

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年1月6日(06.01.2011)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2011/002013 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061128
- (22) 国際出願日: 2010年6月30日(30.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-156251 2009年6月30日(30.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 脇坂 康尋 (WAKIZAKA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒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). 小林 佳 (KOBAYASHI, Kei) [JP/JP]; 〒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: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1丁目1番
- 17号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・鈴木国際特許事務所 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))

(54) Title: ACTIVE MATERIAL FOR ELECTRODE FOR NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池電極用活物質及び非水電解質二次電池

(57) Abstract: An active material for electrodes for nonaqueous-electrolyte secondary batteries which inhibits deterioration of life characteristics is provided by deactivating the active sites of an active material having a plurality of micropores. The active material for electrodes for nonaqueous-electrolyte secondary batteries is characterized by having undergone a surface treatment with an antioxidant. An electrode for nonaqueous-electrolyte secondary batteries which has excellent life characteristics, etc. is obtained by using a slurry composition for electrodes for nonaqueous-electrolyte secondary batteries, the composition comprising the active material, a binder, and a solvent.

(57) 要約: 【課題】細孔の多い活物質の活性点を非活性化し、寿命特性の劣化を抑制する非水電解質二次電池電極用活物質を提供する。【解決手段】本発明に係る非水電解質二次電池電極用活物質は、予め酸化防止剤で表面処理されたことを特徴とし、かかる非水電解質二次電池電極用活物質、バインダー及び溶媒を含む非水電解質二次電池電極用スラリー組成物を用いることで、寿命特性等に優れた非水電解質二次電池電極が得られる。

WO 2011/002013 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池電極用活物質及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池電極に用いられる活物質、それを含むスラリー組成物、非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池（以下、単に「電池」ということがある。）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められ、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んだ。その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになってきている。携帯端末の利用範囲の増大に伴って、その電源である電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されている。

[0003] 電池の性能向上のために、電極、電解液、その他の電池部材の改良が検討されている。通常、電極は次のように製造される。すなわち、結着剤と液状媒体とを混合しバインダー組成物を得、これに活物質を加えて電極用スラリー組成物とし、得られた電極用スラリー組成物を集電体上に塗布、乾燥することにより活物質層を形成し製造される。

[0004] 例えば、特許文献1には、リチウムイオン二次電池の安全性に関する問題を解決すべく、酸化防止剤を含んだポリマー樹脂溶液に電極を含浸させることが開示されており、ヒンダードアミン系の酸化防止剤とポリフッ化ビニリデン等のポリマー樹脂との混合溶液中に上記のような方法で製造した電極をディップコーティングした後、乾燥して電極表面に酸化防止剤の被覆処理をしている。

[0005] また、特許文献2には、正極における酸化反応時のセパレータの劣化反応を抑制するために、酸化防止剤を含む重合体をセパレータ上にコーティングする方法が開示されている。

[0006] ところで、4. 25V以上の高電圧の電池では、電解液が強い酸化環境にさらされ、正極の活性点で過酸化物中間体が生成され、電解液や電解質の分解によるガスが発生し、電池が膨らむといった安全性に関する問題があった。特許文献3には、この問題を解決すべく電解質中に酸化防止剤を添加することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平10-106546号公報

特許文献2：特開2004-253393号公報（米国特許出願公開第2004/166415号明細書）

特許文献3：特開2006-209995号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献1～3に記載されているような、酸化防止剤を、電極にコートしたり、電解質や電解液に添加したとしても、反応場である活物質表面には酸化防止剤が少量しか存在し得ないことがわかった。そして、そのために、正極表面での酸化反応抑制などには、十分な効果が得られないことがあることがわかった。

[0009] とくに細孔面積が大きい活物質では、活物質の細孔内部が活性点となるため、充放電時に細孔部分での電解液の分解が顕著に起こり、炭酸リチウムなどの分解生成物が細孔内部に堆積する。この分解物によって活物質内部へのリチウムイオンの受入れが阻害され、とくに低温での受入性が顕著に悪化することもわかった。

[0010] 本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって

、細孔の多い活物質における、低温でのリチウム受入性を向上させて、リチウムイオン二次電池の寿命特性の劣化を抑える非水電解質二次電池電極用活物質を提供することを目的としている。

[0011] また、本発明は、前記活物質を含む非水電解質二次電池電極用スラリー組成物、それを塗布乾燥してなる非水電解質二次電池用電極、及び非水電解質二次電池を提供することも目的としている。

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、スラリー組成物を調製する際、予め酸化防止剤で表面処理した活物質を用いることにより、酸化防止剤が活物質の細孔内部に保持され、充放電時に細孔内部の活性点における電解液の分解が抑制されることにより、低温でのリチウム受入性が向上することを見出した。

[0013] すなわち、上記課題を解決する本発明は、下記事項を要旨として含む。

(1) 酸化防止剤によって表面処理されてなる非水電解質二次電池電極用活物質。

[0014] (2) 活物質中の酸化防止剤の含有量が0.01～1質量%である(1)に記載の非水電解質二次電池電極用活物質。

[0015] (3) 酸化防止剤がアミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤である(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池電極用活物質。

[0016] (4) 水銀圧入細孔体積が、 $0.1\text{cm}^3/\text{g} \sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ である活物質を表面処理したものである(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解質二次電池電極用活物質。

[0017] (5) 上記(1)に記載の非水電解質二次電池電極用活物質、バインダー及び溶媒を含む非水電解質二次電池電極用スラリー組成物。

[0018] (6) バインダーのガラス転移点温度が 25°C 以下である(5)に記載の非水電解質二次電池電極用スラリー。

[0019] (7) 集電体上に、(5)～(6)に記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を塗布乾燥してなる非水電解質二次電池用電極。

[0020] (8) 正極、負極、セパレーター及び電解液を有してなり、正極及び負極の

少なくとも一方が、上記（7）に記載の電極である非水電解質二次電池。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、活物質を酸化防止剤で処理することにより、酸化防止剤を活物質の細孔内部に存在させ、活物質の細孔内部における活性点を非活性化し、電解液の分解を抑制することが出来る。この結果、電解液由来のガスの発生を抑制することができ、さらに電解液の分解による電池容量の低下を抑制することができる。その結果、サイクル特性が向上し、また電解液の分解由来の炭酸リチウムなどの発生を抑制されるため活物質のリチウムイオンの受入性が向上する。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に本発明を記述する。

