

(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6月9日(09.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/068243 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071950
- (22) 国際出願日: 2010年12月1日(01.12.2010)
- (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 2009-274311 2009年12月2日(02.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楠 一隆 (KUSUNOKI, Kazutaka) [JP/JP]; 〒6580032 兵庫県神戸市東灘区向洋町中1-4-1 23-1201 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学知的財産センター株式会社内 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

(54) Title: COMPOSITION FOR ELECTRODE OF NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, ELECTRODE AND BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池電極用組成物、電極および電池

(57) Abstract: In conventional compositions for the electrodes of non-aqueous electrolyte secondary batteries, the binder resin inside the electrode rises to the surface of the electrode and electrode peeling and cracking occur if the drying phase is carried out rapidly at high temperatures. Thus, there is a need to carry out drying by gradually increasing the temperature from a low temperature. Also, because of the necessity to complete drying in a restricted drying zone when continuously manufacturing electrodes, there is a difficulty whereby a long period of time is required for the drying phase, with manufacturing line speeds of even 10m/min. The use of the disclosed composition for the electrodes of non-aqueous electrolyte secondary batteries, which contains an electrode active material, a binder resin, a liquid material, and a polymer exhibiting cationic properties in the liquid material, enables: the reduction of time for the drying phase; the inhibition of the rising of the binder resin to the surface of the electrode even when rapidly drying at high temperatures; and the improvement of the productivity for electrodes due to the possibility to significantly increase the speed of the manufacturing line.

(57) 要約: 従来の非水電解液二次電池電極用組成物は、乾燥工程において、高温で急激に乾燥させると電極内のバインダー樹脂が電極表面に浮き上がり、電極の剥離やひび割れが生じるため、低温から段階的に温度を上げて乾燥させる必要があり、また、連続的に電極を製造する場合は、限られた乾燥ゾーン内で乾燥を完結する必要があるため、製造ラインのライン速度も10m/min程度であり、乾燥工程に長時間を要するという問題があった。本発明の「電極活物質、バインダー樹脂、液状物質および該液状物質中でカチオン性を示す高分子を含有する非水電解液二次電池電極用組成物」を用いると、乾燥工程の時間を短縮することができ、高温での急激な乾燥でも、バインダー樹脂の電極表面への浮き上がりが抑制でき、且つ、製造ライン速度も大幅に増加させることが可能となり、電極の生産性を向上させることができる。

WO 2011/068243 A1

明 細 書

非水電解液二次電池電極用組成物、電極および電池

5 技術分野

本発明は、非水電解液二次電池電極用組成物、電極および電池に関する。

背景技術

10 特開昭62-90863号公報には、電極活物質、バインダー樹脂および液状物質からなる非水電解液二次電池負極用組成物や、電極活物質、バインダー樹脂、導電性カーボンおよび液状物質からなる非水電解液二次電池正極用組成物が開示されている。

発明の開示

本発明は、

15 [1] 電極活物質、バインダー樹脂、液状物質および該液状物質中でカチオン性を示す高分子を含有する非水電解液二次電池電極用組成物；

[2] 前項[1]記載の非水電解液二次電池電極用組成物を集電体に塗布し、得られた塗布物から液状物質を除去することにより得られる電極；

20 [3] 前項[2]記載の電極と非水電解液とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池；を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、電極活物質、バインダー樹脂、液状物質および該液状物質中でカチオン性を示す高分子（以下、カチオン性高分子と略記する。）を含有する。

電極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵および放出することができる活物質が好ましい。電極活物質には負極活物質と正極活物質とがあり、負極活物質としては、各種の炭素質物質および金属複合酸化物が挙げられ、正極活物質としては、金属複合酸化物が上げられ、リチウムと、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群から選ばれる1種以上の金属とを含有する金属複合酸化物が好ましい。

30 好ましい負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMB、ピッチ系炭素繊維、ポリアセンなどの炭素質材料、および、 $A_x M_y O_p$ で示される複合金属酸化物（式中、AはLiを、MはCo、Ni、Al、SnおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種を、Oは酸素原子をそれぞれ表わし、xは、 $1.10 \geq x \geq 0.05$ を満足する数を、yは、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ を満足する数を、pは、 $5.00 \geq p \geq 1.5$ を満足する数を表わす。）が挙げられる。

