

(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10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/131972 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058200
- (22) 国際出願日: 2011年3月31日(31.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 渡辺利幸(WATANABE Toshiyuki).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

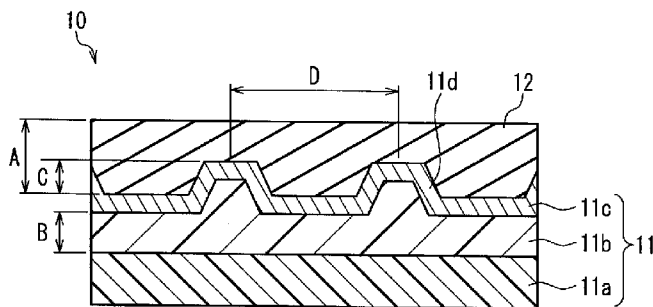
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質電池

[図1]



(57) Abstract: This nonaqueous electrolyte battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, a separator and a nonaqueous electrolyte. The nonaqueous electrolyte battery is characterized in that: each of the positive electrode and the negative electrode comprises a collector and an active material-containing layer that is formed on the collector; the collector comprises a base and a conductive layer that is provided on at least one surface of the base; a resin layer is disposed between the base and the conductive layer; the active material-containing layer is formed on the conductive layer; the interface between the active material-containing layer and the conductive layer has recesses and projections in the thickness direction of the active material-containing layer; and the maximum height difference between the recesses and projections in the thickness direction of the active material-containing layer is from 0.3 to 0.8 times (inclusive) the maximum thickness of the active material-containing layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/131972 A1



本発明の非水電解質電池は、正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備え、前記正極と前記負極とは、それぞれ集電体と前記集電体の上に形成された活物質含有層とを含み、前記集電体は、基材と、前記基材の少なくとも片面に設けられた導電層とを含み、前記基材と前記導電層との間には、樹脂層を含み、前記活物質含有層は、前記導電層の上に形成され、前記活物質含有層と前記導電層との界面は、前記活物質含有層の厚さ方向に凹凸を有し、前記活物質含有層の厚さ方向における前記凹凸の最大高低差は、前記活物質含有層の最大厚さの0.3倍以上0.8倍以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：非水電解質電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューター等の携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン二次電池の高容量化及び長寿命化が更に要求されている。

[0003] 非水電解質電池は、集電体の片面又は両面に活物質含有層を設けた電極（正極及び負極）を備えている。例えば、リチウムイオン二次電池では、リチウムを吸蔵・放出する活物質を含む活物質含有層を設けた電極が用いられている。この種の電極では、充放電によりリチウムが吸蔵・放出されるため、活物質含有層の体積が膨張・収縮を繰り返すことになる。このため、集電体と活物質含有層との密着性が低下し、電池の充放電特性が低下するおそれがある。

[0004] 上記問題に対応するために、特許文献1では、集電体である金属箔の表面に粒粉状銅をメッキ処理で形成して凹凸形状を形成し、更に緻密なメッキ銅層で被覆したリチウム二次電池用電極が提案されている。また、特許文献2では、集電体とその片面に保持される活物質層との間に、所定の塗工パターンを有する接着層が設けられてなる電池用電極が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-319408号公報

特許文献2：特開平11-73947号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献 1 及び特許文献 2 に記載の電極により、活物質層と集電体との密着性はある程度は改善されるが、それでも長期間に亘る充放電に対しては十分な充放電特性を確保できない場合がある。

[0007] 本発明は上記問題を解決したもので、長期間に亘って充放電特性が高い非水電解質電池を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の非水電解質電池は、正極と、負極と、セパレータと、非水電解質を含む非水電解質電池であって、前記正極と前記負極とは、それぞれ集電体と前記集電体の上に形成された活物質含有層とを含み、前記集電体は、基材と、前記基材の少なくとも片面に設けられた導電層とを含み、前記基材と前記導電層との間には、樹脂層を含み、前記活物質含有層は、前記導電層の上に形成され、前記活物質含有層と前記導電層との界面は、前記活物質含有層の厚さ方向に凹凸を有し、前記活物質含有層の厚さ方向における前記凹凸の最大高低差は、前記活物質含有層の最大厚さの 0.3 倍以上 0.8 倍以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によると、長期間に亘って充放電特性が高い非水電解質電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図 1 は、本発明の非水電解質電池に用いる電極の一例を示す模式断面図である。

[図2] 図 2 は、図 1 の模式平面図である。

[図3] 図 3 は、本発明の非水電解質電池に用いる電極の他の例を示す模式平面図である。

[図4] 図 4 は、本発明の非水電解質電池に用いる電極の更に他の例を示す模式平面図である。

[図5] 図 5 は、本発明の非水電解質電池に用いる電極の他の例を示す模式断面図である。

[図6] 図6は、本発明に用いる電極の製造装置及びその製造工程の一例を示す模式側面図である。

[図7] 図7 Aは本発明で用いる電極体を説明するための斜視図であり、図7 Bは電極体を外装材に収納している状態を示す斜視図であり、図7 Cは電極体を外装材に収納した状態の斜視図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の非水電解質電池は、正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備えている。また、上記正極と上記負極とは、それぞれ集電体と上記集電体の上に形成された活物質含有層とを含み、上記集電体は、基材と、上記基材の少なくとも片面に設けられた導電層とを含み、上記基材と上記導電層との間には、樹脂層を含み、上記活物質含有層は、上記導電層の上に形成されている。更に、上記活物質含有層と上記導電層との界面は、上記活物質含有層の厚さ方向に凹凸を有し、上記活物質含有層の厚さ方向における上記凹凸の最大高低差は、上記活物質含有層の最大厚さの0.3倍以上0.8倍以下に設定されている。
- [0012] 上記活物質含有層と上記導電層との界面は、上記活物質含有層の厚さ方向に凹凸を有しているため、集電体と活物質含有層との接着面積が増加し、集電体と活物質含有層との接着性を向上させることができる。これにより、本発明では、長期間に亘って充放電特性が高い非水電解質電池を提供できる。
- [0013] 上記凹凸の最大高低差が、上記活物質含有層の最大厚さの0.3倍を下回ると上記凹凸の高低差が小さくなりすぎ、集電体と活物質含有層との接着面積の増加が小さく、集電体と活物質含有層との接着性を向上させることが困難となる。また、上記凹凸の最大高低差が、上記活物質含有層の最大厚さの0.8倍を上回ると上記凹凸の高低差が大きくなりすぎ、導電層の上に活物質含有層を形成する際に、上記凹凸の凹部に活物質が入り込みにくくなり、導電層と活物質含有層との間に空隙が生じ、集電体の集電効率が低下する。
- [0014] 上記樹脂層は、放射線硬化性樹脂からなることが好ましい。硬化前の樹脂に凹凸加工を行い、その後に樹脂を硬化させることができるため、樹脂層に

