

(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  
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/003034 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)  
*H01M 4/136* (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)  
*H01M 4/139* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/1397* (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067443
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 26 日(26.06.2013)
- (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 2012-143751 2012 年 6 月 27 日(27.06.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 森島 唯(MORISHIMA, Yui); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 井上 英俊(INOUE, Hidetoshi); 〒5410056 大阪府大阪市

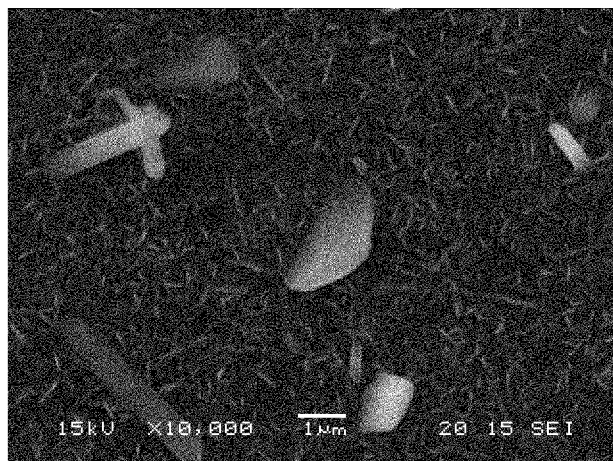
中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 中山 邦彦(NAKAYAMA, Kunihiko); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 甲田 一幸(KODA, Kazuyuki); 〒5810038 大阪府八尾市若林町 1 丁目 8 4 番地の 2 八尾南ガーデンテラス 208-B 号 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, BN, 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, 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, PA, 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,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 二次電池用正極、二次電池および二次電池用正極の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a positive electrode for secondary batteries, which is capable of improving the high-rate charge/discharge characteristics of secondary batteries and is also capable of increasing the heat resistance of secondary batteries; a secondary battery which is provided with this positive electrode for secondary batteries; and a method for producing a positive electrode for secondary batteries. This positive electrode for secondary batteries is provided with: an aluminum material; a positive electrode active material layer that is formed on the surface of the aluminum material and contains, as a positive electrode active material, a lithium-containing metal oxide; and an intervening layer that is formed between the aluminum material and the positive electrode active material layer and contains aluminum and carbon. This positive electrode for secondary batteries is produced by forming the positive electrode active material layer, which contains a lithium-containing metal oxide as a positive electrode active material, on the surface of the aluminum material and heating the aluminum material, which has been provided with the positive electrode active material layer, in a space that contains a hydrocarbon-containing substance.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/003034 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ  
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

二次電池の急速充放電特性を向上させることができ、かつ、二次電池の耐熱性を高めることが可能な二次電池用正極、それを備えた二次電池、および、二次電池用正極の製造方法を提供する。二次電池用正極は、アルミニウム材と、このアルミニウム材の表面上に形成された、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層と、アルミニウム材と正極活物質層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層とを備える。正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層をアルミニウム材の表面上に形成し、炭化水素含有物質を含む空間に正極活物質層が形成されたアルミニウム材を配置した状態で加熱することにより、二次電池用正極が製造される。

## 明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極、二次電池および二次電池用正極の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、一般的には、二次電池を構成する正極として用いられる二次電池用正極、それを備えた二次電池、および、二次電池用正極の製造方法に関し、特定的には、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池等の正極に用いられる二次電池用正極、それを備えた二次電池、および、二次電池用正極の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 化学的エネルギーを電気的エネルギーに直接変換するための手段として電池がある。電池は、電気化学的な変化を利用して、電荷の放電、または、電荷の充電と放電を繰り返す作用を行なうので、種々の電気電子機器の電源として用いられる。

[0003] 近年、高いエネルギー効率の二次電池として、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池等が、携帯電話機、パーソナルコンピュータ、カメラ等の電源として用いられている。

[0004] リチウムイオン電池の場合、正極は、たとえば、特開2003-68282号公報（以下、特許文献1という）に記載されているように、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{MyO}_4$ 等の正極活物質と、カーボン粒子と、バインダーと、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶媒とを混合して調製した正極活物質スラリーを、集電体としてのアルミニウム箔に塗布した後、乾燥させ、所定の厚みまでプレス加工することによって作製される。また、バインダーとしては、たとえば、特許文献1、特表2000-507996号公報（特許文献2）に記載されているように、耐薬品性などに優れたポリフッ化ビニリデン（PVDF）が広く用いられている。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-68282号公報

特許文献2：特表2000-507996号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、バインダーとして用いられるP V D Fは耐熱性が低く、75℃程度の温度で分解してしまうおそれがある。また、耐熱性が高いP V D Fが用いられる場合であっても、温度が60℃を超えると、P V D Fが電解液を吸収することにより膨潤し、その結果として正極活物質の剥離が起こる場合がある。さらに、P V D Fを用いて正極活物質をアルミニウム箔の表面上に結着させて得られた正極を備えるリチウムイオン電池に対して、急速充放電を行うと、電池の電気抵抗に起因して急速充放電時に生じる熱により、電池内部の温度が上昇する。これにより、急速充放電時の容量が低速充放電時に比べて低下するという問題がある。すなわち、結着剤としてP V D Fを用いて正極活物質がアルミニウム箔の表面上に固着された正極を備えるリチウムイオン電池は急速充放電特性に劣るという問題がある。

[0007] また、近年、二次電池はより高温度の環境で用いることが求められている。しかし、上記の正極を備えるリチウムイオン電池に対して、高温度の環境で急速充放電を行うと、低温度の環境の場合に比べて容量が低下するという問題がある。これは、以下の理由による。理論的には、高温になるとL i イオンの導電性が向上するため、高温度の環境で充放電を行うと容量が上昇するはずである。しかし、実際には、高温度の環境で繰り返し充放電を行うと、上述したように、P V D Fが電解液を吸収することによって膨潤するため、正極活物質が剥離する。これにより正極が劣化し、容量低下が大きくなり、低温度の環境で繰り返し充放電を行う場合に比べて容量が低下してしまう。すなわち、結着剤としてP V D Fを用いて正極活物質が結着された正極は熱により劣化するため、その正極を備えるリチウムイオン電池は耐熱性に劣るという問題がある。

[0008] そこで、本発明の目的は、二次電池の急速充放電特性を向上させることができ、かつ、二次電池の耐熱性を高めることが可能な二次電池用正極、それを備えた二次電池、および、二次電池用正極の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明に従った二次電池用正極は、アルミニウム材と、このアルミニウム材の表面上に形成された、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層と、アルミニウム材と正極活物質層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層とを備える。

[0010] 本発明の二次電池用正極において、正極活物質としてのリチウム含有金属酸化物は、 $\text{LiFePO}_4$ であることが好ましい。

[0011] また、本発明の二次電池用正極において、介在層は、アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成された、アルミニウムの炭化物を含む表面部分を含むことが好ましい。

[0012] 本発明に従った二次電池は、上述の特徴を有する二次電池用正極を備える。

[0013] 本発明の二次電池は、リチウムイオン電池およびリチウムイオンポリマー電池のいずれかであることが好ましい。

[0014] 本発明に従った二次電池用正極の製造方法は、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層をアルミニウム材の表面上に形成する正極活物質層形成工程と、炭化水素含有物質を含む空間に正極活物質層が形成されたアルミニウム材を配置した状態で加熱する加熱工程とを備える。

[0015] 本発明の二次電池用正極の製造方法において、加熱工程は、 $450^{\circ}\text{C}$ 以上 $660^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で行われることが好ましい。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、正極活物質層が介在層によりアルミニウム材の表面上に固着され、二次電池の急速充放電時に発生する熱によっても介在層が劣化することがないので、二次電池の急速充放電特性を向上させることができ、か

つ、二次電池が高温度の環境で用いられても介在層が劣化することがないので、二次電池の耐熱性を高めることが可能になる。また、低抵抗の二次電池を得ることができるので、二次電池の急速充放電特性を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施例1で作製された二次電池用正極における介在層を観察するため、ブロムーメタノール混合溶液を用いてアルミニウム部分を溶解し、残存した介在層の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって直接観察した写真である。

[図2]本発明の実施例1で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の充放電特性を示す図である。

[図3]本発明の比較例1で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の充放電特性を示す図である。

[図4]本発明の実施例1で作製された加熱後の二次電池用正極を備えた二次電池の急速（2C）充放電特性を示す図である。

[図5]本発明の比較例1で作製された加熱後の二次電池用正極を備えた二次電池の急速（2C）充放電特性を示す図である。

[図6]本発明の実施例2および比較例2で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の放電特性を示す図である。

[図7]本発明の実施例3および比較例3で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の放電特性を示す図である。

[図8]本発明の実施例2および比較例2で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の放電レートと平均放電電圧との関係を示す図である。

[図9]本発明の実施例3および比較例3で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の放電レートと平均放電電圧との関係を示す図である。

[図10]本発明の実施例4および比較例4で作製された二次電池用正極を備えた二次電池の放電レートと平均放電電圧との関係を示す図である。

[図11]本発明の実施例5および比較例5で作製された二次電池用正極を備え

た二次電池の耐熱性試験での充放電のサイクル回数に対する放電容量の変化（容量維持率）を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

[0019] （二次電池用正極）

本発明の一つの実施形態として、二次電池用正極の断面構造では、アルミニウム材の表面上に、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層が形成されている。アルミニウム材と正極活物質層との間には、アルミニウムと炭素を含む介在層が形成されている。

