

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7643574号  
(P7643574)

(45)発行日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(24)登録日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M	10/058
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M 50/46 (2021.01)	H 0 1 M	50/46
請求項の数 13 (全24頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-549721(P2023-549721)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和4年9月21日(2022.9.21)	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/035158	(74)代理人	100197583 弁理士 高岡 健
(87)国際公開番号	WO2023/048179	(72)発明者	藤岡 真人 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開日	令和5年3月30日(2023.3.30)	審査官	前田 寛之
審査請求日	令和5年12月6日(2023.12.6)		
(31)優先権主張番号	特願2021-153524(P2021-153524)		
(32)優先日	令和3年9月21日(2021.9.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 二次電池およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極活物質、導電助剤および電解液を含む半固体電極ならびに前記半固体電極に接して配置されるセパレータを含み、

前記半固体電極に含まれる導電性粒子の最小粒径D<sub>5p</sub>(μm)は前記セパレータの中間層領域の最大細孔径D<sub>95</sub>(μm)よりも大きく、  
前記導電性粒子は、前記導電助剤、前記電極活物質表面に前記導電助剤が一体化された一体化粒子またはそれらの混合物である、二次電池。

【請求項2】

前記中間層領域は、前記セパレータの厚み方向に平行な断面において、前記厚み方向の両端それぞれで、前記セパレータの厚みに対して15%分の領域を除いた領域である、請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記半固体電極は半固体正極および半固体負極を含み、  
前記最小粒径D<sub>5p</sub>(μm)と前記最大細孔径D<sub>95</sub>(μm)との関係は、前記半固体正極または半固体負極の少なくとも一方の電極と該電極に接して配置される前記セパレータとの間で達成されている、請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】

前記導電助剤が前記セパレータの前記中間層領域の前記最大細孔径D<sub>95</sub>(μm)以下である最小粒径D<sub>5A</sub>(μm)を有するとき、

前記導電助剤は、前記電極活物質表面に前記導電助剤が一体化された一体化粒子を構成している、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記導電性粒子の前記最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) および前記セパレータの前記中間層領域の前記最大細孔径  $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ ) は以下の関係を満たす、請求項 1 に記載の二次電池：

$$0.1 D_{5p} - D_{95} < 10.$$

【請求項 6】

前記導電性粒子の前記最小粒径  $D_{5p}$  は  $0.3 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記導電性粒子の前記最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) および前記セパレータの前記中間層領域の前記最大細孔径  $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ ) は以下の関係を満たす、請求項 1 に記載の二次電池：

$$1 D_{5p} - D_{95} < 9.$$

【請求項 8】

前記導電性粒子の前記最小粒径  $D_{5p}$  は  $1 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下である、請求項 7 に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記セパレータの前記中間層領域の前記最大細孔径  $D_{95}$  は  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記半固体電極の面積当りの容量が  $4 \text{mAh} / \text{cm}^2$  以上である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記半固体電極におけるバインダーの含有量は、半固体電極層全量に対して、 $0.1$  質量% 以下である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 12】

前記半固体電極はリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極層を有している、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の二次電池を製造する方法であって、以下の工程を含む、二次電池の製造方法：

電極活物質、導電助剤および電解液を混合して、電極層用スラリーを調合する調合工程；

集電体に電極層用スラリーを塗布し、電極板を形成する塗布工程；

電極板にタブを溶接する溶接工程；

電極板を、正極板と負極板とが交互に配置されつつそれらの間にセパレータが配置されるように、積層し、かつ積層体を外装体材料に収納する収納工程；

外装体材料をシールし、外装体内部を真空にする真空シール工程；

初期充電処理により負極活物質表面に固体電解質界面被膜を形成し、二次電池前駆体を形成する充放電工程；および

二次電池前駆体をエージングするエージング工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は二次電池、特に半固体電極を含む二次電池、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の電子機器の電源として、二次電池が用いられている。二次電池は一般的に外装体内に、正極層を有する正極および負極層を有する負極がセパレータを介して交互に積層された積層体ならびに電解質が収容された構造を有している。また正極および負極等の電極としては、電極活物質および導電助剤等を集電体上でバインダーにより結合させた

10

20

30

40

50

バインダー結合型電極が使用されている。

【0003】

一方、製造コストの簡素化および削減、電極および二次電池における不活性構成要素の削減、ならびにエネルギー密度、電荷容量および全体性能の向上を目的として、バインダー結合型電極の代わりに、流動性を有する半固体電極を用いた二次電池が知られている（例えば特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特表2016-500465号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の発明者は、従来の二次電池においては、以下のような新たな問題が生じることを見出した。

【0006】

(1) バインダー結合型電極においては、バインダーが比較的多量に存在するため、バインダーの存在が、電子およびイオンの動きを妨げ、電気抵抗を高めた。このため、レート特性が低下した。

【0007】

20

(2) バインダー結合型電極を含む二次電池の製造方法は、電極製造工程として、電極層形成用塗工液を調合する調合工程；電極層形成用塗工液を集電体に塗工する塗工工程；塗工された電極層を乾燥させる乾燥工程；電極前駆体を圧密化するプレス工程；電極前駆体を所望幅に裁断するスリット工程および電極前駆体を所望寸法に裁断し、電極板を形成する裁断工程；を含み、組み立て工程として、電極板にタブを接続する溶接工程；電極板を、正極板と負極板とが交互に配置されつつそれらの間にセパレータが配置されるように、積層し、かつ積層体を外装体内に収納する収納工程；外装体内に電解液を注入する注液工程；外装体内を真空に保持しつつ電解液を電極に含浸させる真空含浸工程；外装体をシールする真空シール工程；初期充電処理により負極活物質表面に固体電解質界面被膜を形成し、二次電池前駆体を形成する充放電工程；および二次電池前駆体をエージングするエージング工程を含む。このように複雑で長い製造プロセスは、設備投資および製造プロセスコストを増大させ、二次電池の製造コストを高めていた。

30

【0008】

(3) 半固体電極を含む二次電池において、導電性粒子がセパレータの細孔を通過したり、かつ/または当該細孔内に移動して滞留したりすると、長期使用時において、電池の短絡が起こり、サイクル特性が低下した。

【0009】

本発明は、短絡がより十分に防止されるとともに、レート特性およびサイクル特性に十分に優れた二次電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

40

本発明はまた、短絡がより十分に防止されるとともに、レート特性およびサイクル特性に十分に優れ、かつより少ない製造工程で製造可能な二次電池およびその製造方法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】

【0011】

本発明は、  
電極活物質、導電助剤および電解液を含む半固体電極ならびに前記半固体電極に接して配置されるセパレータを含み、

前記半固体電極に含まれる導電性粒子の最小粒径 $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ )は前記セパレータの間層領域の最大細孔径 $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ )よりも大きい、二次電池に関する。

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明はまた、

上記二次電池を製造する方法であって、以下の工程を含む、二次電池の製造方法に関する：

電極活物質、導電助剤および電解液を混合して、電極層用スラリーを調合する調合工程；

集電体に電極層用スラリーを塗布し、電極板を形成する塗布工程；

電極板にタブを溶接する溶接工程；

電極板を、正極板と負極板とが交互に配置されつつそれらの間にセパレータが配置されるように、積層し、かつ積層体を外装体材料に収納する収納工程；

外装体材料をシールし、外装体内部を真空にする真空シール工程；

初期充電処理により負極活物質表面に固体電解質界面被膜を形成し、二次電池前駆体を形成する充放電工程；および

二次電池前駆体をエージングするエージング工程。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 3 】

本発明の二次電池においては、導電性粒子がセパレータを通過したり、またはセパレータ内に滞留したりすることがなくなるため、電池の短絡やサイクル特性の低下を十分に防止できる。この時、セパレータの表層付近の異常大細孔を除いて考えることで、導電性粒子およびセパレータの設計自由度が広がる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施態様に係る二次電池において半固体電極に含まれる導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) とセパレータの中間層領域の最大細孔径  $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ ) との関係を示すための、当該二次電池の基本的構造の一例を模式的に示した断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の別の実施態様に係る二次電池に含まれてもよい活物質と導電助剤との関係を示すための、活物質と導電助剤との一体化物を模式的に示した断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 5 】

