

(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  
2023年1月19日(19.01.2023)



(10) 国際公開番号

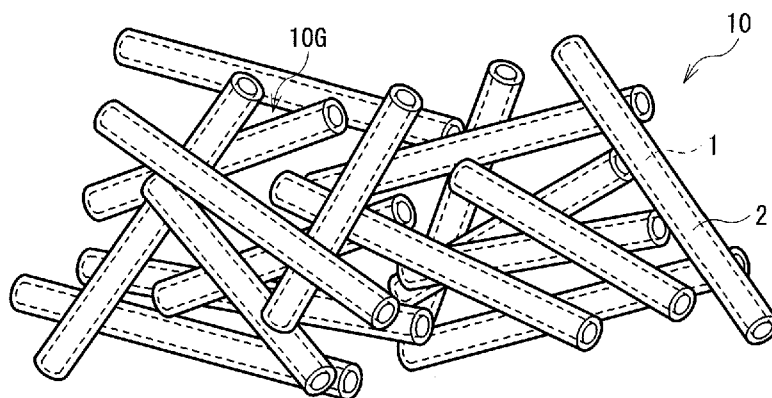
WO 2023/286579 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/025504
- (22) 国際出願日: 2022年6月27日(27.06.2022)
- (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 2021-115818 2021年7月13日(13.07.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所  
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/  
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1  
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 古池 陽祐(KOIKE Yosuke); 〒6178555  
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 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人つばさ国際特許  
事務所 (TSUBASA PATENT PROFESSIONAL  
CORPORATION); 〒1600022 東京都新宿  
区新宿 1 丁目 15 番 9 号 さわだビ  
ル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, 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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,  
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用負極および二次電池

[図1]



(57) Abstract: This secondary battery is provided with: a positive electrode; a negative electrode which comprises a plurality of fiber parts and a plurality of cover parts, while having a plurality of voids; a separator which is arranged between the positive electrode and the negative electrode; and an electrolyte solution. The plurality of fiber parts are connected to each other to form a three-dimensional network structure that comprises the plurality of voids; and each of the plurality of fiber parts contains carbon as a constituent element. The plurality of cover parts respectively cover the surfaces of the plurality of fiber parts; and each of the plurality of cover parts contains silicon as a constituent element. If the negative electrode is divided into equal halves in a direction in which the positive electrode and the negative electrode face each other with the separator being interposed therebetween, specifically into a first portion that is positioned on the side close to the separator and a second portion that is on the side far from the separator, at least one of the average fiber diameter of the plurality of fiber parts, the ratio of the weight of the plurality of cover parts to the sum of the weight of



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.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

the plurality of fiber parts and the weight of the plurality of cover parts, and the void fraction is different between the first portion and the second portion.

(57) 要約：二次電池は、正極と、複数の繊維部および複数の被覆部を含むと共に複数の空隙を有する負極と、その正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解液とを備える。複数の繊維部は、互いに連結されることにより複数の空隙を有する3次元網目構造を形成していると共に、その複数の繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含む。複数の被覆部のそれぞれは、複数の繊維部のそれぞれの表面を被覆していると共に、ケイ素を構成元素として含む。正極および負極がセパレータを介して互いに対向する方向において、そのセパレータに近い側に位置する第1部分とセパレータから遠い側に位置する第2部分とに負極が二等分された際、複数の繊維部の平均繊維径、複数の繊維部の重量と複数の被覆部の重量との和に対する複数の被覆部の重量の割合、および空隙率のうちの少なくとも1つは、第1部分と第2部分との間において互いに異なる。

## 明 細 書

発明の名称：二次電池用負極および二次電池

### 技術分野

[0001] 本技術は、二次電池用負極および二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

[0003] 具体的には、リチウムイオン二次電池用の負極の形成材料として炭素質の多孔質導電性基材、導電剤（カーボンナノチューブなど）および活物質（ケイ素など）が用いられていると共に、その負極の多孔度（空隙率）が規定されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] リチウムイオン二次電池用の負極の形成材料としてケイ素などにより被覆された炭素繊維などの導電性基材が用いられていると共に、その負極におけるケイ素の含有量（重量比率）が規定されている（例えば、特許文献2参照。）。

[0005] リチウムイオン二次電池用負極の形成材料として、銅集電体と、炭素材料などの導電性物質により被覆された3次元網目構造を有する多孔質ケイ素とが用いられていると共に、その多孔質ケイ素の平均空隙率が規定されている（例えば、特許文献3参照。）。

[0006] リチウムイオン二次電池用の負極の内部において、ケイ素の含有量、炭素材料の含有量および気孔率のそれぞれが傾斜分布している（例えば、特許文献4参照。）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-335283号公報

特許文献2：特表2015-531977号公報

特許文献3：特開2012-084521号公報

特許文献4：特表2013-504168号公報

## 発明の概要

[0008] 二次電池の構成に関して様々な検討がなされているが、その二次電池の初回容量特性、負荷特性およびサイクル特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

[0009] そこで、優れた初回容量特性、優れた負荷特性および優れたサイクル特性を得ることが可能である二次電池用負極が望まれている。

[0010] 本技術の一実施形態の二次電池用負極は、複数の繊維部および複数の被覆部を含むと共に複数の空隙を有するものである。複数の繊維部は、互いに連結されることにより複数の空隙を有する3次元網目構造を形成していると共に、その複数の繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含む。複数の被覆部のそれぞれは、複数の繊維部のそれぞれの表面を被覆していると共に、ケイ素を構成元素として含む。厚さ方向において第1部分と第2部分とに二等分された際、複数の繊維部の平均繊維径、複数の繊維部の重量と複数の被覆部の重量との和に対する複数の被覆部の重量の割合、および空隙率のうち少なくとも1つは、第1部分と第2部分との間において互いに異なる。

[0011] 本技術の一実施形態の二次電池は、正極と、複数の繊維部および複数の被覆部を含むと共に複数の空隙を有する負極と、その正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解液とを備えたものである。複数の繊維部は、互いに連結されることにより複数の空隙を有する3次元網目構造を形成していると共に、その複数の繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含む。複数の被覆部のそれぞれは、複数の繊維部のそれぞれの表面を被覆していると共に、ケイ素を構成元素として含む。正極および負極がセパレータを介して互いに対向する方向において、そのセパレータに近い側に位置する第1部分とセパレータから遠い側に位置する第2部分とに負極が二等分された際、複数の繊維部の平均繊維径、複数の繊維部の重量と複数の被覆部の重量との和に

対する複数の被覆部の重量の割合、および空隙率のうちの少なくとも1つは、第1部分と第2部分との間において互いに異なる。

[0012] 上記した「複数の繊維部の平均繊維径」、「複数の繊維部の重量と複数の被覆部の重量との和に対する複数の被覆部の重量の割合」および「空隙率」という3種類の物性値のそれぞれの詳細（定義および算出手順など）に関しては、後述する。

[0013] また、「複数の繊維部の平均繊維径、複数の繊維部の重量と複数の被覆部の重量との和に対する複数の被覆部の重量の割合、および空隙率のうちの少なくとも1つは、第1部分と第2部分との間において互いに異なる」という規定の詳細（定義など）に関しては、後述する。

[0014] 本技術の一実施形態の二次電池用負極または二次電池によれば、その二次電池用負極が上記した複数の繊維部および複数の被覆部を含んでいると共に複数の空隙を有しており、上記した平均繊維径、割合および空隙率のうちの少なくとも1つが第1部分と第2部分との間において互いに異なっているので、優れた初回容量特性、優れた負荷特性および優れたサイクル特性を得ることができる。

[0015] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本技術の一実施形態における二次電池用負極の構成を表す模式図である。

[図2]図1に示した炭素繊維部および被覆部のそれぞれの構成を拡大して表す断面図である。

[図3]二次電池用負極の構成を表す他の模式図である。

[図4]本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す斜視図である。

[図5]図4に示した電池素子の構成を拡大して表す断面図である。

[図6]変形例2の二次電池用負極の構成を表す断面図である。

[図7]変形例5の二次電池用負極の構成を表す模式図である。

[図8]二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池用負極
  - 1-1. 構成
  - 1-2. 構成条件
  - 1-3. 製造方法
  - 1-4. 作用および効果
2. 二次電池
  - 2-1. 構成
  - 2-2. 動作
  - 2-3. 製造方法
  - 2-4. 作用および効果
3. 変形例
4. 二次電池の用途

[0018] <1. 二次電池用負極>

まず、本技術の一実施形態の二次電池用負極（以下、単に「負極」と呼称する。）に関して説明する。

[0019] この負極は、電気化学デバイスである二次電池に用いられる。ただし、負極は、二次電池以外の他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の電気化学デバイスの種類は、特に限定されないが、具体的には、キャパシタなどである。

[0020] また、負極は、上記した二次電池などの電気化学デバイスにおいて、電極反応時において電極反応物質を吸蔵放出する。電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなど

であると共に、アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。

[0021] <1-1. 構成>

図1は、負極の一例である負極10の構成を模式的に表している。図2は、図1に示した炭素繊維部1および被覆部2のそれぞれの断面構成を拡大している。ただし、図1では、負極10の一部だけを示していると共に、図2では、炭素繊維部1の長手方向と交差する炭素繊維部1および被覆部2のそれぞれの断面を示している。

[0022] この負極10は、図1に示したように、複数の炭素繊維部1および複数の被覆部2を含んでいると共に、複数の空隙10Gを有している。すなわち、負極10は、金属箔などの集電体（以下、「金属集電体」と呼称する。）を含んでいないため、いわゆる金属集電体レスの電極である。

[0023] [複数の炭素繊維部]

複数の炭素繊維部1は、図1に示したように、平均繊維径ADを有する複数の繊維部であり、その複数の炭素繊維部1のそれぞれは、図2に示したように、繊維径Dを有している。この複数の炭素繊維部1は、互いに連結されることにより、上記した複数の空隙10Gを有する3次元網目構造を形成している。

[0024] 図1では、図示内容を簡略化するために、複数の炭素繊維部1のそれぞれが直線状である場合を示している。しかしながら、複数の炭素繊維部1のそれぞれの状態（形状）は、特に限定されないため、直線状に限られず、湾曲状でもよいし、分岐状でもよいし、それらの2種類以上が混在した状態でもよい。

[0025] ここでは、複数の炭素繊維部1は、上記したように、3次元網目構造を形成するために互いに連結されており、より具体的には、互いにランダムに絡み合っている。なお、複数の炭素繊維部1は、高分子化合物などの炭化物（図示せず）を介して互いに結合されていてもよい。これにより、複数の炭素繊維部1は、複数の連結点を有しており、その連結点では、炭素繊維部1同

士が互いに電氣的に導通している。

[0026] 複数の炭素繊維部 1 のそれぞれは、炭素を構成元素として含んでいるため、いわゆる炭素含有材料を含んでいる。この炭素含有材料は、炭素を構成元素として含む材料の総称である。

[0027] 具体的には、複数の炭素繊維部 1 は、カーボンペーパーを含んでいる。複数の炭素繊維部 1 が互いに十分に連結されると共に、平均繊維径  $AD$  が十分に大きくなるため、十分な導電ネットワーク（3次元網目構造）が形成されるからである。

[0028] ただし、複数の炭素繊維部 1 は、上記した平均繊維径  $AD$  を有する複数の繊維状炭素材料が 3次元網目構造を形成するように加工された材料でもよい。この繊維状炭素材料の種類は、特に限定されないが、具体的には、気相成長炭素繊維（V G C F）、カーボンファイバー（C F）およびカーボンナノファイバー（C N F）などである。この他、繊維状炭素材料の種類は、カーボンナノチューブ（C N T）でもよい。このカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ（シングルウォールカーボンナノチューブ（S W C N T））でもよいし、二層カーボンナノチューブ（ダブルウォールカーボンナノチューブ（D W C N T））などの多層カーボンナノチューブ（マルチウォールカーボンナノチューブ（M W C N T））でもよい。

[0029] ここで、複数の炭素繊維部 1 の平均繊維径  $AD$ （ $nm$ ）に関しては、所定の条件が満たされている。この所定の条件の詳細に関しては、後述する。

[0030] [複数の被覆部]

複数の被覆部 2 のそれぞれは、図 1 に示したように、複数の炭素繊維部 1 のそれぞれの表面を被覆しており、図 2 に示したように、厚さ  $T 1$  を有している。

[0031] この被覆部 2 は、炭素繊維部 1 の表面の全体を被覆していてもよいし、その炭素繊維部 1 の表面の一部だけを被覆していてもよい。後者の場合には、複数の被覆部 2 が互いに離隔された複数の場所において炭素繊維部 1 の表面を被覆していてもよい。図 1 では、図示内容を簡略化するために、被覆部 2

が炭素繊維部1の表面の全体を被覆している場合を示している。

[0032] また、複数の被覆部2のそれぞれは、ケイ素を構成元素として含んでいるため、いわゆるケイ素含有材料を含んでいる。ケイ素は優れた電極反応物質の吸蔵放出能力を有しているため、高いエネルギー密度が得られるからである。

[0033] このケイ素含有材料は、ケイ素を構成元素として含む材料の総称である。このため、ケイ素含有材料は、ケイ素単体でもよいし、ケイ素合金でもよいし、ケイ素化合物でもよいし、それらの2種類以上の混合物でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を含む材料でもよい。ただし、ケイ素単体は、微量の不純物を含んでいてもよい。すなわち、ケイ素単体の純度は、100%でなくてもよい。この不純物は、ケイ素単体の製造工程において意図せずに含まれる不純物および大気中の酸素に起因して意図せずに形成される酸化物などである。ケイ素単体中における不純物の含有量は、できるだけ小さいことが好ましく、5重量%以下であることがより好ましい。

[0034] ケイ素合金は、ケイ素以外の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムなどの金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ケイ素化合物は、ケイ素以外の構成元素として、炭素および酸素などの非金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、ケイ素化合物は、ケイ素以外の構成元素として、さらに、ケイ素合金に関して説明した一連の金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

[0035] ケイ素合金の具体例は、 $Mg_2Si$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VSi_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ およびSiCなどである。ただし、ケイ素合金の組成（ケイ素と金属元素との混合比）は、任意に変更可能である。

[0036] ケイ素化合物の具体例は、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 、S

$i O_v$  ( $0 < v \leq 2$ ) および  $L i S i O$  などである。ただし、 $v$  の範囲は、例えば、 $0.2 < v < 1.4$  でもよい。

[0037] 中でも、ケイ素含有材料は、ケイ素単体であることが好ましい。より高いエネルギー密度が得られるからである。この場合において、複数の被覆部 2 のそれぞれにおけるケイ素の含有量、すなわちケイ素含有材料におけるケイ素の含有量（純度）は、特に限定されないが、中でも、80重量%以上であることが好ましく、80重量%~100重量%であることがより好ましい。著しく高いエネルギー密度が得られるからである。

[0038] なお、ここでは具体的に図示しないが、被覆部 2 の表面のうちの一部または全部は、さらに、被覆層により被覆されていてもよい。この被覆層は、炭素含有材料および金属材料などの導電性材料のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。負極 10 の導電性がより向上するからである。炭素含有材料に関する詳細は、上記した通りである。金属材料の種類は、特に限定されない。

