

(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
2012年11月15日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153866 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/74 (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/08 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062567
- (22) 国際出願日: 2012年5月10日(10.05.2012)
- (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 2011-105894 2011年5月11日(11.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社(NEC Corporation) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP). 株式会社プライマテック(PRIMATEC INC.) [JP/JP]; 〒1580097 東京都世田谷区用賀四丁目10番1号 世田谷ビジネススクエアタワー3F Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 梶谷 浩司 (KAJITANI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo

(JP). 中原 謙太郎 (NAKAHARA, Kentaro) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 西 教徳 (NISHI, Takanori) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 岩佐 繁之 (IWASA, Shigeyuki) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 博 (KATO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1580097 東京都世田谷区用賀四丁目10番1号 世田谷ビジネススクエアタワー3F 株式会社プライマテック内 Tokyo (JP). 清水 洋一 (SHIMIZU, Yoichi) [JP/JP]; 〒1580097 東京都世田谷区用賀四丁目10番1号 世田谷ビジネススクエアタワー3F 株式会社プライマテック内 Tokyo (JP). 芦ヶ原 治之 (YOSHIGAHARA, Haruyuki) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-32-7ユニバースつくば305 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 池田 憲保, 外 (IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 日比谷ダイビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS-SECONDARY-BATTERY LAYERED STRUCTURE AND NONAQUEOUS-SECONDARY-BATTERY LAYERING METHOD

(54) 発明の名称: 非水系二次電池の積層構造、および非水系二次電池の積層方法

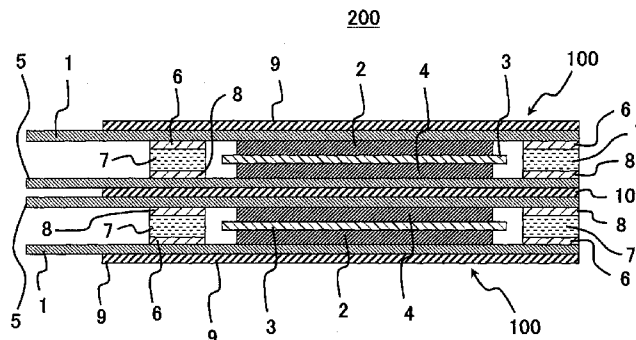


図 1

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a secondary-battery layered structure that makes it easy to increase the number of layers and is easy to manufacture. This layered structure (200) consists of layered nonaqueous secondary batteries (100). Each nonaqueous secondary battery (100) has the following: a positive-electrode collector layer (1); a positive-electrode layer (2) formed on one surface of said positive-electrode collector layer (1); a negative-electrode collector layer (5); a negative-electrode layer (4) formed on one side of said negative-electrode collector layer (5) so as to face the positive-electrode layer (2); a separator (3) that is provided between the positive-electrode layer (2) and the negative-electrode layer (4) and contains an electrolyte solution; a positive-electrode-side insulation layer (9) formed on the other surface of the positive-electrode collector layer (1); and a negative-electrode-side insulation layer (10) formed on the other surface of the negative-electrode collector layer (5). Two nonaqueous secondary batteries (100) share one negative-electrode-side insulation layer (10).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/153866 A1



JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、多層化が容易であり、かつ製造が容易な二次電池の積層構造を提供することにある。本発明の積層構造 200 は非水系二次電池 100 を積層した構造を有している。個々の非水系二次電池 100 は、正極集電体層 1 と、正極集電体層 1 の一方の面に形成された正極層 2 と、負極集電体層 5 と、正極層 2 に対向するように負極集電体層 5 の一方の面に形成された負極層 4 と、正極層 2 と負極層 4 の間に設けられ、電解液を含むセパレータ 3 と、正極集電体層 1 の他の面に形成された正極側絶縁層 9 と、負極集電体層 5 の他の面に形成された負極側絶縁層 10 とを有している。2 つの非水系二次電池 100 は、1 つの負極側絶縁層 10 を共有している。

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池の積層構造、および非水系二次電池の積層方法

5

技術分野：

本発明は、安定性が高く、多層化する事が容易で、かつ全体の厚さを薄くすることが可能な薄型非水系二次電池の積層構造及び積層方法に関する。

10 発明の背景：

携帯電話、ノートパソコンなど、種々の携帯機器に用いる電源には、高エネルギー密度な非水系二次電池であるリチウムイオン二次電池が用いられている。その形状は主に円筒型および角型であり、多くの場合は捲回型電極積層体を金属缶に挿入して形成されている。携帯機器の種類によっては電池の厚みを薄くすることが求められるが、深絞り加工によって作られる金属缶は、厚さを3 mm以下にすることが困難であるため、金属缶を用いた二次電池は厚さを3 mm以下にするのは困難である。

一方、近年では様々なタイプのICカードや非接触型ICカードが普及しており、非接触型ICカードの多くは、電磁誘導コイルで電力を発生させ、使用時のみ電気回路が作動するシステムになっている。これらのICカードに表示機能やセンシング機能を持たせ、セキュリティ一面や利便性を大きく向上させるためには、エネルギー源となる二次電池を内蔵させることが望ましい。ICカードの大きさは例えば85 mm×48 mm×0.76 mmと規格化されているため、内蔵される二次電池の厚みは0.76 mm以下であることが要求される。また規格に
20 当てはまらない各種カード型デバイスでも、二次電池の厚みは2.5 mm以下であることが好ましい。そのため、上述した金属缶を用いた二次電池を用いることは困難である。

25

厚み2.5 mm以下の薄型非水系二次電池としては、外装体にアルミラミネートフィルムを用いたものがある。アルミラミネートフィルムは、主に熱可塑性樹

脂層、アルミニウム箔層及び絶縁体層を有しており、十分なガスバリア性を有しながらも容易に成形、加工ができるという特徴がある。しかしながら、薄型非水系二次電池の場合、電池全体の厚みに占める外装体の比率が高いため、エネルギー密度を高めるためには外装体をできるだけ薄くする技術が要求される。

- 5 特許文献1には、最内層、第1接着層、第1表面処理層、アルミニウム箔層、第2表面処理層、第2接着層及び最外装の7層構造のアルミラミネートフィルムが示されており、優れた成形性、ガスバリア性、ヒートシール性及び耐電解液性が得られている（特許文献1）。

10 特許文献2には、正極集電体および負極集電体が外装体を兼ねることで、アルミラミネートを必要としない薄型電池が提案されている。この電池では、正極集電体および負極集電体の周縁部が、ポリオレフィンもしくはエンジニアリングプラスチックの封口剤で接合されている（特許文献2）。

15 特許文献3にも、正極集電体及び負極集電体が外装体を兼ねることで、アルミラミネートを必要としない薄型電池が提案されている。この文献には、正極集電体および負極集電体の周縁部が、オレフィン系ホットメルト樹脂、ウレタン系反応型ホットメルト樹脂、エチレンビニルアルコール系ホットメルト樹脂、ポリアミド系ホットメルト樹脂などで接合されること、及びこれらのホットメルト樹脂に無機フィラーを充填させることが提案されている（特許文献3）。

20 また、特許文献4では、アルミニウムの正極集電体と、同じくアルミニウムの負極集電体とで電解質を挟み込み、溶着層とガスバリア層を有する多層構造で隙間を埋めた電気二重層キャパシタの構造が開示されている（特許文献4）。即ち、特許文献4は、正極集電体と負極集電体を同一のアルミニウムによって形成した電気二重層キャパシタを開示している。

25 先行技術文献：

特許文献：

特許文献1：特開2007-073402号公報

特許文献2：特開平09-077960号公報

特許文献3：特開2003-059486号公報

特許文献4：特開2005-191288号公報

発明の概要：

発明が解決しようとする課題：

- 5 ここで、正極集電体及び負極集電体が外装体を兼ねる構造において容量拡大を考える場合、面積に制限がある場合は積層化を行う必要が生じる。

この場合、そのまま積層すれば電池間の接着厚さや、接合部の外装体の基材部分の厚みが問題となってくる。

- 10 しかしながら、上記文献記載の発明は、いずれも積層した際の薄型化を考慮した構造となっていないという問題があった。

また、上記文献記載の発明では、電池組み立てにおいてセパレータの取り扱いが問題となる場合があった。

- 15 具体的には、セパレータは例えば極薄のポリオレフィン系多孔膜で構成されるが、このような構造では縮み易く、静電気を帯び易いため、正極層および負極層に密着させることや、その際に正確に位置決めを行うことが困難であった。

