

(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22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/148304 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
C08L 27/16 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059279
- (22) 国際出願日: 2016年3月16日(16.03.2016)
- (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 2015-055130 2015年3月18日(18.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉本 拓己(SUGIMOTO, Takumi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 邦博

(GOTO, Kunihiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 尾上 晶洋(ONOE, Masahiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

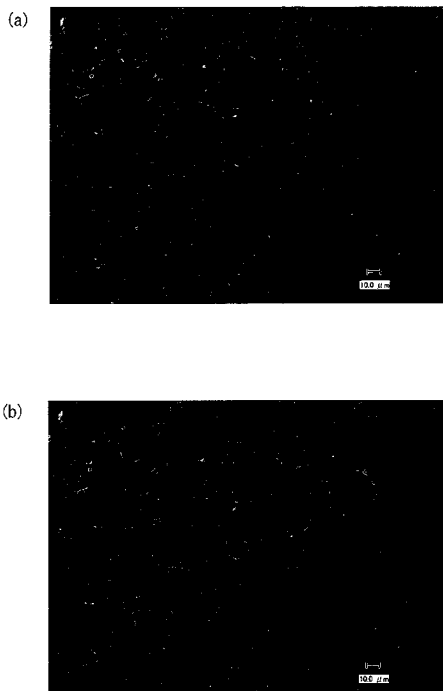
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR SECONDARY-CELL POSITIVE ELECTRODE, SLURRY COMPOSITION FOR SECONDARY-CELL POSITIVE ELECTRODE, POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池正極バインダー組成物、二次電池正極用スラリー組成物、二次電池用正極および二次電池

FIG. 1



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a binder composition for a secondary-cell positive electrode having excellent high-potential durability. This binder composition for a secondary-cell positive electrode contains a polymer A that contains nitrile-group-containing monomer units and conjugated diene monomer units, a fluoropolymer B, and a solvent; wherein the polymer A has an iodine value of 20-80 mg/100 mg, and a composite film obtained by forming a film with the binder composition has 20 or fewer spherocrystals with a diameter of 20 μm or greater within a range of 200 square microns.

(57) 要約: 本発明は、高電位耐久性に優れた二次電池正極用バインダー組成物を提供することを目的とする。本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含む重合体Aと、フッ素含有重合体Bと、溶媒とを含有する二次電池正極用バインダー組成物であって、重合体Aは、ヨウ素価が20mg/100mg以上80mg/100mg以下であり、バインダー組成物を成膜して得られる複合膜は、200μm角の範囲内に存在する直径20μm以上の球晶の数が20個以下である。



(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))

明 細 書

発明の名称：

二次電池正極用バインダー組成物、二次電池正極用スラリー組成物、二次電池用正極および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池正極用バインダー組成物、二次電池正極用スラリー組成物、二次電池用正極および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二次電池は、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正極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層（正極合材層）とを備えている。そして、この正極合材層は、例えば、正極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などとを分散媒に分散させてなるスラリー組成物を用いて形成される。

[0004] そこで、近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、正極合材層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている。

具体的には、例えば特許文献1では、正極の柔軟性および二次電池の初期容量を向上させ得るバインダー組成物として、ニトリル基含有単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体および共役ジエン単量体を含む単量体組成物を重合して得られる共重合体の水素化物よりなるニトリル基含有アクリル重合体と、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有重合体とを結着材として含む正極用バインダー組成物が提案されている。

また、例えば特許文献2では、使用量が少なくても優れた結着力を発揮して二次電池の容量およびレート特性を向上させ得るバインダー組成物として

、アクリルゴムと、アクリロニトリルブタジエンゴム水素化物と、ポリフッ化ビニリデンとを結着材として含む正極用バインダー組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014／119790号

特許文献2：特開2003－223895号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記従来の正極用バインダー組成物の結着材は、高電位に繰り返して曝された際の耐久性（高電位耐久性）が十分ではなかった。そのため、上記従来の正極用バインダー組成物を用いて形成した正極を備える二次電池には、高電位での充放電を繰り返すとガス発生量が増加して電池性能が低下する虞があるという点において改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明は、高電位耐久性に優れる二次電池正極用バインダー組成物および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。

また、本発明は、高電位耐久性に優れる二次電池用正極を提供することを目的とする。

更に、本発明は、高電位での充放電を繰り返してもガス発生量の少ない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

[0008] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含み、且つ、ヨウ素価が所定の範囲内にある重合体と、フッ素含有重合体とを結着材として含み、所定の条件下で成膜した際に得られる複合膜が所定の性状を示すバインダー組成物が高電位耐久性に優れていることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含む重合体Aと、フッ素含有重合体Bと、溶媒とを含有する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、ヨウ素価が $20\text{ mg} / 100\text{ mg}$ 以上 $80\text{ mg} / 100\text{ mg}$ 以下であり、前記バインダー組成物を成膜して得られる複合膜は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 角の範囲内に存在する直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の球晶の数が20個以下であることを特徴とする。このように、重合体Aとフッ素含有重合体Bとを結着材として併用する際に、重合体Aのヨウ素価を $20\text{ mg} / 100\text{ mg}$ 以上 $80\text{ mg} / 100\text{ mg}$ 以下とし、且つ、複合膜中の直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の球晶の数が所定の値以下となるようにすれば、バインダー組成物に優れた高電位耐久性を発揮させることができる。

なお、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由来の構造単位が含まれている」ことを意味する。従って、重合体Aが重合後に水素化されてなる水添重合体である場合には、「共役ジエン単量体単位」には、重合後に水素化された共役ジエン単量体由来の構造単位も含まれる。即ち、「共役ジエン単量体単位」には、共役ジエン単量体由来の全ての構造単位（非水素化構造単位および水素化構造単位）が含まれる。

また、本発明において、「ヨウ素価」は、JIS K6235（2006）に準拠して測定することができる。

更に、本発明において、「複合膜」は、バインダー組成物をテフロンシャーレ上に乾燥後の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ になるように量り取り、その後、 160°C において1時間30分乾燥させ、更に 110°C で5時間真空乾燥した後、 $100^{\circ}\text{C} / \text{分}$ の冷却速度で 25°C 以下まで急冷することにより形成することができる。そして、本発明において、「直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の球晶の数」は、光学顕微鏡を用いて複合膜を観察し、長軸と短軸との比が 0.7 以上 1.0 以下であり、且つ、円周の 60% 以上を確認できるものを球晶とみなして、直

径（最大径）が $20\mu\text{m}$ 以上の球晶の数を計測することにより求めることができる。

[0010] ここで、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、前記フッ素含有重合体Bが、フッ化ビニリデン単量体単位を50モル%以上含むことが好ましい。フッ化ビニリデン単量体単位を50モル%以上含有するフッ素含有重合体Bを使用すれば、バインダー組成物を用いて形成した正極を備える二次電池において、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を更に低減することができる。

更に、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、前記重合体Aが、前記ニトリル基含有単量体単位を30質量%以上含むことが好ましい。ニトリル基含有単量体単位を30質量%以上含有する重合体Aを使用すれば、バインダー組成物を用いて形成した正極を備える二次電池において、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を更に低減することができる。

