

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7597023号
(P7597023)

(45)発行日 令和6年12月10日(2024.12.10)

(24)登録日 令和6年12月2日(2024.12.2)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M 4/139(2010.01)	H 0 1 M 4/139
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13
H 0 1 M 10/0566(2010.01)	H 0 1 M 10/0566
C 0 8 F 293/00 (2006.01)	C 0 8 F 293/00

請求項の数 6 (全27頁)

(21)出願番号	特願2021-514242(P2021-514242)	(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4月17日(2020.4.17)	(74)代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/016905	(74)代理人	230118913 弁理士 杉村 光嗣
(87)国際公開番号	WO2020/213722	(74)代理人	100150360 弁理士 寺嶋 勇太
(87)国際公開日	令和2年10月22日(2020.10.22)	(74)代理人	100195017 弁理士 水間 章子
審査請求日	令和5年3月20日(2023.3.20)	(72)発明者	浅野 順一 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
(31)優先権主張番号	特願2019-79514(P2019-79514)	(72)発明者	伊東 幸枝
(32)優先日	平成31年4月18日(2019.4.18)		
(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】 非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池正極用スラリー組成物、非水系二次電池用正極、および非水系二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合体Aを含有する非水系二次電池正極用バインダー組成物であって、
前記重合体Aは、ニトリル基含有単量体単位を80.0質量%以上99.9質量%以下の割合で含有し、カルボン酸基含有単量体単位および(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の少なくとも一方を更に含み、
前記重合体A中におけるその他の単量体単位の含有割合が0質量%であり、
前記重合体Aの重量平均分子量(Mw)が700,000以上2,000,000以下であり、

前記重合体Aの分子量が500,000未満の成分の割合が2.7%未満である、非水系二次電池正極用バインダー組成物。

【請求項2】

前記重合体Aの分子量分布(Mw/Mn)が3.0未満である、請求項1に記載の非水系二次電池正極用バインダー組成物。

【請求項3】

前記重合体Aの電解液膨潤度が120質量%以上250質量%以下であり、
前記電解液膨潤度は、前記重合体AのN-メチル-2-ピロリドン分散液を、温度120、2時間の条件で乾燥して作製した試験片の質量W0と、前記試験片を電解液に温度60で72時間浸時間した後の当該試験片の質量W1とを用いて(W1/W0)×100にて計算されるものであり、

前記電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（体積混合比：エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝3／7）に、LiPF₆を当該混合溶媒に対して1.0mol/Lの濃度で溶かした溶液である、請求項1または2に記載の非水系二次電池正極用バインダー組成物。

【請求項4】

正極活物質と、導電材と、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系二次電池正極用バインダー組成物とを含む、非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項5】

請求項4に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した正極合材層を備える、非水系二次電池用正極。

【請求項6】

正極、負極、セパレータ、および電解液を備える非水系二次電池であって、前記正極が、請求項5に記載の非水系二次電池用正極である、非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池正極用スラリー組成物、非水系二次電池用正極、および非水系二次電池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、さら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。そのため、近年では、二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

【0003】

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電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備えている。そして、電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などを分散媒に分散させてなるスラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成される。

【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、電極合材層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている。

【0005】

具体的には、例えば特許文献1では、ニトリル基を含有する単量体に由来する繰り返し単位を80重量%以上99.9重量%以下含み、且つ、エチレン性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を0.1重量%以上20重量%以下含み、そして、重量平均分子量が50万～200万であり、分子量分布（Mw/Mn）が3以上13以下である重合体を含むバインダー組成物が開示されている。そして、特許文献1によれば、上述した重合体を含むバインダー組成物を用いることで、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させうる電極を作製することができる。

また、例えば特許文献2では、ハロゲン原子を含まず、かつ主鎖に不飽和結合を含まないブロックコポリマーを含み、ブロックコポリマーが、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを含有する電解液に対して相溶性を示すセグメントA、および、電解液に対して相溶性を示さないセグメントBを有し、セグメントAが、エステル基中のアルキル基の炭素数が1～5のアクリル酸アルキルエステル、エステル基中のアルキル基の炭素数が1～5のメタクリル酸アルキルエステル、および/又はカルボン酸基を有する単量体に基づく重合単位を有し、セグメントBが、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}=\text{CH}_2$ - 不飽和ニトリル化合物、スチレン系単量体、エステル基中のアルキル基の炭素数が6以上のアクリル酸アルキルエステルおよび/又はエステル基中のアルキル基の炭素数が6以上のメタクリル酸アルキルエステルに基づく重合単位を有するリチウムイオン二次電池電極用バインダーが開示されている。なお

10

20

30

40

50

、特許文献2に記載のブロックコポリマーの重量平均分子量は、1,000～500,000の範囲である。そして、特許文献2によれば、上述したブロックコポリマーを含むリチウムイオン二次電池電極用バインダーを用いることで、高温特性および長期サイクル特性が向上した、リチウムイオン二次電池などに使用される二次電池用電極を提供することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第5573966号公報

【文献】特許第5696664号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、近年では二次電池の更なる性能の向上が求められているところ、上記従来のバインダー組成物には、二次電池のサイクル特性を良好に維持しつつ、当該バインダー組成物を用いて形成される電極合材層と集電体との密着強度（以下、「ピール強度」と称する。）を高めるといふ点において改善の余地があった。

【0008】

そこで、本発明は、ピール強度に優れた電極合材層を形成することができ、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池電極用バインダー組成物および非水系二次電池正極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

20

また、本発明は、正極合材層のピール強度に優れ、且つ、非水系二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池用正極を提供することを目的とする。

そして、本発明は、サイクル特性等の電池特性に優れた非水系二次電池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】

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の組成および重量平均分子量を有し、且つ、分子量が所定範囲である成分を所定の割合で有する重合体Aを含む非水系二次電池電極用バインダー組成物を用いることにより、上記課題を有利に解決することができることを見出し、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、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物（以下、単に、「バインダー組成物」と略記する場合がある。）は、重合体Aを含有する非水系二次電池電極用バインダー組成物であって、前記重合体Aは、ニトリル基含有単量体単位を80.0質量%以上99.9質量%以下の割合で含有し、前記重合体Aの重量平均分子量（Mw）が700,000以上2,000,000以下であり、前記重合体Aの分子量が500,000未満の成分の割合が30%未満であることを特徴とする。このように、ニトリル基含有単量体単位を80.0質量%以上99.9質量%以下の割合で含有し、重量平均分子量（Mw）が700,000以上2,000,000以下であり、分子量が500,000未満の成分の割合が30%未満である重合体Aを含むバインダー組成物を用いれば、ピール強度に優れた電極合材層を形成することができ、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる。

40

ここで、本発明において、重合体が「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単位由来の構造単位が含まれている」ことを意味する。なお、本発明において、各「単量体単位の含有割合」は、¹H-NMRなどの各磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

また、本発明において、重合体の「重量平均分子量」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

そして、本発明において、「分子量が500,000未満の成分の割合」は、ゲル浸透

50

クロマトグラフィーによって得られるクロマトグラムを使用し、クロマトグラム中のピークの総面積（A）に対するクロマトグラム中の分子量が500，000未満の成分のピークの面積の合計（X）の割合 $[= (X / A) \times 100 \%]$ を算出することにより求めることができる。

【0011】

ここで、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、前記重合体Aの分子量分布（ M_w / M_n ）が3.0未満であることが好ましい。分子量分布（ M_w / M_n ）が3.0未満である重合体Aを含むバインダー組成物を用いれば、ピール強度により優れた電極合材層を形成することができ、且つ、二次電池により良好なサイクル特性を発揮させることができる。

10

なお、本発明において、「分子量分布（ M_w / M_n ）」とは、数平均分子量（ M_n ）に対する重量平均分子量（ M_w ）の比を指す。そして、本発明において、重合体の「分子量分布」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

