

(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
2010年4月1日(01.04.2010)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2010/035587 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064296
- (22) 国際出願日: 2009年8月13日(13.08.2009)
- (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 2008-248385 2008年9月26日(26.09.2008) JP
特願 2008-248386 2008年9月26日(26.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3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): 佐久間 充康(SAKUMA, Mitsuyasu) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 田上 綾香(TANOUE, Aya-ka) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 阿彦 信男(AHIKO, Nobuo) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合16 株式会社クレハ総合研究所内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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, 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, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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: NEGATIVE ELECTRODE MIXTURE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NEGATIVE 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用負極合剤、非水電解質二次電池用負極および非水電解質二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a negative electrode mixture for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which exhibits excellent separation strength between a mixture layer and a collector when a negative electrode of a nonaqueous electrolyte secondary battery is produced using the same. The negative electrode mixture for nonaqueous electrolyte secondary batteries is characterized by containing at least one kind of inorganic material selected from the group consisting of hydrogen chloride, hydrogen bromide, sulfuric acid and inorganic salts represented by general formula (A), an electrode active material, a polar group-containing vinylidene fluoride polymer and an organic solvent. The negative electrode mixture is also characterized in that the inorganic material is contained in an amount of 10-500 ppm per 100% by weight of the electrode active material. MX (A) (In general formula (A), M represents an alkali metal, and X represents Cl or Br.)

(57) 要約: 本発明は非水電解質二次電池用負極を製造した際に、合剤層と、集電体との剥離強度に優れる、非水電解質二次電池用負極合剤を提供することを課題とする。本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、塩化水素、臭化水素、硫酸、および下記一般式(A)で表わされる無機塩からなる群から選択される少なくとも1種の無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤を含有し、前記無機物を、電極活物質100重量%に対して、10~500ppm含有することと特徴とする。MX (A) (上記一般式(A)において、Mはアルカリ金属であり、XはClまたはBrである)

WO 2010/035587 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極合剤、非水電解質二次電池用負極および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極合剤、非水電解質二次電池用負極および非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年電子技術の発展はめざましく、各種の機器が小型化、軽量化されている。この電子機器の小型化、軽量化と相まって、その電源となる電池の小型化、軽量化が求められている。小さい容積および重量で大きなエネルギーを得ることが出来る電池として、リチウムを用いた非水電解質二次電池が、主として携帯電話やパーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダなどの家庭で用いられる小型電子機器の電源として用いられている。

[0003] このような非水電解質二次電池の電極（正極および負極）は、例えば、電極活物質および必要に応じて加えられる導電助剤などの粉末状電極形成材料に、バインダー（結着剤）を混合し、適当な溶媒に溶解ないし分散して得られる電極合剤を、集電体上に塗布・乾燥して合剤層を形成することにより得られる。

[0004] バインダーとしては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の非水系溶媒に溶解して得た非水系電解液に対する耐久性を有する必要がある、固有抵抗が小であり、薄膜形成性が良好であることが求められる。バインダーとしては、具体的にはフッ化ビニリデン系重合体が一般に用いられている。

[0005] フッ化ビニリデン系重合体としては例えば、特許文献 1 にフッ化ビニリデンと不飽和二塩基酸モノエステルを共重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体が開示されている。特許文献 1 は、金属等の基材との接着性が良好

で、耐薬品性に優れ、水系重合によって生成可能なフッ化ビニリデン系重合体を提供することを目的としており、該重合体を電池の電極製造用のバインダーとして使用した電極合剤が記載されているが、該重合体以外の電極合剤に含まれる成分については、特に限定されていない。

[0006] ところで、電極を構成する集電体と合剤層との剥離強度が小さいと、プレス、スリット、捲回などの工程で電極に亀裂や剥離が生じるという問題があった。このような問題は電池性能の低下につながるばかりか、剥離片がセパレータを貫通し短絡する危険性があり、電極製造上、重要な管理項目である。

[0007] 特許文献2には、集電体と合剤層との剥離強度に優れる電池用電極を製造する方法として、集電体に塗布するスラリーに酸を添加することが開示されている。特許文献2では、酸として有機酸が好ましく、カルボン酸がさらに好ましいことが記載されている。

[0008] しかしながら、集電体と合剤層との剥離強度は、未だ充分では無く、さらなる向上が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平6－172452号公報

特許文献2：特開平2－68855号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記従来技術の有する課題を鑑みてされたものであり、非水電解質二次電池用負極を製造した際に、合剤層と、集電体との剥離強度に優れる、非水電解質二次電池用負極合剤、該合剤を集電体に塗布・乾燥することにより得られる非水電解質二次電池用負極および該負極を有する非水電解質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

- [0011] 本発明者らは上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の重合体および無機物を含有する非水電解質二次電池用負極合剤を用いて製造された、非水電解質二次電池用負極は、合剤層と、集電体との剥離強度に優れることを見出し、本発明を完成させた。
- [0012] すなわち、本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、塩化水素、臭化水素、硫酸、および下記一般式（A）で表わされる無機塩からなる群から選択される少なくとも１種の無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤を含有し、前記無機物を、電極活物質１００重量％に対して、１０～５００ppm含有することを特徴とする。
- [0013]
$$MX \cdots (A)$$

(上記一般式（A）において、Mはアルカリ金属であり、XはClまたはBrである)
前記無機物が、一般式（A）で表わされる無機塩であることが好ましい。
- [0014] 前記無機物が、塩化水素、臭化水素および硫酸からなる群から選択される少なくとも１種の無機酸であることが好ましい。
- [0015] 前記無機塩が、塩化カリウムおよび塩化リチウムからなる群から選択される少なくとも１種の無機塩であることが好ましい。
- [0016] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が、フッ化ビニリデン８０～９９．９重量部および極性基含有モノマー０．１～２０重量部（但し、フッ化ビニリデンおよび極性基含有モノマーの合計を１００重量部とする）を共重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体であることが好ましい。
- [0017] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１種の極性基を含有するフッ化ビニリデン系重合体であることが好ましい。
- [0018] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１種の極性基を含有するフッ化ビニリデン系重合体である場合には、前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体の赤外線吸収スペクトルを測定した際の下記式（１）で表わさ

れる吸光度比（ I_R ）が、0.1～1.5の範囲であることが好ましい。

[0019] $I_R = I_{1750} / I_{3025} \cdots (1)$

（上記式（1）において、 I_{1750} は 1750 cm^{-1} の吸光度であり、 I_{3025} は 3025 cm^{-1} の吸光度である。）

前記電極活物質が、炭素材料であることが好ましい。

[0020] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、上記記載の非水電解質二次電池用負極合剤を、集電体に塗布・乾燥することにより得られることを特徴とする。

[0021] 前記集電体が銅箔であることが好ましい。

[0022] 本発明の非水電解質二次電池は、上記記載の非水電解質二次電池用負極を有することを特徴とする。

発明の効果

[0023] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤を用いて製造される、非水電解質二次電池用負極は、合剤層と集電体との剥離強度に優れる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（2）のIRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 次に本発明について具体的に説明する。

[0026] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、塩化水素、臭化水素、硫酸、および下記一般式（A）で表わされる無機塩からなる群から選択される少なくとも1種の無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤を含有し、前記無機物を、電極活物質100重量%に対して、10～500ppm含有することを特徴とする。

[0027] $MX \cdots (A)$

（上記一般式（A）において、Mはアルカリ金属であり、XはClまたはBrである）

〔電極活物質〕

本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、電極活物質を含む。電極活物質としては、特に限定は無く、従来公知の負極用の電極活物質を用いることができ、具体例としては、炭素材料、金属・合金材料、金属酸化物などが挙げられるが、中でも炭素材料が好ましい。

