

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5949555号  
(P5949555)

(45) 発行日 平成28年7月6日(2016.7.6)

(24) 登録日 平成28年6月17日(2016.6.17)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 10/0569	(2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/052	(2010.01)	HO 1 M 10/052	

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-548704 (P2012-548704)	(73) 特許権者	000004237
(86) (22) 出願日	平成23年11月16日 (2011.11.16)		日本電気株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/076366		東京都港区芝五丁目7番1号
(87) 国際公開番号	W02012/081348	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		弁理士 官崎 昭夫
審査請求日	平成26年10月15日 (2014.10.15)	(74) 代理人	100127454
(31) 優先権主張番号	特願2010-276836 (P2010-276836)		弁理士 緒方 雅昭
(32) 優先日	平成22年12月13日 (2010.12.13)	(72) 発明者	佐々木 英明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	野口 健宏
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		審査官	植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極活物質の製造方法、二次電池用正極の製造方法、及び二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム金属に対して4.5V以上に充放電領域を有する二次電池用正極活物質Aを、少なくともフッ素を含むカップリング剤でカップリング処理する二次電池用正極活物質Bの製造方法であって、

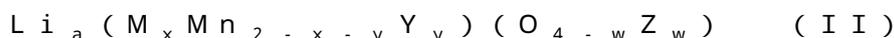
前記カップリング剤が下記式(I)



(式(I)中、nは0~3の整数、Rは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>3</sub>(mは0~2の整数)である。)

で表されるフッ素化アルキル基を有するシランカップリング剤であり、

前記二次電池用正極活物質Aが下記式(II)



(式(II)中、0.5 < x < 1.2、0 < y < 2、0 < a < 1.2、0 < w < 1であり、Mは、Co、Ni、Fe、Cr及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Yは、Ti及びSiからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Zは、F及びClの少なくとも一種である。)

で表される二次電池用正極活物質Bの製造方法。

【請求項2】

前記式(II)において、Mが少なくともNiを含む請求項1に記載の二次電池用正極活物質Bの製造方法。

## 【請求項 3】

正極集電体の少なくとも一方の面に、請求項 1 又は 2 に記載の方法により製造される二次電池用正極活物質 B を含む正極活物質層を形成する二次電池用正極の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法により製造される二次電池用正極と、負極とを用いて電極積層体を作製する二次電池の製造方法。

## 【請求項 5】

非水電解液を注液する請求項 4 に記載の二次電池の製造方法。

## 【請求項 6】

前記非水電解液がフッ素化溶媒を含む請求項 5 に記載の二次電池の製造方法。

10

## 【請求項 7】

前記フッ素化溶媒がフッ素化エーテルである請求項 6 に記載の二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本実施形態は二次電池用正極活物質に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、アルカリ蓄電池などの二次電池に比べて体積が小さく、重量容量密度が大きく、高電圧を取り出すことが可能である。このため、リチウムイオン二次電池は小型機器用の電源として広く採用されている。リチウムイオン二次電池は、例えば、携帯電話、ノート型パソコンなどのモバイル機器用の電源として広く用いられている。また、リチウムイオン二次電池は、近年では小型のモバイル機器用途以外にも、環境問題に対する配慮と省エネルギー化に対する意識の高まりから、電気自動車（EV）や電力貯蔵分野などの大容量で長寿命が要求される大型電池への応用が期待されている。

20

## 【0003】

現在市販されているリチウムイオン二次電池には、正極活物質として層状構造の  $LiMO_2$ （MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種）又はスピネル構造の  $LiMn_2O_4$  をベースとしたものが使用されている。また、負極活物質として黒鉛などの炭素材料が使用されている。このような二次電池の動作電圧には、主にリチウム金属に対して4.2V以下の充放電領域が用いられている。これらリチウム金属に対して4.5V未満に充放電領域を有する正極活物質は4V級正極と呼ばれている。

30

## 【0004】

一方、正極活物質として  $LiMn_2O_4$  のMnの一部をNiなどで置換した材料を用いた場合には、リチウム金属に対して4.5～4.8Vと高い充放電領域を示すことが知られている。具体的には、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  等のスピネル化合物は  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  の酸化還元ではなく、Mnは  $Mn^{4+}$  の状態で存在し、 $Ni^{2+}$  と  $Ni^{4+}$  の酸化還元を利用するため、リチウム金属に対して4.5V以上の高い動作電圧を示す。このようなリチウム金属に対して4.5V以上に充放電領域を有する正極活物質は5V級正極と呼ばれている。5V級正極は高電圧化によりエネルギー密度の向上を図ることが可能であることから、有望な正極活物質の材料として期待されている。

40

## 【0005】

しかしながら、正極の電位が高くなると電解液が酸化分解され易くなる。また、正極からMnやNiなどの金属イオンが溶出し易くなる。このため、特に40℃以上の高温環境下において、多量のガスの発生や、充放電特性及びサイクル特性の低下などの問題が生じていた。

