

(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
2021年1月21日(21.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/010185 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 2/26 (2006.01)

京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/026133

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2020年7月3日(03.07.2020)

(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 2019-130399 2019年7月12日(12.07.2019) 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

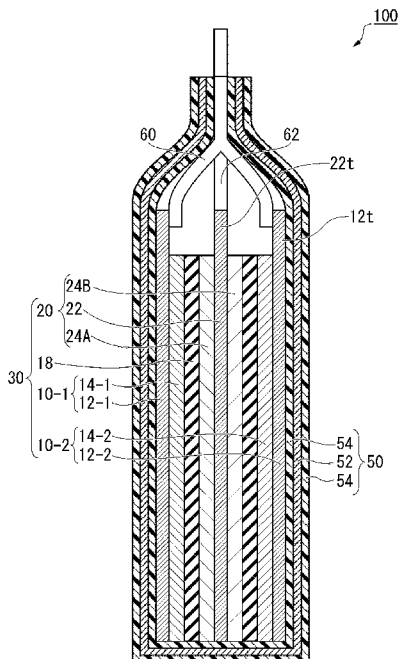
(72) 発明者: 関 秀明(SEKI Hideaki); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 慎(FUJITA Shin); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 大槻 佳太郎(OTSUKI Keitaro); 〒1036128 東

(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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 正極及びリチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a positive electrode which enhances heat dissipation performance during discharge, while having different positive electrode active materials on both surfaces of a positive electrode collector; and a lithium ion secondary battery. A positive electrode according to the present invention comprises a positive electrode collector and an active material layer; and the collector is provided, on at least one surface, with a coated part having an active material layer and an uncoated part having no active material layer. The collector has one or more connection parts, each of which is connected to an external terminal, in the uncoated part. Each of the connection parts has a front end in the external terminal lead-out direction. The positive electrode is characterized in that the total area E_s of the active material layer and the sum T_s of the cross-sectional areas of the front ends of the connection parts satisfy the relationship of formula (1). (1): $1.90 \times 10^4 \leq (E_s/T_s) \leq 2.55 \times 10^5$

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：放電時の放熱性を高め、また正極集電体の両面が異なる正極活物質であるができる正極及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。本発明の正極集電体と活物質層を含み、前記集電体が、少なくとも一面に活物質層を有する塗布部と、活物質層を有さない未塗布部と、を備える。前記集電体は、前記未塗布部において、外部端子と接続する接続部を一つ以上有す。前記接続部が、外部端子導出方向における先端を有す。前記活物質層の総面積 E_s と、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s と、が、下記式（１）の関係を満たすことを特徴とする正極。 $1.90 \times 10^4 \leq (E_s / T_s) \leq 2.55 \times 10^5$ （１）

明 細 書

発明の名称：正極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極及びリチウムイオン二次電池に関する。

本願は、2019年7月12日に、日本に出願された特願2019-130399号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、高容量化を実現することができ、携帯電話やノートパソコン等のモバイルバッテリーから自動車用バッテリーや大型の電力貯蔵用バッテリーまで広く利用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池の電極は集電体に活物質層を塗布された塗布部、活物質層が塗布されない未塗布部を有しており、未塗布部に外部端子を接続する接続部（タブ）が存在する。未塗布部に接続された単一の接続部から外部端子を導出するセル（シングルタブセル）に対して、複数の未塗布部に外部端子を接続する接続部を設けたセル（マルチタブセル）はより高い電流密度での充放電が可能である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-225326号公報

特許文献2：特開2011-138633号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、高い電流密度での充放電によって活物質層の劣化が速まり、サイクル特性が低下する課題が生じる。

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高いサイクル特性が得られるリチウムイオン二次電池用正極及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、活物質層の総面積 E_s と前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s の比 (E_s / T_s) が $1.90 \times 10^4 \sim 2.55 \times 10^5$ にすることで放電時の放熱性を高め、更に電極の熱伝導性を 1.1 W/mK 以上にする事で更に放熱を促進する事で、残留熱を低減し、サイクル特性を向上することが可能となることを見出した。

すなわち、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0008] [1] 集電体と活物質層を含む正極であって、

前記集電体が、少なくとも一面に活物質層を有する塗布部と、活物質層を有さない未塗布部と、を備え、

前記集電体は、前記未塗布部において、外部端子と接続する接続部を一つ以上有し、前記接続部が、外部端子導出方向における先端を有し、

前記活物質層の総面積 E_s と、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s と、が、下記式 (1) の関係を満たすことを特徴とする正極。

$$1.90 \times 10^4 \leq (E_s / T_s) \leq 2.55 \times 10^5 \quad (1)$$

[2] 前記活物質層における総体積 E_v が、 $3.4 \text{ cm}^3 \leq E_v \leq 300 \text{ cm}^3$ である、[1] に記載の正極。

[3] 前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s が、 $0.003 \text{ cm}^2 \leq T_s \leq 0.68 \text{ cm}^2$ である、[1] または [2] に記載の正極。

[4] 前記正極の厚み方向における熱伝導率 λ が、 $1.1 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 3.0 \text{ W/mK}$ である [1] ～ [3] のいずれかに記載の正極。

[5] [1] ～ [4] のいずれかに記載の正極と、負極と、前記正極と前記負極とを隔てるセパレータと、電解質とを備える、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0009] 本発明にかかる正極によれば、本発明者らは、活物質層の総面積 E_s と前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s の比 (E_s / T_s) が $1.90 \times 10^4 \sim 2.55 \times 10^5$ にする事によって、放電時の放熱性を高め、高いサイ

クル特性が得られる正極及びそれを有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の断面模式図である。

[図2]本発明の一実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の巻回体の模式図である。

[図3A]実施例1にかかるリチウムイオン二次電池の正極の形状の模式図である。

[図3B]実施例1にかかるリチウムイオン二次電池の負極の形状の模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0012] [リチウムイオン二次電池]

図1は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の断面模式図である。図1に示すリチウムイオン二次電池100は、主として積層体30、積層体30を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体30に接続された一対のリード60、62を備えている。また図示されていないが、積層体30とともに電解液が、ケース50内に収容されている。

[0013] 「積層体」

ケース50内に積層体30は、図1に示すように、正極20、第1負極10-1、第2負極10-2、及びセパレータ18を備える。第1負極10-1又は第2負極10-2は、正極20とが、セパレータ18を挟んで対向配

置されたものである。正極と負極の層数が更に増えてもよい。

ここで、本発明の積層体30は、先に形成された一定形状の正極、セパレータ、負極などを、例えば、正極／セパレータ／負極／セパレータの順で積層してなる積層体（「積層体A」ともいう）でもよく、あるいは、図2に示すような巻回体35からなる積層体（「積層体B」ともいう）でもよい。

[0014] 「正極」

本実施形態の正極は、集電体と活物質層とを含む。前記集電体が、少なくとも一面に活物質層を有する塗布部と、活物質層を有さない未塗布部と、を備える。前記集電体は、前記未塗布部において、外部端子と接続する接続部（「タブ」と言うこともある）を一つ以上有す。前記接続部が、外部端子導出方向における先端を有す。前記活物質層の総面積 E_s と、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s と、が、下記式（1）の関係を満たすことを特徴とする。

[0015] $1.90 \times 10^4 \leq (E_s / T_s) \leq 2.55 \times 10^5$ (1)

[0016] 前記活物質層の総面積 E_s と前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s との比（ E_s / T_s ）が、下記式（2）の関係を満たすことが好ましい。

[0017] $5.0 \times 10^4 \leq (E_s / T_s) \leq 1 \times 10^5$ (2)

