

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/252474 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/64 (2006.01) H01M 50/536 (2021.01)
H01M 10/05 (2010.01) H01M 50/54 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/020824

(22) 国際出願日: 2023年6月5日(05.06.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

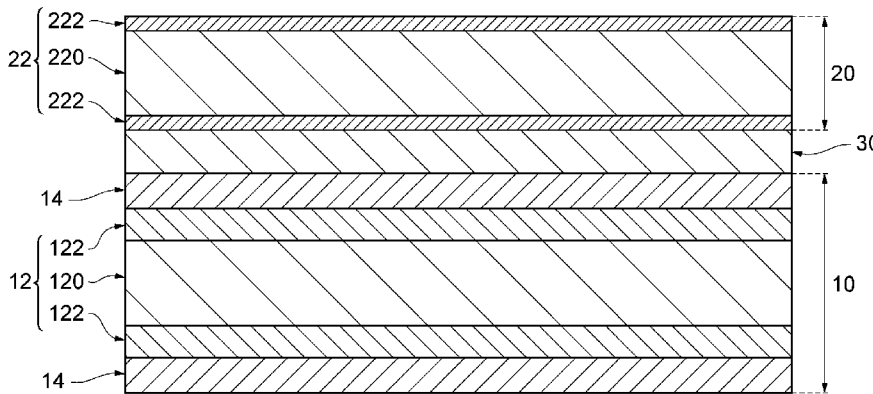
(71) 出願人: TeraWatt Technology 株式会社(TERAWATT TECHNOLOGY K.K.) [JP/JP]; 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 井本 浩(IMOTO, Hiroshi); 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 TeraWatt Technology 株式会社内 Kanagawa (JP). 大山 剛輔(OYAMA, Gosuke); 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 TeraWatt Technology 株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 2次電池



(57) Abstract: Provided is a technique for improving the usefulness of a secondary battery. This secondary battery comprises: a positive electrode 10; a first separator 30A disposed on one surface side of the positive electrode 10; and a first negative electrode 20A disposed so as to be spaced away from the positive electrode 10 via the first separator 30A in the stacking direction, the first negative electrode 20A comprising a first current collector 22A, the first current collector 22A being configured by sandwiching a first resin layer 220A between a pair of first conductive layers 222A, and each of the

[続葉有]

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

pair of first conductive layers 222A having a thickness of 0.3 μm or more and less than 1.9 μm .

(57) 要約: 2次電池の有用性を向上させる技術を提供する。2次電池は、正極10と、正極10の一面側に配置される第1セパレータ30Aと、第1セパレータ30Aを介して正極10に対し積層方向に離間して配置される第1負極20Aであって、第1負極20Aは、第1集電体22Aを備え、第1集電体22Aは、第1樹脂層220Aを一对の第1導電層222Aで挟んで構成され、一对の第1導電層222Aは、それぞれが0.3 μm 以上1.9 μm 未満の厚みである、第1負極20Aと、を備える。

明 細 書

発明の名称： 2次電池

技術分野

[0001] 本開示の例示的实施形態は、2次電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、薄い金属製フィルムを備える集電体を使用することにより、2次電池の安全性、内部抵抗の大きさ及び熱伝導性等を改善する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第11482711号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、2次電池の有用性を向上させる技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一つの例示的实施形態において、正極と、正極の一面側に配置される第1セパレータと、第1セパレータを介して正極に対し積層方向に離間して配置される第1負極であって、第1負極は、第1集電体を備え、第1集電体は、第1樹脂層を一对の第1導電層で挟んで構成され、一对の第1導電層は、それぞれが0.3 μm 以上1.9 μm 未満の厚みである、第1負極と、を備える、2次電池1が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示の一つの例示的实施形態によれば、2次電池の有用性を向上させる技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1] 2次電池の過放電時に電極間で短絡回路は発生する仕組みについて説明

するための図である。

[図2] 2次電池の過放電時に電極間で短絡回路は発生する仕組みについて説明するための図である。

[図3] 2次電池の構成を説明するための立体斜視図である。

[図4] 第1実施形態に係る2次電池の構成を説明するための図である。

[図5] 第2実施形態に係る2次電池の構成を説明するための図である。

[図6] 第2実施形態に係る2次電池の構成を説明するための図である。

[図7] 第3実施形態に係る2次電池の構成を説明するための図である。

[図8] 第3実施形態に係る2次電池の構成を説明するための図である。

[図9] 2次電池の製造方法について説明するためのフローチャートである。

[図10] 2次電池の実施例について説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の各実施形態について説明する。

[0009] 一つの例示的实施形態において、正極と、正極の一面側に配置される第1セパレータと、第1セパレータを介して正極に対し積層方向に離間して配置される第1負極であって、第1負極は、第1集電体を備え、第1集電体は、第1樹脂層を一对の第1導電層で挟んで構成され、一对の第1導電層は、それぞれが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 未満の厚みである、第1負極と、を備える、2次電池が提供される。

[0010] 一つの例示的实施形態において、第1集電体は、第1集電体の側面から外側に延出して構成される第1端部を備える。

[0011] 一つの例示的实施形態において、2次電池は、正極の他面側に配置される第2セパレータと、第2セパレータを介して正極に対し積層方向に離間して配置される第2負極であって、第2負極は、第2集電体を備え、第2集電体は、第2樹脂層を一对の第2導電層で挟んで構成され、かつ、第2集電体の側面から外方に延出して構成される第2端部を備え、一对の第2導電層は、それぞれが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 未満の厚みである、第2負極と、をさらに備える。

- [0012] 一つの例示的实施形態において、2次電池は、第1端部及び第2端部に対して積層方向に並んで配置される金属シートをさらに備え、金属シートは、第1端部及び第2端部のいずれか一方との接合による第1接合痕を有する。
- [0013] 一つの例示的实施形態において、2次電池は、第1負極及び第2負極に電氣的に接続される負極電極タブをさらに備え、負極電極タブは、第1端部、第2端部及び金属シートとの接合による第2接合痕を有し、第2接合痕は、積層方向からみて第1接合痕と異なる位置にある。
- [0014] 一つの例示的实施形態において、第1端部は、第1接合痕を含む断面において、第1集電体から金属シートに向かう方向に窪んだ形状である。
- [0015] 一つの例示的实施形態において、第1接合痕及び第2接合痕は、溶接痕である。
- [0016] 一つの例示的实施形態において、金属シートは、銅を含む金属により構成される。
- [0017] 一つの例示的实施形態において、正極、セパレータ及び第1負極を含む積層体が、電解液とともに密閉容器の内部に封入される。
- [0018] 一つの例示的实施形態において、第1負極は、負極活物質を実質的に有しない。
- [0019] 一つの例示的实施形態において、第1負極は、第1集電体上に設けられた負極活物質層をさらに備える。
- [0020] 一つの例示的实施形態において、一对の第1導電層は、それぞれが0.5 μm 以上1.5 μm 未満の厚みである。
- [0021] 一つの例示的实施形態において、一对の第1導電層は、それぞれが第1樹脂層よりも薄い。
- [0022] 一つの例示的实施形態において、一对の第1導電層は、銅を含む金属により構成される。
- [0023] 以下、図面を参照して、本開示の各実施形態について詳細に説明する。なお、各図面において同一または同様の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づいて上下左

右等の位置関係を説明する。図面の寸法比率は実際の比率を示すものではなく、また、実際の比率は図示の比率に限られるものではない。

[0024] 本開示において、２次電池１の有用性とは、２次電池１のエネルギー密度、安全性、製造に要する金銭的なコスト及び製造の効率等の少なくとも一部を含む。また、本開示において、２次電池１はリチウムイオン２次電池であるとして説明するが、本開示の適用範囲はこれに限られるものではない。

[0025] 一般的に、２次電池が強制放電等により過放電状態（すなわち、負極からリチウムが消失した状態）になると、負極の金属が２次電池の内部に溶出し、正極において析出する（図１参照）。このとき、析出した金属が負極と正極との間に短絡回路を形成する。そして、この短絡回路により、２次電池の発熱及び発火が引き起こされる。

[0026] 発熱および発火のリスクは複数の２次電池１が直列接続で使用されるときに高くなる。何らかの理由で複数のセルのうち１セルの容量劣化が大きく進行した場合、他のセルからの放電電流が、劣化して過放電状態になったセルに流れ込み短絡回路で発熱を引き起こす。

[0027] これに対して、本開示における２次電池１の負極２０は、厚さが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 未満である負極側導電層２２２を備える。負極側導電層２２２は十分に薄いため、２次電池１が過放電状態になった場合、負極側導電層２２２は、短絡回路が形成される前に全体が正極１０において析出する（図２参照）。これにより、負極２０と正極１０との間の短絡回路の形成が抑制される。

[0028] ＜１．２次電池１の構成例＞

[第１実施形態]

第１実施形態では、図３－図４を参照して、本開示における２次電池１の基礎的な構成について説明する。図３は、２次電池１の構成例を説明するための斜視図である。図３に示すように、２次電池１は、負極２０、セパレータ３０、正極１０を含んで構成される。図４は、図３の２次電池１のⅠ－Ⅰ断面図である。以下、図４を参照して各構成について詳細を説明する。

[0029] (負極 20)

一実施形態において、負極 20 は、負極側集電体 22 を含んで構成される。負極側集電体 22 は、負極側樹脂層 220 と、負極側樹脂層 220 の両面に配置される負極側導電層 222 を含んで構成される。

[0030] 一負極側樹脂層 220 —

一実施形態において、負極側樹脂層 220 は、シート状（フィルム状）又は繊維状の樹脂で構成されてよい。樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル又はポリアミド等の熱可塑性樹脂の少なくとも 1 つであってよい。負極側樹脂層 220 は、当該樹脂の少なくとも 1 つ以上が複数積層されて構成されてもよい。一実施形態において、負極側樹脂層 220 は、融点が 150℃以上 300℃以下の材料から形成される。一実施形態において、負極側樹脂層 220 の厚さは、3 μm 以上 10 μm 以下でよく、また 4 μm 以上 8 μm 以下でもよい。

[0031] 負極側樹脂層 220 は、過充電状態や高温状態で異常発熱が発生した場合等に熔融し、負極 20 を破損させ、電池内部の短絡電流を遮断するように機能し得る。これにより、2 次電池 1 内部の急激な温度上昇を抑制し、電池の発火を抑制し得る。すなわち、負極側樹脂層 220 は 2 次電池 1 の安全性向上に寄与し得る。一実施形態において、負極側樹脂層 220 は絶縁性を有する素材で構成されてよい。負極側集電体 22 は、負極側樹脂層 220 を含むことで、負極側集電体 22 として必要な厚み（剛性）を担保しつつ、負極側集電体 22 を導電層のみで構成する場合と比較して軽量化され得る。

[0032] 一負極側導電層 222 —

負極側導電層 222 は、Cu、Ni、Ti、Fe 及び Li と反応しない金属、及び、これらの合金、並びに、ステンレス鋼からなる群より選択される少なくとも 1 種から形成される。「Li と反応しない金属」は、2 次電池 1 の作動状態においてリチウムイオン又はリチウム金属と反応して合金化することがない金属でよい。負極側導電層 222 は、一例では Cu である。一実

