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）、ジルコニア（ＺｒＯ$_2$）及びマグネシア（ＭｇＯ）等を用いることができる。ルチル構造のチタニアは、アナターゼ構造のものと比較して、リチウムイオンの脱挿入が生じ難く、環境雰囲気（電位）によるリチウムイオンの吸蔵や電子伝導性の発現等が起こり難い。このため、容量の低下や短絡の発生がより抑制されるため、チタニアはルチル構造であることが好ましい。また、これら無機材料製の粒子は、平均粒径が１μｍ以下のものが好ましく、スラリーの分散性を考慮すると、アルミニウム（Ａｌ）やシリコン（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）等で表面処理されているものが特に好ましい。

[0035] 第１の多孔質層２６を構成する樹脂系材料としては、非水溶性樹脂や水溶性樹脂を用いることができる。非水溶性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール等を用いることができる。

[0036] 第１の多孔質層２６を構成する樹脂系材料は、正極合剤層を形成するための正極合剤スラリーに用いられる溶媒とは異なる溶媒に溶解することが好ましい。そのため、溶媒をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）とした正極合剤スラリーによって正極活物質合剤層を形成し、この表面に第１の多孔質層２６を形成する場合、第１の多孔質層２６を構成する樹脂系材料を溶解する溶媒は水とするのが好ましい。

[0037] 第１の多孔質層２６を形成するために無機材料製の粒子を分散させるとと

もに樹脂系材料を溶解する溶剤としては、有機溶媒系であれば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、リン酸ヘキサメチルトリアミド（ＨＭＰＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。これら無機材料製の粒子を分散させるとともに樹脂系材料を溶解する溶剤としては、樹脂系材料の溶解性に合わせて適宜選すればよく、これらのものに限定されるものではない。

[0038] 第１の多孔質層２６を正極合剤層２４の表面に形成する方法としては、無機材料系の粒子と樹脂系材料とを溶媒中で分散及び溶解させたスラリーを正極合剤２４の表面に塗工する方法や、グラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、ロールコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法等を利用することができる。

[0039] 第２の多孔質層２８は、ファイバーによって構成される。ファイバーを構成する樹脂材料としては、ポリプロピレンや、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ－ｍ－フェニレンテレフタレート、ポリ－ｐ－フェニレンイソフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン）共重合体、ポリ（フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン－アクリレート共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル－メタクリレート共重合体、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリアミド、アラミド、ポリイミド、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリグリコール酸、コラーゲン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ酢酸ビニル、ポリペプチド等及びこれらの共重合体等の高分子物質を用いることができる。また、上記より選ばれる一種でもよく、また、複数

種類が混在していてもよい。なお、上記の樹脂材料は例示であり、ファイバーを構成する樹脂材料としてはこれらに限定されるものではない。

[0040] ファイバーによって構成される第２の多孔質層２８を第１の多孔質層２６の表面に形成する方法としては、周知のエレクトロスピニング法や、セルフアッセンブリー法、フェイズ・セパレーション法等を用いることができる。生産性や安定性の観点からはエレクトロスピニング法が好ましい。エレクトロスピニング法は、容器に収容された紡糸溶液と対象物側のコレクタ電極との間に高電圧を印加することで、この紡糸溶液を容器から押し出し、電荷を帯び細かな繊維として対象物に付着させる方法である。ここでは正極集電体２２をコレクタ電極として第２の多孔質層２８を第１の多孔質層２６の表面に形成すればよい。

[0041] エレクトロスピニング法による第２の多孔質層２８の形成としては、まず、溶剤に樹脂材料を混合分散して紡糸溶液を調製する。溶剤に樹脂材料を混合分散する方法は特に限定されないが、プラネタリーミキサーや、ホモミキサー、ピンミキサー、ニーダー、ホモジナイザー等を用いることができる。溶剤に樹脂材料を混合分散する際、各種無機粒子や、分散剤、界面活性剤、安定剤、架橋剤等を、必要に応じて添加するようにしてもよい。

[0042] この紡糸溶液をノズルへ供給し、ノズルから押し出すとともに、押し出した紡糸溶液に電界を作用させることにより、紡糸溶液に静電荷が蓄積され、捕集体側の電極によって電気的に引っ張られ、引き伸ばされて繊維化される。エレクトロスピニング法では、押出されて形成された繊維は、電気的に引き伸ばされているため、コレクタに近づくにしたがって電界により速度が加速され、繊維径のより小さいファイバーとなる。その間に、溶媒の蒸発によってさらに細くなり、静電気密度が高まり、その電気的反発力によって分裂し、さらに繊維径の小さいファイバーになる。この電界を作用させるために印加する電圧は、特に限定されないが、５～５０ｋＶ程度とするのが好ましい。印加する電圧の極性は、プラス及びマイナスのいずれとしてもよい。また、形成されたファイバーの層の空隙率を調整するため、形成されたファイ