[0018] ただし、前記先端の断面積が、前記接続部の電流方向と垂直する断面の面積である。図2に示すように、前記積層体30が巻回体35からなる場合、前記活物質層の総面積を E_s は、巻く前の集電体上に活物質層を有する塗布部の総面積である。前記積層体30が電極層から積層してなる場合、前記活物質層の総面積を E_s は、各正極集電体層上に活物質層を有する塗布部の面積の総和である。

[0019] 前記活物質層の総面積と前記接続部の前記先端の断面積の総面積との比（ E_s / T_s ）が 1.90×10^4 未満の場合、タブ数が多くなりすぎて巻回後のタブ合わせが難しくなる恐れがあるため、製造上の問題でモノが作りにくくなる、というデメリットがある。 2.55×10^5 を超える場合、タブ数が少なくなりすぎて所望の特性、例えば出力特性が得られない恐れがあるため、

熱溜りによってサイクル劣化が進む、という問題が生じる。なお、前記活物質層の総面積と前記接続部の前記先端の断面積の総面積との比 (E_s / T_s) のより好ましい範囲は $2.5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$ であり、より好ましい範囲は $3.8 \times 10^4 \sim 9.4 \times 10^4$ である。

[0020] 本実施形態の正極において、前記活物質層における総体積 E_v が、 $3.4 \text{ cm}^3 \leq E_v \leq 300 \text{ cm}^3$ であることが好ましく、 $3.4 \text{ cm}^3 \leq E_v \leq 34.1 \text{ cm}^3$ であることがより好ましい。

総体積 E_v が 3.4 cm^3 未満の場合、電極厚み或いは面積が小さすぎるため、製造に適してない。総体積 E_v が 300 cm^3 超える場合、電極厚みが厚すぎるため、製造には適しない。

[0021] また、前記接続部の先端の断面積の総和 T_s が、 $0.003 \text{ cm}^2 \leq T_s \leq 0.68 \text{ cm}^2$ であることがより好ましく、 $0.003 \text{ cm}^2 \leq T_s \leq 0.60 \text{ cm}^2$ であることがさらに好ましい。

また、前記接続部の先端の断面積の総和 T_s が 0.003 cm^2 未満の場合、放熱に必要な十分な熱伝導が確保できず、所望の特性、例えば出力特性が得られない、熱溜りによってサイクル劣化が進む、という問題が生じる。また、 T_s が 0.68 cm^2 超える場合、タブリードそのものが厚すぎてラミネートフィルムの封止が不十分となり、電解液が漏れるといった可能性がある。なお、前記接続部の先端の断面積の総和 T_s の好ましい範囲は $0.003 \sim 0.60 \text{ cm}^2$ であり、より好ましい範囲は $0.005 \sim 0.30 \text{ cm}^2$ であり、さらに好ましい範囲は $0.015 \sim 0.10 \text{ cm}^2$ である。

[0022] 本実施形態の正極の厚み方向における熱伝導率 λ が、 $1.1 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 3.0 \text{ W/mK}$ であることがさらに好ましい。

λ が 1.1 W/mK 未満の場合、放熱に必要な十分な熱伝導が確保できず、所望の特性、例えば出力特性が得られなく、熱溜りによってサイクル劣化が進む、という問題が生じる。また、 λ が 3.0 W/mK を超える場合、熱伝導材の添加率を多くなり、その分容量が低下する問題がある。

[0023] ここで、熱伝導率 λ は従来公知の「レーザーフラッシュ」法により測定す

ることができる。例えば、レーザーフラッシュ測定装置としては、真空理工製熱定数測定装置TC-7000型を用い、熱伝導率 λ は下記の式(3)に従って熱容量および電極密度により計算することができる。

$$\lambda = \alpha \rho c \quad (3)$$

式(3)中において、

λ : 熱伝導率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

α : 熱拡散率 ($10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s}$)

ρ : 電極密度 (kg / m^3)

c : 熱容量 ($10^3 \text{ J} / \text{kg K}$ 、DSCにより測定することができる。)

[0024] 本実施形態の正極の厚み方向における熱伝導率 λ は、前記電極において、前記集電体上の活物質層を有する電極部分を測定したものである。集電体の両側に活物質層が塗布される場合、活物質層／集電体／活物質層の順の厚み方向において測定した熱伝導率である。

[0025] 「正極活物質層」

正極活物質層は正極活物質と正極導電助剤と正極バインダーとを含んでもよい。正極活物質層の厚みが特に限定されなく、例えば、 $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

<正極活物質>

正極活物質層に用いる正極活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンとリチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 PF_6^- ）とのドーピング及び脱ドーピングを可逆的に進行させることが可能な電極活物質を用いることができる。

[0026] 例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq a < 1$ 、MはA

l、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物; リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5 、 LiVOPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x + y + z < 1.1$) 等の複合金属酸化物; ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマー系材料; ポリアセン等のカーボン系材料などが挙げられる。

[0027] <正極導電助剤>

導電助剤は、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、多層グラフェンなどの炭素材料が挙げられる。これらの中でも、カーボンブラック等の炭素材料が好ましい。

多層グラフェンが更に好ましい。グラフェンが含まれることで、前記電極の熱伝導率が高くなるができる。

[0028] <熱伝導性材料>

正極活物質層が、さらに熱伝導性材料を含んでもよい。例えば、熱伝導性材料である窒化アルミニウム (AlN) 粉末、窒化ホウ素 (BN) 粉末などが挙げられる。熱伝導性材料の添加量は、正極活物質層に対して、0.5 ~ 10質量%であることが好ましい。その範囲で熱伝導性材料を含む場合、電極の熱伝導率が高くなることができる同時に、電極の電気特性に悪い影響を受けないことができる。

[0029] <正極バインダー>

バインダーは、活物質同士を結合すると共に、活物質と負極集電体12とを結合する。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、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 (FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)

）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂が挙げられる。

[0030] また、上記の他に、バインダーとして、例えば、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。

[0031] また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電助剤の機能も発揮するので導電助剤を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等のイオンの伝導性を有するものを使用することができ、例えば、高分子化合物（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等）のモノマーと、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

[0032] またこの他に、バインダーとして、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミ

ド樹脂、アクリル樹脂等を用いてもよい。

[0033] 正極活物質層における正極活物質の構成比率は、質量比で80%以上90%以下であることが好ましい。また正極活物質層24A、24Bにおける導電助剤の構成比率は、質量比で0.5%以上10%以下であることが好ましく、正極活物質層におけるバインダーの構成比率は、質量比で0.5%以上10%以下であることが好ましい。

[0034] 「正極集電体」

正極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。正極集電体22の厚みは、特に限定されないが、8〜30 μ mであることが好ましい。

[0035] <正極接続部>

正極集電体22は、活物質層を有する塗布部と、活物質層を有さない未塗布部を備える。この未塗布部の少なくとも一部に、外部端子と接続する接続部22tを一つ以上有する。

[0036] 「熱伝導材料層」

本実施形態のリチウムイオン二次電池の正極は、前記正極集電体と正極活物質層の間にさらにカーボン層などからなる熱伝導材料層（図示なし）を含んでもよい。

[0037] カーボン層は、カーボン粒子とバインダーとからなるものでもよい。カーボン粒子としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラフェン、黒鉛が挙げられる。バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）が挙げられる。カーボン層に対して、カーボン粒子の含有量が95質量%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。

[0038] カーボン層は導電性を有し、3次元に結合した炭素結合を有することが好ましい。

すなわち、カーボン層は、 sp^2 混成軌道による炭素結合と、 sp^3 混成軌道による炭素結合と、の両方を炭素元素の基本骨格として結晶構造内に有することが好ましい。

