(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157419 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 2/18 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058687

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)

(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 2013-064934 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP

(71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 Kanagawa (JP). オートモーティブエナジーサプライ株式会社(AUTOMOTIVE ENERGY SUPPLY CORPORATION) [JP/JP]; 〒2520012 神奈川県座間市広野台二丁目１０番１号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 山口 隆太(YAMAGUCHI, Ryuuta); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山１－１ 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 本田 崇(HONDA, Takashi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山１－１ 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 萩山 康介(HAGIYAMA, Kousuke); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山１－１ 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 松崎 生馬(MATSUZAKI, Ikuma); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山１－１ 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 宮本 健史(MIYAMOTO, Takeshi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山１－１ 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 嶋村 修(SHIMAMURA, Osamu); 〒2520012 神奈川県座間市広野台二丁目１０番１号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内 Kanagawa (JP). 松本 圭佑(MATSUMOTO, Keisuke); 〒2520012 神奈川県座間市広野台二丁目１０番１号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

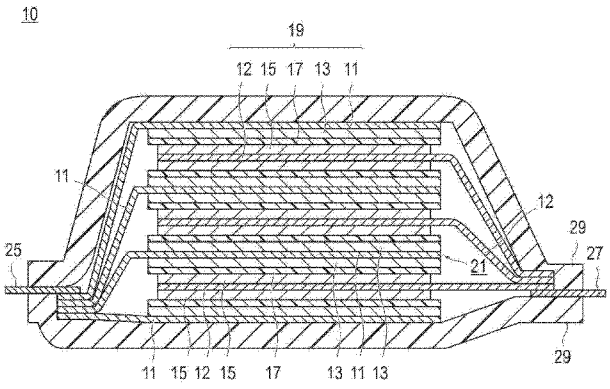
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) **Title**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池

[図1]



(57) **Abstract**: [Problem] To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that has a low decrease in battery capacity even over long-term use and is able to efficiently discharge generated gases to outside the battery when using an aqueous binder as the binder for the anode active material. [Solution] The non-aqueous electrolyte secondary battery has an electricity-generating element containing: a cathode resulting from forming a cathode active material layer on the surface of a cathode collector; an anode resulting from forming an anode active material layer on the surface of an anode collector; and a separator. The density of the anode active material layer is 1.3-1.6 g/cm^3, the anode active material layer contains an aqueous binder, and the center-line average surface roughness (Ra) of the anode active material layer is 0.5-1.0 μm.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/157419 A1

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, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【課題】負極活物質のバインダーとして水系バインダーを用いた場合に、発生したガスを効率的に電極外へ排出させることができ、長期にわたって使用しても電池容量の低下が少ない非水電解質二次電池を提供する。 【解決手段】正極集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極と、セパレータと、を含む発電要素を有し、前記負極活物質層の密度が１．３～１．６ｇ／ｃｍ^{3}であり、前記負極活物質層が水系バインダーを含み、負極活物質層の表面中心線平均粗さ（Ｒａ）が０．５～１．０μｍである、非水電解質二次電池。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保護運動の高まりを背景として、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）、および燃料電池車（ＦＣＶ）の開発が進められている。これらのモータ駆動用電源としては繰り返し充放電可能な二次電池が適しており、特に高容量、高出力が期待できるリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池が注目を集めている。

[0003] 非水電解質二次電池は、集電体表面に形成された正極活物質（たとえば、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$等）を含む正極活物質層を有する。また、非水電解質二次電池は、集電体表面に形成された負極活物質（たとえば、金属リチウム、コークスおよび天然・人造黒鉛等の炭素質材料、Ｓｎ、Ｓｉ等の金属およびその酸化物材料等）を含む負極活物質層を有する。

[0004] 活物質層に用いられる活物質を結着させるためのバインダーは、有機溶媒系バインダー（水に溶解／分散せず、有機溶媒に溶解／分散するバインダー）および水系バインダー（水に溶解／分散するバインダー）に分類される。有機溶媒系バインダーは、有機溶剤の材料費、回収費、廃棄処分などに多額のコストがかかり、工業的に不利となる場合がある。一方で、水系バインダーは、原料としての水の調達が容易であることに加え、乾燥時に発生するのは水蒸気であるため、製造ラインへの設備投資が大幅に抑制でき、環境負荷の低減を図ることができるという利点がある。さらに水系バインダーは、有機溶媒系バインダーに比べて少量でも結着効果が大きく、同一体積当たりの活物質比率を高めることができ、負極を高容量化できるという利点がある。

[0005] このような利点を有することから、活物質層を形成するバインダーとして水系バインダーを用いて負極を形成する種々の試みが行われている。例えば

、特開２０１０－８０２９７号公報では、水系バインダーであるスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）などのラテックス系結着剤とともに、ポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースを負極活物質層に含有させる非水電解質二次電池用負極が提案されている。

発明の概要

[0006] しかしながら、水系バインダーを用いた負極活物質層を含む非水電解質二次電池においては、有機系バインダーを用いた場合よりも初回充放電時に電極から発生するガス量が多くなることがわかった。発生するガス量が多くなると、電池特性に影響を与える虞があり、特に長期にわたって電池を用いる場合に電池容量が低下する場合があった。

[0007] そこで本発明は、負極活物質層のバインダーとして水系バインダーを用いた場合に、発生したガスを効率的に電極外へ排出させることができ、長期にわたって使用しても電池容量の低下が少ない非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

[0008] 本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質層が正極集電体の表面に形成されてなる正極と、水系バインダーを含む負極活物質層が負極集電体の表面に形成されてなる負極と、前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に配置されるセパレータとを含む発電要素を有する。そして、負極活物質層の密度が１．３～１．６ｇ／ｃｍ^{3}であり、負極活物質層の中心線平均粗さ（Ｒａ）が０．５～１．０μｍである点に特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]非水電解質二次電池の一実施形態である、扁平型（積層型）の双極型でない非水電解質リチウムイオン二次電池の基本構成を示す断面概略図である。

[図2A]図２Ａは本発明の好適な一実施形態である非水電解質二次電池の概略図である。

[図2B]図２Ｂは図２ＡにおけるＡ方向からの矢視図である。

[図3]ＪＩＳ Ｂ ０６０１－１９９４で定義される上記の数式１およびこれに

よって求められる表面粗さＲａを図解した図面である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、正極集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極と、負極集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極と、セパレータと、を含む発電要素を有する非水電解質二次電池であって、負極活物質層の密度が１．３～１．６ｇ／ｃｍ^{3}であり、負極活物質層が水系バインダーを含み、負極活物質層のセパレータ側の表面の表面中心線平均粗さ（Ｒａ）が０．５～１．０μｍである、非水電解質二次電池である。

[0011] 上述したように水系バインダーは活物質層を製造する際の溶媒として水を用いることができるため、種々の利点が存在し、また、活物質を結着する結着力も高い。しかしながら、本発明者らは、負極活物質層に水系バインダーを用いると、有機溶媒系バインダーを用いた負極に比較して初回充放電時のガス発生量が多いという問題点があることを見出した。これは、水系バインダーを溶解（分散）する際に用いる溶媒の水が電極内に残存し、この水が分解してガスとなるため、有機溶媒系バインダーよりもガスの発生が多くなるものと考えられる。かようなガスの発生により、負極活物質層に水系バインダーを用いた場合、電池を長期間にわたって使用する際の電池の放電容量が初期時の電池の放電容量と比較して低下していた。これは、ガスの発生により、活物質層上にガスが残存し、負極表面上でのＳＥＩ被膜の形成が不均一となるためであると考えられる。

