(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
2022年11月24日(24.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/244362 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/007290

(22) 国際出願日： 2022年2月22日(22.02.2022)

(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 2021-084129 2021年5月18日(18.05.2021) 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).

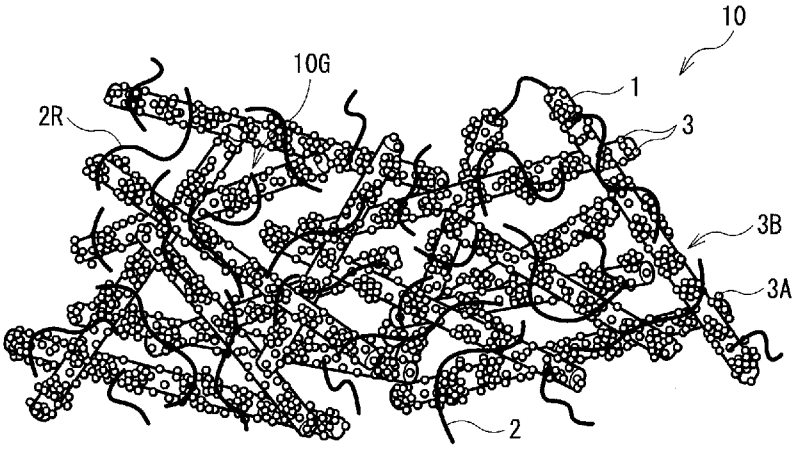
(74) 代理人: 弁理士法人つばさ国際特許事務所 (**TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORATION**); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目１５番９号さわだビル３階 Tokyo (JP).

(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, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY 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 batter comprises: a positive electrode; a plurality of first fiber parts; a negative electrode including a plurality of particle parts and a plurality of second fiber parts, and having a plurality of gaps; and an electrolyte. The plurality of first fiber parts, by being connected to each other, form a three-dimensional network structure having a plurality of gaps, and each among the plurality of first fiber parts includes carbon as a constituent element. The plurality of particle parts cover the surface of each among the plurality of first fiber parts, some among the plurality of particle parts are connected to each other, and each among the plurality of particle parts contains silicon as a constituent element. At least some among the plurality of the second fiber parts are connected to the surfaces of the plurality of particle parts, and each among the plurality of second fiber parts contains carbon as a constituent element. The average fiber diameter of the plurality of first fiber parts is 50 to 7,000 nm, inclusive, the average fiber diameter of the plurality of second fiber parts is 1 to 200 nm, inclusive, and the porosity of the negative electrode is 42 to 73 volume%, inclusive.

WO 2022/244362 A1

[続葉有]

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)）

(57) 要約：二次電池は、正極と、複数の第１繊維部、複数の粒子部および複数の第２繊維部を含むと共に複数の空隙を有する負極と、電解液とを備える。複数の第１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、その複数の第１繊維部のそれぞれは炭素を構成元素として含む。複数の粒子部は複数の第１繊維部のそれぞれの表面を被覆し、その複数の粒子部のうちの一部は互いに連結され、その複数の粒子部のそれぞれはケイ素を構成元素として含む。複数の第２繊維部のうちの少なくとも一部は複数の粒子部の表面に連結され、その複数の第２繊維部のそれぞれは炭素を構成元素として含む。複数の第１繊維部の平均繊維径は５０ｎｍ以上７０００ｎｍ以下であり、複数の第２繊維部の平均繊維径は１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、負極の空隙率は４２体積％以上７３体積％以下である。

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負極の形成材料として、多孔質導電性基材（炭素）と、導電材（カーボンナノチューブなど）と、活物質（ケイ素など）と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負極の形成材料として、カーボンペーパーの上にフィブリル状ポリマー由来の炭素繊維が形成された導電性基材と、その導電性基材の上に形成されたポリシラン由来の炭化ケイ素とが用いられている（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。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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

発明の概要

[0007] 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、膨れ特性、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。

[0008] そこで、優れた初回容量特性、優れた膨れ特性、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および二次電池が望まれている。

[0009] 本技術の一実施形態の二次電池用負極は、複数の第１繊維部、複数の粒子部および複数の第２繊維部を含むと共に複数の空隙を有するものである。複数の第１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、その複数の第１繊維部のそれぞれは炭素を構成元素として含む。複数の粒子部は複数の第１繊維部のそれぞれの表面を被覆し、その複数の粒子部のうちの一部は互いに連結され、その複数の粒子部のそれぞれはケイ素を構成元素として含む。複数の第２繊維部のうちの少なくとも一部は複数の粒子部の表面に連結され、その複数の第２繊維部のそれぞれは炭素を構成元素として含む。複数の第１繊維部の平均繊維径は５０ｎｍ以上７０００ｎｍ以下であり、複数の第２繊維部の平均繊維径は１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、空隙率は４２体積％以上７３体積％以下である。

[0010] 本技術の一実施形態の二次電池は、正極と負極と電解液とを備え、その負極が上記した本技術の一実施形態の二次電池用負極の構成と同様の構成を有するものである。

[0011] 上記した「複数の第１繊維部の平均繊維径」、「複数の第２繊維部の平均繊維径」および「空隙率」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。

[0012] 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第１繊維部、複数の粒子部および複数の第２繊維部を含んでいると共に複数の空隙を有しており、その複数の第１繊維部の平均繊維径、複数の第２繊維部の平均繊維径および空隙率に関して上記した条件が満たされているので、優れた初回容量特性、優れた膨れ特性、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。

[0013] 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

[0014] [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に示した大径炭素繊維部、小径炭素繊維部および粒子部のそれぞれの構成を拡大して表す断面図である。

[図3]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4]図３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5]変形例１の二次電池用負極の構成を表す模式図である。

[図6]変形例２の二次電池用負極の構成を表す模式図である。

[図7]変形例３の二次電池用負極の構成を表す模式図である。

[図8]変形例３の二次電池用負極の他の構成を表す模式図である。

[図9]変形例３の二次電池用負極のさらに他の構成を表す模式図である。

[図10]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

[0015] 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．製造方法

１－３．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

[0016] ＜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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] ＜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に示した大径炭素繊維部１、小径炭素繊維部２および粒子部３のそれぞれの断面構成を拡大している。

[0020] ただし、図２では、１本の大径炭素繊維部１および１本の小径炭素繊維部２と共に、その１本の大径炭素繊維部１の表面を被覆する複数の粒子部３を示している。また、図２では、大径炭素繊維部１および小径炭素繊維部２のそれぞれの長手方向と交差する大径炭素繊維部１、小径炭素繊維部２および粒子部３のそれぞれの断面を示している。

[0021] この負極１０は、図１および図２に示したように、複数の大径炭素繊維部１と、複数の小径炭素繊維部２と、複数の粒子部３と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。

[0022] ［複数の大径炭素繊維部］

複数の大径炭素繊維部１は、図１に示したように、複数の小径炭素繊維部２の平均繊維径ＡＤ２よりも大きい平均繊維径ＡＤ１を有する複数の第１繊維部であり、その複数の大径炭素繊維部１のそれぞれは、図２に示したように、繊維径Ｄ１を有している。この複数の大径炭素繊維部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。

[0023] 図１では、図示内容を簡略化するために、複数の大径炭素繊維部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、複数の大径炭素繊維部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。

[0024] ここでは、複数の大径炭素繊維部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、複数の大径炭素繊維部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し、１本または２本以上の小径炭素繊維部２を介して互いに連結されていてもよい。これにより、複数の大径炭素繊維部１は、複数の連結点を有しており、その連結点では、大径炭素繊維部１同士が互いに電気的に導通している。

[0025] 複数の大径炭素繊維部１の平均繊維径ＡＤ１は、５０ｎｍ～７０００ｎｍである。負極１０の主要部である複数の大径炭素繊維部１において、繊維径Ｄ１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。

[0026] 平均繊維径ＡＤ１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１

０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。

[0027] 続いて、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）または透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて負極１０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大径炭素繊維部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。

[0028] 続いて、任意の２０個の大径炭素繊維部１を選択したのち、その２０個の大径炭素繊維部１のそれぞれの繊維径Ｄ１を測定する。最後に、２０個の繊維径Ｄ１の平均値を算出することにより、平均繊維径ＡＤ１とする。

[0029] なお、複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの平均繊維長は、特に限定されない。上記した平均繊維径ＡＤ１を有する複数の大径炭素繊維部１が互いに連結されていれば、繊維長に依存せずに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。

[0030] 複数の大径炭素繊維部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。

[0031] 具体的には、複数の大径炭素繊維部１は、カーボンペーパーを含んでいる。複数の大径炭素繊維部１が互いに十分に連結されると共に、平均繊維径ＡＤ１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。

[0032] ただし、複数の大径炭素繊維部１は、上記した平均繊維径ＡＤ１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（ＶＧＣＦ）およびカーボンナノファイバー（ＣＮＦ）などである。この他、繊維状炭素材料の種類は、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（ＤＷＣＮＴ））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（ＭＷＣＮＴ））でもよい。

[0033] ［複数の小径炭素繊維部］

複数の小径炭素繊維部２は、図１に示したように、複数の大径炭素繊維部１の平均繊維径ＡＤ１よりも小さい平均繊維径ＡＤ２を有する複数の第２繊維部であり、その複数の小径炭素繊維部２のそれぞれは、図２に示したように、繊維径Ｄ２を有している。ここでは、複数の小径炭素繊維部２のそれぞれは、複数の粒子部３の表面に定着しているため、その複数の粒子部３の表面に連結されている。

[0034] 図１では、図示内容を簡略化するために、複数の小径炭素繊維部２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、複数の小径炭素繊維部２のそれぞれの状態（形状）は、上記した複数の大径炭素繊維部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。

[0035] 負極１０が複数の大径炭素繊維部１と共に複数の小径炭素繊維部２を含んでいるのは、その複数の大径炭素繊維部１により導電ネットワークが形成される上、その複数の小径炭素繊維部２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からである。

[0036] 中でも、複数の小径炭素繊維部２のうちの一部または全部（複数の小径炭素繊維部２Ｒ）のそれぞれは、複数の粒子部３のうちの一部を介して２本以上の大径炭素繊維部１のそれぞれに連結されていることが好ましい。２本以上の大径炭素繊維部１が小径炭素繊維部２Ｒを介して互いに電気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。

