(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
2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/037124 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066370

(22) 国際出願日: 2010 年 9 月 22 日(22.09.2010)

(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 2009-221336 2009 年 9 月 25 日(25.09.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高 明天 (KOH, Meiten) [KR/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 坂田 英郎 (SAKATA, Hideo) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 有馬 博之 (ARIMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 佐薙 知世 (SANAGI, Tomoyo) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河村 洌, 外 (KAWAMURA, Kiyoshi et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号 ＮＳビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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.

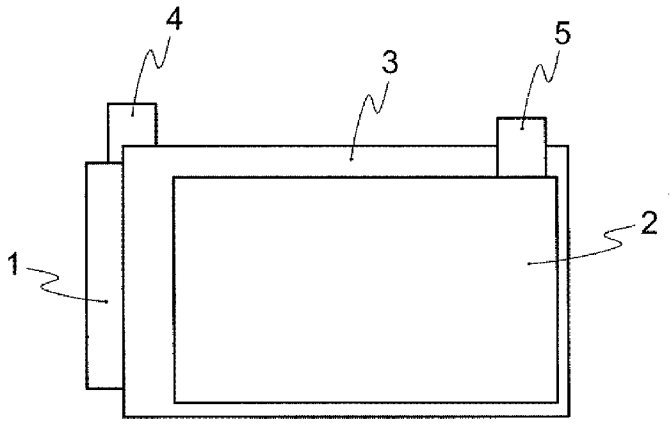
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE CURRENT COLLECTOR LAMINATE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウム二次電池の正極集電積層体

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed are: a positive electrode current collector laminate which can protect a positive electrode current collector from corrosion without deteriorating the battery properties thereof even when used under high-voltages; and a lithium secondary battery. Specifically disclosed are: a positive electrode current collector laminate comprising a positive electrode current collector (A) and an electrically conductive protective layer (B) provided on the positive electrode current collector (A) and comprising a fluororesin (b1) and an electrically conductive filler (b2); and a lithium secondary battery equipped with the positive electrode current collector laminate.

(57) 要約: 高電圧仕様においても電池特性を損なわずに腐食から正極集電体を保護できる正極集電積層体、およびリチウム二次電池であって、正極集電体（Ａ）上に、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）を含む導電性保護層（Ｂ）が設けられてなる正極集電積層体、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供する。

WO 2011/037124 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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)）

明　細　書

発明の名称 ： リチウム二次電池の正極集電積層体

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池の正極集電積層体、および正極積層体、さらにはリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、アルミニウム箔などの正極集電体上にリチウム含有複合酸化物などの正極活物質を含む正極合剤層が設けられている正極と、アルミニウム箔などの負極集電体上に炭素質材料などの負極活物質を含む負極合剤層が設けられている負極と、リチウム塩などの電解質塩と有機溶媒とを含む非水電解液とを備えている。

[0003] このような構成のリチウム二次電池において、電解液中に含まれるリチウム塩などの電解質の作用により、正極集電体が陽極酸化されて腐食し、サイクル特性や電池容量が低下してしまうという問題がある。

[0004] こうした正極集電体の腐食を防止または抑制するために、特許文献１では、トリアゾール類やクマリン類などの複素環式化合物を含む表面保護層を集電体上に形成することが提案されており、また、特許文献２中の記載では結着剤としてエポキシ樹脂を使用することが記載されている。また、特許文献２では、集電体上に、貴金属、合金、導電性セラミックス、半導体、有機半導体および導電性ポリマーから選ばれる少なくとも１種の材料を含む保護層を形成することが提案されており、導電性ポリマーとしてはポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリジスルフィド、ポリパラフェニレンが例示されている。導電性ポリマーを用いた保護層の形成法の１つとして、溶媒に導電性ポリマーと結合剤とドーパン（芳香性スルホン酸エステル）とを溶解した混合溶液をキャスティングまたは塗布し、加熱乾燥する方法が例示されている。

[0005] また、特許文献３には、負極集電体に関する発明ではあるが、負極集電体

上に形成される導電性保護膜の結着剤としてポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリプロピレンなどが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１０－１６２８３３号公報

特許文献2：特開２００２－２０３５６２号公報

特許文献3：特開２００８－１１７５７４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、近年、電池に対する要求特性が厳しくなり、さらなる高電圧化（たとえば４．３５Ｖ以上）が求められている。高電圧仕様になると、正極集電体の腐食はさらに進み、その保護が重要な課題となる。

[0008] また、小型で高電気容量のリチウム二次電池としては、電極を巻いた方式（巻回型またはスパイラル型）が主流であり、したがって、電極に高い柔軟性が求められている。

[0009] この観点から、特許文献１に記載されている複素環式化合物の表面保護層では酸化電位の点で不充分であり、また、特許文献２および特許文献３に記載の材料では、電極が硬くなり柔軟性に欠けるほか、特許文献３に記載の材料はアルミニウム箔の腐食防止の点では有効であるが高電圧で使う場合、不充分である。

[0010] 本発明は、高電圧仕様においても電池特性を損なわずに腐食から正極集電体を保護できる正極集電積層体、およびリチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、正極集電体（Ａ）上に、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）を含む導電性保護層（Ｂ）が設けられてなる正極集電積層体に関する。

[0012] また、本発明の正極集電積層体の導電性保護層（Ｂ）上に、正極合剤層（Ｃ）が設けられてなる正極積層体、さらには正極、負極および非水電解液を備え、正極が本発明の正極集電積層体であるリチウム二次電池にも関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高電圧仕様においても電池特性を損なわずに腐食から正極集電体を保護できる正極集電積層体、およびリチウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例２５～２７で作製するラミネートセルの概略組立て斜視図である。

[図2]実施例２５～２７で作製するラミネートセルの概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の正極集電積層体は、正極集電体（Ａ）上に、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）を含む導電性保護層（Ｂ）が設けられてなる。

