

(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
2020年1月16日(16.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/012940 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01) *C08L 47/00* (2006.01)
C08F 236/04 (2006.01) *H01G 11/38* (2013.01)
C08L 25/10 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08L 27/12 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024998

(22) 国際出願日: 2019年6月24日(24.06.2019)

(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 2018-130442 2018年7月10日(10.07.2018) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中山 卓哉 (NAKAYAMA, Takuya);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 増田 香奈 (MASUDA, Kana); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 西條 颯一 (SAIJO, Souichi); 〒1058640 東

京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 有希 (YOSHIDA, Yuki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大淵 美千栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿樂町二丁目8番16号 平田ビル8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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE COMPOSITION, POWER STORAGE DEVICE ELECTRODE SLURRY, POWER STORAGE DEVICE ELECTRODE, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用組成物、蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極及び蓄電デバイス

(57) Abstract: Provided is a power storage device composition that has excellent flexibility and adhesive properties and that makes it possible to produce a power storage device electrode that has favorable charge/discharge durability characteristics. This power storage device composition contains a polymer (A) and a liquid medium (B). When the total amount of repeating units included in the polymer (A) is taken to be 100 parts by mass, the polymer (A) contains 5–50 parts by mass of a repeating unit (a1) that is derived from a conjugated diene compound, 5–90 parts by mass of a repeating unit (a2) that is derived from an unsaturated carboxylic acid, and 5–90 parts by mass of a repeating unit (a3) that is derived from a (meth)acrylamide, the total amount of repeating unit (a2) and repeating unit (a3) being at least 50 parts by mass.

(57) 要約: 柔軟性及び密着性に優れるとともに、良好な充放電耐久特性を示す蓄電デバイス電極を製造可能な蓄電デバイス用組成物を提供する。本発明に係る蓄電デバイス用組成物は、重合体(A)と、液状媒体(B)と、を含有し、前記重合体(A)中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、前記重合体(A)が、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位(a1)5～50質量部と、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位(a2)5～90質量部と、(メタ)アクリルアミドに由来する繰り返し単位(a3)5～90質量部と、を含有し、前記繰り返し単位(a2)と前記繰り返し単位(a3)の合計量が50質量部以上である。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用組成物、蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用組成物、該組成物と活物質とを含有する蓄電デバイス電極用スラリー、該スラリーを集電体に塗布及び乾燥させて形成された蓄電デバイス電極、並びに該電極を備えた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の駆動用電源として、高電圧かつ高エネルギー密度を有する蓄電デバイスが要求されている。このような蓄電デバイスとしては、リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタなどが期待されている。

[0003] このような蓄電デバイスに使用される電極は、活物質と、バインダーとして機能する重合体とを含有する組成物（電極用スラリー）を集電体の表面へ塗布及び乾燥させることにより製造される。バインダーとして使用される重合体に要求される特性としては、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力、電極を巻き取る工程における耐擦性、その後の裁断などによっても、塗布・乾燥された組成物塗膜（以下、「活物質層」ともいう。）から活物質の微粉などが脱落しない粉落ち耐性などを挙げることができる。

[0004] なお、上記の活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力、並びに粉落ち耐性については、性能の良否がほぼ比例関係にあることが経験上明らかになっている。従って本明細書では、以下、これらを包括して「密着性」という用語を用いて表す場合がある。

[0005] ところで最近になって、蓄電デバイスの高出力化及び高エネルギー密度化の要求を達成する観点から、リチウム吸蔵量の大きい材料を活物質として利用する検討が進められている。例えば、特許文献1に開示されているようにリチウムの理論吸蔵量が最大で約4, 200mAh/gであるケイ素材料を

活物質として活用する手法が有望視されている。

[0006] しかしながら、このようなりチウム吸蔵量の大きい材料を利用した活物質は、リチウムの吸蔵・放出により大きな体積変化を伴う。このため、従来使用されている電極用バインダーを、このようなりチウム吸蔵量の大きい材料に適用すると、密着性を維持することができずに活物質が剥離するなどし、充放電に伴って顕著な容量低下が発生する。

[0007] 電極用バインダーの密着性を改良するための技術としては、粒子状のバインダー粒子の表面酸量を制御する技術（特許文献2及び3参照）や、エポキシ基やヒドロキシ基を有するバインダーを用いて上記特性を向上させる技術（特許文献4及び5参照）などが提案されている。また、ポリイミドの剛直な分子構造で活物質を束縛し、活物質の体積変化を押さえ込もうとする技術（特許文献6参照）が提案されている。また、ポリアクリル酸のような水溶性ポリマーを用いる技術（特許文献7参照）も提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-185810号公報
特許文献2：国際公開第2011/096463号
特許文献3：国際公開第2013/191080号
特許文献4：特開2010-205722号公報
特許文献5：特開2010-3703号公報
特許文献6：特開2011-204592号公報
特許文献7：特開2007-294323号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記特許文献1～7に開示されているような電極用バインダーは、リチウム吸蔵量が大きく、しかもリチウムの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいケイ素材料に代表される新たな活物質を実用化するにあたり密

着性が十分とは言えなかった。このような電極用バインダーを使用すると、充放電を繰り返すことにより活物質が脱落するなどして電極が劣化するため、実用化に必要な耐久性が十分に得られないという課題があった。

[0010] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、柔軟性及び密着性に優れるとともに、良好な充放電耐久特性を示す蓄電デバイス電極を製造可能な蓄電デバイス用組成物を提供する。また、本発明に係る幾つかの態様は、該組成物を含有する蓄電デバイス電極用スラリーを提供する。また、本発明に係る幾つかの態様は、柔軟性及び密着性に優れるとともに、良好な充放電耐久特性を示す蓄電デバイス電極を提供する。さらに、本発明に係る幾つかの態様は、充放電耐久特性に優れる蓄電デバイスを提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下のいずれかの態様として実現することができる。

[0012] 本発明に係る蓄電デバイス用組成物の一態様は、
重合体（A）と、液状媒体（B）と、を含有し、
前記重合体（A）中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、前記重合体（A）が、
共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位（a1）5～50質量部と、
不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（a2）5～90質量部と、
（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（a3）5～90質量部と、を含有し、
前記繰り返し単位（a2）と前記繰り返し単位（a3）の合計量が50質量部以上である。

[0013] 前記蓄電デバイス用組成物の一態様において、
前記重合体（A）が、25℃、1気圧における水に対する溶解度が水100gに対し1g以上の水溶性重合体であることができる。

[0014] 前記蓄電デバイス用組成物のいずれかの態様において、
pHが6～11であることができる。

- [0015] 前記蓄電デバイス用組成物のいずれかの態様において、
前記重合体（A）の5質量%水の、pH9における粘度（ V_9 [mPa・s]）と、pH3における粘度（ V_3 [mPa・s]）との比（ V_9/V_3 ）の値が10以上であることができる。
- [0016] 前記蓄電デバイス用組成物のいずれかの態様において、
前記重合体（A）の5質量%水のpH9における粘度が500～150,000 mPa・sであることができる。
- [0017] 前記蓄電デバイス用組成物のいずれかの態様において、
前記液状媒体（B）が水であることができる。
- [0018] 本発明に係る蓄電デバイス電極用スラリーの一態様は、
前記いずれかの態様の蓄電デバイス用組成物と、活物質と、を含有する。
- [0019] 前記蓄電デバイス電極用スラリーの一態様において、
前記活物質としてケイ素材料を含有することができる。
- [0020] 前記蓄電デバイス電極用スラリーのいずれかの態様において、
スチレンーブタジエン共重合体、アクリル系重合体及びフッ素系重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体をさらに含有することができる。
- [0021] 前記蓄電デバイス電極用スラリーのいずれかの態様において、
増粘剤をさらに含有することができる。
- [0022] 本発明に係る蓄電デバイス電極の一態様は、
集電体と、前記集電体の表面上に前記いずれかの態様の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備える。
- [0023] 本発明に係る蓄電デバイスの一態様は、
前記態様の蓄電デバイス電極を備える。

発明の効果

- [0024] 本発明に係る蓄電デバイス用組成物によれば、柔軟性及び密着性を向上させるため、良好な充放電耐久特性を示す蓄電デバイス電極を製造することができる。本発明に係る蓄電デバイス用組成物は、蓄電デバイス電極が活物質