[0039] このようなカーボン層は、例えば、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）の炭素の結合状態を示したDLC膜、グラファイトの炭素の結合状態を示したグラファイト膜、アセチレンブラック膜などが挙げられる。

[0040] また、熱伝導材料層として、カーボン層以外にも、窒化アルミニウム膜等の窒化物を用いてもよい。

[0041] これらの熱伝導材料層は単層で用いてもよく、複層で用いてもよい。また、単層中に炭素材料、窒化物を複数種混合して用いてもよい。

[0042] 熱伝導率が高い観点から、DLC膜が好ましい。

[0043] 熱伝導材料層の厚みは1 nm～1.5 μmであることが好ましく、1 nm～1.0 μmであることがより好ましい。

[0044] 「負極」

本実施形態のリチウムイオン二次電池の負極は、第1負極10-1と第2負極10-2で構成されている。第1負極10-1は、第1負極活物質層14-1と第1負極集電体12-1とからなり、第2負極10-2は、第2負極活物質層14-2と第1負極集電体12-2とからなる。第1負極活物質層14-1は、第1負極活物質と導電助剤とバインダーとを含み、第2負極活物質層14-2は、第2負極活物質と導電助剤とバインダーとを含む。本実施形態のリチウムイオン二次電池において、同じ種類の正極活物質層に対して同じ種類の負極活物質層が隣接していることが好ましい。図1に示す本実施形態の一例では、第1負極活物質層と前記第2負極活物質層は厚みが異なることが好ましい。

[0045] 「負極集電体」

負極集電体12（12-1、12-2）は、導電性の板材であればよく、例えば、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。負極集電体12は、リチウムと合金化しないことが好ましく、銅が特に好ましい。負極集電体12の厚みは4～30 μmとすることが好ましい。

[0046] ＜負極接続部＞

負極集電体12は、活物質層を有する塗布部と、活物質層を有さない未塗

布部を備える。この未塗布部の少なくとも一部に、外部端子と接続する負極接続部 12t を一つ以上有する。

[0047] 「負極活物質層」

第1負極活物質層 14-1 と第2負極活物質層 14-2 は、負極活物質と負極バインダーとを有し、必要に応じて導電助剤を有する。第1負極活物質層 14-1 と第2負極活物質層 14-2 は同じ負極活物質を含むことが好ましい。

[0048] 「負極活物質」

負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウムイオン二次電池用の負極活物質を使用できる。負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、カーボンナノチューブ、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、スズ等のリチウムと化合することのできる金属、二酸化シリコン、二酸化スズ等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等を含む粒子が挙げられる。単位重量あたりの容量の高く、比較的安定な黒鉛を用いることが好ましい。

[0049] 「負極導電助剤」

導電助剤としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。これらの中でも、アセチレンブラックやエチレンブラック等のカーボン粉末が特に好ましい。負極活物質のみで十分な導電性を確保できる場合は、リチウムイオン二次電池 100 は導電助剤を含んでいなくてもよい。

[0050] 「負極バインダー」

負極に用いるバインダーは正極と同様のものを使用できる。

[0051] 「セパレータ」

セパレータ 18 は、電気絶縁性の多孔質構造から形成されていればよく、

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いはセルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

[0052] 「電解液」

電解液には、リチウム塩を含む電解質溶液（電解質水溶液、有機溶媒を使用する電解質溶液）を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いため、充電時の耐用電圧が低く制限される。そのため、有機溶媒を使用する電解質溶液（非水電解質溶液）であることが好ましい。

[0053] 非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されており、非水溶媒として環状カーボネートと、鎖状カーボネートと、を含有してもよい。

[0054] 環状カーボネートとしては、電解質を溶媒和することができるものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートなどを用いることができる。

[0055] 鎖状カーボネートは、環状カーボネートの粘性を低下させることができる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどを混合して使用してもよい。

[0056] 非水溶媒中の環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は体積にして1 : 9 ~ 1 : 1 にすることが好ましい。

[0057] 電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等のリチウム塩が使用できる。なお、これらのリチウム塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に、電離度の観点から、 LiPF_6 を含むことが好ましい。

[0058] LiPF_6 を非水溶媒に溶解する際は、非水電解液中の電解質の濃度を、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ に調整することが好ましい。電解質の濃度が 0.5 mol/L 以上であると、非水電解液のリチウムイオン濃度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすい。また、電解質の濃度が 2.0 mol/L 以内に抑えることで、非水電解液の粘度上昇を抑え、リチウムイオンの移動度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすくなる。

[0059] LiPF_6 をその他の電解質と混合する場合にも、非水電解液中のリチウムイオン濃度が $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ に調整することが好ましく、 LiPF_6 からのリチウムイオン濃度がその $50 \text{ mol}\%$ 以上含まれることがさらに好ましい。

[0060] 「ケース」

ケース 50 は、その内部に積層体 30 及び電解液を密封するものである。ケース 50 は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池 100 内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。

[0061] 例えば、ケース 50 として、図 1 に示すように、金属箔 52 を高分子膜 54 で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔 52 としては例えばアルミ箔を、高分子膜 54 としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜 54 の材料としては融点の高い高分子、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド等が好ましく、内側の高分子膜 54 の材料としてはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等が好ましい。

[0062] 「リード」

リード 62、60 は、アルミ等の導電材料から形成されている。そして、公知の方法により、リード 62、60 を正極集電体 22 の接続部 22t、負極集電体 12 の接続部 12t にそれぞれ溶接し、正極 20 の第 1 正極活物質層 24A と第 1 負極 10-1 の第 1 負極活物質層 14-1 との間にセパレー

タ 1 8 を挟み、正極 2 0 の第 2 正極活物質層 2 4 B と第 2 負極 1 0 - 2 の第 2 負極活物質層 1 4 - 2 との間にセパレータ 1 8 を挟んだ状態で、電解液と共にケース 5 0 内に挿入し、ケース 5 0 の入り口をシールする。

[0063] [正極及びリチウムイオン二次電池の製造方法]

本実施形態にかかる正極及びリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

[0064] まず第 1 正極活物質、バインダー及び溶媒を混合する。必要に応じ前述の導電助剤、熱伝導性材料を更に加えても良い。溶媒としては例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン等を用いることができる。塗料を構成する成分の混合方法は特に制限されず、混合順序もまた特に制限されない。上記第 1 正極活物質層 2 4 A の形成用塗料を、正極の集電体 2 2 の第 1 面に塗布する。塗布方法としては、特に制限はなく、通常電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。同様に、第 2 正極活物質層 2 4 B の形成用塗料を調整し、正極の集電体 2 2 の第 2 面に塗布する。また、必要に応じ集電体と活物質層との間に前述の熱伝導材料層（カーボン層）を形成してもよい。

[0065] 負極についても、第 1 負極の負極集電体 1 2 - 1 の少なくとも一方の面に塗料を所定の量で塗布し、第 2 負極の負極集電体 1 2 - 2 の少なくとも一方の面に塗料を所定の量で塗布する。

[0066] 続いて、正極集電体 2 2 及び負極集電体 1 2 上に塗布された塗料中の溶媒を除去する。除去方法は特に限定されない。例えば、塗料が塗布された正極集電体 2 2 及び負極集電体 1 2 を、80℃～150℃の雰囲気下で乾燥させればよい。そして、第 1 正極活物質層 2 4 A と第 2 正極活物質層 2 4 B とを有する正極 2 0、少なくとも一方の面に第 1 負極活物質層 1 4 - 1 を有する第 1 負極 1 0 - 1 及び少なくとも一方の面に第 2 負極活物質層 1 4 - 2 を有する第 2 負極 1 0 - 2 を作成する。

