

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7687204号  
(P7687204)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 4/1391(2010.01)	H 0 1 M 4/1391
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M 10/058(2010.01)	H 0 1 M 10/058
請求項の数 6 (全21頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2021-522254(P2021-522254)	(73)特許権者 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(86)(22)出願日 令和2年5月19日(2020.5.19)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/019819	(74)代理人 100147485 弁理士 杉村 憲司
(87)国際公開番号 WO2020/241384	(74)代理人 230118913 弁護士 杉村 光嗣
(87)国際公開日 令和2年12月3日(2020.12.3)	(74)代理人 100150360 弁理士 寺嶋 勇太
審査請求日 令和5年4月24日(2023.4.24)	(74)代理人 100174001 弁理士 結城 仁美
(31)優先権主張番号 特願2019-102596(P2019-102596)	(72)発明者 菅原 慎介 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
(32)優先日 令和1年5月31日(2019.5.31)	(72)発明者 高橋 直樹
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池正極用スラリー組成物の製造方法、二次電池用正極の製造方法、及び、二次電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒と、正極活物質と、ニトリル基含有単量体単位及び炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含有する重合体と、を含む二次電池正極用スラリー組成物の製造方法であって、

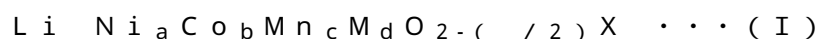
ニトリル基含有単量体と、共役ジエン単量体及び1-オレフィン単量体のうちの少なくとも一方と、を含む単量体組成物をイオン交換水中にて重合して、得られた反応液に対して、pH調整剤及び緩衝液のうちの少なくとも一方を添加した後に、前記反応液を前記有機溶媒で溶媒置換することにより、前記重合体を調製する工程を含み、

前記重合体における前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が15質量%以上35質量%以下であり、

前記重合体は、8質量%N-メチル-2-ピロリドン溶液として、イオン交換水により10倍希釈してから重合体を攪拌及び圧搾してイオン交換水相に前記重合体の内包液を抽出し、抽出液としての前記イオン交換水相のpHが、3.5以上6.0未満となる属性を満たすものであり、

且つ、

前記正極活物質が下式(I)により表される組成を有する、製造方法。



ここで、前記式(I)中、

Mは、Mg、Al、Cr、V、Ti、Cr、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga

、Sn、Mo、W、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、  
Xは、ハロゲン元素であり、

、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、下記条件(1)~(8)を満たす。

$$0.90 \leq 1.5 \cdots (1)$$

$$0 \leq 0.1 \cdots (2)$$

$$0.55 \leq a \leq 0.9 \cdots (3)$$

$$0 \leq b \leq 0.45 \cdots (4)$$

$$0 \leq c \leq 0.45 \cdots (5)$$

$$0 \leq d \leq 0.1 \cdots (6)$$

$$0.1 \leq b + c + d \leq 0.45 \cdots (7)$$

$$a + b + c + d = 1 \cdots (8)$$

10

【請求項2】

前記重合体のヨウ素価が3g/100g以上60g/100g以下である、請求項1に記載の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法。

【請求項3】

前記重合体が、芳香族ビニル単量体単位を更に含む、請求項1又は2に記載の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法。

【請求項4】

前記重合体が、親水性基含有単量体単位を更に含む、請求項1~3の何れかに記載の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法。

20

【請求項5】

請求項1~4の何れかに記載の方法に従って二次電池正極用スラリー組成物を製造するスラリー組成物製造工程と、前記スラリー組成物製造工程にて得られたスラリー組成物を、集電体の少なくとも片面に塗布し、乾燥して正極合材層を形成する工程とを含む、二次電池用正極の製造方法。

【請求項6】

正極、負極、セパレータ、及び、電解液を含む二次電池の製造方法であって、請求項5に記載の方法に従って前記正極を製造する工程を含む、二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、二次電池正極用スラリー組成物の製造方法、二次電池用正極の製造方法、及び、二次電池の製造方法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非水系二次電池(以下、単に「二次電池」と略記する場合がある。)は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更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。そして、二次電池は、一般に、電極(正極及び負極)、並びに、正極と負極とを隔離するセパレータなどの電池部材を備えている。

【0003】

40

ここで、リチウムイオン二次電池などの二次電池に用いられる正極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層(正極合材層)とを備えている。そして、この正極合材層は、例えば、正極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などとを分散媒に分散させてなるスラリー組成物を用いて形成される。

【0004】

そこで、近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、正極合材層の形成に用いられるスラリー組成物の改良が試みられている。

具体的には、例えば特許文献1では、ニトリル基を有する重合単位、芳香族ビニル重合単位、親水性基を有する重合単位、及び炭素数4以上の直鎖アルキレン重合単位を含有するバインダー、並びに、正極活物質を含有する二次電池正極用スラリー組成物が開示され

50

ている。特許文献1では、かかる二次電池正極用スラリー組成物に含有される正極活物質として、種々のリチウム含有複合金属酸化物を例示している。そして、特許文献1では、実際に、正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を所定のバインダーと組み合わせ、種々の属性を検証している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第6044773号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

ここで、高品質な正極の製造を実現する観点から、二次電池正極用スラリー組成物には、粘度の経時変化が少ないこと、即ち、粘度安定性が高いことが求められている。さらにまた、二次電池正極用スラリー組成物には、調製後にある程度の時間が経過した場合にも、固形分が沈降し難いこと、即ち耐沈降性に優れることが必要とされている。

【0007】

しかし、上記従来二次電池正極用スラリー組成物には、粘度安定性及び耐沈降性の双方を高めるという点で改善の余地があった。

【0008】

そこで、本発明は、粘度安定性及び耐沈降性に優れる二次電池正極用スラリー組成物の製造方法を提供することを目的とする。

20

また、本発明は、電池特性に優れる二次電池を形成可能な二次電池用正極の製造方法を提供することを目的とする。

そして、本発明は、電池特性に優れる二次電池の製造方法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】

【0009】

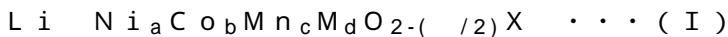
本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、二次電池正極用スラリー組成物の調製にあたり、ニトリル基含有単量体単位、及び、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含有し、且つ、所定の方法で抽出した抽出液のpHが、3.5以上6.0未満であるような重合体と、所定の組成を満たす正極活物質とを配合することで、得られるスラリー組成物の、粘度安定性及び耐沈降性を高めうることを新たに見出し、本発明を完成させた。

