

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



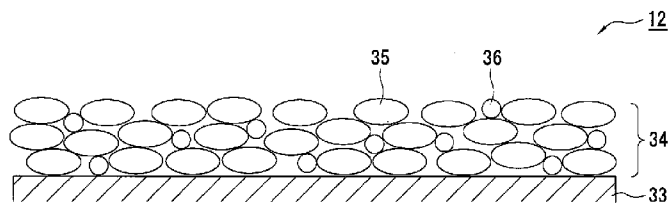
(10) 国際公開番号

WO 2016/152056 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
C08F 220/06 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001294
- (22) 国際出願日: 2016年3月9日(09.03.2016)
- (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 2015-061386 2015年3月24日(24.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 笠松 真治(KASAMATSU, Shinji). 王 娜(WANG, Na).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses a high-capacity negative electrode containing a silicon-based active material, and which has excellent cycle characteristics and is suppressed in the amount of gas generation during storage in a charged state or the like. A negative electrode (12) of a nonaqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention is provided with a negative electrode collector (33) and a negative electrode mixture layer (34) that is formed on the negative electrode collector (33). The negative electrode mixture layer (34) contains a water-soluble polymer and a negative electrode active material containing a silicon-based active material. The water-soluble polymer contains from 0.30 mol/100g to 0.40 mol/100g (inclusive) of an acrylic acid monomer unit and from 10^{-4} mol/100g to 10^{-3} mol/100g (inclusive) of a tetrafunctional (meth)acrylate monomer unit. The viscosity of an aqueous solution having a solid content concentration of the polymer of 1% by mass is 0.05 Pa·s to 0.70 Pa·s (inclusive).

(57) 要約: シリコン系活物質を含む高容量負極を用いた非水電解質二次電池であって、サイクル特性に優れ、且つ充電保存時等におけるガス発生量が少ない非水電解質二次電池を提供する。実施形態の一例である非水電解質二次電池における負極(12)は、負極集電体(33)と、負極集電体(33)上に形成された負極合材層(34)とを備える。負極合材層(34)は、シリコン系活物質を含む負極活物質と、水溶性重合体とを含む。当該水溶性重合体は、アクリル酸単量体単位を $0.30\text{mol}/100\text{g}$ 以上 $0.40\text{mol}/100\text{g}$ 以下、及び4官能性(メタ)アクリレート単量体単位を $10^{-4}\text{mol}/100\text{g}$ 以上 $10^{-3}\text{mol}/100\text{g}$ 以下含み、且つ当該重合体の固形分濃度を1質量%とした水溶液の粘度が $0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $0.70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。

WO 2016/152056 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] シリコン（Si）、 SiO_x で表されるシリコン酸化物などのシリコン材料は、黒鉛などの炭素系活物質と比べて単位体積当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できることが知られている。例えば、特許文献1、2には、シリコン系活物質を含む負極を備えた非水電解質二次電池において、負極合材層のバインダーとしてポリアクリル酸を用いた非水電解質二次電池が開示されている。なお、シリコン材料は黒鉛よりも充放電に伴う体積変化が大きいことから、電池の高容量化を図りながらサイクル特性を良好に維持すべく、黒鉛とシリコン系活物質とを併用することも提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-348730号公報

特許文献2：特許第3703667号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] シリコン系活物質を含む高容量負極を用いた非水電解質二次電池では、サイクル特性の更なる改善が求められており、特許文献1、2に開示された技術を含む従来技術は未だ改良の余地がある。また、シリコン系活物質を含む非水電解質二次電池では、非水電解質の分解によるガスの発生が多く、当該ガス発生を抑制することも求められている。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、負極は、負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層

とを備え、負極合材層は、シリコン系活物質を含む負極活物質と、水溶性重合体とを含み、水溶性重合体は、アクリル酸単量体単位を $0.30 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.40 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下、及び4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を $10^{-4} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $10^{-3} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下含み、且つ当該重合体の固形分濃度を1質量%とした水溶液の粘度が $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様によれば、シリコン系活物質を含む高容量負極を用いた非水電解質二次電池であって、サイクル特性に優れ、且つ充電保存時等におけるガス発生量が少ない非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

[図2]実施形態の一例である負極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 非水電解質二次電池において、高容量化を図りながら、サイクル特性及び保存安定性を向上させることは重要な課題である。本発明者らは、シリコン系活物質を含む高容量負極を備えた負極合材層のバインダーとして上記水溶性重合体を用いることにより、サイクル特性が向上し、且つ充電保存時におけるガス発生が抑制されることを見出したのである。

[0009] ところで、シリコン系活物質を含む負極では、充放電に伴う負極合材層の大きな体積変化により、活物質粒子同士の接触の程度が弱くなる又は接触状態が失われて、負極合材層中の導電パスから孤立する活物質粒子が増えることで、サイクル特性が低下すると考えられる。また、負極活物質の表面には初回充電時にSEI被膜が形成され、活物質と非水電解質との副反応が抑制されるが、充放電に伴う活物質の体積変化が大きい場合、初回充放電後においてもSEI被膜が形成されていない活物質の新生表面が現れ易い。そして、当該新生表面で非水電解質との副反応が起こり、ガスの発生量が多くなると考えられる。

[0010] 本開示に係る非水電解質二次電池の負極では、負極合材層に混合した上記水溶性重合体により活物質粒子同士の結着性が大きく向上していると考えられ、充放電サイクルが繰り返された後においても活物質粒子同士の良好な接触状態が維持される。したがって、本開示に係る負極を用いた非水電解質二次電池では、導電パスから孤立する活物質粒子が減少し、サイクル特性が向上する。また、新生界面の形成を抑制してガス発生量を減少させることができる。なお、ガス発生量の減少は、サイクル特性の改善にも寄与する。

