

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6007973号
(P6007973)

(45) 発行日 平成28年10月19日 (2016. 10. 19)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 B
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 8 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2014-507804 (P2014-507804)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成25年3月21日 (2013. 3. 21)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/058153		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02013/146548	(74) 代理人	100089118
(87) 国際公開日	平成25年10月3日 (2013. 10. 3)		弁理士 酒井 宏明
審査請求日	平成27年9月25日 (2015. 9. 25)	(72) 発明者	大谷 祐子
(31) 優先権主張番号	特願2012-69222 (P2012-69222)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成24年3月26日 (2012. 3. 26)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	大畑 通隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池負極用複合粒子、その用途及び製造方法、並びにバインダー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質及び粒子状重合体を含む二次電池負極用複合粒子であって、
前記粒子状重合体が、(メタ)アクリロニトリル単量体単位10重量%～60重量%及び脂肪族共役ジエン単量体単位35重量%～85重量%を含有し、
沸点が150℃～300℃であり且つ不飽和結合を有する有機化合物の残留量が、前記粒子状重合体量に対する比として500ppm以下である、二次電池負極用複合粒子。

【請求項 2】

前記粒子状重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位をさらに含有する請求項1に記載の二次電池負極用複合粒子。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載の二次電池負極用複合粒子を含む二次電池負極材料。

【請求項 4】

集電体、及び前記集電体上に設けられた、請求項3に記載の二次電池負極材料から形成される活物質層を含む二次電池用負極。

【請求項 5】

前記活物質層が、前記二次電池負極材料の加圧成形により形成された層である請求項4に記載の二次電池用負極。

【請求項 6】

前記加圧成形がロール加圧成形である請求項5に記載の二次電池用負極。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の二次電池負極用複合粒子を製造する方法であって、
負極活物質、及び粒子状重合体を含む組成物を水に分散させてスラリー組成物を得る工程と、

前記スラリー組成物を造粒する工程と、
を有し、

前記粒子状重合体は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位 10 重量%～60 重量%及び脂肪族共役ジエン単量体単位 35 重量%～85 重量%を含有する重合体であり、

前記組成物において、沸点が 150℃～300℃であり且つ不飽和結合を有する有機化合物の残留量が、前記粒子状重合体量に対する比として 500 ppm 以下である、

製造方法。

10

【請求項 8】

請求項 4～6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極を備える二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池負極用複合粒子、二次電池負極材料、二次電池用負極、二次電池負極用複合粒子の製造方法、二次電池負極用バインダー組成物、及び二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

20

リチウムイオン二次電池は、小型で軽量の電池とすることができ、エネルギー密度が高く、且つ繰り返し充放電が可能であるという特性を有している。かかる特性を活かして、リチウムイオン二次電池の需要は急速に拡大している。例えば、高いエネルギー密度を活かして、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの分野で利用されている。リチウムイオン二次電池には、用途の拡大や発展に伴い、低抵抗化、高容量化、機械的特性の向上など、より一層の改善が求められている。

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池などの二次電池用の電極の形成にあたっては、電極活物質及びバインダーを含むスラリーを調製し、当該スラリーを集電体に塗布し、スラリーを乾燥する方法（塗布法）が汎用されている。

30

【0004】

ところで、電気化学素子用電極の製造方法として、電極活物質、導電材及びバインダーを含む電極組成物のスラリーをスプレードライ乾燥して粉体とし、粉体を加圧成形して電極とする方法が提案されている（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2010/24327 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

上で述べた塗布法に代えて、特許文献 1 に記載される複合粒子の加圧成形を用いた手法を二次電池用の電極の形成に適用すれば、マイグレーションの低減による電極活物質層の均質化による電池の諸性能の向上、及び製造の容易化等の効果を得ることが期待される。しかしながら、二次電池電極用の活物質を複合粒子とし加圧成形すると、電極活物質層と集電体との接着強度が不足する傾向があり、結局サイクル特性等の性能を向上させることが困難である。

【0007】

したがって、本発明の目的は、サイクル特性等の、電池としての諸性能が向上され、且つ製造が容易である二次電池、及びそのような二次電池を製造するための構成要素、なら

50

びにその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は上記の課題を解決するべく検討した結果、従来汎用されていた塗布法において好ましいとされていたスチレン・ブタジエン系重合体（SBR）に代えて、塗布法では比較的好ましく無いとされていたアクリロニトリル・ブタジエン共重合体（NBR）又はそれに類する重合体をバインダーに用いることを想到した。

NBRをバインダーに用いると、電極活物質層と集電体との接着強度を、複合粒子の加圧成形を用いた手法においても十分高いものとする。しかしながら一方、NBRをバインダーに用いると、電極の耐久性が低下するという不利益が生じ易い。

10

そこでその点についてさらに検討した結果、本発明者は、NBRの重合時に副反応として生成される有機化合物が、電解液に溶解し、正極側に移動し、酸化反応を起こすことにより、電池性能が低下することを見出した。本発明者はさらに、当該有機化合物の濃度が低減されたNBRを調製し、それを用いることにより、上に述べた諸問題をまとめて解決しうることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明によれば、下記のものが提供される。

【0009】

〔1〕 負極活物質及び粒子状重合体を含む二次電池負極用複合粒子であって、

前記粒子状重合体が、（メタ）アクリロニトリル単量体単位10重量%～60重量%及び脂肪族共役ジエン単量体単位35重量%～85重量%を含有し、

20

沸点が150℃～300℃であり且つ不飽和結合を有する有機化合物の残留量が、前記粒子状重合体量に対する比として500ppm以下である、二次電池負極用複合粒子。

〔2〕 前記粒子状重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位をさらに含有する〔1〕に記載の二次電池負極用複合粒子。

〔3〕 〔1〕又は〔2〕に記載の二次電池負極用複合粒子を含む二次電池負極材料。

〔4〕 集電体、及び前記集電体上に設けられた、〔3〕に記載の二次電池負極材料から形成される活物質層を含む二次電池用負極。

〔5〕 前記活物質層が、前記二次電池負極材料の加圧成形により形成された層である〔4〕に記載の二次電池用負極。

〔6〕 前記加圧成形がロール加圧成形である〔5〕に記載の二次電池用負極。

30

〔7〕 〔1〕又は〔2〕に記載の二次電池負極用複合粒子を製造する方法であって、負極活物質、及び粒子状重合体を含む組成物を水に分散させてスラリー組成物を得る工程と、

前記スラリー組成物を造粒する工程と、

を有し、

前記粒子状重合体は、（メタ）アクリロニトリル単量体単位10重量%～60重量%及び脂肪族共役ジエン単量体単位35重量%～85重量%を含有する重合体であり、

前記組成物において、沸点が150℃～300℃であり且つ不飽和結合を有する有機化合物の残留量が、前記粒子状重合体量に対する比として500ppm以下である、

製造方法。

40

〔8〕 （メタ）アクリロニトリル単量体単位10重量%～60重量%及び脂肪族共役ジエン単量体単位35重量%～85重量%を含有する粒子状重合体を含み、

沸点が150℃～300℃であり且つ不飽和結合を有する有機化合物の残留量が、前記粒子状重合体量に対する比として500ppm以下である、二次電池負極用バインダー組成物。

〔9〕 〔4〕～〔6〕のいずれか1項に記載の二次電池用負極を備える二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明の二次電池負極用複合粒子、並びにそれを有する本発明の二次電池負極材料、二次電池用負極、及び二次電池負極用バインダー組成物は、サイクル特性等の、電池として

50

の諸性能が向上され、且つ製造が容易である本発明の二次電池を与えうる。また、本発明の二次電池負極用複合粒子の製造方法によれば、当該本発明の二次電池負極用複合粒子を容易に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、実施形態及び例示物等を示して本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施してもよい。

【0012】

本明細書において、「正極活物質」とは正極用の電極活物質を意味し、「負極活物質」とは負極用の電極活物質を意味する。さらに、「正極活物質層」とは正極に設けられる電極活物質層を意味し、「負極活物質層」とは負極に設けられる電極活物質層を意味する。

【0013】

(1. 複合粒子)

本発明の複合粒子は、負極活物質及び粒子状重合体を含む二次電池負極用複合粒子である。

【0014】

(1-1. 負極活物質)

負極活物質は、負極用の電極活物質であり、二次電池の負極において電子の受け渡しをする物質である。

例えば本発明の二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、負極活物質として、通常は、リチウムを吸蔵及び放出しうる物質を用いる。このようにリチウムを吸蔵及び放出しうる物質としては、例えば、金属系活物質、炭素系活物質、及びこれらを組み合わせた活物質などが挙げられる。