[0016] 以下、各構成について説明する。

[0017] （Ａ）正極集電体

正極集電体を構成する材料としては、たとえばアルミニウムやその合金、ステンレス鋼、ニッケルやその合金、チタンやその合金、アルミニウムまたはステンレス鋼の表面にカーボンまたはチタンを処理させたものなどが用いられる。これらの中でも、アルミニウムおよびアルミニウム合金が特に保護される正極集電体としてあげられる。これらの材料は表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることにより接着性が上がるため好ましい。正極集電体の厚さは、通常５～３０μｍの範囲である。

[0018] （Ｂ）導電性保護層

本発明の正極集電積層体には、集電体（Ａ）上にフッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）を含む導電性保護層（Ｂ）が設けられている。

[0019] 以下、各成分について説明する。

[0020] （ｂ１）フッ素樹脂

フッ素樹脂（ｂ１）としては、酸化に弱くなければ特に制限なく使用でき、たとえばフッ化ビニリデン（ＶｄＦ）由来の構造単位を含むフッ素樹脂（ＶｄＦ系樹脂）、側鎖にフッ素原子を含むアクリレート／メタクリレート、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）と炭化水素系ビニルエーテル／ビニルエステルとの共重合体などがあげられる。なかでも、導電性フィラーを含有させることが容易であること、また、耐酸化性に優れ、柔軟性も保持しやすいことから、ＶｄＦ系樹脂が好ましい。

[0021] ＶｄＦ系樹脂としては、ＶｄＦの単独重合体であるポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）のほか、ＶｄＦと他のフッ素系モノマーおよび／または非フッ素系モノマーとの共重合体があげられる。

[0022] 他のフッ素系モノマーとしては、たとえばＴＦＥ、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、フルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル等のフッ素含有単量体があげられる。非フッ素系モノマーとしては、たとえばエチレン（Ｅｔ）、プロピレン（Ｐｒ）、アルキルビニルエーテルなどがあげられる。これらのフッ素含有単量体およびフッ素非含有単量体のなかから１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0023] なかでも、柔軟性、および耐酸化性が良好な点からＰＶｄＦ、ＴＦＥ／ＶｄＦ共重合体、ＴＦＥ／ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ共重合体の少なくとも１種が好ましい。中でも、ＴＦＥとＶｄＦを含む共重合体が電解液との膨潤性が低いために好ましい。

[0024] （ｂ２）導電性フィラー

本発明に用いる導電性フィラー（ｂ２）とは、体積抵抗率が１×１０$^{-9}$～１Ω・ｃｍのフィラーをいう。好ましい体積抵抗率は１×１０$^{-8}$～１×１０$^{-1}$Ω

・ｃｍである。

[0025] 導電性フィラー（ｂ２）としては、導電性カーボンフィラーがあげられる。

[0026] これらの導電性フィラーは、粒子状フィラー、繊維状フィラー、またはこれらの組合せであってもよい。

[0027] 粒子状のカーボンフィラーとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ナノポーラスカーボン、グラファイト（天然黒鉛、人造黒鉛）、ファーネスブラック、チャネルブラックなどが例示でき、なかでも耐薬品性、導電性がよく、組成物の流動性も良好な点からはナノポーラスカーボン、グラファイト、また耐薬品性、導電性が良好な点からはケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。平均一次粒子径としては０．００２～２０μｍ、さらには０．０２５～１０μｍであることが、導電性が良好な点から望ましい。

[0028] 繊維状のカーボンフィラーとしては、カーボン繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどが例示でき、なかでもカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーは導電性が良好な点から好ましく、カーボン繊維はコストパフォーマンスが良好な点から好ましい。繊維状カーボンの直径が２０μｍ以下、さらには０．１～１６μｍ、特に１～１５μｍであることが、導電性が良好な点から好ましい。さらに、平均繊維長／平均繊維径の比率は、５以上、さらには１０以上であることが、導電性が良好な点から好ましい。また、１０００以下、さらには５００以下であることが、組成物の調製が容易である点から好ましい。

[0029] また、なかでも配合するフィラーとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ナノポーラスカーボン、グラファイト、カーボン繊維、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーからなる群から選ばれる少なくとも１種であるフィラーが好ましい。

[0030] 粒子状カーボンフィラーと繊維状カーボンフィラーは併用してもよい。併用するときには、たとえば後述する保護層の導電性の縦横比がさらに制御し

やすくなるほか、保護層の導電性が単独使用よりも、より一層向上するという効果が奏される。粒子状カーボンフィラー／繊維状カーボンフィラーの混合割合としては、粒状カーボンフィラーが１０質量%以上、さらには２０質量%以上であることが、組成物に良好な流動性を与える点から好ましく、また、９０質量%以下、さらには８０質量%以下であることが保護層における導電性の縦横比の制御が容易な点から好ましい。

[0031] 導電性フィラー（ｂ２）の配合量は、フッ素樹脂（ｂ１）１００質量部に対して５～３００質量部である。５質量部を下回るときは保護層の導電性が不十分となり好ましくない。一方、３００質量部を超えると、組成物の調製が難しくなることとなり好ましくない。好ましい下限は、保護層の導電性が良好な点から５質量部である。好ましい上限は成形時の安定性が良好な点から２００質量部、さらに組成物の調製が容易である点から１００質量部である。この範囲の中で、導電性カーボンフィラーと金属系フィラーとを併用してもよい。これらの組合せとしては、粒子状カーボンフィラーと粒子状および／または繊維状の金属系フィラー、繊維状カーボンフィラーと粒子状および／または繊維状の金属系フィラーであり、要求性能に応じて適宜選択する。また、混合比も各フィラーの導電性の程度や重量、生成した導電性保護層の弾性、柔軟性などを考慮して適宜選定すればよい。

