

(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  
2013年8月8日(08.08.2013)



(10) 国際公開番号

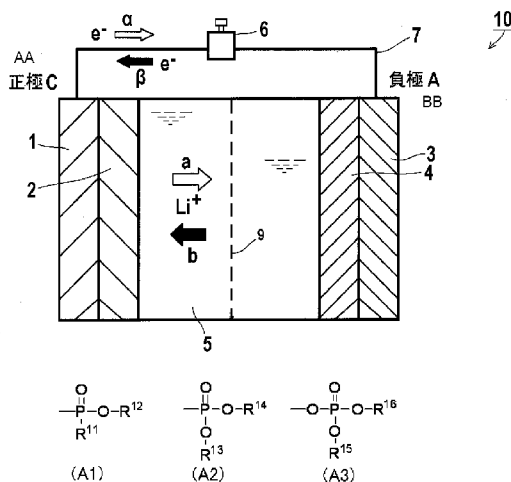
WO 2013/115264 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/62 (2006.01) C08L 101/06 (2006.01)  
C08K 3/24 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)  
C08L 43/02 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052076
- (22) 国際出願日: 2013年1月30日(30.01.2013)
- (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 2012-020139 2012年2月1日(01.02.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 望月 宏顕(MOCHIZUKI, Hiroaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 石野智則(ISHINO, Tomonori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池電極用組成物及び二次電池



AA Positive electrode C  
BB Negative electrode A

(57) Abstract: Provided is a composition for a secondary battery electrode comprising an active material, a dispersion medium comprising water as a main component and a resin, wherein the resin has at least one of the functional groups represented by formulae (A1) to (A3) on the side chain. [In the formulae,  $\text{R}^{11}$  is an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group or an aryl group.  $\text{R}^{12}$  to  $\text{R}^{16}$  each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an aryl group, or an atom or atom group which may form a salt with  $\text{O}^-$ .]

(57) 要約: 活物質と、水を主成分とする分散媒と、樹脂とを含有し、該樹脂が側鎖に式(A1)～(A3)のうち少なくとも一つの官能基を有している二次電池電極用組成物。〔式中、 $\text{R}^{11}$ は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基である。 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または $\text{O}^-$ と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。〕



---

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：二次電池電極用組成物及び二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池電極用組成物およびそれを用いた二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 昨今、注目を集めているリチウムイオン電池と呼ばれる二次電池は、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）と、リチウムの析出および溶解を利用する二次電池（いわゆるリチウム金属二次電池）とに大別される。これらは、鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度の充放電を実現する。この特性を利用して、近年、カメラ一体型VTR（video tape recorder）、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器への適用が広く普及している。アプリケーションの一層の拡充に伴い、ポータブル電子機器の電源として、軽量でより高エネルギー密度が得られる二次電池の開発が進められている。さらに昨今では、小型化、長寿命化、高安全化も強く求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池やリチウム金属二次電池（以下、これらを総称して単にリチウム二次電池ということがある。）の電極としては、通常、正極及び負極を構成する活物質とバインダー樹脂とを混合し硬化した部材が適用される。下記特許文献1には、（メタ）アクリル酸エステルとアクリロニトリルと酸成分とを有するビニルモノマーからなる共重合体をバインダー成分として、電極用組成物に含有させたものが開示されている。これにより、良好な充放電サイクル特性を持ち、容量が高く、第一サイクルの効率・製造適性が良好な非水二次電池を提供することができるとされる。また、下記特許文献2には、負極活物質と酸性官能基を有する樹脂とPVDFを有機溶剤中に含有させたペーストを利用するものが開示されている。これにより、負極活物質が十分に分散され、厚みや密度のばらつきが少ない電極を作成するこ

とができるとされる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－287915号公報

特許文献2：特開2010－61930号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に開示された技術は本出願人の研究開発の成果によるものである。一方、直近の研究から分かってきたこととして、上記の技術をさらに改良して高い性能を発揮させ、特に近時その採用がすすめられてきているLTO（チタン酸リチウム）からなる負極活物質と組み合わせて良好な性能を発揮するバインダー樹脂が見いだされた。

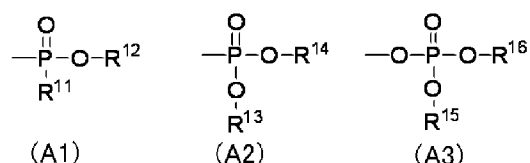
本発明はかかる研究知見に基づきなされたものであり、スラリーの保存安定性、結着性、電極柔軟性を同時に達成し、電池サイクル特性をも向上させる二次電池電極用組成物及び二次電池の提供を目的とする。また、LTO（チタン酸リチウム）からなる負極活物質との相性が特に良い二次電池電極用組成物及び二次電池の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題は以下の手段により解決された。

（1）活物質と、水を主成分とする分散媒と、樹脂とを含有し、該樹脂が側鎖に式（A1）～（A3）のうち少なくとも一つの官能基を有している二次電池電極用組成物。

[0007] [化1]

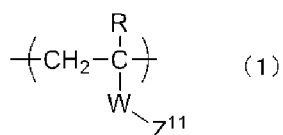


〔式中、R<sup>11</sup>は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリー

ル基である。R<sup>12</sup>～R<sup>16</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。]

(2) 前記樹脂が下記式(1)で表される構造単位を含む(1)に記載の二次電池電極用組成物。

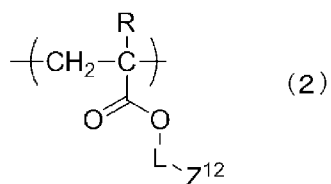
[0008] [化2]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。Wは二価の連結基を表す。Z<sup>11</sup>は前記式(A1)～(A3)から選択される官能基を表す。]

(3) 前記樹脂が下記式(2)で表される構造単位と、(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の構造単位と、(メタ)アクリロニトリルモノマー由来の構造単位とを含む(1)または(2)に記載の二次電池電極用組成物。

[0009] [化3]

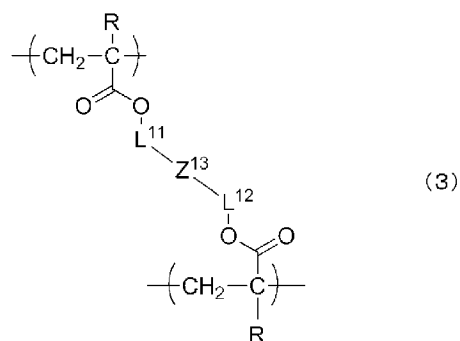


[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。Lは鎖長が2原子以上の二価の連結基を表す。Z<sup>12</sup>は—PO(O R<sup>21</sup>)<sub>2</sub>または—OP O(O R<sup>21</sup>)<sub>2</sub>を表す。R<sup>21</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。]

(4) 式(2)について、Rがメチル基であり、Lが繰り返し数1～6のオリゴエチレンオキシ基または繰り返し数が1～6のオリゴプロピレンオキシ基であり、Z<sup>12</sup>が—PO(OH)<sub>2</sub>である(3)に記載の二次電池電極用組成物。

(5) 前記樹脂が下記式(3)で表される構造単位を含む(1)～(4)のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

[0010] [化4]



[式中、Rは前記式(1)と同義である。L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>はそれぞれ独立に鎖長が2原子以上の二価の連結基を表す。Z<sup>13</sup>は－P O (O R<sup>22</sup>)－または－O P O (O R<sup>23</sup>)－を表す。R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。]

(6) 前記樹脂における前記式(1)で表される構造単位の共重合比[M1]が、全体を100(質量基準)としたときに1～50である(2)～(5)のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

(7) (メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の共重合比[M<sub>a</sub>]、(メタ)アクリロニトリル由来の繰り返し単位の共重合比[M<sub>b</sub>]、前記式(1)で表される構造単位の共重合比[M1]が、M<sub>a</sub> : M<sub>b</sub> : M1 = 20～95 : 1～40 : 1～40(全体が100:質量基準)である(2)～(6)のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

(8) 前記樹脂が、平均粒径10～500nmの粒子状である(1)～(7)のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

(9) 前記活物質がチタン酸リチウムである(1)～(8)のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

(10) 前記樹脂を、活物質100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下で含有させた(1)～(9)のいずれか一項に記載の二次電池電

極用組成物。

(11) 集電体の少なくとも一つの面に、(1)～(10)のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物の膜が形成された電極合材。

