

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-117746
(P2022-117746A)

(43)公開日 令和4年8月12日(2022.8.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
H O 1 M	4/134	(2010.01)	H O 1 M	4/134	5 H O 1 7
H O 1 M	4/80	(2006.01)	H O 1 M	4/80	5 H O 5 0
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	
H O 1 M	4/136	(2010.01)	H O 1 M	4/136	
H O 1 M	4/58	(2010.01)	H O 1 M	4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-14417(P2021-14417)	(71)出願人	000005326
(22)出願日	令和3年2月1日(2021.2.1)		本田技研工業株式会社
			東京都港区南青山二丁目1番1号
		(74)代理人	100106002
			弁理士 正林 真之
		(74)代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(74)代理人	100160794
			弁理士 星野 寛明
		(72)発明者	田名網 潔
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		(72)発明者	田中 俊充
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
			最終頁に続く

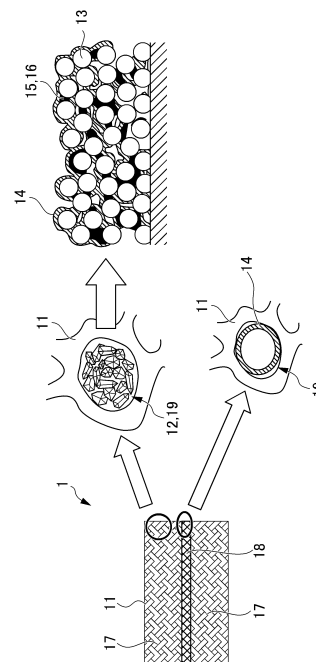
(54)【発明の名称】非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】多孔質金属体で構成される集電体内部への骨格形成剤の浸透性を向上させることで、電極の構造劣化を抑制し、かつ、サイクル耐久性を向上できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】多孔質金属体で構成される集電体と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質、導電助剤及びバインダを有する第一の負極材と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第二の負極材と、を備え、前記集電体の厚み方向の両外側に形成され、前記第一の負極材及び前記第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、前記集電体の厚み方向の中央に形成され、前記第一の負極材が配置されずに前記第二の負極材が配置される第二の領域と、を有する、非水電解質二次電池用負極。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質金属体で構成される集電体と、
 前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質、導電助剤及びバインダを有する第一の負極材と、
 前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第二の負極材と、を備え、
 前記集電体の厚み方向の両外側に形成され、前記第一の負極材及び前記第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、
 前記集電体の厚み方向の中央に形成され、前記第一の負極材が配置されずに前記第二の負極材が配置される第二の領域と、を有する、非水電解質二次電池用負極。

10

【請求項 2】

多孔質金属体で構成される集電体と、
 前記多孔質金属体の細孔内に配置され、導電助剤を有する第一の負極材と、
 前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質及びバインダを有する第二の負極材と、
 前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第三の負極材と、を備え、
 前記集電体の厚み方向の両外側に形成され、前記第一の負極材、前記第二の負極材及び前記第三の負極材が配置される一対の第一の領域と、
 前記集電体の厚み方向の中央に形成され、前記第二の負極材が配置されずに前記第一の負極材及び前記第三の負極材が配置される第二の領域と、を有する、非水電解質二次電池用負極。

20

【請求項 3】

前記骨格形成剤は、下記一般式（1）で表されるケイ酸塩を含む、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【化 1】

$A_2O \cdot nSiO_2 \cdots$ 式（1）

〔上記一般式（1）中、A はアルカリ金属を表す。〕

【請求項 4】

前記第二の領域の厚みは、負極全体の厚みに対して 0.5 ～ 15 % である、請求項 1 から 3 いずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

30

【請求項 5】

前記多孔質金属体は、発泡金属体である、請求項 1 から 4 いずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 いずれかに記載の非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池は、小型且つ軽量であるうえ高出力が得られることから、自動車等への使用が増大している。非水電解質二次電池とは、電解質に水を主成分としない電解質を用いた電池系で、且つ充放電可能な蓄電デバイスの総称である。例えば、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、リチウム全固体電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池、多価イオン電池、フッ化物電池、ナトリウム硫黄電池等が知られている。この非水電解質二

50

次電池は、主として、正極、負極、電解質から構成される。また、電解質が流動性を有する場合には正極と負極との間にさらにセパレータを介在させて構成される。

【0003】

例えば、電池寿命の向上を目的として、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を少なくとも活物質の表面に存在させ、表面から内部に骨格形成剤を浸透させる技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この技術によれば、活物質に強固な骨格を形成できるため、電池寿命を向上できるとされている。また、上記骨格形成剤を、シリコン（Si）系活物質を含む負極に適用した技術も開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第6369818号公報

【特許文献2】特許第6149147号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上記非水電解質二次電池では、エネルギー密度の向上が求められている。エネルギー密度の向上には、負極の膜厚を大きくすることや、負極活物質量を高密度化することが有効であると考えられる。しかしながら従来の技術では、負極の作製上、負極の厚みには限界がある。具体的には、従来の集電箔への合剤層の塗布できる膜厚の実用的な厚みは100 μ m未満である。膜厚が100 μ m以上では、塗工ムラ・クラック・剥離等の問題が生じ、精度の高い負極の作製は困難である。

【0006】

また、バインダの結着力と負極活物質の膨張収縮のバランスのため、耐久性の観点から単位面積当たりの負極活物質量には限界がある。具体的には、単位面積当たりの負極の活物質容量は4mA h/cm²（膜厚50 μ m）程度までが限界であり、それ以上では十分なサイクル性が保てない。一方、活物質容量が4mA h/cm²未満では、エネルギー密度の向上が期待できない。

【0007】

上記の課題を解決するために、非水電解質二次電池の負極の集電体に多孔質金属体を適用し、電極合剤を多孔質金属体に充填することが考えられる。非水電解質二次電池において、負極に、多孔質金属体で構成される集電体、負極活物質にシリコン系材料で構成される電極活物質、及び集電体と電極活物質をコーティングする骨格形成剤を適用した場合において、無機バインダの集電体細孔内部への浸透が不十分となることがわかってきた。また、そのような負極を適用した非水電解質二次電池は、充放電を繰り返すことで電極内部に構造劣化が発生し、これによって電池性能が劣化することもわかってきた。

【0008】

従って、多孔質金属体で構成される集電体内部への骨格形成剤の浸透性を向上させることで、電極の構造劣化を抑制し、かつ、サイクル耐久性を向上できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池が望まれる。

【0009】

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、多孔質金属体で構成される集電体内部への骨格形成剤の浸透性を向上させることで、電極の構造劣化を抑制し、かつ、サイクル耐久性を向上できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

（1）上記目的を達成するため本発明は、多孔質金属体で構成される集電体と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質、導電助剤及び

10

20

30

40

50

バインダを有する第一の負極材と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第二の負極材と、を備え、前記集電体の厚み方向の両外側に形成され、前記第一の負極材及び前記第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、前記集電体の厚み方向の中央に形成され、前記第一の負極材が配置されずに前記第二の負極材が配置される第二の領域と、を有する、非水電解質二次電池用負極を提供する。

【0011】

(2) 上記目的を達成するため本発明はまた、多孔質金属体で構成される集電体と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、導電助剤を有する第一の負極材と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質及びバインダを有する第二の負極材と、前記多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第三の負極材と、を備え、前記集電体の厚み方向の両外側に形成され、前記第一の負極材、前記第二の負極材及び前記第三の負極材が配置される一対の第一の領域と、前記集電体の厚み方向の中央に形成され、前記第二の負極材が配置されずに前記第一の負極材及び前記第三の負極材が配置される第二の領域と、を有する、非水電解質二次電池用負極を提供する。

【0012】

(3) (1) または (2) の非水電解質二次電池用負極において、前記骨格形成剤は、下記一般式 (1) で表されるケイ酸塩を含んでよい。

【化1】

$A_2O \cdot nSiO_2 \cdots$ 式 (1)

【上記一般式 (1) 中、Aはアルカリ金属を表す。】

【0013】

(4) (1) から (3) いずれかの非水電解質二次電池用負極において、前記第二の領域の厚みは、負極全体の厚みに対して 0.5 ~ 15 % であってよい。

【0014】

(5) (1) から (4) いずれかの非水電解質二次電池用負極において、前記多孔質金属体は、発泡金属体であってよい。

【0015】

(6) また本発明は、(1) から (5) いずれかの非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、多孔質金属体で構成される集電体内部への骨格形成剤の浸透性を向上させることで、耐久劣化を抑制できるとともに、エネルギー密度を向上できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の第一実施形態に係る非水電解質二次電池用負極内部の構成を模式的に示す図である。

【図2】本発明の第二実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の構成を模式的に示す図である。

【図3】本発明の第一実施形態において、多孔質金属体で構成される集電体に負極材料を充填し、負極層前駆体を製造する様子を示す模式図である。

【図4】本発明の第一実施形態において、図1の負極層前駆体に骨格形成剤を含浸させることで、非水電解質二次電池用負極を製造する様子を模式的に示す図である。

【図5】本発明の第二実施形態において、多孔質金属体で構成される集電体に第二の導電助剤を充填した後、負極材料を充填して、負極層前駆体を製造する様子を示す模式図である。

【図6】本発明の第二実施形態において、図2の負極層前駆体に骨格形成剤を含浸させる

10

20

30

40

50

ことで、非水電解質二次電池用負極を製造する様子を模式的に示す図である。

【図7】実施例1, 2及び比較例1のサイクル数と放電容量の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

＜第一実施形態＞

以下、本発明の第一実施形態について、図面を参照しながら詳しく説明する。

【0019】

〔負極〕

図1は、本発明の非水電解質二次電池用負極内部の構成を模式的に示す図である。本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極1は、多孔質金属体で構成される集電体11と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質13、導電助剤15及びバインダ16を有する第一の負極材12と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤14を有する第二の負極材19と、を備える。

10

本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極1は、集電体11上に、集電体11の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材12及び第二の負極材19が配置される一対の第一の領域17と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材12が配置されずに第二の負極材19が配置される第二の領域18と、を有する。

