(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
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/136196 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055903

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 5 日(05.03.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 吉永　輝政(YOSHINAGA, Terumasa). 石橋直人(ISHIBASHI, Naoto).

(74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町１丁目４番１号オリックス本町ビル４階 Osaka (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/136196 A1

(54) **Title**: AQUEOUS BINDER SOLUTION FOR SECONDARY BATTERY ANODE, AQUEOUS PASTE FOR SECONDARY BATTERY ANODE RESULTING FROM USING SAME, SECONDARY BATTERY ANODE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池負極用水系バインダー液、およびこれを用いてなる二次電池負極用水系ペースト、二次電池負極、二次電池

(57) **Abstract**: The present invention pertains to an aqueous binder solution for a secondary battery anode. In recent years, there have been high hopes for a material containing a metal that can alloy with lithium such as silicon, tin, or the like as an anode material for a lithium ion secondary battery, but there are large volume changes accompanying the storage and release of lithium when charging/discharging, and so there has been the problem that favorably maintaining the adhered state between the active materials and the collector has been difficult. In the present invention, an aqueous binder solution for forming a secondary battery anode containing an active material containing silicon atoms, tin atoms, or germanium atoms, contains: an acid-modified polyolefin resin (A) containing 0.1-10 mass% of an unsaturated carboxylic acid component; a cross-linking agent (B); and an aqueous medium. By means of causing there to be 10-100 parts by mass of the cross-linking agent (B) with respect to 100 parts by mass of the acid-modified polyolefin resin (A), the state of adhesion between the active material and the collector is caused to be favorable, and it is possible to obtain a secondary battery having superior cycling characteristics.

(57) 要約: 本発明は、二次電池負極用水系バインダー液に関する。近年、リチウムイオン二次電池の負極材料として、ケイ素やスズなどのリチウムと合金化可能な金属を含む材料が期待されているが、充放電時のリチウムの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいため、これらの活物質と集電体との接着状態を良好に維持することが難しいという問題があった。本発明は、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質を含む二次電池負極を形成するための水系バインダー液について、不飽和カルボン酸成分を０．１～１０質量%含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、架橋剤（Ｂ）と、水性媒体とを含有し、架橋剤（Ｂ）の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～１００質量部とすることにより、活物質と集電体との接着状態を良好とし、サイクル特性に優れた二次電池を得ることを可能とするものである。

明　細　書

発明の名称 ：

二次電池負極用水系バインダー液、およびこれを用いてなる二次電池負極用水系ペースト、二次電池負極、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池負極用水系バインダー液、さらにはこのバインダー液を用いてなるペースト、負極および二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やデジタルカメラなどの携帯電子機器の小型軽量化や高機能化の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に進められており、エネルギー密度の高い二次電池の需要が大きく伸びている。特に、リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどの用途に加え、電気自動車用途への展開も進められ、その利用範囲は非常に拡大している。

[0003] リチウムイオン電池は、正極と負極との間にセパレーターが配置された構成の電極を電解液（リチウムイオンポリマー電池の場合は、液状電解液の代わりにゲル状もしくは全固体型の電解質）と共に容器内に収納した構造を有するものである。

[0004] リチウムイオン電池の電極は、活物質が、必要に応じて主に炭素材料からなる導電材とともに、バインダーを用いてアルミニウム箔や銅箔などの金属集電体上に層形成されたものである。正極用活物質としては、コバルト酸リチウムなどの遷移金属を含むリチウム複合酸化物などが用いられ、負極用活物質としては、炭素材料などが主に用いられる。そして、このようなリチウムイオン電池の電極は、通常、活物質に、バインダーや必要に応じて導電材を添加し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）などの溶媒の存在下で混練・調製した電極ペーストを、金属集電体上にドクターブレードなどにより塗布し、乾燥することによって得られる。ここでバインダーは、活物質と導電材、さらにこれらと金属集電体とを接着するために用いられる。

[0005] 従来、二次電池電極用のバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）樹脂などの主にフッ素系樹脂が用いられ、これをＮＭＰに溶解した溶液が多く使用されている。

しかしながら、ＰＶＤＦをバインダーとして使用した場合、活物質間や導電材との接着性に劣り、また、活物質および導電材と金属集電体との界面の接着性にも劣るため、極板の裁断工程や捲回工程などの製造工程時に、活物質や導電材の一部が金属集電体から剥離・脱落し、微少短絡や電池容量のばらつきを生じる原因となっていた。

さらに、ＰＶＤＦは電解液に対する耐膨潤性に劣るため、充放電を繰り返すことによってバインダーが電解液中で膨潤し、活物質と導電材との間や、活物質および導電材と金属集電体との間の接触抵抗が増大したり、活物質および導電材の一部が金属集電体から剥離したりすることがあり、電池特性に劣り、さらには安全上の問題があった。

また、ＰＶＤＦを溶解させる溶媒として用いられているＮＭＰは、電極ペーストを金属集電体上に塗布・乾燥する際に蒸発するため、これを安全に回収する必要がある。また昨今の環境関連の法規制によって、加工場によっては、環境に影響を及ぼす可能性のある有機溶媒を使用できないところも多くなっている。

[0006] また近年リチウムイオン二次電池の負極活物質として、炭素材料の理論容量を大きく超える充放電容量を持つ負極活物質の開発が進められている。例えば、ケイ素やスズなどリチウムと合金化可能な金属を含む材料が期待されている。

[0007] しかし、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む材料などを二次電池負極用活物質に用いる場合、充放電時のリチウムの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいため、これらの活物質と集電体との接着状態を良好に維持することが難しい。これらの活物質はリチウムの挿入、脱離に伴い、充放電サイクル中に膨張、収縮を繰り返す。そのような膨張、収縮により、活物質粒子が微粉化したり、集電体から脱離したりしてしまう。活物質の微粉化

、脱離により、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が非常に劣化する。

[0008] これらの問題に対して、二次電池電極用バインダーに関して以下のような技術が開示されている。

すなわち、特許文献１では、バインダー樹脂としてアルコキシシリル基含有樹脂を用いる二次電池用負極が提案されている。特許文献１に記載のように、活物質と、それを結着させるバインダー樹脂との組み合わせについて各種検討されているが、まだサイクル性能向上の余地がある。そのため、よりサイクル性能の優れたリチウムイオン二次電池用負極が今も求められている。

[0009] 特許文献２では、バインダー樹脂としてポリイミド樹脂を用いる二次電池用負極が提案されている。しかし、ポリイミド樹脂をＮＭＰに溶解して使用しており、乾燥する際に蒸発する有機溶媒を回収することが依然として必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００９－４３６７８号公報

