

(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6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/138939 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048321
- (22) 国際出願日: 2021年12月24日(24.12.2021)
- (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 2020-217247 2020年12月25日(25.12.2020) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山田 貴哉 (YAMADA, Takaya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山田 雅彦 (YAMADA, Masahiko); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 平賀 健太郎 (HIRAGA, Kentarou); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 寺田 純平 (TERADA, Junpei); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 藤原 花英 (FUJIWARA, Kae); 〒5308323 大阪府大阪市

北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 随 献 偉 (SUI, Xianwei); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 徳平 勝貞 (TOKUHIRA, Katsusada); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 宇佐美 亮太 (USAMI, Ryouta); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 藤岡 星風 (FUJIOKA, Seika); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人タス・マイスター (TASS MEISTER PATENT FIRM); 〒1020093 東京都千代田区平河町二丁目4番13号 ノーブルコート平河町506号 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, 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY IN WHICH NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION IS USED, AND BINDER FOR SECONDARY BATTERY ELECTRODE IN WHICH NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION IS USED

(54) 発明の名称: 非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法及び非水系電解液を使用する二次電池電極用結着剤

(57) Abstract: Provided are a manufacturing method and a binder for an electrode for a secondary battery that makes it possible to reduce the electrical resistance of an electrode in which PTFE is used and to simultaneously achieve excellent strength in the electrode. This method for manufacturing a secondary battery electrode in which a non-aqueous electrolyte solution is used is characterized by having a step (1) for preparing a composition for electrode production that substantially does not contain a liquid medium by using a binder that is a powder containing no active material, the composition essentially comprising a polytetrafluoroethylene resin and an electroconductive auxiliary agent.

(57) 要約: PTFEを使用する電極において、電極の電気抵抗値を低くし、同時に強度にも優れたものとするような二次電池用電極の製造方法及び結着剤を提供する。ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用して液体媒体を実質的に含有しない電極作製用組成物を調製する工程(1)を有することを特徴とする非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法。

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：

非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法及び非水系電解液を使用する二次電池電極用結着剤

技術分野

[0001] 本開示は、非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法及び非水系電解液を使用する二次電池電極用結着剤に関する。

背景技術

[0002] フィブリル化したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を、非水電解液を含むリチウムイオン電池の電極における結着剤として使用することが検討されている（特許文献1）。

[0003] 更に、噴霧乾燥によって 導電性素材をPTFEと混合した均一混合粉体を得ることも開示されている（特許文献2～4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2017-517862号公報

特許文献2：特開平6-316784号公報

特許文献3：特開2008-140809号公報

特許文献4：国際公開2020/170797

特許文献5：特開2020-115485号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示においては、PTFEを使用する電極において、電極の電気抵抗値を低くし、同時に強度にも優れたものとすることができるような二次電池用電極の製造方法及び結着剤を提供することができる。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、

ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用して液体媒体を実質的に含有しない電極作製用組成物を調製する工程（１）を有することを特徴とする非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法である。

[0007] 上記結着剤は、水分含有量が１０００ppm以下であることが好ましい。

上記結着剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と導電助剤とを液体媒体の存在下で混合させる工程（Ａ）を有する製造方法によって製造されたものであることが好ましい。

上記液体媒体は、水であることが好ましい。

[0008] 上記結着剤は、工程（Ａ）によって得られた組成物を噴霧乾燥によって乾燥させる工程（Ｂ）を有する製造方法によって得られたものであることが好ましい。

上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、標準比重が２．１１～２．２０であることが好ましい。

上記電極作製用組成物は、正極活物質を含むことが好ましい。

[0009] 上記二次電池用結着剤はリチウムイオン二次電池用結着剤であることが好ましい。

上記PTFEは、フィブリル径（中央値）が１５０nm以下の繊維状構造を有することが好ましい。

上記結着剤は、元素分析により測定される炭素に対するフッ素の元素比（F／C比）が０．４以上３．０以下であることが好ましい。

[0010] 本開示は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、電極活物質を含有しない粉体であることを特徴とする非水系電解液を使用する二次電池電極用結着剤でもある。

[0011] 上記二次電池電極用結着剤は、元素分析により測定される炭素に対するフッ素の元素比（F／C比）が０．４以上３．０以下であることが好ましい。

本開示は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッチェンブラックまたは

カーボンナノチューブとの混合粉末を含む非水系電解液を使用する二次電池電極用結着剤でもある。

本開示は、上述した二次電池電極用結着剤を含有することを特徴とするでもある。

本開示は、上述した二次電池電極用結着剤を含有することを特徴とする電極合剤でもある。

本開示は、上記電極合剤を有することを特徴とする電極でもある。

発明の効果

[0012] 本開示においては、P T F Eを使用する電極において、電極の電気抵抗値を低くし、同時に強度にも優れたものとすることができるような二次電池用電極の製造方法及び結着剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示を詳細に説明する。

P T F Eを結着剤として使用する電極合剤は、電極の抵抗値が高くなることがあった。本開示は、このような問題を解消し、低抵抗値であるような電極を得ることができるような、電極の製造方法を提供する。

[0014] P T F Eを結着剤として使用する電極合剤は、P T F Eをフィブリル化させることによって結着剤としての作用を生じさせる。

しかし、P T F Eと導電助剤とをそれぞれ粉体として混合して、電極を製造した場合、電極が高抵抗化する場合がある。これは、P T F Eが電極中で偏在しているために、導電経路が十分に形成されないためであると推測される。さらに、電極中で成分の偏在が生じていると、電極の強度の低下の原因ともなる。一方で、偏在を失くすために混練を激しくおこなうと、P T F Eのフィブリル化が過度に起こり、柔軟性や強度の低下を生じさせる。このため、P T F E及び導電助剤の偏在が生じることのないような結着剤を使用することで、このような問題を解決することができる。

[0015] 本開示の非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とし、活物質を含有しない粉体で

ある結着剤を使用することを特徴とする。なお、以下、これを本開示の第一の結着剤と記す。以下に、このような結着剤及び結着剤に配合される成分について詳述する。

[0016] その一方で、活物質についても、事前に P T F E と導電助剤と混合しようとすると、液体媒中では水分により活物質よりリチウムが溶出し、活物質が劣化するため電池容量の低下や電池抵抗が増大するという問題を生じることが知られている（特許文献 5）。このため、活物質を含有せず、P T F E 及び導電助剤を必須とする組成物からなる結着剤を使用することで、活物質に制限されることなく、本開示の目的を達成することができる。

[0017] また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッチェンブラックまたはカーボンナノチューブとの混合粉末を結着剤として使用すると、電極抵抗を低減できるという点で好ましいものであり、これを使用した結着剤も本開示の目的を達成することができる。このような効果は、アセチレンブラックのようなその他の炭素系の導電助剤を使用した場合には得られない効果である。このような結着剤を本開示の第二の結着剤と記す。

[0018] 本開示の非水系電解液を使用する第 1 の二次電池用電極の製造方法は、P T F E 及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用することを特徴とする。すなわち、粉体を構成する粒子が P T F E や導電助剤のみからなるものではなく、P T F E 及び導電助剤の両方を含有する組成物からなるものである。

[0019] 以下に、このような結着剤及び結着剤に配合される成分について詳述する。

[0020] （ポリテトラフルオロエチレン樹脂）

本開示において、上記 P T F E としては特に限定されず、ホモポリマーであってもよいし、フィブリル化させることのできる共重合体であってもよいが、ホモポリマーがより好ましい。

共重合体の場合、モノマーであるフッ素原子含有モノマーとしては、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルエチレン、フルオロアルキル・フルオロビニ

ルエーテル等を挙げることができる。

[0021] 本開示の電極合剤を調製する際の原料となる P T F E は、標準比重が 2. 1 1 ~ 2. 2 0 であることが好ましい。標準比重が当該範囲内のものであることによって、強度の高い電極合剤シートを作製できるという点で利点を有する。上記標準比重の下限は、2. 1 2 以上であることがより好ましい。上記標準比重の上限は、2. 1 9 以下であることがより好ましく、2. 1 8 以下であることが更に好ましい。

