

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

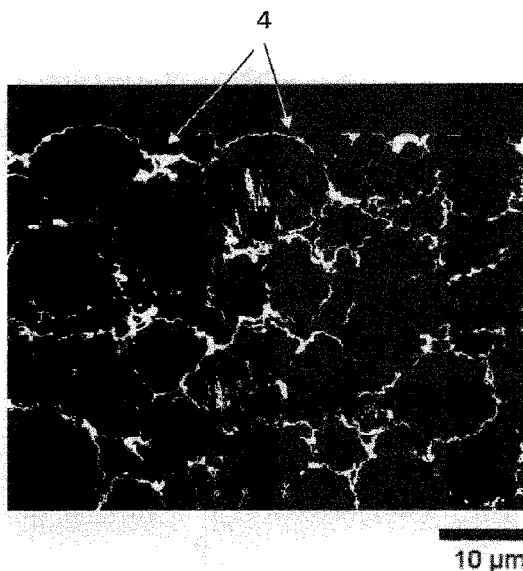
WO 2020/054615 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/035201
- (22) 国際出願日: 2019年9月6日(06.09.2019)
- (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 2018-168778 2018年9月10日(10.09.2018) JP
特願 2019-045449 2019年3月13日(13.03.2019) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西貴 (**KONISHI, Takashi**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 玉木栄一郎 (**TAMAKI, Eiichiro**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, JP, 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,

(54) **Title:** ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用電極および二次電池

【図8】



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to obtain an electrode for a secondary battery with which can be realized a secondary battery that has high output and long life with a small quantity of a conduction aid. The present invention is an electrode for a secondary battery, comprising a combination layer that includes graphene and secondary battery active material particles that include at least lithium and nickel, wherein the average aspect ratio of a conductive material portion in a cross-section of the electrode for the secondary cell identified by the method below is at least 2.0. The



WO 2020/054615 A1

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))

method for identifying conductive material portion comprises: (1) obtaining spreading resistance values of the combination layer portion by a scanning spreading resistance microscope method; (2) setting the total data count of the spreading resistance values as N and rearranging the spreading resistance values in order from smallest to largest, setting the 0.1N-th (rounding off decimals of 0.1N) as R and performing binarization processing on two-dimensional data of the spreading resistance values using 0.7R as a threshold, and obtaining a binarized image the portion of which having resistance values of 0.7R or less is identified as the conductive material portion.

(57) 要約 : 本発明の目的は、少量の導電助剤で高出力、および長寿命な二次電池を実現し得る二次電池用電極を得ることである。本発明は、グラフェンと、少なくともリチウムとニッケルを含む二次電池用活物質粒子とを含む合剤層を有する二次電池用電極であって、下記の方法により特定される該二次電池用電極の断面における導電材料部分の平均アスペクト比が2.0以上である二次電池用電極である。導電材料部分の特定方法 : (1) 走査広がり抵抗顕微鏡法で合剤層部分の広がり抵抗値を取得する。(2) 上記広がり抵抗値の全データ数をNとした時に、広がり抵抗値を小さい順に並び替え、0.1N番目(0.1Nの小数点以下は切り捨て)の広がり抵抗値をRとし、0.7Rを閾値として広がり抵抗値の二次元データに対して二値化処理を行い、得られた二値化画像において0.7R以下の抵抗値を有する部分を導電材料部分とする。

明 細 書

発明の名称：二次電池用電極および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池、全固体電池等の二次電池用電極および二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォン、携帯電話機などの携帯機器、ハイブリッド自動車、電気自動車、家庭用蓄電用途に、リチウムイオン電池、全固体電池等の二次電池の研究開発が盛んに行われている。二次電池の活物質材料には金属酸化物などの電子導電性に乏しい材料が用いられるため、電子導電性を付与するため、活物質材料の他に炭素材料などの導電助剤が添加された電極が用いられている。

[0003] 二次電池の大きな課題の一つとして、寿命の向上、すなわち充放電を繰り返した場合における電池容量の維持が挙げられる。繰り返し使用によって電池容量が低下する原因の一つは、電子伝導性の低下である。初期では、電極が密に詰まっているため電子伝導性に問題は無いが、充放電を繰り返すことで、活物質が膨張・収縮し、電極に空隙が生じるのに加えて、電解液との分解生成物による絶縁体の被膜が形成されることにより、電子導電性が極端に低下し、その結果電池容量が低下する。このような電池容量の低下を防ぐためには、初期に活物質間を強固に繋ぐ導電ネットワークを形成し、活物質の膨張・収縮に抗してこのネットワークを維持することが重要であると考えられる。

[0004] この課題を解決するために、特許文献1では、走査型電子顕微鏡によって得られた負極の表面写真を画像解析することにより得られる導電助剤の凝集体の平均粒子径、平均面積およびアスペクト比を一定範囲に規定することにより、導電ネットワークを改良することが提案されている。

[0005] 特許文献2では、電極断面の炭素のマッピング画像を解析することによっ

て得られた導電助剤の凝集体の大きさ、分布状態、及び電極の抵抗値を一定範囲に規定することによって、導電ネットワークを改良することが提案されている。

- [0006] また、炭素に対する硫黄の元素比が0.04以上0.12以下である、チオウレアを含有するグラフェン組成物と、電極活物質と、バインダーを含有するリチウムイオン電池用電極（例えば、特許文献3参照）や、金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む活物質含有層を有する電極であって、導電剤に帰属される抵抗値1MΩ以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、0.05以上0.4以下であり、前記真円度の加重平均値は、前記粒子の面積により重み付けられている電極（例えば、特許文献4参照）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2012-14838号公報
特許文献2：特開2015-215947号公報
特許文献3：特表2016-500895号公報
特許文献4：特開2018-160418号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1では、一次粒子が凝集した状態の炭素材料を用いているため、電極内においても炭素材料が凝集体で存在する。凝集体が、電極内において一定範囲よりも大きな塊で存在する場合、活物質と導電助剤が接触しない部分の割合が大きくなり、活物質表面の電子抵抗が増大するため、電池の出力が低下する。またこのように塊で存在した場合は、繰り返し使用することで容量が極端に低下する。
- [0009] 特許文献2では、2次粒子が凝集体であるカーボンブラックを用いているため、凝集体の最大断面積が400 μm^2 以上、1000 μm^2 以下と極めて

大きく、導電助剤が存在しない部分の割合が依然として大きいため、電池の出力特性が低下する。また繰り返し使用することで容量が極端に低下する。

[0010] また、特許文献3に記載された電極は、高導電性かつ高分散性のグラフェンにより出力特性および寿命を向上させることができるものの、近年の二次電池の高容量化に対して、活物質間や導電助剤同士を繋ぐ近距離の導電ネットワークがなお不十分であり、さらなる高出力化および高寿命化が求められている。一方、特許文献4に記載された電極は、官能基化したグラフェンまたはカーボンナノチューブを用いることにより、真円度が低い（アスペクト比が高い）導電ネットワークを形成しているものの、なお出力特性および寿命が不十分である課題があった。

[0011] 本発明は、出力、および寿命を向上させた二次電池用電極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

[0012] 上記課題を解決するための本発明は、
グラフェンと、少なくともリチウムとニッケルを含む二次電池用活物質粒子とを含む合剤層を有する二次電池用電極であって、
下記の方法により特定される該二次電池用電極の断面における導電材料部分の平均アスペクト比が2.0以上である二次電池用電極。

導電材料部分の特定方法：

- (1) 走査広がり抵抗顕微鏡法で合剤層部分の広がり抵抗値を取得する。
- (2) 上記広がり抵抗値の全データ数をNとした時に、広がり抵抗値を小さい順に並び替え、0.1N番目（0.1Nの小数点以下は切り捨て）の広がり抵抗値をRとし、
0.7Rを閾値として広がり抵抗値の二次元データに対して二値化処理を行い、得られた二値化画像において0.7R以下の抵抗値を有する部分を導電材料部分とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高出力、および長寿命な二次電池を実現し得る二次電池

用電極を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]実施例 1-1 で作製した二次電池用電極のマッピング画像
- [図2]実施例 1-1 で作製した二次電池用電極の二値化画像
- [図3]実施例 1-2 で作製した二次電池用電極のマッピング画像
- [図4]実施例 1-2 で作製した二次電池用電極の二値化画像
- [図5]比較例 1-1 で作製した二次電池用電極のマッピング画像
- [図6]比較例 1-1 で作製した二次電池用電極の二値化画像
- [図7]実施例 2-1 で作製した二次電池用電極のマッピング画像
- [図8]実施例 2-1 で作製した二次電池用電極の二値化画像
- [図9]実施例 2-1 で作製した二次電池用電極のマッピングのモデル図
- [図10]比較例 2-2 で作製した二次電池用電極の二値化画像

発明を実施するための形態

- [0015] <二次電池用電極>

本発明の二次電池用電極（以下、単に「電極」という場合がある）は、グラフェンと、二次電池用活物質粒子とを含む合剤層を有する。

- [0016] [グラフェン]

本発明の二次電池用電極においては、導電助剤として、薄く、面形状で、単位重量当りの導電パスが多く、電極内において強固な導電ネットワークを形成しやすいグラフェンを用いる。グラフェンとは、狭義には 1 原子の厚さの sp^2 結合炭素原子のシート（単層グラフェン）を指すが、本明細書においては、単層グラフェンが積層した薄片状の形態を持つものも含めてグラフェンと呼ぶ。また、酸化グラフェンも同様に、積層した薄片状の形態を持つものも含めた呼称とする。

- [0017] 本発明に用いるグラフェンの厚みには特に制限は無いが、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 50 nm 以下、さらに好ましくは 20 nm 以下である。グラフェンの厚みが 100 nm 以下であると、柔軟性が向上し、二次電池用活物質粒子と面で接触しやすくなることから、より強固な導電ネッ

トワークを形成することができる。グラフェンの厚みは、以下のようにして求めた値を用いる。まず、まず、後述の方法により合剤層から分離したグラフェンを、N-メチルピロリドン（NMP）を用いて0.002質量%に希釈し、ガラス基板上に滴下、乾燥する。そして、基板上のグラフェンを立体形状の測定が可能であるレーザー顕微鏡で観察し、個々のグラフェンについて、厚みを測定する。個々のグラフェンの厚みにバラつきがある場合には、面積平均を求める。このようにランダムに50個のグラフェンについて厚さを算出し、その平均値をグラフェンの厚みとする。

[0018] グラフェンの面方向の大きさにも特に制限は無いが、下限として、好ましくは0.5 μm 以上、より好ましくは0.7 μm 以上、さらに好ましくは1.0 μm 以上であり、上限として、好ましくは50 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下、さらに好ましくは5.0 μm 以下である。グラフェンの面方向の大きさが0.5 μm 以上であると、グラフェンの凝集を抑制し、出力特性および寿命をより向上させることができる。一方、グラフェンの面方向の大きさが50 μm 以下であると、活物質粒子と接する部分が増えることから、電子抵抗が小さくなり、出力特性および寿命をより向上させることができる。グラフェンの面方向の大きさは、後述の方法により合剤層から分離したグラフェンを、レーザー顕微鏡を用いて倍率1,000倍で拡大観察し、無作為に選択した100個のグラフェンについてそれぞれ面積Sを測定し、 $2 \times (S/\pi)^{1/2}$ によって得られる値の算術平均値を算出することにより求めることができる。

[0019] グラフェンの比表面積はグラフェンの厚さとグラフェンの剥離度を反映している。グラフェンの比表面積が大きいほどグラフェンが薄く、剥離度が高いことを示している。グラフェンの比表面積が大きい、すなわち剥離度が高いほど、電極の導電性ネットワークを形成しやすくなる一方、凝集しやすくなるため分散性が低下しやすい傾向にある。

[0020] 本発明で使用されるグラフェンは、BET測定法により測定される比表面積は80 m^2/g 以上250 m^2/g 以下であることが好ましく、100 m^2/g

g以上200m²/g以下であることがより好ましく、130m²/g以上180m²/g以下であることが更に好ましい。なお、BET測定法はJIS Z 8830:2013内に記載の方法で行い、吸着ガス量の測定方法はキャリアガス法で、吸着データの解析は一点法で行うものとする。

[0021] 本発明で使用するグラフェンは、X線光電子分光分析によって測定された炭素に対する酸素の元素比(O/C比)が0.08以上0.30以下であることが好ましい。グラフェン表面の酸素原子が少なすぎると分散性が悪くなる。グラフェンのO/C比は、より好ましくは0.12以上0.20以下、更に好ましくは0.14以上0.17以下である。グラフェンのO/C比が0.08以上であると、分散性を向上させることができ、出力特性および寿命をより向上させることができる。一方、グラフェンのO/C比が0.30以下であると、十分に還元され、 π 電子共役構造により導電性をより向上させることができ、出力特性をより向上させることができる。

[0022] グラフェン表面の酸素原子は、ヒドロキシ基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、エステル結合(-C(=O)-O-)、エーテル結合(-C-O-C-)、カルボニル基(-C(=O)-)、エポキシ基などの酸素原子を含有する極性の高い官能基に由来する。なお、グラフェンに表面処理剤を付与する場合があるが、グラフェン自体の官能基だけでなく、このような表面処理剤が有する官能基に由来する酸素原子も、「グラフェン表面の酸素原子」に含めるものとする。すなわち、表面処理剤が付与されたグラフェンにおいては、表面処理剤処理後の表面のO/C比が上記範囲であることが好ましい。

