

(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  
2023年5月19日(19.05.2023)



(10) 国際公開番号

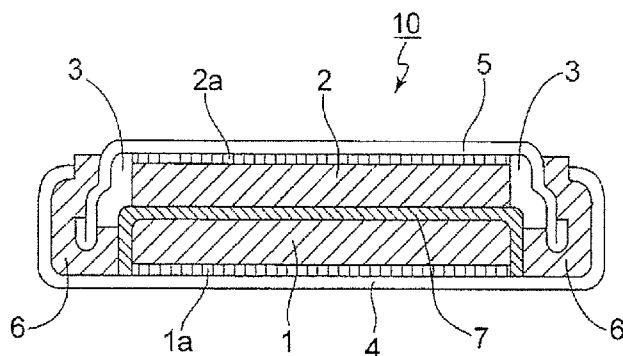
WO 2023/085245 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/1399* (2010.01) *H01M 4/60* (2006.01)  
*H01M 4/137* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/041482
- (22) 国際出願日: 2022年11月8日(08.11.2022)
- (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 2021-183911 2021年11月11日(11.11.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 攪上 健二 (KAKIAGE, Kenji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 矢野 亨 (YANO, Toru); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外 (SOGA, Michiharu et al.); 〒1050004 東京都港区新橋六丁目1
- 6番12号 京阪神御成門ビル2階 曾我特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: COMPOSITION, ELECTRODE, BATTERY, AND ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 組成物、電極、電池及び電極活物質材料

【図1】



(57) Abstract: Provided is a composition including sulfur-modified polyacrylonitrile, alcohol, and water, the alcohol content being 0.1–50 mass% relative to the total amount of the alcohol and the water.

(57) 要約: 硫黄変性ポリアクリロニトリル、アルコール及び水を含む組成物であって、アルコールの含有量が、アルコールと水との合計に対して、0.1質量%～50質量%である組成物を提供する。

[続葉有]



WO 2023/085245 A1

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：組成物、電極、電池及び電極活物質材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、硫黄変性ポリアクリロニトリル、水及びアルコールを含む組成物、該組成物を用いた電極及び電池、並びに電極活物質材料に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、高容量で、繰返し充放電が可能であることから、スマートフォン、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器、電気自動車、動力の一部に電力を利用したハイブリッド車への利用が進められている。

[0003] リチウムイオン二次電池の特性は、その構成部材である電極、セパレータ、電解質等に依存し、各構成部材の研究開発が盛んに行われている。例えば、電極は、バインダー、集電体、導電助剤、電極活物質等の材料で構成されており、特に、電極活物質の研究開発が盛んに行われている。

[0004] 有機化合物と硫黄との混合物を非酸化性雰囲気下で熱処理することで得られる有機硫黄系電極活物質は、大きな充放電容量を有し、充放電の繰返しに伴う充放電容量の低下が少ない電極活物質として知られている。

[0005] 電極活物質等を含む組成物を集電体上にコーティングしたものが、リチウムイオン二次電池の電極として用いられている。このような組成物は、電気エネルギーを貯蔵するための電極活物質、電気伝導性を付与するための導電助剤及びこれらの成分を集電体に接着するためのバインダーを、水又は有機溶媒と混合して製造される。このような組成物の例としては、特許文献1及び2並びに非特許文献1に記載のものが挙げられる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特表2021-509529号公報

特許文献2：特表2020-527827号公報

## 非特許文献

- [0007] 非特許文献1: “Reinforcement of an electrically conductive network with ethanol as a dispersing agent in the slurry preparation step” Jiwon Jung, Jihyun Jang, O.B. Chae, Taeho Yoon, Ji Heon Ryu, Seung M. Oh, Journal of Power Sources, Vol. 287 (2015), 359-362

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] しかし、従来の組成物を用いて製造した電極は、充放電の繰返しによって充放電容量が大きく低下する課題があり、改善が求められていた。また、組成物には塗工性が優れることが求められていた。
- [0009] 本発明の課題は、塗工性が良好であり、且つ充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造することができる組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を行なった結果、硫黄変性ポリアクリロニトリル、アルコール及び水を含む組成物において、アルコールの含有量を特定の割合とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0011] すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔10〕で示される。
- [0012] 〔1〕硫黄変性ポリアクリロニトリル、アルコール及び水を含む組成物であって、アルコールの含有量が、アルコールと水との合計に対して、0.1質量％～50質量％である組成物。
- 〔2〕上記アルコールは、炭素原子数1～5のアルコールである〔1〕に記載の組成物。
- 〔3〕上記組成物100質量部中に、硫黄変性ポリアクリロニトリルを15質量部～70質量部、アルコールと水とを合計で30質量部～80質量部含む〔1〕又は〔2〕に記載の組成物。

[4] 上記組成物100質量部中に、導電助剤を0.1質量部～30質量部更に含む[1]～[3]の何れかに記載の組成物。

[5] 上記組成物100質量部中に、バインダーを0.2質量部～18質量部更に含む[1]～[4]の何れかに記載の組成物。

[6] 上記バインダーが、水系バインダーである[5]に記載の組成物。

[7] 電極活物質層形成用である[1]～[6]の何れかに記載の組成物

。

[0013] [8] [7]に記載の組成物を用いて形成された電極活物質層を有する電極。

[0014] [9] [8]に記載の電極、対極及び非水電解質を含む電池。

[0015] [10] 硫黄変性ポリアクリロニトリルを含む電極活物質材料であって、アルコール及び水を含む組成物に対して添加するものであり、組成物中のアルコールの含有量が、アルコールと水との合計に対して、0.1質量%～50質量%である、電極活物質材料。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、塗工性が良好であり、且つ充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造することができる組成物を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図2]本発明の電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

[図3]本発明の電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

[図4]本発明の電池のラミネート型電池の内部の積層型電極群を模式的に示す分解斜視図である。

[図5]本発明の電池のラミネート型電池を模式的に示す分解斜視図である。

[図6]本発明の電池のラミネート型電池を模式的に示す外観平面図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の組成物、電極、電池及び電極活物質材料について、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0019] 本明細書において、「体積%」は、23℃の環境下で測定した体積割合を表す。

[0020] 本明細書において、平均粒子径は、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径を表す。レーザー回折光散乱法では粒子径は体積基準の直径であり、測定対象の二次粒子径が測定される。レーザー回折光散乱法で平均粒子径を測定する場合、測定対象が水、アルコール又はこれらの混合物に分散した状態で測定を行う。

[0021] A. 組成物

まず、本発明の組成物について説明する。

[0022] 本発明の組成物は、硫黄変性ポリアクリロニトリル、アルコール及び水を含み、アルコールの含有量が、アルコールと水との合計に対して、0.1質量%～50質量%である。

[0023] A1. 硫黄変性ポリアクリロニトリル

本発明の組成物は、硫黄変性ポリアクリロニトリル（以下、「SPAN」ということもある。）を含む。

本発明において、SPANは、硫黄原子及びポリアクリロニトリル化合物を含み、電極活物質として用いることができるものである。SPANでは、硫黄原子及びポリアクリロニトリル化合物が安定的に結合している状態であればよく、例えば、硫黄原子の一部が、ポリアクリロニトリル化合物を構成する原子と共有結合を形成している又はポリアクリロニトリル化合物に対して物理吸着しているものであってよい。

このようなSPANとしては、ポリアクリロニトリル化合物と、硫黄とを混合し、非酸化雰囲気中、250℃～600℃の加熱処理で変性させることによって製造することができる。非酸化雰囲気とは、酸素濃度が5体積%未満、好ましくは2体積%未満、更に好ましくは酸素を実質的に含有しない雰囲気を表し、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気や、

硫黄ガス、硫化水素ガス雰囲気等が挙げられる。

[0024] ポリアクリロニトリル化合物と硫黄との混合物を250℃～600℃に加熱する方法は、適宜選択することができ、例えば、ロールにより加熱または加熱加圧する装置、オーブンドライヤー、遠赤外線ヒーター、乾熱乾燥機、熱風乾燥機、赤外線照射加熱装置、高周波誘導加熱装置、電気炉、ガス炉などの加熱装置を使用することができる。加熱処理時は、加圧又は減圧条件下としてもよく、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気下としてもよい。

[0025] ポリアクリロニトリル化合物は、アクリロニトリルのホモポリマーであってもよく、アクリロニトリルと他のモノマーとのコポリマーであってもよい。ポリアクリロニトリル化合物におけるアクリロニトリルの含有量が所定量以上であることであることで、電池の高容量化が容易となる。電池性能に優れたものとなるという観点から、アクリロニトリルと他のモノマーとのコポリマーにおけるアクリロニトリルの含有量は少なくとも90質量%であることが好ましく、ポリアクリロニトリルホモポリマーが更に好ましい。他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、酢酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N, N'-メチレンビス（アクリルアミド）が挙げられる。

[0026] SPANは、粉碎や造粒等の方法により所望の粒子径にすることが好ましい。粉碎は、気体中で行う乾式粉碎でも、水等の液体中で行う湿式粉碎でもよい。工業的な粉碎方法としては、例えば、ボールミル、ローラーミル、ターボミル、ジェットミル、サイクロンミル、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、アトライター、ビーズミル等が挙げられる。

[0027] 粉碎したSPANは、更に分級することが好ましい。分級の方法としては特に限定されないが、重力分級、慣性分級、遠心分級などの乾式分級法；沈降分級、機械式分級、水力分級などの湿式分級法；振動篩いや面内運動篩いなどの篩い網を用いる篩い分け分級法；などの分級法を採用することができる。これらの中でも、篩い分け分級法が好ましい。粉碎、分級工程を実施することで、電極形成用途に適した粒子径のSPANを効率的に製造することができる。

[0028] SPANの平均粒子径(D50)は、50 $\mu$ m以下であることが好ましく、30 $\mu$ m以下であることがより好ましく、20 $\mu$ m以下であることが更により好ましい。SPANの平均粒子径(D50)は、0.1 $\mu$ m以上であることが好ましく、0.5 $\mu$ m以上であることがより好ましく、1 $\mu$ m以上であることが更により好ましい。SPANの平均粒子径(D50)を上述の範囲にすることで、SPANのハンドリング性が良好となる上に、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、電極表面を容易に平滑にすることができる。また、得られる電極及び電池の充放電安定性が良好となり、充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0029] SPANの平均粒子径は、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径で表される。レーザー回折光散乱法では、粒子径は体積基準の直径であり、SPANの二次粒子径が測定される。レーザー回折光散乱法でSPANの平均粒子径を測定する場合は、SPANを水、アルコール等の分散媒に分散して測定する。

[0030] 本発明において、SPANの形状は繊維状であってもよい。繊維状SPANの平均繊維径は、0.05 $\mu$ m以上であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以上であることがより好ましく、0.15 $\mu$ m以上であることが更により好ましい。繊維状のSPANの平均繊維径は、10 $\mu$ m以下であることが好ましく、5 $\mu$ m以下であることがより好ましく、2 $\mu$ m以下であることが更により好ましい。SPANの平均繊維径を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、電極表面を容易に平滑にすることができる。また、得られる電極及び電池の充放電容量が大きくなり、充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0031] 繊維状SPANのアスペクト比が繊維長／繊維径の比率で表される場合、繊維状SPANの平均アスペクト比は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、5以上であることが更により好ましい。繊維状SPANの平均アスペクト比は、300以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましく、150以下であることが更により好まし



い。繊維状SPANの平均アスペクト比を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、電極表面を容易に平滑にすることができる。また、得られる電極及び電池の充放電容量が大きくなり、充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0032] 繊維状SPANの繊維長及び繊維径は、走査型電子顕微鏡の画像（SEM画像）から求めることができる。繊維長は、繊維の長さを表し、繊維径は、繊維の長手方向と直行する断面が円形である場合はその円の径を表し、断面が円形でない場合は断面の短径と長径の平均を表す。1本の繊維状SPANの繊維径の測定個所は任意で行うことができる。繊維状SPANの平均アスペクト比は、平均繊維長／平均繊維径を計算した値である。繊維状SPANの平均繊維長及び平均繊維径は、10本以上の繊維状SPANのSEM画像から測定した繊維径及び繊維長の数平均値を表す。

[0033] SPAN中の硫黄の含有量は、25質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、35質量%以上であることが更により好ましい。SPAN中の硫黄の含有量は、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更により好ましい。SPAN中の硫黄の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となる。本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。また、本発明の組成物をリチウムイオン二次電池に用いた場合、大きな充放電容量及び優れたサイクル特性が得られる。

[0034] なお、本明細書において、SPAN中の硫黄の含有量は、硫黄及び酸素が分析可能なCHNS分析装置、例えば、エレメンター社製*vario MICRO cube*を用いた元素分析の結果から算出した数値を表す。

[0035] 本発明の組成物において、SPANの含有量は、本発明の課題を解決可能なものであれば特に限定されるものではない。SPANの含有量は、組成物100質量部に対して、15質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、25質量部以上であることが更により好ま

