

(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
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

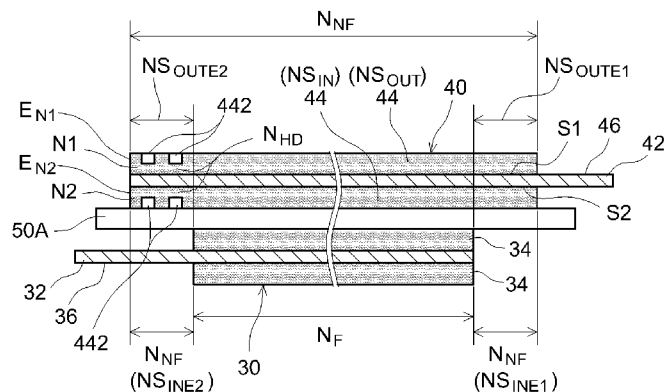
WO 2014/073113 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079307
- (22) 国際出願日: 2012年11月12日(12.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 大原 敬介 (OHARA, Keisuke); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP). 橋本 達也 (HASHIMOTO, Tatsuya); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP). 横山 友嗣 (YOKOYAMA, Yuji); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP). 福本 友祐 (FUKUMOTO, Yusuke); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PA, 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.
- (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), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is suppressed in capacity deterioration due to storage. The present invention provides a nonaqueous electrolyte secondary battery which is provided with an electrode body that comprises a positive electrode sheet comprising a positive electrode active material layer and a negative electrode sheet comprising a negative electrode active material layer. The positive electrode sheet and the negative electrode sheet are arranged so that the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer face each other. The negative electrode active material layer comprises a facing region (N_F) that faces the positive electrode active material layer and a non-facing region (N_{NF}) that does not face the positive electrode active material layer. The non-facing region (N_{NF}) comprises a high density part (N_{HD}) that has a higher density than the facing region (N_F).

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、保存による容量劣化が抑制された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。本発明により、正極活物質層を含む正極シートと、負極活物質層を含む負極シートと、を含む電極体を備えた非水電解質二次電池が提供される。上記正極シートと上記負極シートとは、上記正極活物質層と上記負極活物質層とが互いに対向するように配置されている。上記負極活物質層は、上記正極活物質層に対向する対向領域 N_F と、上記正極活物質層に対向しない非対向領域 N_{NF} とを含む。上記非対向領域 N_{NF} は、上記対向領域 N_F よりも密度の高い高密度部 N_{HD} を含む。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質を備えた二次電池（非水電解質二次電池）に関する。詳しくは、車両搭載用電源に適用可能な非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池その他の非水電解液二次電池は、車両搭載用電源あるいはパソコンや携帯端末等の電源として重要性が高まっている。特に、リチウムイオン二次電池は、軽量で高エネルギー密度が得られることから、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両の駆動用高出力電源としての重要性が高い。非水電解質二次電池に関する技術文献として特許文献1～5が例示される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開2010-033869号公報
特許文献2：日本国特許出願公開2000-195556号公報
特許文献3：日本国特許出願公開2001-035482号公報
特許文献4：日本国特許出願公開平10-050298号公報
特許文献5：日本国特許出願公開2011-124058号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] この種の非水電解質二次電池では、正極活物質と負極活物質との間を電荷担体（リチウムイオン二次電池ではリチウムイオン）が行き来することによって充放電が行われる。非水電解質二次電池の代表的な構成の一例として、正極活物質を含む正極活物質層を備える正極と、負極活物質を含む負極活物質層を備える負極とを有する構成が挙げられる。なかでも、シート状の集電体上に配置された正極活物質層と負極活物質層とが対向配置されている構成

は、高出力性能や急速充電性能の観点から有利なものとなり得るので好ましい。また、二次電池の高出力化を図る手法の一つとして、負極活物質層の密度を低くする手法が挙げられる。これは、負極活物質層の密度を低くすると、負極活物質層内における電荷担体の移動容易性が向上し、該負極活物質層からの電荷担体放出性能が向上し得ること等によるものと考えられる。

[0005] ところで、負極活物質層の一部に正極活物質層と対向しない非対向領域が含まれる形態の二次電池をある程度充電された状態で保存すると、保存後の放電容量が低下する事象が認められることがある。かかる事象が生じる要因の一つとして、負極活物質層中の電荷担体が保存中に正極活物質層との対向領域から非対向領域に移動することが考えられる。かかる事象は、特に負極活物質層の端部において起こりやすい。非対向領域に移動した電荷担体は、対向領域の電荷担体に比べて負極活物質から放出されにくいため、所定の放電条件（例えば放電レート）で利用し得る電荷担体の量が低下傾向となることがあり得る。また、上記電荷担体の移動は、局所的な過充電状態を誘発し、これにより正極活物質に含まれる金属成分が電荷担体とは異なる金属イオン（例えばマンガンイオン）として溶出することがあり得る。溶出した金属イオンは、例えば負極に拡散し、負極またはその近傍の電荷担体との反応等により析出し得る。上記金属イオンと反応した電荷担体は、不可逆的に固定され、充放電に寄与し得なくなることがあり得る。保存中の温度が高くなると、負極活物質層中の電荷担体が移動しやすくなるため、保存による放電容量の低下がさらに起こりやすくなる傾向にある。例えば車両駆動用電源のように、充電された状態で長期間および／または高温となり得る条件下に保持される可能性が想定され、かつ高出力が求められる用途向けの非水電解質二次電池では、保存による容量低下の抑制が殊に重要である。

[0006] 本発明は、非水電解質二次電池の改良に関するものであり、その目的は、保存による容量劣化が抑制された非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明により、正極シートと負極シートとを含む電極体を備える非水電解質二次電池が提供される。前記正極シートは、正極集電シートと、該正極集電シート上に配置された正極活物質層とを含む。前記負極シートは、負極集電シートと、該負極集電シート上に配置された負極活物質層とを含む。前記正極シートと前記負極シートとは、前記正極活物質層と前記負極活物質層とが互いに対向するように配置されている。また、前記負極活物質層には、前記正極活物質層に対向する対向領域 N_F と、前記正極活物質層に対向しない非対向領域 N_{NF} とが含まれている。そして、前記非対向領域 N_{NF} には、前記対向領域 N_F よりも密度の高い高密度部 N_{HD} が含まれている。上記非水電解質二次電池は、例えば、リチウムイオン二次電池その他のリチウム二次電池であり得る。

[0008] かかる構成によると、上記高密度部 N_{HD} が、負極活物質層のなかで相対的に電荷担体の移動速度や吸蔵速度の遅い領域として機能し得る。このことによって、非対向領域 N_{NF} への電荷担体の移動が抑制され、保存による容量劣化が抑制され得る。例えば、非対向領域 N_{NF} に移動した電荷担体を補うために正極活物質層から所定以上の電荷担体が負極に移動することで生じ得る局所的な過充電状態の発生を防止または抑制することができる。また、高密度部 N_{HD} の密度と対向領域 N_F の密度とは、それぞれ独立して制御することが可能である。したがって、非対向領域 N_{NF} に高密度部 N_{HD} を設けることで保存による容量劣化を抑制しつつ、対向領域 N_F の密度を低くして高出力化を図ることもできる。すなわち、上記構成によると、負極活物質層の全体の密度が均一な構成において該密度を調整するだけでは実現できない効果、例えば、高出力化と保存による容量劣化の抑制とを高レベルで両立させる効果が実現され得る。

[0009] ここに開示される技術の好適な一態様では、前記非対向領域 N_{NF} が、前記電極体において最も外側に位置する前記正極活物質層よりも外側にある負極集電シートの外向き面上に配置された外側外向き領域 N_{SOUT} を含む。そして、前記外側外向き領域 N_{SOUT} が前記高密度部 N_{HD} を含んでいる。前記高密度

部 N_{HD} は、前記外側外向き領域 NS_{OUT} の少なくとも外縁部に配置されていることが好ましい。

非対向領域 N_{NF} のなかでも外側外向き領域 NS_{OUT} は、特に電荷担体が放出され難い箇所となりがちである。上記態様によると、この外側外向き領域 NS_{OUT} が高密度部 N_{HD} を含むことにより、該外側外向き領域 NS_{OUT} への電荷担体の移動を抑制し得る。このことによって保存による容量劣化を効率よく抑制することができる。対向領域 N_F の電荷担体や正極活物質から溶出した金属イオンは、主に外側外向き領域 NS_{OUT} の外縁部から該領域 NS_{OUT} に入り込むと考えられる。したがって、外側外向き領域 NS_{OUT} の少なくとも外縁部に高密度部 N_{HD} を配置することにより、保存による容量劣化を効果的に抑制することができる。

[0010] ここに開示される技術の好適な一態様では、前記非対向領域 N_{NF} は、該領域 N_{NF} が前記対向領域 N_F よりも外方に拡がった領域である余剰領域 N_E を含んでいる。そして、該余剰領域 N_E が前記高密度部 N_{HD} を含んでいる。

上記余剰領域 N_E は、当該領域 N_E のみならず、当該領域 N_E が設けられた負極集電シートの反対側の対応する領域もまた余剰領域 N_E （すなわち非対向領域 N_{NF} ）となっている。したがって、かかる余剰領域 N_E に高密度部 N_{HD} を配置することは、該高密度部 N_{HD} を形成しやすいので好ましい。例えば、負極集電シート上に負極活物質層を形成した後に該負極物質層を厚み方向に圧縮して高密度部 N_{HD} を形成する場合、対向領域 N_F を必要以上に圧縮することなく高密度部 N_{HD} を形成することができる。

[0011] ここに開示される技術の好適な一態様では、前記非対向領域 N_{NF} が外側外向き余剰領域 NS_{OUTE} を含んでいる。すなわち、この領域 NS_{OUTE} は、前記電極体において最も外側に位置する正極活物質層よりも外側にある負極集電シートの外向き面上に配置され、かつ前記対向領域 N_F よりも外方に拡がった領域である。そして、この外側外向き余剰領域 NS_{OUTE} が前記高密度部 N_{HD} を含んでいる。かかる態様によると、高密度部 N_{HD} を外側外向き領域 NS_{OUT} に設けることの効果と余剰領域 N_E に設けることの効果との両方が実現され得

る。外側外向き余剰領域 $N_{S_{OUTE}}$ は、典型的には外側外向き領域 $N_{S_{OUT}}$ の外縁部に位置する。これにより、高密度部 N_{HD} を外向き領域 $N_{S_{OUT}}$ の外縁部に設けることの効果がさらに実現され得る。

[0012] ここに開示される技術の好適な一態様では、前記高密度部 N_{HD} が、前記負極シートの外縁部に設けられている。その外縁部では、前記負極集電シートの両面に、該負極集電シートの端縁まで前記負極活物質層が設けられている。かかる態様の非水電解質二次電池では、例えば図5に示すように、負極集電シートの一方向の面 S_1 上に配置された負極活物質層 N_1 の端部 E_{N1} と、該負極集電シートの他方の面 S_2 上に配置された負極活物質層 N_2 の端部 E_{N2} とが、上記端縁において互いに近接している。このため、電池の保存中等において、負極活物質層 N_1 の端部 E_{N1} と負極活物質層 N_2 の端部 E_{N2} との間で電荷担体の移動が起こりやすいものとなり得る。したがって、ここに開示される構成を適用して上記電荷担体の移動を抑制する意義が大きい。特に、上記端縁が電極体の最も外側に位置する前記正極活物質層よりも外側に位置し、上記面 S_1 が外向き面であり、上記面 S_2 が内向き面である場合、端部 E_{N2} から端部 E_{N1} への電荷担体の移動が起こりやすい。したがって、ここに開示される技術を適用することが特に有意義である。

[0013] ここに開示される技術の好適な一態様では、前記非対向領域 N_{NF} は、前記対向領域 N_F の外方に拡がった余剰領域 N_E を含み、その余剰領域 N_E は、前記対向領域 N_F の近位端に沿って延びる線状の高密度部 N_{HD} を含んでいる。

ここで、対向領域 N_F の近位端とは、該対向領域 N_F の外端のうち、高密度部 N_{HD} を含む非対向領域 N_{NF} に近い側の端をいう。上記対向領域 N_F の近位端は、典型的には、その対向領域 N_F と、上記高密度部 N_{HD} を含む非対向領域 N_{NF} との境界と一致する。