[0067] そして、このようにして第 1 正極活物質層 2 4 A と第 2 正極活物質層 2 4 B とが形成された正極 2 0、少なくとも 1 面に第 1 負極活物質層 1 4 - 1 が

形成された第1負極10-1及び少なくとも1面に第2負極活物質層14-2が形成された第2負極10-2を必要に応じ、ロールプレス装置等によりプレス処理を行う。ロールプレスの線圧は用いる材料によって異なるが、第1正極活物質層24Aと第2正極活物質層24Bの密度がそれぞれの所定の値となるように調整する。第1正極活物質層24Aと第2正極活物質層24Bのそれぞれの密度と線圧との関係は、事前検討により求めることができる。

[0068] 次いで、第1負極10-1／セパレータ18／正極20／セパレータ18／第2負極10-2の順になるように、正極20と、第1負極10-1と、第2負極10-2と、第1負極と正極との間、及び、正極と第2負極との間に介在するセパレータ18と、イオン液体と、をケース50内に封入する。

[0069] 例えば、第1負極10-1と、セパレータ18と、正極20と、セパレータ18と、第2負極10-2を積層し、正極及び負極を、積層方向に対して垂直な方向から、プレス器具で加熱加圧し、第1負極10-1と、セパレータ18と、正極20と、セパレータ18と、第2負極10-2とを密着させる。そして、例えば、予め作製した袋状のケース50に、積層体30を入れる。

[0070] 図2に示す巻回体35を用いる場合、作製した正極20及び負極10の間にセパレータ18を配設し、また、巻きこむ際に外側となる部分にもセパレータを配設する。そして、正極20、負極10及びセパレータ18の一端側を軸として、これらを巻回する。

[0071] 最後に、巻回体35を外装体ケース50内に封入する。非水電解液は外装体50内に注入する。非水電解液を注入後に減圧、加熱等を行うことで、巻回体内に非水電解液が含浸する。外装体50は、熱等を加えて封止する。

[0072] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

実施例

[0073] (実施例 1)

「正極の作製」

正極活物質には、NCA：リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) を用いた。上記正極活物質を 96.0 質量%と、導電助剤としてカーボンブラック (商品名：Super-P; Imerys 製) を 1.5 質量%と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 2.5 質量%と、をそれぞれ秤量し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上の両面に塗布した。塗布量は、乾燥後の正極活物質層片面の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように、調整した。その後、温度 140°C で 30 分間乾燥することで正極活物質層を作製した。その後、ロールプレス装置を用いてプレス処理することにより、正極ロールを得た。

[0074] そして、正極ロールから一端側に 15 mm 角の接続部 (タブ溶接箇所) 30 個を有する正極を切り出した。正極の長さは 900 mm 、幅は 100 mm であった (図 3A)。接続部から正極活物質 (塗膜) を、メチルエチルケトン (MEK) を染み込ませた綿棒で擦り剥がした。正極活物質の総面積は $1.70 \times 10^3\text{ cm}^2$ であった。

[0075] 「負極の作製」

負極活物質として黒鉛粉末 (商品名 MAGE、日立化成株式会社製) 96.0 質量%と、SBR 2.5 質量%と、増粘剤 CMC 1.5 質量%をそれぞれ秤量し、水中に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上の両面に塗布した。塗布量は、乾燥後の正極活物質層が厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように、調整した。その後温度 140°C で 30 分間減圧乾燥することで正極活物質に対向する負極層を作製した。もう一方の面は $0.125\text{ g}/1540.25\text{ mm}^2$ の塗布量で塗布し、その後温度 140°C で 30 分間減圧乾燥することで正極活物質 2 に対向する負極層とした。その後、ロールプレス装置を用いてプレス処理することにより、負極ロールを得

た。

負極ロールから一端側に15mm角の接続部30個を有する負極を切り出した。負極2の長さは900mm、幅は100mmであった(図3B)。そして負極の接続部から負極活物質(塗膜)を、MEKを染み込ませた綿棒で擦り剥がし、負極を得た。

[0076] 「セパレータの作製」

膜厚20 μ mのポリエチレン微多孔膜(空孔率:40%、シャットダウン温度:134 $^{\circ}$ C)を用意した。このセパレータを長さ1100mm、幅80mmに切り出した。

[0077] (巻回体の作製)

セパレータを2枚用意し揃えて重ねた。そして、これらの間に負極をセパレータの先端から5mmのところに負極10の一端がくるように重ねた。また正極20は、負極10の一端から5mmのところに正極20の一端がくるように重ねた。すなわち、巻回体35の最外周となる側の一端には、141mm幅でセパレータ18のみからなる最外周部が形成された。

[0078] 幅65mm、厚み3mmのSUS板に、これらを巻きつけて巻回体35を得た。セパレータの最外周端は、テープで留めて固定した。セパレータ18は負極10の終端部から1周さらに巻回されている。最後に、タブ部分にリードを超音波溶接で付け、巻回体35を作製した。リードは正極がAl、負極がNiを用いた。

[0079] 「非水電解質溶液の調製」

電解質としてエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒に、LiPF₆を1.5mol/Lとなるように溶解させた非水電解質溶液を用意した。混合溶媒におけるECとDECとの体積比は、EC:DEC=30:70とした。

[0080] 「電池の作製」

上記積層体と上記非水電解液とを用いて、実施例1の電池セルを作製した。

[0081] 「サイクル特性の測定」

0.1 C の定電流密度で充電終止電圧が 4.2 V (vs. Li/Li⁺) になるまで充電を行い、さらに 4.2 V (vs. Li/Li⁺) の定電圧で電流値が 0.05 C の電流密度に低下するまで定電圧充電を行った。その後 10 分間休止し、1 C の定電流密度で放電終止電圧が 2.8 V (vs. Li/Li⁺) になるまで放電し 1 C の容量を得た。その後、充電においても 1 C にし、それ以外は同じ条件で充放電を 500 回繰り返し行った。500 サイクル後の放電容量を測定し、500 サイクル後の放電容量を初期の放電容量で除することで得られる容量維持率を算出することでサイクル特性を評価した。このときの容量維持率は 88 % であった。

評価結果を表 1 に示す。

[0082] 「電極熱伝導率の測定」

前記作成した正極の一部をレーザーフラッシュ法により電極熱伝導率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0083]

[表1]

	活物質層の 厚み (μm)	活物質層の 総面積 E_s ($\times 10^3 \text{cm}^2$)	活物質層 総体積 E_v (cm^3)	集電箔 厚み (μm)	タブ幅 (cm)	タブ数	タブ 総断面積 T_s (cm^2)	E_s/T_s ($\times 10^4$)	熱伝導率 (W/mK)	サイクル 特性 %(500th/1st*100)
実施例1	20	1.70	3.4	15	1.5	30	0.068	2.5	1.41	74
実施例2	20	1.70	3.4	15	1.5	25	0.056	3.0	1.41	73
実施例3	20	1.70	3.4	15	1.5	20	0.045	3.8	1.41	76
実施例4	20	1.70	3.4	15	1.5	15	0.034	5.0	1.41	80
実施例5	20	1.70	3.4	15	1.5	10	0.023	7.6	1.41	79
実施例6	20	1.70	3.4	15	1.5	8	0.018	9.4	1.41	81
実施例7	20	1.70	3.4	15	1.5	31	0.070	2.4	1.41	59
実施例8	20	1.70	3.4	15	1.5	7	0.016	10.8	1.41	62
実施例9	200	1.70	34.0	15	1.5	30	0.068	2.5	1.28	72
実施例10	200	1.70	34.0	15	1.5	25	0.056	3.0	1.28	71
実施例11	200	1.70	34.0	15	1.5	20	0.045	3.8	1.28	73
実施例12	200	1.70	34.0	15	1.5	15	0.034	5.0	1.28	78
実施例13	200	1.70	34.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.28	80
実施例14	200	1.70	34.0	15	1.5	8	0.018	9.4	1.28	78
実施例15	200	1.70	34.0	15	1.5	7	0.016	10.8	1.28	61