30

【0010】

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、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法は、有機溶媒と、正極活物質と、ニトリル基含有単量体単位及び炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含有する重合体と、を含む二次電池正極用スラリー組成物の製造方法であって、前記重合体を8質量%N-メチル-2-ピロリドン溶液として、イオン交換水により10倍希釈した場合に得られる抽出液のpHが、3.5以上6.0未満であり、且つ、前記正極活物質が下式(I)により表される組成を有する、

40



ここで、前記式(I)中、

Mは、Mg、Al、Cr、V、Ti、Cr、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Xは、ハロゲン元素であり、  
、  
、  
a、b、c及びdは、下記条件(1)~(8)を満たす。

$$0.90 \leq a \leq 1.5 \dots (1)$$

$$0 \leq b \leq 0.1 \dots (2)$$

$$0.55 \leq a + b \leq 0.9 \dots (3)$$

$$0 \leq b \leq 0.45 \dots (4)$$

$$0 \leq c \leq 0.45 \dots (5)$$

50

$$0 \leq d \leq 0.1 \dots (6)$$

$$0.1 \leq b + c + d \leq 0.45 \dots (7)$$

$$a + b + c + d = 1 \dots (8)$$

ことを特徴とする。

このように、所定の単位を有し、且つ、所定の方法に従って得られる抽出液のpHが3.5以上6.0未満であるような重合体と、所定の組成を満たす、ニッケル含有比率の高い正極活物質とを配合することで、粘度安定性及び耐沈降性に優れた二次電池正極用スラリー組成物を得ることができる。なお、重合体が「単量体単位を含有する」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の構造単位が含まれている」ことを意味する。また、「直鎖アルキレン構造単位を含有する」とは、重合体中に一般式： $-C_nH_{2n}-$  [但し、nは4以上の整数]で表わされる直鎖アルキレン構造のみで構成される繰り返し単位が含まれていることを意味する。さらにまた、重合体における単量体単位及び構造単位の含有の有無、及び含有割合は、例えば、 $^1H-NMR$ により判定又は測定することができる。そして、重合体の抽出液のpHは、実施例に記載した方法に従って測定することができる。さらに、正極活物質の組成は、ICP (Inductively coupled plasma) 発光分光分析装置を用いて分析することができる。

10

#### 【0011】

ここで、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法において、前記重合体のヨウ素価が3g/100g以上60g/100g以下であることが好ましい。重合体のヨウ素価が上記範囲内であれば、得られる二次電池の抵抗を低減することができる。

20

なお、本発明において、重合体のヨウ素価は、JIS K 6235 (2006) に準拠して測定することができる。

#### 【0012】

そして、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法において、前記重合体が、芳香族ビニル単量体単位を更に含むことが好ましい。重合体が芳香族ビニル単量体単位を含んでいれば、粘度安定性に一層優れた二次電池正極用スラリー組成物を得ることができる。

#### 【0013】

また、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法において、前記重合体が、親水性基含有単量体単位を更に含むことが好ましい。重合体が親水性基含有単量体単位を含んでいれば、耐沈降性に一層優れた二次電池正極用スラリー組成物を得ることができる。

30

#### 【0014】

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、本発明の二次電池用正極の製造方法は、上述した二次電池正極用スラリー組成物の製造方法に従って二次電池正極用スラリー組成物を製造するスラリー組成物製造工程と、前記スラリー組成物製造工程にて得られたスラリー組成物を、集電体の少なくとも片面に塗布し、乾燥して正極合材層を形成する工程とを含むことを特徴とする。かかる工程を含む製造方法によれば、二次電池に優れた電池特性を発揮させ得る二次電池用正極を効率的に製造することができる。

#### 【0015】

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、本発明の二次電池の製造方法は、正極、負極、セパレータ、及び、電解液を含む二次電池の製造方法であって、上述した方法に従って前記正極を製造する工程を含むことを特徴とする。かかる二次電池の製造方法によれば、電池特性に優れた二次電池を効率的に製造することができる。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

本発明によれば、粘度安定性及び耐沈降性に優れた二次電池正極用スラリー組成物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、電池特性に優れた二次電池を形成可能な二次電池用正極の製造

50

方法を提供することができる。

そして、本発明によれば、電池特性に優れる二次電池の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法は、二次電池の製造時に用いるスラリー組成物を製造する際に用いられる。そして、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法は、本発明の二次電池用正極の製造方法内で実施されうる。さらに、本発明の二次電池用正極の製造方法は、本発明二次電池の製造方法内で実施されうる。

10

【0018】

(二次電池正極用スラリー組成物の製造方法)

本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法は、有機溶媒と、後述する所定の組成を満たす、ニッケル含有比率の高いハイニッケル系の正極活物質と、ニトリル基含有単量体単位及び炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含有する重合体であって、所定の方法で得た抽出液のpHが3.5以上6.0未満である重合体と、を含む二次電池正極用スラリー組成物の製造方法である。ここで、上記重合体の抽出液は、重合体を8質量% N-メチル-2-ピロリドン溶液として、イオン交換水により10倍希釈することにより得られる。

【0019】

20

そして、本発明のスラリー組成物の製造方法によれば、粘度安定性及び耐沈降性に優れる二次電池正極用スラリー組成物を得ることができる。また、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法では、スラリー組成物の製造にあたり、任意で、導電材、及びその他の成分を用いることができる。

【0020】

<重合体>

上記所定の重合体は、主として、スラリー組成物の耐沈降性及び粘度安定性を高めるように機能し得る成分である。重合体は、スラリー組成物に含まれうる、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に対して溶解性を有する。重合体の少なくとも一部が、スラリー組成物中にて溶解状態で存在することで、スラリー組成物中にて、固形分が凝集又は沈降することを抑制することができる。加えて、重合体は、結着材としての機能を奏しても良い。ここで、重合体が「結着材としての機能を奏する」とは、スラリー組成物を使用して形成した正極合材層において、重合体が、正極活物質及び導電材等の成分が正極合材層から脱離しないように保持するように機能することを意味する。