例えば本実施形態をリチウムイオン二次電池用負極に適用することにより、多孔質金属体で構成される集電体内部への骨格形成剤の浸透性を向上させることで、耐久劣化及び電極の構造劣化を抑制できるとともに、エネルギー密度及びサイクル耐久性を向上できるリチウムイオン二次電池用負極及びこれを備えるリチウムイオン二次電池を提供できるものである。以下、本実施形態をリチウムイオン二次電池用負極に適用した例について、詳しく説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、種々の追加、変更又は削除が可能である。

20

【0020】

集電体11としては、多孔質金属体で構成される集電体を用いられる。メッシュ、織布、不織布、エンボス体、パンチング体、エキスパンド、発泡体等が例示され、発泡金属体が好ましく用いられる。中でも、連続気孔を有する三次元網目構造体の発泡金属体が好ましく用いられ、例えばセルメット（登録商標）（住友電気工業社製）等を用いることができる。

30

【0021】

多孔質金属体の材質としては、電子伝導性を有し、保持した電極材料に通電し得る材料であれば特に限定されないが、例えば、Al、Al合金、Ni、Ni-Cr合金、Fe、Cu、Ti、Cr、Au、Mo、W、Ta、Pt、Ru、Rh等の導電性金属、これら導電性金属の二種類以上を含有する導電性合金（ステンレス鋼（SUS304、SUS316、SUS316L、YUS270等）等）を用いることができる。また、上記の導電性金属又は導電性合金以外のものを用いる場合、例えば、FeにCuやNiを被覆したような異種金属の多層構造であってもよい。中でも、電子伝導性と耐還元性に優れる理由から、Ni又はNi合金が好ましく用いられる。

40

【0022】

多孔質金属体の厚さは10 μ m以上であることが好ましく、50 μ m以上であることがより好ましい。多孔質金属体の厚さは1mm以下であることが好ましく、800 μ m以下であることがより好ましい。

【0023】

プレス前の多孔質金属体の平均細孔径は、100 μ m～850 μ mであることが好ましい。多孔質金属体の平均細孔径がこの範囲内であることにより、多孔質金属体の内部に充填もしくは担持されている負極活物質13と金属骨格との距離が安定し、電子伝導性が向上して電池の内部抵抗の増加が抑制される。また、充放電に伴う体積変化が生じて電極合剤の脱落を抑制できる。

50

【0024】

多孔質金属体の比表面積は、好ましくは $1000 \sim 10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ である。これは、従来一般的な集電箔の比表面積の2～10倍である。多孔質金属体の比表面積がこの範囲内であることにより、電極合剤と集電体11の接触性が向上し、電池の内部抵抗の増加が抑制される。より好ましい比表面積は、 $4000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ である。

【0025】

多孔質金属体の気孔率は、好ましくは90～99%である。多孔質金属体の気孔率がこの範囲内であることにより、電極合剤の充填量を増加させる事が可能となり、電池のエネルギー密度が向上する。具体的には、気孔率が99%を超えると、多孔質金属体の機械的強度が著しく低下し、充放電に伴う電極の体積変化で破損しやすくなる。逆に90%未満では、電極合剤の充填量が少なくなるだけでなく、電極のイオン伝導性が低下し、十分な入出力特性が得られにくくなる。これらの観点から、より好ましい気孔率は、93～98%である。

【0026】

多孔質金属体の電極目付量は、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ である。多孔質金属体の電極目付量がこの範囲内であることにより、活物質容量が十分に発現することが可能となり、電極として設計通りの容量を示す事ができる。より好ましい電極目付量は、 $5 \sim 60 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0027】

負極活物質13としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能なものが用いられ、具体的には、高容量のシリコン系材料で構成される負極活物質が用いられる。シリコン系材料としては、シリコン単体、シリコン合金、シリコン酸化物、シリコン化合物等が該当する。ここで、シリコン単体とは、純度95質量%以上の結晶質又は非晶質のシリコンをいう。シリコン合金とは、シリコンと他の遷移元素MからなるSi-M合金を意味し、Mは例えば、Al、Mg、La、Ag、Sn、Ti、Y、Cr、Ni、Zr、V、Nb、Mo等が挙げられ、全率固溶型合金、共晶合金、亜共晶合金、過共晶合金、包晶型合金であってもよい。シリコン酸化物とは、シリコンの酸化物、あるいはシリコン単体と SiO_2 からなる複合体を意味し、SiとOの元素比は、Siが1に対してOが1.7以下であればよい。シリコン化合物とは、シリコンと他の2種類以上の元素が化学結合した物質である。このうち、後述する界面層が良好に形成できることから、シリコン単体が好ましい。あるいは、シリコン系材料に炭素系材料が混合又は複合されたものを用いることもできる。

【0028】

シリコン系材料の形状は特に限定されず、球状、楕円状、切子状、帯状、ファイバー状、フレーク状、ドーナツ状、中空状の粉末であってもよく、これらは単粒子であっても造粒体であってもよい。

【0029】

シリコン系材料で構成される負極活物質13は、充放電による膨張率が10%以上である。即ち、充放電時に負極活物質13が大きく膨張収縮するところ、後述の骨格形成剤14を用いることにより、かかる膨張収縮による耐久劣化を抑制できるようになっている。

【0030】

電極のサイクル特性に優れ、高い入出力特性が得られるという観点から、シリコン系材料の粒子径は、 $1.0 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0031】

第二の負極材19は、本実施形態においては骨格形成剤14を有して構成する。骨格形成剤14としては、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤14が用いられる。より具体的には、骨格形成剤14は、下記一般式(1)で表されるケイ酸塩を含むことが好ましい。

[化2]

$\text{A}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 \cdots \text{式}(1)$

10

20

30

40

50

【0032】

上記一般式(1)中、Aはアルカリ金属を表している。中でも、好ましいAは、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)及びカリウム(K)のうち少なくともいずれか1種である。骨格形成剤としてこのようなシロキサン結合を有するケイ酸のアルカリ金属塩を用いることにより、高強度で耐熱性に優れ、サイクル寿命に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0033】

また、上記一般式(1)中、nは1.6以上3.9以下であることが好ましい。nがこの範囲内であることにより、骨格形成剤14と水を混合して骨格形成剤液とした場合に適度な粘性が得られ、後述するように負極活物質13としてシリコンを含む負極に塗布したときに骨格形成剤14が負極材12内に浸透し易くなる。そのため、高強度で耐熱性に優れ、サイクル寿命に優れたリチウムイオン二次電池がより確実に得られる。より好ましいnは、2.0以上3.5以下である。

【0034】

上記ケイ酸塩は、非晶質であることが好ましい。非晶質のケイ酸塩は、無秩序な分子配列からなるため、結晶のように特定方向に割れることがない。そのため、非晶質のケイ酸塩を骨格形成剤14として用いることにより、サイクル寿命特性が改善される。

【0035】

例えば負極活物質13としてシリコンを含む負極に上記骨格形成剤液を塗布することにより、負極活物質13間に骨格形成剤14が浸透する。すると、負極活物質13を構成するシリコンと、骨格形成剤14を構成する上記ケイ酸塩とが融合して、例えば加水分解したケイ酸塩が加熱により脱水反応(シラノール基の縮合反応)することで、シロキサン結合($-Si-O-Si-$)を形成すると推測される。即ち、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極1では、負極活物質13と骨格形成剤14との界面に、無機物で構成される界面層が形成され、この界面層には、シロキサン結合由来のシリコンと、ケイ酸塩の加水分解等により生成されるアルカリ金属が含まれる。そしてこの界面層の存在により、負極活物質13と骨格形成剤14とが強固に結合される結果、優れたサイクル寿命特性が得られるようになっていると推測される。

【0036】

本実施形態では、界面層の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合は、骨格形成剤14の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合よりも高いことが好ましい。より具体的には、界面層の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合は、骨格形成剤14の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合の5倍以上であることが好ましい。これにより、負極活物質13と骨格形成剤14との結合がより強固になり、充放電時における負極活物質13の膨張収縮による剥がれや、集電体11の皺や亀裂の発生がより抑制され、サイクル寿命がより向上する。

【0037】

上記界面層の厚みは、3~30nmであることが好ましい。界面層の厚みがこの範囲内であることにより、負極活物質13と骨格形成剤14との結合がより強固になり、充放電時における負極活物質13の膨張収縮による剥がれや、集電体11の皺や亀裂の発生がより抑制され、サイクル寿命がより向上する。

【0038】

本実施形態の骨格形成剤14は、界面活性剤を含んでいてもよい。これにより、骨格形成剤14の第一の負極材12内への親液性が向上し、骨格形成剤14が負極材12内に均一に浸透する。従って、負極材12内の負極活物質13間に均一な骨格が形成され、サイクル寿命特性がさらに向上する。

【0039】

本実施形態の第一の負極材12及び第二の負極材19の合計に対する骨格形成剤14の含有量(密度)は、0.5~2.0mg/cm²であることが好ましい。第一の負極材及び第二の負極材の合計に対する骨格形成剤14の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格

10

20

30

40

50

形成剤 14 の使用による効果がより確実に発揮される。

【0040】

負極活物質 13、骨格形成剤 14、導電助剤 15、及びバインダ 16 の固形分合計を 100 質量%とした場合、骨格形成剤 14 の含有量は 3.0~40.0 質量%であることが好ましい。骨格形成剤 14 の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤 14 の使用による効果がより確実に発揮される。負極活物質 13、骨格形成剤 14、導電助剤 15、及びバインダ 16 の固形分合計における骨格形成剤 14 の含有量を 3.0 質量%以上にする
10
ことで、骨格形成剤 14 の機能がより十分に得られる。また、骨格形成剤 14 の含有量を 40.0 質量%以下とすることで、エネルギー密度の低下をより防ぐことができる。より好ましい骨格形成剤 14 の含有量は、5.0~30.0 質量%である。

【0041】

ここで、本実施形態の非水電解質二次電池用負極 1 では、骨格形成剤 14 は少なくとも第一の負極材 12 及び第二の負極材 19 における集電体 11 との界面や集電体 11 の細孔内に配置されている。より詳しくは、集電体 11 と負極材 12 の界面のみならず、集電体 11 全体や第一の負極材 12 全体にも均一に骨格形成剤 14 が配置され、負極活物質 13 同士の間
20
に分散して存在している。これに対して、従来の非水電解質二次電池用負極では、負極材の表面に骨格形成剤が偏在している。