好ましい正極活物質としては、 Li_xMO_2 （式中、Mは1種以上の遷移金属、好ましくはCo、MnまたはNiの少なくとも一種を表わし、 x は、 $1.10 > x > 0.05$ を満足する数を表わす。）、および、 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ （式中、Mは1種以上の遷移金属、好ましくはMnを表わし、 x は、 $1.10 > x > 0.05$ を満足する数を表わす。）を含む活物質が挙げられ、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ （式中、 x は、 $1.10 > x > 0.05$ を満足する数であり、 y は、 $1 > y > 0$ を満足する数である。）、および、 LiMn_2O_4 が挙げられる。

バインダー樹脂としては、フッ素化ポリマー、ジエン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、スチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマー、ポリアミド系またはポリイミド系ポリマー、エステル系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマーおよびセルロース系ポリマーが挙げられる。

フッ素化ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

ジエン系ポリマーとしては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、イソプレンーイソブレン共重合体、天然ゴム、スチレンー1, 3-ブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、1, 3-ブタジエンーイソブレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエンーイソブレン共重合体、1, 3-ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーイタコン酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエンーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸ーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンー1, 3-ブタジエンーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体およびスチレンーアクリロニトリルー1, 3-ブタジエンーメタクリル酸メチルーフマル酸共重合体が挙げられる。

オレフィン系ポリマーとしては、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンービニルアセテート共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびクロロスルホン化ポリエチレンが挙げられる。

スチレン系ポリマーとしては、スチレンーエチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンープロピレン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーアクリル酸 n -ブチルーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体およびスチレンーアクリル酸 n -ブチルーイタコン酸ーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体が挙げられる。

アクリレート系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレー

ト、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、アクリレートーアクリロニトリル共重合体およびアクリル酸2-エチルヘキシルーアクリル酸メチルーアクリル酸ーメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートが挙げられる。

ポリアミド系またはポリイミド系ポリマーとしては、ポリアミド6、ポリアミド66、
5 ポリアミド11、ポリアミド12、芳香族ポリアミドおよびポリイミドが挙げられる。

エステル系ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが挙げられる。

セルロース系ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセル
10 ロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロース、これらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等の塩が挙げられる。

さらに、バインダー樹脂としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンー
15 スチレン・ブロック共重合体、スチレンーエチレンーブチレンー
スチレン・ブロック共重合体、スチレンーイソプレン・ブロック共重合体、スチレンーエチレンー
プロピレンー
15 スチレン・ブロック共重合体等のブロック共重合体、エチレンー塩化ビニル共
重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体およびその他のメチルメタクリレート重合体が挙げられる。

これらのポリマーは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

かかるバインダー樹脂は、粒子であることが好ましく、その粒径は、0.005~10
20 0 μm であることが好ましく、0.01~50 μm であることがより好ましく、0.05
~30 μm であることが特に好ましい。ここで、“バインダー樹脂の粒径”とは、本発明の
非水電解液二次電池電極用組成物を乾燥させることにより得られるバインダー樹脂粒子の
うちの100個の長径と短径とを、電子顕微鏡で測定して得られる値の平均値を意味する。

本発明において、“液状物質”とは、常温および常圧で、液状である物質を意味する。液
25 状物質としては、水および／または常圧での沸点が50~350℃である含酸素有機化合物
を含む物質が挙げられる。沸点が50~350℃である含酸素有機化合物を含む非水電
解液二次電池電極用組成物を用いることにより、より操作性よく電極を製造することがで
30 き、より均一な電極活物質層を容易に形成することができる。非水電解液二次電池電極用
組成物の塗布性や得られる電池の性能低下を起こさない範囲において、液状物質は、含酸
素有機化合物以外の液状有機物質を含むことができる。

常圧での沸点が50~350℃である含酸素有機化合物としては、メタノール、エタノール、
35 n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソ
ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、
メチルイソブチルカルビノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、
シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチ

レングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン等のアルコール性水酸基を有する化合物；ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル-*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の飽和脂肪族エーテル化合物；ジアリルエーテル、エチルアリルエーテル等の不飽和脂肪族エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル等の芳香族エーテル化合物；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールエーテル化合物；ギ酸、酢酸、無水酢酸、アクリル酸、クエン酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸化合物；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチル等のカルボン酸エステル化合物；アセトン、エチルケトン、プロピルケトン、ブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン等のケトン化合物；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ウンデカン二酸、ピルビン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸化合物；フルフラール；および*N*-メチルピロリドン；が挙げられ、*N*-メチルピロリドンが好ましい。

