

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/177023 A1

(51) 国際特許分類:  
*H01M 4/66* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007200

(22) 国際出願日: 2022年2月22日(22.02.2022)

(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 2021-026292 2021年2月22日(22.02.2021) 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). 谷内 亮(TANIUCHI, Ryo); 〒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). 町田 亮(MACHIDA, Ryo); 〒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). 青山 洋平(AOYAMA, Yohei); 〒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16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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE UNDERCOATING AGENT

(54) 発明の名称: 導電性アンダーコート剤

(57) Abstract: A conductive undercoating agent comprising a conductive carbon material, a binding agent, and a solvent, wherein the conductive carbon material is a flaky graphite that has an average thickness of 10-200 nm and a specific surface area of 10-40 m<sup>2</sup>/g.<sp />

(57) 要約: 導電性炭素材料、結着剤及び溶剤を含有し、前記導電性炭素材料が、平均厚さが10 nm~200 nmであり且つ比表面積が10 m<sup>2</sup>/g~40 m<sup>2</sup>/gである薄片化黒鉛である導電性アンダーコート剤。



WO 2022/177023 A1

## 明 細 書

発明の名称：導電性アンダーコート剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の電極の集電体等に使用する導電性アンダーコート剤、それを用いた電池用集電体、正極、負極及び二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能であり、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の電源として広く用いられている。また、環境問題の観点から、非水電解質二次電池を使用した電気自動車や、動力の一部に電力を利用したハイブリッド車の実用化が行われている。非水電解質二次電池は、更なる高出力化、高容量化、高寿命化が求められている。

[0003] 非水電解質二次電池では、金属箔の集電体上に、正極活物質、導電助剤、結着剤を含む正極合剤層が形成された正極と、金属箔の集電体上に、負極活物質、導電助剤、結着剤を含む負極合剤層が形成された負極が用いられる。金属箔と正極合剤層との間、又は金属箔と負極合剤層との間に、導電性炭素材料を含むアンダーコート層を設けた非水電解質二次電池が開発されている（例えば、特許文献1～5を参照）。金属箔の集電体上に導電性のアンダーコート層を設けることにより、金属箔と電極合剤層との密着性や導電性、金属箔の腐食等が改良され、金属箔と電極合剤層との内部抵抗が低減し、充放電サイクル特性や高速充放電特性が向上するが、非水電解質二次電池の普及のためには、充放電サイクル特性及び高速充放電特性の更なる向上が求められている。

[0004] 導電性のアンダーコート層に用いられる導電性炭素材料としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、石油コークス、黒鉛、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブ等が挙げられる（例えば、特許文献1～

5を参照)。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭63-121265号公報  
特許文献2：特開平07-201362号公報  
特許文献3：特開平10-144298号公報  
特許文献4：特開2013-229187号公報  
特許文献5：特開2017-174809号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来のアンダーコート層では、金属箔と電極合剤層との内部抵抗の低減が十分とは言えなかった。

従って、本発明は、集電体を構成する金属箔と電極合剤層との内部抵抗の低減に有効な導電性のアンダーコート層を形成することができる導電性アンダーコート剤を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 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、導電性炭素材として、厚さ及び比表面積が特定の範囲である薄片化黒鉛を使用することにより、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。

即ち、本発明は、導電性炭素材料、結着剤及び溶剤を含有し、導電性炭素材料が、平均厚さが10nm～200nmであり且つ比表面積が10m<sup>2</sup>/g～40m<sup>2</sup>/gである薄片化黒鉛である導電性アンダーコート剤である。

### 発明の効果

- [0008] 本発明の導電性アンダーコート剤を使用することにより、金属箔と電極合剤層との密着性や導電性、金属箔の腐食等が改良され、充放電サイクル特性、特に高電圧における充放電サイクル特性、過放電・過充電耐性、高速充放電特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例の腐食評価において、腐食が少ないA I箔の顕微鏡写真の一例である。

[図2]実施例の腐食評価において、腐食があるA I箔の顕微鏡写真の一例である。

[図3]実施例の腐食評価において、腐食が多いA I箔の顕微鏡写真の一例である。

## 発明を実施するための形態

[0010] [薄片化黒鉛]

本発明の導電性アンダーコート剤では、導電性炭素材料として、平均厚さが10nm～200nmであり且つ比表面積が10m<sup>2</sup>/g～40m<sup>2</sup>/gである薄片化黒鉛を用いるところに特徴がある。薄片化黒鉛とは、黒鉛類が薄片化された物質であり、黒鉛の単位層が1層～数千層積層した層状構造を有する物質をいう。黒鉛類は、炭素からなる単位層を有する層状化合物である。黒鉛類としては、黒鉛の他に、黒鉛の層間を膨張させた膨張化黒鉛や、黒鉛を酸化剤で酸化した酸化黒鉛が含まれる。

[0011] 本発明に用いる薄片化黒鉛の平均厚さは、10nm～200nmである。平均厚さが10nmよりも薄い場合及び200nmよりも厚い場合は、アンダーコート層における分散性が低下する場合がある。薄片化黒鉛の平均厚さは11nm～100nmであることが好ましく、12nm～70nmであることが更に好ましく、13nm～50nmであることが最も好ましい。

[0012] 本発明において、薄片化黒鉛の厚さとは、薄片化黒鉛の積層面に対して垂直方向の厚さであり、平均厚さとは、任意の30個以上の薄片化黒鉛の厚さの平均値である。薄片化黒鉛の厚さは、例えば、薄片化黒鉛を走査型電子顕微鏡により撮影したSEM画像を用いて測定できる。なお、単位層1層からなる薄片化黒鉛はグラフェンと呼ばれ、厚さは理論上、約0.335nmである。

[0013] 本発明に用いる薄片化黒鉛の比表面積は、10m<sup>2</sup>/g～40m<sup>2</sup>/gである

。本発明において、薄片化黒鉛の比表面積はBET法による測定値であり、JIS Z 8830（ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法）に準拠して測定される。薄片化黒鉛の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さい場合及び $40\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合は、アンダーコート層における分散性が低下する場合がある。薄片化黒鉛の比表面積は $12\text{ m}^2/\text{g}\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。

[0014] アンダーコート層における分散性が更に向上するという観点から、本発明に用いる薄片化黒鉛のかさ密度が、 $0.05\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。本発明において、薄片化黒鉛のかさ密度はJIS K 1469（電池用アセチレンブラック）に準拠して測定される。薄片化黒鉛のかさ密度は $0.055\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.25\text{ g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.06\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.20\text{ g}/\text{cm}^3$ であることが更に好ましい。

[0015] 本発明に用いる薄片化黒鉛の炭素／酸素の元素モル比（以下、C／O比という）が高い場合には、本発明の電極を用いた電池のサイクル特性が低下する場合がある。そのため、本発明に用いる薄片化黒鉛のC／O比は、 $100/0\sim 95/5$ であることが好ましく、 $100/0\sim 97/3$ であることが更に好ましい。C／O比は、酸素が分析可能なCHN分析装置を用いた分析結果から算出できる。薄片化が容易であることから、薄片化黒鉛の原料として膨張化黒鉛や酸化黒鉛を使用する場合があるが、膨張化黒鉛や酸化黒鉛は、天然黒鉛や人造黒鉛に比べC／O比が高いことから、膨張化黒鉛や酸化黒鉛を原料とする薄片化黒鉛を使用する場合は、C／O比を下げるために還元処理を行ってから使用することが好ましい。還元処理の方法としては、減圧下又は還元性雰囲気下で加熱する熱還元法、還元性物質で還元する化学的還元法等が挙げられる。

[0016] 本発明に用いる薄片化黒鉛の鉄含有量が高い場合には、本発明の電極を用いた電池のサイクル特性が低下する場合がある。そのため、本発明に用いる薄片化黒鉛に含まれる鉄の含有量は $30$ 質量ppm未満であることが好ましく、 $20$ 質量ppm未満であることが更に好ましい。薄片化黒鉛には、天然

黒鉛等を原料にした場合の原料由来の鉄分や、人造黒鉛の黒鉛化工程における鉄分の混入、及び薄片化工程における鉄分の混入等により、薄片化黒鉛に鉄分が含まれる場合がある。薄片化黒鉛の鉄含有量が高い場合には、リン酸、塩酸等の酸、キレート剤、界面活性剤等を含む水溶液による洗浄等により鉄含有量を下げたから使用することが好ましい。なお、薄片化黒鉛に含まれる鉄の含有量を下げるには多大の労力を要することから、本発明に用いる薄片化黒鉛に含まれる鉄の含有量は1質量ppm以上30質量ppm未満であることが好ましい。

