

(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  
2015年12月10日(10.12.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/186363 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/002831
  - (22) 国際出願日: 2015年6月4日(04.06.2015)
  - (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 2014-115663 2014年6月4日(04.06.2014) JP  
特願 2014-134964 2014年6月30日(30.06.2014) JP  
特願 2014-135229 2014年6月30日(30.06.2014) JP
  - (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 園部 健矢(SONOBÉ, Kenya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 足立 祐輔(ADACHI, Yusuke); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 金田 拓也(KANEDA, Takuya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 一色 康博(ISSHIKI, Yasuhiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
  - (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL ELECTRODE, SLURRY COMPOSITION FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL ELECTRODE, LITHIUM ION SECONDARY CELL ELECTRODE, AND LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物、リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a binder composition for a lithium ion secondary cell electrode in which the internal resistance of a lithium ion secondary cell is reduced and excellent service life characteristics are achieved. This binder composition contains a copolymer (X) and a solvent. The copolymer (X) is obtained from a monomer composition (X) containing 20.0-75.0% by mass of an ethylenically unsaturated carboxylic acid compound (A) formed from an ethylenically unsaturated carboxylic acid and/or a salt thereof, and 20.0-75.0% by mass of a copolymerizable compound (B) having an ethylenically unsaturated bond that has a solubility of 7 g or greater in 100 g of water at 20°C. The electrolyte swelling degree is less than 120%.

(57) 要約: 本発明は、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物の提供を目的とする。本発明のバインダー組成物は、共重合体Xおよび溶媒を含み、前記共重合体Xは、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)を20.0質量%以上75.0質量%以下と、20°Cにおける水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物(B)を20.0質量%以上75.0質量%以下とを含む単量体組成物Xから得られ、且つ電解液膨潤度が120%未満である。



WO 2015/186363 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物、リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物、リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そのため、近年では、リチウムイオン二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

[0003] ここで、リチウムイオン二次電池用の電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備えている。そして、電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などを溶媒に分散および／または溶解させてなるスラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成される。

[0004] そこで、近年では、リチウムイオン二次電池などの二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている（例えば、特許文献1～5参照）。

[0005] 特許文献1には、シリコン系負極活物質を使用した負極について、所定の非架橋型ポリアクリル酸を結着材として含むバインダー組成物を使用し、シリコン系負極活物質の膨張および収縮を吸収緩和することによりリチウムイオン二次電池のサイクル特性の低下を抑制する技術が提案されている。

特許文献2には、アルカリ陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビ

ニルアルコールとの架橋性化合物を含むバインダー組成物を使用することにより、電極の安定性および電池の優れた寿命特性を実現する技術が提案されている。

特許文献3には、エチルアクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位およびエチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位をそれぞれ所定の割合で含み、電解液に対する体積膨潤率が所定の値以下である水溶性高分子を含むバインダー組成物が、密着性および可とう性に優れるとの報告がなされ、そして当該バインダー組成物を電極合材層の形成に用いることで、二次電池のサイクル特性を確保する技術が提案されている。

特許文献4には、不飽和カルボン酸塩および（メタ）アクリルアミドを含む単量体組成物を重合して得られる水溶性樹脂と、当該水溶性樹脂以外の有機粒子とを含むバインダー組成物を電極合材層の形成に使用することで、電極を効率よく生産し、そして二次電池のサイクル特性を向上させる技術が提案されている。

特許文献5には、（メタ）アクリル酸と、（メタ）アクリル酸と共重合可能な単量体（エチルアクリレート、ブチルアクリレートなど）とを共重合して得られ、かつ（メタ）アクリル酸の含有率が特定の範囲内である水溶性重合体を含むバインダー組成物を電極合材層の形成に使用することで、電極合材層の抵抗を低下させ、そして二次電池のサイクル特性を向上させる技術が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-35434号公報

特許文献2：特開2012-64574号公報

特許文献3：特開2012-142311号公報

特許文献4：特開2012-151108号公報

特許文献5：特開2013-131368号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上記従来のバインダー組成物では、リチウムイオン二次電池の寿命特性（サイクル特性、保存安定性）の低下を十分に抑制することができなかつた。更に、上記従来バインダー組成物では、電極合材層の抵抗を十分に低減することができない場合があり、リチウムイオン二次電池に十分に優れたレート特性を発揮させることができなかった。

[0008] したがって、上記従来バインダー組成物には、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減しつつ、リチウムイオン二次電池に優れた寿命特性を発揮させるという点において、更なる改善の余地があつた。

[0009] そこで、本発明は、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

そして、本発明は、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとする電極、および、内部抵抗が低減され、そして寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、エチレン性不飽和カルボン酸および／またはその塩と、20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物とを所定の割合で含む単量体組成物を共重合させて得られ、かつ特定の範囲内の電解液膨潤度を有する共重合体を含むバインダー組成物を電極の形成に使用することで、当該電極を備えるリチウムイオン二次電池の内部抵抗が低減され、加えてリチウムイオン二次電池に優れた寿命特性を発揮させることができることを見出し、本発明を完

成させた。

[0011] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、共重合体Xおよび溶媒を含むリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物であって、前記共重合体Xは、単量体組成物Xを重合して得られ、前記単量体組成物Xは、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）と、エチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物（B）とを含み、前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）は、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなり、前記化合物（B）は、20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であり、前記単量体組成物Xは、全単量体中の前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合が20.0質量%以上75.0質量%以下であり、全単量体中の前記化合物（B）の割合が20.0質量%以上75.0質量%以下であり、前記共重合体Xの電解液膨潤度が120%未満であることを特徴とする。このような、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）および化合物（B）を所定の割合で含む単量体組成物Xを重合して得られ、かつ120%未満の電解液膨潤度を有する共重合体Xを含むバインダー組成物を電極の形成に用いれば、当該電極を備えるリチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとすることができる。

[0012] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物において、前記単量体組成物Xは、ポリオキシアルキレン構造および2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能化合物（C）をさらに含み、全単量体中の前記多官能化合物（C）の割合が0.1質量%以上20.0質量%以下であることが好ましい。多官能化合物（C）を上述の割合で含む単量体組成物Xを用いて共重合体Xを形成すれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減することができ、かつ寿命特性を更に向上させることができるからである。また、多官能化合物（C）を単量体組成物に含めることで、本発明のバインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の固形分濃度を高める

ことが可能となり、電極の生産性を向上させることができるからである。

[0013] そして、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物において、前記単量体組成物Xは、全単量体中の前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合を全単量体中の前記化合物（B）の割合で除した値（ $A/B$ ）が1.5未満であることが好ましい。全単量体中のエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合と全単量体中の化合物（B）の割合が上記の関係を満たす場合、共重合体Xが電解液中で過度に膨潤することがなく、電極活物質間の粒子間距離が保たれ、かつリチウムイオン伝導性も確保されるため、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減することができるからである。

[0014] 加えて、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、前記共重合体Xがカルボン酸リチウム塩基を含むことが好ましい。共重合体Xがカルボン酸リチウム塩基（ $-COOLi$ ）を含有する場合、バインダー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池の内部抵抗が更に低減され、そして寿命特性が更に向上するからである。

[0015] また、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、前記共重合体Xが水溶性であり、そして更に電解液膨潤度が120質量%以上の水溶性重合体Yを含むことが好ましい。共重合体Xが水溶性であり、そしてバインダー組成物が、電解液膨潤度が120質量%以上の水溶性重合体を更に含めば、当該バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、またリチウムイオン伝導性を向上させて、内部抵抗を更に低減することができるからである。

[0016] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物において、前記水溶性重合体Yの配合量を前記共重合体Xの配合量で除した値（ $Y/X$ ）が0.01以上0.5以下であることが好ましい。バインダー組成物中の共重合体Xの配合量と水溶性重合体Yの配合量が上記の関係を満たす場合、当該バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、また、過度の増粘によりバインダー組成物を用いたスラリー組

成物の調製が困難となることもないからである。そして、当該バインダー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池の寿命特性が更に向上するからである。

[0017] そして、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物において、前記水溶性重合体Yは、フッ素含有単量体を含む単量体組成物Yを重合して得られることが好ましい。水溶性重合体Yがフッ素含有単量体由来の構造単位を含む場合、リチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができるからである。

[0018] また、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、前記共重合体Xが水溶性であり、そして更に粒子状重合体Zを含むことが好ましい。共重合体Xが水溶性であり、そしてバインダー組成物が、粒子状重合体Zを更に含めば、当該バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、またリチウムイオン伝導性を向上させて、内部抵抗を更に低減することができるからである。

[0019] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物において、前記粒子状重合体Zの配合量を前記共重合体Xの配合量で除した値（ $Z/X$ ）が0.05以上3以下であることが好ましい。バインダー組成物中の共重合体Xの配合量と粒子状重合体Zの配合量が上記の関係を満たす場合、当該バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、また、過度の増粘によりバインダー組成物を用いたスラリー組成物の調製が困難となることもないからである。そして、当該バインダー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池の寿命特性が更に向上するからである。

[0020] そして、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、前記粒子状重合体Zのゲル含有量が85質量%以上98質量%以下であることが好ましい。粒子状重合体Zのゲル含有量が上述の範囲内である場合、バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性を更に向上させることができ、そしてリチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、

寿命特性を更に向上させることができるからである。

[0021] 更に、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、前記粒子状重合体Zの電解液膨潤度が140%質量以上800%質量%未満であることが好ましい。粒子状重合体Zの電解液膨潤度が上述の範囲内である場合、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が更に低減され、そしてサイクル特性が更に向上するからである。

[0022] 加えて、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、前記粒子状重合体Zが、スチレン-ブタジエン系重合体およびアクリル系重合体の少なくとも一方であることが好ましい。バインダー組成物が、粒子状重合体Zとしてスチレン-ブタジエン系重合体および/またはアクリル系重合体を含む場合、当該バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性を確保することができるからである。

[0023] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物は、上述のいずれかのリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物および電極活物質を含むことを特徴とする。このように、上述のいずれかのバインダー組成物をスラリー組成物の調製に使用すれば、当該スラリー組成物を用いて作製した電極を備えるリチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとすることができる。

[0024] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、集電体と、前記集電体上に形成された電極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記電極合材層は、上述のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成されることを特徴とする。このように、上述したスラリー組成物を用いて電極合材層を形成すれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減しつつ寿命特性を優れたものとするのが可能なリチウムイオン二次電池用電極が得られる。

[0025] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、下記式(1)で算出



される電極活物質の被覆度が0.25以上0.70以下であることが好ましい。

電極活物質の被覆度 = (電極活物質のBET比表面積 - 電極のBET比表面積) / 電極活物質のBET比表面積・・・(1)

電極活物質の被覆度が上述の範囲内であれば、電極表面のリチウム析出を抑制しつつ、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減させることができるからである。

[0026] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、電解液およびセパレータを備えるリチウムイオン二次電池であって、前記正極および負極の少なくとも一方が、上述のリチウムイオン二次電池用電極であることを特徴とする。このように、上述したリチウムイオン二次電池用電極を用いれば、内部抵抗が低減され、そして寿命特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

### 発明の効果

[0027] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物を提供することができる。

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を提供することができる。

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとする電極、および、内部抵抗が低減され、そして寿命特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、リチウムイオン二次電池の電極の形成に用いる。そして、本発明のリチウムイ

オン二次電池電極用スラリー組成物は、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物を含んで構成され、リチウムイオン二次電池の電極の形成に用いる。また、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を用いて製造することができる。更に、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用電極を用いたことを特徴とする。

[0029] (リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物)

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、結着材と、溶媒とを含む。そして、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)と、20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物(B)とを所定の割合で含む単量体組成物Xを重合して得られ、かつ電解液膨潤度が120%未満である共重合体Xを、結着材として含有することを特徴とする。

[0030] <結着材>

結着材は、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物を用いて調製したリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を使用して集電体上に電極合材層を形成することにより製造した電極において、電極合材層に含まれる成分が電極合材層から脱離しないように保持し得る成分である。

[0031] そして、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物に用いる結着材は、エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)および化合物(B)を所定の割合で含有する単量体組成物Xを重合して得られる共重合体Xを含有することを必要とする。

なお、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、任意に、上記共重合体X以外の重合体(後述する水溶性重合体Yおよび粒子状重合体Zなど)を結着材として更に含有していてもよい。すなわち、本発明のバインダー組成物は、結着材として、共重合体Xを単独で使用してもよいし

、共重合体Xおよび水溶性重合体Yの組み合わせ、共重合体Xおよび粒子状重合体Zの組み合わせ、又は共重合体X、水溶性重合体Y、および粒子状重合体Zの組み合わせを使用してもよい。

[0032] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）および化合物（B）を所定の割合で含有する単量体組成物Xを重合して得られ、かつ電解液膨潤度が120%未満である共重合体Xを含有しているので、当該バインダー組成物を電極の作製に用いることにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減しつつ、リチウムイオン二次電池に優れた寿命特性を発揮させることができる。

[0033] なお、上記共重合体Xを含有させることで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が低減され、かつ、寿命特性が向上する理由は、明らかではないが、主として以下の理由によるものであると推察される。即ち、化合物（B）は水への溶解性が高い、すなわち極性の高い単量体である。よって、得られる共重合体Xはリチウムイオン二次電池で通常使用される電解液に対する親和性が低く、結果として得られる共重合体Xの電解液中での膨潤が適度に（120%未満に）抑制される。そのため極板の構造が維持され、電極の膨れが抑制されることで、サイクル特性などの寿命特性が向上すると推察される。一方、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）のカルボキシル基によりリチウムイオン伝導性が向上し、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が低減され、また、サイクル特性が向上する。加えて、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）のカルボキシル基の寄与により、共重合体Xが電極活物質を好適に被覆し、電極活物質表面での電解液の分解が抑制され、ガス発生が抑制されるため保存安定性を向上させることができると推察される。

[0034] [共重合体X]

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物の結着材として用いられる共重合体Xは、以下に詳細に説明する単量体組成物Xを重合して得られるものである。そして、通常、この共重合体Xは、単量体組成物X中に含まれていた単量体に由来する構造単位を当該単量体組成物X中の各単量

体の存在比率と同様の比率で含有している。

[0035] [[単量体組成物 X]]

共重合体 X の調製に用いる単量体組成物 X は、例えば、単量体と、重合開始剤などの添加剤と、重合溶媒とを含有する。そして、単量体組成物 X は、単量体として、エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) および化合物 (B) を所定の割合で含有する。具体的には、単量体組成物 X は、単量体組成物 X 中の全単量体の量を 100 質量%とした際に、20.0 質量%以上 75.0 質量%以下のエチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) と、20.0 質量%以上 75.0 質量%以下の化合物 (B) とを含有する。なお、単量体組成物 X は、任意に、エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) および化合物 (B) と共重合可能な多官能化合物 (C) や、更にこれらを除いたその他の化合物を単量体として含有していてもよい。

[0036] - エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) -

エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) としては、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方を用いることができる。そして、エチレン性不飽和カルボン酸としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、エチレン性不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。また、エチレン性不飽和カルボン酸塩としては、エチレン性不飽和カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

なお、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩は、1 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用いてもよい。

[0037] ここで、エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。そして、エチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体の例としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 $\alpha$ -アセトキシアクリル酸、 $\beta$ -trans-アリアルオキシアクリル酸、 $\alpha$ -クロロ- $\beta$ -E-メトキシアクリル酸、 $\beta$ -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

また、エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。そして、エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物の例としては、無水マレイン酸、ジアクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。さらに、エチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体の例としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸、などが挙げられる。

[0038] なお、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物において、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としては、エチレン性不飽和カルボン酸塩、好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸のリチウム塩を用いることができる。エチレン性不飽和カルボン酸塩を使用すれば、得られる共重合体Xの水溶性を高めることができるので、重合溶媒として水を使用して共重合体Xを調製する際に、単量体組成物X中の単量体濃度を高濃度としても、共重合体Xの析出による重合の不均質な進行を防止することができる。従って、高単量体濃度の単量体組成物Xを使用して生産性を高めつつ、重合を均一に進行させることができる。また、エチレン性不飽和カルボン酸のリチウム塩を使用すれば、得られる共重合体X中にカルボン酸リチウム塩基（ $\text{-COOLi}$ ）が導入され、スラリー組成物の安定性が向上し、そしてリチウムイオン二次電池の寿命特性が更に向上するとともに内部抵抗を更に低減することができる。

また、本発明のバインダー組成物を用いて作製した電極を備えるリチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に向上させ、内部抵抗を更に低減する観点からは、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としては、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの塩を用いることが好ましく、アクリル酸またはアクリル酸塩を用いることが更に好ましい。

[0039] そして、共重合体Xの調製に用いる単量体組成物Xが含む単量体は、上述したエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合が20.0質量%以上75.0質量%以下である必要があり、単量体中でエチレン性不飽和

カルボン酸化合物（A）が占める割合は、21.0質量%以上であることが好ましく、22.0質量%以上であることがより好ましく、72.0質量%以下であることが好ましく、50.0質量%以下であることがより好ましく、45.0質量%以下であることが更に好ましい。単量体中でエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合が20.0質量%未満の場合、共重合体Xの剛性が低下し、電極の膨らみを十分に抑制することができず、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する。一方、単量体中でエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合が75.0質量%超の場合、共重合体Xの剛性が過度に高くなって脆くなり、共重合体Xにより構成される電極活物質の被覆部に亀裂が生じる。その結果、電極活物質の新生界面が生じることによるガスの発生などが原因でリチウムイオン二次電池の保存安定性が低下する。

[0040] ー化合物（B）ー

化合物（B）としては、エチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物であって、20℃における水100gに対する溶解度が、7g以上の化合物を用いることができる。このような溶解度を有する化合物（B）に由来する構造単位は、電解液に対する膨潤性が低いと共に、水を重合溶媒とした際の重合性が高いからである。なお、本発明においてエチレン性不飽和カルボン酸およびその塩は、前述の溶解度を満たす場合であっても、化合物（B）には含まれず、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）に含まれるものとする。

そして化合物（B）としては、例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（100以上）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート（100以上）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（100以上）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（100以上）、リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル（100以上）、アクリルアミド（100以上）、メタクリルアミド（100以上）、N-メチロールアクリルアミド（100以上）、アクリロニトリル（7.3）、スチレンスルホン酸ナトリウム（22）などの、エチレ

ン性不飽和結合を有し、かつ極性の高い官能基（水酸基、アミド基、ニトリル基、リン酸基、アミノ基など）を有する化合物や、エチレングリコールジメタクリレート（100以上）を挙げることができる。これらは1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用いてもよい。ここで、上記の括弧中の数値は、温度20℃における水溶解度（単位：g/100g）を示す。なお、温度20℃における水溶解度は、EPA法（EPA Chemical Fate testing Guideline CG-1500 Water Solubility）で測定することができる。

なお、上記化合物（B）に替えて、メチルアクリレート（6）やエチルアクリレート（2）やブチルアクリレート（2）等の20℃における水溶解度が7g未満の化合物を用いて共重合体Xを調製すると、当該共重合体Xが電解液中において過度に膨潤し、極板の構造が維持できず、電極の膨れを抑制することができない。そして、結果として、リチウムイオン二次電池の、サイクル特性などの寿命特性を確保することができない。