[0011] アクリル酸単量体単位及び4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を所定量含み、且つ固形分濃度1質量%の水溶液としたときの粘度が0.05 Pa・s以上0.70 Pa・s以下である上記水溶性重合体は、特にシリコン系活物質を用いた負極合材層のバインダーとして好適なポリマー強度、及び活物質粒子に対する良好な吸着性を有しており、活物質の粒子表面を広く均一に被覆していると考えられる。これにより、例えば活物質粒子同士の結着性が大きく向上し、負極合材層が硬くなって、充放電に伴う体積変化が抑制され、充放電サイクルが繰り返された後においても良好な導電パスが維持される。また、活物質の粒子表面が当該水溶性重合体により広く均一に被覆されていると、活物質と非水電解質との副反応も抑制されることが考えられる。

[0012] 本明細書において「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構造単位が含まれている」ことを意味する。また「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタアクリレートを指す。

[0013] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。

実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0014] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。

非水電解質二次電池10は、正極11と、負極12と、非水電解質とを備える。正極11と負極12との間には、セパレータ13が設けられる。非水

電解質二次電池 10 は、例えば正極 11 及び負極 12 がセパレータ 13 を介して巻回されてなる巻回型の電極体 14 と、非水電解質とが電池ケースに收容された構造を有する。巻回型の電極体 14 の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。電極体 14 及び非水電解質を收容する電池ケースとしては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。図 1 に示す例では、有底円筒形状のケース本体 15 と封口体 16 とにより電池ケースが構成されている。

[0015] 非水電解質二次電池 10 は、電極体 14 の上下にそれぞれ配置された絶縁板 17, 18 を備える。図 1 に示す例では、正極 11 に取り付けられた正極リード 19 が絶縁板 17 の貫通孔を通して封口体 16 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 20 が絶縁板 18 の外側を通してケース本体 15 の底部側に延びている。例えば、正極リード 19 は封口体 16 の底板であるフィルタ 22 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 22 と電氣的に接続された封口体 16 の天板であるキャップ 26 が正極端子となる。負極リード 20 はケース本体 15 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 15 が負極端子となる。本実施形態では、封口体 16 に電流遮断機構（CID）及びガス排出機構（安全弁）が設けられている。なお、ケース本体 15 の底部にも、ガス排出弁を設けることが好適である。

[0016] ケース本体 15 は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体 15 と封口体 16 との間にはガスケット 27 が設けられ、電池ケース内部の密閉性が確保される。ケース本体 15 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 16 を支持する張り出し部 21 を有することが好適である。張り出し部 21 は、ケース本体 15 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体 16 を支持する。

[0017] 封口体 16 は、フィルタ開口部 22a が形成されたフィルタ 22 と、フィルタ 22 上に配置された弁体とを有する。弁体は、フィルタ 22 のフィルタ

開口部 22a を塞いでおり、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に破断する。本実施形態では、弁体として下弁体 23 及び上弁体 25 が設けられており、下弁体 23 と上弁体 25 の間に配置される絶縁部材 24、及びキャップ開口部 26a を有するキャップ 26 がさらに設けられている。封口体 16 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。具体的には、フィルタ 22 と下弁体 23 が各々の周縁部で互いに接合され、上弁体 25 とキャップ 26 も各々の周縁部で互いに接合されている。下弁体 23 と上弁体 25 は、各々の中央部で互いに接続され、各周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。内部短絡等による発熱で内圧が上昇すると、例えば下弁体 23 が薄肉部で破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。

[0018] [正極]

正極は、正極集電体と、当該集電体上に形成された正極合材層とを備える。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材及びバインダー（正極バインダー）を含むことが好適である。正極は、例えば正極集電体上に正極活物質、導電材、及び正極バインダー等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0019] 正極活物質としては、Li と金属元素 M を含有するリチウム複合酸化物が例示できる。金属元素 M は、例えば Co、Ni、Mn 等の遷移金属元素であり、正極活物質はリチウム含有遷移金属酸化物であることが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属以外の金属元素 M を含有していてもよい。金属元素 M の例としては、Co、Ni、Mn の他に、Mg、Sc、Y、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B などが挙げられる。これらは、1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。正極活物質の粒子表面は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 等の酸化物、リン酸化合物、

ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

[0020] リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム（Li）を除く金属元素の総mol数に対するニッケル（Ni）の割合が30mol%よりも多い複合酸化物であってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物におけるNiの割合（含有量）は、例えば80mol%以上である。具体例としては、放電状態又は未反応状態において、一般式 $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq x < 0.2$ 、 $0.8 \leq y < 1.0$ 、 $0 < x + y < 1$ 、MはMn、Alから選択される少なくとも1種を含む金属元素）で表されるNi-Co-Mn系、Ni-Co-Al系の複合酸化物である。

[0021] 導電材は、正極合材層の電気伝導性を高める。導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 正極バインダーは、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、且つ正極集電体表面に対する活物質粒子等の結着性を高める。正極バインダーとしては、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）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] [負極]

図2は、実施形態の一例である負極12の断面図である。

負極12は、負極集電体33と、当該集電体上に形成された負極合材層34とを備える。負極集電体33には、銅などの負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。図

2に例示する負極合材層34は、炭素系活物質35と、シリコン系活物質36と、特定の水溶性重合体（以下、「水溶性重合体A」という）とを含む。水溶性重合体Aは、アクリル酸単量体に由来する繰り返し単位であるアクリル酸単量体単位、及び4官能性（メタ）アクリレート単量体に由来する繰り返し単位である4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を、それぞれ当該重合体100g当たり所定の物質質量（mol）で含む。負極12は、例えば負極集電体33上に炭素系活物質35、シリコン系活物質36、及び水溶性重合体A（後述のバインダー組成物である水溶性重合体Aの水溶液）等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合材層34を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0024] 図2に示す例では、負極活物質として、炭素系活物質35とシリコン系活物質36を併用した形態を示したが、負極活物質としては、シリコン系活物質のみを用いてもよく、或いは、シリコン系活物質と、炭素系活物質、リチウムと合金化する金属又は合金材料、金属複合酸化物等とを併用してもよい。シリコン系活物質を炭素系活物質と併用すると、充放電に伴う負極合材層34の体積変化が緩和され易くなる。