[0028] 前記炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素などが用いられる。また、前記炭素材料は、1種単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

[0029] このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

[0030] 前記人造黒鉛としては、例えば、有機材料を炭素化しさらに高温で熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。人造黒鉛としては、MAGシリーズ（日立化成工業製）、MCMB（大阪ガス製）等が用いられる。

[0031] [極性基含有フッ化ビニリデン系重合体]

本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体をバインダー樹脂として含む。本発明において、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体とは、重合体中に極性基を含有し、モノマーとして少なくともフッ化ビニリデンを用いて得られる重合体である。また、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、通常フッ化ビニリデンおよび極性基を含有するモノマーを用いて得られる重合体であり、さらに他のモノマーを用いてもよい。なお、本発明において、その分子中に極性基を含有するモノマーを極性基含有モノマーとも記す。

[0032] また、本発明において、極性基とは、窒素、酸素、硫黄、リン等の炭素よりも電気陰性度の大きい原子を含む原子団を意味する。すなわち、フッ素、塩素等の単なる原子は本発明における極性基ではない。

[0033] 本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が含有する極性基としては、カルボキシル基、エポキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、カルボン酸無水物基、アミノ基等が例示され、中でもカルボキシル基、カルボン酸無水物基が好ましい。本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合

体は、これらの極性基を少なくとも１種含有し、２種以上を含有していてもよい。極性基含有フッ化ビニリデン系重合体としては、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１種の極性基を含有するフッ化ビニリデン系重合体が接着性能および入手性の面から好ましい。

[0034] また本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、１種単独でも２種以上を用いてもよい。

[0035] 極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が含有する極性基が、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１種の極性基である場合、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、該重合体１００重量部あたり、通常はフッ化ビニリデン由来の構成単位を８０重量部以上、好ましくは８５重量部以上有する重合体である。

[0036] 本発明に用いる、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は通常、（１）フッ化ビニリデンおよび極性基含有モノマー、必要に応じて他のモノマーを共重合する方法（以下、（１）の方法とも記す）、（２）フッ化ビニリデンを重合または、フッ化ビニリデンと他のモノマーとを共重合して得られた、フッ化ビニリデン系重合体と、極性基含有モノマーを重合または、極性基含有モノマーと他のモノマーとを共重合して得られた、極性基含有重合体とを用いて、フッ化ビニリデン系重合体に極性基含有重合体をグラフトする方法（以下、（２）の方法とも記す）、（３）フッ化ビニリデンを重合または、フッ化ビニリデンと他のモノマーとを共重合し、フッ化ビニリデン系重合体を得た後に、該フッ化ビニリデン系重合体を、マレイン酸や無水マレイン酸等の極性基含有モノマーを用いて変性する方法（以下、（３）の方法とも記す）のいずれかの方法により製造される。

[0037] 本発明に用いる、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、極性基を有するため、極性基を有さないポリフッ化ビニリデンと比べ、集電体との接着性が改善される。また極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、極性基を有さないポリフッ化ビニリデンと同等の耐薬品性を有する。

- [0038] 極性基含有フッ化ビニリデン系重合体の製造方法としては、前記（１）～（３）の方法の中でも、工程数、および生産コストの観点から、（１）の方法で製造することが好ましい。
- [0039] 本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、通常フッ化ビニリデン８０～９９．９重量部および極性基含有モノマー０．１～２０重量部（但し、フッ化ビニリデンおよび極性基含有モノマーの合計を１００重量部とする）を共重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体である。なお、前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体としては、前記フッ化ビニリデンおよび極性基含有モノマーに加えて、さらに他のモノマーを共重合して得られる重合体であってもよい。なお、他のモノマーを用いる場合には、前記フッ化ビニリデンおよび極性基含有モノマーの合計を１００重量部とすると、通常他のモノマー０．１～２０重量部が用いられる。
- [0040] また、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１種の極性基を含有するフッ化ビニリデン系重合体を製造する場合には、極性基含有モノマーとして、カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸無水物基含有モノマーからなる群から選択される少なくとも１種のモノマーが通常は用いられる。
- [0041] カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸無水物基含有モノマーからなる群から選択される少なくとも１種のモノマーを用いる場合には、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、フッ化ビニリデン９０～９９．９重量部と、カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸無水物基含有モノマーからなる群から選択される少なくとも１種のモノマー０．１～１０重量部（但し、フッ化ビニリデンと、カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸無水物基含有モノマーからなる群から選択される少なくとも１種のモノマーとの合計を１００重量部とする）とを共重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体であること好ましく、フッ化ビニリデン９５～９９．９重量部と、カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸無水物基含有モノマーからなる群から選択される少なくとも１種のモノマー０．１～５重量部（但し、フ

ッ化ビニリデンと、カルボキシル基含有モノマーおよびカルボン酸無水物基含有モノマーからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーとの合計を100重量部とする)とを共重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体であることがより好ましい。

[0042] 前記カルボキシル基含有モノマーとしては、不飽和一塩基酸、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸のモノエステル等が好ましく、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸のモノエステルがより好ましい。

[0043] 前記不飽和一塩基酸としては、アクリル酸等が挙げられる。前記不飽和二塩基酸としては、マレイン酸、シトラコン酸等が挙げられる。また、前記不飽和二塩基酸のモノエステルとしては、炭素数5~8のものが好ましく、例えばマレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル等を挙げることができる。

[0044] 中でも、カルボキシル基含有モノマーとしては、マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステルが好ましい。

[0045] 前記カルボン酸無水物基含有モノマーとしては、不飽和二塩基酸の酸無水物が挙げられ、不飽和二塩基酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

[0046] 本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、通常極性基含有モノマーに由来する極性基を有する重合体である。例えば極性基含有モノマーとして、カルボキシル基含有モノマーを用いた場合には、通常極性基含有フッ化ビニリデン系重合体として、カルボキシル基含有フッ化ビニリデン系重合体を得られる。また、極性基含有モノマーとして、カルボン酸無水物基含有モノマーを用いた場合には、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体としては、カルボン酸無水物基が加水分解したカルボキシル基を有していてもよく、カルボン酸無水物基を有していてもよい。

[0047] 本発明に用いることが可能な他のモノマーとは、フッ化ビニリデンおよび

極性基含有モノマー以外のモノマーを意味し、他のモノマーとしては、例えばフッ化ビニリデンと共重合可能なフッ素系単量体あるいはエチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なフッ素系単量体としては、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等を挙げることができる。

[0048] なお、前記他のモノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0049] また、(1)の方法としては、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の方法が採用できるが、後処理の容易さ等の点から水系の懸濁重合、乳化重合が好ましく、水系の懸濁重合が特に好ましい。

[0050] 水を分散媒とした懸濁重合においては、メチルセルロース、メトキシ化メチルセルロース、プロポキシ化メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ゼラチン等の懸濁剤を、共重合に使用する全モノマー（フッ化ビニリデンおよび、極性基含有モノマー、必要に応じて共重合される他のモノマー）100重量部に対して0.005～1.0重量部、好ましくは0.01～0.4重量部の範囲で添加して使用する。

[0051] 重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルヘプタフルオロプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチリルパーオキサイド、ジ（クロロフルオロアシル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロアシル）パーオキサイド等が使用できる。その使用量は、共重合に使用する全モノマー（フッ化ビニリデンおよび、極性基含有モノマー、必要に応じて共重合される他のモノマー）を100重量部とすると、0.1～5重量部、好ましくは0.3～2重量部である。

[0052] また、酢酸エチル、酢酸メチル、炭酸ジエチル、アセトン、エタノール、*n*-プロパノール、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、プロピオン酸

