

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-66611
(P2016-66611A)

(43) 公開日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5 H O 2 8
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 9
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2015-183137 (P2015-183137)	(71) 出願人	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22) 出願日	平成27年9月16日 (2015. 9. 16)	(72) 発明者	米田 祐美子 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2014-190900 (P2014-190900)	(72) 発明者	山梶 正樹 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成26年9月19日 (2014. 9. 19)	(72) 発明者	田島 亮太 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	▲ひろ▼木 正明 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

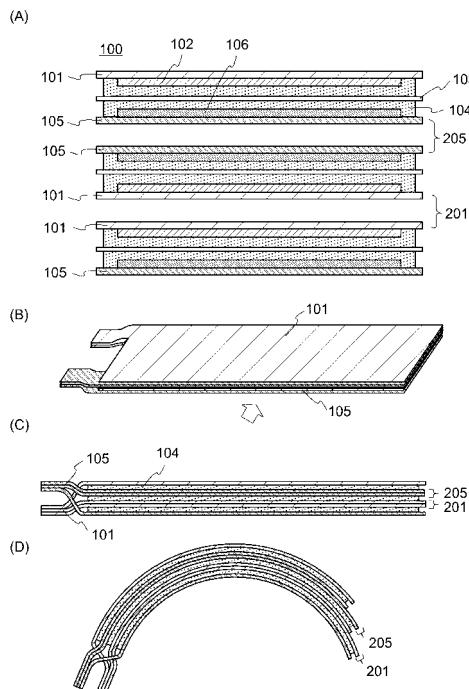
(54) 【発明の名称】二次電池

(57) 【要約】

【課題】複数の正極集電体および複数の負極集電体を有する二次電池を湾曲させたとき、電池反応がおこる正極集電体と負極集電体の間の距離にばらつきが生じてしまう。そのため集電体の面内で電池反応の速度がばらつき、容量の低下および二次電池の劣化の原因となっていた。

【解決手段】電池反応がおこる正極集電体と負極集電体の間に、ゲル電解質と、セパレータを設ける。ゲル電解質により、正極集電体と負極集電体の間の距離を一定に保つことができる。また、複数の正極集電体および負極集電体を積み重ねる際、例えば負極の活性物質層が塗工されていない面同士が接するように配置する。これにより、摩擦の小さい接触面を作ることができ、二次電池を湾曲させた際に生じる、湾曲の内径と外径の差に起因する応力を逃がしやすくすることができる。そのため、正極集電体と負極集電体の間の距離を一定に保ち、容量の低下および劣化を抑制できる。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二次電池であって、

前記二次電池は、第1の正極集電体と、第1の負極集電体と、第2の正極集電体と、第2の負極集電体と、を有し、

前記第1の正極集電体は、一方の面に正極活性物質層を有し、他方の面に正極活性物質層を有さず、

前記第1の負極集電体は、一方の面に負極活性物質層を有し、他方の面に負極活性物質層を有さず、

前記第2の正極集電体は、一方の面に正極活性物質層を有し、他方の面に正極活性物質層を有さず、

前記第2の負極集電体は、一方の面に負極活性物質層を有し、他方の面に負極活性物質層を有さず、

前記第1の負極集電体の前記他方の面と、前記第2の負極集電体の前記他方の面と、が接し、

前記二次電池は、前記第1の正極集電体の前記一方の面と、前記第1の負極集電体の前記一方の面と、の間にゲル電解質及びセパレータを有し、

前記ゲル電解質は、ポリマー、電解質および溶媒を有し、

前記第1の正極集電体、前記第1の負極集電体、前記第2の正極集電体、前記第2の負極集電体、前記ゲル電解質および前記セパレータは、外装体に覆われ、

前記第1の正極集電体、前記第1の負極集電体、前記第2の正極集電体、前記第2の負極集電体、前記セパレータおよび前記外装体は、可撓性を有することを特徴とする二次電池。

【請求項 2】

請求項1において、

前記第1の負極集電体の前記他方の面と、前記第2の負極集電体の前記他方の面と、の静摩擦係数が0.80以下である二次電池。

【請求項 3】

請求項1又は請求項2において、

前記電解質が有する前記ポリマーは、

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)である二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物(コンポジション・オブ・マター)に関する。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器の製造方法に関する。特に、二次電池および電子機器に関する。

【0002】

なお、本明細書中において電子機器とは、二次電池を有する装置全般を指し、二次電池を有する電気光学装置、二次電池を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

【背景技術】**【0003】**

近年、ウェアラブルデバイスが盛んに開発されている。ウェアラブルデバイスは身に着けるという性質から、身体の曲面に沿っている、または身体の動きにあわせて湾曲するものが多い。そのため、ウェアラブルデバイスにおいても、ディスプレイやそのほかの筐体と同様に、可撓性を有する二次電池の開発が行われている。

【0004】

例えば、特許文献1には、少なくとも一軸方向に湾曲または屈曲することのできるシート状の蓄電装置と、該蓄電装置を搭載した電子デバイスが開示されている。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2013-211262号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

多くの二次電池では容量を増大させるために、複数の正極集電体および複数の負極集電体を積み重ねている。

【0007】

10

しかしながら、複数の正極集電体および複数の負極集電体を有する二次電池を湾曲させると、二次電池の容量およびサイクル特性が悪化する傾向があった。

【0008】

20

本発明者らがこの容量およびサイクル特性の悪化の原因究明に尽力したところ、複数の正極集電体および複数の負極集電体を有する二次電池を湾曲させると、集電体のなかで局所的に湾曲が強くなる部分とあまり湾曲しない部分が生じる場合があることが明らかとなつた。図14に湾曲させた二次電池の断面の模式図を示す。湾曲が強くなる部分301と、あまり湾曲しない部分302が負極集電体105および正極集電体101の各所に生じる。それぞれの集電体において湾曲が強くなる部分の位置が異なるため、電池反応がおこる正極集電体101と負極集電体105の間の距離311にはらつきが生じてしまう。この距離のはらつきのために集電体の面内で電池反応の速度がばらつき、二次電池の容量の低下および劣化の原因の一つとなっていたことを、本発明者らは突き止めた。

【0009】

そのため、本発明の一態様では、新規な構造の二次電池を提供する。具体的には、可撓性を有する新規な構造の二次電池を提供する。

【0010】

30

または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置、新規な電子機器などを提供することを課題とする。なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの課題の全てを解決する必要はない。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

上記目的を達成するために、本発明の一態様では、正極集電体と負極集電体の間に、電解質を含んだポリマーと、セパレータを設ける。ポリマーはゲル化することができるため、正極集電体と負極集電体の間の距離を一定に保ちやすくすることができる。

【0012】

40

また、複数の正極集電体および複数の負極集電体を積み重ねる際、例えば負極の活物質層が塗工されていない面同士が接するように配置する。または正極の活物質層が塗工されていない面同士が接するように配置する。このような接触面は、セパレータと正極活物質層の接触面、またはセパレータと負極活物質層の接触面と比較して、摩擦の小さい接触面を作ることができる。この摩擦の小さい接触面がずれることで、二次電池を湾曲させた際に生じる、湾曲の内径と外径の差に起因する応力を逃がしやすくできる。これにより、集電体のなかで局所的に湾曲が強くなる部分とあまり湾曲しない部分が生じることを抑制し、正極集電体と負極集電体の間の距離のはらつきを抑制することができる。

【発明の効果】**【0013】**

新規な構造の二次電池を提供することができる。より具体的には、可撓性を有する新規な構造の二次電池を提供することができる。

【0014】

50

または、新規な蓄電装置、新規な電子機器などを提供することができる。なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】二次電池の構成の例を説明する図。

【図2】二次電池の構成の例を説明する図。

【図3】二次電池の構成の例を説明する図。

10

【図4】二次電池の例を説明する図。

【図5】二次電池の例を説明する図。

【図6】二次電池の作製方法の例を説明する図。

【図7】二次電池の作製方法の例を説明する図。

【図8】二次電池の作製方法の例を説明する図。

【図9】二次電池の作製方法の例を説明する図。

【図10】二次電池の作製方法の例を説明する図。

【図11】二次電池および二次電池の作製方法の例を説明する図。

【図12】電子デバイスの例を説明する図。

【図13】電気機器の一例を説明する図。

20

【図14】正極集電体と負極集電体の間の距離について説明する図。

【図15】静摩擦係数の測定方法について説明する図。

【図16】静摩擦係数の測定結果。

【図17】二次電池のX線CT写真および充放電特性。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

30

【0017】

「電気的に接続」には、「何らかの電気的作用を有するもの」を介して接続されている場合が含まれる。ここで、「何らかの電気的作用を有するもの」は、接続対象間での電気信号の授受を可能とするものであれば、特に制限はない。

【0018】

図面等において示す各構成の、位置、大きさ、範囲などは、理解を容易にするため、実際の位置、大きさ、範囲などを表していない場合がある。このため、開示する発明は、必ずしも、図面等に開示された位置、大きさ、範囲などに限定されない。

【0019】

「第1」、「第2」、「第3」などの序数詞は、構成要素の混同を避けるために付すものである。

40

【0020】

(実施の形態1)

本実施の形態では、図1および図3を用いて、本発明の一態様に係る二次電池の構成の例について説明する。

【0021】

[1. 代表的な構成]

図1(A)に示す二次電池100は、正極集電体101、負極集電体105、セパレータ103を有する。正極集電体101は、一方の面に正極活性物質層102を有し、他方の面には正極活性物質層を有さない。また負極集電体105は、一方の面に負極活性物質層106

50

を有し、他方の面には負極活物質層を有さない。また二次電池100は、正極集電体101の一方の面と負極集電体105の一方の面の間に、ゲル電解質104を有する。

【0022】

ゲル電解質104は、ポリマー、電解質および溶媒を有する。ゲル電解質104中のポリマーはゲル状にできるため、正極集電体101と負極集電体105を貼りあわせた際に、正極集電体101と負極集電体105の間の距離を一定に保ちやすくできる。そのため、集電体の面内で電池反応の速度がばらつくことを防ぎ、二次電池100の容量の低下および劣化を抑制することができる。

【0023】

ゲル電解質104が有するポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリフッ化ビニリデン系、ポリアクリレート系、ポリメタクリレート系ポリマーを用いることができる。なお本明細書等において、例えばポリフッ化ビニリデン系ポリマーとは、ポリフッ化ビニリデンを含むポリマーを意味し、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体等を含む。

10

【0024】

またFT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)等を用いることで、上記のポリマーを定性分析することができる。例えばポリフッ化ビニリデン系ポリマーは、FT-IRで得たスペクトルに、C-F結合を示す吸収を有する。またポリアクリロニトリル系ポリマーは、FT-IRで得たスペクトルに、C-N結合を示す吸収を有する。