凹凸加工をするのが容易だからである。

- [0015] 上記活物質含有層の最大厚さは、 $30\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以上 $170\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。上記活物質含有層の最大厚さが、 $30\ \mu\text{m}$ を下回ると活物質含有層が薄くなりすぎ、エネルギー効率が低下する傾向があり、 $200\ \mu\text{m}$ を上回ると活物質含有層が厚くなりすぎ、電解液が活物質含有層に浸透しにくくなる傾向がある。
- [0016] 上記導電層の厚さは、 $100\ \text{nm}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $100\ \text{nm}$ 未満では、集電体としての電気抵抗が高くなり、集電効果が低下する傾向がある。また、 $3\ \mu\text{m}$ を超えると、導電層の応力が大きくなり、集電体の反り、うねりが発生し集電体として用いることが困難となる場合がある。
- [0017] 上記基材の厚さは、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 $3\ \mu\text{m}$ 未満では、薄すぎて基材の加工が困難となり、基材の強度を確保することが困難となる傾向がある。また、 $20\ \mu\text{m}$ を超えると基材の占める体積が増加し、同一体積の電池の場合、基材の体積増加分だけ活物質含有層の体積が減少するので、電池の体積エネルギー密度が低下する。
- [0018] 上記基材としては、樹脂フィルム、銅箔やアルミニウム箔等の金属箔を使用できるが、特に樹脂フィルムが好ましい。樹脂フィルムを集電体の基材として用いることにより、電極を軽量化できるからである。
- [0019] 以下、本発明に用いる電極の実施形態を図面に基づき説明する。但し、図1～図5では、同一部分には同一の符号を付し、重複した説明は省略する。
- [0020] 図1は、本発明の非水電解質電池に用いる電極の一例を示す模式断面図である。また、図2は、図1の模式平面図である。図1において、電極（正極又は負極）10は、集電体11と集電体11の片面上に形成された活物質含有層12とを備えている。また、集電体11は、基材11aと、基材11aの片面に設けられた樹脂層11bと、樹脂層11bの上に設けられた導電層11cとを備え、活物質含有層12と導電層11cとは電氣的に接合してい

る。更に、活物質含有層 1 2 と導電層 1 1 c との界面は、活物質含有層 1 2 の厚さ方向に凹凸 1 1 d を備えている。

[0021] 活物質含有層 1 2 の最大厚さ A は、 $30 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下に設定されている。また、活物質含有層 1 2 の厚さ方向における凹凸 1 1 d の最大高低差 C は、活物質含有層 1 2 の最大厚さ A の 0.3 倍以上 0.8 倍以下に設定されている。即ち、 $0.3 \leq C/A \leq 0.8$ の関係に設定されている。また、樹脂層 1 1 b の厚さ B は、特に限定されないが、凹凸 1 1 d の最大高低差 C と同程度、即ち、 $0.3 \leq B/A \leq 0.8$ となる程度に設定すればよい。更に、凹凸 1 1 d のピッチ D の大きさは、小さいほど導電層 1 1 c と活物質含有層 1 2 との接着面積が大きくなり接着性が向上するため、 $700 \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。但し、凹凸 1 1 d を後述するようにエンボスロールで形成する場合には、エンボスロールの表面の機械的加工精度に限界があるため、凹凸 1 1 d のピッチ D の大きさは $50 \mu\text{m}$ 程度が下限値となる。上記ピッチ D の大きさは、図 2 に示すように、左右と上下で異ならせてもよく、また、同一としてもよい。

[0022] 基材 1 1 a としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、アラミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド及びポリイミドからなる群から選択される 1 種の樹脂からなる樹脂フィルムを用いることができる。また、基材 1 1 a としては、上記樹脂に導電性フィラー等を混合して導電性樹脂フィルムとしてもよい。更に、基材 1 1 a としては、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔を用いてもよい。前述のとおり、基材 1 1 a の厚さは、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下に設定されている。

[0023] 樹脂層 1 1 b は、放射線硬化性樹脂から形成することが好ましい。放射線硬化性樹脂としては特に限定されないが、硬化性が良好な 2 官能以上の放射線硬化性樹脂が好ましい。具体的には例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド類、アリル化合物、ビニルエーテル、ビニルエステル類等を使用できる。これら

の樹脂は、単独でも使用できるが、複数を組み合わせて使用することもできる。硬化に用いる放射線としては、電子線、紫外線、可視光等を使用できるが、高いエネルギーで安価に照射できる点で紫外線が好ましい。

[0024] 導電層 11c を構成する材料としては、例えば、アルミニウム、銅等の金属、又はグラファイト等の炭素材料を用いることができる。樹脂層 11b に導電層 11c を形成する方法は限定されないが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法等を用いることができる。前述のとおり、導電層 11c の厚さは、100nm 以上 3 μ m 以下に設定されている。

[0025] 活物質含有層 12 は、活物質と、導電助剤と、バインダ等から形成される。前述のとおり、活物質含有層 12 の厚さは、30 μ m 以上 200 μ m 以下に設定されている。

[0026] 図 1 において、凹凸 11d の凹部の断面は上方に向けて広がるテーパ状が、活物質の充填性の観点から好ましい。また、図 1 において、凹凸 11d の凹部の底面は、平面状としたが、平面状に限らず、例えば、曲面状であってもよい。更に、図 2 において、凹凸 11d の平面形状は円形としたが、円形に限らず、例えば、図 3 に示すような矩形状でもよく、また、図 4 に示すように多角形状でもよい。

