

(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
2011年5月19日(19.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/058981 A1

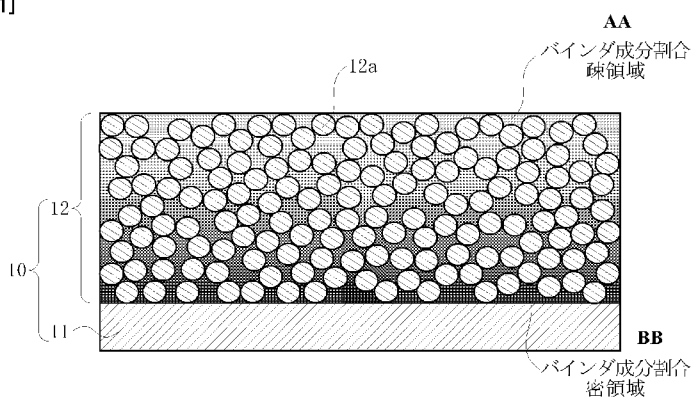
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
C01G 49/06 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069966
- (22) 国際出願日: 2010年11月10日(10.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-260750 2009年11月16日(16.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人群馬大学(National University Corporation Gunma University) [JP/JP]; 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 Gunma (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森本 英行 (MORIMOTO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒3768515 群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 蔦島 真一 (TOBISHI-MA, Shin-ichi) [JP/JP]; 〒3768515 群馬県桐生市天
- 神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 須田 正義(SUDA, Masayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋一丁目21番11号オーケ池袋ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極及びその製造方法

[図1]



AA BINDER COMPONENT SPARSE REGION
BB BINDER COMPONENT DENSE REGION

(57) Abstract: Disclosed are: a negative electrode for a lithium secondary battery, which is capable of achieving improved cycle characteristics and higher capacity at the same time by maintaining high adhesion between a collector and an electrode layer when low-cost α -Fe₂O₃ that places little burden on the environment and has high theoretical capacity is used as an active material; and a method for producing the negative electrode for a lithium secondary battery. Specifically disclosed is a negative electrode for a lithium secondary battery, which is configured of a collector and an electrode layer that is formed on the collector and contains at least a negative electrode active material, a conductive assistant and a binder component. The negative electrode for a lithium secondary battery is characterized in that the negative electrode active material is composed of α -Fe₂O₃ particles that cause a conversion electrode reaction and the binder component is composed of a polyamide acid and a product that is obtained by partially imidizing the polyamide acid. The negative electrode for a lithium secondary battery is also characterized in that the electrode layer is configured such that the concentration of the binder component decreases as being further from the collector.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/058981 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】安価で環境負荷が小さく、理論容量の高い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を活物質として使用する際に、集電体と電極層との高密着性を持続し、サイクル特性の向上と高容量化の双方を同時に達成し得る、リチウム二次電池用負極及びその製造方法を提供する。【解決手段】集電体と、この集電体上に形成され負極活物質、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層とから構成されてなるリチウム二次電池用負極において、負極活物質がコンバージョン電極反応を伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子であり、かつ、バインダ成分がポリアミド酸及びその一部がイミド化されたものであることを特徴とする。更に電極層のバインダ成分濃度が集電体から離れるに従って減少するように構成されたことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用負極及びその製造方法

技術分野

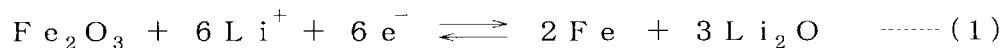
[0001] 本発明は、コンバージョン電極反応を伴う α - Fe_2O_3 粒子を用いたリチウム二次電池用負極及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、一般的に用いられているリチウム電池用負極材料として炭素材料がある。炭素材料はインターカレーション反応を有することから、サイクル維持率は良いものの、高容量化が困難とされている。よって、炭素材料に代わる高容量な負極材料が現在盛んに研究されている。

[0003] 高容量負極材料として、安価で環境負荷が小さい α - Fe_2O_3 が提案されている。 α - Fe_2O_3 は、次の式(1)に示すコンバージョン電極反応と呼ばれる反応をとるため、その理論容量は 1007mAh/g と従来の負極材料である炭素材料の約3倍もの高い理論容量を有する。

[0004] [化1]



[0005] しかし、この α - Fe_2O_3 を負極材料として用いると、電極反応に伴って約2倍程度の体積膨張が起こるため、 α - Fe_2O_3 の体積膨張が生じることによって、負極集電体と負極電極層との界面から電極層が剥離したり、電極構造が崩壊することによって、電極反応が円滑に進まない、また、 α - Fe_2O_3 を負極材料として用いることで初回の不可逆容量が大きくなる、サイクル劣化が大きいなどが問題とされている。

[0006] 例えば、一般的に塗布法を用いて負極を形成するには、先ず、負極活物質と導電助剤、バインダ溶液を混合して、適当な粘度のペーストを調製する。通常、導電助剤としては導電性カーボンが、バインダ(結着剤)としてはPvdf(ポリフッ化ビニリデン)が用いられる。そして、調製したペーストを集電体として使用する銅箔上に薄く塗布し、 $120\sim 170^\circ\text{C}$ で真空加熱

した後、乾燥、プレスを経ることにより、集電体とこの集電体上に形成された電極層とから構成される負極が作製される。

- [0007] ここで、負極活物質として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた場合、従来の加熱処理ではバインダとして使用しているPVdFの結着力は十分とはいえず、充放電時に生じる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の大きな体積膨張によって、集電体と電極層との界面から電極層が剥離したり、電極層に過剰な亀裂が生じ、数サイクルで著しい容量劣化を招いていた。
- [0008] また、バインダとして使用しているPVdFは、電解液の浸透によって膨潤することも知られている。具体的には、電極を電解液に浸す前の電極層の厚みに対して、厚さ方向で10%程度膨潤することが一般に知られている。このような現象によって結着性が不十分となることが懸念されており、電極崩壊をより一層加速させている要因にもなっている。更に、バインダが膨潤することによって、集電体と活物質粉末との接触（密着）や活物質粉末同士の接触を悪化させ、その結果、十分な性能を示さなくなる問題があった。
- [0009] 上記課題を解決するため、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のナノ粒子化或いは微粒子化によりサイクル特性を改善する試み（例えば、特許文献1参照。）やバインダの結着性を高めるために300°C以上で電極シートを加熱する試みがある。
- [0010] しかし、前者の上記特許文献1記載の方法では、粒子の凝集による電極作製の困難さや電極反応面積の低下による容量低下及び電解液との過剰な電気化学反応を伴うため容量低下を招くなどの課題があった。
- [0011] また、後者の方法では、集電体として使用される銅などの材料が酸化され易いため、酸素を遮断した、例えばアルゴンガス雰囲気下での熱処理が必要となり、製造コストが上昇する問題があり、また、この方法を用いてバインダの結着性を高めたとしても、サイクル特性が十分に改善されたとはいえなかった。
- [0012] 以上のことから、従来の電極層構成材料、特にバインダ（結着剤）あるいは従来の電極作製方法では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の性能を十分に引き出すことが、もはや困難であった。

[0013] なお、従来のPVdFに代わるバインダ（結着剤）として、分子鎖中にカルボキシル基、アミノ基及び水酸基から選ばれる官能基を2個以上含有するポリエステルアミド系オリゴマー並びに、ジイソシアネートからなる結着剤ポリマーを、N-メチル-2-ピロリドンに溶解、分散させる際に、該結着剤ポリマーを140～180℃で1～3時間加熱して溶解させた後、攪拌しながら2～10℃/時の降温速度で冷却させる結着剤の製造方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

[0014] 上記特許文献2に記載の方法で得られる結着剤は、活物質を混合したときに沈降が起らず、電極塗膜のひび割れがなく、金属箔との優れた接着力を有し長時間でも溶液の粘度変化がなく、電池の製造時の塗工性にも悪影響を及ぼさず、携帯型電子機器等の移動用電源として好適に使用することができ、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高いとされる。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2008-204777号公報（請求項1、段落[0017]）

特許文献2：特開2000-294246号公報（請求項1、段落[0007]、[0096]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] しかし、上記従来の特許文献2に示された結着剤は、充放電時に大きな体積膨張を伴う α -Fe₂O₃粒子を活物質として使用することを想定しておらず、また、この結着剤でも、 α -Fe₂O₃粒子を活物質として使用する際の充放電サイクル特性などの電気特性を十分に改善するには至っていない。

