

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】令和5年3月20日(2023.3.20)

【公開番号】特開2021-197249(P2021-197249A)  
 【公開日】令和3年12月27日(2021.12.27)  
 【年通号数】公開・登録公報2021-063  
 【出願番号】特願2020-101806(P2020-101806)  
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4 / 1 3 ( 2 0 1 0 . 0 1 )

H 0 1 M 4 / 1 3 9 ( 2 0 1 0 . 0 1 )

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 ( 2 0 1 0 . 0 1 )

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2 ( 2 0 1 0 . 0 1 )

10

【 F I 】

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 4 / 1 3 9

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

【手続補正書】

20

【提出日】令和5年3月10日(2023.3.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体上に、

負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質層が形成されたリチウムイオン  
 二次電池用の負極電極であって、

30

前記負極活物質層の表面上に、絶縁性物質と、結着材と、を少なくとも含む絶縁層をさら  
 に有し、

前記絶縁層に含まれる結着材は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロ  
 ースおよびその塩から選ばれる少なくとも1種と、を少なくとも含み、

前記負極活物質層に含まれる結着材は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なく  
 とも1種である、リチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項2】

前記負極活物質層と前記絶縁層との界面に、前記負極活物質層の厚さよりも厚さの薄い  
 、前記負極活物質層と前記絶縁層との混合層が形成された、

40

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項3】

前記負極電極の断面の断面SEM画像においてEDX法を用いて元素マッピングを行っ  
 たときに、前記負極活物質層の、前記集電体と接していない側の表面から前記集電体側  
 に向かう方向をZ方向とし、前記負極活物質からは検出されず、前記絶縁性物質からは検出  
 される元素が検出されるZ方向の厚さの最大値を $Z_A$ と、前記負極活物質層のZ方向の平  
 均厚さを $Z_B$ としたとき、 $Z_A / Z_B$ が11%以下である、

請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項4】

前記Z方向の厚さの最大値 $Z_A$ は、35 $\mu$ m以下である、

50

請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 5】

前記絶縁性物質の粒子径の粒度分布における累積体積が 50 % となる D50 粒子径が、  
0.2 μm 以上 0.8 μm 以下である、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 6】

前記絶縁層を構成する固形材料の総重量のうち、前記絶縁層に含まれるスチレンブタジ  
エンゴムの重量が 3 重量 % 以上 6 重量 % 以下である、

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 7】

前記負極活物質層を構成する固形材料の総重量のうち、前記負極活物質層に含まれるポ  
リアクリル酸およびその塩の前記結着材のうち、ポリアクリル酸およびその塩の総重量が  
3 重量 % 以上 6 重量 % 以下である、

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 8】

前記絶縁性物質は、アルミナ、シリカ、アクリル樹脂、マグネシア、カルシア、チタニ  
ア、ジルコニア、ベーマイト、および水酸化マグネシウムの中から選ばれる少なくとも 1  
種を含む、

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 9】

集電体上に正極活物質層の形成された正極電極と、負極電極と、電解質とを備えるリチ  
ウムイオン二次電池であって、前記負極電極は、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の  
負極電極である、

リチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記絶縁層は、少なくとも前記正極電極の前記正極活物質層が形成された領域と対向す  
る前記負極電極の前記負極活物質層の表面上の全面に形成されている、

請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

前記負極電極の前記負極活物質層上に形成された絶縁層とは異なるセパレータが、前記  
正極電極と前記負極電極の間に配置されていない、

請求項 9 または 10 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

シート状の集電体上に、

(A) 負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質スラリを塗布する工程と、

(B) 前記負極活物質スラリの表面上に、絶縁性物質と、結着材と、を少なくとも含む絶  
縁層スラリを塗布する工程と、

(C) 前記工程 (A) および前記工程 (B) で塗布されたスラリを同時に乾燥する工程と

、

を少なくともこの順番で含むリチウムイオン二次電池用負極電極の製造方法であって、

前記絶縁層スラリに含まれる結着材は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチル  
セルロースおよびその塩から選ばれる少なくとも 1 種、とを少なくとも含み、

前記負極活物質スラリに含まれる結着材は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる  
少なくとも 1 種である、リチウムイオン二次電池用負極電極の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の製造方法によりリチウムイオン二次電池用負極電極を製造するた  
めのリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法であって、

負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質スラリと、絶縁性物質と、結着  
材と、を少なくとも含む絶縁層スラリとは、集電体シートが連続搬送される方向に連続的  
に塗布される、リチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

