

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/047853 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033038

(22) 国際出願日: 2022年9月1日(01.09.2022)

(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: ビークルエナジー ジャパン 株式会社 (VEHICLE ENERGY JAPAN INC.) [JP/JP]; 〒3128505 茨城県ひたちなか市稲田 1 4 1 0 番地 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 遠山 達哉 (TOOYAMA Tatsuya); 〒3128505 茨城県ひたちなか市稲田 1 4 1 0 番地 ビークルエナジー ジャパン 株式会社内 Ibaraki (JP).

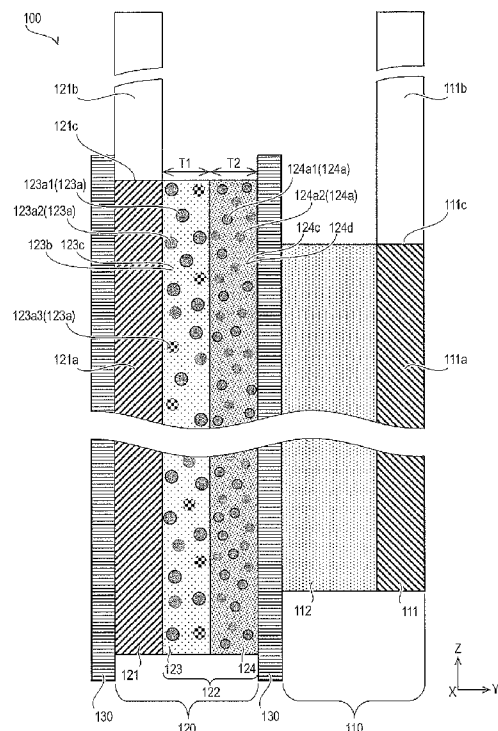
(74) 代理人: ポレール弁理士法人 (POLAIRE I.P.C.); 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三丁目3番5号 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a negative electrode for lithium ion secondary batteries that can improve battery charging performance and long lifespan. A negative electrode for lithium ion secondary batteries according to the present invention comprises a negative electrode current collector and a negative electrode active material layer laminated on the negative electrode current collector. The negative electrode active material layer includes a negative electrode first active material layer laminated on the negative electrode current collector and a negative electrode second active material layer laminated on the negative electrode first active material layer. The negative electrode first active material layer contains a negative electrode first active material. The negative electrode second active material layer contains a negative electrode second active material. The BET specific surface area of the negative electrode second active material is greater than the BET specific surface area of the negative electrode first active material.



WO 2024/047853 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：電池の充電性能及び長寿命の向上を実現できるリチウムイオン二次電池用負極を提供することを目的とする。本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含み、上記負極第1活物質層が、負極第1活物質を含み、上記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含み、上記負極第2活物質のBET比表面積が、上記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極及びその負極を備えるリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来から、複数の活物質層を備えた負極を有するリチウムイオン二次電池が知られている（例えば、特許文献1～6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：国際公開第2011/114433号
特許文献2：特開2009-009858号公報
特許文献3：特開2013-246900号公報
特許文献4：特開2014-229581号公報
特許文献5：特開2015-187926号公報
特許文献6：特開2019-185920号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] リチウムイオン二次電池の充電性能の改善とともにリチウムイオン二次電池の耐久性の改善を実現するリチウムイオン二次電池用負極の開発が要請されている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に積層された

負極第2活物質層と、を含み、上記負極第1活物質層が、負極第1活物質を含み、上記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含み、上記負極第2活物質のBET比表面積が、上記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい。

[0006] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含み、上記負極第1活物質層が、負極第1活物質を含み、上記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含み、上記負極第2活物質層の密度が、上記負極第1活物質層の密度より低いという第1条件、及び上記負極第1活物質層及び上記負極第2活物質層が、導電助剤を含み、上記負極第2活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合が、上記負極第1活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合よりも多いという第2条件のうちの少なくとも一方の条件を満たし、上記負極第1活物質が、Si系材料を含有する。前記負極第1活物質に含有される前記Si系材料は、リチウムがプレドーピングされていても良い。

[0007] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池であって、上記負極が本発明のリチウムイオン二次電池用負極である。

発明の効果

[0008] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極を備えるリチウムイオン二次電池によれば、充電性能及び長寿命の向上を実現できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1及び第2実施形態に係る一例の負極120を備える電池1を示す概略斜視図である。

[図2]図1に示す電池1の充放電体100を示す概略斜視図である。

[図3]図2に示す充放電体100における正極タブ111b及び負極タブ121bを含む部分を、正極110と負極120及びセパレータ130の側端の

位置を異ならせて示す概略斜視図である。

[図4]第1実施形態に係る一例の電池1の充放電体100であって、図3に示す充放電体100を示す概略側面図である。

[図5]負極の製造に用いられるダイヘッド及びバックローラの部分の概略拡大図である。

[図6]第1及び第2実施形態に係る他の例の負極を備えるセパレータレスの電池の正極及び負極の概略断面図である。

[図7]第1及び第2実施形態に係る他の例の負極の負極活物質層の負極第2活物質層と負極電子絶縁層の間の界面及びその近傍の概略拡大断面図である。

[図8]第2実施形態に係る一例の電池1の充放電体100であって、図3に示す充放電体100を示す概略側面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の各々の実施形態について、図面を参照しながら説明する。各々の実施形態の理解を容易にするために、各々の図面において、構成部材の大きさや比率を誇張している場合がある。各々の図面において、同一の構成に対して同一符号を付与している。各々の図面において、電池1及び電池1の構成部材の横幅方向X（X軸方向）、奥行方向Y（Y軸方向）及び高さ方向Z（Z軸方向）を矢印で示している。但し、各々の図面において、横幅方向X、奥行方向Y及び高さ方向Zは、相対的な方向関係を示すものである。すなわち、例えば、電池1を180度回転させて上面と下面を逆転させて配置した場合や、電池1を90度回転させて上面を側面として配置した場合、電池1の横幅方向X、奥行方向Y及び高さ方向Zは変わる。

[0011] 以下では、「リチウムイオン二次電池用負極」を「負極」と略すことがある。「リチウムイオン二次電池」を「電池」と略すことがある。

[0012] [第1実施形態]

第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に

積層された負極第2活物質層と、を含み、上記負極第1活物質層が、負極第1活物質を含み、上記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含み、上記負極第2活物質のBET比表面積が、上記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい。そして、第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池であって、上記負極が第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極である。

[0013] (第1実施形態に係る一例の負極を備える電池の構成)

第1実施形態に係る一例の負極を備える電池の構成について、図1から図4を参照して説明する。

[0014] 第1実施形態に係る一例の負極120を備える電池1は、リチウムイオン二次電池であって、図1に示すように、電力が充放電される充放電体100と、充放電体100を収容した容器200と、充放電体100に接続され容器200に取り付けられた外部端子300と、を備える。

[0015] 充放電体100は、図2から図4に示すように、正極110と、負極120と、セパレータ130と、を有する。充放電体100は、容器200に収容された状態において、セパレータ130に、支持塩（電解質）が溶解した電解液を含浸させている。充放電体100は、図2及び図3に示すように、長尺状に形成された正極110と長尺状に形成された負極120が、長尺状に形成されたセパレータ130を介して捲回されて構成されている。充放電体100は、構成部材が捲回された状態において、両端部が丸い長方体形状に形成されている。

[0016] 正極110は、リチウムイオン二次電池用正極であって、図3及び図4に示すように、正極集電体111と、正極集電体111に積層された正極活物質層112と、を備える。

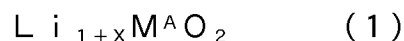
[0017] 正極集電体111は、横幅方向Xに延びた長尺形状に形成されている。正極集電体111は、図3及び図4に示すように、集電部111aと、正極タブ111bと、を含む。集電部111aは、横幅方向Xに長尺であって、箔状に形成されている。正極タブ111bは、図3及び図4に示すように、集

電部 1 1 1 a の長手方向に沿った側縁 1 1 1 c から、集電部 1 1 1 a の短手方向（高さ方向 Z の上方）に突出している。正極タブ 1 1 1 b は、集電部 1 1 1 a と一体に形成されている。正極タブ 1 1 1 b は、集電部 1 1 1 a に、例えば 1 つ形成されている。集電部 1 1 1 a は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金、例えば板状（シート状）の形状を有するアルミニウム箔によって形成されている。

[0018] 正極活物質層 1 1 2 は、図 4 に示すように、正極集電体 1 1 1 の集電部 1 1 1 a と接合されている。正極活物質層 1 1 2 は、集電部 1 1 1 a の両面に形成されていてもよい。正極活物質層 1 1 2 は、例えば、集電部 1 1 1 a の短手方向（高さ方向 Z）に沿った全領域に対面している。

[0019] 正極活物質層 1 1 2 は、リチウム含有複合酸化物によって構成された正極活物質を含む。リチウム含有複合酸化物としては、例えば、ニッケル（Nickel）、コバルト（Cobalt）、マンガン（Manganese）のような金属元素と、リチウム（Lithium）とが用いられている。

[0020] 正極活物質を構成するリチウム含有複合酸化物としては、例えば、下記一般組成式



（式中、X は、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ を満たし、M^A は、Mn 及び Al からなる群から選択される少なくとも一種の元素、Ni、並びに Co を含有する元素群を表す）

により表される三元系のリチウム含有複合酸化物でもよい。

[0021] 上記一般組成式（1）で表される三元系のリチウム含有複合酸化物は、熱安定性や高電位状態での安定性が高く、この酸化物を適用することで、電池 1 の安全性や各種電池特性を高めることができる。

[0022] 正極活物質層 1 1 2 は、正極活物質に加えて、例えば、導電助剤、バインダ等の添加剤をさらに含む。

[0023] 正極活物質層 1 1 2 の導電助剤としては、炭素系材料を用いることができる。炭素系材料としては、結晶性炭素、無定形炭素、又はこれらの混合物を

用いることができる。結晶性炭素の例として、天然黒鉛（例えば鱗片状黒鉛）、人工黒鉛（人造黒鉛）、炭素繊維、又はこれらの混合物が挙げられる。無定形炭素の例として、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、又はこれらの混合物）が挙げられる。炭素繊維の例として、カーボンナノチューブが挙げられる。

[0024] 正極活物質層 112 のバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化プロピレン、ポリフッ化クロロプレレン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリル系樹脂、又はこれらの混合物を用いることができる。

[0025] 正極 110 は、例えば、以下のようにして製造できる。まず、正極活物質層 112 に含まれる材料（例えば、正極活物質、導電助剤、バインダ等）を用意する。この材料は、粉末状でもよい。次に、この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、正極スラリーを調製する。次に、正極スラリーを、公知技術により、正極集電体 111 の表面（片面又は両面）に塗布し、乾燥させ、必要に応じてカレンダー処理を施して、正極活物質層 112 を形成する。以上により、正極 110 が得られる。

[0026] 負極 120 は、リチウムイオン二次電池用負極であって、図 3 及び図 4 に示すように、負極集電体 121 と、負極集電体 121 に積層された負極活物質層 122 と、を備える。負極活物質層 122 は、負極集電体 121 に積層された負極第 1 活物質層 123 と、負極第 1 活物質層 123 に積層された負極第 2 活物質層 124 と、を含む。すなわち、負極 120 は、活物質層を複数備える。

[0027] 負極集電体 121 は、横幅方向 X に延びた長尺形状に形成されている。負

極集電体121は、図3及び図4に示すように、集電部121aと、負極タブ121bと、を含む。集電部121aは、横幅方向Xに長尺であって、箔状に形成されている。負極120の集電部121aは、図4に示すように、正極110の集電部111aと比較して、短手方向（高さ方向Z）に沿った幅が長い。負極120の集電部121aの短手方向に沿った範囲（高さ方向Zの上端から下端）内に、セパレータ130を介して、正極110の集電部111aの短手方向に沿った両端（高さ方向Zの上端から下端）が位置している。負極タブ121bは、図3及び図4に示すように、集電部121aの長手方向に沿った側縁121cから、集電部121aの短手方向（高さ方向Zの上方）に突出している。負極タブ121bは、セパレータ130を介して正極110と積層された状態において、正極110の正極タブ111bと同じ方向（高さ方向Zの上方）に突出している。負極タブ121bは、セパレータ130を介して正極110と積層された状態において、正極110の正極タブ111bと横幅方向Xに離れている。負極タブ121bは、集電部121aと一体に形成されている。負極タブ121bは、集電部121aに、例えば1つ形成されている。集電部121aは、例えば、銅又は銅合金によって形成されている。

[0028] 図4に示すように、負極活物質層122の負極第1活物質層123は、負極集電体121の集電部121aと接合されている。負極第1活物質層123は、集電部121aの両面に形成されていてもよい。負極第1活物質層123は、例えば、集電部121aの短手方向（高さ方向Z）に沿った全領域に対面している。負極活物質層122の負極第2活物質層124は、負極第1活物質層123と接合されている。

[0029] 負極第1活物質層123は、負極第1活物質123aを含む。負極第1活物質123aは、ピッチコート天然黒鉛123a1と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛123a2と、人工黒鉛（人造黒鉛）123a3と、を含有する。負極第1活物質層123は、負極第1活物質123aに加えて、例えば、導電助剤123c、バインダ123b等の添加剤をさらに含む。負

