

(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 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/128274 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/64 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057131
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-062088 2011 年 3 月 22 日(22.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹内 正信(TAKEUCHI, Masanobu) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP). 滝尻 学(TAKIJIRI, Manabu) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP). 喜田 佳典(KIDA,

Yoshinori) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & MITSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F Nビル Osaka (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

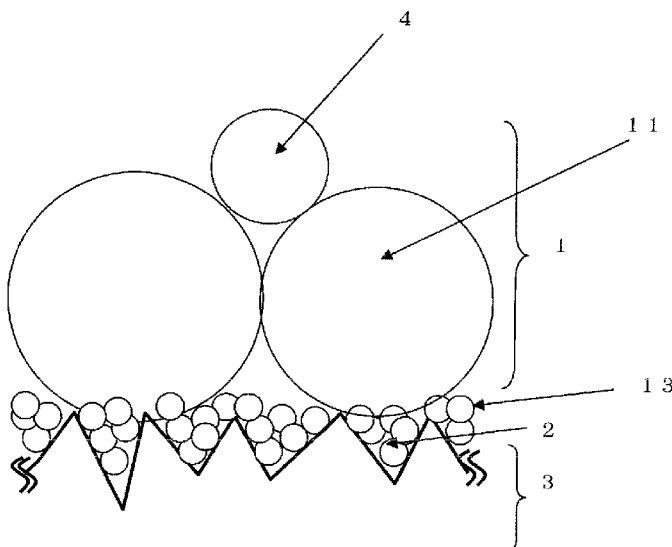
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用電極及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery, of which the energy density is not deteriorated, and which has improved safety and reliability. An electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery, which comprises an active material layer formed on a metal foil, and which is characterized in that the metal foil to be used is a metal foil in which at least a portion of a surface having the active material layer formed thereon is roughened, a PTC layer is provided in at least some of recessed parts of the surface-roughened metal foil, and the active material layer is arranged on the PTC layer, wherein a PTC powder having such a property that the electric resistance is increased with increasing temperature and a binder are filled in the PTC layer.

(57) 要約: 電極のエネルギー密度を低下させずに、安全性及び信頼性を向上することを両立させることができる非水電解質二次電池用電極を提供することを目的としている。金属箔上に活物質層を形成した非水電

解質二次電池用電極において、前記金属箔として、活物質層を形成する表面の少なくとも一部が粗化された金属箔を用いるとともに、前記表面が粗化された金属箔の少なくとも一部の凹部内に、温度上昇に伴い電気抵抗が上昇する特性を有する PTC 粉末と結着剤が充填された PTC 層を備えると共に、前記 PTC 層上に前記活物質層を備えたことを特徴とする。

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用電極及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用電極のエネルギー密度を低下させずに、安全性及び信頼性の向上を図ることができる非水電解質二次電池用電極及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、小型、軽量、高エネルギー密度の電池として、携帯機器の電源などに広く利用されている。この種の電池の安全性向上の取り組みとして、特許文献1では、正極活物質層もしくは負極活物質層の少なくとも一方に、温度上昇に伴い電気抵抗が上昇するPTC粉末を混合させることが示されている。しかし、PTC粉末を活物質層に混合する方法では、正常動作時の特性低下を引き起こさないように炭素導電剤を活物質層に十分に添加する必要がある。また、活物質層全体にわたって、電気抵抗上昇効果を得るためには、十分な量のPTC粉末を混合する必要がある。このような結果、電池容量に関与しない炭素導電剤とPTC粉末の添加量が多くなるため、電極のエネルギー密度が低下するという問題があった。

[0003] 特許文献2では、正極の集電体と活物質含有層の間に、過充電時に高抵抗体へ変化する導電性中間層を配置することが開示されている。しかし、ここを開示されている方法では導電性中間層を配置する工程と、その上に活物質含有層を設ける工程が必要であり、製造工程が複雑化するという問題があった。

[0004] また、電池容量に関与しない過充電時に高抵抗体へ変化する導電性中間層を形成しているため、電極のエネルギー密度が低下するという問題があった。

[0005] 一方で、特許文献3では、正極層側の面が粗面化されたアルミニウム箔を用いることにより、活物質層とアルミニウム箔間の密着性が改善されること

が示されている。しかしながら、非水電解質二次電池の安全性向上のためには更なる改良が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-123185号公報