施形態において、負極側導電層 222 は、上記材料を負極側樹脂層 220 の両側の表面に、蒸着、スパタリング、電解めっき又は貼り合わせすることで形成される。

[0033] 一実施形態において、それぞれの負極側導電層 222 の厚さは、 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $1.9\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $1.9\ \mu\text{m}$ 又は $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ である。負極側導電層 222 の厚さは、負極側樹脂層 220 よりも薄くてよい。例えば、それぞれの負極側導電層 222 の厚さは、負極側樹脂層 220 の厚さの 50%以下、40%以下、30%以下、20%以下又は 10%以下であってよい。負極側導電層 222 の厚さは、正極側導電層 122 よりも薄くてよい。例えば、負極側導電層 222 の厚さは、正極側導電層 122 の厚さの 50%以下、40%以下、30%以下、20%以下又は 10%以下であってよい。

[0034] 一負極 20 に関するその他の構成—

一実施形態において、負極 20 は負極活物質を実質的に有しない。負極 20 が「負極活物質を実質的に有しない」ことは、例えば、放電終了時（例えば電池の開回路電圧が 2.5 V 以上 3.6 V 以下である状態）に負極 20 に析出する負極活物質の層厚が、 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることを含む。一実施形態において、放電終了時の負極活物質の層厚は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、 $15\ \mu\text{m}$ 以下、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、又は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、また $0\ \mu\text{m}$ であってもよい。負極 20 が負極活物質を実質的に有しないことにより、重量エネルギー密度に加え、体積当たりのエネルギー密度が向上し得る。なお、この場合、2 次電池 1 は、「アノードフリーリチウム電池」、「ゼロアノードリチウム電池」、又は「アノードレスリチウム電池」ということもできる。

[0035] 一実施形態において、負極 20 は、電池の初期充電前（電池が組み立てられてから第 1 回目の充電をするまでの状態）に負極活物質を有しない。すなわち、2 次電池 1 は、初期充電後に、リチウム金属が負極上に析出し、及び、その析出したリチウム金属が電解溶出することにより充放電が行われてよい。この場合、負極活物質が占める体積及び質量が抑制され、電池全体の体

積及び質量が小さくなり、エネルギー密度が原理的に高くなる。なお、「リチウム金属が負極上に析出」することは、負極の表面にリチウム金属が析出することだけでなく、後述する固体電解質界面（SEI）層の表面や緩衝機能層の表面又は内部にリチウム金属が析出することも含む。

[0036] 一実施形態において、電圧が4.2Vの状態において負極上に析出しているリチウム金属の質量を $M_{4.2}$ とし、電圧が3.0Vの同質量を $M_{3.0}$ とした場合、 $M_{3.0}/M_{4.2}$ は、40%以下又は35%以下であってよい。一実施形態において、比 $M_{3.0}/M_{4.2}$ は、1.0%以上、2.0%以上、3.0%以上、又は、4.0%以上であってよい。

[0037] 一実施形態において、負極20の厚さは、1.0 μm 以上30 μm 以下でよい。これにより、2次電池1において負極20の占める体積を減少させ、エネルギー密度を向上させ得る。負極20の厚さは、2.0 μm 以上20 μm 以下、2.0 μm 以上18 μm 以下、又は、3.0 μm 以上15 μm 以下でもよい。

[0038] 一実施形態において、負極20は、正極10に対向する表面の少なくとも一部に、N、S、及びOからなる群より選択される元素が各々独立に2つ以上結合した芳香環を含む化合物（以下、「負極コーティング剤」ともいう。）がコーティングされてよい。負極コーティング剤は、上記の元素が負極20を構成する金属原子に配位結合することで負極20上に保持され得る。この態様によれば、負極20の表面において、リチウム金属の不均一な析出反応を抑制され、負極20上に析出するリチウム金属がデンドライト状に成長することが抑制され得る。

[0039] 一実施形態において、負極コーティング剤は、負極20の表面の少なくとも一部にコーティングされる。一実施形態において、面積比で10%以上の表面が負極コーティング剤を有してよく、20%以上、40%以上、60%以上、又は、80%以上の表面が負極コーティング剤を有してもよい。

[0040] 一実施形態において、負極コーティング剤に含まれる芳香環は、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、アントラセン、及びピレン等の芳香族炭化水素、

並びに、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、及びピラジン等のヘテロ芳香族化合物でよい。一例では芳香環は芳香族炭化水素である。一例では芳香環はベンゼン又はナフタレンである。一例では芳香環はベンゼンである。

[0041] 一実施形態において、負極コーティング剤は、芳香環に1つ以上の窒素原子が結合して構成されてよい。一実施形態において、負極コーティング剤は、芳香環に窒素原子が結合し、かつ、かかる窒素原子以外にN、S、及びOからなる群より選択される元素が各々独立に1つ以上結合している構造を有する化合物であってよい。窒素原子が芳香環に結合している化合物を負極コーティング剤として用いると、電池のサイクル特性が向上し得る。

[0042] 負極コーティング剤は、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールチオール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサゾールチオール、ベンゾチアゾール、及びメルカプトベンゾチアゾール、並びにこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種でよい。一例では、負極コーティング剤は、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、及びメルカプトベンゾチアゾール、並びにこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0043] (セパレータ30)

セパレータ30は、負極20上に配置される。図4に示す例では、セパレータ30は、負極20の一面(図4では、z軸の負方向の面)に配置される。セパレータ30は、負極20と正極10とを物理的及び／又は電氣的に隔離するとともに、リチウムイオンのイオン伝導性を確保する。一実施形態において、セパレータ30は、絶縁性の多孔質部材、ポリマー電解質、ゲル電解質、及び、無機固体電解質からなる群より選択される少なくとも1種でよい。セパレータ30は、1種の部材を単独で用いてよく、2種以上の部材を組み合わせ用いてもよい。

[0044] セパレータ30が絶縁性の多孔質部材を含む場合、多孔質部材の細孔にイオン伝導性を有する物質(電解液、ポリマー電解質、及び／又はゲル電解質

等）が充填される。これによりセパレータ 30 はイオン伝導性を発揮する。絶縁性の多孔質部材を構成する材料としては、特に限定されず、例えば絶縁性高分子材料が挙げられ、具体的には、ポリエチレン（PE）、及びポリプロピレン（PP）が挙げられる。すなわち、セパレータ 30 は、多孔質のポリエチレン（PE）膜、多孔質のポリプロピレン（PP）膜、又はこれらの積層構造であってよい。

[0045] 一実施形態において、セパレータ 30 は、一面又は両面がセパレータ被覆層によりコーティングされてよい。これにより、2 次電池 1 のサイクル特性が向上し得る。一実施形態において、セパレータ被覆層は、セパレータ 30 の表面の 50 % 以上の面積において均一の厚みで連続する膜でよい。一実施形態において、セパレータ被覆層は、ポリビニリデンフロライド（PVDF）、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの合材（SBR- CMC ）、及びポリアクリル酸（PAA）のようなバインダーを含むものでよい。一実施形態において、セパレータ被覆層は、上記バインダーにシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア又は水酸化マグネシウム等の無機粒子が添加されて構成されてよい。

[0046] 一実施形態において、セパレータ 30 の厚さ（セパレータ 30 が被覆層を含む場合当該被覆層を含む）は、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下でよい。これにより、負極 20 と正極 10 とを隔離しつつ、セパレータ 30 の占める体積を減少させ得る。一実施形態において、セパレータ 30 の厚さは、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であってよい。一実施形態において、セパレータ 30 の厚さは、 $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0047] （正極 10）

正極 10 は、セパレータ 30 を介して負極 20 に対し積層方向（図 4 では、 z 軸の方向）に離間して配置される。正極 10 は、正極側集電体 12 と、正極側集電体 12 の両面に配置された正極活物質層 14 を含んで構成される。正極側集電体 12 は、正極側樹脂層 120 と、正極側樹脂層 120 の両面

に配置される正極側導電層 1 2 2 を含んで構成される。一実施形態において、正極側樹脂層 1 2 0 の構成は、上述した負極側樹脂層 2 2 0 の構成に準ずるものであってよい。以下では説明を省略する。

[0048] ー正極側導電層 1 2 2 ー

正極側導電層 1 2 2 は、正極側樹脂層 1 2 0 を挟むようにその両面に形成される。正極側導電層 1 2 2 は、正極活物質層 1 4 に物理的及び／又は電氣的に接触し、正極活物質層 1 4 に対して電子を授受するように機能する。正極側導電層 1 2 2 は、電池においてリチウムイオンと反応しない導電体から構成される。一実施形態において、正極側導電層 1 2 2 は、アルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも一種の材料から構成される。一例では、正極側導電層 1 2 2 は、アルミニウム又はアルミニウム合金である。一実施形態において、正極側導電層 1 2 2 は、上記材料を正極側樹脂層 1 2 0 の両側の表面に、蒸着、スパタリング、電解めっき又は貼り合わせすることで形成される。一実施形態において、各々の正極側導電層 1 2 2 の厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下でよい。

[0049] ー正極活物質層 1 4 ー

正極活物質層 1 4 は、正極側集電体 1 2 の両面に形成される。正極活物質層 1 4 としては、用途に応じて公知の材料が適宜選択されてよい。正極活物質層 1 4 の厚さは、所望する電池の容量やレート特性に応じて適宜調整されてよい。一実施形態において、各々の正極活物質層 1 4 の厚さは、例えば、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0050] 一実施形態において、正極活物質層 1 4 は正極活物質を有する。正極活物質は、キャリア金属を正極活物質層 1 4 に保持するための物質であり、キャリア金属のホスト物質ということもできる。正極活物質は、リチウムイオンを正極活物質層 1 4 に保持するための物質でよく、この場合、電池の充放電により正極活物質にリチウムイオンが充填及び脱離される。これにより、電池の安定性及び出力電圧が向上され得る。

- [0051] 一実施形態において、正極活物質は、金属酸化物又は金属リン酸塩である。金属酸化物は、例えば、酸化コバルト系化合物、酸化マンガン系化合物、又は、酸化ニッケル系化合物でよい。金属リン酸塩は、例えば、リン酸鉄系化合物、又はリン酸コバルト系化合物でよい。一実施形態において、正極活物質は、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}$ ($x+y=1$)、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiFeOF 、 LiNiOF 、及び LiTiS_2 からなる群から選択される少なくとも1つでよい。正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられてよい。一実施形態において、正極活物質層14における正極活物質の含有量は、正極活物質層14全体に対して50質量%以上100質量%以下でよい。
- [0052] 一実施形態において、正極活物質層14は、正極活物質以外の成分を1つ以上含んでよい。
- [0053] 一実施形態において、正極活物質層14は犠牲正極材を含んでよい。正極活物質の充放電電位範囲において酸化反応を生じ、かつ、還元反応を実質的に生じないリチウム含有化合物である。
- [0054] 一実施形態において、正極活物質層14はゲル電解質を含んでよい。ゲル電解質は、正極活物質層14と正極側集電体12との接着力を向上させうる。一例では、ゲル電解質は、高分子と、有機溶媒と、リチウム塩とを含む。ゲル電解質における高分子は、例えば、ポリエチレン及び／又はポリエチレンオキシドの共重合体、ポリビニリデンフロライド、並びにポリビニリデンフロライド及びヘキサフロロプロピレンの共重合体等でよい。
- [0055] 一実施形態において、正極活物質層14は導電助剤及び／又はバインダーを含んでよい。一例では、導電助剤は、カーボンブラック、シングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）、マルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）、カーボンナノファイバー（CF）等である。一例では、バインダーは、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレン

、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂等である。一実施形態において、導電助剤の含有量は、正極活物質層 14 全体に対して 0.5 質量% 30 質量%以下である。一実施形態において、バインダーの含有量は、正極活物質層 14 全体に対して 0.5 質量% 30 質量%以下でよい。