[0084] (実施例2～32)

表1に示す電極形状で正極を作成した以外は、実施例1と同様に電池セルを作製した。実施例1と同様に測定した。その結果を表1と表2に示す。

[0085]

[表2]

	活物質層の 厚み (μm)	活物質層の 総面積Es ($\times 10^3 \text{cm}^2$)	活物質層 総体積Ev (cm^3)	集電箔 厚み (μm)	タブ幅 (cm)	タブ数	タブ 総断面積 Ts (cm^2)	Es/Ts ($\times 10^4$)	熱伝導率 (W/mK)	サイクル 特性 %(500th/1st*100)
実施例16	100	1.70	17.0	15	1.5	30	0.068	2.5	1.34	76
実施例17	100	1.70	17.0	15	1.5	25	0.056	3.0	1.34	78
実施例18	100	1.70	17.0	15	1.5	20	0.045	3.8	1.34	78
実施例19	100	1.70	17.0	15	1.5	15	0.034	5.0	1.34	83
実施例20	100	1.70	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.34	82
実施例21	100	1.70	17.0	15	1.5	8	0.018	9.4	1.34	84
実施例22	100	1.70	17.0	15	1.5	31	0.070	2.4	1.34	63
実施例23	100	1.70	17.0	15	1.5	7	0.016	10.8	1.34	62
実施例24	100	1.70	17.0	15	1.2	10	0.018	9.4	1.34	77
実施例25	100	1.70	17.0	15	1.8	10	0.027	6.3	1.34	80
実施例26	100	1.70	17.0	15	2.0	10	0.030	5.7	1.34	80
実施例27	100	1.70	17.0	15	2.5	10	0.038	4.5	1.34	82
実施例28	100	1.70	17.0	15	3.0	10	0.045	3.8	1.34	81
実施例29	100	1.70	17.0	15	4.0	10	0.060	2.8	1.34	80
実施例30	100	1.70	17.0	15	4.5	10	0.068	2.5	1.34	81
実施例31	100	1.70	17.0	15	1.0	10	0.015	11.3	1.34	59
実施例32	100	1.70	17.0	15	5.0	10	0.075	2.3	1.34	61

[0086] (実施例33)

厚み15 μm のアルミニウム箔に、塗布量は、乾燥後の正極活物質層片面の厚みが50 μm となるように塗布した正極を、正極の電極面積を長さ3950 mm、幅145 mmとし、一端側に幅4000 mmの接続部を1個有す

る正極を切り出した。

負極の電極面積を正極に合わせ、長さ3950mm、幅150mmとし、一端側に幅4000mmの接続部を1個有する負極を切り出した。

上記条件における正極活物質層の総面積 E_s は 11460 cm^2 であり、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s は 0.59 cm^2 であり、 E_s/T_s は 1.93×10^4 であった。その結果を表3に示す。

[0087] (実施例34)

厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に、塗布量は、乾燥後の正極活物質層片面の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した正極を、正極の電極面積を長さ4800mm、幅310mmとし、正極ロールから一端側に46mm角の接続部（タブ溶接箇所）44個を有する正極を切り出した。

負極の電極面積を正極に合わせ、長さ4800mm、幅315mmとし、一端側に幅46mm角の接続部（タブ溶接箇所）44個を有する負極を切り出した。

上記条件における正極活物質層の総面積 E_s は 29800 cm^2 であり、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s は 0.24 cm^2 であり、 E_s/T_s は 1.22×10^5 であった。その結果を表3に示す。

[0088] (実施例35)

厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に、塗布量は、乾燥後の正極活物質層片面の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した正極を、正極の電極面積を長さ1700mm、幅56mmとし、正極ロールから一端側に一辺が13mm四方の未塗布部を4個有する正極を切り出した。この未塗布部にタブとして厚み0.1mm、幅4mmのアルミニウムタブ（接続部）を4個接続した。

負極の電極面積を正極に合わせ、長さ1700mm、幅60mmとし、一辺が13mm四方の未塗布部を4個有する負極を切り出した。この未塗布部にタブとして厚み0.1mm、幅4.0mmのニッケルタブを4個接続した。

上記条件における正極活物質層の総面積 E_s は 1890 cm^2 であり、前記

接続部の前記先端の断面積の総和 T_s は 0.016 cm^2 であり、 E_s/T_s は 1.18×10^5 であった。その結果を表3に示す。

[0089] (実施例36)

厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に、塗布量は、乾燥後の正極活物質層片面の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した正極を、正極の電極面積を長さ 640 mm 、幅 56 mm とし、塗布部の両端にそれぞれ未塗布部のアルミニウム箔を長さ 50 mm 有する正極を切り出した。未塗布部の一端にタブとして厚み 0.1 mm 、幅 3.0 mm のアルミニウムタブ（接続部）を1個接続した。

負極の電極面積を正極に合わせ、長さ 640 mm 、幅 60 mm とし、塗布部の両端にそれぞれ未塗布部の銅箔を長さ 50 mm 有する負極を切り出した。

上記条件における正極活物質層の総面積 E_s は 717 cm^2 であり、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s は 0.0030 cm^2 であり、 E_s/T_s は 2.39×10^5 であった。その結果を表3に示す。

[0090] (実施例37)

厚み $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に、塗布量は、乾燥後の正極活物質層片面の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した正極を、正極の電極面積を長さ 1360 mm 、幅 56 mm とし、塗布部の両端にそれぞれ未塗布部のアルミニウム箔を長さ 50 mm 有する正極を切り出した。未塗布部の一端にタブとして厚み 0.1 mm 、幅 6.0 mm のアルミニウムタブ（接続部）を1個接続した。

負極の電極面積を正極に合わせ、長さ 1360 mm 、幅 60 mm とし、塗布部の両端にそれぞれ未塗布部の銅箔を長さ 50 mm 有する負極を切り出した。

上記条件における正極活物質層の総面積 E_s は 1520 cm^2 であり、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s は 0.0060 cm^2 であり、 E_s/T_s は 2.54×10^5 であった。その結果を表3に示す。

[0091] (実施例 38～43、比較例 1～7)

タブ幅とタブ数を変更したことを除いて、実施例 38 および実施例 39、比較例 2 および比較例 3 は実施例 1 と同様の条件で電池セルを作製した。

タブ幅とタブ数を変更したことを除いて、実施例 40 および実施例 41、比較例 4 および比較例 5 は実施例 9 と同様の条件で電池セルを作製した。

タブ幅とタブ数を変更したことを除いて、実施例 42 および実施例 43、比較例 1、比較例 6 および比較例 7 は実施例 16 と同様の条件で電池セルを作製した。その結果を表 3 に示す。

[0092]

[表3]

