

(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
2017 年 6 月 8 日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/094526 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01G 11/70 (2013.01) H01M 4/74 (2006.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/06 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084217
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 18 日(18.11.2016)
- (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 2015-233293 2015 年 11 月 30 日(30.11.2015) JP
- (71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 阿部 敏浩(Abe, Toshihiro); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 橋本 裕志 (HASHIMOTO, Yuji); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

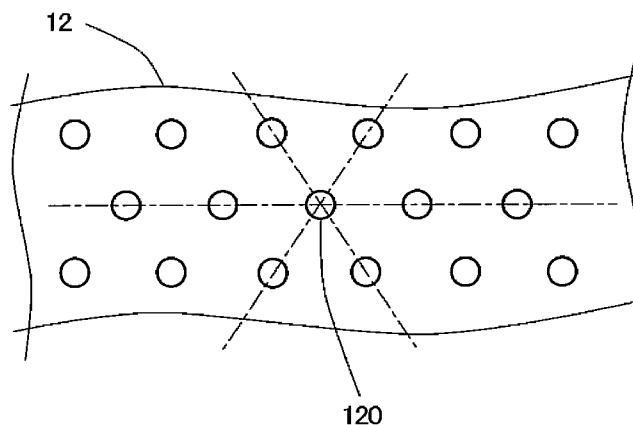
Osaka (JP). 阿部 浩史(Abe, Hiroshi); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 石澤 政嗣(ISHIZAWA, Seiji); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 三輪 鐵雄, 外(MIWA, Tetsuo et al.); 〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国 2 丁目 3 4 番 4 号 コーケンビル 501 号室 Osaka (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電気化学素子用電極およびリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: Provided are: an electrode for electrochemical elements, which has excellent reliability; and a lithium ion secondary battery which comprises this electrode. An electrode for electrochemical elements according to the present invention comprises: a main body part which has an electrode mixture layer containing an electrode active material on one surface or both surfaces of a collector; and a tab part which does not have an electrode mixture layer on both surfaces of the collector. The collector has a plurality of through holes that penetrate therethrough from one surface to the other surface, and the plurality of through holes are regularly arranged. There is not a straight line connecting one through hole and another through hole that is closest to the one through hole within the range of $0^\circ \pm 20^\circ$ from the direction that is perpendicular to the direction in which the tab part protrudes from the main body part, or alternatively, the main body part has a rectangular shape and there is not a straight line connecting one through hole in the collector and another through hole that is closest to the one through hole within the range of $0^\circ \pm 20^\circ$ from the direction that is parallel to the short sides of the main body part. A lithium ion secondary battery according to the present invention has at least a positive electrode that is composed of this electrode.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/094526 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロシア (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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

信頼性に優れた電気化学素子用電極と、前記電極を有するリチウムイオン二次電池とを提供する。本発明の電気化学素子用電極は、電極活物質を含有する電極合剤層を集電体の片面または両面に有する本体部と、集電体の両面に電極合剤層を有しないタブ部とを有しており、集電体は、片面から他面に貫通する複数の貫通孔を有しており、かつ前記複数の貫通孔は規則的に配置されており、1つの貫通孔と、前記1つの貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在していないか、本体部が長方形で、集電体における1つの貫通孔と、前記1つの貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が本体部の短辺に平行な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在していないものである。本発明のリチウムイオン二次電池は、少なくとも正極が、本発明の電極である。

明 細 書

発明の名称：電気化学素子用電極およびリチウムイオン二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、信頼性に優れた電気化学素子用電極と、前記電極を有するリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、高電圧・高容量であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。

[0003] ところで、最近では、小型化および多機能化した携帯機器用のリチウムイオン二次電池について更なる高容量化が望まれており、これを受けて、負極活物質を、従来から汎用されている黒鉛から、低結晶性炭素、S i（シリコン）、S n（錫）などのように、より多くのL iを吸蔵可能な材料（以下、「高容量負極材料」ともいう）へ変更することも検討されている。

[0004] その一方で、こうした高容量負極材料は不可逆容量が大きく、電池の初期の充電によって正極から放出され、高容量負極材料に吸蔵されたL iのうちの比較的多くの量が、次回の放電時に負極から放出されず、電池の容量に関与できなくなるため、高容量負極材料の使用によって想定していた電池の高容量化を、十分に図ることができない場合があった。

[0005] ところで、L iを含有しない正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池において、正極活物質および負極活物質とは別にL i金属箔などを電池内に導入して電池の充放電に活用する、いわゆるプレドープを行う技術が検討されている（特許文献1など）。かかる技術を高容量負極材料を使用するリチウムイオン二次電池に適用すれば、前記の不可逆容量による問題を回避できる可能性がある。

[0006] なお、特許文献1に記載の技術では、電池内に導入したL i金属箔から放出されるL iイオンを、効率的に電極へ到達させる目的で、正極集電体および負極集電体に、L iイオンの通り道となる貫通孔を有するものを使用して

いる。

- [0007] また、貫通孔を有する正極集電体や負極集電体は、前記のようなプレドーピング時以外にも、種々の目的、例えば、電極の合剤層の性状を良好に保つなどの目的で、利用されることもある（特許文献2など）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第98／033227号
特許文献2：特開2004－311349号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] ところで、複数の貫通孔を有する集電体を用いて、電極合剤層（正極活物質を含有する正極合剤層や、高容量負極材料などの負極活物質を含有する負極合剤層）を形成せずに露出した集電体の部分によってタブ部とした形態の電極を作製したり、このような電極を用いてリチウムイオン二次電池としたりした場合に、前記電極の特定箇所で集電体の破断などの欠陥が生じやすいことが、本発明者らの検討によって明らかとなった。
- [0010] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、信頼性に優れた電気化学素子用電極と、前記電極を有するリチウムイオン二次電池とを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 前記目的を達成し得た本発明の電気化学素子用電極は、電気化学素子の正極または負極に使用されるものであって、電極活物質を含有する電極合剤層を集電体の片面または両面に有する本体部と、前記集電体の両面に電極合剤層を有しないタブ部とを有しており、前記タブ部は、前記本体部から突出しており、前記集電体は、片面から他面に貫通する複数の貫通孔を有しており、かつ前記複数の貫通孔は規則的に配置されており、1つの貫通孔と、前記1つの貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、前記タブ部が前記

本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在していないことを特徴とするものである。

[0012] また、本発明の電気化学素子用電極の別の態様は、電気化学素子の正極または負極に使用されるものであって、電極活物質を含有する電極合剤層を集電体の片面または両面に有する本体部と、前記集電体の両面に電極合剤層を有しないタブ部とを有しており、前記本体部は、平面視で長方形であり、前記集電体は、片面から他面に貫通する複数の貫通孔を有しており、かつ前記複数の貫通孔は規則的に配置されており、1つの貫通孔と、前記1つの貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、前記本体部の短辺に平行な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在していないことを特徴とするものである。

[0013] また、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して積層された積層電極体と、非水電解液とを有しており、少なくとも前記正極が、本発明の電気化学素子用電極であることを特徴とするものである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、信頼性に優れた電気化学素子用電極と、前記電極を有するリチウムイオン二次電池とを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の電気化学素子用電極（正極）の一例を模式的に表す平面図である。

[図2]本発明の電気化学素子用電極に使用する集電体における貫通孔の配置の一例を模式的に表す平面図である。

[図3]本発明の電気化学素子用電極に使用する集電体における貫通孔の配置の他の例を模式的に表す平面図である。

[図4]本発明の電気化学素子用電極に使用する集電体における貫通孔の配置の他の例を模式的に表す平面図である。

[図5]本発明の電気化学素子用電極（負極）の一例を模式的に表す平面図であ

る。

[図6]本発明のリチウムイオン二次電池の一例を模式的に表す平面図である。

[図7]図6のⅠ－Ⅰ線断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] <本発明の電気化学素子用電極>

本発明の電気化学素子用電極（以下、単に「電極」という）は、リチウムイオン二次電池やリチウム一次電池、キャパシタなどの電気化学素子の正極または負極として使用されるものである。

[0017] 本発明の電極は、電極活物質（正極活物質または負極活物質）を含有する電極合剤層（正極合剤層または負極合剤層）を集電体の片面または両面に有する本体部を有すると共に、集電体の一部に電極合剤層を形成せずに露出させて、かかる部分を電気化学素子の他の部材などと電氣的に接続するために利用するようにしたタブ部とを有している。

[0018] 図1に、本発明の電極（正極）の一例を模式的に表す平面図を示す。図1に示す電極（正極）10は、集電体12の表面に電極合剤層（正極合剤層）11を有している。この電極合剤層11を有する部分（図中、ドットを付して表示）が本体部である。また、電極10には、集電体12の両面に電極合剤層が形成されていない露出部からなるタブ部13が設けられている。なお、図1に示す電極の本体部は、平面視で長方形である（以下に記載する本体部の形状は、特に断らない限り、平面視での形状を意味している）。

[0019] 図1に示すように、本発明の電極は、集電体の表面に電極合剤層を有する本体部と、タブ部とを有している。

[0020] また、本発明の電極に係る集電体は、片面から他面まで貫通する複数の貫通孔を有している。集電体が有するこれらの貫通孔は、例えば、電極合剤層と集電体との密着性を高める作用を有しており、また、電気化学素子が有する非水電解液の通り道となり、電極合剤層の全体にわたってより均一に非水電解液が浸透するようにできるため、電気化学素子の特性向上に寄与する。更に、前記のように、正極以外にLi供給源を導入して負極活物質にLiの

プレドープを行うタイプのリチウムイオン二次電池においては、本発明の電極に係る集電体の貫通孔が、 Li 供給源から放出される Li^+ イオン（放出された Li^+ イオンを含む非水電解液）の通り道となるため、より効率的にプレドープを進めることが可能となる。