本発明の非水電解質二次電池電極用活物質は、酸化防止剤で表面処理されたものである（以下、酸化防止剤で表面処理された活物質を、「活物質“A”」と記載することがある。）。本発明において、表面処理とは、活物質の表面が酸化防止剤で被覆されることをいう。この表面は、活物質の細孔表面も含む。

[0023] （表面処理前の活物質）

本発明において表面処理して用いる非水電解質二次電池電極用活物質の表面処理される前の活物質（以下、「活物質“a”」と記載することがある。）としては、電解質中で電位をかける事により可逆的にリチウムイオンを挿入放出できるものであれば良く、無機化合物でも有機化合物でも用いることが出来る。

[0024] 非水電解質二次電池正極用の電極活物質（正極活物質）は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な活物質が用いられ、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

[0025] 無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属とからなるリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、N

i、Cu、Mo等が使用される。

- [0026] 遷移金属酸化物としては、 MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等が挙げられ、中でもサイクル安定性と容量の観点から MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 が好ましい。
- [0027] 遷移金属硫化物としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS 等が挙げられる。
- [0028] リチウム含有複合金属酸化物の構造は、特に限定はされず、層状構造、スピネル構造あるいは、オリビン型構造などが挙げられる。
- [0029] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としてはリチウム含有コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム含有ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ の複合酸化物を主構造とするリチウム含有複合酸化物、 $Ni-Mn-Al$ の複合酸化物を主構造とするリチウム含有複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ の複合酸化物を主構造とするリチウム含有複合酸化物等が挙げられる。
- [0030] スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としてはマンガン酸リチウム ($LiMn_2O_4$) やMnの一部を他の遷移金属で置換した $Li[Mn_{3/2}M_{1/2}]O_4$ (ここでMは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等) 等が挙げられる。
- [0031] オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては Li_xMPO_4 (式中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B及びMoから選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 2$) であらわされるオリビン型燐酸リチウム化合物が挙げられる。この中でも $LiFePO_4$ 、 $LiCoPO_4$ は導電性が低いために微粒化させて用いることが多いことから、多く細孔を有することより、老化防止剤の表面処理によるサイクル特性向上効果が高くみられる。
- [0032] 有機化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。

- [0033] 電気伝導性に乏しい、鉄系酸化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた電極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。リチウムイオン二次電池用の正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。
- [0034] 非水電解質二次電池負極用の電極活物質（負極活物質）は、リチウムイオンの吸蔵放出可能な活物質が用いられ、主に炭素系活物質と非炭素系活物質とに大別される。
- [0035] 炭素系活物質としては、炭素質材料と黒鉛質材料が挙げられる。炭素質材料とは一般的に炭素前駆体を2000℃以下で熱処理（炭素化）された黒鉛化度の低い（結晶性の低い）炭素材料を示し、黒鉛質材料とは易黒鉛性炭素を2000℃以上で熱処理することによって得られた黒鉛に近い高い結晶性を有する黒鉛質材料を示す。
- [0036] 炭素質材料としては、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素とガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素が挙げられる。易黒鉛性炭素としては石油や石炭から得られるタールピッチを原料とした炭素材料が挙げられ、例えば、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などが挙げられる。MCMBとはピッチ類を400℃前後で加熱する過程で生成したメソフェーズ小球体を分離抽出した炭素微粒子であり、メソフェーズピッチ系炭素繊維とは、前記メソフェーズ小球体が成長、合体して得られるメソフェーズピッチを原料とする炭素繊維である。
- [0037] 難黒鉛性炭素としては、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体（PFA）などが挙げられる。
- [0038] 黒鉛質材料としては天然黒鉛、人造黒鉛が上げられる。人造黒鉛としては、主に2800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以

上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが負極活物質として利用される。

[0039] 非炭素系活物質としては、リチウム金属を用いることができ、またリチウムと合金を形成する単体金属およびそれらの合金、及びそれらの酸化物や硫化物等が用いられる。

[0040] リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn等の金属を含有する化合物が挙げられる。それらの中でもケイ素（Si）、スズ（Sn）または鉛（Pb）の単体金属若しくはこれら原子を含む合金、または、それらの金属の化合物が用いられる。

[0041] 酸化物や硫化物としては、酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、燐化物等が挙げられる。それらの中でも酸化スズ、酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム等の酸化物、Si、Sn、PbおよびTi原子よりなる群から選ばれる金属元素を含むリチウム含有金属複合酸化物材料が用いられている。

[0042] リチウム含有金属複合酸化物としては、更に $Li_xTi_yM_zO_4$ で示されるリチウムチタン複合酸化物（ $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.3$ 、 $0 \leq z \leq 1.6$ 、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、ZnおよびNb）が挙げられ、中でも $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、 $Li_1Ti_2O_4$ 、 $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$ が用いられる。

[0043] これらの活物質の中でも活物質表面、特に細孔内部における電解液による反応が起こりやすく、サイクル特性の劣化が激しいリチウムイオン二次電池用電極活物質において本発明の酸化防止剤に表面処理による効果大きい。またその中でも非水電解質二次電池用負極活物質表面における効果大きいことから、活物質“a”としては非水電解質二次電池用負極活物質が最も好適である。

[0044] 本発明において用いられる活物質“a”としては、圧力4kPaから400MPaまでの昇圧時における水銀圧入細孔体積が、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.$

$0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲内であるものが好ましく、 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲内であるものがより好ましい。水銀圧入細孔体積が上記範囲にある処理前活物質“a”は、通常は直径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の細孔を活物質内部に有している。活物質“a”として、水銀圧入細孔体積が前記範囲内にあるものを用いることにより、活物質“a”を酸化防止剤で表面処理する際に、細孔内部へ酸化防止剤が入り込みやすくなり、活物質の細孔内部の活性点を非活性化し、低温リチウム受け入れ性が大幅に向上する。更には、後述するスラリー組成物を調製する際のバインダー量を少なくすることができ、電池の容量の低下を抑制できると共に、スラリー組成物を、塗布するのに適正な粘度に調製することが容易になる。前記細孔体積は水銀圧入法による細孔径分布測定により求めることができる。

[0045] 本発明において、用いられる活物質“a”の粒子形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が用いられるが、中でも活物質内部に多く細孔が存在し、酸化防止剤を用いた表面処理によるリチウム受け入れ性向上効果が大きいことから、塊状、または一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成るものが好ましい。

