

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/111425 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052156
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012)
- (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 2011-028216 2011 年 2 月 14 日(14.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和
電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 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): 花崎 充
(HANASAKI Mitsuru) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫県た
つの市揖保町揖保中 2 5 1-1 昭和電工株式
会社 龍野事業所内 Hyogo (JP). 深瀬 一成
(FUKASE Kazunari) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫県た
つの市揖保町揖保中 2 5 1-1 昭和電工株式
会社 龍野事業所内 Hyogo (JP). 伊藤 大悟 (ITO
Daigo) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫県たつの市揖保町揖
保中 2 5 1-1 昭和電工株式会社 龍野事業
所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 田村良介 (TAMURA Ryosuke); 〒1010051
東京都千代田区神田神保町一丁目 3 8 番 6 号
自保神田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SLURRIES OBTAINED USING BINDER FOR CELL ELECTRODES, ELECTRODES OBTAINED USING SLURRIES, AND LITHIUM-ION SECONDARY CELL OBTAINED USING ELECTRODES

(54) 発明の名称: 電池電極用バインダーを用いて得られるスラリー、これらスラリーを用いて得られる電極およびこれら電極を用いて得られるリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided are: slurries for a lithium-ion secondary cell electrode having an excellent binding performance between active materials and between the active materials and a current collector; electrodes in which the slurries are used; and a lithium-ion secondary cell in which the electrodes are used, the lithium-ion secondary cell having both a high initial discharge capacity and superior charge-discharge cycle characteristics at high temperatures. The present invention relates to slurries for a lithium-ion secondary cell electrode, the slurries being obtained using a binder for a cell electrode and an active material and having a pH of 3.0-6.0. Preferably, the binder for a cell electrode is contained at 0.2-4.0 mass % in relation to the active material.

(57) 要約: 活物質同士および活物質と集電体との結着性が良好なりチウムイオン二次電池電極用スラリー、これらスラリーを用いた電極、これら電極を用いた高い初期放電容量と優れた充放電高温サイクル特性を兼ね備えたりチウムイオン二次電池を提供すること。本発明は、電池電極用バインダーと活物質を用いて得られ、pHが3.0～6.0であるリチウムイオン二次電池電極用スラリーに関する。また、電池電極用バインダーを、活物質に対して0.2～4.0質量%含有することが好ましい。



WO 2012/111425 A1

明 細 書

発明の名称：

電池電極用バインダーを用いて得られるスラリー、これらスラリーを用いて得られる電極およびこれら電極を用いて得られるリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池電極用バインダーと活物質を用いて得られるリチウムイオン二次電池電極用スラリーであって、該スラリーのpHが3.0～6.0であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用スラリー、これらスラリーを用いたリチウムイオン二次電池用電極、およびこれら電極を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の市場は、ノートパソコン、携帯電話、電動工具、電子・通信機器の普及に伴い拡大している。更に、最近では環境問題の観点から、電気自動車、ハイブリッド自動車用のリチウムイオン二次電池の需要も高まっており、特にこれらには高出力化、高容量、高エネルギー密度化したリチウムイオン二次電池が必要とされている。

[0003] 一般にリチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム等の金属酸化物を活物質とした正極、黒鉛等の炭素材料を活物質とした負極、ポリプロピレン、ポリエチレン等の多孔質シートであるセパレーター、及び6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)などの電解質がカーボネート系溶媒に溶解した電解液から構成されている。各電極についての詳細は、正極では金属酸化物とバインダーから成るリチウムイオン二次電池正極用スラリーをアルミニウム箔などに塗工し正極層を形成させ、負極では黒鉛とバインダーから成るリチウムイオン二次電池負極用スラリーを銅箔などに塗工し負極層を形成させることにより得られる。

[0004] 一般的にリチウム二次電池電極用スラリーを銅箔、アルミニウム箔などに

塗工し、リチウムイオン二次電池用電極を製造する場合、リチウム二次電池電極用スラリーのバインダーには有機溶剤系のN-メチロールピロリドン（NMP）を溶剤としたポリフッ化ビニリデン（PVDF）や増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を併用するスチレン-ブタジエンゴム（SBR）がある。

[0005] 従来、リチウム二次電池電極用スラリーのバインダーとして使用されているPVDF系バインダー（例えば、特許文献1参照）は活物質同士および活物質と集電体との結着性が低く、実際に使用するには多量のバインダーを必要とし、結果としてリチウムイオン二次電池の容量が低下する欠点がある。