【0015】

金属系活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入（ドーピングともいう）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重量あたりの理論電気容量が 500mAh/g 以上である活物質をいう。当該理論電気容量の上限は、特に限定されないが、例えば 5000mAh/g 以下でもよい。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する単体金属及びその合金、並びにそれらの酸化物、硫化物、窒化物、珪化物、炭化物、燐化物等が用いられる。

【0016】

リチウム合金を形成する単体金属としては、例えば、 Ag 、 Al 、 Ba 、 Bi 、 Cu 、 Ga 、 Ge 、 In 、 Ni 、 P 、 Pb 、 Sb 、 Si 、 Sn 、 Sr 、 Zn 、 Ti 等の単体金属が挙げられる。また、リチウム合金を形成する単体金属の合金としては、例えば、上記単体金属を含有する化合物が挙げられる。これらの中でもケイ素（ Si ）、スズ（ Sn ）、鉛（ Pb ）及びチタン（ Ti ）が好ましく、ケイ素、スズ及びチタンがより好ましい。したがって、ケイ素（ Si ）、スズ（ Sn ）又はチタン（ Ti ）の単体金属若しくはこれら単体金属を含む合金、または、それらの金属の化合物が好ましい。

【0017】

金属系活物質は、さらに、一つ以上の非金属元素を含有していてもよい。例えば、 SiC 、 SiO_xC_y （ $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 5$ ）、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x （ $0 < x \leq 2$ ）、 SnO_x （ $0 < x \leq 2$ ）、 LiSiO 、 LiSnO 等が挙げられる。中でも、低電位でリチウムの挿入及び脱離（脱ドーピングともいう）が可能な SiO_x 、 SiC 及び SiO_xC_y が好ましい。例えば、 SiO_xC_y は、ケイ素を含む高分子材料を焼成して得ることができる。 SiO_xC_y の中でも、容量とサイクル特性の兼ね合いから、 $0.8 \leq x \leq 3$ 、 $2 \leq y \leq 4$ の範囲が好ましく用いられる。

【0018】

リチウム金属、リチウム合金を形成する単体金属及びその合金の酸化物、硫化物、窒化物、珪化物、炭化物、燐化物としては、リチウムの挿入可能な元素の酸化物、硫化物、窒

10

20

30

40

50

化物、珪化物、炭化物、燐化物等が挙げられる。その中でも、酸化物が特に好ましい。例えば、酸化スズ、酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム等の酸化物と、Si、Sn、PbおよびTi原子よりなる群から選ばれる金属元素とを含むリチウム含有金属複合酸化物が用いられる。

【0019】

リチウム含有金属複合酸化物としては、更に $Li_x Ti_y M_z O_4$ で示されるリチウムチタン複合酸化物（ $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.3$ 、 $0 \leq z \leq 1.6$ であり、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる元素を表す。）、 $Li_x Mn_y M_z O_4$ で示されるリチウムマンガン複合酸化物（x、y、z及びMは、リチウムチタン複合酸化物における定義と同様である。）が挙げられる。中でも、 $Li_{4/3} Ti_{5/3} O_4$ 、 $Li_1 Ti_2 O_4$ 、 $Li_{4/5} Ti_{11/5} O_4$ 、 $Li_{4/3} Mn_{5/3} O_4$ が好ましい。

10

【0020】

これらの中でも、金属系活物質としては、ケイ素を含有する活物質が好ましい。ケイ素を含有する活物質を用いることにより、二次電池の電気容量を大きくすることが可能となる。

【0021】

ケイ素を含有する活物質の中でも、 SiC 、 SiO_x 及び $SiO_x C_y$ が好ましい。これらのSi及びCを組み合わせて含む活物質においては、高電位でSi（ケイ素）へのLiの挿入及び脱離が起こり、低電位でC（炭素）へのLiの挿入及び脱離が起こると推測される。このため、他の金属系活物質よりも膨張及び収縮が抑制されるので、二次電池の充放電サイクル特性を向上させることができる。

20

【0022】

炭素系活物質とは、リチウムが挿入可能な炭素を主骨格とする活物質をいい、例えば炭素質材料と黒鉛質材料が挙げられる。

炭素質材料としては、一般的には、炭素前駆体を2000℃以下で熱処理して炭素化させた、黒鉛化の低い（即ち、結晶性の低い）炭素材料である。前記の熱処理の下限は特に限定されないが、例えば500℃以上としてもよい。

【0023】

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

30

【0024】

易黒鉛性炭素としては、例えば、石油又は石炭から得られるタールピッチを原料とした炭素材料が挙げられる。具体例を挙げると、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などが挙げられる。MCMBとは、ピッチ類を400℃前後で加熱する過程で生成したメソフェーズ小球体を分離抽出した炭素微粒子である。メソフェーズピッチ系炭素繊維とは、前記メソフェーズ小球体が成長、合体して得られるメソフェーズピッチを原料とする炭素繊維である。熱分解気相成長炭素繊維とは、（1）アクリル高分子繊維などを熱分解する方法、（2）ピッチを紡糸して熱分解する方法、又は（3）鉄などのナノ粒子を触媒として用いて炭化水素を気相熱分解する触媒気相成長（触媒CVD）法により得られた炭素繊維である。

40

【0025】

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

【0026】

黒鉛質材料とは、易黒鉛性炭素を2000℃以上で熱処理することによって得られた黒鉛に近い高い結晶性を有する黒鉛質材料である。前記の熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば5000℃以下としてもよい。

50

【0027】

黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては、例えば、主に2800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

【0028】

前記の炭素系活物質の中でも、炭素質材料が好ましい。炭素質材料を用いることで、二次電池の抵抗を低減することができ、入出力特性の優れた二次電池を作製することが可能となる。

【0029】

負極活物質は、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。

【0030】

負極活物質は、粒子状に整粒されたものとして調製し、これを複合粒子の製造に供することが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時に、より高密度な電極が形成できる。

【0031】

負極活物質が粒子である場合、その体積平均粒子径は、二次電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択され、通常0.1μm以上、好ましくは1μm以上、より好ましくは5μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下である。

【0032】

負極活物質の粒子の50%累積体積径は、初期効率、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常1μm以上、好ましくは15μm以上であり、通常50μm以下、好ましくは30μm以下である。50%累積体積径は、レーザー回折法によって粒径分布を測定し、測定された粒径分布において小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径として求めることができる。

【0033】

負極活物質のタップ密度は、特に制限されないが、0.6g/cm³以上のものが好適に用いられる。

【0034】

負極活物質の比表面積は、出力密度向上の観点から、通常2m²/g以上、好ましくは3m²/g以上、より好ましくは5m²/g以上であり、通常20m²/g以下、好ましくは15m²/g以下、より好ましくは10m²/g以下である。負極活物質の比表面積は、例えばBET法により測定できる。

【0035】

(1-2. 粒子状重合体)

粒子状重合体は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び脂肪族共役ジエン単量体単位を含有する。

【0036】

(メタ)アクリロニトリル単量体単位は、アクリロニトリル及び／又はメタアクリロニトリルの重合により得られる単位である。粒子状重合体中の(メタ)アクリロニトリル単量体単位の割合は、10重量%以上であり、20重量%以上であることが好ましく、一方60重量%以下であり、50重量%以下であることが好ましく、45重量%以下であることがより好ましい。(メタ)アクリロニトリル単量体単位の割合を当該範囲とすることにより、電極活物質と集電体との十分な密着性を得ることができ、且つ良好な耐電解液性を得ることができる。

【0037】

脂肪族共役ジエン単量体単位は、脂肪族共役ジエン単量体の重合により得られる単位である。

【0038】

脂肪族共役ジエン単量体の例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、並びに置換および側鎖共役ヘキサジエン類が挙げられる。中でも、2-メチル-1, 3-ブタジエン及び1, 3-ブタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

粒子状重合体を製造するための単量体組成物は、1種類のための脂肪族共役ジエン単量体を含んでもよく、2種類以上の脂肪族共役ジエン単量体を任意の比率で組み合わせて含んでもよい。したがって、粒子状重合体は、脂肪族共役ジエン単量体単位を、1種類だけ含んでもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて含んでもよい。

