(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
2019年1月31日(31.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/021891 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01G 11/30 (2013.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01G 11/38 (2013.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01G 11/86 (2013.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026773

(22) 国際出願日: 2018年7月17日(17.07.2018)

(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 2017-146831 2017年7月28日(28.07.2017) 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: 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). 園部 健矢 (**SONOBE 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).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE, ELECTROCHEMICAL ELEMENT, AND MANUFACTURING METHOD FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電気化学素子用電極および電気化学素子、並びに電気化学素子用電極の製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide an electrochemical element electrode that has excellent peel strength and can ensure a high degree of safety for electrochemical elements. This electrochemical element electrode is provided with a current collector and an electrode mixture layer on the current collector. The electrode mixture layer contains an electrode active material, a binding material, and a foaming agent. The binding material is a polymer containing a diene monomer unit and/or a nitrile group-containing monomer unit. The sum of the percentage of the diene monomer unit and the percentage of the nitrile group-containing monomer unit in the polymer is 10-80 mass %. The volume resistivity R_A of a laminate of the electrode mixture layer and the current collector at 25°C is 0.1-200 Ω·cm, and the ratio of the volume resistivity R_B of the laminate at 350°C to the volume resistivity R_A of the laminate at 25°C is 10 or greater.

(57) 要約: 本発明は、ピール強度に優れると共に、電気化学素子の高度な安全性を確保し得る電気化学素子用電極の提供を目的とする。本発明の電気化学素子用電極は、集電体、および、前記集電体上に電極合材層を備え、前記電極合材層が、電極活物質と、結着材と、発泡剤とを含み、前記結着材が、ジエン系単量体単位及び／又はニトリル基含有単量体単位を含む重合体であり、前記重合体中に占める前記ジエン系単量体単位の割合と前記ニトリル基含有単量体単位の割合の合計が、１０～８０質量％であり、前記電極合材層と前記集電体の積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、０．１～２００Ω・ｃｍであり、前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aに対する前記積層体の３５０℃での体積抵抗率R_Bの比が、１０以上である。

WO 2019/021891 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

電気化学素子用電極および電気化学素子、並びに電気化学素子用電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子用電極および電気化学素子、並びに電気化学素子用電極の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 二次電池、一次電池、キャパシタなどの電気化学素子は、近年、幅広い用途に使用されている。そして電気化学素子は、例えば、集電体上に電極合材層を形成してなる複数の電極と、これら電極同士を隔離するセパレータとを備えている。

[0003] ここで、電気化学素子は、電極間の短絡や過充電等に起因して熱暴走を起こす場合がある。そのため、電極間の短絡や過充電が起きた場合にも、電気化学素子の安全性を確保するための試みが従来からなされている。

[0004] 例えば、特許文献１では、電極（正極および負極）、セパレータ、非水電解液、これらを収容するケース、並びに電池の内圧上昇に感応して作動する安全機構からなる非水系二次電池において、ケース内に有機系化学発泡剤を含有させることで、過充電時の優れた安全性を確保している。より具体的には、特許文献１によれば、ケース内に有機系化学発泡剤を含有させることで、過充電初期に有機系化学発泡剤がガスを発生して電池内圧を上昇させ、安全機構を確実に作動させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００６－７３３０８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、特許文献１に記載された従来の手法では、電気化学素子の安全性を十分に確保することができなかった。例えば、上記特許文献１に記載された電気化学素子としての非水系二次電池において、正極と負極間の短絡が生じると、短絡による急激な温度上昇に対応することができず、熱暴走による発火やセルの破裂を十分に抑制することができなかった。

また、電気化学素子の電極には、電極合材層と集電体が強固に密着していることが求められる（即ち、優れたピール強度が求められる）。しかしながら、上記特許文献１に記載された電極では、優れたピール強度を確保することができなかった。

即ち、上記特許文献１に記載の技術には、電気化学素子の高度な安全性を確保すると共に、電極のピール強度を高めるという点において、改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明は、上述した課題を有利に解決する手段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、本発明者は、電極合材層中に、電極活物質と、所定の結着材と、発泡剤とを包含させると共に、電極合材層と集電体を積層してなる積層体（以下、「電極積層体」と称する場合がある。）の２５℃での体積抵抗率を所定の範囲内とし、且つ、電極積層体の２５℃での体積抵抗率に対する３５０℃での体積抵抗率の比を所定の値以上とすれば、電極のピール強度を高め得ると共に、当該電極を備える電気化学素子の高度な安全性を確保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、本発明の電気化学素子用電極は、集電体、および、前記集電体上に電極合材層を備える電気化学素子用電極であって、前記電極合材層が、電極活物質と、結着材と、発泡剤とを含み、前記結着材が、ジエン系単量体単位とニ

トリル基含有単量体単位の少なくとも一方を含む重合体であり、前記重合体中に占める前記ジエン系単量体単位の割合と前記ニトリル基含有単量体単位の割合の合計が、１０質量％以上８０質量％以下であり、前記電極合材層と前記集電体の積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、０．１Ω・ｃｍ以上２００Ω・ｃｍ以下であり、前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aに対する前記積層体の３５０℃での体積抵抗率R_Bの比が、１０以上であることを特徴とする。このように、電極合材層が、電極活物質と、上述した重合体からなる結着材と、発泡剤を含み、そして、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）が上記範囲内でありつつ、体積抵抗率R_A（２５℃）に対する体積抵抗率R_B（３５０℃）の比が上記値以上である電極は、ピール強度に優れると共に、電気化学用素子に高度な安全性を付与することができる。

なお、本発明において、「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

また、本発明において、「体積抵抗率」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0010] ここで、本発明の電気化学素子用電極において、前記発泡剤の発泡温度が、１００℃以上３５０℃以下であることが好ましい。発泡剤の発泡温度が上記範囲内であれば、電気化学素子のレート特性および高温保存特性を高めると共に、高度な安全性を十分に確保することができる。

なお、本発明において、「発泡温度」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0011] そして、本発明の電気化学素子用電極において、前記電極合材層が、前記電極活物質１００質量部当たり、前記発泡剤を０．０１質量部以上１０質量部以下含むことが好ましい。電極合材層中の発泡剤の含有量が上述の範囲内であれば、電極のピール強度を更に向上させることができる。加えて、電気化学素子のレート特性を高めると共に、高度な安全性を十分に確保することができる。

なお、本発明において、「電極合材層中の発泡剤の含有量」は、例えば、発泡剤が後述する窒素系有機発泡剤である場合は、燃焼法（改良デュマ法）などを用いて窒素含有量を測定することにより算出することができ、発泡剤が後述する無機発泡剤である場合は、昇温脱離ガス分析装置などを用いて炭酸ガス発生量を測定することにより算出することができる。より具体的には、本発明において、「電極合材層中の発泡剤の含有量」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0012] また、本発明の電気化学素子用電極において、前記発泡剤が窒素系有機発泡剤であることが好ましい。発泡剤として窒素系有機発泡剤を用いれば、電気化学素子のレート特性を高めると共に、高度な安全性を十分に確保することができる。

[0013] 更に、本発明の電気化学素子用電極において、前記重合体のガラス転移温度が、－３０℃以上１００℃以下であることが好ましい。結着材である重合体のガラス転移温度が上述の範囲内であれば、電極のピール強度を更に向上させることができる。加えて、電気化学素子の高温保存特性を高めると共に、高度な安全性を十分に確保することができる。

なお、本発明において、「ガラス転移温度」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0014] ここで、本発明の電気化学素子用電極は、前記電極活物質が正極活物質である場合、前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、１０Ω・ｃｍ以上１８０Ω・ｃｍ以下であることが好ましい。電気化学素子用電極が、電極活物質として正極活物質を含む（即ち、電気化学素子用電極が電気化学素子用正極である）場合、体積抵抗率R_A（２５℃）が上述の範囲内であれば、当該正極を備える電気化学素子のレート特性を向上させることができる。

[0015] そして、本発明の電気化学素子用電極は、前記電極活物質が負極活物質である場合、前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、０．２Ω・ｃｍ以上５０Ω・ｃｍ以下であることが好ましい。電気化学素子用電極が、電極活物質として負極活物質を含む（即ち、電気化学素子用電極が電気化学素子用負極

である）場合、体積抵抗率R_A（２５℃）が上述の範囲内であれば、当該負極を備える電気化学素子のレート特性を向上させることができる。

[0016] 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、本発明の電気化学素子は、上述した何れかの電気化学素子用電極を備えることを特徴とする。上述した何れかの電極を備える電気化学素子は、例えば電極間の短絡が起きた場合であっても熱暴走が抑制され、高度な安全性が確保される。