極第1活物質層123は、相対的にリチウムイオンを多く貯蔵できる高容量層であり、一般的には、電気自動車（BEV：Battery Electric Vehicle）において用いられている負極活物質層に相当する。

[0030] 負極第2活物質層124は、図4に示すように、負極第2活物質124aを含む。負極第2活物質124aは、ピッチコート天然黒鉛124a1と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛124a2と、を含有する。負極第2活物質層124は、負極第2活物質124aに加えて、例えば、導電助剤124c、バインダ124b等の添加剤をさらに含む。負極第2活物質層124は、一般的には、ハイブリッド自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）において用いられている負極活物質層に相当する。

[0031] 負極活物質層122において、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aの平均粒径が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aの平均粒径よりも小さくなっている。これにより、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aのBET比表面積が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aのBET比表面積よりも大きくなっている。

[0032] セパレータ130は、図3及び図4に示すように、正極110と負極120との間を絶縁し、正極110と負極120との間の短絡を防止する絶縁機能、及び非水電解液を保持する機能を有している。セパレータ130は、電解液を介して、リチウムイオンを通過させる。セパレータ130は、長尺状に形成されている。セパレータ130は、図4に示すように、正極110の集電部111a及び負極120の集電部121aと比較して、短手方向（高さ方向Z）に沿った幅が長い。セパレータ130の短手方向に沿った範囲（高さ方向Zの上端から下端）内に、正極110の集電部111aの短手方向に沿った両端（高さ方向Zの上端から下端）が位置し、且つ、負極120の集電部121aの短手方向に沿った両端（高さ方向Zの上端から下端）が位置している。セパレータ130は、多孔質の材料によって構成されている。セパレータ130としては、ポリエチレン（PE：Polyethylene）、ポリプロピレン（PP：Polypropylene）、ポリエステ

ル、セルロース、ポリアミド等の樹脂製の多孔質シート、又はこれらの積層シート（例えば、PP/PE/PPの三層構成のシート）が用いられている。

[0033] セパレータ130の一方の面又は両面には、無機材料（例えばアルミナ粒子等）及びバインダを含む層を設けてもよい。これにより、電池1が異常な状態で使用された場合（例えば、過充電や圧壊等でリチウムイオン二次電池の温度が160℃以上に上昇した場合）でも、セパレータ130の溶融が防止され、絶縁機能を保持できる。そのため、電池1の安全性が向上する。

[0034] 電解液は、セパレータ130に含浸され、正極110と負極120に接している。電解液は、有機溶媒と、支持塩（電解質）とを含み、SEI被膜形成剤等の添加剤をさらに含んでもよい。有機溶媒としては、例えば、炭酸エステル等が用いられている。支持塩としては、例えば、リチウム塩が用いられている。

[0035] 容器200は、図1に示すように、充放電体100が収容されている。容器200は、ケース201と、蓋202と、を含む。蓋202は、ケース201の開口に接合され、ケース201と共に充放電体100を封止している。ケース201と蓋202によって封止された充放電体100に、電解質が充填されている。

[0036] 外部端子300は、図1に示すように、正極端子301と、負極端子302と、を含む。正極端子301及び負極端子302は、充放電体100と外部機器の間において、電力の入出力を中継する。また、電池1を複数用いて組電池を構成する場合、隣り合う一方の正極端子301と隣り合う他方の負極端子302は、バスバを介して接合される。正極端子301は、正極タブ111bに対して、正極集電板を介して間接的に、又は直接的に接合されている。負極端子302は、負極タブ121bに対して、負極集電板を介して間接的に、又は直接的に接合されている。正極端子301及び負極端子302は、蓋202に取り付けられている。

[0037] （第1実施形態に係る一例の負極を備える電池の製造方法）

第1実施形態に係る一例の負極を備える電池は、負極の製造方法以外は、本発明の技術分野で公知の技術を用いて製造できる。

[0038] 第1実施形態に係る一例の負極120は、例えば、以下のようにして製造できる。まず、負極第1活物質層123に含まれる材料（例えば、負極第1活物質、導電助剤やバインダ等の添加剤など）を用意する。この材料は、粉末状でもよい。次に、この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極第1スラリーを調製する。次に、負極第1スラリーを、公知技術により、負極集電体121の表面（片面又は両面）に塗布し、乾燥させ、必要に応じてカレンダー処理を施して、負極第1活物質層123を形成する。

[0039] 続いて、負極第2活物質層124に含まれる材料（例えば、負極第2活物質、導電助剤やバインダ等の添加剤など）を用意する。この材料は、粉末状でもよい。次に、この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極第2スラリーを調製する。次に、負極第2スラリーを、公知技術により、負極第1活物質層123の表面（片面又は両面）に塗布し、乾燥させ、必要に応じてカレンダー処理を施して、負極第2活物質層124を形成する。以上の製造方法により、負極120が得られる。ただし、負極120は、以上の製造方法で製造されたものに限定されず、他の方法で製造したものでもよい。

[0040] （第1実施形態に係る一例の負極を備える電池の効果）

第1実施形態に係る一例の負極を備える電池の効果について、図4を参照して説明する。

[0041] 第1実施形態に係る一例の負極120では、負極活物質層122が、負極集電体121に積層された負極第1活物質層123と、負極第1活物質層123に積層された負極第2活物質層124と、を含む。そして、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aの平均粒径が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aの平均粒径よりも小さくなっている。これにより、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aのBET比表面積

が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aのBET比表面積よりも大きくなっている。このため、負極活物質層122において、電池1の充電時にリチウムイオンの受入れ側となるセパレータ130側に、リチウムイオンとの反応面積が大きい負極第2活物質124aを含む負極第2活物質層124が配置される。このため、負極活物質層122のセパレータ130側でLiが析出してLiの析出に伴う副反応が起きることが抑制されるので、電池1の耐久性を改善でき、電池1の長寿命化を実現できる。さらに、電池1の急速充電性能を改善できる。一方、反対側の負極集電体121側には、リチウムイオンとの反応面積が小さい負極第1活物質123aを含む負極第1活物質層123が配置されるので、リチウムイオンが負極活物質にトラップされてそれ以後の電池反応に寄与しなくなる量が増大することを抑制できる。このため、電池1のサイクル特性を改善し、電池1の貯蔵耐久性を改善できる。よって、電池1の長寿命化を実現できる。従って、負極120では、充電性能及び長寿命の向上を実現できる。

[0042] より具体的には、負極活物質層における単位体積当たりの負極活物質の反応面積は、高容量層である負極第1活物質層と比較して、高入出力層である負極第2活物質層の方が相対的に大きくなる。負極第1活物質層と比較して、負極第2活物質層の方が、リチウムイオンの拡散パスが相対的に短くなる。従って、負極第2活物質層において、電池の充電特性、特に急速充電特性を向上させることができる。一方、負極活物質層における単位体積当たりの負極活物質の反応面積は、高入出力層である負極第2活物質層と比較して、高容量層である負極第1活物質層の方が相対的に小さくなる。従って、高容量層である負極第1活物質層において、電池が充放電を繰り返した場合におけるサイクル耐久性とリチウムイオンの貯蔵耐久性を向上させることができる。

[0043] また、負極120では、負極第1活物質層123に含まれる負極第1活物質123aが、ピッチコート天然黒鉛123a1と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛123a2と、人工黒鉛123a3と、を含有する。ピッ

チコート天然黒鉛 1 2 3 a 1 は、その表面がピッチコートされているため、通常の天然黒鉛（表面がコートされずに露出する天然黒鉛） 1 2 3 a 2 よりも、導電性が高く、リチウムイオンとの反応面積が小さくなるが、硬質であるため、負極第 1 活物質 1 2 3 a をピッチコート天然黒鉛 1 2 3 a 1 のみから構成する場合、負極第 1 活物質層 1 2 3 の形成時のプレス成形性が低下する。これに対して、負極 1 2 0 では、ピッチコート天然黒鉛 1 2 3 に加えて、ピッチコート天然黒鉛 1 2 3 a 1 よりも柔軟な通常の天然黒鉛（表面がコートされずに露出する天然黒鉛） 1 2 3 a 2 をさらに負極第 1 活物質 1 2 3 a に含有させることにより、負極第 1 活物質 1 2 3 a の反応面積を抑制し、負極第 1 活物質 1 2 3 a の導電性を十分に確保しつつ、負極第 1 活物質層 1 2 3 の形成時のプレス成形性を向上できる。これにより、電池 1 のサイクル特性をさらに改善し、電池 1 のエネルギー密度を向上できる。さらに、プレスのし易さを任意に制御することができるので、負極第 1 活物質層を所定の密度に設定したり、厚みを所定の厚みに設定したりすることを容易にできる。

[0044] 負極第 1 活物質 1 2 3 a と同様に、負極第 2 活物質層 1 2 4 に含まれる負極第 2 活物質 1 2 4 a も、ピッチコート天然黒鉛 1 2 4 a 1 と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛 1 2 4 a 2 と、を含有する。このため、同様に、負極第 2 活物質 1 2 4 a の反応面積を抑制し、負極第 2 活物質 1 2 4 a の導電性を十分に確保しつつ、負極第 2 活物質層 1 2 4 の形成時のプレス成形性を向上できる。これにより、電池 1 のサイクル特性をさらに改善し、電池 1 のエネルギー密度をさらに向上できる。さらに、プレスのし易さを任意に制御することができるので、負極第 2 活物質層を所定の密度に設定したり、厚みを所定の厚みに設定したりすることを容易にできる。

[0045] さらに、負極 1 2 0 を備える電池 1 では、電解液が SEI 被膜形成剤をさらに含んでいる場合には、負極活物質の表面及び電解液の反応を抑制することで、電池 1 のサイクル特性をさらに改善し、電池 1 の貯蔵耐久性をさらに改善できる。

[0046] 続いて、第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極及びその負極を備えるリチウムイオン二次電池の構成について、さらに詳細に説明する。

[0047] 1. リチウムイオン二次電池用負極

第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含む。

[0048] (1) 負極第1活物質層

上記負極第1活物質層は、負極第1活物質を含む。負極第1活物質としては、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な負極活物質材を含有するものであれば特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛（人造黒鉛）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等の炭素材料、非晶質炭素で被覆した黒鉛などからなる群から選択される少なくとも一種を含有するものである。

[0049] 負極第1活物質としては、中でも、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、を含有するものが好ましく、特に、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、人工黒鉛と、を含有するものが好ましい。負極第1活物質の反応面積を抑制し、負極第1活物質の導電性を十分に確保しつつ、負極第1活物質層の形成時のプレス成形性を向上できるからである。また、純度が高く、結晶の均一性が高い人造黒鉛によって、負極活物質の特性を向上させることができる。

[0050] 負極第1活物質層は、負極第1活物質を含むものであれば特に限定されないが、例えば、負極第1活物質に加えて、導電助剤及びバインダ等からなる群から選択される少なくとも一種の添加剤をさらに含むものが好ましい。

[0051] 負極第1活物質層の導電助剤としては、炭素系材料を用いることができる。炭素系材料としては、結晶性炭素、無定形炭素、又はこれらの混合物を用いることができる。結晶性炭素の例として、天然黒鉛（例えば鱗片状黒鉛）、人工黒鉛、炭素繊維、又はこれらの混合物が挙げられる。無定形炭素の例

として、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、又はこれらの混合物）が挙げられる。炭素繊維の例として、カーボンナノチューブが挙げられる。

[0052] 負極第1活物質層のバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化プロピレン、ポリフッ化クロロプレン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリル系樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド、又はこれらの混合物を用いることができる。

[0053] 負極第1活物質層の総重量に対する負極第1活物質の重量の割合は、例えば、80重量%以上99重量%以下が好ましい。

[0054] 負極第1活物質層の積層方向（例えば、図4の奥行方向Y）の片側の厚み（例えば、図4の第1の厚みT1）は、例えば、平均厚みで、5 μ m以上且つ500 μ m以下であってもよいし、例えば、平均厚みで、10 μ m以上且つ300 μ m以下であってもよい。

[0055] (2) 負極第2活物質層

上記負極第2活物質層は、負極第2活物質を含む。負極第2活物質としては、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な負極活物質材を含有するものであれば特に限定されないが、例えば、負極第1活物質と同様の群から選択される少なくとも一種を含有するものである。

[0056] 負極第2活物質としては、中でも、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、を含有するものが好ましく、特に、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、人工黒鉛と、を含有するものが好ましい。負極第1活物質の反応面積を抑制し、負極第1活物質の導電性を十分に確保しつつ、負極第1活物質層の形成時のプレス成形性を向上できるからである。また、純度が高く、結晶の均一性が高い人

造黒鉛によって、負極活物質の特性を向上させることができる。

[0057] 負極第2活物質層は、負極第2活物質を含むものであれば特に限定されないが、例えば、負極第2活物質に加えて、導電助剤及びバインダ等からなる群から選択される少なくとも一種の添加剤をさらに含むものが好ましい。負極第2活物質層の導電助剤としては、例えば、負極第1活物質層と同様のものが用いられる。負極第2活物質層のバインダとしては、例えば、負極第1活物質層と同様のものが用いられる。