バー層をプレスするようにしてもよい。

[0043] 紡糸溶液に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジベンジルアルコール、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトン、ヘキサフルオロアセトン、フェノール、ギ酸、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、塩化メチル、塩化エチル、塩化メチレン、クロロホルム、ｏ－クロロトルエン、ｐ－クロロトルエン、クロロホルム、四塩化炭素、１，１－ジクロロエタン、１，２－ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロプロパン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、酢酸、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、ｏ－キシレン、ｐ－キシレン、ｍ－キシレン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、ピリジン、水等を用いることができる。また、上記より選ばれる一種でもよく、また、複数種類が混在するようにしてもよい。なお、これらの紡糸溶液に用いられる溶媒は、例示であり、これらに限定されるものではない。

[0044] 紡糸溶液に添加する無機材料としては、酸化物や、炭化物、窒化物、ホウ化物、珪化物、弗化物、硫化物等を用いることができる。製造されるファイバーの耐熱性や加工性等の観点から、紡糸溶液に添加する無機材料としては、酸化物を用いることが好ましい。

[0045] 紡糸溶液に添加する酸化物としては、Al_2O_3や、SiO_2、TiO_2、Li_2O、Na_2O、MgO、CaO、SrO、BaO、B_2O_3、P_2O_5、SnO_2、ZrO_2、K_2O、Cs_2O、ZnO、Sb_2O_3、As_2O_3、CeO_2、V_2O_5、Cr_2

O_3、ＭｎＯ、Fe_2O_3、ＣｏＯ、ＮｉＯ、Y_2O_3、Lu_2O_3、Yb_2O_3、HfO_2、Nb_2O_5等を用いることができる。上記より選ばれる一種でもよく、複数種類が混在してもかまわない。これらの紡糸溶液に添加する酸化物は、例示であり、これらに限定されるものではない。

[0046] 紡糸溶液における溶媒と溶質との混合比率は、選定される溶媒の種類と溶質の種類とにより異なるが、溶媒量は約６０質量％から９８質量％とするのが好ましく、溶質は２～４０質量％とするのが好ましい。

[0047] 負極１４は、銅又は銅合金からなる負極集電体３２と、負極合剤層３４とが積層された構成となっている。負極合剤層３４に含有されているリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素及び易黒鉛化性炭素などの炭素原料、$LiTiO_2$及びTiO_2などのチタン酸化物、ケイ素及びスズなどの半金属元素、酸化ケイ素（ＳｉＯｘ，０．５≦ｘ＜１．６）又はＳｎ－Ｃｏ合金等を使用し得る。

実施例 １

[0048] 実施例１に係る非水電解質二次電池の作製について説明する。

［セパレーター体形電極の作製］

セパレーター体形電極は、以下のようにして作製した。

（正極合剤層の形成）

正極活物質としてのコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とをそれぞれ質量比で９５：２．５：２．５となるように秤量し、分散媒としてのＮ－メチル２－ピロリドン（ＮＭＰ）と混合して正極合剤スラリーを調製した。そして、この正極合剤スラリーを正極導電体としてのアルミニウム箔の表面にダイコーターによって塗布し、次いで、乾燥させて有機溶媒となるＮＭＰを除去し、ロールプレスによって所定厚さとなるように圧縮し、所定サイズに切り出すことによって、正極を得た。

[0049]（第１の多孔質層の形成）

無機材料製の粒子としての酸化チタン（日本チタン工業社製：ＫＲ－３８

０）とアクリル系樹脂とをそれぞれ、３．７５：９６．２５となるように秤量し、固形分濃度で３０質量％となるように分散媒としての水と混合した。この混合物をフィルミックス（特殊機化工業製フィルミックス社製）で混合分散して、酸化チタン分散スラリーを調製した。そして、この酸化チタン分散スラリーを正極合剤層の表面にグラビアコート方式で塗工し、分散剤を乾燥・除去して、厚み８μｍの第１の多孔質層を形成した。

[0050]（第２の多孔質層の形成）

ポリビニルアルコール系樹脂（ＰＶＡ）を１０質量％となるように水と混合し、これをＴ・Ｋロボミックス（田島化学機械社製）で混合分散して、紡糸溶液を調製した。この紡糸溶液を、エレクトロスピニング法を用い印加電圧３０ｋＶの条件で紡糸を行い、その後プレスして第２の多孔質層を目付１０ｇ／m^2、厚み２３μｍとなるように形成した。これにより、実施形態のセパレーター体形電極を作製した。

