

(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
2012年2月9日(09.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/017546 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 2/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063334
- (22) 国際出願日: 2010年8月5日(05.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 内田 陽三 (UCHIDA, Yozo) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人てしま協働特許事務所 Aichi (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, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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:

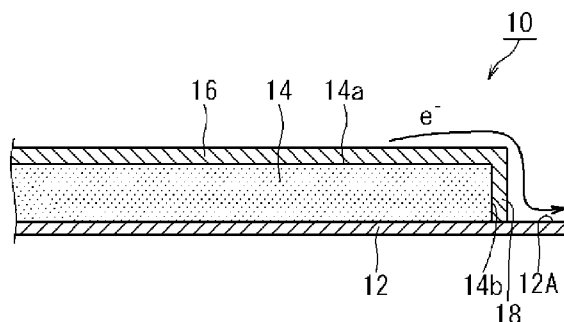
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池

[図1]

FIG. 1



(57) Abstract: This secondary battery comprises an electrode (10) which has: an electrode collector (12); an electrode active material layer (14) that is formed on the surface of the electrode collector (12); a conductive film (16) that covers the surface of the electrode active material layer (14); and a conduction part (18) that goes around the electrode active material layer (14) and establishes direct electrical connection between the conductive film (16) and the electrode collector (12).

(57) 要約: 本発明に係る二次電池は、電極集電体(12)と、電極集電体(12)の表面に形成された電極活物質層(14)と、電極活物質層(14)の表面を覆う導電膜(16)と、電極活物質層(14)を迂回して導電膜(16)と電極集電体(12)との間を直接的に電氣的に接続するための導通部(18)とを有する電極(10)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、電極集電体と該電極集電体の表面に形成された電極活物質層とを備えた電極を有する二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池その他の二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。この種の二次電池の一つの典型的な構成では、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出し得る材料（電極活物質）が導電率部材（電極集電体）に保持された構成の電極を備える。例えば、正極に用いられる電極集電体（正極集電体）の代表例としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金を主体とするシート状または箔状の部材が挙げられる。また、正極に用いられる電極活物質（正極活物質）の代表例としては、リチウムと一種または二種以上の遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）が例示される。

[0003] 正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いる場合、該リチウム遷移金属複合酸化物は電子伝導性が低いため、通常、導電材を混ぜ合わせて使用する。例えば、この種の正極の一つの典型的な構成では、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物に導電材としてのカーボン粉末を混合し、これをバインダで正極集電体の表面に結着することにより形成されている。カーボン粉末の存在により正極活物質と正極集電体間に導電パスが形成され、正極活物質と正極集電体との間で電子のやり取りが可能になる。この種の電極に関する従来技術としては、例えば特許文献 1～3 が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開第2003-157852号公報

特許文献2：日本国特許出願公開第2002-164050号公報

特許文献3：日本国特許出願公開第平11-144709号公報

発明の概要

[0005] ところで、リチウム二次電池の用途のなかには、ハイレートでの充放電（高入出力）で使用されることが想定されるものがある。車両の動力源として用いられるリチウム二次電池（例えば、動力源としてリチウム二次電池と内燃機関等のように作動原理の異なる他の動力源とを併用するハイブリッド車両に搭載されるリチウム二次電池）は、このような使用態様が想定されるリチウム二次電池の代表例である。このような高入出力特性が求められるリチウム二次電池では、正極活物質層の表層部から集電体まで（正極活物質層の厚さ方向に上から下まで）良好な電子伝導のパスを確保する必要があるため、導電材を多く混入している。しかし、導電材を多く混入すると、それに伴い、電極の体積あたりに含まれる活物質量が少なくなるため、電極（ひいては該電極を用いて構築されるリチウム二次電池）の体積当たりの容量が低下するという課題があった。本発明は上記課題を解決することを目的とする。

[0006] 本発明によって提供される二次電池は、電極集電体と、前記電極集電体の表面に形成された電極活物質層と、前記電極活物質層の表面を覆う導電膜と、前記電極活物質層を迂回して（即ち電極活物質層内の導電材の導電パスを介さずに、電極活物質層とは別体の別部材を通じて）前記導電膜と前記電極集電体との間を直接的に電氣的に接続するための導通部とを有する電極を備える。

[0007] 本発明に係る構成によれば、電極活物質層の表面を覆う導電膜と、電極活物質層を迂回して導電膜と電極集電体との間を直接的に電氣的に接続するための導通部とを有するので、導電膜および導通部を通じて電極活物質層表層部からの集電も可能になる。そのため、電極の集電効率（電極活物質と電極集電体間における電子のやり取りの容易さ）が向上し、該電極を用いて構築

されるリチウム二次電池の性能（例えばハイレート充放電特性）を良好にすることができる。

[0008] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記導電膜は、空孔を含む多孔質膜である。導電膜を多孔質化することにより導電膜内を電解液が通過可能になる。そのため、導電膜を電極活物質層の表面に形成した場合でも電極活物質層内に電解液を十分に浸透させることができる。

[0009] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記導電膜の厚みは概ね100nm～3000nm程度である。導電膜の厚みが大きすぎると、電極活物質層が被覆されすぎイオンを遮断するため、二次電池のエネルギー密度が低下傾向となることがあり、また該導電膜の強度が不足しやすくなることがある。一方、導電膜の厚みが小さすぎると、導電膜の面方向（横方向）の抵抗が大きくなるため、上述したような電極集電効率向上効果が得られないことがある。従って、導電膜の厚みは100nm～3000nmが適当であり、好ましくは100nm～2000nmであり、より好ましくは100nm～1000nmであり、特に好ましくは100nm～500nmである。このような導電膜の厚みの範囲内であると、高い機械的強度と優れた導電性の双方を高度なレベルで実現した導電膜とすることができる。

[0010] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記導電膜は、導電性を有する金属炭化物、金属窒化物および弁金属（バルブメタル）のうちの少なくとも一つにより構成されている。導電性を有する金属炭化物としては、例えば、W、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr及びMoから成る群から選択される少なくとも一種の金属の炭化物が挙げられる。また、導電性を有する金属窒化物としては、例えば、Ti、Zr及びNbから成る群から選択される少なくとも一種の金属の窒化物が挙げられる。また、導電性を有する弁金属としては、Hf、Al及びZrから成る群から選択された少なくとも一種の弁金属が挙げられる。これらの材料は導電率が高く、かつ電池の使用範囲内で電気化学的に安定である点で好ましい。

[0011] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記導通部は、前記電

極活物質層の端部（側面）を覆い、前記電極集電体の表面に接触するように形成されている。また好ましくは、前記導通部は、前記導電膜と同じ材料により構成され、該導電膜と一体に形成されている。この場合、導電膜と導通部とを同一の成膜プロセスにより簡易に形成することができる。

[0012] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記電極は、前記導電膜の表面を覆う絶縁膜を有する。電極活物質層の表面を導電膜で被覆すると、電極の集電効率は向上するが、その背反として短絡時に正極と負極間で急激に電流が流れ、発熱等の不都合が生じる場合があり得る。上記構成によれば、導電膜の表面を絶縁膜で被覆しているので、絶縁膜の存在によって正極と負極の電氣的接触を回避することができ、上述した発熱等の不都合を解消することができる。

[0013] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記絶縁膜は、空孔を含む多孔質膜である。絶縁膜を多孔質化することにより絶縁膜内を電解液が通過可能になる。そのため、絶縁膜を導電膜の表面に形成した場合でも電極活物質層内に電解液を十分に浸透させることができる。

[0014] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記絶縁膜の厚さは概ね10nm～100nm程度である。絶縁膜の厚みが大きすぎると、電極活物質層が被覆されすぎイオンを遮断するため、二次電池のエネルギー密度が低下傾向となることがあり、また該絶縁膜の強度が不足しやすくなることがある。一方、絶縁膜の厚みが小さすぎると、正極と負極の電氣的接触を回避できないことがある。従って、絶縁膜の厚みは10nm～100nmが適当であり、好ましくは20nm～90nmであり、より好ましくは30nm～80nmであり、特に好ましくは40nm～70nmである。このような絶縁膜の厚みの範囲内であると、高い機械的強度と優れた短絡防止効果の双方を高度なレベルで実現した絶縁膜とすることができる。

[0015] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記絶縁膜は、絶縁性を有する金属酸化物、金属窒化物および炭素質材料のうちの少なくとも一つにより構成されている。絶縁性を有する金属酸化物としては、例えば、Al

、Mg、Zr及びTiから成る群から選択される少なくとも一種の金属の酸化物が挙げられる。また、絶縁性を有する金属窒化物としては、例えば、Si、Cr、B及びAlから成る群から選択される少なくとも一種の金属の窒化物が挙げられる。また、絶縁性を有する炭素質材料としては、例えば、ダイヤモンドライクカーボンが挙げられる。これらの材料は抵抗率が高く、かつ電池の使用範囲内で電気化学的に安定である点で好ましい。

[0016] ここに開示される二次電池の好ましい一態様では、前記絶縁膜は、絶縁性を有する電極活物質により構成されている。この場合、絶縁膜を構成する電極活物質が充放電に寄与するため、この電極を用いて構築される二次電池のエネルギー密度を高めることができる。絶縁性を有する電極活物質としては、例えば、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸ニッケルリチウム (LiNiPO_4)、等のオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。

