

(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 1 月 3 日(03.01.2014)



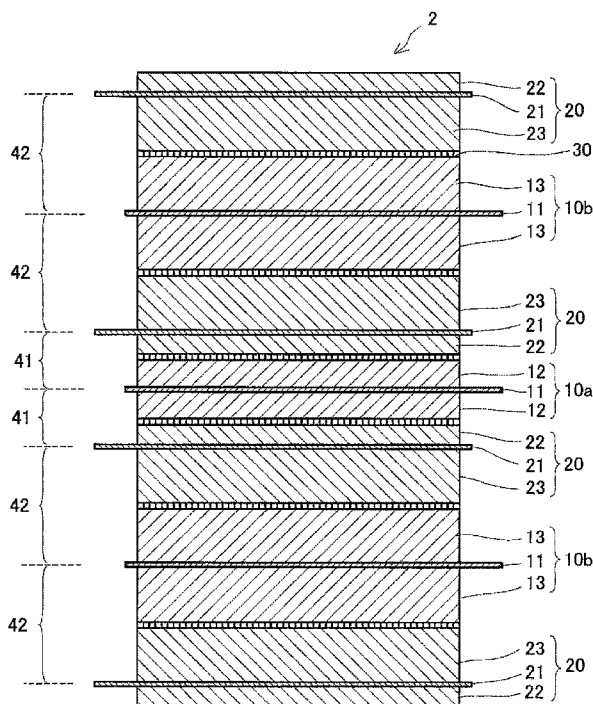
(10) 国際公開番号
WO 2014/002532 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/0587 (2010.01)
H01M 4/70 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056853
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 12 日(12.03.2013)
- (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 2012-143323 2012 年 6 月 26 日(26.06.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱自動車工業株式会社(MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1088410 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田川 嘉夫(TAGAWA, Yoshio); 〒1088410 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 三菱自動車工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: A secondary cell in which are stacked pluralities of: positive electrodes (10a, 10b) equipped with an electrolytic solution and an electrode member (2) immersed for use in the electrolytic solution, the electrode member (2) having positive electrode active material layers (12, 13) formed on the surface of a positive electrode current collector foil (11); negative electrodes (20) having negative electrode active material layers (22, 23) formed on the surface of a negative electrode current collector foil (21); and separators (30) disposed between the positive electrodes (10a, 10b) and the negative electrodes (20). Each of the positive electrode active material layers (12, 13) and the negative electrode active material layers (22, 23) that face each other across a separator (30) constitute an electrode pair (41, 42). The electrode pairs (41, 42) comprise first electrode pairs (41) made from a first active material layer provided with a first property, which is relatively high-output and low-capacity, and second electrode pairs (42) made from a second active material layer provided with a second property, which is relatively low-output and high-capacity.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/002532 A1



- 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

二次電池は、電解液と、該電解液に浸漬されて用いられる電極部材 2 とを具備し、電極部材 2 は、正極集電箔 1 1 の表面に形成された正極活物質層 1 2、1 3 を有する正極 1 0 a、1 0 b と、負極集電箔 2 1 の表面に形成された負極活物質層 2 2、2 3 を有する負極 2 0 と、正極 1 0 a、1 0 b と負極 2 0 との間に配置されたセパレータ 3 0 とが複数積層されて、セパレータ 3 0 を介して相対向する正極活物質層 1 2、1 3 と負極活物質層 2 2、2 3 とで電極対 4 1、4 2 を構成し、電極対 4 1、4 2 は、相対的に高出力且つ低容量の第 1 の特性を具備する第 1 の活物質層からなる第 1 の電極対 4 1 と、相対的に低出力且つ高容量の第 2 の特性を具備する第 2 の活物質層からなる第 2 の電極対 4 2 とを備える。

明 細 書

発明の名称： 二次電池

技術分野

[0001] 本発明は二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車等の電動車両に搭載されているモーター駆動用のバッテリーとして、リチウムイオン二次電池等の二次電池が用いられている。電動車両に搭載される二次電池には、車両を登坂、加速及び低温駆動させるための大電流出力に応える優れた出力特性や、急速充電や回生時の大電流入力に応える優れた入力特性に加え、長時間駆動可能な高いエネルギー容量特性が求められる。

[0003] このような二次電池の入出力特性やエネルギー容量特性を向上させるために、正極板と負極板の抵抗比が所定範囲になるように電極材料を調整した二次電池や、スパイラル状に巻回した電極の曲率に基づき電極材料の塗布量を調整した二次電池が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-187186号公報

特許文献2：特開平9-180704号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、二次電池の入出力特性とエネルギー容量特性とは相反する関係にあるため、上述したような二次電池であっても、瞬時に大電流を出し入れできる優れた入出力特性や、長時間駆動可能な高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができないという問題がある。

[0006] そこで、本発明はこのような事情に鑑み、優れた入出力特性及び高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決する本発明の態様は、電解液と、該電解液に浸漬されて用いられる電極部材とを具備する二次電池であって、前記電極部材は、正極集電箔の表面に形成された正極活物質層を有する正極と、負極集電箔の表面に形成された負極活物質層を有する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとが積層されて、前記セパレータを介して相対向する前記正極活物質層と前記負極活物質層とで電極対を構成し、前記電極対は、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の活物質層からなる第1の電極対と、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の活物質層からなる第2の電極対とを備えることを特徴とする二次電池にある。
- [0008] かかる本発明によれば、1つの電極部材内に、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の電極対と、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の電極対とを具備するので、これを電極として用いることにより、全体として、優れた入出力特性と高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。
- [0009] ここで、前記第1の電極対の前記第1の活物質層と、前記第2の電極対の前記第2の活物質層とは、層の厚さ、塗工量及び層を形成する活物質の種類と少なくともいずれかが異なることにより、前記第1の特性及び前記第2の特性に対応することが好ましい。
- [0010] これによれば、活物質層の厚さの違い、塗工量の違い又は活物質の種類の違いにより、前記第1の特性と前記第2の特性とを発現することができる。このため、1つの電極部材内に、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の電極対と、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の電極対とを具備するので、これを電極として用いることにより、全体として、優れた入出力特性と高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。
- [0011] ここで、前記正極及び前記負極は、それぞれ集電箔の両面に活物質層を具備し、前記正極及び負極の少なくとも一方は、前記集電箔の一方の面に前記

第 1 の特性に対応する前記第 1 の活物質層を具備すると共に他方の面に前記第 2 の特性に対応する前記第 2 の活物質層を具備することが好ましい。

[0012] これによれば、正極及び負極の少なくとも一方の集電箔の両面に入出力特性及び容量特性の異なる活物質層がそれぞれ形成されるので、1つの電極部材内には、入出力特性及び容量特性の異なる活物質層がそれぞれ複数設けられる。このため、全体として、優れた入出力特性と高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。

[0013] ここで、前記正極及び前記負極の集電箔には複数の孔が形成されていることが好ましい。

[0014] これによれば、集電箔に孔を設けることで、充電及び放電後における活物質層の電位が異なる状態となった際に、リチウムイオンが集電箔の孔を介しても活物質層中を移動できるので、電位の緩和が促進される。