【0042】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極 1 は、第一の領域 17 に導電助剤 15 を含む。導電助剤 15 としては、電子伝導性を有していれば特に制限はなく、金属、炭素材料、導電性高分子、導電性ガラス等を用いることができる。具体的には、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、ファーネスブラック (FB)、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、カーボンブラック (CB)、カーボンファイバー (例えば気相成長炭素繊維 VGC
F (登録商標))、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノホーン、グラファイト、グラフェン、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン等が挙げられ、これらの一
20
種又は二種以上を用いることができる。

【0043】

第一の負極材 12 に含有される負極活物質 13、導電助剤 15、及びバインダ 16 の合計を 100 質量%とした場合、導電助剤 15 の含有量は、0~20.0 質量%であることが好ましい。導電助剤 15 の含有量がこの範囲内であれば、負極容量密度を低下させることなく導電性を向上できるとともに、第一の負極材 12 内部に十分な骨格形成剤 14 を保液
30
できる空隙を形成できる。より好ましい導電助剤 15 の含有量は、8.8~25.0 質量%である。

【0044】

本実施形態の導電助剤 15 は、嵩密度が 0.04~0.25 mg/cm³であることが好ましい。導電助剤 15 の嵩密度がこの範囲内であることにより、上述の骨格形成剤 14 を十分に含浸させることができ、上述の骨格形成剤 14 による効果を十分発揮させることができる。より好ましい導電助剤 15 の嵩密度は、0.04~0.15 mg/cm³である
40
。

【0045】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極 1 は、第一の領域 17 にバインダ 16 を含む。バインダ 16 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)、ポリイミド (PI)、ポリアミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム (SBR)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、キタンサンガム、ポリビニルアルコール (PVA)、エチレンビニルアルコール、ポリビニルブチラール (PVB)、エチレンビニルアルコール、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸ア
50
ル

ンモニウム、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸アミン、ポリアクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン、塩化ビニル、シリコーンゴム、ニトリルゴム、シアノアクリレート、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ラテックス、ポリウレタン、シリル化ウレタン、ニトロセルロース、デキストリン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル、ポリスチレン、クロロプロピレン、レゾルシノール樹脂、ポリアロマトニック、変性シリコーン、メタクリル樹脂、ポリブテン、ブチルゴム、2-プロペン酸、シアノアクリル酸、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルオリゴマー、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アルギン酸、デンプン、うるし、ショ糖、にかわ、ガゼイン、セルロースナノファイバー等の有機材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0046】

また、上記の各種有機バインダと無機バインダを混合したものを併用してもよい。無機バインダとしては、ケイ酸塩系、リン酸塩系、ゾル系、セメント系等が挙げられる。例えば、リチウムケイ酸塩、ナトリウムケイ酸塩、カリウムケイ酸塩、セシウムケイ酸塩、グアニジンケイ酸塩、アンモニウムケイ酸塩、ケイフッ化塩、ホウ酸塩、リチウムアルミン酸塩、ナトリウムアルミン酸塩、カリウムアルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミン酸リチウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、ポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸アルミニウム、ポリ硫酸ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アンモニウムミョウバン、リチウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、カリウムミョウバン、クロムミョウバン、鉄ミョウバン、マンガンミョウバン、硫酸ニッケルアンモニウム、珪藻土、ポリジルコノキサン、ポリタントロキサン、ムライト、ホワイトカーボン、シリカゾル、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、アルミナゾル、コロイダルアルミナ、ヒュームドアルミナ、ジルコニアゾル、コロイダルジルコニア、ヒュームドジルコニア、マグネシアゾル、コロイダルマグネシア、ヒュームドマグネシア、カルシアゾル、コロイダルカルシア、ヒュームドカルシア、チタニアゾル、コロイダルチタニア、ヒュームドチタニア、ゼオライト、シリコアルミノフォスフェートゼオライト、セピオライト、モンモリナイト、カオリン、サポナイト、リン酸アルミニウム塩、リン酸マグネシウム塩、リン酸カルシウム塩、リン酸鉄塩、リン酸銅塩、リン酸亜鉛塩、リン酸チタン塩、リン酸マンガン塩、リン酸バリウム塩、リン酸スズ塩、低融点ガラス、しっくい、せっこう、マグネシウムセメント、リサーチセメント、ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント、リン酸セメント、コンクリート、固体電解質等の無機材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0047】

なお本実施形態では、骨格形成剤14を有する第二の負極材19の使用により形成される上述の界面層により、負極活物質13と骨格形成剤14とが強固に結合されるため、上述のバインダ16全てが使用可能である。第一の負極材12に含有される負極活物質13、導電助剤15、バインダ16の合計を100質量%とした場合、バインダ16の含有量は、0.1～60質量%であることが好ましい。バインダ16の含有量がこの範囲内であることにより、負極容量密度を低下させることなく、イオン伝導性を向上できるとともに高い機械強度が得られ、より優れたサイクル寿命特性が得られる。より好ましいバインダ16の含有量は、0.5～30質量%である。

40

【0048】

本実施形態の非水電解質二次電池用負極1では、集電体11上に、集電体11の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材12及び第二の負極材19が配置される一対の第一の領域17（以下、単に「第一の領域」とも称する）と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材12が配置されずに第二の負極材19が配置される第二の領域18（以下、単に「第二の領域」または「中央空間層」とも称する）を有する。このような構成とすることで、骨格形成剤14を有する第二の負極材19を集電体11全体に塗工する本実施形態の非水電解質二次電池用負極1の製造工程において、骨格形成剤14が、第一の領

50

域17から集電体11内部に浸透するほか、第二の領域18からも第一の領域17に浸透できる。すなわち、骨格形成剤14が集電体11の内部全体に十分に浸透する。骨格形成剤14が集電体11の内部全体に十分に浸透することで、負極内部の構造劣化を抑制でき、また、サイクル耐久性も向上できる。

集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材12が配置されずに第二の負極材19が配置される第二の領域18の厚みは、電極全体の厚みに対して、0.5~15%であることが好ましい。より好ましい第二の領域18の厚みは、5~100 μ mである。

【0049】

以上の構成からなる本実施形態の非水電解質二次電池用負極1の厚みは、50 μ m~1000 μ mであることが好ましい。非水電解質二次電池用負極1の厚みがこの範囲内であれば、従来と比べて耐久劣化を抑制できるとともにエネルギー密度を向上できる。より好ましい非水電解質二次電池用負極1の厚みは、150 μ m~800 μ mである。

【0050】

また、本実施形態の非水電解質二次電池用負極1では、多孔質金属体からなる集電体11と負極活物質13の距離は、50 μ m以下であることが好ましい。多孔質金属体からなる集電体11と負極活物質13の距離が50 μ m以下であれば、耐久劣化を抑制できる。より好ましい多孔質金属体からなる集電体11と負極活物質13の距離は、30 μ m以下である。

【0051】

〔正極〕

次に、上述の負極を用いてリチウムイオン二次電池を構成する場合の正極について説明する。

正極活物質としては、リチウムイオン二次電池で通常使用される正極活物質であれば特に限定されない。例えば、アルカリ金属遷移金属酸化物系、バナジウム系、硫黄系、固溶体系（リチウム過剰系、ナトリウム過剰系、カリウム過剰系）、カーボン系、有機物系、等の正極活物質が用いられる。

【0052】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、上述の負極と同様に、骨格形成剤を含んでいてもよい。骨格形成剤としては、上述の負極と同様のものを用いることができ、骨格形成剤の好ましい含有量も、負極と同様である。

【0053】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、負極で使用可能な上述の各種導電助剤が用いられる。導電助剤の好ましい含有量も、負極と同様である。

【0054】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、バインダを含んでいてもよい。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）、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、ポリアクリル、アルギン酸、等の有機材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの有機バインダと無機バインダを混合したものでもよい。無機バインダは、例えば、ケイ酸塩系、リン酸塩系、ゾル系、セメント系等が挙げられる。

【0055】

正極に用いられる集電体としては、電子伝導性を有し、保持した正極活物質に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、C、Ti、Cr、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼やAl-Fe合金）を使用し得る。上記の導電性物質以外のものを用いる場合、例えば、鉄にAlを被覆したような異種金属やAlにCを被覆したような異種元素の多層構造体であってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性が高い観点から、集電体としてはC、Ti、Cr、Au、Al、ステンレス鋼等が好ましく、さらに耐酸化性と材料コストの観点からC、Al、ステンレス鋼等が好ま

10

20

30

40

50

しい。より好ましくは、炭素被覆されたAl又はAl合金、炭素被覆されたステンレス鋼である。

【0056】

なお、正極に用いられる集電体の形状には、線状、棒状、板状、箔状、多孔状があり、このうち充填密度を高めることができることと、骨格形成剤が活物質層に浸透しやすいことから多孔状であってもよい。多孔状には、メッシュ、織布、不織布、エンボス体、パンチング体、エキスパンド、又は発泡体等が挙げられる。負極と同じ多孔質金属体を用いてもよい。

【0057】

〔セパレータ〕

本実施形態のリチウムイオン二次電池では、セパレータとして、リチウムイオン二次電池に通常使用されるものが使用できる。例えば、セパレータとしてポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ガラス不織布やアラミド不織布、ポリイミド微多孔膜、ポリオレフィン微多孔膜等を用いることができる。

【0058】

〔電解質〕

本実施形態のリチウムイオン二次電池では、電解質として、リチウムイオン二次電池で通常使用されるものが使用できる。例えば、電解質が溶媒に溶解された電解液、ゲル電解質、固体電解質、イオン性液体、熔融塩が挙げられる。ここで、電解液とは、電解質が溶媒に溶解した状態のものをいう。