[0017] 黒鉛類を薄片化する方法は、特に限定されず、公知の装置により黒鉛類に対して剪断力、超音波振動、キャビテーション、マイクロ波等を加えて薄片化し、平均厚さ、比表面積、及びかさ密度が本発明の薄片化黒鉛の範囲となるまで薄片化すればよい。黒鉛類の薄片化に用いられる装置としては、サンドミル、アトライター、ビーズミル等の媒体攪拌ミル；回転ミル、振動ミル、遊星ミル等のボールやロッドを媒体とする容器駆動型ミル；ジェットミル、ロールミル、ハンマーミル、ピンミル、高圧乳化機、超音波乳化機、マイクロ波オープン等が挙げられる。高圧乳化機としては、例えば、貫通型高圧乳化機及び衝突型高圧乳化機が挙げられる。貫通型高圧乳化機の貫通形式としては、シングルノズル形式、スリットノズル形式等が挙げられる。衝突型高圧乳化機の衝突形式としては、原料を含む液を、バルブ等の平面やボール等の球面に衝突させる形式、原料を含む液同士を衝突させる形式等が挙げられる。

[0018] 黒鉛類を薄片化する場合は、溶媒を用いる湿式薄片化方法、溶媒使用しない乾式薄片化方法のいずれの方法であってもよく、それぞれの装置の薄片化方法に合わせて選択すればよい。

[0019] [導電性アンダーコート剤]

本発明の導電性アンダーコート剤は、上述の薄片化黒鉛、結着剤及び溶剤を含有する。本発明の導電性アンダーコート剤における薄片化黒鉛の含有量が、あまりに少ないと十分な導電性が得られず、あまりに多いとアンダーコ

ート層と金属箔及び電極合剤層との密着性が低下する。そのため、本発明の導電性アンダーコート剤における薄片化黒鉛と結着剤との質量比が99：1～50：50であることが好ましく、98：2～70：30であることがより好ましく、97：3～80：20であることが更に好ましく、96：4～85：15であることが最も好ましい。本発明に用いる薄片化黒鉛は、アンダーコート層における分散性に優れており、他の導電性炭素材料よりも、金属箔や電極合剤層との密着性が優れた導電性アンダーコート剤が得られる。

[0020] 本発明の導電性アンダーコート剤に使用する結着剤としては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、エチレン-プロピレンジエンゴム、フッ素ゴム、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、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、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、メチルセルロース、セルロースナノファイバー、ポリエチレンオキサイド、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等が挙げられる。ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリル酸等のカルボキシ基を有する結着剤の場合は、カルボキシ基の一部又は全部がリチウム、ナトリウム等で中和されていてもよい。結着剤は1種のみを用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの結着剤の中でも、密着性に優れたアンダーコート層が得られることから、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、セルロースナノファイバー及びカルボキシメチルセルロースからなる群から選択される少なくとも1つを含む結着剤が好ましい。

[0021] 本発明の導電性アンダーコート剤における結着剤の含有量が、あまりに少ないとアンダーコート層と金属箔及び電極合剤層との密着性が低下し、あま

りに多いと薄片化黒鉛の含有量が減ってしまう。そのため、結着剤の含有量は、導電性アンダーコート剤のうち溶剤以外の成分、いわゆる導電性アンダーコート剤の固形分に対して、1質量%~50質量%であることが好ましく、2質量%~30質量%であることがより好ましく、3質量%~20質量%であることが更に好ましい。

[0022] 本発明の導電性アンダーコート剤に使用する溶剤としては、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-ジオキサソラン、ニトロメタン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、水、アルコール等が挙げられる。溶剤は、導電性アンダーコート剤に使用する結着剤にあわせて選択すればよい。例えば、水溶性結着剤及び水分分散性結着剤には水単独又は水と水溶性溶剤との混合溶剤を用いればよく、有機溶剤溶解性の結着剤には有機溶剤を用いればよい。有機溶剤としては、溶解性及び乾燥性に優れることから、N-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。

[0023] 本発明の導電性アンダーコート剤における溶剤の含有量は、導電性アンダーコート剤を塗布する際に選択する方法にあわせて調整することができる。例えば、グラビアコート法により導電性アンダーコート剤を塗布する場合、溶剤の含有量は、導電性アンダーコート剤の固形分100質量部に対し、200質量部~2000質量部であることが好ましく、500質量部~1500質量部であることが更に好ましい。

[0024] 本発明の導電性アンダーコート剤は、上述の薄片化黒鉛以外の他の導電性



炭素材料を含んでもよい。他の導電性炭素材料としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、黒鉛化ブラック、ケッチェンブラック（登録商標）等のカーボンブラック；カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素繊維等が挙げられる。なお、黒鉛化ブラックとは、結晶性の低いカーボンブラックを2,000～3,000℃で熱処理して、表面の結晶化を促進させたカーボンブラックである。他の導電性炭素材料は1種のみを用いても、2種を組み合わせて用いてもよい。

[0025] 他の導電性炭素材料の平均粒子径（ $D_{50}$ ）は、 $0.0001\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。本発明の導電性アンダーコート剤において、他の導電性炭素材料の含有量があまりに多いと、内部抵抗が増加する可能性があることから、他の導電性炭素材料の含有量は薄片化黒鉛100質量部に対して、10質量部よりも少ないことが好ましく、5質量部よりも少ないことが更に好ましい。

[0026] 本発明の導電性アンダーコート剤は、必要に応じて、分散剤、架橋剤、pH調整剤、消泡剤、難燃剤、キレート剤等を含んでもよい。

[0027] 本発明の導電性アンダーコート剤を製造する場合の分散処理の方法としては、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、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、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が挙げられる。

[0028] [電池用集電体]

本発明の導電性アンダーコート剤を、電極集電体用の導電材料、例えば金属箔上に塗布、乾燥してアンダーコート層を形成することにより、電池用集電体が得られる。本発明の電池用集電体は、電極集電体用金属箔の少なくとも1面に、本発明の導電性アンダーコート剤を金属箔上に塗布、乾燥して形成されたアンダーコート層を有している。金属箔の材質は、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、ニッケルメッキ鋼等が挙げられる。導電性及び経済性に優れるという観点から

、金属箔の材質は、アルミニウム及び銅が好ましく、特に、本発明の電池用集電体を正極に用いるときはアルミニウムが好ましく、負極に用いるときは銅が好ましい。金属箔の厚さは $5\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。集電体の形状は、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、集電体は多孔質又は無孔のどちらでもよい。

[0029] アンダーコート層の厚さは薄いほうが好ましいが、あまりに薄いと十分な効果が得られにくいことから、アンダーコート層の厚さは $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0030] 本発明の導電性アンダーコート剤の金属箔への塗布方法としては、グラビア法、リバースロール法、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、バー法、ディップ法、スクイーゾ法、ダイコート法、スプレー法、ワイヤーコート法が挙げられ、厚さが薄くても均一な塗膜が得られやすいことから、グラビア法が好ましい。

[0031] 金属箔への導電性アンダーコート剤の塗布後、導電性アンダーコート剤を乾燥させて、アンダーコート層を形成させ、必要に応じて、アンダーコート層のプレス又は焼き付けを行うことにより本発明の電池用集電体を得られる。乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、加熱炉などに静置する、遠赤外線や赤外線、又は電子線等を照射することによる乾燥等、公知の方法によればよい。

[0032] 〔非水電解質二次電池〕

本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極、非水電解質及びセパレータで構成される。本発明の電池用集電体を、正極用集電体及び負極用集電体として使用することができ、特に、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の正極用集電体及び負極用集電体として好ましく使用できる。本発明の非水電解質二次電池において、正極及び負極の両方に本発明の電池用集電体を使用してもよいし、どちらか一方に使用してもよい。本発明の電池用集電体を正極に使用する場合は、正極活物質、導電助剤、結着剤及び溶剤を含む正極合剤層形成用スラリーを、本発明の電池用集電体のアンダーコート層

上に塗布、乾燥させて正極合剤層を形成する。同様に、本発明の電池用集電体を負極に使用する場合は、負極活物質、導電助剤、結着剤及び溶剤を含む負極合剤層形成用スラリーを、本発明の電池用集電体のアンダーコート層上に塗布、乾燥させて負極合剤層を形成する。

[0033] 〔正極〕

本発明の正極は、本発明の電池用集電体のアンダーコート層上に正極合剤層を有する。正極合剤層に使用する正極活物質としては、例えば、リチウム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、硫黄系活物質等が挙げられる。正極活物質は1種のみを使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0034] リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 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、ジルコニウム等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。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は、具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ ) 等が挙げられる。

[0035] 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、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_1$

$_{-x}P O_4$  ( $0 < x < 1$ ) 等のリン酸鉄化合物類、 $L i F e S O_4 F$  等の硫酸鉄化合物類、 $L i C o P O_4$  等のリン酸コバルト化合物類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、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、 $L i_3 V_2 (P O_4)_3$  等のリン酸バナジウム化合物類等が挙げられる。

[0036] リチウム含有ケイ酸塩化合物としては、 $L i_2 F e S i O_4$  等が挙げられる。

[0037] 硫黄系活物質としては、単体硫黄、硫黄変性有機化合物、硫黄-炭素複合体、 $L i_2 S_x$  ( $x = 1 \sim 8$ ) 等が挙げられる。硫黄変性有機化合物は、硫黄と有機化合物とを、非酸化性ガス雰囲気中  $250^\circ C \sim 600^\circ C$  で加熱変性して得られる化合物であり、硫黄と熱変性する有機化合物としては、ポリアクリロニトリル、各種エラストマー類、ピッチ化合物、多核芳香環化合物、脂肪族炭化水素酸化物、ポリエーテル化合物、ポリアミド化合物等が挙げられる。硫黄-炭素複合体は、多孔性炭素の細孔内に単体硫黄を含有させたものである。なお、硫黄系活物質は負極活物質としても使用可能であり、硫黄系活物質を正極活物質として使用する場合には、負極活物質には硫黄系活物質以外の公知の負極活物質を使用する。