としてリチウム吸蔵量の大きい材料、例えばグラファイトのような炭素材料やケイ素材料を含有する場合に特に上記の効果を発揮する。すなわち、活物質としてリチウム吸蔵量の大きい材料を使用できるので、電池性能も向上する。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。なお、本明細書における「(メタ)アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」及び「メタクリル酸～」の双方を包括する概念である。同様に「～(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」の双方を包括する概念である。同様に「(メタ)アクリルアミド」とは、「アクリルアミド」及び「メタクリルアミド」の双方を包括する概念である。

[0026] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

[0027] 1. 蓄電デバイス用組成物

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、重合体(A)と、液状媒体(B)とを含有する。本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力並びに粉落ち耐性を向上させた蓄電デバイス電極(活物質層)を作製するための材料として使用することもできるし、充放電に伴って発生するデンドライトに起因する短絡を抑制するための保護膜を形成するための材料として使用することもできる。以下、本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0028] 1. 1. 重合体(A)

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、重合体(A)を含有する。重合体(A)は、重合体(A)中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量

部としたときに、共役ジエン化合物に由来する繰返し単位（a 1）（以下、単に「繰返し単位（a 1）」ともいう。）5～50質量部と、不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位（a 2）（以下、単に「繰返し単位（a 2）」ともいう。）5～90質量部と、（メタ）アクリルアミドに由来する繰返し単位（a 3）（以下、単に「繰返し単位（a 3）」ともいう。）5～90質量部と、を含有し、前記繰返し単位（a 2）と前記繰返し単位（a 3）の合計量が50質量部以上である。また、重合体（A）は、前記繰返し単位の他に、それと共重合可能な他の単量体に由来する繰返し単位を含有してもよい。他の単量体としては、例えば、水酸基を有する不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸エステル（ただし、前記水酸基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く。）、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物、カチオン性単量体、芳香族ビニル化合物、スルホン酸基を有する化合物等が挙げられる。

[0029] 本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれる重合体（A）は、液状媒体（B）中に分散されたラテックス状であってもよいし、液状媒体（B）中に溶解された状態であってもよいが、液状媒体（B）中に溶解された状態であることが好ましい。重合体（A）が液状媒体（B）中に溶解された状態であると、活物質と混合して作製される蓄電デバイス電極用スラリー（以下、単に「スラリー」ともいう。）の安定性が良好となり、またスラリーの集電体への塗布性が良好となるため好ましい。

[0030] 以下、重合体（A）を構成する各繰返し単位、重合体（A）の物性、製造方法の順に説明する。

[0031] 1. 1. 1. 重合体（A）を構成する各繰返し単位

<共役ジエン化合物に由来する繰返し単位（a 1）>

共役ジエン化合物に由来する繰返し単位（a 1）の含有割合は、重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、5～50質量部である。繰返し単位（a 1）の含有割合の下限としては、7質量部であることが好ましく、10質量部であることがより好ましい。繰返し

し単位（a 1）の含有割合の上限としては、48質量部であることが好ましく、45質量部であることがより好ましい。繰り返し単位（a 1）を前記範囲で含有することにより、ガラス転移温度の低い重合体（A）が水溶液の状態で存在できるようになるため、活物質やフィラーの分散性が良好となる。また、重合体（A）が柔軟性を有するようになるため、重合体（A）が活物質を被覆しても伸縮することによって電極板の構造欠陥の発生を抑制でき、良好な充放電耐久特性を示す。

[0032] 共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、1, 3-ブタジエン、2-メチルー1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、2-クロルー1, 3-ブタジエンなどを挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上であることができる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

[0033] <不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（a 2）>

不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（a 2）の含有割合は、重合体（A）中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、5～90質量部である。繰り返し単位（a 2）の含有割合の下限としては、7質量部であることが好ましく、10質量部であることがより好ましい。繰り返し単位（a 2）の含有割合の上限としては、85質量部であることが好ましく、80質量部であることがより好ましい。繰り返し単位（a 2）を前記範囲で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となる。さらに、活物質としてのケイ素材料との親和性を向上させ、該ケイ素材料の膨潤を抑制することで良好な充放電耐久特性を示す。

[0034] 不飽和カルボン酸としては、特に限定されないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のモノまたはジカルボン酸を挙げることができ、これらから選択される一種以上であることができる。

[0035] <（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（a 3）>

（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（a 3）の含有割合は、

重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、5～90質量部である。繰返し単位（a3）の含有割合の下限としては、7質量部であることが好ましく、10質量部であることがより好ましい。繰返し単位（a3）の含有割合の上限としては、85質量部であることが好ましく、80質量部であることがより好ましい。繰返し単位（a3）の含有割合が前記範囲内にあると、重合体（A）のガラス転移温度（T_g）が好適となる。その結果、活物質やフィラーの分散性が良好となる。また、得られる活物質層の柔軟性が適度となり、集電体と活物質層との密着能力が良好となる。さらに、グラファイトのような炭素材料とケイ素材料を含有する活物質同士の結合能力を高めることができるため、得られる活物質層は、柔軟性や集電体に対する密着能力がより良好なものとなる。

[0036] （メタ）アクリルアミドとしては、特に限定されないが、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、アクリルアミド *tert*-ブチルスルホン酸等が挙げられる。これらの（メタ）アクリルアミドは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] 重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、前記繰返し単位（a2）及び前記繰返し単位（a3）の合計量は、50質量部以上であり、55質量部以上であることが好ましく、60質量部以上であることがより好ましい。前記繰返し単位（a2）及び前記繰返し単位（a3）の合計量が前記範囲であると、活物質やフィラーの分散性が良好となり、柔軟性や密着性が向上するため、良好な充放電耐久特性を示す。

[0038] <その他の繰返し単位>

重合体（A）は、前記繰り返し単位（a 1）～（a 3）の他に、これらと共重合可能な他の単量体に由来する繰り返し単位を含有してもよい。このような繰り返し単位としては、水酸基を有する不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（a 4）（以下、単に「繰り返し単位（a 4）」ともいう。）、不飽和カルボン酸エステル（ただし、前記水酸基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く。）に由来する繰り返し単位（a 5）（以下、単に「繰り返し単位（a 5）」ともいう。）、 α ， β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位（a 6）（以下、単に「繰り返し単位（a 6）」ともいう。）、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（a 7）（以下、単に「繰り返し単位（a 7）」ともいう。）、スルホン酸基を有する化合物に由来する繰り返し単位（a 8）（以下、単に「繰り返し単位（a 8）」ともいう。）、カチオン性単量体に由来する繰り返し単位等が挙げられる。

[0039] 水酸基を有する不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、特に限定されないが、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレートが好ましい。なお、これらの単量体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0040] 不飽和カルボン酸エステルとしては、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸*i*so-プロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸*i*so-ブチル、（メタ）アクリル酸*n*-アミル、（メタ）アクリル酸*i*so-アミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチル

ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ヘキサ(メタ)アクリル酸ジペンタエリスリトール、(メタ)アクリル酸アリルなどを挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上であることができる。これらのうち、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルから選択される1種以上であることが好ましく、(メタ)アクリル酸メチルであることが特に好ましい。

[0041] α , β -不飽和ニトリル化合物の具体例としては、特に限定されないが、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、 α -エチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。これらのうち、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルから選択される1種以上であることが好ましく、アクリロニトリルであることが特に好ましい。

[0042] 芳香族ビニル化合物の具体例としては、特に限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上であることができる。これらのうち、スチレンであることが特に好ましい。

[0043] スルホン酸基を有する化合物の具体例としては、特に限定されないが、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)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホブチル(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシー-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、3-アリロキシー-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する化合物、及びこれらのアルカリ塩などを用いてもよい。