[0021] なお、図 1 では、図面が複雑になることを回避するために、タブ部 13 を構成している集電体 12 の露出部には貫通孔を示していない。

[0022] 図 1 に示すように、集電体の表面に電極合剤層を有する本体部から突出した形で、前記集電体の一部を露出させてタブ部とした電極では、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向やそれに近い方向に、タブ部や本体部の亀裂や破断が生じやすい傾向にある。

[0023] また、本体部が長方形の場合、電極の製造過程や、この電極を用いたリチウムイオン二次電池をはじめとする電気化学素子の製造過程において、本体部の長辺方向（図 1 中上下方向）に応力がかかることが多い。また、高容量負極材料を用いた負極を有するリチウムイオン二次電池では、充電によって負極が大きく膨張するが、この場合、負極の膨張に伴って生じる応力が負極にかかったり、負極の膨張による応力（押圧力）が正極にかかったりする。

[0024] 複数の貫通孔を有する集電体を用いた電極の場合、電極の製造過程において前記のような応力がかかると、特にタブ部において、本体部の短辺方向に平行な方向や、それに近い方向に亀裂が入って破断が生じやすく、また、複数の貫通孔を有する集電体を用いた電極を使用した電気化学素子の製造過程で前記のような応力がかかったり、このような電極を使用したリチウムイオン二次電池の使用過程で、負極の膨張に基づく応力が電極（正極または負極）にかかったりすると、電極のタブ部や本体部において、その短辺に平行な方向や、それに近い方向に亀裂が入って破断が生じやすいことが判明した。

[0025] 本発明者らは、前記のような電極のタブ部や本体部で生じる亀裂や破断の理由について、鋭意検討を重ねた結果、集電体に設けた複数の貫通孔の配置が影響していることを見出した。すなわち、複数の貫通孔を有する集電体においては、これらの貫通孔の配置の仕方によって裂けやすさに異方性が生じ

、より裂けやすい方向が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向や垂直に近い方向を向いている場合、または長方形の本体部の短辺方向に平行や平行に近い方向を向いている場合には、前記のようなタブ部や本体部での亀裂や破断が生じやすくなる。

[0026] そこで、本発明では、電極に使用する集電体における複数の貫通孔の配置を調整し、集電体のより裂けやすい方向が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向および垂直に近い方向、または長方形の本体部の短辺方向に平行および平行に近い方向を向かないようにすることで、前記のようなタブ部や本体部での亀裂や破断の発生を防止して、信頼性に優れた電極の提供を可能としている。

[0027] 具体的には、本発明の電極に係る集電体においては、複数の貫通孔を規則的に配置し、かつ1つの貫通孔と、この貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内、または長方形の本体部の短辺方向に平行な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在しないようにする。

[0028] なお、タブ部においては、本体部のいずれの箇所から突出しているかわからず、本体部から突出する方向に垂直な方向やそれに近い方向に、亀裂や破断が生じやすいが、例えば本体部の形状が図1に示すような平面視で長方形の場合、電極および電池の通常の製造工程の関係上、主に本体部の長辺方向に応力がかかることから、タブ部が本体部の短辺から突出するように設けられている場合には、本体部において、その短辺に平行な方向や、それに近い方向に亀裂や破断が特に生じやすい。

[0029] しかしながら、長方形の本体部を有する電極において、タブ部が本体部の2本の短辺のうちのいずれか一方から突出するように設けられている場合には、1つの貫通孔と、この貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内にも存在しないようにすれば、前記直線が、本体部の短辺方向に平行な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在しないようにもなるため、タブ部とともに

本体部での亀裂や破断の発生も良好に抑えることができる。

[0030] 図2に、本発明の電極に使用する集電体における貫通孔の配置の一例を模式的に表す平面図を示す。図2に示す集電体12は、片面から他面に貫通する複数の貫通孔（図中、円で表示）を有している。

[0031] そして、図2に示す集電体12においては、各貫通孔が、特定のパターンの繰り返し、具体的には千鳥配列によって配置されており、1つの貫通孔120と、その周囲の存在する6つの貫通孔との距離が、いずれも等間隔であり、これらの6つの貫通孔が、1つの貫通孔120に最も近接する貫通孔に該当する。

[0032] 図2には、貫通孔120と、これに最も近接する6つの貫通孔とを結ぶ直線を一点鎖線で示しているが、集電体12は、これらの一点鎖線で示す方向に沿って裂けやすい。よって、本発明の電極において、複数の貫通孔が図2に示すパターンで配置されている集電体を使用する場合には、図中の各一点鎖線で示す方向が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内や、長方形の本体部の短辺に平行な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在しないように、集電体の向きを調整する。これにより、電極の製造時や電気化学素子の製造時、更にはリチウムイオン二次電池の使用時において、電極のタブ部および本体部に亀裂や破断が生じやすい方向が、集電体の裂けやすい方向と一致しないようになるため、電極の信頼性の向上が可能となる。

[0033] 図3および図4には、本発明の電極に使用する集電体における貫通孔の配置の他の例を模式的に表す平面図を示す。図3に示す集電体12も、図2に示す集電体と同様に、各貫通孔（図中、円で表示）が千鳥配列によって配置されている例であるが、貫通孔の図中上下の列の間隔がより広いため、1つの貫通孔120と、これに最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線（図中の一点鎖線）が、図中左右方向にのみ存在している。本発明の電極において、貫通孔が図3に示すパターンで配置されている集電体を使用する場合には、図中左右方向が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 2$

0° の範囲内や、長方形の本体部の短辺に平行な方向から 0° ± 20° の範囲内に存在しないように、集電体の向きを調整する。

[0034] また、図 4 に示す集電体 12 においては、各貫通孔（図中、円で表示）が、図中上下方向および左右方向に直線状に配置、すなわち並列配列（直列配列）によって配置されており、貫通孔の図中上下の列の間隔および左右の列の間隔が同じである。よって、図 4 に示す集電体においては、1 つの貫通孔 120 と、これに最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線（図中の一点鎖線）が、図中上下方向および左右方向に存在している。本発明の電極において、貫通孔が図 4 に示すパターンで配置されている集電体を使用する場合には、図中上下方向および左右方向が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から 0° ± 20° の範囲内や、長方形の本体部の短辺に平行な方向から 0° ± 20° の範囲内に存在しないように、集電体の向きを調整する。

[0035] 本発明の電極に係る集電体における複数の貫通孔の配置は、図 2 から図 4 に示すものに限定される訳ではなく、規則的に配置、より具体的には、特定のパターンの繰り返しによって配置されていればよい。繰り返されるパターンは、1 種類であってもよく、2 種類以上であってもよい。

[0036] なお、貫通孔を比較的多く設ける場合などでは、集電体の強度低下を可及的に抑制できることから、図 2 や図 3 に示す千鳥配列によって、複数の貫通孔を配置することが好ましい。

[0037] 集電体における貫通孔の平均径は、貫通孔を Li イオン（それを含む非水電解液）の通り道とする場合の、その流通をより良好にする観点や、貫通孔によって集電体と電極合剤層との密着性を高める効果をより良好に確保するなどの観点から、1 μm 以上であることが好ましく、50 μm 以上であることがより好ましい。また、貫通孔のサイズが大きすぎると集電体の強度が低下する虞があることから、集電体における貫通孔の平均径は、400 μm 以下であることが好ましく、350 μm 以下であることがより好ましい。

[0038] 本明細書でいう集電体における貫通孔の平均径は、集電体を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察し、視野内の少なくとも 20 個の貫通孔の、電極本

体部の、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な向きと平行な向きの直径、または長方形の本体部の短辺に平行な向きと垂直な向きの直径をスケールを用いて計測し、これらの平均を平均径として算出した値である。

[0039] 更に、複数の貫通孔を有する集電体における空孔率は、貫通孔を Li^+ イオン（それを含む非水電解液）の通り道とする場合の、その流通をより良好にする観点や、貫通孔によって集電体と電極合剤層との密着性を高める効果をより良好に確保する観点から、3%以上であることが好ましく、8%以上であることがより好ましい。また、集電体の空孔率が高すぎると集電体の強度が低下する虞があることから、複数の貫通孔を有する集電体における空孔率は、50%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましい。

[0040] 更に、複数の貫通孔を有する集電体における1つの貫通孔と、この貫通孔と最も近接する他の貫通孔との間の距離（2つの貫通孔の最短円周間距離）は、30～1000 μm であることが好ましい。本明細書でいう2つの貫通孔間の距離は、集電体をSEMにて観察し、視野内の少なくとも40組の貫通孔間の距離をスケールを用いて計測し、これらを平均して算出した値である。

[0041] なお、本体部の形状が、図1に示すような長方形の場合、そのアスペクト比（図1中 b/a の比）は1より大きいが、そのアスペクト比が大きいほど、本体部での短辺に平行な方向やそれに近い方向に亀裂や破断がより生じやすくなるものの、本発明の電極であれば、アスペクト比が2以上の形状の本体部を有する場合であっても、こうした亀裂や破断の発生を良好に抑制することができる。なお、本体部のアスペクト比の上限は、通常は10程度である。

[0042] 以下には、本発明の電極の主要な実施態様であるリチウムイオン二次電池用電極（リチウムイオン二次電池用正極またはリチウムイオン二次電池用負極）を例にとり、集電体の構成について説明する（電極合剤層については、後述するリチウムイオン二次電池の箇所の説明する）。