なお、本発明において、重合体中の単量体単位の割合は、NMRや熱分解ガスクロマトグラフィーなどの既知の方法を用いて測定することができる。

[0011] また、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、前記複合膜は、貯蔵弾性率 E' が $1\times 10^8\text{Pa}$ 以上 $1\times 10^9\text{Pa}$ 以下であり、損失正接（ $\tan\delta$ ）が0.001以上0.1以下であることが好ましい。複合膜の貯蔵弾性率 E' および損失正接（ $\tan\delta$ ）が上記範囲内であれば、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができるからである。

なお、本発明において、複合膜の「貯蔵弾性率 E' 」および「損失正接（ $\tan\delta$ ）」は、複合膜について、温度 25°C 、周波数 1Hz 、引っ張りモードでの固体粘弾性測定を行うことにより求めることができる。

[0012] そして、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、前記重合体Aと前記フッ素含有重合体Bとの合計量に対する前記重合体Aの量の割合が、5質量%以上50質量%以下であることが好ましい。重合体Aおよびフッ素含有重合体B中の重合体Aの含有割合を上記範囲内とすれば、バインダー組成物

を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができると共に、当該正極を備える二次電池において、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を更に低減することができる。

[0013] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質と、上述した二次電池正極用バインダー組成物の何れかを含むことを特徴とする。このように、上述した二次電池正極用バインダー組成物を使用すれば、スラリー組成物に優れた高電位耐久性を発揮させることができる。

[0014] 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、本発明の二次電池用正極は、上述した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。このように、上述した二次電池正極用スラリー組成物を使用すれば、高電位耐久性に優れた正極を得ることができる。

[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、本発明の二次電池は、上述した二次電池用正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備えることを特徴とする。このように、上述した二次電池用正極を使用すれば、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生を十分に抑制することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高電位耐久性に優れた二次電池正極用バインダー組成物および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、高電位耐久性に優れた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、高電位での充放電を繰り返してもガス発生量の少ない二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] (a) は、実施例1のバインダー組成物を用いて成膜した複合膜の光学顕微鏡写真であり、(b) は図1(a)の光学顕微鏡写真中に存在する直径

20 μm 以上の球晶の位置を赤色の破線で囲って示した加工写真である。

[図2] (a) は、比較例6のバインダー組成物を用いて成膜した複合膜の光学顕微鏡写真であり、(b) は図2 (a) の光学顕微鏡写真中に存在する直径20 μm 以上の球晶の位置を赤色の破線で囲って示した加工写真である。

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、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、二次電池正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、本発明の二次電池正極用バインダー組成物を用いて調製した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二次電池の正極を形成する際に用いることができる。更に、本発明の二次電池は、本発明の二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した二次電池用正極を用いたことを特徴とする。

[0019] (二次電池正極用バインダー組成物)

本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含む重合体Aと、フッ素含有重合体Bと、溶媒とを含み、任意に、二次電池の正極に配合され得るその他の成分を更に含有する。また、本発明の二次電池正極用バインダー組成物は、重合体Aのヨウ素価が20 mg / 100 mg 以上80 mg / 100 mg 以下であり、バインダー組成物を所定の条件下で成膜して得られる複合膜が、200 μm 角の範囲内に存在する直径20 μm 以上の球晶の数が20個以下であることを特徴とする。

[0020] そして、本発明の二次電池正極用バインダー組成物によれば、ヨウ素価が20 mg / 100 mg 以上80 mg / 100 mg 以下の重合体Aを使用し、且つ、バインダー組成物から得られる複合膜が所定の性状を満たすようにしているので、重合体Aとフッ素含有重合体Bとの併用によってバインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を確保しつつ、高電位耐久性を十分に高めることができる。従って、本発明の二次電池正極用バインダー組成物を使用すれば、高電位での充放電を繰り返した場合であっても

ガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。

[0021] なお、共役ジエン単量体単位を含む重合体を含有するバインダー組成物では、一般に、共役ジエン単量体単位を含む重合体のヨウ素価が低く、重合体中の二重結合量が少ないほど、高電位耐久性が向上すると考えられている。しかし、本発明の二次電池正極用バインダー組成物では、理由は明らかではないが、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含む重合体Aのヨウ素価を20mg/100mg以上80mg/100mg以下とある程度高くし、且つ、フッ素含有重合体Bと併用する際にバインダー組成物から形成される複合膜が所定の性状を満たすようにすることで、ヨウ素価が20mg/100mg未満の重合体Aとフッ素含有重合体Bとを併用した場合よりも高電位耐久性を高めることができる。

[0022] <重合体A>

重合体Aは、フッ素含有重合体Bと共に結着材として機能する成分であり、バインダー組成物を用いて調製した二次電池正極用スラリー組成物を使用して集電体上に正極合材層を形成することにより製造した正極において、正極合材層に含まれる成分が正極合材層から脱離しないように保持する。そして、重合体Aは、ニトリル基含有単量体単位と、共役ジエン単量体単位とを含み、ヨウ素価が20mg/100mg以上80mg/100mg以下であることを必要とする。なお、重合体Aは、本発明の効果を損なわない限りにおいて、任意に、その他の単量体単位を含んでいてもよい。また、重合体Aは、ニトリル基含有単量体と、共役ジエン単量体とを含み、任意にその他の単量体を更に含む単量体組成物を重合して得た重合体を既知の方法で水素化してなる水添重合体であることが好ましい。

なお、重合体Aは、フッ素を含む単量体単位（フッ素含有単量体単位）を有していてもよいが、重合体Aのフッ素含有単量体単位の割合は通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下であり、重合体Aは後述するフッ素含有重合体Bとは異なるものである。

[0023] [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返し単位である。そして、重合体Aは、ニトリル基含有単量体単位を含有しているので、優れた柔軟性および結着力を発揮することができる。

[0024] ここで、ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、重合体Aの結着力を高める観点からは、ニトリル基含有単量体としては、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。

これらは、単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0025] そして、重合体A中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体A中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、2質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、25質量%以上が更に好ましく、30質量%以上が特に好ましく、50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。重合体A中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を2質量%以上とすれば、重合体Aの柔軟性および結着力を向上させ、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができる。従って、正極合材層の剥離を防止し、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。また、重合体A中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を50質量%以下とすれば、重合体Aの電解液に対する安定性を高めることができるので、二次電池の電池特性（例えば、出力特性など）が低下するのを抑制することができると共に、高電位での充放電を繰り返した際の

ガス発生量を低減することができる。

[0026] [共役ジエン単量体単位]

共役ジエン単量体単位は、共役ジエン単量体由来の繰返し単位であり、共役ジエン単量体単位には、共役ジエン単量体由来の全ての構造単位が含まれる。具体的には、重合体Aが、ニトリル基含有単量体と共役ジエン単量体とを含む単量体組成物を重合して得た重合体を既知の方法で水素化してなる水添重合体である場合には、重合体Aの共役ジエン単量体単位には、重合後に水素化されていない非水素化構造単位と、重合後に水素化された水素化構造単位とが含まれる。そして、重合体Aは、共役ジエン単量体単位を含有しているので、電解液に対して優れた安定性を発揮することができる。

