

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年1月22日 (22.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/011181 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 4/50 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)  
H01M 4/52 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)  
H01M 4/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060343
- (22) 国際出願日: 2008年6月5日 (05.06.2008)
- (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2007-186901 2007年7月18日 (18.07.2007) JP  
特願2008-073936 2008年3月21日 (21.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP). 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三浦環 (MIURA, Tamaki). 齋藤崇実 (SAITO, Takamitsu). 渡邊 恭
- (WATANABE, Kyouichi). 宮原 道寿 (MIYAHARA, Michihisa). 目黒 和広 (MEGURO, Kazuhiro).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 抜済会ビル SHIGA内外国特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極及び非水電解液二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode for secondary batteries, which comprises a collector and an electrode layer containing an active material, a conductive agent and a binder. The collector has a surface roughness  $R_{zjs}$  of not more than  $5 \mu m$ , and the peel strength between the electrode layer and the collector is not less than  $0.1 N/mm$ . Also disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery using such a positive electrode for secondary batteries.

(57) 要約: 本発明によれば、集電体と、活物質、導電剤及び結着剤を含む電極層と、を備え、集電体の表面粗さ  $R_{zjs}$  が  $5 \mu m$  以下であり、電極層と集電体との間の剥離強度が  $0.1 N/mm$  以上である、二次電池用正極及びこれを備えた非水電解二次電池提供される。



WO 2009/011181 A1

## 明 細 書

### 二次電池用正極及び非水電解液二次電池

#### 技術分野

[0001] 本発明は二次電池用正極及びこれを用いた非水電解液二次電池に関する。

#### 発明の背景

[0002] 近年、自動車や電動工具の二次電池においてはより高出力の特性が求められており、活物質の粒子径を $5\mu\text{m}$ 以下にして電極構造を制御することで、電池の出力密度を有意に向上しうることが確認されている(特許文献1参照)。かかる技術に対する要求は、高出力が求められる自動車や電動工具などの用途において、ますます高まっていくものと考えられる。

特許文献1:特開2002-151055号公報

[0003] 電池出力を高めるための電極の低抵抗化にとって、粒子径の小さい活物質を利用するだけでは不十分であり、粒子径の小さい活物質によって発揮される特性を引き出す適切な導電パスの形成が必要である。しかしながら、高出力化のための活物質の小粒子径化や必要に応じた導電剤量の増加は、電極内において結着剤の増量を不可避的に伴い、抵抗が増大するという問題を生じうる。一方で、結着剤の量を減らすと、集電体と電極層との間の結着力は極めて弱くなり、結果として、電極層の剥離、並びに剥離による抵抗の増大及び耐久性の低下を招く虞がある。

#### 発明の概要

[0004] 本発明はこのような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、二次電池用正極の構成材料(活物質)として小さい粒子を用いる場合の高出力の効果を最大限引き出すため、電極層の剥離を抑制することにより、低抵抗を維持しつつ高い耐久性を有する二次電池用正極及びこれを用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

[0005] 本発明によれば、集電体と、活物質、導電剤及び結着剤を含む電極層と、を備え、集電体の表面粗さ $R_{zjs}$ が $5\mu\text{m}$ 以下であり、電極層と集電体との間の剥離強度が $0.1\text{N/mm}$ 以上である、二次電池用正極が提供される。

[0006] また、本発明のよれば、上記の二次電池用正極によって構成される、非水電解液二次電池が提供される。

#### 図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の一実施形態における双極型電池を示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態における積層型電池を示す断面図である。

[図3]本発明の一実施形態における双極型電池を複数個接続して得られる組電池を示す斜視図である。

[図4]本発明の一実施形態における組電池を搭載する自動車の概略図である。

#### 詳細な説明

[0008] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0009] 本発明の一実施形態に係る二次電池用正極(以下、単に「二次電池用正極」とも称する)は、電極構成材料として集電体と、活物質、導電剤及び結着剤を含む電極層とで構成される。

[0010] 正極集電体の表面粗さ $R_{zjs}$ は $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 4\mu\text{m}$ である。正極集電体の表面粗さ $R_{zjs}$ が $5\mu\text{m}$ を超えると、充放電時の活物質の膨張収縮に伴う体積変化が、集電体に対し、繰り返し大きなストレスを局所的に発生させることにつながる。集電体への不均一なストレスは劣化促進要因となり、集電体の孔食腐食などが発生しやすくなり、電池の耐久性に悪影響を与えることが考えられる。耐久性が特に求められる用途、例えば自動車用電池においては、表面荒れの少ない集電体であるとともに、耐久性を保障できるほどに十分な接着強度を有することが必要である。一方で、集電体の表面粗さが極めて小さいと、活物質のアンカー効果は弱く、集電体と電極層との結合は結着剤を介した化学的結合に依存するところが大きくなる。このような場合に、電極層と正極集電体との界面における剥離強度を $0.1\text{N}/\text{mm}$ 以上、好ましくは $0.1\sim 0.5\text{N}/\text{mm}$ 、より好ましくは $0.15\sim 0.3\text{N}/\text{mm}$ とすることによって、電極層と正極集電体との界面結合状態を強固なものとして電子的な接続を保持できるようになり、低抵抗性及び高出力特性を発揮し、更にこのような状態を長期間維持することが可能となる。尚、本明細書において、集電体の表面粗さ $R_{zjs}$ 及び剥離強度は、後述の実施例に記載された方法によって測定された値で

ある。

- [0011] 正極集電体の製造方法として、特に制限されることはないが、例えば圧延製箔製法などが挙げられる。
- [0012] 正極集電体の構成材料として、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、ステンレス、銅(Cu)などの金属箔、並びに上記金属箔を物理的(機械的)及び/または化学的に表面処理したものをを用いることが好ましい。正極に使用されるという点から、より好ましくはAl箔、ならびにAl箔を物理的(機械的)及び/または化学的に表面処理したものをを用いる。Al箔を用いることにより、有機電解液中で高電位でアノード分極されるという用途においては優れた耐食性を示すという効果がある。物理的(機械的)処理として、以下に限定されることはないが、例えばパンチングや、凹凸を付けるために型ロールと受ロールで加工する方法などが挙げられる。また、化学的処理として、以下に限定されることはないが、例えばメッキ処理、接着剤塗布、合金化、防錆処理などが挙げられる。
- [0013] 正極集電体の厚さは5~20  $\mu$ mであることが好ましく、10~15  $\mu$ mであることがより好ましい。このような厚さ条件を満たす正極集電体を用いた場合、アンカー効果による正極集電体と電極層とのより強固な結合の形成(機械的結合)、物理的相互作用、及び結着剤を用いる際のより強固な化学的結合の形成(化学的相互作用)が得られる。従って、小粒子の活物質でも良好な結着状態が得られる正極を調製することができる。
- [0014] 正極活物質は、平均粒子径が5  $\mu$ m以下のものをを用いることが好ましく、0.1~5  $\mu$ mのものをを用いることがより好ましく、1~3  $\mu$ mのものをを用いることが特に好ましい。かかる範囲の平均粒子径を有する正極活物質を用いることにより、電池の容量密度をより大きくすることができ、高出力の電極を作製することができる。尚、本明細書において、活物質の粒径の値は、レーザー回折散乱法を用いて得られたメディアン径を使用できる。
- [0015] 正極活物質は、以下に制限されることはないが、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガンニッケルコバルト酸リチウム及びオリビン型磷酸鉄からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。これらを用いると、平均