[0015] また、前記第 1 の電極対と前記第 2 の電極対とが複数積層され又は巻回されて構成されていることが好ましい。

[0016] これによれば、電極対を複数積層して又は巻回することにより、活物質層のそれぞれの表面積を大きくすることができるので、二次電池の入出力特性及びエネルギー容量特性をさらに高めることができる。

発明の効果

[0017] 本発明の二次電池によれば、優れた入出力特性及び高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施形態 1 に係る二次電池の斜視図である。

[図2]図 1 の二次電池の X-X' 線断面模式図である。

[図3]実施形態 1 に係る二次電池用電極部材の一部拡大断面模式図である。

[図4]実施形態 1 に係る二次電池の第 1 の特性と第 2 の特性を示す各電極対の出力時間と電流値との関係図である。

[図5]実施形態 1 に係る二次電池の充電状態を示す図である。

[図6]実施形態 2 に係る集電箔の斜視図である。

[図7]実施形態3に係る二次電池用電極部材の一部拡大断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

[0020] (実施形態1)

本実施形態に係る二次電池は、ラミネート型リチウムイオン二次電池であり、例えば、電気自動車である電動車両の底部（フロア下）に搭載され、電動車両の走行用モーター等に電力を供給するものである。

[0021] 本発明の実施形態1に係る二次電池及びそれに用いられる電極部材について、図1～図3を用いて説明する。図1は、本実施形態に係るラミネート型リチウムイオン二次電池の斜視図であり、図2は、図1のX-X'線断面模式図であり、図3は、図2に示す二次電池の電極部材の一部拡大断面模式図である。

[0022] 図1及び図2に示すように、ラミネート型リチウムイオン二次電池1は、電極部材2が収納された矩形平板状のラミネート外装体3と、該ラミネート外装体3の長手方向両側の短辺側から突出して設けられ、電極部材2から電力を取り出す正極端子4と負極端子5とから構成される。電極部材2は、複数の正極10と、複数の負極20とがセパレータ30を介して積層されたものであり、複数の正極10は正極端子4に、複数の負極20は、負極端子5に電氣的に接続されている。また、電極部材2は、ラミネート外装体3内で電解液6に浸漬されている。

[0023] 図3に示すように、電極部材2の正極10は、正極集電箔11の両面にそれぞれ正極活物質層が形成されたものであり、相対的に薄い第1の正極活物質層12が両面に形成された正極10aと、相対的に厚い第2の正極活物質層13が両面に形成された正極10bとを具備する。一方、負極20は、負極集電箔21の一方面に相対的に薄い第1の負極活物質層22が形成され、他方面には相対的に厚い第2の負極活物質層23が形成されたものである。これら正極10a、10bと負極20とは、間にセパレータ30を挟んで交互に積層され、正極10aの第1の正極活物質層12と負極20の第1の負

極活物質層 2 2 とがセパレータ 3 0 を介して対向し、また、正極 1 0 b の第 2 の正極活物質層 1 3 と負極 2 0 の第 2 の負極活物質層 2 3 とがセパレータ 3 0 を介して対向するようになっている。そして、セパレータ 3 0 を介して第 1 の正極活物質層 1 2 と第 1 の負極活物質層 2 2 とが対向した部分が第 1 の電極対 4 1 となり、セパレータ 3 0 を介して第 2 の正極活物質層 1 3 と第 2 の負極活物質層 2 3 とが対向した部分が第 2 の電極対 4 2 となり、本実施形態では、2 つの第 1 の電極対 4 1 と 2 つの第 2 の電極対 4 2 とが交互に積層された構成となっている。

[0024] ここで、セパレータ 3 0 を介して第 1 の正極活物質層 1 2 と第 1 の負極活物質層 2 2 とが対向した第 1 の電極対 4 1 は、相対的に高出力且つ低容量の第 1 の特性を具備するものであり、セパレータ 3 0 を介して第 2 の正極活物質層 1 3 と第 2 の負極活物質層 2 3 とが対向した第 2 の電極対 4 2 は相対的に低出力且つ高容量の第 2 の特性を具備するものとなる。

[0025] 本実施形態では、相対的に厚さの異なる活物質層、すなわち、相対的に薄い第 1 の正極活物質層 1 2 と第 1 の負極活物質層 2 2 とからなる第 1 の電極対 4 1 と、相対的に厚い第 2 の正極活物質層 1 3 と第 2 の負極活物質層 2 3 とからなる第 2 の電極対 4 2 とを具備する電極部材 2 とすることにより、相反する 2 つの電池特性を具備する二次電池としている。

[0026] ここで、相対的に高出力且つ低容量の第 1 の特性とは、この場合、第 2 の特性と比較して入出力特性が高く且つエネルギー容量特性が低いという意味であり、相対的に低出力且つ高容量の第 2 の特性とは、第 1 の特性と比較して入出力特性が低く且つエネルギー容量特性が高いという意味である。

[0027] このような第 1 の特性と第 2 の特性を図 4 を参照しながら説明する。図 4 は、二次電池の出力する時間と出力する電流値との関係を示すものである。

[0028] 図 4 に示すように、第 1 の電極対 4 1 の部分では、第 1 の正極活物質層 1 2 及び第 1 の負極活物質層 2 2 が薄い分、活物質層の内部抵抗が小さくなるため、大電流の入出力が可能だが、全体の活物質量が少ないので持続時間（容量）は小さくなる。一方、厚い第 2 の正極活物質層 1 3 及び第 2 の負極活

物質層 2 3 を有する第 2 の電極対 4 2 の部分は、活物質層が厚いので第 1 の電極対 4 1 と比較して内部抵抗が大きくなり、第 1 の電極対 4 1 ほど大電流は流せないが、活物質層が厚い分、エネルギー容量は高いため、より大きな容量を得ることができる。本実施形態では、前者を第 1 の特性、後者を第 2 の特性としている。

[0029] ここで、相対的に薄い第 1 の正極活物質層 1 2 と相対的に薄い第 1 の負極活物質層 2 2 とからなる第 1 の電極対 4 1 についてさらに説明する。リチウムイオン二次電池の充電や放電は、正極と負極間をリチウムイオンが移動（拡散）することで進行するため、リチウムイオンの移動する距離が短い、即ち、活物質層の厚さが薄い方が内部抵抗を下げることができ、入出力特性が向上するが、一方、容量は低下する。すなわち、第 1 の正極活物質層 1 2 と第 1 の負極活物質層 2 2 とからなる第 1 の電極対 4 1 は、大電流の入出力に対して応答性が速く、迅速に電位変化する優れた入出力特性を有するが、低容量であり、高出力且つ低容量の第 1 の特性を具備することになる。