[0046] 本発明において用いられる活物質“a”の比表面積は、 $0.1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であるものが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であるものがより好ましい。活物質“a”の比表面積が上記範囲であるものを用いることにより、酸化防止剤の添加効果が大きく見られる。更には、後述するスラリー組成物の作製時におけるバインダー量を少なくすることができ、電池容量の低下を抑制できると共に、後述するスラリー組成物を、塗布するのに適正な粘度に調製することが容易になる。

[0047] 本発明において用いられる活物質“a”の粒子径は、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 30 \mu\text{m}$ である。活物質“a”の粒子径が上記範囲にあることにより、後述するスラリー組成物を調製する際のバインダー量を少なくすることができ、電池の容量の低下を抑制できると共に、スラリー組成物を、塗布するのに適正な粘度に調製することが容易になる。

[0048] 本発明においては、活物質“a”として、機械的改質法により表面に導電付与材を付着させたものも使用できる。

[0049] (酸化防止剤)

本発明で用いる酸化防止剤としては、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、有機リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、フェノチアジン系酸化防止剤等が挙げられる。

[0050] 前記アミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)アミン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリン、ジフェニルアミンとアセトンとの反応物、1-(*N*-フェニルアミノ)-ナフタレン、ジフェニルアミン誘導体、ジアルキルジフェニルアミン類、*N*, *N*'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、混合ジアルル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*'-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*'-ジ-2-ナフチル-*p*-フェニレンジアミン化合物等が挙げられる。

[0051] 前記フェノール系酸化防止剤としては、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、ジブチルヒドロキシトルエン、2, 2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、 α -トコフェノール、2, 2, 4-トリメチル-6-ヒドロキシ-7-*t*-ブチルクロマン、または分子量の比較的高いポリマー型フェノール等が挙げられる。

[0052] 前記キノン系酸化防止剤としては、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノン、2, 6-ジ-*n*-ドデシルヒドロキノン、2-*n*-ドデシル-5-クロロヒドロキノン、2-*t*-オクチル-5-メチルヒドロキノンなどのヒドロキノン化合物が挙げられる。

[0053] 前記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジ

フェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(ノニルフェニルホスファイト)、トリス(モノ(またはジ)ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト等が挙げられる。

[0054] 硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-トリジプロピオネートなどが挙げられる。

前記フェノチアジン系酸化防止剤としては、例えば、フェノチアジン、10-メチルフェノチアジン、2-メチルフェノチアジン、2-トリフルオロメチルフェノチアジン等が挙げられる。

[0055] これらの酸化防止剤の中でも、電池のサイクル特性向上効果が大きいこと、また電池内部における電解液溶媒やリチウム塩、電極活物質の表面官能基等との反応が起こりにくいために表面処理による大幅な低温リチウム受け入れ性向上が見られること、などの観点により、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、又は有機リン系酸化防止剤が好ましい。さらに、電解液に対する溶解性が低く、電池内部においても電極活物質表面や細孔内部に存在し、活物質表面を非活性化させて、寿命特性及び低温リチウム受け入れ性のいずれの向上効果も非常に大きいことから

、アミン系酸化防止剤又はフェノール系酸化防止剤がより好ましい。さらにその中でも、特に電解液への溶解性が非常に低く、また、活物質表面に吸着安定化し、電極内部に存在しやすいことからジフェニルアミン誘導体が特に好ましく、電解液に溶解しにくいという点で、電気吸引基、例えばイミド骨格を側鎖に持つジフェニルアミン誘導体が最も好ましい。また酸化防止剤は、これらを単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0056] (活物質の表面処理方法)

本発明では、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”を用いる。

酸化防止剤による活物質“a”の表面処理方法としては、気体状態にした酸化防止剤を活物質“a”の表面に接触させる気相処理法；溶媒に溶解又は分散させた酸化防止剤を活物質“a”の表面に接触させる液相処理法；活物質“a”に対して固体状の、好ましくは粉末状の酸化防止剤を接触させて表面処理を行う固相処理法等、様々な方法が挙げられる。

[0057] 気相処理法としては例えば、CVD法などを応用して活物質表面に酸化防止剤の層を形成する方法が挙げられる。

[0058] 液相処理法としては例えば、酸化防止剤及び活物質を溶媒に溶解又は分散させて活物質表面に酸化防止剤の層を形成させる湿式法、その他にスプレードライビング法、真空蒸着法などが挙げられる。

[0059] 固相処理法としては例えば、活物質と酸化防止剤を分散機内に共存させ、これらに機械的力を加えて活物質表面に酸化防止剤を付着させるメカノケミカル法などが挙げられる。

[0060] これらの方法の中でも、最も簡易な方法であり、また酸化防止剤を活物質の細孔内部に存在させることができ、かつ細孔内部の活性点を非活性化させることにより低温時のリチウム受け入れ性を向上させられることから、液相処理法が好ましく、その中でも酸化防止剤及び活物質を溶媒に溶解又は分散させて活物質表面に酸化防止剤の層を形成させる湿式法がさらに好ましい。

[0061] 液相処理法としては、1) 溶媒中に、酸化防止剤及び活物質“a”を添加して分散させ、得られた分散液を乾燥する方法；2) 溶媒中に、酸化防止剤

を添加して分散させ、得られた分散液に活物質“a”を加え混合し、乾燥する方法；3）溶媒中に、活物質“a”を添加して分散させ、得られた分散液に酸化防止剤を加え混合し、乾燥する方法；4）酸化防止剤と活物質“a”と溶媒を一括で混合し、噴霧乾燥を行う方法などが挙げられる。

[0062] 酸化防止剤と活物質“a”とを分散させる方法としては、特に制限されず、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、および遊星式混練機などの分散混練装置を用いることができる。

[0063] 液相処理法により活物質“a”を表面処理する場合において、前記分散液中の固形分濃度は40～80質量%であることが好ましく、50～70質量%であることがより好ましい。前記分散液中の固形分濃度が前記範囲であることにより、活物質が良好に分散するので、酸化防止剤を活物質表面に均一に被覆させることができる。また、前記分散液中の酸化防止剤の濃度は、溶媒に対して固形分濃度で0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることが好ましく、1～2質量%であることがより好ましい。酸化防止剤の濃度が前記範囲であることにより、酸化防止剤が溶媒に均一溶解するので、活物質表面に均一に被覆させることができる。