前記集電体シートが搬送される方向に並ぶ、少なくとも第1吐出口とおよび第2吐出口を有する吐出ヘッドを用いて、前記負極活物質スラリを前記第1吐出口から吐出し、前記絶縁層スラリを前記第2吐出口から吐出する、

請求項13に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 15】

前記負極活物質スラリの固形分濃度は、40%以上80%以下であり、前記絶縁層スラリの固形分濃度は、20%以上80%以下である、

請求項13または14に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 16】

前記負極活物質スラリのB型粘度計による20 での、せん断速度2.04 s<sup>-1</sup>における粘度が6 Pa・S以上10 Pa・S以下であり、前記絶縁層スラリのB型粘度計による20 での、せん断速度2.04 s<sup>-1</sup>における粘度が6 Pa・S以上10 Pa・S以下である、

請求項15に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 17】

前記絶縁層スラリに含まれる前記絶縁性物質の粒子径の粒度分布における累積体積が50%となるD50粒子径が、0.2 μm以上0.8 μm以下である、

請求項13から16のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 18】

前記絶縁層スラリにより形成される絶縁層を構成する固形材料の総重量のうち、前記絶縁層に含まれるスチレンブタジエンゴムの総重量が3重量%以上6重量%以下である、

請求項13から17のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 19】

前記負極活物質スラリにより形成される負極活物質層を構成する固形材料の総重量のうち、前記負極活物質層に含まれるポリアクリル酸およびその塩の前記結着材のうち、ポリアクリル酸およびその塩の総重量が3重量%以上6重量%以下である、

請求項13から18のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 20】

前記絶縁性物質が、アルミナ、シリカ、アクリル樹脂、マグネシア、カルシア、チタニア、ジルコニア、ベーマイト、水酸化マグネシウムの中から選ばれる少なくとも1種を含む、

請求項13から19のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

## 【請求項 21】

集電体上に、

負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質層が形成されたリチウムイオン二次電池用の負極電極であって、

前記負極活物質層の表面上に、固体電解質と、結着材と、を少なくとも含む高抵抗層をさらに有し、

前記高抵抗層に含まれる結着材は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースおよびその塩から選ばれる少なくとも1種と、を少なくとも含み、

前記負極活物質層に含まれる結着材は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なくとも1種である、全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

## 【請求項 22】

前記負極活物質層と前記高抵抗層との界面に、前記負極活物質層の厚さよりも厚さの薄い、前記負極活物質層と前記高抵抗層との混合層が形成された、

10

20

30

40

50

請求項 2 1 に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 2 3】

前記負極電極の断面の断面 SEM 画像において EDX 法を用いて元素マッピングを行ったときに、前記負極活物質層の、前記集電体と接していない側の表面から前記集電体側に向かう方向を Z 方向とし、前記負極活物質からは検出されず、前記固体電解質からは検出される元素が検出される Z 方向の厚さの最大値を  $Z_A$  と、前記負極活物質層の Z 方向の平均厚さを  $Z_B$  としたとき、 $Z_A / Z_B$  が 1.1 % 以下である、

請求項 2 1 または 2 2 に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 2 4】

前記 Z 方向の厚さの最大値  $Z_A$  は、 $3.5 \mu\text{m}$  以下である、

10

請求項 2 3 に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 2 5】

前記固体電解質の粒子径の粒度分布における累積体積が 50 % となる  $D_{50}$  粒子径が、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $0.8 \mu\text{m}$  以下である、

請求項 2 1 から 2 4 のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 2 6】

前記高抵抗層を構成する固形材料の総重量のうち、前記高抵抗層に含まれるスチレンブタジエンゴムの重量が 3 重量 % 以上 6 重量 % 以下である、

請求項 2 1 から 2 5 のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

20

【請求項 2 7】

前記負極活物質層を構成する固形材料の総重量のうち、前記負極活物質層に含まれるポリアクリル酸およびその塩の前記結着材のうち、ポリアクリル酸およびその塩の総重量が 3 重量 % 以上 6 重量 % 以下である、

請求項 2 1 から 2 6 のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

【請求項 2 8】

集電体上に正極活物質層の形成された正極電極と、負極電極と、固体電解質とを備える全固体リチウムイオン二次電池であって、前記負極電極は、請求項 2 1 から 2 7 のいずれか一項に記載の負極電極である、

