

明 細 書

発明の名称：

二次電池電極用バインダー組成物、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池用電極、および、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池電極用バインダー組成物、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池用電極、および、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などの二次電池は、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、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（正極および負極）などの電池部材は、これらの電池部材に含まれる成分同士、または、該成分と基材（例えば、集電体）とをバインダー（結着材）で結着して形成されている。具体的には、例えばリチウムイオン二次電池の電極は、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、電極活物質およびバインダー組成物と、必要に応じて配合される導電材などを分散媒に分散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。

そこで、近年では、二次電池の更なる性能向上を達成すべく、これら電池部材の形成に用いられるバインダー組成物やスラリー組成物の改良が試みられている。

[0004] 具体的には、例えば特許文献1では、4級アンモニウム塩基、スルホニウム塩基、ホスホニウム塩基等のカチオン性基を含有する共重合体を結着材として含有するバインダー組成物をリチウムイオン二次電池用電極の製造に用いることにより、電極活物質の分散性、並びに、リチウムイオン二次電池の

レート特性およびサイクル特性を向上させ得る旨が報告されている。そして、特許文献1では、上述したカチオン性基を含有する共重合体の調製に使用可能なカチオン性基を含有する単量体として、各種塩化物を使用している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-278303号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来のバインダー組成物には、電極合材層と集電体との結着性が十分ではないという問題があった。また、上記従来のバインダー組成物を用いて製造した二次電池用電極および二次電池には、電極および二次電池の内部抵抗が高くなり、特に低温下における二次電池の出力特性が低下するという問題もあった。更に、上記従来のバインダー組成物では、共重合体の調製に使用するカチオン性基を含有する単量体として塩化物を用いているため、共重合体はカチオン性基の対イオンとして塩化物イオンを含むこととなる。従って、当該バインダー組成物を用いて製造した二次電池用電極では、共重合体のカチオン性基の対イオンが塩化物イオンであることに起因して集電体が腐食し、二次電池のサイクル特性が低下する虞があった。

[0007] そこで、本発明は、結着性が高く、且つ、二次電池の製造に使用した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することができる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、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させ得る二次電池用電極を調製することができる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。更に、本発明は、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる二次電池用電極を提供することを目的とする。

また、本発明は、サイクル特性に優れ、且つ、内部抵抗が低い二次電池を

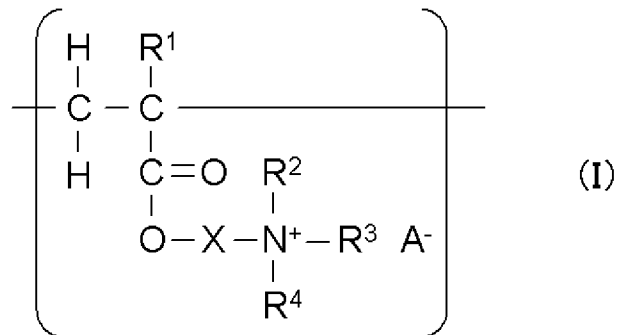
提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 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、特定の構成単位を特定の割合で有する共重合体が、結着性に優れ、且つ、結着材として二次電池の製造に使用した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成させた。

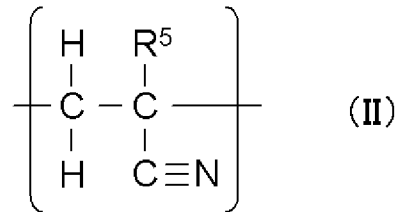
[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、共重合体および分散媒を含有し、前記共重合体は、下記式（I）：

[化1]



[式中、R¹は、水素または一価の有機基を示し、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素または一価の有機基を示し、Xは炭化水素鎖を示し、A⁻は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン、パーフルオロアルカンスルホネートアニオンおよび硫酸モノアルキルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンを示す] で表される構成単位の含量が5質量%以上80質量%以下であり、下記式（II）：

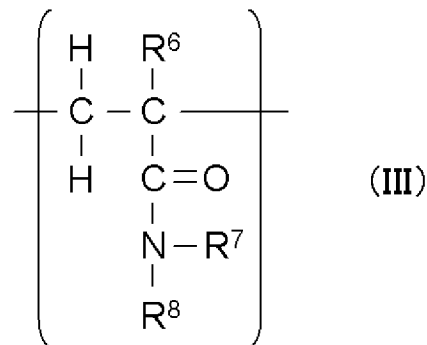
[化2]



[式中、R⁵は水素、メチル基またはハロゲン原子を示す] で表される構成単位の含量が5質量%以上90質量%以下であることを特徴とする。このように、二次電池電極用バインダー組成物において、上記式(1)および式(11)で表される構成単位をそれぞれ所定量含む共重合体を用いることにより、結着性を高めつつ、二次電池の製造に使用した際の内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することができる。

[0010] ここで、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、前記共重合体が、更に、下記式(111)：

[化3]



[式中、R⁶は、水素、または、置換若しくは非置換のアルキル基を示し、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して、水素、または、置換若しくは非置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群から選択される基を示す] で表される構成単位を含むことが好ましい。前記共重合体が上記式(111)で表される構成単位を更に含むことにより、二次電池電極用バインダー組成物を用いて調製した二次電池電極用スラリー組成物の粘度安定性を向上させ、電極の製造における歩留まりを上げることができるからである。

- [0011] また、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、上記式（1）で表される構成単位において、 R^1 がメチル基であり、 R^2 、 R^3 、および R^4 がメチル基またはエチル基であり、 X がエチレン基であり、 A^- がビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオンおよび硫酸モノメチルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンであることが好ましい。上記の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X および A^- を有する共重合体は、イオン解離度が高いため、当該共重合体を含む二次電池電極用バインダー組成物を使用すれば、電極および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。
- [0012] 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、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述したいずれかの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、上述した二次電池電極用バインダー組成物を用いた二次電池電極用スラリー組成物によれば、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させ得る二次電池用電極を調製することができる。
- [0013] また、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、更に、上述した共重合体以外の重合体を含むことが好ましい。上述した共重合体以外の重合体を二次電池電極用スラリー組成物に含ませることにより、電極合材層と集電体との結着性および得られる二次電池の出力を向上させることが可能となるからである。
- [0014] 更に、本発明の二次電池電極用スラリー組成物においては、上述した共重合体以外の重合体が、フッ素含有重合体であることが好ましい。フッ素含有重合体を二次電池電極用スラリー組成物に含ませることにより、電極合材層と集電体との結着性および得られる二次電池の出力特性を更に向上させることが可能となるからである。
- [0015] そして、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、本発明の二次電池用電極は、集電体上に、上述したいずれかの二次電

池電極用スラリー組成物を塗布し、前記集電体上に塗布された二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して得られることを特徴とする。このような二次電池用電極は、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる。

[0016] そして、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、本発明の二次電池は、正極、負極、電解液およびセパレータを備え、前記正極および負極の少なくとも一方が、上述の二次電池用電極であることを特徴とする。このような二次電池は、内部抵抗が低く、且つ、サイクル特性に優れている。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、結着性が高く、且つ、二次電池の製造に使用した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することができる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。また、本発明によれば、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させ得る二次電池用電極を調製することができる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。更に、本発明によれば、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる二次電池用電極を提供することができる。

また、本発明によれば、サイクル特性に優れ、且つ、内部抵抗が低い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

[0018] 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などの二次電池の電極用スラリー組成物を調製する際に用いられる。そして、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、本発明の二次電池電極用バインダー組成物および電極活物質を用いて調製され、二次電池の電極を製造する際に用いられる。また、本発明の二次電池用電極は、本発明の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

二次電池は、本発明の二次電池用電極を用いたことを特徴とする。

[0019] (二次電池電極用バインダー組成物)

本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、後述する式(1)で表される構成単位の含量が5質量%以上80質量%以下であり、後述する式(11)で表される構成単位の含量が5質量%以上90質量%以下である共重合体、および分散媒を含有する。そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物が含有する共重合体は、結着性に優れており、且つ、結着材として電極および二次電池の製造に使用した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することが可能である。

[0020] <共重合体>

本発明の二次電池電極用バインダー組成物が含有する共重合体は、当該バインダー組成物を用いて電極を製造した際に、製造した電極において、電極合材層に含まれる成分(例えば、正極活物質、負極活物質等の電極活物質)が電極から脱離しないように保持しうる成分である。

そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物が含有する共重合体は、下記式(1)で表される構成単位(以下、「構成単位a」と称することがある。)と、下記式(11)で表される構成単位(以下、「構成単位b」と称することがある。)とを所定の割合で含む必要がある。なお、共重合体は、任意に、構成単位aおよび構成単位b以外の構成単位(以下、「その他の構成単位」と称することがある。)を含有していてもよい。

[0021] ここで、本発明の二次電池電極用バインダー組成物における共重合体が結着性に優れており、且つ、バインダー組成物を用いて電極および二次電池を製造した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することが可能である理由は、明らかではないが、以下の理由によるものであると推察されている。