しく、30質量部以上であることが最も好ましい。SPANの含有量は、組成物100質量部に対して、70質量部以下であることが好ましく、68質量部以下であることがより好ましく、65質量部以下であることが更により好ましく、50質量部以下であることが更により好ましく、40質量部以下であることが最も好ましい。SPANの含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となる。また、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0036] A2. アルコール及び水

上記SPANは極性が低い物質であるため、水や極性の高いバインダーと混ざり難い。本発明の組成物は、SPANの分散性を向上させるために、両親媒性を有するアルコールを特定量含有する。

[0037] アルコールは、炭素原子数1～5のアルコールが好ましく、エタノール、プロパノール及びイソプロパノールがより好ましく、エタノールが更により好ましい。このようなアルコールを用いることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、電極製造時にアルコールが蒸発して電極に残存し難いので、電極の軽量化、内部抵抗の低い電極の形成が容易になる。また、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0038] 本発明の組成物において、アルコールの含有量は、アルコールと水との合計に対して、0.1質量%～50質量%である。アルコールの含有量は、アルコールと水との合計に対して、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更により好ましく、8質量%以上であることが最も好ましい。アルコールの含有量は、アルコールと水との合計に対して、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが最も好ましい。アルコールの含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物に含まれるSPANの分散性が大きく改善され、本発明の組成物の塗工性

がより良好となる。また、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0039] 本発明の組成物におけるアルコールと水との合計含有量は、組成物100質量部に対して、30質量部以上であることが好ましく、35質量部以上であることがより好ましく、40質量部以上であることが更により好ましく、50質量部以上であることが更により好ましく、55質量部以上であることが最も好ましい。アルコールと水との合計含有量は、組成物100質量部に対して、80質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、65質量部以下であることが更により好ましい。アルコールと水との合計含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物に含まれるSPANの分散性が大きく改善され、本発明の組成物の塗工性がより良好となる。また、得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0040] 本発明の組成物は、アルコールと水とを含むことにより、本発明の組成物を水系スラリーとして用いることができる。本発明の組成物は、塗工性に優れ、これを乾燥又は焼成してアルコール及び水を除去することでSPANを含む層（活物質層）を形成することができる。本発明の組成物は、電極活物質層形成用、中でも、二次電池用電極活物質層形成用、特に、リチウムイオン二次電池用電極活物質層形成用の用途に用いることが好ましい。本発明の組成物を用いて電極活物質層を形成することで、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を容易に製造することができる。

[0041] A3. その他の成分

本発明の組成物は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲でその他の成分を含むことができる。その他の成分としては、例えば、SPAN以外の活物質、バインダー、導電助剤、有機溶媒、粘度調整剤、補強材、レベリング剤、酸化防止剤、pH調整剤等が挙げられる。また、これらの成分は、一種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせてもよい。その他の成分の合計含有量としては、本発明の組成物100質量部に対して

、50質量部以下であればよく、1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、2質量部以上20質量部以下であることがより好ましく、3質量部以上10質量部以下であることが更により好ましい。その他の成分の合計含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0042] A3-1. SPAN以外の活物質

本発明の組成物において、電極材料に使用される公知の活物質を含むことができる。活物質の具体例としては、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物、リチウム含有遷移金属硫酸化合物、硫黄変性エラストマー化合物、硫黄変性ポリエーテル化合物、硫黄変性ピッチ化合物、硫黄変性多核芳香環化合物、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化合物、ポリチエノアセン化合物、硫黄変性ポリアミド化合物、ポリ硫化カーボン、硫黄-炭素複合体、硫黄、有機合成化学協会誌（2020年78巻6号p. 627-629）の“単体硫黄と有機物の直接反応によるリチウム・硫黄電池正極活物質の合成”の項に記載の硫黄材料等が挙げられる。

[0043] 本発明の組成物を電池に用いたときに電池特性が良好なものとなるという観点から、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、遷移金属が、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅である化合物が好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物の具体例としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を他の金属（例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等）で置換した化合物等が挙げられる。

[0044] 上記主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金

属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ ) 等が挙げられる。

[0045] 本発明の組成物を電池に用いたときに電池特性が良好なものとなるという観点から、上記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、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましい。リチウム含有遷移金属リン酸化合物の具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ ； $0 \leq x < 1$ ) 等のリチウム含有リン酸鉄化合物、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリチウム含有リン酸コバルト化合物、これらのリチウム含有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アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の金属で置換したもの、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリチウム含有リン酸バナジウム化合物等が挙げられる。

[0046] 上記リチウム遷移金属リン酸化合物の具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{x1}\text{Fe}_{1-x1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCuPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiVOPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiMn}_{7/8}\text{Fe}_{1/8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.75}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.19}\text{Mn}_{0.75}\text{Zr}_{0.03}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。X1は、 $0 < X1 \leq 0.5$ を表す。

[0047] 充放電安定性が良好であるという観点から、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCuPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 及び $\text{LiVOPO}_4$ が好ましく、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 及び $\text{LiMnPO}_4$ がより

好ましい。

[0048] 上記リチウム含有ケイ酸塩化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等が挙げられる。

[0049] 上記リチウム含有遷移金属硫酸化合物としては、例えば、 $\text{LiFeSO}_4$ 、 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 等が挙げられる。

[0050] 上記硫黄変性エラストマー化合物は、エラストマーと硫黄との混合物を、非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られるものが挙げられる。エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム等が挙げられる。エラストマーは、アクリロニトリルブタジエンゴムが好ましい。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性エラストマー化合物から除去することが好ましい。加熱処理は $300^\circ\text{C}$ ～ $500^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことが好ましい。硫黄変性エラストマー化合物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、 $30$ 質量%～ $75$ 質量%であることが好ましく、 $40$ 質量%～ $70$ 質量%であることがより好ましい。

[0051] 上記硫黄変性ポリエーテル化合物は、ポリエーテル化合物と硫黄との混合物を、非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られるものが挙げられる。ポリエーテル化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマー、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。ポリエーテル化合物は、末端がアルキルエーテル基、アルキルフェニルエーテル基、アシル基であってもよく、グリセリン、ソルビトール等のポリオールのエチレンオキシド付加物であってもよい。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性ポリエーテル化合物から除去することが好ましい。加熱処理は $300^\circ\text{C}$ ～ $500^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことが好ましい。硫黄変性ポリエーテル化合物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、 $30$ 質量%～ $75$ 質量%

であることが好ましく、40質量%～70質量%であることがより好ましい。

[0052] 上記硫黄変性ピッチ化合物は、ピッチ類と硫黄との混合物を、非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られる。ピッチ類としては、石油ピッチ、石炭ピッチ、メソフェーズピッチ、アスファルト、コールタール、コールタールピッチ、縮合多環芳香族炭化水素化合物の重縮合で得られる有機合成ピッチ、ヘテロ原子含有縮合多環芳香族炭化水素化合物の重縮合で得られる有機合成ピッチ等が挙げられる。ピッチ類は様々な化合物の混合物であり、縮合多環芳香族を含む。ピッチ類に含まれる縮合多環芳香族は、単一種であってもよいし、複数種であってもよい。この縮合多環芳香族は、環の中に、炭素及び水素以外に、窒素原子や硫黄原子を含んでいる場合がある。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性ピッチ化合物から除去することが好ましい。加熱処理は300℃～500℃の温度範囲で行うことが好ましい。硫黄変性ピッチ化合物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、20質量%～75質量%であることが好ましく、25質量%～70質量%であることがより好ましい。

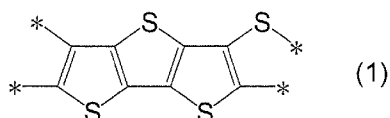
[0053] 上記硫黄変性多核芳香環化合物は、例えば、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、フェナントレン、クリセン、ピセン、ピレン、ベンゾピレン、ペリレン、コロネン等のベンゼン系芳香環化合物と硫黄との混合物を、非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られる。また、ベンゼン系芳香環化合物の一部が5員環となった芳香族環化合物、又はこれらの炭素原子の一部が硫黄、酸素、窒素等に置き換わったヘテロ原子含有複素芳香環化合物が挙げられる。更に、これらの多核芳香環化合物は、炭素原子数1～12の鎖状、又は分岐状アルキル基、アルコキシル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノチオ基、メルカプトチオカルボニルアミノ基、カルボキシアルキルカルボニル基等の置換基を有してもよい。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となる

ため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性多核芳香環化合物から除去することが好ましい。加熱処理は250℃～550℃の温度範囲で行うことが好ましい。硫黄変性多核芳香環化合物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、35質量%～75質量%であることが好ましく、40質量%～70質量%であることがより好ましい。

[0054] 上記硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物は、脂肪族アルコール、脂肪族アルデヒド、脂肪族ケトン、脂肪族エポキシド、脂肪酸等の脂肪族炭化水素酸化物と硫黄とを、非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られる。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物から除去することが好ましい。加熱処理は300℃～500℃の温度範囲で行うことが好ましい。硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、40質量%～80質量%であることが好ましく、45質量%～75質量%であることがより好ましい。

[0055] 上記ポリチエノアセン化合物は、下記一般式(1)で表される、硫黄を含むポリチエノアセン構造を有する化合物である。

[0056] [化1]



(式中、\*は、結合手を表す。)

[0057] 上記ポリチエノアセン化合物は、ポリエチレン等の直鎖構造を有する脂肪族のポリマー化合物や、ポリチオフェン等のチオフェン構造を有するポリマー化合物と、硫黄とを、非酸化性雰囲気中で加熱処理することで得られる。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等によりポリチエノアセン化合物から除去することが好ましい。加熱処理は300℃～600℃の温度範囲で行うことが好ましい。ポリチエノアセン化合物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、25質量%～85質量%であることが好まし



く、30質量%~80質量%であることがより好ましい。

[0058] 上記硫黄変性ポリアミド化合物は、アミド結合を有するポリマー由来の炭素骨格を有する硫黄変性有機化合物であり、具体的には、アミノカルボン酸化合物と硫黄とを、非酸化性雰囲気中で加熱処理するか、又はポリアミン化合物とポリカルボン酸化合物と硫黄とを、非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られる。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性ポリアミド化合物から除去することが好ましい。加熱処理は250℃~600℃の温度範囲で行うことが好ましい。硫黄変性ポリアミド化合物中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、35質量%~75質量%であることが好ましく、40質量%~70質量%であることがより好ましい。

[0059] 上記ポリ硫化カーボンは、一般式  $(CS_x)_n$  ( $x$ は0.5~2であり、 $n$ は4以上の数である) で表される化合物であり、例えば、硫化ナトリウム等のアルカリ金属硫化物と硫黄との複合体に、ヘキサクロロブタジエン等のハロゲン化不飽和炭化水素を反応させた前駆体を、加熱処理して得られる。加熱処理で残存した硫黄は、二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等によりポリ硫化カーボンから除去することが好ましい。加熱処理は300℃~450℃の温度範囲で行うことが好ましい。ポリ硫化カーボン中の硫黄の含有量は、大きな充放電容量が得られるという観点から、60質量%~80質量%であることが好ましく、65質量%~75質量%であることがより好ましい。

[0060] 上記硫黄-炭素複合体とは、多孔性炭素又は中空状炭素の細孔内に硫黄を含有したものであり、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アルミニウム又はカルシウム等の金属イオンを吸蔵及び放出し得る、二次電池の電極活物質として使用可能なものをいう。多孔性炭素又は中空状炭素の細孔内に硫黄を担持した硫黄-炭素複合体中の硫黄の含有量は、少なすぎると充放電容量が大きくなり、多すぎると電子伝導性が低下することから、25質量%~80質量%であることが好ましく、30質量%~70質量%であ

ることがより好ましい。多孔性炭素又は中空状炭素の細孔内に硫黄を担持させる方法は、公知の方法を採用することができる。多孔性炭素としては、表面で細孔を複数有する構造の炭素粒子が挙げられる。中空状炭素としては、炭素粒子の内部で中空構造を有し、表面で細孔を複数有する構造の炭素粒子が挙げられる。

[0061] 上記硫黄としては、液状硫黄、ゴム状硫黄、無機硫黄 ( $S_8$ )、 $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ )、有機硫黄化合物、硫黄ポリマー [ $(C_2S_x)_{n_2}$ 、 $x = 2 \sim 50$ 、 $n_2 \geq 2$ ] からなる群から選択される1種以上であってもよい。充放電容量が大きな電極を製造することができるという観点から、本発明においては、ゴム状硫黄、有機硫黄化合物、液状硫黄及び無機硫黄が好ましく、無機硫黄がより好ましい。

[0062] 本発明の組成物において、上記SPAN以外の活物質の形状は特に限定されないが、例えば、球状、多面体状、繊維状、棒状、板状、鱗片状、無定形状等が挙げられる。これらは中空状であってもよい。SPAN以外の活物質の形状は、本発明の組成物の塗工性が良好になるという観点から、球状又は多面体状であることが好ましい。

