

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121734 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052122
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 26 日(26.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-016710 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015) JP
- (71) 出願人: NEC エナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 武田 幸三(TAKEDA, Kouzou); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 松宇 正明(MATSUU, Masaaki); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 高橋 浩雄(TAKAHASHI, Hiroo); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC

C エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 山本 剛正(YAMAMOTO, Yoshimasa); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 平井 政則(HIRAI, Masanori); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝 5 丁目 2 6 番 2 4 号 田町スクエア 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

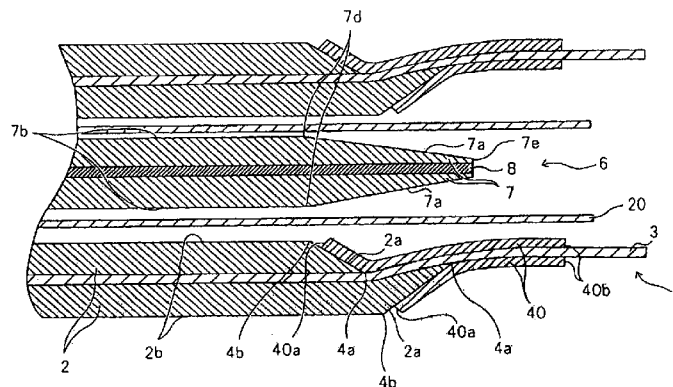
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池

[図2]



(57) Abstract: Provided is a secondary battery that prevents short-circuits between a positive electrode and negative electrode by means of an insulation member, suppresses deformation and enlargement of the volume of a battery element, and has high reliability and electrical characteristics. This secondary battery includes a battery element in which a positive electrode 1 and a negative electrode 6 are laminated alternately with a separator 20 therebetween. The positive electrode 1 and negative electrode 6 include current collectors 3, 8 and active materials 2, 7. Active material 2, 8 coated portions and uncoated portions are provided on each surface of the current collectors 3, 8, and the active materials 2, 7 have a thin portion having a small thickness. The charge capacity ratio A/C of the negative electrode 6 and positive electrode 1 facing each other at an outer edge portion that includes the thin portion is greater than the charge capacity ratio A/C of the negative electrode 6 and positive electrode 1 facing each other further toward the center than the outer edge portion.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/121734 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
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).

絶縁部材によって正極と負極との間の短絡を防止し、電池素子の体積の増大や変形を抑制して、電気的特性や信頼性の高い二次電池を提供する。二次電池が、正極 1 と負極 6 とがセパレータ 20 を介して交互に積層された電池素子を含む。正極 1 と負極 6 は集電体 3, 8 と活物質 2, 7 を含み、集電体 3, 8 の各面には活物質 2, 8 の塗布部と未塗布部とが設けられており、活物質 2, 7 は厚さが小さい薄肉部を有する。薄肉部を含む外縁部において互いに対向する負極 6 と正極 1 の充電容量比 A/C が、外縁部よりも中央側において互いに対向する負極 6 と正極 1 の充電容量比 A/C よりも大きい。

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極と負極とがセパレータを介して重なり合っている二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、携帯電話、デジタルカメラ、ラップトップコンピュータなどのポータブル機器の電源としてはもちろん、車両や家庭用の電源として広く普及してきており、なかでも、高エネルギー密度で軽量なりチウムイオン二次電池は、生活に欠かせないエネルギー蓄積デバイスになっている。

[0003] 二次電池は大別して捲回型と積層型に分類できる。捲回型二次電池の電池素子は、長尺の正極シートと負極シートとがセパレータによって隔離されつつ重ね合わされた状態で複数回巻き回された構造を有する。積層型二次電池の電池素子は、正極シートと負極シートとがセパレータによって隔離されながら交互に繰り返して積層された構造を有する。正極シートおよび負極シートは、集電体に、活物質（活物質に加えて結着剤や導電材などを含む合剤である場合も含む）のスラリーが塗布されて乾燥されることにより形成された塗布部（塗工部）と、電極端子を接続するために活物質が塗布されていない未塗布部（未塗工部）とを備えている。

[0004] 捲回型および積層型のいずれの二次電池においても、正極端子と負極端子の一端がそれぞれ正極シートの未塗布部と負極シートの未塗布部に電氣的に接続され、正極端子と負極端子の他端が外装容器（外装ケース）の外部に引き出されるように、電池素子が外装容器内に封入されている。外装容器内には電池素子とともに電解液も封入されている。二次電池は年々大容量化する傾向にあり、電極の厚さも大きくなってきている。これに伴って、仮に短絡が発生した場合の発熱がより大きくなり危険が増すため、電池の安全対策もますます重要になっている。

[0005] 特許文献1に記載されているようなリチウムイオン二次電池は、充放電に伴って、互いに対向する正極と負極との間でリチウムイオンの吸蔵および放出が行われる。そして、負極表面へのリチウム析出を防止するために、負極の充電容量Aと正極の充電容量Cの比を $A/C > 1$ に設定することが知られている。

[0006] また、特許文献2から、安全対策の例として、正極と負極との間の短絡を防止するために、塗布部と未塗布部の境界部分に絶縁部材を形成する技術が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平5-41251号公報

特許文献2：特開2012-164470号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前述したように、特許文献1に記載されているようなリチウムイオン二次電池において、電極全体にわたって充電容量比を規定することが知られている。そのような規定は、電極全体が均一な厚さで塗布されている場合には十分に効果的である。しかし、電極が厚いと、活物質を含むスラリーを乾燥させるための時間が長くなる。すなわち、電極の平均厚さが大きいと、スラリーを十分に乾燥させるために長時間が必要であるため、十分に乾燥する前にスラリーの塗布部の端部でスラリーが流れ拡がって厚さが不均一になる可能性がある。黒鉛系の材料からなる負極を採用する場合には、負極の目付け量が 9 mg/cm^2 未満であると、負極活物質を含むスラリーを塗布した直後に、スラリーが所望の形状を保ったまま乾燥させることができる。その結果、塗布部の始端部から末端部まで所望の目付け量で均一な厚さの負極を形成することができる。しかし、負極の目付け量が 9 mg/cm^2 以上である場合には、塗布されたスラリーが乾燥するまでに時間がかかるため、十分に乾燥す

るまで所望の形状を保つことができずに流れ拡がってしまう。特に、目付け量が 18 mg/cm^2 を越えると、塗布部の始端部におけるスラリーの流れ拡がりが顕著になり、塗布部の始端部が末端部よりも薄くなってしまふ。これは、負極活物質を含むスラリーの粘度特性によるものである。

[0009] このように厚さが不均一な負極を用いて電池を作製した場合、目付け量が少ないスラリーの塗布部の始端部は、対向する正極よりも薄いため、電池を充電した際のリチウムのすべてを受け入れることができない。その結果、目付け量が少ない負極のスラリーの始端部の表面に、リチウムが析出してしまふ。リチウムが負極表面上に析出した電池は、充放電のサイクルを繰り返すごとに析出したリチウムが樹枝状に成長して、セパレータを突き破って正極と負極とをショートさせる危険性があるため、電池の安全性が損なわれるという問題点がある。

[0010] また、特許文献2に開示された技術では、図19に示すように、正極1の集電体3上に、活物質2が塗布された塗布部と活物質2が塗布されていない未塗布部との境界部分4aを覆う絶縁部材40が形成されている。積層型二次電池においては、平面的に見て同じ位置で絶縁部材40が繰り返し積層される。このため、絶縁部材40の配置される位置において電池素子の厚さが部分的に大きくなり、体積あたりのエネルギー密度が低下する。

[0011] また、二次電池は、電気的な特性や信頼性を安定させるために、電池素子をテープ等で固定して電池素子を均一な圧力で押さえることが好ましい。しかし、積層型二次電池に特許文献2のような絶縁部材を用いると、絶縁部材40が存在する部分と存在しない部分との厚みの差により電池素子を均等に押さえることが出来なくなり、電気特性のばらつきやサイクル特性の低下など、電池の品質の低下を招くおそれがある。

[0012] そこで本発明の目的は、前記した問題点を解決して、負極表面の金属の析出や、絶縁部材等による電極の局所的な盛り上がりを防止し、電気的な特性および信頼性の高い高品質の二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して交互に積層された電池素子を含み、正極と負極はそれぞれ、集電体と該集電体に塗布されている活物質とを含み、集電体の各面には、活物質が塗布されている塗布部と、活物質が塗布されていない未塗布部とが設けられており、活物質は、塗布部の外縁部の少なくとも一部に、厚さが小さい薄肉部を有するとともに、薄肉部を含む外縁部において互いに対向する負極の充電容量Aと正極の充電容量Cの比 A/C が、外縁部よりも中央側において互いに対向する負極と正極の充電容量比 A/C よりも大きい。さらに、より好ましくは、正極の塗布部と未塗布部との境界部分を覆うように絶縁部材が配置されており、正極の集電体の両面にそれぞれ設けられている絶縁部材のうちのいずれか一方または両方の絶縁部材は、一方の端部が正極の活物質の薄肉部の上に位置するとともに、負極の集電体の両面にそれぞれ形成されている活物質のうちのいずれか一方または両方の活物質の薄肉部と対向しており、他方の端部は正極の未塗布部の上に位置している。

発明の効果

[0014] 本発明の二次電池によると、絶縁部材によって電池素子の体積が増加することや電池素子の歪みを抑制することが可能となるため、エネルギー密度に優れた高品質の二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の積層型二次電池の基本構造を表す概略断面図である。
[図2]本発明の二次電池の一実施形態の要部を示す拡大断面図である。
[図3]図2に示す二次電池の変形例を示す拡大断面図である。
[図4]本発明の二次電池の製造方法の正極形成工程を示す平面図である。
[図5]本発明の二次電池の製造方法の図4に続く工程を示す平面図である。
[図6a]本発明の二次電池の製造方法の図5に続く工程を示す平面図である。
[図6b]図6aに示す工程で切断されて形成された正極を示す平面図である。
[図7]本発明の二次電池の製造方法の負極形成工程を示す平面図である。
[図8a]本発明の二次電池の製造方法の図7に続く工程を示す平面図である。