[0064] 乾燥温度と乾燥時間は、溶媒を完全に除去することができ、活物質の構造変化を起こさず、酸化防止剤を分解させない温度及び時間が好ましい。使用する溶媒の種類によって決まるが、乾燥温度は、酸化防止剤の分解温度未満が好ましく、50～300℃が好ましく、100～250℃がより好ましい。乾燥時間は、1～48時間が好ましく、5～24時間が好ましい。乾燥は、常圧で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。

[0065] 溶媒としては、酸化防止剤が溶解可能であれば特に制限はない。溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、エチルメチルケトン、ジソプロピルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのケトン類；メチレンクロライド、クロロホルム、四

塩化炭素など塩素系脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類があげられる。これらの溶媒は、単独で使用しても、これらを2種以上混合して混合溶媒として使用してもよい。これらの中でも特に、本発明に用いる酸化防止剤の溶解性に優れ、沸点が低く揮発性が高い溶媒が、短時間でかつ低温で除去できるので好ましい。アセトン、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、キシレン、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が好ましく、特に活物質に濡れ易く、酸化防止剤が活物質に浸透しやすいため、N-メチルピロリドンが好ましい。

[0066] 表面処理された活物質“A”中の酸化防止剤の含有量は、好ましくは0.01~1.0質量%であり、更に好ましくは0.01~0.5質量%、特に好ましくは0.01~0.2質量%である。活物質“A”中の酸化防止剤の含有量が前記範囲内であることにより、電池内部において酸化防止剤が電解液中に遊離することなく、活物質の細孔内部にも酸化防止剤を存在させることができ、細孔内部の活性点を非活性化させることによる低温時のリチウム受け入れ性の向上が大きい。

[0067] 本発明の活物質“A”中の酸化防止剤の含有量は、ガスクロマトグラフと質量分析装置を直結したGC-MSにより測定が可能である。活物質“A”を、酸化防止剤と活物質“a”とに分離し、上記GC-MSより、それぞれの質量を分析して比を出すことで活物質中の酸化防止剤の含有量を測定できる。

[0068] 上記測定は、まず、酸化防止剤により表面処理された所定量の活物質“A”と、該酸化防止剤を溶解しうる溶媒、例えばN-メチルピロリドンとを混

合して混合液を得る。次に、これをろ過して、活物質“a”と、酸化防止剤を含む溶液とに分離する。そして、酸化防止剤を含む溶液中の酸化防止剤量をGC-MSにより検出する。前記検出に際しては、数種類の濃度で酸化防止剤を溶解させたN-メチルピロリドン溶液を準備しておき、これを用いて検量線を作成しておく。検出された溶液中の酸化防止剤量とろ過により分離された活物質“a”の重量比から、表面処理された活物質“A”中の酸化防止剤の含有量を算出する。

[0069] (非水電解質二次電池電極用スラリー組成物)

本発明の非水電解質二次電池電極用スラリー組成物は、予め酸化防止剤で表面処理された非水電解質二次電池電極用活物質“A”、バインダー及び溶媒を含む。

[0070] (バインダー)

バインダーは、結着性を有するバインダー(重合体)粒子が水または有機溶媒に溶解または分散された溶液または分散液である(以下、これらを総称して「バインダー分散液」と記載することがある)。バインダー分散液は非水系であっても、水系であってもよい。バインダー分散液が水系の場合は、通常、水を分散媒とした重合体粒子分散液であり、例えば、後述するジエン系重合体粒子分散液、アクリル系重合体粒子分散液、フッ素系重合体粒子分散液、シリコン系重合体粒子分散液などが挙げられる。この中でも、活物質との結着性および得られる電極の強度や柔軟性に優れるため、ジエン系重合体粒子分散液又はアクリル系重合体粒子分散液が好ましい。活物質との結着性が高い為、電極の剥がれ等を生じにくい。その結果、長期サイクル時においても活物質表面の酸化防止剤が表面から脱離せずに、表面に酸化防止剤が存在していることにより、活物質表面の活性点を非活性化させリチウム受け入れ性を向上させる効果が持続する。その結果高いサイクル特性を示すことが出来る。

[0071] またバインダー分散液が非水系(分散媒として有機溶媒を用いたもの)の場合は、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ塩

化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニルポリビニルアルコールポリビニル、イソブチルエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリメタアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリ酢酸アリル、ポリスチレンなどのビニル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのジエン系重合体；ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリ環状チオエーテル、ポリジメチルシロキサンなど主鎖にヘテロ原子を含むエーテル系重合体；ポリラクトン、ポリ環状無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどの縮合エステル系重合体；ナイロン6、ナイロン66、ポリ-*m*-フェニレンイソフタラミド、ポリ-*p*-フェニレンテレフタラミド、ポリピロメリットイミドなどの縮合アミド系重合体などをN-メチルピロリドン（NMP）に溶解させたものが挙げられる。

[0072] ジエン系重合体粒子分散液とは、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンを重合体してなる単量体単位を含む重合体の水分散液である。ジエン系重合体中の共役ジエンを重合してなる単量体単位の割合は通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。重合体としては、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエンの単独重合体；共役ジエンと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。前記共重合可能な単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル化合物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニ

ルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類； N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物が挙げられる。

[0073] アクリル系重合体粒子分散液とは、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを重合してなる単量体単位を含む重合体の水分散液である。アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを重合してなる単量体単位の割合は、通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。重合体としては、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの単独重合体、これと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。前記共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸類；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの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；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；アクリルアミド、N-メチロールアクエイルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのアミド系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α , β -不飽和ニトリル化合物；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類； N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化