[0030] 一方、相対的に厚い第 2 の正極活物質層 1 3 と第 2 の負極活物質層 2 3 とからなる第 2 の電極対 4 2 について説明する。リチウムイオン二次電池のエネルギー容量を向上させるためには、活物質層のエネルギー密度を高くすることが必要であり、このためには、例えば、活物質層の厚さを厚くすればよいが、逆にリチウムイオンの移動距離が大きくなるので、入出力特性については不利となる。このため、第 2 の正極活物質層 1 3 と第 2 の負極活物質層 2 3 とからなる第 2 の電極対 4 2 は、長時間駆動可能な高いエネルギー容量特性を有するが、低入出力特性となり、低出力且つ高容量の第 2 の特性を具備することになる。

[0031] このような第 1 の特性及び第 2 の特性の両方を具備する二次電池とするためには、例えば、厚さの異なる第 1 の負極活物質層 2 2 と第 2 の負極活物質層 2 3 とを具備するようにすればよく、本実施形態では、負極集電箔 2 1 の両面に相対的に薄い第 1 の負極活物質層 2 2 と相対的に厚い第 2 の負極活物質層 2 3 とを設け、第 1 の特性及び第 2 の特性の両方を兼ね備えるようにし

ている。本実施形態では、第1の負極活物質層22の厚さが1～10 μ mの場合、第2の負極活物質層23の厚さは10～100 μ mが好ましく、第1の負極活物質層22の厚さが10～50 μ mの場合、第2の負極活物質層23の厚さが50～200 μ mであるのが好ましい。

[0032] また、相対的に薄い第1の負極活物質層22及び相対的に厚い第2の負極活物質層23には、それぞれに対応するリチウム移動量を具備する正極活物質層が必要であり、それぞれ第1の正極活物質層12及び第2の正極活物質層13を対応させて、第1の電極対41及び第2の電極対42を構成するようにしている。すなわち、第1の正極活物質層12と第1の負極活物質層22との間、また、第2の正極活物質層13と第2の負極活物質層23との間で、充電時及び放電時におけるリチウムイオンの一方の活物質層から他方の活物質層への移動を対等にし、電位変化を安定させ、二次電池の制御を容易にし、二次電池の信頼性を高めている。

[0033] なお、本実施形態では、正極10として、正極集電箔11の両面に相対的に薄い第1の正極活物質層12を有する正極10aと、正極集電箔11の両面に相対的に厚い第2の正極活物質層13を有する正極10bとを用いることで、第1の負極活物質層22及び第2の負極活物質層23に対応するようにしている。これは、表裏で異なる厚さの正極を形成するよりも、表裏で同じ厚さの正極を形成する方が容易であることに鑑みて、厚さの異なる二種類の正極10a、10bを用いている。勿論、正極集電箔11の一方面に薄い第1の正極活物質層12、他方面に厚い第2の正極活物質層13を設けた正極を用いてもよいことは言うまでもない。

[0034] 以上説明したように、本実施形態に係る電極部材2は、1つの電極部材2内に異なる厚さの活物質層を形成することにより、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の電極対41と、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の電極対42とがそれぞれ複数形成される。これを電極として用いることにより、全体として優れた入出力特性及び高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。

- [0035] ここで、第1の正極活物質層12及び第2の正極活物質層13を形成する正極活物質としては、例えば層状構造型の金属酸化物、スピネル型の金属酸化物及び金属化合物、リン酸塩型の金属酸化物などが挙げられる。層状構造型の金属酸化物としては、リチウムニッケル系複合酸化物、リチウムコバルト系複合酸化物、三元系複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) が挙げられる。リチウムニッケル系複合酸化物としては、好ましくはニッケル酸リチウム (LiNiO_2) が挙げられる。リチウムコバルト系複合酸化物としては、好ましくはコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が挙げられる。スピネル型の金属酸化物としては、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のリチウムマンガン系複合酸化物が挙げられる。リン酸塩型の金属酸化物としては、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4) 等が挙げられる。本実施形態では、正極の活物質として $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いているが、本発明に適用可能な正極活物質はこれに限定されず、また例示した正極活物質に限定されるものでもなく、正極における電池反応を生じるものであれば他にも用いることができる。
- [0036] また、第1の負極活物質層22及び第2の負極活物質層23を形成する負極活物質としては、通常用いられる活物質、例えば黒鉛、ソフトカーボン又はハードカーボン等の非晶質炭素材料を挙げることができる。また、黒鉛は人造黒鉛であっても天然黒鉛であっても良い。また、金属リチウム、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物等を挙げることができる。金属酸化物としては、例えばスズ酸化物やケイ素酸化物などが挙げられる。本実施形態では、負極の活物質としては黒鉛を用いているが、本発明に適用可能な負極活物質はこれに限定されず、また例示した負極活物質に限定されるものでもなく、負極における電池反応を生じるものであれば他にも用いることができる。
- [0037] なお、正極活物質層及び負極活物質層を形成する場合、正極活物質又は負極活物質に、それぞれさらにバインダーが含有されていてもよく、例えばポリフッ化ビニリデンを用いることができる。なお、正極又は負極活物質層にはアセチレンブラック等の導電性向上剤が含まれていてもよい。

[0038] また、電解液 6 は、通常用いられる溶媒、例えば環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートと、また、鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートとの混合溶液に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 リットル当たり 1 モル濃度程度溶解した有機電解液が挙げられる。

[0039] 次に、図 5 (a) ~ (c) に、本実施形態の二次電池の充電状態（以下「SOC」と言う。）を示す図を示す。なお、図 5 中の A は、相対的に薄い活物質層により構成された第 1 の電極対 4 1 の充電状態に対応し、図 5 中の B は、相対的に厚い活物質層により構成された第 2 の電極対 4 2 の充電状態に対応する。

[0040] 図 5 (a) は、充電が開始された時の電圧を示す図である。充電が開始された時は、相対的に薄い第 1 の負極活物質層 2 2 を具備する第 1 の電極対 4 1 (A) の方が内部抵抗が小さいため、電圧は急速に上昇し、これに伴い充電も急速に進行する。一方、相対的に厚い第 2 の負極活物質層 2 3 を具備する第 2 の電極対 4 2 (B) は、第 1 の電極対 4 1 と比べて内部抵抗が大きいいため、充電は緩やかに進行していく。すなわち、充電は、正極活物質層から脱離したリチウムイオンが電解液を通り、セパレータを介して負極活物質層に移動することにより進行する。このため、リチウムイオンの移動距離が短い、即ち、第 1 の負極活物質層 2 2 を具備する第 1 の電極対 4 1 の方が充電が速く進行し、第 2 の負極活物質層 2 3 を具備する第 2 の電極対 4 2 の方は遅く進行する。

[0041] 図 5 (b) は、充電が終了し、相対的に薄い第 1 の負極活物質層 2 2 を具備する第 1 の電極対 4 1 と相対的に厚い第 2 の負極活物質層 2 3 を具備する第 2 の電極対 4 2 の電位状態が緩和される時の電圧を示す図である。充電が終了した時は、第 1 の電極対 4 1 (A) の SOC が高く、第 2 の電極対 4 2 (B) の SOC は低い。これは、上記の充電速度の相違から、相対的に薄い第 1 の負極活物質層 2 2 では、容量が相対的に低いので充電量が許容範囲内で最大に満たされたからであり、相対的に厚い第 2 の負極活物質層 2 3 では