即ち、バインダー組成物が含有する共重合体は、構成単位bを所定の割合で有しているため、機械的強度と柔軟性との双方を両立させることができ、高い結着性を発揮することができる。また、構成単位aは、特定の一価のA

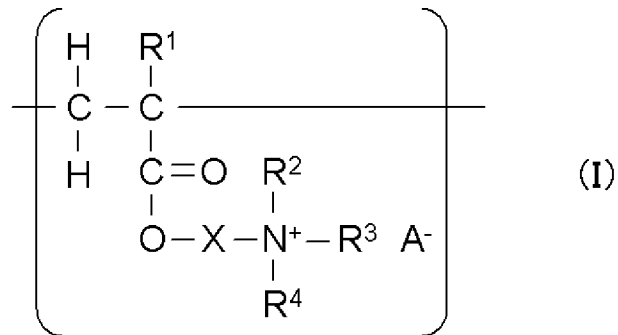
ニオンである A^- のイオン解離度が高いため、構造単位 a を所定の割合で有している共重合体によれば、電気抵抗の増加を抑制することができる。更に、構造単位 a が有するカチオン性基であるアンモニウム基 ($-N^+R^2R^3R^4$) の対イオンである A^- (一価のアニオン) は、特定のアニオンであるため、カチオン性基の対イオンが塩化物イオンである従来のバインダー組成物と比較して、特に高電圧条件下で使用された場合であっても、集電体の腐食の発生を抑制することができる。従って、共重合体を含有するバインダー組成物によれば、高い結着性が得られると共に、電極および二次電池を製造した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することができる。

以下、本発明の二次電池電極用バインダー組成物における共重合体に含まれる各構成単位について詳述する。

[0022] [構成単位 a]

本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、少なくとも、下記式 (I) で表される構成単位 a を含む。

[化4]



[但し、式中、 R^1 は、水素または一価の有機基を示し、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素または一価の有機基を示し、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも、異なってもよく、 X は、炭化水素鎖を示し、 A^- は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、パーフルオロアルカンスルホネートアニオンおよび硫酸モノアルキルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンを示す。]

なお、共重合体は、1種類の構成単位 a を単独で含んでいてもよく、2種類以上の構成単位 a を任意の比率で含んでいてもよい。

[0023] ここで、上記式 (1) 中、 R^1 は、水素または一価の有機基であることが必要であるが、共重合体の製造容易性（例えば、原料モノマーのコストおよび入手容易性、並びに、重合容易性）の観点からは、 R^1 は、水素または置換若しくは非置換のアルキル基であることが好ましく、非置換の炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

また、上記式 (1) 中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素または一価の有機基であることが必要であるが、 R^2 、 R^3 および R^4 は、一価の有機基であることが好ましく、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、または、置換若しくは非置換のアリール基であることがより好ましい。 R^2 ～ R^4 が水素よりなる構成単位 a は安定性が低く、アルカリ性条件下ではアンモニウム基 ($-NH_3^+$) がアミンとなって所望の効果が得られなくなる虞があるからである。なお、上述した中でも、共重合体の製造容易性の向上、および、一価のアニオンである A^- のイオン解離度の向上による電極の内部抵抗の低減の観点からは、 R^2 ～ R^4 は、非置換のアルキル基であることが好ましく、非置換の炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基またはエチル基であることが更に好ましく、2つがメチル基であり且つ残りの1つがメチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

[0024] また、上記式 (1) 中、 X は、炭素数 1～10 の炭化水素鎖であることが好ましく、炭素数 1～4 の炭化水素鎖であることがより好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。炭化水素鎖 X の炭素数が 10 以下である場合、共重合体の製造が容易であると共に、一価のアニオンである A^- のイオン解離度が向上し、電極の内部抵抗を低減することができるからである。

[0025] 更に、上記式 (1) 中、 A^- は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSI) アニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミド (FSI)

アニオン、パーフルオロアルカンスルホネートアニオンおよび硫酸モノアルキルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンであることが必要である。これらの中でも、一価のアニオンであるA⁻のイオン解離度を向上させて電極の内部抵抗を低減する観点からは、A⁻は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン、炭素数1～10のパーフルオロアルカンスルホネートアニオンおよび炭素数1～10の硫酸モノアルキルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンであることが好ましく、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオンおよび硫酸モノメチルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンであることが更に好ましい。

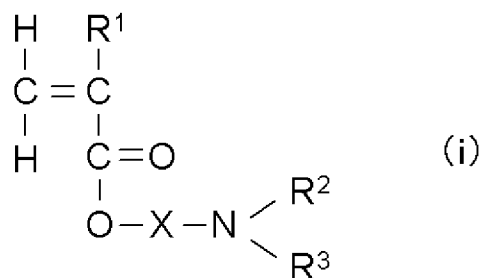
[0026] そして、共重合体の製造容易性の向上、および、一価のアニオンであるA⁻のイオン解離度の向上による電極の内部抵抗の低減の観点からは、共重合体において、上記式（1）で表される構成単位aは、R¹がメチル基であり、R²～R⁴がメチル基またはエチル基であり、Xがエチレン基であり、A⁻がビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオンおよび硫酸モノメチルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンであることが特に好ましい。

[0027] なお、上述した構成単位aを形成することが可能な単量体としては、例えば、以下の単量体を挙げるができる。

（1）A⁻がパーフルオロアルカンスルホネートアニオンまたは硫酸モノアルキルアニオンである場合

A⁻がパーフルオロアルカンスルホネートアニオンまたは硫酸モノアルキルアニオンである構成単位aを形成することが可能な単量体としては、特に限定されることなく、下記式（i）：

[化5]



[式 (i) 中、R¹は、水素または一価の有機基を示し、R²およびR³は、それぞれ独立して、水素または一価の有機基を示し、R²およびR³は、互いに同一でも、異なってもよく、Xは、炭化水素鎖を示す。] で表される化合物と、パーフルオロアルカンスルホン酸エステルまたはアルキル硫酸からなる群より選択される化合物とを反応させて得られる単量体などが挙げられる。具体的には、上記単量体としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートと、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸またはトリフルオロメタンスルホン酸メチル等のパーフルオロアルカンスルホン酸エステル等とを反応させて得られる単量体等が挙げられる。

なお、本明細書において「(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。

(2) A⁻がビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンまたはビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンである場合

A⁻がビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンまたはビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンである構成単位 a を形成することが可能な単量体としては、特に限定されることなく、上記式 (i) で表される化合物を第四級化して得られる化合物と、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩またはビス(フルオロスルホニル)イミド塩とを反応させて得られる単量体などが挙げられる。具体的には、上記単量体としては、2-ジメチルアミノエチルメタクリレートを第四級化して得られる2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・クロリドと

、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドまたはビス（フルオロスルホニル）イミドのリチウム塩、ナトリウム塩若しくはカリウム塩等とを反応させて得られる単量体等が挙げられる。

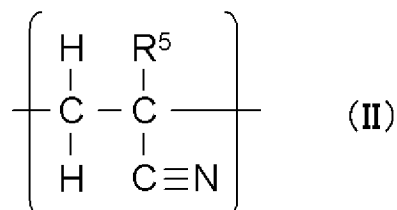
なお、上記式（i）で表される化合物の第四級化の反応は、反応効率や安全性の向上等を考慮して、0～80℃の温度で30～240分間かけることで行うことができる。

[0028] そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、構成単位 a の含量が5質量%以上80質量%以下であることが必要であり、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以上であることが特に好ましく、また、60質量%以下であることが好ましく、50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。前記共重合体における構成単位 a の含量が5質量%以上である場合、電極の内部抵抗を十分に低減することができるからである。また、構成単位 a の含量が5質量%以上である場合、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の分散性を高めることもできるからである。また、前記共重合体における構成単位 a の含量が80質量%以下である場合、かかる共重合体の機械的強度が低下するのを抑制し、特に電極合材層と集電体との結着性を向上させることができるからである。

[0029] [構成単位 b]

また、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、少なくとも、下記式（II）で表される構成単位 b を含む。

[化6]



[但し、式（II）中、R⁵は水素、メチル基またはハロゲン原子を示す。]

なお、共重合体は、1種類の構成単位bを単独で含んでいてもよく、2種類以上の構成単位bを任意の比率で含んでいてもよい。

[0030] ここで、上記式(11)中、R⁵は水素、メチル基またはハロゲン原子であることが必要であるが、共重合体の製造容易性、特に原料モノマーのコストおよび入手容易性の観点からは、R⁵は水素であることが好ましい。