[0012] 単セルあたりの容量が民生用途の数倍～数十倍である積層型ラミネート電池では、エネルギー密度向上のため電極が大型化されているため、ガスの発生量が一層大きくなり、更に負極上の不均一反応も起こりやすくなる。

[0013] 上記知見の元に鋭意検討した結果、負極活物質層内にガスの通り道を作り、活物質層内を抜けたガスが発電要素外に排出される機構を作製すれば、発生したガスを効率的に系外に排出できるのではないかという発想の元に、本発明の構成を完成させたものである。本発明では、負極活物質層の密度と、負極表面粗さが特定の範囲内となっている。負極活物質層の密度を適度に制

御することにより、発生したガスの通り道ができるようになり、さらに負極活物質層の表面粗さを制御することにより、発電要素内のガスの通り道を抜けたガスが、負極表面から系外に排出されると考えられる。すなわち、本発明の構成は、ガスの電極垂直方向の通り道と電極面方向の通り道とを適切に作製することで、発生したガスを系外に円滑に排出し、電池性能を向上させたものである。

[0014] したがって、本発明によれば、負極活物質層のバインダーとして水系バインダーを用いた場合であっても、発生したガスが電極外へ放出されやすくなるため、長期にわたって使用しても電池容量の低下が少ない非水電解質二次電池が可能となる。

[0015] 以下、非水電解質二次電池の好ましい実施形態として、非水電解質リチウムイオン二次電池について説明するが、以下の実施形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0016] 図１は、扁平型（積層型）の双極型ではない非水電解質リチウムイオン二次電池（以下、単に「積層型電池」ともいう）の基本構成を模式的に表した断面概略図である。図１に示すように、本実施形態の積層型電池１０は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素２１が、外装体である電池外装材２９の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素２１は、正極と、セパレータ１７と、負極とを積層した構成を有している。なお、セパレータ１７は、非水電解質（例えば、液体電解質）を内蔵している。正極は、正極集電体１１の両面に正極活物質層１３が配置された構造を有する。負極は、負極集電体１２の両面に負極活物質層１５が配置された構造を有する。具体的には、１つの正極活物質層１３とこれに隣接する負極活物質層１５とが、セパレータ１７を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。これにより、隣接する正極、電解質層および負極は、１つの単電池層１９を構成する。したがって、図１に示す積層型電池

１０は、単電池層１９が複数積層されることで、電気的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。

[0017] なお、発電要素２１の両最外層に位置する最外層正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層１３が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図１とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素２１の両最外層に最外層負極集電体が位置するようにし、該最外層負極集電体の片面または両面に負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

[0018] 正極集電体１１および負極集電体１２は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板（タブ）２５および負極集電板（タブ）２７がそれぞれ取り付けられ、電池外装材２９の端部に挟まれるようにして電池外装材２９の外部に導出される構造を有している。正極集電板２５および負極集電板２７はそれぞれ、必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体１１および負極集電体１２に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0019] なお、図１では、扁平型（積層型）の双極型ではない積層型電池を示したが、集電体の一方の面に電気的に結合した正極活物質層と、集電体の反対側の面に電気的に結合した負極活物質層と、を有する双極型電極を含む双極型電池であってもよい。この場合、一の集電体が正極集電体および負極集電体を兼ねることとなる。

[0020] 以下、各部材について、さらに詳細に説明する。

[0021] ［負極活物質層］

本発明において、負極活物質層の密度は、１．３～１．６ｇ／ｃｍ^{3}である。負極活物質層の密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}を超えると、活物質層の密度が高いために、発生したガスが電極内から抜けず、長期サイクル特性が低下する。また、負極活物質層の密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}未満であると、活物質の連通性

が低下し、電子伝導性が低下するため、電池性能が低下する。負極活物質層の密度は、本発明の効果がより発揮されることから、１．３～１．５５ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましい。負極活物質層の密度を上記範囲内に制御するためには、電極を製造する際のプレス圧を適宜調整することによって、制御できる。なお、負極活物質層の密度は、単位体積あたりの活物質層質量を表す。具体的には、電池から負極活物質層を取り出し、電解液中などに存在する溶媒等を除去後、電極体積を長辺、短辺、高さから求め、活物質層の重量を測定後、重量を体積で除することによって求めることができる。

[0022] また、本発明において、負極活物質層のセパレータ側表面の表面中心線平均粗さ（Ｒａ）は０．５～１．０μｍである。負極活物質層の中心線平均粗さ（Ｒａ）が０．５μｍ未満であると長期サイクル特性が低下する。これは、表面粗さが小さいために、発電要素内に発生したガスが系外へ排出されにくいためであると考えられる。また、逆に負極活物質層の中心線平均粗さ（Ｒａ）が１．０μｍを超えると、電池要素内の電子伝導性が低下するために、電池特性が低下する。

[0023] ここで、中心線平均粗さＲａとは、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向にｘ軸を、縦倍率の方向にｙ軸を取り、粗さ曲線をｙ＝ｆ（ｘ）で表したときに、下記の数式１によって求められる値をマイクロメートル（μｍ）で表したものである（ＪＩＳ－Ｂ０６０１－１９９４）（図３参照のこと）。

[0024] [数1]

$$Ra = \frac{1}{\ell}\int_0^{\ell} |f(x)|\,dx$$

[0025] Ｒａの値は、例えばＪＩＳ－Ｂ０６０１－１９９４等に定められている方法によって、一般的に広く使用されている触針式あるいは非接触式表面粗さ計などを用いて測定される。装置のメーカーや型式には何ら制限は無い。本発明における検討では、オリンパス社製、型番：ＬＥＸＴ－ＯＬＳ３０００を用い、粗さ解析装置（装置の付属の解析ソフト）によって、ＪＩＳ－Ｂ０

６０１に定められている方法に準拠してＲａを求めた。接触法（ダイヤモンド針等による触針式）、非接触法（レーザー光等による非接触検出）のどちらでも測定可能であるが、本発明における検討では、接触法により測定した。

[0026] また、実施例に記載の方法にあるように、比較的簡単に計測できることから、本発明に規定するこれらの表面粗さＲａは、製造過程で集電体上に活物質層が形成された段階で測定する。ただし、電池完成後であっても測定可能であり、製造段階とほぼ同じ結果であることから、電池完成後の表面粗さが、上記Ｒａの範囲を満たすものであればよい。また、負極活物質層の表面粗さは、負極活物質層のセパレータ側のものである。

[0027] 負極の表面粗さは、負極活物質層に含まれる活物質の形状、粒子径、活物質の配合量等を考慮して、例えば、活物質層形成時のプレス圧を調整するなどして、上記範囲となるように調整することができる。活物質の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、また、粉砕等により形状を制御することができ、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられる。したがって、活物質層に用いられる形状を考慮して、表面粗さを調整するために、種々の形状の活物質を組み合わせてもよい。