[0027] ここで、共役ジエン単量体単位を形成し得る共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンが好ましい。

これらは一種単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0028] そして、重合体A中の共役ジエン単量体単位の含有割合は、重合体A中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、98質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、75質量%以下が更に好ましく、70質量%以下が特に好ましい。重合体A中の共役ジエン単量体単位の含有割合を50質量%以上とすれば、重合体Aの電解液に対する安定性を高めることができるので、二次電池の電池特性が低下するのを抑制することができると共に、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を低減することができる。また、重合体A中の共役ジエン単量体単位の含有割合を98質量%以下とすれば、重合体Aの柔軟性および結着力を向上させ、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高め

ることができる。従って、正極合材層の剥離を防止し、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。

[0029] [その他の単量体単位]

また、その他の単量体単位を形成し得るその他の単量体としては、特に限定されることなく、上述した単量体と共重合可能な既知の単量体、例えば、(メタ)アクリル酸エステル単量体や親水性基を有する重合可能な単量体などが挙げられる。

なお、これらの単量体は一種単独で、または、2種以上を組み合わせを用いることができる。また、本発明において「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。

[0030] ここで、(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、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、*t*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソ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、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、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、ステアシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；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、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、イソ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、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、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、ステアシルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；などが挙げられる。

[0031] また、親水性基を有する重合可能な単量体としては、カルボン酸基を有す

る単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体、水酸基を有する単量体が挙げられる。

[0032] カルボン酸基を有する単量体としては、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。

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、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エトキシアクリル酸、 β -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。

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

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

その他、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの α 、 β -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。

[0033] スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

なお、本発明において「(メタ)アリル」とは、アリルおよび/またはメタリルを意味する。

[0034] リン酸基を有する単量体としては、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

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

[0035] 水酸基を有する単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ-4-ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ （式中、 m は2～9の整数、 n は2～4の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す）で表されるポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ)アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ)アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(

メタ) アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ(メタ) アリルエーテル類; ジエチレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ) アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル類; グリセリンモノ(メタ) アリルエーテル、(メタ) アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、(ポリ) アルキレングリコールのハロゲンおよびヒドロキシ置換体のモノ(メタ) アリルエーテル; オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ(メタ) アリルエーテルおよびそのハロゲン置換体; (メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの(メタ) アリルチオエーテル類; などが挙げられる。

[0036] そして、重合体A中のその他の単量体単位の含有割合は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下であり、重合体Aはその他の単量体単位を含有しない(即ち、重合体Aはニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位のみを含む)ことが特に好ましい。

[0037] [ヨウ素価]

また、重合体Aは、ヨウ素価が20mg/100mg以上80mg/100mg以下であることが必要であり、重合体Aのヨウ素価は、30mg/100mg以上であることが好ましく、40mg/100mg以上であることがより好ましく、50mg/100mg以上であることが更に好ましく、75mg/100mg以下であることが好ましく、65mg/100mg以下であることがより好ましく、60mg/100mg以下であることが更に好ましい。重合体Aのヨウ素価が20mg/100mg未満の場合には、理由は明らかではないが、バインダー組成物の高電位耐久性を十分に高めること

ができない。また、重合体Aのヨウ素価が80mg/100mg超の場合には、重合体Aの電解液に対する安定性が低下し、二次電池の電池特性が低下すると共に、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量が増加してしまう。更に、重合体Aのヨウ素価が上記範囲外の場合には、重合体Aの結着力が低下し、バインダー組成物を用いて形成した正極のピール強度を十分に高めることができない。

[0038] [重量平均分子量]

更に、重合体Aは、重量平均分子量が、100,000以上であることが好ましく、125,000以上であることがより好ましく、150,000以上であることが更に好ましく、2,000,000以下であることが好ましく、1,000,000以下であることがより好ましく、500,000以下であることが更に好ましく、300,000以下であることが特に好ましい。重合体Aの重量平均分子量が100,000以上であれば、重合体Aの結着力を更に高めることができると共に、二次電池の電池特性が低下するのを抑制することができる。従って、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を低減することができる。また、重合体Aの重量平均分子量が2,000,000以下であれば、バインダー組成物やスラリー組成物の粘度が上昇してハンドリング性および生産性が低下するのを抑制することができる。

なお、本発明において、「重量平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフを用いて測定することができる。

[0039] [重合体Aの調製方法]

なお、重合体Aの調製方法は特に限定されないが、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を重合して重合体を得て、任意に、得られた重合体を水素化（水素添加）することで調製することができる。

ここで、本発明において単量体組成物中の各単量体の含有割合は、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。

重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化

重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。そして、重合に際しては、必要に応じて既知の乳化剤や重合開始剤を使用することができる。

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

[0040] <フッ素含有重合体B>

また、上述した重合体Aと共に結着材として機能するフッ素含有重合体Bは、フッ素含有単量体単位を含む重合体である。具体的には、フッ素含有重合体Bとしては、1種類以上のフッ素含有単量体の単独重合体または共重合体や、1種類以上のフッ素含有単量体とフッ素を含有しない単量体（以下、「フッ素非含有単量体」と称する。）との共重合体が挙げられる。

なお、フッ素含有重合体Bにおけるフッ素含有単量体単位の割合は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上である。また、フッ素含有重合体Bにおけるフッ素非含有単量体単位の割合は、通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

[0041] [フッ素含有単量体単位]

ここで、フッ素含有単量体単位を形成し得るフッ素含有単量体としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、三フッ化塩化ビニル、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、フッ素含有単量体としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンが好ましい。

[0042] そして、フッ素含有重合体Bは、フッ素含有単量体単位として、少なくともフッ化ビニリデン単量体単位を有することが好ましく、フッ化ビニリデン単量体単位とテトラフルオロエチレン単量体単位とを含有することが更に好

ましい。

[0043] なお、フッ素含有重合体B中のフッ化ビニリデン単量体単位の含有割合は、50モル%以上であることが好ましく、55モル%以上であることがより好ましく、60モル%以上であることが更に好ましく、89.5モル%以下であることが好ましく、89モル%以下であることがより好ましく、70モル%以下であることが更に好ましい。フッ素含有重合体B中のフッ化ビニリデン単量体単位の含有割合を50モル%以上とすれば、フッ素含有重合体Bの電解液に対する安定性を高めることができるので、二次電池の電池特性が低下するのを抑制することができると共に、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を低減することができる。また、フッ素含有重合体B中のフッ化ビニリデン単量体単位の含有割合を89.5モル%以下とすれば、フッ素含有重合体Bの柔軟性および結着力を向上させ、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができる。従って、正極合材層の剥離を防止し、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。

[0044] また、フッ素含有重合体B中のテトラフルオロエチレン単量体単位の含有割合は、9.9モル%以上であることが好ましく、19.9モル%以上であることがより好ましく、29.9モル%以上であることが更に好ましく、49.9モル%以下であることが好ましく、44.9モル%以下であることがより好ましく、39.9モル%以下であることが更に好ましい。フッ素含有重合体B中のテトラフルオロエチレン単量体単位の含有割合を9.9モル%以上とすれば、フッ素含有重合体Bの柔軟性および結着力を向上させ、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができる。従って、正極合材層の剥離を防止し、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。また、フッ素含有重合体B中のテトラフルオロエチレン単量体単位の含有割合を49.9モル%以下とすれば、フッ素含有重合体Bの電解液に対する安定性を高めることができるので、二次電池の電池特性が低下するのを抑制