液状物質としては、水および*N*-メチルピロリドンが好ましい。

液状物質として、水と含酸素有機化合物との混合物を用いることもでき、該混合物における含酸素有機化合物の量は、水100重量部に対して、0.1～100重量部であることが好ましく、0.5～50重量部であることがより好ましく、1～20重量部であることが特に好ましい。

カチオン性高分子としては、分子内に窒素原子を含有する高分子化合物が挙げられる。カチオン性高分子は、液状物質中での*pK_a*値が、通常0以上、好ましくは4以上、より好ましくは8以上である高分子であり、液状物質中での*pK_a*値が、通常20以下、好ましくは15以下である高分子である。ここでいう*pK_a*値は、エー・シー・ディー／ラズ（富士通株式会社製）の*pK_a*値予測ソフトを用いて計算した値である。

カチオン性高分子の粘度は、通常1mPa・s～3000mPa・sである。ここで、

粘度は、カチオン性高分子と水とを混合し、固形分濃度が25重量%～50重量%である高分子水溶液を調製し、調製した水溶液の粘度を、25℃でB型粘度計により測定して得られた値である。

- 5 カチオン性高分子としては、
ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミン等のポリアミン樹脂、
ポリアミン樹脂の変性物、
ポリアミドポリ尿素樹脂、
ウレタン樹脂、
- 10 メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミドポリ尿素-
ホルムアルデヒド樹脂、
第2級または第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル重合体およびそれ
らのアクリルアミドの共重合体、
ポリビニルアミン、ポリビニルアミジン、ジシアンジアミド・ホルマリン共重合体等のジ
- 15 シアン系カチオン性化合物、
ジシアンジアミド・ポリエチレンアミン共重合体等のポリアミン系カチオン性化合物、
エピクロロヒドリン・ジメチルアミン共重合体、
ジアリルジメチルアンモニウム-SO₂ 重縮合生成物、
ジアリルアミン塩-SO₂ 重縮合生成物、
- 20 ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロラ
イド-アクリルアミド共重合体、
アリルアミン塩の共重合体、
ジアリルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩共重合体、
アクリルアミド・ジアリルアミン共重合体、
- 25 ジメチルアミノプロピルアクリルアミド重合体、および、
5員環アミジン構造を有するカチオン性樹脂が挙げられる。
さらに、液状物質中でカチオン性を示す高分子としては、
ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂（国際公開第2008/024444号、特
表第2010-501670号公報および特開平2-170825号公報参照）、
- 30 ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体（特開平6-184246号公報参照）、
ポリアルキレンポリアミンと尿素と二塩基性カルボン酸との反応により得られる生成物と、
アルデヒド化合物、エピハロヒドリン化合物および／またはα、γ-ジハロ-β-ヒドリ
ン化合物とを反応させることにより得られる水溶性ポリマー（特公昭44-11667号
公報、特公昭56-28929号公報、特公昭61-42931号公報および特開昭62
- 35 -101621号公報参照）、
ポリアルキレンポリアミンと尿素との縮合反応により得られる生成物と、アルデヒド化合

物、エピハロヒドリン化合物および／または α 、 γ -ジハロ- β -ヒドリン化合物とを反応させることにより得られる水溶性ポリマー（特開平4-100997号公報参照）、アンモニアやポリアミンと、アクリル酸化合物やメタクリル酸化合物等の分極した α 、 β -不飽和単量体とのマイケル付加反応により得られる生成物に、さらにポリアミンと α 、 β -不飽和単量体とをそれぞれ逐次的に反応させることにより得られる高度に分岐したポリアミドアミン化合物（いわゆるスターバーストデンドリマー、特表昭60-500295号公報参照）、

特定のアミドアミン構造を有する化合物と尿素類またはシアン酸とを反応させることにより得られるポリアミドポリ尿素樹脂（特開昭55-31837号公報参照）、

ジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物と、分子内に三級アミノ基と少なくとも2個の水酸基を有するヒドロキシ化合物とを反応させることにより得られる水溶性樹脂（特開平6-166993号公報参照）、

第1級または第2級アミノ基を有するアミン化合物と、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを反応させることにより得られるポリアミン樹脂の変性物（特開2001-181996号公報参照）、

(a) アルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種、(b) 尿素化合物、(c) 芳香環を有する1級または2級アミノ化合物および芳香族エポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香族化合物、および、

(d) アルデヒド化合物、エピハロヒドリン化合物および α 、 γ -ジハロ- β -ヒドリン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物、を反応させることにより得られる水溶性樹脂（特開平6-228899号公報参照）、および、