【0059】

リチウムイオン二次電池としての電解質としては、電気伝導を担うキャリアとしてリチウムイオンを含有する必要があることから、その電解質塩としては、リチウムイオン二次電池で用いられるものであれば特に限定されないが、リチウム塩が好適である。このリチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_4)、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイルイミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホンイルイミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、リチウムビスオキサレートボレート (LiBC_4O_8)、等からなる群より選択される少なくとも1種以上を用いることができ、又は二種以上を併用することができる。

【0060】

電解質の溶媒としては、リチウムイオン二次電池で用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、γ-ブチロラクトン (GBL)、メチルγ-ブチロラクトン、ジメトキシメタン (DMM)、ジメトキシエタン (DME)、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (EVC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、エチレンサルファイト (ES) よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができ、又は二種以上を併用することができる。

【0061】

また、電解液の濃度 (溶媒中の塩の濃度) は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることがさらに好ましい。

【0062】

イオン性液体や熔融塩は、カチオン (陽イオン) の種類でピリジン系、脂環族アミン系、脂肪族アミン系等に類別される。これに組み合わせるアニオン (陰イオン) の種類を選択することで、多様なイオン性液体又は熔融塩を合成できる。カチオンには、イミダゾリウム塩類・ピリジニウム塩類等のアンモニウム系、ホスホニウム系イオン、無機系イオン等、アニオンの採用例としては、臭化物イオンやトリフラート等のハロゲン系、テトラフェニルボレート等のホウ素系、ヘキサフルオロホスフェート等のリン系等がある。

10

20

30

40

50

【0063】

イオン性液体や溶融塩は、例えば、イミダゾリニウム等のカチオンと、 Br^- 、 Cl^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 FeCl_4^- 等のアニオンと組み合わせて構成するような公知の合成方法で得ることができる。イオン性液体や溶融塩であれば、電解質を加えなくても電解液として機能することができる。

【0064】

固体電解質は、硫化物系、酸化物系、水素化物系、有機ポリマー系等に類別される。これらの多くはキャリアとなる塩と無機誘導体から構成される非晶質や結晶質である。電解液のように可燃性の非プロトン性有機溶媒を用いなくてもよいため、ガスや液の印可、液漏れ等が起こりにくくなり、安全性に優れた二次電池になることが期待される。

【0065】

〔製造方法〕

次に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

本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は、集電体上に、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材及び第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材が配置されずに第二の負極材が配置される第二の領域とを設けた後、負極活物質と、導電助剤と、バインダとを含む第一の負極材を含む負極材料を、第一の領域にのみ塗工し、乾燥することにより、集電体に、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材が配置されない第二の領域と、を有する負極層前駆体を形成する第1工程を有する。図3は、第1工程の例示である。

第1工程としては、例えば、厚さ $1000\mu\text{m}$ のニッケル多孔質材を製造し、予めロール状に巻き取られたニッケル多孔質体を準備する一方で、第一の負極材を含む負極材料として、負極活物質、バインダ、導電助剤等をN-メチルー2-ピロリドンで混ぜ合わせて、ペースト状の第一の負極材を含む負極材料のスラリーを調製する。調製した第一の負極材を含む負極材料スラリーの粘度は、多孔質材への塗工性・充填性の観点から、 $5,000\sim 30,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。次いで、ニッケル多孔質体の内部にスラリー状の負極材料を、コーター21を用いて充填塗工し、乾燥後、調圧処理することで負極層前駆体を得る。

【0066】

なお、上述のように負極層前駆体は、乾燥させることなくウエットな状態のままでもよい。また、上記スラリー塗工以外にも、例えば負極活物質（前駆体）を、化学めっき法やスパッタリング法、蒸着法、ガスデポジション法、ディッピング法等を用いて、多孔質集電体内部に負極活物質層を形成して一体化する方法等が挙げられる。ただし、骨格形成剤の親液性と電極製造コストの観点から、スラリー充填塗工法又はディッピング法が好ましい。

【0067】

また、本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は、第1工程で形成した負極層前駆体に、シロキサン結合を有するケイ酸塩又はリン酸結合を有するリン酸塩を含む骨格形成剤を有する第二の負極材を含む溶液22を含浸させて乾燥することにより、骨格形成剤を硬化させて負極活物質層の骨格を形成させる第2工程を有する。例えば、シロキサン結合を有するケイ酸塩又はリン酸結合を有するリン酸塩を、乾式又は湿式により精製し、これを加水調整することにより骨格形成剤を含む第二の負極材を含む負極材料の溶液（骨格形成剤液）を調製する。このとき、界面活性剤を混合してもよい。乾式による手法としては、例えば、アルカリ金属水酸化物を溶解した水に、 SiO_2 を加え、オートクレーブ中で $150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ で処理することで、アルカリ金属ケイ酸塩を製造できる。湿式による手法としては、例えば、アルカリ金属炭酸化合物と SiO_2 とからなる混合体を $1000^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成し、これを熱水に溶解させることで製造することができる。図4は、第2工程の例示である。

【0068】

次いで、負極層前駆体の表面に骨格形成剤液を塗工して、負極活物質をコーティングする。骨格形成剤の塗工方法は、骨格形成剤液を貯留した槽に負極層前駆体を含浸する方法の他、負極層前駆体の表面に骨格形成剤を滴下、塗布する方法、スプレー塗工、スクリーン印刷、カーテン法、スピンコート、グラビアコート、ダイコート等により可能である。負極層前駆体の表面に塗工された骨格形成剤は、負極内部に浸透し、負極活物質や第一の導電助剤の隙間等に入り込む。そして、熱処理により乾燥させ、骨格形成剤を硬化させる。これにより、骨格形成剤が負極活物質層の骨格を形成する。

【0069】

本実施形態の骨格形成剤の負極層前駆体への好ましい塗工方法は、負極層前駆体全体を、骨格形成剤液に含浸させて、第二の領域全体が骨格形成剤液に含浸するように塗工する方法である。骨格形成剤液の槽に含浸することで毛細管現象が働き、骨格形成剤が第二の領域から第一の領域へより浸透しやすくなると推測される。より好ましい塗工方法は、負極層前駆体全体を骨格形成剤液に含浸させる際に、第二の領域の断面積が一番小さくなる面から骨格形成剤液に含浸させる方法である。毛細管現象の作用が最大化されるためであると推測される。

なお、含浸後の負極層前駆体の表面に付着した骨格形成剤液は、余剰分として除去されることが好ましい。

【0070】

上記熱処理は、温度が高温になれば、熱処理時間が短くすることができることと、骨格形成剤の強度が向上することから、好ましくは 80°C 以上、より好ましくは 100°C 以上、望ましくは 110°C 以上である。なお、熱処理の上限温度としては、集電体が溶融しなければ特に限定されず、例えば、銅の融点である約 1000°C まで上昇させてもよい。従来の電極であれば、バインダが炭化し、あるいは集電体が軟化することがあったため、上限温度は 1000°C よりもはるかに低く見積もられていたが、本実施形態では骨格形成剤を用いることで、骨格形成剤が優れた耐熱性を示し、集電体の強度よりも強固であることから、温度の上限は 1000°C である。

【0071】

また、熱処理の時間は、 $0.5 \sim 100$ 時間保持することによって行うことができる。熱処理の雰囲気は、大気中であってもかまわないが、集電体の酸化を防ぐため、非酸化雰囲気下で処理することが好ましい。

【0072】

ここで、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法では、第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aに対する、第2工程で形成された負極層の密度Bの比である B/A が、 $0.9 < B/A < 1.4$ となるように制御する。具体的には、材料種、材料量、処理条件等を選択することにより、負極層前駆体の密度Aに対する負極層の密度Bの比 B/A （即ち、密度増加比）が上記範囲内となるように制御する。これにより、含浸させた骨格形成剤が負極層内部まで行き渡るようになる結果、骨格形成剤が負極層における集電体との界面にも配置されるようになる。そのため、負極層内全体に均一に配置された骨格形成剤による骨格形成によって、高い機械的強度が得られ、サイクル寿命特性が向上する。

【0073】

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法では、第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aを、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ とする。これにより、負極層前駆体の密度Aに対する負極層の密度Bの比 B/A （即ち、密度増加比）を、より確実に上記範囲内とすることができるようになり、上述の骨格形成剤による効果が高められる。負極層前駆体の密度Aのより好ましい範囲は、 $0.6 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である。負極層前駆体の密度Aを、 0.6 g/cm^3 以上とすることで電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、 1.5 g/cm^3 以下にすることで容量の低下を抑制できる。

【0074】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、集電体上に、正極活物質と、導電助剤と、バ

10

20

30

40

50

インダとを含む正極材料を塗工して乾燥し圧延することにより、正極を製造する工程を有する。例えば、厚さ $10\mu\text{m}$ の圧延アルミ箔を製造し、予めロール状に巻き取られたアルミ箔を準備する一方で、正極材料として、正極活物質、バインダ、導電助剤等を混ぜ合わせてペースト状のスラリーを調製する。次いで、アルミの表面にスラリー状の正極材料を塗工し、乾燥後、ロールプレス工程を処理することで正極を得る。また、金属からなる発泡多孔質体を集電体として用いてもよい。この集電体に電極合剤が充填されていることを特徴とする。集電体に電極合剤を充填する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、圧入法により、圧力をかけて電極合剤を含むスラリーを集電体の網目構造の内部に充填する方法が挙げられる。電極合剤を充填した後は、充填された集電体を乾燥し、その後プレスして、電極合剤の密度を向上させることができ、所望の密度となるよう調整することができる。

10

【0075】

最後に、得られた負極及び正極をそれぞれ所望のサイズに切断してからセパレータを介して接合し、電解液内に浸漬した状態で密閉化することにより、リチウムイオン二次電池を得ることができる。リチウムイオン二次電池の構造としては、積層式電池や捲回式電池等の既存の電池形態や構造に適用可能である。

【0076】

【効果】

本実施形態によれば、以下の効果が奏される。

本実施形態では、多孔質金属体で構成される集電体11と、多孔質金属体で構成される集電体11と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質13と、導電助剤15及びバインダ16を有する第一の負極材12と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤14を有する第二の負極材19と、を備え、集電体11の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材及び第二の負極材が配置される一対の第一の領域17と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材が配置されずに第二の負極材が配置される第二の領域18と、を有してなる非水電解質二次電池用負極を構成した。