[図8b]図 8 a に示す工程で切断されて形成された負極を示す平面図である。

[図9]活物質の間欠塗布に用いられる装置の一例を模式的に示すブロック図である。

[図10a]活物質の連続塗布に用いられる装置の一例を模式的に示す断面図である。

[図10b]図 1 0 a の A - A 線に沿う拡大断面図である。

[図11]本発明の二次電池の他の実施例の要部を示す拡大断面図である。

[図12]本発明の二次電池のさらに他の実施例の要部を示す拡大断面図である。
。

[図13]本発明の二次電池のさらに他の実施例の要部を示す拡大断面図である。
。

[図14]本発明の二次電池の製造方法の正極形成工程の他の例を示す平面図である。

[図15]本発明の二次電池の製造方法の図 1 4 に続く工程を示す平面図である。
。

[図16a]本発明の二次電池の製造方法の図 1 5 に続く工程を示す平面図である。
。

[図16b]図 1 6 a に示す工程で切断されて形成された正極を示す平面図である。
。

[図17]本発明の二次電池の製造方法の図 1 6 a , 1 6 b に続く工程を示す平面図である。

[図18]図 2 に示す二次電池の他の変形例を示す拡大断面図である。

[図19]関連技術の積層型二次電池の要部を示す拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

[0017] 図 1 は、本発明を採用した積層型のリチウムイオン二次電池の構成の一例を模式的に示している。本発明のリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、正極（正極シート） 1 と負極（負極シート） 6 とが、セパレータ 2 0 を介して交互

に複数層積層された電極積層体（電池素子）を備えている。この電極積層体は電解液と共に、可撓性フィルム30からなる外装容器に収納されている。電極積層体の正極1には正極端子11の一端が、負極6には負極端子16の一端がそれぞれ接続されており、正極端子11の他端側および負極端子16の他端側は、それぞれ可撓性フィルム30の外部に引き出されている。図1では、電極積層体を構成する各層の一部（厚さ方向の中間部に位置する層）を図示省略して、電解液を示している。

[0018] 正極1は、正極集電体3とその正極集電体3に塗布された正極活物質2とを含み、正極集電体3の表面と裏面には、正極活物質2が塗布された塗布部（塗工部）と正極活物質2が塗布されていない未塗布部（未塗工部）とが、長手方向に沿って並んで位置する。同様に、負極6は、負極集電体8とその負極集電体8に塗布された負極活物質7とを含み、負極集電体8の表面と裏面には塗布部と未塗布部とが、長手方向に沿って並んで位置する。

[0019] 正極1と負極6のそれぞれの未塗布部は電極端子（正極端子11または負極端子16）と接続するためのタブとして用いられる。正極1に接続される正極タブ同士は正極端子11上にまとめられ、正極端子11とともに超音波溶接等で互いに接続され、負極6に接続される負極タブ同士は負極端子16上にまとめられ、負極端子16とともに超音波溶接等で互いに接続される。そのうえで、正極端子11の一端および負極端子16の一端は外装容器の外部にそれぞれ引き出されている。

[0020] 正極1の塗布部と未塗布部の間の境界部分4aを覆うように、負極端子16との短絡を防止するための絶縁部材40が形成されている。この絶縁部材40は境界部分4aを覆うように、正極タブ（正極集電体の正極活物質2が塗布されていない部分）と正極活物質2の双方にまたがって形成されることが好ましい。絶縁部材40の形成については、図2を参照して後述する。

[0021] 負極6の塗布部（負極活物質7）の外形寸法は正極1の塗布部（正極活物質2）の外形寸法よりも大きく、セパレータ20の外形寸法よりも小さい。

[0022] 図1に示す電池において、正極活物質2としては、例えば LiCoO_2 、 Li

LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x(\text{CoAl})_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 Li_2MO_3 – LiMO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状酸化物系材料や、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{M}_x\text{O}_4$ などのスピネル系材料、 LiMPO_4 などのオリビン系材料、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4\text{F}$ などのフッ化オリビン系材料、 V_2O_5 などの酸化バナジウム系材料などが挙げられ、これらのうちの1種、または2種以上の混合物を使用することができる。

[0023] 負極活物質7としては黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどの炭素材料や、リチウム金属材料、シリコンやスズなどの合金系材料、 Nb_2O_5 や TiO_2 などの酸化物系材料、あるいはこれらの複合物を用いることができる。

[0024] 正極活物質2および負極活物質7には結着剤や導電助剤等を適宜加えることができ、導電助剤としては、カーボンブラック、炭素繊維または黒鉛などのうちの1種、または2種以上の組み合わせを用いることができる。また、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、変性アクリロニトリルゴム粒子などを用いることができる。

[0025] 正極集電体3としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金等を用いることができ、特にアルミニウムが好ましい。負極集電体8としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金を用いることができる。

[0026] また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類や、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類や、脂肪族カルボン酸エステル類や、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類や、鎖状エーテル類、環状エーテル類、などの有機溶媒のうちの1種、または2種以上の混合物を使用することができ、これらの有

機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させることができる。

[0027] セパレータ層 20 の樹脂成分としては、多孔膜、織布、不織布等があげられ、例えばポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、またはナイロン樹脂等を用いることができる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性と、正極と負極とを物理的に隔離する性能に優れているため好ましい。また、必要に応じて、セパレータ層 20 には無機物粒子を含む層を形成してもよく、無機物粒子としては、絶縁性の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物などを挙げることができる。なかでも TiO_2 や Al_2O_3 を含むことが好ましい。

[0028] 外装容器には可撓性フィルム 30 からなるケースや缶ケース等を用いることができ、電池の軽量化の観点からは可撓性フィルム 30 を用いることが好ましい。可撓性フィルム 30 は、基材となる金属層の表裏面に樹脂層が設けられたものを用いることができる。金属層には、電解液の漏出や外部からの水分の浸入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウム、ステンレス鋼などを用いることができる。金属層の少なくとも一方の面には、変性ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂層が設けられる。可撓性フィルム 30 の熱融着性樹脂層同士を対向させ、電極積層体を収納する部分の周囲を熱融着することで外装容器が形成される。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面となる外装体表面にはナイロンフィルム、ポリエステルフィルムなどの樹脂層を設けることができる。

[0029] 正極端子 11 には、アルミニウムやアルミニウム合金で構成されたもの、負極端子 16 には銅や銅合金あるいはそれらにニッケルメッキを施したものなどを用いることができる。それぞれの端子 11, 16 は外装容器の外部に引き出される。それぞれの端子 11, 16 の、外装容器の外周部分の熱溶着される部分に対応する箇所には、熱融着性の樹脂をあらかじめ設けることができる。

[0030] 正極活物質 2 の塗布部と未塗布部の境界部分 4a を覆うように形成される絶縁部材 40 には、ポリイミド、ガラス繊維、ポリエステル、ポリプロピレ

ン、あるいはこれらを含む材料を用いることができる。テープ状の樹脂部材に熱を加えて境界部分4 aに溶着させたり、ゲル状の樹脂を境界部分4 aに塗布してから乾燥させたりすることで絶縁部材4 0を形成することができる。

[0031] 正極活物質2と負極活物質7は、それぞれ塗布部の外縁部の少なくとも一部に、傾斜または段差によって厚さが減少した薄肉部を有する。そして、その薄肉部を含む部分（外縁部）において互いに対向する負極6と正極1の充電容量比 A/C が、それよりも中央側の位置における負極6と正極1の充電容量比 A/C よりも大きくなるようにする（負極6の充電容量をA、正極1の充電容量をCとする）。好ましくは、薄肉部を含む部分（外縁部）における充電容量比 A/C の平均が1.15～1.6、それよりも中央側の位置における充電容量比 A/C の平均は1.05～1.35である。

[0032] 図2は、本発明におけるリチウムイオン二次電池の一実施形態を説明するための概略断面図であり、電極積層体の一部分のみを拡大して模式的に記載している。

[0033] 図1では図示省略したが、正極集電体3の表裏両面において、正極活物質2の塗布部の外縁部（未塗布部に隣接する端部）は、正極活物質2の層の厚さが平坦部2 bから連続的に徐々に薄くなる傾斜部2 a、すなわち薄肉部になっている。そして、絶縁部材4 0の一方の端部（正極活物質2の層上に位置する端部）4 0 aは、傾斜部2 a上に位置している。

[0034] 図2に示すように、本実施形態においては、少なくとも正極1の活物質2の塗布部の一部が正極活物質2を片面（図2の下面）だけに塗布した片面塗布部となっている。換言すると、正極活物質2の塗布部と未塗布部の境界部分4 aが、正極集電体3の表裏で異なる平面位置になるように形成されて、電極積層体の中央部分（図2の左側）から外周部に向かって、両面塗布部、片面塗布部、両面未塗布部の順に並んでいる。