特許文献2：特開2000-164206号公報

特許文献3：特開平9-22699号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記非水電解質二次電池用電極のエネルギー密度を低下させずに、安全性及び信頼性を向上することが可能となる非水電解質用電極及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 前記目的を達成するために本発明は、金属箔上に活物質層を形成した非水電解質二次電池用電極において、金属箔として、活物質層を形成する表面の少なくとも一部が粗化された金属箔を用いるとともに、表面が粗化された金属箔の少なくとも一部の凹部内に、温度上昇に伴い電気抵抗が上昇する特性を有するPTC粉末と結着剤が充填されたPTC層を備えると共に、PTC層上に活物質層を形成することを特徴とする。

[0009] ここで、表面が粗化された金属箔とは、金属箔の表面の粗化処理方法により、金属箔の表面に凹凸部が形成されたものを云う。

[0010] 本発明に使用する金属箔の粗化処理方法としては、例えば、めっき法、気相成長法、エッチング法及び研磨法などが挙げられる。めっき法としては、電解めっき法及び無電解めっき法が挙げられる。気相成長法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法などが挙げられる。また、研磨法としては、サンドペーパーによる研磨やブラスト法による研磨などが挙げられる。

[0011] 図1に本発明に係る電極の断面構造を模式的に示す。ここで、表面が粗化

された金属箔 3 は、その表面に凹凸が形成されている。この凹部内に PTC 粉末 13 と結着剤を含む PTC 層 2 が形成されており、その上に活物質層 1 が形成されている。

[0012] 尚、表面が粗化され金属箔 3 の隣り合う凸部先端と凸部先端の距離の平均値が R_{sm} に近い値である。

[0013] 前記 PTC 層を有することにより、外部から釘がさされた場合や、内部に異物が混入した際に短絡が生じた場合に、温度上昇とともに、前記 PTC 層の抵抗が上昇し、短絡電流を遮断するため、電池の安全性を向上することができる。

[0014] 電池極板において、活物質からの電流は、活物質層と芯体との接触面に集中する。このため、本発明のように活物質層と芯体との間に、温度上昇に伴い電気抵抗が上昇する PTC 層を形成させることにより、より少ない PTC 粉末の添加量で所望の効果が得られる。よって、非水電解質二次電池用電極のエネルギー密度を低下させずに、安全性及び信頼性を向上することができる。

[0015] ここで、活物質及び PTC 粉末、結着剤の粒径の測定法はレーザー回折法が好ましく、炭素導電剤の粒径の測定法は電子顕微鏡の観察が好ましい。また、金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} は、JIS B0601-2001 で輪郭曲線要素の平均長さ R_{sm} として規定されている方法により求めることができる。

[0016] 前記金属箔表面の JIS B0601-2001 で輪郭曲線要素の平均長さとして規定されている方法により求められる平均粗化間隔 R_{sm} は $0.05 \mu m$ 以上 $3.0 \mu m$ 以下であることが好ましい。前記平均粗化間隔 R_{sm} が $0.05 \mu m$ 未満であると、金属箔表面の粗化された凹部に気泡が溜まり PTC 粉末粒子が入り込むことが困難となる。

[0017] 一方、前記平均粗化間隔 R_{sm} が $3.0 \mu m$ 以上の場合、活物質の一部が金属箔の表面が粗化された凹部に埋まる可能性があり、PTC 層が形成できない箇所が生じるため、本発明の効果が効率的に発揮されないことがある。

[0018] 前記のような、非水電解質二次電池用電極を作成する方法は、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0019] まず、活物質と、炭素導電剤と、結着剤と、PTC粉末を溶媒中で混合してスラリーを作製する。これを、表面が粗化された金属箔の表面上に塗布し、乾燥させる。この際、レーザー回折法もしくは、電子顕微鏡の観察によって求められる、体積基準累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%および累積90%の粒径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} および D_{90} としたとき、PTC粉末及び、結着剤としてのエマルジョン粒子の粒径(D_{50})は、金属箔表面のJIS B0601-2001で輪郭曲線要素の平均長さとして規定されている方法により求められる平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さく、炭素導電剤の粒径(D_{10})と活物質の粒径(D_{10})は金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} よりも大きい必要がある。これらの条件を満たす場合に図1の模式図で示すように、表面が粗化された金属箔の凹部内に、金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さいPTC粉末及び、結着剤、特に、エマルジョン粒子が入り込みPTC層2が自己形成される。なお、溶媒に対し溶解性のある結着剤を用いた場合にも同様に、金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さいPTC粉末と結着剤が入り込みPTC層2が自己形成される。以上の方法によれば、一度の塗布で活物質層1とPTC層2が略同時に形成され、電極の製造工程が簡易となるため、生産コスト削減及び生産性の向上が期待できる。

