(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/129571 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055400

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013)

(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 2012-043388 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松村 卓(MATSUMURA Taku); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤本 芳洋(FUJIMOTO Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山１丁目１４番７号 ヴェルディ乃木坂２階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/129571 A1

(54) **Title**: COMPOSITE PARTICLES FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE, MANUFACTURING METHOD FOR COMPOSITE PARTICLES FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE, ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE MATERIAL, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE

(54) 発明の名称 : 電気化学素子電極用複合粒子、電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、電気化学素子電極材料及び電気化学素子電極

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide composite particles for an electrochemical element electrode, said particles having fluidity, good adhesive properties with a collector, and low resistance as an electrochemical element. The present invention pertains to composite particles for an electrochemical element electrode, said composite particles containing electrode active material and a binding agent and having the surface thereof covered with an external additive, the external additive including fine organic particles having a glass transition temperature (Tg) of 30-80°C inclusive.

(57) 要約: 本発明は、流動性を有すると共に集電体との接着性が良く、さらに電気化学素子としたときに抵抗が低い電気化学素子電極用複合粒子を提供することを目的としている。本発明は、電極活物質と結着剤とを含む複合粒子の表面を外添剤で被覆した電気化学素子電極粒子であって、前記外添剤は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３０℃以上８０℃以下である有機微粒子を含むものである。

明　細　書

発明の名称 ：

電気化学素子電極用複合粒子、電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、電気化学素子電極材料及び電気化学素子電極

技術分野

[0001] 本発明は、流動性を有し、かつ、集電体への接着性に優れた電気化学素子電極用複合粒子、電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、この複合粒子を用いた電気化学素子電極材料及び電気化学素子電極に関するものである。

背景技術

[0002] 小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、繰り返し充放電が可能なリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学素子は、環境対応からも今後の需要の拡大が見込まれている。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が大きく携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの分野で利用されており、電気二重層キャパシタは、急激な充放電が可能でパソコン等のメモリバックアップ小型電源として利用されている。また、金属酸化物や導電性高分子の表面の酸化還元反応（疑似電気二重層容量）を利用するリチウムイオンキャパシタもその容量の大きさから注目を集めている。これら電気化学素子は、用途の拡大や発展に伴い、低抵抗化、大容量化等、より一層の性能向上が求められている。

[0003] 電気化学素子用電極の製造方法として、電極活物質、導電材及びバインダーを含む電極組成物のスラリーをスプレードライ乾燥して粉体とし、粉体を加圧成形して電極とする方法が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

[0004] しかし、特許文献１においては粘度調整剤を用いていないため、スラリーの粘度が低かった。従って、複合粒子中のバインダーが表面に局在化することにより複合粒子の流動性が悪くなり、均一な膜厚を有する電極を作製することが困難であった。そこで、特許文献２においては、複合粒子の表面を外

添剤により被覆する方法が提案されている。

[0005] さらに、このような複合粒子は集電体に効率よく接着することが好ましく、特許文献３では、集電体上への塗着効率を高くするために摩擦帯電させるための材料を外添剤として用いた複合粒子を作製し、電気化学素子用電極を得る方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００４－２４７２４９号公報

特許文献2：特開２００８－１４０８０９号公報（米国特許出願公開第２００９／０２６７０２８号明細書）

特許文献3：特開２０１０－２７８１２５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、電気化学素子用電極を作製する際に用いる複合粒子は、流動性を有することに加えて、集電体との接着性が良いとさらに好ましい。また、電気化学素子としたときに内部抵抗（以下、単に抵抗ということがある。）が低いことが求められる。

[0008] 本発明の目的は、流動性を有すると共に集電体との接着性が良く、さらに電気化学素子としたときに抵抗が低い電気化学素子電極用複合粒子及び電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、さらにこの電気化学素子電極用複合粒子を用いた電気化学素子電極材料及び電気化学素子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

[0009] 本発明者は、鋭意検討の結果、特定の範囲のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する有機微粒子を含む外添剤を用いて、複合粒子を被覆することにより流動性を有すると共に集電体との接着性が良く、さらに電気化学素子としたときに抵抗が低い電気化学素子電極用複合粒子が得られることを見出した。

[0010] 即ち、本発明によれば、

（１） 電極活物質と結着剤とを含む複合粒子の表面を外添剤で被覆した電気化学素子電極用複合粒子であって、前記外添剤は、ガラス転移温度が３０℃以上８０℃以下である有機微粒子を含む電気化学素子電極用複合粒子、

（２） 前記有機微粒子により被覆される被覆率が０．１～２０％である（１）記載の電気化学素子電極用複合粒子、

（３） 前記外添剤は、粉体抵抗が１００Ω・ｃｍ未満である導電性外添剤をさらに含む（１）または（２）記載の電気化学素子電極用複合粒子、

（４） 前記導電性外添剤により被覆される被覆率が０．０１～２％である（３）記載の電気化学素子電極用複合粒子、

（５） （１）～（４）の何れかに記載の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法であって、少なくとも結着剤と溶媒とを含む混合物を分散させスラリーを得る工程（Ｉ）と、前記スラリーを噴霧乾燥して複合粒子を得る工程（ＩＩ）と、前記複合粒子と外添剤を乾式混合する工程（ＩＩＩ）とを含み、前記工程（Ｉ）において、前記混合物に電極活物質をさらに含有させるか、又は前記工程（ＩＩ）において、加熱された気流中に電極活物質を流動させ、そこにスラリーを噴霧して乾燥させる、電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、

（６） （１）～（４）の何れかに記載の電気化学素子電極用複合粒子を含んでなる電気化学素子電極材料、

（７） （６）に記載の電気化学素子電極材料から形成される活物質層を集電体上に積層してなる電気化学素子電極、

（８） 前記活物質層は、加圧成形により前記集電体上に積層される（７）記載の電気化学素子電極、

（９） 前記加圧成形は、ロール加圧成形である（８）記載の電気化学素子電極、

（１０） 前記ロール加圧成形におけるロール温度は、前記有機微粒子のガラス転移温度よりも１０℃以上５０℃未満高い（９）記載の電気化学素子電

極

が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、流動性を有すると共に集電体との接着性が良く、さらに電気化学素子としたときに抵抗が低い電気化学素子電極用複合粒子及び電気化学素子電極用複合粒子の製造方法、さらに、この電気化学素子電極用複合粒子を用いた電気化学素子電極材料及び電気化学素子電極が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の電気化学素子電極用複合粒子（以下、本発明の複合粒子ということがある。）は、電極活物質と結着剤とを含む複合粒子の表面を外添剤で被覆した電気化学素子電極用複合粒子であって、前記外添剤は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３０℃以上８０℃以下である有機微粒子を含む。

[0013] （電極活物質）

本発明に用いる電極活物質は、電気化学素子の種類によって適宜選択される。なお、以下において、さらに、「正極用活物質」とは正極用の電極活物質を意味し、「負極用活物質」とは負極用の電極活物質を意味する。また、「正極活物質層」とは正極に設けられる電極活物質層を意味し、「負極活物質層」とは負極に設けられる電極活物質層を意味する。

本発明の複合粒子をリチウムイオン二次電池の電極材料として用いる場合、正極用活物質としては、遷移金属を含有する化合物、具体的には、遷移金属を含有する酸化物、又はリチウムと遷移金属との複合酸化物を用いることができる。このような遷移金属の例としては、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄などを挙げることができる。さらに、ポリアセチレン、ポリ－ｐ－フェニレン、ポリキノンなどのポリマーを用いることができる。