[0035] また、負極集電体8の表裏両面においても同様に、負極活物質7の塗布部の外縁部（未塗布部に隣接する端部）は、負極活物質7の層の厚さが平坦部

7 bから連続的に徐々に薄くなる傾斜部 7 a、すなわち薄肉部になっている。そして、正極活物質 2 の上に位置する絶縁部材 4 0 の一方の端部 4 0 a は、前記したように正極活物質 2 の傾斜部 2 a 上に位置するとともに、負極活物質 7 の傾斜部 7 a に対向している。すなわち、絶縁部材 4 0 の一方の端部 4 0 a は正極活物質 2 の傾斜部 2 a および負極活物質 7 の傾斜部 7 a に平面的に重なる位置にある。このことは、絶縁部材 4 0 の端部 4 0 a は、正極活物質 2 と負極活物質 7 の厚さが薄くなった個所に位置していることを意味する。そして、絶縁部材 4 0 の他方の端部 4 0 b に向かって、正極活物質 2 と負極活物質 7 の厚さはより薄くなり、最終的には正極活物質 2 および負極活物質 7 が存在しない部分に至る。従って、絶縁部材 4 0 は正極活物質 2 や負極活物質 7 の厚さが最も厚い部分に重なることはなく、絶縁部材 4 0 によって電極積層体の厚さが厚くなることが抑えられる。特に、図 2 に示すように、絶縁部材 4 0 の端部 4 0 a が、正極活物質 2 および負極活物質 7 の傾斜部 2 a, 7 a のうち、正極活物質 2 および負極活物質 7 の厚さの減少量が絶縁部材 4 0 の厚さ以上になっている部分に配置されている場合には、絶縁部材 4 0 による厚さの増加分は、正極活物質 2 および負極活物質 7 の厚さの低減によって吸収（相殺）されるため、厚さ上昇を抑える効果が大きい。

[0036] なお、図 2 に示すようななだらかな傾斜部 2 a に代えて、図 3 に示すように段階的に厚さが薄くなる段部 2 c が正極活物質 2 に設けられて薄肉部が形成された構成であっても、絶縁部材 4 0 が、段部 2 c によって正極活物質 2 の厚さが薄くなった薄肉部に配置されていれば、前記したのと同様な効果が得られる。同様に負極活物質 7 に段部が設けられていてもよい。なお、図 3 に示す例では、なだらかな傾斜部 2 a と段部 2 c とがともに設けられているが、段部 2 c のみが設けられていてもよく、複数の段部 2 c が階段状に形成されていてもよい。

[0037] 正極 1 と負極 6 の段部や傾斜部などによって形成された薄肉部は、製造上のばらつきがある。このような薄肉部の製造上のばらつきが存在しても、充電時のリチウムを十分に受け入れて、負極の表面へのリチウムの析出を防ぎ

、電池の安全性を確実に保つには、薄肉部におけるA／C比を中央部におけるA／C比よりも大きくしておくことが重要である。

[0038] 図4および図5は、図1～2に示す積層型電池（ラミネート電池）の正極1、負極6、セパレータ20、および絶縁部材40の位置関係を分かりやすく説明するための、電極作製途中の状態を示す概略図である。

[0039] 図4には、複数の正極（正極シート）1を製造するための大面積の正極集電体3の表面に、間欠的に正極活物質2が塗布された状態を示している。各正極活物質2の外縁部の少なくとも一部（具体的には、後で正極端子11が接続される側の外縁部）には、外側に向かって徐々に厚さが薄くなる傾斜部2a（図2参照）、すなわち薄肉部が形成されている。そして、図5に示すように、各正極活物質2の表面に、一端40aが傾斜部2a上にそれぞれ位置し、他端40bが正極活物質2が塗布されていない未塗布部上にそれぞれ位置するように、絶縁部材40がそれぞれ形成される。同様にして、正極集電体3の裏面にも、間欠的に正極活物質2が塗布され、各正極活物質2の外縁部の少なくとも一部（正極端子11が接続される側の外縁部）に、外側に向かって徐々に厚さが薄くなる傾斜部2a、すなわち薄肉部が形成されている。そして、各正極活物質2の裏面に、一端40aが傾斜部2a上にそれぞれ位置し他端40bが未塗布部上にそれぞれ位置するように、絶縁部材40がそれぞれ形成される。図2に示すように、正極活物質2の表面における塗布部と未塗布部との境界部分4aと、正極活物質2の裏面における塗布部と未塗布部との境界部分4aとは、平面的に見て異なる位置にある。すなわち、塗布部と未塗布部との境界部分4aは、正極活物質2の表面と裏面とで位置がずれている。

[0040] 絶縁部材40の厚さが小さいと、絶縁性を十分に確保できないおそれがあるので、厚さは10 μ m以上であることが好ましい。また、絶縁部材40の厚さが大き過ぎると、本発明による電極積層体の厚さの増大を抑制する効果が十分に発揮されないため、絶縁部材40は正極活物質2の平坦部2bの厚さよりも小さい方が良い。

[0041] そして、薄肉部のいずれの場所においても A/C 比の平均が 1.15 を下回らないようにすることが好ましい。

[0042] その後、個々の積層型電池に使用する正極 1 を得るために、図 6 a に破線で示す切断線 90 に沿って正極集電体 3 を裁断して分割し、図 6 b に示す所望の大きさの正極 1 を得る。切断線 90 は仮想的な線であって実際に形成されるわけではない。

[0043] 図 7 には、複数の負極（負極シート）6 を製造するための大面積の負極集電体 8 の表面に、間欠的に負極活物質 7 が塗布された状態を示している。各負極活物質 7 の外縁部の少なくとも一部（具体的には、後で負極端子 16 が接続される側の外縁部）には、外側に向かって徐々に厚さが薄くなる傾斜部 7 a、すなわち薄肉部が形成されている。傾斜部 7 a と反対側の外縁部に傾斜部 7 c が設けられていてもよいが、傾斜部 7 c は設けられなくてもよい。負極集電体 8 および負極活物質 7 には絶縁部材 40 は設けられていない。そして、図 2 に示すように、負極活物質 7 は負極集電体 8 の表裏両面に同様に形成されている。負極 6 の、傾斜部 7 a と反対側の外縁部に、負極活物質 7 が形成されていない未塗布部が設けられている。この未塗布部は負極端子 16 が接続される負極タブとなるが、図 2, 3 等には図示されていない。

[0044] その後、個々の積層型電池に使用する負極 6 を得るために、図 8 a に破線で示す切断線 91 に沿って負極集電体 8 を裁断して分割し、図 8 b に示す所望の大きさの負極 6 を得る。切断線 90 は仮想的な線であって実際に形成されるわけではない。

[0045] このようにして形成された、図 6 b に示す正極 1 と図 8 b に示す負極 6 とを、セパレータ 20 を介して交互に積層し、正極端子 11 および負極端子 16 を接続することにより、図 2 に示す電極積層体が形成される。なお、傾斜部 2 a に代えて、または傾斜部 2 a とともに段部 2 c を設けるように正極活物質 2 を形成し、それ以外は前記したのと同様な工程で、図 3 に示す電極積層体を形成することもできる。

[0046] この電極積層体を電解液とともに、可撓性フィルム 30 からなる外装容器

に收容し、封止することによって、図 1 に示す二次電池 100 が形成される。このようにして形成した本発明の二次電池 100 では、絶縁部材 40 の一方の端部 40 a が正極活物質 2 の傾斜部 2 a（段部 2 c の場合もある）の上に位置するとともに、負極活物質 7 の傾斜部 7 a に対向する。

[0047] この二次電池 100 によると、正極 1 の塗布部と未塗布部の境界部分 4 a を覆うように形成された絶縁部材 40 による厚さの増加分が、正極活物質 2 の傾斜部 2 a（段部 2 b の場合もある）による厚さの減少と負極活物質 7 の傾斜部 7 a による厚さの減少とによって吸収（相殺）され、電極積層体を部分的に厚くすることがないため、電極積層体を均等に押さえて保持することができ、電気特性のばらつきやサイクル特性の低下などの品質低下を抑えることができる。

[0048] なお、絶縁部材 40 の一方の端部 40 a が、その端部 40 a が位置する部分における正極活物質 2 の厚さと絶縁部材 40 の厚さとの合計が、正極活物質 2 の傾斜部 2 a 以外の部分（平坦部 2 b）の厚さ以下となる部分に位置することが好ましい。これにより、1 層の正極 1 にて、絶縁部材 40 のおよそ 2 層分の厚さだけ、従来の構成よりも薄型化できる。

[0049] また、効率的な薄型化のために、絶縁部材 40 の厚さと、絶縁部材 40 の端部 40 a が位置する部分における正極活物質 2 の厚さと、絶縁部材 40 の端部 40 a と対向する部分における負極活物質 7 の厚さとの合計が、正極活物質 2 の平坦部 2 b の厚さと負極活物質 7 の平坦部 7 b の厚さとの合計以下であることが好ましい。

[0050] 負極 6 にも傾斜部 7 a を設けることで、正極 1 に設けられた絶縁部材 40 に起因する電池の歪みが生じる可能性をより低減することができる。一方の端部 40 a が正極活物質 2 の傾斜部 2 a 上に位置する絶縁部材 40 は、絶縁部材 40 の厚さと、その端部 40 a が位置する部分の正極活物質 2 の厚さとの合計が、正極活物質 2 の平坦部 2 b の厚さよりも大きくなならないように形成するのが好ましい。しかし、製造のばらつきによって、平坦部 2 b の厚さよりも大きくなっている場合であっても、負極活物質 7 の傾斜部 7 a が、正

極 1 の製造のばらつきによる厚さの増加分を吸収できればよい。

[0051] また、図 2 に示すように、正極 1 の片面塗布部において正極活物質 2 が緩やかに湾曲することにより、絶縁部材 40 による厚さの増加を抑制してなだらかにするため、裏面の境界部分 4a は、表面の境界部分 4a よりも片面塗布部側にずれて位置することが好ましい。好ましくは、そのずれ量は絶縁部材 40 の厚さの 5 倍以上であり、より好ましくは、ずれ量は絶縁部材 40 の厚さの 10 倍以上である。

