

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170281 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08F 220/44 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01G 11/38 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012175
- (22) 国際出願日: 2017年3月24日(24.03.2017)
- (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 2016-064559 2016年3月28日(28.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 邦博(GOTO Kunihiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 召田 麻貴(MESUDA Maki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 安中 浩二(ANNAKA Koji); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 石井 琢也(ISHII Takuya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE, SLURRY COMPOSITION FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT ELECTRODE, ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 電気化学素子電極用バインダー組成物、電気化学素子電極用スラリー組成物、電気化学素子用電極、および電気化学素子

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a binder composition for an electrochemical element electrode with which it is possible to form an electrode mixture layer that achieves excellent high-voltage cycle characteristics in an electrochemical element. This binder composition contains a copolymer that includes a nitrile-group-containing monomer unit, an acid-group-containing monomer unit, and a basic-group-containing monomer unit, the content ratio of the nitrile-group-containing monomer unit within the copolymer being 70.0-99.0 mol%, and the total of the content ratio of the acid-group-containing monomer unit and the basic-group-containing monomer unit within the copolymer being 0.8-10.0 mol%.

(57) 要約: 本発明は、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材層を形成可能な電気化学素子電極用バインダー組成物の提供を目的とする。本発明のバインダー組成物は、共重合体を含有し、前記共重合体が、ニトリル基含有単量体単位、酸性基含有単量体単位、および塩基性基含有単量体単位を含み、前記共重合体中の前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が70.0. 0モル%以上99. 0モル%以下であり、前記共重合体中の前記酸性基含有単量体単位および前記塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が0. 8モル%以上10. 0モル%以下である。

WO 2017/170281 A1

明 細 書

発明の名称：

電気化学素子電極用バインダー組成物、電気化学素子電極用スラリー組成物、電気化学素子用電極、および電気化学素子

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子電極用バインダー組成物、電気化学素子電極用スラリー組成物、電気化学素子用電極、および電気化学素子に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学素子は、小型で軽量、且つ、エネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。

[0003] ここで、例えばリチウムイオン二次電池用の電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層（正極合材層または負極合材層）とを備えている。そして、この電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などを含むスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させることにより形成される。

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

例えば特許文献1では、結着材としての、ニトリル基含有単量体由来の構造単位、酸性官能基含有単量体単位由来の構造単位、およびエステル結合を有する所定の単量体由来の構造単位とからなる共重合体と、酸性官能基を中和可能な塩基性化合物とを含むバインダー組成物を用いることで、スラリー組成物の調製に溶媒として水を使用可能としつつ、電極活物質と集電体の密着性を向上させている。

また例えば特許文献2では、ニトリル基を含有する単量体に由来する繰り返し単位と、エチレン性不飽和化合物に由来する繰り返し単位とを、それぞれ

れ所定の割合で含有し、所定の範囲内の重量平均分子量および分子量分布を有する共重合体を結着材として用いることで、非水電解液系電池のサイクル特性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-128069号公報

特許文献2：特許第5573966号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、特に近年、電気化学素子には、高電圧下で充放電を繰り返した場合であっても、高い放電容量を維持することが求められている。しかしながら、上記従来のバインダー組成物を用いて形成した電極を備える電気化学素子を、高電圧下において繰り返し充放電させると、放電容量が大幅に低下してしまうという問題があった。すなわち、上記従来のバインダー組成物には、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させるという点において、改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明は、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材層を形成可能な電気化学素子電極用バインダー組成物および電気化学素子電極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電気化学素子用電極を提供することを目的とする。

更に、本発明は、優れた高電圧サイクル特性を有する電気化学素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の含有割合でニトリル基含有単量体単位を含み、そして更に酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の双方を含み

、これら二つの単量体単位の含有割合の合計が所定の範囲内である共重合体を含有するバインダー組成物を用いれば、電気化学素子の高電圧サイクル特性を高めることができる電極合材層を形成可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、共重合体を含有する電気化学素子電極用バインダー組成物であって、前記共重合体が、ニトリル基含有単量体単位、酸性基含有単量体単位、および塩基性基含有単量体単位を含み、前記共重合体中の前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が70.0モル%以上99.0モル%以下であり、前記共重合体中の前記酸性基含有単量体単位および前記塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が0.8モル%以上10.0モル%以下であることを特徴とする。上述の組成を有する共重合体を含有するバインダー組成物を用いれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材層を形成することができる。