粒子径を上記範囲に容易に調整することができ、正極集電体の表面状態をより均一にすることが可能となる。

[0016] 正極導電剤としては、黒鉛、無定形炭素及び繊維状炭素からなる群から選択される1種以上の炭素材料を含有することが好ましい。これにより、上記した小粒子径の正極活物質でも電極内の導電性を確保し、電極を低抵抗化、高出力化することができる。黒鉛としては、以下に限定されることはないが、例えば鱗片状や繊維状等、無定形炭素としては、以下に限定されることはないが、例えばカーボンブラック、より具体的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどが挙げられ、これらは天然由来のものでもよく、人造のものでもよい。繊維状炭素は、直径が10～150nmであることが好ましく、20～100nmであることがより好ましい。長さは1～150  $\mu$  mであることが好ましく、10～100  $\mu$  mであることがより好ましい。繊維状炭素がかかる範囲にある場合、導電性が付与されるという効果を奏する。また、繊維状炭素は、以下に限定されることはないが、例えばカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどが挙げられる。

[0017] 正極結着剤は、フッ素系樹脂を主成分として含むことが好ましい。かかる場合に、耐薬品性(耐電解液性)を良好に維持できるという優れた効果がある。ここで言う「主成分」とは、結着剤の成分の中で最も配合比の高い成分を意味する。フッ素系樹脂は、結着剤中に20質量%以上含まれることが好ましく、50質量%以上含まれることがより好ましく、80質量%以上含まれることが特に好ましい。フッ素樹脂としては、以下に制限されることはないが、例えばフッ化ビニリデン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフロロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、及びこれらの少なくとも一種を主成分とする共重合体、ならびにビニリデンフルオロライド系フッ素ゴム、プロピレン/テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム、及びテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴムなどのフッ素ゴムなどが挙げられる。なかでも好ましくはフッ化ビ

ニリデン系樹脂であり、より好ましくは極性を有する官能基を含有するフッ化ビニリデン系樹脂である。フッ化ビニリデン系樹脂を結着剤として用いることにより、活物質を細粒化しても均一分散が可能であり、製造の際にはスラリーを容易に調製できるという利点がある。官能基としては以下に限定されることはないが、例えば既知のカルボキシル基、エポキシ基、水酸基等の極性基を用いることができる。かかる極性基を含有するフッ素樹脂は、すなわちフッ素樹脂の変性品であり、かかる極性基を有しない「未変性品」に比して一層結着性を向上させることができる。変性品についての変性方法としては、フッ化ビニリデン樹脂の変性方法については、他のモノマーとの共重合、フッ化ビニリデン樹脂の単重合体あるいはその共重合体を溶解または膨潤する溶媒中で変性剤と反応させる方法(特開平6-93025)、放射線を照射してグラフト処理により変性する方法(特開2005-047275)など、特定の方法に限定されるものではないが、特に共重合によるものが好ましい。変性条件のうち、変性剤、変性温度及び変性時間については以下の通りである。変性剤としては、以下に制限されることはないが、例えば不飽和二塩基酸のモノエステルが挙げられる。好ましくは、不飽和二塩基酸のモノエステルのうち、炭素数5~8のものである。具体例として、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル等が挙げられる。より好ましくはマレイン酸モノメチルエステル、またはシトラコン酸モノメチルエステルである。変性温度は10~50℃であることがより好ましい。変性時間は10~100時間であることが好ましい。

[0018] 正極結着剤の重量平均分子量は、変性品の場合、35万~100万であることが好ましく、45万~70万であることがより好ましい。一方、未変性品の場合、50万~100万であることが好ましく、50万~70万であることがより好ましい。かかる範囲にある場合、所望の高い剥離強度が得られるとともに、電極スラリーの粘度調整が比較的容易であり、電極の塗布を容易に行うことができる。本明細書において、分子量はGPC(Gel Permeation Chromatography)によって測定する。

[0019] 正極結着剤の含有量は、活物質100質量部に対して10質量部以下であることが好ましく、3~10質量部であることがより好ましく、4~8質量部であることが特に好ましい。一方、正極結着剤の含有量は、導電剤100質量部に対して90質量部以下

であることが好ましく、40～90質量部であることがより好ましく、50～80質量部であることが特に好ましい。このように、本発明では従来と比較して有意に少ない量の結着剤で、正極の抵抗の増加を伴うことなく、所望の剥離強度及び出力特性を得ることができ、更には容量密度を高く維持することもできる。

[0020] 上述の通り、正極側結着剤の重要な要素は、種類、添加量及び分子量である。種類については、一般に、変性品の方が未変性品よりも結着性に優れる。添加量については、多くなるほど電池の容量密度は低下する反面、結着性が向上する。分子量については、一般に、分子量の大きい方が結着性に優れる。

[0021] 正極電極層には、必要であれば、支持塩(リチウム塩)、イオン伝導性ポリマーなどが含まれる。また、イオン伝導性ポリマーが含まれる場合には、前記ポリマーを重合させるための重合開始剤が含まれてもよい。支持塩(リチウム塩)としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミドリチウム(LiBETI)、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等が挙げられる。イオン伝導性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド(PEO)系およびポリプロピレンオキシド(PPO)系のポリマーが挙げられる。ここで、ポリマーは、本発明の電極が採用された電池の電解質層において用いられるイオン伝導性ポリマーと同じであってもよく、異なってもよいが、同じであることが好ましい。重合開始剤は、イオン伝導性ポリマーの架橋性基に作用して、架橋反応を進行させるために配合される。開始剤として作用させるための外的要因に応じて、光重合開始剤、熱重合開始剤などに分類される。重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)や、光重合開始剤であるベンジルジメチルケタール(BDK)等が挙げられる。正極電極層に含まれる、上記成分の配合比は、特に限定されず、リチウムイオン二次電池などについての公知の知見を適宜参照することにより調整される。

[0022] 正極電極層の厚さについても特に制限はなく、リチウムイオン二次電池などについての従来公知の知見が適宜参照される。一例を挙げると、電極層の厚さは、好ましくは10～100  $\mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは20～50  $\mu\text{m}$ である。電極層の厚さが10  $\mu\text{m}$ 程度以上であれば、電池容量が十分に確保される。一方、電極層の厚さが100  $\mu\text{m}$ 程度以下であれば、電極深部(集電体側)にリチウムイオンなどが拡散しにくく

なることに伴う内部抵抗の増大という問題の発生が抑制されうる。

[0023] 二次電池用正極の占める体積において、電極層の固形分の体積に対する固形分以外の体積の割合を表す空隙率は、33.0%以上であることが好ましく、33.0~50.0%であることがより好ましい。空隙率が33.0%以上であれば、所望の電池容量を確保するのに十分な電解質量を電極に保持させることができるとともにリチウムの拡散性を良好にできる為に出出力性能が得られる。一方、空隙率が50.0%以下であれば、導電ネットワークを確保しながら、さらに膜厚を制御することで電池の高エネルギー密度及び高出力をともに実現可能な程度の正極物質を配置させることができる。