[0056] 一実施形態において、正極活物質層 14 はポリマー電解質を含んでよい。一例では、ポリマー電解質は、高分子及び電解質を主に含む固体ポリマー電解質、並びに高分子、電解質、及び可塑剤を主に含む半固体ポリマー電解質である。一実施形態において、ポリマー電解質の含有量の合計は、正極活物質層 14 全体に対して、0.5 質量% 30 質量%以下でよい。

[0057] 2 次電池 1 によれば、2 次電池 1 の過放電時の短絡回路の形成が抑制される。図 1—図 2 を参照して上述したとおり、負極側導電層 222 は過放電時に全体が溶出する。これにより、負極 20 の正極 10 と対向する面には導電性の物質が存在しないことになるため、正極 10 上に溶出した金属が析出したとしても、電極間の短絡回路の形成が抑制される。

[0058] (電解液)

一実施形態において、2 次電池 1 は電解液を含んでよい。電解液は、溶媒及び電解質を含む液体であり、イオン伝導性を有する。電解液は、液体電解質と換言してもよく、リチウムイオンの導電経路として作用する。このため、2 次電池 1 が電解液を有する場合、内部抵抗が低下し、エネルギー密度、容量、及びサイクル特性が向上し得る。

[0059] 電解液は、例えば、2 次電池 1 の筐体（パウチ）を充填する溶液であってよい。また例えば、電解液は、セパレータ 30 に浸潤されてよく、また高分子に保持されることでポリマー電解質又はゲル電解質を構成していてもよい。

[0060] 電解液に含まれる電解質は、例えば、リチウム塩でよい。リチウム塩は、例えば、 LiI 、 LiCl 、 LiBr 、 LiF 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)$

$\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{F}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ 、 LiNO_3 、及び Li_2SO_4 からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせであってよい。

[0061] 電解液に含まれる溶媒として、例えばフッ素原子を有する非水溶媒（以下、「フッ素化溶媒」という。）及びフッ素原子を有しない非水溶媒（以下、「非フッ素溶媒」という。）を添加してもよい。

[0062] フッ素化溶媒は、例えば、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル、及び１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル－１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテル等でよい。

[0063] 非フッ素溶媒は、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジメトキシブタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、及び１，２－クラウン－４でよい。

[0064] 上記フッ素化溶媒及び／又は非フッ素溶媒は１種を単独で、又は２種以上を任意の割合で自由に組み合わせて用いてよい。フッ素化溶媒と非フッ素溶媒の含有量は特に限定されず、溶媒全体に対するフッ素化溶媒の割合が０～１００体積％であってよく、溶媒全体に対する非フッ素溶媒の割合が０～１００体積％であってもよい。

[0065] [第２実施形態]

第２実施形態に係る２次電池１は、第１実施形態に係る２次電池１と比較して、第２負極２０Ｂ及び第２セパレータ３０Ｂをさらに備える。また、負極側集電体２２は、負極側集電体２２の側面から外側に延出して構成される

端部Pを備える。図5を参照して、第2実施形態に係る2次電池1の構成について説明する。

[0066] 2次電池1は、第1負極20A、第1セパレータ30A、正極10、第2セパレータ30B及び第2負極20Bを備える。

[0067] 第1負極20Aは、第1集電体22Aを含んで構成される。第1集電体22Aは、第1樹脂層220Aと、第1樹脂層220Aの両面に配置される第1導電層222Aとを含んで構成される。また、第1集電体22Aは、第1集電体22Aの側面（図5では、x軸の正方向）から外側に延出して構成される第1端部P1を備える。一実施形態において、第1端部P1は、図5に示すように第1集電体22Aの一部であってよい。

[0068] 第2負極20Bは、第2集電体22Bを含んで構成される。第2集電体22Bは、第2樹脂層220Bと、第2樹脂層220Bの両面に配置される第2導電層222Bとを含んで構成される。また、第2集電体22Bは、第2集電体22Bの側面（図5では、x軸の正方向）から外側に延出して構成される第2端部P2を備える。一実施形態において、第2端部P2は、図5に示すように第2集電体22Bの一部であってよい。

[0069] 第1樹脂層220A及び第2樹脂層220Bの構成は、第1実施形態に係る負極側樹脂層220と同様の構成であってよい。また、第1導電層222A及び第2導電層222Bの構成は、第1実施形態に係る負極側樹脂層220と同様の構成であってよい。したがって、以下では第1樹脂層220A、第2樹脂層220B、第1導電層222A及び第2導電層222Bについての説明は省略する。

[0070] 第1セパレータ30A及び第2セパレータ30Bの構成は、第1実施形態に係るセパレータ30と同様の構成であってよい。したがって、以下では第1セパレータ30A及び第2セパレータ30Bについての説明は省略する。

[0071] 以下では、特に区別しない場合、第1負極20A及び第2負極20Bを「負極20」と、第1集電体22A及び第2集電体22Bを「負極側集電体22」と、第1樹脂層220A及び第2樹脂層220Bを「負極側樹脂層22

0」と、第1導電層222A及び第2導電層222Bを「負極側導電層222」と、第1端部P1及び第2端部P2を「端部P」と、それぞれ称する。

[0072] 第2実施形態に係る正極10の正極側集電体12は、第1実施形態に係る正極10の正極側集電体12と比較して、正極活物質層14から露出する端部Qをさらに備える。

[0073] 図6に示すとおり、一実施形態において、2次電池1は、負極20、セパレータ30及び正極10をそれぞれ複数枚ずつ積層して構成されてよい。各端部Pは、2次電池1からみてy軸の正方向に延出され、互いに積層方向に一直列に並んでいてよい。各端部Pは、負極電極タブ42に対して電氣的に接合される。同様に、各正極10が備える端部Qは、2次電池1からみてy軸の負方向に延出され、互いに積層方向に一直列に並んでいてよい。各端部Qは、正極電極タブ40に対して電氣的に接合される。

[0074] 第2実施形態に係る2次電池1の構成によれば、2次電池1のエネルギー密度を向上させることができる。例えば、正極10と第1負極20Aの間、及び、正極10と第2負極20Bの間にリチウムイオンを蓄えることができるからである。

[0075] また、この構成によれば、2次電池1の有用性をさらに向上させることができる。負極電極タブ42を各端部Pに対して電氣的に接続することにより、負極電極タブ42から複数の負極20と通電することができるからである。また、正極電極タブ40を各端部Qに対して電氣的に接続することにより、正極電極タブ40から複数の正極10と通電することができるからである。

[0076] [第3実施形態]

第3実施形態に係る2次電池1は、第2実施形態に係る2次電池1と比較して、金属シートMS及び負極電極タブ42をさらに備える。図7—図8を参照して、第3実施形態に係る2次電池1の構成について説明する。

[0077] 図7は、端部P、金属シートMS及び負極電極タブ42を接合した状態を示す図である。

[0078] 金属シートMSは、端部Pに対して積層方向に並んで配置される。金属シートMSは、端部Pとの接合による第1接合痕WR1を有する。一実施形態において、金属シートMSは、銅、チタン、ステンレス、ニッケル及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも一種の材料から構成される。金属シートMSは、一例では、硬質銅箔である。金属シートMSは、一例では、軟質銅箔である。一実施形態において、金属シートMSは、負極側導電層222と同一の材料で構成されてよい。また、負極電極タブ42は、端部Pとの接合による第2接合痕WR2を有する。第2接合痕WR2は、積層方向からみて第1接合痕WR1と異なる位置にある。

[0079] 第1接合痕WR1は、金属シートMS及び端部Pが一体化した領域を有する。また、第2接合痕WR2は、負極電極タブ42、金属シートMS及び端部Pが一体化した領域を有する。すなわち、端部Pは、第2接合痕WR2において負極電極タブ42と直接的に通電するとともに、第1接合痕WR1において通電する金属シートMSを介して、負極電極タブ42と間接的に通電する。以下、金属シートMS及び負極電極タブ42をまとめて「接合対象物」と称する。

[0080] 一実施形態において、接合対象物は、端部Pとの間の通電が阻害されない方法によって端部Pに対して接合される。接合対象物は、端部Pとの間に原子レベルの結合（例えば、金属結合）を生じさせる方法によって接合されてよい。このような接合によれば、金属シートMSと端部Pとの間の熱伝導性が高まる。

[0081] 接合対象物は、端部Pに対して、冶金的接合、機械的接合及び化学的接合のいずれによって接合されてもよい。冶金的接合は、溶接、圧接及びろう接を含む。溶接は、例えば、アーク溶接、電子ビーム溶接、ガス溶接及びレーザー溶接等を含む。圧接は、例えば、超音波接合、摩擦圧接及び拡散接合等を含む。ろう接は、例えば、はんだ付け等を含む。機械的接合は、例えば、リベット、かしめ、ボルト接合、焼き嵌め及び折り込み等を含む。化学的接合は、例えば、接着剤に接着等を含む。

[0082] 一実施形態において、接合対象物は、超音波接合により端部Pに対して接合される。超音波接合は、2つの金属の間に圧力と振動を加えることにより、当該2つの金属の間に原子レベルの結合を生じさせる接合方法である。超音波接合により形成された接合痕は、金属が溶融することもあるため、溶接痕であるということもできる。

[0083] 超音波接合は、短時間で接合対象物を端部Pに対して接合することを可能にする。また、超音波接合は、熱を加えずに接合対象物を端部Pに対して接合することを可能にする。また、超音波接合は、接合のために他の材料を消費しない。以上のとおり、超音波接合は、2次電池1の製造効率を向上させる。一実施形態において、超音波接合は、連続して処理が可能なロータリー超音波接合であってよい。

[0084] 図8に示すとおり、一実施形態において、第1接合痕WR1を含む断面において、負極側集電体22から金属シートMSに向かう方向に窪んだ形状である。第1接合痕WR1は、負極側集電体22の金属シートMSが設けられていない面から、負極側集電体22の金属シートMSが設けられている面に向かって圧力を作用させることで形成される。一実施形態において、第1接合痕WR1は、超音波接合用のホーンを負極側集電体22に対して押し当てることによって形成される。この際、反対側の面は、製造上の理由（例えば、ホーンに対応するアンビルによって圧力がかかること等）により変形することがあってよい。

[0085] このように、金属シートMSが設けられていない面から圧力を作用させて金属シートMSを負極側集電体22に対して接合することにより、負極20の製造時の歩留まりの低下を抑制することができる。仮に、金属シートMSの上からホーンを押し当てると、ホーンと金属シートMSとの間の接着力が、金属シートMSと負極側集電体22との間の接着力を上回る場合がある。このような場合、超音波接合用のホーンを金属シートMSから取り外す際に金属シートMSと負極側集電体22との間の接合が剥離する可能性が高まる。これは、超音波接合を行う際に、ホーンと金属シートMSとの間で大きな

発熱が生じるからであると考えられる。これに対して、ホーンを負極側集電体 22 の金属シート MS が設けられていない面から押し当てた場合には比較的発熱が抑えられるため、ホーンを取り外す際の接合の剥離を抑制することができる。

[0086] 図 7 に示すように、負極電極タブ 42 は、負極側集電体 22 の各端部 P 及び各金属シート MS に対して積層方向（z 軸の方向）に並ぶように配置される。一実施形態において、負極電極タブ 42 は、各負極側集電体 22 の端部 P 及び各金属シート MS よりも上方又は下方に配置されてよい。一実施形態において、負極電極タブ 42 は、ある端部 P とこれに隣接する端部 P との間に配置されてもよい。