[0025] 負極活物質として炭素系活物質35とシリコン系活物質36を併用する場合、炭素系活物質35とシリコン系活物質36との質量比は、95：5～70：30であることが好ましく、95：5～80：20であることがさらに好ましい。炭素系活物質35とシリコン系活物質36の質量比が当該範囲内であれば、高容量化とサイクル特性の向上を両立し易くなる。

[0026] 炭素系活物質35には、従来から負極活物質として使用されている黒鉛、ハードカーボンなどを用いることができる。黒鉛としては、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（MAG）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）等の人造黒鉛などが例示できる。炭素系活物質35には、これらを1種単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。黒鉛粒子の平均粒径は、例えば1～30 μ mである。黒鉛粒子の平均粒径とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布に

において体積積算値が50%となる体積平均粒径 (D_{v50}) を意味する。黒鉛粒子の平均粒径は、例えばHORIABA製のLA-750を用いて測定できる(シリコン系活物質36についても同様)。

[0027] シリコン系活物質36は、シリコン (Si) 及びシリコン化合物の少なくとも一方を含有する。シリコン系活物質36は、Siのみで構成されていてもよいが、好ましくは SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) で表されるシリコン酸化物から構成される。シリコン系活物質36には、1種のシリコン化合物等を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。 SiO_x の粒子表面には、 SiO_x よりも導電性の高い材料から構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。 SiO_x の平均粒径 (D_{v50}) は、例えば1~15 μm であり、黒鉛粒子の D_{v50} よりも小さい。

[0028] SiO_x は、例えば非晶質の SiO_2 マトリックス中にSiが分散した構造を有する。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて SiO_x の粒子断面を観察すると、分散したSiの存在が確認できる。 SiO_x は、粒子内にリチウムシリケート(例えば、 $Li_{2z}SiO_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート)を含んでいてもよく、リチウムシリケート相中にSiが分散した構造を有していてもよい。

[0029] 上記導電被膜を構成する材料としては、電気化学的に安定なものが好ましく、炭素材料、金属、及び金属化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましい。中でも、炭素材料を用いることが特に好ましい。炭素被膜は、例えば SiO_x 粒子の質量に対して0.5~10質量%で形成される。炭素被膜の形成方法としては、コールタール等を SiO_x 粒子と混合し、熱処理する方法、炭化水素ガス等を用いた化学蒸着法 (CVD法) などが例示できる。また、カーボンブラック、ケッチェンブラック等をバインダーを用いて SiO_x 粒子の表面に固着させることで炭素被膜を形成してもよい。

[0030] [水溶性重合体A]

水溶性重合体Aは、負極活物質の表面に付着しており、活物質粒子同士の良い接触状態を維持し、且つ負極集電体33の表面に対する負極活物質等

の結着性を高める機能を有する。即ち、水溶性重合体Aはバインダー（負極バインダー）として機能する。水溶性重合体Aは、バインダーの主成分であることが好ましく、例えばバインダー成分の総質量に対して50質量%以上含まれる。負極バインダーは、水溶性重合体Aのみで構成されていてもよい。

[0031] 水溶性重合体Aは、アクリル酸単量体単位を $0.30\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以上 $0.40\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以下、及び4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を $10^{-4}\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以上 $10^{-3}\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以下含み、且つ当該重合体の固形分濃度を1質量%とした水溶液の粘度が $0.05\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $0.70\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。負極バインダーとして水溶性重合体Aを用いることにより、シリコン系活物質36が膨張・収縮しても活物質粒子同士の良好な接触状態が維持され、充電保存時等におけるガス発生量が減少すると共に、サイクル特性が向上すると考えられる。

[0032] 本明細書において、水溶性重合体Aの「水溶性」とは、イオン交換水100質量部当たり重合体0.5質量部（固形分相当）を添加し攪拌して得られる混合物を、温度 23°C 以上 27°C 以下の範囲内で、且つ pH 7.5以上8.5以下（ pH 調整には NaOH 水溶液及び／又は HCl 水溶液を使用）の範囲内である条件のうち少なくとも一条件に調整し、250メッシュのスクリーンを通過させた際に、スクリーンを通過せずにスクリーン上に残る残渣の固形分の質量が、添加した重合体の固形分に対して10質量%を超えないことをいう。

[0033] （アクリル酸単量体単位）

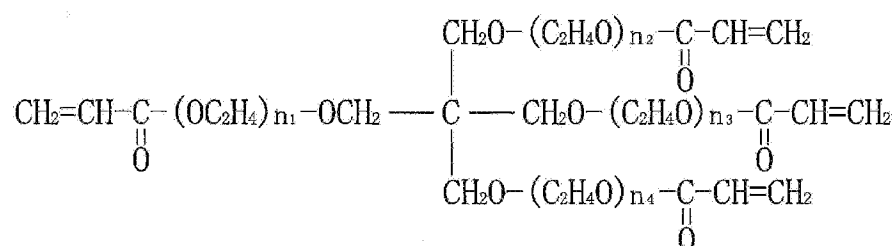
アクリル酸単量体単位を構成するアクリル酸単量体としては、アクリル酸及びその塩が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。水溶性重合体Aにおけるアクリル酸単量体単位の含有量は、 $0.30\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以上 $0.40\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以下であり、好ましくは $0.32\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以上 $0.35\text{ mol} / 100\text{ g}$ 以下である。水溶性重合体A中のアクリル酸単量体単位

の含有量が0.30mol/100g未満であると、良好なサイクル特性が得られず、0.40mol/100gを超えると保存安定性が低下する。

[0034] (4 官能性 (メタ) アクリレート単量体単位)

4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を構成する4官能性（メタ）アクリレート単量体は、エチレン性不飽和結合の数（官能数）が4である（メタ）アクリレートであり、例えば、下記一般式（I）：

[化1]