、容量が相対的に大きいので、同時間で充電量が許容範囲を下回っているからである。この充電量の差（電位差）を緩和するために、リチウムイオンは相対的に薄い第１の負極活物質層２２から相対的に厚い第２の負極活物質層２３へ電解液を介して移動し、平衡状態へと移行していく。

[0042] 図５（ｃ）は、緩和が終了した時の電圧を示す図である。緩和が終了すると、相対的に薄い第１の負極活物質層２２を具備する第１の電極対４１と相対的に厚い第２の負極活物質層２３を具備する第２の電極対４２の電圧は同一となる。

[0043] このように、相対的に薄い第１の負極活物質層２２を具備する第１の電極対４１では、充電、特に急速充電のような大電流入力に対する応答性が速いので、入力特性に優れるが、厚さが薄い分、充電量がすぐに満たされてしまい、エネルギー容量特性は低くなる。一方、相対的に厚い第２の負極活物質層２３を具備する第２の電極対４２では、充電に対する応答性は遅いが、厚い分、高いエネルギー容量を確保することができる。なお、図５では、相対的に薄い活物質層により構成された第１の電極対４１と相対的に厚い活物質層により構成された第２の電極対４２の充電に対する入力特性及びエネルギー容量特性について説明したが、放電に対しても同様の出力特性及びエネルギー容量特性であることは言うまでもない。

[0044] したがって、１つの電極部材２内に、異なる厚さの活物質層からなる第１の電極対４１と第２の電極対４２を設けることにより、入出力特性に優れた部分及び高いエネルギー容量特性を有する部分が共存することになる。これを電極として用いることにより、全体として優れた入出力特性及び高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。

[0045] なお、上述した実施形態では、集電箔の両面に活物質層を設けて正極又は負極を形成したが、集電箔の片面のみに活物質層を設けた正極及び負極を用いて上述した電極部材を構成することもできる。

[0046] （実施形態２）

本実施形態は、実施形態１の電極部材の変形例であり、図６に示すように

、全面に複数の貫通孔 50 を具備する正極集電箔 11 A 及び負極集電箔 21 A を用いて、実施形態 1 と同様の活物質層を設けた正極及び負極とした以外は、実施形態 1 と同様なものである。

[0047] このような正極集電箔 11 A 及び負極集電箔 21 A を用いるのは、上述した図 5 (b) の電位状態の緩和を促進するためである。すなわち、電位状態の緩和の際に、例えば、リチウムイオンは相対的に薄い第 1 の負極活物質層 22 から相対的に厚い第 2 の負極活物質層 23 へ貫通孔 50 を介しても移動するようになり、平衡状態への移行が促進される。

[0048] なお、貫通孔 50 の形成位置は図示のものに限定されず、例えば、貫通孔 50 の形成密度を場所によって変更してもよく、例えば、各集電箔の短手方向の中央部が短手方向の端部よりも密となるようにしてもよい。また、貫通孔 50 の形状についても円形状に限定されず、例えば略矩形状であってもよい。

[0049] (実施形態 3)

本発明の実施形態 3 について、図 7 を用いて説明する。実施形態 3 は、電極部材の構成の変形例であり、実施形態 1 と同一部材には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0050] 実施形態 1 では、第 1 の特性を有する第 1 の電極対 41 と第 2 の特性を有する第 2 の電極対 42 とを設けるために、相対的に薄い第 1 の正極活物質層 12 及び第 1 の負極活物質層 22 と、相対的に厚い第 2 の正極活物質層 13 及び第 2 の負極活物質層 23 とを形成したが、本実施形態では、活性物質層を形成する正極活性物質の種類を異なるものとするにより、相対的に異なる第 1 の特性と第 2 の特性とを設けたものである。

[0051] 図 7 は、本実施形態に係る電極部材の一部拡大断面模式図である。同図に示すように、電極部材 2 A は、正極集電箔 11 の一方面に第 1 の正極活物質層 12 A を、他方面に第 2 の正極活物質層 13 A をそれぞれ形成した正極 10 A を具備する。ここで、第 1 の正極活物質層 12 A と、第 2 の正極活物質層 13 A とは、詳細は後述するが、異なる活物質を用いて形成されて、異な

る特性を具備するものである。

[0052] 具体的には、第1の正極活物質層12Aは、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を有する活物質の種類から構成され、第2の正極活物質層13Aは、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を有する活物質の種類から構成される。そのため、第1の正極活物質層12Aと第2の正極活物質層13Aの厚さはほぼ同等であるが、それぞれ異なる特性を具備するものである。勿論、活物質の種類と同時に厚さを変えて第1の正極活物質層12Aを薄くし、第2の正極活物質層13Aを厚くしてもよい。

[0053] 一方、正極10Aに対応する負極としては、第1の正極活物質層12Aに対向する位置には、負極集電箔21の両面に相対的に薄い第1の負極活物質層22を形成した負極20aを設け、第2の正極活物質層13Aに対向する位置には、負極集電箔21の両面に相対的に厚い第2の負極活物質層23を形成した負極20bを設けたものである。そして、第1の正極活物質層12Aと第1の負極活物質層22とで第1の特性を有する第1の電極対41Aを構成し、第2の正極活物質層13Aと第2の負極活物質層23とで第2の特性を有する第2の電極対42Aを構成している。

[0054] なお、第1の特性とは、実施形態1と同様に、相対的に高出力且つ低容量という意味であり、第2の特性とは、相対的に低出力且つ高容量という意味である。

[0055] このように、実施形態1では、第1の特性を具備する第1の電極対41と、第2の特性を具備する第2の電極対42との特性の差を、各電極対を構成する活物質層の厚さを異なるものとするにより設けたが、本実施形態では、活物質層の厚さではなく、正極活物質の種類を異なるものとし、正極活物質層と対向する負極活物質層の厚さを正極活物質の特性に対応させることで、第1と第2の特性の差を設けた。

[0056] 例えば、高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の電極対41Aについては、電子伝導性の高い活物質を適用する。すなわち、リチウムイオン二次電池の入出力特性を向上させるためには、例えば、活物質層の内部抵抗

を下げればよいが、電子伝導性が高ければ、充電時及び放電時における活物質の表面及び活物質間での電子の伝導が迅速に進行し、活物質層の内部抵抗を下げることができる。そして、このような活性層は高い入出力特性を維持することができる。

[0057] 一方、低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の電極対42Aについては、高いエネルギー容量を備えた活物質を適用する。リチウムイオン二次電池のエネルギー容量を向上させるためには、活物質自体のエネルギー密度（容量）を高くすることが必要だからである。