## [ 二次電池 ]

本発明は二次電池を提供する。本明細書中、「二次電池」という用語は充電および放電の繰り返しが可能な電池のことを指している。「二次電池」は、その名称に過度に拘泥されるものではなく、例えば、「蓄電デバイス」などの電気化学デバイスも包含し得る。本明細書でいう「平面視」とは、厚み方向（例えば電極およびセパレータの積層方向）に沿って対象物を上側または下側（特に上側）からみたときの状態（上面図または下面図）のことである。本明細書でいう「断面視」とは、厚み方向に対する垂直方向からみたときの断面状態（断面図）のことである。図面に示す各種の要素は、本発明の理解のために模式的に示したにすぎず、寸法比および外観などは実物と異なり得ることに留意されたい。本明細書で直接的または間接的に用いる“上下方向”、“左右方向”および“表裏方向”はそれぞれ、図中における上下方向、左右方向および表裏方向に対応した方向に相当する。特記しない限り、同じ符号または記号は、同じ部材または同じ意味内容を示すものとする。ある好適な態様では、鉛直方向下向き（すなわち、重力が働く方向）が「下方向」に相当し、その逆向きが「上方向」に相当すると捉えることができる。

## 【 0 0 1 6 】

以下、本発明の二次電池を、図面を用いて詳しく説明する。本発明において二次電池を構成する各部材は、特記しない限り、正極側と負極側のそれぞれに配置され、正極側の部材および寸法は「a」を含む符号で表され、負極側の部材および寸法は「b」を含む符号で表される。例えば、電極 1 は正極 1 a および負極 1 b を包含する。また例えば、電極活物質（または活物質）2 は正極活物質 2 a および負極活物質 2 b を包含する。また例えば、導電助剤 3 は正極導電助剤 3 a および負極導電助剤 3 b を包含する。また例えば、電解

10

20

30

40

50

液 4 は正極電解液 4 a および負極電解液 4 b を包含する。なお、正極電解液 4 a および負極電解液 4 b は、同一組成の電解液が使用されてもよい。

【0017】

本発明の二次電池 10 は、図 1 に示すように、半固体電極 1 ( 1 a、1 b ) および当該半固体電極に接して配置されるセパレータ 5 を含む。半固体電極 1 ( 1 a、1 b ) は通常、電極活物質 2 ( 2 a、2 b )、導電助剤 3 ( 3 a、3 b ) および電解液 4 ( 4 a、4 b ) を含み、かつ流動性を有する電極層を備えた電極であり、クレイ電極とも称される電極である。なお、導電助剤 3 は、必ずしも、半固体正極 1 a および半固体負極 1 b の両方に含まれなければならないというわけではなく、これらの電極のうち一方の電極 ( 特に正極 1 a ) に含まれていればよい。例えば、正極 1 a および負極 1 b の両方がそれぞれ導電助剤 3 ( 3 a、3 b ) を含んでもよい。また例えば、正極 1 a が導電助剤 3 a を含み、かつ負極 1 b が導電助剤 3 b を含まなくてもよい。また例えば、正極 1 a が導電助剤 3 a を含まず、かつ負極 1 b が導電助剤 3 b を含んでもよい。導電助剤 3 は通常、少なくとも正極 1 a に含まれる。図 1 は、本発明の一実施態様に係る二次電池の基本的構造の一例を模式的に示した断面図である。

10

【0018】

本発明において電極 ( すなわち正極および負極 ) 1 a、1 b の両方は通常、半固体電極である。従って、正極 1 a および負極 1 b はそれぞれ半固体正極 1 a および半固体負極 1 b に相当する。「半固体電極」とは、その電極層 ( 特にその物質 ) が固相と液相との混合物であることを意味し、当該混合物は、例えば、スラリーまたは粒子懸濁液の形態を有していてもよい。従って、半固体電極が有する電極層 ( すなわち、半固体電極層 ) は、詳しくは、電極活物質 ( 通常は固相粒子 ) および電解液 ( 通常は液相 ) を含むスラリーから構成され、さらに導電助剤 ( 通常は固相粒子 ) 等の添加剤を含んでもよい。このような半固体電極層は、従来のようなバインダー結合型電極層とは異なり、電極活物質同士を結合および / または相互固定するためのバインダーを含有しない。本発明においては、電極 ( 特に電極層 ) がそのようなバインダーを含有しないことにより、バインダーに起因する電気抵抗の増大を回避することができ、二次電池のさらなる高容量化を達成することができる。本発明において半固体電極 ( 特に半固体電極層 ) は厳密にバインダーを含有してはならないというわけではない。本発明は、製造過程で電極層に意図せずに混入される不純物としての微量のバインダー、および電極活物質表面に導電助剤を一体化させるための後述の一体化促進剤 ( 特にバインダー ) の含有を妨げるものではない。そのような観点から、半固体電極 ( 特に半固体電極層 ) に含有されるバインダーの含有量は、半固体電極層全量に対して、0 . 1 質量 % 以下、特に 0 . 0 1 質量 % 以下であってもよい。バインダーの含有量は、半固体正極層または半固体負極層 ( 特に半固体正極層 ) のそれぞれにおいて、上記範囲内であればよい。バインダーとは、電極層中で、電極活物質間、電極活物質 / 導電助剤間および電極活物質 / 集電体間を繋ぐ役割のバインダーのことである。バインダーは通常、重量平均分子量が 1 0 0 0 以上 ( 例えば 5 0 0 0 以上 )、特に 1 0 0 0 0 以上のポリマーである。

20

30

【0019】

本発明において、半固体電極および当該半固体電極に直接的に接して配置されるセパレータは以下に示す特定の粒径 - 細孔径の関係 ( 以下、単に「特定の粒径 - 細孔径の関係」ということがある ) を有している。

40

【0020】

「特定の粒径 - 細孔径の関係」とは、半固体電極 ( 特にその半固体電極層 ) に含まれる導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  (  $\mu m$  ) と当該半固体電極層に接して配置されるセパレータの最大細孔径  $D_{95}$  (  $\mu m$  ) との関係のことであり、詳しくは導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  (  $\mu m$  ) はセパレータの最大細孔径  $D_{95}$  (  $\mu m$  ) よりも大きい。このため、導電性粒子がセパレータを通過したり、またはセパレータ内に滞留したりすることがより十分に防止されるため、二次電池の短絡やサイクル特性の低下を十分に防止できる。導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  (  $\mu m$  ) がセパレータの最大細孔径  $D_{95}$  (  $\mu m$  ) 以下である場合、導電

50

性粒子（特に導電助剤）が電極活物質表面に一体化されて使用されない限り、導電性粒子がセパレータを通過したり、かつ/またはセパレータ内に滞留したりするため、二次電池の短絡が起こり、サイクル特性が低下する。

#### 【0021】

導電性粒子は、半固体電極（特にその半固体電極層）に含まれる導電助剤（例えば、その一次粒子、凝集粒子またはそれらの混合物を含む）、電極活物質表面に導電助剤が一体化された一体化粒子またはそれらの混合物のことであり、特に、半固体電極（特にその半固体電極層）に含まれる導電助剤（例えば、その一次粒子、凝集粒子またはそれらの混合物を含む）、または電極活物質表面に導電助剤が一体化された一体化粒子のことであり、導電性粒子には通常、単独の電極活物質は含まれない。

10

#### 【0022】

導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) は、導電性粒子の最小粒径  $D_5$  値のことであり、 $D_5$  とは、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の 5% に達するときの粒径である。よって、 $D_5$  ( $\mu\text{m}$ ) とは、導電性粒子の最小粒径から所定の粒径までの頻度を累積した累積頻度が 5% であるときの、上記した所定の粒径をいう。従って、 $D_5$  は、最小粒径に比較的近い粒径である。

#### 【0023】

導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) は、試料として、二次電池より取り出した半固体電極層を用いて、レーザ回折・散乱法により粒度分布を求めることにより測定することができる。粒度分布の測定装置は、レーザ回折・散乱法を用いた測定装置であれば特に限定されず、例えば、市販の LA-960（堀場製作所製）を用いることができる。なお、測定される粒度分布には通常、導電助剤および電極活物質などの材料の各々の粒度分布の一部が重なって示されるが、各材料の粒度分布に分解し、かつ各粒度分布を構成する材料を特定することにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) を測定することができる。また、粒度分布の重なりが大きく、粒度分布の分解が困難な場合は、電極を NMP などの有機溶剤で希釈し、粒子の比重差を利用して各材料に分離した上で、粒度分布を測定することもできる。

20

#### 【0024】

導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) は、使用される導電助剤の  $D_5$  を調整することにより制御することができる。例えば、 $D_5$  がより大きな導電助剤を用いることにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) をより大きくすることができる。また例えば、 $D_5$  がより小さな導電助剤を用いることにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) をより小さくすることができる。特に、導電助剤を後述のように電極活物質表面に一体化させて用いる場合、 $D_5$  がより大きな電極活物質を用いることにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) をより大きくすることができる。この場合、 $D_5$  がより小さな電極活物質を用いることにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) をより小さくすることができる。なお、導電助剤および電極活物質の  $D_5$  は分級することにより制御することができる。例えば、導電助剤から小径粒子を分級により取り除くことにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) をより大きくすることができる。また例えば、導電助剤から大径粒子を分級により取り除くことにより、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ ) をより小さくすることができる。

