

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065931 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036168

(22) 国際出願日: 2018年9月28日(28.09.2018)

(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 2017-190048 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社
(**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条
東久保町55番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 佐貫 淳 (**SANUKI Atsushi**); 〒6008873
京都府京都市下京区西七条東久保町55番
地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 浜
口 伊津子 (**HAMAGUCHI Itsuko**); 〒6008873 京
都府京都市下京区西七条東久保町55番
地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 中
村 志穂 (**NAKAMURA Shiho**); 〒6008873 京
都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第
一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COATING MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 正極活物質塗料、正極、および二次電池

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a positive electrode active material coating material that can provide a secondary battery having excellent battery characteristics, as well as a positive electrode and a secondary battery. A positive electrode active material coating material according to the present invention comprises a positive electrode active material, a conductive auxiliary agent, a dispersion medium, and a dispersing agent, and is characterized in that the dispersion medium is N-methylpyrrolidone, the dispersing agent contains a polyvinyl alcohol-polyvinylpyrrolidone graft copolymer, and the content of the polyvinyl alcohol is 10-90 mass% with respect to 100 mass% for the polyvinyl alcohol-polyvinylpyrrolidone graft copolymer.

(57) 要約: 電池特性に優れた二次電池を供することが出来る正極活物質塗料、正極、および二次電池を提供すること。正極活物質、導電助剤、分散媒、分散剤を含有する正極活物質塗料であって、分散媒が、N-メチルピロリドンであり、分散剤がポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマーを含有し、上記ポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマー100質量%に対しポリビニルアルコールの含有量が10質量%以上90質量%以下であることを特徴とする正極活物質塗料。



WO 2019/065931 A1

明 細 書

発明の名称：正極活物質塗料、正極、および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質塗料、正極、および二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、二次電池として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池に注目が集まっている。二次電池の電極の製造に用いられる溶剤処方では、N-メチルピロリドン（以下、NMP）を溶媒にポリフッ化ビニリデン（以下、PVDF）ということもある）が集電体と活物質の結着剤として機能する。しかし、PVDFは集電体との結着性が弱く、水系正極あるいは負極のバインダーの使用量と比べて、活物質に対して多く使用するため、電池の高容量化を進めるにはPVDFの添加量が減量する必要がある。また正極においては、活物質の体積変化に合わせて導電パスを確保するために、導電助剤を体積的に活物質と同量程度が必要とされることから、その分散も十分行う必要がある。特許文献1には、ポリアクリルニトリル系樹脂をバインダーとして用い、さらにこの系では難しかったチキソトロピーを付与したバインダーが提案されている。特許文献2には導電助剤の分散にポリビニルピロリドン（以下、PVP）ということもある）を用いることを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-122913号公報

特許文献2：特開2004-281096号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、ポリアクリルニトリル系樹脂をバインダーとして用いた場合、疎水性の強い導電助剤の分散には十分な分散性能を発揮できない（特許文献1

）。また、PVPは電解液に溶解し、内部抵抗の上昇に働くため、適さない（特許文献2）。そこで、本発明は電池特性に優れた二次電池を供することが出来る正極活物質塗料、正極、および非水系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

- [0005] 本発明の第一の実施形態としては、正極活物質、導電助剤、分散媒、分散剤を含有する正極活物質塗料であって、分散媒が、N-メチルピロリドンであり、分散剤がポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマーを含有し、上記ポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマー100質量%に対しポリビニルアルコールの含有量が10質量%以上90質量%以下であることを特徴とする正極活物質塗料。
- [0006] 好ましい実施形態としては、正極活物質、導電助剤、および分散剤の合計量100質量%に対し、分散剤の含有量が0.1質量%以上20質量%以下である
- [0007] 本発明の他の実施形態としては、集電体および上記集電体上に形成された正極活物質合剤層を備えた正極であって、上記正極活物質合剤層が、上記正極活物質塗料を乾燥させてなるものであることを特徴とする正極である。
- [0008] 本発明の他の実施形態としては、負極と正極と、負極と正極との間に配置されるセパレーターと、電解液とを備えた二次電池であって、正極が、上記正極である二次電池である。

発明の効果

- [0009] 本発明は、電池特性に優れた二次電池を供することが出来る正極活物質塗料、正極、および非水系二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0010] つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。
- [0011] 本実施形態にかかる正極活物質塗料（以下、単に塗料ということがある。）は、正極活物質、導電助剤、分散媒、分散剤を含有する正極活物質塗料であって、分散媒が、N-メチルピロリドンであり、分散剤がポリビニルアルコ