[0043] 本発明の電極がリチウムイオン二次電池用正極である場合、集電体には、アルミニウム製やアルミニウム合金製のパンチングメタルや、アルミニウム箔やアルミニウム合金箔にエッチングによって貫通孔を形成したものなどを使用することができる。この場合の集電体の厚みは、 $6 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、本発明の効果がより発揮されやすくなる点で、 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0044] 本発明の電極がリチウムイオン二次電池用負極である場合、集電体には、銅製や銅合金製のパンチングメタルや、銅箔や銅合金箔にエッチングによって貫通孔を形成したものなどを使用することができる。この場合の集電体の厚みは、 $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、本発明の効果がより発揮されやすくなる点で、 $4 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0045] <本発明のリチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」という場合がある）は、正極と負極とがセパレータを介して積層された積層電極体（巻回電極体のように巻回されることなく、正極、負極およびセパレータが積層された状態の電極体）と、非水電解液とを有しており、正極および負極のうちの少なくとも正極が、本発明の電極であるものである。なお、例えば、前記のような負極へのプレドープを行うタイプのリチウムイオン二次電池などでは、正極以外の供給源の態様にもよるが、負極も本発明の電極とすることが好ましく、また、他の態様の電池においても、必要に応じて負極にも本発明の電極を使用することができる。

[0046] なお、本発明の電極を正極にのみ使用する場合には、負極には、例えば、集電体が貫通孔を有することを除いて本発明の電極と同じ構成の負極や、集電体が規則的に配置された複数の貫通孔を有し、1つの貫通孔と、この貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^\circ \pm 20^\circ$ の範囲内に存在するか、または長方形の本体部の短辺方向に平行な方向から $0^\circ \pm 20^\circ$ の範囲内に存在する以外は、本発明の電極と同じ構成の負極を使用することができる。

[0047] 本発明の電池の正極に係る正極合剤層（本発明の電極を正極として使用する場合における電極合剤層）には、正極活物質（電極活物質）を含有させるが、通常は、正極活物質の他に、導電助剤やバインダを含有させる。

[0048] 正極活物質には、 Li と Li 以外の金属 M （ Co 、 Mn 、 Ni 、 Ti 、 Fe など）で構成される金属酸化物を使用することができる。より具体的には、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 などのリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物； $\text{LiCo}_{1-x}\text{NiO}_2$ などの層状構造のリチウム含有複合酸化物； LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造のリチウム含有複合酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などのリチウム含有複合酸化物が挙げられる。

[0049] 正極合剤層には、正極活物質の他に、通常、導電助剤およびバインダを含有させる。導電助剤としては、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維；などの炭素材料を用いることが好ましく、また、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウムなどの金属粉末類；酸化亜鉛；チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などを用いることもできる。

[0050] また、正極合剤層に係るバインダには、ポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）、ポリテトラフルオロエチレン（ PTFE ）、スチレンブタジエンゴム（ SBR ）などを用いることができる。

[0051] 正極合剤層の厚みは、例えば、集電体の片面あたり $10\sim100\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、正極合剤層の組成としては、例えば、正極活物質の量が $65\sim98$ 質量%であることが好ましく、バインダの量が $0.5\sim15$ 質量%であることが好ましく、導電助剤の量が $0.5\sim20$ 質量%であることが好ましい。

[0052] 正極合剤層は、例えば、正極活物質、バインダおよび導電助剤などを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶剤や水といった溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て形成することができる。

[0053] 本発明の電池の負極に係る負極合剤層（本発明の電極を負極として使用する場合における電極合剤層）には、負極活物質（電極活物質）を含有させるが、通常は、負極活物質の他にバインダを含有させる。

[0054] 負極活物質には、黒鉛〔鱗片状黒鉛などの天然黒鉛；熱分解炭素類、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）、炭素繊維などの易黒鉛化炭素を2800℃以上で黒鉛化処理した人造黒鉛；など〕、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、MCMB、炭素繊維、活性炭などの炭素材料；リチウムと合金化可能な金属（Si、Snなど）や、これらの金属を含む材料（合金、酸化物など）；などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。

[0055] 前記例示の負極活物質の中でも、SiとOとを構成元素に含む材料（ただし、Siに対するOの原子比 x は、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である。以下、当該材料を「 SiO_x 」と記載する。）を使用することが好ましい。 SiO_x は、いわゆる高容量負極材料であるため、これを負極活物質に用いることで、電極（負極）の高容量化を図ることができる。

[0056] なお、 SiO_x などの高容量負極材料を使用した負極は電池の充電時に大きく膨張するため、このような負極を用いたリチウムイオン二次電池では、前記の通り、正極や負極の集電体に貫通孔を有するものを使用していると、前記のような集電体の破断が生じやすい。しかしながら、本発明の電池においては、負極が SiO_x などの高容量負極材料を負極活物質として含有していても、正極に本発明の電極を用いているために、正極集電体の破断を良好に抑制でき、また、本発明の電極を負極にも用いた場合には、負極集電体の破断

も良好に抑制できる。

[0057] SiO_x は、 Si の微結晶または非晶質相を含んでいてもよく、この場合、 Si と O の原子比は、 Si の微結晶または非晶質相の Si を含めた比率となる。すなわち、 SiO_x には、非晶質の SiO_2 マトリックス中に、 Si （例えば、微結晶 Si ）が分散した構造のものが含まれ、この非晶質の SiO_2 と、その中に分散している Si を合わせて、前記の原子比 x が $0.5 \leq x \leq 1.5$ を満足していればよい。例えば、非晶質の SiO_2 マトリックス中に、 Si が分散した構造で、 SiO_2 と Si のモル比が1 : 1の材料の場合、 $x = 1$ であるので、構造式としては SiO で表記される。このような構造の材料の場合、例えば、X線回折分析では、 Si （微結晶 Si ）の存在に起因するピークが観察されない場合もあるが、透過型電子顕微鏡で観察すると、微細な Si の存在が確認できる。

[0058] そして、 SiO_x は、炭素材料と複合化したものであることが望ましく、例えば、 SiO_x の表面が炭素材料で被覆されていることが好ましい。 SiO_x は導電性が乏しいため、これを負極活物質として用いる際には、良好な電池特性確保の観点から、導電性材料（導電助剤）を使用し、負極内における SiO_x と導電性材料との混合・分散を良好にして、優れた導電ネットワークを形成する必要がある。 SiO_x を炭素材料と複合化した複合体であれば、例えば、単に SiO_x と炭素材料などの導電性材料とを混合して得られた材料を用いた場合よりも、負極における導電ネットワークが良好に形成される。

[0059] SiO_x と炭素材料との複合体としては、前記のように、 SiO_x の表面を炭素材料で被覆したもの他、 SiO_x と炭素材料との造粒体などが挙げられる。

[0060] また、前記の、 SiO_x の表面を炭素材料で被覆した複合体を、更に導電性材料（炭素材料など）と複合化して用いることで、負極において更に良好な導電ネットワークの形成が可能となるため、より高容量で、より電池特性（例えば、充放電サイクル特性）に優れた電池の実現が可能となる。炭素材料で被覆された SiO_x と炭素材料との複合体としては、例えば、炭素材料で被

覆された SiO_x と炭素材料との混合物を更に造粒した造粒体などが挙げられる。

[0061] また、表面が炭素材料で被覆された SiO_x としては、 SiO_x とそれよりも比抵抗値が小さい炭素材料との複合体（例えば造粒体）の表面が、更に炭素材料で被覆されてなるものも、好ましく用いることができる。前記造粒体内部で SiO_x と炭素材料とが分散した状態であると、より良好な導電ネットワークを形成できるため、 SiO_x を負極活物質として含有する負極を有する電池において、重負荷放電特性などの電池特性を更に向上させることができる。

[0062] SiO_x との複合体の形成に用い得る前記炭素材料としては、例えば、低結晶性炭素、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維などの炭素材料が好ましいものとして挙げられる。

[0063] 前記炭素材料の詳細としては、繊維状またはコイル状の炭素材料、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を含む）、人造黒鉛、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料が好ましい。繊維状またはコイル状の炭素材料は、導電ネットワークを形成しやすく、かつ表面積の大きい点において好ましい。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を含む）、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素は、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、更に、 SiO_x 粒子が膨張収縮しても、その粒子との接触を保持しやすい性質を有している点において好ましい。

[0064] また、黒鉛を SiO_x と炭素材料との複合体に係る炭素材料として使用することもできる。黒鉛も、カーボンブラックなどと同様に、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、更に、 SiO_x 粒子が膨張収縮しても、その粒子との接触を保持し易い性質を有しているため、 SiO_x との複合体形成に好ましく使用することができる。

[0065] 前記例示の炭素材料の中でも、 SiO_x との複合体が造粒体である場合に用いるものとしては、繊維状の炭素材料が特に好ましい。繊維状の炭素材料は

、その形状が細い糸状であり柔軟性が高いために電池の充放電に伴う SiO_x の膨張収縮に追従でき、また、嵩密度が大きいために、 SiO_x 粒子と多くの接合点を持つことができるからである。繊維状の炭素としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどが挙げられ、これらの何れを用いてもよい。

[0066] なお、繊維状の炭素材料は、例えば、気相法にて SiO_x 粒子の表面に形成することもできる。

[0067] また、 SiO_x と炭素材料との複合体は、粒子表面の炭素材料被覆層を覆う材料層（難黒鉛化炭素を含む材料層）を更に有していてもよい。

[0068] SiO_x と炭素材料との複合体において、 SiO_x と炭素材料との比率は、炭素材料との複合化による作用を良好に発揮させる観点から、 $\text{SiO}_x : 100$ 質量部に対して、炭素材料が、5 質量部以上であることが好ましく、10 質量部以上であることがより好ましい。また、前記複合体において、 SiO_x と複合化する炭素材料の比率が多すぎると、負極合剤層中の SiO_x 量の低下に繋がり、高容量化の効果が小さくなる虞があることから、 $\text{SiO}_x : 100$ 質量部に対して、炭素材料は、50 質量部以下であることが好ましく、40 質量部以下であることがより好ましい。

[0069] 前記の SiO_x と炭素材料との複合体は、例えば下記の方法によって得ることができる。

[0070] まず、 SiO_x を複合化する場合の作製方法について説明する。 SiO_x が分散媒に分散した分散液を用意し、それを噴霧し乾燥して、複数の粒子を含む複合粒子を作製する。分散媒としては、例えば、エタノールなどを用いることができる。分散液の噴霧は、通常、50～300℃の雰囲気内で行うことが適当である。前記の方法以外にも、振動型や遊星型のボールミルやロッドミルなどを用いた機械的な方法による造粒方法においても、同様の複合粒子を作製することができる。