[0038] 正極活物質の粒子径が大きすぎると均一で平滑な電極合剤層が得られず、小さすぎると凝集しやすく、スラリー化しにくい。そのため、正極活物質の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、 $0.5 \mu m \sim 100 \mu m$  であることが好ましく、 $1 \mu m \sim 50 \mu m$  であることがより好ましく、 $1 \mu m \sim 30 \mu m$  であることが更に好ましい。なお、本発明において、平均粒子径 ( $D_{50}$ ) とは、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径をいう。粒子径は体積基準の直径であり、レーザー回折光散乱法では、二次粒子の直径が測定される。

[0039] 正極合剤層に使用する結着剤としては、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-イソプレングム、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이드、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、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、セルロースナノファイバー、デンプン等が挙げられ、カルボキシル基等と酸性基を有する結着剤では、酸性基の一部又は全部が、リチウム、ナトリウム等で中和されていてもよい。結着剤は1種のみ使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。また、正極合剤層に使用する結着剤は、アンダーコート層に使用する結着剤と同じでもよく、異なってもよい。

[0040] 正極合剤層における結着剤の含有量は、正極活物質100質量部に対し、1質量部～30質量部であることが好ましく、1質量部～20質量部であることが更に好ましい。

[0041] 正極合剤層に使用する導電助剤としては、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)、剥片化黒鉛、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。

[0042] 正極合剤層に使用する導電助剤の粒子径は、 $0.0001\mu m$ ～ $100\mu m$ であることが好ましく、 $0.01\mu m$ ～ $50\mu m$ であることがより好ましい。正極合剤層における導電助剤の含有量は、電極活物質100質量部に対し、通常 $0.1$ ～ $50$ 質量部であり、 $1$ ～ $30$ 質量部であることが好ましく

、2～20質量部であることがより好ましい。

[0043] 正極合剤層形成用スラリーに使用する溶剤としては、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-2-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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、水、アルコール等が挙げられる。

[0044] 正極合剤層形成用スラリーに使用する溶剤の種類は、導電性アンダーコート剤の場合と同様に、使用する結着剤にあわせて選択すればよい。正極合剤層形成用スラリーにおける溶剤の含有量は、正極合剤層形成用スラリーを塗布する際に選択する方法にあわせて調整することができる。例えば、ドクターブレード法により正極合剤層形成用スラリーを塗布する場合、溶剤の含有量は、正極活物質、結着剤及び導電助剤の合計量100質量部に対し、15～300質量部であることが好ましく、30～200質量部であることが更に好ましい。

[0045] 正極活物質、導電助剤、結着剤及び溶剤を含む正極合剤層形成用スラリーを工業的に製造する場合は、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、サイクロンミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、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。

[0046] 正極合剤層形成用スラリーを集電体に塗布する方法としては、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、ディップ法が挙げられる。塗布層の厚さは、二次電池の大きさや用途に合わせて変更すればよい。

[0047] 集電体上に塗布された正極合剤層形成用スラリーの塗布層は、乾燥させて正極合剤層を形成する。乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、加熱炉などに静置する、遠赤外線や赤外線、又は電子線等を照射することによる乾燥等、公知の方法によればよく、塗布層の乾燥後は、必要に応じて、正極合剤層のプレスや焼き付けを行ってもよい。

[0048] 〔負極〕

本発明の負極は、本発明の電池用集電体のアンダーコート層上に負極合剤層を有する。負極合剤層に使用する負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等の炭素系活物質；リチウム、リチウム合金等のリチウム系活物質；ケイ素、ケイ素合金、酸化ケイ素等のケイ素系活物質；硫黄系活物質、スズ、スズ合金、酸化スズ等のスズ系活物質；酸化銅、硫化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛等の金属酸化物；リン、ゲルマニウム、インジウムその他、 $LiVO_2$ 、 $Li_2VO_4$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、チタンニオブ系酸化物等の複合酸化物等が挙げられる。負極活物質は1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0049] 負極活物質の粒子径が大きすぎると均一で平滑な電極合剤層が得られず、小さすぎると凝集しやすく、スラリー化しにくい。そのため、負極活物質の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、 $0.01\ \mu m \sim 100\ \mu m$ であることが好ましく、 $1\ \mu m \sim 50\ \mu m$ であることがより好ましく、 $1\ \mu m \sim 30\ \mu m$ であることが更に好ましい。

[0050] 負極合剤層に使用する結着剤としては、正極合剤層で挙げた結着剤と同様のものが挙げられる。結着剤は1種のみ使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。また、負極合剤層に使用する結着剤は、アンダーコート層に使用する結着剤と同じでもよく、異なってもよい。

- [0051] 負極合剤層における結着剤の含有量は、負極活物質100質量部に対し、1質量部～30質量部であることが好ましく、1質量部～20質量部であることが更に好ましい。
- [0052] 負極合剤層に使用する導電助剤としては、正極合剤層で挙げた導電助剤と同様のものが挙げられる。導電助剤の粒子径は、0.0001 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.01 $\mu\text{m}$ ～50 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。負極合剤層における導電助剤の含有量は、負極活物質100質量部に対し、通常0～50質量部であり、0.5～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましい。なお、負極活物質が炭素系活物質の場合は、導電助剤を含まなくてもよい場合がある。
- [0053] 負極合剤層形成用スラリーに使用する溶剤としては、正極合剤層形成用スラリーで挙げた溶剤と同様のものが挙げられ、使用する溶剤の種類は、導電性アンダーコート剤の場合と同様に、使用する結着剤にあわせて選択すればよい。負極合剤層形成用スラリーにおける溶剤の含有量は、負極合剤層形成用スラリーを塗布する際に選択する方法にあわせて調整することができる。例えば、ドクターブレード法により負極合剤層形成用スラリーを塗布する場合、溶剤の含有量は、負極活物質、結着剤及び導電助剤の合計量100質量部に対し、15～300質量部であることが好ましく、30～200質量部であることが更に好ましい。
- [0054] 負極活物質、導電助剤、結着剤及び溶剤を含む負極合剤層形成用スラリーを工業的に製造する場合は、正極合剤層形成用スラリーの場合と、同様の装置を使用すればよい。負極合剤層形成用スラリーを集電体に塗布する方法、及び乾燥方法は、正極合剤層形成用スラリーの場合と同様の方法でよい。
- [0055] なお、負極活物質がリチウム、リチウム合金、スズ、スズ合金などの金属又は金属合金の場合には、金属又は合金そのものを、負極として使用することもできる。また、金属又は合金そのものを負極活物質として用いる場合、負極活物質自体の電子伝導性が高いため集電体を使用しなくてもよいが、電池の構成の都合によっては、負極活物質と合金を形成しない金属材料を負極



集電体として使用してもよい。

[0056] 〔非水電解質〕

非水電解質としては、例えば、支持電解質を有機溶剤に溶解して得られる液体電解質、支持電解質を有機溶剤に溶解し、それを高分子でゲル化した高分子ゲル電解質、支持電解質を、有機溶剤を含まない高分子に分散させた高分子分散電解質、無機固体電解質等が挙げられる。

[0057] 液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる支持電解質としては、例えば、従来公知のリチウム塩が用いられ、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、これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体が挙げられる。支持電解質は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

液体電解質及び高分子ゲル電解質における支持電解質の含有量は、0.5～7 mol/Lであることが好ましく、0.8～1.8 mol/Lであることがより好ましい。

[0058] 高分子分散電解質に用いる支持電解質としては、例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が挙げられる。

[0059] 無機固体電解質としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{B}=\text{Ti}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $0 < x < 0.5$ )、 $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等のリン酸系固体電解質； $\text{Li}_3\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{As}$ 、 $\text{V}$ )、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{B}$

=P、As、V、 $0 < x < 0.6$ )、 $Li_{4+x}A_xSi_{1-x}O_4$  ( $A=B、Al、Ga、Cr、Fe、0 < x < 0.4$ ) ( $A=Ni、Co、0 < x < 0.1$ )  $Li_{4-3y}Al_ySiO_4$  ( $0 < y < 0.06$ )、 $Li_{4-2y}Zn_yGeO_4$  ( $0 < y < 0.25$ )、 $LiAlO_2$ 、 $Li_2BO_4$ 、 $Li_4XO_4$  ( $X=Si、Ge、Ti$ )、リチウムチタネート ( $LiTiO_2$ 、 $LiTi_2O_4$ 、 $Li_4TiO_4$ 、 $Li_2TiO_3$ 、 $Li_2Ti_3O_7$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ ) 等のリチウム複合酸化物系固体電解質； $LiBr$ 、 $LiF$ 、 $LiCl$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 等のリチウムとハロゲンを含む化合物； $LiPON$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $Li_3N$ 、 $LiN(SO_2C_3F_7)_2$ 等のリチウムと窒素を含む固体電解質； $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 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固体電解質； $Li_7-La_3Zr_2O_{13}$ 等のガーネット型構造を有する固体電解質； $50Li_4SiO_4 \cdot 50Li_3BO_3$ 等のガラス質固体電解質； $Li_2S$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_3-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_3PS_4-Li_4GeS_4$ 等の硫化物系固体電解質等が挙げられる。