(12) (11)に記載の電極合材を正極および／または負極として備えた二次電池。

## 発明の効果

[0011] 本発明の二次電池電極用組成物及び二次電池によれば、スラリーの保存安定性、結着性、電極柔軟性を同時に達成し、電池サイクル特性をも向上させることができる。また、本発明の二次電池電極用組成物及び二次電池は、LTO（チタン酸リチウム）からなる負極活物質との相性が特に良く、その高い性能を効果的に発揮させることができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の構成を模式化して示す断面図である。

[図2]本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の具体的な構成を示す展開斜視図である。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の二次電池電極用組成物は、特定のリン含有基を有するバインダーを採用することにより、活物質を含む電極合剤として上記の優れた効果を発揮する。この理由は未解明の点を含むが、特に塩基性の強いチタン酸リチウムにおいては、従来用いられるアクリル酸等では、加水分解によりラテックス構造が崩壊し、これが電極用組成物の経時安定性を低下させる要因になっていたと考えられる。これに対し、本発明で採用された樹脂構造では加水分解を抑制し、仮に加水分解が起こっても、リン酸、ホスホン酸エステル等の再結合が可能となり、良好なラテックス構造の維持が可能となったと考えられる。同時に結着性の劣化も効果的に抑制され、サイクル特性の向上も実現

されたものと考えられる。以下、本発明についてその好ましい実施の形態を中心に詳細に説明する。

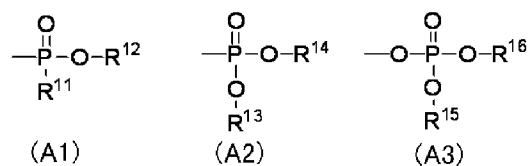
[0014] [二次電池電極用組成物]

本発明の二次電池電極用組成物は、活物質と、水を主成分とする分散媒と、特定樹脂とを含有する。まず、当該樹脂の特徴について説明する。

(特定樹脂)

前記特定樹脂は、式(A1)～(A3)のうち少なくとも一つの官能基を有している。

[0015] [化5]



[0016] ・R<sup>11</sup>～R<sup>16</sup>

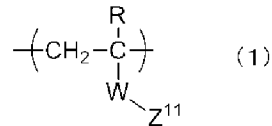
R<sup>11</sup>はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表す。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基の好ましいものとしては、後記置換基Tの例が挙げられる。

R<sup>12</sup>～R<sup>16</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基の好ましいものとしては、後記置換基Tの例が挙げられる。O<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群とは、式(A1)～(A3)において、R<sup>12</sup>～R<sup>16</sup>がその対象となり、これらが結合する酸素原子がO<sup>-</sup>となり結合するカチオン種が挙げられる。例えば、アルカリ金属イオンや有機カチオンが挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンが挙げられる。有機カチオンとしては、炭素数1～5のアルキル基からなるアルキルアンモニウムが挙げられ、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。特に好ましい例として、水素原子、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンが

挙げられる。

[0017] 本発明においては、前記樹脂が下記式（１）で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0018] [化6]



[0019] ・ R

式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。アルキル基の好ましいものとしては、後記置換基Tの例が挙げられる。特に好ましい例として、水素原子、メチル基、塩素原子が挙げられる。

[0020] ・ W

Wは二価の連結基または単結合を表す。連結基としては、炭素数1～10のアルキレン基（より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは1～3）、炭素数2～6のアルケニレン基（より好ましくは炭素数2または3）、カルボニル基、エーテル基（—O—）、チオエーテル基（—S—）、イミノ基（—NR—：Rは炭素数1～3のアルキル基）、またはこれらの組合せが好ましい。なかでも、単結合、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カーボナート基、アミド基、ウレタン基、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数2～20のカルボニル（オリゴ）オキシアルキレン基（—CO—（O—L<sub>r</sub>）<sub>x</sub>—：xは1以上の整数、L<sub>r</sub>はアルキレン基、以下同様）、炭素数1～20の（オリゴ）アルキレンオキシ基（—（L<sub>r</sub>—O—）<sub>x</sub>—）、炭素数2～20のカルボニルオキシ（オリゴ）アルキレンオキシ基（—COO—（L<sub>r</sub>—O—）<sub>x</sub>—）、炭素数2～20のカルボニルアミノアルキレン基、炭素数2～20のカルボニルアミノアルキレンオキシ基が挙げられる。好ましい例として、カルボニル基、炭素数2～20のカルボニル（オリゴ）オキシアルキレン基、炭素数2～20のカルボニルオキシ（オリゴ）アルキレンオキシ基が挙げられる。特に好ましい例として、カルボニル基、繰返し数が1～10（好ましくは1～6）のカルボニル（オリゴ）オ

キシエチレン基（ $-\text{CO}- (\text{O}-\text{Et})_x-$ ：Etはエチレン基）、繰り返し数が1～10（好ましくは1～6）のカルボニル（オリゴ）オキシプロピレン基（ $-\text{CO}- (\text{O}-\text{Pr})_x-$ ：Prはプロピレン基）が挙げられる。

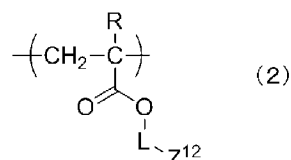
前記連結基Wはさらに置換基を有していてもよく、有してもよい置換基としては後記置換基Tが挙げられる。

[0021] ・  $Z^{11}$

$Z^{11}$ は前記式（A1）～（A3）から選択される官能基を表す。好ましいものも前記と同義である。

[0022] 本発明においては、前記樹脂が下記式（2）で表される構造単位を含むことがさらに好ましい。

[0023] [化7]



[0024] ・ R

Rは前記式（1）と同義である。

[0025] ・ L

Lは鎖長が2原子以上の二価の連結基を表す。ここで、鎖長とは、Oから $Z^{12}$ （後記式（3）では $Z^{13}$ ）を最短で結ぶ原子数（最短経路に隣接する原子を含まない）を言うものとする。A-9に由来する繰り返し単位を例にとると、そのLの鎖長は2となり、水素原子は含まれない。鎖長の上限は特にはないが、30原子以下であることが好ましく、20原子以下であることがより好ましい。この下限値以上とすることで、活物質表面と効果的に相互作用し、結着性を保持できる点で好ましい。一方、上記上限値以下とすることで、活物質の密度を高く保持できる点で好ましい。Lの具体例としては、炭素数2～20のアルキレン基、炭素数2～20のアルケニレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数1～20の（オリゴ）アルキレンオキシ基（ $-(\text{Lr}-\text{O})_x-$ ）が挙げられる。好ましい例としては、炭素数2

～10のアルキレン基、炭素数2～18の（オリゴ）アルキレンオキシ基（ $-(L^r-O)-x-$ ）が挙げられる。特に好ましい例として、エチレン基、プロピレン基、繰返し数が1～10（好ましくは1～6）の（オリゴ）エチレンオキシ基（ $-(Et-O)-x-$ ）、繰返し数が1～6の（オリゴ）プロピレンオキシ基（ $-(Pr-O)-x-$ ）が挙げられる。

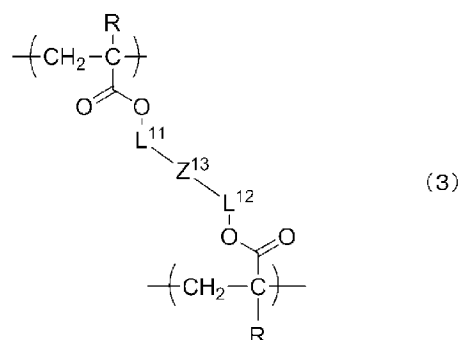
前記連結基Lはさらに置換基を有していてもよく、有してもよい置換基としては後記置換基Tが挙げられる。

[0026] ・  $Z^{12}$

$Z^{12}$ は $Z^{11}$ と同義であることが好ましく、 $-PO(OR^{21})_2$ または $-OP(OR^{21})_2$ であることがより好ましい。 $R^{21}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または $O^-$ と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。 $R^{21}$ の好ましいものは、 $R^{16}$ と同義である。

[0027] 前記樹脂が下記式（3）で表される構造単位を含むことがさらに好ましい。

[0028] [化8]



[0029] ・ R

式中、Rは前記一般式（1）と同義である。

[0030] ・  $L^{11}$ 、 $L^{12}$

$L^{11}$ 、 $L^{12}$ はそれぞれ独立に鎖長が2原子以上の二価の連結基を表し、その好ましい鎖長は前記Lと同様である。その具体的なものとしては、前記Lと同様の連結基が挙げられる。