[0020] 本発明の二次電池用正極においては、アルミニウム材と正極活物質層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層が、アルミニウム材の表面と、アルミニウム材の表面上に形成される正極活物質層との間の密着性を高める作用をする。この作用の結果として、本発明の二次電池用正極がリチウムイオン電池等の二次電池に用いられた場合、二次電池の急速充放電時に発生する熱によっても、二次電池が高温度の環境で用いられても、介在層は劣化することがないので、二次電池の急速充放電特性を向上させることができ、かつ、二次電池の耐熱性を高めることが可能になる。

[0021] さらに、二次電池の電気抵抗が低くなり、二次電池の急速充放電特性を向上させることができる。

[0022] （アルミニウム材）

本発明の一つの実施の形態として、二次電池用正極の基材として用いられるアルミニウム材は特に限定されない。アルミニウム材としては、純アルミニウムまたはアルミニウム合金を用いることができる。このようなアルミニウム材は、アルミニウム純度が「JIS H2111」に記載された方法に準じて測定された値で98質量%以上のものが好ましい。本発明で用いられるアルミニウム材は、その組成として、鉛（Pb）、珪素（Si）、鉄（Fe）、銅（Cu）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、クロム（Cr）、亜鉛（Zn）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、ガリウム（Ga）

）、ニッケル（Ni）およびホウ素（B）の少なくとも１種の合金元素を必要範囲内において添加したアルミニウム合金、または、上記の不可避免的不純物元素の含有量を限定したアルミニウムも含む。アルミニウム材の厚みは、特に限定されないが、箔であれば $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、板であれば $200\mu\text{m}$ を越え $3\text{mm}$ 以下が好ましい。

[0023] 上記のアルミニウム材は、公知の方法によって製造されるものを使用することができる。たとえば、上記の所定の組成を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金の溶湯を調製し、この溶湯を鑄造して得られた鑄塊を適切に均質化処理する。その後、この鑄塊に熱間圧延と冷間圧延を施すことにより、アルミニウム材を得ることができる。なお、上記の冷間圧延工程の途中で、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で中間焼鈍処理を施してもよい。

[0024] （正極活物質層）

本発明の二次電池用正極においては、アルミニウム材の表面上に、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層が形成されている。

[0025] リチウム含有金属酸化物は、一般的にリチウムイオン電池の正極を構成する正極活物質として用いられているものであれば、特に限定されない。このリチウム含有金属酸化物は、後述する加熱工程において、熱により分解し難く、熱により性質が変化し難く、熱に対して安定であり、耐熱性を有するものが好ましい。

[0026] なお、リチウム含有金属酸化物は、たとえば、一般式として、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MAO}_4$ 等で表される。ここで、Mは１種類または２種類以上の遷移金属元素であり、Co、Ni、Mn、Fe等である。また、AはP、Si、S、V等である。本発明で用いるリチウム含有金属酸化物は、加熱工程で組成または結晶構造が変化しないものであればよく、具体的には $\text{LiMPO}_4$ 、 $\text{LiM}_2\text{O}_4$ 等を例示することができ、さらには $\text{LiFePO}_4$ であることがより好ましい。ここで、Mは１種類または２種類以上の遷移金属元素であり、Co、Ni、Mn、Fe等が挙げられる。

[0027] また、リチウム含有金属酸化物の形状は特に限定されない。リチウム含有

金属酸化物はその表面が炭素で被覆されていない形態で正極活物質層に含まれていることが密着性、導電性および高容量化の点で好ましい。リチウム含有金属酸化物はその表面が炭素で被覆されている形態で正極活物質層に含まれていてもよい。また、リチウム含有金属酸化物の粒径は、特に限定されないが、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればよく、好ましくは $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、電気特性向上の点でよい。

[0028] 正極活物質層はアルミニウム材の少なくとも片方の面に形成されていればよく、両面に形成されていてもよい。正極活物質層の厚みは、特に限定されないが、片面側で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、リチウム含有金属酸化物とアルミニウム材との密着性を確保することができるのでより好ましい。また、正極活物質層は、アルミニウム材の全面上に形成されていてもよいが、最終的に適用される用途に応じて、アルミニウム材の一部に正極活物質層を形成しない部分を設けてもよい（たとえば、アルミニウム材の端部に端子を接続するために正極活物質層を形成しない部分を設けたい場合等）。

[0029] なお、後述する正極活物質層形成工程において正極活物質含有スラリー中にバインダーが含まれる場合、本発明の二次電池用正極を構成する正極活物質層には、後述する加熱工程での加熱により、上記のバインダーから変化したものと推測される炭化物が含まれる。この場合、上記の炭化物が導電性物質としての役割を果たすので、正極活物質層の導電性を高めることができる。

[0030] また、正極活物質層は、他の成分、たとえば、別の活物質として作用する炭素含有粒子、界面活性剤、粘度調整剤、金属粉等を必要に応じて適宜含んでいてもよい。炭素含有粒子の種類は特に限定されない。炭素含有粒子として、たとえば、活性炭素繊維、活性炭クロス、活性炭フェルト、活性炭粉末、墨汁、カーボンブラックまたはグラファイト等のいずれを用いてもよい。また、炭素含有粒子として、炭化珪素等の炭素化合物も好適に使用できる。

[0031] (介在層)

本発明の二次電池用正極においては、アルミニウム材と正極活物質層との間に、アルミニウムと炭素を含む介在層が形成されている。

[0032] 介在層は、好ましくは、アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物、たとえば  $Al_4C_3$  を含む。この介在層が存在することにより、正極活物質層がアルミニウム材により強固に密着している。

[0033] なお、複数の介在層が、アルミニウム材の表面上で、互いに間隔をあけて島状に形成されていてもよく、互いに隣接して島状に形成されていてもよい。介在層の大きさは特に限定されない。

[0034] (二次電池)

上述の特徴を有する本発明の二次電池用正極は、二次電池を構成するために用いられる。本発明の二次電池用正極が用いられる二次電池としては、リチウムイオン電池またはリチウムイオンポリマー電池等を挙げることができる。本発明の二次電池用正極を備えた二次電池は、安定した急速充放電特性を維持し、二次電池の寿命を高めることができる。

[0035] (二次電池用正極の製造方法)

本発明の二次電池用正極の製造方法において、正極活物質層形成工程では、アルミニウム材の表面上に、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層を形成する。正極活物質層形成工程の後に、正極活物質層が形成されたアルミニウム材を、炭化水素含有物質を含む空間に配置した状態で、加熱する加熱工程を行なうことにより、アルミニウム材の表面上にアルミニウムと炭素を含む介在層を介して正極活物質層が形成された二次電池用正極を得ることができる。

[0036] <正極活物質層形成工程>

本発明に従った二次電池用正極の製造方法の一つの実施の形態においては、まず、アルミニウム材の表面上に正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層を形成するために、リチウム含有金属酸化物をアルミ

ニウム材の表面上に付着させる。

[0037] この正極活物質層形成工程において、アルミニウム材の表面上に正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を付着させる方法は特に限定されない。たとえば、リチウム含有金属酸化物の粒子を、または、リチウム含有金属酸化物の粒子とバインダーとを、溶媒中に分散させてスラリーにし、このスラリーをアルミニウム材の表面上に塗布する方法が採用される。この場合の塗布方法は特に限定されない。塗布方法としては、たとえば、スピンコーティング法、バーコーティング法、フローコーティング法またはディップコーティング法等を用いることができる。また、その他の付着方法としては、押し出し法等の方法を採用することができる。

[0038] 上述したようにスラリーをアルミニウム材の表面に塗布する場合、使用できる溶媒の種類は特に限定されない。溶媒としては、たとえば、トルエン等の芳香族類、メチルエチルケトン等のケトン類、イソプロピルアルコール等のアルコール類、水等を用いることができ、たとえば、トルエンとメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを6 : 3 : 1の体積比率で混合した混合溶媒を用いることができる。スラリー中の溶媒の量も特に限定されない。たとえば、溶媒中に分散させるリチウム含有金属酸化物の粒子30 gに対して溶媒の量を1 g ~ 200 gの範囲にする。

[0039] また、スラリー中にバインダーを含ませる場合、使用できるバインダーの種類は特に限定されない。バインダーとしては、たとえば、ポリビニルアルコール系、ポリビニルブチラール系、エポキシ系、芳香族等の環状構造を有する樹脂（たとえば、フェノール系）、アクリル系等の樹脂を用いることができ、特にポリビニルブチラール系の樹脂が好ましい。スラリー中のバインダーの量も特に限定されない。たとえば、溶媒中に分散させるリチウム含有金属酸化物の粒子30 gに対してバインダーの量を0.1 g ~ 100 g（固形分）の範囲にする。

[0040] この正極活物質層形成工程が、アルミニウム材の表面上に形成された正極活物質層を乾燥させる乾燥工程を含んでもよい。乾燥工程は加熱により行わ

れてもよい。乾燥工程での加熱温度は特に限定されないが、たとえば、10℃以上150℃以下、より好ましくは50℃以上150℃以下が好ましい。この場合、正極活物質層を均一に乾燥させることが好ましい。また、乾燥時間は、正極活物質を付着させるために使用される溶媒とバインダーの種類によって異なるが、30秒間以上5時間以下が好ましい。

[0041] 乾燥工程での加熱温度が10℃未満であれば、バインダーが固着せず、正極活物質層がアルミニウム材の表面から剥がれ落ちるおそれがある。また、正極活物質の付着をスラリーの塗布により行った場合には、溶媒が十分に揮発せずに残留してしまい、その後の加熱工程での加熱時において、溶媒が急激に揮発することにより、正極活物質層に気泡（バブリング）が発生してしまうおそれがある。また、乾燥工程での加熱温度が400℃を超えると、急激な加熱に起因した割れが正極活物質層の表面に生じてしまうおそれがある。