[0060] 液体電解質及び高分子ゲル電解質の調製に用いる有機溶剤としては、液体電解質及び高分子ゲル電解質に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。有機溶剤の具体例としては、例えば、飽和環状カーボネート化合物、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、飽和鎖状カーボネート化合物、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。

[0061] 有機溶剤のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアמיד化合物は、比誘電率が高いため、非水電解質の誘電率を上げる役割を果たし、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。

- [0062] 飽和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が挙げられる。
- [0063] 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。
- [0064] 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。
- [0065] 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、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。
- [0066] アマイド化合物としては、N-メチル-2-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。
- [0067] 有機溶剤のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解質の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解質の性能を高くすることができ、特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。
- [0068] 飽和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、エチルブチルカーボネート、メチル-t-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、t-ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

[0069] 鎖状エーテル化合物又は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る。これらの中でも、ジオキサランが好ましい。

[0070] 前記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が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る。これらの中でも、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。

[0071] 非水電解質の調製に用いることのできる他の有機溶剤として、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、各種イオン液体が挙げられる。

[0072] 高分子ゲル電解質の調製に用いる高分子としては、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等が挙げられる。高分子分散電解質の調製に用いる高分子としては、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が挙げられる。高分子ゲル電解質及び高分子分散電解質中の各成分の配合比率、複合化の方法については特に制限はなく、本技術分野で公知の配合比率、公知の複合化方法を採用すればよい。

[0073] 非水電解質は、電池寿命の向上、安全性向上等のため、例えば、電極被膜形成剤、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、公知の他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤を用いる場合、非水電解質100質量部に対し、通常0.01質量部～10質量部であり、好ましくは、0.1質量部～5質量部である。

[0074] セパレータとしては、非水電解質二次電池に通常用いられる高分子の微多孔性のフィルムや不織布を特に限定なく使用できる。フィルムとしては、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る。これらのフィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料や、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。

[0075] これらのフィルムは、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。これらのフィルムの中でも、二次電池の製造方法で製造される二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。なお、非水電解質が高分子分散電解質や無機固体電解質の場合には、セパレータを含まなくてもよい。

[0076] 二次電池の形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型、ラミネ

ート型等、種々の形状とすることができる。

[0077] 二次電池の外装部材としては、ラミネートフィルム又は金属製容器を用いることができる。外装部材の厚さは、通常0.5mm以下であり、0.3mm以下であることが好ましい。外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。

[0078] 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もできる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔も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の形状に形成することができる。

[0079] 金属製容器は、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することができる。アルミニウム合金としては、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。

[0080] [全固体二次電池]

本発明の集電体は、全固体二次電池の集電体として使用できる。全固体二次電池は前記無機固体電解質を電解質とする二次電池である。無機固体電解質としては、本発明の集電体との密着性に優れることから、硫化物系固体電解質が好ましい。全固体二次電池は、正極層、固体電解質層、負極層が積層され、正極層、負極層はそれぞれ集電体を有する。

固体電解質層は、固体電解質からなる層であり、固体電解質層の厚さは、好ましくは0.001mm～1mmである。正極層は、正極活物質、固体電解質を有する層であり、更に導電助剤、結着剤等を有してもよい。正極層の正極活物質と固体電解質の比は、質量比で正極活物質：固体電解質＝9：1～2：8の範囲内であることが好ましく、8：2～4：6であることがより

好ましい。負極層は、負極活物質、固体電解質を有する層であり、更に導電助剤、結着剤等を有してもよい。負極層の負極活物質と固体電解質の比は、質量比で負極活物質：固体電解質＝9：1～2：8の範囲内であることが好ましく、8：2～4：6であることがより好ましい。

## 実施例

[0081] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明は何ら制限されるものではない。実施例中の「部」や「%」は、特に断らない限り質量によるものである。

[0082] [導電性炭素材料]

導電性炭素材料B1：鱗片状黒鉛：平均厚さ250nm、比表面積11m<sup>2</sup>/g、かさ密度0.35g/cm<sup>3</sup>、C/O比98/2、鉄含有量50ppm

導電性炭素材料B2：アセチレンブラック：平均粒径35nm、比表面積68m<sup>2</sup>/g、かさ密度0.04g/cm<sup>3</sup>

導電性炭素材料B3：多層カーボンナノチューブ：直径10nm、平均長さ1.5μm、比表面積280m<sup>2</sup>/g、かさ密度0.03g/cm<sup>3</sup>

[0083] [製造例1]

国際公開第2016/148252号パンフレットの実験例1に準じて導電性炭素材料B1から導電性炭素材料A1を調製した。即ち、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェート74質量部、及びポリエチレングリコール（富士フィルム和光純薬製、製品名：ポリエチレングリコール20000）26質量部を混合し加熱溶解し、10質量部の導電性炭素材料B1を分散させた。この分散液0.6gを0.5cm<sup>3</sup>のバイアル瓶に採取し、蓋をした後、マイクロウェーブ合成装置（バイオタージ・ジャパン製 Initiator+）を用いて、分散液に2450MHzのマイクロ波を、175℃で60分間照射した。この後、分散液をアセトンで洗浄し、ろ過後、オーブンで加熱乾燥し、薄片化黒鉛である導電性炭素材料A1を得た。

[0084] [製造例2]

5質量部の導電性炭素材料A1を、100質量部の5質量%リン酸水溶液に添加し、90℃で2時間攪拌した。この後、ろ過し、中性になるまで水ですすいだ後、乾燥して薄片化黒鉛である導電性炭素材料A2を得た。

[0085] [製造例3]

製造例2において、5質量%リン酸水溶液の代わりに10質量%リン酸水溶液質量%を用いた以外は製造例2と同様の操作を行い薄片化黒鉛である導電性炭素材料A3を得た。

[0086] [製造例4]

5質量部の導電性炭素材料B1を、100質量部の5質量%リン酸水溶液に添加し、90℃で2時間攪拌した。この後、ろ過し、中性になるまで水ですすいだ後、乾燥して導電性炭素材料B4を得た。

[0087] [製造例5]

蒸留水100質量部に、薄片化黒鉛A2を15質量部添加し、ビーズミル（寿工業製、商品名：UAM-015）を用いて液温25℃にて、3回循環させた。なお、ビーズは、直径0.1mmのジルコニアビーズを450質量部使用した。得られた分散液からビーズを除去し、ろ過後、オーブンで加熱乾燥して黒色粉末を得た。得られた黒色粉末5質量部を、100質量部の5質量%リン酸水溶液に添加し、90℃で2時間攪拌した。この後、ろ過し、中性になるまで水ですすいだ後、乾燥して薄片化黒鉛B5を得た。

[0088] [製造例6]

製造例1において、導電性炭素材料B1の代わりに膨張化黒鉛（平均厚さ243nm、比表面積17m<sup>2</sup>/g、かさ密度0.35g/cm<sup>3</sup>、C/O比98/2、鉄含有量481ppm）を用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、黒色粉末を得た。得られた黒色粉末5質量部を、100質量部の10質量%リン酸水溶液に添加し、90℃で4時間攪拌した。この後、ろ過し、中性になるまで水ですすいだ後、乾燥して薄片化黒鉛A4を得た。

導電性炭素材料A1～A4及びB4～B5の平均厚さ、比表面積、かさ密度、C/O比及び鉄含有量の分析値を表1に示す。



## [0089] [表1]

表1

導電性炭素材料	平均厚さ (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	C/O比	鉄含有量 (質量ppm)
A1	38	18	0.07	98/2	50
A2	38	18	0.07	98/2	15
A3	38	18	0.07	98/2	5
A4	38	20	0.07	93/7	14
B4	250	11	0.35	98/2	15
B5	15	43	0.04	98/2	20

## [0090] [導電性アンダーコート剤の調製]

導電性炭素材料 A 1 ~ A 4 及び B 1 ~ B 5 を用いて、以下の方法で、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 5 の導電性アンダーコート剤を調製した。調製した導電性アンダーコート剤と使用した導電性炭素材料との対応関係を表 2 に示す。なお、導電性炭素材料を混合して使用した場合はその質量比を記載した。

[0091] 導電性炭素材料を 95.0 質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）を 5.0 質量部、及び溶剤として N-メチル-2-ピロリドン を 900 質量部使用し、自転・公転ミキサーを用いて、公転 1000 rpm、自転 500 rpm の条件で 60 分間混合して、導電性アンダーコート剤を調製した。

## [0092] [表2]

表2

導電性アンダーコート剤	導電性炭素材料
実施例1	A1
実施例2	A2
実施例3	A3
実施例4	A4
実施例5	A2/B2=97/3
実施例6	A2/B2=93/7
実施例7	A2/B2=85/15
比較例1	B1
比較例2	B2
比較例3	B3
比較例4	B4
比較例5	B5