(a) アルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも一種、(b) 尿素化合物、および、(c) アルデヒド化合物、エピハロヒドリン化合物および α 、 γ -ジハロ- β -ヒドリン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物、を反応させることにより得られる水溶性樹脂（特開平7-157997号公報参照）も挙げられる。

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、二種以上のカチオン性高分子を含むことができる。

カチオン性高分子としては、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体、ポリアミン樹脂の変性物およびポリアミドポリ尿素樹脂が好ましく、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体およびポリアミン樹脂の変性物がより好ましい。

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、電極活物質、バインダー樹脂、液状物質およびカチオン性高分子を含有する。本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、必要に応じて、その他の添加物をさらに含有することができる。その他の添加物としては、液

状物質に溶解または膨潤する粘度調整剤、バインダー補助剤、グラファイトやアセチレンブラック等の導電性カーボン、金属粉末等の導電材および水溶性ポリマーが挙げられる。電極活物質が負極活物質である場合、本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、液状物質に溶解または膨潤する粘度調整剤を含むことが好ましい。電極活物質が正極活物質である場合、本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、導電性カーボンを含むことが好ましい。液状物質が水である場合、本発明の非水電解液二次電池電極用組成物は、水溶性ポリマーを含むことが好ましい。

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物の製造方法は限定されない。具体的な製造方法としては、電極活物質とバインダー樹脂とカチオン性高分子とを混合し、得られる混合物に液状物質を加える方法、電極活物質と液状物質とカチオン性高分子とを混合し、得られる混合物にバインダー樹脂を加える方法、電極活物質、バインダー樹脂、カチオン性高分子及び液状物質を同時に混合する方法、および、バインダー樹脂と液状物質とカチオン性高分子とを混合し、得られる混合物に電極活物質を加える方法が挙げられる。カチオン性高分子を、予め電極活物質と混合してもよいし、予めバインダー樹脂と混合してもよいし、予め液状物質と混合してもよい。カチオン性高分子を、電極活物質とバインダー樹脂と液状物質との混合物と混合してもよい。特に、カチオン性高分子を、電極活物質とバインダー樹脂と液状物質との混合物と混合することが効率的である。

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物中のカチオン性高分子の含有量は制限されないが、カチオン性高分子量は、重量基準で、バインダー樹脂に対して、好ましくは0.01～10倍、より好ましくは0.05～5倍、さらに好ましくは0.1～1倍、特に好ましくは0.2～0.5倍である。

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物中の電極活物質の含有量は制限されないが、電極活物質量は、重量基準で、バインダー樹脂に対して、好ましくは1～1000倍、より好ましくは2～500倍、さらに好ましくは3～300倍、特に好ましくは5～200倍である。

本発明の非水電解液二次電池電極用組成物中の液状物質の含有量も制限されないが、液状物質量は、重量基準で、バインダー樹脂に対して、好ましくは1～1000倍、より好ましくは2～500倍、さらに好ましくは3～300倍、特に好ましくは5～200倍である。

電極活物質とバインダー樹脂と液状物質中でカチオン性を示す高分子と液状物質とを混合することにより、容易に、均一な非水電解液二次電池電極用組成物が得られるが、ボールミル、サンドミル等の分散機、超音波分散機、ホモジナイザー等により、さらに混合することにより、より均一な非水電解液二次電池電極用組成物を得ることもできる。

本発明の電極は、本発明の非水電解液二次電池電極用組成物を集電体に塗布し、得られた塗布物（組成物層が形成された集電体）を乾燥させて、液状物質を除去することにより

製造され、集電体表面に形成されたマトリックス中に電極活物質が固定された、電極活物質層が集電体上に形成される。集電体は、導電性材料からなるものであれば制限されないが、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等の金属製が好ましい。その形状も制限されないが、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状であることが好ましい。

5 非水電解液二次電池電極用組成物の集電体への塗布方法も制限されない。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬、ハケ塗り等によって、非水電解液二次電池電極用組成物が集電体へ塗布される。非水電解液二次電池電極用組成物の塗布量も制限されないが、液状物質を乾燥により除去することにより形成される電極活物質層の厚さが、好ましくは0.005~5mm、より好ましくは0.05~2mmとなるよう、塗布量が調整される。