30

【0021】

上記のように、重合体は、ニトリル基含有単量体単位、及び、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含有することを必要とする。さらに、重合体は、芳香族ビニル単量体単位、及び、親水性基含有単量体単位の少なくとも一方を含有することが好ましく、双方を含有することがより好ましい。なお、重合体は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意に、その他の単量体単位を含んでもよい。また、重合体は、ニトリル基含有単量体と、共役ジエン単量体と、を少なくとも含む単量体組成物を重合して得た重合体を、既知の方法で水素化してなる水添重合体であることが好ましい。

40

【0022】

[ニトリル基含有単量体単位]

ニトリル基含有単量体単位は、ニトリル基含有単量体由来の繰り返し単位である。そして、重合体は、ニトリル基含有単量体単位を含有しているので、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に対する溶解性が高く、得られるスラリー組成物の粘度を良好に高めることができる。

【0023】

ここで、ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、

50

- 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、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - 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  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - 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； $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - クロロアクリロニトリル、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - ブロモアクリロニトリルなどの  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - エチルアクリロニトリルなどの  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$  - 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、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

これらは、単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0024】

そして、重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましく、45質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下が更に好ましい。重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記下限値以上とすれば、重合体の、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に対する溶解性が適度に高まり、スラリー組成物の粘度を適切に高めることが可能となる。また、重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記上限値以下とすれば、得られるスラリー組成物の耐沈降性を一層高めることができる。

#### 【0025】

[炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位]

炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位（以下、単に「アルキレン構造単位」とも称することがある。）は、一般式： $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  [但し、 $n$ は4以上の整数]で表わされる直鎖アルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。そして、重合体は、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を有しているので、得られるスラリー組成物の耐沈降性を高めることができる。

#### 【0026】

そして、重合体への直鎖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)又は(2)の方法：

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

(2) 1-ブテン、1-ヘキセンなどの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。これらの共役ジエン単量体や1-オレフィン単量体は、それぞれ、単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、(1)の方法が重合体の製造が容易であり好ましい。

#### 【0027】

なお、上記(1)の方法に用い得る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-ペンタジエンなどの共役ジエン化合物が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、直鎖アルキレン構造単位は、共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位（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。そして、水素化は、後述するような公知の方法を用いて行なうことができる。

#### 【0028】

そして、重合体における、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位の含有割合が、重合体中の全繰り返し単位（構造単位と単量体単位との合計）を100質量%とした場合に、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、25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、55質量%以下であることがより好ましく、45質量%以下であることが更に好ましい。直鎖アルキレン構造単位の含有割合を上記下限値以上とすることで、得られるスラリー組成物の耐沈降性を一層高めることができる。また、直鎖アルキレン構造単位の含有割合を上記上限

10

20

30

40

50

値以下とすることで、重合体の、N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶媒に対する溶解性が適度に高まり、スラリー組成物の粘度を適切に高めることが可能となる。その結果、得られたスラリー組成物を用いて、正極を良好に形成することが可能となり、かかる正極を備える二次電池の初期効率を高めることが可能となる。

#### 【0029】

なお、上述したように、重合体が共役ジエンを含有する単量体組成物を重合して得た重合体を水素化してなる水添重合体である場合には、かかる水添重合体は、直鎖アルキレン構造単位と、その他の共役ジエンに由来する単位（例えば、未水添の共役ジエン単位を含む）とを含みうる。この場合には、水添重合体における、直鎖アルキレン構造単位と、その他の共役ジエンに由来する単位との合計含有割合（以下、「共役ジエン由来の単位の含有割合」とも称する）が、「直鎖アルキレン構造単位の含有割合」について上述した好適な含有割合の範囲内であることが好ましい。共役ジエン由来の単位の含有割合との合計割合を上記範囲内とすることで、直鎖アルキレン構造単位の含有割合の上下限值について説明したような、効果を一層良好に奏することができる。

10

#### 【0030】

##### [芳香族ビニル単量体単位]

芳香族ビニル単量体単位は、芳香族ビニル単量体由来の繰り返し単位である。そして、重合体が芳香族ビニル単量体単位を含んでいれば、得られるスラリー組成物の粘度安定性を一層高めることができる。

#### 【0031】

ここで、芳香族ビニル重合単位を形成し得る単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体が挙げられる。これらの中でも、他の単量体との共重合性が良好で、重合体の分岐、連鎖、及び分子間架橋などの副反応が比較的小さいため、スチレンが好ましい。

20

#### 【0032】

そして、重合体の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、重合体中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、55質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合を上記下限値以上とすれば、得られるスラリー組成物の粘度安定性を一層高めることができる。さらに、重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合を上記上限値以下とすれば、得られるスラリー組成物の耐沈降性を一層高めることができる。

30

#### 【0033】

##### [親水性基含有単量体単位]

親水性基含有単量体単位は、酸性基及び水酸基等の親水性基を含んでなる単量体由来の単量体単位である。酸性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、及びリン酸基などが挙げられる。なお、上述したニトリル基含有単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、及び直鎖アルキレン構造単位を形成するために用い得る各種単量体には、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基及び水酸基等の親水性基は含まれない。重合体が親水性基含有単量体単位を含有していれば、得られるスラリー組成物の耐沈降性を一層高めることができる。スラリー組成物が耐沈降性に優れていれば、かかるスラリー組成物を用いることで、良好な導電ネットワークを有する均質な正極合材層を形成することができ、得られる二次電池の抵抗を低減することができる。

40

#### 【0034】

カルボン酸基を有する単量体としては、モノカルボン酸及びその誘導体や、ジカルボン酸及びその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、2 - エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 $\alpha$ -アセトキシアクリル酸、*trans*-アリールオキシアクリル酸、 $\alpha$ -クロロ- $\beta$ -E-メトキシアクリル酸、 $\alpha$ -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

50

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステルが挙げられる。

ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

また、カルボン酸基を有する化合物としては、加水分解によりカルボキシル基を生成する酸無水物も使用できる。

その他、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの、エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステル及びジエステルも挙げられる。

#### 【0035】

スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

なお、本発明において「(メタ)アリル」とは、アリル及び/又はメタリルを意味する。

#### 【0036】

リン酸基を有する単量体としては、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本発明において「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル及び/又はメタクリロイルを意味する。