[0044] カチオン性単量体としては、特に限定されないが、第二級アミン（塩）、第三級アミン（塩）及び第四級アンモニウム塩よりなる群から選択される少なくとも1種の単量体であることが好ましい。これらカチオン性単量体の具体例としては、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸2-（ジメチルアミノ）エチル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート塩化メチル4級塩、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸3-（ジメチルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸3-（ジエチルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸4-（ジメチルアミノ）フェニル、（メタ）アクリル酸2-〔（3, 5-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ〕エチル、（メタ）アクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（1-アジリジニル）エチル、メタクロイルコリンクロリド、イソシアヌル酸トリス（2-アクリロイルオキシエチル）、2-ビニルピリジン、キナルジンレッド、1, 2-ジ（2-ピリジル）エチレン、4'-ヒドラジノー2-スチルバゾール二塩酸塩水和物、4-（4-ジメチルアミノスチリル）キノリン、1-ビニルイミダゾール、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、トリアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジクロルミド、N-アリルベンジルアミン、N-アリルアニリン、2, 4-ジアミノ-6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、N-trans-シンナミル-N-メチル-（1-ナフチルメチル）アミン塩酸塩、trans-N-（6, 6-ジメチル-2-ヘプテン-4-イニル）-N-メチル-1-ナフチルメチルアミン塩酸塩等が挙げられる。これらの単量体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0045] 重合体（A）は、重合体（A）中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、前記繰り返し単位（a5）、前記繰り返し単位（a6）及び前記繰り返し単位（a7）からなる群より選ばれる1種以上と、前記繰り返し単位（a2）との合計量が、5～50質量部であることが好ましい。重合体（A）が前記繰り返し単位を前記割合で含有することにより、活物

質やフィラーの分散性が良好となり、柔軟性や密着性がさらに向上するため、良好な充放電耐久特性を示す。

[0046] 重合体（A）は、重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、前記繰返し単位（a2）、前記繰返し単位（a3）、前記繰返し単位（a4）及び前記繰返し単位（a8）の合計量が、50～95質量部であることが好ましく、52～92質量部であることがより好ましく、55～90質量部であることが特に好ましい。重合体（A）が前記繰返し単位を前記割合で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、柔軟性や密着性がさらに向上するため、良好な充放電耐久特性を示す。

[0047] 重合体（A）は、重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、前記繰返し単位（a1）、前記繰返し単位（a5）、前記繰返し単位（a6）及び前記繰返し単位（a7）の合計量が50質量部以下であることが好ましく、5～48質量部であることがより好ましく、8～45質量部であることが特に好ましい。重合体（A）が前記繰返し単位を前記割合で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、柔軟性や密着性がさらに向上するため、良好な充放電耐久特性を示す。

[0048] 1. 1. 2. 重合体（A）の物性

<水に対する溶解度>

重合体（A）は、水溶性重合体であることが好ましい。本発明における「水溶性重合体」とは、25℃、1気圧における水に対する溶解度が、水100gに対し1g以上である重合体のことをいう。重合体（A）が水溶性重合体であると、柔軟性や密着性に優れる重合体（A）によって活物質の表面がコーティングされやすくなるので、充放電時における活物質の伸縮による脱落を効果的に抑制でき、良好な充放電耐久特性を示す蓄電デバイスが得られやすい。また、スラリーの安定性が良好となり、スラリーの集電体への塗布性も良好となるため好ましい。

[0049] <ガラス転移温度>

重合体（A）は、J I S K 7 1 2 1 に準拠する示差走査熱量測定（D S C）によって測定したときに、6 0℃～1 6 0℃の温度範囲において吸熱ピークを1つのみ有するものであることが好ましい。この吸熱ピークの温度（すなわちガラス転移温度（T_g））は、7 0℃～1 5 0℃の範囲にあることがより好ましい。D S C 分析における重合体（A）の吸熱ピークが1つのみであり、かつ、該ピーク温度が前記範囲にある場合、重合体（A）は良好な密着性を示すとともに、活物質層に対してより良好な柔軟性及び粘着性を付与することができ好ましい。

[0050] 1. 1. 3. 重合体（A）の製造方法

重合体（A）の製造方法は、特に限定されないが、例えば水を主成分とした溶媒中で公知の連鎖移動剤、重合開始剤などの存在下で行う重合が好ましい。重合体（A）は、一段重合で合成してもよく、二段重合もしくは多段重合で合成してもよく、それぞれの重合において公知の重合開始剤、分子量調整剤、乳化剤（界面活性剤）等の存在下で合成することができる。重合開始剤、分子量調整剤、乳化剤（界面活性剤）等の量や種類、合成方法については、特許第5 4 7 7 6 1 0 号公報等に記載された成分や方法を用いることができる。

[0051] 上記合成方法によって得られた重合混合物に中和剤を添加することにより、p H を6～1 1 に調整してもよい。ここで使用する中和剤としては、特に限定されるものではないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物；アンモニア等を挙げることができる。上記のp H 範囲に調整することにより、重合体（A）を液状媒体（B）に溶解させて増粘させることができる。また、中和処理を行った後に、重合混合物を濃縮することにより、重合体（A）の良好な安定性を維持しながら固形分濃度を高くすることができる。

[0052] 上記合成方法によって得られた重合混合物に中和剤を添加せずに、そのままの状態の蓄電デバイス用組成物を用いて蓄電デバイス用スラリーを調製し

た後、該蓄電デバイス用スラリーに中和剤を添加してpHを6～11に調整することにより増粘させてもよい。この場合、蓄電デバイス用組成物は増粘していないので、蓄電デバイス用スラリーの調製が容易となる場合がある。

[0053] 1. 2. 液状媒体 (B)

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、液状媒体 (B) を含有する。液状媒体 (B) としては、水を含有する水系媒体であることが好ましく、水であることがより好ましい。上記水系媒体には、水以外の非水系媒体を含有させることができる。この非水系媒体としては、例えばアミド化合物、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、アミン化合物、ラクトン、スルホキシド、スルホン化合物などを挙げることができ、これらの中から選択される1種以上を使用することができる。本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、液状媒体 (B) として水系媒体を使用することにより、環境に対して悪影響を及ぼす程度が低くなり、取扱作業者に対する安全性も高くなる。

[0054] 水系媒体中に含まれる非水系媒体の含有割合は、水系媒体100質量部中、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く、実質的に含有しないことが特に好ましい。ここで、「実質的に含有しない」とは、液状媒体として非水系媒体を意図的に添加しないという程度の意味であり、蓄電デバイス用組成物を調製する際に不可避免的に混入する非水系媒体を含んでいてもよい。

[0055] 1. 3. その他の添加剤

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、必要に応じて上述した成分以外の添加剤を含有することができる。このような添加剤としては、例えば重合体 (A) 以外の重合体、防腐剤、増粘剤等が挙げられる。

[0056] <重合体 (A) 以外の重合体>

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、重合体 (A) 以外の重合体を含有してもよい。このような重合体としては、特に限定されないが、SBR (スチレンブタジエンゴム) 系重合体、不飽和カルボン酸エステルまたはこれらの誘導体を構成単位として含むアクリル系重合体、P V D F (ポリフッ

化ビニリデン)等のフッ素系重合体等が挙げられる。これらの重合体は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。重合体(A)以外の重合体を含有することにより、柔軟性や密着性がより向上する場合がある。

[0057] 本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物における重合体(A)の含有割合は、重合体(A)、必要に応じて含有される重合体(A)以外の重合体及び増粘剤の合計100質量部に対して、10～90質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましく、25～75質量部であることが特に好ましい。

[0058] <防腐剤>

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、防腐剤を含有してもよい。防腐剤を含有することにより、蓄電デバイス用組成物を貯蔵した際に、細菌や黴などが増殖して異物が発生することを抑制できる場合がある。防腐剤の具体例としては、特許第5477610号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0059] <増粘剤>

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、増粘剤を含有してもよい。増粘剤を含有することにより、その塗布性や得られる蓄電デバイスの充放電特性等をさらに向上できる場合がある。

[0060] 増粘剤の具体例としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース化合物；ポリ(メタ)アクリル酸；前記セルロース化合物又は前記ポリ(メタ)アクリル酸のアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系(共)重合体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸とビニルエステルとの共重合体の鹼化物等の水溶性ポリマーを挙げることができる。これらの中でも、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、ポリ(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩等が好ましい。

[0061] これら増粘剤の市販品としては、例えばCMC1120、CMC1150

、CMC 2200、CMC 2280、CMC 2450（以上、株式会社ダイセル製）等のカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を挙げることができる。

[0062] 本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物が増粘剤を含有する場合、増粘剤の含有割合は、蓄電デバイス用組成物の全固形分量100質量部に対して、5質量部以下であることが好ましく、0.1～3質量部であることがより好ましい。