[0006] また、SBR系バインダーは活物質同士および活物質と集電体を良好に結着できることから、水系のリチウムイオン二次電池電極用バインダーとして幅広い用途に使用されてきた（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、電池の高容量化を発現させるため、バインダー使用量を減量したスラリーでは活物質同士、および活物質と集電体を良好に結着させることができず、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性が低下することが問題である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3966570号公報

特許文献2：特許第3562197号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、活物質同士および活物質と集電体との結着性が良好なりチウムイオン二次電池電極用スラリー、これらスラリーを用いた電極、これら電極を用いた高い初期放電容量と優れた充放電高温サイクル特性を兼ね備えたりチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定のpH領域のリチウムイオン

二次電池電極用スラリーを用いることにより、活物質同士および活物質と集電体を良好に接着させることができ、また、そのスラリーを用いることで高い初期放電容量と優れた充放電高温サイクル特性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、電池電極用バインダーと活物質を用いて得られ、pHが3.0～6.0であるリチウムイオン二次電池電極用スラリーに関するものである。

[0011] 本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリーは、電池電極用バインダーを、活物質に対して0.2～4.0質量%含有することが好ましい。

[0012] 電池電極用バインダーは、エチレン性不飽和単量体を重合することによって得られることが好ましい。

[0013] 電池電極用バインダーは、エチレン性不飽和単量体を乳化重合することで得られることが好ましい。

[0014] 電池電極用バインダーは、スチレン、エチレン性不飽和カルボン酸エステル及びエチレン性不飽和カルボン酸を重合することによって得られ、さらに、架橋剤を含有することが好ましい。

[0015] 電池電極用バインダーの酸価は5.0～30.0mg KOH/gであることが好ましい。

[0016] 電池電極用バインダーの、水を含む液体に溶解又は分散した状態におけるpHが2.0～5.0であることが好ましい。

[0017] リチウムイオン二次電池電極用スラリーは、さらに、カルボキシメチルセルロースを含むことが好ましい。

[0018] 本発明は、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを用いて得られるリチウムイオン二次電池用電極に関する。

[0019] 本発明は、リチウムイオン二次電池用電極を用いて得られるリチウムイオン二次電池に関する。

[0020] 本発明は、電池電極用バインダーと活物質を用いて得られるリチウムイオン二次電池電極用スラリーのpHを3.0～6.0に調整し、得られたリチ

ウムイオン二次電池電極用スラリーを用いてリチウムイオン二次電池用電極を製造するリチウムイオン二次電池用電極の製造方法に関する。

[0021] 本発明は、リチウムイオン二次電池用電極を用いてリチウムイオン二次電池を製造するリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、pHが3.0～6.0であるリチウムイオン二次電池電極用スラリーを用いることにより、活物質同士および活物質と集電体を良好に結着させることができ、また、そのスラリーを用いることで高い初期放電容量と優れた充放電高温サイクル特性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を構成する成分につき詳細に説明する。

[0024] 電池電極用バインダーと活物質を用いて得られるリチウムイオン二次電池電極用スラリーであって、該スラリーのpHが3.0～6.0であるリチウムイオン二次電池電極用スラリーを使用することを特徴としている。スラリーのpHを3.0～6.0に調整することで、集電体と活物質と集電体との結着性を向上させることができる。電池電極用スラリーのpHは、3.5～5.5に調整することが好ましく、4.0～5.5に調整することがより好ましい。電池電極用スラリーのpHが3.0未満では、スラリーの作成が困難であり、6.0を越えると活物質同士、および活物質と集電体との結着性が低くなる傾向にある。

[0025] 本発明に用いられるリチウムイオン二次電池電極用スラリーは、リチウムイオン二次電池電極用バインダーと活物質を、水、又は、水と親水性の高い溶媒との混合物に分散または溶解させたものである。スラリーの調製は、例えば、リチウムイオン二次電池電極用バインダーを溶媒に分散、溶解または混練させた後に、その他の添加剤と活物質を加えて、さらに、分散、溶解または混練する方法があげられる。

[0026] 本発明に用いられるリチウムイオン二次電池電極用スラリーには、本発明

の効果が損なわれない限り、増粘剤や粘性改良剤を配合することができる。増粘剤や粘性改良剤は、リチウムイオン二次電池電極用スラリー中0.2～3.0質量%配合されることが好ましく、0.5～2.0質量%配合されることがさらに好ましい。また、リチウムイオン二次電池電極用スラリーに配合する増粘剤や粘性改良剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロース等のセルロース誘導体（これらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩類を含む）などが挙げられ、スラリーに適度な粘性を付与するためにカルボキシメチルセルロースを配合することが好ましい。