[0052] 図 2 に示すように、負極活物質 7 の平坦部 7b と傾斜部 7a との変移位置 7d が、正極集電体 3 の表面の正極活物質 2 の傾斜部 2a 上に位置する絶縁部材 40 の端部 40a よりも中央部側（図 2 の左側）、すなわち正極活物質 2 の平坦部 2b 側に位置するように構成されている。そして、表面側の正極活物質 2 の平坦部 2b と傾斜部 2a との変移位置 4b と、負極活物質 7 の平坦部 7b と傾斜部 7a との変移位置 7d が、平面的に見てセパレータ 20 を介してほぼ一致するように配置されている。

[0053] なお、図 8b に示す例では、正極 1 の両面未塗布部（正極タブ）に対向する位置において、負極 6 の両面塗布部が切断されて終端しており（終端部 7e）、図 2 の示すように負極集電体 8 の表裏には負極活物質 8 が存在し、片面塗布部および両面未塗布部が存在しない構成になっている。

[0054] ただし、負極 6 に両面未塗布部が存在する構成にすることもできる。その場合、負極集電体 7 の表裏で塗布部と未塗布部の境界部分の平面的な位置はずらさなくてもよい。ただし、必要に応じて、正極 1 と同様に、負極集電体 7 の表裏で境界部分の平面的な位置をずらし、絶縁部材 40 を設けてもよい。その場合、絶縁部材 40 の一方の端部 40a は、傾斜部 7a 上に位置することが好ましい。すなわち、塗布部と未塗布部の境界部分を負極集電体 8 の表面と裏面で平面的に離れさせること、言い換えると、両面塗布部と片面塗布部と両面未塗布部とを、長手方向に並べて配置させる構成と、境界部分に絶縁部材を設ける構成は、正極 1 のみに採用しても、負極 6 のみに採用しても、正極 1 と負極 6 の両方に採用してもよい。

[0055] 本発明での各部材の厚さや距離などは、特に断りが無い限りは、任意の場所で測定した場合の3点以上の平均値を意味する。

[0056] 正極活物質2および負極活物質7の平坦部と傾斜部2a, 7aの位置等については、図2, 3に示す構成に限られず様々な変更が可能である。そのような変更例のいくつかを、後述する各実施例において列挙する。

実施例

[0057] (実施例1)

図4～8bを参照して説明した製造方法に従って、リチウムイオン二次電池を製造した。

[0058] <正極>

まず、正極活物質として LiMn_2O_4 と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ との混合活物質を用い、導電剤としてカーボンブラック、バインダーとしてPVdFを用い、これらの合剤を有機溶媒中に分散したスラリーを準備した。このスラリーを、図4に示すように厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウムを主成分とする正極集電体3の一方の面に間欠的に塗布して乾燥し、厚さ $80\mu\text{m}$ の正極活物質2を形成した。正極活物質2を間欠的に塗布することで、正極活物質2の塗布部と未塗布部が、正極集電体2の長手方向に沿って交互に存在する状態にした。正極集電体3の他方の面には、正極活物質2の塗布部と未塗布部の境界部分4aが、一方の面の境界部分4aから2mm内側にずれるように、厚さ $80\mu\text{m}$ の正極活物質2を形成した。正極活物質2の塗布部は平坦部2bと傾斜部2aを有し、傾斜部2aは、平坦部2bから未塗布部に向かって厚さが減少するように塗布することによって形成された。

[0059] 集電体上への活物質の塗布方法について説明する。活物質を塗布する装置としては、ドクターブレードや、ダイコータや、グラビアコータや、転写方式や蒸着方式などの様々な塗布方法を実施する装置を用いることが可能である。本発明において活物質の塗布端部の位置を制御するためには、ダイコータを用いることが特に好ましい。ダイコータによる活物質の塗布方式としては、大別して、長尺の集電体の長手方向に沿って連続的に活物質を形成する

連続塗布方式と、集電体の長手方向に沿って活物質の塗布部と未塗布部が交互に繰り返して形成される間欠塗布方式の２種類がある。

[0060] 図９は、間欠塗布を行うダイコータの構成の一例を示す図である。図９に示すように、間欠塗布を行うダイコータのスラリー流路には、ダイヘッド１２と、ダイヘッド１２に連結された塗布弁１３と、ポンプ１４と、スラリー１０を溜めるタンク１５を有している。また、タンク１５と塗布弁１３との間にはリターン弁１７を有している。この構成において、少なくとも塗布弁１３にはモーター弁を使用するのが好ましい。モーター弁は、スラリーの塗布中でも弁の開閉状態を精度良く変化させることができる。従って、モーター弁からなる塗布弁１３をリターン弁１７の動作と組み合わせてスラリーの流路等を制御することで、活物質の塗布部と未塗布部の境界部分を所望の形状に形成することが可能である。

[0061] また、図１０ａ，１０ｂに模式的に示すダイコータを用いて、連続塗布を行って活物質を形成することもできる。このダイコータのダイヘッド１８の吐出口１８ａの両端部には、吐出口１８ａの中央部に向かって厚さが減少するテーパ部または段差部１８ｃを有するシム１８ｂが設けられている。このシム１８ｂにより、塗布部の端部に段部または傾斜部が生じるように活物質を形成することができる。

[0062] このようにして正極集電体３上に正極活物質２を塗布した後に、図５に示すように境界部分４ａを覆うように厚さ３０μｍのポリプロピレン製の絶縁テープ（絶縁部材）４０を貼り付けた。このとき、正極活物質２の一方の面の塗布部（両面塗布部）と未塗布部（片面塗布部）の境界部分４ａを覆うように設けられた絶縁テープ４０は、端部４０ａが正極活物質２の傾斜部２ａ上に位置するように形成した。正極活物質２の他方の面の境界部分４ａを覆うように設けられた絶縁テープ４０は、端部４０ａが他方の面の正極活物質２の傾斜部２ａ上に位置し、一方の面の境界部分４ａから内側または外側に１ｍｍずれている他方の面の境界部分４ａと正極集電体３の一部を覆うように貼り付けた。そして、図６ａ，６ｂに示すように、切断線９０に沿って裁

断して個々の正極 1 を得た。

[0063] <負極>

負極活物質 7 として表面を非晶質で被覆した黒鉛を用い、バインダーとして P V d F を用い、これらの合剤を有機溶媒中に分散したスラリーを準備した。図 7 に示すように、スラリーを、負極集電体 8 である厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔に間欠的に塗布して乾燥し、正極 1 と同様に負極活物質 7 の塗布部と、塗布しない未塗布部とを備える負極ロールを作製した。負極活物質 7 の具体的な塗布方法は、前記した正極活物質 2 の塗布方法と同様であり、図 9 に示すダイコータを用いる間欠塗布であっても、図 10 a, 10 b に示すダイコータを用いる連続塗布であってもよい。

[0064] 負極活物質 7 は平坦部 7 b と傾斜部 7 a とを有し、傾斜部 7 a は、平坦部 7 b から外縁部に向かって厚さが小さくなるように塗布することによって形成された。そして、図 8 a, 8 b に示すように、切断線 9 1 に沿って裁断して個々の負極 6 を得た。負極 6 は、正極タブに対向しない位置に、負極活物質 7 の未塗布部である負極タブを有し、かつ、正極タブに対向する位置であって両面に負極活物質 7 が存在する部分 7 e において負極集電体 8 が裁断されている。負極活物質 7 の平坦部 7 b の厚さは片側 $55\ \mu\text{m}$ であり、負極 6 の塗布部と未塗布部の境界部分には絶縁部材は設けられていない。

[0065] <積層型電池の作製>

得られた正極 2 0 と負極 2 1 とを、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリプロピレンからなるセパレータ 2 0 を介して積層し、これに負極端子 1 6 と正極端子 1 1 を取り付け、可撓性フィルム 3 0 からなる外装容器に収容することで、厚さ $8\ \text{mm}$ の積層型電池を得た。

[0066] 負極 6 は、正極タブ（正極 1 の両面未塗布部）に対向する位置の負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、正極 1 の一方の面の正極活物質 2 の傾斜部 2 a に設けられた絶縁テープ 4 0 の端部 4 0 a よりも正極活物質 2 の平坦部 2 b 側に位置するように形成された。ここでは、正極活物質 2 の平坦部 2 b と傾斜部 2 a との変移位置 4 b と、負極活物質 7 の平坦

部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、平面的に見て、セパレータ 20 を介してほぼ一致する部分が生じるように配置した。

[0067] 正極 1 と負極 6 は、それぞれ塗布部の外縁部の少なくとも一部に、傾斜または段差によって厚さが減少した薄肉部を有する。そして、その薄肉部を含む部分（外縁部）において互いに対向する負極 6 と正極 1 の充電容量比 A/C が、それよりも中央側の位置における負極 6 と正極 1 の充電容量比 A/C よりも大きくなるようにする。好ましくは、薄肉部を含む部分（外縁部）における充電容量比 A/C が 1.3、それよりも中央側の位置における充電容量比 A/C が 1.2 である。それぞれの集電体の単位面積あたりの活物質の重量と厚さは、活物質をプレスする工程で調整できる。

[0068] （実施例 2）

活物質である LiMn_2O_4 と、導電剤であるカーボンブラックと、バインダーである PVdF とを含む合剤を用いて、正極集電体 3 の片側ごとに厚さ $35\ \mu\text{m}$ の正極活物質 2 を形成した。また、負極集電体 8 の片側ごとに、難黒鉛化炭素からなる厚さ $35\ \mu\text{m}$ の負極活物質 7 を形成した。活物質 2、7 や絶縁部材 40 の形成位置など、その他の条件は実施例 1 と同様にし、厚さ 3 mm の積層型電池を得た。