[0017] また、本発明によると、上記二次電池に用いられる電極を好適に製造する方法が提供される。この方法は、電極集電体と該電極集電体の表面に形成された電極活物質層とから構成された電極構造体をチャンバ内に配置することと、前記チャンバ内を減圧するとともに、該減圧雰囲気にて前記配置した電極構造体の電極活物質層の表面に導電膜を成膜することと、前記成膜した導電膜の表面に絶縁膜を成膜することを包含する。これにより、上述したような集電効率のよい電極を好ましく製造することができる。

[0018] ここに開示される電極製造方法の好ましい一態様では、前記導電膜の成膜と、前記絶縁膜の成膜とを、前記減圧雰囲気が形成された同一のチャンバ内で実行する。導電膜の成膜と絶縁膜の成膜とを上記減圧雰囲気が形成された同一のチャンバ内で実行することにより、導電膜上に意図しない酸化膜等の物質が生成することが抑制される。そのため、高品質な電極を製造することができる。好ましくは、前記電極構造体は、長尺な電極構造体シートであり、該長尺な電極構造体シートの長手方向に前記導電膜の成膜と前記絶縁膜の成膜とが連続的に行われる。この場合、上記電極を効率よく製造することが

できる。

[0019] ここに開示されるいずれかの二次電池は、車両に搭載される電池として適した性能を備え、特にハイレート充放電（入出力）特性に優れたものであり得る。したがって本発明によると、ここに開示されるいずれかの二次電池を搭載した車両が提供される。特に、該二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図 1 は、本発明の一実施形態に係る正極シートを模式的に示す断面図である。

[図2]図 2 は、本発明の一実施形態に係る正極シートを模式的に示す断面図である。

[図3]図 3 は、本発明の一実施形態に係る正極シートの製造装置を模式的に示す図である。

[図4]図 4 は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す図である。

[図5]図 5 は、本発明の一実施形態に係る捲回電極体を模式的に示す図である。

[図6]図 6 は、本発明の一試験例に係る電気抵抗値の測定方法を説明する図である。

[図7]図 7 は、本発明の一試験例に係る正極シートの電池抵抗値を示すグラフである。

[図8]図 8 は、本発明の一試験例に係る試験用リチウム二次電池（コインセル）を模式的に示す断面図である。

[図9]図 9 は、本発明の一試験例に係る電圧と容量密度との関係を示す充放電特性図である。

[図10]図 10 は、本発明の一試験例に係る電圧と容量密度との関係を示す充放電特性図である。

[図11] 図 1 1 は、本発明の一実施形態に係る二次電池を備えた車両を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、電極活物質の製造方法、セパレータや電解質の構成および製法、二次電池その他の電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

[0022] 特に限定することを意図したものではないが、以下では主としてリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）を例として、本実施形態に係る二次電池について説明する。

[0023] <第 1 の実施形態>

図 1 を参照しながら本実施形態に係るリチウム二次電池が備える正極 1 0 について説明する。

[0024] ここに開示されるリチウム二次電池が備える正極（正極シート）1 0 は、正極集電体 1 2 と、該正極集電体 1 2 の表面に形成された正極活物質層 1 4 とを有する。また、正極シート 1 0 は、正極活物質層 1 4 の表面を覆う導電膜 1 6 と、正極活物質層 1 4 を迂回して導電膜 1 6 と正極集電体 1 2 との間を直接的に電氣的に接続するための導通部 1 8 とを有する。

[0025] この実施形態では、正極シート 1 0 は、長尺シート状の箔状の正極集電体 1 2 の表面に正極活物質を含む正極活物質層 1 4 が保持された構造を有している。ただし、正極活物質層 1 4 は正極シート 1 0 の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図では右側の側縁部分）には付着されず、正極集電体 1 2 を一定の幅にて露出させた正極活物質層非形成部 1 2 A が形成されている。

[0026] かかる正極シート 1 0 を構成する構成要素は、導電膜 1 6 及び導通部 1 8

が形成されている点を除いて、従来のリチウム二次電池の正極シートと同様でよく、特に制限はない。正極集電体 12 にはアルミニウム箔その他の正極に適する金属箔が好適に使用される。

[0027] 正極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。ここに開示される技術の好ましい適用対象として、リチウムニッケル酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiNiO_2) 等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物 (リチウム遷移金属酸化物) を主成分とする正極活物質が挙げられる。

[0028] このようなリチウム遷移金属酸化物 (典型的には粒子状) としては、例えば、従来公知の方法で調製されるリチウム遷移金属酸化物粉末をそのまま使用することができる。例えば、平均粒径が凡そ $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子によって実質的に構成されたリチウム遷移金属酸化物粉末を正極活物質として好ましく用いることができる。

[0029] 上記正極活物質層は、一般的なりチウム二次電池において正極活物質層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材及びバインダが挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電率金属粉末等を用いてもよい。該バインダとしては、上記構成材料の結着剤として機能し得る各種のポリマー材料 (例えばポリフッ化ビニリデン等) が挙げられる。

[0030] 上記正極活物質層は、正極活物質粉末に上記導電材を混合し、これを上記バインダで正極集電体の表面に結着することにより形成され得る。導電材の存在により正極活物質と正極集電体間に導電パスが形成され、この導電パスを通じて正極活物質と正極集電体との間で電子のやり取りが行われる。

[0031] また、正極シート 10 は、正極活物質層 14 の表面 14a を覆う導電膜 16 と、正極活物質層 14 を迂回して導電膜 16 と正極集電体 12 との間を直

接的に電氣的に接続するための導通部 18 とを有する。導通部 18 は、正極活物質層内の導電材の導電パスを介さずに、正極活物質層とは別体の別部材によって導電膜 16 と正極集電体 12 との間を電氣的に接続するようになっている。この実施形態では、導通部 18 は、正極活物質層 14 の端部（側面）14b を覆い、正極集電体 12 の表面に接触するように形成されている。また、この実施形態では、導通部 18 は、導電膜 16 と同じ材料により構成され、かつ同一の成膜プロセスにより導電膜 16 と一体に形成されている。

[0032] このように正極活物質層 14 の表面 14a を覆う導電膜 16 と、正極活物質層 14 を迂回して導電膜 16 と正極集電体 12 との間を直接的に電氣的に接続するための導通部 18 とを有することにより、正極活物質層表層部からの集電も可能になる。すなわち、導電膜 16 及び導通部 18 を通じて、表層部に含まれる正極活物質と正極集電体との間で電子のやり取りを直接（導電材による導電パスを介さずに）行うことができる。そのため、正極の集電効率（正極活物質と正極集電体間における電子のやり取りの容易さ）が向上し、該正極を用いて構築されるリチウム二次電池の性能（例えばハイレート充放電特性）を良好にすることができる。

[0033] 上記導電膜に用いられる材料としては、例えば、導電性を有する金属炭化物、金属窒化物および弁金属（バルブメタル）などが挙げられる。導電性を有する金属炭化物の好適例としては、炭化タングステン（WC）、炭化ジルコニア（ZrC）、炭化チタン（TiC）、炭化ニオブ（NbC）、炭化クロム（Cr₃C₂）、炭化モリブデン（MoC）、等が例示される。導電性を有する金属窒化物の好適例としては、窒化チタン（TiN）、窒化ジルコニア（ZrN）、窒化ニオブ（NbN）、等が例示される。導電性を有する弁金属の好適例としては、ハフニウム（Hf）、ジルコニア（Zr）、アルミニウム（Al）、等が例示される。これらの材料の一種又は二種以上を用いることができる。

[0034] 上記の材料は導電率が高いため、該材料からなる導電膜を正極活物質層の表面上に形成することによって、正極活物質層表層部からの集電が可能にな

り、正極集電効率を向上させることができる。導電膜の抵抗率としては、例えば、炭化タングステン (WC) が約 $17 \mu\Omega \cdot m$ 、炭化ジルコニア (ZrC) が約 $42 \mu\Omega \cdot m$ 、炭化チタン (TiC) が約 $52 \mu\Omega \cdot m$ 、炭化ニオブ (NbC) が約 $19 \mu\Omega \cdot m$ 、炭化クロム (Cr_3C_2) が約 $75 \mu\Omega \cdot m$ 、炭化モリブデン (MoC) が約 $57 \mu\Omega \cdot m$ である。また、窒化チタン (TiN) が約 $25 \mu\Omega \cdot m$ 、窒化ジルコニア (ZrN) が約 $21 \mu\Omega \cdot m$ 、窒化ニオブ (NbN) が約 $58 \mu\Omega \cdot m$ である。また、ハフニウム (Hf) が約 $40 \mu\Omega \cdot m$ 、ジルコニア (Zr) が約 $40 \mu\Omega \cdot m$ 、アルミニウム (Al) が約 $2.66 \mu\Omega \cdot m$ である。

[0035] また、上記の材料は標準酸化還元電位が正極電位よりも高い若しくは表面に安定な被膜が形成されるため、該材料からなる導電膜を正極活物質層の表面上に形成した場合でも電気化学的に安定である。例えば、約 $1.2 V$ ($v.s. H/H^+$) の酸化還元電位で使用しても上記の材料は酸化溶解されない。