[0031] ・  $Z^{13}$

$Z^{13}$ は $-PO(OR^{22})-$ または $-OPO(OR^{23})-$ を表す。 $R^{22}$ または $R^{23}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または $O^-$ と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。 $R^{22}$ の好ましいものは、前記 $R^{12}$ と同様である。 $R^{23}$ の好ましいものは、前記 $R^{16}$ と同様である。

[0032] 前記特定樹脂が共重合体であるとき、式(1)で表される構造単位の共重合比[M1]は特に限定されないが、全体を100(質量基準)としたときに、1~50であることが好ましく、5~20であることがより好ましい。

本発明の特定樹脂は、共重合体であるとき、式(1)で表される構造単位(好ましくは式(2)もしくは式(3)で表される構造単位)とメタアクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位(式(1)で表される構造単位を除く)とを有することが好ましく、さらに(メタ)アクリロニトリルに由来する繰り返し単位を含むことがより好ましい。

(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の共重合比[M<sub>a</sub>]、(メタ)アクリロニトリル由来の繰り返し単位の共重合比[M<sub>b</sub>]、式(1)で表される構造単位の共重合比[M1]は、 $M_a : M_b : M1 = 20 \sim 95 : 1 \sim 40 : 1 \sim 40$ であることが好ましく、 $40 \sim 90 : 5 \sim 20 : 1 \sim 30$ がより好ましく、最も好ましくは $50 \sim 85 : 5 \sim 15 : 1 \sim 20$ (全体が100:質量基準)。

[0033] なお、本明細書において化合物の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基(連結基についても同様)については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

[0034] 置換基Tとしては、下記のもものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環の炭素原子数2～20のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、*N*、*N*-ジメチルアミノ、*N*、*N*-ジエチルアミノ、*N*-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数0～20のスルホンアミド基、例えば、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1

～20のカルバモイル基、例えば、N，N－ジメチルカルバモイル、N－フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数0～20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N－メチルメタンスルホンアミド、N－エチルベンゼンスルホンアミド等）、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、前記式（A1）～（A3）のいずれかで表される基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、前記式（A1）～（A3）のいずれかで表される基、又はシアノ基が挙げられる。

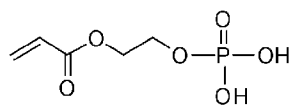
[0035] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0036] 上記特定樹脂を構成するモノマーの好ましい例を以下に挙げるが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

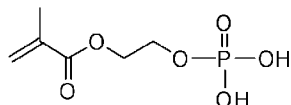
[0037]

## [化9]

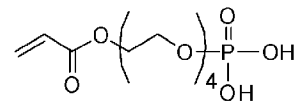
A-1



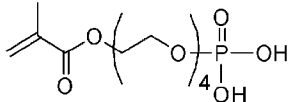
A-2



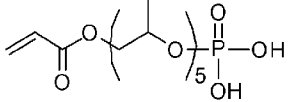
A-3



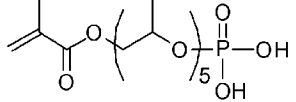
A-4



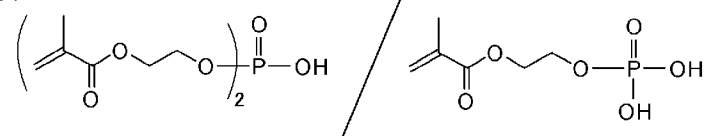
A-5



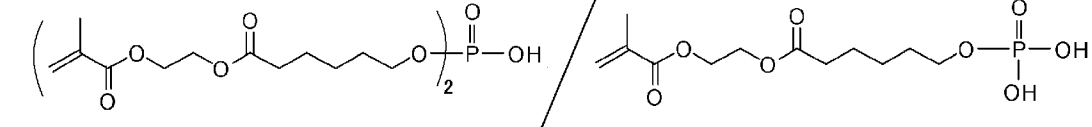
A-6



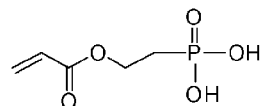
A-7



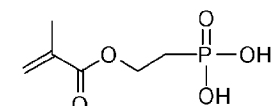
A-8



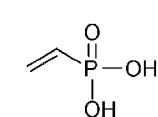
A-9



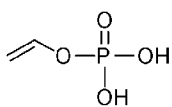
A-10



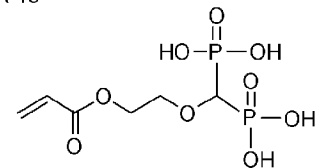
A-11



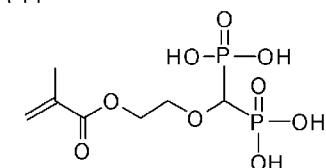
A-12



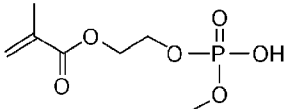
A-13



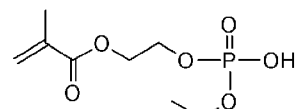
A-14



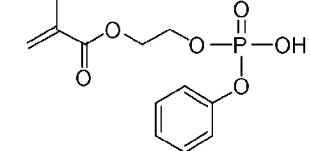
A-15



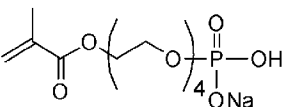
A-16



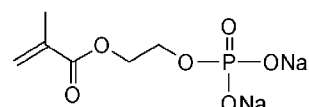
A-17



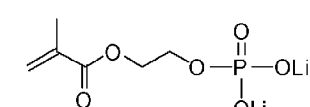
A-18



A-19



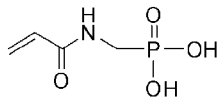
A-20



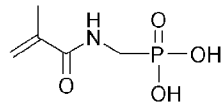
A-7、A-8は混合物であることを意味する。混合比は任意であるが、上記の例示ではモル比で等量の混合物とする。

## [0038] [化10]

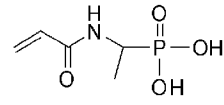
A-21



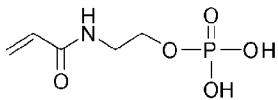
A-22



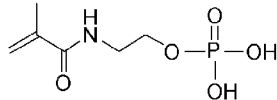
A-23



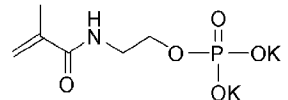
A-24



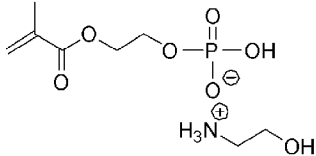
A-25



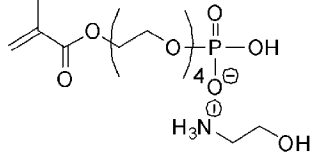
A-26



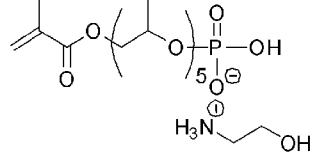
A-27



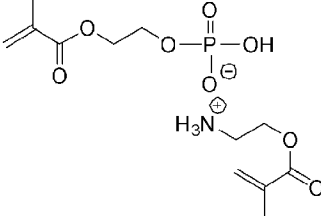
A-28



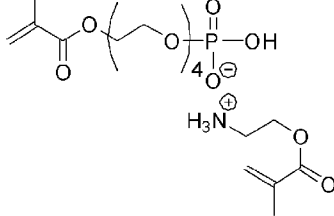
A-29



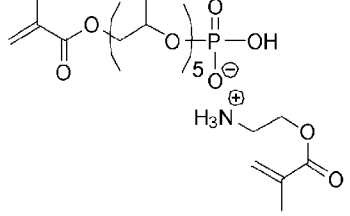
A-30



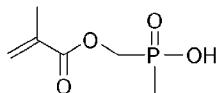
A-31



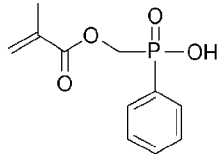
A-32



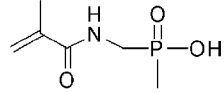
A-33



A-34



A-35



[0039] 本発明の電極用組成物において、前記特定樹脂の含有量は特に限定されないが、活物質100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。上限は特にないが、活物質100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。上記下限値以上とすることで、良好な結着性を維持することができ好ましい。上記上限値以下とすることで、良好な充放電サイクル特性を持ち、容量が高く、サイクル安定性を保持することができ好ましい。