[0017] 本発明の目的は、安価で環境負荷が小さく、理論容量の高い α -Fe₂O₃を活物質として使用する際に、集電体と電極層との高密着性を持続し、サイク

ル特性の向上と高容量化の双方を同時に達成し得る、リチウム二次電池用負極及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0018] 本発明の第1の観点は、集電体と、この集電体上に形成され負極活物質、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層とから構成されてなるリチウム二次電池用負極において、負極活物質がコンバージョン電極反応を伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子であり、かつ、バインダ成分がポリアミド酸（ポリアミック酸）及びその一部がイミド化されたものであることを特徴とする。
- [0019] 本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に電極層のバインダ成分濃度が集電体から離れるに従って減少するように構成されたことを特徴とする。
- [0020] 本発明の第3の観点は、第1又は第2の観点に基づく発明であって、更に電極層を構成するバインダ成分の含有割合が3～20質量%であることを特徴とする。
- [0021] 本発明の第4の観点は、第1ないし第3の観点に基づく負極を用いたリチウム二次電池である。
- [0022] 本発明の第5の観点は、負極活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒を少なくとも含むスラリーを集電体上に塗布し、塗布膜を有する集電体を真空乾燥及びプレスすることにより、集電体上に負極活物質、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法において、スラリーを構成する負極活物質としてコンバージョン電極反応を伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を、スラリーを構成するバインダとしてポリアミド酸（ポリアミック酸）をそれぞれ用い、かつ、スラリーを室温で2～3 Pa・sの低粘度に調整し、調整した低粘度スラリーの塗布によって形成した塗布膜中でバインダの自然沈降を生じさせることにより、集電体上に形成する電極層のバインダ成分濃度が集電体から離れるに従って減少するような構成とし、真空乾燥及びプレスによってバインダの一部をイミド化し、電極層中に含まれるバインダ成分をポリアミド酸（ポリアミック酸）及びその一部がイミ

ド化されたものとすることを特徴とする。

- [0023] 本発明の第6の観点は、第5の観点に基づく発明であって、更に電極層を構成するバインダ成分の含有割合が3～20質量%であることを特徴とする。

発明の効果

- [0024] 本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体と、この集電体上に形成され負極活物質、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層とから構成されてなり、負極活物質がコンバージョン電極反応を伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子であり、かつ、バインダ成分がポリアミド酸（ポリアミック酸）及びその一部がイミド化されたものであることを特徴とする。このように、安価で環境負荷が小さく、理論容量の高い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を活物質として使用する際に、バインダ成分として、ポリアミド酸（ポリアミック酸）及びその一部がイミド化されたものを用いることによって、集電体と電極層との高密着性を持続し、サイクル特性の向上と高容量化の双方を同時に達成することができる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]本発明におけるリチウム二次電池用負極の断面図である。
[図2]イミド化率を求めるために用いるTG曲線図である。
[図3]実施例及び比較例で作製したコイン型リチウム二次電池の断面図である。
[図4]実施例1及び比較例1のリチウム二次電池におけるサイクル回数に対する放電容量の推移を示す図である。
[図5]実施例1～4のリチウム二次電池におけるバインダ含有割合と放電容量との関係を示す図である。
[図6]実施例1のリチウム二次電池における充放電効率（クーロン効率）を示す図である。
[図7]実施例5、6のリチウム二次電池における充放電効率（クーロン効率）を示す図である。
[図8]実施例5、6のリチウム二次電池におけるサイクル回数に対する放電容

量の推移を示す図である。

[図9]実施例1の負極表面における電子顕微鏡写真図である。

[図10]実施例2の負極表面における電子顕微鏡写真図である。

[図11]実施例3の負極表面における電子顕微鏡写真図である。

[図12]実施例4の負極表面における電子顕微鏡写真図である。

発明を実施するための形態

[0026] 次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

[0027] 図1に示すように、本発明のリチウム二次電池用負極10は、集電体11と、この集電体11上に形成され負極活物質12a、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層12とから構成される。

[0028] 前述したように、負極活物質12aとして使用する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は、安価で環境負荷が小さく、環境に配慮した金属酸化物であり、上記式(1)に示すコンバージョン電極反応と呼ばれる反応をとるため、その理論容量は 1007mAh/g と負極材料として従来より一般的に用いられている炭素材料の約3倍もの高い容量を達成できる優れた材料である。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は、電極反応に伴って約2倍程度の体積膨張が起こるため、従来はこの体積膨張に起因する様々な不具合が生じていた。

[0029] また、従来より一般的にバインダ成分として用いられているPVdFは、従来の加熱処理では結着力が十分とはいえず、充電時に生じる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の大きな体積膨張によって、集電体と電極層との界面から電極層が剥離したり、電極層に過剰な亀裂が生じ、数サイクルで著しい容量劣化を招いていた。また、電解液の浸透によって膨潤することが知られており、このような現象によって結着性が不十分となることが懸念され、電極崩壊をより一層加速させている要因にもなっていた。更に、バインダが膨潤することによって、集電体と活物質粉末との接触(密着)や活物質粉末同士の接触を悪化させ、その結果、十分な性能を示さなくなる問題があった。

[0030] 本発明では、負極活物質12aとしてこの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を使用する際に、バインダ成分としてポリアミド酸(ポリアミック酸)及びその一部がイミ

ド化されたものを用いることを特徴ある構成とする。

- [0031] バインダ成分として使用するポリアミド酸及びその一部がイミド化されたものは、従来より一般的にバインダ成分として用いられているPVdFに比べて、高い柔軟性と高い結着性を有し、丈夫で弾性力に優れ、更に、電解液による膨潤が小さいという優れた性質を示す。
- [0032] 電解液による膨潤が小さいことから、電解液の浸透を抑制或いは抑止でき、電解液による電極層の膨潤による劣化が抑えられるため、充放電時の初期容量の向上並びに充放電効率の向上を達成できる。また、高い柔軟性と高い結着性を有し、丈夫で弾性力に優れることから、充放電時に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子のコンバージョン電極反応に伴って大きな体積膨張収縮を生じても、電極層構造の崩壊を抑制できるため、従来に比べてサイクル特性が向上し、また、集電体と電極層との優れた密着性と電極層構成材料同士の接触を長期にわたり持続できる。
- [0033] ポリアミド酸（ポリアミック酸）だけでなく、ポリアミド酸とこのポリアミド酸を一部イミド化させたものをバインダ成分とすることで、ポリアミド酸のみの場合に比べて、電極層12がより一層丈夫で弾力性を持つようになる。
- [0034] なお、電極層12を構成するバインダ成分にポリアミド酸の全てをイミド化させたものを使用することが電極層12の耐久性の面からは理想的ではあるが、ポリアミド酸のイミド化されたものは有機溶媒に難溶性であり取扱い難いため、このイミド化された状態で電極層に直接含ませることはできない。
- [0035] そのため、通常では、ポリアミド酸を溶媒に溶解させたポリアミド酸溶液を利用し、このポリアミド酸溶液を含む塗布材料を集電体上に塗布して塗布膜を形成し、更に塗布膜を有する集電体を加熱することによって膜中のポリアミド酸をイミド化する手法を用いることが考えられる。
- [0036] しかし、ポリアミド酸の全てを完全にイミド化させるには、一般に350℃以上の高温で加熱する必要があることから、このような高温で加熱した場

合には集電体の酸化が懸念されること、集電体を酸化させないためには不活性雰囲気を持続できる特別な設備が必要となること、及び製造にかかるコストが高くなるなどの問題が生じる。

[0037] 従って、イミド化による長所及び短所を勘案すると、ポリアミド酸の全てをイミド化させる必要はなく、例えば、一般的な負極作製条件である120～200℃の加熱によってポリアミド酸の一部をイミド化させる程度で上記ポリアミド酸のみの場合に比べて、電極層がより一層丈夫で弾力性を持つことができる。この場合のイミド化率は0.3～30%となる。

[0038] なお、イミド化の程度を求める方法としては以下のような手法が挙げられる。

[0039] 先ず、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用い、この溶媒にポリアミド酸を溶解してポリアミド酸溶液を調製する。次いで、調製したポリアミド酸溶液を約80℃で乾燥して溶媒をほぼ完全に除去する。次に、これをサンプルとして不活性雰囲気、昇温速度5～20℃/分、温度範囲室温～500℃の条件で熱重量(TG)分析を行う。