本発明は上記理由に鑑みてなされたものであり、その目的は、多層化が容易であり、かつ製造が容易な二次電池の積層構造を提供することにある。

課題を解決するための手段：

- 20 前述した目的を達成するために、本発明の第1の態様は、正極集電体層と、前記正極集電体層の一方の面に形成された正極層と、負極集電体層と、前記正極層に対向するように前記負極集電体層の一方の面に形成された負極層と、前記正極層と前記負極層の間に設けられ、電解液を含むセパレータと、前記正極集電体層の他の面に形成された正極側絶縁層と、前記負極集電体層の他の面に形成された
- 25 負極側絶縁層と、前記正極層および前記負極層を囲むように、前記正極集電体層周縁部の内面および前記負極集電体層周縁部の内面に設けられ、少なくとも正極融着層、ガスバリア層、負極融着層を有する多層構造の封口剤と、を有する複数の非水系二次電池を積層させた構造を有し、隣りあう前記非水系二次電池は、正極側絶縁層および／または負極側絶縁層を共有していることを特徴とする非水系

二次電池の積層構造である。

本発明の第2の態様は、正極集電体層と、前記正極集電体層の一方の面に形成された正極層と、負極集電体層と、前記正極層に対向するように前記負極集電体層の一方の面に形成された負極層と、前記正極層と前記負極層の間に設けられ、
5 電解液を含むセパレータと、前記正極集電体層の他の面に形成された正極側絶縁層と、前記負極集電体層の他の面に形成された負極側絶縁層と、前記正極層および前記負極層を囲むように、前記正極集電体層周縁部の内面および前記負極集電体層周縁部の内面に設けられ、少なくとも正極融着層、ガスバリア層、負極融着層を有する多層構造の封口剤と、を有する複数の非水系二次電池を、隣りあう前
10 記非水系二次電池が、前記正極側絶縁層および／または前記負極側絶縁層を共有するように積層することを特徴とする非水系二次電池の積層方法である。

発明の効果：

本発明によれば、多層化が容易であり、かつ製造が容易な二次電池の積層構造
15 を提供することができる。

また、本発明によれば、積層化による容量拡大を行なった場合においても、1層と同じ製造方法を用い、かつ電池全体を薄くすることができるため、信頼性の高い電池実装を実現し、さらにこの電池を使用するアプリケーションの稼働時間を延ばすことが可能となる。また、封口剤とセパレータが一体成型されているため、実装が容易となり低コストで電池を提供することが可能となる。
20

図面の簡単な説明：

図1は第1の実施形態に係る積層構造200の断面図である。

図2は積層構造200を構成する非水系二次電池100の構造を示す断面図である。
25

図3は非水系二次電池100を単純に積層した場合の積層構造201を示す断面図である。

図4は第2の実施形態に係る積層構造200aの断面図である。

図5は図4の負極側絶縁層10a付近の拡大図である。

図6は第3の実施形態に係る積層構造200bの断面図である。

図7は図6の負極側絶縁層10a付近の拡大図である。

図8は第4の実施形態に係る積層構造200cの断面図である。

図9は図8のセパレータ3付近の拡大図である。

5

発明を実施するための形態：

以下、図面を参照して本発明に好適な実施形態について、詳細に説明する。

[構造]

まず、図1および図2を参照して、第1の実施形態に係る積層構造200（非
10 水系二次電池の積層構造）の構造の概略について説明する。

図1に示すように、積層構造200は非水系二次電池100を積層した構造を有している。

図1では2つの非水系二次電池100を積層した場合を例示している。

個々の非水系二次電池100は、図2に示すように、正極集電体層1と、正極
15 集電体層1の一方の面に形成された正極層2と、負極集電体層5と、正極層2に
対向するように負極集電体層5の一方の面に形成された負極層4と、正極層2と
負極層4の間に設けられ、電解液を含むセパレータ3と、正極集電体層1の他の
面に形成された正極側絶縁層9と、負極集電体層5の他の面に形成された負極側
20 絶縁層10と、正極層2および負極層4を囲むように、正極集電体層1周縁部の
内面および負極集電体層5層周縁部の内面に設けられ、少なくとも正極融着層6、
ガスバリア層7、負極融着層8を有する多層構造の封口剤と、を有している。

ここで、図2に示すように、（隣り合う）2つの非水系二次電池100は、1つ
の負極側絶縁層10を共有しており、負極側絶縁層10を挟み込むようにして負
極集電体層5（および負極層4）が対向する構成となっている。

25 このように、絶縁層を共有することにより、図3に示すように、単純に非水系
二次電池100を積層する積層構造201の場合と比べて、共有した絶縁層の分
だけ、積層構造200の薄型化が可能となる。

即ち、図3では絶縁層は4層（正極側絶縁層9が2層、負極側絶縁層10が2
層）あるが、図1では絶縁層は3層（正極側絶縁層9が2層、負極側絶縁層10

が1層)であり、負極側絶縁層10の1層分だけ薄型化されている。

以上が積層構造200の構造の概略である。

次に、非水系二次電池100の各構成部材について、より詳細に説明する。

正極層2は活物質を有する。正極層2に含まれる活物質としては、例えばスピ
5 ネル構造酸化物 $LiMn_2O_4$ 等のマンガン酸リチウムを用いることができるが、
必ずしもこれに限定されず、例えば同じスピネル構造酸化物の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、
オリビン構造酸化物の $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 Li_2CoPO_4
F、層状岩塩構造酸化物の $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Mn_{0.5-x}Co_{0.5-x}O_2$ 、これら層状岩塩構造酸化物と Li_2MnO_3 との固
10 溶体、硫黄、ニトロキシラジカル高分子等を用いることもできる。また、これ
らの正極活物質を複数種類混合して用いてもよい。特にニトロキシラジカル高
分子は他の酸化物と異なり柔軟な正極活物質であるため、ICカードに内蔵する
フレキシブルな薄型非水系二次電池向けの正極活物質として好ましい。

正極中における活物質の含有率は例えば90wt%であるが、任意に調整する
15 ことができる。正極重量全体に対して10wt%以上であれば十分に容量が得ら
れ、さらに、できるだけ大きな容量を得たい場合には50wt%以上、特に80
wt%以上であることが好ましい。

正極層2に導電性を付与するため、正極層2は導電性付与剤を有する。導電性
付与剤としては、例えば平均粒径6 μ mのグラファイト粉末およびアセチレンブ
20 ラックを用いることができるが、従来公知の導電性付与剤材料を用いても良い。
従来公知の導電性付与剤としては、例えば、カーボンブラックや、ファーネスブ
ラック、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、金属
粉末、導電性高分子等が挙げられる。

上記した材料を結着させるために、正極層2は結着剤を含有する。結着剤とし
25 ては、例えばポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、従来公知の結着剤
を用いても良い。従来公知の結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチ
レン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレン-
ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、
アクリル樹脂等が挙げられる。

後述するように、正極層2は、例えば上記した材料を溶媒中に分散させて正極インクを作製して印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒を除去することにより作製される。正極インクの分散溶媒としては従来公知のもの、具体的にはNメチルピロリドン（NMP）、水、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

- 5 負極層4は活物質を有する。負極層4に含まれる負極活物質としてはメソカーボンマイクロビーズ（以下MCMB）等の黒鉛を用いることができるが、必ずしもこれには限定されない。例えば、従来公知の負極活物質に置き換えることもできる。従来公知の負極活物質としては、例えば、活性炭やハードカーボン等の炭素材料、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、その他各種の
- 10 金属単体や合金等が挙げられる。

- 負極層4に導電性を付与するため、負極層4は導電性付与剤を有する。導電性付与剤としては、例えばアセチレンブラックを主成分としたものを用いることができるが、従来公知の導電性付与剤を用いても良い。従来公知の導電性付与剤としては、例えば、カーボンブラックやアセチレンブラック、グラファイト、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、金属粉末、導電性高分子等が挙げられる。
- 15

- 上記した材料を結着させるために、負極層4は結着剤を有する。結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、従来公知の結着剤を用いても良い。従来公知の結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、アクリル樹脂等が挙げられる。
- 20

- 後述するように、負極層4は、例えば上記した材料を溶媒中に分散させて負極インクを作製して印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒を除去することにより作製される。負極インクの分散溶媒としては従来公知のものを用いることができ、例えばNMP、水、テトラヒドロフランなどを用いることができる。
- 25

本発明におけるセパレータ3は、正極層2および負極層4間に介在し、電解液を含むことで電子を伝導させずにイオンのみを伝導させる役割を果たす。本発明におけるセパレータ3については、特に材料が限定されるものではなく、従来公

知のものを用いることができる。具体的な材料としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルム、不織布、ガラスフィルター等が挙げられる。