【0039】

10

粒子状重合体中の脂肪族共役ジエン単量体単位の割合は、35重量%以上であり、42重量%以上であることが好ましく、48重量%以上であることがより好ましく、一方85重量%以下であり、82重量%以下であることが好ましく、76重量%以下であることがより好ましい。脂肪族共役ジエン単量体単位の割合を当該範囲とすることにより、得られる電極の柔軟性を向上させ、耐電解液性を良好にし、且つ電極活物質と集電体との十分な密着性を得ることができる。

【0040】

粒子状重合体は、上に述べた単位に加えて、任意の単位を含むことができる。特に、上に述べた単位に加えて、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位をさらに含有することが、電極活物質層の集電体への接着力を向上させる観点から好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体の重合により得られる単位である。

20

【0041】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノカルボン酸及びジカルボン酸並びにその無水物が挙げられる。中でも、複合粒子の接着力の観点から、メタクリル酸、イタコン酸、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる単量体が好ましい。

粒子状重合体を製造するための単量体組成物は、1種類のためのエチレン性不飽和カルボン酸単量体を含んでもよく、2種類以上のエチレン性不飽和カルボン酸単量体を任意の比率で組み合わせて含んでもよい。したがって、粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を、1種類だけ含んでもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて含んでもよい。

30

【0042】

粒子状重合体中のエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合は、0.5重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、4重量%以上であることがさらに好ましく、一方10重量%以下であることが好ましく、8重量%以下であることがより好ましく、7重量%以下であることがさらに好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合を当該範囲とすることにより、バインダー組成物の粘度を過度に高くない範囲に抑え、且つバインダー組成物の安定性を良好な範囲に維持することができる。

40

【0043】

粒子状重合体全体に占める、(メタ)アクリロニトリル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位、及び(含む場合は)エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の合計の割合は、45重量%以上であることが好ましく、55重量%以上であることがより好ましく、65重量%以上であることがさらに好ましい。一方上限は特に限定されず100重量%以下としうる。このように、これら三種の単位の割合を高い割合とすることにより、従来のSBRバインダーを用いた場合に比べて非常に向上した、電極活物質層と集電体との高い接着力を得ることができる。

【0044】

粒子状重合体は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した以外にも任意の繰り

50

返し単位を含んでいてもよい。前記の任意の繰り返し単位に対応する単量体の例としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、及び不飽和カルボン酸アミド単量体が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0045】

不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体の例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、及び2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。中でも、メチルメタクリレートが好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

10

【0046】

ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体の例としては、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジー（エチレングリコール）マレエート、ジー（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、及び2-ヒドロキシエチルメチルフマレートが挙げられる。中でも、 β -ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

20

【0047】

不飽和カルボン酸アミド単量体の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、及びN, N-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。中でも、アクリルアミド、及びメタクリルアミドが好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0048】

さらに、粒子状重合体は、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等、通常の乳化重合において使用される単量体を含んでもよい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

30

【0049】

但し、本発明において、粒子状重合体は、電極活物質層と集電体との接着強度を低減する単位、特に芳香族ビニル単量体単位は含まないか、含んでも含有割合が小さいことが好ましい。かかる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、並びに α -メチルスチレン及び β -メチルスチレン等のスチレン誘導体を挙げることができる。粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、1重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがより好ましく、理想的にはゼロ重量%である。

【0050】

粒子状重合体の重量平均分子量は、好ましくは10000以上、より好ましくは20000以上であり、好ましくは100000以下、より好ましくは500000以下である。粒子状重合体の重量平均分子量が上記範囲にあると、本発明の負極の強度及び負極活物質の分散性を良好にし易い。非水溶性重合体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって、テトラヒドロフランを展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求める。

40

【0051】

通常、粒子状重合体は、非水溶性の粒子となる。したがって、複合粒子の製造においては、粒子状重合体は溶媒である水には溶解せず、粒子となって分散する。重合体が非水溶性であるとは、25℃において、その重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不

50

溶分が90重量%以上となることをいう。一方、重合体が水溶性であるとは、25℃において、その重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5重量%未満であることをいう。

【0052】

粒子状重合体の個数平均粒径は、好ましくは50nm以上、より好ましくは70nm以上であり、好ましくは500nm以下、より好ましくは400nm以下である。粒子状重合体の個数平均粒径が上記範囲にあることで、得られる負極の強度および柔軟性を良好にできる。粒子の存在は、透過型電子顕微鏡法やコールターカウンター、レーザー回折散乱法などによって容易に測定することができる。

【0053】

10

(1-3. 負極活物質と粒子状重合体との割合)

本発明の複合粒子における、負極活物質及び粒子状重合体の含有割合は、特に限定されないが、負極活物質100重量部に対する粒子状重合体の量として、通常0.3重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、特に好ましくは1重量部以上であり、且つ、通常8重量部以下、好ましくは5重量部以下、特に好ましくは3重量部以下である。負極活物質に対する粒子状重合体の割合を上記範囲内とすることにより、粒子状流動体の流動性を確保しつつ、集電体と活物質層との良好な密着性を得ることができる。

【0054】

(1-4. 有機化合物残留量)

本発明の複合粒子においては、沸点が150℃～300℃であり且つ不飽和結合を有する有機化合物（以下、説明の便宜上、当該特定の有機化合物を「低分子量有機化合物」と称することがある。）の残留量が所定量以下である。

20

【0055】

この低分子量有機化合物は、具体的には、粒子状重合体の重合に際して副生物として生成するものである。より具体的には単量体のDiels-Alder反応による生成物であり、さらに具体的には、脂肪族共役ジエン単量体と、ジエノフィルとのDiels-Alder反応によって生成する2量体である。ここで、ジエノフィルとしては、脂肪族共役ジエン単量体とDiels-Alder反応する化合物であれば特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリロニトリル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体などが挙げられる。一例を示すと、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、メタクリル酸を重合させた際には、1,3-ブタジエンとアクリロニトリルのDiels-Alder反応物である4-シアノシクロヘキセン（沸点260℃）が生成し、1,3-ブタジエンとメタクリル酸とのDiels-Alder反応物である4-メチル-4-カルボキシシクロヘキセン（沸点250℃）が生成する。

30

本発明者の見出したところによれば、この低分子量有機化合物が低減された粒子状重合体を用いることにより、電極の耐久性を向上させることができ、その結果、(メタ)アクリロニトリル単量体及び脂肪族共役ジエン単量体の共重合体の良好な接着強度を享受しながら、同時に電極の高い耐久性をも得ることができるという顕著な効果を得ることができる。

40

【0056】

本発明の複合粒子における低分子量有機化合物の割合は、粒子状重合体量に対する比として500ppm以下であり、300ppm以下であることが好ましい。即ち、複合粒子中に存在する粒子状重合体1gあたりに対する、複合粒子中の低分子量有機化合物の残留量が、500μg以下であり、300μg以下であることが好ましい。

【0057】

低分子量有機化合物は、粒子状重合体の重合に際して生成するものである。低分子量有機化合物の生成量の少ない製造方法で粒子状重合体を製造することにより、低分子量有機化合物の残留量を低減させることができる。

【0058】

50

(1-5. 粒子状重合体の製造方法)

低分子量有機化合物の含有割合の少ない粒子状重合体は、

(i) 低温重合による製造方法、又は

(ii) 重合後の、水蒸気蒸留による低分子量有機化合物の除去を伴う製造方法

により製造することが好ましい。水蒸気蒸留による低分子量有機化合物の除去には、長時間を要するため、製造効率及び粒子状重合体の変性防止の観点からは、前記(i)がより好ましい。

【0059】

前記(i)の低温重合は、所定の比率で各単量体を含む組成物において低温反応を進行させる任意の方法とすることができる。具体的には、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法等の公知の重合法を採用することができる。中でも、乳化重合法で製造することが、粒子状重合体の粒子径の制御が容易であるので好ましい。特に水を主溶媒とした水系での重合法が好ましい。乳化重合は、より具体的には、単量体、溶媒、並びに必要に応じて乳化剤、分子量調節剤、及び重合開始剤などの任意の成分を混合して乳化物とし、低温の重合温度にて反応することにより行いうる。

【0060】

乳化重合において、溶媒としては、通常、水を用いることができる。

【0061】

乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸等のアニオン性乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第4級アンモニウム塩等のカチオン性乳化剤； α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができる。特に、アニオン性乳化剤又は非イオン性乳化剤が好適に用いられる。乳化剤は、1種類を単独で用いることもでき2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

これら乳化剤の使用量は、単量体合計100重量部に対して、好ましくは1.0重量部～10.0重量部であり、より好ましくは1.5重量部～7.0重量部である。当該下限以上とすることにより、良好な重合安定性を得ることができ、当該上限以下とすることにより、重合体に不純物として残存する乳化剤を低減することができる。