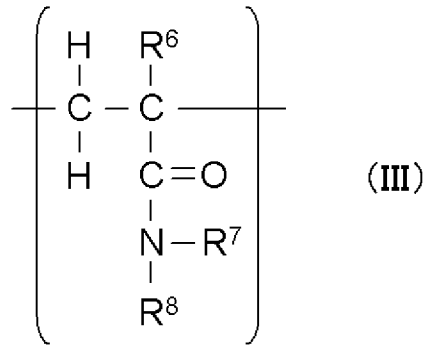
[0031] なお、上述した構成単位bを形成することが可能な単量体としては、例えば、 α 、 β -不飽和ニトリルが挙げられ、 α 、 β -不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリル(R⁵=水素)、メタクリロニトリル(R⁵=メチル基)、 α -クロロアクリロニトリルや α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲンアクリロニトリル(R⁵=ハロゲン原子)等が挙げられる。

[0032] そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、構成単位bの含量が5質量%以上90質量%以下であることが必要であり、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、また、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、50質量%以下であることが特に好ましい。前記共重合体における構成単位bの含量が5質量%以上である場合、共重合体の機械的強度を確保し、結着性を十分に向上させることができるからである。また、前記共重合体における構成単位bの含量が90質量%以下である場合、共重合体の機械的強度が高くなり過ぎて柔軟性が過度に低下するのを防止し、結着性を確保することができるからである。更に、構成単位aの割合が少なくなりすぎるのを防止して、電極の内部抵抗の低減およびバインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の分散性の向上を達成することができるからである。

[0033] [その他の構成単位]

更に、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、上述した構成単位aおよび構成単位b以外の構成単位(その他の構成単位)を含むことができる。かかるその他の構成単位としては、特に限定されないが、例えば、下記式(111)：

[化7]



[但し、式(III)中、R⁶は、水素、または、置換若しくは非置換のアルキル基を示し、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して、水素、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基および置換若しくは非置換のアリール基からなる群から選択される基を示す。]で表される構成単位（以下、「構成単位c」と称することがある。）や、重量平均分子量が10,000超の単独重合体を形成した際に当該単独重合体のガラス転移点T_gが室温未満の単量体よりなる構成単位（以下、「構成単位d」と称することがある。）が挙げられる。

そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、上述したその他の構成単位の含量が70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、20質量%以下であることが更に好ましい。その他の構成単位の含量を70質量%以下とすることで、共重合体中の構成単位aおよび構成単位bの量を十分に確保することができるからである。

[0034] [[構成単位c]]

ここで、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体が上述した構成単位cを含む場合、バインダー組成物を用いて調製される二次電池電極用スラリー組成物の粘度が適度に向上すると共に粘度安定性が向上して、二次電池用電極の製造プロセスにおける歩留まりを上げることができる。

なお、共重合体は、1種類の構成単位cを単独で含んでいてもよく、2種

類以上の構成単位 c を任意の比率で含んでいてもよい。

[0035] そして、上記式 (111) 中、R⁶は、共重合体の製造容易性、特に原料モノマーのコストおよび入手容易性の観点から、水素またはメチル基であることが好ましく、水素であることがより好ましい。また、同様の理由により、R⁷およびR⁸は、水素であることが好ましい。

[0036] なお、構成単位 c を形成することが可能な単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド等が挙げられる。

[0037] そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、構成単位 c の含量が 70 質量%以下であることが好ましく、50 質量%以下であることがより好ましく、40 質量%以下であることが一層好ましく、30 質量%以下であることが更に好ましく、20 質量%以下であることが特に好ましい。なお、構成単位 c の含量の下限は、例えば 10 質量%以上であることが好ましい。構成単位 c の含量を 70 質量%以下とすることで、共重合体中の構成単位 a および構成単位 b の量を十分に確保することができるからである。また、構成単位 c の含量を 10 質量%以上とすることで、スラリー組成物の粘度安定性を十分に高めることができるからである。

[0038] [[構成単位 d]]

ここで、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体が上述した構成単位 d を含む場合、共重合体の柔軟性を向上させ、高い結着性を確保することができる。

なお、共重合体は、1 種類の構成単位 d を単独で含んでいてもよく、2 種類以上の構成単位 d を任意の比率で含んでいてもよい。

[0039] ここで、構成単位 d を形成することが可能な単量体としては、重量平均分子量が 10,000 超の単独重合体を形成した際に当該単独重合体のガラス転移点 T_g が室温未満、好ましくは 0℃未満、より好ましくは -20℃未満となる単量体であれば、特に限定されることなく、例えば、(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。このような(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の

(メタ) アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

なお、本明細書において、(メタ) アクリル酸エステル等における「(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。

[0040] そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物に用いる共重合体は、構成単位 d の含量が 70 質量%以下であることが好ましく、50 質量%以下であることがより好ましく、40 質量%以下であることが一層好ましく、30 質量%以下であることが更に好ましく、20 質量%以下であることが特に好ましい。構成単位 d の含量を 70 質量%以下とすることで、共重合体中の構成単位 a および構成単位 b の量を十分に確保することができるからである。

[0041] [共重合体の調製]

そして、前記共重合体は、特に限定されることなく、上述した各構成単位を形成することが可能な単量体を含む単量体組成物を、例えば水系溶媒中で重合することにより製造される。なお、前記単量体組成物中の各単量体の含有割合は、共重合体における単量体構成単位（繰り返し単位）の割合に準じて定めることができる。

[0042] ここで、上述した共重合体の製造方法は特に限定されず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。

また、重合方法としては、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。また、重合開始剤としては、既知の重合開始剤を用いることができる。

[0043] <分散媒>

本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、分散媒を含有する。ここで、前記分散媒は、前記共重合体を製造する際に用いられる水系溶媒であってもよいし、有機溶媒であってもよい。具体的には、分散媒は、水系溶媒中で単量体組成物を重合してなる共重合体の水分散液をそのままバインダー組成物として使用する場合には、当該重合に用いた水や水溶液などの水系溶媒で

あってもよい。また、例えば、水系溶媒中で単量体組成物を重合した後、水系溶媒を有機溶媒で置換してバインダー組成物とした場合には、有機溶媒であってもよい。なお、前記有機溶媒としては、特に限定されることなく、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトニトリル、アセチルピリジン、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルホルムアミド、メチルエチルケトン、フルフラール、エチレンジアミン等が挙げられる。なお、分散媒としては、有機溶媒が好ましく、N-メチルピロリドン（NMP）がより好ましい。

そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、前記分散媒として、1種類の溶媒を単独で含んでもよく、2種類以上の溶媒を任意の比率で含んでもよい。

[0044] <その他の成分>

本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、上述した成分に加え、バインダー組成物に配合し得る既知の任意成分を含有していても良い。また、共重合体の重合に使用した重合開始剤などの残渣を含んでもよい。

[0045] (二次電池電極用スラリー組成物)

本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述の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、本発明の二次電池電極用スラリー組成物では、二次電池電極用バインダー組成物が含有する共重合体が、結着材の少なくとも一部として機能する。このような二次電池電極用スラリー組成物を用いれば、電極合材層と集電体との結着性が高く、且つ、内部抵抗が低い二次電池用電極を提供することができるとともに、当該二次電池用電極を用いた、サイクル特性に優れる二次電池を提供することができる。

ここで、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述の二次電池電極用バインダー組成物および電極活物質に加え、任意に、導電材、バインダー組成物が含有する共重合体以外の重合体、その他の任意の添加剤などを含んでもよい。

[0046] <電極活物質>

電極活物質は、二次電池の電極（正極、負極）において電子の受け渡しをする物質である。以下では、二次電池電極用スラリー組成物の一例として、リチウムイオン二次電池の電極の製造に使用されるリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物を挙げ、当該スラリー組成物に用いる電極活物質（正極活物質、負極活物質）について説明する。

[0047] [正極活物質]

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物に配合する正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウムイオン二次電池の正極において使用される既知の正極活物質を用いることができる。具体的には、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。

[0048] ここで、遷移金属酸化物としては、例えばMnO、MnO₂、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂、Cu₂V₂O₃、非晶質V₂O-P₂O₅、非晶質MoO₃、非晶質V₂O₅、非晶質V₆O₁₃等が挙げられる。

遷移金属硫化物としては、TiS₂、TiS₃、非晶質MoS₂、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。

[0049] 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(LiCoO₂)、リチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO₂)、Co-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物、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、LiMaO₂とLi₂MbO₃との固溶体などが挙げられる。なお、LiMaO₂とLi₂MbO₃との固溶体としては、例えば、xLiMaO₂·(1-x)Li

${}_2\text{M b O}_3$ などが挙げられる。ここで、 x は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 M a 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、 M b 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。

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、 $50\text{ mol}\%$ の N i^{2+} と $50\text{ mol}\%$ の M n^{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。

[0050] 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 ($\text{L i M n}_2\text{O}_4$) や、マンガン酸リチウム ($\text{L i M n}_2\text{O}_4$) の M n 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、 $\text{L i}_s[\text{M n}_{2-t}\text{M c}_t]\text{O}_4$ が挙げられる。ここで、 M c 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。 M c の具体例としては、 N i 、 C o 、 F e 、 C u 、 C r 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、 $\text{L i}_{1+x}\text{M n}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物などを用いることができる。