[0037] 複数の小径炭素繊維部２の平均繊維径ＡＤ２は、上記した複数の大径炭素繊維部１の平均繊維径ＡＤ１よりも小さくなっており、具体的には、その平均繊維径ＡＤ１の１／１００００～１／２であり、好ましくは１／３００～１／５である。

[0038] より具体的には、平均繊維径ＡＤ２は、１ｎｍ～２００ｎｍである。複数の大径炭素繊維部１と複数の小径炭素繊維部２とが共存している系において、平均繊維径ＡＤ２が平均繊維径ＡＤ１に対して十分に小さくなるため、負極１０の内部において複数の小径炭素繊維部２が分散されやすくなるからである。これにより、複数の小径炭素繊維部２により緻密な導電ネットワークが形成されるため、その負極１０の導電性がより向上する。

[0039] 平均繊維径ＡＤ２を算出する手順は、任意の２０個の小径炭素繊維部２のそれぞれの繊維径Ｄ２を測定したのち、その２０個の繊維径Ｄ２の平均値を平均繊維径ＡＤ２とすることを除いて、上記した平均繊維径ＡＤ１を算出する手順と同様である。ただし、繊維径Ｄ２が小さい場合には、負極１０の断面を観察するためにＳＥＭよりもＴＥＭを用いることが好ましい。

[0040] なお、複数の小径炭素繊維部２のそれぞれの平均繊維長は、特に限定されない。上記した平均繊維径ＡＤ２を有する複数の小径炭素繊維部２が負極１０の内部に存在していれば、繊維長に依存せずに緻密な導電ネットワークが形成されるからである。

[0041] 複数の小径炭素繊維部２のそれぞれは、炭素を構成元素として含んでいるため、複数の大径炭素繊維部１のそれぞれと同様に炭素含有材料を含んでいる。

[0042] 具体的には、複数の小径炭素繊維部２のそれぞれは、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）およびカーボンナノファイバー（ＣＮＦ）などの繊維状炭素材料を含んでいる。負極１０の内部において複数の小径炭素繊維部２が十分に分散されやすくなると共に、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。

[0043] カーボンナノチューブの種類は、特に限定されないため、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（ＳＷＣＮＴ））でもよいし、多層カーボンナノチューブ（ＭＷＣＮＴ）でもよい。多層カーボンナノチューブの具体例は、二層カーボンナノチューブ（ＤＷＣＮＴ）などである。

[0044] 中でも、複数の小径炭素繊維部２のそれぞれは、単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一方または双方であることが好ましい。平均繊維径ＡＤ２が十分に小さくなるため、負極１０の内部において複数の小径炭素繊維部２が十分に分散されると共に、より緻密な導電ネットワークが形成されるからである。

[0045] ［複数の粒子部］

複数の粒子部３は、図１に示したように、複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面を被覆しており、平均粒径ＡＰ１を有している。この複数の粒子部３のそれぞれは、図２に示したように、粒径Ｐ１を有している。

[0046] ここで、複数の粒子部３は、いわゆる一次粒子３Ａであり、その複数の粒子部３のうちの一部または全部（複数の一次粒子３Ａ）は、互いに連結されている。すなわち、複数の一次粒子３Ａのうちの一部または全部は、互いに密集することにより、複数の集合体（二次粒子３Ｂ）を形成している。この二次粒子３Ｂの内部には、複数の細孔３Ｇが形成されており、その細孔３Ｇは、複数の一次粒子３Ａ間の隙間である。この細孔３Ｇの内径は、空隙１０Ｇの内径よりも小さくなっている。

[0047] なお、二次粒子３Ｂを形成している一次粒子３Ａの数は、２個以上であれば、特に限定されない。また、二次粒子３Ｂの数は、２個以上であれば、特に限定されない。図２では、複数の二次粒子３Ｂが形成されている場合を示している。

[0048] 上記した粒径Ｐ１は、二次粒子３Ｂの粒径であるため、上記した平均粒径ＡＰ１は、二次粒子３Ｂの平均粒径である。

[0049] この複数の粒子部３は、複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面の全体を被覆していてもよいし、その複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面の一部だけを被覆していてもよい。後者の場合において、複数の粒子部３は、互いに離隔された複数の場所において大径炭素繊維部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、複数の粒子部３が複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面の一部を被覆している場合を示してい

る。

[0050] これにより、相対的に大きい平均繊維径ＡＤ１を有する複数の大径炭素繊維部１のそれぞれは、複数の粒子部３により表面を被覆されているのに対して、相対的に小さい平均繊維径ＡＤ２を有する複数の小径炭素繊維部２のそれぞれは、複数の粒子部３により表面を被覆されていない。

[0051] 負極１０が複数の粒子部３を含んでいるのは、高いエネルギー密度が得られながら、電極反応物質が吸蔵放出されやすくなるからである。

[0052] 詳細には、複数の粒子部３のそれぞれが後述する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。

[0053] しかも、複数の粒子部３が複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面を被覆しているため、その複数の大径炭素繊維部１により形成されていた複数の空隙１０Ｇの当初の内径がランダムに狭まっている。これにより、完成後の負極１０では、互いに異なる内径を有する複数の空隙１０Ｇが形成されやすくなるため、その複数の空隙１０Ｇを経由して電極反応物質が移動しやすくなる。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。よって、負極１０の電極反応時において電極反応物質が吸蔵放出されやすくなる。

[0054] この場合には、特に、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）により二次粒子３Ｂが形成されており、その二次粒子３Ｂの内部に空隙１０Ｇの内径よりも小さい内径を有する複数の細孔３Ｇが形成されている。すなわち、負極１０は、互いにサイズが異なる２種類の空間を内部に有しており、すなわち相対的に大きい内径の空隙１０Ｇと相対的に小さい内径の細孔３Ｇとを有している。これにより、電極反応時において、空隙１０Ｇだけでなく細孔３Ｇも利用して粒子部３の膨張収縮が抑制されると共に、同様に空隙１０Ｇだけでなく細孔３Ｇも利用して電極反応物質が移動しやすくなる。

[0055] 複数の粒子部３の平均粒径ＡＰ１は、特に限定されないが、中でも、３０ｎｍ～２０００ｎｍであることが好ましい。複数の粒子部３による複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面の被覆量が十分に大きくなるため、負極１

０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。

[0056] 平均粒径ＡＰ１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ＡＤ１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１０個の粒子部３を選択したのち、その１０個の粒子部３のそれぞれの粒径Ｐ１を測定する。なお、１個の粒子部３において場所に応じて粒径Ｐ１が異なる場合には、その粒径Ｐ１の最小値を選択する。最後に、１０個の粒径Ｐ１の平均値を算出することにより、平均粒径ＡＰ１とする。

[0057] また、複数の粒子部３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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] ケイ素化合物の具体例は、SiB_4、SiB_6、Si_3N_4、Si_2N_2O、SiO_v（０＜ｖ≦２）およびＬｉＳｉＯなどである。ただし、ｖの範囲は、０．２＜ｖ＜１．４でもよい。

[0062] 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、複数の粒子部３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。

[0063] 複数の大径炭素繊維部１の重量Ｍ１と複数の小径炭素繊維部２の重量Ｍ２と複数の粒子部３の重量Ｍ３との和に対する複数の粒子部３の重量Ｍ３の割合である重量割合Ｍ（重量％）は、特に限定されないが、中でも、４０重量％～７６重量％であることが好ましい。負極１０中において炭素成分（複数の大径炭素繊維部１および複数の小径炭素繊維部２）の重量とケイ素成分（複数の粒子部３）の重量との関係が適正化されるため、導電性が担保されながら、十分なエネルギー密度が得られるからである。この重量割合Ｍは、Ｍ＝［Ｍ３／（Ｍ１＋Ｍ２＋Ｍ３）］×１００という計算式に基づいて算出される。

[0064] 重量割合Ｍ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、熱重量示差熱分析法（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて負極１０を

分析することにより、重量Ｍ１，Ｍ２，Ｍ３を求める。なお、負極１０を分析するためには、任意のＴＧ－ＤＴＡ装置を使用可能である。

[0065] この負極１０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（複数の大径炭素繊維部１および複数の小径炭素繊維部２）の重量（重量Ｍ１，Ｍ２）になる。これにより、残留成分の重量がケイ素成分（複数の粒子部３）の重量（重量Ｍ３）になる。

[0066] 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。

[0067] 最後に、重量Ｍ１，Ｍ２，Ｍ３を用いて、上記した計算式に基づいて重量割合Ｍを算出する。

[0068] なお、ここでは具体的に図示しないが、複数の粒子部３のそれぞれ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。

[0069] 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。被覆層を用いて粒子部３の表面を十分に被覆可能にするためである。被覆層を用いて粒子部３の表面の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粒子部３の表面における電解液の分解反応が抑制される。

[0070] ［空隙率］

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

[0071] この複数の空隙１０Ｇに基づいて決定される負極１０の空隙率Ｒは、４２体積％～７３体積％である。負極１０の内部における複数の空隙１０Ｇの存在量が適正化されるため、ケイ素含有材料を含んでいる複数の粒子部３のそれぞれが電極反応時において膨張収縮しても、その膨張収縮に起因して発生した内部応力（歪み）が複数の空隙１０Ｇを利用して適正に緩和されるからである。これにより、電極反応が繰り返されても粒子部３の膨張収縮が抑制されるため、負極１０の劣化が抑制される。この負極１０の劣化とは、大径炭素繊維部１の欠損および切断、小径炭素繊維部２の欠損および破損、ならびに粒子部３の崩壊および脱落などである。

[0072] 空隙率Ｒ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ＡＤ１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）を用いて負極１０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を使用可能である。

[0073] ［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。

[0074] 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。複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３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。

[0075] 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。負極１０が結着剤を含んでいる場合には、複数の小径炭素繊維部２のうちの一部が粒子部３の表面に連結されておらずに遊離して

いてもよい。

[0076] ＜１－２．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。ここでは、複数の大径炭素繊維部１としてカーボンペーパーを用いる場合に関して説明する。

[0077] 最初に、複数の大径炭素繊維部１であるカーボンペーパーを準備する。このカーボンペーパーでは、複数の大径炭素繊維部１が互いに連結されているため、複数の空隙１０Ｇを有する３次元網目構造が形成されている。