## [0093] [集電体の作製]

実施例 1～7 及び比較例 1～5 の導電性アンダーコート剤を用いて、以下の方法で、実施例 1-A1～7-A1 及び比較例 1-A1～5-A1 の集電体を作製した。作製した集電体と使用した導電性アンダーコート剤との対応関係を表 3 に示す。

[0094] 導電性アンダーコート剤を、集電体用のアルミニウム箔（厚さ 15  $\mu\text{m}$ ）の片面にグラビアコート法により塗布し、90℃で乾燥の後、プレス成型した。アンダーコート層の厚さは、1  $\mu\text{m}$ であった。

[0095] [表3]

表3

集電体	導電性アンダーコート剤
実施例 1-A1	実施例 1
実施例 2-A1	実施例 2
実施例 3-A1	実施例 3
実施例 4-A1	実施例 4
実施例 5-A1	実施例 5
実施例 6-A1	実施例 6
実施例 7-A1	実施例 7
比較例 1-A1	比較例 1
比較例 2-A1	比較例 2
比較例 3-A1	比較例 3
比較例 4-A1	比較例 4
比較例 5-A1	比較例 5

[0096] 実施例 1～7 及び比較例 1～5 の導電性アンダーコート剤を用いて、以下の方法で、実施例 1-Cu～7-Cu、比較例 1-Cu～5-Cu の集電体を作製した。作製した集電体と使用した導電性アンダーコート剤との対応関係を表 4 に示す。

[0097] 導電性アンダーコート剤を、集電体用の銅箔（厚さ 10  $\mu\text{m}$ ）の片面にグラビアコート法により塗布し、90℃で乾燥の後、プレス成型した。アンダーコート層の厚さは、1  $\mu\text{m}$ であった。

[0098]

[表4]

表4

集電体	導電性アンダーコート剤
実施例1-Cu	実施例1
実施例2-Cu	実施例2
実施例3-Cu	実施例3
実施例4-Cu	実施例4
実施例5-Cu	実施例5
実施例6-Cu	実施例6
実施例7-Cu	実施例7
比較例1-Cu	比較例1
比較例2-Cu	比較例2
比較例3-Cu	比較例3
比較例4-Cu	比較例4
比較例5-Cu	比較例5

[0099] [試験1：高速充放電試験]

[正極の作製]

集電体として、実施例1-A1～7-A1の集電体、比較例1-A1～5-A1の集電体及びアルミニウム箔（厚さ15 $\mu$ m、以下A1箔という）を用いて、以下の方法で、実施例8～14及び比較例6～11の正極を作製した。作製した正極と使用した集電体との対応関係を表5に示す。

[0100] 正極活物質としてLiFePO<sub>4</sub>を93.0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）を3.5質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）を3.5質量部、及び溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（60質量部）を使用し、自転・公転ミキサーを用いて、公転1000rpm、自転500rpmの条件で60分間混合して、正極合剤層形成用スラリーを調製した。この正極合剤層形成用スラリーを、アンダーコート層を有する集電体についてはアンダーコート層の側に、アルミニウム箔については片面のみに、ドクターブレード法により塗布し、90℃で1時間乾燥させた後、プレス成型した。その後、この電極を所定の大きさに切断し、120℃で2時間真空乾燥を行い、円盤状の正極を作製した。

[0101]

[表5]

表5

正極	集電体
実施例8	実施例1-AI
実施例9	実施例2-AI
実施例10	実施例3-AI
実施例11	実施例4-AI
実施例12	実施例5-AI
実施例13	実施例6-AI
実施例14	実施例7-AI
比較例6	比較例1-AI
比較例7	比較例2-AI
比較例8	比較例3-AI
比較例9	比較例4-AI
比較例10	比較例5-AI
比較例11	AI箔

## [0102] [負極の作製]

集電体として、実施例1-Cu~7-Cuの集電体、比較例1-Cu~5-Cuの集電体及び銅箔（厚さ10 $\mu$ m）を用いて、以下の方法で、実施例15~21及び比較例12~17の負極を作製した。作製した負極と使用した集電体との対応関係を表6に示す。

[0103] 負極活物質として人造黒鉛を96.0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）を1.0質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）を3.0質量部、及び溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて、自転・公転ミキサーを用いて、公転1000rpm、自転500rpmの条件で60分間混合して、負極合剤層形成用スラリーを調製した。この正極合剤層形成用スラリーを、アンダーコート層を有する集電体についてはアンダーコート層の側に、銅箔については片面のみに、ドクターブレード法により塗布し、90 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥の後、プレス成型した。その後、この電極を所定の大きさに切断し、120 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥を行い、円盤状の負極を作製した。

## [0104]

[表6]

表6

負極	集電体
実施例15	実施例1-Cu
実施例16	実施例2-Cu
実施例17	実施例3-Cu
実施例18	実施例4-Cu
実施例19	実施例5-Cu
実施例20	実施例6-Cu
実施例21	実施例7-Cu
比較例12	比較例1-Cu
比較例13	比較例2-Cu
比較例14	比較例3-Cu
比較例15	比較例4-Cu
比較例16	比較例5-Cu
比較例17	銅箔

## [0105] [非水電解質Aの調製]

エチレンカーボネート30体積%及びエチルメチルカーボネート70体積%からなる混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.0mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液を調製した。これにビニレンカーボネートを1.0質量%添加し、非水電解質Aを調製した。

## [0106] [電池の組み立て]

下記表7の組み合わせの正極及び負極を用い、セパレータ（商品名：セルガード（登録商標）2325）を挟んでケース内に保持した。その後、非水電解質Aをケース内に注入し、かしめ機により密閉、封止して、実施例22～28及び比較例18～23の非水電解質二次電池（ $\phi 20\text{mm}$ 、厚さ3.2mmのコイン型）を作製した。なお、表7中の正極の（ ）内は、正極のアンダーコート層に用いた導電性炭素材料を示す。

[0107] 実施例22～28及び比較例18～23の非水電解質二次電池を用いて、下記の方法で充放電試験を行い、放電容量及び放電容量比を測定した。結果を表7に示す。なお、放電容量比の値が大きいほど、高速充放電でのサイクル特性に優れることを示す。

## [0108] [充放電試験方法]

非水電解質二次電池を、30℃の恒温槽に入れ、充電終止電圧を3.60

V、放電終止電圧を2.00Vとし、充電レート0.2C、放電レート0.2Cの充放電試験を10サイクル行った。その後、充電レート2.0C、放電レート2.0Cで1000サイクルの充放電試験を行った。2.0Cでの充放電サイクル10回目の正極重量当たりの放電容量 (mAh/g) と、2.0Cでの充放電サイクル10回目の放電容量に対する1000回目の放電容量の比 (%) を算出した。

[0109] [表7]

表7

二次電池	正極	負極	放電容量 (mAh/g)	放電容量比 (%)
実施例22	実施例8(A1)	比較例17	151	82
実施例23	実施例9(A2)	比較例17	151	85
実施例24	実施例10(A3)	比較例17	151	88
実施例25	実施例11(A4)	比較例17	149	85
実施例26	実施例12(A2/B2=97/3)	比較例17	151	85
実施例27	実施例13(A2/B2=93/7)	比較例17	150	83
実施例28	実施例14(A2/B2=85/15)	比較例17	149	82
比較例18	比較例6(B1)	比較例17	145	76
比較例19	比較例7(B2)	比較例17	146	81
比較例20	比較例8(B3)	比較例17	148	77
比較例21	比較例9(B4)	比較例17	145	80
比較例22	比較例10(B5)	比較例17	148	78
比較例23	比較例11	比較例17	140	75

[0110] 本発明の導電性アンダーコート剤を用いた正極を有する実施例22～28の非水電解質二次電池は、比較例18～23の非水電解質二次電池に比べ、いずれも放電容量の比の値が大きく、高速充放電でのサイクル特性に優れることがわかる。

[0111] [試験2：高電圧充放電試験]

[正極の作製]

集電体として、実施例1-A1～7-A1の集電体、比較例1-A1～5-A1の集電体及びA1箔を用いて、以下の方法で、実施例29～35及び比較例24～29の正極を作製した。作製した正極と使用した集電体との対応関係を表8に示す。

[0112] 正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ を90.0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）を5.0質量部、結着剤とし

てポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）を5.0質量部、及び溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて、公転1000rpm、自転500rpmの条件で60分間混合して、正極合剤層形成用スラリーを調製した。この正極合剤層形成用スラリーを、アンダーコート層を有する集電体についてはアンダーコート層の側に、Al箔については片面のみに、ドクターブレード法によりに塗布し、90℃で1時間乾燥の後、プレス成型した。その後、この電極を所定の大きさに切断し、120℃で2時間真空乾燥を行い、円盤状の正極を作製した。

[0113] [表8]

表8

正極	集電体
実施例29	実施例1-Al
実施例30	実施例2-Al
実施例31	実施例3-Al
実施例32	実施例4-Al
実施例33	実施例5-Al
実施例34	実施例6-Al
実施例35	実施例7-Al
比較例24	比較例1-Al
比較例25	比較例2-Al
比較例26	比較例3-Al
比較例27	比較例4-Al
比較例28	比較例5-Al
比較例29	Al箔