エチル、四塩化炭素等の連鎖移動剤を添加して、得られる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体の重合度を調節することも可能である。その使用量は、通常は、共重合に使用する全モノマーを100重量部とすると、0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。

[0053] また、共重合に使用する全モノマー（フッ化ビニリデンおよび、極性基含有モノマー、必要に応じて共重合される他のモノマー）の仕込量は、共重合に使用する全モノマー：水の重量比で1：1～1：10、好ましくは1：2～1：5であり、重合温度は10～80℃であり、重合時間は10～100時間であり、重合時の圧力は通常加圧下で行われ、好ましくは2.0～8.0 MPa-Gである。

[0054] 上記の条件で水系の懸濁重合を行うことにより、容易にフッ化ビニリデンおよび、極性基含有モノマー、必要に応じて共重合される他のモノマーを共重合することができ、本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を得ることができる。

[0055] また、（2）の方法により極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を製造する場合には例えば以下の方法で行うことができる。

[0056] （2）の方法により極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を製造する場合には、まずフッ化ビニリデンを重合またはフッ化ビニリデンと他のモノマーとを共重合することにより、フッ化ビニリデン系重合体を得る。該重合または共重合は通常懸濁重合あるいは乳化重合により行われる。また、前記フッ化ビニリデン系重合体とは別に、極性基含有モノマーを重合または、極性基含有モノマーと他のモノマーとを共重合することにより極性基含有重合体を得る。該極性基含有重合体は通常、乳化重合あるいは懸濁重合により得られる。さらに上記フッ化ビニリデン系重合体および極性基含有重合体を用いて、フッ化ビニリデン系重合体に極性基含有重合体をグラフトすることにより、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を得ることができる。該グラフトは、過酸化物を用いて行ってもよく、放射線を用いて行ってもよいが、好ましくはフッ化ビニリデン系重合体および極性基含有重合体の混合物を過酸化物

の存在下で加熱処理することにより行われる。

[0057] 本発明に用いる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、インヘレント粘度（樹脂 4 g を 1 リットルの N, N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の 30 °C における対数粘度。以下、同様）が 0.5 ~ 5.0 dl / g の範囲内の値であることが好ましく、1.1 ~ 4.0 dl / g の範囲内の値であることがより好ましい。上記範囲内の粘度であれば、非水電解質二次電池用負極合剤に好適に用いることができる。

[0058] インヘレント粘度 η_i の算出は、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体 80 mg を 20 ml の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解して、30 °C の恒温槽内でウベローテ粘度計を用いて次式により行うことができる。

$$[0059] \quad \eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

ここで η は重合体溶液の粘度、 η_0 は溶媒の N, N-ジメチルホルムアミド単独の粘度、C は 0.4 g / dl である。

[0060] また、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定して求めた重量平均分子量が、通常は 5 万 ~ 150 万の範囲である。

[0061] また、前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも 1 種の極性基を含有するフッ化ビニリデン系重合体である場合には、該重合体に熱プレスを施すことにより製造したフィルムについて、赤外線吸収スペクトルを測定した際の下記式（1）で表わされる吸光度比（ I_R ）が、0.1 ~ 1.5 の範囲であることが好ましい。

$$[0062] \quad I_R = I_{1750} / I_{3025} \quad \cdots (1)$$

（上記式（1）において、 I_{1750} は 1750 cm^{-1} の吸光度であり、 I_{3025} は 3025 cm^{-1} の吸光度である。）

赤外吸収スペクトルにおいて、カルボニル基は 1650 ~ 1800 cm^{-1} に吸収帯を持つ。

[0063] よって、上記式（1）において、 I_{1750} はカルボニル基に由来し、 I_{3025} は C

ーH構造に由来する。このため、 I_R は極性基含有フッ化ビニリデン系重合体中のカルボニル基の存在量を示す尺度となる。

[0064] 〔無機物〕

本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、塩化水素、臭化水素、硫酸、および下記一般式（A）で表わされる無機塩からなる群から選択される少なくとも1種の無機物を含む。

[0065] $MX \cdots (A)$

（上記一般式（A）において、Mはアルカリ金属であり、XはClまたはBrである）

前記無機物は、一般式（A）で表わされる無機塩であるか、塩化水素、臭化水素および硫酸からなる群から選択される少なくとも1種の無機酸であることが好ましい。

[0066] なお、本発明において、塩化水素、臭化水素、硫酸、および一般式（A）で表わされる無機塩からなる群から選択される少なくとも1種の無機物を、単に無機物とも記す。前記無機物は1種単独でも、2種以上を用いてもよい。

[0067] また、本発明において、一般式（A）で表わされる無機塩を、単に無機塩とも記す。無機塩としては一般式（A）で表わされる限り特に限定は無いが、具体的には、塩化リチウム、塩化カリウム、臭化リチウム、臭化カリウム等が挙げられ、塩化リチウム、塩化カリウムが生産コストや取り扱いの観点から好ましい。前記無機塩は1種単独でも、2種以上を用いてもよい。

[0068] また、本発明において、塩化水素、臭化水素および硫酸からなる群から選択される少なくとも1種の無機酸を、単に無機酸とも記す。前記無機酸の中でも非水電解質二次電池用負極合剤を、集電体に塗布・乾燥することにより非水電解質二次電池用負極を製造する際に、加熱による除去が容易である塩化水素が好ましい。前記無機酸は1種単独でも、2種以上を用いてもよい。

[0069] なお、無機物として、無機塩を用いる場合には、非水電解質二次電池用負極合剤を製造する際に、無機塩は粉末で用いても、該無機塩を溶媒に溶解し

、溶液として用いてもよい。また、無機物として、塩化水素や臭化水素を用いる場合には、非水電解質二次電池用負極合剤を製造する際に、塩化水素や臭化水素の水溶液、すなわち塩酸や臭化水素酸として用いることが、取り扱い性の観点から好ましい。また硫酸を用いる場合にも水溶液として用いてもよい。

[0070] また本発明の非水電解質二次電池用負極合剤において、前記無機物は、前記電極活物質 100 重量%に対して、10～500 ppm、好ましくは20～400 ppm、より好ましくは50～300 ppm含有される。

[0071] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、前記無機物を前記範囲で含有することを特徴とする。本発明の非水電解質二次電池用負極合剤を用いて、非水電解質二次電池用負極を製造した場合には、該負極は合剤層と集電体との剥離強度に優れる。剥離強度に優れる理由は明らかではないが、無機物が、集電体の表面と反応し、該反応点と極性基含有フッ化ビニリデン系重合体の極性基とが相互作用することにより、剥離強度に優れると本発明者らは推定した。

[0072] また、本発明の非水電解質二次電池用負極合剤を用いることにより、非水電解質二次電池用負極において、合剤層と集電体との剥離強度を向上させることができる。このため本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、従来の負極合剤が有する、電極製造時の電極の亀裂や剥離の問題を解決することができる。

[0073] [有機溶剤]

本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、有機溶剤を含有する。有機溶剤としては上記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を溶解する作用を有するものが用いられ、好ましくは極性を有する溶剤である。有機溶剤の具体例としては、N-メチルー2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスフォアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルホスフェイト、トリメチルホスフェイトなどが挙げられ、N

ーメチルー２ーピロリドン、N，Nージメチルホルムアミド、N，Nージメチルアセトアミド、N，Nージメチルスルホキシドが好ましい。また、有機溶剤は１種単独でも、２種以上を混合してもよい。

[0074] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、上述のように無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤を含有する。

[0075] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤の各成分の含有量は、通常電極活物質１００重量％に対して、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体１．０～２５重量％、および有機溶剤２０～３００重量％であり、好ましくは極性基含有フッ化ビニリデン系重合体２．０～１３重量％、および有機溶剤７０～２００重量％である。