[0041] そして、電解液中での極板の膨らみを抑制し、内部抵抗を更に低減し、結果としてリチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に向上させる観点からは、化合物（B）としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリルが好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミドを用いることがより好ましい。

また、本発明のバインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性を確保する観点からは、2-ヒドロキシエチルアクリレートがより好ましい。

[0042] そして、共重合体Xの調製に用いる単量体組成物Xが含む単量体は、上述した化合物（B）が占める割合が20.0質量%以上75.0質量%以下である必要があり、単量体中で化合物（B）が占める割合は、30.0質量%以上であることが好ましく、35.0質量%以上であることがより好ましく、48.0質量%以上であることが更に好ましく、50.0質量%以上であ

ることが特に好ましく、55.0質量%以上であることが最も好ましく、74.0質量%以下であることが好ましい。単量体中で化合物(B)が占める割合が20.0質量%未満の場合、極板が過度に脆くなり構造が維持できず、亀裂等が発生することがある。その結果、サイクル特性が低下する。また、保存安定性も低下する。さらに、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を十分に低減することもできない。一方、単量体中で化合物(B)が占める割合が75.0質量%超の場合、電極の膨らみを十分に抑制することができず、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する。

[0043] また、全単量体中のエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)の割合を全単量体中の前記化合物(B)の割合で除した値(A/B)が、1.5未満であることが好ましく、1.0以下であることがより好ましく、0.8以下であることが更に好ましく、また、0.2以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましい。

A/Bが1.5未満であることで、共重合体Xが電解液中で過度に膨潤することがなく、電極活物質間の粒子間距離が保たれ、かつリチウムイオン伝導性も確保されるため、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減することができるからである。

加えて、A/Bが上述の範囲内であることで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗の低減と、サイクル特性の向上をバランスよく達成することができる。

[0044] ー多官能化合物(C)ー

単量体組成物Xは、単量体として、ポリオキシアルキレン構造および2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能化合物(C)を含むことが好ましい。このような多官能化合物(C)を共重合体Xの重合に用いることで、共重合体Xに適度に高い剛性と柔軟性とを付与することができる。従って、充放電による極板の膨れを抑制する等によりサイクル特性の低下を抑制することができる。また、水との親和性が高いエチレンオキシド鎖の寄与により、共重合体Xの重合が容易となる。加えて、リチウムイオン伝導性が確保さ



れ、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減することができる。また、多官能化合物（C）を単量体組成物Xに含めることで、本発明のバインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の固形分濃度を高めることが可能となり、電極の生産性を向上させることができる。

ここで、多官能化合物（C）としては、一般式： $-(C_mH_{2m}O)_n-$ [式中、mは1以上の整数であり、nは2以上の整数である]で表されるポリオキシアルキレン構造と、2つ以上のエチレン性不飽和結合とを有する化合物を用いることができる。

ポリオキシアルキレン構造と2つ以上のエチレン性不飽和結合とを有する化合物は、1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用いてもよい。

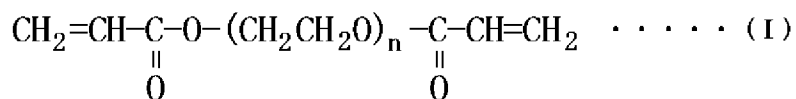
なお、本発明において、多官能化合物（C）に該当する化合物は、化合物（B）に含まれないものとする。

[0045] ここで、多官能化合物（C）としては、例えば、ポリオキシアルキレン構造を有するポリオール由来のポリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。具体的には、多官能化合物としては、特に限定されることなく、下記の化合物（I）～（V）が挙げられる

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを指す。

（I）下記一般式：

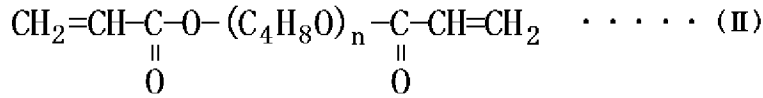
[化1]



[式中、nは2以上の整数である]で表されるポリエチレングリコールジアクリレート。

（II）下記一般式：

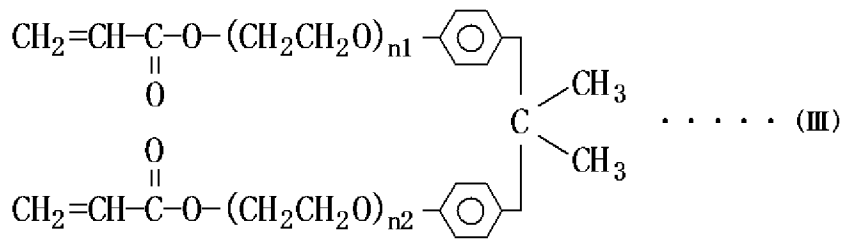
[化2]



[式中、nは2以上の整数である] で表されるポリテトラメチレングリコールジアクリレート。

(I I I) 下記一般式：

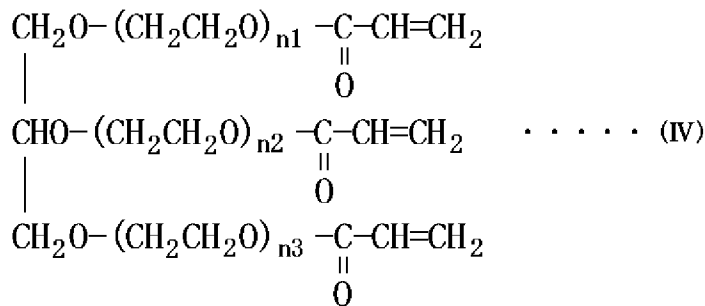
[化3]



[式中、n1およびn2は、2以上の整数であり、互いに同一でも、異なっても良い] で表されるエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート。

(I V) 下記一般式：

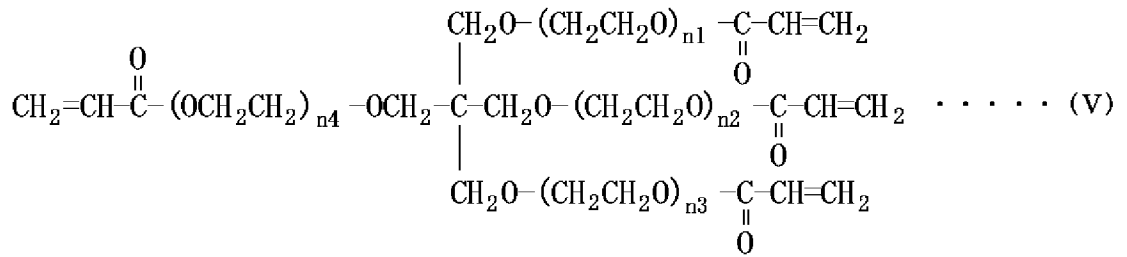
[化4]



[式中、n1、n2およびn3は、2以上の整数であり、互いに同一でも、異なっても良い] で表されるエトキシ化グリセリントリアクリレート。

(V) 下記一般式：

[化5]



[式中、n1、n2、n3およびn4は、2以上の整数であり、互いに同一でも、異なっても良い]で表されるエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート。

[0046] なお、共重合体Xの重合を容易にし、そして、本発明のバインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の固形分濃度を高めることを可能にして電極の生産性を向上させる観点からは、多官能化合物(C)のエチレン性不飽和結合の数(官能数)は、2以上6以下であることが好ましく、2以上4以下であることが更に好ましい。

また、電極の生産性を更に高める観点からは、多官能化合物(C)は、2~6官能のポリアクリレートであることが好ましく、2~4官能のポリアクリレートであることが更に好ましい。

[0047] 更に、本発明のバインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の安定性およびリチウムイオン二次電池の保存安定性を向上させる観点からは、多官能化合物(C)が有するポリオキシアルキレン構造(- (C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-)の整数mは、20以下であることが好ましく、15以下であることが更に好ましく、10以下であることが特に好ましく、2以上であることが好ましい。整数mが大きすぎる場合には、スラリー組成物の安定性が低下する虞があるからである。また、整数mが小さすぎる場合には、共重合体Xの剛性が高くなり、リチウムイオン二次電池の保存安定性が低下する虞があるからである。

また、同様の理由により、多官能化合物(C)が有するポリオキシアルキレン構造(- (C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-)の整数nは、20以下であることが好ましく

、15以下であることが更に好ましく、10以下であることが特に好ましく、2以上であることが好ましく、3以上であることが更に好ましく、4以上であることが特に好ましい。整数nが大きすぎる場合には、スラリー組成物の安定性が低下する虞があるからである。また、整数nが小さすぎる場合には、共重合体の剛性が高くなり、リチウムイオン二次電池の保存安定性が低下する虞があるからである。なお、多官能化合物(C)が分子内に複数のポリオキシアルキレン構造( $-(C_mH_{2m}O)_n-$ )を有する場合には、複数のポリオキシアルキレン構造の整数nの平均値が上記範囲内に含まれることが好ましく、全てのポリオキシアルキレン構造の整数nが上記範囲内に含まれることが更に好ましい。

[0048] そして、共重合体Xの調製に用いる単量体組成物Xが含む単量体は、上述した多官能化合物(C)が占める割合が0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましく、1.0質量%以上であることが特に好ましく、20.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以下であることがより好ましく、5.0質量%以下であることが更に好ましい。単量体中で多官能化合物(C)が占める割合が0.1質量%以上であることで、電極の膨らみを十分に抑制することができ、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に向上させることができる。一方、単量体中で多官能化合物(C)が占める割合が20.0質量%以下であることで、共重合体Xの剛性が過度に高くなって脆くなることを防止し、その結果、ガスの発生などによるリチウムイオン二次電池の保存安定性の低下を抑制することができる。

[0049] —その他の化合物—

単量体組成物Xには、上述したエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)、化合物(B)および多官能化合物(C)と共重合可能な既知の化合物が含まれていてもよい。そして、共重合体Xの調製に用いる単量体組成物Xが含む単量体は、これら(A)~(C)を除くその他の化合物が占める割合が20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好まし

い。

より具体的には、その他の化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、パーフルオロアルキルエチルアクリレート、フェニルアクリレート、などのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、パーフルオロアルキルエチルアクリレート、フェニルメタクリレート、などのメタクリル酸エステル；その他、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、2-ビニルピリジン等が挙げられる。

[0050] ー添加剤ー

単量体組成物Xに配合する添加剤としては、過硫酸カリウム等の重合開始剤や、テトラメチルエチレンジアミン等の重合促進剤などの重合反応に使用し得る既知の添加剤が挙げられる。なお、添加剤の種類および配合量は、重合方法等に応じて任意に選択することができる。

[0051] ー重合溶媒ー

単量体組成物Xに配合する重合溶媒としては、重合方法等に応じて、前述した単量体を溶解または分散可能な既知の溶媒を用いることができる。中でも、重合溶媒としては、水を用いることが好ましい。なお、重合溶媒としては、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。

[0052] [[共重合体Xの調製]]

本発明のバインダー組成物の結着材として用いられる共重合体Xは、上述した単量体、添加剤および重合溶媒を既知の方法で混合して得た単量体組成物Xを、例えばラジカル重合させることで得られる。なお、上記単量体組成物Xを重合して得られる、共重合体Xと重合溶媒とを含む溶液は、そのままバインダー組成物として使用してもよいし、溶媒置換や任意の成分の添加などを行なった後にバインダー組成物として使用してもよい。

[0053] ここで、重合方法としては、水溶液重合、スラリー重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法が挙げられるが、溶媒の除去操作が不要であり、溶媒の安全性が高く、且つ、界面活性剤の混入の問題が無いことから、重合溶媒として水を使用した水溶液重合が好ましい。なお、水溶液重合は、単量体組成物を所定の濃度に調整し、反応系内の溶存酸素を不活性ガスで十分に置換した後、ラジカル重合開始剤を添加し、必要により、加熱や紫外線などの光照射をすることによって重合反応を行う方法である。

[0054] なお、重合溶媒として水を使用し、上述した単量体組成物Xを水中で重合して共重合体Xを含む水溶液を調製する場合には、重合後に水溶液のpHを8以上9以下に調整することが好ましい。得られる水溶液を中和してpHを8～9に調整すれば、スラリー組成物にチクソ性が付与され、そしてスラリー組成物の安定性が高まり、また、リチウムイオン二次電池の保存安定性を更に高めることができるからである。

ここで、エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)としてエチレン性不飽和カルボン酸を含む単量体組成物Xを使用した場合には、上記水溶液の中和を行なう際に、塩基性のリチウム化合物を使用することが好ましい。塩基性のリチウム化合物を使用すれば、共重合体X中のカルボン酸基がカルボン酸リチウム塩基( $-COOLi$ )となり、スラリー組成物のチクソ性および安定性が更に向上すると共に、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が低減され、加えて寿命特性が向上するからである。なお、塩基性のリチウム化合物としては、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )や水酸化リチウム( $LiOH$ )を用いることができ、水酸化リチウムを用いることが好ましい。

## [0055] [[共重合体Xの性状]]

そして、上述のようにして調製した、本発明のバインダー組成物の結着材として用いられる共重合体Xは、電解液膨潤度が120%未満であることが必要であり、115%未満であることが好ましく、110%未満であることがより好ましく、また、100質量%以上であることが好ましく、103質量%以上であることがより好ましく、105質量%以上であることが更に好ましい。電解液膨潤度が120%以上であると、共重合体Xが電解液中で過度に膨潤して極板構造が維持できず、寿命特性が低下する。一方、電解液膨潤度が100質量%以上であれば、リチウムイオン伝導性が確保され、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減することができる。加えて、共重合体Xの柔軟性を確保し、共重合体Xの割れおよび剥離を抑制して、リチウムイオン二次電池の保存安定性を更に高めることができる。

なお、共重合体Xの電解液膨潤度は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。また、共重合体Xの電解液膨潤度は、単量体組成物X中のエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)や化合物(B)の種類や量を変更することにより調整することができる。

[0056] また、pH調整後の共重合体Xは、水溶性の重合体であることが好ましい。

ここで、本発明において重合体が「水溶性」であるとは、イオン交換水100質量部当たり重合体1質量部(固形分相当)を添加し攪拌して得られる混合物を、温度20℃以上70℃以下の範囲内で、かつ、pH3以上12以下(pH調整にはNaOH水溶液及び/またはHCl水溶液を使用)の範囲内である条件のうち少なくとも一条件に調整し、250メッシュのスクリーンを通過させた際に、スクリーンを通過せずにスクリーン上に残る残渣の固形分の質量が、添加した重合体の固形分に対して50質量%を超えないことをいう。

なお、共重合体Xを水に溶解した際の不溶分は、スラリー組成物や電極を調製した場合に異物となり得るものである。そして、特に電極においては、

当該不溶分は、電圧集中点となってリチウム析出などの原因となる虞がある。

[0057] [水溶性重合体 Y]

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、結着材として、電解液膨潤度が120質量%以上の水溶性重合体 Y を含んでいてもよい。

上述の共重合体 X に加えて水溶性重合体 Y を使用することで、電極合材層と集電体の密着性が確保される。そして水溶性重合体 Y は電解液中で適度に膨潤するため、上記のように密着性を確保しつつ、リチウムイオン伝導性を向上させ、内部抵抗の低減に寄与し得る。

そして、これらの共重合体 X および水溶性重合体 Y により、低抵抗で集電体との密着性に優れ、かつ膨れが抑制された電極合材層が形成されるため、結果としてリチウムイオン二次電池の内部抵抗の低減および寿命特性の向上が一層達成されると推察される。

ここで、水溶性重合体 Y は、電解液膨潤度が120質量%以上でありかつ水溶性であればその構造は限定されない。

そして、水溶性重合体 Y は、特に限定されないが、例えば以下の単量体組成物 Y を重合して得られる。そして、通常、この水溶性重合体 Y は、単量体組成物 Y 中に含まれていた単量体に由来する構造単位を当該単量体組成物中の各単量体の存在比率と同様の比率で含有している。

[0058] [[単量体組成物 Y]]

水溶性重合体 Y の調製に用いる単量体組成物 Y は、例えば、単量体と、重合開始剤などの添加剤と、重合溶媒とを含有する。そして、単量体組成物 Y は、単量体として、フッ素含有単量体を含むことが好ましい。単量体組成物 Y がフッ素含有単量体を含むことで、得られる水溶性重合体 Y を含むバインダー組成物を用いて製造されたりチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができるからである。また、単量体組成物 Y は、フッ素含有単量体以外にも、酸性基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体を含



むことが好ましい。そして単量体組成物 Y は、更にフッ素含有単量体、酸性基含有単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体を除いたその他の化合物を単量体として含有していてもよい。

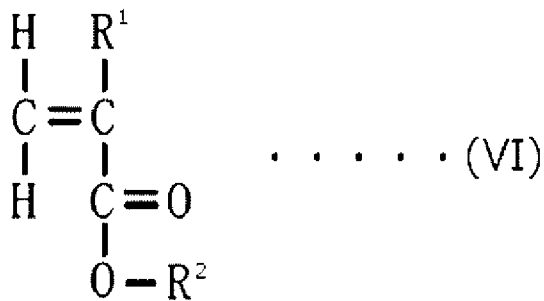
なお、本明細書において(メタ)アクリルとは、アクリルおよび/またはメタクリルを指す。

[0059] フッ素含有単量体—

水溶性重合体 Y の調製に用いる、フッ素含有単量体としては、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体が挙げられる。

ここで、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、下記の式(VI)で表される単量体が挙げられる。

[0060] [化6]



[0061] 前記の式(VI)において、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。

前記の式(VI)において、R<sup>2</sup>は、フッ素原子を含有する炭化水素基を表す。炭化水素基の炭素数は、通常、1以上18以下である。また、R<sup>2</sup>が含有するフッ素原子の数は、1個でもよく、2個以上でもよい。

[0062] 式(VI)で表されるフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体の例としては、(メタ)アクリル酸フッ化アルキル、(メタ)アクリル酸フッ化アリールおよび(メタ)アクリル酸フッ化アラルキルが挙げられる。なかでも(メタ)アクリル酸フッ化アルキルが好ましい。このような単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸β-(パーフルオロオクチル)エチル、(メタ)アクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル、(メタ)アクリル酸1H,1H,9H

パーフルオロ-1-ノニル、(メタ)アクリル酸1H, 1H, 11H-パーフルオロウンデシル、(メタ)アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸3[4[1-トリフルオロメチル-2, 2-ビス[ビス(トリフルオロメチル)フルオロメチル]エチニルオキシ]ベンゾオキシ]2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエステルが挙げられ、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチルが好ましい。

[0063] そして、水溶性重合体Yの調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述したフッ素含有単量体が占める割合が、2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。単量体組成物Yが上述の範囲内でフッ素含有単量体を含めば、得られる水溶性重合体Yを含むバインダー組成物を用いたリチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができる。

[0064] 一酸性基含有単量体—

水溶性重合体Yの調製に用いる酸性基含有単量体は、酸性基を含有し、上述したフッ素含有単量体や(メタ)アクリル酸エステル単量体などと共重合可能な単量体であれば特に限定されない。ここで、酸性基としては、カルボキシル基(-COOH)、スルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)、リン酸基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)などが挙げられる。そして、酸性基含有単量体としては、カルボキシル基含有単量体が好ましく、当該カルボキシル基含有単量体としては、「共重合体X」の項で上述した「エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)」と同様のものを用いることができる。これらの中でも、メタクリル酸が好ましい。