[0058] 負極第2活物質層の総重量に対する負極第2活物質の重量の割合は、例えば、80重量%以上99重量%以下が好ましい。

[0059] 負極第2活物質層の積層方向（例えば、図4の奥行方向Y）の片側の厚み（例えば、図4の第1の厚みT2）は、例えば、平均厚みで、5 μ m以上且つ500 μ m以下であってもよいし、例えば、平均厚みで、10 μ m以上且つ300 μ m以下であってもよい。

[0060] (3) 負極活物質層

上記負極活物質層は、上記負極第2活物質のBET比表面積が、上記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい。ここで、BET比表面積は、例えば、細孔分布測定装置を用いてBET法から算出することができる。負極第1活物質のBET比表面積は、例えば、負極第1活物質層の一部から負極第1活物質のみを試料として抽出し、その資料について、BET比表面積の測定を行うことで求められる。また、負極第1活物質のBET比表面積は、例えば、負極第1活物質層を形成時に用いられた負極第1活物質の粉末状の材料について、BET比表面積の測定を行うことで求めてもよい。負極第2活物質のBET比表面積についても、負極第1活物質のBET比表面積と同様の方法により求められる。

[0061] 負極活物質層としては、負極第2活物質のBET比表面積が、負極第1活物質のBET比表面積よりも大きいものであれば特に限定されないが、例えば、負極第1活物質のBET比表面積が1 m^2/g 以上6 m^2/g 以下であり、かつ負極第2活物質のBET比表面積が4 m^2/g 以上10 m^2/g 以下で

あることが好ましい。負極活物質層のセパレータ側でLi析出に伴う副反応が起きることが効果的に抑制され、電池の急速充電性能を効果的に改善できるからである。

[0062] 負極活物質層としては、負極第2活物質のBET比表面積が、負極第1活物質のBET比表面積よりも大きいものであれば特に限定されないが、例えば、上記負極第2活物質の平均粒径が、上記負極第1活物質の平均粒径よりも小さいものが好ましい。負極第2活物質の平均粒径を負極第1活物質の平均粒径よりも小さくするだけで、負極第2活物質のBET比表面積を負極第1活物質のBET比表面積よりも大きくすることができるので、電池の急速充電性能を容易に改善できるからである。

[0063] ここで、平均粒径とは、例えば、メディアン径(D50)であり、メディアン径(D50)とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法で測定された粒度分布測定における、積算値が50%の場合における粒子の直径である。なお、メディアン径(D50)としては、電池の積層断面における各活物質層の顕微鏡観察画像に基づき、無作為に選択した100個以上の活物質の粒子の投影面積円相当径を測定し、その測定結果から得られる活物質の粒度分布における、積算値が50%の場合における粒子の直径を求めてもよい。

[0064] 負極第1活物質のメディアン径及び負極第2活物質のメディアン径は、負極第2活物質のメディアン径が、負極第1活物質のメディアン径よりも小さいことが好ましいが、中でも、例えば、負極第1活物質のメディアン径が10 μ m以上35 μ m以下であり、かつ負極第2活物質のメディアン径が2 μ m以上15 μ m以下であることが好ましい。負極活物質層のセパレータ側でLi析出に伴う副反応が起きることが効果的に抑制され、電池の急速充電性能を効果的に改善できるからである。

[0065] 負極活物質層としては、負極第2活物質の表面の平滑性が、負極第1活物質の表面の平滑性よりも小さいことにより、負極第2活物質のBET比表面積が、負極第1活物質のBET比表面積よりも大きいものでもよい。このような負極活物質層としては、例えば、負極第1活物質がピッチコート天然黒

鉛を含有し、負極第2活物質が、表面がコートされずに露出する天然黒鉛を含有するものが挙げられる。

[0066] (4) 製造方法

第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の製造方法としては、負極活物質層の負極第1活物質層及び負極第2活物質層を同時塗工で形成する製造方法を用いてもよい。以下、この製造方法について、図5を参照して説明する。

[0067] この製造方法では、負極第1活物質層に含まれる材料（例えば、負極第1活物質、導電助剤やバインダ等の添加剤など）を用意する。この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極第1スラリーを得る。また、負極第2活物質層に含まれる材料（例えば、負極第2活物質、導電助剤やバインダ等の添加剤など）を用意する。この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極第2スラリーを得る。

[0068] 次に、例えば、図5に示すようなダイヘッド50を用いて、負極第1スラリー及び負極第2スラリーを負極集電体34a上に同時に塗布する。ダイヘッド50は、出側ブロック57、3次元シム58、及び入側ブロック59を有する。ダイヘッド50の内部には、負極第2スラリー用マニホールド52及び負極第1スラリー用マニホールド51が設けられている。バックローラ56に沿って搬送されている負極集電体34aに向かって、各マニホールド52、51から同時に負極第2スラリー及び負極第1スラリーを吐出する。それにより、負極第2スラリー層33d及び負極第1スラリー層33bが形成される。次に、乾燥炉等により、負極第1スラリー層33b及び負極第2スラリー層33dに含まれる溶媒を揮発させて、負極第1スラリー層33b及び負極第2スラリー層33dを乾燥させる。それにより、負極集電体34aの一方の面に負極第1活物質層（図示せず）及び負極第2活物質層（図示せず）が形成される。次に、負極集電体34a、負極第1活物質層及び負極

第2活物質層をプレス加工する。具体的には、負極集電体34a、負極第1活物質層、及び負極第2活物質層を含む積層体を0～120℃のロールで挟んで圧力をかける。その後、この積層体を所定の幅にスリット加工する。それにより、負極が得られる。

[0069] 以上の二層の同時塗工が適用された製造方法で製造された負極を備える電池では、負極第1活物質層と負極第2活物質層の界面に負極第1活物質と負極第2活物質が混合した層ができる。その混合した層が負極第1活物質層と負極第2活物質層の膨張収縮の違いを緩和する緩衝層となるため、充放電時に負極第1活物質層と負極第2活物質層の間の剥離を緩和する効果が得られる。

[0070] また、負極第1活物質層（負極第1スラリー層33b）の負極第2活物質層（負極第2スラリー層33d）との界面がロールによるプレスがされない。例えば、負極第2活物質層（負極第2スラリー層33d）の負極第1活物質層（負極第1スラリー層33b）と反対側の界面がロールによりプレスされる。これにより、負極第1活物質層（負極第1スラリー層33b）の負極第2活物質層（負極第2スラリー層33d）との界面は、負極第2活物質層（負極第2スラリー層33d）の反対側界面よりも、凹凸が大きい。これにより負極第1活物質層（負極第1スラリー層33b）は広い表面積を有する。このため、イオン伝導において好ましい。また、ロールに面する負極第2活物質層（負極第2スラリー層33d）の表面よりも、負極第1活物質層（負極第1スラリー層33b）と負極第2活物質層（負極第2スラリー層33d）の界面の方が凹凸を大きく形成すると、密着性もよく、安定したイオン伝導性が得られるので好ましい。

[0071] 2. リチウムイオン二次電池

第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池であって、上記負極が第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極である。

[0072] 第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池としては、特に限定されない

が、例えば、正極と、負極と、セパレータと、を有する充放電体とを備え、電解質がセパレータに含侵されたものである。第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池としては、上記電解質が溶解した電解液を備え、上記電解液がSEI被膜形成剤等の添加剤をさらに含有するものでもよく、中でも、上記電解液がSEI被膜形成剤を含有するものが好ましい。SEI被膜形成剤によって、負極を保護することができる。従って、電池が充放電を繰り返した場合における負極活物質のサイクル耐久性を向上させることができる。

[0073] ここで、SEI被膜とは、負極活物質層122の表面に形成されるSEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる有機被膜であって、電解液の余剰分解を抑制し、電池1のサイクル特性の劣化を防止する役割を担う被膜である。SEI被膜形成剤とは、SEI被膜が形成されるように電解液に添加する添加剤を指している。SEI被膜形成剤としては、例えば、ビニレンカーボネート (VC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等が用いられている。

[0074] さらに、第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池としては、電解質として、固体電解質を備える電池であって、正極と、負極と、固体電解質を含む固体電解質層と、を有し、固体電解質層が正極と負極との間に介在する充放電体とを備えるものでもよい。

[0075] このような固体電解質を備える電池は、電解液を含む必要がないため、高い安全性有することができる。また、このような固体電解質を備える電池では、活物質粒子表面の反応性がたかいので、安定したイオン伝導に寄与できる。といった効果が得られる。

なお、負極第2活物質層の固体電解質層との界面は、固体電解質層の負極第2活物質層とは反対側の界面よりも厚さ方向の凹凸が大きいことが好ましい。密着性が高いのでリチウムイオン移動にとって好ましい。

[0076] なお、固体電解質の例としては、硫化物系固体電解質、例えば、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 Li_6PS_5Cl や、 $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラス、 Li_2S-SiS_2 系ガラス、 $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ 系ガラス、 $Li_2S-B_2S_3$ 系ガラ

ス、酸化物系固体電解質、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 LiLaTiO_3 、 $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiGe}(\text{PO}_4)_3$ 、及び錯体水素化物系固体電解質、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 、並びにこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

[0077] 3. その他

第1実施形態に係る他の例の負極を備える電池としては、セパレータの代わりに、正極に設けた正極電子絶縁層及び負極に設けた負極電子絶縁層を備えるセパレータレスの電池でもよい。

[0078] (実施形態に係る他の例の負極を備えるセパレータレスの電池の構成)

以下、このようなセパレータレスの電池の構成について、図6及び図7を参照して説明する。

[0079] 図6に示すように、実施形態に係る他の例の負極32を備えるセパレータレスの電池1(リチウムイオン二次電池)では、正極34は、正極集電体34aと、正極集電体34aの両面に接合された正極活物質層34bと、正極活物質層34b(正極合剤層)の各々に接合された正極電子絶縁層34dとを備える。負極32は、負極集電体32aと、負極集電体32aの両面に接合された負極活物質層32b(負極合剤層)と、を備え、負極活物質層32bは、負極集電体32aの両面に接合された負極第1活物質層32b1と、負極第1活物質層32b1の各々に接合された負極第2活物質層32b2と、を含む。負極32は、負極第2活物質層32b2の各々に接合された負極電子絶縁層32dをさらに備える。

[0080] 正極集電体34aの一端には、正極活物質層34b又は正極電子絶縁層34dのいずれによっても被覆されていない部分(以後、「正極集電体露出部」と称する)34cが設けられる。正極集電体露出部34cは、捲回群(図示せず)の端面及びその近傍に設けられる。正極集電体露出部34cは、正極集電板(図示せず)の正極側接続端部(図示せず)に対向するとともに電氣的に接続される。同様に、負極集電体32aの一端には、負極活物質層32b又は負極電子絶縁層32dのいずれによっても被覆されていない部分(以

後、「負極集電体露出部」と称する) 32c が設けられる。負極集電体露出部 32c は、捲回群の端面及びその近傍に設けられる。負極集電体露出部 32c は、負極集電板 (図示せず) の負極側接続端部 (図示せず) に対向するとともに電氣的に接続される。

[0081] 正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d は、正極活物質層 34b と負極活物質層 32b の間の短絡を防止する機能と、正極活物質層 34b と負極活物質層 32b の間でイオンを伝導する機能とを有する。正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d は、電気絶縁性 (すなわち、電子絶縁性且つイオン絶縁性) の材料から構成される多孔質層であってよい。多孔質層はその細孔中に電解液を保持することができ、この電解液を介して正極活物質層 34b と負極活物質層 32b の間でイオンを伝導することができる。

[0082] 多孔質の正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d は、リチウムイオン二次電池 100 の充放電に伴う正極活物質層 34b 及び負極活物質層 32b の膨張収縮を緩衝する機能も有し得る。電池 1 の充放電に伴う負極活物質層 32b の膨張収縮は、一般に正極活物質層 34b の膨張収縮よりも大きい。そこで、より大きい負極活物質層 32b の膨張収縮を緩衝することができるように、負極電子絶縁層 32d は正極電子絶縁層 34d の平均細孔径よりも大きい平均細孔径を有してよい。なお、本願において、正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d の平均細孔径は、水銀圧入法により測定される容積基準の細孔径の平均値を意味する。

[0083] 正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d の Na 及び Fe の含有量の合計は、正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d の重量を基準として 300 ppm 以下であってよい。正極電子絶縁層 34d 及び負極電子絶縁層 32d に含有される各元素の量は、ICP (Inductive Coupled Plasma) 法により測定することができる。

[0084] 正極電子絶縁層 34d は正極電子絶縁性粒子を含んでよく、負極電子絶縁層 32d は負極電子絶縁性粒子を含んでよい。以下、適宜、正極電子絶縁性粒子及び負極電子絶縁性粒子を合わせて電子絶縁性粒子と称する。電子絶縁