[0076] 上記範囲内で各成分を含有すると、本発明の非水電解質二次電池用負極合剤を用いて、非水電解質二次電池用負極を製造した場合に、該電極の合剤層と集電体との剥離強度をより向上させることができ、また非水電解質二次電池用負極を製造する際に、集電体に非水電解質二次電池用負極合剤を塗布する際の塗布性にも優れる。

[0077] また、本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、前記無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤以外の他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、例えば無機物として塩化水素や臭化水素を用いる場合には、通常は塩酸や臭化水素酸等の水溶液として用いるため、非水電解質二次電池用負極合剤には、通常水が含まれる。また、他の成分としては、カーボンブラックなどの導電助剤やポリビニルピロリドンなどの顔料分散剤を含んでいてもよい。

[0078] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤の、Ｅ型粘度計を用いて、２５℃、せん断速度 2 s^{-1} で測定を行った際の粘度は、通常２０００～５００００ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、好ましくは５０００～３００００ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。

[0079] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤の製造方法としては、前記無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤を均一なスラリーとなるように混合すればよく、混合する際の順序は特に限定さ

れない。

[0080] 無機物として、無機塩の粉末を用いる場合には例えば、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体および無機塩を有機溶剤の一部と混合し、バインダー溶液を調製し、該バインダーに電極活物質および残りの有機溶剤を添加し、攪拌混合する方法や、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を有機溶剤の一部と混合し、バインダー溶液を調整し、該バインダーに電極活物質および残りの有機溶剤に無機塩を溶解したものを添加し、攪拌混合する方法等が挙げられる。

[0081] また、無機物として、塩化水素等の無機酸を水溶液として用いる場合には例えば、(a) 極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を有機溶剤の一部と混合し、バインダー溶液を調製し、無機酸の水溶液と有機溶剤の残りとを混合し、混合液を調製し、前記バインダー溶液に電極活物質、混合液および必要に応じ合剤粘度調整用の有機溶剤を添加し、攪拌混合する方法や、(b) 無機酸の水溶液と有機溶剤を混合し、混合液を調製し、前記混合液に極性基含有フッ化ビニリデン系重合体を添加し、バインダー溶液を調製し、前記バインダー溶液に電極活物質および必要に応じ合剤粘度調整用の有機溶剤を添加し、攪拌混合する方法等が挙げられる。

[0082] 〔非水電解質二次電池用負極〕

本発明の非水電解質二次電池用負極は、前記非水電解質二次電池用負極合剤を、集電体に塗布・乾燥することにより得られ、集電体と、非水電解質二次電池用負極合剤から形成される層とを有する。

[0083] なお、本発明において、非水電解質二次電池用負極合剤を集電体に塗布・乾燥することにより形成される層を、合剤層と記す。

[0084] 本発明に用いる集電体としては、例えば銅が挙げられ、その形状としては例えば金属箔や金属網等が挙げられる。集電体としては、銅箔が好ましい。

[0085] 集電体の厚さは、通常は $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0086] 本発明の非水電解質二次電池用負極を製造する際には、前記非水電解質二

次電池用負極合剤を前記集電体の少なくとも一面、好ましくは両面に塗布を行う。塗布する方法としては特に限定は無く、バーコーター、ダイコーター、コンマコーターで塗布する等の方法が挙げられる。

[0087] また、塗布した後に行われる乾燥としては、通常50～150℃の温度で1～300分行われる。また、乾燥の際の圧力は特に限定はないが、通常は、大気圧下または減圧下で行われる。

[0088] 以上の方法で、本発明の非水電解質二次電池用負極を製造することができる。なお、非水電解質二次電池用負極の層構成としては、非水電解質二次電池用負極合剤を集電体の一面に塗布した場合には、合剤層／集電体の二層構成であり、非水電解質二次電池用負極合剤を集電体の両面に塗布した場合には、合剤層／集電体／合剤層の三層構成である。

[0089] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、前記非水電解質二次電池用負極合剤を用いることにより、集電体と合剤層との剥離強度に優れるため、プレス、スリット、捲回などの工程で電極に亀裂や剥離が生じにくく、生産性の向上に繋がるために好ましい。

[0090] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、前述のように集電体と合剤層との剥離強度に優れるが、具体的には、集電体と合剤層との剥離強度は、JIS K 6854に準拠して、180°剥離試験により測定を行った際に通常は0.5～20 gf/mmであり、好ましくは1～18 gf/mmである。

[0091] 〔非水電解質二次電池〕

本発明の非水電解質二次電池は、前記非水電解質二次電池用負極を有することを特徴とする。

[0092] 本発明の非水電解質二次電池としては、前記非水電解質二次電池用負極を有していれば特に限定は無く、負極以外の部位、例えば正極、セパレータ等は従来公知のものを用いることができる。

実施例

[0093] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0094] 〔極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（１）の製造〕

内容量２リットルのオートクレーブに、イオン交換水１０４０ｇ、メチルセルロース０．６ｇ、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート１．７６ｇ、フッ化ビニリデン３８８ｇ、ヘキサフルオロプロピレン１２ｇおよびマレイン酸モノメチルエステル４ｇを仕込み、２９℃で３９時間懸濁重合を行った。この間の最高圧力は３．９ＭＰａに達した。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後８０℃で２０時間乾燥を行い、極性基としてカルボキシル基を含有する、粉末状の極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（１）を得た。

[0095] 重合収率は９０重量％であり、得られた極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（１）のインヘレント粘度は３．１ｄｌ／ｇであった。

[0096] 〔極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（２）の製造〕

内容量２リットルのオートクレーブに、イオン交換水１０４０ｇ、メチルセルロース０．８ｇ、酢酸エチル２．５ｇ、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート４ｇ、フッ化ビニリデン３９６ｇおよびマレイン酸モノメチルエステル４ｇを仕込み、２９℃で３０時間懸濁重合を行った。この間の最高圧力は４．２ＭＰａに達した。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後８０℃で２０時間乾燥を行い、極性基としてカルボキシル基を含有する、粉末状の極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（２）を得た。

[0097] 重合収率は９０重量％であり、得られた極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（２）のインヘレント粘度は１．１ｄｌ／ｇであった。

[0098] 〔極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（３）の製造〕

内容量２リットルのオートクレーブに、イオン交換水１０２４ｇ、メチルセルロース０．６ｇ、酢酸エチル１．２ｇ、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート４．３ｇ、フッ化ビニリデン３８０ｇおよびマレイン酸２０ｇを仕込み、２９℃で２０時間懸濁重合を行った。この間の最高圧力は４．３ＭＰａに達した。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後８０℃で２０時間乾燥を行い、極性基としてカルボキシル基を含有する、粉末状の極性基含

有フッ化ビニリデン系重合体ー（３）を得た。

[0099] 重合収率は、７７重量％であり、得られた極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（３）のインヘレント粘度は１．３ｄｌ／ｇであった。

[0100] 〔ポリフッ化ビニリデンの製造〕

内容量２リットルのオートクレーブに、イオン交換水１０４０ｇ、メチルセルロース０．２ｇ、酢酸エチル６．０ｇ、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート４．８ｇ、フッ化ビニリデン４００ｇを仕込み、２６℃で１２時間懸濁重合を行った。この間の最高圧力は４．０ＭＰａに達した。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後８０℃で２０時間乾燥を行い、粉末状のポリフッ化ビニリデンを得た。

