

(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
2015 年 5 月 21 日(21.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/072141 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005684
- (22) 国際出願日: 2014 年 11 月 12 日(12.11.2014)
- (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 2013-235144 2013 年 11 月 13 日(13.11.2013) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松井 義人(MATSUI, Yoshihito). 伊藤 則之(ITO, Noriyuki).
- (74) 代理人: 特許業務法人 小笠原特許事務所(OGASAWARA PATENT OFFICE); 〒5640063 大阪府吹田市江坂町 1 丁目 2 番 101 号 大同生命江坂ビル 13 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

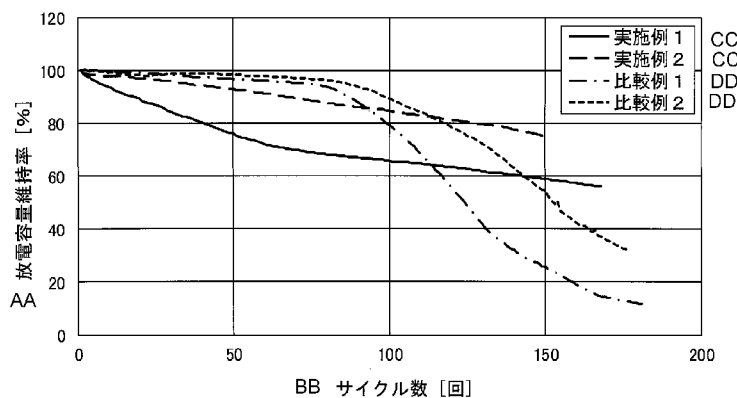
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BASE LAYER FOR BATTERY ELECTRODES, COLLECTOR USING SAME, ELECTRODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電池電極用下地層、これを用いた集電体、電極およびリチウムイオン二次電池



AA Discharge capacity retention rate (%)
BB Number of cycles (cycles)
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: Provided are: a base layer that is capable of suppressing decrease of adhesion between a collector and an electrode layer; a collector with a base layer, which is obtained by forming the base layer on a collector; an electrode which is obtained by additionally coating an electrode layer on the collector; and a lithium ion secondary battery which is provided with the electrode. This base layer is provided between a collector and an electrode layer of an electrode of a secondary battery, and contains conductive materials and an amorphous polyester resin having a bisphenol A skeleton in the main chain, said amorphous polyester resin serving as a binder for binding the conductive materials.

(57) 要約: 集電体と電極層との密着性の低下を抑制できる下地層、下地層が集電体上に形成された下地層付き集電体、集電体にさらに電極層が上塗りされた電極および電極を備えたりチウムイオン二次電池を提供する。下地層は、二次電池を構成する電極の集電体と電極層との間に設けられる下地層であって、導電材と、導電材同士を結着するためのバインダーとして、主鎖にビスフェノール A 骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂とを含む。



WO 2015/072141 A1

明 細 書

発明の名称：

電池電極用下地層、これを用いた集電体、電極およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の下地層およびこの下地層を有する電極に関する。より詳しくは、集電体と電極層の間に介在する下地層、その下地層が集電体上に形成された下地層付き集電体、その上にさらに電極層が上塗りされた電極およびその電極を使用したリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の電極用部材は、例えば、電気自動車、燃料電池車、ハイブリッド自動車、家庭用蓄電設備、電動工具、電車、小型ポータブル機器などに使用される電池（キャパシタ含む）に使用される。特に近年、リチウムイオン二次電池は、自動車に搭載されるなど、その発展が著しい。

[0003] リチウムイオン二次電池を構成している部材は、正極電極と、負極電極と、セパレータと、電解液とに大きく分けることができる。その中でも、電極は、集電体と、活物質と、バインダーと、導電助材といった材料から構成されており、電池全体の性能を大きく左右する。

[0004] 電極は、金属箔などを用いた集電体上に、活物質、バインダー、導電助材などを含む材料を溶媒（分散媒としての機能も含むものとする）で分散混合したスラリーを塗工機で塗工する。その後、通常塗工機の一部として組み込まれて設置されているオープンにおいて乾燥させ、巻き取られることによって製造される。この後、必要に応じ、スリットやプレスを行う。