[0017] 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、本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、上述した何れかの電気化学素子用電極を製造する方法であって、前記電極活物質と、前記結着材と、前記発泡剤と、溶媒とを含む電極合材層用スラリー組成物を前記集電体上に塗布する工程と、前記集電体上に塗布された前記電極合材層用スラリー組成物を、温度５０℃以上１３０℃以下で乾燥して、電極合材層を形成する工程を含むことを特徴とする。上述のようにして得られる電極は、ピール強度に優れると共に、電気化学用素子に高度な安全性を付与することができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、ピール強度に優れると共に、電気化学素子の高度な安全性を確保し得る電気化学素子用電極およびその製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、安全性が高度に確保された電気化学素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の電気化学素子用電極は、二次電池、一次電池、キャパシタなどの電気化学素子の電極として使用することができる。また、本発明の電気化学素子用電極は、例えば、本発明の電気化学素子用電極の製造方法を用いて製造することができる。そして、本発明の電気化学素子は、本発明の電気化学素子用電極を備える。

[0020]（電気化学素子用電極）

本発明の電気化学素子用電極は、集電体の片面または両面に電極合材層が積層されてなる電極積層体を含む。なお、電極の表面（特には、電極合材層側の表面）には、電極合材層および集電体以外の層（以下、「その他の層」という。）が備えられていてもよい。

ここで、本発明の電極では、電極合材層中に、少なくとも、電極活物質、結着材、発泡剤が含まれる。そして、電極合材層中の結着材は、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の少なくとも一方を含む重合体であり、重合体中に占めるジエン系単量体単位の割合とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が、１０質量％以上８０質量％以下である。更に、本発明の電極では、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）が０．１Ω・ｃｍ以上２００Ω・ｃｍ以下であり、体積抵抗率R_A（２５℃）に対する体積抵抗率R_B（３５０℃）の比の値が１０以上である。

[0021] そして、本発明の電極は、電極合材層中に上述した発泡剤と所定の結着材を含み、加えて、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）が０．１～２００Ω・ｃｍの範囲内であり且つ体積抵抗率R_B（３５０℃）／体積抵抗率R_A（２５℃）の値が１０以上であるため、ピール強度に優れると共に、電気化学素子に高度な安全性を付与することができる。このように、本発明の電気化学素子用電極がピール強度に優れると共に、当該電極を用いることで、電気化学素子の高度な安全性を確保可能である理由は、以下の通りであると推察される。

まず、結着材として電極合材層中に含まれる重合体は、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の少なくとも一方を、それらの合計量が所定の範囲内の割合となるように含むため、強度に優れる。このように優れた強度を有する重合体は、高い結着性を発揮する。加えて、当該重合体は、発泡剤と相互作用することで、電極合材層中の電極活物質等の配合成分を、集電体に強固に接着することができる。このため、結着性に優れる上記重合体と発泡剤の双方を電極合材層に含めることで、電極のピール強度を高めること

ができる。一方、電極合材層中に含まれる発泡剤は、上述のように電極のピール強度向上に寄与すると共に、電気化学素子の安全性にも貢献すると考えられる。具体的には、電気化学素子が熱暴走して素子内部の温度が上昇すると、電極合材層中の発泡剤が発泡して不燃性ガスが生じる。この不燃性ガスの発生により、高温による電解液の分解等で生じる可燃性ガスを希釈して、延焼を防ぐことができる。また、発泡剤が発泡して不燃性ガスが発生することより、上述した発泡剤と重合体の相互作用に由来する強固な接着が損なわれる。そのため、電極構造が破壊されて（例えば、電極活物質が集電体から脱離して）、導電パスが切断される。そしてその結果、ジュール熱の発生が抑制されて、更なる温度上昇を抑制することができる。

加えて、本発明の電極は、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）が０．１～２００Ω・ｃｍの範囲内であるため、常温付近での導電性が確保されて、電気化学素子の素子特性が確保される。更に、本発明の電極は、体積抵抗率R_B（３５０℃）／体積抵抗率R_A（２５℃）の値が１０以上である。すなわち、本発明の電極は、上述した発泡剤の寄与により、高温下でその体積抵抗率を急激に高めて通電を抑制することができ、電気化学素子内部が高温となった場合にも安全性を十分に確保することができる。

[0022] ＜電極合材層＞

電極合材層は、電極活物質と、結着材と、発泡剤とを含む。なお、電極合材層は、電極活物質、結着材、および発泡剤以外の成分（以下、「その他の成分」という。）を含んでいてもよい。

[0023] ＜＜電極活物質＞＞

電極活物質としては、特に限定されることなく、電気化学素子に用いられる既知の電極活物質を挙げることができる。具体的には、例えば、電気化学素子の一例としてのリチウムイオン二次電池の電極合材層において使用し得る電極活物質としては、特に限定されることなく、以下の電極活物質を用いることができる。

[0024] ［正極活物質］

リチウムイオン二次電池の正極の正極合材層に配合される正極活物質としては、例えば、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。

具体的には、正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物（$LiCoO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）、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、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、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（$LiMnPO_4$）、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$（０＜Ｘ＜２）で表されるリチウム過剰のスピネル化合物、$Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$等が挙げられる。

これらの中でも、リチウムイオン二次電池の安全性向上の観点から、Ｃｏ－Ｎｉ－Ｍｎ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が好ましい。

なお、上述した正極活物質は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0025] ［負極活物質］

リチウムイオン二次電池の負極の負極合材層に配合される負極活物質としては、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。

ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドープ」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいう。そして、炭素系負極活物質としては、具体的には、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、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）およびハードカーボンなどの炭素質材料、並びに、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛質材料が挙げられる。

また、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。そして、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、燐化物などが挙げられる。さらに、チタン酸リチウムなどの酸化物を挙げることができる。

これらの中でも、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛質材料が好ましい。

なお、上述した負極活物質は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] ＜＜結着材＞＞

結着材は、電極合材層を集電体に密着させると共に、電極活物質および後述する発泡剤等の成分が電極合材層から脱離することを抑制し得る成分である。

ここで、本発明の電極が有する電極合材層は、結着材として、所定の重合体を含有することが必要である。当該結着材としての重合体には、繰り返し単位として、ジエン系単量体単位および／またはニトリル基含有単量体単位が含まれ、且つ、重合体に含有される全繰り返し単位の量（即ち、全単量体単位と全構造単位の合計量）を１００質量％とした場合に、ジエン系単量体単位の割合とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が１０質量％以上８０質量％以下である。そして、当該結着材としての重合体には、ジエン系単量体単位とニトリル系単量体以外の繰り返し単位（以下、「その他の繰り返し単位」という。）が、少なくとも２０質量％含まれる。

[0027] ［ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位］

―ジエン系単量体単位―

ジエン系単量体単位を形成しうるジエン系単量体としては、脂肪族共役ジエン単量体が挙げられる。脂肪族共役ジエン単量体としては、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエンが挙げられる。これらの中でも、１，３－ブタジエンが好ましい。なお、ジエン系単量体は、１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0028] ここで、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用負極である場合、重合体は、ジエン系単量体単位を含むことが好ましい。そして、負極合材層中の重合体に含有される全繰り返し単位の量を１００質量％とすると、ジエン系単量体単位の割合は、１５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、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％以下であることが更に好ましい。負極合材層に含まれる重合体中の、ジエン系単量体単位の割合が１５質量％以上であれば、電極のピール強度を更に向上させることができる。一方、負極合材層に含まれる重合体中の、ジエン系単量体単位の割合が７０質量％以下であれば、電極のピール強度を更に向上させると共に、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。

更に、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用負極である場合、重合体は、ジエン系単量体単位としての脂肪族共役ジエン系単量体単位と、後述する芳香族ビニル単量体単位との双方を含み、それら二つの単量体単位の割合の合計が５０質量％を超える重合体（脂肪族共役ジエン／芳香族ビニル系共重合体）であることが好ましい。

[0029] －ニトリル基含有単量体単位－

ニトリル基含有単量体単位を形成しうるニトリル基含有単量体としては、α，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、α，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有するα，β－エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル；α－クロロアクリロニトリル、α－ブロモアクリロニトリルなど

のα－ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリルなどのα－アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、アクリロニトリルが好ましい。なお、ニトリル基含有単量体は、１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0030] ここで、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用正極である場合、重合体は、ニトリル基含有単量体単位を含むことが好ましい。そして、正極合材層中の重合体に含有される全繰り返し単位の量を１００質量％とすると、ニトリル基含有単量体単位の割合は、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、７５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い。正極合材層に含まれる重合体中の、ニトリル基含有単量体単位の割合が３５質量％以上であれば、電極のピール強度を更に向上させることができる。一方、正極合材層に含まれる重合体中の、ニトリル基含有単量体単位の割合が７５質量％以下であれば、電極のピール強度を更に向上させると共に、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。