かかる態様によると、対向領域 N_F の近位端から余剰領域 N_E への電荷担体の移動経路を横切るように線状の高密度部 N_{HD} が配置されていることにより、対向領域 N_F から余剰領域 N_E への電荷担体の移動を効果的に抑制することができる。上記線状の高密度部 N_{HD} は、上記近位端の延びる方向と高密度部

N_{HD} の延びる方向とのなす角度が45度未満（好ましくは30度未満、例えば15度未満）となるように配置されることが好ましい。例えば、対向領域 N_F の近位端と高密度部 N_{HD} とが平行に延びるように配置され得る。

[0014] 上記余剰領域 N_E は、前記対向領域 N_F の近位端に沿って延びる線状の高密度部 N_{HD} を複数本含んでいてもよく、1本のみ含んでいてもよい。線状の高密度部 N_{HD} を複数本含む態様において、それらの領域 N_{HD} は、互いに平行に形成されていることが好ましい。ここに開示される技術は、例えば、互いに平行な線状の高密度部 N_{HD} を複数本含み、それらの高密度部 N_{HD} が対向領域 N_F の近位端と平行に延びるように配置された態様で好ましく実施され得る。

[0015] 前記高密度部 N_{HD} は、例えば、前記負極集電シートに負極活物質層形成用組成物を付与して乾燥させた後、その乾燥物を局部的に押圧して形成されたものであり得る。かかる態様によると、上記乾燥物のうち高密度部 N_{HD} に対応する領域に局部的な押圧力を加えて圧縮することにより、所望の密度の高密度部 N_{HD} が所望の配置で形成された負極シートが容易に作製され得る。

[0016] ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、前記正極シートおよび前記負極シートがいずれも長尺状である。そして、前記電極体は、前記正極シートと前記負極シートとが重ね合わされて長尺方向に捲回された形態の捲回型電極体である。ここに開示される技術は、このような捲回型電極体を備えた非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）の形態で好ましく実施され得る。

[0017] ここに開示される非水電解質二次電池は、高温保存時の容量劣化が抑制されており、かつ高出力化に適した構成を有する。したがって、この特徴を活かして、ハイブリッド自動車（HV）やプラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）等のような車両の駆動電源等の二次電池として好適に利用され得る。したがって、本明細書によると、ここで開示されるいずれかの非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）を搭載した車両が提供される。かかる車両は、上記非水電解質二次電池の複数個を、互いに電氣的に接続された組電池の形態で搭載したものであり得る。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図 1 は、一実施形態に係る非水電解質二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

[図2]図 2 は、図 1 のII-II線における断面図である。

[図3]図 3 は、一実施形態に係る電極体を捲回して作製する状態を模式的に示す斜視図である。

[図4]図 4 は、図 3 に示す負極シートの一部を拡大して模式的に示す平面図である。

[図5]図 5 は、図 3 のV-V線における断面図である。

[図6]図 6 は、図 3 のVI-VI線における断面図である。

[図7]図 7 は、例 3 に係る負極シートの要部を拡大して示す断面図である。

[図8]図 8 は、一実施形態に係る非水電解質二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照しながら本発明による実施形態を説明する。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し、重複する説明は省略または簡略化することがある。

[0020] 本明細書において、「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な蓄電デバイス一般をいい、リチウム二次電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する用語である。また、「非水電解質二次電池」とは、非水電解質を備えた電池をいう。上記非水電解質は、典型的には、非水溶媒中に支持塩（支持電解質）を含む形態の非水電解質であり得る。上記非水電解質は、また、典型的には、常温（例えば 25℃）において液状を

呈する電解質、すなわち非水電解液であり得る。

[0021] 本明細書において「リチウム二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間のリチウムイオンの移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般にリチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ等と称される二次電池は、本明細書におけるリチウム二次電池に包含される典型例である。

本明細書において「活物質」とは、二次電池において電荷担体となる化学種を可逆的に吸蔵および放出（典型的には挿入および脱離）し得る物質をいう。上記電荷担体となる化学種は、リチウム二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）では、主としてリチウムイオンである。

[0022] 本明細書において「SOC」（State of Charge）とは、特記しない場合、電池が通常使用される電圧範囲を基準とする、該電池の充電状態をいうものとする。例えば、例えば、端子間電圧（開路電圧（open circuit voltage；OCV））が4.1V（上限電圧）～3.0V（下限電圧）の範囲で使用される電池においては、当該電圧範囲で測定される定格容量を基準とする充電状態をいうものとする。

本明細書において「1C」とは、満充電状態（SOC100%）の電池を1時間で放電終止電圧（SOC0%）まで放電させる電流値を意味する。

また、本明細書において「平均粒径」とは、特記しない場合、一般的なレーザ回折式粒度分布測定装置により得られる体積基準の粒度分布におけるメジアン径（D50）を指すものとする。

[0023] 以下、ここに開示される技術をリチウム二次電池に適用する場合を例として当該技術の好適な実施態様を説明するが、ここに開示される技術の適用対象をリチウム二次電池に限定する意図ではない。

[0024] 図1および図2に示すように、リチウム二次電池100は、扁平な角型箱状の電池ケース10と、電池ケース10内に収容される捲回電極体20とを備える。電池ケース10は上面に開口部12を有している。この開口部12は、捲回電極体20を開口部12から電池ケース10内に収容した後、蓋体

14によって封止される。電池ケース10内にはまた、非水電解質（非水電解液）25が収容されている。蓋体14には、外部接続用の外部正極端子38と外部負極端子48とが設けられており、それら端子38、48の一部は蓋体14の表面側に突出している。また、外部正極端子38の一部は電池ケース10内部で内部正極端子37に接続されており、外部負極端子48の一部は電池ケース10内部で内部負極端子47に接続されている。

[0025] 図3に示すように、捲回電極体20は、長尺シート状の正極（正極シート）30と、長尺シート状の負極（負極シート）40とを備える。正極シート30は、長尺シート状の正極集電体（正極集電シート）32とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された正極活物質層34とを備える。負極シート40は、長尺シート状の負極（負極集電シート）42とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された負極活物質層44とを備える。捲回電極体20はまた、長尺シート状の2枚のセパレータ（セパレータシート）50A、50Bを備える。正極シート30および負極シート40は、2枚のセパレータシート50A、50Bを介して積層されており、正極シート30、セパレータシート50A、負極シート40、セパレータシート50Bの順に積層されている。該積層体は、長尺方向に捲回されることによって捲回体とされ、さらにこの捲回体を側面方向から押圧して拉げさせることによって扁平形状に成形されている。

なお、電極体は捲回電極体に限定されない。電池の形状や使用目的に応じて、例えば積層型等、適切な形状、構成を適宜採用することができる。

[0026] 捲回電極体20の幅方向（捲回方向に直交する方向）の中心部には、正極集電シート32の表面に形成された正極活物質層34と、負極集電シート42の表面に形成された負極活物質層44とが重なり合って密に積層された部分が形成されている。また、正極シート30の幅方向の一方の端部には、正極活物質層34が形成されずに正極集電シート32が露出した部分（正極活物質層非形成部36）が設けられている。この正極活物質層非形成部36は、セパレータシート50A、50Bおよび負極シート40からはみ出た状態

、すなわちそれらのシート50A、50B、40よりも外方に拡がった状態となっている。このことによって、捲回電極体20の幅方向の一端には、正極集電シート32の正極活物質層非形成部36が重なり合った正極集電シート積層部35が形成されている。また、捲回電極体20の幅方向の他端にも、上記一端の正極シート30の場合と同様に、負極集電シート42の負極活物質層非形成部46が重なり合った負極集電シート積層部45が形成されている。正極集電シート積層部35は、その中間部分が寄せ集められて、図2に示す内部正極端子37に溶接等の手段により電氣的に接続される。同様に、負極集電シート積層部45も内部負極端子47に電氣的に接続される。

[0027] 負極活物質層44は、正極シート30と負極シート40とを重ねあわせて捲回した状態において、図4、5、6に示すように、正極活物質層34に対向する領域（対向領域） N_F と、正極活物質層34に対向しない領域（非対向領域） N_{NF} とを有する。この非対向領域 N_{NF} は、少なくともその一部に高密度部 N_{HD} を含む。

なお、本明細書において「正極活物質層と負極活物質層とが対向する」とは、当然のことではあるが、セパレータ等を介して対向することを包含する。

[0028] 図6に示すように、負極活物質層44の幅 b_1 は、正極活物質層34の幅 a_1 よりも広くなるように構成（形成）されている。このため、正極活物質層34と負極活物質層44とを重ねあわせると、負極活物質層44の幅方向の少なくとも一方の端部は、正極活物質層34と対向せず、かつ正極活物質層34の幅方向の端部よりも外方に拡がった領域（余剰領域） N_E となる。通常は、負極活物質層44の幅方向の中央部に正極活物質層34が位置するように正極シート30と負極シート40とを配置することが好ましい。すなわち、図6によく示されるように、負極活物質層44の幅方向の一方の端部（負極活物質層非形成側端部）および他方の端部（負極集電シートの端縁まで負極活物質層が形成された側の端部）がそれぞれ正極活物質層34よりも外方に拡がった余剰領域 N_{E1} および余剰領域 N_{E2} となるように、正極シート3

0と負極シート40とを重ね合わせるとよい。

[0029] ここで、図3, 5に示されるように、捲回電極体20において、負極シート40は正極シート30よりも外周側に配置されており、負極シート40の最外周は、該電極体20において最も外側に位置する正極活物質層34よりも外側（外周側）にある。そして、上記最外周にある負極集電シート42の外向き面S1上に配置された負極活物質層44（N1）および内向き面S2上に配置された負極活物質層44（N2）は、それぞれ、外側外向き領域N_{S_{OUT}}および内側外向き領域N_{S_{IN}}となっている。

[0030] 外側外向き領域N_{S_{OUT}}は、その全範囲が非対向領域N_{NF}となっている点で、内側外向き領域N_{S_{IN}}および最外周よりも内側にある負極シート40上の負極活物質層44とは異なる。外側外向き領域N_{S_{OUT}}のうち、外側内向き領域N_{S_{IN}}の余剰領域（すなわち、外側内向き余剰領域）N_{S_{INE1}}、N_{S_{INE2}}の反対面に位置する領域は、それぞれ、外側外向き余剰領域N_{S_{OUTE1}}、N_{S_{OUTE2}}となっている。図3～図6に示す例では、外側外向き余剰領域N_{S_{OUTE2}}および外側内向き余剰領域N_{S_{INE2}}が、少なくともその一部に高密度部N_{HD}を含んでいる。より詳しくは、図4, 5に示されるように、負極シート40の外周側端部から捲回電極体20の最外周1周分に対応する長さ亘って、外側外向き余剰領域N_{S_{OUTE2}}および外側内向き余剰領域N_{S_{INE2}}の対応する位置に、対向領域N_Fの近位端Bと平行に延びる2本の直線状の圧縮溝442が設けられている。これらの圧縮溝442の底部は、対向領域N_Fよりも密度の高い高密度部N_{HD}となっている。

[0031] ここで、高密度部N_{HD}の密度が対向領域N_Fよりも高いとは、高密度部N_{HD}の密度 $\rho_{N_{HD}}$ と対向領域N_Fの密度 ρ_{N_F} との関係が、次式： $\rho_{N_{HD}}/\rho_{N_F} > 1$ ；を満たすことをいう。対向領域N_Fの密度が一様でない場合には、対向領域N_Fの平均密度が高密度部N_{HD}の密度 $\rho_{N_{HD}}$ との関係で上記式を満たすことをいう。負極活物質層の密度（嵩密度）は、例えば、負極集電シートの単位面積あたりに設けられた負極活物質層の質量および該負極活物質層の厚さに基づいて算出することができる。通常は、 $\rho_{N_{HD}}/\rho_{N_F}$ を1.20以上と