性粒子は、電気絶縁性粒子であってよい。電気絶縁性粒子の例として、セラミック粒子が挙げられる。セラミック粒子は、アルミナ (Al_2O_3)、ベーマイト (Al_2O_3 水和物)、マグネシア (MgO)、ジルコニア (ZrO_2)、チタニア (TiO_2)、酸化鉄、シリカ (SiO_2)、及びチタン酸バリウム ($BaTiO_2$) からなる群から選択される少なくとも一種を含有してよく、好ましくは、アルミナ、ベーマイト、マグネシア、ジルコニア、及びチタニアからなる群より選択される少なくとも一種を含有する。電子絶縁性粒子は、 $0.7 \sim 1.1 \mu m$ の範囲内の平均粒子径を有してよい。電子絶縁性粒子の平均粒子径は、正極電子絶縁層 34 d 及び負極電子絶縁層 32 d の顕微鏡観察画像に基づき、無作為に選択した 100 個以上の電子絶縁性粒子の投影面積円相当径の算術平均を計算することによって求めることができる。電子絶縁性粒子は、電子絶縁性粒子の重量を基準として、 $100 \sim 200 ppm$ の Na、 $50 \sim 100 ppm$ の Fe、又は $50 \sim 100 ppm$ の Ca の少なくとも一つを含有してよい。

[0085] 正極電子絶縁層 34 d 及び負極電子絶縁層 32 d は、さらに、バインダを含んでよい。バインダは、水系溶媒又は非水系溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)）に分散又は溶解するものであってよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアクリル酸 (PAA)、及びカルボキシメチルセルロース (CMC) からなる群から選択される少なくとも一種を含有してよい。

[0086] 正極電子絶縁層 34 d 及び負極電子絶縁層 32 d は、さらに、分散剤を含んでよい。分散剤は、カルボン酸化合物及びリン酸化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有してよい。

[0087] 正極電子絶縁層 34 d と正極活物質層 34 b の間の界面 34 e は凹凸形状を有し、その凹凸高さは、 $2 \mu m$ 以上であり、好ましくは $2 \sim 4 \mu m$ の範囲内である。負極電子絶縁層 32 d と負極活物質層 32 b (負極第 2 活物質層 32 b 2) の間の界面 32 e は凹凸形状を有し、その凹凸高さは、 $2 \mu m$ 以上であり、好ましくは $2 \sim 4 \mu m$ の範囲内である。正極電子絶縁層 34 d と

正極活物質層 3 4 b の間の界面 3 4 e 及び負極電子絶縁層 3 2 d と負極活物質層 3 2 b の間の界面 3 2 e の凹凸高さが $2 \mu\text{m}$ 以上であることより、正極電子絶縁層 3 4 d と正極活物質層 3 4 b の間の密着性、及び負極電子絶縁層 3 2 d と負極活物質層 3 2 b の間の密着性を向上させることができる。それにより、正極電子絶縁層 3 4 d 及び負極電子絶縁層 3 2 d がそれぞれ正極活物質層 3 4 b 及び負極活物質層 3 2 b から剥離することを防止又は低減することができる。リチウムイオン二次電池 1 0 0 の信頼性を向上させることができる。

[0088] 正極活物質層 3 4 b と正極電子絶縁層 3 4 d の間の界面 3 4 e の凹凸高さは、例えば、正極活物質層 3 4 b に含まれる正極活物質粒子（正極活物質）及び正極電子絶縁層 3 4 d に含まれる正極電子絶縁性粒子の粒子径により制御することができる。図 7 に示すように、正極活物質層 3 4 b に含まれる正極活物質粒子 3 4 b p（正極活物質）の平均粒子径が、正極電子絶縁層 3 4 d に含まれる正極電子絶縁性粒子 3 4 d p の平均粒子径よりも大きい場合、正極電子絶縁性粒子 3 4 d p が正極活物質粒子 3 4 b p の間の間隙に入り込み、正極活物質層 3 4 b と正極電子絶縁層 3 4 d の間の界面 3 4 e が凹凸形状になる。例えば、 $4.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有する球状の正極活物質粒子 3 4 b p、及び $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有する正極電子絶縁性粒子 3 4 d p を用いることにより、正極活物質層 3 4 b と正極電子絶縁層 3 4 d の間の界面 3 4 e の凹凸高さを $2 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。

[0089] 負極活物質層 3 2 b（負極第 2 活物質層 3 2 b 2）と負極電子絶縁層 3 2 d の間の界面 3 2 e の凹凸高さも同様に、負極第 2 活物質層 3 2 b 2 に含まれる負極第 2 活物質粒子（負極第 2 活物質）及び負極電子絶縁層 3 2 d に含まれる負極電子絶縁性粒子の粒子径により制御することができる。例えば、 $9 \sim 11 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有する鱗片の負極第 2 活物質粒子、及び $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有する負極電子絶縁性粒子を用いることにより、負極活物質層 3 2 b と負極電子絶縁層 3 2 d の間の界面

3 2 e の凹凸高さを $2 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。

[0090] 本願において、正極電子絶縁層 3 4 d と正極活物質層 3 4 b の間の界面 3 4 e、負極活物質層 3 2 b（負極第 2 活物質層 3 2 b 2）と負極電子絶縁層 3 2 d の間の界面 3 2 e の凹凸高さは、以下のようにして測定される。走査型電子顕微鏡（SEM）により正極 3 4 又は負極 3 2 の任意の 3 か所の断面 SEM 像を得、各断面 SEM 像において、界面 3 4 e、3 2 e 上の任意の 10 個以上の点から所定の基準面までの距離（例えば、界面 3 4 e、3 2 e 上の任意の 10 個以上の点から正極電子絶縁層 3 4 d の表面 3 4 f、負極電子絶縁層 3 2 d の 3 2 f までの距離、すなわち、任意の 10 箇所以上の正極電子絶縁層 3 4 d の厚さ及び負極電子絶縁層 3 2 d の厚さ）を測定する。得られた距離の値の標準偏差を、界面 3 4 e、3 2 e の凹凸高さとする。なお、正極電子絶縁層 3 4 d の表面 3 4 f と負極電子絶縁層 3 2 d の表面 3 2 f は、互いに対向する面であり、界面 3 4 e、3 2 e と比較して十分に平坦であってよい。例えば、正極電子絶縁層 3 4 d 及び負極電子絶縁層 3 2 d の表面 3 4 f、3 2 f の凹凸高さは、それぞれ、界面 3 4 e、3 2 e の凹凸高さの 10 分の 1 以下であってよい。

[0091] 「正極電子絶縁層 3 4 d と正極活物質層 3 4 b の間の界面 3 4 e が凹凸形状を有する」は、「正極電子絶縁層 3 4 d と正極活物質層 3 4 b の間に、正極活物質及び電子絶縁性材料を含む正極混合層を有する」と言い換えることもできる。同様に、「負極電子絶縁層 3 2 d と負極活物質層 3 2 b の間の界面 3 2 e が凹凸形状を有する」は、「負極電子絶縁層 3 2 d と負極活物質層 3 2 b の間に、負極活物質及び電子絶縁性材料を含む負極混合層を有する」と言い換えることができる。正極混合層の厚さは、 $2 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲内である。負極混合層の厚さは、 $2 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲内である。正極混合層及び負極混合層の厚さは、上述した正極電子絶縁層 3 4 d 及び負極電子絶縁層 3 2 d と正極活物質層 3 4 b 及び負極活物質層 3 2 b の間の界面 3 4 e、3 2 e の凹凸高さと同様に測定する

ことができる。

[0092] 正極電子絶縁層 3 4 d と負極電子絶縁層 3 2 d は互いに接触してよい。好ましくは、正極電子絶縁層 3 4 d と負極電子絶縁層 3 2 d は互いに固定されずに接触してよい。正極電子絶縁層 3 4 d と負極電子絶縁層 3 2 d が互いに固定されていないことにより、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の充放電に伴う負極活物質層 3 2 b 及び正極活物質層 3 4 b の膨張収縮により生じる応力を緩和することができるとともに、正極活物質層 3 4 b と負極活物質層 3 2 b の間の短絡を引き起こし得るデンドライトが、正極電子絶縁層 3 4 d 及び負極電子絶縁層 3 2 d を貫通して成長することを防止又は低減させることができる。

[0093] 正極電子絶縁層 3 4 d の正極活物質層 3 4 b に対する剥離強度、及び負極電子絶縁層 3 2 d の負極活物質層 3 2 b に対する剥離強度は、正極電子絶縁層 3 4 d の負極電子絶縁層 3 2 d に対する剥離強度よりも大きくてよい。剥離強度は、例えば、J I S C 0 8 0 6 - 3 1 9 9 9 に準拠した 1 8 0 ° テープ剥離試験にて測定することができる。

[0094] 正極活物質層 3 4 b と正極電子絶縁層 3 4 d の間の界面 3 4 e の凹凸高さは、上述した正極活物質粒子及び正極電子絶縁性粒子の粒子径に加えて、正極活物質層 3 4 b の塗工による形成に用いる正極スラリー及び正極電子絶縁層 3 4 d の塗工による形成に用いる正極電子絶縁材スラリーの溶媒の種類及び粘度等によっても制御することができる。同様に、負極活物質層 3 2 b (負極第 2 活物質層 3 2 b 2) と負極電子絶縁層 3 2 d の間の界面 3 2 e の凹凸高さも、負極活物質層 3 2 b (負極第 2 活物質層 3 2 b 2) の塗工による形成に用いる負極スラリー (負極第 2 スラリー) 及び負極電子絶縁層 3 2 d の塗工による形成に用いる負極電子絶縁材スラリーの溶媒の種類及び粘度等により制御することができる。

[0095] 電子絶縁性粒子の粒子径、並びにプレス加工におけるプレス圧等により、正極電子絶縁層 3 4 d 及び負極電子絶縁層 3 2 d の平均細孔径を制御することができる。具体的には、プレス圧が高いほど平均細孔径が小さくなり、電

子絶縁性粒子の粒子径が小さいほど、平均細孔径が小さくなる。

[0096] 以上の他の例の正極34を備えるセパレータレスの電池1では、負極活物質層32bと負極電子絶縁層32dとの間の密着性が高いので安定したイオン伝導が実現する。また、このような他の例の電池1は、特に、上述した二層の同時塗工が適用された製造方法で製造された電極、又は後述する三層の同時塗工が適用された製造方法で製造された電極を搭載することにより、高エネルギー密度で長寿命の電池の提供に寄与することができる。

[0097] (変形例)

さらに、以上の他の例の負極32を備えるセパレータレスの電池1の変形例(リチウムイオン二次電池)では、正極電子絶縁層34d及び負極電子絶縁層32dの各々が固体電解質(すなわち、電子絶縁性且つイオン伝導性の材料)を含む層である。この変形例の電池(リチウムイオン二次電池)は、電解液を含む必要がないため、高い安全性有することができる。この変形例において、正極電子絶縁層34d及び負極電子絶縁層32dに含まれる電子絶縁性粒子は、固体電解質粒子であってよい。固体電解質はプレス成形により良好に成形することができるので、この場合には、正極電子絶縁層34d及び負極電子絶縁層32dがバインダ及び分散剤を含むことは必須ではない。

[0098] さらに、正極活物質層34bが、活物質、並びに任意選択のバインダ、導電助剤、及び分散剤に加えて、固体電解質をさらに含有してもよい。それにより、正極活物質層34bのイオン伝導性を向上させることができる。

[0099] 負極活物質層32bに含まれる負極第1活物質層32b1及び負極第2活物質層32b2の少なくとも一方が、電極活物質、並びに任意選択のバインダ、導電助剤、及び分散剤に加えて、固体電解質をさらに含有してもよい。それにより、負極第1活物質層32b1及び負極第2活物質層32b2の少なくとも一方のイオン伝導性を向上させることができる。

[0100] 以上の変形例の電池では、電解液を含む必要がなく、かつ電子絶縁層(正極電子絶縁層34d及び負極電子絶縁層32d)の強度がセパレータより高

いため、高い安全性を実現できる。また、このような変形例の電池は、特に、上述した二層の同時塗工が適用された製造方法で製造された電極、又は後述する三層の同時塗工が適用された製造方法で製造された電極を搭載することにより、高エネルギー密度で長寿命の電池の提供に寄与することができる。

[0101] (実施形態に係る他の例の負極を備えるセパレータレスの電池の製造方法)

このようなセパレータレスの電池（リチウムイオン二次電池）は、実施形態に係る他の例の負極の製造方法以外は、本発明の技術分野で公知の技術を用いて製造できる。

[0102] 実施形態に係る他の例の負極 3 2 は、例えば、以下のようにして、負極活物質層 3 2 b の負極第 1 活物質層 3 2 b 1 及び負極第 2 活物質層 3 2 b 2 並びに負極電子絶縁層 3 2 d を同時塗工で製造できる。

[0103] まず、負極第 1 活物質層 3 2 b 1 に含まれる材料（例えば、負極活物質、導電助剤、バインダ等）を用意する。この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極第 1 スラリーを得る。また、負極第 2 活物質層 3 2 b 2 に含まれる材料（例えば、負極活物質、導電助剤、バインダ等）を用意する。この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極第 2 スラリーを得る。さらに、負極電子絶縁層 3 4 d に含まれる材料（例えば、負極電子絶縁性粒子、バインダ、分散剤等）を用意する。この材料を混合し、得られた混合物を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及び／又は水）に分散させて、負極電子絶縁材スラリーを得る。

[0104] 次に、負極第 1 スラリー、負極第 2 スラリー、及び負極電子絶縁材スラリーを負極集電体上に同時に塗布する。それにより、負極第 1 スラリー層、負極第 2 スラリー層、及び負極電子絶縁材スラリー層が形成される。次に、乾燥炉等により、負極第 1 スラリー層、負極第 2 スラリー層、及び負極電子絶縁材スラリー層に含まれる溶媒を揮発させて、負極第 1 スラリー層、負極第