30

全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 2 9】

シート状の集電体上に、

(A) 負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質スラリを塗布する工程と、

(B) 前記負極活物質スラリの表面上に、固体電解質と、結着材と、を少なくとも含む高抵抗層スラリを塗布する工程と、

(C) 前記工程 (A) および前記工程 (B) で塗布されたスラリを同時に乾燥する工程と、

を少なくともこの順番で含む全固体リチウムイオン二次電池用負極電極の製造方法であって、

40

前記高抵抗層スラリに含まれる結着材は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースおよびその塩から選ばれる少なくとも 1 種、とを少なくとも含み、

前記負極活物質スラリに含まれる結着材は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なくとも 1 種である、全固体リチウムイオン二次電池用負極電極の製造方法。

【請求項 3 0】

請求項 2 9 に記載の製造方法により全固体リチウムイオン二次電池用負極電極を製造するための全固体リチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法であって、

負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質スラリと、固体電解質と、結着材と、を少なくとも含む高抵抗層スラリとは、集電体シートが連続搬送される方向に連続

50

的に塗布される、全固体リチウムイオン二次電池用負極電極シートの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

特許文献 2 には、セパレータを含まないリチウムイオン二次電池の製造方法が記載されている。特許文献 2 に記載の製造方法では、電極活物質層と、絶縁層とをこの順に配置された積層構造を有し、電極集電体の少なくとも一方の面に活物質層材料を塗布して第 1 の塗膜を形成し、第 1 の塗膜の上に絶縁層材料を塗膜して第 2 の塗膜を形成した後、第 1 の塗膜と第 2 の塗膜を同時に乾燥している。

10

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

正極活物質層 220 に含まれる導電助剤は、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンナノチューブ、および炭素繊維等である。黒鉛は、例えば、鱗片状黒鉛または球状黒鉛であってもよい。これらの物質は、単独で使用されてもよいし、または組み合わせて使用されてもよい。

20

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0145】

比較例 5 ~ 8 は、負極活物質層 120 に含まれる結着材（バインダ）は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なくとも 1 種ではない、CMC と SBR を使用した。

30

比較例 6 は、絶縁層 300 の目付を  $2.6 \text{ mg/cm}^2$  と比較例 5 より大きくした。比較例 7 は、負極活物質層 120 のバインダの CMC と SBR の混合比を比較例 5 より多くした。比較例 7 は、負極活物質層 120 を構成する固形材料の総重量のうち、負極活物質層 120 に含まれるバインダの CMC と SBR の総重量を 4 重量% と比較例 5 より多くした。比較例 8 は、負極活物質として比較例 5 の黒鉛にシリカを追加するとともに、負極活物質層 120 を構成する固形材料の総重量のうち、負極活物質層 120 に含まれるバインダの CMC と SBR の混合比 を 4 重量% と比較例 5 より多くした。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

比較例 5 ~ 8 の導通確認の結果は、絶縁率が 0% であった。つまり、比較例 5 ~ 8 は、10 個のサンプルすべて、良好な絶縁性は得られなかったことを示している。言い換えると、負極活物質層に含まれる結着材（バインダ）は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なくとも 1 種ではなく、かつ、絶縁層 300 に含まれる結着材（バインダ）は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースおよびその塩から選ばれる少なくとも 1 種と、を少なくとも含まない比較例 5 ~ 8 では、良好な絶縁性が得られなかった。また、絶縁層 300 の目付量を多くしても（比較例 6）、負極活物質層 120 のバイン

40

50

ダの C M C と S B R の混合比を多くしても（比較例 7、8）、負極活物質にシリカを加えても（比較例 8）、絶縁性は 0% で、これらの条件に左右されなかった。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0162