なお、本発明において、「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。そして、本発明において、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される「単量体単位の含有割合」は、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率(仕込み比)と一致する。また、重合体中におけるそれぞれの「単量体単位の含有割合」は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ などの核磁気共鳴(NMR)法を用いて測定することができる。

[0010] ここで、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、前記共重合体が、更に単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を含み、前記共重合体中の前記単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位の含有割合が0.2モル%以上20.0モル%以下であることが好ましい。共重合体が単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を上述の割合で含めば、電極に適度な柔軟性を付与すると共に、電極のピール強度(

電極合材層と集電体の密着強度)を高めることができる。そして、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させつつ、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0011] また、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、前記塩基性基含有単量体単位が、アミノ基含有単量体単位およびアミド基含有単量体単位の少なくとも一方であることが好ましい。塩基性基含有単量体単位として、上述した何れかの単量体単位を含む共重合体を用いれば、電極のピール強度を高めることができる。また、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0012] そして、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、前記共重合体中の、前記酸性基含有単量体単位が、カルボン酸基含有単量体単位、スルホン酸基含有単量体単位、およびリン酸基含有単量体単位からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。酸性基含有単量体単位として、上述した何れかの単量体単位を含む共重合体を用いれば、電極のピール強度を高めることができる。また、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0013] 更に、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、前記酸性基含有単量体単位の含有割合に対する前記塩基性基含有単量体単位の含有割合の比が0.1以上2.0以下であることが好ましい。上述のモル比率で酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位を含めば、電極のピール強度を高めることができる。また、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子電極用スラリー組成物は、上述した電気化学素子電極用バインダー組成物の何れかと、電極活物質とを含むことを特徴とする。このように、上述した電気化学素子電極用バインダー組成物の何れかを使用すれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材

層を形成可能な電気化学素子電極用スラリー組成物が得られる。

[0015] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子用電極は、上述した電気化学素子電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備えることを特徴とする。このように、上述した電気化学素子電極用スラリー組成物を使用すれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電気化学素子用電極が得られる。

[0016] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子は、上述した電気化学素子用電極を備えることを特徴とする。このように、上述した電気化学素子用電極を使用すれば、高電圧サイクル特性などの特性に優れる電気化学素子が得られる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材層を形成可能な電気化学素子電極用バインダー組成物および電気化学素子電極用スラリー組成物が得られる。

また、本発明によれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電気化学素子用電極が得られる。

更に、本発明によれば、優れた高電圧サイクル特性を有する電気化学素子が得られる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、電気化学素子電極用スラリー組成物を調製する際に用いることができる。そして、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物を用いて調製した電気化学素子電極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池等の電気化学素子の電極を製造する際に用いることができる。更に、本発明の電気化学素子は、本発明の電気化学素子電極用スラリー組成物を用いて形成した、本発明の電気化学素子用電極を用いたことを特徴とする。

[0019] (電気化学素子電極用バインダー組成物)

本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、共重合体を含み、任意に、溶媒と、電気化学素子の電極に配合され得るその他の成分を更に含有する。ここで、本発明のバインダー組成物中の共重合体は、ニトリル基含有単量体単位を70.0モル%以上99.0モル%以下の含有割合で含み、そして更に酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の双方を含み、酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が0.8モル%以上10.0モル%以下であることを特徴とする。

なお、本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物は、実質的に溶媒を含まない、共重合体を含有する複数の粒子からなる粉体組成物であってもよい。

[0020] そして、本発明のバインダー組成物は、結着材として上述した共重合体を含有しているので、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材層を形成することができる。

なお、本発明のバインダー組成物を用いることで、電気化学素子の高電圧サイクル特性を高めることができる理由は定かではないが、以下の通りであると推察される。即ち、本発明のバインダー組成物に含有される共重合体は、共重合体に耐酸化性を付与しつつ電極活物質表面と良好に相互作用しうるニトリル基含有単量体単位を70.0モル%以上99.0モル%以下含む。そのため高電圧条件で繰り返し充放電を行った場合であっても、共重合体は電極活物質を良好に被覆し続けることができる。加えて、共重合体は酸性基含有単量体単位と塩基性基含有単量体の双方を、それらの割合の合計が0.8モル%以上10.0モル%以下となるように含んでいる。共重合体は、酸性基および塩基性基（特には酸性基）を介して電極活物質と良好に相互作用する一方、共重合体を構成するポリマー鎖間では、酸性基と塩基性基がイオン結合などにより相互作用することでポリマー強度が向上する。そのため、共重合体は電極活物質を一層良好に被覆することができ、また高電圧条件で繰り返し充放電を行った場合であっても、その接着性を安定して保持するこ