[0032] 導電性フィラー（ｂ２）に加えて、またはその一部に代えて非導電性（体積抵抗率が１Ω・ｃｍを超える）のフィラーを併用してもよい。非導電性のフィラーとしては、非導電性のカーボンフィラー、非導電性の無機酸化物フィラー、非導電性の樹脂フィラーなどをあげることができる。具体的には非導電性のカーボンブラック、非導電性のオースチンブラック、非導電性のグラファイト（天然黒鉛、人造黒鉛）、非導電性のカーボンナノチューブ、非導電性の黒鉛化カーボンブラックなどの非導電性のカーボンフィラー；シリカ、シリケート、クレー、ケイソウ土、モンモリロナイト、タルク、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、脂肪酸カルシウム、酸化チタン、ベンガラ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミ

ナなどの非導電性の無機酸化物フィラー；ポリエチレン、耐熱エンジニアリングプラスチックス、ＰＴＦＥを基にするテトラフルオロエチレンとエチレンからなるエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）などのフルオロポリマー、ポリイミドなどの非導電性の樹脂フィラーなどをあげることができる。配合量は、配合することによる効果と、導電性フィラー（ｂ２）の導電性の程度や重量、生成した導電性保護層の弾性、柔軟性などを考慮して適宜選定すればよい。

[0033] （ｂ３）他の成分

フッ素樹脂（ｂ１）および導電性フィラー（ｂ２）に加えて、要すれば他の成分を適宜配合してもよい。

[0034] 他の成分としては、（ｂ３－１）柔軟性を付与するためのゴム微粒子、（ｂ３－２）集電体と導電層の密着性を向上させるための接着剤、（ｂ３－３）フッ素樹脂の膨潤性を低減させるためのカップリング剤または架橋剤、（ｂ３－４）導電性フィラーの分散性をよくし、また、塗料のレベリング性をよくする界面活性剤などがあげられる。

[0035] ゴム微粒子（ｂ３－１）としては、フッ素系または非フッ素系のゴム粒子、さらには架橋しているゴム粒子が好ましい。フッ素系ゴムとしては、たとえばＶｄＦ系共重合体エラストマー、ＴＦＥ系共重合体エラストマーなどがあげられる。非フッ素系ゴムとしては、たとえばアクリル系ゴム、ＳＢＲ系ゴム、ＨＮＢＲ系ゴム、ニトリル系ゴムなどがあげられる。

[0036] 接着剤（ｂ３－２）としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シランカップリング剤、ウレタン樹脂などがあげられる。

[0037] カップリング剤または架橋剤（ｂ３－３）としては、シランカップリング剤やウレタン系架橋剤などがあげられる。

[0038] 界面活性剤（ｂ３－４）としては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系などの界面活性剤があげられる。

[0039] 本発明における導電性保護層（Ｂ）は、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）、さらに要すれば他の成分（ｂ３）を含む保護層形成用組成物

を正極集電体（Ａ）に適用して形成される。

[0040] 保護層形成用組成物としては、塗料組成物でもよいし、成形用組成物でもよい。

[0041] 塗料組成物の場合、フッ素樹脂（ｂ１）、導電性フィラー（ｂ２）、さらに要すれば他の成分（ｂ３）に加えて溶剤（ｂ４）を含む。溶剤（ｂ４）は有機溶剤であっても水性溶剤であってもよい。

[0042] 有機溶剤としては、たとえばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、ジブチルケトンなどのケトン類；Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸ブチル、エチルセロソルブ、メチルセロソルブなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライムなどのエーテル類などの極性溶媒が例示できる。

[0043] 水性溶剤としては、水が代表的なものであるが、さらにアルコール類、ケトン類などを併用してもよい。この場合、エマルション型の塗料組成物となる。

[0044] 塗料組成物におけるフッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）の配合割合は、上記の保護層で説明した割合である。また、溶剤（ｂ４）の量は、塗装に適切な濃度となる量であればよい。

[0045] 塗料組成物の調製は、樹脂を用いる塗料組成物に採用されている通常の混合方法により各成分を混合すればよい。

[0046] 塗膜の形成方法は、従来公知の方法でよい。たとえばローラーコート法、刷け塗り法、ディップコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、コイルコート法、カーテンフローコート法などにより基材に塗布し、周囲温度で自然乾燥させるか加熱乾燥させることにより塗膜を形成する。

[0047] 保護層形成用組成物を成形用組成物の形態とする場合は、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）、さらに要すれば他の成分（ｂ３）および溶剤（ｂ４）を通常の方法でスラリー化すればよい。

[0048] こうして得られる導電性保護層（Ｂ）は、体積抵抗率を０．００１～５０

Ω・ｃｍの範囲で制御することができ、必要に応じて０．００１～１０Ω・ｃｍ、さらには１Ω・ｃｍ以下という高導電性の保護層を提供できる。

[0049] 導電性保護層（Ｂ）の厚さは、０．１～５０μｍの範囲で適宜選定すればよく、たとえば抵抗を低くする観点から０．５μｍ以上、さらに好ましくは１．０μｍ以上であり、電極の作製の点から５０μｍ以下、さらには１０μｍ以下が好ましい。

[0050] 本発明の集電積層体は、集電体の腐食が激しい正極に用いるときに大きな効果が奏される。ただし、さらに負極集電体にも本発明の構成の集電体を適用してもよい。

[0051] 本発明はまた、本発明の正極集電積層体の導電性保護層（Ｂ）上に、正極合剤層（Ｃ）が設けられてなる正極積層体にも関する。

[0052] 正極合剤層（Ｃ）を形成する正極合剤は正極活物質と結着剤を含み、さらに要すれば、他の材料を配合して調製される。本発明においては、従来公知の正極合剤を使用できるが、特に高電圧仕様の正極合剤の場合に有効である。

[0053] 正極活物質としては特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく、たとえば式（２）：$Li_aMn_{2-b}M^1_bO_4$（式中、０．９≦ａ；０≦ｂ≦１．５；M^1はＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、ＳｉおよびＧｅよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属）で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、式（３）：$LiNi_{1-c}M^2_cO_2$（式中、０≦ｃ≦０．５；M^2はＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、ＳｉおよびＧｅよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属）で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、または$LiCo_{1-d}M^3_dO_2$（式中、０≦ｄ≦０．５；M^3はＦｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、ＳｉおよびＧｅよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属）で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が好ましい。