することが好ましく、より好ましくは1.30以上、例えば1.40以上である。ここに開示される技術の好ましい一態様において、 $\rho N_{HD} / \rho N_F$ を1.45以上とすることができ、1.48以上（例えば1.50以上）としてもよい。特に限定するものではないが、高密度部 N_{HD} を形成する操作（例えば圧縮加工）の容易性や負極集電シートへのダメージ軽減等の観点から、通常は $\rho N_{HD} / \rho N_F$ を5未満とすることが適当であり、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である。ここに開示される技術の好ましい一態様において、 $\rho N_{HD} / \rho N_F$ を1.63未満とすることができ、1.60以下（例えば1.56以下）としてもよい。ここに開示される技術は、高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} と対向領域 N_F の密度 ρN_F との関係が $1.30 \leq \rho N_{HD} / \rho N_F < 1.63$ （より好ましくは $1.40 \leq \rho N_{HD} / \rho N_F \leq 1.60$ 、さらに好ましくは $1.85 \leq \rho N_{HD} / \rho N_F < 1.60$ ）を満たす態様で好ましく実施され得る。上述した関係は、例えば、負極活物質として後述するカーボン粒子を用いる場合に好ましく適用され得る。

[0032] 高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} の好ましい値は、負極活物質の材質等により異なり得るが、通常は $1.85 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上が適当であり、 $1.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上（例えば $1.95 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上）としてもよい。特に限定するものではないが、高密度部 N_{HD} を形成する操作（例えば圧縮加工）の容易性や負極集電シートへのダメージ軽減等から、通常は ρN_{HD} を $5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満とすることが適当であり、好ましくは $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である。ここに開示される技術の好ましい一態様において、 ρN_{HD} を $2.10 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満とすることができ、 $2.05 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下（例えば $2.01 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下）としてもよい。ここに開示される技術は、高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} (g / cm^3) が $1.50 \leq \rho N_{HD} < 2.10$ （より好ましくは $1.80 \leq \rho N_{HD} < 2.05$ 、さらに好ましくは $1.85 \leq \rho N_{HD} < 2.05$ ）を満たす態様で好ましく実施され得る。上述した ρN_{HD} の値は、例えば、負極活物質としてカーボン粒子を用いる場合に好ましく適用され得る。

[0033] 対向領域 N_F の密度 ρN_F の好ましい値は、電池の用途（目標性能）や負極活物質の材質等により異なり得るが、出力性能とエネルギー密度との兼ね合いから、通常は $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 程度が適当であり、好ましくは $0.7 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ 程度、より好ましくは $0.9 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ （例えば $1.1 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ ）程度である。上述した ρN_F の値は、例えば、負極活物質としてカーボン粒子またはこれと同程度の真密度を有する材料を用いる場合に、特に好ましく適用され得る。なお、後述する実施例において負極活物質に用いた黒鉛粉末の真密度は、概ね 2.26 g/cm^3 である。

[0034] 負極活物質層44の幅方向の一方の端部および他方の端部がそれぞれ余剰領域 N_{E1} および余剰領域 N_{E2} となっている構成において、それらの余剰領域 N_{E1} 、 N_{E2} の幅は、製造管理の容易性やエネルギー密度等を考慮して適宜設定し得る。好ましい余剰領域 N_{E1} 、 N_{E2} の幅は、電池のサイズ等によっても異なり得るが、通常は 10.0 mm 以下であり、好ましくは 5.0 mm 以下、より好ましくは 4.0 mm 以下、例えば 3.0 mm 以下である。高密度部 N_{HD} を含む余剰領域（図5に示す例では、余剰領域 NS_{INE2} 、 NS_{OUTE2} ）については、該高密度部 N_{HD} の形成容易性等の観点から、該余剰領域の幅を 0.5 mm 以上とすることが適当であり、好ましくは 1.0 mm 以上、より好ましくは 1.5 mm 以上、例えば 2.0 mm 以上である。好ましい一態様では、負極活物質層の幅方向において該負極活物質層が負極集電シートの端縁まで形成されている方の端部の余剰領域の幅が $0.5 \text{ mm} \sim 5.0 \text{ mm}$ （より好ましくは $1.0 \text{ mm} \sim 4.0 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $1.5 \text{ mm} \sim 3.5 \text{ mm}$ 、例えば $2.0 \text{ mm} \sim 3.0 \text{ mm}$ ）である。

なお、負極活物質層の幅方向の一方の端部および／または他方の端部が余剰領域を含む場合において、該余剰領域は、負極シートの全長に亘って設けられていてもよく、負極シートの全長のうち一部に、連続または不連続な領域として設けられていてもよい。

[0035] 高密度部 N_{HD} を含む余剰領域は、該余剰領域内に、互いに離隔した複数の

高密度部 N_{HD} を含んでもよく、単一の高密度部 N_{HD} を含んでもよい。例えば、線状（典型的には直線状）の高密度部 N_{HD} を含む余剰領域において、該余剰領域に含まれる高密度部 N_{HD} の数は、図7に例示するように1本でもよく、図4、図5に例示するように2本でもよく、それ以上の本数でもよい。余剰領域に線状の高密度部 N_{HD} を有する態様において、該余剰領域の幅（1本当たりの幅）は特に制限されないが、製造管理の容易性や高密度部 N_{HD} の機能を適切に発揮させる観点から、通常は0.1 mm以上とすることが適当であり、0.2 mm以上（例えば0.3 mm以上）とすることが好ましい。また、高密度部 N_{HD} を形成する操作（例えば圧縮加工）の容易性や負極シートの形状への影響軽減（例えば、撓み変形の防止）等の観点から、高密度部の幅（1本当たりの幅）を3.0 mm以下とすることが適当であり、2.0 mm以下とすることが好ましく、1.5 mm以下（例えば1.0 mm以下）とすることがより好ましい。余剰領域の面積に占める高密度部の面積の割合をより大きくしたい場合には、それらの高密度部を複数に分けて形成することが好ましい。線状の高密度部を複数本設ける場合、それらの高密度部は、互いに平行に配置することが好ましい。

[0036] 高密度部 N_{HD} は、その高密度部 N_{HD} が設けられた部分の余剰領域（図5に示す例では、余剰領域 NS_{INE2} 、 NS_{OUTE2} ）の面積に占める高密度部 N_{HD} の面積の割合が10%以上（より好ましくは15%以上、例えば20%以上）となるように形成することができる。図4、図5に示すように、負極シートの長手方向に延びる線状の高密度部 N_{HD} を含む余剰領域 NS_{INE2} 、 NS_{OUTE2} を有する態様では、その余剰領域 NS_{INE2} 、 NS_{OUTE2} の幅の10%以上（より好ましくは15%以上、例えば20%以上）を高密度部 N_{HD} とするとよい。余剰領域の全幅を高密度部 N_{HD} としてもよいが、通常は、余剰領域の幅の20%～90%（例えば30%～85%）を高密度部 N_{HD} とすることにより好適な結果が実現され得る。ここに開示される技術は、例えば、余剰領域の幅の50%～80%を高密度部 N_{HD} とする態様で好ましく実施され得る。

[0037] ここに開示される技術は、負極シート40の最外周1周分の範囲にのみ高密度部 N_{HD} が設けられた態様で実施され得る。図3～図6に示す例は、かかる態様の一好適例である。この態様では、負極活物質層44の外側外向き余剰領域 NS_{OUTE2} と、その裏面に相当する外側内向き余剰領域 NS_{INE2} に、負極シート40の長尺方向に延びる2本の直線状の高密度部 N_{HD} が設けられている。それらの高密度部 N_{HD} は、余剰領域 NS_{OUTE2} 、 NS_{OUTE2} の幅中心に沿って、互いに平行に配置されている。余剰領域 NS_{OUTE2} 、 NS_{OUTE2} は、負極集電シート42の端縁まで負極活物質層44が形成された側の端部の余剰領域である。

高密度部 N_{HD} は、負極集電シートの幅方向の端縁を含んで配置されていてもよく、例えば図3～図6に示すように、負極集電シート42の端縁から若干離れて配置されていてもよい。製造容易性等の観点からは、上記端縁から例えば0.05mm～2.0mm（より好ましくは0.1mm～1.5mm）程度離れて、該端縁と概ね平行に延びるように高密度部 N_{HD} を設けることが好ましい。対向領域 N_F の近位端（図4に示す線B）から高密度部 N_{HD} までの距離についても同様である。

[0038] 図3～図6に示す例の変形例として、線状の高密度部 N_{HD} の本数を1本にする、3本以上にする、線状の高密度部 N_{HD} を領域 NS_{OUTE2} 、 NS_{INE2} に代えて領域 NS_{OUTE1} 、 NS_{INE1} に設ける、領域 NS_{OUTE2} 、 NS_{INE2} および領域 NS_{OUTE1} 、 NS_{INE1} の両方に設ける、線状の高密度部 N_{HD} を負極シート40のうち電極体20の最外周1周分よりも内周に相当する部分まで延びるように（例えば、負極集電シート42の全長に亘って）設ける、線状の高密度部 N_{HD} を負極集電シート42の一方の面上に設けられた負極活物質層にのみ設ける、線状の高密度部 N_{HD} を負極集電シート42の一方の面と他方の面とで非対称に設ける（例えば、高密度部 N_{HD} の位置、形状、数および密度の少なくとも1つが一方の面と他方の面とで異なるように設ける）、等が挙げられる。これらの変形例を適宜組合せた形態であってもよい。

[0039] なお、例えば図3～図6に示す例のように、負極シート40の長手方向に

延びる線状の部分で負極活物質層 4 4 を圧縮して溝状の高密度部 N_{HD} （圧縮溝 4 4 2）を設けることにより、この溝状の高密度部 N_{HD} （圧縮溝）がボンネット構造となり、負極シート 4 0 およびこれを含んで捲回された捲回電極体 2 0 が構造上強化され得る。これにより、例えば、楕円形状に捲回した捲回体を上記楕円形状の短軸方向に押圧（圧縮）して扁平状に成形する場合に、成形に要する時間が短縮される、押圧力を解放した後における捲回体のスプリングバックが小さくなる、等の効果（換言すれば、捲回された状態を維持しやすくする効果）が期待され得る。

[0040] 図 6 に示すように、セパレータ 5 0 A の幅は、負極活物質層 4 4 の幅 b_1 よりも広い。セパレータ 5 0 A は、その負極活物質層 4 4 の幅 b_1 よりも外側に広がった部分が正極活物質層 3 4 および負極活物質層 4 4 の積層部分に挟まれるように配されることで、正極活物質層 3 4 および負極活物質層 4 4 が互いに直接接触して内部短絡が生じることを防いでいる。セパレータ 5 0 B も、セパレータ 5 0 A と同様に構成および配置されている。なお、負極活物質層 4 4 は、正極活物質層 3 4 よりも幅広でなくともよく、その主要部が正極活物質層 3 4 に対向し、残部が正極活物質層 3 4 に対向しないように配置されていればよい。

[0041] 次に、上述のリチウム二次電池を構成する各構成要素について説明する。

リチウム二次電池の正極を構成する正極集電シートとしては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば、アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電シートの形状は特に限定されず、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。正極集電シートの厚さも特に限定されず、例えば $5\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ とすることができる。正極活物質層は、正極活物質の他、必要に応じて導電材、結着材（バインダ）等の添加材を含有し得る。

[0042] 正極活物質としては、リチウム二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料を、特に限定なく使用することができる。例え

ば、リチウム (Li) と少なくとも 1 種の遷移金属元素とを構成金属元素として含みリチウム遷移金属化合物等を用いることができる。例えば、スピネル構造または層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン型 (例えばオリビン型) のリチウム遷移金属化合物等を用いることができる。より具体的には、例えば以下の化合物を用いることができる。

[0043] (1) スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、遷移金属として少なくともマンガン (Mn) を含有するスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。より具体的には、一般式： $\text{Li}_p\text{Mn}_{2-q}\text{M}_q\text{O}_{4+\alpha}$ ；で表される、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。ここで、 p は、 $0.9 \leq p \leq 1.2$ であり； q は、 $0 \leq q < 2$ であり、典型的には $0 \leq q \leq 1$ であり； α は、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ で電荷中性条件を満たすように定まる値である。 q が 0 より大きい場合 ($0 < q$)、 M は、Mn 以外の任意の金属元素または非金属元素から選択される 1 種または 2 種以上であり得る。