[0036] このような導電膜を正極活物質層表面に形成する方法としては、公知の成膜法、例えば物理蒸着法 (PVD 法、例えばスパッタリング法)、化学蒸着法 (CVD 法、例えばプラズマ CVD 法) 等を好ましく採用することができる。かかる成膜法による導電膜の形成 (導電膜の蒸着) は、典型的には減圧条件下 (例えば、圧力 $0.001 Pa \sim 100 Pa$ 程度の不活性ガス雰囲気下、不活性ガスと非酸化性ガスとの混合ガス雰囲気下または大気雰囲気下) で行われる。ここに開示される技術において正極活物質層表面に導電膜を形成する方法として、例えば、導電膜の材料物質をターゲットに用いたスパッタリング法を好ましく採用することができる。

[0037] ここで、本実施形態では、上記導電膜を形成する際に、正極活物質層 14 の表面及び端部 (側面) 14b を覆い、かつ正極集電体 12 の表面 (正極活物質層非形成部 12A) に接触するように導電材料を成膜する。このように正極活物質層 14 の表面及び端部 (側面) 14b を覆い、かつ正極集電体 12 の表面に接触するように導電材料を成膜することにより、正極活物質層 14 を迂回して導電膜 16 と正極集電体 12 との間を電氣的に接続する導通部

18を同時に形成することができる。この場合、導電膜16と導通部18とを同一の成膜プロセスにより簡易に形成することができる。

[0038] 上記導電膜の厚さは、上記正極活物質層を一様に覆い得る程度の厚さであればよく特に限定されないが、概ね100nm～3000nmの範囲内が適当である。導電膜の厚みが大きすぎると、正極活物質層が被覆されすぎリチウムイオンを遮断するため、この電極を用いて構築されるリチウム二次電池のエネルギー密度が低下傾向となることがあり、また該導電膜の強度が不足しやすくなることがある。一方、導電膜の厚みが小さすぎると、該導電膜の面方向（横方向）の抵抗が大きくなるため、上述したような電極集電効率向上効果が得られないことがある。従って、導電膜の厚みは100nm～3000nmが適当であり、好ましくは100nm～2000nmであり、より好ましくは100nm～1000nmであり、特に好ましくは100nm～500nmである。このような導電膜の厚みの範囲内であると、高い機械的強度と優れた導電性の双方を高度なレベルで実現した導電膜とすることができる。なお、導電膜の厚さは該導電膜の形成条件（例えばスパッタ条件）等を調整することにより任意に制御することができる。

[0039] 上記正極活物質層の表面のうち上記導電膜を形成する範囲（領域）は、正極活物質層表面の一部であってもよく全範囲であっても構わないが、正極活物質層表面の全範囲に亘って導電膜を形成することが好ましい。正極活物質層表面の全範囲に亘って導電膜を形成することにより、上述したような電極集電効率向上効果を確実に得ることができる。

[0040] また、ここに開示される好ましい技術において、上記導電膜は、空孔を含む多孔質膜である。導電膜を多孔質化することにより導電膜内を電解液及びイオンが通過可能になる。そのため、導電膜を電極活物質層の表面に形成した場合でも正極活物質層内に電解液及びイオンを十分に浸透させることができる。多孔質導電膜は、該導電膜の形成条件を調整することにより実現することができる。例えばスパッタ条件を種々変えることにより、形成される導電膜の内部構造を疎密に変えることができる。導電膜の空孔率としては特に

制限されないが、概ね5%～40%が適当であり、好ましくは20%～30%である。このような導電膜の空孔率の範囲内であると、良好な電解液透過性と高い機械的強度の双方を高度なレベルで実現した導電膜とすることができる。なお、上記空孔を導電膜に形成しない場合（即ち導電膜を緻密に形成した場合）でも電極活物質層表面の凹凸により十分なイオン透過性を確保することは可能である。

[0041] 本実施形態の構成によれば、正極活物質層表層部からも集電可能なため、導電材を大量投入しなくても良好な性能の電極が得られる。例えば、正極活物質層全体に占める導電材の割合は概ね4～8質量%とすることができ、凡そ5～6質量%であることが好ましい。このような導電材含有量の範囲内であっても、ハイレート充放電特性に優れたリチウム二次電池を構築することができる。

[0042] なお、特に限定するものではないが、正極活物質層全体に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%以上（典型的には50～95質量%）であることが好ましく、凡そ75～90質量%であることが好ましい。また、正極活物質及び導電材以外の正極活物質層形成成分（例えばバインダ）を含有する場合は、それら任意成分の合計含有割合を凡そ7質量%以下とすることが好ましく、凡そ5質量%以下（例えば凡そ1～5質量%）とすることが好ましい。

[0043] <第2の実施形態>

続いて、図2を参照しながら、本発明に係る別の実施形態について説明する。この実施形態では、図2に示すように、正極（正極シート）110は、絶縁膜120を有する点において上述した第1実施形態とは相違する。すなわち、正極シート110は、正極活物質層114の表面114aを覆う導電膜116と、正極活物質層114を迂回して導電膜116と正極集電体112との間を直接的に電氣的に接続するための導通部118と、導電膜116の表面116aを覆う絶縁膜120とを有する。この実施形態では、絶縁膜120は、導電膜116の表面116aと導通部118の側面118bとを

包含する領域を被覆するように形成されている。

- [0044] 正極活物質層 114 の表面を導電膜 116 で被覆すると、正極の集電効率は向上するが、その背反として短絡時に正極と負極間で急激に電流が流れ、発熱等の不都合が生じる場合があり得る。これに対し、図 2 の構成によれば、導電膜 116 の表面を絶縁膜 120 で被覆しているので、絶縁膜 120 の存在によって正極（特に導電膜）と負極の電氣的接触を回避することができ、上述した発熱等の不都合を解消することができる。
- [0045] 該絶縁膜に用いられる材料としては、絶縁性を有し、かつ電池の使用範囲内で電気化学的に安定であるものが好ましい。そのような材料としては、例えば、絶縁性を有する金属酸化物、金属窒化物および炭素質材料が挙げられる。絶縁性を有する金属酸化物の好適例としては、アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO)、チタニア (TiO_2)、等が例示される。また、絶縁性を有する金属窒化物の好適例としては、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、窒化クロム (CrN)、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、等が例示される。また、絶縁性を有する炭素質材料の好適例としては、ダイヤモンドライクカーボンが例示される。これらの材料の一種又は二種以上を用いることができる。
- [0046] 上記の材料は抵抗率が高いため、該材料からなる絶縁膜を導電膜の表面上に形成することによって、正極と負極の電氣的接触を適切に回避することができる。絶縁膜の抵抗率としては、例えば、アルミナ (Al_2O_3) が約 $10^{20} \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、マグネシア (MgO) が約 $10^{12} \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、窒化ケイ素 (Si_3N_4) が約 $10^{18} \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、窒化クロム (CrN) が約 $640 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、窒化ホウ素 (BN) が約 $10^4 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、窒化アルミニウム (AlN) が約 $10^{15} \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) が約 $10^{18} \mu\Omega \cdot \text{m}$ である。また、上記の材料は標準酸化還元電位が正極電位よりも高いため、該材料からなる絶縁膜を導電膜の表面上に形成した場合でも電気化学的に安定である。例えば、約 1.2 V ($\text{vs H}/\text{H}^+$) の酸化還元電位で使用しても上記の材料は酸化溶解されない。

- [0047] なお、ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-Like-Carbon）は、非晶系無機物の炭素質材料であり、当該技術分野において通常用いられる技術用語の意義であって特別な限定はない。すなわち、ダイヤモンドライクカーボンとは、炭化水素や炭素の同素体からなるダイヤモンド結合（ SP^3 結合）とグラファイト結合（ SP^2 結合）の両方が混在している非晶質の硬質炭素質膜であることが一般によく知られているところ、ダイヤモンド結合とグラファイト結合との混在比率や水素含有の多少は特に制限されない。絶縁性を有するダイヤモンドライクカーボンからなる被膜は、例えば化学蒸着法（CVD法、例えばプラズマCVD法）を用いて容易に形成することができる。
- [0048] 上記導電膜の表面上に形成される絶縁膜は、絶縁性を有する電極活物質（典型的にはリチウムを吸蔵放出し得る材料）により構成してもよい。この場合、絶縁膜を構成する電極活物質が充放電に寄与するため、この電極を用いて構築される二次電池のエネルギー密度を高めることができる。絶縁性を有する正極活物質の好適例としては、例えば、リン酸鉄リチウム（ $LiFePO_4$ ）、リン酸マンガンリチウム（ $LiMnPO_4$ ）、リン酸ニッケルリチウム（ $LiNiPO_4$ ）、等のオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。オリビン型リン酸リチウム化合物は電子伝導性が極めて低いため、該正極活物質からなる絶縁膜を導電膜の表面に形成してもよい。
- [0049] このような絶縁膜を導電膜の表面に形成する方法としては、公知の成膜法、例えば物理蒸着法（PVD法、例えばスパッタリング法）、化学蒸着法（CVD法、例えばプラズマCVD法）等を好ましく採用することができる。かかる成膜法による絶縁膜の形成（絶縁膜の蒸着）は、典型的には減圧条件下（例えば、圧力 $0.001Pa \sim 100Pa$ 程度の不活性ガス雰囲気下、不活性ガスと非酸化性ガスとの混合ガス雰囲気下または大気雰囲気下）で行われる。ここに開示される技術において導電膜表面に絶縁膜を形成する方法として、例えば、絶縁膜の材料物質を蒸着材に用いた真空蒸着法を好ましく採用することができる。
- [0050] 上記絶縁膜の厚さは、上記導電膜を一様に覆い得る程度の厚さであればよ