[0020] 但し、PTC粉末を含有するスラリーを予め形成し、そのスラリーを表面が粗化された金属箔の表面上に塗布した後、活物質と炭素導電剤を含む活物質スラリーを塗布しても良い。

[0021] また、黒鉛等の電子伝導性が高い活物質の場合には、前記炭素導電剤を添加しなくても良い。

[0022] 前記のようなPTC層2は、正負極両方もしくは、いずれか一方に設ければよいが、正極側に形成することがより望ましい。非水電解質二次電池用の正極活物質として一般的に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物は、負極活物質として一般的に用いられている黒鉛よりも導電性が低く、活物質層内

の導電性のほとんどを炭素導電剤に依存している。このため、芯体と活物質層間の電流経路が、炭素導電剤が存在している部分に限定されている。以上のような理由から、活物質の導電性が低い正極に使用した方がPTC層2の効果をもっと高めることができるものと考えられる。

[0023] 前記PTC粉末としては、チタン酸バリウムにSr等アルカリ土類金属や、Pb等を添加したものや、Cr, Ce, Mn, La, Y, Nb, Ndから選択される少なくとも一種を含有してもよい。また、高密度ポリエチレンもしくは低密度ポリエチレン及びその混合体を用いることができる。さらに、チタン酸バリウムのTiとBaとの組成比を適宜調整することができる。

[0024] 但し、チタン酸バリウムを主成分として用いたPTC粉末を用いることが好ましい。これは、チタン酸バリウムは比重が大きいため、表面が粗化された金属箔の凹部内にPTC粉末が充填されやすいためである。また、チタン酸バリウムは導電性を有するために、別途炭素導電剤を混合しなくてもよいという利点もある。

[0025] さらに、PTC粉末の導電性を補い、PTC層が存在することによる通常使用時における内部抵抗の増大を抑制するために、金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{50})が小さい炭素導電剤をPTC層中に添加することが好ましい。

[0026] 尚、PTC粉末の体積に対し炭素導電剤の体積が超えると、温度上昇に伴う電気抵抗上昇が十分得られなくなるため、PTC粉末に対し、1:1 (PTC粉末:炭素導電剤)以下の体積割合で金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さな炭素導電剤を混合することが更に好ましい。

[0027] 一方、PTC粉末として高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレンを使用することができる。その場合は、PTC層の導電性を確保するために、1:0.1 (PTC粉末:炭素導電剤)以上の体積割合の金属箔表面の平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{50})が小さい炭素導電剤を含むことが必要である。

[0028] 前記非水電解質二次電池用電極を作製する際にスラリー中に平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{50})が小さな炭素導電剤と粒径(D_{50})が大きな炭素導

電剤の２種類の炭素導電剤を含んでいることがより望ましい。平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さな炭素導電剤と PTC 粉末は、共に表面が粗化された凹部に充填されて、PTC 層として機能する。一方、平均粗化間隔 R_{sm} よりも大きな炭素導電剤は、活物質層中にのみ存在し、活物質層中の導電性を高めることができる。なお、表面が粗化された凹部に充填されなかった余剰な PTC 粉末及び、小粒子の炭素導電剤の一部が活物質層中に存在してもよい。

[0029] 前記のように平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さな炭素導電剤と大きな炭素導電剤の２種類の炭素導電剤を混合することで、通常使用時の PTC 層及び、活物質層中の導電性と、電池温度上昇時の電気抵抗上昇による電流遮断を両立させることができる。これにより、より一層本発明の効果を高めることができる。

[0030] (その他の事項)