20

【0025】

またゲル電解質104は、電解質として、キャリアイオンが移動可能であり、且つキャリアイオンであるリチウムイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N、Li(SO₂F)₂N等のリチウム塩がある。これらの電解質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

20

【0026】

また、ゲル電解質104の溶媒としては、キャリアイオンが移動可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、一ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いる、電解液にゲル化のための高分子材料を添加する、などにより、漏液性等に対する安全性が高まる。また、二次電池の薄型化及び軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等がある。また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体(常温溶融塩)を一つまたは複数用いることで、二次電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、二次電池の破裂や発火などを防ぐことができる。なお、イオン液体は、流動状態にある塩であり、イオン移動度(伝導度)が高い。また、イオン液体は、カチオンとアニオンとを含む。イオン液体としては、エチルメチルイミダゾリウム(EMI)カチオンを含むイオン液体、またはN-メチル-N-プロピルピペリジニウム(PP₁₃)カチオンを含むイオン液体などがある。

30

【0027】

上記の正極集電体101、正極活物質層102、セパレータ103、ゲル電解質104、負極集電体105および負極活物質層106で1つのユニットを構成する。二次電池100は複数のユニットを有する。

40

【0028】

図1(B)および図1(C)に3つのユニットを積層した二次電池100の例を示す。図

50

1 (B) は二次電池 100 の斜視図、図 1 (C) は図 1 (B) の矢印方向から見た二次電池 100 の側面図である。なお説明を明瞭にするため、正極集電体 101、負極集電体 105 およびゲル電解質 104 を抜粋して示す。複数のユニットは、正極集電体 101 の正極活物質層を有さない他方の面同士、または負極集電体 105 の負極活物質層を有さない他方の面同士が対向するように配置される。このように配置することで、正極集電体 101 の他方の面同士の接触面 201、および負極集電体 105 の他方の面同士の接触面 205 という、金属同士の接触面を作ることができる。

【0029】

金属同士の接触面である接触面 201 および接触面 205 は、正極活物質層 102 とセパレータ 103、および負極活物質層 106 とセパレータ 103 の接触面と比較して、摩擦の小さい接触面とすることができます。正極集電体 101 の他方の面同士、または負極集電体 105 の他方の面同士が対向するようにユニットを積層して二次電池 100 を構成することで、二次電池 100 を湾曲させた際に、図 1 (D) に示すように、この摩擦の小さい接触面がずれる。そのため湾曲の内径と外径の差に起因する応力を逃がしやすくすることができます。これにより、集電体のなかで局所的に湾曲が強くなる部分とあまり湾曲しない部分が生じることを抑制し、正極集電体 101 と負極集電体 105 の間の距離のばらつきを抑制することができます。

10

【0030】

上記の理由のため、正極集電体 101 の他方の面同士の間、または負極集電体 105 の他方の面同士の間には、ゲル電解質 104 が有するポリマーなど、摩擦を大きくする要素を有さないことが好ましい。

20

【0031】

正極集電体 101 の他方の面同士の間、および負極集電体 105 の他方の面同士の間の摩擦は、小さいほど湾曲の内径と外径の差に起因する応力を逃がしやすい。しかし摩擦を小さくするために集電体の他方の面に過剰な表面処理を行うと、工程を増やすことになり、生産性が低下する。また、必ずしも正極集電体 101 の他方の面同士および負極集電体 105 の他方の面同士の摩擦が小さくなくてよい。正極集電体 101 の他方の面同士または負極集電体 105 の他方の面同士のいずれか一方の面の摩擦が小さければ、湾曲の際の内径と外径の差に起因する応力を十分逃がすことができる。

30

【0032】

そのためより具体的には、正極集電体 101 の他方の面同士の間、または負極集電体 105 の他方の面同士の間の静摩擦係数が、0.01 以上 0.80 以下、より好ましくは 0.20 以上 0.65 以下、さらに好ましくは 0.57 以上 0.59 以下であるとよい。上記の静摩擦係数の範囲内であれば、湾曲の際の内径と外径の差に起因する応力を十分逃がすことができる。

【0033】

なお本明細書等における静摩擦係数は、以下のように求めることができる。まず平坦で水平なガラス板の上に、測定するサンプルをのせる。サンプルは、すべらせる材料の上下を相手材にはさまれている状態とする。その上に平らな板と重りをのせる。相手材を固定し、すべらせる材料に荷重試験機をつけて、荷重試験機を約 1 mm / 秒で水平に引っ張る。すべらせる材料が 1 cm 動くまでの間の摩擦力の最大値を測定し、この測定値を最大静摩擦力とする。最大静摩擦力と、平らな板と重りの荷重から、静摩擦係数を求める。

40

【0034】

[2. 变形例]

なお図 1 (A) ではセパレータ 103 が正極集電体 101 と負極集電体 105 に挟まれた領域にのみ存在する例を示したが、本発明の一態様はこれに限らない。セパレータ 103 が、正極集電体 101 または負極集電体 105 を袋状に包むような形状であってもよい。

【0035】

図 2 (A) に示す二次電池 100 は、セパレータ 103 が正極集電体 101 および正極活物質層 102 を袋状に包むように設けられている。そのため、正極集電体 101 の他方の

50

面同士は直接接触せず、代わりにセパレータ 103 同士の接触面 203 ができる。

【0036】

この場合でも、負極集電体 105 の他方の面同士の接触面 205 の摩擦が小さければ、湾曲の際の内径と外径の差に起因する応力を十分逃がすことができる。

【0037】

また図 2 (B) に示す二次電池 100 は、セパレータ 103 が負極集電体 105 および負極活物質層 106 を袋状に包むように設けられている。そのため、負極集電体 105 の他方の面同士は直接接触せず、代わりにセパレータ 103 同士の接触面 203 ができる。

【0038】

この場合でも、正極集電体 101 の他方の面同士の接触面 201 の摩擦が小さければ、湾曲の際の内径と外径の差に起因する応力を十分逃がすことができる。

【0039】

また図 1 および図 2 では 1 つのユニットが正極集電体 101、正極活物質層 102、セパレータ 103、負極集電体 105 および負極活物質層 106 をそれぞれ 1 枚ずつ有する例を示したが、本発明の一態様はこれに限らない。湾曲の際の内径と外径の差に起因する応力を十分に逃すことができる範囲において、ユニットが複数の正極集電体 101、複数の正極活物質層 102、複数のセパレータ 103、複数の負極集電体 105 および複数の負極活物質層 106 を有する構成としてもよい。

【0040】

図 3 (A) に示す二次電池 100 は、1 つのユニットが、両面に正極活物質層 102 を有する正極集電体 101 を 1 枚、一方の面に負極活物質層 106 を有し他方の面に負極活物質を有さない負極集電体 105 を 2 枚、セパレータ 103 を 2 枚有する例である。

【0041】

図 3 (A) の二次電池 100 のユニットでは、負極集電体 105 の他方の面が最も外側に位置し、2 枚の負極集電体 105 の間に両面に正極活物質層 102 を有する正極集電体 101 が存在する。そしてユニット同士は、負極集電体 105 の他方の面同士が対向するように配置される。なお図 3 (A) では 1 つのユニットが 2 枚のセパレータ 103 を有する例を示したがこれに限らず、図 2 のように、正極集電体 101 を袋状に包むような 1 枚のセパレータを有してもよい。

【0042】

また、図 3 (B) に示す二次電池 100 のもう一つの例は、1 つのユニットが、一方の面に正極活物質層 102 を有し他方の面に正極活物質層を有さない正極集電体 101、両面に負極活物質層 106 を有する負極集電体 105、両面に正極活物質層 102 を有する正極集電体 101、一方の面に負極活物質層 106 を有し他方の面に負極活物質層を有さない負極集電体 105 を上記の順に有する。一方の面に正極活物質層 102 を有し他方の面に正極活物質層を有さない正極集電体 101 は、他方の面がユニットの最も外側になるよう配置される。同様に、一方の面に負極活物質層 106 を有し他方の面に負極活物質層を有さない負極集電体 105 は、他方の面がユニットの最も外側になるよう配置される。また 3 か所の正極活物質層 102 と負極活物質層 106 の間に、セパレータ 103 を 1 枚ずつ有する。

【0043】

図 3 (A) および図 3 (B) のような構成の二次電池 100 でも、金属同士の摩擦の小さい接触面 205 をつくることができる。そのため、正極集電体 101 と負極集電体 105 の間の距離のばらつきを抑制することができる。

【0044】

なお図 1 および図 2 ではユニットを 3 つ、図 3 ではユニットを 2 つ有する二次電池を示したが、これは図を明瞭にするために抜粋したためであり、実際には 3 つ以上のユニットを有する二次電池 100 とすることが好ましい。複数のユニットを積層することで、二次電池 100 の容量を大きくすることができる。

【0045】

10

20

30

40

40

50

なお、本発明の一態様は、二次電池だけでなく、様々な蓄電装置に対して適用させることができる。例えば、蓄電装置の一例としては、電池、一次電池、二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム空気電池、固体電池、鉛蓄電池、リチウムイオンポリマー二次電池、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、などがあげられる。さらに、蓄電装置の別の例として、キャパシタに適用することもできる。例えば、本発明の一態様の負極と、電気二重層の正極とを組み合わせて、リチウムイオンキャパシタなどのようなキャパシタを構成することも可能である。

【0046】

なお、本実施の形態において、本発明の一態様について述べた。または、他の実施の形態において、本発明の一態様について述べる。ただし、本発明の一態様は、これらに限定されない。例えば、本発明の一態様として、ゲル電解質がポリマーを有する場合の例を示したが、本発明の一態様は、これに限定されない。場合によっては、または、状況に応じて、本発明の一態様は、電解質は、ポリマー以外の物質を有していてもよい。または例えば、場合によっては、または、状況に応じて、本発明の一態様は、電解質は、ポリマーを有していないなくてもよい。例えば、本発明の一態様として、二次電池を湾曲させた場合の例を示したが、本発明の一態様は、これに限定されない。場合によっては、または、状況に応じて、本発明の一態様では、蓄電装置を、曲げる、伸ばす等、随時変形してもよいし、何らかの形状に変形させて固定してもよい。または例えば、場合によっては、または、状況に応じて、本発明の一態様では、蓄電装置を、湾曲させなくてもよい。

10

20

30

【0047】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る二次電池のより具体的な構成および材料について、図4および図5を用いて説明する。本実施の形態では正極もしくは負極の一方が袋状のセパレータで覆われている例を以下に示す。

【0048】

図4は二次電池100の外観を示す斜視図である。図5(A)は、図4にA1-A2の一点鎖線で示した部位の断面図である。また、図5(B)は、図4にB1-B2の一点鎖線で示した部位の断面図である。