また酸性基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] そして、水溶性重合体Yの調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述した酸性基含有単量体が占める割合が、20質量%以上であることが好

ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましく、50質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが更に好ましい。

[0066] — (メタ) アクリル酸エステル単量体 —

水溶性重合体Yの調製に用いる(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、エチルアクリレートが好ましい。

そして、水溶性重合体Yの調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述した(メタ)アクリル酸エステル単量体が占める割合が、40質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。

[0067] — その他の化合物 —

その他の化合物としては、上述した単量体と共重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、その他の化合物としては、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有単量体；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の硫酸エステル基含有単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有単量

体；アリルグリシジルエーテル、アリル（メタ）アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、エチレンジ（メタ）アクリレートなどの架橋性単量体（架橋可能な単量体）；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物；アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有単量体；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

そして、水溶性重合体Yの調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述したその他の化合物が占める割合は特に限定されないが、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

ここで、水溶性重合体Yの調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述したエチレンジメタクリレートなどの架橋性単量体が占める割合が、0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましく、2.5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

[0068] 一添加剤および重合溶媒一

水溶性重合体Yの調製に用いる単量体組成物Yに配合する添加剤および重合溶媒は特に限定されないが、例えば、「共重合体X」の項で上述したものと同様のものを使用することができる。

## [0069] [[水溶性重合体 Y の調製]]

本発明のバインダー組成物の結着材として用いられる水溶性重合体 Y は、上述した単量体、添加剤および重合溶媒を既知の方法で混合して得た単量体組成物 Y を、例えば「共重合体 X の調製」の項で上述した方法と同様の方法を用いて調製することができる。

## [0070] [[水溶性重合体 Y の性状]]

そして、上述のようにして調製した水溶性重合体 Y は、電解液膨潤度が 120 質量%以上であることが好ましく、150 質量%以上であることがより好ましく、200 質量%以上であることが更に好ましく、300 質量%以上であることが特に好ましく、また、600 質量%以下であることが好ましく、500 質量%以下であることがより好ましく、400 質量%以下であることが更に好ましい。水溶性重合体 Y の電解液膨潤度が 120 質量%以上であれば、本発明のバインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性を確保することができ、また、特に低温でのリチウムイオン伝導性を確保することができる。結果として、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減させ、そして寿命特性を一層向上させることができる。一方、水溶性重合体 Y の電解液膨潤度が 600 質量%以下であることで、水溶性重合体 Y の電解液中への溶出が抑制されるとともに極板の膨張が抑制され、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、寿命特性を更に向上させることができる。

なお、水溶性重合体 Y の電解液膨潤度は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。また、水溶性重合体 Y の電解液膨潤度は、単量体組成物 Y 中の架橋性単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体の種類や量を変更することにより調整することができる。

## [0071] [[水溶性重合体 Y の配合量と共重合体 X の配合量の比]]

本発明のバインダー組成物において、水溶性重合体 Y の配合量を共重合体 X の配合量で除した値 ( $Y/X$ ) は、0.01 以上であることが好ましく、0.05 以上であることがより好ましく、0.1 以上であることが更に好ま

しく、0.5以下であることが好ましく、0.4以下であることがより好ましく、0.3以下であることが更に好ましい。Y/Xが0.01以上であることで、バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、リチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができる。また、Y/Xが0.5以下であることで、過度の増粘によりスラリー組成物の調製が困難となることもなく、加えて、共重合体Xの特性を十分に発揮することができるため、リチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができる。

[0072] [粒子状重合体Z]

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物は、結着材として粒子状重合体Zを含んでいてもよい。

上述の共重合体Xに加えて粒子状重合体Zを使用することで、電極合材層と集電体の密着性が確保される。そして粒子状重合体Zは電解液中で適度に膨潤するため、リチウムイオン伝導性を向上させ、内部抵抗の低減に寄与し得る。

また、共重合体Xと粒子状重合体Zとは良好になじみ、バインダー組成物中やスラリー組成物中において分離し難く、それぞれが偏在することもない。このため、リチウムイオン二次電池中において共重合体Xと粒子状重合体Zの発現メカニズムが異なる機能が高度にバランスして複合化され、結果として、リチウムイオン二次電池の内部抵抗の低減および寿命特性の向上が一層達成されると推察される。

ここで、粒子状重合体Zは、非水溶性である。したがって、通常、粒子状重合体Zは、分散媒として水を含む水系のスラリー組成物において粒子状となっている。

ここで、上述した粒子状重合体Zとしては、特に限定されず、アクリル系重合体、共役ジエン系重合体を好適に用いることができる。中でも、本発明のバインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性を向上させる観点からは、アクリル系重合体、スチレンーブタジエン系重合体がよく

り好ましい。

そして、粒子状重合体Zは、例えば、単量体と、重合開始剤などの添加剤と、重合溶媒とを単量体組成物Zを重合して得られる。そして、通常、粒子状重合体Zは、単量体組成物Z中に含まれていた単量体に由来する構造単位を当該単量体組成物中の各単量体の存在比率と同様の比率で含有している。

[0073] [ [アクリル系重合体] ]

ここで、粒子状重合体Zとして好ましいアクリル系重合体について説明する。アクリル系重合体とは、(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の構造単位を含む重合体である。そしてアクリル系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル単量体と、任意に、カルボキシル基含有単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル単量体、その他の化合物(単量体)を含む単量体組成物Zを重合して得られる。

以下、アクリル系重合体の調製に用いられる(メタ)アクリル酸エステル単量体、カルボキシル基含有単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル単量体、およびその他の化合物について詳述する。

[0074] - (メタ)アクリル酸エステル単量体 -

アクリル系重合体の調製に用いる、(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、「水溶性重合体Y」の項で上述したものと同様のものを用いることができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、n-ブチルアクリレートが好ましい。

そして、アクリル系重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述した(メタ)アクリル酸エステル単量体が占める割合が、50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、58質量%以上であることが更に好ましく、98質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、94質量%以下であることが更に好ましい。

[0075] - カルボキシル基含有単量体 -

アクリル系重合体の調製に用いる、カルボキシル基含有単量体としては、

「共重合体X」の項で上述した「エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）」と同様のものを用いることができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、メタクリル酸が好ましい。

そして、アクリル系重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述したカルボキシル基含有単量体が占める割合が、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、6質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

[0076] − $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル単量体−

アクリル系重合体の調製に用いる、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でもアクリロニトリルが好ましい。

そして、アクリル系重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述した $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル単量体が占める割合が、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、6質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

[0077] −その他の化合物−

その他の化合物としては、上述した単量体と共重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、その他の化合物としては、上述の水溶性重合体Yにおいて、その他の化合物として使用可能として挙げたものを使用することができ、より具体的には架橋性単量体を好適に使用することができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

そして、アクリル系重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述したその他の化合物が占める割合が、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、6質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

[0078] アクリル系重合体の製造方法は特に限定はされず、上述した単量体を含む



単量体組成物Zを、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などの方法で重合して得られる。重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合を用いることができる。なお、アクリル系重合体の調製に用いる単量体組成物Zに含まれる添加剤や重合溶媒は、特に限定されず、既知のものを使用することができる。

[0079] [ [共役ジエン系重合体] ]

次に、粒子状重合体Zとして好ましい共役ジエン系重合体について説明する。共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体由来の構造単位を含む重合体であり、それらの水素添加物も含まれる。

共役ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの脂肪族共役ジエン重合体；スチレンーブタジエン系重合体（SBR）などの芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体；アクリロニトリルーブタジエン系重合体（NBR）などのシアン化ビニルー共役ジエン共重合体；水素化SBR、水素化NBR等が挙げられる。これらの中でも、スチレンーブタジエン系重合体（SBR）などの芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体が好ましい。そして例えば芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体は、芳香族ビニル単量体、脂肪族共役ジエン単量体と、任意に、カルボキシル基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、フッ素含有単量体、その他の化合物（単量体）を含む単量体組成物Zを重合して得られる。

以下、芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いられる芳香族ビニル単量体、脂肪族共役ジエン単量体、カルボキシル基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、フッ素含有単量体、およびその他の化合物について詳述する。

[0080] ー芳香族ビニル単量体ー

芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる、芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、スチレンが好まし

い。

そして、芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述した芳香族ビニル単量体が占める割合が、35質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることが更に好ましく、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることが更に好ましい。

[0081] ー脂肪族共役ジエン単量体ー

芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる、脂肪族共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。

そして、芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述した脂肪族共役ジエン単量体が占める割合が、20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、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好ましく、35質量%以下であることが特に好ましい。

[0082] ーカルボキシル基含有単量体ー

芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる、カルボキシル基含有単量体としては、「共重合体X」の項で上述した「エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)」と同様のものを用いることができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、イタコン酸が好ましい。

そして、芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる単量体

組成物Zが含む単量体は、上述したカルボキシル基含有単量体が占める割合が、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、6質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

[0083] ーヒドロキシル基含有単量体ー

芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる、ヒドロキシル基含有単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジ-（エチレングリコール）マレエート、ジ-（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、2-ヒドロキシエチルメチルフマレートなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

そして、芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる単量体組成物Yが含む単量体は、上述したヒドロキシル基含有単量体が占める割合が、0.5質量%以上であることが好ましく、0.8質量%以上であることがより好ましく、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

[0084] ーフッ素含有単量体ー

芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる、フッ素含有単量体としては、「水溶性重合体Y」の項で上述したものと同様のものを用いることができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルが好ましい。

[0085] そして、芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述したフッ素含有単量体が占める割合が、1質

量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、8質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0086] −その他の化合物−

その他の化合物としては、上述した単量体と共重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、その他の化合物としては、上述の水溶性重合体Yにおいて、その他の化合物として使用可能なものとして挙げたものから、芳香族ビニル単量体、脂肪族共役ジエン単量体、ヒドロキシル基含有単量体、およびフッ素含有単量体に該当するものを除いたもの、並びに、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル単量体が使用可能である。これらその他の化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

そして、共役ジエン系重合体の調製に用いる単量体組成物Zが含む単量体は、上述したその他の化合物が占める割合が、6質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

[0087] 芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体などの共役ジエン系重合体の製造方法は特に限定はされず、上述した単量体を含む単量体組成物Zを、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などの方法で重合して得られる。重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合を用いることができる。なお、共役ジエン系重合体の調製に用いる単量体組成物Yに含まれる添加剤や重合溶媒は、特に限定されず、既知のものを使用することができる。

[0088] [ [粒子状重合体Zの性状] ]

粒子状重合体Zは、電解液膨潤度が140質量%以上であることが好ましく、200質量%以上であることがより好ましく、300質量%以上であることが更に好ましく、800質量%未満であることが好ましく、500質量%未満であることがより好ましい。粒子状重合体Zの電解液膨潤度が140質量%以上であれば、リチウムイオン伝導性が確保され、リチウムイオンニ

次電池の内部抵抗を更に低減することができる。加えて、良リチウムイオン伝導性により初期のエージング時に発生するSEI被膜が原因であると推察されるが、リチウムイオン二次電池の保存安定性を向上させることができる。一方、粒子状重合体Zの電解液膨潤度が800質量%未満であれば、特に高温サイクル時に粒子状重合体Zの剛性が確保され、電極の膨らみを十分に抑制することができ、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に向上させることができる。

なお、粒子状重合体Zの電解液膨潤度は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。また、例えば芳香族ビニル・脂肪族共役ジエン共重合体の電解液膨潤度は、単量体組成物Z中の芳香族ビニル単量体の種類や量、さらには連鎖移動剤や重合温度によって制御されるゲル量を変更することにより調整することができる。そして、例えばアクリル系重合体の電解液膨潤度は、単量体組成物Z中の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル単量体、架橋性単量体の種類や量、さらに連鎖移動剤や重合温度によって制御されるゲル量を変更することにより調整することができる。

[0089] 粒子状重合体Zは、ゲル含有量が85質量%以上であることが好ましく、88質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、98質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、93質量%以下であることが更に好ましい。粒子状重合体Zのゲル含有量が上述の範囲内であることで、本発明のバインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性を向上させることができる。そしてリチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、寿命特性を更に向上させることができる。

なお、粒子状重合体Zのゲル含有量は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。また、ゲル含有量は、重合温度、分子量調整剤などの添加剤の種類および量、反応停止時の転化率（モノマー消費量）等を変更することにより調整することができ、例えば、重合時に使用する分子量調整剤の量を少なくするとゲル含有量を高めることができ、重合時に使用する分

子量調整剤の量を多くするとゲル含有量を低下させることができる。

[0090] [ [粒子状重合体Zの配合量と共重合体Xの配合量の比] ]

本発明のバインダー組成物において、粒子状重合体Zの配合量を共重合体Xの配合量で除した値 ( $Z/X$ ) は、0.05以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.5以上であることが更に好ましく、0.7以上であることが特に好ましく、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることが更に好ましい。 $Z/X$ が0.05以上であることで、バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、リチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができる。また、 $Z/X$ が3以下であることで、過度の増粘によりスラリー組成物の調製が困難となることもなく、加えて、電極活物質の保液空間を過度に減らすことなく、粒子状重合体Zが共重合体Xと電極活物質近傍に存在することとなりリチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させることができる。

[0091] [ [粒子状重合体Zの配合量と、共重合体Xおよび水溶性重合体Yの配合量との比] ]

さらに、本発明のバインダー組成物において、粒子状重合体Zの配合量を共重合体Xの配合量と水溶性重合体Yの配合量の合計で除した値 ( $Z/(X+Y)$ ) は、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、2.5以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1以下であることが更に好ましい。 $Z/(X+Y)$ が0.1以上であることで、バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体の密着性が確保され、2.5以下であることで、粒子状重合体Zのマイグレーションが抑制され、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減することができる。

[0092] <溶媒>

本発明のバインダー組成物の溶媒としては、上述した結着材を溶解または分散可能な既知の溶媒を用いることができる。中でも、溶媒としては、水を

用いることが好ましい。なお、バインダー組成物の溶媒の少なくとも一部は、特に限定されることなく、共重合体X、水溶性重合体Y、および／または粒子状重合体Zを調製する際に使用した単量体組成物に含まれていた重合溶媒とすることができる。

[0093] <その他の成分>

本発明のバインダー組成物は、上述した成分に加え、任意に配合し得る既知の成分を含有していても良い。そのような既知の成分としては増粘剤が挙げられ、増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、増粘多糖類、アルギン酸、でんぷんなどの天然系増粘剤や、ポリアクリル酸などの合成系増粘剤を含有していてもよい。なお、増粘剤には、上述した共重合体X、水溶性重合体Yに該当するものは除かれる。

これらの中でも、スラリー組成物にチクソ性を付与し、そしてスラリー組成物の安定性を高める観点から、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸が好ましい。

[0094] なお、上述したその他の成分を使用してスラリー組成物、電極およびリチウムイオン二次電池を製造する場合、その他の成分は、予め共重合体X、並びに任意に使用し得る水溶性重合体Yおよび粒子状重合体Z（これらを纏めて「共重合体Xなど」という。）と混合してバインダー組成物としてからスラリー組成物の調製に使用してもよいし、共重合体Xなどと予め混合することなく、スラリー組成物の調製時に、電極活物質と共に共重合体Xなどと混合してもよい。

[0095] <バインダー組成物の調製>

本発明のバインダー組成物は、上記各成分を混合することにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分を混合することにより、バインダー組成物を調製することができる。

なお、共重合体X、並びに任意に使用し得る水溶性重合体Yおよび粒子状

重合体Zは、水系溶媒中で単量体組成物を重合して調製した場合には、水溶液または水分散体の状態でそのまま混合し、溶媒として水を含むバインダー組成物を調製することができる。

また、例えば、共重合体Xと電極活物質を混合した後、必要に応じて水溶性重合体Yおよび粒子状重合体Zを添加するなど、バインダー組成物の調製と、後述するスラリー組成物の調製とを同時に実施してもよい。

[0096] (リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物)

本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物は、上述した本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物および電極活物質を含む。そして、本発明のスラリー組成物を用いて電極を作製すれば、当該電極を備えるリチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、かつ、寿命特性を優れたものとすることができる。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物は、特にリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物として好適に使用することができる。

[0097] (リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物)

そこで、以下では、まず、本発明のバインダー組成物を用いて調製し得る、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物について説明する。

[0098] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、上述したバインダー組成物と、負極活物質と、必要に応じて添加される水などの分散媒やその他の成分とを含有する。即ち、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、上述した共重合体Xと、負極活物質と、水などの分散媒とを少なくとも含み、任意に、水溶性重合体Yおよび粒子状重合体Z等の共重合体X以外の結着材や、増粘剤等のその他の成分を更に含有する。

[0099] <負極活物質>

ここで、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。リチウムを吸蔵および放出し得る



物質としては、例えば、炭素系負極活物質、非炭素系負極活物質、および、これらを組み合わせた活物質などが挙げられる。

そして、本発明の二次電池負極用スラリー組成物においては、負極活物質として炭素系負極活物質を用いることが好ましい。

[0100] [炭素系負極活物質]

ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいい、炭素系負極活物質としては、例えば炭素質材料と黒鉛質材料とが挙げられる。

[0101] 炭素質材料は、炭素前駆体を2000℃以下で熱処理して炭素化させることによって得られる、黒鉛化度の低い（即ち、結晶性の低い）材料である。なお、炭素化させる際の熱処理温度の下限は特に限定されないが、例えば500℃以上とすることができる。

そして、炭素質材料としては、例えば、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素や、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素などが挙げられる。

ここで、易黒鉛性炭素としては、例えば、石油または石炭から得られるタールピッチを原料とした炭素材料が挙げられる。具体例を挙げると、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などが挙げられる。

また、難黒鉛性炭素としては、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体（PFA）、ハードカーボンなどが挙げられる。

[0102] 黒鉛質材料は、易黒鉛性炭素を2000℃以上で熱処理することによって得られる、黒鉛に近い高い結晶性を有する材料である。なお、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば5000℃以下とすることができる。

そして、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

ここで、人造黒鉛としては、例えば、易黒鉛性炭素を含んだ炭素を主に2

800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

また、本発明においては、炭素系負極活物質として、その表面の少なくとも一部が非晶質炭素で被覆された天然黒鉛（非晶質コート天然黒鉛）を用いてもよい。

[0103] [非炭素系負極活物質]

非炭素系負極活物質は、炭素質材料または黒鉛質材料のみからなる炭素系負極活物質を除く活物質であり、非炭素系負極活物質としては、例えば金属系負極活物質を挙げることができる。

[0104] 金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が500mAh/g以上である活物質をいう。金属系負極活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど）およびその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。

[0105] そして、金属系負極活物質の中でも、ケイ素を含む活物質（シリコン系負極活物質）が好ましい。シリコン系負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池を高容量化することができるからである。

[0106] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Si）、ケイ素を含む合金、SiO、SiO<sub>x</sub>、Si含有材料を導電性カーボンで被覆または複合化してなるSi含有材料と導電性カーボンとの複合化物などが挙げられる。なお、これらのシリコン系負極活物質は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] ケイ素を含む合金としては、例えば、ケイ素と、チタン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも一種の元素とを含む

合金組成物が挙げられる。

また、ケイ素を含む合金としては、例えば、ケイ素と、アルミニウムと、鉄などの遷移金属とを含み、さらにスズおよびイットリウム等の希土類元素を含む合金組成物も挙げられる。