5 電解液は、正極層2と負極層4の間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有するものが用いられる。電解液としては、例えば支持塩として1.0Mの六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を含むエチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比EC/DEC=3/7)を用いるが、従来公知の電解液を用いても良い。従来公知の電解液としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解したものを利用
10 することができる。このような溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒、もしくは硫酸水溶液や水などが挙げられる。本発
15 明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。また、電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等のリチウム塩が挙げられる。また、電解質塩の濃度は特に1.0Mに限定されない。

20 正極集電体層1は、アルミニウムを主成分とする材料、例えばアルミニウム箔で形成されるのが望ましいが、特にアルミニウムに限定されるものではなく、従来公知のものを用いることができる。具体的な材料としては、ニッケルや、銅、金、銀、チタン、アルミニウム合金等の材質が挙げられる。正極集電体層1の厚さは例えば $40 \mu\text{m}$ 程度であるが、必ずしもこれに限定されない。ただし、ガス
25 透過性の観点から、 $12 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに望ましい。またエネルギー密度の観点から、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $68 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに望ましい。

負極集電体層5は、銅を主成分とする材料、例えば銅箔で形成されるのが望ましいが、特に銅に限定されるものではなく、従来公知のものを用いることができ

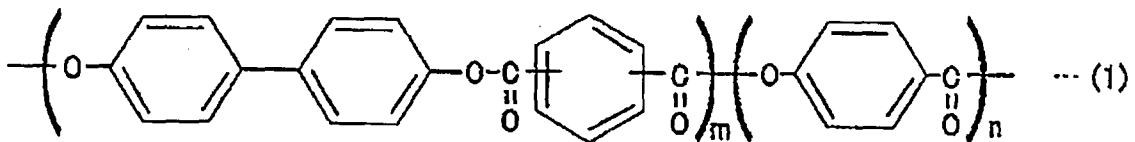
る。具体的な材料としては、ニッケルやアルミニウム、金、銀、チタン、アルミニウム合金等の材質が挙げられる。負極集電体層5の厚さは例えば18 μ m程度であるが、必ずしもこれに限定されない。ただし、ガス透過性の観点から、8 μ m以上であることが望ましく、15 μ m以上であることがさらに望ましい。また
5 エネルギー密度の観点から、50 μ m以下であることが望ましく、30 μ m以下であることがさらに望ましい。

封口剤は、薄型非水系二次電池の発電要素（正極層2、負極層4、セパレータ3等）に、外気の水蒸気等が接触するのを防ぐためのものであり、少なくとも正極融着層6、ガスバリア層7、負極融着層8を有する多層構造である。各層の間
10 に接着層を用いたり、複数の融着層もしくはガスバリア層7を用いたりすることで、4層以上の多層構造としても良い。それぞれ1層ずつ別々に重ね合わせて一体化する場合や、予め多層構造の封口剤を準備して挟み込む場合が考えられるが、結果として少なくとも正極融着層6、ガスバリア層7、負極融着層8の多層構造の封口剤を用いていけば、同じような効果が期待できる。しかし加工性の観点から、変性ポリオレフィン樹脂／液晶ポリエステル／変性ポリオレフィン、もしくは
15 アイオノマー樹脂／液晶ポリエステル樹脂／アイオノマー樹脂の3層フィルムを、正極集電体層1および負極集電体層5間に挟みこんで使用することが望ましい。

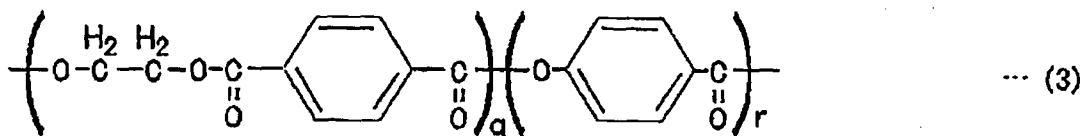
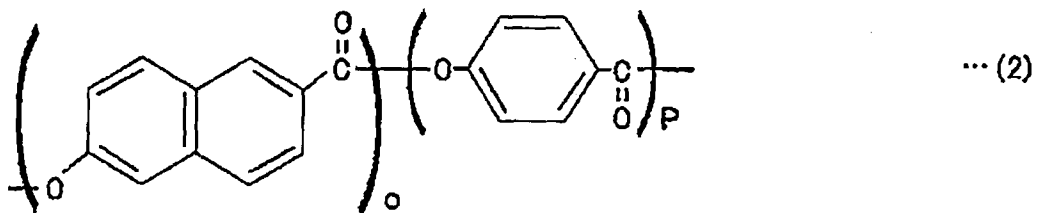
なお、ここでは、変性ポリオレフィン樹脂とは、例えばポリエチレンやポリプロピレンに、無水マレイン酸、アクリル酸、グリシジルメタクリル酸などの極性基をグラフト変性させた樹脂のことであり、アイオノマー樹脂とは、例えばエチレン-メタクリル酸共重合体やエチレン-アクリル酸共重合体の分子間を、ナトリウムや亜鉛などの金属イオンで分子間結合した特殊な構造を有する樹脂のことであり、
20 である。

ガスバリア層7は、外部から電池内部への水蒸気ガスの透過を防ぎ、かつ正極集電体層1と負極集電体層5の間の短絡を防ぐ役割を果たす。ガスバリア層7の素材は特に限定されないが、ガスバリア性に優れ、絶縁性にも優れており、さらに可とう性と折り曲げ耐性も有していることから、液晶ポリエステル樹脂であることが望ましい。

液晶ポリエステル樹脂とは、例えば芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸などのモノマーを主体として合成されるサーモトロピック液晶ポリエステルや液晶ポリエステルアミド（サーモトロピック液晶ポリエステルアミド）などの液晶ポリマー（サーモトロピック液晶ポリマー）を含む総称のことである。本液晶ポリエステル樹脂の代表的なものとしては、パラヒドロキシ安息香酸（PHB）と、テレフタル酸と、4，4′-ビフェノールから合成されるI型（下記式1）、PHBと2，6-ヒドロキシナフトエ酸から合成されるII型（下記式2）、PHBとテレフタル酸と、エチレングリコールから合成されるIII型（下記式3）が挙げられる。本発明における液晶ポリエステル樹脂としては、I型～III型のいずれでも良いが、耐熱性、寸法安定性、水蒸気バリア性の観点から、全芳香族液晶ポリエステル（I型およびII型）や全芳香族液晶ポリエステルアミドであることが好ましい。また本発明における液晶ポリエステル樹脂には、液晶ポリエステル樹脂が60wt%以上の比率で含まれる他の成分とのポリマーブレンドや、無機フィラー等との混合組成物も含まれる。



15



ガスバリア層7の形態は特に限定されないが、加工のしやすいフィルムであることが好ましい。本発明におけるフィルムとは、シート、板、箔（特に金属層の

構成素材について)を含む概念である。こうした基材を得るに当たっては、これを構成する樹脂に応じた従来公知の製法を用いることができる。また本発明において特に好適な上記液晶ポリエステル樹脂を使ったフィルムとしては、例えば、
5 ジャパンゴアテックス株式会社製の「B I A C - C B (商品名)」などが挙げられる。本発明におけるガスバリア層7の厚みは特に限定されないが、薄すぎると絶縁特性に問題が生じ、厚すぎるとガスバリア性に問題が生じる。よってガスバリア層7の厚みは、例えば1 μ m以上700 μ m以下、好ましくは5 μ m以上200 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以上100 μ m以下であり、最も好ましくは10 μ m以上60 μ m以下である。

10 正極融着層6および負極融着層8は、ガスバリア層7と正極集電体層1、および負極集電体層5とを融着させる役割を果たす。正極融着層6および負極融着層8の素材は特に限定されないが、例えば変性ポリオレフィン樹脂、アイオノマー樹脂等が挙げられる。本発明における正極融着層6および負極融着層8には、これらの樹脂を単独で用いても、数種類を混合して用いても良い。これら正極融着層6および負極融着層8に用いられる樹脂は、ガスバリア層7に用いられる樹脂に比べてガスバリア性は劣るものの、ヒートシール性には優れている。よってガスバリア層7と同時に用いることで、優れたガスバリア性とヒートシール性を両立させることが可能となる。

20 正極側絶縁層9および負極側絶縁層10は作業中の短絡を予防するためのものであり、例えば、液晶ポリエステル樹脂等の液晶ポリマー樹脂(LCP)が用いられる。

[製法]

次に図1を参照して、第1の実施形態の積層構造200の製造方法の一例を説明する。

25 <正極層作製>

スピネル構造を有するマンガン酸リチウム90wt%、平均粒径6 μ mのグラファイト粉末5wt%、アセチレンブラック2wt%、ポリフッ化ビニリデン(以下PVDF)3wt%の正極層2を、裏面に厚み50 μ mの液晶ポリエステル(正極側絶縁層9)を貼り合わせた厚さ40 μ mのアルミニウム箔(正極集電体層1)