【0012】

また、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、前記重合体Aの電解液膨潤度が120質量%以上250質量%以下であることが好ましい。なお、前記電解液膨潤度は、前記重合体AのN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と称する場合がある。）分散液を、温度120、2時間の条件で乾燥して作製した試験片の質量 W_0 と、前記試験片を電解液に温度60で72時間浸時間した後の当該試験片の質量 W_1 とを用いて $(W_1 / W_0) \times 100$ にて計算されるものであり、前記電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（体積混合比：エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート=3/7）に、 $LiPF_6$ を当該混合溶媒に対して1.0mol/Lの濃度で溶かした溶液である。重合体Aの電解液膨潤度を上記範囲内とすることにより、ピール強度が向上した電極合材層を形成できるとともに、二次電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

20

【0013】

更に、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、前記重合体Aが、カルボン酸基含有単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の少なくとも一方を更に含むことが好ましい。重合体Aが、カルボン酸基含有単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の少なくとも一方を含んでいれば、電極合材層のピール強度をより向上させることができる。

30

ここで、本明細書において「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび/又はメタクリルを意味する。

【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、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物（以下、単に「スラリー組成物」と略記する場合がある。）は、正極活物質と、導電材と、上述した非水系二次電池電極用バインダー組成物の何れかと、を含むことを特徴とする。このように、正極活物質と、導電材と、上述したバインダー組成物の何れかと、を含むスラリー組成物を用いれば、ピール強度に優れた電極合材層を形成することができ、且つ、非水系二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる。

40

【0015】

そして、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、本発明の非水系二次電池用正極は、上述した非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した正極合材層を備えることを特徴とする。上述したスラリー組成物を用いれば、ピール強度に優れた正極合材層を備え、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池用正極を得ることができる。

【0016】

更に、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、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータ、および電解液を備える非水系二次電池であ

50

って、前記正極が上述した非水系二次電池用正極であることを特徴とする。こように、上述した非水系二次電池用正極を用いれば、サイクル特性等の電池特性に優れた二次電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、ピール強度に優れた電極合材層を形成することができ、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池電極用バインダー組成物および非水系二次電池正極用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、正極合材層のピール強度に優れ、且つ、非水系二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池用正極を提供することができる。

10

そして、本発明によれば、サイクル特性等の電池特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、非水系二次電池電極用スラリー組成物を調製する際に用いることができる。そして、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、特に、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物を調製する際に好適に用いることができる。

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の正極を作製する際に用いることができる。

20

そして、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した非水系二次電池用正極を備えている。

【0019】

(非水系二次電池電極用バインダー組成物)

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、重合体Aを含み、任意に、溶媒および二次電池の電極に配合されうるその他の成分を更に含有する。

【0020】

ここで、本発明のバインダー組成物において、重合体Aは、(i)ニトリル基含有単量体単位を80.0質量%以上99.9質量%以下の割合で含有し、(ii)重量平均分子量(Mw)が700,000以上2,000,000以下であり、(iii)分子量が500,000未満の成分の割合が30%未満であることを特徴とする。

30

【0021】

そして、本発明のバインダー組成物を用いれば、ピール強度に優れた電極合材層を形成することができ、且つ、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる。

【0022】

<重合体A>

重合体Aは、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物を使用して集電体上に電極合材層を形成することにより作製した電極において、電極合材層に含まれる成分が電極合材層から脱離しないよう保持する(即ち、結着材として機能する)成分である。

40

【0023】

[重合体Aの組成]

そして、重合体Aは、繰り返し単位として、ニトリル基含有単量体を上述した所定の割合で含有することを必要とする。更に、重合体Aは、繰り返し単位として、カルボン基含有単量体および(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の少なくとも一方を更に含むことが好ましく、任意に、上記以外のその他の単量体単位を更に含むうる。

【0024】

- 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。重合体Aがニトリル基含有単量体単位を含有していることにより、バインダー組成物を用いて

50

形成される電極合材層のピール強度を優れたものとする事ができる。

【0025】

そして、ニトリル基含有単量体単位を形成しうるニトリル基含有単量体としては、
 - 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、
 - 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、
 - 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；
 - クロロアクリロニトリル、
 - ブロモアクリロニトリルなどの
 - ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、
 - エチルアクリロニトリルなどの
 - 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、ピール強度に優れた正極合材層を形成できる観点から、アクリロニトリルおよ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。

10

なお、ニトリル基含有単量体は、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。

【0026】

そして、重合体A中におけるニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体Aに含有される全繰り返し単位を100.0質量%として、80.0質量%以上であることが必要であり、82.0質量%以上であることが好ましく、85.0質量%以上であることがより好ましく、99.9質量%以下であることが必要であり、95.0質量%以下であることが好ましい。重合体A中におけるニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記下限以上とすることで、重合体Aが電解液中で過度に膨潤することにより二次電池の内部抵抗が上昇することを抑制して、二次電池のサイクル特性および高温保存特性を良好に維持することができる。一方、重合体A中におけるニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記上限以下とすることで、重合体Aの柔軟性を確保し、電極を作製する際のプレス性を向上させて、電極密度を高めることができる。

20

【0027】

- カルボン酸基含有単量体単位 -

カルボン酸基含有単量体単位は、カルボン酸基含有単量体由来の繰り返し単位である。重合体Aがカルボン酸基含有単量体単位を含有していることにより、バインダー組成物を用いて形成される電極合材層のピール強度を向上させることができる。

【0028】

ここで、カルボン酸基含有単量体単位を形成しうるカルボン酸基含有単量体としては、
 モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およ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。

30

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、
 - アセトキシアクリル酸、
 - trans-アリアルオキシアクリル酸、
 - クロロ-
 - E-メトキシアクリル酸、
 - ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

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。

40

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、カルボン酸基含有単量体としては、加水分解によりカルボン酸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、
 -

50

エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステルおよびジエステルも挙げられる。

そしてこれらの中でも、カルボン酸基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、およびイタコン酸が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

なお、カルボン酸基含有単量体は、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。

【0029】

そして、重合体A中のカルボン酸基含有単量体単位の含有割合は、重合体Aに含有される全繰り返し単位を100.0質量%として、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上であり、好ましくは10.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下である。重合体A中におけるカルボン酸基含有単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることで、電極合材層のピール強度を良好に向上させることができる。

10

【0030】

- (メタ)アクリル酸エステル単量体単位 -

(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の繰り返し単位である。重合体Aが(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有していることにより、バインダー組成物を用いて形成される電極合材層のピール強度をより向上させることができるとともに、電極合材層に柔軟性を付与することができる。

【0031】

そして、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成しうる(メタ)アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレートおよびt-ブチルアクリレートなどのブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルシクロアクリレート、-ヒドロキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートおよびt-ブチルメタクリレートなどのブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのオクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

20

30

中でも、二次電池の出力特性およびサイクル特性を向上させる観点からは、(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が8以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。

なお、(メタ)アクリル酸エステル単量体は、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。

【0032】

そして、重合体A中における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、重合体A中に含有される全繰り返し単位を100.0質量%として、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは4.0質量%以上であり、好ましくは20.0質量%以下、より好ましくは10.0質量%以下である。重合体A中における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることで、電極合材層のピール強度を更に向上させることができる。

40

【0033】

- その他の単量体単位 -

その他の単量体単位は、上述したニトリル基含有単量体、カルボン酸基含有単量体、および(メタ)アクリル酸エステル単量体以外の単量体由来の繰り返し単位である。ここで、重合体Aが含有しうるその他の単量体単位としては、特に限定されることなく、例えば、芳香族ビニル単量体単位、架橋性単量体単位、(メタ)アクリルアミド単量体単位など

50

が挙げられる。

ここで、本明細書において、「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミドを意味する。

なお、その他の単量体は、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。

【0034】

- 芳香族ビニル単量体単位 -

芳香族ビニル単量体単位を形成しうる芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、
- メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