[0063] 本発明の組成物が、上記SPAN以外の活物質を含む場合には、SPANの含有量は、SPANとSPAN以外の活物質との合計100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、50質量部以上であることが更により好ましく、80質量部以上であることが更により好ましく、90質量部以上であることが最も好ましい。SPANの含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0064] 本発明の組成物において、SPANを含む活物質の含有量、すなわち、SPANとSPAN以外の活物質との合計含有量は、組成物100質量部に対して、15質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、25質量部以上であることが更により好ましく、30質量部

以上であることが最も好ましい。SPANとSPAN以外の活物質との合計含有量は、組成物100質量部に対して、70質量部以下であることが好ましく、68質量部以下であることがより好ましく、65質量部以下であることが更により好ましく、50質量部以下であることが更により好ましく、40質量部以下であることが最も好ましい。SPANとSPAN以外の活物質との合計含有量を上述の範囲とすることで、本発明の効果が顕著となる。

[0065] A3-2. バインダー

上記バインダーは活物質を集電材に保持したり、活物質同士を結合したりする機能を有するものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知のバインダーを用いることができる。バインダーの具体例としては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、スチレン-イソブレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリル酸、ポリアクリル酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、セルロースナノファイバー、デンプン等が挙げられる。これらの中でも、環境負荷が低く、塗工性に優れ、正極活物質が正極から電解質へ流出するのを抑制し易いという観点から、水系バインダーが好ましく、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースナトリウム及びポリアクリル酸がより好ましく、スチレン-ブタジエンゴムが更により好ましい。バインダーは、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0066] 本発明の組成物におけるバインダーの含有量は、組成物100質量部に対して、0.2質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であるこ

とがより好ましく、1質量部以上であることが更により好ましい。バインダーの含有量は、組成物100質量部に対して、18質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることが更により好ましい。バインダーの含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0067] また、本発明の組成物におけるバインダーの含有量は、SPAN100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることが更により好ましい。バインダーの含有量は、SPAN100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることが更により好ましく、5質量部以下であることが最も好ましい。バインダーの含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0068] A3-3. 導電助剤

上記導電助剤は、電極の導電性を向上させるものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知の導電助剤を含むことができる。導電助剤の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コールタールピッチ、カーボンブラック、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、ローラーブラック、ディスクブラック、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)、薄片化黒鉛、グラフェン、フラーレン、ニードルコークス等の炭素材料；アルミニウム粉、ニッケル粉、チタン粉等の金属粉末；酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物； $La_2S_3$ 、 $Sm_2S_3$ 、 $Ce_2S_3$ 、 $TiS_2$ 等の硫化物が挙げられる。これらの中でも、良好な導電性を有する電極が得られるという観点から、炭素材料が好ましく、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケ

ツチエンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ、V G C F 及びグラフェンがより好ましい。これらの導電助剤は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、導電助剤は、S P A N と混合して用いてもよい。

[0069] 導電助剤の平均粒子径 (D 5 0) は、0. 0 0 0 1  $\mu$  m 以上であることが好ましく、0. 0 0 0 5  $\mu$  m 以上であることがより好ましく、0. 0 0 1  $\mu$  m 以上であることが更により好ましい。導電助剤の平均粒子径 (D 5 0) は、1 0 0  $\mu$  m 以下であることが好ましく、7 5  $\mu$  m 以下であることがより好ましく、1 0  $\mu$  m 以下であることが更により好ましい。導電助剤の平均粒子径 (D 5 0) を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、良好な導電性を有する電極が得られ易くなる。また、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0070] 本発明の組成物における導電助剤の含有量は、組成物 1 0 0 質量部に対して、0. 1 質量部以上であることが好ましく、0. 3 質量部以上であることがより好ましく、0. 7 質量部以上であることが更により好ましい。導電助剤の含有量は、組成物 1 0 0 質量部に対して、3 0 質量部以下であることが好ましく、2 5 質量部以下であることがより好ましく、2 0 質量部以下であることが更により好ましく、1 0 質量部以下であることが更により好ましく、5 質量部以下であることが最も好ましい。導電助剤の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、良好な導電性を有し表面が平滑な電極が得られ易くなる。また、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0071] また、本発明の組成物における導電助剤の含有量は、S P A N 1 0 0 質量部に対して、0. 1 質量部以上であることが好ましく、0. 5 質量部以上であることがより好ましく、1 質量部以上であることが更により好ましい。導電助剤の含有量は、S P A N 1 0 0 質量部に対して、5 0 質量部以下である

ことが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることが更により好ましい。導電助剤の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物の塗工性がより良好となり、良好な導電性を有し表面が平滑な電極が得られ易くなる。また、本発明の組成物を用いて得られる電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0072] A3-4. 有機溶媒

上記有機溶媒は、本発明の組成物の粘度を調整したり、塗工性を向上させるものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知の有機溶媒を含むことができる。有機溶媒としては、25℃大気圧下で液体であり、上述のアルコール及び水以外のものを用いることができる。このような有機溶媒の具体例としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0073] 本発明の組成物における有機溶媒の含有量は、特に制限されるものではないが、本発明の効果が顕著となるという観点から、組成物100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることが更により好ましく、有機溶媒を含まないことが最も好ましい。

[0074] A3-5. 粘度調整剤

上記粘度調整剤は、本発明の組成物の粘度を調整するものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知の粘度調整剤を含むことができる。粘度調整剤の具体例としては、例えば、国際公開第2012/115096号に記載の粘度調整剤等が挙げられる。

[0075] 本発明の組成物における粘度調整剤の含有量は、特に制限されるものではないが、SPAN100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.03質量部以上であることがより好ましく、0.05質量部以上であることが更により好ましい。粘度調整剤の含有量は、SPAN100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることが更により好ましい。粘度調整剤の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物が取り扱いやすい粘度になる。

[0076] A3-6. 補強材

上記補強材は、電極の強度を向上させたり、電極を壊れ難くするものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知の補強材を含むことができる。補強材の具体例としては、例えば、フェームドシリカ、フェームドアルミナ等の各種の無機及び有機の球状、板状、棒状又は繊維状のフィラーが挙げられる。

[0077] 本発明の組成物における補強材の含有量は、特に制限されるものではないが、SPAN100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.03質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることが更により好ましい。補強材の含有量は、SPAN100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることが更により好ましい。補強材の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物を用いて得られる電極の強度が向上し、電極特性が優れるものとなる。

[0078] A3-7. レベリング剤

上記レベリング剤は、本発明の組成物の塗工性を向上させるものが挙げら

れる。本発明の組成物は、電池に使用される公知のレベリング剤を含むことができる。レベリング剤の具体例としては、例えば、国際公開第2012/115096号に記載のレベリング剤等が挙げられる。

[0079] 本発明の組成物におけるレベリング剤の含有量は、特に制限されるものではないが、SPAN100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.03質量部以上であることがより好ましい。レベリング剤の含有量は、SPAN100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることが更により好ましい。レベリング剤の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物を用いて電極を製造する際の生産性及び平滑性が改善されたり、電池特性が向上する場合がある。また、本発明の組成物に含まれるSPANやその他の成分の分散性を向上させることができる。

[0080] A3-8. 酸化防止剤

上記酸化防止剤は、電極材料の酸化を抑制したり、電極の寿命を改善したりするものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知の酸化防止剤を含むことができる。酸化防止剤の具体例としては、例えば、国際公開第2019/172281号に記載のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤等が挙げられる。

[0081] 本発明の組成物における酸化防止剤の含有量は、特に制限されるものではないが、組成物100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.04質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることが更により好ましい。酸化防止剤の含有量は、組成物100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることが更により好ましい。酸化防止剤の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物を用いて得られる電極のピール強度を向上させることができ、また、電池における充放電の繰返しに伴う電極の膨張を抑制することができる。

[0082] A3-9. pH調整剤



上記 pH 調整剤は、本発明の組成物の pH を調整するものが挙げられる。本発明の組成物は、電極材料に使用される公知の pH 調整剤を含むことができる。pH 調整剤の具体例としては、例えば、特開 2020-140957 号公報に記載の pH 調整剤等が挙げられる。pH 調整剤の含有量は、本発明の組成物の pH が、4.0～9.0 の範囲内になるように添加することが好ましく、4.5～8.5 の範囲内になるように添加することがより好ましく、5.0～8.0 の範囲内になるように添加することが更により好ましい。pH 調整剤の含有量を上述の範囲にすることで、本発明の組成物に含まれる活物質及び導電助剤の分散性が改善され、塗工性がより良好となる。

[0083] 本発明の組成物では、SPAN が分散されていることが好ましい。SPAN や上述のその他の成分を分散させる際、SPAN 及びその他の成分を、アルコールと水との混合溶媒に同時に加えて分散処理してもよく、SPAN 及びその他の成分を逐次添加して分散処理を行ってもよい。アルコールと水との混合溶媒に、SPAN 及びその他の成分の 1 種を添加する毎に分散処理を行うと、均一に分散し易いので好ましい。

[0084] 上記分散処理の方法は、特に制限されるものではないが、工業的な方法として、例えば、通常のボールミル、サンドミル、ビーズミル、サイクロンミル、ゼロミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、ホモミキサー、ディスパー、自転・公転ミキサー、プラネタリーミキサー、フィルミックス、ジェットペースタ等を使用することができる。分散処理は、通常、室温～80℃の範囲で、5分～数時間の範囲で行うことが好ましい。

[0085] 本発明の組成物の保存方法としては、優れた塗工性が維持され、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を容易に製造することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、水分を吸収しないように密閉し、20℃以下の温度条件で保管する方法等が挙げられる。

[0086] B. 電極

次に、本発明の電極について説明する。

本発明の電極は、上述の組成物を用いて形成された電極活物質層（以下、

S P A N含有電極活物質層と称する場合がある。)を有するものである。組成物を構成する成分は、「A. 組成物」の項に記載した成分と同じものを表す。

[0087] 本発明の電極の厚みは、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $800\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが更により好ましい。また、電極の厚みは、 $20\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以上であることが更により好ましい。電極の厚みを上述の範囲にすることで、充放電容量及びサイクル特性が優れる電極が得られ易くなる。また、電極において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0088] 本発明の電極は、電池の構成に応じて適宜使用することができる。例えば、本発明の電極と後述する対極とがセパレータを介して積層された構造の電池、本発明の電極と後述する対極とがセパレータを介して積層された構造を更に渦巻状に巻回して形成された巻回電池、本発明の電極と後述する対極とが交互に複数積層された構造の積層電池等の様々な構造の電池に本発明の電極を用いることができる。また、本発明の電極の形状は、特に限定されるものではなく、棒状、板状、円盤状等の形状であってもよく、S P A N含有電極活物質層を含む多層構造であってもよい。

[0089] B 1. S P A N含有電極活物質層

本発明に用いられるS P A N含有電極活物質層は、上述の組成物を用いて形成されるものである。このようなS P A N含有電極活物質層の厚みは、電極及び電池において充放電を繰り返しても充放電容量が低下し難ければよく、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ であればよく、 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $8\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。S P A N含有電極活物質層の厚みを上述の範囲とすることで、電極において充放電を繰り返しても充放電容量の低下がより少なくなる。

[0090] S P A N含有電極活物質層は、本発明の電極中に1層含まれるものであればよいが、2層以上含まれるものであってもよい。2層以上が含まれる態様

としては、例えば、上記電極が、SPAN含有電極活物質層以外の構成として集電体を有する場合、集電体の両面にSPAN含有電極活物質層が形成されたものが挙げられる。

[0091] このようなSPAN含有電極活物質層の形成方法としては、上記組成物を塗布し、乾燥してアルコール及び水を除去する方法が挙げられる。

[0092] 本発明の組成物を塗布する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ダイコーター法、コンマコーター法、カーテンコーター法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、フレキシココーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法、リバーロール法、ハケ塗り法、ディップ法等を用いることができる。これらの中でも、組成物の粘性及び乾燥性に合わせて、塗布層の良好な表面状態を得ることができるという観点から、ダイコーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法及びコンマコーター法が好ましい。

[0093] 上記組成物の塗膜からアルコール及び水を除去する方法としては、特に限定されず、アルコール及び水を上記組成物の塗膜から揮散することができればよい。例えば、加熱を用いた乾燥方法、温風、熱風、低湿風に曝す乾燥方法、真空乾燥などを用いて蒸気圧の差を利用した乾燥方法、遠赤外線や赤外線、又は電子線等を照射する乾燥方法等が挙げられる。これらの乾燥方法は組み合わせて実施してもよい。加熱する場合の温度は、一般的には50℃～180℃程度であるが、温度などの条件は上記組成物の塗膜の形成に用いた上述の組成物の塗布量、使用した溶媒の沸点やバインダーの種類等に応じて適宜設定することができる。

[0094] 上記組成物の塗膜は、乾燥後、圧縮してもよく、又は圧延してもよい。

[0095] SPAN含有電極活物質層は、元来リチウムを含まない材料であるが、不可逆容量を有することから、リチウムを予めドーピングしてもよい。SPAN含有電極活物質層にリチウムをドーピングする方法としては、例えば、対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドーピングする電解ドーピング法によってリチウムを挿入する方法や、金属リチウム箔を電極に貼り付