[0114] [非水電解質Bの調製]

エチレンカーボネート15体積%及びジエチルカーボネート85体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を0.5mol/L及びLiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>を0.5mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液を調製した。これにビニレンカーボネートを1.0質量%添加し、非水電解質Bを調製した。なお、非水電解質Bでは、高電圧充放電によるAl箔への影響を大きくするため、非水電解質Aに比べ、電解液中の電解質であるLiPF<sub>6</sub>と溶媒であるエチレンカーボネートとの配合量を減らしている。

[0115] [電池の組み立て]

下記表9の組み合わせの正極及び負極を用い、セパレータ（商品名：セル

ガード（登録商標）2325）を挟んでケース内に保持した。その後、非水電解質Bをケース内に注入し、かしめ機により密閉、封止して、実施例36～42及び比較例30～35の非水電解質二次電池（ $\phi$ 20mm、厚さ3.2mmのコイン型）を作製した。なお、表9中の正極の（ ）内は、正極のアンダーコート層に用いた導電性炭素材料を示す。

[0116] 実施例36～42及び比較例30～35の非水電解質二次電池を用いて、下記の方法で高電圧充放電試験を行い、放電容量比を算出した。また、試験後の非水電解質二次電池を分解し、下記の方法で正極の腐食を評価した。結果を表9に示す。なお、放電容量比の値が大きいほど、高電圧充放電でのサイクル特性に優れることを示す。

[0117] 〔高電圧充放電試験方法〕

非水電解質二次電池を、30℃の恒温槽に入れ、充電終止電圧を5.10V、放電終止電圧を3.50Vとし、充電レート0.2C、放電レート0.2Cの充放電試験を100サイクル行った。充放電サイクル5回目の放電容量に対する100回目の放電容量の比（%）を放電容量比（%）とした。

[0118] 〔腐食の評価方法〕

充放電試験後の非水電解質二次電池から取り出した正極を、溶剤であるN-メチルー2-ピロリドンに浸漬して、正極合剤層及びアンダーコート層を溶解し、顕微鏡を用いてA1箔を観察し、以下の基準で腐食を評価した。なお、参考として、各基準に相当するA1箔の顕微鏡写真を図1～3に示す。

○：孔食が見られない又は、わずかに見られのみであり腐食が少ない。

△：少数の孔食が一部に見られ、腐食がある。

×：多数の孔食が全面にみられ、腐食が多い。

なお、図1は、腐食評価において、評価が○であるA1箔の顕微鏡写真の一例である。図2は、腐食評価において、評価が△であるA1箔の顕微鏡写真の一例である。図3は、腐食評価において、評価が×であるA1箔の顕微鏡写真の一例である。

[0119]



[表9]

表9

二次電池	正極	負極	放電容量比 (%)	腐食評価
実施例36	実施例29(A1)	比較例17	90	○
実施例37	実施例30(A2)	比較例17	92	○
実施例38	実施例31(A3)	比較例17	93	○
実施例39	実施例32(A4)	比較例17	90	○
実施例40	実施例33(A2/B2=97/3)	比較例17	91	○
実施例41	実施例34(A2/B2=93/7)	比較例17	89	○
実施例42	実施例35(A2/B2=85/15)	比較例17	88	○
比較例30	比較例24(B1)	比較例17	72	△
比較例31	比較例25(B2)	比較例17	85	△
比較例32	比較例26(B3)	比較例17	77	△
比較例33	比較例27(B4)	比較例17	75	△
比較例34	比較例28(B5)	比較例17	85	△
比較例35	比較例29	比較例17	70	×

[0120] 本発明の導電性アンダーコート剤を用いた正極を有する実施例36～42の非水電解質二次電池は、比較例30～35の非水電解質二次電池に比べ、いずれも放電容量の比の値が大きく、高電圧充放電でのサイクル特性に優れることがわかる。また、試験後のA1箔の腐食の有無から、実施例と比較例とのサイクル特性の差は、本発明の導電性アンダーコート剤によるA1箔の腐食防止性によるものと推定される。

[0121] [試験3：耐酸性試験]

[正極の作製]

集電体として、実施例1-A1～7-A1の集電体、比較例1-A1～5-A1の集電体及びA1箔を用いて、以下の方法で、実施例43～49及び比較例36～41の正極を作製した。作製した正極と使用した集電体との対応関係を表10示す。

[0122] 正極活物質として硫黄変性ポリアクリロニトリル（株式会社ADEKA製、硫黄含量37質量%、平均粒子径10 $\mu$ m）を90.0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）を5.0質量部、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴム（40質量%水分散液、日本ゼオン株式会社製）2.0質量部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）3.0質量部、並びに溶剤として水を120質量部

使用し、自転・公転ミキサーを用いて、公転1000rpm、自転500rpmの条件で60分間混合して、正極合剤層形成用スラリーを調製した。この正極合剤層形成用スラリーのpHは4.1であった。この正極合剤層形成用スラリーを、アンダーコート層を有する集電体についてはアンダーコート層の側に、アルミニウム箔については片面のみに、ドクターブレード法により塗布し、90℃で1時間乾燥の後、プレス成型した。その後、この電極を所定の大きさに切断し、120℃で2時間真空乾燥を行い、円盤状の正極を作製した。

[0123] [表10]

表10

正極	集電体
実施例43	実施例1-AI
実施例44	実施例2-AI
実施例45	実施例3-AI
実施例46	実施例4-AI
実施例47	実施例5-AI
実施例48	実施例6-AI
実施例49	実施例7-AI
比較例36	比較例1-AI
比較例37	比較例2-AI
比較例38	比較例3-AI
比較例39	比較例4-AI
比較例40	比較例5-AI
比較例41	AI箔

[0124] [電池の組み立て]

下記表11の組み合わせの正極及び負極（円盤状に切断した厚さ500μmのリチウム金属）を用い、セパレータとしてガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、非水電解質Aをケース内に注入し、かしめ機により密閉、封止して、実施例50～56及び比較例42～47の非水電解質二次電池（φ20mm、厚さ3.2mmのコイン型）を作製した。なお、表11中の正極の（ ）内は、正極のアンダーコート層に用いた導電性炭素材料を示す。

[0125] 実施例50～56及び比較例42～47の非水電解質二次電池を用いて、下記の方法で、正極活物質として硫黄変性ポリアクリロニトリルを使用した

非水電解質二次電池の充放電試験を行ない、放電容量を算出した。結果を下記表 1 1 に示す。

[0126] [充放電試験方法]

非水電解質二次電池を、30℃の恒温槽に入れ、充電終止電圧を3.00V、放電終止電圧を1.00Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの充放電試験を10サイクル行った。充放電サイクル10回目の、正極活物質重量当たりの放電容量を放電容量 (mAh/g) とした。

[0127] [表11]

表11

二次電池	正極	負極	放電容量 (mAh/g)
実施例50	実施例43(A1)	リチウム金属	540
実施例51	実施例44(A2)	リチウム金属	545
実施例52	実施例45(A3)	リチウム金属	548
実施例53	実施例46(A4)	リチウム金属	535
実施例54	実施例47(A2/B2=97/3)	リチウム金属	542
実施例55	実施例48(A2/B2=93/7)	リチウム金属	539
実施例56	実施例49(A2/B2=85/15)	リチウム金属	535
比較例42	比較例36(B1)	リチウム金属	496
比較例43	比較例37(B2)	リチウム金属	529
比較例44	比較例38(B3)	リチウム金属	525
比較例45	比較例39(B4)	リチウム金属	501
比較例46	比較例40(B5)	リチウム金属	522
比較例47	比較例41	リチウム金属	248

[0128] 硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物等の硫黄系電極活物質は、高い充放電容量を有するが、水系溶媒に分散すると酸性を示し、金属製集電体を腐食する可能性があることが知られている。このため硫黄系電極活物質を正極活物質とする正極では、集電体として安価なアルミニウム箔が使用できず、ステンレス箔や導電性アンダーコート層を有するアルミニウム箔が使用されている（例えば、国際公開第2019/088088号を参照）。本発明の導電性アンダーコート剤を用いた正極を有する実施例50～56の非水電解質二次電池は、比較例42～47の非水電解質二次電池に比べ、高い放電容量を示している。これは、実施例50～56の非水電解質二次電池におけるアルミニウム箔の腐食が抑制されることによるものと考えられる。

## [0129] [試験4：過放電試験]

## [電池の組み立て]

実施例15～21及び比較例12～17の円盤状負極を作用極、及び円盤状に切断した厚さ500 $\mu$ mのリチウム金属を対極として用い、セパレータとしてガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、非水電解質Aをケース内に注入し、かしめ機により密閉、封止して、実施例57～63及び比較例48～53の非水電解質二次電池（ $\phi$ 20mm、厚さ3.2mmのコイン型）を作製した。作製した二次電池と使用した作用極との対応関係を表12に示す。また、表12中の作用極（負極）の（ ）内は、負極のアンダーコート層に用いた導電性炭素材料を示す。