[0044] (2) 層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物としては、一般式： LiMO_2 ；で表される化合物が挙げられる。ここで、 M は、Ni, Co, Mn 等の遷移金属元素の少なくとも 1 種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。上記複合酸化物としては、例えば、上記遷移金属元素を 1 種含むいわゆる一元系リチウム遷移金属複合酸化物、上記遷移金属元素を 2 種含むいわゆる二元系リチウム遷移金属複合酸化物、遷移金属元素として Ni、Co および Mn を構成元素として含む三元系リチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。なかでも、三元系リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。上記三元系リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば一般式： $\text{Li}(\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z)\text{O}_2$ (前式中の a, x, y, z は $a + x + y + z = 1$ を満足する実数)；で表される三元系リチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

[0045] (3) また、正極活物質として、一般式： Li_2MO_3 ；で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いてもよい。ここで、 M は、Mn, Fe, Co 等の

遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。具体例としては、 Li_2MnO_3 、 Li_2PtO_3 等が挙げられる。

(4) さらに、一般式： LiMPO_4 ；で表されるリチウム遷移金属化合物（リン酸塩）が挙げられる。ここで、Mは、Mn、Fe、Ni、Co等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。具体例としては、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 等が挙げられる。

(5) また、正極活物質として、一般式： $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ；で表されるリチウム遷移金属化合物（リン酸塩）を用いてもよい。ここで、Mは、Mn、Ni、Co等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含み得る。具体例としては、 LiMnPO_4F 等が挙げられる。

(6) さらに、 LiMO_2 と Li_2MO_3 との固溶体を正極活物質として用いることができる。ここで、 LiMO_2 は上記(2)に記載の一般式で表される組成を指し、 Li_2MO_3 は上記(3)に記載の一般式で表される組成を指す。具体例としては、 $0.5\text{LiNiMnCoO}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ で表される固溶体が挙げられる。

[0046] 上述の正極活物質は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、正極活物質は三元系リチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。

[0047] また、正極活物質は、Na、Mg、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Fe、Rh、Pd、Pt、Cu、Zn、B、Al、Ga、In、Sn、La、W、Ceの1種または2種以上の金属元素がさらに添加されたものであってもよい。これらの金属元素の添加量（配合量）は特に限定されないが、0.01質量%～5質量%（例えば0.05質量%～2質量%、典型的には0.1質量%～0.8質量%）とするのが適当である。

[0048] また、ここに関示される技術は、上記正極活物質に含まれる遷移金属のう

ち、原子数換算で10%以上（例えば20%以上）がMnであることが好ましい。このような組成を有する正極活物質は、豊富で安価な金属資源であるMnを主に利用するので、原料コストや原料の供給リスクを低減するという観点から好ましい。また、Mnを含む正極活物質（例えば、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物）を用いた正極は、高電位充放電において該正極からMnが溶出しやすい傾向があるため、該正極を用いて構築された二次電池に対して本発明を適用することにより、溶出した遷移金属（Mn）に起因する容量劣化を抑制する効果が好適に発揮され得る。

[0049] ここに開示される技術は、上記正極活物質として、SOC0%~100%のうち少なくとも一部範囲における作動電位（対Li/Li⁺）（以下、金属リチウム基準の電位を「対Li/Li⁺」と表記することがある。）が一般的なリチウム二次電池（作動電位の上限が4.1V程度）よりも高いものを用いた二次電池にも好ましく適用され得る。この場合、例えば、作動電位の上限（作動上限電位）が4.2V（対Li/Li⁺）以上の正極活物質を好ましく使用することができる。換言すれば、SOC0%~100%における作動電位の最高値が4.2V（対Li/Li⁺）以上の正極活物質を好ましく使用することができる。このような正極活物質を用いることにより、正極が4.2V（対Li/Li⁺）以上の電位で作動するリチウム二次電池が実現され得る。正極活物質の作動上限電位（対Li/Li⁺）は、4.3V以上（例えば4.35V以上、さらには4.4V以上）であってもよい。上記作動電位（対Li/Li⁺）の上限は特に限定されないが、5.5V以下（例えば5.3V以下、典型的には5.1V以下）であり得る。

[0050] ここで、正極活物質の作動電位としては、以下のようにして測定される値を採用することができる。すなわち、測定対象となる正極活物質を含む正極を作用極（WE）として用い、対極（CE）としての金属リチウムと、参照極（RE）としての金属リチウムと、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=30：70（体積基準）の混合溶媒中に約1mol/LのLiPF₆を含む電解液と、を用いて三極セルを構築する。このセルのSOC値を、当

該セルの理論容量に基づき、SOC 0%からSOC 100%まで5%刻みで調整する。SOCの調整は、例えば一般的な充放電装置やポテンショスタットを用いて、WEとCEの間で定電流充電することによって行うことができる。そして、各SOC値に調整したセルを1時間放置した後のWEとREとの間の電位を測定し、その電位を当該SOC値における上記正極活物質の作動電位（対 Li/Li^+ ）とすればよい。なお、一般にSOC 0%~100%の間で正極活物質の作動電位が最も高くなるのはSOC 100%を含む範囲であるため、通常は、SOC 100%（すなわち満充電状態）における正極活物質の作動電位を通じて、当該正極活物質の作動電位の上限（例えば、4.2V以上か否か）を把握することができる。

[0051] 導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバー等の導電性粉末材料が好ましく用いられる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉末が好ましい。また、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等を、1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

[0052] 結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物（活物質粒子の分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた組成物）を用いて正極活物質層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を結着材として好ましく採用し得る。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（PVA）；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル重合体；スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）等のゴム類；が例示される。あるいは、溶剤系の組成物（活物質粒子の分散媒が主として有機溶媒である組成物）を用いて正極活物質層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニリデン（PVdC）等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリア

ルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。このような結着材は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着材として用いられる他に、正極活物質層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。

[0053] 正極活物質層に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ70～97質量%（例えば75～95質量%）であることが好ましい。また、正極活物質層に占める添加材の割合は、特に限定されないが、導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して、凡そ1質量部～20質量部（例えば2質量部～10質量部、典型的には3質量部～7質量部）とすることが好ましい。結着材の割合は、正極活物質100質量部に対して、凡そ0.8質量部～10質量部（例えば1質量部～7質量部、典型的には2質量部～5質量部）とすることが好ましい。

[0054] 上述したような正極の作製方法は特に限定されず、従来の方法を適宜採用することができる。例えば、以下の方法によって作製することができる。まず、正極活物質と、必要に応じて用いられる導電材、結着材等とを、適当な溶媒（水系溶媒、有機溶媒またはこれらの混合溶媒）と混合してペースト状またはスラリー状の正極活物質層形成用組成物を調製する。混合操作は、例えば適当な混練機（プラネタリーミキサー等）を用いて行うことができる。上記組成物を調製するために用いられ得る水系溶媒は、全体として水性を示すものであればよく、水または水を主体とする混合溶媒が好ましく用いられ得る。有機溶媒の好適例としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、メチルエチルケトン、トルエン等が例示される。

[0055] このようにして調製した上記組成物を正極集電シートに塗付し、乾燥により溶媒を揮発させた後、圧縮（プレス）する。正極集電シートに上記組成物を塗付する方法としては、従来公知の方法と同様の技法を適宜採用することができる。例えば、ダイコーター等の適当な塗付装置を使用することにより、正極集電シートに該組成物を好適に塗付することができる。また、溶媒を

乾燥するにあたっては、自然乾燥、熱風乾燥、真空乾燥等を、単独でまたは組み合わせて用いることにより良好に乾燥し得る。さらに、圧縮方法としては、従来公知のロールプレス法等の圧縮方法を採用することができる。このようにして正極活物質層が正極集電シート上に形成された正極が得られる。

[0056] 正極集電シート上への正極活物質層の単位面積当たりの目付量（正極活物質層形成用組成物の固形分換算の塗付量）は特に限定されるものではないが、十分な導電経路（伝導パス）を確保する観点から、正極集電シートの片面当たり $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上（例えば $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、典型的には $6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上）であり、 $45 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下（例えば $28 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下、典型的には $18 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下）とすることが好ましい。また、正極活物質層の厚さは、正極集電シートの片面当たり $30 \mu\text{m}$ 以上（例えば $50 \mu\text{m}$ 以上、典型的には $70 \mu\text{m}$ 以上）であり、 $120 \mu\text{m}$ 以下（例えば $100 \mu\text{m}$ 以下、典型的には $80 \mu\text{m}$ 以下）とすることが好ましい。

[0057] 負極（例えば負極シート）を構成する負極集電シートとしては、従来のリチウム二次電池と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。負極集電シートの形状は、電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。負極集電シートの厚さも特に限定されず、 $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 程度とすることができる。

[0058] 負極活物質層には、従来公知の負極活物質層と同様に、電荷担体となる Li イオンを吸蔵および放出可能な負極活物質が含まれる。負極活物質の組成や形状に特に制限はなく、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の1種または2種以上を使用することができる。そのような負極活物質としては、例えばリチウム二次電池において一般的に用いられる炭素材料が挙げられる。上記炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン（黒鉛）、アモルファスカーボン等が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が好ましく用いられる。

なかでも天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。上記天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。

その他、負極活物質として、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いることも可能である。なかでも特に、還元電位（対 Li / Li^+ ）が凡そ 0.5 V 以下（例えば 0.2 V 以下、典型的には 0.1 V 以下）の負極活物質を用いることが好ましい。かかる還元電位を有する負極活物質を用いることによって、高いエネルギー密度が実現され得る。そのような低電位となり得る材料として、黒鉛系の炭素材料（典型的にはグラファイト粒子）が例示される。

負極活物質層に占める負極活物質の割合は凡そ 50 質量%を超え、凡そ $90 \sim 99$ 質量%（例えば $95 \sim 99$ 質量%、典型的には $97 \sim 99$ 質量%）であることが好ましい。

[0059] 負極活物質層が粒子状の負極活物質（例えばカーボン粒子）を含む場合、その平均粒径は、例えば $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子状が好ましく、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である。なかでも、平均粒径が $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ （より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 、例えば $8 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ ）の粒子状の負極活物質が好ましい。

[0060] 負極活物質層は、負極活物質の他に、一般的なりチウム二次電池の負極活物質層に配合され得る1種または2種以上の結着材や増粘材その他の添加材を必要に応じて含有することができる。結着材としては、従来公知の各種のポリマー材料が挙げられる。負極活物質層に占めるこれら添加材の割合は特に限定されないが、通常は、負極活物質 100 質量部に対して、凡そ $0.5 \sim 10$ 質量部（例えば凡そ $0.8 \sim 5$ 質量部、典型的には $1 \sim 3$ 質量部）であることが好ましい。

[0061] ここに開示される技術の一態様において、負極活物質層は、上記結着材に代えて、あるいは上記結着材に加えて、熱溶融性結着材を含み得る。本明細書において「熱溶融性結着材」とは、常温では固体であり、加熱等によって

所定の温度まで上昇させると溶融する性質を有する結着材のことをいう。例えば、常温（ $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ）では固形状であり、加熱により所定の温度に達すると溶融する性質を有する結着材を好ましく採用し得る。

[0062] この熱溶融性結着材は、所定の熱溶融性を有することによって、負極活物質層の端面や表層における Li イオンの反応を阻止するように配置されると考えられる。例えば、非対向領域 N_{NF} において負極活物質を覆うように配置されると考えられる。上記熱溶融性結着材は非導電性であり、 Li イオンの通過を阻害すると考えられるので、高温状態において正極から溶出した成分と負極（典型的には負極表層）の Li イオンとが反応して不可逆容量になることを阻止するように作用していると考えられる。

[0063] 熱溶融性結着材の融点は、負極活物質層形成時の温度範囲内（典型的には乾燥工程における温度範囲内）であることが好ましいと考えられる。これによって、例えば、負極活物質層の形成（典型的には乾燥工程）において溶融して、非対向領域 N_{NF} において負極活物質を覆うように配置され得ると考えられる。ここで開示される好適な一態様では、熱溶融性結着材の融点は、 40°C 以上（例えば 50°C 以上、典型的には 55°C 以上）であり、好適な他の一態様では、 60°C 以上（例えば 65°C 以上、典型的には 70°C 以上）であり得る。また、上記融点は 120°C 以下（例えば 100°C 以下、典型的には 90°C 以下）であることが好ましい。なお、融点の測定方法は特に限定されず、従来公知の測定方法に基づいて測定することができる。例えば、DSC（Differential scanning calorimetry）測定装置を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときに得られる融解ピークの温度を融点として採用することができる。