特許文献2：特開２００７－１４９６０４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記課題を解決するものであり、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む二次電池負極用活物質に適用した際に、活物質と集電体との接着性に優れ、充放電を繰り返しても厚み変化が少ない負極を製造することができるバインダー液であって、水系であるバインダー液を提供することを目的とするものである。さらには、このバインダー液を用いたペースト、負極および二次電池を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題について検討した結果、本発明に到達した。すな

わち、本発明の要旨は以下のとおりである。

（１）ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質を有する二次電池負極を形成するためのバインダー液であり、不飽和カルボン酸成分を０．１～１０質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、架橋剤（Ｂ）と、水性媒体とを含有し、架橋剤（Ｂ）の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～１００質量部であることを特徴とする二次電池負極用水系バインダー液。

（２）ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質を有する二次電池負極を形成するためのバインダー液であり、不飽和カルボン酸成分を０．１～１０質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、水性媒体とを含有し、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）が放射線照射により架橋されていることを特徴とする二次電池負極用水系バインダー液。

（３）酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）が、エチレン成分を５０～９８質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（ａ）および／またはプロピレン成分と１－ブテン成分の少なくとも一つを５０～９８質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）であることを特徴とする（１）または（２）記載の二次電池負極用水系バインダー液。

（４）酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の不飽和カルボン酸成分が、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の二次電池負極用水系バインダー液。

（５）架橋剤（Ｂ）が、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物またはイソシアネート化合物であることを特徴とする（１）または（３）または（４）記載の二次電池負極用水系バインダー液。

（６）放射線照射の線源がγ線であり、照射量が１～１００ｋＧｙであることを特徴とする（２）～（４）のいずれかに記載の二次電池負極用水系バインダー液。

（７）上記（１）～（６）のいずれかに記載の二次電池負極用水系バインダ

一液と、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質とを含有する二次電池負極用水系ペースト。

（８）上記（７）記載の二次電池負極用水系ペーストを用いて形成された二次電池負極。

（９）上記（８）記載の二次電池負極を用いて形成された二次電池。

発明の効果

[0013] 本発明の二次電池負極用水系バインダー液は、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質と集電体との接着性に優れる。このバインダー液と、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質とを用いて形成された二次電池負極は、充放電を繰り返しても電極の厚み変化が少ないため、接着性と導電性を維持することができ、したがって、サイクル特性に優れた二次電池を得ることが可能となる。また本発明の二次電池負極用水系バインダー液は、水性媒体を媒体として使用するため、電極製造時に有機溶媒が蒸発するなどの有機溶媒の問題を解消することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の二次電池負極用水系バインダー液は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）および水性媒体を含有するものであり、架橋剤（Ｂ）の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～１００質量部である。

[0015] 本発明において酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、樹脂の分散化、および電解液に対する耐性を満足させる点から、不飽和カルボン酸成分の含有量が０．１～１０質量％であることが必要であり、０．３～８質量％であることが好ましく、０．５～６質量％であることがより好ましく、１～５質量％であることがさらに好ましい。

不飽和カルボン酸成分の含有量が０．１質量％未満では、活物質および導電材と金属集電体との接着性が低下する場合があり、また後述するように樹脂を水性媒体中に分散させる場合には、その分散化が困難になりやすい。不

飽和カルボン酸成分の含有量が１０質量％を超えると電解液に対する耐性が低下する場合がある。

不飽和カルボン酸成分としては、不飽和カルボン酸や、その無水物が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸などのほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミドなどが挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が好ましく、特にアクリル酸、無水マレイン酸が好ましい。

不飽和カルボン酸成分は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）中に、例えばランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合、熱減成法などにより共重合されていれば特にその形態は限定されない。

なお、樹脂中に導入された酸無水物は、樹脂の乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した酸無水物構造を形成しているが、後述する水性媒体中では、その一部、または全部が開環してカルボン酸、あるいはその塩の構造をとる場合がある。

[0016] また、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、樹脂の分散化、および電解液に対する耐性の観点から、炭素数２～６の不飽和炭化水素成分を５０～９８質量％含有することが好ましく、６０～９８質量％含有することがより好ましく、７０～９８質量％含有することがさらに好ましく、７５～９５質量％含有することが最も好ましい。

炭素数２～６の不飽和炭化水素成分の含有量が５０質量％未満では電解液に対する耐性が低下する場合があり、９８質量％を超えると、相対的に不飽和カルボン酸成分の含有量が低下してしまうため、樹脂の水性化が困難になる場合がある。

[0017] 炭素数２～６の不飽和炭化水素としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセンなどのアルケン類や、ブタジエンやイソプレンなどのジエン類が挙げられ、樹脂の製造のし易さ、水性化のし易さ、およ

び電解液に対する耐性などの点から、エチレン、プロピレンまたはブテン成分（１－ブテン、イソブテンなど）であることが好ましく、これらを併用することもできる。

[0018] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、エチレン成分を５０～９８質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（ａ）、または、プロピレン成分と１－ブテン成分の少なくとも一つを５０～９８質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）であることが好ましく、酸変性ポリオレフィン樹脂（ａ）、（ｂ）を併用することもできる。

[0019] 酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）としては、プロピレン成分と１－ブテン成分以外に、さらにエチレン成分を１．５～４５質量％含有していることが好ましく、２～３０質量％含有していることがより好ましい。エチレン成分を含有することで樹脂の柔軟性が増し、水性化しやすくなる。

[0020] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）中に含まれる共重合成分として、本発明の効果を損なわない範囲内で、以下のような成分を含有していてもよい。すなわち、このような成分としては、例えば、アクリル酸メチルやメタクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテンなどのアルケン類やジエン類、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどのマレイン酸エステル類、（メタ）アクリル酸アミド類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、ぎ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル類、ビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、置換スチレン、ハロゲン化ビニル類、ハロゲン化ビニリデン類、一酸化炭素、二酸化硫黄など、およびこれらの混合物が挙げられる。

このような成分は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の２０質量％以下であることが好ましい。２０質量％を超えると、バインダーとした際に上記し

たような本発明の効果を奏することが困難となりやすい。

[0021] 酸変性ポリオレフィン樹脂（ａ）の具体例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体、またはエチレンーメタクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体が最も好ましい。このような樹脂は、レクスパールＥＡＡシリーズ（日本ポリエチレン社）、プリマコール（ダウ・ケミカル日本社）、ニュクレルシリーズ（三井・デュポンポリケミカル社）、ボンダインシリーズ（アルケマ社）、レクスパールＥＴシリーズ（日本ポリエチレン社）などとして市販されている。