[0051] 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 (L i F e P O_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (L i M n P O_4) などの $\text{L i}_y\text{M d P O}_4$ 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、 M d 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 M n 、 F e 、 C o 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、 $\text{L i}_y\text{M d P O}_4$ で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物は、 M d 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、 C u 、 M g 、 Z n 、 V 、 C a 、 S r 、 B a 、 T i 、 A l 、 S i 、 B および M o などが挙げられる。

[0052] 上述した中でも、スラリー組成物を用いて形成した正極を使用した二次電池のサイクル特性および初期容量を向上させる観点からは、正極活物質とし

てリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) またはオリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を用いることが好ましい。

[0053] また、スラリー組成物を用いて形成した正極を使用したリチウムイオン二次電池を高容量とする観点からは、正極活物質として、MnおよびNiの少なくとも一方を含有する正極活物質を用いることが好ましい。具体的には、リチウムイオン二次電池の高容量化の観点からは、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、リチウム過剰のスピネル化合物、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等を正極活物質として用いることが好ましく、 LiNiO_2 、リチウム過剰のスピネル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 等を正極活物質として用いることがより好ましく、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ を正極活物質として用いることが特に好ましい。

なお、正極活物質の粒径や比表面積は、特に限定されることなく、従来使用されている正極活物質と同様とすることができる。

[0054] ここで、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を正極の製造に用いる場合における、当該スラリー組成物における正極活物質の含有量は、特に限定はされないが、例えば、スラリー組成物の固形分100質量部当たり、好ましくは90質量部以上98質量部以下である。前記正極活物質の含有量をこの範囲にすることにより、二次電池用正極の内部抵抗を適度な大きさとしつつ、二次電池の容量を向上させることができる。

[0055] [負極活物質]

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物に配合する負極活物質としては、特に限定されることなく、リチウムイオン二次電池の負極において使用される既知の負極活物質を用いることができる。具体的には、通常は、負極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。なお、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、金属系負極活物質、およびこれらを組み合わせた負極活物質などが挙げら

れる。

[0056] [[炭素系負極活物質]]

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。

[0057] ここで、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。

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。

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。

[0058] また、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛（グラファイト）が挙げられる。

[0059] [[金属系負極活物質]]

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。

[0060] 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。

- [0061] 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_x 、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種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0062] 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、さらにスズおよびリチウム等の希土類元素を含む合金組成物が挙げられる。
- [0063] SiO_x は、 SiO および SiO_2 の少なくとも一方と、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、 SiO_x は、例えば、一酸化ケイ素（ 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、 SiO_x は、 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、 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℃以上、好ましくは1000℃以上の温度で行うことができる。
- [0064] 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、 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、 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、 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。
- [0065] なお、負極活物質の粒径や比表面積は、特に限定されることなく、従来使用されている負極活物質と同様とすることができる。
- [0066] ここで、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を負極の製造に用いる場合における、当該スラリー組成物における負極活物質の含有量は、特に限定

はされないが、例えば、スラリー組成物の固形分100質量部当たり、好ましくは90質量部以上98質量部以下である。前記負極活物質の含有量をこの範囲にすることにより、二次電池用負極の内部抵抗を適度な大きさとしつつ、二次電池の容量を向上させることができる。

[0067] <バインダー組成物>

上述したバインダー組成物が含有する前記共重合体は、二次電池電極用スラリー組成物を用いて調製した二次電池用電極の電極合材層において、結着材の少なくとも一部として機能する。

そして、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述の二次電池電極用バインダー組成物を、例えば、電極活物質100質量部当たり、固形分相当量で、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上5質量部以下の割合で含有する。前記共重合体の含有量をこの範囲にすることにより、二次電池用電極の内部抵抗の低減などの所望の効果をしつつ、二次電池の出力特性を向上させることができる。

[0068] <導電材>

導電材は、電極活物質同士の電氣的接触を確保するためのものである。そして、導電材としては、特に限定されることなく、既知の導電材を用いることができる。具体的には、例えばリチウムイオン二次電池の正極用の導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンブラック、グラファイト等の導電性炭素材料；各種金属のファイバー、箔などを用いることができる。これらの中でも、正極活物質同士の電氣的接触を向上させ、スラリー組成物を用いて形成した正極を使用したリチウムイオン二次電池の電氣的特性を向上させる観点からは、導電材として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンブラック、グラファイトを用いることが好ましく、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）を用いることが特に好ましい。

[0069] なお、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を正極の製造に用いる場合における、当該スラリー組成物における導電材の配合量は、特に限定はされ

ないが、例えば、正極活物質100質量部当たり、好ましくは1質量部以上5質量部以下である。導電材の配合量が少なすぎると、正極活物質同士の電氣的接触を十分に確保することができず、リチウムイオン二次電池の電氣的特性を十分に確保することができない。一方、導電材の配合量が多すぎると、スラリー組成物の安定性が低下すると共に正極中の正極合材層の密度が低下し、リチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができない。

[0070] <その他の重合体>

ここで、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、結着材として、上述したバインダー組成物が含有する共重合体に加え、共重合体以外の重合体（以下、「その他の重合体」と称することがある。）を含んでいてもよい。上述したその他の重合体を二次電池電極用スラリー組成物に含ませることにより、電極合材層と集電体との結着性がより向上し、得られる二次電池の出力特性を向上させることが可能となるからである。

[0071] その他の重合体としては、フッ素含有重合体、アクリロニトリル重合体等が挙げられる。前記フッ素含有重合体としては、フッ化ビニリデン単位を30質量%以上含有する重合体、例えばポリフッ化ビニリデン等が挙げられ、前記アクリロニトリル重合体としては、アクリロニトリル単位を90質量%を超えて含有する重合体、例えばポリアクリロニトリルが挙げられる。これらの中でも、電極合材層と集電体との結着性を更に向上させ、二次電池の出力特性を一層向上させる観点から、フッ素含有重合体がより好ましい。

[0072] なお、本発明の二次電池電極用スラリー組成物が上述のバインダー組成物に含まれるその他の重合体を含む場合、当該その他の重合体の含有量は、特に限定はされないが、上述したバインダー組成物の固形分相当と当該その他の重合体との合計量のうち、好ましくは10質量%以上90質量%以下、より好ましくは20質量%以上80質量%以下である。前記共重合体以外の重合体の含有量をこの範囲にすることにより、電極合材層と集電体との結着性を向上させることができる上、二次電池の出力特性を向上させることができる。

[0073] <その他の添加剤>

本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上記成分の他に、例えば、補強材、酸化防止剤、増粘剤等の粘度調整剤、界面活性剤、分散剤、電解液の分解を抑制する機能を有する電解液添加剤などの成分を含有していてもよい。これらその他の添加剤は、公知のものを使用することができ、例えば国際公開第2012/036260号に記載のものや、特開2012-204303号公報に記載のものを使用することができる。

[0074] <二次電池電極用スラリー組成物の調製>

本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上記各成分を有機溶媒中に溶解または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有機溶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。

なお、有機溶媒としては、バインダー組成物が含有している有機溶媒をそのまま使用しても良いし、スラリー組成物の調製に際して有機溶媒を追加してもよい。更に、上記各成分と有機溶媒との混合は、通常、室温～80℃の範囲で、10分～数時間行うことができる。

[0075] (二次電池用電極)

本発明の二次電池用電極は、集電体上に、上述のようにして得られた二次電池電極用スラリー組成物を塗布し、集電体上に塗布された二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して得られる。即ち、二次電池用電極は、スラリー組成物の塗布工程およびスラリー組成物の乾燥工程を経て得られる。

そして、本発明の二次電池用電極は、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、電極活物質と、上述した共重合体とが含まれている。なお、電極合材層中に含まれている電極活物質などの各成分は、本発明の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、本発明の二次電池電極用スラ

リ一組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。本発明の二次電池用電極は、本発明のバインダー組成物を用いているので、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる。

[0076] [塗布工程]

上記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。具体的な塗布方法としては、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。

[0077] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し且つ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されない。耐熱性を有するとの観点から、集電体の材料としては金属が好ましく、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、白金などが好ましい。なかでも、正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が好ましい。集電体の材料は、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。

[0078] [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二次電池用電極を得ることができる。

[0079] 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と共に、電極の空隙率を低くすることができる。

[0080] また、本発明の二次電池用電極の別の製造方法の例としては、粉体成型法が挙げられる。粉体成型法とは、二次電池用電極を製造するためのスラリー組成物を用意し、そのスラリー組成物から電極活物質などを含む複合粒子を調製し、その複合粒子を集電体上に供給し、所望により更にロールプレスして成形することにより電極合材層を形成して、二次電池用電極を得る製造方法である。この際、スラリー組成物としては、上述したものと同様のスラリー組成物を用いることができる。