[0101] 重合収率は９０重量％であり、得られたポリフッ化ビニリデンのインヘレント粘度は１．１ｄｌ／ｇであった。

[0102] 〔吸光度比（ I_R ）〕

前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体およびポリフッ化ビニリデンのＩＲスペクトルを以下の方法で測定した。

[0103] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体およびポリフッ化ビニリデンの粉末をそれぞれ、２００℃で熱プレスして、プレスシート３０ｍｍ×３０ｍｍを作製した。

[0104] 前記プレスシートのＩＲスペクトルを、赤外分光光度計ＦＴ－ＩＲ４１００（日本分光株式会社製）を用いて、１５００ｃｍ⁻¹～３５００ｃｍ⁻¹の範囲で測定した。

[0105] 得られたＩＲスペクトルから下記式（１）で表わされる吸光度比（ I_R ）を求めた。

[0106]
$$I_R = I_{1750} / I_{3025} \quad \cdots (1)$$

（上記式（１）において、 I_{1750} は１７５０ｃｍ⁻¹の吸光度であり、 I_{3025} は３０２５ｃｍ⁻¹の吸光度である。）

なお、 I_{1750} および I_{3025} は、上記波数における見かけの吸光度から、バックグラウンドの吸光度を減ずることにより求めることができる。すなわち、 I_{20}

を波数 1750 cm^{-1} の見かけの吸光度、 I_{21} を I_{20} の波数におけるバックグラウンドの吸光度とすると、 $I_{1750} = I_{20} - I_{21}$ である。

[0107] また、 I_{10} を波数 3025 cm^{-1} の見かけの吸光度、 I_{11} を I_{10} の波数におけるバックグラウンドの吸光度とすると、 $I_{3025} = I_{10} - I_{11}$ である。

[0108] なお、バックグラウンドの吸光度とは、ピークの低波数側の裾と高波数側の裾とを結んだ際の、吸光度を示す。すなわち、 I_{21} においては、吸収の裾の領域である低波数側 ($1653\text{ cm}^{-1} \sim 1662\text{ cm}^{-1}$) と高波数側 ($1897\text{ cm}^{-1} \sim 1907\text{ cm}^{-1}$) とを結ぶ直線をベースラインとした際の、 1750 cm^{-1} における吸光度を示し、 I_{11} においては、低波数側 ($2859\text{ cm}^{-1} \sim 2866\text{ cm}^{-1}$) と高波数側 ($3306\text{ cm}^{-1} \sim 3317\text{ cm}^{-1}$) とを結ぶ直線をベースラインとした際の、 3025 cm^{-1} における吸光度を示す。

[0109] 具体的には、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(2)について、上記方法により測定したIRスペクトル(図1)について、吸光度比(I_R)を以下のようにして求めることができる。

[0110] 図1より、 I_{20} が、波数 1750 cm^{-1} の見かけの吸光度 0.43 であり、 I_{21} が波数 1658 cm^{-1} の裾と 1905 cm^{-1} の裾とを結んだ際の波数 1750 cm^{-1} の吸光度 0.09 であり、 I_{20} および I_{21} より I_{1750} は 0.34 である。また、 I_{10} が波数 3025 cm^{-1} の見かけの吸光度 0.76 であり、 I_{11} が波数 2863 cm^{-1} の裾と 3313 cm^{-1} の裾とを結んだ際の波数 3025 cm^{-1} の吸光度 0.08 であり、 I_{10} および I_{11} より I_{3025} は 0.68 であった。

[0111] よって、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(2)の吸光度比(I_R)は 0.50 である。

[0112] 同様に極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(1)の吸光度比(I_R)を求めた。極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(1)の吸光度比(I_R)は 0.15 であった。

[0113] 同様に極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(3)の吸光度比(I_R)を求めた。極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(3)の吸光度比(I_R)は 0.13 であった。

[0114] 同様にポリフッ化ビニリデンの吸光度比 (I_R) を求めた。ポリフッ化ビニリデンの吸光度比 (I_R) は 0.07 であった。

[0115] 〔実施例 A 1〕

塩化リチウム 0.005 g および極性基含有フッ化ビニリデン系重合体 (1) 5 g を、N-メチル-2-ピロリドン 95 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0116] 得られたバインダー溶液 12 g に MAG (日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) 9.4 g および希釈用の N-メチル-2-ピロリドン 2.81 g を添加し、あわとり練太郎 (シンキー製) を用いて攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤 (A 1) を得た。

[0117] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (A 1) を、集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔にバーコーターを用いて、乾燥後の合剤層の重量が $150\ \text{g}/\text{m}^2$ になるように均一に塗布し、ギアオープン中で 110°C で乾燥、 130°C で熱処理を行った後に、 $40\ \text{MPa}$ でプレスを行い、合剤層の嵩密度が $1.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ である電極 (A 1) を得た。

[0118] 〔実施例 A 2〕

塩化リチウム 0.010 g および極性基含有フッ化ビニリデン系重合体 (1) 5 g を、N-メチル-2-ピロリドン 95 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0119] 得られたバインダー溶液 12 g に MAG (日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) 9.4 g および希釈用の N-メチル-2-ピロリドン 2.81 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤 (A 2) を得た。

[0120] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (A 2) を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極 (A 2) を得た。

[0121] 〔実施例 A 3〕

塩化カリウム 0.005 g および極性基含有フッ化ビニリデン系重合体 (1) 5 g を、N-メチル-2-ピロリドン 95 g に均一に溶解し、バイン

ダー溶液を得た。

[0122] 得られたバインダー溶液 12 g に MAG（日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ ）9.4 g および希釈用の N-メチルー 2-ピロリドン 2.81 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤（A 3）を得た。

[0123] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（A 3）を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極（A 3）を得た。

[0124] 〔実施例 A 4〕

臭化カリウム 0.005 g および極性基含有フッ化ビニリデン系重合体（1）5 g を、N-メチルー 2-ピロリドン 95 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0125] 得られたバインダー溶液 12 g に MAG（日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ ）9.4 g および希釈用の N-メチルー 2-ピロリドン 2.81 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤（A 4）を得た。

[0126] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（A 4）を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極（A 4）を得た。

[0127] 〔実施例 A 5〕

塩化カリウム 0.010 g および極性基含有フッ化ビニリデン系重合体（2）10 g を、N-メチルー 2-ピロリドン 90 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0128] 得られたバインダー溶液 10 g に MAG（日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ ）9.0 g および希釈用の N-メチルー 2-ピロリドン 3.22 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤（A 5）を得た。

[0129] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（A 5）の粘度を E 型粘度計で測定したところ、 25°C 、せん断速度 $2\ \text{s}^{-1}$ で $8000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0130] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（A 5）を用いた以外は実施例 A 1 と

同様に行い、電極（A 5）を得た。

[0131] 〔比較例 A 1〕

極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（1）5 g を、N-メチルー2-ピロリドン95 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0132] 得られたバインダー溶液12 g にMAG（日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径20 μ m）9.4 g および希釈用のN-メチルー2-ピロリドン2.81 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤（c A 1）を得た。

[0133] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c A 1）を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極（c A 1）を得た。

[0134] 〔比較例 A 2〕

塩化リチウム0.075 g および極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（1）5 g を、N-メチルー2-ピロリドン95 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0135] 得られたバインダー溶液12 g にMAG（日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径20 μ m）9.4 g および希釈用のN-メチルー2-ピロリドン2.81 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤（c A 2）を得た。

[0136] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c A 2）を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極（c A 2）を得た。

[0137] 〔比較例 A 3〕

前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（1）に変えて、前記ポリフッ化ビニリデンを用いた以外は、比較例 A 1 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤（c A 3）を得た。

[0138] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c A 3）を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極（c A 3）を得た。