[0058] ここで、高出力且つ低容量の第1の特性を有する正極活物質と、低出力且つ高容量の第2の特性を有する正極活物質について説明する。

[0059] 高出力特性を有するか否かは、各種活物質の種類及びその粒子径や添加される導電助剤量により判断できる。

[0060] 一方、高容量特性を有するか否かは、例えば、活物質の理論容量に基づき判断することができる。LiCoO₂の理論容量は274mAh/g、LiNiO₂の理論容量は274mAh/g、LiMn₂O₄の理論容量は148mAh/g、LiFePO₄の理論容量は170mAh/gである。よって、ここではLiCoO₂及びLiNiO₂は、LiMn₂O₄及びLiFePO₄と比較して相対的に高容量の特性を有するものと判断でき、LiFePO₄は、LiMn₂O₄と比較して相対的に高容量の特性を有するものと判断できる。

[0061] このように、活物質の種類及びその粒子径や添加される導電助剤量や、理論容量、好ましくは実容量の値を相対的に比較することにより、高出力且つ低容量の第1の特性を有する活物質と低出力且つ高容量の第2の特性を有する活物質との組み合わせを選択することができ、本実施形態では、第1の正極活物質層12Aを形成する正極活物質としては、相対的に高出力低容量のLiMn₂O₄を用い、第2の正極活物質層13Aを形成する正極活物質としては、相対的に低出力で高容量のLiFePO₄を用いた。

[0062] 勿論、活物質層の入出力特性や実容量の値は、活物質の粒子サイズを変えたり、導電材料を添加したり、表面処理を施したり、結晶構造やバルク改質

等を行うことにより変動する値であるため、これらを同時に変更することにより、第1の正極活物質層12Aと第2の正極活物質層13Aとの入出力特性及び容量特性を変更するようにしてもよい。

[0063] また、このような活物質の改質により、極めて優れた高出力且つ低容量の第1の特性を有する活物質と、これと相反する低出力且つ極めて優れた高容量の第2の特性を有する活物質を形成することは可能であり、これらを組み合わせた電極部材を用いれば、さらに優れた入出力特性及び高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。

[0064] なお、第1及び第2の負極活物質層22, 23を形成する負極活物質としては、実施形態1に例示した活物質から適宜選択して、厚さを変更して設ければよいが、上述した正極活物質と同様に、活物質の特性を検討して第1の特性に対応する負極活物質と第2の特性に対応する負極活物質とを異なるようにしてもよく、活物質の種類と同時に厚さを変更するようにしてもよい。

[0065] 以上のように、本実施形態に係る電極部材2Aも、実施形態1と同様に、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の電極対41Aと、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の電極対42Aを具備するので、これを電極として用いることにより、全体として優れた入出力特性及び高いエネルギー容量特性を同時に兼ね備えた二次電池を実現することができる。

[0066] (他の実施形態)

上述した実施形態では、正極及び負極が厚さ方向に積層された積層型の電極を例示したが、長尺の正極及び負極を巻回した巻回型の電極としてもよい。例えば、実施形態1の例では、図3に示すような、正極を構成する3層及び負極を構成する4層の計7層の積層体を巻回すれば、巻回型の電極部材とすることができる。

[0067] また、上述した実施形態では、リチウムイオン二次電池用電極部材を例示したが、特にこれに限定されず、例えば、電解質にゲル状のポリマーを利用したリチウムポリマー二次電池にも適用することができる。また、携帯電話

やノート型パソコン等の小型ポータブル電子機器に搭載されるニッケルカドミニウム電池やニッケル水素電池等のアルカリ二次電池にも適用することができる。

[0068] また、本実施形態に係る二次電池の容器、形状は、ラミネート型又は缶型であるが、これに限定されない。例えばコイン型、円筒型、ボタン型、シート型、角型等であってもよい。また、これらの二次電池は、複数個を直列に接続したものでもよいし、並列に接続したものでもよい。

符号の説明

- [0069]
- 1 ラミネート型リチウムイオン二次電池
 - 2 電極部材
 - 3 ラミネート外装体
 - 4 正極端子
 - 5 負極端子
 - 6 電解液
 - 10 正極
 - 11 正極集電箔
 - 12 第1の正極活物質層
 - 13 第2の正極活物質層
 - 20 負極
 - 21 負極集電箔
 - 22 第1の負極活物質層
 - 23 第2の負極活物質層
 - 30 セパレータ
 - 41 第1の電極対
 - 42 第2の電極対
 - 50 貫通孔

請求の範囲

- [請求項1] 電解液と、該電解液に浸漬されて用いられる電極部材とを具備する二次電池であって、
- 前記電極部材は、正極集電箔の表面に形成された正極活物質層を有する正極と、負極集電箔の表面に形成された負極活物質層を有する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとが積層されて、前記セパレータを介して相対向する前記正極活物質層と前記負極活物質層とで電極対を構成し、
- 前記電極対は、相対的に高出力且つ低容量の第1の特性を具備する第1の活物質層からなる第1の電極対と、相対的に低出力且つ高容量の第2の特性を具備する第2の活物質層からなる第2の電極対とを備えることを特徴とする二次電池。
- [請求項2] 前記第1の電極対の前記第1の活物質層と、前記第2の電極対の前記第2の活物質層とは、層の厚さ、塗工量及び層を形成する活物質の種類少なくともいずれかが異なることにより、前記第1の特性及び前記第2の特性に対応することを特徴とする請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記正極及び前記負極は、それぞれ集電箔の両面に活物質層を具備し、前記正極及び負極の少なくとも一方は、前記集電箔の一方の面に前記第1の特性に対応する前記第1の活物質層を具備すると共に他方の面に前記第2の特性に対応する前記第2の活物質層を具備することを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記正極及び前記負極の集電箔には複数の孔が形成されていることを特徴とする請求項3に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記第1の電極対と前記第2の電極対とが複数積層され又は巻回されて構成されていることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の二次電池。

補正された請求の範囲
[2013年10月25日(25.10.2013) 国際事務局受理]