[0130] 実施例57～63及び比較例48～53の非水電解質二次電池を用いて、下記の方法で充放電試験を行い、放電容量を測定した。また、試験後の非水電解質二次電池を分解し、下記の方法で正極の腐食を評価した。結果を表12に示す。

## [0131] [充放電試験方法]

非水電解質二次電池を、30 $^{\circ}$ Cの恒温槽に入れ、下限電圧を0.005V、上限電圧を3.80Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの充放電試験を10サイクル行った。充放電サイクル10回目の、負極活物質の質量当たりの放電容量を放電容量とした。

## [0132] [腐食の評価方法]

10サイクル後の非水電解質二次電池について、作用極を取り出し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに浸漬して、負極合剤層及びアンダーコート層を溶解し、顕微鏡を用いて銅箔を観察し、以下の基準で腐食を評価した。

○：孔食が見られない又は孔食がわずかに見られのみであり腐食が少ない。

△：少数の孔食が一部に見られ、腐食がある。

×：多数の孔食が全面にみられ、腐食が多い。

[0133] [表12]

表12

二次電池	作用極(負極)	対極	放電容量 (mAh/g)	腐食評価
実施例57	実施例15(A1)	リチウム金属	341	○
実施例58	実施例16(A2)	リチウム金属	347	○
実施例59	実施例17(A3)	リチウム金属	348	○
実施例60	実施例18(A4)	リチウム金属	336	○
実施例61	実施例19(A2/B2=97/3)	リチウム金属	342	○
実施例62	実施例20(A2/B2=93/7)	リチウム金属	338	○
実施例63	実施例21(A2/B2=85/15)	リチウム金属	332	○
比較例48	比較例12(B1)	リチウム金属	316	△
比較例49	比較例13(B2)	リチウム金属	323	△
比較例50	比較例14(B3)	リチウム金属	315	△
比較例51	比較例15(B4)	リチウム金属	318	△
比較例52	比較例16(B5)	リチウム金属	328	△
比較例53	比較例17	リチウム金属	231	×

[0134] 負極活物質の黒鉛及びリチウム金属は、通常負極に用いられるが、本試験では集電体におけるアンダーコート層の影響を簡便にみるため、黒鉛を負極活物質とする負極（作用極）とリチウム金属（対極）との組み合わせであるハーフセル試験とした。電圧はリチウム金属を基準にした電位に相当し、黒鉛負極の上限電位は通常3.00V以下であることから、本試験の上限電圧3.80Vは黒鉛負極の過放電状態にあたる。

[0135] リチウムイオン二次電池を過放電電圧域まで放電すると、充放電容量が急速に低下し、原因の1つに集電体の金属の溶出が挙げられる（例えば、特開2002-63940号公報を参照）。本発明の導電性アンダーコート剤を用いた作用極を有する実施例57～63の非水電解質二次電池は、比較例48～53の非水電解質二次電池に比べ、いずれも放電容量の値が大きく、過放電に対して耐性が高いことがわかる。また、試験後の銅箔の腐食評価から、実施例では比較例よりも銅の溶出が少なかったことがわかる。

[0136] [試験5：高容量電極試験]

[負極の作製]

集電体として、実施例1-Cu～7-Cuの集電体、比較例1-Cu～5-Cuの集電体及び銅箔を用いて、以下の方法で、実施例64～70及び比較例54～59の負極を作製した。作製した負極と使用した集電体との対応

関係を表13に示す。

[0137] 負極活物質としてシリコンを80.0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）を10.0質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製）を10.0質量部、及び溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを80質量部使用し、自転・公転ミキサーを用いて、公転1000rpm、自転500rpmの条件で60分間混合して、負極合剤層形成用スラリーを調製した。この電極合剤層形成用スラリーを、アンダーコート層を有する集電体についてはアンダーコート層の側に、銅箔については片面のみに、ドクターブレード法によりに塗布し、90℃で1時間乾燥した。次に、特開2018-63912号公報の実施例44に準拠し、骨格形成剤によるコーティング処理を行った。即ち、乾燥後の負極に、スプレーガンを用いて処理液（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の10質量%水溶液）をスプレーし、負極合剤層に処理液を被覆含浸し、160℃で熱処理を行うことにより、骨格形成剤を負極にコーティングした。その後、この負極を所定の大きさに切断し、150℃で2時間真空乾燥を行い、円盤状の負極を作製した。

[0138] [表13]

表13

負極	集電体
実施例64	実施例1-Cu
実施例65	実施例2-Cu
実施例66	実施例3-Cu
実施例67	実施例4-Cu
実施例68	実施例5-Cu
実施例69	実施例6-Cu
実施例70	実施例7-Cu
比較例54	比較例1-Cu
比較例55	比較例2-Cu
比較例56	比較例3-Cu
比較例57	比較例4-Cu
比較例58	比較例5-Cu
比較例59	銅箔

[0139] [電池の組み立て]

実施例64～70及び比較例54～59の円盤状負極を作用極、及び円盤状に切断した厚さ500 $\mu\text{m}$ のリチウム金属を対極として用い、セパレータ

としてガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、非水電解質 A をケース内に注入し、かしめ機により密閉、封止して、実施例 71～77 及び比較例 60～65 の非水電解質二次電池（ $\phi 20\text{ mm}$ 、厚さ  $3.2\text{ mm}$  のコイン型）を作製した。作製した二次電池と使用した作用極との対応関係を表 14 に示す。また、表 14 中の作用極（負極）の（ ）内は、負極のアンダーコート層に用いた導電性炭素材料を示す。

[0140] [充放電試験方法]

非水電解質二次電池を、 $30^\circ\text{C}$  の恒温槽に入れ、下限電圧を  $0.01\text{ V}$ 、上限電圧を  $1.20\text{ V}$  とし、充電レート  $0.1\text{ C}$ 、放電レート  $0.1\text{ C}$  の充放電試験を  $100$  サイクル行った。充放電サイクル  $10$  回目の放電容量に対する  $100$  回目の放電容量の比（%）を表 14 に示す。この値が大きいほど、充放電サイクル特性に優れる負極であることを示す。

[0141] [表14]

表14

二次電池	作用極(負極)	対極	放電容量比 (%)
実施例71	実施例64(A1)	リチウム金属	79
実施例72	実施例65(A2)	リチウム金属	82
実施例73	実施例66(A3)	リチウム金属	83
実施例74	実施例67(A4)	リチウム金属	79
実施例75	実施例68(A2/B2=97/3)	リチウム金属	81
実施例76	実施例69(A2/B2=93/7)	リチウム金属	80
実施例77	実施例70(A2/B2=85/15)	リチウム金属	77
比較例60	比較例54(B1)	リチウム金属	72
比較例61	比較例55(B2)	リチウム金属	73
比較例62	比較例56(B3)	リチウム金属	73
比較例63	比較例57(B4)	リチウム金属	73
比較例64	比較例58(B5)	リチウム金属	75
比較例65	比較例59	リチウム金属	70

[0142] 高容量負極活物質のシリコン及びリチウム金属は、通常負極に用いられるが、本試験では集電体におけるアンダーコート層の影響を簡便にみるため、シリコンを負極活物質とする負極（作用極）とリチウム金属（対極）との組み合わせであるハーフセル試験とした。

[0143] 本発明の導電性アンダーコート剤を用いた作用極（S i 負極）を有する実

施例 71～77 の非水電解質二次電池は、比較例 60～65 の非水電解質二次電池に比べ、いずれも放電容量の値が大きく、高容量電極におけるサイクル特性に優れることがわかる。

[0144] 〔試験 6：全固体電池試験〕

正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$  を 50.0 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）を 5.0 質量部、及び固体電解質として LPS ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 、モル比) を 45.0 質量部混合し、プレス処理により成形し、直径 10 mm の円形の正極合剤層を作製した。LPS をプレス処理により成形し、直径 10 mm の円形の固体電解質層を作製した。負極活物質として人造黒鉛を 50.0 質量部、及び固体電解質として LPS を 50.0 質量部混合し、プレス処理により成形し、直径 10 mm の円形の負極合剤層を作製した。その後、正極合剤層／固体電解質層／負極合剤層／集電体の順で積層し、荷重 20 kN でプレス成型して全固体電池評価セル（宝泉株式会社製、型式 KP-SolidCell）内に密閉することで、実施例 78～84 及び比較例 66～71 の全固体二次電池を製作した。なお、本試験の全固体二次電池では、セルの外装が正極集電体として機能し、アンダーコート層の有無と種類による集電体の適応性を評価するため、負極にのみ集電体を入れた。

[0145] 〔充放電試験方法〕

全固体二次電池を、60℃の恒温槽に入れ、充電終止電圧を 4.20 V、放電終止電圧を 2.75 V とし、充電レート 0.05 C、放電レート 0.05 C の充放電試験を 30 サイクル行った。充放電サイクル 5 回目の放電容量に対する 30 回目の放電容量の比 (%) を表 15 に示す。この値が大きいほど、充放電サイクル特性に優れる集電体であることを示す。

[0146]



[表15]