[0027] 本発明に用いられるリチウムイオン二次電池電極用スラリーには、スラリーの安定性を上げる目的で、水溶性高分子や界面活性剤などを配合することもできる。リチウムイオン二次電池電極用スラリーに配合する水溶性高分子としては、ポリエチレンオキサイド、エチレングリコール、ポリカルボン酸等を挙げることができる。

[0028] 本発明に用いられるリチウムイオン二次電池電極用スラリーのpHを調整する化合物は有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基からなる群より1種類以上の化合物によって調整する電池電極用スラリーであることが好ましい。

[0029] 本発明に用いられるリチウムイオン二次電池電極用スラリーのpHを調整する化合物である有機酸は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、蟻酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸あるいは1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸が挙げられる。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、炭酸、過塩素酸およびスルファミン酸などが挙げられる。有機塩基は、一級アミン R^1NH_2 、二級アミン R^1R^2NH 、三級アミン $R^1R^2R^3N$ 、四級アンモニウム塩 $R^1R^2R^3R^4N^+$ が挙げられる。ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一又は異なってもよい炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、ヘキシル基、及びこれ

らが結合して得られる基を示す。R¹、R²、R³、R⁴はさらに置換基を有していてもよい。無機塩基は、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。本発明の効果が損なわれない限り、これらの化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。リチウムイオン二次電池電極用スラリーのpHを低くするためのpH調整化合物としては、集電体と活物質と集電体との結着性をより向上させることができる点から蟻酸が好ましく、pHを高くするための調整剤としては、乾燥後に電極に塩基が残存しにくという点からアンモニアが好ましい。

[0030] 本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリーは、電池電極用バインダーが活物質に対して0.2～4.0質量%であることが好ましい。電極用バインダーを活物質に対して0.2～3.0質量%とすることで、活物質同士および活物質と集電体との結着性が良好なりチウムイオン二次電池電極用スラリーおよび高い初期放電容量と優れた充放電高温サイクル特性を兼ね備えたりチウムイオン二次電池を提供することができる。また、電池電極用バインダーは、活物質に対して0.2～3.0質量%であることがより好ましく、0.5～2.5質量%であることがさらに好ましい。バインダーの使用量が0.2質量%未満では、活物質と集電体との結着性が低くなる傾向にあり、3.0質量%を超えるとリチウムイオン二次電池の初期放電容量が低くなる傾向にある。

[0031] 電池電極用バインダーとしては、エチレン性不飽和単量体を重合して得られる重合体の他、スチレンーブタジエンゴムなど、公知の重合体を用いることができる。エチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれる1種類以上の単量体は特に限定されるものではないが、例えば、直鎖状、分岐状または環状のアルキル鎖を有する（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アルキルアミノ（メタ）アクリレート、酢酸ビニルやアルカン酸ビニルに代表されるビニルエステル類、モノオレフィン類（エチレン、プロピ

レン、ブチレン、イソブチレン等)、ジオレフィン(アレン・メチルアレン・ブタジエン)、 α 、 β -不飽和モノあるいはジカルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等)、ダイアセトンアクリルアミド等のカルボニル基含有エチレン性不飽和単量体、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体が挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、電池特性を向上させる目的で電解液への耐溶出性をより向上させるという点で、これらのエチレン性不飽和単量体を用いて得られるリチウムイオン二次電池電極用バインダーはスチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体または(メタ)アクリル酸エステル共重合体であることが好ましい。特に、スチレン、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、及びエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られることが好ましい。

[0032] スチレン、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、及びエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる電池電極用バインダーを用いる場合の、電池電極用バインダーにおけるスチレン単位の含有量は15~70質量%であることが好ましく、30~60質量%であることがさらに好ましい。電池電極用バインダーにおけるスチレン単位の含有量が15質量%未満であると活物質同士の結着に劣り、活物質と集電体の密着力が低下する傾向にあり、70質量%より多いと活物質を含むスラリーの塗布から得られた電極に割れが発生する傾向にある。スチレン、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、及びエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる電池電極用バインダーを用いる場合の、電池電極用バインダーにおけるエチレン性不飽和カルボン酸エステルの含有量は25~85質量%であることが好ましく、30~80質量%であることがさらに好ましい。電池電極用バインダーにおける、エチレン性不飽和単量体単位の含有量が25質量%未満になると得られる電極の柔軟性や耐熱性が低下する傾向にあり、85質量%より大きくなると活物質同士および活物質と集電体との結着性が低下する傾向にある。スチレン、エ