合物が挙げられる。

- [0074] 正極用バインダーとしては、充電における耐酸化性に優れる点、バインダー自身の分解等が起こらずサイクル特性の低下等が見られないことと、バインダーが電解液に適度に膨潤し、 Li^+ イオンが伝導しやすくなり、 Li^+ の受入特性に優れる点で、重合体主鎖に不飽和結合を有しない飽和型重合体の分散体であるアクリル系重合体粒子分散液が最も好ましい。
- [0075] バインダー分散液は、水を分散媒とした水系バインダーであってもよく、また有機溶剤を分散媒とした非水系バインダーであってもよいが、非水系バインダーを用いると活物質に表面処理された酸化防止剤が溶解し、本発明の効果が得られない場合があるため、水系バインダーが好ましく用いられる。
- [0076] 水系バインダーは、例えば、上記単量体を水中で乳化重合することにより製造できる。また、非水系バインダーは、前記水系バインダーを有機溶媒で置換することにより製造できる。バインダー分散液中のバインダー粒子の平均粒径は、 $50\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ が好ましく、 $70\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ がさらに好ましい。平均粒径がこの範囲であると得られる電極の強度および柔軟性が良好となる。
- [0077] 本発明において、バインダーのガラス転移温度は、 25°C 以下であることが好ましく、より好ましくは $-100^\circ\text{C} \sim +25^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $-80^\circ\text{C} \sim +10^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ である。バインダーのガラス転移温度が、前記範囲であることにより、電極の柔軟性、結着性及び捲回性、活物質層と集電体層との密着性などの特性が高度にバランスされ好適であり、また活物質表面がバインダーに被覆されている状態を保持できるため、極板プレス工程における活物質からの酸化防止剤及びバインダーの剥がれを抑制することができる。
- [0078] 本発明の電極用スラリー組成物における、表面処理されてなる活物質“ A ”及びバインダーの合計含有量は、スラリー 100 質量部に対して、好ましくは $10 \sim 90$ 質量部であり、さらに好ましくは $30 \sim 80$ 質量部である。また表面処理されてなる活物質“ A ”に対するバインダーの含有量（固形分

相当量)は、活物質“A”100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部であり、さらに好ましくは0.5~2質量部である。電極用スラリー組成物における表面処理されてなる活物質“A”及びバインダーの合計含有量およびバインダーの含有量が、前記範囲であると得られるスラリー組成物の粘度が適正化され、塗工を円滑に行えるようになり、また得られた極板の抵抗が高くなることなく、十分な密着強度が得られる。その結果、極板プレス工程における活物質からの酸化防止剤及びバインダーの剥がれを抑制することができる。

[0079] (溶媒)

電極用スラリーに用いる溶媒としては、上記固形分(酸化防止剤で表面処理された非水電解質二次電池電極用活物質“A”、バインダー)、を均一に分散し得るものであれば特に制限されないが、酸化防止剤を溶解しない溶媒が好ましく用いられる。

[0080] 電極用スラリーに用いる溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、エチルメチルケトン、ジソプロピルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのケトン類；メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素など塩素系脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類があげられる。

[0081] これらの溶媒は、単独で使用しても、これらを2種以上混合して混合溶媒として使用してもよい。これらの中でも沸点が低く揮発性が高い溶媒が、短時間でかつ低温で除去できるので好ましい。具体的には、アセトン、トルエ

ン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、キシレン、水、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が好ましい。更に、活物質の表面処理に用いた酸化防止剤を溶解せずに、活物質中の酸化防止剤量を維持する観点から、特に水が好ましい。

[0082] (増粘剤)

本発明の電極用スラリー組成物においては、さらに増粘剤を含有してもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、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およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；(変性)ポリ(メタ)アクリル酸およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；(変性)ポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体などのポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリル酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられ、好ましくはカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩が用いられる。これは上記増粘剤がスラリー作製時に活物質の表面を均一に覆いやすいため、活物質表面の酸化防止剤の脱離を防ぐという効果があるためである。

[0083] 増粘剤の配合量は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して、0.5~2.0質量部が好ましい。増粘剤の配合量がこの範囲であると、塗工性、集電体との密着性が良好である。本発明において、「(変性)ポリ」は「未変性ポリ」又は「変性ポリ」を意味し、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」又は「メタアクリル」を意味する。

[0084] (導電材)

本発明の電極用スラリー組成物においては、導電材を含有してもよい。導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、およびカーボンナノチューブ等の導電性カーボンを使用することができる。導電材を用いることにより、活

物質同士の電氣的接觸を向上させることができ、リチウムイオン二次電池に用いる場合に放電レート特性を改善することができる。導電材の配合量は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して通常0~20質量部、好ましくは1~10質量部である。

[0085] 本発明の電極用スラリー組成物には、上記成分のほかに、さらに補強材、分散剤、レベリング剤、電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤等の、他の成分が含まれていてもよく、後述の二次電池電極中に含まれていてもよい。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

[0086] 補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。補強材を用いることにより強靱で柔軟な電極を得ることができ、優れた長期サイクル特性を示すことができる。電極用スラリー組成物における導電性付与材や補強剤の使用量は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して通常0.01~20質量部、好ましくは1~10質量部である。前記範囲に含まれることにより、高い容量と高い負荷特性を示すことができる。

[0087] 分散剤としてはアニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が例示される。分散剤は用いる電極活物質や導電剤に応じて選択される。電極用スラリー組成物中の分散剤の含有割合は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して0.01~10質量部であることが好ましい。分散剤量が上記範囲であることによりスラリーの安定性に優れ、平滑な電極を得ることができ、高い電池容量を示すことができる。

[0088] レベリング剤としてはアルキル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。前記界面活性剤を混合することにより、塗工時に発生するはじきを防止したり、電極の平滑性を向上させることができる。電極用スラリー組成物中のレベリング剤の含有割合は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部である。レベリング剤が上記

範囲であることにより電極作製時の生産性、平滑性及び電池特性に優れる。

[0089] 電解液添加剤としては、電極用スラリー組成物中及び電解液中に使用されるビニレンカーボネートなどを用いることができる。電極用スラリー組成物中の電解液添加剤の含有割合は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部である。電解液添加剤が、上記範囲であることによりサイクル特性及び高温特性に優れる。その他には、フュームドシリカやフュームドアルミナなどのナノ微粒子が挙げられる。前記ナノ微粒子を混合することにより電極形成用スラリーのチキソ性をコントロールすることができ、さらにそれにより得られる電極のレベリング性を向上させることができる。電極用スラリー組成物中のナノ微粒子の含有割合は、酸化防止剤で表面処理された活物質“A”100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部である。ナノ微粒子が上記範囲であることによりスラリー安定性、生産性に優れ、高い電池特性を示す。

[0090] (非水電解質二次電池電極用スラリー組成物の製造方法)

非水電解質二次電池電極用スラリー組成物は、上記バインダー、酸化防止剤により表面処理されてなる活物質“A”、溶媒および必要に応じ用いられる増粘剤、導電材等とを混合して得られる。