[0023] X線光電子分光分析では、超高真空中に置いた試料表面に軟X線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。この光電子をワイドスキャンで測定し、物質中の束縛電子の結合エネルギー値を求めることで、物質表面の元素情報が得られる。さらに、ピーク面積比を用いて元素比を定量することができる。

[0024] O/C比は、例えば化学剥離法を用いた場合は、原料となる酸化グラフェ

ンの酸化度を変えたり表面処理剤の量を変えたりすることによりコントロールすることが可能である。酸化グラフェンの酸化度が高いほど還元後に残る酸素の量も多くなり、酸化度が低いと還元後の酸素量が低くなる。酸性基のある表面処理剤の付着量が多くなるほど酸素量を多くすることができる。

[0025] 本発明に用いられるグラフェンは、表面処理が施されていてもよい。溶媒との親和性を有する表面処理剤がグラフェン表面に付着してなることが好ましく、グラフェンの分散性を向上させることができる。表面処理剤としては、フェニル基および／またはアミノ基を有する化合物が好ましく、例えば、3-クロロアニリン、ベンジルアミン、2-フェニルエチルアミン、1-ナフチルアミン、ドーパミン塩酸塩またはその中和塩などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0026] [繊維状カーボン]

本発明の二次電池用電極においては、導電助剤として、繊維状カーボンを含むことが好ましい。導電助剤としてグラフェンのみを含む場合、乾燥による溶媒除去などの製造工程において、一部凝集する場合がある。グラフェンに繊維状カーボンを組み合わせることにより、グラフェンに繊維状カーボンが π - π 相互作用により橋かけするため、グラフェンや繊維状カーボン同士の凝集を抑制することができる。また、繊維状カーボンにより活物質粒子同士も橋かけし、さらに面形状のグラフェンにより橋かけ部分が補強されるため、電極全体に渡って強固な3次元的な導電ネットワークの形成が可能となる。

[0027] 繊維状カーボンとしては、例えば、単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブ、3層以上の多層カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維などのカーボンナノチューブが挙げられる。これらを2種以上含んでもよい。気相成長炭素繊維としては、例えば、“VGCF”（登録商標）（昭和電工（株）製）などが挙げられる。

[0028] 繊維状カーボンは、柔軟で分散しやすい形状であることが好ましい。その観点から、本発明に用いられる繊維状カーボンの外径は、3.0nm以上5

0 nm以下であることが好ましく、5.0 nm以上20 nm以下であることがさらに好ましい。繊維状カーボンの外径が3.0 nm以上であると、ファンデルワールス力による凝集で生じたバンドルをほどこやすく、分散性を向上させることができ、出力特性および寿命をより向上させることができる。一方、繊維状カーボンの直径が50 nm以下であると、柔軟性が高く、活物質粒子間や導電助剤間の導電ネットワークをより容易に形成することができる。また、電極作製の際に生じる応力を低減することができ、出力特性および寿命をより向上させることができる。なお、繊維状カーボンの直径とは、繊維状カーボンの繊維径（外径）であり、後述の方法により合剤層から分離した繊維状カーボンを、電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）を用いて倍率100,000倍で拡大観察し、無作為に選択した繊維状カーボン50個の外径を測定し、その算術平均値を算出することにより求めることができる。

[0029] 繊維状カーボンの繊維長は、5.0 μm 以上50 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上30 μm 以下であることがさらに好ましい。繊維長が5.0 μm 以上であると、接触抵抗の影響を受けにくく、導電ネットワークをより容易に形成することができることから、出力特性および寿命をより向上させることができる。一方、繊維長が50 μm 以下であると、分散性を向上させ、導電ネットワークをより容易に形成することができることから、出力特性および寿命をより向上させることができる。なお、繊維状カーボンの繊維長は、後述の方法により合剤層から分離した繊維状カーボンを、電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM）を用いて倍率50,000倍で拡大観察し、無作為に選択した繊維状カーボン50個の長さを測定し、その算術平均値を算出することにより求めることができる。

[0030] 繊維状カーボンの比表面積は、90 m^2/g 以上350 m^2/g 以下であることが好ましい。比表面積が90 m^2/g 以上であると、導電性ネットワークをより容易に形成することができることから、出力特性および寿命をより向上させることができる。一方、比表面積が350 m^2/g 以下であると、溶剤

に分散させてスラリーを作製する際の溶剤量を低減することができ、電極形成時の密着性が向上し、寿命をより向上させることができる。なお、BET測定法は、繊維状カーボンに対してJIS Z8830:2013内に記載の方法で行い、吸着ガス量の測定方法はキャリアガス法により、吸着データの解析は一点法により行うものとする。

[0031] [二次電池用活物質粒子]

本発明に用いる二次電池用活物質は、少なくともリチウムとニッケルを含む、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能な二次電池用活物質である。このような二次電池用活物質の一例としては、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルをマンガン・コバルトなどの遷移元素で一部置換した三元系 ($\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$) ($0.8 \leq x \leq 1.5$ 、 $y \geq 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $y + z \leq 1$ を表す。)、コバルト・アルミニウムで一部置換した三元系 ($\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$) ($0.8 \leq x \leq 1.5$ 、 $y \geq 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $y + z \leq 1$ を表す。)、あるいは固溶体系活物質などを用いることができるが、少なくともリチウムとニッケルを含んでいれば良く、上記に限定されない。

[0032] 本発明に用いる二次電池用活物質粒子の平均円形度係数は、0.8以上1.0以下であることが好ましい。平均円形度係数が0.8を下回ると、活物質の周囲のみにグラフェンが偏在する傾向にあり、活物質間を繋ぐ効果が薄れ、強固な導電ネットワークが形成できなくなる。円形度係数は、粒子の面積を 4π 倍したものを周囲長の2乗で除した値であり、以下の式で表される。

$$\text{円形度係数} = (4\pi \times \text{粒子面積}) / (\text{周囲長})^2$$

平均円形度係数は、個々の粒子50個に対して円形度係数を求め、平均した値である。

[0033] ここで、粒子の面積と周囲長は、電極の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、複数視野で画像を取得する。得られた画像を画像解析ソフトウェアで解析することで求めることができる。画像解析ソフトウェアとしては

任意のソフトウェアを用いることが可能であるが、後述するマウンテック社製の画像解析式粒度分布測定ソフトウェア Mac-View Ver. 4.0のように面積、アスペクト比、重心間距離、円形度係数、周囲長を算出する機能を有するものが好ましい。手動で任意の活物質粒子を選択することで、円形度係数が得られる。

[0034] 本発明に用いる二次電池用活物質粒子の粒子径は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。 $1.0\ \mu\text{m}$ を下回ると活物質の比表面積が大きくなり、電子伝導性が悪化するため電子伝導性が悪くなり、さらに電解液との反応性も高まるためサイクル特性が悪化する傾向にある。また $20\ \mu\text{m}$ を上回ると活物質粒子内のリチウムイオンの伝導が悪くなるためレート特性が悪化する傾向にある。本明細書において、活物質粒子の粒子径はメジアン径を示し、活物質粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、ランダムに活物質粒子100個の直径を測定し、中央値をとったものである。ここで活物質粒子の直径とは、観察された個々の活物質粒子の最長径と最短径の相加平均値である。

[0035] なお、電極に含まれる活物質粒子のメジアン径を直接測定する場合は、電極の表面をSEM観察し、表面に現れている100個の活物質粒子の直径を測定し、メジアン径を算出することができる。

[0036] 本発明に用いる二次電池用活物質粒子は、造粒体であることが好ましく、造粒体である活物質は、表面が凹凸形状となる傾向があり、正極活物質と導電助剤の接する面を増やす必要があるため、本発明の効果を引き出す上で好ましい。造粒体とは粉体を分散させたスラリーを噴霧乾燥などで球状に造粒した粒子を意味する。造粒体として好適に用いられる正極活物質には三元系 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$) や $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ などがある。

[0037] [分散剤]

本発明の二次電池用電極は、分散剤を含むことが好ましい。本発明における分散剤とは、N-メチルピロリドン (NMP) にグラフェンまたはカーボ

ンナノチューブなどの炭素系材料を均一に分散可能な材料を言う。分散剤を用いることにより、繊維状カーボンおよびグラフェンの分散性をより向上させ、出力特性および寿命をより向上させることができる。さらに、分散剤は、繊維状カーボンおよびグラフェンそれぞれの分散性をより向上させるだけでなく、後述する電極化工程で示すような高せん断が生じる条件化でペースト作製を行うことにより、グラフェンにせん断力がかかり、剥離がより促されるため、最終的な合剤層における活物質粒子間を繋ぐ導電ネットワーク形成に有効となり、後述の円形度係数比や平均重心間距離を前述の好ましい範囲に容易に調整することができる。分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、エチルセルロースなど耐酸化性に優れるものが好ましい。これらを2種以上含んでもよい。

[0038] 分散剤の含有量は、繊維状カーボンおよびグラフェンの合計100質量部に対して5質量部以上50質量部以下であることが好ましく、10質量部以上40質量部以下であることがより好ましく、15質量部以上20質量部以下であることがさらに好ましい。分散剤の含有量が5質量部以上の場合、繊維状カーボンおよびグラフェンの分散性をより向上させ、出力特性および寿命をより向上させることができる。一方、分散剤の含有量が50重量部以下である場合、合剤層の高抵抗化を抑制することができ、出力特性をより向上させることができる。

[0039] [合剤層]

合剤層は、二次電池用活物質粒子とグラフェンを含み、典型的にはさらにバインダーを含む。合剤層のグラフェンおよび二次電池用活物質は、前述のものを用いることができる。バインダーとしては、特に限定されないが、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）などのフッ素系重合体、あるいはスチレンブタジエンゴム（S B R）、天然ゴムなどのゴム、カルボキシメチルセルロース等の多糖類、ポリイミド前駆体および／またはポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル樹脂、ポリアク

リロニトリル等が挙げられる。これらは2種以上の混合物として用いてもよい。バインダーは、少なすぎると結着強度が弱くなり、多すぎると抵抗が大きくなるため、合剤層中におけるバインダーの含有量は、二次電池用活物質粒子に対して0.10質量%以上3.0質量%以下であることが好ましく、0.20質量%以上1.5質量%であることがより好ましく、0.20質量%以上0.75質量%以下であることが、塗工性およびエネルギー密度向上の上で、さらに好ましい。

[0040] 合剤層中のグラフェンの含有量は、二次電池用活物質粒子に対して0.10質量%以上3.0質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以上1.5質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以上0.75質量%以下であることが、塗工性と電池特性を両立する上でさらに好ましい。

[0041] 合剤層中には繊維状カーボンを含むことが好ましく、合剤層中の繊維状カーボンの含有量は、二次電池用活物質粒子100質量部に対して0.10質量部以上3.0質量部以下であることが好ましく、0.15質量部以上1.50質量部以下であることがより好ましく、0.20質量部以上0.50質量部以下であることが、塗工性と電池特性を両立する上でさらに好ましい。

[0042] なお、合剤層中に存在するグラフェンや繊維状カーボン、電極材料の物性または含有量を分析する場合は、以下のように電極材料とグラフェンおよび繊維状カーボンを分離する。まず電池をA rグローブボックス内で解体し、電極をジメチルカーボネートで洗浄し、A rグローブボックスのサイドボックス内で1時間真空乾燥を行う。次にスパチュラを用いて、集電箔から合剤層を剥離し、得られた粉体を、N-メチルピロリドン（NMP）や水などの溶媒に溶解させ、ろ過を行うことでろ物（二次電池用活物質粒子、導電助剤、溶媒）とろ液（溶媒、その他）に分離する。

[0043] ろ液を真空乾燥することにより得られる濃縮乾固物について、フーリエ変換赤外分光法（略称F T - I R）や核磁気共鳴（略称NMR）を用いた分析により、バインダーや分散剤の構造と含有量を算出することができる。ただし、分散液などの原料中の含有量が既知であり、合剤層中においてもその含

有量が変化しない場合には、原料中の含有量を合剤層中の含有量としてもよい。

[0044] 得られたる物を真空乾燥させ、再びろ物重量に対して5倍量の溶媒を添加し、フィルミックス（登録商標）30-30型（プライミクス社）あるいは湿式ジェットミル等の強いせん断力がかかる装置を用いて二次電池用活物質粒子に付着した導電助剤を分離させる。得られた処理物を乾燥、重量測定後、塩酸および硝酸などの酸を用いることで二次電池用活物質粒子を溶解し、ろ過を行うことでろ物（導電助剤）とろ液（電極活物質の溶解物、水）に分離する。さらにろ物を水で洗浄後、乾燥し、重量を測定することで合剤層中のグラフェンの含有量、物性を測定することができる。

[0045] また、得られた導電助剤を前述した方法により分析することにより、グラフェンの厚み、面方向の大きさ、繊維状カーボンの繊維径、繊維長を算出することができる。さらに、得られた導電助剤をエポキシ樹脂で包埋し、イオンミリングで断面加工した上で、SEM観察し、それぞれの導電助剤100個の面積から、面積比を求める。面積を求めるサンプリング数が多い程、面積比は体積比に近似し、さらに同じ元素の場合（例えばカーボンの場合）、比重が同じになるため体積比＝質量比となり、面積比が質量比となるため、前述した質量と面積比からグラフェンと繊維状カーボンそれぞれの含有量を求めることができる。ただし、分散液などの原料中の含有量が既知であり、合剤層中においてもその含有量が変化しない場合には、原料中の含有量を合剤層中の含有量としてもよい。