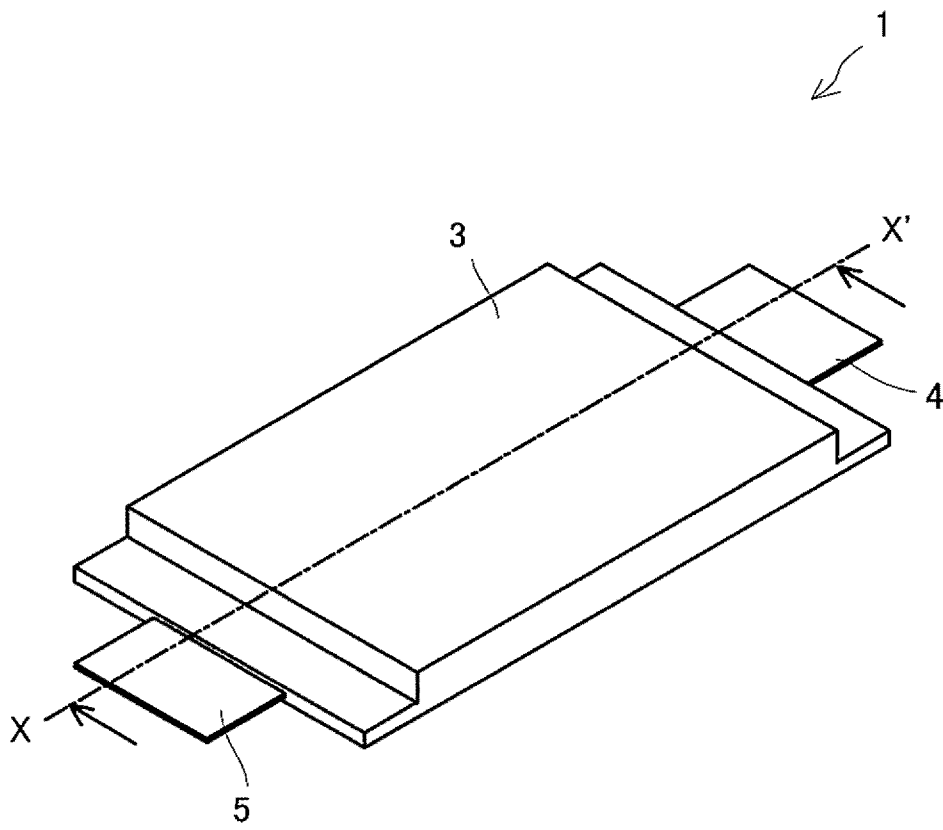
- [請求項 1] (補正後) 電解液と、該電解液に浸漬されて用いられる電極部材とを具備する二次電池であって、
前記電極部材は、正極集電箔の表面に形成された正極活物質層を有する正極と、負極集電箔の表面に形成された負極活物質層を有する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータとが積層されて、前記セパレータを介して相対向する前記正極活物質層と前記負極活物質層とで電極対を構成し、
前記電極対は、相対的に高出力且つ低容量の第 1 の特性を具備する第 1 の活物質層からなる第 1 の電極対と、相対的に低出力且つ高容量の第 2 の特性を具備する第 2 の活物質層からなる第 2 の電極対とを備え、
前記第 1 の電極対の前記第 1 の活物質層と、前記第 2 の電極対の前記第 2 の活物質層とは、層の厚さ及び塗工量の少なくともいずれかが異なることにより、前記第 1 の特性及び前記第 2 の特性に対応することを特徴とする二次電池。
- [請求項 2] (補正後) 前記第 1 の電極対の前記第 1 の活物質層と、前記第 2 の電極対の前記第 2 の活物質層とは、層を形成する活物質の種類が異なることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。
- [請求項 3] 前記正極及び前記負極は、それぞれ集電箔の両面に活物質層を具備し、前記正極及び負極の少なくとも一方は、前記集電箔の一方の面に前記第 1 の特性に対応する前記第 1 の活物質層を具備すると共に他方の面に前記第 2 の特性に対応する前記第 2 の活物質層を具備することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二次電池。
- [請求項 4] 前記正極及び前記負極の集電箔には複数の孔が形成されていることを特徴とする請求項 3 に記載の二次電池。
- [請求項 5] 前記第 1 の電極対と前記第 2 の電極対とが複数積層され又は巻回されて構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の二次電池。

条約第 19 条（1）に基づく説明書

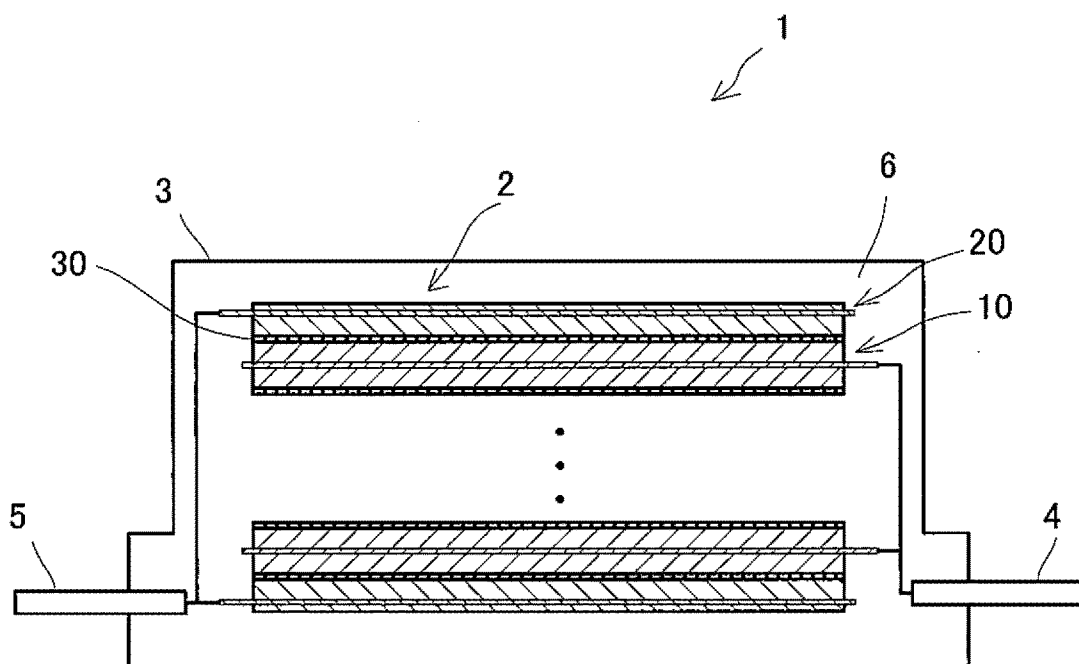
請求の範囲第 1 項は、旧第 2 項の一部の構成を付加することにより減縮したものである。