30

40

#### 【0025】

セパレータの最大細孔径  $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ ) は、セパレータにおける中間層領域の最大細孔径  $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ ) のことであり、中間層領域とは、図 1 に示すように、セパレータ 5 の厚み方向に平行な断面において、セパレータ 5 の表裏の面における表層 51 を除いた領域 52 のことであり、中間層領域は詳しくは、図 1 に示すように、セパレータ 5 の厚み方向に平行な断面において、厚み方向の両端それぞれで、セパレータの厚みに対して 15% 分の領域 51 を除いた領域 52 である。このように、セパレータの最大細孔径を、セパレータ 5 の表層 51 の異常大細孔径を除いて考えることで、導電性粒子およびセパレータの設計自由度が広がる。なお、「セパレータの厚みに対して 15% 分の領域 51」とは、「完成さ

50

れた二次電池内でのセパレータの厚みに対して15%分の領域51」のことである。

【0026】

セパレータにおけるそのような中間層領域52の最大細孔径 $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ )は、SEM観察による断面画像に基づいて、画像解析(例えばソフト「ImageJ」による画像解析)により求められる細孔径分布において、小径側からの積算細孔体積が全細孔体積の95%に達するときの細孔径である。よって、 $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ )とは、セパレータの細孔径の最小径から所定の細孔径までの頻度を累積した累積頻度が95%であるときの、上記した所定の細孔径をいう。従って、 $D_{95}$ は、最大細孔径に比較的近い細孔径である。

【0027】

セパレータの最大細孔径 $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ )は、試料として、二次電池より取り出したセパレータを用いて、冷却しながらのFIB加工(Focused Ion Beam: 集束イオンビーム)によりセパレータの断面を出し、SEM観察に基づく断面画像(特に中間層領域)の画像解析により細孔径分布を求めることにより測定することができる。細孔径分布の測定装置は、特に限定されず、例えば、市販のImageJ (Wayne Rasband(NIH))を用いることができる。細孔径分布の測定対象範囲としては、上下15%の領域を除いた中間層領域の厚みと、厚み方向に対して垂直な方向の $100\mu\text{m}$ 以上の幅とから成る範囲とするのがよい。

【0028】

導電性粒子の最小粒径 $D_{5p}$  ( $\mu\text{m}$ )およびセパレータの最大細孔径 $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ )は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、以下の関係を満たすことが望ましい：

好ましくは、 $0.1 < D_{5p} - D_{95} < 10$ ；

より好ましくは、 $0.2 < D_{5p} - D_{95} < 9$ ；

さらに好ましくは、 $1 < D_{5p} - D_{95} < 9$ ；

特に好ましくは、 $5 < D_{5p} - D_{95} < 8$ 。

【0029】

導電性粒子の最小粒径 $D_{5p}$ は特に限定されず、例えば、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】

セパレータの最大細孔径 $D_{95}$ は特に限定されず、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下である。

【0031】

上記した「特定の粒径 - 細孔径の関係」を有する半固体電極および当該半固体電極に接して配置されるセパレータはそれぞれ、前記した「特定の粒径 - 細孔径の関係」を有する半固体電極層および当該半固体電極層に接して配置されるセパレータに相当する。

【0032】

半固体電極は通常、集電体を有し、当該集電体の少なくとも一方の面に半固体電極層を有する。

例えば、半固体電極が集電体および当該集電体の片面のみに配置された半固体電極層を有する場合、当該「特定の粒径 - 細孔径の関係」は、当該半固体電極層および当該半固体電極層に接して配置されるセパレータの間で達成されていけばよい。

また例えば、半固体電極が集電体および当該集電体の両面に配置された半固体電極層を有する場合、当該「特定の粒径 - 細孔径の関係」は、少なくとも一方の半固体電極層および当該半固体電極層に接して配置されるセパレータの間で達成されていけばよい。この場合、当該「特定の粒径 - 細孔径の関係」は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート

10

20

30

40

50

特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは一方の半固体電極層および当該半固体電極層に接して配置されるセパレータの間および他方の半固体電極層および当該半固体電極層に接して配置されるセパレータの間で達成されている。

#### 【0033】

上記した「特定の粒径 - 細孔径の関係」は、半固体正極または半固体負極の少なくとも一方の電極（特にその電極層）と当該電極（特にその電極層）に接して配置されるセパレータとの間で達成されていけばよい。本発明において、導電助剤は、半固体正極（特にその電極層）または半固体負極（特にその電極層）の少なくとも一方に含まれていけばよい。また導電助剤の平均粒径は通常、電極活物質の平均粒径よりもずっと小さい。特に導電助剤のD5は通常、電極活物質のD5よりもずっと小さい。従って、本発明は、半固体正極および半固体負極の成分組成に応じて、以下の実施態様を包含する：

10

#### 【0034】

##### 実施態様1

導電助剤が正極および負極の両方の電極に含まれる場合、当該特定の粒径 - 細孔径の関係は、以下の形態（A）～（C）のいずれかの形態で達成されており、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは形態（A）または（B）で達成されており、より好ましくは形態（A）で達成されている：

形態（A）：正極と当該正極に接して配置されるセパレータとの間および負極と当該負極に接して配置されるセパレータとの間；

20

形態（B）：正極と当該正極に接して配置されるセパレータとの間；（このとき、当該特定の粒径 - 細孔径の関係は、負極と当該負極に接して配置されるセパレータとの間で達成されていなくてもよい）；

形態（C）：負極と当該負極に接して配置されるセパレータとの間；（このとき、当該特定の粒径 - 細孔径の関係は、正極と当該正極に接して配置されるセパレータとの間で達成されていなくてもよい）。

#### 【0035】

##### 実施態様2

導電助剤が正極に含まれるが、負極には含まれない場合、当該特定の粒径 - 細孔径の関係は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、上記形態（B）で達成されていることが好ましい。

30

#### 【0036】

##### 実施態様3

導電助剤が負極に含まれるが、正極には含まれない場合、当該特定の粒径 - 細孔径の関係は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、上記形態（C）で達成されていることが好ましい。

#### 【0037】

本発明においては、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、実施態様1および2が好ましく、実施態様1がより好ましい。

40

#### 【0038】

正極1aに含まれる正極活物質2aおよび負極1bに含まれる負極活物質2bは、二次電池において電子の受け渡しに直接関与する物質であり、充放電、すなわち電池反応を担う正負極の主物質である。より具体的には、「正極に含まれる正極活物質」および「負極に含まれる負極活物質」に起因して電解質にイオンがもたらされ、かかるイオンが正極と負極との間で移動して電子の受け渡しが行われて充放電がなされる。このような媒介イオンとしては、充放電が可能な限り特に限定されず、例えば、リチウムイオンまたはナトリウムイオン（特にリチウムイオン）が挙げられる。正極および負極は特にリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極であってもよい。つまり、本発明の二次電池は、電解液を介してリチウムイオンが正極活物質と負極活物質との間で移動して電池の充放電が行われる二次電

50

池であってもよい。充放電にリチウムイオンが関与する場合、本発明に係る二次電池は、いわゆる“リチウムイオン電池”に相当する。

【0039】

正極1aの正極活物質2aは例えば粒状体から成ることが好ましい。更には、電池反応を推進する電子の伝達を円滑にするために導電助剤が正極（特に正極層）に含まれていることも好ましい。同様にして、負極1bの負極活物質2bは例えば粒状体から成ることが好ましく、電池反応を推進する電子の伝達を円滑にするために導電助剤が負極（特に負極層）に含まれていてもよい。このように、複数の成分が含有されて成る形態ゆえ、正極層および負極層はそれぞれ“正極合材層”および“負極合材層”などと称することもできる。

【0040】

正極活物質2aは、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であってもよい。かかる観点でいえば、正極活物質は例えばリチウム含有複合酸化物であってもよい。より具体的には、正極活物質は、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄から成る群から選択される少なくとも1種の遷移金属とを含むリチウム遷移金属複合酸化物であってもよい。つまり、本発明に係る二次電池の正極層においては、そのようなリチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質として好ましく含まれていてもよい。例えば、正極活物質はコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、または、それらの遷移金属の一部を別の金属で置き換えたものであってよい。このような正極活物質は、単独種として含まれてよいものの、二種以上が組み合わせられて含まれていてもよい。より好適な態様では正極（特に正極層）に含まれる正極活物質がコバルト酸リチウムと

【0041】

正極活物質の平均粒径は特に限定されず、例えば、1 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下、特に1 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上30 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0042】

正極活物質の平均粒径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の50%に達するときの粒径D50である。正極活物質の平均粒径を測定するための粒度分布は、上記した導電性粒子の最小粒径D5<sub>p</sub>を測定するための粒度分布の測定装置と同様の測定装置により測定することができる。

