

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6237622号
(P6237622)

(45) 発行日 平成29年11月29日 (2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日 (2017.11.10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566

請求項の数 9 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-521502 (P2014-521502)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成25年6月20日 (2013.6.20)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/066937		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02013/191239	(74) 代理人	100089118
(87) 国際公開日	平成25年12月27日 (2013.12.27)		弁理士 酒井 宏明
審査請求日	平成28年3月18日 (2016.3.18)	(72) 発明者	高橋 直樹
(31) 優先権主張番号	特願2012-138965 (P2012-138965)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成24年6月20日 (2012.6.20)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	佐々木 智一
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		審査官	小川 知宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池負極用スラリー、リチウムイオン二次電池用電極及びその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着剤、負極活物質及び水溶性重合体を含み、

前記結着剤が、芳香族ビニル単量体単位 50 重量%～80 重量%及びエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位 0.5 重量%～10 重量%を含む粒子状重合体であり、

該粒子状重合体が、さらに水酸基含有単量体単位 0.1 重量%以上 1.5 重量%以下を含み、

該粒子状重合体の表面酸量が、0.20 meq/g 以上であり、

該粒子状重合体の、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝1／2）との接触角が、50°以下であり、

該粒子状重合体の THF 不溶分が、70 重量%以上である、リチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 2】

前記負極活物質が、スズ、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 3】

前記水溶性重合体が、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を 20 重量%以上含む重合体を含む、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 4】

10

20

前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位が、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体を重合して形成された構造単位である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 5】

前記エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体が、イタコン酸である、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 6】

前記水酸基含有単量体が、2-ヒドロキシエチルアクリレートである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 7】

前記粒子状重合体の THF 膨潤度が、2.5 倍以下である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリーを、集電体上に塗布し、乾燥することを含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項 9】

正極、負極、電解液及びセパレーターを備え、

前記負極が、請求項 8 に記載の製造方法により製造されたリチウムイオン二次電池用負極である、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池負極用スラリー、リチウムイオン二次電池用電極及びその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源として用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められて小型化、薄型化、軽量化および高性能化が急速に進み、その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになってきている。また、二次電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に、小型化、薄型化、軽量化および高性能化が要求されている。

【0003】

二次電池の高性能化のために、電極、電解液およびその他の電池部材の改良が検討されている。このうち、電極は、通常、溶媒に結着剤（バインダー）となる重合体を分散または溶解させた液状の組成物に、電極活物質および必要に応じて導電性カーボン等の導電材を混合してスラリー組成物を得、このスラリー組成物を集電体に塗布し、乾燥して製造される。

【0004】

前記の溶媒として、従来は、有機溶媒を使用することが多かった。しかし、有機溶媒を使用することには、有機溶媒のリサイクルに費用を要したり、有機溶媒を使用することにより安全性確保を要したりするという課題がある。そのため、近年では、溶媒として水を用いて電極を製造することが検討されている（特許文献 1 及び 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2010-140841 号公報

【特許文献 2】特開 2010-140684 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、溶媒として水を用いて製造した従来の負極は、集電体に対する負極活物質層の密着性に課題があった。密着性が低いと、負極活物質層を集電体に保持できなくなり、電池性能を低下させる要因となりえる。特に、高温環境におけるサイクル特性が低下する可能性がある。このため、集電体に対する負極活物質層の密着性を改善する技術が望まれていた。

【0007】

本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、集電体に対する負極活物質層の密着性に優れ、また、高温環境におけるサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池；そのリチウムイオン二次電池を実現しうるリチウムイオン二次電池用負極の製造方法；並びにそのリチウムイオン二次電池用負極を製造しうるリチウムイオン二次電池負極用スラリー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】

本発明者は前記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、結着剤、負極活物質及び水溶性重合体を含む二次電池負極用スラリーであって、芳香族ビニル単量体単位及びエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を特定の比率で含む粒子状重合体を結着剤として用い、その結着剤の表面酸量及び所定の混合溶媒との接触角を所定の範囲に制御することにより、集電体に対する負極活物質層の密着性を改善し、高温環境におけるサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を実現しうることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

【0009】

〔1〕 結着剤、負極活物質及び水溶性重合体を含み、

前記結着剤が、芳香族ビニル単量体単位50重量%～80重量%及びエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位0.5重量%～10重量%を含む粒子状重合体であり、

該粒子状重合体の表面酸量が、0.20meq/g以上であり、

該粒子状重合体の、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝1／2）との接触角が、50°以下である、リチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔2〕 前記負極活物質が、スズ、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む、〔1〕に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔3〕 前記水溶性重合体が、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を20重量%以上含む重合体を含む、〔1〕又は〔2〕に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔4〕 前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位が、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体を重合して形成された構造単位である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔5〕 前記エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体が、イタコン酸である、〔4〕に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔6〕 前記粒子状重合体が、さらに水酸基含有単量体単位を含む、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔7〕 前記水酸基含有単量体が、2-ヒドロキシエチルアクリレートである、〔6〕に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔8〕 前記粒子状重合体のTHF不溶分が、70重量%以上であり、

前記粒子状重合体のTHF膨潤度が、25倍以下である、〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー。

〔9〕 〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリーを、集電体上に塗布し、乾燥することを含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

〔10〕 正極、負極、電解液及びセパレーターを備え、

前記負極が、〔９〕に記載の製造方法により製造されたりチウムイオン二次電池用負極である、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【００１０】

本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリーによれば、集電体に対する負極活物質層の密着性に優れ、また、高温環境におけるサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できる。

本発明のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法によれば、集電体に対する負極活物質層の密着性に優れ、また、高温環境におけるサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現しうるリチウムイオン二次電池用負極を製造できる。

10

本発明のリチウムイオン二次電池は、集電体に対する負極活物質層の密着性に優れ、また、高温環境におけるサイクル特性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

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

【００１２】

以下の説明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸のことを意味する。また、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートのことを意味する。さらに、（メタ）アクリロニトリルとは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルのことを意味する。

20

【００１３】

さらに、ある物質が水溶性であるとは、２５℃において、その物質０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が０．５重量％未満であることをいう。また、ある物質が非水溶性であるとは、２５℃において、その物質０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が９０重量％以上であることをいう。

【００１４】

また、表面酸量の単位に含まれる「meq」とは、ミリ当量を意味する。

【００１５】

30

〔１．リチウムイオン二次電池負極用スラリー〕

本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー（以下、適宜「負極用スラリー」ということがある。）は、結着剤、負極活物質及び水溶性重合体を含む流体状の組成物である。また、本発明の負極用スラリーは、通常、溶媒を含む。

【００１６】

〔１．１．結着剤〕

結着剤としては、粒子状重合体を用いる。この粒子状重合体は、負極活物質層において負極活物質同士を結着させたり、負極活物質と集電体とを結着させたりしうる。本発明のリチウムイオン二次電池用負極（以下、適宜「負極」ということがある。）では、この粒子状重合体が負極活物質を強固に保持しうるので、集電体に対する負極活物質層の密着性を高めることができる。また、粒子状重合体は、通常は負極活物質層に含まれる負極活物質以外の粒子をも結着し、負極活物質層の強度を維持する役割も果たしうる。特に、粒子状重合体は、その形状が粒子形状であることにより、結着性が特に高く、リチウムイオン二次電池の容量低下及び充放電の繰り返しによる劣化を顕著に抑えることができる。

40

【００１７】

〔１．１．１．芳香族ビニル単量体単位〕

本発明に係る粒子状重合体は、芳香族ビニル単量体単位を含む。芳香族ビニル単量体単位とは、芳香族ビニル単量体が重合して形成される構造単位である。芳香族ビニル単量体単位は剛性が高い構造単位であるので、芳香族ビニル単量体単位を含むことにより、粒子状重合体の剛性を高くすることができる。このため、粒子状重合体の破断強度を向上させ

50

ることができる。また、粒子状重合体の剛性が高いことにより、例えばケイ素化合物等の負極活物質が充放電に伴い膨張及び収縮を繰り返した場合でも、粒子状重合体は負極活物質との接触を損なわないように負極活物質に当接しうる。したがって、集電体への負極活物質層の密着性を高めることができる。特に、充放電を繰り返した場合に前記の密着性の向上効果が顕著である。また、芳香族ビニル単量体単位が多いと粒子状重合体の剛性が高くなるので、膨張及び収縮で生じた応力によって移動した負極活物質を強い力で元の位置に戻すことができる。したがって、負極活物質が膨張及び収縮を繰り返しても負極活物質層が膨張し難くすることができる。

【0018】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。また、芳香族ビニル単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0019】

粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、通常50重量%以上、好ましくは55重量%以上、特に好ましくは60重量%以上であり、また、通常80重量%以下、好ましくは75重量%以下である。芳香族ビニル単量体単位の割合が前記範囲の下限値以上であることにより、前記のように、集電体への負極活物質層の密着性を高めることができ、また、負極活物質が膨張及び収縮を繰り返しても負極活物質層が膨張し難くすることができる。他方、芳香族ビニル単量体単位の割合が前記範囲の上限値以下であることにより、粒子状重合体に含まれるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合を相対的に増やすことができる。このため、粒子状重合体に含まれるカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ 基）を増やせるので、これによっても集電体への負極活物質層の密着性を高めることができる。したがって、粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合を前記範囲に収めることにより、生産性に問題が無い範囲において集電体への負極活物質層の密着性を効果的に高めることができる。

ここで、粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、通常、粒子状重合体の全単量体における芳香族ビニル単量体の比率（仕込み比）に一致する。

【0020】

〔1. 1. 2. エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位〕

本発明に係る粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を含む。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位とは、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を重合して形成される構造単位である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位が有するカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ 基）は、高い極性を有し、負極活物質及び集電体への粒子状重合体の結着性を高める作用を有する。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位は強度が高い構造単位である。このため、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を含むことにより、粒子状重合体の強度を強くし且つ表面酸量を増やして、集電体に対する負極活物質層の密着性を高めることができる。また、カルボキシル基が有する極性により、粒子状重合体の水に対する親和性を高めることができる。したがって、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を用いれば、水中において粒子状重合体を安定に分散させて、負極用スラリーの安定性を向上させることができる。さらに、カルボキシル基が有する極性により、粒子状重合体の極性溶媒に対する親和性が向上するので、粒子状重合体の電解液に対する濡れ性を改善することができる。

【0021】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸及びその無水物；などが挙げられる。中でも、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体が好ましく、イタコン酸が特に好ましい。一般に、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、カルボキシル基を有するために親水性である。そのため、水を反応媒とした乳化重合で粒子状重合体を製造した場合、エチレン性不飽和カルボン酸単