#### 【0037】

水酸基を有する単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$  (式中、 $m$ は2~9の整数、 $n$ は2~4の整数、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基を表す)で表されるポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ)アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ(メタ)アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコール(メタ)モノアリルエーテル類；グリセリンモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテルなどの、(ポリ)アルキレングリコールのハロゲン及びヒドロキシ置換体のモノ(メタ)アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ(メタ)アリルエーテル及びそのハロゲン置換体；(メタ)アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの(メタ)アリルチオエーテル類；などが挙げられる。

#### 【0038】

そして、重合体の親水性基含有単量体単位の含有割合は、重合体中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、4.5質量%以下であることが更に好ましく、0.1質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがより好ましい。重合体中の親水性基含有単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、得られるスラリー組成物の粘度安定性を一層高めることができる。また、重合体中の親水性基含有単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、得られるスラリー組成物を用いて形成した正極合材層の集電体に対する密着性を高めることができ、その結果、得られる二次電池の抵抗を低減することができる。また、重合体中の親水性基含有単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、得られるスラリー組成物の耐沈降性を一層高めることができる。そして、スラリー組成物が耐沈降性に優れていれば、かかるスラリー組成物を用いることで、良好な導電ネットワークを有する均質な正極合材層を形成することができ、得られる二次電池の抵抗を低減することができる。

10

## 【0039】

## [抽出液のpH]

また、重合体は、所定の方法で得た抽出液のpHが、3.5以上6.0未満であることを必要とする。さらに、重合体の抽出液のpHが、4.0以上であることが好ましく、4.2以上であることがより好ましく、5.5以下であることが好ましく、5.0以下であることがより好ましく、4.8以下であることがさらに好ましい。抽出液のpHが上記下限値以上であれば、得られるスラリー組成物の耐沈降性を一層高めることができる。また、抽出液のpHが上記上限値側の条件を満たしていれば、得られるスラリー組成物が調製後の時間経過に伴い増粘し易くなることを抑制することができ、スラリー組成物の粘度安定性を高めることができる。なお、重合体の抽出液のpHは、重合体を調製する際の処理条件を変更することによって、調節することができる。具体的には、後述するように、重合体を調製する際に、反応液中にpH調整剤及び緩衝液等を添加することによって、抽出液のpHを調節することができる。

20

## 【0040】

## [ヨウ素価]

また、重合体は、ヨウ素価が60g/100g以下であることが好ましく、40g/100g以下であることがより好ましく、20g/100g以下であることが更に好ましい。ヨウ素価が上記上限値以下である重合体によれば、スラリー組成物を用いて得られる二次電池の抵抗を低減することができる。ここで、重合体のヨウ素価は、例えば、3g/100g以上でありうる。また、重合体のヨウ素価は、重合体が水添重合体である場合には、水素添加反応時の条件を変更することにより、調節することができる。

30

## 【0041】

## [重合体の調製方法]

なお、上述した重合体の調製方法は特に限定されないが、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、重合開始剤及び任意の添加剤等の存在下において重合して重合体を得た後、得られた重合体を水素化（水素添加）することで調製することができる。さらに、水素化した重合体を含有する反応液に対して、pH調整剤及び緩衝液を添加しても良い。反応液に対して、pH調整剤及び緩衝液を添加することで、重合体の抽出液のpHを所望の値に調節することができる。pH調整剤及び緩衝液の種類は、重合体を調製する際に用いる単量体組成物の組成、及び目的とする抽出液pH等に応じて、適宜選択することができる。

40

## 【0042】

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。

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である、油層

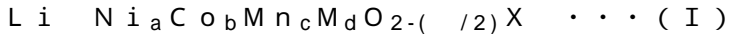
50

水素化法、水層直接水素化法、及び、水層間接水素化法（例えば、国際公開第2013/080989号等参照）等を使用することができる。

【0043】

<正極活物質>

正極活物質としては、下式（I）により表される組成を有するものを用いることを必要とする。



【0044】

ここで、式（I）中、Mは、Mg、Al、Cr、V、Ti、Cr、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。中でも、Mとしては、Al、Mg、Zr、及びTiの何れかが好ましい。

10

Xは、ハロゲン元素である。中でも、Xとしては、F、Cl、Br、及びIの何れかが好ましく、Fがより好ましい。

【0045】

x、a、b、c及びdは、下記条件（1）～（8）を満たす。

$$0.90 \leq x \leq 1.5 \cdots (1)$$

$$0 \leq a \leq 0.1 \cdots (2)$$

$$0.55 \leq a \leq 0.9 \cdots (3)$$

$$0 \leq b \leq 0.45 \cdots (4)$$

$$0 \leq c \leq 0.45 \cdots (5)$$

$$0 \leq d \leq 0.1 \cdots (6)$$

$$0.1 \leq b + c + d \leq 0.45 \cdots (7)$$

$$a + b + c + d = 1 \cdots (8)$$

20

【0046】

中でも、上記条件（1）が  $0.95 \leq x \leq 1.2$  であることが好ましく、xが1であることがより好ましい。

また、上記条件（2）が  $0 \leq a \leq 0.05$  であることが好ましく、aが0であることがより好ましい。

また、上記条件（3）が  $0.6 \leq a \leq 0.8$  であることが好ましい。

また、上記条件（4）が、 $0 < b \leq 0.3$  であることが好ましい。

30

また、上記条件（5）が、 $0 < c \leq 0.3$  であることが好ましい。

また、上記条件（6）が  $0 \leq d \leq 0.05$  であることが好ましく、dが0であることがより好ましい。

また、上記条件（7）が  $0.2 \leq b + c + d \leq 0.4$  であることが好ましい。

【0047】

上記式（I）により表される組成を有する正極活物質としては、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ などを好適に用いることができる。

なお、正極活物質の配合量や粒径は、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。

【0048】

<有機溶媒>

有機溶媒としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などのアミド系極性有機溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。上記所定の重合体は、上記列挙したような各種の有機溶媒に対する溶解性に優れる。これらの有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。中でも、有機溶媒としては、少なくともNMPを含む有機溶媒を用いることが好ましく、取り扱い性の観点からは、NMPを単独で用いることがより好ましい。