チレン性不飽和カルボン酸エステル、及びエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる電池電極用バインダーを用いる場合の、電池電極用バインダーにおけるエチレン性不飽和カルボン酸の含有量は1～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがさらに好ましい。電池電極用バインダーにおけるエチレン性不飽和カルボン酸の含有量が1質量%未満であると乳化重合安定性または機械的安定性が低下する傾向にあり、10質量%より多いと活物質同士および活物質と集電体との結着性が低下する傾向にある。

[0033] また、必要に応じて、架橋剤となるグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有 α ， β -エチレン性不飽和化合物、ビニルトリエトキシシランや γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性アルコキシシリル基含有 α ， β -エチレン性不飽和化合物、多官能ビニル化合物（エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等）等のモノマーを電池電極用バインダーとして用いられる共重合体に導入し、それ自身同士を架橋させるか、もしくは活性水素基を持つエチレン性不飽和化合物成分と組み合わせて架橋させる、またはカルボニル基含有 α ， β -エチレン性不飽和化合物（特にケト基含有のものに限る）等を共重合体に導入し、ポリヒドラジン化合物（特に2つ以上のヒドラジド基を有する化合物；シュウ酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジド等）と組み合わせて架橋させてもよい。このように共重合体に架橋剤を導入することで、電池特性を向上させることができる。電池電極用バインダーに添加される架橋剤の量としては、電池電極用バインダーに対して0.1～5質量%であることが好ましく、0.1～3質量%であることがさらに好ましい。電池電極用バインダーに添加される架橋剤の量が電池電極用バインダーに対して0.1質量%未満であると電解液に対する乾燥皮膜の耐膨潤性が低下する傾向にあり、5質量%よりも多いと乳化重合安定性が低下し、また、活物質と集電体の密着力

が低下する傾向にある。

[0034] また、電池電極用バインダーに用いる重合体を得るための単量体の重合法としては、従来から公知の方法を用いることができるが、乳化重合法を用いることが好ましい。乳化重合の際に用いられる界面活性剤としては、通常のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が用いられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩等が挙げられ、ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン多環フィニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0035] 界面活性剤の使用量としては、好ましくは全エチレン性不飽和単量体に対して0.3～3質量%である。界面活性剤の使用量が0.3質量%未満では、乳化重合が困難になる可能性があり、仮に乳化重合が可能であっても重合安定性が低下する傾向にある、また得られた水性エマルジョンの粒子径が大きくなり樹脂エマルジョンの沈降が発生しやすくなる。また、界面活性剤の使用量が3質量%を超える場合は、活物質と集電体の密着力が低下する傾向にある。

[0036] 乳化重合の際に用いられるラジカル重合開始剤としては公知慣用のものであればよく、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、 α -ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。また、必要に応じて、これらの重合開始剤を重亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤と併用してレドックス重合としてもよい。

[0037] 本発明の水性エマルジョンの乳化重合法としては、一括して仕込む重合方法、各成分を連続供給しながら重合する方法などが適用される。重合は通常30～90℃の温度で攪拌下に行われる。尚本発明において共重合したエチ

レン性不飽和カルボン酸を重合中または重合終了後に塩基性物質を加えて pH を調整することにより、乳化重合時の重合安定性、機械的安定性、化学的安定性を向上させることができる。

[0038] この場合に使用される塩基性物質としては、アンモニア、トリエチルアミン、エタノールアミン、苛性ソーダ等を使用することができる。これらは 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0039] 例えば、エチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られる水性エマルジョンや、スチレンーブタジエンゴムラテックスのように、電池電極用バインダーの、水を含む液体に溶解又は分散した状態における pH は、2.0～5.0 であることが好ましい。電池電極用バインダーの pH が 2.0 未満であると、スラリー化の際、凝集物が発生しやすい傾向にある。5.0 よりも大きいと混和直後のリチウムイオン二次電池電極スラリーの pH が 6.0 より高くなる傾向にある。ただし、リチウムイオン二次電池電極スラリーの pH が 6.0 より高くなった場合でも、pH 調整化合物を用いて pH を下げることにより使用は可能である。なお、pH が 5.0 以下の場合には pH 調整化合物を用いなくても済むという利点がある。

[0040] また、電池電極用バインダーの酸価は、5.0～30.0 mg KOH/g であることが好ましく、5.0～25.0 mg KOH/g であることがさらに好ましい。電池電極用バインダーの酸価が 5.0 mg KOH/g 未満になると活物質同士および活物質と集電体との結着性が低下する傾向にあり、30.0 mg KOH/g より大きいと活物質同士および活物質と集電体との結着性が低下する傾向にある。なお、組成物の酸価は JIS K0070 に準拠して測定した値である。例えば、以下のように測定する。