[0031] －ジエン系単量体単位の割合とニトリル基含有単量体単位の割合の合計－

ここで、重合体に含有される全繰り返し単位の量を１００質量％とした場合、ジエン系単量体単位の割合とニトリル基含有単量体単位の割合の合計は、上述したように１０質量％以上８０質量％以下であることが必要であり、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、７５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い。重合体中における、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が１０質量％未満であると、電極のピール強度が低下する。一方、重合体中における、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が８０質量％超であると、電極合材層中で重合体が凝集してしまう。そのため、電極のピール強度が低下すると共に、電気化学素子の安全性を十分に確保することができない。

[0032] なお、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用正極である場合、重合体に含有される全繰り返し単位の量を１００質量％とすると、ジエン系単量体単位の割合とニトリル基含有単量体単位の割合の合計は、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、７５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。正極合材層に含まれる重合体中の、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が３５質量％以上であれば、電極のピール強度を更に向上させることができる。一方、正極合材層に含まれる重合体中の、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が７５質量％以下であれば、電極のピール強度を更に向上させると共に、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。

[0033] また、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用負極である場合、重合体に含有される全繰り返し単位の量を１００質量％とすると、ジエン系単量体単位の割合とニトリル基含有単量体単位の割合の合計は、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、６５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。負極合材層に含まれる重合体中の、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が２０質量％以上であれば、電極のピール強度を更に向上させることができる。一方、負極合材層に含まれる重合体中の、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の割合の合計が６５質量％以下であれば、電極のピール強度を更に向上させると共に、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。

[0034] ［その他の繰り返し単位］

重合体に含有されるその他の繰り返し単量体単位としては、特に限定されないが、アルキレン構造単位、酸性基含有単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、（メタ）アクリルアミド単量体単位、芳香族ビニル単

量体単位が挙げられる。

なお、本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

[0035] ―アルキレン構造単位―

アルキレン構造単位は、一般式：－C_nH_{2n}－［但し、ｎは２以上の整数］で表わされるアルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。

ここで、アルキレン構造単位は、直鎖状であっても分岐状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。即ち、アルキレン構造単位は、直鎖アルキレン構造単位であることが好ましい。また、アルキレン構造単位の炭素数は４以上である（即ち、上記一般式のｎが４以上の整数である）ことが好ましい。

[0036] そして、重合体へのアルキレン構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば以下の（１）または（２）の方法：

（１）脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物から脂肪族共役ジエン単量体単位を含む重合体を調製し、当該重合体に水素添加することで脂肪族共役ジエン単量体単位をアルキレン構造単位に変換する方法

（２）１－オレフィン単量体を含む単量体組成物から重合体を調製する方法が挙げられる。これらの中でも、（１）の方法が重合体の調製が容易であり好ましい。

[0037] ここで、アルキレン構造単位へ変換可能な脂肪族共役ジエン単量体単位を形成しうる脂肪族共役ジエン単量体としては、「ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位」で上述したものが挙げられる。これらの中でも、１，３－ブタジエンが好ましい。すなわち、アルキレン構造単位は、脂肪族共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位（脂肪族共役ジエン水素化物単位）であることが好ましく、１，３－ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位（１，３－ブタジエン水素化物単位）であることがより好ましい。

また、１－オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、

１－ブテン、１－ヘキセンなどが挙げられる。

これらの脂肪族共役ジエン単量体や１－オレフィン単量体は、１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0038] ―酸性基含有単量体単位―

酸性基含有単量体単位を形成しうる酸性基含有単量体としては、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、およびリン酸基を有する単量体が挙げられる。なお、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、およびリン酸基を有する単量体としては、特開２０１７－０６９１０８号公報に記載されたものが挙げられる。これらの中でも、カルボン酸基を有する単量体が好ましく、メタクリル酸、イタコン酸がより好ましい。

なお、酸性基含有単量体は、１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] ―（メタ）アクリル酸エステル単量体単位―

（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成しうる（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、特開２０１７－０５０１１２号公報に記載されたものが挙げられる。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。

なお、（メタ）アクリル酸エステル単量体は、１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0040] ―（メタ）アクリルアミド単量体単位―

（メタ）アクリルアミド単量体単位を形成しうる（メタ）アクリルアミド単量体としては、アクリルアミドおよびメタクリルアミドが挙げられる。これらの中でも、アクリルアミドが好ましい。

なお、アクリルアミドおよびメタクリルアミドは、１種を単独、または双方を組み合わせて用いることができる。

[0041] ―芳香族ビニル単量体―

芳香族ビニル単量体単位を形成しうる芳香族ビニル単量体としては、スチ

レン、α－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。これらの中でも、スチレンが好ましい。

なお、芳香族ビニル単量体は、１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0042] －その他の繰り返し単位の割合－

重合体に含有される全繰り返し単位の量を１００質量％とした場合、その他の繰り返し単位の割合は、２０質量％以上８０質量％以下であり、３０質量％以上であることが好ましい。

[0043] ［調製方法］

上述した結着材としての重合体の調製方法は特に限定されない。結着材としての重合体は、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を重合した後、必要に応じて水素化（水素添加）を行うことで調製することができる。

[0044] ここで、重合体の調製に用いる単量体組成物中の各単量体の含有割合は、重合体中の各繰り返し単位の含有割合に準じて定めることができる。

そして、重合様式は、特に制限なく、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いずれの反応も用いることができる。

更に、重合体の水素化方法は、特に制限なく、触媒を用いる一般的な方法（例えば、国際公開第２０１２／１６５１２０号、国際公開第２０１３／０８０９８９号および特開２０１３－８４８５号公報参照）を使用することができる。

[0045] ［ガラス転移温度］

上述のようにして調製される、結着材としての重合体のガラス転移温度は、－３０℃以上であることが好ましく、－２５℃以上であることがより好ましく、－２０℃以上であることが更に好ましく、－１０℃以上であることが特に好ましく、１００℃以下であることが好ましく、７０℃以下であることがより好ましく、５０℃以下であることが更に好ましく、３０℃以下である

ことが特に好ましい。重合体のガラス転移温度が－３０℃以上であれば、電極のピール強度を更に高めつつ、電気化学素子の高温保存特性を向上させることができる。一方、重合体のガラス転移温度が１００℃以下であれば、電極のピール強度を更に高めつつ、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。

[0046] ［含有量］

ここで、電極合材層は、電極活物質１００質量部当たり、結着材としての上記重合体を、０．１質量部以上含むことが好ましく、０．５質量部以上含むことがより好ましく、０．６質量部以上含むことが更に好ましく、０．８質量部以上含むことが特に好ましく、１０質量部以下含むことが好ましく、７質量部以下含むことがより好ましく、５質量部以下含むことが更に好ましく、３質量部以下含むことが特に好ましい。電極合材層中の重合体の含有量が、電極活物質１００質量部当たり０．１質量部以上であれば、電極のピール強度を更に向上させることができ、１０質量部以下であれば、電気化学素子のレート特性を高めることができる。

[0047] ＜＜発泡剤＞＞

発泡剤としては、熱分解により窒素、二酸化炭素、アンモニア、水蒸気等の不燃性ガスを発生させる成分を用いることができる。

[0048] ［発泡温度］

ここで、発泡剤の発泡温度は、１００℃以上であることが好ましく、１４０℃以上であることがより好ましく、１５０℃以上であることが更に好ましく、１８０℃以上であることが特に好ましく、２００℃以上であることが最も好ましく、３５０℃以下であることが好ましく、３００℃以下であることがより好ましく、２８０℃以下であることが更に好ましく、２５０℃以下であることが特に好ましい。発泡剤の発泡温度が１００℃以上であれば、電気化学素子の通常運転中または保存時における予期せぬ発泡が抑制され、電気化学素子のレート特性および高温保存特性を確保することができる。一方、発泡剤の発泡温度が３５０℃以下であれば、内部短絡等により電気化学素子