[0022] 標準比重〔SSG〕は、ASTM D-4895-89 に準拠して試料を作製し、得られた試料の比重を水置換法によって測定する。

[0023] 本開示に使用する P T F E は、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有する P T F E としては、例えば、粒子中に高分子量の P T F E のコアと、より低分子量の P T F E または変性 P T F E のシェルとを含む P T F E が挙げられる。このような P T F E としては、例えば、特表 2 0 0 5 - 5 2 7 6 5 2 号公報に記載される P T F E 等が挙げられる。

[0024] 上述したような各パラメータを満たす粉体形状の P T F E は、従来の製造方法により得ることができる。例えば、国際公開第 2 0 1 5 - 0 8 0 2 9 1 号や国際公開第 2 0 1 2 - 0 8 6 7 1 0 号等に記載された製造方法に倣って製造すればよい。

[0025] (導電助剤)

上記導電助剤としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、フラーレンおよびグラフェン、V G C F 等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。特にケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブが好ましい。カーボンナノチューブの中でも多層カーボンナノチューブが好ましい。なお、これらは、1 種を単独で

用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等（東海カーボン社製、ファーネスブラック）、プリンテックスL等（デグサ社製、ファーネスブラック）、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等（コロンビアン社製、ファーネスブラック）、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等（三菱化学社製、ファーネスブラック）、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、Black Pearls2000、LITX-50、LITX-200等（キャボット社製、ファーネスブラック）、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、Super-PLi（IMERYS社製、ファーネスブラック）、ケッチェンブラックECP、ECP-600JD、ライオナイトCB等（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製、ケッチェンブラック）、デンカブラックHS-100、Li-100、FX-35（デンカ株式会社製、アセチレンブラック）等が挙げられる。市販のVGCFとしてはVGCF-H（昭和電工社製）等が挙げられる。市販の多層カーボンナノチューブとしては、FT7000（CNano社製）等が挙げられる。多層カーボンナノチューブとして、平均外径は4nm~20nmであることが好ましく、6nm~12nmがより好ましい。平均繊維長は1~30μmであることが好ましく、3μm~20μmであることがより好ましい。これによって、良好な導電性を得ることができる。

電極シートを製造するに際して、更に、導電助剤を追加混合して使用するものであっても差し支えない。

[0026] 本開示の結着剤は、結着剤全量に対して上記導電助剤を1.0~60.0質量の割合で含有することが好ましい。これによって、良好な導電性及び電極

強度を得ることができる。上記下限は、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが更に好ましい。上記上限は、55.0以上であることがより好ましく、50.0以下であることが更に好ましい。

[0027] なお、本開示においては、結着剤に導電助剤を含有することを必須とするものであるが、電極合剤によって電極シートを製造するに際して、更に、PTFEや導電助剤を追加混合して使用するものであっても差し支えない。

[0028] 上記導電助剤は、電極合剤中に、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いることが好ましい。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0029] 導電助剤とPTFEを混合させる際、必要に応じて添加される材料としては、導電材、分散剤、増粘剤等が挙げられる。例えば、増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)やメチルセルロース(MC)等のセルロース類を好適に用いることができる。

[0030] これらの、導電助剤及びPTFE以外の成分を使用する場合、このような成分の配合量は、結着剤全量に対して、5.0質量%以下の割合であることが好ましい。上記その他の成分を5.0質量%を超えて配合すると、本発明の目的を十分に達成できない場合がある。

[0031] (結着剤)

本開示において使用する結着剤は、PTFE及び導電助剤を必須成分とする組成物が粉体形状となったものである。すなわち、PTFE及び導電助剤が混合された状態の組成物が粉体となっており、PTFE粉体及び導電助剤粉体の、それぞれの粉体の混合物は包含しない。このような状態としては特に限定されるものではないが、噴霧乾燥によって造粒された状態の粒子であることが特に好ましい。

[0032] 上記結着剤は、PTFE及び導電助剤を重量比で、99:1～50:50の

割合で含有することが好ましい。上記混合割合において、好ましくは95 : 5 ~ 60 : 40であり、より好ましくは90 : 10 ~ 65 : 35である。

[0033] 上記結着剤の製造方法は特に限定されず、任意の方法で製造することができるが、なかでも、PTFEと導電助剤とを液体媒体の存在下で混合させる工程（A）を有する製造方法によって製造されたものであることが好ましい。この場合、PTFEの液体分散体中に粉体である導電助剤を添加して混合する方法、PTFEの液体分散体と導電助剤の液体分散体とを混合する方法等を挙げることができる。

混合方法としては一般的方法で行うことができる。例えば、ディスパー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等のミキサー類、ホモジナイザー類、湿式ジェットミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0034] 上記工程（A）においては、PTFE、導電助剤及び液体媒体を必須とする分散体を使用する。このような分散体は、PTFE及び導電助剤の合計量が、PTFE、導電助剤及び液体媒体の合計量に対して、1 ~ 60重量%であることが好ましい。上記下限は、2重量%以上であることがより好ましく、3重量%以上であることが更に好ましい。上記上限は、50重量%以下であることがより好ましく、30重量%以下であることが更に好ましい。

[0035] 液体媒体中でこれらを混合することで、高い均一性でPTFEと導電助剤とを混合できる点で好ましい。このような混合における液体媒体は、水であることが好ましい。

[0036] この場合、原料として使用するPTFEは、乳化重合によって得られた水分散体を使用することが好ましい。

[0037] 上記結着剤の原料として使用される上記PTFEは、より高強度でかつ均質性に優れる電極合剤シートが得られることから、平均一次粒子径が150 nm以上であることが好ましい。より好ましくは、180 nm以上であり、更に好ましくは210 nm以上であり、特に好ましくは220 nm以上である。

PTFEの平均一次粒子径が大きいほど、その粉体を用いて押出成形をする

際に、押出圧力の上昇を抑えられ、成形性にも優れる。上限は特に限定されないが500nmであってよい。重合工程における生産性の観点からは、上限は350nmであることが好ましい。

[0038] 上記平均一次粒子径は、重合により得られたPTFEの水性分散液を用い、ポリマー濃度を0.22質量%に調整した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真における定方向径を測定して決定された平均一次粒子径との検量線を作成し、測定対象である水性分散液について、上記透過率を測定し、上記検量線を基に決定できる。

[0039] 上記工程（A）によって液体媒体中で混合したPTFEと導電助剤の混合物は、次いで、噴霧乾燥によって乾燥すること（工程（B））で、液体媒体を除去したものであることが好ましい。乾燥方法は、例えば棚型乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機、熱風乾燥機、ドラム乾燥機、噴霧乾燥機などが挙げられる。特に好ましくは噴霧乾燥である。噴霧乾燥は、液体と固体の混合物を気体中に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を製造する手法である。

これによって、PTFEと導電助剤が均一に混合した粉体状態の結着剤を得ることができる。噴霧乾燥は、一般的に広く知られた手法であり、公知の任意の装置によって、一般的な手法で行うことができる。上記工程（B）は、公知の一般的な装置を利用した一般的な方法で行うことができる。乾燥温度は、例えば、100℃以上250℃以下の範囲とすることが好ましい。100℃以上では、溶媒を十分に除去することができ、250℃以下では、消費エネルギーをより低減でき好ましい。乾燥温度は、110℃以上がより好ましく、220℃以下がより好ましい。また、供給液量は、作製する規模にもよるが、例えば、0.1L/h以上2L/h以下の範囲としてもよい。また、調製溶液を噴霧するノズルサイズは、作製する規模にもよるが、例えば、直径0.5mm以上5mm以下の範囲としてもよい。

[0040] このようにして得られた結着剤は、水分含有量が1000ppm以下であることが好ましい。

水分含有量が1000ppm以下であることによって、初期特性としてガス

発生が少ない二次電池を作製できるという点で好ましい。

上記水分含有量は、500ppm以下であることが更に好ましい。

[0041] [含有水分量測定]

結着剤の水分量は、ボートタイプ水分気化装置を有するカールフィッシャー水分計（ADP-511/MKC-510N 京都電子工業（株）製）を使用し、水分気化装置で210℃に加熱して、気化させた水分を測定した。キャリアガスとして、窒素ガスを流量200mL/minで流し、測定時間を30minとした。また、カールフィッシャー試薬としてケムアクアを使用した。サンプル量は1.5gとした。