[0005] しかし、金属箔などの集電体上に形成された電極層は、充放電を繰り返すと、集電体と電極層との界面の密着性が悪化することにより抵抗が増加し、放電容量が低下する。このため、充放電サイクル寿命が十分ではない。また

、集電体から脱落した電極層の微粉が短絡の原因となるなどの問題がある。

[0006] これは、充放電に伴うリチウムイオンのドーブ、脱ドーブにより、活物質が膨張、収縮を繰り返すために、電極層と集電体との界面に局部的なせん断力が発生し、このせん断力により、集電体と電極層との界面の密着性が悪化して、集電体と電極層との剥離が生じるためであると考えられている。

[0007] 特許文献1には、カーボンブラックと、フッ素系高分子化合物を含む高分子化合物と、熱硬化性架橋剤とを含有し、かつ、熱硬化処理を施された下地層を介して、集電体上に形成されたことを特徴とする電極層が開示されている。また、特許文献2には、カーボンブラックおよび放射線照射により硬化可能な高分子化合物を含有し、かつ、放射線硬化処理を施された下地層を介して、集電体上に形成されたことを特徴とする電極層が開示されている。しかし、特許文献1および2に開示された方法では、下地層を形成する際に硬化剤を使用するため、硬化工程が必要となり、生産性が低下するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-201362号公報

特許文献2：特開平7-201363号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、このような事情からなされたものであり、集電体と電極層との密着性の低下を抑制できる下地層、下地層が集電体上に形成された下地層付き集電体、集電体にさらに電極層が上塗りされた電極および電極を備えたりチウムイオン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

[0010] 発明者は、下地層に含まれるバインダーとして、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂を用いることにより、硬化剤を使用す

ることなく上記の目的が達成されることを見出した。

[0011] すなわち、本発明の一局面は、二次電池を構成する電極の集電体と電極層との間に設けられる下地層であって、導電材と、導電材同士を結着するためのバインダーとして、主鎖にビスフェノール A 骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂とを含む。

[0012] また、導電材が、炭素材料であってもよい。

[0013] また、炭素材料が、アセチレンブラックであってもよい。

[0014] また、主鎖にビスフェノール A 骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量が、14000以上22000以下の範囲であってもよい。

[0015] 本発明の他の局面は、集電体上に、上記の下地層が形成されている、下地層付き集電体である。

[0016] また、集電体が、アルミニウム箔であってもよい。

[0017] 本発明の他の局面は、上記の下地層付き集電体の下地層上に、さらに電極層が積層形成されている、電極である。

[0018] また、電極層が、正極用活物質を含んでもよい。

[0019] 本発明の他の局面は、上記の電極を備えた、リチウムイオン二次電池である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、集電体と電極層との密着性の低下を抑制できる下地層、下地層が集電体上に形成された下地層付き集電体、集電体にさらに電極層が上塗りされた電極および電極を備えたリチウムイオン二次電池を、量産に適した工程で提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、充放電サイクル評価試験の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明の一実施形態について、さらに詳細に説明する。

[0023] 本実施形態に係る下地層は、リチウムイオン二次電池を構成する電極の集電体と活物質層との間に設けられるものであって、該下地層は導電材同士を

結着するためのバインダーからなり、該バインダーは、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする。ここで、ビスフェノールA骨格とは、ポリマーの主鎖の構成単位（繰り返し構造）に、ビスフェノールA由来の分子構造が含まれるポリマーの構造をいう。以下、下地層について説明する。

[0024] (バインダー)

まず、本実施形態に係るバインダーについて説明する。一般的にバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエンゴム）、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、NBR（ニトリルゴム）、フッ素ゴムなどの化学的、物理的に安定な材料が用いられるが、スラリーの溶媒に溶解し、電池の電解液に溶解や膨潤しない材料を使用する必要がある。このために、本実施形態に係るバインダーとしては、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂を用いる。電解液の溶媒には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの炭酸エステルが用いられることが多いため、バインダーは、これらの溶媒およびその混合物に溶解や膨潤しないことが必要条件となる。ここで、発明者が実験した結果、主鎖にビスフェノールA骨格を有しない非晶性ポリエステル樹脂は炭酸エステルに溶解又は膨潤してしまうものが多かった反面、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂は、炭酸エステルに対する耐性に優れていた。このことから、バインダーとして、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂を用いた場合、後述する導電材として通常の炭素材料を用いた際もサイクル特性に優れた電極が得られるなど、本発明の顕著な効果が得られる。また、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量は、14000以上22000以下の範囲内であることが好ましい。主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量が14000より小さい場合、炭酸エステルに浸漬すると膨潤してしまう。また、主鎖にビ

スフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量が22000より大きい場合、スラリーの溶媒に溶解しづらくなる。

[0025] (導電材)

次に、導電材について説明する。導電材としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、非晶質炭素などの炭素材料を用いることが好ましい。これらの中でも、アセチレンブラックは50nm～200nmの粒径の非常に小さい炭素粒子が鎖状に連なった構造をしており、導電パスを形成するのに優れた形状を有しているため、アセチレンブラックを用いることが最も好ましい。なお、本明細書において「導電材」と表記するが「導電剤」と表記したものと同一である。

[0026] (下地スラリーの作製)

次に、下地スラリーの作製方法について説明する。下地スラリーは、バインダー、導電材および溶媒を混合することによって得ることができる。また、溶媒は導電剤を分散させる分散媒としての機能も有する。混合方法は、特に限定されず、回転式やプラネタリー式などの一般的な攪拌混合機を採用することができる。溶媒としては、バインダーを溶解することができるものを選ぶ必要がある。溶媒としては、例えば、本実施形態に係るバインダーとして、主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂を用いる場合はトルエンが好ましく用いられる。しかしながら、塗工時の乾燥速度などの観点から、トルエンとMEK（メチルエチルケトン）との混合物を使用することがより好ましい。

[0027] まず、上述した溶媒にバインダーを投入し、攪拌混合機を使用して十分に溶解させる。次に、導電材を投入してさらに攪拌混合を行う。攪拌混合する時間は特に限定されないが、導電材が十分に均一に分散される必要があるため、通常、数十分～数時間程度行うことにより、下地スラリーが得られる。

[0028] (下地層の形成)

次に、下地層の形成方法について説明する。上記で得られた下地スラリー

を、集電体上に塗工し、塗膜を乾燥させることにより、下地層が形成される。実際の工程では、その表面に下地層を有する下地層付き集電体としての状態で得られる。下地スラリーの塗工には、特に限定されるものではない。下地スラリーの塗工方式としては、ロールコータ、エアナイフコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、リバースコータ、バーコータ、コンマコータ、ディップ・スクイズコータ、ダイコータ、グラビアコータ、マイクログラビアコータ、シルクスクリーンコータなどを使用することができる。特に、ダイコータを使用したダイコート法が、下地層を均一に塗工形成する上で好ましい。

[0029] 塗膜の乾燥方式は、特に限定されない。塗膜の乾燥には、自然乾燥の他、熱風、遠赤外線、マイクロ波などを利用することができる。しかしながら、塗工機（コータ）後部に一体として組み込まれ設置されているオーブンにおいて乾燥するのが一般的である。乾燥後は、塗工機の巻き取り部においてロール状に巻き取られる。巻き出しから巻き取りまでは、一連の流れで連続的に行われることが好ましい。

[0030] 本実施形態に係る下地層付き集電体は、集電体上に、上記の下地層が形成されている。以下、集電体について説明する。

[0031] （集電体）

集電体は、特に限定されるものではなく、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、銅などの公知の材質から成る集電体を用いることができる。特に、正極電極の下地層を形成するためには、アルミニウム箔を使用することが好ましい。

[0032] 本実施形態に係る電極は、上記の下地層付き集電体の下地層上に、さらに電極層が上塗りされている。以下、電極層について説明する。

[0033] （電極活物質）

まず、電極活物質について説明する。下地層に上塗りされる電極層に含有される活物質としては、正極用活物質および負極用活物質として一般的に使用されている任意の活物質を用いることができる。本実施形態に係る下地層

は、正極に使用した場合に効果が顕著に現れることから、正極に使用することが好ましい。本実施形態に係る下地層を正極に使用する場合、正極用活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出できるリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができ、例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、およびこれらの複合酸化物（混合物）、リン酸鉄リチウムなどを挙げることができる。これらの中で、電極性能とコスト面からマンガン酸リチウムを用いることが最も好ましい。