なお、芳香族ビニル単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率
10

【0035】

- 架橋性単量体単位 -

架橋性単量体単位は、架橋性基を有する単量体に由来する単量体単位である。架橋性単
量体単位を含むことにより、少量で重合体Aの架橋密度を高くすることができ、かつ電解
液膨潤性を低くすることができ、その結果、得られる二次電池の寿命特性を向上できる。

架橋性単量体単位を形成しうる架橋性単量体としては、1つのオレフィン性二重結合を
持つ単官能性単量体に熱架橋性の架橋性基が含まれる化合物が好ましく、例えば、エポキ
シ基、オキセタニル基、及びオキサゾリン基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含
む単量体が挙げられる。これらの中でも、エポキシ基を含有する単量体が架橋及び架橋密
20

エポキシ基を含有する単量体としては、例えば、炭素-炭素二重結合およびエポキシ基
を含有する単量体、ハロゲン原子およびエポキシ基を含有する単量体が挙げられる。

炭素-炭素二重結合およびエポキシ基を含有する単量体としては、例えば、ビニルグリ
シジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタ
クリレートなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などが挙げられる。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】

- (メタ)アクリルアミド単量体単位 -

(メタ)アクリルアミド単量体単位を形成しうる(メタ)アクリルアミド単量体として
は、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジエチルアクリアミド、ジメチルメタ
クリルアミド等が挙げられる。

なお、(メタ)アクリルアミド単量体は、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。

【0037】

そして、重合体A中におけるその他の単量体単位の含有割合は、重合体A中に含有され
る全繰り返し単位を100.0質量%として、例えば、0.1質量%以上20.0質量%
以下とすることができ、0質量%であってもよい。

【0038】

[重量平均分子量(Mw)]

そして、重合体Aは、重量平均分子量(Mw)が、700,000以上であることが必
要であり、1,000,000以上であることが好ましく、2,000,000以下であ
ることが必要であり、1,800,000以下であることが好ましく、1,500,00
0以下であることがより好ましい。重合体Aの重量平均分子量(Mw)を上記下限以上と
することにより、バインダー組成物を用いてスラリー組成物を調製した際に、スラリー組
成物中に含まれる固形分が沈降するのを抑制して、ピール強度に優れた電極合材層を形成
することができる。一方、重合体Aの重量平均分子量(Mw)が上記上限以下であること
により、バインダー組成物を用いて得られるスラリー組成物が過度に増粘することがない
ため、電極合材層の厚みを均一にして、ピール強度に優れた電極合材層を形成することが
40

なお、重合体 A の重量平均分子量は、例えば、重合体 A の調製方法（重合開始剤の量など）を変更することにより調整することができる。

【0039】

[分子量が500, 000未満の成分の割合]

また、重合体 A は、分子量が500, 000未満の成分の割合が、30%未満であることが必要であり、27%未満であることが好ましく、25%未満であることがより好ましい。重合体 A の分子量が500, 000未満の成分の割合が30%未満であることにより、バインダー組成物中の低分子量成分が少なくなるため、電極合材層と集電体界面との密着性を高めることができ、その結果、電極合材層のピール強度を優れたものとすることができる。加えて、電極活物質の移動を阻害する低分子量成分の量が制限されていることにより電解液の粘度の上昇を抑制できるためと推察されるが、二次電池の高温保存特性を優れたものとすることができる。

10

そして、重合体 A は、分子量が400, 000未満の成分の割合が25%未満であることが好ましく、分子量が300, 000未満の成分の割合が20%未満であることがより好ましい。これにより、バインダー組成物中の低分子量成分がより少なくなるため、電極合材層と集電体界面との密着性をより高めることができ、その結果、電極合材層のピール強度をより優れたものとするすることができる。加えて、二次電池の高温保存特性をより優れたものとするすることができる。

なお、分子量が500, 000未満の成分の割合は、例えば、重合体 A の調製方法を変更することに調整することができる。具体的には、重合体 A の調製に際し、後述するリビングラジカル重合を用いることにより、分子量が500, 000未満の成分の割合が低い重合体 A を得ることができる。

20

【0040】

[分子量分布(Mw/Mn)]

更に、重合体 A は、分子量分布(Mw/Mn)が、3.0未満であることが好ましく、2.7未満であることがより好ましく、2.5未満であることが更に好ましく、2.0未満であることが特に好ましい。重合体 A の分子量分布(Mw/Mn)を3.0未満とすることにより、バインダー組成物中の低分子量成分がより少なくなるため、電極合材層と集電体界面との密着性をより高めることができ、その結果、電極合材層のピール強度をより優れたものとするすることができる。加えて、電極活物質の移動を阻害する低分子量成分の量がより制限されていることにより電解液の粘度の上昇をより抑制できるためと推察されるが、二次電池の高温保存特性をより優れたものとするすることができる。

30

なお、重合体 A の分子量分布(Mw/Mn)の下限値は特に限定されないが、通常1超である。

また、重合体 A の分子量分布(Mw/Mn)は、例えば、重合体 A の調製方法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、重合体 A の調製に際し、後述するリビングラジカル重合を用いることにより、分子量分布(Mw/Mn)の値が小さい重合体 A を得ることができる。

【0041】

[電解液膨潤度]

ここで、重合体 A の電解液膨潤度は、好ましくは120質量%以上、より好ましくは150質量%以上であり、好ましくは250質量%以下、より好ましくは200質量%以下である。電解液膨潤度を上記下限以上とすることにより、重合体 A がNMPに溶解し易くなる。従って、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物のスラリー安定性が向上するため、ピール強度がより一層向上した電極合材層を形成することができる。一方、重合体 A の電解液膨潤度を上記上限以下とすることにより、電解液中において重合体 A が膨潤し難くなる。従って、バインダー組成物を用いて作製した二次電池において、重合体 A の膨潤に起因して電極の膨らみが発生するのを抑制することができ、その結果、二次電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

40

なお、重合体 A の電解液膨潤度は、例えば、重合体 A の調製に用いる単量体の種類およ

50

び/または比率を変更することにより調製することができる。

【0042】

[重合体Aの調製方法]

重合体Aの調製方法は特に限定されず、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を重合して重合体Aを得ることができる。

ここで、本発明において単量体組成物中の各単量体単位の含有割合は、重合体A中の各単量体単位の含有割合に準じて定めることができる。

また、重合様式は、特に限定されることなく、例えば、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を用いてもよい。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。そして、重合に使用されうる乳化剤、分散剤、重合開始剤、連鎖移動剤などは、一般に用いられるものを使用することができる。

10

【0043】

ここで、一例として、上述した重合体Aをリビングラジカル重合反応により調製する方法について説明する。但し、重合体Aの調製方法は、下記の一例に限定されるものではない。

【0044】

-リビングラジカル重合による重合体Aの調製-

リビングラジカル重合による重合体Aの調製では、上述した単量体を含む単量体組成物を重合する際に、重合開始剤としてRAFT化合物、または有機テルル化合物を使用することが好ましい。その際、任意に、アゾ系重合開始剤を有機テルル化合物と併用してもよい。アゾ系重合開始剤を併用することにより、リビングラジカル重合反応を促進させることができる。そして、リビングラジカル重合によれば、重合体Aの分子量の制御を容易に行うことができるため、分子量が500,000未満の成分の割合が30%未満であることを必要とする重合体Aを効率的に製造することができる。

20

【0045】

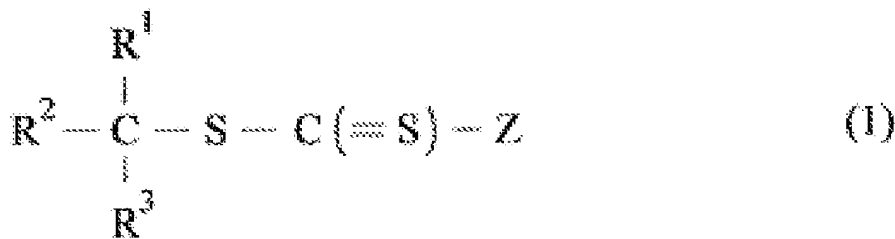
-RAFT化合物-

リビングラジカル重合で用いるRAFT化合物(可逆的付加-開裂連鎖移動(reversible addition-fragmentation chain transfer: RAFT)型のラジカル重合化合物)としては、例えば、国際公開第2011/040288号に記載のものを使用することができる。なお、RAFT化合物は、下記一般式(I)で表される。