20

【0077】

先ず、集電体11として多孔質金属体を用いることにより、多孔質金属骨格によってミクロンサイズ領域で第一の負極材12の固定を行うことが可能となり、負極の剥離・クラックを抑制できる。

30

また、骨格形成剤14を有する第二の負極材19を用いることにより、ナノサイズ領域で第一の負極材12の固定を行うことが可能となる。より具体的には、多孔質金属体からなる集電体11と負極活物質13との界面に骨格形成剤14による第3相が形成されることで、第一の負極材12内で負極活物質13を強固に結着することで膨張収縮時の脱落を抑制でき、電極の構造劣化を抑制できる。

さらに、集電体11は、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材及び第二の負極材が配置される一対の第一の領域17と、第一の負極材が配置されずに第二の負極材が配置される第二の領域18とを有する。これにより、骨格形成剤14を有する第二の負極材19が、第一の領域17から集電体11の内部に浸透するほか、第二の領域18からも第一の領域17にも浸透する。すなわち、骨格形成剤14を有する第二の負極材19が集電体11内部全体に十分に浸透できるので、負極の構造劣化が抑制され、またサイクル耐久性の向上を実現できる。

40

従って、集電体11において、第一の領域17と第二の領域18を有することで、骨格形成剤14を有する第二の負極材19が負極内部全体に十分に浸透できるので、負極に高容量で膨張収縮率の極めて大きいシリコン系材料で構成される負極活物質13を用いているにもかかわらず、SOCが0~100の満充放電のサイクルを実施した場合であっても、負極構造を維持することができる。ひいては、負極の厚膜化による高容量化や高目付時の脱落・導電パスの断裂等により生じる負極の構造劣化を抑制できるので、高サイクル耐久性も実現できる。

50

【0078】

＜第二実施形態＞

また、本発明の非水電解質二次電池用負極の別の実施形態として、多孔質金属体で構成される集電体と、多孔質金属体の細孔内に配置され、導電助剤を有する第一の負極材と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質、導電助剤及びバインダを有する第二の負極材と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第三の負極材と、を備え、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材、第二の負極材及び第三の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材が配置されずに第一の負極材及び第三の負極材が配置される第二の領域と、を有する形態（以下、第二実施形態とも称する）についても、図面を参照しながら詳しく説明する。

10

【0079】

〔負極〕

本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極1aは、図2に示すように、多孔質金属体で構成される集電体11と、多孔質金属体の細孔内に配置され、導電助剤15を有する第一の負極材12aと、多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質13、導電助剤15及びバインダ16を有する第二の負極材19aと、多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤14を有する第三の負極材20と、を備える。

本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極1aは、集電体11上に、集電体11の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材12a、第二の負極材19a及び第三の負極材20が配置される一対の第一の領域17aと、集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材19aが配置されずに第一の負極材12a及び第三の負極材20が配置される第二の領域18aと、を有する。

20

例えば本実施形態をリチウムイオン二次電池用負極に適用することにより、多孔質金属体で構成される集電体内部への骨格形成剤の浸透性をより向上させることで、電極の構造劣化をよりよく抑制できるとともに、サイクル耐久性もより向上できるリチウムイオン二次電池用負極及びこれを備えるリチウムイオン二次電池を提供できるものである。以下、本実施形態をリチウムイオン二次電池用負極に適用した例について、詳しく説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、種々の追加、変更又は削除が可能である。

30

【0080】

本実施形態の非水電解質二次電池用負極1aでは、集電体11は、集電体11の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材12a、第二の負極材19a及び第三の負極材20が配置される一対の第一の領域17a（以下、単に「第一の領域」とも称する）と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材19aが配置されずに第一の負極材12a及び第三の負極材20が配置される第二の領域18a（以下、単に「第二の領域」または「中央空間層」とも称する）を有する。このような構成とすることで、骨格形成剤14を有する第三の負極材20を集電体11全体に塗工する、本実施形態の非水電解質二次電池用負極1aの製造工程において、骨格形成剤14が、第一の領域17aから集電体11内部に浸透するほか、第二の領域18aからも第一の領域17aに浸透できる。すなわち、骨格形成剤14が集電体11の内部全体に十分に浸透する。骨格形成剤14が集電体11の内部全体に十分に浸透することで、負極内部の構造劣化をさらに抑制でき、また、サイクル耐久性もよりよく向上できる。

40

集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材19aが配置されずに第一の負極材12a及び第三の負極材20が配置される第二の領域18aの厚みは、電極全体の厚みに対して、0.5～15%であることが好ましい。より好ましい第二の領域18aの厚みは、5～100 μ mである。

【0081】

本実施形態においては、導電助剤15を有する第一の負極材12aを、集電体11の第一の領域17a及び第二の領域18aに有することが好ましい。

50

本実施形態における第一の負極材 12a として含む導電助剤 15 としては、第一実施形態における導電助剤 15 であって、繊維状炭素材料もしくは J I S K 6217-4 に規定される DBP (フタル酸ジブチル) 吸油量が 200 ml/g 以上の材料を好ましく用いることができる。上記の性質を有する導電助剤 15 は、多孔質体であり比表面積が高く、高い吸液性を有する。このような導電助剤 15 を含む集電体 (負極層前駆体) に骨格形成剤 14 を有する第三の負極材 20 を塗工すると、第一実施形態の集電体 (負極層前駆体) に骨格形成剤 14 を有する第二の負極材を塗工した時と比べて、より高い骨格形成剤 14 を有する第三の負極材 20 の吸液性を示す。これは、集電体に導電助剤 15 を含むことで毛細管現象がより強く生じ、骨格形成剤 14 を有する第三の負極材 20 の集電体 11 の内部全体への分散性、浸透性をより向上させていると推測される。

10

具体的な本実施形態の第一の負極材に含んでよい導電助剤 15 の例として、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、ファーネスブラック (FB)、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、カーボンブラック (CB)、カーボンファイバー (例えば気相成長炭素繊維 V G C F (登録商標))、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノホーン、グラファイト、グラフェン、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を用いることができる。

【0082】

第一の負極材が有する導電助剤 15 の目付量は、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。第一の負極材が有する導電助剤 15 の含有量がこの範囲内であることで、上述の導電助剤 15 による効果がより確実に発揮される。

20

【0083】

また、第一の負極材 12a 及び第二の負極材 19a に含有される、負極活物質 13、導電助剤 15、バインダ 16 の合計を 100 質量%とした場合、第一の負極材 12a 及び第二の負極材 19a とを合計した時の導電助剤 15 の含有量は、 $0 \sim 20.0$ 質量%であることが好ましい。導電助剤 15 の合計含有量がこの範囲内であれば、負極容量密度を低下させることなく導電性を向上できるとともに、集電体 11 内部に十分な骨格形成剤 14 を保液できる空隙を形成でき、また、毛細管現象により骨格形成剤の集電体内部への浸透性が向上する。

【0084】

本実施形態の導電助剤 15 は、嵩密度が $0.04 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^3$ であることが好ましい。導電助剤 15 の嵩密度がこの範囲内であることにより、上述の骨格形成剤 14 を有する第三の負極材 20 を、毛細管現象により十分に集電体 11 に含浸させることができ、上述の骨格形成剤 14 による効果を十分発揮させることができる。より好ましい導電助剤 15 の嵩密度は、 $0.04 \sim 0.15 \text{ mg/cm}^3$ である。

30

【0085】

第一の負極材 12a、第二の負極材 19a 及び第三の負極材 20 の合計に対する骨格形成剤 14 の含有量 (密度) は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。第一の負極材 12a、第二の負極材 19a 及び第三の負極材 20 の合計に対する骨格形成剤 14 の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤 14 の使用による効果がより確実に発揮される。

40

【0086】

第一の負極材 12a、第二の負極材 19a 及び第三の負極材 20 に含有される、負極活物質 13、骨格形成剤 14、導電助剤 15、及びバインダ 16 の固形分合計を 100 質量%とした場合、骨格形成剤 14 の含有量は $3.0 \sim 40.0$ 質量%であることが好ましい。骨格形成剤 14 の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤 14 の使用による効果がより確実に発揮される。負極材 12 における骨格形成剤 14 の含有量を 3.0 質量%以上にすることで、骨格形成剤 14 の機能がより十分に得られる。また、骨格形成剤 14 の含有量を 40.0 質量%以下とすることで、エネルギー密度の低下をより防ぐことができる。より好ましい骨格形成剤 14 の含有量は、 $5.0 \sim 30.0$ 質量%である。

50

【0087】

本実施形態では、骨格形成剤14を有する第三の負極材20の使用により形成される上述の界面層により、負極活物質13と骨格形成剤14とが強固に結合されるため、第一の実施形態のバインダ16全てが使用可能である。第一の負極材12a及び第二の負極材19aに含有される負極活物質13、導電助剤15、バインダ16の合計を100質量%とした場合、バインダ16の含有量は、0.1~60質量%であることが好ましい。バインダ16の含有量がこの範囲内であることにより、負極容量密度を低下させることなく、イオン伝導性を向上できるとともに高い機械強度が得られ、より優れたサイクル寿命特性が得られる。より好ましいバインダ16の含有量は、0.5~30質量%である。

【0088】

〔製造方法〕

次に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

本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は、集電体に、導電助剤を有する第一の負極材を含む導電剤溶液を塗工して乾燥することにより、集電体に導電パスを形成させる第1工程を有する。

例えば、厚さ1000 μ mのニッケル多孔質材を製造し、予めロール状に巻き取られたニッケル多孔質体を準備する一方で、導電助剤をN-メチル-2-ピロリドンに溶解または分散させて第一の負極材を含む導電剤溶液を調製する。次いで、ニッケル多孔質体の内部に第一の負極材を含む導電剤溶液を充填塗工し、乾燥後、調圧処理することで負極層前駆体を得る。なお、上述のように負極層前駆体は、乾燥させることなくウェットな状態のままでもよい。また、導電助剤を有する第一の負極材を含む導電剤溶液の塗工方法は、上記スラリー塗工の他、集電体の表面に導電剤溶液を滴下、塗布する方法、スプレー塗工、スクリーン印刷、カーテン法、スピコート、グラビアコート、ダイコート等により可能である。ただし、電極製造コストの観点から、スラリー充填塗工法又はディッピング法が好ましい。