(１) 本発明に使用する金属箔としては、一般的に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が用いられる。但し、ニッケル箔なども使用できる。

(２) 正極活物質としては、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含むリチウム含有遷移金属複合酸化物が挙げられる。具体的には、コバルト酸リチウム、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム等が挙げられる。これらの正極活物質は単独で用いることもできるし、混合して用いることができる。

(３) 負極活物質としては、非水電解液二次電池の負極活物質として用いるものであれば特に限定されるものではない。負極活物質としては、例えば、グラファイト、コークス等の炭素材料、酸化スズ、金属リチウム、珪素等のリチウムと合金化し得る金属及びそれらの合金等が挙げられる。

発明の効果

[0031] 本発明によれば、電極のエネルギー密度を低下させずに、安全性及び信頼性を向上することが可能な非水電解質二次電池用電極を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1は、本発明に係る実施例1に係る電極の断面構造を模式的に示した図である。

[図2]図2は、本発明の実施例1に係る正極の断面を示すSEM写真である。

[図3]図3は、本発明の実施例2に係る正極の断面を示すSEM写真である。

[図4]図4は、本発明に係る実施例2に係る電極の断面構造を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明を下記形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0034] (実施例1)

正極活物質として、粒径(D_{10})が $9\mu\text{m}$ のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を90質量部、炭素導電剤として粒径(D_{10})が $3\mu\text{m}$ の黒鉛を3質量部、PTC粉末として粒径(D_{50})が $0.15\mu\text{m}$ のチタン酸バリウムを5質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン2質量部を混合して、N-メチルー2-ピロリドンを適量加え、活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを、表面の平均粗化間隔 R_{sm} が $2.4\mu\text{m}$ のアルミニウム箔7上に塗布して乾燥した。尚、活物質及びPTC粉末、結着剤の粒径はレーザー回折法により求め、炭素導電剤の粒径は電子顕微鏡の観察によって求めた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて圧延し、正極リードを取り付け、正極として用いた。

[0035] 図1に本発明に係る実施例1に係る電極の断面構造を模式的に示した図を示す。尚、注釈ではあるが、この図は本発明の電極の構造をよりわかりやすく示した模式図であり、必ずしも正確な電極の構造を示しているとは限らない。より正確には、図2の極板の断面SEM写真を参照されたし。1は活物質粉末11と粒径(D_{10})が $3\mu\text{m}$ の黒鉛からなる炭素導電剤4を備えた活物質層である。2は、表面が粗化された金属箔の凹部内に充填されたPTC

層 2 を表し、その PTC 層 2 には、PTC 粉末 13 が含まれている。

[0036] また、図 2 に作製した極板の断面 SEM 写真を示す。粗化された金属箔の凹部内に PTC 粉末と結着剤が充填された PTC 層 6 が形成されていることが確認された。

[0037] このように、1 回の工程で PTC 層 6 と活物質層 5 を同時に作製することができるので、生産性の向上とコスト削減に寄与することができる。また、PTC 層 6 を有することから外部から釘がさされた場合や、内部に異物が混入した際に短絡が生じた場合に、温度上昇とともに、粗化された金属箔の凹部内に充填された PTC 層 6 の抵抗が上昇し、短絡電流を遮断するため、電池の安全性を向上させることができる。更に、活物質からの電流は、活物質層と金属箔との接触面に集中する。このため、本発明のように活物質層と芯体との間に、温度上昇に伴い電気抵抗が上昇する PTC 層を形成させることにより、より少ない量で所望の効果が得られるため、電池のエネルギー密度の低下を抑制することができるものと考えられる。

[0038] (実施例 2)

正極活物質として、粒径 (D_{10}) が $9\ \mu\text{m}$ のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を 89 質量部、第 1 の炭素導電剤として粒径 (D_{50}) が $0.05\ \mu\text{m}$ の炭素導電剤を 1 質量部、第 2 の炭素導電剤として粒径 (D_{10}) が $3\ \mu\text{m}$ の黒鉛を 3 質量部、PTC 粉末として粒径 (D_{50}) が $0.15\ \mu\text{m}$ のチタン酸バリウムを 5 質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 2 質量部混合して、N-メチル-2-ピロリドンを適量加え、スラリーを作製した。