く特に限定されないが、概ね10nm～100nmの範囲内が適当である。絶縁膜の厚みが大きすぎると、正極活物質層が被覆されすぎリチウムイオンを遮断するため、この電極を用いて構築されるリチウム二次電池のエネルギー密度が低下傾向となることがあり、また該絶縁膜の強度が不足しやすくなることがある。一方、絶縁膜の厚みが小さすぎると、正極と負極の電氣的接触を回避できないことがある。従って、絶縁膜の厚みは10nm～100nmが適当であり、好ましくは20nm～90nmであり、より好ましくは30nm～80nmであり、特に好ましくは40nm～70nmである。このような絶縁膜の厚みの範囲内であると、高い機械的強度と優れた短絡防止効果の双方を高度なレベルで実現した絶縁膜とすることができる。なお、絶縁膜の厚さは該絶縁膜の形成条件（例えば蒸着条件）等を調整することにより任意に制御することができる。

[0051] 上記導電膜の表面のうち上記絶縁膜を形成する範囲（領域）は、導電膜表面の一部であってもよく全範囲であっても構わないが、導電膜表面の全範囲に亘って絶縁膜を形成することが好ましい。導電膜表面の全範囲に亘って絶縁膜を形成することにより、正極と負極の電氣的接触を確実に回避することができる。

[0052] また、ここに開示される好ましい技術において、上記絶縁膜は、空孔を含む多孔質膜である。絶縁膜を多孔質化することにより絶縁膜内を電解液及びイオンが通過可能になる。そのため、絶縁膜を導電膜の表面に形成した場合でも正極活物質層内に電解液及びイオンを十分に浸透させることができる。多孔質絶縁膜は、該絶縁膜の形成条件を調整することにより実現することができる。例えば蒸着条件を種々変えることにより、形成される絶縁膜の内部構造を疎密に変えることができる。絶縁膜の空孔率としては特に制限されないが、概ね5%～40%が適当であり、好ましくは20%～30%である。このような絶縁膜の空孔率の範囲内であると、良好な電解液透過性と高い機械的強度の双方を高度なレベルで実現した絶縁膜とすることができる。なお、上記空孔を絶縁膜に形成しない場合（即ち絶縁膜を緻密に形成した場合）

でも電極活物質層表面の凹凸により十分なイオン透過性を確保することは可能である。

[0053] 次に、図3を加えて、本実施形態に係る正極シート110を製造する電極製造装置200について説明する。本実施形態の電極製造装置200は、図3に示すように、内部を減圧可能に構成されたチャンバ210と、上記チャンバ210内に配置されたシート保持部220と、上記チャンバ210内の圧力（内圧）を調整する圧力調整部230とを備える。また、チャンバ210の内部には、導電膜成膜処理部240と、絶縁膜成膜処理部250とがシートの搬送方向に沿って順次設けられている。

[0054] チャンバ210は、上記正極シート110を製造するための処理室であり、内部を減圧可能に構成されている。シート保持部220は、チャンバ内210に配置され、該チャンバ内210にて電極構造体シート130を保持する。ここで電極構造体シート130は、導電膜および絶縁膜が形成される前段階の電極構造体であり、箔状の長尺な正極集電体112と、該正極集電体112の表面に形成された正極活物質層114とから構成されている。シート保持部220は、導電膜成膜処理部240を経て絶縁膜成膜処理部250へと長尺な電極構造体シート130を長手方向に連続的に流通させるようになっている。

[0055] 圧力調整部230は、チャンバ210の外面に取り付けられ、該チャンバ210内の圧力（内圧）を調整する。この実施形態では、圧力調整部230は、チャンバ210内を減圧し、所定の減圧雰囲気（例えば、圧力0.001Pa～100Pa程度の不活性ガス雰囲気）をチャンバ210内に形成し得るようになっている。

[0056] 導電膜成膜処理部240は、上記シート保持部220で搬送されている電極構造体シート130が備える正極活物質層114の表面に導電膜116を形成する。この実施形態では、導電膜成膜処理部240は、炭化タングステン（WC）から成るターゲットを用いたスパッタリングにより、上記電極構造体シートが備える正極活物質層の表面に炭化タングステン（WC）から成

る導電膜 116 を形成し得るように構成されている。

[0057] 絶縁膜成膜処理部 250 は、上記導電膜成膜処理部 240 により成膜された導電膜 116 の表面に絶縁膜 120 を形成する。この実施形態では、絶縁膜成膜処理部 250 は、アルミナ (Al_2O_3) から成る蒸着材を用いた真空蒸着により、上記導電膜の表面にアルミナから成る絶縁膜 120 を形成し得るように構成されている。

[0058] 上記装置を用いて導電膜および絶縁膜を成膜するに際しては、まず、正極集電体 112 と該正極集電体 112 の表面に形成された正極活物質層 114 とから成る電極構造体シート 130 をチャンバ 210 内に配置する。そして、チャンバ 210 内を減圧するとともに、該減圧雰囲気にて上記配置した電極構造体シート 130 の正極活物質層 114 の表面上に、導電膜成膜処理部 240 により導電膜 116 を成膜する。次いで、上記成膜された導電膜 116 の表面上に、絶縁膜成膜処理部 250 により絶縁膜 120 を成膜する。この実施形態では、導電膜 116 の成膜と、絶縁膜 120 の成膜とを、上記減圧雰囲気が形成された同一のチャンバ 210 内で実行する。また、この実施形態では、電極構造体 130 は、長尺な電極構造体シートであり、該長尺な電極構造体シート 130 の長手方向に導電膜 116 の成膜と絶縁膜 120 の成膜とが連続的に行われる。

[0059] 本実施形態の製造方法によれば、長尺な電極構造体シートの長手方向に導電膜の成膜と絶縁膜の成膜とが連続的に行われるので、導電膜 116 及び絶縁膜 120 を備えた正極シート 110 を効率よく製造することができる。また、導電膜 116 の成膜と絶縁膜 120 の成膜とを上記減圧雰囲気が形成された同一のチャンバ 210 内で実行するので、導電膜 116 上に意図しない酸化膜等の物質が生成することが抑制される。そのため、高品質な正極シート 110 を製造することができる。

[0060] 以下、第 1 の実施形態に係る正極（正極シート）10 を用いて構築されるリチウム二次電池の一実施形態につき、図 4 及び図 5 に示す模式図を参照しつつ説明する。

- [0061] 図示するように、本実施形態に係るリチウム二次電池１００は、長尺状の正極シート１０と長尺状の負極シート２０が長尺状のセパレータ４０を介して扁平状に捲回された形態の電極体（捲回電極体）８０が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体８０を収容し得る形状（箱形）の容器５０に収容された構成を有する。
- [0062] 容器５０は、上端が開放された有底の容器本体５２と、その開口部を塞ぐ蓋体５４とを備える。容器５０を構成する材質としては、アルミニウム、スチール、ＮｉめっきＳＵＳ等の金属材料が好ましく用いられる（本実施形態ではＮｉめっきＳＵＳ）。あるいは、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなる容器５０であってもよい。容器５０の上面（すなわち蓋体５４）には、捲回電極体８０の正極１０と電氣的に接続する正極端子７０と、負極２０と電氣的に接続する負極端子７２が設けられている。容器５０の内部には、捲回電極体８０が図示しない非水電解液とともに収容される。
- [0063] 本実施形態に係る捲回電極体８０は、正極シート１０の構成を除いては通常のリチウム二次電池の捲回電極体と同様であり、図５に示すように、捲回電極体８０を組み立てる前段階において長尺状（帯状）のシート構造を有している。
- [0064] 正極シート１０は、前述したように、正極集電体１２と、該正極集電体１２の表面に形成された正極活物質層１４と、該正極活物質層の表面を覆う導電膜１６とを備えている。正極活物質層１４は正極シート１０の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図５では上側の側縁部分）には付着されず、正極集電体１２を一定の幅にて露出させた正極活物質層非形成部が形成されている。
- [0065] 負極シート２０は、長尺シート状の箔状の負極集電体２２の表面に負極活物質を含む負極活物質層２４が保持された構造を有している。ただし、負極活物質層２４は負極シート２０の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図では下側の側縁部分）には付着されず、負極集電体２２を一定の幅にて露出させた負極活物質層非形成部が形成されている。