[0091] 混合法は特に限定はされないが、例えば、攪拌式、振とう式、および回転式などの混合装置を使用した方法が挙げられる。また、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、および遊星式混練機などの分散混練装置を使用した方法が挙げられる。

[0092] (電極)

本発明の非水電解質二次電池用電極は、集電体上に、本発明の電極用スラリー組成物を塗布乾燥してなる活物質層が結着してなる。

[0093] 本発明の電極の製造方法は、特に限定されないが、例えば、前記電極用スラリー組成物を集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に塗布、乾燥し、活物質層を形成する方法が挙げられる。

[0094] 電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法は特に限定されない。例

例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、およびハケ塗り法などの方法が挙げられる。

[0095] 乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥時間は通常5～30分であり、乾燥温度は通常40～180℃である。

[0096] 本発明の電極を製造するに際して、集電体上に上記電極用スラリー組成物を塗布乾燥後、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により活物質層の空隙率を低くする工程を有することが好ましい。空隙率の好ましい範囲は5%～15%、より好ましくは7%～13%である。空隙率が高すぎると充電効率や放電効率が悪化する。空隙率が低すぎる場合は、電池の体積容量が低くなったり、活物質層が集電体から剥がれ易くなり電池の不良が発生し易いといった問題を生じる。

[0097] さらに、バインダーとして硬化性の重合体を用いる場合は、硬化させることが好ましい。

[0098] 本発明において、非水電解質二次電池用電極の活物質層の厚みは、正極、負極とも、通常5～300μmであり、好ましくは30～250μmである。電極厚みが上記範囲にあることにより、負荷特性及びサイクル特性共に高い特性を示す。

[0099] (集電体)

本発明で用いる集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するため金属材料が好ましく、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などが挙げられる。中でも、リチウムイオン二次電池の正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。集電体は、活物質層との接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械

的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、合剤の接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0100] (非水電解質二次電池)

本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極、セパレーター及び電解液を有してなり、正極及び負極の少なくとも一方が、前記非水電解質二次電池用電極である。

[0101] (電解液)

本発明に用いられる電解液は、特に限定されないが、例えば、非水系の溶媒に支持電解質としてリチウム塩を溶解したものが使用できる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などのリチウム塩が挙げられる。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ は好適に用いられる。これらは、単独、または2種以上を混合して用いることができる。支持電解質の量は、電解液に対して、通常1質量%以上、好ましくは5質量%以上、また通常は30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。支持電解質の量が少なすぎても多すぎてもイオン導電度は低下し電池の充電特性、放電特性が低下する。

[0102] 電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させるものであれば特に限定されないが、通常、ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、およびメチルエチルカーボネート(MEC)などのアルキルカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類、1, 2-ジメトキシエタン、およびテトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、およびジメチルスルホキシドなど

の含硫黄化合物類；が用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いため、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが好ましい。これらは、単独、または2種以上を混合して用いることができる。

[0103] また前記電解液には添加剤を含有させて用いることも可能である。添加剤としてはビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系の化合物が好ましい。

[0104] 上記以外の電解液としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、硫化リチウム、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質を挙げることができる。

[0105] （セパレーター）

セパレーターは気孔部を有する多孔性基材であって、使用可能なセパレーターとしては、（a）気孔部を有する多孔性セパレーター、（b）片面または両面上に高分子コート層が形成された多孔性セパレーター、または（c）無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート層が形成された多孔性セパレーターがあり、これらの非制限的な例としては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系、またはアラミド系多孔性セパレーター、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体などの固体高分子電解質用またはゲル状高分子電解質用の高分子フィルム、ゲル化高分子コート層がコートされたセパレーター、または無機フィラー、無機フィラー用分散剤からなる多孔膜層がコートされたセパレーターなどがある。

[0106] （電池の製造方法）

本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、特に限定されない。例えば、負極と正極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する。さらに必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止

をすることもできる。電池の形状は、ラミネートセル型、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであってもよい。

[0107] (実施例)

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および%は、特記しない限り質量基準である。実施例および比較例において、各種物性は以下のように評価した。

[0108] (表面処理前の活物質の水銀圧入細孔体積の測定)

表面処理前の活物質“a”の細孔体積の測定は、水銀ポロシメーター（マイクロメリティクス製 オートポア I V 9 5 1 0 型）を使用して行った。表面処理前の活物質“a” 0.2 g をパウダー用セルに注入し、室温、真空下にて10分間脱気して前処理をおこない、減圧下にて水銀を導入して圧力を変えて水銀圧入量を測定した。得られた水銀圧入曲線より表面処理前の活物質“a”の水銀圧入細孔体積を算出した。

[0109] (表面処理された活物質“A”中の酸化防止剤の含有量)

表面処理された活物質“A”とN-メチルピロリドンとを混合して固形分濃度10%の混合液を得る。次に、これをろ過して、活物質“a”と、酸化防止剤を含む溶液とに分離する。そして、GC-MSにより、酸化防止剤を含む溶液中の酸化防止剤量を検出する。検出された溶液中の酸化防止剤量とろ過により分離された活物質“a”の重量比から、表面処理された活物質“A”中の酸化防止剤の量を算出した。なお、前記検出に際しては、数種類の濃度で酸化防止剤を溶解させた溶液を準備しておき、これらを用いて検量線を作成した。

[0110] (ピール強度)

電極を、それぞれ、幅1cm×長さ10cmの矩形に切って試験片とし、電極活物質層面を上にして固定する。試験片の電極活物質層表面にセロハンテープを貼り付けた後、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、下記基準にて判定を行った。ピール強度が大きいほど、極板の密着性が良好であることを示す。

A : 6 N/m以上

B : 5 N/m以上～6 N/m未満

C : 4 N/m以上～5 N/m未満

D : 3 N/m以上～4 N/m未満

E : 2 N/m以上～3 N/m未満

F : 2 N/m未満

[0111] (充放電特性)

(1) リチウム受け入れ特性

得られたラミネートセル型電池を用いて、それぞれ25℃で充放電レートを0.1Cとし、定電流定電圧充電法にて、4.2Vになるまで定電流で充電し、定電圧で充電する。充電後に3Vまで放電する充放電を各2回繰り返す、その後0℃に設定した恒温槽内で0.1Cで定電流定電圧充電を行った。この定電流定電圧充電における定電流時に得られた電池容量をリチウム受け入れ性の指標とし、下記の基準で判定した。この値が大きいほど、リチウム受入性のよい電池であることを示す。