[0039] このスラリーを表面の平均粗化間隔 $R_{s,m}$ が $2.4\ \mu\text{m}$ のアルミニウム金属箔 10 上に塗布し乾燥した。このように作製した極板の断面 SEM 写真を図 3 に示す。この図 3 より、表面が粗化された金属箔の凹部内に PTC 粉末と結着剤と小粒子の炭素導電剤 1 が充填された PTC 層 9 が形成されていることが確認された。このように、平均粗化間隔 $R_{s,m}$ よりも小さな炭素導電剤 1 と大きな炭素導電剤 2 の 2 種類の炭素導電剤を混合することで、通常使用時

の P T C 層 9 の導電性と活物質層 8 中の導電性とを共に向上させることができる。更に、表面が粗化された金属箔の凹部内の P T C 層 9 により、電池温度上昇時の電気抵抗上昇による電流遮断をより効果的にできるため、電池のエネルギー密度の低下を抑制せずに、所望の安全性と信頼性を向上させた電極を提供できるものと考えられる。

[0040] また、図 4 に本発明に係る実施例 2 に係る電極の断面構造を模式的に示した図を示す。尚、注釈ではあるが、この図は本発明の電極の構造をよりわかりやすく示した模式図であり、必ずしも正確な電極の構造を示しているとは限らない。より正確には、図 3 の極板の断面 S E M 写真を参照されたし。1 は活物質粉末 1 1 と粒径 (D_{10}) が $3 \mu m$ の黒鉛からなる炭素導電剤 4 を備えた活物質層 1、2 は表面が粗化された金属箔の凹部に充填された P T C 層 2 を表し、その P T C 層 2 中に粒径 (D_{50}) が $0.05 \mu m$ の炭素導電剤 1 2 を含んでいることがある。

産業上の利用可能性

[0041] 本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、P D A 等の移動情報端末の駆動電源や、H E V や電動工具といった高出力向けの駆動電源に展開が期待できる。

符号の説明

- [0042] 1 …正極活物質層
2 …表面が粗化された金属箔の凹部に充填された P T C 層
3 …表面が粗化されたアルミニウム箔
4 …炭素導電剤
5 …正極活物質層
6 …表面が粗化された金属箔の凹部に充填された P T C 層
7 …表面が粗化されたアルミニウム箔
8 …正極活物質層
9 …金属箔の凹部に充填された炭素導電剤も同時に含んだ P T C 層
10 …表面が粗化された金属箔

1 1 …活物質粉末

1 2 …炭素導電剤

請求の範囲

- [請求項1] 金属箔上に活物質層を形成した非水電解質二次電池用電極において、前記金属箔として、前記活物質層を形成する表面の少なくとも一部が粗化された金属箔を用いるとともに、前記表面が粗化された金属箔の少なくとも一部の凹部内に、温度上昇に伴い電気抵抗が上昇する特性を有するPTC粉末と結着剤が充填されたPTC層を備え、と共に、前記PTC層上に前記活物質層を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項2] 請求項1に記載された非水電解質二次電池用電極において、前記粗化された金属箔のJIS B0601-2001で輪郭曲線要素の平均長さとして規定されている方法により求められる平均粗化間隔 R_{sm} が $0.05\mu m$ 以上 $3.0\mu m$ 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池用電極において、体積基準累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%の粒径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} としたとき、前記PTC粉末の粒径(D_{50})が前記平均粗化間隔 R_{sm} より小さく、前記活物質層に含まれる活物質の粒径(D_{10})が前記平均粗化間隔 R_{sm} より大きいことを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項4] 請求項3に記載の非水電解質二次電池用電極において、前記活物質はリチウム含有遷移金属複合酸化物であるとともに、前記活物質層中には、前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも、前記粒径 D_{10} が大きい炭素導電剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項5] 請求項4に記載の非水電解質二次電池用電極において、前記炭素導電剤として、前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{50})が小さい炭素導電剤と前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{10})が大きい炭素導電剤とを有し、前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さい炭素導電剤は前記PTC層中に含まれ、前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも大きい炭素