[0063] 1. 4. 蓄電デバイス用組成物の物性

1. 4. 1. pH

本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物のpHは、6～11であることが好ましく、7～11であることがより好ましく、7～10.5であることが特に好ましい。pHが前記範囲内にあれば、重合体（A）が液状媒体（B）に溶解することで、蓄電デバイス用組成物の粘度を高めることができる。これにより、スラリーを塗布する際にレベリング性不足や液ダレ等の問題の発生を抑制することができ、良好な電気的特性と密着性とを両立させた蓄電デバイス電極を製造することが容易となる。また、スラリーの安定性も向上する。

[0064] 本明細書における「pH」とは、以下のようにして測定される物性をいう。25℃で、pH標準液として中性リン酸塩標準液及びほう酸塩標準液で校正したガラス電極を用いたpH計で、JIS Z 8802：2011に準拠して測定した値である。このようなpH計としては、例えば東亜ディーケーケー株式会社製「HM-7J」や株式会社堀場製作所製「D-51」等が挙げられる。

[0065] なお、蓄電デバイス用組成物のpHは、重合体（A）を構成する単量体組成に影響を受けることを否定しないが、単量体組成のみで定まるものではないことを付言しておく。すなわち、一般的に同じ単量体組成であっても重合条件等で蓄電デバイス用組成物のpHが変化することが知られており、本願明細書の実施例はその一例を示しているに過ぎない。

[0066] 例えば、同じ単量体組成であっても、重合反応液に最初から不飽和カルボン酸を全て仕込み、その後他の単量体を順次添加して加える場合と、不飽和カルボン酸以外の単量体を重合反応液へ仕込み、最後に不飽和カルボン酸を添加する場合とでは、得られる重合体の表面に露出する不飽和カルボン酸に由来するカルボキシル基の量は異なる。このように重合方法で単量体を加える順番を変更するだけでも、蓄電デバイス用組成物のpHは大きく異なると考えられる。

[0067] 1. 4. 2. 粘度

重合体(A)の5質量%水の、pH9における粘度(V_9 [mPa・s])と、pH3における粘度(V_3 [mPa・s])との比(V_9/V_3)の値が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、50以上であることが特に好ましい。粘度比(V_9/V_3)が前記値以上であると、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜を作成しやすい。その結果、構造欠陥のない電極等が得られ、良好な充放電特性を示すため好ましい。

[0068] 重合体(A)の5質量%水の粘度は、温度25.0℃において、B型粘度計を用いて、JIS Z 8803に準拠して測定した値である。B型粘度計としては、例えば東機産業社製「RB-80L」や「TVB-10」等を使用することができる。

[0069] 重合体(A)の5質量%水のpH9における粘度は、500~150,000 mPa・sであることが好ましく、1,000~150,000 mPa・sであることがより好ましく、2,000~150,000 mPa・sであることが特に好ましい。pH9における粘度が前記範囲であると、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜を作成しやすい。その結果、構造欠陥のない電極等が得られ、良好な充放電特性を示すため好ましい。

[0070] 2. 蓄電デバイス用スラリー

本実施形態に係る蓄電デバイス用スラリーは、上述の蓄電デバイス用組成

物を含有するものである。本実施形態に係る蓄電デバイス用組成物は、上述したように、充放電に伴って発生するデンドライトに起因する短絡を抑制するための保護膜を形成するための材料として使用することもできるし、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力並びに粉落ち耐性を向上させた蓄電デバイス電極（活物質層）を作製するための材料として使用することもできる。そのため、保護膜を形成するための蓄電デバイス用スラリー（以下、「保護膜形成用スラリー」ともいう。）と、蓄電デバイス電極の活物質層を形成するための蓄電デバイス用スラリー（以下、「蓄電デバイス電極用スラリー」ともいう。）とに分けて説明する。

[0071] 2. 1. 保護膜形成用スラリー

本明細書における「保護膜形成用スラリー」とは、これを電極またはセパレータの表面もしくはその両方に塗布した後、乾燥させて、電極またはセパレータの表面もしくはその両方に保護膜を形成するために用いられる分散液のことをいう。本実施形態に係る保護膜形成用スラリーは、上述した蓄電デバイス用組成物のみから構成されていてもよく、無機フィラーをさらに含有してもよい。以下、本実施形態に係る保護膜形成用スラリーに含まれる各成分について詳細に説明する。なお、蓄電デバイス用組成物については、上述した通りであるので説明を省略する。

[0072] 2. 1. 1. 無機フィラー

本実施形態に係る保護膜形成用スラリーは、無機フィラーを含有することにより、形成される保護膜のタフネスを向上させることができる。無機フィラーとしては、シリカ、酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、及び酸化マグネシウム（マグネシア）よりなる群から選択される少なくとも1種の粒子を用いることが好ましい。これらの中でも、保護膜のタフネスをより向上させる観点から、酸化チタン、酸化アルミニウムが好ましい。また、酸化チタンとしてはルチル型の酸化チタンがより好ましい。

[0073] 無機フィラーの平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.1

～0.8 μm の範囲内であることがより好ましい。なお、無機フィラーの平均粒子径は、多孔質膜であるセパレータの平均孔径よりも大きいことが好ましい。これにより、セパレータへのダメージを軽減し、無機フィラーがセパレータの微多孔に詰まることを防ぐことができる。

[0074] 本実施形態に係る保護膜形成用スラリーは、無機フィラー100質量部に対して、上述の蓄電デバイス用組成物が、固形分換算で0.1～20質量部含有されていることが好ましく、1～10質量部含有されていることがより好ましい。蓄電デバイス用組成物の含有割合が前記範囲であることにより、形成される保護膜のタフネスとリチウムイオンの透過性とのバランスが良好となり、その結果、得られる蓄電デバイスの抵抗上昇率をより低くすることができる。

[0075] 2. 1. 2. 液状媒体

本実施形態に係る保護膜形成用スラリーは、上述の蓄電デバイス用組成物の「1. 2. 液状媒体 (B)」に記載されている材料を必要に応じて用いることができる。液状媒体の添加量は、塗工方法等に応じて最適なスラリーの粘度が得られるように、必要に応じて調整することができる。

[0076] 2. 1. 3. その他の成分

本実施形態に係る保護膜形成用スラリーは、上述の蓄電デバイス用組成物の「1. 3. その他の添加剤」に記載されている材料を必要に応じて適量用いることができる。

[0077] 2. 2. 蓄電デバイス電極用スラリー

本明細書における「蓄電デバイス電極用スラリー」とは、これを集電体の表面に塗布した後、乾燥させて、集電体表面上に活物質層を形成するために用いられる分散液のことをいう。本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、上述の蓄電デバイス用組成物と、活物質とを含有する。

[0078] 一般的に、蓄電デバイス電極用スラリーは、密着性を向上させるために、SBR系共重合体などのバインダー成分と、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤とを含有することが多い。一方、本実施形態に係る蓄電デバイス電

極用スラリーは、上述した重合体（A）のみでも柔軟性及び密着性を向上させることができる。もちろん、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、さらに密着性を向上させるために、重合体（A）以外の重合体や増粘剤を含有してもよい。

[0079] 以下、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに含まれる成分について説明する。

[0080] 2. 2. 1. 重合体（A）

重合体（A）の組成、特性、製造方法については、上述した通りであるので、説明を省略する。

[0081] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリー中の重合体（A）の含有割合は、活物質100質量部に対し、1～8質量部であることが好ましく、1～7質量部であることがより好ましく、1.5～6質量部であることが特に好ましい。重合体（A）の含有割合が前記範囲にあると、スラリー中の活物質の分散性が良好となり、スラリーの塗布性も優れたものとなる。本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーが、重合体（A）以外の重合体や増粘剤を含有する場合も同様である。

[0082] 2. 2. 2. 活物質

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに使用される活物質としては、例えば炭素材料、ケイ素材料、リチウム原子を含む酸化物、鉛化合物、錫化合物、砒素化合物、アンチモン化合物、アルミニウム化合物などが挙げられる。これらの具体例としては、特許第5999399号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0083] また、活物質層中には、以下に例示する活物質を含んでもよい。例えばポリアセン等の導電性高分子； $A_x B_y O_z$ （但し、Aはアルカリ金属または遷移金属、Bはコバルト、ニッケル、アルミニウム、スズ、マンガン等の遷移金属から選択される少なくとも1種、Oは酸素原子を表し、X、Y及びZはそれぞれ $1.10 > X > 0.05$ 、 $4.00 > Y > 0.85$ 、 $5.00 > Z > 1.5$ の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物や、その他の金属酸