けた後、電解液の中に放置し、電極へのリチウムの拡散を利用してドーピングする貼り付けドーピング法によりリチウムを挿入する方法、SPAN含有電極活物質層とリチウム金属とを機械的に衝突させ、リチウムを挿入するメカニカルドーピング法等が挙げられるが、本発明は、これらの方法に限定されるものではない。

[0096] B 2. 集電体

上記電極は、上記SPAN含有電極活物質層に加えて、必要に応じて集電体を有するものであってもよい。

上記集電体の材質としては、チタン、チタン合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、カーボン等の導電材料が挙げられる。集電体の形状としては、箔状、板状、網状、三次元網目状、発泡状、不織布状等が挙げられ、集電体が多孔又は無孔のどちらであってもよい。また、これらの導電材料は、密着性や電気特性を改良するために表面処理が施されていてもよい。これらの導電材料の中でも、導電性及び価格の観点から、アルミニウムが好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。アルミニウム箔を集電体として用いる場合、集電体の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが更により好ましい。アルミニウム箔を集電体として用いる場合、集電体の厚みは、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが更により好ましい。集電体としてのアルミニウム箔の厚みを上述の範囲にすることで、SPAN含有電極活物質層の厚みを確保し易くなる。

[0097] B 3. その他の構成

上記電極は、SPAN含有電極活物質層及び集電体以外のその他の構成を有するものであってもよい。

このようなその他の構成としては、例えば、SPAN含有電極活物質層を保護する被覆層が挙げられる。被覆層の形成方法としては、上述のバインダー、水ガラス等を含む層等が挙げられる。

## [0098] C. 電池

本発明の電池は、上述の電極、対極及び非水電解質を含む。以下、本発明の電池の各構成要素について説明する。

## [0099] C 1. 電極

本発明の電池に用いられる電極とは、SPAN含有電極活物質層を有するものである。このような電極については、「B. 電極」の項で記載した構成と同様である。

## [0100] C 2. 対極

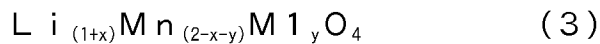
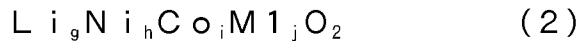
本発明の電池に用いられる対極としては、金属リチウム、活物質としてリチウムを含有する複合酸化物、ケイ素、ケイ素酸化物、黒鉛、カーボンを活物質として含有する電極等が挙げられる。また、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲で、その他の成分として、バインダー、導電助剤、有機溶媒、粘度調整剤、補強材、レベリング剤、酸化防止剤、pH調整剤等を含むことができる。これらの成分は、一種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせてもよい。上記その他の成分は、「A 3. その他の成分」の項で記載したものと同一ものが挙げられる。

[0101] 金属リチウムを対極にする場合、金属リチウム及び／又はリチウム合金により対極を構成することができる。対極は、金属リチウム及び／又はリチウム合金の導電性材料で構成される集電体を具備してもよい。この場合、金属リチウムを含む電極活物質層が形成されていてもよい。電極活物質層は、例えば、金属リチウム箔の貼り付け、金属リチウムの電析又は蒸着等の処理によって形成することができる。

[0102] 上記活物質としてリチウムを含有する複合酸化物は、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム遷移金属ケイ酸塩化合物、リチウム遷移金属硫酸化合物からなる群から選択される。これらの化合物に含まれる遷移金属は、特に限定されないが、リチウムイオン二次電池の充放電安定性が良好となるという観点から、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニ

オブ、ホウ素、カルシウム、モリブデン及びタングステンが好ましく、本発明の効果が顕著になるという観点から、アルミニウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅がより好ましく、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルが更により好ましい。

[0103] リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、下記一般式(2)で表される化合物及び下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。



式中、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 及び $j$ は、 $0.9 \leq g \leq 1.2$ 、 $0.3 < h < 1$ 、 $0 \leq i \leq 0.5$ 、 $0 \leq j \leq 0.5$ 、 $h + i + j = 1$ を満たし、 $x$ は、 $0 \leq x < 0.5$ を満たし、 $y$ は、 $0 \leq y < 0.5$ を満たす。 $M1$ はアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、ホウ素、カルシウム、モリブデン及びタングステンからなる群から選択される少なくとも1種である。

[0104] 一般式(2)で表される化合物又は一般式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $M$ =コバルト、ニッケル、マンガン)等が挙げられる。

[0105] 上記リチウム遷移金属複合酸化物としては、充放電安定性が良好なことから、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ が好ましい。

[0106] 上記リチウム遷移金属リン酸化合物としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。



式中、 $k$ は $0 < k \leq 3$ であり、 $m$ は $0.5 \leq m \leq 2$ であり、 $n$ は $1 \leq n \leq 3$ であり、 $p$ は $0 \leq p \leq 1$ である。 $\text{M}_2$ は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、銅、チタン、タングステン、モリブデン、クロム、バナジウム及び一酸化バナジウム(ⅠⅠ)からなる群から選択される少なくとも1種であり、充放電安定性が良好であることから、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、銅、バナジウム及び一酸化バナジウム(ⅠⅠ)からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。また、 $\text{M}_2$ の一部がアルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ等の他の1種以上の金属で置換されていてもよい。

[0107] 上記リチウム遷移金属リン酸化合物の具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCuPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiVOPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiMn}_{7/8}\text{Fe}_{1/8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.75}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.19}\text{Mn}_{0.75}\text{Zr}_{0.03}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

[0108] 上記リチウム遷移金属リン酸化合物としては、充放電安定性が良好なことから、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCuPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiVOPO}_4$ が好ましく、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ がより好ましい。

[0109] 対極の活物質は、粉碎や造粒等の方法により所望の粒子径とすることが好ましく、さらに分級することが好ましい。粉碎や分級する方法は、「A1. 硫黄変性ポリアクリロニトリル」の項で記載した粉碎や造粒等の方法と同じものが挙げられる。

[0110] 対極の活物質の平均粒子径(D50)は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。対極の活物質の平均粒子径(D50)を上

述の数値範囲にすることで、活物質のハンドリング性が良好になり、対極の活物質を電池材料として用いたときの電池の充放電安定性が良好になる。

[0111] 対極は、「B. 電極」の項で記載した電極の製造方法と同様の方法で対極を製造することができる。例えば、集電体上に、対極の活物質と、バインダーと、導電助剤と、任意で「A 3. その他の成分」の項で記載したその他の成分と、アルコールと水との混合溶媒若しくは有機溶媒とを含む組成物を、対極の活物質が分散した状態になるように分散処理後、直ちに該組成物を集電体上に塗布し、乾燥してアルコール及び水、若しくは有機溶媒を除去して対極の活物質を含有する層を形成することで対極を製造する方法が挙げられる。なお、アルコールは、「A 2. アルコール及び水」の項で記載したものと同一ものを用いることができる。導電助剤は、「A 3-3. 導電助剤」の項で記載したものと同一ものを用いることができ、有機溶媒は、「A 3-4. 有機溶媒」の項で記載したものと同一ものを用いることができる。

[0112] 対極に用いられるバインダーは「A 3-2. バインダー」の項に記載したものと同一ものを用いることができるが、充放電安定性が良好になるという観点から、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸及びカルボキシメチルセルロースナトリウムが好ましい。

[0113] 対極の組成物を分散処理する方法、対極の組成物を集電体上に塗布する方法、対極の組成物から、アルコール及び水若しくは有機溶媒を除去する方法は、「B. 電極」の項で記載したものと同様の方法で行うことができる。

[0114] C 3. 非水電解質

本発明の電池で用いることができる非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解して得られる液体状非水電解質、溶媒又は分散媒として、有機溶媒に高分子化合物を溶解してゲル化した高分子ゲルを用い、電解質を溶解又は分散して得られる高分子ゲル状非水電解質、分散媒として高分子を用い、溶媒を用いずに電解質を分散させて得られる高分子非水電解質（本明細書では、溶媒を用いず、高分子を分散媒として電解質を分散して得られる電解質を「高分



子電解質」ということもある。) 、 錯体水素化物系固体電解質、無機系固体電解質等を挙げる事ができる。

[0115] C3-1. 電解質

上記非水電解質に用いられる電解質としては、非水電解質二次電池の非水電解質に使用される公知の電解質であれば特に制限するものではない。電解質としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩等が挙げられる。

[0116] 上記リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_5$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0117] 上記ナトリウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{NaB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaSbF}_6$ 、 $\text{NaSiF}_5$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaAlF}_4$ 、 $\text{NaAlCl}_4$ 、 $\text{NaPO}_2\text{F}_2$ 及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0118] 上記カリウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{KN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{KC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{KB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{KB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{KBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{KSbF}_6$ 、 $\text{KSiF}_5$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KAlF}_4$ 、 $\text{KAlCl}_4$ 、 $\text{KPO}_2\text{F}_2$ 及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0119] 上記カルシウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{f}_3\text{C}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]_2$ 、 $\text{C}$

a [BF<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>、Ca [BF<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)]<sub>2</sub>、Ca [C (SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、Ca (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、Ca (CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、及び Ca (RCOO)<sub>2</sub> (Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。) 及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0120] 上記マグネシウム塩の具体例としては、例えば、Mg (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>、Mg (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg [FSI]<sub>2</sub>、Mg [TFSI]<sub>2</sub>、Mg [f<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>、Mg [BOB]<sub>2</sub>、Na (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg [BF<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>、Mg [BF<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>、Mg [BF<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>、Mg [BF<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)]<sub>2</sub>、Mg [C (SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、Mg (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg (CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、及びMg (RCOO)<sub>2</sub> (Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。) 及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0121] 本発明においては、電解質は、リチウム塩又はナトリウム塩であることが好ましく、リチウム塩であることがより好ましい。

[0122] 液体状非水電解質及び高分子ゲル状非水電解質に用いるリチウム塩としては、本発明の効果が顕著となるという観点から、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN (SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、LiC (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>の誘導体及びLiC (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の誘導体からなる群から選択される1種以上が好ましい。

[0123] 高分子電解質 (あるいは、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子電解質) に用いるリチウム塩としては、本発明の効果が顕著となるという観点から、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN (SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>、LiC (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiB (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>及びLiB (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>からなる群から選択される1種以上が好ましい。

[0124] 非水電解質中のリチウム塩の濃度は、0.5 mol/L以上であることが好ましく、0.6 mol/Lであることがより好ましく、0.8 mol/Lであることが更により好ましい。非水電解質中のリチウム塩の濃度は、7 m

○ 1/L以下であることが好ましく、3 m o l/L以下であることがより好ましく、1. 8 m o l/L以下であることが更により好ましい。非水電解質中のリチウム塩の濃度を上述の範囲にすることで、十分な電流密度が得られ、非水電解質の安定性が良好なものとなる。

[0125] C 3 - 2. 液体状非水電解質

液体状非水電解質は、リチウム塩及び有機溶媒を含むものである。

このような液体状非水電解質に用いられる有機溶媒としては、環状カーボネート化合物から選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 1, -ジメチルエチレンカーボネート等の飽和環状カーボネート化合物、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート等の不飽和環状カーボネート化合物が挙げられる。これらの環状カーボネート化合物は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0126] 非水電解質として環状カーボネート化合物を含む場合、粘度が低下してイオン伝導性が向上することから、有機溶媒が、さらに鎖状カーボネート化合物を含むことが好ましい。鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の飽和鎖状カーボネート化合物、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ビス(1-メチルプロパルギル)カーボネート、ビス(1-ジメチルプロパルギル)カーボネート等の不飽和鎖状カーボネート化合物が挙げられる。これらの鎖状カーボネート化合物は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0127] 液体状非水電解質は、リチウムイオン二次電池の性能及び保存安定性の点

から、有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒であることが好ましく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒であることがより好ましい。

[0128] 液体状非水電解質に含まれる有機溶媒が鎖状カーボネート化合物を含む場合、鎖状カーボネート化合物の含有量は、環状カーボネート化合物100体積部に対して、10体積部以上であることが好ましく、30体積部以上であることがより好ましく、50体積部以上であることが更により好ましい。鎖状カーボネート化合物の含有量は、環状カーボネート化合物100体積部に対して、1,000体積部以下であることが好ましく、300体積部以下であることがより好ましく、150体積部以下であることが更により好ましい。鎖状カーボネート化合物の含有量を上述の範囲にすることで、リチウムイオン二次電池の性能が良好なものとなり、高温での充放電安定性が良好となる。

[0129] 液体状非水電解質に含まれる有機溶媒は、上述した有機溶媒以外に、リチウムイオン二次電池の非水電解質に通常使用される有機溶媒が含まれていてもよい。有機溶媒の具体例としては、例えば、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種のみを加えてもよいし、2種以上を加えて使用してもよい。