導電剤は前記活物質層中に含まれることを特徴とする非水電解質二次電池用電極。

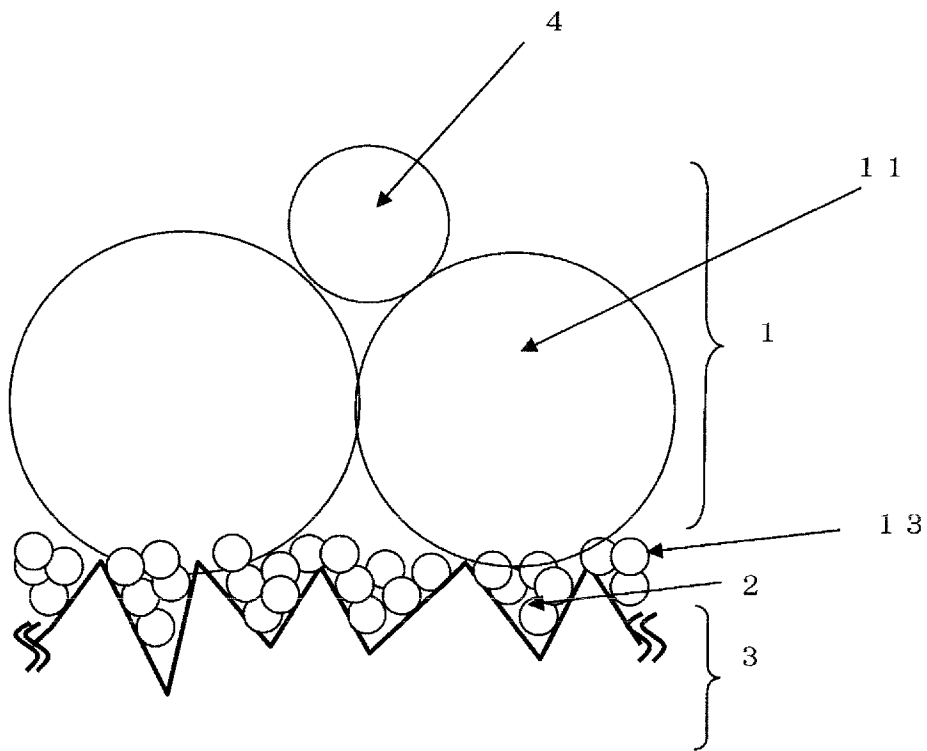
[請求項6] 活物質と結着剤と金属箔を備えた非水電解質二次電池用電極の製造方法において、体積基準累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%の粒径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} としたとき、前記粗化された金属箔のJIS B0601-2001で輪郭曲線要素の平均長さとして規定されている方法により求められる平均粗化間隔 R_{sm} よりも大きい粒径(D_{10})を有する活物質粉末と、結着剤と、前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも小さい粒径(D_{50})を有するPTC粉末を溶媒中に分散させた活物質スラリーを作製する工程と、前記活物質スラリーを前記表面が粗化された金属箔上に塗布する工程と、前記金属箔上の前記活物質スラリーを乾燥する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の非水電解質二次電池用電極の製造方法において、前記活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を含み、前記スラリー中に前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{10})が大きい前記炭素導電剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。

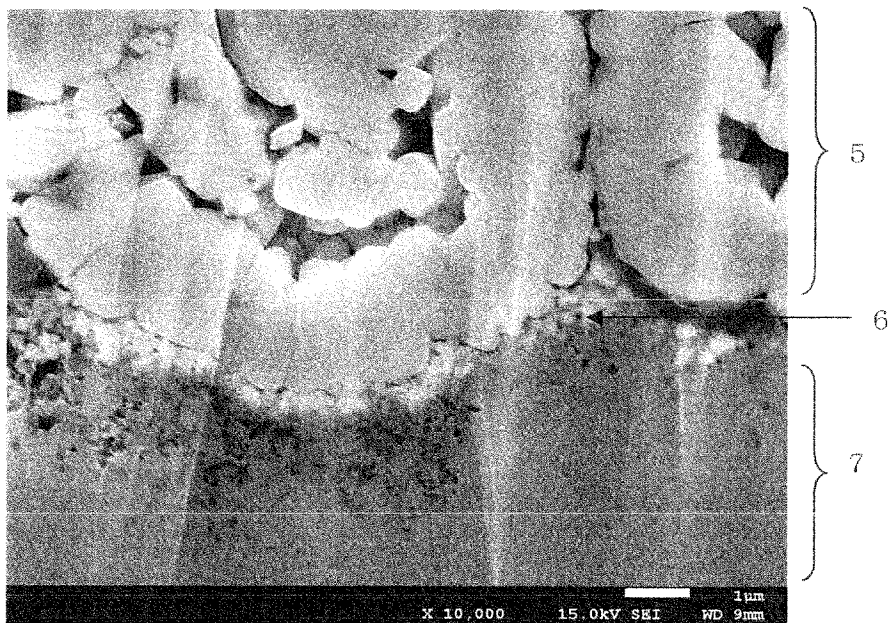
[請求項8] 請求項6または請求項7に記載の非水電解質二次電池用電極の製造方法において、前記活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を含み、前記スラリー中に前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{50})が小さい炭素導電剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。