内部が昇温する過程で適切に発泡して、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。

[0049] ［種類］

そして、発泡剤としては、特に限定されず、有機発泡剤、無機発泡剤の何れも用いることができる。

有機発泡剤としては、電気化学素子のレート特性を高めると共に、高度な安全性を十分に確保する観点から、不燃性ガスとして窒素を発生する有機発泡剤（窒素系有機発泡剤）が好ましい。窒素系有機発泡剤としては、例えば、グアニジン化合物（硝酸グアニジン、ニトログアニジン、アミノグアニジン硝酸塩など）、アゾ化合物（アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなど）、トリアジン化合物（メラミン、アンメリン、アンメリド、メラミンシアヌレート、トリヒドラジントリアジン（１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオントリヒドラゾン）など）、ヒドラジド化合物（オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ｐ－トルエンスルホニルヒドラジドなど）、ヒドラゾ化合物（ヒドラゾジカルボンアミド、ｐ－トルエンスルホニルセミカルバジドなど）、ニトロアミン化合物（ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トリメチレントリニトロアミンなど）、テトラゾール化合物（５－アミノテトラゾール、５－フェニルテトラゾールなど）、ビテトラゾール化合物（５，５‘－ビテトラゾールジアンモニウム、ビテトラゾールピペラジンなど）が挙げられる。

無機発泡剤としては、例えば、炭酸水素ナトリウムなどの炭酸水素塩化合物が挙げられる。

[0050] なお、これらの発泡剤は、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。

そしてこれらの中でも、電気化学素子のレート特性をより一層高めると共に、更に高度な安全性を十分に確保する観点から、アゾ化合物、トリアジン化合物、ヒドラジド化合物、ヒドラゾ化合物、炭酸水素塩化合物が好ましく、トリアジン化合物、アゾ化合物がより好ましく、メラミンシアヌレート、

アゾジカルボンアミドが更に好ましい。

[0051] ［含有量］

ここで、電極合材層は、電極活物質１００質量部当たり、発泡剤を、０．０１質量部以上含むことが好ましく、０．０５質量部以上含むことがより好ましく、０．１質量部以上含むことが更に好ましく、０．３質量部以上含むことが特に好ましく、０．５質量部以上含むことが最も好ましく、１０質量部以下含むことが好ましく、５質量部以下含むことがより好ましく、３質量部以下含むことが更に好ましく、２質量部以下含むことが特に好ましく、１質量部以下含むことが最も好ましい。電極合材層中の発泡剤の含有量が、電極活物質１００質量部当たり０．０１質量部以上であれば、電極のピール強度を更に高めつつ、電気化学素子の高度な安全性を十分に確保することができる。一方、電極合材層中の発泡剤の含有量が、電極活物質１００質量部当たり１０質量部以下であれば、電極のピール強度を更に高めつつ、電気化学素子のレート特性を向上させることができる。

なお、電極合材層は、結着材としての上記重合体１００質量部当たり、発泡剤を、１０質量部以上含むことが好ましく、２０質量部以上含むことがより好ましく、３０質量部以上含むことが更に好ましく、６００質量部以下含むことが好ましく、３００質量部以下含むことがより好ましく、１５０質量部以下含むことが更に好ましい。電極合材層中の発泡剤の含有量が、結着材としての上記重合体１００質量部当たり１０質量部以上６００質量部以下であれば、結着材としての上記重合体と発泡剤とが良好に相互作用して、電極のピール強度を更に高めることができる。

[0052] ＜＜その他の成分＞＞

電極合材層は、上述した電極活物質、結着材、発泡剤に加えて、任意で、上記結着材とは組成の異なる他の結着材や、導電材、濡れ剤、粘度調整剤、電解液添加剤など、電極合材層に添加しうる既知の添加剤を含有してもよい。これらのその他の成分は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。なお、電極合材層中の上述した添加剤の含有

量は、例えば結着材１００質量部当たり１０質量部以下、または５質量部以下とすることができる。

[0053] ＜集電体＞

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を、電気化学素子の種類に応じて選択して用いることができる。例えば、リチウムイオン二次電池用電極の集電体としては、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。これらの中でも、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。

なお、集電体の表面には、導電性接着剤層などの既知の層が設けられていてもよい。換言すると、集電体としては、例えば、導電性接着剤層を表面に備える、導電性接着材層付き集電体を使用することもできる。

[0054] ＜電極積層体の体積抵抗率＞

本発明の電気化学素子用電極において、上述した電極合材層と集電体を積層してなる電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）は、電気化学素子の素子特性（レート特性など）を十分に確保する観点から、０．１Ω・ｃｍ以上２００Ω・ｃｍ以下であることが必要である。

ここで、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用正極である場合、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）は、１０Ω・ｃｍ以上であることが好ましく、２０Ω・ｃｍ以上であることがより好ましく、３０Ω・ｃｍ以上であることが更に好ましく、１８０Ω・ｃｍ以下であることが好ましく、１５０Ω・ｃｍ以下であることがより好ましく、１００Ω・ｃｍ以下であることが更に好ましい。

また、本発明の電気化学素子用電極が電気化学素子用負極である場合、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）は、０．２Ω・ｃｍ以上であることが好ましく、０．３Ω・ｃｍ以上であることがより好ましく、０．４Ω・ｃｍ以

上であることが更に好ましく、０．８Ω・ｃｍ以上であることが特に好ましく、５０Ω・ｃｍ以下であることが好ましく、１０Ω・ｃｍ以下であることがより好ましく、３Ω・ｃｍ以下であることが更に好ましい。

なお、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）は、例えば、電極合材層中に含まれる電極活物質、結着材、導電材および発泡剤の種類および量、並びに、電極合材層用スラリー組成物の調製条件（撹拌時間、撹拌時の固形分濃度、および撹拌速度など）を変更することで、調整することができる。

[0055] そして、電極積層体の、体積抵抗率R_A（２５℃）に対する体積抵抗率R_B（３５０℃）の比は、電気化学素子の高度な安全性を確保する観点から、１０以上であることが必要であり、２０以上であることが好ましく、３０以上であることがより好ましく、１００以上であることが更に好ましく、２００以上であることが特に好ましい。また、体積抵抗率R_A（２５℃）に対する体積抵抗率R_B（３５０℃）の比の上限は、特に限定されないが、通常１０００００以下である。

なお、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）に対する体積抵抗率R_B（３５０℃）の比は、特に、体積抵抗率R_B（３５０℃）を高めることで、大きくすることができる。そして、体積抵抗率R_B（３５０℃）は、例えば、結着材や発泡剤の種類を選択したり、発泡剤の量を増やすことで、高めることができる。

[0056] ＜その他の層＞

電極の表面（特には、電極合材層側の表面）に任意に設けられるその他の層としては、特に限定されず、例えば、耐熱性向上を目的として設けられる既知の耐熱層や、セパレータ等の他の電池部材との接着性向上を目的として設けられる既知の接着層が挙げられる。

[0057] （電気化学素子用電極の製造方法）

上述した本発明の電気化学素子用電極は、例えば、本発明の電気化学素子用電極の製造方法を用いて製造することができる。

そして、本発明の電極の製造方法は、電極活物質と、結着材と、発泡剤と

、溶媒とを含む電極合材層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電極合材層用スラリー組成物を、温度５０℃以上１３０℃以下で乾燥して、電極合材層を形成する工程（電極合材層形成工程）とを含む。

[0058] なお、電極合材層用スラリー組成物に用いる溶媒としては、特に限定されず、水および有機溶媒の何れも使用することができる。有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、テトラヒドロフラン、アセトン、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、ジメチルベンゼン（キシレン）、メチルベンゼン（トルエン）、シクロペンチルメチルエーテル、およびイソプロピルアルコールなどを用いることができる。

また、これらの溶媒は、一種単独で、或いは複数種を任意の混合比率で混合して用いることができる。

[0059] そして、電極合材層用スラリー組成物は、上述した成分以外の任意の成分も含有することができる。例えば、電極合材層用スラリー組成物は、上述した電極合材層に含まれうるその他の成分を含有していてもよい。

[0060] ＜塗布工程＞

電極合材層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、リバースロール法、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、所望の電極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0061] ＜電極合材層形成工程＞

集電体上の電極合材層用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

乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。ここで、本発明の電極の製造方法においては、電極合材層用スラリー組成物を乾燥する際の雰囲気温度（乾燥温度）は、５０℃以上１３０℃以下とし、７０℃以上１００℃以下が好ましい。乾燥温度が５０℃以上１３０℃以下であれば、乾燥効率を確保しつつ、発泡剤の分解を抑制することができる。

上記乾燥後に、任意に、プレス処理などを行うことで、集電体上に電極合材層を備える電極を得ることができる。

[0062] （電気化学素子）

本発明の電気化学素子は、特に限定されることなく、例えば、リチウムイオン二次電池などの二次電池；リチウム電池、リチウム空気電池などの一次電池；電気二重層キャパシタおよびリチウムイオンキャパシタなどのキャパシタ；であり、好ましくは、近年、高容量化と安全性の両立が一層求められている二次電池（特に、リチウムイオン二次電池）である。そして、本発明の電気化学素子は、本発明の電極を備えることを特徴とする。本発明の電気化学素子は、本発明の電極を備えているので、熱暴走が抑制され、高度な安全性を保持する。