[0081] (二次電池)

本発明の二次電池は、正極、負極、電解液およびセパレータを備え、前記正極および負極の少なくとも一方に、本発明の二次電池用電極を用いたものである。本発明の二次電池は、上述した電極を使用しているので、サイクル特性に優れ、且つ、低い内部抵抗を有している。

[0082] 本発明の二次電池は、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池等のいずれであってもよい。なかでも、サイクル特性などの性能向上効果が特に顕著であることから、リチウムイオン二次電池が好ましい。以下、一例として、本発明の二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について、説明する。

[0083] <電極>

上述のように、本発明の二次電池用電極が、正極および負極の少なくとも一方として用いられる。すなわち、本発明の二次電池の正極が本発明の二次電池用電極であり負極が他の既知の負極であってもよく、本発明の二次電池の負極が本発明の二次電池用電極であり正極が他の既知の正極であってもよく、そして、本発明の二次電池の正極および負極の両方が本発明の二次電池用電極であってもよい。

[0084] <電解液>

リチウムイオン二次電池用の電解液としては、例えば、非水溶媒に支持電解質を溶解した非水電解液が用いられる。支持電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6

、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。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。解離度の高い支持電解質を用いるほど、リチウムイオン伝導度が高くなるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0085] 非水溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されない。非水溶媒の例を挙げると、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などのカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；などが挙げられる。なかでも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類が好ましい。非水溶媒は、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。

[0086] また、電解液には添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系の化合物が挙げられる。添加剤は、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。また、上記以外の電解液として、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質；前記ポリマー電解質に電解液を含ませたゲル状ポリマー電解質； LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質；などを用いてもよい。

[0087] <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

くし、リチウムイオン二次電池内の電極活物質比率を上げて体積あたりの容量を上げることができるという観点からは、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。

[0088] <二次電池の製造方法>

本発明の二次電池の具体的な製造方法としては、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方法が挙げられる。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル；ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子；リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電を防止してもよい。二次電池の形状は、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

[0089] 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「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

なお、以下に示す実施例1～15では、本発明の一態様として、正極を本発明の二次電池用電極とし、負極を他の既知の負極として、二次電池を作製した。また、以下に示す実施例16では、本発明の一態様として、正極及び負極を本発明の二次電池用電極として、二次電池を作製した。

実施例および比較例において、二次電池電極用スラリー組成物の粘度安定性、二次電池用正極のピール強度、二次電池用負極のピール強度、並びに二次電池の低温特性、高温保存特性および高温サイクル特性は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0090] <二次電池電極用スラリー組成物の粘度安定性>

調製直後のスラリー組成物の粘度と、温度25℃で24時間保存した後のスラリー組成物の粘度とを、JIS Z8803：1991に準拠して、単一円筒形回転粘度計（25℃、回転数＝60rpm、スピンドル形状：4）

によりそれぞれ測定した。そして、（24時間保存後のスラリー組成物の粘度）／（調製直後の粘度）を、「粘度経時変化指数」として算出し、以下の基準で評価した。粘度経時変化指数が1に近いほど、スラリー組成物の分散性および粘度安定性が優れていることを示す。

A：粘度経時変化指数が0.8以上1.2以下

B：粘度経時変化指数が0.7以上0.8未満または1.2超1.3以下

C：粘度経時変化指数が0.6以上0.7未満または1.3超1.4以下

D：粘度経時変化指数が0.6未満または1.4超

[0091] <二次電池用正極のピール強度>

調製した正極を、幅1.0cm×長さ10cmの矩形に切って試験片とした。そして、試験片の正極合材層側の表面にセロハンテープを張り付けた。この際、セロハンテープはJIS Z1522に規定されるものを用いた。その後、セロハンテープを試験台に固定した状態で試験片を一端側から50mm／分の速度で他端側に向けて引き剥がしたときの応力を測定した。測定を10回行い、応力の平均値を求めて、これをピール強度（N／m）とし、以下の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、集電体に対する正極合材層の密着性が優れていることを示す。

A：ピール強度が30N／m以上

B：ピール強度が20N／m以上30N／m未満

C：ピール強度が10N／m以上20N／m未満

D：ピール強度が10N／m未満

[0092] <二次電池用負極のピール強度>

調製した負極を、幅1.0cm×長さ10cmの矩形に切って試験片とした。そして、試験片の負極合材層側の表面にセロハンテープを張り付けた。この際、セロハンテープはJIS Z1522に規定されるものを用いた。その後、セロハンテープを試験台に固定した状態で試験片を一端側から50mm／分の速度で他端側に向けて引き剥がしたときの応力を測定した。測定を10回行い、応力の平均値を求めて、これをピール強度（N／m）とし、

以下の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、集電体に対する負極合材層の密着性が優れていることを示す。

- A : ピール強度が 20 N/m 以上
- B : ピール強度が 15 N/m 以上 20 N/m 未満
- C : ピール強度が 10 N/m 以上 15 N/m 未満
- D : ピール強度が 10 N/m 未満

[0093] <二次電池の低温特性>

作製した二次電池の低温特性を評価するために、以下のようにして 1 V 抵抗を測定した。 -10°C 雰囲気下、 1 C (C は定格容量 (mA) / 1 時間 (h) で表される数値) で SOC (State of Charge : 充電深度) の 50% まで充電した後、 SOC の 50% を中心として 0.5 C 、 1.0 C 、 1.5 C 、 2.0 C で 15 秒間充電と 15 秒間放電とをそれぞれ行い、それぞれの場合 (充電側および放電側) における 15 秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、その傾きを 1 V 抵抗 (Ω) (充電時 1 V 抵抗および放電時 1 V 抵抗) として求めた。得られた 1 V 抵抗の値 (Ω) について、以下の基準で評価した。 1 V 抵抗の値が小さいほど、内部抵抗が少なく、低温特性に優れていることを示す。

- A : 1 V 抵抗が 10Ω 以下
- B : 1 V 抵抗が 10Ω 超 15Ω 以下
- C : 1 V 抵抗が 15Ω 超 20Ω 以下
- D : 1 V 抵抗が 20Ω 超

[0094] <二次電池の高温保存特性>

作製した二次電池について、 25°C 環境下で、 0.1 C の定電流法によって 4.3 V まで充電した後、 80°C で 100 時間保存した。 80°C 保存開始前の開路電圧 (Open circuit voltage, 以下、「 OCV 」と表記する。) と 80°C で 100 時間保存後のセルの OCV を測定し、 80°C 保存開始前の OCV に対する 80°C で 100 時間保存後の OCV の割合を算出して OCV 維持率とし、以下の基準で評価した。 OCV 維持率が大きいほど、高温保存特

性に優れる、すなわち寿命特性に優れることを示す。

- A : OCV維持率が99.0%以上
- B : OCV維持率が98.5%以上99.0%未満
- C : OCV維持率が98.0%以上98.5%未満
- D : OCV維持率が98.0%未満

[0095] <二次電池の高温サイクル特性>

作製した二次電池を45℃雰囲気下、1.0Cの定電流法によって4.2Vに充電し、3.0Vまで放電する操作を1サイクルとして、かかる操作を100サイクル繰り返した。100サイクル終了時の電気容量と、5サイクル終了時の電気容量の比（（100サイクル終了時の電気容量／5サイクル終了時の電気容量）×100）で表される充放電容量保持率（%）を算出し、以下の基準で評価した。充放電容量保持率が大きいほど、高温サイクル特性に優れることを示す。

- A : 充放電容量保持率が95%以上
- B : 充放電容量保持率が90%以上95%未満
- C : 充放電容量保持率が85%以上90%未満
- D : 充放電容量保持率が85%未満

[0096] （実施例1）

<共重合体の合成および二次電池正極用バインダー組成物の調製>

攪拌機付きの反応釜に、前述した式（i）で表される化合物としての2-ジメチルアミノエチルメタクリレート16.65部および溶媒としてのアクリロニトリル50部を入れ、40℃に加熱し、アルキル硫酸としてのジメチル硫酸を13.35部滴下した。次いで、40～50℃で一時間攪拌して、構成単位aを形成可能な単量体としての2-（メタクリロイルオキシ）-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・モノメチル硫酸塩（CM-1）と、構成単位bを形成可能な単量体としてのアクリロニトリルとを含む溶液を得た。なお、アクリロニトリルは、構成単位bを形成可能な単量体であるが、この段階（重合開始剤を添加する前）においては、溶媒として機能する

。

その後、得られた溶液を70℃に昇温し、脱イオン水を300部、構成単位cを形成可能な単量体としてのアクリルアミドを20部、重合開始剤としての過硫酸カリウムを0.5部添加し、窒素置換して70℃で3時間、85℃で3時間保持して重合を行い、共重合体（式（I）で表される構成単位a [但し、R¹、R²、R³およびR⁴がメチル基であり、Xがエチレン基であり、A⁻が硫酸モノメチルアニオンである。]と、式（II）で表される構成単位b [但し、R⁵が水素である。]と、式（III）で表される構成単位c [但し、R⁶、R⁷およびR⁸が水素である。]とを含む共重合体）を含む均一な水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は99%であった。