[0014] これらの中でも、ニッケルを含有する化合物、特に、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物が好適に用いられる。リチウムとニッケルを含有する複合酸化物は、従来よりリチウム系二次電池の正極用活物質として用いら

れているコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏO_2）と比較して、高容量であるため、好適である。リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物としては、たとえば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

[0015] $LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$

（ただし、０≦ｘ＜１、０≦ｙ＜１、ｘ＋ｙ＜１、Ｍは、Ｂ、Ｍｎ、及びＡｌから選択される少なくとも１種の元素）

[0016] また、リチウムイオン二次電池用正極の対極としての負極に用いる負極用活物質としては、たとえば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、及びピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセン等の導電性高分子；リチウムと合金化可能なＳｉ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｚｎ及びWなどが挙げられる。なお、上記に例示した電極活物質は適宜用途に応じて単独で使用してもよく、複数種混合して使用してもよい。

[0017] リチウムイオン二次電池電極用の電極活物質の形状は、粒状に整粒されたものが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時により高密度な電極が形成できる。

[0018] リチウムイオン二次電池電極用の電極活物質の平均粒子径は、正極用活物質、負極用活物質ともに通常０．１～１００μｍ、好ましくは１～５０μｍ、より好ましくは５～２０μｍである。平均粒子径が大きすぎるとリチウムイオン二次電池としたときに抵抗が高くなり、平均粒子径が小さすぎると電解液の分解が促進されるため電池の耐久性が不十分となる傾向がある。

[0019] また、本発明の複合粒子を電気二重層キャパシタ用の電極材料として用いる場合、電極活物質としては、通常、炭素の同素体が用いられる。電気二重層キャパシタ用の電極活物質は、同じ重量でもより広い面積の界面を形成することが可能な、比表面積の大きいものが好ましい。具体的には、比表面積が、通常、３０m^2／ｇ以上、好ましくは５００～５，０００m^2／ｇ、より好ましくは１，０００～３，０００m^2／ｇの範囲である。炭素の同素体の具体例としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカ及びグラファイト等が

挙げられ、これらの粉末又は繊維を使用することができる。これらのなかでも、活性炭が好ましく、具体的には、フェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等の活性炭を挙げることができる。

[0020] さらに、本発明の複合粒子をリチウムイオンキャパシタ用の電極材料として用いる場合、電極活物質としては、正極用活物質として、上述した電気二重層キャパシタ用の電極活物質を、また、負極用活物質として、上述したリチウムイオン二次電池の負極用の電極活物質を、それぞれ使用することができる。

[0021] （結着剤）

複合粒子に用いられる結着剤としては、上述の電極活物質を相互に結着させることができる物質であれば特に制限はない。好適な結着剤は、溶媒に分散する性質のある分散型結着剤である。分散型結着剤として、例えば、シリコン系重合体、フッ素含有重合体、共役ジエン系重合体、アクリレート系重合体、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタン等の高分子化合物が挙げられ、好ましくはフッ素含有重合体、共役ジエン系重合体およびアクリレート系重合体、より好ましくは共役ジエン系重合体およびアクリレート系重合体が挙げられる。これらの重合体は、それぞれ単独で、または２種以上混合して、分散型結着剤として用いることができる。

[0022] フッ素含有重合体は、フッ素原子を含む単量体単位を含有する重合体である。フッ素含有重合体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体、パーフルオロエチレン・プロペン共重合体が挙げられる。中でも、ポリテトラフルオロエチレンを含むことが、フィブリル化して電極活物質を保持しやすいので好ましい。

[0023] 共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体の単独重合体もしくは共役ジエン系単量体を含む単量体混合物を重合して得られる共重合体、またはそれらの水素添加物である。共役ジエン系単量体として、１，３－ブタジエン、

２－メチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３ブタジエン、２－クロル－１，３－ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などを用いることが好ましく、電極とした際における柔軟性を向上させることができ、割れに対する耐性を高いものとすることができる点で１，３－ブタジエンを用いることがより好ましい。また、単量体混合物においてはこれらの共役ジエン系単量体を２種以上含んでもよい。

[0024] 共役ジエン系重合体が、上述した共役ジエン系単量体と、これと共重合可能な単量体との共重合体である場合、かかる共重合可能な単量体としては、たとえば、α，β－不飽和ニトリル化合物や酸成分を有するビニル化合物などが挙げられる。

[0025] 共役ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエン系単量体単独重合体；カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）などの芳香族ビニル系単量体・共役ジエン系単量体共重合体；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（ＮＢＲ）などのシアン化ビニル系単量体・共役ジエン系単量体共重合体；水素化ＳＢＲ、水素化ＮＢＲ等が挙げられる。

[0026] 共役ジエン系重合体中における共役ジエン系単量体単位の含有割合は、好ましくは２０～６０重量％であり、より好ましくは３０～５５重量％である。共役ジエン系単量体単位の含有割合が大きすぎると、結着剤として共役ジエン系重合体を含む、本発明の複合粒子を用いて負極を製造した場合に、耐電解液性が低下する傾向がある。共役ジエン系単量体単位の含有割合が小さすぎると、結着剤として共役ジエン系重合体を含む複合粒子を用いて電極を製造した際に、電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られない傾向がある。

[0027] アクリレート系重合体は、一般式（１）：$CH_2=CR^1-COOR^2$（式中、R^1は水素原子またはメチル基を、R^2はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。R^2はさらにエーテル基、水酸基、リン酸基、アミノ基、カルボキシル

基、フッ素原子、またはエポキシ基を有していてもよい。）で表される化合物〔（メタ）アクリル酸エステル〕由来の単量体単位を含む重合体、具体的には、一般式（１）で表される化合物の単独重合体、または前記一般式（１）で表される化合物を含む単量体混合物を重合して得られる共重合体である。一般式（１）で表される化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソボニル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、および（メタ）アクリル酸トリデシル等の（メタ）アクリル酸（シクロ）アルキルエステル；（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル、２－（メタ）アクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシエチルフタル酸等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル；２－（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸等のカルボン酸含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸パーフロロオクチルエチル等のフッ素基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸リン酸エチル等のリン酸基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル；等が挙げられる。

[0028] 本明細書において、「（メタ）アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」を意味する。また、「（シクロ）アルキルエステル」は「アルキルエステル」及び「シクロアルキルエステル」を意味する。また、「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイル」及び「メタクリロイル」を意味する。

[0029] これら（メタ）アクリル酸エステルは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、および（メタ）アクリル酸ｎ－ブチルやアルキル基の炭素数が６～１２である（メタ）アクリル酸アルキルエステルがより好ましい。これらを選択することにより、電解液に対する膨潤性を低くすることが可能となり、サイクル特性を向上させることができる。

[0030] また、アクリレート系重合体が、上述した一般式（１）で表される化合物と、これと共重合可能な単量体との共重合体である場合、かかる共重合可能な単量体としては、たとえば、２つ以上の炭素－炭素二重結合を有するカルボン酸エステル類、芳香族ビニル系単量体、アミド系単量体、オレフィン類、ジエン系単量体、ビニルケトン類、及び複素環含有ビニル化合物などのほか、α，β－不飽和ニトリル化合物や酸成分を有するビニル化合物が挙げられる。