量体単位は、粒子状重合体の表面部分に多く集まる。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量体の中でもイタコン酸は、粒子状重合体の合成反応における反応速度が遅い。そのため、イタコン酸を用いた場合には、イタコン酸を重合して形成される構造単位は粒子状重合体の表面に特に多く集まる。これらにより、粒子状重合体の表面酸量を増やすことができる。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0022】

粒子状重合体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合は、通常0.5重量%以上、好ましくは2重量%以上、特に好ましくは3重量%以上であり、通常10重量%以下、好ましくは7.5重量%以下、より好ましくは5.0重量%以下である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合が前記範囲の下限值以上であることにより、集電体に対する負極活物質層の密着性を高めることができる。また、負極用スラリーの安定性を向上させることができ、例えば負極用スラリーを長期間保存した場合でも粘度を上昇し難くできる。他方、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合が前記範囲の上限値以下であることにより、本発明に係る粒子状重合体を容易に製造することが可能である。

ここで、粒子状重合体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合は、通常、粒子状重合体の全単量体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体の比率（仕込み比）に一致する。

【0023】

〔1.1.3. 水酸基含有単量体単位〕

本発明に係る粒子状重合体は、水酸基含有単量体単位を含むことが好ましい。水酸基含有単量体単位とは、水酸基含有単量体を重合して形成される構造単位である。水酸基含有単量体単位が有する水酸基（—OH基）は高い極性を有し、負極活物質及び集電体への粒子状重合体の結着性を高める作用を有する。このため、水酸基含有単量体単位を含むことにより、集電体に対する負極活物質層の密着性を更に高めることができる。また、水酸基が有する極性により、粒子状重合体の水に対する親和性を高めることができる。したがって、水酸基含有単量体単位を用いれば、水中において粒子状重合体を更に安定に分散させて、負極用スラリーの安定性を向上させることができる。さらに、水酸基が有する極性により、粒子状重合体の極性溶媒に対する親和性が向上するので、粒子状重合体の電解液に対する濡れ性を更に改善することができる。

【0024】

水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジー（エチレングリコール）マレエート、ジー（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、及び2-ヒドロキシエチルメチルフマレート等のヒドロキシアルキルアクリレート；アリルアルコール、多価アルコールのモノアリルエーテルなどが挙げられる。中でも、ヒドロキシアルキルアクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレートが特に好ましい。また、水酸基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0025】

粒子状重合体における水酸基含有単量体単位の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であり、通常5重量%以下、好ましくは1.5重量%以下である。水酸基含有単量体単位の割合が前記範囲の下限值以上であることにより、粒子状重合体の電解液に対する濡れ性を向上させることができる。また、上限値以下であることにより、粒子状重合体の製造時の安定性と、電解液に対する濡れ性とを両立させることができる。

ここで、粒子状重合体における水酸基含有単量体単位の割合は、通常、粒子状重合体の全単量体における水酸基含有単量体の比率（仕込み比）に一致する。

【0026】

〔1. 1. 4. 任意の構造単位〕

本発明に係る粒子状単量体は、必要に応じて、芳香族ビニル単量体単位、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、及び水酸基含有単量体単位以外に任意の構造単位を含んでもよい。それら任意の構造単位に対応する単量体の例を挙げると、脂肪族共役ジエン単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体などが挙げられる。

脂肪族共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。

シアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、及び α -エチルアクリロニトリルが挙げられる。

不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、及び2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。

不飽和カルボン酸アミド単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、及びN, N-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。

また、これらの単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせても用いてもよい。

【0027】

〔1. 1. 5. 粒子状重合体の物性及び量〕

(表面酸量)

本発明に係る粒子状重合体の表面酸量は、通常0. 20 meq/g以上、好ましくは0. 23 meq/g以上であり、通常0. 8 meq/g以下、好ましくは0. 60 meq/g以下である。表面酸量を多くすることにより、粒子状重合体の水に対する濡れ性を改善できる。これにより、水中における粒子状重合体の分散安定性を向上させることができるので、負極用スラリーの粘度上昇を抑制できる。したがって、負極用スラリーの塗布性を改善できるので、欠陥の少ない負極活物質を製造できるようになり、リチウムイオン二次電池の低温出力特性を改善することができる。また、粒子状重合体の表面酸量が多いと、粒子状重合体を含む水分散液の表面張力を低くして、粒子状重合体を含む水分散液の負極活物質及び集電体に対する濡れ性を改善できる。このため、負極用スラリーを集電体に塗布する際にマイグレーションを防止することができるので、集電体に対する負極活物質層の密着性を高めることができる。したがって、充放電を繰り返しても負極活物質層が集電体から剥がれ難くなり、リチウムイオン二次電池のサイクル特性（特に、高温環境でのサイクル特性）を改善することができる。

【0028】

粒子状重合体の表面酸量は、例えば、粒子状重合体の構造単位の種類及びその割合により制御しうる。具体例を挙げると、構造単位の中でも特にエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の種類及びその割合を調整することにより、表面酸量を効率的に制御することができる。通常は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体のうちでも親水性が大きいものを用いると、エチレン性不飽和カルボン酸単量体が粒子状重合体の表面で共重合しやすくなるので、表面酸量を制御し易い傾向がある。さらに水酸基含有単量体を組み合わせて用いることにより、エチレン性不飽和カルボン酸単量体の共重合性を高めて、表面酸量の制御を更に容易に行うことが可能である。

【0029】

ここで、粒子状重合体の表面酸量の測定方法は、下記の通りである。

粒子状重合体を含む水分散液（固形分濃度2%）を調製する。蒸留水で洗浄した容量150 mlのガラス容器に、前記粒子状重合体を含む水分散液を、粒子状重合体の重量で5

10

20

30

40

50

0 g 入れ、溶液電導率計にセットして攪拌する。以後、攪拌は、塩酸の添加が終了するまで継続する。

粒子状重合体を含む水分散液の電気伝導度が 2.5 mS ~ 3.0 mS になるように、0.1 規定の水酸化ナトリウムを粒子状重合体を含む水分散液に添加する。その後、6 分経過してから、電気伝導度を測定する。この値を測定開始時の電気伝導度とする。

【0030】

さらに、この粒子状重合体を含む水分散液に 0.1 規定の塩酸を 0.5 ml 添加して、30 秒後に電気伝導度を測定する。その後、再び 0.1 規定の塩酸を 0.5 ml 添加して、30 秒後に電気伝導度を測定する。この操作を、30 秒間隔で、粒子状重合体を含む水分散液の電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで繰り返し行う。

10

【0031】

得られた電気伝導度データを、電気伝導度（単位「mS」）を縦軸（Y 座標軸）、添加した塩酸の累計量（単位「ミリモル」）を横軸（X 座標軸）としたグラフ上にプロットする。これにより、3 つの変曲点を有する塩酸量－電気伝導度曲線が得られる。3 つの変曲点の X 座標及び塩酸添加終了時の X 座標を、値が小さい方から順にそれぞれ P1、P2、P3 及び P4 とする。X 座標が、零から座標 P1 まで、座標 P1 から座標 P2 まで、座標 P2 から座標 P3 まで、及び、座標 P3 から座標 P4 まで、の 4 つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線 L1、L2、L3 及び L4 を求める。近似直線 L1 と近似直線 L2 との交点の X 座標を A1（ミリモル）、近似直線 L2 と近似直線 L3 との交点の X 座標を A2（ミリモル）、近似直線 L3 と近似直線 L4 との交点の X 座標を A3（ミリモル）とする。

20

【0032】

粒子状重合体 1 g 当りの表面酸量及び粒子状重合体 1 g 当りの水相中の酸量は、それぞれ、下記の式（a）及び式（b）から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。また、水中に分散した粒子状重合体 1 g 当りの総酸量は、下記式（c）に表すように、式（a）及び式（b）の合計となる。

（a） 粒子状重合体 1 g 当りの表面酸量 = $A2 - A1$

（b） 粒子状重合体 1 g 当りの水相中の酸量 = $A3 - A2$

（c） 水中に分散した粒子状重合体 1 g 当りの総酸基量 = $A3 - A1$

【0033】

30

（接触角）

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒に対する本発明に係る粒子状重合体の接触角は、通常 50° 以下、好ましくは 45° 以下である。また、下限は理想的には 0° であるが、通常 30° 以上である。ここで、前記の混合溶媒におけるエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比は、エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート = 1／2 である。このように混合溶媒に対する接触角が小さいことは、粒子状重合体の電解液に対する濡れ性に優れることを意味する。粒子状重合体が混合溶媒に対する濡れ性に優れることにより、低温においても負極活物質層の内部にまで電解液が容易に進入できる。したがって、負極活物質と電解液との間のイオン交換の場を広くできるので、抵抗を下げる事が可能となり、リチウムイオン二次電池の低温出力特性を改善することができる。

40

【0034】

一般に、粒子状重合体の接触角は、粒子状重合体の表面の極性を調整することにより制御しうる。このように表面の極性を調整することで粒子状重合体の接触角を調整する場合、粒子状重合体の前記の接触角は、例えば、粒子状重合体の構造単位の種類及びその割合により制御しうる。具体例を挙げると、構造単位の中でも特にエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の種類及びその割合を調整することにより、接触角を効率的に制御することができる。通常は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体のうちでも親水性が大きいものを用いると、エチレン性不飽和カルボン酸単量体が粒子状重合体の表面で共重合しやすくなるので、粒子状重合体の表面の極性を調整して接触角を制御し易い傾向がある。さらに水

50

酸基含有単量体を組み合わせて用いることにより、エチレン性不飽和カルボン酸単量体の共重合性を高めて、接触角の制御を更に容易に行うことが可能である。

【0035】

ここで、粒子状重合体の接触角の測定方法は、下記の通りである。

粒子状重合体を含む水分散液を用意し、この水分散液を室温下で乾燥させて、厚み0.2mm～0.5mmのフィルムを形成する。25℃のドライルーム（露点温度－40℃以下の環境下）において、このフィルム上に、前記の混合溶媒を滴下し、水平方向から測定装置（例えば、協和界面科学株式会社製「DMS-400」）を用いて観察する。観察された像から、接線法により接触角を求める。

【0036】

（THF不溶分及びTHF膨潤度）

本発明の粒子状重合体のTHF不溶分は、好ましくは70重量%以上、より好ましくは75重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、理想的には100重量%である。ここでTHF不溶分とは、THF（即ち、テトラヒドロフラン）に溶解しない成分をいう。粒子状重合体のTHF不溶分が多いことにより、粒子状重合体が電解液に溶解し難くなり、電解液による負極活物質層と集電体との密着性の低下を抑制できる。このため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性（特に、高温環境でのサイクル特性）を改善することができる。また、THF不溶分の割合を多くすることにより、粒子状重合体の剛性を高くすることができるので、粒子状重合体の破断強度を向上させて、集電体と負極活物質層との密着性を高めることもできる。また、負極活物質が膨張及び収縮を繰り返しても負極活物質層が膨張し難くすることができる。粒子状重合体のTHF不溶分の割合は、例えば、粒子状重合体の分子量により制御しうる。