この水分散液100部（固形分：24.75部）に対し、N-メチルピロリドン（NMP）350部を加え、減圧下で水を蒸発させると共にNMPを40.62部蒸発させて、二次電池正極用バインダー組成物（固形分濃度：8%）を得た。

なお、得られたバインダー組成物に含まれる共重合体における各構成単位の含量は表1に示す通りであった。

[0097] <二次電池正極用スラリー組成物の調製>

正極活物質としてのLiCoO₂（日本化学工業社製、製品名：セルシードC-10N）を100部、導電材としてのアセチレンブラックを2.1部、上述のようにして調製したバインダー組成物を固形分相当で1.0部配合し、粘度が4000~5000mPa・sになるようにN-メチルピロリドンを更に添加した後、プラネタリーミキサーで混合して二次電池正極用スラリー組成物を調製した。得られたスラリー組成物について、粘度安定性を評価した。結果を表1に示す。

[0098] <二次電池用正極の作製>

上述のようにして得られた二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ20μmのアルミ箔（集電体）の上に、塗付量が30.5~31.5mg/cm²となるように塗布した。次いで、当該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 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。

得られた正極原反を、ロールプレス機にて、プレス後の密度が3.40～3.50 g/cm³となるようにプレスし、さらに、水分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、二次電池用正極を得た。得られた正極について、ピール強度を評価した。結果を表1に示す。

[0099] <二次電池負極用スラリー組成物の調製>

負極活物質としての体積平均粒子径20 μm、比表面積4.2 m²/gのグラファイト100部、結着材としてのスチレン-ブタジエン共重合体の40質量%水性分散液（日本ゼオン社製、負極用バインダー「BM-400B」）1.0部（固形分相当）、および増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩1.0部（固形分相当）を混合し、更に水を加えてプラネタリーミキサーで混合して負極用スラリー組成物を調製した。

[0100] <二次電池用負極の作製>

上述のように得られた二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ20 μmの銅箔（集電体）の上に、塗付量が9.2～9.8 mg/cm²となるように塗布した。次いで、当該二次電池負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、0.2 m/分の速度で、温度60℃のオープン内を2分間かけ、さらに温度110℃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て、負極原反を得た。

得られた負極原反を、ロールプレス機にて、プレス後の密度が1.63～1.67 g/cm³となるようにプレスし、さらに、水分の除去を目的として、真空条件下、温度120℃の環境に10時間置き、二次電池用負極を得た。

[0101] <ラミネートセル型二次電池の作製>

アルミニウムシートと、その両面を被覆するポリプロピレン樹脂とからなるラミネートフィルムを用いて電池容器を作成した。次いで、上述の正極お

よび負極それぞれの端部から電極合材層を除去し、銅箔またはアルミニウム箔が露出した箇所を形成した。正極のアルミニウム箔が露出した箇所にはNiタブを、負極の銅箔が露出した箇所にはCuタブを溶接した。得られたタブ付きの正極およびタブ付きの負極を、ポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータを挟んで重ねた。電極の面の向きは、正極の正極合材層側の面と負極の負極合材層側の面とが対向する向きとした。重ねた電極およびセパレータを、捲回して上記の電池容器に収納した。続いてここに、電解液を注入した。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを25℃の下、体積比1：2で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1モル/Lの濃度になるように溶解させて調製したものをを用いた。

次いで、ラミネートフィルムを封止して本発明の二次電池であるラミネートセル型二次電池を作製した。得られたラミネートセル型二次電池について、低温特性、高温保存特性および高温サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0102] (実施例2, 3)

共重合体における構成単位aおよび構成単位bの含量が表1に示す通りとなるよう、CM-1の調製時における2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリルおよびジメチル硫酸の配合量を変更した以外は実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0103] (実施例4)

共重合体における構成単位aおよび構成単位bの含量が表1に示す通りとなるよう、CM-1の調製時における2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリルおよびジメチル硫酸の配合量を変更し、且つ、共重合体の調製時に、構成単位dを形成可能な単量体としてのアクリル酸ブチル（重量平均分子量が10,000超の単独重合体のT_g=-54℃以下）を構成単位dの含量が表1に示す通りとなるように配合した以外は実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極

、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0104] (実施例5)

下記のようにして調製した共重合体およびバインダー組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

<共重合体の合成および二次電池正極用バインダー組成物の調製>

攪拌機付きの反応釜に、上記式(i)で表される化合物を第四級化して得られる化合物としての2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・クロリド(ジメチルアミノエチルメタクリレートの第四級化物)を13.25部、脱イオン水を100部、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSIのLi塩)を19.65部入れ、室温(25℃)下で12時間攪拌し、ジエチルエーテルによる抽出(抽出2回、水洗浄2回)を行い、ジエチルエーテル溶媒を蒸発させ、構成単位aを形成可能な単量体としての2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・トリフルオロメタンスルホニルイミド塩(CM-2)を得た。

その後、構成単位bを形成可能な単量体としてのアクリロニトリル50部を入れ、70℃に昇温し、脱イオン水を300部、構成単位cを形成可能な単量体としてのアクリルアミドを20部、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5部を添加し、窒素置換して70℃で3時間、85℃で3時間保持して重合を行い、共重合体(式(1))で表される構成単位a[但し、R¹、R²、R³およびR⁴がメチル基であり、Xがエチレン基であり、A⁻がビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンである。]と、式(11)で表される構成単位b[但し、R⁵が水素である。]と、式(111)で表される構成単位c[但し、R⁶、R⁷およびR⁸が水素である。]とを含む共重合体を含む均一な水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は99%であった。

この水分散液100部（固形分：24.75部）に対し、N-メチルピロリドン（NMP）350部を加え、減圧下で水を蒸発させると共にNMPを40.62部蒸発させて、二次電池正極用バインダー組成物（固形分濃度：8%）を得た。

なお、得られたバインダー組成物に含まれる共重合体における各構成単位の含量は表1に示す通りであった。

[0105]（実施例6, 7）

共重合体における構成単位aおよび構成単位bの含量が表1に示す通りとなるよう、CM-2の調製時における2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・クロリドおよびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの配合量、ならびに共重合体の調製時におけるアクリロニトリルの配合量を変更した以外は実施例5と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0106]（実施例8）

共重合体における構成単位aおよび構成単位bの含量が表1に示す通りとなるよう、CM-2の調製時における2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・クロリドおよびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの配合量を変更し、且つ、共重合体の調製時におけるアクリロニトリルの配合量を変更し、更に、構成単位dを形成可能な単量体としてのアクリル酸ブチルを構成単位dの含量が表1に示す通りとなるように配合した以外は実施例5と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0107]（実施例9）

下記のようにして調製した共重合体およびバインダー組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表

1 に示す。

＜共重合体の合成および二次電池正極用バインダー組成物の調製＞

攪拌機付きの反応釜に、前述した式 (i) で表される化合物としての 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート 14.68 部を入れ、室温 (25℃) 下で、パーフルオロアルカンスルホン酸エステルとしてのトリフルオロメタンスルホン酸メチルを 15.32 部滴下し、40℃に加熱した。次いで、一時間攪拌して、構成単位 a を形成可能な単量体としての 2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・トリフルオロメタンスルホン酸塩 (CM-3) を得た。

その後、構成単位 b を形成可能な単量体としてのアクリロニトリル 50 部を入れ、70℃に昇温し、脱イオン水を 300 部、構成単位 c を形成可能な単量体としてのアクリルアミドを 20 部、重合開始剤としての過硫酸カリウム 0.5 部を添加し、窒素置換して 70℃で 3 時間、85℃で 3 時間保持して重合を行い、共重合体 (式 (I) で表される構成単位 a [但し、R¹、R²、R³および R⁴がメチル基であり、X がエチレン基であり、A⁻がトリフルオロメタンスルホネートアニオンである。] と、式 (II) で表される構成単位 b [但し、R⁵が水素である。] と、式 (III) で表される構成単位 c [但し、R⁶、R⁷および R⁸が水素である。] とを含む共重合体) を含む均一な水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は 99%であった。

この水分散液 100 部 (固形分: 24.75 部) に対し、N-メチルピロリドン (NMP) 350 部を加え、減圧下で水を蒸発させると共に NMP を 40.62 部蒸発させて、二次電池正極用バインダー組成物 (固形分濃度: 8%) を得た。

なお、得られたバインダー組成物に含まれる共重合体における各構成単位の含量は表 1 に示す通りであった。

[0108] (実施例 10, 11)

共重合体における構成単位 a および構成単位 b の含量が表 1 に示す通りとなるよう、CM-3 の調製時における 2-ジメチルアミノエチルメタクリレ

ートおよびトリフルオロメタンスルホン酸メチルの配合量、ならびに共重合体の調製時におけるアクリロニトリルの配合量を変更した以外は実施例 9 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0109] (実施例 1 2)