- [0130] 飽和環状エステル化合物としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -ヘキサノラクトン、 $\delta$ -オクタノラクトン等が挙げられる。
- [0131] スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフエン等が挙げられる。
- [0132] スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホンともいう）、3-メチルスルホラン、3,4-ジメチルスルホラン、3,4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-ブロモメチルスルホレン等が挙げられる。これらの中でも、スルホラン及びテトラメチルスルホランが好ましい。
- [0133] アマイド化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。
- [0134] 鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサン、1,2-ビス（メトキシカルボニルオキシ）エタン、1,2-ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタン、1,2-ビス（エトキシカルボニルオキシ）プロパン、エチレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル、プロピレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル、エチレングリコールビス（トリフルオロメチル）エーテル、ジエチレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキサランが好ましい。
- [0135] 飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素原子数の合計が2~8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメ

チル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

[0136] その他の有機溶媒として、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体、各種イオン液体を用いることもできる。

[0137] C3-3. 高分子ゲル状非水電解質

高分子ゲルとして利用可能な高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。高分子を溶解してゲル化する有機溶媒、リチウム塩と高分子ゲルの配合比率、高分子ゲルの製造方法としては、特に制限なく、本技術分野で公知の有機溶媒、公知のリチウム塩、公知の製造方法を採用することができる。

[0138] C3-4. 高分子非水電解質

分散媒として高分子を用い、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子非水電解質として用いることができる高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。

高分子非水電解質のリチウム塩と高分子の配合比率、高分子非水電解質の製造方法については特に制限なく、本技術分野で公知の配合比率、公知の製造方法を採用することができる。

[0139] C3-5. 錯体水素化物系固体電解質

錯体水素化物系固体電解質としては、 $Li(CB_9H_{10})$ 、 $Li(CB_{11}H_{12})$ 、 $Li_2(B_{12}H_{12})$ 、 $Li(BH_4)$ 、 $3(LiBH_4)-LiI$ 、 $Li(NH_2)$ 、 $Li(AlH_4)$ 、 $Li_3(AlH_6)$ 、 $3(LiBH_4)-Li(NH_2)$

、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - \text{Li}(\text{NH}_2)$ 、 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10}) - 0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ 、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - 3\text{KI}$ 、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - \text{P}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2(\text{NH}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - \text{GdCl}_3$ 、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - \text{NaI}$ 、 $\text{Li}(\text{BH}_4) - 3\text{Li}(\text{NH}_2)$ 等が挙げられる。

[0140] C3-6. 無機系固体電解質

無機系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_{1+x'}\text{A}_{x'}\text{B}_{2-x'}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sc}$ 又は $\text{Y}$ 、 $\text{B}=\text{Ti}$ 、 $\text{Ge}$ 又は $\text{Zn}$ 、 $0 < x' < 1$ )、 $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 又は $\text{Ni}$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 等のリン酸系材料； $\text{Li}_3\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{As}$ 又は $\text{V}$ )、 $\text{Li}_{3+x''}\text{A}_{x''}\text{B}_{1-x''}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 又は $\text{Ti}$ 、 $\text{B}=\text{P}$ 、 $\text{As}$ 又は $\text{V}$ 、 $0 < x'' < 0.6$ )、 $\text{Li}_{4+y'}\text{A}_{y'}\text{Si}_{1-y'}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Cr}$ 又は $\text{Fe}$ 、 $0 < y' < 0.4$ )、 $\text{Li}_{4-3y''}\text{Al}_{y''}\text{SiO}_4$  ( $0 < y'' < 0.06$ )、 $\text{Li}_{4-2z'}\text{Zn}_{z'}\text{GeO}_4$  ( $0 < z' < 0.25$ )、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{BO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 又は $\text{Ti}$ )、リチウムチタネート ( $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )等のリチウム複合酸化物； $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のリチウムとハロゲンを含む化合物； $\text{LiPON}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 等のリチウムと窒素を含む化合物； $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ 等のリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶； $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等のガーネット型構造を有する結晶； $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等のアルジロダイト型構造を有する結晶； $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等のガラス； $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 等のリチウム・リン硫化物系の結晶、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラス； $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等のガラスセラミック等が挙げられる。

[0141] 本発明のリチウムイオン二次電池において、非水電解質の形態は特に制限されるものではないが、製造工程が簡便であることから、液体状非水電解質を用いることが好ましい。

[0142] 非水電解質は、電池寿命の向上、安全性向上等のため、電極被膜形成剤、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、公知の電解質添加剤を更に含んでもよい。電解質添加剤を用いる場合の濃度は、非水電解質に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることが更により好ましい。電解質添加剤を用いる場合の濃度は、非水電解質に対して、10質量%以下であることが好ましく、7質量%以下であることがより好ましく、5質量%であることが更により好ましい。電解質添加剤の濃度を上述の範囲にすることで、添加効果が十分に得られ、リチウムイオン二次電池の特性に悪影響を及ぼすことが少ない。

[0143] C4. その他の電池材料

本発明の電池は、電極、対極及び非水電解質に加えて、必要に応じてその他の電池材料を含むことができる。その他の電池材料としては、例えば、セパレータ、外部包装等が挙げられる。

[0144] C4-1. セパレータ

セパレータは、本発明の電極と対極との間を区分けするために用いる電池材料である。

非水電解質として液体状非水電解質を用いる場合、作用極と対極との間にセパレータを介在させることが好ましい。セパレータは、リチウムイオン二次電池に通常用いられる高分子フィルム、不織布及びガラスフィルターを特に限定なく選択して使用することができる。高分子フィルムの具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキ



シド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ（メタ）アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられ、これらの高分子フィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされていてもよい。これらの高分子フィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらの高分子フィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらの高分子フィルムの中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンから選択されてなるフィルムが好ましく用いられる。

[0145] これらの高分子フィルムは、非水電解質がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされたものが用いられる。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をマイクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、更に延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられる高分子フィルムによって適宜選択される。

[0146] 非水電解質として高分子ゲル状電解質、高分子電解質（あるいは、溶媒を用いずにリチウム塩を分散させて得られる高分子電解質）、錯体水素化物系固体電解質、無機系固体電解質を用いるときは、セパレータを含まなくてもよい。

[0147] C4-2. 外部包装

本発明の電池の形状は、特に制限がなく、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート型電池等、種々の形状の電池とすることができ、外部包装部材として金属製容器又はラミネートフィルムを用いることができる。外部包装部材の厚さは、通常0.5mm以下であり、好ましくは0.3mm以下である。外部包装部材の形状としては、扁平型（薄型）、角型、円筒型、

コイン型、ボタン型等が挙げられる。

[0148] 金属製容器としては、例えば、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金等から形成したものが挙げられる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金において、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量を1%以下にすることが好ましい。上述の範囲にすることで、高温環境下での長期信頼性及び放熱性を飛躍的に向上させることができる。

[0149] ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を有する多層フィルムを用いることができる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材を形成することができる。

[0150] C5. 電池の用途

本発明の電池の用途としては、例えば、スマートフォン、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器等の電源、ハイブリッド自動車又は電気自動車用の駆動電源、再生エネルギーの蓄電電池等が挙げられる。

[0151] 図1は、本発明の電池（リチウムイオン二次電池）のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例を、図4～図6はラミネート型電池の一例をそれぞれ示したものである。

[0152] 図1に示すコイン型電池10において、1はSPAN含有電極活物質層、1aは正極集電体、2は正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる負極活物質層、2aは負極集電体、3は非水電解質、4は外部包装のステンレス製の正極ケース、5は外部包装のステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

なお、この例においては、正極である電極が、SPAN含有電極活物質層1及び正極集電体1aを含むものであり、対極である負極が、負極活物質層2及び負極集電体2aを含む例を示すものである。

[0153] 図2及び図3に示す円筒型電池（リチウムイオン二次電池）10'において、11は負極活物質層、12は負極集電体、13はSPAN含有電極活物質層、14は正極集電体、15は非水電解質、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

なお、この例においては、正極である電極が、SPAN含有電極活物質層1及び正極集電体1aを含むものであり、対極である負極が、負極活物質層2及び負極集電体2aを含む例を示すものである。

[0154] 図4は、ラミネート型電池（リチウムイオン二次電池）28の電極群29を模式的に示す分解斜視図である。後述の実施例では、ラミネート型リチウムイオン二次電池を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。電極群29は、例えば、シート状の負極活物質層11と、シート状のSPAN含有電極活物質層13と、負極11及び正極13を仕切るシート状のセパレータ16を交互に積層した構造を有する。17は正極端子、18は負極端子である。

なお、この例においては、正極である電極が、SPAN含有電極活物質層13であり、対極である負極が、負極活物質層2である例を示すものである。

[0155] 図5は、ラミネート型電池（リチウムイオン二次電池）28を模式的に示す分解斜視図であり、図6は、ラミネート型電池（リチウムイオン二次電池）28を模式的に示す外観平面図である。17は正極端子、18は負極端子、29は電極群、30はケース側ラミネートフィルム、31はふた側ラミネートフィルムである。

[0156] D. 電極活物質材料

次に、本発明の電極活物質材料について説明する。

本発明の電極活物質材料は、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含む電極活物質材料であって、アルコール及び水を含む組成物に対して添加するもので

あり、上記組成物は、アルコールの含有量が、上記アルコールと水との合計に対して、0.1質量%～50質量%であることを特徴とするものである。

本発明によれば、SPANを含み、さらに、アルコール及び水を所定の比率で含む組成物への添加用として用いられるものであることにより、本発明の電極活物質材料は、塗工性がより良好で、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造可能な組成物を調製容易となる。

[0157] 本発明の電極活物質材料は、SPANを含むものである。

以下、このような電極活物質材料の各成分について詳細に説明する。

[0158] D1. 硫黄変性ポリアクリロニトリル

上記SPANについては、上記「A. 組成物」の「A1. 硫黄変性ポリアクリロニトリル」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0159] 上記SPANの含有量としては、塗工性がより良好で、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造可能な組成物を調製容易となるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、上記電極活物質材料がSPANのみを含むものであってもよく、上記電極活物質材料の一部として含まれるものであってもよい。

本発明においては、上記SPANの含有量が、上記電極活物質材料100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、50質量部以上であることが更により好ましく、70質量部以上であることが更により好ましく、80質量部以上であることが最も好ましい。塗工性がより良好で、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造可能な組成物を調製容易となるからである。

上記SPANの含有量は、上記電極活物質材料が、SPAN以外の活物質を含む場合には、SPAN及びSPAN以外の活物質の合計100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、50質量部以上であることが更により好ましく、80質量部

以上であることが更により好ましく、90質量部以上であることが最も好ましい。塗工性がより良好で、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造可能な組成物を調製容易となるからである。

[0160] D 2. その他の成分

上記電極活物質材料は、SPANを含むものであるが、必要に応じて、その他の成分を含むことができる。

このようなその他の成分としては、上記「A. 組成物」の「A 3. その他の成分」の項に記載の内容と同様とすることができる。

また、これらのその他の成分の合計含有量としては、上記電極活物質材料100質量部中に50質量部以下とすることができ、1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、2質量部以上20質量部以下であることがより好ましく、3質量部以上10質量部以下であることが更により好ましい。塗工性がより良好で、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造可能な組成物を調製容易となるからである。

[0161] D 3. 電極活物質材料

上記電極活物質材料の調製方法としては、公知の調製方法を用いることができる。上記調製方法としては、電極活物質材料がSPANのみからなる場合には、SPANの調製方法と同様とすることができる。電極活物質材料がSPANと、上記その他の成分を含む場合には、SPANとその他の成分を公知の方法で混合する方法を用いることができる。

[0162] 上記電極活物質材料の保存方法としては、塗工性がより良好で、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ない電極及び電池を製造可能な組成物を調製容易となる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、水分を吸収しないように密閉し、20℃以下の温度条件で保管する方法等が挙げられる。

[0163] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

## 実施例

[0164] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0165] 原料PAN混合物：ポリアクリロニトリル粉末（シグマアルドリッチ製、平均粒径 $200\mu\text{m}$ ）10質量部及び硫黄粉末（シグマアルドリッチ製、平均粒径 $200\mu\text{m}$ ）30質量部を、乳鉢を用いて混合し、製造例1～4における硫黄変性ポリアクリロニトリルの原料とした。

[0166] 〔製造例1〕SPAN（A-1）の製造

特開2013-054957号公報の製造例に準じた方法で硫黄変性ポリアクリロニトリルを製造した。即ち、原料PAN混合物20gを、外径45mm及び長さ120mmの有底円筒状ガラス管に収容したのち、ガラス管の開口部にガス導入管及びガス排出管を有するシリコーン栓を取り付けた。ガラス管内部の空気を窒素で置換した後、ガラス管の下部をルツボ型電気炉に入れ、ガス導入管から窒素を導入して発生する硫化水素を除去しながら $400^{\circ}\text{C}$ で1.5時間加熱した。なお、硫黄蒸気はガラス管の上部又は蓋部で凝結して還流した。得られた中間生成物を $300^{\circ}\text{C}$ のガラスチューブオーブンに入れ、減圧し20hPaで3時間加熱して硫黄を除去した。得られた硫黄変性生成物を、ボールミルを用いて30時間粉碎後、ふるいで分級して硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN（A-1）を得た。