2 スラリー層、及び負極電子絶縁材スラリー層を乾燥させる。それにより、負極集電体の一方の面に負極第1活物質層3 2 b 1及び負極第2活物質層3 2 b 2並びに負極電子絶縁層3 2 dが形成される。次に、負極集電体、負極第1活物質層及び負極第2活物質層3 2 b 2、並びに負極電子絶縁層3 2 dをプレス加工する。具体的には、負極集電体、負極第1活物質層3 2 b 1及び負極第2活物質層3 2 b 2、並びに負極電子絶縁層3 2 dを含む積層体を60～120℃に熱せられたロールで挟んで圧力をかける。その後、この積層体を所定の幅にスリット加工する。それにより、負極が得られる。

[0105] 以上の三層の同時塗工が適用された製造方法で製造された負極3 2を備える電池1では、図6にその正極3 2の構造が示されているように、各層の界面に凹凸を有するため強固に密着されているため、高い安全性と信頼性を得られる。さらに、上記変形例のリチウムイオン二次電池に、この製造方法を適用すれば、電解液を含む必要がなく、さらに高い安全性と信頼性を得られる。

[0106] また、負極活物質層3 2 b（負極第2活物質層3 2 b 2）の負極電子絶縁層3 2 dとの界面がロールによるプレスがされない。例えば、負極電子絶縁層3 2 dの負極活物質層3 2 bと反対側の界面がロールによりプレスされる。これにより、負極活物質層3 2 bの負極電子絶縁層3 2 dとの界面は、負極電子絶縁層3 2 dの反対側界面よりも、凹凸が大きい。これにより、負極活物質層3 2 bは広い表面積を有する。このため、イオン伝導において好ましい。また、ロールに面する負極電子絶縁層3 2 dの表面よりも、負極電子絶縁層3 2 dと負極活物質層3 2 bの界面の方が凹凸を大きく形成すると、密着性もよく、安定したイオン伝導性が得られるので好ましい。

[0107] [第2実施形態]

第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含み、上記負極第1活物質層が、負極第

1 活物質を含み、上記負極第 2 活物質層が、負極第 2 活物質を含み、上記負極第 2 活物質層の密度が、上記負極第 1 活物質層の密度より低いという第 1 条件、及び上記負極第 1 活物質層及び上記負極第 2 活物質層が、導電助剤を含み、上記負極第 2 活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合が、上記負極第 1 活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合よりも多いという第 2 条件のうち少なくとも一方の条件を満たし、上記負極第 1 活物質が、Si 系材料を含有する。Si 系材料はリチウムがプレドーブされていても良い。そして、第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池であって、上記負極が第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極である。

[0108] (第 2 実施形態に係る一例の負極を備える電池)

第 2 実施形態に係る一例の負極を備える電池の構成について、図 8 を参照して、第 1 実施形態に係る一例の負極を備える電池の構成とは異なる点を中心に、説明する。

[0109] 第 2 実施形態に係る一例の負極 120 では、第 1 実施形態に係る一例の負極 120 と同様に、負極活物質層 122 が、負極集電体 121 に積層された負極第 1 活物質層 123 と、負極第 1 活物質層 123 に積層された負極第 2 活物質層 124 と、を含む。すなわち、負極 120 は、活物質層を複数備える。

[0110] 負極第 1 活物質層 123 は、図 8 に示すように、負極第 1 活物質 123a を含む。負極第 1 活物質 123a は、リチウムがプレドーブされた Si 系材料 123a3 を含有する。負極第 1 活物質層 123 は、負極第 1 活物質 123a に加えて、例えば、導電助剤 123c、バインダ 123b 等の添加剤をさらに含む。負極第 1 活物質層 123 は、導電助剤 123c として、カーボンナノチューブを含んでいる。負極第 1 活物質層 123 は、相対的にリチウムイオンを多く貯蔵できる高容量層であり、一般的には、電気自動車 (BEV: Battery Electric Vehicle) において用いられている負極活物質層に相当する。負極第 2 活物質層 124 は、一般的には、ハイブリッド自動車 (H

E V : Hybrid Electric Vehicle) において用いられている負極活物質層に相当する。

[0111] 負極第2活物質層124は、図8に示すように、負極第2活物質124aを含む。負極第2活物質124aは、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛（人造黒鉛）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等の炭素材料、非晶質炭素で被覆した黒鉛などからなる群から選択される少なくとも一種を含有する。負極第2活物質層124は、負極第2活物質124aに加えて、例えば、導電助剤124c、バインダ124b等の添加剤をさらに含む。

[0112] 負極活物質層122において、負極第2活物質層124の密度が、負極第1活物質層123の密度より低くなっている。さらに、負極第2活物質層124の総重量に対する導電助剤124cの重量の割合が、負極第1活物質層123の総重量に対する導電助剤123cの重量の割合よりも多くなっている。

[0113] さらに、負極活物質層122において、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aの平均粒径が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aの平均粒径よりも小さくなっている。このため、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aのBET比表面積が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aのBET比表面積よりも大きくなっている。

[0114] 第2実施形態に係る一例の負極120を備える電池1の構成は、以上に説明した点を除いて、第1実施形態に係る一例の負極120を備える電池1の構成と同様である。

[0115] （第2実施形態に係る一例の負極を備える電池の製造方法）

また、第2実施形態に係る一例の負極を備える電池の製造方法は、負極第1スラリーを調製するために負極第1活物質層123に含まれる材料として第2実施形態に係る一例の材料を用いる点、及び負極第2スラリーを調製するために負極第2活物質層124に含まれる材料として第2実施形態に係る一例の材料を用いる点を除いて、第1実施形態に係る一例の負極を備える電

池の製造方法と同様である。なお、第2実施形態に係る一例の負極を備える電池の製造方法において、負極第2活物質層124の密度を、負極第1活物質層123の密度より低くするためには、例えば、負極第2活物質層124の形成時のプレス圧力を、負極第1活物質層123の形成時のプレス圧力よりも低くする方法が用いられる。

[0116] (第2実施形態に係る一例の負極を備える電池の効果)

第2実施形態に係る一例の負極を備える電池の効果について、図8を参照して説明する。

[0117] 第2実施形態に係る一例の負極120では、負極活物質層122が、負極集電体121に積層された負極第1活物質層123と、負極第1活物質層123に積層された負極第2活物質層124と、を含む。そして、負極第2活物質層124の密度が、負極第1活物質層123の密度より低くなっている。これにより、負極活物質層122において、電池1の充電時にリチウムイオンの受入れ側となるセパレータ130側に、電解液の液回りが良好な負極第2活物質層124が配置されるので、電池1の急速充電性能を改善できる。また、負極第2活物質層124の総重量に対する導電助剤124cの重量の割合が、負極第1活物質層123の総重量に対する導電助剤123cの重量の割合よりも多くなっている。電池1の充電時にリチウムイオンの受入れ側となるセパレータ130側に、導電性が高い負極第2活物質層124が配置されるので、電池1の急速充電性能をさらに改善できる。

[0118] 一方、負極第2活物質層124の密度が低くなっている場合、あるいは負極第2活物質層124の総重量に対する導電助剤124cの重量の割合が多くなっている場合には、電池1のエネルギー密度が低減するおそれがある。これに対して、負極120では、負極第1活物質層123に含まれる負極第1活物質123aが、リチウムがプレドープされたSi系材料123a3を含有している。このため、電池1の初回の充放電時に正極110の正極活物質層112に含まれるリチウムイオンが消費されてそれ以後の電池反応に寄与しなくなることを抑制でき、電池1の充放電容量の低下を抑制できる。一

方、S i系材料123a3は、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う膨張及び収縮が大きいので、負極第1活物質123aがS i系材料123a3を含有していることで、負極第1活物質層123の導電性が低下し、負極120が変形するおそれがある。しかしながら、負極第1活物質層123は、導電助剤123cとして、導電性の向上作用が特に高いカーボンナノチューブを含み、さらに、S i系材料123a3どうしを結着するバインダ123bを含んでいる。このため、負極第1活物質層123の導電性の低下を抑制でき、負極120の変形を抑制できる。よって、負極120では、電池1のエネルギー密度の低減を抑制し、電池1のサイクル特性を改善できる。従って、負極120では、充電性能及び長寿命の向上を実現できる。

[0119] より具体的には、負極活物質層における単位体積当たりの負極活物質が電解液と接触できる面積は、高容量層である負極第1活物質層と比較して、高入出力層である負極第2活物質層の方が相対的に大きくなる。すなわち、負極第2活物質層の方が、負極第1活物質層よりも相対的に負極活物質に電解液が接触し易くなる。従って、高入出力層である負極第2活物質層において、電池の充電特性、特に急速充電特性を向上させることができる。ここで、負極第1活物質は、例えば、シリコンに、リチウムがプレドーパされた酸化シリコン(Li-SiO)である。シリコンは、電池の充電に伴い一定量のリチウムを取り込み保持するため、そのリチウムを予めドーパすることによって、正極の正極活物質量を減らすことができる。電池の充放電に伴う単位体積当たりの負極活物質の膨張収縮は、高入出力層である負極第2活物質層と比較して、高容量層である負極第1活物質層の方が相対的に大きくなる。特に、負極第1活物質に含有されるS i系材料は、炭素系材料と比較して、膨張収縮が大きい。しかしながら、負極第1活物質層に含まれるカーボンナノチューブとバインダによって、負極第1活物質等の膨張収縮を吸収することができる。従って、高容量層である負極第1活物質層において、電池が充放電を繰り返した場合における負極第1活物質等のサイクル耐久性とリチウムイオンの貯蔵耐久性を向上させることができる。

[0120] 負極第2活物質層の総重量に対する導電助剤の重量の割合が、負極第1活物質層の総重量に対する導電助剤の重量の割合よりも多くなっている場合、負極活物質層における導通性は、高容量層である負極第1活物質層と比較して、高入出力層である負極第2活物質層の方が相対的に大きくなる。従って、負極第2活物質層において、電池の充電特性、特に急速充電特性を向上させることができる。一方、負極第1活物質層は導電助剤の割合が負極第2活物質層よりも少ないので反応面積が相対的に小さくなる。従って、負極第1活物質層において、電池が充放電を繰り返した場合における負極第1活物質等のサイクル耐久性とリチウムイオンの貯蔵耐久性を向上させることができる。

[0121] さらに、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aの平均粒径が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aの平均粒径よりも小さくなっている。これにより、負極第2活物質層124の負極第2活物質124aのBET比表面積が、負極第1活物質層123の負極第1活物質123aのBET比表面積よりも大きくなっている。このため、負極活物質層122において、電池1の充電時にリチウムイオンの受入れ側となるセパレータ130側に、リチウムイオンとの反応面積が大きい負極第2活物質124aを含む負極第2活物質層124が配置されるので、電池1の急速充電性能をさらに改善できる。

[0122] さらに、負極120を備える電池1では、電解液がSEI被膜形成剤をさらに含んでいる場合には、負極活物質の表面及び電解液の反応を抑制することで、電池1のサイクル特性をさらに改善し、電池1の貯蔵耐久性をさらに改善できる。

[0123] 続いて、第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極及びその負極を備えるリチウムイオン二次電池の構成について、さらに詳細に説明する。

[0124] 1. リチウムイオン二次電池用負極

第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、負極集電体と、上記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、上記負極活物質層は、

上記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、上記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含む。

[0125] (1) 負極第1活物質層

上記負極第1活物質層は、負極第1活物質を含む。上記負極第1活物質は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な負極活物質材として、Si系（ケイ素系）材料を含有する。Si系材料はリチウムがプレドープされていても良い。

[0126] ここで、リチウムがプレドープされたSi系材料とは、Si系材料にリチウムがプレドープされた負極活物質材を指す。リチウムがプレドープされたSi系材料としては、例えば、Si単体（ケイ素単体）、例えば、SiO、SiO₂等のSi化合物（ケイ素化合物）に、リチウムがプレドープされた負極活物質材が挙げられる。

[0127] 負極第1活物質としては、負極活物質材として、Si系材料を含有するものであれば特に限定されないが、負極活物質材として、Si系材料の他に、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛（人造黒鉛）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等の炭素材料、非晶質炭素で被覆した黒鉛などからなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有するものでもよい。Si系材料よりも柔軟なこれらの材料を含有することで、負極の損傷を抑制できるからである。

[0128] 負極第1活物質としては、上記群から選択される少なくとも一種を含さらに有するものの中でも、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、を含有するものが好ましく、特に、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、人工黒鉛と、を含有するものが好ましい。

[0129] 負極第1活物質層は、負極第1活物質を含むものであれば特に限定されないが、例えば、負極第1活物質に加えて、導電助剤及びバインダ等からなる群から選択される少なくとも一種の添加剤をさらに含むものが好ましい。負極第1活物質層の導電助剤としては、第1実施形態に係る負極第1活物質層

と同様のものが用いられる。負極第1活物質層のバインダとしては、第1実施形態に係る負極第1活物質層と同様のものが用いられる。

[0130] 負極第1活物質層としては、中でも、導電助剤としてカーボンナノチューブを含み、バインダを含むものが好ましい。

[0131] 負極第1活物質層の総重量に対する負極第1活物質の重量の割合は、例えば、80重量%以上99重量%以下が好ましい。

[0132] 負極第1活物質層の積層方向（例えば、図8の奥行方向Y）の片側の厚み（例えば、図8の第1の厚みT1）は、第1実施形態に係る負極第1活物質層と同様であるため、ここでの説明は省略する。