[0054] なかでも具体的には、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、または$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$が、エネルギー密度が高く、高出力なリチウム二次電池を提供できる点から好ましい。

[0055] そのほか、$LiFePO_4$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$、$Li_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiV_3O_6$などの正極活物質でもよい。

[0056] 正極活物質の配合量は、正極合剤の５０～９９質量%、さらには８０～９９質量%が、電池容量が高い点から好ましい。

[0057] 結着剤としては、フッ素系樹脂や非フッ素系樹脂、ゴムなどがあげられる。

[0058] フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）やポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）などがあげられる。ＰＴＦＥはテトラフルオロエチレンの単独重合体であってもよいし、ＨＦＰやＰＡＶＥなどの他の単量体が少量共重合された変性ＰＴＦＥであってもよい。

[0059] 非フッ素系樹脂としては、ポリアクリル酸などがあげられる。また、ゴムとしてはエチレン／プロピレン／ジエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）やスチレン／ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）などがあげられる。

[0060] 結着剤の配合量は、正極合剤の０．５～１５質量%、さらには０．５～１０質量%が、電池容量が高い点から好ましい。

[0061] 他の成分としては、正極合剤の密着性を向上させるためや正極活物質の利用率向上のためのＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体樹脂やＥＴＦＥ、ＶｄＦ系共重合体樹脂などのフッ素樹脂；柔軟性を向上させるためのフッ素ゴムやアクリルゴム；耐電圧を向上させるための酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂；リチウム二次電池の電極の製造に使用する添加剤、たとえば電極作製には導電材、増粘剤、他の重合体、界面活性剤などがあげられる。導電材としては、たとえばアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの導電性カーボンブラック；グラファイト、炭素繊維などの炭素質材料があげられる。

[0062] 正極合剤層（Ｃ）の形成は、これらの成分を要すれば適切な溶剤を用いて

適宜混合し、均一な混合物として正極合剤形成用組成物を調製し、正極集電積層体の導電性保護層（Ｂ）上に、スピンコート、ブレードコート、ロールコート、ディップコートなどの方法で行うことができる。

[0063] 乾燥処理された電極は、通常、要すればさらに圧延処理された後、切断処理され、所定の厚さと寸法に加工されてリチウム二次電池用正極が得られる。圧延処理および切断処理は、通常の方法でよい。

[0064] 本発明の正極積層体は、正極集電体（Ａ）が導電性保護層（Ｂ）により電解液中のリチウム塩から保護されているため、高い作動電圧でも集電体の腐食を抑制でき、サイクル特性などの電池特性の劣化を抑えることができると共に、電極の柔軟性も向上しており、巻回型のリチウム二次電池のように巻いても割れや脱落は生じない。

[0065] また、本発明はリチウム二次電池にも関する。本発明のリチウム二次電池は、正極、負極および非水電解液を備えており、正極として本発明の正極積層体を用いたものである。さらに負極集電体にも本発明の構成の集電体を適用してもよい。

[0066] なお、本発明の正極集電積層体以外の構成の電極を負極に用いる場合、その負極は従来公知の電極を用いることができる。

[0067] 非水電解液も、電解質塩と電解質塩の溶解用の有機溶媒を含む電解液でリチウム二次電池に使用される非水電解液であれば特に制限されない。

[0068] 電解質としては、たとえば$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$などの公知の電解質塩が例示でき、有機溶媒としては、たとえばエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどの炭化水素系溶媒；$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、CF_3COOCF_3、$CF_3COOCH_2CF_3$などのフッ素系溶媒、これらの混合溶媒などが例示できるが、これらのみに限定されるものではない。

[0069] 負極を構成する負極活物質としては炭素材料があげられ、リチウムイオンを挿入可能な金属酸化物や金属窒化物などもあげられる。炭素材料としては

天然黒鉛、人造黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、メソカーボンマイクロビーズ、炭素ファイバー、活性炭、ピッチ被覆黒鉛などがあげられ、リチウムイオンを挿入可能な金属酸化物としては、スズやケイ素、チタンを含む金属化合物、たとえば酸化スズ、酸化ケイ素、チタン酸リチウムなどがあげられ、金属窒化物としては、$Li_{2.6}Co_{0.4}N$などがあげられる。

[0070] 負極活物質の配合量は、負極合剤の５０～９９質量%、さらには８０～９９質量%が、電池容量が高い点から好ましい。

[0071] 本発明のリチウム二次電池にはセパレータを配置してもよい。セパレータとしては特に制限はなく、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレンープロピレンコポリマーフィルム、微孔性ポリプロピレン／ポリエチレン２層フィルム、微孔性ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン３層フィルムなどがあげられる。また、Ｌｉデントライトによって起こる短絡などの安全性向上を目的として作られたセパレータ上にアラミド樹脂を塗布したフィルムあるいはポリアミドイミドおよびアルミナフィラーを含む樹脂をセパレータ上に塗布したフィルムなどもあげられる（たとえば特開２００７－２９９６１２号公報、特開２００７－３２４０７３号公報参照）。

[0072] 本発明のリチウム二次電池は、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウム二次電池、携帯電話、携帯情報端末などの小型のリチウム二次電池などとして有用である。

実施例

[0073] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0074] 本発明で採用した測定方法および評価方法は以下のとおりである。

[0075] （体積抵抗率）

体積抵抗率をつぎの方法にて測定する。なお、体積抵抗率は積層体について測定しているが、集電体の体積抵抗率は導電性保護層の体積抵抗率に比べて無視できる程度であるので、積層体の体積抵抗率の値を導電性保護層の体

積抵抗率とみなす。

[0076] （１）積層体の測定

厚さ２．２ｍｍ、幅２６ｍｍ、長さ６０ｍｍのサンプルを作製し、ＪＩＳＫ７１９４に対応し、体積抵抗率を測定する。測定装置は、三菱化学（株）製ＬｏｒｅｓｔａＭＰ（製品名ＭＣＰ－Ｔ３５０）で、四探針法によって体積抵抗率の測定を行う。