とができる。上述したニトリル基含有単量体単位、並びに酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の寄与が相まって、共重合体を含む電極合材層は、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させることができる。

[0021] <共重合体>

共重合体は、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物を使用して電極合材層を形成することにより製造した電極において、電極合材層に含まれる成分が電極合材層から脱離しないように保持する（即ち、結着材として機能する）。

[0022] [共重合体の組成]

共重合体は、ニトリル基含有単量体単位、酸性基含有単量体単位、および塩基性基含有単量体単位を含み、任意に、その他の単量体単位を含む。ニトリル基含有単量体単位、酸性基含有単量体単位、および塩基性基含有単量体単位以外の単量体単位としては、特に限定されないが、単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位、共役ジエン単量体単位、および芳香族ビニル単量体単位が挙げられる。

[0023] ーニトリル基含有単量体単位ー

ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、 α 、 β －エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 α 、 β －エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β －エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α －クロロアクリロニトリル、 α －ブromoアクリロニトリルなどの α －ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α －エチルアクリロニトリルなどの α －アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましい。

これらは、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。

[0024] そして、共重合体が含有するニトリル基含有単量体単位の割合は、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、70.0モル%以上99.0モル%以下であることが必要であり、75.0モル%以上であることが好ましく、80.0モル%以上であることがより好ましく、85.0モル%以上であることが更に好ましく、90.0モル%以上であることが特に好ましく、91.0モル%以上であることが最も好ましく、98.0モル%以下であることが好ましく、97.0モル%以下であることがより好ましい。共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記上限値を上回ると、電極の柔軟性が損なわれる。そのため充放電の繰り返しに伴う電極活物質の膨張および収縮等により電極が割れ易くなる。一方、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記下限値を下回ると、共重合体の耐酸化性が低下し、また共重合体が電極活物質を良好に被覆することができない。すなわち、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、耐酸化性に優れる共重合体により電極活物質を良好に被覆することができ、また電極の柔軟性も確保されるため、電気化学素子の高電圧サイクル特性を向上させることができる。そして、共重合体が電極活物質を良好に被覆するため、電極活物質表面における電解液の分解に起因するガス発生を抑制して、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。更に、電気化学素子の内部抵抗を低減することもできる。

[0025] 一酸性基含有単量体単位—

酸性基含有単量体単位を形成し得る酸性基含有単量体としては、例えば、カルボン酸基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、およびリン酸基含有単量体が挙げられる。酸性基含有単量体としてこれらの単量体を用いれば、電極のピール強度を高めることができる。また、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。なお、酸性基含有単量体は、ナトリウム塩やリチウム塩などの塩の形態であってもよい。

[0026] そして、カルボン酸基含有単量体としては、モノカルボン酸およびその誘

導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリーロキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸モノエステルが挙げられる。

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

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

[0027] また、スルホン酸基含有単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、3-アリロキシー-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

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

[0028] 更に、リン酸基含有単量体としては、例えば、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチル、などが挙げられる。

なお、本発明において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルお

よび／またはメタクリロイルを意味する。

[0029] これらの中でも、共重合体の重合安定性および電極のピール強度を向上させる観点からは、酸性基含有単量体としては、カルボン酸基含有単量体が好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。即ち、酸性基含有単量体単位は、カルボン酸基含有単量体単位であることが好ましく、(メタ)アクリル酸単位であることがより好ましく、メタクリル酸単位であることが更に好ましい。なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

また、酸性基含有単量体は、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。

[0030] そして、共重合体が含有する酸性基含有単量体単位の割合は、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5モル%以上であることがより好ましく、1.0モル%以上であることが更に好ましく、8.0モル%以下であることが好ましく、6.0モル%以下であることがより好ましく、5.0モル%以下であることが更に好ましく、3.0モル%以下であることが特に好ましい。共重合体中の酸性基含有単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が十分に確保された共重合体が電極活物質を良好に被覆することができ、また上記下限値以上であれば、電極のピール強度を向上させることができる。そのため、共重合体中の酸性基含有単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0031] 一塩基性基含有単量体単位—