[0087] 負極電極タブ 42 は、導電性材料で構成される。負極電極タブ 42 は、例えば、銅又は銅を含む合金で構成されてよい。

[0088] 負極電極タブ 42 は、各負極側集電体 22 の各端部 P 及び各金属シート MS と接合される。これにより、負極電極タブ 42 は、各端部 P を介して各負極 20 と電氣的に接続される。負極電極タブ 42 には、各端部 P との接合による第 2 接合痕 WR 2 が形成されている。第 2 接合痕 WR 2 は、平面視で 1 又は複数の点（スポット）であってよく、また連続する線や面であってもよい。

[0089] 第 1 接合痕 WR 1 は、端部 P ごとに形成される。言い換えると、一つの第 1 接合痕 WR 1 は、複数の端部 P にまたがって形成はされない。これに対し、第 2 接合痕 WR 2 は、負極電極タブ 42、各端部 P 及び各金属シート MS 全体にわたって形成される。すなわち、第 2 接合痕 WR 2 は、負極電極タブ 42 から最下層の端部 P まで積層方向に一気通貫して形成される。

[0090] ところで、上述のとおり、負極側樹脂層 220 は、過充電状態や高温状態で異常発熱が発生した場合等に 2 次電池 1 内部の急激な温度上昇を抑制し、電池の発火を抑制し得る。樹脂層を導電層で挟む構成の集電体は、集電体の数が増えるに従い、または樹脂層の厚さが増すに従い、集電体の端部と電極タブとの接合や各層における安定した接合品質の担保（バラつき制御）が困難

になる。例えば、電極タブと全ての端部を溶接しようとして強い力で押圧すると、導電層が薄い場合等において、端部の導電層が破損、破断してしまうおそれがある。一方、導電層を破損させない程度の力で電極タブと溶接すると、接合が不十分で集電体の端部と電極タブとの間の抵抗が増大してしまうおそれがある。

[0091] この点、一実施形態にかかる2次電池1は、少なくとも1つの端部P間に金属シートMSが配置される。金属シートMSは、第2接合痕WR2において、負極側導電層222の追加の導電層として機能し、負極側樹脂層220に対する導電層の割合を増加させる。そのため第2接合痕WR2における抵抗増加が抑制されうる。これにより2次電池1の出力特性が向上され得る。また金属シートMSは、負極電極タブ42と端部Pとの接合に際し、端部Pの負極側導電層222の保護層としても機能し得る。これにより、2次電池1の負極20の総数（積層数）が多い場合等において、負極電極タブ42と各端部Pと強い力で押圧して接合したとしても、負極側導電層222の破損、破断が抑制され得る。これにより2次電池1の生産歩留まりが向上され得る。一実施形態において、第2接合痕WR2の抵抗は、5.0mΩ以下であってよく、3.0mΩ以下であってよく、1.0mΩ以下であってよく、また0.5mΩ以下であってもよい。

[0092] <2. 2次電池1の製造方法>

図9のフローチャートを参照して、一実施形態に係る2次電池1の製造方法の一例について説明する。ここでは、上述した第3実施形態に係る2次電池1の製造方法を例に説明する。なお、負極20（第1負極20A及び第2負極20B）、セパレータ30（第1セパレータ30A及び第2セパレータ30B）及び正極10はいずれも準備されているものとする。

[0093] まず、第1負極20Aの第1端部P1に対して金属シートMSを接合する（S10）。これにより、第1負極20A及び金属シートMSの間に第1接合痕WR1が形成される（図7参照）。

[0094] 次に、第2負極20Bの第2端部P2に対して金属シートMSを接合する

(S 1 2)。これにより、第2負極20B及び金属シートMSの間に第1接合痕WR1が形成される(図7参照)。工程S10及びS12における金属シートMSの接合を、以下、「予備接合」ともいう。予備接合は、第1負極20Aや第2負極20Bと負極電極タブ42との接合に先立って行われる。

[0095] 次に、金属シートMSを接合した第1負極20A、第1セパレータ30A、正極10、第2セパレータ30B及び金属シートMSを接合した第2負極20Bを、この順で積層する(S14 図5参照)。

[0096] 次に、第1端部P1、第2端部P2及びそれぞれに接合した金属シートMSを、負極電極タブ42に対して接合する(S16)。これにより、複数の端部P、複数の金属シートMS及び負極電極タブ42の間に第2接合痕WR2が形成される(図7参照)。

[0097] 次に、正極10を正極電極タブ40に対して電氣的に接続する(S18)。

[0098] 次に、S18までで得られた積層体を、電解液とともに密閉容器(筐体又はパウチを含む)に封入する(S20)。なお、予備接合(S10及びS12)を行わない場合、工程ST14において、金属シートMSを第1負極20A及び第2負極20B上に重ねて積層し、工程ST16において、第1端部P1、第2端部P2及びそれぞれに積層した金属シートMSを、負極電極タブ42に対してまとめて接合してよい。

[0099] <3. 2次電池1の使用方法>

2次電池1は、正極電極タブ40を外部回路の一端に接続し、負極電極タブ42を外部回路の他端に接続することで充放電される。外部回路は、例えば抵抗、電源、装置、デバイス、別の電池、又はポテンショスタット等であり。複数の負極20の各端部Pは、外部回路に互いに同電位で接続されてよい。また複数の正極10の各負極端部Qは、外部回路に互いに同電位で接続されてよい。

[0100] 正極電極タブ40と負極電極タブ42との間に、負極電極タブ42から外部回路を通り正極電極タブ40への電流が流れるような電圧を印加すると、

２次電池１が充電され、負極２０にリチウム金属が析出する。充電後の２次電池１について、所望の外部回路を介して正極電極タブ４０及び負極電極タブ４２を接続すると、２次電池１が放電され、負極２０のリチウム金属が電解溶出する。

[0101] 一実施形態において、２次電池１は、電池の組み立て後の第１回目の充電（初期充電）により、負極２０の表面又はセパレータ３０の表面（すなわち、負極２０とセパレータ３０との界面）に固体電解質界面層（ＳＥＩ層）が形成されてよい。ＳＥＩ層は、例えば、リチウムを含む無機化合物、又はリチウムを含む有機化合物等を含んでよい。一実施形態において、ＳＥＩ層の厚さは、１．０ｎｍ以上１０μｍ以下である。２次電池１にＳＥＩ層が形成されている場合、充放電により、負極２０及び／又はセパレータ３０とＳＥＩ層との界面においてリチウム金属が析出又は溶解する。

[0102] 以上説明した２次電池１によれば、電池の有用性が向上され得る。

[0103] <４．変形例>

上記実施形態では、負極２０は負極活物質を実質的に有しないものとして説明したが、これに限られない。負極２０は、負極側集電体２２上に設けられた負極活物質層をさらに備えてもよい。すなわち、セパレータ３０と負極側集電体２２との間には、負極活物質層があってもよい。負極活物質層は、セパレータ３０を挟んで正極活物質層１４と対向する。

[0104] 一実施形態において、負極活物質層は、負極側集電体２２の両面にそれぞれ配置される。一実施形態において、負極活物質層は、負極側集電体２２の片面にのみ配置されてよい。

[0105] 負極活物質層は、負極において電極反応、すなわち酸化反応及び還元反応を生じる物質である。負極活物質層は、例えば、リチウム金属及びリチウム金属を含む合金、炭素系物質、金属酸化物、並びにリチウムと合金化する金属及び該金属を含む合金等でよい。上記炭素系物質は、例えば、グラフェン、グラファイト、ハードカーボン、カーボンナノチューブ等でよい。上記金属酸化物は、例えば、酸化チタン系化合物、酸化コバルト系化合物等でよい。

。上記リチウムと合金化する金属は、例えば、ケイ素、酸化ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アルミニウム、及びガリウム、及びこれらにリチウムがブレンドされたものでよい。

[0106] <5. 実施例>

次に、実施例及び比較例について説明する。本開示は、以下の実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。

[0107] 「UN 38.3 リチウムイオン電池の輸送時の安全性を試験する国連勧告輸送試験」の38.3.4.8項のT8に規定される強制放電試験に基づく実験により、2次電池1の有用性を確認した。具体的には、第3実施形態と同様の構成を有する2次電池1に対して12Vの直流電源を直列に接続し、初期電流（例えば、2C）で室温下にある2次電池1を30分間強制的に放電させた。また、強制放電後は、2次電池1を7日間観察した。そして、強制放電中、及び、強制放電後の観察期間内において、2次電池1の溶接部（すなわち、負極電極タブ42及び端部Pの接合部）に破断が生じたか否か、及び、2次電池1の密閉容器に開裂が生じたか否かを判定した。なお、電流は2次電池1に対して直列に接続した抵抗における電圧降下から算出した。

[0108] 図10は、異なる負極側導電層222の厚み毎の上記試験の結果を示す図である。

[0109] すべての実験において、銅により構成された負極側導電層222と、厚み $4.5\mu\text{m}$ のPETにより構成された負極側樹脂層220とを備える負極20を使用した。また、アルミニウムにより構成された正極側導電層122と、PETにより構成された正極側樹脂層120と、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}$ ($x+y+z=1$) により構成された正極活物質層14とを備える正極10を使用した。また、セパレータ30として、CCS (Ceramic Coated Separator) を使用した。また、電解液として4Mの LiFSI (リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド) のジメトキシエタン溶液を使用した。また金属シートMSとして、厚さ $8\mu\text{m}$ の圧延銅箔を

使用した。これらの共通の条件のもとで、負極側導電層 2 2 2 の厚み及び金属シート M S の予備接合の有無と、溶接部の破断及び密閉容器の開裂との関係を確認した。

[0110] (負極側導電層 2 2 2 の厚みが密閉容器開裂に与える影響)

比較例 N 1 によると、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ である場合には、密閉容器に開裂が生じた（密閉容器開裂有無 有）。一方で、実施例 L 1 によると、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ である場合には、密閉容器に開裂が生じなかった（密閉容器開裂有無 無）。

[0111] また、比較例 N 2 によると、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $2.0 \mu\text{m}$ である場合には、密閉容器に開裂が生じた（密閉容器開裂有無 有）。一方で、実施例 L 4 によると、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $1.5 \mu\text{m}$ である場合には、密閉容器に開裂が生じなかった（密閉容器開裂有無 無）。

[0112] また、実施例 L 2 – 実施例 L 3 によると、金属シート M S の予備接合の有無によらず、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ である場合には、密閉容器に開裂が生じなかった（密閉容器開裂有無 無）。

[0113] なお、金属シート M S の予備接合がある場合とは、例えば、図 9 の工程 S T 1 0 及び工程 S T 1 2 のように、複数の端部 P と負極電極タブ 4 2 との接合に先立って、各端部 P に金属シート M S を接合する場合である。すなわち、端部 P に第 1 接合痕 W R 1 が形成される場合である。これに対して、金属シート M S の予備接合がない場合とは、複数の端部 P と負極電極タブ 4 2 との接合の際に、金属シート M S も併せて接合する場合である。すなわち、端部 P に第 1 接合痕 W R 1 が形成されない場合である。

[0114] 以上の結果からすると、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.9 \mu\text{m}$ 未満の場合には、金属シート M S の接合の有無によらず、密閉容器開裂の確率を低減し得ると考えられる。特に、負極側導電層 2 2 2 の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の場合には、密閉容器開裂が発生しない。負極側導電層 2 2 2 の厚みが大きい場合（例えば、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上）である場合には、上述したとおり、過放電状態における金属の溶出により電極間に短絡

が発生し、その発熱により密閉容器が開裂する。一方で、負極側導電層 2 2 の厚みが小さい（例えば、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下）場合には、負極側集電体 2 2 としての抵抗が上昇するため、2 次電池 1 全体としての負荷特性が低下する。