[0027] また、凹凸 11d の平面形状は、図 2～図 4 に示した島状には限られず、集電体 11 の両端を横断する連続した溝状であってもよい。

[0028] 図 5 は、本発明の非水電解質電池に用いる電極の他の例を示す模式断面図である。図 5 において、電極 15 は、樹脂層 11b 及び導電層 11c が基材 11a の両面に設けられ、活物質含有層 12 がそれぞれの導電層 11c の上に形成されていること以外は、図 1 に示した電極 10 と同様の構成である。図 5 に示した電極を用いた非水電解質電池でも、図 1 で示した電極を用いた非水電解質電池と同様の効果を発揮できる。

[0029] 次に、本発明に用いる電極の製造方法の実施形態を図面に基づき説明する。図 6 は、本発明に用いる電極の製造装置及びその製造工程の一例を示す模式側面図である。図 6 の電極の製造装置 20 は、基材 22 を送り出すための

送り出しロール 21 と、放射線硬化性樹脂と溶剤とを含む樹脂層形成用塗料を基材 22 上に塗布するためのコータ 23 と、樹脂層形成用塗料に含まれる溶剤を除去するためのドライア 24 と、塗布後の樹脂層形成用塗料層を押圧して凹凸を形成するための表面が凹凸加工されたエンボスロール 25 と、放射線硬化性樹脂からなる樹脂層形成用塗料層に放射線を照射して硬化させるための放射線照射装置 26 と、エンボスロール 25 と協働して樹脂層形成用塗料層及び基材 22 を押圧するバックアップロール 27 と、基材 22 を巻き取るための巻き取りロール 29 とを備えている。

[0030] 図 6 の電極の製造装置 20 を用いた電極の製造方法では、先ず、基材 22 が送り出しロール 21 より繰り出される。次に、コータ 23 によって、基材 22 の上に放射線硬化性樹脂と溶剤とを含む樹脂層形成用塗料が塗布される。次に、基材 22 の上に塗布された樹脂層形成用塗料は、ドライア 24 によって乾燥され、余分な溶剤が除去される。樹脂層形成用塗料に溶剤が含まれていない場合には、上記乾燥は不要である。

[0031] 次に、基材 22 は、バックアップロール 27 により、樹脂層形成用塗料層を設けた基材 22 の背面側から、樹脂層形成用塗料層がエンボスロール 25 に押圧されて当接され、樹脂層形成用塗料層の表面に凹凸が形成されるとともに、この当接された状態で放射線照射装置 26 によって基材 22 を介して樹脂層形成用塗料層に放射線照射が行われる。これにより、樹脂層形成用塗料層の凹凸化と硬化が行われ、基材 22 の上に、表面に凹凸が形成された樹脂層が形成される。但し、電極の製造装置 20 では、遮蔽板 28 により、凹凸化前の樹脂層形成用塗料層には放射線が照射されないようになっている。

[0032] 得られた樹脂層付き基材は、更にバックアップロール 27 とエンボスロール 25 との間を通過して巻き取りロール 29 に巻き取られる。次に、巻き取られた樹脂層付き基材は、その凹凸化された樹脂層の表面にスパッタリング等により、導電層が形成される（図示せず。）。形成された導電層は、下層の樹脂層の凹凸が反映して、導電層の表面も凹凸状に形成される。最後に通常の方法で、導電層の上に活物質含有塗料を塗布して乾燥等することにより（

図示せず。) 、図 1 に示す本発明に用いる電極が得られる。

[0033] また、上記工程を基材 2 2 の両面について行えば、図 5 に示す本発明に用いる電極が得られる。

[0034] 樹脂層形成用塗料層は、放射線照射を行うまでは硬化していないので柔軟な状態にあるため、エンボスロール 2 5 に圧接した際に凹凸化しやすく、エンボスロール 2 5 に当接した状態で放射線照射によって硬化するために、樹脂層はエンボスロール 2 5 から離型が可能となる。

[0035] 放射線照射によって発生する熱が基材 2 2 に対してダメージを及ぼす場合には、必要に応じてエンボスロール 2 5 及びバックアップロール 2 7 に冷却機能を持たせてもよい。また、バックアップロール 2 7 は必ずしも必要ではなく、基材 2 2 の走行テンションを制御して押圧力を制御してもよい。

[0036] 次に、本発明の非水電解質電池の実施形態について扁平型リチウムイオン二次電池を例に説明する。図 7 A は本実施形態で用いる電極体を説明するための斜視図であり、図 7 B は電極体を外装材に収納している状態を示す斜視図であり、図 7 C は電極体を外装材に収納した状態の斜視図である。

[0037] 図 7 A において、電極体 3 0 は、矩形状の正極 3 1 と矩形状の負極 3 2 とを、矩形状のセパレータ 3 3 を介して積層して作製される。正極 3 1 の一端には、正極リード端子 3 1 a が設けられ、負極 3 2 の一端には、負極リード端子 3 2 a が設けられている。

[0038] 図 7 B において、可撓性を有する矩形状の外装材 3 4 は、谷折りされて第 1 外装面 3 4 a と第 2 外装面 3 4 b とから構成されている。第 1 外装面 3 4 a には、深絞り成形により電極収納部 3 5 が形成されている。また、各正極リード端子 3 1 a (図 7 A) 及び各負極リード端子 3 2 a (図 7 A) は、それぞれ重ね合わされて溶接されて、それぞれ正極リード端子部 3 6 a 及び負極リード端子部 3 6 b を形成している。

[0039] 図 7 C において、電極体 3 0 は、非水電解質とともに谷折りされた第 1 外装面 3 4 a と第 2 外装面 3 4 b とが形成する電極収納部 3 5 に収納される。また、外装材 3 4 の外周辺のうち、谷折りされた一辺以外の三辺が所定の幅

をもって接合されて封止部 37a、37b、37c を形成している。正極リード端子部 36a 及び負極リード端子部 36b は、外装材 34 の谷折りされた一辺と対向する封止部 37c から外部に引き出されている。