40

50

## 【 0 0 4 9 】

## &lt; 導電材 &gt;

導電材は、正極合材層における電極活物質同士の電氣的接触を促進するために配合される成分である。導電材としては、炭素材料が好ましく、より具体的には、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーンズブラックなど）、グラファイト、炭素繊維、カーボンフレーク等の導電性炭素材料；各種金属のファイバー、箔などを好適に用いることができる。中でも、導電材が炭素繊維を含むことがより好ましく、カーボンナノチューブや気相成長炭素繊維のような炭素超短繊維を含むことが更に好ましく、カーボンナノチューブを含むことが特に好ましい。

これらは一種単独で、又は、2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

## 【 0 0 5 0 】

そして、導電材のBET比表面積は、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。導電材のBET比表面積が上記下限値以上であれば、正極合材層中において良好な導電パスを形成し、二次電池の初期抵抗を低減させることができる。また、導電材のBET比表面積が上記上限値以下であれば、得られるスラリー組成物の固形分濃度を良好に高めることができる。なお、導電材のBET比表面積は、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指し、実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【 0 0 5 1 】

## &lt; その他の成分 &gt;

スラリー組成物は、上記成分の他に、上記重合体とは組成の異なる重合体である結着材、及び、特許第6044773号公報に記載されたような既知の添加剤等の成分を含有していてもよい。また、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

20

## 【 0 0 5 2 】

例えば、上記重合体とは組成の異なる重合体である結着材としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素含有重合体、ポリアクリロニトリル、及びポリメチルメタクリレート等が挙げられる。中でも、得られる二次電池の抵抗を低減する観点から、PVDFを好適に用いることができる。結着材は、ニトリル基含有単量体単位、及び炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位のうちの少なくとも一つを非含有であるか、結着材から所定の方法に従って得た抽出液のpHが、3.5未満、或いは、6.0以上であり得る、という点で、上記重合体とは異なる。なお、結着材は、スラリー組成物を使用して形成した正極合材層において、正極活物質及び導電材等の成分が正極合材層から脱離しないように保持すると共に、正極合材層を介した電池部材同士の接着を可能にし得る成分である。

30

## 【 0 0 5 3 】

## &lt; 重合体の配合量 &gt;

スラリー組成物中における上記所定の重合体の配合量が、正極活物質100質量部当たり、0.05質量部以上が好ましく、0.10質量部以上がより好ましく、0.15質量部以上が更に好ましく、2.0質量部以下が好ましく、1.0質量部以下がより好ましく、0.5質量部以下が更に好ましい。重合体の配合量が上記下限閾値を満たす量であれば、スラリー組成物中の粘度安定性を一層高めることができる。さらに、スラリー組成物の粘度安定性一層高めることにより、得られる二次電池の初期効率を高めるとともに、抵抗を低減することができる。また、重合体の配合量が上記上限値以下であれば、スラリー組成物より形成した正極を備える二次電池の抵抗を低減することができる。

40

## 【 0 0 5 4 】

## &lt; 導電材の配合量 &gt;

スラリー組成物中における導電材の配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.5質量部以上3.0質量部以下であることが好ましい。導電材の配合量がかかる範囲内であれば、正極合材層中において良好な導電パスを形成することができ、二次電池の抵抗を一

50

層低減することができるからである。

【0055】

< 結着材の配合量 >

上記所定の重合体とは組成の異なる重合体である結着材の配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.5質量部以上が好ましく、1.0質量部以上がより好ましく、1.5質量部以上が更に好ましく、5.0質量部以下が好ましく、4.0質量部以下がより好ましく、3.0質量部以下が更に好ましい。結着材の配合量が上記下限値以上であれば、スラリー組成物を用いて形成した正極合材層と集電体との間の密着性を高めることができる。また、結着材の配合量が上記上限値以下であれば、得られる二次電池の抵抗を一層低減することができる。

10

【0056】

< 混合工程 >

上述したスラリー組成物は、特に限定されることなく、例えば、上記各成分と有機溶媒とを混合して、有機溶媒中に上記各成分を溶解又は分散させることにより調製することができる。各成分を有機溶媒中に溶解又は分散させるための方法としては、例えば、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た方法が挙げられる。上記各成分は、一括して混合しても良いし、段階的に混合しても良い。なお、混合工程にて用いる有機溶媒としては、重合体の調製時に得られた重合体溶液に含まれている有機溶媒を使用してもよい。

20

【0057】

( 二次電池用正極の製造方法 )

本発明の二次電池用正極の製造方法は、本発明の二次電池正極用スラリー組成物の製造方法に従って二次電池正極用スラリー組成物を製造するスラリー組成物製造工程と、スラリー組成物製造工程にて得られたスラリー組成物を、集電体の少なくとも片面に塗布し、乾燥して正極合材層を形成する工程とを含む。そして、本発明の二次電池用正極の製造方法に従って得られた正極は、集電体と、集電体の少なくとも片面上に配置された正極合材層とを備えている。かかる正極合材層には、少なくとも、正極活物質及び重合体が含まれており、任意で、結着材及び導電材等のその他の成分が含まれている。なお、正極合材層中に含まれている各成分は、上記の製造方法に従って得られた二次電池正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、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

30

そして、本発明の製造方法に従って得られた二次電池用正極は、本発明の製造方法に従って得られた二次電池正極用スラリー組成物を使用して製造されているので、当該正極を用いることで、電池特性に優れる二次電池を形成することができる。

【0058】

より詳細には、本発明の二次電池用正極の製造方法は、上述した本発明の製造方法に従って、スラリー組成物を製造するスラリー組成物製造工程と、該工程にて得られたスラリー組成物を集電体の少なくとも片面に塗布する工程（塗布工程）と、集電体の少なくとも片面上に塗布されたスラリー組成物を乾燥して集電体の少なくとも片面上に正極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを含む。

40

【0059】

[ 塗布工程 ]

上記スラリー組成物を集電体の少なくとも片面に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の少なくとも片面に塗布することを必要とし、必要に応じて、集電体の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、乾燥して得られる正極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

50

## 【 0 0 6 0 】

ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、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。

## 【 0 0 6 1 】

## 〔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、集電体上に正極合材層を形成し、集電体と正極合材層とを備える二次電池用正極を得ることができる。

10

## 【 0 0 6 2 】

なお、乾燥工程の後、金型プレス又はロールプレスなどを用い、正極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、正極合材層の密度を効果的に高めることができると共に、正極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。さらに、正極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、正極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