[0069] （実施例 3）

正極集電体 3 の正極活物質 2 上の絶縁部材 40 の端部 40 a を、正極集電体 3 を介して反対側の面に位置する正極活物質 2 の端部 4 a から内側または外側に 0.3 mm ずらして配置し、それ以外は実施例 1 と同様にして積層型電池を得た。得られた積層型電池の厚さは 8.1 mm であった。

[0070] （実施例 4）

正極集電体 3 の他方の面の正極活物質 2 の塗布部と未塗布部の境界部分 4 a が、一方の面の境界部分 4 a から 1 mm 内側にずれるように配置し、それ以外は実施例 3 と同様にして積層型電池を得た。得られた積層型電池の厚さは 8.1 mm であった。

[0071] （実施例 5）

本実施例では、図 1 1 に示すように、負極 6 の傾斜部 7 a の位置が、図 2 に示す例とは異なっている。すなわち、負極 6 における、正極タブ（正極 1 の両面未塗布部）に対向する位置の負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、正極 1 の他方の面における正極活物質 2 の傾斜部 2 a 上の絶縁テープ 4 0 の端部 4 0 a よりも平坦部 2 b 側であって、かつ正極 1 の一方の面における正極活物質 2 の傾斜部 2 a 上の絶縁テープ 4 0 の端部 4 0 a よりも傾斜部 2 a 側に位置している。それ以外は、実施例 1 と同様にして積層型電池を得た。

[0072] （実施例 6）

本実施例では、図 1 2 に示すように、負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、負極集電体 8 の表裏で異なる位置になるように配置し、表裏のそれぞれの変移位置 7 d が、平面的に見て、その面に直接対向する正極活物質 2 の平坦部 2 b と傾斜部 2 a との変移位置 4 b とそれぞれ一致するように配置した。すなわち、負極集電体 8 の表面における負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、正極集電体 3 の裏面における正極活物質 2 の平坦部 2 b と傾斜部 2 a との変移位置 4 b と、平面的に見て一致する位置にあり、負極集電体 8 の裏面における負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、正極集電体 3 の表面における正極活物質 2 の平坦部 2 b と傾斜部 2 a との変移位置 4 b と、平面的に見て一致する位置にある。それ以外は、実施例 1 と同様にして積層型電池を得た。

[0073] （実施例 7）

本実施例は、図 1 3 に示すように、負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d が、負極集電体 8 の表裏で同じ位置になるように配置し、その変移位置 7 d が、平面的に見て正極集電体 8 の表裏両面の正極活物質 2 の平坦部 2 b と傾斜部 2 a との変移位置 4 b と一致するように配置した。すなわち、負極集電体 8 の表裏両面における負極活物質 7 の平坦部 7 b と傾斜部 7 a との変移位置 7 d と、正極集電体 3 の表裏両面における正極活物質 2 の平坦部 2 b と傾斜部 2 a との変移位置 4 b が、平面的に見て全て一致す

る位置にある。従って、正極集電体 3 の表裏で正極活物質 3 の塗布部と未塗布部との境界部分 4 a がずれていない。それ以外は、実施例 1 と同様にして積層型電池を得た。

[0074] (比較例 1)

正極活物質 2 と負極活物質 7 をそれぞれ厚さが均一な層として形成し、平坦部のみで薄肉部のない構成とした。さらに、正極活物質 2 の塗布部の端部 4 a および絶縁テープ 4 0 の端部 4 0 a を、正極集電体 3 の表裏でずらさずに配置した。それ以外は実施例 1 と同様にして積層型電池を得た。この積層型電池の厚さは 8.5 mm であった。

[0075] (比較例 2)

正極活物質 2 と負極活物質 7 をそれぞれ厚さが均一な層として形成し、平坦部のみで薄肉部のない構成とした。さらに、正極活物質 2 の塗布部の端部 4 a および絶縁テープ 4 0 の端部 4 0 a を、正極集電体 3 の表裏でずらさずに配置した。それ以外は実施例 2 と同様にして積層型電池を得た。この積層型電池の厚さは 3.4 mm であった。

[0076] <評価>

このようにして得た積層型電池の放電容量やサイクル特性を、各例ごとに 10 個ずつ評価したところ、実施例 1～7 の積層型電池は非常に安定した放電容量とサイクル特性を得られることが確認され、比較例 1～2 の電池は実施例 1～7 の電池に比べて放電容量やサイクル特性が不安定であった。これは、積層型電池において、絶縁部材 4 0 が位置する部分の厚さがそれ以外の部分に比べて大きくなることを抑制したことで、積層型電池を均等に加圧しながら保持することが可能になり、電池特性が安定したと考えられる。

[0077] なお、本発明において、負極活物質 7 の傾斜部 7 a の傾き角は必ずしも一定である必要はなく、対向する正極 1 との容量バランスを考慮して負極 6 の容量が正極 1 よりも小さくならないようにすれば、任意に設定することができる。

[0078] 以上の各実施例では、正極活物質 2 および負極活物質 7 は間欠的な塗布（

間欠塗布)により形成しているが、図14～16bに示すように、複数の電極形成部分に亘って隙間のない活物質層を形成するような連続的な塗布(連続塗布)によって形成してもよい。活物質を連続塗布で形成する場合には、図16aの切断線90に沿って裁断する前に図17に示すように電極ロールとして保管でき、その場合には、絶縁部材40が配置された部分で極端に歪むことを抑制できるため、電極としての品質を向上させることができる。

[0079] 以上説明した通り、本発明では、薄肉部2a, 2c, 7aを含む外縁部において互いに対向する負極活物質7の充電容量Aと正極活物質2の充電容量Cの比 A/C が、外縁部よりも中央側において互いに対向する負極活物質7と正極活物質3の充電容量比 A/C よりも大きい。それによって、薄肉部2a, 2c, 7aの製造上のばらつきが存在しても、充電時のリチウムを十分に受け入れて、負極活物質7の表面へのリチウムの析出を防ぐことができる。さらに、負極活物質7の薄肉部7aを規定することによって、負極活物質7の表面へのリチウムの析出をより確実に防ぐことができると考えられる。その点について以下に説明する。

[0080] 前述したように、負極活物質7の表面へのリチウムの析出は、負極活物質7が、対向する正極活物質3よりも薄い場合などに、充電時のリチウムのすべてを受け入れることができないことが原因で発生すると考えられる。従って、充電容量にもよるが、負極活物質7の各部分が、正極活物質3の、セパレータ20を介して対向する各部分の厚さよりも厚ければ、すべてのリチウムを受け入れることができ、負極活物質7の表面にリチウムが析出しない可能性が高く好ましい。通常の形態では、負極活物質7の薄肉部7aの端部が平坦部7bの厚さの75%～95%程度の厚さを有するように形成すれば、負極活物質7の端部においても、対向する位置の正極活物質3よりも厚くなる可能性が高いと考えられる。この端部は、負極活物質7の未塗布部側の端部であって、活物質の塗布開始端部または塗布終了端部である。このような負極活物質7の薄肉部7aを規定した具体的な構成例を図18に示している。これは、図2に示す構成の変形例であり、負極活物質7の薄肉部7aの

端部が平坦部 7 b の厚さの約 80% の厚さを有している。この構成によると、負極活物質 7 の表面へのリチウムの析出の危険性をより低減できる。この場合、負極活物質 7 の薄肉部 7 a は平坦部 7 b に比べてさほど大幅に薄くなっていないので、正極活物質 3 の薄肉部 2 a が絶縁部材 40 の厚さを十分に吸収（相殺）できる程度に薄くなっていることが好ましい。

[0081] また、正極活物質 3 の未塗布部側の端部における、単位面積あたりの充電容量を C 、目付け量を β 、活物質比率を c として、それに対向する部分の負極活物質 7 の単位面積あたりの充電容量を A 、目付け量を α 、活物質比率を a とすると、 $a \alpha A > c \beta C$ であることが好ましい。この関係が成り立つと、負極活物質 7 が充電時のリチウムを十分に受け入れることができ、その表面にリチウムが析出する危険性が小さい。

[0082] 本発明はリチウムイオン二次電池の電極の製造および当該電極を用いたリチウムイオン二次電池の製造に有用であるが、リチウムイオン電池以外の二次電池に適用しても有効である。

[0083] 以上、いくつかの実施形態を参照して本発明を説明したが、本発明は上記した実施形態の構成に限られるものではなく、本発明の構成や細部に、本発明の技術的思想の範囲内で、当業者が理解し得る様々な変更を施すことができる。

[0084] 本出願は、2015年1月30日に出願された日本特許出願2015-016710号を基礎とする優先権を主張し、日本特許出願2015-016710号の開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0085] 1 正極
2 正極活物質
2 a, 7 a 傾斜部
2 c 段部
3 正極集電体
4 a 境界部分