- [0066] 捲回電極体 80 を作製するに際しては、正極シート 10 と負極シート 20 とがセパレータシート 40 を介して積層される。このとき、正極シート 10 の正極活物質層非形成部分と負極シート 20 の負極活物質層非形成部分とがセパレータシート 40 の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート 10 と負極シート 20 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせた積層体を捲回することによって捲回電極体 80 が作製され得る。
- [0067] 捲回電極体 80 の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分 82 (即ち正極シート 10 の正極活物質層 14 と負極シート 20 の負極活物質層 24 とセパレータシート 40 とが密に積層された部分) が形成される。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部には、正極シート 10 および負極シート 20 の電極活物質層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分 82 から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分 (すなわち正極活物質層 14 の非形成部分) 84 および負極側はみ出し部分 (すなわち負極活物質層 24 の非形成部分) 86 には、正極リード端子 74 および負極リード端子 76 がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 70 および負極端子 72 とそれぞれ電氣的に接続される。
- [0068] かかる捲回電極体 80 を構成する構成要素は、正極シート 10 を除いて、従来のリチウム二次電池の捲回電極体と同様でよく、特に制限はない。例えば、負極シート 20 は、長尺状の負極集電体 22 の上にリチウム二次電池用負極活物質を主成分とする負極活物質層 24 が付与されて形成され得る。負極集電体 22 には銅箔その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。例えば、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。ここに開示される技術の好ましい適用対象として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料を主成分とする負極活物質が例示される。

- [0069] 正負極シート 10、20 間に使用されるセパレータシート 40 の好適例としては、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたものが挙げられる。例えば、合成樹脂製（例えばポリエチレン等のポリオレフィン製）多孔質セパレータシートが好適に使用し得る。
- [0070] そして、容器本体 52 の上端開口部から該本体 52 内に捲回電極体 80 を收容するとともに適当な電解質を含む電解液を容器本体 52 内に配置（注液）する。電解質は例えば LiPF_6 等のリチウム塩である。例えば、適当量（例えば濃度 1 M）の LiPF_6 等のリチウム塩をジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒（例えば質量比 1 : 1）に溶解してなる非水電解液を使用することができる。
- [0071] その後、上記開口部を蓋体 54 との溶接等により封止し、本実施形態に係るリチウム二次電池 100 の組み立てが完成する。容器 50 の封止プロセスや電解質の配置（注液）プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様でよく、本発明を特徴付けるものではない。このようにして本実施形態に係るリチウム二次電池 100 の構築が完成する。
- [0072] このようにして構築されたりチウム二次電池 100 は、前述のように集電効率が良好な正極 10 を用いて構築されていることから、優れた電池性能を示すものである。例えば、上記正極 10 を用いて電池を構築することにより、ハイレート充放電（入出力）特性に優れるリチウム二次電池 100 を提供することができる。
- [0073] 以下、本発明を試験例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこの試験例に限定されない。
- [0074] <試験例 1：正極シートの作製>
- サンプル 1 では、図 1 に示すように、正極活物質層 14 の表面に導電膜 16 を形成した正極シート 10 を作製した。まず、正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末と、導電材としてのアセチレンブラックと、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、それらの質量比が 91 : 6 : 3 となるように水中で混合して正極活物質層形成用ペーストを調

製し、これを正極集電体（アルミニウム箔）の片面に塗布して乾燥することにより、該正極集電体 12 の片面に正極活物質層 14 を形成した。正極活物質層形成用ペーストの塗布量は、乾燥後で約 4.8 mg/cm^2 （固形分基準）となるように調節した。

[0075] 次いで、上記得られた正極活物質層 14 の表面に多孔質な導電膜 16 を形成した。本例では、導電膜として厚さ 100 nm の炭化タングステン（WC）膜を形成した。炭化タングステン膜の形成は、図 3 の装置を用いてスパッタリングにより行った。スパッタ条件は、炭化タングステンをターゲットとし、Ar ガス流量を 11.5 sccm 、ガス圧力を $2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、出力を 400 W とした。また、正極活物質層 14 の表面だけでなく、正極活物質層 14 の端部 14b にも炭化タングステンを成膜し、導通部 18 を形成した。このようにして正極活物質層の表面に導電膜 16 を形成したサンプル 1 の正極シート 10 を得た。

[0076] また、サンプル 2 では、図 2 に示すように、導電膜（炭化タングステン膜）116 の表面に多孔質な絶縁膜 120 を形成した正極シート 110 を作製した。本例では、絶縁膜として厚さ 50 nm のアルミナ（ Al_2O_3 ）膜を形成した。アルミナ膜の形成は、図 3 の装置を用いて真空蒸着により行った。蒸着条件は、アルミナを蒸着材とし、Ar ガス流量を 11.5 sccm 、ガス圧力を $2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、パワーを 30 KV 、エミッション電流を 50 mA とした。このようにして導電膜 116 の表面に絶縁膜 120 を形成した正極シート 110 を得た。なお、導電膜 116 の表面に絶縁膜 120 を形成した点を除いてはサンプル 1 と同様にして正極シート 110 を作製した。

[0077] <試験例 2：正極シートの抵抗値測定>

上記試験例 1 で得られたサンプル 1、2 の各正極シートの電気抵抗値を測定した。電気抵抗値の測定は図 6 に示す抵抗測定装置を用いて行った。図 6 に示すように、サンプル 1 に係る正極シート 10 の導電膜 16（サンプル 2 では絶縁膜 120）の上にアルミニウム板 92 を重ね合わせ、電圧測定端子

96の上下から1MPaの荷重を加えつつ、電流印加装置94から電流を流したときの電圧変化から正極シートの垂直方向の抵抗値（貫通抵抗）を測定した。この垂直方向の抵抗値が大きいほど正極と負極の短絡時に流れる電流が少なく、電池性能が良好であるといえる。結果を図7のグラフに示す。

[0078] 図7から明らかなように、導電膜表面に絶縁膜を形成したサンプル2に係る正極シートは、サンプル1に係る正極シートに比べて垂直方向の抵抗値が大きく、電池性能が良好であることが確認できた。

[0079] <試験例3：ハイレート充放電特性試験>

上記試験例1で得られたサンプル2に係る正極シートを用いてリチウム二次電池（コインセル）を構築し、該電池のハイレート充放電特性を評価した。リチウム二次電池の作製は、以下のように行った。

[0080] 上記正極シートを直径16mmの円形に打ち抜いて、正極を作製した。この正極（作用極）と、負極（対極）としての金属リチウム（直径19mmの金属Li箔を使用した。）と、セパレータ（直径22mm、厚さ0.02mmの多孔質ポリプロピレンシートを使用した。）とを、非水電解液とともにステンレス製容器に組み込んで、直径20mm、厚さ3.2mm（2032型）の図8に示すコインセル60（充放電性能評価用のハーフセル）を構築した。図8中、符号61は正極（作用極）を、符号62は負極（対極）を、符号63は電解液の含浸したセパレータを、符号64はガasketを、符号65は容器（負極端子）を、符号66は蓋（正極端子）をそれぞれ示す。なお、非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを3：4：3の体積比で含む混合溶媒に支持塩としてのLiPF₆を約1mol／リットルの濃度で含有させたものを用いた。その後、常法により初期充放電処理（コンディショニング）を行って試験用のリチウム二次電池を得た。

[0081] また、比較のために、正極活物質層の表面に導電膜を形成していない従来の正極シートを用いてリチウム二次電池を構築した。従来の正極シートを用いたこと以外は上記と同様にしてリチウム二次電池を構築した。

[0082] 以上のようにして得られた試験用リチウム二次電池のそれぞれに対して、ハイレート充放電試験を行った。具体的には、25℃の温度条件にて、端子間電圧が4.1Vとなるまで1C、30C、50C及び100Cの各定電流で充電し、続いて合計充電時間が12時間となるまで定電圧で充電した。かかるCC-CV充電後の電池を、25℃の温度条件にて、端子間電圧が3.0Vとなるまで、1C、30C、50C及び100Cの各定電流で放電させて、そのときの電池容量を測定した。結果を図9及び図10に示す。図9は比較例に係るリチウム二次電池の容量密度(mAh g^{-1})と電圧(V)との関係を示した特性図であり、図10はサンプル2に係るリチウム二次電池の容量密度(mAh g^{-1})と電圧(V)との関係を示した特性図である。

[0083] 図9に示すように、従来の正極シートを用いて構築された比較例に係るリチウム二次電池では、50C以上のハイレートになると容量が急激に低下した。これに対し、図10に示すように、正極活物質層表面に導電膜を形成した正極シートを用いて構築されたりチウム二次電池では、正極活物質層表層部からも集電が可能のため、ハイレートでも容量低下が少なく、50Cで80 mAh/g 以上、100Cで65 mAh/g 以上という極めて高い容量を実現できた。この結果から、正極活物質層表面に導電膜を形成した正極シートを用いることにより、ハイレート充放電特性に優れたリチウム二次電池を構築できることが確認できた。

[0084] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

[0085] 例えば、電池の種類は上述したリチウムイオン電池に限られず、電極体構成材料や電解質が異なる種々の内容の電池、例えばリチウム金属やリチウム合金を負極とするリチウム二次電池、ニッケル水素電池、あるいはニッケルカドミウム電池であってもよい。また、ここで開示される電極の構成は正極10に限らず、負極20にも適用することができる。また、上述した実施形態では、電極活物質層14を迂回して導電膜16と電極集電体12との間を電氣的に接続するための導通部18が電極活物質層14の側面14bを覆う