[0108]  $\text{SiO}_x$ は、 $\text{SiO}$ および $\text{SiO}_2$ の少なくとも一方と、 $\text{Si}$ とを含有する化合物であり、 $x$ は、通常、 $0.01$ 以上 $2$ 未満である。そして、 $\text{SiO}_x$ は、例えば、一酸化ケイ素( $\text{SiO}$ )の不均化反応を利用して形成することができる。具体的には、 $\text{SiO}_x$ は、 $\text{SiO}$ を、任意にポリビニルアルコールなどのポリマーの存在下で熱処理し、ケイ素と二酸化ケイ素とを生成させることにより、調製することができる。なお、熱処理は、 $\text{SiO}$ と、任意にポリマーとを粉碎混合した後、有機物ガスおよび／または蒸気を含む雰囲気下、 $900^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度で行うことができる。

[0109]  $\text{Si}$ 含有材料と導電性カーボンとの複合物としては、例えば、 $\text{SiO}$ と、ポリビニルアルコールなどのポリマーと、任意に炭素材料との粉碎混合物を、例えば有機物ガスおよび／または蒸気を含む雰囲気下で熱処理してなる化合物を挙げることができる。また、複合物は、 $\text{SiO}$ の粒子に対して、有機物ガスなどを用いた化学的蒸着法によって表面をコーティングする方法、 $\text{SiO}$ の粒子と黒鉛または人造黒鉛をメカノケミカル法によって複合粒子化(造粒化)する方法などの公知の方法でも得ることができる。

[0110] なお、リチウムイオン二次電池の高容量化の観点からは、シリコン系負極活物質としては、ケイ素を含む合金および $\text{SiO}_x$ が好ましい。

[0111] なお、負極活物質のBET比表面積は、特に限定されないが、通常 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度である。負極活物質のBET比表面積は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0112] <分散媒>

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の分散媒としては、特に限定されることなく、既知の分散媒を用いることができる。中でも、分散媒としては、水を用いることが好ましい。なお、スラリー組成物の分散媒の少な

くとも一部は、特に限定されることなく、スラリー組成物の調製に使用したバインダー組成物が含有していた溶媒とすることができる。

[0113] <その他の成分>

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、上記成分や「リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物」の項で上述した成分の他に、導電材、補強材、レベリング剤、電解液添加剤などの成分を含有していてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のもの、例えば国際公開第2012/115096号に記載のものを使用することができる。これらの成分は、1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用いてもよい。

[0114] (リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製方法)

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、上記各成分を分散媒に分散させることにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と分散媒とを混合することにより、スラリー組成物を調製することができる。

ここで、分散媒としては、通常は水を用いるが、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。

[0115] なお、スラリー組成物中の上記各成分の割合は、適宜に調整することができる。

ここで、スラリー組成物の安定性および負極の生産性を高めつつリチウムイオン二次電池の性能を確保する観点からは、スラリー組成物中の共重合体Xの含有量は、負極活物質100質量部当たり、0.5質量部以上であることが好ましく、0.7質量部以上であることがより好ましく、1.2質量部以上であることが更に好ましく、10質量部以下であることが好ましく、1.8質量部以下であることがより好ましく、1.4質量部以下であることが更に好ましい。スラリー組成物中の共重合体Xの含有量が上述の範囲内であ

ることで、共重合体Xの特性が好適に発現され、特に、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減することができる。

また、スラリー組成物が水溶性重合体Yを含む場合、スラリー組成物中の水溶性重合体Yの含有量は、負極活物質100質量部当たり、0.05質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、また、2.0質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以下であることが更に好ましく、0.3質量部以下であることが特に好ましい。水溶性重合体Yの配合量が電極活物質100質量部当たり、0.05質量部以上であれば、電極合材層と集電体の密着性を更に高め、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる。一方、2.0質量部以下であれば、過度な増粘によりスラリー組成物の調製が困難となることもなく、また内部抵抗が過度に上昇することもない。なお、本発明のスラリー組成物において、水溶性重合体Yの配合量を共重合体Xの配合量で除した値（ $Y/X$ ）の好適な範囲は、本発明のバインダー組成物における当該範囲と同様である。

更に、スラリー組成物が粒子状重合体Zを含む場合、スラリー組成物中の粒子状重合体Zの含有量は、負極活物質100質量部当たり、0.05質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.2質量部以上であることが更に好ましく、0.5質量部以上であることが特に好ましく、0.7質量部以上であることが最も好ましく、また、3.0質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以下であることがより好ましく、1.5質量部以下であることが更に好ましい。粒子状重合体Zの配合量が電極活物質100質量部当たり、0.05質量部以上であれば、電極合材層と集電体の密着性を更に高め、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる。一方、3.0質量部以下であれば、過度な増粘によりスラリー組成物の調製が困難となることもなく、また内部抵抗が過度に上昇することもない。なお、本発明のスラリー組成物において、粒子状重合体Zの配合量を共重合体Xの配合量で除した値（ $Z/X$ ）、および、

粒子状重合体Zの配合量を共重合体Xの配合量と水溶性重合体Yの配合量の合計で除した値 ( $Z / (X + Y)$ ) の好適な範囲は、本発明のバインダー組成物における当該範囲と同様である。

更に、スラリー組成物が増粘剤を含む場合、スラリー組成物中の増粘剤の含有量は、負極活物質100質量部当たり、0.1質量部以上5質量部以下であることが好ましい。増粘剤の配合量を上述の範囲内とすることで、スラリー組成物のチクソ性および安定性を確保することができる。

[0116] (リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物)

次に、本発明のバインダー組成物を用いて調製し得るリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物について説明する。

[0117] 本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、上述したバインダー組成物と、正極活物質と、必要に応じて添加される水などの分散媒、導電材そして増粘剤などのその他の成分とを含有する。即ち、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、上述した共重合体Xと、正極活物質と、水などの分散媒とを少なくとも含み、任意に、水溶性重合体Yおよび粒子状重合体Z等の共重合体X以外の結着材や、導電材や増粘剤等のその他の成分を更に含有する。ここで、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを含むことが好ましい。

なお、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の分散媒およびその他の成分としては、上述したリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物と同様のものを使用することができるため、以下では説明を省略する。

[0118] <正極活物質>

正極活物質としては、遷移金属を含有する化合物、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物などを用いることができる。なお、遷移金属としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

[0119] ここで、遷移金属酸化物としては、例えばMnO、MnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

、 $TiO_2$ 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、非晶質 $MoO_3$ 、非晶質 $V_2O_5$ 、非晶質 $V_6O_{13}$ 等が挙げられる。

遷移金属硫化物としては、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、非晶質 $MoS_2$ 、 $FeS$ などが挙げられる。

リチウムと遷移金属との複合金属酸化物としては、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

[0120] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物 ( $LiCoO_2$ )、リチウム含有ニッケル酸化物 ( $LiNiO_2$ )、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム含有複合酸化物 ( $Li(CoMnNi)O_2$ )、 $Ni-Mn-Al$ のリチウム含有複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ のリチウム含有複合酸化物、 $LiMaO_2$ と $Li_2MbO_3$ との固溶体などが挙げられる。なお、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム含有複合酸化物としては、 $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ などが挙げられる。また、 $LiMaO_2$ と $Li_2MbO_3$ との固溶体としては、例えば、 $xLiMaO_2 \cdot (1-x)Li_2MbO_3$ などが挙げられる。ここで、 $x$ は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 $Ma$ は平均酸化状態が $3+$ である1種類以上の遷移金属を表し、 $Mb$ は平均酸化状態が $4+$ である1種類以上の遷移金属を表す。このような固溶体としては、 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ などが挙げられる。

なお、本明細書において、「平均酸化状態」とは、前記「1種類以上の遷移金属」の平均の酸化状態を示し、遷移金属のモル量と原子価とから算出される。例えば、「1種類以上の遷移金属」が、 $50mol\%$ の $Ni^{2+}$ と $50mol\%$ の $Mn^{4+}$ から構成される場合には、「1種類以上の遷移金属」の平均酸化状態は、 $(0.5) \times (2+) + (0.5) \times (4+) = 3+$ となる。

[0121] スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム ( $LiMn_2O_4$ ) や、マンガン酸リチウム ( $LiMn_2O_4$ )

) のMnの一部を他の遷移金属で置換した化合物が挙げられる。具体例としては、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ などの $Li_s[Mn_{2-t}Mc_t]O_4$ が挙げられる。ここで、Mcは平均酸化状態が4+である1種類以上の遷移金属を表す。Mcの具体例としては、Ni、Co、Fe、Cu、Cr等が挙げられる。また、tは $0 < t < 1$ を満たす数を表し、sは $0 \leq s \leq 1$ を満たす数を表す。なお、正極活物質としては、 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  ( $0 < x < 2$ ) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物なども用いることができる。

[0122] オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、オリビン型リン酸鉄リチウム ( $LiFePO_4$ )、オリビン型リン酸マンガンリチウム ( $LiMnPO_4$ ) などの $Li_yMdPO_4$ で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。ここで、Mdは平均酸化状態が3+である1種類以上の遷移金属を表し、例えばMn、Fe、Co等が挙げられる。また、yは $0 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す。さらに、 $Li_yMdPO_4$ で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物は、Mdが他の金属で一部置換されていてもよい。置換しうる金属としては、例えば、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、BおよびMoなどが挙げられる。

[0123] <リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の調製方法>

上記リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物と同様に、上記各成分を分散媒に分散させることにより調製することができる。なお、正極用スラリー組成物中の上記各成分の割合は、適宜に調整することができる。

[0124] (リチウムイオン二次電池用電極)

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、本発明のスラリー組成物を用いて得られる電極合材層を有する。より具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備え、電極合材層には、少なくとも、電極活物質および結着材としての共重合体Xが含まれている。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、そ



れら各成分の好適な存在比は、電極用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

そして、上記リチウムイオン二次電池用電極は、本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物を使用して調製しているので、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減しつつ、寿命特性を向上させることができる。

[0125] <リチウムイオン二次電池用電極の製造>

なお、上記リチウムイオン二次電池用電極は、例えば、上述したリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたりチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

[0126] [塗布工程]

上記リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる電極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0127] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては銅箔が特に好ましい。また、正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、1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用いてもよい。

## [0128] [乾燥工程]

集電体上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上のスラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極合材層を形成し、集電体と電極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用電極を得ることができる。

[0129] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。

さらに、電極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、電極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

## [0130] &lt;リチウムイオン二次電池用電極の性状&gt;

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、下記式（１）：

電極活物質の被覆度 = (電極活物質のBET比表面積 - 電極のBET比表面積) / 電極活物質のBET比表面積

で求められる電極活物質の被覆度が、好ましくは0.25以上、より好ましくは0.30以上、更に好ましくは0.40以上であり、好ましくは0.70以下、より好ましくは0.65以下、更に好ましくは0.60以下である。電極活物質の被覆度が0.25以上であれば、電極表面のリチウム析出を効果的に抑制することができる。一方、電極活物質の被覆度が0.70以下であれば、リチウムイオン二次電池の内部特性を一層低減させることができる。

なお、本発明のリチウムイオン二次電池用電極のBET比表面積は、好ましくは1.0 m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは1.2 m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは1.5 m<sup>2</sup>/g以上であり、好ましくは3.0 m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは2.5 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは2.0 m<sup>2</sup>/g以下である。

ここで、電極のBET比表面積は、本明細書の実施例に記載の方法で測定

することができる。

[0131] (リチウムイオン二次電池)

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備え、例えば負極として、本発明のリチウムイオン二次電池用電極（負極）を用いたものである。そして、上記リチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いているので、内部抵抗が低減され、そして寿命特性に優れている。

なお以下では上記リチウムイオン二次電池用負極を使用したリチウムイオン二次電池について説明するが、本発明のバインダー組成物を用いて製造し得るリチウムイオン二次電池としては、正極のみが本発明のリチウムイオン二次電池用正極であるリチウムイオン二次電池や、正極および負極の双方が本発明のリチウムイオン二次電池用電極であるリチウムイオン二次電池も挙げられる。

[0132] <正極>

上記リチウムイオン二次電池の正極としては、リチウムイオン二次電池用正極として用いられる既知の正極を用いることができる。具体的には、正極としては、例えば、正極合材層を集電体上に形成してなる正極を用いることができる。

なお、集電体としては、アルミニウム等の金属材料からなるものを用いることができる。また、正極合材層としては、既知の正極活物質と、導電材と、結着材とを含む層を用いることができる。

[0133] <電解液>

電解液としては、溶媒に電解質を溶解した電解液を用いることができる。

ここで、溶媒としては、電解質を溶解可能な有機溶媒を用いることができる。具体的には、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のアルキルカーボネート系溶媒に、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、酢酸メチル、ジメト

キシエタン、ジオキソラン、プロピオン酸メチル、ギ酸メチル等の粘度調整溶媒を添加したものをを用いることができる。

電解質としては、リチウム塩を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、特開2012-204303号公報に記載のものをを用いることができる。これらのリチウム塩の中でも、有機溶媒に溶解しやすく、高い解離度を示すという点より、電解質としては $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。

#### [0134] <セパレータ>

セパレータとしては、例えば、特開2012-204303号公報に記載のものをを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、リチウムイオン二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系の樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）からなる微多孔膜が好ましい。

#### [0135] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

上記リチウムイオン二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。リチウムイオン二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。リチウムイオン二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

### 実施例

[0136] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実験1～4における実施例および比較例において、共重合体X、水溶性重

合体 Y、および粒子状重合体 Z の電解液膨潤度、水溶性重合体 Y の 1 % 水溶液粘度、粒子状重合体 Z のガラス転移温度およびゲル含有量、電極における電極活物質の被覆度、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、保存安定性、リチウム析出の有無は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0137] <電解液膨潤度>

共重合体 X を含む水溶液、水溶性重合体 Y を含む水溶液および粒子状重合体 Z を含む水分散液をそれぞれ、湿度 50 %、温度 23 ~ 25 °C の環境下で乾燥させて、厚み  $1 \pm 0.3$  mm に成膜した。成膜したフィルムを、温度 60 °C の真空乾燥機で 10 時間乾燥させた後、裁断して約 1 g を精秤した。得られたフィルム片の質量を  $W_0$  とする。このフィルム片を、温度 60 °C の環境下で、電解液（組成：濃度 1.0 M の LiPF<sub>6</sub> 溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）= 3 / 7（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート 2 体積 %（溶媒比）を添加））に 3 日間浸漬し、膨潤させた。その後、フィルム片を引き上げ、表面の電解液をキムワイプで拭いた後、質量を測定した。膨潤後のフィルム片の質量を  $W_1$  とする。

そして、以下の計算式を用いて電解液膨潤度を算出した。

$$\text{電解液膨潤度 (質量\%)} = W_1 / W_0 \times 100$$

<1 % 水溶液粘度>

濃度および pH 調整後の水溶性重合体 Y の 1 % 水溶液の粘度を、B 型粘度計（25 °C、回転数 60 rpm）を用いて測定した。

<ガラス転移温度>

粒子状重合体 Z を含む水分散液を、湿度 50 %、温度 23 ~ 26 °C の環境下で 3 日間乾燥させて、厚み  $1 \pm 0.3$  mm に成膜した。成膜したフィルムを、温度 60 °C の真空乾燥機で 10 時間乾燥させた。その後、乾燥させたフィルムをサンプルとし、JIS K 7121 に準拠して、測定温度 -100 °C

～180℃、昇温速度5℃/分の条件下、示差走査熱量分析計（ナノテクノロジー社製、DSC6220S11）を用いてガラス転移温度T<sub>g</sub>（℃）を測定した。

#### <ゲル含有量>

粒子状重合体Zを含む水分散液を、湿度50%、温度23～25℃の環境下で乾燥させて、厚み1±0.3mmに成膜した。成膜したフィルムを、温度60℃の真空乾燥機で10時間乾燥させた。その後、乾燥させたフィルムを3～5mm角に裁断し、約1gを精秤した。裁断により得られたフィルム片の質量をw<sub>0</sub>とする。このフィルム片を、50gのテトラヒドロフラン（THF）に24時間浸漬した。その後、THFから引き揚げたフィルム片を温度105℃で3時間真空乾燥して、不溶分の質量w<sub>1</sub>を計測した。

そして、以下の計算式を用いてゲル含有量を算出した。

$$\text{ゲル含有量（質量％）} = w_1 / w_0 \times 100$$

#### <電極活物質の被覆度（実験4）>

電極活物質（負極活物質）のBET比表面積と、製造した電極（負極）のBET比表面積をそれぞれ以下の様にして測定した。

まず、電極活物質のBET比表面積は、電極活物質の粉体を測定試料とし、電極のBET比表面積は、製造した電極（集電体を含む）から2.5cm×0.5cmの大きさの短冊辺を切り出し、この短冊辺60枚を測定試料とした。

これら各々の測定試料について、120℃で30分間の真空脱気処理を施した後、自動比表面積／細孔分布測定装置「BELSORP-miniII」（マイクロトラック・ベル社製）を用い、液体窒素温度（-196℃）条件で定容量法ガス吸着法により、窒素吸着等温測定を行った。得られた吸着等温線から、BETプロットを作成し、相対圧0.05から相対圧0.30の範囲内で最も相関係数が高くなる2点を選択し、BET比表面積（m<sup>2</sup>/g）を求めた。

次いで、上述のようにして得られた電極活物質のBET比表面積と電極の

B E T比表面積を用いて、以下の計算式により電極活物質の被覆度を算出した。

電極活物質の被覆度 = (電極活物質のB E T比表面積 - 電極のB E T比表面積) / 電極活物質のB E T比表面積

<電極の生産性(実験1~3)>

粘度が $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (B型粘度計、12rpmで測定)となるように調製したスラリー組成物の固形分濃度を以下の基準で評価した。スラリー組成物の固形分濃度が高いほど、スラリー組成物の乾燥が容易になり、生産性が向上することを表す。

A : 固形分濃度が40質量%以上

B : 固形分濃度が35質量%以上40質量%未満

C : 固形分濃度が35質量%未満

<負極合材層と集電体の密着性(実験1)>

作製したリチウムイオン二次電池用負極を長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とし、負極合材層を有する面を下にして負極合材層表面にセロハンテープ(JIS Z1522に規定されるもの)を貼り付け、集電体の一端を垂直方向に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した(なお、セロハンテープは試験台に固定されている)。測定を3回行い、その平均値を求めてこれを剥離ピール強度とし、以下の基準により評価した。剥離ピール強度の値が大きいほど、負極合材層と集電体の密着性に優れることを示す。

A : 剥離ピール強度が2.0N/m以上

B : 剥離ピール強度が1.5N/m以上2.0N/m未満

C : 剥離ピール強度が1.5N/m未満

<負極合材層と集電体の密着性(実験2)>

「負極合材層と集電体の密着性(実験1)」と同様にして剥離ピール強度を得て、以下の基準により評価した。剥離ピール強度の値が大きいほど、負極合材層と集電体の密着性に優れることを示す。