30

【0046】

【化1】



40

【0047】

式(I)中、R¹、R²は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基及びフェニル基から成る群より選ばれる少なくとも一つであり、R³は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、C(=O)OR⁴基、C(=O)R⁴基、ハロゲン基、シアノ基、及びニトロ基から成る群より選ばれる少なくとも一つであって、R⁴は、水素原子または炭素数1~12のアルキル基であり、Zは、SR⁵、OR⁵、炭素数1~12のアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基、及びフェニル基から成る群より選ばれる少なくとも一つであって、R⁵は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基またはフェニル基である。

50

【 0 0 4 8 】

- 有機テルル化合物 -

リビングラジカル重合で用いる有機テルル化合物としては、例えば、特開 2 0 1 8 - 1 7 2 5 9 1 号公報、再表 2 0 1 7 - 1 7 0 2 5 0 号公報、および再表 2 0 1 5 - 0 8 0 1 8 9 号公報に記載のものを使用することができる。

【 0 0 4 9 】

そして、有機テルル化合物の具体例としては、3 - メチルテラニル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 2 - メチル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 2 - フェニル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 3 - メチル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 3 - フェニル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 3 - シクロヘキシル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 3 - シアノ - 1 - プロペン、3 - エチルテラニル - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 3 - ジメチルアミノカルボニル - 1 - プロペン、3 - [(n - プロピル)テラニル] - 1 - プロペン、3 - イソプロピルテラニル - 1 - プロペン、3 - (n - ブチル)テラニルプロペン、3 - [(n - ヘキシル)テラニル] - 1 - プロペン、3 - フェニルテラニル - 1 - プロペン、3 - [(p - メチルフェニル)テラニル] - 1 - プロペン、3 - シクロヘキシルテラニル - 1 - プロペン、3 - [(2 - ピリジル)テラニル] - 1 - プロペン、3 - メチルテラニル - 2 - ブテン、3 - メチルテラニル - 1 - シクロペンテン、3 - メチルテラニル - 1 - シクロヘキセン、3 - メチルテラニル - 1 - シクロオクテン、3 - エチルテラニル - 1 - シクロヘキセン、3 - メチルテラニル - 1 - シクロヘキセン、3 - [(n - プロピル)テラニル] - 1 - シクロヘキセン、3 - [(n - ブチル)テラニル] - 1 - シクロヘキセン、2 - (メチルテラニルメチル)アクリル酸メチル、2 - (メチルテラニルメチル)アクリル酸エチル、2 - (メチルテラニルメチル)アクリル酸 n - ブチル、2 - (エチルテラニルメチル)アクリル酸メチル、2 - [(n - ブチル)テラニルメチル]アクリル酸メチル、2 - (シクロヘキシルテラニルメチル)アクリル酸メチル、1, 4 - ビス(メチルテラニル) - 2 - ブテン、1, 4 - ビス(エチルテラニル) - 2 - ブテン、1, 4 - ビス[(n - ブチル)テラニル] - 2 - ブテン、1, 4 - ビス(シクロヘキシルテラニル) - 2 - ブテン、1, 4 - ビス(フェニルテラニル) - 2 - ブテン、(メチルテラニルメチル)ベンゼン、(メチルテラニルメチル)ナフタレン、エチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピオネート、エチル - 2 - メチル - 2 - n - ブチルテラニル - プロピオネート、(2 - トリメチルシロキシエチル) - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピオネート、(2 - ヒドロキシエチル) - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピオネート、(3 - トリメチルシリルプロバルギル) - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピオネート、2 - メチルテラニル - イソブチレート、2 - (メチルテラニル)イソブチル酸エチルなどが挙げられる。

これらの有機テルル化合物は、1 種類を単独で、又は 2 種類以上を任意の比率で混合して用いることができる。

【 0 0 5 0 】

[アゾ系重合開始剤]

また、アゾ系重合開始剤としては、通常のラジカル重合で使用されるアゾ系重合開始剤であれば特に制限なく使用することができ、その具体例としては、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサニルボニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、4, 4' - アゾビス(4 - シアノバレリアン酸)、1, 1' - アゾビス(1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチルアミド)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルアミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2 - シアノ - 2 - プロピルアゾホルムアミド、2, 2' - アゾビス(N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビ

10

20

30

40

50

ス（N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド）などが挙げられる。

これらのアゾ系重合開始剤は、1種類を単独で、又は2種類以上を任意の比率で混合して用いることができる。

【0051】

ここで、重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、通常は、重合に用いる単量体100質量部に対して、好ましくは0.01モル以上、より好ましくは0.05モル以上であり、好ましくは1モル以下、より好ましくは0.5モル以下である。

【0052】

そして、アゾ系重合開始剤を併用する場合において、アゾ系重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、通常は、有機テルル化合物1モルに対して、好ましくは1モル以上、より好ましくは2モル以上であり、好ましくは10モル以下、より好ましくは5モル以下である。

10

【0053】

重合反応に際しては、溶媒を使用してもよく、溶媒を使用しなくてもよい。溶媒を使用する場合に、用いられる溶媒としては、特に限定されず、例えば、バインダー組成物に任意が任意に含むうる、後述の有機溶媒が挙げられる。

【0054】

また、重合温度は、特に限定されないが、通常は、0 ~ 100、好ましくは20 ~ 80である。また、重合時間は、特に限定されないが、通常は、1分 ~ 96時間である。

【0055】

< 溶媒 >

そして、バインダー組成物が任意に含むうる溶媒は、上述した重合体Aを調製する際に用いられる水系溶媒であってもよいし、有機溶媒であってもよい。そして、有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、t - ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、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；ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類などが挙げられる。

20

なお、溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0056】

< その他の成分 >

本発明のバインダー組成物は、上記成分の他に、補強材、レベリング剤、粘度調整剤、電解液添加剤等の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、例えば国際公開第2012/115096号に記載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。

30

40

【0057】

更に、バインダー組成物中に含まれる低分子量成分（例えば、界面活性剤、防腐剤、消泡剤など）の量は、バインダー組成物全体の質量を100質量%として、0.01質量%以下であることが好ましく、0.005質量%以下であることがより好ましい。バインダー組成物中に含まれる低分子量成分の量が0.01質量%以下であることにより、電極合材層と集電体界面との密着性を更に高めることができ、その結果、電極合材層のピール強度を更に優れたものとするることができる。

【0058】

< バインダー組成物の調製 >

そして、本発明のバインダー組成物は、上述した重合体A、並びに、溶媒およびその他

50

の成分を、既知の方法で混合することにより調製することができる。

【0059】

(非水系二次電池正極用スラリー組成物)

本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質と、導電材と、上述したバインダー組成物とを含み、任意に、重合体Bおよびその他の成分を更に含有する。そして、本発明のスラリー組成物は、上述したバインダー組成物を含んでいるため、本発明のスラリー組成物を用いて形成した正極合材層は、ピール強度に優れるとともに、二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることができる。

なお、以下では、一例として、本発明のスラリー組成物がリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物である場合について説明するが、本発明は以下の一例に限定されるものではない。

10

【0060】

<正極活物質>

正極活物質は、二次電池の正極において電子の受け渡しをする物質である。そして、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出する物質を用いる。

【0061】

具体的には、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)、リチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)、Co-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物($\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$)、Ni-Mn-Alのリチウム含有複合酸化物、Ni-Co-Alのリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム(LiMnPO_4)、 Li_2MnO_3 - LiNiO_2 系固溶体、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピンル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の既知の正極活物質が挙げられる。