[0022] 酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）の具体例としては、例えば、レクスタック（ＲＥＸＴＡＣ）（アメリカのレキセン（Ｒｅｘｅｎｅ）社）、ベストプラスト４０８、ベストプラスト７０８（ドイツのヒュルス（Ｈｕｌｓ）社）、ウベタックＡＰＡＯ（宇部レキセン社）などを用い、これらの市販樹脂に前記の方法で不飽和カルボン酸成分を導入したポリオレフィン樹脂や、ユーメックスシリーズ（三洋化成社）などが挙げられる。上記の市販樹脂のうち、ベストプラスト４０８、ベストプラスト７０８、ユーメックスシリーズを用いることが好ましい。

[0023] なお、不飽和カルボン酸成分と炭素数２～６の不飽和炭化水素成分が本発明の構成成分比率となるように、２種以上の任意のポリオレフィン樹脂を混合して酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）としてもよい。

[0024] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の分子量は特に限定されないが、質量平均分子量は１０，０００以上であることが好ましく、１０，０００～１５０，０００であることがより好ましく、１２，０００～１２０，０００であることがさらに好ましく、１５，０００～１００，０００であることが特に好ましく、２０，０００～９０，０００であることが最も好ましい。質量平均分子量が１０，０００未満の場合は、電極がもろくなり、活物質同士の接着性、活物質と集電体の接着性が低下するおそれがある。質量平均分子量が１５０，０００を超える場合は、樹脂の水性化が困難になる傾向がある。なお

、樹脂の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いてポリスチレン樹脂を標準として求めることができる。

[0025] 本発明のバインダー液は、架橋剤（Ｂ）を含有するかまたは、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）が放射線照射により架橋されていることが必要である。このようなバインダー液を用いることで、充放電サイクルに伴う活物質の膨張、収縮を抑制することができる。

[0026] バインダー液における架橋剤（Ｂ）の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～１００質量部であることが必要であり、１５～８０質量部であることが好ましく、２０～８０質量部であることがより好ましく、３０～５０質量部であることが特に好ましい。架橋剤（Ｂ）の含有量が１０質量部未満の場合には、充放電サイクルに伴う活物質の膨張、収縮の抑制が発現しなくなる傾向にあり、１００質量部を超える場合には、バインダー液から得られる塗膜は、電解液により膨潤しやすくなる傾向にあり、また得られる電極は、接着性や柔軟性が低下したり、バインダー液の安定性が悪化したりする傾向にある。

[0027] 本発明において、架橋剤（Ｂ）としては、自己架橋性を有する架橋剤や、カルボキシル基と反応する官能基を分子内に複数個有する架橋剤が挙げられる。具体的には、イソシアネート化合物、メラニン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン基含有化合物、アジピン酸ジヒドラジド化合物などが挙げられ、その中でも、オキサゾリン基含有化合物、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物を使用することが好ましい。

[0028] オキサゾリン基含有化合物としては、２－イソプロペニル－２－オキサゾリンを含有するオキサゾリン化合物が好ましい化合物として挙げられる。

[0029] カルボジイミド化合物としては、１分子中に２個以上のカルボジイミド基を有する、水溶性および／または水分散性多官能カルボジイミド樹脂が好ましい化合物として挙げられる。

[0030] イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネートが含有

するイソシアネート化合物が好ましい化合物として挙げられる。中でも、非ブロック型の多官能イソシアネート化合物、すなわち、非ブロック型のイソシアネート基を１分子中に２個以上含有する化合物が好ましい。ここで「非ブロック型」とは、イソシアネート基がラクタム系やオキシム系の化合物（いわゆるブロック剤）でブロック（「保護」あるいは「マスク」ということもある。）されていないことを示す。

[0031] 本発明に使用可能な架橋剤（Ｂ）のうち、市販のオキサゾリン基含有化合物としては、日本触媒社製エポクロスシリーズが挙げられる。具体的には、水溶性タイプのＷＳ－５００、ＷＳ－７００、エマルションタイプのＫ－１０１０Ｅ、Ｋ－１０２０Ｅ、Ｋ－１０３０Ｅ、Ｋ－２０１０Ｅ、Ｋ－２０２０Ｅ、Ｋ－２０３０Ｅなどが挙げられる。

市販のカルボジイミド化合物としては、本発明に適した水系のものとしては、例えば、日清紡ケミカル社製のカルボジライトシリーズが挙げられる。具体的には、水溶性タイプのＶ－０２、ＳＶ－０２、エマルションタイプのＥ－０１、Ｅ－０３Ａなどが挙げられる。

市販のイソシアネート化合物としては、ＢＡＳＦ社製のバソナート（ＢＡＳＯＮＡＴ）ＰＬＲ８８７８、バソナートＨＷ－１００など、住友バイエルウレタン社製のバイヒジュール（Ｂａｙｈｙｄｕｒ）３１００、バイヒジュールＶＰＬＳ２１５０／１、ＳＢＵイソシアネートＬ８０１、デスモジュール（Ｄｅｓｍｏｄｕｒ）Ｎ３４００、デスモジュールＶＰＬＳ２１０２、デスモジュールＶＰＬＳ２０２５／１、ＳＢＵイソシアネート０７７２、デスモジュールＤＮなど、武田薬品工業社製のタケネートＷＤ７２０、タケネートＷＤ７２５、タケネートＷＤ７３０など、旭化成工業社製のデュラネートＷＢ４０－１００、デュラネートＷＢ４０－８０Ｄ、デュラネートＷＸ－１７４１など、日本ポリウレタン社製のコロネートシリーズなどが挙げられる。

[0032] また、本発明のバインダー液は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）に架橋剤（Ｂ）を添加する代わりに、放射線を照射して得られる架橋された酸変性

ポリオレフィン樹脂（Ａ）を用いてもよい。

[0033] この場合、使用する放射線の線源としては、α線、β（電子）線、γ線、Ｘ線、紫外線などを使用することができる。そのうち、コバルト６０からのβ（電子）線、γ線、Ｘ線が好ましく、中でもγ線照射処理が最も好ましい。これらの放射線は、１種を単独で照射してもよいし、または、２種を同時に照射してもよく、さらには一定期間をおいて、１種以上の放射線を照射してもよい。

[0034] 放射線を酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）に照射して架橋する方法としては、後述する酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性分散体に、放射線を照射する方法が挙げられる。放射線を酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性分散体に照射する際には、容器に入れた水性分散体を放射線源付近に配置する。このとき、照射中に、射源もしくは容器の位置を変えるか、または、水性分散体を攪拌するかのいずれかによって、実質的に均一に照射することが好ましい。

