

(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
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092676 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040408
- (22) 国際出願日: 2017年11月9日(09.11.2017)
- (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 2016-222770 2016年11月15日(15.11.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小林 哲広 (KOBAYASHI, Tetsuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 青木 健太 (AOKI, Kenta); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小林 正太 (KOBAYASHI, Shota); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 多田 靖浩 (TADA, Yasuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** ELECTRODE MIXTURE, ELECTRODE MIXTURE PRODUCTION METHOD, ELECTRODE STRUCTURE BODY, ELECTRODE STRUCTURE BODY PRODUCTION METHOD AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電極合剤、電極合剤の製造方法、電極構造体、電極構造体の製造方法および二次電池

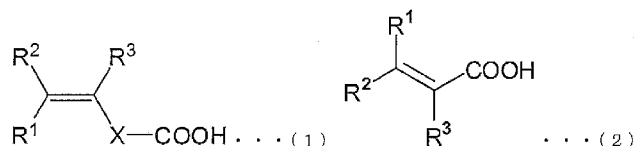
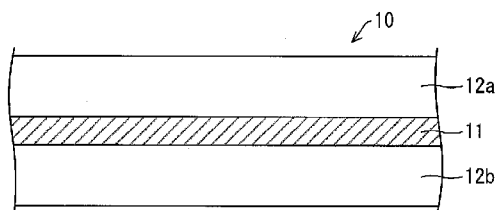


図 1



(57) **Abstract:** Provided is an electrode mixture capable of suppressing gelation of an electrode mixture slurry, and capable of achieving a high binding strength between a collector and an electrode active substance. This electrode mixture comprises: a binder composition containing a copolymer of vinylidene fluoride and at least one monomer represented by formula (1) or formula (2); and an electrode active substance containing a lithium metal oxide which, when extracted with



WO 2018/092676 A1

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z
O W O R L D P A T E N T & T
R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD
PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大
和南森町ビル 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, 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,
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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

water, causes the pH of the water to be 10.5 or higher. (1) (2)

(57) 要約: 電極合剤スラリーのゲル化を抑制でき、かつ、集電体と電極活物質との高い結着強度を実現可能な電極合剤を提供する。本発明の電極合剤は、フッ化ビニリデンと、下記式(1)または下記式(2)で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含むバインダー組成物と、水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上であるリチウム金属酸化物とする電極活性物質を含む。

明 細 書

発明の名称：

電極合剤、電極合剤の製造方法、電極構造体、電極構造体の製造方法および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電極合剤に関し、さらに詳細には、リチウムイオン二次電池用の電極合剤に関する。

背景技術

[0002] 近年電子技術の発展はめざましく、小型携帯機器の高機能化が進み、これらに使用される電源には小型・軽量化（高エネルギー密度化）が求められている。高いエネルギー密度を有する電池として、リチウムイオン二次電池等に代表される非水電解質二次電池が広く使用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池の電極は、例えば、電極活物質および必要に応じて加えられる導電助剤等の粉末状電極材料にバインダー（結着剤）を混合し、適当な溶媒に溶解ないし分散して得られるスラリー状の電極合剤（以下、電極合剤スラリーともいう）を集電体上に塗布し、溶媒を揮散して電極合剤層として保持された構造を形成することにより得られる。

[0004] しかし、従来の電極合剤は、集電体と電極活物質との結着強度が低いため、リチウムイオン二次電池の使用中に、電極活物質が脱落したり、電極合剤層が集電体から剥離することがあった。そしてこのような現象が認められると、リチウムイオン二次電池を長期間にわたって使用する場合、放電容量の低下が大きくなることがあった。また、電極合剤の結着強度を高くすると、電極合剤スラリーがゲル化しやすくなるという問題があった。

[0005] そこで、電極合剤スラリーのゲル化の抑制を目的とした電極合剤がこれまでに開発されている。このような電極合剤の一例として、極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、塩素原子含有フッ化ビニリデン系重合体、電極活物質および有機溶剤を含有する非水電解質二次電池用負極合剤が知られている（

特許文献１）。また、正極活物質として、ニッケルを含有する特定組成のリチウム含有複合酸化物を使用し、正極のバインダーとして、ポリフッ化ビニリデンとフッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体とを含有するものも提案されている（例えば、特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：国際公開第２０１０／０７４０４１号（２０１０年７月１日公開）

特許文献２：日本国公開特許公報「特開２０１４－７０８８号公報（２０１４年１月１６日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１で用いられる極性基含有フッ化ビニリデン系重合体、および特許文献２で用いられるフッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体（以下、VDF／CTFEとも略記する。）は、集電体との結着強度が低い。そのため、結着強度を高めるためには、使用するバインダーの量を多くしなければならないという問題がある。

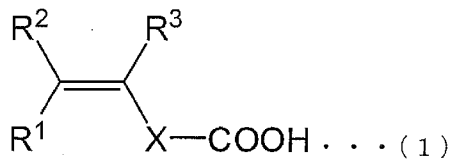
[0008] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、リチウムイオン電池に用いられる電極合剤であって、電極合剤スラリーのゲル化を抑制でき、かつ、集電体と電極活物質との高い結着強度を実現可能な電極合剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定の共重合体を含有するバインダー組成物と、特定のリチウム金属酸化物とを含む電極合剤とすることで、電極合剤スラリーのゲル化を抑制でき、かつ、集電体と電極活物質との高い接着強度を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下のように表すことができる。

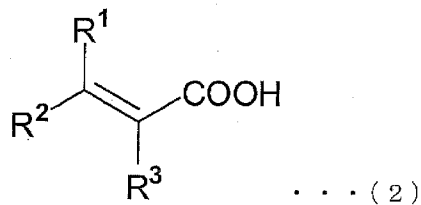
[0010] 本発明に係る電極合剤は、集電体上に設けられる電極活物質と、電極活物質を当該集電体に結着するためのバインダー組成物とを含有し、バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[0011] [化1]



[0012] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数１～２０で構成される分子量５００以下の原子団である。）

[0013] [化2]

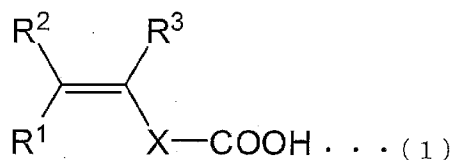


[0014] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基である）

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、電極活物質はリチウム金属酸化物を含み、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが１０．５以上である。

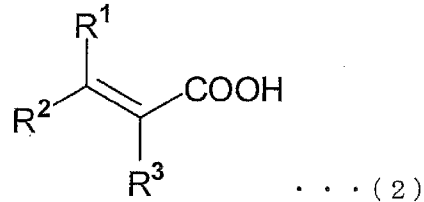
[0015] 本発明に係る電極合剤の製造方法は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[0016] [化3]



[0017] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[0018] [化4]

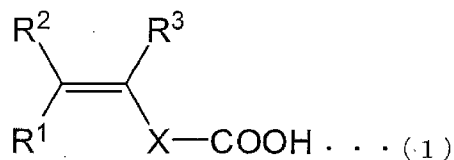


[0019] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方とを共重合して得られる共重合体と、リチウム金属酸化物とを混練する工程を含み、リチウム金属酸化物は水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上である。

[0020] 本発明に係る電極構造体は、集電体と、集電体上に設けられた電極合剤層と、を備えた電極構造体であって、電極合剤層は、少なくともバインダー組成物および電極活物質を含む層であり、バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式(1)または下記式(2)

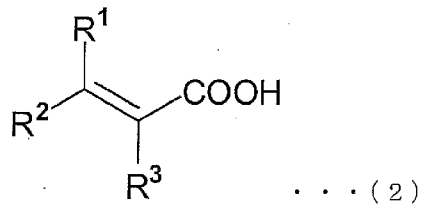
[0021] [化5]



[0022] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[0023]

[化6]

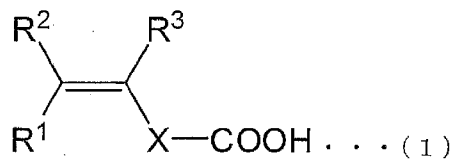


[0024] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、電極活物質は、リチウム金属酸化物を含み、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上である。

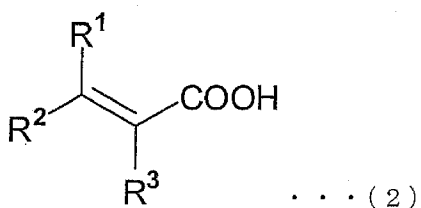
[0025] 本発明に係る電極構造体は、集電体と、集電体上に設けられた電極合剤層と、を備えた電極構造体であって、電極合剤層は、少なくともバインダー組成物および電極活物質を含む層であり、バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式(1)または下記式(2)

[0026] [化7]



[0027] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xは、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[0028] [化8]