【0037】

また、本発明の粒子状重合体のTHF膨潤度は、好ましくは25倍以下、より好ましくは15倍以下である。また、粒子状重合体のTHF膨潤度の下限は、通常1倍以上であり、現実的には1.1倍以上である。ここでTHF膨潤度とは、THFに浸漬したときの膨潤度をいう。粒子状重合体のTHF膨潤度が小さいことにより、粒子状重合体が電解液により膨潤し難くなり、電解液による負極活物質層と集電体との密着性の低下を抑制できる。このため、リチウムイオン二次電池のサイクル特性（特に、高温環境でのサイクル特性）を改善することができる。粒子状重合体のTHF膨潤度は、例えば、粒子状重合体の構造単位の種類及びその割合により制御しうる。

【0038】

ここで、粒子状重合体のTHF不溶分の割合及びTHF膨潤度の測定方法は、下記の通りである。

粒子状重合体を含む水分散液を用意し、この水分散液を室温下で乾燥させて、厚み0.2mm～0.5mmのフィルムを形成する。このフィルムを1mm角に裁断し、約1gを精秤する。裁断により得られたフィルム片の重量をW0とする。

このフィルム片を、100gのテトラヒドロフラン（THF）に24時間浸漬する。その後、THFから引き揚げたフィルム片の重量W1を測定する。下記式にしたがって重量変化を計算し、これをTHF膨潤度とする。

$$\text{THF膨潤度}(\%) = W1 / W0 \times 100$$

【0039】

さらに、THFより引き上げたフィルム片を105℃で3時間真空乾燥して、THF不溶分の重量W2を計測する。そして、下記式にしたがってTHF不溶分の割合(%)を算出する。

$$\text{THF不溶分の割合}(\%) = W2 / W0 \times 100$$

【0040】

（その他の物性）

粒子状重合体の重量平均分子量は、好ましくは2,000,000以下である。粒子状重合体の重量平均分子量が上記範囲にあると、本発明の負極の強度及び負極活物質の分散

10

20

30

40

50

性を良好にし易い。粒子状重合体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって、テトラヒドロフランを展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求める。

【0041】

粒子状重合体のガラス転移温度は、好ましくは -75°C 以上、より好ましくは -55°C 以上、特に好ましくは -35°C 以上であり、好ましくは 20°C 以下、より好ましくは 15°C 以下である。粒子状重合体のガラス転移温度が上記範囲であることにより、負極活物質と粒子状重合体との結着性、負極の柔軟性及び捲回性、負極活物質層と集電体との密着性などの特性が高度にバランスされ好適である。

【0042】

粒子状重合体は、負極用スラリーにおいて粒子状となっており、通常はその粒子形状を維持したまま負極に含まれる。

粒子状重合体の数平均粒子径は、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 70 nm 以上であり、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 400 nm 以下である。粒子状重合体の数平均粒子径が上記範囲にあることで、得られる負極の強度および柔軟性を良好にできる。

ここで、数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ粒子状重合体 100 個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。粒子の形状は、球形及び異形のどちらでもかまわない。

【0043】

（粒子状重合体の量）

粒子状重合体の量は、負極活物質 100 重量部に対して、通常 0.1 重量部以上、好ましくは 0.5 重量部以上、より好ましくは 1 重量部以上であり、通常 50 重量部以下、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは 10 重量部以下である。粒子状重合体の量をこの範囲にすることにより、負極活物質層と集電体との密着性を十分に確保でき、リチウムイオン二次電池の容量を高くでき、且つ、リチウムイオン二次電池用電極の内部抵抗を低くすることができる。

【0044】

また、粒子状重合体は、 1 種類を単独で用いてもよく、 2 種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

【0045】

〔1. 1. 6. 粒子状重合体の製造方法〕

粒子状重合体は、例えば、上述した芳香族ビニル単量体及びエチレン性不飽和カルボン酸単量体、並びに、必要に応じて用いられる水酸基含有単量体及び任意の単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、重合体の粒子とすることにより製造しうる。

単量体組成物中の各単量体の比率は、通常、粒子状重合体における構造単位（例えば、芳香族ビニル単量体単位、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位及び水酸基含有単量体単位）の比率と同様にする。

【0046】

水系溶媒としては、粒子状重合体の分散が可能なものであれば格別限定されることはなく、通常、常圧における沸点が通常 80°C 以上、好ましくは 100°C 以上であり、通常 350°C 以下、好ましくは 300°C 以下の水系溶媒から選ばれる。以下、その水系溶媒の例を挙げる。以下の例示において、溶媒名の後のカッコ内の数字は常圧での沸点（単位 $^{\circ}\text{C}$ ）であり、小数点以下は四捨五入または切り捨てられた値である。

【0047】

水系溶媒の例としては、水（ 100 ）；ダイアセトンアルコール（ 169 ）、 γ -ブチロラクトン（ 204 ）等のケトン類；エチルアルコール（ 78 ）、イソプロピルアルコール（ 82 ）、ノルマルプロピルアルコール（ 97 ）等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル（ 120 ）、メチルセロソルブ（ 124 ）、エチルセロソルブ（ 136 ）、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル（ 152 ）、ブチルセロソル

10

20

30

40

50

ブ(171)、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(174)、エチレングリコールモノプロピルエーテル(150)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(230)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(271)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(188)等のグリコールエーテル類；並びに1, 3-ジオキソラン(75)、1, 4-ジオキソラン(101)、テトラヒドロフラン(66)等のエーテル類が挙げられる。中でも水は可燃性がなく、粒子状重合体の分散体が容易に得られやすいという観点から特に好ましい。また、主溶媒として水を使用して、粒子状重合体の分散状態が確保可能な範囲において上記記載の水以外の水系溶媒を混合して用いてもよい。

【0048】

重合方法は、特に限定されず、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。重合方法としては、例えばイオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いる。高分子量体が得やすいこと、並びに、重合物がそのまま水に分散した状態で得られるので再分散化の処理が不要であり、そのまま負極用スラリーの製造に供することができることなど、製造効率の観点から、中でも乳化重合法が特に好ましい。

【0049】

乳化重合法は、通常は常法により行う。例えば、「実験化学講座」第28巻、(発行元：丸善(株)、日本化学会編)に記載された方法で行う。すなわち、攪拌機および加熱装置付きの密閉容器に水と、分散剤、乳化剤、架橋剤などの添加剤と、重合開始剤と、単量体とを所定の組成になるように加え、容器中の組成物を攪拌して単量体を水に乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させて重合を開始する方法である。あるいは、上記組成物を乳化させた後に密閉容器に入れ、同様に反応を開始させる方法である。

【0050】

重合開始剤の例としては、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物； α , α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム；並びに過硫酸カリウムが挙げられる。重合開始剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0051】

例えば乳化剤、分散剤、重合開始剤などは、これらの重合法において一般的に用いられるものであり、通常はその使用量も一般に使用される量とする。また重合は、通常は1段階で進行させるが、例えばシード粒子を採用したシード重合等のように、2段階以上に分けて行ってもよい。

【0052】

重合温度および重合時間は、例えば重合方法及び重合開始剤の種類などにより任意に選択しうる。通常、重合温度は約30℃以上、重合時間は0.5時間～30時間程度である。

また、アミン類などの添加剤を重合助剤として用いてもよい。

【0053】

さらに、これらの方法によって得られる粒子状重合体の粒子の水系分散液を、例えば塩基性水溶液と混合して、pHを通常5～10、好ましくは5～9の範囲になるように調整してもよい。この際、塩基性水溶液としては、例えば、アルカリ金属(例えば、Li、Na、K、Rb、Cs)の水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物(例えばNH₄Clなど)、有機アミン化合物(例えばエタノールアミン、ジエチルアミンなど)などを含む水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ金属水酸化物によるpH調整は、集電体と負極活物質層との密着性(ピール強度)を向上させるので、好ましい。

【0054】

〔1.2. 負極活物質〕

負極活物質は、負極用の電極活物質であり、リチウムイオン二次電池の負極において電

10

20

30

40

50

子の受け渡しをする物質である。負極活物質として、通常は、リチウムを吸蔵及び放出しうる物質を用いる。

好適な負極活物質を挙げると、例えば、炭素が挙げられる。炭素としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック等が挙げられ、中でも天然黒鉛を用いることが好ましい。

【0055】

また、本発明に係る負極用スラリーにおいては、スズ、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む負極活物質を用いることが好ましい。これらの元素を含む負極活物質は、不可逆容量が小さいからである。

この中でも、ケイ素を含む負極活物質が好ましい。ケイ素を含む負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池の電気容量を大きくすることが可能となる。また、一般にケイ素を含有する負極活物質は充放電に伴って大きく（例えば5倍程度に）膨張及び収縮するが、本発明の負極用スラリーを用いた負極においては、ケイ素を含有する負極活物質の膨張及び収縮による電池性能の低下を抑制することができる。

【0056】

また、負極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。したがって、前記の負極活物質のうち、2種類以上を組み合わせて用いてよい。中でも、炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせて含む負極活物質を用いることが好ましい。炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせて含む負極活物質においては、高電位で金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方へのLiの挿入及び脱離が起こり、低電位で炭素へのLiの挿入及び脱離が起こると推測される。このため、膨張及び収縮が抑制されるので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

【0057】

ケイ素系活物質としては、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 SiO_x ($0.01 \leq x < 2$)、 SiC 、 SiOC 等が挙げられ、 SiO_x 、 SiC 及び SiC が好ましい。中でも、負極活物質自体の膨らみが抑制される点から、ケイ素系活物質として SiO_x を用いることが特に好ましい。 SiO_x は、 SiO 及び SiO_2 の一方又は両方と金属ケイ素とから形成される化合物である。この SiO_x は、例えば、 SiO_2 と金属ケイ素との混合物を加熱して生成した一酸化ケイ素ガスを、冷却及び析出させることにより、製造しうる。

【0058】

炭素と金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせて用いる場合、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方は導電性カーボンと複合化されていることが好ましい。導電性カーボンとの複合化により、負極活物質自体の膨らみを抑制することができる。

複合化の方法としては、例えば、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方をカーボンによりコーティングすることにより複合化する方法；導電性カーボンと金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを含む混合物を造粒することにより複合化する方法；等が挙げられる。

【0059】

金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方をカーボンによりコーティングする方法としては、例えば、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に熱処理を施して不均化する方法；金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に熱処理を施して化学蒸着する方法；等が挙げられる。