[0078] 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、第１分散液が調製される。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。

[0079] 続いて、他の溶媒中に複数の小径炭素繊維部２を投入する。これにより、溶媒中において複数の小径炭素繊維部２が分散されるため、第２分散液が調製される。この場合には、溶媒中に結着剤を添加してもよい。溶媒および結着剤のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0080] 続いて、第１分散液と第２分散液とを互いに混合させることにより、分散液を調製する。この分散液は、上記したように、ケイ素含有材料の粉末と共に複数の小径炭素繊維部２を含んでいる。

[0081] 続いて、複数の大径炭素繊維部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、複数の大径炭素繊維部１の内部に分散液が含浸されるため、ケイ素含有材料の粉末が複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面に定着すると共に、複数の小径炭素繊維部２がケイ素含有材料の粉末の表面に定着する。よって、複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面を被覆する複数の粒子部３が形成されると共に、複数の小径炭素繊維部２が複数の粒子部３の表面に連結される。ただし、複数の大径炭素繊維部１に分散液を塗布する代わりに、その分散液中に複数の大径炭素繊維部１を浸漬させてもよ

い。

[0082] この複数の粒子部３が形成される場合には、複数の空隙１０Ｇのうちの一部または全部の内径が減少するため、その複数の粒子部３が形成される前の空隙率Ｒ（いわゆる初期の空隙率Ｒ）は減少する。しかしながら、初期の空隙率Ｒが十分に大きくなるように設定されていれば、複数の粒子部３が形成されても複数の空隙１０Ｇの一部または全部は消失せずに残存するため、その複数の粒子部３の形成後においても空隙率Ｒを算出可能である。すなわち、第１分散液中におけるケイ素含有材料の濃度を調整することにより、空隙率Ｒを制御可能である。

[0083] これにより、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含む負極１０が作製される。

[0084] なお、複数の粒子部３の表面に複数の小径炭素繊維部２を連結させる場合には、分散液を用いて複数の粒子部３の表面に複数の小径炭素繊維部２を間接的に形成する代わりに、その複数の粒子部３の表面に複数の小径炭素繊維部２を直接的に形成してもよい。この場合には、複数の粒子部３の表面に金属触媒を配置したのち、化学気相成長法（ＣＶＤ）などを用いて複数の小径炭素繊維部２を成長させる。これにより、複数の粒子部３の表面に対して複数の小径炭素繊維部２のそれぞれが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。

[0085] 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、プレス圧を調整することにより、空隙率Ｒを制御可能である。焼成温度は、任意に設定可能である。

[0086] これにより、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含むと共に複数の空隙１０Ｇを有する負極１０が完成する。この負極１０を作製する場合には、第１分散液中におけるケイ素含有材料の濃度および第２分散液中における複数の小径炭素繊維部２の濃度などを調整することにより、重量割合Ｍを制御可能である。

[0087] なお、負極１０を作製する場合には、上記した手順により、複数の粒子部

３が形成された複数の大径炭素繊維部１を得たのち、その複数の粒子部３が形成された複数の大径炭素繊維部１と複数の小径炭素繊維部２とを用いた製紙プロセスを用いてもよい。この場合には、紙漉きなどの湿式プロセスを用いてもよいし、ウェブなどを用いた乾式プロセスを用いてもよい。この場合においても、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含むと共に複数の空隙１０Ｇを有する負極１０が作製される。

[0088] ＜１－３．作用および効果＞

この負極１０によれば、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含んでいると共に複数の空隙１０Ｇを有しており、その複数の大径炭素繊維部１および複数の小径炭素繊維部２のそれぞれが炭素含有材料を含んでおり、その複数の粒子部３のそれぞれがケイ素含有材料を含んでおり、平均繊維径ＡＤ１，ＡＤ２および空隙率Ｒに関して上記した条件（ＡＤ１＝５０ｎｍ～７０００ｎｍ、ＡＤ２＝１ｎｍ～２００ｎｍおよびＲ＝４２体積％～７３体積％）が満たされている。

[0089] この場合には、上記したように、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含む系において平均繊維径ＡＤ１，ＡＤ２および空隙率Ｒのそれぞれが適正化されるため、以下で説明する一連の作用が得られる。

[0090] 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大径炭素繊維部１により導電ネットワーク（３次元網目構造）が形成されると共に、同様に導電性の炭素含有材料を含んでいる複数の小径炭素繊維部２により緻密な導電ネットワークも形成される。

[0091] 第２に、複数の粒子部３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。

[0092] 第３に、複数の粒子部３が複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面を被覆することにより、互いに異なる内径を有する複数の空隙１０Ｇが形成されるため、その複数の空隙１０Ｇを経由して電極反応物質が移動しやすくなる。これにより、電極反応時の電流値が増加しても、電極反応物質が吸蔵放出

されやすくなる。

[0093] 第４に、複数の粒子部３のそれぞれがケイ素含有材料を含んでいても、電極反応時、すなわち複数の粒子部３のそれぞれの膨張収縮時において負極１０の内部に発生した内部応力が複数の空隙１０Ｇを利用して緩和されるため、その負極１０の膨張収縮が抑制される。これにより、複数の粒子部３のそれぞれの膨張収縮時に発生した内部応力に起因する負極１０の劣化が抑制される。この場合には、特に、ケイ素含有材料中におけるケイ素の含有量が大きくても、負極１０の膨張収縮が十分に抑制されるため、その負極１０の劣化が効果的に抑制される。

[0094] 第５に、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）により二次粒子３Ｂが形成されており、その二次粒子３Ｂの内部に複数の細孔３Ｇが形成されているため、電極反応時において、空隙１０Ｇだけでなく細孔３Ｇも利用して粒子部３の膨張収縮が抑制されると共に、同様に空隙１０Ｇだけでなく細孔３Ｇも利用して電極反応物質が移動しやすくなる。

[0095] これらのことから、エネルギー密度および電極反応物質の吸蔵放出性のそれぞれが担保されながら、電極反応時において負極１０の膨張収縮が抑制されると共に、電極反応が繰り返されても放電容量が減少しにくくなる。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、優れた膨れ特性、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。

[0096] 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。

[0097] 特に、重量割合Ｍが４０重量％～７６重量％であれば、負極１０中において炭素成分（複数の大径炭素繊維部１および複数の小径炭素繊維部２）の重量とケイ素成分（複数の粒子部３）の重量との関係が適正化される。よって、導電性が担保されながら十分な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。

[0098] また、複数の粒子部３のそれぞれ（ケイ素含有材料）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。

[0099] また、複数の小径炭素繊維部２のうちの一部または全部が複数の粒子部３のうちの一部を介して２本以上の大径炭素繊維部１のそれぞれに連結されていれば、その２本以上の大径炭素繊維部１が小径炭素繊維部２を介して互いに電気的に接続される。よって、より緻密な導電ネットワークが形成されるため、より高い効果を得ることができる。

[0100] ここで、空隙率Ｒが上記した大きな値（＝４２体積％～７３体積％）を有している場合には、導電ネットワークが疎らになりやすい。しかも、ケイ素含有材料を含んでいる粒子部３が電極反応時において膨張収縮するため、導電ネットワークが断絶されやすい。しかしながら、上記したように、複数の小径炭素繊維部２のうちの一部または全部が複数の粒子部３のうちの一部を介して２本以上の小径炭素繊維部２のそれぞれに連結されていると、緻密な導電ネットワークが形成されやすくなると共に、その導電ネットワークが断絶されにくくなる。

[0101] また、複数の粒子部３の平均粒径ＡＰ１が３０ｎｍ～２０００ｎｍであれば、導電性が担保されながら十分な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。

[0102] また、複数の大径炭素繊維部１がカーボンペーパーを含んでいれば、その複数の大径炭素繊維部１が互いに十分に連結されると共に、平均繊維径ＡＤ１が十分に大きくなる。よって、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、より高い効果を得ることができる。

[0103] また、複数の小径炭素繊維部２が単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一方または双方を含んでいれば、平均繊維径ＡＤ２が十分に小さくなる。よって、負極１０の内部において複数の小径炭素繊維部２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ため、より高い効果を得ることができる。

[0104] ＜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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] この場合には、負極の充電容量が正極の放電容量よりも大きくなっている。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も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。

[0108] ＜２－１．構成＞

図３は、二次電池の斜視構成を表している。図４は、図３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３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４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および図２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。

[0109] この二次電池は、図３および図４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。

[0110] ［外装フィルム］

外装フィルム２０は、図３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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] ［電池素子］

電池素子３０は、図３および図４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。

[0115] 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。

[0116] （正極）

正極３１は、図４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。

[0117] 正極集電体３１Ａは、正極活物質層３１Ｂが設けられる一対の面を有している。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。

[0118] なお、正極集電体３１Ａは、図３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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 酸化物の具体例は、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$、$Li_{1.2}Mn_{0.52}Co_{0.175}Ni_{0.1}O_2$、$Li_{1.15}(Mn_{0.65}Ni_{0.22}Co_{0.13})O_2$および$LiMn_2O_4$などである。リン酸化合物の具体例は、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$および$LiFe_{0.3}$

$Mn_{0.7}PO_4$などである。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] （負極）

負極３２は、図４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の構成と同様の構成を有しているため、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含んでいる。この負極３２では、主に、複数の粒子部３のそれぞれにおいてリチウムが吸蔵放出される。ただし、複数の粒子部３のそれぞれだけでなく、複数の大径炭素繊維部１および複数の小径炭素繊維部２のうちの一方または双方においてもリチウムが吸蔵放出されてもよい。

[0126] なお、負極３２は、図３に示したように、複数の粒子部３が設けられていない一部の大径炭素繊維部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。

[0127] （セパレータ）

セパレータ３３は、図４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。

[0128] （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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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、γ－ブチロラクトンおよびγ－バレロラクトンなどである。

[0133] 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。

[0134] リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＦＳＯ$_2$）$_2$）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$）、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）Ｆ$_2$）、モノフルオロリン酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＰＦＯ$_3$）およびジフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_2$Ｏ$_2$）などである。

[0135] 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０．３ｍｏｌ／ｋｇ～３．０ｍｏｌ／ｋｇである。高いイオン伝導性が得られ