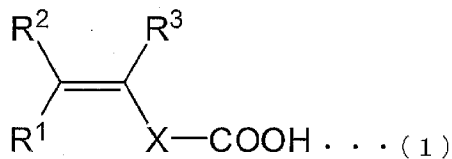
[0029] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭

素数 1 ～ 5 のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、電極合剤層を水で抽出した際の当該水の pH が 10.5 以上である。

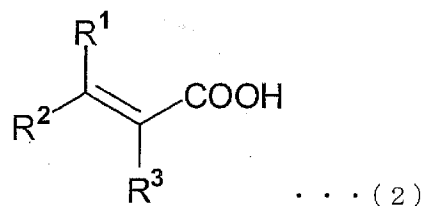
[0030] 本発明に係る電極構造体の製造方法は、共重合体と、リチウム金属酸化物と、溶媒と、を含む電極合剤を集電体表面に塗布して乾燥させることによって当該集電体表面上に塗膜を形成する工程と、塗膜に熱処理を施す工程とを含み、共重合体は、フッ化ビニリデンと、下記式 (1) または下記式 (2)

[0031] [化9]



[0032] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数 1 ～ 20 で構成される分子量 500 以下の原子団である。)

[0033] [化10]



[0034] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水の pH が 10.5 以上である。

発明の効果

[0035] 本発明に係る電極合剤によれば、電極合剤スラリーのゲル化を抑制でき、かつ、集電体と電極活物質との高い結着強度を実現可能な電極合剤を提供す

ることができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の一実施形態に係る電極構造体の断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る二次電池の分解斜視図である。

[図3]電極活物質としてNCM111を使用した際の電極合剤の粘度変化率（増粘率）を示すグラフに基づく図である。

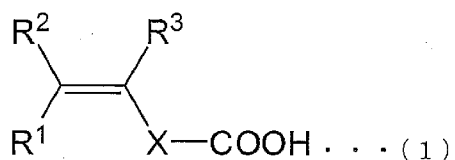
[図4]電極活物質としてNCM523を使用した際の電極合剤の粘度変化率（増粘率）を示すグラフに基づく図である。

発明を実施するための形態

[0037] <電極合剤>

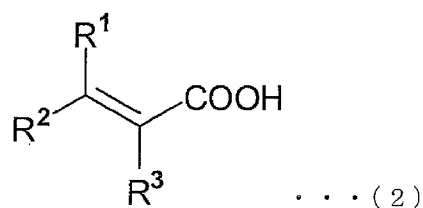
本発明の電極合剤は、集電体上に設けられる電極活物質と、この電極活物質を集電体に結着するためのバインダー組成物とを含有し、このバインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（1）または下記式（2）

[0038] [化11]



[0039] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xは、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。）

[0040] [化12]



[0041] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である）

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、電極活物質はリチウム金属酸化物を含み、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上であるものである。

[0042] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。

[0043] [バインダー組成物]

本発明におけるバインダー組成物は、電極活物質を集電体上に結着するための結着剤として用いられるものである。

[0044] 本発明に用いられるバインダー組成物は、上述したように、フッ化ビニリデンと、上記式(1)または上記式(2)で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有するものである。

[0045] 上記式(1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であるが、重合反応の観点から、特に R^1 、 R^2 は立体障害の小さな置換基であることが望まれ、水素または炭素数1～3のアルキル基が好ましく、水素またはメチル基であることが好ましい。

[0046] 上記式(1)において、Xは、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団であればよいが、200以下であることが好ましい。また、原子団である場合の分子量の下限としては特に限定はないが、通常は15である。この範囲であると、電極合剤スラリーのゲル化を好適に抑えられるという点で好ましい。

[0047] さらに、上記式(1)中、Xは、下記式(3)で示される構造であることが好ましい。

[0048]
$$-COO-X' \cdots (3)$$

上記式(3)において、 X' は、主鎖が原子数1～18で構成される分子量456以下の原子団であるが、好ましくは主鎖が原子数1～13、主鎖が原子数1～8で構成されることがより好ましく、分子量は156以下であることが好ましい。また X' は原子団の分子量の下限としては特に限定はないが、通常は14である。この範囲であると、重合性の観点から好ましい。な

お、主鎖の原子数には、水素原子の数は含めない。また、主鎖の原子数とは、式（１）におけるXの右側に記載されたカルボキシル基と、Xの左側に記載された基（ $R^1R^2C=CR^3-$ ）とを、最も少ない原子数で結ぶ鎖の骨格部分の原子数を意味している。またXは、官能基を側鎖として含むことで分岐していてもよい。Xに含まれる側鎖は、１つであってもよく、複数含まれていてもよい。

[0049] さらに、上記式（１）で表される単量体は、極性基含有化合物であることが好ましい。極性基含有化合物としては、例えば、カルボキシル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基等を含む化合物が挙げられ、中でもカルボキシル基を含む化合物であることが好ましい。上記式（１）で表される極性基含有化合物がカルボキシル基を含むことは、電極活物質と集電体との良好な結着性の点から好ましい。

[0050] 式（１）で表される極性基含有化合物としては、具体的には、例えば、アクリル酸（AA）、２－カルボキシエチルアクリレート、２－カルボキシエチルメタクリレート、アクリロイロキシエチルコハク酸（AES）、アクリロイロキシプロピルコハク酸（APS）、等を挙げることができ、中でも２－カルボキシエチルアクリレート、アクリロイロキシエチルコハク酸およびアクリロイロキシプロピルコハク酸が好ましい。本発明において、式（１）で表される極性基含有化合物として、１種または２種以上が含まれてもよい。

[0051] 本発明に用いられる共重合体は、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位を０．０１～１０モル％（但し、フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位との合計を１００モル％とする）有することが好ましく、０．２０～７モル％有することがより好ましく、０．３０～４モル％有することが特に好ましい。また、フッ化ビニリデンに由来する構成単位を、９０～９９．９９モル％有することが好ましく、９３～９９．７５モル％有することがより好ましく、９６～９９．６３モル％有することが特に好ましい。式（１）また

は（２）で表される単量体に由来する構成単位が０．０１モル％以上である場合、式（１）または（２）の電極合剤スラリー内で占める割合が小さくなり過ぎず、電極合剤スラリーのゲル化を抑制する効果を得ることができる。また、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位が１０モル％以下である場合、電極合剤スラリーの粘度が高くなり過ぎず、電極合剤スラリーの塗工が困難になることを防ぐことができる。

[0052] なお、共重合体のフッ化ビニリデン単位の量、および上記式（１）または上記式（２）で表される単量体単位の量は、通常は共重合体の¹H NMRスペクトル、もしくは中和滴定により求めることができる。

[0053] 本発明に用いられる共重合体は、フッ化ビニリデンおよび上記式（１）または上記式（２）で表される単量体以外の他の単量体の成分を有していてもよい。例えば、フッ化ビニリデンと共重合可能なフッ素系単量体あるいはエチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体、また、上記式（１）、（２）と共重合可能な単量体が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なフッ素系単量体としては、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、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、ペルフルオロメチルビニルエーテルに代表されるペルフルオロアルキルビニルエーテル等を挙げることができる。上記式（１）、（２）と共重合可能な単量体としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルに代表される（メタ）アクリル酸アルキル化合物等が挙げられる。なお、他の単量体は、１種単独で用いてもよく、２種以上を用いても良い。

[0054] 共重合体が上述した他の単量体を有する場合には、共重合体を構成する全単量体単位を１００モル％とすると、他の単量体単位を０．０１～１０モル％有することが好ましい。

[0055] 本発明に用いられる共重合体は、GPC（ゲルパミエーションクロマトグラフィー）で測定して求めた重量平均分子量が、通常は５万から１５０万の範囲である。

[0056] 本発明に用いられる共重合体は、フッ化ビニリデンと、上記式（１）また

は上記式（２）で表される単量体の少なくとも一方とを従来公知の方法で重合させることによって得ることができる。重合方法については、特に限定されるものではないが、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の方法を挙げることができる。これらの中でも、後処理の容易さ等から、重合方法は、水系の懸濁重合または乳化重合であることが好ましい。また、重合に用いるフッ化ビニリデンおよび上記式（１）および上記式（２）で表される単量体は、それぞれ既に周知の化合物であり、一般の市販品を用いてもよい。

[0057] 本発明に用いられる共重合体は、通常、フッ化ビニリデン 90～99.9 重量部、および上記式（１）または上記式（２）で表される単量体 0.1～10 重量部、さらに好ましくは、フッ化ビニリデン 95～99.9 重量部、および上記式（１）または上記式（２）で表される単量体 0.1～5 重量部を共重合して得られることが好ましい（ただし、フッ化ビニリデンおよび上記式（１）または上記式（２）で表される単量体の合計を 100 重量部とする）。