## 【0006】

電解液の分解や金属イオンの溶出を防止する手段として、正極活物質表面を表面改質する方法が挙げられる。例えば、特許文献1、2には、正極活物質表面をシランカップリング剤で表面改質することにより、サイクル特性を向上させる方法が開示されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-83596号公報

【特許文献2】特開平11-354104号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献2には4V級正極を用いた例しか記載されていない。また、5V級正極の記載がある特許文献1においても、充放電特性及びサイクル特性を十分に改善させるには至っていない。

10

【0009】

5V級正極を用いた場合には、4V級正極で有効であったシランカップリング剤では必ずしもサイクル特性の改善が見られず、逆にシランカップリング剤自身が酸化分解されるなどして充放電特性が低下する場合がある。特許文献1、2には5V級正極に対して特に有効なカップリング剤は何ら開示されていない。

【0010】

本実施形態は、リチウム金属に対して4.5V以上に充放電領域を有し、充放電特性及びサイクル特性に優れる二次電池に用いる正極活物質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】

20

【0011】

本実施形態に係る二次電池用正極活物質Bの製造方法は、リチウム金属に対して4.5V以上に充放電領域を有する二次電池用正極活物質Aを、少なくともフッ素を含むカップリング剤でカップリング処理する二次電池用正極活物質Bの製造方法であって、

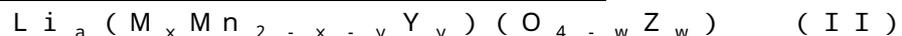
前記カップリング剤が下記式(I)



(式(I)中、nは0~3の整数、Rは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>3</sub>(mは0~2の整数)である。)

で表されるフッ素化アルキル基を有するシランカップリング剤であり、

前記二次電池用正極活物質Aが下記式(II)



(式(II)中、0.5 ≤ x ≤ 1.2、0 ≤ y、x + y < 2、0 ≤ a ≤ 1.2、0 ≤ w ≤ 1であり、Mは、Co、Ni、Fe、Cr及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Yは、Ti及びSiからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Zは、F及びClの少なくとも一種である。)

で表される。

30

【0013】

本実施形態に係る二次電池用正極の製造方法は、正極集電体の少なくとも一方の面に、本実施形態に係る方法により製造される二次電池用正極活物質Bを含む正極活物質層を形成する。

40

【0014】

本実施形態に係る二次電池の製造方法は、本実施形態に係る方法により製造される二次電池用正極と、負極とを用いて電極積層体を作製する。

【発明の効果】

【0016】

本実施形態によれば、リチウム金属に対して4.5V以上に充放電領域を有し、充放電特性及びサイクル特性に優れる二次電池に用いる正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本実施形態に係る二次電池の一例の断面図である。

50

【図2】実施例1及び比較例1～4における初回放電容量と充放電効率とを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

[二次電池用正極活物質B]

本実施形態に係る二次電池用正極活物質Bは、リチウム金属に対して4.5V以上に充放電領域を有する二次電池用正極活物質Aを、少なくともフッ素を含むカップリング剤でカップリング処理して得られる。

【0019】

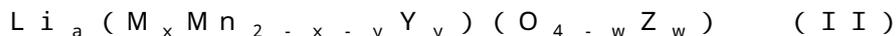
(二次電池用正極活物質A)

二次電池用正極活物質Aは、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理する前の正極活物質とすることができる。本実施形態において、二次電池用正極活物質Aとしては、リチウム金属に対して4.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上に充放電領域を有する正極活物質を用いる。

【0020】

二次電池用正極活物質Aとしては、例えば、下記式(II)で表されるリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。

【0021】



前記式(II)中、 $0.5 < x < 1.2$ 、 $0 < y < x + y < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < w < 1$ である。Mは、Co、Ni、Fe、Cr及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種である。Yは、Li、B、Na、Mg、Al、Ti、Si、K及びCaからなる群から選ばれる少なくとも一種である。Zは、F及びClの少なくとも一種である。

【0022】

前記式(II)において、 $x$ は $0.5 < x < 0.8$ であることが好ましく、 $0.5 < x < 0.7$ であることがより好ましい。 $y$ は $0 < y < 0.2$ であることが好ましく、 $0 < y < 0.1$ であることがより好ましい。 $x + y$ は、 $x + y < 1.2$ であることが好ましく、 $x + y < 1$ であることがより好ましい。 $a$ は $0.8 < a < 1.2$ であることが好ましく、 $0.9 < a < 1.1$ であることがより好ましい。 $w$ は $0 < w < 0.5$ であることが好ましく、 $0 < w < 0.1$ であることがより好ましい。

