(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
2022年4月7日(07.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/070891 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/033786

(22) 国際出願日： 2021年9月14日(14.09.2021)

(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 2020-166148 2020年9月30日(30.09.2020) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 原田 朋宏 (**HARADA Tomohiro**). 山本 梨乃(**YAMAMOTO Rina**).

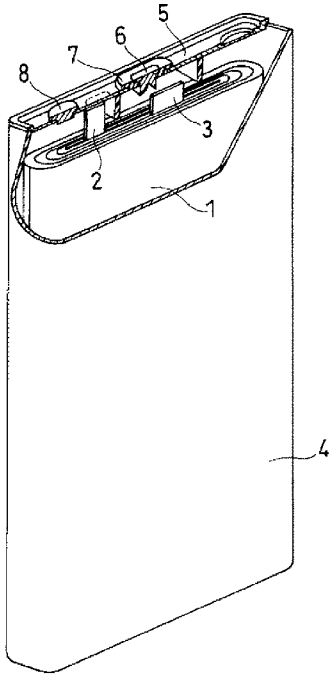
(74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特許事務所 (**KAWASAKI, HASHIMOTO AND PARTNERS**); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

WO 2022/070891 A1

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池用正極および非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** This positive electrode for nonaqueous electrolyte secondary batteries is provided with: a positive electrode collector sheet; and a positive electrode mixture layer that is supported by the positive electrode collector sheet. The positive electrode mixture layer contains a positive electrode active material, a binder and a conductive agent. The positive electrode active material has a layered rock salt-type crystal structure, and contains a composite oxide which contains lithium and element A that is other than lithium. The element A contains at least nickel; and the atomic ratio of nickel to the element A, namely Ni/A is from 0.8 to 1.0. The binder contains a polymer binder that has a three-dimensional network structure. The mass of the positive electrode mixture layer supported per 1 m^2 of the positive electrode collector sheet is 280 g or more.

(57) 要約：非水電解質二次電池用正極は、正極集電シートと、正極集電シートに担持される正極合剤層と、を備える。正極合剤層は、正極活物質と、バインダーと、導電剤と、を含む。正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有し、リチウムと、リチウム以外の元素Ａと、を含む複合酸化物を含み、元素Ａは、少なくともニッケルを含み、元素Ａに対するニッケルの原子比：Ｎｉ／Ａは、０．８以上、１．０以下である。バインダーは、３次元網目構造を有する高分子バインダーを含む。正極集電シートの１m^2あたりに担持される正極合剤層の質量は、２８０ｇ以上である。

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質二次電池用正極および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極および非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、携帯端末等の電子機器の電源、電気自動車等の車両の動力源等として用いられている。正極は、例えば、正極集電シートの表面に正極活物質等の正極合剤を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥し、圧延し、正極合剤層を形成することで得られる。正極活物質には、例えば、層状岩塩型の結晶構造を有する、リチウムとニッケルとを含む複合酸化物が用いられる。

[0003] 高容量化に対しては、正極集電シートへの正極スラリーの塗布量を大きくして、正極合剤層の厚みを大きくすることが有効である。正極と、負極とを、セパレータを介して捲回し、電極群を構成する場合、正極合剤層の厚みを大きくすることにより、正極の捲回数を減らし、容量に寄与しないセパレータおよび正極集電シートを減らし、その分、活物質の充填量を増やすことができる（例えば、非特許文献１）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：トピックス、「（株）ＡＢＲＩの活動の紹介」、ＦＢテクニカルニュース、Ｎｏ．７４号（２０１８．１１）、第３４頁

発明の概要

[0005] 非水電解質二次電池では、正極集電シート上の正極合剤層の担持量が相当に大きくなると、直流抵抗（ＤＣＲ）が顕著に増大する。このようなＤＣＲの増大は、正極合剤層の内部抵抗が増大するために生じるものと考えられる

。正極合剤層の担持量が相当に多くなると、その分、正極合剤層の厚みが増大し、電子伝導パスが長くなり、集電性が低下するものと考えられる。

[0006] 上記に鑑み、本開示の一側面は、正極集電シートと、前記正極集電シートに担持される正極合剤層と、を備え、前記正極合剤層は、正極活物質と、バインダーと、導電剤と、を含み、前記正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有し、リチウムと、前記リチウム以外の元素Ａと、を含む複合酸化物を含み、前記元素Ａは、少なくともニッケルを含み、前記元素Ａに対する前記ニッケルの原子比：Ｎｉ／Ａは、０．８以上、１．０以下であり、前記バインダーは、３次元網目構造を有する高分子バインダーを含み、前記正極集電シートの１ｍ^{2}あたりに担持される前記正極合剤層の質量は、２８０ｇ以上である、非水電解質二次電池用正極に関する。

[0007] また、本開示の別の側面は、正極と、負極と、非水電解質と、を備え、前記正極は、上記の正極である、非水電解質二次電池に関する。

[0008] 本開示によれば、非水電解質二次電池について、容量を高めつつ、ＤＣＲの増大を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切り欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] ［非水電解質二次電池用正極］

本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極は、正極集電シートと、正極集電シートに担持される正極合剤層と、を備え、正極合剤層は、正極活物質と、バインダーと、導電剤と、を含む。正極活物質は、ニッケル系複合酸化物を含む。すなわち、複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、リチウム（Ｌｉ）と、Ｌｉ以外の元素Ａとを含み、元素Ａは、少なくともニッケル（Ｎｉ）を含み、元素Ａに対するＮｉの原子比：Ｎｉ／Ａは、０．８以上、１．０以下である。バインダーは、３次元網目構造を有する高分子バインダー（以下、バインダーＰとも称する。）を含む。正極合剤層は厚み