電極を乾燥させる工程（以下、“乾燥工程”と略記する。）における乾燥方法は制限されず、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線等の照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって電極活物質層に亀裂が入ったり、電極活物質層が集電体から剥離したりしない乾燥速度範囲の中で、バインダー樹脂の浮き上がりが生じないように調整される。乾燥温度は制限されないが、好ましくは60~200℃、より好ましくは80~150℃で、段階的に温度を上げながら乾燥が行われる。本発明の非水電解液二次電池電極用組成物を用いれば、必ずしも低温から高温へ段階的に温度を上げて乾燥させる必要がなく、高温（例えば100~150℃）での急な乾燥が実施でき、バインダー樹脂の電極表面への浮き上がりも抑えられるため、従来の非水電解液二次電池電極用組成物を用いた場合に比べて、電極の生産性が向上する。

20 電極の製造を連続的に行う場合、その製造ラインのライン速度も制限されない。本発明の非水電解液二次電池電極用組成物を用いれば、例えば0.5m/min~100m/min、好ましくは20m/min.~100m/min.のライン速度で乾燥を行っても、電極活物質層に亀裂が入ったり、集電体から電極活物質層が剥離したりしない。

本発明の非水電解液二次電池は、電解液と本発明の電極とを含む。電解液は、電解質と電解液溶媒とを含み、電極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものが選択される。電解質としては、公知のリチウム塩が使用できる。具体的には、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ および低級脂肪酸カルボン酸リチウムが挙げられる。

35 電解液溶媒は、非水電解液二次電池の分野で通常用いられる溶媒であれば限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネ

ート溶媒； γ -ブチラクトン等のラクトン溶媒；トリメトキシメタン、1，2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶媒；1，3-ジオキソラン、4-メチルー1，3-ジオキソラン等のオキソラン溶媒；アセトニトリルやニトロメタン等の含窒素溶媒；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の有機酸エステル溶媒；リン酸トリエステルや炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル等の炭酸ジエステル等の無機酸エステル溶媒；ジグリム溶媒；トリグリム溶媒；スルホラン溶媒；3-メチルー2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン溶媒；1，3-プロパンスルトン、1，4-ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン溶媒；等の単独もしくは二種以上の混合溶媒が挙げられる。

本発明の非水電解液二次電池は、電解液および本発明の電極に加えて、セパレータ等の部品を含み、常法に従って製造される。例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせて積層体を形成し、該積層体を、巻く、折る等の操作により、電池形状に応じた形状にした後、電池容器に入れ、電解液を該容器内へ注入した後、封口板または安全弁で封口する。さらに、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、リード板等を電池容器内に入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をすることもできる。電池の形状は限定されず、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型等が挙げられる。

従来の非水電解液二次電池電極用組成物は、乾燥工程において、高温で急激に乾燥させると電極内のバインダー樹脂が電極表面に浮き上がり、電極の剥離やひび割れが生じるため、低温から段階的に温度を上げて乾燥させる必要があり、また、連続的に電極を製造する場合は、限られた乾燥ゾーン内で乾燥を完結する必要があるため、製造ラインのライン速度も10m/min程度であり、乾燥工程に長時間を要するという問題があったが、本発明の非水電解液二次電池電極用組成物を用いることにより、乾燥工程の時間を短縮することができ、高温（例えば100～150℃）での急激な乾燥でも、バインダー樹脂の電極表面への浮き上がりが抑制でき、且つ、製造ライン速度も大幅に増加させることが可能となり、電極の生産性を向上させることができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

（カチオン性高分子のpKa値）

カチオン性高分子のpKa値を、エー・シー・ディー／ラブズ（富士通株式会社製）のpKa値予測ソフトを用いて計算した。

(E PMAマッピング)

E PMAマッピングは、下記の方法で測定した。

5 デシケータ内に、2%オスミウム水溶液を入れたシャーレと、クロスセクションポリッシュによってその断面を加工した負極とを入れた。デシケータを密閉し、負極を2%オスミウム水溶液の蒸気に2昼夜曝し、バインダー樹脂のオスミウム染色を行った。

10 電解放射型電子線マイクロアナライザ(E PMA)(商品名: J X A-8500F、日本電子製)により、染色後の負極断面の元素カラーマッピング観察を行い、負極内のオスミウム分布状態を確認した。オスミウム分布状態が良好なものは、バインダー樹脂の負極表面への浮き上がりが少なく(O)、良好でないものは、バインダー樹脂の負極表面への浮き上がりが生じている(X)ことがわかった。

(粘度)

15 液状物質中でカチオン性を示す高分子の水溶液(固形分濃度は表1に記載のとおり)の25℃での粘度をB型粘度計によって測定した。結果を表1に示す。

[表1]