[0028] 負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば、グラファイト（黒鉛）、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料、リチウム－遷移金属複合酸化物（例えば、$Li_4Ti_5O_{12}$）、金属材料、リチウム合金系負極材料などが挙げられる。場合によっては、２種以上の負極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、炭素材料またはリチウム－遷移金属複合酸化物が、負極活物質として用いられる。なお、上記以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

[0029] 負極活物質層に含まれるそれぞれの活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは１～１００μｍ、より好ましくは１～３０μｍである。

[0030] 負極活物質層は、少なくとも水系バインダーを含む。水系バインダーは、

原料としての水の調達が容易であることに加え、乾燥時に発生するのは水蒸気であるため、製造ラインへの設備投資が大幅に抑制でき、環境負荷の低減を図ることができるという利点がある。

[0031] 水系バインダーとは水を溶媒もしくは分散媒体とするバインダーをいい、具体的には熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、水溶性高分子など、またはこれらの混合物が該当する。ここで、水を分散媒体とするバインダーとは、ラテックスまたはエマルジョンと表現される全てを含み、水と乳化または水に懸濁したポリマーを指し、例えば自己乳化するような系で乳化重合したポリマーラテックス類が挙げられる。

[0032] 水系バインダーとしては、具体的にはスチレン系高分子（スチレン－ブタジエンゴム、スチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－アクリル共重合体等）、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム、（メタ）アクリル系高分子（ポリエチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリメチルメタクリレート（メタクリル酸メチルゴム）、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリエチルヘキシルアクリレート、ポリエチルヘキシルメタクリレート、ポリラウリルアクリレート、ポリラウリルメタクリレート等）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂；ポリビニルアルコール（平均重合度は、好適には２００～４０００、より好適には、１０００～３０００、ケン化度は好適には８０モル％以上、より好適には９０モル％以上）およびその変性体（エチレン／酢酸ビニル＝２／９８～３０／７０モル比の共重合体の酢酸ビニ

ル単位のうちの１～８０モル％ケン化物、ポリビニルアルコールの１～５０モル％部分アセタール化物等）、デンプンおよびその変性体（酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等）、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、ポリエチレングリコール、（メタ）アクリルアミドおよび／または（メタ）アクリル酸塩の共重合体［（メタ）アクリルアミド重合体、（メタ）アクリルアミド－（メタ）アクリル酸塩共重合体、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数１～４）エステル－（メタ）アクリル酸塩共重合体など］、スチレン－マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂（尿素－ホルマリン樹脂、メラミン－ホルマリン樹脂等）、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン－エピクロルヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、並びにマンナンガラクタン誘導体等の水溶性高分子などが挙げられる。これらの水系バインダーは１種単独で用いてもよいし、２種以上併用して用いてもよい。

[0033] 上記水系バインダーは、結着性の観点から、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム、およびメタクリル酸メチルゴムからなる群から選択される少なくとも１つのゴム系バインダーを含むことが好ましい。さらに、結着性が良好であることから、水系バインダーはスチレン－ブタジエンゴムを含むことが好ましい。

[0034] 水系バインダーとしてスチレン－ブタジエンゴムを用いる場合、塗工性向上の観点から、上記水溶性高分子を併用することが好ましい。スチレン－ブタジエンゴムと併用することが好適な水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変性体、デンプンおよびその変性体、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、またはポリエチレングリコールが挙げられる。中でも、バインダーと

して、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とを組み合わせることが好ましい。スチレン－ブタジエンゴムと、水溶性高分子との含有質量比は、特に制限されるものではないが、スチレン－ブタジエンゴム：水溶性高分子＝１：０．１～１０であることが好ましく、０．５～２であることがより好ましい。

[0035] 負極活物質層に用いられるバインダーのうち、水系バインダーの含有量は８０～１００質量％であることが好ましく、９０～１００質量％であることが好ましく、１００質量％であることが好ましい。水系バインダー以外のバインダーとしては、下記正極活物質層に用いられるバインダーが挙げられる。

[0036] 負極活物質層中に含まれるバインダー量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、０．５～１５質量％であり、より好ましくは１～１０質量％であり、さらに好ましくは２～４質量％である。水系バインダーは結着力が高いことから、有機溶媒系バインダーと比較して少量の添加で活物質層を形成できる。このことから、水系バインダーの活物質層中の含有量は、活物質層に対して、好ましくは０．５～１５質量％であり、より好ましくは１～１０質量％であり、さらに好ましくは２～４質量％である。

[0037] 負極活物質層は、必要に応じて、導電助剤、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。

[0038] 導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。

[0039] 電解質塩（リチウム塩）としては、Ｌｉ（$C_2F_5SO_2$）$_2$Ｎ、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$等が挙げられる。

[0040] イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）系およびポリプロピレンオキシド（ＰＰＯ）系のポリマーが挙げられる。

[0041] 負極活物質層および後述の正極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。各活物質層の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、２～１００μｍ程度である。

[0042] ［正極活物質層］

正極活物質層は活物質を含み、必要に応じて、導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。

[0043] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質としては、例えば、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$Li(Ni-Mn-Co)O_2$およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等のリチウム－遷移金属複合酸化物、リチウム－遷移金属リン酸化合物、リチウム－遷移金属硫酸化合物などが挙げられる。場合によっては、２種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム－遷移金属複合酸化物が、正極活物質として用いられる。より好ましくは、$Li(Ni-Mn-Co)O_2$およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの（以下、単に「ＮＭＣ複合酸化物」とも称する）が用いられる。ＮＭＣ複合酸化物は、リチウム原子層と遷移金属（Ｍｎ、ＮｉおよびＣｏが秩序正しく配置）原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属Ｍの１原子あたり１個のＬｉ原子が含まれ、取り出せるＬｉ量が、スピネル系リチウムマンガン酸化物の２倍、つまり供給能力が２倍になり、高い容量を持つことができる。

[0044] ＮＭＣ複合酸化物は、上述したように、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｂ

、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｍｏ、Ｙ、Ｓｎ、Ｖ、Ｃｕ、Ａｇ、Ｚｎなどが挙げられ、好ましくは、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｒであり、より好ましくは、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃｒであり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、Ｔｉ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃｒである。

[0045] ＮＭＣ複合酸化物は、理論放電容量が高いことから、好ましくは、一般式（１）：$Li_aNi_bMn_cCo_dM_xO_2$（但し、式中、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｘは、０．９≦ａ≦１．２、０＜ｂ＜１、０＜ｃ≦０．５、０＜ｄ≦０．５、０≦ｘ≦０．３、ｂ＋ｃ＋ｄ＝１を満たす。ＭはＴｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｃｒから選ばれる元素で少なくとも１種類である）で表される組成を有する。ここで、ａは、Ｌｉの原子比を表し、ｂは、Ｎｉの原子比を表し、ｃは、Ｍｎの原子比を表し、ｄは、Ｃｏの原子比を表し、ｘは、Ｍの原子比を表す。サイクル特性の観点からは、一般式（１）において、０．４≦ｂ≦０．６であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分析法により測定できる。

[0046] 一般に、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）およびマンガン（Ｍｎ）は、材料の純度向上および電子伝導性向上という観点から、容量および出力特性に寄与することが知られている。Ｔｉ等は、結晶格子中の遷移金属を一部置換するものである。サイクル特性の観点からは、遷移元素の一部が他の金属元素により置換されていることが好ましく、特に一般式（１）において０＜ｘ≦０．３であることが好ましい。Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｗ、Ｐ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｃａ、ＳｒおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種が固溶することにより結晶構造が安定化されるため、その結果、充放電を繰り返しても電池の容量低下が防止でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