[0042] なお、正極活物質層はアルミニウム材の少なくとも片方の面に形成されていればよい。また、正極活物質層の密度も特に限定されない。しかし、正極活物質層の密度が所定の範囲を超えると、正極活物質層の電気的特性が悪くなるおそれがある。したがって、プレス工程を適宜行なうことによって正極活物質層の密度を所定の範囲に調整することが好ましい。プレス工程はアルミニウム材の表面に正極活物質層の形成した後であれば、どの段階で行ってもよいが、後述の加熱工程の前に行うのがアルミニウム材と正極活物質層との密着性がより向上するという点で好ましい。具体的な密度の範囲は、リチウム含有金属酸化物の種類、バインダーの種類、リチウム含有金属酸化物とバインダーとの配合比率により、変わるので一概には特定できない。リチウム含有金属酸化物として $\text{LiFePO}_4$ を用いる場合には、正極活物質層の密度が $1\text{ g/cm}^3 \sim 3\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

[0043] また、乾燥工程の後で、正極活物質層が形成されたアルミニウム材を空気中等の酸化雰囲気中で加熱する酸化加熱工程を行ってもよい。この酸化加熱工程を行うことによって、余剰のバインダーが酸化分解するので、バインダ

一の酸化分解に伴って正極活物質層中に空間が発生する。その結果、正極活物質層とアルミニウム材の界面に、後述する加熱工程で形成されるアルミニウムと炭素とを含む介在層が形成されやすくなり、密着性を高めることが可能になる。

[0044] <加熱工程>

正極活物質層形成工程の後で、正極活物質層が形成されたアルミニウム材を、炭化水素含有物質を含む空間に配置した状態で、加熱することにより、アルミニウムと炭素を含む介在層がアルミニウム材と正極活物質層との間に形成される。

[0045] 本発明の二次電池用正極の製造方法の一つの実施の形態では、加熱工程で用いられる炭化水素含有物質の種類は特に限定されない。炭化水素含有物質の種類としては、たとえば、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタンおよびペンタン等のパラフィン系炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテンおよびブタジエン等のオレフィン系炭化水素、アセチレン等のアセチレン系炭化水素等、またはこれらの炭化水素の誘導体が挙げられる。これらの炭化水素の中でも、メタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素は、加熱工程においてガス状になるので好ましい。さらに好ましいのは、メタン、エタンおよびプロパンのうち、いずれか一種の炭化水素である。最も好ましい炭化水素はメタンである。

[0046] また、炭化水素含有物質は、本発明の製造方法において液体、気体等のいずれの状態でもよい。炭化水素含有物質は、アルミニウム材が存在する空間に存在するようにすればよく、アルミニウム材を配置する空間にどのような方法で導入してもよい。たとえば、炭化水素含有物質がガス状である場合（メタン、エタン、プロパン等）には、加熱工程が行なわれる密閉空間中に炭化水素含有物質を単独または不活性ガスとともに充填すればよい。また、炭化水素含有物質が液体である場合には、その密閉空間中で気化するように炭化水素含有物質を単独または不活性ガスとともに充填してもよい。

[0047] 加熱工程において、加熱雰囲気圧力は特に限定されず、常圧、減圧また

は加圧下であってもよい。また、圧力の調整は、ある一定の加熱温度に保持している間、ある一定の加熱温度までの昇温中、または、ある一定の加熱温度から降温中のいずれの時点で行なってもよい。

[0048] 加熱工程が行なわれる空間に導入される炭化水素含有物質の質量比率は、特に限定されないが、通常はアルミニウム 100 質量部に対して炭素換算値で 0.1 質量部以上 50 質量部以下が好ましく、特に 0.5 質量部以上 30 質量部以下が好ましい。

[0049] 加熱工程において、加熱温度は、加熱対象物であるアルミニウム材の組成等に応じて適宜設定すればよいが、通常は 450℃以上 660℃未満が好ましく、530℃以上 640℃以下がより好ましい。ただし、本発明の製造方法において、450℃未満の温度でアルミニウム材を加熱することを排除するものではなく、少なくとも 300℃を超える温度でアルミニウム材を加熱すればよい。

[0050] 加熱時間は、加熱温度等にもよるが、一般的には 1 時間以上 100 時間以下である。加熱温度が 400℃以上になる場合は、加熱雰囲気中の酸素濃度を 1.0 体積%以下にすることが好ましい。加熱温度が 400℃以上で加熱雰囲気中の酸素濃度が 1.0 体積%を超えると、アルミニウム材の表面の熱酸化被膜が肥大し、アルミニウム材の表面抵抗値が増大するおそれがある。

[0051] また、加熱工程の前にアルミニウム材の表面を粗面化してもよい。粗面化方法は、特に限定されず、洗浄、エッチング、ブラスト等の公知の技術を用いることができる。

[0052] 以上のように、本発明の製造方法によれば、アルミニウム材の表面上に、正極活物質としてのリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質を付着させて正極活物質層を形成した後、アルミニウム材を、炭化水素含有物質を含む空間に配置した状態で、加熱するという簡便な方法で、アルミニウム材の表面上に正極活物質層を固着することができる。アルミニウム材の表面上への正極活物質層の固着に寄与する介在層は、二次電池の急速充放電時に発生する熱によっても、二次電池が高温度の環境で用いられても、介在層は劣化する

ことがないので、二次電池の耐熱性を高めることが可能になる。

[0053] さらに、二次電池の電気抵抗が低くなり、二次電池の急速充放電特性を向上させることができる。

## 実施例

[0054] 以下の実施例と比較例に従って、アルミニウム材（アルミニウム箔）を基材として用いた二次電池用正極を作製した。

[0055] （実施例１）

### <正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム（ $\text{LiFePO}_4$ ）粒子（空気中における熱分解温度： $400^\circ\text{C}$ 以上）、バインダーとしてポリビニルブチラル系樹脂、および、溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを6：3：1の体積比率で混合した混合溶媒を、リン酸鉄リチウム粒子とバインダーの質量比率が80：20になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0056] このスラリーを、純度が99.85%のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって $6.2\text{ mg/cm}^2$ の塗布量（乾燥後の質量で換算）で塗布した後、乾燥オーブンにて $120^\circ\text{C}$ の温度で3分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面（片面）上に正極活物質層を形成した。

[0057] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

[0058] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中に

て630℃の温度で20時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が15.5mmの円板状に打ち抜き、正極活物質層の密度（塗布量と厚みからの算出値）が1.7g/cm<sup>3</sup>になるようにプレス加工した。

[0059] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0060] 得られた実施例1の二次電池用正極において介在層を観察するため、ブロム-メタノール混合溶液を用いてアルミニウム部分を溶解し、残存した介在層の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって直接観察した写真を図1に示す。すなわち、図1は、アルミニウム材を除去して露出された介在層の表面を、介在層から正極活物質層に向かって裏面を観察した写真である。図1において、写真の倍率は、10000倍である。

[0061] 図1に示すように、実施例1の二次電池用正極において、アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に、多数の介在層が島状に分散して形成されている状態がよくわかる。

[0062] なお、実施例1で得られた本発明の二次電池用正極において、正極活物質層の厚みは、マイクロメーターを用いて二次電池用正極の厚みを測定し、その厚みからアルミニウム箔の厚み分を差引くことにより算出したところ、40μmであった。

[0063] （比較例1）

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム（LiFePO<sub>4</sub>）粒子（空気中における熱分解温度：400℃以上）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）、アセチレンブラック粒子、および、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を、リン酸鉄リチウム粒子とバインダーとアセチレンブラック粒子の質量比率が86：7：7になるように配合し、上記の溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0064] このスラリーを、実施例1で用いたものと同じ組成のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって6.2mg/cm<sup>2</sup>の塗布量（乾燥後の

質量で換算)で塗布した後、乾燥オーブンにて120℃の温度で3分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面(片面)上に正極活物質層を形成した。

[0065] 正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、さらに加熱乾燥させ、上記の溶媒を完全に蒸発させた。

[0066] その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が15.5mmの円板状に打ち抜き、正極活物質層の密度(塗布量と厚みからの算出値)が1.7g/cm<sup>3</sup>になるようにプレス加工した。

[0067] このようにして、結着剤としてPVDFを用いて正極活物質がアルミニウム箔の表面上に固着された比較例1の二次電池用正極を作製した。

[0068] なお、比較例1の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは40μmであった。

[0069] (二次電池の作製)

実施例1と比較例1の二次電池用正極を用いて次のようにして二次電池を作製した。

[0070] 負極としてリチウム箔(本城金属株式会社製)、電解液としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを体積比率で1:1になるように調製した溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムを1mol/リットルの割合で溶解させることにより得られた非水系電解液(キシダ化学株式会社製)、セパレータとして紙製のTF4050(ニッポン高度紙工業株式会社製)を用いて、二次電池用正極とともにHSフラットセル(株式会社京浜理化工業)内に収容して、実施例1と比較例1の二次電池を構成した。

[0071] (二次電池の評価)

#### <充放電試験>

実施例1と比較例1のそれぞれの二次電池を用いて0.1C(低速:低レート)と2C(急速:高レート)の条件で充放電試験を行った。充放電時の上限電圧を4.2V、下限電圧を2.0Vとした。実施例で得られた二次電

池の充放電特性の結果を図 2、比較例 1 で得られた二次電池の充放電特性の結果を図 3 に示す。

[0072] 図 2 と図 3 の放電曲線において電圧が平坦になっている部分（フラット部）の電圧（レート条件）を 0.1 C と 2 C のそれぞれについて以下の表 1 に示す。

[0073] [表1]

| フラット部電圧[V] |       |       |
|------------|-------|-------|
|            | 実施例 1 | 比較例 1 |
| 0.1C       | 3.37  | 3.36  |
| 2C         | 3.31  | 3.25  |