[0039] この被覆層を形成する場合には、シランカップリング剤およびポリマー系材料などが用いられる。被覆層を用いて被覆部 2 の表面を十分に被覆可能にするためである。被覆層を用いて被覆部 2 の表面を十分に被覆することにより、ケイ素含有材料を含んでいる被覆部 2 の表面における電解液の分解反応が抑制される。

[0040] ここで、複数の炭素繊維部 1 の重量  $M1$  と複数の被覆部 2 の重量  $M2$  との和に対する複数の被覆部 2 の重量  $M2$  の割合である重量割合  $MA$ （重量%）に関しては、所定の条件が満たされており、その重量割合  $MA$  は、 $MA = [M2 / (M1 + M2)] \times 100$  という計算式に基づいて算出される。この所定の条件の詳細に関しては、後述する。

[0041] [空隙率]

上記したように、負極 10 は、複数の炭素繊維部 1 により形成された 3 次元網目構造を有しているため、複数の空隙 10G を有している。

[0042] ここで、複数の空隙 10G に基づいて決定される空隙率  $R$ （体積%）に関

しては、所定の条件が満たされている。この所定の条件の詳細に関しては、後述する。

[0043] [他の材料]

なお、負極10は、さらに、他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

[0044] 他の材料の種類は、特に限定されないが、具体的には、結着剤などである。複数の炭素繊維部1および複数の被覆部2のそれぞれが結着剤を介して互いに強固に連結されるため、強固な導電ネットワークが形成されるからである。

[0045] この結着剤は、高分子化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その高分子化合物の具体例は、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0046] <1-2. 構成条件>

負極10の構成に関しては、以下で説明するように、所定の条件が満たされている。

[0047] 図3は、負極10の他の構成を模式的に表している。ただし、図3では、図1とは異なり、負極10の全体を示している。

[0048] この負極10は、図3に示したように、略板状または略シートの構造を有しているため、厚さを有している。この厚さとは、図3中の上下方向（厚さ方向H）の寸法である。

[0049] ここで、負極10の構成を決定する3種類の物性値（平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率R）に着目した際、その3種類の物性値に関しては所定の条件が満たされている。具体的には、厚さ方向Hにおいて下側部10X（第1部分）と上側部10Y（第2部分）とに負極10が二等分された際、平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのうちの1つまたは2つ以上は、その下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに異なっている。図3では、下側部10Xと上側部10Yとを互いに区別しやすくするため

に、その下側部10Xと上側部10Yとの境界に破線を示している。

[0050] すなわち、下側部10Xと上側部10Yの間では、平均繊維径ADが互いに異なってもよい。または、下側部10Xと上側部10Yの間では、重量割合MAが互いに異なってもよい。または、下側部10Xと上側部10Yの間では、空隙率Rが互いに異なってもよい。もちろん、下側部10Xと上側部10Yの間では、平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのうちの任意の2種類以上が互いに異なってもよいし、平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rの全てが互いに異なってもよい。

[0051] 下側部10Xと上側部10Yの間において平均繊維径ADが互いに異なっている場合において、その平均繊維径ADの変化傾向は、特に限定されない。このため、平均繊維径ADは、厚さ方向Hにおいて断続的に変化していてもよいし、その厚さ方向Hにおいて連続的に変化していてもよい。

[0052] ここで平均繊維径ADの変化傾向に関して説明したことは、重量割合MAの変化傾向および空隙率Rの変化傾向のそれぞれに関しても同様である。

[0053] すなわち、下側部10Xと上側部10Yの間において重量割合MAが互いに異なっている場合において、その重量割合MAは、厚さ方向Hにおいて断続的に変化していてもよいし、その厚さ方向Hにおいて連続的に変化していてもよい。

[0054] また、下側部10Xと上側部10Yの間において空隙率Rが互いに異なっている場合において、その空隙率Rは、厚さ方向Hにおいて断続的に変化していてもよいし、その厚さ方向Hにおいて連続的に変化していてもよい。

[0055] なお、下側部10Xおよび上側部10Yは、互いに別体化されていてもよいし、互いに一体化されていてもよい。下側部10Xおよび上側部10Yが互いに別体化されている場合には、負極10は2層構造を有しているため、下側部10Xと上側部10Yとの境界には物理的（現実的）な界面が存在する。これに対して、下側部10Xおよび上側部10Yが互いに一体化されている場合には、負極10は単層構造を有しているため、下側部10Xと上側

部10Yとの境界には物理的な界面が存在しない。

[0056] [平均繊維径AD]

ここで、平均繊維径ADに関する詳細は、以下で説明する通りである。

[0057] (平均繊維径ADX, ADYの定義)

複数の炭素繊維部1は、上記したように、平均繊維径ADを有していると共に、負極10は、図3に示したように、下側部10Xおよび上側部10Yを含んでいる。これにより、下側部10Xにおける複数の炭素繊維部1は、平均繊維径ADXを有していると共に、上側部10Yにおける複数の炭素繊維部1は、平均繊維径ADYを有しているため、その平均繊維径ADX, ADYは、互いに異なっている。

[0058] 平均繊維径ADX, ADYが互いに異なっているのは、電極反応時において複数の空隙10Gを経由して電極反応物質が移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が円滑に進行しやすくなるからである。この場合には、特に、電極反応時の電流値が増加しても、電極反応物質が円滑に移動しやすくなる。

[0059] (平均繊維径ADX, ADYの算出手順)

平均繊維径ADXを算出する手順は、以下で説明する通りである。最初に、負極10を回収したのち、炭酸ジメチルなどの洗浄用溶媒を用いて負極10を洗浄する。なお、負極10を備えた二次電池を取得した場合には、その二次電池を解体することにより、負極10を回収する。続いて、イオンミリング装置などを用いて負極10を切断することにより、その負極10の断面を露出させる。

[0060] 続いて、走査型電子顕微鏡(SEM)または透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて下側部10Xの断面を観察することにより、その断面の観察結果(観察画像)を取得する。これにより、観察画像中において複数の炭素繊維部1を識別可能になる。加速電圧および倍率などの観察条件は、任意に設定可能である。

[0061] 続いて、任意の50個の炭素繊維部1を選択したのち、その50個の炭素

繊維部 1 のそれぞれの繊維径  $D$  を測定する。最後に、50 個の繊維径  $D$  の平均値を算出することにより、平均繊維径  $ADX$  とする。

[0062] なお、平均繊維径  $ADY$  を算出する手順は、下側部 10X の断面の代わりに上側部 10Y の断面を観察することを除いて、上記した平均繊維径  $ADX$  を算出する手順と同様である。

[0063] (平均繊維径  $ADX$ ,  $ADY$  の大小関係の定義)

平均繊維径  $ADX$  は、平均繊維径  $ADY$  より大きくなっていてもよいし、その平均繊維径  $ADY$  より小さくなっていてもよい。

[0064] ここで、平均繊維径  $ADX$  が平均繊維径  $ADY$  より大きくなっている場合の定義は、以下で説明する通りである。

[0065] 平均繊維径  $ADX$  が平均繊維径  $ADY$  より大きくなっているとは、10 個の平均繊維径  $ADX$  および 10 個の平均繊維径  $ADY$  のそれぞれを算出した際に、その 10 個の平均繊維径  $ADX$  のいずれもが 10 個の平均繊維径  $ADY$  のそれぞれより大きくなっていることを意味している。これにより、10 個の平均繊維径  $ADX$  のうちの最小値は、10 個の平均繊維径  $ADY$  のうちの最大値より大きくなっている。逆に言えば、10 個の平均繊維径  $ADX$  のうちの任意の 1 個の平均繊維径  $ADX$  が 10 個の平均繊維径  $ADY$  のうちの任意の 1 個の平均繊維径  $ADY$  より小さくなっている場合には、その平均繊維径  $ADX$  が平均繊維径  $ADY$  より大きくなっていることにはならない。

[0066] 10 個の平均繊維径  $ADX$  のいずれもが 10 個の平均繊維径  $ADY$  のそれぞれより大きくなっている場合において、その平均繊維径  $ADX$  が平均繊維径  $ADY$  より大きくなっていることにしているのは、負極 10 の製造上の要因などに起因して平均繊維径  $ADX$  が偶発的に平均繊維径  $ADY$  より大きくなる構成を積極的に排除するためである。

[0067] すなわち、下側部 10X のうちの任意の場所において算出された平均繊維径  $ADX$  が上側部 10Y のうちの任意の場所において算出された平均繊維径  $ADY$  より大きくなっていたとしても、その下側部 10X のうちの他の場所において算出された平均繊維径  $ADX$  が上側部 10Y のうちの他の場所にお

いて算出された平均繊維径ADYより小さくなっている場合には、その平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより大きくなっていることにはならない。

[0068] これに対して、下側部10Xのうちのどこの場所において平均繊維径ADXを算出しても、その平均繊維径ADXが上側部10Yのうちのどこの場所において算出された平均繊維径ADYより大きくなっている場合には、その平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより大きくなっていることになる。

[0069] なお、平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより小さくなっている場合の定義は、大小関係が逆になることを除いて、上記した平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより大きくなっている場合の定義と同様である。

[0070] すなわち、平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより小さくなっているとは、10個の平均繊維径ADXおよび10個の平均繊維径ADYのそれぞれを算出した際に、その10個の平均繊維径ADXのいずれもが10個の平均繊維径ADYのそれぞれより小さくなっていることを意味している。これにより、10個の平均繊維径ADXのうちの最大値は、10個の平均繊維径ADYのうちの最小値より小さくなっている。

[0071] 10個の平均繊維径ADXのいずれもが10個の平均繊維径ADYのそれぞれより小さくなっている場合において、その平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより小さくなっていることにしているのは、負極10の製造上の要因などに起因して平均繊維径ADXが偶発的に平均繊維径ADYより小さくなる構成を積極的に排除するためである。

[0072] (平均繊維径ADX, ADYの好適な大小関係)

後述するように、負極10が正極およびセパレータと共に二次電池に用いられる場合には、その負極10と正極との間にセパレータが配置されるため、その負極10および正極がセパレータを介して対向する。

[0073] この場合には、厚さ方向Hにおいて下側部10Xと上側部10Yとに負極10が二等分されることは、正極および負極10がセパレータを介して対向する方向において負極10が二等分されることになる。これにより、負極10では、下側部10Xがセパレータに近い側に位置すると共に、上側部10

Yがセパレータから遠い側に位置することになる。

[0074] 中でも、平均繊維径ADは上側部10Yより下側部10Xにおいて小さくなっているため、平均繊維径ADXは平均繊維径ADYより小さくなっていることが好ましい。電極反応物質がより移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応がより円滑に進行しやすくなるからである。

[0075] 平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより小さくなっていれば、その平均繊維径ADYに対する平均繊維径ADXの倍率(=ADX/ADY)は、特に限定されないが、中でも、平均繊維径ADXは、平均繊維径ADYの0.0003倍~0.5倍であることが好ましい。平均繊維径ADX, ADYの差異が十分に大きくなるため、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなるからである。

[0076] (平均繊維径AD, ADX, ADYの好適な範囲)

負極10の全体の平均繊維径ADは、特に限定されないが、中でも、10nm~12000nmであることが好ましい。負極10の主要部である複数の炭素繊維部1において、繊維径Dが十分に大きくなるからである。これにより、負極10の内部において十分な導電ネットワーク(3次元網目構造)が形成されるため、その負極10の導電性が向上する。

[0077] なお、平均繊維径ADX, ADYが互いに異なっていれば、その平均繊維径ADX, ADYのそれぞれは、特に限定されない。中でも、平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより小さくなっている場合には、その平均繊維径ADXは5nm~8000nmであることが好ましいと共に、その平均繊維径ADYは100nm~16000nmであることが好ましい。平均繊維径ADX, ADYの差異が十分に大きくなるため、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなる。

[0078] [重量割合MA]

また、重量割合MAに関する詳細は、以下で説明する通りである。

[0079] [重量割合MAX, MAYの定義]

負極10は、上記したように、重量割合MAを有していると共に、図3に示したように、下側部10Xおよび上側部10Yを有している。これにより、下側部10Xは、重量割合MAXを有していると共に、上側部10Yは、重量割合MAYを有しているため、その重量割合MAX, MAYは、互いに異なっている。

[0080] 重量割合MAX, MAYが互いに異なっているのは、電極反応時において、炭素成分（複数の炭素繊維部1）により負極10の膨張収縮が抑制されながら、ケイ素成分（複数の被覆部2）において電極反応物質が吸蔵放出されやすくなるからである。

[0081] (重量割合MAX, MAYの算出手順)

重量割合MAXを算出する手順は、以下で説明する通りである。最初に、負極10を回収したのち、炭酸ジメチルなどの洗浄用溶媒を用いて負極10を洗浄する。続いて、負極10から下側部10Xをサンプリングすることにより、分析用の試料を取得する。続いて、熱重量示差熱分析法（TG-DTA）を用いて試料を分析することにより、重量M1, M2を求める。なお、試料を分析するためには、任意のTG-DTA装置を使用可能である。

[0082] この下側部10Xの分析では、加熱温度を約450℃まで上昇させた際の重量減少分が電解液および結着剤などの重量になると共に、加熱温度を約450℃～約1350℃まで上昇させた際の重量減少分が炭素成分（複数の炭素繊維部1）の重量（重量M1）になる。これにより、残留成分の重量がケイ素成分（複数の被覆部2）の重量（重量M2）になる。

[0083] なお、上記した電解液などに起因する重量減少分が検出される温度（＝約450℃）は、結着剤の種類に応じて変動する場合がある。具体的には、結着剤がポリフッ化ビニリデンである場合には、DTAの微分曲線の極小値を消失温度とすると、その消失温度は約460℃になる。

[0084] 最後に、重量M1, M2を用いて、上記した計算式に基づいて重量割合MAXを算出する。

[0085] なお、重量割合MAXを算出する手順は、下側部10Xの代わりに上側部10Yを分析することを除いて、上記した重量割合MAXを算出する手順と同様である。

[0086] (重量割合MAX, MAYの大小関係の定義)

重量割合MAXは、重量割合MAYより大きくなっていてもよいし、その重量割合MAYより小さくなっていてもよい。この重量割合MAX, MAYの大小関係の定義は、上記した平均繊維径ADX, ADYの大小関係の定義と同様である。

[0087] 具体的には、重量割合MAXが重量割合MAYより大きくなっているとは、10個の重量割合MAXおよび10個の重量割合MAYのそれぞれを算出した際に、その10個の重量割合MAXのいずれもが10個の重量割合MAYのそれぞれより大きくなっていることを意味している。これにより、10個の重量割合MAXのうちの最小値は、10個の重量割合MAYのうちの最大値より大きくなっている。

[0088] 10個の重量割合MAXのいずれもが10個の重量割合MAYのそれぞれより大きくなっている場合において、その重量割合MAXが重量割合MAYより大きくなっていることにしているのは、負極10の製造上の要因などに起因して重量割合MAXが偶発的に重量割合MAYより大きくなる構成を積極的に排除するためである。

[0089] なお、重量割合MAXが重量割合MAYより小さくなっている場合の定義は、大小関係が逆になることを除いて、上記した重量割合MAXが重量割合MAYより大きくなっている場合の定義と同様である。