[0047] より好ましい実施形態としては、一般式（１）において、ｂ、ｃおよびｄが、０．４４≦ｂ≦０．５１、０．２７≦ｃ≦０．３１、０．１９≦ｄ≦０．２６であることが、容量と寿命特性とのバランスを向上させるという観点

から好ましい。なお、上記以外の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

[0048] 正極活物質層に含まれるそれぞれの活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは１～１００μｍ、より好ましくは１～２０μｍである。

[0049] 正極活物質層に用いられるバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエーテルニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）およびその塩、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、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）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＰ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－ペンタフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＰ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－パーフルオロメチルビニルエーテル－テトラフルオロエチレン

系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＰＦＭＶＥ－ＴＦＥ系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0050] 正極活物質層中に含まれるバインダー量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、０．５～１５質量％であり、より好ましくは１～１０質量％である。

[0051] バインダー以外のその他の添加剤については、上記負極活物質層の欄と同様のものを用いることができる。

[0052] ［セパレータ（電解質層）］

セパレータは、電解質を保持して正極と負極との間のリチウムイオン伝導性を確保する機能、および正極と負極との間の隔壁としての機能を有する。

[0053] 本発明では、負極活物質層の密度および負極活物質層表面の表面粗さを制御することによって発生したガスの抜けを向上させているが、ガスの排出をより向上させるためには、負極活物質層を抜けてセパレータに達したガスの排出も考慮する必要がある。かような観点から、セパレータの透気度および空孔率を適切な範囲とすることがより好ましい。

[0054] 具体的には、セパレータの透気度（ガーレ値）は２００（単位　秒／１００ｃｃ）以下であることが好ましい。セパレータの透気度が２００（単位　秒／１００ｃｃ）以下であることによって初充電時に発生するガスの抜けが向上し、サイクル後の容量維持率が良好な電池となり、また、セパレータとしての機能である短絡防止や機械的物性も十分なものとなる。透気度の下限は特に限定されるものではないが、通常１００（単位　秒／１００ｃｃ）以上である。セパレータの透気度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７（２００９）の測定法による値である。

[0055] また、セパレータの空孔率は４０～６５％であることが好ましい。セパレータの空孔率が４０～６５％であることによって、初充電時に発生するガス

の抜けが向上し、サイクル後の容量維持率が良好な電池となり、また、セパレータとしての機能である短絡防止や機械的物性も十分なものとなる。なお、空孔率は、セパレータの原料である樹脂の密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として求められる値を採用する。例えば、原料の樹脂の密度をρ、セパレータのかさ密度をρ’とすると、空孔率＝１００×（１－ρ’／ρ）で表される。

[0056] セパレータの形態としては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーや繊維からなる多孔性シートのセパレータや不織布セパレータ等を挙げることができる。

[0057] ポリマーないし繊維からなる多孔性シートのセパレータとしては、例えば、微多孔質（微多孔膜）を用いることができる。該ポリマーないし繊維からなる多孔性シートの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）などのポリオレフィン；これらを複数積層した積層体（例えば、ＰＰ／ＰＥ／ＰＰの３層構造をした積層体など）、ポリイミド、アラミド、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）等の炭化水素系樹脂、ガラス繊維などからなる微多孔質（微多孔膜）セパレータが挙げられる。

[0058] 微多孔質（微多孔膜）セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできない。１例を示せば、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）、燃料電池自動車（ＦＣＶ）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で４～６０μｍであることが望ましい。前記微多孔質（微多孔膜）セパレータの微細孔径は、最大で１μｍ以下（通常、数十ｎｍ程度の孔径である）であることが望ましい。

[0059] 不織布セパレータとしては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル；ＰＰ、ＰＥなどのポリオレフィン；ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性が得られるものであれば

よく、特に制限されるべきものではない。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは５～２００μｍであり、特に好ましくは１０～１００μｍである。

[0060] また、セパレータとしては多孔質基体に耐熱絶縁層が積層されたセパレータであってもよい。耐熱絶縁層は、無機粒子およびバインダーを含むセラミック層である。耐熱絶縁層を有することによって、温度上昇の際に増大するセパレータの内部応力が緩和されるため熱収縮抑制効果が得られうる。また、耐熱絶縁層を有することによって、耐熱絶縁層付セパレータの機械的強度が向上し、セパレータの破膜が起こりにくい。さらに、熱収縮抑制効果および機械的強度の高さから、非水電解質二次電池の製造工程でセパレータがカールしにくくなる。

[0061] また、上述したように、セパレータは、電解質を含む。電解質としては、かような機能を発揮できるものであれば特に制限されないが、液体電解質またはゲルポリマー電解質が用いられる。

[0062] 液体電解質は、リチウムイオンのキャリヤーとしての機能を有する。液体電解質は、可塑剤である有機溶媒に支持塩であるリチウム塩が溶解した形態を有する。用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類が例示される。また、リチウム塩としては、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$Li(C_2F_5SO_2)_2N$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiTaF_6$、$LiCF_3SO_3$等の電極の活物質層に添加されうる化合物が同様に採用されうる。液体電解質は、上述した成分以外の添加剤をさらに含んでもよい。かような化合物の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、１，２－ジビニルエチレンカーボネート、１－メチル－１

－ビニルエチレンカーボネート、１－メチル－２－ビニルエチレンカーボネート、１－エチル－１－ビニルエチレンカーボネート、１－エチル－２－ビニルエチレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、ビニルオキシメチルエチレンカーボネート、アリルオキシメチルエチレンカーボネート、アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、メタクリルオキシメチルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、エチニルオキシメチルエチレンカーボネート、プロパルギルオキシエチレンカーボネート、メチレンエチレンカーボネート、１，１－ジメチル－２－メチレンエチレンカーボネートなどが挙げられる。なかでも、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートがより好ましい。これらの環式炭酸エステルは、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

[0063] ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することで容易になる点で優れている。マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド（ＰＰＯ）、およびこれらの共重合体等が挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系ポリマーには、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。

[0064] ゲル電解質や真性ポリマー電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、ＰＥＯやＰＰＯ）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

[0065] ［集電体］

集電体を構成する材料に特に制限はないが、好適には金属が用いられる。

[0066] 具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅、その他合金等などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、またはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられうる。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅が好ましい。

[0067] 集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体が用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は１～１００μｍ程度である。

[0068] ［正極集電板および負極集電板］

集電板（２５、２７）を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板２５と負極集電板２７とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

[0069] ［正極リードおよび負極リード］

また、図示は省略するが、集電体１１と集電板（２５、２７）との間を正極リードや負極リードを介して電気的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどによ

り被覆することが好ましい。

[0070] ［電池外装体］

電池外装体２９としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、ＰＰ、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる３層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、ＥＶ、ＨＥＶ用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができることから、外装体はアルミニウムを含むラミネートフィルムがより好ましい。