20

なお、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用いてもよい。

【0062】

そして、リチウムイオン二次電池の高容量化の観点からは、正極活物質として、Niの含有量が高い、いわゆるハイニッケルのリチウム含有複合酸化物(例えば、Co-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物、Ni-Mn-Alのリチウム含有複合酸化物、Ni-Co-Alのリチウム含有複合酸化物、 Li_2MnO_3 - LiNiO_2 系固溶体、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)を用いることが好ましい。

30

【0063】

ところで、正極活物質としてハイニッケルのリチウム含有複合酸化物を用いた場合には、スラリー組成物の塩基性が高くなることによりスラリー組成物がゲル化し易い傾向にある。これに対し、本発明によれば、スラリー組成物は、重合体Aを含むバインダー組成物を用いて調製されるため、正極活物質としてハイニッケルのリチウム含有複合酸化物を用いた場合には、重合体Aによってハイニッケルのリチウム含有複合酸化物が被覆される。そのため、スラリー組成物の塩基性が高まることを抑制して、スラリー組成物のゲル化を防止することができる。従って、本発明のスラリー組成物を用いれば、正極活物質としてハイニッケルのリチウム含有複合酸化物を用いた場合でも、ピール強度に優れた正極合材層を効率的に形成することができる。

40

【0064】

ここで、スラリー組成物中の正極活物質の含有割合は、スラリー組成物中の全固形分を100質量%とした場合、94質量%以上であることが好ましく、99質量%以下であることが好ましい。スラリー組成物中の正極活物質の含有割合を上記範囲内とすることにより、二次電池の容量を良好に向上させることができる。

【0065】

50

< 導電材 >

導電材は、正極活物質同士の電氣的接触を確保するためのものである。そして、導電材としては、特に限定されることなく、既知の導電材を用いることができる。

【 0 0 6 6 】

そして、本発明のスラリー組成物は、導電性を向上させる観点から、導電材として、繊維状炭素材料であるカーボンナノチューブ（以下、「CNT」と略記する。）を含むことが好ましい。ここで、CNTとしては、単層又は多層のカーボンナノチューブを挙げることができる。そして、CNTの比表面積は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、また、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。CNTの比表面積が上記範囲内であれば、スラリー組成物におけるCNTの良好な分散性を確保して、スラリー組成物の粘度を安定させることができる。なお、本発明において、「比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

10

さらに、CNT以外の導電材として、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）、ファーネスブラックなど）、カーボンナノホーン、ポリマー繊維を焼成後に破砕して得られるミルドカーボン繊維、単層又は多層グラフェン、ポリマー繊維からなる不織布を焼成して得られるカーボン不織布シートなどの導電性炭素材料；各種金属のファイバー又は箔などを更に含んでも良い。そして、本発明のスラリー組成物は、導電性をより向上させる観点から、導電材としてCNTとカーボンブラックとの双方を含むことが好ましく、CNTとアセチレンブラックとの双方を含むことがより好ましい。

20

なお、導電材は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意に比率で組み合わせ用いてもよい。また、導電材としてCNTとカーボンブラックとの双方を用いる場合には、CNTとカーボンブラックとの配合比（CNT：カーボンブラック）は、質量比で、 $1:5 \sim 5:1$ であることが好ましく、 $1:1 \sim 2:1$ であることがより好ましい。

【 0 0 6 7 】

そして、スラリー組成物中の導電材の含有割合は、スラリー組成物中の全固形分を100質量%とした場合、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以上であることが更に好ましく、5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましい。導電材の含有割合を上記下限以上とすることで、正極活物質同士の電氣的接触を十分に確保することができる。一方、導電材の含有割合を上記上限以下とすることで、スラリー組成物の粘度を安定化すると共に、正極合材層の密度を向上して、二次電池を十分に高容量化することができる。

30

【 0 0 6 8 】

< バインダー組成物 >

そして、本発明のスラリー組成物に用いるバインダー組成物としては、上述した重合体Aを含むバインダー組成物を用いる。

【 0 0 6 9 】

そして、スラリー組成物中のバインダー組成物の含有割合は、スラリー組成物中の全固形分を100質量%とした場合、重合体Aの量が0.1質量%以上となる量であることが好ましく、1.0質量%以上となる量であることがより好ましく、3.0質量%以下となる量であることが好ましい。スラリー組成物中に、重合体Aの量が上記範囲内となる量でバインダー組成物を含有させれば、正極合材層のピール強度をより一層向上させることができる。

40

【 0 0 7 0 】

< 重合体B >

更に、本発明のスラリー組成物が任意に含みうる重合体Bは、結着材として含まれる成分である。ここで、結着材としては、上述した重合体A以外の重合体であれば、特に限定されることなく、既知の結着材、例えば、酢酸ビニル系重合体、共役ジエン系重合体およ

50

びアクリル系重合体が挙げられる。

【0071】

ここで、酢酸ビニル系重合体とは、酢酸ビニル単独重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、またはこれらの部分加水分解した重合体を含み、共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体単位を含む重合体を指す。そして、共役ジエン系重合体の具体例としては、特に限定されることなく、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)などの芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体、ブタジエンゴム(BR)、アクリルゴム(NBR)(アクリロニトリル単位およびブタジエン単位を含む共重合体)、スチレンアクリルゴム(SNBR)(芳香族ビニル単量体単位、ニトリル基含有単量体単位、エチレン性不飽和酸単量体単位、および、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含む共重合体)並びに、それらの水素化物などが挙げられる。中でも、アクリルゴム、スチレンアクリルゴムが好ましい。

10

なお、アクリル系重合体とは、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体を指す。

重合体Bの含有割合は、重合体A100質量部に対して、例えば、0質量部以上40質量部以下とすることができる。

【0072】

そして、共役ジエン系重合体に含まれる芳香族ビニル単量体単位としては、重合体Aの項で挙げた芳香族ビニル単量体単位が挙げられる。また、共役ジエン系重合体に含まれる脂肪族共役ジエン単量体単位を形成しうる脂肪族共役ジエン単量体としては、特に限定されることなく、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。中でも、脂肪族共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましい。なお、脂肪族共役ジエン単量体は、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

【0073】

そして、スラリー組成物中の重合体Bの含有割合は、スラリー組成物中の全固形分を100質量%とした場合、0.5質量%以下、好ましくは0.3質量%以下となる量であることが好ましい。スラリー組成物中の重合体Bの量が上記範囲内となるように重合体Bを含有させれば、バインダー組成物を含むスラリー組成物の安定性が低下するのを抑制しつつ、正極合材層のピール強度を更に一層向上させることができる。

30

【0074】

[重合体Bの調製方法]

そして、重合体Bの調製方法は特に限定されることなく、例えば、上述した「重合体Aの調製方法」の項で挙げたものと同様の方法により調製することができる。

【0075】

<その他の成分>

本発明のスラリー組成物に配合しうるその他の成分としては、特に限定されず、本発明のバインダー組成物に配合しうるその他の成分と同様のものが挙げられる。また、その他の成分は、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。

40

【0076】

<非水系二次電池正極用スラリー組成物の調製>

本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、上記各成分を有機溶媒中に溶解または分散させることにより調製することができる。具体的には、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て上記各成分と溶媒とを混合することにより、スラリー組成物を調製することができる。なお、スラリー組成物の調製に使用しうる溶媒としては、本発明のバインダー組成物が含みうる溶媒と同様のものが挙げられる。また、スラリー組成物の調製に用いる溶媒としては、バインダー組成物に含まれている溶媒を使

50

用してもよい。

【0077】

(非水系二次電池用正極)

本発明の非水系二次電池用正極は、例えば、集電体と、集電体上に形成された正極合材層とを備え、正極合材層は、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成されている。即ち、正極合材層には、少なくとも、正極活物質と、導電材と、重合体Aとが含まれている。加えて、正極合材層には、任意に、重合体Bおよび上述したその他の成分が含まれる。なお、正極合材層に含まれている各成分は、上述した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。

10

そして、本発明の非水系二次電池用正極は、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を使用して作製しているので、本発明の非水系二次電池用正極を用いれば、二次電池に優れたサイクル特性等の電池特性を発揮させることができる。