塩基性基含有単量体単位を形成し得る塩基性基含有単量体としては、例えば、アミノ基含有単量体、アミド基含有単量体などの窒素含有官能基を有する単量体(但し、上述したニトリル基含有単量体を除く。)が挙げられる。塩基性基含有単量体としてこれらの単量体を用いれば、電極のピール強度を高めることができる。また、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上

させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。
なお、塩基性基含有単量体は、塩化物イオン等を含む塩の形態であってもよい。

[0032] そして、アミノ基含有単量体としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどが挙げられる。なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび/またはメタクリレートを意味する。

[0033] また、アミド基含有単量体としては、N-ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0034] これらの中でも、電極のピール強度を向上させる観点からは、塩基性基含有単量体としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノメタクリレート、アクリルアミドが好ましい。

また、塩基性基含有単量体は、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。

[0035] そして、共重合体が含有する塩基性基含有単量体単位の割合は、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、0.1モル%以上であることが好ましく、0.3モル%以上であることがより好ましく、0.5モル%以上であることが更に好ましく、4.0モル%以下であることが好ましく、3.0モル%以下であることがより好ましく、2.0モル%以下であることが更に好ましく、1.0モル%以下であることが特に好ましい。共重合体中の塩基性基含有単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が十分に確保された共重合体が電極活物質を良好に被覆することができる。また、共重合体中の塩基性基含有単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、共重合体を構成するポリマー鎖同士が、

塩基性と酸性基を介して一層良好に相互作用して、電極のピール強度を向上させることができる。そのため、共重合体中の塩基性基含有単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0036] 一酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計一

ここで、共重合体中の酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計は、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、0.8モル%以上10.0モル%以下であることが必要であり、1.0モル%以上であることが好ましく、1.7モル%以上であることがより好ましく、7.0モル%以下であることが好ましく、5.0モル%以下であることがより好ましく、3.0モル%以下であることが更に好ましい。上記二つの単量体単位の含有割合の合計が上記上限値を上回ると、ニトリル基含有単量体単位の含有割合を十分に確保することができず、共重合体が電極活物質を良好に被覆することができない。一方、上記二つの単量体単位の含有割合の合計が上記下限値を下回ると、電極のピール強度を確保することができない。すなわち、共重合体中の上記二つの単量体単位の含有割合の合計が上記範囲内であれば、共重合体により電極活物質を良好に被覆することができ、また電極のピール強度も確保されるため、電気化学素子の高電圧サイクル特性を向上させることができる。そして、共重合体が電極活物質を良好に被覆するため、電極活物質表面における電解液の分解に起因するガス発生を抑制して、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0037] 一酸性基含有単量体単位の含有割合に対する塩基性基含有単量体単位の含有割合の比一

ここで、共重合体中の酸性基含有単量体単位の含有割合に対する塩基性基含有単量体単位の含有割合の比（以下、「塩基性基／酸性基比」と略記する場合がある。）は、モル基準で、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.4以上であることが更に好ましく、2

． 0以下であることが好ましく、1． 5以下であることがより好ましく、1． 0以下であることが更に好ましい。塩基性基／酸性基比が上記上限値以下であれば、酸性基の対塩基性基量が十分に確保される。そのため共重合体を構成するポリマー鎖中の酸性基が、ポリマー鎖中の塩基性基と十分に相互作用すると共に、共重合体が酸性基を介して電極活物質に良好に接着することができる。また、塩基性基／酸性基比が上記下限値以上であれば、塩基性基の対酸性基量が十分に確保される。そのため共重合体を構成するポリマー鎖の塩基性基が、ポリマー鎖中の酸性基と十分に相互作用することができる。従って、塩基性基／酸性基比が上述の範囲内であれば、共重合体は、ポリマー鎖間の相互作用を強めて、電極のピール強度を確保することができる。そして、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させることができると共に、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0038] 一単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位一

単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を形成し得る単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体は、エチレン性不飽和結合を分子中に1つ有するモノカルボン酸エステルであり、当該単量体としては、例えば、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、2-エチルヘキシルアクリレートなどのオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのオクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメ

タクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；などが挙げられる。

これらの中でも、共重合体の調製時の反応性および重合安定性を確保しつつ、電極に柔軟性を付与して電極のピール強度を向上させる観点から、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。また、単官能エチレン性不飽和カルボン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。