[0167] 〔製造例2〕SPAN（A-2）の製造

製造例1において、得られた中間生成物から硫黄を除去する条件を、 $300^{\circ}\text{C}$ で減圧し20hPaで3時間加熱する条件から、 $260^{\circ}\text{C}$ の常圧で窒素気流下、20時間加熱する条件に変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN（A-2）を得た。

[0168] 〔製造例3〕SPAN（A-3）の製造

製造例1において、得られた硫黄変性生成物を粉碎する条件を、ボールミルを用いて30時間粉碎から、ボールミルを用いて60時間粉碎の条件に変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、硫黄変性ポリアクリロニトリル

SPAN (A-3) を得た。

[0169] [製造例4] SPAN (A-4) の製造

製造例2において、得られた硫黄変性生成物を粉砕する条件を、ボールミルを用いて30時間粉砕から、ボールミルを用いて60時間粉砕の条件に変更した以外は、製造例2と同様の操作を行い、硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN (A-4) を得た。

[0170] 製造例1～製造例4で得られたSPANの硫黄含有量及び平均粒子径を下記の方法により測定した。これらの結果を下記表1に示す。

[0171] [硫黄含有量]

硫黄及び酸素が分析可能なCHNS分析装置 (Elementar Analyssysteme GmbH製 型式: varioMICROcube) を用いた分析結果に基づいて、硫黄含有量を算出した。

[0172] [平均粒子径]

水を分散媒として、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (株式会社堀場製作所製、型式: LA-950V2) を用いて体積基準の直径を測定し、平均粒子径を算出した。

[0173] [表1]

表1

硫黄変性ポリアクリロニトリル	硫黄含有量[質量%]	平均粒子径[ $\mu\text{m}$ ]
SPAN(A-1)	38	10
SPAN(A-2)	48	10
SPAN(A-3)	38	5
SPAN(A-4)	48	5

[0174] [実施例1-1] 組成物A-1の製造

活物質として、SPAN (A-1) を90質量部、導電助剤として、アセチレンブラック (デンカ株式会社製) 5質量部、バインダーとして、スチレン-ブタジエンゴム (40質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製) 3.0質量部 (固形分) 及びカルボキシメチルセルロースナトリウム (ダイセルファインケム株式会社製) 2.0質量部を、エタノール水溶液に添加し、これらを自転・公転ミキサーを用いて、公転1600rpm、自転640rpm

の条件で30分間混合して、組成物A-1を調製した。組成物A-1は、固形分：溶媒（エタノール水溶液）の重量比が40：60となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が10質量%となるようにした。

[0175] 〔実施例1-2〕組成物A-2の製造

実施例1-1において、SPAN（A-1）をSPAN（A-2）に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、組成物A-2を調製した。組成物A-2は、固形分：溶媒（エタノール水溶液）の重量比が40：60となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が10質量%となるようにした。

[0176] 〔実施例1-3〕組成物A-3の製造

実施例1-1において、SPAN（A-1）をSPAN（A-3）に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、組成物A-3を調製した。組成物A-3は、固形分：溶媒（エタノール水溶液）の重量比が40：60となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が10質量%となるようにした。

[0177] 〔実施例1-4〕組成物A-4の製造

実施例1-1において、SPAN（A-1）をSPAN（A-4）に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、組成物A-4を調製した。組成物A-4は、固形分：溶媒（エタノール水溶液）の重量比が40：60となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が10質量%となるようにした。

[0178] 〔実施例1-5〕組成物A-5の製造

実施例1-1において、エタノール水溶液を1-プロパノール水溶液に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、組成物A-5を調製した。組成物A-5は、固形分：溶媒（1-プロパノール水溶液）の重量比が40：60となり、1-プロパノール水溶液中の1-プロパノールの含有量が10質量%となるようにした。

[0179] 〔実施例1-6〕組成物A-6の製造



実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-2) に変更し、且つエタノール水溶液を 1-プロパノール水溶液に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-6 を調製した。組成物 A-6 は、固形分：溶媒（1-プロパノール水溶液）の重量比が 40：60 となり、1-プロパノール水溶液中の 1-プロパノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

[0180] 〔実施例 1-7〕 組成物 A-7 の製造

実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-3) に変更し、且つエタノール水溶液を 1-プロパノール水溶液に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-7 を調製した。組成物 A-7 は、固形分：溶媒（1-プロパノール水溶液）の重量比が 40：60 となり、1-プロパノール水溶液中の 1-プロパノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

[0181] 〔実施例 1-8〕 組成物 A-8 の製造

実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-4) に変更し、且つエタノール水溶液を 1-プロパノール水溶液に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-8 を調製した。組成物 A-8 は、固形分：溶媒（1-プロパノール水溶液）の重量比が 40：60 となり、1-プロパノール水溶液中の 1-プロパノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

[0182] 〔実施例 1-9〕 組成物 A-9 の製造

実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-3) に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム（40 質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製）をポリゾール（登録商標）LB-300（昭和電工株式会社製）に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-9 を調製した。組成物 A-9 は、固形分：溶媒（エタノール水溶液）の重量比が 40：60 となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

## [0183] 〔実施例 1-10〕 組成物 A-10 の製造

実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-4) に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム (40 質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製) をポリゾール (登録商標) LB-300 (昭和電工株式会社製) に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-10 を調製した。組成物 A-10 は、固形分：溶媒 (エタノール水溶液) の重量比が 40：60 となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

## [0184] 〔実施例 1-11〕 組成物 A-11 の製造

実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-3) に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム (40 質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製) をポリアクリル酸 PAH (富士フィルム和光純薬株式会社製) に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-11 を調製した。組成物 A-11 は、固形分：溶媒 (エタノール水溶液) の重量比が 40：60 となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

## [0185] 〔実施例 1-12〕 組成物 A-12 の製造

実施例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-4) に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム (40 質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製) をポリアクリル酸 PAH (富士フィルム和光純薬(株)製) に変更した以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、組成物 A-12 を調製した。組成物 A-12 は、固形分：溶媒 (エタノール水溶液) の重量比が 40：60 となり、エタノール水溶液中のエタノールの含有量が 10 質量%となるようにした。

## [0186] 〔比較例 1-1〕 比較組成物 a-1 の製造

活物質として、SPAN (A-1) を 90 質量部、導電助剤として、アセチレンブラック (デンカ株式会社製) 5 質量部、バインダーとして、スチレン-ブタジエンゴム (40 質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製) 3.0

質量部（固形分）及びカルボキシメチルセルロースナトリウム（ダイセルファインケム株式会社製）2.0質量部を、水に添加し、これらを自転・公転ミキサーを用いて、公転1600rpm、自転640rpmの条件で30分間混合して、比較組成物a-1を調製した。比較組成物a-1は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0187] 〔比較例1-2〕比較組成物a-2の製造

比較例1-1において、SPAN(A-1)をSPAN(A-2)に変更した以外は、比較例1-1と同様の操作を行い、比較組成物a-2を調製した。比較組成物a-2は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0188] 〔比較例1-3〕比較組成物a-3の製造

比較例1-1において、SPAN(A-1)をSPAN(A-3)に変更した以外は、比較例1-1と同様の操作を行い、比較組成物a-3を調製した。比較組成物a-3は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0189] 〔比較例1-4〕比較組成物a-4の製造

比較例1-1において、SPAN(A-1)をSPAN(A-4)に変更した以外は、比較例1-1と同様の操作を行い、比較組成物a-4を調製した。比較組成物a-4は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0190] 〔比較例1-5〕比較組成物a-5の製造

活物質として、硫黄とカーボンナノチューブとを混ぜた後、155℃で熱処理して得られた硫黄-炭素複合体88質量部、導電助剤として、気相成長カーボンファイバー（VGCF）5質量部、バインダーとしてポリアクリル酸PAH（富士フィルム和光純薬株式会社製）7質量部を、1-プロパノール水溶液に添加し、これらを自転・公転ミキサーを用いて、公転1600rpm、自転640rpmの条件で30分間混合して、比較組成物a-5を調製した。比較組成物a-5は、固形分：溶媒（1-プロパノール水溶液）の

重量比が23：77となり、1-プロパノール水溶液中の1-プロパノールの含有量が13質量%となるようにした。

[0191] 〔比較例1-6〕比較組成物a-6の製造

比較例1-5において、1-プロパノール水溶液を水に変更した以外は、比較例1-5と同様の操作を行い、比較組成物a-6を調製した。比較組成物a-6は、固形分：溶媒（水）の重量比が23：77となるようにした。

[0192] 〔比較例1-7〕比較組成物a-7の製造

比較例1-1において、SPAN（A-1）をSPAN（A-3）に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム（40質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製）をポリゾール（登録商標）LB-300（昭和電工（株）製商品名）に変更した以外は、比較例1-1と同様の操作を行い、比較組成物a-7を調製した。比較組成物a-7は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0193] 〔比較例1-8〕比較組成物a-8の製造

比較例1-1において、SPAN（A-1）をSPAN（A-4）に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム（40質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製）をポリゾール（登録商標）LB-300（昭和電工（株）製商品名）に変更した以外は、比較例1-1と同様の操作を行い、比較組成物a-8を調製した。比較組成物a-8は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0194] 〔比較例1-9〕比較組成物a-9の製造

比較例1-1において、SPAN（A-1）をSPAN（A-3）に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム（40質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製）をポリアクリル酸PAH（富士フィルム和光純薬（株）製）に変更した以外は、比較例1-1と同様の操作を行い、比較組成物a-9を調製した。比較組成物a-9は、固形分：溶媒（水）の重量比が40：60となるようにした。

[0195] 〔比較例1-10〕比較組成物a-10の製造

比較例 1-1 において、SPAN (A-1) を SPAN (A-4) に変更し、且つスチレン-ブタジエンゴム (40 質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製) をポリアクリル酸 PAH (富士フィルム和光純薬(株)製) に変更した以外は、比較例 1-1 と同様の操作を行い、比較組成物 a-10 を調製した。比較組成物 a-10 は、固形分：溶媒 (水) の重量比が 40：60 となるようにした。

[0196] [実施例 2-1] 電極 A-1 の製造

実施例 1-1 で得られた組成物 A-1 を、カーボンコートされたアルミニウム箔 (厚さ 22  $\mu\text{m}$ ) からなる集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、80°C で 1 時間静置して乾燥した後、プレス成型した。その後、電極活物質層が形成されたアルミニウム箔を所定の大きさ (円形状) にカットし、更に使用直前に 130°C で 2 時間真空乾燥して電極 A-1 を作製した。

[0197] [実施例 2-2] 電極 A-2 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-2 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-2 を作製した。

[0198] [実施例 2-3] 電極 A-3 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-3 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-3 を作製した。

[0199] [実施例 2-4] 電極 A-4 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-4 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-4 を作製した。

[0200] [実施例 2-5] 電極 A-5 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-5 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-5 を作製した。

[0201] [実施例 2-6] 電極 A-6 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-6 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-6 を作製した。

[0202] [実施例 2-7] 電極 A-7 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-7 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-7 を作製した。

[0203] 〔実施例 2-8〕 電極 A-8 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-8 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-8 を作製した。

[0204] 〔実施例 2-9〕 電極 A-9 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-9 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-9 を作製した。

[0205] 〔実施例 2-10〕 電極 A-10 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-10 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-10 を作製した。

[0206] 〔実施例 2-11〕 電極 A-11 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-11 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-11 を作製した。

[0207] 〔実施例 2-12〕 電極 A-12 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を組成物 A-12 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 A-12 を作製した。

[0208] 〔比較例 2-1〕 電極 a-1 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-1 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-1 を作製した。

[0209] 〔比較例 2-2〕 電極 a-2 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-2 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-2 を作製した。

[0210] 〔比較例 2-3〕 電極 a-3 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-3 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-3 を作製した。

[0211] 〔比較例 2-4〕 電極 a-4 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-4 に変更した以外

は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-4 を作製した。

[0212] 〔比較例 2-5〕 電極 a-5 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-5 に変更し、且つ 130℃で2時間真空乾燥する条件を、70℃で2時間真空乾燥する条件に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-5 を作製した。

[0213] 〔比較例 2-6〕 電極 a-6 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-6 に変更し、且つ 130℃で2時間真空乾燥する条件を、70℃で2時間真空乾燥する条件に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-6 を作製した。

[0214] 〔比較例 2-7〕 電極 a-7 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-7 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-7 を作製した。

[0215] 〔比較例 2-8〕 電極 a-8 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-8 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-8 を作製した。

[0216] 〔比較例 2-9〕 電極 a-9 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-9 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-9 を作製した。

[0217] 〔比較例 2-10〕 電極 a-10 の製造

実施例 2-1 において、組成物 A-1 を比較組成物 a-10 に変更した以外は、実施例 2-1 と同様の操作を行い、電極 a-10 を作製した。

[0218] 〔実施例 3-1〕 リチウムイオン二次電池の製造

作用極として、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 を用い、対極として、円形状にカットした厚み 500 μm のリチウム金属を用い、セパレータとして、作用極と対極との間をガラスフィルターで挟みケース内に保持した。エチレンカーボネート 50 体積% 及びジエチルカーボネート 50 体積% からな