A : 剥離ピール強度が 15.0 N/m 以上

B : 剥離ピール強度が 10.0 N/m 以上 15.0 N/m 未満

C : 剥離ピール強度が 10.0 N/m 未満

<負極合材層と集電体の密着性（実験3）>

「負極合材層と集電体の密着性（実験1）」と同様にして剥離ピール強度を得て、以下の基準により評価した。剥離ピール強度の値が大きいほど、負極合材層と集電体の密着性に優れることを示す。

A : 剥離ピール強度が 2.0 N/m 以上

B : 剥離ピール強度が 1.5 N/m 以上 2.0 N/m 未満

C : 剥離ピール強度が 1.0 N/m 以上 1.5 N/m 未満

D : 剥離ピール強度が 1.0 N/m 未満

<リチウムイオン二次電池のレート特性（実験1）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度 25℃で、5時間静置した。次に、温度 25℃、0.2 C の定電流法にて、セル電圧 3.65 V まで充電し、その後、温度 60℃で 12 時間エージング処理を行った。そして、温度 25℃、0.2 C の定電流法にて、セル電圧 3.00 V まで放電した。その後、0.2 C の定電流にて、CC-CV 充電（上限セル電圧 4.30 V）を行い、0.2 C の定電流にて 3.00 V まで CC 放電を行った。

次に、温度 25℃の環境下、4.30-3.00 V 間で、0.2 C の定電流充放電を実施し、このときの放電容量を C0 と定義した。その後、同様に 0.2 C の定電流にて CC-CV 充電、1.0 C の定電流にて放電を実施し、このときの放電容量を C1 と定義した。そして、レート特性として、 $\Delta C = (C1 / C0) \times 100 (\%)$  で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率  $\Delta C$  の値は大きいほど、高電流での放電容量が高く、そして内部抵抗が低いことを示す。

A :  $\Delta C$  が 85% 以上

B :  $\Delta C$  が 75% 以上 85% 未満



C :  $\Delta C$ が65%以上75%未満

D :  $\Delta C$ が65%未満

#### <リチウムイオン二次電池のレート特性（実験2）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で、5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流にて、CC-CV充電（上限セル電圧4.20V）を行い、0.2Cの定電流にて3.00VまでCC放電を行った。

次に、温度25℃の環境下、4.20-3.00V間で、0.2Cの定電流充放電を実施し、このときの放電容量をC0と定義した。その後、同様に0.2Cの定電流にてCC-CV充電、3.0Cの定電流にて放電を実施し、このときの放電容量をC1と定義した。そして、レート特性として、 $\Delta C = (C1 / C0) \times 100 (\%)$ で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率 $\Delta C$ の値は大きいほど、高電流での放電容量が高く、そして内部抵抗が低いことを示す。

A :  $\Delta C$ が80%以上

B :  $\Delta C$ が75%以上80%未満

C :  $\Delta C$ が65%以上75%未満

D :  $\Delta C$ が65%未満

#### <リチウムイオン二次電池のレート特性（実験3、実験4）>

「リチウムイオン二次電池のレート特性（実験1）」と同様にして、レート特性として、 $\Delta C = (C1 / C0) \times 100 (\%)$ で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率 $\Delta C$ の値は大きいほど、高電流での放電容量が高く、そして内部抵抗が低いことを示す。

A :  $\Delta C$ が70%以上

B :  $\Delta C$ が65%以上70%未満

C :  $\Delta C$ が55%以上65%未満

D :  $\Delta C$ が55%未満

#### <リチウムイオン二次電池のサイクル特性（実験1）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限セル電圧4.30V）を行い、0.2Cの定電流法にて3.00VまでCC放電を行った。

その後、温度25℃の環境下、セル電圧4.30-3.00V、1.0Cの充放電レートにて充放電の操作を100サイクル行った。そして、1サイクル目の容量、すなわち初期放電容量X1、および、100サイクル目の放電容量X2を測定し、 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100 (\%)$ で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、サイクル特性に優れていることを示す。

A :  $\Delta C'$ が85%以上

B :  $\Delta C'$ が80%以上85%未満

C :  $\Delta C'$ が75%以上80%未満

D :  $\Delta C'$ が75%未満

#### <サイクル後の負極の膨らみ（実験1）>

上述したサイクル試験（実験1）後のリチウムイオン二次電池を、温度25℃、0.2Cの定電流にてセル電圧3.00Vまで放電を行い、その後1.0Cの定電流にてCC-CV充電（上限セル電圧4.30V）を実施した。そしてリチウムイオン二次電池を解体して負極を取り出し、負極合材層の厚みT1を厚みゲージにて測定した。リチウムイオン二次電池作製前の負極合材層の厚みをT0とし、 $\Delta T = \{ (T1 - T0) / T0 \} \times 100 (\%)$ で示される厚み変化率を求め、以下の基準により評価した。 $\Delta T$ で表され

る負極の厚みの変化率は、サイクル中の極板構造の崩壊による厚み増加、負極表面におけるLi等の析出による厚み増加、などの寄与を反映し、小さいほどサイクル後の負極が膨らんでいないことを示す。

A :  $\Delta T$  が 30% 未満

B :  $\Delta T$  が 30% 以上 35% 未満

C :  $\Delta T$  が 35% 以上

<リチウムイオン二次電池のサイクル特性（実験2）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度 25℃ で 5 時間静置した。次に、温度 25℃、0.2C の定電流法にて、セル電圧 3.65V まで充電し、その後、温度 60℃ で 12 時間エージング処理を行った。そして、温度 25℃、0.2C の定電流法にて、セル電圧 3.00V まで放電した。その後、0.2C の定電流法にて、CC-CV 充電（上限セル電圧 4.20V）を行い、0.2C の定電流法にて 3.00V まで CC 放電し、その初期放電容量 X1 を測定した。

その後、温度 45℃ の環境下、セル電圧 4.20-3.00V、1.0C の充放電レートにて充放電の操作を 50 サイクル行った。引き続き、0℃ の環境下、セル電圧 4.20-3.00V、0.5C の充放電レートにて充放電の操作を 50 サイクル行った。さらにその後、温度 25℃、0.2C の定電流法にて、CC-CV 充電（セル電圧 4.20V）して、0.2C の定電流法にてセル電圧 3.00V まで放電し、その放電容量 X2 を測定した。

初期放電容量 X1 および放電容量 X2 を用いて、 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100$  (%) で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率  $\Delta C'$  の値が大きいほど、サイクル特性に優れていることを示す。

A :  $\Delta C'$  が 80% 以上

B :  $\Delta C'$  が 75% 以上 80% 未満

C :  $\Delta C'$  が 70% 以上 75% 未満

D :  $\Delta C'$  が 70% 未満

<リチウムイオン二次電池のサイクル特性（実験3、実験4）>

「リチウムイオン二次電池のサイクル特性（実験1）」と同様にして、 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100 (\%)$  で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、サイクル特性に優れていることを示す。

- A :  $\Delta C'$  が90%以上
- B :  $\Delta C'$  が87%以上90%未満
- C :  $\Delta C'$  が85%以上87%未満
- D :  $\Delta C'$  が85%未満

<リチウムイオン二次電池の保存安定性（実験1）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧2.75Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限セル電圧4.30V）を行い、0.2Cの定電流法にてセル電圧3.00VまでCC放電を行なった。

次に、リチウムイオン二次電池のセルの体積（V0）をアルキメデス法によって算出した。その後、温度25℃、0.2Cの定電流法にてセル電圧4.40Vまで充電し、温度80±2℃の条件下で3日間放置したのち、温度25℃、0.2Cの定電流法にてセル電圧3.00Vまで放電した。その後、セルの体積（V1）を測定し、ガス発生量を以下の計算式により算出し、以下の基準により評価した。ガス発生量が少ないほど、高温保存特性に優れていることを示す。

$$\text{ガス発生量 (mL)} = V1 \text{ (mL)} - V0 \text{ (mL)}$$

- A : ガス発生量が4.0mL未満
- B : ガス発生量が4.0mL以上5.0mL未満
- C : ガス発生量が5.0mL以上6.0mL未満

D：ガス発生量が6.0 mL以上

<リチウムイオン二次電池の保存安定性（実験2）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限セル電圧4.20V）を行い、0.2Cの定電流法にてセル電圧3.00VまでCC放電を行なった。

次に、リチウムイオン二次電池のセルの体積（V0）をアルキメデス法によって算出した。その後、温度25℃、0.2Cの定電流法にてセル電圧4.40Vまで充電し、温度80±2℃の条件下で3日間放置したのち、温度25℃、0.2Cの定電流法にてセル電圧3.00Vまで放電した。その後、セルの体積（V1）を測定し、ガス発生量を以下の計算式により算出し、以下の基準により評価した。ガス発生量が少ないほど、高温保存特性に優れていることを示す。

$$\text{ガス発生量 (mL)} = V1 \text{ (mL)} - V0 \text{ (mL)}$$

A：ガス発生量が1.0 mL未満

B：ガス発生量が1.0 mL以上1.5 mL未満

C：ガス発生量が1.5 mL以上2.0 mL未満

D：ガス発生量が2.0 mL以上

<リチウムイオン二次電池の保存安定性（実験3）>

実験1と同様にしてガス発生量を算出し、以下の基準により評価した。ガス発生量が少ないほど、高温保存特性に優れていることを示す。

A：ガス発生量が2.0 mL未満

B：ガス発生量が2.0 mL以上3.0 mL未満

C：ガス発生量が3.0 mL以上4.0 mL未満

D：ガス発生量が4.0 mL以上

<リチウム析出の有無（実験４）>

作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度 25℃で 5 時間静置した。次に、温度 25℃、0.2C の定電流法にて、セル電圧 3.65V まで充電し、その後、温度 60℃で 12 時間エージング処理を行った。そして、温度 25℃、0.2C の定電流法にて、セル電圧 3.00V まで放電した。その後、0.2C の定電流法にて、CC-CV 充電（上限セル電圧 4.30V）を行い、0.2C の定電流法にて 3.00V まで CC 放電を行なった。

その後、温度 25℃の環境下、セル電圧 4.30-3.00V、1.0C の充放電レートにて充放電の操作を 10 サイクル行った。その後、セル電圧 4.40V まで 0.2C で充電を行った後、セルを解体して、負極表面上のリチウム析出の有無を目視で観察した。

[0138]（実験 1）

<実施例 1-1>

[共重合体 X 1 を含む水溶液の調製]

セプタム付き 1L フラスコに、イオン交換水 720g を投入して、温度 40℃に加熱し、流量 100mL/分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、イオン交換水 10g と、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としてのアクリル酸 9.5g（25.0%）と、化合物（B）としてのアクリルアミド 28.5g（74.9%）と、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学（株）製、ATM-35E、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 35$  の化合物（V）に相当、官能数=4）0.038g（0.1%）とを混合して、シリンジでフラスコ内に注入した。その後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの 2.5%水溶液 8.0g をシリンジでフラスコ内に追加した。更に、その 15 分後に、重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの 2.0%水溶液 40g をシリンジで追加した。4 時間後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの 2.5%水溶液 4.0g をフラスコ内に追加し、更に重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの 2.0%水

溶液 20 g を追加して、温度を 60 °C に昇温し、重合反応を進めた。3 時間後、フラスコを空气中に開放して重合反応を停止させ、生成物を温度 80 °C で脱臭し、残留モノマーを除去した。

その後、水酸化リチウムの 10 % 水溶液を用いて生成物の pH を 8 に調整して、カルボン酸リチウム塩基を含有する共重合体 X 1（水溶性）を含む水溶液を得た。そして、共重合体 X 1 の電解液膨潤度を測定した。結果を表 1 に示す。

#### [リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製]

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（理論容量：360 mAh/g）100 部と、バインダー組成物としての共重合体 X 1 を含む水溶液（固形分濃度：4.5 %）を固形分相当で 2.0 部とを投入し、さらにイオン交換水にて固形分濃度が 60 % となるように希釈した。その後、回転速度 40 rpm で 60 分混練して、ペースト状のスラリーを得た。さらに、粘度が  $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （B 型粘度計、12 rpm で測定）となるようにイオン交換水 80 部を加え、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調製した。なお、このときのスラリー組成物の固形分濃度は 4.5 質量% であった。この固形分濃度をもとに、電極の生産性を評価した。結果を表 1 に示す。

#### [リチウムイオン二次電池用負極の製造]

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ 15  $\mu\text{m}$  の銅箔の表面に、塗付量が 12.8 ~ 13.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  となるように塗布した。このリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、300 mm/分の速度で、温度 80 °C のオーブン内を 2 分間、さらに温度 110 °C のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレス機にて密度が 1.68 ~ 1.72  $\text{g}/\text{cm}^3$  となるようプレスし、さらに、水分の除去および架橋のさらなる促進を目的として、真空条件下、温度 105 °C の環境に 4 時間置き、負極を

得た。この負極を用いて負極合材層と集電体の密着性を評価した。結果を表1に示す。

#### [リチウムイオン二次電池用正極の製造]

プラネタリーミキサーに、正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ 100部、導電材としてのアセチレンブラック2部（電気化学工業（株）製、HS-100）、結着材としてのPVDF（ポリフッ化ビニリデン、（株）クレハ化学製、KF-1100）2部を添加し、さらに、分散媒としての2-メチルピリロドンを全固形分濃度が67%となるように加えて混合し、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を調製した。

得られたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、塗布量が $26.5\sim 27.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が塗布されたアルミ箔を、 $0.5\text{m}/\text{分}$ の速度で温度 $60^\circ\text{C}$ のオープン内を2分間かけて搬送することにより、乾燥させた。その後、温度 $120^\circ\text{C}$ にて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、得られた正極原反をロールプレス機にて密度が $3.40\sim 3.50\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにプレスし、さらに、分散媒の除去を目的として、真空条件下、温度 $120^\circ\text{C}$ の環境に3時間置き、正極を得た。

#### [リチウムイオン二次電池の製造]

単層のポリプロピレン製セパレータ、上記の負極および正極を用いて、捲回セル（放電容量 $480\text{mAh}$ 相当）を作製し、アルミ包材内に配置した。その後、電解液として濃度 $1.0\text{M}$ の $\text{LiPF}_6$ 溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）＝ $3/7$ （体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2体積%（溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミ包材の開口を密封するために、温度 $150^\circ\text{C}$ のヒートシールをしてアルミ包材を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。このリチウムイオン二次電池を用いて、レート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、並びに保存安定性を評価した。結果を表1に



示す。

[0139] <実施例 1-2 ~ 1-10、1-16 ~ 1-22>

表 1 ~ 3 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体 X 1 と同様にして、共重合体 X (いずれも水溶性) を調製した。そして、これら共重合体 X を含む水溶液をバインダー組成物として使用した以外は実施例 1-1 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

なお、これらの実施例のうちいくつかにおいて、実施例 1-1 で使用したものに加え、化合物 (B) として 2-ヒドロキシエチルアクリレートを使用し、多官能化合物 (C) としてポリエチレングリコールジアクリレート (共栄社化学 (株) 製、ライトアクリレート 9EG-A、 $n=9$  の化合物 (I) に相当、官能数 = 2) を使用した。

そして、実施例 1-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、保存安定性を評価した。結果を表 1 ~ 3 に示す。

[0140] <実施例 1-11>

共重合体を含む水溶液の調製時に、水酸化リチウムの 10% 水溶液に替えて水酸化ナトリウムの 5% 水溶液を使用した以外は実施例 1-5 と同様にして、共重合体 (水溶性) を調製した。そして、この共重合体を含む水溶液をバインダー組成物として使用した以外は実施例 1-5 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 1-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、保存安定性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0141] <実施例 1-12、1-13、1-15、1-23>

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製時に、共重合体 X 1 を含む水溶液（固形分濃度：4.5%）の配合量を固形分相当で 1.0 部に変更し、下記のようにして調製したスチレン-ブタジエン共重合体よりなる粒子状重合体 Z の水分散液を固形分相当で 1.0 部、さらに配合した以外はそれぞれ実施例 1-5、1-8、1-10、1-22 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 1-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、保存安定性を評価した。結果を表 1~3 に示す。

[スチレン-ブタジエン共重合体よりなる粒子状重合体 Z 1 の水分散液の調製]

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 65 部（63.1%）、脂肪族共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 35 部（34.0%）、カルボキシル基含有単量体としてのイタコン酸 2 部（1.9%）、ヒドロキシル基含有単量体としての 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 部（1.0%）、分子量調整剤としての t-ドデシルメルカプタン 0.3 部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、溶媒としてのイオン交換水 150 部、および、重合開始剤としての過硫酸カリウム 1 部を投入し、十分に攪拌した後、温度 55℃ に加温して重合を開始した。

モノマー消費量が 95.0% になった時点で冷却し、反応を停止した。こうして得られた重合体を含んだ水分散体に、5% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH を 8 に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、温度 30℃ 以下まで冷却し、スチレン-ブタジエン共重合体よりなる粒子状重合体 Z 1 を含む水分散液を得た。なお

、スチレン-ブタジエン共重合体のゲル含有量は92質量%であり、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は10°Cであった。

[0142] <実施例1-14>

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製時に、上述のスチレン-ブタジエン共重合体よりなる粒子状重合体Z1の水分散液に替えて、下記のようにして調製したアクリル系重合体よりなる粒子状重合体Z2の水分散液を固形分相当で1.0部配合した以外は実施例1-13と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例1-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、保存安定性を評価した。結果を表2に示す。

[アクリル系重合体よりなる粒子状重合体Z2の水分散液の調製]

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのn-ブチルアクリレート82部(93.2%)、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体としてのアクリロニトリル2部(2.3%)、カルボキシル基含有単量体としてのメタクリル酸2部、架橋性単量体としてのN-メチロールアクリルアミド1部(1.1%)およびアリルグリシジルエーテル1部(1.1%)、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム4部、溶媒としてのイオン交換水150部、および、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.5部を投入し、十分に攪拌した後、温度80°Cに加熱して重合を開始した。

モノマー消費量が96.0%になった時点で冷却し、反応を停止した。こうして得られたアクリル系重合体を含んだ水分散液に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを7に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、温度30°C以下まで冷却し、アクリル系重合体よりなる粒子状重合体を含む水分散液Z2を得た。なお、

アクリル系重合体のゲル含有量は90質量%であり、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は $-50^{\circ}\text{C}$ であった。

[0143] <比較例1-1～1-5>

表3に示す単量体を当該表に示す量で使用した以外は共重合体X1と同様にして、共重合体X（水溶液）を調製した。そして、これらの共重合体Xを含む水溶液をバインダー組成物として使用した以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。なお、比較例1-5において、単量体組成物中のその他の化合物としてメチルメタクリレートを使用した。

そして、実施例1-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性およびサイクル後の負極の膨らみ、保存安定性を評価した。結果を表3に示す。

[0144] なお、以下に示す表1～3中、

「AA」は、アクリル酸を示し、

「AAm」は、アクリルアミドを示し、

「2-HEA」は、2-ヒドロキシエチルアクリレートを示し、

「EPETA」は、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレートを示し、

「PEGDA」は、ポリエチレングリコールジアクリレートを示し、

「MMA」は、メチルメタクリレートを示す。

[0145]