【0060】

これらの方法の具体例を挙げると、 SiO_x に、少なくとも有機物ガス及び有機蒸気の一方又は両方を含む雰囲気下で、熱処理を施す方法が挙げられる。この熱処理は、通常900℃以上、好ましくは1000℃以上、より好ましくは1050℃以上、更に好ましくは1100℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下、より好ましくは1200℃以下の温度域で行う。この方法によれば、 SiO_x をケイ素及び二酸化ケ

10

20

30

40

50

イ素の複合体に不均化し、その表面にカーボンを化学蒸着することができる。

【0061】

また、別の具体例としては、次の方法も挙げられる。すなわち、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に、不活性ガス雰囲気下で熱処理を施して不均化して、ケイ素複合物を得る。この際の熱処理は、通常900℃以上、好ましくは1000℃以上、より好ましくは1100℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下で行う。こうして得られたケイ素複合物を、好ましくは0.1μm～50μmの粒度まで粉碎する。粉碎したケイ素複合物を、不活性ガス気流下で、800℃～1400℃で加熱する。この加熱したケイ素複合物に、少なくとも有機物ガス及び有機蒸気の一方又は両方を含む雰囲気下で熱処理を施して、表面にカーボンを化学蒸着する。この際の熱処理は、通常800℃以上、好ましくは900℃以上、より好ましくは1000℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下、より好ましくは1200℃以下で行う。

10

【0062】

また、更に別の具体例としては、次の方法も挙げられる。すなわち、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に、通常500℃～1200℃、好ましくは500℃～1000℃、より好ましくは500℃～900℃の温度域で、有機物ガス及び有機蒸気の一方又は両方で化学蒸着処理を施す。これに、不活性ガス雰囲気下で熱処理を施して、不均化する。この際の熱処理は、通常900℃以上、好ましくは1000℃以上、より好ましくは1100℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下で行う。

【0063】

炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせる含む負極活物質を用いる場合、負極活物質において、全炭素原子量100重量部に対してケイ素原子の量が0.1重量部～50重量部であることが好ましい。これにより、導電パスが良好に形成されて、負極における導電性を良好にできる。

20

【0064】

炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせる含む負極活物質を用いる場合、炭素と金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方との重量比（「炭素の重量」／「金属ケイ素及びケイ素系活物質の重量」）は、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、前記の重量比は、好ましくは50／50以上、より好ましくは70／30以上であり、好ましくは97／3以下、より好ましくは90／10以下である。これにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を改善することができる。

30

【0065】

負極活物質は、粒子状に整粒されたものが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時に、より高密度な電極が形成できる。

負極活物質が粒子である場合、その体積平均粒子径は、二次電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択される。具体的な負極活物質の粒子の体積平均粒子径は、通常0.1μm以上、好ましくは1μm以上、より好ましくは5μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは20μm以下である。ここで、体積平均粒子径は、レーザー回折法で測定された粒度分布において小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径を採用する。

40

【0066】

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

【0067】

〔1.3. 水溶性重合体〕

水溶性重合体は、負極用スラリーにおいて、通常、負極活物質及び粒子状重合体を均一に分散させる作用、及び、負極用スラリーの粘度を調整する作用を奏しうる。また、水溶性重合体は、負極用スラリーの表面張力を低下させて、負極用スラリーの集電体に対する

50

濡れ性を改善し、負極活物質層の集電体に対する密着性を向上させる作用を奏しうる。さらに、水溶性重合体は、負極において、通常、負極活物質同士の間並びに負極活物質と集電体との間に介在し、負極活物質及び集電体を結着する作用を奏しうる。

【0068】

水溶性重合体としては、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を用いることが好ましい。ここで、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位とは、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体を重合して形成される構造単位である。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体においては、酸性官能基の作用により、水溶性を発現させることができる。

【0069】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体の例としては、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、エチレン性不飽和スルホン酸単量体、エチレン性不飽和リン酸単量体などが挙げられる。

【0070】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体の例としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体及びその誘導体、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体及びその酸無水物並びにそれらの誘導体が挙げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、及びクロトン酸が挙げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体の誘導体の例としては、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 -E-メトキシアクリル酸、及び β -ジアミノアクリル酸が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の例としては、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の酸無水物の例としては、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、及びジメチル無水マレイン酸が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の誘導体の例としては、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等の、置換基で置換されたマレイン酸；並びに、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等のマレイン酸エステルが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。得られる水溶性重合体の水に対する分散性をより高めることができるからである。

【0071】

エチレン性不飽和スルホン酸単量体の例としては、イソプレン及びブタジエン等のジエン化合物の共役二重結合の1つをスルホン化した単量体、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホブチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMP S）、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸（HAPS）、並びに、これらの塩などが挙げられる。塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。

【0072】

エチレン性不飽和リン酸単量体としては、例えば、エチレン性不飽和基を有し、基-O-P(=O)(-OR⁴)-OR⁵基を有する単量体（R⁴及びR⁵は、独立に、水素原子、又は任意の有機基である。）、又はこの塩を挙げることができる。R⁴及びR⁵としての有機基の具体例としては、オクチル基等の脂肪族基、フェニル基等の芳香族基等が挙げられる。エチレン性不飽和リン酸単量体の具体例としては、リン酸基及びアリロキシ基を含む化合物、及びリン酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを挙げることができる。リン酸基及びアリロキシ基を含む化合物としては、例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸を挙げることができる。リン酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、ジオクチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、モノメチル-2-メタクリロイロキシエチ

10

20

30

40

50

ルホスフェート、ジメチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、モノエチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジエチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、モノイソプロピル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジイソプロピル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、モノn-ブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジn-ブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、モノブトキシエチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブトキシエチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、モノ(2-エチルヘキシル)-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)-2-メタクリロイロキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

【0073】

上述した例示物の中でも好ましいものとしては、エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びエチレン性不飽和スルホン酸単量体が挙げられ、より好ましいものとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が挙げられ、アクリル酸及びメタクリル酸が更に好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0074】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体において、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位の割合は、好ましくは20重量%以上、より好ましくは25重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位の割合を前記範囲の下限值以上にするにより、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体に良好な水溶性を発現させることができる。また、上限値以下にするにより、酸性官能基と電解液との過度の接触を避けることができ、耐久性を向上させることができる。ここで、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体における酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位の割合は、通常、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の全単量体における酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体の比率(仕込み比)に一致する。

【0075】

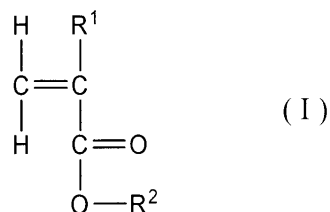
また、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体は、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位以外に任意の構成単位を含んでいてもよい。例えば、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体は、任意の成分として、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含んでいてもよい。ここで、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体を重合して形成される構造単位である。

【0076】

フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、下記の式(I)で表される単量体が挙げられる。

【0077】

【化1】



【0078】

前記の式(I)において、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表す。

前記の式(I)において、 R^2 は、フッ素原子を含有する炭化水素基を表す。炭化水素

10

20

30

40

50

基の炭素数は、通常 1 以上であり、通常 18 以下である。また、 R^2 が含有するフッ素原子の数は、1 個でもよく、2 個以上でもよい。

【0079】

式 (I) で表されるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体の例としては、(メタ) アクリル酸フッ化アルキル、(メタ) アクリル酸フッ化アリール、及び (メタ) アクリル酸フッ化アラルキルが挙げられる。なかでも (メタ) アクリル酸フッ化アルキルが好ましい。このような単量体の具体例としては、(メタ) アクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸 β - (パーフルオロオクチル) エチル、(メタ) アクリル酸 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、(メタ) アクリル酸 1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノニル、(メタ) アクリル酸 1H, 1H, 11H-パーフルオロウンデシル、(メタ) アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ) アクリル酸 3 [4 [1-トリフルオロメチル-2, 2-ビス [ビス (トリフルオロメチル) フルオロメチル] エチニルオキシ] ベンゾオキシ] 2-ヒドロキシプロピル等の (メタ) アクリル酸パーフルオロアルキルエステルが挙げられる。また、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体は 1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

10

【0080】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体におけるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の割合は、好ましくは 1 重量% 以上、より好ましくは 2 重量% 以上、特に好ましくは 5 重量% 以上であり、好ましくは 20 重量% 以下、より好ましくは 15 重量% 以下である。フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の比率を前記範囲の下限値以上とすることにより、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体に、電解液に対する反発力を与えることができ、膨潤性を適切な範囲内とすることができる。一方、前記範囲の上限値以下とすることにより、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体に、電解液に対する濡れ性を与えることができ、得られるリチウムイオン二次電池の低温出力特性を向上させることができる。ここで、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体におけるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の割合は、通常、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の全単量体におけるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体の比率 (仕込み比) に一致する。

20

30

【0081】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体が有しうる任意の構造単位の例は、上に述べたフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位に限られず、さらに他の構造単位を含みうる。例えば、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位以外の、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位を挙げることができる。(メタ) アクリル酸エステル単量体単位は、(メタ) アクリル酸エステル単量体を重合して形成される構造単位である。ただし、(メタ) アクリル酸エステル単量体の中でもフッ素を含有するものは、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体として (メタ) アクリル酸エステル単量体とは区別する。

40

【0082】

(メタ) アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、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、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；並びに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、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

50

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、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。また、(メタ)アクリル酸エステル単量体は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0083】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体において、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、通常30重量%以上、好ましくは35重量%以上、より好ましくは40重量%以上であり、また、通常80重量%以下である。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の量を上記範囲の下限値以上とすることにより負極活物質層の集電体への密着性を高くすることができ、上記範囲の上限値以下とすることにより負極の柔軟性を高めることができる。ここで、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、通常、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の全単量体における(メタ)アクリル酸エステル単量体の比率(仕込み比)に一致する。

10

【0084】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体が有しうる任意の構造単位のさらなる例としては、下記の単量体を重合して得られる構造単位が挙げられる。即ち、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、 α -ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；アクリルアミド等のアミド系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル化合物単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン類単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類単量体；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類単量体；並びにN-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物単量体；の1以上を重合して得られる単位が挙げられる。

20

【0085】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の重量平均分子量は、粒子状重合体よりも通常は小さく、好ましくは100以上、より好ましくは500以上、特に好ましくは1000以上であり、好ましくは50000以下、より好ましくは25000以下、特に好ましくは10000以下である。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の重量平均分子量を上記範囲の下限値以上とすることにより、水溶性重合体の強度を高くして負極活物質を覆う安定な保護層を形成できる。このため、例えば負極活物質の分散性並びにリチウムイオン二次電池の高温保存特性などを改善できる。一方、上記範囲の上限値以下とすることにより、水溶性重合体の可撓性を高くできる。このため、例えば負極の膨らみの抑制、負極活物質層の集電体への密着性の改善などが可能となる。