化物等が挙げられる。

[0084] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、正極及び負極のいずれの蓄電デバイス電極を作製する際にも使用することができ、正極及び負極の両方に使用することが好ましい。

[0085] 正極活物質としてリン酸鉄リチウムを使用する場合、充放電特性が十分ではなく密着性が劣るという課題があった。リン酸鉄リチウムは、微細な一次粒径を有し、その二次凝集体であることが知られており、充放電を繰り返す際に活物質層中で凝集が崩壊し活物質同士の乖離を引き起こし、集電体からの剥離や、活物質層内部の導電ネットワークが寸断されやすいことが要因の一つであると考えられる。

[0086] しかしながら、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーを用いて作製された蓄電デバイス電極では、リン酸鉄リチウムを使用した場合でも上述のような問題が発生することなく、良好な電気的特性を示すことができる。この理由としては、重合体（A）がリン酸鉄リチウムを強固に結着させることができると同時に、充放電中においてもリン酸鉄リチウムを強固に結着させた状態を維持することができるからであると考えられる。

[0087] 一方、負極を作製する場合には、上記例示した活物質の中でもケイ素材料を含有するものであることが好ましい。ケイ素材料は単位重量当たりのリチウムの吸蔵量がその他の活物質と比較して大きいことから、負極活物質としてのケイ素材料を含有することにより、得られる蓄電デバイスの蓄電容量を高めることができ、その結果、蓄電デバイスの出力及びエネルギー密度を高くすることができる。

[0088] また、負極活物質としては、ケイ素材料と炭素材料との混合物であることがより好ましい。炭素材料は充放電に伴う体積変化が小さいから、負極活物質としてケイ素材料と炭素材料との混合物を使用することにより、ケイ素材料の体積変化の影響を緩和することができ、活物質層と集電体との密着能力をより向上させることができる。

[0089] シリコン（Si）を活物質として使用する場合、シリコンは、高容量であ

る一方、リチウムを吸蔵する際に大きな体積変化を生じる。このため、ケイ素材料は膨張と収縮の繰り返しによって微粉化、集電体からの剥離や、活物質同士の乖離を引き起こし、活物質層内部の導電ネットワークが寸断されやすいという性質がある。これにより、短時間でサイクル特性が極端に劣化してしまうのである。

[0090] しかしながら、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーを用いて作製された蓄電デバイス電極では、ケイ素材料を使用した場合でも上述のような問題が発生することなく、良好な電気的特性を示すことができる。この理由としては、重合体（A）がケイ素材料を強固に結着させることができると同時に、リチウムを吸蔵することによりケイ素材料が体積膨張しても重合体（A）が伸び縮みしてケイ素材料を強固に結着させた状態を維持することができるからであると考えられる。

[0091] 活物質 100 質量%中に占めるケイ素材料の含有割合は、1 質量%以上とすることが好ましく、1～50 質量%とすることがより好ましく、5～45 質量%とすることがさらに好ましく、10～40 質量%とすることが特に好ましい。活物質 100 質量%中に占めるケイ素材料の含有割合が前記範囲内であると、蓄電デバイスの出力及びエネルギー密度の向上と充放電耐久特性とのバランスに優れた蓄電デバイスが得られる。

[0092] 活物質の形状としては、粒状であることが好ましい。活物質の平均粒子径としては、0.1～100 μm であることが好ましく、1～20 μm であることがより好ましい。ここで、活物質の平均粒子径とは、レーザー回折法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、その粒度分布から算出される体積平均粒子径である。このようなレーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えば H O R I B A L A - 3 0 0 シリーズ、H O R I B A L A - 9 2 0 シリーズ（以上、株式会社堀場製作所製）などを挙げることができる。

[0093] 2. 2. 3. その他の成分

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、上述した成分以外に

、必要に応じてその他の成分を添加してもよい。このような成分としては、例えば重合体（A）以外の重合体、増粘剤、導電付与剤、液状媒体（ただし、蓄電デバイス用組成物からの持ち込み分を除く。）、pH調整剤、腐食防止剤などが挙げられる。重合体（A）以外の重合体及び増粘剤としては、上述の「1. 3. その他の添加剤」で例示した化合物の中から選択して、同様の目的及び含有割合で用いることができる。導電付与剤としては、特許第5999399号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0094] ＜液状媒体＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに追加で添加し得る液状媒体は、蓄電デバイス用組成物に含まれていた液状媒体（B）と同種であってもよく、異なってもよいが、上述の「1. 2. 液状媒体（B）」で例示した液状媒体の中から選択して使用されることが好ましい。

[0095] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーにおける液状媒体（蓄電デバイス用組成物からの持ち込み分を含む。）の使用割合は、スラリー中の固形分濃度（スラリー中の液状媒体以外の成分の合計質量がスラリーの全質量に占める割合をいう。以下同じ。）が、30～70質量%となる割合とすることが好ましく、40～60質量%となる割合とすることがより好ましい。

[0096] ＜pH調整剤・腐食防止剤＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、活物質の種類に応じて集電体の腐食を抑制することを目的として、pH調整剤または腐食防止剤を含有することができる。

[0097] pH調整剤としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、酢酸、ギ酸、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、塩化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることで、これらの中でも硫酸、硫酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、重合体（A）の製造方法中に記載された化合物の中から選択して使用することもできる。

[0098] 腐食防止剤としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナト

リウム、メタバナジン酸カリウム、メタタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸ナトリウム、メタタングステン酸カリウム、パラタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウムなどが挙げられ、これらの中でもパラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウムが好ましい。

[0099] 2. 2. 4. 蓄電デバイス電極用スラリーの調製方法

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、上述の蓄電デバイス用組成物と活物質とを含有するものである限り、どのような方法によって製造されたものであってもよいが、例えば特許第5999399号公報等に記載されている方法により製造することができる。

[0100] 3. 蓄電デバイス電極

本実施形態に係る蓄電デバイス電極は、集電体と、前記集電体の表面上に上述の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備えるものである。かかる蓄電デバイス電極は、金属箔などの集電体の表面に、上述の蓄電デバイス電極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥して活物質層を形成することにより製造することができる。このようにして製造された蓄電デバイス電極は、集電体上に、上述の重合体（A）及び活物質、さらに必要に応じて添加した任意成分を含有する活物質層が結着されてなるものであるから、柔軟性及び密着性に優れるとともに、良好な充放電耐久特性を示す。

[0101] 集電体としては、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、例えば特許第5999399号公報等に記載されている集電体が挙げられる。

[0102] 蓄電デバイス電極用スラリーの集電体への塗布方法についても特に制限はなく、例えば特許第5999399号公報等の記載されている方法により塗布することができる。このようにして製造された蓄電デバイス電極は、柔軟

性及び密着性に優れるとともに、良好な充放電耐久特性を示す。

[0103] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極において、活物質としてケイ素材料を用いる場合、活物質層 100 質量部中のシリコン元素の含有割合が 2～30 質量部であることが好ましく、2～20 質量部であることがより好ましく、3～10 質量部であることが特に好ましい。活物質層中のシリコン元素の含有量が前記範囲内であると、それを用いて作製される蓄電デバイスの蓄電容量が向上することに加え、シリコン元素の分布が均一な活物質層が得られる。

[0104] 本発明において活物質層中のシリコン元素の含有量は、例えば、特許第 5999399 号公報等に記載された方法により測定することができる。

[0105] 4. 蓄電デバイス

本実施形態に係る蓄電デバイスは、上述の蓄電デバイス電極を備え、さらに電解液を含有し、セパレータなどの部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレータ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収納し、該電池容器に電解液を注入して封口する方法などを挙げることができる。電池の形状は、コイン型、円筒型、角形、ラミネート型など、適宜の形状であることができる。

[0106] 電解液は、液状でもゲル状でもよく、活物質の種類に応じて、蓄電デバイスに用いられる公知の電解液の中から電池としての機能を効果的に発現するものを選択すればよい。電解液は、電解質を適当な溶媒に溶解した溶液であることができる。これら電解質や溶媒については、例えば、特許第 5999399 号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0107] 5. 実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0108] 5. 1. 実施例 1