[0074] また、実施例 1 と比較例 1 の二次電池の放電曲線におけるフラット部の理論電圧値が 3.43 V であることから、分極 A [V]（＝（フラット部の理論電圧値（3.43 V））－（フラット部の電圧値（表 1）））の値を算出し、0.1 C と 2 C のそれぞれについて以下の表 2 に示す。また、レート条件 0.1 C と 2 C における分極 A の差（＝（0.1 C の分極 A の値）－（2 C の分極 A の値））を算出し、表 2 に示す。

[0075] [表2]

| 分極A[V] |       |       |
|--------|-------|-------|
|        | 実施例 1 | 比較例 1 |
| 0.1C   | 0.06  | 0.07  |
| 2C     | 0.12  | 0.18  |
| 差      | -0.06 | -0.11 |

[0076] レート条件 2 C における分極 A の値について、実施例 1 と比較例 1 を比較すると、表 2 によれば、実施例 1 における分極 A の値が比較例 1 よりも小さいので、実施例 1 の二次電池は比較例 1 の二次電池よりも低抵抗であることがわかる。

[0077] また、これらの結果からわかるように、炭素含有粒子としてアセチレンブラック粒子を含まない正極を用いた実施例 1 の二次電池では、炭素含有粒子としてアセチレンブラック粒子を含む正極を用いた比較例 1 の二次電池に比べて、より良好な電気特性が得られることがわかる。この理由としては、加

熱工程において炭化されたバインダーが正極活物質粒子の表面を均一に被覆しているためであると考えられる。

[0078] また、レート条件 0.1 C の二次電池と、レート条件 2 C の二次電池用正極を用いた二次電池との分極 A の差について、実施例 1 と比較例 1 を比較すると、表 2 によれば、実施例 1 における分極 A の差の値が比較例 1 よりも小さい。この理由は、比較例 1 に比べて実施例 1 の方が抵抗が低いためであると考えられる。そして、実施例 1 は比較例 1 に比べて低抵抗なので、実施例 1 の二次電池を作製して急速充放電を繰り返し行った場合には、急速充放電により生じる発熱（電気抵抗に起因して生じる熱）が抑えられるので、熱による二次電池の劣化を抑えることが可能になると予想される。

[0079] <耐熱性試験 A>

上記の実施例 1 と比較例 1 で作製された二次電池用正極（加熱前）のそれぞれを 200℃の温度で 12 時間保持することにより、二次電池用正極（加熱後）を作製した。得られた実施例 1 と比較例 1 の二次電池用正極（加熱後）を用いて、上記と同様にして二次電池を作製した。実施例 1 と比較例 1 のそれぞれの二次電池を用いて 2 C（急速：高レート）の条件で充放電試験を行った。

[0080] 二次電池用正極（加熱後）を用いて作製された実施例 1 の二次電池の急速（2 C）充放電特性の結果を図 4、比較例 1 で得られた二次電池の急速（2 C）充放電特性の結果を図 5 に示す。

[0081] 図 4 と図 5 の放電曲線（2 C）において電圧が平坦になっている部分（フラット部）の電圧（加熱後）を以下の表 3 に示す。比較のため、図 2 と図 3 の放電曲線（2 C）において電圧が平坦になっている部分（フラット部）の電圧（二次電池用正極（加熱前）を用いて作製された実施例 1 と比較例 1 の二次電池について、表 1 にて 2 C のときのフラット部電圧）も以下の表 3 に示す。

[0082]

[表3]

| 2Cフラット部電圧[V] |      |      |
|--------------|------|------|
|              | 実施例1 | 比較例1 |
| 加熱前          | 3.31 | 3.25 |
| 加熱後          | 3.32 | 2.77 |

[0083] また、実施例1と比較例1の二次電池の放電曲線におけるフラット部の理論電圧値が3.43Vであることから、分極A[V]（＝（フラット部の理論電圧値（3.43V））－（フラット部の電圧値（表3）））の値を算出し、以下の表4に示す。また、加熱前の二次電池用正極を用いた二次電池と、加熱後の二次電池用正極を用いた二次電池とにおける分極Aの差（＝（加熱前の分極Aの値）－（加熱後の分極Aの値））を算出し、表4に示す。

[0084] [表4]

| 2C分極A[V] |      |       |
|----------|------|-------|
|          | 実施例1 | 比較例1  |
| 加熱前      | 0.12 | 0.18  |
| 加熱後      | 0.11 | 0.66  |
| 差        | 0.01 | -0.48 |

[0085] 加熱前の二次電池用正極を用いた二次電池と、加熱後の二次電池用正極を用いた二次電池との分極Aの差について、実施例1と比較例1を比較すると、表4によれば、実施例1における分極Aの差の値が比較例1よりも小さいので、実施例1の二次電池は比較例1の二次電池よりも耐熱性に優れていることがわかる。

[0086] この理由として以下のことが考えられる。比較例1の二次電池では、正極が加熱されることによってバインダーであるPVDfが劣化または分解してしまったために特性が低下したものと考えられる。一方、実施例1の二次電池では、介在層が耐熱性を有するため、加熱前後での特性に差があまり生じなかったものと考えられる。

[0087] （実施例2）

<正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム（Li

$\text{FePO}_4$ ) 粒子 (空気中における熱分解温度  $400^\circ\text{C}$  以上)、バインダーとしてポリビニルブチラール系樹脂、アルミニウム粉末、および、溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを  $7:1:1:1$  の体積比率で混合した混合溶媒を、リン酸鉄リチウム粒子とバインダーとアルミニウム粉末の質量比率が  $88:5:7$  になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0088] このスラリーを、純度が  $99.85\%$  のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって  $10.5\text{ mg}/\text{cm}^2$  の塗布量 (乾燥後の質量で換算) で塗布した後、乾燥オーブンにて  $80^\circ\text{C}$  の温度で 3 分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面 (片面) 上に正極活物質層を形成した。

[0089] 正極活物質層の密度 (塗布量と厚みからの算出値) が  $1.94\text{ g}/\text{cm}^3$  になるようにプレス加工した。

[0090] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

[0091] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中にて  $630^\circ\text{C}$  の温度で 20 時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が  $15.5\text{ mm}$  の円板状に打ち抜いた。

[0092] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0093] なお、実施例 2 で得られた本発明の二次電池用正極において、実施例 1 と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは

54  $\mu\text{m}$ であった。

[0094] (実施例3)

<正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) 粒子 (空気中における熱分解温度400℃以上)、バインダーとしてエチルセルロース系樹脂およびフェノール系樹脂の1:2の重量比で混合した混合バインダー、および、溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとを1:1の体積比率で混合した混合溶媒を、リン酸鉄リチウム粒子とバインダーの質量比率が85:15になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0095] このスラリーを、純度が99.85%のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって5.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量 (乾燥後の質量で換算) で塗布した後、乾燥オーブンにて70℃の温度で5分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面 (片面) 上に正極活物質層を形成した。塗工後の正極活物質層の密度 (塗布量と厚みからの算出値) は1.54  $\text{mg}/\text{cm}^3$ であった。

[0096] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

[0097] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中にて615℃の温度で12時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が15.5  $\text{mm}$ の円板状に打ち抜いた。

[0098] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0099] なお、実施例3で得られた本発明の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは $35\mu\text{m}$ であった。

[0100] (実施例4)

<正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) 粒子 (空気中における熱分解温度 $400^\circ\text{C}$ 以上)、バインダーとしてポリビニルアルコール系樹脂、および、溶媒として水とイソプロピルアルコールを1:1の体積比率で混合した混合溶媒を、リン酸鉄リチウム粒子とバインダーの質量比率が80:20になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0101] このスラリーを、純度が99.85%のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって $5.1\text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量 (乾燥後の質量で換算) で塗布した後、乾燥オーブンにて $120^\circ\text{C}$ の温度で5分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面 (片面) 上に正極活物質層を形成した。

[0102] 正極活物質層の密度 (塗布量と厚みからの算出値) が $1.83\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにプレス加工した。

[0103] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

[0104] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中に

て630℃の温度で20時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が15.5mmの円板状に打ち抜いた。

[0105] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0106] なお、実施例4で得られた本発明の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは28μmであった。

[0107] (実施例5)

<正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)粒子(空気中における熱分解温度400℃以上)、バインダーとしてポリビニルブチラル系樹脂、アルミニウム粉末、および、溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを7:1:1:1の体積比率で混合した混合溶媒を、リン酸鉄リチウム粒子とバインダーとアルミニウム粉末の質量比率が88:5:7になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0108] このスラリーを、純度が99.85%のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって14.0mg/cm<sup>2</sup>の塗布量(乾燥後の質量で換算)で塗布した後、乾燥オーブンにて80℃の温度で3分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面(片面)上に正極活物質層を形成した。

[0109] 正極活物質層の密度(塗布量と厚みからの算出値)が2.03g/cm<sup>3</sup>になるようにプレス加工した。

[0110] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加

熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

[0111] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中に於て630℃の温度で20時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が15.5mmの円板状に打ち抜いた。

[0112] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0113] なお、実施例5で得られた本発明の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは69μmであった。

[0114] (実施例6)

<正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてスピネル型マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )粒子(空気中における熱分解温度350℃以上)、バインダーとしてポリビニルブチラル系樹脂、および、溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを7:1:1:1の体積比率で混合した混合溶媒を、マンガン酸リチウム粒子とバインダーの質量比率が80:20になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0115] このスラリーを、純度が99.85%のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって7.0mg/cm<sup>2</sup>の塗布量(乾燥後の質量で換算)で塗布した後、乾燥オーブンにて80℃の温度で3分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面(片面)上に正極活物質層を形成した。