ールーポリビニルピロリドングラフトコポリマー（以下、単にグラフトコポリマーということがある。）を含有し、上記ポリビニルアルコールポリビニルピロリドングラフトコポリマー１００質量％に対しポリビニルアルコールの含有量が１０質量％以上９０質量％以下であるものである。

[0012] 上記正極活物質としては、リチウムイオンの挿入、脱離が可能であるものであれば、特に制限されることはない。例えば、正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 CoO_3 等の金属酸化物、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物や、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_3 等の金属カルコゲン化物、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子化合物等が挙げられる。

[0013] これらのうち、一般に高電圧系と呼ばれる、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属から選ばれる１種以上とリチウムとの複合酸化物がリチウムイオンの放出性、高電圧が得られやすい点で好ましい。コバルト、ニッケル、マンガンとリチウムとの複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ （ $a+b+c=1$ ）などが挙げられる。

[0014] 上記導電助剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば、特に限定なく使用することができる。通常、アセチレンブラックやケッチンブラック等のカーボンブラックが使用されるが、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人造黒鉛、カーボンウイスキー、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉末、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料でもよい。これらの導電剤の内、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチンブラック、カーボンナノチューブやその誘導体、炭素繊維が挙げられる。これらは２種類以上の混合物として使用することもできる。その添加量は正極活物質１００質量％に対して０．１質量％以上３０質量％以下が好ましく、特に０．２質量％以上２０質量％以下が好ましい。

- [0015] 上記分散媒はN-メチルピロリドンであるが、本発明の効果を妨げない限り他の分散媒を併用することが出来る。他の分散媒としては特に限定されるものではないが具体的には、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。
- [0016] 上記分散剤は、ポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマーを含有し、ポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマー100質量%に対し、ポリビニルアルコールの含有量が10質量%以上90質量%以下のものである。
- [0017] 上記ポリビニルアルコールの重合度の下限は200以上が好ましく500以上がより好ましく、1000以上が更に好ましい。上限は4000以下が好ましく、3000以下がより好ましく、2000以下が更に好ましい。ポリビニルアルコールの重合度が上記範囲内である場合、少量の分散剤で正極活物質および分散助剤を分散することができ、電池特性に優れた正極活物質塗料を得ることが出来る。
- [0018] 上記ポリビニルアルコールのケン化度は下限は70モル%以上が好ましく、80%以上がより好ましい、一方、上限は100モル%以下が好ましく90モル%以下がより好ましい。上記ケン化度が上記範囲内である場合、導電助剤の分散性が優れたものとなる。
- [0019] 上記ポリビニルアルコール-ポリビニルピロリドングラフトコポリマー100質量%におけるポリビニルアルコールの含有量の下限は10質量%以上であるが、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましい。一方、上限は90質量%以下であるが、好ましくは80質量%以下であり、より好ましくは60質量%以下である。含有量が上記範囲内である場合、少量の分散剤で正極活物質および分散助剤を分散することができ、剥離強度に優れた正極および電池特性に優れた正極活物質塗料を得ることが出来る。
- [0020] 上記グラフトコポリマーは一実施形態として後述する実施例に記載の方法

で製造することができる。

[0021] 上記分散剤は、本発明の効果を妨げない範囲で他の分散剤を含有することができる。他の分散剤としては特に限定されるものではないが具体的には、スチレンーブタジエンゴム、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリロニトリル、エチレンービニルアルコールコポリマー、ポリビニルピロリドンーポリアクリロニトリルグラフトコポリマー、酢酸ビニルポリマー等の重合体；ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン等のフッ素系重合体が挙げられる。これらは１種または２種以上を併用して使用することができる。

[0022] 上記正極活物質塗料において、上記分散剤の含有量は、正極活物質、導電助剤、および分散剤の合計量１００質量％に対し、分散剤の含有量が０．１質量％以上２０質量％以下である。含有量の下限は１質量％以上が好ましい。また含有量の下限は１０質量％以下が好ましい。含有量が上記範囲内である場合、少量の分散剤で正極活物質および分散助剤を分散することができ、電池特性に優れた正極活物質塗料を得ることが出来る。

[0023] 上記正極活物質塗料は、正極活物質、導電助剤、分散剤およびその他添加剤を添加・混合し、さらに分散媒で希釈する事により調製することが出来る。上記混合・分散には特に制限されないが、プラネタリーミキサーあるいはディスパーなどによる通常の製法にて行うことが出来る。上記正極活物質塗料の粘度は適宜設定できるものであるが、具体的には下限が１，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）以上、好ましくは２，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）以上である。一方、上限は１０，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）以下が好ましく、７，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）以下がより好ましい。上記粘度が上記範囲内である場合、塗工性が優れた塗料となるため好ましい。