[0040] 上記条件でTG分析を行うと、図2に示すようなTG曲線が得られる。図2のTG曲線から明らかなように、測定終了時の重量は測定当初の重量に比べて約10%程度の減少が確認される。この測定終了時の重量減少率をサンプル中に含まれるポリアミド酸のイミド化が100%進行したとみなしてイミド化率100%と規定し、負極を作製する際の加熱温度から、図2に示すTG曲線を用いてイミド化率を間接的に求める。

[0041] 例えば、ポリアミド酸を含むスラリーを集電体上に塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を有する集電体に対して120℃での加熱を施して負極を作製した場合、図2に示すTG曲線から、120℃では約0.2%強の重量減少率が求められる。そして上記イミド化率100%とした時の重量減少率との比から、120℃での加熱によるイミド化率は約2%程度であることが導かれる。

[0042] 図1に戻って、電極層12は、電極層12のバインダ成分濃度が集電体か

ら離れるに従って減少するように構成される。即ち、電極層 1 2 の集電体 1 1 側をバインダ成分割合が密な領域、電極層 1 2 の電解液側をバインダ成分割合が疎な領域とする。なお図 1 では、電極層 1 2 の活物質粒子 1 2 a を除く領域を濃淡で表し、色の濃い領域をバインダ成分割合が密な領域、色の薄い領域をバインダ成分割合が疎な領域と表現している。

[0043] 電極層 1 2 を上記構成とすることで、電解液側となるバインダ成分割合を疎とした領域では、電解液の浸透性向上によるリチウムイオン伝度経路を確保することができ、電極反応面積の増加による容量向上が期待される。また、集電体 1 1 側となるバインダ成分割合を密とした領域では、柔軟性・結着性が高く、丈夫で弾力性を持つようになり、集電体と電極層との界面からの電極層の剥離をより防止できる。

[0044] 更に、電極層 1 2 を構成するバインダ成分の含有割合は 3 ~ 20 質量% が好適である。このうち、バインダ成分の含有割合は 8 ~ 15 質量% が特に好ましい。バインダ成分の含有割合を上記範囲内としたのは、活物質 1 2 a として使用する α - Fe_2O_3 粒子の理論値に近い放電容量を達成するのに適した割合だからである。なお、バインダ成分の含有割合が下限値未満では、電極層 1 2 の密着性が低下するため、集電体からの電極層の剥離のおそれが高くなり、バインダ成分の含有割合が上限値を越えると、過剰な量のバインダ成分によって電極層 1 2 の電解液側の領域がバインダ成分で被覆したような状態になり、これが電解液からのリチウムイオンの移動を過剰に阻害してしまい、急激な容量低下を招くようになる。

[0045] 次に、本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法について説明する。

[0046] 本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法では、先ず、負極活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒を少なくとも含むスラリーを調製する。スラリーを構成する負極活物質としてはコンバージョン電極反応を伴う α - Fe_2O_3 粒子が用いられる。 α - Fe_2O_3 粒子は平均粒径が 300 ~ 500 nm の微粒子が好適である。平均粒径が 300 ~ 500 nm の α - Fe_2O_3 微粒子は、溶液法やメカニカルミリング法などの手法により作製される。また、高純度化学

研究所社製の品番 F E O O 5 P B (純度 99.99%、粒子サイズ約 500 nm) といった既製品等を使用してもよい。また導電助剤としてはアセチレンブラックやケッチェンブラックが用いられる。バインダとしてはポリイミドの前駆体であるポリアミド酸 (ポリアミック酸) が用いられる。更に、溶媒としては N-メチル-2-ピロリドン (NMP) やキシレンが用いられる。

- [0047] 次に、負極活物質に導電助剤を所定量混合し、その混合粉末に対し、溶媒にバインダを溶解させたバインダ溶液を添加し、混合することによりスラリーを調製する。調製するスラリーは、最終的に得られる電極層を構成するバインダ成分の含有割合が 3~20 質量%となるように負極活物質、導電助剤及びバインダの配合割合を適宜調整する。バインダ成分の含有割合が下限値未満であると最終的に得られる負極における電極層の密着力が低下し、集電体からの電極層の剥離のおそれが高くなる。バインダ成分の含有割合が上限値を越えると、過剰な量のバインダ成分によって電極層の電解液側の領域がバインダ成分で被覆したような状態になり、これが電解液からのリチウムイオンの移動を過剰に阻害してしまい、急激な容量低下を招くようになる。
- [0048] そして、スラリーを室温で 2~3 Pa·s の低粘度に調整する。いったん調製したスラリーを低粘度に調整する場合は、調製したスラリーに更に溶媒を加えて粘度調整する。低粘度スラリーとするのは、スラリーを集電体上に塗布して塗布膜を形成した際に、膜中でバインダの自然沈降を生じさせて、集電体上に形成する電極層のバインダ成分濃度が集電体から離れるに従って減少するような構成とするためである。スラリーの粘度が下限値未満では、所望の厚さの塗布膜を形成することが難しく、スラリーの粘度が上限値を越えると、スラリーを集電体上に塗布して塗布膜を形成した際に、膜中でのバインダの自然沈降が生じ難く、電極層の集電体側がバインダ成分割合が密な領域とならないため、集電体と電極層との接着が不十分となって、集電体と電極層との界面からの電極層の剥離を熱処理段階で引き起こし易くなる。
- [0049] 次に調整した低粘度スラリーを集電体上に塗布して塗布膜を形成する。集

電体としては銅箔やニッケル、ステンレスなどが用いられる。低粘度スラリーの塗布はドクターブレード法、インクジェット法などにより行われる。塗布膜の厚さは、最終的に得られる負極における電極層の厚さが10~30 μ mとなるように適宜調整される。

[0050] 室温で比較的低い粘度に調整されたスラリーはバインダの流動性が高く、この低粘度スラリーを用いて集電体上に形成した塗布膜では、膜中でバインダの自然沈降が生じる。そして、自然沈降によるバインダの流動で、集電体側にバインダが到達し易くなり、集電体側の塗布膜下部はバインダ割合が密に、電解液側となる塗布膜上部はバインダ割合が疎になる。そして、最終的に得られる負極における集電体上に形成する電極層のバインダ成分濃度が集電体から離れるに従って減少するような構成となる。

[0051] 即ち、室温でバインダが自然沈降し易い適当な低粘度に調整されたスラリーを用いることにより、スラリーに含まれるバインダの自然沈降現象を利用して、最終的に得られる電極層のバインダ成分を疎密化構造にする。

[0052] 次に、塗布膜を有する集電体を真空乾燥及びプレスすることにより、集電体上に負極活物質、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層を形成する。この真空乾燥及びプレスによって膜中のポリアミド酸の一部がイミド化され、電極層中に含まれるバインダ成分はポリアミド酸及びその一部がイミド化されたものとなる。真空乾燥は100~250 $^{\circ}$ C、好ましくは120 $^{\circ}$ Cで行われる。またプレスは3~30MPa、好ましくは7~20MPaで行われる。上記100~250 $^{\circ}$ Cでの真空乾燥によって形成する電極層中のバインダ成分におけるイミド化率は0.5~60%となる。

[0053] 形成する電極層12の厚さは、10~20 μ mが好適である。なお、使用する負極活物質粒子の大きさなどによって、電極層の厚さは適宜変化させることが好ましい。例えば、電極層を構成する負極活物質粒子などの大きさに比例して電極層の厚さも厚くする必要がある。

[0054] また、電極層の厚さは、薄い方が優れたサイクル特性を示す傾向が見られる。それは、電解液との接触面から集電体と電極層との界面までの距離が短

いと、活物質粒子の表面や塗布膜中に自由に存在するバインダが、自然沈降によって集電体側へ流動し易くなるため、集電体側の界面に近い領域を埋め尽くすためと推察される。

[0055] なお、本発明のリチウム二次電池用負極は、上記方法に限らず、例えば、バインダ含有量の異なるスラリーや粘度の異なるスラリーを用いて、塗布・乾燥を繰り返して積層することでも疎密化構造とすることは可能である。しかしながら、上記手法により製造する場合、製造工程が複雑になり、製造コストにおいて不利となる。

[0056] 次に、このようにして得られた負極を用いてリチウム二次電池を形成する。

[0057] 本発明のリチウム二次電池は、前述した負極を構成部材として用いるものである。即ち、本発明の負極を用いる以外は、公知のリチウム二次電池の要素をそのまま採用することができる。なお、コイン型、ボタン型、円筒型、全固体型など様々な形状があるが、公知の形状をそのまま採用することができる。