ここで、以下では、一例として電気化学素子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が、本発明は下記の一例に限定されるものではない。本発明の電気化学素子としてのリチウムイオン二次電池は、通常、電極（正極および負極）、電解液、並びにセパレータを備え、正極および負極の少なくとも一方に本発明の電気化学素子用電極を使用する。

[0063] ＜電極＞

ここで、本発明の電気化学素子としてのリチウムイオン二次電池に使用し得る、上述した本発明の電気化学素子用電極以外の電極としては、特に限定されることなく、既知の電極を用いることができる。具体的には、上述した電気化学素子用電極以外の電極としては、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極を用いることができる。

[0064] ＜セパレータ＞

セパレータとしては、特に限定されることなく、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（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）の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0065] ＜電解液＞

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Li、$C_4F_9SO_3Li$、CF_3COOLi、$(CF_3CO)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)NLi$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ので、$LiPF_6$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Liが好ましく、$LiPF_6$が特に好ましい。なお、電解質は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。通常は、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傾向があるので、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。

[0066] 電解液に使用する有機溶媒としては、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が、例えば、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）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等のカーボネート類；γ－ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、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を用いることが好ましく

、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物を用いることが更に好ましい。

また、電解液には、既知の添加剤、例えば、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）やエチルメチルスルホンなどを添加してもよい。

[0067] ＜リチウムイオン二次電池の製造方法＞

本発明の電気化学素子としての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、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で製造することができる。なお、正極および負極の少なくとも何れかを、本発明の電気化学素子用電極とする。また、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、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、過充放電の防止をしてもよい。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

[0068] 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。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される単量体単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率(仕込み比)と一致する。

実施例および比較例において、発泡剤の発泡温度、重合体のガラス転移温度、電極合材層中の発泡剤の含有量、電極積層体の体積抵抗率、電極のピール強度、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性、高温保存特性および安全性は、下記の方法で評価した。

[0069] ＜発泡温度＞

熱重量分析装置（Ｒｉｇａｋｕ製、「ＴＧ８１１０」）を用いた熱重量分析において、大気雰囲気下、２５℃から５００℃まで昇温速度２０℃／分で昇温させながら質量を測定し、測定される質量が測定開始時（２５℃）質量の９５％となった温度（すなわち、５％質量減少温度）を、発泡剤の発泡温度とした。

＜ガラス転移温度＞

結着材としての重合体を、それぞれ、測定試料とした。測定試料１０ｍｇをアルミパンに計量し、示差熱分析測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、「ＥＸＳＴＡＲ　ＤＳＣ６２２０」）にて、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲－１００℃～５００℃の間で、昇温速度１０℃／分で、ＪＩＳ　Ｚ　８７０３に規定された条件下で測定を実施し、示差走査熱量分析（ＤＳＣ）曲線を得た。この昇温過程で、微分信号（ＤＤＳＣ）が０．０５ｍＷ／分／ｍｇ以上となるＤＳＣ曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点でのＤＳＣ曲線の接線との交点を、ガラス転移温度（℃）として求めた。

＜発泡剤の含有量＞

＜＜窒素系有機発泡剤＞＞

作製した電極の集電体から電極合材層を掻き落とし、試料を得た。この試料１ｇを、２５℃のテトラヒドロフラン５０ｇ中に２４時間浸漬させた。浸漬後、試料をメンブレンフィルター（アドバンテック社製、「Ｈ０５０Ａ０９０Ｃ」）を用いて分離し、フィルター上の固形分を回収した。そして、改良デュマ法により回収した固形分中の窒素含有量を測定し、得られた窒素含有量を元に電極合材層中の窒素系有機発泡剤の含有量（電極活物質１００質量部当たりの質量部）を算出した。

なお、電極合材層中に含まれる窒素系有機発泡剤の種類は、既知の分析手法（例えば、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、ＮＭＲ）を用いて特定可能である。そのため、電極合材層中に含まれている窒素系有機発泡剤の種類が不明である場合には、当該手法を用いることで窒素系

有機発泡剤の種類を特定し、特定された窒素系有機発泡剤の分子量を用いて、電極合材層中の窒素系有機発泡剤の含有量を算出することができる。

＜＜無機発泡剤＞＞

作製した電極の集電体から電極合材層を掻き落とし、試料を得た。この試料５ｍｇを、昇温脱離ガス分析装置（電子科学社製、「ＴＤＳ１２００」）を用いて、昇温速度１０℃／分で２００℃まで加温し、検出された質量数４４の分子数より炭酸ガス発生量を算出した。そして、得られた炭酸ガス発生量を元に電極合材層中の無機発泡剤の含有量（電極活物質１００質量部当たりの質量部）を算出した。

なお、電極合材層中に含まれる無機発泡剤の種類は、既知の分析手法（例えば、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、ＮＭＲ）を用いて特定可能である。そのため、電極合材層中に含まれている無機発泡剤の種類が不明である場合には、当該手法を用いることで無機発泡剤の種類を特定し、特定された無機発泡剤の分子量を用いて、電極合材層中の無機発泡剤の含有量を算出することができる。

＜体積抵抗率＞

作製した電極（電極積層体）を、直径１．２ｃｍの円状（円の面積をＳ（ｃｍ^2）とする。）に打ち抜き試験片とした。この試験片の厚みｄ（ｃｍ）を正確に測定した。この試験片を、引っ張り圧縮試験機（イマダ社製、「ＳＶ－３０１ＮＡ」）のロードセルに挟み込み、２０ＭＰａの圧力で加圧した。またロードセルに二端子型クリップを接続し、測定ケーブルをポラリゼーションシステム（北斗電工社製、「ＨＳＶ－１１０」）に接続した。クロノポテンショメトリーモードにて、ロードセルに設定電流Ｉ＝１０ｍＡで１分通電し、その時の電圧（Ｖ）を計測した。そして、体積抵抗率（Ω・ｃｍ）＝（Ｖ／Ｉ）×（Ｓ／ｄ）を求めた。この際、２５℃、露点－４０℃の環境下で測定した体積抵抗率をR_A（Ω・ｃｍ）とした。また、電極を３５０℃の恒温槽で３０分間加熱した後、２５℃、露点－４０℃の環境下で測定した体積抵抗率をR_B（Ω・ｃｍ）とした。そして、R_B／R_Aの値を算出した。電極積

層体の体積抵抗率R_A（２５℃）が小さいほど、電極が、電気伝導性に優れ、リチウムイオン二次電池のレート特性向上に寄与することを示す。また、電極積層体のR_B／R_Aが大きいほど、リチウムイオン二次電池の安全性向上に寄与することを示す。

なお、本発明において、電気化学素子用電極が、例えば、電極合材層側の表面にその他の層を有する場合、電極積層体の体積抵抗率は、当該その他の層を積層する前または当該その他の層を剥離した後で測定するものとする。

＜ピール強度＞

＜＜負極＞＞

作製した負極を、長さ１００ｍｍ、幅１０ｍｍの長方形状に切り出して試験片とした。次いで、この試験片を、負極合材層を有する面を下にして、この負極合材層表面を、セロハンテープ（ＪＩＳ　Ｚ１５２２に規定されるもの）を用いてＳＵＳ製基板表面へ貼り付けた。その後、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（Ｎ／ｍ）を測定した。この測定を合計３回行い、その平均値を求めてこれを負極のピール強度とし、以下の基準により評価した。負極のピール強度の値が大きいほど、負極合材層と集電体とが強固に密着し、負極合材層が接着性に優れることを示す。

Ａ：負極のピール強度が３．５Ｎ／ｍ以上

Ｂ：負極のピール強度が３．０Ｎ／ｍ以上３．５Ｎ／ｍ未満

Ｃ：負極のピール強度が２．５Ｎ／ｍ以上３．０Ｎ／ｍ未満

Ｄ：負極のピール強度が１．５Ｎ／ｍ以上２．５Ｎ／ｍ未満

Ｅ：負極のピール強度が１．５Ｎ／ｍ未満

＜＜正極＞＞

作製した正極を、長さ１００ｍｍ、幅１０ｍｍの長方形状に切り出して試験片とした。次いで、この試験片を、正極合材層を有する面を下にして、この正極合材層表面を、セロハンテープ（ＪＩＳ　Ｚ１５２２に規定されるもの）を用いてＳＵＳ製基板表面へ貼り付けた。その後、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（Ｎ／ｍ）を測定した。この測定を合計３回行い、その平均値を求めてこれを正極のピール強度とし、以下の基準により評価した。正極のピール強度の値が大きいほど、正極合材層と集電体とが強固に密着し、正極合材層が接着性に優れることを示す。