【0023】

前記式(II)において、Mは少なくともNiを含むことが好ましい。また、MはNi、CoおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、MはNiであることがより好ましい。前記式(II)において、Yは任意に含まれる元素であり、Yを含む場合には、YはTiであることが好ましい。前記式(II)において、Zは任意に含まれる元素である。

【0024】

なお、二次電池用正極活物質Aがリチウム金属に対して4.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上に充放電領域を有するか否かは、対象とする二次電池用正極活物質Aを用いた二次電池の放電曲線より判断することができる。

【0025】

二次電池用正極活物質Aの平均粒径は、5～25μmが好ましい。二次電池用正極活物質Aの平均粒径が5μm以上であることにより、電解液との接触面積の増加による、二次電池用正極活物質Bと電解液との反応に起因するガス発生の増大を抑制することができる。また、金属イオン溶出量の増加によりセル抵抗が増加することによるサイクル特性の低下を抑制することができる。一方、二次電池用正極活物質Aの平均粒径が25μm以下であることにより、粒子内のリチウムの拡散距離が長くなることによるレート特性の低下を抑制することができる。なお、平均粒径はレーザー散乱折法(マイクロトラック法)により測定した値とする。

【0026】

10

20

30

40

50

二次電池用正極活物質Aの比表面積は、 $0.2 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。二次電池用正極活物質Aの比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であれば、十分な反応表面積を有するため良好なレート特性が得られる。一方、二次電池用正極活物質Aの比表面積が $1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であれば、良好な高温サイクル特性が得られる。なお、比表面積はBET法により測定した値とする。

【0027】

二次電池用正極活物質Aの作製において、原料は特に限定されない。例えばLi原料としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等を用いることができる。中でも、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ が好ましい。Mn原料としては、電解二酸化マンガン(EMD)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、CMD(chemical manganese dioxide)等の種々のMn酸化物、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{MnSO}_4$ 等を用いることができる。Ni原料としては、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni(OH)}$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 等を用いることができる。Fe原料としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe(OH)}_2$ 、 $\text{FeOOH}$ 等を用いることができる。他の元素の原料としては、他の元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫化物、硝酸塩等を用いることができる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】

二次電池用正極活物質Aの作製方法としては特に限定されないが、例えば以下の方法により作製することができる。前記原料を目的の金属組成比となるように秤量して混合する。混合は、ボールミル、ジェットミル等により粉碎混合することにより行うことができる。得られた混合粉を400 から1200 の温度で、空气中又は酸素中で焼成することにより二次電池用正極活物質Aが得られる。それぞれの元素を拡散させるために焼成温度は高い方が好ましいが、焼成温度が高すぎると酸素欠損を生じ電池特性が低下する場合がある。このことから、焼成温度は450 から1000 であることが好ましい。

【0029】

なお、前記式(II)における各元素の組成比は、各元素の原料の仕込み量から算出した値である。

【0030】

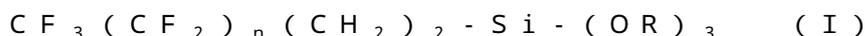
(フッ素を含むカップリング剤)

本実施形態において、二次電池用正極活物質Bは、二次電池用正極活物質Aを少なくともフッ素を含むカップリング剤でカップリング処理して得られる。二次電池用正極活物質Aを、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理することにより、二次電池用正極活物質Aの表面の少なくとも一部に少なくともフッ素を含む皮膜を形成することができる。これにより、耐酸化性を向上させて電解液の分解や二次電池用正極からの金属イオンの溶出を防止することができる。フッ素を含むカップリング剤としては、フッ素を含むシランカップリング剤、フッ素を含むアルミニウム系カップリング剤、フッ素を含むチタン系カップリング剤等が挙げられる。

【0031】

この中でも、フッ素を含むカップリング剤としては、下記式(I)で表されるフッ素化アルキル基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

【0032】



(式(I)中、nは0~10の整数、Rは $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (mは0~2の整数)である。)

【0033】

ここで、シランカップリング剤中の加水分解基(-OR)は、加水分解することにより水酸基(-OH)を生成する。この水酸基は二次電池用正極活物質A表面の水酸基と脱水縮合して共有結合を形成し、強固で緻密なフッ素とケイ素とを含む皮膜を形成するため、二次電池用正極活物質A表面を改質することができる。前記式(I)において、 $\text{CF}_2$ 基の個数(n)が大きいほど分子量は大きくなるため、二次電池用正極活物質A表面に単分

10

20

30

40

50

子層を形成するのに必要なカップリング剤の量は増える。このため、処理量を同じとした場合にも、分子量が大きいほど被覆率が低下する傾向にある。また、比較的容易に入手できる観点からも、 $CF_2$ 基の個数(n)は、 $n = 0 \sim 10$ が好ましく、 $n = 0 \sim 5$ がより好ましい。