A : 220mAh/g以上

B : 200mAh/g以上220mAh/g未満

C : 180mAh/g以上200mAh/g未満

D : 160mAh/g以上180mAh/g未満

E : 140mAh/g以上160mAh/g未満

E : 140mAh/g未満

[0112] (2) 充放電サイクル特性

得られたラミネートセル型電池を用いて、それぞれ25℃で0.5Cの定電流定電圧充電法という方式で、4.2Vになるまで定電流で充電、その後定電圧で充電し、また0.5Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを行った。充放電サイクルは50サイクルまで行い、初期放電容量に対

する50サイクル目の放電容量の比を容量維持率とし、下記の基準で判定した。この値が大きいほど繰り返し充放電による容量減が少ないことを示す。

- A : 60%以上
- B : 55%以上60%未満
- C : 50%以上55%未満
- D : 45%以上50%未満
- E : 40%以上45%未満
- E : 40%未満

[0113] (充放電時ガス発生量)

得られたラミネートセル型電池を用いて上記方法と同様に、0.1Cで充電と放電を繰り返した後、もう一度0.1Cで充電したセルを80°Cの恒温槽に入れ、30時間静置した。恒温槽にて30時間静置後のセル厚み(a)と恒温槽に入れる前のセルの厚み(b)を測定し、 $\{(a) - (b)\} / (a) \times 100$ (%)の値をセルの膨らみ率とし、下記の基準により判定する。このセルの膨らみ率をガス発生量の指標であり、セルの膨らみ率が小さいほど、ガス発生量が少ないことを示す。

- A : 10%未満
- B : 10%以上20%未満
- C : 20%以上30%未満
- D : 30%以上40%未満
- E : 40%以上

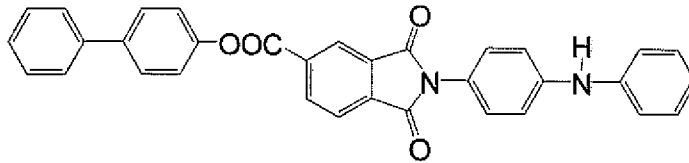
[0114] (実施例1)

(活物質の酸化防止剤による表面処理)

下記化学式1に示すジフェニルアミン誘導体の酸化防止剤0.02部を、N-メチルピロリドン50部に溶解させ、混合溶液を作製した。容器に、処理前の活物質“a”として水銀圧入細孔体積が $0.95 \text{ cm}^3 / \text{ g}$ 、比表面積が $3.8 \text{ m}^2 / \text{ g}$ である人造黒鉛100部をいれ、次いで前記混合溶液を加えて、プラネタリーミキサーで1時間攪拌し、得られた混合物を100°Cで2

4時間真空乾燥し、人造黒鉛の表面処理をおこなった。

[0115] [化1]



(化学式 1)

[0116] (負極の製造)

1%水溶液粘度が2000 mPa・sであるカルボキシメチルセルロース(ダイセル化学工業株式会社製「Daicel 2200」)を用いて、1%水溶液を調整した。

[0117] ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、酸化防止剤で表面処理された人造黒鉛100部を入れ、これに上記水溶液100部を加え、イオン交換水で固形分濃度53.5%に調整した後、25℃で60分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度44%に調整した後、さらに25℃で15分間混合した。

[0118] 次に、固形分濃度が40%、ガラス転移温度が-15℃であるスチレン-ブタジエン重合体粒子の分散液2.5部を入れ、さらに10分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い電極用スラリー組成物を得た。

[0119] 上記電極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ20 μmの銅箔の上に、乾燥後の膜厚が200 μm程度になるように塗布し、0.5 m/minの速度で60℃で2分間乾燥、120℃で2分間加熱処理して電極原反を得た。この電極原反をロールプレスで圧延して活物質層の厚みが80 μmの負極用電極を得た。

[0120] (正極の製造)

正極活物質であるスピネル構造を有するLiMn₂O₄ 100部に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを固形分相当量が2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正極用スラリーを得た。この正極用スラリーを厚さ18 μmのアルミニウム箔に塗布し、150℃で3時間乾燥した

後、ロールプレスして活物質層の厚みが $100\mu\text{m}$ の正極用電極を得た。

[0121] (リチウムイオン二次電池の製造)

アルミニウムシートの両面がポリプロピレンからなる樹脂で被覆されたラミネートフィルムを用いて電池容器を作成した。次いで、上記正極および負極を用い、それぞれ端部から活物質層を除去して、除去した箇所には正極はNiタブを、負極はCuタブを溶接させた。得られた正極及び負極を、両極の活物質層面が対向するようにしてポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータを挟み、捲回して上記の電池容器に収納した。続いてここに、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 25°C で体積比で1:2で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度になるように溶解させた電解液を注入した。次いで、ラミネートフィルムを封止させてラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製した。この電池の性能の評価結果を表1に示す。

[0122] (実施例2)

活物質の表面処理において、混合溶液としてジフェニルアミン誘導体の酸化防止剤0.1部を、N-メチルピロリドン50部に溶解させたものを使用した事以外は、実施例1と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表1に示す。

[0123] (実施例3)

活物質の表面処理において、混合溶液としてジフェニルアミン誘導体の酸化防止剤1.0部を、N-メチルピロリドン50部に溶解させたものを使用した事以外は、実施例1と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表1に示す。

[0124] (実施例4)

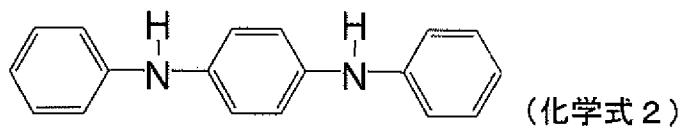
活物質の表面処理において、処理前の活物質“a”として水銀圧入細孔体積が $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ である人造黒鉛100部を使用した事以外は、実施例1

と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0125] (実施例 5)

活物質の表面処理において、混合溶液として、下記化学式 2 に示すジフェニルアミン誘導体の酸化防止剤 (ノクラック DP 大内新興化学工業社製) 0.02 部を、N-メチルピロリドン 50 部に溶解させたものを使用した事以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

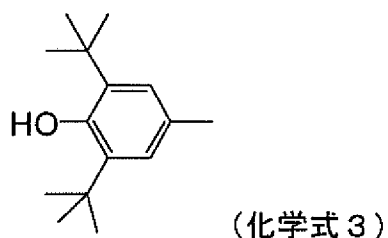
[0126] [化2]