[0035] 放射線の照射量は特に限定されないが、１～１００ｋＧｙが好ましく、１０～７５ｋＧｙがより好ましく、２５～５０ｋＧｙがさらに好ましい。照射量が１ｋＧｙ未満の場合や、１００ｋＧｙを超える場合には、充放電サイクルに伴う活物質の膨張、収縮の抑制が発現しなくなったり、低下したりする傾向にある。また照射量が１００ｋＧｙを超えると、得られる電極の柔軟性が低下する傾向にあり、電極接着性が低下し、バインダーとしての接着力が不十分となる。

[0036] 本発明のバインダー液は、水性媒体を含有することが必要である。バインダー液の媒体は、作業者や作業環境への安全性の観点から、水を主成分とすることが好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）や架橋剤（Ｂ）の水性化、溶解、乾燥負荷低減などの目的のために、媒体には、水以外に有機溶剤が含まれていても差し支えない。有機溶剤が媒体全量に占める量は５質量％以下が好ましく、３質量％以下がさらに好ましく、１質量％以下がさらに好ましい。媒体には、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）などを水性化する際に

添加される水溶性の塩基性化合物を含む場合もある。

[0037] 本発明のバインダー液において、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と架橋剤（Ｂ）とを合わせた固形分濃度が、１～５０質量％であることが好ましく、３～４０質量％であることがより好ましく、５～３０質量％であることが特に好ましい。（Ａ）と（Ｂ）を合わせた固形分濃度が５０質量％を超えると、バインダー液の著しい粘度増加あるいは固化により取扱い性が低下する傾向がある。一方、固形分濃度が１質量％未満ではバインダー液の著しい粘度低下により取扱い性が低下する傾向がある。

[0038] 上記したように、本発明のバインダー液は、水性媒体として水を用いることが好ましく、バインダー液は水性分散体であることが好ましい。水性分散体中では、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と架橋剤（Ｂ）が均一に混合・分散されていることが好ましい。このような水性分散体を得るには、例えば、それぞれあらかじめ調製された酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の液状物と架橋剤（Ｂ）の液状物とを混合する方法や、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と架橋剤（Ｂ）の各原料樹脂を混合し、水や溶媒とともに加熱・攪拌を行って水性分散体を得る方法が挙げられる。中でも、前者の方がより好ましい。

[0039] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）を水性媒体に分散する方法は、特に限定されないが、例えば、加圧下、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、塩基性化合物および水性媒体を密閉容器中で加熱、攪拌することで分散する方法を用いることができる。酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性媒体は、水を主成分とする媒体であり、水溶性の有機溶剤や塩基性化合物を含有していてもよい。

[0040] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性媒体への分散化の際に塩基性化合物を添加することにより、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）を水性媒体中に均一に分散させることができ、分散安定性に優れたバインダー液を得ることができる。

塩基性化合物としては、アンモニア、有機アミン化合物などのアミン類な

どが挙げられる。有機アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、Ｎ、Ｎ－ジメチルエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、３－エトキシプロピルアミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、３－メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリンなどを挙げることができる。中でもトリエチルアミン、Ｎ、Ｎ－ジメチルエタノールアミンを用いることが好ましい。

[0041] また、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性分散体中の塩基性化合物の含有量は、樹脂固形分に対して０．０１～１００質量％であることが好ましく、中でも０．０５～４０質量％であることが好ましく、０．１～１５質量％であることがより好ましい。塩基性化合物の含有量が０．０１質量％未満では、塩基性化合物を添加する効果に乏しく、分散安定性に優れた水性分散体を得ることが困難となりやすい。一方、塩基性化合物の含有量が１００質量％を超えると、バインダーの着色やゲル化が生じやすくなる。

[0042] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性媒体への分散化の際に有機溶剤を添加することにより、分散化を促進し、分散粒子径を小さくすることができる。使用する有機溶剤量は、水性媒体中の５０質量％以下であることが好ましく、１～４５質量％であることがより好ましく、２～４０質量％であることがさらに好ましく、３～３５質量％であることが特に好ましい。有機溶剤量が５０質量％を超える場合には、使用する有機溶剤によっては水性分散体の安定性が低下してしまう場合がある。

[0043] 有機溶剤としては、良好な水性分散体を得るという点から、２０℃における水に対する溶解性が１０ｇ／Ｌ以上のものが好ましく用いられる。さらに好ましくは２０ｇ／Ｌ以上、特に好ましくは５０ｇ／Ｌ以上である。

[0044] 有機溶剤としては、除去し易い点から常圧時の沸点が２５０℃未満のものが好ましく、５０℃以上かつ１８５℃未満のものが特に好ましい。沸点が２

５０℃以上の有機溶剤は樹脂塗膜から乾燥によって飛散させることが困難であり、材料間の密着性を悪化させる場合がある。使用される有機溶剤の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－アミルアルコール、イソアミルアルコール、ｓｅｃ－アミルアルコール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、１－エチル－１－プロパノール、２－メチル－１－ブタノール、ｎ－ヘキサノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸－ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－ｓｅｃ－ブチル、酢酸－３－メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルなどのエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体、さらには、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール、メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル、１，２－ジメチルグリセリン、１，３－ジメチルグリセリン、トリメチルグリセリンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は２種以上を混合して使用してもよい。

[0045] 上記の有機溶剤の中でも、樹脂の水性化促進に効果が高いという点から、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましく、これらの中でも水酸基を分子内に１つ有する

有機溶剤がより好ましく、少量の添加で樹脂を水性化できる点からｎ－プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールアルキルエーテル類がさらに好ましい。

[0046] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の分散化の際に上記の有機溶剤を用いた場合には、分散化の後に、その一部を、一般に「ストリッピング」と呼ばれる脱溶剤処理によって系外へ留去させ、有機溶剤量の低減を図ることができる。ストリッピングにより、水性分散体中の有機溶剤含有量は、１０質量％以下とすることができ、５質量％以下とすれば、環境上好ましい。

[0047] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、親水化処理して使用することができる。親水処理としては、例えば、スルホン化処理、フッ素ガス処理、グラフト重合処理、又は放電処理などを挙げることができ、これら１種類以上の親水化処理を実施することができる。スルホン化処理としては、特に限定するものではないが、例えば、発煙硫酸、硫酸、クロロ硫酸、又は塩化スルフリルなどの溶液中に浸漬する処理、SO_3ガスと接触させる処理、あるいは、ＳＯガス及び／又はSO_2ガス存在下で放電を作用させる処理を挙げることができる。これらの中でも、発煙硫酸によるスルホン化処理は、反応性が高く、比較的容易にスルホン化することができるため好適である。この場合、主としてスルホン酸基が導入される。

[0048] 上記のようにして調製される酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性分散体は、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、塩基性化合物、水性媒体を含有するものであり、不揮発性水性分散化助剤を含有しないことが好ましい。