液状物質中でカチオン性を示す高分子	固形分濃度 (重量%)	粘度 (m P a · s)
ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂A 1	25	30~300
ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体A 2	30	700~2000
ポリアミン樹脂の変性物A 3	45	3~15
ポリアミドポリ尿素樹脂A 4	30	5~30

実施例1

20 L i C o O₂ (本荘ケミカル社製; 製品名「H L C-22」) 90重量部、アセチレンブラック(電気化学社製: H S-100) 5重量部、ポリアミドポリ尿素樹脂1重量部およびポリフッ化ビニリデン4重量部の混合物に、固形分含量が60%となるように、N-メチルピロリドンを添加する。得られた混合物をプラネタリーミキサーで攪拌して、均一な正極用スラリーを得る。該正極用スラリーをアルミニウム箔(厚さ20 μ m)上にマルチラボコーターによって均一に塗布し、得られた塗布物を120℃にて乾燥機で乾燥させて、
25 非水電解液二次電池用正極を得る。

実施例2

カーボン(T I M C A L社製; 商品名「S F G 44」) 95重量部、スチレン-1, 3-ブタジエン共重合体3重量部、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩1重量部およ

びポリアミドポリ尿素樹脂 1 重量部の混合物に、固形分含量が 60%となるように、水を添加する。得られた混合物をプラネタリーミキサーで攪拌して、均一な負極用スラリーを得る。該負極用スラリーを銅箔（厚さ 20 μ m）上にマルチラボコーターによって均一に塗布し、得られた塗布物を 120℃にて乾燥機で乾燥させて、非水電解液二次電池用負極を得る。

参考比較例 1

実施例 1 において、ポリアミドポリ尿素樹脂を添加しない以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池用正極を得るが、実施例 1 よりも乾燥に長時間を要する。

参考比較例 2

実施例 2 において、ポリアミドポリ尿素樹脂を添加しない以外は、実施例 2 と同様にしてリチウムイオン二次電池用負極を得るが、実施例 2 よりも乾燥に長時間を要する。

実施例 3

マンガン酸リチウム（宝泉株式会社製；製品名「HLB-0711216」）92 重量部、アセチレンブラック（電気化学社製：HS-100）5 重量部、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩 1 重量部、フッ素樹脂（Kynar Aquatec 製、PVDF：ポリフッ化ビニリデン）2 重量部およびポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A1（pKa 値：8.57）0.3 重量部の混合物に、固形分含量が 55%となるように、水を添加した。得られた混合物をフィルミクス（プライミクス株式会社製）で攪拌し、均一な正極用スラリーを得た。得られた正極用スラリーを、厚さ 20 μ m のアルミニウム箔上にマルチラボコーターによって均一に塗布し、得られた塗布物を 25℃で乾燥させて、非水電解液二次電池用正極を得た。乾燥に要した時間は 45 分であった。乾燥に要した時間は、正極表面の乾燥状態の目視観察により判断した。

実施例 4

実施例 3 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A1 に代えて、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体 A2（pKa 値：10.49）0.3 重量部を用いた以外は、実施例 3 と同様の実施し、非水電解液二次電池用正極を得た。乾燥に要した時間は 45 分であった。乾燥に要した時間は、正極表面の乾燥状態の目視観察により判断した。

実施例 5

実施例 3 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A1 に代えて、ポリアミン樹脂の変性物 A3（変性ポリアミン樹脂、pKa 値：8.98）0.3 重量部を用い

た以外は、実施例 3 と同様に実施し、非水電解液二次電池用正極を得た。乾燥に要した時間は 55 分であった。乾燥に要した時間は、正極表面の乾燥状態の目視観察により判断した。

5 実施例 6

実施例 3 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A1 に代えて、ポリアミドポリ尿素樹脂 A4 (pKa 値: -0.99) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 3 と同様に実施し、非水電解液二次電池用正極を得た。乾燥に要した時間は 60 分であった。乾燥に要した時間は、正極表面の乾燥状態の目視観察により判断した。

10

参考比較例 3

実施例 3 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A1 に代えて、ポリビニルピロリドン (pKa 値: -0.41) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 3 と同様に実施し、非水電解液二次電池用正極を得た。乾燥に要した時間は 60 分であった。乾燥に要した時間は、正極表面の乾燥状態の目視観察により判断した。

15

[表 2]

	液状物質中でカチオン性を示す高分子	乾燥時間(分)
実施例 3	ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂 A1	45
実施例 4	ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体 A2	45
実施例 5	ポリアミン樹脂の変性物 A3	55
実施例 6	ポリアミドポリ尿素樹脂 A4	60
参考比較例 3	ポリビニルピロリドン	60