Ａ：正極のピール強度が５０．０Ｎ／ｍ以上

Ｂ：正極のピール強度が４０．０Ｎ／ｍ以上５０．０Ｎ／ｍ未満

Ｃ：正極のピール強度が３０．０Ｎ／ｍ以上４０．０Ｎ／ｍ未満

Ｄ：正極のピール強度が２０．０Ｎ／ｍ以上３０．０Ｎ／ｍ未満

Ｅ：正極のピール強度が２０．０Ｎ／ｍ未満

＜レート特性＞

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４．３５Ｖ）を行い、０．２Ｃの定電流にてセル電圧３．００ＶまでＣＣ放電を行った。この０．２Ｃにおける充放電を、３回繰り返し実施した。

次に、温度２５℃の環境下、セル電圧４．３５－３．００Ｖ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充電し、温度－１０℃の環境下において、０．５Ｃの定電流にて２．５Ｖまで放電を実施し、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、ΔＣ＝（Ｃ１／Ｃ０）×１００（％）で示される容量維持率を求め、以下の基準により評価した。この容量維持率ΔＣの値が大きいほど、低温環境下、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：容量維持率ΔＣが７０％以上

Ｂ：容量維持率ΔＣが６５％以上７０％未満

Ｃ：容量維持率ΔＣが６０％以上６５％未満

Ｄ：容量維持率ΔＣが６０％未満

＜高温保存特性＞

作製したリチウムイオン二次電池を、２５℃の雰囲気下で、０．２Ｃの充電レートにて定電圧定電流（ＣＣ－ＣＶ）方式で４．３５Ｖ（カットオフ条件：０．０２Ｃ）まで充電し、０．２Ｃの放電レートにて定電流（ＣＣ）方式で３．０Ｖまで放電する充放電の操作を行い、初期容量Ｃ０´を測定した。

さらに、０．２Ｃの充電レートにて定電圧定電流（ＣＣ－ＣＶ）方式で４．３５Ｖ（カットオフ条件：０．０２Ｃ）まで充電した。その後、６０℃の恒温槽にて１４日保存した後に、２５℃の雰囲気下で２時間静置した。さらに、０．２Ｃの放電レートにて定電流（ＣＣ）方式で３．０Ｖまで放電し、高温保存後容量Ｃ１´を測定した。そして、容量維持率ΔＣ´＝（Ｃ１´／Ｃ０´）×１００（％）を算出し、下記の基準で評価した。この容量維持率ΔＣ´の値が大きいほど、高温保存による放電容量の低下が少なく、高温保存特性に優れていることを示す。

Ａ：容量維持率ΔＣ´が９０％以上

Ｂ：容量維持率ΔＣ´が８７％以上９０％未満

Ｃ：容量維持率ΔＣ´が８４％以上８７％未満

Ｄ：容量維持率ΔＣ´が８４％未満

＜安全性＞

作製したリチウムイオン二次電池を、２５℃の雰囲気下で、０．２Ｃの充電レートにて定電圧定電流（ＣＣ－ＣＶ）方式で４．３５Ｖ（カットオフ条件：０．０２Ｃ）まで充電した。その後、リチウムイオン二次電池の中央付近に、直径３ｍｍ、長さ１０ｃｍの鉄製の釘を５ｍ／分の速度で貫通させることにより、強制的に短絡させた。この強制的な短絡を、同一の操作でそれぞれ作製した５つのリチウムイオン二次電池（試験体）について行い、破裂も発火も生じない試験体の数により、下記の基準で評価した。

Ａ：破裂も発火も生じない試験体の数が４個または５個

Ｂ：破裂も発火も生じない試験体の数が３個

Ｃ：破裂も発火も生じない試験体の数が２個

Ｄ：破裂も発火も生じない試験体の数が１個

Ｅ：破裂も発火も生じない試験体の数が０個

[0070]（結着材の調製）

＜重合体Ａ＞

撹拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水２４０部、乳化剤としてのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム２．５部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル６０．０部、連鎖移動剤としてのｔ－ドデシルメルカプタン０．４５部をこの順で入れ、内部を窒素置換した。その後、ジエン系単量体としての１，３－ブタジエン４０．０部を圧入し、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム０．２５部を添加して、反応温度４０℃で重合反応させた。そして、アクリロニトリルと１，３－ブタジエンとの共重合体の水分散液を得た。なお、重合転化率は８５％であった。

得られた共重合体の水分散液に対してイオン交換水を更に添加し、全固形分濃度を１２質量％に調整した水分散液を得た。得られた水分散液４００ｍＬ（全固形分４８ｇ）を、容積１Ｌの撹拌機付きオートクレーブに投入し、窒素ガスを１０分間流して分散中の溶存酸素を除去した。その後、水素添加反応用触媒としての酢酸パラジウム７５ｍｇを、パラジウム（Ｐｄ）に対して４倍モルの硝酸を添加したイオン交換水１８０ｍＬに溶解して、添加した。系内を水素ガスで２回置換した後、３ＭＰａまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を５０℃に加温し、６時間水素化反応（第一段階の水素化反応）を行った。

次いで、オートクレーブを大気圧にまで戻し、更に、水素添加反応用触媒としての酢酸パラジウム２５ｍｇを、Ｐｄに対して４倍モルの硝酸を添加したイオン交換水６０ｍＬに溶解して、添加した。系内を水素ガスで２回置換した後、３ＭＰａまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を

５０℃に加温し、６時間水素化反応（第二段階の水素化反応）を行った。

その後、内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレータを用いて固形分濃度が４０％となるまで濃縮して、重合体の水分散液を得た。続いて得られた重合体の水分散液に、ＮＭＰを重合体の固形分濃度が７％になるよう添加した。そして、９０℃にて減圧蒸留を実施して水および過剰なＮＭＰを除去し、結着材としての重合体ＡのＮＭＰ溶液（固形分濃度が８％）を得た。

得られた重合体Ａについて、ヨウ素価を測定した。なお、重合体のヨウ素価は、重合体を凝固させた後、ＪＩＳ　Ｋ６２３５（２００６）に準拠して測定した。そして得られたヨウ素価から計算し、重合体Ａには、ジエン系単量体単位としての１，３－ブタジエン単量体単位が１．５％、アルキレン構造単位としての１，３－ブタジエン水素化物単位が３８．５％含まれることが明らかとなった。

また、重合体Ａのガラス転移温度は、７．８℃であった。

＜重合体Ｂ＞

ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの量を５０．０部に変更し、ジエン系単量体としての１，３－ブタジエンの量を５０．０部に変更した以外は、重合体Ａと同様にして、結着材としての重合体ＢのＮＭＰ溶液（固形分濃度が８％）を得た。

得られた重合体Ｂについて、重合体Ａと同様にしてヨウ素価を測定した。そして得られたヨウ素価から計算し、重合体Ｂには、ジエン系単量体単位としての１，３－ブタジエン単量体単位が１．８％、アルキレン構造単位としての１，３－ブタジエン水素化物単位が４８．２％含まれることが明らかとなった。

また、重合体Ｂのガラス転移温度は、－１２℃であった。

＜重合体Ｃ＞

ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの量を４０．０部に変更し、ジエン系単量体としての１，３－ブタジエンの量を６０．０部に変更し

た以外は、重合体Ａと同様にして、結着材としての重合体ＣのＮＭＰ溶液（固形分濃度が８％）を得た。

得られた重合体Ｃについて、重合体Ａと同様にしてヨウ素価を測定した。そして得られたヨウ素価から計算し、重合体Ｃには、ジエン系単量体単位としての１，３－ブタジエン単量体単位が１．３％、アルキレン構造単位としての１，３－ブタジエン水素化物単位が５８．７％含まれることが明らかとなった。