[0071] なお、 SiO_x と、 SiO_x よりも比抵抗値の小さい炭素材料との造粒体を

作製する場合には、 SiO_x が分散媒に分散した分散液中に前記炭素材料を添加し、この分散液を用いて、 SiO_x を複合化する場合と同様の手法によって複合粒子（造粒体）とすればよい。また、前記と同様の機械的な方法による造粒方法によっても、 SiO_x と炭素材料との造粒体を作製することができる。

[0072] 次に、 SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と炭素材料との造粒体）の表面を炭素材料で被覆して複合体とする場合には、例えば、 SiO_x 粒子と炭化水素系ガスとを気相中にて加熱して、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を、粒子の表面上に堆積させる。このように、気相成長（CVD）法によれば、炭化水素系ガスが複合粒子の隅々にまで行き渡り、粒子の表面や表面の空孔内に、導電性を有する炭素材料を含む薄くて均一な皮膜（炭素材料被覆層）を形成できることから、少量の炭素材料によって SiO_x 粒子に均一性よく導電性を付与できる。

[0073] 炭素材料で被覆された SiO_x の製造において、気相成長（CVD）法の処理温度（雰囲気温度）については、炭化水素系ガスの種類によっても異なるが、通常、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ が適当であり、中でも、 700°C 以上であることが好ましく、 800°C 以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い炭素を含む被覆層を形成できるからである。

[0074] 炭化水素系ガスの液体ソースとしては、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどを用いることができるが、取り扱いやすいトルエンが特に好ましい。これらを気化させる（例えば、窒素ガスでバブリングする）ことにより炭化水素系ガスを得ることができる。また、メタンガスやアセチレンガスなどを用いることもできる。

[0075] また、気相成長（CVD）法にて SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と炭素材料との造粒体）の表面を炭素材料で覆った後に、石油系ピッチ、石炭系のピッチ、熱硬化性樹脂、およびナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物よりなる群から選択される少なくとも1種の有機化合物

を、炭素材料を含む被覆層に付着させた後、前記有機化合物が付着した粒子を焼成してもよい。

[0076] 具体的には、炭素材料で被覆された SiO_x 粒子（ SiO_x 複合粒子、または SiO_x と炭素材料との造粒体）と、前記有機化合物とが分散媒に分散した分散液を用意し、この分散液を噴霧し乾燥して、有機化合物によって被覆された粒子を形成し、その有機化合物によって被覆された粒子を焼成する。

[0077] 前記ピッチとしては等方性ピッチを、熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂などを用いることができる。ナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物としては、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を用いることができる。

[0078] 炭素材料で被覆された SiO_x 粒子と前記有機化合物とを分散させるための分散媒には、例えば、水、アルコール類（エタノールなど）を用いることができる。分散液の噴霧は、通常、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ の雰囲気内で行うことが適当である。焼成温度は、通常、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ が適当であるが、中でも 700°C 以上が好ましく、 800°C 以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い良質な炭素材料を含む被覆層を形成できるからである。ただし、処理温度は SiO_x の融点以下であることを要する。

[0079] 負極活物質に SiO_x を使用する場合、 SiO_x のみを用いてもよく、 SiO_x と負極活物質とを併用してもよい。 SiO_x と他の負極活物質とを併用する場合、前記他の負極活物質には、先に例示した各種負極活物質のうち、 SiO_x 以外のものを使用することができるが、比較的容量が大きく、また、電池の充放電に伴う体積変化量が SiO_x よりも小さいことから、高結晶の天然黒鉛、人造黒鉛といった黒鉛材料が好ましい。なお、天然黒鉛を使用する場合には、更に高温で熱処理を施したり、人造黒鉛の微粒子（粒状、扁平状など）を被覆させたり、樹脂などの有機物を被覆させて用いてもよい。

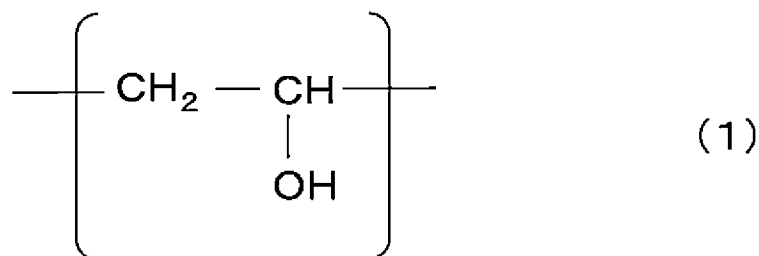
[0080] SiO_x と他の負極活物質とを併用する場合、全負極活物質の合計を100質量%としたとき、 SiO_x の割合は、電池をより高容量とする観点から、5

質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。なお、このように SiO_x を比較的多くの割合で使用しても、正極が本発明の電極であるために、電池の充放電に伴う正極集電体の破断を抑制することができ、また、本発明の電極を負極として用いた場合には、電池の充放電に伴う負極集電体の破断を抑制することができる。

[0081] なお、負極活物質には SiO_x のみを使用してもよい。なお、全負極活物質の合計を100質量%としたときの SiO_x の割合は、100質量%であってもよい。なお、前記の通り、黒鉛材料などを併用することで、電池の充放電サイクル特性を更に高めることもできるが、この場合、全負極活物質の合計を100質量%としたときの SiO_x の割合は、95質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましい。

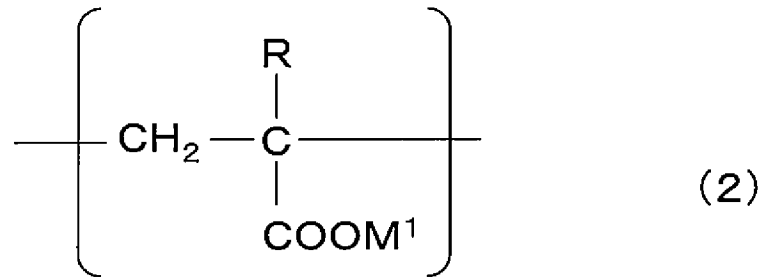
[0082] 負極合剤層に係るバインダには、P V D F、S B R、カルボキシメチルセルロース（C M C）、ポリビニルピロリドン（P V P）、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミド、下記の式（1）で表されるユニットと式（2）で表されるユニットとを有する共重合体〔ただし、式（2）におけるRは水素またはメチル基を表し、 M^1 はナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属元素を表す〕などを使用することができる。

[0083] [化1]



[0084]

[化2]



[0085] 負極合剤層には導電助剤を含有させることもできる。負極合剤層に係る導電助剤には、正極合剤層に使用し得るものとして先に例示したものと同一ものを用いることができる。

[0086] 負極合剤層の厚みは、例えば、集電体の片面あたり10～100μmであることが好ましい。また、負極合剤層の組成としては、例えば、負極活物質の量が85～95質量%であることが好ましく、バインダの量が1～15質量%であることが好ましく、導電助剤を使用する場合には、その量が1～10質量%であることが好ましい。

[0087] 負極合剤層は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助剤などを、NMPなどの有機溶剤や水といった溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て形成することができる。

[0088] なお、本発明のリチウムイオン二次電池においては、 SiO_x のような高容量で不可逆容量が大きい材料を負極活物質に使用した場合、電池の初期の充電で正極（正極活物質）から放出された Li イオンのうちの比較的多くが次の放電で正極に戻り得ないため、正極が本来備えている容量を十分に引き出すことができない虞がある。よって、本発明のリチウムイオン二次電池で

は、 SiO_x のなどの不可逆容量が大きい負極活物質を使用する場合には、組み立て時において、その不可逆容量分を埋めるためのLi供給源（プレドープ用Li供給源）を、正極とは別に有していることが好ましい。

[0089] Li供給源としては、Li金属箔、Li合金箔（以下、両者を纏めて「Li箔」と記載する）などが挙げられ、電池の外装体内のいずれかの箇所（非水電解液と接触可能な箇所）に、このLi供給源を配置すればよい。具体的には、例えば、集電体となる銅箔などの金属箔に、Li供給源となるLi箔を貼り付けるなどして形成したLi極を使用することができ、このLi極を負極と電氣的に接続しておくことで、Li極のLi箔がLi供給源として機能する。

[0090] 負極活物質へのプレドープをするためのLi供給源を設けた電池においては、導入するLi供給源の量（Li供給源に含まれるLiの量）を、電池の初回の充放電で、0.1C放電電流レートで電圧が2.0Vに達するまでの放電を行ったときに、正極活物質に含まれるLiと金属Mとのモル比 Li/M が、例えば下記のような値となるように調整することが好ましい。負極合剤層が含有する負極活物質の全量中の、 SiO_x の割合が5～10質量%の場合、モル比 Li/M は0.9～1.05となるようにすることが好ましく、また、同 SiO_x の割合が10～60質量%である場合、モル比 Li/M は0.8～0.9となるようにすることが好ましく、更に、同 SiO_x の割合が60～100質量%の場合、モル比 Li/M は0.6～0.8となるようにすることが好ましい。

[0091] Li供給源（前記のLi箔）は、前記の通り、そこから放出されるLiイオンが負極活物質の不可逆容量を埋めるために負極活物質に取り込まれるため、組み立てから時間が経過した電池内には存在していない場合があるが、前記のモル比 Li/M が前記の値を満たす場合には、Li供給源を導入して負極活物質にプレドープを行った電池であると判断きる。

[0092] なお、Li供給源を導入した電池において、充放電を数十サイクル（100サイクル以下）で繰り返した場合でも、前記のモル比 Li/M は、初回の

充放電における放電後から大きく変動しない。よって、100サイクル以下程度の充放電サイクル数を経た電池において、モル比 $L i / M$ が前記の値を満たす場合には、電池の組み立て時に $L i$ 供給源を導入し、負極活物質にプレドープをした電池とみなすことができる。