[0031] 上記共重合可能な単量体の中でも、電極を製造した際に変形しにくく強度が強いものとすることができ、また、電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られる点で、芳香族ビニル系単量体を用いることが好ましい。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン等が挙げられる。

[0032] なお、芳香族ビニル系単量体の含有割合が大きすぎると電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られない傾向がある。また、芳香族ビニル系単量体の含有割合が小さすぎると、負極を製造した際に耐電解液性が低下する傾向がある。

[0033] アクリレート系重合体中における（メタ）アクリル酸エステル単位の含有割合は、電極とした際における柔軟性を向上させることができ、割れに対す

る耐性を高いものとする観点から、好ましくは５０～９５重量％であり、より好ましくは６０～９０重量％である。

[0034] 分散型結着剤を構成する重合体に用いられる、前記α，β－不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、及びα－ブロモアクリロニトリルなどが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

[0035] 分散型結着剤中におけるα，β－不飽和ニトリル化合物単位の含有割合は、通常０．１～４０重量％、好ましくは０．５～３０重量％、より好ましくは１～２０重量％の範囲である。分散型結着剤中にα，β－不飽和ニトリル化合物単位を含有させると、電極を製造した際に変形しにくく強度が強いものとすることができる。また、分散型結着剤中にα，β－不飽和ニトリル化合物単位を含有させると、電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られる。

[0036] なお、α，β－不飽和ニトリル化合物単位の含有割合が大きすぎると電極活物質層と集電体との十分な密着性が得られない傾向がある。また、α，β－不飽和ニトリル化合物単位の含有割合が小さすぎると、負極を製造した際に耐電解液性が低下する傾向がある。

[0037] 前記酸成分を有するビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、およびイタコン酸が好ましく、メタクリル酸及びイタコン酸がより好ましく、接着力が良くなる点で特に、メタクリル酸とイタコン酸とを併用することが好ましい。

[0038] 分散型結着剤中における酸成分を有するビニル化合物単位の含有割合は、複合粒子用スラリーとした際における安定性が向上する観点から、通常０．５～１０重量％、好ましくは１～８重量％、より好ましくは２～７重量％で

ある。。

[0039] なお、酸成分を有するビニル化合物単位の含有割合が大きすぎると、バインダー組成物の粘度が高くなり、取扱いが困難になる傾向がある。また、酸成分を有するビニル化合物単位の含有割合が小さすぎると複合粒子用スラリーの安定性が低下する傾向がある。

[0040] 分散型結着剤の形状は、特に制限はないが、粒子状であることが好ましい。粒子状であることにより、結着性が良く、また、作製した電極の容量の低下や充放電の繰り返しによる劣化を抑えることができる。粒子状の結着剤としては、例えば、ラテックスのごとき結着剤の粒子が水に分散した状態のものや、このような分散液を乾燥して得られる粉末状のものが挙げられる。

[0041] 分散型結着剤の平均粒子径は、複合粒子用スラリーとした際における安定性を良好なものとしながら、得られる電極としての強度及び柔軟性が良好となる点から、好ましくは０．００１～１００μｍ、より好ましくは１０～１０００ｎｍ、さらに好ましくは５０～５００ｎｍである。

[0042] また、本発明に用いる結着剤の製造方法は特に限定されず、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法等の公知の重合法を採用することができる。中でも、乳化重合法で製造することが、結着剤の粒子径の制御が容易であるので好ましい。また、本発明に用いる結着剤は、２種以上の単量体混合物を段階的に重合することにより得られるコアシェル構造を有する粒子であっても良い。

[0043] 結着剤の量は、得られる電極活物質層と集電体との密着性が充分に確保でき、かつ、電気化学素子の内部抵抗を低くすることができる観点から、電極活物質１００重量部に対して、乾燥重量基準で通常は０．１～５０重量部、好ましくは０．５～２０重量部、より好ましくは１～１５重量部である。。

[0044] （導電材）

本発明の電気化学素子電極用複合粒子は、上記各成分に加えて、必要に応じて導電材を含有していてもよい。

[0045] 導電材としては、導電性を有する粒子状の材料であればよく、特に限定さ

れないが、たとえば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック等の導電性カーボンブラック；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛；ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相法炭素繊維等の炭素繊維；が挙げられる。導電材の平均粒子径は、特に限定されないが、電極活物質の平均粒子径よりも小さいものが好ましく、より少ない使用量で十分な導電性を発現させる観点から、通常、０．００１～１０μｍ、より好ましくは０．０５～５μｍ、さらに好ましくは０．１～１μｍの範囲である。

[0046] 本発明の電気化学素子電極用複合粒子中における、導電材の含有割合は、得られる電気化学素子の容量を高く保ちながら、内部抵抗を十分に低減する観点から、電極活物質１００重量部に対して、好ましくは０．１～５０重量部、より好ましくは０．５～１５重量部、さらに好ましくは１～１０重量部である。

[0047] （分散剤）

複合粒子には、必要に応じて分散剤を用いてもよい。分散剤の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ならびにこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩、アルギン酸プロピレングリコールエステルなどのアルギン酸エステル、ならびにアルギン酸ナトリウムなどのアルギン酸塩、ポリアクリル酸、およびポリアクリル酸（またはメタクリル酸）ナトリウムなどのポリアクリル酸（またはメタクリル酸）塩、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体などが挙げられる。これらの分散剤は、それぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用できる。中でも、セルロース系ポリマーが好ましく、カルボキシメチルセルロースまたはそのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩が特に好ましい。これらの分散剤の使用量は、本発明の効果を損ねない範囲であれば格別な限定

はないが、電極活物質１００重量部に対して、通常は０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部、より好ましくは０．８～２重量部の範囲である。

[0048] （複合粒子の製造）

複合粒子は、電極活物質、結着剤および必要に応じ添加される導電材等他の成分を用いて造粒することにより得られ、少なくとも電極活物質、結着剤を含んでなるが、前記のそれぞれが個別に独立した粒子として存在するのではなく、構成成分である電極活物質、結着剤を含む２成分以上によって一粒子を形成するものである。具体的には、前記２成分以上の個々の粒子が実質的に形状を維持した状態で複数個が結合して二次粒子を形成しており、複数個（好ましくは数個～数十個）の電極活物質が、結着剤によって結着されて粒子を形成しているものが好ましい。

[0049] 複合粒子の形状は、流動性の観点から実質的に球形であることが好ましい。すなわち、複合粒子の短軸径をL_s、長軸径をL_l、L_a＝（L_s＋L_l）／２とし、（１－（L_l－L_s）／L_a）×１００の値を球形度（％）としたとき、球形度が８０％以上であることが好ましく、より好ましくは９０％以上である。ここで、短軸径L_sおよび長軸径L_lは、走査型電子顕微鏡写真像より測定される値である。

[0050] 複合粒子の平均粒子径は、通常０．１～２００μｍ、好ましくは１～８０μｍ、より好ましくは１０～４０μｍの範囲である。複合粒子の平均粒子径をこの範囲にすることにより、所望の厚みの活物質層を容易に得ることができるため好ましい。

[0051] なお、本発明において平均粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置（たとえば、ＳＡＬＤ－３１００；島津製作所製）にて測定し、算出される体積平均粒子径である。