[0090] すなわち、重量割合MAXが重量割合MAYより小さくなっているとは、10個の重量割合MAXおよび10個の重量割合MAYのそれぞれを算出した際に、その10個の重量割合MAXのいずれもが10個の重量割合MAYのそれぞれより小さくなっていることを意味している。これにより、10個の重量割合MAXのうちの最大値は、10個の重量割合MAYのうちの最小値より小さくなっている。

[0091] 10個の重量割合MAXのいずれもが10個の重量割合MAYのそれぞれより小さくなっている場合において、その重量割合MAXが重量割合MAYより小さくなっていることにしているのは、負極10の製造上の要因などに起因して重量割合MAXが偶発的に重量割合MAYより小さくなる構成を積極的に排除するためである。

[0092] (重量割合MAX, MAYの好適な大小関係)

上記したように、二次電池において負極10および正極がセパレータを介して対向している場合には、中でも、重量割合MAは上側部10Yより下側部10Xにおいて大きくなっているため、重量割合MAXは重量割合MAYより大きくなっていることが好ましい。負極10の膨張収縮がより抑制されながら、電極反応物質がより吸蔵放出されやすくなるからである。

[0093] 重量割合MAXが重量割合MAYより大きくなっていれば、その重量割合MAYに対する重量割合MAXの倍率(=MAX/MAY)は、特に限定されないが、中でも、重量割合MAXは、重量割合MAYの1.04倍~4.65倍であることが好ましい。重量割合MAX, MAYの差異が十分大きくなるため、負極10の膨張収縮が十分に抑制されながら、電極反応物質が十分に吸蔵放出されやすくなるからである。

[0094] (重量割合MA, MAX, MAの好適な範囲)

負極10の全体の重量割合MAは、特に限定されないが、中でも、40重量%~80重量%であることが好ましい。負極10の膨張収縮が十分に抑制されながら、電極反応物質が十分に吸蔵放出されやすくなるからである。

[0095] なお、重量割合MAX, MAYが互いに異なっていれば、その重量割合MAX, MAYのそれぞれは、特に限定されない。中でも、重量割合MAXが重量割合MAYより大きくなっている場合には、その重量割合MAXは42重量%~88重量%であることが好ましいと共に、その重量割合MAYは12重量%~78重量%であることが好ましい。重量割合MAX, MYの差異が十分大きくなるため、負極10の膨張収縮が十分に抑制されながら、電極反応物質が十分に吸蔵放出されやすくなるからである。

## [0096] [空隙率 R]

空隙率 R に関する詳細は、以下で説明する通りである。

## [0097] [空隙率 R]

負極 10 は、上記したように、空隙率 R を有していると共に、図 3 に示したように、下側部 10X および上側部 10Y を有している。これにより、下側部 10X は、空隙率  $R_X$  を有していると共に、上側部 10Y は、空隙率  $R_Y$  を有しているため、その空隙率  $R_X$ ,  $R_Y$  は、互いに異なっている。

[0098] 空隙率  $R_X$ ,  $R_Y$  が互いに異なっているのは、電極反応時において複数の空隙 10G の分布を利用して電極反応物質が移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が円滑に進行しやすくなるからである。この場合には、特に、電極反応時の電流値が増加しても、電極反応物質が円滑に移動しやすくなる。

[0099] (空隙率  $R_X$ ,  $R_Y$  の算出手順)

空隙率  $R_X$  を算出する手順は、以下で説明する通りである。上記した平均繊維径  $AD_X$  を算出する場合と同様の手順により、負極 10 を回収および洗浄したのち、集束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) を用いて下側部 10X の 3次元画像を取得することにより、画像解析処理を用いて 3次元画像に基づいて空隙率  $R_X$  を算出する。この画像解析処理では、Math2Market GmbH 社製の革新的材料開発総合パッケージソフトウェア Geodict などを使用可能である。

[0100] なお、空隙率  $R_Y$  を算出する手順は、下側部 10X の代わりに上側部 10Y の 3次元画像を取得することを除いて、上記した空隙率  $R_Y$  を算出する手順と同様である。

[0101] (空隙率  $R_X$ ,  $R_Y$  の大小関係の定義)

空隙率  $R_X$  は、空隙率  $R_Y$  より大きくなっていてもよいし、その空隙率  $R_Y$  より小さくなっていてもよい。この空隙率  $R_X$ ,  $R_Y$  の大小関係の定義は、上記した平均繊維径  $AD_X$ ,  $AD_Y$  の大小関係の定義と同様である。

[0102] 具体的には、空隙率  $R_X$  が空隙率  $R_Y$  より大きくなっているとは、10個

の空隙率 $R_X$ および10個の空隙率 $R_Y$ のそれぞれを算出した際に、その10個の空隙率 $R_X$ のいずれもが10個の空隙率 $R_Y$ のそれぞれより大きくなっていることを意味している。これにより、10個の空隙率 $R_X$ のうちの最小値は、10個の空隙率 $R_Y$ のうちの最大値より大きくなっている。

[0103] 10個の空隙率 $R_X$ のいずれもが10個の空隙率 $R_Y$ のそれぞれより大きくなっている場合において、その空隙率 $R$ が空隙率 $R_Y$ より大きくなっていることにしているのは、負極10の製造上の要因などに起因して空隙率 $R_X$ が偶発的に空隙率 $R_Y$ より大きくなる構成を積極的に排除するためである。

[0104] なお、空隙率 $R_X$ が空隙率 $R_Y$ より小さくなっている場合の定義は、大小関係が逆になることを除いて、上記した空隙率 $R_X$ が空隙率 $R_Y$ より大きくなっている場合の定義と同様である。

[0105] すなわち、空隙率 $R_X$ が空隙率 $R_Y$ より小さくなっているとは、10個の空隙率 $R_X$ および10個の空隙率 $R_Y$ のそれぞれを算出した際に、その10個の空隙率 $R_X$ のいずれもが10個の空隙率 $R_Y$ のそれぞれより小さくなっていることを意味している。これにより、10個の空隙率 $R_X$ のうちの最大値は、10個の空隙率 $R_Y$ のうちの最小値より小さくなっている。

[0106] 10個の空隙率 $R_X$ のいずれもが10個の空隙率 $R_Y$ のそれぞれより小さくなっている場合において、その空隙率 $R_X$ が空隙率 $R_Y$ より小さくなっていることにしているのは、負極10の製造上の要因などに起因して空隙率 $R_X$ が偶発的に空隙率 $R_Y$ より小さくなる構成を積極的に排除するためである。

[0107] (空隙率 $R_X$ ,  $R_Y$ の好適な大小関係)

上記したように、二次電池において負極10および正極がセパレータを介して対向している場合には、中でも、空隙率 $R$ は下側部10 $X$ より上側部10 $Y$ において大きくなっているため、空隙率 $R_Y$ は空隙率 $R_X$ より大きくなっていることが好ましい。電極反応物質がより移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応がより円滑に進行しやすくなるからである。

[0108] 空隙率 $R_Y$ が空隙率 $R_X$ より大きくなっていけば、その空隙率 $R_X$ に対する空隙率 $R_Y$ の倍率（ $=R_Y/R_X$ ）は、特に限定されないが、中でも、空隙率 $R_Y$ は、空隙率 $R_X$ の1.1倍～4.5倍であることが好ましい。空隙率 $R_X$ 、 $R_Y$ の差異が十分に大きくなるため、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなるからである。

[0109] （空隙率 $R$ 、 $R_X$ 、 $R_Y$ の好適な範囲）

負極10の全体の空隙率 $R$ は、特に限定されないが、中でも、40体積%～70体積%であることが好ましい。電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなるからである。

[0110] なお、空隙率 $R_X$ 、 $R_Y$ が互いに異なっていれば、その空隙率 $R_X$ 、 $R_Y$ のそれぞれは、特に限定されない。中でも、空隙率 $R_Y$ が空隙率 $R_X$ より大きくなっている場合には、その空隙率 $R_X$ は20体積%～67体積%であることが好ましいと共に、その空隙率 $R_Y$ は42体積%～90体積%であることが好ましい。空隙率 $R_X$ 、 $R_Y$ の差異が十分に大きくなるため、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなるからである。

[0111] [他の物性値]

上記したように、下側部10Xと上側部10Yの間では、平均繊維径 $A_D$ 、重量割合 $M_A$ および空隙率 $R$ のうちの1つまたは2つ以上が互いに異なっている。この他、ここでは詳細に説明しないが、下側部10Xと上側部10Yの間では、平均繊維長および平均湾曲度のうちの一方または双方が互いに異なってもよい。

[0112] 平均繊維長は、複数の炭素繊維部1のそれぞれの繊維長の平均値であると共に、平均湾曲度は、複数の炭素繊維部1のそれぞれの湾曲度の平均値である。

[0113] [平均厚さ $A_{T1}$ ]

なお、複数の被覆部2の平均厚さAT1は、特に限定されないが、中でも、1nm～3000nmであることが好ましい。被覆部2による炭素繊維部1の表面の被覆量が十分に大きくなるため、負極10の導電性が担保されながら、その負極10において十分なエネルギー密度が得られるからである。

[0114] 平均厚さAT1を算出する手順は、以下で説明する通りである。最初に、上記した平均繊維径ADXを算出する場合と同様の手順により、負極10の断面の観察結果（観察画像）を取得する。続いて、任意の20個の被覆部2を選択したのち、その20個の被覆部2のそれぞれの厚さT1を測定する。なお、1個の被覆部2において場所に応じて厚さT1が異なる場合には、その厚さT1の最大値を選択する。最後に、20個の厚さT1の平均値を算出することにより、平均厚さAT1とする。

[0115] <1-3. 製造方法>

この負極10は、以下で説明する手順により製造される。

[0116] [断続的変化に関する製造方法]

厚さ方向Hにおいて平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのそれぞれを断続的に変化させる場合の製造手順は、以下で説明する通りである。ここでは、下側部10Xと上側部10Yとの間において平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのそれぞれを互いに異ならせる場合に関して説明する。

[0117] (2種類の複数の繊維状炭素材料の準備工程)

最初に、下側部10Xの形成材料である複数の繊維状炭素材料（平均繊維径ADX）を準備する。この複数の繊維状炭素材料に関する詳細は、上記した通りである。

[0118] 続いて、気相法を用いて、複数の繊維状炭素材料のそれぞれの表面にケイ素含有材料を堆積させる。この気相法の種類は、特に限定されないが、具体的には、真空蒸着法、化学気相蒸着法（CVD）およびスパッタリング法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。これにより、複数の繊維状炭素材料のそれぞれの表面に被覆部2が形成されるため、その複数の繊維

維状炭素材料のそれぞれの表面が被覆部 2 により被覆される（重量割合 M A X）。

[0119] 続いて、上側部 1 0 Y の形成材料である複数の繊維状炭素材料（平均繊維径 A D Y）を準備する。

[0120] 続いて、同様の手順により、複数の繊維状炭素材料のそれぞれの表面にケイ素含有材料を堆積させることにより、その複数の繊維状炭素材料のそれぞれの表面に被覆部 2 を形成する（重量割合 M A Y）。

[0121] これにより、下側部 1 0 X および上側部 1 0 Y を形成するために用いられる 2 種類の複数の繊維状炭素材料が得られる。

[0122] （負極の組み立て工程）

続いて、多層抄き合わせ装置を用いて、被覆部 2 が形成されている複数の繊維状炭素材料（平均繊維径 A D X，重量割合 M A X）と、被覆部 2 が形成されている複数の繊維状炭素材料（平均繊維径 A D Y，重量割合 M A Y）とを互いに抄き込む。

[0123] この場合には、前者の複数の繊維状炭素材料により、複数の空隙 1 0 G を有する 3 次元網目構造が形成されるため、複数の炭素繊維部 1 および複数の被覆部 2 を含む下側部 1 0 X（空隙率 R X）が形成される。また、後者の複数の繊維状炭素材料により、複数の空隙 1 0 G を有する 3 次元網目構造が形成されるため、複数の炭素繊維部 1 および複数の被覆部 2 を含む上側部 1 0 Y（空隙率 R Y）が形成される。これにより、下側部 1 0 X および上側部 1 0 Y が互いに積層されると共に、その下側部 1 0 X および上側部 1 0 Y が互いに連結される。

[0124] よって、負極 1 0 が組み立てられる。この負極 1 0 は、互いに物理的に別体化されている下側部 1 0 X および上側部 1 0 Y を含んでいるため、2 層構造を有している。

[0125] （負極の焼成など）

最後に、必要に応じて、プレス機などを用いて負極 1 0 をプレスしたのち、その負極 1 0 を焼成する。この場合には、プレス圧を変更することにより

、空隙率  $R_X$ 、 $R_Y$  のそれぞれを調整可能である。焼成温度は、任意に設定可能である。

[0126] これにより、複数の炭素繊維部 1 および複数の被覆部 2 を含むと共に複数の空隙 10G を有する負極 10 が完成する。この場合には、平均繊維径  $AD_X$ 、 $AD_Y$ 、重量割合  $MA_X$ 、 $MA_Y$  および空隙率  $R_X$ 、 $R_Y$  のそれぞれに応じて、平均繊維径  $AD$ 、重量割合  $MA$  および空隙率  $R$  のそれぞれを調整可能である。

[0127] [連続的变化に関する製造方法]

厚さ方向  $H$  において平均繊維径  $AD$ 、重量割合  $MA$  および空隙率  $R$  のそれぞれを連続的に変化させる場合の製造手順は、以下で説明する通りである。ここでは、下側部 10X と上側部 10Y との間において重量割合  $MA$  および空隙率  $R$  のそれぞれを互いに異ならせる場合に関して説明する。

[0128] (複数の炭素繊維部の準備工程)

最初に、上記したように、複数の炭素繊維部 1 であるカーボンペーパーを準備する。

[0129] (複数の被覆部の形成工程)

続いて、溶媒中にケイ素含有材料の粉末を投入する。これにより、溶媒中においてケイ素含有材料の粉末が分散されるため、分散液が調整される。この溶媒は、水性溶媒でもよいし、非水溶媒（有機溶剤）でもよい。この場合には、溶媒中に結着剤を添加してもよい。この結着剤に関する詳細は、上記した通りである。

[0130] 続いて、複数の炭素繊維部 1 に分散液を塗布したのち、その分散液を乾燥させる。これにより、ケイ素含有材料の粉末を含む分散液が複数の炭素繊維部 1 の内部に含浸されるため、そのケイ素含有材料の粉末が複数の炭素繊維部 1 のそれぞれの表面に定着する。よって、複数の炭素繊維部 1 のそれぞれの表面がケイ素含有材料の粉末により被覆されるため、複数の被覆部 2 が形成される。ただし、複数の炭素繊維部 1 に分散液を塗布する代わりに、その分散液中に複数の炭素繊維部 1 を浸漬させてもよい。