[0071] 外装体の内容積は発電要素の容積よりも大きいことが好ましい。ここで外装体の内容積とは、外装体で封止した後の真空引きを行う前の外装体内の容積を指す。また、発電要素の容積とは、発電要素が空間的に占める部分の容積であり、発電要素内の空孔部を含む。外装体の内容積が発電要素の容積よりも大きいことで、ガスが発生した際にガスを溜めることができる容積が存在する。したがって、系外へのガスの排出が円滑に行われ、発生したガスが電池挙動に影響することが少なく、電池特性が向上する。また、ガスが発生した場合に、外装体内にガスを溜めることができる余剰部分が存在することで、発電要素の体積を一定に保つことができるため、電極間の距離を一定にし、均一な反応を持続させることが可能となる。外装体の内容積は、ガスを溜めることができるようある程度大きいことが好ましく、具体的には、発電要素の空孔部を除く体積の０．０３～０．１２の体積分、外装体の内容積が発電要素の容積よりも大きいことが好ましい。

[0072] 自動車用途などにおいては、昨今、大型化された電池が求められている。そして、発生したガスを外部へ効率的に排出するという本発明の効果は、ガス発生量の多い大面積電池の場合に、より効果的にその効果が発揮される。したがって、本発明において、発電要素を外装体で覆った電池構造体が大型

であることが本発明の効果がより発揮されるという意味で好ましい。具体的には、負極活物質層が矩形状であり、当該矩形状の短辺の長さが１００ｍｍ以上であることが好ましい。かような大型の電池は、車両用途に用いることができる。矩形状の短辺の長さの上限は特に限定されるものではないが、通常２５０ｍｍ以下である。

[0073] また、電極の物理的な大きさの観点とは異なる、大型化電池の観点として、電池面積や電池容量の関係から電池の大型化を規定することもできる。例えば、扁平積層型ラミネート電池の場合には、定格容量に対する電池面積（電池外装体まで含めた電池の投影面積の最大値）の比の値が５ｃｍ^2／Ａｈ以上であり、かつ、定格容量が３Ａｈ以上である電池においては、単位容量当たりの電池面積が大きいため、やはりガス発生量が多い。このため、ＳＢＲ等の水系バインダーを負極活物質層の形成に用いた電池における電池性能（特に、長期サイクル後の寿命特性）の低下という課題がよりいっそう顕在化しやすい。したがって、本形態に係る非水電解質二次電池は、上述したような大型化された電池であることが、本願発明の作用効果の発現によるメリットがより大きいという点で、好ましい。さらに、矩形状の電極のアスペクト比は１～３であることが好ましく、１～２であることがより好ましい。なお、電極のアスペクト比は矩形状の正極活物質層の縦横比として定義される。アスペクト比をかような範囲とすることで、水系バインダーの使用を必須とする本発明では、面方向に均一にガスを排出することが可能となり、不均一な被膜の生成をよりいっそう抑制することができるという利点がある。

[0074] ［発電要素に掛かる群圧］

本発明において、発電要素に掛かる群圧は、０．０７～０．７ｋｇｆ／ｃｍ^2（６．８６～６８．６ｋＰａ）であることが好ましい。群圧を０．０７～０．７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}となるように発電要素を加圧することで、ガスの系外への排出が向上し、また、電池中の余剰の電解液が電極間にあまり残らないので、セル抵抗の上昇を抑制することができる。さらに、電池の膨らみが抑制されてセル抵抗および長期サイクル後の容量維持率が良好となる。より好適

には、発電要素に掛かる群圧が０．１～０．７ｋｇｆ／ｃｍ^2（９．８０～６８．６ｋＰａ）である。ここで、群圧とは、発電要素に付加された外力を指し、発電要素にかかる群圧は、圧力を計測したい部分に感圧紙を挟んで、圧力を付加してから、一旦圧力を取り除き、感圧紙に印加された圧力を読み取る方法により測定できる。

[0075] 群圧の制御は特に限定されるものではないが、発電要素に物理的に直接または間接的に外力を付加し、該外力を制御することで制御できる。かような外力の付加方法としては、外装体に圧力を付加させる加圧部材を用いることが好ましい。すなわち、本発明の好適な一実施形態は、発電要素に掛かる群圧が０．０７～０．７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}となるように外装体に圧力を付加させる加圧部材をさらに有する、非水電解質二次電池である。

[0076] 図２Ａは本発明の他の好適な一実施形態である非水電解質二次電池の概略図、図２Ｂは図２Ａにおける矢印Ａ方向からの矢視図である。発電要素を封入した外装体１は長方形状の扁平な形状を有しており、その側部からは電力を取り出すための電極タブ４が引き出されている。発電要素は、電池外装体によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素は、電極タブ４を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素は、先に説明した図１に示すリチウムイオン二次電池１０の発電要素２１に相当するものである。図２において、２は加圧部材であるＳＵＳ板、３は固定部材である固定治具、４は電極タブ（負極タブまたは正極タブ）を表す。加圧部材は、発電要素に掛かる群圧を０．０７～０．７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}となるように制御する目的で配置されるものである。加圧部材としては、ウレタンゴムシートなどのゴム材、アルミニウム、ＳＵＳなどの金属板などが挙げられる。また、加圧部材が発電要素に対して一定の圧力を継続的に付与できることから、加圧部材を固定するための固定部材をさらに有することが好ましい。また、固定治具の加圧部材への固定を調節することで、発電要素に掛かる群圧を容易に制御できる。

[0077] なお、図２に示すタブの取り出しに関しても、特に制限されるものではな

い。正極タブと負極タブとを両側部から引き出すようにしてもよいし、正極タブと負極タブをそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図２に示すものに制限されるものではない。

[0078] ［組電池］

組電池は、電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも２つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

[0079] 電池が複数、直列に又は並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池を形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

[0080] ［車両］

上記非水電解質二次電池は、出力特性に優れ、また長期使用しても放電容量が維持され、サイクル特性が良好である。電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの車両用途においては、電気・携帯電子機器用途と比較して、高容量、大型化が求められるとともに、長寿命化が必要となる。したがって、上記非水電解質二次電池は、車両用の電源として、例えば、車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

[0081] 具体的には、電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を車両に搭載することができる。本発明では、長期信頼性および出力特性に優れた高寿命の電池を構成できることから、こうした電池を搭載するとＥＶ走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を、

例えば、自動車ならばハイブリット車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

実施例

[0082] 以下、実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに何ら限定されるわけではない。

[0083] （実施例１）

１．電解液の作製

エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合溶媒（３０：３０：４０（体積比））を溶媒とした。また１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$をリチウム塩とした。さらに上記溶媒と上記リチウム塩との合計１００質量％に対して２質量％のビニレンカーボネートを添加して電解液を作製した。なお、「１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$」とは、当該混合溶媒およびリチウム塩の混合物におけるリチウム塩（ＬｉＰＦ$_6$）濃度が１．０Ｍであるという意味である。

[0084] ２．正極の作製

正極活物質としてＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$（平均粒子径：１５μｍ）８５質量％、導電助剤としてアセチレンブラック　５質量％、およびバインダーとしてＰＶｄＦ　１０質量％からなる固形分を用意した。この固形分に対し、スラリー粘度調整溶媒であるＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量添加して、正極スラリーを作製した。次に、正極スラリーを、集電体であるアルミニウム箔（２０μｍ）の両面に塗布し乾燥・プレスを行い、片面塗工量１８ｍｇ／ｃｍ^2，両面厚み１５７μｍ（箔込み）の正極を作製した。