[0058] 本発明に用いられる共重合体のインヘレント粘度 η_i は、0.5 dl/g～5.0 dl/g であることが好ましく、1.0 dl/g～4.0 dl/g であることがより好ましく、1.5 dl/g～3.5 dl/g であることがさらに好ましい。インヘレント粘度が上記の範囲であれば、スラリー固形分低下による生産性の悪化や、電極合剤を塗工する際に電極の厚みムラを発生させることなく、電極作製を容易に行える点で好ましい。

[0059] なお、上述したインヘレント粘度 η_i は、重合体 80 mg を 20 ml の N,N-ジメチルホルムアミドに溶解して、30℃の恒温槽内でウペローデ粘度計を用いて次式により求めることができる。

[0060]
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

上記式において η は重合体溶液の粘度、 η_0 は溶媒である N,N-ジメチルホルムアミドの粘度、C は 0.4 g/dl である。

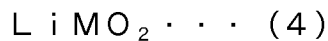
[0061] インヘレント粘度が上記の範囲であれば、スラリー固形分低下による生産性の悪化や、電極合剤を塗工する際に電極の厚みムラを発生させることなく

、電極作製を容易に行える点で好ましい。

[0062] 〔電極活物質〕

本発明に用いられる電極活物質は、リチウム金属酸化物を含むものである。なお、本実施形態において、電極活物質は、リチウム金属酸化物の他に、例えば不純物および添加剤等を含んでいてもよい。また、電極活物質に含まれる不純物等および添加剤等の種類は特に限定されるものではない。本発明におけるリチウム金属酸化物は、リチウム金属酸化物 1 g に対し、超純水 49 g を加え、10 分間攪拌したのち、当該水の pH を測定した際の当該水の pH が 10.5 以上である。なお、当該水の pH の上限値は特に限定されない。

[0063] 本発明に用いられるリチウム金属酸化物としては、例えば下記式 (4)



で表されるリチウム金属酸化物が挙げられる。

[0064] 上記式 (4) において、M は、Ni、Co、Al、Fe、Mn、Cr および V から群からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、M は、Ni、Co または Al であることがより好ましく、M は、Ni に加えて、さらに Co、Mn および Al からなる群から選択される 1 種または 2 種以上を含有することがより好ましい。リチウム金属酸化物が Ni を含有することは、容量密度を高めることによって二次電池を高容量化できる点において好ましい。またリチウム金属酸化物が、Ni に加えて、さらに Co 等を含有することは、充放電過程での結晶構造変化が抑えられることによって安定なサイクル特性を示す点において好ましい。

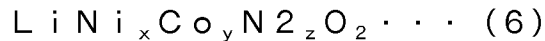
[0065] このようなりチウム金属酸化物の好ましい例としては、 LiCoO_2 および LiNiO_2 等が挙げられる。

[0066] 本発明に用いられる特に好ましいリチウム金属酸化物として、例えば下記式 (5)



(式中、N1 は、Co または Mn を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ である)

で表される二元リチウム金属酸化物、または、下記式（６）



（式中、 N_2 は、 Mn または Al を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 < z \leq 1$ である）で表される三元リチウム金属酸化物およびスピネル型の LiMn_2O_4 が挙げられる。

[0067] 上記式（５）または（６）で表されるリチウム金属酸化物において、 Ni と N_1 もしくは Ni と Co および N_2 で構成する全元素数を $100\text{mol}\%$ としたとき、 Ni の割合は、 $30\text{mol}\%$ 以上であることが好ましい。

[0068] 三元リチウム金属酸化物は、充電電位が高く、かつ優れたサイクル特性を有することから、本発明の電極活物質として特に好ましく用いられる。

[0069] 本発明に用いられる二元リチウム金属酸化物の組成は特に限定されるものではなく、その組成として、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を挙げることができる。

[0070] また、本発明に用いられる三元リチウム金属酸化物の組成は特に限定されるものではなく、その組成として、例えば、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ （NCM111）、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.52}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ （NCM523）、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ （NCM532）、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （NCM622）、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ （NCM811）、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （NCA811）を挙げることができる。

[0071] さらに、本発明に用いられる電極活物質は、異なる複数種類のリチウム金属酸化物を含んでもよく、例えば、組成の異なる $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ を複数含んでもよいし、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ と $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ とを含んでもよい。

[0072] 〔溶媒〕

本発明に用いられるバインダー組成物は、溶媒を含んでもよい。溶媒は水であってもよく、非水溶媒であってもよい。非水溶媒としては、例えば、 N -メチル- 2 -ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、 N -ジ

メチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N，N－ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスフォアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルホスフェイト、トリメチルフォスフェイト、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、およびテトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの溶媒はバインダー組成物に1種または2種以上含まれていてもよい。

[0073] バインダー組成物における溶媒の含有量は、例えばバインダー組成物を100重量部とした場合、溶媒は400～10000重量部であることが好ましく、600～5000重量部であることが好ましい。前記範囲内では適度な溶液粘度となり、ハンドリング性に優れるため好ましい。

[0074] [他の成分]

本発明のバインダー組成物には、必要に応じて他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、例えば、導電助剤および顔料分散剤等が挙げられる。

[0075] (導電助剤)

導電助剤は、後述する電極合剤層の導電性を向上させる目的で添加するものである。本発明に用いられる導電助剤としては、例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛、黒鉛微粉末および黒鉛繊維等のグラファイト類、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等のカーボンブラック類、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。また、Ni、Al等の金属繊維等の導電性繊維類、金属粉末類、導電性金属酸化物、有機導電性材料等も挙げられる。

[0076] (顔料分散剤)

本顔料分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン等を挙げることができる。

[0077] 本発明の電極合剤において、上述した他の成分は、通常は本発明の電極合剤100重量部に対して、0～10重量部、好ましくは0～5重量部である。

[0078] <電極合剤の製造方法>

次に、本発明の電極合剤の製造方法について説明する。本発明の電極合剤の製造方法は、フッ化ビニリデンと、先に説明した式（１）または式（２）で表される単量体の少なくとも一方とを共重合して得られる共重合体と、上述したリチウム金属酸化物とを混練する工程を含むものである。本発明の電極合剤の製造方法では、必要に応じて溶媒および他の成分を混練してもよく、その方法は特に限定されるものではない。また、混練する際の各種成分の添加の順序は特に限定されるものではない。さらに、溶媒を添加する場合には、先に電極活物質および溶媒を攪拌混合し、それから共重合体を加えてもよい。

[0079] <電極構造体>

続いて、本発明の電極合剤を用いて形成される電極構造体の一実施形態について、図１を参照しながら説明する。図１は、本発明の一実施形態に係る電極構造体の断面図である。

[0080] 図１に示すように、電極構造体１０は、集電体１１、電極合剤層１２ａおよび１２ｂを有する。

[0081] 集電体１１は、電極構造体１０の基材であり、電気を取り出すための端子である。集電体１１の材質としては、鉄、ステンレス鋼、鋼、アルミニウム、ニッケル、およびチタン等を挙げることができる。集電体１１の形状は、箔または網であることが好ましい。本発明において、集電体１１としては、アルミニウム箔とすることが好ましい。

[0082] 集電体１１の厚みは、５～１００μｍであることが好ましく、５～２０μｍであることが好ましい。

[0083] 電極合剤層１２ａおよび１２ｂは、本発明の電極合剤からなる層である。電極合剤層１２ａおよび１２ｂの厚みは、１０μｍ～１０００μｍ、より好ましくは２０～２５０μｍ、さらに好ましくは２０～１５０μｍである。

[0084] 本発明における電極合剤層は、ＪＩＳ Ｋ ５１０１－１６－２に規定される抽出方法で常温（２５℃）抽出した際に、当該水のｐＨが１０．５以上

である。具体的には、電極合剤層を集電箔から剥がし、それを試料とした以外は、上述したリチウム金属酸化物のpHの測定方法と同様の方法で測定を行った。

[0085] なお、電極構造体10は、図1に示すように集電体11の上下面に電極合剤層12a、12bが形成されているが、これに限定されるものではなく、集電体11のいずれか一方の面に電極合剤層が形成されているもの、すなわち、電極合剤層12aおよび12bのいずれか一方が形成された電極構造体であってもよい。

[0086] 本発明の電極構造体10は、例えば後述するリチウム二次電池の正極として用いることができる。

[0087] <電極構造体の製造方法>

本発明の電極構造体の製造方法について、再度図1を参照して説明する。

[0088] 本発明の電極構造体の製造方法は、本発明の電極合剤を用いるものであって、具体的には、少なくとも共重合体と、リチウム金属酸化物と、溶媒と、を含むスラリー状の本発明の電極合剤（以下、電極合剤スラリーともいう）を集電体11の表面に塗布して乾燥させることによって、集電体11表面に塗膜を形成する工程と、塗膜に熱処理を施す工程をと含み、これによって集電体11の上下面に電極合剤層12aおよび12bが形成された電極構造体10が得られる。