[0034] （電極バインダー）

次に、電極バインダーについて説明する。電極バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴムなどの化学的、物理的に安定な材料を用いることが好ましい。正極用活物質を用いる場合は、これらの中でもポリフッ化ビニリデンを用いることが特に好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、N-メチル-2-ピロリドンに溶解するので、バインダー溶液の状態で使用することができ、電極スラリーを作製するのに好都合である。

[0035] （電極導電助材）

次に、電極導電助材について説明する。電極導電助材としては、カーボンブラックや天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素などの炭素系材料や、さらには、酸化チタンや酸化ルテニウムなどの金属酸化物、金属ファイバーなどを用いることができる。これらの中でもストラクチャー構造を呈するカーボンブラックを用いることが好ましく、特にその一種であるファーネスブラックやケッチェンブラック、アセチレンブラックを用いることが好ましい。なお、カーボンブラックとその他の導電剤、例えば、気相成長炭素繊維（VGCF）との混合系として用いてもよい。

[0036] （電極スラリー）

次に、電極スラリーについて説明する。上記で述べたような電極活物質、電極バインダーおよび電極導電助材を溶媒に添加し、混合することによって、電極スラリーを得ることができる。また、溶媒は導電剤を分散させる分散

媒としての機能も有する。これらの混合比率は、スラリーの粘度、求められる電極層の強度や集電体との密着力、必要とされる電池特性に応じて適宜決定することができる。また、例えば、電極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いる場合は、N-メチル-2-ピロリドンが溶媒として最適である。

[0037] (下地層を有する電極の作製)

次に、電極の作製方法について説明する。上述の下地層付き集電体の下地層上に、上記の電極スラリーを塗工し、塗膜を乾燥することにより、下地層を有する電極を得ることができる。電極スラリーの塗工方式および乾燥方式は特に限定されず、上述の下地層の形成方法で例示したもののいずれかを採用することができる。

[0038] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上記の下地層を有する電極を用いる。以下、リチウムイオン二次電池について説明する。

[0039] (リチウムイオン二次電池)

まず、リチウムイオン二次電池について説明する。本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上記の「下地層を有する電極」を正極または負極のうち一方の電極として用い、対極とセパレータと電解液とを組み合わせることにより得ることができる。上記の「下地層を有する電極」と対極とを間にセパレータを介して対向させ、セパレータを含む両極間に電解液を含浸させることにより、電池としての機能を発現させることができる。外装は、アルミニウムラミネートフィルムやステンレス製のコイン型ケースなどを用いることができる。

[0040] (対極)

次に対極について説明する。対極は、上記の「下地層を有する電極」と組み合わせて1対の対向電極組をなすものであり、反対の極性を持つのが選ばれる。対極が負極となる場合、使用される負極活物質としては、リチウムなどの金属材料、ケイ素、スズなどを含有する合金系材料、グラファイト、コークスなどの炭素材料のような、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化

物を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。

[0041] 一方、対極が正極となる場合には、使用される正極活物質としては、リチウムイオンを放出できるリチウム遷移金属複合酸化物を挙げることができる。例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、およびこれらの複合酸化物や混合物、リン酸鉄リチウムなどを挙げることができる。

[0042] (電解液)

次に、電解液について説明する。非水電解質二次電池に用いる電解液の溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低粘度の鎖状炭酸エステル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの高誘電率の環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、スルホランのいずれかおよびこれらの混合溶媒などを挙げることができる。

[0043] また、電解液に含まれる電解質は、特に限定されるものではない。電解液に含まれる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 などのいずれか1種または2種以上の混合物が挙げられる。好ましくは、 LiBF_4 、 LiPF_6 のうちの1種または2種を混合したリチウム塩がよい。

[0044] (セパレータ)

次に、セパレータについて説明する。正極と負極との接触を防止するためのセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製または芳香族ポリアミド樹脂製の微孔膜、不織布、無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コートなどを挙げることができる。

[0045] (評価)

次に、リチウムイオン二次電池の評価方法について説明する。本実施形態

に係る下地層の効果は、実際にリチウムイオン二次電池を組み立てて充放電サイクル試験を行うことにより測定することができる。リチウムイオン二次電池の作製方法は、ここでは詳述しないが、一般的にはコインセル型が組み立てやすく便利であり、よく用いられる。