[0042] 本開示の第二の結着剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッチェンブラックおよび／またはカーボンナノチューブとの混合粉末である。このような混合粉末は、結着剤として使用した場合、電極抵抗を低減でき、電池特性が向上するという点でアセチレンブラックなどの周知の炭素導電助剤を使用した場合よりも好ましいものであり、上述した第一の結着剤と同様に使用することができる。

[0043] 上記第二の結着剤において、使用されるケッチェンブラックおよび／またはカーボンナノチューブは、特に限定されず、上述したものを使用することができる。さらに、カーボンナノチューブとしては、多層であることが好ましく、より具体的には、平均繊維長が1～20μmであるものを使用することが好ましい。

[0044] 上記第二の結着剤において使用するポリテトラフルオロエチレンは、上述した第一の結着剤と同様のものを使用することができる。

[0045] 上記第二の結着剤は、上述した第一の結着剤と同様に上述した工程（A）（B）を経て得られるものであってもよいし、これらの成分を単純に混合して得られたものであってもよい。

以下で詳述する電極作製用組成物等においては、上記第一の結着剤も、第二の結着剤も同様の方法で使用することができる。

[0046] （電極作製用組成物）

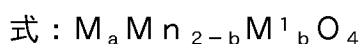
電極作製用組成物は、電極において必須とされる成分をすべて含有した組成物を意味する。すなわち、上述した結着剤に対して、電極活物質等のその他の電極成分を混合した状態の組成物を意味する。電極作製用組成物は、上記結着剤に加えて、更に、電極活物質、追加添加する導電助剤等を含有する組成物である。

[0047] (電極活物質)

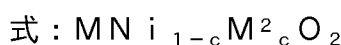
上記正極活物質としては、電気化学的にアルカリ金属イオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、アルカリ金属と少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、アルカリ金属含有遷移金属複合酸化物、アルカリ金属含有遷移金属リン酸化合物、導電性高分子等が挙げられる。

なかでも、正極活物質としては、特に、高電圧を産み出すアルカリ金属含有遷移金属複合酸化物が好ましい。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。好ましい態様において、アルカリ金属イオンは、リチウムイオンであり得る。即ち、この態様において、アルカリ金属イオン二次電池は、リチウムイオン二次電池である。

[0048] 上記アルカリ金属含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、

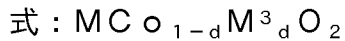


(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり； $0.9 \leq a$ ； $0 \leq b \leq 1.5$ ； M^1 はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群より選択される少なくとも1種の金属)で表されるアルカリ金属・マンガンスピネル複合酸化物、



(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり； $0 \leq c \leq 0.5$ ； M^2 はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Siおよび

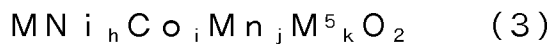
Geよりなる群より選択される少なくとも1種の金属)で表されるアルカリ金属・ニッケル複合酸化物、または、



(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり； $0 \leq d \leq 0.5$ ； M^3 はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群より選択される少なくとも1種の金属)

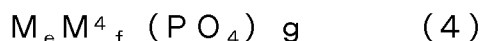
で表されるアルカリ金属・コバルト複合酸化物が挙げられる。上記において、Mは、好ましくは、Li、Na及びKからなる群より選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。

[0049] なかでも、エネルギー密度が高く、高出力な二次電池を提供できる点から、 MCoO_2 、 MMnO_2 、 MNiO_2 、 MMn_2O_4 、 $\text{MNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、または $\text{MNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が好ましく、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。



(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、 M^5 はFe、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeからなる群より選択される少なくとも1種を示し、 $(h+i+j+k)=1.0$ 、 $0 \leq h \leq 1.0$ 、 $0 \leq i \leq 1.0$ 、 $0 \leq j \leq 1.5$ 、 $0 \leq k \leq 0.2$ である。)

[0050] 上記アルカリ金属含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、下記式(4)



(式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、 M^4 はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuからなる群より選択される少なくとも1種を示し、 $0.5 \leq e \leq 3$ 、 $1 \leq f \leq 2$ 、 $1 \leq g \leq 3$)で表される化合物が挙げられる。上記において、Mは、好ま

しくは、Li、Na及びKからなる群より選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。

[0051] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。

上記リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、オリビン型構造を有するものが好ましい。

[0052] その他の正極活物質としては、 MFePO_4 、 $\text{MNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{M}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{MNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 、 MV_3O_6 、 M_2MnO_3 （式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属である。）等が挙げられる。特に、 M_2MnO_3 、 $\text{MNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 等の正極活物質は、4.4Vを超える電圧や、4.6V以上の電圧で二次電池を作動させた場合であって、結晶構造が崩壊しない点で好ましい。従って、上記に例示した正極活物質を含む正極材を用いた二次電池等の電気化学デバイスは、高温で保管した場合でも、残存容量が低下しにくく、抵抗増加率も変化しにくい上、高電圧で作動させても電池性能が劣化しないことから、好ましい。

[0053] その他の正極活物質として、 M_2MnO_3 と MM^6O_2 （式中、Mは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、 M^6 は、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体材料等も挙げられる。

[0054] 上記固溶体材料としては、例えば、一般式 $\text{M}_x[\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}^7_y]\text{O}_z$ で表わされるアルカリ金属マンガン酸化物である。ここで式中のMは、Li、Na及びKからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、 M^7 は、M及びMn以外の少なくとも一種の金属元素からなり、例えば、Co、Ni、F

e, Ti, Mo, W, Cr, ZrおよびSnからなる群から選択される一種または二種以上の元素を含んでいる。また、式中のx、y、zの値は、 $1 < x < 2$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $1.5 < z < 3$ の範囲である。中でも、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ のような Li_2MnO_3 をベースに LiNiO_2 や LiCoO_2 を固溶したマンガン含有固溶体材料は、高エネルギー密度を有するアルカリ金属イオン二次電池を提供できる点から好ましい。

[0055] また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0056] 上記導電性高分子としては、p-ドーピング型の導電性高分子やn-ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

[0057] また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0058] これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸させ、又は添加した後、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸させ、又は添加した後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により

正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

[0059] 表面付着物質の量としては、上記正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができる。その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

[0060] 正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。

[0061] 正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g/cm³以上、より好ましくは0.8 g/cm³以上、更に好ましくは1.0 g/cm³以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、正極活物質層内における電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは4.0 g/cm³以下、より好ましくは3.7 g/cm³以下、更に好ましくは3.5 g/cm³以下である。

なお、本開示では、タップ密度は、正極活物質粉体5～10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g/cm³として求める。

[0062] 正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたす等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることができる。

[0063] なお、本開示では、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてHORIABA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 を設定して測定される。

[0064] 一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下したりするために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

[0065] なお、本開示では、平均一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、 10000 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の 50 個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

[0066] 正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、上限は好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなる問題を生ずる場合がある。

[0067] なお、本開示では、BET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研社製全自動表面積測定装置）を用い、試料に対して窒素流通下 150°C で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

[0068] 本開示の二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。

上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が $40 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を、 $0.5 \sim 7.0$ 体積%含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極合剤と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。

[0069] 正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

[0070] 正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の2種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好

ましい組み合わせとしては、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等の三元系との組み合わせ、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、 LiFePO_4 と LiCoO_2 若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ等が挙げられる。

[0071] 上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤中50～99.5質量%が好ましく、80～99質量%がより好ましい。

また、正極活物質の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極合剤層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0072] 負極活物質としては特に限定されず、例えば、リチウム金属、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛及び、難黒鉛化性炭素等の炭素質材料を含むもの、ケイ素及びケイ素合金等のシリコン含有化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等から選択されるいずれか、又は2種類以上の混合物等を挙げることができる。なかでも、炭素質材料を少なくとも一部に含むものや、シリコン含有化合物を特に好適に使用することができる。

[0073] 本開示において用いる負極活物質は、ケイ素を構成元素に含むことが好適である。ケイ素を構成元素に含むものとすることで、高容量な電池を作製することができる。