[0049] また、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性分散体には、必要に応じ、本発明の効果を損なわない範囲内で、さらに他の重合体の水性分散体を添加してもよい。例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン樹脂、スチレン－マレイン酸樹脂、スチレン－ブタジエン樹脂、ブタジエン樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン樹脂、ポリ（メタ）アクリロニトリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂

、ポリエステル樹脂、変性ナイロン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの水性分散体、およびこれらの混合物が挙げられる。

[0050] 本発明の二次電池負極用水系ペーストは、本発明のバインダー液と、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含むリチウムイオン電池負極活物質と、必要に応じて導電材とを含有する。このような負極活物質は単位体積あたりの充放電容量が大きく、電池の大容量化に有用である。一方でこれら活物質を用いた場合、充放電による電極活物質層の体積変化は従来の黒鉛系活物質を用いた場合の５倍程度となるため、バインダーにはより高い接着性が求められている。これら負極活物質や導電材は、それぞれ２種以上含有してもよい。

[0051] ケイ素原子を含む負極活物質としては、例えば、（１）シリコン微粒子、（２）スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンまたはクロムと、ケイ素との合金、（３）ホウ素、窒素、酸素または炭素と、ケイ素との化合物や、これらにさらに（２）に例示した金属を有するものなどが挙げられる。ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、SiB_4、SiB_6、Mg_2Si、Ni_2Si、$TiSi_2$、$MoSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、$CaSi_2$、$CrSi_2$、Cu_5Si、$FeSi_2$、$MnSi_2$、$NbSi_2$、$TaSi_2$、VSi_2、WSi_2、$ZnSi_2$、SiC、Si_3N_4、Si_2N_2O、SiO_v（$0<v\leqq 2$）あるいはＬｉＳｉＯなどが挙げられる。

[0052] スズ原子を含む負極活物質としては、例えば、（１）ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンまたはクロムと、スズとの合金、（２）酸素または炭素とスズとの化合物や、これらにさらに（１）に例示した金属を有するものなどが挙げられる。スズの合金あるいは化合物の一例としては、SnO_w（$0<w\leqq 2$）、$SnSiO_3$、ＬｉＳｎＯあるいはMg_2Snなどが挙げられる。

[0053] ゲルマニウム原子を含む負極活物質としては、ケイ素やスズとゲルマニウムとの合金などが挙げられる。

[0054] 負極活物質の平均粒径は０．１～１０μｍが好ましい。また、負極活物質の表面には、シランカップリング剤などによる表面処理が施されていてもよい。

[0055] 導電材としては、炭素材または金属もしくはその化合物を用いることができる。炭素材としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、グラファイト、炭素繊維などを挙げることができ、金属もしくはその化合物としては、ニッケル、コバルト、チタン、酸化コバルト、酸化チタンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0056] 二次電池負極用水系ペーストにおける酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と架橋剤（Ｂ）の含有量（（Ａ）と（Ｂ）の合計の含有量）は、０．０１～８質量％であることが好ましい。８質量％を超えると、得られる電極における電気抵抗値が高くなる傾向がある。また０．０１質量％未満であると、活物質と導電材および金属集電体との十分な接着性を得ることが困難となりやすい。

[0057] また、二次電池負極用水系ペーストに、必要に応じ、本発明の効果を損なわない範囲内で酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と架橋剤（Ｂ）以外に、水溶性ポリマーを添加してもよい。水溶性ポリマーの具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸またはアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸またはマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸などが例示される。

中でも、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体が効果的である。これらのセルロース類は、金属集電体、活物質、導電材料の各材料間の濡れ性を向上させる。

水溶性ポリマーの配合量としては、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）、活物質、導電材の計１００質量部に対して、０．０１～５質量部が好ましく、０．０１～３質量部がより好ましく、０．０１～１．５質量部がさらに好ましい。

[0058] 本発明において二次電池負極用水系ペーストを製造する条件や方法は特に限定されず、二次電池負極用水系バインダー液と、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質と、必要に応じて導電材とを、常温もしくは適当に制御された温度で混合した後、機械的分散処理、超音波分散処理などが使用できる。混合順序については特に限定されない。また、必要に応じて上述した他成分や溶媒などを添加することもできる。

[0059] 本発明の二次電池負極は、本発明の二次電池負極用水系バインダー液を用いて形成することができ、例えば上記のようにして製造した二次電池負極用水系ペーストを集電体上に塗布・乾燥することにより、二次電池負極を形成することができる。

集電体としては、導電性を有する物質であればよく、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅などが挙げられる。集電体の厚みに特に制限はないが、通常５～５０μｍの薄膜が用いられる。

ペーストを集電体上に塗布する方法としては、例えばドクターブレードを用いる方法が挙げられ、水性媒体を除去する方法としては、例えば６０～１５０℃、好ましくは７０～１３０℃で５～１２０分間乾燥し、さらに例えば１２０℃で１２時間減圧乾燥する方法が挙げられる。塗布、乾燥後の電極の厚みは３０～１５０μｍが好ましい。電極の厚みや密度を制御するために、例えばロールプレス機によってプレスすることが好ましい。

[0060] 本発明の二次電池は、本発明の二次電池負極を用いて形成されたものであり、例えば、上記のようにして製造した二次電池負極を、二次電池正極、セパレーターおよび電解液とともに常法に従って容器に封入することにより二次電池を形成することができる。

[0061] 二次電池を構成する正極の活物質としては、コバルト酸リチウム、ニッケ

ル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウムなどが挙げられ、セパレーターとしては、ポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維などが挙げられ、電解液としては、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒を１種類および２種類以上混合した混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウムなどの支持電解塩が添加されたものが挙げられる。また、セパレーターに代えて固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。電解質としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート、イオン性液体、硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類；γ－ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；イオン性液体などが挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。

実施例

[0062] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

なお、後述する各種の特性は、以下の方法によって測定または評価した。

[0063] （１）酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の不飽和カルボン酸含有量

酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の酸価をＪＩＳ　Ｋ５４０７に記載の方法に準じて測定し、その値から、（Ａ）の不飽和カルボン酸含有量を求めた。

[0064] （２）酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の樹脂の構成

オルトジクロロベンゼン（d_4）中で、１２０℃にて^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析（バリアン社製、３００ＭＨｚ）を行い求めた。

[0065] （３）酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の分子量

ＧＰＣ分析（東ソー社製ＨＬＣ－８０２０、カラムはＴＳＫ－ＧＥＬ）を用いて、試料をテトラヒドロフランに溶解して４０℃下で測定した。このとき、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から質量平均分子量を求めた。なお、試料がテトラヒドロフランに溶解し難い場合は、オルトジクロロベンゼンを用いた。