[0116] 正極活物質層の密度(塗布量と厚みからの算出値)が2.12g/cm<sup>3</sup>になるようにプレス加工した。

[0117] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気

中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

[0118] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中にて615℃の温度で15時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が15.5mmの円板状に打ち抜いた。

[0119] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0120] なお、実施例6で得られた本発明の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは33μmであった。

[0121] (実施例7)

<正極活物質層形成工程>

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) 粒子 (空気中における熱分解温度300℃以上)、バインダーとしてポリビニルブチラール系樹脂、および、溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールを7:1:1:1の体積比率で混合した混合溶媒を、ニッケルマンガンコバルト酸リチウム粒子とバインダーの質量比率が80:20になるように配合し、上記の混合溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0122] このスラリーを、純度が99.85%のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって6.8mg/cm<sup>2</sup>の塗布量 (乾燥後の質量で換算) で塗布した後、乾燥オーブンにて50℃の温度で3分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面 (片面) 上に正極活物質層を形成した

。

[0123] 正極活物質層の密度（塗布量と厚みからの算出値）が  $2.20 \text{ g/cm}^3$  になるようにプレス加工した。

[0124] さらに、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、空気雰囲気中にて加熱乾燥させた。この乾燥により、一定量のバインダーの分解を促し、正極活物質層に含まれるバインダー量を調整することができる。その結果、後工程である加熱工程においてアルミニウム箔と正極活物質層の間に隙間が生じて、メタンガスが浸透しやすくなり、介在層が生成しやすくなり、加熱工程後においてアルミニウム箔と正極活物質層との間の密着性が向上する。

。

[0125] <加熱工程>

正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔をメタンガス雰囲気中にて  $615^\circ\text{C}$  の温度で 15 時間保持することにより、アルミニウム箔と正極活物質層との間に介在層を形成した。その後、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が  $15.5 \text{ mm}$  の円板状に打ち抜いた。

[0126] このようにして、本発明の二次電池用正極を作製した。

[0127] なお、実施例 7 で得られた本発明の二次電池用正極において、実施例 1 と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは  $31 \mu\text{m}$  であった。

[0128] （比較例 2～5）

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) 粒子（空気中における熱分解温度  $400^\circ\text{C}$  以上）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF)、アセチレンブラック (AB) 粒子、および、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を混合し、上記の溶媒を適宜加え、スラリーを調整した。リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) 粒子とポリフッ化ビニリデン (PVDF) とアセチレンブラック (AB) 粒子との配合比率を以下の表 5 に示すスラリー配合比とした。

[0129]

[表5]

|       | スラリー配合比                                      | 塗布量 [mg/cm <sup>2</sup> ] | 密度 [g/cm <sup>3</sup> ] | 厚み [μm] |
|-------|----------------------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------|
| 比較例 2 | LiFePO <sub>4</sub> : PVDF : AB = 90 : 5 : 5 | 6.84                      | 2.07                    | 33      |
| 比較例 3 | LiFePO <sub>4</sub> : PVDF : AB = 86 : 7 : 7 | 5.48                      | 1.77                    | 31      |
| 比較例 4 |                                              | 4.45                      | 1.78                    | 25      |
| 比較例 5 | LiFePO <sub>4</sub> : PVDF : AB = 90 : 5 : 5 | 11.2                      | 2.07                    | 54      |

[0130] このスラリーを、実施例 1 で用いたものと同じ組成のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって表 5 に示した塗布量（乾燥後の質量で換算）で塗布した後、乾燥オーブンにて 120℃の温度で 10 分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面（片面）上に正極活物質層を形成した。

[0131] その後、正極活物質層の密度（塗布量と厚みからの算出値）が 1.77 g/cm<sup>3</sup>～2.07 g/cm<sup>3</sup>になるようにプレス加工し、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が 15.5 mm の円板状に打ち抜いた。具体的な正極活物質の密度は表 5 に示す通りである。

[0132] このようにして、結着剤として PVDF を用いて正極活物質がアルミニウム箔の表面上に固着された比較例 2～5 の二次電池用正極を作製した。

[0133] なお、比較例 2～5 の二次電池用正極において、実施例 1 と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは表 5 に示す通り、25 μm～54 μm であった。

[0134] （比較例 6）

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてスピネル型マンガン酸リチウム (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 粒子（空気中における熱分解温度 350℃以上）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF)、アセチレンブラック粒子、および、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を、マンガン酸リチウム粒子とバインダーとアセチレンブラック粒子の質量比率が 90 : 5 : 5 になるように配合し、上記の溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0135] このスラリーを、実施例 1 で用いたものと同じ組成のアルミニウム箔の表

面上に、ドクターブレード法によって $6.2 \text{ mg/cm}^2$ の塗布量（乾燥後の質量で換算）で塗布した後、乾燥オーブンにて $80^\circ\text{C}$ の温度で20分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面（片面）上に正極活物質層を形成した。

[0136] その後、正極活物質層の密度（塗布量と厚みからの算出値）が $2.14 \text{ g/cm}^3$ になるようにプレス加工し、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が $15.5 \text{ mm}$ の円板状に打ち抜いた。

[0137] このようにして、結着剤としてP V D Fを用いて正極活物質がアルミニウム箔の表面上に固着された比較例6の二次電池用正極を作製した。

[0138] なお、比較例6の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは $29 \mu\text{m}$ であった。

[0139] （比較例7）

正極活物質であるリチウム含有金属酸化物としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）粒子（空気中における熱分解温度 $300^\circ\text{C}$ 以上）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（P V D F）、アセチレンブラック粒子、および、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を、ニッケルマンガンコバルト酸リチウム粒子とバインダーとアセチレンブラック粒子の質量比率が $90:5:5$ になるように配合し、上記の溶媒を適宜加え、スラリーを調製した。

[0140] このスラリーを、実施例1で用いたものと同じ組成のアルミニウム箔の表面上に、ドクターブレード法によって $5.5 \text{ mg/cm}^2$ の塗布量（乾燥後の質量で換算）で塗布した後、乾燥オーブンにて $80^\circ\text{C}$ の温度で20分間保持して乾燥させることによって、アルミニウム箔の表面（片面）上に正極活物質層を形成した。

[0141] その後、正極活物質層の密度（塗布量と厚みからの算出値）が $2.20 \text{ g/cm}^3$ になるようにプレス加工し、正極活物質層が表面に形成されたアルミニウム箔を、直径が $15.5 \text{ mm}$ の円板状に打ち抜いた。

[0142] このようにして、結着剤としてP V D Fを用いて正極活物質がアルミニウム箔の表面上に固着された比較例の二次電池用正極を作製した。

[0143] なお、比較例の二次電池用正極において、実施例1と同様の方法で正極活物質層の厚みを算出したところ、正極活物質層の厚みは25  $\mu\text{m}$ であった。

[0144] (二次電池の作製)

実施例2～5と比較例2～5の二次電池用正極を用いて次のようにして二次電池を作製した。

[0145] 得られた正極材は、真空乾燥炉で加熱乾燥させ、水分を完全に蒸発させた。

[0146] 負極としてリチウム箔（本城金属株式会社製）、電解液としてエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを体積比率で1：1になるように調製した溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル／リットルの割合で溶解させることにより得られた非水系電解液（キシダ化学株式会社製）、セパレータとしてガラスフィルターGA-100（東洋濾紙株式会社製）を用いて、二次電池用正極とともにHSフラットセル（株式会社京浜理化工業）内に収容して、実施例2～5と比較例2～5の二次電池を構成した。

[0147] (二次電池の評価)

#### <充放電試験>

実施例2と比較例2、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4のそれぞれの二次電池を用いて、低速（低レート）から急速（高レート）の条件で、具体的には、実施例2と比較例2では0.5Cから20C、実施例3と比較例3では0.5Cから2C、実施例4と比較例4では0.5Cから5Cの放電レート条件で充放電試験を行った。充放電時の上限電圧を4.2V、下限電圧を2.0Vとした。

[0148] 得られた実施例2と比較例2の20Cにおける放電曲線を図6、実施例3と比較例3の2Cにおける放電曲線を図7に示す。

[0149] また、得られた充放電試験結果のうち、平均放電電圧を、それぞれの放電

レートに対しプロットした。実施例 2 と比較例 2 で得られた二次電池の放電レートと平均放電電圧との関係の結果を図 8、実施例 3 と比較例 3 で得られた二次電池の放電レートと平均放電電圧との関係の結果を図 9、実施例 4 と比較例 4 で得られた二次電池の放電レートと平均放電電圧との関係の結果を図 10 に示す。

[0150] なお、平均放電電圧は次式で算出される。

放電モードの各測定データ 1、2、・・・n における放電開始からの経過時間：T（1，2・・・n）、各経過時間 T に対する放電電圧：V（1，2、・・・n）に対し、電圧変化幅の中間点を  $v(n) = \{V(n-1) + V(n)\} / 2$ 、時間変化幅を  $t(n) = T(n) - T(n-1)$  とすると、平均放電電圧は以下の式で表される。

[0151] [数1]

$$\text{平均放電電圧} = [\sum_{k=1}^n \{v(k) \times t(k)\}] / T(n)$$

[0152] 実施例 2 ～ 4 と比較例 2 ～ 4 の各二次電池について算出された平均放電電圧 [V] を以下の表 6、表 8、表 10 に示す。

[0153] また、二次電池の放電曲線における平均放電電圧理論値が 3.43 V であることから、実施例 2 ～ 4 と比較例 2 ～ 4 の各二次電池について、分極 B [V]（＝（平均放電電圧理論値（3.43 V））－（平均放電電圧値））の値を算出した。