【0049】

本発明の一態様の二次電池100は、外装体107内に、セパレータ103に覆われた正極111と、負極115と、ゲル電解質104を有する。なお、図5ではユニットを3つ有する二次電池の例を示す。また、正極111は、正極リード121と電気的に接続されており、負極115は負極リード125と電気的に接続されている。正極リード121および負極リード125は、リード電極、またはリード端子とも呼ばれる。正極リード121および負極リード125の一部は外装体の外側に配置される。また、二次電池100の充電および放電は、正極リード121および負極リード125を介して行われる。

【0050】

なお、図5では、正極111はセパレータ103に覆われているが、本発明の一態様は、これに限定されない。例えば、正極111は、セパレータ103に覆われていなくてもよい。例えば、正極111の代わりに、負極115がセパレータ103に覆われていてもよい。

40

【0051】

[1. 正極]

正極111は、正極集電体101と、正極集電体101上に形成された正極活性物質層102などにより構成される。図5ではシート状(又は帯状)の正極集電体101の一方の面上に正極活性物質層102を設けた例を示しているが、実施の形態1で説明したように、二次電池100のユニットの構成によっては、正極活性物質層102を正極集電体101の両面に設けてもよい。正極活性物質層102を正極集電体101の両面に設けることで、二次電池100の容量を大きくすることができる。

50

【0052】

正極集電体101には、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高く、顕著な化学変化を引き起こさない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タンクスチル、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体101は、箔状、板状(シート状)、網状、パンチングメタル状、エキスピンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。正極集電体101は、厚みが5μm以上30μm以下のものを用いるとよい。また、正極集電体101の表面に、グラファイトなどを用いてアンダーコート層を設けてもよい。

10

【0053】

正極活物質層102は、正極活物質の他、正極活物質の密着性を高めるための接着剤(バインダ)、正極活物質層102の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。

【0054】

正極活物質層102に用いる正極活物質としては、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有する複合酸化物等がある。正極活物質として、例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いる。

20

【0055】

特に、 LiCoO_2 は、容量が大きいこと、 LiNiO_2 に比べて大気中で安定であることと、 LiNiO_2 に比べて熱的に安定であること等の利点があるため、好ましい。

【0056】

また、 LiMn_2O_4 等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有するリチウム含有材料に、少量のニッケル酸リチウム(LiNiO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}$ 、 Al 等))を混合すると、これを用いた二次電池の特性を向上させることができ好ましい。

【0057】

または、複合材料(一般式 LiMPO_4 (Mは、 Fe (II)、 Mn (II)、 Co (I)、 Ni (II)の一以上))を用いることができる。一般式 LiMPO_4 の代表例としては、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_{a-\text{Ni}_b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{a-\text{Co}_b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{a-\text{Mn}_b}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{\text{Ni}_a}\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{\text{Ni}_a}\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ は1以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$)、 $\text{Li}_{\text{Fe}_c}\text{Ni}_{d-\text{Co}_e}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{\text{Fe}_c}\text{Ni}_{d-\text{Mn}_e}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{\text{Ni}_c}\text{Co}_{d-\text{Mn}_e}\text{PO}_4$ ($c+d+e$ は1以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$)、 $\text{Li}_{\text{Fe}_f}\text{Ni}_{g-\text{Co}_h}\text{Mn}_{i-\text{PO}_4}$ ($f+g+h+i$ は1以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$)等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

30

【0058】

特に LiFePO_4 は、安全性、安定性、高容量密度、初期酸化(充電)時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

40

【0059】

または、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (Mは、 Fe (II)、 Mn (II)、 Co (II)、 Ni (II)の一以上、 $0 < j < 2$)等の複合材料を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_{1-k}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_{1-k}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_{1-k}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_{1-k}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_{1-k}\text{SiO}_4$ ($k+1$ は1以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{N}$

50

$Li_nCo_qSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Fe_mNi_nMn_qSiO_4$ 、 $Li_{(2-j)}Ni_mCo_nMn_qSiO_4$ ($m+n+q$ は1以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$)、 $Li_{(2-j)}Fe_rNi_sCo_tMn_uSiO_4$ ($r+s+t+u$ は1以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$) 等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

【0060】

また、正極活物質として、 $A_xM_2(XO_4)_3$ ($A = Li, Na, Mg, M = Fe, Mn, Ti, V, Nb, X = S, P, Mo, W, As, Si$) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $Fe_2(MnO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等がある。また、正極活物質として、 Li_2MPO_4F 、 $Li_2MP_2O_7$ 、 Li_5MO_4 ($M = Fe, Mn$) の一般式で表される化合物、 $NaFeF_3$ 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイト（硫化物、セレン化物、テルル化物）、 $LiMVO_4$ 等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物系 (V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等)、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。10

【0061】

なお、キャリアアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質として、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等）を用いてもよい。例えば、 $NaFeO_2$ や、 $Na_{1/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ などのナトリウム含有層状酸化物を正極活物質として用いることができる。20

【0062】

また、正極活物質として、上記材料を複数組み合わせた材料を用いてもよい。例えば、上記材料を複数組み合わせた固溶体を正極活物質として用いることができる。例えば、 $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ と Li_2MnO_3 の固溶体を正極活物質として用いることができる。

【0063】

なお、図示しないが、正極活物質層102の表面に炭素層などの導電性材料を設けてもよい。炭素層などの導電性材料を設けることで、電極の導電性を向上させることができる。例えば、正極活物質層102への炭素層の被覆は、正極活物質の焼成時にグルコース等の炭水化物を混合することで形成することができる。30

【0064】

粒状の正極活物質層102の一次粒子の平均粒径は、 50 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。

【0065】

導電助剤としては、アセチレンブラック (AB)、グラファイト（黒鉛）粒子、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなどを用いることができる。

【0066】

導電助剤により、正極111中に電子伝導のネットワークを形成することができる。導電助剤により、正極活物質層102どうしの電気伝導の経路を維持することができる。正極活物質層102中に導電助剤を添加することにより、高い電子伝導性を有する正極活物質層102を実現することができる。40

【0067】

また、バインダとして、代表的なポリフッ化ビニリデン (PVDF) の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0068】

50

20

30

40

50

正極活物質層102の総量に対するバインダの含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、2wt%以上8wt%以下がより好ましく、3wt%以上5wt%以下がさらに好ましい。また、正極活物質層102の総量に対する導電助剤の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

【0069】

塗布法を用いて正極活物質層102を形成する場合は、正極活物質とバインダと導電助剤を混合して正極ペースト(スラリー)を作製し、正極集電体101上に塗布して乾燥させればよい。

【0070】

[2. 負極]

負極115は、負極集電体105と、負極集電体105上に形成された負極活物質層106などにより構成される。図5ではシート状(又は帯状)の負極集電体105の一方の面に負極活物質層106を設けた例を示しているが、実施の形態1で説明したように、二次電池100のユニットの構成によっては、負極活物質層106を負極集電体105の両面に設けてもよい。負極活物質層106を負極集電体105の両面に設けることで、二次電池100の容量を大きくすることができる。

【0071】

負極集電体105には、ステンレス、金、白金、鉄、銅、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。負極集電体105は、箔状、板状(シート状)、網状、パンチングメタル状、エキスピンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。負極集電体105は、厚みが5μm以上30μm以下のものを用いるとよい。また、負極集電体105の表面に、グラファイトなどを用いてアンダーコート層を設けてもよい。

【0072】

負極活物質層106は、負極活物質の他、負極活物質の密着性を高めるための結着剤(バインダ)、負極活物質層106の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。

【0073】

負極活物質は、リチウムの溶解・析出、又はリチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料であれば、特に限定されない。負極活物質層106の材料としては、リチウム金属やチタン酸リチウムの他、蓄電分野に一般的な炭素系材料や、合金系材料等が挙げられる。

【0074】

リチウム金属は、酸化還元電位が低く(標準水素電極に対して-3.045V)、重量及び体積当たりの比容量が大きい(それぞれ3860mAh/g、2062mAh/cm³)ため、好ましい。

【0075】

炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素(ソフトカーボン)、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック等が挙げられる。

【0076】

黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛が挙げられる。

【0077】

黒鉛は、リチウムイオンが層間に挿入されたときに(リチウム-黒鉛層間化合物の生成時に)、リチウム金属と同程度に卑な電位を示す(0.1乃至0.3V vs. Li/Li⁺)。これにより、リチウムイオン電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

【0078】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可

10

20

30

40

50

能な合金系材料または酸化物も用いることができる。キャリアイオンがリチウムイオンである場合、合金系材料としては、例えば、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、HgおよびIn等のうち少なくとも一つを含む材料が挙げられる。このような元素は炭素に対して容量が大きく、特にシリコンは理論容量が4200mAh/gと飛躍的に高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、Mg₂Si、Mg₂Ge、Mg₂Sn、SnS₂、V₂Sn₃、FeSn₂、CoSn₂、Ni₃Sn₂、Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、Ag₃Sb、Ni₂MnSb、CeSb₃、LaSn₃、La₃Co₂Sn₇、CoSb₃、InSb、SbSn等が挙げられる。

【0079】

10

また、負極活物質として、SiO、SnO、SnO₂、酸化チタン(TiO₂)、リチウムチタン酸化物(Li₄Ti₅O₁₂)、リチウム-黒鉛層間化合物(Li_xC₆)、酸化ニオブ(Nb₂O₅)、酸化タンクス滕(WO₂)、酸化モリブデン(MoO₂)等の酸化物を用いることができる。

【0080】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、Li₃N型構造をもつLi_{3-x}M_xN(M=Co、Ni、Cu)を用いることができる。例えば、Li_{2.6}Co_{0.4}Nは大きな充放電容量(900mAh/g、1890mAh/cm³)を示し好ましい。

20

【0081】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まないV₂O₅、Cr₃O₈等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させておくことで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

【0082】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト(CoO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化鉄(FeO)等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、Fe₂O₃、CuO、Cu₂O、RuO₂、Cr₂O₃等の酸化物、Co₃O₄、NiS、CuS等の硫化物、Zn₃N₂、Cu₃N、Ge₃N₄等の窒化物、Ni₃P₂、Fe₃P₂、Co₃P₂等のリン化物、FeF₃、BiF₃等のフッ化物でも起こる。なお、上記フッ化物の電極電位は高いため、正極活物質として用いてもよい。

30

【0083】

塗布法を用いて負極活物質層106を形成する場合は、負極活物質と結着剤を混合して負極ペースト(スラリー)を作製し、負極集電体105上に塗布して乾燥させればよい。なお、負極ペーストに導電助剤を添加してもよい。

40

【0084】

また、負極活物質層106の表面に、グラフェンを形成してもよい。例えば、負極活物質をシリコンとした場合、充放電サイクルにおけるキャリアイオンの吸蔵・放出に伴う体積の変化が大きいため、負極集電体105と負極活物質層106との密着性が低下し、充放電により電池特性が劣化してしまう。そこで、シリコンを含む負極活物質層106の表面にグラフェンを形成すると、充放電サイクルにおいて、シリコンの体積が変化したとしても、負極集電体105と負極活物質層106との密着性の低下を抑制することができ、電池特性の劣化が低減されるため好ましい。