- 6 負極
- 7 負極活物質
- 8 負極集電体
- 2 0 セパレータ
- 4 0 絶縁部材
- 4 0 a 一方の端部
- 4 0 b 他方の端部
- 1 0 0 二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極と負極とがセパレータを介して交互に積層された電池素子を含み、
- 前記正極と前記負極はそれぞれ、集電体と該集電体に塗布されている活物質とを含み、
- 前記集電体の各面には、前記活物質が塗布されている塗布部と、前記活物質が塗布されていない未塗布部とが設けられており、
- 前記活物質は、前記塗布部の外縁部の少なくとも一部に、厚さが小さい薄肉部を有するとともに、前記薄肉部を含む前記外縁部において互いに対向する前記負極の充電容量 A と前記正極の充電容量 C の比 A/C が、前記外縁部よりも中央側において互いに対向する前記負極と前記正極の充電容量比 A/C よりも大きい
- 二次電池。
- [請求項2] 前記正極の前記塗布部と前記未塗布部との境界部分を覆うように絶縁部材が配置されており、
- 前記正極の前記集電体の両面にそれぞれ設けられている前記絶縁部材のうちのいずれか一方または両方の絶縁部材は、一方の端部が前記正極の前記活物質の前記薄肉部の上に位置するとともに、前記負極の前記集電体の両面にそれぞれ形成されている前記活物質のうちのいずれか一方または両方の活物質の前記薄肉部と対向しており、他方の端部は前記正極の前記未塗布部の上に位置している
- 請求項 1 に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記負極の平坦部と前記薄肉部との変移位置が、前記セパレータを介して対向する前記正極の平坦部と前記薄肉部との変移位置、または前記薄肉部と対向する、請求項 1 または 2 に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記絶縁部材の一方の端部が前記正極の前記活物質の前記薄肉部の上に位置し、前記絶縁部材の厚さと、前記絶縁部材の前記一方の端部が位置する部分における前記正極の前記活物質の厚さと、前記絶縁部

材の前記一方の端部と対向する部分における前記負極の前記活物質の厚さとの合計が、前記正極の前記活物質の前記薄肉部以外の平坦部の厚さと前記負極の前記活物質の前記薄肉部以外の平坦部の厚さとの合計以下である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項5] 前記正極の前記集電体上に形成された前記活物質の層厚が $25\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、該集電体の一方の面における前記塗布部と前記未塗布部との境界部分と、該集電体の他方の面における前記塗布部と前記未塗布部との境界部分とは、平面的に $1.5\ \text{mm}$ 以上離れて位置している、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

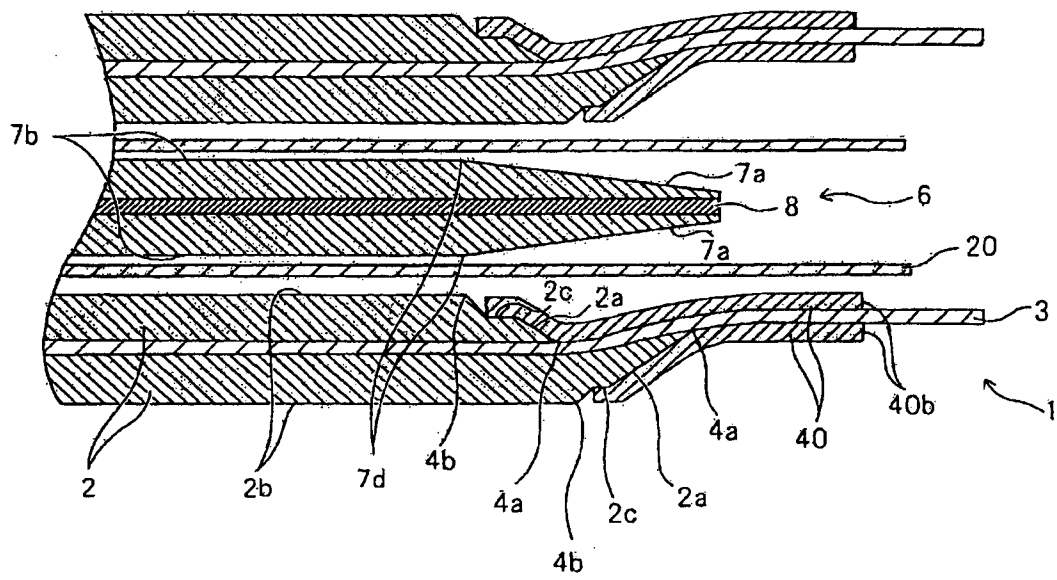
[請求項6] 前記負極の前記活物質の前記薄肉部の、前記未塗布部側の端部の厚さは、前記負極の前記活物質の、前記薄肉部を除く平坦部の厚さの $75\% \sim 95\%$ である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記負極の前記活物質の各部分は、前記正極の前記活物質の、前記セパレータを介して対向する各部分の厚さよりも厚い、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

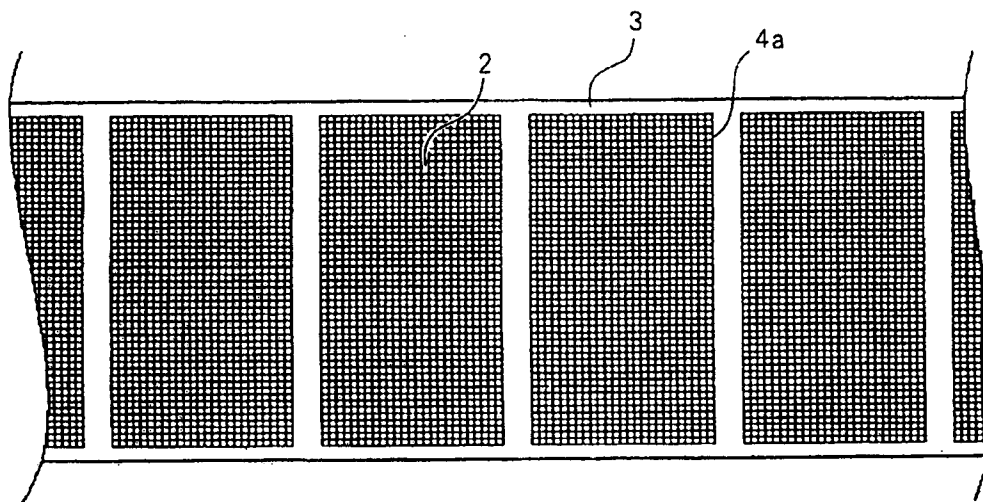
[請求項8] 前記正極の前記活物質の前記未塗布部側の端部における、単位面積あたりの充電容量を C 、目付け量を β 、活物質比率を c として、それに対向する部分の前記負極の前記活物質 7 の単位面積あたりの充電容量を A 、目付け量を α 、活物質比率を a とすると、 $a\alpha A > c\beta C$ である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項9] リチウムイオン二次電池である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

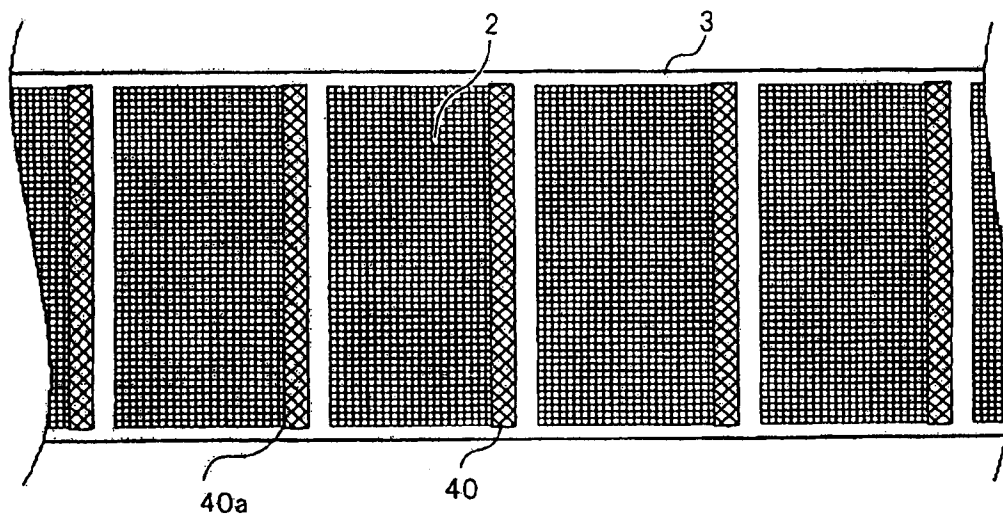
[図3]



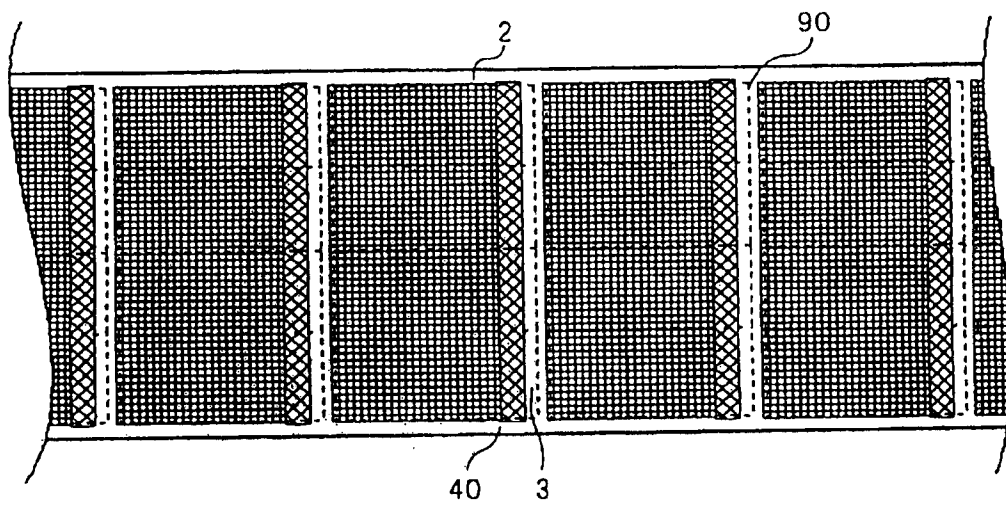
[図4]



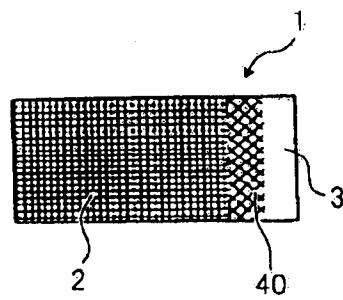
[図5]