る混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ が $1.0\text{ ml/L}$ の濃度になるように調製した非水電解質をケース内に封入し、かしめ機を用いてケースを密閉、封止して、直径 $20\text{ mm}$ 及び厚み $3.2\text{ mm}$ のコイン型のリチウムイオン二次電池Aを作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。

[0219] 〔実施例3-2〕リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-2で製造した電極A-2に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。

[0220] 〔実施例3-3〕リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-3で製造した電極A-3に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。

[0221] 〔実施例3-4〕リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-4で製造した電極A-4に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。

[0222] 〔実施例3-5〕リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-5で製造した電極A-5に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。

[0223] 〔実施例3-6〕リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-6で製造した電極A-6に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。

[0224] 〔実施例3-7〕リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-7で製造した電極A-7に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、 $3\text{ mAh}$ であった。



## [0225] [実施例3-8] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-8で製造した電極A-8に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0226] [実施例3-9] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-9で製造した電極A-9に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0227] [実施例3-10] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-10で製造した電極A-10に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0228] [実施例3-11] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-11で製造した電極A-11に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0229] [実施例3-12] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-12で製造した電極A-12に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0230] [実施例3-13] リチウムイオン二次電池の製造

作用極として、実施例2-1で製造した電極A-1を用い、対極として、円形状にカットした厚み500 $\mu$ mのリチウム金属を用い、固体電解質として、ポリエチレンオキッド系の高分子非水電解質H-Polymer (NEI Corporation)を用い、固体電解質を作用極に含浸させ、固体電解質を作用極と対極との間に設置し、かしめ機を用いてケースを密閉、封止して、直径20mm及び厚み3.2mmのコイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0231] [実施例3-14] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から実施例2-2で製造した電極A-2に変更した以外は、実施例3-13と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は3mAhであった。

## [0232] [比較例3-1] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から比較例2-1で製造した電極a-1に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0233] [比較例3-2] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から比較例2-2で製造した電極a-2に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0234] [比較例3-3] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から比較例2-3で製造した電極a-3に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0235] [比較例3-4] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から比較例2-4で製造した電極a-4に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3mAhであった。

## [0236] [比較例3-5] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例2-1で製造した電極A-1から比較例2-5で製造した電極a-5に変更し、且つエチレンカーボネート50体積%及びジエチルカーボネート50体積%からなる混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ が1.0ml/Lの濃度になるように調製した非水電解質から、ジオキソラン50体積%及びジメトキシエタン50体積%からなる混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が1.0ml/Lの濃度になるように調製し、1重量%の $\text{LiNO}_3$ を添加した非水電解質に変更した以外は、実施例3-1と同様の手順でコイン型リチウムイ

オン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0237] [比較例 3-6] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、比較例 2-5 で製造した電極 a-5 から比較例 2-6 で製造した電極 a-6 に変更した以外は、比較例 3-5 と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0238] [比較例 3-7] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 から比較例 2-7 で製造した電極 a-7 に変更した以外は、実施例 3-1 と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0239] [比較例 3-8] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 から比較例 2-8 で製造した電極 a-8 に変更した以外は、実施例 3-1 と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0240] [比較例 3-9] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 から比較例 2-9 で製造した電極 a-9 に変更した以外は、実施例 3-1 と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0241] [比較例 3-10] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 から比較例 2-10 で製造した電極 a-10 に変更した以外は、実施例 3-1 と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0242] [比較例 3-11] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 から比較例 2-1 で製造した電極 a-1 に変更した以外は、実施例 3-13 と同様の手順でコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mA hであった。

[0243] [比較例 3-12] リチウムイオン二次電池の製造

作用極を、実施例 2-1 で製造した電極 A-1 から比較例 2-2 で製造した電極 a-2 に変更した以外は、実施例 3-13 と同様の手順でコイン型リ

チウムイオン二次電池を作製した。電池の容量は、3 mAhであった。

[0244] 実施例3-1～実施例3-14及び比較例3-1～比較例3-12で製造したリチウムイオン二次電池を用いて、下記の評価を行った。

[0245] (1) 塗工性

作用極の表面状態を顕微鏡で観察した。作用極の表面全体が平滑な場合は、「○」として評価し、作用極の表面全体が凸凹である場合は、「NG」として評価し、作用極の表面の一部に凸凹がある場合は、「△」として評価した。この結果を表2に示す。

[0246] (2) サイクル容量維持率

実施例3-1～実施例3-12及び比較例3-1～比較例3-10で製造したリチウムイオン二次電池を用いて、以下の方法でサイクル容量維持率(%)を評価した。

リチウムイオン二次電池を25℃の恒温槽に入れ、充電終止電圧を3.0V、放電終止電圧を1.0Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの条件で充放電試験を10回連続して実施し、続いて、充電レート0.5C、放電レート0.5Cの条件で充電試験を100回連続で実施し、計110回の充放電試験を行い、放電容量を測定した。15回目の放電容量/110回目の放電容量の比をサイクル容量維持率(%)として算出した。この結果を表2に示す。

[0247] 実施例3-13、実施例3-14、比較例3-11及び比較例3-12で製造したリチウムイオン二次電池を用いて、以下の方法でサイクル容量維持率(%)を評価した。

リチウムイオン二次電池を60℃の恒温槽に入れ、充電終止電圧を3.0V、放電終止電圧を1.0Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの条件で充放電試験を50回連続して実施し、放電容量を測定した。5回目の放電容量/50回目の放電容量の比をサイクル容量維持率(%)として算出した。この結果を表2に示す。

[0248]

[表2]

表2

	作用極				対極	電解質	塗工性	サイクル容量 維持率[%]
	活物質	バインダー	導電助剤	アルコール				
実施例 3-1	A-1	SBR & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	100
実施例 3-2	A-2	SBR & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	97
実施例 3-3	A-3	SBR & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	98
実施例 3-4	A-4	SBR & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	92
実施例 3-5	A-1	SBR & CMC	AB	PrOH	Li 金属	液体A	○	99
実施例 3-6	A-2	SBR & CMC	AB	PrOH	Li 金属	液体A	○	95
実施例 3-7	A-3	SBR & CMC	AB	PrOH	Li 金属	液体A	○	95
実施例 3-8	A-4	SBR & CMC	AB	PrOH	Li 金属	液体A	○	90
実施例 3-9	A-3	LB-300 & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	97
実施例 3-10	A-4	LB-300 & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	92
実施例 3-11	A-3	PAH & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	97
実施例 3-12	A-4	PAH & CMC	AB	EtOH	Li 金属	液体A	○	91
実施例 3-13	A-1	SBR & CMC	AB	EtOH	Li 金属	固体	○	91
実施例 3-14	A-2	SBR & CMC	AB	EtOH	Li 金属	固体	○	84
比較例 3-1	A-1	SBR & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	△	97
比較例 3-2	A-2	SBR & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	△	90
比較例 3-3	A-3	SBR & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	△	89
比較例 3-4	A-4	SBR & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	NG	75
比較例 3-5	硫黄-炭素 複合体	PAH	VGCF	PrOH	Li 金属	液体B	△	65
比較例 3-6	硫黄-炭素 複合体	PAH	VGCF	—	Li 金属	液体 B	NG	50
比較例 3-7	A-3	LB-300 & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	△	86
比較例 3-8	A-4	LB-300 & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	△	78
比較例 3-9	A-3	PAH & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	NG	82
比較例 3-10	A-4	PAH & CMC	AB	—	Li 金属	液体A	NG	70
比較例 3-11	A-1	SBR & CMC	AB	—	Li 金属	固体	△	80
比較例 3-12	A-2	SBR & CMC	AB	—	Li 金属	固体	△	72

[0249] 表2中に記載の成分の略称は、下記の通りである。

(1) 活物質

A-1 : SPAN (A-1)

A-2 : SPAN (A-2)

A-3 : SPAN (A-3)

A-4 : SPAN (A-4)

炭素-硫黄複合体 : 硫黄とカーボンナノチューブの混合物を加熱処理して得られたもの

(2) バインダー

SBR : スチレン-ブタジエンゴム (40質量%水分散液、日本ゼオン株

式会社製)

CMC : カルボキシメチルセルロースナトリウム (ダイセルファインケム株式会社製)

LB-300 : ポリゾール (登録商標) LB-300 (昭和電工株式会社製)

PAH : ポリアクリル酸PAH (富士フィルム和光純薬株式会社製)

(3) 導電助剤

AB : アセチレンブラック (デンカ株式会社製)

VGCF : 気相成長カーボンファイバー

(4) アルコール

EtOH : エタノール

PrOH : 1-プロパノール

(5) 電解質

液体A : エチレンカーボネート50体積%及びジエチルカーボネート50体積%からなる混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ が1.0ml/Lの濃度になるように調製した非水電解質

液体B : ジオキソラン50体積%及びジメトキシエタン50体積%からなる混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が1.0ml/Lの濃度になるように調製し、1重量%の $\text{LiNO}_3$ を添加した非水電解質

固体 : 固体電解質 {ポリエチレンオキシド系の高分子非水電解質H-Polymer (NEI Corporation) }

[0250] 表2の結果より、比較例3-1~比較例3-12では、電極活物質層の形成に用いた組成物の塗工性が不十分であり、製造されたリチウムイオン二次電池のサイクル容量維持率が不十分である場合があった。これに対し、実施例3-1~実施例3-14では、電極活物質層の形成に用いた組成物の塗工性が良好であり、また、製造されたリチウムイオン二次電池のサイクル容量維持率が高い水準であること、すなわち、充放電を繰り返しても充放電容量の低下が少ないことを確認できた。

## 符号の説明

- [0251] 1 SPAN含有電極活物質層
- 1 a 正極集電体
- 2 負極活物質層
- 2 a 負極集電体
- 3 非水電解質
- 4 外部包装の正極ケース
- 5 外部包装の負極ケース
- 6 ガasket
- 7 セパレータ
- 10 コイン型リチウムイオン二次電池
- 10' 円筒型リチウムイオン二次電池
- 11 負極活物質層
- 12 負極集電体
- 13 SPAN含有電極活物質層
- 14 正極集電体
- 15 非水電解質
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極板
- 22 正極リード
- 23 ケース
- 24 絶縁板
- 25 ガasket
- 26 安全弁

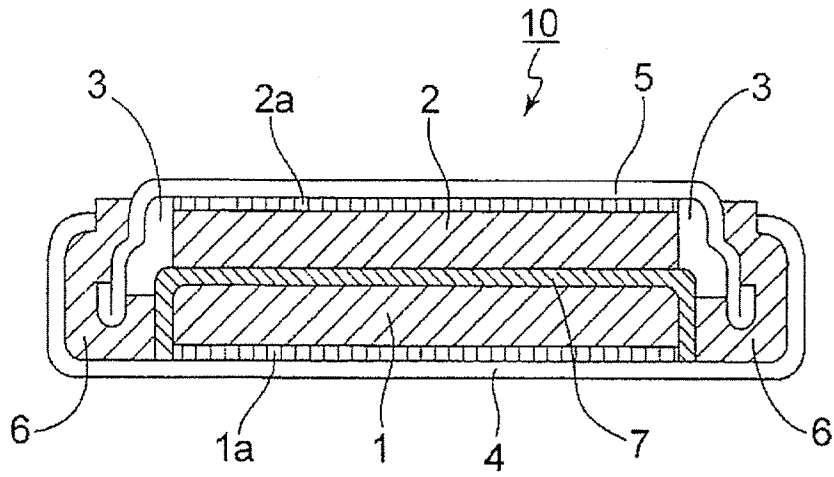
- 27 PTC素子
- 28 ラミネート型リチウムイオン二次電池
- 29 電極群
- 30 外部包装のケース側ラミネートフィルム
- 31 外部包装のふた側ラミネートフィルム