〔式中、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、2以上の整数であり、互いに同一でも、異なってもよい〕で表されるエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレートが挙げられる。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。水溶性重合体Aにおける4官能性（メタ）アクリレート単量体単位の含有量は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} / 100 \text{g}$ 以上 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} / 100 \text{g}$ 以下であり、好ましくは $2.0 \times 10^{-4} \text{mol} / 100 \text{g}$ 以上 $9.0 \times 10^{-4} \text{mol} / 100 \text{g}$ 以下である。水溶性重合体A中の4官能性（メタ）アクリレート単量体単位の含有量が $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} / 100 \text{g}$ 未満であると、良好なサイクル特性が得られず、 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} / 100 \text{g}$ を超えると保存安定性が低下する。

「0035」 (その他の単量体単位)

水溶性重合体 A は、アクリル酸単量体単位及び 4 官能性（メタ）アクリレート単量体単位以外の他の単量体単位を含有していてもよい。当該他の単量体単位を構成する単量体としては、本開示の効果を阻害するものでなければ特に限定されず、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリル酸 2-ヒ

ドロキシエチル、スチレン、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、2-ピリジルピリジン、並びにアクリルアミド、メタアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、2-アクリルアミド-2-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。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。

[0036] 水溶性重合体Aは、当該重合体の固形分濃度を1質量%とした水溶液の粘度が $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。当該水溶液の粘度は、回転型レオメーター（アントンパール社製、MCR30）を用いて、後述の実施例に記載の方法で測定される。水溶性重合体Aの固形分濃度が1質量%である水溶液の粘度は、 $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.65 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。当該粘度が $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、良好なサイクル特性が得られず、 $0.70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると、水溶性重合体Aを負極活物質の粒子表面に均一に被覆することが難しくなり、特に保存安定性が低下する。

[0037] 水溶性重合体Aの固形分濃度が1質量%である水溶液の粘度は、既知の方法、例えば水溶性重合体Aの重量平均分子量を変更することにより調整することができる。具体的には、水溶性重合体の重量平均分子量を高めることで当該粘度を高めることができ、水溶性重合体の重量平均分子量を低下させることで当該粘度を下げるができる。

[0038] （調製方法）

水溶性重合体Aの調製方法は特に限定されないが、水溶性重合体Aは、例えば上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合することにより調製される。なお、単量体組成物における全単量体中の各単量体の含有量（ $\text{mol}/100 \text{ g}$ ）は、通常、所望の水溶性重合体における各単量体単位の含有量（ $\text{mol}/100 \text{ g}$ ）と同様にする。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。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。重合に際しては、必要に応じて既知の乳化剤、重合開始剤等を使用することができる。なお、上記単量体組成物の重合を水系溶媒中で行う場合は、得られる水溶性重合体Aを含む水溶液を、そのまま負極合材スラリーに添加される負極バインダー組成物として使用してもよい。負極活物質粉末及び当該バインダー組成物を混合、攪拌して負極合材スラリーを調製することができる。

[0039] 水溶性重合体Aの水溶液である負極バインダー組成物は、溶媒の主成分として水を含む。溶媒には、水のみを用いてもよいが、水及び水に相溶可能な有機溶媒を含む混合溶媒を用いることもできる。バインダー組成物の溶媒の少なくとも一部は、特に限定されることなく、水溶性重合体を調製する際に使用した単量体組成物に含まれていた重合溶媒（例えば水）とすることができる。水溶性重合体Aの固形分濃度が1質量%である水溶液のpHは、7.5以上8.5以下であることが好ましい。pHが当該範囲内であると、バインダー組成物のハンドリング性が向上する。

[0040] 負極バインダー組成物は、上述した成分の他に、例えば増粘剤（上述した水溶性重合体Aに該当するものを除く）、レベリング剤等の添加剤成分を含有していてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のものを使用することができる。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。

[0041] 負極バインダーには、水溶性重合体A以外の樹脂（バインダー成分）を併用してもよい。但し、負極バインダーの主成分は、上記のように水溶性重合体Aであることが好ましい。水溶性重合体Aと併用するバインダー成分としては、本開示の効果を阻害するものでなければ特に限定されず、例えばスチレンブタジエン共重合体（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロースなどのセルロース樹脂、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0042] 負極合材層 3 4 における水溶性重合体 A の含有量は、負極活物質の質量に対して 1 ～ 7 質量%であることが好ましく、2 ～ 6 質量%がさらに好ましく、3 ～ 5 質量%が特に好ましい。水溶性重合体 A の含有量が 1 ～ 7 質量%であれば、充放電後においても活物質粒子同士の良好な接触状態が維持され易く、良好なサイクル特性と保存安定性が得られ易い。

[0043] 水溶性重合体 A は、上述のように負極活物質の粒子表面に対する吸着性が良好であり、活物質の粒子表面を広く均一に被覆していると考えられる。これにより、負極活物質同士の密着力が向上し、硬い負極合材層 3 4 が得られる。負極合材層 3 4 の硬さは、負極 1 2 のスティフネス試験により評価できる。負極合材層 3 4 は、例えばスティフネス試験における降伏応力が、100 mN 以上であり、好ましくは 130 mN 以上である。電極の折曲げ加工などでの合材脱落性を考慮すると、当該降伏応力は、300 mN 以下であることが好ましい。スティフネス試験における降伏応力は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0044] [セパレータ]

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂等が塗布されたものを用いてもよい。セパレータの厚みは、例えば 10 ～ 20 μm である。

[0045] セパレータと正極及び負極の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えば Ti、Al、Si、Mg の少なくとも 1 種を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、例えば当該フィラーを含有する

スラリーを正極、負極、又はセパレータの表面に塗布して形成することができる。

[0046] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

[0047] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0048] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタ

ン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0049] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0050] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ （ $1 < x < 6$ ， n は1又は2）、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ （ l, m は1以上の整数）等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1 L当り0.8～1.8 molとすることが好ましい。

実施例

[0051] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0052] <実施例1>

[負極バインダー組成物a1の調製]