- [0131] この場合には、複数の炭素繊維部1の内部に分散液が含浸される際に、その含浸に要する距離（深さ）が大きくなるほど分散液の含浸量が減少するため、その複数の炭素繊維部1のそれぞれの表面に対するケイ素含有材料の粉末の定着量が減少する。
- [0132] これにより、厚さ方向Hにおいて平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのそれぞれが連続的に変化するため、下側部10Xおよび上側部10Yを含む負極10が組み立てられる。この負極10は、互いに物理的に一体化されている下側部10Xおよび上側部10Yを含んでいるため、単層構造を有している。ただし、平均繊維径ADX、重量割合MAXおよび空隙率RXのそれぞれは、平均繊維径ADY、重量割合MAYおよび空隙率RYのそれぞれとは互いに異なっている。
- [0133] この場合には、分散液の濃度、含浸速度および乾燥条件などを変更することにより、重量割合MAX、MAYのそれぞれを調整可能である。初期の空隙率Rと共に、分散液の濃度、含浸速度および乾燥条件などを変更することにより、空隙率RX、RYのそれぞれを調整可能である。
- [0134] なお、複数の炭素繊維部1の内部に分散液を含浸させる際に、吸引装置などを用いて、その複数の炭素繊維部1の内部に分散液が含浸される側とは反対側から分散液を吸引してもよい。これにより、複数の炭素繊維部1の内部に分散液が含浸されやすくなるため、複数の被覆部2が形成されやすくなる。この場合には、吸引条件などを変更することにより、重量割合MAX、MAYのそれぞれを調整可能である。
- [0135] （負極10の焼成など）  
最後に、必要に応じて、プレス機などを用いて負極10をプレスしたのち、その負極10を焼成する。この場合には、プレス圧を変更することにより、空隙率RX、RYのそれぞれを調整可能である。焼成温度は、任意に設定可能である。
- [0136] これにより、複数の炭素繊維部1および複数の被覆部2を含むと共に複数の空隙10Gを有する負極10が完成する。この場合には、平均繊維径AD

X, ADY、重量割合MAX, MAYおよび空隙率RX, RYのそれぞれに応じて、平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのそれぞれを調整可能である。

[0137] <1-4. 作用および効果>

この負極10によれば、上記した複数の炭素繊維部1および複数の被覆部2を含んでいると共に複数の空隙10Gを有しており、平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのうちの1つまたは2つ以上が下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに異なっている。

[0138] この場合には、上記したように、下側部10Xの物性と上側部10Yの物性との差異を利用して、以下で説明する一連の作用が得られる。

[0139] 第1に、負極10の内部において、導電性の炭素含有材料を含んでいる複数の炭素繊維部1により導電ネットワーク（3次元網目構造）が形成されるため、導電性が向上する。

[0140] 第2に、複数の被覆部2のそれぞれが電極反応物質の吸蔵放出性に優れたケイ素含有材料を含んでいるため、高いエネルギー密度が得られる。

[0141] 第3に、互いに異なる内径を有する複数の空隙10Gが負極10の内部に形成されるため、電極反応時において複数の空隙10Gを経由して電極反応物質が移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が円滑に進行しやすくなる。この場合には、特に、二次電池においてセパレータから遠い側に位置する上側部10Yでは電極反応物質の移動速度は律速になりやすいが、電極反応時の電流値が増加しても電極反応物質が円滑に移動しやすくなる。

[0142] 第4に、不連続なサイズの内径を有する複数の空隙10Gが負極10の内部に分布するため、電極反応時において電極反応物質がより移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応がより円滑に進行しやすくなる。

[0143] これらのことから、高いエネルギー密度が得られながら、電極反応時において電極反応物質が著しく移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返され

ても電極反応が著しく円滑に進行しやすくなる。よって、負極10を用いた二次電池において、優れた初回容量特性、優れた負荷特性および優れたサイクル特性を得ることができる。

[0144] なお、上記した負極10では、金属集電体が不要であるため、その金属集電体を用いる場合と比較して、軽量化を図ることができると共に、重量エネルギー密度 ( $Wh/kg$ ) を増加させることもできる。

[0145] 特に、平均繊維径  $ADX$  が平均繊維径  $ADY$  より小さくなっていけば、二次電池においてセパレータに近い側に位置する下側部10Xにおいて、相対的に小さい繊維径  $AD$  を有する複数の炭素繊維部1が被覆部2 (ケイ素含有材料) の近傍に配置されやすくなるため、電極反応時における負極10の内部では電子コンタクトの不良が解消されやすくなる。これにより、電極反応物質がより移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応がより円滑に進行しやすくなるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、平均繊維径  $ADY$  が平均繊維径  $ADX$  の  $0.0003$  倍~ $0.5$  倍であれば、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0146] また、重量割合  $MAX$  が重量割合  $MAX$  より大きくなっていけば、負極10の膨張収縮がより抑制されながら、電極反応物質がより吸蔵放出されやすくなるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、重量割合  $MAX$  が重量割合  $MAX$  の  $1.04$  倍~ $4.65$  倍であれば、負極10の膨張収縮が十分に抑制されながら、電極反応物質が十分に吸蔵放出されやすくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0147] また、空隙率  $RY$  が空隙率  $RX$  より大きくなっていけば、電極反応物質がより移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応がより円滑に進行しやすくなるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、空隙率  $RY$  が空隙率  $RX$  の  $1.1$  倍~ $4.5$  倍であれば、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に、電極反応が繰り返されても電極反応が十

分に進行しやすくなるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0148] また、負極10全体の平均繊維径ADが10nm~12000nmであり、負極10全体の重量割合MAが40重量%~80重量%であり、負極10全体の空隙率Rが40体積%~70体積%であれば、負極10の膨張収縮が十分に抑制されながら、電極反応物質が十分に移動しやすくなると共に電極反応が繰り返されても電極反応が十分に進行しやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

[0149] また、複数の被覆部2（ケイ素含有材料）のそれぞれにおけるケイ素の含有量が80重量%以上であれば、導電性が担保されながら著しく高いエネルギー密度が得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0150] <2. 二次電池>

次に、本技術の一実施形態の二次電池、より具体的には上記した負極10を用いた二次電池の一例に関して説明する。

[0151] ここで説明する二次電池は、上記したように、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極、負極およびセパレータと共に、液状の電解質である電解液を備えている。電極反応物質の種類は、上記したように、特に限定されない。

[0152] 以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池である。このリチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

[0153] この場合には、負極の充電容量が正極の放電容量より大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量より大きくなるように設定されている。充電途中において負極の表面に電極反応物質が析出することを防止するためである。

[0154] <2-1. 構成>

図4は、二次電池の斜視構成を表している。図5は、図4に示した電池素子30の断面構成を拡大している。ただし、図4では、外装フィルム20と

電池素子 30 とが互いに分離された状態を示していると共に、図 5 では、電池素子 30 の一部だけを示している。以下では、随時、既に説明した図 1 ～ 図 3 を参照すると共に、既に説明した負極 10 の構成要素を引用する。

[0155] この二次電池は、図 4 および図 5 に示したように、外装フィルム 20 と、電池素子 30 と、正極リード 41 と、負極リード 42 と、封止フィルム 51, 52 とを備えている。ここで説明する二次電池は、可撓性（または柔軟性）を有する外装フィルム 20 を用いたラミネートフィルム型の二次電池である。

[0156] [外装フィルム]

外装フィルム 20 は、図 4 に示したように、電池素子 30 を収納する可撓性の外装部材であり、その電池素子 30 が内部に収納された状態において封止された袋状の構造を有している。このため、外装フィルム 20 は、後述する正極 31 および負極 32 と共に電解液を収納している。

[0157] ここでは、外装フィルム 20 は、1 枚のフィルム状の部材であり、折り畳み方向 F に折り畳まれている。この外装フィルム 20 には、電池素子 30 を収容するための窪み部 20U（いわゆる深絞り部）が設けられている。

[0158] 具体的には、外装フィルム 20 は、融着層、金属層および表面保護層が内側からこの順に積層された 3 層のラミネートフィルムであり、その外装フィルム 20 が折り畳まれた状態において、互いに対向する融着層のうちの外周縁部同士が互いに融着されている。融着層は、ポリプロピレンなどの高分子化合物を含んでいる。金属層は、アルミニウムなどの金属材料を含んでいる。表面保護層は、ナイロンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0159] ただし、外装フィルム 20 の構成（層数）は、特に、限定されないため、1 層または 2 層でもよいし、4 層以上でもよい。

[0160] [電池素子]

電池素子 30 は、図 4 および図 5 に示したように、正極 31、負極 32、セパレータ 33 および電解液（図示せず）を含んでいる発電素子であり、外装フィルム 20 の内部に収納されている。

- [0161] この電池素子30は、いわゆる積層電極体であるため、正極31および負極32は、セパレータ33を介して互いに積層されている。正極31、負極32およびセパレータ33のそれぞれの積層数は、特に限定されない。ここでは、複数の正極31および複数の負極32がセパレータ33を介して交互に積層されている。
- [0162] (正極)  
正極31は、図5に示したように、正極集電体31Aおよび正極活物質層31Bを含んでいる。
- [0163] 正極集電体31Aは、正極活物質層31Bが設けられる一对の面を有している。この正極集電体31Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料の具体例は、アルミニウムなどである。
- [0164] なお、正極集電体31Aは、図4に示したように、正極活物質層31Bが設けられていない突出部31ATを含んでおり、複数の突出部31ATは、1本のリード状となるように互いに接合されている。ここでは、突出部31ATは、その突出部31AT以外の部分と一体化されている。ただし、突出部31ATは、その突出部31AT以外の部分と別体化されているため、その突出部31AT以外の部分に接合されていてもよい。
- [0165] 正極活物質層31Bは、リチウムを吸蔵放出可能である正極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層31Bは、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。
- [0166] ここでは、正極活物質層31Bは、正極集電体31Aの両面に設けられている。ただし、正極活物質層31Bは、正極31が負極32に対向する側において正極集電体31Aの片面だけに設けられていてもよい。正極活物質層31Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。
- [0167] 正極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム含有化合物などである。このリチウム含有化合物は、リチウムと共に1種類または

2種類以上の遷移金属元素を構成元素として含む化合物であり、さらに、1種類または2種類以上の他元素を構成元素として含んでいてもよい。他元素の種類は、リチウムおよび遷移金属元素のそれぞれ以外の元素であれば、特に限定されないが、具体的には、長周期型周期表中の2族～15族に属する元素である。リチウム含有化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などである。

[0168] 酸化物の具体例は、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$  および  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などである。リン酸化合物の具体例は、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  および  $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$  などである。

[0169] 正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0170] 正極導電剤は、炭素材料などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックおよびカーボンナノチューブなどである。ただし、導電性材料は、金属材料および高分子化合物などでもよい。

[0171] (負極)

負極32は、図5に示したように、セパレータ33を介して正極31に対向しており、リチウムを吸蔵放出可能である。この負極32は、上記した負極10(下側部10Xおよび上側部10Y)の構成と同様の構成を有しているため、複数の炭素繊維部1および複数の被覆部2を含んでいると共に複数の空隙10Gを有している。上記したように、下側部10Xは、上側部10

Yよりセパレータ33に近い側に位置していると共に、上側部10Yは、下側部10Xよりセパレータ33から遠い側に位置している。

[0172] この負極32では、主に、複数の被覆部2のそれぞれにおいてリチウムが吸蔵放出される。ただし、リチウムは、複数の被覆部2のそれぞれだけでなく、複数の炭素繊維部1においても吸蔵放出されてもよい。

[0173] なお、負極32は、図4に示したように、複数の被覆部2が設けられていない一部の炭素繊維部1からなる突出部31ATを含んでおり、複数の突出部31ATは、1本のリード状となるように互いに接合されている。

[0174] (セパレータ)

セパレータ33は、図5に示したように、正極31と負極32との間に介在している絶縁性の多孔質膜であり、その正極31と負極32との接触（短絡）を防止しながらリチウムイオンを通過させる。このセパレータ33は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0175] (電解液)

電解液は、正極31、負極32およびセパレータ33のそれぞれに含浸されており、溶媒および電解質塩を含んでいる。

[0176] 溶媒は、炭酸エステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などの非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。

[0177] 炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルなどである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどである。鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどである。

[0178] カルボン酸エステル系化合物は、鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、酢酸メチル、酢酸エチル、トリメチル酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルなどである。

- [0179] ラクトン系化合物は、ラクトンなどである。ラクトンの具体例は、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよび $\gamma$ -バレロラクトンなどである。
- [0180] 電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。
- [0181] リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ )、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2$ )、モノフルオロリン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{PFO}_3$ ) およびジフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_2\text{O}_2$ ) などである。
- [0182] 電解質塩の含有量は、特に限定されないが、具体的には、溶媒に対して  $0.3\text{ mol/kg} \sim 3.0\text{ mol/kg}$  である。高いイオン伝導性が得られるからである。
- [0183] なお、電極液は、さらに、添加剤のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。添加剤の種類は、特に限定されないが、具体的には、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、リン酸エステル、酸無水物、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。
- [0184] 不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、ハロゲン化環状炭酸エステルおよびハロゲン化鎖状炭酸エステルなどである。ハロゲン化環状炭酸エステルの具体例は、モノフルオロ炭酸エチレンおよびジフルオロ炭酸エチレンなどである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸フルオロメチルメチルなどである。リン酸エステルの具体例は、リン酸トリメチルおよびリン酸トリエチルなどである。
- [0185] 酸無水物は、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物およびカルボン酸スルホン酸無水物などである。ジカルボン酸無水物の具体例は、無水コハク酸などである。ジスルホン酸無水物の具体例は、無水エタンジスルホン酸な

どである。カルボン酸スルホン酸無水物の具体例は、無水スルホ安息香酸などである。

[0186] ニトリル化合物は、モノニトリル化合物、ジニトリル化合物およびトリニトリル化合物などである。モノニトリル化合物の具体例は、アセトニトリルなどである。ジニトリル化合物の具体例は、スクシノニトリルなどである。トリニトリル化合物の具体例は、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリルなどである。イソシアネート化合物の具体例は、ヘキサメチレンジイソシアネートなどである。

[0187] [正極リード]

正極リード41は、図4に示したように、正極31のうちの複数の突出部31ATの接合体に接続されている正極端子であり、外装フィルム20の内部から外部に導出されている。この正極リード41は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料の具体例は、アルミニウムなどである。正極リード41の形状は、特に限定されないが、具体的には、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

[0188] [負極リード]

負極リード42は、図4に示したように、負極32のうちの複数の突出部32ATの接合体に接続されている負極端子であり、外装フィルム20の内部から外部に導出されている。中でも、負極リード42は、負極32のうちの炭素繊維部1に接続されていることが好ましい。負極32と負極リード42との電氣的導通性が向上するからである。この負極リード42は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料の具体例は、銅などである。ここでは、負極リード42の導出方向は、正極リード41の導出方向と同様である。負極リード42の形状に関する詳細は、正極リード41の形状に関する詳細と同様である。

[0189] [封止フィルム]

封止フィルム51は、外装フィルム20と正極リード41との間に挿入されていると共に、封止フィルム52は、外装フィルム20と負極リード42

との間に挿入されている。ただし、封止フィルム51、52のうち的一方または双方は、省略されてもよい。

[0190] この封止フィルム51は、外装フィルム20の内部に外気などが侵入することを防止する封止部材である。また、封止フィルム51は、正極リード41に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、そのポリオレフィンは、ポリプロピレンなどである。