[0064] 上記熱溶融性結着材の平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 未満（例えば $0.1 \mu\text{m}$ 未満、典型的には $0.08 \mu\text{m}$ 未満）であることが好ましい。このような小径の熱溶融性結着材は、負極活物質を薄く均一に覆いやすい傾向があると考えられる。また、 Li イオンの通過を阻害する傾向も大きいと考えられる。そのため、正極から溶出した成分と負極表面の Li イオンとが反応して不可逆容

量になることを十分に阻止し、高温保存時の容量劣化をより好適に抑制し得ることが期待できる。熱溶融性結着材の平均粒径の下限は特に限定されないが、凡そ $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが適当である。なお、熱溶融性結着材の平均粒径は、コールターカウンター法で測定するものとする。コールターカウンター法は、細孔を通過するサンプル粒子の電気抵抗を検出するものであり、例えばベックマンコールター社の商品名「マルチサイザー3」またはその類似品を用いて測定することができる。

[0065] 上記熱溶融性結着材の密度は 1.2 g/cm^3 以下（例えば 1.1 g/cm^3 以下、典型的には $0.5\sim 1.0\text{ g/cm}^3$ ）であることが好ましい。なお、熱溶融性結着材の密度は、熱溶融性結着材がポリオレフィン系樹脂からなる場合、JIS K6760に基づいて求めることができる。それ以外の材料からなる場合、JIS K6760に準拠して、あるいは従来公知の密度測定手法を適宜採用して密度を測定することが可能である。

[0066] 上記のような特性を有する熱溶融性結着材としては、合成樹脂（典型的には熱可塑性樹脂）が好ましく用いられる。合成樹脂としては、特に限定されないが、例えばポリエチレン（PE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体（例えばエチレン-メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン-アクリル酸共重合体（EAA））等のポリオレフィン；ポリメチル（メタ）アクリレート等のアクリル系重合体（共重合体）；等が挙げられる。なかでも、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体が好ましく、EMAAが特に好ましい。

[0067] また、ここで開示される熱溶融性結着材はアイオノマー樹脂であることが好ましい。アイオノマー樹脂は、主として炭化水素から構成される高分子主鎖からなり、側鎖にカルボキシル基やスルホン酸基を有し、該基の少なくとも一部が金属イオンや有機アミン、アンモニア等で中和された重合体であると定義され得る。このようなアイオノマー樹脂は、重合体が上記金属イオン等の作用により凝集（会合）した凝集体（イオン会合体）であり得る。上記アイオノマー樹脂の具体例としては、側鎖にカルボキシル基を有するエチレ

ン-不飽和カルボン酸共重合体であって、該カルボキシル基の少なくとも一部が金属陽イオンで中和されてなる共重合体が挙げられる。

[0068] 上記エチレン-不飽和カルボン酸共重合体の構造は特に限定されず、ランダム共重合体やグラフト共重合体であり得る。グラフト共重合体としては、PEに対して不飽和カルボン酸がグラフト重合した共重合体が挙げられる。

[0069] 上記不飽和カルボン酸としては、炭素原子数3～8の不飽和カルボン酸が好ましく用いられる。炭素原子数3～8の不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、シトラコン酸等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

[0070] また、上記エチレン-不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと不飽和カルボン酸に加えて、エチレンや不飽和カルボン酸と共重合し得る第三成分を含んでもよい。そのような第三成分としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の不飽和カルボン酸エステル(典型的にはアクリル酸エステル)、酢酸ビニル等のビニルエステル等が挙げられる。

[0071] エチレン-不飽和カルボン酸共重合体におけるエチレンと不飽和カルボン酸の質量比は、エチレン：不飽和カルボン酸＝60：40～99：1の範囲であることが好ましい。上記質量比(エチレン：不飽和カルボン酸)は、60：40～98：2(例えば70：30～95：5、典型的には75：25～92：8)とすることが好ましい。また、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体が第三成分を含む場合、第三成分の割合は40質量%以下(例えば10質量%以下、典型的には5質量%以下)とすることが好ましい。上記共重合体は実質的に第三成分を含まないものであってもよい。換言すると、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと不飽和カルボン酸とから構成されるものであり得る。

[0072] 上記アイオノマー樹脂において、重合体の側鎖として存在するカルボキシ

ル基および／またはスルホン酸基の少なくとも一部は、1～3価の金属陽イオン、有機アミン、アンモニア等で中和されている。上記金属陽イオンとしては、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、リチウムイオン (Li^+) 等の1価の金属イオン；マグネシウムイオン (Mg^{2+})、亜鉛イオン (Zn^{2+})、カルシウムイオン (Ca^{2+})、銅イオン (Cu^{2+})、鉄イオン (Fe^{2+})、バリウムイオン (Ba^{2+}) 等の2価の金属イオン；アルミニウムイオン (Al^{3+}) 等の3価の金属イオン；が挙げられる。なかでも、 Na^+ 、 Zn^{2+} が好ましい。

[0073] 上記のような特性を有する熱溶融性結着材の具体例としては、三井化学（株）製のエチレンーメタクリル酸共重合体のアイオノマー樹脂粒子、商品名「ケミパールS650」が挙げられる。この商品の最低成膜温度は55℃であり、安定的に成膜が可能な温度は80℃である。したがって、その融点は、55℃以上80℃以下であるか、あるいは安定的に成膜が可能な温度である80℃を含む所定の範囲内（例えば80℃±20℃、典型的には80℃±10℃）であると考えられる。

[0074] 負極活物質層に占める熱溶融性結着材の割合は特に限定されないが、負極活物質100質量部に対して凡そ0.1～5質量部（例えば0.2～3質量部、典型的には0.3～1質量部）であることが好ましい。熱溶融性結着材の使用量が上記の範囲であることにより、優れた高温特性が好適に実現され、また、電池抵抗の上昇抑制、優れた低温特性が好適に実現され得る。

[0075] 負極シートの作製は、高密度部 N_{HD} を設ける点を除いては正極シートの作製と概ね同様に行うことができる。例えば、負極活物質と、必要に応じて用いられる導電材、結着材等とを、適当な溶媒（水系溶媒、有機溶媒またはこれらの混合溶媒）と混合してペースト状またはスラリー状の負極活物質層形成用組成物を調製する。溶媒としては、正極の作製に使用する溶媒と同様のものを好ましく用いることができる。

[0076] このようにして調製した上記組成物を負極集電シートに塗付し、乾燥により溶媒を揮発させる。必要に応じて、乾燥後に負極シートの全体を圧縮（プ

レス)することにより、対向領域 N_F を含む負極活物質層全体の密度を調整する。その後、負極活物質層を局部的に圧縮することにより高密度部 N_{HD} を形成することができる。負極活物質層全体の密度の調整と局部的な圧縮とを同時に(例えば、1回のプレス処理により)行ってもよい。負極活物質層を局部的に圧縮する方法としては、上記局部に対応する凸部を有するプレス器(ロール、板等)を用いる方法が挙げられる。高密度部 N_{HD} を形成する他の方法として、高密度部 N_{HD} となるべき部分には他の部分(例えば対向領域 N_F)よりも上記組成物を厚く塗付し、乾燥後に負極活物質層全体の厚さがほぼ同程度となるようにプレスする方法が挙げられる。高密度部 N_{HD} となるべき部分に他の部分よりも厚く上記組成物を塗付する方法としては、対応する形状の吐出口を有する塗工機を用いる方法、高密度部 N_{HD} となるべき部分に上記組成物を追加的に塗付する(例えば塗り重ねる)方法等が挙げられる。

[0077] ここに開示される技術における技術の好ましい一態様では、負極活物質層の全面積が実質的に同組成である。すなわち、対向領域 N_F と非対向領域 N_{NF} の組成が実質的に同じである。また、高密度部 N_{HD} とそれ以外の部分との組成も実質的に同じである。このような負極活物質層は、負極活物質層形成用組成物として1種類の組成物のみを使用して作製することができるので、生産管理の容易性や生産効率等の観点から有利である。ここに開示される技術は、例えば、負極活物質層の高密度部 N_{HD} とそれ以外の部分との明らかな相違点が圧縮の有無のみである態様で好ましく実施され得る。上記圧縮の有無は、例えば、高密度部 N_{HD} とそれ以外の部分との密度や空隙率の違いとして把握され得る。

[0078] 負極集電シート上への負極活物質層の単位面積当たりの目付量(負極活物質層形成用組成物の固形分換算の塗付量)は、特に限定されるものではないが、十分な導電経路(伝導パス)を確保する観点から、負極集電シートの片面当たり 2 mg/cm^2 以上(例えば 3 mg/cm^2 以上、典型的には 4 mg/cm^2 以上)であり、 40 mg/cm^2 以下(例えば 22 mg/cm^2 以下、典型的には 16 mg/cm^2 以下)とすることが好ましい。また、負極活物質

層の厚さは、負極集電シートの片面当たり $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上（例えば $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上、典型的には $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上）であり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下（例えば $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、典型的には $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下）とすることが好ましい。

[0079] 正極と負極とを隔てるように配置されるセパレータ（セパレータシート）は、正極活物質層と負極活物質層とを絶縁するとともに、リチウムイオンの移動を許容する部材であればよい。セパレータの好適例としては、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたものが挙げられる。例えば、厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の合成樹脂製（例えばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、またはこれらを組み合わせた二層以上の構造を有するポリオレフィン製）多孔質セパレータシートを好適に使用し得る。このセパレータシートには、無機多孔質層等の耐熱層が設けられていてもよい。なお、液状の電解質に代えて、例えば上記電解質にポリマーが添加された固体状（ゲル状）電解質を使用する場合には、電解質自体がセパレータとして機能し得るため、セパレータが不要になることがあり得る。

[0080] リチウム二次電池に注入される非水電解質は、少なくとも非水溶媒と支持塩とを含み得る。典型例としては、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する電解液が挙げられる。上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトンが挙げられる。また、モノフルオロエチレンカーボネート（M FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（D FEC）のようなフッ素化カーボネートも好ましく用いることができる。これらは1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なかでも、EC、DMCおよ

びEMCの混合溶媒が好ましい。

[0081] 上記支持塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等のリチウム化合物（リチウム塩）の1種または2種以上を用いることができる。なお、支持塩の濃度は特に限定されないが、凡そ $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ （例えば $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ 、典型的には $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ ）の濃度とすることができる。

[0082] 非水電解液は、本発明の目的を大きく損なわない限度で、必要に応じて任意の添加剤を含んでもよい。上記添加剤は、例えば、電池の出力性能の向上、保存性の向上（保存中における容量低下の抑制等）、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フルオロリン酸塩（好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、 LiPO_2F_2 で表されるジフルオロリン酸リチウム）や、リチウムビスオキサレートボレート（ LiBOB ）等が挙げられる。また例えば、過充電対策で用いられ得るシクロヘキシルベンゼン、ビフェニル等の添加剤が使用されていてもよい。

[0083] ここで開示される技術の好ましい適用対象として、電池容量が 20 Ah 以上という比較的高容量タイプのリチウム二次電池が挙げられる。例えば、電池容量が 20 Ah 以上（例えば 22 Ah 以上）であって、 100 Ah 以下のリチウム二次電池が例示される。このような高容量タイプのリチウム二次電池では、正極活物質層に対向しない負極活物質層の面積が大きいいため、 Li イオンが不可逆的に固定される量も多くなりやすいといえる。そのような大型の電池に本発明の構成を適用することにより、サイクル特性等の電池特性を向上または維持しながら、高温保存時の容量劣化を好適に抑制することができる。

[0084] 上述のように、ここで開示される技術におけるリチウム二次電池は、高温保存時の容量劣化が抑制されているので、各種用途の二次電池として利用可能である。例えば、図8に示すように、リチウム二次電池 100 は、自動車

等の車両 1 に搭載され、車両 1 を駆動するモータ等の駆動源用の電源として好適に利用することができる。したがって、本発明は、上記リチウム二次電池（典型的には複数直列接続してなる組電池）100を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）1を提供することができる。