することができると共に、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を低減することができる。

[0045] [フッ素非含有単量体]

また、フッ素非含有単量体単位を形成し得るフッ素非含有単量体としては、フッ素含有単量体と共重合可能なフッ素を含まない単量体、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、4-アクロイルモルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのアミド基含有不飽和化合物；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸などのカルボキシル基を含有するビニル化合物；アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有不飽和化合物；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有不飽和化合物；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有不飽和化合物；3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパン硫酸などの硫酸基含有不飽和化合物；(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸などのリン酸基含有不飽和化合物などが挙げられる。

これらの中でも、フッ素非含有単量体としては、アミド基含有不飽和化合

物が好ましく、N-tert-ブチルアクリルアミドがより好ましい。

[0046] そして、フッ素含有重合体Bは、フッ素非含有単量体として、アミド基含有不飽和化合物単量体単位を有することが好ましく、N-tert-ブチルアクリルアミド単量体単位を含有することが更に好ましい。

[0047] なお、フッ素含有重合体B中のアミド基含有不飽和化合物単量体単位の含有割合は、0.01モル%以上であることが好ましく、0.04モル%以上であることがより好ましく、0.1モル%以上であることが更に好ましく、3モル%以下であることが好ましく、2.5モル%以下であることがより好ましく、2モル%以下であることが更に好ましく、0.5モル%以下であることが特に好ましい。フッ素含有重合体B中のアミド基含有不飽和化合物単量体単位の含有割合を0.01モル%以上3モル%以下とすれば、バインダー組成物を用いて形成した正極のピール強度および二次電池の電池特性を向上させることができるので、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。

[0048] [フッ素含有重合体Bの5質量%溶液の粘度]

また、フッ素含有重合体Bは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶媒とした5質量%溶液の25℃における粘度が、20mPa・s以上であることが好ましく、80mPa・s以上であることがより好ましく、150mPa・s以上であることが更に好ましく、450mPa・s以上であることが特に好ましく、10,000mPa・s以下であることが好ましく、5,000mPa・s以下であることがより好ましく、1,500mPa・s以下であることが更に好ましく、600mPa・s以下であることが特に好ましい。フッ素含有重合体Bの5質量%NMP溶液の粘度が20mPa・s以上であれば、フッ素含有重合体Bの結着力を更に高めることができると共に、二次電池の電池特性が低下するのを抑制することができる。従って、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を低減することができる。また、フッ素含有重合体Bの5質量%NMP溶液の粘度が10,000mPa・s以下であれば、バインダー組成物やスラリー組成物の粘度が上昇してハン

ドリング性および生産性が低下するのを抑制することができる。

なお、本発明において、フッ素含有重合体Bの5質量% NMP溶液の粘度は、B型粘度計を用いて温度25℃において測定することができる。

[0049] [フッ素含有重合体Bの調製方法]

そして、上述したフッ素含有重合体Bの製造方法は特に限定はされず、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も用いることができる。

また、重合方法としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合を用いることができる。また、重合開始剤としては、既知の重合開始剤を用いることができる。

[0050] <重合体Aおよびフッ素含有重合体Bの含有割合>

なお、バインダー組成物中における、上述した重合体Aおよびフッ素含有重合体Bの含有割合は、重合体Aとフッ素含有重合体Bとの合計を100質量%として、重合体Aの量の割合が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。重合体Aの量の割合が5質量%以上であれば、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができる。従って、正極合材層の剥離を防止し、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。また、重合体Aの量の割合が50質量%以下であれば、複合膜を形成した際に生成する直径20 μm以上の球晶の数を良好な範囲として、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量を低減することができる。

[0051] <溶媒>

また、溶媒としては、特に限定されることなく、有機溶媒を用いることができる。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

ーブタノール、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などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

中でも、溶媒としては、NMPが好ましい。

[0052] <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。

[0053] <複合膜の性状>

そして、本発明のバインダー組成物は、テフロンシャーレ上に乾燥後の厚みが50 μm になるように量り取り、その後、160℃において1時間30分乾燥させ、更に110℃で5時間真空乾燥した後、100℃/分の冷却速度で25℃以下まで急冷することによって上述した重合体Aおよびフッ素含有重合体Bを含む複合膜を形成した際に、当該複合膜が所定の性状を有することを必要とする。

[0054] [球晶の数]

具体的には、本発明のバインダー組成物を用いて成膜した上記複合膜は、200 μm 角の範囲内に存在する直径20 μm 以上の球晶の数が0個以上20個以下であることが必要であり、200 μm 角の範囲内に存在する直径2

0 μm 以上の球晶の数は、1個以上10個以下であることが好ましい。球晶の数が20個以下であれば、バインダー組成物の高電位耐久性を十分に高めることができる。従って、当該バインダー組成物を使用すれば、高電位での充放電を繰り返した際のガス発生量が少ない二次電池が得られる。ここで、複合膜中の球晶は、フッ素含有重合体Bに由来するものであると推察される。

[0055] なお、複合膜中の直径20 μm 以上の球晶の数は、重合体Aとフッ素含有重合体Bとの相溶性の影響を受けて変化すると推察されている。そして、複合膜中の直径20 μm 以上の球晶の数は、例えば、重合体Aおよびフッ素含有重合体Bを構成する単量体単位の種類および割合、重合体Aのヨウ素価、並びに、バインダー組成物中の重合体Aおよびフッ素含有重合体Bの含有割合を変更することにより調整することができる。

[0056] [貯蔵弾性率]

ここで、上述した複合膜は、貯蔵弾性率 E' が $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。複合膜の貯蔵弾性率 E' が上記範囲内であれば、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができる。

なお、複合膜の貯蔵弾性率 E' は、例えば、重合体Aおよびフッ素含有重合体Bを構成する単量体単位の種類および割合、重合体Aのヨウ素価、並びに、バインダー組成物中の重合体Aおよびフッ素含有重合体Bの含有割合を変更し、複合膜中に存在する球晶の直径および数を変更することにより調整することができる。

[0057] [損失正接]

また、上述した複合膜は、損失正接($\tan \delta$)が0.001以上0.1以下であることが好ましい。複合膜の損失正接($\tan \delta$)が上記範囲内であれば、バインダー組成物を用いて形成した正極の柔軟性およびピール強度を十分に高めることができる。

なお、複合膜の損失正接($\tan \delta$)は、例えば、重合体Aおよびフッ素

含有重合体Bを構成する単量体単位の種類および割合、重合体Aのヨウ素価、並びに、バインダー組成物中の重合体Aおよびフッ素含有重合体Bの含有割合を変更し、複合膜中に存在する球晶の直径および数を変更することにより調整することができる。

[0058] (二次電池正極用スラリー組成物)