[0093] 本発明の電池に係るセパレータには、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタンなどの樹脂で構成された多孔質膜を使用することができるが、セパレータにシャットダウン機能を持たせる観点から、ポリオレフィン製の多孔質膜を使用することが好ましい。

[0094] ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン（PE）；ポリプロピレン（PP）；などが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。例えば、2種以上のポリオレフィンを使用した多孔質膜としては、例えば、PP層上にPE層を介してPP層を積層した三層構造の多孔質膜が挙げられる。

[0095] これらのポリオレフィンの中でも、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、DSCを用いて測定される融解温度が、80～150℃のものを使用することが好ましい。このような融点のポリオレフィンを含む多孔質膜であれば、前記ポリオレフィンが軟化してセパレータの空孔が閉塞されるシャットダウン特性の開始温度が90～150℃のセパレータとすることができるため、かかるセパレータを使用することで、電池の安全性を更に高めることが可能となる。

[0096] セパレータに使用する多孔質膜としては、例えば、従来から知られている溶剤抽出法や、乾式または湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の多孔質膜（電池のセパレータとして汎用されている微多孔膜）を用いることができる。

[0097] また、前記の多孔質膜（微多孔膜）の表面に、耐熱性の無機フィラーを含む耐熱性の多孔質層を形成した積層型のセパレータを用いてもよい。このような積層型のセパレータを用いた場合には、電池内の温度が上昇しても

セパレータの収縮が抑制されて、正極と負極との接触による短絡を抑えることができるため、より安全性の高いリチウムイオン二次電池とすることができる。

[0098] 耐熱性の多孔質層に含有させる無機フィラーとしては、ベーマイト、アルミナ、シリカ、酸化チタンなどが好ましく、これらのうちの1種または2種以上を使用することができる。

[0099] また、耐熱性の多孔質層には、前記の無機フィラー同士を結着したり、耐熱性の多孔質層と微多孔膜とを接着したりするためのバインダを含有させることが好ましい。バインダには、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA、酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のもの）、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などを用いることが好ましく、これらのうちの1種または2種以上を使用することができる。

[0100] 耐熱性の多孔質層における無機フィラーの含有量は、耐熱性の多孔質層を構成する成分の全体積中（空孔部分を除く全体積中）、50体積%以上であることが好ましく、70体積%以上であることがより好ましく、99体積%以下であることがより好ましい（残部は、前記のバインダであればよい）。

[0101] セパレータ（ポリオレフィン製の微多孔膜からなるセパレータや、前記積層型のセパレータ）の厚みは、電池反応に関与しない成分の電池内容積の占有率を低減して正負極の活物質量を多くすることを可能にすることで、電池の設計容量や出力密度を高める観点から、30 μ m以下であることが好ましく、16 μ m以下であることがより好ましい。ただし、セパレータの強度を十分に保つ観点からは、セパレータの厚みは、5 μ m以上であることが好ましく、10 μ m以上であることがより好ましい。

[0102] また、前記積層型のセパレータの場合、耐熱性の多孔質層の厚みは、3～

8 μm であることが好ましい。また、耐熱性の多孔質層の空孔率は、40～70%であることが好ましい。

[0103] 本発明の電池に係る非水電解液には、下記の非水系溶媒中に、リチウム塩を溶解させることで調製した溶液が使用できる。

[0104] 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）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を1種単独で、または2種以上を混合した混合溶媒として用いることができる。

[0105] 非水電解液に係るリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基] などから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらのリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、0.6～1.8 mol/lとすることが好ましく、0.9～1.6 mol/lとすることがより好ましい。

[0106] また、非水電解液には、充放電サイクル特性の更なる改善や、高温貯蔵性や過充電防止などの安全性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水酸、スルホン酸エステル、ジニトリル、1,3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼ

ン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*o*-ブチルベンゼンなどの添加剤（これらの誘導体も含む）を適宜加えることもできる。

[0107] 更に、非水電解液には、ポリマーなどの公知のゲル化剤を添加してゲル化したもの（ゲル状電解質）を用いることもできる。

[0108] 本発明のリチウムイオン二次電池は、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用したり、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池としたりすることができる。

実施例

[0109] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0110] 実施例 1

<正極の作製>

正極活物質である LiCoO_2 : 96.5 質量部と、バインダである P V D F を 10 質量% の濃度で含む NMP 溶液 : 20 質量部と、導電助剤である アセチレンブラック : 1.5 質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更に NMP を加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、後述するように複数の貫通孔を有する厚みが $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面または両面に塗布し、 120°C で 12 時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の片面または両面に正極合剤層を形成し、プレス処理を行い、所定の大きさに切断して、帯状の正極を得た。なお、アルミニウム箔への正極合剤含有ペーストの塗布の際には、アルミニウム箔の一部が露出するようにし、アルミニウム箔の両面に正極合剤含有ペーストを塗布したものでは、表面で塗布部とした箇所は裏面も塗布部とした。得られた正極の正極合剤層の厚み（アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成したものでは、片面あたりの厚み）は、 $55\ \mu\text{m}$ であった。

[0111] アルミニウム箔の片面に正極合剤層を形成した帯状の正極、およびアルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した帯状の正極を、タブ部とするためにアルミニウム箔（正極集電体）の露出部の一部が突出するように、かつ正極

合剤層の形成部である本体部が四隅を曲線状とした長方形状になるようにトムソン刃で打ち抜いて、正極集電体の片面に正極合剤層を有する電池用正極と、正極集電体の両面に正極合剤層を有する電池用正極とを得た。図1に、前記電池用正極を模式的に表す平面図を示している（ただし、正極の構造の理解を容易にするために、図1に示す正極のサイズは、必ずしも実際のものとは一致していない）。正極10は、正極集電体12の露出部の一部が突出するように打ち抜いたタブ部13を有する形状とし、正極合剤層11の形成部である本体部の形状を、四隅を曲線状にした長方形とし、図中a、bおよびcの長さを、それぞれ5mm、30mmおよび2mmとした。この電池用正極のアスペクト比は、6であった。

[0112] また、正極集電体には、孔径が $150\mu\text{m}$ の貫通孔が図2に示す千鳥配列（以下、「パターンA」と記載する）で設けられており、正極集電体の空孔率は17%で、1つの貫通孔120と、これに最も近接する6つの貫通孔との間の距離が $400\mu\text{m}$ である。そして、この正極集電体を、図2において一点鎖線で示す各直線のうち、図中斜めの2つの直線が、それぞれ本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 30° となり、図中左右方向の直線が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 90° となるように配置した。

[0113] <負極の作製>

平均粒子径 $D_{50\%}$ が $22\mu\text{m}$ 、 d_{002} が 0.338nm で、BET法による比表面積が $3.8\text{m}^2/\text{g}$ である黒鉛A（表面を非晶質炭素で被覆していない黒鉛）と、平均粒子径 $D_{50\%}$ が $10\mu\text{m}$ 、 d_{002} が 0.336nm で、BET法による比表面積が $3.9\text{m}^2/\text{g}$ である黒鉛B（黒鉛からなる母粒子の表面を非晶質炭素で被覆した黒鉛）と、SiOの表面を炭素で被覆した複合体（平均粒子径 $8\mu\text{m}$ 、複合体における炭素の量が20質量%。以下、「SiO／炭素複合体」と記載する。）とを、47.5：47.5：5の比率（質量比）で混合した混合物：93質量部、前記式（1）で表わされるユニットと前記（2）式で表わされるユニットとを有し、前記式（2）におけるRが水

素でM¹がカリウムであり、前記式（1）で表わされるユニットと前記式（2）で表わされるユニットとのモル比が6／4である共重合体（A）：5質量部、並びに導電助剤であるケッチェンブラック：2質量部をイオン交換水と混合して、水系の負極合剤含有ペーストを調製した。

[0114] 前記負極合剤含有ペーストを後述するように複数の貫通孔を有する厚みが10 μm の銅箔の両面に塗布し乾燥を行って、銅箔の両面に負極合剤層を形成し、プレス処理を行って負極合剤層の密度を1.56 g / cm^3 に調整した後に所定の大きさに切断して、帯状の負極を得た。なお、銅箔への負極合剤含有ペーストの塗布の際には、銅箔の一部が露出するようにし、表面で塗布部とした箇所は裏面も塗布部とした。得られた負極の負極合剤層の厚み（負極集電体である銅箔の片面あたりの厚み）は、65 μm であった。

[0115] 前記帯状の負極を、タブ部とするために銅箔（負極集電体）の露出部の一部が突出するように、かつ負極合剤層の形成部である本体部が四隅を曲線状とした長方形状になるようにトムソン刃で打ち抜いて、負極集電体の両面に負極合剤層を有する電池用負極を得た。図5に、前記電池用負極を模式的に表す平面図を示している（ただし、負極の構造の理解を容易にするために、図5に示す負極のサイズは、必ずしも実際のものと一致していない）。負極20は、負極集電体22の露出部の一部が突出するように打ち抜いたタブ部23を有する形状とし、負極合剤層21の形成部である本体部の形状を、四隅を曲線状にした長方形とし、図中d、eおよびfの長さを、それぞれ6 mm、31 mmおよび2 mmとした。この電池用負極のアスペクト比は、5.2であった。

[0116] また、負極集電体には、孔径が150 μm の貫通孔がパターンAの配置で設けられており（ただし、図5では、集電体22の露出部であるタブ部23において、貫通孔を示していない）、負極集電体の空孔率は35%で、1つの貫通孔120と、これに最も近接する6つの貫通孔との間の距離が180 μm である。そして、この負極集電体を、図2において一点鎖線で示す各直線のうち、図中斜めの2つの直線が、それぞれ本体部の短辺に平行な方向（

タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向) から 30° となり、図中左右方向の直線が、本体部の短辺に平行な方向 (タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向) から 90° となるように配置した。