薄膜である場合を例示したが、これに限定されない。導通部は、電極活物質層とは別体の別部材によって導電膜と電極集電体との間を電氣的に接続するものであればよい。例えば、電極活物質層の表裏を貫通する貫通孔（電極活物質層から電極集電体の表面の一部を露出させる貫通孔）を形成し、該貫通孔に導電材料を充填することにより導通部（典型的にはコンタクトホール）を形成してもよい。このような場合でも、電極活物質層を迂回して（即ち電極活物質層内の導電材の導電パスを介さずに）導電膜と電極集電体との間を電氣的に接続することができる。

産業上の利用可能性

- [0086] 本発明によれば、ハイレート充放電特性に優れた二次電池（例えばリチウム二次電池）を提供することができる。
- [0087] なお、ここに開示されるいずれかの二次電池は、車両に搭載される電池として適した性能（例えばハイレートで高容量が得られること）を備えたものであり得る。したがって本発明によると、図 11 に示すように、ここに開示されるいずれかの二次電池 100 を備えた車両 1 が提供される。特に、該二次電池 100 を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。
- [0088] また、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、50 A 以上（例えば 50 A ~ 250 A）、さらには 100 A 以上（例えば 100 A ~ 200 A）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定される二次電池；理論容量が 1 Ah 以上（さらには 3 Ah 以上）の大容量タイプであって 10 C 以上（例えば 10 C ~ 100 C）さらには 20 C 以上（例えば 20 C ~ 100 C）さらには 50 C 以上（例えば 50 C ~ 100 C）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定される二次電池；等が例示される。

請求の範囲

- [請求項1] 電極集電体と、
前記電極集電体の表面に形成された電極活物質層と、
前記電極活物質層の表面を覆う導電膜と、
前記電極活物質層を迂回して前記導電膜と前記電極集電体との間を直接的に電氣的に接続するための導通部と
を有する電極を備えた、二次電池。
- [請求項2] 前記導電膜は、空孔を含む多孔質膜である、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記導電膜の厚みは100nm～3000nmである、請求項1または2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記導電膜は、導電性を有する金属炭化物、金属窒化物および弁金属のうちの少なくとも一つにより構成されている、請求項1から3の何れか一つに記載の二次電池。
- [請求項5] 前記導電膜は、W、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr及びMoから成る群から選択される少なくとも一種の金属の炭化物を含む、請求項4に記載の二次電池。
- [請求項6] 前記導電膜は、Ti、Zr及びNbから成る群から選択される少なくとも一種の金属の窒化物を含む、請求項4に記載の二次電池。
- [請求項7] 前記導電膜は、Hf、Al及びZrから成る群から選択された少なくとも一種の弁金属を含む、請求項4に記載の二次電池。
- [請求項8] 前記導通部は、前記導電膜と同じ材料により構成され、かつ該導電膜と一体に形成されている、請求項1から7の何れか一つに記載の二次電池。
- [請求項9] 前記導通部は、前記電極活物質層の端部を覆い、前記電極集電体の表面に接触するように形成されている、請求項1から8の何れか一つに記載の二次電池。
- [請求項10] 前記電極は、前記導電膜の表面を覆う絶縁膜を有する、請求項1か

ら 9 の何れか一つに記載の二次電池。

[請求項11] 前記絶縁膜は、空孔を含む多孔質膜である、請求項 10 に記載の二次電池。

[請求項12] 前記絶縁膜の厚みは 10 nm ~ 100 nm である、請求項 10 または 11 に記載の二次電池。

[請求項13] 前記絶縁膜は、絶縁性を有する金属酸化物、金属窒化物および炭素質材料のうちの少なくとも一つにより構成されている、請求項 10 から 12 の何れか一つに記載の二次電池。

[請求項14] 前記絶縁膜は、Al、Mg、Zr 及び Ti から成る群から選択される少なくとも一種の金属の酸化物を含む、請求項 13 に記載の二次電池。

[請求項15] 前記絶縁膜は、Si、Cr、B 及び Al から成る群から選択される少なくとも一種の金属の窒化物を含む、請求項 13 に記載の二次電池。

[請求項16] 前記絶縁膜は、ダイヤモンドライクカーボンを含む、請求項 13 に記載の二次電池。

[請求項17] 前記絶縁膜は、絶縁性を有する電極活物質により構成されている、請求項 10 から 12 の何れか一つに記載の二次電池。

[請求項18] 請求項 10 から 17 の何れか一つに記載の二次電池に用いられる電極を製造する方法であって、

電極集電体の表面に電極活物質層が形成された電極構造体をチャンバ内に配置すること；

前記チャンバ内を減圧するとともに、該減圧雰囲気にて前記配置した電極構造体の電極活物質層の表面上に導電膜を成膜すること；および、

前記成膜した導電膜の表面上に絶縁膜を成膜すること；
を包含する、電極の製造方法。

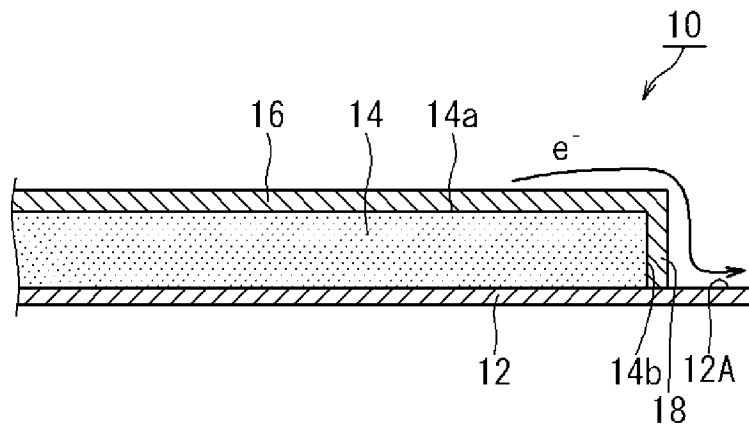
[請求項19] 前記導電膜の成膜と、前記絶縁膜の成膜とを、前記減圧雰囲気が形

成された同一のチャンバ内で実行する、請求項 18 に記載の製造方法
。

[請求項20] 前記電極構造体は、長尺な電極構造体シートであり、該長尺な電極構造体シートの長手方向に前記導電膜の成膜と前記絶縁膜の成膜とが連続的に行われる、請求項 18 または 19 に記載の製造方法。

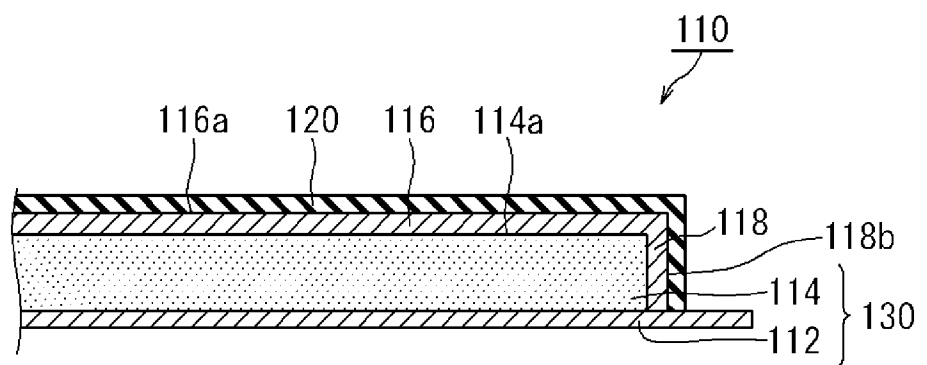
[図1]