本発明の二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質と、上述したバインダー組成物とを含み、任意に、導電材やその他の成分を更に含有する。即ち、本発明の二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質と、上述した重合体Aと、フッ素含有重合体Bと、溶媒とを含み、任意に、導電材やその他の成分を更に含有する。そして、本発明の二次電池正極用スラリー組成物は、上述したバインダー組成物を含んでいるので、スラリー組成物を用いて形成した正極は、柔軟性およびピール強度を確保しつつ、高電位耐久性を十分に高めることができる。

なお、以下では、一例として二次電池正極用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、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0059] <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し得る物質を用いる。

[0060] 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)、マンガナ酸リチウム (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)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピンル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.}$

$_{2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等の既知の正極活物質が挙げられる。

上述した中でも、二次電池の電池容量などを向上させる観点からは、正極活物質としては、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 ($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム含有複合酸化物、 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ または $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ を用いることが好ましく、リチウム含有コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ または $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ を用いることがより好ましい。

なお、正極活物質の配合量や粒径は、特に限定されることなく、従来使用されている正極活物質と同様とすることができる。

[0061] <バインダー組成物>

バインダー組成物としては、上述した本発明の二次電池正極用バインダー組成物を用いる。

ここで、バインダー組成物の配合量は、例えば、正極活物質 100 質量部当たり、固形分換算で 0.5 質量部以上が好ましく、1 質量部以上がより好ましく、1.5 質量部以上が更に好ましく、2 質量部以下が好ましい。正極活物質 100 質量部当たりのバインダー組成物の配合量が固形分換算で 0.5 質量部以上であれば、スラリー組成物を用いて形成した正極のピール強度を十分に高めることができる。従って、正極合材層の剥離を防止し、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池を得ることができる。また、正極活物質 100 質量部当たりのバインダー組成物の配合量が固形分換算で 2 質量部以下であれば、スラリー組成物を用いて形成した正極合材層中において重合体 A およびフッ素含有重合体 B が占める割合が増加するのを抑制し、二次電池の容量の低下を抑制することができる。

[0062] <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、カーボンプラック（例えば、アセチレンブラック、

ケッチェンブラック（登録商標）、ファーンズブラックなど）、グラファイト、炭素繊維、カーボンフレーク、炭素超短繊維（例えば、カーボンナノチューブや気相成長炭素繊維など）等の導電性炭素材料；各種金属のファイバー、箔などを用いることができる。中でも、導電材としては、カーボンブラックが好ましく、アセチレンブラックがより好ましい。

これらは一種単独で、または、２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0063] そして、導電材の配合量は、正極活物質１００質量部当たり、１質量部以上であることが好ましく、１．２質量部以上であることがより好ましく、１．５質量部以上であることが更に好ましく、３質量部以下であることが好ましく、２．８質量部以下であることがより好ましく、２．５質量部以下であることが更に好ましい。導電材の配合量が少なすぎると、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ない場合がある。一方、導電材の配合量が多すぎると、スラリー組成物の粘度安定性が低下する虞があると共に、正極中の正極合材層の密度が低下し、二次電池を十分に高容量化することができない虞がある。

[0064] ＜その他の成分＞

スラリー組成物に配合し得るその他の成分としては、特に限定することなく、本発明のバインダー組成物に配合し得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用いてもよい。

[0065] ＜スラリー組成物の調製＞

上述したスラリー組成物は、上記各成分を有機溶媒などの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用してもよい。

[0066] (二次電池用正極)

本発明の二次電池用正極は、集電体と、集電体上に形成された正極合材層とを備え、正極合材層は上記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、重合体Aと、フッ素含有重合体Bとが含まれている。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記二次電池正極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

そして、本発明の二次電池用正極は、本発明の二次電池正極用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、当該正極を使用すれば、高電位での充放電を繰り返した場合であってもガス発生量の少ない二次電池が得られる。

[0067] <正極の製造方法>

なお、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）とを経て製造される。

[0068] [塗布工程]

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。

[0069] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体と

しては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0070] [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。

[0071] 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。

さらに、正極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、正極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

[0072] (二次電池)

本発明の二次電池は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備え、正極として本発明の二次電池用正極を用いたものである。そして、本発明の二次電池は、本発明の二次電池用正極を備えているので、高電位（例えば、4.4 V以上）での充放電を繰り返した場合であってもガスの発生量が少ない。

なお、以下では、一例として二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0073] <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、負極活物質と結着材とを含む層を用いることができる。更に、結着材としては、特に限定されず、任意の既知の材料を用いる。

[0074] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 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て用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0075] 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。

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することができる。

[0076] <セパレータ>

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

[0077] <二次電池の製造方法>

本発明の二次電池は、例えば、正極と、負極とを、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することにより製造することができる。二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0078] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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構造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、重合体のヨウ素価、重量平均分子量および5質量%溶液粘度、複合膜の球晶数、貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接 ($\tan \delta$)、正極の柔軟性およびピール強度、並びに、二次電池の高電位ガス発生量は、下記の方法で測定および評価した。

[0079] <重合体のヨウ素価>

重合体の水分散液 100 g を、メタノール 1 リットルで凝固させた後、温度 60℃ で 12 時間真空乾燥した。そして、得られた乾燥重合体のヨウ素価を、J I S K 6 2 3 5 (2006) に従って測定した。

<重合体の重量平均分子量>

重合体を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させ、濃度 8 質量% の NMP 溶液を調製した。そして、濃度 8 質量% の NMP 溶液 130 mg を N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 5 mL 中に溶解し、ゲル浸透クロマトグラフを用いて測定を行った。カラムには、東ソー社製の T S K g e l α -M、 α -3000 (ϕ 7.8 mm $\times$ 30 cm) を用いた。そして、得られたデータから重量平均分子量を計算した。

<重合体の 5 質量% 溶液粘度>

重合体を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させ、濃度 5 質量% の NMP 溶液を調製した。そして、B 型粘度計 (東機産業株式会社製、T V-10 M) を用いて温度 25℃ における粘度を測定した。

<複合膜の球晶数>

[複合膜の作製]

テフロンシャーレ上にバインダー組成物を乾燥後の厚みが 50 μ m になるように量り取った。その後、160℃ において 1 時間 30 分乾燥させ、更に 110℃ で 5 時間真空乾燥した後、100℃/分の冷却速度で 25℃ 以下まで急冷することにより、複合膜を得た。

[球晶数の確認方法]

光学顕微鏡（キーエンス社製、VHX-9000）を使用し、得られた複合膜を倍率1000倍で観察した。そして、複合膜の任意の位置において $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の画像（光学顕微鏡写真）を4枚取得し、各画像について直径 $20\mu\text{m}$ 以上の鮮明な球晶の数を測定した。そして、測定した直径 $20\mu\text{m}$ 以上の球晶の数の合計を求め、 $200\mu\text{m}$ 角の範囲内に存在する球晶の数とした。

なお、実施例1のバインダー組成物を用いて成膜した複合膜の光学顕微鏡写真を図1（a）に示し、図1（a）中の直径 $20\mu\text{m}$ 以上の球晶の位置を赤色の破線で囲って図1（b）に示す。また、比較例6のバインダー組成物を用いて成膜した複合膜の光学顕微鏡写真を図2（a）に示し、図2（a）中の直径 $20\mu\text{m}$ 以上の球晶の位置を赤色の破線で囲って図2（b）に示す。