50

【0085】

また、負極活物質層106の表面に、酸化物等の被膜を形成してもよい。充電時において電解液の分解等により形成される被膜は、その形成時に消費された電荷量を放出することができず、不可逆容量を形成する。これに対し、酸化物等の被膜をあらかじめ負極活物質

層 106 の表面に設けておくことで、不可逆容量の発生を抑制又は防止することができる。

【 0086 】

このような負極活物質層 106 を被覆する被膜には、ニオブ、チタン、バナジウム、タンタル、タングステン、ジルコニアム、モリブデン、ハフニウム、クロム、アルミニウム若しくはシリコンのいずれか一の酸化膜、又はこれら元素のいずれか一とリチウムとを含む酸化膜を用いることができる。このような被膜は、従来の電解液の分解生成物により負極表面に形成される被膜に比べ、十分緻密な膜である。

【 0087 】

例えば、酸化ニオブ (Nb_2O_5) は、電気伝導度が $10^{-9} S/cm$ と低く、高い絶縁性を示す。このため、酸化ニオブ膜は負極活物質と電解液との電気化学的な分解反応を阻害する。一方で、酸化ニオブのリチウム拡散係数は $10^{-9} cm^2/sec$ であり、高いリチウムイオン伝導性を有する。このため、リチウムイオンを透過させることができる。また、酸化シリコンや酸化アルミニウムを用いてもよい。

【 0088 】

負極活物質層 106 を被覆する被膜の形成には、例えばゾル - ゲル法を用いることができる。ゾル - ゲル法とは、金属アルコキシドや金属塩等からなる溶液を、加水分解反応・重縮合反応により流動性を失ったゲルとし、このゲルを焼成して薄膜を形成する方法である。ゾル - ゲル法は液相から薄膜を形成する方法であるから、原料を分子レベルで均質に混合することができる。このため、溶媒の段階の金属酸化膜の原料に、黒鉛等の負極活物質を加えることで、容易にゲル中に活物質を分散させることができる。このようにして、負極活物質層 106 の表面に被膜を形成することができる。当該被膜を用いることで、蓄電体の容量の低下を防止することができる。

【 0089 】

[3 . セパレータ]

セパレータ 103 を形成するための材料として、セルロースや、ポリプロピレン (PP) 、ポリエチレン (PE) 、ポリブテン、ナイロン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の多孔性絶縁体を用いることができる。また、ガラス纖維等の不織布や、ガラス纖維と高分子纖維を複合した隔膜を用いてもよい。

【 0090 】

[4 . 電解液]

二次電池 100 に用いるゲル電解質 104 の材料である電解液としては、実施の形態 1 の記載を参照することができる。

【 0091 】

[5 . 外装体]

二次電池の構造としては、様々な構造があるが、本実施の形態では、外装体 107 の形成にフィルムを用いる。なお、外装体 107 を形成するためのフィルムは金属フィルム (アルミニウム、ステンレス、ニッケル鋼など) 、有機材料からなるプラスチックフィルム、有機材料 (有機樹脂や纖維など) と無機材料 (セラミックなど) とを含むハイブリッド材料フィルム、炭素含有無機フィルム (カーボンフィルム、グラファイトフィルムなど) から選ばれる単層フィルムまたはこれら複数からなる積層フィルムを用いる。金属フィルムは、エンボス加工を行いやすく、エンボス加工を行って凹部または凸部を形成すると外気に触れる外装体 107 の表面積が増大するため、放熱効果に優れている。

【 0092 】

また、外部から力を加えて二次電池 100 の形状を変化させた場合、二次電池 100 の外装体 107 に外部から曲げ応力が加わり、外装体 107 の一部が変形または一部破壊が生じる恐れがある。外装体 107 に凹部または凸部を形成することにより、外装体 107 に加えられた応力によって生じるひずみを緩和することができる。よって、二次電池 100 の信頼性を高めることができる。なお、ひずみとは物体の基準 (初期状態) 長さに対する

10

20

30

40

50

物体内的物質点の変位を示す変形の尺度である。外装体 107 に凹部または凸部を形成することにより、蓄電体の外部から力を加えて生じるひずみによる影響を許容範囲内に抑えることができる。よって、信頼性の良い蓄電体を提供することができる。

【0093】

本実施の形態は、他の実施の形態および実施例と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0094】

(実施の形態 3)

本実施の形態では、二次電池 100 の作製方法の一例について、図 6 乃至図 11 を用いて説明する。

10

【0095】

[1. 正極をセパレータで覆う]

まず、セパレータ 103 上に正極活物質層 102 が形成された正極 111 を配置する（図 6 (A) 参照。）。なお本実施の形態では正極集電体の一方の面にのみ正極活物質層 102 を有する例を示す。そのため正極 111 は、図 6 (A) に示す面には正極活物質層 102 を有さず、もう一方の面に正極活物質層 102 を有する。次いで、セパレータ 103 を図 6 (A) の点線で示した部分で折り（図 6 (B) 参照。）、セパレータ 103 で正極 111 を挟む（図 6 (C) 参照。）。

【0096】

次に、正極 111 の外側の、セパレータ 103 の外周部分を接合して、袋状のセパレータ 103 を形成する（図 6 (D) 参照。）。セパレータ 103 の外周部分の接合は、接着材などを用いて行ってもよいし、超音波溶接や、加熱による融着により行ってもよい。

20

【0097】

本実施の形態では、セパレータ 103 としてポリプロピレンを用いて、セパレータ 103 の外周部分を加熱により接合する。図 6 (D) に接合部 103a を示す。このようにして、正極 111 をセパレータ 103 で覆うことができる。セパレータ 103 は、正極活物質層 102 を覆うように形成すればよく、正極 111 の全体を覆う必要は無い。

【0098】

なお、図 6 では、セパレータ 103 を折り曲げているが、本発明の一態様は、これに限定されない。例えば、2枚のセパレータで正極 111 を挟んで形成してもよい。その場合、接合部 103a が4辺のほとんどを囲う形で形成されていてもよい。

30

【0099】

また、セパレータ 103 の外周部分の接合は、一定間隔で隙間を有して接合してもよいし、一定間隔で点状として接合してもよい。

【0100】

または、外周部分の1辺にのみ、接合を行ってもよい。または、外周部分の2辺にのみ、接合を行ってもよい。または、外周部分の4辺に、接合を行ってもよい。これにより、4辺を均等な状態にすることが出来る。

40

【0101】

なお、図 6 などでは、正極 111 がセパレータ 103 に覆われている場合について述べているが、本発明の一態様は、これに限定されない。例えば、正極 111 は、セパレータ 103 に覆われていなくてもよい。例えば、正極 111 の代わりに、負極 115 がセパレータ 103 に覆われていてもよい。

【0102】

[2. 外装体の一辺を接合する]

次に、外装体に用いるフィルムを点線で示した部分で折り曲げ（図 7 (A) 参照）、重なり合った一辺を熱圧着により接合する。図 7 (B) に外装体 107 の一辺を熱圧着により接合した部位を、接合部 107a として示す。

【0103】

50

[3 . 正極と負極を重ねあわせ、ユニットを作製する]

次に、1つのユニットを構成する正極111と負極115を重ねあわせて、外装体107で覆う(図7(C)参照)。このとき実施の形態1で説明したように、1つのユニット内では、正極活物質層102と負極活物質層106がセパレータ103を介して対向するように配置する。またユニットの最も外側には、正極集電体101の正極活物質を有さない面、または負極集電体105の負極活物質を有さない面がくるように配置する。本実施の形態では、1つのユニットが、正極集電体101、正極活物質層102、セパレータ103、負極集電体105および負極活物質層106をそれぞれ1枚ずつ有する例について示す。

【 0 1 0 4 】

次に、上記で接合した外装体107の一辺とは異なる一辺を、熱圧着により接合する。図8(A)に外装体107の一辺を熱圧着により接合した部位を、上記で接合した外装体107の一辺と同様に接合部107aとして示す。

【 0 1 0 5 】

次に、図8(A)に示す、外装体107の封止されていない辺107bから、ゲル電解質104の材料である電解液104aを外装体107で覆われた領域に入れる。電解液104aは、ポリマーの材料、電解質および溶媒を有する。そして真空引き、加熱および加圧を行いながら、外装体107の辺107bを封止する。これらの操作は、グローブボックスを用いるなどして酸素を排除した環境にて行う。真空引きは、脱気シーラー、注液シーラー等を用いて行うとよい。またシーラーが有する加熱可能な2本のバーで挟むことにより、加熱および加圧を行うことができる。それぞれの条件は、例えば真空度は60kPa、加熱条件は190、加圧条件は0.1MPaにおいて3秒とすることができる。

【 0 1 0 6 】

そして、電解液104aが有するポリマーの材料を十分にゲル化させ、ゲル電解質104とする。このとき、外装体107の上からユニットに加圧してもよい。加圧により、電解液104aの注入の際に混入した気泡を正極と負極の間から排除することができる。

【 0 1 0 7 】

[4 . ユニットを取り出し、不要なゲル電解質を取り除く]

次に、外装体107を切断して開封し、ユニットを取り出す(図8(B)参照)。ユニットの中の、正極活物質層102および負極活物質層106が対向している領域のゲル電解質104により、正極集電体101と負極集電体105は貼りあわされている。そこで正極集電体101と負極集電体105を貼りあわせているゲル電解質104を保持したまま、ユニットの外側の面に付着した、ゲル電解質104を取り除く。ユニットの外側の面に付着したゲル電解質104を取り除くことで、正極集電体101の正極活物質を有さない面同士、または負極集電体105の負極活物質を有さない面同士の摩擦を小さくすることができる。

【 0 1 0 8 】

ゲル電解質104の不必要な箇所を取り除く方法は特に限定されない。例えば正極集電体101の正極活物質を有さない面、または負極集電体105の負極活物質を有さない面にあらかじめシートを貼っておき、該シートをゲル電解質104ごとはがすことで取り除いてもよい。また、布やウエスなどで拭き取ってもよい。

【 0 1 0 9 】

[5 . ユニットを積み重ね、リードを接続する]

次に、上記のように作製した複数のユニットを積み重ねる(図9(A)参照)。本実施の形態ではユニットを3つ用いる例を示す。このとき実施の形態1で説明したように、負極集電体105の他方の面同士が対向するように配置する。また、正極集電体を包むセパレータの面同士が対向するように配置する。