30

40

ここで、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、ジメチルホルムアミドの10体積%水溶液に0.85g/mlの硝酸ナトリウムを溶解させた溶液を展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求めうる。

【0086】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体のガラス転移温度は、通常0℃以上、好ましくは5℃以上であり、通常100℃以下、好ましくは50℃以下である。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体のガラス転移温度が上記範囲であることにより、負極活物質層の密着性と柔軟性とを両立させることができる。ガラス転移温度は、適切な単量体を組み合わせることによって調整可能である。

50

【0087】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体は、例えば、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体及び必要に応じて任意の単量体を含む単量体組成物を、水系溶媒中で重合して、製造しうる。この際、単量体組成物中の各単量体の比率は、通常、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体における構造単位（例えば、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位）の比率と同様にする。

【0088】

重合反応に用いる水系溶媒の種類は、例えば、粒子状重合体の製造と同様にしうる。

10

また、重合反応の手順は、粒子状重合体の製造における手順と同様にしうる。これにより、通常は水系溶媒に酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体が溶解した水溶液が得られる。こうして得られた水溶液から重合体を取り出してもよいが、通常は、水系溶媒に溶解した状態の重合体を用いて負極用スラリーを製造し、その負極用スラリーを用いて負極を製造しうる。

【0089】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を水系溶媒中に含む前記の水溶液は、通常は酸性である。そこで、必要に応じて、 $\text{pH} 7 \sim \text{pH} 13$ にアルカリ化してもよい。これにより、水溶液の取り扱い性を向上させることができ、また、負極用スラリーの塗工性を改善することができる。 $\text{pH} 7 \sim \text{pH} 13$ にアルカリ化する方法としては、例えば、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ金属水溶液；水酸化カルシウム水溶液、水酸化マグネシウム水溶液等のアルカリ土類金属水溶液；アンモニア水溶液などのアルカリ水溶液を混合する方法が挙げられる。前記のアルカリ水溶液は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

20

【0090】

本発明において、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を、水溶性重合体として単独で用いてもよく、他の任意の水溶性重合体と組み合わせて用いてもよい。

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を、任意の水溶性重合体と組み合わせて用いる場合は、水溶性重合体の全量における、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の量は、所定の範囲に収めることが好ましい。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の具体的な量は、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上であり、通常15重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは7重量%以下である。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の量を前記範囲の下限值以上とすることにより負極活物質層と集電体との密着性を十分に確保できる。また、上限値以下とすることにより負極用スラリーの粘度安定性の確保ができる。

30

【0091】

水溶性重合体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意に比率で組み合わせて用いてもよい。したがって、例えば、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を、2種類以上で組み合わせて用いてもよい。また、例えば、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体と、それ以外の水溶性重合体とを組み合わせ用いてもよい。

40

【0092】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体と組み合わせて用いる水溶性重合体の好ましい例としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）が挙げられる。酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体とカルボキシメチルセルロースとを組み合わせ用いることにより、負極用スラリーにおける電極活物質などの粒子の均一分散性を維持したまま、負極活物質層と集電体との密着性を確保することがで

50

きる。

【0093】

カルボキシメチルセルロースは、濃度1重量%の水溶液とした場合に、その水溶液（1%水溶液）の粘度が、好ましくは1000mPa・s以上、好ましくは2500mPa・s以上である。これにより、充放電に伴う負極の膨らみを抑制して、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を改善することができる。また、粘度の上限は、通常10000mPa・s以下である。

【0094】

酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体とカルボキシメチルセルロースとを組み合わせる場合、酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体とカルボキシメチルセルロースとの重量比率（「カルボキシメチルセルロースの重量」／「酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体の重量」）は、所定の範囲に収まるのが好ましい。具体的には、前記の重量比率は、好ましくは70／30以上、より好ましくは85／15以上であり、好ましくは99．9／0．1以下、より好ましくは98／2以下である。これにより、負極活物質層と集電体との密着性を効果的に向上させることができる。

10

【0095】

水溶性重合体の量は、負極活物質100重量部に対して、通常0．3重量部以上、好ましくは0．5重量部以上であり、通常5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。水溶性重合体の量を前記範囲に収めることにより、負極用スラリーにおける負極活物質の分散性を良好にして、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を改善することができる。

20

【0096】

〔1．4．溶媒〕

本発明の負極用スラリーでは、溶媒として、通常は水を用いる。溶媒は、負極用スラリーにおいて、負極活物質を分散させたり、粒子状重合体を分散させたり、水溶性重合体を溶解させたりしうる。この際、負極用スラリーでは、一部の水溶性重合体は水に溶解しているが、別の一部の水溶性重合体は負極活物質の表面に吸着している。負極活物質に吸着した水溶性重合体は負極活物質の表面を安定な層で覆うので、負極活物質の溶媒中での分散性が向上している。さらに、本発明に係る粒子状重合体も、上述したように、溶媒中での分散性が高い。このため、本発明の負極用スラリーは、集電体に塗布する際の塗工性が良好である。

30

【0097】

また、溶媒としては、水以外の溶媒を水とを組み合わせ用いてもよい。例えば、粒子状重合体及び水溶性重合体を溶解しうる液体を水と組み合わせると、粒子状重合体及び水溶性重合体が負極活物質の表面に吸着することにより、負極活物質の分散が安定化するので、好ましい。

【0098】

水と組み合わせる液体の種類は、乾燥速度や環境上の観点から選択することが好ましい。好ましい例を挙げると、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；などが挙げられるが、中でもN-メチルピロリドン（NMP）が好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

40

【0099】

溶媒の量は、負極用スラリーの粘度が塗布に好適な粘度になるように調整することが好ましい。具体的には、負極用スラリーの固形分の濃度が、好ましくは30重量%以上、よ

50

り好ましくは40重量%以上であり、好ましくは90重量%以下、より好ましくは80重量%以下となる量に調整して用いられる。

【0100】

〔1.5. 任意の成分〕

負極用スラリーは、上述した粒子状重合体、負極活物質、水溶性重合体及び溶媒以外に任意の成分を含みうる。その例を挙げると、導電材、補強材、レベリング剤、ナノ粒子及び電解液添加剤等が挙げられる。また、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0101】

導電材は、負極活物質同士の電氣的接触を向上させうる成分である。導電材を含むことにより、リチウムイオン二次電池の放電レート特性を改善することができる。

10

導電材としては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、およびカーボンナノチューブ等の導電性カーボンなどが挙げられる。導電材は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

導電材の量は、負極活物質の量100重量部に対して、好ましくは1重量部～20重量部、より好ましくは1重量部～10重量部である。

【0102】

補強材としては、例えば、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーを使用しうる。補強材は、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。補強材を用いることにより、強靱で柔軟な負極を得ることができ、優れた長期サイクル特性を示すリチウムイオン二次電池を実現できる。

20

補強材の量は、負極活物質の量100重量部に対して、通常0.01重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、通常20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。補強材の量を上記範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池は高い容量と高い負荷特性を示すことができる。

【0103】

レベリング剤としては、例えば、アルキル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。レベリング剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。レベリング剤を用いることにより、負極用スラリーの塗布時に発生するはじきを防止したり、負極の平滑性を向上させたりすることができる。

30

レベリング剤の量は、負極活物質の量100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～10重量部である。レベリング剤が上記範囲であることにより負極作製時の生産性、平滑性及び電池特性に優れる。また、界面活性剤を含有させることにより負極用スラリーにおいて負極活物質等の分散性を向上することができ、さらにそれにより得られる負極の平滑性を向上させることができる。

【0104】

ナノ粒子としては、例えば、フュームドシリカ及びフュームドアルミナなどの粒子が挙げられる。ナノ粒子は、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。ナノ粒子を含む場合には負極スラリーのチキソ性を調整することができるので、それにより得られる負極のレベリング性を向上させることができる。

40

ナノ粒子の量は、負極活物質の量100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～10重量部である。ナノ粒子が上記範囲であることにより、負極用スラリーの安定性及び生産性を改善し、高い電池特性を実現できる。

【0105】

電解液添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。電解液添加剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。電解液添加剤を用いることにより、例えば電解液の分解を抑制することができる。

電解液添加剤の量は、負極活物質の量100重量部に対して、好ましくは0.01重量

50

部～10重量部である。電解液添加剤の量を上記範囲にすることにより、サイクル特性及び高温特性に優れた二次電池を実現できる。

【0106】

〔1. 6. 負極用スラリーの製造方法〕

負極用スラリーは、例えば、負極活物質、粒子状重合体、水溶性重合体及び溶媒、並びに必要に応じて用いられる任意の成分を混合して製造する。この際の具体的な手順は任意である。例えば、負極活物質、粒子状重合体、水溶性重合体及び導電材を含む負極用スラリーを製造する場合には、溶媒に負極活物質、粒子状重合体、水溶性重合体及び導電材を同時に混合する方法；溶媒に水溶性重合体を溶解した後、溶媒に分散させた粒子状重合体を混合し、その後で負極活物質及び導電材を混合する方法；溶媒に分散させた粒子状重合体に負極活物質及び導電材を混合し、この混合物に溶媒に溶解させた水溶性重合体を混合する方法；などが挙げられる。

10

【0107】

混合の手段としては、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ロールミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等の混合機器が挙げられる。

【0108】

〔2. リチウムイオン二次電池用負極〕

上述した本発明の負極用スラリーを用いることにより、負極を製造できる。この負極は、集電体と、集電体上に形成された負極活物質層とを備える。前記の負極活物質層が本発明の負極用スラリーが含んでいた粒子状重合体、負極活物質及び水溶性重合体を含むので、集電体と負極活物質層との密着性は高くなっている。

20

【0109】

本発明の負極用スラリーを用いて負極を製造する方法としては、例えば、負極用スラリーを、集電体上に塗布し、乾燥することを含む製造方法が挙げられる。以下、この製造方法について説明する。

【0110】

集電体は、電気導電性を有し、且つ、電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するため金属材料が好ましい。負極用の集電体の材料としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などが挙げられる。中でも、二次電池負極に用いる集電体としては銅が特に好ましい。前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

30

【0111】

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

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

40

【0112】

集電体を用意した後で、集電体上に、負極用スラリーを塗布する。本発明の負極用スラリーは、分散安定性に優れる。したがって、本発明の負極用スラリーは、マイグレーションを生じることなく均一な塗布が容易である。この際、負極用スラリーは、集電体の片面に塗布してもよく、両面に塗布してもよい。

【0113】

塗布方法に制限は無く、例えば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、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。負極用スラリーを塗布することにより、集電体の表面に、負極用スラリーの膜が

50

形成される。この際、負極用スラリーの膜の厚みは、目的とする負極活物質層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