上に作製した。

〈負極層作製〉

2800℃で黒鉛化処理した大阪ガス製のメソカーボンマイクロビーズ（以下MCMB）88wt%、アセチレンブラックを2wt%、PVDFを10wt%
5 の負極層4を、裏面に厚み50μmの液晶ポリエステル（負極側絶縁層10）を貼り合わせた厚さ18μmの銅箔（負極集電体層5）上に作製した。

〈二次電池作製〉

上記方法で作製した正極層2および負極層4を、電極間には電解液を含むセパ
レータ3、電極層の周縁部には変性ポリオレフィン樹脂/液晶ポリエステル樹脂
10 /変性ポリオレフィン樹脂（正極融着層6/ガスバリア層7/負極融着層8）の
3層の封口剤を口の字（中央部が打ち抜かれた周縁形状）に成形したフィルムを
挟んで対峙させた。電解液の組成は、支持塩として1.0MのLiPF₆を含むエ
チレンカーボネート（以下EC）、ジエチルカーボネート（以下DEC）の混合溶
媒（混合体積比EC/DEC=3/7）とした。

15 次に、負極側絶縁層10上にさらにもう1層分の非水系二次電池100を、上
記した方法で（負極側絶縁層10を共有するように）作製した。

以上の手順により積層構造200が作製された。

このように、第1の実施形態によれば、積層構造200は非水系二次電池10
0を積層した構造を有し、2つの非水系二次電池100は、1つの負極側絶縁層
20 10を共有しており、1つの負極側絶縁層10を挟み込むようにして負極集電体
層5が対向する構成となっている。

そのため、単純に非水系二次電池100を積層する場合と比べて、共有した絶
縁層の分だけ、積層構造200の薄型化が可能となる。

次に、第2の実施形態について、図4および図5を参照して説明する。

25 第2の実施形態は、第1の実施形態において、負極側絶縁層10aに開口部2
1を設けて一方の非水系二次電池100bの負極層4を埋設したものである。

なお、第2の実施形態において、第1の実施形態と同様の機能を果たす要素に
ついては同一の番号を付し、説明を省略する。

図4に示すように、第2の実施形態に係る積層構造200aは非水系二次電池

100 a、100 bを積層した構造を有しており、非水系二次電池100 a、100 bは、負極側絶縁層10 aを共有している。

一方、図5に示すように、負極側絶縁層10 aは、負極層4と対向する部分が開口して開口部21を形成しており、開口部21には非水系二次電池100 bの負極層4が埋設されている。

そのため、非水系二次電池100 aの負極層4と、非水系二次電池100 bの負極層4は、共に1つの負極集電体層5と接触している。

即ち、非水系二次電池100 a、100 bは、負極側絶縁層10のみならず、負極集電体層5も共有している。

10 このような構造にすることにより、さらに積層構造200 aを薄型化できる。

具体的には、図3のように単純に非水系二次電池100を積層させた場合と比較すると積層構造200 aは、負極側絶縁層10 aおよび負極集電体層5がそれぞれ1層ずつ少なく、かつ、負極層4の一層が開口部21に埋設されているため、負極側絶縁層10 a、負極集電体層5、および負極層4を1層分だけ薄型化できる。

15 なお、開口部21は、例えば、負極側絶縁層10 aの一方の面に負極集電体層5を形成した後に、負極層4と対向する部分をエッチングすることによって得られる。

20 また、積層構造200 aにおいては、負極層4は、負極集電体層5の開口部21から露出した部分に負極活物質を塗布し、さらに反対側の面にも負極活物質を塗布することによって、負極集電体層5の両面に形成される。

このように、第2の実施形態によれば、積層構造200 aは非水系二次電池100 a、100 bを積層した構造を有し、2つの非水系二次電池100 aは、1つの負極側絶縁層10 aを共有している。

25 従って、第1の実施形態と同様の効果を奏する。

さらに、第2の実施形態によれば、負極側絶縁層10 aは、負極層4と対向する部分が開口して開口部21を形成しており、開口部21には非水系二次電池100 bの負極層4が埋設されており、非水系二次電池100 aの負極層4と、非水系二次電池100 bの負極層4は、共に1つの負極集電体層5と接触している。

そのため、非水系二次電池100a、100bは、負極側絶縁層10aのみならず、負極集電体層5も共有しており、第1の実施形態と比較してさらなる薄型化が可能である。

次に、第3の実施形態について、図6および図7を参照して説明する。

- 5 第3の実施形態は、第2の実施形態において、負極集電体層5の負極層4との接触面の一部に貫通孔を設けてメッシュ部23としたものである。

なお、第3の実施形態において、第2の実施形態と同様の機能を果たす要素については同一の番号を付し、説明を省略する。

- 10 図6に示すように、第3の実施形態に係る積層構造200bは、非水系二次電池100a、100cを積層した構造を有しているが、図7に示すように、負極集電体層5の負極層4との接触面の一部に貫通孔が設けられてメッシュ部23を形成している。

- 15 なお、負極層4を負極集電体層5上に形成する際には、メッシュ部23の一方の面にのみ負極活物質を塗布すればよい。すると、負極活物質はメッシュ部23の開口から他の面にも流れるため、他の面にも負極層4が形成される。

即ち、メッシュ部23を設けることにより、メッシュ部23の一方の面に負極活物質を塗布するだけで、負極集電体層5の両面に負極層4を形成することができ、製造コストを削減する事ができる。

- 20 なお、メッシュ部23を形成した場合、負極活物質として、リチウムを含有するのが望ましい。

- 25 このように、第3の実施形態によれば、負極側絶縁層10aは、負極層4と接触する部分が貫通して開口部21を形成しており、開口部21には非水系二次電池100cの負極層4が埋設されており、非水系二次電池100aの負極層4と、非水系二次電池100cの負極層4は、共に1つの負極集電体層5と接触している。

従って、第2の実施形態と同様の効果を相する。

また、第3の実施形態によれば、負極集電体層5の負極層4と接触する部分の一部は開口されてメッシュ部23を形成している。

そのため、メッシュ部23の一方の面に負極活物質を塗布するだけで、負極集

電体層 5 の両面に負極層 4 を形成することができ、第 2 の実施形態と比べて製造コストを削減する事ができる。

次に、第 4 の実施形態について、図 8 および図 9 を参照して説明する。

第 4 の実施形態は、第 1 の実施形態において、セパレータ 3 を封口剤に挟みこ
5 んだものである。

なお、第 4 の実施形態において、第 1 の実施形態と同様の機能を果たす要素については同一の番号を付し、説明を省略する。

図 8 に示すように、第 4 の実施形態に係る積層構造 200c は非水系二次電池
100d を積層した構造を有しており、非水系二次電池 100d は、1 つの負極
10 側絶縁層 10 を共有しており、負極側絶縁層 10 を挟み込むようにして負極集電
体層 5 が対向する構成となっている。

一方、図 9 に示すように、非水系二次電池 100d は、セパレータ 3 が封口剤
に挟みこまれている。

具体的には、図 9 では、セパレータ 3 はガスバリア層 7 と負極融着層 8 に挟み
15 込まれている。

このように、セパレータ 3 を封口剤に挟みこむことにより、セパレータのハン
ドリング（正極層 2 および負極層 4 への密着および位置決め等）が容易になり、
非水系二次電池 100d の組み立てが容易となる。また、ハンドリングが容易と
なることにより、非水系二次電池 100d および積層構造 200c の製造速度を
20 早くすることができる。

なお、図 9 に示すように、通常、正極層 2 の厚さは負極層 4 よりも厚いため、
セパレータの実装位置については、正極融着層 6 とガスバリア層 7 の間に挟みこ
むよりも、ガスバリア層 7 と負極融着層 8 との間へ挟み込んだほうが、セパレー
タ 3 に対する応力集中が抑制され、長期的に信頼性のある電池を製造することが
25 可能となるため、好ましい。

このように、第 4 の実施形態によれば、積層構造 200c は非水系二次電池 1
00d を積層した構造を有しており、2 つの非水系二次電池 100d は、1 つの
負極側絶縁層 10 を共有しており、負極側絶縁層 10 を挟み込むようにして負極
集電体層 5 が対向する構成となっている。

従って、第1の実施形態と同様の効果を奏する。

また、第4の実施形態によれば、非水系二次電池100dはセパレータ3が封口剤に挟みこまれている。

そのため、セパレータのハンドリングが容易になり、非水系二次電池100d
5 の製造が容易になり、積層構造200cの製造速度を早くすることができる。

[実施例]

次に具体的な実施例を用いて、実施形態の製造方法を説明する。

(実施例)