[0074] ケイ素を含む材料としては、ケイ素粒子、ケイ素の微粒子がケイ素系化合物に分散した構造を有する粒子、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)で表される酸化ケイ素粒子、又はこれらの混合物が好ましい。これらを使用することで、より初回充放電効率が高く、高容量でかつサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極合剤が得られる。

- [0075] 本開示における酸化ケイ素とは、非晶質のケイ素酸化物の総称であり、不均化前の酸化ケイ素は、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表される。 x は $0.8 \leq x < 1.6$ が好ましく、 $0.8 \leq x < 1.3$ がより好ましい。この酸化ケイ素は、例えば、二酸化ケイ素と金属ケイ素との混合物を加熱して生成した一酸化ケイ素ガスを冷却・析出して得ることができる。
- [0076] ケイ素の微粒子がケイ素系化合物に分散した構造を有する粒子は、例えば、ケイ素の微粒子をケイ素系化合物と混合したものを焼成する方法や、一般式 SiO_x で表される不均化前の酸化ケイ素粒子を、アルゴン等不活性な非酸化性雰囲気中、 400°C 以上、好適には $800 \sim 1,100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理し、不均化反応を行うことで得ることができる。特に後者の方法で得た材料は、ケイ素の微結晶が均一に分散されるため好適である。上記のような不均化反応により、ケイ素ナノ粒子のサイズを $1 \sim 100 \text{ nm}$ とすることができる。なお、ケイ素ナノ粒子が酸化ケイ素中に分散した構造を有する粒子中の酸化ケイ素については、二酸化ケイ素であることが望ましい。なお、透過電子顕微鏡によってシリコンのナノ粒子（結晶）が無定形の酸化ケイ素に分散していることを確認することができる。
- [0077] ケイ素を含む粒子の物性は、目的とする複合粒子により適宜選定することができる。例えば、平均粒径は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、下限は $0.2 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。上限は $30 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、本開示における平均粒径とは、レーザー回折法による粒度分布測定における重量平均粒径で表すものである。
- [0078] ケイ素を含む粒子の BET 比表面積は、 $0.5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。BET 比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、電極に塗布した際の接着性が低下して電池特性が低下するおそれがない。また $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、粒子表面の二酸化ケイ素の割合が大きくなり、リチウムイオン二次電池用負極材として用いた際に電池容量が低下するおそれがない。

[0079] 上記ケイ素を含む粒子を炭素被覆することで導電性を付与し、電池特性の向上が見られる。導電性を付与するための方法として、黒鉛等の導電性のある粒子と混合する方法、上記ケイ素を含む粒子の表面を炭素被膜で被覆する方法、及びその両方を組み合わせる方法等が挙げられる。炭素被膜で被覆する方法が好ましく、被覆する方法としては化学蒸着（CVD）する方法がより好ましい。

[0080] 上記負極活物質の含有量は、得られる電極合剤の容量を増やすために、電極合剤中40質量%以上が好ましく、より好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

[0081] （その他の成分）

上記電極作製用組成物は、更に、熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂としては、フッ化ビニリデンや、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンオキッドなどが挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0082] 電極活物質に対する熱可塑性樹脂の割合は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上であり、また、通常3.0質量%以下、好ましくは2.5質量%以下、より好ましくは2.0質量%以下の範囲である。熱可塑性樹脂を添加することで、電極の機械的強度を向上させることができる。また、この範囲を上回ると、電極合剤に占める電極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0083] （電極の製造方法）

本開示の電極の製造方法は、上述した各成分を混合して得られた電極作製用組成物を使用し、これをシート化するものであることが好ましい。シート化においては、乾燥工程が省けるため、液体媒体の使用量を低減させるか全く使用せずに、スラリーを調製せずに粉体である電極作製用組成物に対して剪

断応力を与えることによって行う方法が好ましい。また、装置の負荷を軽減するために、潤滑剤とし溶剤を少量添加してもよい。溶剤は有機溶剤が望ましく、含有溶剤量としては、電極作製用組成物に対し10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

粉末状態のPTFEにせん断力を与えると、容易にフィブリル化することが知られている。このようなフィブリル化する性質を利用して、PTFEを結着剤として使用することができる。すなわち、フィブリル化したPTFEがその他の粉体成分等に絡みつくことで、粉体成分を結着させ、これによって、PTFEは粉体成分を成形する際のバインダーとして作用することができる。

[0084] なお、フィブリル化したPTFEを結着剤として使用する場合でも、フィブリル化が充分でなければ、電極合剤として使用した際に良好な性能を発揮することはできない。好ましくは、フィブリル径（中央値）（以下、単に「フィブリル径」と記す）が20nm以上の繊維状構造を有するような、微細なフィブリル化加工を行うことによって、フィブリル化したPTFEが電極合剤用の結着剤として良好な性能を発揮することができるものである。

[0085] 上記電極作製用組成物は、実質的に液体媒体を含有しないことが好ましい。本開示の製造方法によって得られた電極において、フィブリル径（中央値）が20nm以上の繊維状構造を有するPTFEを構成要素として有するものであることが好ましい。本開示においてはフィブリル径（中央値）が20nm以上であることが好ましい。すなわち、このようにフィブリル径が細いPTFEが電極中に存在し、これが電極を構成する成分の粉体同士を結着させる作用と柔軟性を奏する点で好ましいものである。

[0086] 上記フィブリル径（中央値）は、以下の方法によって測定した値である。

（1）走査型電子顕微鏡（S-4800型 日立製作所製）を用いて、電極合剤シートの拡大写真（7000倍）を撮影し画像を得る。

（2）この画像に水平方向に等間隔で2本の線を引き、画像を三等分する。

（3）上方の直線上にある全てのPTFE繊維について、PTFE繊維1本

あたり3箇所の直径を測定し、平均した値を当該PTFE繊維の直径とする。測定する3箇所は、PTFE繊維と直線との交点、交点からそれぞれ上下に0.5 μm ずつずらした場所を選択する。（未繊維化のPTFE一次粒子は除く）。

（4）上記（3）の作業を、下方の直線上にある全てのPTFE繊維に対して行う。

（5）1枚目の画像を起点に画面右方向に1mm移動し、再度撮影を行い、上記（3）及び（4）によりPTFE繊維の直径を測定する。これを繰り返し、測定した繊維数が80本を超えた時点で終了とする。

（6）上記測定した全てのPTFE繊維の直径の中央値をフィブリル径の大きさとした。

[0087] 上記フィブリル径は、15nm以上であることが好ましく、20nm以上であることが好ましく、31nm以上がより好ましい。フィブリル化を進めすぎると、柔軟性が失われる傾向にある。また、上限は特に限定されるものではないが、柔軟性の観点から、例えば、150nm以下であることが好ましく、100nm以下がより好ましく、75nm以下が特に好ましい。

[0088] 上記フィブリル径を有するPTFEを得る方法としては特に限定されるものではないが、例えば、

上記電極作製用組成物を混合しながら剪断力を付与する工程（2）

前記工程（2）によって得られた電極合剤をバルク状に成形する工程（3）

及び

前記工程（3）によって得られたバルク状の電極合剤をシート状に圧延する工程（4）に

よって行う方法を挙げることができる。

[0089] 上記工程（2）は、上記工程（1）によって得られた電極作製用組成物を混合しながら剪断力を付与する工程である。なお、電極作製用組成物を調製するための粉体成分を混合し、混合すると同時に剪断力をかけて、PTFEをフィブリル化して、電極合剤としてもよい。

[0090] このような方法において、例えば、工程（２）においては電極作製用組成物の混合条件を2000rpm以下とすることにより、柔軟性を維持しながらもPTFEのフィブリル化を進行させることができ、与えるせん断応力をコントロールすることで、PTFEのフィブリル径を20nm以上とすることができる。

[0091] また、工程（４）のあとに、得られた圧延シートに、より大きい荷重を加えて、さらに薄いシート状に圧延する工程（５）を有することも好ましい。また、工程（５）を繰り返すことも好ましい。

また、工程（４）又は工程（５）のあとに、得られた圧延シートを粗砕したのち再度バルク状に成形し、シート状に圧延する工程（６）を有することによってもフィブリル径を調整することができる。工程（６）は、例えば１回以上１２回以下繰り返すことが好ましい。