#### 【0034】

これらのフッ素を含むカップリング剤は、一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

#### 【0035】

フッ素を含むカップリング剤で二次電池用正極活物質Aをカップリング処理する方法としては、特に限定されない。例えば、エタノールと水との混合溶媒にフッ素を含むカップリング剤を溶解させた処理液を調製し、該処理液と二次電池用正極活物質Aとを混合して得られるスラリーを乾燥することによってカップリング処理することができる(湿式法)。二次電池用正極活物質A粉末を攪拌しながら、該処理液を噴霧してコーティングした後、乾燥させる方法でもよい。二次電池用正極活物質A表面に均一にコートできる観点から、湿式法が好ましい。該処理液にはpH調整のため酢酸などの有機酸を加えてもよい。

#### 【0036】

二次電池用正極活物質Aに対するフッ素を含むカップリング剤の処理量は、二次電池用正極活物質Bの質量に対して0.1~5質量%が好ましく、0.2~2質量%がより好ましく、0.5~1.5質量%が更に好ましい。処理量を0.1質量%以上とすることで、十分にカップリング処理の効果を得ることができる。一方、処理量を5質量%以下とすることで、Liイオンの移動が妨げられず、抵抗の増加を抑制でき、電池特性の低下を防ぐことができる。

#### 【0037】

なお、処理量の下限值は少なくとも二次電池用正極活物質A表面全体に単分子層を形成するのに必要な量で規定することができる。これはシランカップリング剤の最小被覆面積( $m^2/g$ )から算出することができる。最小被覆面積(X)は単分子被覆を仮定した場合のシランカップリング剤1gで被覆できる面積であって、 $X = 6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20} / \text{シランカップリング剤の分子量}$ 、の式から求めることができる。比表面積S( $m^2/g$ )を有する二次電池用正極活物質Aに対して単分子被覆に必要なシランカップリング剤の処理量B(%)は、 $B = S / X \times 100$ (%)、の式から求められる。この式を用いて処理量B(%)から何分子層被覆に相当するかを算出することができる。被覆層は1分子層以上、10分子層以下であることが好ましい。

#### 【0038】

##### [二次電池用正極]

本実施形態に係る二次電池用正極は、本実施形態に係る二次電池用正極活物質Bを備える。

#### 【0039】

本実施形態に係る二次電池用正極は、例えば正極集電体の少なくとも一方の面に二次電池用正極活物質Bを含む正極活物質層を形成することで得られる。該正極活物質層は、例えば二次電池用正極活物質Bと、結着剤と、導電助剤とを含む。

#### 【0040】

前記結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、アクリル系ポリマー等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。前記導電助剤としては、カーボンブラック、粒状黒鉛、鱗片状黒鉛、炭素繊維などの炭素材料を用いることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。特に、結晶性の低いカーボンブラックを用いることが好ましい。前記正極集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

#### 【0041】

本実施形態に係る二次電池用正極は、例えば二次電池用正極活物質Bと、結着剤と、導電助剤とを、所定の配合量でN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散混

10

20

30

40

50

練し、得られたスラリーを正極集電体に塗布して正極活物質層を形成することで作製することができる。該二次電池用正極をロールプレス等の方法により圧縮することで、適当な密度に調整することもできる。

【0042】

[二次電池]

本実施形態に係る二次電池は、本実施形態に係る二次電池用正極を備える。本実施形態に係る二次電池は、例えば、本実施形態に係る二次電池用正極と、リチウムを吸蔵放出し得る負極活物質を備える負極と、非水電解液とを備える。

【0043】

図1に本実施形態に係る二次電池の一例として、ラミネートタイプのリチウムイオン二次電池を示す。二次電池用正極活物質Bを含む正極活物質層1と正極集電体3とからなる正極と、リチウムを吸蔵放出し得る負極活物質を含む負極活物質層2と負極集電体4とからなる負極との間に、セパレータ5が挟まれている。正極集電体3は正極リード端子8と接続され、負極集電体4は負極リード端子7と接続されている。外装体にはラミネート外装体6が用いられ、二次電池内部は非水電解液で満たされている。

10

【0044】

(非水電解液)

非水電解液としては、リチウム塩からなる電解質が非水溶媒に溶解された溶液を用いることができる。

【0045】

リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 等が挙げられる。中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。リチウムイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $k$ 及び $m$ は、それぞれ独立して1又は2である)が挙げられる。リチウム塩は、1種を単独で用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