5. 1. 1. 蓄電デバイス用組成物の調製及び評価

(1) 蓄電デバイス用組成物の調製

100 Lオートクレープに、水900質量部、過硫酸ナトリウム0.1質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.5質量部、1,3-ブタジエン20質量部、アクリル酸20質量部、アクリルアミド60質量部を加え、70℃で18時間反応を行った。その後、冷却して反応混合物を2つに分け、5 wt %水酸化ナトリウム水溶液を用いて、一方をpH 3.0となるように調整し、他方をpH 9.0となるように調整した。その後、残留単量体を水蒸気蒸留によって除去し、減圧下で濃縮することにより、重合体(A1)を20質量%含有するpH 3.0の蓄電デバイス用組成物と重合体(A1)を20質量%含有するpH 9.0の蓄電デバイス用組成物をそれぞれ得た。なお、pHの調整は、pHメーター(株式会社堀場製作所製)を用いて25℃においてpHを測定しながら、5 wt %水酸化ナトリウム水溶液を滴下することにより行った。

[0109] (2) 粘度の測定

上記で得られた2つの蓄電デバイス用組成物について、重合体(A1)が5質量%となるように水を加え、5 wt %水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが3.0または9.0となるように調整した。このようにして得られた2つの蓄電デバイス用組成物について、B型粘度計を用いて25℃における粘度を測定したところ、pH 3.0の蓄電デバイス用組成物の粘度が100 mPa・sであり、pH 9.0の蓄電デバイス用組成物の粘度が10,000 mPa・sであった。その結果を表1に示す。

[0110] (3) 電解液膨潤度の測定

上記で得られた重合体(A1)を20質量%含有するpH 9.0の蓄電デバイス用組成物を、直径8 cmのペトリ皿に固形分換算で5 g流しこみ、40℃にて1日間乾燥させて乾燥フィルムを得た。その後、乾燥フィルムをペトリ皿から取り出し、さらに160℃で0.5時間乾燥させて試験用フィルムを得た。次に、得られた試験用フィルムを2 cm×2 cmの大きさに複数

枚切り出し、初期質量（ W_0 （g））を測定した。その後、標準電解液が入ったスクリー瓶に試験用フィルムを 70°C にて 24 時間浸漬した。その後、試験用フィルムを標準電解液から取り出し、フィルム表面に付着した電解液を拭き取った後に試験後の浸漬後質量（ W_1 （g））を測定した。得られた初期質量（ W_0 （g））及び浸漬後質量（ W_1 （g））から、下記式に従い電解液膨潤度を算出した。

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

[0111] （４）水溶性の評価

上記で得られた pH 9.0 の蓄電デバイス用組成物を、重合体（A1）が 1 質量％となるように水を加えて希釈した。こうして得られた蓄電デバイス用組成物の 1 気圧、 23°C での透明度を目視にて確認した。その結果を表 1 に示す。蓄電デバイス用組成物が透明である場合は「水溶性」と判断し「A」、蓄電デバイス用組成物が半透明ないし白濁している場合は「水不溶性」と判断し「B」と表記した。

[0112] 5. 1. 2. 蓄電デバイス電極用スラリーの調製及び評価

（１）ケイ素材料（活物質）の合成

粉碎した二酸化ケイ素粉末（平均粒子径 $10\mu\text{m}$ ）と炭素粉末（平均粒子径 $35\mu\text{m}$ ）との混合物を、温度を $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲に調整した電気炉中で、窒素気流下（ $0.5\text{NL}/\text{分}$ ）、10 時間の加熱処理を行い、組成式 SiO_x （ $x=0.5\sim 1.1$ ）で表される酸化ケイ素の粉末（平均粒子径 $8\mu\text{m}$ ）を得た。この酸化ケイ素の粉末 300g をバッチ式加熱炉内に仕込み、真空ポンプにより絶対圧 100Pa の減圧を維持しながら、 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度にて室温（ 25°C ）から 1100°C まで昇温した。次いで、加熱炉内の圧力を 2000Pa に維持しつつ、メタンガスを $0.5\text{NL}/\text{分}$ の流速にて導入しながら、 1100°C 、5 時間の加熱処理（黒鉛被膜処理）を行った。黒鉛被膜処理終了後、 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ の降温速度で室温まで冷却することにより、黒鉛被膜酸化ケイ素の粉末約 330g を得た。この黒鉛被膜酸化ケイ素は、酸化ケイ素の表面が黒鉛で被覆された導電性の粉末（活物質

）であり、その平均粒子径は $10.5\mu\text{m}$ であり、得られた黒鉛被膜酸化ケイ素の全体を $100\text{質量}\%$ とした場合の黒鉛被膜の割合は $2\text{質量}\%$ であった。

[0113] (2) 蓄電デバイス電極用スラリーの調製

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に重合体（A1）を4質量部（固形分換算値、上記で得られた重合体（A1）を $20\text{質量}\%$ 含有する $\text{pH}9.0$ の蓄電デバイス用組成物として添加）、負極活物質として結晶性の高いグラファイトである人造黒鉛（日立化成工業株式会社製、商品名「MAG」）76質量部（固形分換算値）、上記で得られた黒鉛被覆膜酸化ケイ素の粉末を19質量部（固形分換算値）、導電付与剤であるカーボン（デンカ株式会社製、アセチレンブラック）を1質量部を投入し、 60rpm で1時間攪拌を行い、ペーストを得た。得られたペーストに水を投入し、固形分濃度を $48\text{質量}\%$ に調整した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、 200rpm で2分間、 1800rpm で5分間、さらに減圧下（約 $2.5 \times 10^4\text{Pa}$ ）において 1800rpm で1.5分間攪拌混合することにより、負極活物質中にSiを $20\text{質量}\%$ 含有する蓄電デバイス電極用スラリー（C/Si（ 20% ））を調製した。

[0114] 5. 1. 3. 蓄電デバイスの製造及び評価

(1) 蓄電デバイス電極（負極）の製造

厚み $20\mu\text{m}$ の銅箔よりなる集電体の表面に、上記で得られた蓄電デバイス電極用スラリー（C/Si（ 20% ））を、乾燥後の膜厚が $80\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、 60°C で10分乾燥し、次いで 120°C で10分乾燥処理した。その後、活物質層の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにロールプレス機によりプレス加工することにより、蓄電デバイス電極（負極）を得た。

[0115] (2) 負極塗工層の密着強度の評価

上記で得られた電極シートの表面に、ナイフを用いて活物質層から集電体

に達する深さまでの切り込みを2 mm間隔で縦横それぞれ10本入れて碁盤目の切り込みを作った。この切り込みに幅18 mmの粘着テープ（ニチバン（株）製、商品名「セロテープ」（登録商標）JIS Z1522に規定）を貼り付けて直ちに引き剥がし、活物質の脱落の程度を目視判定で評価した。評価基準は以下の通りである。評価結果を表1に示す。

（評価基準）

- ・ 5点：活物質層の脱落が0個である。
- ・ 4点：活物質層の脱落が1～5個である。
- ・ 3点：活物質層の脱落が6～20個である。
- ・ 2点：活物質層の脱落が21～40個である。
- ・ 1点：活物質層の脱落が41個以上である。

[0116] （3）対極（正極）の製造

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に、電気化学デバイス電極用バインダー（株式会社クレハ製、商品名「KFポリマー#1120」、以下「PVDF」と略す。）4.0質量部（固形分換算値）、導電助剤（デンカ株式会社製、商品名「デンカブラック50%プレス品」）3.0質量部、正極活物質として平均粒子径5 μm の LiCoO_2 （ハヤシ化成株式会社製）100質量部（固形分換算値）及びN-メチルピロリドン（NMP）36質量部を投入し、60 rpmで2時間攪拌を行った。得られたペーストにNMPを追加し、固形分濃度を65質量%に調整した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、200 rpmで2分間、1,800 rpmで5分間、さらに減圧下（約 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ ）において1,800 rpmで1.5分間攪拌混合することにより、正極用スラリーを調製した。アルミニウム箔よりなる集電体の表面に、この正極用スラリーを、溶媒除去後の膜厚が80 μm となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃で20分間加熱して溶媒を除去した。その後、活物質層の密度が3.0 g/cm^3 となるようにロールプレス機によりプレス加工することにより