[0024] 上記の二次電池用正極は、例えば、正極側集電体を準備する段階と、活物質、導電剤及び結着剤を含む電極層材料を混合する段階と、得られた混合物をスラリー粘度調製溶媒に分散して正極活物質スラリーを調製する段階と、正極側集電体の一方の面に正極活物質スラリーを塗布・乾燥する段階と、から製造することができる。この場合、スラリー粘度調製溶媒は、以下に制限されることはないが、NMPなどが挙げられる。スラリーはホモジナイザーまたは混練装置などを用いて溶媒及び固形分よりインク化される。塗布はホットプレート法または温風乾燥法にて実施される。塗布(塗膜)条件のうち、塗布温度は100~150℃であることが好ましく、120~140℃であることがより好ましい。塗布時間は、3~30分であることが好ましく、5~15分であることがより好ましい。

[0025] 上記の二次電池用正極は、非水電解液二次電池に好適に適用することができる。非水電解液二次電池は積層型であっても双極型であってもよい。双極型電池は、積層型電池に比して一層の高出力密度及び高電圧を有する利点がある。

[0026] 非水電解液二次電池に用いられる負極には、従来公知の構成を採用することができる。

[0027] 負極集電体は導電性の材料から構成される。特に限定されることはないが、例えばアルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔などが挙げられる。

[0028] 負極集電体の一般的な厚さは1~30  $\mu$ mであるが、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。

- [0029] 負極活物質としては、特に限定されることはないが、例えば、黒鉛及び非晶質炭素などのカーボン材料、金属材料、並びにリチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金及びリチウムケイ素合金などのリチウム合金が挙げられる。容量及び出力特性に優れた電池を構成できる観点から、好ましくはカーボンである。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。
- [0030] 負極側活物質の平均粒子径については特に限定されることはない。
- [0031] 負極活物質の含有量は特に制限されないが、負極物質の各々の全質量を100質量部として、70～95質量部であることが好ましく、80～90質量部がより好ましい。かかる範囲内にあれば、電池の高エネルギー密度及び高出力のバランスが取れるため、好ましい。
- [0032] また、必要であれば、導電剤、結着剤、支持塩(リチウム塩)、イオン伝導性ポリマーなどが含まれうる。また、イオン伝導性ポリマーが含まれる場合には、ポリマーを重合させるための重合開始剤が含まれてもよい。
- [0033] 負極導電剤としては、以下に制限されることはないが、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイトなどのカーボン粉末や、気相成長炭素繊維(VGCF;登録商標)などの種々の炭素繊維などが挙げられる。
- [0034] 負極導電剤の含有量は特に制限されないが、負極物質の各々の全質量を100質量%として、1～20質量%であることが好ましく、5～10質量%であることがより好ましい。かかる範囲内にあれば、電池の高エネルギー密度及び高出力が共に図れるため、好ましい。
- [0035] 負極結着剤としては、以下に制限されることはないが、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド及びユリア樹脂などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂及びポリウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂、並びにブチルゴム及びスチレン系ゴムなどのゴム系材料が挙げられる。
- [0036] 支持塩(リチウム塩)、イオン伝導性ポリマー、重合開始剤については、正極側と同様であり、ここでは説明を省略する。これらの成分の配合比は、特に限定されず、リチウムイオン二次電池などの二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

- [0037] 負極電極層の厚さについても正極側と同様であり、ここでは説明を省略する。
- [0038] 双極型非水電解液二次電池(以下、「双極型電池」とも称する)の場合、集電体の一方の面と電氣的に結合した正極物質を有する正極と、集電体の他方の面と電氣的に結合した負極物質を有する負極と、正極及び負極の間に配置された電解質層と、が交互に積層されてなる。
- [0039] 図1に本発明の一実施形態に係る双極型電池10を示す。
- [0040] 双極型電池10は、使用時の外部からの衝撃や環境劣化を防止するため、充放電反応が進行する略矩形の電池要素21が、外装ケース29の内部に封止された構造を有する。電池要素21は、正極活物質層13と、負極活物質層15とが集電体11のそれぞれの面に形成された複数個の双極型電極と、電解質層17とを有する。一の双極型電極の正極活物質層13と隣接する他の双極型電極の負極活物質層15とが電解質層17を介して向き合うように、各双極型電極および電解質層17が積層されている。電池要素21の最外層に位置する集電体(最外層集電体)11a、11bには、片面のみに、正極活物質層13、負極活物質層15が形成されている。隣接する正極活物質層13、電解質層17、および負極活物質層15は、一つの単電池層19を構成するため、双極型電池10は単電池層19が積層されてなる構成を有するともいえる。このように、本発明の電極が集電体11の両面に形成されてなるため、双極型電池10は出力特性に優れる。
- [0041] また、双極型電池10では、隣り合う集電体11同士が接触したり、単電池層19の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起きたりするのを防止する目的で絶縁層31が単電池層19の外周に設けられている。かような絶縁層31の設置により、長期間の信頼性および安全性が確保され、高品質の双極型電池10が提供されうる。
- [0042] 一方、積層型非水電解液二次電池(以下、「積層型電池」とも称する)の場合、一の集電体の両方の面とそれぞれ電氣的に結合した正極物質を有する正極と、他の集電体の両方の面とそれぞれ電氣的に結合した負極物質を有する負極と、正極及び負極の間に配置された電解質層と、が交互に積層されてなる。
- [0043] 図2に本発明の一実施形態に係る積層型電池60を示す。
- [0044] 積層型電池60は、正極活物質層13が正極集電体33のそれぞれの面に形成され

た正極と、負極活物質層15が負極集電体33のそれぞれの面に形成された負極とが、電解質層17を介して交互に積層されている。最外層に位置する正極集電体33、負極集電体35には、その片面のみに、正極活物質層13、負極活物質層15が形成されている。このように、本発明の電極により積層型電池60も優れた出力特性を確保できる。また、積層型電池60でも、使用時の外部からの衝撃や環境劣化を防止するため、外装ケース29が設けられている。

[0045] 双極型電池10及び積層型電池60の集電体11、33、35、正極活物質層13、負極活物質層15は、上記で説明した本発明の集電体、正極活物質、負極活物質にそれぞれ相当するため、ここでは説明を省略する。

[0046] 電解質層17を構成する電解質は特に限定されないが、液体電解質またはポリマー電解質が用いられうる。液体電解質は、可塑剤である有機溶媒に支持塩であるリチウム塩が溶解した形態を有する。可塑剤として用いられうる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)等のカーボネート類が例示される。また、支持塩(リチウム塩)としては、LiBETI等の電極の活物質層に添加されうる化合物が同様に採用されうる。一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲルポリマー電解質(ゲル電解質)と、電解液を含まない真性ポリマー電解質に分類される。ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー(ホストポリマー)に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。マトリックスポリマー(ホストポリマー)として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、特に限定されないが例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ヘキサフルオロピレン(HFP)のポリマー、PAN、PMMA及びこれらの共重合体等が挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系高分子には、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。また、可塑剤の例としては、通常リチウムイオン電池などの非水電解液二次電池に用いられる電解液を用いることが可能である。電解質層17が液体電解質やゲルポリマー電解質から構成される場合には、電解質層17にセパレータを用いてもよい。セパレータの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンからなる微多孔膜が挙げられる。真性ポリマー電解質は、