[0058] 対極となる電極としては、金属リチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などを使用することができる。セパレータとしては、ポリオレフィン系多孔質フィルム、不織布などを使用することができる。電解質としては、従来より公知の電解液や固体電解質を使用することができる。例えば、電解液としては、過塩素酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム等の電解質を、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等の溶解に溶解されたものが使用できる。電解液に有機ケイ素化合物であるシロキサンやビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどを加えたものが使用できる。

[0059] このようにして得られたリチウム二次電池は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を活物質として使用するため、安価で環境負荷が小さく、バインダ成分としてポリアミド酸

及びその一部がイミド化されたものを用い、電極層のバインダ成分濃度を集電体から離れるに従って減少するような構成としたので、集電体と電極層との高密着性を持続し、サイクル特性に優れ、更に高容量化を達成できる。

実施例

[0060] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0061] <実施例 1～4>

先ず、負極集電体として銅箔を、負極活物質としてメカニカルミリング法で作製した平均粒径 300 nm 程度の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を、導電助剤としてアセチレンブラック (AB) を、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を、バインダとしてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸 (ポリアミック酸) をそれぞれ用意した。

[0062] 次に、負極活物質に導電助剤を所定量混合し、その混合粉末に対し、溶媒にバインダを溶解させた粘度が室温で約 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、密度が約 1.1 g/cc のバインダ溶液を添加した。そして、更に溶媒を加えて、粘度が室温で約 $2.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の低粘度に調整した。

[0063] なお、最終的に得られる負極電極層を構成する負極活物質、AB 及びバインダ (ポリアミド酸 (ポリアミック酸) からの固体生成物) の割合は質量比で、次の表 1 に示す割合とした。

[0064] [表1]

	活物質 : AB : バインダ の割合 [質量比]
実施例1	85 : 5 : 10
実施例2	80.3 : 4.7 : 15
実施例3	75.6 : 4.4 : 20
実施例4	66 : 4 : 30
比較例1	85 : 5 : 10

[0065] 次に、調整した低粘度スラリーを集電体上にドクターブレード法により所

望の厚さに塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を有する集電体を120°Cで真空乾燥（加熱処理）及び8MPaの圧力でプレスすることにより、集電体と、この集電体上に形成された電極層とから構成される負極を得た。得られた負極における電極層の厚さは10～30μmであった。また、形成した電極層中のバインダ成分におけるイミド化率を、図2に示すTG曲線を用いて間接的に求めたところ、実施例1～4のイミド化率は全て約2%程度であった。

[0066] 次に、セパレータとして厚さ25μmのポリエチレン製多孔質フィルムを、試験極として上記作製した負極を、対極として金属リチウムを、電解液として1mol/dm³のLiPF₆/EC+EMC（30：70vol.%）をそれぞれ用意し、図3に示すようなコイン型リチウム二次電池を作製した。

[0067] なお、図3中の符号21は負極、符号22は対極リチウム金属、符号23は電解液を含浸させたセパレータ、符号24は負極端子を兼ねる金属外装缶、符号25は対極端子を兼ねる封口板、符号26はガスケットであり、金属外装缶24の開口端部を内方に締め付けることにより、金属外装缶24と封口板25及びガスケット26とで、負極21、対極22及び電解液を含浸させたセパレータ23を密閉している。なお、電解液の電極等への含浸と電池の封口は、露点がマイナス70°Cの乾燥空気雰囲気としたグローブボックス中で行った。

[0068] <比較例1>

バインダとしてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸（ポリアミック酸）の代わりにPVdFを用い、最終的に得られる負極電極層を構成する負極活物質、AB及びバインダの割合が質量比で、上記表1に示す割合となるようにスラリーを調製した以外は実施例1と同様にして負極を作製し、更に、図3に示すようなコイン型リチウム二次電池を作製した。

[0069] <比較試験及び評価>

実施例1～4及び比較例1でそれぞれ得られたコイン型リチウム二次電池について、以下の表2に示すサイクル特性評価試験及び放電電流値依存性評

価試験を行った。なお、実施例 1 及び比較例 1 のリチウム二次電池におけるサイクル回数に対する放電容量の推移を図 4 に、実施例 1～4 のリチウム二次電池におけるバインダ含有割合と放電容量との関係を図 5 に、実施例 1 のリチウム二次電池における充放電効率（クーロン効率）を図 6 にそれぞれ示す。

[0070] [表2]

サイクル特性評価試験条件	
電圧範囲	: 0.005V～3.0V
充放電電流密度	: 0.2mA/cm ² (1サイクル目) 0.5mA/cm ² (2サイクル目以降)
放電電流値依存性評価試験条件	
電圧範囲	: 0.005V～3.0V
充電電流密度	: 0.2mA/cm ² に固定
放電電流値	: 0.01mA/cm ² , 0.05mA/cm ² , 0.2mA/cm ²
測定温度	: 室温

[0071] 図 4 より明らかなように、従来より一般的に用いられている P V d F をバインダ成分として作製した比較例 1 のリチウム二次電池では、1 サイクル目の放電容量は約 600 mA h / g と高容量を示したが、2 サイクル目で約 200 mA h / g と急激な放電容量劣化を引き起こしていた。

[0072] これに対して、ポリアミド酸及び一部イミド化されたものをバインダ成分とした実施例 1 のリチウム二次電池では、1 サイクル目の放電容量は 800 mA h / g 以上を示し、また、2 サイクル目以降も放電容量劣化することなく 800 mA h / g 前後の高容量で推移しており、放電容量の増大と充放電効率の向上、並びに優れたサイクル安定性が確認された。

[0073] 上記結果は、従来の P V d F に比べ、本発明のバインダ成分によって、電解液による電極層の膨潤による劣化が抑えられたことが、充放電による導電パスの切断を抑止でき、充放電試験の初期における容量、充放電効率の向上が図れた要因と考えられる。

[0074] また、従来の P V d F に比べ、本発明のバインダ成分の方が、集電体との

結着性や電極層内部の活物質との結着性が高く、充放電時の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子のコンバージョン電極反応によって生じる体積膨張収縮による電極層構造の崩壊を抑えられたことが、サイクル特性が向上した要因と考えられる。

[0075] このような結果は、活物質に使用した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子のコンバージョン電極反応による大きな体積変化を伴っても、集電体と電極層との界面での優れた密着性と、電極層内部の電極層構成材料同士の接触を長期にわたり持続させる機能を果たすバインダ成分を使用していること、そして、そのバインダ成分を電極層内部に効果的に分布させた疎密化構造としていることによるものと推察される。

[0076] また、図5より明らかのように、電極層内部のバインダ成分含有割合を最適化することで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が有する理論容量に近い高容量を達成することが判る。

[0077] なお、バインダ成分含有割合が30質量%と高い実施例4では、他の例とは異なり、急激な容量低下を招いていたが、これは、過剰な量のバインダ成分によって電極層の電解液側の領域がバインダ成分で被覆したような状態になり、それによって電極層への電解液の浸透性が低下し、その結果、電極反応面積が減少したことによるものと推察される。

[0078] このような結果からも、電極層内部のバインダ成分の含有割合及びその分布が、電極性能に強く依存することが明らかである。

[0079] また、高いサイクル安定性を示すだけでなく、1サイクル目のクーロン効率（初回の充放電効率が高い、即ち不可逆容量の低減を意味する）においても、導電パスの切断を抑止できたことと、電解液側となる電極層上部におけるバインダ成分の分布を疎にすることで、電解液の浸透性と電極反応面積が増大したことにより、高容量の電池が得られた。

[0080] 特に、図6に示すように、充電電流値を一定にし、放電電流値を変化させた場合、低電流側でクーロン効率（充放電効率）が85%以上に達し、かつ、理論容量 1007mAh/g を上回っていることから、本発明がリチウム二次電池用負極として高いポテンシャルを持つことが明らかとなった。

[0081] <実施例 5, 6 >

塗布膜を有する集電体の真空乾燥（加熱処理）を 120℃（実施例 5）及び 200℃（実施例 6）で行った以外は実施例 1 と同様にして集電体と、この集電体上に形成された電極層とから構成される負極を得た。得られた負極における電極層の厚さは実施例 5 が 12.7 μm、実施例 6 が 12 μm であった。また、形成した電極層中のバインダ成分におけるイミド化率を、図 2 に示す T G 曲線を用いて間接的に求めたところ、実施例 5 のイミド化率は約 2%、実施例 6 のイミド化率は約 30% であった。続いて、実施例 1 と同様にしてコイン型リチウム二次電池を作製した。