[0041] 精密天秤で 100 ml 三角フラスコに試料約 2 g 程度を精秤し、これにエタノール／ジエチルエーテル＝1／1（質量比）の混合溶媒 10 ml を加えて溶解する。更に、この容器に指示薬としてフェノールフタレインエタノール溶液を 1～3 滴添加し、試料が均一になるまで充分に攪拌する。これを、

0. 1 N水酸化カリウム－エタノール溶液で滴定し、指示薬のうすい紅色が30秒間続いたときを、中和の終点とする。その結果から下記の計算式（1）を用いて得た値を、組成物の酸価とする。

[数1]

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = [B \times f \times 5.611] / S \quad (1)$$

B : 0. 1 N水酸化カリウム－エタノール溶液の使用量 (ml)

f : 0. 1 N水酸化カリウム－エタノール溶液のファクター

S : 試料の採取量 (g)

[0042] 本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリーは、リチウムイオン二次電池の正極及び負極のどちらにも用いることができる。

[0043] 正極活物質としては、リチウムイオン二次電池に用いることができる正極活物質であれば特に限定されるものではなく、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、 Ni-Co-Mn 系のリチウム複合酸化物、 Ni-Mn-Al 系のリチウム複合酸化物、 Ni-Co-Al 系のリチウム複合酸化物などのニッケルを含むリチウム複合酸化物や、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、オリビン型磷酸鉄リチウム、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 などのカルコゲン化合物のうちの1種、あるいは複数種が組み合わせて用いられる。

[0044] 負極活物質としては、リチウムイオンをインターカレートする炭素質材料であればよく、例えば、黒鉛、炭素繊維、コークス、石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等のコークス類、ポリマー炭、カーボンファイバー、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、熱分解炭素類、ガラス状炭素、有機高分子材料を真空中又は不活性ガス中にて500℃以上で焼結した有機高分子材料焼結体、炭素繊維等のうちの1種、あるいは複数種が組み合わせて用いられる。

[0045] 本発明の電極は、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを、集電体上に塗布し、乾燥することにより製造される。本発明のスラリーの塗布方法は、

一般的な方法を用いることができ、例えば、リバーシロール法、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイズ法をあげることができる。

[0046] リチウムイオン二次電池電極用スラリーの集電体への塗布は、集電体の片面に施しても、両面に施してもよく、集電体の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次でも、両面同時に塗布してもよい。また、集電体の表面に連続して、或いは、間欠で塗布しても良い。塗布層の厚さ、長さや幅は、電池の大きさに応じて、適宜、決定することができる。

[0047] 本発明のスラリーの乾燥方法は、一般的な方法を用いることができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。乾燥温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。

[0048] 本発明の電極の製造に用いられる集電体としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属性のものであれば、特に限定されない。また、集電体の形状についても、特に限定されないが、通常、厚さ0.001～0.5mmのシート状のものをを用いることが好ましい。本発明の電極は、必要に応じてプレスすることができる。プレスの方法としては、一般的な方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～10t/cm²が好ましい。

[0049] 本発明の電池は、本発明の正極および／または負極電極と電解液、セパレータ等の部品を用い、公知の方法にしたがって製造される。電極は、積層体や捲回体が使用できる。外装体としては、金属外装体やアルミラミネート外装体が適宜、使用できる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型など、いずれの形状であってもよい。

[0050] 電池の電解液中の電解質としては、公知のリチウム塩がいずれも使用でき、活物質の種類に応じて選択すればよい。例えば、LiClO₄、LiBF₆

、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、脂肪酸カルボン酸リチウムなどがあげられる。

[0051] 電解質を溶解する溶媒としては、電解質を溶解させる液体として通常用いられるものであれば特に限定されるものではなく、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジメチルカーボネート（DMC）などを用いることができる。好ましくは、環状カーボネートと、鎖状カーボネートとを組合せて用いられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

実施例

[0052] 以下に実施例および比較例を示して本発明を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。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は、特に断りのない場合はそれぞれ質量部、質量%を示す。実施例および比較例で得られたリチウムイオン二次電池電極用スラリー、これらスラリーを用いて得られるリチウムイオン二次電池用電極、およびこれら電極を用いて得られるリチウムイオン二次電池の性能評価試験は以下の方法により行った。

[0053] （pHの測定）

リチウムイオン二次電池電極用スラリーのpHは、1気圧、23℃の条件下、pHメーター（東亜DKK株式会社製、製品名：HM-30G）を用いて測定をした。

[0054] （集電体剥離強度試験）

集電体である銅箔に下記で得られた負極の電極用スラリーをWetで150 $\mu\text{m}/\text{m}^2$ 塗布し、50℃、5分加熱乾燥後、続いて110℃、5分加熱乾燥後、23℃、50%RH下で24時間放置した物を試験片とした。剥離強度試験は、試験片塗装面とSUS板とを両面テープを用いて貼り合わせ、1