[表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10
共重合体 X	エチレン性不飽和カルボン酸 化合物(A) [質量%]	25.0	24.9	24.8	24.3	23.8	20.8	47.6	61.9	71.4
	単 量 体 組 成	AA								
	化合物(B) [質量%]	74.9	74.6	74.2	72.8	71.4	62.5	47.6	33.3	23.8
	2-HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	多官能化合物 (C) [質量%]	0.1	0.5	1.0	2.9	4.8	16.7	4.8	4.8	4.8
	PEGDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他の化合物 [質量%]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A/B [-]	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	1.00	1.86	3.00
中和に使用した化合物	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
中和後のpH [-]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
電解液膨潤度 [質量%]	103	103	103	105	105	110	110	105	110	110
配合量(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
粒子状重合体Z1 [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粒子状重合体Z2 [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電極の生産性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
負極合材層と集電体の密着性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
レート特性	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B
サイクル特性	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B
サイクル後の負極の厚み	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B
保存安定性	B	A	A	A	A	B	C	B	B	C

[0146] [表2]

	実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13	実施例 1-14	実施例 1-15	実施例 1-16	実施例 1-17	実施例 1-18	実施例 1-19	実施例 1-20	
共重合体 X	エチレン性不飽和カルボン酸 化合物(A) [質量%]	23.8	23.8	47.6	47.6	71.4	23.8	23.8	22.7	25.0	
	単量体組成	AA	AA	AAm	2-HEA	EPETA	PEGDA	MMA			
	化合物(B) [質量%]	71.4	71.4	47.6	47.6	23.8	—	17.9	34.1	70.0	
	多官能化合物 (C) [質量%]	—	—	—	—	—	71.4	53.5	34.1	5.0	
	その他の化合物 [質量%]	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	—	—	
	A/B [-]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	中和に使用した化合物	0.33	0.33	1.00	1.00	3.00	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
	中和後のpH [-]	NaOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
	電解液膨潤度 [質量%] 配合量(質量部)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	粒子状重合体Z1 [質量部]	105	105	110	110	110	115	115	110	115	105
粒子状重合体Z2 [質量部]	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	
電極の生産性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
負極合材層と集電体の密着性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
レート特性	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	
サイクル特性	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	
サイクル後の負極の厚み	B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	
保存安定性	C	A	A	A	B	B	A	A	A	C	
	B	A	B	B	B	A	A	A	A	C	

[0147] [表3]

		実施例 1-21	実施例 1-22	実施例 1-23	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5
共重合体 X	エチレン性不飽和カルボン酸 化合物(A) [質量%]	75.0	50.0	50.0	15.0	85.0	15.0	15.0	15.0
	化合物(B) [質量%]	20.0	50.0	50.0	85.0	15.0	80.0	—	—
	多官能化合物 (C) [質量%]	—	—	—	—	—	—	85.0	65.0
	その他の化合物 [質量%]	—	—	—	—	—	—	—	—
	A/B [-]	3.00	1.00	1.00	0.18	5.67	0.19	0.18	0.23
	中和に使用した化合物	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
	中和後のpH [-]	8	8	8	8	8	8	8	8
	電解液膨潤度 [質量%]	110	110	110	120	120	115	140	160
	配合量 (質量部)	2	2	1	2	2	2	2	2
	粒子状重合体Z1 [質量部]	—	—	1	—	—	—	—	—
粒子状重合体Z2 [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	
電極の生産性	A	A	A	A	A	A	A	B	B
負極合材層と集電体の密着性	B	B	A	C	C	C	C	C	C
レート特性	B	B	B	D	C	C	D	D	D
サイクル特性	C	C	C	D	D	D	D	D	D
サイクル後の負極の厚み	C	C	C	C	C	C	C	C	C
保存安定性	C	C	B	D	D	D	D	D	D

[0148] 上述の表1～3の実施例1-1～1-23および比較例1-1～1-5より、実施例1-1～1-23では、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が十分に低減され、加えてサイクル特性と保存安定性などの寿命特性を優れたものできていることがわかる。

また、上述の表の実施例1-1～1-10、1-16～1-22より、共重合体Xを調製する際の単量体の種類や配合割合を変更することにより、負極合材層と集電体の密着性、リチウムイオン二次電池の寿命特性を向上させ、さらにリチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減させうることがわかる。

更に、上述の表の実施例1-5と1-11より、共重合体Xを含む水溶液の中和時に水酸化リチウム水溶液を使用し、カルボン酸リチウム塩基を有する共重合体とすることで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、寿命特性を向上させうることがわかる。

また、上述の表の実施例1-5、1-8、1-10、1-22と実施例1-12～1-14、1-23より、共重合体Xと粒子状重合体Zとを併用することで、負極合材層と集電体の密着性を向上させうることがわかる。

[0149] (実験2)

<水溶性重合体Yの調製>

実験2の実施例および比較例で使用する水溶性重合体Y1～Y5は、以下の方法で調製した。そして、水溶性重合体Y1～Y5の1%水溶液粘度、電解液膨潤度を測定した。電解液膨潤度については表4～6に示す。

[水溶性重合体Y1]

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、酸性基含有単量体としてのメタクリル酸32.5部(32.8%)、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのエチルアクリレート65.7部(66.4%)、架橋性単量体としてのエチレンジメタクリレート0.8部(0.8%)、反応性界面活性剤としてポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム(花王株式会社製「ラテムルPD-104」)1.0部、t-ドデシルメルカプタン0.6部、イオン交換水150部、及び過硫酸カリウム(重合開始剤)1.0部を入れ、



十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止した。その後10%NaOHを添加して、pH8に調整し、水溶性重合体Y1を含む水溶液を得た。

得られた水溶性重合体Y1を含む水溶液の一部をとり、水を加えて1質量%水溶液とし、これを試料としてpH8での粘度を測定したところ、68 mPa・sであった。

#### [水溶性重合体Y2]

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、酸性基含有単量体としてのメタクリル酸32.5部(32.8%)、フッ素含有単量体としての2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート7.5部(7.6%)、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのエチルアクリレート58.2部(58.8%)、架橋性単量体としてのエチレンジメタクリレート0.8部(0.8%)、反応性界面活性剤としてポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム(花王株式会社製「ラテムルPD-104」)1.0部、t-ドデシルメルカプタン0.6部、イオン交換水150部、及び過硫酸カリウム(重合開始剤)1.0部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止した。その後10%アンモニア水を添加して、pH8に調整し、水溶性重合体Y2を含む水溶液を得た。

水溶性重合体Y1と同様にして、水溶性重合体Y2の1質量%水溶液の粘度を測定したところ、60 mPa・sであった。

#### [水溶性重合体Y3]

架橋性単量体としてのエチレンジメタクリレートの使用量を0.4部とした以外は、水溶性重合体Y1と同様にして、水溶性重合体Y3を含む水溶液を得た。

なお、単量体組成物の組成は、メタクリル酸33.0%、エチルアクリレート66.6%、エチレンジメタクリレート0.4%であった。

水溶性重合体Y1と同様にして、水溶性重合体Y3の1質量%水溶液の粘

度を測定したところ、 $46 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[水溶性重合体 Y 4]

架橋性単量体としてのエチレンジメタクリレートの使用量を 1.5 部とした以外は、水溶性重合体 Y 1 と同様にして、水溶性重合体 Y 4 を含む水溶液を得た。

なお、単量体組成物の組成は、メタクリル酸 32.6%、エチルアクリレート 65.9%、エチレンジメタクリレート 1.5% であった。

水溶性重合体 Y 1 と同様にして、水溶性重合体 Y 4 の 1 質量%水溶液の粘度を測定したところ、 $240 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であった。

[水溶性重合体 Y 5]

攪拌機付き  $5 \text{ MPa}$  耐圧容器に、酸性基含有単量体としてのメタクリル酸 32.5 部 (32.8%)、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのエチルアクリレート 45.7 部 (46.2%)、アミド基含有単量体としてのアクリルアミド 20.0 部 (20.2%)、架橋性単量体としてのエチレンジメタクリレート 0.8 部 (0.8%)、反応性界面活性剤としてポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム (花王株式会社製「ラテムル PD-104」) 1.0 部、 $t$ -ドデシルメルカプタン 0.6 部、イオン交換水 150 部、及び過硫酸カリウム (重合開始剤) 1.0 部を入れ、十分に攪拌した後、 $60^\circ\text{C}$  に加温して重合を開始した。重合転化率が 96% になった時点で冷却し反応を停止した。その後 10%  $\text{NaOH}$  を添加して、 $\text{pH} 8$  に調整し、水溶性重合体 Y 5 を含む水溶液を得た。

水溶性重合体 Y 1 と同様にして、水溶性重合体 Y 5 の 1 質量%水溶液の粘度を測定したところ、 $74 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であった。

<粒子状重合体 Z の調製>

実験 2 の実施例および比較例で使用する粒子状重合体 Z 1、Z 2 を、実験 1 と同様にして調製した。

[0150] <実施例 2-1>

[共重合体 X 2 を含む水溶液の調製]

セプタム付き 1 L フラスコに、イオン交換水 720 g を投入して、温度 40°C に加熱し、流量 100 mL / 分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、イオン交換水 10 g と、エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) としてのアクリル酸 9.5 g (25.0%) と、化合物 (B) としてのアクリルアミド 28.5 g (75.0%) とを混合して、シリンジでフラスコ内に注入した。その後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの 2.5% 水溶液 8.0 g をシリンジでフラスコ内に追加した。更に、その 15 分後に、重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの 2.0% 水溶液 40 g をシリンジで追加した。4 時間後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの 2.5% 水溶液 4.0 g をフラスコ内に追加し、更に重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの 2.0% 水溶液 20 g を追加して、温度を 60°C に昇温し、重合反応を進めた。3 時間後、フラスコを空気中に開放して重合反応を停止させ、生成物を温度 80°C で脱臭し、残留モノマーを除去した。

その後、水酸化リチウムの 10% 水溶液を用いて生成物の pH を 8 に調整して、カルボン酸リチウム塩基を含有する共重合体 X2 (水溶性) を含む水溶液を得た。そして、共重合体 X2 の電解液膨潤度を測定した。結果を表 4 に示す。

#### [リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製]

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての非晶質コート天然黒鉛 (理論容量 : 350 mAh / g) 100 部と、導電材としてのアセチレンブラック 1 部 (電気化学工業 (株) 製、HS-100) と、共重合体 X2 を含む水溶液 (固形分濃度 : 4.5%) を固形分相当で 1.49 部とを投入し、さらにイオン交換水にて固形分濃度が 60% となるように希釈し、その後、回転速度 45 rpm で 60 分混練した。さらにその後、水溶性重合体 Y1 を含む水分散液 (固形分濃度 : 30%) を固形分相当で 0.01 部投入し、回転速度 40 rpm で 40 分混練した。そして、粘度が  $1100 \pm 100$  mPa · s (B 型粘度計、12 rpm で測定) となるようにイオン交換水を加え、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調製した。なお、このときの

スラリー組成物の固形分濃度は45質量%であった。この固形分濃度をもとに、電極の生産性を評価した。結果を表4に示す。

[リチウムイオン二次電池用負極の製造]

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ15 $\mu$ mの銅箔の表面に、塗付量が8.8~9.2mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布した。このリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、400mm/分の速度で、温度80 $^{\circ}$ Cのオープン内を2分間、さらに温度110 $^{\circ}$ Cのオープン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレス機にて密度が1.48~1.52g/cm<sup>3</sup>となるようプレスし、さらに、真空条件下、温度105 $^{\circ}$ Cの環境に4時間置き、負極を得た。この負極を用いて負極合材層と集電体の密着性を評価した。結果を表4に示す。

[リチウムイオン二次電池用正極の製造]

プラネタリーミキサーに、正極活物質としてのCo-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物100部、導電材としてのアセチレンブラック2部（電気化学工業（株）製、HS-100）、結着材としてのPVDF（ポリフッ化ビニリデン、（株）クレハ化学製、KF-1100）2部を添加し、さらに、分散媒としての2-メチルピリロドンを全固形分濃度が67%となるように加えて混合し、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を調製した。

得られたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の上に、塗布量が16.5~17.5mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布した。その後、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が塗布されたアルミ箔を、0.5m/分の速度で温度60 $^{\circ}$ Cのオープン内を2分間かけて搬送することにより、乾燥させた。その後、温度120 $^{\circ}$ Cにて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、得られた正極原反をロールプレス機にて密度が3.10~3.3

0 g / c m<sup>3</sup>となるようにプレスし、さらに、分散媒の除去を目的として、真空条件下、温度120℃の環境に3時間置き、正極を得た。

[リチウムイオン二次電池の製造]

単層のポリプロピレン製セパレータ、上記の負極および正極を用いて、捲回セル（放電容量400mAh相当）を作製し、アルミ包材内に配置した。その後、電解液として濃度1.0MのLiPF<sub>6</sub>溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）＝3／7（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2体積％（溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミ包材の開口を密封するために、温度150℃のヒートシールをしてアルミ包材を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。このリチウムイオン二次電池を用いて、レート特性、サイクル特性、および保存安定性を評価した。結果を表4に示す。

[0151] <実施例2-2～2-5>

共重合体X2の量および水溶性重合体Y1の量を表4のように変更した以外は、実施例2-1と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例2-1と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表4に示す。

[0152] <実施例2-6、2-7、2-10～2-14、2-23～2-25>

表4～6に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体X2と同様にして、共重合体X（いずれも水溶性）を調製した。そして、これら共重合体Xを使用した以外は、実施例2-3と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度を測定し、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 4 ~ 6 に示す。

なお、これらの実施例のうちいくつかにおいて、表 4 ~ 6 に示す通り、共重合体 X の調製に、実施例 2-1 で使用したものに加え、化合物 (B) として 2-ヒドロキシエチルアクリレートとアクリロニトリル、多官能化合物 (C) としてエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学 (株) 製、ATM-35E、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 35$  の化合物 (V) に相当、官能数 = 4) を使用した。

[0153] <実施例 2-8、2-9>

水溶性重合体 Y 1 を含む水溶液の添加後、さらにそれぞれ表 4 に示す固形分相当量の粒子状重合体 Z 1、Z 2 の水分散液をそれぞれ添加し、回転速度 40 rpm で、45 分混練し、その後粘度が  $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (B 型粘度計、12 rpm で測定) となるようにイオン交換水で調整した以外は、実施例 2-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 4 に示す。

[0154] <実施例 2-15、2-16>

水溶性重合体 Y 1 を含む水溶液の添加後、さらにそれぞれ表 5 に示す固形分相当量の粒子状重合体 Z 1、Z 2 の水分散液をそれぞれ添加し、回転速度 40 rpm で、45 分混練し、その後粘度が  $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (B 型粘度計、12 rpm で測定) となるようにイオン交換水で調整した以外は、実施例 2-11 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー

組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0155] <実施例 2-17>

共重合体 X 1 の量を表 5 のように変更し、そして水溶性重合体 Y 1 を含む水溶液の添加後、さらに表 5 に示す固形分相当量のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製、「MAC 350HC」、電解液膨潤度 115 質量%）の 2% 水溶液を添加し、回転速度 40 rpm で、45 分混練し、その後粘度が  $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （B 型粘度計、12 rpm で測定）となるようにイオン交換水で調整した以外は、実施例 2-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0156] <実施例 2-18>

水溶性重合体 Y 1 を含む水溶液の添加後、表 5 に示す固形分相当量のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製、「MAC 350HC」、電解液膨潤度 115 質量%）の 2% 水溶液を添加し、回転速度 40 rpm で、45 分混練し、さらに表 5 に示す固形分相当量の粒子状重合体 Z 1 を添加して回転速度 40 rpm で、30 分混練し、その後粘度が  $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （B 型粘度計、12 rpm で測定）となるようにイオン交換水で調整した以外は、実施例 2-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リ

チウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0157] <実施例 2-19~2-22>

水溶性重合体 Y 1 に替えて、それぞれ水溶性重合体 Y 2~Y 5 を使用した以外は、実施例 2-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 5~6 に示す。

[0158] <実施例 2-26>

水溶性重合体 Y 2 を含む水溶液の添加後、さらに表 6 に示す固形分相当量の粒子状重合体 Z 1 の水分散液を添加し、回転速度 40 rpm で、45 分混練し、その後粘度が  $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (B 型粘度計、12 rpm で測定) となるようにイオン交換水で調整した以外は、実施例 2-19 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 6 に示す。

[0159] <実施例 2-27>

共重合体 X 2 を含む水溶液の調製時に、水酸化リチウムの 10% 水溶液に替えて水酸化ナトリウムの 10% 水溶液を使用した以外は実施例 2-3 と同



様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 6 に示す。

[0160] <比較例 2-1 ~ 2-3 >

表 6 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体 X 2 と同様にして、共重合体 X (いずれも水溶性) を調製した。そして、これら共重合体 X をそれぞれ使用した以外は、実施例 2-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

なお、表 6 に示す通り、共重合体 X の調製に、実施例 2-1 で使用したものに加え、その他の化合物 (単量体) としてメチルアクリレートを使用した。

そして、実施例 2-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度を測定し、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 6 に示す。

[0161] なお、以下に示す表 4 ~ 6 中、

「AA」は、アクリル酸を示し、

「AAm」は、アクリルアミドを示し、

「2-HEA」は、2-ヒドロキシエチルアクリレートを示し、

「AN」はアクリロニトリルを示し、

「EPETA」は、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレートを示し、

「MA」は、メチルアクリレートを示し、

「CMC」は、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を示す。

[0162] [表4]

			実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7	実施例 2-8	実施例 2-9	実施例 2-10		
共 重 合 体 X	単 量 体 組 成	エチレン性不飽和カル ボン酸化合物(A) [質量%]	AA	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	50.0	75.0	25.0	25.0	24.0	
		化合物(B) [質量%]	AAn	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	50.0	25.0	75.0	75.0	75.0	75.0
			2-HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		多官能化合物(C) [質量%]	EPETA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
		その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A/B [-]			0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	1.00	3.00	0.33	0.33	0.32	
	中和に使用した化合物			LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	
	電解液膨潤度 [質量%]			105	105	105	105	105	110	110	105	105	105	
	配合量 [質量部]			1.49	1.4	1.3	1.1	1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
重 水 溶 性 Y	種類			Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1		
	電解液膨潤度 [質量%]			350	350	350	350	350	350	350	350	350		
	配合量 [質量部]			0.01	0.1	0.2	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2		
Y/X [-]				0.007	0.071	0.154	0.364	0.500	0.154	0.154	0.154	0.154		
重 粒 子 状 Z	種類			—	—	—	—	—	—	Z1	Z2	—		
	ゲル含有量 [質量%]			—	—	—	—	—	—	91	90	—		
	電解液膨潤度 [質量%]			—	—	—	—	—	—	150	450	—		
	配合量 [質量部]			—	—	—	—	—	—	1	1	—		
Z/X [-]				—	—	—	—	—	—	0.77	0.77	—		
Z/(X+Y) [-]				—	—	—	—	—	—	0.67	0.67	—		
増粘剤	種類			—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	配合量 [質量部]			—	—	—	—	—	—	—	—	—		
電極の生産性				B	B	B	B	B	B	B	B	A		
負極合材層と集電体の密着性				B	B	B	B	B	B	A	A	B		
レート特性				B	A	A	B	B	B	B	A	A		
サイクル特性				C	B	B	B	C	B	B	B	A		
保存安定性				C	B	B	B	C	B	B	A	B		

[0163]

[表5]