[0117] <Li 供給源用の Li 極の作製>

負極の作製で用いたトムソン刃を用いて、厚みが $6\ \mu\text{m}$ の銅箔を前記電池用負極と同じ形状に打ち抜き、準備し、幅 $3\ \text{mm}$ 、長さ $25\ \text{mm}$ 、厚み $230\ \mu\text{m}$ の Li 金属箔をこの銅箔の片面に圧着して、Li 供給源用の Li 極を作製した。

[0118] <電池の組み立て>

正極集電体の片面に正極合剤層を形成した電池用正極 2 枚、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した電池用正極 14 枚、および負極集電体の両面に負極合剤層を形成した電池用負極 15 枚を用いて積層体を形成した。前記積層体では、上下の両端を正極集電体の片面に正極合剤層を形成した電池用正極として、それぞれの集電体が外側を向くように配置し、それらの間に負極集電体の両面に負極合剤層を形成した電池用負極と正極集電体の両面に正極合剤層を形成した電池用正極とを交互に配置し、各正極と各負極との間には PE 製セパレータ (厚み $16\ \mu\text{m}$) を介在させた。

[0119] Li 供給源用の Li 極 2 枚を用意し、それぞれの Li 極を、前記積層体の上下の両端に、PE 製セパレータ (厚み $16\ \mu\text{m}$) を介して重ねた。なお、各 Li 極は、Li 金属箔側がセパレータ側を向くように配置した。

[0120] 前記積層体の、全ての正極のタブ部を集めて溶接し、また、全ての負極のタブ部と全ての Li 極のタブ部とを集めて溶接して、積層電極体とした。そして、前記積層電極体が収まるように窪みを形成した厚み: $0.15\ \text{mm}$ 、幅: $34\ \text{mm}$ 、高さ: $50\ \text{mm}$ のアルミニウムラミネートフィルムの、前記窪みに前記積層電極体を挿入し、その上に前記と同じサイズのアルミニウムラミネートフィルムを置いて、両アルミニウムラミネートフィルムの 3 辺を熱溶着した。そして、両アルミニウムラミネートフィルムの残りの 1 辺から非水電解液 (EC と DEC との体積比 3 : 7 の混合溶媒に、 LiPF_6 を $1\ \text{m}$

○ 1 / 1 の濃度で溶解させ、更にビニレンカーボネートを 3 質量%となる量で添加した溶液) を注入した。その後、両アルミニウムラミネートフィルムの前記残りの 1 辺を真空熱封止して、図 6 に示す外観で、図 7 に示す断面構造のリチウムイオン二次電池を作製した。負極への Li のプレドープのために、作製後の電池を室温で 2 週間保管した。

[0121] ここで、図 6 および図 7 について説明すると、図 7 はリチウムイオン二次電池を模式的に表す平面図であり、図 7 は、図 6 の 1-1 線断面図である。リチウムイオン二次電池 100 は、2 枚のアルミニウムラミネートフィルムで構成したアルミニウムラミネートフィルム外装体 101 内に、正極と負極とをセパレータを介して積層して構成した積層電極体 102 と、非水電解液(図示しない)とを収容しており、アルミニウムラミネートフィルム外装体 101 は、その外周部において、上下のアルミニウムラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。なお、図 7 では、図面が煩雑になることを避けるために、アルミニウムラミネートフィルム外装体 101 を構成している各層や、積層電極体を構成している正極、負極、セパレータおよび Li 極を区別して示していない。

[0122] 積層電極体 102 の有する各正極は、タブ部同士を溶接して一体化し、この溶接したタブ部の一体化物を電池 100 内で正極外部端子 103 と接続しており、また、図示していないが、積層電極体 102 の有する各負極および Li 極も、タブ部同士を溶接して一体化し、この溶接したタブ部の一体化物を電池 100 内で負極外部端子 104 と接続している。そして、正極外部端子 103 および負極外部端子 104 は、外部の機器などと接続可能なように、片端側をアルミニウムラミネートフィルム外装体 101 の外側に引き出している。

[0123] 実施例 2

正極集電体を、孔径が $150\mu m$ の貫通孔が図 3 に示す千鳥配列(以下、「パターン B」と記載する)で設けられており、空孔率が 17%で、1つの貫通孔 120 と、これに最も近接する貫通孔との間の距離が $380\mu m$ であ

るものに変更し、この正極集電体を、図中の一点鎖線で示す直線が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 90° となるように配置した以外は、実施例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0124] 実施例3

正極集電体を、孔径が $150\mu\text{m}$ の貫通孔が図3に示す並列配列（以下、「パターンC」と記載する）で設けられており、空孔率が 17% で、1つの貫通孔 120 と、これに最も近接する貫通孔との間の距離が $370\mu\text{m}$ であるものに変更し、この正極集電体を、図中の一点鎖線で示す2本の直線が、それぞれ本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 45° となるように配置した以外は、実施例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0125] 実施例4

正極集電体を、孔径が $150\mu\text{m}$ の貫通孔がパターンAの配置で設けられており、空孔率が 35% で、1つの貫通孔 120 と、これに最も近接する貫通孔との間の距離が $180\mu\text{m}$ であるものに変更した以外は、実施例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0126] 実施例5

負極集電体の向きを、図2中の3本の一点鎖線で示した直線のうちの1本が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）となり、残りの2本が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 30° となるように配置した以外は、実施例1と同様にして電池用負極を作製した。そして、前記電池用負極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0127] 実施例6

正極集電体を、孔径が $150\mu\text{m}$ の貫通孔がパターンAの配置で設けられており、空孔率が50%で、1つの貫通孔120と、これに最も近接する貫通孔との間の距離が $100\mu\text{m}$ であるものに変更した以外は、実施例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0128] 実施例7

正極集電体を、孔径が $450\mu\text{m}$ の貫通孔がパターンAの配置で設けられており、空孔率が25%で、1つの貫通孔120と、これに最も近接する貫通孔との間の距離が $800\mu\text{m}$ であるものに変更した以外は、実施例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0129] 比較例1

正極集電体の向きを、図2中の3本の一点鎖線で示した直線のうちの1本が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）となり、残りの2本が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 30° となるように配置した以外は、実施例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0130] 比較例2

正極集電体を、孔径が $350\mu\text{m}$ の貫通孔がパターンAの配置で設けられており、空孔率が17%で、1つの貫通孔120と、これに最も近接する貫通孔との間の距離が $900\mu\text{m}$ であるものに変更した以外は、比較例1と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0131] 比較例3

正極集電体の向きを、図3中の一点鎖線で示した直線が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）となるように配置した以外は、実施例2と同様にして電池用正極を作製した。そして、前

記電池用正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0132] 比較例 4

正極集電体の向きを、図 4 中の 2 本の一点鎖線で示した直線のうちの 1 本が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）となり、残りの 1 本が、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）から 90° となるように配置した以外は、実施例 3 と同様にして電池用正極を作製した。そして、前記電池用正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0133] 実施例および比較例のリチウムイオン二次電池について、以下の各評価を行った。

[0134] <積層電極体作製時の溶接の際の正極および負極のタブ部の破断・亀裂の有無>

実施例および比較例の各電池に使用した積層電極体を作製したときの、各正極のタブ部同士、並びに各負極および Li 極のタブ部同士を溶接した際に、タブ部の溶接部分を目視観察し、破断や亀裂の有無を確認した。

[0135] 評価は、実施例および比較例のそれぞれにおいて、10 個ずつの積層電極体について実施し、そのうちの全てにおいて破断や亀裂が生じなかった場合を◎、1 個でも亀裂が生じたものの、破断は生じなかった場合を○、1 個でも破断が生じたものを×とした。

[0136] <リチウムイオン二次電池の充放電サイクル後における正極集電体の破断・亀裂の有無>

実施例および比較例の各電池について、0.5 C の電流値で電圧が 4.4 V になるまで定電流で充電を行い、引き続いて 4.4 V の定電圧充電を、電流値が 0.05 C になるまで行った後に、0.2 C の電流値で電圧が 2.0 V になるまで定電流放電を行う一連の操作を 1 サイクルとして、これらを 50 サイクル実施した。その後、各電池を分解して、電極の状態を目視観察した。

[0137] 評価は、実施例および比較例のそれぞれにおいて、10個ずつの電池について実施し、そのうちの全ての電極（正極または負極）の本体部における集電体において、破断や亀裂が生じなかった場合を◎、1個でも亀裂が生じたものの、破断は生じなかった場合を○、1個でも破断が生じたものを×とした。

[0138] 実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池における正極集電体および負極集電体の構成を表1および表2に示し、前記の各評価結果を表3に示す。なお、表1および表2における「角度」は、1つの貫通孔と、これに最も近接する他の貫通孔との間の直線の、本体部の短辺に平行な方向（タブ部が本体部から突出する方向に垂直な方向）からの角度を意味している。

[0139] [表1]

	正極集電体			
	貫通孔の 配列パターン	角度	貫通孔の 平均径 (μm)	空孔率 (%)
実施例1	A	30°、90°	150	17
実施例2	B	90°	150	17
実施例3	C	45°	150	17
実施例4	A	30°、90°	150	35
実施例5	A	30°、90°	150	17
実施例6	A	30°、90°	150	50
実施例7	A	30°、90°	450	25
比較例1	A	0°、30°	150	17
比較例2	A	0°、30°	350	17
比較例3	B	0°	150	17
比較例4	C	0°、90°	150	17

[0140]

[表2]

	負極集電体			
	貫通孔の 配列パターン	角度	貫通孔の 平均径 (μm)	空孔率 (%)
実施例1	A	30°、90°	150	17
実施例2	A	30°、90°	150	17
実施例3	A	30°、90°	150	17
実施例4	A	30°、90°	150	17
実施例5	A	0°、30°	150	17
実施例6	A	30°、90°	150	17
実施例7	A	30°、90°	150	17
比較例1	A	30°、90°	150	17
比較例2	A	30°、90°	150	17
比較例3	A	30°、90°	150	17
比較例4	A	30°、90°	150	17