【0078】

<非水系二次電池用正極の製造方法>

ここで、本発明の二次電池用正極は、例えば、上述したスラリー組成物を集電体上に塗布する工程(塗布工程)と、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥して集電体上に正極合材層を形成する工程(乾燥工程)とを経て製造することができる。

【0079】

[塗布工程]

20

上記スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、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。

【0080】

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、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体を用いる。この際、アルミニウムとアルミニウム合金とを組み合わせ用いてもよく、種類が異なるアルミニウム合金を組み合わせ用いてもよい。アルミニウムおよびアルミニウム合金は耐熱性を有し、電気化学的に安定であるため、優れた集電体材料である。

30

【0081】

[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、真空乾燥、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。

40

【0082】

なお、乾燥工程の後、金型プレスまた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、正極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。

【0083】

(非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータ、および電解液を備え、正極として、本発明の非水系二次電池用正極を用いたものである。そして、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用正極を備えているので、二次電池にサイクル特性等の優れた電池特性を発揮させることができる。

50

なお、以下では、一例として非水系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、本発明は以下の一例に限定されるものではない。

【0084】

<負極>

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。

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、負極活物質と結着剤とを含む層を用いることができる。更に、結着剤としては、特に限定されず、任意の既知の材料を用いる。

10

【0085】

<電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 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、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。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。

20

【0086】

電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等のカーボネート類；γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類を用いることが好ましく、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物を用いることが更に好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒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。

30

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができ、例えば0.5~15質量%することが好ましく、2~13質量%とすることがより好ましく、5~10質量%とすることが更に好ましい。また、電解液には、既知の添加剤、例えばフルオロエチレンカーボネートやエチルメチルスルホンなどを添加してもよい。

【0087】

<セパレータ>

セパレータとしては、例えば、特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、二次電池内の正極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル)の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

40

【0088】

そして、非水系二次電池は、例えば、本発明の非水系二次電池用正極と、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により製造することができる

50

。なお、本発明の非水系二次電池には、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。

【実施例】

【0089】

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

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

そして、実施例および比較例において、重合体Aの重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、分子量が500,000未満の割合、および電解液膨潤度、並びに、正極合材層のピール強度、二次電池の出力特性、サイクル特性、および高温保存特性は、以下の方法で測定および評価した。

【0090】

<重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）および分子量分布（ M_w/M_n ）>

実施例および比較例で調製した重合体Aの一部を採取し、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて、重合体Aの重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を測定し、分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

具体的には、重合体Aを固形分濃度が0.2%になるように調整し、0.2 μ mのフィルターを通した。得られた溶液をゲル浸透クロマトグラフ（東ソー製、HLC-8220）にて、東ソー製、「TSK guard column」を1本、「TSK gel column M」を2本直列に繋ぎ、溶媒としてジメチルホルムアミドを流量1.0mL/minにて使用することで、重合体Aの重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を標準ポリスチレン換算値として求めた。そして、分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

【0091】

<分子量が500,000未満の成分の割合>

ゲル浸透クロマトグラフ（東ソー製、HLC-8220）を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、重合体Aのクロマトグラフを得た。そして、得られたクロマトグラムから、ピークの総面積（A）および分子量が500,000未満である成分のピークの面積の合計（X）を求めた。そして、以下の式を用いて重合体Aの分子量が500,000未満の成分の割合を算出した。

$$\text{分子量が500,000未満の成分の割合（\%）} = (X/A) \times 100$$

【0092】

<電解液膨潤度>

実施例、比較例において調製した重合体Aを含むNMP分散液を、厚み 2 ± 0.5 mmに成膜し、温度120の真空乾燥機で2時間乾燥させた後、裁断して約1gを精秤した。得られたフィルム片を試験片とし、このフィルム片の質量を W_0 とした。このフィルム片を、温度60の環境下で、電解液〔組成：濃度1.0molのLiPF₆溶液（溶媒は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（体積混合比：エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート=3/7））を使用、添加剤としてビニレンカーボネート2体積%（溶媒比）を添加〕に72時間（3日間）浸漬し、膨潤させた。その後、フィルム片を引き上げ、表面の電解液を軽く拭いた後、質量を測定した。膨潤後のフィルム片の質量を W_1 とした。

そして、以下の計算式を用いて電解液膨潤度を算出した。

$$\text{電解液膨潤度（\%）} = (W_1/W_0) \times 100$$

【0093】

10

20

30

40

50

< 正極合材層のピール強度 >

実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池用正極を、長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とし、正極合材層を有する面を下にして正極合材層表面にセロハンテープ（JIS Z 1522に準拠するもの）を貼り付け、集電体の一端を垂直方向に引張り、速度100mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した（なお、セロハンテープは試験台に固定した）。測定を3回を行い、その平均値を求めてこれを剥離ピール強度とし、以下の基準により評価した。剥離ピール強度の値が大きいほど、正極合材層と集電体とが強く密着しており、正極合材層のピール強度が高いことを示す。

- A：剥離ピール強度が40N/m以上
- B：剥離ピール強度が30N/m以上40N/m未満
- C：剥離ピール強度が20N/m以上30N/m未満
- D：剥離ピール強度が20N/m未満

10

【0094】

< 二次電池の出力特性 >

実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で、5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流にて、CC-CV充電（上限セル電圧4.20V）を行い、0.2Cの定電流にてセル電圧3.00VまでCC放電を行った。この0.2Cにおける充放電を3回繰り返し実施した。

20

次に、温度25℃の環境下、セル電圧4.20-3.00V間で、0.2Cの定電流充放電を実施し、このときの放電容量をC0と定義した。その後、同様に0.2Cの定電流にてCC-CV充電し、温度25℃の環境下において、2.0Cの定電流にて3.00VまでCC放電を実施し、このときの放電容量をC1と定義した。そして、 $(C1/C0) \times 100$ (%)で示される、0.2Cにおける放電容量(C0)に対する、2.0Cにおける放電容量(C1)の比率(%)を容量維持率として求め、以下の基準により評価した。容量維持率の値が大きいほど、高電流での放電容量の低下が少なく、内部抵抗が低い（即ち、出力特性に優れる）ことを示す。

- A：容量維持率が75%以上
- B：容量維持率が73%以上75%未満
- C：容量維持率が70%以上73%未満
- D：容量維持率が70%未満

30

【0095】

< サイクル特性 >

実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池10セルを、温度60℃の雰囲気下、0.2Cの定電流法によって4.3Vに充電し、3.0Vまで放電する充放電を繰り返し、電気容量を測定した。10セルの平均値を測定値とし、50サイクル終了時の電気容量と5サイクル終了時の電気容量の比(%)で表される充放電容量保持率を求め、これをサイクル特性の評価基準とした。充放電容量保持率の値が高いほど、サイクル特性に優れることを示す。

40

- A：充放電容量保持率が80%以上
- B：充放電容量保持率が70%以上80%未満
- C：充放電容量保持率が50%以上70%未満
- D：充放電容量保持率が30%以上50%未満

【0096】

< 高温保存特性 >

実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で、5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、

50

0.2 Cの定電流法にて、セル電圧3.00 Vまで放電した。その後、0.2 Cの定電流にて、CC - CV充電(上限セル電圧4.20 V)を行い、0.2 Cの定電流にてセル電圧3.00 VまでCC放電を行った。この0.2 Cにおける充放電を3回繰り返し実施した。この0.2 Cにおける3回目の放電容量を初期容量Cxとした。その後、0.2 Cの定電流にて、CC - CV充電(上限セル電圧4.20 V)を行った。次いで、処理室内を60 窒素雰囲気としたイナートオープン中に、リチウムイオン二次電池を4週間保管した。その後、0.2 Cの定電流法にて、セル電圧3.00 Vまで放電し、このときの放電容量をCyとした。