[0024] 上記正極は、上記正極活物質塗料を集電体に塗工し、分散媒を揮発させることにより正極活物質層を形成するものである。

[0025] 上記集電体は、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でも使用可能である。例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アル

ミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理したものを用いることができる。これらの集電体材料は表面を酸化処理することも可能である。また、その形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体等の成形体も用いられる。厚みは特に限定はないが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のものが通常用いられる。

[0026] 上記正極活物質層の単位面積当たりの目付け量は、適宜設定されるものであるが、通常は $3 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ 以上である。

[0027] 本発明の二次電池は、正極として上記正極を備えるものである。一実施形態に係る二次電池の構造は、特に限定されず、例えば、正極、負極、セパレーター、および電解質で構成することができ、負極に上記本実施形態に係る電極が用いられる。一実施形態として、電池は、セパレーターを介して正極と負極を交互に積層した積層体と、該積層体を収容する容器と、容器内に注入された電解液など電解質とを備えてなるものでもよい。

実施例

[0028] つぎに、実施例について比較例とあわせて説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中、「%」とあるのは、特に限定のない限り質量基準を意味する。

[0029] [グラフトコポリマーの合成]

(グラフトコポリマー1)

純水800質量部にポリビニルアルコール（重合度1700、完全ケン化、製品名：PVA-117、クラレ株式会社製、）100質量部を溶解させ、次いでN-ビニルピロリドン100質量部を添加、混合し、窒素パージにより脱酸素を行った。続いて、反応系を 70°C に温度調節した。これに1重量%硫酸銅0.01質量部、28重量%アンモニア水1質量部及び30重量%過酸化水素水1.5g質量部（濃度450ppm対系）を添加し、重合を開始させた。重合中は温度を $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 、アンモニアによりpH5.5～

6. 5に維持し、30重量%過酸化水素水1.5質量部を15分おきに10回添加することで重合率は90%以上となった。この間、過酸化水素濃度は600ppm以下であった。続いて残存N-ビニルピロリドン処理工程として30質量%過酸化水素水4質量部を添加し、アンモニア水によりpH5以上に保持しながら合計210分間反応させ、グラフトコポリマー1の水溶液を得た。得られた水溶液をスプレー乾燥してグラフトコポリマー1（ポリビニルアルコール含有量50質量%）を得た。

[0030]（グラフトコポリマー2）

ポリビニルアルコールを部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度88%、製品名；PVA-217、クラレ株式会社製）160質量部に、N-ビニルピロリドン40質量部に変更した以外はグラフトコポリマー1と同様に製造し、グラフトコポリマー2（ポリビニルアルコール含有量80質量%）を得た。

[0031]（グラフトコポリマー3）

ポリビニルアルコールを部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度88%、製品名；PVA-217、クラレ株式会社製）に変更した以外は、グラフトコポリマー1と同様に製造し、グラフトコポリマー3（ポリビニルアルコール含有量50質量%）を得た。

[0032]（グラフトコポリマー4）

ポリビニルアルコールを部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度88%、製品名；PVA-217、クラレ株式会社製）40質量部に、N-ビニルピロリドン160質量部に変更した以外は、グラフトコポリマー1と同様に製造し、グラフトコポリマー4（ポリビニルアルコール含有量20質量%）を得た。

[0033] [正極活物質塗料の調製]

（塗料1）

トールビーカーに分散剤（グラフトコポリマー1）を4質量部と分散媒（N-メチルピロリドン）66.7質量部を添加し、混合し、ディスパーにて1

000 rpmで攪拌しながら、予め粉粉混合した正極活物質 ($\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ ($a+b+c=1$)) 92質量部と導電助剤 (導電性カーボンブラック、製品名: Super P、イメリス・ジーシー・ジャパン株式会社製) 4質量部を徐々に加え、2000 rpmで90分間攪拌し、さらに一晩静置して塗料1を得た。

[0034] (塗料2ないし6)

分散剤を下記表1に示す通りに変更した以外は、塗料1と同様に調製し塗料2ないし6を得た。

[0035] [塗料の評価]

塗料1ないし6を以下の評価基準にて評価を行った。その結果を下記表1に示す。

[0036] (粘度)