【0114】

その後、乾燥により、負極用スラリーの膜から水等の液体を除去する。これにより、負極活物質、粒子状重合体及び水溶性重合体を含む負極活物質層が集電体の表面に形成され、負極が得られる。

【0115】

乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風等の風による乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線又は電子線などのエネルギー線の照射による乾燥法、が挙げられる。中でも、遠赤外線の照射による乾燥法が好ましい。

乾燥温度及び乾燥時間は、集電体に塗布した負極用スラリーに含まれる溶媒を除去できる温度と時間が好ましい。具体的な範囲を挙げると、乾燥時間は通常1分～30分であり、乾燥温度は通常40℃～180℃である。

【0116】

集電体の表面に負極用スラリーを塗布及び乾燥した後で、必要に応じて、例えば金型プレス又はロールプレスなどを用い、負極活物質層に加圧処理を施すことが好ましい。加圧処理により、負極活物質層の空隙率を低くすることができる。空隙率は、好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上であり、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下である。空隙率を前記範囲の下限値以上とすることにより、高い体積容量が得易くなり、負極活物質層を集電体から剥がれ難くすることができ、また、上限値以下とすることにより高い充電効率及び放電効率を得られる。

【0117】

さらに、負極活物質層が硬化性の重合体を含む場合は、負極活物質層の形成後に前記重合体を硬化させてもよい。

【0118】

負極活物質層の厚みは、通常5μm以上、好ましくは20μm以上、より好ましくは30μm以上であり、通常1000μm以下、好ましくは500μm以下、より好ましくは300μm以下、特に好ましくは250μm以下である。負極活物質層の厚みが上記範囲にあることにより、負荷特性及びサイクル特性を良好にすることができる。

【0119】

負極活物質層における負極活物質の含有割合は、好ましくは85重量%以上、より好ましくは88重量%以上であり、好ましくは99重量%以下、より好ましくは97重量%以下である。負極活物質の含有割合を上記範囲とすることにより、高い容量を示しながらも柔軟性、密着性を示す負極を実現できる。

【0120】

負極活物質層における水分量は、1000ppm以下であることが好ましく、500ppm以下であることがより好ましい。負極活物質層の水分量を上記範囲内とすることにより、耐久性に優れる負極を実現できる。水分量は、カールフィッシャー法等の既知の方法により測定しうる。このような低い水分量は、水溶性重合体中の構造単位の組成を適宜調整することにより達成しうる。特に、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を通常0.5重量%以上、好ましくは1重量%以上、また、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲にすることにより、水分量を低減することができる。

【0121】

[3. リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、上述した負極を備える。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、電解液及びセパレーターを備え、前記負極が、上述した製造方法により本発明の負極用スラリーを用いて製造された負極となっている。

上述した負極を備えるので、本発明のリチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れ、中でも高温環境でのサイクル特性に特に優れる。また、通常は、充放電に伴う負極の膨らみを抑制できたり、低温出力特性を改善したりできる。

【0122】

〔3.1. 正極〕

正極は、通常、集電体と、集電体の表面に形成された、正極活物質及び正極用の結着剤を含む正極活物質層とを備える。

【0123】

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

【0124】

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

10

【0125】

無機化合物からなる正極活物質としては、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属とのリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、例えばTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

【0126】

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

20

【0127】

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

【0128】

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

【0129】

30

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

【0130】

スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)、又は、マンガン酸リチウムのMnの一部を他の遷移金属で置換した $Li[Mn_{3/2}M_{1/2}]O_4$ （ここでMは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等）等が挙げられる。

【0131】

40

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

【0132】

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

【0133】

また、無機化合物及び有機化合物を組み合わせた複合材料からなる正極活物質を用いてもよい。例えば、鉄系酸化物を炭素源物質の存在下において還元焼成することで、炭素材

50

料で覆われた複合材料を作製し、この複合材料を正極活物質として用いてもよい。鉄系酸化物は電気伝導性に乏しい傾向があるが、前記のような複合材料にすることにより、高性能な正極活物質として使用できる。

【0134】

さらに、前記の化合物を部分的に元素置換したものを正極活物質として用いてもよい。

また、上記の無機化合物と有機化合物の混合物を正極活物質として用いてもよい。

正極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0135】

正極活物質の粒子の体積平均粒子径は、通常1 μm 以上、好ましくは2 μm 以上であり、通常50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下である。正極活物質の粒子の平均粒子径を上記範囲にすることにより、正極活物質層を調製する際の結着剤の量を少なくすることができ、リチウムイオン二次電池の容量の低下を抑制できる。また、正極活物質層を形成するためには、通常、正極活物質及び結着剤を含む正極用スラリーを用意するが、この正極用スラリーの粘度を塗布し易い適正な粘度に調整することが容易になり、均一な正極を得ることができる。

10

【0136】

正極活物質層における正極活物質の含有割合は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であり、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99重量%以下である。正極活物質の含有量を上記範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の容量を高くでき、また、正極の柔軟性並びに集電体と正極活物質層との密着性を向上させることができる。

20

【0137】

正極用の結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などの樹脂；アクリル系軟質重合体、ジエン系軟質重合体、オレフィン系軟質重合体、ビニル系軟質重合体等の軟質重合体を用いることができる。正極用の結着剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0138】

また、正極活物質層には、必要に応じて、正極活物質及び結着剤以外の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、例えば、粘度調整剤、導電剤、補強材、レベリング剤、電解液添加剤等が挙げられる。また、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

30

【0139】

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

【0140】

正極は、例えば、前述の負極と同様の要領で製造しうる。

40

【0141】

〔3.2. 電解液〕

電解液としては、例えば、非水系の溶媒に支持電解質としてリチウム塩を溶解したものを使用してもよい。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 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などのリチウム塩が挙げられる。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ は好適に用いられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0142】

50

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

【0143】

電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させうるものであれば特に限定されない。溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等のアルキルカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いため、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートが好ましい。溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

10

【0144】

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

【0145】

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

20

【0146】

〔3.3. セパレーター〕

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

30

【0147】

〔3.4. リチウムイオン二次電池の製造方法〕

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、特に限定されない。例えば、上述した負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口してもよい。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル；ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子；リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、ラミネートセル型、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであってもよい。

40

【実施例】

【0148】

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

以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重量基準である

50

。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温及び常圧の条件において行った。

【0149】

[評価方法]

[1. 粒子状重合体の表面酸量の測定方法]

粒子状重合体を含む水分散液の固形分濃度を2%に調整する。蒸留水で洗浄した容量150mlのガラス容器に、前記粒子状重合体を含む水分散液を、粒子状重合体の重量で50g入れ、溶液電導率計（京都電子工業社製「CM-117」、使用セルタイプ：K-121）にセットして攪拌する。以後、攪拌は、塩酸の添加が終了するまで継続する。

【0150】

粒子状重合体を含む水分散液の電気伝導度が2.5mS～3.0mSになるように、0.1規定の水酸化ナトリウム（和光純薬社製：試薬特級）を粒子状重合体を含む水分散液に添加する。その後、6分経過してから、電気伝導度を測定する。この値を測定開始時の電気伝導度とする。

【0151】

さらに、この粒子状重合体を含む水分散液に0.1規定の塩酸（和光純薬社製：試薬特級）を0.5ml添加して、30秒後に電気伝導度を測定する。その後、再び0.1規定の塩酸を0.5ml添加して、30秒後に電気伝導度を測定する。この操作を、30秒間隔で、粒子状重合体を含む水分散液の電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで繰り返し行う。

【0152】

得られた電気伝導度データを、電気伝導度（単位「mS」）を縦軸（Y座標軸）、添加した塩酸の累計量（単位「ミリモル」）を横軸（X座標軸）としたグラフ上にプロットする。これにより、3つの変曲点を有する塩酸量－電気伝導度曲線が得られる。3つの変曲点のX座標及び塩酸添加終了時のX座標を、値が小さい方から順にそれぞれP1、P2、P3及びP4とする。X座標が、零から座標P1まで、座標P1から座標P2まで、座標P2から座標P3まで、及び、座標P3から座標P4まで、の4つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線L1、L2、L3及びL4を求める。近似直線L1と近似直線L2との交点のX座標をA1（ミリモル）、近似直線L2と近似直線L3との交点のX座標をA2（ミリモル）、近似直線L3と近似直線L4との交点のX座標をA3（ミリモル）とする。

【0153】

粒子状重合体1g当りの表面酸量及び粒子状重合体1g当りの水相中の酸量は、それぞれ、下記の式（a）及び式（b）から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。また、水中に分散した粒子状重合体1g当りの総酸量は、下記式（c）に表すように、式（a）及び式（b）の合計となる。

$$(a) \quad \text{粒子状重合体1g当りの表面酸量} = A2 - A1$$

$$(b) \quad \text{粒子状重合体1g当りの水相中の酸量} = A3 - A2$$

$$(c) \quad \text{水中に分散した粒子状重合体1g当りの総酸基量} = A3 - A1$$

【0154】

[2. THF膨潤度及びTHF不溶分の測定]

粒子状重合体を含む水分散液を用意し、この水分散液を室温下で乾燥させて、厚み0.2mm～0.5mmに成膜した。成膜したフィルムを1mm角に裁断し、約1gを精秤した。この裁断により得られたフィルム片の重量をW0とする。

このフィルム片を、100gのテトラヒドロフラン（THF）に24時間浸漬した。その後、THFから引き揚げたフィルム片の重量W1を測定した。そして、下記式にしたがって重量変化を計算し、これをTHF膨潤度とした。

$$\text{THF膨純度}(\%) = W1 / W0 \times 100$$

【0155】

さらに、THFより引き上げたフィルム片を105℃で3時間真空乾燥して、THF不

10

20

30

40

50

溶分の重量W₂を計測した。そして、下記式にしたがってT H F不溶分の割合(%)を算出した。

$$\text{T H F不溶分の割合}(\%) = W_2 / W_0 \times 100$$

【0156】

〔3. 接触角の測定〕

前記の〔2. T H F膨潤度及び不溶分の測定〕で粒子状重合体を含む水分散液を成膜して得られたフィルムを用いて、下記の要領で接触角を測定した。

測定装置として、接触角計(協和界面科学株式会社製「D M s - 4 0 0」)を用意した。また、接触角を測定するための試料として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=1/2(体積比)で含む混合溶媒を用意した。この混合溶媒を、25℃のドライルーム(露点温度-40℃以下の環境下)において前記のフィルム上に滴下し、水平方向からの前記の測定装置を用いて観察像を画像解析することで、接線法により接触角を求めた。