	活物質層の 厚み (μm)	活物質層の 総面積 E_s ($\times 10^3 \text{cm}^2$)	活物質層 総体積 E_v (cm^3)	集電箔 厚み (μm)	タブ幅 (cm)	タブ数	タブ 総断面積 T_s (cm^2)	E_s/T_s ($\times 10^4$)	熱伝導率 (W/mK)	サイクル 特性 %(500th/1st*100)
実施例33	50	11.46	114.6	15	400	1	0.59	1.93	1.34	66
実施例34	50	29.8	298	12	46	44	0.24	12.2	1.34	69
実施例35	50	1.89	18.9	12	4.0	4	0.016	11.8	1.34	67
実施例36	50	0.717	7.17	12	3.0	1	0.0030	23.9	1.34	64
実施例37	50	1.52	15.2	12	6.0	1	0.0060	25.4	1.34	63
実施例38	20	1.70	3.4	15	1.5	39	0.88	1.94	1.41	62
実施例39	20	1.70	3.4	15	1.5	3	0.068	25.2	1.41	63
実施例40	200	1.70	34.0	15	1.5	39	0.88	1.94	1.28	61
実施例41	200	1.70	34.0	15	1.5	3	0.068	25.2	1.28	61
実施例42	100	1.70	17.0	15	5.0	11	0.83	2.06	1.34	66
実施例43	100	1.70	17.0	15	4.5	1	0.068	25.2	1.34	63
比較例1	100	1.70	17.0	15	10.0	10	0.150	1.1	1.34	57
比較例2	20	1.70	3.4	15	1.5	40	0.90	1.89	1.41	53
比較例3	20	1.70	3.4	15	1.5	2	0.045	37.8	1.41	54
比較例4	200	1.70	34.0	15	1.5	40	0.90	1.89	1.28	51
比較例5	200	1.70	34.0	15	1.5	2	0.045	37.8	1.28	56
比較例6	100	1.70	17.0	15	5.0	12	0.90	1.89	1.34	51
比較例7	100	1.70	17.0	15	4.4	1	0.066	25.8	1.34	53

[0093] (実施例44～50)

実施例1の正極スラリーに表1に示すグラフェン又は窒化アルミを添加し
 以外は、実施例20と同様に電池セルを作製した。実施例1と同様に測定し
 た。その結果を表4に示す。

[0094] [表4]

	グラフェン (質量%)	窒化 アルミ (質量%)	電極 面積Es ($\times 10^3 \text{cm}^2$)	活物質層の 厚み (μm)	活物質層の 総体積Ev (cm^3)	集電箔 厚み (μm)	タブ幅 (cm)	タブ数	タブ 総断面積 Ts (cm^2)	Es/Ts ($\times 10^4$)	熱伝導率 (W/mK)	サイクル特性 %(500th/1st $\times 100$)
実施例44	0.5	0	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.03	72
実施例45	0	1.8	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.12	81
実施例46	1	0	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.49	80
実施例47	0	4.2	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.77	82
実施例48	1.7	0	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	2.02	79
実施例49	0	8.7	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	2.97	81
実施例50	3	0	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	3.06	74
実施例20	0	0	1.70	10	17.0	15	1.5	10	0.023	7.6	1.34	82

*グラフェン、窒化アルミの添加量は、正極物質層に対する質量含有量(質量%)である。

[0095] (実施例51～56)

実施例20の集電体に、表4に示す熱伝導材料層(DLC、カーボンブラ

ック（ＣＢ））を形成した以外は、実施例２０と同様に電池セルを作製した。実施例１と同様に測定した。その結果を表５に示す。

[0096] ＤＬＣを用いた熱伝導材料層はプラズマＣＶＤ法により集電体上に製膜した。

カーボンブラック（ＣＢ）を用いた熱伝導材料層は、集電体上に所定量の炭素粒子（Imerys製造、商品名Super-P）とバインダー（Arkema製造、商品名HSV900）を含むスラリーをグラビアコーター法により塗布し、加熱乾燥によって形成された。

[0097]

[表5]

	熱伝導 材料層	熱伝導 材料層 厚み (μm)	電極 面積 E_s ($\times 10^3 \text{cm}^2$)	電極 厚み (μm)	活物質層の 総体積 E_v (cm^3)	集電箔 厚み (μm)	タブ幅 (cm)	タブ数	タブ 総断面積 T_s (cm^2)	E_s/T_s ($\times 10^4$)	熱伝導率 (W/mK)	サイクル特性 %(500th/1st $\times 100$)
実施例51	CB	1	1.70	10	17.0	15	1.5	10	225.000	0.0	1.12	83
実施例52	DLC	1	1.70	10	17.0	15	1.5	10	225.000	0.0	1.49	83
実施例53	CB	3	1.70	10	17.0	15	1.5	10	225.000	0.0	1.77	85
実施例54	DLC	3	1.70	10	17.0	15	1.5	10	225.000	0.0	2.02	84
実施例55	CB	5	1.70	10	17.0	15	1.5	10	225.000	0.0	2.97	85
実施例56	DLC	5	1.70	10	17.0	15	1.5	10	225.000	0.0	3.06	77

[0098] 表1～表5に示す通り、 E_s/T_s が 1.90×10^4 より小さく、あるいは、 2.55×10^5 より高い比較例1～7において、サイクル劣化が進んだ

。 E_s / T_s が 1.90×10^4 より小さい場合、充放電反応による正極の発熱を十分に放出することができず、正極の劣化が促進されるためと考えられる。また、 E_s / T_s が 2.55×10^5 より高い場合、充放電反応による正極の発熱が、タブ付近領域において急速に進むことで正極内部に熱分布が発生し、正極内において不均一な劣化が生じる結果、サイクル劣化が進んだためと考えられる。