[0046] 本発明の二次電池用電極は、断面における導電材料部分の平均アスペクト比が2.0以上である。本発明において、電極の断面における導電材料部分とは、下記の方法により特定される部分とする。

[0047] [導電材料部分の特定方法]

(1) まず、走査広がり抵抗顕微鏡法（SSRM）で合剤層部分の広がり抵抗値を取得する。

[0048] SSRMは、試料にバイアス電圧を印加し、表面を導電性探針で走査し、

抵抗値の分布を二次元的に計測することで探針直下の広がり抵抗を可視化する手法である。印加したバイアス電圧は探針直下で急激に減衰するため、探針直下の抵抗のみが検出される。このような局所的な抵抗を広がり抵抗と呼ぶ。

[0049] SSRMによる測定の前処理として、まず電極の空隙を樹脂材料で満たす。樹脂材料は、エポキシ樹脂、メタクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂などを用いることができる。その後、電極断面を加工する装置を用いて、断面切り出しを行う。断面加工を行う装置としては、イオンミリング装置を使用することができる。そして、得られた加工面をSSRMにより走査することで、電極断面の広がり抵抗値を測定することが可能となる。測定により得られた広がり抵抗値の二次元データと、二次元データを基に電極断面のマッピング画像を得ることができる。広がり抵抗値の二次元データは“Excel”（登録商標）（マイクロソフト社）などの表計算ソフトを使ってデータ処理することができる。例えば、図7に、後述する実施例2-1で作製した二次電池用電極のマッピング画像を示す。図7において、符号1は正極活物質粒子、符号2はグラフェンおよび繊維状カーボンからなる導電助剤、符号3は空隙およびバインダーの部分を示す。

[0050] さらに、広がり抵抗値の二次元データから集電体のデータを除去し、合剤層のみのデータとする。

[0051] (2) そして、該合剤層部分の広がり抵抗値の全データ数を N とした時に、該データを小さい順に並び替えた後、 $0.1N$ 番目（小数点以下は切り捨て）の広がり抵抗値を R とする。 $0.7R$ を閾値として広がり抵抗値の二値化処理を行い、得られた二値化画像において $0.7R$ 以下の抵抗値を有する部分を導電材料部分とする。例えば、図8に、後述する実施例2-1で作製した二次電池用電極の二値化画像を示す。白っぽい部分の符号1は正極活物質粒子であり、灰色っぽい符号2は導電助剤である。黒っぽい部分の符号3は空隙およびバインダーである。図9に図7のマッピング画像のモデル図を示す。

- [0052] 図8は図7に示すマッピング画像を二値化処理した画像であり、図8において0.7R以下の抵抗値を有する部分（導電材料部分）は符号4で示される白色部分である。
- [0053] 二値化処理とは、二次元データに、ある閾値を設け、その閾値を境に二階調（1もしくは0）に変換する処理である。具体的には、Excelなどの表計算ソフトを使って0.7R以下の広がり抵抗値を示すピクセル値を1（白）とし、0.7Rより広がり抵抗値が高いピクセル値を0（黒）とする。その結果、導電材料部分が白、それ以外の部分が黒となった二値化画像（図8参照）が得られる。二値化処理した二次元データを画像に変換する場合は、例えば画像変換ソフトImageJ（フリーソフト）などを用いることができる。
- [0054] 導電材料部分の平均アスペクト比は、上記のようにして得られた二値化画像を画像解析ソフトウェアに読み込み、解析することで求めることができる。画像解析ソフトウェアとしては任意のソフトウェアを用いることが可能であるが、マウンテック社製の画像解析式粒度分布測定ソフトウェア Mac-View Ver. 4.0のように面積、アスペクト比、重心間距離、円形度係数、周囲長を算出する機能を有するものが好ましい。
- [0055] 以下、一例として、Mac-View Ver. 4.0を用いた画像解析の手順を示す。まず、二値化処理を行った画像を取り込み、導電材料部分の選択を行う。粒子の選択は自動選択で行う。自動選択は、取得モードは色差、検出許容量は72（最高）、検出確度0.5（甘い）、走査密度は10（最高密度）、走査回数は3回で行う。自動選択により導電材料部分の選択が完了した後、導電材料部分が存在していない箇所（黒の部分）を選択している場合は、選択から解除する。その後、スケールバーを基にスケールを設定し、データを登録することで前処理は完了となり、前処理データを呼び出すことで自動的に画像解析が行われる。平均アスペクト比測定の際には、画像解析の際に面積が $0.5\mu\text{m}^2$ 以下の導電材料部分は解析から除外する。
- [0056] 上述の二値化画像における導電材料部分の平均アスペクト比は活物質間を

繋ぐ、つまり繰り返し使用した際の導電ネットワークを維持する能力を反映しており、2.0を下回ると繰り返し使用した際に電子抵抗が大きくなる傾向にある。当該平均アスペクト比は、2.5以上が好ましく、2.7以上がさらに好ましい。また、アスペクト比が大きすぎると分散性が悪くなり、かえって抵抗が増加する可能性があることから、当該平均アスペクト比は5.0以下であることが好ましく、3.0以下であることがさらに好ましい。本明細書中のアスペクト比とは、選択した導電材料部分に外接する四角形を考え、その面積が最小になる場合の四角形の長辺を長径、短辺を短径とした際に、長径を短径で除した値であり、選択された導電材料部分のすべてのアスペクト比の平均値を平均アスペクト比とする。

[0057] 上述の二値化画像における導電材料部分の長径の平均値を二次電池用活物質粒子のメジアン径で除した値は、平均アスペクト比同様に活物質間を繋ぐ、つまり繰り返し使用した際のネットワークを維持する能力を反映しており、0.25以上が好ましい。0.25を下回ると、活物質に対して導電助剤が短いため繰り返し使用した際に電子抵抗が大きくなる傾向にある。当該値は、0.3以上がさらに好ましく、0.35以上がさらに好ましい。

[0058] 上述の二値化画像における導電材料部分の円形度係数は、0.20以下であることが好ましい。円形度係数は、粒子の面積を 4π 倍したものを周囲長の2乗で除した値であり、以下の式で表される。

$$\text{円形度係数} = (4\pi \times \text{粒子面積}) / (\text{周囲長})^2。$$

[0059] 本明細書では、選択された導電材料部分のすべての平均値を円形度係数と定義する。円形度係数は導電材料部分同士の凝集の程度を反映しており、0.20を超えると凝集が大きく、導電助剤同士が凝集している部分の割合が大きくなり、活物質間の電子伝導性が悪化する。当該円形度係数は、0.18以下であることがさらに好ましく、0.17以下であることが最も好ましい。

[0060] 上述の二値化画像における導電材料部分の平均面積は $1.0 \mu\text{m}^2$ を下回ると電極としての電子抵抗が大きくなり、 $1.6 \mu\text{m}^2$ を超えるとエネルギー密

度が低減することから、当該面積率は1.0%以上1.6 μm^2 以下であることが好ましい。

[0061] 上述の二値化画像における導電材料部分の平均重心間距離は1.4 μm 以上であることが好ましい。重心間距離は、ある導電材料部分の重心を基準に、その重心から最も近い導電材料部分の重心との距離を重心間距離とし、選択された導電材料部分のすべての平均値を平均重心間距離とする。平均重心間距離は、電極内における導電材料部分間の距離を示しており、1.4 μm を下回るとアスペクト比が低い導電助剤が偏析している割合が大きくなり、繰り返し使用し、空隙ができた際に電子抵抗が大きくなる。当該重心間距離は1.7以上であることが好ましく、1.9以上であることが最も好ましい。

[0062] なお、導電材料部分の円形度係数、平均面積、平均重心間距離は、前述のアスペクト比を求めるのと同じ二値化画像の画像解析ソフトウェアを用いた画像解析により求めることができる。

[0063] [円形度係数比]

また、面積が0.5 μm^2 以上である粒子の平均円形度係数に対する面積が0.5 μm^2 未満である粒子の平均円形度係数の比（円形度係数比）が1.50以上であることが好ましい。

[0064] 導電材料部分のうち、面積が大きい粒子と面積が小さい粒子のそれぞれの導電ネットワーク形成への寄与に着目した。面積が小さく円形度係数が高い部分は、電極の表面から集電箔まで長距離の導電パスを形成する役割を有し、繊維状カーボンが合剤層中に良く分散するほど、面積が0.5 μm^2 未満である粒子の平均円形度係数は大きくなる。また、面積が大きく円形度係数が小さい部分は、活物質粒子や導電助剤同士など近距離の導電パスを形成する役割を有し、グラフェンが合剤層中に良く分散するほど、面積が0.5 μm^2 以上である粒子の平均円形度係数は小さくなる。これらの円形度係数の比は、グラフェンと繊維状カーボンがお互い良く分散している程度を表しており、1.50以上とすることにより強固な導電ネットワークが形成できること

を見出した。円形度係数比が1.50を下回るとそれらのいずれかが凝集しており、近距離と長距離の導電パスの役割分担ができず、強固な導電ネットワークが形成できなくなることから、出力特性および寿命が低下する。

[0065] [集電体]

本発明の二次電池用電極は、典型的には前述の合剤層が集電体上に形成されてなるものである。集電体としては、金属箔あるいは金属メッシュが好ましく用いられ、特に正極ではアルミニウム箔が、負極には銅箔が好ましく用いられる。

[0066] [二次電池用電極の製造方法]

本発明の二次電池用電極は、例えば、後述するグラフェン分散液および繊維状カーボン分散液を作製した後、後述する電極化工程により製造することができる。

[0067] [グラフェン分散液]

本発明に用いられるグラフェン分散液は、一例として、
酸化グラフェンと、酸性基を有する表面処理剤とを溶媒中で混合する表面処理工程；
水を含む分散媒に分散した酸化グラフェンを還元する還元工程；
還元工程を経た中間体分散液と有機溶媒とを混合する有機溶媒混合工程；
有機溶媒を含む中間体分散液をミキサーの回転刃の周速6 m/s以上70 m/s以下で攪拌処理する強攪拌工程；
を含む製造方法により作製することができる。さらに、後述する洗浄工程や微細化工程を有してもよい。かかる製造方法により得られるグラフェン分散液を用いることにより、前述の面積が0.5 μm²以上である粒子の平均円形度係数や、円形度係数比、平均アスペクト比、平均重心間距離を前述の好ましい範囲に容易に調整することができる。

[0068] [酸化グラフェン]

酸化グラフェンの作製法に特に限定は無く、ハマーズ法等の公知の方法を使用できる。また市販の酸化グラフェンを購入してもよい。

[0069] 酸化グラフェンは高い分散性を有するが、それ自体は絶縁性で導電助剤等に用いることはできない。酸化グラフェンの酸化度が高すぎると、還元して得られるグラフェン粉末の導電性が悪くなる場合があるため、酸化グラフェンの、X線光電子分光法によって測定される酸素原子に対する炭素原子の割合は、0.5以上であることが好ましい。酸化グラフェンをX線光電子分光法で測定する際には、十分に溶媒を乾燥させた状態で行う。

[0070] また、内部までグラファイトが酸化されていないと、還元した時に薄片状のグラフェン粉末が得られにくい。そのため、酸化グラフェンは、乾燥させてX線回折測定をした時に、グラファイト特有のピークが検出されないことが望ましい。

[0071] 酸化グラフェンの酸化度は、黒鉛の酸化反応に用いる酸化剤の量を変化させることで調整することができる。具体的には、酸化反応の際に用いる、黒鉛に対する硝酸ナトリウムおよび過マンガン酸カリウムの量が多いほど高い酸化度になり、少ないほど低い酸化度になる。黒鉛に対する硝酸ナトリウムの重量比は特に限定されるものではないが、0.200以上0.800以下であることが好ましく、0.250以上0.500以下であることがより好ましく、0.275以上0.425以下であることがさらに好ましい。黒鉛に対する過マンガン酸カリウムの比は特に限定されるものではないが、1.00以上であることが好ましく、1.40以上であることがより好ましく、1.65以上であることがさらに好ましい。また、4.00以下であることが好ましく、3.00以下であることがより好ましく、2.55以下であることがさらに好ましい。

[0072] [表面処理工程]

表面処理工程においては、酸化グラフェンを、酸性基を有する表面処理剤と混合する。表面処理剤は、少なくともその一部がグラフェンの表面に付着して存在していることで、グラフェンの分散性を高める効果を発揮するものであり、有機溶媒中におけるグラフェンの良分散化に特に有効であり、最終的な合剤層における活物質間を繋ぐ導電ネットワーク形成に重要となる。

[0073] ここで、酸性基とは、ヒドロキシ基、フェノール性ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、またはカルボニル基である。表面処理剤は、酸性基、すなわちヒドロキシ基、フェノール性ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、またはカルボニル基を有する化合物であれば特に制限はないが、低分子化合物の方が好ましい。

[0074] 中でも、カテコール基を有する化合物は、グラフェンへの接着性、溶媒への分散性を有することから、表面処理剤として好ましい。カテコール基を有する化合物としては、カテコール、ドーパミン塩酸塩、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、4-(1-ヒドロキシ-2-アミノエチル)カテコール、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、カフェイン酸、4-メチルカテコールおよび4-tert-ブチルピロカテコールが挙げられる。