[0133] (2) 負極第2活物質層

上記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含む。負極第2活物質としては、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な負極活物質材を含有するものであれば特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛（人造黒鉛）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等の炭素材料、非晶質炭素で被覆した黒鉛などからなる群から選択される少なくとも一種を含有するものである。

[0134] 負極第2活物質としては、例えば、上記群から選択される少なくとも一種を含有するものであるが、中でも、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、を含有するものが好ましく、特に、ピッチコート天然黒鉛と、表面がコートされずに露出する天然黒鉛と、人工黒鉛と、を含有するものが好ましい。

[0135] 負極第2活物質層は、負極第2活物質を含むものであれば特に限定されないが、例えば、負極第2活物質に加えて、導電助剤及びバインダ等からなる群から選択される少なくとも一種の添加剤をさらに含むものが好ましい。負極第2活物質層の導電助剤としては、例えば、負極第1活物質層と同様のものが用いられる。負極第2活物質層のバインダとしては、例えば、負極第1活物質層と同様のものが用いられる。

[0136] 負極第2活物質層の総重量に対する負極第2活物質の重量の割合は、例え

ば、80重量%以上99重量%以下が好ましい。

[0137] 負極第2活物質層の積層方向（例えば、図8の奥行方向Y）の片側の厚み（例えば、図8の第2の厚みT2）は、第1実施形態に係る負極第2活物質層と同様であるため、ここでの説明は省略する。

[0138] (3) 負極活物質層

負極活物質層は、上記負極第2活物質層の密度が、上記負極第1活物質層の密度より低いという第1条件、及び上記負極第1活物質層及び上記負極第2活物質層が、導電助剤を含み、上記負極第2活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合が、上記負極第1活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合よりも多いという第2条件のうちの少なくとも一方の条件を満たす。

[0139] 負極活物質層は、上記第1及び第2条件のうちの少なくとも一方の条件を満たすものであれば特に限定されないが、上記第1条件を満たす負極活物質層としては、中でも、上記負極第2活物質層の空隙の割合が、上記負極第1活物質層の空隙の割合より高いという条件を満たすものが好ましい。負極第2活物質層での電解液の液回りが、負極第1活物質層より良好となり易いからである。

[0140] 上記第1条件を満たす負極活物質層としては、例えば、負極第1活物質層の密度が 1.4 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下であり、かつ負極第2活物質層の密度が 1.0 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下であるものが好ましい。負極第1活物質層の密度が大きいことで電解液との反応が抑制される。それに伴い寿命性能が向上するからである。負極第2活物質層の密度が小さいことで電解液との反応が促進される。それに伴い充電性能が向上するからである。

[0141] なお、負極第1活物質層及び負極第2活物質層の空隙の割合の算出方法は、特に限定されないが、例えば「3D-SEM」を用いて算出することができる。電池の積層断面における負極第1活物質層及び負極第2活物質層の2D写真群を得る。そして、2D写真群中に存在する空隙の面積を算出して、

当該面積を積分し3D領域の空隙の体積を算出する。そして、3D領域全体の体積に対する空隙の体積を算出することで空隙の割合を算出することができる。

[0142] 上記第2条件を満たす負極活物質層としては、例えば、上記負極第1活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合が0.5重量%以上10重量%以下であり、かつ上記負極第2活物質層の総重量に対する上記導電助剤の重量の割合が1重量%以上15重量%以下であるものが好ましい。重量の割合が大きいとエネルギー密度が小さくなってしまい、重量の割合が小さいと電極内部の導電性が悪くなってしまうからである。

[0143] 負極活物質層としては、上記負極第2活物質のBET比表面積が、上記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きいものが好ましい。負極第1活物質及び負極第2活物質のBET比表面積の求め方、並びに負極第1活物質のBET比表面積及び負極第2活物質のBET比表面積の好ましい範囲については、第1実施形態と同様である。

[0144] 負極活物質層としては、負極第2活物質のBET比表面積が、負極第1活物質のBET比表面積よりも大きいものの中でも、例えば、上記負極第2活物質の平均粒径が、上記負極第1活物質の平均粒径よりも小さいものが好ましい。負極第2活物質の平均粒径を負極第1活物質の平均粒径よりも小さくするだけで、負極第2活物質のBET比表面積を負極第1活物質のBET比表面積よりも大きくすることができるので、電池の急速充電性能を容易に改善できるからである。なお、平均粒径の定義、並びに負極第1活物質のメディアン径及び負極第2活物質のメディアン径の好ましい範囲については、第1実施形態と同様である。

[0145] (4) 製造方法

第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の製造方法としては、負極活物質層の負極第1活物質層及び負極第2活物質層を同時塗工で形成する製造方法を用いてもよい。この製造方法は、第1実施形態に係る負極活物質層の負極第1活物質層及び負極第2活物質層を同時塗工で形成する製造方

法と同様である。

[0146] (5) リチウムイオン二次電池用負極

第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極としては、負極第1活物質層及び負極第2活物質層の活物質のBET比表面積及び平均粒径を調整した他の例の負極でもよい。

[0147] このような他の例の負極において、負極第1活物質層は、リチウムがプレドープされた、酸化シリコン(SiO₂)等のSi系材料を含有する負極第1活物質と、カーボンナノチューブと、バインダとを含んでいる。負極第2活物質層は、炭素系の負極第2活物質を含んでいる。負極第2活物質層の負極第2活物質のBET比表面積は、負極第1活物質層の負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい。負極第2活物質層の負極第2活物質の平均粒径は、負極第1活物質層の負極第1活物質の平均粒径よりも小さい。

[0148] このような構成によれば、負極活物質層における単位体積当たりの負極活物質の反応面積は、高容量層である負極第1活物質層と比較して、高入出力層である負極第2活物質層の方が相対的に大きくなる。従って、高入出力層である負極第2活物質層において、電池の充電特性、特に急速充電特性を向上させることができる。一方、電池の充放電に伴う単位体積当たりの負極活物質の膨張収縮は、高入出力層である負極第2活物質層と比較して、高容量層である負極第1活物質層の方が相対的に大きくなる。すなわち、シリコン系の負極第1活物質は、炭素系の負極第2活物質と比較して、膨張収縮が大きい。しかしながら、負極第1活物質層では、カーボンナノチューブとバインダによって、負極第1活物質等の膨張収縮を吸収することができる。したがって、高容量層である負極第1活物質層において、電池が充放電を繰り返した場合における負極第1活物質等のサイクル耐久性とリチウムイオンの貯蔵耐久性を向上させることができる。

[0149] 2. リチウムイオン二次電池

第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池であって、上記負極が第2実施形態に係

るリチウムイオン二次電池用負極である。

[0150] 第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池としては、特に限定されないが、例えば、正極と、負極と、セパレータと、を有する充放電体とを備え、電解質がセパレータに含浸されたものである。第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池としては、上記電解質が溶解した電解液を備え、上記電解液がSEI被膜形成剤等の添加剤をさらに含有するものでもよく、中でも、上記電解液がSEI被膜形成剤を含有するものが好ましい。SEI被膜及びSEI被膜形成剤については、第1実施形態と同様である。

[0151] さらに、第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池としては、電解質として、固体電解質を備える電池であって、正極と、負極と、固体電解質を含む固体電解質層と、を有し、固体電解質層が正極と負極との間に介在する充放電体とを備えるものでもよい。このような固体電解質を備える電池、及び固体電解質の例については、第1実施形態と同様である。

[0152] 3. その他

第2実施形態に係る他の例の負極を備える電池としては、セパレータの代わりに、正極に設けた正極電子絶縁層及び負極に設けた負極電子絶縁層を備えるセパレータレスの電池でもよい。このようなセパレータレスの電池の構成、変形例、及び製造方法については、第1実施形態と同様である。

[0153] 本発明は、以下の態様を含む。

[項1]

正極集電体、前記正極集電体上に設けられた正極合剤層、及び前記正極合剤層上に設けられた正極電子絶縁層を備える正極と、

負極集電体、前記負極集電体上に設けられた負極合剤層、及び前記負極合剤層上に設けられた負極電子絶縁層を備える負極と、

を備え、

前記正極合剤層と前記正極電子絶縁層の間の界面の凹凸高さが $2\ \mu\text{m}$ 以上であり、

前記負極合剤層と前記負極電子絶縁層の間の界面の凹凸高さが $2\ \mu\text{m}$ 以上

である、リチウムイオン二次電池。

[項2]

前記正極電子絶縁層と前記負極電子絶縁層が互いに接触している、項1に記載のリチウムイオン二次電池。

[項3]

前記正極電子絶縁層と前記負極電子絶縁層が互いに固定されずに接触している、項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池。

符号の説明

[0154] 1 電池（リチウムイオン二次電池）、100 充放電体、110 正極、111 正極集電体、111a 集電部、111b 正極タブ、111c 側縁、112 正極活物質層、120 負極（リチウムイオン二次電池用負極）、121 負極集電体、121a 集電部、121b 負極タブ、121c 側縁、122 負極活物質層、123 負極第1活物質層、124 負極第2活物質層、130 セパレータ、200 容器、201 ケース、202 蓋、300 外部端子、301 正極端子、302 負極端子、X 電池1の横幅方向、Y 電池1の奥行方向、Z 電池1の高さ方向。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] 負極集電体と、
前記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、
前記負極活物質層は、前記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、前記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含み、
前記負極第1活物質層が、負極第1活物質を含み、
前記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含み、
前記負極第2活物質のBET比表面積が、前記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項2] 前記負極第2活物質の平均粒径が、前記負極第1活物質の平均粒径よりも小さい、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項3] 負極集電体と、
前記負極集電体に積層された負極活物質層と、を備え、
前記負極活物質層は、前記負極集電体に積層された負極第1活物質層と、前記負極第1活物質層に積層された負極第2活物質層と、を含み、
前記負極第1活物質層が、負極第1活物質を含み、
前記負極第2活物質層が、負極第2活物質を含み、
前記負極第2活物質層の密度が、前記負極第1活物質層の密度より低いという第1条件、及び前記負極第1活物質層及び前記負極第2活物質層が、導電助剤を含み、前記負極第2活物質層の総重量に対する前記導電助剤の重量の割合が、前記負極第1活物質層の総重量に対する前記導電助剤の重量の割合よりも多いという第2条件のうち少なくとも一方の条件を満たし、
前記負極第1活物質が、Si系材料を含有する、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項4] 前記負極第1活物質に含有される前記Si系材料は、リチウムがブ

レドープされている、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項5] 前記負極第1活物質層が、導電助剤としてカーボンナノチューブを含み、バインダを含む、請求項3又は4に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項6] 前記負極第2活物質のBET比表面積が、前記負極第1活物質のBET比表面積よりも大きい、請求項3又は4に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

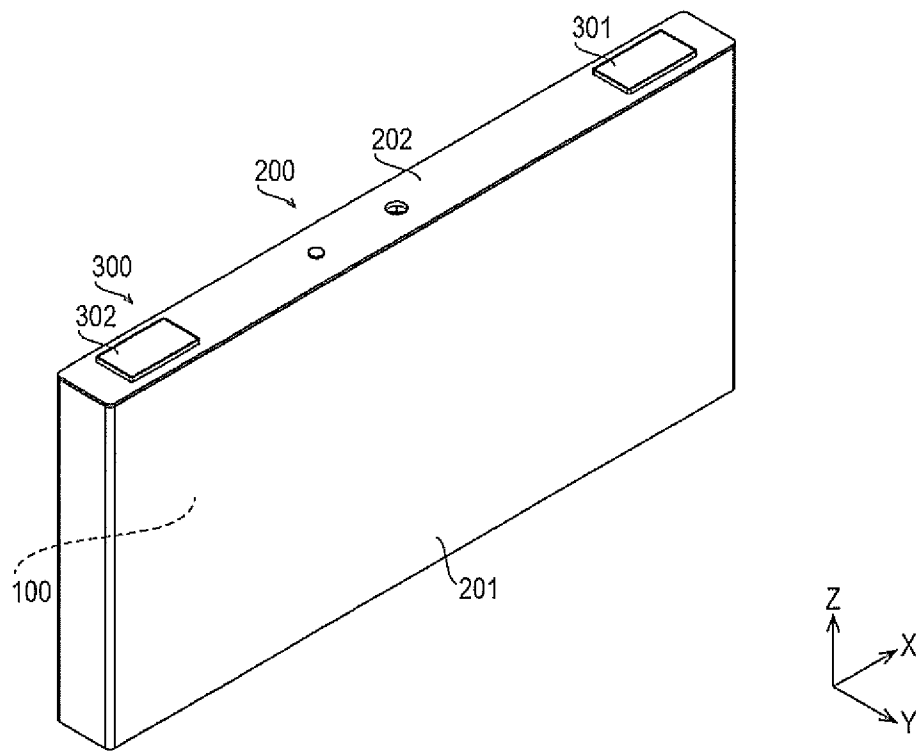
[請求項7] 前記負極第2活物質の平均粒径が、前記負極第1活物質の平均粒径よりも小さい、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項8] 前記負極第1活物質及び前記負極第2活物質の少なくとも一方が、ピッチコート天然黒鉛、及び表面がコートされずに露出する天然黒鉛を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