が大きい。すなわち、正極集電シートの１ｍ^{2}あたりに担持される正極合剤層の質量は、２８０ｇ以上である。

[0011] 正極活物質にＮｉ／Ａが０．８以上のニッケル系複合酸化物を用い、正極集電シート１ｍ^{2}あたりの正極合剤層の担持量を２８０ｇ以上として正極合剤層の厚みを大きくすることにより、電池の定格容量を従来では達成できなかった高容量まで高めることができる。

[0012] また、厚みが大きい正極合剤層に３次元網目構造を有する高分子バインダーを含ませることで、当該バインダーと共存する導電剤の分布状態が良化し、正極合剤層内に電子伝導パスが高度な３次元構造に発達し、正極合剤層の内部抵抗が低減されるものと考えられる。導電剤の分布状態が良化するのは、３次元網目構造を有する高分子バインダーが、正極合剤層中において、複合酸化物粒子および導電剤を優れた結着力で互いに付着させることによるものと考えられる。更に、正極合剤層と正極集電シートの密着性が向上するため、充放電時の正極活物質の膨張収縮に伴う応力に対する耐性も向上する。よって、厚い正極合剤層を形成しても正極合剤層と正極集電シートの密着性の低下が抑制される。以上により、電池のＤＣＲの増大が抑制され、サイクル特性等が向上する。正極合剤層の担持量が大きい場合のＤＣＲの増大の抑制効果は、高分子バインダーが３次元網目構造を有する場合に特異的に得られるものである。例えば、線状の高分子バインダー（例えば、ポリフッ化ビニリデン）の場合、上記のＤＣＲの増大抑制は不十分である。

[0013] バインダーＰは、例えば、バインダーとして機能する高分子を架橋することにより形成され得る。架橋の形成には、架橋剤の添加、加熱、紫外線や電子線の照射等による公知の手法を用いることができる。中でも、正極電位において電気化学的に安定であるという観点から、バインダーＰはフッ素含有ポリマーを含み、フッ素含有ポリマーが架橋されていることが好ましい。すなわち、結着力を有するフッ素含有ポリマーが架橋されることにより、３次元網目構造が形成されていることが好ましい。

[0014] フッ素含有ポリマーは、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）由来の単位、６フッ

化プロピレン（ＨＦＰ）由来の単位および４フッ化エチレン（ＴＦＥ）由来の単位からなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。この場合、フッ素含有ポリマー自体が優れた結着性を有する。中でも、電気化学的安定性および正極スラリーの安定性の観点から、フッ素含有ポリマーは、少なくともＶＤＦ由来の単位を含むことが好ましい。フッ素含有ポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）およびフッ化ビニリデン（ＶＤＦ）に由来する単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。共重合体は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。

[0015] ＶＤＦに由来する単位を含む共重合体は、ＶＤＦと、ＶＤＦ以外のフッ素含有単量体（以下、単量体Ｆと称する。）との共重合体を含んでもよい。すなわち、共重合体は、ＶＤＦ由来の単位と、単量体Ｆ由来の単位と、を含んでもよい。単量体Ｆは、ＨＦＰ、ＴＦＥ、３フッ化エチレンおよび３フッ化塩化エチレンからなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。中でも、正極極板の柔軟性を確保するという観点から、単量体ＦはＨＦＰが好ましい。共重合体において、ＶＤＦ由来の単位に対する単量体Ｆ由来の単位のモル比（単量体Ｆ／ＶＤＦ）は、例えば、０．０１以上、０．５以下であってもよく、０．０５以上、０．３以下であってもよい。

[0016] フッ素含有ポリマーは、架橋性単量体（架橋剤）により架橋されていてもよい。例えば、フッ素含有ポリマーは架橋性単量体と脱水縮合反応し、アミド結合またはエステル結合を形成し、架橋性単量体を介してフッ素含有ポリマー間を架橋させてもよい。架橋性単量体は、縮合反応に寄与する官能基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等）を有してもよい。架橋性単量体の具体例としては、トリメチルヘキサメチレンジアミン、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、ビスフェノールＡ、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、イソプロピルエチレンジアミン、ナフタレンジアミン、２，４，４－トリメチル－１または６－ヘキサンジアミン等が挙げられる。フッ素含有ポリマーは、架橋性単量体との脱水縮合反応に寄与する官能基（

例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等）を有してもよく、フッ素含有ポリマーに当該官能基を導入してもよい。例えば、カルボキシ基が導入されたフッ素含有ポリマーと、２つのアミノ基を有する架橋性単量体とを脱水縮合反応させ、アミド結合により架橋性単量体を介してフッ素含有ポリマー間を架橋させてもよい。

[0017] 上記の架橋剤とともに用いられるフッ素含有ポリマー（例えば、ＰＶＤＦ、ＰＶＤＦ－ＨＦＰ）の平均分子量は、例えば、１００，０００以上、２，０００，０００以下である。なお、上記の平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求められる数平均分子量（ポリスチレン換算値）である。