[0115] （金属シート M S の予備接合が溶接部破断に与える影響）

実施例 L 2 によると、金属シート M S の予備接合が無い場合には、溶接部の破断が生じた（溶接部破断有無 有）。一方で、実施例 L 3 によると、金属シート M S の予備接合が無い場合には、溶接部の破断が生じなかった（溶接部破断有無 無）。

[0116] この結果からすると、金属シート M S を予備接合することにより溶接部が破断する確率を低減し得ると考えられる。

[0117] < 6. 本開示の実施形態 >

本開示の実施形態は、以下の態様をさらに含む。

[0118] （付記 1）

正極 1 0 と、

正極 1 0 の一面側に配置される第 1 セパレータ 3 0 A と、

第 1 セパレータ 3 0 A を介して正極 1 0 に対し積層方向に離間して配置される第 1 負極 2 0 A であって、第 1 負極 2 0 A は、第 1 集電体 2 2 A を備え、第 1 集電体 2 2 A は、第 1 樹脂層 2 2 0 A を一対の第 1 導電層 2 2 2 A で挟んで構成され、一対の第 1 導電層 2 2 2 A は、それぞれが $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $1.9\ \mu\text{m}$ 未満の厚みである、第 1 負極 2 0 A と、
を備える、2 次電池 1。

[0119] （付記 2）

第 1 集電体 2 2 A は、第 1 集電体 2 2 A の側面から外側に延出して構成される第 1 端部 P 1 を備える、付記 1 に記載の 2 次電池 1。

[0120] （付記 3）

正極 1 0 の他面側に配置される第 2 セパレータ 3 0 B と、

第 2 セパレータ 3 0 B を介して正極 1 0 に対し積層方向に離間して配置さ

れる第2負極20Bであって、第2負極20Bは、第2集電体22Bを備え、第2集電体22Bは、第2樹脂層220Bを一对の第2導電層222Bで挟んで構成され、かつ、第2集電体22Bの側面から外方に延出して構成される第2端部P2を備え、一对の第2導電層222Bは、それぞれが0.3 μm 以上1.9 μm 未満の厚みである、第2負極20Bと、をさらに備える、付記2に記載の2次電池1。

[0121] (付記4)

第1端部P1及び第2端部P2に対して積層方向に並んで配置される金属シートMSをさらに備え、金属シートMSは、第1端部P1及び第2端部P2のいずれか一方との接合による第1接合痕WR1を有する、付記3に記載の2次電池1。

[0122] (付記5)

第1負極20A及び第2負極20Bに電氣的に接続される負極電極タブ42をさらに備え、負極電極タブ42は、第1端部P1、第2端部P2及び金属シートMSとの接合による第2接合痕WR2を有し、第2接合痕WR2は、積層方向からみて第1接合痕WR1と異なる位置にある、付記4に記載の2次電池1。

[0123] (付記6)

第1端部P1は、第1接合痕WR1を含む断面において、第1集電体22Aから金属シートMSに向かう方向に窪んだ形状である、付記5に記載の2次電池1。

[0124] (付記7)

第1接合痕WR1及び第2接合痕WR2は、溶接痕である、付記5に記載の2次電池1。

[0125] (付記8)

金属シートMSは、銅を含む金属により構成される、付記4に記載の2次電池1。

[0126] (付記9)

正極 1 0、第 1 セパレータ 3 0 A 及び第 1 負極 2 0 A を含む積層体が、電解液とともに密閉容器の内部に封入される、付記 1 から付記 8 のいずれか 1 項に記載の 2 次電池 1。

[0127] (付記 1 0)

第 1 負極 2 0 A は、負極活物質を実質的に有しない、付記 1 から付記 9 のいずれか一つに記載の 2 次電池 1。

[0128] (付記 1 1)

第 1 負極 2 0 A は、第 1 集電体 2 2 A 上に設けられた負極活物質層をさらに備える、付記 1 から付記 1 0 のいずれか一つに記載の 2 次電池 1。

[0129] (付記 1 2)

一对の第 1 導電層 2 2 2 A は、それぞれが $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 未満の厚みである、付記 1 から付記 1 1 のいずれか一つに記載の 2 次電池 1。

[0130] (付記 1 3)

一对の第 1 導電層 2 2 2 A は、それぞれが第 1 樹脂層 2 2 0 A よりも薄い、付記 1 から付記 1 2 のいずれか一つに記載の 2 次電池 1。

[0131] (付記 1 4)

一对の第 1 導電層 2 2 2 A は、銅を含む金属により構成される、付記 1 から付記 1 3 のいずれか一つに記載の 2 次電池 1。

符号の説明

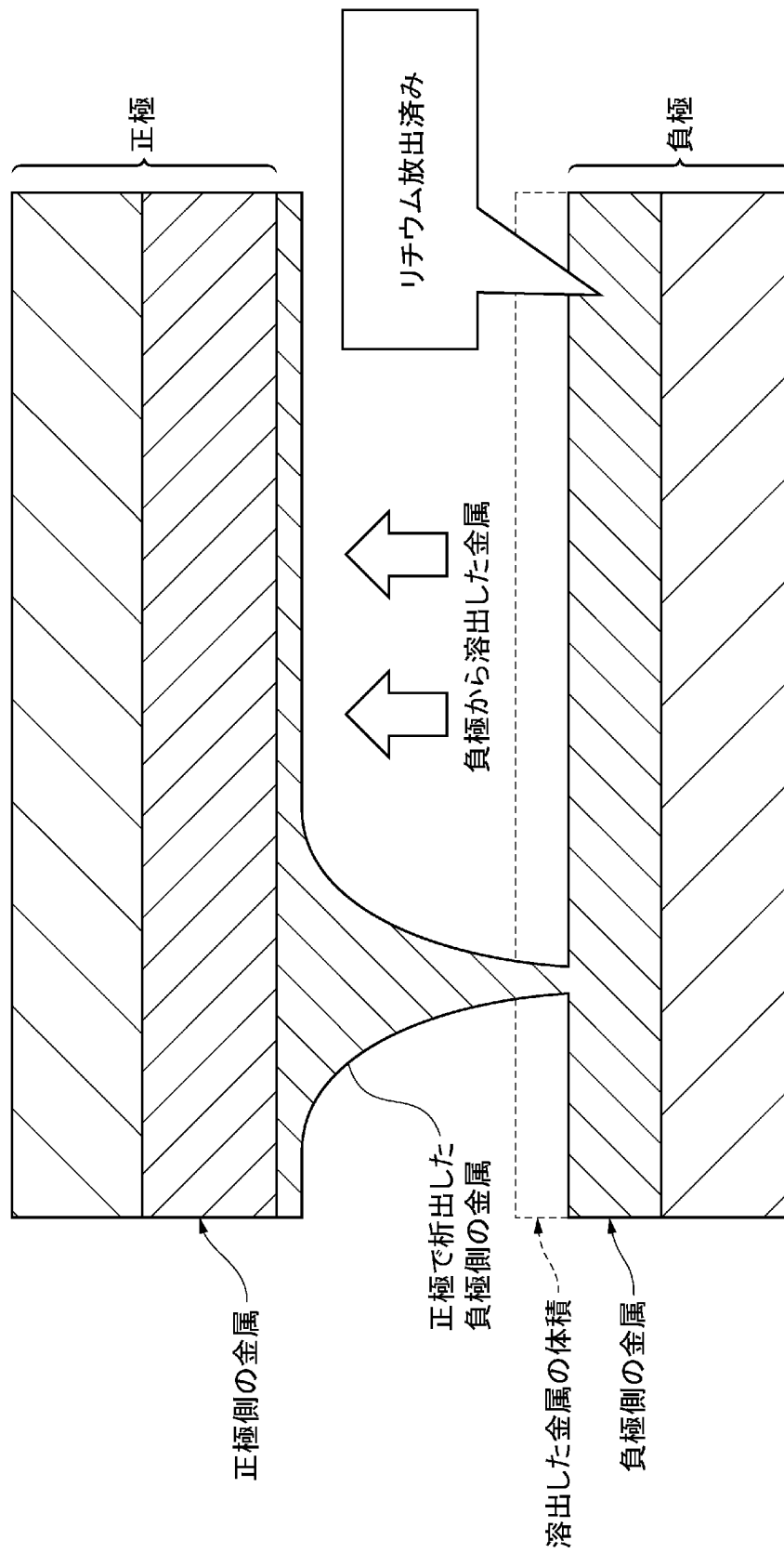
[0132] 1 …… 2 次電池、1 0 …… 正極、2 0 A …… 第 1 負極、2 0 B …… 第 2 負極、2 2 A …… 第 1 集電体、2 2 B …… 第 2 集電体、2 4 …… 負極活物質層、2 2 0 A …… 第 1 樹脂層、2 2 0 B …… 第 2 樹脂層、3 0 A …… 第 1 セパレータ、3 0 B …… 第 2 セパレータ、2 2 2 A …… 第 1 導電層、2 2 2 B …… 第 2 導電層、4 0 …… 正極電極タブ、4 2 …… 負極電極タブ、P 1 …… 第 1 端部、P 2 …… 第 2 端部、MS …… 金属シート、LM …… 中間積層体、WR 1 …… 第 1 接合痕、WR 2 …… 第 2 接合痕