[0089] 本発明の電極構造体の製造方法において、電極合剤スラリーの塗布方法としては、公知の方法を用いることができ、バーコーター、ダイコーターまたはコンマコーター等を挙げることができる。

[0090] 集電体11の上下面に塗布された電極合剤スラリーを乾燥させる際の乾燥温度としては、50～170℃、好ましくは50～150℃とすることができる。

[0091] なお、本実施形態では、電極合剤スラリーを集電体11の上下面に塗布することで電極合剤層を形成する方法について説明したが、本発明の電極の製造方法はこれに限定されず、本発明の電極合剤を集電体の少なくとも一方の

面に塗布すればよい。

[0092] (剥離強度)

本明細書において、剥離強度とは、本発明の電極構造体に係る、片面目付け量が 200 g/m^2 の片面塗工電極を、長さ 50 mm 、幅 20 mm に切り出し、JIS K-6854に準じて引張試験機(ORIENTEC社製「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」)を使用し、ヘッド速度 10 mm/分 で90度剥離試験を行うことで得られる剥離強度を意味する。本発明において、剥離強度とはバインダー組成物と集電体との結着性を表しており、剥離強度が高いほど、バインダー組成物による電極活物質と集電体との結着性が高いことを示している。

[0093] <二次電池>

本発明の二次電池は、本発明の電極構造体を含む非水電解質二次電池である。本発明の二次電池の一実施形態について、図2を参照しながら説明する。図2は、本実施形態に係る二次電池の分解斜視図である。

[0094] 図2に示すように、二次電池100は、正極1および負極2の間にセパレータ3を配置積層したものを渦巻き状に巻き回した発電素子が、金属ケーシング5中に收容された構造を有する。正極1は、図1における電極構造体10に対応する。

[0095] セパレータ3としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子物質の多孔性膜等の公知の材料を用いればよい。その他、二次電池100において用いられる部材は、本分野において通常用いられるものを適宜用いることができる。

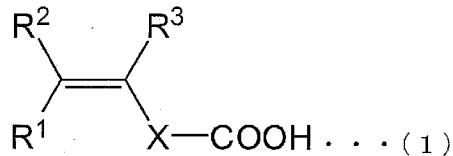
[0096] なお、二次電池100は円筒形電池であるが、もちろん本発明における二次電池100はこれに限定されるものではなく、例えばコイン形、角形またはペーパー形等の他の形状の二次電池であってもよい。

[0097] (まとめ)

本発明の一実施形態に係る電極合剤は、集電体上に設けられる電極活物質と、電極活物質を当該集電体に結着するためのバインダー組成物とを含有し

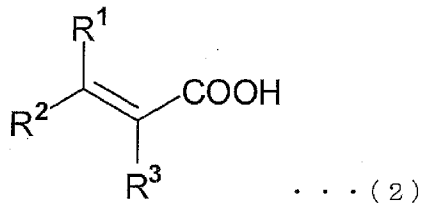
、バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[0098] [化13]



[0099] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数１～２０で構成される分子量５００以下の原子団である。）

[0100] [化14]



[0101] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基である）

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含み、電極活物質はリチウム金属酸化物を含み、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが１０．５以上である。

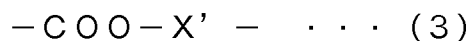
[0102] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、共重合体は、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位を０．０１～１０モル％（但し、フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位との合計を１００モル％とする）有することが好ましい。

[0103] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、共重合体は、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位を０．２０～７モル％（但し、フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式（１）または（２）で

表される単量体に由来する構成単位との合計を 100 モル%とする) 有することが好ましい。

[0104] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、共重合体は、式 (1) または (2) で表される単量体に由来する構成単位を 0.30~4 モル% (但し、フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式 (1) または (2) で表される単量体に由来する構成単位との合計を 100 モル%とする) 有することが好ましい。

[0105] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、上記式 (1) で表される単量体において、X は、下記式 (3)



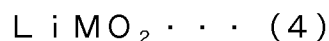
(式中、X' は、主鎖が原子数 1~18 で構成される分子量 456 以下の原子団である。)

で表されることが好ましい。

[0106] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、上記式 (1) で表される単量体は、2-カルボキシエチルアクリレート、アクリロイロキシエチルコハク酸またはアクリロイロキシプロピルコハク酸であることが好ましい。

[0107] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、共重合体のインヘレント粘度 η_i は、0.5 dl/g~5.0 dl/g であることが好ましい。

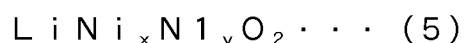
[0108] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、リチウム金属酸化物は、下記式 (4)



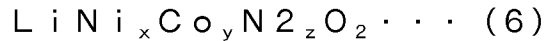
(式中、M は、Ni、Co、Al、Fe、Mn、Cr および V からなる群から選択される少なくとも 1 種を示す)

で表されることが好ましい。

[0109] また、本発明の一実施形態に係る電極合剤において、リチウム金属酸化物は、下記式 (5)



(式中、N1はCoまたはMnを示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ である)
で表される二元リチウム金属酸化物、または、下記式(6)

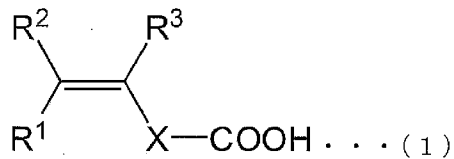


(式中、N2は、MnまたはAlのいずれかを示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 < z \leq 1$)

で表される三元リチウム金属酸化物であることが好ましい。

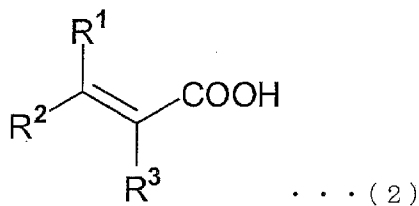
[0110] 本発明の一実施形態に係る電極合剤の製造方法は、フッ化ビニリデンと、
下記式(1)または下記式(2)

[0111] [化15]



[0112] (式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xは、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[0113] [化16]



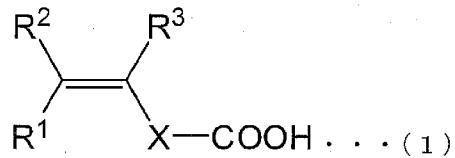
[0114] (式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方とを共重合して得られる共重合体と、リチウム金属酸化物とを混練する工程を含み、リチウム金属酸化物は水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上である。

[0115] 本発明の一実施形態に係る電極構造体は、集電体と、集電体上に設けられた電極合剤層と、を備えた電極構造体であって、電極合剤層は、少なくとも

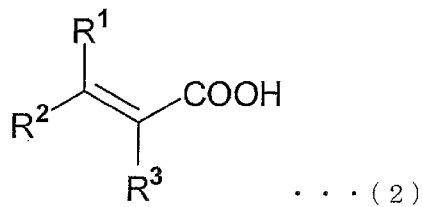
バインダー組成物および電極活物質を含む層であり、バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[0116] [化17]



[0117] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数１～２０で構成される分子量５００以下の原子団である。）

[0118] [化18]

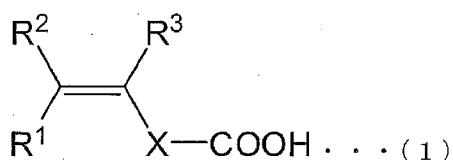


[0119] （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基である）

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含む、電極活物質は、リチウム金属酸化物を含み、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが１０．５以上である。

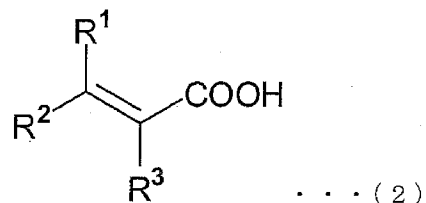
[0120] 本発明の一実施形態に係る電極構造体は、集電体と、集電体上に設けられた電極合剤層と、を備えた電極構造体であって、電極合剤層は、少なくともバインダー組成物および電極活物質を含む層であり、バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[0121] [化19]



[0122] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[0123] [化20]

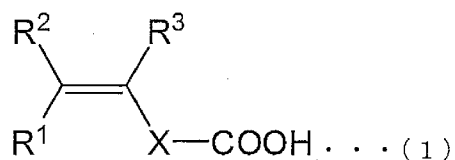


[0124] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、電極合剤層を水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上である。

[0125] 本発明の一実施形態に係る電極構造体の製造方法は、共重合体と、リチウム金属酸化物と、溶媒と、を含む電極合剤を集電体表面に塗布して乾燥させることによって当該集電体表面上に塗膜を形成する工程と、塗膜に熱処理を施す工程とを含み、共重合体は、フッ化ビニリデンと、下記式(1)または下記式(2)

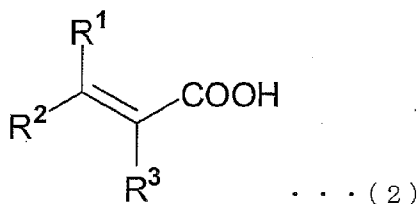
[0126] [化21]