20

【0046】

非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、脂肪族カルボン酸エステル、 $\gamma$ -ラクトン、環状エーテル及び鎖状エーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を用いることができる。環状カーボネートとしては、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)、及びこれらの誘導体 (フッ素化物を含む) が挙げられる。一般に、環状カーボネートは粘度が高いため、粘度を低減させるために鎖状カーボネートが混合されて用いられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、及びこれらの誘導体 (フッ素化物を含む) が挙げられる。脂肪族カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、及びこれらの誘導体 (フッ素化物を含む) が挙げられる。 $\gamma$ -ラクトンとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びその誘導体 (フッ素化物を含む) が挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン及びその誘導体 (フッ素化物を含む) が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME)、ジエチルエーテル、及びこれらの誘導体 (フッ素化物を含む) が挙げられる。その他、非水溶媒として、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルホン、アニソール、N-メチルピロリドン、及びこれらの誘導体 (フッ素化物を含む) を用いることもできる。

30

40

【0047】

50

## (フッ素化溶媒)

特に、非水電解液がフッ素化溶媒を含むことが好ましい。フッ素化溶媒は一般に耐酸化性が高いため、電位の高い5V級正極を用いた場合にも非水電解液の分解反応を抑制することができる。また、本実施形態によればフッ素を含むカップリング剤によるカップリング処理によって二次電池用正極活物質Bの表面の少なくとも一部に少なくともフッ素を含む皮膜が形成されており、該皮膜とフッ素化溶媒との親和性(濡れ性)が高いため、レート特性が向上する。更に、非水電解液の分解により非水電解液が減少した場合にも液枯れしにくくなるためサイクル特性が向上する。

## 【0048】

フッ素化溶媒としては特に限定されないが、耐酸化性、リチウムイオン伝導性の観点からフッ素化エーテル又はフッ素化リン酸エステルが好ましい。フッ素化エーテルとしては、例えば、 $H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$ 、 $CF_3(CF_2)_4OC_2H_5$ 、 $CF_3CH_2OCH_3$ 等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

10

## 【0049】

非水電解液中のフッ素化溶媒の濃度は5~30体積%が好ましい。フッ素化溶媒の濃度が前記範囲内であれば、十分な耐酸化性、リチウムイオン伝導性を得ることができる。フッ素化溶媒の濃度は、10~20体積%がより好ましい。

## 【0050】

## (負極活物質)

負極活物質としてはリチウムを吸蔵放出し得る材料を用いることができる。例えば、黒鉛、非晶質炭素等の炭素材料を用いることができる。エネルギー密度の観点から、黒鉛を用いることが好ましい。また、負極活物質として、Si、Sn、Al等のLiと合金を形成する材料、Si酸化物、SiとSi以外の他金属元素とを含むSi複合酸化物、Sn酸化物、SnとSn以外の他金属元素とを含むSn複合酸化物、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、これらの材料にカーボンを被覆した複合材料等を用いることもできる。これらの負極活物質は、1種を単独で用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。

20

## 【0051】

## (負極)

負極は、例えば負極集電体の少なくとも一方の面に負極活物質層を形成することで得られる。該負極活物質層は、例えば負極活物質と、結着剤と、導電助剤とを含む。

30

## 【0052】

結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、アクリル系ポリマー、スチレンブタジエンゴム(SBR)等が挙げられる。SBR系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の増粘剤を用いることもできる。これらは1種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。導電助剤としては、カーボンブラック、粒状黒鉛、鱗片状黒鉛、炭素繊維などの炭素材料を用いることができる。これらは1種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

40

## 【0053】

負極は、例えば負極活物質と、結着剤と、導電助剤とを、所定の配合量でN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散混練し、得られたスラリーを集電体に塗布して負極活物質層を形成することで作製することができる。該負極をロールプレス等の方法により圧縮することで、適当な密度に調整することもできる。

## 【0054】

## (セパレータ)

セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンや、フッ素樹脂等からなる多孔性フィルムを用いることができる。

## 【0055】

## (外装体)

50

外装体としては、コイン型、角型、円筒型等の缶や、ラミネート外装体を用いることができる。しかしながら、軽量化が可能であり電池エネルギー密度の向上を図ることができる観点から、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可撓性フィルムであるラミネート外装体を用いることが好ましい。ラミネート外装体を用いたラミネート型二次電池は、放熱性にも優れているため、電気自動車などの車載用電池として好適である。

【実施例】

【0056】

以下、本実施形態の実施例について詳細に説明するが、本実施形態は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0057】

[実施例1]

(二次電池用正極活物質Bの作製)

二次電池用正極活物質Aとして、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末(平均粒径(D50):  $10\ \mu\text{m}$ 、比表面積:  $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ )を用意した。3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )を、エタノールと水との混合溶媒(エタノール:水=9:1(体積比))に溶解させて、カップリング剤を2質量%含有する処理液を調製した。該処理液と前記二次電池用正極活物質Aとを十分混合して得たスラリーを50℃で乾燥して大部分の溶媒を除去した。その後、120℃で1時間乾燥した。これにより、二次電池用正極活物質Bを作製した。なお、二次電池用正極活物質Aに対するカップリング剤の処理量は、二次電池用正極活物質Bの質量に対して0.7質量%であった。