実施例 7

20

カーボン (住友金属工業製; 商品名「SWF15P2」) 100 重量部、スチレン-1,3-ブタジエン共重合体 3 重量部、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩 1 重量部およびポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A1 (pKa 値: 8.57) 0.3 重量部の混合物に、固形分含量が 60% となるように、水を添加した。得られた混合物をフィルムミクスで攪拌して、均一な負極用スラリーを得た。得られた負極用スラリーを、厚さ 20 μm の銅箔上にマルチラボコーターによって均一に塗布し、得られた塗布物を実施例 3 と同様に乾燥し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 3 に示す。

25

実施例 8

実施例 7 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A 1 に代えて、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体 A 2 (pKa 値: 10.49) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 7 と同様に実施して、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 3 に示す。

5

実施例 9

実施例 7 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A 1 に代えて、ポリアミン樹脂の変性物 A 3 (変性ポリアミン樹脂、pKa 値: 8.98) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 7 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 3 に示す。

10

実施例 10

実施例 7 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A 1 に代えて、ポリアミドポリ尿素樹脂 A 4 (pKa 値: -0.99) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 7 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 3 に示す。

15

参考比較例 4

実施例 7 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A 1 を用いない以外は、実施例 7 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 3 に示す。

20

[表 3]

	液状物質中でカチオン性を示す高分子	乾燥時間(分)
実施例 7	ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂 A 1	48
実施例 8	ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体 A 2	47
実施例 9	ポリアミン樹脂の変性物 A 3	75
実施例 10	ポリアミドポリ尿素樹脂 A 4	58
参考比較例 4	—	80

25

実施例 11

カーボン (住友金属工業製; 商品名「SWF15P2」) 100 重量部、スチレン-1,3-ブタジエン共重合体 3 重量部、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩 1 重量部およびポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂 A 1 (pKa 値: 8.57) 0.3 重量部の混合物に、固形分含量が 60% となるように、水を添加した。得られた混合物をフィ

ルミクスで攪拌して、均一な負極用スラリーを得た。得られた負極用スラリーを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上にマルチラボコーターによって均一に塗布し、得られた塗布物を 120°C で急激に乾燥させ、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 4 に示す。得られた非水電解液二次電池用負極の断面のバインダー樹脂の分布状態を EPMA マッピングにより観察した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 2

実施例 1 1 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂 A 1 に代えて、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体 A 2 (pK_a 値: 10.49) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 4 に示す。バインダー樹脂の分布状態を EPMA マッピングにより観察した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 3

実施例 1 1 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂に代えて、ポリアミン樹脂の変性物 A 3 (変性ポリアミン樹脂、 pK_a 値: 8.98) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 4 に示す。バインダー樹脂の分布状態を EPMA マッピングにより観察した。結果を表 4 に示す。

実施例 1 4

実施例 1 1 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂に代えて、ポリアミドポリ尿素樹脂 A 4 (pK_a 値: -0.99) 0.3 重量部を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 4 に示す。バインダー樹脂の分布状態を EPMA マッピングにより観察した。結果を表 4 に示す。

参考比較例 5

実施例 1 1 において、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン樹脂を用いない以外は、実施例 1 1 と同様に実施し、非水電解液二次電池用負極を得た。負極表面の乾燥状態の目視観察により判断した乾燥時間を表 4 に示す。バインダー樹脂の分布状態を EPMA マッピングにより観察した。結果を表 4 に示す。

[表 4]

	液状物質中でカチオン性を示す高分子	乾燥時間 (秒)	分布 状態
実施例 1 1	ポリアミドアミンエピクロロヒドリン樹脂 A 1	2 0	○
実施例 1 2	ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体 A 2	1 8	○
実施例 1 3	ポリアミン樹脂の変性物 A 3	5 0	○
実施例 1 4	ポリアミドポリ尿素樹脂 A 4	4 5	○
参考比較例 5	—	6 0	×