[0052] また、複合粒子の構造は特に限定されないが、結着剤及び必要に応じて添加される導電材が複合粒子の表面に偏在する構造が好ましい。

[0053] 複合粒子の製造方法は特に限定されないが、噴霧乾燥造粒法、転動層造粒

法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押出し造粒法、破砕型造粒法、流動層造粒法、流動層多機能型造粒法、および溶融造粒法などの製造方法によって複合粒子を得ることができる。

[0054] 流動層造粒法は、結着剤、および必要に応じて導電材、分散剤やその他の添加剤を含有するスラリーを得る工程、加熱された気流中に電極活物質を流動させ、そこにスラリーを噴霧し、電極活物質同士を結着させると共に乾燥する工程を有するものである。

[0055] また、以下に説明する噴霧乾燥造粒法は、複合粒子表面付近に結着剤および必要に応じて添加される導電材が偏在した複合粒子を比較的容易に製造することができるため、好ましい。以下、噴霧乾燥造粒法について説明する。

[0056] まず、電極活物質及び結着剤を含有する複合粒子用スラリー（以下、「スラリー」と略記することがある。）を調製する。複合粒子用スラリーは、電極活物質、結着剤、ならびに必要に応じて添加される導電材を、溶媒に分散又は溶解させることにより調製することができる。なお、この場合において、結着剤が分散媒としての水に分散されたものである場合には、水に分散させた状態で添加することができる。

[0057] 複合粒子用スラリーを得るために用いる溶媒としては、通常、水が用いられるが、水と有機溶媒との混合溶媒を用いてもよく、有機溶媒のみを単独または数種組み合わせて用いてもよい。この場合に用いることができる有機溶媒としては、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のアルキルケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム等のエーテル類；ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類；等が挙げられる。これらのなかでも、アルコール類が好ましい。水と、水よりも沸点の低い有機溶媒とを併用することにより、噴霧乾燥時に、乾燥速度を速くすることができる。また、これにより、複合粒子用スラリーの粘度や流動性を調整することができ、生産効率を向上させることができる。

[0058] また、複合粒子用スラリーの粘度は、噴霧乾燥造粒工程の生産性を向上させる観点から、室温において、好ましくは１０～３，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは３０～１，５００ｍＰａ・ｓ、さらに好ましくは５０～１，０００ｍＰａ・ｓの範囲である。

[0059] また、本発明においては、複合粒子用スラリーを調製する際に、必要に応じて、分散剤や界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、ノニオニックアニオン等の両性の界面活性剤が挙げられるが、アニオン性又はノニオン性界面活性剤で熱分解しやすいものが好ましい。界面活性剤の配合量は、電極活物質１００重量部に対して、好ましくは５０重量部以下であり、より好ましくは０．１～１０重量部、さらに好ましくは０．５～５重量部である。

[0060] スラリーを調製するときに使用する溶媒の量は、スラリー中に結着剤を均一に分散させる観点から、スラリーの固形分濃度が、通常１～５０重量％、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは１０～３０重量％となる量である。

[0061] 電極活物質、結着剤、ならびに必要に応じて添加される導電材を溶媒に分散又は溶解する方法又は順番は、特に限定されず、例えば、溶媒に電極活物質、導電材、結着剤および分散剤を添加し混合する方法、溶媒に分散剤を溶解した後、溶媒に分散させた結着剤（例えば、ラテックス）を添加して混合し、最後に電極活物質および導電材を添加して混合する方法、溶媒に分散させた結着剤に電極活物質および導電材を添加して混合し、この混合物に溶媒に溶解させた分散剤を添加して混合する方法等が挙げられる。

[0062] また、混合装置としては、たとえば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等を用いることができる。混合は、通常、室温～８０℃の範囲で、１０分～数時間行う。

[0063] 次いで、得られた複合粒子用スラリーを噴霧乾燥して造粒する。噴霧乾燥は、熱風中にスラリーを噴霧して乾燥する方法である。スラリーの噴霧に用

いる装置としてアトマイザーが挙げられる。アトマイザーとしては、回転円盤方式と加圧方式との二種類の装置が挙げられ、回転円盤方式は、高速回転する円盤のほぼ中央にスラリーを導入し、円盤の遠心力によってスラリーが円盤の外に放たれ、その際にスラリーを霧状にする方式である。回転円盤方式において、円盤の回転速度は円盤の大きさに依存するが、通常は５，０００～３０，０００ｒｐｍ、好ましくは１５，０００～３０，０００ｒｐｍである。円盤の回転速度が低いほど、噴霧液滴が大きくなり、得られる複合粒子の平均粒子径が大きくなる。回転円盤方式のアトマイザーとしては、ピン型とベーン型が挙げられるが、好ましくはピン型アトマイザーである。ピン型アトマイザーは、噴霧盤を用いた遠心式の噴霧装置の一種であり、該噴霧盤が上下取付円板の間にその周縁に沿ったほぼ同心円上に着脱自在に複数の噴霧用コロを取り付けたもので構成されている。複合粒子用スラリーは噴霧盤中央から導入され、遠心力によって噴霧用コロに付着し、コロ表面を外側へと移動し、最後にコロ表面から離れ噴霧される。一方、加圧方式は、複合粒子用スラリーを加圧してノズルから霧状にして乾燥する方式である。

[0064] 噴霧される複合粒子用スラリーの温度は、通常は室温であるが、加温して室温より高い温度としてもよい。また、噴霧乾燥時の熱風温度は、通常２５～２００℃、好ましくは５０～１５０℃、より好ましくは８０～１２０℃である。噴霧乾燥法において、熱風の吹き込み方法は特に制限されず、たとえば、熱風と噴霧方向が横方向に並流する方式、乾燥塔頂部で噴霧され熱風と共に下降する方式、噴霧した滴と熱風が向流接触する方式、噴霧した滴が最初熱風と並流し次いで重力落下して向流接触する方式等が挙げられる。

[0065] なお、噴霧方法としては、電極活物質及び結着剤を有する複合粒子用スラリーを、一括して噴霧する方法以外にも、結着剤および必要に応じてその他添加剤を含有するスラリーを、流動している電極活物質に噴霧する方法も用いることができる。粒子径制御の容易性、生産性、粒子径分布が小さくできる、などの観点から、複合粒子の成分等に応じて最適な方法を適宜選択すればよい。

[0066] 以上に従って、本発明の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法における工程（Ｉ）及び工程（ＩＩ）を実施することができる。

[0067] （外添粒子の製造）

本発明の電気化学素子電極用複合粒子（以下、「外添粒子」ということがある。）は、上述の方法により得られた複合粒子の表面の少なくとも一部を、有機微粒子を含む外添剤で被覆させることにより得られる。

[0068] （有機微粒子）

本発明に用いられる有機微粒子は、そのガラス転移温度（Ｔｇ）が３０℃以上８０℃以下のものである。かかる有機微粒子を外添剤として用いるからこそ、本発明の外添粒子は流動性及び集電体との接着性に優れたものとなり、それを用いて得られる電気化学素子は内部抵抗が低いものとなる。当該有機微粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）としては、３０℃以上８０℃未満であることが好ましく、３０℃以上７０℃未満であることがさらに好ましい。有機微粒子のＴｇが高すぎると外添粒子と集電体との接着力が低下し、Ｔｇが低すぎると複合粒子の流動性が低下する。ここで、ＴｇはＪＩＳ　Ｋ７１２１：１９８７（プラスチックの転移温度測定方法）で測定することができる。