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0162】

以下、参考形態の例を付記する。

1. 集電体上に、10  
負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質層が形成されたリチウムイオン二次電池用の負極電極であって、  
前記負極活物質層の表面上に、絶縁性物質と、結着材と、を少なくとも含む絶縁層をさらに有し、  
前記絶縁層に含まれる結着材は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースおよびその塩から選ばれる少なくとも 1 種と、を少なくとも含み、  
前記負極活物質層に含まれる結着材は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なくとも 1 種である、リチウムイオン二次電池用の負極電極。
2. 前記負極活物質層と前記絶縁層との界面に、前記負極活物質層の厚さよりも厚さの薄い、前記負極活物質層と前記絶縁層との混合層が形成された、20  
1. に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。
3. 前記負極電極の断面の断面 S E M 画像において E D X 法を用いて元素マッピングを行ったときに、前記負極活物質層の、前記集電体と接していない側の表面から前記集電体側に向かう方向を Z 方向とし、前記負極活物質からは検出されず、前記絶縁性物質からは検出される元素が検出される Z 方向の厚さの最大値を  $Z_A$  と、前記負極活物質層の Z 方向の平均厚さを  $Z_B$  としたとき、 $Z_A / Z_B$  が 11% 以下である、  
1. または 2. に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。
4. 前記 Z 方向の厚さの最大値  $Z_A$  は、 $35 \mu\text{m}$  以下である、  
3. に記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。
5. 前記絶縁性物質の粒子径の粒度分布における累積体積が 50% となる D50 粒子径が、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $0.8 \mu\text{m}$  以下である、30  
1. から 4. のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。
6. 前記絶縁層を構成する固形材料の総重量のうち、前記絶縁層に含まれるスチレンブタジエンゴムの重量が 3 重量% 以上 6 重量% 以下である、  
1. から 5. のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。
7. 前記負極活物質層を構成する固形材料の総重量のうち、前記負極活物質層に含まれるポリアクリル酸およびその塩の前記結着材のうち、ポリアクリル酸およびその塩の総重量が 3 重量% 以上 6 重量% 以下である、  
1. から 6. のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。
8. 前記絶縁性物質は、アルミナ、シリカ、アクリル樹脂、マグネシア、カルシア、チタニア、ジルコニア、ベーマイト、および水酸化マグネシウムの中から選ばれる少なくとも 1 種を含む、40  
1. から 7. のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池用の負極電極。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0163

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0163】

9. 集電体上に正極活物質層の形成された正極電極と、負極電極と、電解質とを備える 50

リチウムイオン二次電池であって、前記負極電極は、1. から 8. のいずれか一つに記載の負極電極である、

リチウムイオン二次電池。

10. 前記絶縁層は、少なくとも前記正極電極の前記正極活物質層が形成された領域と対向する前記負極電極の前記負極活物質層の表面上の全面に形成されている、

9. に記載のリチウムイオン二次電池。

11. 前記負極電極の前記負極活物質層上に形成された絶縁層とは異なるセパレータが、前記正極電極と前記負極電極の間に配置されていない、

9. または 10. に記載のリチウムイオン二次電池。

【手続補正 8】

10

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0165

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0165】

21. 集電体上に、

負極活物質と、結着材と、を少なくとも含む負極活物質層が形成されたリチウムイオン二次電池用の負極電極であって、

前記負極活物質層の表面上に、固体電解質と、結着材と、を少なくとも含む高抵抗層をさらに有し、

20

前記高抵抗層に含まれる結着材は、スチレンブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースおよびその塩から選ばれる少なくとも1種と、を少なくとも含み、

前記負極活物質層に含まれる結着材は、ポリアクリル酸およびその塩から選ばれる少なくとも1種である、全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

22. 前記負極活物質層と前記高抵抗層との界面に、前記負極活物質層の厚さよりも厚さの薄い、前記負極活物質層と前記高抵抗層との混合層が形成された、

21. に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

23. 前記負極電極の断面の断面SEM画像においてEDX法を用いて元素マッピングを行ったときに、前記負極活物質層の、前記集電体と接していない側の表面から前記集電体側に向かう方向をZ方向とし、前記負極活物質からは検出されず、前記固体電解質からは検出される元素が検出されるZ方向の厚さの最大値を $Z_A$ と、前記負極活物質層のZ方向の平均厚さを $Z_B$ としたとき、 $Z_A / Z_B$ が11%以下である、

30

21. または 22. に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

24. 前記Z方向の厚さの最大値 $Z_A$ は、 $35 \mu\text{m}$ 以下である、

23. に記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極。

25. 前記固体電解質の粒子径の粒度分布における累積体積が50%となるD50粒子径が、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.8 \mu\text{m}$ 以下である、

21. から 24. のいずれか一つに記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極

。

26. 前記高抵抗層を構成する固形材料の総重量のうち、前記高抵抗層に含まれるスチレンブタジエンゴムの重量が3重量%以上6重量%以下である、

40

21. から 25. のいずれか一つに記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極

。

27. 前記負極活物質層を構成する固形材料の総重量のうち、前記負極活物質層に含まれるポリアクリル酸およびその塩の前記結着材のうち、ポリアクリル酸およびその塩の総重量が3重量%以上6重量%以下である、

21. から 26. のいずれか一つに記載の全固体リチウムイオン二次電池用の負極電極

。

28. 集電体上に正極活物質層の形成された正極電極と、負極電極と、固体電解質とを備える全固体リチウムイオン二次電池であって、前記負極電極は、21. から 27. のい

50

ずれか一つに記載の負極電極である、  
全固体リチウムイオン二次電池。

10

20

30

40

50