$(C_y / C_x) \times 100 (\%)$ で示される高温容量維持率を求め、以下の基準により評価した。高温容量維持率の値が大きいほど、高温保存におけるリチウムイオン電池の劣化が少ない(即ち、高温保存特性に優れる)ことを示す。

- A: 高温容量維持率が80%以上
- B: 高温容量維持率が75%以上80%未満
- C: 高温容量維持率が70%以上75%未満
- D: 高温容量維持率が70%未満

【0097】

(実施例1)

<重合体Aの調製>

ガラス反応器に、アゾ系重合開始剤としての2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 41.3 mg (0.25 mmol)、および、有機テルル化合物としての2-(メチルテラニル)イソブチル酸エチル 32.4 mg (0.13 mmol)を量りとり、上記ガラス反応器内に攪拌子を入れた。次いで、有機溶媒としてのジメチルスルホキシド 300 g、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル 95部(1.8 mol)、およびカルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸 1部(11.6 mmol)を添加し、温度60 に昇温し、60 にて攪拌することで、1段目の重合反応を行った。重合反応開始後、徐々に溶液の粘度が上昇した。そして、15時間重合反応を継続させることにより、末端にテルル官能基を有するポリアクリロニトリルとメタクリル酸とのブロック共重合体を得た。その後ガラス反応器を減圧し、温度60 を24時間維持することで未反応のアクリロニトリルを留去した。

次いで、上記ガラス反応器に、さらに、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのn-ブチルアクリレート 4部(31.2 mmol)を加え、温度60 にて攪拌することで2段目の重合反応を行い、24時間重合反応を継続させることにより、重合体Aとしてのポリアクリロニトリルとメタクリル酸とn-ブチルアクリレートとのブロック共重合体を含むジメチルスルホキシド溶液を得た。

上記重合体Aを含むジメチルスルホキシド溶液を、多量のイオン交換水で凝固し、洗浄を行い、温度60 で24時間真空乾燥することにより、重合体Aとして、ポリアクリロニトリルとメタクリル酸とn-ブチルアクリレートとのブロック共重合体を得た。得られた重合体Aの収量は65 g(収率65%)であった。得られた重合体Aの重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)および重合体Aの分子量が500,000未満の成分の割合を表1に示す。

【0098】

<正極用スラリー組成物の調製>

[予混合工程]

ディスパーに対して、導電材としてのCNT 1部(BET法に従って測定した比表面積: 150 m²/g)、および、重合体Bとしての水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム溶液(日本ゼオン(株)製、「BM720 H」)を固形分換算で0.06部添加し、更に、有機溶媒としてのNMPを固形分濃度が4%となるように添加し、温度25 ± 3、回転数3000 rpmにて、10分間攪拌混合して予混合物を得た。

【0099】

[本混合工程]

10

20

30

40

50

上記工程で得られた予混合物に対して、正極活物質としてのCo-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)を97部、導電材としてのアセチレンブラック(デンカ(株)製、「デンカブラック(登録商標)」)を0.5部(固形分相当)、および固形分濃度が6%となるようにNMPで調整した重合体Aを1.5部(固形分相当)添加し、温度25±3℃、回転数50rpmにて攪拌混合して、B型粘度計を用いて、60rpm(ローターM4)、25±3℃の条件で測定した粘度が3,600mPa・sである正極用スラリー組成物を得た。

【0100】

<正極の作製>

上記に従って得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔の上に、塗布量が20±0.5mg/cm²となるように塗布した。

10

さらに、300mm/分の速度で、温度90℃のオープン内を2分間、さらに温度110℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより、アルミニウム箔上の正極用スラリー組成物を乾燥させ、集電体上に正極合材層が形成された正極原反を得た。

その後、作製した正極原反の正極合材層側を温度25±3℃の環境下、線圧14t(トン)の条件でロールプレスし、正極合材層密度が3.30g/cm³の正極を得た。得られた正極について、上記方法に従って正極合材層のピール強度を評価した。結果を表1に示す。

【0101】

<負極用バインダー組成物の調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、スチレン65部、1,3-ブタジエン35部、イタコン酸2部、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル1部、分子量調整剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.3部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、イオン交換水150部、および、重合開始剤としての過硫酸カリウム1部を投入し、十分に攪拌した後、温度55℃に加温して重合を開始した。単量体消費量が95.0%になった時点で冷却し、反応を停止した。こうして得られた重合体を含んだ水分散体に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、温度30℃以下まで冷却することにより、負極用バインダー組成物を含む水分散液を得た。

20

30

【0102】

<負極用スラリー組成物の調製>

プラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛(理論容量:360mAh/g)48.75部と、天然黒鉛(理論容量:360mAh/g)48.75部と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを固形分相当で1部とを投入した。さらに、イオン交換水にて固形分濃度が6%となるように希釈し、その後、回転速度45rpmで60分混練した。その後、上述で得られた負極用バインダー組成物を固形分相当で1.5部投入し、回転速度40rpmで40分混練した。そして、粘度が3000±500mPa・s(B型粘度計、25℃、60rpmで測定)となるようにイオン交換水を加えることにより、負極用スラリー組成物を調製した。

40

【0103】

<負極の作製>

上記負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ15μmの銅箔の表面に、塗付量が11±0.5mg/cm²となるように塗布した。その後、負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、400mm/分の速度で、温度80℃のオープン内を2分間、さらに温度110℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上の負極用スラリー組成物を乾燥させ、集電体上に負極合材層が形成された負極原反を得た。

その後、作製した負極原反の負極合材層側を温度25±3℃の環境下、線圧11t(トン)の条件でロールプレスし、負極合材層密度が1.60g/cm³の負極を得た。

【0104】

50

< 二次電池用セパレータの準備 >

単層のポリプロピレン製セパレータ（セルガード製、「# 2 5 0 0」）を用いた。

【 0 1 0 5 】

< リチウムイオン二次電池の作製 >

上記の負極および正極、セパレータを用いて、単層ラミネートセル（初期設計放電容量 4 0 m A h 相当）を作製し、アルミ包材内に配置した。その後、電解液として濃度 1 . 0 M の L i P F ₆ 溶液（溶媒は、エチレンカーボネート（ E C ） / エチルメチルカーボネート（ E M C ） = 3 / 7 （体積比）の混合溶媒、添加剤として、ビニレンカーボネート 2 体積 % （溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミ包材の開口を密封するために、温度 1 5 0 のヒートシールをしてアルミ包材を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

10

このリチウムイオン二次電池を用いて、上記に従って出力特性、サイクル特性、および高温保存特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

（実施例 2）

重合体 A の調製時に、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての n - ブチルアクリレートに替えて、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 4 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

20

（実施例 3）

重合体 A の調製時に、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての n - ブチルアクリレートに替えて、2 - エチルヘキシルアクリレート 4 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

（実施例 4）

重合体 A の調製時に、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸に替えてアクリル酸 1 部を用いるとともに、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての n - ブチルアクリレートに替えて（メタ）アクリルアミド単量体としてのアクリルアミド 4 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 9 】

（実施例 5）

重合体 A の調製時に、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの量を 8 2 部に変更するとともに、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての n - ブチルアクリレートの量を 1 7 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 1 0 】

（実施例 6）

重合体 A の調製時に、反応温度を 4 0 、反応時間を 1 5 時間にした以外は実施例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

（実施例 7）

50

重合体 A の調製時に、反応温度を 65、反応時間を 20 時間にした以外は実施例 1 と同様に、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様に各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0112】

(実施例 8)

重合体 A の調製時に、ニトリル基単量体としてのアクリロニトリルの量を 80 部に変更するとともに、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての 2-エチルヘキシルアクリレートの量を 19 部に変更した以外は実施例 3 と同様に、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様に各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【0113】

(実施例 9)

重合体 A の調製時に、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸は使用しないとともに、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての n-ブチルアクリレートの量を 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様に、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様に各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【0114】

(比較例 1)

以下のようにして調製した重合体 A を使用した以外は実施例 1 と同様に、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様に各種測定および評価を行った。結果を表 2 に示す。