- [0040] 正極 31 は、正極活物質、正極用導電助剤、正極用バインダ等を含む混合物に、溶剤を加えて十分に混練して得た正極合剤ペーストを、本発明に係る正極集電体の両面に塗布して乾燥した後に、その正極合剤層（正極活物質含有層）を所定の厚さ及び所定の電極密度に制御することにより形成できる。
- [0041] 上記正極活物質としては、例えば、一般式 LiMn_2O_4 の組成を有するスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物（構成元素の一部が Ge、Zr、Mg、Ni、Al、Co 等の元素で置換された複合酸化物も含む。）；一般式 LiCoO_2 の組成を有するリチウムコバルト複合酸化物（構成元素の一部が、Ni、Al、Mg、Zr、Ti、B 等の元素で置換された複合酸化物も含む。）、一般式 LiNiO_2 の組成を有するリチウムニッケル複合酸化物（構成元素の一部が、Co、Al、Mg、Zr、Ti、B 等の元素で置換された複合酸化物も含む。）等の層状構造の複合酸化物；一般式 LiMPO_4 の組成を有するオリビン構造のリチウム含有複合酸化物（但し、M は Ni、Co 及び Fe より選ばれる少なくとも 1 種である。）等が例示される。
- [0042] 上記正極用導電助剤は、正極合剤層の導電性向上等の目的で必要に応じて添加すればよく、導電助剤となる導電性粉末として、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、繊維状炭素、黒鉛等の炭素粉末や、ニッケル粉末等の金属粉末を利用することができる。
- [0043] 上記正極用バインダには、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）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0044] 上記正極集電体としては、前述した図 5 に示した集電体 11 と同一の構造で、例えば、基材 11a として PET フィルムを用い、樹脂層 11b としてアクリル系紫外線硬化性樹脂を用い、導電層 11c としてアルミニウム層を用いたものが使用される。

- [0045] 上記溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等が使用できる。
- [0046] 負極32は、負極活物質、負極用導電助剤、負極用バインダ等を含む混合物に、溶剤を加えて十分に混練して得た負極合剤ペーストを、本発明に係る負極集電体の両面に塗布して乾燥した後に、その負極合剤層（負極活物質含有層）を所定の厚さ及び所定の電極密度に制御することにより形成できる。
- [0047] 上記負極活物質としては、例えば、天然黒鉛又は塊状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の人造黒鉛等の炭素材料が用いられるが、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であればこれらに限定はされない。
- [0048] 上記負極集電体としては、前述した図5に示した集電体11と同一の構造で、例えば、基材11aとしてPETフィルムを用い、樹脂層11bとしてアクリル系紫外線硬化性樹脂を用い、導電層11cとして銅層を用いたものが使用される。
- [0049] 上記負極用導電助剤、負極用バインダ、溶剤については、正極に用いたものと同様のものを使用できる。
- [0050] セパレータ33としては、厚さが10～50 μ mの耐熱性多孔質基体と、厚さが10～30 μ mの熱可塑性樹脂からなる微多孔フィルムとを備えた2層構造のセパレータを用いることが好ましい。
- [0051] 上記耐熱性多孔質基体としては、例えば、耐熱温度が150℃以上の繊維状物で形成してもよく、上記繊維状物は、セルロース及びその変成体、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアミドイミド及びポリイミドよりなる群から選択される少なくとも1種の材料で形成することができ、より具体的には上記材料からなる織布、不織布（紙を含む。）等のシート状物を耐熱性多孔質基体として用いることができる。
- [0052] 上記熱可塑性樹脂からなる微多孔フィルムとしては、一定温度以上（100～140℃）で熔融して微孔を閉塞し、抵抗を上げるシャットダウン機能をセパレータに付与するために、例えば、融点が80～140℃である熱可塑性樹脂からなる微多孔性フィルムを用いることができる。より具体的には

、耐有機溶剤性及び疎水性を有するポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマーからなる微多孔シートを用いることができる。

[0053] また、セパレータ 33 の耐熱性をより向上させるために、上記耐熱性多孔質基体は無機フィラーを含ませてもよく、また、上記微多孔フィルムに厚さが 3 ~ 10 μm 程度の無機フィラー層を設けてもよい。上記無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム及びベーマイトよりなる群から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物の粒子を用いることができる。

[0054] セパレータ 33 の厚さは特に限定されないが、通常は 25 ~ 90 μm である。

[0055] 外装材 34 としては、アルミニウム等の金属層と熱可塑性樹脂層とが積層されたラミネートフィルム等を用いることができる。例えば、厚さが 20 ~ 100 μm のアルミニウム層の外側に厚さが 20 ~ 50 μm の熱可塑性樹脂層を設け、その内側に 20 ~ 100 μm の接着層を設けたラミネートフィルムを用いることができる。これにより、封止部 37a、37b、37c は、熱溶着により確実に接合できる。

[0056] 外装材 34 の厚さは特に限定されないが、通常は 60 ~ 250 μm である。

[0057] 上記非水電解質としては、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液（非水電解液）が使用される。

[0058] 上記有機溶媒としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、 γ -ブチロラクトン等の有機溶媒を 1 種類又は 2 種類以上混合して用いることができる。また、上記リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 等から選ばれる少なくとも 1 種類のリチウム塩を用いることができる。非水電解液中の Li イオンの濃度は、

0.5～1.5mol/Lとすればよい。

- [0059] 上記非水電解質電池の実施形態では、矩形状の電極をセパレータを介して積層した積層電極体を用いた例を示したが、長尺状の電極をセパレータを介して巻回した巻回電極体を用いてもよい。

実施例

- [0060] 次に、本発明を実施例に基づき説明する。

- [0061] (実施例1)

<集電体の作製>

以下のようにして正極及び負極に用いる集電体を作製した。

- [0062] 先ず、図6に示した装置を用いて基材上に樹脂層形成用塗料をエクストルージョン型コータにて塗布し、乾燥させた後、凹凸化処理を行って片面樹脂層付き基材を作製した。

- [0063] 樹脂層形成用塗料は、大日精化社製のアクリル系紫外線硬化性塗料“セイカビームEXF-01B”(商品名、粘度：130mPa・s)をメチルエチルケトンで希釈し、固形分濃度が60重量%となるように調製した。

- [0064] 基材としては、東レ社製のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム“ルミラー”(商品名、厚さ：6μm)を使用し、このPETフィルムの上に樹脂層形成用塗料を、乾燥、凹凸化処理及び硬化処理の後の樹脂層の厚さB(図1の樹脂層11bの厚さB)が約50μmとなるように塗布した。