[0069] 本発明に用いられる有機微粒子の具体例としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子等が挙げられる。これらの中でも、集電体に用いられる銅箔との接着力が良好である点から、アクリル酸エステル単位を含有する重合体からなる有機微粒子が好ましい。これらの有機微粒子は、それぞれ単独で、又は２種以上を混合して用いることができる。

[0070] また、有機微粒子の平均粒子径は、通常、０．０２～１μｍ、好ましくは０．０５～０．５μｍである。平均粒子径が大きすぎると電池としたときの抵抗が高くなり、平均粒子径が小さすぎると外添粒子の流動性が低下する傾

向がある。

[0071] また、有機微粒子による前記複合粒子の被覆率は、外添粒子間の結着力と流動性のバランスが良好である点から複合粒子（造粒粒子）の表面積に対して、通常、０．１～２０％、好ましくは０．５～１５％、より好ましくは０．８～１０％である。有機微粒子による被覆率が大きすぎると外添粒子間の結着力が不十分となり、有機微粒子による被覆率が小さすぎると有機微粒子を添加した効果を十分に得ることができない傾向がある。

[0072] 本発明では、外添剤として前記有機微粒子や後述の導電性外添剤が用いられるが、外添剤として用いられる各成分による複合粒子表面の被覆率は、下記式により算出される。なお、この式によれば、所望の被覆率を設定し、外添剤各成分の添加量を求めることができる。

[0073] [数1]

$$\frac{\sqrt{3}}{2}\pi \times \frac{L_A}{R_G} \times \frac{D_G}{D_A} \times W_A$$

[0074] L_A：外添剤の長径

R_G：造粒粒子の平均粒子径

D_G：造粒粒子のタップ密度（ＪＩＳ：Ｚ２５１２に準じて測定）

D_A：外添剤の真比重

W_A：造粒粒子を１００としたときの外添剤の添加量（重量基準）

[0075] 外添剤として用いる有機微粒子の添加量としては、複合粒子１００重量部に対し、通常、０．１～１８重量部、好ましくは０．４～９重量部の範囲である。有機微粒子をかかる範囲で用いれば被覆率が所望の範囲となりうる。

[0076] 用いる外添剤中の有機微粒子の含有量としては、通常５０～１００重量％、好ましくは７０～９９重量％である。

[0077] （導電性外添剤）

本発明に用いられる外添剤は、さらに導電性外添剤を含むことが好ましい。導電性外添剤としては、炭素材料や導電性セラミック等を用いることがで

き、電解液に対する安定性の点から導電性セラミックを用いることが好ましい。炭素材料としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック等の導電性カーボンブラック；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛；ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相法炭素繊維等の炭素繊維；が挙げられる。導電性セラミックとしては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニアなどが挙げられる。これらの導電性外添剤は、それぞれ単独で、又は２種以上を混合して用いることができる。

[0078] 導電性外添剤の粉体抵抗としては、通常、１０００Ω・ｃｍ未満、好ましくは１００Ω・ｃｍ未満である。

[0079] 本発明に用いられる導電性外添剤の粉体抵抗は、粉体抵抗測定システム（ＭＣＰ－ＰＤ５１型；ダイアインスツルメンツ社製）を用いて、室温にて１０ＭＰａの圧力をかけ続けながら抵抗値を測定し、収束した抵抗値Ｒ（Ω）と、圧縮された炭素粒子層の面積Ｓ（cm^2）と厚みｄ（ｃｍ）から粉体抵抗ρ（Ω・ｃｍ）＝Ｒ×（Ｓ／ｄ）を算出する。

[0080] また、外添粒子間の結着力と流動性のバランスが良好である点から、導電性外添剤の平均粒子径は、通常、０．０１～０．１μｍ、好ましくは０．０１５～０．０７μｍ、より好ましくは０．０２～０．０５μｍである。導電性外添剤の平均粒子径が小さすぎると導電性外添剤を添加する効果が不十分となる傾向がある。

[0081] また、導電性外添剤による複合粒子の被覆率は、外添粒子間の結着力と流動性のバランスが良好である点から複合粒子の表面積に対して、通常、０．０１～２％、好ましくは０．０５～１％である。導電性外添剤による被覆率が大きすぎると外添粒子の集電体への接着力が低下し、導電性外添剤による被覆率が小さすぎると外添粒子の流動性改善の効果が不十分となる傾向がある。

[0082] 外添剤として用いる導電性外添剤の添加量としては、複合粒子１００重量部に対し、通常、０．０１～２重量部、好ましくは０．０４～１重量部の範囲である。導電性外添剤をかかる範囲で用いれば被覆率が所望の範囲となり

うる。

[0083] 用いる外添剤中の導電性外添剤の含有量としては、通常、０～５０重量％、好ましくは１～３０重量％である。

[0084] （複合粒子を被覆する工程）

上述の方法で得た複合粒子の表面の少なくとも一部を、外添剤で被覆し、外添粒子を得る。なお、本発明において「被覆」とは、複合粒子の表面の少なくとも一部に外添剤が付着することを表し、複合粒子の表面の全体が覆われることは要しない。被覆の方法は特に限定されないが、例えば、複合粒子と外添剤とを乾式混合により混合することで被覆することができる。特に、複合粒子と外添剤とを均一に混合でき、かつ混合中に複合粒子が破壊されないように複合粒子に強いせん断力がかからない方法で混合することが好ましい。

[0085] 具体的な混合方法としては、容器自体が振とう、回転、または振動することで混合される、ロッキングミキサー、タンブラーミキサー等を用いた容器攪拌法；容器内に対し水平、または垂直の回転軸に撹拌のための羽根、回転盤、またはスクリュー等が取り付けられた混合機である、水平円筒型混合機、Ｖ型混合機、リボン型混合機、円錐型スクリュー混合機、高速流動型混合機、回転円盤型混合機および高速回転羽根混合機等を用いた機械式撹拌；圧縮気体による旋回気流を利用する、流動層の中で粉体を混合する気流攪拌；等が挙げられる。また、これらの機構を単独で、あるいは組み合わせて用いられた混合機を使用することもできる。

[0086] 中でも、生産性の点から、撹拌時間を短縮できるやや強いせん断力のかかる高速回転羽根混合機（例えば、三井三池社製ヘンシェルミキサー）による機械式撹拌、および連続的に被覆処理が可能である気流撹拌が好ましい。高速回転羽根混合機（ヘンシェルミキサー）を用いる場合、回転数は、上述の複合粒子の構造を破壊することなく、表面に外添剤が均一に被覆した外添粒子を短時間で得られる観点から、通常１，０００～２，５００ｒｐｍ、好ましくは１，５００～２，０００ｒｐｍである。混合時間は特に限定されない

が、好ましくは５～２０分間である。また、混合温度は、通常、室温から１００℃の範囲である。複合粒子の破壊の有無およびその表面が外添剤で被覆されていることは、走査型電子顕微鏡等の観察によって確認できる。このようにして、表面の少なくとも一部が外添剤で被覆された外添粒子を得ることができる。このようにして得られる外添粒子は、流動性を有すると共に集電体との接着性が良く、さらに電極としたときに内部抵抗が低いものである。

[0087] 以上に従って、本発明の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法における工程（ＩＩＩ）を実施することができる。

[0088] 本発明の電気化学素子電極用複合粒子には外添剤として前記有機微粒子が用いられるが、当該複合粒子を用いて得られる電気化学素子は、活物質層と集電体との接着性がよく、抵抗が低く、しかも、高温保存特性に優れたものとなる。