【0062】

分子量調節剤としては、例えば、 ϵ -ドデシルメルカプタン、ならびにテルピノーレン、 α -ピネン、 β -ピネン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、ミルセン等のテルペン系化合物が挙げられる。中でも、重合時における反応効率から ϵ -ドデシルメルカプタン及びテルピノーレンが好ましい。分子量調節剤は、1種類を単独で用いることもでき2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

分子量調節剤の使用量は、単量体合計100重量部に対して、好ましくは0.5重量部～10重量部、より好ましくは1.0重量部～7.5重量部である。当該下限以上とすることにより、分子量調節剤としての効果を得ることができ、当該上限以下とすることにより、重合速度の低下を防ぐことができ、重合体のムーニー粘度を所望の高い値に維持し成形加工における生産性を向上させることができ、且つコストを低減することができる。

【0063】

重合開始剤としては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物、アズビスイソブチロニトリルなどのジアゾ化合物、有機化合物-硫酸鉄の組み合わせ等のレドックス系触媒などを挙げることができる。

【0064】

低温での乳化重合における重合温度は、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ としうる。重合温度がこの範囲にあると、単量体のD i e l s - A l d e r反応による生成物が抑制され、好ましい。反応時間は特に限定されず、単量体及びその他の材料を混合することで重合を開始させ、所望の重合転化率が達成された時点で、反応停止剤を添加することにより重合反応を停止することができる。反応停止剤としては、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、ヒドロキシアミン、2, 5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン等を挙げることができる。

【0065】

以上の工程により、粒子状重合体を含むラテックス状の混合物を得ることができる。

10

【0066】

前記(i i)の、水蒸気蒸留による低分子量有機化合物の除去は、任意の重合反応により得られた粒子状重合体を含む反応混合物を、公知の方法等の任意の方法で水蒸気蒸留することにより行うことができる。水蒸気蒸留の時間は任意であり、低分子量有機化合物の濃度が所望の値になるまで行うことができるが、10時間～15時間とすることができる。

【0067】

(1-6. 任意の成分)

本発明の複合粒子は、負極活物質及び粒子状重合体に加えて、任意の成分を含むことができる。かかる任意の成分としては、例えば、本発明の効果を著しく損ねない範囲で、粒子状重合体の製造に用いた成分を、そのまま含有していてもよい。任意の成分としてはまた、酸性官能基を有する水溶性重合体を含むうる。酸性官能基を有する水溶性重合体は、酸性官能基含有単量体、及び必要に応じて他の任意の単量体を含む単量体組成物を重合することによって調製しうる。酸性官能基含有単量体の例としては、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、及びリン酸基含有単量体を挙げることができ、特にカルボキシル基含有単量体が好ましい。本発明の複合粒子における水溶性重合体の割合は、負極活物質100重量部に対し、0.3重量部～1重量部とすることができる。

20

任意の成分としてはまた、導電剤を含むうる。導電材の具体的な例としては、ファーンズブラック、アセチレンブラック、およびケッチェンブラック（アクゾノーベル ケミカルズ ベスローテン フェンノートシャップ社の登録商標）等の導電性カーボンブラック；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛；ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相法炭素繊維等の炭素繊維；カーボンナノチューブが挙げられる。導電材の量は、負極活物質100重量部に対して、通常は0.1重量部～10重量部、好ましくは0.5重量部～5重量部、より好ましくは1重量部～5重量部の範囲である。

30

任意の成分としてはまた、複合粒子の製造に際して調製されるスラリーにおいて、各成分を分散させるための分散剤を含むことができる。分散剤の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、および、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ならびにこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸のアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、変性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、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体等が挙げられる。これらの分散剤は、1種類を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用しうる。分散剤としては、セルロース系ポリマーが好ましく、カルボキシメチルセルロースまたはそのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩が特に好ましい。分散剤の使用量は、特に限定されないが、負極活物質100重量部に対して、通常は0.1重量部～5重量部、好ましくは0.5重量部～1重量部、より好ましくは0.8重量部～0.7重量部の範囲である。分散剤を用いることで、スラリー中の固形分の沈降や凝集を抑制できる。

40

【0068】

50

(1-7. 複合粒子の形状)

複合粒子の形状は、実質的に球形であることが好ましい。すなわち、複合粒子の短軸径を L_s 、長軸径を L_l 、 $L_a = (L_s + L_l) / 2$ とし、 $(1 - (L_l - L_s) / L_a) \times 100$ の値を球形度 (%) としたとき、球形度が 80 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 90 % 以上である。ここで、短軸径 L_s および長軸径 L_l は、透過型電子顕微鏡写真像より測定される値である。

【0069】

複合粒子の体積平均粒子径は、通常 $10 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上であり、一方通常 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $60 \mu\text{m}$ 以下である。体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

10

【0070】

(2. 複合粒子の製造方法)

本発明の複合粒子は、負極活物質、及び粒子状重合体を含む組成物を水に分散させてスラリー組成物を得る工程と、前記スラリー組成物を造粒する工程とを有する製造方法により製造しうる。以下、この製造方法を、本発明の複合粒子の製造方法として説明する。

【0071】

本発明の複合粒子の製造方法により得られる複合粒子は、粒子状重合体及び負極活物質等が一体化した粒子となる。スラリー組成物を構成する負極活物質や粒子状重合体が、それぞれ別個に独立した粒子として存在するのではなく、負極活物質及び粒子状重合体を含む 2 以上の成分が 1 粒子を形成する。具体的には、前記 2 以上の成分の粒子が複数個が結合して二次粒子を形成しており、複数個（好ましくは数個～数十個）の負極活物質が、粒子状重合体によって結着されて粒子を形成しているものが好ましい。負極活物質層を複合粒子を用いて形成することにより、マイグレーションの低減による電極活物質層の均質化による電池の諸性能の向上、及び製造の容易化等の効果を得ることができる。

20

【0072】

スラリー組成物の造粒は、例えば、噴霧乾燥造粒法、転動層造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押出し造粒法、破碎型造粒法、流動層造粒法、流動層多機能型造粒法、パルス燃焼式乾燥法、および熔融造粒法などの造粒法によって行いうる。表面付近に粒子状重合体が偏在した複合粒子を容易に得られるので、噴霧乾燥造粒法が好ましい。噴霧乾燥造粒法で得られる複合粒子を用いると、二次電池負極の内部抵抗を低減することができる。

30

【0073】

噴霧乾燥造粒法では、前記スラリー組成物を噴霧乾燥して造粒し、複合粒子を得る。噴霧乾燥は、熱風中にスラリー組成物を噴霧して乾燥することにより行う。スラリー組成物の噴霧に用いる装置としてアトマイザーが挙げられる。アトマイザーは、回転円盤方式と加圧方式との二種類の装置がある。回転円盤方式は、高速回転する円盤のほぼ中央にスラリー組成物を導入し、円盤の遠心力によってスラリー組成物が円盤の外に放たれ、その際にスラリー組成物を霧状にする方式である。円盤の回転速度は円盤の大きさに依存するが、通常は $5,000 \text{ rpm} \sim 40,000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $15,000 \text{ rpm} \sim 40,000 \text{ rpm}$ である。円盤の回転速度が低いほど、噴霧液滴が大きくなり、得られる複合粒子の重量平均粒子径が大きくなる。回転円盤方式のアトマイザーとしては、ピン型とベーン型が挙げられるが、好ましくはピン型アトマイザーである。ピン型アトマイザーは、噴霧盤を用いた遠心式の噴霧装置の一種であり、該噴霧盤が上下取付円板の間にその周縁に沿ったほぼ同心円上に着脱自在に複数の噴霧用コロを取り付けたもので構成されている。スラリー組成物は噴霧盤中央から導入され、遠心力によって噴霧用コロに付着し、コロ表面を外側へと移動し、最後にコロ表面から離れ噴霧される。一方、加圧方式は、スラリー組成物を加圧してノズルから霧状にして乾燥する方式である。

40

【0074】

噴霧されるスラリー組成物の温度は、通常は室温であるが、加温して室温以上にしたものであってもよい。また、噴霧乾燥時の熱風温度は、通常 $80^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは

50

100℃～200℃である。

【0075】

噴霧乾燥において、熱風の吹き込み方法は特に制限されず、例えば、熱風と噴霧方向が横方向に並流する方式、乾燥塔頂部で噴霧され熱風と共に下降する方式、噴霧した滴と熱風が向流接触する方式、噴霧した滴が最初熱風と並流し次いで重力落下して向流接触する方式等が挙げられる。