[0082] <比較試験及び評価 2 >

実施例 5, 6 でそれぞれ得られたコイン型リチウム二次電池について、以下の表 3 に示すサイクル特性評価試験を行った。なお、実施例 5, 6 のリチウム二次電池における 1 サイクル目の充放電曲線を図 7 に、実施例 5, 6 のリチウム二次電池におけるサイクル回数に対する充放電容量の推移を図 8 にそれぞれ示す。

[0083] [表3]

サイクル特性評価試験条件	
電圧範囲	: 0.005V~3.0V
充放電電流密度	: 0.2mA/cm ² (1 サイクル目) 0.5mA/cm ² (2 サイクル目以降)

[0084] 図 7 から明らかなように、実施例 5 のリチウム二次電池に比べて実施例 6 のリチウム二次電池の方が充放電効率（クーロン効率）が高くなり、放電容量が増大する結果が得られた。この結果から、放電容量の増大には、イミド化率において 2% 程度より 30% 程度と高い方が好ましい傾向にあることが判った。なお、バインダ成分を完全にイミド化させるには、350℃以上の温度での加熱処理が必要となるが、上記温度では負極集電体として用いた銅箔が酸化されてしまうため好ましくないと考えられる。

[0085] 図 8 より明らかなように、実施例 6 のリチウム二次電池に比べて実施例 5

のリチウム二次電池の方がサイクル安定性に優れた結果が得られた。イミド化率が低い実施例5のリチウム二次電池の方がサイクル安定性に優れるのは、イミド化率の低い場合は、樹脂フィルムのフレキシブルさを維持したまま、高い結着力を発現するためであると推察される。

[0086] <比較試験及び評価3>

バインダ含有量をそれぞれ変化させて作製した実施例1~4の負極について、充放電試験前に、負極表面の電子顕微鏡(SEM)観察を行った。具体的には、試料台に試験片を導電性カーボンテープで固定し、白金蒸着或いは金蒸着した後、装置に試料台を導入する一般的な方法で適宜倍率を変えながら観察した。実施例1~4の負極表面における電子顕微鏡写真図(倍率2万3千倍)を図9~図12にそれぞれ示す。

[0087] 図9~図12から明らかなように、バインダ成分含有量が10~20質量%の実施例1~3の負極とは異なり、バインダ成分含有量が30質量%の実施例4の負極では、電極層表面を構成する α -Fe₂O₃粒子にバインダ成分が被覆している様子が確認された。

この結果から、電極層を構成するバインダ成分含有量が高くなると、電極層表面にまで、バインダ固形分が存在することを意味する。即ち、電極層表面をバインダ固形分が被覆し過ぎると、リチウムイオンの移動や電子伝導パスを阻害し、急激な容量低下を生じることになり、サイクル容量劣化などの電極性能を悪化させてしまうおそれが高くなる。

[0088] 従って、電極層表面のバインダ成分は、活物質粒子間の接合に必要な、最低量存在していることで良いと判断され、バインダ成分の含有割合には、適切な範囲が存在することが判る。即ち、集電体と電極層近傍においてバインダ固形成分を密に存在させることで、集電体との強固な密着性を実現し、かつ電極層表面においてはバインダ固形成分を疎にすることで、これら相乗効果により充放電特性(1サイクル目の不可逆容量、充放電の繰り返しによるサイクル容量低下の抑制など)の向上が可能であると判断される。

符号の説明

- [0089] 1 0, 2 1 負極
1 1 負極集電体
1 2 負極電極層
1 2 a 負極活物質 (α -F e₂O₃粒子)

請求の範囲

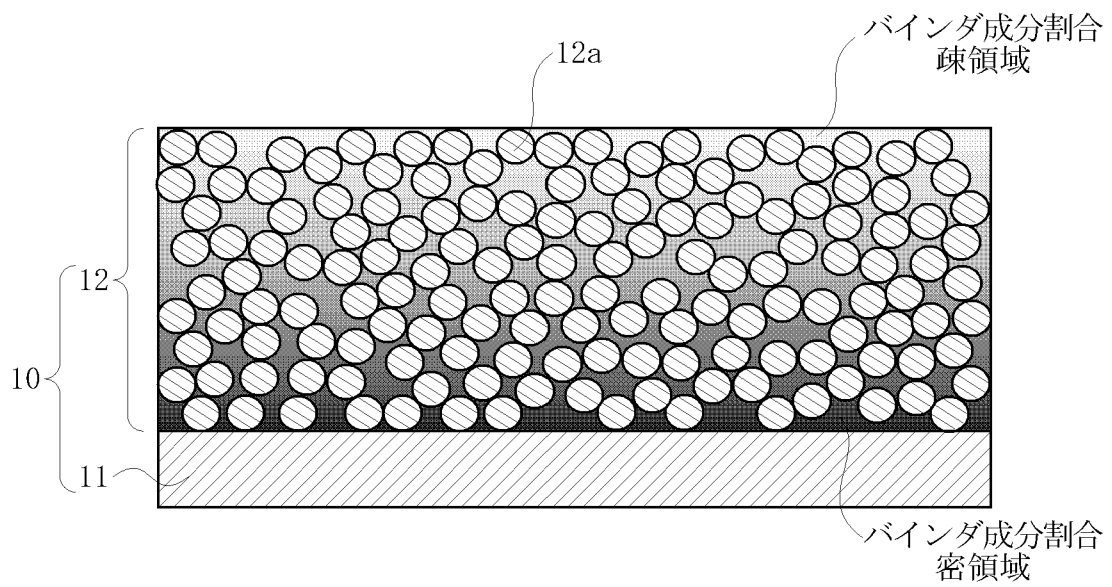
- [請求項1] 集電体と、前記集電体上に形成され負極活物質、導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層とから構成されてなるリチウム二次電池用負極において、
- 前記負極活物質がコンバージョン電極反応を伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子であり、かつ、前記バインダ成分がポリアミド酸及びその一部がイミド化されたものである
- ことを特徴とするリチウム二次電池用負極。
- [請求項2] 前記電極層のバインダ成分濃度が前記集電体から離れるに従って減少するように構成された請求項1記載のリチウム二次電池用負極。
- [請求項3] 前記電極層を構成する前記バインダ成分の含有割合が3～20質量%である請求項1又は2記載のリチウム二次電池用負極。
- [請求項4] 請求項1ないし3いずれか1項に記載の負極を用いたリチウム二次電池。
- [請求項5] 負極活物質、導電助剤、バインダ及び溶媒を少なくとも含むスラリーを集電体上に塗布し、塗布膜を有する集電体を真空乾燥及びプレスすることにより、前記集電体上に前記負極活物質、前記導電助剤及びバインダ成分を少なくとも含む電極層を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法において、
- 前記スラリーを構成する負極活物質としてコンバージョン電極反応を伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を、前記スラリーを構成するバインダとしてポリアミド酸をそれぞれ用い、かつ、前記スラリーを室温で2～3 Pa・sの低粘度に調整し、前記調整した低粘度スラリーの塗布によって形成した塗布膜中でバインダの自然沈降を生じさせることにより、前記集電体上に形成する前記電極層のバインダ成分濃度が前記集電体から離れるに従って減少するような構成とし、
- 前記真空乾燥及び前記プレスによって前記バインダの一部をイミド化し、前記電極層中に含まれる前記バインダ成分をポリアミド酸及び

その一部がイミド化されたものとする

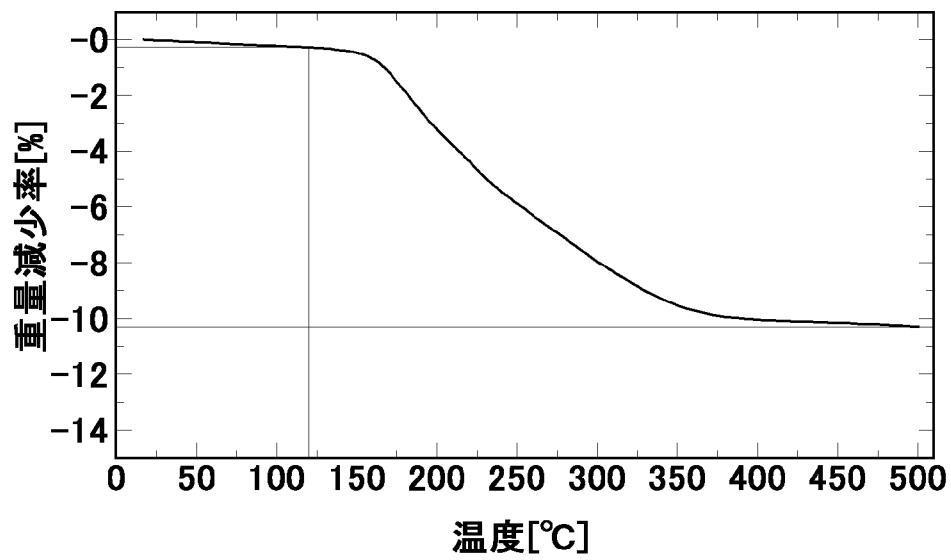
ことを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