[0046] 以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例 1

[0047] (下地スラリーの作製)

MEK：トルエン＝１：４の重量比で混合した溶解溶媒１４５５ｇに、下地バインダーとして、主鎖にビスフェノールＡ骨格を有するペレット状の非晶性ポリエステル樹脂（数平均分子量２２０００、商品名：バイロン２９０、東洋紡株式会社製、バイロンは登録商標である）６２３ｇを溶解した。完全に溶解した後、アセチレンブラック２６７ｇを投入し、１時間攪拌して混合した。その後、MEK：トルエン＝１：１の重量比で混合した希釈溶媒を添加して粘度を調整し、下地スラリーを得た。

[0048] (下地層の形成)

上記で得た下地スラリーを、グラビアコーティングで厚さ２０μmのアルミニウム箔上に塗工し塗膜を乾燥させて、アルミニウム箔上に形成された下地層（下地層付き集電体）を得た。下地層の厚さは４μmであった。

[0049] (電極の作製)

上記で得た下地層付きアルミニウム箔の下地層上に、正極活物質としてマンガ酸リチウム１００重量部と、導電助材としてアセチレンブラック５重量部と、電極バインダーとしてPVdF（ポリフッ化ビニリデン）４重量部とを固形分として含む正極スラリー（溶媒はN-メチル-2-ピロリドン）をダイコーティングで塗工し、塗膜を乾燥させて、下地層上に電極層を形成した。このとき、電極層の厚さは８５μmであった。こうして得られた電極層／下地層／アルミニウム箔の積層体を正極電極として用いた。

[0050] 上記で得られた正極電極を１３．５mm径に打ち抜き、プレスした。プレス後の電極板の厚さは７９μmであった。

[0051] (電池 (コインハーフセル) の作製)

上記で得られた電極板を正極とし、セパレータ (ポリオレフィン製平膜) を挟んで、負極の金属リチウムと対向させてコインセルを組み上げた。組み上げたコインセルの内部には、EC (エチレンカーボネート) : DEC (ジエチルカーボネート) = 3 : 7 の体積比で混合した溶媒に LiPF_6 を濃度が 1 mol/L となるように溶解させた電解液を注入してコインハーフセルを作製した。

[0052] (充放電サイクル評価試験)

上記で作製したコインハーフセルを充放電評価装置に仕込み、充電 1 サイクル、放電 1 サイクルの充放電レートでサイクル試験を行った。終止電圧は、充電側 4.25 V、放電側 3.00 V とした。ここで、1 サイクルとは、電池容量が 1 時間で充電または放電される電流値とした。

実施例 2

[0053] 下地バインダーとして、主鎖にビスフェノール A 骨格を有するフレーク状の非晶性ポリエステル樹脂 (数平均分子量 14000、商品名: バイロン 296、東洋紡株式会社製) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、下地スラリーの作製から充放電サイクル評価試験までを行った。

[0054] 以下に、比較例について説明する。

<比較例 1>

(電極の作製)

下地層が形成されていない厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、正極活物質としてマンガ酸リチウム 100 重量部と、導電助材としてアセチレンブラック 5 重量部と、電極バインダーとして PVdF 4 重量部とを固形分として含む正極スラリー (溶媒は N-メチル-2-ピロリドン) をダイコーティングで塗工し、塗膜を乾燥させて、電極層を得た。電極層の厚さは $90 \mu\text{m}$ であった。こうして得られた電極層/アルミニウム箔の積層体を正極電極として使用した。

[0055] 上記で得られた正極電極を 13.5 mm 径に打ち抜き、プレスした。プレ

ス後の電極板の厚さは78 μm であった。

[0056] この後は、実施例1と同様にして、電池の作製から充放電サイクル評価試験までを行った。

[0057] <比較例2>

(電極の作製)

下地バインダーとして、主鎖にビスフェノールA骨格を有するフレーク状の非晶性ポリエステル樹脂を含まない、カーボン下地層が形成された厚さ20 μm の市販品のカーボンコートアルミニウム箔上に、正極活物質としてマンガ酸リチウム100重量部と、導電助材としてアセチレンブラック5重量部と、電極バインダーとしてPVdF4重量部とを固形分として含む正極スラリー（溶媒はN-メチル-2-ピロリドン）をダイコーティングで塗工し、塗膜を乾燥させて、電極層を得た。電極層の厚さは88 μm であった。こうして得られた電極層／アルミニウム箔の積層体を正極電極として使用した。