[0077] （膜厚測定）

（株）ミツトヨ製のクイックマクロＭＤＱ－３０Ｍを用いて測定する。

[0078] 実施例１

つぎの組成の組成物を遊星ミルにて調製し、バーコーターでアルミニウム箔（厚さ１５μｍ）上に塗工し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：５．８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0079]

（ｂ１）含フッ素樹脂	１００質量部
（ｂ２）導電性フィラー	１００質量部
（ｂ４）有機溶剤	８００質量部

[0080] 各成分はつぎのものである。

（ｂ１－１）含フッ素樹脂：

組成：ＰＶｄＦ

重量平均分子量（Ｍｗ）：１１万

（ｂ２－１）導電性フィラー：

種類：導電性グラファイト（日本黒鉛（株）製の人造黒鉛ＨＡＧ）

平均粒子径：５μｍ

体積抵抗率：０．０５Ω・ｃｍ

（ｂ４－１）有機溶剤：ＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）

[0081] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0082] 実施例２

実施例１において、導電性フィラーの配合量を１５０質量部に変更したほかは実施例１と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層

（厚さ：６μｍ）が形成された積層体を得た。

[0083] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0084] 本実施例で得られた導電性のレベル（０．０９Ω・ｃｍ）は高導電性材料と呼ばれる領域であり、かつ良好な加工性との両立が可能となっている。なおこの積層体に電圧をかけると発熱が見られることからヒーターや電極としての使用が可能である。

[0085] 実施例３

実施例１において、含フッ素樹脂（ｂ１）としてつぎのフッ素樹脂（ｂ１－２）を使用したほかは実施例１と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：６μｍ）が形成された積層体を得た。

[0086] （ｂ１－２）含フッ素樹脂：

組成：ＴＦＥ／ＶｄＦ／ＨＦＰ＝３７／６０．５／２．５（モル比）

重量平均分子量（Ｍｗ）：１７万

[0087] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0088] 実施例４

実施例３において、導電性フィラーの配合量を１５０質量部に変更したほかは実施例３と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：６μｍ）が形成された積層体を得た。

[0089] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0090] 実施例５

実施例１において、導電性フィラーとしてつぎの導電性フィラー（ｂ２－２）を使用したほかは実施例１と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0091] （ｂ２－２）導電性フィラー：

種類：導電性カーボンファイバー（呉羽化学工業（株）製のクレカＫＣＦ１００）

平均繊維径：１０μｍ

体積抵抗率：０．０１５Ω・ｃｍ

[0092] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0093] 実施例６

実施例５において、導電性フィラーの配合量を１５０質量部に変更したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0094] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0095] 実施例７

実施例５において、含フッ素樹脂（ｂ１）として実施例３で用いた（ｂ１－２）を使用したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0096] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0097] 実施例８

実施例１において、導電性フィラーとして実施例１で用いた導電性グラファイト（ｂ２－１）５０質量部と実施例５で用いた導電性カーボンファイバー（ｂ２－２）５０質量部を併用したほかは実施例１と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0098] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0099] 実施例９

実施例１において、導電性フィラーの配合量を６０質量部に変更したほかは実施例１と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0100] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0101] 比較例１

実施例５において、導電性フィラーに代えて同量のＭＴカーボン（Ｃａｎｃａｒｂ社製ＴｈｅｒｍａｘＮ９９０）を使用したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：５μｍ）が形成された積層体を得た。

[0102] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0103] 比較例２

実施例７において、導電性フィラーに代えて同量のＭＴカーボン（Ｃａｎｃａｒｂ社製ＴｈｅｒｍａｘＮ９９０）を使用したほかは実施例７と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：５μｍ）が形成された積層体を得た。

[0104] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表１に示す。

[0105] [表1]

表 1

	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
含フッ素樹脂(b1)											
b1－1	100	100	—	—	100	100	—	100	100	100	—
b1－2	—	—	100	100	—	—	100	—	—	—	100
導電性フィラー(b2)											
b2－1	100	150	100	150	—	—	—	50	60	—	—
b2－2	—	—	—	—	100	150	100	50	—	—	—
MTカーボン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100
体積抵抗率(Ω・cm)	0.4	0.1	2.1	0.7	19.5	0.8	41.0	4.2	10.3	52.0	49.0

[0106] 実施例１０

実施例５において、導電性フィラーとしてつぎの導電性フィラー（ｂ２－３）を使用したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：５μｍ）が形成された積層体を得た。

[0107] （ｂ２－３）導電性フィラー：

種類：導電性グラファイト（日本黒鉛（株）製の土状黒鉛ＨＯＰ）

平均粒子径：４μｍ

体積抵抗率：０．００２Ω・ｃｍ

[0108] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0109] 実施例１１

実施例１０において、導電性フィラーの配合量を６０質量部に変更したほ

かは実施例１０と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：５μｍ）が形成された積層体を得た。

[0110] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0111] 実施例１２

実施例５において、導電性フィラーとしてつぎの導電性フィラー（ｂ２－４）を使用したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：１．４μｍ）が形成された積層体を得た。

[0112] （ｂ２－４）導電性フィラー：

種類：導電性グラファイト（日本黒鉛（株）製の鱗状黒鉛ＪＢ-５）

平均粒子径：８μｍ

体積抵抗率：０．０００３Ω・ｃｍ

[0113] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0114] 実施例１３

実施例１２において、導電性フィラーの配合量を６０質量部に変更したほかは実施例１２と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：４μｍ）が形成された積層体を得た。

[0115] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0116] 実施例１４

実施例５において、導電性フィラーとしてつぎの導電性フィラー（ｂ２－５）を使用し、配合量を２０質量部に変更したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．８μｍ）が形成された積層体を得た。