- [0065] エンボスロールの直径は170mm、凹凸の最大高低差は55μm、凹凸のピッチは左右及び上下ともに400μm、凹凸の平面形状は円形とした。バックアップロール27の直径はそれぞれ80mmとした。バックアップロールによる加圧は、常温にて20kN/mにて行った。コータは康井精機社製の“マイクログラビア”(商品名)を用いた。ドライアでの乾燥温度は100℃とし、乾燥時間は30秒とした。放射線照射装置による紫外線照射は照射量：360mJ/cm²の条件で行った。紫外線の照射量はアイグラフィックス社製のUVメータにて測定した。エンボスロールへの基材の接触時間は6秒とした。

- [0066] 更に、上記片面樹脂層付き基材の裏面に、上記と同様にして表面に凹凸を有する樹脂層を形成して、両面樹脂層付き基材を作製した。
- [0067] 上記両面樹脂層付き基材の樹脂層の厚さB（図1のB）をミットヨ社製のマイクロメータを用いて5点測定し、その平均値を求めたところ49.5 μ mであり、その値を樹脂層厚さBとした。
- [0068] 次に、真空蒸着装置の巻き出し部に上記両面樹脂層付き基材をセットし、 1.5×10^{-3} Paまで減圧した後、 -20°C の冷却ドラムを介して上記基材を搬送速度60m/min、搬送張力100N/mで走行させた。この時、純度99.99重量%のアルミニウムを電子ビーム（出力5.1kW）で加熱蒸発させ、上記基材の表面にアルミニウムを蒸着させてアルミニウム薄膜を形成し、上記基材を巻き取った。アルミニウム薄膜の厚さは約150nmとした。次に、先ほど巻き取った上記基材のアルミニウム薄膜が形成された面とは反対側の面に、搬送張力を80N/minにしたこと以外は、上記と同様にしてアルミニウム薄膜を形成した後、巻き取ることで、両面樹脂層付き基材の両面にアルミニウム薄膜を形成した正極集電体を作製した。
- [0069] エンボスロールの凹凸の最大高低差は55 μ mであり、樹脂の硬化収縮により凹凸の転写率が約9割程度となることから、アルミニウム薄膜の表面の凹凸の最大高低差C（図1のC）は約50 μ mとなるが、実際に、この凹凸の最大高低差Cを測定したところ、50 μ mであった。
- [0070] また、上記アルミニウムの蒸着に替えて、純度99.99重量%の銅を上記両面樹脂層付き基材に蒸着し、両面樹脂層付き基材の両面に厚さ約150nmの銅薄膜を形成したこと以外は、上記正極集電体と同様にして負極集電体を作製した。
- [0071] <非水電解質電池の作製>
以下のようにして、上記で作製した集電体を用いて非水電解質電池を作製した。
- [0072] 正極活物質として LiMn_2O_4 を94質量部、導電助剤としてアセチレンブラック3質量部、及びバインダとしてポリフッ化ビニリデン3質量部を、

N-メチルー2-ピロリドンを用いた溶剤として均一になるように混合し、正極活物質含有ペーストを調製した。そのペーストを、上記正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極活物質含有層を形成し、ローラーで加圧成形して、正極活物質含有層の最大厚さA（図1のA）を $120\mu\text{m}$ に調整し、電極塗布面が幅 40mm 及び長さ 72mm になるように切断して正極を作製した。また、正極活物質含有層が形成されていない正極の一端部には正極リード端子を形成した。

[0073] 負極活物質としてBET比表面積が $2.2\text{m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $18\mu\text{m}$ の黒鉛粉末、及びバインダとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）とステレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）を用い、溶媒としての水とともに、黒鉛粉末、CMC及びSBRを、それぞれ質量比で、 $96:2:2$ の割合で混合し、スラリー状の負極活物質含有ペーストを調製した。そのペーストを、上記負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極活物質含有層を形成し、ローラーで加圧成形して、負極活物質含有層の最大厚さA（図1のA）を $120\mu\text{m}$ に調整し、電極塗布面が幅 42mm 及び長さ 74mm になるように切断して負極を作製した。また、負極活物質含有層が形成されていない負極の一端部には負極リード端子を形成した。

[0074] セパレータとして、厚さ $16\mu\text{m}$ のポリエチレン製の微多孔フィルムに厚さ $5\mu\text{m}$ のベーマイト粒子層を形成した多孔性フィルムと、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート製の不織布とを積層した多孔性積層フィルムを準備した。上記多孔性積層フィルム（セパレータ）の総厚みは約 $20\mu\text{m}$ 、開口率は 50% であった。

[0075] 次に、上記正極15枚及び上記負極16枚を用い、正極と負極との間に、不織布側が正極に当接するように上記セパレータを配置して各正極及び各負極を積層し、各正極リード端子を溶接して正極リード端子部を形成し、各負極リード端子を溶接して負極リード端子部を形成した後、ラミネートフィルム製の外装材内に挿入した。

[0076] 非水電解液に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比

1 : 2で混合した溶媒中に、 LiPF_6 を1.2 mol/Lの割合で溶解した溶液を用い、これを上記外装材内に注入した後、開口部を封止して非水電解質電池を作製した。

[0077] (実施例2)

樹脂層の厚さBを89.5 μm とし、集電体の表面の凹凸の最大高低差Cを90 μm とした集電体を用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

[0078] (実施例3)

活物質含有層の最大厚さAを160 μm とした電極を用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

[0079] (比較例1)

真空蒸着装置の巻き出し部に、東レ社製のPETフィルム“ルミラー”（商品名、厚さ：6 μm ）をセットし、 $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ まで減圧した後、 -20°C の冷却ドラムを介して上記フィルムを搬送速度60 m/min、搬送張力100 N/mで走行させた。この時、純度99.99重量%のアルミニウムを電子ビーム（出力5.1 kW）で加熱蒸発させ、上記フィルムの表面にアルミニウムを蒸着させてアルミニウム薄膜を形成し、上記フィルムを巻き取った。アルミニウム薄膜の厚さは約150 nmとした。次に、先ほど巻き取った上記フィルムのアルミニウム薄膜が形成された面とは反対側の面に、搬送張力を80 N/minにしたこと以外は、上記と同様にしてアルミニウム薄膜を形成した後、巻き取ることで、PETフィルムの両面にアルミニウム薄膜を形成した正極集電体を作製した。

[0080] また、上記アルミニウムの蒸着に替えて、純度99.99重量%の銅をPETフィルムに蒸着し、PETフィルムの両面に厚さ約150 nmの銅薄膜を形成したこと以外は、上記正極集電体と同様にして負極集電体を作製した。