【0043】

正極活物質の最小粒径D5<sub>M</sub>は通常、0.5 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下、特に1 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは4 $\mu\text{m}$ 以上15 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0044】

正極活物質の最小粒径D5<sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )は、正極活物質の最小粒径D5値のことである。当該D5は、導電性粒子の最小粒径D5<sub>p</sub>と同様に、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の5%に達するときの粒径である。

【0045】

正極活物質の最小粒径D5<sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )は、試料として、正極活物質を用いること以外、導電性粒子の最小粒径D5<sub>p</sub>と同様の方法により測定することができる。

【0046】

正極活物質の含有量は通常、正極層全量に対して、50重量%以上90重量%以下であり、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは70重量%以上90重量%以下である。

【0047】

正極1aに含まれる得る導電助剤としては、特に制限されるわけではないが、サーマル

10

20

30

40

50

ブラック、ファーンブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維等の炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末、ならびに、ポリフェニレン誘導体などから選択される少なくとも1種を挙げることができる。より好適な態様では正極層の導電助剤はカーボンブラックである。さらに好適な態様では、正極層の正極活物質および導電助剤が、コバルト酸リチウムとカーボンブラックとの組合せとなっている。

【0048】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤の平均粒径は特に限定されず、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、特に $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

10

【0049】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤の平均粒径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の50%に達するときの粒径 $D_{50}$ である。当該導電助剤の平均粒径を測定するための粒度分布は、上記した導電性粒子の最小粒径 $D_{5p}$ を測定するための粒度分布の測定装置と同様の測定装置により測定することができる。

【0050】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤の最小粒径 $D_{5A}$ は通常、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下、特に $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。

20

【0051】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤の最小粒径 $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ )は、当該導電助剤の最小粒径 $D_{5}$ 値のことである。当該 $D_{5}$ は、導電性粒子の最小粒径 $D_{5p}$ と同様に、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の5%に達するときの粒径である。

【0052】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤の最小粒径 $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ )は、試料として、正極（特に正極層）に含まれる導電助剤を用いること以外、導電性粒子の最小粒径 $D_{5p}$ と同様の方法により測定することができる。

30

【0053】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤の含有量は通常、正極層全量に対して、0.1重量%以上10重量%以下であり、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.5重量%以上5重量%以下であり、より好ましくは1重量%以上3重量%以下である。

【0054】

正極（特に正極層）に含まれる導電助剤が当該正極層に接して配置されるセパレータの最大細孔径 $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ )以下である最小粒径 $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ )を有するとき、当該導電助剤は、図2に示すように、電極活物質2（正極活物質2a）表面に当該導電助剤3（3a）が一体化された一体化粒子を構成していることが好ましい。導電助剤を電極活物質（正極活物質）表面に付着および一体化させて用いることで、セパレータの最大細孔径以下である最小粒径 $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ )を有する導電助剤を使っても、前記した「特定の粒径 - 細孔径の関係」を満足することができるためである。このとき、最小粒径 $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ )がより小さい導電助剤を用いることができるため、同じ使用重量であっても、使用される導電助剤の表面積がより大きくなる。その結果、電極内での電子伝導性が向上し、電子抵抗を低減することができる。図2は、本発明の二次電池に含まれてもよい活物質と導電助剤との関係を示すための、活物質と導電助剤との一体化物を模式的に示した断面図である。

40

50

## 【0055】

電極活物質2表面に導電助剤3が一体化（および/または固定化）された一体化粒子は、電極活物質2および導電助剤3の混合物をメカノケミカル処理に供することにより得ることができる。メカノケミカル処理とは、電極活物質2および導電助剤3の混合物に機械的エネルギー（例えば、せん断力、衝撃力、摩砕力等）を付与することにより、電極活物質と導電助剤との間に物理的かつ/または化学的な結合を形成する処理のことである。メカノケミカル処理は、例えば、混合処理、粉碎処理、攪拌処理であってもよい。

## 【0056】

メカノケミカル処理を行うための装置としては、機械的エネルギーを伝達できる装置であれば、あらゆる装置（例えば、いわゆる混合装置、粉碎装置または攪拌装置）が挙げられ、例えば、ホソカワミクロン社製ノビルタ等の装置を用いて行うことができる。

10

## 【0057】

メカノケミカル処理される混合物は、一体化促進剤をさらに含んでもよい。一体化促進剤は、電極活物質と導電助剤との一体化を促進する物質であり、例えば、従来のバインダー結合型電極層に含まれるバインダーが使用される。一体化促進剤の具体例として、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンおよび/またはポリカーボネート等の高分子化合物を挙げることができる。一体化促進剤は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、電解液の溶媒に溶解し難い高分子化合物を用いることが好ましく、そのような一体化促進剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

20

## 【0058】

一体化促進剤の含有量は、電極活物質と導電助剤との一体化が促進されつつ、半固体電極層全量に対するバインダーの含有量が前記範囲内となるような量であり、例えば、電極活物質100質量部に対して0.05質量部以上0.13質量部以下であってもよい。

## 【0059】

メカノケミカル処理のための、処理時間、処理温度、攪拌速度等の処理条件は、電極活物質表面に導電助剤が一体化および固定化される限り特に限定されない。

30

## 【0060】

負極活物質2bは、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であってもよい。かかる観点でいえば、負極活物質は例えば各種の炭素材料、酸化物、または、リチウム合金などであってもよい。負極活物質の各種の炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、ハードカーボン、ソフトカーボン、ダイヤモンド状炭素などを挙げることができる。特に、黒鉛は電子伝導性が高いため好ましい。負極活物質の酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および酸化リチウムなどから成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。負極活物質のリチウム合金は、リチウムと合金形成され得る金属であればよく、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどの金属とリチウムとの2元、3元またはそれ以上の合金であってもよい。このような酸化物は、その構造形態としてアモルファスとなっていることが好ましい。結晶粒界または欠陥といった不均一性に起因する劣化が引き起こされにくくなるからである。より好適な態様では負極の負極活物質が人造黒鉛となっている。

40

## 【0061】

負極活物質の平均粒径は特に限定されず、例えば、0.5 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下、特に1 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上30 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下である。

50

## 【 0 0 6 2 】

負極活物質の平均粒径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の50%に達するときの粒径D<sub>50</sub>である。負極活物質の平均粒径を測定するための粒度分布は、上記した導電性粒子の最小粒径D<sub>5p</sub>を測定するための粒度分布の測定装置と同様の測定装置により測定することができる。

## 【 0 0 6 3 】

負極活物質の最小粒径D<sub>5M</sub>は通常、0.5 μm以上50 μm以下、特に1 μm以上40 μm以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは2 μm以上20 μm以下、より好ましくは2 μm以上10 μm以下である。

10

## 【 0 0 6 4 】

負極活物質の最小粒径D<sub>5M</sub>(μm)は、負極活物質の最小粒径D<sub>5</sub>値のことである。当該D<sub>5</sub>は、導電性粒子の最小粒径D<sub>5p</sub>と同様に、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の5%に達するときの粒径である。

## 【 0 0 6 5 】

負極活物質の最小粒径D<sub>5M</sub>(μm)は、試料として、負極活物質を用いること以外、導電性粒子の最小粒径D<sub>5p</sub>と同様の方法により測定することができる。

## 【 0 0 6 6 】

負極活物質の含有量は通常、負極層全量に対して、50重量%以上70重量%以下であり、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは55重量%以上65重量%以下である。

20

## 【 0 0 6 7 】

負極1bに含まれる得る導電助剤としては、特に制限されるわけではないが、サーマルブラック、ファーンズブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維等の炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀等の金属粉末、ならびに、ポリフェニレン誘導体などから選択される少なくとも1種を挙げることができる。

## 【 0 0 6 8 】

負極(特に負極層)に含まれる導電助剤の平均粒径は特に限定されず、例えば、0.1 μm以上20 μm以下、特に0.1 μm以上10 μm以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.5 μm以上8 μm以下、より好ましくは1 μm以上5 μm以下である。

30

## 【 0 0 6 9 】

負極(特に負極層)に含まれる導電助剤の平均粒径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の50%に達するときの粒径D<sub>50</sub>である。当該導電助剤の平均粒径を測定するための粒度分布は、上記した導電性粒子の最小粒径D<sub>5p</sub>を測定するための粒度分布の測定装置と同様の測定装置により測定することができる。

## 【 0 0 7 0 】

負極(特に負極層)に含まれる導電助剤の最小粒径D<sub>5A</sub>は通常、0.01 μm以上10 μm以下、特に0.05 μm以上5 μm以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0.1 μm以上4 μm以下、より好ましくは0.1 μm以上2 μm以下、特に好ましくは0.1 μm以上0.5 μm以下である。