<重合体 A の調製>

攪拌機、温度計、冷却管および窒素ガス導入管を装備した耐圧容器に、イオン交換水 400 部を仕込み、ゆるやかに攪拌機を回転しながら、減圧 (-600 mmHg) と窒素ガスによる常圧化を 3 回繰り返した。それから、反応容器の気相部分の酸素濃度が 1% 以下であることおよび水中の溶存酸素が 1 ppm 以下であることを、溶存酸素計を用いて確認した。その後、分散剤として部分けん化ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、「ゴーセノール GH-20」(けん化度 86.5 mol% ~ 89.0 mol%)) 0.2 部を徐々に投入してよく分散させた後、徐々に 60 まで昇温しながら攪拌を継続し、30 分間保ち、部分けん化ポリビニルアルコールを溶解させた。

30

続いて、窒素ガス通気量 0.5 ml/分の条件下で、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル 85 部、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸 5 部、分子量調整剤としての t-ドデシルメルカプタン 0.2 部を仕込み、攪拌混合し、60 ± 2 に保った。ここに、油性の重合開始剤である 1,1-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)(大塚化学社製、「OTAZO-15」; 略称 OTアゾ-15) 0.4 部をニトリル基含有単量体であるアクリロニトリル 10 部に溶解した液を添加し、反応を開始した。60 ± 2 で 3 時間反応を進めた後、更に 70 ± 2 で 2 時間反応を継続し、更に 80 ± 2 で 2 時間反応を進めた。その後、40 以下まで冷却し、重合体粒子を得た。得られた重合体粒子を、200 メッシュのろ布に回収し、イオン交換水 100 部で 3 回洗浄した後、70 で 12 時間減圧乾燥して単離および精製し、重合体 A を得た。

40

【0115】

(比較例 2)

重合体 A の調製時に、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル基の量を 60 部に変更するとともに、カルボン酸基含有単量体としてのメタクリル酸は使用せず、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての n-ブチルアクリレートの量を 40 部に変更した以外は実施例 1 と同様に、正極用スラリー組成物、正極、負極用バインダー組成物、負

50

極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

(比較例 3)

重合体 A の調製時に、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの量を 8 0 部に変更するとともに、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての n - ブチルアクリレート
の量を 2 0 部に変更した以外は比較例 2 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負
極用バインダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を
作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 2 に示
す。

10

【 0 1 1 7 】

(比較例 4)

重合体 A の調製時に、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリルの量を 8 5 部
に変更するとともに、カルボン酸基含有単量体としてメタクリル酸 1 0 部およびアクリル酸
5 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極用バイン
ダー組成物、負極用スラリー組成物、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。
そして、実施例 1 と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 8 】

なお、以下に示す表 1 中、

「 A N 」は、アクリロニトリルを示し、

20

「 M A A 」は、メタクリル酸を示し、

「 A A 」は、アクリル酸を示し、

「 B A 」は、n - ブチルアクリレートを示し、

「 2 - E H A 」は、2 - エチルヘキシルアクリレートを示し、

「 S T 」は、スチレンを示し、

「 A a m 」は、アクリルアミドを示し、

「 C N T 」は、カーボンナノチューブを示し、

「 A c e B 」は、アセチレンブラックを示し、

「 N C M 」は、正極活物質としての C o - N i - M n のリチウム含有複合酸化物を示す

【 0 1 1 9 】

30

40

50

【 冊 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
非水系二次電池正極用スラリー組成物	ニトリル基含有単量体単位	AN 95	AN 95	AN 95	AN 95	AN 95	AN 95	AN 80	AN 95
	種類 [質量%]								
	カルボン酸基含有単量体単位	MAA 1	MAA 1	MAA 1	AA 1	MAA 1	MAA 1	MAA 1	MAA 1
	種類 [質量%]								
	組成 (メタ)アクリル酸エステル単量体単位	BA 4	—	2-EHA 4	—	BA 17	BA 4	BA 4	2-EHA 19
	種類 [質量%]								
	その他の単量体単位	—	ST 4	—	Aam 4	—	—	—	—
	種類 [質量%]								
	重合体 A	1,000,000	1,000,000	1,000,000	1,000,000	1,000,000	800,000	1,800,000	1,000,000
	重量平均分子量(Mw)	20	20	20	20	20	25	15	20
分子量500,000未満の成分の割合[%]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.5	2.3	2.0	
分子量分布(Mw/Mn)	150	140	170	150	180	150	150	240	
電解液濃度[質量%]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
配合量(固形分相当量)[質量部]	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	
導電材	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
種類	NCM	NCM	NCM	NCM	NCM	NCM	NCM	NCM	
配合量[質量部]	97	97	97	97	97	97	97	97	
正極活物質	A	B	B	A	A	B	B	B	
ビール強度	A	A	A	B	B	A	A	C	
出力特性	A	A	B	B	B	A	A	C	
サイクル特性	A	A	B	B	A	A	B	B	
高温保存特性	A	A	A	A	B	A	A	B	

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
非水系二次電池正極用スラリー組成物	重合体A	ニトリル基含有単量体単位	種類	AN	AN	AN	AN
			[質量%]	95	60	80	85
		カルボン酸基含有単量体単位	種類	MAA	—	—	MAA/AA
			[質量%]	5	—	—	10/5
		(メタ)アクリル酸エステル単量体単位	種類	—	BA	BA	—
		[質量%]	—	40	20	—	
		その他の単量体単位	種類	—	—	—	—
		[質量%]	—	—	—	—	
		重量平均分子量(Mw)		1,300,000	1,000,000	500,000	1,800,000
		分子量500,000未満の成分の割合[%]		40	20	20	30
		分子量分布(Mw/Mn)		8.0	2.0	2.0	10
	組成物		電解液膨潤度[質量%]		150	350	180
		配合量(固形分相当量)[質量部]		1.5	1.5	1.5	1.5
導電材		種類	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	CNT/AceB	
		配合量[質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	
正極活物質		種類	NCM	NCM	NCM	NCM	
	配合量[質量部]	97	97	97	97		
評価		ピール強度	D	B	D	C	
		出力特性	C	D	C	C	
		サイクル特性	A	D	B	A	
		高温保存特性	B	D	C	B	

10

【0121】

表1より、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が80.0質量%以上99.9質量%以下であり、重量平均分子量(Mw)が700,000以上2,000,000以下であり、分子量が500,000未満の成分の割合が30%未満である重合体Aを含有するバインダー組成物を用いた実施例1~9では、正極合材層のピール強度を高め、且つ、二次電池の出力特性、サイクル特性、および高温保存特性を高めることができることが分かる。

20

また、表2より、重合体Aの分子量が500,000未満の成分の割合が30%を超える比較例1、および、重合体Aの分子量が500,000未満の成分の割合が30%である比較例4では、二次電池のサイクル特性および高温保存特性を高めることはできるものの、正極合材層のピール強度および二次電池の出力特性を高めることができないことが分かる。

更に、表2より、重合体Aに含まれるニトリル基含有単量体単位の割合が80質量%を下回る比較例2では、電極合材層のピール強度を高めることができるものの、二次電池の出力特性、サイクル特性、および高温保存特性を高めることができないことが分かる。

30

そして、表2より、重合体Aの重量平均分子量が700,000を下回る比較例3では、二次電池のサイクル特性を高めることはできるものの、正極合材層のピール強度を高めることができず、また、二次電池の出力特性および高温保存特性を高めることができないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明によれば、ピール強度に優れた電極合材層を形成することができ、且つ、非水系二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池電極用バインダー組成物および非水系二次電池正極用スラリー組成物を提供することができる。

40

また、本発明によれば、正極合材層のピール強度に優れ、且つ、非水系二次電池に良好なサイクル特性を発揮させることが可能な非水系二次電池用正極を提供することができる。

更に、本発明によれば、サイクル特性等の電池特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

50

フロントページの続き

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 岡田 隆介

(56)参考文献 国際公開第2018/056083(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/62