上記のマトリックスポリマーに支持塩(リチウム塩)が溶解してなる構成を有し、可塑剤である有機溶媒を含まない。従って、電解質層17が真性ポリマー電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性が向上しうる。ゲルポリマー電解質や真性ポリマー電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー(例えば、PEOやPPO)に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

[0047] 中でも、電解質層17はゲルポリマー電解質からなることが好ましい。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、双極型電池の製造を容易にし、またシール性能を向上することが可能となる。

[0048] また、電解質層17は全固体電解質からなることがより好ましい。電解質として全固体電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、集電体への電解質の流出がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することがより確実になりうる。

[0049] 絶縁層31としては、絶縁性、固体電解質の脱落に対するシール性や外部からの水分の透湿に対するシール性(密封性)、電池動作温度下での耐熱性などを有するものであればよく、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ゴムなどが用いられうる。なかでも、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ(製膜性)、経済性などの観点から、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂が好ましい。

[0050] さらに、双極型電池10及び積層型電池60では、電池外部に電流を取り出す目的で、正極用最外層集電体11aに電氣的に接続された正極タブ(端子)25と、負極用最外層集電体11bに電氣的に接続された負極タブ(端子)27とが、外装ケース29の外部に取り出されている。

[0051] 正極タブ25、負極タブ27の材質は、特に制限されず、双極型電池用のタブとして従来用いられている公知の材質が用いられうる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金等が例示される。正極タブ25と負極タブ27とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

[0052] 本実施形態では、最外層集電体11a、11bを延長することによりタブ25、27として一体形成しているが、別途準備したタブを最外層集電体11a、11bに接続してもよい

- 。
- [0053] 外装ケース29としては特に制限されず、従来公知の外装が用いられうる。自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を迅速に電池動作温度まで加熱しうる点で、好ましくは、熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートシート等が用いられうる。また、本発明の二次電池用正極を用いることにより、高出力で耐久性に優れた二次電池を得ることができるが、特に、形状の自由度の高いアルミラミネートの外装体を用いた場合、耐久性を一層向上させることができる。なぜなら、ラミネートセルは、金属製の円筒型や角型セルのように構造的な圧力が加わり、電極と箔の接触を保持できない構造であるため、結着剤による電極との接着力の大小がより重要となると考えられるためである。
- [0054] 上記の非水電解液二次電池の複数個を、並列及び/または直列に接続して、組電池40を構成してもよい。
- [0055] 図3に組電池40の一例を示す。
- [0056] 組電池40では、双極型電池10の正極タブ25および負極タブ27をバスバーにより接続されている。組電池40の一の側面には、組電池40全体の電極として、電極ターミナル42、43が設けられている。双極型電池10の接続は、複数個全て並列に接続してもよく、また、複数個全て直列に接続してもよく、さらに、直列接続と並列接続とを組み合わせてもよい。これにより、容量及び電圧を自由に調節することが可能となる。
- [0057] 組電池40を構成する複数個の双極型電池10を接続する際の接続方法は特に制限されず、従来公知の手法が適宜採用されうる。例えば、超音波溶接、スポット溶接などの溶接を用いる手法や、リベット、カシメなどを用いて固定する手法が採用されうる。かような接続方法によれば、組電池40の長期信頼性が向上しうる。
- [0058] 上述の通り、個々の双極型電池10が出力特性に優れることから、出力特性に優れた組電池40が提供されうる。
- [0059] 上記の双極型電池10、または組電池40をモータ駆動用電源として好適に車両に搭載することができる。双極型電池10または組電池40をモータ用電源として用いる車両としては、例えば、ガソリンを用いない完全電気自動車、シリーズハイブリッド自動車やパラレルハイブリッド自動車などのハイブリッド自動車、及び燃料電池自動車

などの、車輪をモータによって駆動する自動車、並びに他の車両(例えば電車)が挙げられる。これにより、従来に比して高寿命で信頼性の高い車両を製造することが可能となる。

[0060] 図4に、組電池40を搭載する自動車50の概略図を示す。組電池40は上記で説明したような高出力特性を有するため、組電池40を搭載する自動車50は出力特性に優れるとともに、高寿命で信頼性の高い車両となる。

[0061] 尚、本発明の電極による作用効果は、高出力条件下において用いられる二次電池において特に顕著に発現しうる。従って、本発明の二次電池は、高出力条件下において好適に用いられる。具体的には、本発明の二次電池は、好ましくは20C以上、より好ましくは50C以上、さらに好ましくは100C以上の出力を必要とする条件下において用いられる。

#### 実施例

[0062] 下記の実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0063] 最初に、本発明の二次電池用正極の効果を調べた。

[0064] [実施例1]

(正極の作製)

正極活物質として、平均粒子径D50が $1\ \mu\text{m}$ のマンガン酸リチウムを用いた。また、正極導電剤としてアセチレンブラックを、及び正極結着剤として重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンのカルボン酸変性品を用いた。結着剤の含量が、活物質100質量部に対して7質量部、かつ導電剤100質量部に対して60質量部になるように結着剤を供試した。これらを混合し、次いでスラリー粘度調製溶媒であるNMPに分散して、正極活物質スラリーを調製した。

[0065] 一方、正極集電体として、表面粗さ $R_{zjs}$ が $2.81\ \mu\text{m}$ であって厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム(Al)箔を準備し、集電体の一方の面に上記のスラリーを塗布し、乾燥後プレスすることで正極を作製した。

[0066] 活物質の平均粒子径、集電体の表面粗さ及び電極の空隙率の測定方法は以下の通りである。測定結果を表1に示す。

## [0067] (粒子径測定)

- ・方法:レーザー回折散乱法 50%累積粒子測定(D50)
- ・装置:マイクロトラック社製 X-100

## [0068] (集電体の表面粗さ測定)

- ・方法:レーザー顕微鏡粗さ測定(JIS B 0601-1994)
- ・試験片作製:電極を10mm幅に切断してNMP溶液に含浸させた(2日間)。含浸した容器のまま3分間超音波処理をして浮き上がった電極層を剥離した。残った集電体をスライドガラスに貼り付け測定試料とした。
- ・装置:レーザー顕微鏡(Olympus製 LEXT-OLS3000)
- ・測定データ:十点平均粗さ( $R_{zjs}$ )の算出、光学顕微鏡像観察。

## [0069] (空隙率の測定)

空隙率の測定方法として水銀圧入法を利用し、測定装置にはオートポアIV9510型((株)島津製作所製)を用いた。また、測定条件は、 $\Phi 10 \mu m \sim 3nm$ の細孔径の範囲を対象として、サンプル(正極)に侵入した水銀の体積を電極層内の空隙の体積相当分として、電極層の固形分の体積に対する固形分以外の体積の割合を空隙率とした。

## [0070] (負極の作製)

負極活物質として難黒鉛化炭素、導電助剤としてアセチレンブラック、及び負極結着剤としてPVDFを混合し、次いでスラリー粘度調製溶媒であるNMPに分散して、負極活物質スラリーを調製した。なお結着剤の含量が、活物質100質量部に対して12質量部、かつ導電剤100質量部に対して200質量部になるように結着剤を供試した。