[0154] 実施例 2 ～ 4 と比較例 2 ～ 4 の各二次電池について算出された分極 B [V] を以下の表 7、表 9、表 11 に示す。

[0155] [表6]

| 平均放電電圧[V] |       |       |
|-----------|-------|-------|
| レート[C]    | 実施例 2 | 比較例 2 |
| 0.5       | 3.35  | 3.30  |
| 20        | 2.78  | 2.33  |

[0156]

[表7]

| 分極B[V] |       |       |
|--------|-------|-------|
|        | 実施例 2 | 比較例 2 |
| 0.5 C  | 0.08  | 0.13  |
| 20C    | 0.65  | 1.10  |
| 差      | -0.57 | -0.97 |

[0157] [表8]

| 平均放電電圧[V] |       |       |
|-----------|-------|-------|
| レート[C]    | 実施例 3 | 比較例 3 |
| 0.5       | 3.28  | 3.22  |
| 2         | 3.21  | 3.01  |

[0158] [表9]

| 分極B[V] |       |       |
|--------|-------|-------|
|        | 実施例 3 | 比較例 3 |
| 0.5C   | 0.15  | 0.21  |
| 2C     | 0.22  | 0.42  |
| 差      | -0.07 | -0.21 |

[0159] [表10]

| 平均放電電圧[V] |       |       |
|-----------|-------|-------|
| レート[C]    | 実施例 4 | 比較例 4 |
| 0.5       | 3.30  | 3.26  |
| 5         | 3.06  | 2.81  |

[0160] [表11]

| 分極B[V] |       |       |
|--------|-------|-------|
|        | 実施例 4 | 比較例 4 |
| 0.5C   | 0.13  | 0.17  |
| 5C     | 0.37  | 0.62  |
| 差      | -0.24 | -0.45 |

[0161] 図6と図7の結果からわかるように、炭素含有粒子としてアセチレンブラック粒子を含まない正極を用いた実施例2、3の二次電池では、炭素含有粒子としてアセチレンブラック粒子を含む正極を用いた比較例2、3の二次電池に比べて、より良好な電気特性が得られることがわかる。この理由としては、加熱工程において炭化されたバインダーが正極活物質粒子の表面を均一に被覆しているためであると考えられる。

[0162] レート条件 20℃における平均放電電圧の値について、実施例 2 と比較例 2 を比較すると、図 8 と表 6 によれば実施例 2 における平均放電電圧の値が比較例 2 よりも高く、表 7 によれば実施例 2 における分極は比較例 2 よりも小さいので、実施例 2 の二次電池は比較例 2 の二次電池よりも低抵抗であることがわかる。

[0163] レート条件 2℃における平均放電電圧の値について、実施例 3 と比較例 3 を比較すると、図 9 と表 8 によれば実施例 3 における平均放電電圧の値が比較例 3 よりも高く、表 9 によれば実施例 3 における分極は比較例 3 よりも小さいので、実施例 3 の二次電池は比較例 3 の二次電池よりも低抵抗であることがわかる。

[0164] レート条件 5℃における平均放電電圧の値について、実施例 4 と比較例 4 を比較すると、図 10 と表 10 によれば実施例 4 における平均放電電圧の値が比較例 4 よりも高く、表 11 によれば実施例 4 における分極は比較例 4 よりも小さいので、実施例 4 の二次電池は比較例 4 の二次電池よりも低抵抗であることがわかる。

[0165] 実施例 6 と比較例 6、実施例 7 と比較例 7 についても同様に二次電池を作製して充放電特性を確認したところ、いずれの場合も実施例の方が低抵抗であることが確認された。

[0166] また、実施例 2～4、6、7 は比較例 2～4、6、7 に比べて低抵抗なので、実施例 2～4、6、7 の二次電池を作製して急速充放電を繰り返し行った場合には、急速充放電により生じる発熱（電気抵抗に起因して生じる熱）が抑えられるので、熱による二次電池の劣化を抑えることが可能になると予想される。

[0167] <耐熱性試験 B>

実施例 5 と比較例 5 のそれぞれの二次電池を 60℃の恒温槽に入れ、レート条件 3℃で充放電試験を行った。初回の放電容量を 100%としたときの実施例 5 と比較例 5 のサイクル回数に対する放電容量の変化（容量維持率）を図 11 に示す。

[0168] サイクル回数に対する放電容量の変化について、実施例 5 と比較例 5 を比較すると、図 11 によれば、実施例 5 による放電容量の低下が比較例 5 よりも小さいので、実施例 5 の二次電池は比較例 5 の二次電池よりも耐熱性に優れていることがわかる。

[0169] この理由として以下のことが考えられる。比較例 5 の二次電池では、二次電池が加熱されることによってバインダーである P V D F が電解液を吸収して膨潤し、充放電を繰り返すことによって P V D F が劣化し、正極活物質層の剥離が起こり、特性が低下したものと考えられる。一方、実施例 5 の二次電池では、耐熱性が低いバインダーを用いず、かつ介在層が耐熱性を有するため、高温で充放電を行っても放電容量の低下が抑えられたものと考えられる。

[0170] なお、実施例 6 と比較例 6、実施例 7 と比較例 7 についても同様に二次電池を作製して耐熱性試験 B を行い、二次電池の耐熱性を確認したところ、いずれの場合も実施例 6、7 の方が耐熱性に優れていることが確認された。

[0171] 以上に開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものと意図される。

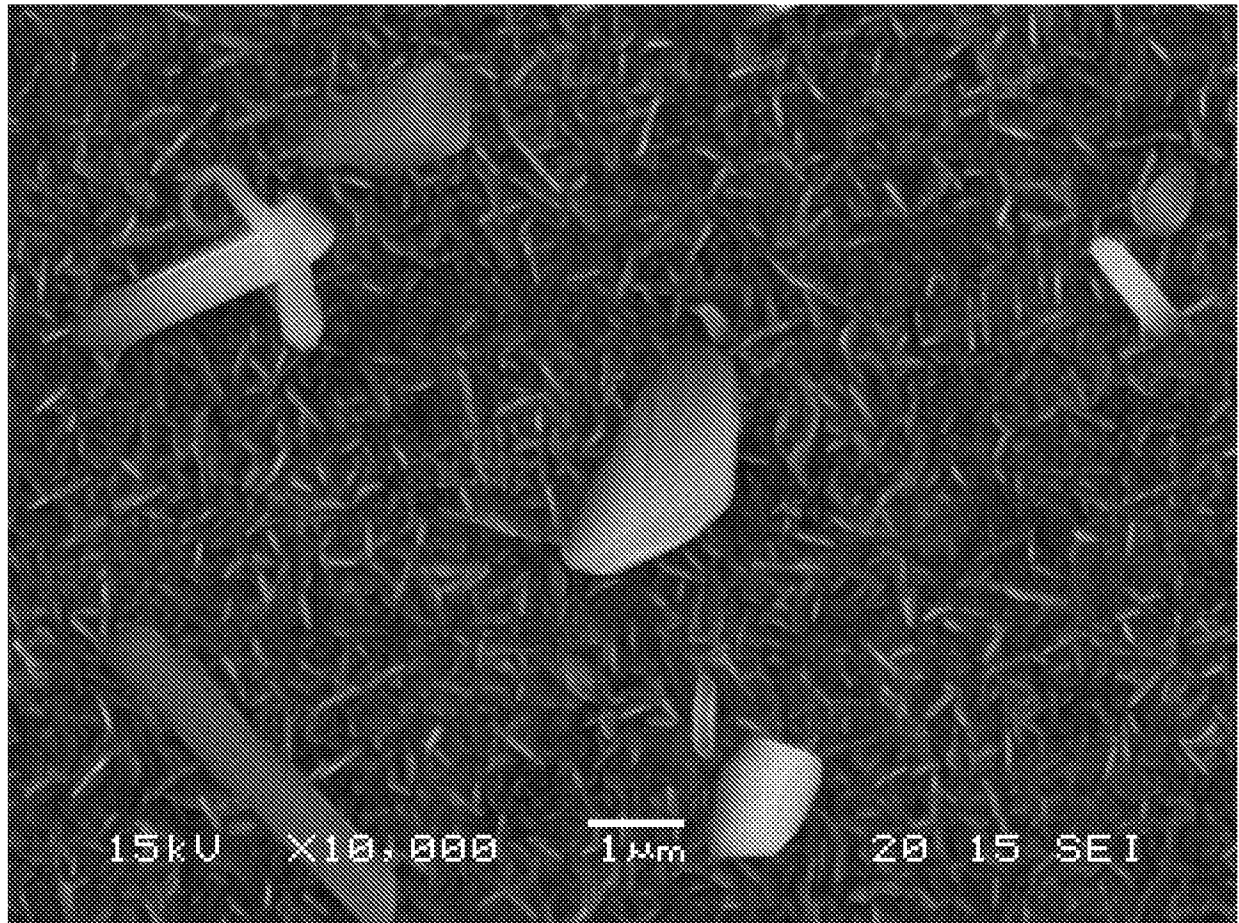
### 産業上の利用可能性

[0172] 本発明の二次電池用正極を用いて、特にリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池等の二次電池を構成することにより、二次電池の急速充放電特性を向上させることができ、かつ、二次電池の耐熱性を高めることが可能になる。