、対極（正極）を得た。

[0117] （４）リチウムイオン電池セルの組立て

露点が -80°C 以下となるよう Ar 置換されたグローブボックス内で、上記で製造した負極を直径 15.95 mm に打ち抜き成形したものを、２極式コインセル（宝泉株式会社製、商品名「HSフラットセル」）上に載置した。次いで、直径 24 mm に打ち抜いたポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ（セルガード株式会社製、商品名「セルガード#2400」）を載置し、さらに、空気が入らないように電解液を $500\text{ }\mu\text{L}$ 注入した後、上記で製造した正極を直径 16.16 mm に打ち抜き成形したものを載置し、前記２極式コインセルの外装ボディーをネジで閉めて封止することにより、リチウムイオン電池セル（蓄電デバイス）を組み立てた。ここで使用した電解液は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝ $1/1$ （質量比）の溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解した溶液である。

[0118] （５）充放電サイクル特性の評価

上記で製造した蓄電デバイスにつき、 25°C に調温された恒温槽にて、定電流（ 1.0 C ）にて充電を開始し、電圧が 4.2 V になった時点で引き続き定電圧（ 4.2 V ）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（ 1.0 C ）にて放電を開始し、電圧が 3.0 V になった時点を放電完了（カットオフ）とし、１サイクル目の放電容量を算出した。このようにして 100 回充放電を繰り返した。下記式により容量保持率を計算し、下記の基準で評価した。評価結果を表１に示す。

容量保持率（％）＝（ 100 サイクル目の放電容量）／（ 1 サイクル目の放電容量）

（評価基準）

- ・ ５点：容量保持率が 95% 以上。
- ・ ４点：容量保持率が 90% 以上～ 95% 未満。
- ・ ３点：容量保持率が 85% 以上～ 90% 未満。

- ・ 2 点：容量保持率が 8 0 % 以上～ 8 5 % 未満。
- ・ 1 点：容量保持率が 7 5 % 以上～ 8 0 % 未満。
- ・ 0 点：容量保持率が 7 5 % 未満。

[0119] なお、測定条件において「1 C」とは、ある一定の電気容量を有するセルを定電流放電して 1 時間で放電終了となる電流値のことを示す。例えば「0. 1 C」とは、1 0 時間かけて放電終了となる電流値のことであり、「1 0 C」とは、0. 1 時間かけて放電完了となる電流値のことをいう。

[0120] 5. 2. 実施例 2～25、比較例 1～8

上記「5. 1. 1. 蓄電デバイス用組成物の調製及び評価 (1) 蓄電デバイス用組成物の調製」において、各単量体の種類及び量を、それぞれ下表 1 または下表 2 に記載の通りとした以外は同様にして重合体成分を 2 0 質量%含有する蓄電デバイス用組成物を得た。なお、本明細書において、実施例 1 で得られた重合体 (A) を「重合体 (A 1)」と呼称し、同様に、実施例 7 で得られた重合体 (A) を「重合体 (A 7)」、実施例 14 で得られた重合体 (A) を「重合体 (A 14)」などと呼称する。また、比較例 1 で得られた重合体を「重合体 (B 1)」と呼称し、同様に、比較例 5 で得られた重合体を「重合体 (B 5)」などと呼称する。

[0121] さらに、上記で調製した蓄電デバイス用組成物を用いた以外は上記実施例 1 と同様にして、蓄電デバイス電極用スラリーをそれぞれ調製し、蓄電デバイス電極及び蓄電デバイスをそれぞれ作製し、上記実施例 1 と同様に評価した。

[0122] 5. 3. 実施例 31

実施例 7 と同様にして重合体 (A 7) を 2 0 質量%含有する pH 9. 0 の蓄電デバイス用組成物を得た。次いで、二軸型プラネタリーミキサー (プライミクス株式会社製、商品名「TK ハイビスミックス 2 P-03」) に、先添加成分として、増粘剤 (商品名「CMC 2200」、株式会社ダイセル製) を 1 質量部 (固形分換算値、濃度 2 質量%の水溶液として添加)、重合体 (A 7) を 1 質量部 (固形分換算値、上記で得られた重合体 (A 7) を 2

0質量%含有するpH9.0の蓄電デバイス用組成物として添加)、負極活物質として結晶性の高いグラファイトである人造黒鉛(日立化成工業株式会社製、商品名「MAG」)を76質量部(固形分換算値)、上記で得られた黒鉛被覆膜酸化ケイ素の粉末を19質量部(固形分換算値)、導電付与剤であるカーボン(デンカ株式会社製、アセチレンブラック)を1質量部投入し、60rpmで1時間攪拌を行った。次いで、後添加成分としてSBR(商品名「TRD105A」、JSR株式会社製)を2質量部(固形分換算)に相当する量だけ加え、さらに1時間攪拌しペーストを得た。得られたペーストに水を投入し、固形分濃度を48質量%に調整した後、攪拌脱泡機(株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」)を使用して、200rpmで2分間、1800rpmで5分間、さらに減圧下(約 2.5×10^4 Pa)において1800rpmで1.5分間攪拌混合することにより、負極活物質中にSiを20質量%含有する蓄電デバイス電極用スラリー(C/Si(20%))を調製した。

[0123] 上記で調製した蓄電デバイス電極用スラリーを用いた以外は上記実施例1と同様にして、蓄電デバイス電極及び蓄電デバイスをそれぞれ作製し、上記実施例1と同様に評価した。

[0124] 5.4. 実施例26～30、32、比較例9～15

蓄電デバイス電極用スラリーの組成を下表3のように変更した以外は上記実施例31と同様にして蓄電デバイス電極用スラリーをそれぞれ調製し、蓄電デバイス電極及び蓄電デバイスをそれぞれ作製し、上記実施例31と同様に評価した。

[0125] 5.5. 評価結果

下表1～下表3に、実施例1～32及び比較例1～15で使用した重合体組成、各物性及び各種評価結果をまとめた。

[0126]

[表1]

重合体組成		実施例																
分類	単量体名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
(a1)	BD	20	45	5	20	20	10	20	50	10	20	5		30	15	48	5	5
(a2)	TA		10	20	10				10	10	5				5			15
	AA	20		30	10	40	40	10	10	15		40	15	30		45		20
	MAA		20	30	10	10	30	10	10		30	10	35	15	30		5	50
(a3)	AAM	60	10			10		40	20	30	15	10	20		20	7	90	5
	MAM		10	15	30	5	10							10				
(a4)	HEMA		5							10					5			
	HEA									10								
	GLM									5								
(a5)	MMA					5		5				5	3		5			
	CHMA					5						5	5					
	2EHA					5					10	5	5		5			
	BA							5			5	5	10		5			
	EA							5			5							
(a6)	AN				10		5					5			5			
(a7)	ST				10		5	5			10	5			5			
(a8)	NASS									10				15				5
組成部数	(a1)	20	45	5	20	20	10	20	50	10	20	10	7	30	15	48	5	5
	(a1)+(a5)+(a6)+(a7)	20	45	5	40	35	20	40	50	10	50	40	30	30	40	48	5	5
	(a2)+(a3)	80	50	95	60	65	80	60	50	55	50	60	70	55	55	52	95	90
	(a2)+(a3)+(a4)+(a8)	80	55	95	60	65	80	60	50	90	50	60	70	70	60	52	95	95
物性	合計質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH9の粘度(V9) [mPa・s]	10000	500	2000	3000	2000	5000	5000	1000	10000	10000	20000	20000	50000	50000	100000	100000	100000
	pH3の粘度(V3) [mPa・s]	100	25	20	10	40	50	10	100	200	50	10	10	10	500	100	10000	10
	V9/V3	100	20	100	300	50	100	500	10	50	200	2000	2000	5000	100	1000	10	10000
	電解液膨潤度 [%]	105	110	115	130	120	120	120	105	105	120	125	130	110	120	110	115	105
評価結果	水溶性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	密着強度	5	3	4	4	4	4	4	3	5	4	5	5	5	4	4	4	4
	C/SI=80/20 100℃維持率	5	4	4	4	4	4	4	4	5	4	5	5	5	4	4	4	4

[0127]

[表2]