JIS Z8803に準じてBM型粘度計 (単一円筒型回転粘度計) を用いて25℃における正極活物質塗料の粘度を測定した。その際、(a) ロータ回転数を60 rpmとして測定し、(b) 上記(a)での測定値が8000 mPa・s以上の場合にはロータ回転数を30 rpmに変更して測定し、(c) 上記(b)での測定値が16000 mPa・s以上の場合にはロータ回転数を12 rpmに変更して測定した。

[0037] (分散状態)

正極活物質塗料の正極活物質および導電助剤の分散状態を以下の評価基準にて評価した

◎: 目視にて分散不良による小さな正極活物質または導電助剤の固化物が存在しないこと。

○: 目視にて分散不良による小さな正極活物質または導電助剤の固化物がわずかに存在すること。

△: 目視にて明らかに分散不良とわかる大きな正極活物質または導電助剤の固化物が存在すること。

[0038]

[表1]

		塗料1	塗料2	塗料3	塗料4	塗料5	塗料6
正極活物質	$\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c(a+b+c=1)$	92	92	92	92	92	92
導電助剤	導電性カーボンブラック	4	4	4	4	4	4
分散剤	グラフトコポリマー-1	4					
	グラフトコポリマー-2		4				
	グラフトコポリマー-3			4			
	グラフトコポリマー-4				4		
	ポリフッ化ビニリデン ^{*1}					4	
分散媒	ポリビニルアルコール ^{*2}						2
	ポリビニルピロリドン ^{*3}						2
	N-メチルピロリドン	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7
評価結果	塗料固形分(%)	60	60	60	60	65	60
	塗料粘度(60 rpm/25°C、一晩放置後)	2110	3260	1600	1460	2640	ゲル化
	塗料の分散状態	◎	○	◎	◎	△	○

*1: 製品名: クレハKFポリマー1300、クレハ株式会社製

*2: 製品名: PVA-117、クレハ株式会社製

*3: 製品名: ピッツコールK-90、第一工業製薬株式会社製

[0039] 表 1 よりグラフトコポリマー 1 ないし 4 を使用した塗料 1 ないし 4 は分散状態が良好な塗料が得られた。一方、グラフトコポリマー 1 ないし 4 の代わりにポリフッ化ビニリデンを使用した塗料 5 は分散状態が不良となり、およびポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンを用いた塗料 6 はゲル化した。

[0040] [正極の作製]

(正極 1)

塗料 1 をアルミ箔（厚さ $10\ \mu\text{m}$ ）に、厚みが $100\ \mu\text{m}$ となるようにアプリケーションを調整・塗工し、 100°C で予備乾燥を行った後、 130°C で 8 時間真空乾燥を行った。乾燥して得られた電極をローラープレス機により加圧成形することにより、銅箔の片面の電極密度が $2.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極合剤層を有する電極シートを得た。その後、上記電極シートを $\phi 12\ \text{mm}$ の打ち抜き機で円形に打ち抜き、評価用の正極 1 を得た。

[0041] (正極 2 ないし 5)

塗料を表 2 に示すとおり変更した以外は、正極 1 と同様に作成し、正極 2 ないし 5 を得た。尚、塗料 6 は一晩静置後ゲル化していたため、正極の作製を行わなかった。

[0042] [正極の評価]

正極 1 ないし 5 を下記の評価基準にて評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0043] (剥離強度の測定)

上記電極シートを $18\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ の短冊状に切り出し、集電体側に厚み $1\ \text{mm}$ の鋼板を両面テープで接着し、塗工面を両面テープに貼り付け、集電体にセロハン粘着テープを貼り付け、引張試験機（島津製作所、オートグラフ AGS-X）にて $50\ \text{mm}/\text{min}$ の速さで 180° 方向にはく離させる際の応力を測定した。

[0044] (電極状態)

正極活物質塗料の正極活物質および導電材の電極状態を以下の評価基準にて評価した

◎：5 c m × 5 c m の電極切片内に、目視にて分散不良と判断される電極表面上から上に凸状となった小さな正極活物質あるいは導電助剤の固化物が全く存在しないこと

○：5 c m × 5 c m の電極切片内に、目視にて分散不良と判断される電極表面上から上に凸状となった小さな正極活物質あるいは導電助剤の固化物が1個以下存在したこと

△：5 c m × 5 c m の電極切片内に、目視にて分散不良と判断される電極表面上から上に凸状となった小さな正極活物質あるいは導電助剤の固化物が2個以上存在したこと

×：5 c m × 5 c m の電極切片内に、目視にて分散不良と判断される電極表面上から上に凸状となった小さな正極活物質あるいは導電助剤の固化物が10個以上存在したこと

[0045] [表2]