[0039] そして、共重合体が含有する単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位の割合は、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、0.2モル%以上であることが好ましく、1.0モル%以上であることがより好ましく、20.0モル%以下であることが好ましく、15.0モル%以下であることがより好ましく、10.0モル%以下であることが更に好ましく、5.0モル%以下であることが特に好ましい。共重合体中の単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、共重合体が電解液中で過度に膨潤することもなく、共重合体が電極活物質を良好に被覆することができる。一方、共重合体中の単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、電極の柔軟性が向上し、例えば、充放電の繰り返しに伴い電極活物質が膨張および収縮した場合であっても、電極の割れを抑制することができる。従って、共重合体中の単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、電極のピール強度が確保される。

[0040] ー共役ジエン単量体単位ー

共役ジエン単量体単位を形成し得る共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、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、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類等の脂肪族共役ジエン単量体が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

そして、共重合体が含有する共役ジエン単量体単位の割合は、特に限定さ

れないが、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、0.8モル%以上であることが好ましく、10.0モル%以下であることが好ましい。

[0041] ー芳香族ビニル単量体単位ー

芳香族ビニル単量体単位を形成し得る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、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。なお、上述した酸性基含有単量体に含まれる単量体は、芳香族ビニル単量体には含まれないものとする。

そして、共重合体が含有する芳香族ビニル単量体単位は、特に限定されないが、共重合体の全繰り返し単位を100モル%とした場合、0.8モル%以上であることが好ましく、10.0モル%以下であることが好ましい。

[0042] [共重合体の調製]

共重合体は、例えば上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合することにより製造することができる。ここで、本発明において単量体組成物中の各単量体の含有割合は、共重合体における単量体単位（繰り返し単位）の含有割合に準じて定めることができる。

水系溶媒は、共重合体が分散可能なものであれば格別限定されず、水を単独で使用してもよいし、水と他の溶媒の混合溶媒を使用してもよい。

重合様式は、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様式も用いることができる。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ことができる。

そして、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤などは、一般に用いられるものを使用することができ、その使用量も、一般に使用される量とする。

上述のようにして得られる共重合体は、後述するようにバインダー組成物の調製に用いることができる。すなわち、本明細書は、上述した共重合体を

調製する工程を含む、電気化学素子電極用バインダー組成物の製造方法を開示する。具体的に、本明細書により開示される電気化学素子電極用バインダー組成物の製造方法は、ニトリル基含有単量体、酸性基含有単量体、および塩基性基含有単量体を含む単量体組成物を重合して、共重合体を調製する工程を含み、前記単量体組成物中の全単量体の合計を100モル%とした場合、全単量体に占める前記ニトリル基含有単量体の比率が70.0モル%以上99.0モル%以下であり、全単量体に占める前記酸性基含有単量体および前記塩基性基含有単量体の比率の合計が0.8モル%以上10.0モル%以下である、ことを特徴とする。

[0043] <溶媒>

バインダー組成物が任意に含むうる溶媒としては、特に限定されないが、有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン（NMP）などのアミド系極性有機溶媒；*N,N*-ジメチルスルホキシド；トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。中でも、溶媒としては、ケトン類、エステル類、アミド系極性有機溶媒、*N,N*-ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒が好ましく、NMPが特に好ましい。

[0044] <その他の成分>

バインダー組成物には、上記成分の他に、上記所定の共重合体以外の結着材、補強材、レベリング剤、粘度調整剤、電解液添加剤等の成分をバインダ

一組成物に含有させてもよい。これらは、特に限定されず公知のもの、例えば国際公開第2012/115096号に記載のものを使用することができる。また、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。なお、上記所定の共重合体以外の結着材や補強材などのその他の成分を使用する際には、バインダー組成物中の共重合体のポリマー鎖と、その他の成分の間の相互作用を向上させて電極の強度を高めるべく、その他の成分は、酸性基および塩基性基の少なくとも一方を有することが好ましい。例えば酸性基および／または塩基性基を有する結着材としては、P V D F等のフッ素含有重合体、水素化ニトリルゴム、またはバインダー組成物の溶媒に対して非溶解性である粒子状重合体であって、酸性基および／または塩基性基を有するものが挙げられる。

[0045] <バインダー組成物の調製>

本発明のバインダー組成物は、上記各成分を既知の方法で混合することにより調製することができる。なお、例えば、共重合体を水分散液の状態で調製した場合、既知の方法で水系溶媒を有機溶媒に置換して、必要に応じてその他の成分を添加することで、溶媒として有機溶媒を含むバインダー組成物を調製することができる。また、溶媒として有機溶媒を含むバインダー組成物は、上述した水分散液から水分を除去して粉体組成物を得て、この粉体組成物を有機溶媒に溶解させることで調製することもできる。