[0066] （４）塗膜硬度評価

二次電池負極用水系バインダー液を銅箔に乾燥後の塗膜厚みが３μｍになるようにメイヤーバーでコートし、１５０℃で９０秒間乾燥した。バインダー液塗布面に対して鉛筆引っかき試験を行うことで、塗膜硬度を評価した。なお、鉛筆の硬度は濃度記号の９Ｈが最も硬く、６Ｂが最も柔らかいものとし、濃度記号が互いに隣り合う二つの鉛筆について、塗膜のすり傷が２回以上と２回未満となる一組を求め、２回未満となる鉛筆の濃度記号を塗膜硬度値とした。

[0067] （５）電解液膨潤性評価

二次電池負極用水系バインダー液をＰＴＦＥフィルム上に滴下後、９０℃で３時間熱風乾燥し、さらに１２０℃で２時間真空乾燥することで、バインダー液塗膜を得た。得られた塗膜を、複数の塗膜片（５ｍｍ×５ｍｍ）に裁断したのち、合計の重量が１ｇになる量の塗膜片を、炭酸ジエチル／炭酸エチレン／炭酸エチルメチル＝１／１／１（体積比）の混合溶媒１０ｇに浸漬して、密閉容器中、５０℃で２週間インキュベートした。塗膜の電解液膨潤率は次式のようにして計算し、塗膜の電解液膨潤性を評価した。

塗膜の電解液膨潤率［％］＝（（電解液浸漬後の塗膜片の合計重量［ｇ］－電解液浸漬前の塗膜片の合計重量［ｇ］）／電解液浸漬前の塗膜片の合計重量［ｇ］）×１００

[0068] （６）電極接着強度

銅箔上に二次電池負極用水系ペーストを塗布して形成した二次電池負極から、幅２．５ｃｍ、長さ１０ｃｍの試験サンプルを切り出し、銅箔側を十分な厚みを有する鋼板に両面テープで貼り合わせた。試験サンプルの活物質層

にセロハンテープ（ニチバン社製、ＣＴ－１８、１８ｍｍ幅）を貼り付け、その一辺から１８０°の方向に５０ｍｍ／分の速度で引き剥がしたときの応力を測定した。なお測定は各サンプル３回実施し、その平均値を接着強度とした。

[0069] （７）電極柔軟性

上記（６）によって得られた電極について、幅１ｃｍ、長さ５ｃｍの短冊状に裁断した後、活物質層側を外側（銅箔側を内側）になるように屈曲（折り曲げ）し、折り曲げ部の活物質層の状態を下記のように評価した。

◎：クラックなし

○：表層から僅かに粉落ちあり

△：クラックあり

×：活物質層が剥離

[0070] （８）サイクル特性

二次電池負極とコバルト酸リチウム電極と組み合わせて作製したコイン型電池を使用して、充放電試験を行った。５０℃環境下、１Ｃ－４．１Ｖ定電流定電圧充電後、１Ｃ－２．５Ｖ定電流放電を繰り返し行うことにより、サイクル特性の評価を行った。１サイクル目の放電容量を１００％とし、１００サイクル後の放電容量を求め、放電容量の維持率をサイクル特性として算出した。

[0071] （９）活物質層の厚み変化

上記（８）と同様方法で２つのコイン型電池を評価した。ただし、１つのコイン型電池は１００サイクル目の充電後に電池を解体して負極を取り出した。電極表面に付着した電解液をキムワイプで拭き取り、活物質層の厚みを測定した。また、もう１つのコイン型電池は１００サイクル目の放電後に電池を解体して負極を取り出した。電極表面に付着した電解液をキムワイプで拭き取り、活物質層の厚みを測定した。充電前の活物質層の厚みと比較することで、充放電に伴う負極活物質の厚み変化を評価した。

[0072] 参考例１

＜酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体「Ｅ－１」の製造＞

ヒーター付きの密閉できる耐圧１Ｌ容ガラス容器を備えた撹拌機を用いて、酸変性ポリオレフィン樹脂（ａ）として６０．０ｇのボンダインＴＸ－８０３０（アルケマ社製）、４８．０ｇのイソプロパノール、塩基性化合物として３．９ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンおよび１８８．１ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、撹拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして撹拌したところ、容器底部には樹脂の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、１０分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を１４０℃に保ってさらに６０分間撹拌した。その後、空冷にて、回転速度３００ｒｐｍのまま攪拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却し、乳白色の均一な分散体（固形分濃度２０質量％）を得た。

前記分散体２９０ｇ、蒸留水８０ｇを１Ｌのナスフラスコに入れ、エバポレーターに設置し、６０℃で減圧することにより水性媒体を留去した。約８７ｇの水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、常圧に戻して室温まで冷却した。冷却後、フラスコ内の液状成分を３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）で加圧濾過（空気圧０．２ＭＰａ）し、乳白色の均一な水性分散体「Ｅ－１」（固形分濃度２０質量％）を得た。

[0073] 参考例２

＜酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体「Ｅ－２」の製造＞

撹拌機とヒーターを備えた密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器に、酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）として、ユーメックス１００１（三洋化成社製）を９０ｇ、塩基性化合物としてＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンを８ｇ、有機溶剤テトラヒドロフランを２４０ｇ、蒸留水を２６０ｇ仕込み、密閉した後、３００ｒｐｍで撹拌しながら１３０℃（内温）まで加熱した。撹拌下、１３０℃で１時間保持した後、ヒーターの電源を切り６０℃まで自然冷却し、乳白色の均一な分散体（固形分濃度１５質量％）を得た。

前記分散体２９０ｇ、蒸留水４０ｇを１Ｌのナスフラスコに入れ、エバポレーターに設置し、６０℃で減圧することにより水性媒体を留去した。約１６０ｇの水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、常圧に戻して室温まで冷却した。冷却後、フラスコ内の液状成分を３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）で加圧濾過（空気圧０．２ＭＰａ）し、乳白色の均一な水性分散体「Ｅ－２」（固形分濃度２５質量％）を得た。

[0074] 参考例３

＜酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体「Ｅ－３」の製造＞

プロピレン－ブテン－エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラスト７０８、プロピレン／ブテン／エチレン＝６４．８／２３．９／１１．３質量％）２８０ｇを、４つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を１７０℃に保って、撹拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸３２．０ｇとラジカル発生剤としてのジクミルパーオキサイド６．０ｇとをそれぞれ１時間かけて加え、その後１時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）「Ｐ－１」を得た。

酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）として、「Ｐ－１」を用いた以外は、参考例２と同様の方法で、乳白色の均一な水性分散体「Ｅ－３」（固形分濃度２５質量％）を得た。

[0075] 上記水性分散体「Ｅ－１」～「Ｅ－３」の製造に使用した酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の組成、分子量を表１に示す。

[0076]

［表1］

水性分散体	種類	酸変性ポリオレフィン樹脂の構成(質量%)					不飽和カルボン酸含有量	C2～6成分含有量	質量平均分子量
		プロピレン	ブテン	エチレン	アクリル酸エチル	無水マレイン酸	(質量%)	(質量%)	
E-1	ボンダイン TX-8030	0	0	85	13	2	2	85	46000
E-2	ユーメックス 1001	95	0	0	0	5	5	95	40000
E-3	P-1	60.7	22.4	10.6	0	6.3	6.3	93.7	40000

［0077］ 架橋剤として、下記のものを使用した。

Ｋ－１：日本触媒社製エポクロスＷＳ－７００（２－イソプロペニル－２－オキサゾリン含有オキサゾリン化合物水性溶液、固形分濃度４０質量％）

Ｋ－２：日清紡ケミカル社製カルボジライトＥ－０１（水分散性多官能カルボジイミド樹脂、固形分濃度４０質量％）

Ｋ－３：ＢＡＳＦ社製バソナートＨＷ－１００（非ブロック型の多官能イソ

シアネート化合物、イソシアネート含有率約１７％）を水で希釈し、固形分濃度が１０質量％の溶液を使用した。

[0078] 実施例１

酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体「Ｅ－１」と、架橋剤「Ｋ－１」とを用い、酸変性ポリオレフィン樹脂（固形分）１００質量部に、架橋剤（固形分）１０質量部となるように配合し、室温で５分間、混合攪拌し、二次電池負極用水系バインダー液「Ｔ－１」を得た。得られた二次電池負極用水系バインダー液の塗膜硬度や電解液膨潤性の評価結果を表２に示す。

また、負極活物質として金属シリコン微細粉末（茂原希少金属社製）と、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、デンカブラック）と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）（第一工業製薬社製、セロゲンＢＳＨ－６）水溶液と、二次電池負極用水系バインダー液として「Ｔ－１」を用い、それぞれの固形分濃度が、９１質量％、４質量％、１質量％、４質量％になるように配合し、さらに、ペーストの固形分濃度が４５質量％になるように蒸留水で希釈した後、十分に混練することによって二次電池負極用水系ペーストを調製した。

集電体として厚さ１８μｍの銅箔を用い、得られたペーストを銅箔の片面に、乾燥後の厚さが約１００μｍになるようフィルムアプリケーターを用いて塗布し、８０℃で３０分熱風乾燥させた後、さらに水分を除去するために１２０℃で１５時間真空乾燥して、銅箔上に活物質層を形成して二次電池負極を調製した。

上記調製方法で得られた二次電池負極を用い、面積が２ｃｍ^{2}の円形になるように切断し、銅箔上に形成した活物質層をプレスにて電極厚みが６０μｍに、電極密度が１．４ｇ／ｃｍ^{3}となるように成形し、コバルト酸リチウム電極と組み合わせるとともに、両極の間にポリプロピレンメンブレンセパレーター（セルガード社製、セルガード＃２４００）を挟んでコイン型電池を作製した。得られた負極、電池の特性値と評価結果を表２に示す。

[0079] 実施例２～２８、比較例１～９

酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体の種類、架橋剤の種類、その固形分の含有量、放射線照射の線源、及び照射量を表２に示すように変更した以外は実施例１と同様の方法で、実施例２～２８、比較例４～９において、二次電池負極用水系バインダー液「Ｔ－２」～「Ｔ－３４」を得た。また、比較例１～３では、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体「Ｅ－１」～「Ｅ－３」を、二次電池負極用水系バインダー液として用いた。得られた二次電池負極用水系バインダー液の塗膜硬度や電解液膨潤性の評価結果を表２に示す。

また、得られた二次電池負極用水系バインダー液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で二次電池負極用水系ペースト、二次電池負極、コイン型電池を作製した。得られた負極、電池の特性値と評価結果を表２に示す。

[0080] 比較例１０

二次電池負極用バインダーとして、ＰＶＤＦ樹脂のＮＭＰ溶液（クレハ社製、ＫＦ－Ｌ＃９２１０）「Ｔ－３５」を用いた。塗膜硬度や電解液膨潤性の評価結果を表２に示す。

また、このバインダー液を用いた以外は、実施例１と同様の方法で二次電池負極用ペースト、二次電池負極、コイン型電池を作製した。得られた負極、電池の特性値と評価結果を表２に示す。

[0081]

[表2]

		二次電池負極用バインダー液						塗膜特性		電極特性	電池特性		
		種類	酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体	架橋剤		放射線照射		塗膜硬度値	電解液膨潤性(%)	接着強度(N/cm)	電極柔軟性	サイクル特性(%)	充電後厚み増加分(μm)	放電後厚み増加分(μm)
				種類	固形分含有量*(質量部)	線源	照射量(kGy)							
実施例	1	T−1	E−1	K−1	10	−	0	2H	15	1.6	◎	75	10	8
	2	T−2	E−1	K−1	30	−	0	2H	20	1.6	◎	76	9	6
	3	T−3	E−1	K−1	50	−	0	3H	25	1.6	○	81	5	3
	4	T−4	E−1	K−1	80	−	0	3H	30	1.5	○	80	6	4
	5	T−5	E−1	K−1	100	−	0	3H	35	1.5	○	80	6	3
	6	T−6	E−1	K−2	50	−	0	3H	30	1.6	○	80	6	4
	7	T−7	E−1	K−3	50	−	0	3H	30	1.6	○	80	6	3
	8	T−8	E−2	K−1	50	−	0	3H	25	2.1	○	81	5	3
	9	T−9	E−2	K−2	50	−	0	3H	25	2.1	○	80	6	3
	10	T−10	E−2	K−3	50	−	0	3H	25	2.1	○	80	7	4
	11	T−11	E−3	K−1	50	−	0	3H	30	1.8	○	80	6	3
	12	T−12	E−3	K−2	50	−	0	3H	30	1.8	○	81	5	3
	13	T−13	E−3	K−3	50	−	0	3H	30	1.8	○	80	6	3
	14	T−14	E−1	−	0	γ線	5	H	30	1.8	○	75	10	8
	15	T−15	E−1	−	0	γ線	10	H	25	1.8	○	76	9	6
	16	T−16	E−1	−	0	γ線	25	2H	23	1.5	○	81	5	3
	17	T−17	E−1	−	0	γ線	50	2H	20	1.2	○	80	6	4
	18	T−18	E−1	−	0	γ線	100	3H	15	0.8	△	80	5	3
	19	T−19	E−2	−	0	γ線	5	H	25	2.4	○	74	6	3
	20	T−20	E−2	−	0	γ線	10	H	23	2.2	○	80	6	4
	21	T−21	E−2	−	0	γ線	25	2H	20	2.0	○	80	6	3
	22	T−22	E−2	−	0	γ線	50	2H	15	1.5	○	81	5	3
	23	T−23	E−2	−	0	γ線	100	3H	12	1.0	△	80	7	4
	24	T−24	E−3	−	0	γ線	5	H	28	2.4	◎	75	6	3
	25	T−25	E−3	−	0	γ線	10	H	25	2.1	◎	79	7	4
	26	T−26	E−3	−	0	γ線	25	2H	20	1.9	◎	80	6	3
	27	T−27	E−3	−	0	γ線	50	2H	15	1.5	○	81	5	3
	28	T−28	E−3	−	0	γ線	100	3H	13	1.1	△	80	6	3
比較例	1	E−1	E−1	−	0	−	0	H	38	1.8	◎	70	15	12
	2	E−2	E−2	−	0	−	0	H	35	2.4	◎	71	15	13
	3	E−3	E−3	−	0	−	0	H	35	2.5	◎	70	14	14
	4	T−29	E−1	K−1	5	−	0	H	40	1.6	◎	58	27	17
	5	T−30	E−1	K−2	5	−	0	H	40	2.1	◎	57	25	20
	6	T−31	E−1	K−3	5	−	0	H	40	1.8	◎	58	24	18
	7	T−32	E−1	K−1	150	−	0	3H	65	0.6	×	54	12	10
	8	T−33	E−1	K−2	150	−	0	3H	65	0.7	×	53	13	11
	9	T−34	E−1	K−3	150	−	0	3H	70	0.5	×	53	12	11
	10	T−35	−	−	0	−	0	H	95	0.7	◎	65	25	23