[0040] (粒径)

前記特定樹脂は、平均粒径 10 nm 以上の粒子状であることが好ましく、30 nm 以上であることがより好ましい。上限は特にはないが、平均粒径 500 nm 以下であることが好ましく、200 nm 以下であることがより好ましい。平均粒径の測定方法は限定されないが、特に断らない限り、後記実施例で採用した方法により測定した体積平均粒径とする。上記下限値以上とすることで、保存安定性を維持することができ好ましい。上記上限値以下とすることで、電極への密着性を向上することができ好ましい。

[0041] (分散媒)

本発明に適用される分散媒は特に限定されないが、本発明においては水が主成分であることが必要である。このように水を主成分とする媒体を利用することにより、有機溶媒を使用した場合に必要な、溶媒回収のコストを削減でき、さらには環境負荷も低減することができ好ましい。分散媒には、本発明の効果を損ねない範囲で、アルコールやアルカリ金属塩ないしアルカリ土類金属塩などの水に可溶性成分を含有させてもよい。好ましくは、不可避不純物を除き、水のみからなる媒体を使用することがより好ましい。なお、媒体において主成分とは、媒体の体積において過半を占めることを言う。

[0042] (活物質)

本発明の活物質は特に限定されないが、この種の電池に通常用いられるものを適宜適用することができる。活物質は、周期律表第一族または第二族に属する金属のイオンの挿入放出が可能なものであることが好ましい。正極用活物質でも、負極用活物質でもよいが、なかでも、負極用活物質と組合せた負極用組成物であることがこのましい。イオンの授受の形態は特に限定されないが、吸蔵放出型のものであっても、析出溶解型のものであってもよい。具体的な活物質の材料等は後で詳しく述べる。

組成物中の活物質の濃度としては特に限定されないが、単位体積あたりの電池容量を向上させるという観点から、30～99.5質量%が好ましく、70～99質量%がより好ましい。

[0043] なお、本発明において組成物とは、2以上の成分が特定の組成で実質的に

均一に存在していることを言う。ここで実質的に均一とは発明の作用効果を奏する範囲で各成分が偏在していてもよいことを意味する。また、組成物とは上記の定義を満たす限り形態は特に限定されず、流動性の液体やペーストに限定されず、複数の成分からなる固体や粉末等も含む意味である。さらに、沈降物があるような場合でも、攪拌により所定時間分散状態を保つようなものも組成物に含む意味である。

[0044] (キット)

本発明の電極用組成物は複数の液体ないし粉末等から構成されたキットとされていてもよい。例えば、第一剤を活物質を含むものとし、第二剤を前記特定樹脂を含むものとして、第一剤ないし第二剤に分散媒を含有させる、あるいは第三剤を分散媒とする実施形態などが挙げられる。各成分の量は前記で規定した範囲になるように設定してもよい。

[0045] [電解液]

(有機溶媒)

電解液に用いられる有機溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサソラン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン、1, 3-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシド燐酸などが挙げられる。これらは、一種単独で用いても2種以上を併用してもよい。中でも、炭酸エチレン、炭酸

プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルからなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、特に、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば、粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

しかしながら、本発明に用いられる有機溶媒（非水溶媒）は、上記例示によって限定されるものではない。

[0046] また、溶媒は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有していてもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸ビニレン系化合物、炭酸ビニルエチレン系化合物および炭酸メチレンエチレン系化合物からなる群のうちの少なくとも1種などが挙げられる。

[0047] 炭酸ビニレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニレン（1, 3-ジオキソール-2-オン）、炭酸メチルビニレン（4-メチル-1, 3-ジオキソール-2-オン）、炭酸エチルビニレン（4-エチル-1, 3-ジオキソール-2-オン）、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1, 3-ジオキソール-2-オンあるいは4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソール-2-オンなどが挙げられる。

[0048] 炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン）、4-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-n-プロピル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オンあるいは4, 5-ジビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オンなどが挙げられる。

[0049] 炭酸メチレンエチレン系化合物としては、4-メチレン-1, 3-ジオキ

ソラン-2-オン、4,4-ジメチル-5-メチレン-1,3-ジオキサソラン-2-オンあるいは4,4-ジエチル-5-メチレン-1,3-ジオキサソラン-2-オンなどが挙げられる。

[0050] これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。高い効果が得られるからである。

[0051] (第一族又は第二族イオン等)

電解液に含まれる周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンもしくはその塩としては、電解液の使用目的により適宜選択される。例えば、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などが挙げられ、二次電池などに使用される場合には、出力の観点からリチウム塩が好ましい。電解液をリチウム二次電池用非水系電解液の電解質として用いる場合には、金属イオンの塩としてリチウム塩を選択すればよい。リチウム塩としては、リチウム二次電池用非水系電解液の電解質に通常用いられるリチウム塩であれば特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

[0052] (L-1) 無機リチウム塩： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 等の無機フッ化物塩； $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBrO}_4$ 、 $\text{LiIO}_4$ 等の過ハロゲン酸塩； $\text{LiAlCl}_4$ 等の無機塩化物塩等。

[0053] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩： $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

[0054] (L-3) オキサラトボレート塩：リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート等。

[0055] これらのなかで、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li(Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ リチウムビス（オキサラト）ボレート塩が好ましく、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ などのリチウムイミド塩、リチウムビス（オキサラト）ボレート塩がさらに好ましい。ここで、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

なお、電解液に用いるリチウム塩は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

電解液における周期律表第一族又は第二族に属する金属のイオンもしくはその金属塩の含有量は、以下に電解液の調製法で述べる好ましい塩濃度となるよう量で添加される。塩濃度は電解液の使用目的により適宜選択されるが、一般的には電解液全質量中10質量%から50質量%であり、さらに好ましくは15質量%から30質量%である。なお、イオンの濃度として評価するときには、その好適に適用される金属との塩換算で算定されればよい。

#### [0056] [二次電池]

本発明の二次電池の好ましい実施形態について、その断面を大幅に模式化して示した図1を参照して説明する。本実施形態のリチウム二次電池10は、上記の非水二次電池用電解液5と、リチウムイオンの挿入放出が可能な正極C（正極集電体1，正極活物質層2）と、リチウムイオンの挿入放出又は溶解析出が可能な負極A（負極集電体3，負極活物質層4）とを備える。これら必須の部材に加え、電池が使用される目的、電位の形状などを考慮し、正極と負極の間に配設されるセパレータ9、集電端子（図示せず）、及び外装ケース等（図示せず）を含んで構成されてもよい。必要に応じて、電池の内部及び電池の外部の少なくともいずれかに保護素子を装着してもよい。このような構造とすることにより、電解液5内でリチウムイオンの授受a，bが生じ、充電・放電 $\alpha \cdot \beta$ を行うことができ、回路配線7を介して動作手段6を介して運転あるいは蓄電を行うことができる。以下、本発明の好ましい

実施形態であるリチウム二次電池の構成についてさらに詳細に説明する。

[0057] (電池形状)

本実施形態のリチウム二次電池が適用される電池形状には、特に制限はなく、例えば、有底筒型形状、有底角型形状、薄型形状、シート形状、及び、ペーパー形状などが挙げられ、これらのいずれであってもよい。また、組み込まれるシステムや機器の形を考慮した馬蹄形や楕型形状等の異型のものであってもよい。なかもで、電池内部の熱を効率よく外部に放出する観点から、比較的平らで大面積の面を少なくとも一つを有する有底角型形状や薄型形状などの角型形状が好ましい。

[0058] 有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。図2は、有底筒型形状リチウム二次電池100の例である。この電池は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した有底筒型リチウム二次電池100となっている。

[0059] (電池を構成する部材)

本実施形態のリチウム二次電池は、電解液5、正極及び負極の電極合材C、A、セパレータの基本部材9を具備して構成される。以下、これらの各部材について述べる。

(電解液)

本実施形態のリチウム二次電池に用いられる電解液は、前記のものを利用することができる。電解液には、電池の性能を向上させるため、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて各種の添加剤を用いることができる。このような添加剤として、過充電防止剤、負極被膜形成剤、正極保護剤等のこのような機能性添加剤を用いてもよい。