[0085] ３．負極の作製

負極活物質として人造黒鉛（日立化成社製、形状：鱗片状黒鉛、平均粒子径：２０μｍ）９５質量％、導電助剤としてアセチレンブラック２質量％およびバインダーとしてＳＢＲ（日本ゼオン社製）　２質量％、ＣＭＣ（日本製紙ケミカル社製、商品名：サンローズ）１質量％からなる固形分を用意した。この固形分に対し、スラリー粘度調整溶媒であるイオン交換水を適量添加して、負極スラリーを作製した。次に、負極スラリーを、集電体である銅箔（１５μｍ）の両面に塗布し乾燥・プレスを行い、片面塗工量５．１ｍｇ／ｃｍ^2，厚み８２μｍ（箔込み）の負極を作製した。

[0086] 作製された負極活物質層の表面中心線平均粗さ（Ｒａ）を接触式表面粗さ計（オリンパス社製、型番：ＬＥＸＴ－ＯＬＳ３０００）を用いて測定した。

[0087] ４．単電池の完成工程

上記で作製した正極を２１０×１８４ｍｍの長方形状（矩形状）に切断し、負極を２１５×１８８ｍｍの長方形状（矩形状）に切断した（正極１５枚、負極１６枚）。この正極と負極を２１９×１９１ｍｍのセパレータ（ポリオレフィン微多孔膜、厚さ２５μｍ）を介して交互に積層して発電要素を作製した。

[0088] これらの正極と負極それぞれにタブを溶接し、アルミラミネートフィルムからなる外装中に電解液とともに密封して電池を完成させ、電極面積よりも大きいウレタンゴムシート（厚み３ｍｍ）、更にＡｌ板（厚み５ｍｍ）で電池を挟み込み、表１に記載の群圧となるように加圧することで単電池を完成させた。

[0089] このように作製された電池の定格容量は１４．６Ａｈであり、定格容量に対する電池面積の比は３４．８ｃｍ^2／Ａｈであった。なお、電池（単セル）の定格容量は、以下により求めた。

[0090] 定格容量は、試験用電池について、電解液を注入した後で、１０時間程度放置し、初期充電を行う。その後、温度２５℃、３．０Ｖから４．１５Ｖの電圧範囲で、次の手順１～５によって測定される。

[0091] 手順１：０．２Ｃの定電流充電にて４．１５Ｖに到達した後、５分間休止する。

[0092] 手順２：手順１の後、定電圧充電にて１．５時間充電し、５分間休止する。

[0093] 手順３：０．２Ｃの定電流放電によって３．０Ｖに到達後、定電圧放電にて２時間放電し、その後、１０秒間休止する。

[0094] 手順４：０．２Ｃの定電流充電によって４．１Ｖに到達後、定電圧充電にて２．５時間充電し、その後、１０秒間休止する。

[0095] 手順５：０．２Ｃの定電流放電によって３．０Ｖに到達後、定電圧放電にて２時間放電し、その後、１０秒間停止する。

[0096] 定格容量：手順５における定電流放電から定電圧放電に至る放電における放電容量（ＣＣＣＶ放電容量）を定格容量とする。

[0097] （実施例２～１０および比較例１～３）

比較例１では、負極活物質として天然黒鉛（日立化成社製、形状：鱗片状黒鉛、平均粒子径：２０μｍ）を用い、比較例３では、負極活物質として天然黒鉛（日立化成社製、形状：鱗片状黒鉛、平均粒子径：１０μｍ）を用い、比較例４では、負極活物質として天然黒鉛（日立化成社製、形状：鱗片状黒鉛、平均粒子径：３５μｍ）を用いたこと、表１に記載の負極活物質層密度および表面粗さとなるように電極のプレス圧を調整したこと、表１に記載のガーレー値または空孔率を有するセパレータを用いたこと、および表１に記載の外装体群圧となるように加圧したこと以外は実施例１と同様にして電池を作製した。

[0098]

[表1]

	正極密度 (g／cm^3)	負極密度 (g／cm^3)	負極表面粗さ (Ra) (μm)	セパレータ ガーレ値 (秒／100cc)	セパレータ 空孔率	群圧 (kgf／cm^2)
実施例1	3.0	1.5	0.7	200	55%	0.5
実施例2	3.0	1.5	0.7	170	60%	0.5
実施例3	3.0	1.5	0.7	200	55%	0.7
実施例4	3.0	1.5	0.7	200	40%	0.5
実施例5	3.0	1.5	0.7	200	55%	0.1
実施例6	3.0	1.5	0.7	300	45%	0.5
実施例7	3.0	1.5	0.7	150	70%	0.5
実施例8	3.0	1.5	0.7	200	55%	0.05
実施例9	3.0	1.5	0.7	200	55%	0.8
実施例10	3.0	1.3	1.0	200	55%	0.5
比較例1	3.0	1.7	0.5	200	55%	0.5
比較例2	3.0	1.6	0.4	200	55%	0.5
比較例3	3.0	1.5	1.2	200	55%	0.5

[0099] （電池の評価）

1．単電池の初回充電工程

上記のようにして作製した非水電解質二次電池（単電池）を充放電性能試験により評価した。この充放電性能試験は、２５℃に保持した恒温槽において２４時間保持し、初回充電を実施した。初回充電は、０．０５ＣＡの電流値で４．２Ｖまで定電流充電（ＣＣ）し、その後定電圧（ＣＶ）で、あわせて２５時間充電した。その後、４０℃に保持した恒温槽において９６時間保持した。その後、２５℃に保持した恒温槽において、１Ｃの電流レートで２．５Ｖまで放電を行い、その後に１０分間の休止時間を設けた。

[0100] ２．電池の評価

上記のようにして作製した非水電解質二次電池（単電池）を充放電性能試験により評価した。この充放電性能試験は、４５℃に保持した恒温槽において、電池温度を４５℃とした後、性能試験を行った。充電は１Ｃの電流レートで４．２Ｖまで定電流充電（ＣＣ）し、その後定電圧（ＣＶ）で、あわせて２．５時間充電した。その後、１０分間休止時間を設けた後、１Ｃの電流レートで２．５Ｖまで放電を行い、その後に１０分間の休止時間を設けた。これらを１サイクルとし、充放電試験を実施した。初回の放電容量に対して３００サイクル後および５００サイクル後に放電した割合を容量維持率とした。結果を表２に示す。

[0101]

[表2]

	300cyc後維持率	500cyc後維持率
実施例1	82%	75%
実施例2	82%	76%
実施例3	82%	74%
実施例4	82%	75%
実施例5	82%	73%
実施例6	80%	68%
実施例7	79%	68%
実施例8	78%	65%
実施例9	79%	68%
実施例10	82%	73%
比較例1	75%	63%
比較例2	74%	62%
比較例3	72%	60%

[0102] 上記結果より、実施例１～１０の電池は、比較例１～３の電池と比較して長期サイクル後の容量維持率が高いものであることがわかる。

[0103] 本出願は、２０１３年３月２６日に出願された日本特許出願番号２０１３－０６４９３４号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