[0051]［負極の作製］

負極は、以下のようにして調製した。

負極活物質としての炭素材（黒鉛）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ）と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）とをそれぞれ質量比で９８：１：１となるように秤量し、これらを水に分散させて負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを負極集電体としての銅箔の表面にダイコーターによって塗布し、乾燥して負極集電体の両面に負極活物質合剤層を形成し、次いで、圧縮ローラーを用いて所定厚さに圧縮し、所定寸法に切り出して負極を得た。

[0052]［非水電解液の調製］

非水電解液は、以下のようにして調製した。エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボーネト（ＤＥＣ）とをそれぞれ体積比（１気圧、２５℃）で３：７の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム（ＬｉPF_6）を１．０ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させた。

[0053]［非水電解質二次電池の組み立て］

セパレータレス電池である非水電解質二次電池は、以下のようにして作製した。セパレーター体形電極及び負極それぞれにリード端子（図示省略）を取り付けて積層した電極体を、アルミニウムラミネート製の電池外装体に挿入し、この電池外装体に非水電解液を注入したのち封止した。

実施例 2

[0054] 実施例２に係る非水電解質二次電池は、セパレーター体形電極の作製において、第１の多孔質層を厚みが１３μm、第２の多孔質層を厚みが１７μmとなるように形成した以外は、実施例１と同様にして作製した。

[0055] ［比較例１］

比較例１に係る非水電解質二次電池は、セパレーター体形電極の作製において、第１の多孔質層を形成せず、第２の多孔質層を厚さ２４μmとなるように形成した以外は、実施例１と同様にして作製した。

[0056] ［比較例２］

比較例２に係る非水電解質二次電池は、セパレーター体形電極の作製において、第１の多孔質層を厚さ３０μmとなるように形成し、第２の多孔質層を形成しないようにした以外は、実施例１と同様にして作製した。

[0057] ［内部短絡試験］

上述のようにして作製された実施例１、２及び比較例１、２に係る非水電解質二次電池のそれぞれについて、内部短絡試験を行った。内部短絡試験の概要は以下のとおりである。

[0058] 実施例１、２及び比較例１、２のそれぞれの非水電解質二次電池について、０．２Ｉｔの定電流値で電池電圧が４．４Ｖとなるまで充電したときの充電挙動を観測した。電池電圧が４．４Ｖとなるまで充電した場合の電池の設計容量まで充電された際、電池電圧が４．４Ｖに達しない場合は内部短絡が発生したものとし、電池電圧が４．４Ｖに達した場合は内部短絡が発生していないものとして、内部短絡発生の有無を判断した。これは、非水電解質二次電池内で内部短絡が生じた場合、正極と負極との間で微小な短絡電流が流れるため、設計容量まで充電しても正常に電池電圧が上昇しないことに基く

ものである。

[0059] 実施例１、２及び比較例１、２に係る非水電解質二次電池のそれぞれの内部短絡試験の結果を、第１の多孔質層の厚みｙ、第２の多孔質層の厚みｘ及びｘ／（ｘ＋ｙ）の値とともにまとめて表１に示した。

[0060] [表1]

	無機粒子多孔質層厚み y(μm)	ファイバー層厚み x(μm)	x／(x+y)	内部短絡有無
比較例1	0	24	1.00	有
実施例1	8	23	0.74	無
実施例2	13	17	0.57	無
比較例2	30	0	0	有

[0061] 表１に示した結果から以下のことが分かる。すなわち、第１の多孔質層及び第２の多孔質層がともに形成された実施例１、２においては、内部短絡が発生しなかった。これに対し、第１の多孔質層及び第２の多孔質層いずれかが形成されていない比較例１、２においては、内部短絡が発生した。

[0062] また、第１の多孔質層の厚みをｙとし、第２の多孔質層の厚みをｘとした場合に、第２の多孔質層の厚みを第１の多孔質層及び第２の多孔質層の厚みの合計で除したｘ／（ｘ＋ｙ）の値が０．５以上０．９以下（すなわち、０．５≦ｘ／（ｘ＋ｙ）≦０．９５）である場合、この範囲にない場合と比較して、電極への電解液への浸透を維持しつつ内部短絡を抑制する効果がより大きく発揮された。

[0063] なお、正極集電体２２の両面に正極合剤層２４を形成し、これら両面に形成された正極合剤層２４に対してそれぞれ第１の多孔質層２６及び第２の多孔質層２８を形成し、両側に負極１４を対向配置するようにしてもよい。