40

## 【 0 0 7 1 】

負極(特に負極層)に含まれる導電助剤の最小粒径D<sub>5A</sub>(μm)は、当該導電助剤の最小粒径D<sub>5</sub>値のことである。当該D<sub>5</sub>は、導電性粒子の最小粒径D<sub>5p</sub>と同様であり、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布において、小粒径側からの積算粒子体積が全粒子体積の5%に達するときの粒径である。

50

## 【 0 0 7 2 】

負極（特に負極層）に含まれる導電助剤の最小粒径  $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ ) は、試料として、負極（特に負極層）に含まれる導電助剤を用いること以外、導電性粒子の最小粒径  $D_{5p}$  と同様の方法により測定することができる。

## 【 0 0 7 3 】

負極（特に負極層）に含まれる導電助剤の含有量は通常、負極層全量に対して、0重量%以上10重量%以下であり、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは0重量%以上2重量%以下であり、より好ましくは0重量%である。負極（特に負極層）に含まれる導電助剤の含有量が0重量%であるとは、当該負極（特に負極層）が導電助剤を含まないということである。

10

## 【 0 0 7 4 】

負極（特に負極層）に含まれる導電助剤が当該負極層に接して配置されるセパレータの最大細孔径  $D_{95}$  ( $\mu\text{m}$ ) 以下である最小粒径  $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ ) を有するとき、当該導電助剤は、正極（特に正極層）においてと同様に、電極活物質2（負極活物質）表面に当該導電助剤3が一体化された一体化粒子を構成していることが好ましい。導電助剤を電極活物質表面に付着および一体化させて用いることで、セパレータの最大細孔径以下である最小粒径  $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ ) を有する導電助剤を使っても、前記した「特定の粒径 - 細孔径の関係」を満足することができるためである。このとき、最小粒径  $D_{5A}$  ( $\mu\text{m}$ ) がより小さい導電助剤を用いることができるため、同じ使用重量であっても、使用される導電助剤の表面積がより大きくなる。その結果、電極内での電子伝導性が向上し、電子抵抗を低減することができる。

20

## 【 0 0 7 5 】

正極1aに含まれる電解液および負極1bに含まれる電解液は通常、相互に同一組成の電解液が使用される。

## 【 0 0 7 6 】

電解液は電極活物質（正極活物質・負極活物質）から放出された金属イオンの移動を助力する。電解液は有機電解液および有機溶媒などの“非水系”の電解液であっても、または水を含む“水系”の電解液であってもよい。本発明の二次電池は、電解液として“非水系”の溶媒と、溶質とを含む電解液が用いられた非水電解液二次電池が好ましい。電解液は液体状またはゲル状などの形態を有し得る（なお、本明細書において“液体状”の非水電解液は「非水電解液」とも称される）。

30

## 【 0 0 7 7 】

具体的な非水電解液の溶媒としては、特に限定されず、少なくともカーボネートを含んで成るものであってもよい。かかるカーボネートは、環状カーボネート類および/または鎖状カーボネート類であってもよい。特に制限されるわけではないが、環状カーボネート類としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）およびビニレンカーボネート（VC）から成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。鎖状カーボネート類としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジプロピルカーボネート（DPC）から成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。1つの好適な実施態様では、非水電解液として環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組合せが用いられ、例えばエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物が用いられる。

40

## 【 0 0 7 8 】

具体的な非水電解液の溶質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  などのLi塩が好ましく用いられる。好ましい態様においては、 $\text{LiPF}_6$  である。電解液における溶質の濃度は特に限定されず、例えば、0.1M以上10M以下、特に0.5M以上3M以下であってもよい。Mはモル/Lのことである。

## 【 0 0 7 9 】

正極（特に正極層）および負極（特に負極層）における電解液の含有量は特に限定され

50

ない。例えば、正極（特に正極層）に含まれる電解液の含有量は通常、正極層全量に対して、5重量%以上50重量%以下であり、特に10重量%以上30重量%以下であってもよい。また例えば、負極（特に負極層）に含まれる電解液の含有量は通常、負極層全量に対して、10重量%以上70重量%以下であり、特に30重量%以上50重量%以下であってもよい。

【0080】

電極層の厚みは特に限定されず、所望の電池容量に応じて適宜、選択されてもよい。電極層の厚み（特に後述する集電体の1つの主面（片面）あたりの電極層の厚み）は、例えば、本発明の二次電池における電極面積当りの容量が後述の範囲内になるような厚みであり、通常は、100 $\mu\text{m}$ 以上、特に150 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。電極層の厚みは正極層の厚みおよび負極層の厚みを包含し、それぞれ独立して選択されてもよい。電極層の厚みは、完成された二次電池における任意の50箇所における厚みの平均値を用いている。

10

【0081】

図1において、集電体が省略されているが、電極1（1a、1b）は通常、集電体も含む。電極（特に半固体電極）1は通常、集電体の少なくとも片面（好ましくは両面）に電極層（特に半固体電極層）を有する。集電体の構成材料は、導電性を有する限り特に限定されず、例えば、銅、アルミニウムおよびステンレス等から成る群から選択される1種の金属または2種以上の金属を含む合金であってもよい。正極の集電体は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、アルミニウムから構成されていることが好ましい。負極の集電体は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、銅から構成されていることが好ましい。

20

【0082】

正極および負極の集電体の厚みは特に限定されず、それぞれ独立して、例えば、1 $\mu\text{m}$ 以上300 $\mu\text{m}$ 以下、特に1 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0083】

セパレータ5は、正極1aにおける正極活物質2aと負極1bにおける負極活物質2bとの接触による短絡を防止しつつ、電解液を保持する観点から設けられる部材である。換言すれば、セパレータは、正極層と負極層との間の電子的接触を防止しつつイオンを通過させる部材であるといえる。セパレータ5はこのような機能を有し、かつ中間層領域において前記した最大細孔径D95を有する限り特に限定されない。セパレータは通常、多孔性または微多孔性の絶縁性部材であり、その小さい厚みに起因して膜形態を有している。あくまでも例示にすぎないが、ポリオレフィン製の微多孔膜がセパレータとして用いられたい。この点、セパレータとして用いられる微多孔膜は、例えば、ポリオレフィンとしてポリエチレン（PE）のみ又はポリプロピレン（PP）のみを含んだものであってもよい。更にいえば、セパレータは、“PE製の微多孔膜”と“PP製の微多孔膜”とから構成される積層体であってもよい。セパレータの表面は無機粒子コート層により覆われていてもよい。

30

【0084】

セパレータ5の厚みは、中間層領域において前記した最大細孔径D95を有する限り特に限定されず、例えば、5 $\mu\text{m}$ 以上30 $\mu\text{m}$ 以下であってもよく、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以上25 $\mu\text{m}$ 以下である。セパレータ5の厚みは、完成された二次電池内における厚みである。

40

【0085】

本発明の二次電池は通常、外装体内に封入されている。外装体はフレキシブルパウチ（軟質袋体）であってもよいし、またはハードケース（硬質筐体）であってもよい。外装体は、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、フレキシブルパウチであることが好ましい。

50

## 【 0 0 8 6 】

外装体がフレキシブルパウチである場合、フレキシブルパウチは通常、ラミネートフィルムから形成され、周縁部をヒートシールすることにより、シール部を形成する。ラミネートフィルムとしては、金属箔とポリマーフィルムを積層したフィルムが一般的であり、具体的には、外層ポリマーフィルム / 金属箔 / 内層ポリマーフィルムから成る 3 層構成のものが例示される。外層ポリマーフィルムは水分等の透過および接触等による金属箔の損傷を防止するためのものであり、ポリアミドおよびポリエステル等のポリマーが好適に使用できる。金属箔は水分およびガスの透過を防止するためのものであり、銅、アルミニウム、ステンレス等の箔が好適に使用できる。内層ポリマーフィルムは、内部に収納する電解質から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に熔融封口させるためのものであり、ポリオレフィンまたは酸変性ポリオレフィンが好適に使用できる。ラミネートフィルムの厚さは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$  以上  $1\ \text{mm}$  以下が好ましい。例えば平面視形状が矩形である二次電池の場合、外装体は通常、平面視におけるその周縁部でヒートシールされている。詳しくは、外装体が 2 枚の矩形を有する外装体材料から構成される場合、外装体は通常、平面視におけるその四辺でヒートシールされている。外装体が 1 枚の矩形を有する外装体材料から構成される場合、外装体は通常、平面視におけるその四辺のうち一辺が外装体材料の折り返しにより形成されている。