また、重合体Ｃのガラス転移温度は、－２９℃であった。

＜重合体Ｄ＞

メカニカルスターラーおよびコンデンサを装着した反応器Ａに、窒素雰囲気下、イオン交換水８５部、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２部を入れた。内容物を撹拌しながら５５℃に加熱し、反応器Ａに過硫酸カリウム０．３部を５．０％水溶液として添加した。次いで、メカニカルスターラーを装着した容器Ｂに、窒素雰囲気下、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル６２．０部、酸性基含有単量体としてのメタクリル酸２．０部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての２－ヒドロキシエチルアクリレート３５．０部、および、（メタ）アクリルアミド単量体としてのアクリルアミド１．０部、並びに、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．６部、ターシャリードデシルメルカプタン０．０３５部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル０．４部、およびイオン交換水８０部を添加し、攪拌乳化させて単量体混合液を調製した。そして、この単量体混合液を、攪拌乳化させた状態で、５時間かけて一定の速度で反応器Ａに添加し、重合転化率が９５％になるまで反応させ、共重合体の水分散液を得た。続いて得られた共重合体の水分散液に、ＮＭＰを共重合体の固形分濃度が７％になるよう添加した。そして９０℃にて減圧蒸留を実施して水および過剰なＮＭＰを除去し、結着材としての重合体ＤのＮＭＰ溶液（固形分濃度が８％）を得た。

なお、重合体Ｄのガラス転移温度は、６６℃であった。

＜重合体Ｅ＞

撹拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン６４部、ジエン系単量体としての１，３－ブタジエン３２部、酸性基含有単量体としてのイタコン酸３部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての２－ヒドロキシエチルアクリレート１部、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、十分に撹拌した後、温度５５℃に加温して重合を開始した。重合転化率が９５．０％になった時点で冷却し、反応を停止した。こうして得られた共重合体の水分散液に、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℃以下まで冷却することにより、結着材としての重合体Ｅの水分散液を得た。

なお、重合体Ｅのガラス転移温度は、１７℃であった。

＜重合体Ｆ＞

芳香族ビニル単量体としてのスチレンの量を３２部に変更し、ジエン系単量体としての１，３－ブタジエンの量を３７部に変更し、酸性基含有単量体として、イタコン酸に替えてメタクリル酸を３０部使用した以外は、重合体Ｅと同様にして、結着材としての重合体Ｆの水分散液を得た。

なお、重合体Ｆのガラス転移温度は、３７℃であった。

＜重合体Ｇ＞

芳香族ビニル単量体としてのスチレンの量を３２部に変更し、ジエン系単量体としての１，３－ブタジエンの量を５４部に変更し、そして更にニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルを１０部使用した以外は、重合体Ｅと同様にして、結着材としての重合体Ｇの水分散液を得た。

また、重合体Ｇのガラス転移温度は、－２３℃であった。

[0071]（実施例１）

＜正極の作製＞

プラネタリーミキサーに、正極活物質としてのＣｏ－Ｎｉ－ＡｌのリチウＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｃｏ$_{0.15}$Ａｌ$_{0.05}$Ｏ$_2$）を１００部、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業製、商品名「ＨＳ－１００」）を２部、結着材としての重合体ＡのＮＭＰ溶液を固形分相当で２部、発泡剤としてのアゾジカルボンアミド（発泡温度：２００℃、平均粒子径：５μｍ、窒素含有量：４８重量％）を０．８部添加し、さらに、分散媒としてのＮＭＰを全固形分濃度が６７％となるように加えて混合し、正極合材層用スラリー組成物を調製した。

続いて、得られた正極合材層用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体であるアルミニウム箔（厚さ２０μｍ）の上に、塗布量が２０±０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布した。

さらに、３００ｍｍ／分の速度で、温度９０℃のオーブン内を４分間、さらに温度１００℃のオーブン内を４分間かけて搬送することにより、アルミニウム箔上のスラリー組成物を乾燥させ、集電体上に正極合材層が形成された正極原反を得た。

その後、作製した正極原反の正極合材層側を、温度２５±３℃の環境下、線圧１４ｔ（トン）の条件でロールプレスし、正極合材層密度が３．４０ｇ／ｃｍ^{3}の正極を得た。その後、当該正極を、温度２５±３℃、相対湿度５０±５％の環境下にて１週間放置した。放置後の正極を用いて、正極合材層中の発泡剤（窒素系有機発泡剤）の含有量、正極のピール強度および正極積層体（電極積層体）の体積抵抗率を評価した。結果を表１に示す。

＜負極の作製＞

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）を５０部、天然黒鉛（理論容量：３６０ｍＡｈ／ｇ）を５０部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースを固形分相当で１部投入した。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。次いで、結着材としての重合体Ｅの水分散液を固形分相当で１部投入し、回転速度４０ｒｐｍで４０分混

練した。そして、粘度が３０００±５００ｍＰａ・ｓ（Ｂ型粘度計、２５℃、６０ｒｐｍで測定）となるようにイオン交換水を加えることにより、負極合材層用スラリー組成物を調製した。

上記負極合材層用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である銅箔（厚さ１５μｍ）の表面に、塗付量が１１±０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布した。その後、負極合材層用スラリー組成物が塗布された銅箔を、５００ｍｍ／分の速度で、温度８０℃のオーブン内を２分間、さらに温度１００℃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、集電体上に負極合材層が形成された負極原反を得た。

その後、作製した負極原反の負極合材層側を温度２５±３℃の環境下、線圧１１ｔ（トン）の条件でロールプレスし、負極合材層密度が１．６０ｇ／ｃｍ^{3}の負極を得た。その後、当該負極を、温度２５±３℃、相対湿度５０±５％の環境下にて１週間放置した。

＜セパレータの準備＞

セパレータとして、ポリプロピレン製のセパレータ（商品名「セルガード（登録商標）２５００」を準備した。

＜リチウムイオン二次電池の製造＞

上記放置後の正極を４９ｃｍ×４．５ｃｍに切り出して、正極合材層側の表面が上側になるように、水平な台上に置いた。その上に、１２０ｃｍ×５．０ｃｍに切り出した上記セパレータを、正極がセパレータの長手方向左側に位置するように配置した。さらに、上記放置後の負極を、５０ｃｍ×４．７ｃｍに切り出し、これを上記セパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うように、かつ、負極がセパレータの長手方向右側に位置するように配置した。これを捲回機により、セパレータの長手方向の真ん中を中心に捲回し、捲回体を得た。この捲回体を６０℃、０．５ＭＰａでプレスし、扁平体とした後、電池の外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液として濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤：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、高温保存特性、および安全性を評価した。結果を表１に示す。

[0072]（実施例２～４）

正極を作製する際に、結着材として、重合体Ａに替えて、それぞれ、重合体Ｂ、重合体Ｃ、および重合体Ｄを使用した以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行なった。結果を表１に示す。

[0073]（実施例５～６）

正極を作製する際に、発泡剤として、アゾジカルボンアミドに替えて、それぞれ、メラミンシアヌレート（発泡温度：３００℃、平均粒子径：２μｍ、窒素含有量：４９重量％）、トリヒドラジントリアジン（発泡温度：２７０℃、平均粒子径：５μｍ、窒素含有量：７４重量％）を使用した以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0074]（実施例７）

正極を作製する際に、発泡剤を使用せず、一方で、負極を作製する際に、発泡剤としてのアゾジカルボンアミド（発泡温度：２００℃）０．５部を、結着材としての重合体Ｅと同時に添加して得た負極合材層用スラリー組成物を用いた以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、正極合材層に替えて負極合材層中の窒素系有機発泡剤の含有量を、正極に替えて負極のピール強度および体積抵抗率を評価した以外は、実施例１と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0075]（実施例８～９）

負極を作製する際に、結着材として、重合体Ｅに替えて、それぞれ、重合体Ｆ、重合体Ｇを使用した以外は、実施例７と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例７と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0076] （実施例１０～１１）

負極を作製する際に、発泡剤としてのアゾジカルボンアミドの量をそれぞれ２部と５部に変更した以外は、実施例７と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例７と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0077] （実施例１２）

負極を作製する際に、発泡剤として、アゾジカルボンアミドに替えて、炭酸水素ナトリウム（発泡温度：１５０℃、平均粒子径：１０μｍ、炭酸ガス発生量：１３０ｍｌ／ｇ）に変更した以外は、実施例７と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、負極合剤層中の無機発泡剤の含有量の評価を行い、その他の項目については実施例７と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0078] （比較例１）

正極を作製する際に、発泡剤を使用しない以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0079] （比較例２）

正極を作製する際に、結着材として、重合体Ａに替えてポリフッ化ビニリデン(ガラス転移温度：－４０℃)を使用した以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、およびセパレータを準備して、リチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行なった。結果を表１に示す。