[0064] <変形例>

実施形態の非水電解質二次電池１０は、セパレーター体形電極として正極に適用した例を示したが、変形例の非水電解質二次電池１０Ａとして負極に適用した例を図２を用いて説明する。なお、図２においては、実施形態の非水電解質二次電池１０と同一の構成部分には同一の参照符号を付与してその

詳細な説明は省略する。

[0065] 変形例の非水電解質二次電池１０Ａにおいては、負極４２がセパレーター体形電極として形成されており、セパレーター体形電極である負極４２と正極４４とが積層された構成を有している。

[0066] 負極４２は、負極集電体３２と、負極合剤層３４と、無機材料製の粒子を含む第１の多孔質層２６と、樹脂材料を含む第２の多孔質層２８とが積層された構成を有している。正極４４は、正極集電体３２と、正極合剤層２４とが積層された構成となっている。

[0067] 負極４２の負極集電体３２及び負極合剤層３４の構成は実施形態の非水電解質二次電池１０におけるものと同一とすることができ、正極４４の正極集電体２２及び正極合剤層２４の構成も実施形態の非水電解質二次電池１０におけるものと同一とすることができる。

[0068] また、負極４２の負極合剤層３４の表面に形成される第１の多孔質層２６の構成は、実施形態の非水電解質二次電池１０におけるものと同一である。さらに、負極４２の第１の多孔質層２６の表面に形成される第２の多孔質層２８の構成も実施形態の非水電解質二次電池１０におけるものと同一である。

[0069] ただ、負極合剤層３４は、水を溶媒とする負極合剤スラリーを用いて作製されているので、第１の多孔質層２６を構成する樹脂系材料は、有機溶媒系のものを用いることが好ましい。この第１の多孔質層２６の組成及び形成方法、第１の多孔質層２６上に形成される第２の多孔質層２８の組成及び形成方法も、実施形態の非水電解質二次電池１０におけるものと同一とすることができる。このような構成の変形例の非水電解質二次電池１０Ａにおいても、実施形態の非水電解質二次電池１０の場合と同様の作用効果を奏する。

[0070] なお、変形例の非水電解質二次電池１０Ａにおいても、負極集電体３２の両面に負極合剤層３４を形成し、これら両面に形成された負極合剤層３４に対してそれぞれ第１の多孔質層２６及び第２の多孔質層２８を形成し、両側に正極４４を対向配置するようにしてもよい。

符号の説明

[0071] １０、１０Ａ…電極体
１２…セパレーター体形電極
１４…負極
１８…第２の多孔質層
２２…正極集電体
２４…正極合剤層
２６…第１の多孔質層
２８…第２の多孔質層
３２…負極集電体
３４…負極合剤層
４０…電極体
４２…セパレーター体形電極
４４…正極

請求の範囲

［請求項1］ 集電体と、前記集電体の上に形成された電極合剤層と、前記電極合剤層の上に形成された多孔質層とを備え、前記多孔質層が無機材料製の粒子と、樹脂材料製のファイバーと、を含むセパレーター体形電極。

［請求項2］ 前記多孔質層が、前記電極合剤層の上に形成された無機材料製の粒子を含む第１の多孔質層と、前記第１の多孔質層の上に形成された樹脂材料製のファイバーを含む第２の多孔質層と、を含む、セパレーター体形電極。

［請求項3］ 前記第２の多孔質層の平均厚みをｘ、前記第１の多孔質層の平均厚みをｙ、とした場合、０．５≦ｘ／（ｘ＋ｙ）≦０．９５である請求項２に記載のセパレーター体形電極。

［請求項4］ 前記第２の多孔質層を形成する樹脂材料製のファイバーは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリーｍーフェニレンテレフタレート、ポリーｐーフェニレンイソフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン）共重合体、ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンーアクリレート共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルーメタクリレート共重合体、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリアミド、アラミド、ポリイミド、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリグリコール酸、コラーゲン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ酢酸ビニル、ポリペプチド及びこれらの共重合体の高分子物質から選択された