請求の範囲

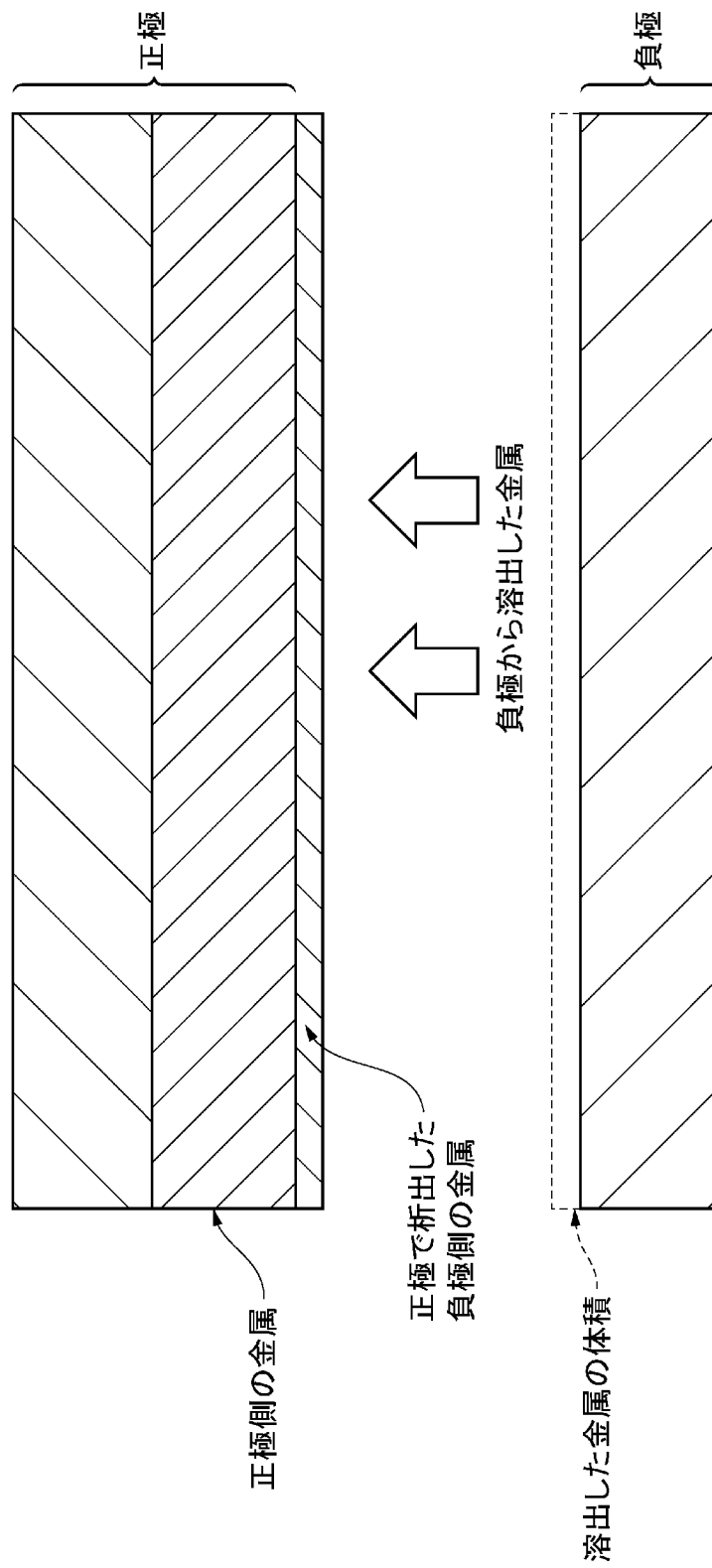
- [請求項1] 正極と、
前記正極の一面側に配置される第1セパレータと、
前記第1セパレータを介して前記正極に対し積層方向に離間して配置される第1負極であって、前記第1負極は、第1集電体を備え、前記第1集電体は、第1樹脂層を一对の第1導電層で挟んで構成され、前記一对の第1導電層は、それぞれが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 未満の厚みである、第1負極と、
を備える、2次電池。
- [請求項2] 前記第1集電体は、前記第1集電体の側面から外側に延出して構成される第1端部を備える、請求項1に記載の2次電池。
- [請求項3] 前記正極の他面側に配置される第2セパレータと、
前記第2セパレータを介して前記正極に対し前記積層方向に離間して配置される第2負極であって、前記第2負極は、第2集電体を備え、前記第2集電体は、第2樹脂層を一对の第2導電層で挟んで構成され、かつ、前記第2集電体の側面から外方に延出して構成される第2端部を備え、前記一对の第2導電層は、それぞれが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 未満の厚みである、第2負極と、
をさらに備える、請求項2に記載の2次電池。
- [請求項4] 前記第1端部及び前記第2端部に対して前記積層方向に並んで配置される金属シートをさらに備え、前記金属シートは、前記第1端部及び前記第2端部のいずれか一方との接合による第1接合痕を有する、請求項3に記載の2次電池。
- [請求項5] 前記第1負極及び前記第2負極に電氣的に接続される負極電極タブをさらに備え、前記負極電極タブは、前記第1端部、前記第2端部及び前記金属シートとの接合による第2接合痕を有し、前記第2接合痕は、前記積層方向からみて前記第1接合痕と異なる位置にある、請求項4に記載の2次電池。

- [請求項6] 前記第1端部は、前記第1接合痕を含む断面において、前記第1集電体から前記金属シートに向かう方向に窪んだ形状である、請求項5に記載の2次電池。
- [請求項7] 前記第1接合痕及び前記第2接合痕は、溶接痕である、請求項5に記載の2次電池。
- [請求項8] 前記金属シートは、銅を含む金属により構成される、請求項4に記載の2次電池。
- [請求項9] 前記正極、前記第1セパレータ及び前記第1負極を含む積層体が、電解液とともに密閉容器の内部に封入される、請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の2次電池。
- [請求項10] 前記第1負極は、負極活物質を実質的に有しない、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の2次電池。
- [請求項11] 前記第1負極は、前記第1集電体上に設けられた負極活物質層をさらに備える、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の2次電池。
- [請求項12] 前記一对の第1導電層は、それぞれが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 未満の厚みである、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の2次電池。
- [請求項13] 前記一对の第1導電層は、それぞれが前記第1樹脂層よりも薄い、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の2次電池。
- [請求項14] 前記一对の第1導電層は、銅を含む金属により構成される、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の2次電池。

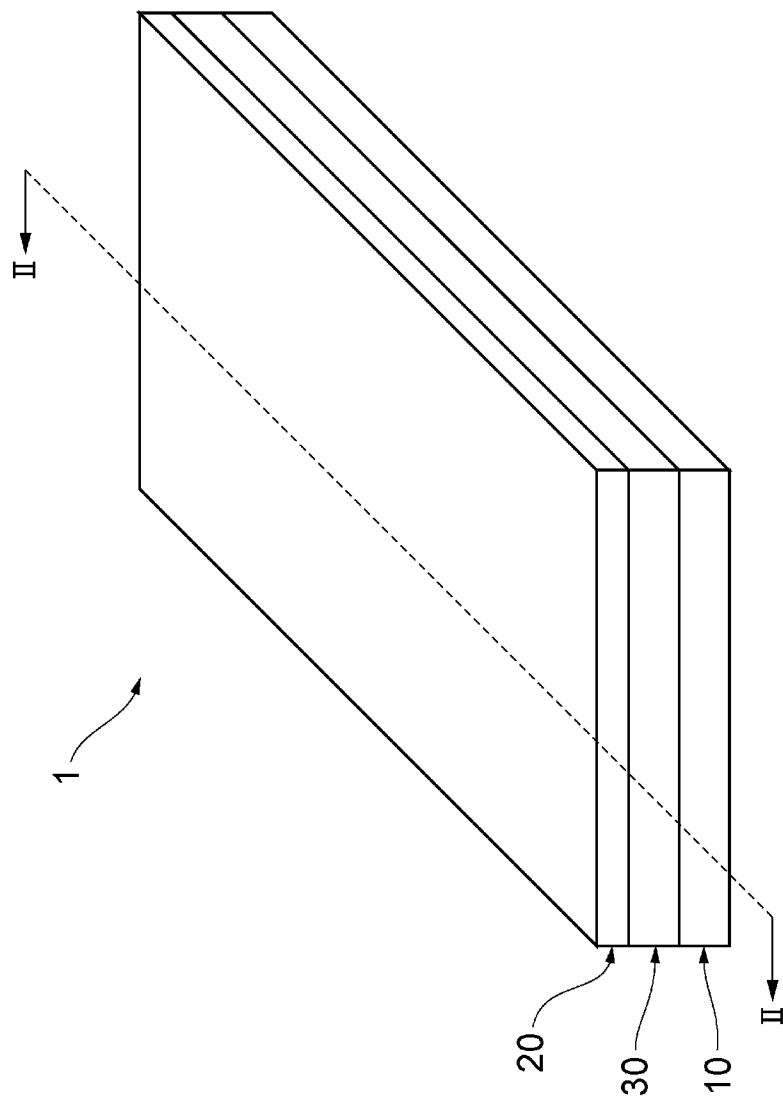
[図1]



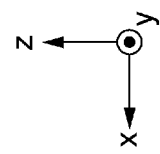
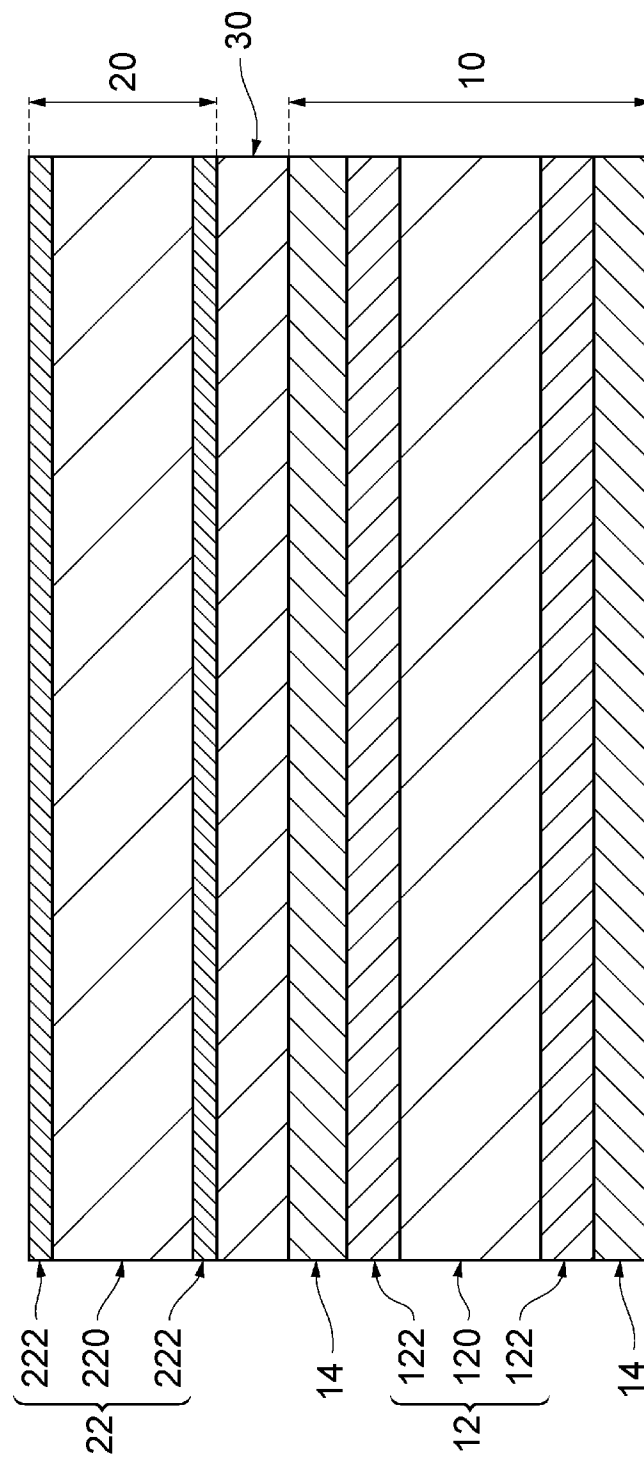
[図2]