セプタム付き1 Lフラスコに、イオン交換水1500 gを投入して、温度40℃に加熱し、流量100 mL／分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。

次に、イオン交換水 10 g と、アクリル酸 23.51 g（全単量体 100 部当たり 25 部、 $0.326 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ ）と、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EPETA、新中村化学（株）製、ATM-35E、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 35$ の化合物（I）に相当、官能数 = 4）1.69 g（全単量体 100 部当たり 1.69 部、 $8.92 \times 10^{-4} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ ）と、アクリルアミド 70.1 g（全単量体 100 部当たり 70.1 部）と、メチルアクリレート 4.7 g（全単量体 100 部当たり 4.7 部）とを混合して、シリンジでフラスコ内に注入した。その後、重合開始剤として過硫酸カリウムの 2.5% 水溶液 8.0 g をシリンジでフラスコ内に追加した。その 15 分後、重合促進剤としてテトラメチルエチレンジアミンの 2.0% 水溶液 40 g をシリンジで追加した。最初の過硫酸カリウムを添加してから 4 時間後に、再び過硫酸カリウムの 2.5% 水溶液 4.0 g をフラスコ内に追加し、さらにテトラメチルエチレンジアミンの 2.0% 水溶液 20 g を追加して、温度を 80℃ に昇温し、重合反応を進めた。3 時間後、フラスコを空气中に開放して重合反応を停止させ、生成物を温度 80℃ で脱臭し、残留モノマーを除去した。その後、水酸化リチウムの 10% 水溶液を用いて生成物の pH を 8 に調整して、負極バインダー組成物 a1（水溶性重合体 A1 を含む水溶液）を得た。

[0053] [負極合材スラリーの調製]

プラネタリーミキサーに、人造黒鉛（理論容量：360 mAh/g）90 質量部と、炭素被膜を有する SiO_x （ $x = 0.97$ 、理論容量：2300 mAh/g）10 質量部と、負極バインダー組成物 a1（固形分濃度：4.5%）を固形分相当で 3.0 質量部とを投入し、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た。その後、回転速度 40 rpm で 60 分混練して、ペースト状のスラリーを得た。さらに、粘度が $1100 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （B 型粘度計、測定条件は後述の「固形分 1 質量% 粘度」と同様）となるようにイオン交換水 80 質量部を加え、負極合材スラリー（固形分濃度は 4.5 質量%）を調製した。

[0054] [負極の作製]

調製した負極合材スラリーをコンマコーターを用いて、集電体である厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の表面に、塗付量が $8.4\sim 9.0\text{ mg/cm}^2$ となるように塗布した。当該スラリーが塗布された銅箔を、 300 mm/分 の速度で、温度 80°C のオープン内を2分間、さらに温度 110°C のオープン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、負極原反を得た。当該負極原反をロールプレス機にて密度が $1.58\sim 1.62\text{ g/cm}^3$ となるようプレスし、さらに、水分の除去及び架橋のさらなる促進を目的として、真空条件下、温度 105°C の環境に4時間置き、負極を得た。

[0055] [正極の作製]

プラネタリーミキサーに、コバルト酸リチウム (LiCoO_2 : LCO) 100質量部、アセチレンブラック2質量部（電気化学工業社製、HS-100）、ポリフッ化ビニリデン (PVDF、クレハ化学社製、KF-1100) 2質量部を添加し、さらに、分散媒として2-メチルピリロドン在全固形分濃度が67%となるように加えて混合し、正極合材スラリーを調製した。調製した正極合材スラリーをコンマコーターを用いて、集電体である厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、塗布量が $17.3\sim 17.7\text{ mg/cm}^2$ となるように塗布した。その後、当該スラリー組成物が塗布されたアルミ箔を、 0.5 m/分 の速度で温度 60°C のオープン内を2分間かけて搬送することにより、乾燥させた。その後、温度 120°C にて2分間加熱処理して、正極原反を得た。当該正極原反をロールプレス機にて密度が $3.40\sim 3.50\text{ g/cm}^3$ となるようプレスし、さらに、分散媒の除去を目的として、真空条件下、温度 120°C の環境に3時間置き、正極を得た。

[0056] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを、3:7の体積比で混合した混合溶媒に、 1.0 mol/L の濃度となるように六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を添加し、さらに2体積% (溶媒比) のビニレンカーボネートを添加して非水電解液を調製した。

[0057] [非水電解質二次電池の作製]

上記正極及び上記負極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するようにセパレータを介して各電極を渦巻き状に巻回して巻回型の電極体を作製した。セパレータには、単層のポリプロピレン製セパレータを用いた。当該電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、105℃で2時間真空乾燥した後、上記非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して非水電解質二次電池（ラミネートセル）を作製した。電池の設計容量は800mAhである。

[0058] <実施例2～5>

表1に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は、実施例1と同様にして負極バインダー組成物a2～a5（水溶性重合体A2～A5を含む水溶液）を調製した。負極バインダー組成物a1の代わりに、負極バインダー組成物a2～a5をそれぞれ用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極及び電池を作製した。

[0059] <実施例6>

負極合材スラリーの調製において、負極活物質に対する水溶性重合体A3の添加量が1質量%となるように負極バインダー組成物a3を混合したこと以外は、実施例3と同様にして負極及び電池を作製した。

[0060] <実施例7>

負極合材スラリーの調製において、負極活物質に対する水溶性重合体A3の添加量が5質量%となるように負極バインダー組成物a3を混合したこと以外は、実施例3と同様にして負極及び電池を作製した。

[0061] <実施例8>

人造黒鉛とSiO_xとの混合比を95：5に変更したものを負極活物質として用いたこと以外は、実施例3と同様にして負極及び電池を作製した。

[0062] <実施例9>

人造黒鉛とSiO_xとの混合比を70：30に変更したものを負極活物質として用いたこと以外は、実施例3と同様にして負極及び電池を作製した。

[0063] <実施例 10>

正極活物質として、 LiCoO_2 の代わりにニッケルコバルトアルミン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$: NCA) を用い、負極合材スラリーの調製において、スチレンブタジエン共重合体 (SBR) を添加し、人造黒鉛と SiO_x との混合比を 80 : 20 に変更したものを負極活物質として用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0064] <比較例 1, 2>