[0092] すなわち、せん断力をかけることによって、PTFEをフィブリル化し、これが電極活物質等の粉体成分と絡み合うことによって、電極合剤を製造することができる。なお、当該製造方法については後述する。

[0093] 本開示の電極の製造方法において、PTFEの含有量は、電極合剤中のPTFEの割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、活物質を十分保持できずに電極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0094] 本開示の電極合剤は、二次電池用の電極合剤として使用することができる。

特に、本開示の電極合剤は、リチウムイオン二次電池に好適である。

本開示の電極合剤は、二次電池に使用するにあたっては、通常、シート状の形態で使用される。

[0095] 以下に、電極合剤を含む電極合剤シートの具体的な製造方法の一例を示す。

本開示の電極製造方法において、電極合剤シートは、
電極活物質及び必要に応じて導電助剤を含む混合物を調製する工程（０）
前記工程（０）によって得られた混合物に結着剤を含む電極作製用組成物を
調製する工程

（１）

電極作製用組成物を混合しながら剪断力を付与するする工程（２）
前記工程（２）によって得られた電極合剤をバルク状に成形する工程（３）
及び
前記工程（３）によって得られたバルク状の電極合剤をシート状に圧延する
工程（４）

を有する二次電池用電極合剤シートの製造方法によって得ることができる。

[0096] 上記工程（２）において電極作製用組成物を混合しながら、剪断力を付与した段階では、得られる電極作製用組成物は、電極活物質、結着剤等が単に混ぜられているだけで定まった形のない状態で存在している。具体的な混合方法としては、W型混合機、V型混合機、ドラム型混合機、リボン混合機、円錐スクリー型混合機、１軸混練機、２軸混練機、ミックスマラー、攪拌ミキサー、プラネタリーミキサーなどを用いて混合する方法が挙げられる。

[0097] 上記工程（２）において、混合条件は、回転数と混合時間を適宜設定すればよい。例えば、回転数は、 2200 rpm 以下とすることが好適である。好ましくは 10 rpm 以上、より好ましくは 15 rpm 以上、更に好ましくは 20 rpm 以上である。また、好ましくは 2000 rpm 以下、より好ましくは 1800 rpm 以下、更に好ましくは 1500 rpm の範囲である。上記の範囲を下回ると、混合に時間がかかることとなり生産性に影響を与える。また、上回ると、フィブリル化が過度に進行し、強度および柔軟性の劣る電極合剤シートとなるおそれがある。

[0098] 上記工程（３）において、バルク状に成形するとは、電極作製用組成物を１つの塊とするものである。

バルク状に成形する具体的な方法として、押出成形、プレス成形などが挙げ

られる。

また、「バルク状」とは、特に形状が特定されるものではなく、1つの塊状になっている状態であればよく、ロッド状、シート状、球状、キューブ状等の形態が含まれる。上記塊の大きさは、その断面の直径または最小の一辺が10000 μm 以上であることが好ましい。より好ましくは20000 μm 以上である。

[0099] 上記工程（4）における具体的な圧延方法としては、ロールプレス機、平板プレス機、カレンダーロール機などを用いて圧延する方法が挙げられる。

[0100] また、工程（4）のあとに、得られた圧延シートに、より大きい荷重を加えて、さらに薄いシート状に圧延する工程（5）を有することも好ましい。工程（5）を繰り返すことも好ましい。このように、圧延シートを一度に薄くするのではなく、段階に分けて少しずつ圧延することで柔軟性がより良好となる。

工程（5）の回数としては、2回以上10回以下が好ましく、3回以上9回以下がより好ましい。

具体的な圧延方法としては、例えば、2つあるいは複数のロールを回転させ、その間に圧延シートを通すことによって、より薄いシート状に加工する方法等が挙げられる。圧延時には加温することが望ましい。温度範囲の下限は40度以上が好ましく、50度以上がより好ましく、60度以上が更に好ましい。また上限は、300度以下が好ましく、250度以下がより好ましく、200度以下が更に好ましい。加温することで、シートが軟化し、容易に圧延することができる。

[0101] また、フィブリル径を調整する観点で、工程（4）または工程（5）のあとに、圧延シートを粗砕したのち再度バルク状に成形し、シート状に圧延する工程（6）を有することも好ましい。工程（6）を繰り返すことも好ましい。工程（6）の回数としては、1回以上12回以下が好ましく、2回以上11回以下がより好ましい。

[0102] 工程（6）において、圧延シートを粗砕してバルク状に成形する具体的な方

法として、圧延シートを折りたたむ方法、あるいはロッドもしくは薄膜シート状に成形する方法、チップ化する方法などが挙げられる。本開示において、「粗砕する」とは、次工程でシート状に圧延するために、工程（４）又は工程（５）で得られた圧延シートの形態を別の形態に変化させることを意味するものであり、単に圧延シートを折りたたむような場合も含まれる。

[0103] また、工程（６）の後に、工程（５）を行うようにしてもよく、繰り返行ってもよい。

また、工程（３）ないし、（４）、（５）、（６）において１軸延伸もしくは２軸延伸を行っても良い。

また、工程（６）での粗砕程度によってもフィブリル径を調整することができる。

[0104] 上記工程（４）、（５）又は（６）において、圧延率は、好ましくは１０％以上、更に好ましくは２０％以上であり、また、好ましくは８０％以下、より好ましくは６５％以下、更に好ましくは５０％以下の範囲である。上記の範囲を下回ると、圧延回数の増大とともに時間がかかることとなり生産性に影響を与える。また、上回ると、フィブリル化が過度に進行し、強度および柔軟性の劣る電極合剤シートとなるおそれがある。

なお、ここでいう圧延率とは、試料の圧延加工前の厚みに対する加工後の厚みの減少率を指す。圧延前の試料は、バルク状の電極作製用組成物であっても、シート状の電極作製用組成物であってもよい。試料の厚みとは、圧延時に荷重をかける方向の厚みを指す。

[0105] 上述したように、ＰＴＦＥ粉体は、せん断力がかかることでフィブリル化する。そして、フィブリル径が２０ｎｍ以上の繊維状構造を有するものとするには、過度なせん断応力では、フィブリル化が促進しすぎてしまい、柔軟性が損なわれることがある。また、弱いせん断応力では強度の面で充分ではないことがある。このため、混合時や圧延時に、適度にＰＴＦＥにせん断応力を与えてフィブリル化を促進し、樹脂を圧延してシート状に延ばす、という工程を上記範囲でおこなうことによって、フィブリル径が２０ｎｍ以上の繊維

維状構造を有するものとすることができる。

[0106] 本開示の電極合剤シートは、二次電池用の電極合剤シートとして使用することができる。負極、正極のいずれとすることもできる。特に、本開示の電極合剤シートは、リチウムイオン二次電池に好適である。

[0107] (正極)

本開示において、正極は、集電体と、上記正極活物質を含む電極合剤シートとから構成されることが好適である。

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

[0108] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属箔が好ましい。なお、金属箔は適宜メッシュ状に形成してもよい。

金属箔の厚さは任意であるが、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、また、通常 1mm 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。金属箔がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、金属箔がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0109] また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極合剤シートの電気接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

[0110] 集電体と正極合剤シートの厚さの比は特には限定されないが、（電解液を注液する直前の片面の正極合剤シートの厚さ）／（集電体の厚さ）の値が20以下であることが好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下であり、また、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、最も好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度での充

放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

[0111] 正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記電極合剤シートと集電体とを接着剤を介して積層し、真空乾燥する方法等が挙げられる。

[0112] 正極合剤シートの密度は、好ましくは 3.00 g/cm^3 以上、より好ましくは 3.10 g/cm^3 以上、更に好ましくは 3.20 g/cm^3 以上であり、また、好ましくは 3.80 g/cm^3 以下、より好ましくは 3.75 g/cm^3 以下、更に好ましくは 3.70 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体と活物質との界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0113] 正極合剤シートの面積は、高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極合剤面積の総和が面積比で1.5倍以上とすることが好ましく、更に4.0倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極合剤面積の総和とは、負極活物質を含む合剤層に対向する正極合剤層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合剤層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