[0060] また、負極皮膜形成剤と正極保護剤との併用や、過充電防止剤と負極皮膜

形成剤と正極保護剤との併用が特に好ましい。

[0061] 非水系電解液中におけるこれら機能性添加剤の含有割合は特に限定はないが、非水系電解液全体に対し、それぞれ、0.01質量%以上が好ましく、特に好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、上限は、5質量%以下が好ましく、特に好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。これらの化合物を添加することにより、過充電による異常時に電池の破裂・発火を抑制したり、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させたりすることができる。

[0062] (電極合材)

電極合材は、集電体（電極基材）上に活物質と導電剤、結着剤、フィラーなどの分散物を塗布したものであり、リチウム電池においては、活物質が正極活物質である正極合材と活物質が負極活物質である負極合材が使用されることが好ましい。次に、電極合剤を構成する分散物（電極用組成物）中の各成分等について説明する。

[0063] ・正極活物質

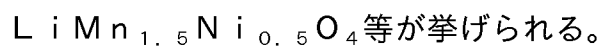
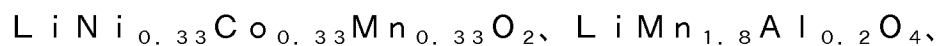
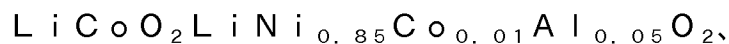
二次電池用電極合材には、粒子状の正極活性物質を用いてもよい。正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、リチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物等が好適に挙げられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（Ia）族、第2（IIa）族の元素）、及び／又はAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量としては、遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

[0064] 前記正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の中でも、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の

ことをいう。)の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

[0065] さらに、前記リチウム化合物／遷移金属化合物の中でも、 $\text{Li}_g\text{M}_3\text{O}_2$  ( $\text{M}_3$ はCo、Ni、Fe、及びMnから選択される1種以上の元素を表す。 $g$ は、0～1.2を表す。)を含む材料、又は $\text{Li}_h\text{M}_4\text{O}_4$  ( $\text{M}_4$ はMnを表す。 $h$ は、0～2を表す。)で表されるスピネル構造を有する材料が特に好ましい。前記 $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$ としては、遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

[0066] 前記 $\text{Li}_g\text{M}_3\text{O}_2$ を含む材料、 $\text{Li}_h\text{M}_4\text{O}_4$ で表されるスピネル構造を有する材料の中でも、 $\text{Li}_g\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_g\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_g\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_g\text{Co}_j\text{Ni}_{1-j}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_h\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_j\text{Mn}_{1-j}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_j\text{Ni}_h\text{Al}_{1-j-h}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_j\text{Ni}_h\text{Mn}_{1-j-h}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_h\text{Al}_{2-h}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_h\text{Ni}_{2-h}\text{O}_4$  (ここで $g$ は0.02～1.2を表す。 $j$ は0.1～0.9を表す。 $h$ は0～2を表す。)が特に好ましく、さらに好ましくは $\text{Li}_g\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_h\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_j\text{Ni}_h\text{Al}_{1-j-h}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_j\text{Ni}_h\text{Mn}_{1-j-h}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_h\text{Al}_{2-h}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_h\text{Ni}_{2-h}\text{O}_4$ である。高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極が更に好ましい。ここで、前記 $g$ 値及び $h$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する値である。具体的には、



[0067] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ 等のリン酸鉄類、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

C o、L i、N i、C u、Z n、M g、G a、Z r、N b、S i等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

[0068] 非水電解質二次電池において、用いられる前記正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\ \text{m}^2/\text{g} \sim 50\ \text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。また、正極活物質5 gを蒸留水100 mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては、7以上12以下が好ましい。

[0069] 前記正極活性物質を所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。前記焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

[0070] ・負極活物質

二次電池用電極合材に用いられる負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、S nやS i等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が安全性の点から好ましく用いられる。

[0071] 本発明においては、チタン酸リチウム、より具体的にはリチウム・チタン酸化物( $\text{LTO} : \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ )を負極の活物質として用いることが好ましい。これを負極活物質として用いることにより、前述した本発明の電極用組成物による効果が高まり、一層優れた製造適性と製品性能上の利点を発揮させることができる。

[0072] 非水電解質二次電池において、用いられる前記負極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サン

ドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

[0073] 前記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0074] ・導電剤

導電剤は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何を用いてもよく、公知の導電剤を任意に用いることができる。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンプラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554号に記載）等）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971号に記載）などの導電性材料を1種又はこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。前記導電剤の添加量としては、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、分散物中、0.5～15質量%が特に好ましい。

[0075] ・結着剤

本発明において結着剤は、前記の特定樹脂を用いる。その詳細はすでに述べた。

本発明の効果を損ねない範囲で組み合わせてもよい結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロ

キシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが、より好ましい。

[0076] ・ フィラー

電極合剤は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーを形成する材料は、二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの材料からなる繊維状のフィラーが用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、分散物中、0～30質量%が好ましい。

[0077] ・ 集電体

正・負極の集電体としては、非水電解質二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体がいられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

[0078] 負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

[0079] 前記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。前記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

これらの材料から適宜選択した部材によりリチウム二次電池の電極合材が形成される。

[0080] (セパレータ)

二次電池に用いられるセパレータは、正極と負極を電子的に絶縁する機械的強度、イオン透過性、及び正極と負極の接触面で酸化・還元耐性のある材料であれば特に限定されることはない。このような材料として多孔質のポリマー材料や無機材料、有機無機ハイブリッド材料、あるいはガラス繊維などが用いられる。これらセパレータは安全性確保のためのシャットダウン機能、すなわち、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上で隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能、を持つことが好ましく、閉塞温度は $90^{\circ}\text{C}$ 以上、 $180^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。セパレータの強度の観点から、無機材料、ガラス繊維で補強されたセパレータを用いることが特に好ましい。

[0081] 前記セパレータの孔の形状は、通常は円形や楕円形で、大きさは $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、 $20\%\sim 90\%$ であり、 $35\%\sim 8$

0%が好ましい。

[0082] 前記ポリマー材料としては、セルロース不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたものでも、2種以上の複合化材料を用いたものであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが、好ましい。

[0083] 前記無機材料としては、アルミナや二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミや窒化珪素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が0.01  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$ 、厚さが5  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。前記の独立した薄膜形状以外に、前記無機物の粒子を含有する複合多孔層を樹脂製の結着剤を用いて正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子をフッ素樹脂の結着剤を用いて多孔層として形成させることが挙げられる。

[0084] [二次電池の用途]

リチウム二次電池は、サイクル性良好な二次電池を作製することができるため、種々の用途に適用される。

適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられ

る。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0085] 二次電池において電荷の輸送に用いられる金属イオンは特に限定されないが、周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンを利用したものであることが好ましい。中でも、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン等を用いることが好ましい。リチウムイオンを用いた二次電池についての一般的な技術事項は冒頭に挙げた特許文献等、多くの文献や書籍があり参考になる。その他、ナトリウムイオンを用いた二次電池については、Journal of Electrochemical Society; Electrochemical Science and Technology、米国、1980年、第127巻、第2097～2099頁等を参照することができる。マグネシウムイオンについては、Nature 407, p. 724-727 (2000)等を参照することができる。カルシウムイオンについては、J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 3536 (1991)等を参照することができる。本発明においてはその普及の程度からリチウム二次電池に適用することが好ましいが、それ以外のものにおいても所望の効果を奏するものであり、これに限定して解釈されるものではない。

## 実施例

[0086] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら限定されるものではない。なお、含有率ないし配合につき単に%または部と記載したときには質量基準であることを示す。

[0087]