<電池評価>

実施例 7～10 および参考比較例 4 で得た負極をそれぞれ直径 1.5 mm の円形になるよう切り抜き、円形の負極を調製した。調製した円形の負極と正極のリチウム箔を、それぞれの活物質層が互いに向き合うように配置し、負極と正極との間に、直径 1.8 mm、厚さ 25 μ m の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータを差し込み、積層体を形成した。該積層体を、ステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径 20 mm、高さ 1.8 mm、ステンレス鋼厚さ 0.25 mm）内に、該容器の底面に正極が接触するように入れた。負極の銅箔上にエキスパンドメタルを入れた。容器内を、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合して得られた混合溶媒に、電解質 LiPF₆ を溶解して得られた電解液（LiPF₆ 濃度：1 モル／リットル）で満たした。ポリプロピレン製パッキンを容器上部に載せた後、厚さ 0.2 mm のステンレス鋼のキャップで封止して、直径 20 mm、厚さ約 2 mm のコイン型電池を作製した。

東洋システム（株）製の TOSCAT-3100 充放電評価装置により、作製したコイン型電池の充放電容量を測定し、電池の評価を行った。

作製したコイン型電池を、25℃、60 mA/g の電流密度で 0.005 V の電圧値に達するまで定電流充電を行った。その後、0.005 V の電圧値で定電圧充電を行った。定電流充電時間と定電圧充電時間との合計が 12 時間となるよう充電を行った。定電圧充電終了後の充電容量（mAh/g）（以下、初回充電容量と略記する。）を測定した。

定電圧充電後、60 mA/g の電流密度で 1.5 V の電圧値に達するまで定電流放電を行った。定電流放電終了後の充電容量（mAh/g）（以下、初回放電容量と略記する。）を測定した。

初回放電容量（mAh/g）を初回充電容量（mAh/g）で除し、得られた値に 100 を乗じた値を、初回充放電効率（%）とした。結果を表 5 に示す。

初回の充放電を終えた前記コイン型電池を、前記と同様に充放電することをさらに 4 回

繰り返した。4回目の充電終了後の充電容量 (mAh/g) (以下、5サイクル目充電容量と略記する。) と4回目の放電終了後の放電容量 (mAh/g) (以下、5サイクル目放電容量と略記する。) を測定した。結果を表5に示す。

5 [表5]

	初回充電 容量 (mAh/g)	初回放電 容量 (mAh/g)	初回充放電 効率 (%)	5 サイクル目 充電容量 (mAh/g)	5 サイクル目 放電容量 (mAh/g)
実施例7	372	352	95	349	347
実施例8	372	352	95	361	360
実施例9	381	359	94	351	349
実施例10	378	357	94	353	351
参考比較例4	379	358	95	358	357

産業上の利用可能性

本発明によれば、電極製造における乾燥工程の時間を短縮できるため、電極の生産性を向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 電極活物質、バインダー樹脂、液状物質および該液状物質中でカチオン性を示す高分子を含有する非水電解液二次電池電極用組成物。

2. 請求項 1 に記載の非水電解液二次電池電極用組成物を集電体に塗布し、得られた塗布物から液状物質を除去することにより得られる電極。

3. 請求項 2 に記載の電極と非水電解液とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0566(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)

H01M4/62, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/004182 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE), 08 January 2009 (08.01.2009), claims 1, 10, 11, 20; description, page 1, lines 3 to 10; page 1, line 34 to page 2, line 5; page 13, lines 24 to 33; page 13, line 37 to page 14, line 38 & JP 2010-529608 A & US 2010/0209778 A & EP 2176919 A	1-3
P, A	JP 2010-97816 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims 1 to 4, 6, 10; paragraphs [0285] to [0337] (Family: none)	1-3

☒ 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
16 March, 2011 (16.03.11)Date of mailing of the international search report
29 March, 2011 (29.03.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-134111 A (Kawasaki Steel Corp.), 10 May 2002 (10.05.2002), (Family: none)	1-3
A	JP 2006-278303 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), (Family: none)	1-3
A	JP 2009-205848 A (Sony Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), & US 2009/0214949 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0566(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. H01M4/62, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	WO 2009/004182 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 2009.01.08, 請求項 1, 10, 11, 20, 明細書 1 頁 3-10 行, 1 頁 34 行-2 頁 5 行, 13 頁 24-33 行, 13 頁 37 行-14 頁 38 行 & JP 2010-529608 A & US 2010/0209778 A & EP 2176919 A	1-3
P, X	JP 2010-97816 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.04.30, 請求項 1-4, 6, 10, 段落【0285】-【0337】 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

1 6 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 3 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

高木 康晴

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 8 6 3

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
A	JP 2002-134111 A (川崎製鉄株式会社) 2002. 05. 10, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2006-278303 A (日本ゼオン株式会社) 2006. 10. 12, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2009-205848 A (ソニー株式会社) 2009. 09. 10, & US 2009/0214949 A1	1-3