20

## 【 0 0 6 3 】

## (二次電池の製造方法)

本発明の二次電池の製造方法は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備える二次電池の製造方法であり、正極を、上述した本発明の二次電池用正極の製造方法に従って製造する工程を含む。そして、本発明の製造方法に従って得られた二次電池は、本発明の製造方法に従って得られた二次電池用正極を備えているので、電池特性に優れる。

なお、以下では、一例として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が、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

## 【 0 0 6 4 】

## &lt;負極&gt;

負極としては、既知の負極を用いることができる。具体的には、負極としては、例えば、金属リチウムの薄板よりなる負極や、負極合材層を集電体上に形成してなる負極を用いることができる。

30

なお、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、白金等の金属材料からなるものを用いることができる。また、負極合材層としては、負極活物質と結着材とを含む層を用いることができる。更に、結着材としては、特に限定されず、任意の既知の材料を用いる。

## 【 0 0 6 5 】

## &lt;電解液&gt;

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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 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ので、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましく、 $\text{LiPF}_6$ 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。そして、電解液中の支持電解質の濃度(25)は、例えば、 $0.5\text{mol/L}$ 以上 $2.0\text{mol/L}$ 以下でありうる。

40

50

## 【 0 0 6 6 】

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； - 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、及びジエチルカーボネートの混合物を用いることが好ましい。また、電解液には、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、及びエチルメチルスルホンなどの添加剤を添加することができる。

10

## 【 0 0 6 7 】

## &lt; セパレータ &gt;

セパレータとしては、特に限定されないが、有機セパレータなどの既知のセパレータが挙げられる。有機セパレータは、有機材料からなる多孔性部材であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜又は不織布などが挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

そして、本発明の二次電池の製造方法では、正極を、上述した本発明の二次電池用正極の製造方法に従って製造する工程を実施してから、得られた正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することができる。二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

20

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 9 】

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

30

そして、実施例及び比較例において、各種評価及び測定は、以下の方法で実施した。

## 【 0 0 7 0 】

## &lt; 重合体の抽出液の pH &gt;

実施例、比較例で調製した重合体AのNMP溶液を固形分濃度8.0%になる様に調整した。重合体AのNMP溶液10gに対し、イオン交換水を90g投入し、薬さじで攪拌及び圧搾し、イオン交換水相中にて、凝固した重合体Aに内包されている液を抽出し、抽出液を得た。抽出液のpHを、25℃にて、JIS Z 8802(2011)に準じて測定した。

## &lt; 重合体のヨウ素価 &gt;

40

実施例、比較例で調製した重合体Aの前駆体（粒子状重合体）、及び、重合体Aの水分散液100gを、メタノール1Lで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。そして、得られた乾燥重合体のヨウ素価を、JIS K 6235(2006)に従って測定した。

## &lt; 重合体の各単量体単位の質量% &gt;

実施例、比較例で調製した重合体Aの前駆体（粒子状重合体）の水分散液100gを、メタノール1Lで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。そして、得られた乾燥重合体を重水素化クロロホルムに溶解し、1質量%溶液とした物を、核磁気共鳴装置（Bruker社製、「AVANCE III 600」）を用い<sup>1</sup>H-NMRにより各単量体単位の含有比率を同定した。

50

## 【0071】

## &lt;正極活物質の組成分析&gt;

ICP発光分光分析装置（島津製作所製、「ICPS-7500」）を用いて、実施例、比較例で用いた正極活物質の組成を分析した。

## 【0072】

## &lt;導電材の比表面積&gt;

導電材のBET比表面積の値は、「BELSORP（登録商標）-max」（日本ベル（株）製）を用いて測定した。

## 【0073】

## &lt;スラリー組成物の耐沈降性&gt;

実施例、比較例で調製したスラリー組成物について、調製1分後及び調製24時間後に、それぞれ上澄みを採取し測定試料とした。各測定試料について、固形分濃度の値を得て、調製1分後の値に対する、調製24時間後の値の割合を求め、固形分濃度維持率S（％）を算出した。得られた固形分濃度維持率Sの値が大きいくらい、調製24時間後の時点であっても上澄み部分に含まれる固形分量、即ち沈降していない固形分量が多いことを意味する。従って、固形分濃度維持率Sの値が大きいくらい、スラリー組成物が沈降しにくく、耐沈降性に優れるということの意味する。耐沈降性に優れるスラリー組成物を用いることで、均一な正極が作成できる。そして、かかる正極を備える二次電池は、初期効率が高く、且つ、抵抗が低い。

A：Sが97％以上100％以下

B：Sが91％以上97％未満

C：Sが85％以上91％未満

D：Sが85％未満

## &lt;スラリー組成物の粘度安定性&gt;

実施例、比較例で調製したスラリー組成物について、調製1時間後の粘度の値、及び調製2週間後の粘度の値をそれぞれ測定した。各粘度の測定には、B型粘度計を使用した。調製1時間後の粘度の値に対する、調製2週間後の粘度の値の増加量の割合を求め、粘度変化率V（％）を算出した。粘度変化率V（％）の値が低いくらい、スラリー組成物が経時的に増粘し難い、即ち、粘度安定性に優れるということの意味する。そして、粘度安定性に優れるスラリー組成物を用いることで、均一な正極が作成でき、かかる正極を備える二次電池の初期効率を高めることができ、抵抗を低減することができる。

A：Vが40％未満

B：Vが40％以上80％未満

C：Vが80％以上120％未満

D：Vが120％以上200％未満

E：Vが200％以上

## 【0074】

## &lt;二次電池の初期効率&gt;

実施例、比較例で作製した二次電池について、25℃環境下で、0.2Cで4.2Vまで充電し、3.0Vまで放電する操作を3回繰り返した。その後、1Cで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、1Cで電池電圧が3.0Vになるまで放電した際の、充電量に対する放電量の割合を評価した。

A：充放電効率が97％以上

B：充放電効率が95％以上97％未満

C：充放電効率が93％以上95％未満

D：充放電効率が93％未満

## &lt;二次電池の抵抗&gt;

実施例、比較例で作成した二次電池を、25℃環境下、0.2Cで電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、4.2Vで充電電流が0.02Cになるまで定電圧充電を行った。続いて、0.2Cで電池電圧が3.87V（SOC：50％）になるまで定電流