[0075] また、表面処理剤は、酸性基に加えて塩基性基を有していても良く、特にアミノ基を有することにより分散性が向上する。そのため、カテコール基およびアミノ基の両方を持つ化合物は、表面処理剤として特に好ましい。このような化合物としてはドーパミン塩酸塩が例示される。

[0076] [還元工程]

還元工程では、水を含む分散媒に分散した酸化グラフェンを還元する。還元工程で用いる溶媒としては、極性溶媒が好ましく、水、エタノール、メタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、或いは上記の混合物等が好ましい例として挙げられる。また、前述の表面処理剤混合工程を溶媒中で行う場合には、当該工程の終了後の状態でそのまま還元工程に移るか、あるいは表面処理剤混合工程で用いた溶媒と同じ溶媒で希釈して還元することが好ましい。

[0077] 酸化グラフェンを還元する方法は特に限定されないが、化学還元が好ましい。化学還元の場合、還元剤としては、有機還元剤、無機還元剤が挙げられるが、還元後の洗浄の容易さから無機還元剤がより好ましい。

[0078] 無機還元剤としては亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウム、亜リン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジンなどが挙げられ、中でも亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウムは、酸性基を比較的保持しながら還元できるので溶媒への分散性の高いグラフェンが製造でき、好適に用いられる。

[0079] 〔洗浄工程〕

還元工程を終えた後、好ましくは水で希釈し濾過する洗浄工程を行うことで、グラフェンの純度が向上し、グラフェンが水に分散したゲル状の分散液が得られる。なお、本明細書においては、最終的に完成したグラフェン分散液以外の、グラフェンまたは酸化グラフェンが何らかの分散媒に分散した状態にある製造途中の中間体を、ゲル状のものも含め、便宜的に全て「中間体分散液」と呼ぶものとする。

[0080] 〔微細化工程〕

還元工程の前後、または最中に、還元工程の前後または還元工程の最中の中間体分散液に含まれる酸化グラフェンまたは還元後のグラフェンを微細化する微細化工程を行うことが好ましい。本発明で使用するグラフェン分散液を得るためには、酸化グラフェンを微細化した状態で還元工程を行うことが好ましいことから、微細化工程は還元工程の前または還元工程の最中に行うことが好ましい。

[0081] 微細化工程を加えることにより、酸化グラフェンまたはグラフェンの面方向の大きさを適切な大きさにすることができる。好ましい大きさについては前述したとおりである。微細化する手法としては特に限定はないが、複数のビーズやボールなどの粉砕メディアを分散液と混合し、粉砕メディア同士を衝突させることにより得られる。例として、圧力を印加した中間体分散液を単体のセラミックボールに衝突させる手法、あるいは圧力を印加した中間体分散液同士を衝突させて分散を行う液一液せん断型の湿式ジェットミルを用いる手法を挙げることができる。また、中間体分散液に超音波を印加する手法も、メディアレス分散法であり、好ましい手法である。

[0082] 微細化工程においては、メディアレス分散法における処理圧力や出力が高いほど酸化グラフェンまたはグラフェンは微細化する傾向にあり、処理時間が長いほど微細化する傾向にある。好ましいグラフェンの面方向の大きさは先に示したとおりである。微細化工程における微細化処理の種類・処理条件・処理時間により還元後のグラフェンの大きさを調製することが可能である。

[0083] [有機溶媒混合工程]

有機溶媒混合工程においては、還元工程後の中間体分散液中の水を有機溶媒に置換するために、中間体分散液と有機溶媒とを混合する。有機溶媒混合工程においては、表面処理工程および還元工程を経て得られた中間体分散液、または必要に応じてさらに洗浄工程および／または微細化工程を行った中間体分散液と、有機溶媒とを直接混合する。すなわち、還元工程終了後から有機溶媒混合工程における有機溶媒との混合まで、中間体分散液は常に分散液の状態にあり、中間体分散液から分散媒を除去してグラフェンを粉末状態として回収する凍結乾燥等の操作は行わない。

[0084] [強撹拌工程]

有機溶媒混合工程の後、有機溶媒を含む中間体分散液をミキサーの回転刃の周速 6 m/s 以上 70 m/s で撹拌処理する工程（強撹拌工程）を実施する。強撹拌工程でグラフェンを剥離することで、グラフェン同士のスタックを解消することができ、有機溶媒中におけるグラフェンの良分散化に特に有効であり、最終的な合剤層における活物質間を繋ぐ導電ネットワーク形成に重要となる。なお、本明細書においては、中間体分散液にこのような強い撹拌力を与えられる回転刃ミキサーを「強撹拌ミキサー」と呼ぶ。

[0085] 強撹拌工程において、ミキサーの回転刃の周速は 10 m/s 以上であることが好ましく、 30 m/s 以上であることがより好ましい。ミキサーの回転刃の周速は、周長×回転速度で定義される。周速が小さすぎると、グラフェンの剥離が起こりにくく、グラフェンの剥離度が低くなる。一方、周速が大きすぎると、グラフェンの剥離度が高くなりすぎて、分散性が低下する。

- [0086] さらに、せん断速度としては、毎秒5000～毎秒50000とすることがさらに好ましい。せん断速度が小さすぎると、グラフェンの剥離が起こりにくく、グラフェンの剥離度が低くなる。一方、せん断速度が大きすぎると、グラフェンの剥離度が高くなりすぎて、分散性が低下する。せん断速度は、ミキサーの回転刃の最大径における周速を、ミキサー回転刃先端（最大径を決定する刃先）の壁面に対する距離で除した値である。
- [0087] また、強攪拌工程の処理時間は15秒から300秒が好ましく、20秒から120秒がより好ましく、30秒から80秒がさらに好ましい。
- [0088] 強攪拌工程に用いる強攪拌ミキサーとしては、ディスパー付きのプラネタリミキサーやロボミクスなどの高い周速が得られる装置が好ましく、また薄膜旋回方式、ローター／ステーター式などの旋廻する刃と壁面との距離が10mm以下の短い形状であり、メディアレス方式の高いせん断力を有するミキサーがさらに好ましい。このような高いせん断力を有するミキサーとしては、例えば、フィルミックス（登録商標）30-30型（プライミクス社製）、クレアミックス（登録商標）CLM-0.8S（エム・テクニク社製）スーパーシェアミキサーSDRT0.35-0.75（佐竹化学機械工業社製）などが挙げられる。
- [0089] グラフェン分散液の固形分率は、3.0質量%以上20質量%以下が好ましい。固形分率は、10質量%以下がより好ましく、5.0質量%以下がさらに好ましい。また、固形分率は、3.0質量%以上であることがより好ましく、4.0質量%以上であることがさらに好ましい。固形分率が3.0質量%以上であると、正極活物質との強攪拌時にグラフェンにせん断力がかかりやすく、容易に剥離することができる。一方、固形分率が20質量%以下であると、分散液中におけるグラフェンのスタックを抑制し、また粘度が適度に低くなり強攪拌しやすいことから、より良好な分散状態を得ることができる。
- [0090] グラフェン分散液の固形分率は、グラフェン分散液から溶媒を乾燥させた後の質量を測定し、測定値をグラフェン分散液自体の質量で除すことにより

算出できる。具体的には、グラフェン分散液 1 g 程度を質量既知のガラス基板上に付着させ、120℃に温度調整したホットプレート上で1.5時間加熱して溶媒を揮発させた際に残存したグラフェンの質量を測定する。

[0091] 〔繊維状カーボン分散液〕

繊維状カーボン分散液を得る方法としては、一例として、繊維状カーボン粉末を有機溶媒と直接混合する方法が挙げられる。この時、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、合剤層に含まれる分散剤として例示したものが挙げられる。分散剤を用いることにより、繊維状カーボンの分散性を高めることに加え、一旦剥離したグラフェンに繊維状カーボンや分散剤が入り込むことにより分散状態が維持しやすくなる。その後、「強攪拌ミキサー」を用いて、ミキサーの回転刃の周速 6 m/s 以上 70 m/s で攪拌処理する。かかる製造方法により得られる繊維状カーボン分散液を用いることにより、前述の面積が $0.5 \mu\text{m}^2$ 未満である粒子の平均円形度係数や、円形度係数比、平均重心間距離を前述の好ましい範囲に容易に調整することができる。

[0092] 繊維状カーボン分散液の固形分率は、2.0質量%以上20質量%以下のものを用いることが好ましい。固形分率は10質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましい。また、固形分率は3.0質量%以上であることが好ましく、4.0質量%以上であることがより好ましい。固形分率が2.0質量%以上であると、強攪拌時に繊維状カーボンにせん断力がかかりやすく、凝集した繊維状カーボンをほぐれやすくすることができる。一方、固形分率が20質量%以下であると、分散液中における繊維状カーボンの凝集を抑制し、また粘度が適度に低くなり強攪拌しやすいことから、より良好な分散状態を得ることができる。

[0093] 〔電極化工程〕

第1の態様として、活物質粒子および前述のグラフェン分散液を、ミキサーの回転刃の周速 6 m/s 以上 70 m/s 以下で強攪拌処理した後、5質量%以上20質量%以下のバインダー溶液を加え、その後、前述の繊維状カー

ボン分散液を、ミキサーの回転刃の周速 6 m/s 以上 70 m/s 以下で強撹拌処理した後、必要に応じて適量の溶媒を加え、固形分濃度が $65\text{ 質量}\%$ ～ $75\text{ 質量}\%$ になるように電極ペーストを調製し、集電箔に塗布し、乾燥した後、プレス機を用いてプレスを行うことにより二次電池用電極を製造することができる。

[0094] 第2の態様として、活物質粒子および前述のグラフェン分散液を、ミキサーの回転刃の周速 6 m/s 以上 70 m/s 以下で強撹拌処理した後、前述の繊維状カーボン分散液を、ミキサーの回転刃の周速 6 m/s 以上 70 m/s 以下で強撹拌処理した後、 $5.0\text{ 質量}\%$ 以上 $20\text{ 質量}\%$ 以下のバインダー溶液と、必要に応じて適量の溶媒を加え、固形分濃度が $65\text{ 質量}\%$ ～ $75\text{ 質量}\%$ になるように電極ペーストを調製し、集電箔に塗布し、乾燥した後、プレス機を用いてプレスを行うことにより二次電池用電極を製造することができる。

[0095] ここで、グラフェン分散液およびカーボンナノチューブ分散液を電極ペースト作製前に一度乾燥させてしまうとの凝集が強くなるため、乾燥させずに行うことが、最終的な合剤層における導電ネットワーク形成に重要となる。また、電極化工程の際に、グラフェン分散液と活物質粒子を高濃度で強撹拌処理することによりグラフェンにせん断力がかかり、剥離がより促されるため、最終的な合剤層における活物質粒子間を繋ぐ導電ネットワーク形成に有効となる。かかる方法により、前述の円形度係数比や平均重心間距離を前述の好ましい範囲に容易に調整することができる。

[0096] バインダーは前述のものを用いることができる。バインダーは、予め溶媒に溶解させて用いることが好ましい。使用する溶媒としては、NMP、 γ -ブチロラクトン、水、ジメチルアセトアミドなどが挙げられ、本発明で使用するグラフェン分散液に含まれる溶媒であるNMPを用いることが最も好ましい。バインダー溶液の濃度は、 $3\text{ 質量}\%$ 以上 $20\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ 質量}\%$ 以上 $10\text{ 質量}\%$ 以下であることがさらに好ましい。濃度が低すぎると強撹拌時にグラフェンにせん断力がかかり難くなり、剥離しに

くくなり、濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎるため、強攪拌できなくなり、良好な分散状態を維持しにくくなる。

[0097] <二次電池>

本発明の二次電池は、前述の二次電池用電極を備えてなり、さらにセパレータ、電解質および外装部材を有することが好ましい。

[0098] [負極]

負極は、負極集電体と、負極活物質含有層とを含むことができる。負極活物質含有層は、負極集電体の片面又は両面に形成され得る。負極活物質含有層は、負極活物質を含有し、さらに導電剤やバインダーを含むことができる。

[0099] 負極活物質の例には、リチウム金属やリチウム合金；コークス、人造黒鉛、天然黒鉛、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維などの炭素系活物質；Si、SiO_x、SnまたはSnO₂などのリチウムと合金系活物質；チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブチタン酸化物、ナトリウムニオブチタン酸化物などが含まれる。これらを2種以上用いてもよい。負極活物質粒子の表面に、炭素コートや電子導電性無機材料コートを施してもよい。

[0100] 導電剤は、集電性能を高め、且つ、負極活物質と集電体との接触抵抗を抑えるために配合される。導電剤の例には、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料が含まれる。これらを2種以上用いてもよい。また、前述の電極において説明した分散性を高めたグラフェンや繊維状カーボンを用いてもよい。

[0101] バインダーは、分散された負極活物質の間隙を埋め、また、負極活物質と負極集電体を結着させるために配合される。バインダーの例には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物などが含まれる。これらを2種以上用いてもよい。

[0102] 負極活物質含有層中の活物質、導電剤及びバインダーは、それぞれ、68質量%以上96質量%以下、2質量%以上30質量%以下、及び2質量%以

上30質量%以下の割合で配合することが好ましい。

[0103] 負極集電体は、銅、ニッケル、ステンレス又はアルミニウム、或いは、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金から作られることが好ましい。負極集電体の厚さは、5 μ m以上20 μ m以下の範囲内にあることが好ましい。