以下に示す条件で本発明に係る積層構造200を構成する非水系二次電池10
10 0を作製した。

<実施例1>

スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを90wt%、導電性付与剤として
平均粒径6 μ mのグラファイト粉末を5wt%とアセチレンブラックを2wt%、
結着剤としてPVDFを3wt%はかり取り、Nメチルピロリドン(以下NMP)
15 中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み50 μ mの液晶ポリエステル
を貼り合わせた厚さ40 μ mのアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インク
をスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを
除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアル
ミ箔を含めた厚みが140 μ mとなる正極を作製した。

20 負極活物質には2800 $^{\circ}$ Cで黒鉛化処理した大阪ガス製のMCMBを使用した。
MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結
着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合して負極イ
ンクとした。裏面に厚み50 μ mの液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ18 μ
mの銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷
25 塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレ
ス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが100 μ mとな
る負極を作製した。

上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対
峙させた。その際、電極層の周縁部には、それぞれ50 μ m厚の無水マレイン酸

変性ポリプロピレン／液晶ポリエステル／無水マレイン酸変性ポリプロピレンの3層の封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺をヒーター温度190℃で加熱融着し、開いている残りの1辺から電解液60 μL を注入した。電解液の組成は、支持塩として1.0Mの LiPF_6 を含むEC、
5 DECの混合溶媒（混合体積比EC/DEC=3/7）とした。セル全体を減圧し電解液を空隙によく含浸させた後、減圧状態で残りの1辺を加熱融着させ、薄型の二次電池を得た。

<実施例2>

層状岩塩構造を有するコバルトアルミニウム置換ニッケル酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) を90wt%、導電性付与剤としてグラファイト粉末を5wt%とアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを3wt%はかり取り、Nメチルピロリドン（以下NMP）中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み50 μm の液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ40 μm のアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インクをスクリーン印刷法により
15 印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアルミ箔を含めた厚みが140 μm となる正極を作製した。

負極活物質には2800℃で黒鉛化処理した大阪ガス製のMCMBを使用した。MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合して負極インクとした。裏面に厚み50 μm の液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ18 μm の銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが120 μm となる負極を作製した。
25

上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対峙させた。その際、電極層の周縁部には、それぞれ75 μm 厚の無水マレイン酸変性ポリエチレン／液晶ポリエステル／無水マレイン酸変性ポリエチレンの3層の封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺を

ヒーター温度150℃で加熱融着し、開いている残りの1辺から電解液60μLを注入した。電解液の組成は、支持塩として1.0MのLiPF₆を含むEC、DECの混合溶媒（混合体積比EC/DEC=3/7）とした。セル全体を減圧し電解液を空隙によく含浸させた後、減圧状態で残りの1辺を加熱融着させ、薄型の二次電池を得た。

〈実施例3〉

有機ラジカルポリマー、ポリ（2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキ-4-イルメタクリレート）を70%、気相成長炭素繊維14%、アセチレンブラック7%、カルボキシメチルセルロース8%、テフロン（登録商標）1%をはかり取り、水中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み50μmの液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ40μmのアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒である水を除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアルミ箔を含めた厚みが170μmとなる正極を作製した。

負極活物質には2800℃で黒鉛化処理した大阪ガス製のMCMBを使用した。MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合して負極インクとした。裏面に厚み50μmの液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ18μmの銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが100μmとなる負極を作製した。

上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対峙させた。その際、電極層の周縁部には、それぞれ100μm厚のグリシジルメタクリレート変性ポリエチレン/液晶ポリエステル/グリシジルメタクリレート変性ポリエチレンの3層の封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺をヒーター温度150℃で加熱融着し、開いている残りの1辺から電解液60μLを注入した。電解液の組成は、支持塩として1.0MのLiPF₆を含むEC、DECの混合溶媒（混合体積比EC/DEC=3/7）と

した。セル全体を減圧し電解液を空隙によく含浸させた後、減圧状態で残りの1辺を加熱融着させ、薄型の二次電池を得た。

(比較例)

次に、比較例として、実施例1～3とは異なる条件で非水系二次電池を作製した。

〈比較例1〉

スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを90wt%、導電性付与剤として平均粒径6 μ mのグラファイト粉末を5wt%とアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを3wt%はかり取り、Nメチルピロリドン(以下NMP)中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み50 μ mの液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ40 μ mのアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアルミ箔を含めた厚みが140 μ mとなる正極を作製した。

負極活物質には2800 $^{\circ}$ Cで黒鉛化処理した大阪ガス製のMCMBを使用した。MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合して負極インクとした。裏面に厚み50 μ mの液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ18 μ mの銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが100 μ mとなる負極を作製した。

上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対峙させた。その際、電極層の周縁部には、厚さ50 μ mの無水マレイン酸変性ポリエチレンの封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺をヒーター温度150 $^{\circ}$ Cで加熱融着し、開いている残りの1辺から電解液60 μ Lを注入した。電解液の組成は、支持塩として1.0MのLiPF₆を含むEC、DECの混合溶媒(混合体積比EC/DEC=3/7)とした。セル全体を減圧し電解液を空隙によく含浸させた後、減圧状態で残りの1辺を加熱融着

させ、薄型の二次電池を得た。

〈比較例 2〉

スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを 90 wt %、導電性付与剤として平均粒径 6 μm のグラファイト粉末を 5 wt % とアセチレンブラックを 2 wt %、
5 結着剤として PVDF を 3 wt % はかり取り、Nメチルピロリドン（以下 NMP）中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み 50 μm の液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ 40 μm のアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒である NMP を除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアル
10 ミ箔を含めた厚みが 140 μm となる正極を作製した。

負極活物質には 2800 $^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化処理した大阪ガス製の MCMB を使用した。MCMB を 88 wt %、導電性付与剤としてアセチレンブラックを 2 wt %、結着剤として PVDF を 10 wt % はかり取り、NMP 中に分散、混合して負極インクとした。裏面に厚み 50 μm の液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ 18 μm
15 m の銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒である NMP を除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが 100 μm となる負極を作製した。

上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対
20 峙させた。その際、電極層の周縁部には、厚み 50 μm の液晶ポリエステルの封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺をヒーター温度 190 $^{\circ}\text{C}$ で加熱融着しようとしたが、液晶ポリエステルの融点が高過ぎるためうまく融着できなかった。

〈比較例 3〉

25 スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを 90 wt %、導電性付与剤として平均粒径 6 μm のグラファイト粉末を 5 wt % とアセチレンブラックを 2 wt %、結着剤として PVDF を 3 wt % はかり取り、Nメチルピロリドン（以下 NMP）中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み 50 μm の液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ 10 μm のアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インク

をスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアルミ箔を含めた厚みが140 μm となる正極を作製した。

負極活物質には2800°Cで黒鉛化処理した大阪ガス製のMCMBを使用した。

- 5 MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合して負極インクとした。裏面に厚み50 μm の液晶ポリエステルの貼り合わせた厚さ18 μm の銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレ
- 10 ス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが100 μm となる負極を作製した。

- 上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対峙させた。その際、電極層の周縁部には、それぞれ50 μm 厚のグリシジルメタクリレート変性ポリエチレン/液晶ポリエステル/グリシジルメタクリレート変性
- 15 性ポリエチレンの3層の封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺をヒーター温度150°Cで加熱融着し、開いている残りの1辺から電解液60 μL を注入した。電解液の組成は、支持塩として1.0MのLiPF₆を含むEC、DECの混合溶媒（混合体積比EC/DEC=3/7）とした。セル全体を減圧し電解液を空隙によく含浸させた後、減圧状態で残りの1
- 20 辺を加熱融着させ、薄型の二次電池を得た。

<比較例4>

- スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを90wt%、導電性付与剤として平均粒径6 μm のグラファイト粉末を5wt%とアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを3wt%はかり取り、Nメチルピロリドン（以下NMP）
- 25 中に分散、混合して正極インクとした。裏面に厚み50 μm の液晶ポリエステルの貼り合わせた厚さ70 μm のアルミ箔上に、上記の方法で作製した正極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよびアルミ箔を含めた厚みが140 μm となる正極を作製した。

負極活物質には2800℃で黒鉛化処理した大阪ガス製のMCMBを使用した。MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合して負極インクとした。裏面に厚み50μmの液晶ポリエステルを貼り合わせた厚さ18μmの銅箔上に、上記の方法で作製した負極インクをスクリーン印刷法により印刷塗布し、加熱乾燥により分散溶媒であるNMPを除去した。その後ローラープレス機で圧縮成形し、液晶ポリエステルおよび銅箔を含めた厚みが100μmとなる負極を作製した。