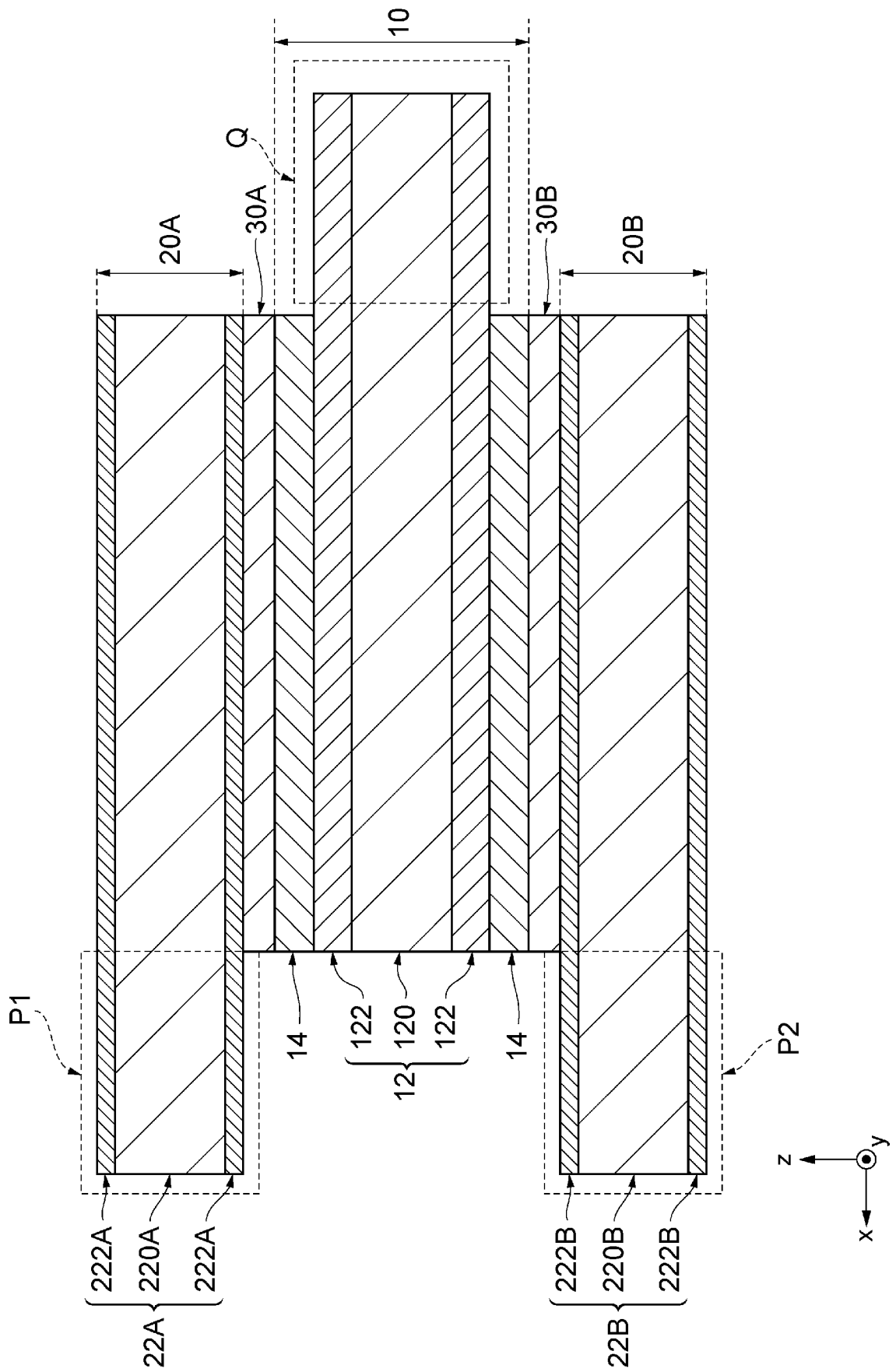
[図3]



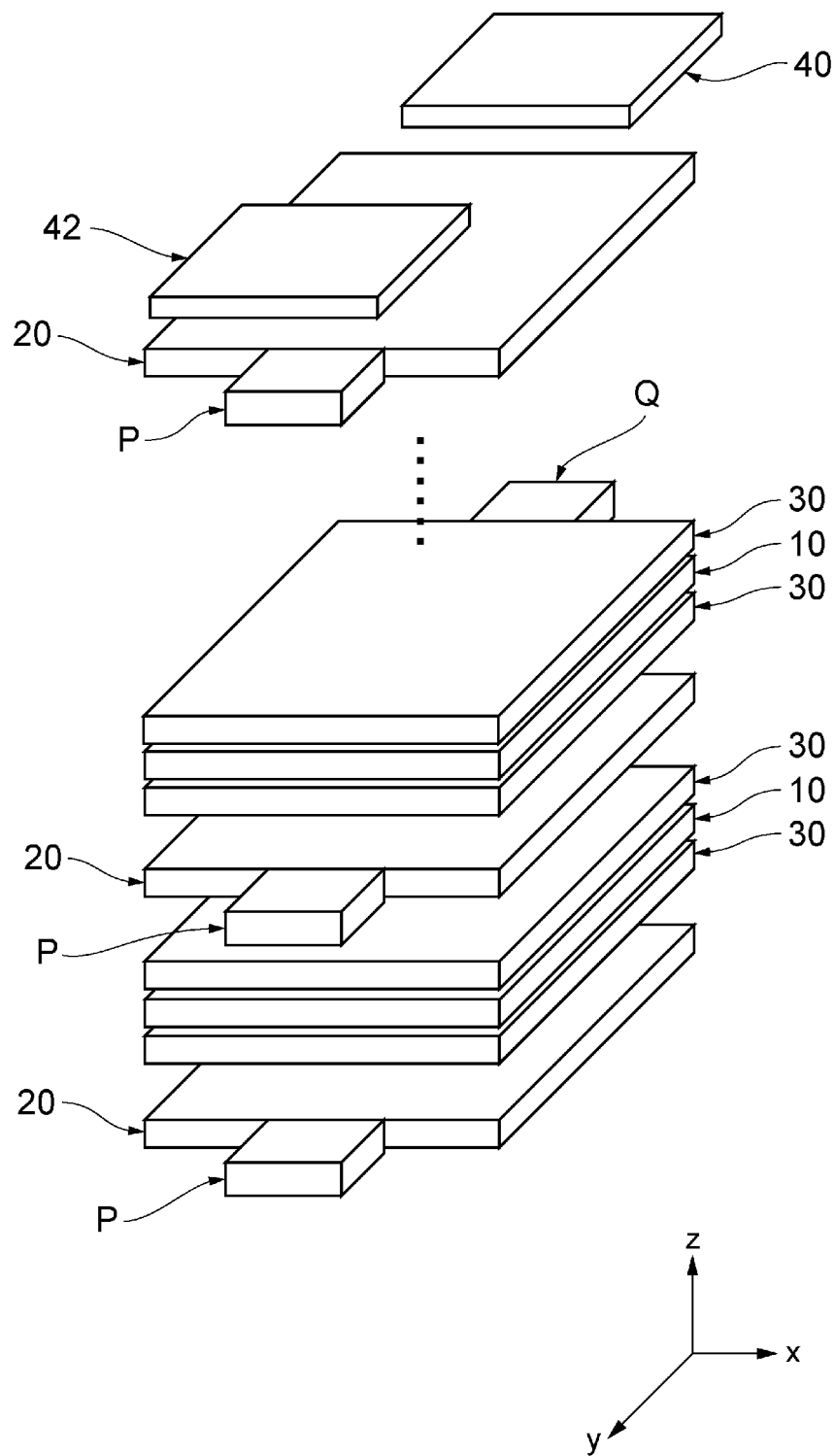
[図4]



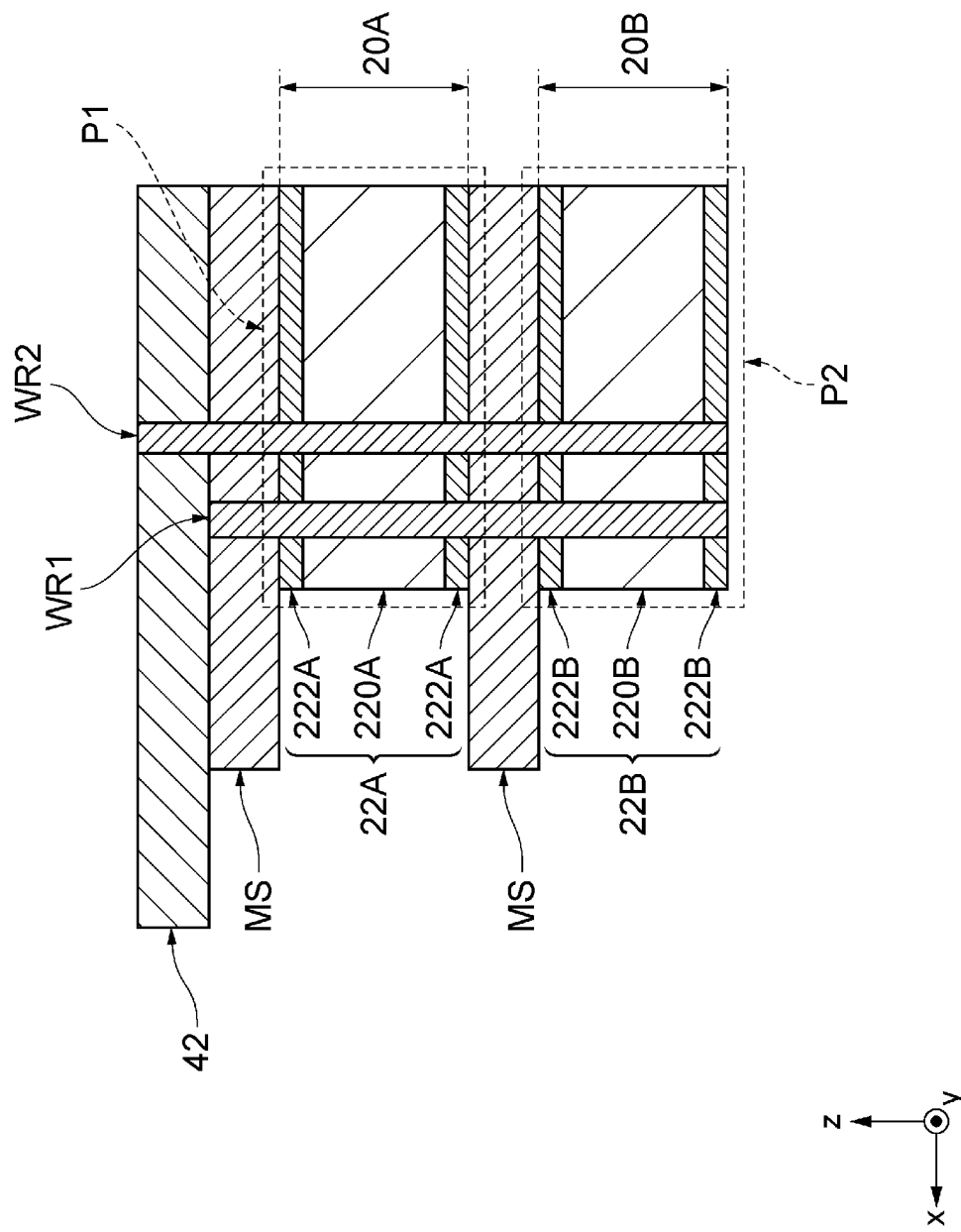
[図5]