[0071] さらに負極集電体として、厚さ $10 \mu m$ の銅(Cu)箔を用意し、集電体の一方の面に上記のスラリーを塗布、乾燥後プレスすることで負極を作製した。

## [0072] (評価用セルの作製)

上記の通り作製した正極および負極を縦10cm、横10cmの大きさに切り出し、厚さ $20 \mu m$ のポリエチレン(PE)製セパレータを介して対向させるように積層して評価用電池要素を作製した。各電極にはニッケル(Ni)製およびアルミニウム(Al)製タブリ

ードを超音波溶接にて接続させた。次いで上記の評価用電池要素をラミネート外装対中に設置して電解液を1cc注入後真空封止して評価用セルを作製した。電解液は1MLiPF<sub>6</sub>をPC:EC=1:1の溶媒に溶解させたものを用いた。

[0073] [実施例2]

正極活物質として、平均粒子径D50が3 μmのマンガン酸リチウムを用い、正極集電体として、表面粗さR<sub>zjs</sub>が3.65 μmであって厚さ20 μmのアルミニウム(Al)箔を用いた。その他については実施例1と同様の方法・条件で、正極、負極及び評価用セルを作製した。

[0074] [比較例1]

正極活物質として、平均粒子径D50が1 μmのマンガン酸リチウムを用いた。また、正極導電剤としてアセチレンブラックを、及び正極結着剤として重量平均分子量35万のポリフッ化ビニリデンの未変性品を用いた。結着剤の含量が、活物質100質量部に対して13質量部、かつ導電剤100質量部に対して100質量部になるように結着剤を供試した。これらを混合し、次いでスラリー粘度調製溶媒であるNMPに分散して、正極活物質スラリーを調製した。一方、正極集電体として、表面粗さR<sub>zjs</sub>が2.81 μmであって厚さ20 μmのアルミニウム(Al)箔を準備し、集電体の一方の面に上記のスラリーを塗布し、乾燥後プレスすることで正極を作製した。また、実施例1と同様の方法・条件で負極を作製した。作製した正極および負極を用い、実施例1と同様の方法・条件で、評価用セルを作製した。

[0075] [比較例2]

正極活物質として、平均粒子径D50が3 μmのマンガン酸リチウムを用い、正極集電体として、表面粗さR<sub>zjs</sub>が3.65 μmであって厚さ20 μmのアルミニウム(Al)箔を用いた。その他については比較例1と同様の方法・条件で、正極、負極及び評価用セルを作製した。

[0076] [比較例3]

正極活物質として、平均粒子径D50が6 μmのマンガン酸リチウムを用い、正極集電体として、表面粗さR<sub>zjs</sub>が6.02 μmであって厚さ20 μmのアルミニウム(Al)箔を用いた。また、正極結着剤として重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンのカル

ボン酸変性品を用いた。結着剤の含量が、活物質100質量部に対して7質量部、かつ導電剤100質量部に対して60質量部になるように結着剤を供試した。これらを混合し、次いでスラリー粘度調製溶媒であるNMPに分散して、正極活物質スラリーを調製した。その他については比較例1と同様の方法・条件で、正極、負極及び評価用セルを作製した。

[0077] [評価]

下記の手順により、剥離強度、IV抵抗、抵抗上昇率についての評価試験を行った。試験結果を表2に示す。

[0078] (剥離強度の測定)

- ・手段:T型試験片を用いた測定。
- ・試験片作製:電極を10mm幅に切断、両面テープで剥離可能なT型試験片状態に加工した。
- ・装置:インストロン社製 材料試験機5867
- ・測定条件:試験速度:200/分、試験温度は室温(23°C)
- ・強度データ:得られたデータのうち、前後10mmを削除し、60mmの範囲を対象とした(N=3の平均値)。

[0079] 表2中、剥離箇所とは、剥離が電極層の層内で起こったか(以下、「層内」と称す)、集電体と電極層との界面で起こったか(以下、「界面」と称す)を示している。剥離が「界面」ではなく「層内」で起こる場合、「界面」での結着性が強いことを意味し、かかる場合には、長期間に渡って抵抗の増加を抑制し、高い入出力特性の発現が要求される用途に求められる耐久性を満足できる。正極の「界面」での結着性の強さは、剥離強度により定量的に説明することができる。

[0080] (IV抵抗値の測定)

評価用セルを用い、初回充放電後SOC50%の状態から測定を開始した。初期の測定条件は室温25°C、電流値1、2、3Cの平均値、放電時間10秒であった(評価装置:北斗電工製HJ100ISM8)。また、試験の初期とともに、試験開始から1か月後及び8か月後にも同様に測定を行った。なお、1か月及び8か月間の保存温度はともに55°Cであり、測定温度はともに25°Cであった。

[0081] 表2中、「IV抵抗」(初期)及び「比較例1に対する相対値」(1か月後及び8か月後)とは、比較例1におけるセルのIV抵抗値を100(基準)とした場合の、各実施例及び比較例におけるIV抵抗の相対的な割合(%)または値を示す。「IV抵抗」や「比較例1に対する相対値」(以下、単に「相対値」ともいう)が低いほど、電気抵抗がより低減される。

[0082] (抵抗上昇率)

各セルについて、55°Cで1か月及び8か月保存した後のIV抵抗値の変化率を各々測定した。

[0083] 表2には、初期抵抗値の結果を基準値とする増減率を表した。すなわち、「初期値からの抵抗上昇率」とは、測定初期におけるセルのIV抵抗値に対する、1か月後及び8か月後のIV抵抗値の上昇率(単位:%)を示す。「初期値からの抵抗上昇率」が低いほど、電池の耐久性の向上につながる。

[0084] [表1]

	表面 粗さ R <sub>zjs</sub> [μm]	空隙率 (%)	活物質100質量部 に対する結着剤量 [質量部]	導電剤100質量部 に対する結着剤量 [質量部]	活物質 D50 [μm]	結着剤種
実施例1	2.81	35.1	7	60	1	50万変性品
実施例2	3.65	33.3	7	60	3	50万変性品
比較例1	2.81	32.0	13	100	1	35万未変性品
比較例2	3.65	29.8	13	100	3	35万未変性品
比較例3	6.02	32.0	13	100	6	30万変性品

[表2]

	初期				1か月後			8か月後		
	剥離強度 [N/mm]	剥離箇所	IV抵抗値 [mΩ]	IV抵抗 [%]	IV抵抗値 [mΩ]	比較例1 に対する 相対値	初期値から の抵抗上昇 率[%]	IV抵抗値 [mΩ]	比較例1 に対する 相対値	初期値から の抵抗上昇 率[%]
実施例1	0.18	層内	270	96	350	70	129.6	400	36.4	148
実施例2	0.12	層内	280	100	350	70	125.0	400	36.4	143
比較例1	0.04	界面	280	100	500	100	178.6	1100	100	393
比較例2	0.08	界面	300	107	400	80	133.3	550	50	183
比較例3	2.90	層内	310	111	390	78	125.8	600	54.5	194