[0018] バインダーは、少なくともバインダーＰを含む。バインダー全体に占めるバインダーＰの割合は、例えば、５０質量％以上であり、バインダーの全てがバインダーＰであってもよい。バインダーは、バインダーＰ以外の他の成分を少量含んでもよい。バインダーＰ以外の他の成分としては、３次元網目構造を有さない樹脂材料（例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂等）を用いることができる。具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン－アクリル酸共重合体等が挙げられる。バインダーＰおよびバインダーＰ以外の他の成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0019] 正極合剤層中のバインダーの含有量は、例えば、正極活物質１００質量部あたり、０．５質量部以上、２質量部以下であることが好ましい。この場合、容量を高めつつ、正極合剤層の担持量が大きい場合のＤＣＲの増大の抑制効果が得られ易い。また、正極合剤層の結着力および正極合剤層と正極集電シートの密着力も向上し易い。この場合、バインダーの全てがバインダーＰであってもよい。

[0020] 高容量化およびサイクル特性の向上の観点から、正極集電シート１m^2あた

りの正極合剤層の担持量は、２８０ｇ以上、４００ｇ以下であってもよく、２８０ｇ以上、３６０ｇ以下であってもよい。この場合、正極合剤層の厚みは、例えば、５０μｍ以上、２５０μｍ以下である。

[0021] 正極合剤層の密度は、３．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．７５ｇ／ｃｍ^{3}以下であってもよく、３．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．７５ｇ／ｃｍ^{3}以下であってもよい。正極合剤層の密度が３．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上である場合、複合酸化物と、導電剤およびバインダーとの接触点が多くなる。また、複合酸化物粒子同士の接触点が十分に形成され易い。これにより、電子伝導パスが十分に形成され、高容量が得られ易い。また、正極合剤層の結着力および正極合剤層と正極集電シートの密着力も向上し易い。また、上記の場合、円筒形電池などのエネルギー密度向上の点で有利であり、より長い極板を用いて巻回型の電極群を構成する場合に有効である。

[0022] 正極合剤層の密度が３．７５ｇ／ｃｍ^{3}以下である場合、充放電時の複合酸化物の膨張収縮に伴う正極合剤層内の歪みの増大が抑制され、正極合剤層と正極集電シートの間に生じる応力が低減され易く、正極合剤層と正極集電シートの密着性の低下が抑制され易い。また、正極合剤層内で複合酸化物が非水電解質と接触し易く、反応抵抗の増大が抑制される。正極合剤層内で空隙が適度に確保され、充電レートが大きな場合でも非水電解質（リチウムイオンの移動）に対する拡散抵抗が十分に低減され、高い放電容量が得られ易い。

[0023] 正極活物質は、少なくとも上記のニッケル系複合酸化物を含む。ニッケル系複合酸化物の原子比Ｎｉ／Ａが０．８以上である場合、元素Ａに占めるＮｉの割合が大きく、高容量化し易い。正極活物質全体に占めるニッケル系複合酸化物の割合は、例えば、８０質量％以上であり、正極活物質の全てがニッケル系複合酸化物であってもよい。正極活物質は、ニッケル系複合酸化物以外の他の複合酸化物（例えば、$LiCoO_2$、Li_2NiO_2、Li_5FeO_4等）を少量含んでもよい。

[0024] 元素Ａは、少なくともＮｉを含み、更に、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（

Ｍｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、鉄（Ｆｅ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、クロム（Ｃｒ）、チタン（Ｔｉ）、ニオブ（Ｎｂ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、バナジウム（Ｖ）、タンタル（Ｔａ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）、ストロンチウム（Ｓｒ）およびシリコン（Ｓｉ）、ホウ素（Ｂ）からなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。

[0025] 中でも、元素Ａは、Ｎｉと、Ｃｏ、ＭｎおよびＡｌからなる群より選択される少なくとも１種と、を含むことが好ましく、Ｎｉと、Ｃｏと、Ｍｎおよび／またはＡｌと、を含むことがより好ましい。元素ＡがＣｏを含む場合、充放電時において、ＬｉとＮｉとを含む複合酸化物の相転移が抑制され、結晶構造の安定性が向上し、サイクル特性が向上し易い。元素ＡがＭｎおよび／またはＡｌを含む場合、熱安定性が向上する。

[0026] ニッケル系複合酸化物は、一般式：$Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$で表される酸化物であることが好ましい。式中、０．９７≦ａ≦１．２、０．８≦ｘ≦１．０および０≦ｙ≦０．２であり、Ｍは、Ｍｎ、Ａｌ、Ｂ、Ｗ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、ＳｉおよびＺｒからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0027] Ｌｉの組成比を示すａが０．９７以上、１．２以下である場合、ＮｉイオンがＬｉサイトに入るカチオンミキシングが生じ難くなり、出力特性が向上し易い。Ｎｉの組成比を示すｘが０．８以上、１以下である場合、元素Ａに占めるＮｉの割合が大きく、高容量化し易い。ｙは０超、０．２以下であってもよい。この場合、ニッケル系複合酸化物はＣｏを含むことで、結晶構造の安定性が向上し易く、サイクル特性が向上し易い。元素ＭがＡｌであり、０＜ｙ≦０．２、０＜（１－ｘ－ｙ）≦０．０５であってもよい。この場合、ニッケル系複合酸化物はがＡｌを含むことで、複合酸化物の熱安定性が向上し易い。なお、ａの値は、充放電時に変化する。

[0028] 複合酸化物の粒子は、通常、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含む。二次粒子の平均粒径（Ｄ５０）は、例えば、５μｍ以上、２０μｍ以下であ

る。なお、ここでいう平均粒径（Ｄ５０）は、体積基準の粒度分布において体積積算値が５０％となるメディアン径のことをいう。二次粒子の平均粒径（Ｄ５０）は、レーザー回折法による粒度分布測定を行うことにより求められる。