[0058] 上記で得られた正極電極を13.5mm径に打ち抜き、プレスした。プレス後の電極板の厚さは79 μm であった。

[0059] この後は、実施例1と同様にして、電池の作製から充放電サイクル評価試験までを行った。

[0060] <比較例3>

主鎖にビスフェノールA骨格を有しない非晶性ポリエステル樹脂（数平均分子量19000、商品名：バイロン245、東洋紡株式会社製）を電解液に使用される混合溶媒（EC：DEC＝3：7）に浸漬したところ、膨潤してしまうことを確認した。そのため、以降の評価は行わなかった。

[0061] <比較例4>

主鎖にビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂（数平均分子量11000、商品名：バイロンGK780、東洋紡株式会社製）を電解液に使用される混合溶媒（EC：DEC＝3：7）に浸漬したところ、膨潤してしまうことを確認した。そのため、以降の評価は行わなかった。

[0062] 図1は、実施例1および2、比較例1および2で行った充放電サイクル評価試験の結果を示す図である。図1より、下地層が形成されていないアルミニウム箔や市販品のカーボンコートアルミニウム箔を用いた比較例1および2に比べて、実施例1および実施例2は、サイクル特性（寿命特性）において、優れていることが分かる。特に、初期の性能はやや劣るものの、長期の寿命において、性能の持続力が優れていることがわかった。

[0063] 以上の結果から、電解液に使用される混合溶媒に溶解や膨潤しない非晶性ポリエステル樹脂は、ビスフェノールA骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂であり、数平均分子量が14000以上22000以下のものであることが好ましいことがわかった。