[表A]

| 樹脂名  | モノマー 1 |      | モノマー 2 |      | モノマー 3 |      | モノマー 4 |     | 平均粒径  |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|-----|-------|
|      |        | 質量%  |        | 質量%  |        | 質量%  |        | 質量% |       |
| P-1  | EHA    | 83.1 | AN     | 11.9 | A-2    | 5.0  | —      | —   | 107nm |
| P-2  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-2    | 10.0 | —      | —   | 101nm |
| P-3  | EHA    | 70.0 | AN     | 10.0 | A-2    | 20.0 | —      | —   | 103nm |
| P-4  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-4    | 10.0 | —      | —   | 103nm |
| P-5  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-4    | 10.0 | —      | —   | 72nm  |
| P-6  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-4    | 10.0 | —      | —   | 160nm |
| P-7  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-4    | 10.0 | —      | —   | 250nm |
| P-8  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-6    | 10.0 | —      | —   | 76nm  |
| P-9  | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-7    | 10.0 | —      | —   | 84nm  |
| P-10 | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-8    | 10.0 | —      | —   | 110nm |
| P-11 | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-11   | 10.0 | —      | —   | 92nm  |
| P-12 | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-2    | 8.0  | A-7    | 2.0 | 101nm |
| P-13 | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-4    | 5.0  | A-8    | 5.0 | 99nm  |
| P-14 | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-18   | 10.0 | —      | —   | 105nm |
| P-15 | EHA    | 78.8 | AN     | 11.2 | A-19   | 10.0 | —      | —   | 114nm |
| P-16 | EHA    | 70.0 | St     | 10.0 | A-2    | 20.0 | —      | —   | 104nm |
| P-17 | EHA    | 78.8 | MMA    | 11.2 | A-2    | 10.0 | —      | —   | 100nm |
| P-18 | BA     | 75.5 | AN     | 14.5 | A-2    | 10.0 | —      | —   | 107nm |
| P-19 | EHA    | 85.0 | A-2    | 15.0 | —      | —    | —      | —   | 120nm |
| P-20 | EHA    | 80.0 | AN     | 10.0 | A-4    | 5.0  | DVB    | 5.0 | 98nm  |
| P-21 | EHA    | 83.1 | MMA    | 11.9 | A-2    | 5.0  |        |     | 92nm  |
| P-22 | EHA    | 78.8 | MMA    | 11.2 | A-4    | 10.0 |        |     | 103nm |
| P-23 | EHA    | 78.8 | MMA    | 11.2 | A-6    | 10.0 |        |     | 80nm  |
| P-24 | EHA    | 78.8 | MMA    | 11.2 | A-8    | 10.0 |        |     | 96nm  |
| P-25 | EHA    | 78.8 | MMA    | 11.2 | A-2    | 8.0  | A-8    | 2.0 | 85nm  |
| P-26 | EHA    | 78.8 | EA     | 11.2 | A-2    | 10.0 |        |     | 108nm |
| P-27 | EHA    | 78.8 | EA     | 11.2 | A-4    | 10.0 |        |     | 110nm |
| P-28 | BA     | 78.8 | MMA    | 11.2 | A-6    | 10.0 |        |     | 98nm  |
| Q-1  | EHA    | 80.0 | AN     | 20.0 | —      | —    | —      | —   | 124nm |
| Q-2  | EHA    | 80.0 | AN     | 15.0 | AA     | 5.0  | —      | —   | 112nm |
| Q-3  | EHA    | 50.0 | AN     | 30.0 | AA     | 20.0 | —      | —   | 109nm |
| Q-4a | VDF    | 99.0 | HEA    | 1.0  | —      | —    | —      | —   | —     |

[0088] E H A ; 2 - エチルヘキシルアクリレート

A N ; アクリロニトリル

S t ; スチレン

M M A ; メチルメタクリレート

B A ; n - ブチルアクリレート

A A ; アクリル酸

D V B ; ジビニルベンゼン

V D F ; フッ化ビニリデン

H E A ; 2 - ヒドロキシエチルアクリレート

E A : エチルアクリレート

[0089] <評価サンプルの作製および評価>

(1) 樹脂の合成例

還流冷却管、ガス導入コックを付した1 L三口フラスコに、蒸留水300.0 g、過硫酸カリウム1.0 gを添加し、流速200 mL/minにて窒素ガスを10分間導入した後に、75に昇温した。別容器にて調製した液(2-エチルヘキシルアクリレート(和光純薬工業株式会社製)166.2 g、アクリロニトリル(東京化成工業株式会社製)23.8 g、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート(ユニケミカル株式会社製、例示化合物A-2に該当)10.0 g、蒸留水120.0 g、アデカリアソープSR-1025(株式会社アデカ製)16.0 gを混合し、乳化状態にした液)を2.5時間かけて滴下した。滴下完了後、85℃に昇温し、2時間攪拌を続けた。その後室温まで冷却し、10%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと加え、pH7.0とし、樹脂P-1の水分散液を得た。固形分濃度は28%、粒径は107 nmであった。

他の例示ポリマーも同様の方法で調製できる(前記表A参照)。ただし、樹脂Q-4は後記(10)に記載の手順で合成した。

[0090] (2) 平均粒径の測定

レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920(HORIBA社製)を用いて、樹脂の体積平均粒径を測定した。

[0091] (3) 二次電池電極用組成物の調製

プラネタリーミキサー(TKハイビスミックス、PRIMIX社製)に、別途調製しておいたカルボキシメチルセルロース(商品名「CMC2200」、ダイセルファインケム社製)の1.45%水溶液1部(固形分換算)、およびアセチレンブラック1部、チタン酸リチウム(商品名「エナマイトLT-106」、石原産業株式会社製)97部、上記の樹脂1部(固形分換算)を加え、40 rpmで一時間攪拌をおこなった。なお、活物質としてグラファイトを用いた場合にも同様の方法で調製できる。

## [0092] (4) 二次電池電極用組成物の経時粘度変化の評価

上記(3)にて調製した二次電池電極用組成物の調製後すぐの粘度 $\eta_0$ および室温一日経過後の粘度 $\eta_1$ を、Rheo Stress 600 (HAAKE社製)により25℃における測定を実施し、一日経過後の粘度の変化率により下記のとおりに区分して評価した。

A : 変化率5%以下

B : 変化率5%超10%以下

C : 変化率10%以上

G : ゲル化し、粘度測定できず

## [0093] (5) 二次電池電極の作製

上記(3)により得られた二次電池電極用組成物を厚み20 $\mu$ mのアルミ箔上に、任意のクリアランスを有するアプリケーターにより塗布し、80℃1時間とさらに110℃1時間加熱し、乾燥させた。その後、プレス機を用いて、任意の密度になるように加圧し、二次電池電極を得た。

## [0094] (6) 密着性の評価

電極シートに粘着テープを貼り、一定速度で引き剥がした際に、剥離しなかった部分の面積の比率で表した。

## [0095] (7) 電極柔軟性の評価

2cm×10cmの大きさに切り出した電極シートの集電体側の面を直径2mmのSUS棒に巻きつけ、長手方向にSUS棒を移動させた際の剥離の有無を観察し、剥離が生じた巻きつけ回数で表した。

## [0096] (8) 2032型コイン電池の作製

上記(5)により得られた二次電池電極を直径14.5mmの円板状に切り出し、負極として用いた。その他活物質としてコバルト酸リチウムからなる正極と、ポリプロピレン製セパレータ(厚み25 $\mu$ m)と、1M LiPF<sub>6</sub>の炭酸エチレン／炭酸ジエチル(体積比1対1)溶液の電解液を用いて、コイン電池を作製した。

## [0097] (9) サイクル性の評価

上記（８）により得られたコイン電池を用いて、活物質としてチタン酸リチウムを用いた場合は、 $30^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中、 $0.2\text{C}$ で電池電圧が $2.75\text{V}$ になるまで定電流充電した後、 $0.2\text{C}$ で電池電圧が $1\text{V}$ になるまで定電流放電をおこなう操作を繰り返し行い、二回目の放電容量の $90\%$ となった時のサイクル数で表した。

一方、活物質としてグラファイトを用いた場合は、 $30^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中、 $0.2\text{C}$ で電池電圧が $4.2\text{V}$ になるまで定電流充電した後、 $0.2\text{C}$ で電池電圧が $2.75\text{V}$ になるまで定電流放電をおこなう操作を繰り返し行い、二回目の放電容量の $90\%$ となった時のサイクル数で表した。