【0058】

(二次電池用正極の作製)

前記二次電池用正極活物質Bと、結着剤としてのPVDFと、導電助剤としてのカーボンブラックとを、質量比93:4:3でNMP中に均一に分散させて、正極スラリーを作製した。該正極スラリーを正極集電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布した。その後、125℃にて10分間乾燥させてNMPを蒸発させることにより、二次電池用正極を作製した。なお、乾燥後の単位面積当たりの正極活物質層の質量は $0.018\ \text{g}/\text{cm}^2$ であった。

【0059】

(負極の作製)

負極活物質としての黒鉛粉末(平均粒径(D50):  $20\ \mu\text{m}$ 、比表面積:  $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ )と、結着剤としてのPVDFとを、質量比95:5でNMP中に均一に分散させて、負極スラリーを作製した。該負極スラリーを負極集電体となる厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔上に塗布した。その後、125℃にて10分間乾燥させてNMPを蒸発させることにより、負極活物質層を形成した。さらに、該負極活物質層をプレスすることによって負極を作製した。なお、乾燥後の単位面積当たりの負極活物質層の質量は $0.008\ \text{g}/\text{cm}^2$ であった。

【0060】

(非水電解液)

EC:DMC=40:60(体積%)の比率で混合した非水溶媒に、電解質として $1\ \text{mol/L}$ の $\text{LiPF}_6$ を溶解し、さらに添加剤としてビニレンカーボネート(VC)を2.5質量%混合した溶液を非水電解液として用いた。

【0061】

(ラミネート型二次電池の作製)

作製した二次電池用正極及び負極を各々 $5\ \text{cm} \times 6\ \text{cm}$ に切り出した。このうち、一边の部分( $5\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ )はタブを接続するために電極活物質層を形成していない部分(未塗布部)とし、他の部分( $5\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ )は電極活物質層が形成された部分(塗布部)とした。幅 $5\ \text{mm} \times$ 長さ $3\ \text{cm} \times$ 厚み $0.1\ \text{mm}$ のアルミニウム製の正極タブを、二次電池用正極の未塗布部に長さ $1\ \text{cm}$ で超音波溶接した。また、正極タブと同サイズのニッ

10

20

30

40

50

ケル製の負極タブを、負極の未塗布部に超音波溶接した。6 cm × 6 cmのポリエチレン及びポリプロピレンからなるセパレータの両面に負極と二次電池用正極とを電極活物質層がセパレータを隔てて重なるように配置して、電極積層体を作製した。2枚の7 cm × 10 cmのアルミニウムラミネートフィルムの長辺の一方を除いて三辺を熱融着により幅5 mmで接着して、袋状のラミネート外装体を作製した。ラミネート外装体の一方の短辺より1 cmの距離となるように前記電極積層体を挿入した。前記非水電解液を0.2 g注液して真空含浸させた。その後、減圧下にて開口部を熱融着により幅5 mmで封止することで、ラミネート型二次電池を作製した。

## 【0062】

(初回充放電)

作製したラミネート型二次電池を、20℃にて5時間率(0.2 C)相当の12 mAの定電流で4.8 Vまで充電した。その後、合計で8時間の4.8 V定電圧充電を行ってから、1時間率(1 C)相当の60 mAの定電流で3.0 Vまで定電流放電した。このときの放電容量(mAh)を、二次電池用正極に含まれる二次電池用正極活物質Bの質量(g)で割った値を二次電池用正極活物質Bの初回放電容量(mAh/g)とした。また、充電容量に対する放電容量の比率(放電容量/充電容量×100)を充放電効率(%)とした。結果を表1に示す。

## 【0063】

(サイクル試験)

前記初回充放電が終了したラミネート型二次電池を、1 Cで4.8 Vまで充電した。その後、合計で2.5時間の4.8 V定電圧充電を行ってから、1 Cで3.0 Vまで定電流放電した。この充放電サイクルを、45℃で50回繰り返した。初回放電容量に対する50サイクル後の放電容量の比率を容量維持率(%)とした。結果を表1に示す。

## 【0064】

[実施例2、5~18、比較例1~10、参考例3、4]

表1に示す正極活物質、カップリング剤、非水溶媒を表1に示す量用いた以外は実施例1と同様の方法で二次電池を作製して評価した。結果を表1に示す。表1において、FE1は $H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$ 、FE2は $CF_3(CF_2)_4OC_2H_5$ 、FE3は $CF_3CH_2OCH_3$ を示す。