[0085] 次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明を実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り質量基準である。

[0086] <例 1>

[正極シートの作製]

正極活物質としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$) 粉末と、導電材としてアセチレンブラックと、結着材として PVdF とを、これらの材料の質量比が 100 : 5 : 3 となるように NMP と混合して、正極活物質層形成用の分散液（組成物 p 1）を調製した。この組成物 p 1 を、厚さ 15 μm の長尺状のアルミニウム箔（正極集電シート）の両面に均一に塗付した。ただし、上記正極集電シートの長手方向に沿う一方の端部には、両面のいずれにも組成物 p 1 を塗付しない領域を設けた。上記組成物 p 1 を温度 120℃ で 20 秒間乾燥（熱風乾燥）した後、圧縮し、裁断することによって、正極集電シートとその両面に形成された正極活物質層とを含む正極（正極シート）を作製した。この正極シートは、長さ 4500 mm、総厚さ 170 μm 、正極活物質層の幅が 94 mm、正極活物質層の密度が 2.1 g/cm^3 、正極活物質層の空隙率（体積基準）が 43% であった。上記裁断は、上記正極集電シートの長手方向に沿う一方の端部（端子接続側端部）に正極活物質非形成部を残すほかは、該正極集電シートの長手方向に沿う他方の端部に至る両面全体に上記正極活物質層が配置されるように行った。

[0087] [負極シートの作製]

負極活物質として黒鉛粉末（平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ ）と、増粘材としてCMCと、熱溶融性結着材（商品名「ケミパールS650」、三井化学（株）製、エチレンーメタクリル酸共重合体のアイオノマー樹脂粒子）とを、これらの材料の質量比が $100:1:1$ となるようにイオン交換水と混合して、負極活物質層形成用の分散液（組成物 n 1）を調製した。この組成物 n 1 を、厚さ $14\ \mu\text{m}$ の銅箔（負極集電シート）の両面に均一に塗付した。ただし、上記負極集電シートの長手方向に沿う一方の端部には、両面のいずれにも組成物 n 1 を塗付しない領域を設けた。上記組成物 n 1 を温度 70°C で 180 秒間乾燥（熱風乾燥）した後、圧縮し、裁断することによって、負極集電シートとその両面に形成された負極活物質層とを含む負極（負極シート）を作製した。この負極シートは、長さ $4700\ \text{mm}$ 、総厚さ $150\ \mu\text{m}$ 、負極活物質層の幅が $100\ \text{mm}$ 、負極活物質層の密度が $1.29\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、負極活物質層の空隙率（体積基準）が 41% であった。上記裁断は、上記負極集電シートの長手方向に沿う一方の端部に負極活物質非形成部を残すほかは、該負極集電シートの長手方向に沿う他方の端部に至る表面全体に上記負極活物質層が配置されるように行った。

[0088] [リチウム二次電池の作製]

作製した正極シートと負極シートとをセパレータを介して楕円状に捲回した。セパレータとしては、PP/PE/PP からなる長尺シート状の三層構造多孔質フィルム（厚さ $20\ \mu\text{m}$ ）を用いた。上記正極シートと上記負極シートとを、負極活物質層非形成側端部における余剰領域（図6に示す N_{E1} ）の幅が $3.5\ \text{mm}$ 、その反対側の余剰領域（図6に示す N_{E2} ）の幅が $2.5\ \text{mm}$ となるように配置した。上記で楕円状に捲回した捲回体を、常温において2枚の平板の間に挟み、上記楕円状における短軸方向に $4\ \text{kN}/\text{cm}^2$ の圧力で2分間加圧して扁平状に成形した。この捲回電極体の正負の電極集電シートの端部にそれぞれ電極端子を接合し、アルミニウム製の電池ケースに収容した。その後、非水電解液を注入して密封することにより、定格容量が $24.0\ \text{Ah}$ の角型リチウム二次電池を作製した。非水電解液としては、EC

とDMCとEMCとの3 : 4 : 3（体積比）混合溶媒に、支持塩として約1 mol/LのLiPF₆を溶解した電解液を用いた。注入した非水電解液量は125gであった。

[0089] <例2>

負極活物質層非形成側端部とは反対側の余剰領域の幅を1.0mmとした。他は例1と同様にして、負極シートを作製した。この負極シートを用いて例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0090] <例3>

例1により得られた負極シートの負極活物質層を局部的に圧縮して高密度部N_{HD}を形成した。具体的には、上記負極シートの外周側端から捲回電極体の最外周1周分に対応する長さに亘って、上記負極活物質層の負極活物質層非形成側端部とは反対側の余剰領域を、上記余剰領域の幅中心に沿って両面から0.5mmの幅で圧縮した。すなわち、図7に示すように、負極シート40の最外周において負極集電シート42の外向き面S1および内向き面S2に設けられた負極活物質層N1、N2の、負極活物質層非形成側端部とは反対側の余剰領域N_{S_{OUTE2}}、N_{S_{INE2}}のそれぞれに、負極集電シートの端縁と平行に延びる1本の圧縮溝442を両面对称に形成することにより、該圧縮溝442の底部に高密度部N_{HD}を形成した。この高密度部N_{HD}の密度 $\rho_{N_{HD}}$ は1.96g/cm³であった。高密度部N_{HD}の密度は、負極活物質層形成用組成物の塗付量および高密度部N_{HD}の厚さに基づいて算出した。このようにして高密度部N_{HD}を形成した負極シートを用いて、例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

なお、負極活物質層N1、N2の高密度部N_{HD}以外の部分（対向領域N_Fを含む。）の密度は上記のように1.29g/cm³であるので、本例に係る負極シートの $\rho_{N_{HD}}/\rho_{N_F}$ は、1.96/1.29=1.51と算出される。また、余剰領域N_{S_{OUTE2}}、N_{S_{INE2}}の幅に占める高密度部N_{HD}の幅の割合は、0.5/2.5=0.2（20%）と算出される。この割合は、余剰領域N_{S_{OUTE2}}、N_{S_{INE2}}に占める高密度部N_{HD}の面積の割合と一致する。

[0091] <例 4>

高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} が 2.01 g/cm^3 となるように圧縮条件を調整した点以外は例 3 と同様にして、例 1 により得られた負極シートの上記余剰領域に 1 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) を形成した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0092] <例 5>

高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} が 2.10 g/cm^3 となるように圧縮条件を調整した点以外は例 3 と同様にして、負極活物質層の上記余剰領域に 1 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) を形成した。この圧縮溝を形成する際に負極集電シートの一部に損傷が生じたため、リチウム二次電池の作製は行わなかった。

[0093] <例 6>

例 1 により得られた負極シートの上記余剰領域に、該負極シートの外周側端部から上記捲回電極体の最外周 1 周分に対応する長さ亘って、図 4、図 5 に示すように、該余剰領域 NS_{OUTE2} 、 NS_{INE2} の幅中心と平行に延びる 0.5 mm 幅の高密度部 N_{HD} (圧縮溝 442) を 2 本、等間隔で形成した。高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} は 1.96 g/cm^3 であった。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0094] <例 7>

例 1 により得られた負極シートの上記余剰領域に、該負極シートの外周端から上記捲回電極体の最外周 1 周分に対応する長さ亘って、該余剰領域の幅中心と平行に延びる 0.5 mm 幅の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) を 3 本、等間隔で形成した。高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} は 1.96 g/cm^3 であった。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0095] <例 8>

上記余剰領域の幅を 1.0 mm とし、かつ 2 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の幅をいずれも 0.3 mm とした点以外は例 6 と同様にして、負極シートを作製した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0096] <例 9>

2 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の幅をそれぞれ 0.3 mm とした点以外は例 6 と同様にして、負極シートを作製した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0097] <例 10>

上記余剰領域の幅を 4.0 mm とし、かつ 2 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の幅をそれぞれ 0.3 mm とした点以外は例 6 と同様にして、負極シートを作製した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0098] <例 11>

高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の数を 5 本とした点以外は例 10 と同様にして、負極シートを作製した。各高密度部 N_{HD} は、非端子接続側余剰領域の幅中心と平行に、等間隔で形成した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0099] <例 12>

2 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の幅をそれぞれ 0.2 mm とした点以外は例 6 と同様にして、負極シートを作製した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0100] <例 13>

2 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の幅をそれぞれ 1.0 mm とした点以外は例 6 と同様にして、負極シートを作製した。この負極シートを用いて例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0101] <例 14>

上記余剰領域の幅を 4.0 mm とし、かつ 2 本の高密度部 N_{HD} (圧縮溝) の幅をそれぞれ 1.5 mm とした点以外は例 6 と同様にして、負極シートを作製した。この圧縮溝の形成により、得られた負極シートに撓み変形が生じ認められたため、リチウム二次電池の作製は行わなかった。

[0102] <例 15>

高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} が 1.84 g/cm^3 となるように圧縮条件を調整した点以外は例6と同様にして、上記余剰領域に2本の高密度部 N_{HD} （圧縮溝）を形成した。この負極シートを用いて例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0103] <例16>

高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} が 1.88 g/cm^3 となるように圧縮条件を調整した点以外は例6と同様にして、上記余剰領域に2本の高密度部 N_{HD} （圧縮溝）を形成した。この負極シートを用いて例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0104] <例17>

高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} が 2.01 g/cm^3 となるように圧縮条件を調整した点以外は例6と同様にして、上記余剰領域に2本の高密度部 N_{HD} （圧縮溝）を形成した。この負極シートを用いて例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0105] <例18>

高密度部 N_{HD} の密度 ρN_{HD} が 2.10 g/cm^3 となるように圧縮条件を調整した点以外は例6と同様にして、上記余剰領域に2本の高密度部 N_{HD} （圧縮溝）を形成した。これらの圧縮溝を形成する際に負極集電シートの一部に損傷が生じたため、リチウム二次電池の作製は行わなかった。

[0106] <例19>

例6と同様にして、上記余剰領域に2本の高密度部 N_{HD} （圧縮溝）を形成した。ただし、本例では、該高密度部 N_{HD} を負極シートの全長に亘って形成した。この負極シートを用いて例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

[0107] <性能評価>

各例に係るリチウム二次電池につき、以下の手順で 60°C 保存後容量維持率を測定した。結果を表1～表5に示す。

[60°C 保存後容量維持率]

以下に示す方法で初期容量および放電容量を測定した。得られた測定結果

から、式：

$$60^{\circ}\text{C保存後容量維持率}(\%) = (\text{保存後容量}) / (\text{初期容量}) \times 100$$

；

により60℃保存後容量維持率を求めた。

初期容量は、以下の方法によって測定した。25℃の温度環境において、4.1Vまで1Cの充電を行って5分間休止した後、3.0Vまで1Cの放電を行って5分間休止した。その後、4.1Vまで1Cレート、0.1Cカットで定電流定電圧(CCCV)充電を行い、その後、3.0Vまで1Cレート、0.1CカットでCCCV放電を行った。このときの放電容量を測定し、初期容量として用いた。

保存後容量は、25℃の温度条件下においてSOC100%に調整されたリチウム二次電池を60℃の温度環境で100日間保存した後、初期容量と同じ条件で測定した。

各例当たり10個のリチウム二次電池を用意して上記の測定に供し、得られた値の平均値を記録した。

[0108] 例1、例6および例19に係るリチウム二次電池については、さらに、以下の手順で50℃サイクル容量維持率を測定した。結果を表6に示す。

[50℃サイクル容量維持率]

25℃の温度環境において、4.1Vまで1Cの充電を行って5分間休止した後、3.0Vまで1Cの放電を行って5分間休止した。その後、4.1Vまで1Cレート、0.1CカットでCCCV充電を行い、その後、3.0Vまで1Cレート、0.1CカットでCCCV放電を行った。このときの放電容量を測定し、これを初期容量とした。

初期容量を測定した後、50℃の恒温槽で2CのCCサイクル充放電を1000サイクル繰り返し、1000サイクル後の放電容量を測定した。得られた測定結果から、式：

$$\text{容量維持率}(\%) = 1000\text{サイクル後の放電容量} / \text{初期容量} \times 100；$$

により容量維持率(%)を求めた。各例当たり5個のリチウム二次電池を用

意して各電池の容量維持率を測定し、得られた値の平均値を記録した。

[0109] [表1]