[0104] １ 発電要素が封入された外装体、

２ 加圧部材、

３ 固定部材、

４ 電極タブ、

１０ リチウムイオン二次電池、

１１ 正極集電体、

１２ 負極集電体、

１３ 正極活物質層、

１５　負極活物質層、

１７　セパレータ、

１９　単電池層、

２１　発電要素、

２５　正極集電板、

２７　負極集電板、

２９　電池外装材。

請求の範囲

[請求項1] 正極集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極と、

負極集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極と、

セパレータと、を含む発電要素を有し、

前記負極活物質層の密度が１．３～１．６ｇ／ｃｍ^{3}であり、前記負極活物質層が水系バインダーを含み、負極活物質層の前記セパレータ側の表面の表面中心線平均粗さ（Ｒａ）が０．５～１．０μｍである、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記セパレータの透気度が２００秒／１００ｃｃ以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記セパレータの空孔率が４０～６５％である、請求項１または２に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記発電要素が外装体で密閉された構造であり、前記外装体はアルミニウムを含むラミネートフィルムである、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記発電要素に掛かる群圧が０．０７～０．７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}となるように外装体に圧力を付加させる加圧部材をさらに有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記発電要素が外装体で密閉された構造であり、外装体の内容積が発電要素の容積よりも大きい、請求項１～５のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項7] 前記負極活物質層が矩形状であり、前記矩形状の短辺の長さが１００ｍｍ以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

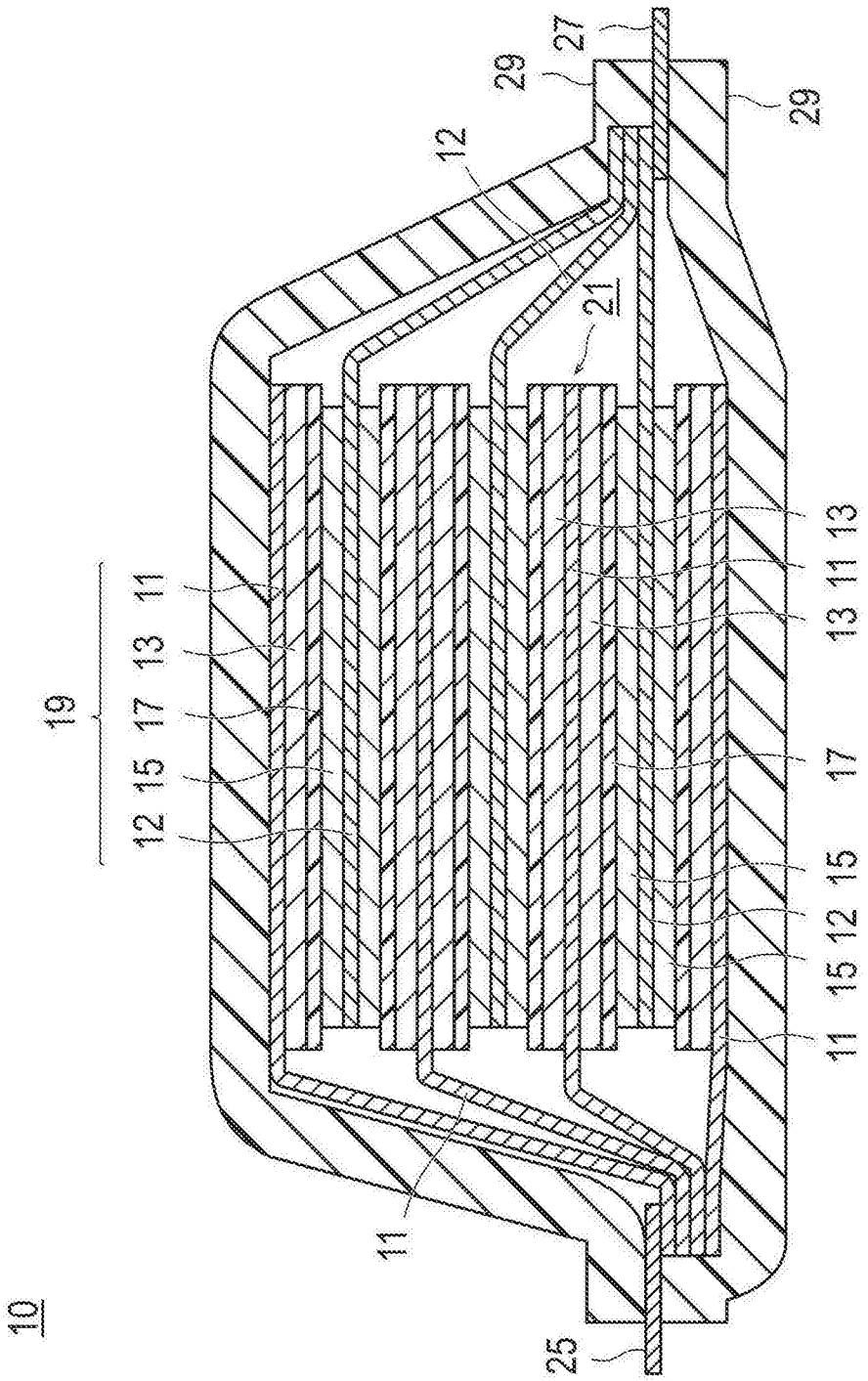
[請求項8] 定格容量に対する電池面積（電池外装体まで含めた電池の投影面積）の比の値が５ｃｍ^2／Ａｈ以上であり、かつ、定格容量が３Ａｈ以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記正極活物質層が矩形状であり、前記矩形状の正極活物質層の縦横比として定義される電極のアスペクト比が１～３である、請求項１～８のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

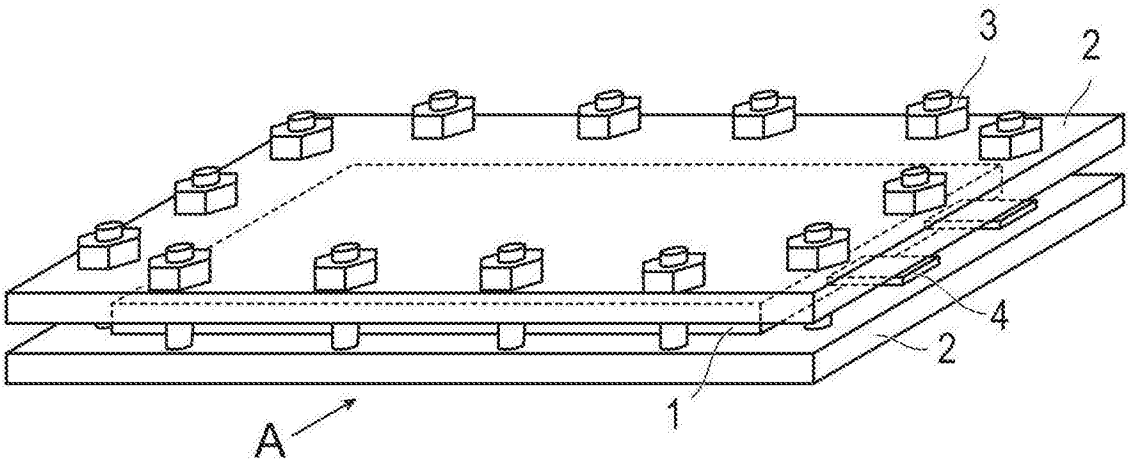
[請求項10] 前記水系バインダーは、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンゴム、およびメタクリル酸メチルゴムからなる群から選択される少なくとも１つのゴム系バインダーを含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項11] 前記水系バインダーは、スチレンーブタジエンゴムを含む、請求項１０に記載の非水電解質二次電池。