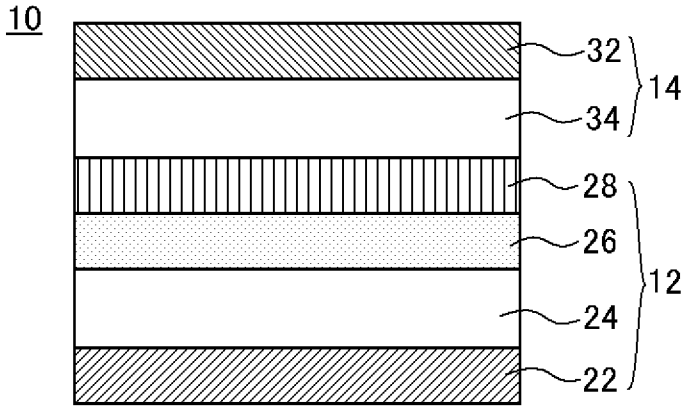
少なくとも１種からなる請求項２又は３に記載のセパレーター体形電極。

［請求項5］ 前記第１の多孔質層に含まれる無機材料製の粒子は、チタニア（アナターゼ構造のものを除く）、アルミナ、ジルコニア及びマグネシアから選択された少なくとも１種である請求項２～４のいずれかに記載のセパレーター体形電極。

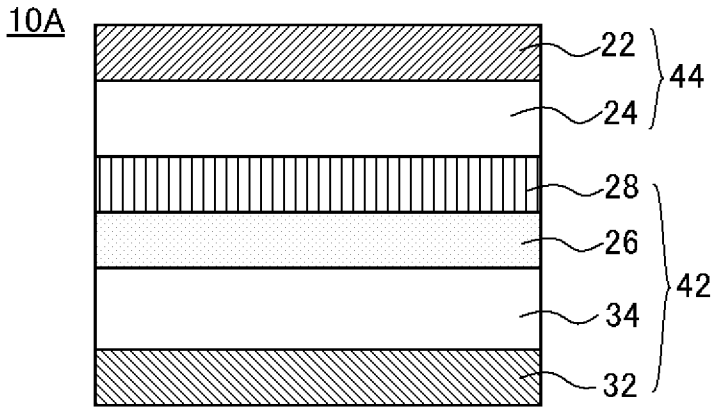
［請求項6］ 前記第２の多孔質層を形成する樹脂材料のファイバーは、エレクトロスピニング法によって形成されたものである請求項２～５のいずれかに記載のセパレーター体形電極。

［請求項7］ 請求項１～６のいずれかに記載のセパレーター体形電極と、前記セパレーター体形電極と対になる対向電極と、を備えた非水電解質二次電池であって、前記対向電極は集電体の表面に形成された対向電極合剤層を有し、前記対向電極合剤層は前記セパレーター体形電極の前記第２の多孔質層と接触するように対向配置され、前記セパレーター体形電極の第１の多孔質層及び前記第２の多孔質層には非水電解液が含浸されている非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/13(2010.01)i, *D04H1/413*(2012.01)i, *D04H1/728*(2012.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0566*(2010.01)i, *H01M10/0585*(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)
H01M4/13, D04H1/413, D04H1/728, H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0566, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-134024 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraph [0021]; examples 1 to 12 (Family: none)	1-7
Y	JP 2011-258462 A (Du-Pont Teijin Advanced Papers Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), paragraphs [0010] to [0014]; examples 1, 2 (Family: none)	1-7
Y	WO 2011/072792 A1 (LI-TEC BATTERY GMBH), 23 June 2011 (23.06.2011), page 7, line 2 to page 9, line 3 & JP 2013-514609 A & US 2012/0282498 A1 & EP 2514019 A & DE 102009058606 A1 & CN 102656732 A & KR 10-2012-0116954 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 November, 2013 (15.11.13)	26 November, 2013 (26.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005014

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-210541 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), paragraphs [0049], [0060], [0068] (Family: none)	1-7
Y	JP 2010-225809 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0005] to [0006], [0029] to [0041] (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-059486 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0013] to [0021] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００５０１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/13(2010.01)i, D04H1/413(2012.01)i, D04H1/728(2012.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/13, D04H1/413, D04H1/728, H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0566, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2012-134024 A（三菱製紙株式会社）2012.07.12, [0021],実施例 1-12（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2011-258462 A（デュポン帝人アドバンスドペーパー株式会社）2011.12.22, [0010]-[0014],実施例 1,2（ファミリーなし）	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．１１．２０１３	２６．１１．２０１３

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４４９４
吉田　安子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2011/072792 A1 (LI-TEC BATTERY GMBH) 2011.06.23, 第7頁第2行～第9頁第3行 & JP 2013-514609 A & US 2012/0282498 A1 & EP 2514019 A & DE 102009058606 A1 & CN 102656732 A & KR 10-2012-0116954 A	1-7
Y	JP 2008-210541 A（日立マクセル株式会社）2008.09.11, [0049],[0060],[0068]（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2010-225809 A（三菱製紙株式会社）2010.10.07, [0005]-[0006],[0029]-[0041]（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2012-059486 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2012.03.22, [0013]-[0021]（ファミリーなし）	1-7