## 【0065】

なお、比較例1、5~9では、正極活物質をカップリング剤でカップリング処理しなかった。また、実施例5及び比較例5では $LiNi_{0.5}Mn_{1.35}Ti_{0.15}O_4$ 粉末(平均粒径( $D_{50}$ ):15 μm、比表面積:0.5 m<sup>2</sup>/g)を用いた。実施例6及び比較例6では $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{1.4}O_4$ 粉末(平均粒径( $D_{50}$ ):15 μm、比表面積:0.5 m<sup>2</sup>/g)を用いた。実施例7及び比較例7では $LiNi_{0.45}Fe_{0.1}Mn_{1.45}O_4$ 粉末(平均粒径( $D_{50}$ ):13 μm、比表面積:0.5 m<sup>2</sup>/g)を用いた。また、比較例9、10では、5 V級正極である二次電池用正極活物質Aの代わりに4 V級正極の1種であるマンガン酸リチウム( $LiMn_2O_4$ )を正極活物質として用い、上限電圧を4.2 V、1時間率(1 C)相当の電流値を50 mAに変更した。

## 【0066】

実施例8~10、16~18及び比較例8では電池特性の評価として以下の方法でレート特性の評価も行った。前記初回充放電が終了した二次電池を20℃にて1 Cで4.8 Vまで充電した。その後、合計で2.5時間の4.8 V定電圧充電を行い、2 Cで3.0 Vまで定電流放電した。その後、0.2 Cで再度3.0 Vまで定電流放電した。レート特性として、2 Cでの放電容量と0.2 Cでの放電容量の合計値を100%としたときの2 Cでの放電容量の割合(%)を求めた。

## 【0067】

10

20

30

40

【表 1】

	正極活物質	カップリング剤		非水溶媒		初回放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)	レート特性 (%)
		化学式	処理量 (質量%)	種類	比率 (体積%)				
実施例1	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	147.9	91.5	81.3	-
実施例2	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	148.2	91.3	81.5	-
参考例3	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	146.5	91.2	81.0	-
参考例4	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	142.3	91.0	80.0	-
実施例5	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.35</sub> Ti <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	148.4	91.8	81.4	-
実施例6	LiNi <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	147.0	91.3	80.5	-
実施例7	LiNi <sub>0.45</sub> Fe <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.45</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	146.8	91.3	78.1	-
実施例8	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC/FE1	30/50/20	150.2	92.4	82.7	75.1
実施例9	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC/FE2	30/50/20	149.5	91.9	82.2	74.4
実施例10	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC/FE3	30/50/20	148.7	92.0	81.8	73.5
実施例11	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.2	EC/DMC	40/60	138.8	90.9	78.9	-
実施例12	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	EC/DMC	40/60	146.3	91.0	80.2	-
実施例13	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.0	EC/DMC	40/60	147.1	91.7	81.0	-
実施例14	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.5	EC/DMC	40/60	144.7	91.0	80.5	-
実施例15	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.0	EC/DMC	40/60	139.7	91.2	78.8	-
実施例16	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC/FE1	30/65/5	148.4	91.7	81.3	78.1
実施例17	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC/FE1	30/60/10	150.1	92.0	82.1	76.5
実施例18	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC/FE1	30/40/30	141.9	90.8	82.0	69.5
比較例1	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	-	-	EC/DMC	40/60	121.3	90.9	78.5	-
比較例2	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	SHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	125.2	89.5	61.9	-
比較例3	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	131.4	90.1	67.1	-
比較例4	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	134.0	90.3	74.8	-
比較例5	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.35</sub> Ti <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub>	-	-	EC/DMC	40/60	122.5	90.9	79.2	-
比較例6	LiNi <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>	-	-	EC/DMC	40/60	121.3	90.5	78.5	-
比較例7	LiNi <sub>0.45</sub> Fe <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.45</sub> O <sub>4</sub>	-	-	EC/DMC	40/60	120.5	90.0	76.3	-
比較例8	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	-	-	EC/DMC/FE1	30/50/20	132.2	91.5	79.8	70.1
比較例9	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	EC/DMC	40/60	104.3	95.5	93.0	-
比較例10	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7	EC/DMC	40/60	102.3	96.1	93.2	-

図 2 に、実施例 1 及び比較例 1 ~ 4 における初回放電容量と充放電効率とを示したグラフを示す。図 2 に示すように、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理を行った実施例 1 では、カップリング剤でカップリング処理を行っていない比較例 1 と比較して、初回放電容量、充放電効率ともに大きく向上した。また、容量維持率についても大きく向上した。しかし、フッ素を含まないカップリング剤でカップリング処理を行った比較例 2 ~ 4 では、比較例 1 に対し初回放電容量は向上したが、充放電効率が低下した。また、容量維持率も低下した。

## 【0068】

一方、5V 級正極である二次電池用正極活物質 A の代わりに 4V 級正極である LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた比較例 9 と比較例 10 とを比較した場合、4V 級正極に対しフッ素を含むカップリング剤でカップリング処理を行っても、初回放電容量、充放電効率及び容量維持率は大きく向上しないことが確認された。