80° 剥離強度試験を実施した（剥離幅 25 mm、剥離速度 100 mm/min）。剥離強度の単位は mN/mm とし、剥離強度 50 mN/mm 以上を良好なものとする。剥離強度の測定は ORIENTEC 社製の RTA-100 を用いて行った。

[0055]（初期充放電効率）

初期充放電効率は、25℃条件下、CC-CV 充電（上限電圧（4.2 V）になるまで一定の電流（0.2 A）で充電した後に、CV 時間（1.5 時間）が経過するまで、一定の電圧（4.2 V）で充電した）及び CC 放電（下限電圧（2.5 V）になるまで一定の電流（0.2 A）で放電）を行い、放電容量と充電容量より下記式（2）にて算出した。放電充電容量は BIOLOGIC 社製の VMP3 を用いて測定した。初期充放電効率が 90% 以上を良好なものとする。

[数2]

$$\text{初期充放電効率 (\%)} = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100 \quad (2)$$

[0056]（充放電高温サイクル特性）

電池の充放電高温サイクル試験は、60℃の条件下、CC-CV 充電（上限電圧（4.2 V）になるまで一定の電流（1 A）で充電した後に、CV 時間（1.5 時間）が経過するまで、一定の電圧（4.2 V）で充電した）及び CC 放電（下限電圧（3.0 V）になるまで一定の電流（1 A）で放電）を繰り返すことで行った。電池の充放電高温サイクル特性は、容量維持率、つまり 1 サイクル目の放電容量に対する 500 サイクル目の放電容量の割合を指標とした。放電容量は BIOLOGIC 社製の VMP3 を用いて測定した。容量維持率が 70% 以上の電池を充放電サイクル特性が良好なものとする。

[0057]（実施例 1）

正極の作製について説明する。LiCoO₂ を 90 質量%、導電補助剤としてアセチレンブラックを 5 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン

5質量%とを混合したものに、N-メチルピロリドンを加えてさらに混合して正極スラリーを作製した。これを集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にロールプレス処理後の厚さが $160\mu\text{m}$ になるように塗布し、 120°C で5分乾燥、プレス工程を経て正極を得た。

[0058] 負極の作製について説明する。黒鉛100質量部、導電補助剤としてアセチレンブラックを1質量部、バインダーとしてスチレン-アクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体（昭和電工株式会社製、OLZ-6833-1、スチレン/アクリル酸エステル=50/50（質量比）、不揮発分40.0%、粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{pH}7.0$ 、 T_g （ガラス転移温度） 15°C 、 MFT （最低成膜温度） 20°C 、酸価 25mg KOH/g ）を1.25質量部と増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース（以下CMCと表記）を水に溶解させたCMC溶液（CMCの濃度が2質量%）50質量部とを混合し、さらに、 pH 調整化合物である蟻酸（85%）を 0.04mL 、水を 50mL 加えて混合して負極スラリーを作製した。得られたスラリーの pH は3.2であった。これを集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔にロールプレス処理後の厚さが $120\mu\text{m}$ となるように塗布し、 100°C で5分乾燥、プレス工程を経て負極を得た。

[0059] 電解液の調整について説明する。エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比30：70で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1.0mol/L の濃度になるように溶解して、電解液を調整した。

[0060] 電池の作成について説明する。正極、負極に導電タブをつけ、これらとポリオレフィン系の多孔性フィルムからなるセパレータ、電解液を用いラミネート型電池を得た。

[0061] バインダー、スラリーおよびこれらを用いて作製したリチウムイオン二次電池の評価結果を表1に示した。

[0062] （実施例2）

pH 調整化合物である蟻酸の量を変更することでスラリーの pH を表1に示した値に調整した以外は実施例1と同様に行い、リチウムイオン二次電池

電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。

[0063] (実施例 3～4)

負極における、活物質質量に対するバインダー量を変更し、pH調整化合物である蟻酸の量を変更することでスラリーのpHを表 1 に示した値に調整した以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。

[0064] (実施例 5)

負極における、バインダー組成、活物質質量に対するバインダー量を変更し、およびpH調整化合物である蟻酸の量を変更することでスラリーのpHを表 1 に示した値に調整した以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。ここで、スチレンーアクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体としては、昭和電工株式会社製、OLZ-6833-2 (スチレン／アクリル酸エステル=50／50 (質量比)、バインダーに対し架橋剤ジビニルベンゼンを0.5質量%使用、不揮発分40.0%、粘度22 mPa・s、pH7.0、Tg16℃、MFT21℃、酸価25 mg KOH／g)を使用した。