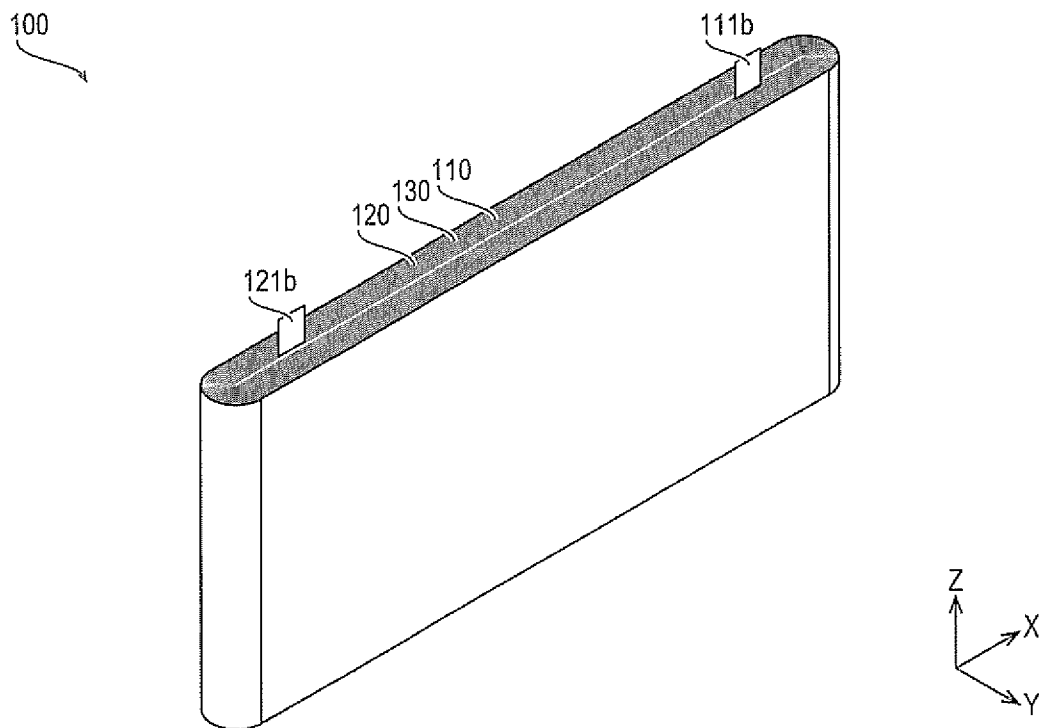
[請求項9] 正極と、負極と、電解質とを備えるリチウムイオン二次電池であって、前記負極が請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極である、リチウムイオン二次電池。

[請求項10] 前記電解質が溶解した電解液を備え、前記電解液がSEI被膜形成剤を含有する、請求項9に記載のリチウムイオン二次電池。

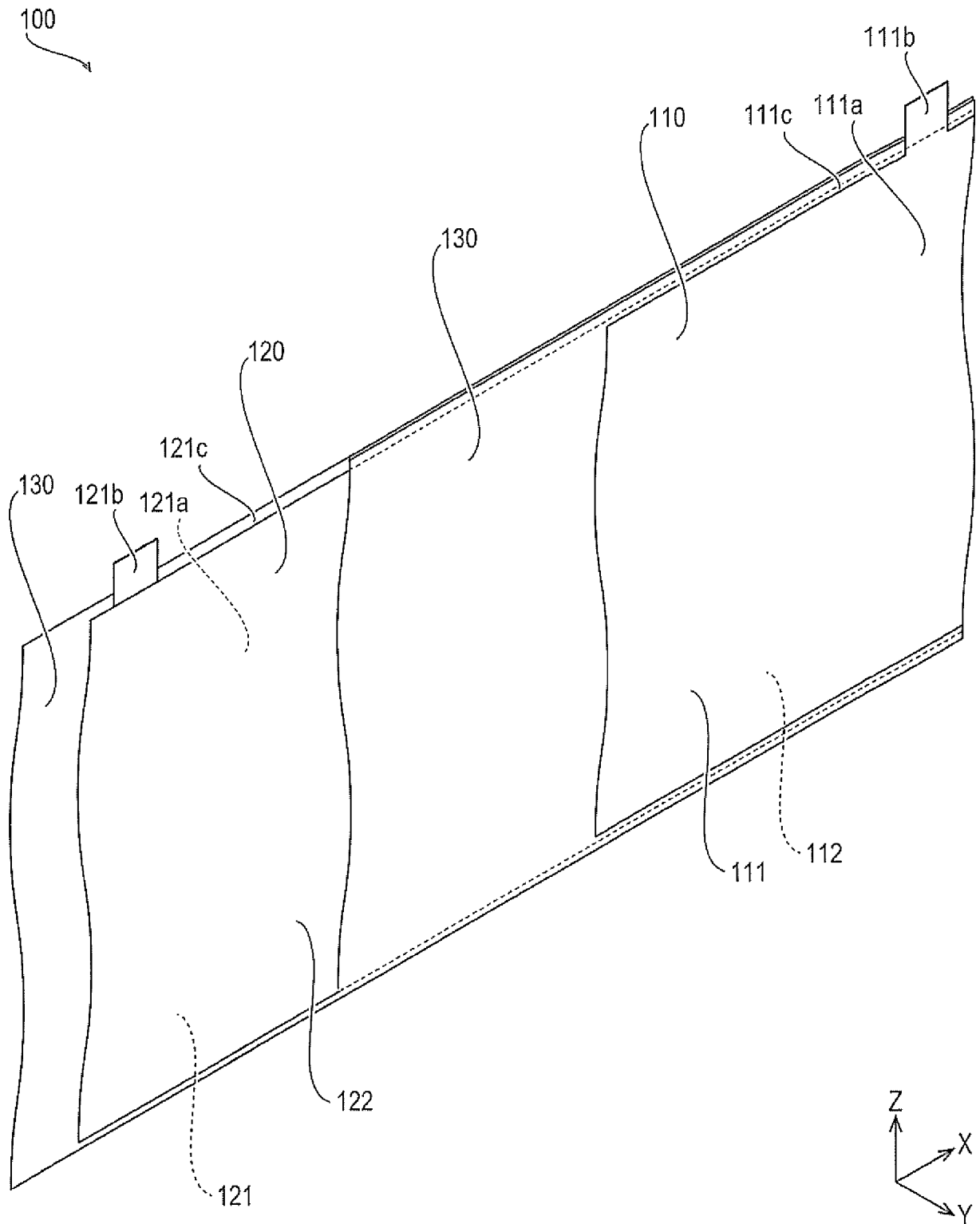
[図1]



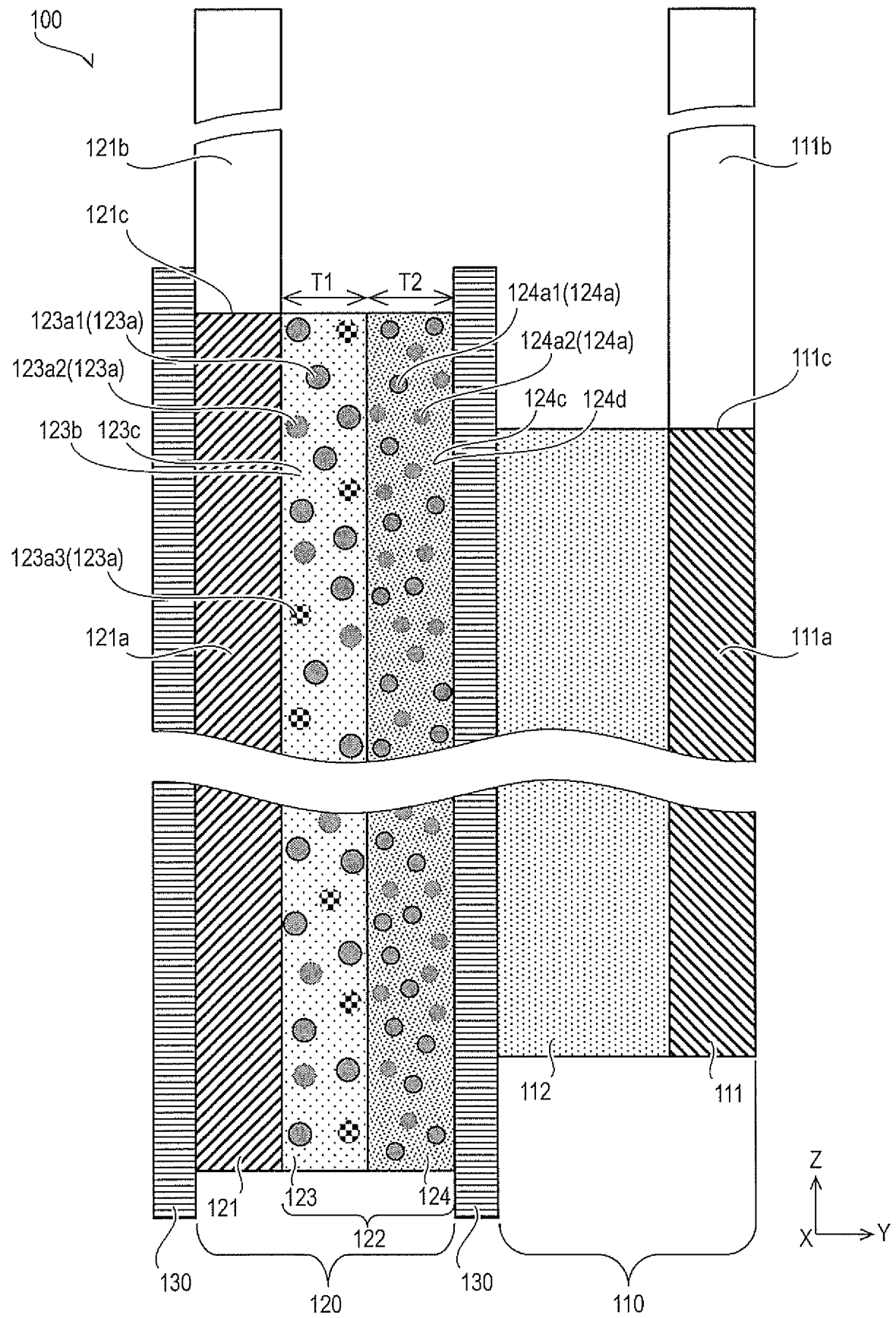
[図2]



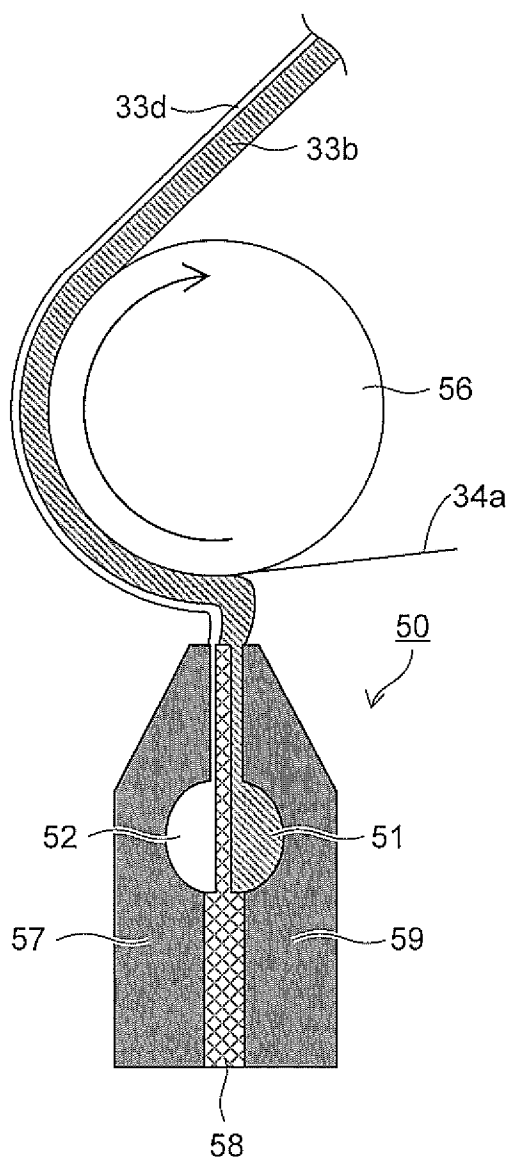
[図3]