【0089】

また、本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は、第1工程で形成した負極層前駆体上に、第一実施形態の第1工程と同様にすることで、集電体に、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材、及び第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材が配置されずに第一の負極材が配置される第二の領域とを有する、負極層前駆体を形成する第2工程を有する。図5は、本実施形態に係る第1工程及び第2工程の模式図である。

本実施形態の製造方法の第2工程としては、第一実施形態の第1工程を本実施形態に差しさわりのない範囲で好適に用いることができる。また、詳述しない箇所についても、第一実施形態の構成及び方法を本実施形態に差しさわりのない範囲で好適に用いることができる。

【0090】

本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は、第2工程で形成した負極層前駆体に、第一実施形態の第2工程と同様にすることで、骨格形成剤を有する第三の負極材を含む負極材料を含む溶液22aを含浸させて乾燥させることにより、骨格形成剤を硬化させて負極活物質層の骨格を形成させる第3工程を有する。図6は本実施形態の第3工程の模式図である。

本実施形態の製造方法の第3工程としては、第一実施形態の第2工程を本実施形態に差しさわりのない範囲で好適に用いることができる。また、詳述しない箇所についても、第一実施形態の構成及び方法を本実施形態に差しさわりのない範囲で好適に用いることができる。骨格形成剤の好適な塗工方法についても同様である。

また、本実施形態においては、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極と、第一実施形態で作製した非水電解質二次電池用正極を適用して、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池を製造することができる。

【0091】

〔効果〕

本実施形態によれば、以下の効果が奏される。

本実施形態では、多孔質金属体で構成される集電体と、多孔質金属体の細孔内に配置され、導電助剤を有する第一の負極材と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シリコン系材料で構成される負極活物質、導電助剤及びバインダを有する第二の負極材と、多孔質金属体の細孔内に配置され、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を有する第三の負極材と、を備え、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材、第二の負極材及び第三の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材が配置されずに第一の負極材及び第三の負極材が配置される第二の領域と、を有する構成とした。

10

【0092】

本実施形態では、集電体11に設けた、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材、第二の負極材及び第三の負極材が配置される一対の第一の領域及び集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材が配置されずに第一の負極材及び第三の負極材20が配置される第二の領域に、導電助剤15を有する第一の負極材を含むことで、骨格形成剤14が、第一の領域17に浸透する以上に、毛細管現象によって、第二の領域18からも第一の領域17によりよく浸透できる。すなわち、骨格形成剤14が、より集電体11の内部全体によく十分に浸透できるので、負極の構造劣化がよりよく抑制され、またサイクル耐久性の向上もよりよく実現できる。

従って、第二実施形態の構成とすることで、骨格形成剤14が第一の領域17に浸透するほか、毛細管現象によっても骨格形成剤14が第二の領域18からも第一の領域17へよりよく浸透できる。そのため、高容量で膨張収縮率の極めて大きいシリコン系材料で構成される負極活物質13を用いているにもかかわらず、SOCが0~100の満充放電のサイクルを実施した場合であっても、よりよく負極構造を維持することができる。ひいては、負極の厚膜化による高容量化や高目付時の脱落・導電パスの断裂等により生じる負極の構造劣化をよりよく抑制でき、高サイクル耐久性もよりよく実現できる。

20

【0093】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良は本発明に含まれる。例えば、非水電解質二次電池は、電解質に有機溶媒等の非水電解質を用いた二次電池（蓄電デバイス）であって、リチウムイオン二次電池の他、ナトリウムイオン二次電池やカリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池等が含まれる。また、リチウムイオン二次電池とは、水を主成分としない非水電解質の二次電池であり、且つ電気伝導を担うキャリアにリチウムイオンが含まれる電池を意味する。例えば、リチウムイオン二次電池、金属リチウム電池、リチウムポリマー電池、全固体リチウム電池、空気リチウムイオン電池等が該当する。また、その他の二次電池も同様である。ここで、水を主成分としない非水電解質とは、電解質中の主な成分が水ではないことを意味している。即ち、非水電解質二次電池に用いられる公知の電解質である。この電解質は、多少の水を含んでも二次電池として機能しうるが、二次電池のサイクル特性や保存特性、入出力特性に悪影響を及ぼすため、可能な限り水を含有することのない電解質であることが望ましい。現実的には、電解質中の水は5000ppm以下であることが好ましい。

30

40

【実施例】

【0094】

次に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

＜実施例1＞

〔負極の作製〕

負極活物質としてのシリコン（粒子径1~3 μ m）と、表1に示される導電助剤と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含む第一の負極材を含む負極材料のスラリーを調製した。次いで、調製したスラリーを、集電体とする住友電気工業株式会

50

社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）の集電体の厚み方向の両外側に形成される一対の第一の領域に充填した。このとき、集電体の中央部に幅 $50\ \mu\text{m}$ の第二の領域を設けた。その後、乾燥、調圧処理して、集電体に、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材が配置されない第二の領域とを有する、負極層前駆体を得た。

【0095】

一方、骨格形成剤と水を含む第二の負極材料を含む骨格形成剤液として、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の 10 質量% 水溶液を調製した。調製した骨格形成剤液中に、上記で得られた負極層前駆体を浸漬させた。そして、浸漬後、 160°C で負極の前駆体を加熱、乾燥することにより、負極層として、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材及び第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第一の負極材が配置されずに第二の負極材が配置される第二の領域とを有する、実施例 1 の負極を得た。

【0096】

〔正極の作製〕

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （粒子径 $5\sim15\ \mu\text{m}$ ）を準備した。正極活物質 94 質量%、導電助剤としてカーボンブラックを 4 質量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を 2 質量% 混合し、得られた混合物を適量の N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させて、正極合剤スラリーを作製した。集電体として、厚み $1.0\ \text{mm}$ 、気孔率 95%、セル数 $46\sim50$ 個/インチ、孔径 $0.5\ \text{mm}$ 、比表面積 $5000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ の発泡アルミニウムを準備した。作製した正極合剤スラリーを、圧入法で、塗工量 $90\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるよう集電体に塗布した。真空にて 120°C で 12 時間乾燥させ、次いで、圧力 $15\ \text{ton}$ でロールプレスすることにより、発泡アルミニウムの細孔に電極合剤が充填されたりチウムイオン二次電池用正極を作製した。

【0097】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

セパレータとして、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの 3 層積層体となった微多孔膜を準備し、縦 $100\ \text{mm}$ × 横 $90\ \text{mm}$ の大きさに打ち抜いた。上記で得られたリチウムイオン二次電池用正極とリチウムイオン二次電池用負極とを、正極/セパレータ/負極/セパレータ/正極/負極の順に積み重ねて、電極積層体を作製した。

【0098】

その後、各電極の集電領域に、タブリードを超音波溶着にて接合した。タブリードを溶着接合した電極積層体を、二次電池用アルミニウムラミネートを熱シールして袋状に加工したものの中に挿入し、ラミネートセルを作製した。電解液として、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを、体積比 3 : 4 : 3 で混合した溶媒に、1.2 モルの LiPF_6 を溶解した溶液を準備し、上記のラミネートセルに注入して、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0099】

＜実施例 2＞

導電助剤を有する第一の負極材を含む導電性溶液として、ファーネスブラックを含むスラリーを調整し、集電体とする住友電気工業株式会社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）の全体に充填し、乾燥させ、調圧処理をした。次いで、実施例 1 と同様に、負極活物質としてのシリコン（粒子径 $1\sim3\ \mu\text{m}$ ）と、表 1 に示される導電助剤と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含む第二の負極材を含む負極材料のスラリーを調製し、集電体とする住友電気工業株式会社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）の集電体の厚み方向の両外側に形成される一対の第一の領域に充填した。このとき、集電体の中央部に幅 $50\ \mu\text{m}$ の第二の領域を設けた。その後、乾燥、調圧処理して、集電体に、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材及び第二の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、前記第二の負極材が配置され

ずに第一の負極材が配置される第二の領域とを有する、負極層前駆体を得た。

【0100】

実施例1と同様の手順で調製した骨格形成剤液（第3の負極材に相当する）中に、上記の負極層前駆体を浸漬させた後、160℃で負極の前駆体を加熱、乾燥することにより、負極層として、集電体の厚み方向の両外側に形成され、第一の負極材、第二の負極材及び第三の負極材が配置される一対の第一の領域と、集電体の厚み方向の中央に形成され、第二の負極材が配置されずに第一の負極材及び第三の負極材が配置される第二の領域とを有する、実施例2の負極を得た。

【0101】

なお、実施例2の正極は、実施例1の塗工量を45mg/cm²に変更した以外は実施例1と同様にして作製した。また、電池作製は実施例1と同様にして作製した。

【0102】

<比較例1>

負極作製時に負極材料の非充填領域（中央空間層）を設けない以外は、即ち、負極材料を集電体の全体に塗工したほかは、実施例1及び2と同様にして、負極を作製した。

【0103】

なお、比較例1の正極は、実施例1の塗工量を45mg/cm²に変更した以外は実施例1と同様にして作製した。また、電池作製は実施例1と同様にして作製した。

【0104】

〔エージング試験〕

各実施例及び比較例に対して、エージング試験を実施した。エージング試験は、試験環境温度を25℃で実施した。

【0105】

〔耐久試験〕

各実施例及び比較例に対して、サイクル寿命試験を実施した。サイクル寿命試験は、試験環境温度を25℃、電流密度を0.2C-rate、カットオフ電位を2.5～4.2Vで実施した。

【0106】

【表1】

	集電体	骨格形成剤	骨格形成剤 コート量 (mg/cm ²)	組成	電極合剤 目付量 (mAh/cm ²)	電極厚さ (μm)	第二の領域厚み(μm) 第二の領域に配置した導電助剤
実施例1	Ni発泡体	K ₂ O・3SiO ₂	1	活物質/AB/PVdF = 90/5/5(質量%)	15	545	50 -
実施例2	Ni発泡体	K ₂ O・3SiO ₂	1	活物質/AB/PVdF = 90/5/5(質量%)	15	550	50 ファーンズブラック
比較例1	Ni発泡体	K ₂ O・3SiO ₂	1	活物質/AB/PVdF = 90/5/5(質量%)	15	505	- -