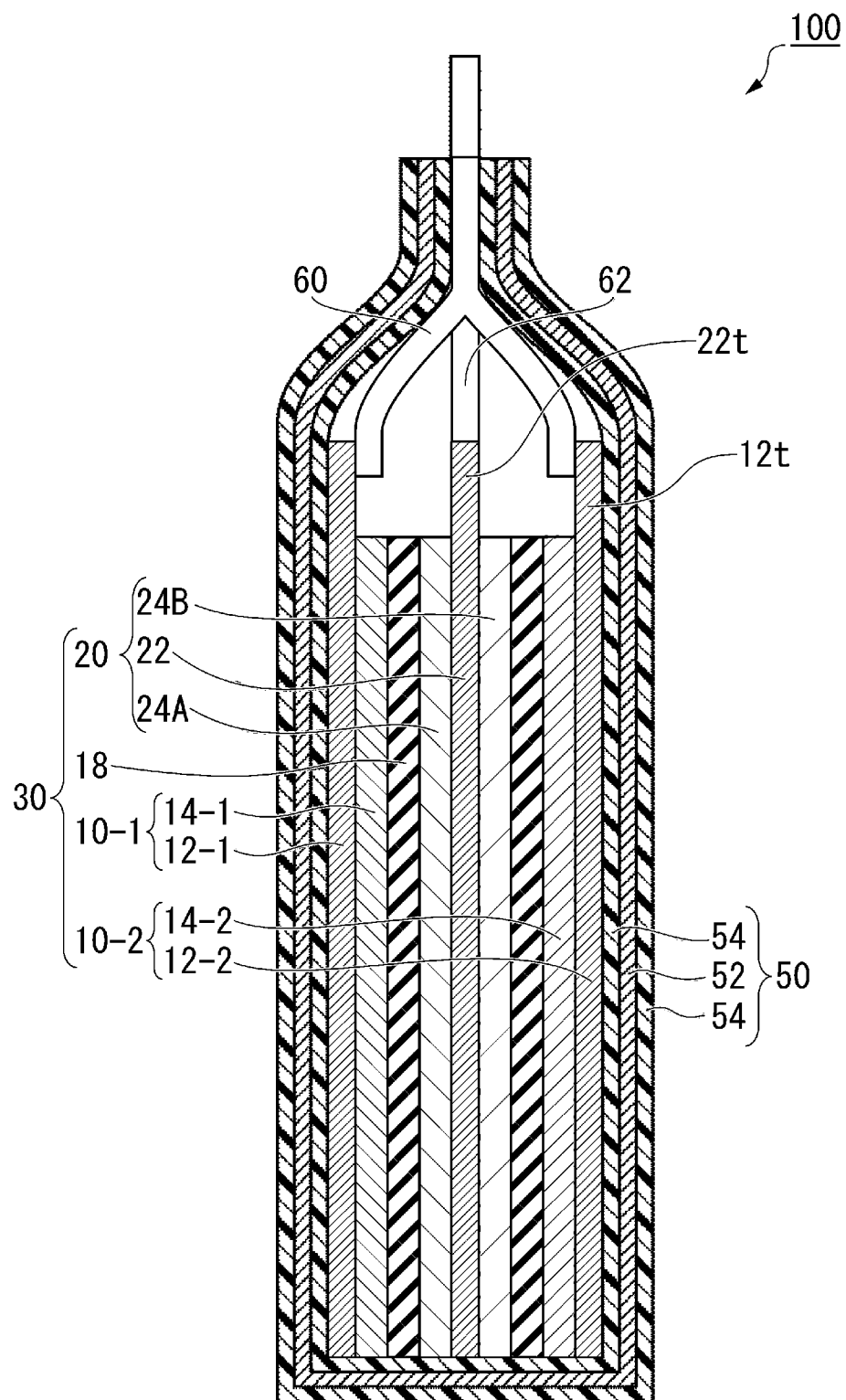
符号の説明

[0099] 10、10-1、10-2…負極、
12、12-1、12-2…負極集電体、
12t…負極接続部、
14-1、14-2…負極活物質層、
18…セパレータ、
20…正極、
22…正極集電体、
22t…正極接続部、
24、24A、24-2B…正極活物質層、
30…積層体、
35…巻回体、
50…ケース、
60、62…リード、
100…リチウムイオン二次電池。

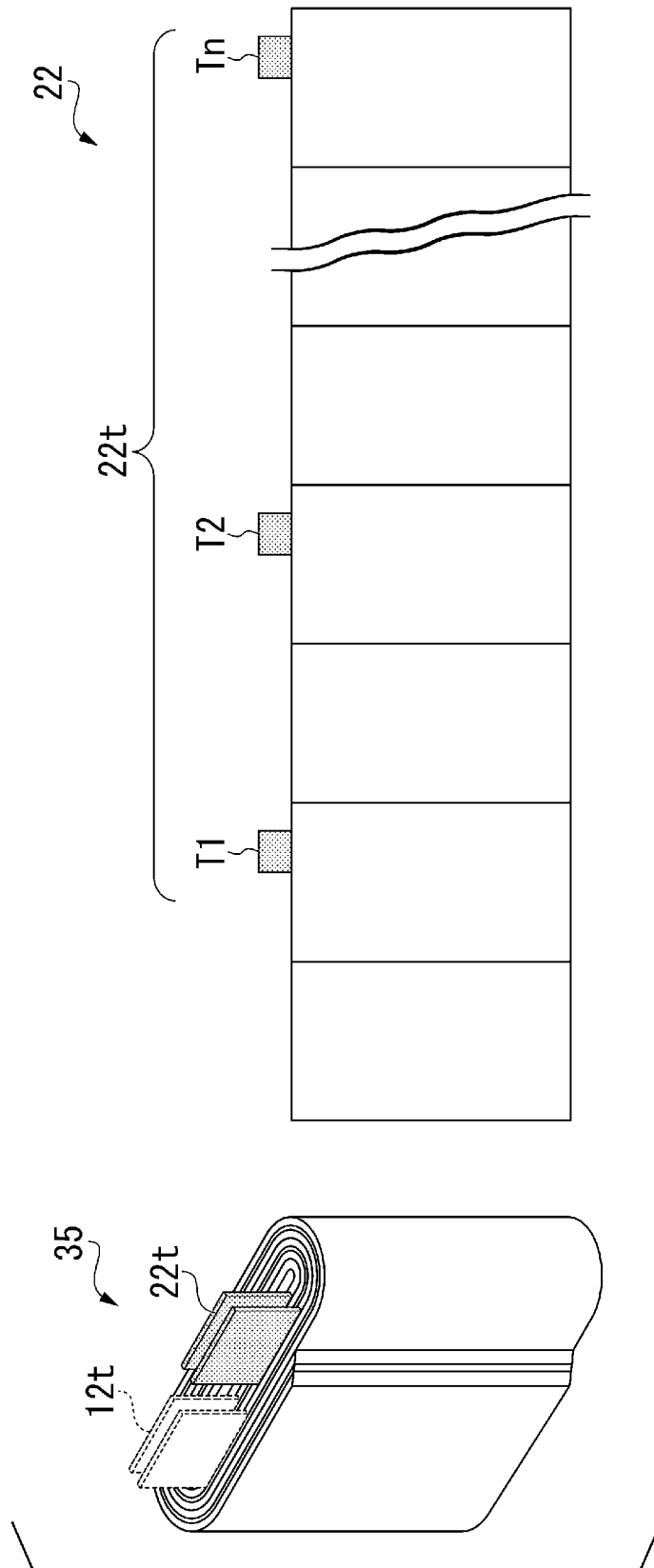
請求の範囲

- [請求項1] 集電体と活物質層を含む正極であって、
前記集電体が、少なくとも一面に活物質層を有する塗布部と、活物質層を有さない未塗布部と、を備え、
前記集電体は、前記未塗布部において、外部端子と接続する接続部を一つ以上有し、前記接続部が、外部端子導出方向における先端を有し、
前記活物質層の総面積 E_s と、前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s と、が、下記式 (1) の関係を満たすことを特徴とする正極。
- $$1.90 \times 10^4 \leq (E_s / T_s) \leq 2.55 \times 10^5$$
- (1)
- [請求項2] 前記活物質層における総体積 E_v が、 $3.4 \text{ cm}^3 \leq E_v \leq 300 \text{ cm}^3$ である、請求項1に記載の正極。
- [請求項3] 前記接続部の前記先端の断面積の総和 T_s が、 $0.003 \text{ cm}^2 \leq T_s \leq 0.68 \text{ cm}^2$ である、請求項1または2に記載の正極。
- [請求項4] 前記正極の厚み方向における熱伝導率 λ が、 $1.1 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 3.1 \text{ W/mK}$ である請求項1～3のいずれか一項に記載の正極。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の正極と、負極と、前記正極と前記負極とを隔てるセパレータと、電解質とを備える、リチウムイオン二次電池。