[0114] 正極の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、集電体の厚さを差し引いた合剤シートの厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、上限として、好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450\text{ }\mu\text{m}$ 以下である

。

[0115] また、上記正極の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0116] (負極)

本開示において、負極は、集電体と、上記負極活物質を含む電極合剤シートとから構成されることが好適である。

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特に銅、ニッケル、又はその合金が好ましい。

[0117] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属箔が好ましい。なお、金属箔は適宜メッシュ状に形成してもよい。

金属箔の厚さは任意であるが、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、また、通常 1mm 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。金属箔がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、金属箔がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0118] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記電極合剤シートと集電体とを接着剤を介して積層し、真空乾燥する方法等が挙げられる。

[0119] 負極合剤シートの密度は、好ましくは $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、また、

好ましくは 2.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.9 g/cm^3 以下、更に好ましくは 1.8 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体と／活物質との界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0120] 負極の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、集電体の厚さを差し引いた合剤シートの厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上であり、また、上限として、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450 \mu\text{m}$ 以下である。

[0121] (炭素に対するフッ素の元素比 (F/C比))

本開示の結着剤は、電極合剤シートにおいて炭素に対するフッ素の元素比 (F/C比) が 0.40 以上 3.00 以下であることが好ましく、 0.50 以上 2.50 以下であることがより好ましい。このような範囲内にあることで、強度が高く、電極抵抗が低い電極を製造できるという点で好ましい。なお、元素分析は通常の一般的な方法で測定された値である。具体的にはF/C比は、例えば、MICRO CORDER JM10 (J Science Lab社製) を使用し、サンプル量は 2 mg 、燃焼炉 950°C 、還元炉 550°C 、ヘリウム流量 200 mL/min 、酸素流量 $15 \sim 25 \text{ mL/min}$ の条件でCHN同時測定を行い、4回測定した値の平均値から求めることができる。

$$\text{F/C比} = \text{平均F (wt\%)} / \text{平均C (wt\%)}$$

[0122] (二次電池)

本開示の二次電池用電極の製造方法によって製造された電極は、各種二次電池における正極又は負極として使用することができる。上記二次電池は、非水電解液を使用する電池であり、リチウムイオン電池を挙げることができる。

[0123] (電解液)

上記非水電解液としては、公知の電解質塩を公知の電解質塩溶解用有機溶媒に溶解したものが使用できる。

[0124] 電解質塩溶解用有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの公知の炭化水素系溶媒；フルオロエチレンカーボネート、フルオロエーテル、フッ素化カーボネートなどのフッ素系溶媒の1種もしくは2種以上が使用できる。

[0125] 電解質塩としては、たとえば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などがあげられ、サイクル特性が良好な点から特に LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ またはこれらの組合せが好ましい。

[0126] 電解質塩の濃度は、0.8モル／リットル以上、さらには1.0モル／リットル以上が必要である。上限は電解質塩溶解用有機溶媒にもよるが、通常1.5モル／リットル以下である。

[0127] (電池設計)

電極合剤群は、上記の正極と負極とをセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極と負極とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。

[0128] (セパレータ)

本開示の二次電池は、更に、セパレータを備えることが好ましい。

上記セパレータの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ、保液性に優れていれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。なかでも、本開示の電解液又は本開示のアルカリ金属二次電池で使用される電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0129] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリ

プロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、PTFE、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。ポリプロピレン／ポリエチレン２層フィルム、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン３層フィルム等、これらの材料は１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

なかでも、上記セパレータは、電解液の浸透性やシャットダウン効果が良好である点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等であることが好ましい。

[0130] セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、電解液電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0131] 更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常 20% 以上であり、 35% 以上が好ましく、 45% 以上が更に好ましく、また、通常 90% 以下であり、 85% 以下が好ましく、 75% 以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0132] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

[0133] 一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

[0134] 形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0135] (電極合剤群占有率)

本開示の二次電池用電極の製造方法によって製造された電極を使用した電池は、電極合剤群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極合剤群占有率と称する）が、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。

[0136] 電極合剤群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる場合がある。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、更には、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0137] 集電構造は、特に制限されないが、電解液による高電流密度の充放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

[0138] 電極合剤群が上記の積層構造のものでは、各電極合剤層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極合剤面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極合剤内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極合剤群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

- [0139] 外装ケースの材質は用いられる電解液に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。
- [0140] 金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。
- [0141] 本開示の二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

実施例

- [0142] 以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明する。

以下の実施例においては特に言及しない場合は、「部」「%」はそれぞれ「質量部」「質量%」を表す。

- [0143] 〔作製例1〕

国際公開第2015-080291号の作成例2を参考にしてPTFE水性分散体（固形分31.2質量%）PTFE-Aを得た。測定した結果、標準比重は2.16であった。

- [0144] 〔作製例2〕

国際公開第2015-080291号の作成例3を参考にして、PTFE水性分散体（固形分30.9質量%）PTFE-Bを得た。含フッ素界面活性剤の使用量は最終PTFE収量に対して3290ppmであった。測定した結果、標準比重は2.15であった。

[0145] [作製例3]

国際公開第2012/086710号の作製例1を参考にして、変性PTFEの水性分散体PTFE-Cを得た。得られた水性分散液のポリマー濃度は30.1質量%、平均一次粒子径は0.18 μ mであった。測定した結果、標準比重は2.16であった。

[0146] [作製例4]

国際第2012-063622号の調整例1を参考にして、PTFE粒子の水性分散体PTFE-Dを得た。測定した結果、標準比重は2.19であった。

[0147] 導電助剤としてLi-100（アセチレンブラック）を0.25g量り取り、溶媒として超純水を加え、ミキサーを用いて2000rpm、3分間攪拌し、導電助剤分散液を調整した。その後、水性分散体PTFE-Aを固形分として4.75g加え、さらに超純水を加え固形分の濃度を調整した。最終的な溶媒量は45gであった、その後、ミックスローターで1時間攪拌し混合液を調整した。その後、噴霧乾燥機（東京理化器械社製）を用いて乾燥粉体を得た（入口温度140℃、風量0.60立米/分、流量5.5g/分）。さらに真空乾燥（100℃、8時間）を行い、結着剤1を得た。

表1に示すように、PTFE水性分散体種と量、導電助剤種と量、溶媒量を変更し、結着剤2～11を得た。

結着剤1～11の含有水分を測定した結果、すべて250PPM以下であった。

[0148]

[表1]

結着剤	水性分散体	水性分散体 固形分量[g]	導電助剤種	導電助剤種 固形分量[g]	水 全量[g]	F/C 元素比
結着剤1	PTFE-A	4.75	Li-100	0.25	45.00	1.87
結着剤2	PTFE-A	2.50	Li-100	2.50	78.33	0.43
結着剤3	PTFE-A	3.75	Li-100	1.25	57.50	1.00
結着剤4	PTFE-A	4.00	Super-P Li	1.00	78.33	1.14
結着剤5	PTFE-B	4.00	Super-P Li	1.00	78.33	1.16
結着剤6	PTFE-C	4.00	Super-P Li	1.00	78.33	1.16
結着剤7	PTFE-D	4.00	Super-P Li	1.00	78.33	1.14
結着剤8	PTFE-A	4.90	FT7000	0.10	57.50	2.32
結着剤9	PTFE-C	4.90	FT7000	0.10	57.50	2.32
結着剤10	PTFE-A	4.75	FT7000	0.25	70.00	1.80
結着剤11	PTFE-C	4.00	カーボンECP	1.00	85.00	1.10

[0149] [作製例5]

作製例4で得た水性分散体PTFE-Dを固形分濃度15%まで希釈し、攪拌機付き容器内で硝酸の存在下において静かに、攪拌しPTFEを凝固させた。凝固したPTFEを分離し、160℃において18時間乾燥し、導電助剤を含まない粉体状のPTFE-Eを得た。

[0150] (実施例1)

<正極合剤シートの作製>

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC622)と、後で加える結着剤に含有する導電助剤量を加味しながら、導電助剤としてLi-100を秤量し、ミキサーにて1500rpmで10分間攪拌し混合物を得た。混合物の入った容器に作製した結着剤1を添加し、混練機にて40rpmで2時間攪拌し、混合粉体組成物を得た。組成は質量比で正極活物質：PTFE：全導電助剤＝95.5：2：2.5とした。