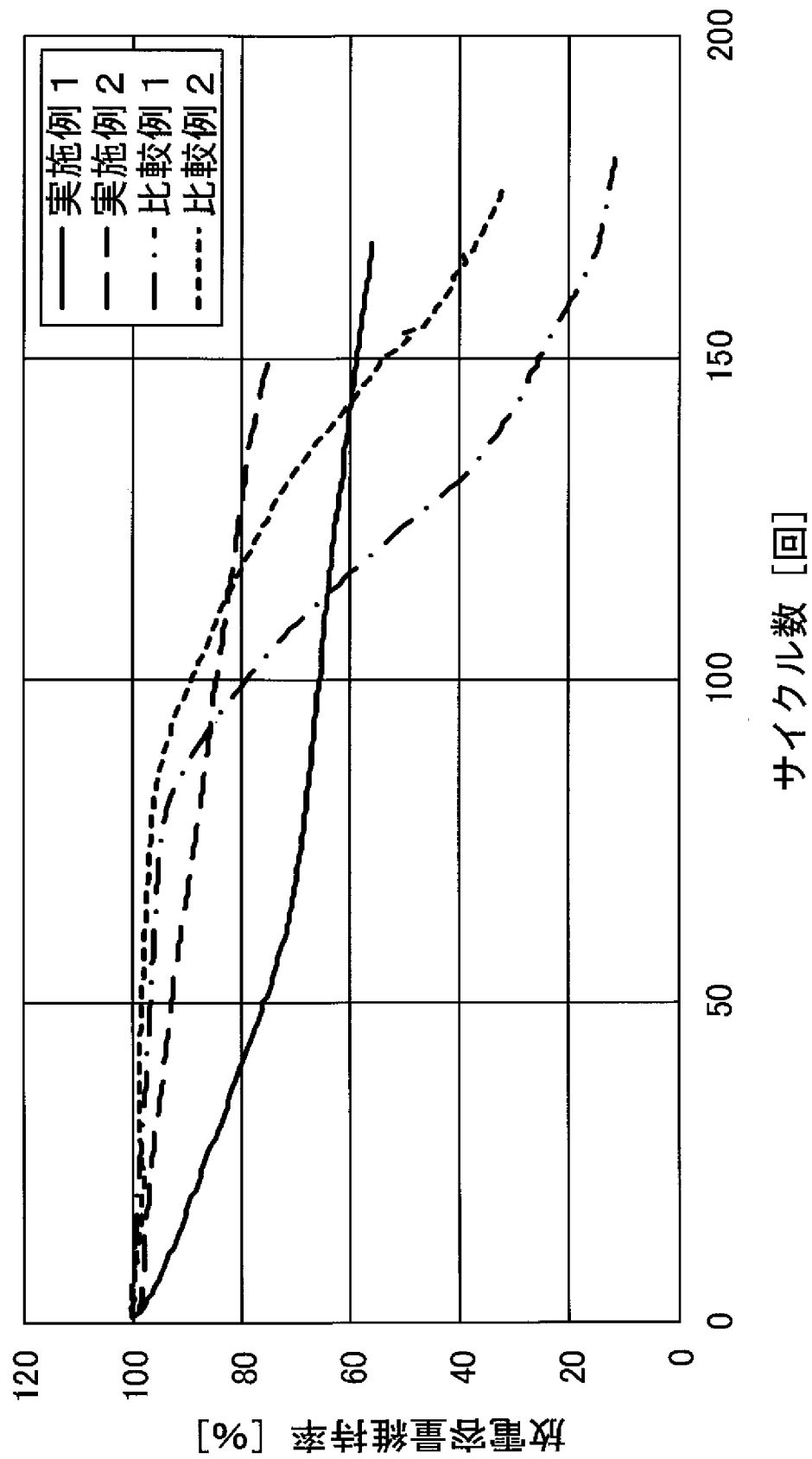
産業上の利用可能性

[0064] 本発明は、繰り返し充放電を行うリチウムイオン二次電池などに有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 二次電池を構成する電極の集電体と電極層との間に設けられる下地層であって、
 導電材と、
 前記導電材同士を結着するためのバインダーとして、主鎖にビスフェノール A 骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂とを含む、下地層。
- [請求項2] 前記導電材が、炭素材料である、請求項 1 に記載の下地層。
- [請求項3] 前記炭素材料が、アセチレンブラックである、請求項 2 に記載の下地層。
- [請求項4] 前記主鎖にビスフェノール A 骨格を有する非晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量が、14000 以上 22000 以下の範囲である、請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の下地層。
- [請求項5] 集電体上に請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の下地層が形成されている、下地層付き集電体。
- [請求項6] 前記集電体が、アルミニウム箔である、請求項 5 に記載の下地層付き集電体。
- [請求項7] 請求項 5 または請求項 6 に記載の下地層付き集電体の下地層上に、電極層が積層形成されている、電極。
- [請求項8] 前記電極層が、正極用活物質を含む、請求項 7 に記載の電極。
- [請求項9] 請求項 7 または請求項 8 に記載の電極を備えた、リチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/66(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/66, H01M4/13

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 11-126599 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 May 1999 (11.05.1999), claims 1, 2; paragraphs [0015] to [0061]; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2008/108360 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), entire text; all drawings & JP 4240157 B2 & KR 10-2009-0048652 A & EP 2068385 A1 & CN 101548418 A & US 2010/0028773 A1	1-9

☒ 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
27 November 2014 (27.11.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005684

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 2011-175751 A (Toray Industries, Inc.), 08 September 2011 (08.09.2011), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2006-281446 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2-034392 A (Unitika Ltd.), 05 February 1990 (05.02.1990), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/66(2006.01)i, H01M4/13(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. H01M4/66, H01M4/13

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 11-126599 A（積水化学工業株式会社）1999.05.11, 請求項 1, 2, 段落【0015】 - 【0061】, 実施例（ファミリーなし）	1-9
A	WO 2008/108360 A1（東洋インキ製造株式会社）2008.09.12, 全文, 全図 & JP 4240157 B2 & KR 10-2009-0048652 A & EP 2068385 A1 & CN 101548418 A & US 2010/0028773 A1	1-9
A	JP 2011-175751 A（東レ株式会社）2011.09.08, 全文（ファミリーなし）	1-9

☒ 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

27.11.2014

国際調査報告の発送日

06.01.2015

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）

宮田 透

4 X

4863

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 2006-281446 A (大日本印刷株式会社) 2006. 10. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2-034392 A (ユニチカ株式会社) 1990. 02. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-9