【0076】

(3. バインダー組成物)

本発明のバインダー組成物は、前記本発明の粒子状重合体を含む。本発明のバインダー組成物は、本発明の複合粒子を製造する際の材料として用いることができる。

10

【0077】

本発明のバインダー組成物においては、低分子量有機化合物の残留量が、前記粒子状重合体量に対する比として500ppm以下であり、300ppm以下であることが好ましい。このようなバインダー組成物は、上に述べた製造方法(i)及び(ii)により得た粒子状重合体と、低分子量有機化合物を含まないその他の材料とを混合することにより調製することができる。

【0078】

本発明のバインダー組成物は、前記本発明の粒子状重合体に加え、任意の成分を含むことができる。例えば、本発明の効果を著しく損ねない範囲で、粒子状重合体の製造に用いた成分を、そのまま含有していてもよい。

20

【0079】

(4. 二次電池負極材料)

本発明の二次電池負極材料は、前記本発明の二次電池負極用複合粒子を含む。

二次電池負極材料は、二次電池負極用複合粒子に加えて、任意の成分を含むことができるが、通常は、前記本発明の二次電池負極用複合粒子のみからなるものとする。

【0080】

(5. 二次電池用負極)

本発明の二次電池用負極は、集電体、及び前記集電体上に設けられた、前記本発明の二次電池負極材料から形成される活物質層を含む。

【0081】

30

集電体の材料は、電気導電性を有し、且つ、電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するため金属材料が好ましい。負極用の集電体の材料としては、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、白金などが挙げられる。中でも、二次電池負極に用いる集電体としては銅が特に好ましい。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。

【0082】

集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001mm～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

集電体は、負極活物質層との接着強度を高めるため、表面に予め粗面化処理して使用することが好ましい。粗面化方法としては、例えば、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、通常、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤブラシ等が使用される。また、負極活物質層の接着強度や導電性を高めるために、集電体の表面に中間層を形成してもよい。

40

【0083】

活物質層は、好ましくは、二次電池負極材料の加圧成形により形成される。加圧成形は、好ましくは、ロール加圧成形である。より具体的には、二次電池負極材料を、集電体上に供給して、二次電池負極材料の層を形成し、その後当該層をロール等で加圧することにより、活物質層を形成することができる。

【0084】

50

複合粒子を集電体上に供給する工程で用いられるフィーダーは、特に限定されないが、複合粒子を定量的に供給できる定量フィーダーであることが好ましい。ここで、定量的に供給できるとは、かかるフィーダーを用いて複合粒子を連続的に供給し、一定間隔で供給量を複数回測定し、その測定値の平均値 m と標準偏差 σm から求められる CV 値($=\sigma m/m \times 100$)が4以下であることをいう。本発明の二次電池用負極の製造に好適に用いられる定量フィーダーは、 CV 値が好ましくは2以下である。定量フィーダーの具体例としては、テーブルフィーダー、ロータリーフィーダーなどの重力供給機、スクリュューフィーダー、ベルトフィーダーなどの機械力供給機などが挙げられる。これらのうちロータリーフィーダーが好適である。

【0085】

10

続いての加圧は、集電体と供給された複合粒子の層とを一对のロールで加圧することにより行いうる。この工程では、必要に応じ加温された前記複合粒子が、一对のロールでシート状の負極活物質層に成形される。供給される複合粒子の温度は、好ましくは $40^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ である。この温度範囲にある複合粒子を用いると、プレス用ロールの表面で複合粒子の滑りがなく、複合粒子が連続的かつ均一にプレス用ロールに供給されるので、膜厚が均一で、電極密度のばらつきが小さい、負極活物質層を得ることができる。

【0086】

成形時の温度は、通常 25°C 以上、好ましくは 50°C 以上、より好ましくは 80°C 以上であり、一方 200°C 以下、好ましくは 150°C 以下、より好ましくは 120°C 以下である。また、成形時の温度は、本発明に用いる粒子状重合体の融点またはガラス転移温度より高いことが好ましく、融点またはガラス転移温度より 20°C 以上高いことがより好ましい。ロールを用いる場合の成形速度は、通常 $0.1\text{m}/\text{分}$ より大きく、好ましくは $35\text{m}/\text{分} \sim 70\text{m}/\text{分}$ である。またプレス用ロール間のプレス線圧は、通常 $10\text{kN}/\text{m}$ 以上、好ましくは $200\text{kN}/\text{m}$ 以上、より好ましくは $300\text{kN}/\text{m}$ 以上であり、一方通常 $1000\text{kN}/\text{m}$ 以下、好ましくは $900\text{kN}/\text{m}$ 以下、より好ましくは $600\text{kN}/\text{m}$ 以下である。

20

【0087】

上記製法では、前記一对のロールの配置は特に限定されないが、略水平または略垂直に配置されることが好ましい。略水平に配置する場合は、集電体を一对のロール間に連続的に供給し、該ロールの少なくとも一方に複合粒子を供給することで、集電体とロールとの間隙に複合粒子が供給され、加圧により負極活物質層を形成できる。略垂直に配置する場合は、集電体を水平方向に搬送させ、集電体上に複合粒子を供給し、供給された複合粒子を必要に応じブレード等で均した後、前記集電体を一对のロール間に供給し、加圧により負極活物質層を形成できる。

30

【0088】**(6. 二次電池)**

本発明の二次電池は、本発明の負極を備える。通常、本発明の二次電池は、正極、負極、電解液及びセパレーターを備え、前記負極として、前記本発明の負極を備える。

【0089】

40

(6-1. 正極)

正極は、通常、集電体と、集電体の表面に形成された、正極活物質及び正極用のバインダーを含む正極活物質層とを備える。又は、正極活物質として金属を用い、これが集電体を兼ねるものであってもよい。

【0090】

正極の集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されない。正極の集電体としては、例えば、本発明の負極に使用される集電体を用いてもよい。中でも、アルミニウムが特に好ましい。

【0091】

正極活物質は、例えば本発明の二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、リ

50

チウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質が用いられる。このような正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

【0092】

無機化合物からなる正極活物質としては、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リチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

上記の遷移金属としては、例えばTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

【0093】

遷移金属酸化物としては、例えば、 MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等が挙げられ、中でもサイクル安定性と容量から MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 が好ましい。

10

遷移金属硫化物としては、例えば、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS 等が挙げられる。

【0094】

リチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物($LiCoO_2$)、リチウム含有ニッケル酸化物($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Mn-Al$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ のリチウム複合酸化物等が挙げられる。

20

スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)又はMnの一部を他の遷移金属で置換した $Li[Mn_3/2M_1/2]O_4$ （ここでMは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等）等が挙げられる。

オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、 Li_xMPO_4 （式中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、Xは $0 \leq X \leq 2$ を満たす数を表す。）で表されるオリビン型磷酸リチウム化合物が挙げられる。

【0095】

30

有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子化合物が挙げられる。

【0096】

また、無機化合物及び有機化合物を組み合わせた複合材料からなる正極活物質を用いてもよい。例えば、鉄系酸化物を炭素源物質の存在下において還元焼成することで、炭素材料で覆われた複合材料を作製し、この複合材料を正極活物質として用いてもよい。鉄系酸化物は電気伝導性に乏しい傾向があるが、前記のような複合材料にすることにより、高性能な正極活物質として使用できる。

さらに、前記の化合物を部分的に元素置換したものを正極活物質として用いてもよい。また、上記の無機化合物と有機化合物の混合物を正極活物質として用いてもよい。

40

正極活物質は、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。

【0097】

正極活物質の粒子の平均粒子径は、通常 $1\mu m$ 以上、好ましくは $2\mu m$ 以上であり、通常 $50\mu m$ 以下、好ましくは $30\mu m$ 以下である。正極活物質の粒子の平均粒子径を上記範囲にすることにより、正極活物質層を調製する際のバインダーの量を少なくすることができ、二次電池の容量の低下を抑制できる。また、正極活物質層を形成するためには、通常、正極活物質及びバインダーを含む正極用スラリー組成物を用意するが、この正極用スラリー組成物の粘度を塗布し易い適正な粘度に調整することが容易になり、均一な正極を得ることができる。

50

【0098】

正極活物質層における正極活物質の含有割合は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であり、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99重量%以下である。正極活物質の含有量を上記範囲とすることにより、二次電池の容量を高くでき、また、正極の柔軟性並びに集電体と正極活物質層との結着性を向上させることができる。