[0139] 〔比較例 A 4〕

前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（1）に変えて、前記ポリフ

ッ化ビニリデンを用いた以外は、実施例 A 5 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤 (c A 4) を得た。

[0140] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (c A 4) を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極 (c A 4) を得た。

[0141] [比較例 A 5]

極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー (2) 10 g を、N-メチルー 2-ピロリドン 90 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0142] 得られたバインダー溶液 10 g に MAG (日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) 9.0 g および希釈用の N-メチルー 2-ピロリドン 3.22 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤 (c A 5) を得た。

[0143] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (c A 5) を用いた以外は実施例 A 1 と同様に行い、電極 (c A 5) を得た。

[0144] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (c A 5) の粘度を E 型粘度計で測定したところ、 25°C 、せん断速度 $2\ \text{s}^{-1}$ で $8600\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0145] [比較例 A 6]

集電体に厚さ $10\ \mu\text{m}$ のアルミ箔を用いた以外は比較例 A 5 と同様に行い、電極 (c A 6) を得た。なお、アルミニウムは、通常非水電解質二次電池の正極を構成する際に用いる集電体である。

[0146] [比較例 A 7]

集電体に厚さ $10\ \mu\text{m}$ のアルミ箔を用いた以外は実施例 A 5 と同様に行い、電極 (c A 7) を得た。

[0147] [実施例 B 1]

極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー (2) 10 g を、N-メチルー 2-ピロリドン 90 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0148] 得られたバインダー溶液 10 g に MAG (日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) 9 g および合剤粘度調整用の N-メチルー 2-ピロリドン 3.186 g および、塩酸と N-メチルー 2-ピロリドンとの混合溶液 (塩

化水素0.27重量%、N-メチルー2-ピロリドン99.23重量%、水0.5重量%)0.034gを添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤(B1)を得た。

[0149] 前記非水電解質二次電池用負極合剤(B1)を、集電体である厚さ10 μ mの圧延銅箔にバーコーターを用いて、乾燥後の合剤層の重量が150g/m²になるように均一に塗布し、ギアオープン中で110℃で乾燥、130℃で熱処理を行った後に、40MPaでプレスを行い、合剤層の嵩密度が1.7g/cm³である電極(B1)を得た。

[0150] [実施例B2]

合剤粘度調整用のN-メチルー2-ピロリドンを3.119g、塩酸とN-メチルー2-ピロリドンとの混合溶液を0.101gとした以外は、実施例B1と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤(B2)を得た。

[0151] 前記非水電解質二次電池用負極合剤(B2)を用いた以外は実施例B1と同様に行い、電極(B2)を得た。

[0152] [実施例B3]

合剤粘度調整用のN-メチルー2-ピロリドンを3.052g、塩酸とN-メチルー2-ピロリドンとの混合溶液を0.168gとした以外は、実施例B1と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤(B3)を得た。前記非水電解質二次電池用負極合剤(B3)の粘度をE型粘度計で測定したところ、25℃、せん断速度2s⁻¹で9500mPa・sであった。

[0153] 前記非水電解質二次電池用負極合剤(B3)を用いた以外は実施例B1と同様に行い、電極(B3)を得た。

[0154] [実施例B4]

合剤粘度調整用のN-メチルー2-ピロリドンを2.72g、塩酸とN-メチルー2-ピロリドンとの混合溶液を0.50gとした以外は、実施例B1と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤(B4)を得た。

[0155] 前記非水電解質二次電池用負極合剤(B4)を用いた以外は実施例B1と同様に行い、電極(B4)を得た。

[0156] 〔実施例 B 5〕

合剤粘度調整用の N-メチルー 2-ピロリドン を 2. 22 g、塩酸と N-メチルー 2-ピロリドン との混合溶液を 1. 00 g とした以外は、実施例 B 1 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤 (B 5) を得た。

[0157] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (B 5) を用いた以外は実施例 B 1 と同様に行い、電極 (B 5) を得た。

[0158] 〔実施例 B 6〕

前記塩酸と N-メチルー 2-ピロリドン との混合溶液 (塩化水素 0. 27 重量%、N-メチルー 2-ピロリドン 99. 23 重量%、水 0. 5 重量%) を硫酸と N-メチルー 2-ピロリドン との混合溶液 (硫酸 0. 27 重量%、N-メチルー 2-ピロリドン 97. 3 重量%、水 2. 43 重量%) に変えた以外は、実施例 B 5 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤 (B 6) を得た。

[0159] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (B 6) を用いた以外は実施例 B 1 と同様に行い、電極 (B 6) を得た。

[0160] 〔実施例 B 7〕

極性基含有フッ化ビニリデン系重合体- (2) を極性基含有フッ化ビニリデン系重合体- (3) に変えた以外は実施例 B 3 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤 (B 7) を得た。

[0161] 前記非水電解質二次電池用負極合剤 (B 7) を用いた以外は実施例 B 1 と同様に行い、電極 (B 7) を得た。

[0162] 〔比較例 B 1〕

極性基含有フッ化ビニリデン系重合体- (2) 10 g を、N-メチルー 2-ピロリドン 90 g に均一に溶解し、バインダー溶液を得た。

[0163] 得られたバインダー溶液 10 g に MAG (日立化成工業製、人造黒鉛、平均粒径 20 μ m) 9 g および合剤粘度調整用の N-メチルー 2-ピロリドン 3. 22 g を添加し、攪拌混合し、非水電解質二次電池用負極合剤 (c B 1) を得た。前記非水電解質二次電池用負極合剤 (c B 1) の粘度を E 型粘度

計で測定したところ、 25°C 、せん断速度 2 s^{-1} で $9500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0164] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c B 1）を、集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔にバーコーターを用いて、乾燥後の合剤層の重量が $150\text{ g}/\text{m}^2$ になるように均一に塗布し、ギアオープン中で 110°C で乾燥、 130°C で熱処理を行った後に、 40 MPa でプレスを行い、合剤層の密度が $1.7\text{ g}/\text{cm}^3$ である電極（c B 1）を得た。

[0165] 〔比較例 B 2〕

合剤粘度調整用の N-メチル-2-ピロリドン（ 1.22 g 、塩酸と N-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液を 2.00 g とした以外は、実施例 B 1 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤（c B 2）を得た。

[0166] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c B 2）を用いた以外は実施例 B 1 と同様に行い、電極（c B 2）を得た。

[0167] 〔比較例 B 3〕

前記塩酸と N-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液（塩化水素 0.27 重量%、N-メチル-2-ピロリドン 99.23 重量%、水 0.5 重量%）をフッ化水素酸と N-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液（フッ化水素 0.27 重量%、N-メチル-2-ピロリドン 98.85 重量%、水 0.88 重量%）に変えた以外は、実施例 B 5 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤（c B 3）を得た。

[0168] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c B 3）を用いた以外は実施例 B 1 と同様に行い、電極（c B 3）を得た。

[0169] 〔比較例 B 4〕

前記塩酸と N-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液（塩化水素 0.27 重量%、N-メチル-2-ピロリドン 99.23 重量%、水 0.5 重量%）を酢酸と N-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液（酢酸 0.27 重量%、N-メチル-2-ピロリドン 99.73 重量%）に変えた以外は、実施例 B 5 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤（c B 4）を得た。

[0170] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c B 4）を用いた以外は実施例 B 1 と同様に行い、電極（c B 4）を得た。

[0171] 〔比較例 B 5〕

前記集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔に変えて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延アルミニウム箔を用いた以外は、比較例 B 1 と同様に行い、電極（c B 5）を得た。

[0172] なお、アルミニウムは、通常非水電解質二次電池の正極を構成する際に用いる集電体である。

[0173] 〔比較例 B 6〕

前記集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔に変えて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延アルミニウム箔を用いた以外は、実施例 B 3 と同様に行い、電極（c B 6）を得た。