表15

二次電池	集電体	放電容量比 (%)
実施例78	実施例15(A1)	70
実施例79	実施例16(A2)	74
実施例80	実施例17(A3)	76
実施例81	実施例18(A4)	71
実施例82	実施例19(A2/B2=97/3)	73
実施例83	実施例20(A2/B2=93/7)	72
実施例84	実施例21(A2/B2=85/15)	69
比較例66	比較例12(B1)	60
比較例67	比較例13(B2)	65
比較例68	比較例14(B3)	63
比較例69	比較例15(B4)	61
比較例70	比較例16(B5)	66
比較例71	比較例17	42

[0147] 本発明の導電性アンダーコート剤を用いた集電体を用いた実施例78～84の全固体二次電池は、比較例66～71の全固体二次電池に比べ、いずれも放電容量比の値が大きく、充放電サイクル特性に優れることがわかる。

## 請求の範囲

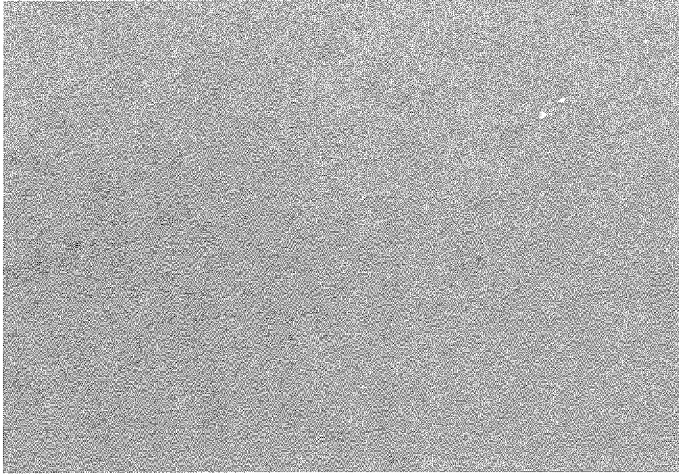
- [請求項1] 導電性炭素材料、結着剤及び溶剤を含有し、前記導電性炭素材料が、平均厚さが10nm～200nmであり且つ比表面積が10m<sup>2</sup>/g～40m<sup>2</sup>/gである薄片化黒鉛である導電性アンダーコート剤。
- [請求項2] 前記薄片化黒鉛のかさ密度が、0.05g/cm<sup>3</sup>～0.30g/cm<sup>3</sup>である請求項1に記載の導電性アンダーコート剤。
- [請求項3] 前記薄片化黒鉛の鉄含有量が、30質量ppm未満である請求項1又は2に記載の導電性アンダーコート剤。
- [請求項4] 前記薄片化黒鉛の炭素/酸素の元素モル比(C/O比)が、100/0～95/5である請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性アンダーコート剤。
- [請求項5] 前記結着剤が、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、セルロースナノファイバー及びカルボキシメチルセルロースからなる群から選択される少なくとも1つを含む請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性アンダーコート剤。
- [請求項6] 前記薄片化黒鉛と前記結着剤との質量比が99:1～50:50である請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性アンダーコート剤。
- [請求項7] 電池集電体用金属箔の少なくとも1面に、請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性アンダーコート剤によるアンダーコート層を有する電池用集電体。
- [請求項8] 前記アンダーコート層の厚さが0.3μm～5μmである請求項7に記載の電池用集電体。
- [請求項9] 前記電池集電体用金属箔が銅箔又はアルミニウム箔である請求項7又は8に記載の電池用集電体。
- [請求項10] 請求項7～9のいずれか1項に記載の電池用集電体の、前記アンダーコート層上に、正極合剤層を有する正極。
- [請求項11] 請求項7～9のいずれか1項に記載の電池用集電体の、前記アンダ

ーコート層上に、負極合剤層を有する負極。

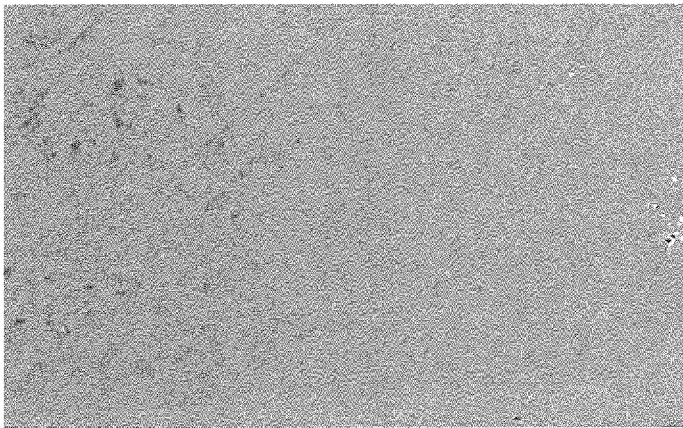
[請求項12] 請求項10に記載の正極、及び請求項11に記載の負極の少なくとも一方を有する二次電池。

[請求項13] 請求項7～9のいずれか1項に記載の電池用集電体を有する全固体二次電池。

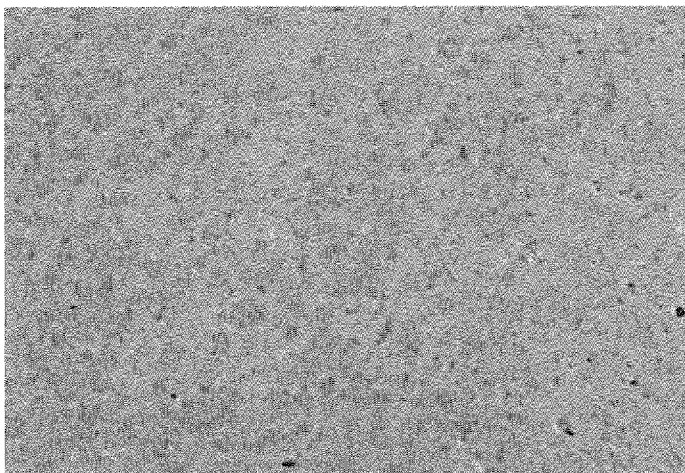
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007200

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/66</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0565</i> (2010.01)i		
FI: H01M4/66 A; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0565; H01M4/04 Z		
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)		
H01M4/66; H01M4/04; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0565		
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.
X	JP 2012-156109 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 16 August 2012 (2012-08-16) claims 1-14, paragraphs [0001]-[0011], [0028]-[0074], examples, fig. 1	1-2, 4-13
Y		3
Y	WO 2013/058347 A1 (SHOWA DENKO KK) 25 April 2013 (2013-04-25) paragraphs [0001]-[0012], [0039], examples	3
A	WO 2014/034156 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 06 March 2014 (2014-03-06)	1-13
A	WO 2019/216216 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14)	1-13
A	WO 2020/134749 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 02 July 2020 (2020-07-02)	1-13
<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		Date of mailing of the international search report
27 April 2022		17 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/007200**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-156109	A	16 August 2012	CN 102618097	A
				KR 10-2012-0087820	A
				KR 10-2018-0084715	A
WO	2013/058347	A1	25 April 2013	US 2014/0205532	A1
				paragraphs [0001]-[0018], [0060]-[0061], examples	
				KR 10-2014-0010181	A
				CN 103650220	A
WO	2014/034156	A1	06 March 2014	US 2015/0175778	A1
				EP 2889334	A1
				CN 104508051	A
				KR 10-2015-0051987	A
WO	2019/216216	A1	14 November 2019	US 2021/0184219	A1
				CN 112074979	A
				KR 10-2021-0006897	A
WO	2020/134749	A1	02 July 2020	CN 110660996	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i FI: H01M4/66 A; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0565; H01M4/04 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/66; H01M4/04; H01M4/13; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0565 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-156109 A（日立化成工業株式会社）16.08.2012（2012-08-16） 請求項1-14,段落[0001]-[0011],[0028]-[0074],実施例,図1	1-2,4-13
Y		3
Y	WO 2013/058347 A1（昭和電工株式会社）25.04.2013（2013-04-25） 段落[0001]-[0012],[0039],実施例	3
A	WO 2014/034156 A1（積水化学工業株式会社）06.03.2014（2014-03-06）	1-13
A	WO 2019/216216 A1（積水化学工業株式会社）14.11.2019（2019-11-14）	1-13
A	WO 2020/134749 A1（CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO.,LIMITED）02.07.2020 （2020-07-02）	1-13
<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。		
* 引用文献のカテゴリー	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “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 “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） “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 “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “&” 同一パテントファミリー文献 “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	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27.04.2022	17.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  宮田 透 4X 4863  電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/007200

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-156109	A	16.08.2012	CN	102618097	A	
				KR	10-2012-0087820	A	
				KR	10-2018-0084715	A	
WO	2013/058347	A1	25.04.2013	US	2014/0205532	A1	
				段落[0001]-[0018], [0060]-[0061], 実施例			
				KR	10-2014-0010181	A	
				CN	103650220	A	
WO	2014/034156	A1	06.03.2014	US	2015/0175778	A1	
				EP	2889334	A1	
				CN	104508051	A	
				KR	10-2015-0051987	A	
WO	2019/216216	A1	14.11.2019	US	2021/0184219	A1	
				CN	112074979	A	
				KR	10-2021-0006897	A	
WO	2020/134749	A1	02.07.2020	CN	110660996	A	