[0029] 正極合剤層が導電剤を含むことにより、正極活物質同士の間および正極活物質と正極集電シートの間において導電パスが十分に形成される。導電剤は、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）を含むことが好ましい。ＣＮＴは、３次元網目構造の高分子バインダーと絡み合い易く、充放電時において当該高分子バインダーによりＣＮＴと複合酸化物の接触点が強固に維持される。

[0030] ＣＮＴの平均長さは、好ましくは０．５μｍ以上であり、より好ましくは０．５μｍ以上、１０．０μｍ以下であり、更に好ましくは０．５μｍ以上、５．０μｍ以下である。この場合、ＣＮＴは３次元網目構造の高分子バインダーとより絡み合い易く、充放電時において当該高分子バインダーによりＣＮＴと複合酸化物の接触点が強固に維持され易い。また、複合酸化物粒子間にＣＮＴが介在し易く、ＣＮＴにより複合酸化物粒子間の電子伝導パスが十分に形成され易い。

[0031] サイクル特性の向上の観点から、ＣＮＴの平均直径は、０．５ｎｍ以上、３０ｎｍ以下であってもよく、０．５ｎｍ以上、２０ｎｍ以下であってもよい。ＣＮＴの平均直径が０．５ｎｍ以上である場合、ＣＮＴの強度が十分に確保され、充放電時にＣＮＴにより電子伝導パスが維持され易い。また、複合酸化物粒子間にＣＮＴが介在し易い。

[0032] ＣＮＴの平均長さおよび平均直径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）または透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて正極合剤層の断面またはＣＮＴの画像を得、当該画像を用いて複数本（例えば５０～２００本程度）のＣＮＴを任意に選出して長さおよび直径を計測し、それぞれ平均化して求められる。なお、ＣＮＴの長さとは、直線状としたときの長さを指す。

[0033] 導電剤は、ＣＮＴ以外の導電性材料を含んでもよい。ＣＮＴ以外の導電性材料としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛；アセチレンブラック

等のカーボンブラック；金属繊維；アルミニウム等の金属粉末等が挙げられる。導電剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 正極合剤層中の導電剤の含有量は、例えば、正極活物質１００質量部あたり、０．０１質量部以上、１．０質量部以下であることが好ましい。この場合、容量を高めつつ、導電剤により正極活物質粒子間の電子伝導パスが十分に形成され易い。この場合、導電剤の全てがＣＮＴであってもよい。

[0035] 正極集電シートとしては、例えば、無孔の導電性基板（金属箔等）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシート等）が用いられる。正極集電シートの材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等が例示できる。正極集電シートの厚さは、例えば、３～５０μｍである。

[0036] 正極の製造方法は、例えば、正極活物質、バインダーおよび導電剤を含む正極合剤を分散媒に分散させて正極スラリーを調製する工程と、正極集電シートの表面に正極スラリーを塗布し、乾燥させ、正極合剤層を形成する工程と、を含む。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電シートの一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。分散媒としては、例えば、水、エタノール等のアルコール、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等が用いられる。

[0037] ［非水電解質二次電池］

本開示の一実施形態は、正極と、負極と、非水電解質と、を備える。正極には、上記の非水電解質二次電池用正極が用いられる。

[0038] 負極は、例えば、負極集電シートと、負極集電シートに担持される負極合剤層と、を具備する。負極は、例えば、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電シートの表面に塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成することにより得られる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電シートの一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。負極合剤は、必須成分として負極活物質を含み、任意成分と

して、バインダー、導電剤、増粘剤等を含んでもよい。バインダーとしては、上記のバインダーＰ以外の他の成分、スチレン－ブタジエンゴム等のゴム材料等を用いることができる。分散媒としては、正極で例示したものを用いることができる。また、導電剤としては、黒鉛を除き、正極で例示したものを用いることができる。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）およびその変性体（Ｎａ塩等の塩も含む）等を用いることができる。

[0039] 負極活物質としては、炭素材料、ケイ素、ケイ素含有材料、リチウム合金等が例示できる。

[0040] 高容量化の観点から、負極活物質は、ケイ素およびケイ素含有材料の少なくとも一方のＳｉ系活物質を含むことが好ましい。ケイ素含有材料としては、例えば、アルカリ金属元素および第２族元素の少なくとも一方を含むシリケート相と、シリケート相内に分散しているシリコン粒子と、を備える複合材料を用いることができる。この場合、初期の充放電効率およびサイクル特性が向上する。複合材料は、例えば、リチウムシリケート相と、リチウムシリケート相内に分散しているシリコン粒子と、を備える。リチウムシリケート相は、例えば、$Li_{2u}SiO_{u+2}$（０＜ｕ＜２）で表される組成を有し得る。ケイ素含有材料としては、SiO_2相と、SiO_2相内に分散しているシリコン粒子と、を備えるSiO_z（０．５≦ｚ≦１．５）を用いてもよい。ケイ素含有材料の粒子の表面は、炭素材料等の導電性材料を含む導電層で被覆されていてもよい。

[0041] 炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子等が含まれる。炭素材料は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] 良好なサイクル特性および高容量をバランス良く得られ易い観点から、Ｓ

ｉ系活物質と炭素材料とを併用することが好ましい。高容量化の観点から、Ｓｉ系活物質と炭素材料との合計に占めるＳｉ系活物質の割合は、例えば、好ましくは０．５質量％以上であり、より好ましくは１質量％以上であり、更に好ましくは２質量％以上である。また、サイクル特性の向上の観点から、Ｓｉ系活物質と炭素材料との合計に占めるＳｉ系活物質の割合は、例えば、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以下であり、更に好ましくは１５質量％以下である。