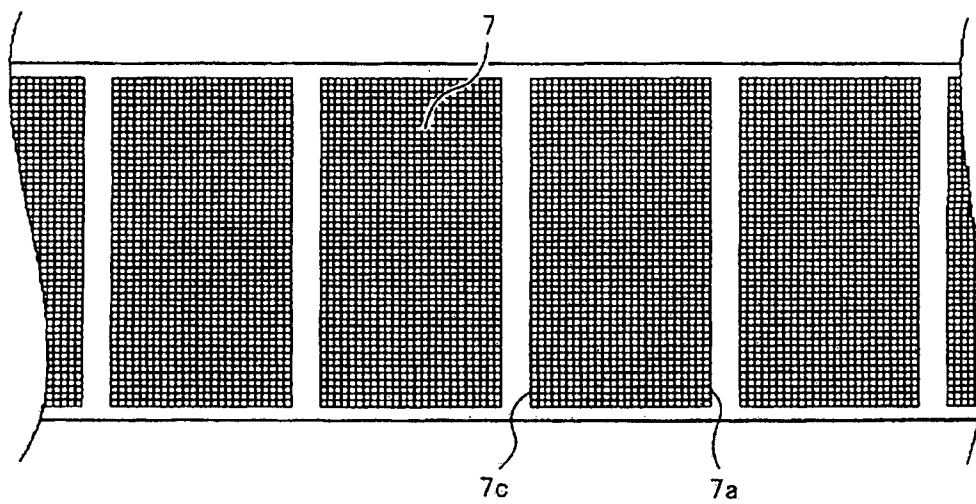
[図6a]



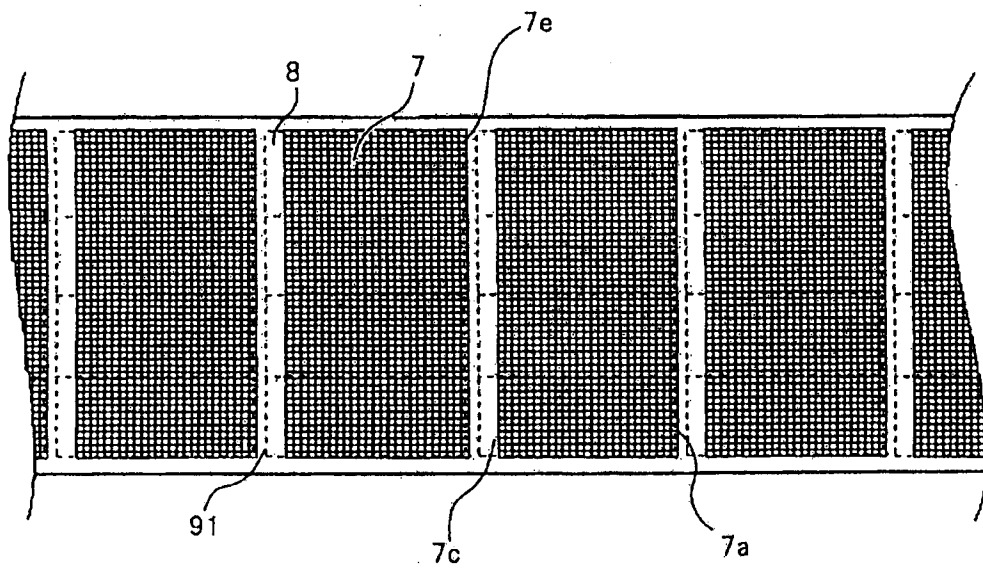
[図6b]



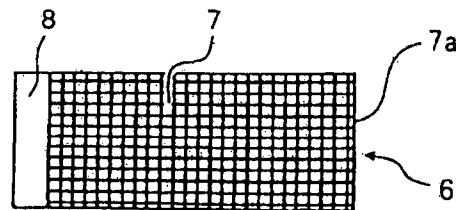
[図7]



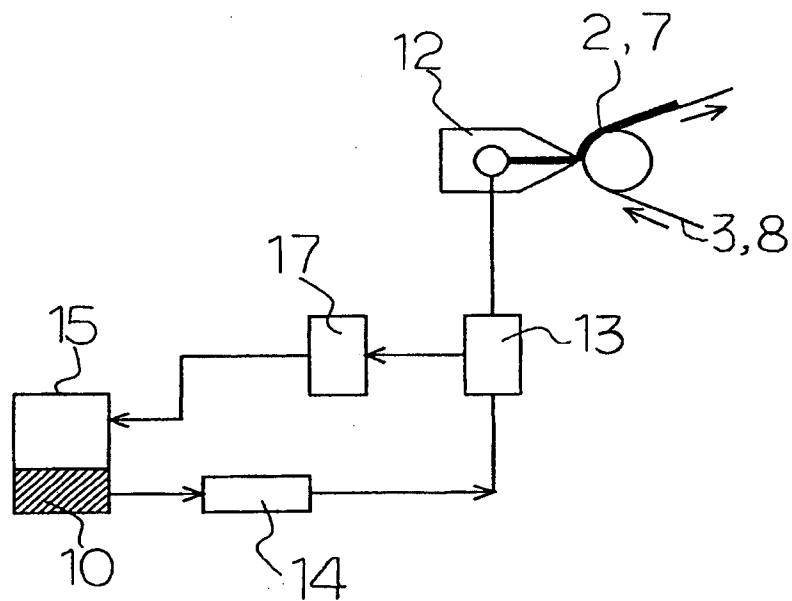
[図8a]



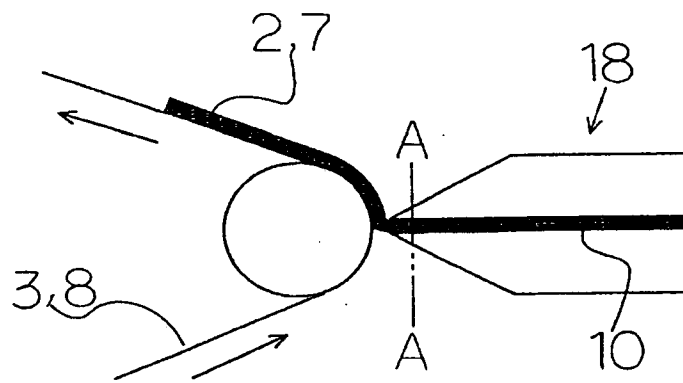
[図8b]



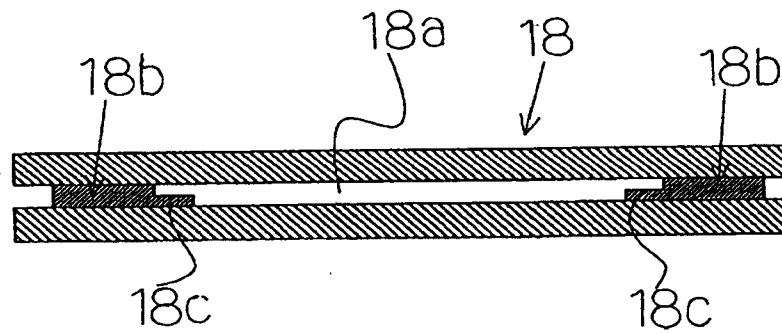
[図9]



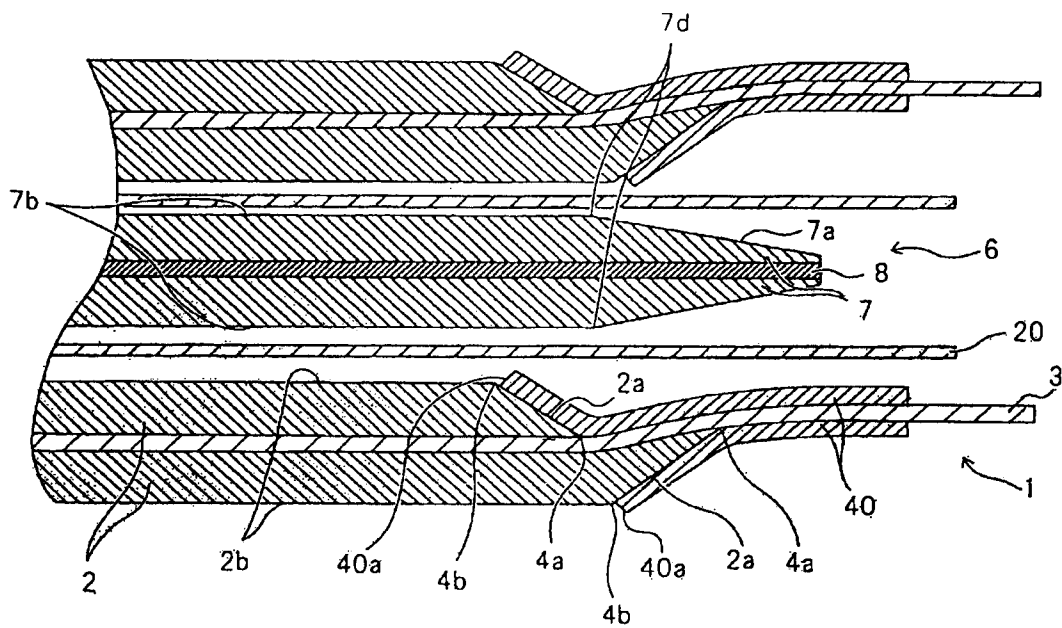
[図10a]