【0099】

正極用のバインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などの樹脂；アクリル系軟質重合体、ジエン系軟質重合体、オレフィン系軟質重合体、ビニル系軟質重合体等の軟質重合体を用いることができる。バインダーは、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。

10

【0100】

また、正極活物質層には、必要に応じて、正極活物質及びバインダー以外の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、例えば、粘度調整剤、導電剤、補強材、レベリング剤、電解液添加剤等が挙げられる。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。

【0101】

正極活物質層の厚みは、通常5 μ m以上、好ましくは10 μ m以上であり、通常300 μ m以下、好ましくは250 μ m以下である。正極活物質層の厚みが上記範囲にあることにより、負荷特性及びエネルギー密度の両方で高い特性を実現できる。

20

【0102】

正極は、例えば、前述の負極と同様の方法で製造する。

【0103】

（6-2. 電解液）

電解液としては、例えば、非水系の溶媒に支持電解質としてリチウム塩を溶解したものを使用する。リチウム塩としては、例えば、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、CF₃COOLi、(CF₃CO)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)NLiなどのリチウム塩が挙げられる。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示すLiPF₆、LiClO₄、CF₃SO₃Liは好適に用いられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

30

【0104】

支持電解質の量は、電解液に対して、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、また、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。支持電解質の量が少なすぎても多すぎてもイオン導電度は低下し、二次電池の充電特性及び放電特性が低下する可能性がある。

【0105】

電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させるものであれば特に限定されない。溶媒としては、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）、メチルエチルカーボネート（MEC）等のアルキルカーボネート類； 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；などが用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いこと、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートが好ましい。溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

40

【0106】

50

また、電解液には必要に応じて添加剤を含有させうる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系の化合物が好ましい。添加剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0107】

また、上記以外の電解液としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質；硫化リチウム、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質；などを挙げることができる。

【0108】

（6-3. セパレーター）

セパレーターとしては、通常、気孔部を有する多孔性基材を用いる。セパレーターの例を挙げると、（a）気孔部を有する多孔性セパレーター、（b）片面または両面に高分子コート層が形成された多孔性セパレーター、（c）無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート層が形成された多孔性セパレーター、などが挙げられる。これらの例としては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系、またはアラミド系多孔性セパレーター、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体などの固体高分子電解質用またはゲル状高分子電解質用の高分子フィルム；ゲル化高分子コート層がコートされたセパレーター；無機フィラーと無機フィラー用分散剤とからなる多孔膜層がコートされたセパレーター；などが挙げられる。

【0109】

（6-4. 二次電池の製造方法）

本発明の二次電池の製造方法は、特に限定されない。例えば、上述した負極と正極とをセパレーター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し、電池を構成しうる。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル；ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子；リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇及び過充放電を防止しうる。電池の形状は、例えば、ラミネートセル型、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであってもよい。

【実施例】

【0110】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施してもよい。

以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温及び常圧の条件において行った。

【0111】

実施例及び比較例において、電池及び材料の物性及び性能の評価は、以下の通り行った。

【0112】

〔バインダー組成物中及び複合粒子中の低分子量有機化合物の残留量測定〕

複合粒子1gを秤量し、DMF（ジメチルホルムアミド）25ml中、密閉容器内で24時間放置後、これを測定資料とし、島津製作所社製のガスクロマトグラフィー用の装置（商品名「ガスクロマトグラフGC-14A」、カラム：キャピラリーカラム、キャリアガス：ヘリウム）を用いて、ガスクロマトグラフィーを行った。検出されたピークを検討し、複合粒子中の化合物に帰属させた。既知濃度の有機化合物を用いて作製した検量線を用いて、得られたガスクロマトグラフより複合粒子中に残留する低分子量有機化合物の量を、粒子状重合体量に対する比（ppm）として求めた。

なお、バインダー組成物における低分子量有機化合物の残留量は、複合粒子のかわりに、バインダー組成物を用いること以外は、複合粒子中の低分子量有機化合物の残留量測定

方法と同様の方法で測定した。

【0113】

〔ピール強度〕

負極の試験片を、負極活物質層側の表面を上にして固定した。試験片の負極活物質層側の表面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを50mm／分の速度で180°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を10回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とし、下記基準にて判定を行った。この値が大きいほど、負極の密着強度が大きいことを示す。

A：10N／m以上

B：10N／m未満5N／m以上

C：5N／m未満1N／m以上

D：1N／m未満

10

【0114】

〔初期容量〕

各実施例及び比較例で得られたハーフセル二次電池について、25℃環境下、放電レート0.1Cとした定電流法により、0.02Vまで放電を行ない、次いで、充電レート0.1Cにて、1.5Vまで充電することにより、0.1C充電時の電池容量を求めた。そして、得られた電池容量から、負極活物質層の単位重量当たりの容量を算出し、これを初期容量とした。以下の基準に従って、初期容量を評価した。初期容量が高いほど、二次電池の電池容量が高くなるため、好ましい。

A：380mAh／g以上

B：380mAh／g未満

20

【0115】

〔抵抗〕

実施例および比較例で得られたフルセル二次電池を、25℃環境下、24時間静置した後、4.2V、0.1Cの充放電レートにて充放電の操作を行った。その後、-30℃環境下で、充放電の操作を行い、放電開始10秒後の電圧(ΔV)を測定した。この値が小さいほど、内部抵抗が小さく、高速充放電が可能であることを示す。

A：0.2V未満

B：0.2V以上0.3V未満

C：0.3V以上0.5V未満

D：0.5V以上0.7V未満

E：0.7V以上

30

【0116】

〔高温サイクル特性〕

実施例および比較例で得られたフルセル二次電池を、0.1Cの定電流法によって4.3Vまで充電しその後0.1Cにて3.0Vまで放電するサイクルを200回繰り返した。初期容量に対する200回目の容量維持率(%)を求め、これを下記の高温サイクル特性の評価基準に従って評価した。この値が高いほど高温サイクル特性に優れている。高温サイクル特性の測定は、全て温度60℃の環境下で行った。

A：95%以上

B：95%未満、85%以上

C：85%未満、75%以上

D：75%未満、60%以上

E：60%未満

40

【0117】

〔高温保存特性〕

実施例および比較例で得られたフルセル二次電池を、25℃環境下、24時間静置した後、4.2V、0.1Cの充放電レートにて充放電の操作を行い、初期容量C₀を測定した。さらに、60℃環境下、4.2Vに充電し、60℃、7日間保存した後、25℃環境

50

下、4.2 V、0.1 Cの充放電レートにて充放電の操作を行い、高温保存後の容量 C_1 を測定した。 $\Delta C = C_1 / C_0 \times 100$ (%) で示す容量変化率を求め、これを下記の高温保存特性の評価基準に従って評価した。この値が高いほど高温保存特性に優れることを示す。

- A : 85 % 以上
- B : 70 % 以上 85 % 未満
- C : 60 % 以上 70 % 未満
- D : 50 % 以上 60 % 未満
- E : 50 % 未満

【0118】

10

<実施例1>

(1-1. 非水溶性バインダー (A1) の製造、低温重合)

窒素置換した反応器に、1, 3-ブタジエン71部、アクリロニトリル22部、メタクリル酸7部、分子量調整剤 (TDM: t-ドデシルメルカプタン) 0.3部、重合開始剤 (TBM: 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド) 0.1部及び硫酸第一鉄0.008部、軟水120部及び乳化剤 (ワロラートu: 東振化学社製品) 6部を仕込み、8℃に保持して重合を開始した。

【0119】

重合転化率が90%に達した時に、生成した共重合体100重量部当たり0.2部の硫酸ヒドロキシルアンモニウムを添加して重合反応を停止させ共重合体を含む混合物を得た。得られた共重合体を含む混合物から未反応単量体を除去した後、上記共重合体を含む混合物に、水、及び5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、固形分濃度40%、pH8の共重合体粒子水分散液を得た。この混合物をそのまま、非水溶性バインダー組成物 (A1) として、以下の工程に供した。非水溶性バインダー組成物 (A1) 中の固形物量 (共重合体量) は、40%であった。非水溶性バインダー組成物 (A1) について、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

20

【0120】

(1-2. 二次電池負極用複合粒子の製造)