<複合膜の貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接（ $\tan \delta$ ）>

[複合膜の作製]

上述したのと同様にして複合膜を得た。

[複合膜の粘弾性測定]

得られた複合膜について、粘弾性スペクトロメータ（DMS）（SIIテクノロジ社製、DMS6100標準型）を使用し、最小張力を98.0mNとして、温度 25°C 、引っ張りモード（試料の伸長補正：自動測定モードにて調整）、チャック間距離10mm、試料幅10mmで粘弾性測定を行い、0.1~10Hz（0.1Hz、0.2Hz、0.5Hz、1Hz、2Hz、5Hz、10Hz）における貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。

<正極の柔軟性>

シート状正極とシート状負極とを、セパレータを介在させて、直径20mmの芯を用いて捲回し、捲回体を得た。なお、セパレータとしては、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。そして、得られた捲回体を、10mm/秒の速度で厚さ4.5mmになるまで一方向から圧縮した。そ

の後、圧縮した捲同体を解体し、正極の状態を目視で観察して、以下の基準で評価した。

A : 割れなし

B : 微小な割れはあるが、正極合材層の剥離なし

C : 正極合材層の剥離あり

<正極のピール強度>

作製したシート状正極を、幅 2.5 cm × 長さ 10 cm の矩形に切って試験片とし、正極合材層側の表面を上にして固定した。そして、試験片の正極合材層側の表面に粘着テープ (JIS Z 1522 に規定されるセロハンテープ) を貼り付けた後、試験片の一端から粘着テープを 50 mm/分の速度で 180° 方向 (試験片の他端側) に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を 10 回行い、応力の平均値を求めて、これをピール強度とし、以下の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、集電体に対する正極合材層の結着力が優れていることを示す。

A : ピール強度が 12 N/m 以上

B : ピール強度が 10 N/m 以上 12 N/m 未満

C : ピール強度が 10 N/m 未満

<二次電池の高電位ガス発生量>

作製したリチウムイオン二次電池を、温度 25℃ の環境下、600 mA で電圧が 4.4 V になるまで充電した後、電池の初期体積を測定した。続いて、60℃ 環境下で、電圧が 4.4 V になるように充電 (フロート充電) を行う操作を 1 週間行い、再び電池の体積 (フロート充電後体積) を測定した。そして、電池の体積増加量 (フロート充電後体積 - 初期体積) を算出し、これを高電位ガス発生量として、以下の基準に従い評価した。高電位ガス発生量が少ないほど、バインダー組成物の高電位耐久性が優れていることを示す。

A : 体積増加量が 5 mL 以下

B : 体積増加量が 5 mL 超 8 mL 以下

C：体積増加量が8 mL超11 mL以下

D：体積増加量が11 mL超15 mL以下

E：体積増加量が15 mL超

[0080]（実施例1）

<重合体Aの調製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水240部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部、および、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル35部をこの順で入れ、ボトル内を窒素で置換した。その後、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン65部を圧入し、過硫酸アンモニウム0.25部を添加して、反応温度40℃で重合反応させた。そして、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含んでなる重合体を得た。なお、重合転化率は85%であり、ヨウ素価は280mg/100mgであった。

次に、得られた重合体に対して水を添加し、全固形分濃度を12質量%に調整した重合体の溶液400mL（全固形分：48g）を、攪拌機付きの1リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流して重合体溶液中の溶存酸素を除去した。その後、水素化反応触媒として、酢酸パラジウム50mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加した水180mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃に加温し、6時間水素化反応させた。

その後、内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレータを用いて、固形分濃度が40%となるまで濃縮して、ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含む重合体Aの水分散液を得た。また、この水分散液100部に対してN-メチル-2-ピロリドン（NMP）320部を加え、減圧下で水および残留モノマーをすべて蒸発させた後、更にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて、濃度8質量%の重合体AのNMP溶液を得た。

そして、得られた重合体 A の重量平均分子量およびヨウ素価を測定した。結果を表 1 に示す。

＜フッ素含有重合体 B の調製＞

内容積 4 L のオートクレーブに純水 1.1 kg を投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン 880 g を仕込み、系内を 45℃、攪拌速度 580 rpm に保った。その後、フッ素含有単量体としてのテトラフルオロエチレン 45 g およびフッ化ビニリデン 130 g と、フッ素非含有単量体としての N-tert-ブチルアクリルアミドの 10 質量%メタノール溶液 2 g とをオートクレーブに仕込んだ。そして、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量%メタノール溶液を 1 g 添加して、重合を開始した。重合の進行と共に系内の圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン=33/67 (モル比) の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.5 MPa (ゲージ圧) に保った。また、N-tert-ブチルアクリルアミドの 10 質量%メタノール溶液についても合計 3.1 g を連続して仕込み、5 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、フッ素含有重合体 B の白色粉末 50 g を得た。

得られたフッ素含有重合体 B は、フッ化ビニリデン単量体単位を 66.4 モル%、テトラフルオロエチレン単量体単位を 33.4 モル%、N-tert-ブチルアクリルアミド単量体単位を 0.2 モル%含有していた。

そして、得られたフッ素含有重合体 B の 5 質量%溶液粘度を測定した。結果を表 1 に示す。

＜二次電池正極用バインダー組成物の調製＞

重合体 A の NMP 溶液を固形分換算で 0.3 部と、フッ素含有重合体 B を 1.7 部と、適量の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを混合し、重合体 A とフッ素含有重合体 B との合計量に対する重合体 A の量の割合が 15 質量%であるバインダー組成物を得た。

そして、バインダー組成物を用いて複合膜を形成し、複合膜の球晶数、貯

蔵弾性率、損失弾性率および損失正接 ($\tan \delta$) を評価した。結果を表 1 に示す。

＜二次電池正極用スラリー組成物の調製＞

正極活物質としての LiCoO_2 (体積平均粒子径: $12\ \mu\text{m}$) 100部と、導電材としてのアセチレンブラック (電気化学工業社製、デンカブラック粉状品、体積平均粒子径: $35\ \text{nm}$ 、BET比表面積: $68\ \text{m}^2/\text{g}$) 2.0部と、バインダー組成物を固形分換算で2部と、適量のN-メチル-2-ピロリドン (NMP) とをプラネタリーミキサーにて攪拌し、二次電池正極用スラリー組成物を調製した。

＜二次電池用正極の作製＞

集電体として、厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミ箔を準備した。そして、二次電池正極用スラリー組成物をアルミ箔の両面に乾燥後の塗布量が $20\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、 60°C で20分、 120°C で20分間乾燥した。その後、 150°C で2時間加熱処理して、正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が $3.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極合材層と、アルミ箔とからなるシート状正極を作製した。そして、シート状正極を幅 $4.8\ \text{mm}$ 、長さ $50\ \text{cm}$ に切断して、二次電池用正極とした。

また、シート状正極を用いてピール強度を測定した。更に、シート状正極と、後述するシート状負極とを用いて正極の柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