[0191] 封止フィルム52の構成は、負極リード42に対して密着性を有する封止部材であることを除いて、封止フィルム51の構成と同様である。すなわち、封止フィルム52は、負極リード42に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0192] <2-2. 動作>

二次電池の充電時には、電池素子30において、正極31からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極32に吸蔵される。一方、二次電池の放電時には、電池素子30において、負極32からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極31に吸蔵される。これらの充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

[0193] <2-3. 製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する一例の手順により、正極31および負極32のそれぞれを作製すると共に電解液を調製したのち、二次電池を組み立てると共に、その組み立て後の二次電池の安定化処理を行う。

[0194] [正極の作製]

最初に、正極活物質、正極結着剤および正極導電剤が互いに混合された混合物（正極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。この溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。続いて、突出部31ATを含む正極集電体31Aの両面（突出部31ATを除く。）に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層31Bを形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて正極活物質層31Bを圧縮成

型する。この場合には、正極活物質層 3 1 B を加熱してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体 3 1 A の両面に正極活物質層 3 1 B が形成されるため、正極 3 1 が作製される。

[0195] [負極の作製]

上記した負極 1 0 の作製手順と同様の手順により、突出部 3 2 A T を含む負極 3 2 を作製する。

[0196] [電解液の調製]

溶媒に電解質塩を投入する。これにより、溶媒中において電解質塩が分散または溶解されるため、電解液が調製される。

[0197] [二次電池の組み立て]

最初に、セパレータ 3 3 を介して正極 3 1 および負極 3 2 を交互に積層させることにより、積層体（図示せず）を作製する。この積層体は、正極 3 1、負極 3 2 およびセパレータ 3 3 のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子 3 0 の構成と同様の構成を有している。

[0198] 続いて、複数の突出部 3 1 A T を互いに接合させると共に、複数の突出部 3 2 A T を互いに接合させる。続いて、複数の突出部 3 1 A T の接合体に正極リード 4 1 を接合させると共に、複数の突出部 3 2 A T の接合体に負極リード 4 2 を接続させる。

[0199] 続いて、窪み部 2 0 U の内部に積層体を収容したのち、外装フィルム 2 0（融着層／金属層／表面保護層）を折り畳むことにより、その外装フィルム 2 0 同士を互いに対向させる。続いて、熱融着法などを用いて、互いに対向する外装フィルム 2 0（融着層）のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに接合させることにより、袋状の外装フィルム 2 0 の内部に積層体を収納する。

[0200] 最後に、袋状の外装フィルム 2 0 の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などを用いて外装フィルム 2 0（融着層）のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに接合させる。この場合には、外装フィルム 2 0 と正極リード 4 1 との間に封止フィルム 5 1 を挿入すると共に、その外装フィルム 2 0 と負極リード 4 2 との間に封止フィルム 5 2 を挿入する。

[0201] これにより、積層体に電解液が含浸されるため、積層電極体である電池素子30が作製される。よって、袋状の外装フィルム20の内部に電池素子30が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

[0202] [二次電池の安定化]

組み立て後の二次電池を充放電させる。環境温度、充放電回数（サイクル数）および充放電条件などの各種条件は、任意に設定可能である。これにより、正極31および負極32のそれぞれの表面に被膜が形成されるため、二次電池の状態が電気化学的に安定化する。よって、二次電池が完成する。

[0203] <2-4. 作用および効果>

この二次電池によれば、負極32が上記した負極10の構成と同様の構成を有している。よって、負極10に関して説明した場合と同様の理由により、優れた初回容量特性、優れた負荷特性および優れたサイクル特性を得ることができる。

[0204] また、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0205] これ以外の二次電池に関する作用および効果は、上記した負極10に関する作用および効果と同様である。

[0206] <3. 変形例>

次に、変形例に関して説明する。

[0207] 上記した負極10および二次電池のそれぞれの構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例のうちの任意の2種類以上は、互いに組み合わせられてもよい。

[0208] [変形例1]

上記した負極10の製造方法（断続的変化に関する製造方法）では、厚さ方向Hにおいて平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのそれぞれを断続的に変化させるために、互いに物理的に別体化されている下側部10Xおよび上側部10Yを用いて2層構造となるように負極10を製造した。し

かしながら、負極 10 の層構造は、2 層に限らないため、3 層以上でもよい。

[0209] この場合においても、平均繊維径 AD、重量割合 MA および空隙率 R のうちの 1 つまたは 2 以上が下側部 10 X と上側部 10 Y との間において互いに異なっていれば、同様の効果を得ることができる。

[0210] [変形例 2]

図 2 に対応する図 6 に示したように、負極 10 は、さらに、複数の表面部 3 を含んでいてもよい。

[0211] 複数の表面部 3 のそれぞれは、複数の被覆部 2 のそれぞれの表面に設けられており、厚さ T2 を有している。また、複数の表面部 3 のそれぞれは、イオン伝導性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。負極 10 のイオン伝導性が向上するからである。このイオン伝導性材料の種類は、特に限定されない。

[0212] 具体的には、イオン伝導性材料は、窒化リン酸リチウムおよびリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) などの固体電解質である。この窒化リン酸リチウムの組成は、特に限定されないが、具体的には、 $\text{Li}_{3.30}\text{PO}_{3.90}\text{N}_{0.17}$  などである。

[0213] また、イオン伝導性材料は、マトリクス高分子化合物により電解液が保持されたゲル電解質である。電解液の構成は、上記した通りである。マトリクス高分子化合物の具体例は、ポリエチレンオキサイドおよびポリフッ化ビニリデンなどである。

[0214] 中でも、イオン伝導性材料は、固体電解質を含んでいることが好ましく、すなわち窒化リン酸リチウムおよびリン酸リチウムのうちの一方または双方を含んでいることが好ましい。負極 10 のイオン伝導性が十分に向上するからである。

[0215] なお、表面部 3 は、被覆部 2 の表面のうちの全体に設けられていてもよいし、その被覆部 2 の表面のうちの一部だけに設けられていてもよい。後者の場合には、互いに離隔された複数の表面部 3 が被覆部 2 の表面に設けられていてもよい。

[0216] 複数の表面部3の平均厚さ $A T 2$ は、特に限定されないため、任意に設定可能である。平均厚さ $A T 2$ を算出する手順は、被覆部2の厚さ $T 1$ の代わりに表面部3の厚さ $T 2$ を測定することを除いて、上記した平均厚さ $A T 1$ を算出する手順と同様である。

[0217] この複数の表面部3を形成する手順は、以下で説明する通りである。イオン伝導性材料として固体電解質を用いる場合には、スパッタリング法などの気相法を用いて被覆部2の表面に表面部3を直接的に形成する。イオン伝導性材料としてゲル電解質を用いる場合には、電解液およびマトリクス高分子化合物と共に希釈用の溶媒を含む溶液を被覆部2の表面に塗布したのち、その溶液を乾燥させる。溶媒の種類に関する詳細は、上記した通りである。なお、被覆部2などを溶液中に浸漬させてもよい。

[0218] この場合には、負極10の内部において複数の表面部3を利用してリチウムイオンのイオン伝導性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0219] 特に、イオン伝導性材料を含んでいる複数の表面部3を利用することにより、全固体電池に負極10を適用することができる。負極10の膨張収縮が抑制されるため、その負極10と固体電解質との界面抵抗の上昇が抑制されるからである。これにより、全固体電池では、安全性の確保とエネルギー密度の向上とを両立させることができる。

[0220] [変形例3]

負極10が複数の表面部3を含んでいる場合（変形例2）において、平均厚さ $A T 2$ は、下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに同じでもよいし、その下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに異なってもよい。下側部10Xと上側部10Yとの間において平均厚さ $A T 2$ が互いに異なっている場合には、下側部10Xにおける平均厚さ $A T 2$ が上側部10Yにおける平均厚さ $A T 2$ より大きくなっていてもよいし、下側部10Xにおける平均厚さ $A T 2$ が上側部10Yにおける平均厚さ $A T 2$ より小さくなっていてもよい。負極10の内部においてリチウムイオンのイオン伝導

性がより向上するからである。なお、平均厚さ  $A T 2$  に関する大小関係の定義は、上記した平均繊維径  $A D$  ( $A D X$ ,  $A D Y$ ) に関する大小関係の定義と同様である。

[0221] 中でも、上側部  $1 0 Y$  における平均厚さ  $A T 2$  は、下側部  $1 0 X$  における平均厚さ  $A T 2$  より大きくなっていることが好ましい。二次電池においてセパレータから遠い側に位置する上側部  $1 0 Y$  において電極反応物質の移動速度は律速になりやすいが、その上側部  $1 0 Y$  においてリチウムイオンのイオン伝導性が向上するため、充放電時の電流値が増加してもリチウムイオンが円滑に移動しやすくなるからである。

[0222] [変形例 4]

また、負極  $1 0$  が複数の表面部  $3$  を含んでいる場合（変形例 2）において、複数の炭素繊維部  $1$  の重量  $M 1$  と複数の被覆部  $2$  の重量  $M 2$  と複数の表面部  $3$  の重量  $M 3$  との和に対する複数の表面部  $3$  の重量  $M 3$  の割合である重量割合  $M B$ （重量％）は、下側部  $1 0 X$  と上側部  $1 0 Y$  との間において互いに同じでもよいし、その下側部  $1 0 X$  と上側部  $1 0 Y$  との間において互いに異なってもよい。この重量割合  $M B$  は、 $M B = [M 3 / (M 1 + M 2 + M 3)] \times 1 0 0$  という計算式に基づいて算出される。

[0223] 具体的には、負極  $1 0$  は、上記したように、重量割合  $M B$  を有していると共に、図 3 に示したように、下側部  $1 0 X$  および上側部  $1 0 Y$  を有している。これにより、下側部  $1 0 X$  は、重量割合  $M B X$  を有していると共に、上側部  $1 0 Y$  は、重量割合  $M B Y$  を有しているため、その重量割合  $M B X$ ,  $M B Y$  は、互いに異なっている。

[0224] 重量割合  $M B X$ ,  $M B Y$  が互いに異なっていると、その重量割合  $M B X$ ,  $M B Y$  が互いに同じである場合とは異なり、電極反応時において電極反応物質がより吸蔵放出されやすくなる。

[0225] 重量割合  $M B X$  は、重量割合  $M B Y$  より大きくなってもよいし、その重量割合  $M B Y$  より小さくなってもよい。この重量割合  $M B X$ ,  $M B Y$  の大小関係の定義は、上記した重量割合  $M A X$ ,  $M A Y$  の大小関係の定義と

同様である。

[0226] 上記したように、二次電池において負極10および正極がセパレータを介して対向している場合には、中でも、重量割合MBは下側部10Xより上側部10Yにおいて大きくなっているため、重量割合MBYは重量割合MBXより大きくなっていることが好ましい。電極反応時において電極反応物質がより吸蔵放出されやすくなるからである。

[0227] [変形例5]

図1に対応する図7に示したように、負極10は、さらに、複数の追加炭素繊維部4を含んでいてもよい。

[0228] 複数の追加炭素繊維部4は、図7に示したように、複数の炭素繊維部1の平均繊維径ADより小さい平均繊維径を有する複数の追加繊維部である。ここでは、複数の追加炭素繊維部4のそれぞれは、複数の被覆部2のそれぞれの表面に定着しているため、その複数の被覆部2のそれぞれの表面に連結されている。

[0229] 図7では、図示内容を簡略化するために、複数の追加炭素繊維部4のそれぞれが直線状である場合を示している。しかしながら、複数の追加炭素繊維部4のそれぞれの状態（形状）は、上記した複数の炭素繊維部1の状態に関して説明した場合と同様に、特に限定されない。

[0230] 負極10が複数の炭素繊維部1と共に複数の追加炭素繊維部4を含んでいると、その複数の炭素繊維部1により導電ネットワークが形成されるだけでなく、その複数の追加炭素繊維部4により緻密な導電ネットワークも形成されるため、その負極10の導電性が著しく向上する。

[0231] 中でも、複数の追加炭素繊維部4のうちの一部または全部（複数の追加炭素繊維部4R）のそれぞれは、2つ以上の被覆部2のそれぞれに連結されていることが好ましい。2つ以上の被覆部2が1本または2以上の追加炭素繊維部4Rを介して互いに電氣的に接続されるからである。これにより、より緻密な導電ネットワークが形成されるため、負極10の導電性がより向上する。

[0232] 複数の追加炭素繊維部4の平均繊維径は、上記した複数の炭素繊維部1の平均繊維径ADより小さくなっており、具体的には、その平均繊維径ADの $1/10000$ 倍～ $1/2$ 倍であり、好ましくは $1/300$ 倍～ $1/5$ 倍である。より具体的には、複数の追加炭素繊維部4の平均繊維径は、 $1\text{ nm}$ ～ $300\text{ nm}$ である。負極10の内部において複数の追加炭素繊維部4が分散されやすくなるため、その複数の追加炭素繊維部4により緻密な導電ネットワークが形成されやすくなるからである。

[0233] 複数の追加炭素繊維部4の平均繊維径を算出する手順は、任意の20個の追加炭素繊維部4のそれぞれの繊維径を測定したのち、その20個の繊維径の平均値を平均繊維径とすることを除いて、上記した平均繊維径ADを算出する手順と同様である。ただし、繊維径が小さい場合には、負極10の断面を観察するためにSEMよりTEMを用いることが好ましい。

[0234] 複数の追加炭素繊維部4のそれぞれは、炭素を構成元素として含んでいるため、複数の炭素繊維部1のそれぞれと同様に、炭素含有材料を含んでいる。この炭素含有材料に関する詳細は、上記した通りである。

[0235] 中でも、複数の追加炭素繊維部4のそれぞれは、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。平均繊維径が十分に小さくなるため、負極10の内部において複数の追加炭素繊維部4が十分に分散されやすくなると共に、より緻密な導電ネットワークが形成されやすくなるからである。

[0236] この場合には、上記したように、負極10の導電性が著しく向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0237] [変形例6]

負極10が複数の追加炭素繊維部4を含んでいる場合（変形例5）において、その複数の追加炭素繊維部4の平均繊維径は、下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに同じでもよいし、その下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに異なってもよい。下側部10Xと上側部10Y

との間において平均繊維径が互いに異なっている場合には、下側部10Xにおける平均繊維径が上側部10Yにおける平均繊維径より大きくなっていてもよいし、下側部10Xにおける平均繊維径が上側部10Yにおける平均繊維径より小さくなっていてもよい。負極10の内部において緻密な導電ネットワークが形成されやすくなるため、その負極10の導電性がより向上するからである。なお、平均繊維径に関する大小関係の定義は、上記した平均繊維径AD (ADX, ADY) に関する大小関係の定義と同様である。

[0238] 中でも、下側部10Xにおける平均繊維径は、上側部10Yにおける平均繊維径より小さくなっていることが好ましい。二次電池においてセパレータに近い側に位置する下側部10Xにおいて緻密な導電ネットワークが形成されやすくなるため、負極10の導電性がさらに向上するからである。

[0239] [変形例7]

多孔質膜であるセパレータ33を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、セパレータ33の代わりに、高分子化合物層を含む積層型のセパレータを用いてもよい。