表 1

例	余剰領域幅 (mm)	圧縮溝幅 (mm/本)	圧縮溝本数 (本)	ρN_{HD} (g/cm ³)	保存後容量 維持率 (%)	圧縮溝の 面積割合 (%)
1	2.5	—	—	—	80.7	0
2	1.0	—	—	—	80.8	0
3	2.5	0.5	1	1.96	84.3	20
4	2.5	0.5	1	2.01	86.6	20
5	2.5	0.5	1	2.10	—	20

[0110] [表2]

表 2

例	余剰領域幅 (mm)	圧縮溝幅 (mm/本)	圧縮溝本数 (本)	ρN_{HD} (g/cm ³)	保存後容量 維持率 (%)	圧縮溝の 面積割合 (%)
3	2.5	0.5	1	1.96	84.3	20
6	2.5	0.5	2	1.96	92.9	40
7	2.5	0.5	3	1.96	94.3	60

[0111] [表3]

表 3

例	余剰領域幅 (mm)	圧縮溝幅 (mm/本)	圧縮溝本数 (本)	ρN_{HD} (g/cm ³)	保存後容量 維持率 (%)	圧縮溝の 面積割合 (%)
8	1.0	0.3	2	1.96	93.8	60
9	2.5	0.3	2	1.96	92.6	24
10	4.0	0.3	2	1.96	91.8	15
11	4.0	0.3	5	1.96	92.2	38

[0112] [表4]

表 4

例	余剰領域幅 (mm)	圧縮溝幅 (mm/本)	圧縮溝本数 (本)	ρN_{HD} (g/cm ³)	保存後容量 維持率 (%)	圧縮溝の 面積割合 (%)
12	2.5	0.2	2	1.96	84.5	16
8	1.0	0.3	2	1.96	93.8	60
6	2.5	0.5	2	1.96	92.9	40
13	2.5	1.0	2	1.96	93.2	80
14	4.0	1.5	2	1.96	—	75

[0113]

[表5]

表 5

例	余剰領域幅 (mm)	圧縮溝幅 (mm/本)	圧縮溝本数 (本)	ρN_{HD} (g/cm ³)	保存後容量 維持率 (%)	圧縮溝の 面積割合 (%)
15	2.5	0.5	2	1.84	82.7	40
16	2.5	0.5	2	1.88	89.2	40
6	2.5	0.5	2	1.96	92.9	40
17	2.5	0.5	2	2.01	92.9	40
18	2.5	0.5	2	2.10	—	40

[0114] [表6]

表 6

例	余剰領域幅 (mm)	圧縮溝幅 (mm)	圧縮溝本数 (本)	ρN_{HD} (g/cm ³)	保存後容量 維持率 (%)	サイクル後容量 維持率 (%)
1	2.5	—	—	—	80.7	90.6
6	2.5	0.5	2	1.96	92.9	90.4
19	2.5	0.5	2	1.96	93.0	86.4

[0115] 表1に示されるように、圧縮溝を有しない例1、例2に係るリチウムイオン二次電池は、余剰領域の幅に拘らず、保存後容量維持率が約80%程度であった。これに対して、例3、4、6～13、15～17および19に係る各リチウムイオン電池では、いずれも、例1、例2に係るリチウムイオン二次電池に比べて保存後容量が明らかに向上していた。表1および表5から、 ρN_{HD} が1.84～2.01 g/cm³の範囲で高くなるにつれて保存後容量維持率の改善効果が向上していることがわかる。また、表1および表2に示されるように、圧縮溝の数が2本以上の例では、圧縮溝が1本の例に比べてより高い効果の実現される傾向にあった。表3に示されるように、余剰領域に占める高密度部 N_{HD} （圧縮溝）の面積割合が20%以下である例10に比べて、該面積割合が20%よりも大きい例8、9、11によると、より高い効果の実現された。この傾向は、表4に示される例でも同様であった。

[0116] 表6に示されるように、負極シートの全長に亘って高密度部 N_{HD} を設けた例19では、高密度部 N_{HD} を有しない例1に比べて、保存後容量維持率を向上させる効果は得られたものの、サイクル後容量維持率が低下した。これは、負極シートの全長に亘って負極活物質層の端部に該端部と平行に高密度部

N_{HD}（圧縮溝）を設けたことにより、上記端部から負極活物質層への電解液の浸み込み性や該電解液を通じてのリチウムイオンの拡散性が低下傾向となり、電池反応の不均一が生じたためと考えられる。これに対して、高密度部 N_{HD}（圧縮溝）を設ける範囲を負極シートの全長のうちの一部、具体的には最外周 1 周分とした例 6 では、例 1 に比べて保存後容量維持率を明らかに向上させ、かつ例 1 と同等のサイクル後容量維持率を確保することができた。

[0117] なお、捲回体（加圧して扁平状に成形する前における前のもの）の短軸長は、圧縮溝を有しない例 1 では 26.5 mm、最外周 1 周分にのみ圧縮溝を設けた例 6 では 24.5 mm、全長に圧縮溝を設けた例 19 では 24.2 mm であった。これらの数値は、圧縮溝の形成により、捲回電極体の作製時において捲回された状態を維持しやすくする効果が期待されることを支持するものである。

[0118] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれ得る。

符号の説明

- [0119]
- | | |
|----|--------------|
| 1 | 自動車（車両） |
| 10 | 電池ケース |
| 12 | 開口部 |
| 14 | 蓋体 |
| 20 | 捲回電極体 |
| 25 | 非水電解質（非水電解液） |
| 30 | 正極（正極シート） |
| 32 | 正極集電シート |
| 34 | 正極活物質層 |
| 35 | 正極集電シート積層部 |
| 36 | 正極活物質層非形成部 |
| 37 | 内部正極端子 |

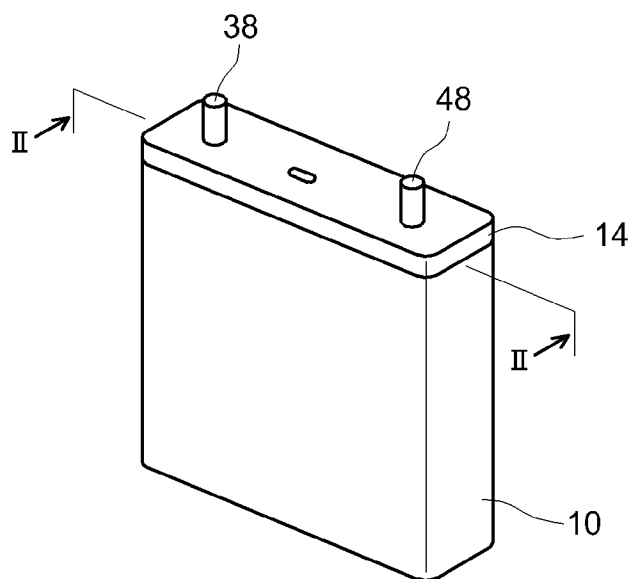
- 3 8 外部正極端子
- 4 0 負極（負極シート）
- 4 2 負極集電シート
- 4 4 負極活物質層
- 4 4 2 圧縮溝
- 4 5 負極集電シート積層部
- 4 6 負極活物質層非形成部
- 4 7 内部負極端子
- 4 8 外部負極端子
- 5 0 A, 5 0 B セパレータ（セパレータシート）
- 1 0 0 リチウム二次電池

請求の範囲

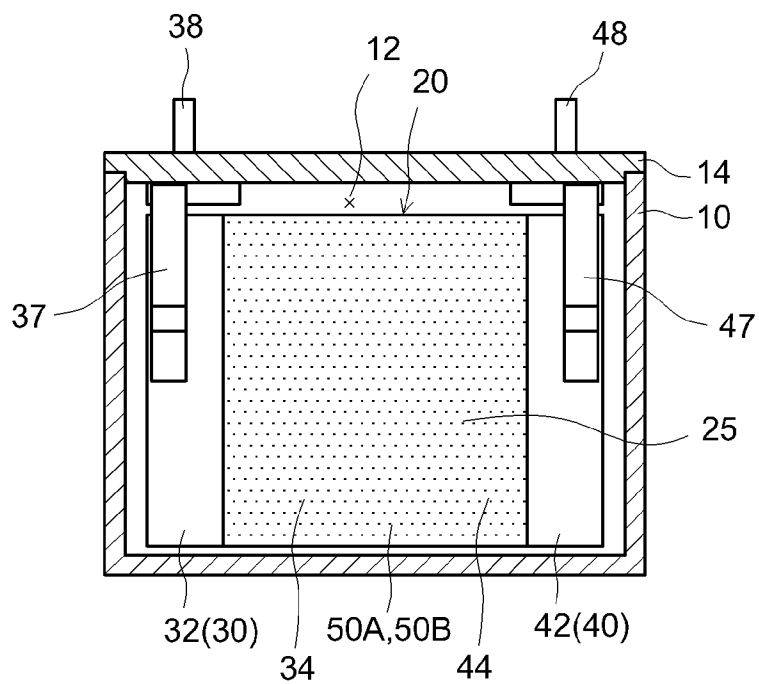
- [請求項1] 非水電解質二次電池であって、
正極シートと負極シートとを含む電極体を備えており、
前記正極シートは、正極集電シートと、該正極集電シート上に配置された正極活物質層とを含み、
前記負極シートは、負極集電シートと、該負極集電シート上に配置された負極活物質層とを含み、
前記正極シートと前記負極シートとは、前記正極活物質層と前記負極活物質層とが互いに対向するように配置されており、
前記負極活物質層は、前記正極活物質層に対向する対向領域 N_F と、前記正極活物質層に対向しない非対向領域 N_{NF} とを含み、
前記非対向領域 N_{NF} は、前記対向領域 N_F よりも密度の高い高密度部 N_{HD} を含む、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記非対向領域 N_{NF} は、前記電極体において最も外側に位置する前記正極活物質層よりも外側にある負極集電シートの外向き面上に配置された外側外向き領域 $N_{S_{OUT}}$ を含み、
前記外側外向き領域 $N_{S_{OUT}}$ の外縁部が前記高密度部 N_{HD} を含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記非対向領域 N_{NF} は、前記対向領域 N_F の外方に広がった余剰領域 N_E を含み、
前記余剰領域 N_E が前記高密度部 N_{HD} を含む、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記非対向領域 N_{NF} は、前記電極体において最も外側に位置する前記正極活物質層よりも外側にある負極集電シートの外向き面上に配置されて前記対向領域 N_F の外方に広がった外側外向き余剰領域 $N_{S_{OUTE}}$ を含み、
前記外側外向き余剰領域 $N_{S_{OUTE}}$ が前記高密度部 N_{HD} を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

- [請求項5] 前記高密度部 N_{HD} は前記負極シートの外縁部に設けられ、その外縁部では前記負極集電シートの両面に該負極集電シートの端縁まで前記負極活物質層が設けられている、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記非対向領域 N_{NF} は、前記対向領域 N_F の外方に拡がった余剰領域 N_E を含み、
前記余剰領域 N_E は、前記対向領域 N_F の近位端に沿って延びる線状の高密度部 N_{HD} を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記余剰領域 N_E は、複数の線状の前記高密度部 N_{HD} を含み、それらの高密度部 N_{HD} は互いに平行に配置されている、請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項8] 前記高密度部 N_{HD} は、前記負極集電シートに負極活物質層形成用組成物を付与して乾燥させた後、その乾燥物を局部的に押圧してなる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項9] 前記正極シートおよび前記負極シートはいずれも長尺状であり、
前記電極体は、前記正極シートと前記負極シートとが重ね合わされて長尺方向に捲回された捲回型電極体である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項10] 請求項 1 から 9 のいずれか一項の非水電解質二次電池を搭載した車両。