＜二次電池用負極の作製＞

負極活物質としての球状人造黒鉛 (体積平均粒子径: $12\ \mu\text{m}$) 90部と SiO_x (体積平均粒子径: $10\ \mu\text{m}$) 10部との混合物と、結着材としてのスチレンブタジエン共重合体1部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1部と、分散媒としての適量の水とをプラネタリーミキサーにて攪拌し、二次電池負極用スラリー組成物を調製した。

次に、集電体として、厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔を準備した。そして、二次電池負極用スラリー組成物を銅箔の両面に乾燥後の塗布量が $10\ \text{mg}/\text{cm}^2$ にな

るように塗布し、60℃で20分、120℃で20分間乾燥した。その後、150℃で2時間加熱処理して、負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延し、密度が 1.8 g/cm^3 の負極合材層と、銅箔とからなるシート状負極を作製した。そして、シート状負極を幅5.0 mm、長さ52 cmに切断して、二次電池用負極とした。

＜二次電池の作製＞

作製した二次電池用正極と二次電池用負極とを、厚さ $15 \mu\text{m}$ のセパレータ（ポリプロピレン製の微多孔膜）を介在させて、直径20 mmの芯を用いて捲回し、捲回体を得た。そして、得られた捲回体を、 10 mm/秒 の速度で厚さ4.5 mmになるまで一方向から圧縮した。なお、圧縮後の捲回体は平面視楕円形をしており、その長径と短径との比（長径／短径）は7.7であった。

また、非水電解液（濃度1.0 Mの LiPF_6 溶液（溶媒は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝3／7（質量比）の混合溶媒にフルオロエチレンカーボネート5質量％を添加した混合溶液であり、添加剤としてビニレンカーボネート2体積％を添加））を準備した。

その後、圧縮後の捲回体をアルミ製ラミネートケース内に3.2 gの非水電解液とともに収容した。そして、二次電池用負極の所定の箇所にニッケルリード線を接続し、二次電池用正極の所定の箇所にアルミニウムリード線を接続したのち、ケースの開口部を熱で封口し、リチウムイオン二次電池を得た。このリチウムイオン二次電池は、幅35 mm、高さ48 mm、厚さ5 mmのパウチ形であり、電池の公称容量は700 mAhであった。

そして、作製したリチウムイオン二次電池を用いて、高電位ガス発生量を測定した。結果を表1に示す。

[0081]（実施例2）

重合体Aの調製時に、水素化反応触媒としての酢酸パラジウムの量を47 mgに変更した以外は実施例1と同様にして、重合体A、フッ素含有重合体B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二

次電池を作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0082] (実施例 3)

重合体 A の調製時に、水素化反応触媒としての酢酸パラジウムの量を 58 mg に変更した以外は実施例 1 と同様に、重合体 A、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0083] (実施例 4)

フッ素含有重合体 B の調製時に、オートクレーブに仕込むフッ素含有単量体をテトラフルオロエチレン 70 g およびフッ化ビニリデン 105 g に変更し、重合中に系内に供給する混合ガスの組成をテトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン = 49.8 / 50.0 (モル比) とした以外は実施例 1 と同様に、重合体 A、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0084] (実施例 5)

フッ素含有重合体 B としてポリフッ化ビニリデン (ソルベイ社製、s o l e f 6020) を使用した以外は実施例 1 と同様に、重合体 A、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0085] (実施例 6 ~ 7)

正極用バインダー組成物を調製する際に、重合体 A とフッ素含有重合体 B との合計量に対する重合体 A の量の割合が表 1 に示す割合となるようにした以外は実施例 1 と同様に、重合体 A、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0086] (比較例 1)

正極用バインダー組成物を調製する際に、フッ素含有重合体 B を使用せず、重合体 A の NMP 溶液と、適量の N-メチル-2-ピロリドン (NMP)

とを混合してバインダー組成物を得た以外は実施例 1 と同様にして、重合体 A、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0087] (比較例 2)

正極用バインダー組成物を調製する際に、重合体 A の NMP 溶液を使用せず、フッ素含有重合体 B と、適量の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを混合してバインダー組成物を得た以外は実施例 1 と同様にして、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0088] (比較例 3)

重合体 A の調製時に、水素化反応触媒としての酢酸パラジウムの量を 40 mg に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合体 A、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0089] (比較例 4)

重合体 A の調製時に、水素化反応触媒としての酢酸パラジウムの量を 61 mg に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合体 A、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0090] (比較例 5)

重合体 A に替えて以下のようにして調製したアクリル重合体を使用した以外は実施例 1 と同様にして、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

<アクリル重合体>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水 240 部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.5 部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロ

ニトリル 20 部、および、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 80 部をこの順で入れ、ボトル内を窒素で置換した後、過硫酸アンモニウム 0.25 部を添加して、反応温度 70℃で重合反応させて、アクリル重合体を得た。

[0091]（比較例 6）

重合体 A の調製時に、攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水 240 部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.5 部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル 20 部、および、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 35 部をこの順で入れ、ボトル内を窒素で置換した後、共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 45 部を圧入し、過硫酸アンモニウム 0.25 部を添加して、反応温度 40℃で重合反応させて得た重合体を水素化した以外は実施例 1 と同様にして、重合体 A、フッ素含有重合体 B、正極用バインダー組成物、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0092]

[表1]

正極活性物質		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ス ラ リ ー 組 成 物	LiCoO ₂ [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	アセチレンブラック [質量部]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	導電材	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	重合体A	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	重合体組成	1, 3-プロパジエン [質量%] ブチルアクリレート [質量%]												
	重合体組成	ヨウ素価 [mg/100mg] 重量平均分子量 [-]												
	重合体組成	アクリロニトリル [質量%] 1, 3-プロパジエン [質量%] ブチルアクリレート [質量%]												
	重合体組成	5質量% NMP溶液の粘度 [mPa・s] 直徑20 μ m以上の球晶の数 [個/200 μ m角]												
	重合体組成	重合体A/(重合体A+重合体B) [質量%] 重合体A/(重合体A+重合体B) [質量%]												
	重合体組成	重合体A/(重合体A+重合体B) [質量%] 重合体A/(重合体A+重合体B) [質量%]												
正極の導電性		8.8	7.0	9.0	8.0	10	9.0	5.0	0.02	15	6.0	12	6.0	15
正極のポール強度		0.55	0.42	0.54	0.8	0.5	0.54	0.3	0.004	1.5	0.36	0.72	0.36	1.5
二次電池の高電位ガス発生量		0.06	0.06	0.06	0.10	0.05	0.06	0.06	0.20	0.10	0.06	0.06	0.06	0.10
配合量 [質量部]		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
正極の導電性		A	A	B	A	C	B	B	A	C	B	C	B	B
正極のポール強度		A	B	B	B	B	A	B	C	C	B	B	B	B
二次電池の高電位ガス発生量		A	B	C	B	C	A	C	E	E	E	E	E	E