[0043] 負極集電シートには、例えば、正極で例示する導電性基板を用いることができる。負極集電シートの材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金等が例示できる。負極集電シートの厚さは、例えば、１～５０μｍである。

[0044] 非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウム塩と、を含む。

[0045] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル等が用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）等が挙げられる。ビニレンカーボネート（ＶＣ）等の不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いてもよい。フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等のフッ素原子を有する環状炭酸エステルを用いてもよい。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン（ＧＶＬ）等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。非水溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0046] リチウム塩としては、例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、

$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。ホウ酸塩類としては、ビス（１，２－ベンゼンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，３－ナフタレンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，２’－ビフェニルジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（５－フルオロ－２－オレート－１－ベンゼンスルホン酸－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビスフルオロスルホニルイミドリチウム（$LiN(FSO_2)_2$）、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(CF_3SO_2)_2$）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(C_2F_5SO_2)_2$）等が挙げられる。リチウム塩は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、２ｍｏｌ／Ｌ以下である。

[0047] 通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

[0048] 非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して捲回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。或いは、捲回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群等、他の形態の電極群が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

[0049] 図１は、本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0050] 電池は、有底角形の電池ケース４と、電池ケース４内に収容された電極群１および非水電解質とを備えている。電極群１は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群１は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0051] 負極の負極集電シートには、負極リード３の一端部が溶接等により取り付けられている。負極リード３の他端部は、樹脂製の絶縁板を介して、封口板５に設けられた負極端子６に電気的に接続されている。負極端子６は、樹脂製のガスケット７により、封口板５から絶縁されている。正極の正極集電シートには、正極リード２の一端部が溶接等により取り付けられている。正極リード２の他端部は、絶縁板を介して、封口板５の裏面に接続されている。すなわち、正極リード２は、正極端子を兼ねる電池ケース４に電気的に接続されている。絶縁板は、電極群１と封口板５とを隔離するとともに負極リード３と電池ケース４とを隔離している。封口板５の周縁は、電池ケース４の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース４の開口部は、封口板５で封口される。封口板５に設けられている非水電解質の注入孔は、封栓８により塞がれている。

[0052] ［実施例］

以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0053] 《実施例１》

（複合酸化物の作製）

共沈法により得られた$Ni_{0.8}Co_{0.17}Al_{0.03}(OH)_2$と、$Li_2CO_3$とを、Ｎｉ、ＣｏおよびＡｌの合計に対するＬｉの原子比：Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ａｌ）が１．０５／１となるように混合し、酸素雰囲気下で焼成し、複合酸化物を得た。得られた複合酸化物の組成は、$Li_{1.05}Ni_{0.8}Co_{0.17}Al_{0.03}O_2$（Ｎｉ／Ａ＝０．８）であった。なお、複合酸化物の組成はＩＣＰ発光分光分析により求めた。粉砕および篩を用いた分級により、平均粒

径１２μｍの複合酸化物の粉末を得た。

[0054] （架橋型フッ素含有ポリマーの作製）

フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体：ＰＶＤＦ－ＨＦＰ（Sigma-Aldrich社製）と、架橋剤としてトリメチルヘキサメチレンジアミン（東京化成工業社製）とを、メチルイソブチルケトンに溶解させ、混合溶液を得た。混合溶液をキャストしてフィルムを作製した（溶液キャスト法）。このフィルムを１１０℃で加熱し、架橋型フッ素含有ポリマー（バインダーＰ）を作製した。トリメチルヘキサメチレンジアミンの添加量は、ＰＶＤＦ－ＨＦＰの１００質量部あたり０．１質量部とした。フィルム状のバインダーＰは粉砕することで粉末状とした。

[0055] ３次元架橋されたことを確認するために、ＤＭＡ（Dynamic Mechanical Analysis）、ＤＳＣ（Differential Scanning Calorimetry）およびＥＧＡ（Evolved Gas Analysis）の分析を実施した。ＤＭＡにより貯蔵弾性率（Storage Modulus）を確認し、３次元架橋により高い貯蔵弾性率を有することが確認できた。ＤＳＣにより、ＰＶＤＦポリマーのガラス転移温度Ｔｇが上昇していることが確認できた。ＥＧＡにより、ｍ／ｚ＝１３２のＶＤＦ由来の１，３，５－トリフルオロベンゼンのピークの発生開始温度が高温側にシフトしていることが確認できた。上記の分析により、得られた架橋型フッ素含有ポリマーは、ＰＶＤＦ－ＨＦＰのフッ素含有ポリマーが架橋された３次元網目構造を有することが確かめられた。

[0056] （正極の作製）

正極活物質１００質量部に、バインダー１質量部と、導電剤１質量部と、適量のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）とを加えた後、攪拌し、正極スラリーを調製した。正極活物質には、上記で作製された複合酸化物を用いた。バインダーには、上記で作製された架橋型フッ素含有ポリマーを用いた。導電剤には、カーボンナノファイバー（平均長さ１μｍ、平均直径１０ｎｍ）を用いた。

[0057] アルミニウム箔（正極集電シート）の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜

を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に正極合剤層（密度３．５ｇ／ｃｍ^3）を形成した。このようにして、正極を得た。このとき、正極集電シート１ｍ^{2}あたりの正極合剤層の担持量が２８０ｇとなるように、正極スラリーの塗布量を調整した。