負極活物質としてのSiOC (体積平均粒子径: 12 μm) 5部及び人造黒鉛 (体積平均粒子径: 24.5 μm、黒鉛層間距離 (X線回折法による (002) 面の面間隔 (d値)) : 0.354 nm) 95部と、カルボキシメチルセルロースの1.5%水溶液0.7部 (固形分換算量) と、上記工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A1) 3.0部 (固形分換算量) とを混合し、さらにイオン交換水を固形分濃度が35%となるように加え、混合して、各成分が分散したスラリーを得た。このスラリーを、スプレー乾燥機 (大川原化工機社製) 及び回転円盤方式のアトマイザ (直径65 mm) を用い、回転数25,000 rpm、熱風温度150℃、粒子回収出口の温度90℃で噴霧乾燥造粒に供し、複合粒子を得た。この複合粒子の体積平均粒子径は40 μmであった。

30

得られた複合粒子について、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

【0121】

(1-3. 負極の製造)

40

上記工程 (1-2) で得られた複合粒子を、厚さ20 μmの銅箔上に堆積させ、ロールプレス機 (押し切り粗面熱ロール、ヒラノ技研工業社製) のロール (ロール温度100℃、プレス線圧500 kN/m) に供給し、成形速度20 m/分でシート状に成形することにより、厚さ80 μmの活物質層を形成し、二次電池用負極を得た。

得られた負極から、試験片を切り出し、ピール強度を測定した。結果を表1に示す。

【0122】

(1-4. 二次電池の製造: 初期容量測定用ハーフセル)

工程 (1-3) で得たシート状の負極を直径12 mmの円盤状に切り抜いた。単層のポリプロピレン製セパレーター (厚さ25 μm、乾式法により製造、気孔率55%) を直径19 mmの円盤状に切り抜いた。厚さ500 μmのシート状の金属リチウムを、直径14

50

mmの円盤状に切り抜き、円盤状の正極とした。円盤状の負極、円盤状のセパレーター、及び円盤状の正極を、この順に重ねて載置した。その際、円盤状の負極の向きは、負極活物質層側の面がセパレーターに接するようにした。さらに、円盤状の正極の上に、エキスパンドメタルを載置した。

積み重ねた電極、セパレーター及びエキスパンドメタルを、負極が外装容器の底面に接する向きで、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mm、初期容量測定用のハーフセル二次電池を作製した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをEC：DEC＝1：2（20℃での容積比）で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

得られた電池について、初期容量を測定した。結果を表1に示す。

【0123】

（1-5. 正極用電極組成物および正極の製造）

正極活物質としてのスピネル構造を有するLiCoO₂ 95部に、バインダーとしてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を固形分量で3部となるように加え、さらに、アセチレンブラック2部及びN-メチルピロリドン20部を加えて、プラネタリーミキサーで混合してスラリー状とし、正極用スラリー組成物を得た。この正極用のスラリー組成物を厚さ18μmのアルミニウム箔に厚さ80μmとなるよう塗布し、120℃で30分乾燥した後、ロールプレスして厚さ60μmの活物質層を形成することにより、正極を得た。

【0124】

（1-6. セパレーターの用意）

単層のポリプロピレン製セパレーター（厚さ25μm、乾式法により製造、気孔率55%）を、5×5cm²の正方形に切り抜いた。

【0125】

（1-7. 二次電池の製造：フルセル）

電池の外装として、アルミ包材外装を用意した。上記（1-5）で得られた正極を、4×4cm²の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミ包材外装に接するように配置した。正極の正極活物質層の面上に、上記（1-6）で得られた正方形のセパレーターを配置した。さらに、上記（1-3）で得られた負極を、4.2×4.2cm²の正方形に切り出し、これをセパレーター上に、負極活物質層側の表面がセパレーターに向かい合うよう配置した。電解液（溶媒：EC／DEC＝1／2、電解質：濃度1MのLiPF₆）を空気が残らないように注入し、さらに、アルミ包材の開口を密封するために、150℃のヒートシールをしてアルミ外装を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0126】

＜実施例2＞

（2-1. 非水溶性バインダー（A2）の製造、低温重合）

アクリロニトリルの量を10部に変更し、1,3-ブタジエンの量を83部に変更した他は、実施例1の工程（1-1）と同様にして、非水溶性バインダー組成物（A2）を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

【0127】

（2-2. 二次電池の製造）

工程（1-1）で得た非水溶性バインダー組成物（A1）に代えて、上記工程（2-1）で得た非水溶性バインダー組成物（A2）を用いた他は、実施例1の工程（1-2）～（1-6）と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表1に示す。

【0128】

＜実施例3＞

(3-1. 非水溶性バインダー (A3) の製造、低温重合)

アクリロニトリルの量を55部に変更し、1, 3-ブタジエンの量を38部に変更した他は、実施例1の工程(1-1)と同様にして、非水溶性バインダー組成物(A3)を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

【0129】

(3-2. 二次電池の製造)

工程(1-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A1)に代えて、上記工程(3-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A3)を用いた他は、実施例1の工程(1-2)～(1-6)と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表1に示す。

10

【0130】

<実施例4>

(4-1. 非水溶性バインダー (A1b) の製造、中温重合)

乳化重合の温度を8℃ではなく30℃とした他は、実施例1の工程(1-1)と同様にして、非水溶性バインダー組成物(A1b)を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

【0131】

(4-2. 二次電池の製造)

工程(1-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A1)に代えて、上記工程(4-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A1b)を用いた他は、実施例1の工程(1-2)～(1-6)と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表1に示す。

20

【0132】

<実施例5>

(5-1. 非水溶性バインダー (A1c) の製造、中温重合)

乳化重合の温度を8℃ではなく55℃とした他は、実施例1の工程(1-1)と同様にして、非水溶性バインダー組成物(A1c)を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

【0133】

(5-2. 二次電池の製造)

工程(1-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A1)に代えて、上記工程(5-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A1c)を用いた他は、実施例1の工程(1-2)～(1-6)と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表1に示す。

30

【0134】

<実施例6>

(6-1. 非水溶性バインダー (A4) の製造、低温重合)

メタクリル酸7部に代えて、イタコン酸7部を用いた他は、実施例1の工程(1-1)と同様にして、非水溶性バインダー組成物(A4)を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表1に示す。

40

【0135】

(6-2. 二次電池の製造)

工程(1-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A1)に代えて、上記工程(6-1)で得た非水溶性バインダー組成物(A4)を用いた他は、実施例1の工程(1-2)～(1-6)と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表1に示す。

【0136】

<実施例7>

(7-1. 非水溶性バインダー (A5) の製造、低温重合)

アクリロニトリル22部、1, 3-ブタジエン71部、及びメタクリル酸7部の単量体

50

組成を、アクリロニトリル 24 部、1, 3-ブタジエン 36 部、及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 40 部に変更した他は、実施例 1 の工程 (1-1) と同様にして、非水溶性バインダー組成物 (A5) を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表 2 に示す。

【0137】

(7-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A1) に代えて、上記工程 (7-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A5) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 2 に示す。

10

【0138】

<実施例 8>

工程 (1-2) で、SiOC を用いず、且つ人造黒鉛の割合を 100 部とした他は、実施例 1 と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 2 に示す。

【0139】

<実施例 9>

(9-1. 非水溶性バインダー (A1d) の製造、高温重合)

窒素置換した重合反応器に、アクリロニトリル 22 部、1, 3-ブタジエン 71 部、メタクリル酸 7 部、t-ブチルメチルカルブタミド (TDM) 0.2 部、軟水 132 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3.0 部、β-ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 0.5 部、過硫酸カリウム 0.3 部及びエチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 0.05 部を仕込み、重合温度 80℃ を保持しながら重合転化率が 98% に達するまで反応させた。転化率 98% に達したところで重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.1 部を添加して重合反応を停止し、共重合体を含む反応混合物を得た。

20

次いで、反応混合物の pH を 8 に調整した後、90℃ にて水蒸気蒸留を 15 時間行い、未反応単量体および他の低沸点化合物を除去した。水蒸気蒸留終了後の混合物に、水、及び 5% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、固形分濃度 40%、pH 8 の共重合体粒子水分散液を得た。これをそのまま、非水溶性バインダー組成物 (A1d) として、以下の工程に供した。また非水溶性バインダー組成物 (A1d) 中の有機化合物の残留量を測定した。結果を表 2 に示す。

30

【0140】

(9-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A1) に代えて、上記工程 (9-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A1d) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 2 に示す。

【0141】

<実施例 10>

(10-1. 非水溶性バインダー (A8) の製造、低温重合)

アクリロニトリルの量を 24 部に変更し、1, 3-ブタジエンの量を 72 部に変更し、メタクリル酸の量を 4 部に変更した他は、実施例 1 の工程 (1-1) と同様にして、非水溶性バインダー組成物 (A8) を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表 2 に示す。