[0127] (実施例 6)

活物質の表面処理において、混合溶液として、下記化学式 3 に示すフェノール系の酸化防止剤 0.02 部を用いた事以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0128] [化3]



[0129] (実施例 7)

スラリー組成物作製の際に、固形分濃度が 40%、ガラス転移点温度が -15°C であるスチレン-ブタジエン重合体粒子の分散液のかわりに、固形分濃度が 40%、ガラス転移温度が 17°C であるスチレン-ブタジエン重合体粒子分散液を 2.5 部用いた事以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、負

極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0130] (比較例 1)

酸化防止剤による表面処理を行わず、活物質“a”として水銀圧入細孔体積が $0.95\text{cm}^3/\text{g}$ である人造黒鉛 100 部を用いた事以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0131] (比較例 2)

ディスペー付きのプラネタリーミキサーに、人造黒鉛 100 部と化学式 1 に示すジフェニルアミン誘導体の酸化防止剤 0.02 部を入れ、これにカルボキシメチルセルローズ水溶液 100 部を加え、イオン交換水で固形分濃度 53.5% に調整した後、 25°C で 60 分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度 44% に調整した後、さらに 25°C で 15 分間混合し、負極用スラリー組成物を調製した。負極用スラリー組成物として、前記スラリー組成物を用いた事以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、負極用電極及びラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。このとき得られた極板の表面には斑点状のものが確認された。結果を表 1 に示す。

[0132] (比較例 3)

比較例 1 で得られた負極用電極を、電極中の活物質量 100 部に対して化学式 1 に示すジフェニルアミン誘導体の酸化防止剤 0.02 部を N-メチルピロリドン 50 部に溶解させた溶液中に 1 時間浸漬し、その後乾燥後して得られた極板を負極用電極として用いた事以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、ラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を作製し、この電池の性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0133]

[表1]

表1	酸化防止剤		活物質		活物質中の酸化防止剤の含有量(質量%)	ピール強度	リチウム受入特性	充放電サイクル特性	充放電時ガス発生量
	使用量(重量部)	種類	使用量(重量部)	水銀圧入細孔面積(10 ⁻³ × cm ³ /g)					
実施例1	0.02	アミン系	100	0.95	0.02	A	A	A	A
2	0.1	アミン系	100	0.95	0.09	A	A	A	A
3	1.0	アミン系	100	0.95	0.53	B	C	A	B
4	0.02	アミン系	100	0.30	0.01	A	C	B	B
5	0.02	アミン系	100	0.95	0.02	B	C	B	B
6	0.02	フェノール系	100	0.95	0.02	B	C	C	B
7	0.02	アミン系	100	0.95	0.02	C	B	B	B
比較例1	—	—	100	0.95	—	A	E	E	E
2	0.02	アミン系	100	0.95	—	F	F	F	E
3	0.02	アミン系	100	0.95	—	E	E	E	E

[0134] 表 1 の結果から、以下のことがわかる。

本発明によれば、実施例 1～実施例 7 に示すように、活物質として酸化防止剤で予め表面処理したものをを用いることにより、ピール強度、リチウム受入特性、充放電時ガス発生量に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、実施例の中でも、アミン系の酸化防止剤の含有量が 0.01～0.2 質量%で、表面処理に供される活物質“a”の水銀圧入細孔体積が $0.4 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあり、且つガラス転移点温度が 0°C 以下のバインダーを併用している実施例 1 や実施例 2 は、ピール強度、充放電特性、充放電時ガス発生量のすべてに優れている。

[0135] 一方、活物質として酸化防止剤で予め表面処理をしていないものをを用いたもの（比較例 1）、活物質の表面処理を行わず、電極用スラリー組成物を調製する際に酸化防止剤を添加したもの（比較例 2）、活物質の表面処理を行わず、電極を酸化防止剤を含んだポリマー溶液に含浸させたもの（比較例 3）は、ピール強度、リチウム受入特性、充放電時ガス発生量の少なくとも一つが著しく劣る。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化防止剤で表面処理されてなる非水電解質二次電池電極用活物質。
- [請求項2] 前記活物質中の酸化防止剤の含有量が、0.01～1質量%である請求項1に記載の非水電解質二次電池電極用活物質。
- [請求項3] 前記酸化防止剤が、アミン系酸化防止剤又はフェノール系酸化防止剤である請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池電極用活物質。
- [請求項4] 水銀圧入細孔体積が、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ である活物質を表面処理したものである請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池電極用活物質。
- [請求項5] 請求項1に記載の非水電解質二次電池電極用活物質、バインダー及び溶媒を含む非水電解質二次電池電極用スラリー組成物。
- [請求項6] 前記バインダーのガラス転移温度が 25°C 以下である請求項5に記載の非水電解質二次電池電極用スラリー組成物。
- [請求項7] 集電体上に、請求項5又は6に記載の非水電解質二次電池電極用スラリー組成物を塗布乾燥してなる非水電解質二次電池用電極。
- [請求項8] 正極、負極、セパレーター及び電解液を有してなり、正極及び負極の少なくとも一方が、請求項7に記載の電極である、非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01) i, H01M4/139(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M4/62
(2006.01) i, H01M10/0566(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2000-200602 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 July 2000 (18.07.2000), claim 1; paragraphs [0004] to [0017] (Family: none)	1-8
Y	JP 2006-209995 A (Sony Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0001] to [0021] (Family: none)	1-8
Y	JP 11-73964 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), claims; paragraphs [0009] to [0020] (Family: none)	1-8

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
22 July, 2010 (22.07.10)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2010 (03.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061128

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/025601 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims; page 3, line 9 to page 13, line 9 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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	JP 2000-200602 A (信越化学工業株式会社) 2000.07.18, 請求項1, 段落0004-0017 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2006-209995 A (ソニー株式会社) 2006.08.10, 特許請求の範囲, 段落0001-0021 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-73964 A (株式会社リコー) 1999.03.16, 特許請求の範囲, 段落0009-0020 (ファミリーなし)	1-8

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、一般的な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
22.07.2010

国際調査報告の発送日
03.08.2010

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)
山下 裕久
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
Y	WO 2006/025601 A1 (株式会社日本触媒) 2006. 03. 09, 特許請求の範囲, 第3頁第9行-第13頁第9行 (ファミリーなし)	1-8