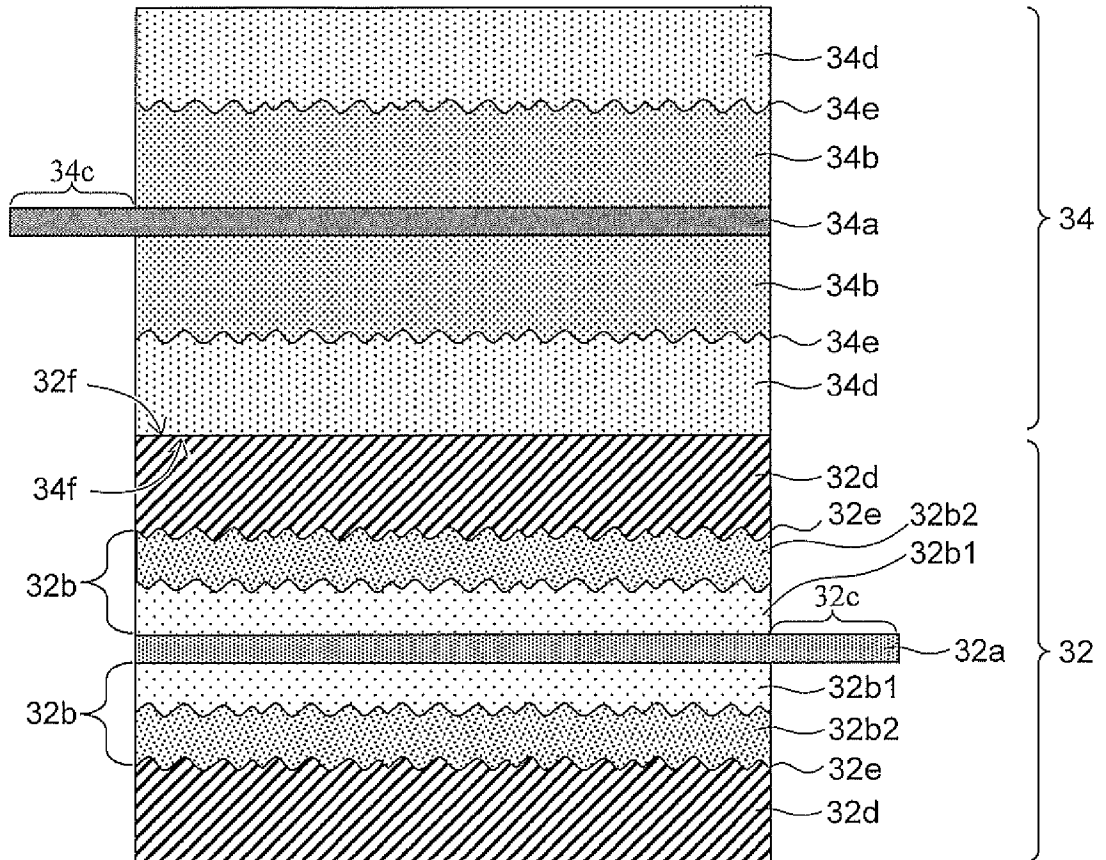
[図4]



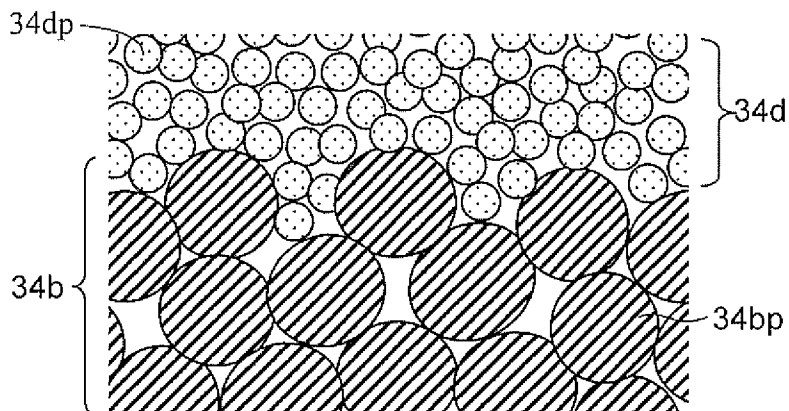
[図5]



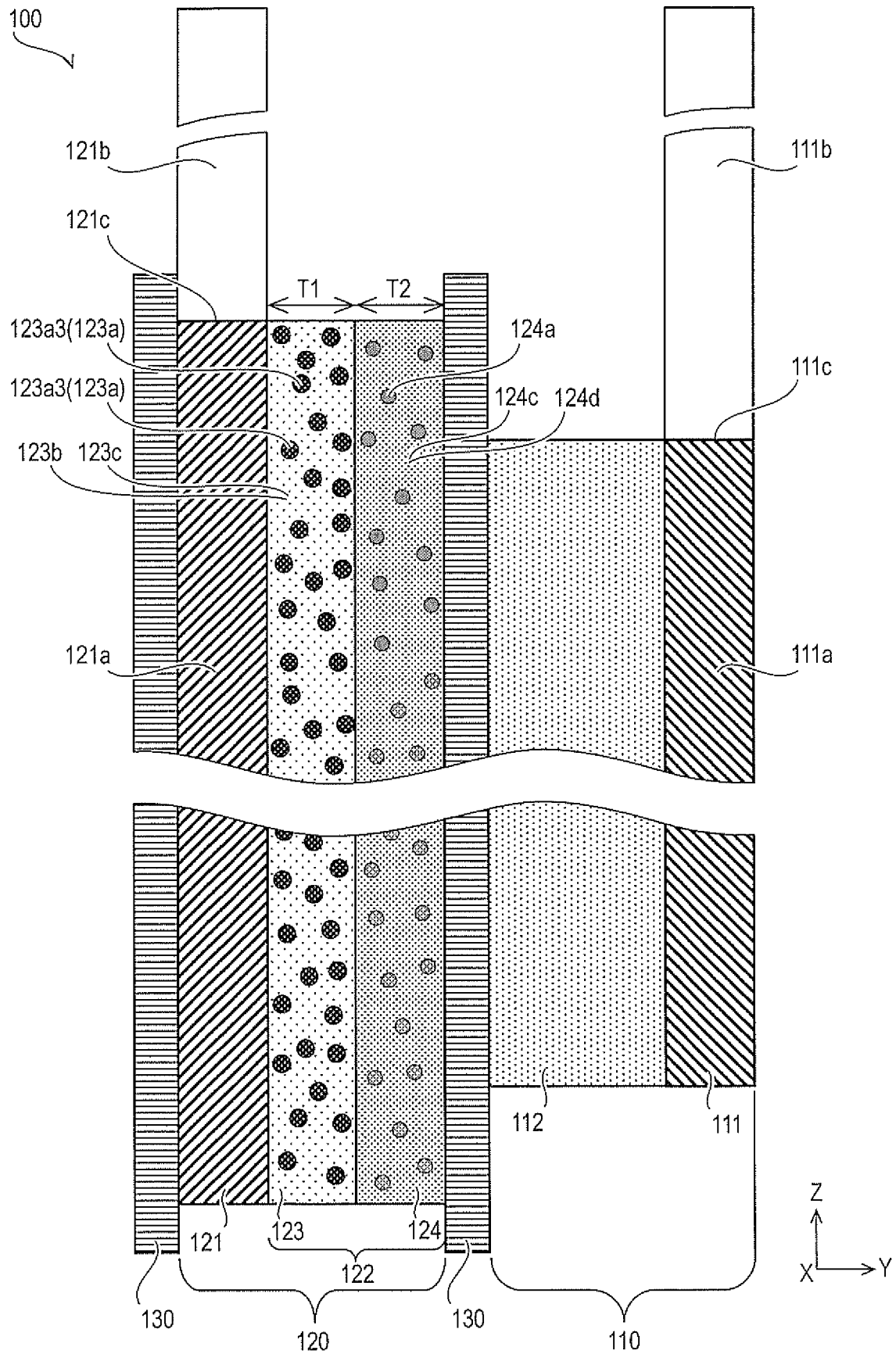
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/0567 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; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0567		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-128845 A (PANASONIC CORP.) 02 September 2021 (2021-09-02) claims 1-7, paragraphs [0048]-[0051], [0077]-[0087], table 1	1, 3-6, 8-9
Y		2, 5, 7-8, 10
X	WO 2019/131195 A1 (PANASONIC CORP.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims 1-8, paragraphs [0029], [0032], [0035], [0048]-[0053], table 1	1, 3-4, 6, 8-9
Y		2, 5, 7-8, 10
X	JP 2007-273183 A (SONY CORP.) 18 October 2007 (2007-10-18) claims 1-8, paragraphs [0023], [0055]-[0073], table 1	1-2, 8-9
Y		8, 10
X	WO 2016/035289 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 March 2016 (2016-03-10) claims 1-7, paragraphs [0023], [0026], [0045]-[0050], table 1	3-4, 8-9
Y		5, 8, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 October 2022		Date of mailing of the international search report 25 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033038

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/114433 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 22 September 2011 (2011-09-22) claims 1-7, paragraphs [0049], [0058]-[0075], tables 1-2	1-2, 9
Y		2, 7-8, 10
Y	JP 2016-081801 A (RICOH CO., LTD.) 16 May 2016 (2016-05-16) paragraph [0035]	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/033038

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-128845	A	02 September 2021	US 2021/0249646 A1 claims 1-7, paragraphs [0059]- [0063], [0093]-[0108], table 1 CN 113258034 A	

WO	2019/131195	A1	04 July 2019	US 2020/0365878 A1 claims 1-8, paragraphs [0032]- [0038], [0052]-[0061], table 1 EP 3734714 A1 CN 111033823 A	

JP	2007-273183	A	18 October 2007	US 2007/0248884 A1 claims 1-8, paragraphs [0045], [0088]-[0112], table 1 CN 101047235 A KR 10-2007-0098657 A	

WO	2016/035289	A1	10 March 2016	US 2017/0125806 A1 claims 1-7, paragraphs [0027], [0030], [0051]-[0060], table 1 CN 106797020 A	

WO	2011/114433	A1	22 September 2011	US 2013/0004845 A1 claims 1-7, paragraphs [0060], [0070]-[0082] CN 102834953 A KR 10-2013-0001268 A	

JP	2016-081801	A	16 May 2016	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/58; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/0567</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/13; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0567</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2021-128845 A (パナソニック株式会社) 02.09.2021 (2021-09-02) 請求項1-7、段落0048-0051、0077-0087、表1</td> <td>1, 3-6, 8-9 2, 5, 7-8, 10</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 2019/131195 A1 (パナソニック株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 請求項1-8、段落0029、0032、0035、0048-0053、表1</td> <td>1, 3-4, 6, 8-9 2, 5, 7-8, 10</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2007-273183 A (ソニー株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 請求項1-8、段落0023、0055-0073、表1</td> <td>1-2, 8-9 8, 10</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 2016/035289 A1 (三洋電機株式会社) 10.03.2016 (2016-03-10) 請求項1-7、段落0023、0026、0045-0050、表1</td> <td>3-4, 8-9 5, 8, 10</td> </tr> </tbody> </table>			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 2021-128845 A (パナソニック株式会社) 02.09.2021 (2021-09-02) 請求項1-7、段落0048-0051、0077-0087、表1	1, 3-6, 8-9 2, 5, 7-8, 10	X Y	WO 2019/131195 A1 (パナソニック株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 請求項1-8、段落0029、0032、0035、0048-0053、表1	1, 3-4, 6, 8-9 2, 5, 7-8, 10	X Y	JP 2007-273183 A (ソニー株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 請求項1-8、段落0023、0055-0073、表1	1-2, 8-9 8, 10	X Y	WO 2016/035289 A1 (三洋電機株式会社) 10.03.2016 (2016-03-10) 請求項1-7、段落0023、0026、0045-0050、表1	3-4, 8-9 5, 8, 10
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 2021-128845 A (パナソニック株式会社) 02.09.2021 (2021-09-02) 請求項1-7、段落0048-0051、0077-0087、表1	1, 3-6, 8-9 2, 5, 7-8, 10															
X Y	WO 2019/131195 A1 (パナソニック株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 請求項1-8、段落0029、0032、0035、0048-0053、表1	1, 3-4, 6, 8-9 2, 5, 7-8, 10															
X Y	JP 2007-273183 A (ソニー株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 請求項1-8、段落0023、0055-0073、表1	1-2, 8-9 8, 10															
X Y	WO 2016/035289 A1 (三洋電機株式会社) 10.03.2016 (2016-03-10) 請求項1-7、段落0023、0026、0045-0050、表1	3-4, 8-9 5, 8, 10															
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.10.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>村岡 一磨 4X 3448</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																

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	WO 2011/114433 A1 (トヨタ自動車株式会社) 22.09.2011 (2011 - 09 - 22) 請求項1 - 7、段落0049、0058 - 0075、表1 - 2	1-2, 9
Y		2, 7-8, 10
Y	JP 2016-081801 A (株式会社リコー) 16.05.2016 (2016 - 05 - 16) 段落0035	10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/033038

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-128845 A	02.09.2021	US 2021/0249646 A1 請求項1-7、段落005 9-0063、0093- 0108、表1 CN 113258034 A	
WO 2019/131195 A1	04.07.2019	US 2020/0365878 A1 請求項1-8、段落003 2-0038、0052- 0061、表1 EP 3734714 A1 CN 111033823 A	
JP 2007-273183 A	18.10.2007	US 2007/0248884 A1 請求項1-8、段落004 5、0088-0112、 表1 CN 101047235 A KR 10-2007-0098657 A	
WO 2016/035289 A1	10.03.2016	US 2017/0125806 A1 請求項1-7、段落002 7、0030、0051- 0060、表1 CN 106797020 A	
WO 2011/114433 A1	22.09.2011	US 2013/0004845 A1 請求項1-7、段落006 0、0070-0082 CN 102834953 A KR 10-2013-0001268 A	
JP 2016-081801 A	16.05.2016	(ファミリーなし)	