重合体組成		実施例										比較例							
分類	単量体名	18	19	20	21	22	23	24	25	1	2	3	4	5	6	7	8		
(a1)	BD	20	5	10	8	10	20	20	10	60	3	0	0	2	30	30	55		
	TA								5								10		
	AA	30		10	5	20	10	20	20	20	10	45	30	70			10		
	MAA	20	90		2	50		55		10	35				70		5		
	AAM	15	5	80	60	20	65	5	15	10	20	45	50	28		70	5		
(a2)	MAM				25		5		15		25						15		
	HEMA										7	10							
	HEA																		
	GLM																		
	MMA																		
(a3)	CHMA												10						
	2EHA												10						
	BA								5										
	EA																		
	AN								20										
(a4)	ST	15							5										
(a5)	NASS								5										
組成部数	(a1)	20	5	10	8	10	20	20	10	60	3	0	0	2	30	30	55		
	(a1)+(a5)+(a6)+(a7)	35	5	10	8	10	20	20	40	60	3	0	20	2	30	30	55		
	(a2)+(a3)	65	95	90	92	90	80	80	55	40	90	90	80	98	70	70	45		
	(a2)+(a3)+(a4)+(a8)	65	95	90	92	90	80	80	60	40	97	100	80	98	70	70	45		
	合計質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	pH9の粘度(V9) [mPa・s]	100000	150000	150000	100000	200000	10000	150000	5000	5000	500000	10000	20000	10000	10000	20000	300		
	pH3の粘度(V3) [mPa・s]	20	15	15000	5000	100	2000	10	20	50	100	10	10	20	10	200	10		
物性	V9/V3	5000	10000	10	20	2000	5	15000	250	100	5000	1000	2000	500	1000	100	30		
	電解液膨潤度 [%]	105	110	105	110	115	105	110	135	110	115	105	125	115	110	105	110		
	水溶性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B		
評価結果	C/SI=80/20	5	5	5	5	3	3	3	3	1	1	1	1	1	2	2	1		
	密度強度 100Cy維持率	5	5	5	5	3	3	3	3	1	1	1	1	1	2	2	1		

[0128]

[表3]

蓄電デバイス電極用スラリー組成		実施例								比較例						
		26	27	28	29	30	31	32	9	10	11	12	13	14	15	
先添加成分	重合体 (A7)	4	3			1	1									
	重合体 (A14)			1	3			2								
	重合体 (B1)								4	3			1	1		
	重合体 (B5)										1	3			2	
	CMC2200 (増粘剤)		1	3			1	1		1	3			1	1	
後添加成分	SBR				1	3	2	1				1	3	2	1	
評価結果	密着強度	4	5	4	5	5	5	5	1	2	3	1	2	3	2	
	100γ維持率	4	5	4	5	4	4	4	1	1	2	1	1	2	2	

[0129] 上表1～上表3における単量体の略称は、それぞれ以下の化合物を表す。

<共役ジエン化合物>

・BD：1，3－ブタジエン

<不飽和カルボン酸>

・TA：イタコン酸

・AA：アクリル酸

・MAA：メタクリル酸

<(メタ)アクリルアミド>

・AAM：アクリルアミド

・MAM：メタクリルアミド

<水酸基を有する不飽和カルボン酸エステル>

・HEMA：メタクリル酸2－ヒドロキシエチル

・HEA：アクリル酸2－ヒドロキシエチル

・GLM：グリセリンモノメタクリレート

<不飽和カルボン酸エステル>

・MMA：メタクリル酸メチル

・CHMA：メタクリル酸シクロヘキシル

・2EHA：アクリル酸2－エチルヘキシル

・BA：アクリル酸n－ブチル

・EA：アクリル酸エチル

< α ， β －不飽和ニトリル化合物>

・AN：アクリロニトリル

<芳香族ビニル化合物>

・ST：スチレン

<スルホン酸基を有する化合物>

・NASS：スチレンスルホン酸ナトリウム

[0130] 上表1及び上表2から明らかなように、実施例1～25に示した本発明に係る蓄電デバイス用組成物を用いて調製された蓄電デバイス電極用スラリーは、比較例1～8の場合と比較して、充放電に伴う体積変化が大きい活物質同士を好適に結着させることができ、しかも活物質層と集電体の密着性を良

好に維持できることが判明した。その結果、充放電を繰り返して、活物質が体積の膨張と収縮を繰り返したにも関わらず、活物質層の剥離を抑制し、良好な充放電特性を維持し続けることのできる蓄電デバイス電極が得られた。また、これらの蓄電デバイス電極を備える蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）は、充放電レート特性も良好となることが判明した。この理由としては、表中に示す実施例 1～25 に係る蓄電デバイス電極は、比較例 1～8 の場合と比較して、充放電による活物質層の膜厚変化を低減できていることにより、活物質層内部の導電ネットワークを維持できるためと推測される。

[0131] また、上表 3 の結果から明らかなように、実施例 26～32 に示した本発明に係る蓄電デバイス用組成物を用いて調製された蓄電デバイス電極用スラリーは、比較例 9～15 の場合と比較して、増粘剤や他の重合体を併用しても、充放電に伴う体積変化が大きい活物質同士を好適に結着させることができ、しかも活物質層と集電体の密着性を良好に維持できることが判明した。

[0132] 本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を包含する。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成をも包含する。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体（A）と、液状媒体（B）と、を含有し、
前記重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、前記重合体（A）が、
共役ジエン化合物に由来する繰返し単位（a1）5～50質量部と、
不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位（a2）5～90質量部と、
（メタ）アクリルアミドに由来する繰返し単位（a3）5～90質量部と、を含有し、
前記繰返し単位（a2）と前記繰返し単位（a3）の合計量が50質量部以上である、蓄電デバイス用組成物。
- [請求項2] 前記重合体（A）が、25℃、1気圧における水に対する溶解度が水100gに対し1g以上の水溶性重合体である、請求項1に記載の蓄電デバイス用組成物。
- [請求項3] pHが6～11である、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用組成物。
- [請求項4] 前記重合体（A）の5質量%水の、pH9における粘度（V9 [mPa・s]）と、pH3における粘度（V3 [mPa・s]）との比（V9/V3）の値が10以上である、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用組成物。
- [請求項5] 前記重合体（A）の5質量%水のpH9における粘度が、500～150,000mPa・sである、請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用組成物。
- [請求項6] 前記液状媒体（B）が水である、請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用組成物。
- [請求項7] 請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用組成物と、活物質と、を含有する蓄電デバイス電極用スラリー。

- [請求項8] 前記活物質としてケイ素材料を含有する、請求項7に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項9] スチレンーブタジエン共重合体、アクリル系重合体及びフッ素系重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体をさらに含有する、請求項7または請求項8に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項10] 増粘剤をさらに含有する、請求項7ないし請求項9のいずれか一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項11] 集電体と、前記集電体の表面上に請求項7ないし請求項10のいずれか一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備える蓄電デバイス電極。
- [請求項12] 請求項11に記載の蓄電デバイス電極を備える蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08F220/04(2006.01)i, C08F220/56(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, C08L25/10(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L33/02(2006.01)i, C08L33/26(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/134(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)

Int.Cl. H01M4/62, C08F220/04, C08F220/56, C08F236/04, C08L25/10, C08L27/12, C08L33/02, C08L33/26, C08L47/00, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/134

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	JP 2017-212090 A (JSR CORPORATION) 30 November 2017 (Family: none)	1-12
A	WO 2016/024383 A1 (ZEON CORPORATION) 18 February 2016 & US 2017/0214050 A1 & EP 3182489 A1 & CN 106575770 A	1-12



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
05.08.2019

Date of mailing of the international search report
13.08.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024998

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	WO 2018/180101 A1 (ZEON CORPORATION) 04 October 2018 (Family: none)	1-12

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, C08F220/04(2006.01)i, C08F220/56(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, C08L25/10(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L33/02(2006.01)i, C08L33/26(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/134(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, C08F220/04, C08F220/56, C08F236/04, C08L25/10, C08L27/12, C08L33/02, C08L33/26, C08L47/00, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/134

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-212090 A (J S R 株式会社) 2017.11.30 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	WO 2016/024383 A1 (日本ゼオン株式会社) 2016.02.18 &US 2017/0214050 A1 &EP 3182489 A1 &CN 106575770 A	1 - 1 2

☑ 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 5 . 0 8 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 8 . 2 0 1 9

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)

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P A	W0 2018/180101 A1(日本ゼオン株式会社) 2018.10.04 (ファミリーなし)	1 - 1 2