上記方法で作製した正極および負極を、多孔質フィルムセパレータを挟んで対峙させた。その際、電極層の周縁部には、それぞれ100μm厚の無水マレイン酸変性ポリプロピレン/液晶ポリエステル/無水マレイン酸変性ポリプロピレンの3層の封口剤を口の字に成形したフィルムを挟んだ。得られた長方形積層体の三辺をヒーター温度190℃で加熱融着し、開いている残りの1辺から電解液60μLを注入した。電解液の組成は、支持塩として1.0MのLiPF₆を含むEC、DECの混合溶媒（混合体積比EC/DEC=3/7）とした。セル全体を減圧し電解液を空隙によく含浸させた後、減圧状態で残りの1辺を加熱融着させ、薄型の二次電池を得た。

〈セルの評価〉

比較例2の手法では、上述の通りセルを作製することができなかった。よって実施例1～3および比較例1, 3, 4で作製したセルを20℃の恒温槽にいれ、0.1Cのレートで初回充放電を行った。その結果、比較例1で作製したセルは容量が全く得られず、正負極間が短絡していることが分かった。その後、実施例1～3および比較例3, 4で作製したセルについて1Cのレートで充放電を繰り返したところ、比較例3のセルだけ容量劣化が激しいことが分かった。表1に、各セルの安定性、ショート個数、計算エネルギー密度についてまとめる。

なお、表1における計算エネルギー密度については、実施例1の計算エネルギー密度を1.0とした場合に、0.5以上のものを「○」、0.2～0.3のものを「△」、0.2以下のものを「×」と記載している。

表1

具体例	安定性	ショート個数	計算エネルギー密度
実施例	○	0 / 5	○
実施例	○	0 / 3	○
実施例	○	0 / 3	○
比較例	—	2 / 2	○
比較例	×	—	○
比較例	△	0 / 2	○
比較例	○	0 / 2	△

産業上の利用可能性：

5 本発明による非水電解液二次電池は、アルミラミネートフィルム外装体を使用しない薄型電池でありながら、両極集電体との高い密着性と、高い短絡防止信頼性と、十分なガスバリア性を同時に満たすことができるので、使い易い薄型非水電解液二次電池として広く利用することができる。本発明の活用例としては、ICカードやRFIDタグ、各種センサ、携帯電子機器等が挙げられる。

なお、本発明は上記した実施形態および実施例に限定されない。

10 当業者であれば、本発明の範囲内で各種変形例や改良例に想到するのは当然のことであり、これらも本発明に含まれるものと了解される。

例えば、本実施形態では、負極側絶縁層10または負極集電体層5を共有した積層構造を開示しているが、正極側絶縁層9または正極集電体層1を共有した構造としてもよい。

15 なお、本出願は、2011年5月11日に出願された、日本国特許出願第2011-105894号からの優先権を基礎として、その利益を主張するものであり、その開示はここに全体として参考文献として取り込む。

符号の説明：

- 20 1 正極集電体層
- 2 正極層
- 3 セパレータ
- 4 負極層

- 5 負極集電体層
- 6 正極融着層
- 7 ガスバリア層
- 8 負極融着層
- 5 9 正極側絶縁層
- 10 10 負極側絶縁層
- 10 a 負極側絶縁層
- 21 開口部
- 23 メッシュ部
- 10 100 非水系二次電池
- 100 a 非水系二次電池
- 100 b 非水系二次電池
- 100 d 非水系二次電池
- 200 積層構造
- 15 201 積層構造
- 200 a 積層構造
- 200 b 積層構造
- 200 c 積層構造

請求の範囲

[請求項1]

- 正極集電体層と、
- 5 前記正極集電体層の一方の面に形成された正極層と、
負極集電体層と、
前記正極層に対向するように前記負極集電体層の一方の面に形成された負極層と、
前記正極層と前記負極層の間に設けられ、電解液を含むセパレータと、
- 10 前記正極集電体層の他の面に形成された正極側絶縁層と、
前記負極集電体層の他の面に形成された負極側絶縁層と、
前記正極層および前記負極層を囲むように、前記正極集電体層周縁部の内面および前記負極集電体層周縁部の内面に設けられ、少なくとも正極融着層、ガスバリア層、負極融着層を有する多層構造の封口剤と、
- 15 を有する複数の非水系二次電池を積層させた構造を有し、
隣り合う前記非水系二次電池は、正極側絶縁層および／または前記負極側絶縁層を共有していることを特徴とする非水系二次電池の積層構造。

[請求項2]

- 隣り合う前記非水系二次電池は、
- 20 共有した前記正極側絶縁層または前記負極側絶縁層を挟み込むようにして前記正極集電体層または前記負極集電体層が対向する構成となっていることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項3]

- 隣り合う前記非水系二次電池は、共有した前記正極側絶縁層または前記負極側
- 25 絶縁層と接する正極集電体層および／または負極集電体層も共有し、
共有した前記正極側絶縁層および／または前記負極側絶縁層は、開口部を有し、
前記開口部には、隣り合う一方の前記非水系二次電池の前記正極層または前記負極層が埋設されていることを特徴とする請求項1または2のいずれか一項に記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項 4]

共有した前記正極集電体層および／または前記負極集電体層は、前記正極層および／または前記負極層との接触面に貫通孔を有することを特徴とする請求項 3 記載の非水系二次電池の積層構造。

5 [請求項 5]

共有した前記正極集電体層および／または前記負極集電体層は、前記正極層および／または前記負極層との接触面がメッシュ形状であることを特徴とする請求項 3 または 4 のいずれか一項に記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項 6]

10 隣りあう前記非水系二次電池は、共有した前記正極側絶縁層または前記負極側絶縁層と接する前記負極集電体層も共有し、

前記負極集電体層は、前記負極層との接触面がメッシュ形状であり、

前記負極層は、負極活物質として、リチウムを含有することを特徴とする請求項 4 に記載の非水系二次電池の積層構造。

15 [請求項 7]

前記正極集電体層の主成分はアルミニウムであり、

前記負極集電体層の主成分は銅であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項 8]

20 前記正極集電体層の厚みが、 $12\ \mu\text{m}$ 以上 $68\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項 9]

前記正極層は、ニトロキシラジカル高分子を有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の非水系二次電池の積層構造。

25 [請求項 10]

前記セパレータは、前記封口剤に挟みこまれていることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項 11]

前記正極層の厚さは前記負極層の厚さよりも厚く、

前記セパレータは、前記ガスバリア層と前記負極融着層の間に挟みこまれていることを特徴とする請求項10に記載の非水系二次電池の積層構造。

[請求項12]

- 正極集電体層と、
- 5 前記正極集電体層の一方の面に形成された正極層と、
負極集電体層と、
前記正極層に対向するように前記負極集電体層の一方の面に形成された負極層と、
- 前記正極層と前記負極層の間に設けられ、電解液を含むセパレータと、
- 10 前記正極集電体層の他の面に形成された正極側絶縁層と、
前記負極集電体層の他の面に形成された負極側絶縁層と、
前記正極層および前記負極層を囲むように、前記正極集電体層周縁部の内面および前記負極集電体層周縁部の内面に設けられ、少なくとも正極融着層、ガスバリア層、負極融着層を有する多層構造の封口剤と、
- 15 を有する複数の非水系二次電池を、隣りあう前記非水系二次電池が、前記正極側絶縁層および／または前記負極側絶縁層を共有するように積層することを特徴とする非水系二次電池の積層方法。