[0127] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[0128]

[化22]



[0129] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含む、リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上である。

[0130] さらに、本発明は本発明の一実施形態に係る電極構造体を備える二次電池を提供する。

[0131] 以下に実施例を示し、本発明の実施の態様についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。また、本発明の明細書に記載された文献のすべてが参考として採用される。

実施例

[0132] 以下に示すように、様々なバインダー組成物を用いて電極構造体を作製し、剥離試験を行った。具体的な実施例の説明の前に、リチウム金属酸化物のpHの測定、スラリー粘度の算出、剥離強度の測定および粘度変化率（単に増粘率ともいう）の各方法について説明する。

[0133] (リチウム金属酸化物のpH測定)

電極活物質であるリチウム金属酸化物のpHは、リチウム金属酸化物1gに対し、超純水49gを加え、10分間攪拌して抽出した時の、当該水のpHとした。その水のpHの測定には、(株)堀場製作所製pHメーターMODEL:F-21を使用した。

[0134] (インヘレント粘度 η_i の算出)

インヘレント粘度 η_i を算出するために、重合体 80 mg を 20 ml の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解することによって重合体溶液を作製した。この重合体溶液の粘度 η を、30℃の恒温槽内においてウベローデ粘度計を用いて測定した。そして、インヘレント粘度 η_i を、当該粘度 η を用いて下記式によって求めた。

[0135]
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

上記式において η は重合体溶液の粘度、 η_0 は溶媒の N, N-ジメチルホルムアミドの粘度、C は 0.4 g/dl である。

[0136] (剥離強度の測定)

片面目付け量が 200 g/m² の片面塗工電極を、長さ 50 mm、幅 20 mm に切り出し、JIS K-6854 に準じて引張試験機 (ORIENTEC 社製「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」) を使用し、ヘッド速度 10 mm/分で 90 度剥離試験を行い、剥離強度を測定した。

[0137] (粘度変化率の測定)

粘度変化率 (増粘率) は、バインダー組成物、電極活物質、導電助剤、および非水溶媒からなる電極合剤の保管時間に対する粘度の変化率を示すものであり、以下の方法で求めることができる。

[0138] バインダー組成物、電極活物質、導電助剤、非水溶媒からなる電極合剤の粘度を測定し、所定温度で、ヤマト科学(株)製 精密恒温器 MODEL:DH410 内に窒素量: 7~10 L/min で静置した。所定時間後、電極合剤が常温となるまで放冷し、2000 rpm で 2 分間攪拌したのち、粘度を測定した。粘度測定には東機産業(株)製 E 型粘度計 RE-550 MODEL:R、RC-550 を使用し、測定温度 25℃、せん断速度 20 s⁻¹ で 300 秒せん断をかけた場合の粘度を測定した。保存前の電極合剤粘度と、保存後の電極合剤粘度から、以下の式に基づいて、粘度変化率 (増粘率) を算出した。

[0139] 粘度変化率 (増粘率) (%)

$$= \left(\left(\text{保存後の電極合剤粘度} / \text{保存前の電極合剤粘度} \right) - 1 \right) \times 100$$

[0140] (フッ化ビニリデンおよびモノマーの構成単位量)

重合体粉末の¹H NMRスペクトルを下記条件で求めた。

[0141] 装置：Bruker社製。AVANCE AC 400FT NMRスペクトルメーター

測定条件

周波数：400MHz

測定溶媒：DMSO-d₆

測定温度：25℃

重合体のフッ化ビニリデンに由来する構成単位の量、およびモノマーに由来する構成単位の量を、¹H NMRスペクトルから算出した。具体的には、主としてモノマーに由来するシグナルと、主としてフッ化ビニリデンに由来する2.24ppmおよび2.87ppmに観察されるシグナルとの積分強度に基づき算出した。

[0142] モノマーとしてアクリル酸に由来する構造を有するモノマーを用いた場合には、重合体におけるアクリル酸に由来する構造を含む構成単位の量を0.03mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用いた中和滴定により求めた。より具体的には、重合体0.3gをアセトン9.7gに約80℃で溶解した後、3gの純水を加えることで被滴定溶液を調製した。指示薬として、フェノールフタレインを用い、室温下、0.03mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定を行った。

[0143] [実施例1]

<電極合剤>

(バインダー組成物の調製)

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1096g、メトローズ90SH-100（信越化学工業（株）製）0.2g、50wt%ジイソプロピルペルオキシジカーボネートフロン225cb溶液2.2g、フ

フッ化ビニリデン 4.26 g、およびアクリロイロキシプロピルコハク酸の初期添加量 0.2 g の各量を仕込み、26℃まで1時間で昇温した。その後、26℃を維持し、6 wt % アクリロイロキシプロピルコハク酸水溶液を 0.5 g/min の速度で徐々に添加した。得られた重合体スラリーを脱水、乾燥して極性基を含むフッ化ビニリデン共重合体 (VDF/APS) を得た。アクリロイロキシプロピルコハク酸は、初期に添加した量を含め、全量 4.0 g を添加した。

[0144] (電極合剤の調製)

フッ化ビニリデン共重合体 (VDF/APS) を N-メチル-2ピロリドン (以下、NMP) に溶解し、5 重量%濃度のフッ化ビニリデン溶液を作製した。このフッ化ビニリデン溶液に導電助剤としてカーボンナノチューブを加え、2000 rpm で3分間混練したのち、電極活物質としての NCM111 および NMP を加え、2000 rpm で5分間混練した。さらに、固形分濃度が 62% となるように NMP を加え、2000 rpm で1分間混練し、電極合剤を得た。なお、電極活物質を 100 重量部とした際、電極合剤に含まれる導電助剤は 2 重量部、バインダー組成物は 1.5 重量部であった。

[0145] <電極構造体の作製>

上述のようにして得られた電極合剤を、厚み 15 μm のアルミ箔 (集電体) 上にバーコーターで塗布し、これを 110℃ で30分間、さらに 130℃ で2時間加熱乾燥して、乾燥状態における電極合剤の目付け量がおおよそ 200 g/m² の電極構造体を作製した。

[0146] [実施例 2]

電極活物質を NCM523 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0147] [実施例 3]

フッ化ビニリデン共重合体 (VDF/APS) のインヘレント粘度を 1.8 dl/g とした以外は、実施例 1 と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0148] 〔実施例 4〕

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 900 g、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.4 g、ブチルペルオキシピバレート 2 g、フッ化ビニリデン 396 g、およびアクリル酸の初期添加量 0.2 g の各量を仕込み、50℃に加熱した。重合中に圧力を一定に保つ条件で、アクリル酸を含む 1 重量%アクリル酸水溶液を反応容器に連続的に供給した。得られた重合体スラリーを脱水、乾燥して極性基を含むフッ化ビニリデン共重合体（VDF/AA）を得た。アクリル酸は、初期に添加した量を含め、全量 4 g を添加した。

[0149] 得られたフッ化ビニリデン共重合体（VDF/AA）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0150] 〔実施例 5〕

電極活物質を NCM523 に変更した以外は、実施例 4 と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

〔実施例 6〕

<電極合剤>

（電極合剤の調製）

フッ化ビニリデン共重合体（VDF/APS）を N-メチル-2ピロリドン（以下、NMP）に溶解し、5 重量%濃度のフッ化ビニリデン溶液を作製した。電極活物質として NCA811 および導電助剤としてカーボンブラックを使用し、上記のフッ化ビニリデン溶液を固形分濃度が 84%になるよう加え、2000 rpm で 1 分間混練した。さらにフッ化ビニリデン溶液、NMP を固形分濃度が 70%になるよう加え 2000 rpm で 5 分間混練し、電極合剤を得た。なお、電極活物質を 100 重量部とした際、電極合剤に含まれる導電助剤は 2 重量部、バインダー組成物は 2 重量部であった。

[0151] <電極構造体の作製>

上述のようにして得られた電極合剤を、厚み 15 μm のアルミ箔（集電体）上にバーコーターで塗布し、これを 110℃で 30 分間、さらに 130℃

で2時間加熱乾燥して、乾燥後の電極合剤の目付け量がおよそ200 g/m²の電極構造体を作製した。

[0152] 〔実施例7〕

（バインダー組成物の調製）

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1096 g、メトローズ90SH-100（信越化学工業（株）製）0.2 g、50 wt %ジイソプロピルペルオキシジカーボネートフロン225 cb溶液2.2 g、フッ化ビニリデン426 g、およびアクリロイロキシプロピルコハク酸の初期添加量0.2 gの各量を仕込み、26℃まで1時間で昇温した。その後、26℃を維持し、5 wt %アクリロイロキシプロピルコハク酸水溶液を0.5 g/minの速度で徐々に添加した。得られた重合体スラリーを脱水、乾燥して極性基を含むフッ化ビニリデン共重合体（VDF/APS）を得た。アクリロイロキシプロピルコハク酸は、初期に添加した量を含め、全量2.3 gを添加した。