	塗料種類	剥離強度(N/cm)	乾燥割れ
正極1	塗料1	0.82	なし
正極2	塗料2	0.63	なし
正極3	塗料3	0.48	なし
正極4	塗料4	0.12	なし
正極5	塗料5	0.06	なし

[0046] 表2より、グラフトコポリマー1ないし4を使用した塗料1ないし4より作成した正極1ないし4は乾燥割れの生じない良好な正極が得られた。一方、グラフトコポリマー1ないし4の代わりにポリフッ化ビニリデンを使用した塗料5で作成した正極5は剥離強度が著しく低い結果となった。

[0047] [リチウムイオン二次電池の作製]

(実施例1)

上記で得られた正極1、セパレーター（サンクメタル社製セルガード2325）、作用極としてリチウム金属（φ15mm）の順で、日本トムセル製TJ-ACコインセル内の所定の位置に配置した。さらに、1mol/Lの

LiPF₆を含むエチレンカーボネート、メチルエチルカーボネートの混合溶液にビニレンカーボネートを添加した電解液濃度を注液し、二次電池を作製した。

[0048] (実施例2～4)

正極1をそれぞれ正極2ないし4に変更した以外は、実施例1と同様に作成し二次電池を得た。尚、塗料5は分散状態が芳しくない上、電極を打ち抜いた際に合剤層が割れ、粉落ちするため、二次電池の作製を行わなかった。

[0049] [電池特性の評価]

実施例1ないし4で得た二次電池を以下の評価方法及び評価基準にて評価を行った。その結果を表3に示す。

[0050] (初回充放電特性)

20℃の雰囲気下、上記正極の実効容量に基づいて得られた0.1Cの電流値で電圧値が0.01Vとなるまで定電流定電圧条件で充電を行い、電流値が0.05Cに低下した時点で充電を停止した。次いで、電流値0.1Cの条件で金属Liに対する電圧が1.0Vとなるまで放電を行い、初回放電容量を測定した。

[0051] (放電レート特性)

20℃の雰囲気下、2回目放電容量に基づいて得られた0.2Cの電流値で電圧値が0.01Vとなるまで定電流定電圧条件で充電を行い、電流値が0.05Cに低下した時点で充電を停止した。次いで、電流値1Cの条件で金属Liに対する電圧が1.0Vとなるまで放電を行い、1Cの放電容量を測定した。さらに同様に充電を行い、電流値3Cの条件で放電を行い、3Cの放電容量を測定した。1Cの放電容量を100%としたときの3Cの放電容量を3C容量維持率とした。

[0052]

[表3]

	正極種類	初回充放電特性 (%)	放電レート特性 (3C容量維持率(%))
実施例1	正極1	85.8	90.7
実施例2	正極2	86.2	91.1
実施例3	正極3	87.4	91.1
実施例4	正極4	87.4	70.3

表3より、実施例1ないし4で得られた正極は二次電池として作動することが確認された。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の正極活物質塗料およびこれを用いた正極ならびに二次電池は携帯機器などに広く利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質、導電助剤、分散媒、分散剤を含有する正極活物質塗料であって、分散媒が、N-メチルピロリドンであり、分散剤がポリビニルアルコールーポリビニルピロリドングラフトコポリマーであってポリビニルアルコールの含有量が10質量%以上90質量%以下であることを特徴とする正極活物質塗料。
- [請求項2] 正極活物質、導電助剤、および分散剤の合計量100質量%に対し、分散剤の含有量が0.1質量%以上20質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の正極活物質塗料。
- [請求項3] 集電体および上記集電体上に形成された正極活物質合材層を備えた正極であって、上記正極活物質合材層が、請求項1または2に記載の正極活物質塗料を乾燥させてなるものであることを特徴とする正極。
- [請求項4] 負極と正極と、負極と正極との間に配置されるセパレーターと、電解液とを備えた二次電池であって、正極が、請求項3に記載の正極であることを特徴とする二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0566

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2015-125964 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 06 July 2015, claims, paragraphs [0018], [0066], [0074], [0075], [0095]-[0096], [0101], [0112], table 3 (Family: none)	1-4

☐ 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

"I" 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
18 December 2018 (18.12.2018)

Date of mailing of the international search report
08 January 2019 (08.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/62, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2015-125964 A（東洋インキSCホールディングス株式会社） 2015.07.06, 特許請求の範囲、段落0018, 0066, 0074, 0075, 0095-0096, 0101, 0112, 表3 (ファミリーなし)	1-4

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

18.12.2018

国際調査報告の発送日

08.01.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高木 康晴

4 X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477