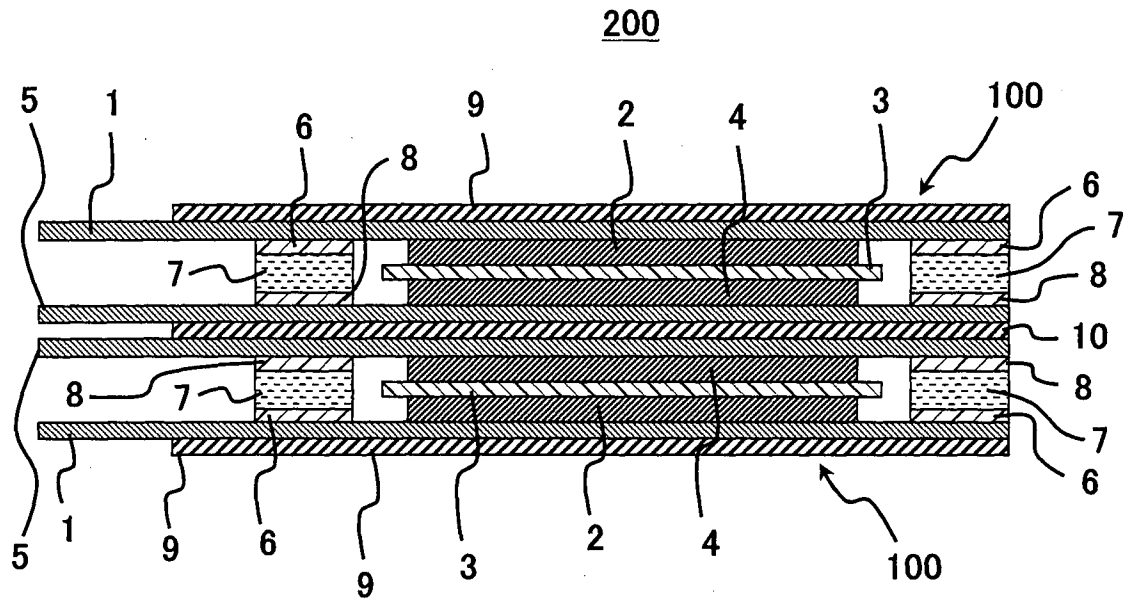


图 1

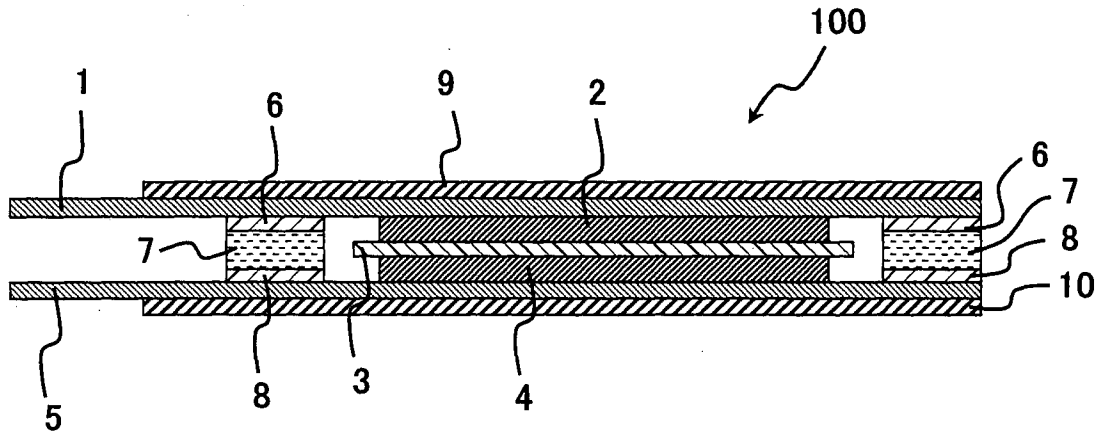


图 2

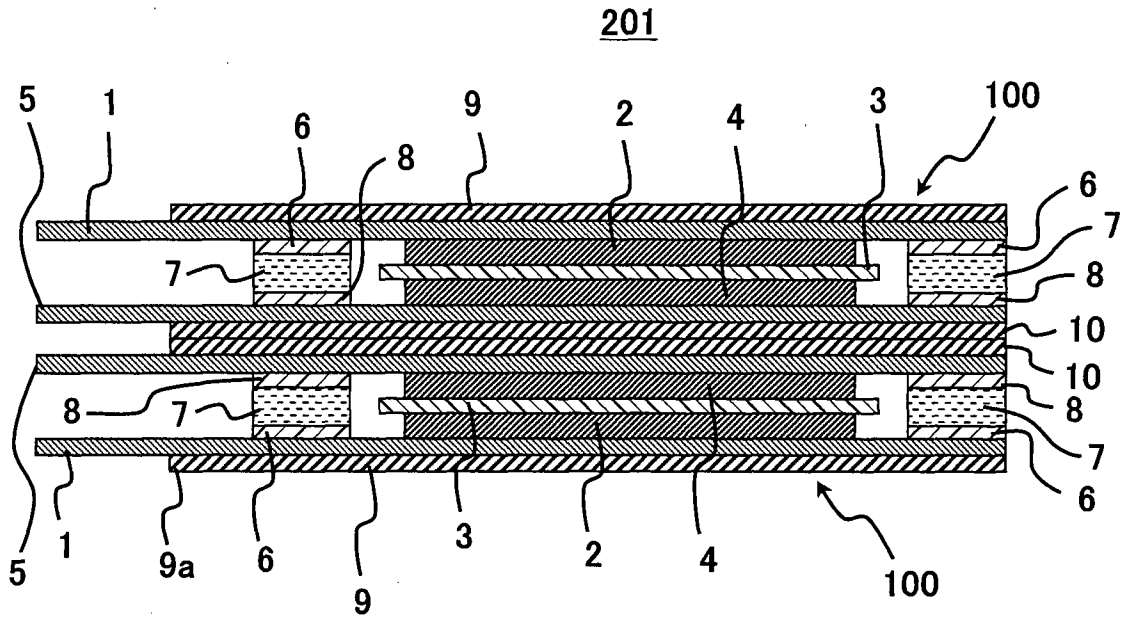


图 3

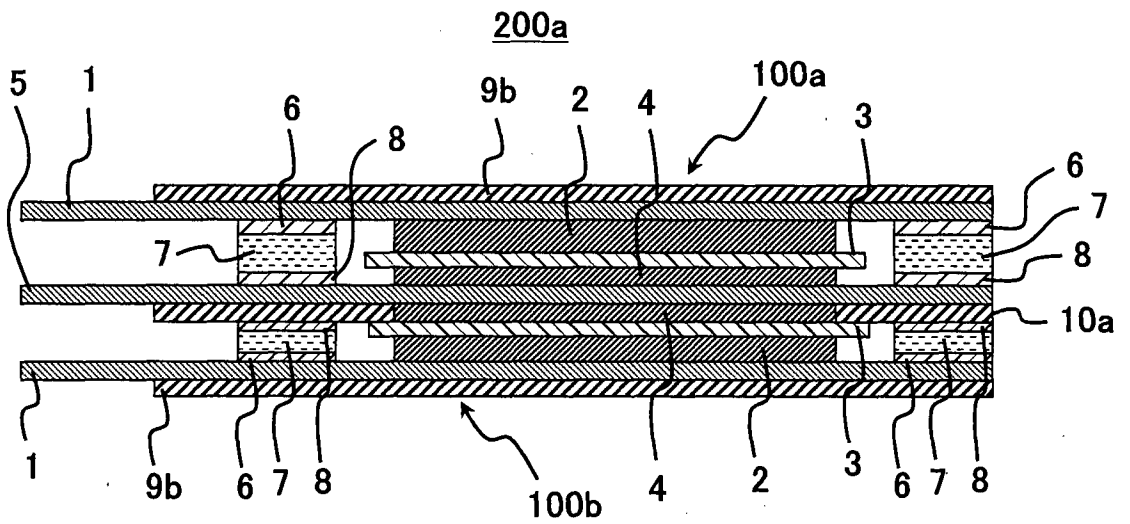


图 4

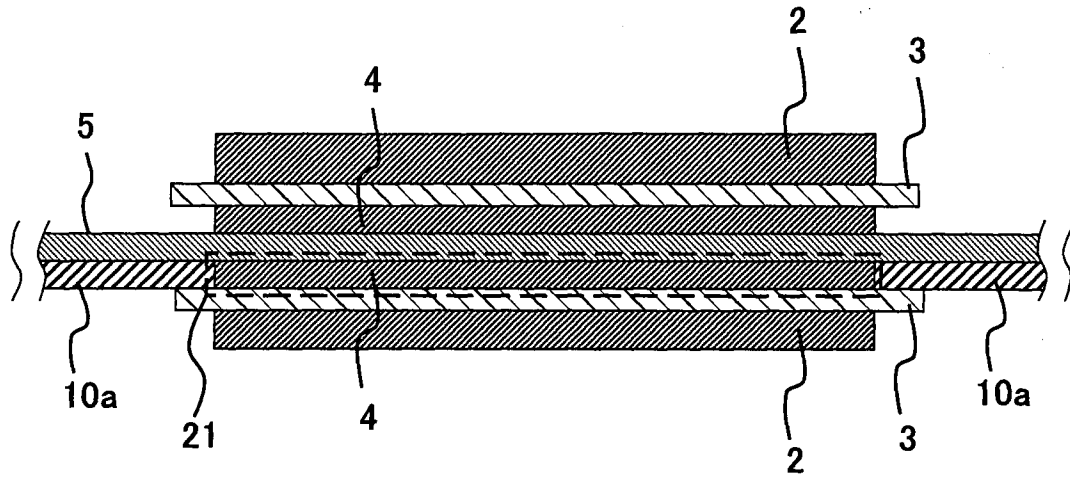


図 5

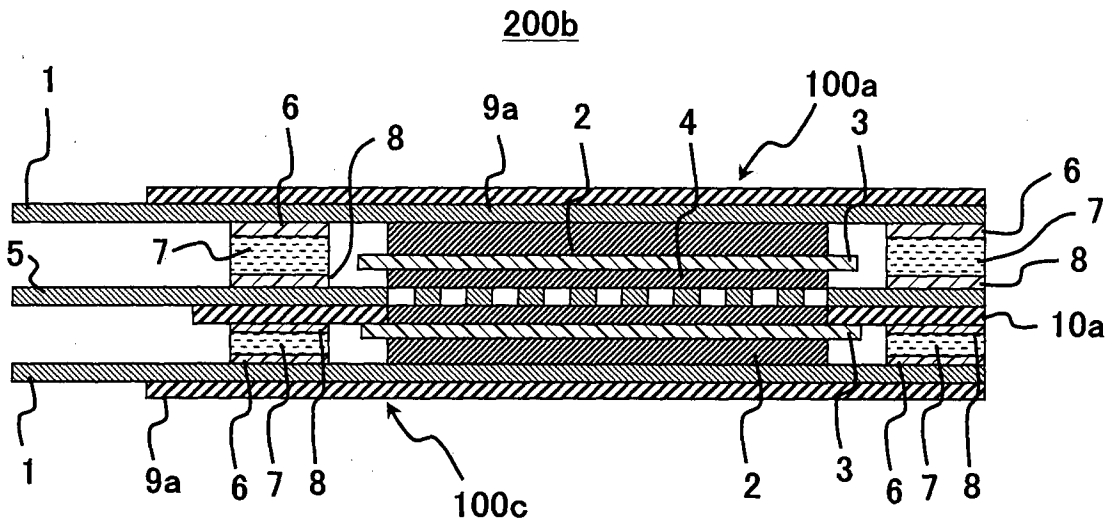


図 6

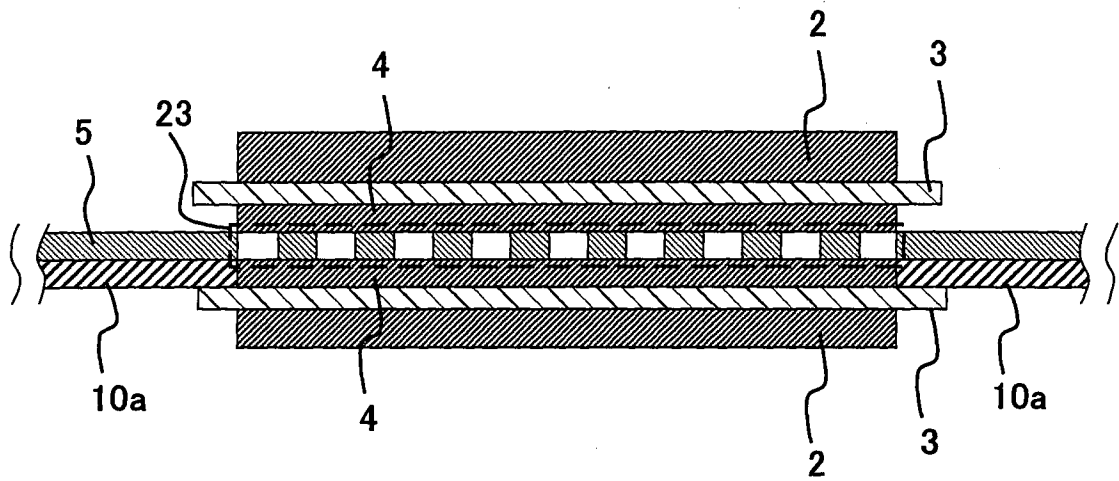


図 7

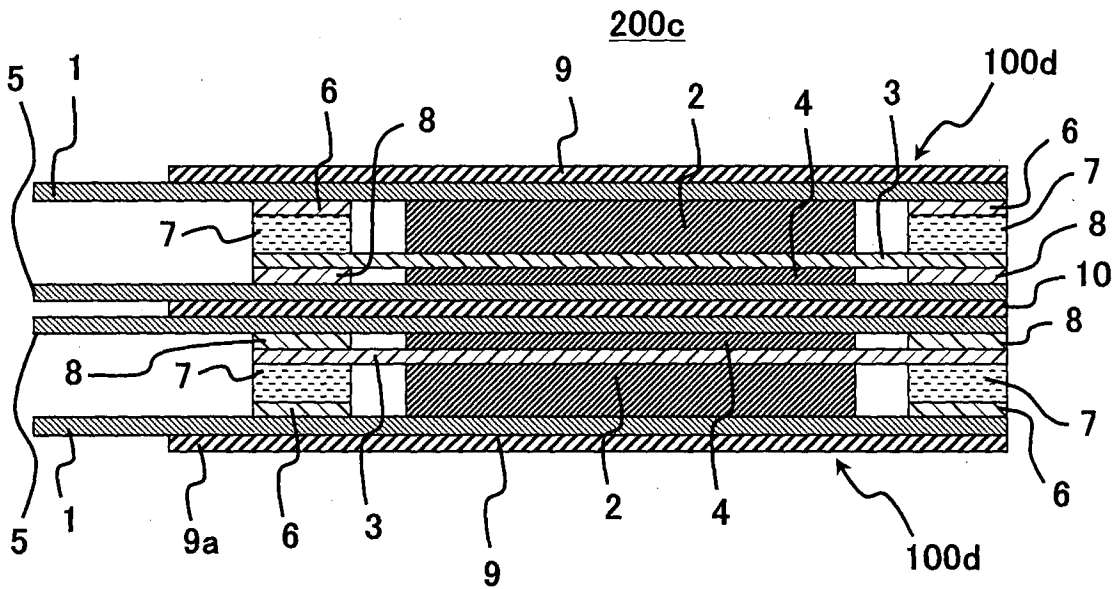


図 8

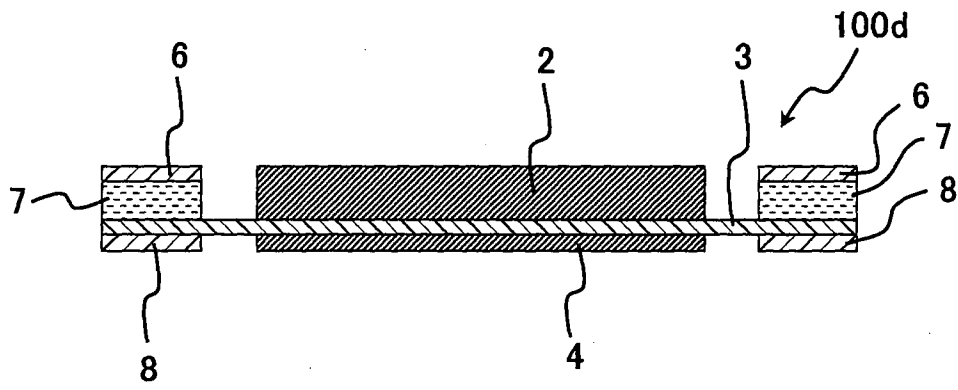


図 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/10(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/74(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/10, H01M2/02, H01M2/08, H01M4/60, H01M4/66, H01M4/74, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/0585

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2008-226807 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0062] to [0078] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-191288 A (TDK Corp.), 14 July 2005 (14.07.2005), paragraphs [0041] to [0088]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-12
A	JP 62-005557 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 January 1987 (12.01.1987), page 4, lower right column, line 8 to page 5, upper left column, line 5; fig. 2 (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2012 (27.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062567