[0085] 表1、2より、表面粗さ $R_{zjs}$ が $5\mu m$ 以下であり、かつ剥離強度が $0.1N/mm$ 以上である実施例1、2では、剥離箇所は常に電極層内であるとともに、「初期値からの抵抗上昇率」が比較例のものと比較して常に有意に低いことが分かった。また、実施例1、2と比較例1～3との間で「IV抵抗」及び「初期値からの抵抗上昇率」の差が経時的に広がり、比較例1～3に対する実施例1、2の優位性が一層明確になることを明らかにした。すなわち、表面粗さ $R_{zjs}$ が $5\mu m$ 以下であり、かつ剥離強度が $0.1N/mm$ 以上である正極においては、集電体と電極層との結着性が高いため、電気抵抗を低減させ、ひいては高い入出力特性及び高い耐久性を実現可能なことを明らかにした。

[0086] これに対して、剥離強度が $0.1N/mm$ 未満の比較例1、2や、表面粗さ $R_{zjs}$ が $5\mu m$ を上回る比較例3では、電気抵抗(IV抵抗)及び「初期値からの抵抗上昇率」が実施例1、2に比して高くなることを明らかにした。比較例3は、初期の剥離強度が $0.1N/mm$ 以上の場合であっても特性が実施例1、2より悪い例、すなわち表面粗さが $R_{zjs}$ が $5\mu m$ を上回る集電体において結着剤種による結合力が十分でなければ結合状態を保持できない場合があることを示したものである。比較例3の結果を見ると、充放電に伴う活物質の膨張収縮の挙動を結合剤で抑制できないことに起因して、表面粗さの大きな部分に電解液等が浸入し、これにより集電体からの粒子脱離が促進され、剥離強度を保持できない現象が発生する。そのため、比較例3では抵抗値が上昇してしまうことを見出した。逆に、表面粗さが大きく剥離強度が弱い場合には、上記比較例3について述べたことと同様に、初期段階から構造を保持できないため、抵抗値の値は大きくなると推測される。なお、比較例1、2に関しては、共に界面剥離である

ことに起因して、抵抗値は実施例の値よりも高い。しかし、比較例1及び2を比較した場合、剥離強度が2倍になると「初期値からの抵抗上昇率」は約1/2に抑制されており、強度と抵抗上昇率との間の傾向は、上述した実施例及び比較例3についての傾向と同様であることを確認した。

[0087] また、活物質の平均粒子径を $5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、比表面積を大きくし、ひいては出力特性を向上させることができる(実施例1、2)。そして、実施例1、2と比較例1～3との比較より本発明の結着剤、特に分子量のより大きい変性フッ素系樹脂を用いた場合、従来よりも少量で集電体と電極層との結着性を一層高くすることができるとともに、電気抵抗を一層低減させることができることも明らかにした。また、空隙率については、実施例1、2では33.0%以上の好ましい範囲内にある一方、比較例1～3はいずれも前記範囲外にあった。したがって、本発明の電極は、従来型の電極と比較して、所望の電池容量を確保するのに十分な電解質量を保持することができるとともに、リチウムの拡散性を良好にできる。また電極層の厚さが一層薄くなるとさらに抵抗率を低減させることができる。併せて、電池の高エネルギー密度及び高出力がともに実現可能となることを明らかにした。

[0088] 以上の結果から、本発明の二次電池用正極を用いることによって、従来の二次電池用正極を使用した場合と比較して一層、低抵抗化、電池の耐久性及び高耐久性が同時に達成されることを示している。

[0089] 次に、二次電池用正極における結着剤の添加量の影響を調べた。

[0090] [実施例3]

マンガン酸リチウム(正極活物質)、アセチレンブラック(正極導電剤)、重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンのカルボン酸変性品(正極結着剤)の含量が、活物質100質量部に対して5質量部、かつ導電剤100質量部に対して40質量部になるように結着剤を供試したことを除いては、実施例1と同様の方法・条件で、正極、負極及び評価用セルを作製した。

[0091] [実施例4]

マンガン酸リチウム(正極活物質)、アセチレンブラック(正極導電剤)、重量平均分子量50万のポリフッ化ビニリデンのカルボン酸変性品(正極結着剤)の含量が、活物

質100質量部に対して10質量部、かつ導電剤100質量部に対して80質量部になるように結着剤を供試したことを除いては、実施例1と同様の方法・条件で、正極、負極及び評価用セルを作製した。

[0092] [評価]

実施例1、2及び比較例1～3と同様の方法・条件で評価試験を行った。試験結果を表3に示す。

[0093] [表3]

	表面 粗さ $R_{zjs}$ [ $\mu m$ ]	剥離 強度 [N / m m]	剥離 箇所	活物質100質量部 に対する結着剤量 [質量部]	導電剤100質量部 に対する結着剤量 [質量部]	活物質 D50 [ $\mu m$ ]	結着剤種	IV 抵抗 [%]	抵抗 上昇率 [%]
実施例3	2.81	0.10	層内	5	40	1	50万変性品	90	20
実施例4	2.81	0.25	層内	10	80	1	50万変性品	97	10

[0094] 表3より、表面粗さ $R_{zjs}$ が $5\mu m$ 以下であり、かつ剥離強度が $0.1N/mm$ 以上である場合に、表面粗さ $R_{zjs}$ 及び剥離強度を調節することにより、集電体と電極層との高い結着性を維持しつつ、IV抵抗と抵抗上昇率とを所望の關係に調節することができることを明らかにした。より具体的には、結着剤は、抵抗が増大しない程度に少量の添加で所望の結着力を得ることができるが、その中で結着剤を増やすほど剥離強度を増大させ、IV抵抗をより低く維持しつつ抵抗上昇率を低下させることができる(実施例3、4)。