*：酸変性ポリオレフィン樹脂固形分100質量部に対する架橋剤の固形分質量部

[0082] 表２から明らかなように、実施例１～２８で得られた二次電池負極用水系バインダー液は、特定量の架橋剤（Ｂ）を含有するか、または放射線照射により架橋された酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）を含むため、このバインダー液を塗布してなる塗膜は、塗膜硬度が高く、またこのバインダー液を含有するペーストから形成された二次電池負極は、活物質層と銅箔との接着強度が高いものであった。また、得られた二次電池は、充放電サイクルに伴う負極の膨張・収縮が小さいものであり、結果として、良好なサイクル特性を示

した。

一方、比較例１～６で得られた二次電池負極は、活物質層と銅箔との接着強度が高いものであったが、使用したバインダー液は、架橋剤（Ｂ）の含有量が少ない、または放射線照射により架橋された酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）を含有しないものであったため、得られた二次電池は、充放電サイクルに伴う負極の膨張・収縮が大きく、結果として、サイクル特性が劣るものであった。

また、比較例７～９では、使用したバインダー液は、架橋剤（Ｂ）の含有量が多いものであったため、このバインダー液から得られる塗膜は、電解液により膨潤しやすいものであり、また得られた二次電池負極は、活物質層と銅箔との接着強度が低く、柔軟性も低いものであった。得られた二次電池は、充放電サイクルに伴う負極の膨張・収縮が大きく、サイクル特性が劣るものであった。

また、比較例１０では、バインダー液を構成する樹脂として、ＰＶＤＦ樹脂を使用したため、このバインダー液から得られる塗膜は、電解液により膨潤しやすいものであった。また得られた二次電池負極は、活物質層と銅箔との接着強度が低いものであった。得られた二次電池は、充放電サイクルに伴う負極の膨張・収縮が大きく、サイクル特性が劣るものであった。

請求の範囲

[請求項1] ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質を有する二次電池負極を形成するためのバインダー液であり、不飽和カルボン酸成分を０．１～１０質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、架橋剤（Ｂ）と、水性媒体とを含有し、架橋剤（Ｂ）の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～１００質量部であることを特徴とする二次電池負極用水系バインダー液。

[請求項2] ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質を有する二次電池負極を形成するためのバインダー液であり、不飽和カルボン酸成分を０．１～１０質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、水性媒体とを含有し、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）が放射線照射により架橋されていることを特徴とする二次電池負極用水系バインダー液。

[請求項3] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）が、エチレン成分を５０～９８質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（ａ）および／またはプロピレン成分と１－ブテン成分の少なくとも一つを５０～９８質量％含有する酸変性ポリオレフィン樹脂（ｂ）であることを特徴とする請求項１または２記載の二次電池負極用水系バインダー液。

[請求項4] 酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の不飽和カルボン酸成分が、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の二次電池負極用水系バインダー液。

[請求項5] 架橋剤（Ｂ）が、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物またはイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項１または３または４記載の二次電池負極用水系バインダー液。

[請求項6] 放射線照射の線源がγ線であり、照射量が１～１００ｋＧｙであることを特徴とする請求項２～４のいずれかに記載の二次電池負極用水

系バインダー液。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の二次電池負極用水系バインダー液と、ケイ素原子、スズ原子またはゲルマニウム原子を含む活物質とを含有する二次電池負極用水系ペースト。

[請求項8] 請求項７記載の二次電池負極用水系ペーストを用いて形成された二次電池負極。

[請求項9] 請求項８記載の二次電池負極を用いて形成された二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, *H01M4/134*(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, H01M4/134

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X	WO 2008/029502 A1 (Unitika Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; paragraphs [0043] to [0090]; examples & US 2009/0325069 A1 & EP 2058882 A1 & TW 200823259 A	1-9
A	JP 2010-189632 A (Unitika Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-113894 A (Unitika Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), entire text (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 April, 2013 (18.04.13)	07 May, 2013 (07.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055903

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 2009-79078 A (Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2011-204573 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５５９０３

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, H01M4/134(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, H01M4/134

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2008/029502 A1（ユニチカ株式会社）2008.03.13, 特許請求の範囲，段落００４３－００９０，実施例 & US 2009/0325069 A1 & EP 2058882 A1 & TW 200823259 A	1-9
A	JP 2010-189632 A（ユニチカ株式会社）2010.09.02, 全文（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2012-113894 A（ユニチカ株式会社）2012.06.14, 全文（ファミリーなし）	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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の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 １８．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 ０７．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３９５１ 山下　裕久 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-79078 A（東洋化成工業株式会社）2009.04.16, 全文（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2011-204573 A（日本ゼオン株式会社）2011.10.13, 全文（ファミリーなし）	1-9