得られた混合粉体組成物をバルク状に成形し、シート状に圧延した。

その後、先程得られた圧延シートを2つに折りたたむことにより粗砕して、

再度バルク状に成形した後、80度に加熱したホットプレートの上で金属ロールを用いてシート状に圧延することで、フィブリル化を促進させる工程を4度繰り返した。その後、更に圧延することで、約厚さ500 μ mの正極合剤シートを得た。さらに、正極合剤シートを5cm $\times$ 5cmに切り出し、80度に加熱したロールプレス機に投入し圧延をおこなった。さらにフィブリル化を促進させるために2kNの荷重を繰り返しかけて厚みを調整した。ギャップを調整し最終的な正極合剤層の厚みは90 μ m、密度が3.20g/ccになるように調整し正極合剤シートを得た。

[0151] 各試験は以下の方法で行った。

[強度測定]

引張試験機（島津製作所社製 オートグラフAGS-Xシリーズ AGS-100NX）を使用して、100mm/分の条件下、4mm幅の短冊状の正極合剤シート試験片にて測定した。チャック間距離は30mmとした。破断するまで変位を与え、測定した結果の最大応力を各サンプルの強度とした。比較例1を100として比較した。

[0152] [電極抵抗測定]

正極合剤シートを、幅5.0cm $\times$ 長さ10cmの正方形に切って試験片とする。抵抗率計 ロレスタGP（三菱化学社製）を用いて、正極活物質層の四端子抵抗をJIS K7194；1994に従って測定した。抵抗値が小さい程、電池特性に優れることを示す。

A：20 Ω cm未満

B：20～50 Ω cm未満

C：50～100 Ω cm未満

D：100～200 Ω cm未満

E：200～以上

[0153] （実施例2、3）

表1に示した組成の結着剤を用いた以外は、実施例1と同様に正極合剤シートを得た。

[0154] (実施例4～7)

NMCとミキサーで混合させる導電助剤をSuper-P Li (ファースブラック) に変更し、表1に示した組成の結着剤を用いた以外は、実施例1と同様に正極合剤シートを得た。

(実施例11)

NMCとミキサーで混合させる導電助剤をカーボンECP (ケッチェンブラック) に変更し、表1に示した組成の結着剤を用いた以外は、実施例1と同様に正極合剤シートを得た。

[0155] (実施例8、9)

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ (NMC811)、導電助剤としてLi-100、結着剤8を用いた。混合粉体組成物は質量比で正極活物質：PTFE：FT7000 (平均直径7～11nm、長さ5～20 μm の多層カーボンナノチューブ)：Li-100=95.5：2：0.04：2.46とした。それ以外は、実施例1と同様に正極合剤シートを得た。同様に実施例9も行った。

[0156] (実施例10)

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ (NMC811)、導電助剤としてLi-100、結着剤10を用いた。混合粉体組成物は質量比で正極活物質：PTFE：FT7000：Li-100=95.5：2：0.11：2.34とした。それ以外は、実施例1と同様に正極合剤シートを得た。

[0157] <正極の作製>

正極合剤シートを20 μm のアルミ箔と接着させた。接着剤にはN-メチルピロリドン (NMP) にポリビニデンフルオライド (PVDF) を溶解させ、カーボンナノチューブ (CNT) を分散させたスラリーを用いた。アルミ箔に上述した接着剤を塗布し、作製したシート状正極合剤を気泡が入らないように載せ、120℃、30分にて真空乾燥させて、集電体と一体となった正極シートを作製した。

[0158] <電解液の作製>

有機溶媒として、エチレンカーボネート（EC）及びエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒（EC：EMC＝30：70（体積比））をサンプル瓶に量り取り、ここにフルオロエチレンカーボネート（FEC）とビニレンカーボネート（VC）を1質量%ずつ溶解させて調製した電解液中のLiPF₆塩の濃度が1.0モル/Lとなるようにし、23℃で混合することにより、電解液を得た。

[0159] <電池の作製>

上記で作製した正極シート及びポリエチレン製セパレータ、負極としてLi金属を用いて、コイン電池を製作した。詳しくは、ドライルーム内で、セパレータを正極と負極との間に挟装して、電極体電池とした。この電極体電池を、ステンレス容器からなる電池ケース（CR2032型コイン電池用部材）に収容した。電池ケースには電解液を注入した。電池ケースをカシメ機で密閉して、実施例の非水電解質リチウムイオン二次電池を得た。

[0160] [初期放電容量試験]

上記で製造したリチウムイオン二次電池を、25℃において、0.5Cに相当する電流で4.3Vまで定電流一定電圧充電（以下、CC/CV充電と表記する。）（0.1Cカット）した後、0.5Cの定電流で3Vまで放電し、これを1サイクルとして、3サイクル目の放電容量から初期放電容量を求めた。

参考例の初期容量を100として、比較した。

[0161] （比較例1）

導電助剤を含まない粉体状のPTFE-Eを用いた以外は実施例1と同様に非水電解質リチウムイオン二次電池を得た。

[0162] （比較例2）

導電助剤を含まない粉体状のPTFE-Eを用い、導電助剤をSuper P Liに変更した、以外は実施例1と同様に非水電解質リチウムイオン二次電池を得た。

[0163] (参考例)

正極活物質としてNMC811と、導電助剤としてLi-100とFT7000を秤量し、ミキサーにて1500rpmで10分間攪拌し混合物を得た。混合物の入った容器に作製した粉体状のPTFE-Eを添加し、混練機にて40rpmで2時間攪拌し、混合粉体組成物を得た。組成は質量比で正極活物質：PTFE：FT7000：Li-100=95.5：2：0.04：2.46とした。実施例8と同様手順で電極合剤シートを作製し、非水電解質リチウムイオン二次電池を得た。

[0164] (比較例3)

正極活物質としてLi(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂(NMC811)、導電助剤としてLi-100を秤量し、ミキサーにて2000rpmで10分間攪拌し混合物を得た。混合物の入った容器に作製した水性分散体PTFE-Dを添加し、混練機にて40rpmで2時間攪拌し、混合粉体組成物を得た。組成は質量比で正極活物質：PTFE：導電助剤=95.5：2：2.5とした。乾燥を行う前に分散液の中で凝集体で見られたため、噴霧乾燥は行わず、ホットプレートにて110℃、1時間かけ乾燥した。さらに真空乾燥(100℃、8時間)を行い、混合粉体組成物を得た。実施例8と同様手順で電極合剤シートを作製し、非水電解質リチウムイオン二次電池を得た。

[0165] [表2]

	結着剤	引張強度	電極抵抗
比較例1	PTFE-E	100	E
実施例1	結着剤1	120	D
実施例2	結着剤2	106	A
実施例3	結着剤3	110	B
比較例2	PTFE-E	88	E
実施例4	結着剤4	106	C
実施例5	結着剤5	128	C
実施例6	結着剤6	110	C
実施例7	結着剤7	102	C
実施例11	結着剤11	115	A

[0166] [表3]

	引張強度	電極抵抗	初期容量
参考例	70	C	100
比較例3	55	E	84
実施例8	105	A	102
実施例9	110	A	102
実施例10	120	A	103