[0058] （負極の作製）

負極活物質１００質量部に、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）１質量部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）１質量部と、適量の水とを加えた後、攪拌し、負極スラリーを調製した。

[0059] 負極活物質には、Ｓｉ含有材料と、黒鉛（平均粒径（Ｄ５０）２５μｍ）との混合物を用いた。負極活物質において、Ｓｉ含有材料と黒鉛との質量比は、１０：９０とした。Ｓｉ含有材料には、表面が導電性炭素を含む導電層で被覆されたＳｉＯ$_x$粒子（ｘ＝１、平均粒径（Ｄ５０）５μｍ）を用いた。導電層の被覆量は、ＳｉＯ$_x$粒子と導電層の合計１００質量部あたり５質量部とした。

[0060] 銅箔（負極集電シート）の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に負極合剤層（厚み２００μｍ、密度１．４ｇ／ｃｍ^3）を形成した。このようにして、負極を得た。

[0061] （非水電解質の調製）

エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合溶媒（体積比３：７）にＬｉＰＦ$_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させ、非水電解質を得た。

[0062] （非水電解質二次電池の作製）

上記で得られた正極にアルミニウム製の正極リードの一端部を取り付けた。上記で得られた負極にニッケル製の負極リードの一端部を取り付けた。ポリエチレン製のセパレータを介して正極および負極を捲回し、捲回型の電極群を作製した。当該電極群を１０５℃で２時間真空乾燥した後、負極端子を兼ねる有底円筒形状の電池ケースに収容した。電池ケースには、鉄製ケース（外径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍ）を用いた。次いで、電池ケース内に非水電

解質を注入した後、正極端子を兼ねる金属製の封口体を用いて電池ケースの開口部を閉じた。このとき、封口体と電池ケースの開口端部との間に樹脂製のガスケットを介在させた。正極リードの他端部を封口体に接続し、負極リードの他端部を電池ケースの内底面に接続した。このようにして、１８６５０型の円筒形非水電解質二次電池（電池Ａ１）を作製した。

[0063] 電池Ａ１について、以下の評価を行った。

[0064] ［評価１：初期容量］

エージング処理後の電池について、電圧が４．２Ｖになるまで０．５Ｃ（１８００ｍＡ）の電流で定電流充電を行った後、電流が０．０５Ｃ（１８０ｍＡ）になるまで４．２Ｖの電圧で定電圧充電を行った。その後、電圧が２．５Ｖになるまで０．１Ｃの電流で定電流放電を行い、このときの放電容量を初期容量とした。充電と放電との間の休止時間は１０分とした。充放電は２５℃の環境下で行った。初期容量は、電池Ｂ１の初期容量を１００とした指数として表した。

[0065] ［評価２：サイクル容量維持率］

下記の充放電の条件で充放電サイクル試験を行った。充電と放電との間の休止時間は１０分とした。充放電は２５℃の環境下で行った。

[0066] 〈充電〉

電圧が４．２Ｖになるまで０．５Ｃ（１８００ｍＡ）の電流で定電流充電を行った後、電流が０．０５Ｃ（１８０ｍＡ）になるまで４．２Ｖの電圧で定電圧充電を行った。

[0067] 〈放電〉

電圧が２．５Ｖになるまで０．５Ｃの電流で定電流放電を行った。

[0068] 上記の条件で充放電を繰り返した。１サイクル目の放電容量に対する１００サイクル目の放電容量の割合（百分率）を、サイクル容量維持率（％）として求めた。サイクル容量維持率は、電池Ｂ１のサイクル容量維持率を１００とした指数として表した。

[0069] ［評価３：直流抵抗（ＤＣＲ）］

上記の評価２と同じ条件で充放電を２回繰り返した。２サイクル目の放電後の電池について、２５℃の環境下で、電圧が４．２Ｖになるまで０．２Ｃ（７２０ｍＡ）の電流で定電流充電を行った後、電流が０．０２Ｃ（７２ｍＡ）になるまで４．２Ｖの電圧で定電圧充電を行った。このようにして、満充電状態（ＳＯＣ１００％）の電池を得た。

[0070] 満充電状態の電池について、１Ｃの電流Ｉで定電流放電を行った。放電開始直前の電圧と、放電開始後１０秒経過時の電圧との差ΔＶを求め、ΔＶを電流Ｉで除した値（ΔＶ／Ｉ）を直流抵抗（Ω）として求めた。ＤＣＲは、電池Ｂ１のＤＣＲを１００とした指数として表した。

[0071] 《実施例２》

正極集電シート１ｍ^{2}あたりの正極合剤層の担持量が３３０ｇとなるように、正極スラリーの塗布量を調整した以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により実施例２の電池Ａ２を作製し、評価した。

[0072] 《比較例１、３》

バインダーにＰＶＤＦ－ＨＦＰを用いた。正極集電シート１ｍ^{2}あたりの正極合剤層の担持量が表１に示す値となるように、正極スラリーの塗布量を調整した。上記以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により比較例１、３の電池Ｂ１、Ｂ３を作製し、評価した。

[0073] 《比較例２》

バインダーにＰＶＤＦ－ＨＦＰを用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により比較例３の電池Ｂ３を作製し、評価した。

[0074] 《比較例４》

バインダーに架橋型フッ素含有ポリマーを用いた以外、比較例１の電池Ｂ１と同様の方法により比較例４の電池Ｂ４を作製し、評価した。

[0075] 《比較例５》

正極活物質に$LiCoO_2$（Ｎｉ／Ａ＝０）を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により比較例５の電池Ｂ５を作製し、評価した。