10

## 【 0 0 8 7 】

外装体がハードケースである場合、ハードケースは通常、金属板から形成され、周縁部をレーザー照射することにより、シール部を形成する。金属板としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、銅、ステンレスなどからなる金属材料が一般的である。金属板の厚さは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$  以上  $1\ \text{mm}$  以下が好ましい。金属板の封止は、周縁部におけるそれらの重なり部分をレーザー照射することにより達成されてもよい。

20

## 【 0 0 8 8 】

本発明の二次電池 10 は高容量化に有効である。電極層は半固体電極層であって、流動性を有するため、その注入量を増やすだけで、電極層の厚みを安定的かつ簡便に増大させることができる。そのような観点から、本発明の二次電池における電極面積当りの容量は好ましくは  $4\ \text{mAh} / \text{cm}^2$  以上であり、より好ましくは  $5\ \text{mAh} / \text{cm}^2$  以上  $20\ \text{mAh} / \text{cm}^2$  以下である。なお、本発明において電極層は半固体電極層であるため、電極面積当りの容量は、集電体面積当りの容量であってもよい。正極および負極の電極面積当りの容量はそれぞれ独立して上記範囲内であってもよい。

30

## 【 0 0 8 9 】

本発明の二次電池は、外装体の外側表面にさらに保護層（図示せず）を有していてもよい。

## 【 0 0 9 0 】

## [ 二次電池の製造方法 ]

本発明の二次電池 10 は、以下の工程を含む方法により、製造することができる：

電極活物質、導電助剤および電解液を混合して、電極層用スラリー（すなわち正極層用スラリーおよび負極層用スラリー）を調合する調合工程；

集電体に電極層用スラリーを塗布し、電極板（すなわち正極板および負極板）を形成する塗布工程；

40

電極板にタブを溶接する溶接工程；

電極板を、当該電極板を構成する正極板と負極板とが交互に配置されつつそれらの間にセパレータが配置されるように、積層し、かつ積層体を外装体材料に収納する収納工程；

外装体材料をシールし、外装体内部を真空にする真空シール工程；

初期充電処理により負極活物質表面に固体電解質界面被膜を形成し、二次電池前駆体を形成する充放電工程；および

二次電池前駆体をエージングするエージング工程。

## 【 0 0 9 1 】

調合工程において、詳しくは、正極活物質、導電助剤および電解液ならびに所望の添加

50

剤を混合および分散して、正極層用スラリーを調合する。また負極活物質および電解液ならびに所望により導電助剤を混合および分散して、負極層用スラリーを調合する。

【0092】

塗布工程において、詳しくは、正極用集電体に正極層用スラリーを塗布し、正極板を形成する。また負極用集電体に負極層用スラリーを塗布し、負極板を形成する。正極板および負極板の形成においては、それぞれ独立して、電極層用スラリーは集電体の少なくとも一方の面（好ましくは両方の面）に塗布される。

【0093】

溶接工程において、詳しくは、正極板に正極用タブを溶接する。また負極板に負極用タブを溶接する。正極用タブおよび負極用タブを構成する材料は、導電性を有する限り特に限定されず、例えば、集電体の構成材料と同様の材料から選択されてもよい。正極用タブは、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、アルミニウムから構成されていることが好ましい。負極用タブは、短絡のより一層、十分な防止ならびにレート特性およびサイクル特性のさらなる向上の観点から、銅から構成されていることが好ましい。

【0094】

収納工程において、詳しくは、正極板および負極板を、正極板と負極板とが交互に配置されつつそれらの間にセパレータが配置されるように、積層する。その後、積層体を外装体材料に収納する。なお、収納方法は、平面視において積層体の最上位と最下位に外装体が配置される限り特に限定されず、例えば、以下の方法（i）または（ii）により達成されてもよい：

方法（i）積層体を2枚の外装体材料により挟み込む；

方法（ii）予めシールすることにより形成された、平面視において1辺に開口部を有する袋状外装体内に積層体を収容させる。

方法（i）においては、2枚の外装体材料の代わりに、連続した1枚の外装体材料を折り返して用いてもよい。

【0095】

真空シール工程において、詳しくは、外装体材料の周縁部にある重なり部分をシールし、外装体内部を真空にする。上記収納工程において、方法（i）を採用する場合、外装体材料の周縁部をそれらの重なり部分でシールしつつ、外装体内部を真空状態にする。方法（ii）を採用する場合、袋状外装体の開口部をそれらの重なり部分でシールしつつ、外装体内部を真空状態にする。なお、重なり部分とは、外装体材料同士の重なり部分である。

【0096】

充放電工程において、詳しくは、初期充電処理により負極活物質表面に固体電解質界面（Solid Electrolyte Interface）被膜（以下、「SEI被膜」という）を形成する。

【0097】

初期充電処理は、負極活物質表面にSEI被膜を形成することを目的として行われる最初の充電処理であり、コンディショニング処理またはフォーメーション処理とも呼ばれる。SEI被膜は、本処理において電解液に含まれる添加剤が負極活物質表面で還元分解することにより形成され、二次電池としての使用時における負極活物質表面での当該添加剤のさらなる分解を防止する。SEI被膜は通常、LiF、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiOHおよびLiOCOR（Rは1価有機基、例えば、アルキル基を示す）からなる群から選択される1種以上の物質を含む。このようなSEI被膜が負極活物質表面により均一に形成されることにより、二次電池において電解質成分の分解が防止され、二次電池の容量安定化および長寿命化を達成することができる。

【0098】

初期充電処理では、充電を少なくとも1回行えばよい。通常は1回以上の充放電を行う。1回の充放電は、1回の充電およびその後の1回の放電を含む。充放電を2回以上行う場合、充電 - 放電を当該回数だけ繰り返す。本処理で行われる充放電の回数は通常、1回以上3回以下である。

10

20

30

40

50

## 【0099】

充電方法は、定電流充電方法または定電圧充電方法であっても、またはこれらの組み合わせであってもよい。例えば、一度の充電の間に定電圧充電と定電圧充電を繰り返してもよい。充電条件は、SEI被膜が形成される限り特に限定されない。SEI被膜の厚みの均一性のさらなる向上の観点からは、定電流充電を行った後、定電圧充電を行うことが好ましい。

## 【0100】

放電方法は通常、定電流放電方法または定電圧放電方法であっても、またはこれらの組み合わせであってもよい。放電条件は、SEI被膜が形成される限り特に限定されない。SEI被膜の厚みの均一性のさらなる向上の観点からは、定電流放電を行うことが好ましい。

10

## 【0101】

初期充電処理において二次電池は通常、25 以上100 以下の範囲内の温度に維持され、好ましくは35 以上90 以下の範囲内、より好ましくは40 以上85 以下の温度に維持される。

## 【0102】

エージング工程において、詳しくは、安定化処理によりSEI被膜を安定化させる。SEI被膜の安定化処理は、初期充電処理後の二次電池を開回路状態で放置することでSEI被膜を安定化させる処理である。

## 【0103】

安定化処理において二次電池の温度は特に限定されず、例えば15 以上80 以下の範囲内に維持されてもよい。二次電池は、SEI被膜のさらなる安定化の観点から20 以上75 以下の範囲内の温度に維持されることが好ましく、より好ましくは25 以上70 以下の温度に維持される。詳しくは、二次電池を一定温度に設定された空間に放置することで温度を上記範囲内に維持することができる。

20

## 【0104】

安定化処理において放置時間はSEI被膜の安定化が促進される限り特に限定されず、通常は10分以上30日以下であり、上記SEI被膜のさらなる安定化の観点から好ましくは30分以上14日以下の範囲内であり、より好ましくは1時間以上7日以下の範囲内である。

30

## 【0105】

本発明に係る二次電池の製造方法は、電極製造工程として、調合工程および塗布工程を含むのみであり、また組み立て工程として、溶接工程、収納工程、真空シール工程、充放電工程およびエージング工程を含むのみである。

## 【0106】

一方、従来のようなバインダー結合型電極層を含む二次電池の製造方法は、電極製造工程として、電極層形成用塗工液を調合する調合工程；電極層形成用塗工液を集電体に塗工する塗工工程；塗工された電極層形成用塗工液を乾燥させる乾燥工程；電極層を圧密化するプレス工程；電極を所望幅にカットするスリット工程；および所望幅にカットされた電極を所望の形状・寸法に裁断して電極板とする裁断工程を含み、組み立て工程として、電極板にタブを溶接する溶接工程；電極板を、当該電極板を構成する正極板と負極板とが交互に配置されつつそれらの間にセパレータが配置されるように、積層し、かつ積層体を外装体材料で収納する収納工程；積層体を収納した外装体に、電解液を注入する注液工程；電解液を電極に真空下で含浸させる含浸工程；外装体をシールする真空シール工程；初期充電処理により負極活物質表面に固体電解質界面被膜を形成し、二次電池前駆体を形成する充放電工程；および二次電池前駆体をエージングするエージング工程を含む。