[0174] 〔比較例 B 7〕

前記集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔に変えて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延アルミニウム箔を用いた以外は、実施例 B 4 と同様に行い、電極（c B 7）を得た。

[0175] 〔比較例 B 8〕

前記集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔に変えて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延アルミニウム箔を用いた以外は、実施例 B 5 と同様に行い、電極（c B 8）を得た。

[0176] 〔比較例 B 9〕

前記集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔に変えて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延ニッケル箔を用いた以外は、比較例 B 1 と同様に行い、電極（c B 9）を得た。

[0177] 〔比較例 B 10〕

前記集電体である厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔に変えて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の圧延ニッケル箔を用いた以外は、実施例 B 3 と同様に行い、電極（c B 10）を得た。

[0178] 〔比較例 B 1 1〕

前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（2）に変えて、前記ポリフッ化ビニリデンを用いた以外は、比較例 B 1 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤（c B 1 1）を得た。

[0179] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c B 1 1）を用いた以外は比較例 B 1 と同様に行い、電極（c B 1 1）を得た。

[0180] 〔比較例 B 1 2〕

前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体ー（2）に変えて、前記ポリフッ化ビニリデンを用いた以外は、実施例 B 3 と同様に行い、非水電解質二次電池用負極合剤（c B 1 2）を得た。

[0181] 前記非水電解質二次電池用負極合剤（c B 1 2）を用いた以外は、実施例 B 3 と同様に行い、電極（c B 1 2）を得た。

[0182] 実施例および比較例で得た、非水電解質二次電池用負極合剤を用いて得られた電極、および該電極を用いて以下の方法で作成した電池の物性は以下のようにして測定した。

[0183] 〔剥離強度〕

実施例および比較例で得た電極における、集電体と合剤層との剥離強度は、J I S K 6 8 5 4 に準拠して、1 8 0 ° 剥離試験により測定を行った。結果を表 1 および表 3 に示す。

[0184] 〔電池性能試験〕

（正極の作製）

ポリフッ化ビニリデンの N-メチルピロリドン（NMP）溶液（クレハ製、K F ポリマー L # 1 3 2 0、樹脂濃度 1 2 重量%）5 g にコバルト酸リチウム（日本化学工業製、セルシード C 5 H）1 8 . 8 g、カーボンブラック（電気化学工業製、デンカブラック）0 . 6 g および希釈用の N-メチルー 2-ピロリドン 3 . 7 5 g を添加し、あわとり練太郎（シンキー製）を用いて攪拌混合し、非水電解質二次電池用正極合剤を得た。前記非水電解質二次電池用正極合剤を、集電体である厚さ 5 0 μ m のアルミ箔にバーコーターを用い

て乾燥後の合剤層の重量が 210 g/m^2 になるように均一に塗布し、キアオープン中で 130°C で乾燥後に、 500 MPa でプレスを行い、合剤層の嵩密度が 3.6 g/cm^3 である非水電解質二次電池用正極を得た。

[0185] (サイクル試験)

各実施例・比較例で得た負極を直径 15 mm に打ち抜き、上記正極を直径 14 mm に打ち抜き、ガラスフィルター (ADVANTEC 製、GA-55) からなるセパレータを介して、互いの合剤層面を対向させて、ポリプロピレン製パッキングを配置したステンレス鋼製の外装容器中に収納した。エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートの体積比 $1:2:2$ の溶液に 1.5 mol/l の LiPF_6 を添加した電解液を外装容器に注入し、厚さ 0.2 mm のステンレス製蓋を外装容器に被せ固定して、内容物を封止した直径 20 mm 、厚さ 3.2 mm のコイン型電池 A を作製した。

[0186] 試験は、 25°C の恒温槽中で、上記の電池 A を 5.0 mA の定電流で 4.2 V まで充電し、定電圧で電流値が $50 \mu\text{A}$ まで減衰するまで充電した。その後、 5.0 mA の定電流で 3.0 V まで放電した。上記の充放電を繰り返し、1 回目の放電容量に対する 100 回目の放電容量の割合を 100 サイクル後容量維持率 (%) とした。結果を表 2 および表 4 に示す。

[0187]

[表1]

表1

	無機塩	無機塩添加量 ^{*1} [ppm]	集電体	剥離強度 [gf/mm]
実施例 A1	LiCl	64	Cu	3.6
実施例 A2	LiCl	128	Cu	4.8
実施例 A3	KCl	64	Cu	4.6
実施例 A4	KBr	64	Cu	3.7
実施例 A5	KCl	111	Cu	5.7
比較例 A1	—	0	Cu	2.7
比較例 A2	LiCl	957	Cu	2.5
比較例 A3	—	0	Cu	2.9
比較例 A4	KCl	111	Cu	2.9
比較例 A5	—	0	Cu	3.4
比較例 A6	—	0	Al	4.0
比較例 A7	KCl	111	Al	4.2

*1 活物質を100wt%とする

[0188] [表2]

表2

負極	100サイクル後容量維持率[%]
実施例 A3	96.9
比較例 A1	96.9

[0189]

[表3]

表 3

	ポリマー種類	無機酸	酸添加量 ^{*3} [ppm]	集電体	剥離強度 [gf/mm]
実施例B1	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	10	Cu	4.0
実施例B2	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	30	Cu	4.9
実施例B3	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	50	Cu	5.7
実施例B4	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	150	Cu	5.1
実施例B5	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	300	Cu	5.5
実施例B6	重合体ー(2) ^{*1}	硫酸	300	Cu	6.7
実施例B7	重合体ー(3) ^{*2}	H C l	50	Cu	16.4
比較例B1	重合体ー(2) ^{*1}	—	0	Cu	3.4
比較例B2	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	600	Cu	2.9
比較例B3	重合体ー(2) ^{*1}	H F	300	Cu	2.9
比較例B4	重合体ー(2) ^{*1}	酢酸	300	Cu	3.8
比較例B5	重合体ー(2) ^{*1}	—	0	Al	4.0
比較例B6	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	50	Al	4.0
比較例B7	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	150	Al	4.0
比較例B8	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	300	Al	4.0
比較例B9	重合体ー(2) ^{*1}	—	0	Ni	0.8
比較例B10	重合体ー(2) ^{*1}	H C l	50	Ni	0.7
比較例B11	ポリフッ化ビニリデン	—	0	Cu	2.9
比較例B12	ポリフッ化ビニリデン	H C l	50	Cu	2.8

*1 カルボキシル基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(2)

*2 カルボキシル基含有フッ化ビニリデン系重合体ー(3)

*3 活物質を100wt%とする

[0190] [表4]

表 4

負極	100サイクル後容量維持率[%]
実施例 B3	96.9
比較例 B1	96.9

[0191] 表 1 および 3 より本発明の非水電解質二次電池用負極合剤を集電体に塗布することにより形成した電極は合剤層と集電体との剥離強度に優れることが

わかる。また表 2 および 4 より本発明の非水電解質二次電池用負極合剤を用いて製造された非水電解質二次電池用負極は従来の負極と比べ何ら遜色のない性能を有することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 塩化水素、臭化水素、硫酸、および下記一般式（A）で表わされる無機塩からなる群から選択される少なくとも1種の無機物、電極活物質、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および有機溶剤を含有し、
- 前記無機物を、電極活物質100重量%に対して、10～500ppm含有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極合剤。
- $$MX \cdots (A)$$
- （上記一般式（A）において、Mはアルカリ金属であり、XはClまたはBrである）
- [請求項2] 前記無機物が、一般式（A）で表わされる無機塩であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。
- [請求項3] 前記無機物が、塩化水素、臭化水素および硫酸からなる群から選択される少なくとも1種の無機酸であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。
- [請求項4] 前記無機塩が、塩化カリウムおよび塩化リチウムからなる群から選択される少なくとも1種の無機塩であることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。
- [請求項5] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が、フッ化ビニリデン80～99.9重量部および極性基含有モノマー0.1～20重量部（但し、フッ化ビニリデンおよび極性基含有モノマーの合計を100重量部とする）を共重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。
- [請求項6] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体が、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基からなる群から選択される少なくとも1種の極性基を含有するフッ化ビニリデン系重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