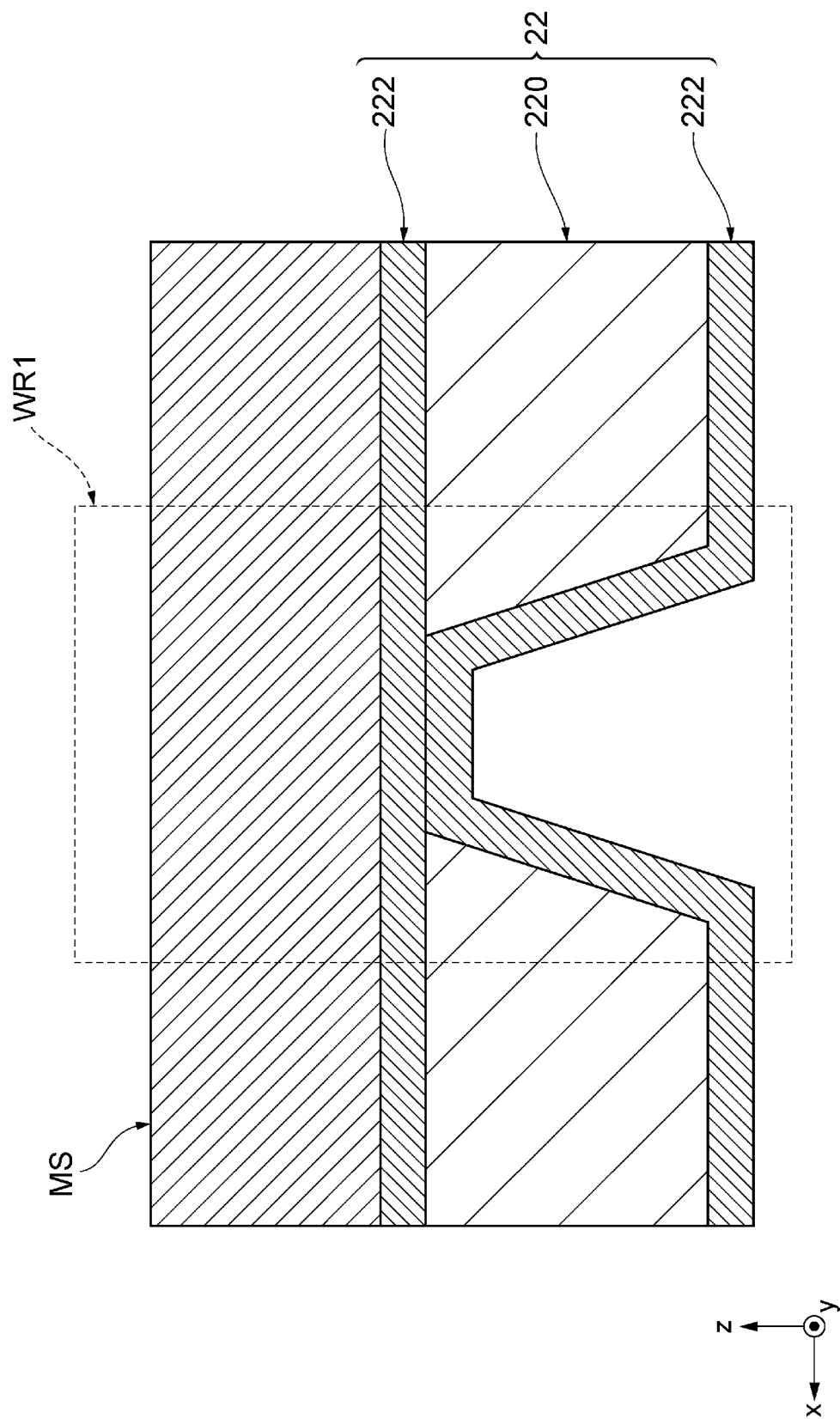
[図6]



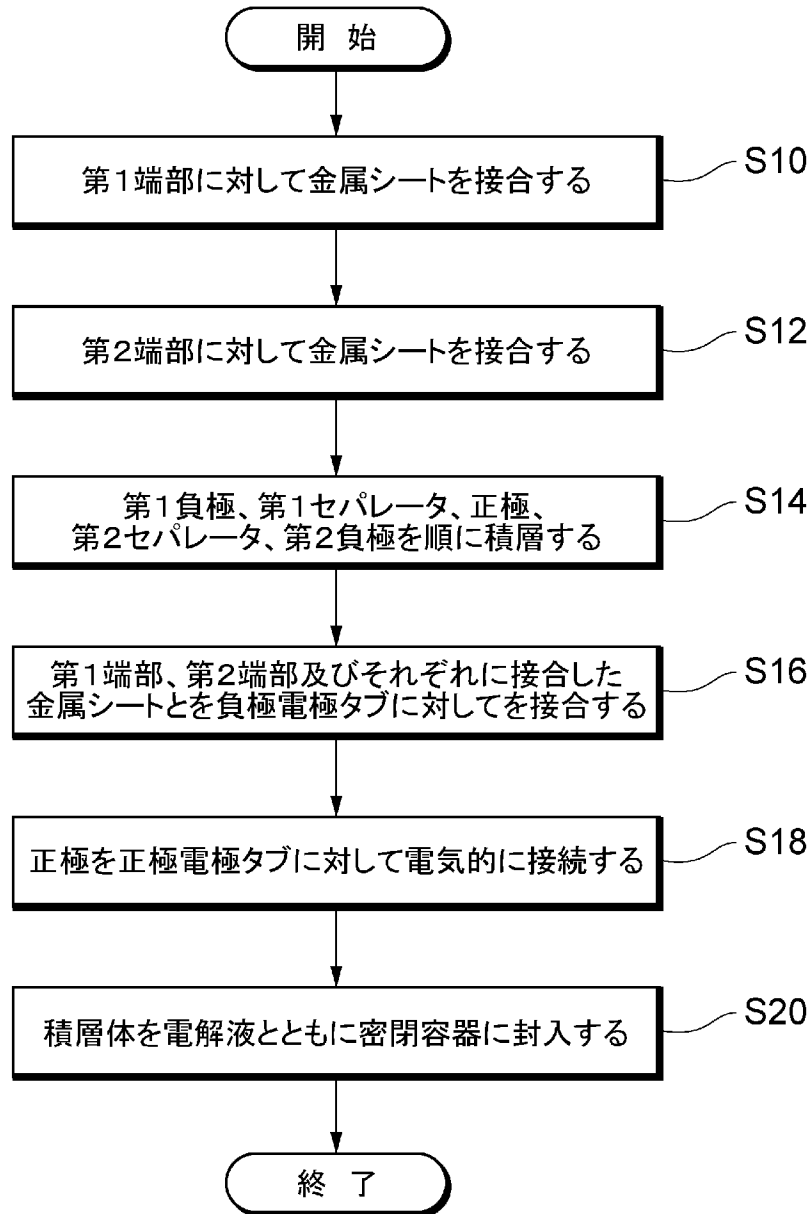
[図7]



[図8]



[図9]



[図10]

	負極側導電層厚み	予備接合有無	溶接部破断有無	密閉容器開裂有無
比較例N1	0.2 μ m	有	無	有
実施例L1	0.5 μ m	有	無	無
実施例L2	1.0 μ m	無	有	無
実施例L3	1.0 μ m	有	無	無
実施例L4	1.5 μ m	有	無	無
比較例N2	2.0 μ m	有	無	有

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/020824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66(2006.01)i; **H01M 4/64**(2006.01)i; **H01M 10/05**(2010.01)i; **H01M 10/0566**(2010.01)i; **H01M 50/536**(2021.01)i; **H01M 50/54**(2021.01)i

FI: H01M4/66 A; H01M4/64 A; H01M50/536; H01M50/54; H01M10/0566; H01M10/05

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)

H01M4/66; H01M4/64; H01M10/05; H01M10/0566; H01M50/536; H01M50/54

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 11-238515 A (KA0 CORPORATION) 31 August 1999 (1999-08-31)	1, 9, 11-14
Y	claim 1, example 1	10
X	JP 2022-175835 A (PRIME PLANET ENERGY & SOLUTIONS INC.) 25 November 2022 (2022-11-25)	1, 9, 11-14
Y	paragraphs [0060]-[0064], example 20, table 3, fig. 1-2	10
Y	JP 2019-140054 A (TDK CORPORATION) 22 August 2019 (2019-08-22)	10
	claim 1, paragraph [0093]	
X	WO 2022/208770 A1 (TDK CORPORATION) 06 October 2022 (2022-10-06)	1-3, 9, 11-14
Y	claim 1, battery 1-4, fig. 40-42	4,10
Y	WO 2012/118127 A1 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 07 September 2012 (2012-09-07)	4
	claim 1, fig. 18-19	



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

04 August 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

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

International application No.

PCT/JP2023/020824**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-186202 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 24 October 2019 (2019-10-24) entire text, all drawings	1-14
A	JP 11-238514 A (KAO CORP.) 31 August 1999 (1999-08-31) entire text, all drawings	1-14
A	CN 113196532 A (SOTERIA BATTERY INNOVATION GROUP INC.) 30 July 2021 (2021-07-30) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2001-052681 A (HITACHI MAXELL LTD.) 23 February 2001 (2001-02-23) entire text, all drawings	1-14
A	WO 2021/261029 A1 (MURATA MANUFACTURING CO.) 30 December 2021 (2021-12-30) entire text, all drawings	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/020824

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-238515	A	31 August 1999	(Family: none)	
JP	2022-175835	A	25 November 2022	US 2022/0367879 A1 paragraphs [0070]-[0079], example 20, table 3, fig. 1-2	
				EP 4123763 A1	
				CN 115347194 A	
JP	2019-140054	A	22 August 2019	(Family: none)	
WO	2022/208770	A1	06 October 2022	CN 115428253 A	
WO	2012/118127	A1	07 September 2012	JP 2012-185938 A	
JP	2019-186202	A	24 October 2019	US 2019/0305320 A1 entire text, all drawings	
				EP 3547406 A2	
				CN 110247057 A	
JP	11-238514	A	31 August 1999	(Family: none)	
CN	113196532	A	30 July 2021	WO 2019/051123 A1 entire text, all drawings	
JP	2001-052681	A	23 February 2001	(Family: none)	
WO	2021/261029	A1	30 December 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/64(2006.01)i; H01M 10/05(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i;
H01M 50/536(2021.01)i; H01M 50/54(2021.01)i
FI: H01M4/66 A; H01M4/64 A; H01M50/536; H01M50/54; H01M10/0566; H01M10/05

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））

H01M4/66; H01M4/64; H01M10/05; H01M10/0566; H01M50/536; H01M50/54

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 1971-2023年
日本国実用新案登録公報 1996-2023年
日本国登録実用新案公報 1994-2023年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-238515 A（花王株式会社）31.08.1999（1999-08-31）	1,9,11-14
Y	請求項1, 実施例1	10
X	JP 2022-175835 A（プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社） 25.11.2022（2022-11-25）	1,9,11-14
Y	段落0060-0064, 例20, 表3, 図1-2	10
Y	JP 2019-140054 A（TDK株式会社）22.08.2019（2019-08-22）	10
	請求項1, 段落0093	
X	WO 2022/208770 A1（TDK株式会社）06.10.2022（2022-10-06）	1-3,9,11-14
Y	請求項1, 電池1-4, 図40-42	4,10
Y	WO 2012/118127 A1（シャープ株式会社）07.09.2012（2012-09-07）	4
	請求項1, 図18-19	

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

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

国際調査を完了した日

04.08.2023

国際調査報告の発送日

15.08.2023

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

鈴木 雅雄 4X 3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2019-186202 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24) 全文全図	1-14
A	JP 11-238514 A (花王株式会社) 31.08.1999 (1999 - 08 - 31) 全文全図	1-14
A	CN 113196532 A (SOTERIA BATTERY INNOVATION GROUP INC) 30.07.2021 (2021 - 07 - 30) 全文全図	1-14
A	JP 2001-052681 A (日立マクセル株式会社) 23.02.2001 (2001 - 02 - 23) 全文全図	1-14
A	WO 2021/261029 A1 (株式会社村田製作所) 30.12.2021 (2021 - 12 - 30) 全文全図	1-14

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/JP2023/020824

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-238515	A	31.08.1999	(ファミリーなし)	
JP	2022-175835	A	25.11.2022	US 2022/0367879 A1	
				段落0070-0079, 例20, 表	
				3, 図1-2	
				EP 4123763 A1	
				CN 115347194 A	
JP	2019-140054	A	22.08.2019	(ファミリーなし)	
WO	2022/208770	A1	06.10.2022	CN 115428253	A
WO	2012/118127	A1	07.09.2012	JP 2012-185938	A
JP	2019-186202	A	24.10.2019	US 2019/0305320 A1	
				全文全図	
				EP 3547406 A2	
				CN 110247057 A	
JP	11-238514	A	31.08.1999	(ファミリーなし)	
CN	113196532	A	30.07.2021	WO 2019/051123	A1
				全文全図	
JP	2001-052681	A	23.02.2001	(ファミリーなし)	
WO	2021/261029	A1	30.12.2021	(ファミリーなし)	