[0098] （１０）比較樹脂の合成例

特開 $2010-61930$ に準じ、以下のようにヒドロキシル基を有するポリフッ化ビニリデン $Q-4a$ を合成した。 $2\text{L}$ のオートクレーブに、蒸留水 $1040.0\text{g}$ 、メチルセルロース $0.8\text{g}$ 、酢酸エチル $2.5\text{g}$ 、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート $4.0\text{g}$ 、フッ化ビニリデン $396.0\text{g}$ 、 $2$ -ヒドロキシエチルアクリレート $4.0\text{g}$ を添加し、 $28^{\circ}\text{C}$ で $45$ 時間攪拌を続けた。その後、重合体を脱水し、蒸留水による洗浄をおこない、 $80^{\circ}\text{C}$ で $20$ 時間乾燥して、重合体 $Q-4a$ を得た。続いて還流冷却管、ガス導入コック、攪拌機を付した $1\text{L}$ 三口フラスコに、 $Q-4a$ を $100.0\text{g}$ 、クロロホルム $400\text{mL}$ を添加し、窒素気流下で攪拌しながら、ポリリン酸 $100.0\text{g}$ を添加した後に、加熱還流状態で $2$ 時間攪拌を続けた。その後、氷水に注ぎ、固形物を濾取し、蒸留水による洗浄をおこない、 $80^{\circ}\text{C}$ で $20$ 時間乾燥して、比較樹脂 $Q-4$ を得た。

[0099]

[表1-1]

【表 1 - 1】

| No. | 樹脂種類 | 電極用組成物の組成 (質量%) |         |           |         |        | 粘度<br>変化 | 密着性  | 電極<br>柔軟性 | サケル性 |
|-----|------|-----------------|---------|-----------|---------|--------|----------|------|-----------|------|
|     |      | 樹脂              | チン酸リチウム | アセリンブチラック | CMC2200 | グアラナイト |          |      |           |      |
| 101 | P-1  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 90%  | 8         | 360  |
| 102 | P-2  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 400  |
| 103 | P-3  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 93%  | 9         | 420  |
| 104 | P-4  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 400  |
| 105 | P-5  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 100% | >10       | 390  |
| 106 | P-6  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 93%  | >10       | 380  |
| 107 | P-7  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 90%  | >10       | 380  |
| 108 | P-8  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 100% | >10       | 420  |
| 109 | P-9  | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 90%  | >10       | 340  |
| 110 | P-10 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 90%  | >10       | 360  |
| 111 | P-11 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | 7         | 320  |
| 112 | P-12 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 100% | >10       | 460  |
| 113 | P-13 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 100% | >10       | 480  |
| 114 | P-14 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 400  |
| 115 | P-15 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 400  |
| 116 | P-16 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 93%  | 9         | 360  |
| 117 | P-17 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 380  |
| 118 | P-18 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 390  |
| 119 | P-19 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 400  |
| 120 | P-20 | 1.0             | 97.0    | 1.0       | 1.0     | -      | A        | 95%  | >10       | 420  |

[0100] [表1-2]

| No. | 樹脂種類 | 電極用組成物の組成(質量%) |         |          |         |      | 粘度<br>変化 | 密着性  | 電極<br>柔軟性 | サリ性 |
|-----|------|----------------|---------|----------|---------|------|----------|------|-----------|-----|
|     |      | 樹脂             | チン酸リチウム | アセチンブラック | CMC2200 | ゲラチン |          |      |           |     |
| 121 | P-1  | 1.0            | -       | 6.0      | 1.0     | 92.0 | A        | 85%  | >10       | 200 |
| 122 | P-13 | 1.0            | -       | 6.0      | 1.0     | 92.0 | A        | 95%  | >10       | 260 |
| 123 | P-21 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 90%  | 8         | 360 |
| 124 | P-22 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 95%  | >10       | 400 |
| 125 | P-23 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 95%  | >10       | 420 |
| 126 | P-24 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 93%  | >10       | 380 |
| 127 | P-25 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 100% | >10       | 480 |
| 128 | P-26 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 95%  | >10       | 410 |
| 129 | P-27 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 95%  | >10       | 420 |
| 130 | P-28 | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | A        | 95%  | >10       | 400 |
| 131 | P-21 | 1.0            | -       | 6.0      | 1.0     | 92.0 | A        | 85%  | >10       | 200 |
| 001 | Q-1  | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | B        | 25%  | 1         | 100 |
| 002 | Q-2  | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | C        | 90%  | 3         | 180 |
| 003 | Q-3  | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | C        | 70%  | 4         | 170 |
| 004 | Q-1  | 1.0            | -       | 6.0      | 1.0     | 92.0 | A        | 20%  | 1         | 80  |
| 005 | Q-2  | 1.0            | -       | 6.0      | 1.0     | 92.0 | A        | 80%  | 2         | 150 |
| 006 | Q-4  | 1.0            | 97.0    | 1.0      | 1.0     | -    | G        | 30%  | 1         | 20  |

[0101] 表 1 に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂を用いた二次電池電極用組成物、二次電池電極および二次電池は粘度の経時変化が少ないために保存安定性に優れ、密着性・電極柔軟性に優れ、サイクル性が良好であることがわかる。一方、比較例の素子では各性能が劣ることが分かる。また、活物質としてチタン酸リチウムを用いた場合の方が、本発明の効果がより好適に発揮され、例えばサイクル特性について大きな改善が見られることがわかる（例えば、試験 N o. 1 0 1 及び C O 1、N o. 1 2 1 及び C O 4 を対比参照。）。

また、樹脂としてフッ化ビニリデン骨格を有する Q-4 では、調液中にゲル化物が生じるなど、粘度の経時変化が著しく劣り、結着性も悪く、サイクル性も大きく劣る。この理由は未解明の点も含むが、主たる分散媒として水を用いた場合、チタン酸リチウム中の L i が溶解し、系がアルカリ性に振れ、これによりフッ化ビニリデン構造の脱フッ酸が加速し、生じた二重結合がゲル化要因となると考えられる。

[0102] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

本願は、2012年2月1日に日本国で特許出願された特願2012-020139に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

## 符号の説明

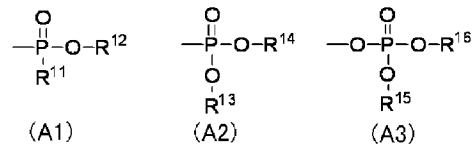
- [0103] 1 正極集電体  
2 正極活物質  
3 負極集電体  
4 負極活物質  
5 電解液  
6 動作手段

- 7 配線
- 9 セパレータ
- 10 リチウム二次電池
- 12 セパレータ
- 14 正極シート
- 16 負極シート
- 18 負極を兼ねる外装缶
- 20 絶縁板
- 22 封口板
- 24 正極集電体
- 26 ガスケット
- 28 圧力感応弁体
- 30 電流遮断素子
- 100 有底筒型形状リチウム二次電池

## 請求の範囲

[請求項1] 活物質と、水を主成分とする分散媒と、樹脂とを含有し、該樹脂が側鎖に式 (A1) ~ (A3) のうち少なくとも一つの官能基を有している二次電池電極用組成物。

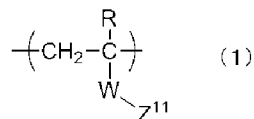
[化1]



[式中、R<sup>11</sup>は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、またはアリール基である。R<sup>12</sup>~R<sup>16</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。]

[請求項2] 前記樹脂が下記式 (1) で表される構造単位を含む請求項1に記載の二次電池電極用組成物。

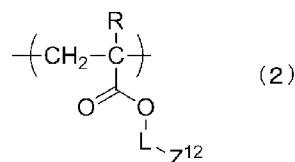
[化2]



[式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。Wは二価の連結基を表す。Z<sup>11</sup>は前記式 (A1) ~ (A3) から選択される官能基を表す。]

[請求項3] 前記樹脂が下記式 (2) で表される構造単位と、(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の構造単位と、(メタ)アクリロニトリルモノマー由来の構造単位とを含む請求項1または2に記載の二次電池電極用組成物。

[化3]

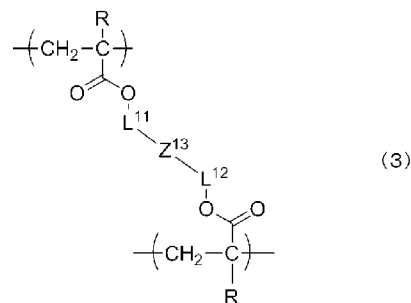


〔式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。Lは鎖長が2原子以上の二価の連結基を表す。Z<sup>12</sup>は—P O (O R<sup>21</sup>)<sub>2</sub>または—O P O (O R<sup>21</sup>)<sub>2</sub>を表す。R<sup>21</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。〕

[請求項4] 式(2)について、前記Rがメチル基であり、前記Lが繰り返し数1～6のオリゴエチレンオキシ基または繰り返し数が1～6のオリゴプロピレンオキシ基であり、前記Z<sup>12</sup>が—P O (O H)<sub>2</sub>である請求項3に記載の二次電池電極用組成物。