[0093] 表 1 より、実施例 1～7 のバインダー組成物を用いて作製した二次電池では、高電位での充放電を繰り返してもガス発生量が少ないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明によれば、高電位耐久性に優れる二次電池正極用バインダー組成物および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、高電位耐久性に優れる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、高電位での充放電を繰り返してもガス発生量の少ない二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ニトリル基含有単量体単位および共役ジエン単量体単位を含む重合体Aと、フッ素含有重合体Bと、溶媒とを含有する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、ヨウ素価が $20\text{ mg} / 100\text{ mg}$ 以上 $80\text{ mg} / 100\text{ mg}$ 以下であり、
- 前記バインダー組成物を成膜して得られる複合膜は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 角の範囲内に存在する直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の球晶の数が20個以下である、二次電池正極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記フッ素含有重合体Bが、フッ化ビニリデン単量体単位を50モル％以上含む、請求項1に記載の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が、前記ニトリル基含有単量体単位を30質量％以上含む、請求項1または2に記載の二次電池正極用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記複合膜は、貯蔵弾性率 E' が $1 \times 10^8\text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^9\text{ Pa}$ 以下であり、損失正接 ($\tan \delta$) が0.001以上0.1以下である、請求項1～3の何れかに記載の二次電池正極用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記重合体Aと前記フッ素含有重合体Bとの合計量に対する前記重合体Aの量の割合が、5質量％以上50質量％以下である、請求項1～4の何れかに記載の二次電池正極用バインダー組成物。
- [請求項6] 正極活物質と、請求項1～5の何れかに記載の二次電池正極用バインダー組成物とを含む、二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の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、二次電池用正極。
- [請求項8] 請求項7に記載の二次電池用正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備える、二次電池。

1/2

[図1]

FIG. 1

(a)



(b)

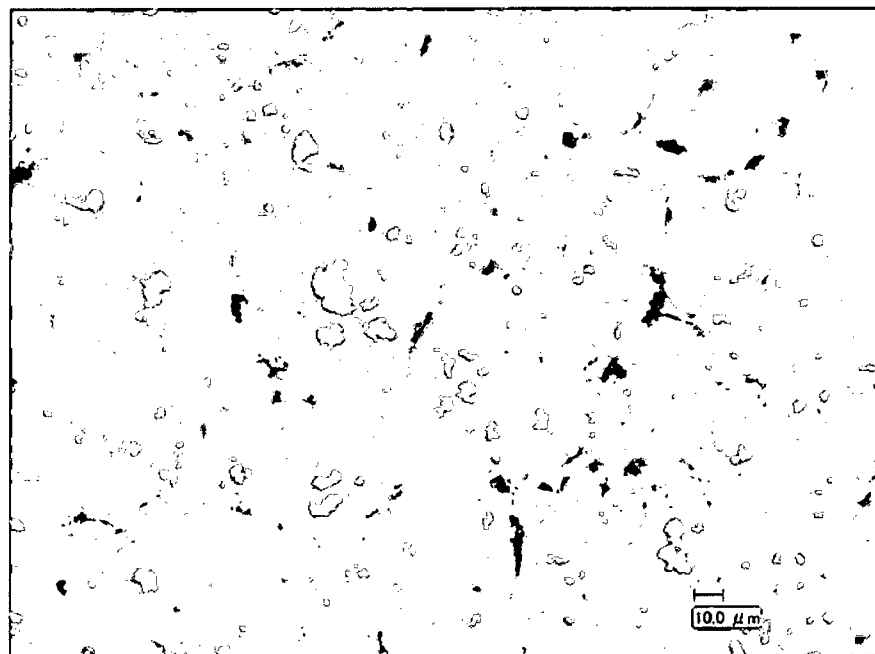


2/2

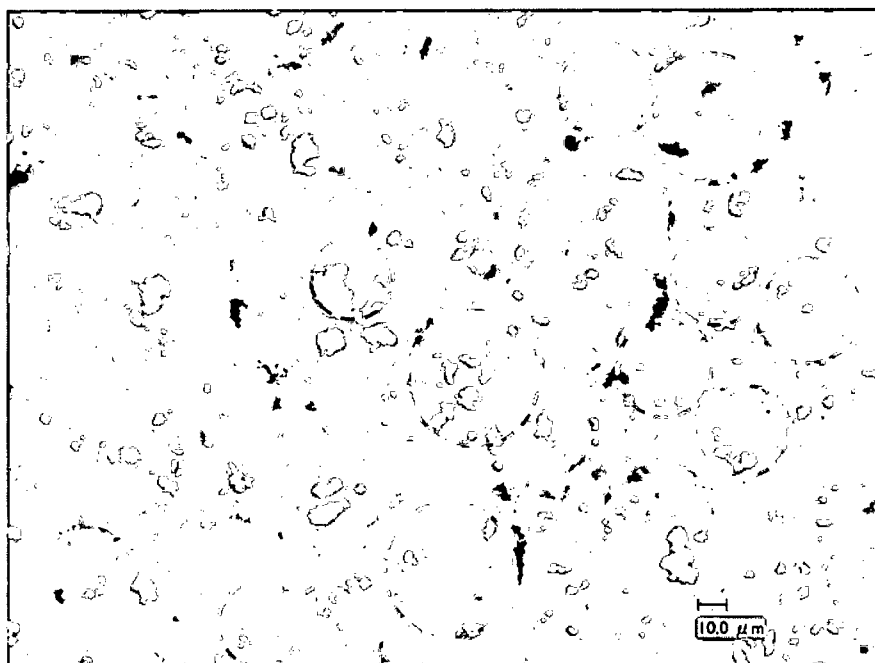
[図2]

FIG. 2

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/139(2010.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)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)

H01M4/139, C08L9/02, C08L27/12, C08L27/16, H01B5/14, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0566

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/119790 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), claims; examples & US 2015/0357648 A1 claims; examples & EP 2953193 A1 & CN 104904042 A & KR 10-2015-0114463 A	1-8
Y	WO 2012/036260 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; examples & JP 5751256 B2 & US 2013/0171521 A1 claims; examples & EP 2639863 A1	1-8

☒ 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
17 June 2016 (17.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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/JP2016/059279

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 2014/051067 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; examples & CN 104396060 A & KR 10-2015-0063958 A	1-8
A	JP 2011-134618 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; examples (Family: none)	1-8
A	WO 2013/084990 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; examples & JP 2013-884990 A & US 2015/0030922 A1 claims; examples & KR 10-2014-0106546 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)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. H01M4/139, C08L9/02, C08L27/12, C08L27/16, H01B5/14, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0566

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)

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
Y	WO 2014/119790 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014.08.07, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0357648 A1, claims, examples & EP 2953193 A1 & CN 104904042 A & KR 10-2015-0114463 A	1-8
Y	WO 2012/036260 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.03.22, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 5751256 B2 & US 2013/0171521 A1, claims, examples & EP 2639863 A1	1-8

☒ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

17.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

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)

神野 将志

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3345

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 2014/051067 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 04. 03, 特許請求の範囲、実施例等 & CN 104396060 A & KR 10-2015-0063958 A	1-8
A	JP 2011-134618 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2011. 07. 07, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2013/084990 A1 (日本ゼオン株式会社) 2013. 06. 13, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 2013-884990 A & US 2015/0030922 A1, claims, examples & KR 10-2014-0106546 A	1-8