## 請求の範囲

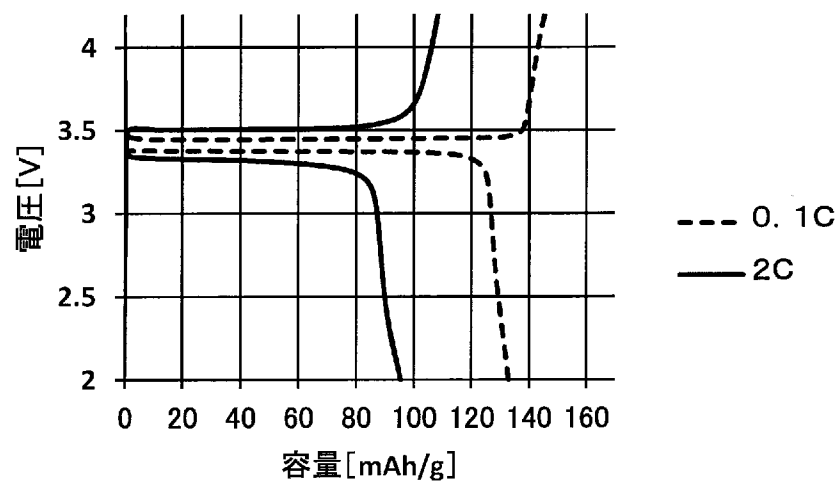
- [請求項1]           アルミニウム材と、  
                  前記アルミニウム材の表面上に形成された、正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層と、  
                  前記アルミニウム材と前記正極活物質層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層と、  
                  を備えた、二次電池用正極。
- [請求項2]           前記リチウム含有金属酸化物は、 $\text{LiFePO}_4$ である、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項3]           前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成された、アルミニウムの炭化物を含む表面部分を含む、請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項4]           請求項1に記載の二次電池用正極を備えた、二次電池。
- [請求項5]           当該二次電池が、リチウムイオン電池およびリチウムイオンポリマー電池のいずれかである、請求項4に記載の二次電池。
- [請求項6]           正極活物質としてリチウム含有金属酸化物を含む正極活物質層をアルミニウム材の表面上に形成する正極活物質層形成工程と、  
                  炭化水素含有物質を含む空間に前記正極活物質層が形成された前記アルミニウム材を配置した状態で加熱する加熱工程と、  
                  を備えた、二次電池用正極の製造方法。
- [請求項7]           前記加熱工程は、 $450^{\circ}\text{C}$ 以上 $660^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で行われる、請求項6に記載の二次電池用正極の製造方法。

[図1]



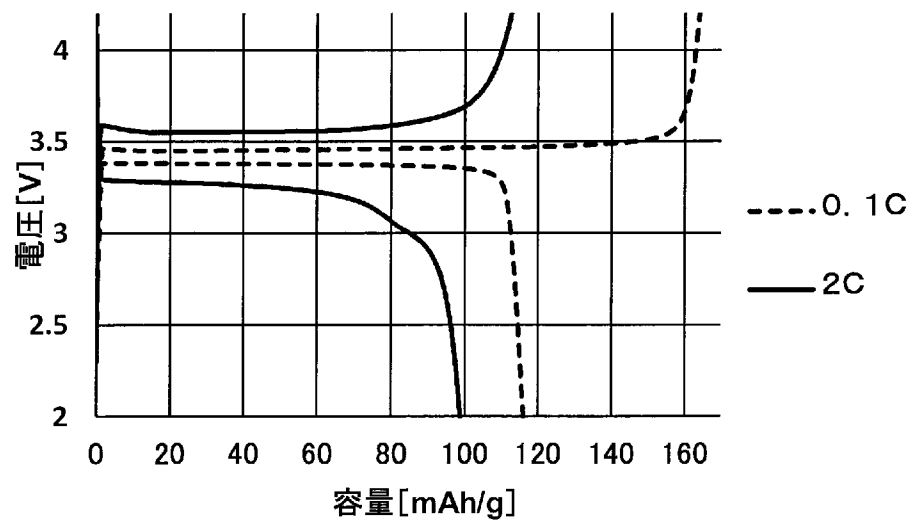
[図2]

## 実施例1



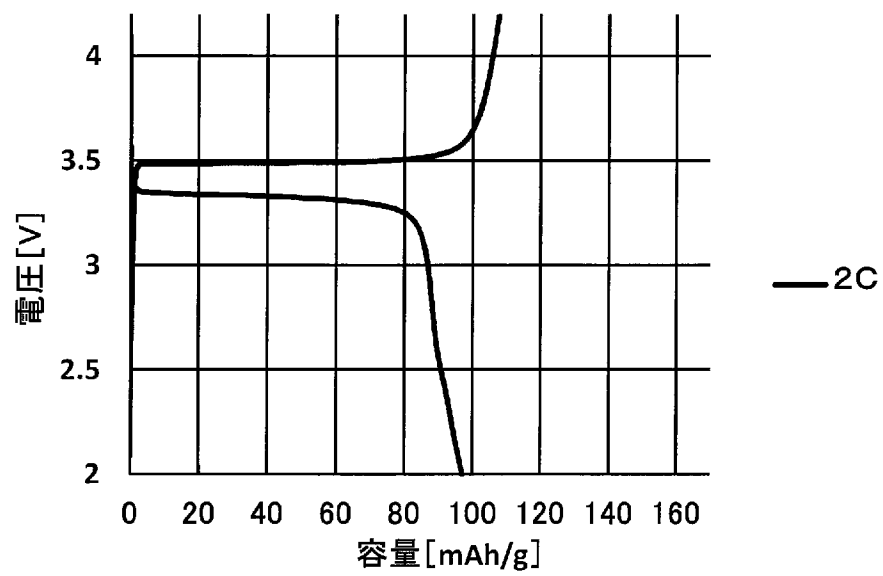
[図3]

比較例1

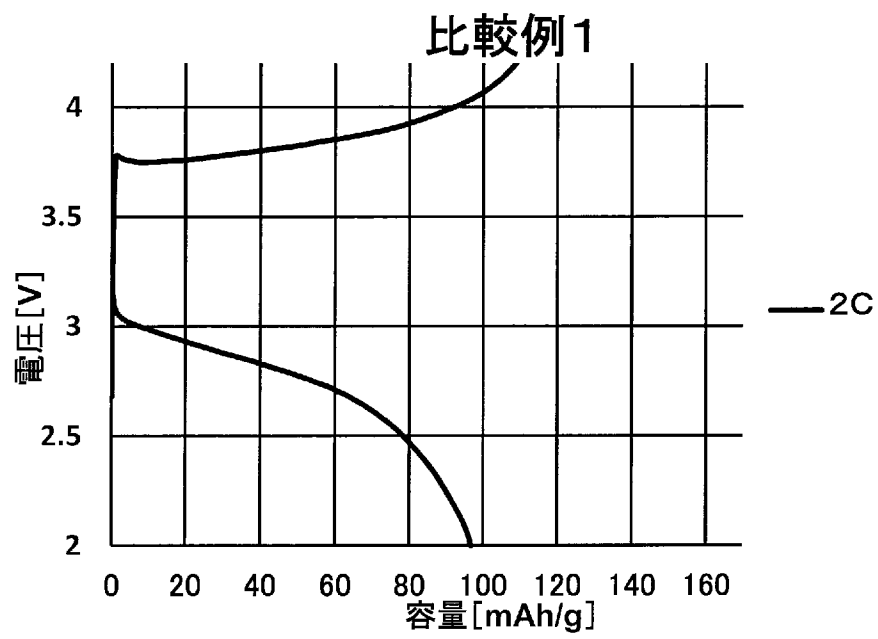


[図4]

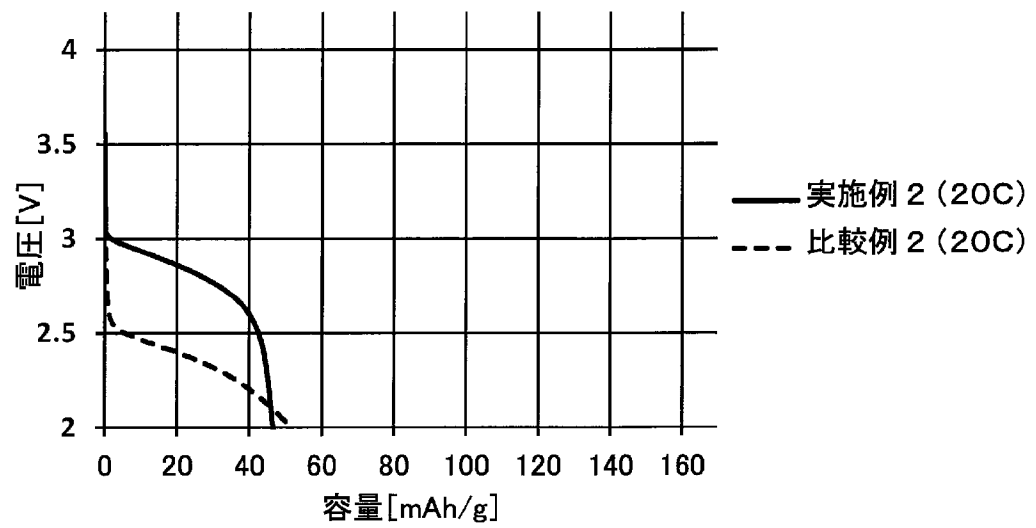
実施例1



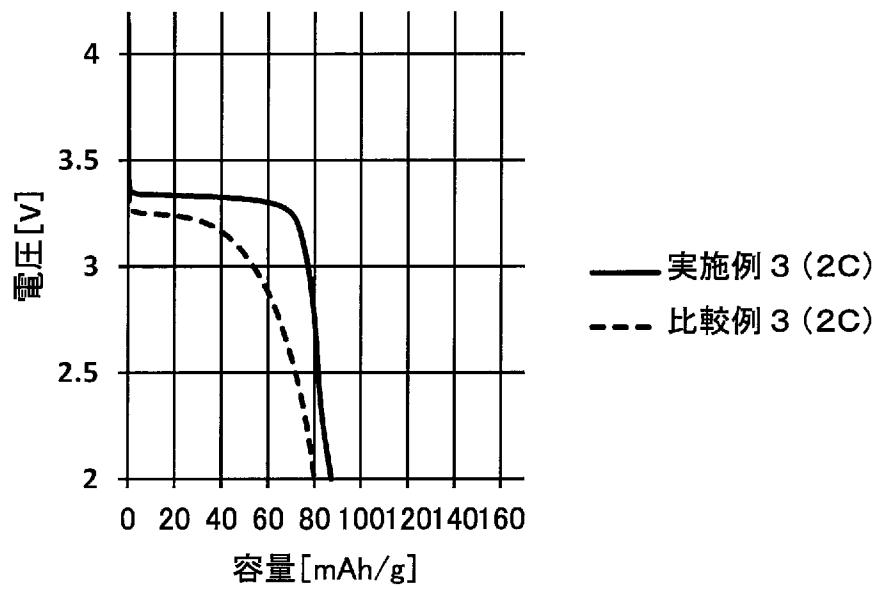
[図5]