[0104] 負極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、負極活物質、導電剤及びバインダーを溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、負極集電体の片面又は両面に塗布する。次いで、塗布したスラリーを乾燥させて、負極活物質含有層と負極集電体との積層体を得る。その後、この積層体にプレスを施す。このようにして、負極を作製する。或いは、負極は、次の方法により作製してもよい。まず、負極活物質、導電剤及びバインダーを混合して、混合物を得る。次いで、この混合物をペレット状に成形する。次いで、これらのペレットを負極集電体上に配置することにより、負極を得ることができる。

[0105] [正極]

正極として、前述の電極を用いることが好ましい。

[0106] [電解質]

電解質としては、液状非水電解質、ゲル状非水電解質、リチウムイオンを含有した常温熔融塩（イオン性融体）、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いることができる。液状非水電解質は、LiPF₆などの電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される。電解質の濃度は、0.5mol/L以上5.0mol/L以下であることが好ましい。

[0107] ゲル状非水電解質は、液状非水電解質と高分子材料とを複合化することにより調製される。高分子材料の例には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサイド（PEO）などが含まれる。これらを2種以上用いてもよい。

[0108] 常温熔融塩（イオン性融体）は、有機物カチオンとアニオンとの組合せからなる有機塩の内、常温（15℃以上25℃以下）で液体として存在し得る

化合物を指す。一般に、非水電解質電池に用いられる常温熔融塩の融点は、 25°C 以下である。また、有機物カチオンは、一般に4級アンモニウム骨格を有する。

[0109] 高分子固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し、固体化することによって調製される。

[0110] 無機固体電解質は、 Li イオン伝導性を有する固体物質である。

[0111] [セパレータ]

セパレータとしては、ポリエチレン又はポリプロピレンから形成された多孔質フィルムを用いることが好ましい。これらの多孔質フィルムは、一定温度において熔融し、電流を遮断することが可能なためである。

[0112] [外装部材]

外装部材としては、例えば、ラミネートフィルムからなる容器、金属製容器を用いることができる。

[0113] 外装部材の形状は、特に限定されない。外装部材の形状は、例えば、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、又はボタン型等であってもよい。

実施例

[0114] [測定例1：導電材料部分の形状測定方法]

実施例、および比較例で得られた電極の空隙をエポキシ樹脂で満たした。その後、電極断面はイオンミリング装置（日立ハイテクノロジー社製 IM4000）を用いることにより、断面切り出しを行った。走査型広がり抵抗顕微鏡法により電極断面における広がり抵抗値を測定した。その後、Excelを用いて、得られた 1024 列 \times 1024 行の広がり抵抗値データから集電箔のデータを除いた広がり抵抗値全データ数 N （実施例1の場合は 1024 列 \times 918 行）を小さい順に並び替えた後、 $0.1N$ 番目（小数点以下は切り捨て）の広がり抵抗値を R とした。さらに $0.7R$ を閾値として全二次元データに対して二値化処理を行った。 $0.7R$ 以下の抵抗値を示すピクセル値を1（白）とし、 $0.7R$ より抵抗値が高いピクセル値を0（黒）とし、ImageJ（フリーソフト）を用いることで二値化画像（白い部分が

導電助剤部分)を得た。

[0115] 得られた導電材料部分に対して画像解析を行った。解析には、マウンテック社製の画像解析式粒度分布測定ソフトウェア Mac-View Ver. 4.0 を用いて、次に示す自動選択の条件で行った。

[0116] 取得モードは色差、検出許容量は72 (最高)、検出確度0.5 (甘い)、走査密度は10 (最高密度)、走査回数は3回で粒子の自動選択を行った。その後、マッピング画像のスケールバーを基にスケールを設定し、ソフトウェアによる画像解析を行い、平均アスペクト比、面積 $0.5 \mu\text{m}^2$ 未満の平均円形度係数、面積 $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上の平均円形度係数、平均重心間距離、平均長径を得た。

[0117] [測定例2：電池性能評価]

レート特性、サイクル特性は、各実施例、比較例において作製した電極板を $\phi 16.1 \text{ mm}$ のポンチで打ち抜くことにより作用電極とし、対極として黒鉛(伊藤黒鉛社製、形番SG-BH8、粒径 $8 \mu\text{m}$)98重量部、カルボキシメチルセルロースナトリウム(ダイセルファインケム社製、型番#2200)1%水溶液を固形分換算で1重量部、SBR1%水分散液(JSR社製、型番TRD2001)を固形分換算で1重量部、更に電極ペースト全体の固形分濃度が50%となるようにイオン交換水を添加し、プラネタリミキサーを用いて回転速度30RPMで30分間混合し、電極ペーストを得た。この電極ペーストを、 7.7 mg/cm^2 となるように銅箔(厚さ $10 \mu\text{m}$)にドクターブレードを用いて塗布した。ロールプレス機(サンクメタル社製)を用いて、線圧 8 kN/cm でプレスを行い、ガラスチューブオーブンをういて 80°C 5時間真空乾燥することで作製した負極は直径 16.8 mm に切り出して用いた。さらに直径 16.8 mm に切り出したセルガード#2400(セルガード社製)をセパレータとし、 LiPF_6 を1M含有するエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=7：3(体積%)の溶媒を電解液として、2032型コイン電池を作製し、充放電試験機(東洋システム社製TOSCAT-3100)にセットし、電気化学評価を行った。上限電圧

4. 2 V、下限電圧 2. 5 V で、充電電圧まで 1 C で定電流充電を行い、その後 4. 2 V で定電圧充電を行った。定電圧充電の終了電流は 0. 0 1 C であった。充電レートはすべて 1 C で固定し、放電レートは、0. 1 C、1 C、5 C の順にレート試験を各 3 回ずつ行った後、1 C でさらに 2 9 1 回、計 3 0 0 回のサイクル試験を行った。レート 1 C の 3 回目、レート 5 C の 3 回目、その後のレート 1 C の 2 9 1 回目（計 3 0 0 回目）のそれぞれの放電容量を測定した。

[0118] （合成例 1：酸化グラフェンゲルの調製方法）

1 5 0 0 メッシュの天然黒鉛粉末（上海一帆石墨有限会社）を原料として、氷浴中の 1 0 g の天然黒鉛粉末に、2 2 0 m l の 9 8 % 濃硫酸、5 g の硝酸ナトリウム、3 0 g の過マンガン酸カリウムを入れ、1 時間機械攪拌し、混合液の温度は 2 0 °C 以下で保持した。この混合液を氷浴から取り出し、3 5 °C 水浴中で 4 時間攪拌反応し、その後イオン交換水 5 0 0 m l を入れて得られた懸濁液を 9 0 °C で更に 1 5 分反応を行った。最後に 6 0 0 m l のイオン交換水と 5 0 m l の過酸化水素を入れ、5 分間の反応を行い、酸化グラフェン分散液を得た。熱いうちにこれを濾過し、希塩酸溶液で金属イオンを洗浄し、イオン交換水で酸を洗浄し、pH が 7 になるまで洗浄を繰り返して酸化グラフェンゲルを調製した。調製した酸化グラフェンゲルの、X 線光電子分光法により測定される酸素原子の炭素原子に対する元素比は 0. 5 3 であった。

[0119] （合成例 2：グラフェン NMP 1 分散液の調製方法）

合成例 1 で調製した酸化グラフェンゲルを、イオン交換水で濃度 3 0 m g / m l に希釈し、超音波洗浄機で 3 0 分処理し、均一な酸化グラフェン分散液を得た。

[0120] 当該酸化グラフェン分散液 2 0 m l と、表面処理剤として 0. 3 g のドーパミン塩酸塩を混合し、ホモディスパー 2. 5 型（プライミクス社）を用いて回転速度 3 0 0 0 R P M で 6 0 分処理した。処理後の酸化グラフェン分散液を、超音波装置 U P 4 0 0 S（h i e l s c h e r 社製）を使用して、出

力300Wで超音波を30分間印加した。処理後に酸化グラフェン分散液をイオン交換水で5mg/mlに希釈し、希釈した分散液20mlに0.3gの亜ジチオン酸ナトリウムを入れて、40℃で1時間還元反応を行った。その後、減圧吸引濾過器で濾過し、さらに水で0.5質量%まで希釈して吸引濾過する洗浄工程を5回繰り返して洗浄した。洗浄後にNMPで0.5質量%まで希釈してフィルミックス（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40000）で60秒処理（強撹拌工程）して吸引濾過した。濾過後にNMPで0.5質量%まで希釈して、ホモディスパー2.5型（プライミクス社）を用いて回転速度3000RPMで30分処理して吸引濾過する工程を4回繰り返し、グラフェンNMP分散液を得た。得られた分散液の濃度は4.5質量%であったため、NMPを加え、分散液の濃度を4.0質量%に調整し、プラネタリミキサーを用いて回転速度20RPMで30分間処理することによりグラフェンNMP分散液（4.0質量%）を得た。

[0121] （合成例3：グラフェンNMP分散液2の調製方法）

合成例1で調製した酸化グラフェンゲルを、イオン交換水で5mg/mlに希釈し、超音波洗浄機で30分処理した後、希釈した分散液20mlに0.3gの亜ジチオン酸ナトリウムを入れて、40℃で1時間還元反応を行った。その後、減圧吸引濾過器で濾過し、さらに水で0.7質量%まで希釈して凍結乾燥させ、グラフェン粉末を得た。グラフェン粉末にNMPを加え、分散液の濃度を2.0質量%に調整し、プラネタリミキサーを用いて回転速度20RPMで30分間処理することによりグラフェンNMP分散液（2.0質量%）を得た。

[0122] （合成例4：グラフェンNMP分散液3の調製方法）

合成例2において表面処理工程を行わなかったこと以外は合成例2と同様の方法でグラフェンNMP分散液2（4.0質量%）を得た。

[0123] （合成例5：グラフェンNMP分散液4の調製方法）

合成例2において、超音波処理装置を用いなかった点以外は合成例2と同

様の方法でグラフェンNMP分散液（4.0質量％）を得た。

[0124] （合成例6：グラフェンNMP分散液5の調製方法）

合成例2において、グラフェンNMP分散液の濃度を3.0重量％にしたこと以外は、合成例2と同様の方法でグラフェンNMP分散液（3.0質量％）を得た。

[0125] （合成例7：繊維状カーボン分散液1の調製方法）

FL o T u b e 7 0 1 0（C n a n o社製カーボンナノチューブ（CNT）、平均直径7～11nm、平均長さ10～20 μ m）4.0質量部にポリビニルピロリドン（PVP）を1.0質量部加え、さらにNMP（三菱化学（株）製）を95.0質量部加え、“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40,000）で60秒間処理することで繊維状カーボン分散液1（4.0質量％）を得た。

[0126] （合成例8：繊維状カーボン分散液2の調製方法）

V G C F（登録商標）-H（昭和電工（株）製気相成長炭素繊維、平均直径150nm、平均長さ6 μ m）4.0質量部にポリビニルピロリドン（PVP）を1.0質量部加え、さらにNMP（三菱化学（株）製）を95.0質量部加え、“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40,000）で60秒間処理することで繊維状カーボン分散液2（4.0質量％）を得た。

[0127] （合成例9：繊維状カーボン分散液3の調製方法）

V G C F（登録商標）-H（昭和電工（株）製気相成長炭素繊維、平均直径150nm、平均長さ6 μ m）4.0質量部にNMP（三菱化学（株）製）を96.0質量部加え、“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40,000）で60秒間処理することで繊維状カーボン分散液3（4.0質量％）を得た。

[0128] [実施例1-1]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.5重量部と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン#7200（クレハ社製）をバインダー固形分として1.0重量部に加え、フィルミックス（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40000）で60秒処理した。ここでバインダーは予めNMPに溶解して8.0質量%溶液としたものを用いた。次に活物質粒子として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （NCM）（ユミコア社製、メジアン径10 μm の造粒体）を100重量部に加え、プラネタリミキサーを用いて回転速度30RPMで30分間混合した。さらに溶媒としてNMPをトータル量44重量部になるように追加で添加した後、プラネタリミキサーを用いて回転速度15RPMで30分間混合して電極ペーストを得た。この電極ペーストをアルミニウム箔（厚さ18 μm ）にドクターブレードを用いて目付け15mg/cm²となるように塗布し、80℃30分間乾燥後、ロールプレス機によりプレスを行い、真空乾燥機を用いて120℃5時間真空乾燥することにより電極板を得た。電極合剤層（アルミニウム箔除く）の厚みは40 μm とした。電極板について、測定例1の方法で得られた二値化前の広がり抵抗値分布画像（マッピング画像）、二値化画像をそれぞれ図1、図2に示す。

[0129] [実施例1-2]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.25重量部、合成例5で調製したグラフェン分散液（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.25重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン#7200（クレハ社製）をバインダー固形分として1.0重量部用いたこと、さらに溶媒としてNMPをトータル量43重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例1と同様の条件で電極版を作製した。電極板について、測定例1の方法で得られた二値化前の広がり抵抗値分布画像（マッピング画像）、二値化画像をそれぞれ図3、図4に示す。

[0130] [実施例 1-3]

導電助剤として合成例 2 で調製したグラフェン分散液 (4.0 質量%) をグラフェン固形分として 1.0 重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン #7200 (クレハ社製) をバインダー固形分として 1.0 重量部用いたこと、さらに溶媒として NMP をトータル量 50 重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例 1-1 と同様の条件で電極版を作製した。