			実施例 2-11	実施例 2-12	実施例 2-13	実施例 2-14	実施例 2-15	実施例 2-16	実施例 2-17	実施例 2-18	実施例 2-19	実施例 2-20	実施例 2-21	
共重 合体 X	単 量 体 組 成	エチレン性不飽和カル ボン酸化合物 (A) [質量%]	AA	25.0	25.0	25.0	20.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
		化合物 (B) [質量%]	AAm	70.0	65.0	60.0	50.0	70.0	70.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
			2-HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		多官能化合物 (C) [質量%]	EPETA	5.0	10.0	15.0	30.0	5.0	5.0	—	—	—	—	—
	その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A/B [-]			0.36	0.38	0.42	0.40	0.36	0.36	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
	中和に使用した化合物			LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
	電解液膨潤度 [質量%]			105	110	115	118	105	105	105	105	105	105	105
	配合量 [質量部]			1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.8	0.8	1.3	1.3	1.3
重 合 体 Y	種類		Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y2	Y3	Y4	
	電解液膨潤度 [質量%]		350	350	350	350	350	350	350	350	350	670	230	
	配合量 [質量部]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
Y/X [-]			0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.250	0.250	0.154	0.154	0.154	
重 合 粒 子 状 Z	種類		—	—	—	—	Z1	Z2	—	Z1	—	—	—	
	ゲル含有量 [質量%]		—	—	—	—	91	90	—	91	—	—	—	
	電解液膨潤度 [質量%]		—	—	—	—	150	450	—	150	—	—	—	
	配合量 [質量部]		—	—	—	—	1	1	—	1	—	—	—	
Z/X [-]			—	—	—	—	0.77	0.77	—	1.25	—	—	—	
Z/(X+Y) [-]			—	—	—	—	0.67	0.67	—	1.00	—	—	—	
増粘剤	種類		—	—	—	—	—	—	CMC	CMC	—	—	—	
	配合量 [質量部]		—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	—	—	—	
電極の生産性			A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	
負極材層と集電体の密着性			B	B	B	B	A	A	B	A	B	B	B	
レート特性			A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	
サイクル特性			A	A	A	B	A	A	B	B	A	A	B	
保存安定性			B	A	A	B	A	A	B	B	A	B	B	

[0164]

[表6]

			実施例 2-22	実施例 2-23	実施例 2-24	実施例 2-25	実施例 2-26	実施例 2-27	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	
共重合体 X	単量体組成	エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A) [質量%]	AA	25.0	25.0	50.0	25.0	25.0	25.0	25.0	10.0	80.0
		化合物(B) [質量%]	AAn	75.0	—	—	—	75.0	75.0	40.0	80.0	10.0
			2-HEA	—	75.0	50.0	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	—	75.0	—	—	—	—	—
		多官能化合物(C) [質量%]	EPETA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	—	35.0	10.0	10.0
	A/B [-]			0.33	0.33	1.00	0.33	0.33	0.33	0.63	0.13	8.00
	中和に使用した化合物			LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	NaOH	LiOH	LiOH	LiOH
	電解液膨潤度 [質量%]			105	107	113	115	105	105	140	115	125
	配合量 [質量部]			1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
重合体 Y 水溶性	種類		Y5	Y1	Y1	Y1	Y2	Y1	Y1	Y1	Y1	
	電解液膨潤度 [質量%]		180	350	350	350	350	350	350	350	350	
	配合量 [質量部]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
Y/X [-]			0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	
重合体 Z 粒子状	種類		—	—	—	—	Z1	—	—	—	—	
	ゲル含有量 [質量%]		—	—	—	—	91	—	—	—	—	
	電解液膨潤度 [質量%]		—	—	—	—	150	—	—	—	—	
	配合量 [質量部]		—	—	—	—	1	—	—	—	—	
Z/X [-]			—	—	—	—	0.77	—	—	—	—	
Z/(X+Y) [-]			—	—	—	—	0.67	—	—	—	—	
増粘剤	種類		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	配合量 [質量部]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
電極の生産性			B	B	B	B	A	B	B	B	B	
負極材層と集電体の密着性			B	B	B	B	A	B	B	B	B	
レート特性			B	B	C	B	A	B	C	C	C	
サイクル特性			B	B	C	C	A	B	D	D	D	
保存安定性			B	B	B	B	A	B	D	D	D	

[0165] 上述の表4～6の実施例2-1～2-27および比較例2-1～2-3より、実施例2-1～2-27では、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が十分に低減され、加えてサイクル特性と保存安定性などの寿命特性を優れたものとできていることがわかる。

また、上述の表の実施例2-1～2-5より、共重合体Xの配合量、水溶性重合体Yの配合量、そしてそれらの比(Y/X)を変更することにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。

そして、上述の表の実施例2-3、2-6、2-7、2-10～2-14、2-23～2-25より、共重合体Xを調製する際の単量体の種類や配合割合を変更することにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、そして電極の生産性、リチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上さ

せ得ることがわかる。

加えて、上述の表の実施例 2-3、2-8、2-9、2-19 および実施例 2-11、2-15、2-16、2-26 より、さらに粒子状重合体 Z を使用することで、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性およびリチウムイオン二次電池の保存特性を更に向上させ得ることがわかる。

また、上述の表の実施例 2-17、2-18 より、増粘剤を併用した場合でも、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が十分に低減され、加えてサイクル特性と保存安定性などの寿命特性を優れたものとしてできていることがわかる。

そして、上述の表の実施例 2-3、2-19～2-22 より、水溶性重合体 Y の組成を変更することで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。特に実施例 2-3 と 2-19 を比較することにより、水溶性重合体 Y にフッ素含有単量体由来の構造単位を含めることで、リチウムイオン二次電池の寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。

加えて、上述の表の実施例 2-3、2-27 より、共重合体 X を含む水溶液の中和時に水酸化リチウム水溶液を使用し、カルボン酸リチウム塩基を有する共重合体 X とすることで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減しうることがわかる。

#### [0166] (実験 3)

##### <粒子状重合体 Z の調製>

実験 3 の実施例および比較例で使用する粒子状重合体 Z 1～Z 5 は、以下の方法で調製した。そして、粒子状重合体 Z 1～Z 5 のゲル含有量、電解液膨潤度、ガラス転移温度を測定した。ゲル含有量、電解液膨潤度については表 7～9 に示す。

##### [粒子状重合体 Z 1 (スチレン-ブタジエン系重合体)]

実験 1 と同様にして、スチレン-ブタジエン系重合体よりなる粒子状重合体 Z 1 を含む水分散液を得た。

## [粒子状重合体 Z 2 (アクリル系重合体)]

実験 1 と同様にして、アクリル系重合体よりなる粒子状重合体 Z 2 を含む水分散液を得た。

## [粒子状重合体 Z 3 (スチレン-ブタジエン系重合体)]

分子量調整剤としての t-ドデシルメルカプタン 0.4 部とした以外は、粒子状重合体 Z 1 と同様にして、スチレン-ブタジエン系重合体よりなる粒子状重合体 Y 2 を含む水分散液を得た。なお、粒子状重合体 Z 3 のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は 10℃であった。

## [粒子状重合体 Z 4 (スチレン-ブタジエン系重合体)]

分子量調整剤としての t-ドデシルメルカプタン 0.2 部とした以外は、粒子状重合体 Z 1 と同様にして、スチレン-ブタジエン系重合体よりなる粒子状重合体 Z 4 を含む水分散液を得た。なお、粒子状重合体 Z 4 のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は 10℃であった。

## [粒子状重合体 Z 5 (スチレン-ブタジエン系重合体)]

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 63 部 (61.2%)、脂肪族共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 33 部 (32.0%)、カルボキシル基含有単量体としてのイタコン酸 2 部 (1.9%)、フッ素含有単量体としてのメタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチル 4 部 (3.9%)、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 部 (1.0%)、分子量調整剤としての t-ドデシルメルカプタン 0.3 部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、溶媒としてのイオン交換水 150 部、および、重合開始剤としての過硫酸カリウム 1 部を投入し、十分に攪拌した後、温度 55℃に加温して重合を開始した。

モノマー消費量が 95.0%になった時点で冷却し、反応を停止した。こうして得られた重合体を含んだ水分散体に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH を 8 に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、温度 30℃以下まで冷却し、スチレン-ブタジエン系重合体よりなる粒子状重合体 Z 5 を含む水分散液を得た。なお

、粒子状重合体Z5のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は10℃であった。

[0167] <実施例3-1>

[共重合体X3を含む水溶液の調製]

実験2の共重合体X2と同様に、以下のように共重合体X3を含む水溶液を調製した。

セプタム付き1Lフラスコに、イオン交換水720gを投入して、温度40℃に加熱し、流量100mL/分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、イオン交換水10gと、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としてのアクリル酸9.5g（25.0%）と、化合物（B）としてのアクリルアミド28.5g（75.0%）とを混合して、シリンジでフラスコ内に注入した。その後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの2.5%水溶液8.0gをシリンジでフラスコ内に追加した。更に、その15分後に、重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの2.0%水溶液40gをシリンジで追加した。4時間後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの2.5%水溶液4.0gをフラスコ内に追加し、更に重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの2.0%水溶液20gを追加して、温度を60℃に昇温し、重合反応を進めた。3時間後、フラスコを空気中に開放して重合反応を停止させ、生成物を温度80℃で脱臭し、残留モノマーを除去した。

その後、水酸化リチウムの10%水溶液を用いて生成物のpHを8に調整して、カルボン酸リチウム塩基を含有する共重合体X3（水溶性）を含む水溶液を得た。そして、共重合体X3の電解液膨潤度を測定した。結果を表7に示す。

[リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製]

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（理論容量：360mAh/g）100部と、共重合体X3を含む水溶液（固形分濃度：4.5%）を固形分相当で1.0部とを投入し、さらにイオン交換水にて固形分濃度が60%となるように希釈し、その後、回転速度45rpmで60分混練した。さらにその後、粒子状重合体Z1を含む水分散液（固形分濃度：4

0%)を固形分相当で0.2部投入し、回転速度40rpmで40分混練した。そして、粘度が $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (B型粘度計、12rpmで測定)となるようにイオン交換水を加え、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調製した。なお、このときのスラリー組成物の固形分濃度は45質量%であった。この固形分濃度をもとに、電極の生産性を評価した。結果を表7に示す。

#### [リチウムイオン二次電池用負極の製造]

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔の表面に、塗付量が $13.8 \sim 14.2 \text{ mg/cm}^2$ となるように塗布した。このリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、 $400 \text{ mm/分}$ の速度で、温度 $80^\circ\text{C}$ のオープン内を2分間、さらに温度 $110^\circ\text{C}$ のオープン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレス機にて密度が $1.68 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ となるようプレスし、さらに、真空条件下、温度 $105^\circ\text{C}$ の環境に4時間置き、負極を得た。この負極を用いて負極合材層と集電体の密着性を評価した。結果を表7に示す。

#### [リチウムイオン二次電池用正極の製造]

プラネタリーミキサーに、正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ 100部、導電材としてのアセチレンブラック2部(電気化学工業(株)製、HS-100)、結着材としてのPVDF(ポリフッ化ビニリデン、(株)クレハ化学製、KF-1100)2部を添加し、さらに、分散媒としての2-メチルピリロドンを全固形分濃度が67%となるように加えて混合し、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を調製した。

得られたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、塗布量が $26.0 \sim 27.0 \text{ mg/cm}^2$ となるように塗布した。その後、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が塗布されたアルミ箔を、 $0.5 \text{ m/分}$ の速度



で温度60℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより、乾燥させた。その後、温度120℃にて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、得られた正極原反をロールプレス機にて密度が3.40~3.50 g/cm<sup>3</sup>となるようにプレスし、さらに、分散媒の除去を目的として、真空条件下、温度120℃の環境に3時間置き、正極を得た。

#### [リチウムイオン二次電池の製造]

単層のポリプロピレン製セパレータ、上記の負極および正極を用いて、捲回セル（放電容量520mAh相当）を作製し、アルミ包材内に配置した。その後、電解液として濃度1.0MのLiPF<sub>6</sub>溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）=3／7（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2体積%（溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミ包材の開口を密封するために、温度150℃のヒートシールをしてアルミ包材を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。このリチウムイオン二次電池を用いて、レート特性、サイクル特性、および保存安定性を評価した。結果を表7に示す。

#### [0168]（実施例3-2~3-5、3-25）

粒子状重合体Z1の量を表7、9のように変更した以外は、実施例3-1と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例3-1と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表7、9に示す。

#### [0169]（実施例3-6、3-7、3-14、3-19、3-20、3-22~3-24）

表7~9に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体X3と同様にして、共重合体X（いずれも水溶性）を調製した。そして、これら共重合体Xと、粒子状重合体Z1とを含むバインダー組成物を使用した以外

は、実施例 3-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 3-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度を測定し、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 7~9 に示す。

なお、表 7~9 に示す通り、これらの実施例のうちのいくつかにおいて、共重合体 X の調製に、実施例 3-1 で使用したものに加え、化合物 (B) として 2-ヒドロキシエチルアクリレートとアクリロニトリル、多官能化合物 (C) としてエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学 (株) 製、ATM-35E、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 35$  の化合物 (V) に相当、官能数 = 4) を使用し、その他の化合物 (単量体) としてメチルアクリレートを使用した。

[0170] (実施例 3-8~3-10、3-21)

粒子状重合体 Z1 に替えて、それぞれ粒子状重合体 Z3、Z4、Z2、Z5 を使用した以外は、実施例 3-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 3-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 7、8 に示す。

[0171] (実施例 3-11~3-13)

共重合体 X3 の量を表 8 のように変更した以外は、実施例 3-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオ

ン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 3-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 8 に示す。

[0172] (実施例 3-15 ~ 3-18)

表 8 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体 X 3 と同様にして、共重合体 X (いずれも水溶性) を調製した。そして、これら共重合体 X と、粒子状重合体 Z 1 とを含むバインダー組成物を使用した以外は、実施例 3-12 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 3-1 と同様にして、共重合体 X の電解液膨潤度を測定し、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 8 に示す。

[0173] (実施例 3-26)

共重合体 X を含む水溶液の調製時に、水酸化リチウムの 10% 水溶液に替えて水酸化ナトリウムの 10% 水溶液を使用した以外は実施例 3-3 と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例 3-1 と同様にして、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表 9 に示す。

[0174] (比較例 3-1 ~ 3-3)

表 9 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体 X 3 と同様にして、共重合体 X (いずれも水溶性) を調製した。そして、これら共重

合体Xと、表9に示す粒子状重合体Zをそれぞれ使用した以外は、実施例3-3と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例3-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度を測定し、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表9に示す。

[0175] (比較例3-4)

共重合体X3に替えて、後述する方法で調製した共重合体Xを使用した以外は、実施例3-3と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例3-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度を測定し、電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、および、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、保存安定性を評価した。結果を表9に示す。

<共重合体Xを含む水溶液の調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)としてのアクリル酸24.0部(24.4%)、エチルアクリレート(20°Cにおける水溶解度:2g/100g)72.4部(73.6%)、化合物(B)としてのエチレングリコールジメタクリレート2.0部(2.0%)、反応性界面活性剤としてポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム(花王株式会社製「ラテムルPD-104」)1.0部、トドシルメルカプタン0.6部、イオン交換水150部、及び過硫酸カリウム(重合開始剤)1.0部を入れ、十分に攪拌した後、60°Cに加熱して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止した。

その後水酸化ナトリウムの10%水溶液を添加してpH8に調整して、共重合体X（水溶性）を含む水溶液を得た。

[0176] なお、以下に示す表7～9中、

「AA」は、アクリル酸を示し、

「AAm」は、アクリルアミドを示し、

「2-HEA」は、2-ヒドロキシエチルアクリレートを示し、

「AN」はアクリロニトリルを示し、

「EDMA」はエチレングリコールジメタクリレートを示し、

「EPETA」は、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレートを示し、

「MA」は、メチルアクリレートを示し、

「EA」は、エチルアクリレートを示す。

[0177] [表7]

		実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6	実施例 3-7	実施例 3-8	実施例 3-9	実施例 3-10	
共 重 合 体 X	エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A) [質量%]	AA	25.0	25.0	25.0	25.0	50.0	75.0	25.0	25.0	25.0	
	単 量 体 組 成	化合物(B) [質量%]	AAm	75.0	75.0	75.0	75.0	50.0	25.0	75.0	75.0	75.0
			2-HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			EDMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	多官能化合物(C) [質量%]	EPETA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		EA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A/B [-]		0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	1.00	3.00	0.33	0.33	0.33
	中和に使用した化合物		LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
電解液膨潤度 [質量%]		105	105	105	105	105	110	110	105	105	105	
配合量 [質量部]		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
粒 子 状 重 合 体 Z	種類	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z3	Z4	Z2	
	ゲル含有量 [質量%]	91	91	91	91	91	91	91	85	95	90	
	電解液膨潤度 [質量%]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	450	
	配合量 [質量部]	0.2	0.5	1	1.5	2	1	1	1	1	1	
Z/X [-]		0.20	0.50	1.00	1.50	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
電極の生産性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
負極材層と集電体の密着性		C	B	A	A	A	A	A	C	C	B	
レート特性		A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	
サイクル特性		B	A	A	A	B	B	C	B	B	A	
保存安定性		B	A	A	A	B	B	C	B	B	A	

[0178] [表8]

			実施例 3-11	実施例 3-12	実施例 3-13	実施例 3-14	実施例 3-15	実施例 3-16	実施例 3-17	実施例 3-18	実施例 3-19	実施例 3-20	実施例 3-21	
共 重 合 体 X	単 量 体 組 成	エチレン性不飽和カルボン 酸化合物 (A) [質量%]	AA	25.0	25.0	25.0	24.0	25.0	25.0	25.0	20.0	25.0	25.0	
		化合物 (B) [質量%]	AAn	75.0	75.0	75.0	75.0	70.0	65.0	60.0	50.0	70.0	60.0	75.0
			2-HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			EDMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		多官能化合物 (C) [質量%]	EPETA	—	—	—	1.0	5.0	10.0	15.0	30.0	—	—	—
	その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	15.0	—
		EA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A/B [-]			0.33	0.33	0.33	0.32	0.36	0.38	0.42	0.40	0.36	0.42	0.33
	中和に使用した化合物			LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
電解液膨潤度 [質量%]			105	105	105	105	105	110	115	118	110	118	105	
配合量 [質量部]			0.6	1.5	2	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	1	
粒 子 状 重 合 体 Z	種類		Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z5	
	ゲル含有量 [質量%]		91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	
	電解液膨潤度 [質量%]		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
	配合量 [質量部]		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Z/X [-]			1.67	0.67	0.50	1.00	0.67	0.67	0.67	0.67	1.00	1.00	1.00	
電極の生産性			A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A	
負極合材層と集電体の密着性			C	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A	
レート特性			C	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A	
サイクル特性			B	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	
保存安定性			B	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	

[0179]

[表9]