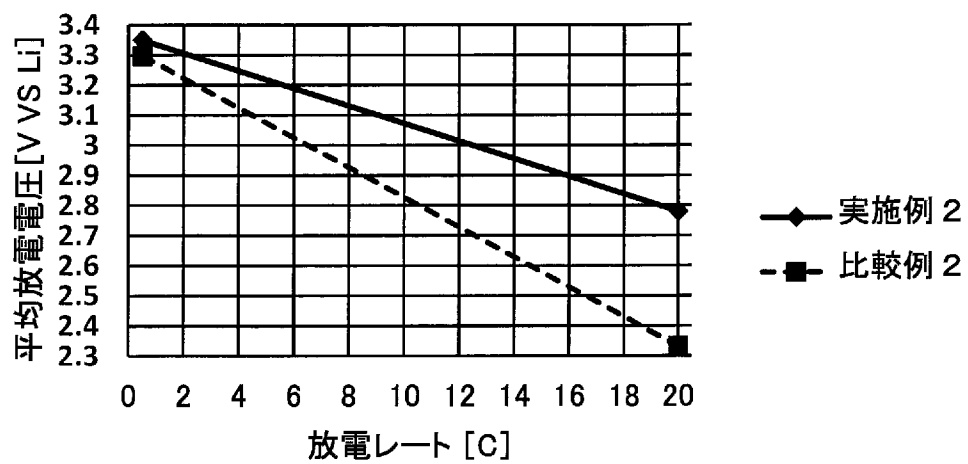
[図6]



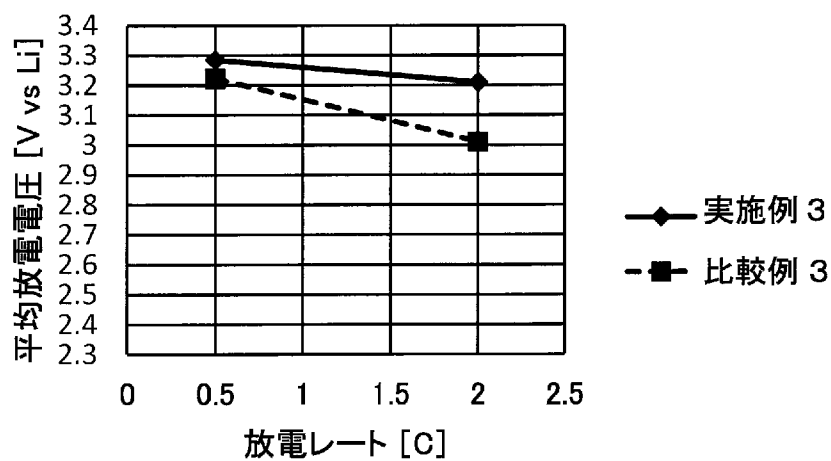
[図7]



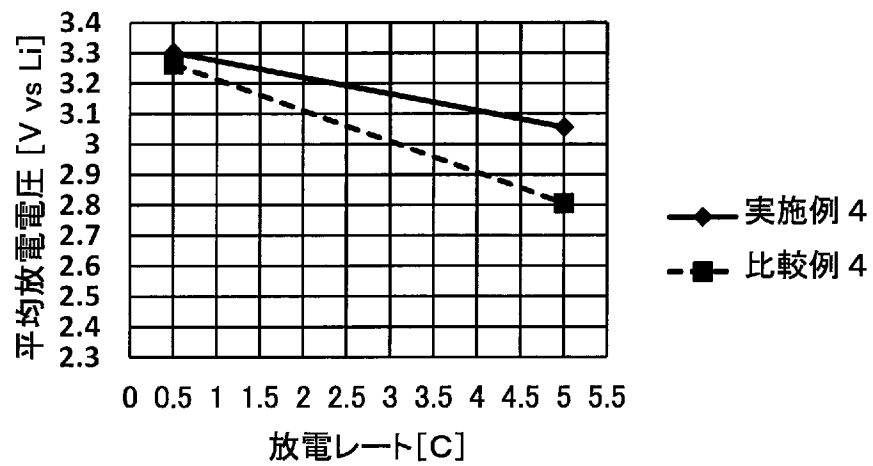
[図8]



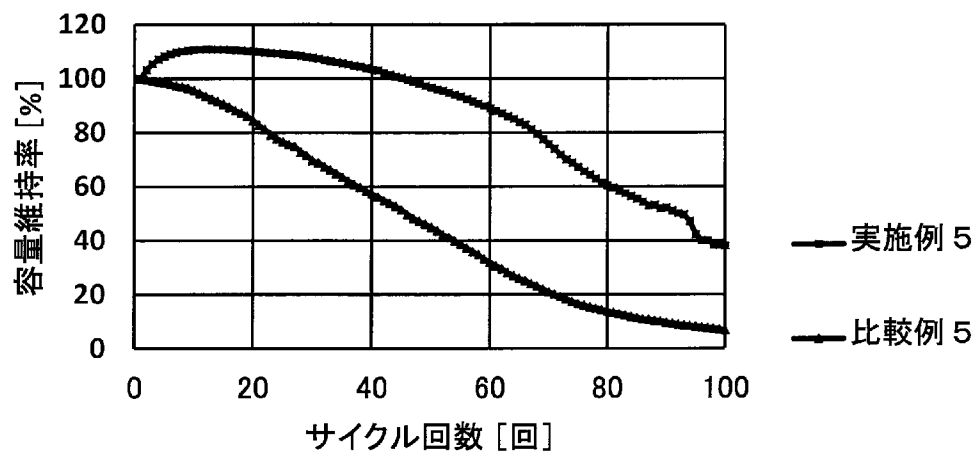
[図9]



[図10]



[図11]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067443

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/131(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)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)

H01M4/131, H01M4/136, H01M4/139, H01M4/1397, H01M4/58, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0565

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*    | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X<br>P, A | WO 2012/115050 A1 (Japan Capacitor Industrial Co., Ltd.),<br>30 August 2012 (30.08.2012),<br>paragraphs [0001], [0035], [0038], [0040],<br>[0043], [0092], [0093]; claims 7 to 14<br>& JP 2012-174865 A & TW 201248664 A | 1-5<br>6, 7           |
| X            | JP 2008-98590 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>24 April 2008 (24.04.2008),<br>claims 1, 2; paragraphs [0001], [0015], [0022],<br>[0023]<br>(Family: none)                                                                   | 1-5                   |

☒ 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  
20 September, 2013 (20.09.13)

Date of mailing of the international search report  
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067443

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 2004-335344 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>25 November 2004 (25.11.2004),<br>claims 1 to 3, 7; paragraphs [0001], [0025],<br>[0027] to [0041]<br>& US 2004/0234858 A1 & KR 10-2004-0096773 A<br>& CN 1551385 A                                  | 1-7                   |
| Y         | WO 2010/109783 A1 (Toyo Aluminium Kabushiki<br>Kaisha),<br>30 September 2010 (30.09.2010),<br>paragraphs [0023], [0028], [0046], [0051];<br>table 1; claims 1, 8<br>& US 2012/0003544 A1 & CN 102362324 A<br>& TW 201044425 A & KR 10-2012-0002997 A | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i,  
H01M4/58(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)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. H01M4/131, H01M4/136, H01M4/139, H01M4/1397, H01M4/58, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0565

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 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| P, X<br>P, A    | W0 2012/115050 A1（日本蓄電器工業株式会社）2012.08.30,<br>[0001][0035][0038][0040][0043][0092][0093]<br>[請求項7]-[請求項14]<br>& JP 2012-174865 A & TW 201248664 A | 1 - 5<br>6, 7  |
| X               | JP 2008-98590 A（日本ゼオン株式会社）2008.04.24,<br>【請求項1】【請求項2】【0001】【0015】【0022】【0023】<br>（ファミリーなし）                                                       | 1 - 5          |

☒ 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

2 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9 3 5 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2004-335344 A (三洋電機株式会社) 2004. 11. 25,<br>【請求項 1】-【請求項 3】【請求項 7】【0001】【0025】【0027】-【0041】<br>& US 2004/0234858 A1 & KR 10-2004-0096773 A & CN 1551385 A                        | 1 - 7          |
| Y                     | WO 2010/109783 A1 (東洋アルミニウム株式会社) 2010. 09. 30,<br>[0023][0028][0046][0051][表 1][請求項 1][請求項 8]<br>& US 2012/0003544 A1 & CN 102362324 A & TW 201044425 A<br>& KR 10-2012-0002997 A | 1 - 7          |