[0131] [実施例 1-4]

導電助剤として合成例 2 で調製したグラフェン分散液 (4.0 質量%) をグラフェン固形分として 0.2 重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン #7200 (クレハ社製) をバインダー固形分として 1.0 重量部用いたこと、さらに溶媒として NMP をトータル量 40 重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例 1-1 と同様の条件で電極版を作製した。

[0132] [実施例 1-5]

導電助剤として合成例 6 で調製したグラフェン分散液 (3.0 質量%) をグラフェン固形分として 0.5 重量部と、活物質粒子として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM) (メジアン径 $10\ \mu\text{m}$ の造粒体を 100 重量部加え、フィルミックス (登録商標) 30-30 型 (プライミクス社) を用いて周速 $40\ \text{m/s}$ (せん断速度: 毎秒 40000) で 60 秒処理した。プラネタリミキサーを用いて回転速度 30 RPM で 30 分間混合した。次にバインダーとしてポリフッ化ビニリデン #7200 (クレハ社製) をバインダー固形分として 1.0 重量部加え、さらに溶媒として NMP をトータル量 45 重量部になるように追加で添加した後、プラネタリミキサーを用いて回転速度 15 RPM で 30 分間混合して電極ペーストを得た。ここでバインダーは予め NMP に溶解して 5.0 質量% 溶液としたものを用いた。この電極ペーストをアルミニウム箔 (厚さ $18\ \mu\text{m}$) にドクターブレードを用いて目付け $15\ \text{mg/cm}^2$ となるように塗布し、 80°C 30 分間乾燥後、ロールプレス機によりプレスを行い、真空乾燥機を用いて 120°C 5 時間真空乾燥することにより電極版を得た。電極合剤層 (アルミニウム箔除く) の厚みは $40\ \mu\text{m}$

とした。

[0133] [比較例 1-1]

導電助剤としてアセチレンブラックHS-100（電気化学工業株式会社製デンカブラック（登録商標））を粉体のまま0.5重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン#7200（クレハ社製）をバインダー固形分として1.0重量部加え、フィルミックス（登録商標）30-30型（プライミックス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40000）で60秒処理した。ここでバインダーは予めNMPに溶解して5質量%溶液としたものを用いた。次に活物質材料として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （メジアン径10 μm ）を100重量部加え、プラネタリミキサーを用いて回転速度30RPMで30分間混合した。さらに溶媒としてNMPをトータル量35重量部になるように追加で添加した後、プラネタリミキサーを用いて回転速度15RPMで30分間混合して電極ペーストを得た。この電極ペーストをアルミニウム箔（厚さ18 μm ）にドクターブレードを用いて塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ 30分間乾燥後、ロールプレス機によりプレスを行い、真空乾燥機を用いて120 $^{\circ}\text{C}$ 5時間真空乾燥することにより電極板を得た。電極合剤層（アルミニウム箔除く）の厚みは40 μm とした。電極板について、測定例1の方法で得られた二値化前の広がり抵抗値分布画像（マッピング画像）、二値化画像をそれぞれ図5、図6に示す。

[0134] [比較例 1-2]

導電助剤として合成例3で調製したグラフェン分散液を用いたこと、さらに溶媒としてNMPをトータル量48重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例1-1と同様に電極を作製した。

[0135] [比較例 1-3]

導電助剤として合成例4で調製したグラフェン分散液を用いたこと、さらに溶媒としてNMPをトータル量61重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例1-1と同様に電極を作製した。

[0136] [比較例 1-4]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液を用いたこと、さらに溶媒としてNMPをトータル量60重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例1-1と同様に電極を作製した。

[0137] [比較例1-5]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液を用いたこと、さらに溶媒としてNMPをトータル量70重量部になるように追加で添加したこと以外は実施例1-1と同様に電極を作製した。

[0138] 各実施例、比較例で作製した電極を測定例1の方法で画像解析することにより得られた面積 $0.5\mu\text{m}^2$ 未満の平均円形度係数、面積 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上の平均円形度係数、平均円形度係数の比、平均アスペクト比、平均重心間距離、平均長径/活物質メジアン径、および測定例2の方法で電池性能評価結果を表1、2にまとめた。

[0139] [実施例2-1]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液1(4.0質量%)をグラフェン固形分として0.5質量部と、活物質粒子として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM)(ユミコア社製、メジアン径 $10\mu\text{m}$ の造粒体)を100質量部加え、プラネタリミキサーを用いて回転速度30RPMで30分間混合した。次に合成例7で調製した繊維状カーボン分散液1を固形分として0.5質量部加え、“フィルミックス”(登録商標)30-30型(プライミクス社)を用いて周速 40m/s (せん断速度:毎秒40,000)で60秒間処理した。その後、バインダー溶液(5.0質量%)としてポリフッ化ビニリデン#7200(クレハ社製)を固形分として1.0質量部加え、さらに溶媒としてNMPを合計量50質量部になるように追加で添加した後、“フィルミックス”(登録商標)30-30型(プライミクス社)を用いて周速 40m/s (せん断速度:毎秒40,000)で60秒間処理し、電極ペーストを得た。この電極ペーストをアルミニウム箔(厚さ $18\mu\text{m}$)にドクターブレードを用いて目付け 1.5mg/cm^2 となるように塗布し、 80°C 30分間乾燥後、ロールプレス機によりプレスを行い、真空乾

燥機を用いて120℃5時間真空乾燥することにより電極を得た。電極合剤層（アルミニウム箔除く）の厚みは40μmとした。電極について、測定例1の方法で得られた二値化前の広がり抵抗値分布画像（マッピング画像）、二値化画像をそれぞれ図7、図8に示す。

[0140] [実施例2-2]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液1（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.15質量部、合成例7で調製した繊維状カーボン分散液1を固形分として0.35質量部、さらに溶媒としてNMPを合計量30質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例2-1と同様の条件で電極を作製した。

[0141] [実施例2-3]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液1（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.35質量部、合成例7で調製した繊維状カーボン分散液1を固形分として0.15質量部、さらに溶媒としてNMPを合計量33質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例2-1と同様の条件で電極を作製した。

[0142] [実施例2-4]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液1（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.25質量部、合成例7で調製した繊維状カーボン分散液1を固形分として0.25質量部、さらに溶媒としてNMPを合計量32質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例2-1と同様の条件で電極を作製した。

[0143] [実施例2-5]

導電助剤として合成例2で調製したグラフェン分散液1（4.0質量%）をグラフェン固形分として0.5質量部、合成例8で調製した繊維状カーボン分散液2（4.0質量%）を固形分として0.5質量部、さらに溶媒としてNMPを合計量50質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例2-1と同様の条件で電極を作製した。

[0144] [実施例 2-6]

導電助剤として合成例 4 で調製したグラフェン分散液 3 (4.0 質量%) をグラフェン固形分として 0.25 質量部、合成例 7 で調製した繊維状カーボン分散液 1 を固形分として 0.25 質量部、さらに溶媒として NMP を合計量 33 質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例 2-1 と同様の条件で電極を作製した。

[0145] [実施例 2-7]

導電助剤として合成例 2 で調製したグラフェン分散液 1 (4.0 質量%) をグラフェン固形分として 0.25 質量部、合成例 9 で調製した繊維状カーボン分散液 3 を固形分として 0.25 質量部、さらに溶媒として NMP を合計量 31 質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例 2-1 と同様の条件で電極を作製した。

[0146] [比較例 2-1]

導電助剤としてアセチレンブラック HS-100 (電気化学工業 (株) 製 “デンカブラック” (登録商標)) を粉体のまま 1.0 質量部、バインダー溶液 (5.0 質量%) としてポリフッ化ビニリデン #7200 (クレハ社製) をバインダー固形分として 1.0 質量部加え、“フィルミックス” (登録商標) 30-30 型 (プライミクス社) を用いて周速 40 m/s (せん断速度: 毎秒 40,000) で 60 秒間処理した。次に活物質材料として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (メジアン径 10 μm) を 100 質量部加え、プラネタリミキサーを用いて回転速度 30 RPM で 30 分間混合した。さらに溶媒として NMP を合計量 35 質量部になるように追加で添加した後、プラネタリミキサーを用いて回転速度 1.5 RPM で 30 分間混合して電極ペーストを得た。この電極ペーストをアルミニウム箔 (厚さ 18 μm) にドクターブレードを用いて塗布し、80°C 30 分間乾燥後、ロールプレス機によりプレスを行い、真空乾燥機を用いて 120°C 5 時間真空乾燥することにより電極を得た。電極合剤層 (アルミニウム箔除く) の厚みは 40 μm とした。

[0147] [比較例 2-2]

導電助剤としてアセチレンブラックを粉体のまま用いた代わりに合成例5で調製した繊維状カーボン分散液1を用いたこと、さらに溶媒としてNMPを合計量35質量部になるように追加で添加したこと以外は比較例2-1と同様に電極を作製した。電極板について、測定例1の方法で得られた二値化画像を図10に示す。

[0148] [比較例2-3]

導電助剤としてアセチレンブラックを粉体のまま用いた代わりに合成例8で調製した繊維状カーボン分散液2を用いたこと、さらに溶媒としてNMPを合計量35質量部になるように追加で添加したこと以外は比較例2-1と同様に電極を作製した。

[0149] [比較例2-4]

導電助剤としてアセチレンブラックHS-100（電気化学工業（株）社製“デンカブラック”（登録商標））を粉体のまま0.5質量部、バインダー溶液（5.0質量%）としてポリフッ化ビニリデン#7200（クレハ社製）をバインダー固形分として1.0質量部加え、“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40,000）で60秒間処理した。次に合成例7で調製した繊維状カーボン分散液1を固形分として0.5質量部加え、“フィルミックス”（登録商標）30-30型（プライミクス社）を用いて周速40m/s（せん断速度：毎秒40000）で60秒間処理した。次に活物質材料として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （メジアン径10 μm ）を100質量部加え、プラネタリミキサーを用いて回転速度30RPMで30分間混合した。さらに溶媒としてNMPを合計量35質量部になるように追加で添加した後、プラネタリミキサーを用いて回転速度1.5RPMで30分間混合して電極ペーストを得た。この電極ペーストをアルミニウム箔（厚さ18 μm ）にドクターブレードを用いて塗布し、80℃30分間乾燥後、ロールプレス機によりプレスを行い、真空乾燥機を用いて120℃5時間真空乾燥することにより電極を得た。電極合剤層（アルミニウム箔除く）の厚みは40 μm とし

た。

[0150] [比較例 2 - 5]

導電助剤として合成例 3 で調製したグラフェン分散液 2 (4.0 質量%) を用いたことと、溶媒として NMP をトータル量 50 質量部になるように追加で添加したこと以外は実施例 2 - 1 と同様の条件で電極版を作製した。

[0151] 各実施例、比較例で作製した電極を測定例 1 の方法で画像解析することにより得られた面積 $0.5 \mu\text{m}^2$ 未満の平均円形度係数、面積 $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上の平均円形度係数、平均円形度係数の比、平均アスペクト比、平均重心間距離、平均長径/活物質メジアン径、および測定例 2 の方法で電池性能評価結果を表 3, 4 にまとめた。

[0152]

[表1]

表1

	電極ペースト作製に 用いた導電助剤	電極組成(質量部)							電極ペースト 固形分濃度 [%]
		活物質粒子 NCM	導電助剤			バインダー ポリフッ化 ビニリデン	溶媒 NMP		
			アセチレン ブラック	繊維状 カーボン	グラフェン				
実施例1-1	グラフェン分散液1(合成例2)	100	-	-	0.5	1	44	70	
実施例1-2	グラフェン分散液1(合成例2) +グラフェン分散液4(合成例5)	100	-	-	0.5	1	43	70	
実施例1-3	グラフェン分散液1(合成例2)	100	-	-	1.0	1	50	67	
実施例1-4	グラフェン分散液1(合成例2)	100	-	-	0.2	1	40	72	
実施例1-5	グラフェン分散液5(合成例6)	100	-	-	0.5	1	45	69	
比較例1-1	-	100	0.5	-	-	1	35	74	
比較例1-2	グラフェン分散液2(合成例3)	100	-	-	0.5	1	48	68	
比較例1-3	グラフェン分散液3(合成例4)	100	-	-	0.5	1	61	63	
比較例1-4	グラフェン分散液1(合成例2)	100	-	-	0.5	1	60	63	
比較例1-5	グラフェン分散液1(合成例2)	100	-	-	0.5	1	70	59	

[0153] [表2]

表2

	画像解析結果						電池性能評価		
	平均円形度 係数 ($0.5 \mu\text{m}^2$ 未満)	平均円形度 係数 ($0.5 \mu\text{m}^2$ 以上)	円形度 係数比	平均 アスペクト 比	平均 重心間 距離 (μm)	平均長径/ メジアン径	出力特性		寿命
	放電容量1C (3サイクル) [mAh/g]	放電容量5C (3サイクル) [mAh/g]	放電容量1C (300サイクル) [mAh/g]						
実施例1-1	0.18	0.17	1.06	2.73	1.46	0.29	155	109	116
実施例1-2	0.18	0.18	1.00	2.63	1.94	0.36	153	126	122
実施例1-3	0.17	0.16	1.06	2.51	1.25	0.30	158	135	112
実施例1-4	0.16	0.16	1.00	2.53	1.87	0.28	153	102	127
実施例1-5	0.17	0.17	1.00	2.78	1.73	0.31	157	115	121
比較例1-1	0.23	0.25	0.92	1.65	1.21	0.22	148	46	105
比較例1-2	0.29	0.29	1.00	1.68	1.34	0.18	147	75	98
比較例1-3	0.34	0.32	1.06	1.20	2.65	0.14	143	68	87
比較例1-4	0.23	0.22	1.05	1.70	3.21	0.21	148	78	101
比較例1-5	0.32	0.30	1.07	1.40	3.56	0.15	145	75	97