[0046] (電気化学素子電極用スラリー組成物)

本発明の電気化学素子電極用スラリー組成物は、電極活物質と、上述したバインダー組成物とを含み、導電材と、その他の成分を更に含有する。即ち、本発明のスラリー組成物は、通常、上述した溶媒中に、電極活物質と、上述した共重合体とを含有し、任意に、導電材と、その他の成分を更に含有する。そして、本発明のスラリー組成物は、上述したバインダー組成物を含んでいるので、本発明のスラリー組成物を用いて形成した電極合材層は、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させることができる。

[0047] <電極活物質>

ここで、電極活物質は、電気化学素子の電極において電子の受け渡しをする物質である。そして、例えば電気化学素子がリチウムイオン二次電池の場合には、電極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。

なお、以下では、一例として電気化学素子電極用スラリー組成物がリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0048] リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、 Co-Ni-Mn のリチウム含有複合酸化物 ($\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$)、 Ni-Mn-Al のリチウム含有複合酸化物、 Ni-Co-Al のリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNiO}_2$ 系固溶体、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の既知の正極活物質が挙げられる。

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

[0049] また、リチウムイオン二次電池用の負極活物質としては、例えば、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、およびこれらを組み合わせた負極活物質などが挙げられる。

[0050] ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいい、炭素系負極活物質としては、例えば炭素質材料と黒鉛質材料とが挙げられる。

[0051] そして、炭素質材料としては、例えば、易黒鉛性炭素や、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素などが挙げられる。

ここで、易黒鉛性炭素としては、例えば、石油または石炭から得られるタ

ールピッチを原料とした炭素材料が挙げられる。具体例を挙げると、コークス、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などが挙げられる。

また、難黒鉛性炭素としては、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体 (PFA)、ハードカーボンなどが挙げられる。

[0052] 更に、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

ここで、人造黒鉛としては、例えば、易黒鉛性炭素を含んだ炭素を主に 2800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

[0053] また、金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が500mAh/g以上である活物質をいう。金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属 (例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど) およびその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。これらの中でも、金属系負極活物質としては、ケイ素を含む活物質 (シリコン系負極活物質) が好ましい。シリコン系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を高容量化することができるからである。

[0054] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素 (Si)、ケイ素を含む合金、SiO、SiO_x、Si含有材料を導電性カーボンで被覆または複合化してなるSi含有材料と導電性カーボンとの複合化物などが挙げられる。なお、これらのシリコン系負極活物質は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類上を組み合わせ用いてもよい。

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

[0055] <バインダー組成物>

バインダー組成物としては、上述した共重合体を含有する本発明の電気化学素子電極用バインダー組成物を用いる。

[0056] ここで、電気化学素子電極用スラリー組成物中のバインダー組成物の含有割合は、電極活物質100質量部当たり、共重合体の量が0.3質量部以上となる量であることが好ましく、1.0質量部以上となる量であることがより好ましく、5.0質量部以下となる量であることが好ましく、4.0質量部以下となる量であることがより好ましい。スラリー組成物に、共重合体の量が上記範囲内となる量でバインダー組成物を含有させれば、電極のピール強度を高めることができる。また、電気化学素子の高電圧サイクル特性を更に向上させつつ、繰り返し充放電後のセルの膨らみを抑制することができる。

[0057] <導電材>

導電材は、電極活物質同士の電氣的接触を確保するためのものである。そして、導電材としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラックなど）、単層または多層のカーボンナノチューブ（多層カーボンナノチューブにはカップスタック型が含まれる）、カーボンナノホーン、気相成長炭素繊維、ポリマー繊維を焼成後に破碎して得られるミルドカーボン繊維、単層または多層グラフェン、ポリマー繊維からなる不織布を焼成して得られるカーボン不織布シートなどの導電性炭素材料；各種金属のファイバーまたは箔などを用いることができる。

これらは一種単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0058] なお、電気化学素子電極用スラリー組成物中の導電材の含有割合は、電極活物質100質量部当たり、0.1質量部以上であることが好ましく、0.