【 0 1 1 0 】

次に、複数の正極集電体101の正極タブと、封止層120を有する正極リード121を、圧力を加えながら超音波を照射して電気的に接続する(超音波溶接)。

10

20

30

40

50

【0111】

また、リード電極は、二次電池100の作製後に外から力が加えられて生じる応力により、ヒビや切断が生じやすい。

【0112】

そこで、正極リード121と正極集電体101を超音波溶接する際、突起を有するボンディングダイで挟むことで、正極タブに接続領域122と湾曲部123を形成することができる（図9（B）参照）。

【0113】

この湾曲部123を設けることによって、二次電池100の作製後に外から力が加えられて生じる応力を緩和することができる。よって、二次電池100の信頼性を高めることができる。

10 【0114】

また、正極タブに湾曲部123を形成することに限定されず、正極集電体の材料をステンレスなどの強度のあるものとし、正極集電体の膜厚を $10\mu m$ 以下とすることで二次電池の作製後に外から外力が加えられ生じる応力を緩和しやすくする構成としてもよい。

【0115】

勿論、これらを複数組み合わせて正極タブの応力集中を緩和してもよいことは言うまでもない。

【0116】

そして正極集電体101と同様に、負極集電体105の負極タブと、封止層120を有する負極リード125を超音波溶接により電気的に接続する。

【0117】

[6. 再封止する]

次に、電気的に接続された複数のユニットを、新しく用意した外装体107で覆う（図10（A）参照）。そして正極リード121に設けられた封止層120および負極リード125に設けられた封止層120と重畠する外装体107の一辺を、最初の封止と同様に熱圧着する（図10（B）参照）。その後、必要ならば溶媒または電解質を追加して辺107bから注入してもよい。そして最初の封止と同様に、真空引き、加熱および加圧を行いながら、外装体107を封止し、二次電池100を得る（図10（C）参照）。

【0118】

[7. 变形例]

二次電池100の変形例として、図11（A）に二次電池100を示す。図11（A）に示す二次電池100は、図4の二次電池100と比べて正極リード121と負極リード125の配置が異なる。具体的には、図4の二次電池100では正極リード121および負極リード125が外装体107の同じ辺に配置されているが、図11の二次電池100では正極リード121および負極リード125をそれぞれ外装体107の異なる辺に配置している。このように、本発明の一態様の二次電池は、リード電極を自由に配置することができるため、設計自由度が高い。よって、本発明の一態様の二次電池を用いた製品の設計自由度を高めることができる。また、本発明の一態様の二次電池を用いた製品の生産性を高めることができる。

【0119】

図11（B）は、図11（A）の二次電池100の作製工程を説明する図である。詳細は、図4の二次電池100の作製方法を参照することができる。なお、図11（B）では、ゲル電解質104の記載を省略している。

【0120】

また、外装体107に用いるフィルム表面に予め凹凸を持たせるため、プレス加工、例えばエンボス加工を行ってもよい。フィルム表面に凹凸を持たせると、二次電池としてのフレキシブル性、応力の緩和効果が向上する。エンボス加工によりフィルム表面（または裏面）に形成された凹部または凸部は、フィルムを封止構造の壁の一部とする空間の容積が可変な閉塞空間を形成する。この閉塞空間は、フィルムの凹部または凸部が蛇腹構造、ベ

10

20

30

40

50

ローズ構造となって形成されるとも言える。また、プレス加工の一種であるエンボス加工に限らず、フィルムの一部に浮き彫り（レリーフ）が形成できる手法であればよい。

【0121】

本実施の形態は、他の実施の形態および実施例と適宜組み合わせて実施することが可能である。

【0122】

（実施の形態4）

本実施の形態では、図12を用いて、本発明の一態様に係る二次電池100を搭載することができる電子デバイスについて説明する。

【0123】

本発明の一態様に係る二次電池100は、可撓性を有するためウェアラブルデバイスに好適である。

【0124】

例えば図12（A）に示すような眼鏡型デバイス400に搭載することができる。眼鏡型デバイス400は、フレーム400aと、表示部400bを有する。湾曲を有するフレーム400aのテンプル部に二次電池100を搭載することで、重量バランスがよく継続使用可能時間の長い眼鏡型デバイス400とすることができる。

【0125】

また、ヘッドセット型デバイス401に搭載することができる。ヘッドセット型デバイス401は、少なくともマイク部401aと、フレキシブルパイプ401bと、イヤフォン部401cを有する。フレキシブルパイプ401b内やイヤフォン部401c内には、複数の二次電池100を設けることができる。

【0126】

また、身体に直接取り付け可能なデバイス402に搭載することができる。デバイス402の薄型の筐体402aの中に、複数の二次電池100を設けることができる。

【0127】

また、衣服に取り付け可能なデバイス403に搭載することができる。デバイス403の薄型の筐体403aの中に、複数の二次電池100を設けることができる。

【0128】

また、腕章型デバイス404に搭載することができる。腕章型デバイス404は本体404a上に表示部304bを有し、本体404aの中に、複数の二次電池100を設けることができる。

【0129】

また、腕時計型デバイス405に搭載することができる。腕時計型デバイス405は表示部405aを有し、複数の二次電池100を設けることができる。

【0130】

また、本発明の一態様に係る二次電池100は、湾曲可能であるため、様々な電子機器において空間効率よく搭載することができる。例えば図12（B）に示すストーブ410は、本体412にモジュール411が取り付けられ、モジュール411は、二次電池100、モーター、ファン、送風口411a、熱電発電装置を有する。ストーブ410では、開口部412aから燃料を投入、着火した後、二次電池100の電力を用いてモジュール411のモーターとファンを回転させ、送風口411aから外気をストーブ410の内部に送ることができる。このように外気を効率よく取り込めるため火力の強いストーブとすることが可能である。さらに、燃料の燃焼に得た熱エネルギーを用いて、上部のグリル413において調理することが可能である。また該熱エネルギーをモジュール411の熱電発電装置により電力に変換し、二次電池100に充電することができる。さらに、二次電池100に充電された電力を外部端子411bより出力することができる。

【0131】

（実施の形態5）

さらに、電気機器の一例である移動体の例について、図13を用いて説明する。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 2 】

先の実施の形態で説明した二次電池を制御用のバッテリーに用いる事が出来る。制御用のバッテリーは、プラグイン技術や非接触給電による外部からの電力供給により充電をする事が出来る。なお、移動体が鉄道用電気車両の場合、架線や導電軌条からの電力供給により充電をする事が出来る。

【 0 1 3 3 】

図13(A)及び(B)は、電気自動車の一例を示している。電気自動車860には、バッテリー861が搭載されている。バッテリー861の電力は、制御回路862により出力が調整されて、駆動装置863に供給される。制御回路862は、図示しないROM、RAM、CPU等を有する処理装置864によって制御される。

10

【 0 1 3 4 】

駆動装置863は、直流電動機若しくは交流電動機単体、又は電動機と内燃機関と、を組み合わせて構成される。処理装置864は、電気自動車860の運転者の操作情報(加速、減速、停止など)や走行時の情報(上り坂や下り坂等の情報、駆動輪にかかる負荷情報など)の入力情報に基づき、制御回路862に制御信号を出力する。制御回路862は、処理装置864の制御信号により、バッテリー861から供給される電気エネルギーを調整して駆動装置863の出力を制御する。交流電動機を搭載している場合は、図示していないが、直流を交流に変換するインバータも内蔵される。

【 0 1 3 5 】

バッテリー861は、プラグイン技術による外部からの電力供給により充電することができる。例えば、商用電源から電源プラグを通じてバッテリー861に充電する。充電は、AC/DCコンバータ等の変換装置を介して、一定の電圧値を有する直流定電圧に変換して行なうことができる。バッテリー861として、本発明の一態様に係る二次電池用電極を用いた二次電池を搭載することで、電池の高容量化などに寄与することができ、利便性を向上させることができる。また、バッテリー861の特性の向上により、バッテリー861自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、燃費を向上させる事が出来る。

20

【 0 1 3 6 】

なお、本発明の一態様の二次電池を具備していれば、上記で示した電気機器に特に限定されない事は言うまでもない。

30

【 0 1 3 7 】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて実施する事が可能である。

【 実施例 1 】**【 0 1 3 8 】**

本実施例では、負極集電体の、負極活物質層を有さない他方の面と、負極活物質層を有する一方の面について静摩擦係数を測定した結果を示す。

【 0 1 3 9 】

<負極集電体の、負極活物質層を有さない他方の面の静摩擦係数>

負極集電体の、負極活物質層を有さない他方の面同士の静摩擦係数は以下のように求めた。

40

【 0 1 4 0 】

図15(A)に示すように、平らで水平なガラスの基板1001上に、乾燥した正極集電体、負極集電体およびセパレータを重ねてのせた。具体的には、ガラス基板側から順に、一方の面に負極活物質層1106aを有し他方の面に負極活物質層を有さない負極集電体1105a、一方の面に負極活物質層1106bを有し他方の面に負極活物質層を有さない負極集電体1105b、セパレータ1103に覆われ、一方の面に正極活物質層1102aを有し他方の面に正極活物質層1102bを有する正極集電体1101、一方の面に負極活物質層1106cを有し他方の面に負極活物質層を有さない負極集電体1105c、一方の面に負極活物質層1106dを有し他方の面に負極活物質層を有さない負極集電体1105dを重ねた。

50

【 0 1 4 1 】

そして正極集電体、負極集電体およびセパレータの上に、平らな板 1 0 0 2 と重り 1 0 0 3 をのせた。平らな板 1 0 0 2 と重り 1 0 0 3 による荷重は、 42.2 g/cm^2 となつた。

【 0 1 4 2 】

このとき、負極集電体 1 1 0 5 a の負極活物質を有さない他方の面と、負極集電体 1 1 0 5 b の負極活物質を有さない他方の面同士が、接触面 1 2 0 5 a で接触するように配置した。同様に、負極集電体 1 1 0 5 c の負極活物質を有さない他方の面と、負極集電体 1 1 0 5 d の負極活物質を有さない他方の面同士が、接触面 1 2 0 5 b で接触するように配置した。

10

【 0 1 4 3 】

そして最も外側に位置する負極集電体、すなわち負極集電体 1 1 0 5 a と負極集電体 1 1 0 5 d を、端部 1 0 0 4 にて基板 1 0 0 1 に粘着テープで固定した。

【 0 1 4 4 】

その後、上記で固定しなかった、正極集電体 1 1 0 1 に荷重試験機（アイコーエンジニアリング株式会社製のハンディ型荷重表示計）をつけて、荷重試験機を約 1 mm / 秒で水平に引っ張った。

【 0 1 4 5 】

引っ張ったことにより、接触面 1 2 0 5 a および接触面 1 2 0 5 b においてすべりが生じた。正極集電体 1 1 0 1 が 1 cm 動くまでの間の摩擦力の最大値を測定し、負極活物質を有さない他方の面同士の最大静摩擦力とした。