[0154]

[表3]

表3

	電極ペースト作製に用いた導電助剤	電極組成(質量部)						電極ペースト固形分濃度 [%]
		活物質粒子	アセチレンブラック	導電助剤	バインダー	溶媒		
		NCM		繊維状カーボン	グラファイト	ポリアック化ビニリデン	NMP	
実施例2-1	グラファイト分散液1(合成例2) /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	0.5	0.5	1	50	67
実施例2-2	グラファイト分散液1(合成例2) /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	0.35	0.15	1	30	77
実施例2-3	グラファイト分散液1(合成例2) /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	0.15	0.35	1	33	75
実施例2-4	グラファイト分散液1(合成例2) /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	0.25	0.25	1	32	76
実施例2-5	グラファイト分散液1(合成例2) /繊維状カーボン分散液2(合成例8)	100	-	0.5	0.5	1	50	67
実施例2-6	グラファイト分散液3(合成例4) /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	0.25	0.25	1	33	75
実施例2-7	グラファイト分散液1(合成例2) /繊維状カーボン分散液3(合成例9)	100	-	0.25	0.25	1	31	77
比較例2-1	アセチレンブラック粉末	100	1	-	-	1	35	74
比較例2-2	繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	1.0	-	1	35	74
比較例2-3	繊維状カーボン分散液2(合成例8)	100	-	1.0	-	1	35	74
比較例2-4	アセチレンブラック粉末 /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	0.5	0.5	-	1	35	74
比較例2-5	グラファイト分散液2(合成例3) /繊維状カーボン分散液1(合成例7)	100	-	0.5	0.5	1	50	67

[表4]

	画像解析結果						電池性能評価		
	平均円形度 係数 ($0.5 \mu\text{m}^2$ 未満)	平均円形度 係数 ($0.5 \mu\text{m}^2$ 以上)	円形度 係数比	平均 アスペクト 比	平均 重心間 距離 (μm)	平均長径/ メジアン径	出力特性		寿命
							放電容量1C (3サイクル) [mAh/g]	放電容量5C (3サイクル) [mAh/g]	放電容量1C (300サイクル) [mAh/g]
実施例2-1	0.36	0.17	2.12	2.27	1.25	0.34	159	137	129
実施例2-2	0.30	0.20	1.50	2.10	1.21	0.38	159	139	131
実施例2-3	0.40	0.13	3.08	2.40	1.38	0.39	159	135	129
実施例2-4	0.36	0.18	2.00	2.20	1.41	0.34	158	131	130
実施例2-5	0.50	0.13	3.85	2.10	1.51	0.31	156	128	123
実施例2-6	0.35	0.19	1.84	2.09	1.45	0.36	157	128	128
実施例2-7	0.40	0.25	1.60	2.02	1.65	0.30	155	126	121
比較例2-1	0.37	0.41	0.90	1.16	1.41	0.22	149	50	108
比較例2-2	0.40	0.39	1.03	1.35	1.33	0.40	149	92	110
比較例2-3	0.70	0.69	1.01	1.22	1.73	0.41	149	98	107
比較例2-4	0.34	0.65	0.52	1.18	1.32	0.35	149	74	108
比較例2-5	0.36	0.40	0.90	1.19	1.82	0.34	147	75	98

表4

符号の説明

[0156] 1 …正極活物質粒子

2 …導電助剤

3 …空隙およびバインダー

4 …導電材料部分

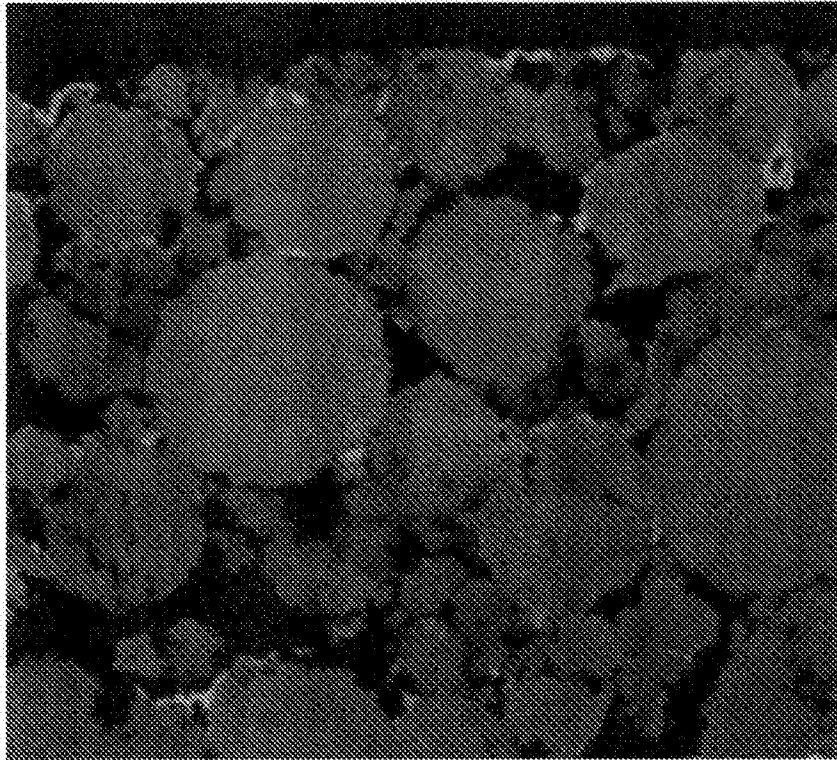
請求の範囲

- [請求項1] グラフェンと、少なくともリチウムとニッケルを含む二次電池用活物質粒子とを含む合剤層を有する二次電池用電極であって、
下記の方法により特定される該二次電池用電極の断面における導電材料部分の平均アスペクト比が2.0以上である二次電池用電極。
導電材料部分の特定方法：
(1) 走査広がり抵抗顕微鏡法で合剤層部分の広がり抵抗値を取得する。
(2) 上記広がり抵抗値の全データ数をNとした時に、広がり抵抗値を小さい順に並び替え、0.1N番目(0.1Nの小数点以下は切り捨て)の広がり抵抗値をRとし、
0.7Rを閾値として広がり抵抗値の二次元データに対して二値化処理を行い、得られた二値化画像において0.7R以下の抵抗値を有する部分を導電材料部分とする。
- [請求項2] 前記導電材料部分の円形度係数が0.20以下である、請求項1に記載の二次電池用電極。
- [請求項3] 前記導電材料部分の平均重心間距離が1.4 μm 以上である、請求項1または2に記載の二次電池用電極。
- [請求項4] 前記導電材料部分の長径の平均値を二次電池用活物質粒子のメジアン径で除した値が0.25以上である、請求項1～3のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項5] 前記合剤層が、さらに繊維状カーボンを含む、請求項1～4のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項6] 前記導電材料部分のうち、
面積が0.5 μm^2 以上である粒子の平均円形度係数に対する
面積が0.5 μm^2 未満である粒子の平均円形度係数の比(円形度係数比)
が1.50以上である請求項5に記載の二次電池用電極。

- [請求項7] 前記導電材料部分のうち、面積が $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上である粒子の平均円形度係数が 0.20 以下である、請求項6に記載の二次電池用電極。
- [請求項8] 前記導電材料部分のうち、面積が $0.5 \mu\text{m}^2$ 未満である粒子の平均円形度係数が 0.30 以上である、請求項6または7に記載の二次電池用電極。
- [請求項9] 前記導電材料部分の平均重心間距離が 1.60 以下である、請求項6～8のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項10] 前記グラフェンの面方向の大きさが $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項6～9のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項11] 前記繊維状カーボンの長さが $5.0 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項6～10のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項12] 前記繊維状カーボンの外径が 5.0nm 以上 20nm 以下である、請求項6～11のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項13] 前記合剤層はさらに分散剤を含む、請求項6～12のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項14] 前記二次電池用活物質粒子の平均円形度係数が 0.8 以上 1.0 以下である、請求項1～13のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項15] 前記二次電池用活物質粒子の粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～14のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項16] 前記グラフェンは表面処理が施されている、請求項1～15のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項17] 前記二次電池用活物質粒子が造粒体である、請求項1～16のいずれかに記載の二次電池用電極。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれかに記載の二次電池用電極を備えてなる二次電池。

[図1]


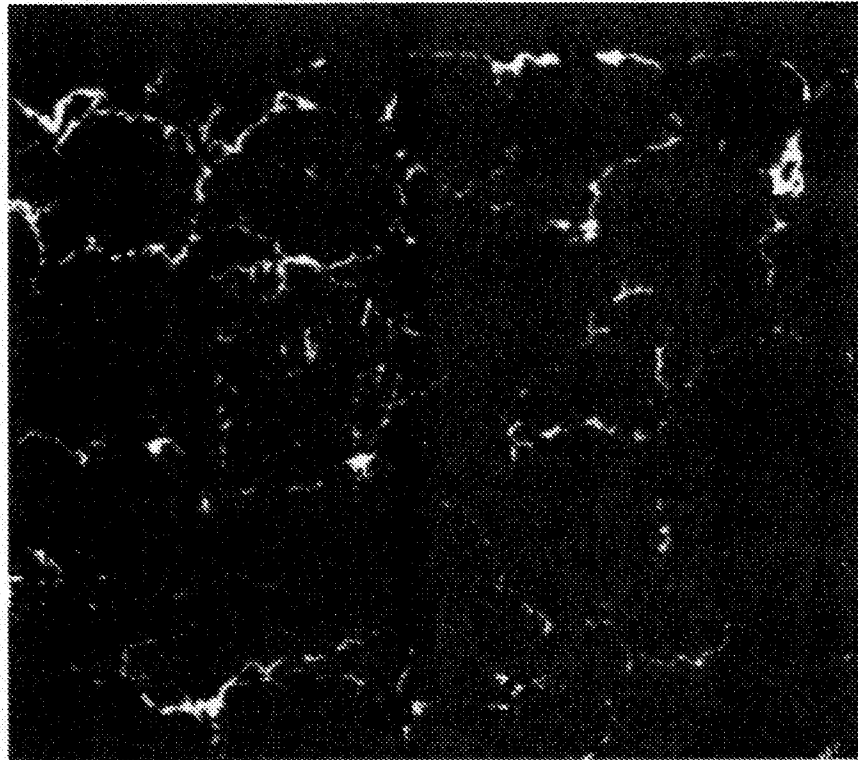
【図1】



10 μm

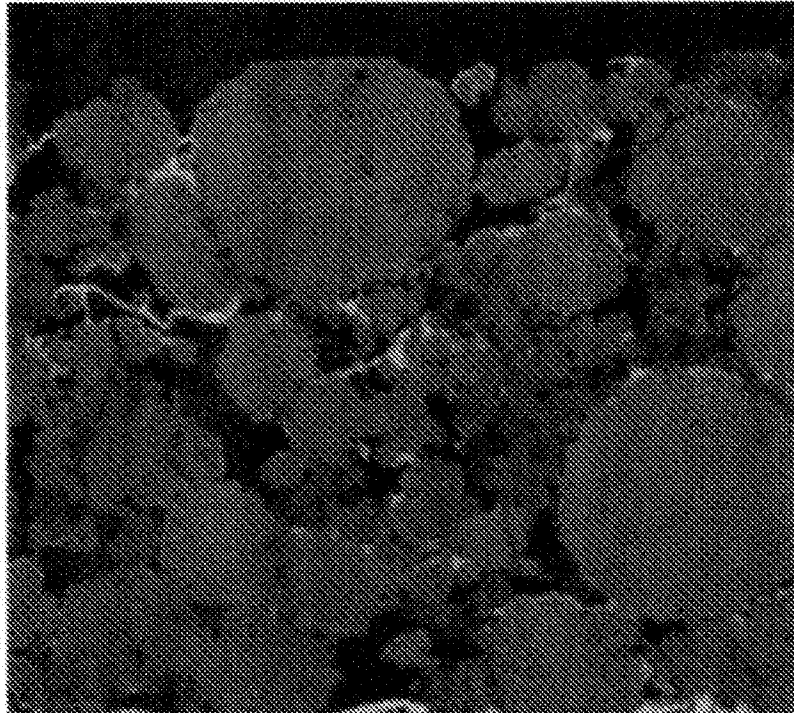
[図2]

【図2】


10 μm

[図3]