表 1 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は、実施例 1 と同様にして負極バインダー組成物 b 1, b 2 を調製した。負極バインダー組成物 a 1 の代わりに、負極バインダー組成物 b 1, b 2 をそれぞれ用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。なお、比較例 2 では、負極バインダー組成物 b 2 の調製において、2 官能性 (メタ) アクリレート単量体であるポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA、共栄社化学社製、ライトアクリレート 9EG-A) を使用した。

[0065] <比較例 3>

負極バインダー組成物として、ポリアクリル酸の水溶液 (アルドリッチ社製、重量平均分子量 = 45 万、1 質量%水溶液を NaOH (和光純薬、特級試薬) で pH = 8 に調整したもの) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0066] <比較例 4>

正極活物質として、 LiCoO_2 の代わりにニッケルコバルトアルミン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$: NCA) を用い、負極合材スラリーの調製において、スチレンブタジエン共重合体 (SBR) を添加し、人造黒鉛と SiO_x との混合比を 80 : 20 に変更したものを負極活物質として用いたこと以外は、比較例 3 と同様にして負極及び電池を作製した。

[0067] 下記の方法により、実施例・比較例で作製した各水溶性重合体の固形分濃度を 1 質量%とした水溶液の粘度 (固形分 1 質量%粘度)、各負極のスティフネス試験における降伏応力 (スティフネス降伏応力)、各電池の充電保存

時におけるガス発生量（保存安定性）、及び40サイクル後の容量維持率（サイクル特性）の評価を行い、評価結果を表1, 2に示した。

[0068] [固形分1質量%粘度]

各負極バインダー組成物に水を添加して固形分濃度を1質量%に調整し、測定用試料を得た。この測定用試料の粘度を、回転型レオメーターMCR 30（アントンパール社製）を用いて、温度25℃、せん断速度40（1/s）の条件で測定した。

[0069] [スティフネス降伏応力]

（1）負極の負極合材層が形成された部分を5cmの長さに切断して試験用極板片を作製し、この両端を2cm幅のガラス板の側面に張り合わせて直径2cmのアーチ体とする。（2）上下方向に移動する上板と、固定具を有する下板の間に上記試験用極板片のアーチ体を配置する。（3）上板を20mm/分の速度で下方に移動させて上記アーチ体の外周面を押圧する。このとき、上記アーチ体に発生する応力を測定し、その応力が急峻に低下する変曲点を求める。この変曲点が確認された時点における応力を計測する。当該応力が降伏応力である。

[0070] [ガス発生量（保存安定性）]

電解液注液後、温度25℃で5時間静置した電池を用いて、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、電池電圧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、電池電圧2.75Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限電池電圧4.30V）を行い、0.2Cの定電流法にて電池電圧3.00VまでCC放電を行なった。次に、電池の体積（V0）をアルキメデス法によって算出した。その後、温度25℃、0.2Cの定電流法にて電池電圧4.40Vまで充電し、温度80±2℃の条件下で3日間放置したのち、温度25℃、0.2Cの定電流法にて電池電圧3.00Vまで放電した。その後、電池の体積（V1）を測定し、ガス発生量 $\Delta V \text{ (mL)} = V1 \text{ (mL)} - V0 \text{ (mL)}$ で示されるガス発生量を求めた。

。ガス発生量が少ないほど、保存安定性（充電・高温保存時における安定性）に優れていることを示す。

[0071] [容量維持率 40 cycle（サイクル特性）]

電解液注液後、温度 25℃で5時間静置した電池を用いて、温度 25℃、0.2Cの定電流法にて、電池電圧 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、電池電圧 3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限電池電圧 4.30V）を行い、0.2Cの定電流法にて 3.00VまでCC放電を行なった。その後、温度 25℃の環境下、電池電圧 4.30-3.00V、1.0Cの充放電レートにて充放電の操作を40サイクル行った。そして、1サイクル目の容量、即ち初期放電容量 X1、及び40サイクル目の放電容量 X2を測定し、 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100 (\%)$ で示される容量維持率を求めた。

[0072]

[表1]

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	
		1	2	3	4	5	1	2	3	
水溶性重合体	単量体配合量 (全単量体 100 質量部 当たりの質量部)	アクリル酸	23.51	25	25	25	99.5	25	100	
		EPETA(4官能性)	1.69	0.2	0.5	1.8	1.8	0.5	1	0
		アクリルアミド	70.1	74.8	74.5	68.2	73.2	0	69	0
		メチルアクリレート	4.7	0	0	5	0	0	0	0
		PEGDA(2官能性)	0	0	0	0	0	0	5	0
	単量体単位含有量 (mol/100g)	アクリル酸 単量体単位	0.327	0.347	0.347	0.347	0.347	1.382	0.347	1.389
		4官能性(メタ)アクリ レート単量体単位	8.93×10^{-4}	1.06×10^{-4}	2.64×10^{-4}	9.51×10^{-4}	9.51×10^{-4}	2.64×10^{-4}	5.29×10^{-4}	0
		固形分 1 質量%粘度 (Pa・s)	0.35	0.056	0.13	0.64	0.3	0.91	1.65	0.09
	添加量 (対負極活物質、質量%)		3	3	3	3	3	3	3	3
	スティフネス降伏応力 (mN)		168	158	160	190	176	122	191	85
ガス発生量 (mL)		2.4	2.4	2.5	3.1	3.4	3.0	4.0	4.2	
容量維持率 40cycle (%)		91.3	92.1	92.9	93.6	91.8	90.7	92.0	89.7	

[0073]

[表2]