るからである。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] ［正極リード］

正極リード４１は、図３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。

[0141] ［負極リード］

負極リード４２は、図３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のうちの大径炭素繊維部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との電気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。

[0142] ［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のうちの一方または双方は、省略されてもよい。

[0143] 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の具体例は、ポリプロピレンなどである。

[0144] 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。

[0145] ＜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。

[0146] ＜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。

[0147] ［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３１Ｂ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３１Ａの両面に正極活物質層３１Ｂが形成されるため、正極３１が作製される。

[0148] ［負極の作製］

上記した負極１０の作製手順と同様の手順により、突出部３２ＡＴを含む負極３２を作製する。

[0149] ［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。

[0150] ［二次電池の組み立て］

最初に、セパレータ３３を介して正極３１および負極３２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３１、負極３２およびセパレータ３３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３０の構成と同様の構成を有している。

[0151] 続いて、複数の突出部３１ＡＴを互いに接合させると共に、複数の突出部３２ＡＴを互いに接合させる。続いて、複数の突出部３１ＡＴの接合体に正極リード４１を接合させると共に、複数の突出部３２ＡＴの接合体に負極リード４２を接続させる。

[0152] 続いて、窪み部２０Ｕの内部に積層体を収容したのち、外装フィルム２０（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２０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２０（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２０の内部に積層体を収納する。

[0153] 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、熱融着法などを用いて外装フィルム２０（融着層）のうちの残りの１辺の外周縁部同士を互いに接合させる。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を挿入すると共に、その外装フィルム２０と負極リード４２との間に封止フィルム５２を挿入する。

[0154] 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。

[0155] ［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。

[0156] ＜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、優れた膨れ特性、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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] ＜３．変形例＞

次に、変形例に関して説明する。

[0160] 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、互いに組み合わされてもよい。

[0161] ［変形例１］

図２に対応する図５に示したように、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）のうちの一部または全部は、中心部３Ｘおよび被覆部３Ｙを含んでいてもよい。この被覆部３Ｙは、厚さＴを有している。図５では、図２とは異なり、粒子部３だけを拡大して示している。

[0162] 中心部３Ｘは、図２に示した粒子部３（一次粒子３Ａ）の構成と同様の構成を有しているため、ケイ素含有材料を含んでいる。

[0163] 被覆部３Ｙは、中心部３Ｘの表面を被覆している。この被覆部３Ｙは、中心部３Ｘの表面の全体を被覆していてもよいし、その被覆部３Ｙの表面の一部だけを被覆していてもよい。後者の場合において、被覆部３Ｙは、互いに離隔された複数の場所において中心部３Ｘの表面を被覆していてもよい。図５では、図示内容を簡略化するために、被覆部３Ｙが中心部３Ｘの表面の全体を被覆している場合を示している。

[0164] （被覆部の形成材料＝炭素含有材料）

ここで、被覆部３Ｙは、炭素含有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。炭素含有材料の具体例は、アモルファスカーボンおよび黒鉛などである。

[0165] 被覆部３Ｙの平均厚さＡＴは、特に限定されないため、任意に設定可能で

ある。被覆部３Ｙの平均厚さＡＴ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ＡＤ１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３Ｙを選択したのち、その２０個の被覆部３Ｙのそれぞれの厚さＴを測定する。なお、１個の被覆部３Ｙにおいて場所に応じて厚さが異なる場合には、その厚さＴの最大値を選択する。最後に、２０個の厚さＴの平均値を算出することにより、平均厚さＡＴとする。

[0166] この中心部３Ｘおよび被覆部３Ｙ（炭素含有材料）を含む複数の粒子部３を形成する場合には、その中心部３Ｘであるケイ素含有材料の粉末を準備したのち、気相法を用いて中心部３Ｘの表面に炭素含有材料を堆積させることにより、被覆部３Ｙを形成する。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、ＣＶＤ法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。

[0167] この場合には、複数の粒子部３のそれぞれの導電性が向上する。よって、負極１０の導電性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0168] （被覆部の形成材料＝イオン伝導性材料）

または、被覆部３Ｙ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てもよい。イオン伝導性材料の具体例は、窒化リン酸リチウムおよびリン酸リチウム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、$Li_{3.30}PO_{3.90}N_{0.17}$などである。

[0169] また、イオン伝導性材料の具体例は、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。

[0170] 被覆部３Ｙの平均厚さＡＴに関する詳細は、上記した通りである。

[0171] この中心部３Ｘおよび被覆部３Ｙ（イオン伝導性材料）を含む複数の粒子部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複数の中心部３Ｘのそれぞれの表面に被覆部３Ｙ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複数の中心部３Ｘのそれぞれの表面に塗布したのち、その溶液を乾燥させる。ただし、溶液中に複数の中心部３Ｘを浸漬させてもよい。

[0172] この場合には、複数の粒子部３のそれぞれにおいてイオン伝導性材料を利用して電極反応物質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。

[0173] 特に、被覆部３Ｙがイオン伝導性材料を含んでいる複数の粒子部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。

[0174] ［変形例２］

図５に対応する図６に示したように、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）のうちの一部または全部は、中心部３Ｘと共に内側被覆部３Ｙ１および外側被覆部３Ｙ２を含んでいてもよい。

[0175] 中心部３Ｘの構成は、上記した通りである。内側被覆部３Ｙ１および外側被覆部３Ｙ２のうちの一方は、炭素含有材料を含んでいると共に、その内側被覆部３Ｙ１および外側被覆部３Ｙ２のうちの他方は、イオン伝導性材料を含んでいる。すなわち、内側被覆部３Ｙ１が炭素含有材料を含んでおり、外側被覆部３Ｙ２がイオン伝導性材料を含んでいてもよい。または、内側被覆部３Ｙ１がイオン伝導性材料を含んでおり、外側被覆部３Ｙ２が炭素含有材料を含んでいてもよい。

[0176] 炭素含有材料およびイオン伝導性材料のそれぞれの詳細は、上記した通りである。また、内側被覆部３Ｙ１の平均厚さおよび外側被覆部３Ｙ２の平均厚さのそれぞれに関する詳細は、上記した平均厚さＡＴと同様である。さらに

、内側被覆部３Ｙ１および外側被覆部３Ｙ２のそれぞれの形成方法は、被覆部３Ｙの形成方法と同様である。

[0177] この場合には、複数の粒子部３のそれぞれにおいて導電性が向上すると共にイオン伝導性が向上するため、さらにより高い効果を得ることができる。

[0178] ［変形例３］

図２に対応する図７～図９に示したように、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）のうちの一部または全部は、複数の小径炭素繊維部２のうちの一部および複数のイオン伝導性材料４のうちの一方または双方を含む複合二次粒子３ＢＰを形成していてもよい。この複合二次粒子３ＢＰは、粒径Ｐ２を有している。図７～図９のそれぞれでは、図２とは異なり、粒子部３（複合二次粒子３ＢＰ）だけを拡大して示している。

[0179] （複数の小径炭素繊維部を含む複合二次粒子）

具体的には、図７に示したように、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）が複数の小径炭素繊維部のうちの一部と一緒に造粒されているため、その複数の粒子部３により形成される複合二次粒子３ＢＰでは、複数の一次粒子３Ａと複数の小径炭素繊維部２とが互いに絡み合っていてもよい。これにより、複数の一次粒子３Ａは、複数の小径炭素繊維部２を介して互いに電気的に接続されていると共に互いに物理的に連結されている。

[0180] この複合二次粒子３ＢＰの平均粒径ＡＰ２は、特に限定されないが、中でも、３００ｎｍ～１００００ｎｍであることが好ましい。導電性が担保されながら、粒子部３の膨張収縮が十分に抑制されると共に電極反応物質が十分に移動しやすくなるからである。

[0181] 平均粒径ＡＰ２を算出する手順は、任意の１０個の複合二次粒子３ＢＰの粒径Ｐ２を測定したのち、その１０個の粒径Ｐ２の平均値を平均粒径ＡＰ２とすることを除いて、上記した平均粒径ＡＰ１を算出する手順と同様である。

[0182] この複数の小径炭素繊維部２を含む複合二次粒子３ＢＰを形成する場合には、複数の粒子部３、複数の小径炭素繊維部２および希釈用の溶媒を含む分

散液を調製したのち、スプレードライ法を用いて分散液を噴霧する。溶媒に関する詳細は、上記した通りである。この分散液は、結着剤を含んでいてもよく、その結着剤に関する詳細は、上記した通りである。これにより、分散液を用いて造粒されるため、複数の粒子部３と共に複数の小径炭素繊維部２を含む造粒物（複合二次粒子３ＢＰ）が形成される。

[0183] この場合には、複数の粒子部３と複数の小径炭素繊維部２とが互いに強固に連結されるため、負極１０の導電性が安定により向上する。

[0184]（複数のイオン伝導性材料を含む複合二次粒子）

また、図８に示したように、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）が複数のイオン伝導性材料４と一緒に造粒されているため、その複数の粒子部３により形成される複合二次粒子３ＢＰでは、２つ以上の一次粒子３Ａが１つまたは２つ以上のイオン伝導性材料４を介して互いに電気的に接続されていると共に互いに物理的に連結されていてもよい。

[0185] この複合二次粒子３ＢＰの平均粒径ＡＰ２に関する詳細は、図７に示した場合と同様である。すなわち、複合二次粒子３ＢＰの平均粒径ＡＰ２は、３００ｎｍ～１００００ｎｍであることが好ましい。

[0186] この複数のイオン伝導性材料４を含む複合二次粒子３ＢＰの形成手順は、複数の小径炭素繊維部２の代わりにイオン伝導性材料を用いることを除いて、図７に示した場合と同様である。

[0187] この場合には、複数の粒子部３と複数のイオン伝導性材料４とが互いに強固に連結されるため、負極１０のイオン伝導性が安定により向上する。

[0188]（複数の小径炭素繊維部および複数のイオン伝導性材料を含む複合二次粒子）

さらに、図９に示したように、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）が複数の小径炭素繊維部２のうちの一部および複数のイオン伝導性材料４と一緒に造粒されているため、その複数の粒子部３により形成される複合二次粒子３ＢＰは、複数の小径炭素繊維部２および複数のイオン伝導性材料４の双方を含んでいてもよい。この複数の小径炭素繊維部２および複数のイオン伝導性材