10

20

30

40

50

放電を行った後、0.2 C、0.5 C、1.0 C、2.0 C、2.5 C、3.0 Cにてそれぞれ30秒放電後の電圧変化を測定した。各放電流及び測定した電圧変化をプロットし、その傾きを抵抗値( )とした。算出した抵抗値を、以下の基準で評価した。抵抗値が小さいほど、二次電池は電池特性に優れる。

A：抵抗値が0.5 未満

B：抵抗値が0.5 以上1 未満

C：抵抗値が1 以上

#### 【0075】

(実施例1)

<重合体Aの調製>

反応器に、イオン交換水180部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液25部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル21部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン36部、親水性基含有単量体としてのメタクリル酸4部、及び連鎖移動剤としてのt-ドデシルメルカプタン2部を順に仕込んだ。次いで、内部の気体を窒素で3回置換した後、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を重合体Aに導入し得る共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン39部を仕込んだ。そして、反応器を10に保ち、重合開始剤としてのクメンヒドロパーオキシド0.1部、還元剤、及びキレート剤を、それぞれ適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が85%になった時点で、重合停止剤としての、濃度10%のヒドロキノン水溶液0.1部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温80で残留単量体を除去し、重合体Aの前駆体(粒子状重合体)の水分散液を得た。得られた粒子状重合体について、上記に従って、ヨウ素価及び各単量体単位の質量%を測定した。

得られた前駆体の水分散液に含有される固形分質量に対するパラジウム含有量が5,000ppmになるように、オートクレーブ中に、水分散液とパラジウム触媒(1%酢酸パラジウムアセトン溶液と等質量のイオン交換水を混合した溶液)を添加して、水素圧3MPa、温度50で6時間水素添加反応を行い、反応液を得た。得られた反応液のpHが4になる様に、緩衝液としての、1%硫酸水溶液及び1%塩化カリウム水溶液をそれぞれ用いて調整し、目的の重合体Aの水分散液を得た。得られた重合体Aについて、ヨウ素価を上記に従って測定した。結果を表1に示す。また、重合体Aのヨウ素価、及び上記で測定した重合体Aの前駆体(粒子状重合体)のヨウ素価を比較した結果、重合体Aのヨウ素価の方が粒子状重合体のヨウ素価よりも低いことから、重合体Aに水素化されたブタジエン単位、即ち、炭素数4の直鎖アルキレン構造単位が含まれることを確認した。

#### 【0076】

<重合体Aの水分散液の溶媒置換>

上記重合体Aの水分散液と、有機溶媒としての適量のNMPとを混合した。次いで、得られた混合液中に含まれる水を、減圧下で全て蒸発させて、重合体AのNMP溶液を得た。かかる重合体AのNMP溶液を用いて、上記に従って抽出液のpHを測定した。結果を表1に示す。

#### 【0077】

<二次電池正極用スラリー組成物の調製及び正極の製造>

所定の組成を満たす正極活物質としての、Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>100部と、導電材としての多層カーボンナノチューブ(BET比表面積：160m<sup>2</sup>/g)1部と、重合体Aを0.2部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を固形分換算で2部と、有機溶媒としてのNMPとを添加し、プラネタリーミキサーにて攪拌(60rpm、30分)して正極用スラリー組成物を調製した。なお、NMPの添加量は、得られる正極用スラリー組成物の粘度(JIS Z8803：1991に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：25、回転数：60rpm)が4000~5000mPa・sの範囲内となるように調整した。

#### 【0078】

<正極の作製>

集電体として、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔を準備した。上記正極用スラリー組成物を、コンマコーターでアルミ箔上に乾燥後の目付量が $20\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で $20$ 分、 $120^\circ\text{C}$ で $20$ 分間乾燥後、 $60^\circ\text{C}$ で $10$ 時間加熱処理して正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ の正極合材層と、アルミ箔とからなるシート状正極を作製した。なお、シート状正極の厚みは $70\mu\text{m}$ であった。このシート状正極を幅 $4.8\text{cm}$ 、長さ $50\text{cm}$ に切断して、リチウムイオン二次電池用正極とした。

#### 【0079】

<リチウムイオン二次電池用負極の作製>

負極活物質としての球状人造黒鉛（体積平均粒子径： $12\mu\text{m}$ ） $90$ 部及び $\text{SiO}_x$ （体積平均粒子径： $10\mu\text{m}$ ） $10$ 部の混合物と、結着材としてのスチレンブタジエン重合体 $1$ 部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース $1$ 部と、分散媒としての適量の水とをプラネタリーミキサーにて攪拌し、負極用スラリー組成物を調製した。

10

次に、集電体として、厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔を準備した。上記負極用スラリー組成物を銅箔の両面に乾燥後の塗布量がそれぞれ $10\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、 $60^\circ\text{C}$ で $20$ 分、 $120^\circ\text{C}$ で $20$ 分間乾燥した。その後、 $150^\circ\text{C}$ で $2$ 時間加熱処理して、負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延し、密度が $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ の負極合材層（両面）と、銅箔とからなるシート状負極を作製した。そして、シート状負極を幅 $5.0\text{cm}$ 、長さ $52\text{cm}$ に切断して、リチウムイオン二次電池用負極とした。

#### 【0080】

20

<セパレータの準備>

単層のポリプロピレン製セパレータ（セルガード社製、製品名「セルガード2500」、厚さ $15\mu\text{m}$ のポリプロピレン製の微多孔膜）を、 $120\text{cm}\times 5.5\text{cm}$ に切り抜いた。

#### 【0081】

<リチウムイオン二次電池の作製>

上記正極と上記負極とを、上記セパレータを介在させて直径 $20\text{mm}$ の芯を用いて捲回し、捲回体を得た。そして、得られた捲回体を、 $10\text{mm}/\text{秒}$ の速度で厚さ $4.5\text{mm}$ になるまで一方向から圧縮した。なお、圧縮後の捲回体は平面視楕円形をしており、その長径と短径との比（長径/短径）は $7.7$ であった。

30

また、電解液（組成：濃度 $1.0\text{mol}/\text{L}$ の $\text{LiPF}_6$ 溶液（溶媒は、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート $=3/7$ （質量比）の混合溶媒にフルオロエチレンカーボネート $5$ 質量%を添加した混合溶液であり、添加剤としてビニレンカーボネート $2$ 体積%を添加））を準備した。