[0065] (実施例 6)

負極における、バインダー酸価及びpH調整化合物である蟻酸の量を変更することでスラリーのpHを表 1 に示した値に調整した以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。ここで、スチレンーアクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体としては、昭和電工株式会社製、OLZ-6833-3 (スチレン／アクリル酸エステル=50／50 (質量比)、不揮発分40.0%、粘度15 mPa・s、pH7.0、Tg13℃、MFT18℃、酸価6 mg KOH／g)を使用した。

[0066] (実施例 7)

負極における、バインダーpH、バインダー酸価、活物質質量に対するバインダー量を変更し、およびpH調整化合物である蟻酸の量を変更することで

スラリーのpHを表1に示した値に調整した以外は実施例1と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表1に示した。ここで、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体としては、昭和電工株式会社製、OLZ-6833-4（スチレン/アクリル酸エステル=50/50（質量比）、不揮発分40.0%、粘度15mPa・s、pH2.2、Tg15℃、MFT20℃、酸価6mgKOH/g）を使用した。

[0067]（実施例8）

負極における、バインダーpH、活物質に対するバインダー量を変更し、およびpH調整化合物である蟻酸を使用しなかった以外は実施例1と同様の操作を行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表1に示した。ここで、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体としては、昭和電工株式会社製、OLZ-6833-5（スチレン/アクリル酸エステル=50/50（質量比）、不揮発分40.0%、粘度17mPa・s、pH2.2、Tg15℃、MFT20℃、酸価25mgKOH/g）を使用した。

[0068]（実施例9）

負極における、バインダーpH、活物質に対するバインダー量を変更し、およびpH調整化合物である蟻酸を使用しなかった以外は実施例1と同様の操作を行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表1に示した。ここで、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体としては、昭和電工株式会社製、OLZ-6833-6（スチレン/アクリル酸エステル=50/50（質量比）、不揮発分40.0%、粘度19mPa・s、pH4.8、Tg15℃、MFT20℃、酸価25mgKOH/g）を使用した。

[0069]（実施例10）

負極における、バインダー組成及び活物質に対するバインダー量を変更し、pH調整化合物である蟻酸の量を変更することでスラリーのpHを表1

に示した値に調整した以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。ここで、メタクリル酸エステル共重合体からなる乳化重合体としては、昭和電工株式会社製、TLX-1108-1（アクリル酸エステル＝100（質量比）、不揮発分40.0%、粘度60 mPa・s、pH7.0、Tg15℃、MFT20℃、酸価25 mg KOH/g）を使用した。

[0070]（実施例 11）

負極における、バインダー組成及び活物質質量に対するバインダー量を変更し、pH調整化合物である蟻酸の量を変更することでスラリーのpHを表1に示した値に調整した以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。ここで使用した、スチレンーブタジエン共重合体からなる乳化重合体は、不揮発分40.0%、粘度30 mPa・s、pH7.7、Tgが-12℃、MFT0℃、酸価20 mg KOH/gである。

[0071]（比較例 1～2）

負極における、活物質質量に対するバインダー量を変更し、およびpH調整化合物である蟻酸を使用しなかった以外は実施例 1 と同様の操作を行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。

[0072]（比較例 3）

負極における、活物質質量に対するバインダー量を変更し、pH調整化合物である蟻酸の添加量も変更することでスラリーのpHを表1に示した値に調整した以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。

[0073]（比較例 4）

負極における、バインダー組成、活物質質量に対するバインダー量およびpH調整化合物である蟻酸を使用しなかった以外は実施例 1 と同様の操作を行い、リチウムイオン二次電池電極用スラリーを得た。評価結果を表 1 に示した。ここで使用した、スチレンーブタジエン共重合体からなる乳化重合体は

、不揮発分40.0%、粘度30mPa・s、pH7.7、Tgが-12℃
、MFT0℃、酸価20mgKOH/gである。

[0074] [表1]