- [請求項7] 前記極性基含有フッ化ビニリデン系重合体の赤外線吸収スペクトルを測定した際の下記式（１）で表わされる吸光度比（ I_R ）が、 $0.1 \sim 1.5$ の範囲であることを特徴とする請求項６に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

$$I_R = I_{1750} / I_{3025} \quad \cdots (1)$$

（上記式（１）において、 I_{1750} は 1750 cm^{-1} の吸光度であり、 I_{3025} は 3025 cm^{-1} の吸光度である。）

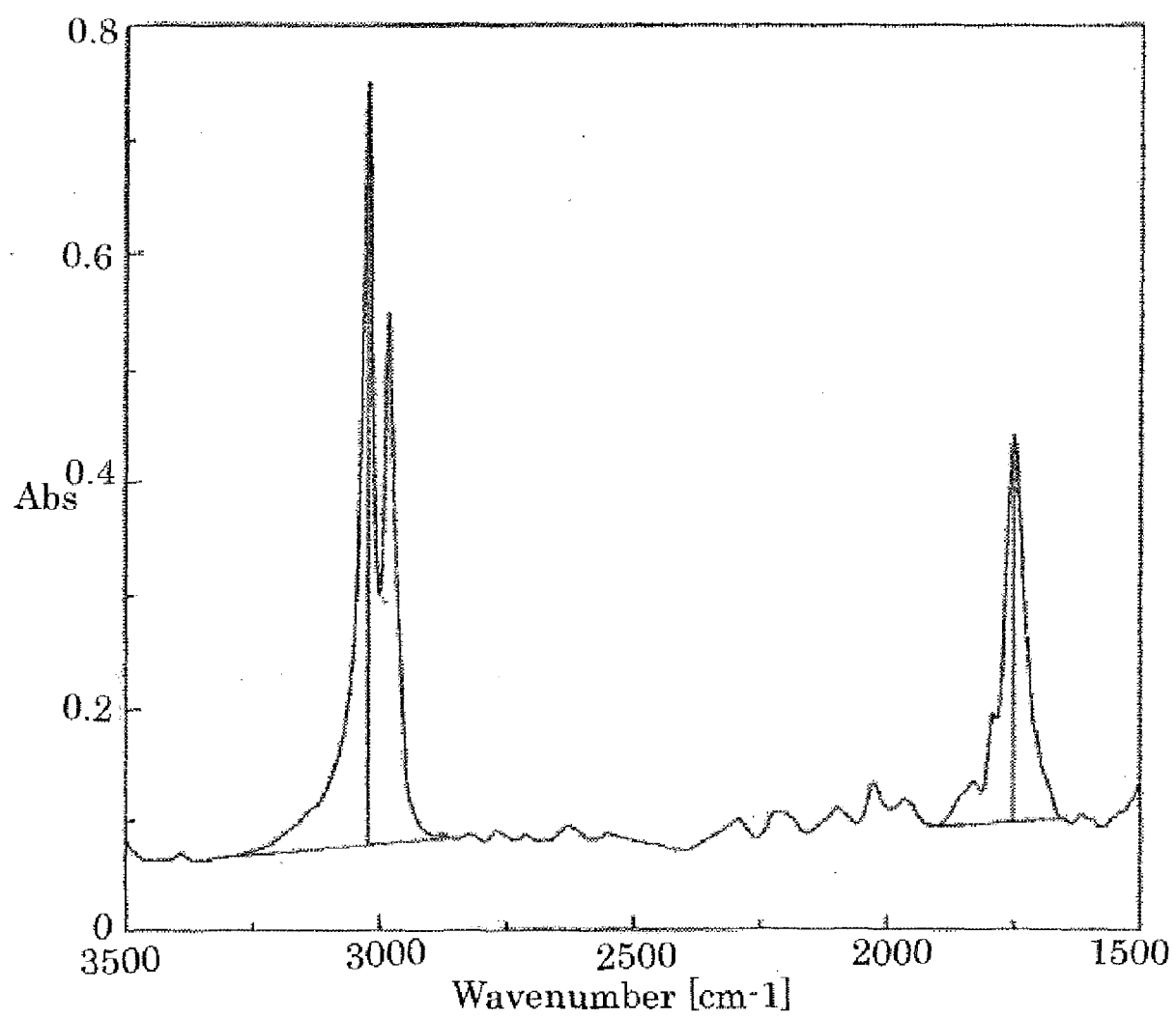
- [請求項8] 前記電極活物質が、炭素材料であることを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

- [請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極合剤を、集電体に塗布・乾燥することにより得られることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

- [請求項10] 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項９に記載の非水電解質二次電池用負極。

- [請求項11] 請求項９または１０に記載の非水電解質二次電池用負極を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/66(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)

H01M4/62, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/66

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 A	JP 9-180725 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11.07.97), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0013], [0015] & US 6200703 B1 & EP 0782208 A1	1, 3, 5, 6, 8-11 2, 4, 7
A	JP 10-255808 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), Claim 1; Par. No. [0024] (Family: none)	1-11
A	JP 2005-310747 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Claims & KR 10-2006-0044522 A	1-11

☒ 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
31 August, 2009 (31.08.09)

Date of mailing of the international search report
08 September, 2009 (08.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064296

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 10-306265 A (ELF Atochem S.A.), 17 November, 1998 (17.11.98), Claim 1; Par. No. [0014] & WO 98/050479 A1	1-11
A	JP 2002-246029 A (Atofina Japan Co., Ltd.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims & WO 02/073720 A2	1-11
A	JP 2002-134113 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims 1, 4 (Family: none)	1-11
A	JP 10-298386 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 9-320607 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 7-201316 A (Sony Corp.), 04 August, 1995 (04.08.95), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/66(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/66

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 A	JP 9-180725 A（呉羽化学工業株式会社）1997.07.11, 請求項1～3、 【0013】【0015】 & US 6200703 B1 & EP 0782208 A1	1, 3, 5, 6, 8-11 2, 4, 7
A	JP 10-255808 A（呉羽化学工業株式会・）1998.09.25, 請求項1、【0 0 2 4】（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2005-310747 A（呉羽化学工業株式会社）2005.11.04, 特許請求 の範囲、 & KR 10-2006-0044522 A	1-11

☒ 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

3 1 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

近野 光知

4 K

9 2 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 10-306265 A (エルフ・アトケム・ジャパン株式会社) 1998. 11. 17, 請求項 1、【0 0 1 4】 & WO 98/050479 A1	1-11
A	JP 2002-246029 A (アトフィナ・ジャパン株式会社) 2002. 08. 30, 特許請求の範囲 & WO 02/073720 A2	1-11
A	JP 2002-134113 A (松下電器産業株式会社) 2002. 05. 10, 請求項 1, 請求項 4 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 10-298386 A (呉羽化学工業株式会社) 1998. 11. 10, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 9-320607 A (呉羽化学工業株式会社) 1997. 12. 12, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 7-201316 A (ソニー株式会社) 1995. 08. 04, 特許請求の範囲、【0 0 1 8】 (ファミリーなし)	1-11