[0117] （ｂ２－５）導電性フィラー：

種類：ケッチェンブラック（ライオン（株）製のＥＣＰ－６００ＪＤ）

平均粒子径：４０ｎｍ

体積抵抗率：０．１Ω・ｃｍ

[0118] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0119] 実施例１５

実施例５において、導電性フィラーとしてつぎの導電性フィラー（ｂ２－６）を使用し、配合量を２０質量部に変更したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：１．４μｍ）が形成された積層体を得た。

[0120] （ｂ２－６）導電性フィラー：

種類：アセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック）

平均粒子径：３５ｎｍ

体積抵抗率：０．２Ω・ｃｍ

[0121] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0122] 実施例１６

実施例１５において、導電性フィラーの配合量を６０質量部に変更したほかは実施例１５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．０μｍ）が形成された積層体を得た。

[0123] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0124] 実施例１７

実施例５において、導電性フィラーとしてつぎの導電性フィラー（ｂ２－７）を使用し、配合量を６０質量部に変更したほかは実施例５と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：０．３μｍ）が形成された積層体を得た。

[0125] （ｂ２－７）導電性フィラー：

種類：導電性ナノポーラスカーボン（Ｅａｓｙ-Ｎ社製ナノポーラスカーボン）

平均粒子径：３５ｎｍ

体積抵抗率：０．１Ω・ｃｍ

[0126] また、得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表２に示す。

[0127]

[表2]

表 2

	実施例							
	10	11	12	13	14	15	16	17
含フッ素樹脂(b1)								
b1－1	100	100	100	100	100	100	100	100
導電性フィラー(b2)								
b2－3	100	60	－	－	－	－	－	－
b2－4	－	－	100	60	－	－	－	－
b2－5	－	－	－	－	20	－	－	－
b2－6	－	－	－	－	－	20	60	－
b2－7	－	－	－	－	－	－	－	60
体積抵抗率(Ω・cm)	0.4	0.5	0.1	3.5	0.3	20.1	1.0	8.0

[0128] 実施例１８

フッ素樹脂をフッ素樹脂（ｂ１－２）に変更したほかは実施例１６と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．０μｍ）が形成された積層体を得た。

[0129] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表３に示す。

[0130] 実施例１９

フッ素樹脂をつぎのフッ素樹脂（ｂ１－３）に変更したほかは実施例１６と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．３μｍ）が形成された積層体を得た。

[0131] （ｂ１－３）含フッ素樹脂：

組成：ＶｄＦ／ＴＦＥ＝８０／２０（モル比）

重量平均分子量（Ｍｗ）：１７万

[0132] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表３に示す。

[0133] 実施例２０

フッ素樹脂をつぎのフッ素樹脂（ｂ１－４）に変更したほかは実施例１６と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．７μｍ）が形成された積層体を得た。

[0134] （ｂ１－４）含フッ素樹脂：

組成：ＶｄＦ／ＴＦＥ＝８８／１２（モル比）

重量平均分子量（Ｍｗ）：１５万

[0135] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表３に示す。

[0136] 実施例２１

添加剤（ｂ３）としてテトラエトキシシラン（ｂ３－１）を０．５質量部配合したほかは実施例１８と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．１μｍ）が形成された積層体を得た。

[0137] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表３に示す。

[0138] 実施例２２

添加剤（ｂ３）としてアクリルゴム微粒子（ｂ３－２）を５質量部配合したほかは実施例１８と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．１μｍ）が形成された積層体を得た。

[0139] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。結果を表３に示す。

[0140] [表3]

表 3

	実施例				
	18	19	20	21	22
含フッ素樹脂(b1)					
b1－2	100	－	－	100	100
b1－3	－	100	－	－	－
b1－4	－	－	100	－	－
導電性フィラー(b2)					
b2－6	60	60	60	60	60
添加剤(b3)					
b3－1	－	－	－	0.5	－
b3－2	－	－	－	－	5
体積抵抗率(Ω・cm)	0.9	1.2	0.8	0.8	1.3

[0141] 実施例２３

フッ素樹脂をつぎのフッ素樹脂（ｂ１－５）に変更したほかは実施例１６と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．

７μｍ）が形成された積層体を得た。

[0142] （ｂ１－５）含フッ素樹脂：

組成：ＶｄＦ／ＴＦＥ＝６７／３３（モル比）

重量平均分子量（Ｍｗ）：２０万

[0143] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。体積抵抗率は１．０Ω・ｃｍであった。

[0144] 実施例２４

フッ素樹脂をつぎのフッ素樹脂（ｂ１－６）に変更したほかは実施例１６と同様にして塗料を調製し、アルミニウム箔上に導電性保護層（厚さ：２．７μｍ）が形成された積層体を得た。

[0145] （ｂ１－６）含フッ素樹脂：

組成：ＶｄＦ／ＨＦＰ＝９２／８（モル比）

重量平均分子量（Ｍｗ）：２０万

[0146] 得られた積層体の体積抵抗率を調べた。体積抵抗率は０．９Ω・ｃｍであった。

[0147] 実施例２５

（ラミネートセルの作製）

$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Al_{0.33}O_2$とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製。商品名ＫＦ－１０００）を９０／３／７（質量%比）で混合した正極活物質をＮ－メチル－２－ピロリドンに分散してスラリー状とした正極合剤層形成用組成物を実施例１で作製したアルミニウム箔（厚さ１５μｍ）上に導電性保護層が形成された積層体（正極集電体）上に均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を導電性保護層上に形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

[0148] 別途、人造黒鉛粉末（日立化成（株）製。商品名ＭＡＧ－Ｄ）に、蒸留水で分散させたスチレン－ブタジエンゴムを固形分で６質量%となるように加え、ディスパーザーで混合してスラリー状としたものを負極集電体（厚さ１

０μｍの銅箔）上に均一に塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、乾燥し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