[0153] （電極合剤の調製、及び電極構造体の作製）

得られたフッ化ビニリデン共重合体（VDF/APS）を用いた以外は実施例6と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。なお、得られた電極合剤の粘度測定では、せん断速度を2 s e c⁻¹にした以外は上述の粘度測定と同様の方法で測定した。

[0154] 〔実施例8〕

実施例1で用いたフッ化ビニリデン共重合体を用いた以外は、実施例7と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。なお、得られた電極合剤の粘度測定は、実施例7と同様の方法で測定した。

[0155] 〔実施例9〕

（バインダー組成物の調製）

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1096 g、メトローズ90SH-100（信越化学工業（株）製）0.2 g、50 wt %ジイソプロピルペルオキシジカーボネートフロン225 cb溶液2.2 g、フ

ッ化ビニリデン 4.26 g、およびアクリロイロキシプロピルコハク酸の初期添加量 0.2 g の各量を仕込み、26℃まで1時間で昇温した。その後、26℃を維持し、6 wt %アクリロイロキシプロピルコハク酸水溶液を 0.5 g/min の速度で徐々に添加した。重合開始から18時間後、重合を停止し、得られた重合体スラリーを脱水、乾燥して極性基を含むフッ化ビニリデン共重合体 (VDF/APS) を得た。アクリロイロキシプロピルコハク酸は、初期に添加した量を含め、全量 4.0 g を添加した。

[0156] (電極合剤の調製、及び電極構造体の作製)

得られたフッ化ビニリデン共重合体 (VDF/APS) を用いた以外は実施例 6 と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。なお、得られた電極合剤の粘度測定は、実施例 7 と同様の方法で測定した。

[0157] [実施例 10]

(バインダー組成物の調製)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1096 g、メトローズ 90SH-100 (信越化学工業 (株) 製) 0.4 g、50 wt % ジイソプロピルペルオキシジカーボネートフロン 225cb 溶液 2.2 g、フッ化ビニリデン 4.26 g、およびカルボキシエチルアクリレートの初期添加量 0.2 g の各量を仕込み、45℃まで2時間で昇温した。その後、45℃を維持し、6 wt %カルボキシエチルアクリレート水溶液を 0.5 g/min の速度で徐々に添加した。得られた重合体スラリーを脱水、乾燥して極性基を含むフッ化ビニリデン共重合体 (VDF/CEA) を得た。カルボキシエチルアクリレートは、初期に添加した量を含め、全量 4.0 g を添加した。

[0158] (電極合剤の調製、及び電極構造体の作製)

得られたフッ化ビニリデン共重合体 (VDF/CEA) を用いた以外は実施例 6 と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。なお、得られた電極合剤の粘度測定は、実施例 7 と同様の方法で測定した。

[0159] [比較例 1]

フッ化ビニリデン共重合体を株式会社クレハ製のKF#7200（VDF以外の単量体を含まない。以下、PVDFとも称する）に変更し、固形分濃度を65%とした以外は、実施例1と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0160] 〔比較例2〕

電極活物質をNCM523に変更した以外は、比較例1と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0161] 〔比較例3〕

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1040g、メチルセルロース0.4g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート1.6g、酢酸エチル2g、フッ化ビニリデン372g、およびクロロトリフルオロエチレン28gを仕込み、28℃で懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水し、脱水した重合体スラリーを水洗し、再度重合体スラリーを脱水した後に、80℃で20時間乾燥して塩素原子を含有したフッ化ビニリデン共重合体（VDF/CTFE）を得た。

[0162] 得られたフッ化ビニリデン共重合体を使用し、固形分濃度を65%とした以外は、実施例1と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0163] 〔比較例4〕

電極活物質をNCM523に変更した以外は、比較例3と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0164] 〔比較例5〕

株式会社クレハ製のKF#7200（VDF以外の単量体を含まない。以下、PVDFとも称する）と、比較例3で作製した塩素原子を含有したフッ化ビニリデン共重合体（VDF/CTFE）とを7：3の重量比で混合した。得られたフッ化ビニリデン共重合体を使用し、固形分濃度を65%とした以外は、実施例1と同様にして電極合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0165] 〔比較例6〕

電極活物質をNCM523に変更した以外は、比較例5と同様にして電極

合剤を調製し、電極構造体を作製した。

[0166] 〔比較例 7〕

フッ化ビニリデン共重合体を株式会社クレハ製のKF # 7200 (VDF 以外の単量体を含まない。以下、PVDFとも称する) に変更した以外は、実施例 6 と同様にして電極合剤および電極構造体を作製した。

[0167] 〔比較例 8〕

フッ化ビニリデン共重合体を株式会社クレハ製のKF # 7200 (VDF 以外の単量体を含まない。以下、PVDFとも称する) に変更した以外は、実施例 7 と同様にして電極合剤および電極構造体を作製した。

[0168] 〔比較例 9〕

フッ化ビニリデン共重合体を比較例 3 のVDF / CTFE に変更した以外は、実施例 7 と同様にして電極合剤および電極構造体を作製した。

[0169] ＜電極構造体における電極合剤層の結着性評価＞

実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 9 で得られた電極のアルミ箔と電極合剤層の結着強度は、電極合剤を集電体表面に塗布することによって形成された電極構造体の上面とプラスチックの板厚（アクリル樹脂製、厚さ 5 mm）とを張り合わせ、JIS K 6854 に準拠して求めた 90° 剥離強度として評価した。結果を表 1 に示す。

[0170]

[表1]

【表 1】

	電極活物質	pH		フッ化ビニリデン 共重合体	コモノマーの 構成単位量 mol%	インヘレント粘度 dl/g	剥離強度 gf/mm	粘度変化率(%)		保存温度
		電極 活物質	電極 合剤層					24h	120h	
実施例 1	NCM111	10.9	10.8	VDF/APS	0.36(APS)	2.5	1.43	30	50	60℃
実施例 2	NCM523	11.3	11.3	VDF/APS	0.36(APS)	2.5	1.17	400	419	60℃
実施例 3	NCM111	10.9	10.8	VDF/APS	0.36(APS)	1.8	1.04	270	317	60℃
実施例 4	NCM111	10.9	10.8	VDF/AA	0.88(AA)	2.5	1.08	237	435	60℃
実施例 5	NCM523	11.3	11.3	VDF/AA	0.88(AA)	2.5	1.15	287	588	60℃
実施例 6	NCA811	11.8	11.7	VDF/APS	0.36(APS)	2.5	6.49	34	528	40℃
実施例 7	NCA811	11.8	11.7	VDF/APS	0.10(APS)	2.5	6.32	168	ゲル化	25℃
実施例 8	NCA811	11.8	11.7	VDF/APS	0.36(APS)	2.5	7.59	144	912	25℃
実施例 9	NCA811	11.8	11.7	VDF/APS	0.93(APS)	2.5	8.34	95	180	25℃
実施例 10	NCA811	11.8	11.7	VDF/CEA	0.38(CEA)	3.1	8.46	66	39	25℃
比較例 1	NCM111	10.9	10.8	PVDF	—	2.1	0.64	329	471	60℃
比較例 2	NCM523	11.3	11.3	PVDF	—	2.1	0.64	600	600	60℃
比較例 3	NCM111	10.9	10.8	VDF/CTFE	2.70(CTFE)	2.1	0.28	117	127	60℃
比較例 4	NCM523	11.3	11.3	VDF/CTFE	2.70(CTFE)	2.1	0.41	94	71	60℃
比較例 5	NCM111	10.9	10.5	PVDF:VDF/CTFE=7:3	—	2.1	0.44	76	589	60℃
比較例 6	NCM523	11.3	11.3	PVDF:VDF/CTFE=7:3	—	2.1	0.59	129	702	60℃
比較例 7	NCA811	11.8	11.7	PVDF	—	2.1	3.53	ゲル化		40℃
比較例 8	NCA811	11.8	11.7	PVDF	—	2.1	3.80	430	ゲル化	25℃
比較例 9	NCA811	11.8	11.7	VDF/CTFE	2.70(CTFE)	2.1	1.06	74	70	25℃

[0171] 実施例 1 および 2 に示すように、共重合体として VDF/APS を用いた場合には、電極活物質がハイニッケル活物質であっても、比較例 3 および 4 に示すように共重合体として VDF/CTFE を用いた場合よりも高い剥離強度

を示した。

[0172] また、実施例 1 および 2 に示すように、共重合体として V D F / A P S を用いた場合には、共重合体として P V D F を用いた場合よりも高い剥離強度を示した。

[0173] また、実施例 1 と実施例 4、実施例 2 および 5 とをそれぞれ比較すると、共重合体として V D F / A P S を用いた場合のほうが、共重合体として V D F / A A を用いた場合よりも高い剥離強度を示した。