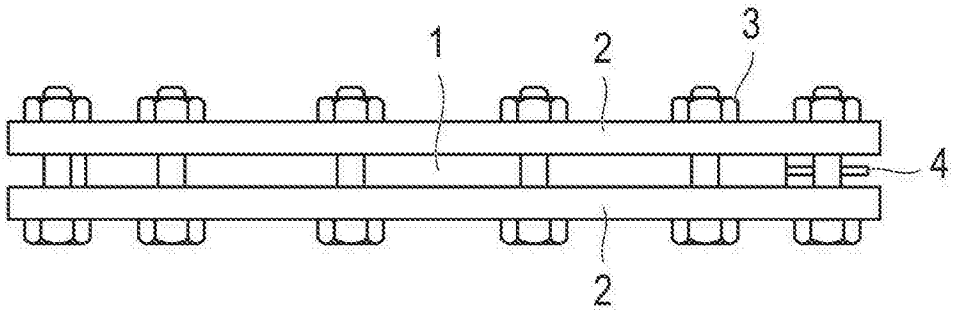
[図1]



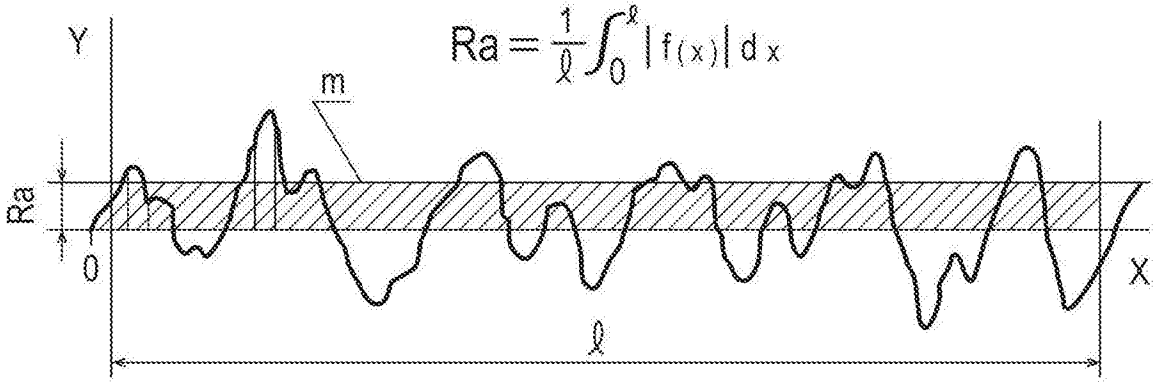
[図2A]



[図2B]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/13(2010.01)i, *H01M2/18*(2006.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/0565*(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, H01M2/18, H01M4/62, H01M10/0565

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2006/025377 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims 1, 6, 7; paragraphs [0009], [0039], [0050], [0099], [0103]; examples & JP 2011-238622 A & US 2009/0214954 A1 & US 2008/0199777 A1 & EP 1798790 A1 & EP 1801903 A1 & WO 2006/025376 A1 & KR 10-2007-0065875 A & KR 10-2007-0072512 A & CN 101053098 A & CN 101053099 A	1,6,9-11 1-11
Y	JP 2010-135265 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claim 5; paragraphs [0013], [0016], [0065], [0077] to [0079]; examples (Family: none)	1-11

☒ 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 26 June, 2014 (26.06.14)	Date of mailing of the international search report 08 July, 2014 (08.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058687

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 2008-066278 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 March 2008 (21.03.2008), claim 11; paragraphs [0041], [0049] to [0052]; examples & US 2009/0202915 A1 & WO 2008/001540 A1 & DE 112007001557 T & KR 10-2009-0016479 A & CN 101485014 A & TW 200814413 A	2
Y	JP 2002-164076 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 June 2002 (07.06.2002), paragraph [0009] & US 2004/0048151 A1 & EP 1339115 A1 & WO 2002/029913 A1 & DE 60143666 D & TW 522582 B & CN 1468453 A	5
Y	JP 2010-073420 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0092] to [0909] (Family: none)	7-9
Y	JP 2012-124146 A (Sony Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), claim 1; paragraph [0228] & US 2012/0121965 A1 & CN 102468471 A & KR 10-2012-0053460 A	8
Y	JP 2005-149891 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), paragraphs [0005] to [0008] (Family: none)	8
A	WO 2012/001840 A1 (Panasonic Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text; all drawings & JP 5073105 B & US 2012/0164530 A1 & CN 102484244 A & KR 10-2012-0048007 A	1-11
A	JP 2011-154936 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2006-073480 A (GS Yuasa Corp.), 16 March 2006 (16.03.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８６８７

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, H01M2/18(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0565(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, H01M2/18, H01M4/62, H01M10/0565

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	WO 2006/025377 A1（三菱化学株式会社）2006.03.09, 請求項１、６、７、[０００９]、[００３９]、[００５０]、[００９９]、[０１０３]、実施例 & JP 2011-238622 A & US 2009/0214954 A1 & US 2008/0199777 A1 & EP 1798790 A1 & EP 1801903 A1 & WO 2006/025376 A1 & KR 10-2007-0065875 A & KR 10-2007-0072512 A & CN 101053098 A & CN 101053099 A	1,6,9-11 １－１１

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０６．２０１４	０８．０７．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　９１５１
天野　斉

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
Y	JP 2010-135265 A (日産自動車株式会社) 2010.06.17, 請求項５、【００１３】、【００１６】、【００６５】、【００７７】－【００７９】、実施例（ファミリーなし）	１－１１
Y	JP 2008-066278 A (三井金属鉱業株式会社) 2008.03.21, 請求項１１、【００４１】、【００４９】－【００５２】、実施例 & US 2009/0202915 A1 & WO 2008/001540 A1 & DE 112007001557 T & KR 10-2009-0016479 A & CN 101485014 A & TW 200814413 A	２
Y	JP 2002-164076 A (松下電器産業株式会社) 2002.06.07, 【０００９】 & US 2004/0048151 A1 & EP 1339115 A1 & WO 2002/029913 A1 & DE 60143666 D & TW 522582 B & CN 1468453 A	５
Y	JP 2010-073420 A (日産自動車株式会社) 2010.04.02, 【００９２】－【０９０９】（ファミリーなし）	７－９
Y	JP 2012-124146 A (ソニー株式会社) 2012.06.28, 請求項１、【０２２８】 & US 2012/0121965 A1 & CN 102468471 A & KR 10-2012-0053460 A	８
Y	JP 2005-149891 A (日産自動車株式会社) 2005.06.09, 【０００５】－【０００８】（ファミリーなし）	８
A	WO 2012/001840 A1 (パナソニック株式会社) 2012.01.05, 全文、全図 & JP 5073105 B & US 2012/0164530 A1 & CN 102484244 A & KR 10-2012-0048007 A	１－１１
A	JP 2011-154936 A (日立マクセル株式会社) 2011.08.11, 全文、全図（ファミリーなし）	１－１１
A	JP 2006-073480 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2006.03.16, 全文、全図（ファミリーなし）	１－１１