[請求項9] 請求項6ないし請求項8のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極の製造方法において、前記スラリー中に前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{50})が小さい炭素導電剤と前記平均粗化間隔 R_{sm} よりも粒径(D_{10})が大きい炭素導電剤の2種類の前記炭素導電剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。

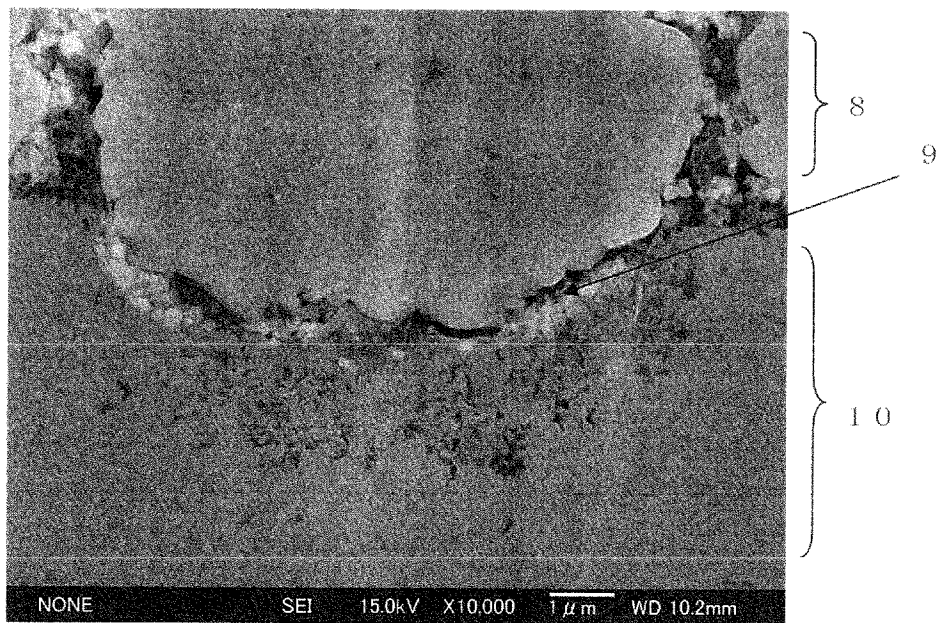
[図1]