料４のそれぞれを含んでいる複合二次粒子３ＢＰの構成に関する詳細は、上記した通りである（図７および図８参照）。

[0189] この複合二次粒子３ＢＰの平均粒径ＡＰ２に関する詳細は、図７に示した場合と同様である。すなわち、複合二次粒子３ＢＰの平均粒径ＡＰ２は、３００ｎｍ～１００００ｎｍであることが好ましい。

[0190] この複数の小径炭素繊維部２および複数のイオン伝導性材料４を含む複合二次粒子３ＢＰの形成手順は、複数の小径炭素繊維部２に加えてイオン伝導性材料を用いることを除いて、図７に示した場合と同様である。

[0191] この場合には、複数の粒子部３と複数の小径炭素繊維部２と複数のイオン伝導性材料４とが互いに強固に連結されるため、負極１０の導電性およびイオン伝導性のそれぞれが安定により向上する。

[0192]（他の複合二次粒子）

ここでは具体的に図示しないが、図５および図６のそれぞれに示した粒子部３（一次粒子３Ａ）の構成と、図７～図９のそれぞれに示した複合二次粒子３ＢＰの構成とが互いに組み合わされてもよい。具体的には、図５に示した複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）が図７～図９のそれぞれに示した複合二次粒子３ＢＰを形成していてもよいし、図６に示した複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）が図７～図９のそれぞれに示した複合二次粒子３ＢＰを形成していてもよいし、両者が混在していてもよい。これらの場合においても、同様の効果を得ることができる。

[0193]［変形例４］

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。

[0194] 具体的には、積層型のセパレータは、一対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。

[0195] なお、多孔質膜および高分子化合物層のうちの一方または双方は、複数の絶縁性粒子のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。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の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。

[0196] 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。なお、前駆溶液中に複数の絶縁性粒子を含有させてもよい。

[0197] 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。

[0198] ［変形例５］

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。

[0199] 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。

[0200] 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３１および負極３２のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。溶媒に関する詳細は、上記した通りである。

[0201] この電解質層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。

[0202] ＜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。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] 電池パックでは、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。

[0206] 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。

[0207] 図１０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。

[0208] この電池パックは、図１０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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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±０．０５Ｖ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±０．１Ｖである。

[0212] 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。

[0213] 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

[0214] 本技術の実施例に関して説明する。

[0215] ＜実施例１～７および比較例１，２＞

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。

[0216] ［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１～７）を作製した。この第１二次電池は、図３および図４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＝７ｍＡｈ～１２ｍＡｈ）である。

[0217] 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および図２に示した負極１０の構成要素を引用する。

[0218] （正極の作製）

最初に、正極活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$）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撹拌することにより、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＝１５μｍ）の両面（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３１Ｂを圧縮成型した（正極活物質層３１Ｂの体積密度＝３．５ｇ／ｃｍ^3）。これにより、突出部３１ＡＴを含む正極３１が作製された。

[0219]（負極の作製）

最初に、突出部３２ＡＴを含む複数の大径炭素繊維部１であるカーボンペーパー（ＣＰ，厚さ＝５０μｍ）を準備した。このカーボンペーパーは、複数の大径炭素繊維部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。複数の空隙１０Ｇのそれぞれの内径は、負極３２の完成後における内径よりも大きくなっている。なお、複数の大径炭素繊維部１の平均繊維径ＡＤ１（ｎｍ）は、表１に示した通りである。

[0220] 続いて、ケイ素含有材料を含む第１分散液と、炭素含有材料（複数の小径炭素繊維部２）を含む第２分散液とを互いに混合させることにより、分散液を調製した。

[0221] 第１分散液は、ケイ素含有材料の粉末（ケイ素単体（Ｓｉ），純度＝９５％）と、結着剤（ポリイミド）と、溶媒（有機溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドン）とが互いに混合されたのち、自転公転ミキサを用いて溶媒が撹拌されることにより調製された。

[0222] 第２分散液は、複数の小径炭素繊維部２（単層カーボンナノチューブ（ＳＷＣＮＴ）または気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ））と、結着剤（ポリフッ化ビニリデン）と、溶媒（有機溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドン）が互いに混合されたのち、自転公転ミキサを用いて溶媒が撹拌されることにより

調製された。なお、複数の小径炭素繊維部２の平均繊維径ＡＤ２（ｎｍ）は、表１に示した通りである。

[0223] 分散液の組成（重量比）は、ケイ素含有材料の粉末：結着剤（ポリイミド）：複数の小径炭素繊維部２：結着剤（ポリフッ化ビニリデン）＝８５：１０（固形分換算）：０．８：４．２とした。

[0224] 続いて、複数の大径炭素繊維部１（突出部３２ＡＴを除く。）に分散液を塗布することにより、その複数の大径炭素繊維部１により形成されている３次元網目構造の内部に分散液を含浸させた。これにより、ケイ素含有材料の粉末が複数の大径炭素繊維部１のそれぞれの表面に定着されたため、複数の粒子部３が形成されたと共に、その複数の粒子部３の表面に複数の小径炭素繊維部２が定着されたため、その複数の小径炭素繊維部２が複数の粒子部３の表面に連結された。この場合には、複数の粒子部３（一次粒子３Ａ）が互いに連結されたため、複数の二次粒子３Ｂが形成された。なお、複数の粒子部３（二次粒子３Ｂ）の平均粒径ＡＰ１（ｎｍ）は、表１に示した通りである。よって、突出部３２ＡＴを含む負極３２が作製された。

[0225] 最後に、常温環境中（温度＝２３℃）において負極３２をプレスしたのち、窒素（Ｎ２）雰囲気中において負極３２を加熱した（加熱温度＝３５０℃，加熱時間＝３時間）。この場合には、プレス圧を調整することにより、表１に示したように、空隙率Ｒ（体積％）を変化させた。

[0226] これにより、複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含むと共に複数の空隙１０Ｇを有する負極３２が完成した。この負極１０を作製する場合には、第１分散液中におけるケイ素含有材料の濃度および第２分散液中における複数の小径炭素繊維部２の濃度のそれぞれを調整することにより、表１に示したように、重量割合Ｍ（重量％）を変化させた。

[0227]（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、その溶媒を撹拌した。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。

[0228] （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＝２０μｍ）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とを互い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。

[0229] 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。

[0230] 続いて、窪み部２０Ｕの内部に収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＝３０μｍ）と、金属層（アルミニウム箔，厚さ＝４０μｍ）と、表面保護層（ナイロンフィルム，厚さ＝２５μｍ）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。

[0231] 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＝５μｍ）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＝５μｍ）を挿入した。

[0232] 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、第

１二次電池が組み立てられた。

[0233] 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。

[0234] （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。

[0235] 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。

[0236] ［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。

[0237] 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。

[0238] ［比較用の二次電池の作製］

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。

[0239] 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（上記した複数の小径炭素繊維部２）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。

[0240] 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撹拌することにより、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＝１０μｍまたは６μｍ）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。

[0241] 最後に、常温環境中（温度＝２３℃）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℃，加熱時間＝３時間）。この場合には、プレス圧を調整することにより、表１に示したように、負極活物質層の空隙率Ｒを変化させた。

[0242] なお、表１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（μｍ）とを示している。

[0243] ［二次電池の特性評価］

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

[0244] 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）を用いて膨れ特性、負荷特性およびサイクル特性のそれぞれを評価した。

[0245] （初回容量特性）

常温環境中（温度＝２３℃）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。

[0246] この場合には、正極３１と負極３２とがセパレータ３３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３３を介して正極３１と負極３２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３２の総重量は、金属集電体を用いた場合には、その金属集電体の重量を含んでいるのに対して、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を含んでいない。

[0247] 充電時には、０．１Ｃの電流で電圧が０．００５Ｖに到達するまで定電流充電したのち、その０．００５Ｖの電圧で電流が０．０１Ｃ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１．５Ｖに到達するまで定電流放電した。０．０１Ｃとは、電池容量を１００時間で放電しきる電流値である。

[0248] （膨れ特性）

最初に、常温環境中（温度＝２３℃）において、二次電池の厚さ（充電前の厚さ）を測定した。

[0249] 続いて、二次電池に圧力を付与しながら、その二次電池を充電させたのち、その二次電池の厚さ（充電後の厚さ）を測定した。

[0250] この場合には、上記した初回容量特性を評価した場合と同様に、二次電池に圧力を付与することにより、セパレータ３３を介して正極３１と負極３２とを互いに密着させながら二次電池を充電させた。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０．０１Ｃに到達するまで定電圧充電した。

[0251] 最後に、膨れ率（％）＝［（充電後の厚さ－充電前の厚さ）／充電前の厚さ］×１００という計算式に基づいて、膨れ特性を評価するための指標である膨れ率を算出した。

[0252] （負荷特性）

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。

[0253] 充電時には、０．２Ｃ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、０．２Ｃの電流で電圧が２．５Ｖに到達するまで定電流放電した。０．２Ｃとは、電池容量を５時間で放電しきる電流値である。

[0254] 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５Ｃ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。５Ｃとは、電池容量を０．２時間で放電しきる電流値である。

[0255] 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。

[0256] （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。

[0257] 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。

[0258] （特性値の規格化）

なお、表１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、膨れ率、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。

[0259]

[表1]

表 1

	大径炭素繊維部		小径炭素繊維部		粒子部/負極活物質			R (体積%)	金属集電体 (厚さ)	初回容量	膨れ率	負荷維持率	容量維持率
	種類	AD1 (nm)	種類	AD2 (nm)	種類	AP1 (nm)	M (重量%)						
実施例 1	CP	7000	SWCNT	1	Si	1800	60	64	—	208	22	193	226
実施例 2	CP	7000	SWCNT	1	Si	2000	76	42	—	260	67	155	179
実施例 3	CP	7000	SWCNT	1	Si	1300	40	53	—	166	22	203	236
実施例 4	CP	7000	SWCNT	1	Si	1600	46	48	—	215	24	160	231
実施例 5	CP	200	SWCNT	1	Si	90	61	73	—	268	53	180	128
実施例 6	CP	50	SWCNT	1	Si	30	59	60	—	234	33	210	226
実施例 7	CP	7000	VGCF	200	Si	1600	61	64	—	173	16	153	164
比較例 1	—	—	SWCNT	1	Si	—	—	44	Cu (10 μm)	100	100	100	100
比較例 2	—	—	SWCNT	1	Si	—	—	44	Cu (6 μm)	196	107	77	64