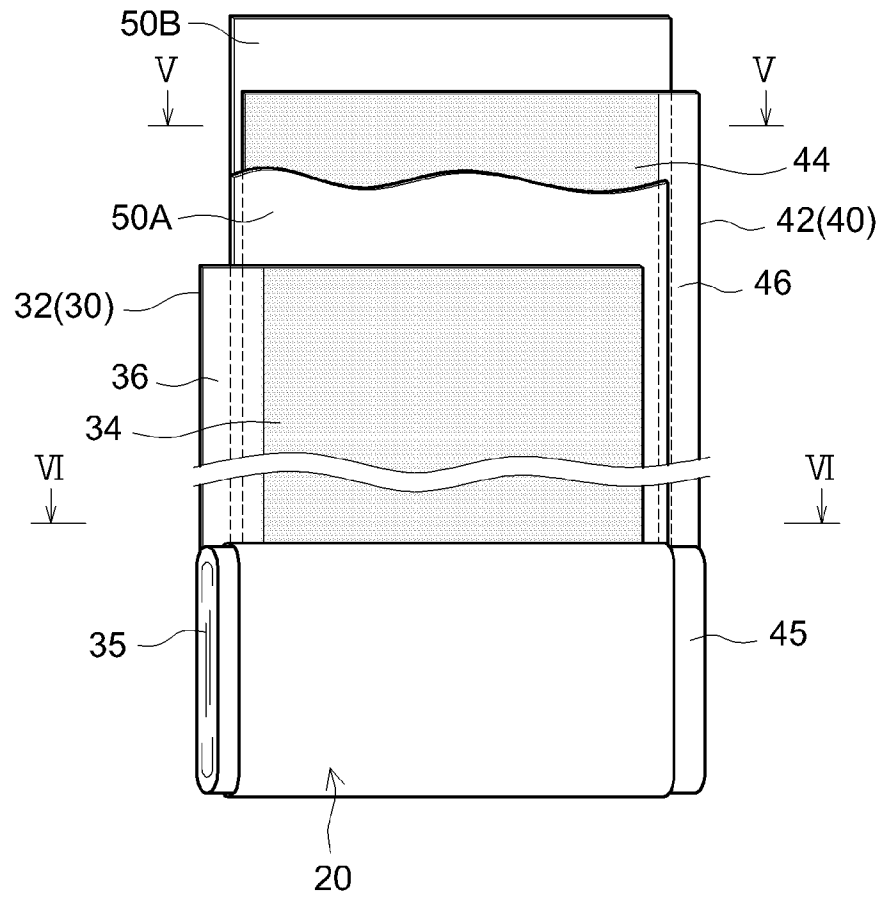
100



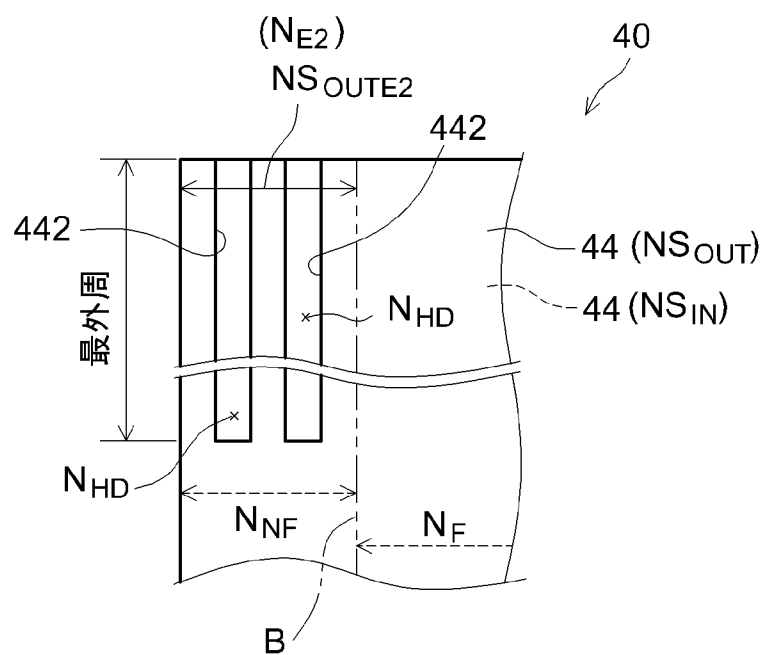
100



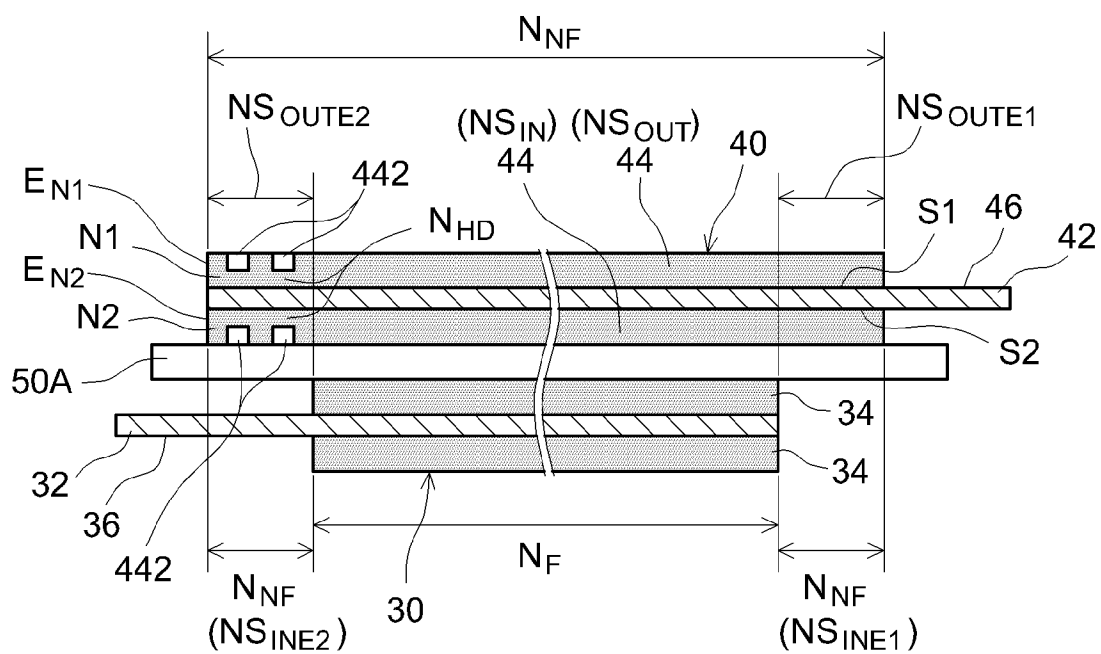
[図3]



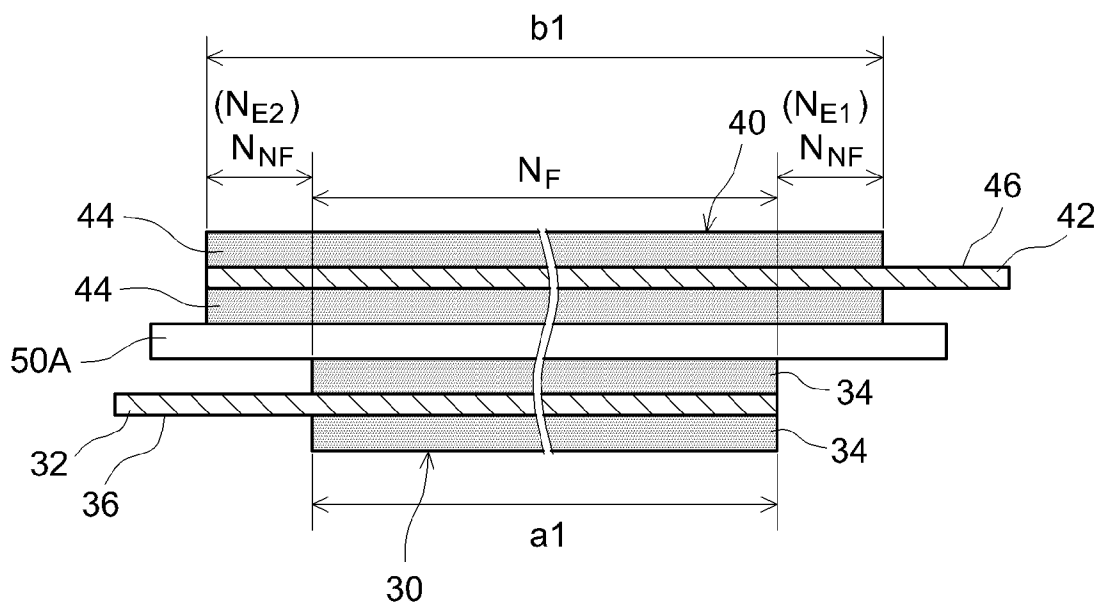
[図4]



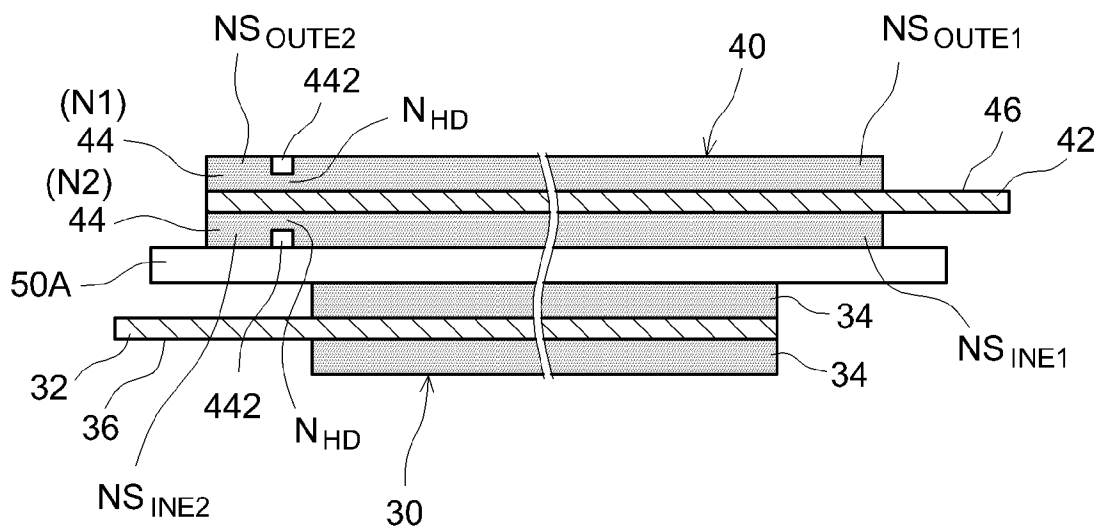
[図5]



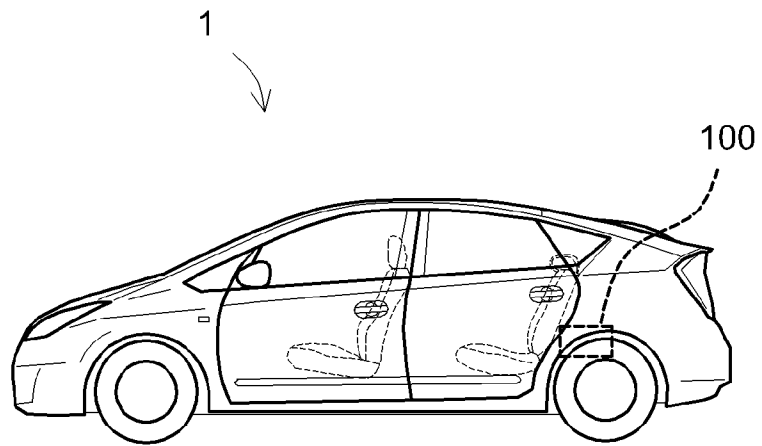
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i,
H01M10/0587(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)

H01M10/058, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0587

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 7-130389 A (Sony Corp.), 19 May 1995 (19.05.1995), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-80395 A (Panasonic Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2011-60520 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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
07 February, 2013 (07.02.13)

Date of mailing of the international search report
19 February, 2013 (19.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079307

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 2012-204335 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Kyushu Electric Power Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/058 (2010.01)i, H01M4/13 (2010.01)i, H01M4/139 (2010.01)i, H01M10/0587 (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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/058, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0587

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 7-130389 A (ソニー株式会社) 1995.05.19, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2010-80395 A (パナソニック株式会社) 2010.04.08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2011-60520 A (日産自動車株式会社) 2011.03.24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2012-204335 A (三菱重工業株式会社、九州電力株式会社) 2012.10.22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0

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

0 7 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7