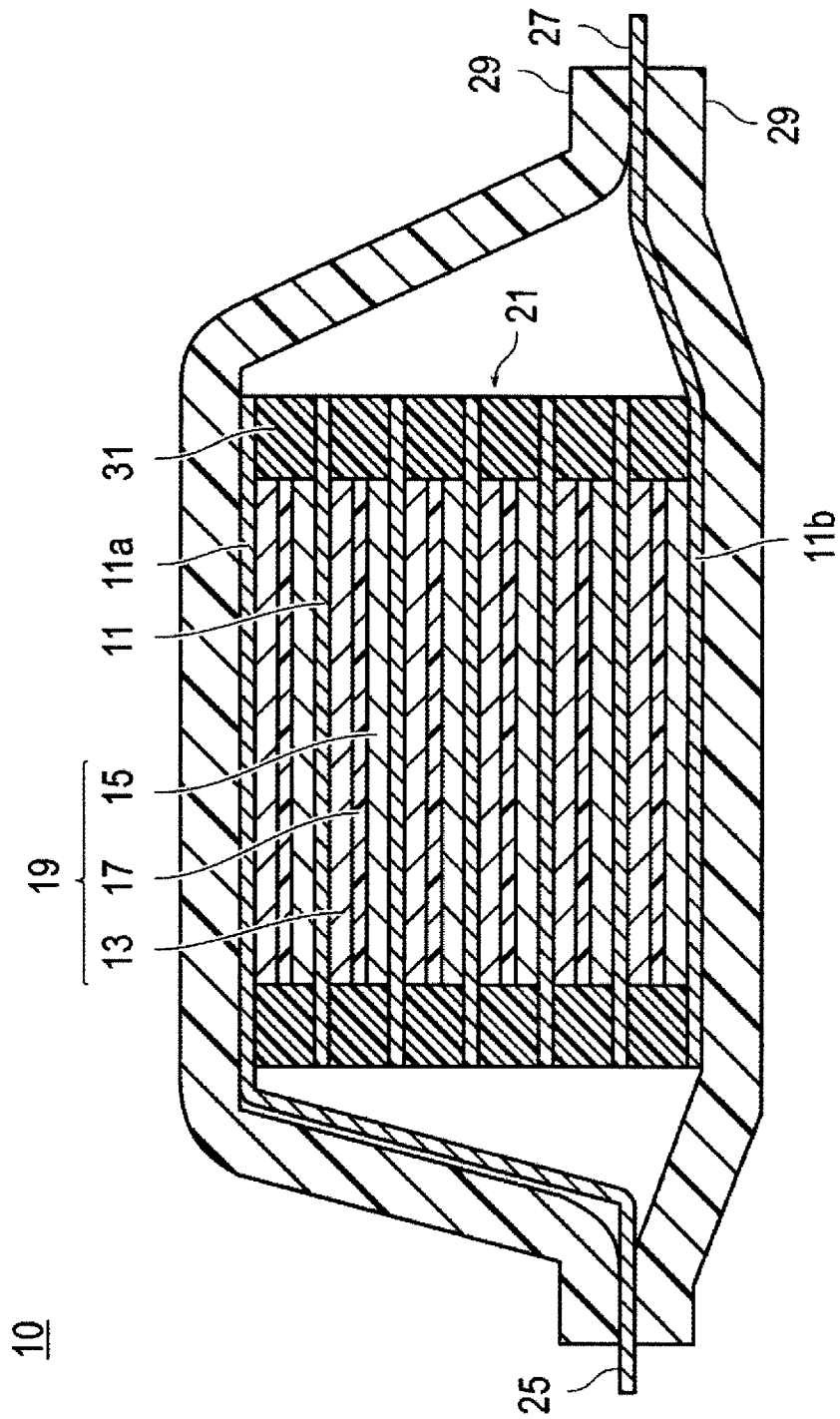
[0095] 上記のように、本発明の二次電池用正極では、集電体と電極層との結着性を高めて、電気抵抗を低減させることができ、更に、より小さな平均粒子径の活物質、及びより少量の結着剤を用いることにより、従来よりも高い結着性と容量密度とを兼ね備えた二次電池が得られる。

[0096] 本発明を具体的な実施例に基づいて説明してきたが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形・変更を含むものである。

## 請求の範囲

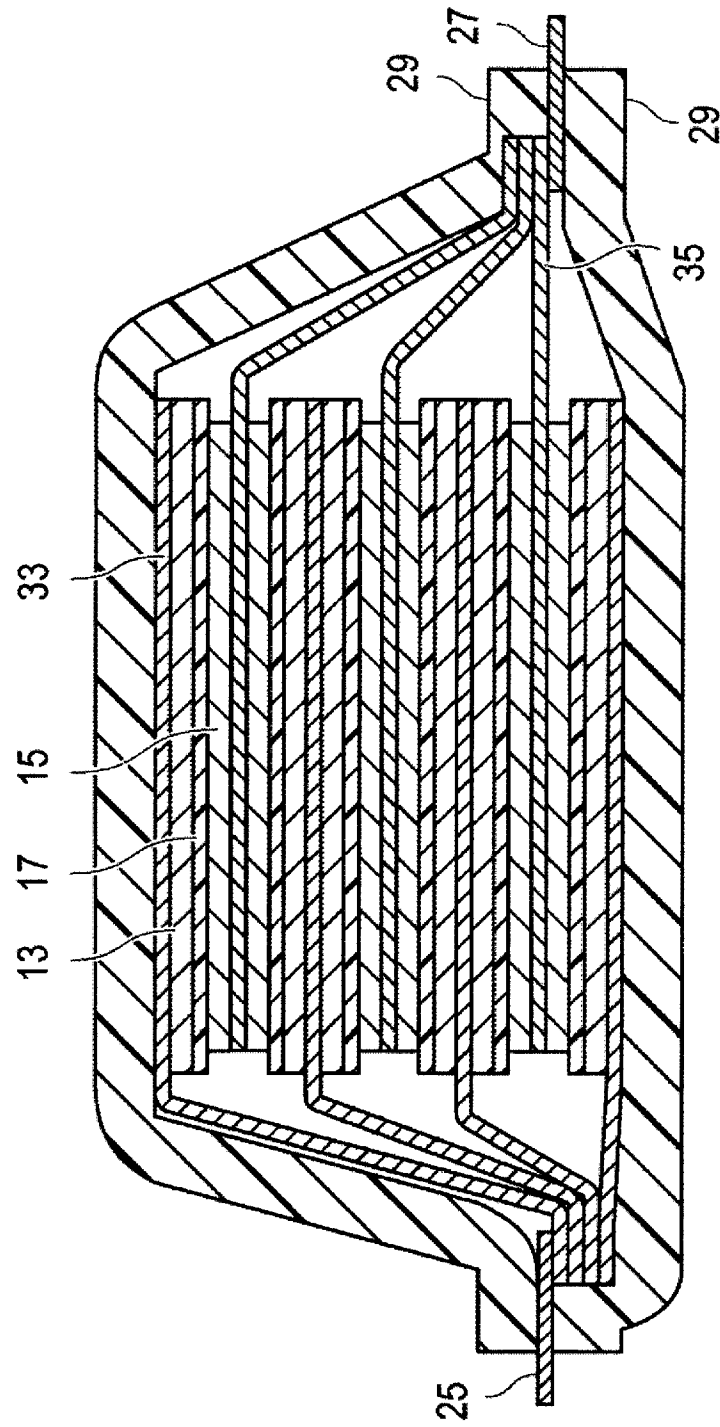
- [1] 集電体と、活物質、導電剤及び結着剤を含む電極層と、を備え、集電体の表面粗さ  $R_{zjs}$  が  $5\mu\text{m}$  以下であり、電極層と集電体との間の剥離強度が  $0.1\text{N/mm}$  以上である、二次電池用正極。
- [2] 活物質の平均粒子径が  $5\mu\text{m}$  以下である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [3] 結着剤の量が、活物質100質量部に対して10質量部以下であり、導電剤100質量部に対して90質量部以下である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [4] 二次電池用正極の占める体積において、電極層の固形分の体積に対する固形分以外の体積の割合を表す空隙率が33.0%以上である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [5] 結着剤が、フッ素系樹脂を主成分として含む、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [6] 導電剤は、黒鉛、無定形炭素及び繊維状炭素からなる群から選択される1種以上の炭素材料を含有する、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [7] 集電体が、アルミニウム箔、または物理的処理若しくは化学的処理されてなるアルミニウム箔である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [8] 活物質が、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガンニッケルコバルト酸リチウム及びオリビン型磷酸鉄からなる群から選択される一種以上である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [9] 請求項1に記載の二次電池用正極によって構成される、非水電解液二次電池。
- [10] 外装体としてアルミラミネートを用いる、請求項9に記載の非水電解液二次電池。
- [11] 請求項9に記載の非水電解液二次電池の複数個を、並列及び／または直列に複数個接続して構成される、組電池。
- [12] 請求項11に記載の組電池を駆動用電源として搭載した、車両。

[図1]