[0260] [考察]

表１に示したように、初回容量、膨れ率、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、膨れ率、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。

[0261] 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、膨れ率が増加したと共に負荷維持率および容量維持率のそれぞれが減少した。

[0262] これに対して、金属集電体を用いずに複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を用いた場合（実施例１～７）には、平均繊維径ＡＤ１，ＡＤ２および空隙率Ｒのそれぞれに関して適正な条件（ＡＤ１＝５０ｎｍ～７０００ｎｍ，ＡＤ２＝１ｎｍ～２００ｎｍ，Ｒ＝４２体積％～７３体積％）が満たされていることにより、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と共に、膨れ率が減少した。

[0263] この場合には、特に、重量割合Ｍが４０重量％～７６重量％であると、膨れ率が十分に減少したと共に、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、平均粒径ＡＰが３０ｎｍ～２０００ｎｍであると、膨れ率が十分に減少したと共に、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。

[0264] ＜実施例８～１１＞

表２に示したように、負極３２の作製工程において中心部３Ｘおよび被覆部３Ｙを含む複数の粒子部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を評価した。

[0265] 被覆部３Ｙの形成材料としては、炭素含有材料またはイオン伝導性材料を用いたと共に、そのイオン伝導性材料としては、固体電解質またはゲル電解質を用いた。炭素含有材料としては、アモルファスカーボン（ＡＣ）を用いた。イオン伝導性材料（固体電解質）としては、窒化リン酸リチウム（$Li_{3.30}PO_{3.90}N_{0.17}$）またはリン酸リチウム（$Li_3PO_4$）を用いた。ゲル電解質としては、電解液とマトリクス高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ））との混合物を用いた。このゲル電解質では、電解液がマトリクス高分子化合物により保持されている。なお、被覆部３Ｙの平均厚さＡＴ（ｎｍ）

は、表２に示した通りである。

[0266] 被覆部３Ｙが炭素含有材料を含む複数の粒子部３を形成する場合には、ＣＶＤ法を用いて、複数の中心部３Ｘ（ケイ素含有材料であるケイ素単体，純度＝９５％）のそれぞれの表面に炭素含有材料（アモルファスカーボン）を堆積させた。

[0267] 被覆部３Ｙが固体電解質（リン酸リチウム）を含む複数の粒子部３を形成する場合には、リン酸リチウムをターゲットとしたスパッタリング法を用いて、複数の中心部３Ｘ（ケイ素含有材料であるケイ素単体，純度＝９５％）のそれぞれの表面にリン酸リチウムを堆積させた。

[0268] 被覆部３Ｙが固体電解質（窒化リン酸リチウム）を含む複数の粒子部３を形成する場合には、リン酸リチウムをターゲットとしたスパッタリング法を用いて、窒素雰囲気中において複数の中心部３Ｘ（ケイ素含有材料であるケイ素単体，純度＝９５％）のそれぞれの表面にリン酸リチウムの窒化物を堆積させた。

[0269] 被覆部３Ｙがゲル電解質（電解液およびマトリクス高分子化合物）を含む複数の粒子部３を形成する場合には、最初に、溶媒（炭酸エチレンおよび炭酸プロピレン）に電解質塩（六フッ化リン酸リチウム）を添加したのち、その溶媒を攪拌することにより、電解液を調製した。続いて、電解液とマトリクス高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン）とを互いに混合させることにより、前駆溶液を調製した。この前駆溶液の混合比（重量比）は、炭酸エチレン：炭酸プロピレン：六フッ化リン酸リチウム：ポリフッ化ビニリデン＝４２：４２：１３：３とした。最後に、複数の中心部３Ｘ（ケイ素含有材料であるケイ素単体，純度＝９５％）のそれぞれの表面に前駆溶液を塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させた。

[0270]

[表2]

表２

	被覆部		初回容量	膨れ率	負荷維持率	容量維持率
	種類	AT (nm)				
実施例１	—	—	208	22	193	226
実施例８	炭素含有材料	AC	220	37	228	230
実施例９	イオン伝導性材料（固体電解質）	$Li_{3.30}PO_{3.90}N_{0.17}$	211	24	222	241
実施例１０	イオン伝導性材料（固体電解質）	Li_3PO_4	201	51	220	238
実施例１１	イオン伝導性材料（ゲル電解質）	電解液+PVDF	204	31	213	235

[0271] 表２に示したように、中心部３Ｘおよび被覆部３Ｙを含む複数の粒子部３を用いた場合（実施例８～１１）には、その被覆部３Ｙを用いなかった場合（実施例１）と比較して、膨れ率の増加が十分に抑えられながら、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か、または負荷維持率

および容量維持率のそれぞれが増加した。

[0272] ＜実施例１２～１６＞

表３に示したように、負極３２の作製工程において複数の粒子部３のそれぞれとして複数の小径炭素繊維部２を含む複合二次粒子３ＢＰ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を評価した。

[0273] この複合二次粒子３ＢＰを形成する場合には、最初に、ケイ素含有材料の粉末（ケイ素単体，純度＝９５％）と、複数の小径炭素繊維部２（ＳＷＣＮＴ）と、結着剤（ポリアクリル酸リチウム）とを溶媒（水性溶媒である純水）に投入したのち、その溶媒を攪拌することにより、分散液を調製した。分散液の混合比（重量比）は、ケイ素含有材料の粉末：複数の小径炭素繊維部２：結着剤＝９４：１：４とした。続いて、スプレードライ装置を用いて分散液を噴霧したのち、その噴霧物（造粒物）を乾燥させた。

[0274]

[表3]

表３

	粒子部（複合二次粒子）		初回容量	膨れ率	負荷維持率	容量維持率
	種類	AP2 (nm)				
実施例１	Si	—	208	22	193	226
実施例１２	Si+SWCNT	100	202	17	137	124
実施例１３	Si+SWCNT	300	223	17	188	193
実施例１４	Si+SWCNT	2500	217	36	231	239
実施例１５	Si+SWCNT	10000	214	64	168	229
実施例１６	Si+SWCNT	15000	218	87	137	130

[0275] 表３に示したように、複数の小径炭素繊維部２を含む複合二次粒子３ＢＰを用いた場合（実施例１２～１６）には、その複合二次粒子３ＢＰを用いなかった場合（実施例１）と比較して、初回容量、膨れ率、負荷維持率および容量維持率のうちのいずれか１つまたは２つ以上が改善された。特に、複合二次粒子３ＢＰを用いた場合には、平均粒径ＡＰ２が１００ｎｍ～１０００ｎｍであると、膨れ率が十分に減少したと共に、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。

[0276] ＜実施例１７～２１＞

表４に示したように、負極３２の作製工程において複数の粒子部３のそれぞれとしてイオン伝導性材料（ゲル電解質）を含む複合二次粒子３ＢＰ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を評価した。

[0277] この複合二次粒子３ＢＰを形成する場合には、最初に、溶媒（炭酸エチレンおよび炭酸プロピレン）に電解質塩（六フッ化リン酸リチウム）を添加したのち、その溶媒を攪拌することにより、電解液を調製した。続いて、電解液とマトリクス高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン）とを互いに混合させることにより、前駆溶液を調製した。この前駆溶液の混合比（重量比）は、炭酸エチレン：炭酸プロピレン：六フッ化リン酸リチウム：ポリフッ化ビニリデン＝４２：４２：１３：３とした。続いて、ケイ素含有材料の粉末（ケイ素単体，純度＝９５％）と、前駆溶液とを互いに混合させたのち、その前駆溶液を攪拌することにより、分散液を調製した。最後に、スプレードライ装置を用いて分散液を噴霧したのち、その噴霧物（造粒物）を乾燥させた。

[0278]

[表4]

表４

	粒子部（複合二次粒子）		初回容量	膨れ率	負荷維持率	容量維持率
	種類	AP2 (nm)				
実施例１	Si	—	208	22	193	226
実施例１７	Si+ゲル電解質	100	199	18	133	185
実施例１８	Si+ゲル電解質	300	212	19	221	240
実施例１９	Si+ゲル電解質	3000	207	16	240	244
実施例２０	Si+ゲル電解質	10000	181	54	229	239
実施例２１	Si+ゲル電解質	15000	153	62	208	193

[0279] 表４に示したように、イオン伝導性材料（ゲル電解質）含む複合二次粒子３ＢＰを用いた場合においても、複数の小径炭素繊維部２を含む複合二次粒子３ＢＰを用いた場合（表３）と同様の結果が得られた。すなわち、イオン伝導性材料を含む複合二次粒子３ＢＰを用いた場合（実施例１７～２１）には、その複合二次粒子３ＢＰを用いなかった場合（実施例１）と比較して、初回容量、膨れ率、負荷維持率および容量維持率のうちのいずれか１つまたは２つ以上が改善された。特に、複合二次粒子３ＢＰを用いた場合には、平均粒径ＡＰ２が１００ｎｍ～１００００ｎｍであると、膨れ率が十分に減少したと共に、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。

[0280] ［まとめ］

表１～表４に示した結果から、負極３２（負極１０）が複数の大径炭素繊維部１、複数の小径炭素繊維部２および複数の粒子部３を含んでいると共に複数の空隙１０Ｇを有しており、その複数の大径炭素繊維部１および複数の小径炭素繊維部２のそれぞれが炭素含有材料を含んでおり、その複数の粒子部３のそれぞれがケイ素含有材料を含んでおり、平均繊維径ＡＤ１，ＡＤ２および空隙率Ｒに関して上記した適正な条件が満たされていると、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共に膨れ率が減少した。よって、二次電池において優れた初回容量特性、優れた膨れ特性、優れた負荷維持率および優れたサイクル特性を得ることができた。

[0281] 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。

[0282] 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。

[0283] 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。

[0284] 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。

[0285] 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、

複数の第１繊維部、複数の粒子部および複数の第２繊維部を含むと共に、複数の空隙を有する負極と、

電解液と

を備え、

前記複数の第１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、前記複数の第１繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含み、