注意：“-”は、その項目について設定がないことを意味する。

【0107】

図7は実施例1、2及び比較例1のサイクル数と放電容量の関係を示す図である。

図7から明らかであるように、本実施例によれば、電極の構造劣化を抑制し、かつ、サイクル耐久性を向上できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池が得られることが確認された。

【符号の説明】

【0108】

1、1a 非水電解質二次電池用負極

1 1	集電体
1 0 1、2 0 1、2 0 2	負極層前駆体
1 2、1 2 a	第一の負極材
1 3	負極活物質
1 4	骨格形成剤
1 5	導電助剤
1 6	バインダ
1 7、1 7 a	第一の領域
1 8、1 8 a	第二の領域
1 9、1 9 a	第二の負極材
2 0	第三の負極材

10

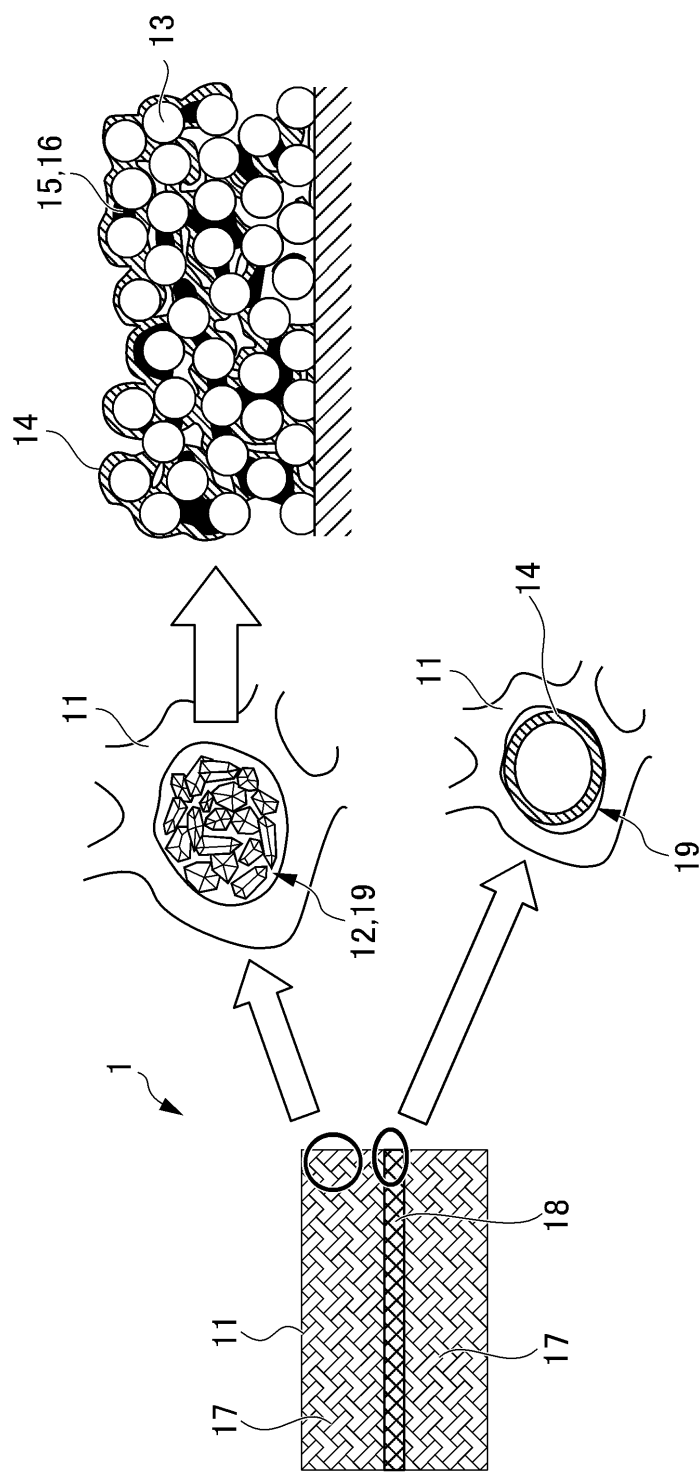
20

30

40

50

【図 1】



10

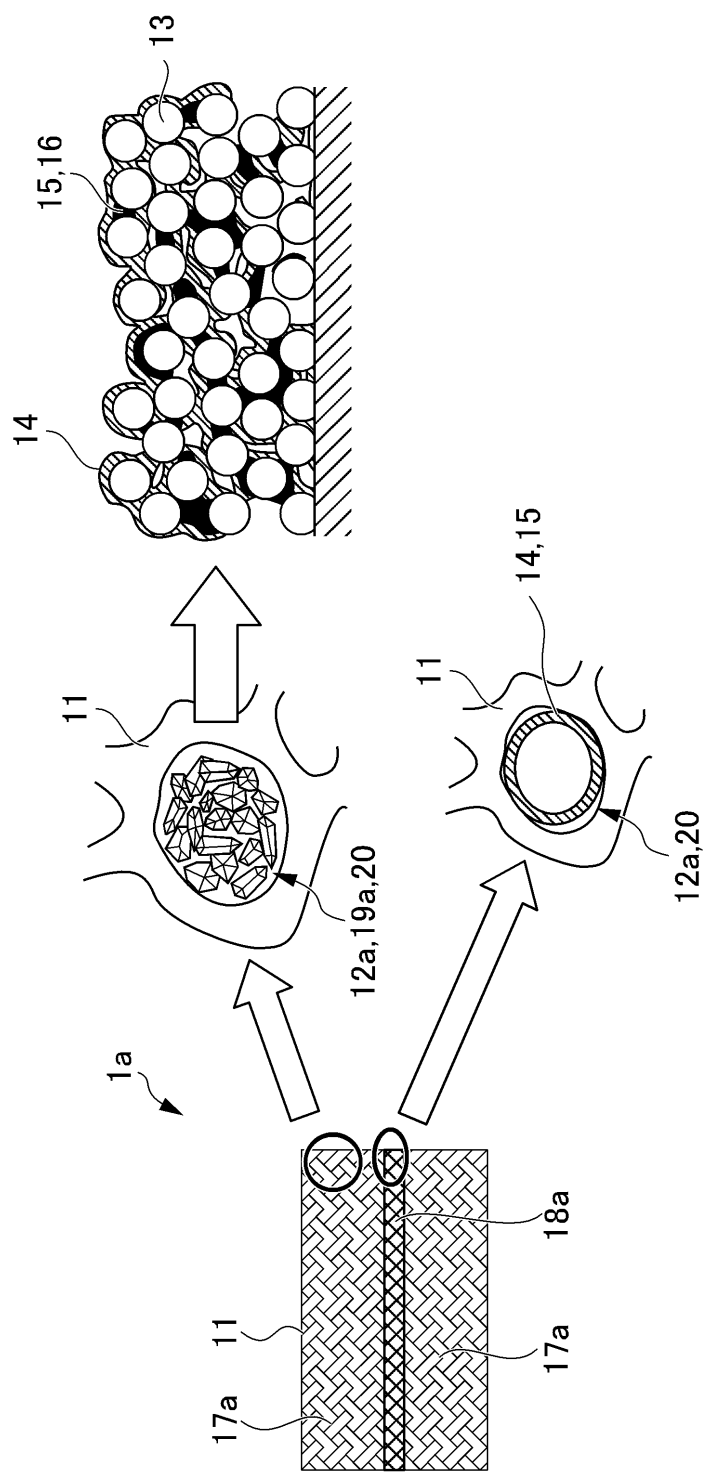
20

30

40

50

【図 2】



10

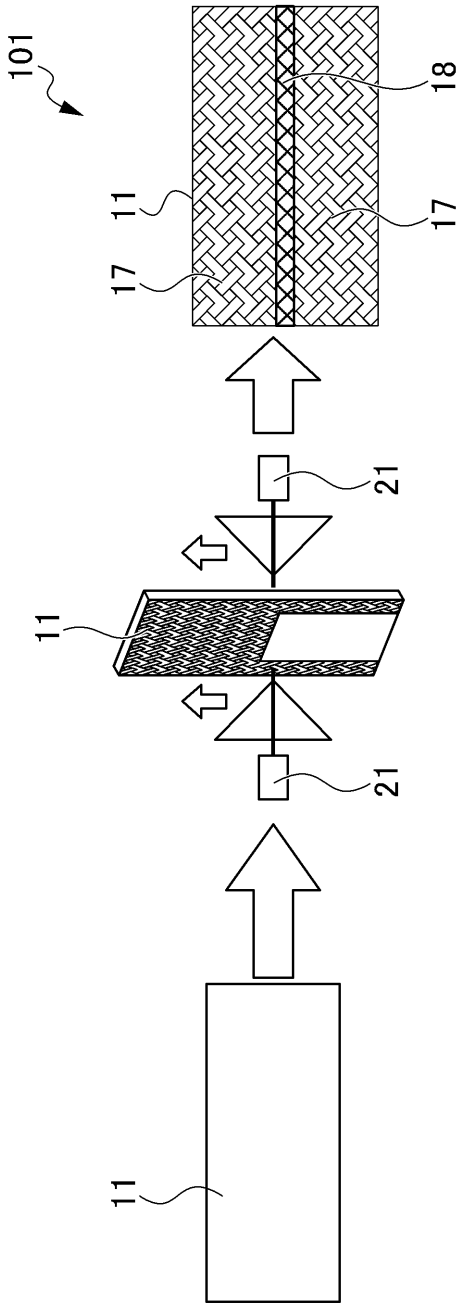
20

30

40

50

【図 3】



10

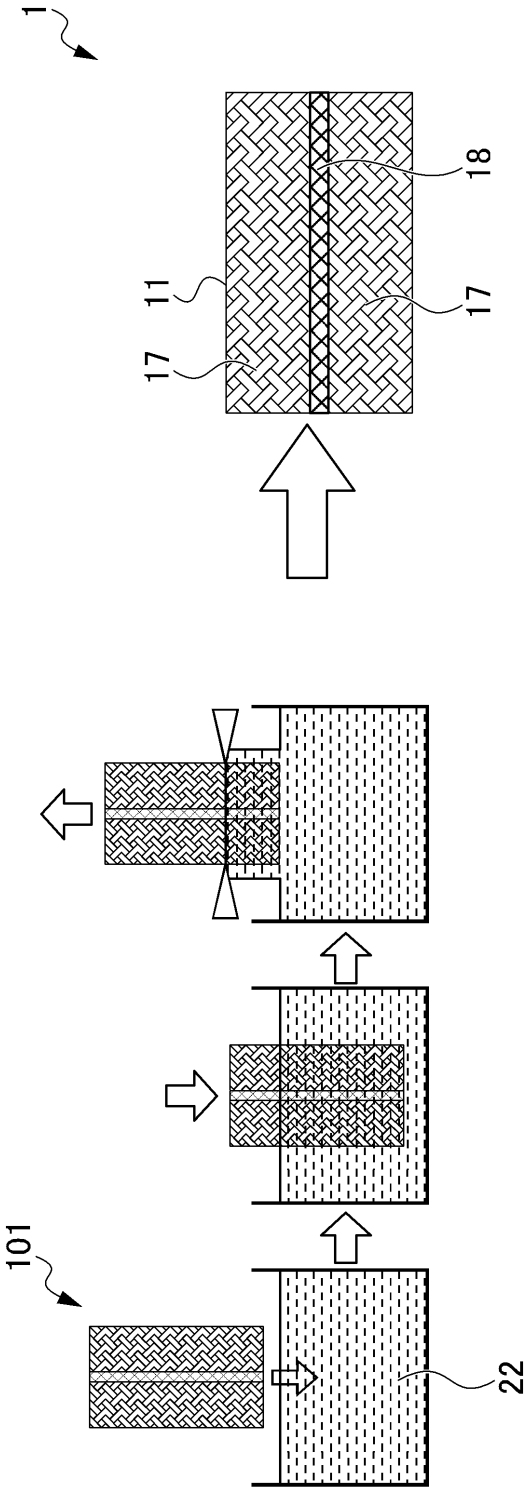
20

30

40

50

【図 4】



10

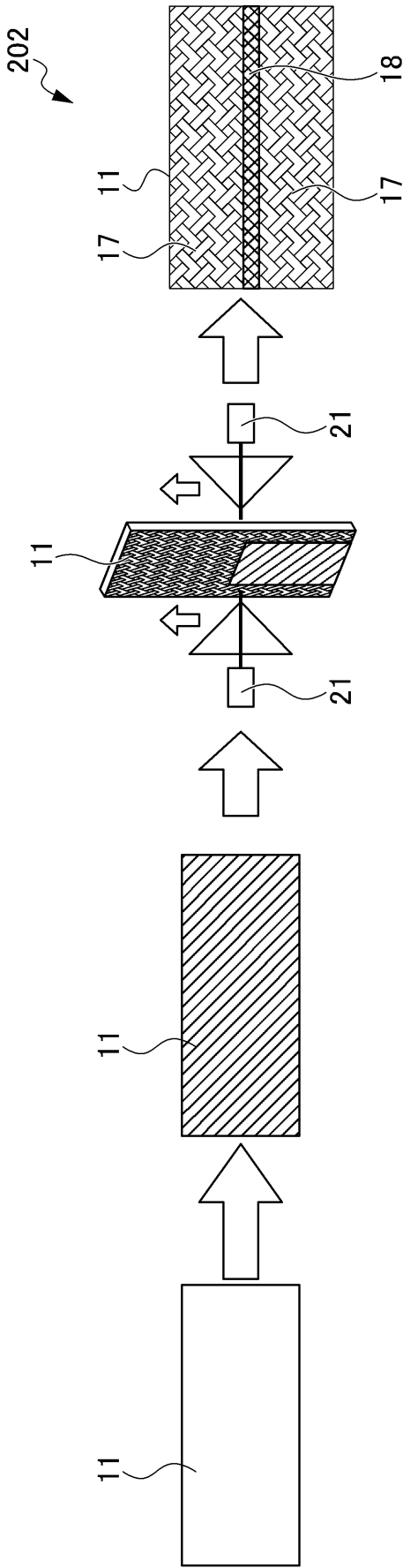
20

30

40

50

【図5】



10

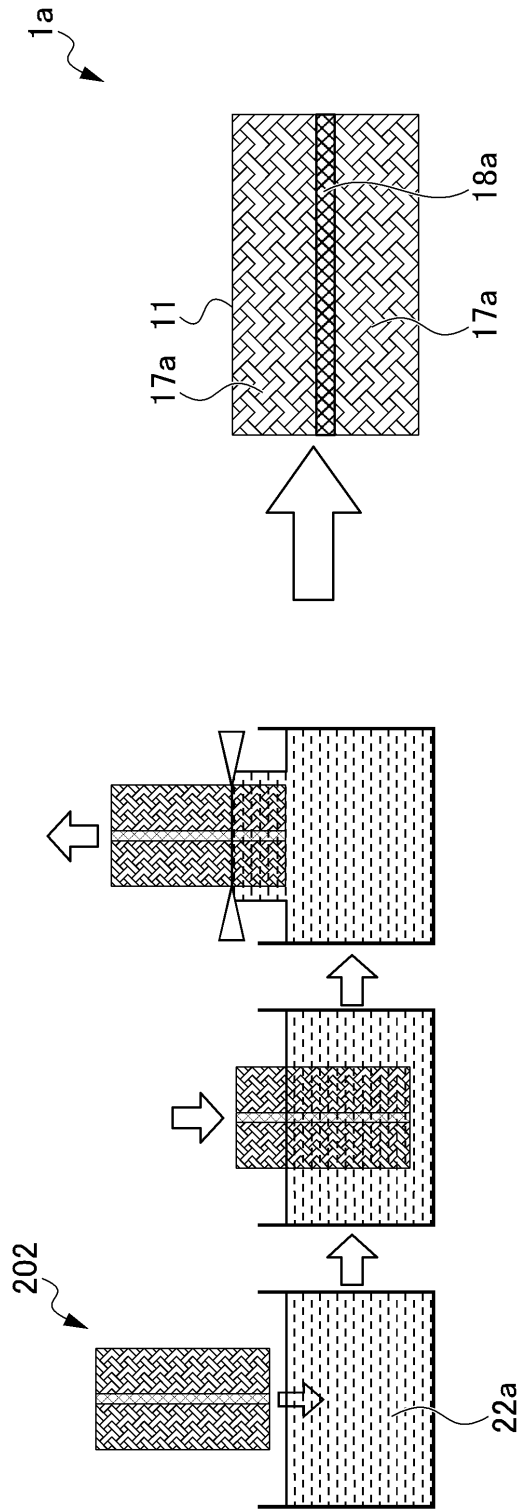
20

30

40

50

【図 6】



10

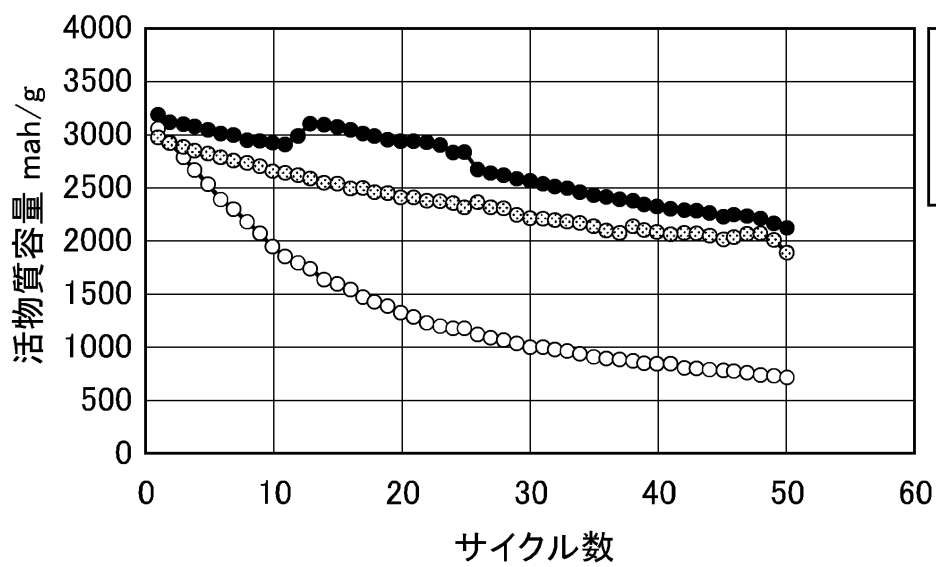
20

30

40

50