	バインダー組成	バインダー pH	バインダー 酸価	スラリー中の バインダー量 /活物質質量	スラリー pH	pH調整化合物		集電体の 剥離強度 (mN/mm)	初期充放 電効率 (%)	容量 維持率 (%)
						種類	添加量 (mL)			
実施例 1	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	0.5/100	3.2	蟻酸	0.04	100	95	78
実施例 2	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	0.5/100	5.8	蟻酸	0.01	80	93	75
実施例 3	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	2.5/100	5.5	蟻酸	0.09	180	91	75
実施例 4	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	3.8/100	5.5	蟻酸	0.22	200	90	75
実施例 5	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体 (架橋剤入り)	7.0	25	2.5/100	4.0	蟻酸	0.15	185	92	75
実施例 6	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	6	0.5/100	4.5	蟻酸	0.02	80	98	78
実施例 7	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	2.2	6	1.0/100	3.9	蟻酸	0.02	175	96	78
実施例 8	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	2.2	25	1.0/100	3.2	—	—	150	96	78
実施例 9	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	4.8	25	1.0/100	5.8	—	—	120	94	78
実施例 10	メタクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	2.5/100	3.9	蟻酸	0.15	120	95	75
実施例 11	スチレン-ブタジエン 共重合体	7.7	20	2.5/100	3.2	蟻酸	0.15	75	90	78
比較例 1	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	1.0/100	7.0	—	—	10	70	10>
比較例 2	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	4.0/100	7.5	—	—	50	80	50
比較例 3	スチレン-アクリル酸エステル 共重合体	7.0	25	1.0/100	2.0	蟻酸	0.12	*	*	*
比較例 4	スチレン-ブタジエン 共重合体	7.7	20	4.0/100	8.5	—	—	45	75	50

*測定不可

[0075] 実施例1～11と比較例1～4との比較から、本発明のリチウムイオン二次電池電極用導電性バインダーは集電体剥離強度に優れ、そのバインダーと用いることによって、初期充放電効率、充放電高温サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 電池電極用バインダーと活物質を用いて得られ、pHが3.0～6.0であるリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項2] 電池電極用バインダーを活物質に対して0.2～4.0質量%含有することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項3] 電池電極用バインダーがエチレン性不飽和単量体を重合することによって得られる請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項4] 電池電極用バインダーがエチレン性不飽和単量体を乳化重合することによって得られる請求項3に記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項5] 電池電極用バインダーが、スチレン、エチレン性不飽和カルボン酸エステル及びエチレン性不飽和カルボン酸を重合することによって得られ、さらに、架橋剤を含有する請求項3又は4に記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項6] 電池電極用バインダーの酸価が5.0～30.0mg KOH/gである請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項7] 電池電極用バインダーの、水を含む液体に溶解又は分散した状態におけるpHが2.0～5.0である請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項8] さらに、カルボキシメチルセルロースを含む請求項1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリーを用いて得られるリチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項10] 請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用電極を用いて得られるリチウムイオン二次電池。

- [請求項11] 電池電極用バインダーと活物質を用いて得られるリチウムイオン二次電池電極用スラリーのpHを3.0～6.0に調整し、得られたリチウムイオン二次電池電極用スラリーを用いてリチウムイオン二次電池用電極を製造するリチウムイオン二次電池用電極の製造方法。
- [請求項12] 請求項11に記載の製造方法によって得られたリチウムイオン二次電池用電極を用いてリチウムイオン二次電池を製造するリチウムイオン二次電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(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)

H01M4/139, H01M4/13, H01M4/62

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-149929 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 June 1999 (02.06.1999), claims 1, 2, 5 to 7; paragraphs [0008], [0010] to [0013], [0016], [0021], [0032], [0038] to [0043]; tables 1, 2 (Family: none)	1-5, 7-12
X	JP 2000-11997 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January 2000 (14.01.2000), claims 1, 7; paragraphs [0028], [0040], [0059] to [0064], [0069], [0070] (Family: none)	1-3, 8-12

☒ 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
21 April, 2012 (21.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-349079 A (Canon Inc.), 09 December 2004 (09.12.2004), claims 1, 6, 10; paragraphs [0024], [0041], [0045] (Family: none)	1-3, 7-12
A	JP 9-199135 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 July 1997 (31.07.1997), entire text (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(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. H01M4/139, H01M4/13, 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	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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-149929 A (日本ゼオン株式会社) 1999. 06. 02, 【請求項 1】【請求項 2】【請求項 5】 - 【請求項 7】【0008】 【0010】 - 【0013】【0016】【0021】【0032】【0038】 - 【0043】【表 1】 【表 2】 (ファミリーなし)	1-5, 7-12
X	JP 2000-11997 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 01. 14, 【請求項 1】【請求項 7】【0028】【0040】【0059】 - 【0064】【0069】【0070】 (ファミリーなし)	1-3, 8-12

☒ 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

2 1 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

青木 千歌子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 3 5 1

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
X	JP 2004-349079 A (キヤノン株式会社) 2004. 12. 09, 【請求項 1】【請求項 6】【請求項 1 0】【0024】【0041】【0045】 (ファミリーなし)	1-3, 7-12
A	JP 9-199135 A (日本ゼオン株式会社) 1997. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	6