前記複数の粒子部は、前記複数の第１繊維部のそれぞれの表面を被覆し、前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、互いに連結され、前記複数の粒子部のそれぞれは、ケイ素を構成元素として含み、

前記複数の第２繊維部のうちの少なくとも一部は、前記複数の粒子部の表面に連結され、前記複数の第２繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含み、

前記複数の第１繊維部の平均繊維径は、５０ｎｍ以上７０００ｎｍ以下であり、

前記複数の第２繊維部の平均繊維径は、１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、

前記負極の空隙率は、４２体積％以上７３体積％以下である、

二次電池。

[請求項2] 前記複数の第１繊維部の重量と前記複数の粒子部の重量と前記複数の第２繊維部の重量との和に対する前記複数の粒子部の重量の割合は、４０重量％以上７６重量％以下である、

請求項１記載の二次電池。

[請求項3] 前記複数の粒子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または請求項２に記載の二次電池。

[請求項4] 前記複数の第２繊維部のうちの少なくとも一部は、前記複数の粒子部のうちの一部を介して２本以上の前記第１繊維部のそれぞれに連結されている、

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] 前記複数の粒子部のそれぞれは、一次粒子であり、

前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、互いに連結されることにより複数の二次粒子を形成しており、

前記複数の二次粒子の平均粒径は、３０ｎｍ以上２０００ｎｍ以下である、

請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項6] 前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、

ケイ素を構成元素として含む中心部と、

前記中心部の表面を被覆すると共に、炭素を構成元素として含む被覆部と

を含む、請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、

ケイ素を構成元素として含む中心部と、

前記中心部の表面を被覆すると共に、イオン伝導性材料を含む被覆部と

を含む、請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項8] 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７記載の二次電池。

[請求項9] 前記複数の粒子部のそれぞれは、一次粒子であり、

前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、前記複数の第２繊維部のうちの一部を含む複数の二次粒子を形成しており、

前記複数の二次粒子の平均粒径は、３００ｎｍ以上１００００ｎｍ以下である、

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] 前記複数の粒子部のそれぞれは、一次粒子であり、

前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、複数のイオン伝導性材料を含む複数の二次粒子を形成しており、

前記複数の二次粒子の平均粒径は、３００ｎｍ以上１００００ｎｍ以下である、

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11] 前記複数の第１繊維部は、カーボンペーパーを含み、

前記複数の第２繊維部のそれぞれは、単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少なくとも一方を含む、

請求項１ないし請求項１０のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項12] リチウムイオン二次電池である、

請求項１ないし請求項１１のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項13] 複数の第１繊維部、複数の粒子部および複数の第２繊維部を含むと共に、複数の空隙を有し、

前記複数の第１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、前記複数の第１繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含み、

前記複数の粒子部は、前記複数の第１繊維部のそれぞれの表面を被覆し、前記複数の粒子部のうちの少なくとも一部は、互いに連結され、前記複数の粒子部のそれぞれは、ケイ素を構成元素として含み、

前記複数の第２繊維部のうちの少なくとも一部は、前記複数の粒子部の表面に連結され、前記複数の第２繊維部のそれぞれは、炭素を構成元素として含み、

前記複数の第１繊維部の平均繊維径は、５０ｎｍ以上７０００ｎｍ以下であり、

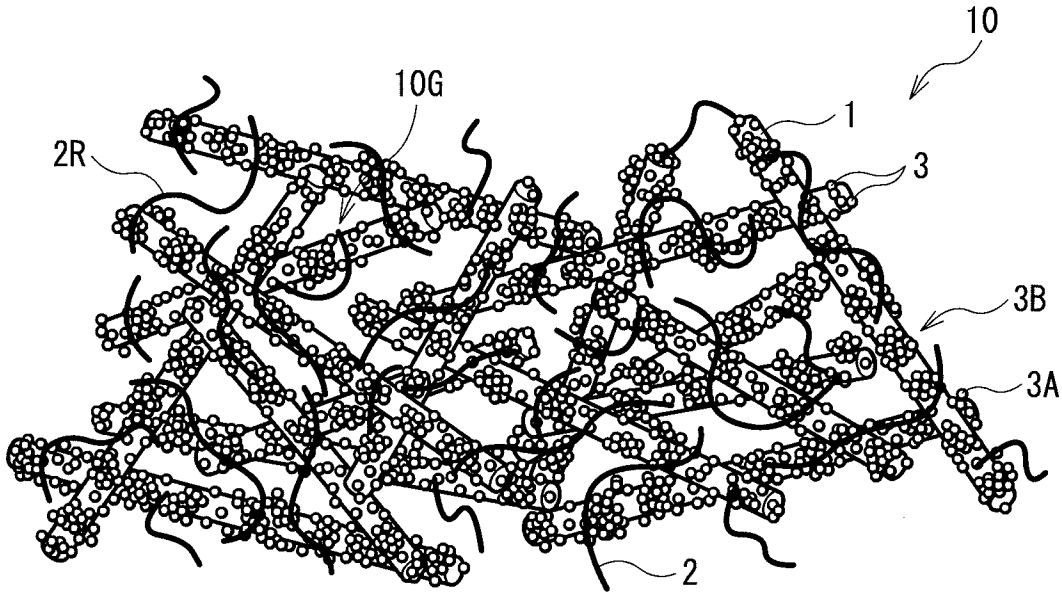
前記複数の第２繊維部の平均繊維径は、１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、

空隙率は、４２体積％以上７３体積％以下である、

二次電池用負極。

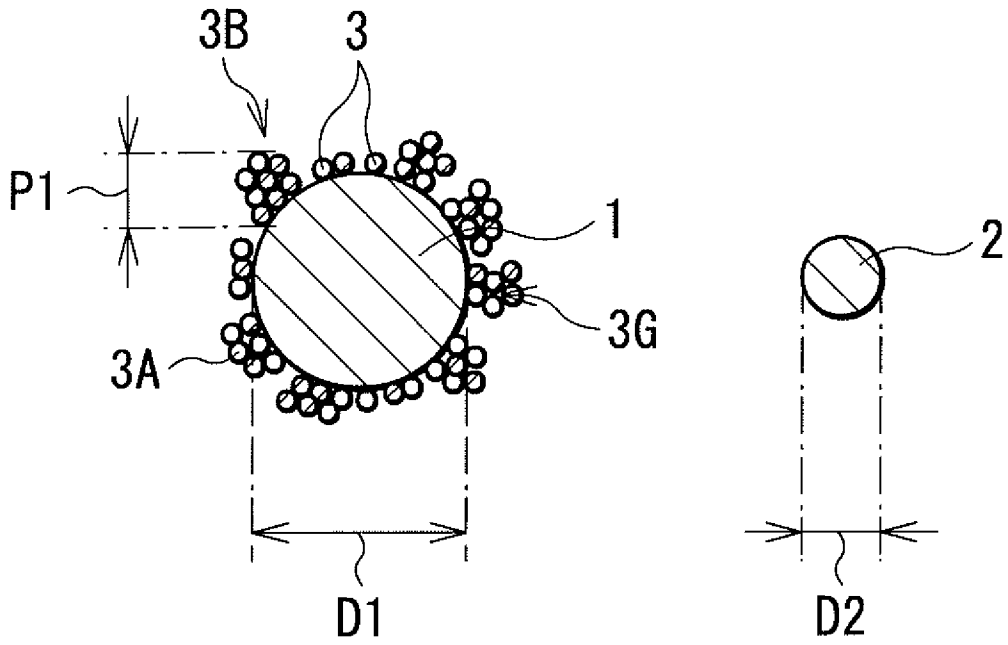
[図1]

図1



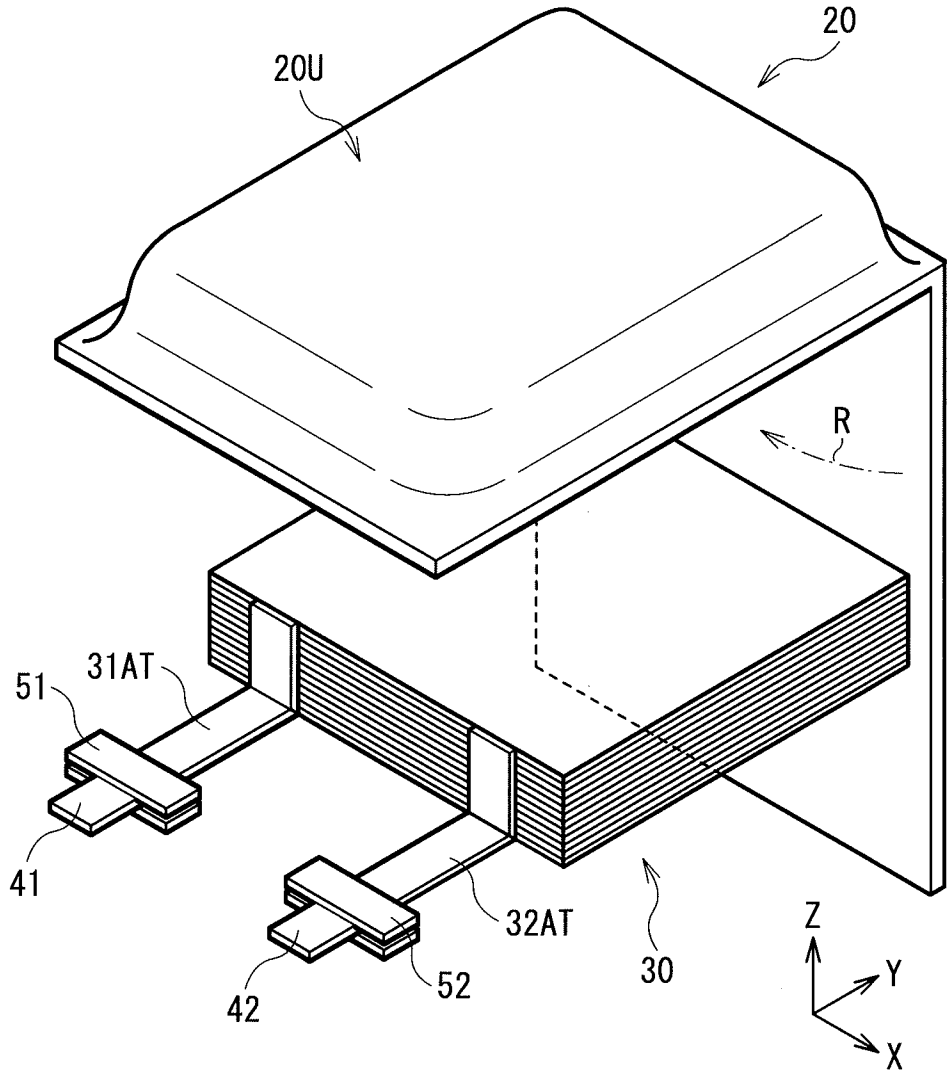
[図2]