			実施例 3-22	実施例 3-23	実施例 3-24	実施例 3-25	実施例 3-26	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4	
共 重 合 体 X	単 量 体 組 成	エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A) [質量%]	AA	25.0	50.0	25.0	25.0	25.0	25.0	10.0	80.0	24.4
		化合物(B) [質量%]	AAm	—	—	—	75.0	75.0	40.0	80.0	10.0	—
			2-HEA	75.0	50.0	—	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	75.0	—	—	—	—	—	—
			EDMA	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0
		多官能化合物(C) [質量%]	EPETA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	35.0	10.0	10.0	—	
		EA	—	—	—	—	—	—	—	—	73.6	
		A/B [-]	0.33	1.00	0.33	0.33	0.33	0.63	0.13	8.00	12.20	
		中和に使用した化合物	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	NaOH	LiOH	LiOH	LiOH	NaOH	
	電解液膨潤度 [質量%]	107	113	115	105	105	140	125	125	118		
	配合量 [質量部]	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
粒 子 状 重 合 体 Z	種類	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z2	Z1	Z1	
	ゲル含有量 [質量%]	91	91	91	91	91	91	91	90	91	91	
	電解液膨潤度 [質量%]	150	150	150	150	150	150	150	450	150	150	
	配合量 [質量部]	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	
Z/X [-]		1.00	1.00	1.00	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
電極の生産性		A	A	A	B	A	A	B	C	C		
負極合材層と集電体の密着性		A	B	B	A	A	C	C	C	C		
レート特性		A	B	C	B	B	D	D	D	D		
サイクル特性		A	B	C	C	A	D	D	D	D		
保存安定性		A	B	C	C	A	D	D	D	D		

[0180] 上述の表7～9の実施例3-1～3-26および比較例3-1～3-4より、実施例3-1～3-26では、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が十分に低減され、加えてサイクル特性と保存安定性などの寿命特性を優れたものとできていることがわかる。

また、上述の表の実施例3-1～3-5、3-11～3-13および3-25より、共重合体Xの配合量、粒子状重合体Zの配合量、そしてそれらの比(Z/X)を変更することにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、そして電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。

そして、上述の表の実施例3-3、3-6、3-7、3-14、3-22～3-24および実施例3-12、3-15～3-20より、共重合体Xを調製する際の単量体の種類や配合割合を変更することにより、リチウムイオ

ン二次電池の内部抵抗を更に低減し、そして電極の生産性、負極合材層と集電体の密着性、寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。

更に、上述の表の実施例 3-3、3-8~3-10、3-21 より、粒子状重合体 Z の種類を変更することにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、そして負極合材層と集電体の密着性、寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。特に実施例 3-3、3-21 と実施例 3-8、3-9 を比較することにより、スチレン-ブタジエン系重合体としての粒子状重合体 Z のゲル含有量を変更することにより、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減し、そして負極合材層と集電体の密着性、寿命特性を更に向上させ得ることがわかる。

加えて、上述の表の実施例 3-3、3-26 より、共重合体 X を含む水溶液の中和時に水酸化リチウム水溶液を使用し、カルボン酸リチウム塩基を有する共重合体 X とすることで、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を更に低減しうることがわかる。

なお、上述の表の比較例 3-4 は、化合物 (B) としてのアクリルアミドを使用せず、代替物として若干量の化合物 (B) としてのエチレングリコールジメタクリレート、そして水溶解度の低いエチルアクリレートを用いて共重合体 X を調製している。架橋性を有するエチレングリコールジメタクリレートを用いることにより、電解液膨潤度を 120 質量%未満に抑えることは可能である一方、比較例 5 は、寿命特性を含め、全ての評価項目について劣っていることがわかる。

#### [0181] (実験 4)

##### <実施例 4-1>

##### [共重合体 X 4 を含む水溶液の調製]

セプタム付き 3 L フラスコに、イオン交換水 1510.5 g、エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) としてのアクリル酸 50 g (25.0%) と、化合物 (B) としてのアクリルアミド 150 g (75.0%) を、それぞれ 80% アクリル酸水溶液、40% アクリルアミド水溶液として投入した。



ついで、流量100 mL/分の窒素ガスを60分間バブリングし、溶存酸素を除去したのち、容器内を50 mL/分で陽圧に保った。

該フラスコを攪拌しつつ、40℃に加熱し、触媒助剤として、テトラメチレンジアミン2.0 gを混合した。その後、2.0%過硫酸カリウム水溶液1.0 gおよびイオン交換水49 gをあらかじめ混合して得られた重合触媒水溶液をシリンジで滴下し、重合反応を開始した。3時間後、残留モノマーの重合を進めつつ、反応転化率をさらに上げるために、テトラメチレンジアミン0.6 gおよび0.2%過硫酸カリウム水溶液30.0 gをシリンジで投入し、該フラスコの温度を80℃に昇温した。80℃到達してから1時間後、さらにテトラメチレンジアミン0.6 gおよび0.2%過硫酸カリウム水溶液30.0 gをシリンジで投入し、さらに2時間混合した。

その後該フラスコを40℃になるまで冷却し、空気雰囲気下とし、水酸化リチウムの5%水溶液を用いて、系中のpHを8に調整して、カルボン酸リチウム塩基を含有する共重合体X4（水溶性）を含む水溶液を得た。そして、共重合体X4の電解液膨潤度を測定した。結果を表10に示す。

なお、得られた共重合体X4の水溶液のポリマー固形分濃度は9.7%であり、液体高速クロマトグラフィーによる残留アクリル酸は検出限界未満（1 ppm未満）、残留アクリルアミドは50 ppmであった。該共重合体X4の固形分1%希釈溶液の粘度は、B型粘度計、60 rpmで780 mPa・sであった。また、該共重合体X4について、GPC（東ソー製HLC-8220）、分離カラム（昭和電工製Shodex OHpak SB-807HQ, SB-806M HQ）、溶離液0.1 M、NaNO<sub>3</sub>、流速0.5 mL/分、カラム温度40℃、標準ポリエチレンオキシド基準を用いて、分子量、分子量分布を測定した。なお、サンプルは該共重合体X4の水溶液として、0.05重量%に希釈して測定した。結果、重量平均分子量（Mw）が10,200,000、分子量分布（Mw/Mn）が25であった。

[リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製]

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（理論容量：36

0 mA h / g、BET比表面積3.50 m<sup>2</sup> / gの) 100部と、共重合体X4を含む水溶液(固形分濃度: 4.5%)を固形分相当で1.0部とを投入し、さらにイオン交換水にて固形分濃度が60%となるように希釈した。その後、回転速度40 rpmで60分混練して、ペースト状のスラリーを得た。さらに、粘度が1100 ± 100 mPa · s (B型粘度計、12 rpmで測定)となるようにイオン交換水80部を加え、粒子状重合体Z1 (スチレン-ブタジエン共重合体)を固形分相当で1.0部となるように加えて、回転速度40 rpmで30分混練してリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調製した。なお、このときのスラリー組成物の固形分濃度は45質量%であった。

#### [リチウムイオン二次電池用負極の製造]

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ15 μmの銅箔の表面に、塗付量が12.8 ~ 13.2 mg / cm<sup>2</sup>となるように塗布した。このリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、300 mm / 分の速度で、温度80°Cのオーブン内を2分間、さらに温度110°Cのオーブン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレス機にて密度が1.68 ~ 1.72 g / cm<sup>3</sup>となるようプレスし、さらに、水分の除去および架橋のさらなる促進を目的として、真空条件下、温度105°Cの環境に4時間置き、負極を得た。この負極を用いて、電極のBET比表面積および電極活物質の被覆度を測定、算出した。結果を表10に示す。

#### [リチウムイオン二次電池用正極の製造]

プラネタリーミキサーに、正極活物質としてのLiCoO<sub>2</sub>100部、導電材としてのアセチレンブラック2部(電気化学工業(株)製、HS-100)、結着材としてのPVDF(ポリフッ化ビニリデン、(株)クレハ化学製、KF-1100)2部を添加し、さらに、分散媒としての2-メチルピリロドン(2MP)を全固形分濃度が67%となるように加えて混合し、リチウムイオン

二次電池正極用スラリー組成物を調製した。

得られたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の上に、塗布量が26.5~27.5mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布した。その後、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が塗布されたアルミ箔を、0.5m/分の速度で温度60℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより、乾燥させた。その後、温度120℃にて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、得られた正極原反をロールプレス機にて密度が3.40~3.50g/cm<sup>3</sup>となるようにプレスし、さらに、分散媒の除去を目的として、真空条件下、温度120℃の環境に3時間置き、正極を得た。

[リチウムイオン二次電池の製造]

単層のポリプロピレン製セパレータ、上記の負極および正極を用いて、捲回セル（放電容量480mAh相当）を作製し、アルミ包材内に配置した。その後、電解液として濃度1.0MのLiPF<sub>6</sub>溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）=3／7（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2体積%（溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミ包材の開口を密封するために、温度150℃のヒートシールをしてアルミ包材を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。このリチウムイオン二次電池を用いて、レート特性、サイクル特性、およびリチウム析出の有無を評価した。結果を表10に示す。

[0182] <実施例4-2~4-3>

表10に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体X4と同様にして、共重合体X（いずれも水溶性）を調製した。そして、これら共重合体Xを含む水溶液をバインダー組成物として使用した以外は実施例4-1と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例4-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極の

BET比表面積、および電極活物質の被覆度を測定し、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、およびリチウム析出の有無を評価した。結果を表10に示す。

[0183] <実施例4-4>

共重合体X4の量と粒子状重合体Z1の量を表10のように変更した以外は、実施例4-1と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例4-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極のBET比表面積、および電極活物質の被覆度を測定し、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、およびリチウム析出の有無を評価した。結果を表10に示す。

[0184] <実施例4-5>

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（理論容量：360mAh/g、BET比表面積3.50m<sup>2</sup>/gの）100部と、実施例4-1と同様に調製した共重合体X4を含む水溶液（固形分濃度：4.5%）を固形分相当で0.5部と、カルボキシメチルセルロース（日本製紙社製、「MAC800LC」）を固形分相当で0.5部添加した。次いで粒子状重合体Z1の水分散液を固形分相当で1.0部添加し、回転速度40rpmで、45分混練し、その後粘度が1100±100mPa·s（B型粘度計、12rpmで測定）となるようにイオン交換水で調整してリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調整した。この負極用スラリー組成物を用いた以外は、実施例4-1と同様にして、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例4-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極のBET比表面積、および電極活物質の被覆度を測定し、リチウムイオン二次

電池のレート特性、サイクル特性、およびリチウム析出の有無を評価した。結果を表10に示す。

[0185] <実施例4-6>

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（理論容量：360 mA h/g、BET比表面積3.50 m<sup>2</sup>/gの）100部と、実施例4-1と同様に調製した共重合体X4を含む水溶液（固形分濃度：4.5%）を固形分相当で1.0部とを投入した。次いで、実験2と同様に調製した水溶性重合体Y1を含む水溶液を固形分相当で0.15部添加後、回転速度40 rpmで、45分混練した。更に粒子状重合体Z1の水分散液を固形分相当で1.0部添加し、回転速度40 rpmで、45分混練し、その後粘度が1100±100 mPa·s（B型粘度計、12 rpmで測定）となるようにイオン交換水で調整してリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調整した。この負極用スラリー組成物を用いた以外は、実施例4-1と同様にして、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

そして、実施例4-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極のBET比表面積、および電極活物質の被覆度を測定し、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、およびリチウム析出の有無を評価した。結果を表10に示す。

[0186] <比較例4-1>

表10に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体X4と同様にして、共重合体X（水溶性）を調製した。そして、この共重合体Xを使用した以外は、実施例4-1と同様にして、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。

なお、表10に示す通り、共重合体Xの調製に、実施例4-1で使用した

ものに加え、その他の化合物（単量体）としてメチルアクリレートを使用した。

そして、実施例4-1と同様にして、共重合体Xの電解液膨潤度、電極のBET比表面積、および電極活物質の被覆度を測定し、リチウムイオン二次電池のレート特性、サイクル特性、およびリチウム析出の有無を評価した。結果を表10に示す。

- [0187] なお、以下に示す表10中、  
「AA」は、アクリル酸を示し、  
「AAm」は、アクリルアミドを示し、  
「MA」は、メチルアクリレートを示す。

[0188]

[表10]

				実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-6	比較例 4-1	
共重合体 X	単 量 体 組 成	エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A) [質量%]	AA	25.0	50.0	75.0	25.0	25.0	25.0	10.0	
		化合物(B) [質量%]	AAm	75.0	50.0	25.0	75.0	75.0	75.0	80.0	
		その他の化合物 [質量%]	MA	—	—	—	—	—	—	—	10.0
	A/B [-]			0.33	1.00	3.00	0.33	0.33	0.33	0.13	
	中和に使用した化合物			LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH
	電解液膨潤度 [質量%]			105	110	110	105	105	105	105	125
	配合量 [質量部]			1	1	1	1.5	0.5	1	1	
	重 合 体 Y	種類			—	—	—	—	—	Y1	—
電解液膨潤度 [質量%]			—	—	—	—	—	350	—		
配合量 [質量部]			—	—	—	—	—	0.15	—		
Y/X [-]				—	—	—	—	—	0.150	—	
粒 子 状 重 合 体 Z	種類			Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	
	ゲル含有量 [質量%]			91	91	91	91	91	91	91	
	電解液膨潤度 [質量%]			150	150	150	150	150	150	150	
	配合量 [質量部]			1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	
Z/X [-]				1.00	1.00	1.00	0.33	2.00	1.00	1.00	
Z/(X+Y) [-]				—	—	—	—	—	0.87	—	
増粘剤	種類			—	—	—	—	CMC	—	—	
	配合量 [質量部]			—	—	—	—	0.5	—	—	
電極のBET比表面積 [m <sup>2</sup> /g]				1.87	1.80	1.75	1.50	1.95	1.70	2.53	
電極活物質の被覆度 [-]				0.47	0.49	0.50	0.57	0.44	0.51	0.28	
レート特性				A	B	B	A	B	A	D	
サイクル特性				A	A	B	C	C	A	D	
Li析出試験				なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	

[0189] 上述の表10の実施例4-1~4-6および比較例4-1より、実施例4-1~4-6では、リチウムイオン二次電池の内部抵抗が十分に低減されつつサイクル特性を優れたものとすることができしており、しかもリチウム析出を抑制できていることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0190] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿

命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物を提供することができる。

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとするリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を提供することができる。

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減し、併せて寿命特性を優れたものとする電極、および、内部抵抗が低減され、そして寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。



## 請求の範囲

- [請求項1] 共重合体Xおよび溶媒を含むリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物であって、
- 前記共重合体Xは、単量体組成物Xを重合して得られ、
- 前記単量体組成物Xは、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）と、エチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物（B）とを含み、
- 前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）は、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなり、
- 前記化合物（B）は、20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であり、
- 前記単量体組成物Xは、全単量体中の前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合が20.0質量%以上75.0質量%以下であり、全単量体中の前記化合物（B）の割合が20.0質量%以上75.0質量%以下であり、
- 前記共重合体Xの電解液膨潤度が120%未満である、
- リチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記単量体組成物Xは、ポリオキシアルキレン構造および2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能化合物（C）をさらに含み、全単量体中の前記多官能化合物（C）の割合が0.1質量%以上20.0質量%以下である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記単量体組成物Xは、全単量体中の前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合を全単量体中の前記化合物（B）の割合で除した値（A/B）が1.5未満である、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記共重合体Xがカルボン酸リチウム塩基を含む、請求項1～3の何れかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。

- [請求項5] 前記共重合体Xが水溶性であり、そして更に電解液膨潤度が120質量%以上の水溶性重合体Yを含む、請求項1～4の何れかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記水溶性重合体Yの配合量を前記共重合体Xの配合量で除した値 $(Y/X)$ が0.01以上0.5以下である、請求項5に記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項7] 前記水溶性重合体Yは、フッ素含有単量体を含む単量体組成物Yを重合して得られる、請求項5または6に記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項8] 前記共重合体Xが水溶性であり、そして更に粒子状重合体Zを含む、請求項1～7の何れかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項9] 前記粒子状重合体Zの配合量を前記共重合体Xの配合量で除した値 $(Z/X)$ が0.05以上3以下である、請求項8に記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項10] 前記粒子状重合体Zのゲル含有量が85質量%以上98質量%以下である、請求項8又は9に記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項11] 前記粒子状重合体Zの電解液膨潤度が140%質量以上800質量%未満である、請求項8～10の何れかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項12] 前記粒子状重合体Zが、スチレン-ブタジエン系重合体およびアクリル系重合体の少なくとも一方である、請求項8～11の何れかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項13] 請求項1～12の何れかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー組成物および電極活物質を含む、リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物。
- [請求項14] 集電体と、前記集電体上に形成された電極合材層とを備えるリチウ

ムイオン二次電池用電極であって、

前記電極合材層は、請求項13に記載のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成される、リチウムイオン二次電池用電極。

[請求項15]

下記式(1)で算出される電極活物質の被覆度が0.25以上0.70以下である、請求項14に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

電極活物質の被覆度 = (電極活物質のBET比表面積 - 電極のBET比表面積) / 電極活物質のBET比表面積 . . . (1)

[請求項16]

正極、負極、電解液およびセパレータを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極および負極の少なくとも一方が、請求項14又は15に記載のリチウムイオン二次電池用電極である、リチウムイオン二次電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/002831

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M4/62, H01M4/13, H01M10/0566

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2014/057993 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims; particularly, claim 5; examples; paragraphs [0133] to [0147] (Family: none)	1-16
A	WO 2013/180103 A1 (Daiso Co., Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; examples; paragraphs [0016], [0023] & JP 2014-160638 A & EP 2858151 A1 & CN 104285322 A	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July 2015 (06.07.15)	Date of mailing of the international search report 14 July 2015 (14.07.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/031690 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; examples; paragraphs [0001] to [0011], [0094], [0204] & US 2014/0205904 A1 & EP 2752927 A1 & CN 103782426 A & KR 10-2014-0063632 A	1-16
A	WO 2012/115096 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; examples & US 2013/0330622 A1 & EP 2680349 A1 & CN 103384932 A & KR 10-2014-0018882 A	1-16
A	JP 2009-37868 A (Denso Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2002-50360 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 February 2002 (15.02.2002), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2013-62080 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2013-131368 A (Toyo Chemical Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2002-203561 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2012-151108 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims; examples (Family: none)	1-16
A	WO 2011/148970 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; examples & CN 103026535 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/62, H01M4/13, H01M10/0566		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 2014/057993 A1（日本ゼオン株式会社）2014.04.17, 特許請求の範囲、特に請求項5、実施例、段落0133-0147 等 （ファミリーなし）	1-16
A	WO 2013/180103 A1（ダイソー株式会社）2013.12.05, 請求の範囲、実施例、段落0016、0023等 & JP 2014-160638 A & EP 2858151 A1 & CN 104285322 A	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.07.2015	国際調査報告の発送日 14.07.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 神野 将志 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X    3 3 4 5

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	WO 2013/031690 A1 (日本ゼオン株式会社) 2013. 03. 07, 請求の範囲、実施例、段落 0001-0011、0094、0204 等 & US 2014/0205904 A1 & EP 2752927 A1 & CN 103782426 A & KR 10-2014-0063632 A	1-16
A	WO 2012/115096 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012. 08. 30, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2013/0330622 A1 & EP 2680349 A1 & CN 103384932 A & KR 10-2014-0018882 A	1-16
A	JP 2009-37868 A (株式会社デンソー) 2009. 02. 19, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-50360 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 02. 15, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2013-62080 A (株式会社日本触媒) 2013. 04. 04, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2013-131368 A (東洋化学株式会社) 2013. 07. 04, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-203561 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 07. 19, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2012-151108 A (三井化学株式会社) 2012. 08. 09, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2011/148970 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011. 12. 01, 請求の範囲、実施例等 & CN 103026535 A	1-16