[0076] 電池Ａ１～Ａ２および電池Ｂ１～Ｂ５の評価結果を表１に示す。

[0077] [表1]

電池番号	複合酸化物 Ni/A	バインダー	正極集電シート1m²あたりの正極合剤層の担持量(g)	正極合剤層の密度 (g/cm³)	CNTの平均長さ (μm)	評価	
						初期容量 (指数)	直流抵抗 DCR (指数)	サイクル容量維持率 (指数)
B1	0.8	PVDF-HFP	220	3.5	1	100	100	100
B2	0.8	PVDF-HFP	280	3.5	1	109	120	98
B3	0.8	PVDF-HFP	330	3.5	1	119	140	96
B4	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	220	3.5	1	100	92	104
B5	0($LiCoO_2$)	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	1	91	92	101
A1	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	1	109	96	101
A2	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	330	3.5	1	119	104	100

[0078] 電池Ａ１～Ａ２では、ＤＣＲが小さく、初期容量が大きく、優れたサイクル特性が得られた。

[0079] 電池Ｂ１では、正極合剤層の担持量が小さく、初期容量が低下した。電池Ｂ２～Ｂ３では、正極合剤層の担持量を増やしたが、バインダーにＰＶＤＦ－ＨＦＰを用いたため、ＤＣＲが増大し、サイクル特性が低下した。電池Ｂ４では、バインダーに架橋型フッ素含有ポリマーを用いたが、正極合剤層の担持量が小さいため、初期容量が低下した。電池Ｂ５では、正極活物質にＬｉＣｏＯ$_2$を用いたため、初期容量が低下した。

[0080] 《実施例３～５》

正極合剤層の密度が表２に示す値となるように、乾燥後の塗膜の圧縮度合いを調整した以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により実施例３～５の電池Ａ３～Ａ５を作製し、評価した。電池Ａ３～Ａ５の評価結果を表２に示す。表２では、電池Ａ１の評価結果も示す。

[0081]

[表2]

電池番号	複合酸化物 Ni/A	バインダー	正極集電シート1m²あたりの正極合剤層の担持量(g)	正極合剤層の密度 (g/cm³)	CNTの平均長さ (μm)	評価	
						初期容量 (指数)	直流抵抗 DCR (指数)	サイクル容量維持率 (指数)
A3	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.4	1	108	100	99
A1	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	1	109	96	101
A4	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.75	1	113	92	100
A5	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.8	1	117	92	98

[0082] 電池Ａ１，Ａ３～Ａ５のいずれも、ＤＣＲが小さく、初期容量が大きく、優れたサイクル特性が得られた。特に、正極合剤層の密度が３．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．７５ｇ／ｃｍ^{3}以下の電池Ａ１、Ａ４では、ＤＣＲが更に低減され、サイクル特性が更に向上した。

[0083] 《実施例６～８》

導電剤に平均長さが表３に示す値のＣＮＴを用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により実施例６～８の電池Ａ６～Ａ８を作製し、評価した。電池Ａ６～Ａ８の評価結果を表３に示す。表３では、電池Ａ１の評価結果も示す。

[0084]

[表3]

電池番号	複合酸化物 Ni/A	バインダー	正極集電シート1m²あたりの正極合剤層の担持量(g)	正極合剤層の密度 (g/cm³)	CNTの平均長さ (μm)	評価	
						初期容量 (指数)	直流抵抗 DCR (指数)	サイクル容量維持率 (指数)
A6	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	0.4	109	116	93
A7	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	0.5	109	104	100
A1	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	1	109	96	101
A8	0.8	架橋型フッ素含有ポリマー	280	3.5	5	109	92	102

[0085] 電池Ａ１、Ａ６～Ａ８のいずれも、ＤＣＲが小さく、初期容量が大きく、優れたサイクル特性が得られた。特に、ＣＮＴの平均長さが０．５μｍ以上の電池Ａ１、Ａ７～Ａ８では、ＤＣＲが更に低減され、サイクル特性が更に向上した。

産業上の利用可能性

[0086] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極は、例えば、高容量および優れたサイクル特性が要求される非水電解質二次電池に好適に用いられる。

符号の説明

[0087] １ 電極群
２ 正極リード
３ 負極リード
４ 電池ケース
５ 封口板
６ 負極端子
７ ガスケット
８ 封栓

請求の範囲

[請求項1] 正極集電シートと、前記正極集電シートに担持される正極合剤層と、を備え、

前記正極合剤層は、正極活物質と、バインダーと、導電剤と、を含み、

前記正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有し、リチウムと、前記リチウム以外の元素Ａと、を含む複合酸化物を含み、

前記元素Ａは、少なくともニッケルを含み、

前記元素Ａに対する前記ニッケルの原子比：Ｎｉ／Ａは、０．８以上、１．０以下であり、

前記バインダーは、３次元網目構造を有する高分子バインダーを含み、

前記正極集電シートの１m^2あたりに担持される前記正極合剤層の質量は、２８０ｇ以上である、非水電解質二次電池用正極。

[請求項2] 前記複合酸化物は、一般式：$Li_aNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$で表され、

式中、０．９７≦ａ≦１．２、０．８≦ｘ≦１．０および０≦ｙ≦０．２であり、Ｍは、Ｍｎ、Ａｌ、Ｂ、Ｗ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、ＳｉおよびＺｒからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項3] 前記正極合剤層の密度は、３．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．７５ｇ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１または２に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項4] 前記導電剤は、カーボンナノチューブを含み、