【図 7】



10

20

30

40

50

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>4/36</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	4/36 E
<i>H O 1 M</i>	<i>4/66</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	4/66 A
<i>H O 1 M</i>	<i>4/48</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	4/48

(72)発明者	磯谷 祐二	埼玉県和光市中央1丁目4番1号	株式会社本田技術研究所内
(72)発明者	▲高▼橋 牧子	埼玉県和光市中央1丁目4番1号	株式会社本田技術研究所内
(72)発明者	青柳 真太郎	埼玉県和光市中央1丁目4番1号	株式会社本田技術研究所内
(72)発明者	向井 孝志	大阪府和泉市あゆみ野2-7-1	大阪産業技術研究所 新技術開発棟F105研究室 CCATO合同会社内
(72)発明者	池内 勇太	大阪府和泉市あゆみ野2-7-1	大阪産業技術研究所 新技術開発棟F105研究室 CCATO合同会社内
(72)発明者	坂本 太地	大阪府和泉市あゆみ野2-7-1	大阪産業技術研究所 新技術開発棟F105研究室 CCATO合同会社内
(72)発明者	山下 直人	大阪府和泉市あゆみ野2-7-1	大阪産業技術研究所 新技術開発棟F105研究室 CCATO合同会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 CC25 CC28 EE01 HH05
5H050 AA07 AA08 BA16 CA02 CA07 CA11 CA14 CA19 CB01 CB02
CB11 CB29 DA03 DA04 EA02 FA13 HA12