[0174] <粘度変化率の評価>

実施例 1 ～ 1 0 および比較例 1 ～ 9 において得られた電極合剤を用いて、2 4 h 及び 1 2 0 h 保存した後の粘度変化率を評価した。なお、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 6 は、電極合剤を 6 0 ° C で保存した際の粘度変化率であり、実施例 6 及び比較例 7 は、電極合剤を 4 0 ° C で保存した際の粘度変化率であり、実施例 7 ～ 1 0 及び比較例 8 ～ 9 は、電極合剤を 2 5 ° C で保存した際の粘度変化率である。結果は表 1 に示す。

また、共重合体として V D F / A P S を用いた場合と P V D F を用いた場合とでの電極合剤の粘度変化率について評価した。図 3 は、電極活物質として N C M 1 1 1 を使用した際の電極合剤の粘度変化率（増粘率）を示すグラフに基づく図である。図 4 は、電極活物質として N C M 5 2 3 を使用した際の電極合剤の粘度変化率（増粘率）を示すグラフに基づく図である。より具体的には、図 3 は、実施例 1 および比較例 1 それぞれの電極合剤の粘度変化率に対応し、図 4 は、実施例 2 および比較例 2 のそれぞれの電極合剤の粘度変化に対応する。図 3 および 4 のそれぞれにおいて、縦軸は電極合剤の粘度変化率（％）を、横軸は電極合剤の保管時間（時間）をそれぞれ示す。

[0175] 図 3 および 4 に示す結果から、電極合剤において重合体として V D F / A P S を用いた場合には、P V D F を用いた場合よりも粘度変化率が低いことが示された。

産業上の利用可能性

[0176] 本発明の電極合剤は、リチウムイオン二次電池の正極電極を作製するため

の材料として好適に利用することができる。

符号の説明

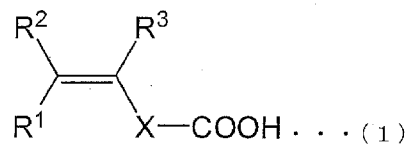
[0177]	1	正極
	2	負極
	3	セパレータ
	5	金属ケーシング
	10	電極構造体
	11	集電体
	12 a, 12 b	電極合剤層

請求の範囲

[請求項1] 集電体上に設けられる電極活物質と、当該電極活物質を当該集電体に結着するためのバインダー組成物とを含有し、

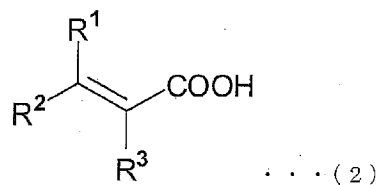
上記バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数１～２０で構成される分子量５００以下の原子団である。）

[化2]



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基である）

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、

上記電極活物質はリチウム金属酸化物を含み、当該リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが１０．５以上であることを特徴とする電極合剤。

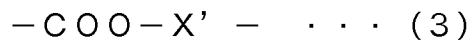
[請求項2] 上記共重合体は、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位を０．０１～１０モル％（但し、上記フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位との合計を１００モル％とする）有する請求項１に記載

の電極合剤。

[請求項3] 上記共重合体は、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位を０．２０～７モル％（但し、上記フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位との合計を１００モル％とする）有する請求項１に記載の電極合剤。

[請求項4] 上記共重合体は、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位を０．３０～４モル％（但し、上記フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、式（１）または（２）で表される単量体に由来する構成単位との合計を１００モル％とする）有する請求項１に記載の電極合剤。

[請求項5] 上記式（１）で表される単量体において、Xは、下記式（３）



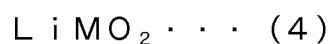
（式中、X'は、主鎖が原子数１～１８で構成される分子量４５６以下の原子団である。）

で表されることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の電極合剤。

[請求項6] 上記式（１）で表される単量体は、２－カルボキシエチルアクリレート、アクリロイロキシエチルコハク酸またはアクリロイロキシプロピルコハク酸であることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の電極合剤。

[請求項7] 上記共重合体のインヘレント粘度 η_i は、 $0.5\text{ dl/g} \sim 5.0\text{ dl/g}$ であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の電極合剤。

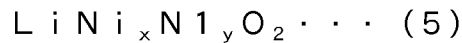
[請求項8] 上記リチウム金属酸化物は、下記式（４）



（式中、Mは、Ni、Co、Al、Fe、Mn、CrおよびVからなる群から選択される少なくとも１種を示す）

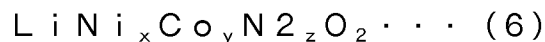
で表されることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の電極合剤。

[請求項 9] 上記リチウム金属酸化物は、下記式 (5)



(式中、N1 は Co または Mn を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ である)

で表される二元リチウム金属酸化物、または、下記式 (6)

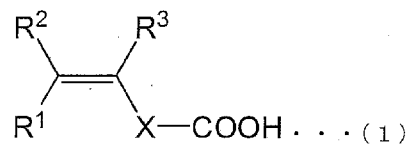


(式中、N2 は、Mn または Al のいずれかを示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 < z \leq 1$)

で表される三元リチウム金属酸化物であることを特徴とする請求項 8 に記載の電極合剤。

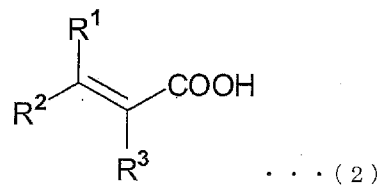
[請求項 10] フッ化ビニリデンと、下記式 (1) または下記式 (2)

[化 3]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、X は、主鎖が原子数 1 ～ 20 で構成される分子量 500 以下の原子団である。)

[化 4]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方とを共重合して得られる共重合体

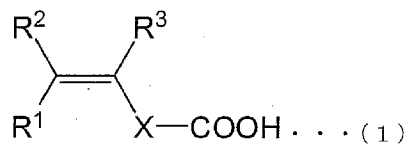
と、リチウム金属酸化物とを混練する工程を含み、当該リチウム金属酸化物は水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上であることを特徴とする電極合剤の製造方法。

[請求項11] 集電体と、当該集電体上に設けられた電極合剤層と、を備えた電極構造体であって、

上記電極合剤層は、少なくともバインダー組成物および電極活物質を含む層であり、

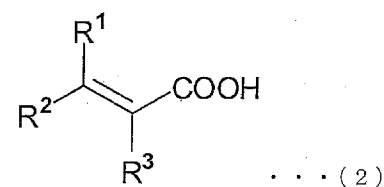
上記バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式(1)または下記式(2)

[化5]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、Xは、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[化6]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、

上記電極活物質はリチウム金属酸化物を含み、当該リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上であることを特徴とする電極構造体。

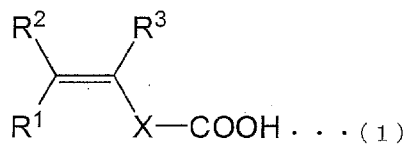
[請求項12] 集電体と、当該集電体上に設けられた電極合剤層と、を備えた電極

構造体であって、

上記電極合剤層は、少なくともバインダー組成物および電極活物質を含む層であり、

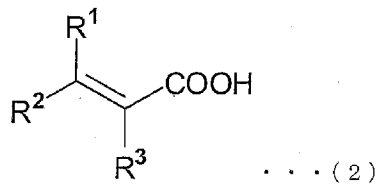
上記バインダー組成物は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[化7]



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数１～２０で構成される分子量５００以下の原子団である。）

[化8]



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数１～５のアルキル基である）

で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含むし、

上記電極合剤層を水で抽出した際の当該水のpHが１０．５以上であることを特徴とする電極構造体。

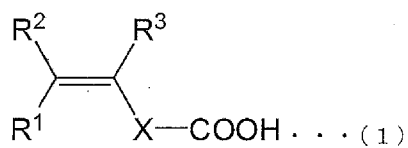
[請求項13]

共重合体と、リチウム金属酸化物と、溶媒と、を含む電極合剤を集電体表面に塗布して乾燥させることによって当該集電体表面上に塗膜を形成する工程と、

上記塗膜に熱処理を施す工程とを含み、

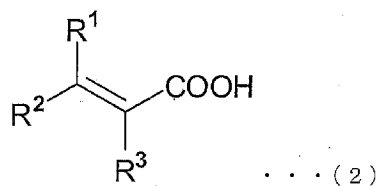
上記共重合体は、フッ化ビニリデンと、下記式（１）または下記式（２）

[化9]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 X は、主鎖が原子数1～20で構成される分子量500以下の原子団である。)

[化10]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子または炭素数1～5のアルキル基である)