[0167] 実施例1, 3のフィブリル径を測定した結果、フィブリル径の中央値はそれぞれ40, 31nmであった。

実施例4, 5のフィブリル径を測定した結果、フィブリル径の中央値はそれぞれ33, 43nmであった。

実施例9, 10, 11のフィブリル径を測定した結果、フィブリル径の中央値はそれぞれ51, 67, 40nmであった。

[0168] 比較例1と実施例1～3より、引張強度が高く、抵抗が低い電極が作製できることがわかる。

また、比較例2と実施例4～7より導電材とPTFEの好適な範囲を見出した。

また比較例3, 実施例8より、電極活物質を含有しない粉体である結着剤を利用することで、電池特性を改善することを見出した。

産業上の利用可能性

[0169] 本開示の非水電解液を使用する二次電池用電極の製造方法は、リチウムイオン二次電池等の電池に使用する電極の製造に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、活物質を含有しない粉体である結着剤を使用して液体媒体を実質的に含有しない電極作製用組成物を調製する工程（1）を有することを特徴とする
非水系電解液を使用する二次電池用電極の製造方法。
- [請求項2] 上記結着剤は、水分含有量が1000ppm以下である請求項1記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項3] 上記結着剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂と導電助剤とを液体媒体の存在下で混合させる工程（A）を有する製造方法によって製造されたものである請求項1又は2記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項4] 上記液体媒体は、水である請求項3記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項5] 上記結着剤は、工程（A）によって得られた組成物を噴霧乾燥によって乾燥させる工程（B）を有する製造方法によって得られたものである請求項3又は4記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項6] 上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、標準比重が2.11～2.20である請求項1～5のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項7] 電極作製用組成物は、正極活物質を含む請求項1～6のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項8] 上記二次電池はリチウムイオン二次電池である請求項1～7のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項9] 上記PTFEは、フィブリル径（中央値）が20nm以上の繊維状構造を有する請求項1～8のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項10] 上記結着剤は、元素分析により測定される炭素に対するフッ素の元素比（F/C比）が0.4以上3.0以下である請求項1～9のいずれ

かに記載の二次電池用電極の製造方法。

- [請求項11] ポリテトラフルオロエチレン樹脂及び導電助剤を必須とする組成物からなり、電極活物質を含有しない粉体であることを特徴とする非水系電解液を使用する二次電池電極用結着剤。
- [請求項12] 元素分析により測定される炭素に対するフッ素の元素比（F／C比）が0.4以上3.0以下である請求項11記載の二次電池電極用結着剤。
- [請求項13] ポリテトラフルオロエチレン樹脂と、ケッチェンブラックおよび／またはカーボンナノチューブとの混合粉末を含む非水系電解液を使用することを特徴とする二次電池電極用結着剤。
- [請求項14] 請求項13記載の二次電池電極用結着剤を含有することを特徴とする電極作製用組成物。
- [請求項15] 請求項13記載の二次電池電極用結着剤を含有することを特徴とする電極合剤。
- [請求項16] 請求項15記載の電極合剤を有することを特徴とする電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i

FI: H01M4/139; H01M4/62 Z

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; H01M4/62

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 11-003709 A (HITACHI MAXELL LTD) 06 January 1999 (1999-01-06) claim 1, paragraphs [0006], [0016]-[0020], [0034]-[0051]	1-4, 6-8, 10-12
Y		5, 9, 13-16
Y	JP 06-316784 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND) 15 November 1994 (1994-11-15) claim 1, paragraph [0009]	5
Y	JP 2008-140809 A (NIPPON ZEON CO LTD) 19 June 2008 (2008-06-19) paragraph [0023]	9
X	JP 2011-150954 A (PANASONIC CORP) 04 August 2011 (2011-08-04) paragraphs [0048]-[0050]	13-16
Y		13-16
Y	JP 2018-067506 A (UNIV MIE) 26 April 2018 (2018-04-26) paragraphs [0040], [0041]	13-16



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

16 February 2022

Date of mailing of the international search report

08 March 2022

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.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 11-003709 A (HITACHI MAXELL LTD) 06 January 1999 (1999-01-06) claim 1, paragraphs [0006], [0016]-[0020], [0034]-[0051]

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-12

Document 1 discloses a “method for manufacturing a lithium secondary battery, the method being characterized in that in manufacturing of a lithium secondary battery which has a sheet-like positive electrode having a coating film, which is formed on a conductive substrate and contains at least a positive electrode active material, an electron conduction aid, and a binder, and in which the binder of the sheet-like positive electrode contains at least polytetrafluoroethylene and a resin or rubber soluble in an organic solvent, the sheet-like positive electrode is produced through a step in which at least an electron conduction aid and the like, except for a positive electrode active material, are added to an aqueous dispersion of polytetrafluoroethylene in advance, these components are stirred and mixed, and then dried to prepare a polytetrafluoroethylene-containing powder, and a paint, which is prepared by adding at least a positive electrode active material and an organic solvent to the polytetrafluoroethylene-containing powder and stirring and mixing these components, is applied to a conductive substrate, and is dried to form a coating film”, and claims 1-4 lack novelty in light of document 1 and thus do not have a special technical feature. However, claim 5, which is dependent on claim 1, has the special technical feature in which a composition mixed in the presence of a liquid medium is “dried through spray drying”, and claims 6-10 also have the same technical features as claim 5. Therefore, claims 1-10 are classified as invention 1. Moreover, claims 11 and 12 are substantially identical to or similarly closely related to the claims classified as invention 1, and thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 13-16

Claims 13-16 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claim 5 classified as invention 1. Moreover, claims 13-16 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1. Accordingly, claims 13-16 cannot be classified as invention 1. In addition, since claims 14-16 are dependent on claim 13, claims 13-16 are classified as invention 2.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/048321

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-003709	A	06 January 1999	(Family: none)	
JP	06-316784	A	15 November 1994	(Family: none)	
JP	2008-140809	A	19 June 2008	US 2009/0267028 A1 paragraph [0029] WO 2007/116718 A1 KR 10-2008-0105133 A CN 101410915 A	
JP	2011-150954	A	04 August 2011	(Family: none)	
JP	2018-067506	A	26 April 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/139; H01M4/62 Z		
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）） H01M4/139; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 11-003709 A（日立マクセル株式会社）06.01.1999（1999-01-06） 請求項1、段落0006、0016-0020、0034-0051	1-4, 6-8, 10-12
Y		5, 9, 13-16
Y	JP 06-316784 A（田中貴金属工業株式会社）15.11.1994（1994-11-15） 請求項1、段落0009	5
Y	JP 2008-140809 A（日本ゼオン株式会社）19.06.2008（2008-06-19） 段落0023	9
X	JP 2011-150954 A（パナソニック株式会社）04.08.2011（2011-08-04） 段落0048-0050	13-16
Y		13-16
Y	JP 2018-067506 A（国立大学法人三重大学）26.04.2018（2018-04-26） 段落0040、0041	13-16
☐ 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、一般的な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 16.02.2022		国際調査報告の発送日 08.03.2022
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） 村岡 一磨 4X 3448 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 11-003709 A（日立マクセル株式会社）06.01.1999(1999-01-06)

請求項1、段落0006、0016-0020、0034-0051

請求項の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-12

文献1に「導電性基体上に少なくとも正極活物質と電子伝導助剤とバインダーとを含有する塗膜を形成したシート状正極を有し、該シート状正極のバインダーが少なくともポリテトラフルオロエチレンと有機溶剤に可溶の樹脂またはゴムとを含有するリチウム二次電池の製造にあたり、あらかじめポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパーションに少なくとも正極活物質を除く電子伝導助剤などを添加し攪拌混合した後、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有粉末を調製し、このポリテトラフルオロエチレン含有粉末に少なくとも正極活物質と有機溶剤とを添加し攪拌混合して調製した塗料を導電性基体上に塗布し、乾燥して塗膜を形成する工程を経てシート状正極を作製することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法」が記載されており、請求項1-4は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項5は、液体媒体の存在下で混合した組成物を「噴霧乾燥によって乾燥させる」という特別な技術的特徴を有しており、請求項6-10も、請求項5と同一の技術的特徴を有している。したがって、請求項1-10を発明1に区分する。また、請求項11、12は発明1に区分された請求項と実質同一又はそれに準ずる関係にあるため発明1に区分する。

（発明2）請求項13-16

請求項13-16は、発明1に区分された請求項5と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。また、請求項13-16は発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項13-16は発明1に区分できない。そして、請求項14-16は、請求項13の従属請求項であるので、請求項13-16を発明2に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2021/048321

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-003709	A	06.01.1999	(ファミリーなし)	
JP	06-316784	A	15.11.1994	(ファミリーなし)	
JP	2008-140809	A	19.06.2008	US 2009/0267028 A1	
				段落 0 0 2 9	
				WO 2007/116718 A1	
				KR 10-2008-0105133 A	
				CN 101410915 A	
JP	2011-150954	A	04.08.2011	(ファミリーなし)	
JP	2018-067506	A	26.04.2018	(ファミリーなし)	