[0089] （電気化学素子電極材料）

上述の外添粒子を単独で又は必要に応じて他の結着剤やその他の添加剤を併用することにより本発明の電気化学素子電極材料として用いることができる。電気化学素子電極材料中に含有される外添粒子の含有量は、好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上である。

[0090] 必要に応じて用いられる他の結着剤としては、例えば、上述の結着剤を用いることができる。本発明の外添粒子は、すでに結着剤を含有しているため、電気化学素子電極材料を調製する際に、他の結着剤を別途添加する必要はないが、外添粒子同士の結着力をより高めるために他の結着剤を添加してもよい。他の結着剤としては、シリコン系重合体、フッ素含有重合体、共役ジエン系重合体、及びアクリレート系重合体などの非水溶性バインダーを用いることが好ましい。また、他の結着剤の添加量は、電極活物質１００重量部に対して、通常０．３～８重量部、好ましくは０．４～７重量部、より好ましくは０．５～５重量部である。また、その他の添加剤としては、水やアルコールなどの成形助剤等が挙げられ、これらは、本発明の効果を損なわない

量を適宜選択して加えることができる。

[0091] （電気化学素子電極）

本発明の電気化学素子電極は、上述した本発明の電気化学素子電極材料からなる活物質層を集電体上に積層してなる。集電体用材料としては、たとえば、金属、炭素、導電性高分子などを用いることができ、好適には金属が用いられる。金属としては、通常、銅、アルミニウム、白金、ニッケル、タンタル、チタン、ステンレス鋼、その他の合金等が使用される。これらの中で導電性及び耐電圧性の面から、銅、アルミニウム又はアルミニウム合金を使用するのが好ましい。また、高い耐電圧性が要求される場合には特開２００１－１７６７５７号公報等で開示される高純度のアルミニウムを好適に用いることができる。集電体は、フィルム又はシート状であり、その厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常１～２００μｍ、好ましくは５～１００μｍ、より好ましくは１０～５０μｍである。

[0092] 活物質層を集電体上に積層する際には、活物質層としての電気化学素子電極材料をシート状に成形し、次いで集電体上に積層してもよいが、集電体上で電気化学素子電極材料を直接加圧成形する方法が好ましい。加圧成形法としては、例えば、一対のロールを備えたロール式加圧成形装置を用い、集電体をロールで送りながら、スクリューフィーダー等の供給装置で電気化学素子電極材料をロール式加圧成形装置に供給することで、集電体上で、活物質層を成形するロール加圧成形法や、電気化学素子電極材料を集電体上に散布し、電気化学素子電極材料をブレード等でならして厚みを調整し、次いで加圧装置で成形する方法、電気化学素子電極材料を金型に充填し、金型を加圧して成形する方法などが挙げられる。これらのなかでも、ロール加圧成形法が好ましい。特に、本発明の電気化学素子電極用複合粒子（外添粒子）は、高い流動性を有しているため、その高い流動性により、ロール加圧成形による成形が可能であり、これにより、生産性の向上が可能となる。

[0093] ロール加圧成形時のロール温度は、活物質層と集電体との接着性を十分なものとする観点から、外添剤に用いられる有機微粒子のガラス転移温度（Ｔ

ｇ）よりも１０℃以上５０℃未満高いことが好ましく、Ｔｇよりも２０℃以上５０℃未満高いことがさらに好ましい。また、ロール加圧成形時のロール間のプレス線圧は、活物質の厚みの均一性を向上させる観点から、通常１０～１０００ｋＮ／ｍ、好ましくは２００～９００ｋＮ／ｍ、より好ましくは３００～６００ｋＮ／ｍである。また、ロール加圧成形時の成形速度は、好ましくは０．１～１００ｍ／分、より好ましくは４～８０ｍ／分である。

[0094] また、成形した電気化学素子電極の厚みのばらつきを無くし、活物質層の密度を上げて高容量化を図るために、必要に応じてさらに後加圧を行ってもよい。後加圧の方法は、ロールによるプレス工程が一般的である。ロールプレス工程では、２本の円柱状のロールをせまい間隔で平行に上下にならべ、それぞれを反対方向に回転させて、その間に電極をかみこませることにより加圧する。この際においては、必要に応じて、ロールは加熱又は冷却等、温度調節してもよい。

[0095] このようにして得られる電気化学素子電極は、活物質層に本発明の電気化学素子電極用複合粒子（外添粒子）を用いるため、活物質層と集電体との接着性が良く、しかも、電池としたときに抵抗が低いものである。電池としては、たとえば、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、およびリチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。

実施例

[0096] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。なお、以下の説明において、量を表す「％」及び「部」は、特に断らない限り、重量基準である。実施例および比較例における各特性は、下記の方法に従い測定した。

[0097] 〔粉体の流動性〕

流動性の測定は、パウダテスタＰ－１００（ホソカワミクロン社製）を使用し、振動台の上に、上から目開き２５０μｍ、１５０μｍ、７６μｍの順で篩をセットした。振動振り巾を１．０ｍｍ、振動時間を６０秒とし、実施

例及び比較例で製造した複合粒子２ｇを静かにのせて振動させた。振動停止後、それぞれの篩に残った重量を測定した。また、次式に従って凝集度を算出し、下記の評価基準に従って評価を行い、評価結果を表１に示した。

[0098] （上段のふるいに残った粉体量）÷５（ｇ）×１００ ・・・ａ

（中段のふるいに残った粉体量）÷５（ｇ）×１００×０．６・・・ｂ

（下段のふるいに残った粉体量）÷５（ｇ）×１００×０．２・・・ｃ

ａ＋ｂ＋ｃ＝凝集度（％）として算出する。

評価基準

Ａ：０％以上１０％未満

Ｂ：１０％以上３０％未満

Ｃ：３０％以上５０％未満

Ｄ：５０％以上７０％未満

Ｅ：７０％以上

[0099] 〔ピール強度〕

実施例および比較例で製造したリチウムイオン二次電池用負極（試験片）の負極活物質層面を上にして固定し、試験片の負極活物質層の表面にセロハンテープを貼り付けた後、計測スタンドにデジタルフォースゲージ（いずれも（株）イマダ製）を装着し、それを用いて試験片の一端からセロハンテープを５０ｍｍ／分の速度で１８０°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を１０回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とし、下記評価基準にて評価を行い、評価結果を表１に示した。この値が大きいほど、負極の密着強度が大きいことを示す。

評価基準

Ａ：１２Ｎ／ｍ以上

Ｂ：７Ｎ／ｍ以上１２Ｎ／ｍ未満

Ｃ：２Ｎ／ｍ以上７Ｎ／ｍ未満

Ｄ：２Ｎ／ｍ未満

[0100] 〔抵抗〕

実施例および比較例で製造したリチウムイオン二次電池用負極を用いて、コイン型セルのリチウムイオン二次電池を作製し、室温で２４時間静置した後に４．２Ｖ、０．１Ｃの充放電レートにて充放電の操作を行った。その後、－３５℃環境下で、充放電の操作を行い、放電開始１０秒後の電圧（ΔＶ）を測定し、下記評価基準にて評価を行い、評価結果を表１に示した。この値が小さいほど、内部抵抗が小さく、高速充放電が可能であることを示す。