その後、圧縮した捲回体をアルミ製ラミネートケース内に $3.2\text{g}$ の非水電解液とともに収容した。そして、負極の所定の箇所にニッケルリード線を接続し、正極の所定の箇所にアルミニウムリード線を接続したのち、ケースの開口部を熱で封口し、リチウムイオン二次電池を得た。このリチウムイオン二次電池は、上記捲回体を収容し得る所定のサイズのパウチ形であり、電池の公称容量は $700\text{mAh}$ であった。得られたリチウムイオン二次電池について、上記に従って初期効率及び抵抗を評価した。結果を表1に示す。

40

#### 【0082】

（実施例2）

二次電池正極用スラリー組成物を調製する際に、用いる正極活物質を、層状構造を有する三元系活物質 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ に変更した以外は実施例1と同様の各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0083】

（実施例3）

スラリー組成物を調製する際に用いる導電材をアセチレンブラック（デンカ社製、デンカブラック（登録商標）、粉状品、 $\text{BET}$ 比表面積： $70\text{m}^2/\text{g}$ ） $2$ 部に変更した以外は、実施例1と同様の各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表1に示す。

50

## 【 0 0 8 4 】

(実施例 4 ~ 5)

重合体 A を調製する際に、重合体 A の抽出液の pH が、それぞれ、表 1 に示す通りとなるように緩衝液の添加量を調節した以外は、実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 5 】

(実施例 6 ~ 7)

スラリー組成物の調製の際に、重合体 A の配合量を、それぞれ表 1 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 8 6 】

(実施例 8)

重合体 A を調製する際に、水素添加反応の条件 (重合体 A の前駆体の水分散液に含有される固形分質量に対するパラジウム含有量) を変更して、重合体 A のヨウ素価が、表 1 に示す通りとなるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 7 】

(実施例 9 ~ 12)

重合体 A を調製する際に用いる各種単量体の配合量を、得られる重合体 A における各単位の占有比率 (質量 %) が、表 1 に示す通りになる様に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 8 8 】

(実施例 13)

二次電池正極用スラリー組成物を調製する際に配合する結着材を、ポリアクリロニトリル (PAN) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 9 】

(比較例 1 ~ 3)

重合体 A を調製する際に、重合体 A の抽出液の pH が、それぞれ、表 1 に示す通りとなるように緩衝液の添加量を調節した以外は、実施例 1 と同様にして、各種操作を行った。しかし、比較例 1 では、得られたスラリー組成物が粘度安定性に著しく劣っていたため、正極合材層を形成することができず、比較例 3 でも、正極合材層を形成し得るような二次電池正極用スラリー組成物を調製することができず、二次電池を用いた評価を実施することができなかった。

30

比較例 2 については、上記以外は実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 0 】

表 1 中、

「H - BD」は、水素化されたブタジエン単量体単位 (炭素数 4 の直鎖アルキレン構造単位) を、

40

「BD」は、1, 3 - ブタジエン単量体単位を、

「AN」は、アクリロニトリル単量体単位を、

「ST」は、スチレン単量体単位を、

「MAA」は、メタクリル酸単量体単位を、

「NMC811」は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$  を、

「NMC622」は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  を、

「MWCNT」は、多層カーボンナノチューブを、

「AB」は、アセチレンブラックを、

「NMP」は、N - メチル - 2 - ピロリドンを、

「PVdF」は、ポリフッ化ビニリデンを、

50

「PAN」は、ポリアクリロニトリルを、  
それぞれ示す。

【0091】

【表1】

	実施例													比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
正極活物質	NCM811	NCM822	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811	NCM811
配合量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
種類	MWGN	MWGN	AB	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN	MWGN
導電材	160	160	70	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
配合量(質量部)	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
スラリー組成物	H-BD	40	40	40	40	40	40	40	40	64	42	62	40	40	40	40
	BD(質量%)															
	AN(質量%)	23	23	23	23	23	23	23	23	36	24	34	23	23	23	23
	ST(質量%)	33	33	33	33	33	33	33	33	0	34	0	33	33	33	33
	MAA(質量%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	4	4	4	4	4
抽出液pH(—)	4.5	4.5	4.5	3.7	5.3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	3.0	6.0	8.0
三口素値(g/100g)	10	10	10	10	10	10	10	35	10	10	10	10	10	10	10	10
配合量(質量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.08	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
種類	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PAN	PVdF	PVdF	PVdF
配合量(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
種類	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
有機溶媒	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	D	A	A
スラリー組成物の耐沈降性	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B	A	B	A	評価不可	D	E
スラリー組成物の粘度安定性	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	B	A	A	評価不可	D	評価不可
二次電池の初期効率	A	A	A	B	B	B	B	A	A	A	B	A	A	評価不可	D	評価不可
二次電池の抵抗	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	B	C	評価不可	評価不可

【0092】

表1より、有機溶媒、抽出液のpHが所定の範囲内である所定の重合体、及び所定の組成を満たす正極活物質を含有する、二次電池正極用スラリー組成物の製造方法に従ってスラリー組成物を調製した実施例1～13では、粘度安定性及び耐沈降性に優れた二次電池正極用スラリー組成物を提供することができたことが分かる。また、表1より、重合体抽出液のpHが3.5未満である比較例1、及び、重合体抽出液のpHが6.0以上である

10

20

30

40

50

比較例 2 ~ 3 では、粘度安定性及び耐沈降性の双方に優れる二次電池正極用スラリー組成物を提供することができなかつたことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 3 】

本発明によれば、粘度安定性及び耐沈降性に優れる二次電池正極用スラリー組成物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、電池特性に優れる二次電池を形成可能な二次電池用正極の製造方法を提供することができる。

そして、本発明によれば、電池特性に優れる二次電池の製造方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

		F I	
H 0 1 M	10/0566(2010.01)	H 0 1 M	10/0566
C 0 1 G	53/506(2025.01)	C 0 1 G	53/506

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

審査官 森 透

## (56)参考文献

特開2016-058185(JP,A)  
国際公開第2019/065254(WO,A1)  
特開2010-192200(JP,A)  
特開2013-051203(JP,A)  
特開2014-116265(JP,A)  
特開2018-200889(JP,A)  
国際公開第2013/105623(WO,A1)  
特開平09-180725(JP,A)  
国際公開第2014/119790(WO,A1)  
特開2014-011002(JP,A)  
特開2013-179040(JP,A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6  
C 0 1 G 5 3 / 5 0 6