40

従って、本発明に係る二次電池の製造方法は、電極製造工程および組み立て工程が共に非常に簡略化され、劇的な設備投資抑制および製造プロセスコストの削減を達成することができる。本発明の二次電池においては、二次電池製造工程を著しく簡略化できるため設備投資コスト・製造プロセスコストを大幅に削減できる。本発明の二次電池はまた、バイ

50

ンダーを含まず低抵抗化が実現できるため、レート特性に十分に優れている。

【実施例】

【0107】

<二次電池の製造>

(実施例1：半固体電極型二次電池)

正極作製

正極活物質として平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム(LCO)( $D5 = 8.0\ \mu\text{m}$ ( $D5_M$ ))を、導電助剤として平均粒径 $2.8\ \mu\text{m}$ ( $D5 = 0.75\ \mu\text{m}$ ( $D5_A$ ))のカーボンブラックを、電解液として1MでLiPF<sub>6</sub>を混合溶媒(EC:EMC=25:75 vol)に溶解させてなる溶液を、重量比で78.5:1.5:20.0となるように調合・分散処理し、流動性のある正極層スラリーを得た。正極層スラリーを片面の正極活物質容量が $5.0\ \text{mAh}/\text{cm}^2$ となるように $15\ \mu\text{m}$ 厚のAl箔の片面にドクターブレード法により $10.0\ \text{cm} \times 10.0\ \text{cm}$ に塗布し、正極板を得た。

10

【0108】

負極作製

負極活物質として平均粒径 $10.2\ \mu\text{m}$ ( $D5 = 6.2\ \mu\text{m}$ )の人造黒鉛を、電解液として1MでLiPF<sub>6</sub>を混合溶媒(EC:EMC=25:75 vol)に溶解してなる溶液を、重量比で60.0:40.0となるように調合・分散処理し、流動性のある負極層スラリーを得た。負極層スラリーを片面の負極活物質容量が $5.4\ \text{mAh}/\text{cm}^2$ となるように $12\ \mu\text{m}$ 厚Cu箔の片面にドクターブレード法により $10.2\ \text{cm} \times 10.2\ \text{cm}$ に塗布し、負極板を得た。

20

【0109】

二次電池作製

タブ溶接した正極板と負極板を、中間層領域細孔径のD95値が $0.45\ \mu\text{m}$ のセパレータ(厚み: $20\ \mu\text{m}$ )を介して互いに張り合わせ、アルミラミネートで挟み、真空シールを行った。0.2CAで充放電を行った後、SOC70%まで充電し、55で24時間のエージング処理を行い、容量約 $500\ \text{mAh}$ の二次電池を完成させた。半固体正極において、バインダーの含有量は、本実施例で完成した二次電池内における半固体正極層全量に対して、0%であった。半固体負極において、バインダーの含有量は、本実施例で完成した二次電池内における半固体負極層全量に対して、0%であった。

30

【0110】

本実施例で製造された二次電池においては、導電助剤は正極に含まれるが、負極には含まれないため、負極には導電性粒子は含まれない。このため、当該二次電池において、本発明で特定の粒径・細孔径の関係は、正極と当該正極に接して配置されるセパレータとの間で達成されており、負極と当該負極に接して配置されるセパレータとの間では達成されていない。

【0111】

(実施例2：半固体電極型二次電池)

正極作製に際し、以下の方法により得られた正極層スラリーを用いたこと、および二次電池作製に際し、中間層領域細孔径のD95値が $0.85\ \mu\text{m}$ のセパレータ(厚み: $20\ \mu\text{m}$ )を用いたこと以外、実施例1と同様の方法により、二次電池を得た。

40

【0112】

粉体粒子間に強い機械的応力を印加するメカノケミカル処理により、予めコバルト酸リチウム(LCO:正極活物質)( $D5 = 8.0\ \mu\text{m}$ ( $D5_M$ ))表面に、平均粒径が $1.1\ \mu\text{m}$ ( $D5 = 0.15\ \mu\text{m}$ ( $D5_A$ ))のカーボンブラック粒子(導電助剤)を所定量で一体化させた。詳しくは、機械的混合装置(ホソカワミクロン社製、ノビルタ)に、コバルト酸リチウム(LCO:正極活物質)、カーボンブラック粒子(導電助剤)およびポリフッ化ビニリデン(PVdF:分子量30万)をそれぞれ所定量で投入し、30分間混合して、コバルト酸リチウム表面にカーボンブラック粒子を一体化させた。正極活物質および導電助剤について所定量とは、本実施例で完成した二次電池内における正極の正極活

50

物質と導電助剤との比率が、実施例1で完成した二次電池内における正極の正極活物質と導電助剤との比率と同様となるような量である。PVdFについて所定量とは、コバルト酸リチウム100質量部に対して0.13質量部のことである。PVdFを含むバインダーの含有量は、本実施例で完成した二次電池内における半固体正極層全量に対して、0.1質量%以下であった。

得られた正極活物質と導電助剤粒子との一体化物を用いたこと以外、実施例1における正極層スラリーの製造方法と同様の方法により、正極層スラリーを得た。詳しくは、得られた正極活物質と導電助剤粒子との一体化物、および電解液として1MでLiPF<sub>6</sub>を混合溶媒( EC : EMC = 25 : 75 vol ) に溶解させてなる溶液を、活物質 : 導電助剤 : バインダー : 溶媒の重量比で78.4 : 1.5 : 0.1 : 20.0となるように調合・分散処理し、流動性のある正極層スラリーを得た。

10

半固体負極において、バインダーの含有量は、本実施例で完成した二次電池内における半固体負極層全量に対して、0.1質量%以下であった。

#### 【0113】

本実施例で製造された二次電池においては、導電助剤は正極活物質表面に一体化されて正極に含まれるが、負極には含まれないため、負極には導電性粒子は含まれない。このため、当該二次電池において、本発明で特定の粒径 - 細孔径の関係は、正極と当該正極に接して配置されるセパレータとの間で達成されており、負極と当該負極に接して配置されるセパレータとの間では達成されていない。

#### 【0114】

20

(比較例1 : バインダー結合電極型二次電池)

#### 正極作製

正極活物質として平均粒径15 μmのコバルト酸リチウム(LCO)(D<sub>5</sub> = 8.0 μm(D<sub>5M</sub>))を、導電助剤として平均粒径1 μmのカーボンブラックを、バインダーとしてPVdFを重量比で96 : 2 : 2となるように、NMP中に分散させて正極スラリーを得た。次いで、ダイコーターを用いて片面の活物質容量が5.0 mAh/cm<sup>2</sup>となるように15 μm厚のAl箔の片面に塗布・乾燥した後、ロールプレス機を用いて空隙率が18%となるように圧密化し、スリット・切断して10.0 cm x 10.0 cmの正極板を得た。

#### 【0115】

30

#### 負極作製

負極活物質として平均粒径10 μmの人造黒鉛を、導電助剤として平均粒径3 μmの鱗片状黒鉛を、バインダーとしてCMCおよびSBRを重量比で96 : 1 : 3(1.5 + 1.5)となるように、水中に分散させて負極スラリーを得た。次いで、ダイコーターを用いて片面の活物質容量が5.4 mAh/cm<sup>2</sup>となるように12 μm厚Cu箔の片面に塗布・乾燥した後、ロールプレス機を用いて空隙率が23%となるように圧密化し、スリット・切断して10.2 cm x 10.2 cmの負極板を得た。

#### 【0116】

#### 二次電池作製

タブ溶接した正極板と負極板を、中間層領域細孔径のD<sub>95</sub>値が0.85 μmのセパレータ(実施例2で使用されたセパレータと同様のセパレータ)を介して互いに張り合わせ、アルミラミネートで挟み、電解液(1MでLiPF<sub>6</sub>を混合溶媒( EC : EMC = 25 : 75 vol ) に溶解させてなる溶液)を注液し、真空含浸した後、真空シールを行った。0.2 CAで充放電を行った後、SOC70%まで充電し、55 で24 hrのエージング処理を行い、容量約500 mAhの二次電池を完成させた。

40

半固体負極において、バインダーの含有量は、本実施例で完成した二次電池内における半固体負極層全量に対して、0.01質量%以下であった。

#### 【0117】

(比較例2 : 半固体電極型二次電池)

正極作製に際し、以下の方法により得られた正極層スラリーを用いたこと、および二次

50

電池作製に際し、中間層領域細孔径のD95値が $0.85\ \mu\text{m}$ のセパレータ（実施例2で使用されたセパレータと同様のセパレータ）を用いたこと以外、実施例1と同様の方法により、二次電池を得た。