評価基準

Ａ：０．２Ｖ未満

Ｂ：０．２Ｖ以上０．３Ｖ未満

Ｃ：０．３Ｖ以上０．５Ｖ未満

Ｄ：０．５Ｖ以上０．７Ｖ未満

Ｅ：０．７Ｖ以上

[0101] 〔高温保存特性〕

実施例および比較例で製造したリチウムイオン二次電池用負極を用いて、コイン型セルのリチウムイオン二次電池を作製し、室温で２４時間静置した後に４．２Ｖ、０．１Ｃの充放電レートにて充放電の操作を行い、初期容量C_0を測定した。さらに、４．２Ｖに充電し、６０℃、１４日間保存した後、４．２Ｖ、０．１Ｃの充放電レートにて充放電の操作を行い、高温保存後の容量C_1を測定した。高温保存特性は、$\Delta C = (C_1 / C_0) \times 100$（％）で示される容量変化率を求め、下記評価基準にて評価し、評価結果を表１に示した。容量変化率は、値が大きいほど高温保存特性に優れることを示す。

評価基準

Ａ：８５％以上

Ｂ：７０％以上８５％未満

Ｃ：６０％以上７０％未満

Ｄ：５０％以上６０％未満

Ｅ：５０％未満

[0102] 実施例及び比較例の複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二

次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池は以下のように作製した。

[0103] ［実施例１］

（結着剤の製造）

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、スチレン５０部、１，３－ブタジエン４７部、メタクリル酸３部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム４部、イオン交換水１５０部、連鎖移動剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．４部および重合開始剤として過硫酸カリウム０．５部を入れ、十分に攪拌した後、５０℃に加温して重合を開始した。重合転化率が９６％になった時点で冷却し反応を停止して、結着剤を得た。

[0104] （複合粒子の製造）

負極用活物質として人造黒鉛（平均粒子径：２４．５μｍ、黒鉛層間距離（Ｘ線回折法による（００２）面の面間隔（ｄ値））：０．３５４ｎｍ）を９６部と、上記結着剤を固形分換算で３．０部、及び分散剤としてカルボキシメチルセルロースの１．５％水溶液（ＤＮ－１０Ｌ；ダイセル化学工業社製）を固形分換算で１部を混合し、さらにイオン交換水を固形分濃度が２０％となるように加え、混合分散して複合粒子用スラリーを得た。この複合粒子用スラリーを、スプレー乾燥機（大川原化工機社製）を使用し、回転円盤方式のアトマイザ（直径６５ｍｍ）を用い、回転数２５，０００ｒｐｍ、熱風温度１５０℃、粒子回収出口の温度が９０℃で噴霧乾燥造粒を行い、複合粒子を得た。この複合粒子の平均粒子径は４０μｍであった。

[0105] （外添粒子の製造）

上記複合粒子１００部と、有機微粒子としてのアクリル系重合体粒子（ＦＳ－１０１、日本ペイント社製、Ｔｇ５５℃、平均粒子径０．０８μｍ、真比重１．１）０．０６部及び導電性外添剤としてのSnO_2－Ｓｂ被覆酸化チタン微粒子（ＥＴ－３００Ｗ、キャボット社製、粉体抵抗２０Ω・ｃｍ、平均粒子径０．０４μｍ、真比重 ４．１）０．０１部を含む外添剤とをヘンシェルミキサー（三井三池社製）を用いて１０分間混合し、複合粒子に外添剤

を付着させた粒子（外添粒子）を得た。なお、有機微粒子による被覆率は５％、導電性外添剤による被覆率は０．５％であった。

[0106] （リチウムイオン二次電池用負極の製造）

次に、得られた外添粒子をロールプレス機（押し切り粗面熱ロール、ヒラノ技研工業社製）のロール（ロール温度８０℃、プレス線圧４．０ｋＮ／ｃｍ）に供給し、成形速度２０ｍ／分で厚さ２０μｍの電解銅箔上にシート状に成形し、厚さ８０μｍのリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0107] （ハーフセルの製造）

上記負極を直径１５ｍｍの円盤状に切り抜き、この負極の負極活物質層面側に直径１８ｍｍ、厚さ２５μｍの円盤状のポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーター、正極として用いる金属リチウム、エキスパンドメタルを順に積層し、これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径２０ｍｍ、高さ１．８ｍｍ、ステンレス鋼厚さ０．２５ｍｍ）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ０．２ｍｍのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径２０ｍｍ、厚さ約２ｍｍ、初期容量測定用のハーフセル（二次電池）を作製した。

[0108] なお、電解液としてはエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とをＥＣ：ＤＥＣ＝１：２（２０℃での容積比）で混合してなる混合溶媒に$LiPF_6$を１モル／リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

[0109] （正極用組成物およびリチウムイオン二次電池用正極の製造）

正極用活物質としてスピネル構造を有する$LiCoO_2$を９５部に、正極活物質層用の結着剤としてＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）を固形分換算で３部となるように加え、さらに、アセチレンブラック２部、Ｎ－メチルピロリドン２０部を加えて、プラネタリーミキサーで混合してスラリー状の正極用組成物を得た。この正極用組成物を厚さ１８μｍのアルミニウム箔に塗布し、１２０℃で３０分乾燥した後、ロールプレスして厚さ６０μｍのリチウ

ムイオン二次電池用正極を得た。

[0110] （リチウムイオン二次電池の製造）

正極を直径１３ｍｍ、負極を直径１４ｍｍの円形に切り抜いた。また、多孔膜を備えるセパレーターを直径１８ｍｍの円形に切り取った。正極の電極活物質層面側に、セパレーター及び負極を順に積層し、これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器中に収納した。この容器中に電解液（溶媒：ＥＣ／ＤＥＣ＝１／２、電解質：濃度１ＭのＬｉＰＦ$_6$）を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ０．２ｍｍのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径２０ｍｍ、厚さ約３．２ｍｍのリチウムイオン二次電池を製造した（コインセルＣＲ２０３２）。

[0111] ［実施例２］

用いる有機微粒子の種類をスチレンアクリル系重合体粒子（ＦＳ－３０１、日本ペイント社製、Ｔｇ６５℃、平均粒子径０．５μｍ、真比重１．１）とし、ロールプレス機のロール温度を９０℃とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。

[0112] ［実施例３］

用いる有機微粒子の種類をフッ素アクリル系重合体粒子（ＦＳ－７０１、日本ペイント社製、Ｔｇ７８℃、平均粒子径０．１μｍ、真比重１．１）とし、ロールプレス機のロール温度を１００℃とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。

[0113] ［実施例４］

用いる有機微粒子の量を０．１２部とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。なお、有機微粒子による被覆率は１０％であった。

[0114] ［実施例５］

用いる有機微粒子の量を０．００６部とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。なお、有機微粒子による被覆率は０．５％であった。

[0115] ［実施例６］

用いる導電性外添剤の種類をシリカ（ＥＳ－６５０、キャボット社製、粉体抵抗６０Ω・ｃｍ、平均粒子径０．０７μｍ、真比重２．２）とし、シリカの添加量を０．０１部とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。なお、導電性外添剤による被覆率は１．０％であった。

[0116] ［実施例７］

用いる導電性外添剤の量を０．０２部とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。なお、導電性外添剤による被覆率は１％であった。

[0117] ［実施例８］

用いる導電性外添剤の量を０．００１部とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。なお、導電性外添剤による被覆率は０．０１％であった。