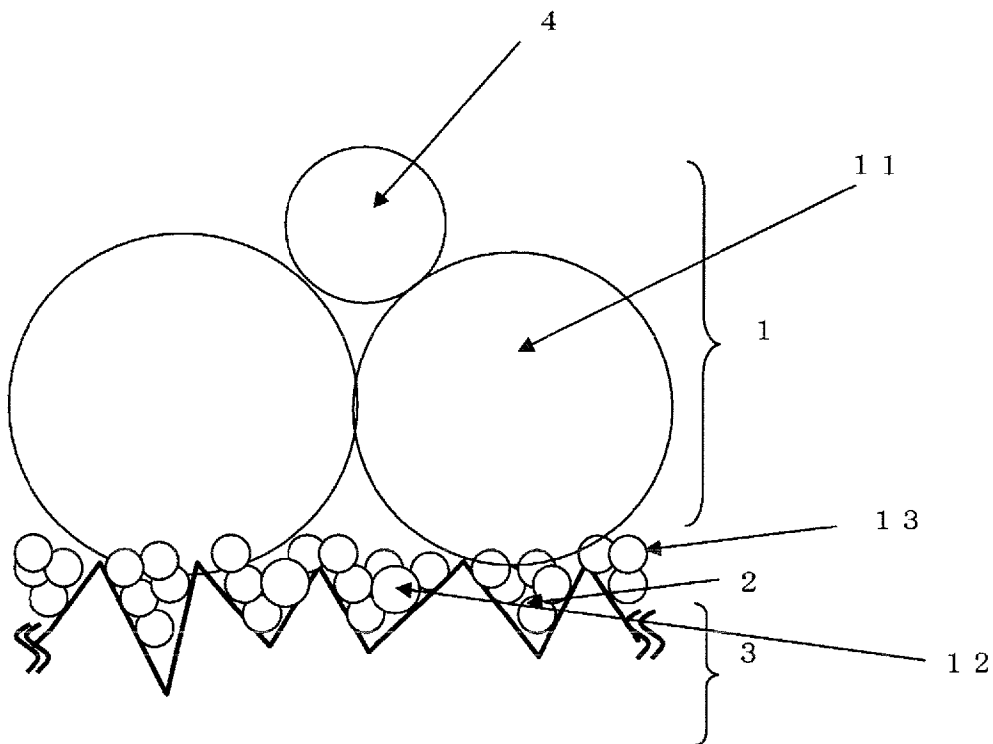
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13, H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/62, H01M4/64

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y A	JP 2008-243708 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims 1 to 14; paragraphs [0059] to [0080], [0107] to [0112], [0147] to [0150]; fig. 4 & US 2008/0241684 A1	1-2 3-9
Y A	JP 6-231749 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 19 August 1994 (19.08.1994), paragraphs [0006], [0012] to [0015] (Family: none)	1-2 3-9
Y A	JP 2009-176599 A (Panasonic Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims 1 to 8; paragraphs [0015] to [0024] (Family: none)	1-2 3-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2012 (14.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057131

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-288520 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims 1, 7; paragraphs [0022] to [0024]; fig. 1 (Family: none)	1-2 3-9
Y A	JP 2004-014247 A (Itochu Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), paragraphs [0007] to [0024]; fig. 1, 5 & WO 2003/096450 A1	1-2 3-9
Y A	JP 2000-269095 A (Toyota Motor Corp.), 29 September 2000 (29.09.2000), claim 1; paragraphs [0009] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	1-2 3-9
Y A	JP 2010-033768 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claim 1; paragraphs [0010] to [0012]; table 1 (Family: none)	1-2 3-9
A	JP 2000-294251 A (Hitachi Cable, Ltd.), 20 October 2000 (20.10.2000), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2007-317583 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M4/64(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/62, H01M4/64

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y A	JP 2008-243708 A (松下電器産業株式会社) 2008. 10. 09, 請求項 1-14, 【0059】 - 【0080】, 【0107】 - 【0112】, 【0147】 - 【0150】, 図 4 & US 2008/0241684 A1	1-2 3-9
Y A	JP 6-231749 A (日本電池株式会社) 1994. 08. 19, 【0006】, 【0012】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-2 3-9
Y A	JP 2009-176599 A (パナソニック株式会社) 2009. 08. 06, 請求項 1-8, 【0015】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-2 3-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 真一

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

4 X

4 0 3 8

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 A	JP 2004-288520 A (三洋電機株式会社) 2004. 10. 14, 請求項 1, 7, 【0022】 - 【0024】, 図 1 (ファミリーなし)	1-2 3-9
Y A	JP 2004-014247 A (伊藤忠商事株式会社) 2004. 01. 15, 【0007】 - 【0024】, 図 1, 5 & WO 2003/096450 A1	1-2 3-9
Y A	JP 2000-269095 A (トヨタ自動車株式会社) 2000. 09. 29, 請求項 1, 【0009】 - 【0012】, 図 1 (ファミリーなし)	1-2 3-9
Y A	JP 2010-033768 A (日新製鋼株式会社) 2010. 02. 12, 請求項 1, 【0010】 - 【0012】, 表 1 (ファミリーなし)	1-2 3-9
A	JP 2000-294251 A (日立電線株式会社) 2000. 10. 20, 全文 (ファミ リーなし)	1-9
A	JP 2007-317583 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2007. 12. 06, 全 文 (ファミリーなし)	1-9