FIG. 1



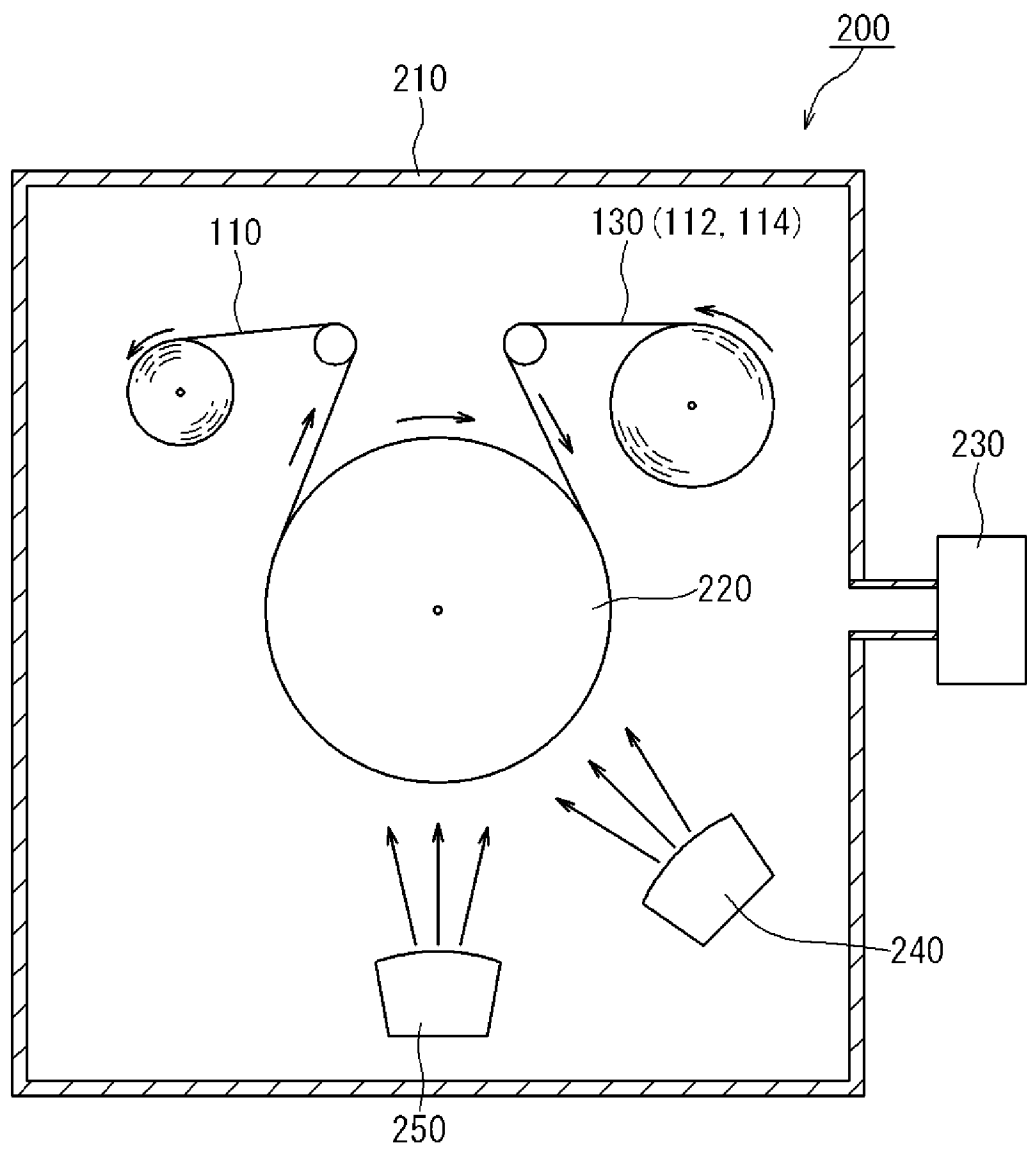
[図2]

FIG. 2



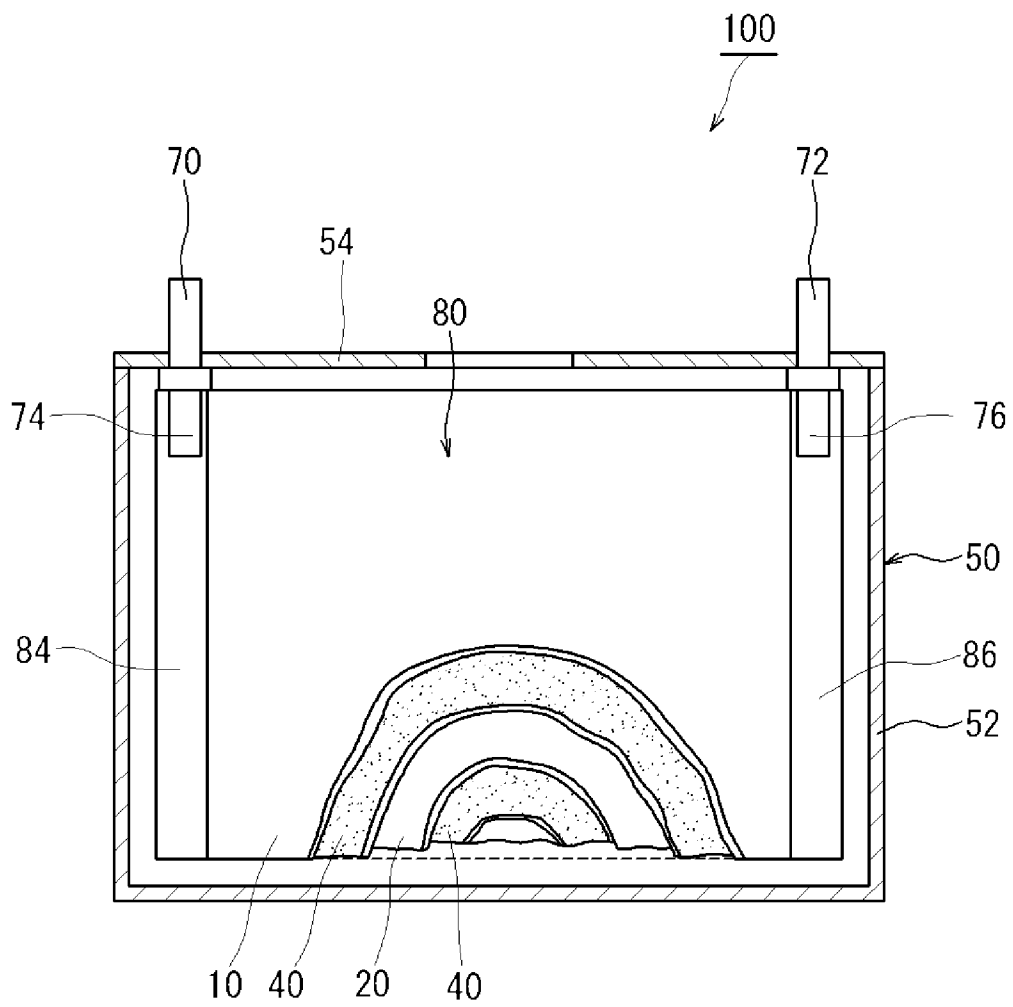
[図3]

FIG. 3



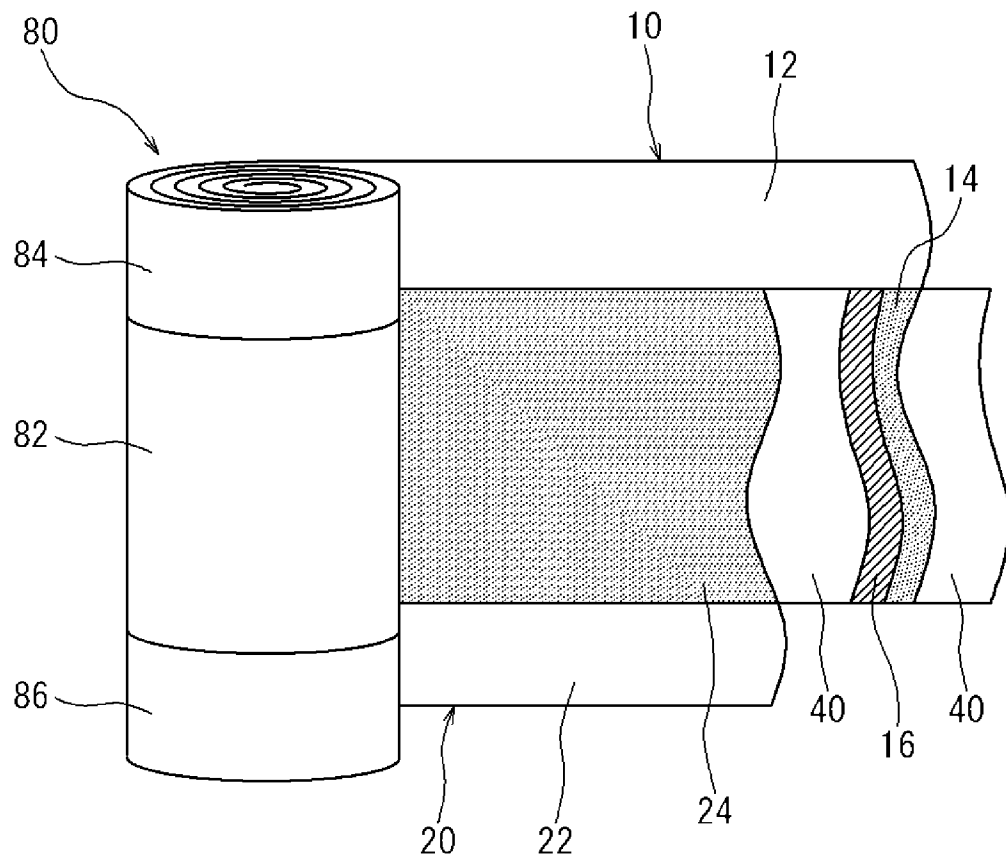
[図4]