[請求項6] 前記電極層を構成する前記バインダ成分の含有割合が3～20質量%である請求項5記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

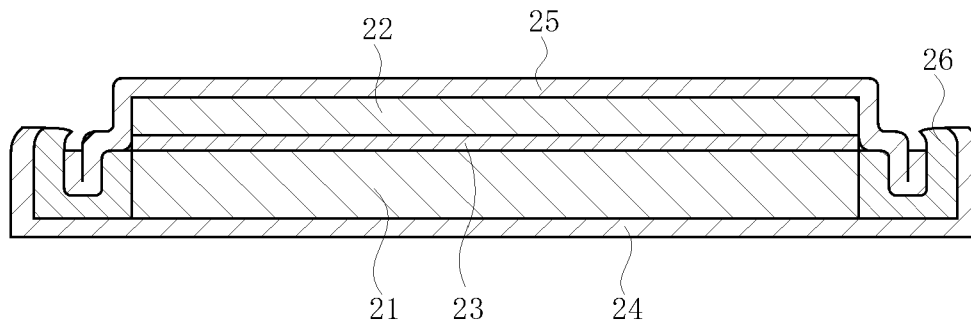
[図1]



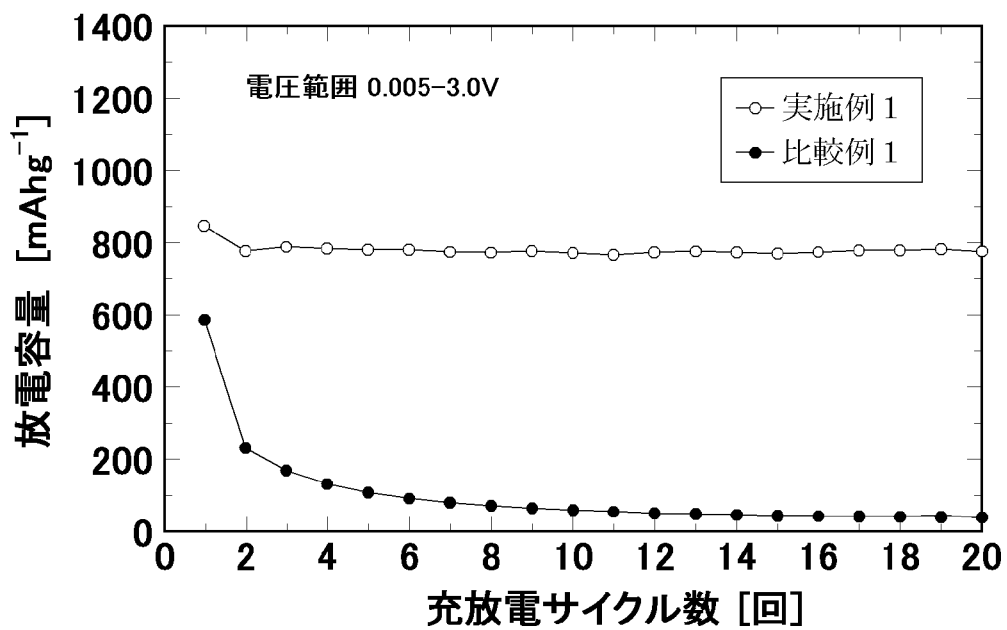
[図2]



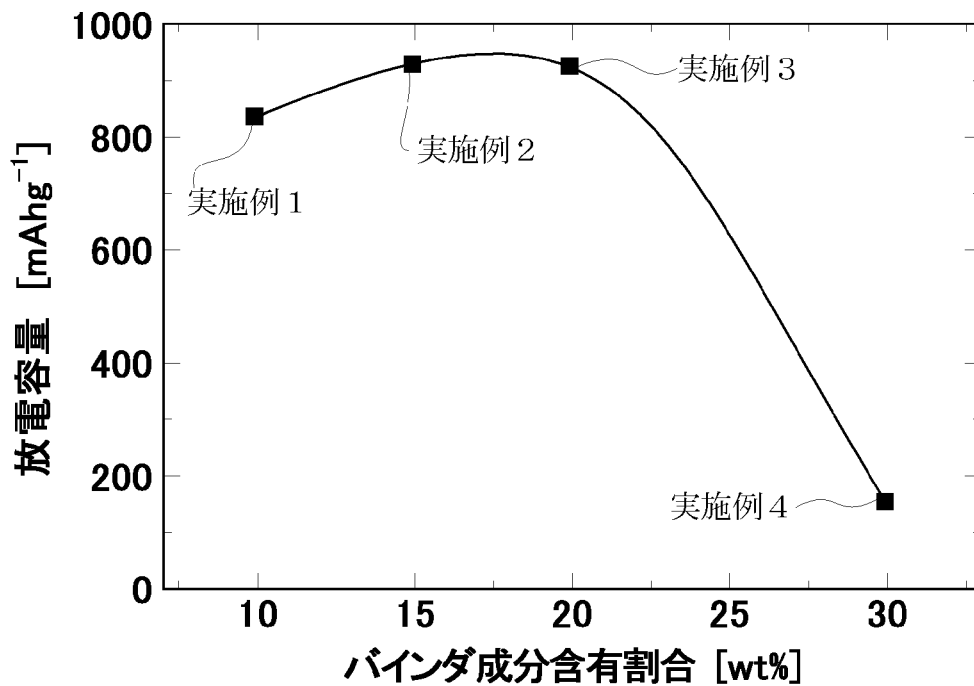
[図3]



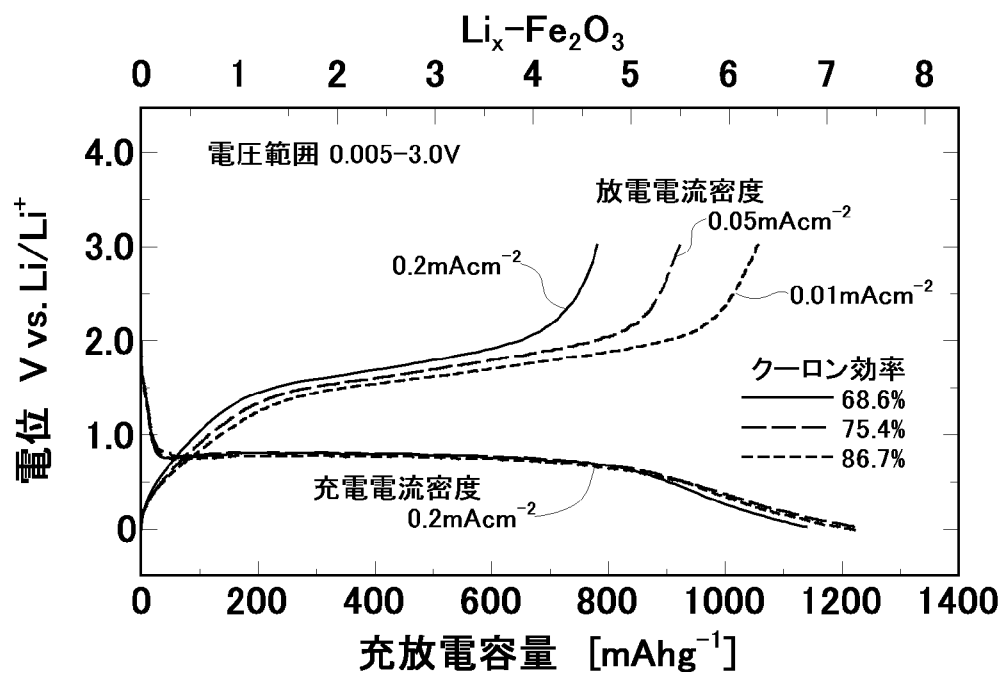
[図4]