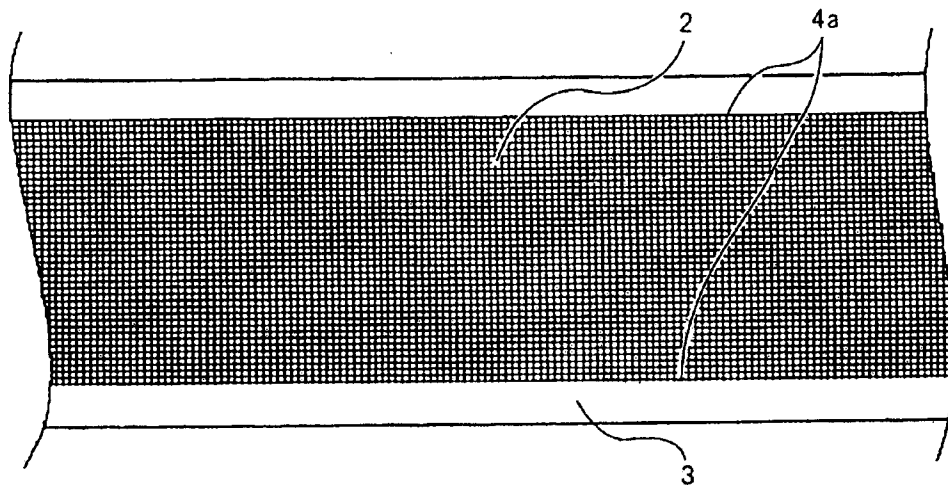
[図10b]



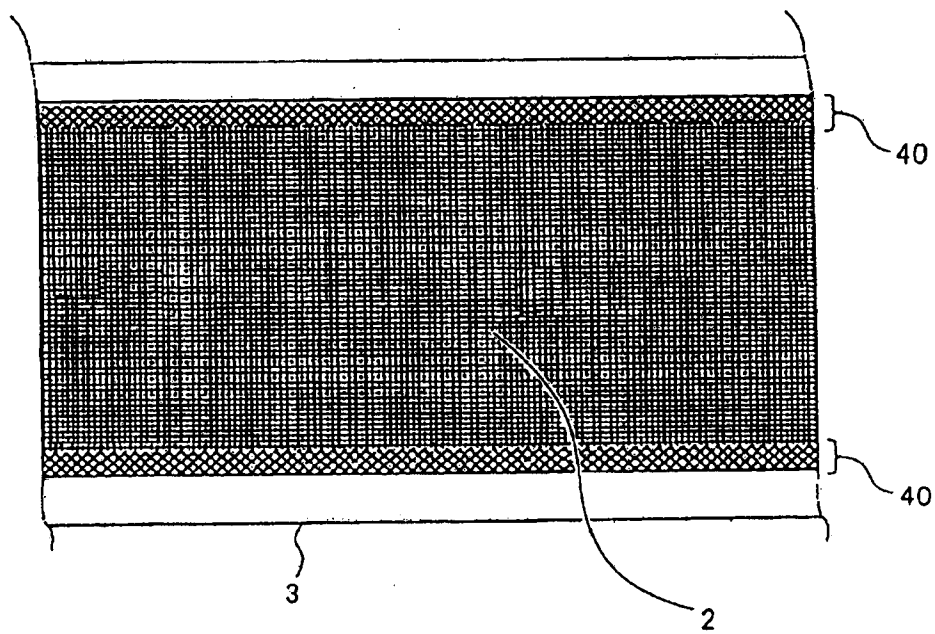
[図11]



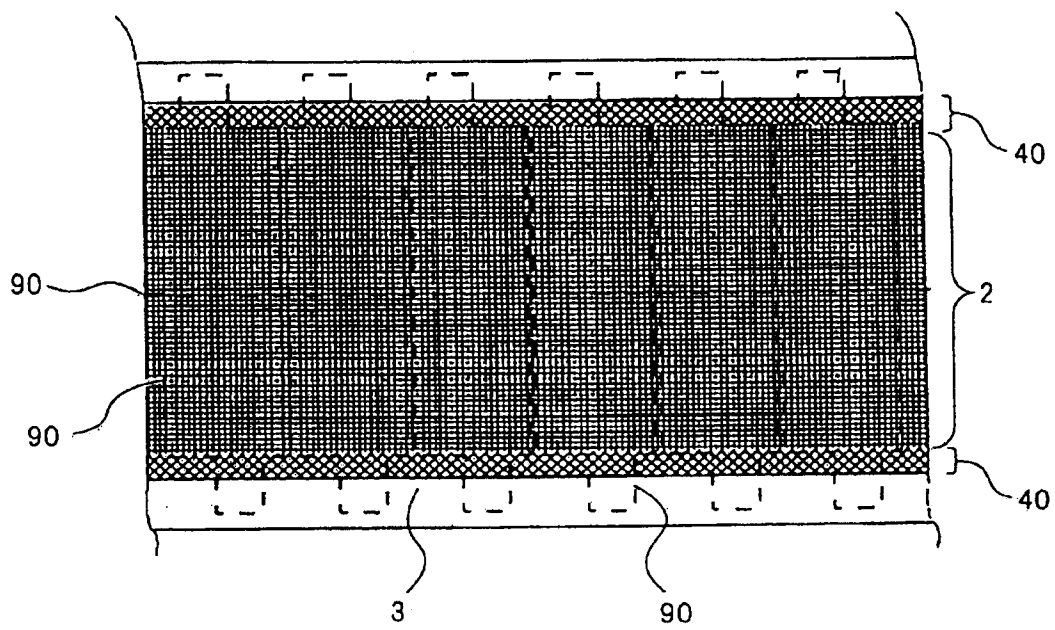
[図14]



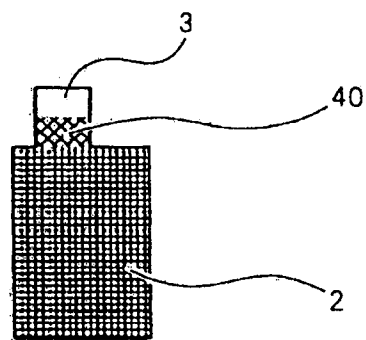
[図15]



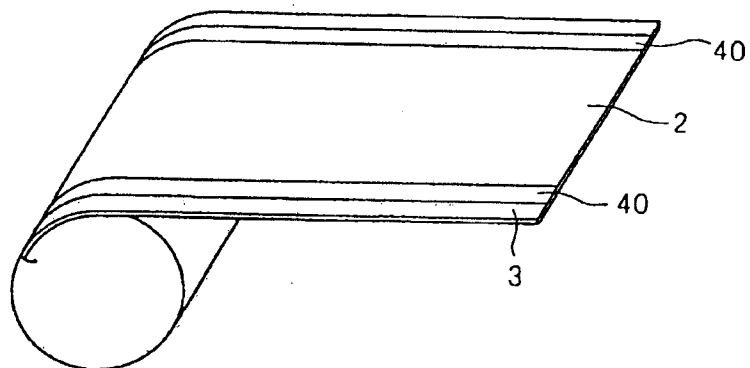
[図16a]



[図16b]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0585(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)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)

H01M10/0585, H01M2/34, H01M4/02, H01M4/13, H01M10/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/203424 A1 (NEC Energy Devices, Ltd.), 24 December 2014 (24.12.2014), (Family: none)	1-9
A	WO 2014/136714 A1 (NEC Energy Devices, Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), & US 2015/0380716 A1 & EP 2966721 A1 & CN 105027347 A	1-9
A	WO 2013/176161 A1 (NEC Energy Devices, Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), & US 2015/0125732 A1 & EP 2858145 A1 & CN 104321907 A	1-9

☒ 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
01 April 2016 (01.04.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/124188 A1 (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), (Family: none)	1-9
A	JP 2010-205429 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), (Family: none)	1-9
A	JP 2012-164470 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), & US 2012/0202105 A1 & EP 2485298 A1 & CN 102629678 A	1-9
A	JP 5-41251 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 19 February 1993 (19.02.1993), (Family: none)	1-9
A	JP 2014-211944 A (Panasonic Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), (Family: none)	1-9
P,A	WO 2015/129320 A1 (NEC Energy Devices, Ltd.), 03 September 2015 (03.09.2015), (Family: none)	1-9
P,A	WO 2015/019514 A1 (NEC Energy Devices, Ltd.), 12 February 2015 (12.02.2015), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0585 (2010.01) i, H01M2/34 (2006.01) i, H01M4/02 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M10/04 (2006.01) 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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0585, H01M2/34, H01M4/02, H01M4/13, H01M10/04

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	W O 2014/203424 A1 (N E C エナジーデバイス株式会社) 2014. 12. 24, (ファミリーなし)	1-9
A	W O 2014/136714 A1 (N E C エナジーデバイス株式会社) 2014. 09. 12, & US 2015/0380716 A1 & EP 2966721 A1 & CN 105027347 A	1-9
A	W O 2013/176161 A1 (N E C エナジーデバイス株式会社) 2013. 11. 28, & US 2015/0125732 A1 & EP 2858145 A1 & CN 104321907 A	1-9

☑ 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

0 1 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

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)

結城 佐織

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

4 X

3 1 3 2

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	WO 2012/124188 A1 (日立マクセルエナジー株式会社) 2012. 09. 20, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-205429 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2010. 09. 16, (フ ァミリーなし)	1-9
A	JP 2012-164470 A (三洋電機株式会社) 2012. 08. 30, & US 2012/0202105 A1 & EP 2485298 A1 & CN 102629678 A	1-9
A	JP 5-41251 A (日本電池株式会社) 1993. 02. 19, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2014-211944 A (パナソニック株式会社) 2014. 11. 13, (ファミリ ーなし)	1-9
P, A	WO 2015/129320 A1 (NECエナジーデバイス株式会社) 2015. 09. 03, (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2015/019514 A1 (NECエナジーデバイス株式会社) 2015. 02. 12, (ファミリーなし)	1-9