[0141]

[表3]

	積層電極体作製時の溶接の際の タブ部の破断・亀裂の有無		電池の充放電サイクル後の 電極の本体部における集電体の 破断・亀裂の有無	
	正極	負極	正極	負極
実施例1	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	○
実施例6	○	◎	○	◎
実施例7	○	◎	○	◎
比較例1	×	◎	×	◎
比較例2	×	◎	×	◎
比較例3	×	◎	×	◎
比較例4	×	◎	×	◎

[0142] 表1～表3に示す通り、集電体における貫通孔の配置が適正な正極を使用した実施例1～7のリチウムイオン二次電池は、充放電サイクル後における正極の本体部での集電体の破断の発生が抑制されており、高い信頼性を有していた。また、実施例1～7のリチウムイオン二次電池に使用した正極は、積層電極体作製時の溶接によって、タブ部の破断の発生が良好に抑制されていたが、貫通孔の平均径や正極集電体の空孔率がより好適な実施例1～5に係る正極は、タブ部の亀裂の発生も良好に抑制されていた。他方、負極に関しては、正極よりも破断が生じ難いため、集電体における貫通孔の配置が不適な実施例5に係る負極においても、例えば、積層電極体作製時の溶接の際には、特に問題は生じなかったが、電池の充放電サイクル後においては、集電体に亀裂の発生が認められ、これらの配置が適正な実施例1～4、6、7に係る負極よりも信頼性が劣っていた。

[0143] これに対し、集電体における貫通孔の配置が不適な正極を使用した比較例 1～4 の電池は、充放電サイクル後に正極の集電体で破断が生じており、信頼性が劣っていた。また、これらの電池に使用した正極は、積層電極体作製の溶接の際にも集電体に破断の発生が認められ、信頼性が劣っていた。

[0144] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0145] 本発明のリチウムイオン二次電池は、従来から知られているリチウムイオン二次電池が適用されている各種用途と同じ用途に適用することができる。

符号の説明

- [0146]
- 1 0 正極
 - 1 1 正極合剤層
 - 1 2 正極集電体
 - 1 3 タブ部
 - 2 0 負極
 - 2 1 負極合剤層
 - 2 2 負極集電体
 - 2 3 タブ部
 - 1 0 0 リチウムイオン二次電池
 - 1 0 1 金属ラミネートフィルム外装体
 - 1 0 2 積層電極体
 - 1 0 3 正極外部端子
 - 1 0 4 負極外部端子
 - 1 2 0 貫通孔

請求の範囲

- [請求項1] 電気化学素子の正極または負極に使用される電気化学素子用電極であって、
- 電極活物質を含有する電極合剤層を集電体の片面または両面に有する本体部と、前記集電体の両面に電極合剤層を有しないタブ部とを有しており、
- 前記タブ部は、前記本体部から突出しており、
- 前記集電体は、片面から他面に貫通する複数の貫通孔を有しており、かつ前記複数の貫通孔は規則的に配置されており、
- 1つの貫通孔と、前記1つの貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、前記タブ部が前記本体部から突出する方向に垂直な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在していないことを特徴とする電気化学素子用電極。
- [請求項2] 前記本体部は、平面視で長方形であり、前記タブ部は、本体部の2つの短辺のうちのいずれか一方から突出している請求項1に記載の電気化学素子用電極。
- [請求項3] 電気化学素子の正極または負極に使用される電気化学素子用電極であって、
- 電極活物質を含有する電極合剤層を集電体の片面または両面に有する本体部と、前記集電体の両面に電極合剤層を有しないタブ部とを有しており、
- 前記本体部は、平面視で長方形であり、
- 前記集電体は、片面から他面に貫通する複数の貫通孔を有しており、かつ前記複数の貫通孔は規則的に配置されており、
- 1つの貫通孔と、前記1つの貫通孔と最も近接する他の貫通孔とを結ぶ直線が、前記本体部の短辺に平行な方向から $0^{\circ} \pm 20^{\circ}$ の範囲内に存在していないことを特徴とする電気化学素子用電極。
- [請求項4] 前記複数の貫通孔は、特定のパターンの繰り返しによって配置され

ている請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項5] 前記複数の貫通孔は、千鳥配列によって配置されている請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項6] 前記複数の貫通孔の平均径が $1 \sim 400 \mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項7] 前記集電体の空孔率が $3 \sim 50\%$ である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項8] リチウムイオン二次電池の正極に使用される請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項9] 前記集電体の厚みが $6 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 8 に記載の電気化学素子用電極。

[請求項10] 正極と負極とがセパレータを介して積層された積層電極体と、非水電解液とを有するリチウムイオン二次電池であって、

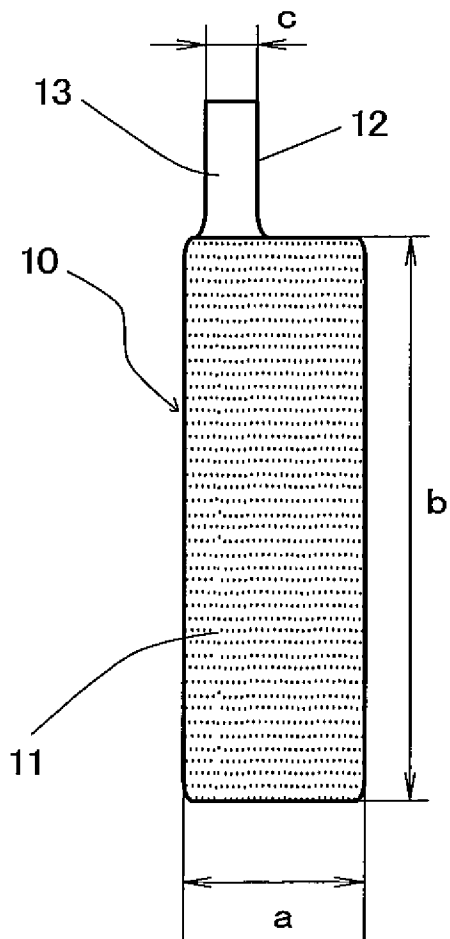
少なくとも前記正極が、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の電気化学素子用電極であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項11] 前記正極および前記負極の両方が、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の電気化学素子用電極である請求項 10 に記載のリチウムイオン二次電池。

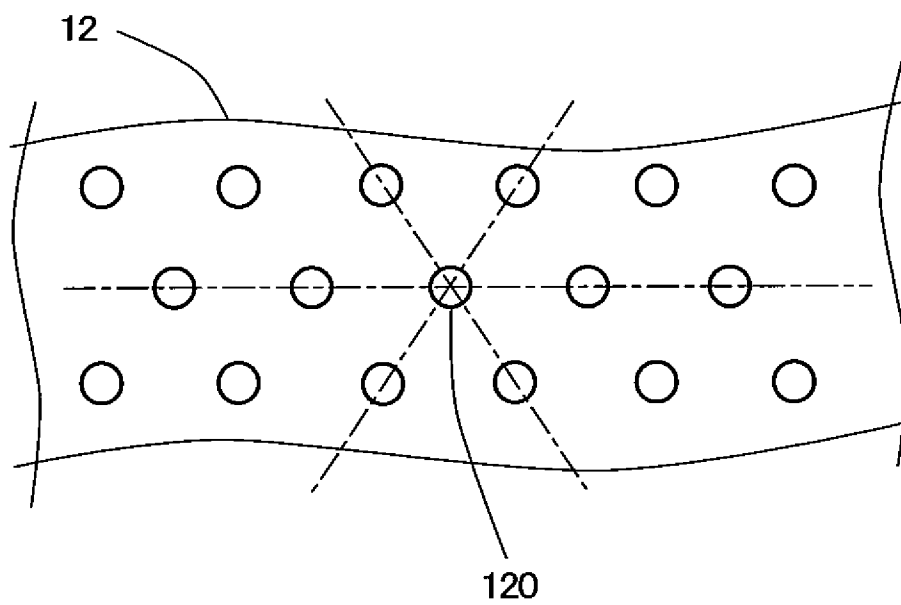
[請求項12] 前記正極の集電体の厚みが $6 \sim 20 \mu\text{m}$ で、前記負極の集電体の厚みが $4 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 11 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項13] 前記負極は、Si と O とを構成元素に含む材料（ただし、Si に対する O の原子比 x は、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である）を負極活物質とし、前記負極が含有する全負極活物質の合計を 100 質量%としたとき、Si と O とを構成元素に含む前記材料の割合が、5 質量%以上である請求項 10 ～ 12 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

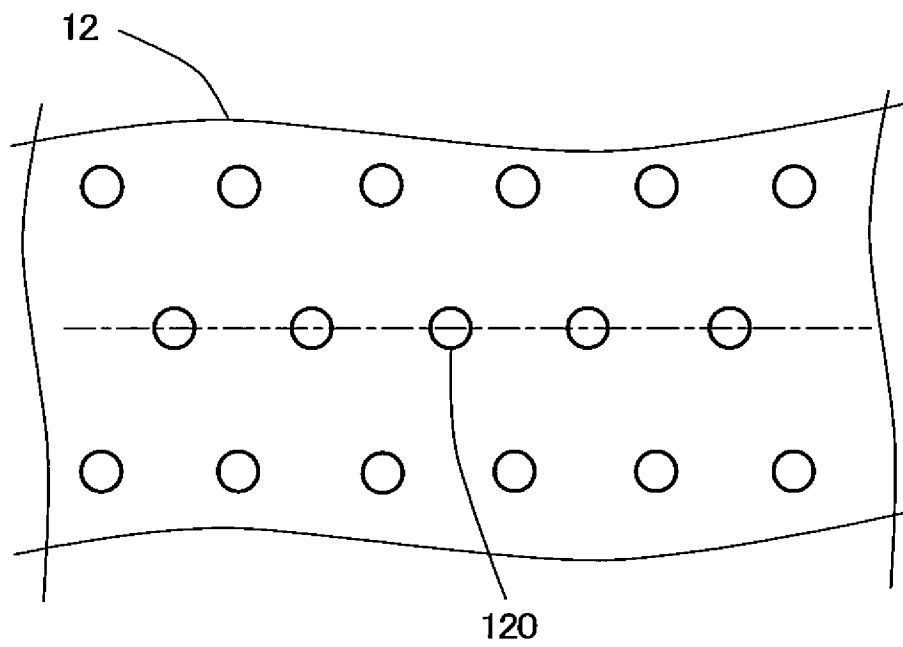
[図1]