40

【0142】

(10-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A1) に代えて、上記工程 (10-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A8) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 2 に示す。

【0143】

50

<実施例 1 1>

(1 1-1. 非水溶性バインダー (A 9) の製造、低温重合)

アクリロニトリルの量を 27 部に変更し、1, 3-ブタジエンの量を 72 部に変更し、メタクリル酸の量を 1 部に変更した他は、実施例 1 の工程 (1-1) と同様にして、非水溶性バインダー組成物 (A 9) を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 4】

(1 1-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1) に代えて、上記工程 (1 1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 9) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 5】

<比較例 1>

(C p 1-1. 非水溶性バインダー (A 6) の製造、高温重合)

窒素置換した重合反応器に、アクリロニトリル 6 部、1, 3-ブタジエン 35 部、メタクリル酸 6 部、スチレン 53 部、t-ブチルメルカプタン (TDM) 0.2 部、軟水 132 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3.0 部、β-ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 0.5 部、過硫酸カリウム 0.3 部及びエチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 0.05 部を仕込み、重合温度 80℃を保持しながら重合転化率が 98%に達するまで反応させた。転化率 98%に達したところで重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.1 部を添加して重合反応を停止し、共重合体を含む反応混合物を得た。

得られた共重合体を含む混合物から未反応単量体を除去した後、水、及び 5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、固形分濃度 40%、pH 8 の共重合体粒子水分散液を得た。この混合物をそのまま、非水溶性バインダー組成物 (A 6) として、以下の工程に供した。また非水溶性バインダー組成物 (A 6) 中の有機化合物の残留量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0 1 4 6】

(C p 1-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1) に代えて、上記工程 (C p 1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 6) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 3 に示す。

【0 1 4 7】

<比較例 2>

(C p 2-1. 非水溶性バインダー (A 7) の製造、高温重合)

アクリロニトリル 6 部、1, 3-ブタジエン 35 部、メタクリル酸 6 部、及びスチレン 53 部の単量体組成を、アクリロニトリル 10 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 86 部、及びメタクリル酸 4 部に変更した他は、比較例 1 の工程 (C p 1-1) と同様にして、非水溶性バインダー組成物 (A 7) を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0 1 4 8】

(C p 2-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1) に代えて、上記工程 (C p 2-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 7) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 3 に示す。

【0 1 4 9】

<比較例 3>

(C p 3-1. 非水溶性バインダー (A 1 e) の製造、高温重合)

アクリロニトリル 6 部、1, 3-ブタジエン 35 部、メタクリル酸 6 部、及びスチレン 53 部の単量体組成を、アクリロニトリル 22 部、1, 3-ブタジエン 71 部、及びメタクリル酸 7 部に変更した他は、比較例 1 の工程 (C p 1-1) と同様にして、非水溶性バインダー組成物 (A 1 e) を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0150】

(C p 3-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1) に代えて、上記工程 (C p 3-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1 e) を用いた他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 3 に示す。

10

【0151】

<比較例 4>

(C p 4-1. 非水溶性バインダー (A 1 f) の製造、高温重合)

水蒸気蒸留の時間を、15 時間ではなく 6 時間とした他は、実施例 9 の工程 (9-1) と同様にして、非水溶性バインダー組成物 (A 1 f) を得て、有機化合物の残留量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0152】

(C p 4-2. 二次電池の製造)

工程 (1-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1) に代えて、上記工程 (C p 4-1) で得た非水溶性バインダー組成物 (A 1 f) を用いた点の他は、実施例 1 の工程 (1-2) ~ (1-6) と同様にして、電池の構成要素及び電池を製造して評価した。結果を表 3 に示す。

20

【0153】

【表 1】

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
人造黒鉛粒径	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
面間隔	0.354	0.354	0.354	0.354	0.354	0.354
シリコン負極	SiOC	SiOC	SiOC	SiOC	SiOC	SiOC
割合	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5
バインダー種	A1	A2	A3	A1b	A1c	A4
AN量	22	10	55	22	22	22
ジエン種	BD	BD	BD	BD	BD	BD
ジエン量	71	83	38	71	71	71
重合方法	低温	低温	低温	中温	中温	低温
重合温度	8	8	8	30	55	8
水蒸気蒸留時間	—	—	—	—	—	—
カルボン酸単量 体種	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	IA
カルボン酸単量 体量	7	7	7	7	7	7
バインダ有機化 合物濃度	200	200	200	300	480	300
複合粒子有機化 合物濃度	200	200	200	300	480	300
ピール強度	A	B	B	A	A	B
初期容量	A	A	A	A	B	B
抵抗	A	B	A	B	B	B
高温サイクル特 性	A	B	B	C	C	B
高温保存特性	A	B	B	C	C	B

【0154】

10

20

30

【表 2】

表 2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
人造黒鉛粒径	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
面間隔	0.354	0.354	0.354	0.354	0.354
シリコン負極	SiOC	-	SiOC	SiOC	SiOC
割合	95/5	100/0	95/5	95/5	95/5
バインダー種	A5※1	A1	A1d	A8	A9
AN量	24	22	22	24	27
ジェン種	BD	BD	BD	BD	BD
ジェン量	36	71	71	72	72
重合方法	低温	低温	高温	低温	低温
重合温度	8	8	80	8	8
水蒸気蒸留時間	-	-	15	-	-
カルボン酸単量 体種	なし	MAA	MAA	MAA	MAA
カルボン酸単量 体量	0	7	7	4	1
バインダ有機化 合物濃度	200	200	200	200	200
複合粒子有機化 合物濃度	200	200	200	200	200
ピール強度	C	A	B	B	B
初期容量	B	C	B	B	C
抵抗	B	B	B	B	B
高温サイクル特 性	B	B	C	C	C
高温保存特性	C	B	C	B	C

【0155】

10

20

30

【表 3】

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
人造黒鉛粒径	24.5	24.5	24.5	24.5
面間隔	0.354	0.354	0.354	0.354
シリコン負極	SiOC	SiOC	SiOC	SiOC
割合	95/5	95/5	95/5	95/5
バインダー種	A6※2	A7※1	A1e	A1f
AN量	6	10	22	22
ジエン種	BD	なし	BD	BD
ジエン量	35	—	71	71
重合方法	高温	高温	高温	高温
重合温度	80	80	80	80
水蒸気蒸留時間	—	—	—	6
カルボン酸単量体種	MAA	MAA	MAA	MAA
カルボン酸単量体量	6	4	7	7
バインダ有機化合物濃度	>2000	>2000	>2000	600
複合粒子有機化合物濃度	>2000	>2000	>2000	600
ピール強度	D	D	C	C
初期容量	C	C	C	C
抵抗	C	D	E	C
高温サイクル特性	C	D	E	D
高温保存特性	D	D	E	D

【0156】

表中の略語は、それぞれ以下のものを示す。

人造黒鉛粒径：人造黒鉛の体積平均粒子径（ μm ）

面間隔：人造黒鉛の黒鉛層間距離（X線回折法による（002）面の面間隔（d値）、 nm ）

シリコン負極：ケイ素を含有する負極活物質の種類

割合：人造黒鉛／ケイ素含有負極活物質の重量比

AN量：アクリロニトリル量（部）

ジエン種：脂肪族共役ジエン単量体の種類

ジエン量：脂肪族共役ジエン単量体量（部）

水蒸気蒸留時間：重合後に水蒸気蒸留を行った場合の蒸留時間（時間）

カルボン酸単量体種：エチレン性不飽和カルボン酸単量体の種類

カルボン酸単量体量：エチレン性不飽和カルボン酸単量体量（部）

バインダ有機化合物濃度：バインダー組成物中の、低分子量有機化合物の残留量（粒子状重合体量に対する比、 ppm ）

複合粒子有機化合物濃度：複合粒子中の、低分子量有機化合物の残留量（粒子状重合体量に対する比、 ppm ）

BD：1, 3-ブタジエン

MAA：メタクリル酸

IA：イタコン酸

※ 1：単量体として 2-ヒドロキシエチルアクリレートも使用

※ 2：単量体としてスチレンも使用

【0157】

表 1～表 3 の結果から明らかな通り、低分子量有機化合物の残留量が本発明の規定の範囲内である実施例においては、比較例に比べて、種々の評価のいずれにおいても良好な傾向が見られた。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-204573 (JP, A)
国際公開第2012/026583 (WO, A1)
国際公開第2012/026462 (WO, A1)
国際公開第2012/091001 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/36-4/62
H01M 4/13-4/1399