20

【 0 1 4 6 】

上記の測定を 3 回行った結果、負極活物質を有さない他方の面同士の最大静摩擦力は、 4.08 N 、 4.14 N 、 4.23 N であった。

【 0 1 4 7 】

最大静摩擦力と、平らな板 1 0 0 2 と重り 1 0 0 3 による荷重から算出した、負極活物質を有さない他方の面同士の静摩擦係数は、 0.57 、 0.58 、 0.59 となった。

30

【 0 1 4 8 】

< 負極活物質層とセパレータの静摩擦係数 >

負極集電体の、負極活物質層を有する一方の面についての静摩擦係数、より具体的には負極集電体の負極活物質層を有する一方の面と、セパレータとの静摩擦係数は以下のように求めた。

【 0 1 4 9 】

図 15 (B) に示すように、平らで水平なガラスの基板 1 0 0 1 上に、乾燥した正極集電体、負極集電体およびセパレータを重ねてのせた。具体的には、ガラス基板側から順に、一方の面に負極活物質層 1 1 0 6 a を有し他方の面に負極活物質層 1 1 0 6 b を有する負極集電体 1 1 0 5 a、セパレータ 1 1 0 3 に覆われ、一方の面に正極活物質層 1 1 0 2 a を有し他方の面に正極活物質層 1 1 0 2 b を有する正極集電体 1 1 0 1 、一方の面に負極活物質層 1 1 0 6 c を有し他方の面に負極活物質層 1 1 0 6 d を有する負極集電体 1 1 0 5 d を重ねた。

40

【 0 1 5 0 】

そして正極集電体、負極集電体およびセパレータの上に、平らな板 1 0 0 2 と重り 1 0 0 3 をのせた。平らな板 1 0 0 2 と重り 1 0 0 3 による荷重は、 42.2 g/cm^2 となつた。

【 0 1 5 1 】

このとき、負極集電体 1 1 0 5 a 上に形成した負極活物質層 1 1 0 6 b と、セパレータ 1 1 0 3 が、接触面 1 0 0 5 a で接触するように配置した。同様に、負極集電体 1 1 0 5 d 上に形成した負極活物質層 1 1 0 6 c と、セパレータ 1 1 0 3 が、接触面 1 0 0 5 b で接触するように配置した。

【 0 1 5 2 】

50

そして負極集電体、すなわち負極集電体 1105a と負極集電体 1105d を、端部 1004 にて基板 1001 に粘着テープで固定した。

【0153】

その後、上記で固定しなかった、正極集電体 1101 に荷重試験機（アイコーエンジニアリング株式会社製のハンディ型荷重表示計）をつけて、荷重試験機を約 1 mm / 秒で水平に引っ張った。

【0154】

引っ張ったことにより、接触面 1005a および接触面 1005b においてすべりが生じた。正極集電体 1101 が 1 cm 動くまでの間の摩擦力の最大値を測定し、負極活物質を有さない他方の面同士の最大静摩擦力とした。

10

【0155】

上記の測定を 3 回行った結果、負極活物質層とセパレータの最大静摩擦力は、6.23 N、6.15 N、6.17 N であった。

【0156】

最大静摩擦力と、平らな板 1002 と重り 1003 による荷重から、負極活物質層とセパレータの静摩擦係数は、0.88、0.86、0.85 となった。

【0157】

負極活物質層を有さない他方の面同士の静摩擦係数、および負極活物質層とセパレータの静摩擦係数を図 16 に示す。

【0158】

以上から、負極活物質層を有さない他方の面同士は、負極活物質層を有する面と比較して、摩擦係数が約 0.67 倍であり、摩擦の小さい接触面であるといえる。そのため、負極活物質層を有さない他方の面同士の接触面があることで、二次電池を湾曲する際に生じる、湾曲の内径と外径の差に起因する応力を逃がすことができる。

20

【実施例 2】

【0159】

本実施例では、本発明の一態様に係る二次電池を作製して、X 線 CT（X 線コンピュータ断層撮影）を用いて二次電池の内部を観察した。また、該二次電池の充放電特性について評価を行った。

【0160】

<二次電池の作製> まず本実施例でサンプルとして用いた二次電池の材料および作製方法について述べる。

30

【0161】

正極については、正極活物質には LiCoO₂ を用い、これに導電助剤およびバインダとしてアセチレンブラック（AB）およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合した。これらの混合割合は、LiCoO₂ を 90 重量%、AB を 5 重量%、PVDF を 5 重量% とした。また正極集電体には、厚さ 20 μm のアルミニウムを用い、正極集電体の片面に、LiCoO₂、AB および PVDF の混合物を塗工し、正極活物質層とした。

【0162】

次に負極については、負極活物質には黒鉛を用い、これに導電助剤およびバインダとして気相法炭素繊維（VGC F（登録商標））、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびスチレン・ブタジエンゴム（SBR）を混合した。これらの混合割合は、黒鉛を 96 重量%、VGC F（登録商標）を 1 重量%、CMC を 1 重量%、SBR を 2 重量% とした。また負極集電体には厚さ 18 μm の銅を用いた。負極集電体の片面に、黒鉛、VGC F（登録商標）、CMC および SBR の混合物を塗工し、負極活物質層とした。

40

【0163】

本実施例では、正極として、片面に正極活物質層を塗工した電極を 6 枚用いた。また負極として、片面に負極活物質層を塗工した電極 6 枚用いた。すなわち、6 つのユニットで、正極負極あわせて計 12 枚の金属箔を用いた。

【0164】

50

次に、ゲル電解質が有するポリマーとしては、ポリメタクリレート系ポリマーであるポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)を用いた。より具体的には、骨格として50g/Lのポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)(P D M A E M A)と、架橋剤として50g/LのN,N,N',N'-テトラ(トリフルオロメタンスルホニル)ドデカン-1,6-ジアミン(C₁₂T F S A)を混合したものを用いた。上記の骨格と架橋剤の組み合わせは、ゲル化のために加熱等を行わなくとも反応が進むが、非常に反応速度が遅いため、ユニットの作製工程中にゲル化する懸念がほとんどない。しかしながら加熱すれば容易に反応が進むため、作製工程が簡便となり好ましい。

【0165】

ゲル電解質が有する電解液としては、E C : D E C = 1 : 1 (重量比)で混合した有機溶媒中に、1mol/LのL i P F₆を溶解させたものを用いた。 10

【0166】

また、セパレータにはポリプロピレンを用いた。

【0167】

また、外装体にはアルミニウムラミネートフィルムを用いた。

【0168】

上記の材料を用いてユニットを作製した。具体的には、実施の形態3の作製方法に沿って、片面に正極活物質層を有し、セパレータで包むように覆われた正極集電体一枚と、片面に負極活物質層を有する負極集電体一枚を、外装体で覆い、ゲル電解質の材料である電解液を注入し、外装体を封止した。なお、後の工程でゲル電解質の除去を簡便にするため、負極集電体の負極活物質層を有さない面には、あらかじめ弱粘着シートを貼った。そして電解液が有するポリマーを十分にゲル化させてゲル電解質とした後、外装体を開封してユニットを取り出した。次に、負極集電体から弱粘着シートをはがし、ユニットの外側の面に付着したゲル電解質を取り除いた。 20

【0169】

上記のようにして作製したユニットを6つ積み重ねた。このとき、負極集電体の負極活物質層を有さない面同士が対向するように配置した。

【0170】

次に、正極タブと正極リードを超音波溶接し、負極タブと負極リードを超音波溶接した。さらに新しく用意した外装体で包み、再封止した。 30

【0171】

< C T 写真 >

上記のようにして、約300mAhの容量を有する二次電池のサンプルを作製した。該二次電池のX線CT写真を図17(A)に示す。

【0172】

さらに、サンプルの二次電池を湾曲させ、曲率半径40mmの曲面を有する枠に固定した。このときの二次電池のX線CT写真を図17(B)に示す。

【0173】

図17(A)および図17(B)の左側に位置しているのが超音波溶接された負極のタブである。図17(A)と図17(B)の右側の集電体端部を比較すると、二次電池を湾曲することで負極集電体同士の接触面がずれ、充放電特性に影響する貼りあわされた正極と負極の間隔は変化せず、一定の距離を保っていることがわかる。 40

【0174】

< 充放電特性 >

また、図17(B)のように湾曲させた状態のサンプルの二次電池について、充放電特性を評価した。なお、エージング処理として3サイクル充放電した後の、4サイクル目の充放電特性を測定した。結果を図17(C)に示す。右上がりの曲線は充電曲線、右下がりの曲線は放電曲線を示す。充電は、0.2C相当CCCV、終止電圧4.1Vにて行った。放電は、0.2C相当CC、終止電圧2.5Vにて行った。