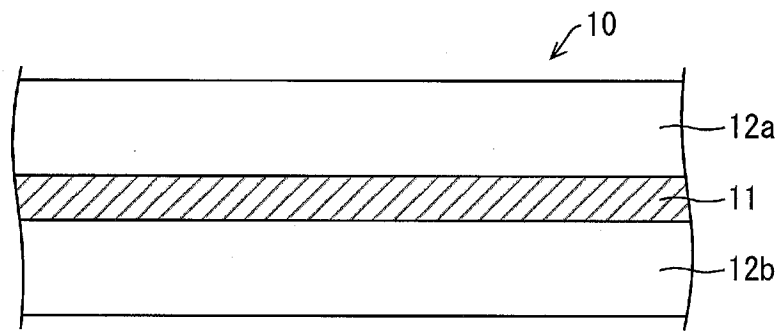
で表される単量体の少なくとも一方との共重合体を含有し、

上記リチウム金属酸化物を水で抽出した際の当該水のpHが10.5以上であることを特徴とする電極構造体の製造方法。

[請求項14] 請求項11または12に記載の電極構造体を備えることを特徴とする二次電池。

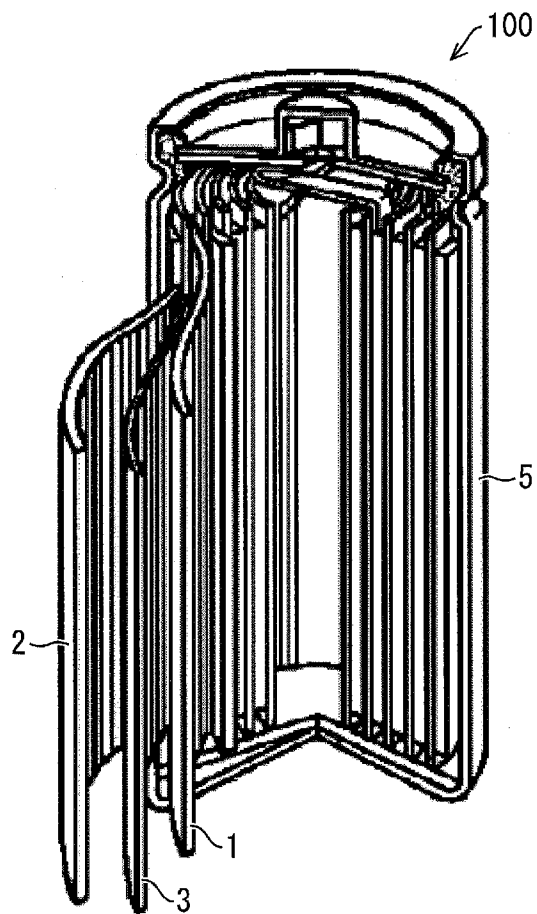
[図1]

図 1



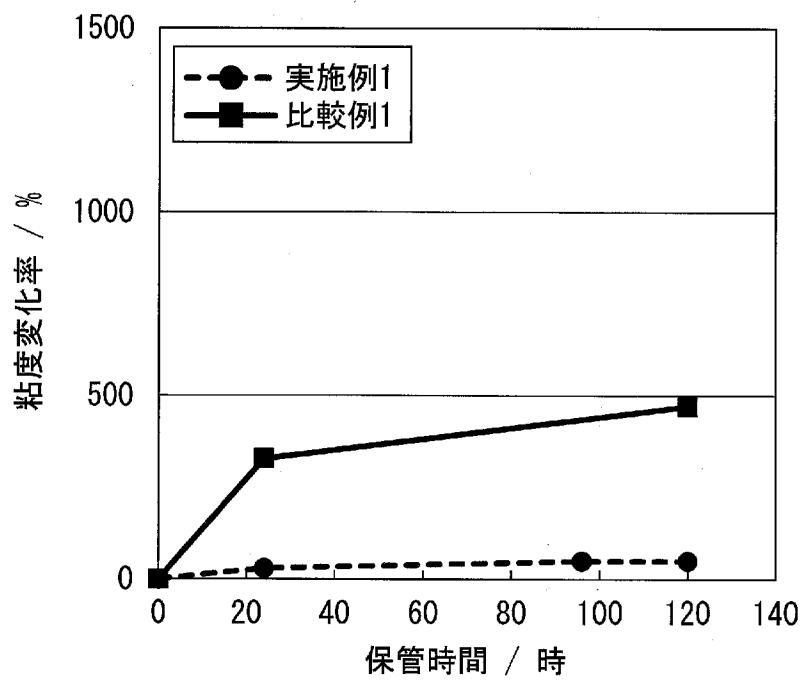
[図2]

図 2



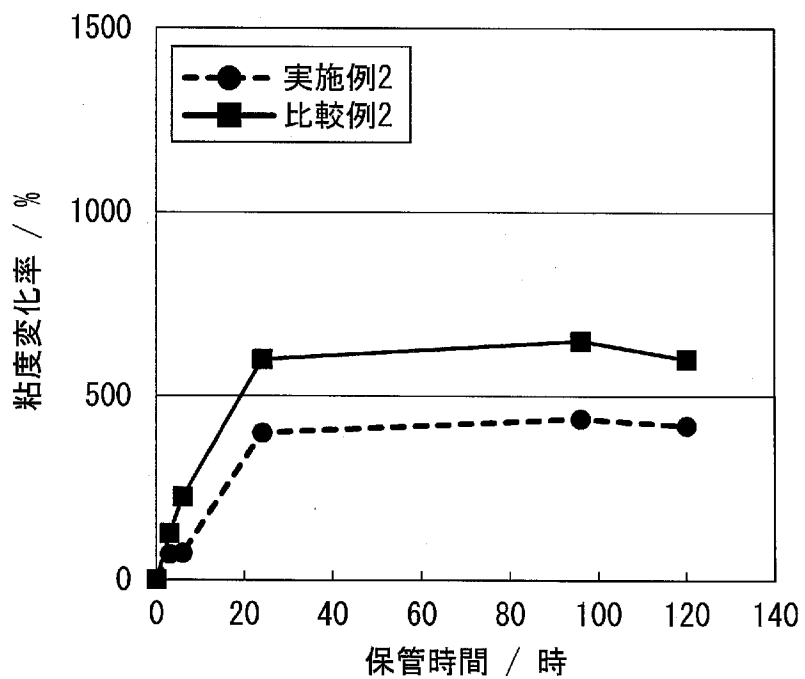
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/62 (2006.01) i, H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/1391 (2010.01) i, H01M4/485 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/62, H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	WO 2012/090876 A1 (KUREHA CORP.) 05 July 2012, claims, paragraphs [0009]-[0196] & US 2013/0273424 A1, claims, paragraphs [0012]-[0201] & EP 2660254 A1 & CN 103261247 A	1-14
X	JP 2010-525124 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A) 22 July 2010, claims, paragraphs [0017]-[0073], [0105]-[0127] & JP 5283688B2 & US 2010/0133482 A1, claims, paragraphs [0018]-[0084], [0113]-[0134] & WO 2008/129041 A1 & CN 101679563 A	1-4, 7-14



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

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040408

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 2014-520378 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A) 21 August 2014, claims, paragraphs [0010]-[0060], [0083]-[0108] & US 2014/0120269 A1, claims, paragraphs [0010]-[0080], [0102]-[0126] & WO 2012/175418 A1 & CN 103620819 A	1-4, 7-14
A	JP 2003-155313 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 May 2003 & WO 2003/046026 A1	1-14
A	JP 2000-21407 A (TOSHIBA CORP.) 21 January 2000 & JP 2971451 B1	1-14
A	JP 2005-142165 A (TOSHIBA CORP.) 02 June 2005 & JP 2001-102091 A & US 6468693 B1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i,
H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	WO 2012/090876 A1 (株式会社クレハ) 2012.07.05, 特許請求の範囲、 段落 0009-0196 & US 2013/0273424 A1, 特許請求の範囲, [0012]- [0201] & EP 2660254 A1 & CN 103261247 A	1-14
X	JP 2010-525124 A (ソルヴェイ・ソレクシス・エッセ・ピ・ア) 2010.07.22, 特許請求の範囲、段落 0017-0073, 0105-0127 & JP 5283688 B2 & US 2010/0133482 A1, 特許請求の範囲, [0018]-[0084] , [0113]-[0134] & WO 2008/129041 A1 & CN 101679563 A	1-4, 7-14

☑ 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

23.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-520378 A (ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス. ピー. エー.) 2014. 08. 21, 特許請求の範囲、段落 0010-0060, 0083-0108 & US 2014/0120269 A1, 特許請求の範囲, [0010]-[0080], [0102]-[0126] & WO 2012/175418 A1 & CN 103620819 A	1-4, 7-14
A	JP 2003-155313 A (呉羽化学工業株式会社) 2003. 05. 27, & WO 2003/046026 A1	1-14
A	JP 2000-21407 A (株式会社東芝) 2000. 01. 21, & JP 2971451 B1	1-14
A	JP 2005-142165 A (株式会社東芝) 2005. 06. 02, & JP 2001-102091 A & US 6468693 B1	1-14