補正の根拠は、段落 0009、0025、0031～0034、0064、0065 などの記載に基づくものである。

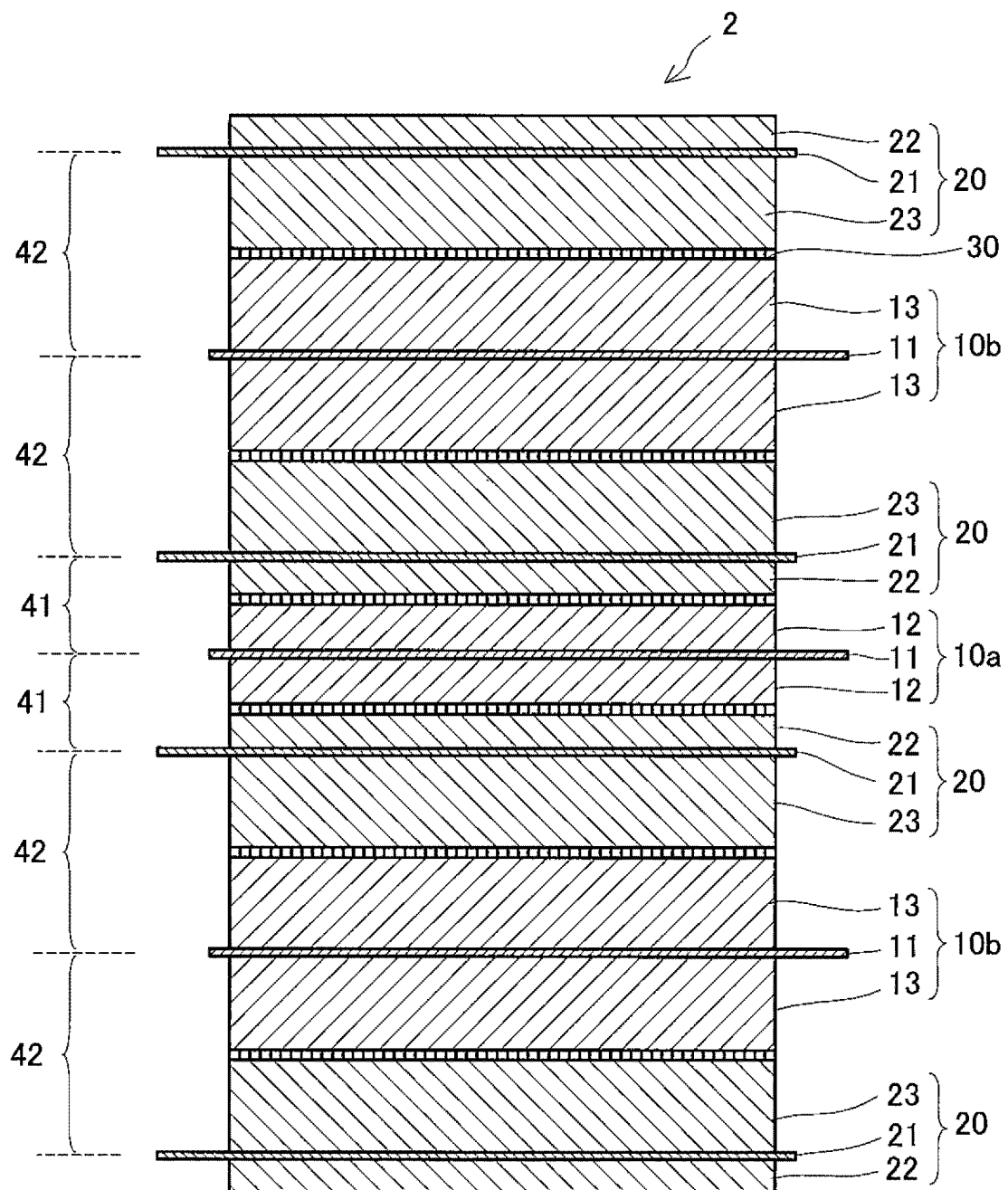
[図1]



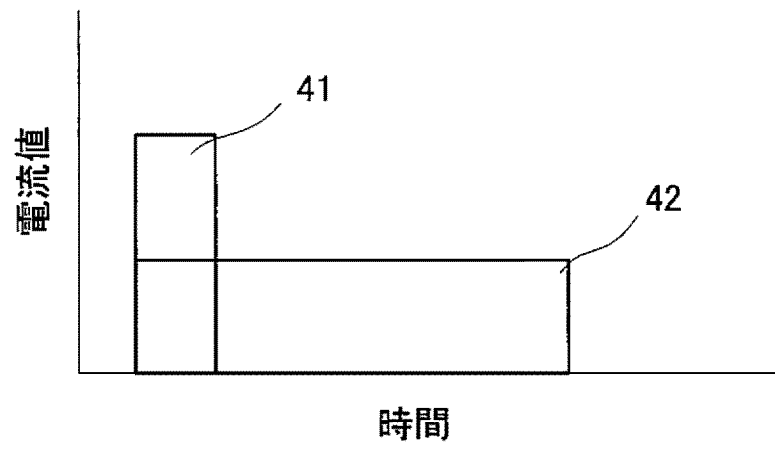
[図2]



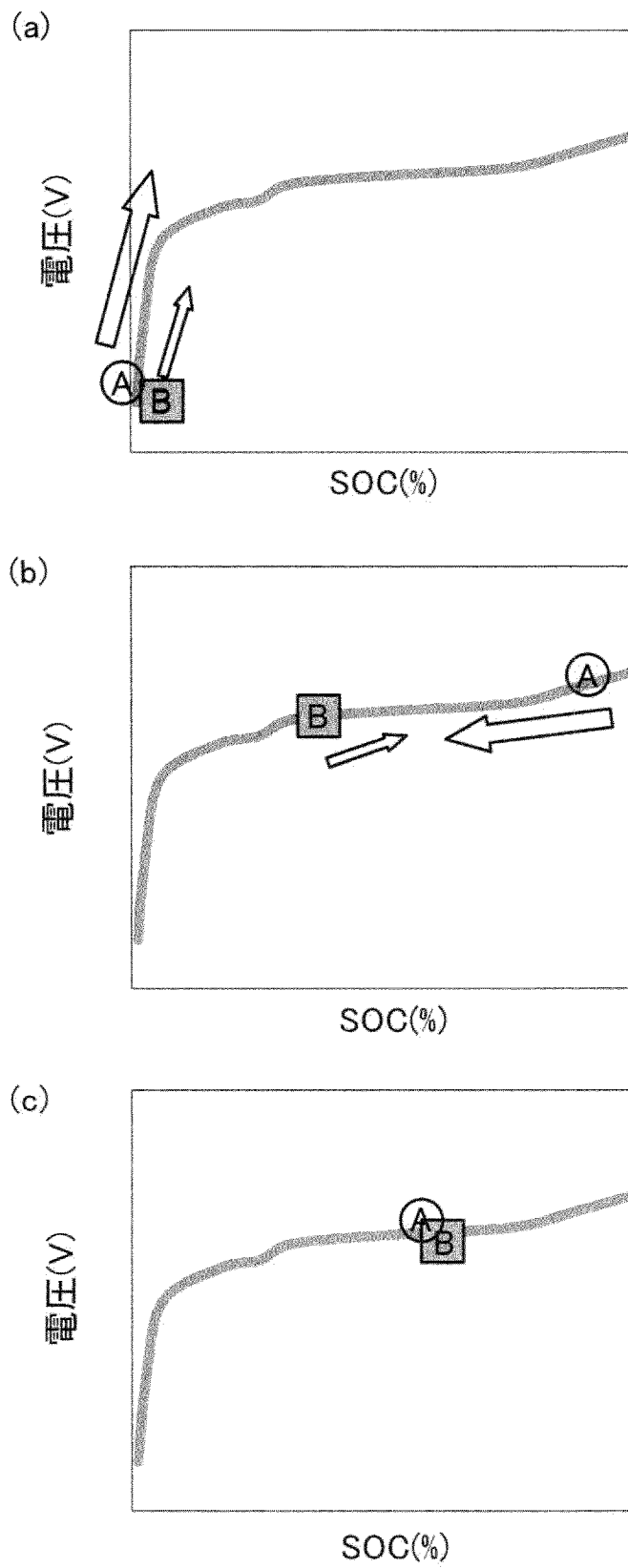
[図3]