【0175】

10

20

30

40

50

図17(C)から、本実施例のサンプルの二次電池は正常に充放電できることが示された。

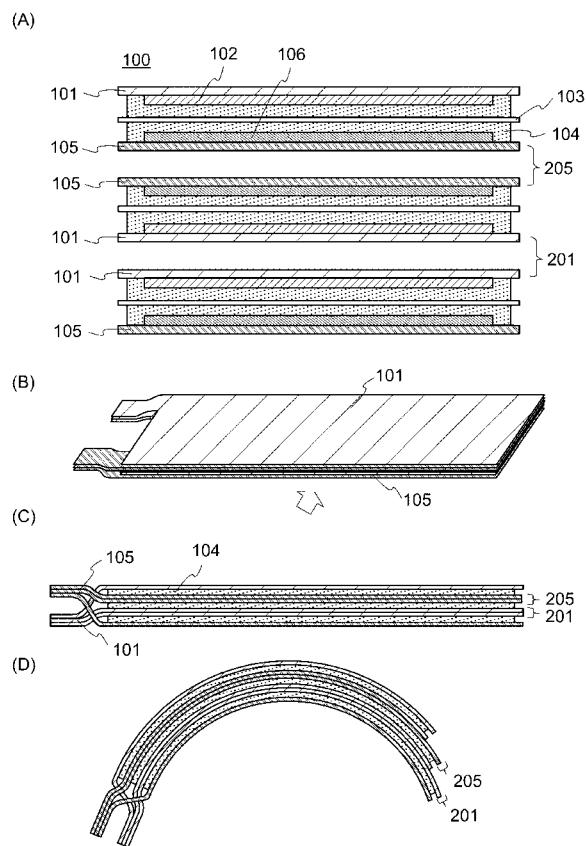
【符号の説明】

【0176】

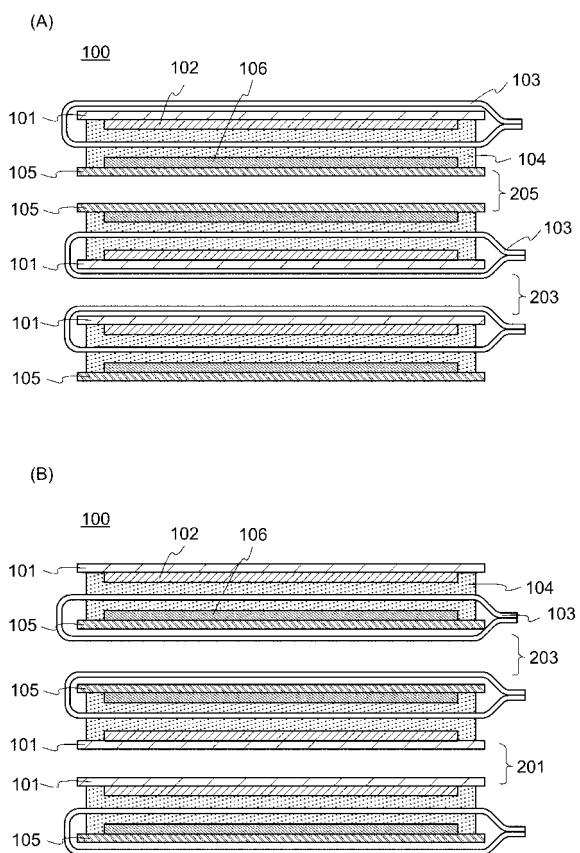
100	二次電池	10
101	正極集電体	
102	正極活物質層	
103	セパレータ	
103 a	接合部	
104	ゲル電解質	
104 a	電解液	
105	負極集電体	
106	負極活物質層	
107	外装体	
107 a	接合部	
107 b	辺	
111	正極	
115	負極	
120	封止層	
121	正極リード	20
122	接続領域	
123	湾曲部	
125	負極リード	
201	接触面	
203	接触面	
205	接触面	
301	部分	
302	部分	
304 b	表示部	
311	距離	30
400	眼鏡型デバイス	
400 a	フレーム	
400 b	表示部	
401	ヘッドセット型デバイス	
401 a	マイク部	
401 b	フレキシブルパイプ	
401 c	イヤフォン部	
402	デバイス	
402 a	筐体	
403	デバイス	40
403 a	筐体	
404	腕章型デバイス	
404 a	本体	
405	腕時計型デバイス	
405 a	表示部	
410	ストーブ	
411	モジュール	
411 a	送風口	
411 b	外部端子	
412	本体	50

4 1 2 a	開口部	
4 1 3	グリル	
8 6 0	電気自動車	
8 6 1	バッテリー	
8 6 2	制御回路	
8 6 3	駆動装置	
8 6 4	処理装置	
1 0 0 1	基板	
1 0 0 2	板	
1 0 0 4	端部	10
1 0 0 5 a	接触面	
1 0 0 5 b	接触面	
1 1 0 1	正極集電体	
1 1 0 2 a	正極活物質層	
1 1 0 2 b	正極活物質層	
1 1 0 3	セパレータ	
1 1 0 5 a	負極集電体	
1 1 0 5 b	負極集電体	
1 1 0 5 c	負極集電体	
1 1 0 5 d	負極集電体	20
1 1 0 6 a	負極活物質層	
1 1 0 6 b	負極活物質層	
1 1 0 6 c	負極活物質層	
1 1 0 6 d	負極活物質層	
1 2 0 5 a	接触面	
1 2 0 5 b	接触面	

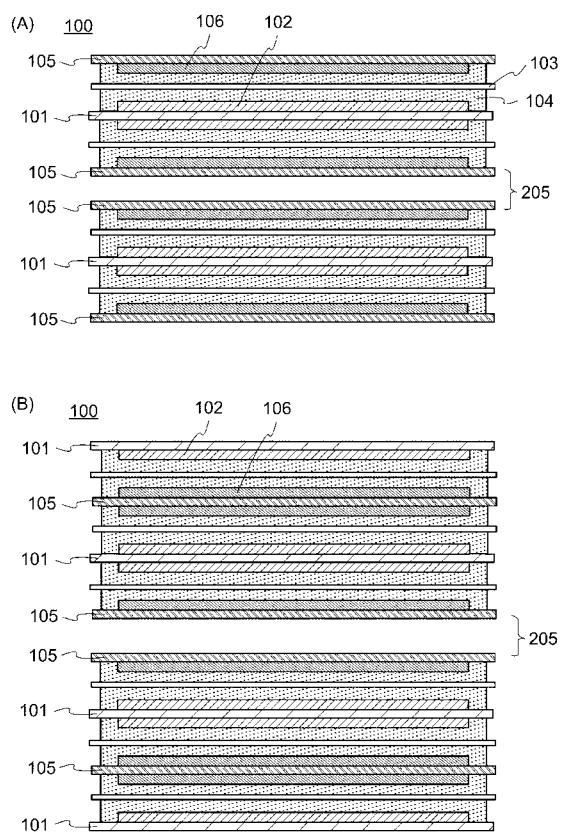
【図1】



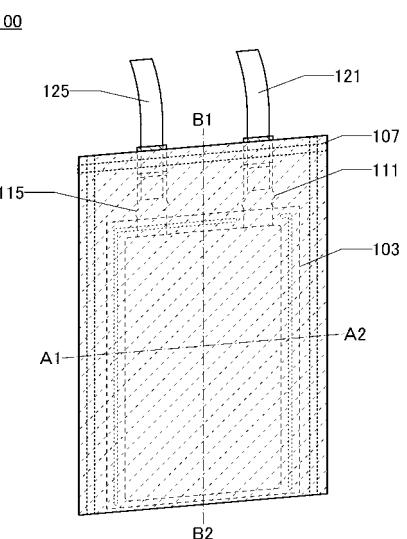
【図2】



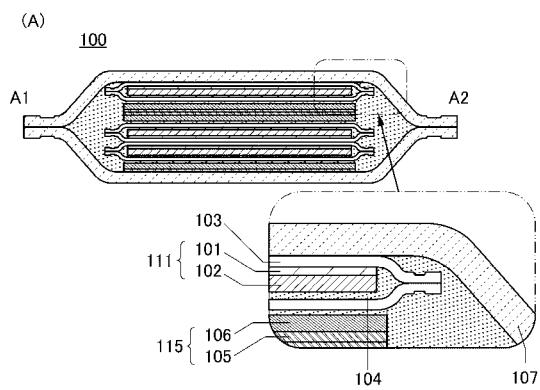
【図3】



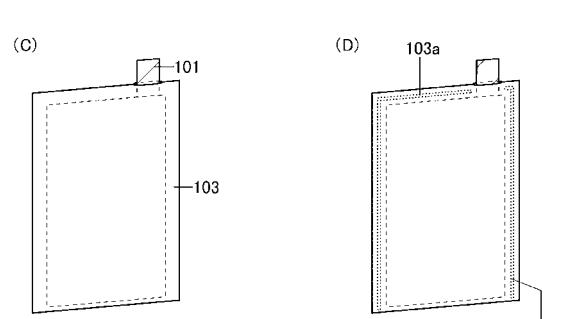
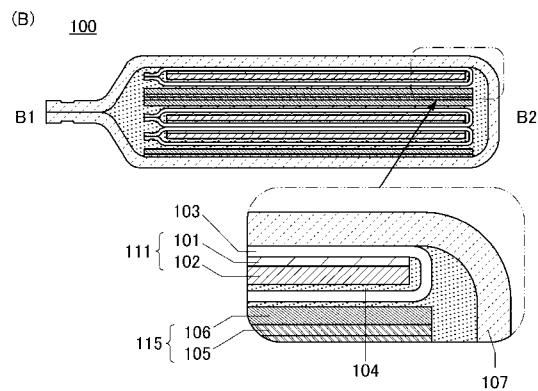
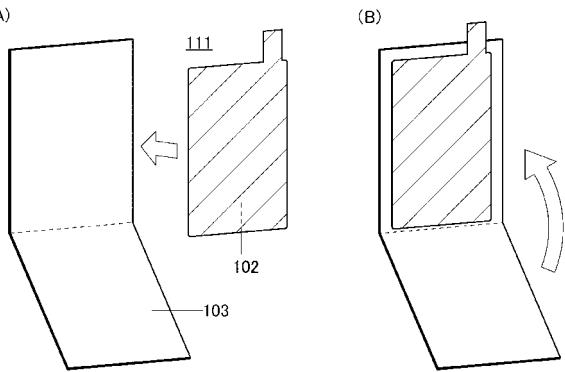
【図4】



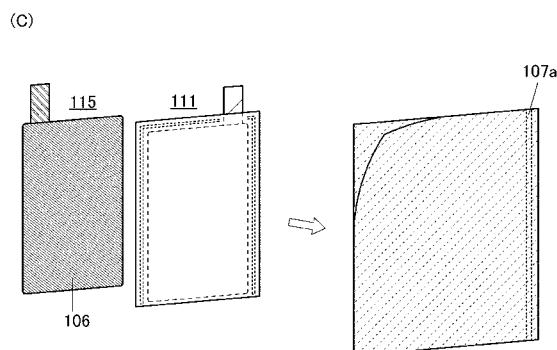
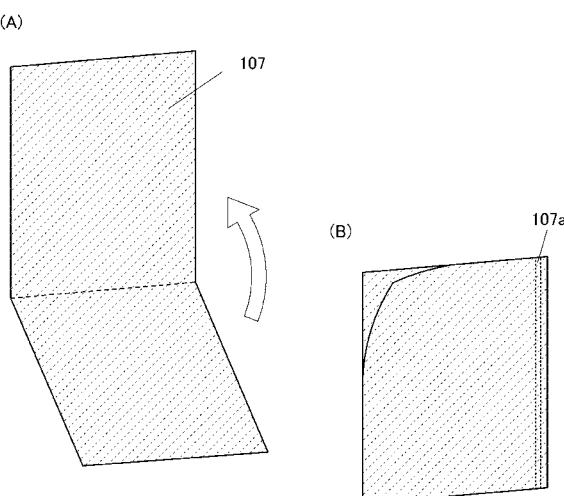
【図5】



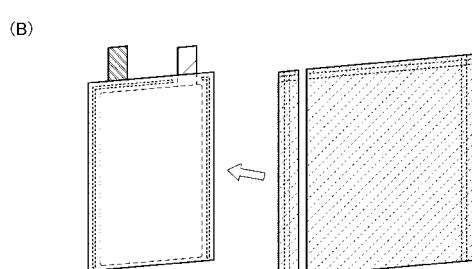
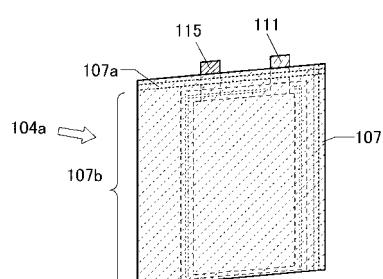
【図6】