[0118] ［実施例９］

ロールプレス機のロール温度を５５℃とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。

[0119] ［実施例１０］

用いる導電性外添剤の種類をアセチレンブラック（ＨＳ－１００、電気化

学工業社製、粉体抵抗０．２１Ω・ｃｍ、平均粒子径０．０５μｍ、真比重１．９）とし、アセチレンブラックの添加量を０．０１部とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。なお、導電性外添剤による被覆率は０．６％であった。

[0120] ［比較例１］

有機微粒子及び導電性外添剤を用いなかった以外は、実施例１と同様に複合粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。

[0121] ［比較例２］

ブタジエンとスチレンとの共重合体のラテックス（メタクリル酸及びアクリル酸をさらに共重合、Ｔｇ－１５℃、平均粒子径１００μｍ、真比重１．０）を－２５℃から水を蒸発させて凍結乾燥して有機微粒子を得たが、外添粒子とすると当該有機微粒子が室温で凝集するため電極を作製することができなかった。従って、粉体の流動性、ピール強度、抵抗及び高温保存特性の評価をすることができなかった。

[0122] ［比較例３］

用いる有機微粒子の種類をポリメタクリル酸メチル（ＭＰ－２２００、綜研化学社製、Ｔｇ１２６℃、平均粒子径０．３μｍ、真比重１．１）とし、ロールプレス機のロール温度を１４０℃とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。

[0123] ［比較例４］

有機微粒子に代えてシリカ（ＳＤＸ－３２６１、アデカ社製、平均粒子径０．１μｍ、真比重２．２）を用い、ロールプレス機のロール温度を１４０℃とした以外は、実施例１と同様に複合粒子、外添粒子、ハーフセル、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の製造を行った。

[0124] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
有機微粒子の種類	アクリル FS-101 日本ペイント	スチレンアクリル FS-301 日本ペイント	ラッ素アクリル FS-701 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	アクリル FS-101 日本ペイント	なし	ラテックス	ポリメタクリル酸メチル MP-2200 総研化学	シリカ SDX-3261 アデカ
有機微粒子のTg(℃)	55	65	78	55	55	55	55	55	55	55	—	-15	126	-
有機微粒子の粒径(μm)	0.08	0.5	0.1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	—	100	0.3	0.1
有機微粒子による被覆率(%)	5	5	5	10	0.5	5	5	5	5	5	—	5	5	5
導電性外添剤の種類	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	シリカ ES-650 キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット	アセチレンブラック HS-100 デンカ	なし	なし	酸化チタン ET-300W キャボット	酸化チタン ET-300W キャボット
導電性外添剤の粉体抵抗(Ω・cm)	20	20	20	20	20	60	20	20	20	0.21	—	—	20	20
導電性外添剤による被覆率(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	0.01	0.5	0.6	—	—	0.5	0.5
ロール温度	80	90	100	80	80	80	80	80	55	80	80	—	140	140
評価項目														
粉体の流動性	A	B	B	A	B	A	B	B	B	B	D	凝集するため電極作製不可	B	A
ピール強度	A	A	B	B	B	A	B	A	B	B	D		D	D
抵抗	A	A	B	B	A	B	A	B	B	C	D		B	D
高温保存特性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D		D	D

[0125] 以上より、外添粒子に用いる外添剤が、ガラス転移温度が３０℃以上８０℃以下である有機微粒子を含んでいると、粉体の流動性に優れ、得られる電気化学素子は、ピール強度、抵抗及び高温保存特性の何れも良好であることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 電極活物質と結着剤とを含む複合粒子の表面を外添剤で被覆した電気化学素子電極用複合粒子であって、

前記外添剤は、ガラス転移温度が３０℃以上８０℃以下である有機微粒子を含む電気化学素子電極用複合粒子。

[請求項2] 前記有機微粒子により被覆される被覆率が０．１～２０％である請求項１記載の電気化学素子電極用複合粒子。

[請求項3] 前記外添剤は、粉体抵抗が１００Ω・ｃｍ未満である導電性外添剤をさらに含む請求項１または２記載の電気化学素子電極用複合粒子。

[請求項4] 前記導電性外添剤により被覆される被覆率が０．０１～２％である請求項３記載の電気化学素子電極用複合粒子。

[請求項5] 請求項１～４の何れかに記載の電気化学素子電極用複合粒子の製造方法であって、少なくとも結着剤と溶媒とを含む混合物を分散させスラリーを得る工程（Ｉ）と、

前記スラリーを噴霧乾燥して複合粒子を得る工程（ＩＩ）と、

前記複合粒子と外添剤を乾式混合する工程（ＩＩＩ）とを含み、前記工程（Ｉ）において、前記混合物に電極活物質をさらに含有させるか、又は前記工程（ＩＩ）において、加熱された気流中に電極活物質を流動させ、そこにスラリーを噴霧して乾燥させる、電気化学素子電極用複合粒子の製造方法。

[請求項6] 請求項１～４の何れか一項に記載の電気化学素子電極用複合粒子を含んでなる電気化学素子電極材料。

[請求項7] 請求項６に記載の電気化学素子電極材料から形成される活物質層を集電体上に積層してなる電気化学素子電極。

[請求項8] 前記活物質層は、加圧成形により前記集電体上に積層される請求項７記載の電気化学素子電極。

[請求項9] 前記加圧成形は、ロール加圧成形である請求項８記載の電気化学素子電極。

［請求項10］ 前記ロール加圧成形におけるロール温度は、前記有機微粒子のガラス転移温度よりも１０℃以上５０℃未満高い請求項９記載の電気化学素子電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/587(2010.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M4/139*(2010.01)i, *H01M4/36*(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)
H01M4/587, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y A	JP 2001-319656 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 November 2001 (16.11.2001), paragraphs [0015] to [0022], (example 4) (Family: none)	1-4,6-10 5
Y A	JP 2011-134618 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0026], [0027], [0051] (Family: none)	1-4,6-10 5
A	JP 1-140554 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 June 1989 (01.06.1989), examples (Family: none)	1-10

☒ 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 04 April, 2013 (04.04.13)	Date of mailing of the international search report 16 April, 2013 (16.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055400

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 64-000649 A (Kabushiki Kaisha Toshiba Sogo Kenkyusho-Nai), 05 January 1989 (05.01.1989), examples 1 to 9; table 1 & US 4849312 A & EP 284063 A1 & DE 3868101 A & DE 3868101 C	1-10
A	JP 2011-060701 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2011-060432 A (Ube Industries, Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５５４００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/587(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(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.　H01M4/587, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y A	JP 2001-319656 A（松下電器産業株式会社）2001.11.16, 【0015】-【0022】,（実施例４）（ファミリーなし）	1-4, 6-10 5
Y A	JP 2011-134618 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社） 2011.07.07,【0026】,【0027】,【0051】（ファミリーなし）	1-4, 6-10 5
A	JP 1-140554 A（松下電器産業株式会社）1989.06.01, 実施例（ファミリーなし）	1-10

☑　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	国際調査報告の発送日
０４．０４．２０１３	１６．０４．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　９２７１
冨士　美香
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 64-000649 A (株式会社東芝総合研究所内) 1989.01.05, 実施例 1-9, 表１ & US 4849312 A & EP 284063 A1 & DE 3868101 A & DE 3868101 C	1-10
A	JP 2011-060701 A (日立マクセル株式会社) 2011.03.24, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2011-060432 A (宇部興産株式会社) 2011.03.24, 全文（ファミリーなし）	1-10