[0080] なお、以下に示す表１中、

「ＮＣＡ」は、Ｎｉ－Ｃｏ－ＡｌのリチウムＮ有複合酸化物を示し、

「ＰＶＤＦ」は、ポリフッ化ビニリデンを示し。

「ＳＴ」は、スチレン単位を示し、

「ＢＤ」は、１，３－ブタジエン単位を示し、

「ＢＤ水素化物」は、１，３－ブタジエン水素化物単位を示し、

「ＡＮ」は、アクリロニトリル単位を示し、

「ＭＡＡ」は、メタクリル酸単位を示し、

「ＩＡ」は、イタコン酸単位を示し、

「２－ＨＥＡ」は、２－ヒドロキシエチルアクリレート単位を示し、

「ＡＡｍ」は、アクリルアミド単位を示し、

「ＡＤＣＡ」は、アゾジカルボンアミドを示し、

「ＭＣ」は、メラミンシアヌレートを示し、

「ＴＨＴ」は、トリヒドラジントリアジン

「$NaHCO_3$」は、炭酸水素ナトリウムを示す。

[0081]

[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	比較例1	比較例2
電気化学素子用電極	種類（評価対象電極）		正極	正極	正極	正極	正極	正極	負極	負極	負極	負極	負極	負極	正極	正極
	電極活物質	種類	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	NCA	NCA
	電極合材層	種類	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体A	重合体A	重合体E	重合体F	重合体G	重合体E	重合体E	重合体E	重合体A	PVDF
		結着材 繰り返し単位 ST［質量%］	—	—	—	—	—	—	64	32	32	64	64	64	—	
		結着材 繰り返し単位 BD［質量%］	1.5	1.8	1.3	—	1.5	1.5	32	37	54	32	32	32	1.5	
		結着材 繰り返し単位 BD水素化物［質量%］	38.5	48.2	58.7	—	38.5	38.5	—	—	—	—	—	—	38.5	
		結着材 繰り返し単位 AN［質量%］	60	50	40	62	60	60	—	—	10	—	—	—	60	
		結着材 繰り返し単位 MAA［質量%］	—	—	—	2	—	—	—	30	—	—	—	—	—	
		結着材 繰り返し単位 IA［質量%］	—	—	—	—	—	—	3	—	3	3	3	3	—	
		結着材 繰り返し単位 2－HEA［質量%］	—	—	—	35	—	—	1	1	1	1	1	1	—	
		結着材 繰り返し単位 AAm［質量%］	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		結着材 ジエン系単量体単位＋ニトリル基含有単量体単位［質量%］	61.5	51.8	41.3	62	61.5	61.5	32	37	64	32	32	32	61.5	0
		結着材 ガラス転移温度［℃］	7.8	-12	-29	66	7.8	7.8	17	37	-23	17	17	17	7.8	-40
		結着材 電極活物質100部当たりの含有量［質量部］	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2
		発泡剤 種類	ADCA	ADCA	ADCA	ADCA	MC	THT	ADCA	ADCA	ADCA	ADCA	ADCA	$NaHCO_3$	—	ADCA
		発泡剤 発泡温度［℃］	200	200	200	200	300	270	200	200	200	200	200	150	—	200
		発泡剤 電極活物質100部当たりの含有量［質量部］	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	2	5	0.5	—	0.8
	体積抵抗率R_A（25℃）［Ω・m］		80	90	85	100	120	160	1	1.2	0.8	3.5	5	0.9	110	175
	体積抵抗率R_B（350℃）／体積抵抗率R_A（25℃）［－］		300	330	380	30	120	50	270	180	350	300	400	13	8	15
評価	ピール強度		A	B	C	C	A	A	A	B	B	B	C	A	D	E
	レート特性		A	A	A	A	B	C	A	A	A	B	C	C	B	C
	高温保存特性		A	B	C	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B	D
	安全性		A	A	A	C	B	C	A	B	A	A	A	C	E	E

[0082] 表１より、集電体上に、電極活物質と、所定の結着材と、発泡剤とを含む電極合材層を備え、電極積層体の体積抵抗率R_A（２５℃）が０．１Ω・ｃｍ以上２００Ω・ｃｍ以下の範囲内であり、体積抵抗率R_B（３５０℃）／体積抵抗率R_A（２５℃）の値が１０以上である実施例１～１２の電極は、ピール強度に優れると共に、リチウムイオン二次電池に高度な安全性を付与し得ることが分かる。更に、実施例１～１２の電極は、リチウムイオン二次電池に優れたレート特性および高温保存特性を発揮させ得ることが分かる。

一方、正極合材層が発泡剤を含まず、且つ電極積層体の体積抵抗率R_B（３５０℃）／体積抵抗率R_A（２５℃）の値が１０未満である比較例１の正極は、ピール強度に劣ると共に、リチウムイオン二次電池に高度な安全性を付与できないことが分かる。

また、所定の結着材に替えて、ポリフッ化ビニリデンを用いて形成した正極合材層を備える比較例２の正極は、ピール強度に劣ると共に、リチウムイオン二次電池に、高度な安全性を付与できず、また十分に優れた高温保存特性を発揮させることができないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、ピール強度に優れると共に、電気化学素子の高度な安全性を確保し得る電気化学素子用電極およびその製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、安全性が高度に確保された電気化学素子を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 集電体、および、前記集電体上に電極合材層を備える電気化学素子用電極であって、

前記電極合材層が、電極活物質と、結着材と、発泡剤とを含み、

前記結着材が、ジエン系単量体単位とニトリル基含有単量体単位の少なくとも一方を含む重合体であり、前記重合体中に占める前記ジエン系単量体単位の割合と前記ニトリル基含有単量体単位の割合の合計が、１０質量％以上８０質量％以下であり、

前記電極合材層と前記集電体の積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、０．１Ω・ｃｍ以上２００Ω・ｃｍ以下であり、前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aに対する前記積層体の３５０℃での体積抵抗率R_Bの比が、１０以上である、電気化学素子用電極。

[請求項2] 前記発泡剤の発泡温度が、１００℃以上３５０℃以下である、請求項１に記載の電気化学素子用電極。

[請求項3] 前記電極合材層が、前記電極活物質１００質量部当たり、前記発泡剤を０．０１質量部以上１０質量部以下含む、請求項１または２に記載の電気化学素子用電極。

[請求項4] 前記発泡剤が窒素系有機発泡剤である、請求項１～３の何れかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項5] 前記重合体のガラス転移温度が、－３０℃以上１００℃以下である、請求項１～４の何れかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項6] 前記電極活物質が正極活物質であり、

前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、１０Ω・ｃｍ以上１８０Ω・ｃｍ以下である、請求項１～５の何れかに記載の電気化学素子用電極。

[請求項7] 前記電極活物質が負極活物質であり、

前記積層体の２５℃での体積抵抗率R_Aが、０．２Ω・ｃｍ以上５０Ω・ｃｍ以下である、請求項１～５の何れかに記載の電気化学素子

用電極。

[請求項8] 請求項１～７の何れかに記載の電気化学素子用電極を備える、電気化学素子。

[請求項9] 請求項１～７の何れかに記載の電気化学素子用電極を製造する方法であって、

前記電極活物質と、前記結着材と、前記発泡剤と、溶媒とを含む電極合材層用スラリー組成物を前記集電体上に塗布する工程と、

前記集電体上に塗布された前記電極合材層用スラリー組成物を、温度５０℃以上１３０℃以下で乾燥して、電極合材層を形成する工程を含む、製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H01M4/02, H01G11/30, H01G11/38, H01G11/86, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018
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	JP 2015-211004 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 24 November 2015 (Family: none)	1-9
A	WO 02/054524 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 11 July 2002 & US 2003/0091892 A1 & EP 1256995 A1 & CN 1406401 A & KR 10-0470287 B1	1-9
A	JP 2004-164867 A (SONY CORP.) 10 June 2004 (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
10 October 2018 (10.10.2018)	23 October 2018 (23.10.2018)
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/JP2018/026773

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 2004-39558 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 05 February 2004 (Family: none)	1-9
A	JP 2015-153720 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 24 August 2015 (Family: none)	1-9
A	JP 2010-146726 A (KYORITSU CHEMICAL & CO., LTD.) 01 July 2010 (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２６７７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/02(2006.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/02, H01G11/30, H01G11/38, H01G11/86, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	JP 2015-211004 A (凸版印刷株式会社) 2015.11.24, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 02/054524 A1 (松下電器産業株式会社) 2002.07.11, & US 2003/0091892 A1 & EP 1256995 A1 & CN 1406401 A & KR 10-0470287 B1	1-9
A	JP 2004-164867 A (ソニー株式会社) 2004.06.10, (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	国際調査報告の発送日
１０．１０．２０１８	２３．１０．２０１８

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　６２１８
菊地　リチャード平八郎
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 2004-39558 A (松下電器産業株式会社) 2004.02.05, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-153720 A (凸版印刷株式会社) 2015.08.24, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-146726 A (協立化学産業株式会社) 2010.07.01, (ファミリーなし)	1-9