[0149] 図１の概略組立て斜視図に示すように、前記帯状の正極１を４０ｍｍ×７２ｍｍ（１０ｍｍ×１０ｍｍの正極端子４付）に切り取り、また前記帯状の負極２を４２ｍｍ×７４ｍｍ（１０ｍｍ×１０ｍｍの負極端子５付）に切り取り、各端子にリード体を溶接した。また、厚さ２０μｍの微孔性ポリエチレンフィルムを７８ｍｍ×４６ｍｍの大きさに切ってセパレータ３とし、セパレータ３を挟むように正極と負極をセットし、これらを図２に示すようにアルミニウムラミネート包装材６内に入れ、ついで包装材６中に電解液を２ｍｌずつ入れて密封して容量７２ｍＡｈのラミネートセルを作製した。電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）の混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を１モル／リットルの濃度に溶解させたものを用いた。

[0150] 作製したラミネートセルを用いて、サイクル特性１をつぎの要領で調べた。

[0151] （サイクル特性１）

充電放電は、１．０Ｃで４．３Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し０．２Ｃ相当の電流で３．０Ｖまで放電し、引き続き、１．０Ｃで４．３Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電するサイクルを１サイクルとし、５サイクル目と比較した５０サイクル目の容量保持率（％）をサイクル特性１とする。

[0152] その結果、サイクル特性は８８％と良好であった。一方、導電性保護層を設けなかったほかは同様にして作製した比較用のラミネートセルでは、サイクル特性は８１％であった。

[0153] 実施例２６

実施例２５において、サイクル特性１の測定条件をつぎのように変更して、サイクル特性２を調べた。

[0154] （サイクル特性２）

充電放電は、１．０Ｃで４．４Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し０．２Ｃ相当の電流で３．０Ｖまで放電し、引き続き、１．０Ｃで４．３Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電するサイクルを１サイクルとし、５サイクル目と比較した５０サイクル目の容量保持率（％）をサイクル特性２とする。

[0155] その結果、サイクル特性２は８４％と良好であった。一方、導電性保護層を設けなかったほかは同様にして作製した比較用のラミネートセルでは、サイクル特性２は７２％であった。

[0156] 実施例２７

実施例２５において、使用する電解液をＥＣ／ＥＭＣ／$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$（２０／６０／２０：体積比）としたほかは同様にしてラミネートセルを作製し、サイクル特性２を調べた。

[0157] その結果、サイクル特性２は９５％と高く、一方、導電性保護層を設けなかったほかは同様にして作製した比較用のラミネートセルでは、サイクル特性２は８８％であった。

[0158] このように、導電保護層を設けることにより、サイクル特性の向上が認められたが、これはアルミノウムの腐食が抑制されたためと考えられる。

[0159] 実施例２８

実施例１～２４で作製した導電性保護層をアルミニウム箔上に設けた正極集電体を作用極に、リチウムを対極、参照極とし、作用極を０．５×０．７ｃｍの大きさに切断し、ニッケル線を抵抗溶接で溶接してＣＶ用の電極を作製した。測定用の電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）／メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）（＝３０／７０体積％）の電解質塩溶解用溶媒に電解質塩として$LiPF_6$を１．０モル/リットルの濃度となるように加えた電解液を使用した。

[0160] ＢＡＳ社製のボルタンメトリー用密閉セル（ＶＣ－４）を用い、作用極に上記で作製したＣＶ用の電極を配置し、対極・参照極にＬｉを用い、上記電

解液を３ｍｌ入れて測定セルを作製した。この測定セルをポテンショーガルバノスタット（ソーラトロン社の１２８７型）を用い、２５℃（一定）にて３Ｖから１０Ｖまで５ｍＶ／ｓｅｃでスキャンし、電流変化を測定し、０．５ｍＡ／ｃｍ^{2}となる電圧を測定した。

[0161] 評価は、上記電解液の耐電圧の限界値が５．５Ｖ程度であるため、測定電圧が５．５Ｖ以上になるかどうかで判断した。

[0162] その結果、いずれの実施例の電極でも測定電圧は５．５Ｖ以上であった。なお、作用極としてアルミニウム箔のみからなる集電体を用いた場合の限界電圧は４．５Ｖであった。

[0163] この結果から、導電性保護層を設けることにより、アルミニウムの腐食が抑制されていることが確認できた。

符号の説明

[0164] １ 正極

２ 負極

３ セパレータ

４ 正極端子

５ 負極端子

６ アルミニウムラミネート包装材

請求の範囲

[請求項1] 正極集電体（Ａ）上に、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）を含む導電性保護層（Ｂ）が設けられてなる正極集電積層体。

[請求項2] 前記フッ素樹脂（ｂ１）が、フッ化ビニリデンに由来する構造単位を含むフッ素樹脂である請求項１記載の正極集電積層体。

[請求項3] 前記フッ素樹脂（ｂ１）が、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体樹脂、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂、および／またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂である請求項１記載の正極集電積層体。

[請求項4] 前記導電性フィラー（ｂ２）が、粒子状フィラー、繊維状フィラー、またはこれらの組合せである請求項１～３のいずれかに記載の正極集電積層体。

[請求項5] 前記導電性フィラー（ｂ２）が、導電性カーボンフィラーである請求項１～４のいずれかに記載の正極集電積層体。

[請求項6] 前記導電性保護層（Ｂ）の体積抵抗率が０．００１～５０Ω・ｃｍである請求項１～５のいずれかに記載の正極集電積層体。

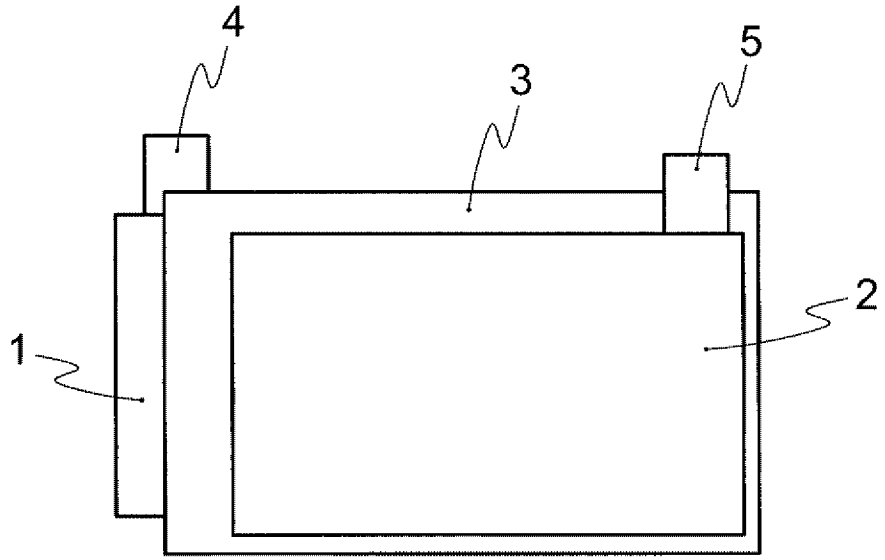
[請求項7] 前記フッ素樹脂（ｂ１）１００質量部に対して導電性フィラー（ｂ２）が５～３００質量部含まれている請求項１～６のいずれかに記載の正極集電積層体。