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	
		3	6	7	8	9	10	4	
水溶性重合体	単量体配合量 (全単量体 100 質量部 当たりの質量部)	アクリル酸	←	←	←	←	←	100	
		EPETA(4 官能性)	0.5	←	←	←	←	←	0
		アクリルアミド	74.5	←	←	←	←	←	0
		メチルアクリレート	0	←	←	←	←	←	←
		PEGDA(2 官能性)	0	←	←	←	←	←	←
	単量体単位含有量 (mol/100g)	アクリル酸 単量体単位	0.347	←	←	←	←	←	1.389
		4 官能性(メタ)アクリ レート単量体単位	2.64 x 10 ⁻⁴	←	←	←	←	←	0
		固形分 1 質量%粘度 (Pa・s)	0.13	←	←	←	←	←	0.91
		添加量 (対負極活物質 質量%)	3	1	5	3	←	←	←
		SBR (対負極活物質 質量%)	0	←	←	←	←	1	1
正極活物質	黒鉛／SiO _x (質量比)	90/10	←	←	95/5	70/30	80/20	←	
		LOO	←	←	←	←	NCA	←	
スファイネス降伏応力 (mN)		160	135	190	165	160	299	146	
ガス発生量 (mL)		2.5	1.3	2.5	2.8	2.9	9.0	11.1	
容量維持率 40cycle (%)		92.9	91.5	93.5	93.3	89.0	90.0	83.0	

[0074] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 5 の電池はいずれも、比較例 1, 3 の電池と比較して 40 サイクル後の容量維持率が高く、サイクル特性に優れていた。さらに、実施例 1 ～ 5 の電池はいずれも、比較例 2, 3 の電池と比較して充電保存時（高温保存時）のガス発生量が少なく、保存安定性に優れていた。比較例 1 の電池は保存安定性は良好であるもののサイクル特性に劣り、比較例 2 の電池はサイクル特性は良好であるものの保存安定性に劣る。負極バインダーとしてポリアクリル酸を用いた比較例 3 の電池は、サイクル特性、保存安定性ともに不良であった。即ち、実施例 1 ～ 5 の電池では、優れたサイクル特性及び保存安定性が両立されている。

[0075] 表 2 に示すように、水溶性重合体の添加量を変更した場合（実施例 6, 7）、負極活物質の黒鉛と SiO_x の混合比を変更した場合（実施例 8, 9）についても、40 サイクル後の容量維持率が高く、充電保存時（高温保存時）のガス発生量が少なかった。実施例 9 の電池では、容量維持率が 89.0% であったが、 SiO_x の添加量が 30 質量%であることを考慮すると良好な値であると言える。また、正極活物質の種類及び負極活物質の黒鉛と SiO_x の混合比を変更し、負極バインダーとして SBR を併用した場合（実施例 10）についても、対応する比較例 4 の電池と比べて優れたサイクル特性、保存安定性を有していた。

符号の説明

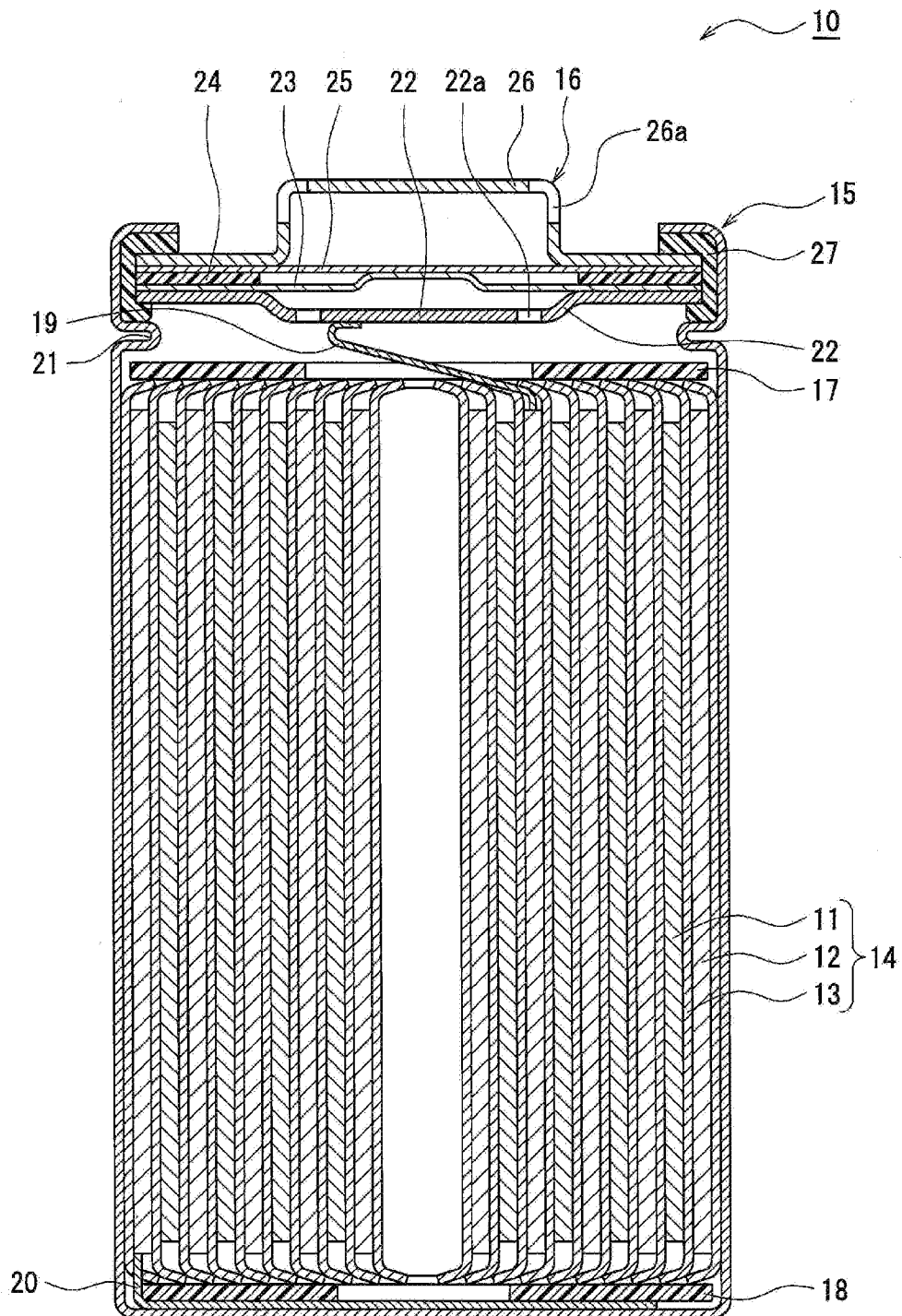
[0076] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 ケース本体、16 封口体、17, 18 絶縁板、19 正極リード、20 負極リード、21 張り出し部、22 フィルタ、22a フィルタ開口部、23 下弁体、24 絶縁部材、25 上弁体、26 キャップ、26a キャップ開口部、27 ガスケット、33 負極集電体、34 負極合材層、35 炭素系活物質、36 シリコン系活物質