図2



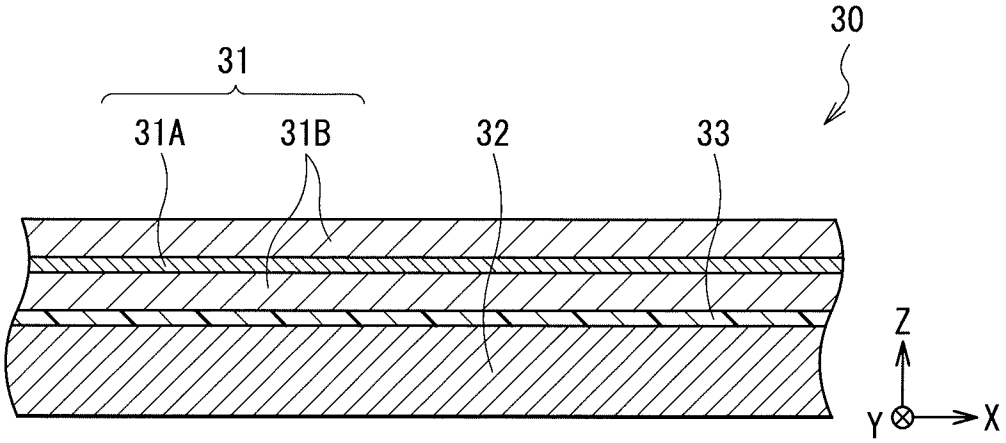
[図3]

図3



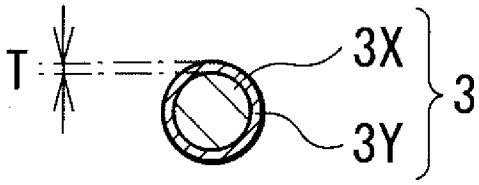
[図4]

図4



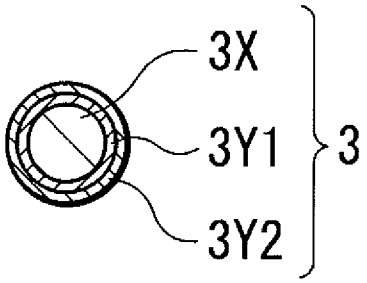
[図5]

図5



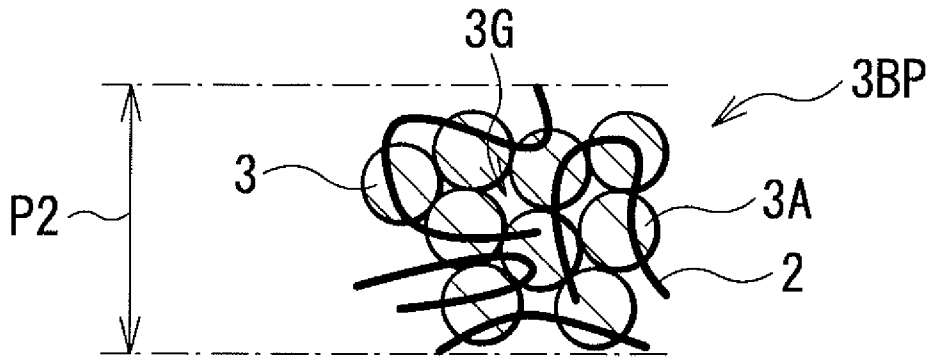
[図6]

図6



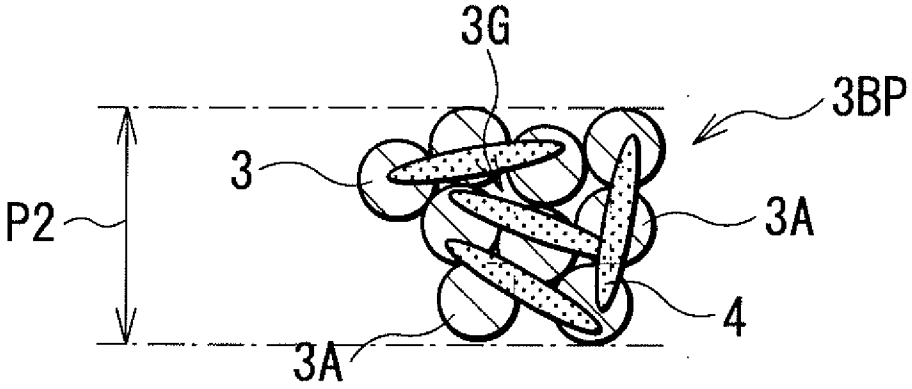
[図7]

図7



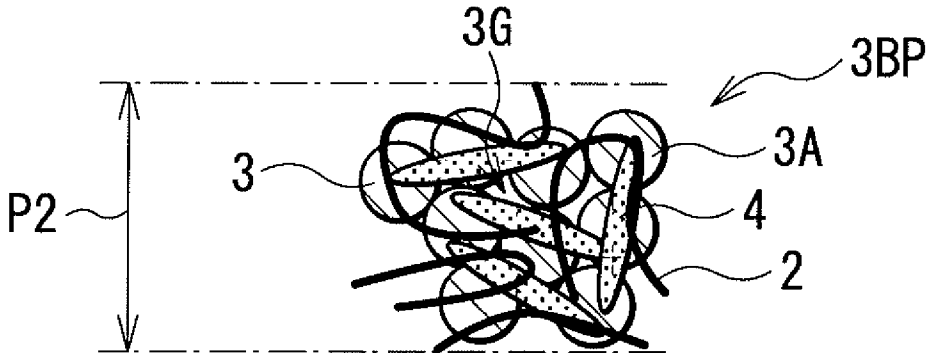
[図8]

図8



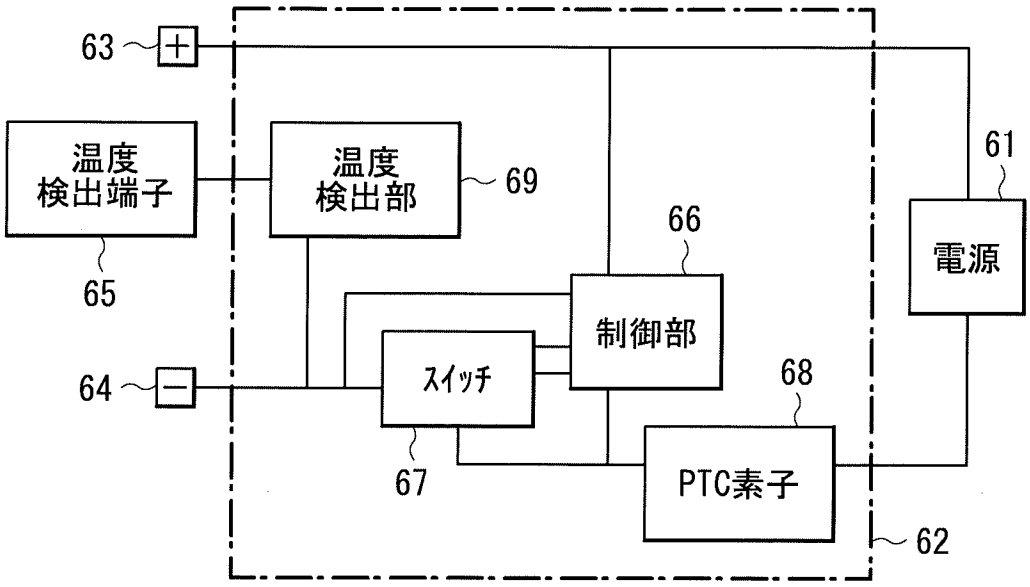
[図9]

図9


3G
3BP
3A
3
4
2
P2

[図10]

図10


63
温度
検出端子
65
64
温度
検出部
69
66
制御部
スイッチ
67
68
PTC素子
62
61
電源

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/007290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0566***(2010.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/0566; H01M10/052

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)

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-335283 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 27 December 2007 (2007-12-27)	1-13
A	JP 2008-66128 A (BRIDGESTONE CORP.) 21 March 2008 (2008-03-21)	1-13
A	JP 2013-89403 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION MIE UNIVERSITY) 13 May 2013 (2013-05-13)	1-13
A	AHN et al. Development of Areal Capacity of Si-O-C Composites as Anode for Lithium Secondary Batteries Using 3D-Structured Carbon Paper as a Current Collector. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(2), pp. A355-A359 abstract	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 March 2022	**05 April 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/007290

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-335283 A	27 December 2007	US 2008/0096110 A1	
JP 2008-66128 A	21 March 2008	(Family: none)	
JP 2013-89403 A	13 May 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/007290

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/0566; H01M10/052

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0566

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2007-335283 A (松下電器産業株式会社) 27.12.2007 (2007-12-27)	1-13
A	JP 2008-66128 A (株式会社ブリヂストン) 21.03.2008 (2008-03-21)	1-13
A	JP 2013-89403 A (国立大学法人三重大学) 13.05.2013 (2013-05-13)	1-13
A	AHN et al., Development of Areal Capacity of Si-O-C Composites as Anode for Lithium Secondary Batteries Using 3D-Structured Carbon Paper as a Current Collector, Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(2), p.A355-A359 Abstract	1-13

☐ 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	国際調査報告の発送日
24.03.2022	05.04.2022

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）

近藤　政克 4X 9734

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/JP2022/007290

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-335283 A	27.12.2007	US 2008/0096110 A1	
JP 2008-66128 A	21.03.2008	（ファミリーなし）	
JP 2013-89403 A	13.05.2013	（ファミリーなし）	