[請求項8] 前記導電性保護層（Ｂ）が、フッ素樹脂（ｂ１）と導電性フィラー（ｂ２）を含むフッ素樹脂塗料組成物を塗布して形成されてなる請求項１～７のいずれかに記載の正極集電積層体。

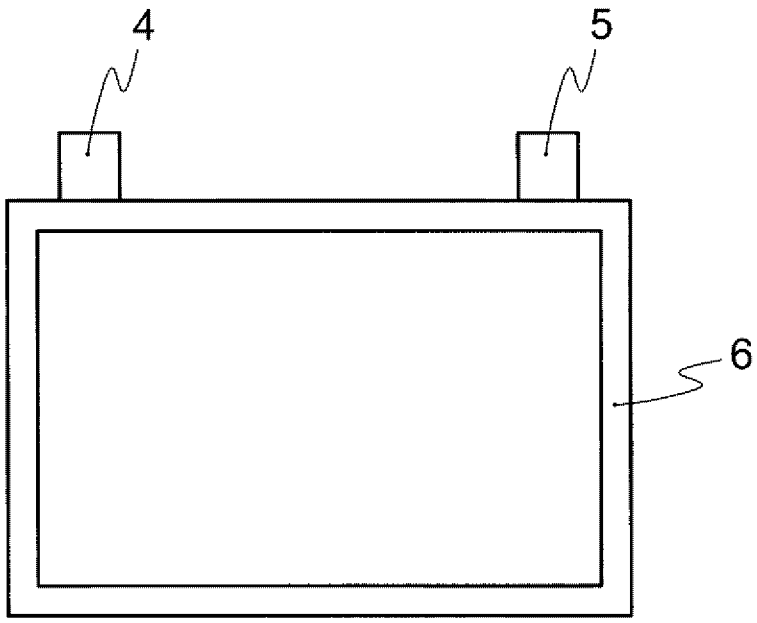
[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の集電積層体の導電性保護層（Ｂ）上に、正極合剤層（Ｃ）が設けられてなる正極積層体。

[請求項10] 正極、負極および非水電解液を備え、正極が請求項９記載の正極積層体であるリチウム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/066370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/66(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M10/05*(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)
H01M4/66, H01M4/13, H01M10/05

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 7-201362 A (TDK Corp.), 04 August 1995 (04.08.1995), claims 1, 3; paragraphs [0021], [0029], [0034] to [0041], [0048], [0051] & US 5589297 A & EP 662728 A1	1-10
X	JP 11-339771 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 December 1999 (10.12.1999), claim 1; paragraphs [0007], [0009], [0035], [0038] (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 December, 2010 (02.12.10)	14 December, 2010 (14.12.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/066370

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-110249 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 April 2002 (12.04.2002), claims 1, 3; paragraphs [0016] to [0020], [0026], [0035] (Family: none)	1-10
X	JP 2009-170132 A (Toyota Motor Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims 1, 9; paragraphs [0033] to [0036] & WO 2009/087917 A1 & KR 10-2010-0092048 A	1-10
P,X	JP 2009-252396 A (Toyota Motor Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claim 1; paragraphs [0010], [0014], [0027], [0032], [0055] & WO 2009/122933 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/066370

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 and the inventions in claims 2 - 10 have such a common technical feature as a positive electrode current-collecting laminated body wherein an electrically conductive protection layer including a fluorine resin and an electrically conductive filler is provided on a positive electrode current-collecting body. However, said technical feature is publicly known as disclosed in JP 7-201362, and therefore cannot be considered to be a special technical feature.

In conclusion, at least two inventions are set forth in claims of this international application.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６６３７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/66(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/05(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/66, H01M4/13, H01M10/05

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
X	JP 7-201362 A（ティーディーケイ株式会社）1995.08.04, 【請求項1】,【請求項3】,【0021】,【0029】,【0034】～【0041】,【0048】,【0051】 & US 5589297 A & EP 662728 A1	1-10
X	JP 11-339771 A（富士写真フイルム株式会社）1999.12.10, 【請求項1】,【0007】,【0009】,【0035】,【0038】（ファミリーなし）	1-10

☑　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 ０２．１２．２０１０	国際調査報告の発送日 １４．１２．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｋ　４４２７ 守安　太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

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
X	JP 2002-110249 A (松下電器産業株式会社) 2002.04.12, 【請求項 1】, 【請求項 3】, 【0016】～【0020】, 【0026】, 【0035】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2009-170132 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.07.30, 【請求項 1】, 【請求項 9】, 【0033】～【0036】 & WO 2009/087917 A1 & KR 10-2010-0092048 A	1-10
P, X	JP 2009-252396 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.10.29, 【請求項 1】, 【0010】, 【0014】, 【0027】, 【0032】, 【0055】 & WO 2009/122933 A1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６６３７０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と、請求項2-10に係る発明とは、正極集電体上に、フッ素樹脂と導電性フィラーを含む導電性保護層が設けられてなる正極集電積層体という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、特開平7-201362号公報に開示されるように公知であるから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

したがって、この国際出願の請求の範囲には、少なくとも２つの発明が記載されている。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。