請求の範囲

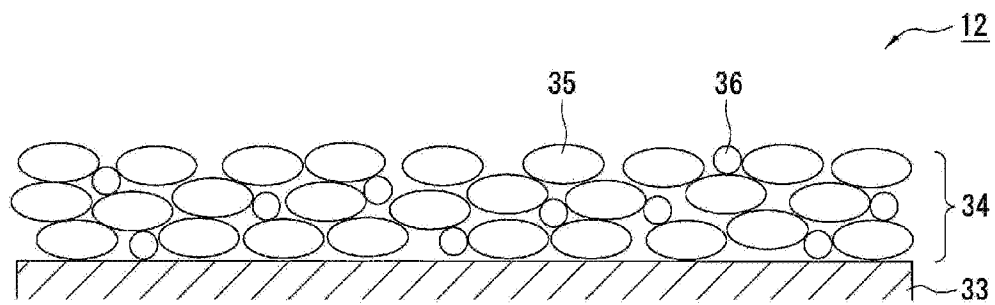
- [請求項1] 正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、
- 前記負極は、負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とを備え、
- 前記負極合材層は、シリコン系活物質を含む負極活物質と、水溶性重合体とを含み、
- 前記水溶性重合体は、アクリル酸単量体単位を $0.30 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.40 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下、及び4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を $10^{-4} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $10^{-3} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下含み、且つ当該重合体の固形分濃度を1質量%とした水溶液の粘度が $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記負極活物質は、炭素系活物質をさらに含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記炭素系活物質と前記シリコン系活物質との質量比は、95：5～70：30である、請求項2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記水溶性重合体は、前記4官能性（メタ）アクリレート単量体単位を $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $9.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記水溶性重合体は、前記アクリル酸単量体単位を $0.32 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.35 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記水溶性重合体の固形分濃度を1質量%とした水溶液の粘度が、 $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.65 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記水溶性重合体の含有量は、前記負極活物質の質量に対して1～

7 質量％である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, C08F220/06(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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)

H01M4/13, C08F220/06, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-160638 A (Daiso Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), paragraphs [0019], [0022] to [0023], [0044], [0052] to [0053], [0076] & EP 2858151 A1 paragraphs [0029], [0032] to [0033], [0056], [0064] to [0065], [0091] & US 2015/0137030 A1 & WO 2013/180103 A1 & TW 201407867 A & CN 104285322 A & KR 10-2015-0027058 A	1-7
A	JP 2003-268053 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), claim 1; paragraph [0011] (Family: none)	1-7

☒ 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
26 May 2016 (26.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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/JP2016/001294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/014006 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 23 January 2014 (23.01.2014), claims 1 to 4; paragraphs [0074], [0082] to [0083], [0088], [0094] to [0096] & CN 104247110 A & KR 10-2015-0035515 A	1-7
A	WO 2014/098233 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claim 1; paragraphs [0024] to [0025], [0031] to [0034], [0054] to [0055], [0103], [0124] & TW 201429034 A	1-7
P,A	WO 2015/133154 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 September 2015 (11.09.2015), paragraphs [0031] to [0033], [0037], [0040], [0050] to [0051], [0107], [0119] to [0120] (Family: none)	1-7
P,A	WO 2015/186363 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 December 2015 (10.12.2015), paragraphs [0034] to [0037], [0044] to [0045], [0056], [0099], [0105] to [0106], [0138] (Family: none)	1-7
E,A	WO 2016/067635 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 May 2016 (06.05.2016), paragraphs [0027], [0052], [0089], [0091], [0096]; example 8 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, C08F220/06(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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. H01M4/13, C08F220/06, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-160638 A (ダイソー株式会社) 2014.09.04, 段落0019、 0022-0023、0044、0052-0053、0076 & EP 2858151 A1, [0029], [0032]-[0033], [0056], [0064]-[0065], [0091] & US 2015/0137030 A1 & WO 2013/180103 A1 & TW 201407867 A & CN 104285322 A & KR 10-2015-0027058 A	1-7
A	JP 2003-268053 A (日立化成工業株式会社) 2003.09.25, 請求項1、 段落0011 (ファミリーなし)	1-7

☑ 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

26.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松嶋 秀忠

4 X

9836

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	WO 2014/014006 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014.01.23, 請求項1-4、段落0074、0082-0083、0088、0094-0096 & CN 104247110 A & KR 10-2015-0035515 A	1-7
A	WO 2014/098233 A1 (日立化成株式会社) 2014.06.26, 請求項1、段落0024-0025、0031-0034、0054-0055、0103、0124 & TW 201429034 A	1-7
P, A	WO 2015/133154 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.09.11, 段落0031-0033、0037、0040、0050-0051、0107、0119-0120 (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2015/186363 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.12.10, 0034-0037、0044-0045、0056、0099、0105-0106、0138 (ファミリーなし)	1-7
E, A	WO 2016/067635 A1 (日本ゼオン株式会社) 2016.05.06, 段落0027、0052、0089、0091、0096、実施例8 (ファミリーなし)	1-7