## 【0069】

したがって、5V 級正極である二次電池用正極活物質 A に対しフッ素を含むカップリング剤でカップリング処理した場合、充放電特性、サイクル特性の両方が改善されることがわかった。これは、二次電池用正極活物質 A の表面の少なくとも一部に耐酸化性の高いフッ素を含む皮膜が形成されることにより、非水電解液の分解や正極からの金属イオンの溶出が防止されるためと推測される。

## 【0070】

前記式 (I) で示されるフッ素化アルキル基を有するシランカップリング剤の CF<sub>2</sub> 基の個数 (n) を変更したときの電池特性の評価として、実施例 1、4、参考例 2、3 と、比較例 1 ~ 4 とを比較した場合、実施例 1、4、参考例 2、3 では、比較例 1 ~ 4 を上回

10

20

30

40

50

る初回放電容量、充放電効率及び容量維持率が得られた。これより、 $CF_2$ 基の個数によらず、二次電池用正極活物質Aを、フッ素化アルキル基を有するシランカップリング剤で表面改質することにより、電池特性が向上することが確認された。

【0071】

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ に置換元素を導入して組成を変更した二次電池用正極活物質Aに対し、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理を行った実施例5~7と、カップリング剤でカップリング処理を行っていない比較例5~7とを比較した場合、いずれの組成の二次電池用正極活物質Aを用いた場合にも、フッ素を含むシランカップリング剤でカップリング処理を行うことにより電池特性が向上した。これより、フッ素を含むカップリング剤によるカップリング処理の効果は二次電池用正極活物質Aの組成によらず、5V級正極一般に有効であることが確認された。

10

【0072】

フッ素を含むカップリング剤の処理量を変更したときの電池特性の評価として、実施例1、実施例11~15、比較例1を比較した場合、いずれの実施例も比較例1を上回る電池特性が得られた。特に、フッ素を含むカップリング剤の処理量が0.5~1.5質量%において良好な電池特性が得られることが確認された。

【0073】

非水電解液がフッ素化溶媒を含むときの電池特性の評価として、実施例8~10と、比較例8及び実施例1とを比較した場合、フッ素化溶媒としてフッ素化エーテルを混合することにより、更に電池特性が向上した。これは、フッ素化エーテルを混合することにより非水電解液の耐酸化性が向上し、非水電解液の分解が抑制されるためと考えられる。この効果は二次電池用正極活物質Aを、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理した場合においても有効であった。さらに、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理を行った実施例は未処理の比較例よりもレート特性が優れていた。これは、二次電池用正極活物質Aの表面の少なくとも一部に形成されたフッ素を含む皮膜とフッ素化エーテルとの親和性が高いためと考えられる。この親和性はフッ素化エーテルに限らずフッ素化溶媒であれば同様の効果が発現されることが考えられる。これより、フッ素を含むカップリング剤でカップリング処理した二次電池用正極活物質Aにフッ素化溶媒を組み合わせることで、更に電池特性を向上させることができることが確認された。

20

【0074】

フッ素化溶媒の混合比率を変更したときの電池特性の評価として、実施例8、実施例16~18を比較した場合、特に、フッ素化溶媒の混合比率が10~20質量%において良好な電池特性が得られることが確認された。

30

【0075】

この出願は、2010年12月13日に提出された日本出願特願2010-276836を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

【0076】

以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のScope内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

40

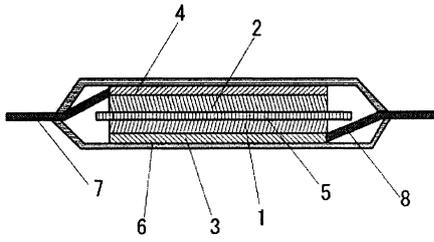
【符号の説明】

【0077】

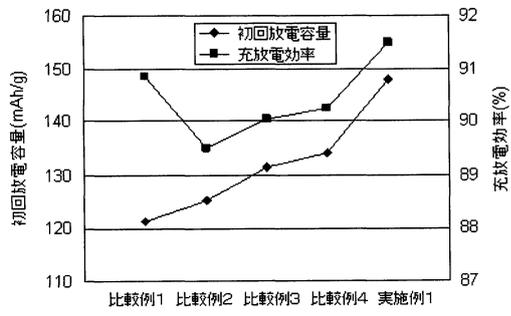
- 1 正極活物質層
- 2 負極活物質層
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 ラミネート外装体
- 7 負極リード端子
- 8 正極リード端子

50

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-197194(JP,A)  
国際公開第01/013446(WO,A1)  
特開2000-067861(JP,A)  
特開2008-198524(JP,A)  
特開2000-264636(JP,A)  
特開2000-133272(JP,A)  
特開2009-242121(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505  
H01M 4/36  
H01M 4/525  
H01M 10/052  
H01M 10/0569