前記カーボンナノチューブの平均長さは、０．５μｍ以上である、

請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項5] 前記高分子バインダーは、フッ素含有ポリマーを含み、

前記フッ素含有ポリマーが架橋されている、請求項１～４のいずれ

か１項に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項6] 前記フッ素含有ポリマーは、架橋性単量体により架橋されている、請求項５に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項7] 前記フッ素含有ポリマーは、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンに由来する単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項５または６に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項8] 前記フッ化ビニリデンに由来する単位を含む共重合体は、フッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデン以外のフッ素含有単量体との共重合体を含み、

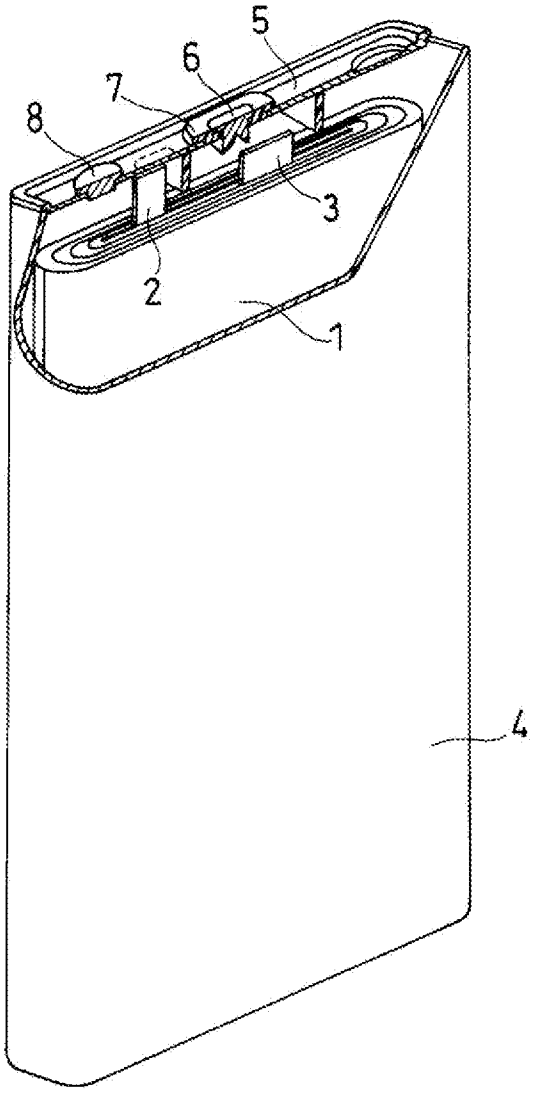
前記フッ化ビニリデン以外のフッ素含有単量体は、６フッ化プロピレン、４フッ化エチレン、３フッ化エチレンおよび３フッ化塩化エチレンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項７に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項9] 正極と、負極と、非水電解質と、を備え、

前記正極は、請求項１～８のいずれか１項に記載の正極である、非水電解質二次電池。

WO 2022/070891 PCT/JP2021/033786

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/033786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505

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)

H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 8-31408 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 02 February 1996 (1996-02-02) claim 5, paragraphs [0009], [0019], [0027], [0035], [0048]	1-9
Y	JP 9-97611 A (TORAY IND INC) 08 April 1997 (1997-04-08) claims, paragraphs [0004]-[0027], [0045]-[0050], [0053]	1-9
Y	WO 2011/002097 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 06 January 2011 (2011-01-06) claims 1-3, paragraphs [0014], [0022]-[0023], [0026], [0050], [0069], [0092]	1-9
Y	WO 2019/168035 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 06 September 2019 (2019-09-06) claims 1-2, 7-8, paragraphs [0005], [0012], [0014]-[0015], [0034]-[0049]	3-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
18 November 2021	**30 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/033786

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 8-31408 A	02 February 1996	US 5609975 A column 2, lines 50-52, column 4, line 66 to column 5, line 11, column 7, line 19 to column 9, line 28, column 12, lines 10-26	
JP 9-97611 A	08 April 1997	(Family: none)	
WO 2011/002097 A1	06 January 2011	CN 102473916 A KR 10-2012-0027457 A	
WO 2019/168035 A1	06 September 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/033786

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505

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））

H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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 8-31408 A (松下電器産業株式会社) 02.02.1996 (1996-02-02) 請求項5、段落0009,0019,0027,0035,0048	1-9
Y	JP 9-97611 A (東レ株式会社) 08.04.1997 (1997-04-08) 特許請求の範囲、段落0004-0027,0045-0050,0053	1-9
Y	WO 2011/002097 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.01.2011 (2011-01-06) 請求項1-3、段落0014,0022-0023,0026,0050,0069,0092	1-9
Y	WO 2019/168035 A1 (積水化学工業株式会社) 06.09.2019 (2019-09-06) 請求項1-2,7-8、段落0005,0012,0014-0015,0034-0049	3-9

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
18.11.2021	30.11.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小森　利永子 4X 4491
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/033786

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-31408 A	02.02.1996	US 5609975 A 2欄50-52行、4欄66行-5欄11行、7欄19行-9欄28行、12欄10-26行	
JP 9-97611 A	08.04.1997	（ファミリーなし）	
WO 2011/002097 A1	06.01.2011	CN 102473916 A KR 10-2012-0027457 A	
WO 2019/168035 A1	06.09.2019	（ファミリーなし）	