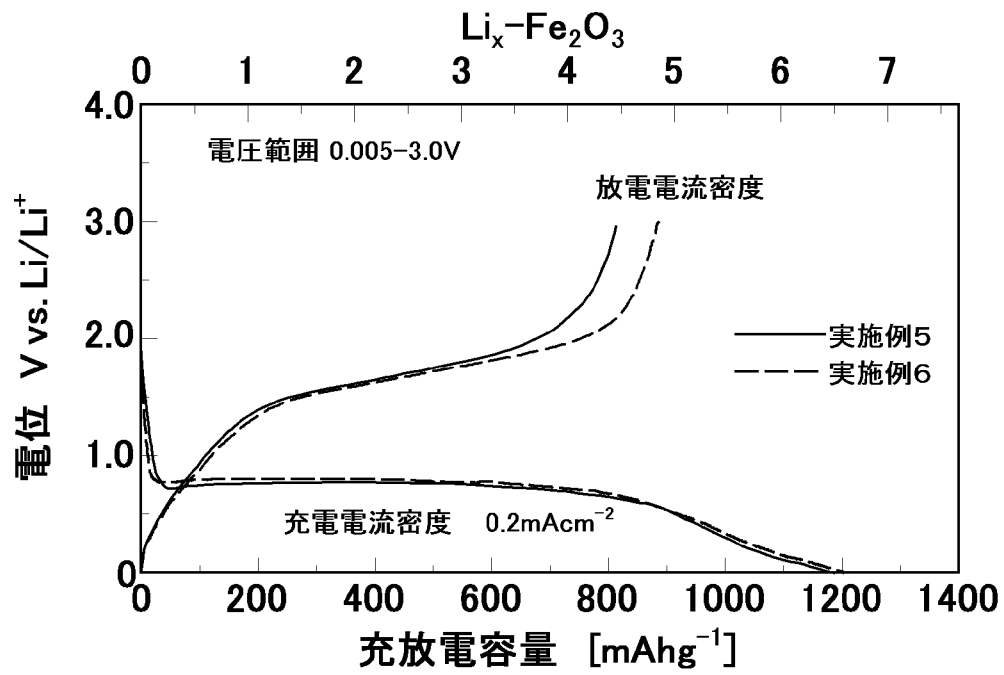
[図5]



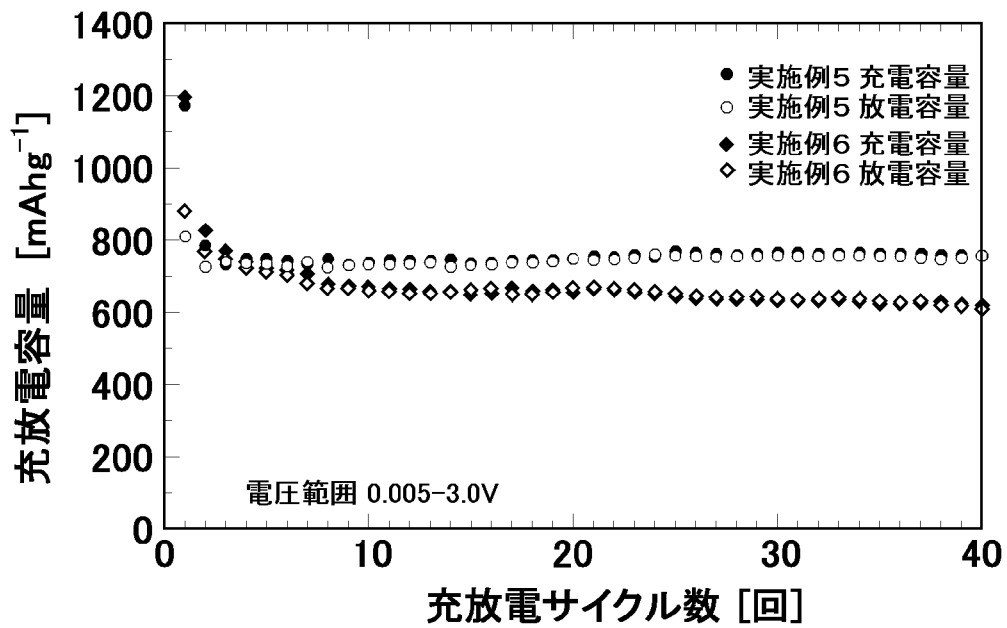
[図6]



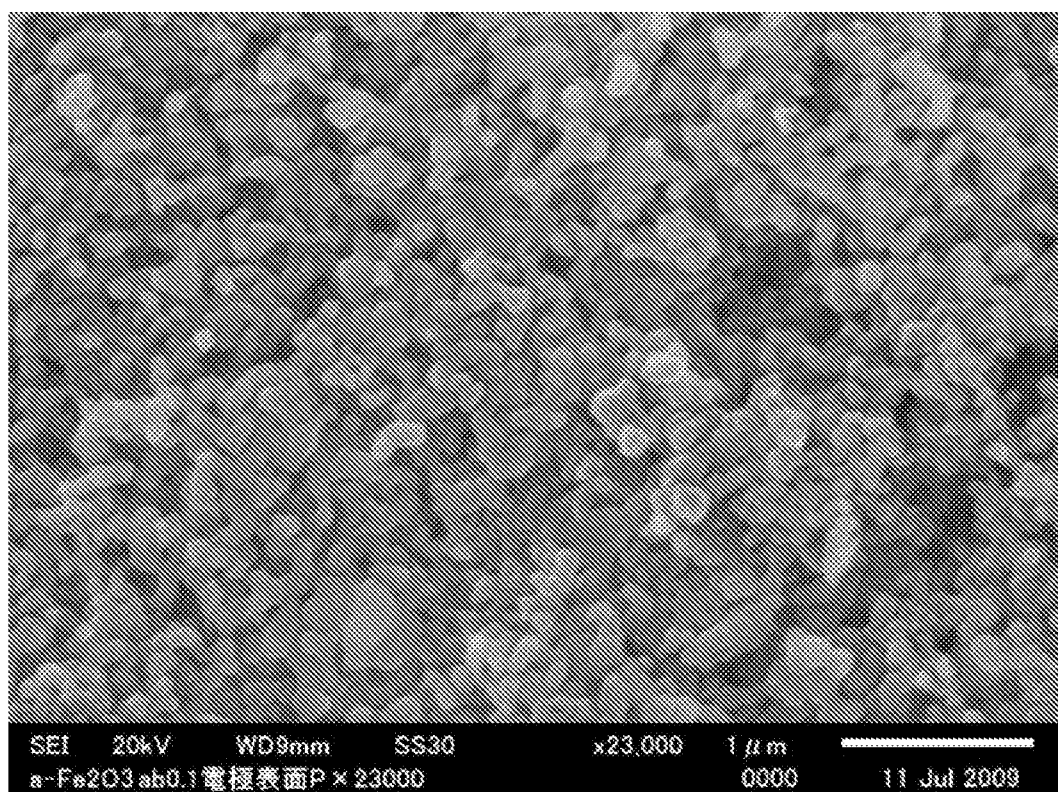
[図7]



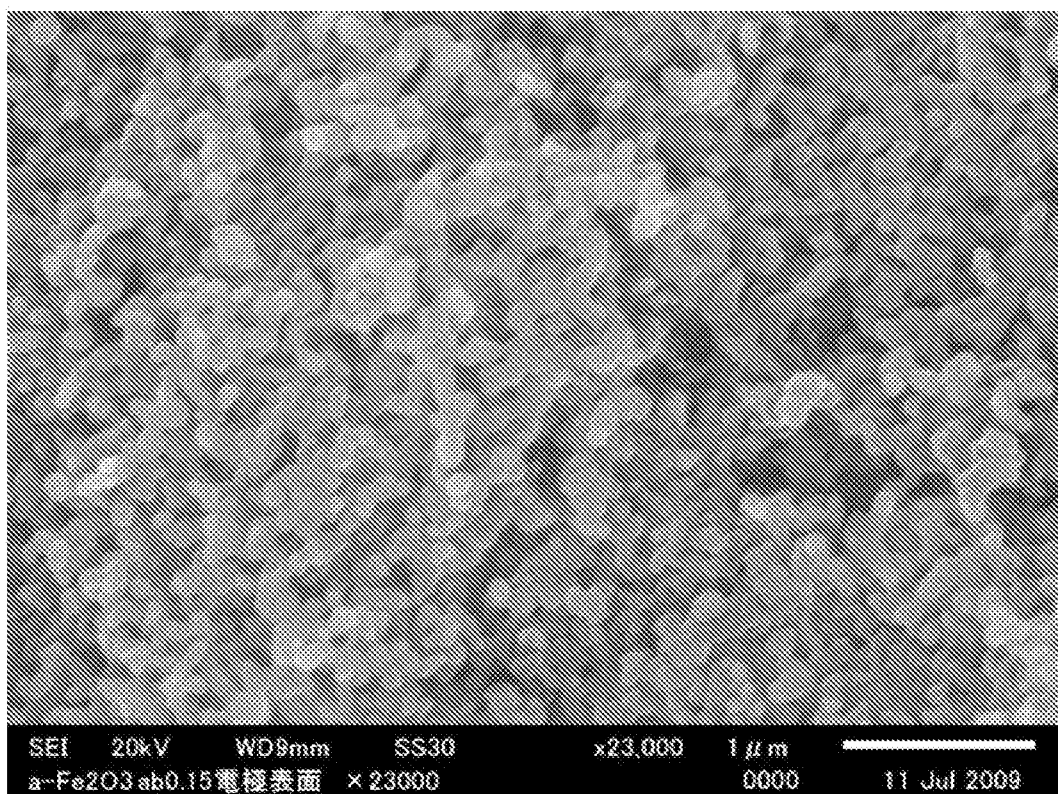
[図8]