[0240] 具体的には、積層型のセパレータは、一对の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極31および負極32のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子30の巻きずれが抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が発生しても、二次電池が膨れにくくなる。多孔質膜の構成は、セパレータ33に関して説明した多孔質膜の構成と同様である。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。ポリフッ化ビニリデンなどは、物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。

[0241] なお、多孔質膜および高分子化合物層のうち的一方または双方は、複数の絶縁性粒子のうちいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。二次電池の発熱時において複数の絶縁性粒子が放熱を促進させるため、その二次電池の安全性(耐熱性)が向上するからである。絶縁性粒子は、無機粒

子および樹脂粒子のうち的一方または双方などである。無機粒子の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどの粒子である。樹脂粒子の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などの粒子である。

[0242] 積層型のセパレータを作製する場合には、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、多孔質膜の片面または両面に前駆溶液を塗布する。この場合には、多孔質膜に前駆溶液を塗布する代わりに、その前駆溶液中に多孔質膜を浸漬させてもよい。また、前駆溶液中に複数の絶縁性粒子を含有させてもよい。

[0243] この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極31と負極32との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の安全性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0244] [変形例8]

液状の電解質である電解液を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、電解液の代わりに、ゲル状の電解質である電解質層を用いてもよい。

[0245] 電解質層を用いた電池素子30では、セパレータ33および電解質層を介して正極31および負極32が交互に積層されている。この場合には、正極31とセパレータ33との間に電解質層が介在していると共に、負極32とセパレータ33との間に電解質層が介在している。ただし、電解質層は、正極31とセパレータ33との間だけに介在していてもよいし、負極32とセパレータ33との間だけに介在していてもよい。

[0246] 具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および希釈用の溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、正

極 3 1 および負極 3 2 のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。  
溶媒の種類に関する詳細は、上記した通りである。

[0247] この電解質層を用いた場合においても、正極 3 1 と負極 3 2 との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止されるため、より高い効果を得ることができる。

[0248] < 4. 二次電池の用途 >

最後に、二次電池の用途（適用例）に関して説明する。

[0249] 二次電池の用途は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などの主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源、または主電源から切り替えられる電源である。

[0250] 二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1 個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

[0251] 電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、その二次電池以外の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能である。

- [0252] ここで、二次電池の適用例の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。
- [0253] 図8は、電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、1個の二次電池を用いた電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。
- [0254] この電池パックは、図8に示したように、電源61と、回路基板62とを備えている。この回路基板62は、電源61に接続されていると共に、正極端子63、負極端子64および温度検出端子65を含んでいる。
- [0255] 電源61は、1個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子63に接続されていると共に、負極リードが負極端子64に接続されている。この電源61は、正極端子63および負極端子64を介して外部と接続されるため、充放電可能である。回路基板62は、制御部66と、スイッチ67と、熱感抵抗（PTC）素子68と、温度検出部69とを含んでいる。ただし、PTC素子68は省略されてもよい。
- [0256] 制御部66は、中央演算処理装置（CPU）およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部66は、必要に応じて電源61の使用状態の検出および制御を行う。
- [0257] なお、制御部66は、電源61（二次電池）の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ67を切断することにより、電源61の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $4.2 \pm 0.05$  Vであると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.4 \pm 0.1$  Vである。
- [0258] スイッチ67は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部66の指示に応じて電源61と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ67は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ67のON抵抗に基づいて検出される。
- [0259] 温度検出部69は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでおり、温度検

出端子 65 を用いて電源 61 の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部 66 に出力する。温度検出部 69 により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部 66 が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部 66 が補正処理を行う場合などに用いられる。

## 実施例

[0260] 本技術の実施例に関して説明する。

[0261] <実施例 1 ~ 20 および比較例 1 ~ 3>

二次電池を作製したのち、その二次電池の特性を評価した。ここでは、二次電池の特性を評価するために、2種類の二次電池（第1二次電池および第2二次電池）を作製した。

[0262] [第1二次電池の作製]

以下で説明する手順により、第1二次電池（実施例 1 ~ 20 および比較例 3）を作製した。この第1二次電池は、図4および図5に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池（電池容量 = 7 mAh ~ 12 mAh）である。

[0263] なお、以下の説明では、負極 32 の作製工程を説明するために、随時、図1 ~ 図3に示した負極 10 の構成要素を引用する。

[0264] （正極の作製）

最初に、正極活物質（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）97質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）2.2質量部と、正極導電剤（ケッチェンブラック）0.8質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、自転公転ミキサを用いて溶媒を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて突出部 31AT を含む正極集電体 31A（アルミニウム箔、厚さ = 15  $\mu\text{m}$ ）の片面（突出部 31AT を除く。）に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥（乾燥温度 = 120℃）させることにより、正極活物質層 31B を形成した。最後に、ハンドプレス機を用いて正極活物質

層 3 1 B を圧縮成型した（正極活物質層 3 1 B の体積密度 =  $3.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）。これにより、突出部 3 1 A T を含む正極 3 1 が作製された。

[0265] （負極の作製）

最初に、下側部 1 0 X を形成するために、複数の繊維状炭素材料（平均繊維径 A D X）を準備した。この複数の繊維状炭素材料としては、平均繊維径 A D X に応じて、気相成長炭素繊維（V G C F）、カーボンナノチューブ（C N T）およびカーボンファイバー（C F）を用いた。なお、平均繊維径 A D X（n m）は、表 1 および表 2 に示した通りである。

[0266] 続いて、真空蒸着法を用いて、複数の繊維状炭素材料のそれぞれの表面にケイ素含有材料（ケイ素単体（S i））を堆積させることにより、複数の被覆部 2（重量割合 M A X）を形成した。この場合には、蒸着源としてケイ素（純度 = 99.9%）を用いることにより、複数の繊維状炭素材料を挟むように 2 つの蒸着源を配置した。また、複数の繊維状炭素材料の一部にケイ素含有材料を堆積させないことにより、複数の被覆部 2 が形成されていない複数の繊維状炭素材料の一部を突出部 3 2 A T とした。なお、重量割合 M A X（重量%）は、表 1 および表 2 に示した通りである。

[0267] 続いて、上側部 1 0 Y を形成するために、同様の手順により、複数の繊維状炭素材料（平均繊維径 A D Y）を用いて複数の被覆部 2（重量割合 M A Y）を形成した。

[0268] 続いて、多層抄き合わせ装置を用いて、上記した複数の被覆部 2 が形成されている 2 種類の複数の繊維状炭素材料を互いに抄き込んだ、これにより、複数の炭素繊維部 1 および複数の被覆部 2 を含む下側部 1 0 X と、複数の炭素繊維部 1 および複数の被覆部 2 を含む上側部 1 0 Y とが形成されたと共に、その下側部 1 0 X および上側部 1 0 Y が互いに積層された。よって、負極 3 2 が組み立てられた。

[0269] 最後に、常温環境中（温度 =  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ）において負極 3 2 をプレスしたのち、窒素（N<sub>2</sub>）雰囲気中において負極 3 2 を加熱した（加熱温度 =  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、加熱時間 = 3 時間）。

[0270] これにより、下側部10X（空隙率RX）および上側部10Y（空隙率RY）を含むと共に複数の空隙10Gを有する2層構造の負極32が完成した。なお、空隙率RX（体積%）は、表1および表2に示した通りである。

[0271] この負極32を作製する場合には、ケイ素含有材料の堆積量を調整することにより、重量割合MAX, MAYを変化させたと共に、そのケイ素含有材料の堆積量および負極32のプレス圧のそれぞれを調整することにより、空隙率RX, RYを変化させた。

[0272] ここでは、表1および表2に示したように、3種類の物性値（平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率R）のうちの1つまたは2つ以上が下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに異なるようにした。表1および表2に示した「倍率」は、各物性値（平均繊維径ADX, ADY、重量割合MAX, MAYおよび空隙率RX, RY）の大小関係を規定する倍率を表している。

[0273] 具体的には、平均繊維径ADに関する「倍率」は、平均繊維径ADYに対する平均繊維径ADXの倍率（= $ADX/ADY$ ）を表している。このため、倍率が1より小さいということは、平均繊維径ADXが平均繊維径ADYより小さいことを表している。

[0274] 重量割合MAに関する「倍率」は、重量割合MAYに対する重量割合MAXの倍率（= $MAX/MAY$ ）を表している。このため、倍率が1より大きいということは、重量割合MAXが重量割合MAYより大きいことを表している。

[0275] 空隙率Rに関する「倍率」は、空隙率RXに対する空隙率RYの倍率を表している。このため、倍率が1より大きいということは、空隙率RYが空隙率RXより大きいことを表している。

[0276] （電解液の調製）

溶媒に電解質塩（六フッ化リン酸リチウム）を添加したのち、その溶媒を攪拌した。この溶媒としては、環状炭酸エステルである炭酸エチレンと、鎖状炭酸エステルである炭酸ジメチルと、添加剤（ハロゲン化環状炭酸エステ

ル)であるモノフルオロ炭酸エチレンとを用いた。溶媒の混合比(重量比)は、炭酸エチレン:炭酸ジメチル:モノフルオロ炭酸エチレン=30:60:10とした。電解質塩の含有量は、溶媒に対して1mol/kgとした。これにより、電解液が調製された。

[0277] (第1二次電池の組み立て)

最初に、セパレータ33(微多孔性ポリエチレンフィルム,厚さ=20 $\mu$ m)を介して、突出部31ATを含む正極31と突出部32ATを含む負極32とを交互に積層させることにより、積層体(正極31/セパレータ33/負極32)を作製した。

[0278] 続いて、突出部31ATに正極リード41(アルミニウム箔)を接合させたと共に、突出部32ATに負極リード42(銅箔)を接合させた。

[0279] 続いて、窪み部20Uの内部に收容された積層体を挟むように外装フィルム20(融着層/金属層/表面保護層)を折り畳んだのち、その外装フィルム20(融着層)のうちの2辺の外周縁部同士を互いに熱融着させることにより、袋状の外装フィルム20の内部に積層体を収納した。外装フィルム20としては、融着層(ポリプロピレンフィルム,厚さ=30 $\mu$ m)と、金属層(アルミニウム箔,厚さ=40 $\mu$ m)と、表面保護層(ナイロンフィルム,厚さ=25 $\mu$ m)とが内側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。

[0280] 最後に、袋状の外装フィルム20の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において外装フィルム20(融着層)のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに熱融着させた。この場合には、外装フィルム20と正極リード41との間に封止フィルム51(ポリプロピレンフィルム,厚さ=5 $\mu$ m)を挿入したと共に、外装フィルム20と負極リード42との間に封止フィルム52(ポリプロピレンフィルム,厚さ=5 $\mu$ m)を挿入した。

[0281] これにより、積層体に電解液が含浸されたため、電池素子30が作製された。よって、外装フィルム20の内部に電池素子30が封入されたため、二次電池が組み立てられた。

[0282] なお、第1二次電池を組み立てる場合には、容量比、すなわち負極の充電容量に対する正極充電容量の比（＝正極の充電容量／負極の充電容量）が0.7となるように、正極活物質層31Bの厚さを調整した。

[0283] （第1二次電池の安定化）

常温環境中（温度＝23℃）において第1二次電池を1サイクル充放電させた。充電時には、0.1Cの電流で電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電したのち、その4.2Vの電圧で電流が0.025Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.1Cの電流で電圧が2.0Vに到達するまで定電流放電した。0.1Cとは、電池容量（理論容量）を10時間で放電しきる電流値であると共に、0.025Cとは、電池容量を40時間で放電しきる電流値である。

[0284] これにより、正極31および負極32のそれぞれの表面に被膜が形成されたため、第1二次電池の状態が電気化学的に安定化した。よって、第1二次電池が完成した。

[0285] [第2二次電池の作製]

正極31の代わりにリチウム金属板（厚さ＝100μm）を用いたことを除いて、上記した第1二次電池の作製手順と同様の手順により、第2二次電池（電池容量＝10mAh～15mAh）を作製した。

[0286] ここで、負極32に対する対極として正極31を用いた第1二次電池は、いわゆるフルセルであるのに対して、負極32に対する対極としてリチウム金属板を用いた第2二次電池は、いわゆるハーフセルである。

[0287] [比較用の二次電池の作製]

なお、比較のために、金属集電体を用いて比較用の負極を作製したことを除いて同様の手順により、比較用の2種類の二次電池（比較例1, 2）を作製した。

[0288] この負極を作製する場合には、最初に、負極活物質（ケイ素単体（Si）、純度＝95%、メジアン径D50＝50nm）82質量部と、負極結着剤（ポリイミド）10質量部（固形分換算）と、負極導電剤（カーボンブラッ

ク) 3質量部と、他の負極導電剤(カーボンナノチューブ分散体) 5質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。このカーボンナノチューブ分散体は、カーボンナノチューブ0.8質量部と、分散媒(ポリフッ化ビニリデン) 4.2質量部とを含んでいる。

[0289] 続いて、溶媒(有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン)に負極合剤を投入したのち、自転公転ミキサを用いて有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて金属集電体である負極集電体(銅箔(Cu)、厚さ=10 $\mu$ mまたは6 $\mu$ m)の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層を形成した。これにより、負極が組み立てられた。

[0290] 最後に、常温環境中(温度=23 $^{\circ}$ C)において負極をプレスしたのち、窒素雰囲気中において負極を加熱した(加熱温度=350 $^{\circ}$ C、加熱時間=3時間)。

[0291] なお、表1および表2に示した「金属集電体(厚さ)」の欄には、金属集電体の有無と、その金属集電体を用いた場合には材質および厚さ( $\mu$ m)とを示している。

[0292] [二次電池の特性評価]

二次電池の特性(初回容量特性、負荷特性およびサイクル特性)を評価したところ、表1および表2に示した結果が得られた。

[0293] この場合には、以下で説明する手順により、第2二次電池(ハーフセル)を用いて初回容量特性を評価したと共に、第1二次電池(フルセル)を用いて負荷特性およびサイクル特性のそれぞれを評価した。

[0294] (初回容量特性)

常温環境中(温度=23 $^{\circ}$ C)において、二次電池に圧力を付与しながら、その二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量を測定した。これにより、初回容量(mAh/g)=放電容量(mAh)/負極32の総重量(g)という計算式に基づいて、初回容量特性を評価するための指標で

ある初回容量を算出した。

[0295] この場合には、正極 3 1 と負極 3 2 とがセパレータ 3 3 を介して互いに積層されている方向において二次電池に圧力を付与することにより、そのセパレータ 3 3 を介して正極 3 1 と負極 3 2 とを互いに密着させながら二次電池を充放電させた。なお、上記した負極 3 2 の総重量には、金属集電体を用いた場合には、その金属集電体の重量が含まれるのに対して、金属集電体を用いなかった場合には、その金属集電体の重量が含まれない。

[0296] 充電時には、0.1 C の電流で電圧が 0.005 V に到達するまで定電流充電したのち、その 0.005 V の電圧で電流が 0.01 C に到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.1 C の電流で電圧が 1.5 V に到達するまで定電流放電した。0.01 C とは、電池容量を 100 時間で放電しきる電流値である。

[0297] (負荷特性)