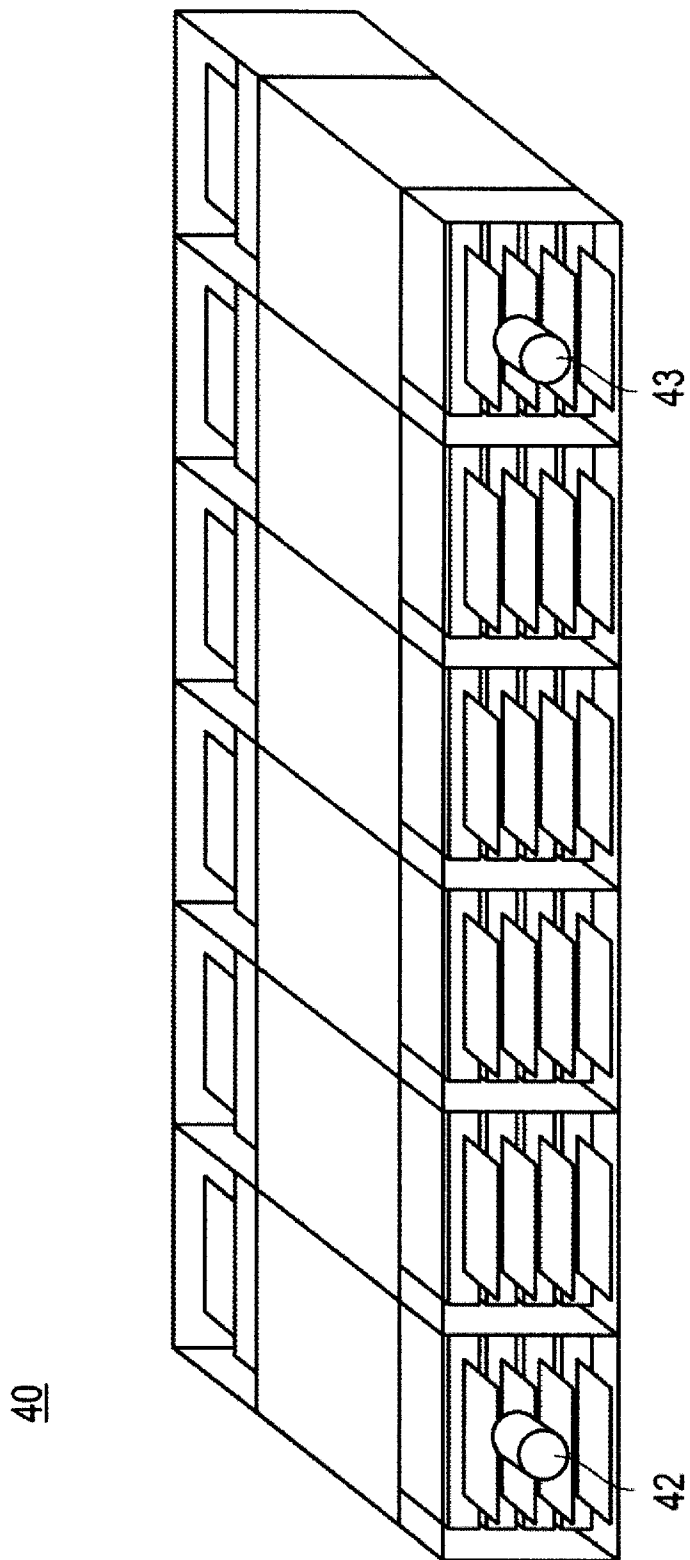


[図2]

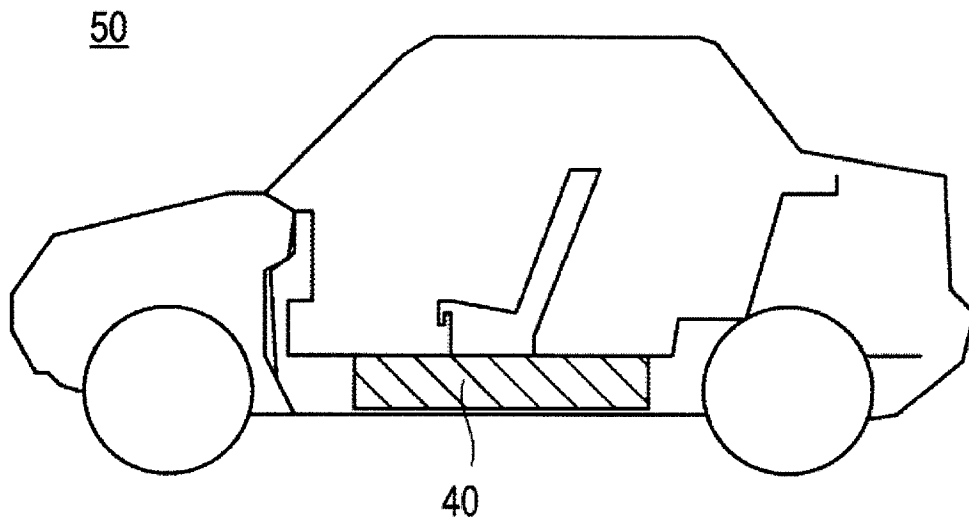
60



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/060343

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M4/02* (2006.01) i, *H01M4/50* (2006.01) i, *H01M4/52* (2006.01) i, *H01M4/58* (2006.01) i, *H01M4/66* (2006.01) i, *H01M4/70* (2006.01) i, *H01M10/40* (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)  
*H01M4/02*, *H01M4/50*, *H01M4/52*, *H01M4/58*, *H01M4/66*, *H01M4/70*, *H01M10/40*

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 2002-157996 A (Sony Corp.), 31 May, 2002 (31.05.02), Claims 1 to 10; all descriptions (Family: none)	1-12
X	JP 2005-11594 A (Sony Corp.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims 1 to 11; all descriptions (Family: none)	1-12
P, X	JP 2007-273182 A (Sony Corp.), 18 October, 2007 (18.10.07), All descriptions & JP 2007-273182 A & CN 101047236 A & KR 10-2007-0098730 A	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 September, 2008 (02.09.08)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2008 (16.09.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/060343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-22699 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), All descriptions (Family: none)	1-12
A	JP 11-16575 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 January, 1999 (22.01.99), All descriptions (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M4/02(2006.01) i, H01M4/50(2006.01) i, H01M4/52(2006.01) i, H01M4/58(2006.01) i, H01M4/66(2006.01) i, H01M4/70(2006.01) i, H01M10/40(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 (IPC))  
 Int.Cl. H01M4/02, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/58, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/40

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-157996 A (ソニー株式会社) 2002.05.31, 請求項 1-10、明細書全体 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2005-11594 A (ソニー株式会社) 2005.01.13, 請求項 1-11、明細書全体 (ファミリーなし)	1-12
P, X	JP 2007-273182 A (ソニー株式会社) 2007.10.18, 明細書全体 & JP 2007-273182 A & CN 101047236 A & KR 10-2007-0098730 A	1-12

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 02.09.2008	国際調査報告の発送日 16.09.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 植前 充司	4 X	9 4 4 5
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

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 請求の範囲の番号
A	JP 9-22699 A (東芝電池株式会社) 1997. 01. 21, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-16575 A (三菱化学株式会社) 1999. 01. 22, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-12