[0081] 上記正極集電体及び上記負極集電体を用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解質電池を作製した。

[0082] (比較例 2)

樹脂層の厚さ B を $0.4 \mu\text{m}$ とし、集電体の表面の凹凸の最大高低差 C を $0.9 \mu\text{m}$ とした集電体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

[0083] <充放電サイクル試験>

次に、実施例 1～3 及び比較例 1～2 の非水電解質電池について、下記のように充放電サイクル試験を行った。供試電池の数は、各電池 5 個とした。

[0084] 各電池について、1 C の定電流及び電圧 4.2 V の定電圧による定電流一定電圧充電（総充電時間：3 時間）を行った後、1 C で定電流放電（放電終止電圧：2.7 V）を行って放電容量（mA h）を測定した。これを 1 サイクルとして、1 サイクル目の放電容量に対して各サイクルの放電容量が 90% を下回るまで上記条件で充放電を繰り返した。但し、最大充放電サイクル数は 1000 サイクルとした。その結果、実施例 1～3 の電池では、全て 1 サイクル目の放電容量に対して 1000 サイクル目の放電容量は 90% 以上を維持していた。一方、比較例 1 の電池では 505～520 サイクル目で 1 サイクル目の放電容量に対して放電容量が 90% を下回り、また、比較例 2 の電池では 700～730 サイクル目で 1 サイクル目の放電容量に対して放電容量が 90% を下回り、それぞれ放電容量が 90% を下回ったサイクル数を寿命サイクル数とした。

[0085] 上記試験後の比較例 1 及び比較例 2 の電池を解体して電極表面の状態を観察したところ、いずれの電池でも電極の表面から活物質含有層の剥離が見られた。

[0086] 以上の結果を表 1 にまとめて示す。表 1 では、活物質含有層の最大厚さ A に対する樹脂層の厚さ B の比率を B/A で表し、活物質含有層の最大厚さ A に対する凹凸の最大高低差 C の比率を C/A で表した。

[0087]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
活物質含有層の最大厚さ A (μm)	120	120	160	120	120
樹脂層の厚さ B (μm)	49.5	89.5	49.5	—	0.4
凹凸の最大高低差 C (μm)	50	90	50	—	0.9
B/A	0.41	0.75	0.31	—	0.003
C/A	0.42	0.75	0.31	—	0.0075
寿命サイクル数	—	—	—	505~ 520	700~ 730

[0088] 表 1 から C/A が 0.3 ~ 0.8 の実施例 1 ~ 3 では、充放電特性が優れていることが分かる。一方、集電体の表面を凹凸形状としなかった比較例 1 及び C/A が 0.3 を下回る比較例 2 では、いずれも実施例 1 ~ 3 に比べて、充放電特性が劣っていることが分かる。

[0089] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0090] 以上説明したように、本発明は、長期間に亘って充放電特性が高い非水電解質電池を提供でき、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等の携帯機器の電源として広く利用できる。

符号の説明

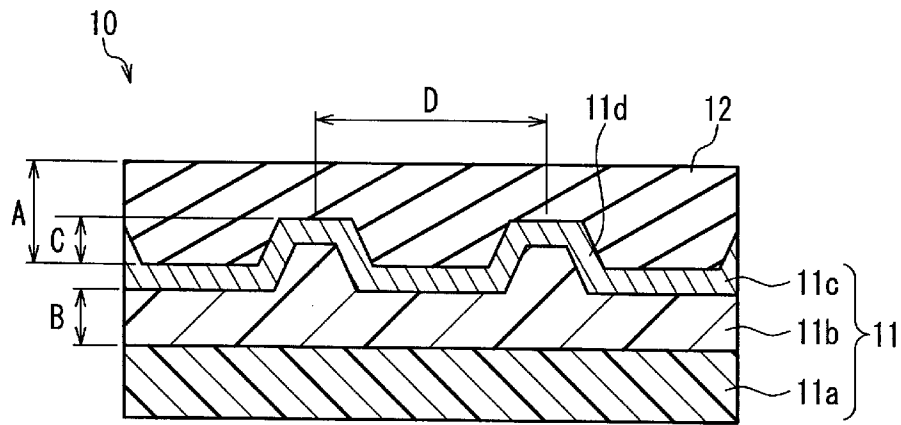
- [0091] 10 電極
 11 集電体
 11a 基材
 11b 樹脂層
 11c 導電層

- 1 1 d 凹凸
- 1 2 活物質含有層
- 1 5 電極
- 2 0 電極の製造装置
- 2 1 送り出しロール
- 2 2 基材
- 2 3 コータ
- 2 4 ドライア
- 2 5 エンボスロール
- 2 6 放射線照射装置
- 2 7 バックアップロール
- 2 8 遮蔽板
- 2 9 巻き取りロール
- 3 0 電極体
- 3 1 正極
- 3 1 a 正極リード端子
- 3 2 負極
- 3 2 a 負極リード端子
- 3 3 セパレータ
- 3 4 外装材
- 3 4 a 第1外装面
- 3 4 b 第2外装面
- 3 5 電極収納部
- 3 6 a 正極リード端子部
- 3 6 b 負極リード端子部
- 3 7 a、3 7 b、3 7 c 封止部