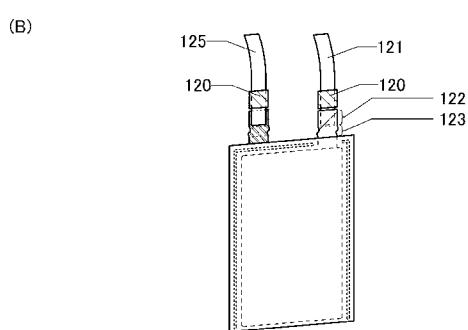
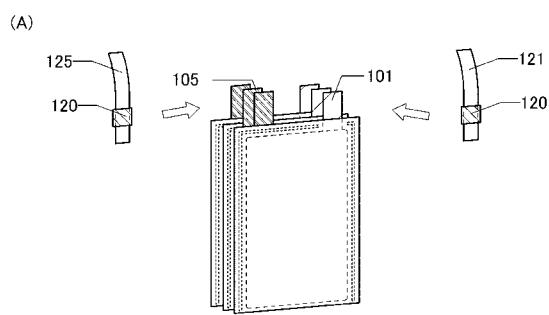
【図7】



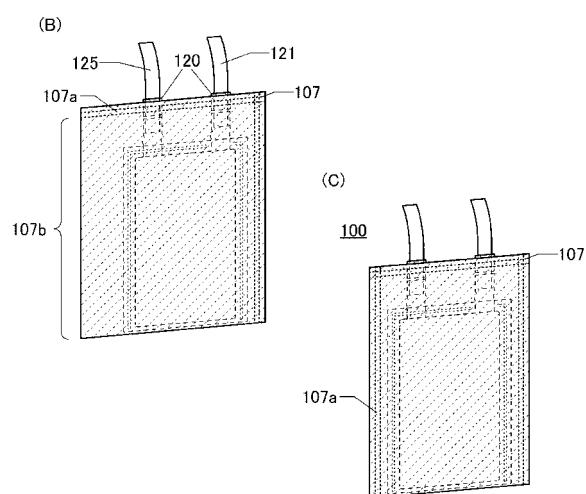
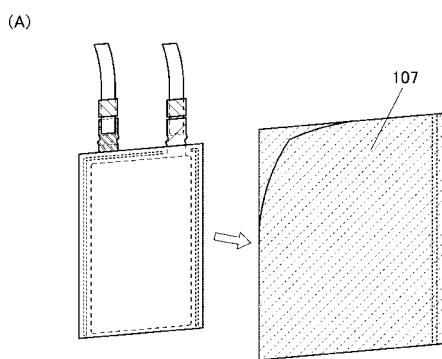
【図8】



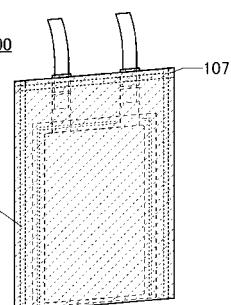
【図 9】



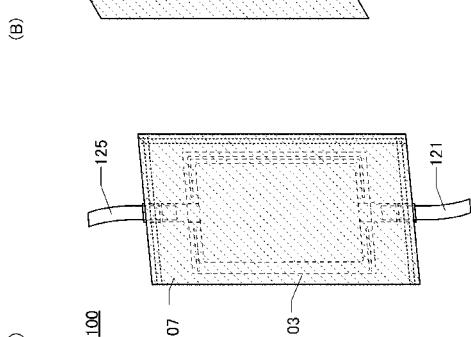
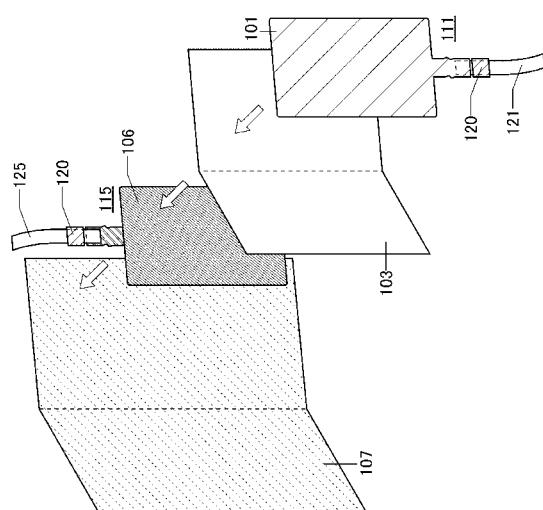
【図 10】



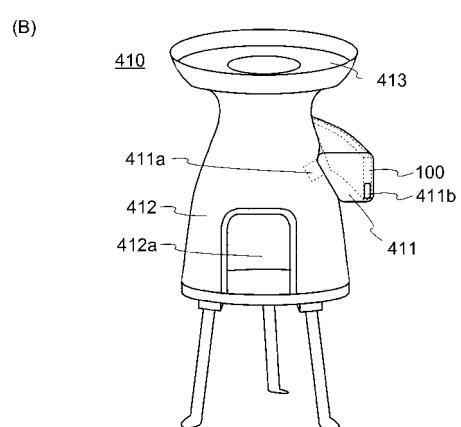
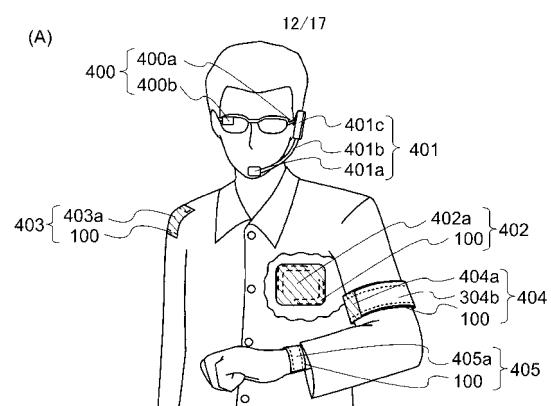
(C)



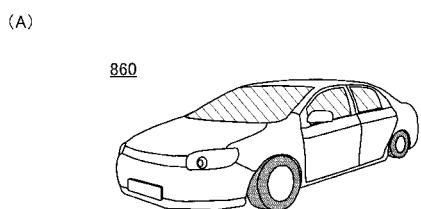
【図 11】



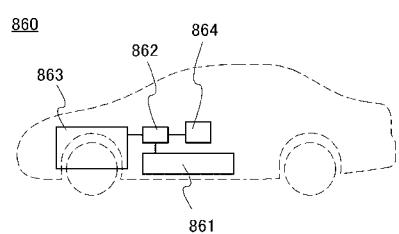
【図 12】



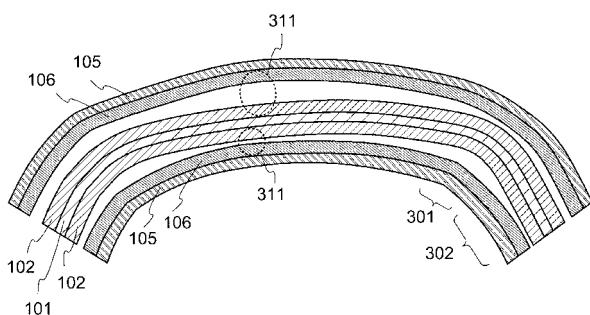
【図 1 3】



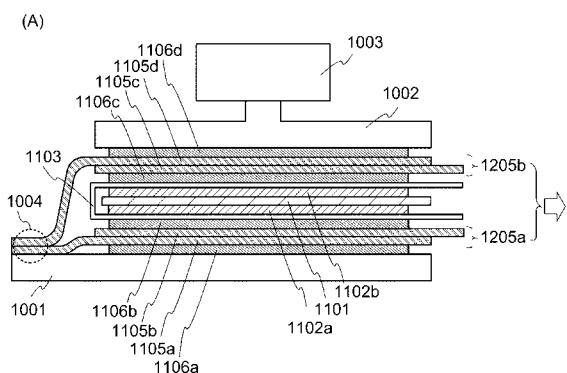
(B)



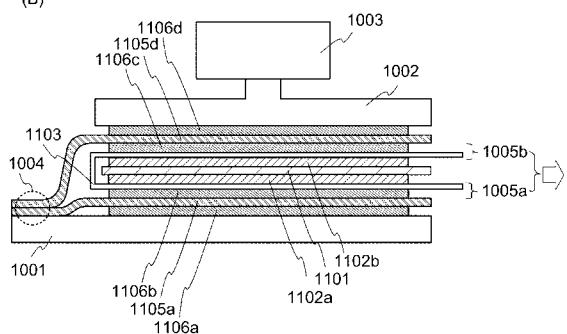
【図 1 4】



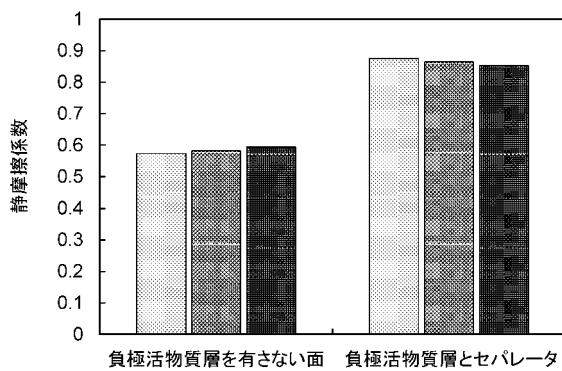
【図 1 5】



(B)

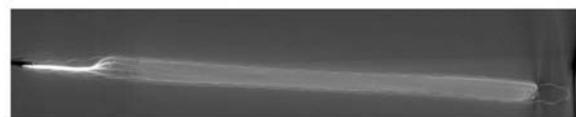


【図 1 6】

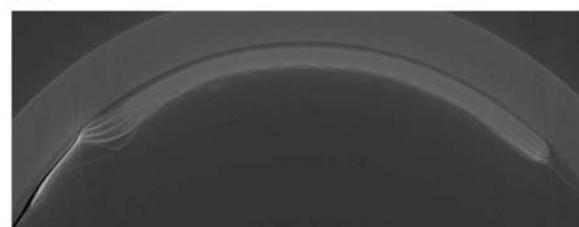


【図17】

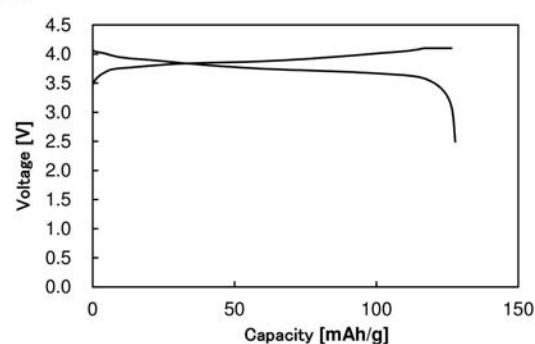
(A)



(B)



(C)



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H028 AA05 CC02 CC11 FF09
5H029 AK01 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL03 AL11 BJ04 BJ12
HJ02