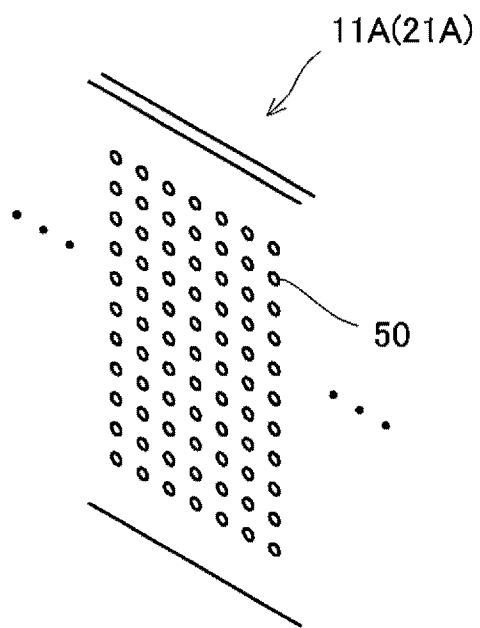
[図4]



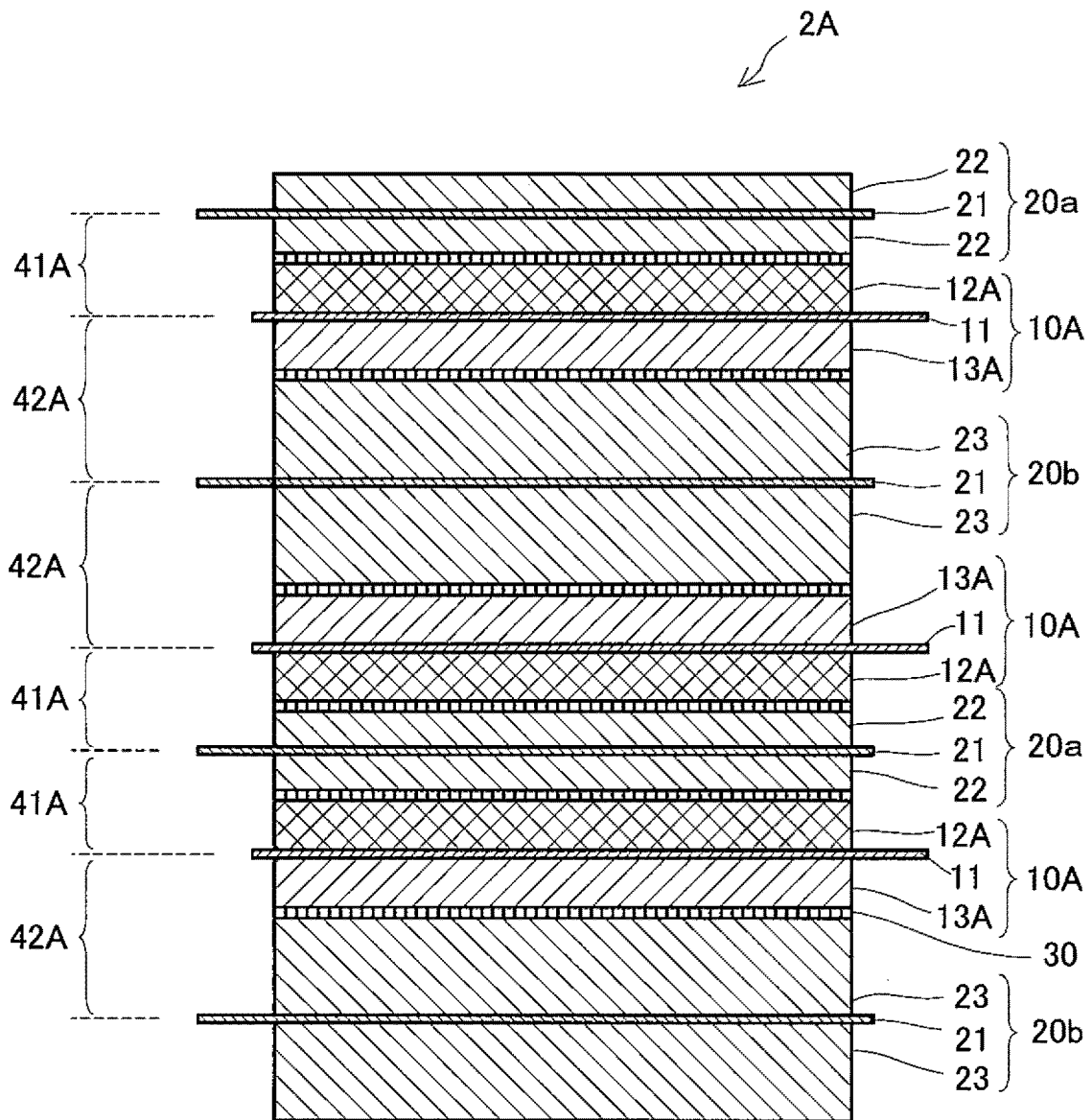
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/04(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/0585
(2010.01)n, H01M10/0587(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/04, H01M4/02, H01M4/70, H01M10/0585, H01M10/0587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2003/026054 A1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 27 March 2003 (27.03.2003), claims; description, page 2, line 15 to page 3, line 1; page 3, line 24 to page 5, line 7; page 7, line 16 to page 16, line 20; fig. 1 to 7 & JP 4948746 B & US 2004/0248003 A1 & EP 1437789 A2 & DE 60238499 D & CN 1555587 A & AT 490569 T	1-3, 5 4
A	JP 2006-252902 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
29 May, 2013 (29.05.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-9203 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2011/029130 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text & JP 2013-502698 A & JP 2011-71110 A & US 2012/0244429 A1 & US 2012/0263977 A1 & EP 2471129 A & EP 2472651 A1 & WO 2011/025058 A1 & AU 2010292966 A & CA 2772087 A & MX 2012002415 A & CN 102725883 A & KR 10-2012-0106718 A & CA 2772217 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/04(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/0585(2010.01)n,
H01M10/0587(2010.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/04, H01M4/02, H01M4/70, H01M10/0585, H01M10/0587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2003/026054 A1（川崎重工業株式会社）2003.03.27, 請求の範囲, 明細書第2頁第15行－第3頁第1行, 第3頁第24行－第5頁第 7行, 第7頁第16行－第16頁第20行, 第1－7図 & JP 4948746 B & US 2004/0248003 A1 & EP 1437789 A2 & DE 60238499 D & CN 1555587 A & AT 490569 T	1－3, 5 4
A	JP 2006-252902 A（川崎重工業株式会社）2006.09.21, 全文（ファ ミリーなし）	1－5

☒ 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

2 9 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮澤 尚之

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

4 X

4 7 6 1

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
A	JP 2011-9203 A (日産自動車株式会社) 2011.01.13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2011/029130 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 2011.03.17, 全文 & JP 2013-502698 A & JP 2011-71110 A & US 2012/0244429 A1 & US 2012/0263977 A1 & EP 2471129 A & EP 2472651 A1 & WO 2011/025058 A1 & AU 2010292966 A & CA 2772087 A & MX 2012002415 A & CN 102725883 A & KR 10-2012-0106718 A & CA 2772217 A	1 - 5