最初に、常温環境中 (温度 = 23 °C) において二次電池を 1 サイクル充放電させることにより、放電容量 (1 サイクル目の放電容量) を測定した。

[0298] 充電時には、0.2 C の電流で電圧が 4.2 V に到達するまで定電流充電したのち、その 4.2 V の電圧で電流が 0.025 C に到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.2 C の電流で電圧が 2.5 V に到達するまで定電流放電した。0.2 C とは、電池容量を 5 時間で放電しきる電流値である。

[0299] 続いて、同環境中において二次電池を 1 サイクル充放電させることにより、放電容量 (2 サイクル目の放電容量) を測定した。充放電条件は、充電時の電流および放電時の電流のそれぞれを 5 C に変更したことを除いて、1 サイクル目の充放電条件と同様にした。5 C とは、電池容量を 0.2 時間で放電しきる電流値である。

[0300] 最後に、負荷維持率 (%) = (2 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100 という計算式に基づいて、負荷特性を評価するための指標である負荷維持率を算出した。

## [0301] (サイクル特性)

最初に、常温環境中（温度＝23）において二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量（1サイクル目の放電容量）を測定した。続いて、同環境中において二次電池を199サイクル充放電させることにより、放電容量（200サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した負荷特性を評価した場合における1サイクル目の充放電条件と同様にした。

[0302] 最後に、容量維持率（％）＝（200サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、サイクル特性を評価するための指標である容量維持率を算出した。

## [0303] (特性値の規格化)

なお、表1および表2に示している初回容量の値は、金属集電体（厚さ＝10μmである銅箔）を用いた比較例1の二次電池に関する初回容量の値を100として規格化された値である。このように比較例1の二次電池を基準として規格化された値であることは、負荷維持率および容量維持率のそれぞれの値に関しても同様である。

## [0304]

[表1]

表 1

	炭素纖維部		被覆部 負極活物質		RX (体積%)	倍率			金属 集電体 (厚さ)	初回 容量	負荷 維持率	容量 維持率
	種類	ADX (nm)	種類	MAX (重量%)		AD	MA	R				
実施例 1	VGCF	200	Si	61	44	0.03	1	1	—	121	128	109
実施例 2	VGCF	200	Si	69	64	0.03	1.43	1	—	190	208	226
実施例 3	VGCF	200	Si	69	51	0.03	1.43	1.6	—	211	220	229
実施例 4	VGCF	200	Si	69	64	1	1.43	1	—	139	140	155
実施例 5	VGCF	200	Si	68	51	1	1.43	1.6	—	123	146	189
実施例 6	VGCF	200	Si	61	52	1	1	1.6	—	119	185	132
実施例 7	VGCF	200	Si	63	51	0.03	1	1.6	—	145	190	187
実施例 8	CNT	1	Si	62	64	0.0002	1	1	—	125	104	106
実施例 9	CNT	5	Si	62	64	0.0003	1	1	—	138	144	145
実施例 10	CNT	20	Si	61	64	0.1	1	1	—	160	131	126
実施例 11	VGCF	200	Si	60	64	0.5	1	1	—	123	140	120
実施例 12	CF	200	Si	61	64	0.7	1	1	—	121	105	132

[表2]

表 2

	炭素繊維部		被覆部 負極活物質		RX (体積%)	倍率			金属 集電体 (厚さ)	初回 容量	負荷 維持率	容量 維持率
	種類	ADX (nm)	種類	MAX (重量%)		AD	MA	R				
実施例 13	VGCF	200	Si	59	63	1	0.5	1	—	108	129	106
実施例 14	VGCF	200	Si	81	63	1	1.04	1	—	103	101	132
実施例 15	VGCF	200	Si	73	61	1	3.00	1	—	155	172	163
実施例 16	VGCF	200	Si	55	61	1	4.65	1	—	156	165	141
実施例 17	VGCF	200	Si	58	62	1	5	1	—	135	122	101
実施例 18	VGCF	200	Si	61	80	1	1	0.5	—	101	102	117
実施例 19	VGCF	200	Si	62	57	1	1	1.1	—	106	120	125
実施例 20	VGCF	200	Si	63	20	1	1	4.5	—	110	158	131
比較例 1	—	—	Si	—	44	—	—	1	Cu (10 μm)	100	100	100
比較例 2	—	—	Si	—	44	—	—	1	Cu (6 μm)	107	77	64
比較例 3	VGCF	200	Si	60	64	1	1	1	—	92	102	114

[0306] [考察]

表 1 および表 2 に示したように、初回容量、負荷維持率および容量維持率

のそれぞれは、負極の構成に応じて大きく変動した。以下では、比較例 1 における初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれの値を比較基準とする。

[0307] 具体的には、金属集電体を用いた場合には、その金属集電体の厚さを小さくすると（比較例 2）、初回容量は増加したが、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが減少した。

[0308] これに対して、金属集電体を用いずに複数の炭素繊維部 1 および複数の被覆部 2 を用いた場合（実施例 1～20 および比較例 3）には、それらの構成に応じて初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが変動した。

[0309] すなわち、平均繊維径  $AD$ 、重量割合  $MA$  および空隙率  $R$  のそれぞれが下側部  $10X$  と上側部  $10Y$  との間において互いに同じである場合（比較例 3）には、負荷維持率および容量維持率のそれぞれは増加したが、初回容量が大幅に減少した。

[0310] しかしながら、平均繊維径  $AD$ 、重量割合  $MA$  および空隙率  $R$  のうちの 1 つまたは 2 つ以上が下側部  $10X$  と上側部  $10Y$  との間において互いに異なっている場合（実施例 1～20）には、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが増加した。

[0311] この場合には、特に、平均繊維径  $ADX$  が平均繊維径  $ADY$  より小さくなっていると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが増加した。また、重量割合  $MAX$  が重量割合  $MAX$  より大きくなっていると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが増加した。さらに、空隙率  $RY$  が空隙率  $RX$  より大きくなっていると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが増加した。

[0312] しかも、平均繊維径  $AD$  に関する倍率が  $0.0003 \sim 0.5$  であると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが十分に増加した。また、重量割合  $MA$  に関する倍率が  $1.04 \sim 4.65$  であると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが十分に増加した。さらに、空隙率  $R$  に関する倍率が  $1.1 \sim 4.5$  であると、初回容量、負荷維持率および容量

維持率のそれぞれが十分に増加した。

[0313] <実施例 2 1 ~ 2 3 >

表 3 に示したように、負極 3 2 の作製工程においてイオン伝導性材料を含む複数の表面部 3 を形成したことを除いて実施例 1 と同様の手順により、二次電池を作製したのち、その二次電池の特性（初回容量特性、負荷特性およびサイクル特性）を評価した。

[0314] イオン伝導性材料としては、窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_{3.30}\text{PO}_{3.90}\text{N}_{0.17}$ ) と、リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) とを用いた。下側部 1 0 X における複数の表面部 3 の平均厚さ A T 2 (nm) は、表 3 に示した通りである。

[0315] 表 3 に示した「倍率」は、下側部 1 0 X における平均厚さ A T 2 に対する上側部 1 0 Y における平均厚さ A T 2 の倍率 (= 上側部 1 0 Y における平均厚さ A T 2 / 下側部 1 0 X における平均厚さ A T 2) を表している。このため、倍率が 1 より大きいということは、上側部 1 0 Y における平均厚さ A T 2 が下側部 1 0 X における平均厚さ A T 2 より大きいことを表している。

[0316] 複数の表面部 3 を形成する場合には、スパッタリング法を用いて複数の被覆部 2 のそれぞれの表面にイオン伝導性材料を堆積させた。ただし、リン酸リチウム含む複数の表面部 3 を形成する場合には、ターゲットとしてリン酸リチウムを用いたと共に、窒化リン酸リチウムを含む複数の表面部 3 を形成する場合には、窒素雰囲気中においてターゲットとしてリン酸リチウムを用いた。

[0317]

[表3]

	表面部			初回容量	負荷維持率	容量維持率
	種類	AT2 (nm)	倍率			
実施例 1	—	—	—	121	128	109
実施例 21	$\text{Li}_{3.30}\text{PO}_{3.90}\text{N}_{0.17}$	11	1	140	169	148
実施例 22	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	8	1	138	164	152
実施例 23	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	7	3	143	192	177

[0318] 表3に示したように、複数の表面部3を形成した場合（実施例21～23）には、その複数の表面部3を形成しなかった場合（実施例1）と比較して、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれがより増加した。特に、複数の表面部3を形成した場合には、平均厚さAT2に関する倍率が大きくなると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれがさらに増加した。

[0319] [まとめ]

表1～表3に示した結果から、負極32（負極10）が上記した複数の炭素繊維部1および複数の被覆部2を含んでいると共に複数の空隙10Gを有しており、平均繊維径AD、重量割合MAおよび空隙率Rのうちの1つまたは2つ以上が下側部10Xと上側部10Yとの間において互いに異なっていると、初回容量、負荷維持率および容量維持率のそれぞれが増加した。よって、二次電池において優れた初回容量特性、優れた負荷特性および優れたサイクル特性を得ることができた。

- [0320] 以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。
- [0321] 具体的には、二次電池の電池構造がラミネートフィルム型である場合に関して説明した。しかしながら、二次電池の電池構造は、特に限定されないため、円筒型、角型、コイン型およびボタン型などの他の電池構造でもよい。
- [0322] また、電池素子の素子構造が積層型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、巻回型および九十九折り型などの他の素子構造でもよい。巻回型では、正極および負極がセパレータを介して巻回されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。
- [0323] さらに、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記したように、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよいし、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。この他、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。
- [0324] 本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

## 請求の範囲

[請求項1]

正極と、  
複数の繊維部および複数の被覆部を含むと共に、複数の空隙を有する負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、  
電解液と  
を備え、  
前記複数の繊維部は、互いに連結されることにより前記複数の空隙を有する3次元網目構造を形成していると共に、前記複数の繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含み、  
前記複数の被覆部のそれぞれは、前記複数の繊維部のそれぞれの表面を被覆していると共に、ケイ素を構成元素として含み、  
前記正極および前記負極が前記セパレータを介して互いに対向する方向において、前記セパレータに近い側に位置する第1部分と前記セパレータから遠い側に位置する第2部分とに前記負極が二等分された際、前記複数の繊維部の平均繊維径、前記複数の繊維部の重量と前記複数の被覆部の重量との和に対する前記複数の被覆部の重量の割合、および空隙率のうち少なくとも1つは、前記第1部分と前記第2部分の間において互いに異なる、  
二次電池。

[請求項2]

前記第1部分における前記複数の繊維部の前記平均繊維径は、前記第2部分における前記複数の繊維部の前記平均繊維径より小さい、  
請求項1記載の二次電池。

[請求項3]

前記第1部分における前記複数の繊維部の前記平均繊維径は、前記第2部分における前記複数の繊維部の前記平均繊維径の0.0003倍以上0.5倍以下である、  
請求項2記載の二次電池。

[請求項4]

前記第1部分における前記割合は、前記第2部分における前記割合

より大きい、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項5] 前記第 1 部分における前記割合は、前記第 2 部分における前記割合の 1.04 倍以上 4.65 倍以下である、  
請求項 4 記載の二次電池。

[請求項6] 前記第 2 部分の前記空隙率は、前記第 1 部分の前記空隙率より大きい、  
請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記第 2 部分の前記空隙率は、前記第 1 部分の前記空隙率の 1.1 倍以上 4.5 倍以下である、  
請求項 6 記載の二次電池。

[請求項8] 前記負極の全体における前記平均繊維径は、10nm 以上 12000nm 以下であり、  
前記負極の全体における前記割合は、40 重量%以上 80 重量%以下であり、  
前記負極の全体の前記空隙率は、40 体積%以上 70 体積%以下である、

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項9] 前記複数の被覆部のそれぞれにおけるケイ素の含有量は、80 重量%以上である、

請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項10] 前記負極は、さらに、前記複数の被覆部のそれぞれの表面に設けられた複数の表面部を含み、

前記複数の表面部のそれぞれは、イオン伝導性材料を含む、

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項11] 前記イオン伝導性材料は、窒化リン酸リチウムおよびリン酸リチウムのうちの少なくとも一方を含む、

請求項 10 記載の二次電池。

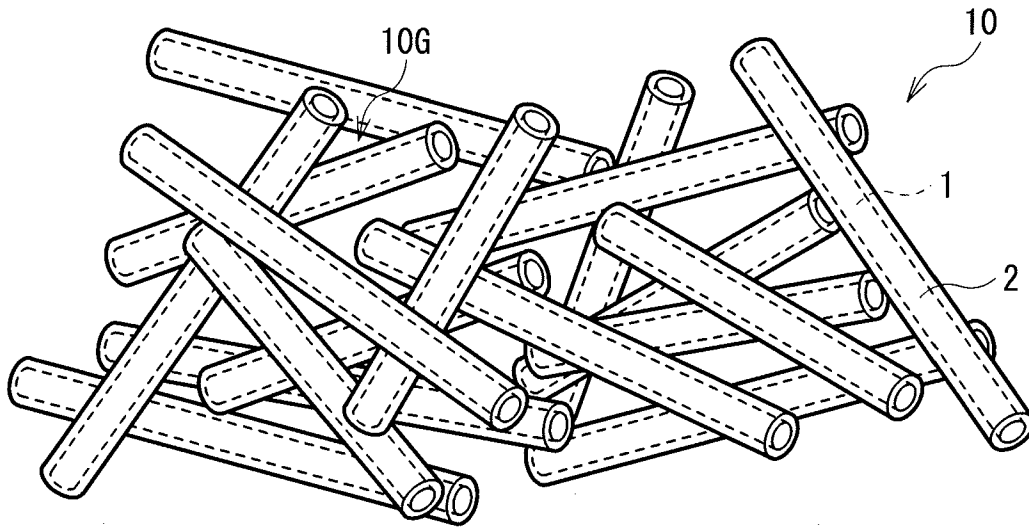
- [請求項12] 前記複数の表面部の平均厚さは、前記第1部分と前記第2部分との間において互いに異なる、  
請求項10または請求項11に記載の二次電池。
- [請求項13] 前記第2部分における前記平均厚さは、前記第1部分における前記平均厚さより大きい、  
請求項12に記載の二次電池。
- [請求項14] 前記負極は、さらに、前記複数の繊維部の前記平均繊維径より小さい平均繊維径を有する複数の追加繊維部を含み、  
前記複数の追加繊維部のうちの少なくとも一部は、前記複数の被覆部のそれぞれの表面に連結されていると共に、前記複数の追加繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含む、  
請求項1ないし請求項13のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項15] 前記複数の追加繊維部の前記平均繊維径は、前記第1部分と前記第2部分との間において互いに異なる、  
請求項14に記載の二次電池。
- [請求項16] 前記第1部分における前記複数の追加繊維部の前記平均繊維径は、前記第2部分における前記複数の追加繊維部の前記平均繊維径より小さい、  
請求項15に記載の二次電池。
- [請求項17] リチウムイオン二次電池である、  
請求項1ないし請求項16のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項18] 複数の繊維部および複数の被覆部を含むと共に、複数の空隙を有し、  
前記複数の繊維部は、互いに連結されることにより前記複数の空隙を有する3次元網目構造を形成していると共に、前記複数の繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含み、  
前記複数の被覆部のそれぞれは、前記複数の繊維部のそれぞれの表面を被覆していると共に、ケイ素を構成元素として含み、