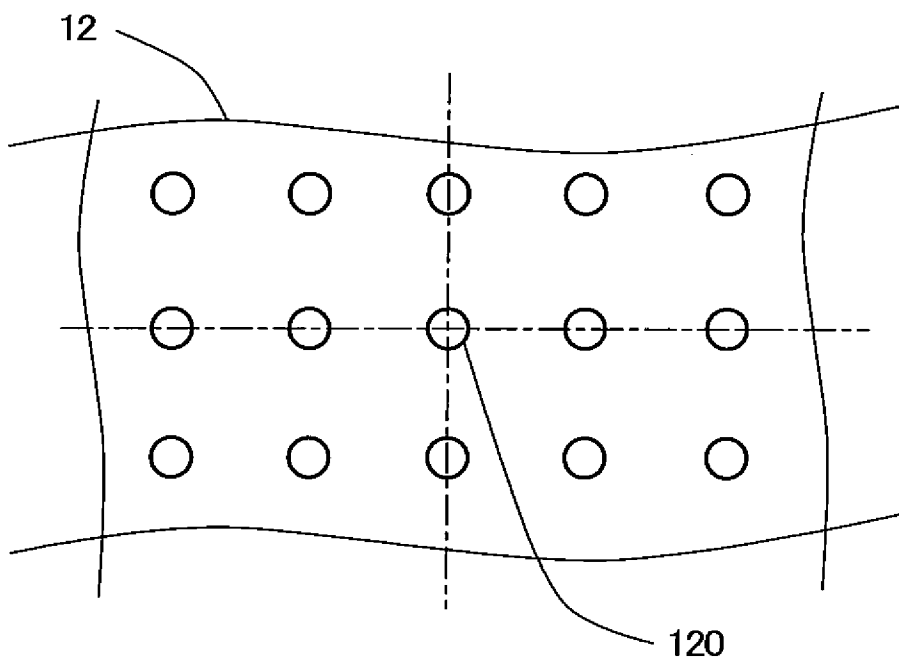
[図2]



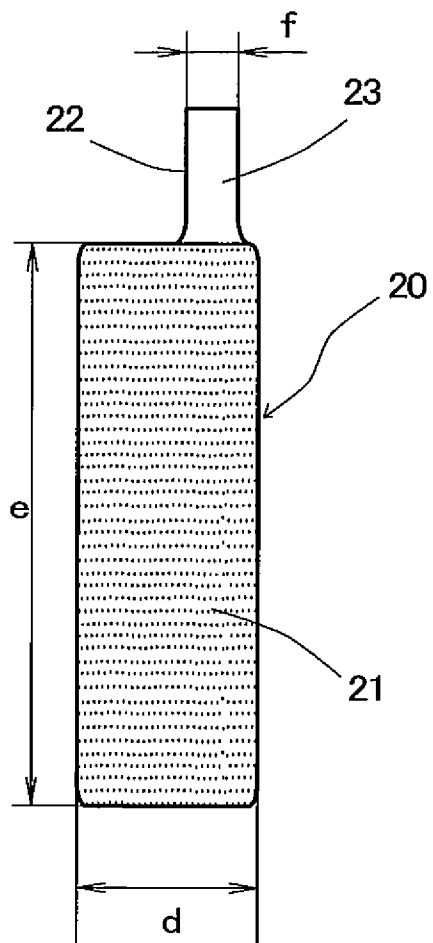
[図3]



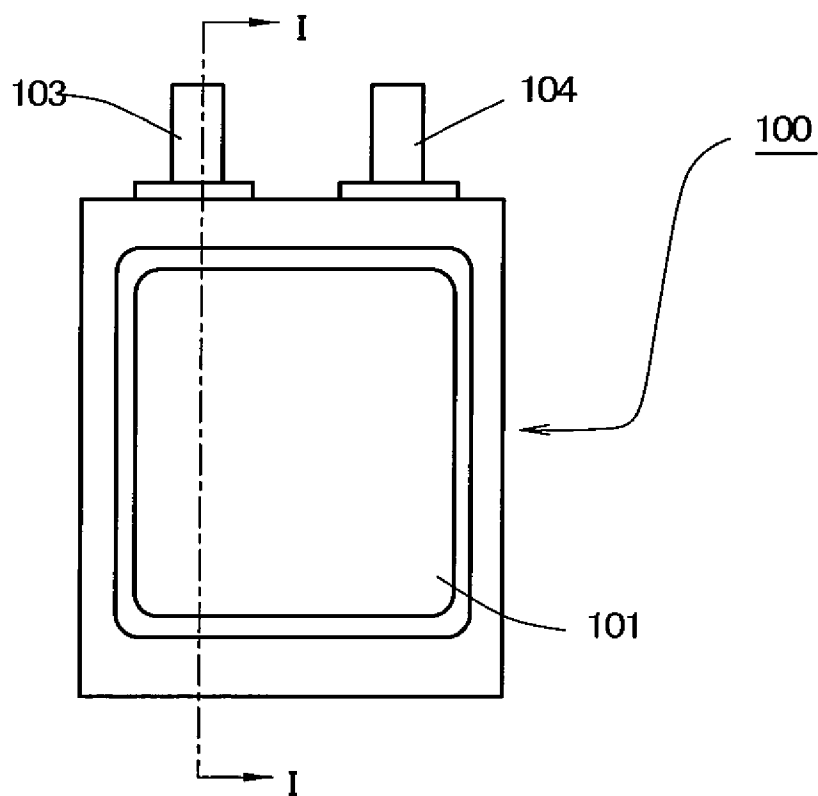
[図4]



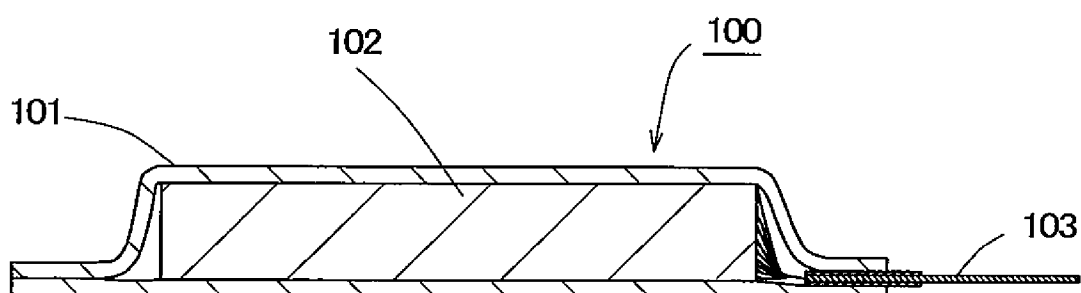
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/74(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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)

H01M4/13, H01G11/70, H01M2/26, H01M4/06, H01M4/48, H01M4/74, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-269890 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims 4, 7; paragraphs [0016] to [0098], [0120] to [0127]; fig. 4A, 6A (Family: none)	1-12 13
X Y	JP 2012-138408 A (NEC Tokin Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims; paragraphs [0049], [0086] to [0088], [0097], [0102] to [0103]; fig. 8(b) (Family: none)	1-12 13
X Y	JP 2012-230970 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims 1 to 6, 14 to 15; paragraphs [0002], [0014] to [0021], [0051] to [0090]; fig. 1, 2 (Family: none)	3-12 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
20 December 2016 (20.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-59765 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims 1, 3; paragraphs [0025] to [0033], [0067] to [0071] (Family: none)	13
Y	WO 2008/059846 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims 12, 19; paragraphs [0027] to [0028], [0037] to [0038]; example 10 & JP 4322312 B2 & US 2009/0246631 A1 claims 12, 19; paragraphs [0072] to [0074], [0088] to [0089]; example 10 & EP 2113960 A1 & CN 101536243 A	13
A	JP 2012-43940 A (Asahi Kasei Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i,
H01M4/48(2010.01)i, H01M4/74(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/13, H01G11/70, H01M2/26, H01M4/06, H01M4/48, H01M4/74, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-269890 A（日産自動車株式会社）2008.11.06, 請求項4,7、 段落0016-0098, 0120-0127、図4Aおよび図6A（ファミリーなし）	1-12 13
X Y	JP 2012-138408 A（NECトーキン株式会社）2012.07.19, 特許請 求の範囲、段落0049, 0086-0088, 0097, 0102-0103 および図8(b)（フ ァミリーなし）	1-12 13
X Y	JP 2012-230970 A（日立化成工業株式会社）2012.11.22, 請求項 1-6, 14-15、段落0002, 0014-0021, 0051-0090、図1,2（ファミリーな	3-12 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	し)	
Y	JP 2008-59765 A (日立マクセル株式会社) 2008. 03. 13, 請求項 1, 3、 段落 0025-0033, 0067-0071 (ファミリーなし)	13
Y	WO 2008/059846 A1 (松下電器産業株式会社) 2008. 05. 22, 請求項 12, 19、段落 0027-0028, 0037-0038 および実施例 10 & JP 4322312 B2 & US 2009/0246631 A1, 請求項 12, 19、段落 0072-0074, 0088-0089 お よび実施例 10 & EP 2113960 A1 & CN 101536243 A	13
A	JP 2012-43940 A (旭化成株式会社) 2012. 03. 01, (ファミリーなし)	1-13