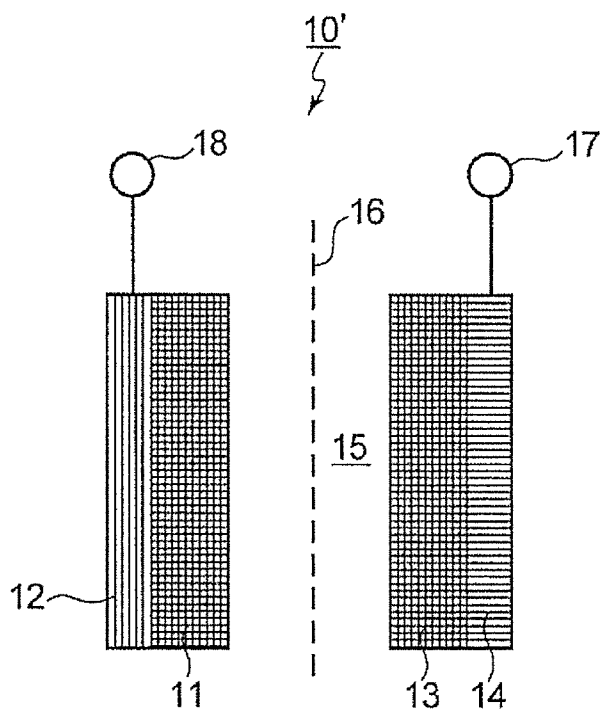
## 請求の範囲

- [請求項1] 硫黄変性ポリアクリロニトリル、アルコール及び水を含む組成物であって、アルコールの含有量が、アルコールと水との合計に対して、0.1質量%～50質量%である組成物。
- [請求項2] 前記アルコールは、炭素原子数1～5のアルコールである請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記組成物100質量部中に、前記硫黄変性ポリアクリロニトリルを15質量部～70質量部、前記アルコールと前記水とを合計で30質量部～80質量部含む請求項1に記載の組成物。
- [請求項4] 前記組成物100質量部中に、導電助剤を0.1質量部～30質量部更に含む請求項1に記載の組成物。
- [請求項5] 前記組成物100質量部中に、バインダーを0.2質量部～18質量部更に含む請求項1に記載の組成物。
- [請求項6] 前記バインダーが、水系バインダーである請求項5に記載の組成物。
- [請求項7] 電極活物質層形成用である請求項1～6の何れか一項に記載の組成物。
- [請求項8] 請求項7に記載の組成物を用いて形成された電極活物質層を有する電極。
- [請求項9] 請求項8に記載の電極、対極及び非水電解質を含む電池。
- [請求項10] 硫黄変性ポリアクリロニトリルを含む電極活物質材料であって、アルコール及び水を含む組成物に対して添加するものであり、前記組成物中のアルコールの含有量が、前記アルコールと前記水との合計に対して、0.1質量%～50質量%である、電極活物質材料。

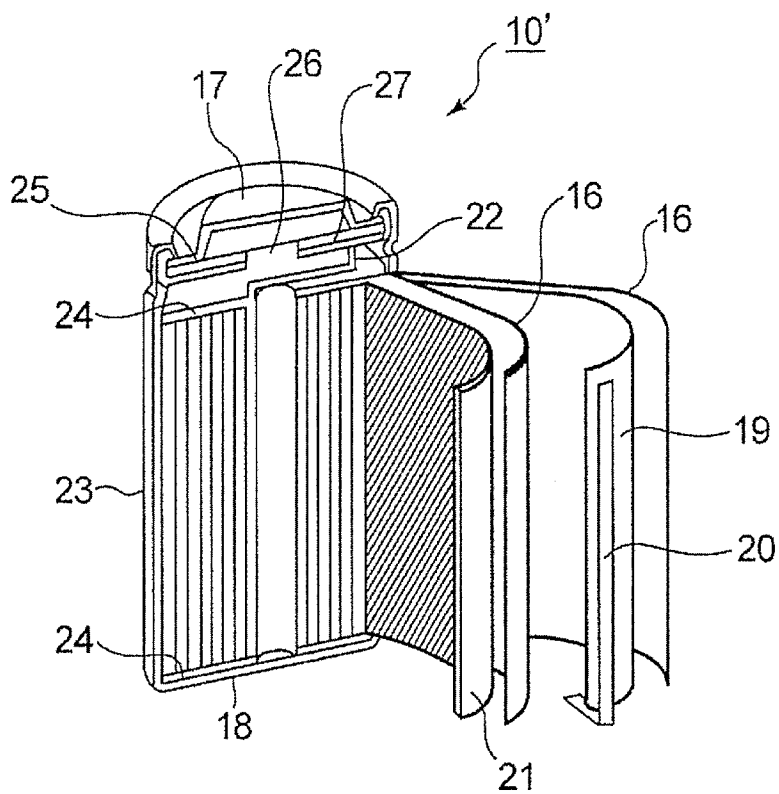
[図1]



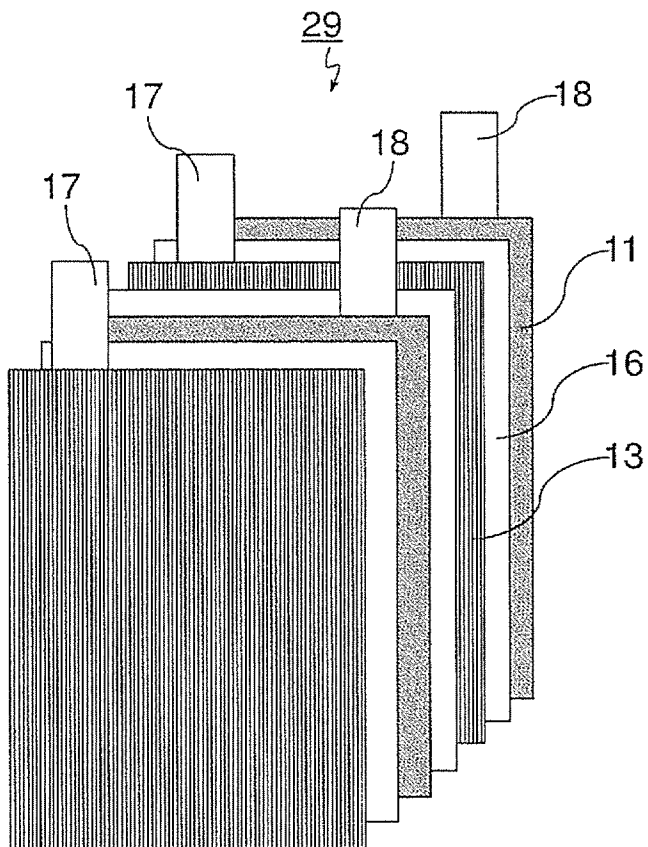
[図2]



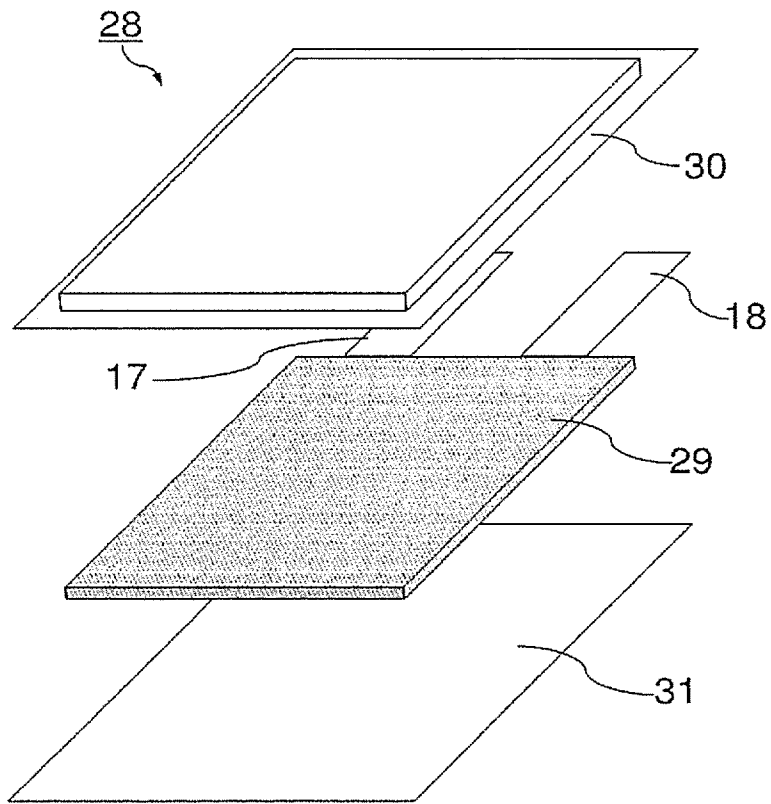
[図3]



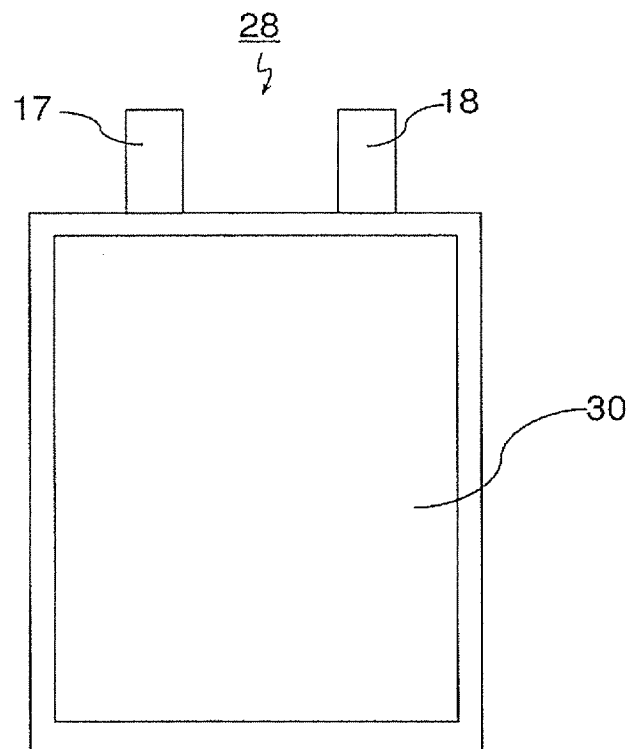
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041482

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/1399</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/137</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/60</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/1399; H01M4/60; H01M4/62 Z; H01M4/137		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/1399; H01M4/137; H01M4/60; 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/044437 A1 (NATIONAL INST. OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 April 2010 (2010-04-22)	1-10
A	JP 2019-32983 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 28 February 2019 (2019-02-28)	1-10
A	WO 2019/189146 A1 (ADEKA CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03)	1-10
A	WO 2021/060043 A1 (ADEKA CORP.) 01 April 2021 (2021-04-01)	1-10
A	WO 2013/001693 A1 (KK TOYOTA JIDOSHOKKI) 03 January 2013 (2013-01-03)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>06 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/041482**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2010/044437	A1	22 April 2010	US	2011/0200875	A1
				EP	2337126	A1
				CN	102160217	A
				KR	10-2011-0070868	A
-----						
JP	2019-32983	A	28 February 2019	US	2020/0251720	A1
				EP	3667783	A1
				KR	10-2020-0038936	A
				CN	111052467	A
-----						
WO	2019/189146	A1	03 October 2019	CN	111837263	A
				KR	10-2020-0135301	A
-----						
WO	2021/060043	A1	01 April 2021	EP	4036122	A1
				CN	114450314	A
				KR	10-2022-0070486	A
-----						
WO	2013/001693	A1	03 January 2013	(Family: none)		
-----						

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/1399(2010.01)i; H01M 4/137(2010.01)i; H01M 4/60(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i</p> <p>FI: H01M4/1399; H01M4/60; H01M4/62 Z; H01M4/137</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/1399; H01M4/137; H01M4/60; H01M4/62</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/044437 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 22.04.2010 (2010-04-22)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-32983 A (第一工業製薬株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/189146 A1 (株式会社A D E K A) 03.10.2019 (2019-10-03)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/060043 A1 (株式会社A D E K A) 01.04.2021 (2021-04-01)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/001693 A1 (株式会社豊田自動織機) 03.01.2013 (2013-01-03)</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2010/044437 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 22.04.2010 (2010-04-22)	1-10	A	JP 2019-32983 A (第一工業製薬株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28)	1-10	A	WO 2019/189146 A1 (株式会社A D E K A) 03.10.2019 (2019-10-03)	1-10	A	WO 2021/060043 A1 (株式会社A D E K A) 01.04.2021 (2021-04-01)	1-10	A	WO 2013/001693 A1 (株式会社豊田自動織機) 03.01.2013 (2013-01-03)	1-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	WO 2010/044437 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 22.04.2010 (2010-04-22)	1-10																		
A	JP 2019-32983 A (第一工業製薬株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28)	1-10																		
A	WO 2019/189146 A1 (株式会社A D E K A) 03.10.2019 (2019-10-03)	1-10																		
A	WO 2021/060043 A1 (株式会社A D E K A) 01.04.2021 (2021-04-01)	1-10																		
A	WO 2013/001693 A1 (株式会社豊田自動織機) 03.01.2013 (2013-01-03)	1-10																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.01.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.01.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>結城 佐織 4X 3132</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

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/JP2022/041482

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2010/044437	A1	22.04.2010	US	2011/0200875	A1	
				EP	2337126	A1	
				CN	102160217	A	
				KR	10-2011-0070868	A	
-----							
JP	2019-32983	A	28.02.2019	US	2020/0251720	A1	
				EP	3667783	A1	
				KR	10-2020-0038936	A	
				CN	111052467	A	
-----							
WO	2019/189146	A1	03.10.2019	CN	111837263	A	
				KR	10-2020-0135301	A	
-----							
WO	2021/060043	A1	01.04.2021	EP	4036122	A1	
				CN	114450314	A	
				KR	10-2022-0070486	A	
-----							
WO	2013/001693	A1	03.01.2013	(ファミリーなし)			
-----							