厚さ方向において第1部分と第2部分とに二等分された際、前記複数の繊維部の平均繊維径、前記複数の繊維部の重量と前記複数の被覆部の重量との和に対する前記複数の被覆部の重量の割合、および空隙率のうち少なくとも1つは、前記第1部分と前記第2部分との間において互いに異なる、

二次電池用負極。

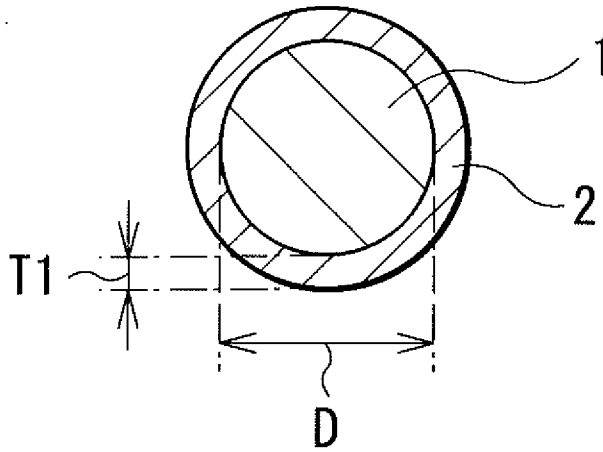
[図1]

図1



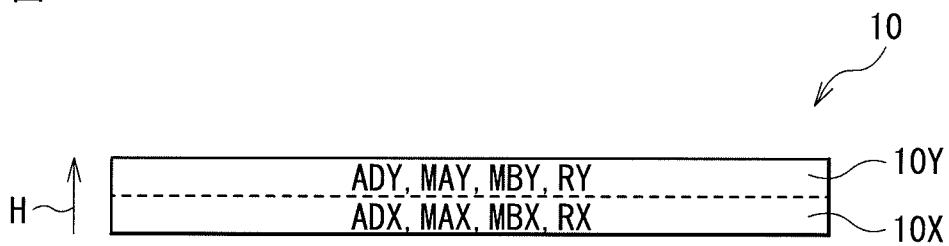
[図2]

図2



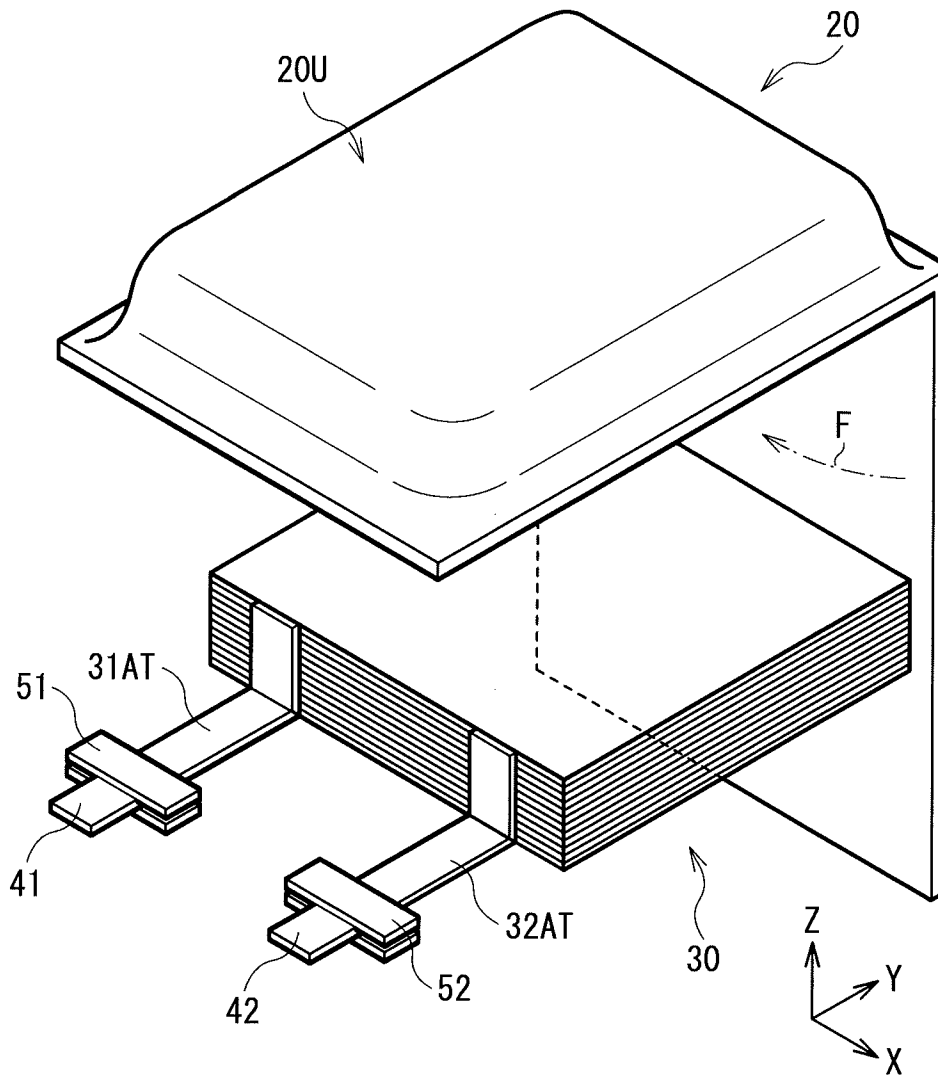
[図3]

図3



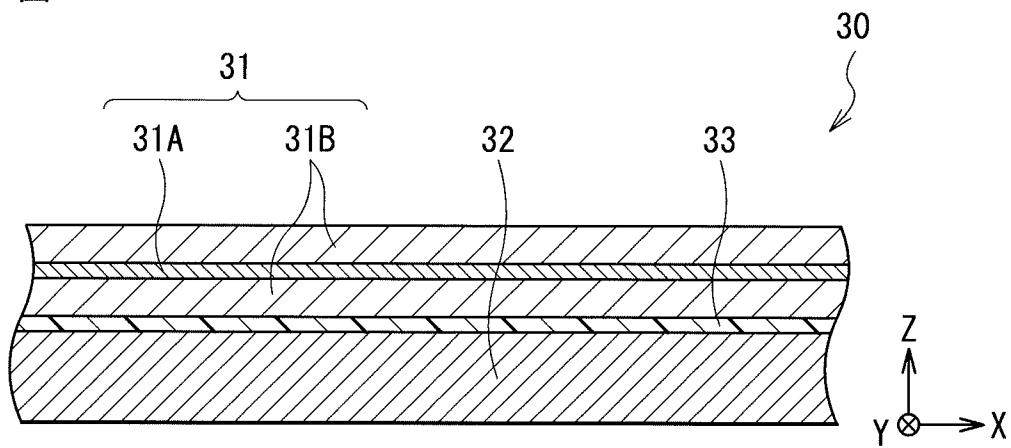
[図4]

図4



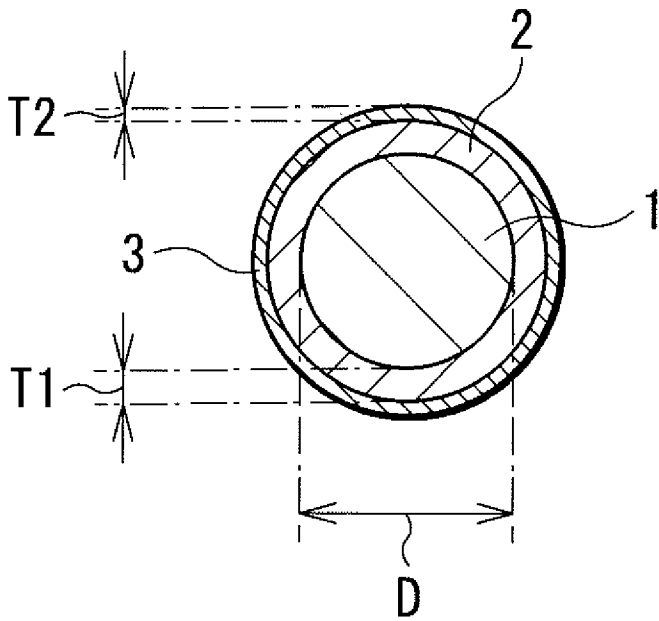
[図5]

図5



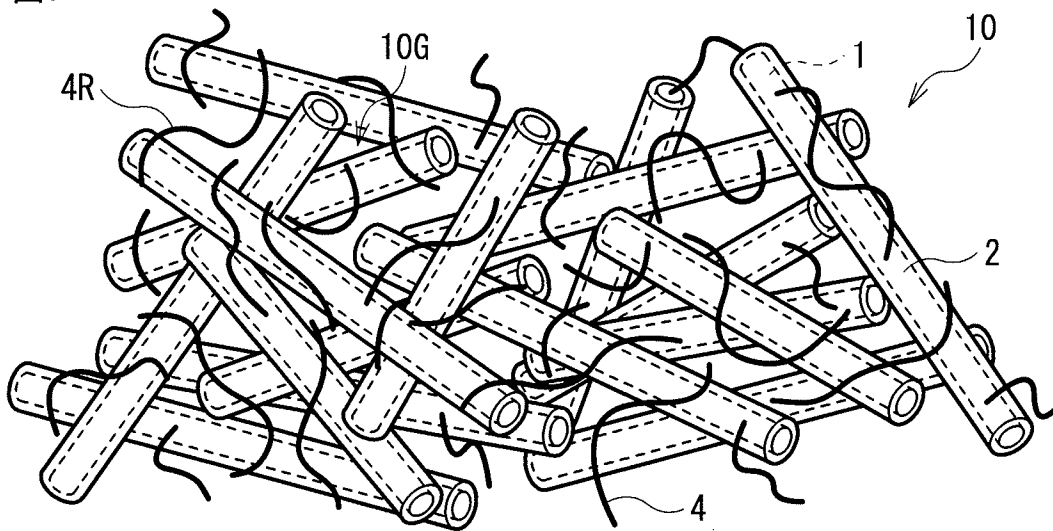
[図6]

図6



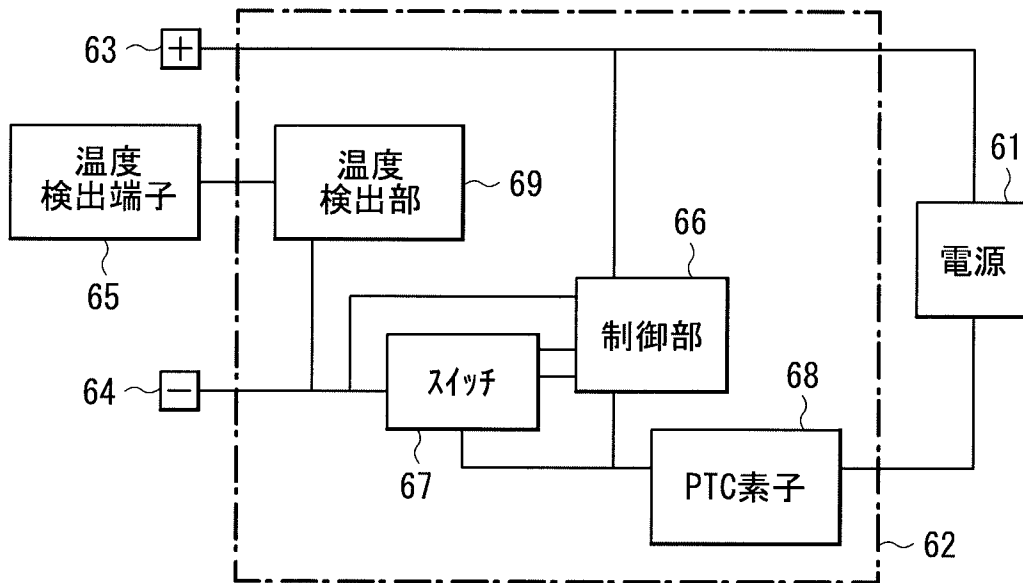
[図7]

図7



[図8]

図8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/025504

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/36 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-528985 A (CATALYST POWER TECHNOLOGIES, INC.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims, paragraphs [0031], [0055], fig. 1A, 3B	1, 4-10, 17-18
A	JP 2020-087627 A (TOYOTA MOTOR CORP) 04 June 2020 (2020-06-04) entire text, all drawings	1-18
A	JP 2012-119079 A (HIRAMATSU SANGYO KK) 21 June 2012 (2012-06-21) entire text, all drawings	1-18
A	JP 2010-525549 A (APPLIED SCIENCES INC) 22 July 2010 (2010-07-22) entire text, all drawings	1-18
A	JP 2010-232077 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP) 14 October 2010 (2010-10-14) entire text, all drawings	1-18
A	JP 08-273660 A (TORAY IND INC) 18 October 1996 (1996-10-18) entire text, all drawings	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>26 August 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 September 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/025504**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-528985	A	01 October 2015	WO 2014/008433 A1 claims, paragraphs [0056], [0080], fig. 1A, 3B	
				US 2013/0177814 A1	
				EP 3547412 A1	
JP	2020-087627	A	04 June 2020	(Family: none)	
JP	2012-119079	A	21 June 2012	(Family: none)	
JP	2010-525549	A	22 July 2010	US 2014/0349186 A1 entire text, all drawings	
				WO 2009/009206 A2	
JP	2010-232077	A	14 October 2010	(Family: none)	
JP	08-273660	A	18 October 1996	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i FI: H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/36 C		
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）） H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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	JP 2015-528985 A (キャタリスト パワー テクノロジーズ インコーポレイテッド) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 特許請求の範囲, 段落0031, 0055, 図1A, 3B	1,4-10,17-18
A	JP 2020-087627 A (トヨタ自動車株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 全文全図	1-18
A	JP 2012-119079 A (平松産業株式会社) 21.06.2012 (2012 - 06 - 21) 全文全図	1-18
A	JP 2010-525549 A (アプライド・サイエンシズ・インコーポレーテッド) 22.07.2010 (2010 - 07 - 22) 全文全図	1-18
A	JP 2010-232077 A (株式会社豊田自動織機) 14.10.2010 (2010 - 10 - 14) 全文全図	1-18
A	JP 08-273660 A (東レ株式会社) 18.10.1996 (1996 - 10 - 18) 全文全図	1-18
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26.08.2022	国際調査報告の発送日 13.09.2022
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）  鈴木 雅雄 4X 3493  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/JP2022/025504

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-528985	A	01.10.2015	WO 2014/008433 A1 特許請求の範囲, 段落 0056, 0080, 図1A, 3B	
				US 2013/0177814 A1	
				EP 3547412 A1	
JP	2020-087627	A	04.06.2020	(ファミリーなし)	
JP	2012-119079	A	21.06.2012	(ファミリーなし)	
JP	2010-525549	A	22.07.2010	US 2014/0349186 A1 全文全図	
				WO 2009/009206 A2	
JP	2010-232077	A	14.10.2010	(ファミリーなし)	
JP	08-273660	A	18.10.1996	(ファミリーなし)	