共重合体における構成単位 a および構成単位 b の含量が表 1 に示す通りとなるよう、CM-3 の調製時における 2-ジメチルアミノエチルメタクリレートおよびトリフルオロメタンスルホン酸メチルの配合量を変更し、且つ、共重合体の調製時に、アクリロニトリルの配合量を変更し、更に、構成単位 d を形成可能な単量体としてのアクリル酸ブチルを構成単位 d の含量が表 1 に示す通りとなるように配合した以外は実施例 9 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。結果を表 1 に示す。

[0110] (実施例 1 3)

バインダー組成物の配合量を固形分相当で 0.5 部とし、その他の重合体としてのポリフッ化ビニリデン (PVDF) (呉羽化学工業社製、製品名: KF # 7 2 0 8) を固形分相当で 0.5 部だけ更に配合したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0111] (実施例 1 4)

共重合体における構成単位 a および構成単位 b の含量が表 1 に示す通りとなるよう、CM-1 の調製時におけるアクリロニトリルの配合量を変更し、且つ、共重合体の調製時にアクリルアミドを配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0112] (実施例 1 5)

下記のようにして調製した共重合体およびバインダー組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組

成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

〈共重合体の合成および二次電池正極用バインダー組成物の調製〉

攪拌機付きの反応釜に、前述した式 (i) で表される化合物としての 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート 15.15 部および溶媒としてのアクリロニトリル 50 部を入れ、40℃に加熱し、アルキル硫酸としてのジエチル硫酸を 14.85 部滴下した。次いで、40~50℃で一時間攪拌して、構成単位 a を形成可能な単量体としての 2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-ジメチルエチルエタンアンモニウム・モノエチル硫酸塩 (CM-4) と、構成単位 b を形成可能な単量体としてのアクリロニトリルとを含む溶液を得た。

その後、得られた溶液を 70℃に昇温し、脱イオン水を 300 部、構成単位 c を形成可能な単量体としてのアクリルアミドを 20 部、重合開始剤としての過硫酸カリウムを 0.5 部添加し、窒素置換して 70℃で 3 時間、85℃で 3 時間保持して重合を行い、共重合体 (式 (I)) で表される構成単位 a [但し、R¹、R²および R³がメチル基であり、R⁴がエチル基であり、X がエチレン基であり、A⁻が硫酸モノエチルアニオンである。] と、式 (II) で表される構成単位 b [但し、R⁵が水素である。] と、式 (III) で表される構成単位 c [但し、R⁶、R⁷および R⁸が水素である。] とを含む共重合体) を含む均一な水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は 99%であった。

この水分散液 100 部 (固形分: 24.75 部) に対し、N-メチルピロリドン (NMP) 350 部を加え、減圧下で水を蒸発させると共に NMP を 40.62 部蒸発させて、二次電池正極用バインダー組成物 (固形分濃度: 8%) を得た。

なお、得られたバインダー組成物に含まれる共重合体における各構成単位の含量は表 1 に示す通りであった。

[0113] (実施例 16)

二次電池負極用スラリー組成物における結着材として、スチレン-ブタジエン共重合体の40質量%水性分散液に代えて、実施例1において調製した二次電池正極用バインダー組成物と同様の二次電池負極用バインダー組成物を調製して用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、負極用スラリー組成物、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価（ここでは、負極用スラリー組成物の粘度安定性および負極のピール強度の評価を含む。）を行った。結果を表1に示す。

[0114]（比較例1）

下記のようにして調製した共重合体およびバインダー組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

<共重合体の合成および二次電池正極用バインダー組成物の調製>

攪拌機付きの反応釜に、脱イオン水を300部、構成単位bを形成可能な単量体としてのアクリロニトリルを80部、構成単位cを形成可能な単量体としてのアクリルアミドを20部入れ、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5部を添加し、窒素置換して70℃で3時間、85℃で3時間保持して重合を行い、共重合体（式（11）で表される構成単位b〔但し、R⁵が水素である。〕と、式（111）で表される構成単位c〔但し、R⁶、R⁷およびR⁸が水素である。〕とを含み、構成単位aを含まない共重合体）を含む不均一な粗大粒子の水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は82%であった。

この水分散液に対し、硫酸アルミニウム1部を添加し、濾過して固形分を水で2回洗浄し、固体ポリマーを得た。この固体ポリマー24.75部に対し、N-メチルピロリドン（NMP）350部を加え、減圧下で水を蒸発させると共にNMPを40.62部蒸発させて、二次電池正極用バインダー組成物（固形分濃度：8%）を得た。

[0115]（比較例2，3）

共重合体における構成単位 a～構成単位 d の含量が表 1 に示す通りとなるよう、CM-1 の調製時における 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリルおよびジメチル硫酸の配合量、並びに／または、共重合体の調製時におけるアクリルアミドおよびアクリル酸ブチルの配合量を適宜変更した以外は実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0116] (比較例 4)

下記のようにして調製した共重合体およびバインダー組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極、二次電池を調製・作製し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

<共重合体の合成および二次電池正極用バインダー組成物の調製>

攪拌機付きの反応釜に、2-(メタクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアンモニウム・クロリド(ジメチルアミノエチルメタクリレートの第四級化物、CM-5)を30部、脱イオン水を300部、アクリロニトリルを50部、アクリルアミドを20部入れ、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を添加し、窒素置換して70℃で3時間、85℃で3時間保持して重合を行い、共重合体(式(1))で表される構成単位 a [但し、R¹、R²、R³およびR⁴がメチル基であり、Xがエチレン基であり、A⁻が塩化物イオンである。]と、式(11)で表される構成単位 b [但し、R⁵が水素である。]と、式(111)で表される構成単位 c [但し、R⁶、R⁷およびR⁸が水素である。]とを含む共重合体)を含む均一な水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は99%であった。

この水分散液100部(固形分:24.75部)に対し、N-メチルピロリドン(NMP)350部を加え、減圧下で水を蒸発させると共にNMPを40.62部蒸発させて、二次電池正極用バインダー組成物(固形分濃度:8%)を得た。

なお、得られたバインダー組成物に含まれる共重合体における各構成単位の含量は表1に示す通りであった。

[0117] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
正極用 バインダー組成物	単量体の種類	CM-1	CM-1	CM-1	CM-2	CM-2	CM-2	CM-2	CM-3	CM-3	CM-3	CM-3	CM-3	CM-4	CM-4	CM-1	CM-1	CM-1	CM-5	
	含量(質量%) ^{a5}	30	10	80	10	30	10	60	10	30	10	10	30	30	30	0	90	30	30	
	構成単位 ^{a6}	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	AN ¹	-	AN ¹
	含量(質量%) ^{a6}	50	70	20	50	70	20	50	50	70	20	20	50	50	70	80	5	5	0	50
共重合体	単量体の種類	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	Asm ^{a2}	
	含量(質量%) ^{a7}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
負極用バインダー組成物	単量体の種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	含量(質量%) ^{a8}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
正極用 スラリー組成物	固形相当の含有量(質量部)	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	BM-400B	
	種類	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	含有量(質量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	含有量(質量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
負極用 スラリー組成物	固形相当の含有量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	種類	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
	含有量(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	含有量(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
評 価	正極用スラリー組成物の粘着安定性	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A	
	負極用スラリー組成物の粘着安定性 ^{a9}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	正極のピール強度	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	D	D	
	負極のピール強度 ^{a9}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	二次電池の低温特性	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	D	B	
	二次電池の高温保存特性	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	D	D
	二次電池の高温サイクル特性	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	B	C	D	
	二次電池の高温サイクル特性	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	B	C	D	

^{a1} AN¹・・・アクリロニトリル
^{a2} Asm^{a2}・・・アクリリアミド
^{a3} BA¹・・・アクリル酸ブチル
^{a4} PVDf^{a4}・・・ポリビニルピロリドン
^{a5} CM-1を用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基、Xがエチレン基、Aが硫酸モリチルアニオンとなる
^{a6} CM-2を用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基、Xがエチレン基、Aがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イソシアネートとなる
^{a7} CM-3を用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基、Xがエチレン基、Aがトリフルオロメタンスルホニルイソシアネートとなる
^{a8} CM-4を用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基、Xがエチレン基、Aが硫酸モリチルアニオンとなる
^{a9} CM-5を用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基、Xがエチレン基、Aが塩化物イオンとなる
^{a10} アクリロニトリルを用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基となる
^{a11} アクリリアミドを用いた場合、式(0)中、R¹がメチル基となる
^{a12} 二次電池正極用バインダー組成物と同様のものを二次電池負極用バインダー組成物として用いた
^{a13} 実施例15での評価を実施