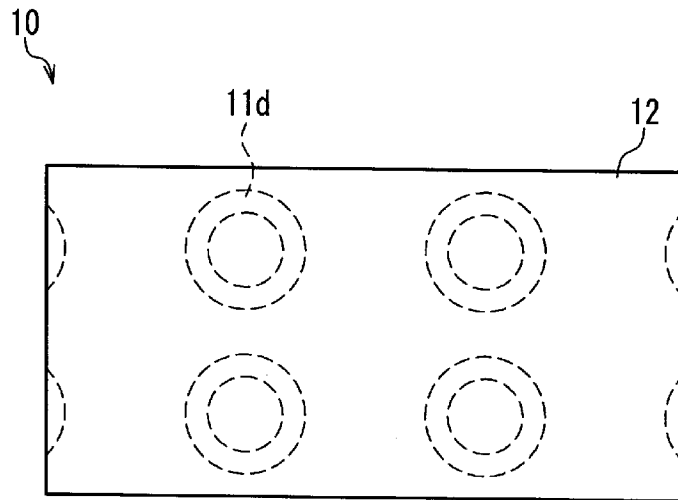
請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを含む非水電解質電池であって、
- 前記正極と前記負極とは、それぞれ集電体と前記集電体の上に形成された活物質含有層とを含み、
- 前記集電体は、基材と、前記基材の少なくとも片面に設けられた導電層とを含み、
- 前記基材と前記導電層との間には、樹脂層を含み、
- 前記活物質含有層は、前記導電層の上に形成され、
- 前記活物質含有層と前記導電層との界面は、前記活物質含有層の厚さ方向に凹凸を有し、
- 前記活物質含有層の厚さ方向における前記凹凸の最大高低差は、前記活物質含有層の最大厚さの0.3倍以上0.8倍以下であることを特徴とする非水電解質電池。
- [請求項2] 前記樹脂層は、放射線硬化性樹脂からなる請求項1に記載の非水電解質電池。
- [請求項3] 前記基材は、樹脂フィルムからなる請求項1に記載の非水電解質電池。
- [請求項4] 前記活物質含有層の最大厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の非水電解質電池。
- [請求項5] 前記導電層の厚さが、 100nm 以上 $3\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の非水電解質電池。
- [請求項6] 前記基材の厚さが、 $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の非水電解質電池。

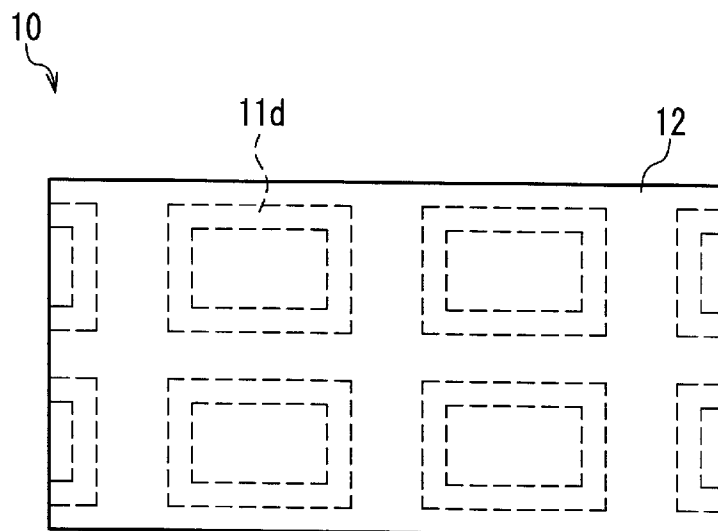
[図1]



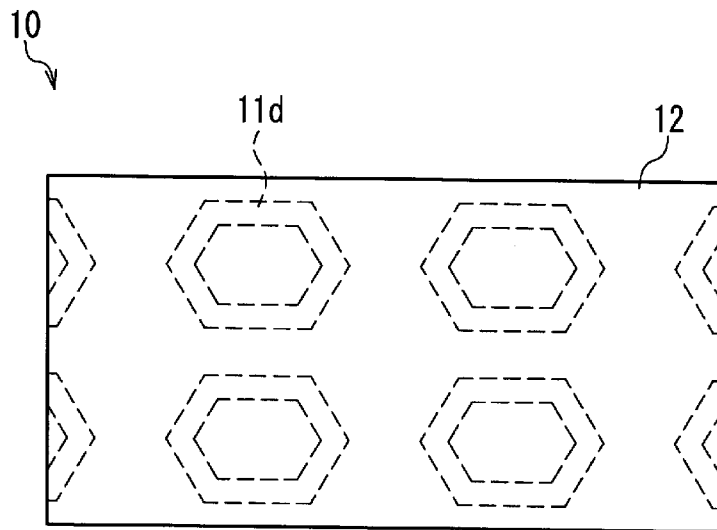
[図2]



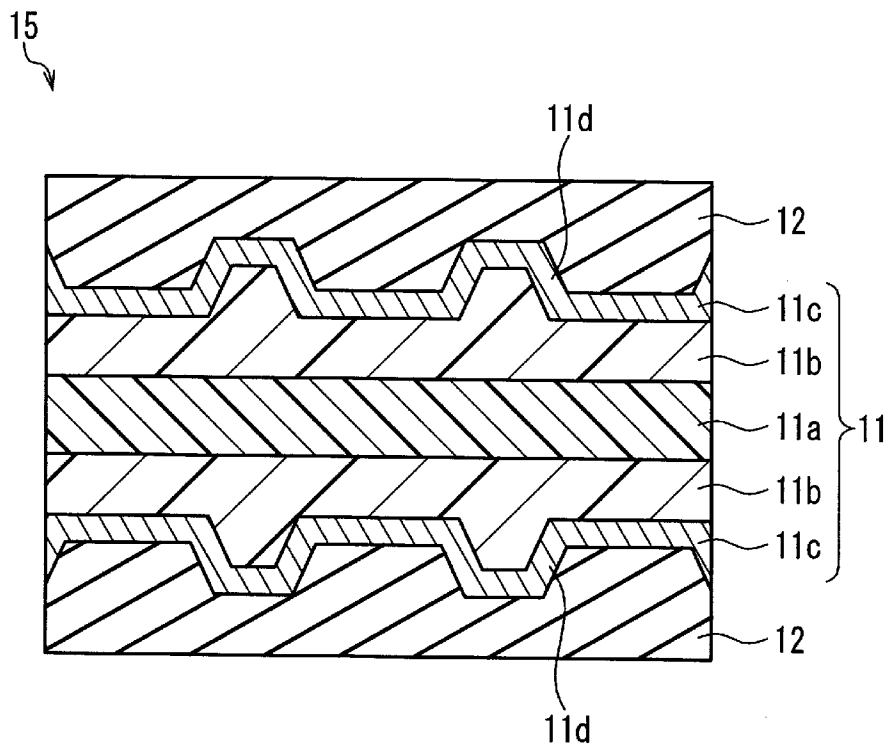
[図3]