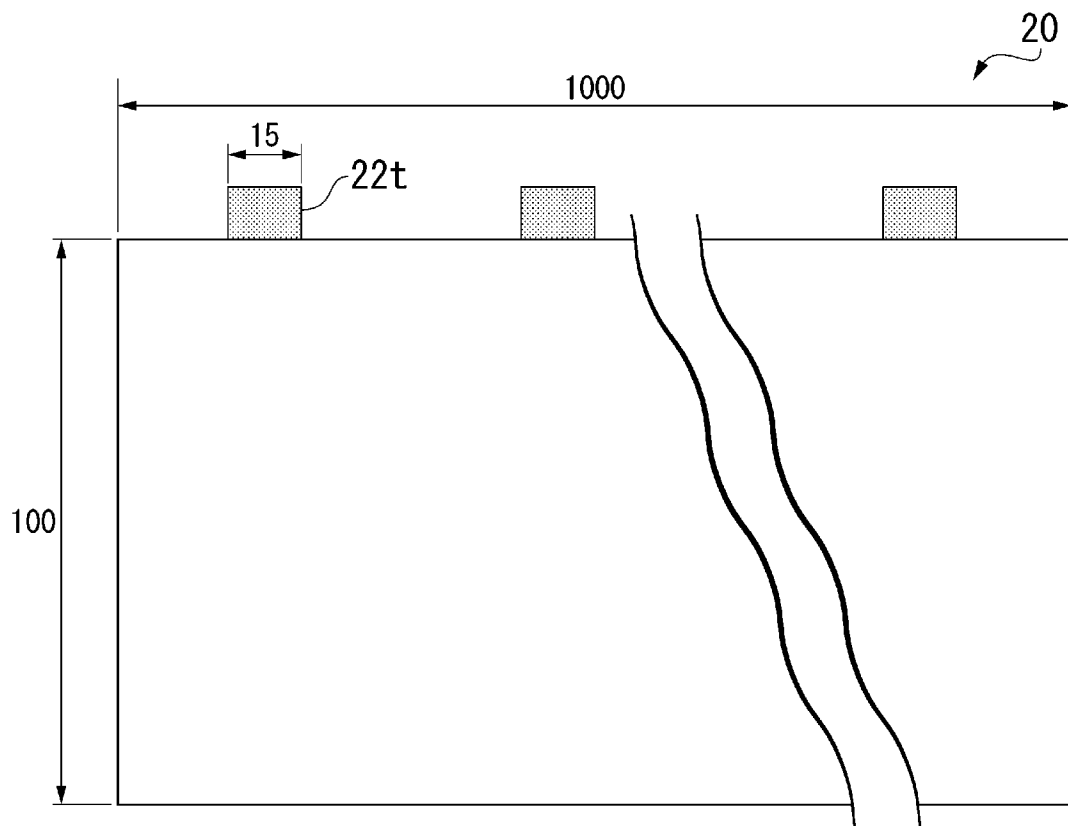
[図1]



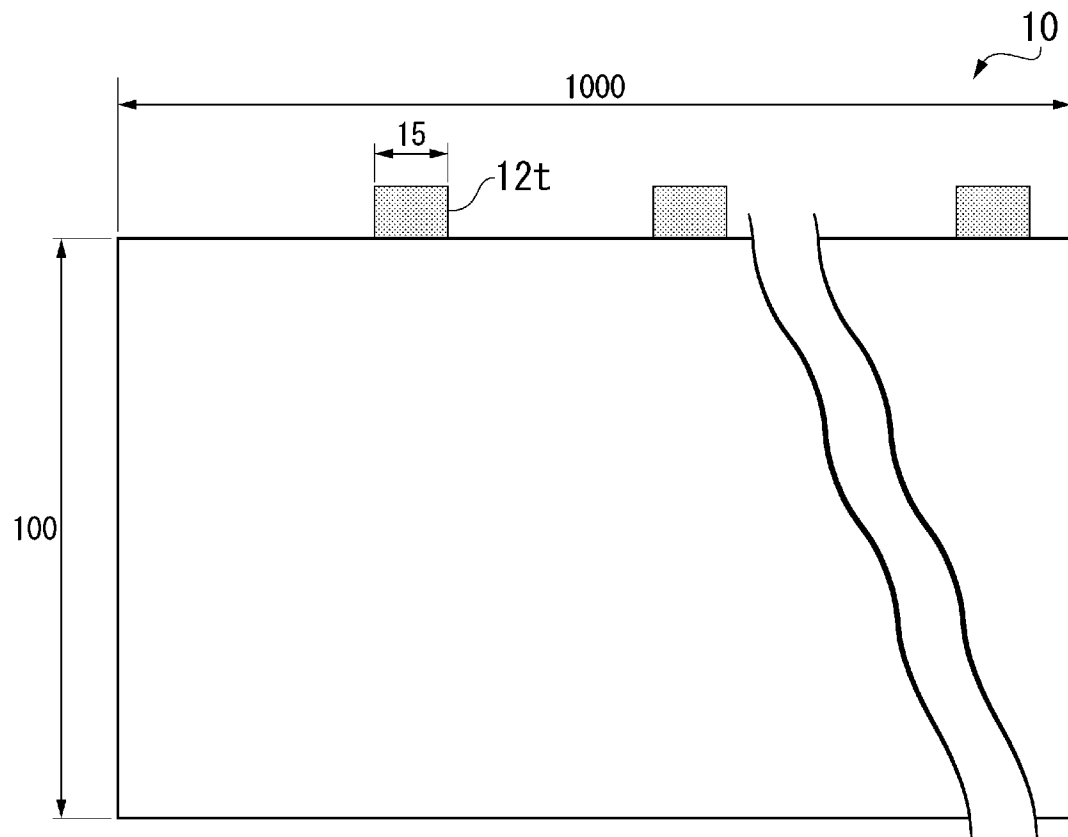
[図2]



[図3A]



[図3B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/026133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/13 (2010.01) i, H01M2/26 (2006.01) i
FI: H01M4/13, H01M2/26A

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)

Int.Cl. H01M4/13, H01M2/26

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X Y	WO 2017/047353 A1 (MAXELL HOLDINGS LTD.) 23.03.2017 (2017-03-23), claims 1-8, paragraphs [0020], [0029], [0085], examples 1-4	1-3, 5 4-5
Y	JP 2018-142420 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 13.09.2018 (2018-09-13), claim 1, paragraph [0018], table 1, examples 3-7, 9-22	4-5
A	JP 2010-257811 A (PANASONIC CORPORATION) 11.11.2010 (2010-11-11)	1-5
A	JP 2010-135170 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 17.06.2010 (2010-06-17)	1-5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
08.09.2020

Date of mailing of the international search report
24.09.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/026133

WO 2017/047353 A1	23.03.2017	(Family: none)
JP 2018-142420 A	13.09.2018	US 2018/0248188 A1 claim 1, paragraph [0027], table 1, examples 3-7, 9-22
JP 2010-257811 A	11.11.2010	US 2010/0273033 A1
JP 2010-135170 A	17.06.2010	US 2010/0143773 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 2/26(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M2/26 A														
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）） H01M4/13; H01M2/26														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
X	WO 2017/047353 A1（マクセルホールディングス株式会社）23.03.2017（2017 - 03 - 23）	1-3, 5												
Y	請求項1-8、段落0020, 0029, 0085、実施例1-4	4-5												
Y	JP 2018-142420 A（住友大阪セメント株式会社）13.09.2018（2018 - 09 - 13） 請求項1、段落0018、表1、実施例3-7, 9-22	4-5												
A	JP 2010-257811 A（パナソニック株式会社）11.11.2010（2010 - 11 - 11）	1-5												
A	JP 2010-135170 A（日立ビークルエナジー株式会社）17.06.2010（2010 - 06 - 17）	1-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 参考文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 08.09.2020	国際調査報告の発送日 24.09.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井原 純 4X 1148 電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/026133

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/047353	A1	23.03.2017	(ファミリーなし)	
JP	2018-142420	A	13.09.2018	US 2018/0248188	A1
				請求項1, [0027], TABLE1, Example3-7, 9-22	
JP	2010-257811	A	11.11.2010	US 2010/0273033	A1
JP	2010-135170	A	17.06.2010	US 2010/0143773	A1