FIG. 4



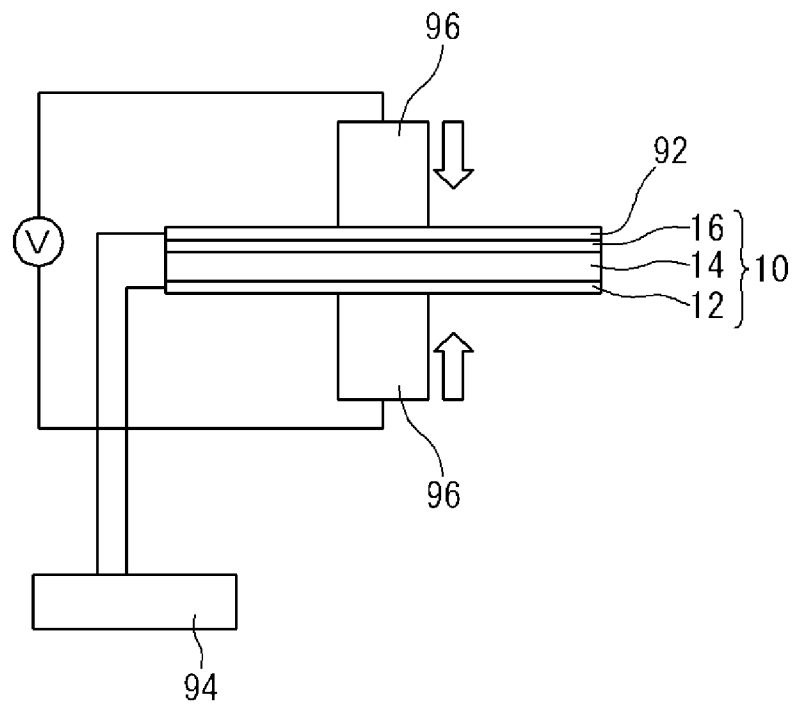
[図5]

FIG. 5



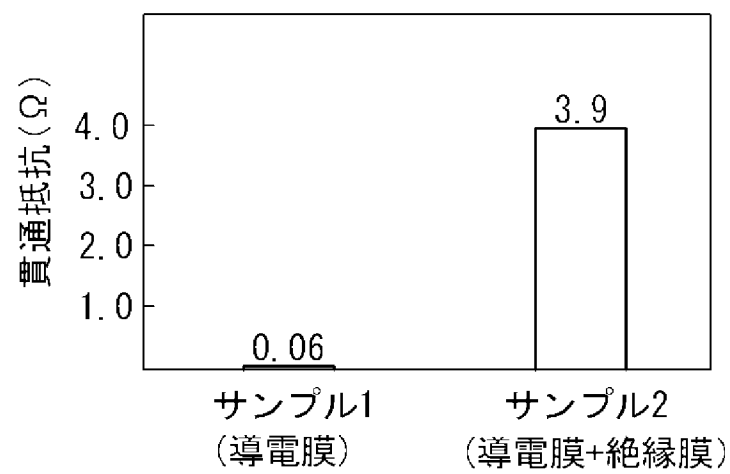
[図6]

FIG. 6



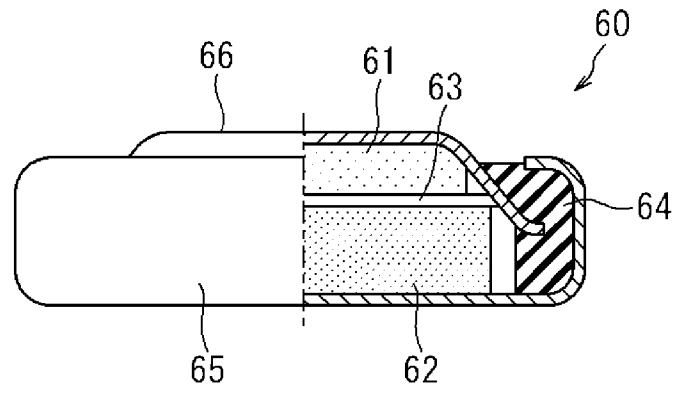
[図7]

FIG. 7



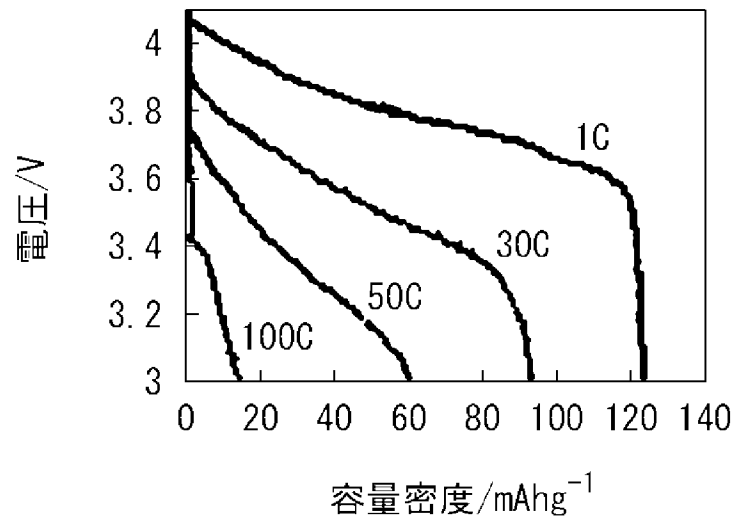
[図8]

FIG. 8



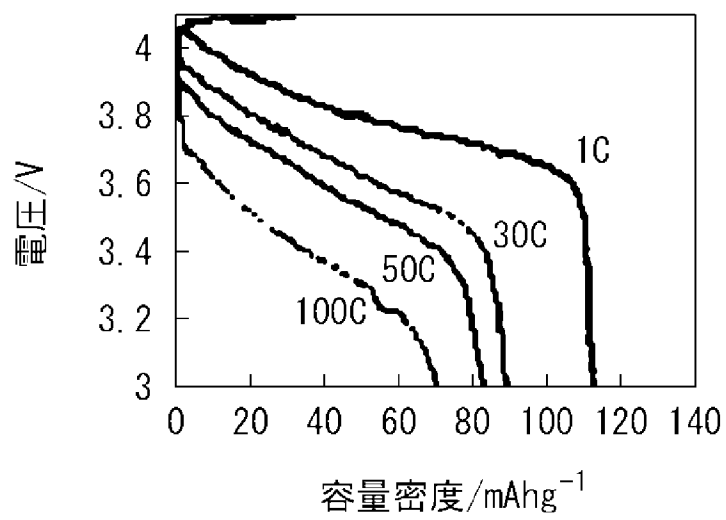
[図9]

FIG. 9



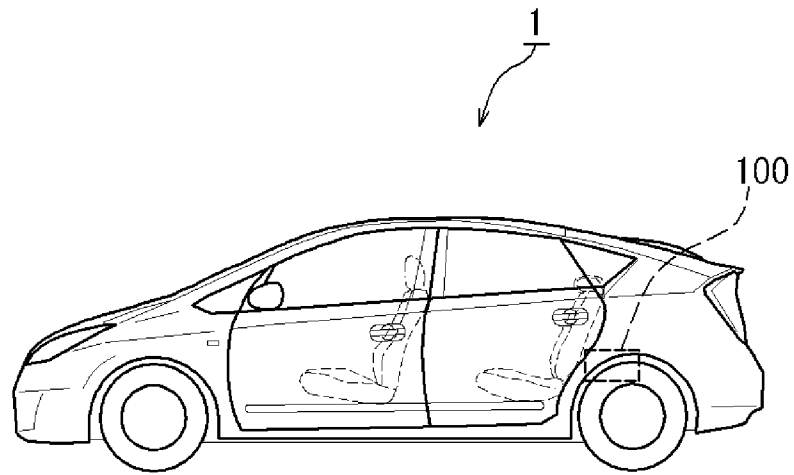
[図10]

FIG. 10



[図11]

FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01) i, H01M2/26(2006.01) i, H01M4/139(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, H01M2/26, H01M4/139

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-286427 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims 1 to 2; paragraphs [0003] to [0049] (Family: none)	1-3, 8-11, 17 4-7, 12-16, 18-20
Y	JP 2010-86866 A (Toyota Motor Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 9 to 14; paragraphs [0013] to [0020] (Family: none)	4-7, 18-20
Y	WO 2008/081839 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraphs [0066] to [0069] & EP 2139058 A1	4-7, 18-20



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
02 September, 2010 (02.09.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063334

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 2009-211824 A (TDK Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; paragraph [0031] (Family: none)	12-16, 18-20
Y	JP 2010-73339 A (Panasonic Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), claims (Family: none)	12-16, 18-20
A	JP 2008-97879 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), (Family: none)	1-20
A	JP 2004-335185 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/139(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M2/26, H01M4/139

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-286427 A（大日本印刷株式会社）2006.10.19, 請求項1-2, 段落0003-0049（ファミリーなし）	1-3, 8-11, 17 4-7, 12-16, 18 -20
Y	JP 2010-86866 A（トヨタ自動車株式会社）2010.04.15, 請求項9-14, 段落0013-0020（ファミリーなし）	4-7, 18-20
Y	W0 2008/081839 A1（三洋電機株式会社）2008.07.10, 段落0066-0069 & EP 2139058 A1	4-7, 18-20

☒ 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 2 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

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）

山下 裕久

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 9 5 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
Y	JP 2009-211824 A (TDK株式会社) 2009.09.17, 特許請求の範囲, 段落0031 (ファミリーなし)	12-16, 18-20
Y	JP 2010-73339 A (パナソニック株式会社) 2010.04.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-16, 18-20
A	JP 2008-97879 A (日立マクセル株式会社) 2008.04.24, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2004-335185 A (日立マクセル株式会社) 2004.11.25, (ファミリーなし)	1-20