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-047360 A (Yuasa Corp.), 26 February 1993 (26.02.1993), paragraphs [0007] to [0010]; fig. 2, 3 & US 5378557 A & EP 691695 A1 & EP 556402 A1 & WO 1993/003504 A1 & DE 69216217 D & DE 69216217 T & DE 69231005 D & DE 69231005 T & CA 2093137 A & CA 2093137 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M2/10(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/74(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M2/10, H01M2/02, H01M2/08, H01M4/60, H01M4/66, H01M4/74, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
A	JP 2008-226807 A (日産自動車株式会社) 2008.09.25, 【0062】-【0078】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-191288 A (TDK株式会社) 2005.07.14, 【0041】-【0088】, 【図1】-【図6】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-005557 A (凸版印刷株式会社) 1987.01.12, 第4頁右下欄第8行-第5頁左上欄第5行、第2図 (ファミリーなし)	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.2012

国際調査報告の発送日

10.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青鹿 喜芳

4 X 4040

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-047360 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1993. 02. 26, 【0007】 - 【0010】, 【図2】, 【図3】 & US 5378557 A & EP 691695 A1 & EP 556402 A1 & WO 1993/003504 A1 & DE 69216217 D & DE 69216217 T & DE 69231005 D & DE 69231005 T & CA 2093137 A & CA 2093137 A1	1 - 1 2