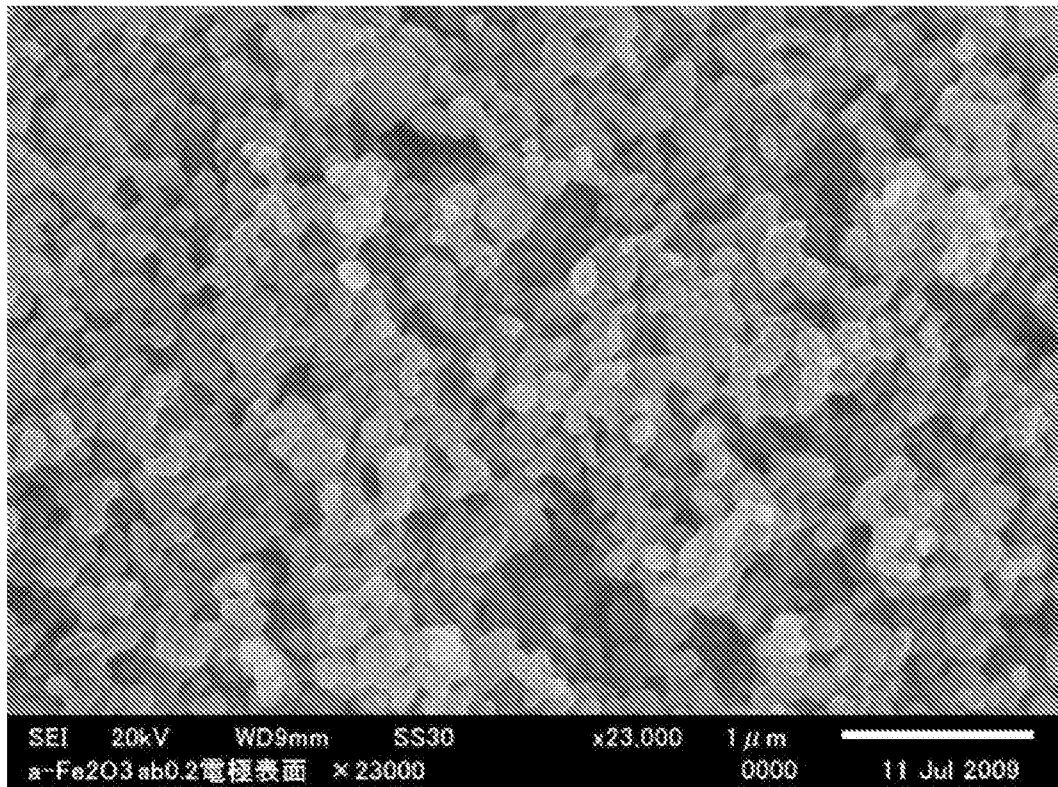
[图9]



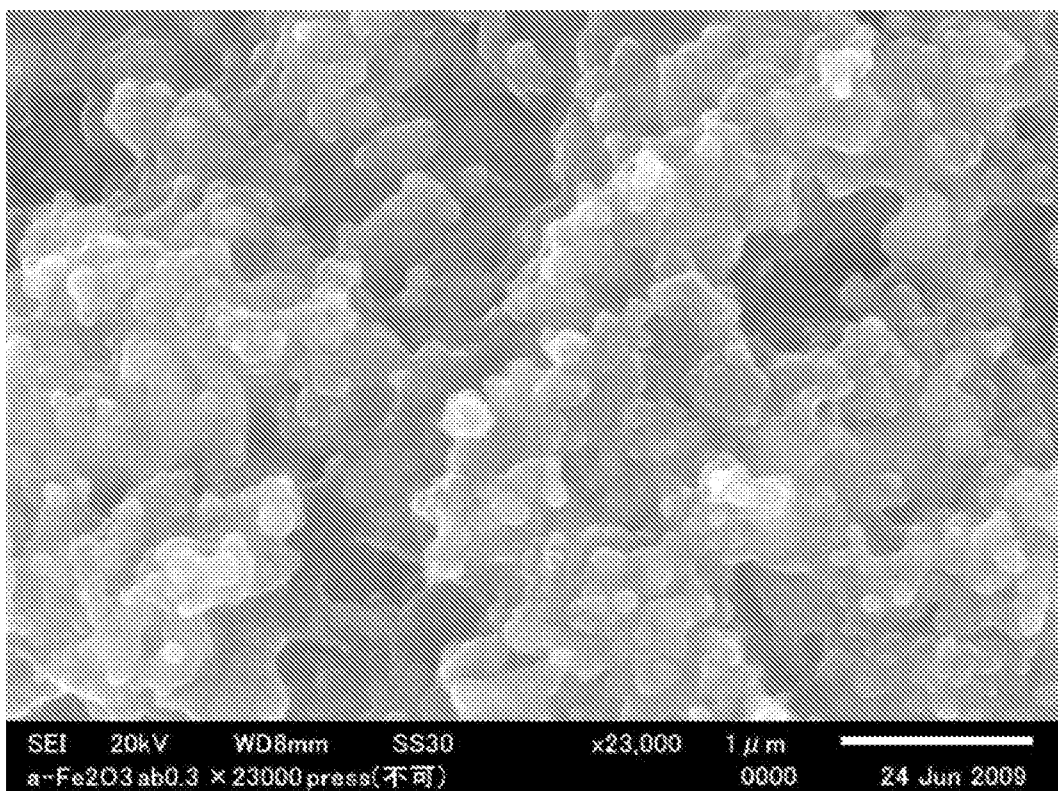
[图10]



[图11]



[图12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, C01G49/06(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13, C01G49/06, H01M4/139, H01M4/48, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/105036 A1 (Toray Industries, Inc.), 04 September 2008 (04.09.2008), example 1 & CN 101611076 A	1-6
A	JP 2009-123464 A (Sony Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), example 1 & US 2009/0123851 A1	1-6
A	JP 2007-317461 A (Sony Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraph [0083] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2011 (01.02.11)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-345103 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 14 December 2001 (14.12.2001), example 1 & US 2003/0049535 A1 & EP 1274141 A1 & WO 2001/073874 A1 & TW 507394 B & CN 1422446 A	1-6
A	JP 2003-257426 A (Japan Science and Technology Corp.), 12 September 2003 (12.09.2003), claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-110221 A (TDK Corp.), 12 April 2002 (12.04.2002), example 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-204777 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-294246 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 October 2000 (20.10.2000), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, C01G49/06(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13, C01G49/06, H01M4/139, H01M4/48, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
A	WO 2008/105036 A1 (東レ株式会社) 2008.09.04, 実施例 1 & CN 101611076 A	1-6
A	JP 2009-123464 A (ソニー株式会社) 2009.06.04, 実施例 1 & US 2009/0123851 A1	1-6
A	JP 2007-317461 A (ソニー株式会社) 2007.12.06, 【0083】 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	

国際調査を完了した日 01.02.2011	国際調査報告の発送日 15.02.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 結城 佐織 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-345103 A (東洋炭素株式会社) 2001.12.14, 実施例1 & US 2003/0049535 A1 & EP 1274141 A1 & WO 2001/073874 A1 & TW 507394 B & CN 1422446 A	1-6
A	JP 2003-257426 A (科学技術振興事業団) 2003.09.12, 請求項1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-110221 A (ティーディーケイ株式会社) 2002.04.12, 実施例2 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-204777 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-294246 A (積水化学工業株式会社) 2000.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1-6