【0157】

〔4. 銅箔との密着性〕

実施例及び比較例で製造した負極を、長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とした。この試験片を、負極活物質層の表面を下にして、負極活物質層の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはJ I S Z 1 5 2 2に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固定しておいた。その後、集電体の一端を鉛直上方に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を3回行い、その平均値を求めて、当該平均値をピール強度(N/m)とした。ピール強度が大きいほど、負極活物質層の銅箔への結着力が大きいこと、すなわち、密着強度が大きいことを示す。

【0158】

〔5. 電池の低温出力特性〕

実施例及び比較例で製造したラミネート型セルのリチウムイオン二次電池を24時間静置した。その後、25℃の環境下で、0.1C、5時間の充電操作を行い、このときの電圧V₀を測定した。その後、-25℃の環境下で、0.1Cの放電の操作を行い、放電開始10秒後の電圧V₁₀を測定した。低温出力特性は、 $\Delta V = V_0 - V_{10}$ で示す電圧変化 ΔV (mV)にて評価した。この電圧変化 ΔV の値が小さいほど、低温出力特性に優れることを示す。

【0159】

〔6. 高温サイクル特性〕

実施例及び比較例で製造したラミネート型セルのリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置させた。その後、0.1Cの定電流法によって、4.2Vに充電し3.0Vまで放電する充放電の操作を行い、その時の電気容量(初期容量C₀)を測定した。さらに、60℃の環境下で、0.1Cの定電流法によって、4.2Vに充電し3.0Vまで放電する充放電の操作を100回(100サイクル)繰り返し、100サイクル後の電気容量C₂を測定した。高温サイクル特性は、 $\Delta C C = C_2 / C_0 \times 100$ (%)で示す容量変化率 $\Delta C C$ (%)にて評価した。この容量変化率 $\Delta C C$ の値が高いほど、高温サイクル特性に優れることを示す。

【0160】

〔実施例1〕

(1-1. 粒子状重合体の製造)

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、1, 3-ブタジエン30部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてイタコン酸4部、芳香族ビニル単量体としてスチレン65部、水酸基含有単量体として2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加温して重合を開始した。

【0161】

重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、結着剤として粒子状重合体(SBR)を含む混合物を得た。上記粒子状重合体を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、30℃以下まで冷却し、所望の粒子状重合体を含む水分散液を得た。この粒子状重合体を含む水分散液を用いて、上述した要領で、粒子状重合体の表面酸量、THF膨潤度、THF不溶分の割合、及び、接触角を測定した。

【0162】

(1-2. 水溶性重合体1の製造)

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、ブチルアクリレート50部、エチルアクリレート20部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてメタクリル酸30部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、溶媒としてイオン交換水150部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。

10

【0163】

重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体1を含む混合物を得た。この水溶性重合体1を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整し、所望の水溶性重合体1を含む水溶液を得た。

【0164】

(1-3. 負極用スラリーの製造)

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質として比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛(体積平均粒子径: $24.5\text{ }\mu\text{m}$)75部及びSiO_x(信越化学社製; 平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$)25部と、分散剤として機能しうる水溶性重合体としてカルボキシメチルセルロースの1%水溶液(第一工業製薬株式会社製「BSH-6」、1%水溶液粘度 $3400\text{ mPa}\cdot\text{s}$)を固形分相当で0.90部とを加え、イオン交換水で固形分濃度55%に調整した。その後、25℃で60分混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度52%に調整した。その後、さらに25℃で15分混合し、混合液を得た。

20

【0165】

前記混合液に、負極活物質の合計量100部に対して、前記(1-1. 粒子状重合体の製造)で得た粒子状重合体を含む水分散液を粒子状重合体の量で2部、及び、前記(1-2. 水溶性重合体1の製造)で得た水溶性重合体1を含む水溶液を水溶性重合体1の量で0.10部加えた。さらにイオン交換水を加え、最終固形分濃度50%となるように調整し、10分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して、流動性の良い負極用スラリーを得た。

30

【0166】

(1-4. 負極の製造)

上記(1-3. 負極用スラリーの製造)で得られた負極用スラリーを、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を 0.5 m/分 の速度で60℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて2分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て、負極活物質層の厚みが $80\text{ }\mu\text{m}$ の負極を得た。

40

得られた負極について、上述した要領で、負極活物質層の銅箔への密着強度を測定した。

【0167】

(1-5. 正極の製造)

正極用の結着剤として、ガラス転移温度 T_g が $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で、数平均粒子径が $0.20\text{ }\mu\text{m}$ のアクリレート重合体の40%水分散体を用意した。このアクリレート重合体は、アクリル酸2-エチルヘキシル78重量%、アクリロニトリル20重量%、及びメタクリル酸2重量%を含む単量体混合物を乳化重合して得られた共重合体である。

【0168】

50

正極活物質として体積平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウムを 100 部と、分散剤としてカルボキシメチルセルロースの 1% 水溶液（第一工業製薬株式会社製「BSH-12」）を固形分相当で 1 部と、結着剤として上記のアクリレート重合体の 40% 水分散体を固形分相当で 5 部と、イオン交換水とを混合した。イオン交換水の量は、全固形分濃度が 40% となる量とした。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極用スラリーを調製した。

【0169】

上記の正極用スラリーを、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、乾燥後の膜厚が $200\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミニウム箔を $0.5\ \text{m/分}$ の速度で 60°C のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより行った。その後、 120°C にて 2 分間加熱処理して、正極を得た。

【0170】

（1-6. セパレーターの用意）

単層のポリプロピレン製セパレーター（幅 $65\ \text{mm}$ 、長さ $500\ \text{mm}$ 、厚さ $25\ \mu\text{m}$ ；乾式法により製造；気孔率 55%）を用意した。このセパレーターを、 $5 \times 5\ \text{cm}^2$ の正方形に切り抜いた。

【0171】

（1-7. リチウムイオン二次電池）

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。上記（1-5. 正極の製造）で得られた正極を、 $4 \times 4\ \text{cm}^2$ の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。正極の正極活物質層の面上に、上記（1-6. セパレーターの用意）で得られた正方形のセパレーターを配置した。さらに、上記（1-4. 負極の製造）で得られた負極を、 $4.2 \times 4.2\ \text{cm}^2$ の正方形に切り出し、これをセパレーター上に、負極活物質層側の表面がセパレーターに向かい合うよう配置した。これに、電解液として濃度 $1.0\ \text{M}$ の LiPF_6 溶液（溶媒は $\text{EC}/\text{DEC} = 1/2$ （体積比）の混合溶媒）を充填した。さらに、アルミニウム包材外装の開口を密封するために、 150°C のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

得られたリチウムイオン二次電池について、高温サイクル特性、及び低温出力特性を評価した。

【0172】

[実施例 2]

前記（1-1. 粒子状重合体の製造）において、1, 3-ブタジエンの量を 20 部に変更し、スチレンの量を 75 部に変更した。

前記（1-3. 負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの 1% 水溶液の量を固形分相当で 0.97 部に変更し、水溶性重合体 1 を含む水溶液の量を水溶性重合体 1 の量で 0.03 部に変更した。

以上の事項以外は、実施例 1 と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0173】

[実施例 3]

前記（1-1. 粒子状重合体の製造）において、1, 3-ブタジエンの量を 33 部に変更し、イタコン酸の量を 1 部に変更した。

前記（1-3. 負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの 1% 水溶液の量を固形分相当で 0.97 部に変更し、水溶性重合体 1 を含む水溶液の量を水溶性重合体 1 の量で 0.03 部に変更した。

以上の事項以外は、実施例 1 と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0174】

[実施例 4]

前記（１－１．粒子状重合体の製造）において、１，３－ブタジエンの量を２６部に変更し、イタコン酸の量を８部に変更した。

前記（１－３．負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの１％水溶液の量を固形分相当で０．９７部に変更し、水溶性重合体１を含む水溶液の量を水溶性重合体１の量で０．０３部に変更した。

以上の事項以外は、実施例１と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【０１７５】

[実施例５]

前記（１－１．粒子状重合体の製造）において、イタコン酸の代わりにマレイン酸を用いた。

10

前記（１－３．負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの１％水溶液の量を固形分相当で０．９７部に変更し、水溶性重合体１を含む水溶液の量を水溶性重合体１の量で０．０３部に変更した。

以上の事項以外は、実施例１と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【０１７６】

[実施例６]

前記（１－１．粒子状重合体の製造）において、１，３－ブタジエンの量を１５部に変更し、スチレンの量を８０部に変更した。

20

前記（１－３．負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの１％水溶液の量を固形分相当で０．９７部に変更し、水溶性重合体１を含む水溶液の量を水溶性重合体１の量で０．０３部に変更した。

以上の事項以外は、実施例１と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【０１７７】

[実施例７]

前記（１－１．粒子状重合体の製造）において、１，３－ブタジエンの量を３１部に変更し、２－ヒドロキシエチルアクリレートを用いなかった。

前記（１－３．負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの１％水溶液の量を固形分相当で０．９７部に変更し、水溶性重合体１を含む水溶液の量を水溶性重合体１の量で０．０３部に変更した。

30

以上の事項以外は、実施例１と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【０１７８】

[実施例８]

前記（１－３．負極用スラリーの製造）において、人造黒鉛の量を６５部に変更し、SiO_xの量を４５部に変更し、カルボキシメチルセルロースの１％水溶液の量を固形分相当で０．９７部に変更し、水溶性重合体１を含む水溶液の量を水溶性重合体１の量で０．０３部に変更した。

40

以上の事項以外は、実施例１と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【０１７９】

[実施例９]

前記（１－３．負極用スラリーの製造）において、人造黒鉛の量を９０部に変更し、SiO_xの量を１０部に変更し、カルボキシメチルセルロースの１％水溶液の量を固形分相当で０．９７部に変更し、水溶性重合体１を含む水溶液の量を水溶性重合体１の量で０．０３部に変更した。

以上の事項以外は、実施例１と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

50

【0180】

[実施例10]

前記（1－3．負極用スラリーの製造）において、カルボキシメチルセルロースの1％水溶液の量を固形分相当で1．00部に変更し、水溶性重合体1を含む水溶液を用いなかった。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0181】

[実施例11]

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、ブチルアクリレート40部、エチルアクリレート20部、2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート10部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてメタクリル酸30部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、溶媒としてイオン交換水150部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0．5部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。

10

【0182】

重合転化率が96％になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体2を含む混合物を得た。この水溶性重合体2を含む混合物に、5％水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整し、所望の水溶性重合体2を含む水溶液を得た。

【0183】

前記（1－3．負極用スラリーの製造）において、水溶性重合体1の水溶液の代わりに、実施例11で製造した水溶性重合体2を含む水溶液を、水溶性重合体2の量で0．03部用いた。また、カルボキシメチルセルロースの1％水溶液の量を固形分相当で0．97部に変更した。

20

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0184】

[実施例12]