[請求項5] 前記樹脂が下記式(3)で表される構造単位を含む請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

[化4]



〔式中、Rは前記式(1)と同義である。L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>はそれぞれ独立に鎖長が2原子以上の二価の連結基を表す。Z<sup>13</sup>は—P O (O R<sup>22</sup>)<sub>2</sub>—または—O P O (O R<sup>23</sup>)<sub>2</sub>—を表す。R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはO<sup>-</sup>と塩を形成し得る原子もしくは原子群を表す。〕

[請求項6] 前記樹脂における前記式(1)で表される構造単位の共重合比[M1]が、全体を100(質量基準)としたときに1～50である請求項2～5のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

[請求項7] (メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の共重合比[M a]、(メタ)アクリロニトリル由来の繰り返し単位の共重合比[M b]、前記式(1)で表される構造単位の共重合比[M 1]が

、 $M a : M b : M 1 = 20 \sim 95 : 1 \sim 40 : 1 \sim 40$ （全体が  
100：質量基準）である請求項2～6のいずれか一項に記載の二次  
電池電極用組成物。

[請求項8] 前記樹脂が、平均粒径10～500nmの粒子状である請求項1～  
7のいずれか一項に記載の二次電池電極用組成物。

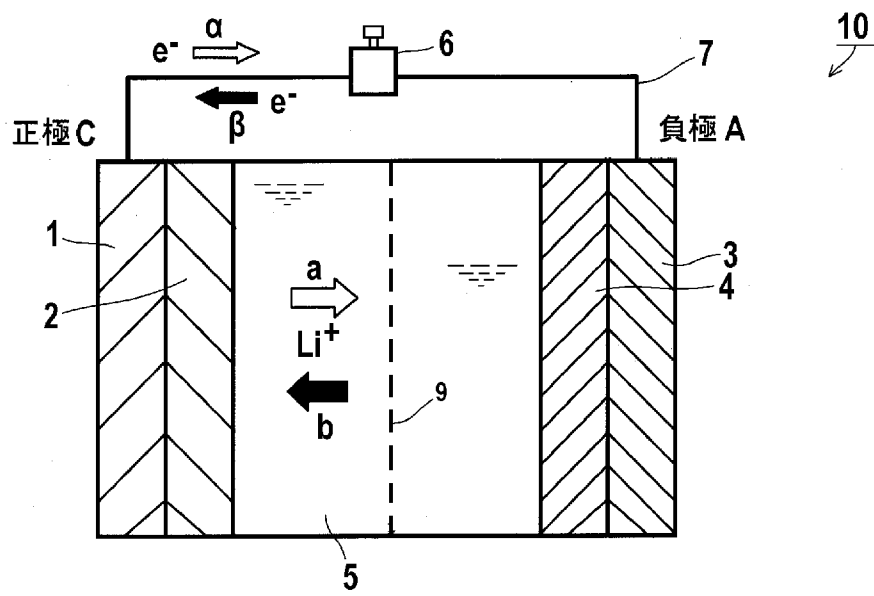
[請求項9] 前記活物質がチタン酸リチウムである請求項1～8のいずれか一項  
に記載の二次電池電極用組成物。

[請求項10] 前記樹脂を、活物質100質量部に対して、0.1質量部以上10  
質量部以下で含有させた請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電  
池電極用組成物。

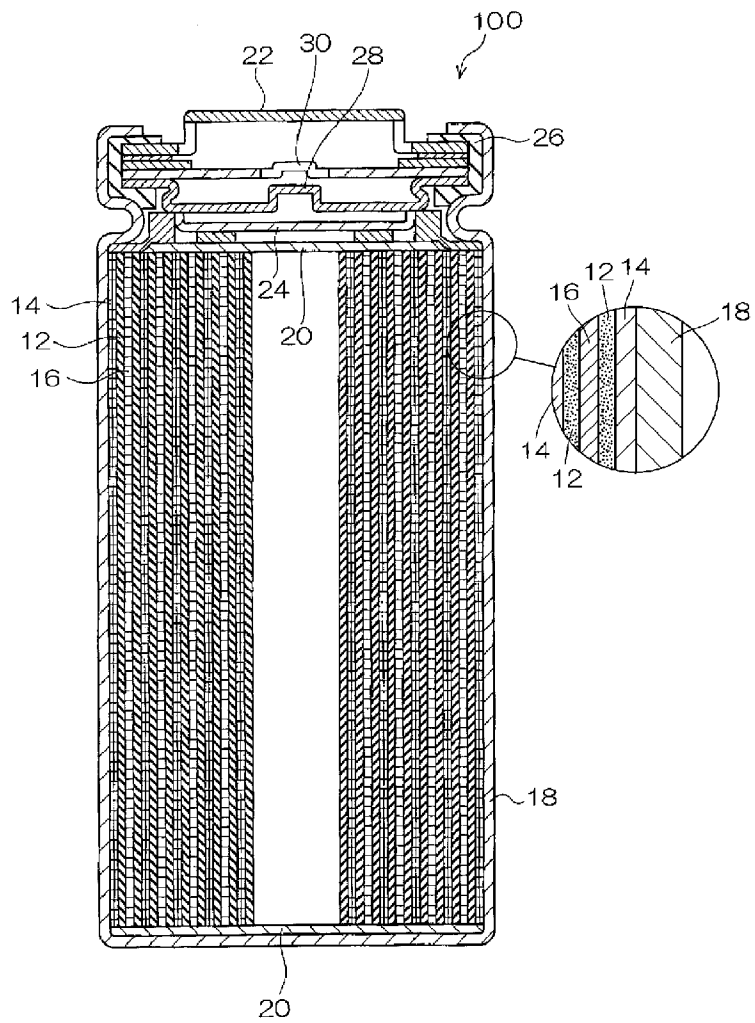
[請求項11] 集電体の少なくとも一つの面に、請求項1～10のいずれか一項に  
記載の二次電池電極用組成物の膜が形成された電極合材。

[請求項12] 請求項11に記載の電極合材を正極および／または負極として備え  
た二次電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052076

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08K3/24(2006.01)i, C08L43/02(2006.01)i, C08L101/06  
(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M10/0525(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)

H01M4/62, C08K3/24, C08L43/02, C08L101/06, H01M4/131, H01M10/0525

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | WO 2011/90318 A2 (LG CHEM LTD.),<br>28 July 2011 (28.07.2011),<br>claims; paragraphs [12], [19], [21], [23] to<br>[30], [36] to [38], [40], [42], [47]; examples<br>& EP 2526582 A & KR 10-2011-0085374 A<br>& CN 102725890 A | 1-3, 5-12<br>4        |
| X<br>Y    | WO 2012/05358 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>12 January 2012 (12.01.2012),<br>claims; paragraphs [0015] to [0019], [0032],<br>[0038]; examples<br>& TW 201205946 A                                                       | 1-4, 6, 8-12<br>4     |

☒ 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  
06 March, 2013 (06.03.13)

Date of mailing of the international search report  
19 March, 2013 (19.03.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/052076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | FR 2890971 A1 (Specific Polymers),<br>23 March 2007 (23.03.2007),<br>claims; paragraphs [002], [013] to [016];<br>examples<br>(Family: none) | 4                     |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08K3/24(2006.01)i, C08L43/02(2006.01)i, C08L101/06(2006.01)i,  
H01M4/131(2010.01)i, H01M10/0525(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62, C08K3/24, C08L43/02, C08L101/06, H01M4/131, H01M10/0525

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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<br>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<br>請求項の番号    |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| X<br>Y          | WO 2011/90318 A2 (LG CHEM LTD.) 2011.07.28,<br>請求の範囲、[12][19][21][23]-[30][36]-[38][40][42][47]、実施<br>例 & EP 2526582 A & KR 10-2011-0085374 A & CN 102725890 A | 1-3, 5-12<br>4    |
| X<br>Y          | WO 2012/05358 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2012.01.12,<br>請求の範囲、[0015]-[0019][0032][0038]、実施例 & TW 201205946 A                                                              | 1-4, 6, 8-12<br>4 |
| Y               | FR 2890971 A1 (Specific Polymers) 2007.03.23,<br>請求の範囲、[002][013]-[016]、実施例 (ファミリーなし)                                                                          | 4                 |

☐ 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

0 6 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

小川 知宏

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 3 4 4