正極活物質として平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム(LCO)( $D5 = 8.0\ \mu\text{m}$ ( $D5_M$ ))を、導電助剤として平均粒径 $1.1\ \mu\text{m}$ ( $D5 = 0.15\ \mu\text{m}$ ( $D5_A$ ))のカーボンブラックを、電解液として1MでLiPF<sub>6</sub>を混合溶媒(EC:EMC = 25:75 vol)に溶解させてなる溶液を、重量比で78.5:1.5:20.0となるように調合・分散処理し、流動性のある正極層スラリーを得た。

【0118】

<評価および測定>

(最小粒子径D5値)

試料に対し超音波を印加しながらNMP中に分散し、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置(堀場製作所製LA-960)を用いて、粒度分布を測定し、その結果からD5値を得た。

例えば、試料として活物質を用いて、最小粒子径D5<sub>M</sub>を得た。

また例えば、試料として導電助剤を用いて、最小粒子径D5<sub>A</sub>を得た。

また例えば、試料として正極活物質と導電助剤粒子との一体化物を用いて、導電性粒子の最小粒子径D5<sub>p</sub>を得た。

【0119】

(セパレータの最大細孔径D95値)

冷却しながらのFIB加工(Focused Ion Beam:集束イオンビーム)によりセパレータの断面を出し、SEM観察により断面画像を得た。断面画像において、画像解析ソフト(ImageJ(Wayne Rasband(NIH)))を使って両端(すなわち上下)それぞれ15%の領域を除いた中間層領域の細孔径分布を測定し、その結果からD95値を得た。

【0120】

(ショート率)

完成した各種二次電池について電氣的短絡の有無を確認し、ショート率を求めた。セル作製の際に、セパレータ中には電極中に含まれる電解液が含浸していくため、そこにセパレータの細孔サイズよりも小さい導電助剤粒子が含まれる場合、確率は低いですが、初期ショートが発生することがあるので、それを表現している。

【0121】

(レート特性)

完成した各種二次電池を25℃で2CAで放電した時の容量維持率X(0.2CA放電容量比)を測定した。

;  $85\% < X$  (最良);

;  $80\% < X < 85\%$  (優良);

;  $70\% < X < 80\%$  (良);

;  $50\% < X < 70\%$  (実用上問題なし);

x;  $X < 50\%$  (実用上問題あり)。

【0122】

(サイクル特性)

完成した各種二次電池を用いて35℃で電流0.5CAでのフル充放電(3.00V~4.35V)を300サイクル繰り返した際の0.2CA容量維持率Yを測定した。0.2CA容量維持率Yは、詳しくは、1サイクル目での0.2CA放電容量に対する、300サイクル目での0.2CA放電容量の割合である。

;  $85\% < Y$  (最良);

;  $80\% < Y < 85\%$  (優良);

;  $70\% < Y < 80\%$  (良);

;  $50\% < Y < 70\%$  (実用上問題なし);

x;  $Y < 50\%$  (実用上問題あり)。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 3 】

各種評価水準および評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 1】

表 1

No.	電極種	正極				負極	セパレータ 中間層領域 細孔径 D 9 5 値 ( $\mu$ m)	製造 工程数	シフト率 (%)	レート特性: 2CA 容量維持率 (%)	サイクル特性: 300 サイクル後 容量維持率 (%)
		活物質 D 5 M 値 <sup>(1)</sup> ( $\mu$ m)	導電助剤 D 5 A 値 <sup>(2)</sup> ( $\mu$ m)	導電助剤 一体化 有無	導電性粒子 D 5 P 値 <sup>(3)</sup> ( $\mu$ m) (D5P-D95)						
比較例 1	バインダー 結合型	8.0	0.15	0.15	無	0.15 (-0.7)	6.2	電極: 6 <sup>**1</sup> 組立: 7 <sup>**2</sup>	0	9×	33×
			0.15	0.15	無	0.15 (-0.7)			7	85◎	46×
実施例 1	半固体型	8.0	0.75	0.75	無	0.75 (0.3)	6.2	電極: 2 <sup>**3</sup> 組立: 5 <sup>**4</sup>	0	83◎	90◎◎
			0.15	0.15	有	8.3 (7.45)			0	86◎◎	89◎◎

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

表 1 中の記号は以下の通りである。

- ( 1 ) 使用された活物質の D 5 値である。
- ( 2 ) 使用された導電助剤の D 5 値である。
- ( 3 ) 電極層における導電性粒子の D 5 値である。

1 : 調合、塗工、乾燥、プレス、スリット(裁断)(スリットは裁断と同じ意味合いの

50

工程である)

2 : タブ溶接、ラミネート挟み込み、注液、真空含浸、真空シール、充放電、エージング

3 : 調合、塗布

4 : タブ溶接、ラミネート挟み込み、真空シール、充放電、エージング

【0126】

全ての実施例および比較例では  $5.0 \text{ mAh/cm}^2$  という非常に目付が大きい領域で二次電池の作製を行っている。このため、バインダーを含む通常の方法で作製した比較例1では抵抗が高く、レート特性およびサイクル特性が低い結果となっている。

【0127】

バインダーを含まず流動性のある電極を用いた比較例2では、二次電池製造工程を著しく簡略化でき、2CA容量維持率を改善できているものの、導電性粒子の最小粒子径とセパレータの最大細孔径が所定の関係性を満足できていない。このため、ショート率が高く、サイクル特性は低い。

10

【0128】

導電性粒子の最小粒子径とセパレータの最大細孔径が所定の関係性を満足できるように導電助剤とセパレータを変更した実施例1では、ショート率、レート特性およびサイクル特性に十分に優れている。

【0129】

また実施例2では、活物質表面に付着・一体化した導電性粒子を用いることで、セパレータの最大細孔径よりも小さい導電性粒子を使っても、前記最小粒子径と最大細孔径の関係性を満足することができるため、実施例1と同様の効果が得られている。

20

【産業上の利用可能性】

【0130】

本発明の二次電池は、電池使用または蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明の二次電池は、エレクトロニクス実装分野で用いることができる。本発明の一実施形態に係る二次電池はまた、モバイル機器等が使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、スマートウォッチ、ノートパソコン、デジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、ウェアラブルデバイス、RFIDタグ、カード型電子マネー、などの小型電子機を含む電気・電子機器分野あるいはモバイル機器分野）、家庭・小型産業用途（例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野）、大型産業用途（例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野）、交通システム分野（例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車等の分野）、電力システム用途（例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システム等の分野）、医療用途（イヤホン補聴器などの医療用機器分野）、医薬用途（服用管理システムなどの分野）、IoT分野、ならびに、宇宙・深海用途（例えば、宇宙探査機、潜水調査船等の分野）などに利用することができる。

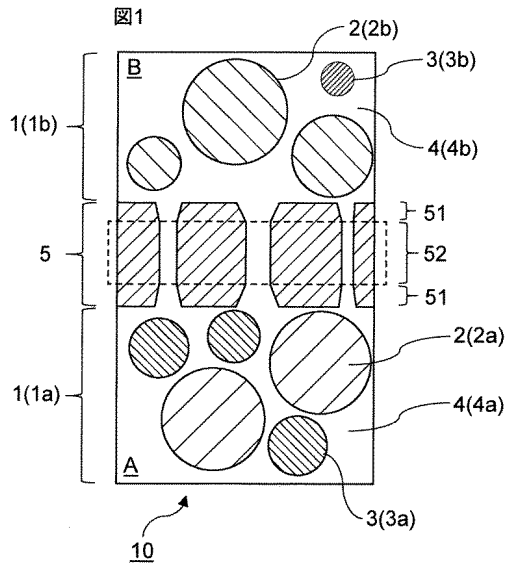
30

40

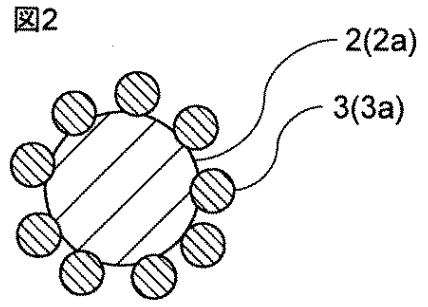
50

【 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>50/489(2021.01)</i>	H 0 1 M	50/489	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/139(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/139	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0566	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36 (2006.01)</i>	H 0 1 M	4/36	C
(56)参考文献	特開 2 0 2 0 - 0 6 1 3 3 2 ( J P , A )			
	特開 2 0 1 9 - 1 8 6 0 0 9 ( J P , A )			
	特開 2 0 1 1 - 2 2 8 1 8 8 ( J P , A )			
	特開 2 0 1 9 - 1 7 5 7 0 3 ( J P , A )			
(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)			
	H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2			
	H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 9			
	H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6			