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、ブチルアクリレート40部、エチルアクリレート20部、2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート10部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてメタクリル酸20部、エチレン性不飽和スルホン酸単量体として2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸10部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、溶媒としてイオン交換水150部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0．5部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。

30

【0185】

重合転化率が96％になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体3を含む混合物を得た。この水溶性重合体3を含む混合物に、5％水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整し、所望の水溶性重合体3を含む水溶液を得た。

【0186】

前記（1－3．負極用スラリーの製造）において、水溶性重合体1の水溶液の代わりに、実施例12で製造した水溶性重合体3を含む水溶液を、水溶性重合体3の量で0．03部用いた。また、カルボキシメチルセルロースの1％水溶液の量を固形分相当で0．97部に変更した。

40

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0187】

[実施例13]

前記（1－3．負極用スラリーの製造）において、人造黒鉛の量を100部に変更し、SiO_xを用いなかった。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

50

【0188】

[比較例1]

前記(1-1. 粒子状重合体の製造)において、1, 3-ブタジエンの量を47部に変更し、スチレンの量を48部に変更した。

前記(1-3. 負極用スラリーの製造)において、カルボキシメチルセルロースの1%水溶液の量を固形分相当で0.97部に変更し、水溶性重合体1を含む水溶液の量を水溶性重合体1の量で0.03部に変更した。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0189】

[比較例2]

前記(1-1. 粒子状重合体の製造)において、1, 3-ブタジエンの量を33.8部に変更し、イタコン酸の量を0.2部に変更した。

前記(1-3. 負極用スラリーの製造)において、カルボキシメチルセルロースの1%水溶液の量を固形分相当で0.97部に変更し、水溶性重合体1を含む水溶液の量を水溶性重合体1の量で0.03部に変更した。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0190】

[比較例3]

前記(1-1. 粒子状重合体の製造)において、1, 3-ブタジエンの量を5部に変更し、スチレンの量を90部に変更した。

前記(1-3. 負極用スラリーの製造)において、カルボキシメチルセルロースの1%水溶液の量を固形分相当で0.97部に変更し、水溶性重合体1を含む水溶液の量を水溶性重合体1の量で0.03部に変更した。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0191】

[比較例4]

ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メタクリル酸の量を60部に変更し、エチルアクリレートの量を30部に変更し、メタクリル酸の量を10部に変更したこと以外は、実施例1の前記(1-2. 水溶性重合体1の製造)と同様にして、非水溶性重合体4を含む水分散体を製造した。

【0192】

前記(1-3. 負極用スラリーの製造)において、水溶性重合体1の水溶液の代わりに、比較例4で製造した非水溶性重合体4を含む水分散体を、非水溶性重合体4の量で0.03部用いた。また、カルボキシメチルセルロースの1%水溶液の量を固形分相当で0.97部に変更した。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、負極用スラリー、負極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

【0193】

[結果]

結果を、表1～表4に示す。ここで、表における略称の意味は、以下の通りである。

表面酸量：粒子状重合体の表面酸量。

THF不溶分：粒子状重合体のTHF不溶分の割合。

THF膨潤度：粒子状重合体のTHF膨潤度。

接触角：粒子状重合体のエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒との接触角。

単量体の組み合わせ：実施例及び比較例で製造した水溶性重合体1～3又は非水溶性重合体4の単量体の組み合わせ。

単量体の比：「単量体の組み合わせ」の欄に記載した単量体の量比。

10

20

30

40

50

1 %水溶液粘度：各実施例又は比較例で用いたカルボキシメチルセルロースの1 %水溶液粘度。

水溶性重合体の量（部）：負極活物質100重量部に対する、水溶性重合体の総量。ここで、水溶性重合体の総量には、カルボキシメチルセルロースの量を含む。

重合体比：カルボキシメチルセルロースと、各実施例又は比較例で用いた水溶性重合体1～3又は非水溶性重合体4との量比。

密着性：銅箔と負極活物質層との密着性。ピール強度を表す。

低温出力特性：リチウムイオン二次電池の低温出力特性。電圧変化 ΔV を表す。

高温サイクル特性：リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性。容量変化率 ΔCC を表す。

10

単量体I：エチレン性不飽和カルボン酸単量体。

IA：イタコン酸。

単量体II：水酸基含有単量体。

2-HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート。

BA：ブチルアクリレート。

EA：エチルアクリレート。

MAA：メタクリル酸。

V3FM：2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート。

AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸。

【0194】

20

【表 1】

[表 1. 実施例 1～実施例 5 の結果]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
負極活物質					
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の組成	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25
結着剤					
スチレン量	65%	75%	65%	65%	65%
単量体 I の種類	IA	IA	IA	IA	マレイン酸
単量体 I の量	4%	4%	1%	8%	4%
単量体 II の種類	2-HEA	2-HEA	2-HEA	2-HEA	2-HEA
単量体 II の量	1%	1%	1%	1%	1%
表面酸量 (meq/g)	0.28	0.28	0.22	0.7	0.21
THF 不溶分 (重量%)	90%	80%	90%	90%	90%
THF 膨純度	5 倍	5 倍	5 倍	5 倍	5 倍
接触角 (°)	42	42	45	38	47
水溶性重合体					
単量体の 組み合わせ	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA
単量体の比	50/20/30	50/20/30	50/20/30	50/20/30	50/20/30
1%水溶液粘度	3400	3400	3400	3400	3400
水溶性重合体の 量 (部)	1	1	1	1	1
重合体比	90/10	97/3	97/3	97/3	97/3
密着性	12.5	11.2	10.5	12.7	9.2
低温出力特性	135	133	142	135	149
高温サイクル特性	84	80	77	84	71

【0195】

【表 2】

[表2. 実施例6～実施例10の結果]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
負極活物質					
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の組成	75/25	75/25	65/45	90/10	75/25
結着剤					
スチレン量	80%	65%	65%	65%	65%
単量体 I の種類	IA	IA	IA	IA	IA
単量体 I の量	4%	4%	4%	4%	4%
単量体 II の種類	2-HEA	—	2-HEA	2-HEA	2-HEA
単量体 II の量	1%	0	1%	1%	1%
表面酸量 (meq/g)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
THF 不溶分 (重量%)	70	90%	90%	90%	90%
THF 膨純度	5 倍	5 倍	5 倍	5 倍	5 倍
接触角 (°)	42	47	42	42	42
水溶性重合体					
単量体の 組み合わせ	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	—
単量体の比	50/20/30	50/20/30	50/20/30	50/20/30	—
1%水溶液粘度	3400	3400	3400	3400	3400
水溶性重合体の 量(部)	1	1	1	1	1
重合体比	97/3	97/3	97/3	97/3	100/0
密着性	9.7	11.9	12.2	12.3	10.9
低温出力特性	136	153	135	134	135
高温サイクル特性	77	72	65	88	70

【0196】

【表 3】

[表3. 実施例11～実施例13の結果]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13
負極活物質			
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	グラファイト
負極活物質の組成	75/25	75/25	100/0
結着剤			
スチレン量	65%	65%	65%
単量体 I の種類	IA	IA	IA
単量体 I の量	4%	4%	4%
単量体 II の種類	2-HEA	2-HEA	2-HEA
単量体 II の量	1%	1%	1%
表面酸量 (meq/g)	0.28	0.28	0.28
THF 不溶分 (重量%)	90%	90%	90%
THF 膨純度	5 倍	5 倍	5 倍
接触角 (°)	42	42	42
水溶性重合体			
単量体の 組み合わせ	BA/EA/V3FM/MAA	BA/EA/V3FM/MAA/AMPS	BA/EA/MAA
単量体の比	40/20/10/30	40/20/10/20/10	50/20/30
1%水溶液粘度	3400	3400	3400
水溶性重合体の 量(部)	1	1	1
重合体比	97/3	97/3	90/10
密着性	12.9	12	12.1
低温出力特性	128	135	140
高温サイクル特性	86	80	82

【0197】

【表 4】

[表 4. 比較例 1～比較例 4 の結果]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
負極活物質				
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の組成	75/25	75/25	75/25	75/25
結着剤				
スチレン量	48%	65%	90%	65%
単量体 I の種類	IA	IA	IA	IA
単量体 I の量	4%	0.2%	4%	4%
単量体 II の種類	2-HEA	2-HEA	2-HEA	2-HEA
単量体 II の量	1%	1%	1%	1%
表面酸量 (meq/g)	0.28	0.15	0.28	0.28
THF 不溶分 (重量%)	90%	90%	60	90%
THF 膨純度	5 倍	5 倍	5 倍	5 倍
接触角(°)	43	55	44	42
水溶性重合体				
単量体の 組み合わせ	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA	BA/EA/MAA※
単量体の比	50/20/30	50/20/30	50/20/30	60/30/10
1%水溶液粘度	3400	3400	3400	3400
水溶性重合体の 量(部)	1	1	1	1
重合体比	97/3	97/3	97/3	97/3
密着性	8.2	7.6	8.5	9.1
低温出力特性	134	140	167	179
高温サイクル特性	63	60	61	62

※: 非水溶性

【0198】

[検討]

表 1～表 4 から分かるように、実施例によれば、密着性及び高温サイクル特性において、比較例よりも優れた結果が得られている。したがって、本発明により、集電体に対する負極活物質層の密着性を改善できること、及び、高温環境におけるサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を実現できることが確認された。

【0199】

また、実施例 8 に着目すると、実施例 8 では負極活物質として SiO_x の量を 45 部と特に大きくしている。このように SiO_x が多いと、充放電により負極活物質が大きく膨張及び収縮する。このため、従来の技術であれば、このように SiO_x が多いと負極活物質層において充放電により導電パスが切断されるので、サイクル特性が低くなっていた。しかし、実施例 8 では、SiO_x が多い一方で、SiO_x が少ない比較例よりも優れたサイクル特性が得られている。このため、本発明は、充放電に伴う膨張及び収縮の程度が大きい負極活物質に用いると、特に効果的であることが分かる。

【0200】

さらに、実施例 1 及び実施例 10 に着目する。実施例 1 と実施例 10 とは、水溶性重合体として酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を、実施例 1 では用い、実施例 10 では用いていない点で、異なる。また、実施例 1 では、実施例 10 に比べて、負極活物質層の集電体に対する密着性及びリチウムイオン二次電池のサイクル特性

の２点で、優れた結果が得られている。したがって、本発明に係る負極用スラリーは、水溶性重合体として酸性官能基を有するエチレン性不飽和単量体単位を含む重合体を用いることにより、効果が大きく改善されることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>212/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>212/04</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>222/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>222/02</i>

(56)参考文献 国際公開第2012/026462 (WO, A1)
国際公開第2011/037142 (WO, A1)
特開2011-171181 (JP, A)
特開2010-140841 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>212/04</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>222/02</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/139</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566</i>