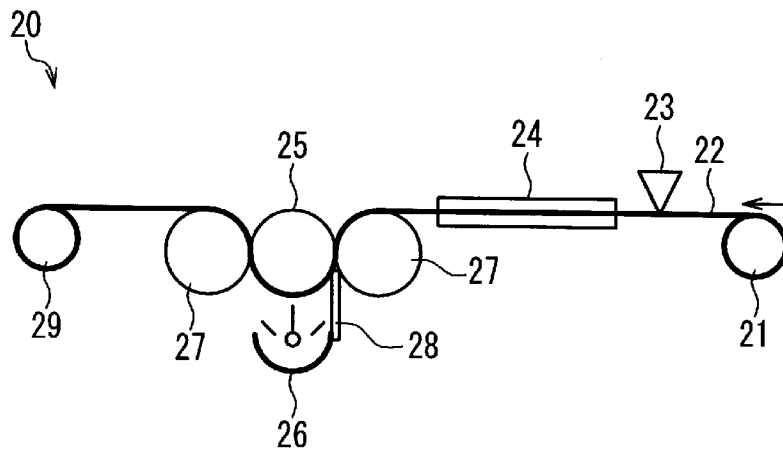
[図4]



[図5]

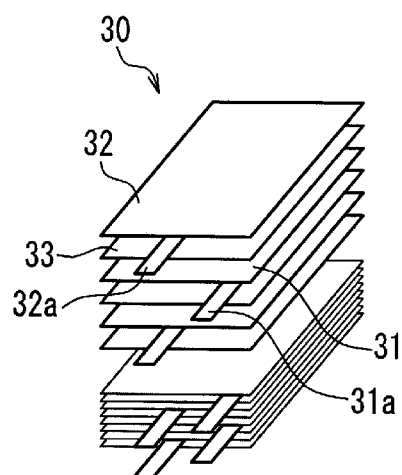


[図6]

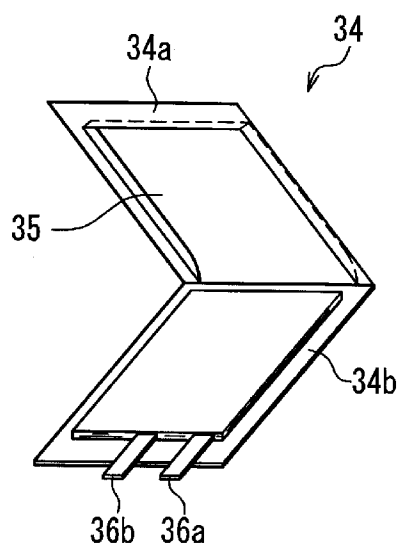


[図7]

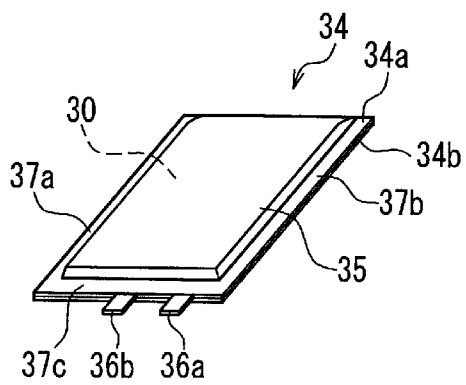
A



B



C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/13(2010.01) i, H01M4/66(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, H01M4/66		
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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
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	JP 2010-225393 A (Toyota Motor Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0019] to [0060]; fig. 3 to 7 (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-527068 A (Moltech Corp.), 02 September 2004 (02.09.2004), claims; paragraph [0023] & US 6706449 B2 & EP 1344265 A & WO 2002/050933 A2 & DE 60132809 D & AU 4165402 A & CN 1489795 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 17 June, 2011 (17.06.11)		Date of mailing of the international search report 28 June, 2011 (28.06.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058200

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-356082 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; paragraph [0012]; fig. 2 & US 2004/0241549 A1 & KR 10-2004-0102436 A & CN 1574424 A	1, 3-6
A	JP 7-201363 A (TDK Corp.), 04 August 1995 (04.08.1995), claims; paragraphs [0026] to [0027] & US 5589297 A & EP 662728 A1 & DE 69409936 C	2
A	JP 8-321325 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 03 December 1996 (03.12.1996), abstract; claims; examples (Family: none)	2
A	JP 2004-342519 A (M & G Eco-Battery Institute Co., Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims 1 to 2; paragraph [0035]; examples; fig. 2, 5 & US 2004/0229126 A1 & EP 1478037 A2 & CN 1551388 A	1-6
A	JP 2001-85016 A (Sony Corp.), 30 March 2001 (30.03.2001), claims 1, 4; example 4; fig. 5, 11 (Family: none)	1-6
A	JP 2000-268826 A (Hitachi Cable, Ltd.), 29 September 2000 (29.09.2000), claim 4; paragraph [0017] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-31224 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 31 January 2003 (31.01.2003), abstract; claims; examples; fig. 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(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. H01M4/13, H01M4/66		
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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	JP 2010-225393 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.10.07, 特許請求の範囲, [0019]-[0060], 図3-7 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2004-527068 A (モルテック・コーポレーション) 2004.09.02, 特許請求の範囲, [0023] & US 6706449 B2 & EP 1344265 A & WO 2002/050933 A2 & DE 60132809 D & AU 4165402 A & CN 1489795 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 17.06.2011	国際調査報告の発送日 28.06.2011	
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) 土橋 敬介 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3839

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-356082 A (三星エスディアイ株式会社) 2004. 12. 16, 特許請求の範囲, [0012], 図 2 & US 2004/0241549 A1 & KR 10-2004-0102436 A & CN 1574424 A	1, 3-6
A	JP 7-201363 A (ティーディーケイ株式会社) 1995. 08. 04, 特許請求の範囲, [0026]-[0027] & US 5589297 A & EP 662728 A1 & DE 69409936 C	2
A	JP 8-321325 A (日本電池株式会社) 1996. 12. 03, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	2
A	JP 2004-342519 A (株式会社エムアンドジーエコバッテリー研究所) 2004. 12. 02, 請求項 1-2, [0035], 実施例, 図 2, 5 & US 2004/0229126 A1 & EP 1478037 A2 & CN 1551388 A	1-6
A	JP 2001-85016 A (ソニー株式会社) 2001. 03. 30, 請求項 1, 4, 実施例 4, 図 5, 11 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-268826 A (日立電線株式会社) 2000. 09. 29, 請求項 4, [0017] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-31224 A (東洋鋼板株式会社) 2003. 01. 31, 要約, 特許請求の範囲, 実施例, 図 2 (ファミリーなし)	1-6