[0118] 表1より、二次電池正極用バインダー組成物が上記式(1)で表される構成単位aと、上記式(11)で表される構成単位bとを所定の割合で含む共重合体を含有する実施例1~15は、正極のピール強度、二次電池の低温特性および高温サイクル特性に優れているとともに、二次電池の高温保存特性にも優れていることが分かり、二次電池正極用バインダー組成物および二次電池負極用バインダー組成物が上述した共重合体を含有する実施例16は、正極のピール強度、負極のピール強度、二次電池の低温特性および高温サイクル特性に優れているとともに、二次電池の高温保存特性にも優れていることが分かる。

特に、表1の実施例1~12より、上記式(1)で表される構成単位aの含量と、上記式(11)で表される構成単位bの含量とを調整することにより、各種特性を更に向上させ得ることが分かる。

また、表1の実施例1, 2および14より、二次電池正極用バインダー組成物が上記式(111)で表される構成単位cを所定量含むことにより、スラリー組成物の分散性および安定性がより向上することが分かる。

一方、表1の比較例1においては、二次電池正極用バインダー組成物に含まれる共重合体が上記式(1)で表される構成単位aを含まないため、これを用いた二次電池正極用スラリー組成物では分散性が低下し、粘度安定性が著しく悪化するとともに、分散性の低下に起因して低温特性および高温サイクル特性が悪化していることが分かる。

また、表1の比較例2においては、二次電池正極用バインダー組成物に含まれる共重合体が上記式(1)で表される構成単位aを過剰に含むため、正極合材層と集電体との結着性を維持することができない上、これに起因して高温保存特性および高温サイクル特性が著しく悪化していることが分かる。

また、表1の比較例3においては、二次電池正極用バインダー組成物に含まれる共重合体が上記式(11)で表される構成単位bを含まないため、正極合材層と集電体との結着性が悪化する上、これに起因して高温保存特性および高温サイクル特性が著しく悪化していることが分かる。

さらに、表 1 の比較例 4 においては、二次電池正極用バインダー組成物に含まれる共重合体がアニオンとして塩化物イオンを含んでいるため、低温特性、高温保存特性および高温サイクル特性が著しく悪化していることが分かる。

[0119] なお、表 1 の実施例 1 および 13 より、二次電池正極用スラリー組成物を調製する際、上記式 (1) で表される構成単位 a と、上記式 (11) で表される構成単位 b とを所定の割合で含む共重合体を含有するバインダー組成物以外に、かかる共重合体以外の重合体、例えばフッ素含有重合体を含んでいたとしても、各種特性を良好に維持できることが分かる。

[0120] ここで、上記の実施例では、正極を本発明の二次電池用電極とし、負極を他の既知の負極または本発明の二次電池用電極として作製した二次電池において所期の効果が得られることが確認されたが、負極を本発明の二次電池用電極とし、正極を他の既知の正極として作製した二次電池においても、所期の効果が得られる。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明によれば、結着性が高く、且つ、二次電池の製造に使用した際に内部抵抗の増加および集電体の腐食の発生を抑制することができる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。

また、本発明によれば、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させ得る二次電池用電極を調製することができる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。

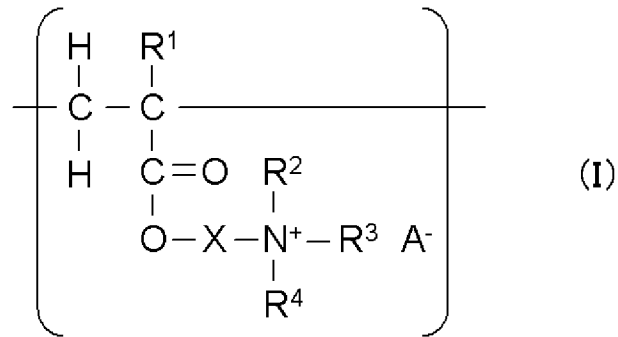
更に、本発明によれば、高いピール強度および低い内部抵抗を有し、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる二次電池用電極を提供することができる。

また、本発明によれば、サイクル特性に優れ、且つ、内部抵抗が低い二次電池を提供することができる。

請求の範囲

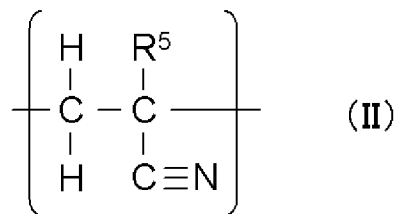
[請求項1] 共重合体および分散媒を含有する二次電池電極用バインダー組成物であって、前記共重合体は、下記式 (I) :

[化1]



[式中、R¹は、水素または一価の有機基を示し、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素または一価の有機基を示し、Xは炭化水素鎖を示し、A⁻は、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロシルホニル)イミドアニオン、パーフルオロアルカンシルホネートアニオンおよび硫酸モノアルキルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンを示す]で表される構成単位の含量が5質量%以上80質量%以下であり、下記式 (II) :

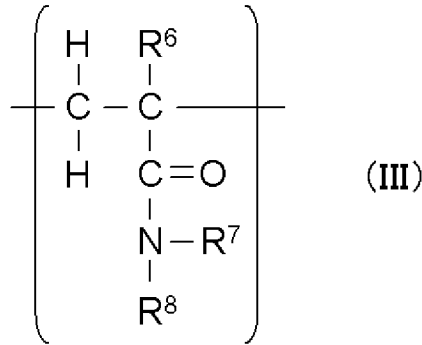
[化2]



[式中、R⁵は水素、メチル基またはハロゲン原子を示す]で表される構成単位の含量が5質量%以上90質量%以下であることを特徴とする、二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項2] 前記共重合体が、更に、下記式 (III) :

[化3]



[式中、R⁶は、水素、または、置換若しくは非置換のアルキル基を示し、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して、水素、または、置換若しくは非置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群から選択される基を示す] で表される構成単位を含む、請求項1に記載の二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項3]

R¹がメチル基であり、R²、R³およびR⁴がメチル基またはエチル基であり、Xがエチレン基であり、A⁻がビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオンおよび硫酸モノメチルアニオンからなる群から選択される一価のアニオンである、請求項1に記載の二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項4]

請求項1～3のいずれか一項に記載の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、二次電池電極用スラリー組成物。

[請求項5]

更に、前記共重合体以外の重合体を含む、請求項4に記載の二次電池電極用スラリー組成物。

[請求項6]

前記共重合体以外の重合体が、フッ素含有重合体である、請求項5に記載の二次電池電極用スラリー組成物。

[請求項7]

集電体上に、請求項4～6のいずれか一項に記載の二次電池電極用スラリー組成物を塗布し、前記集電体上に塗布された二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して得られる、二次電池用電極。

[請求項8]

正極、負極、電解液およびセパレータを備え、前記正極および負極

の少なくとも一方が、請求項 7 に記載の二次電池用電極である、二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/001883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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, H01M10/052

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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-278303 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; examples; paragraphs [0018] to [0020] (Family: none)	1-8
A	WO 2010/113971 A1 (Piotrek Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0001], [0026], [0037], [0044] to [0046], [0068] to [0069], [0081] & US 2012/0107726 A1 & EP 2415793 A1 & KR 10-2012-0027176 A	1-8
A	JP 2013-87259 A (Kohjin Holdings Co., Ltd.), 13 May 2013 (13.05.2013), claims; examples; paragraphs [0062] to [0065] (Family: none)	1-8

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 15 May 2015 (15.05.15)	Date of mailing of the international search report 26 May 2015 (26.05.15)
---	--

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/JP2015/001883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-124055 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; examples; paragraphs [0001] to [0015], [0045] & US 2011/0143196 A1	1-8
A	JP 2008-218385 A (Sony Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; examples; paragraph [0030] & US 2008/0241705 A1 & WO 2008/035707 A1 & CN 101356668 A & KR 10-2009-0058472 A	1-8

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, H01M10/052(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, H01M10/052		
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） CAplus/REGISTRY(STN)		
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	JP 2006-278303 A（日本ゼオン株式会社）2006.10.12, 特許請求の範囲、実施例、【0018】-【0020】等 （ファミリーなし）	1-8
A	WO 2010/113971 A1（パイオトレック株式会社）2010.10.07, 請求の範囲、【0001】、【0026】、【0037】、【0044】- 【0046】、【0068】-【0069】、【0081】等 & US 2012/0107726 A1 & EP 2415793 A1 & KR 10-2012-0027176 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 15.05.2015	国際調査報告の発送日 26.05.2015	
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 3345

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-87259 A (興人ホールディングス株式会社) 2013. 05. 13, 特許請求の範囲、実施例、【0062】 - 【0065】等 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2011-124055 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2011. 06. 23, 特許請求の範囲、実施例、【0001】 - 【0015】、【0045】 & US 2011/0143196 A1	1 - 8
A	JP 2008-218385 A (ソニー株式会社) 2008. 09. 18, 特許請求の範囲、実施例、【0030】等 & US 2008/0241705 A1 & WO 2008/035707 A1 & CN 101356668 A & KR 10-2009-0058472 A	1 - 8