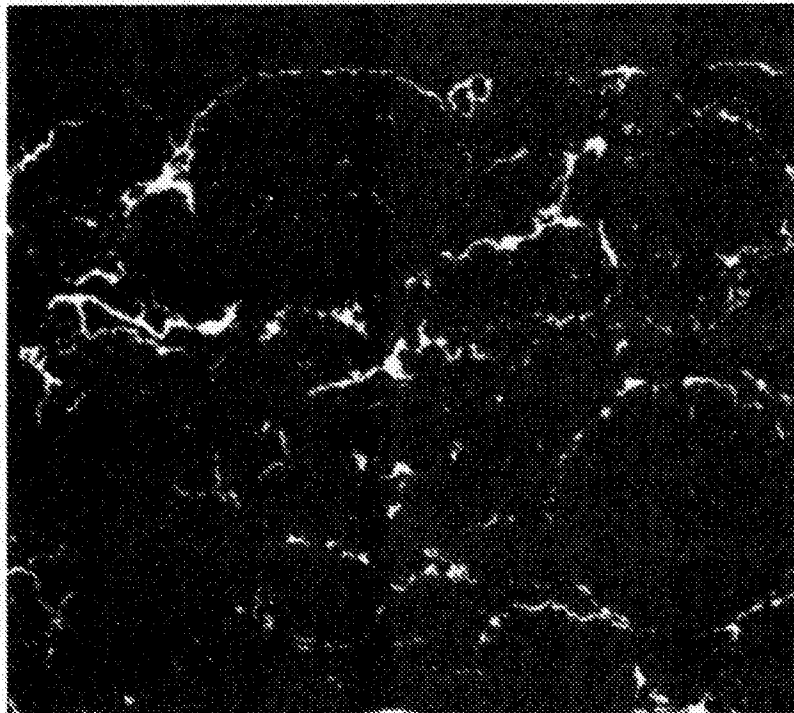
【図3】



10 μm

[図4]


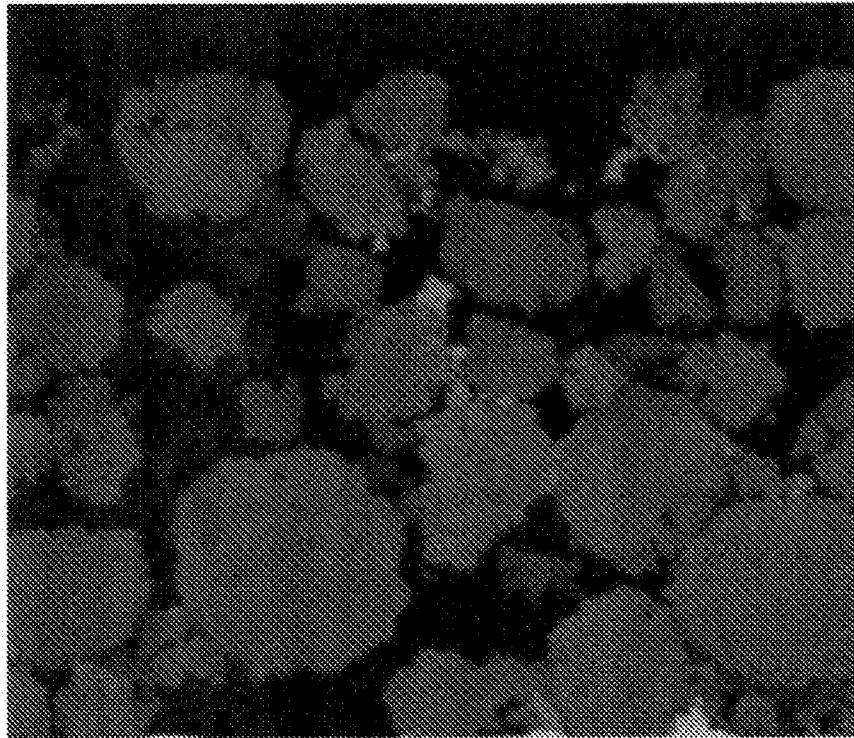
【図4】



10 μm


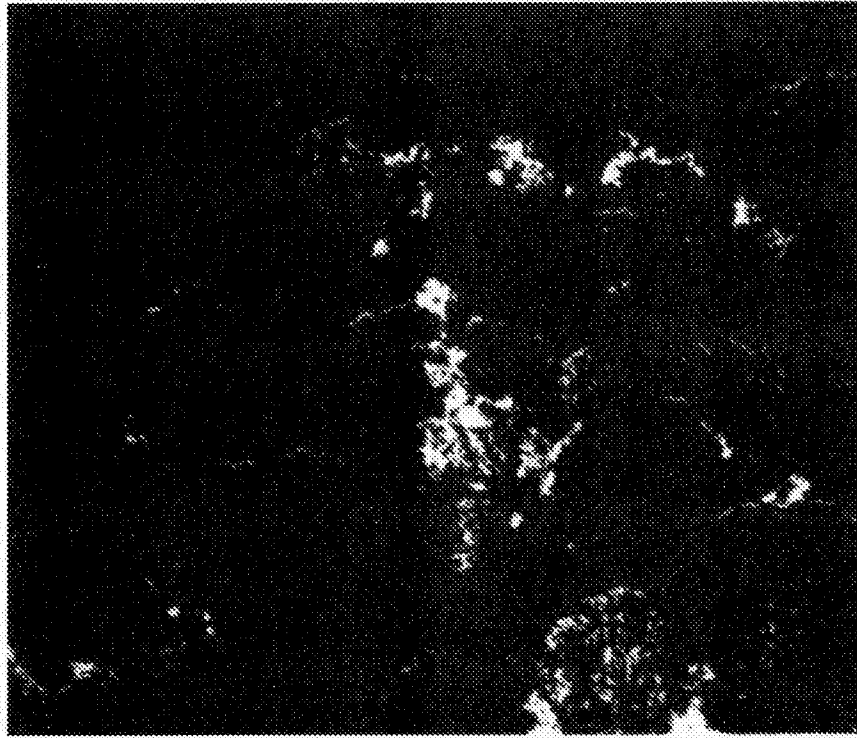
[図5]

【図5】


10 μm

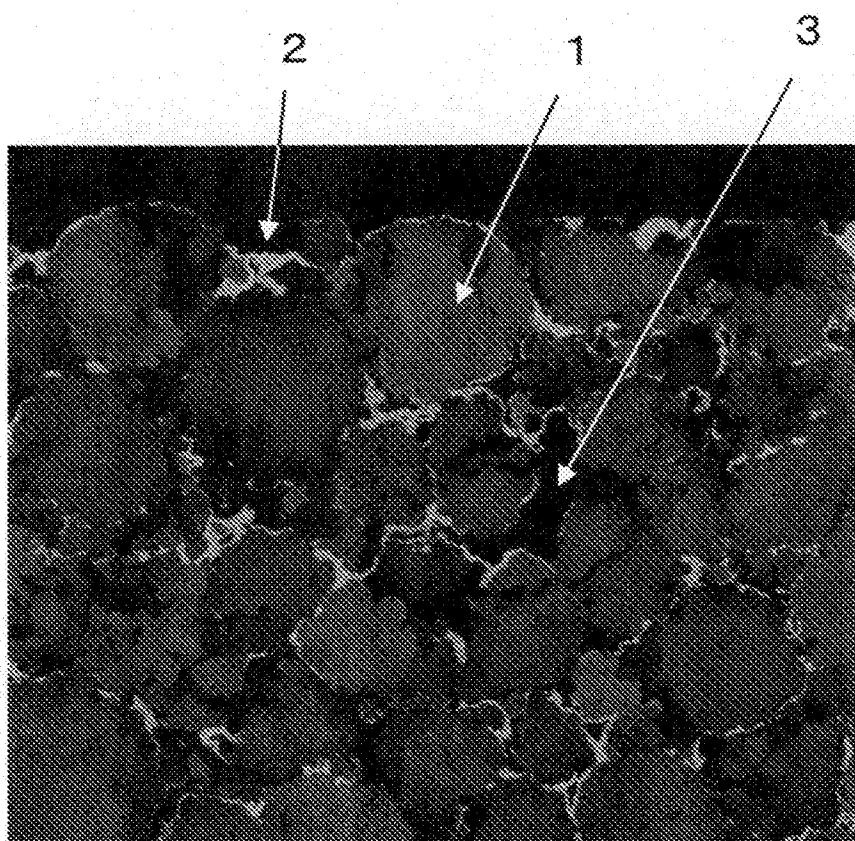
[図6]

【図6】


10 μm

[図7]

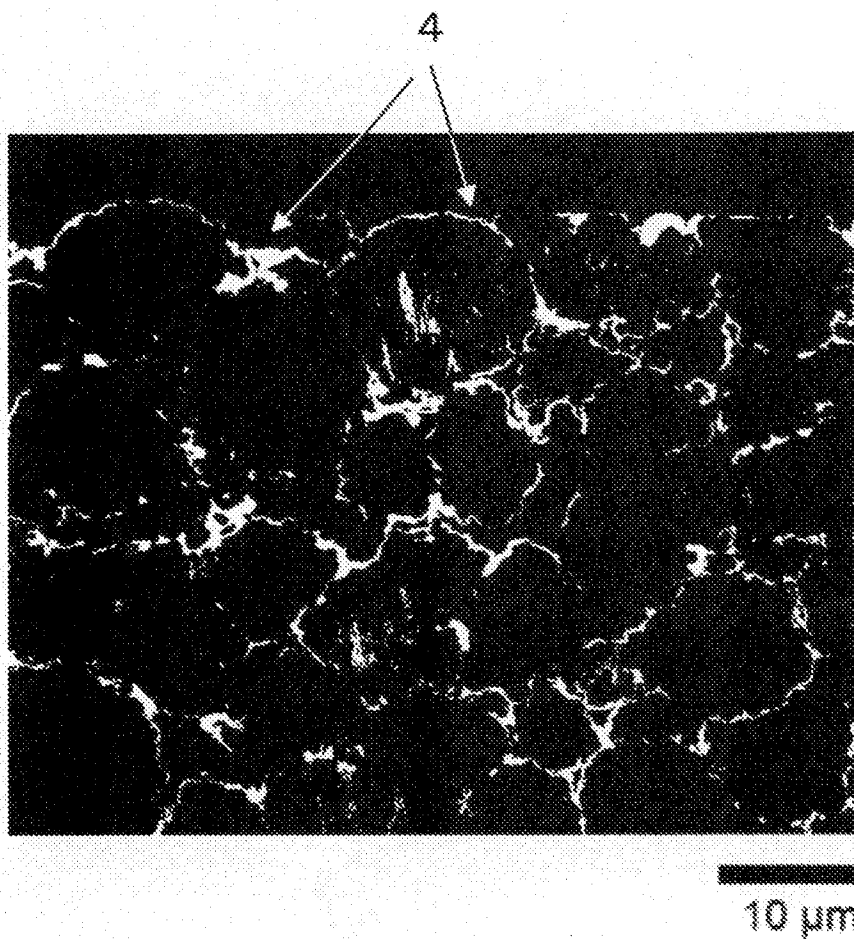
【図7】



10 μm

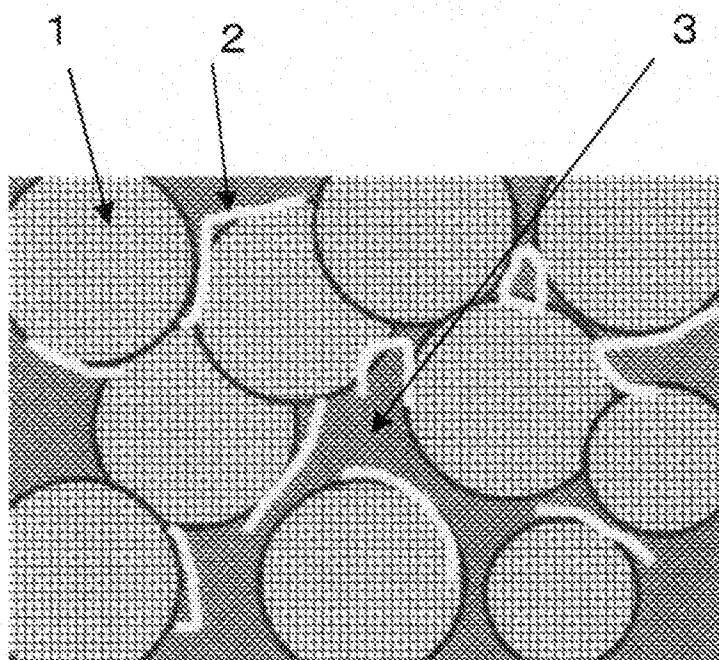
[図8]

【図8】




[図9]

【図9】



[図10]

【図10】


10 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) 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. H01M4/131, H01M4/525, H01M4/62

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	JP 2017-218373 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14 December 2017 (Family: none)	1-18
A	WO 2017/061323 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 April 2017 & US 2018/0277829 A1 & EP 3361530 A1 & CN 108140806 A & KR 10-2018-0063151 A	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 28 November 2019 (28.11.2019)	Date of mailing of the international search report 10 December 2019 (10.12.2019)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035201

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/047523 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 March 2017 & US 2018/0269465 A1 & EP 3358650 A1 & CN 108028352 A	1-18
A	JP 2015-215947 A (KANEKA CORP.) 03 December 2015 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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. H01M4/131, H01M4/525, H01M4/62

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2017-218373 A（東レ株式会社） 2017.12.14, (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2017/061323 A1（東レ株式会社） 2017.04.13, & US 2018/0277829 A1 & EP 3361530 A1 & CN 108140806 A & KR 10-2018-0063151 A	1-18

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	の日の後に公表された文献
「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 28.11.2019	国際調査報告の発送日 10.12.2019
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） 藤原 敬士 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4 X 5079

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	WO 2017/047523 A1 (東レ株式会社) 2017.03.23, & US 2018/0269465 A1 & EP 3358650 A1 & CN 108028352 A	1-18
A	JP 2015-215947 A (株式会社カネカ) 2015.12.03, (ファミリーなし)	1-18