5質量部以上であることがより好ましく、1.0質量部以上であることが更に好ましく、5.0質量部以下であることが好ましく、4.0質量部以下であることがより好ましい。導電材の量が上記範囲内であれば、電極活物質同士の電氣的接触を十分に確保して、電気化学素子に優れた特性（出力特性など）を発揮させることができる。

[0059] <その他の成分>

スラリー組成物に配合し得るその他の成分としては、特に限定することなく、上述したバインダー組成物に配合し得るその他の成分と同様のものが挙げられる。また、その他の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0060] <スラリー組成物の調製>

上述したスラリー組成物は、上記各成分を混合することにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて、上記各成分と、任意に添加される溶媒とを混合することにより、スラリー組成物を調製することができる。なお、スラリー組成物の調製の際に任意に添加される溶媒としては、バインダー組成物の項で記載した溶媒と同じものを使用することができる。

[0061] (電気化学素子用電極)

本発明の電気化学素子用電極は、例えば集電体上に、上述した電気化学素子電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える。具体的に、電極合材層は、通常、上述した電気化学素子電極用スラリー組成物の乾燥物よりなり、電極合材層には、少なくとも、電極活物質と、上述した共重合体と、任意に、導電材と、その他の成分とが含有されている。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記電気化学素子電極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

そして、本発明の電気化学素子用電極では、上述した電気化学素子電極用

スラリー組成物を使用して電極合材層を形成しているので、当該電極合材層中では電極活物質が共重合体に良好に被覆され、またこの電極合材層を備える電極はピール強度に優れる。従って、本発明の電気化学素子用電極は、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させることが可能である。

[0062] <電気化学素子用電極の製造>

ここで、本発明の電気化学素子用電極の電極合材層は、例えば、上述したスラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て集電体上に形成することができる。

[0063] [塗布工程]

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

[0064] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0065] [乾燥工程]

集電体上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上のスラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極合材層を形成

し、集電体と電極合材層とを備える電気化学素子用電極を得ることができる。

[0066] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極のピール強度を向上させることができる。また、加圧処理時に、共重合体のガラス転移温度以上に加温すれば、電極合材層の密度を更に高めつつ、電極のピール強度を一層向上させることができる。また、電極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、電極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

[0067] (電気化学素子)

本発明の電気化学素子は、特に限定されることなく、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタであり、好ましくはリチウムイオン二次電池である。そして、本発明の電気化学素子は、本発明の電気化学素子用電極を備えることを特徴とする。このような電気化学素子は、高電圧サイクル特性などの特性に優れる。

[0068] ここで、以下では、以下では、一例として電気化学素子がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。本発明の電気化学素子としてのリチウムイオン二次電池は、通常、電極（正極および負極）、電解液、並びにセパレータを備え、正極および負極の少なくとも一方に本発明の電気化学素子用電極を使用する。

[0069] <電極>

ここで、本発明の電気化学素子としてのリチウムイオン二次電池に使用し得る、上述した電気化学素子用電極以外の電極としては、特に限定されることなく、既知の電極を用いることができる。具体的には、上述した電気化学素子用電極以外の電極としては、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極を用いることができる。

[0070] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウ

ム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶解やすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0071] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類を用いることが好ましい。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加することができる。

[0072] <セパレータ>

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、リチウムイオン二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリブテン、ポリ塩化ビニル)の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0073] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

本発明に従うリチウムイオン二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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

実施例および比較例において、正極のピール強度、並びに、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性および耐膨らみ性は、下記の方法で評価した。

<ピール強度>

集電体として、厚さ15 μ mのアルミ箔を準備した。調製した正極用スラリー組成物を、アルミ箔の一方の面に、乾燥後の塗布量が20mg/cm²になるように塗布した。そして、アルミ箔上の塗膜を60℃で20分、120℃で20分間乾燥後、120℃で2時間加熱処理して正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が3.7g/cm³の正極合材層を集電体上に備えるシート状正極を作製した。

作製したシート状正極を、幅1.0cm×長さ10cmの長方形に切り出し、試験片（評価用正極）とした。そして、試験片を、正極合材層側の表面を上にして試験台に固定した。次に、試験片の正極合材層側の表面にセロハンテープ（JIS Z1522に規定されるもの）を貼り付けた後、試験片の一端から180°方向（他端側）にセロハンテープを50mm/分の速度で引き剥がしたときの応力を測定した。測定を10回行い、その平均値を求めて、これをピール強度（N/m）とし、以下の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、正極合材層と集電体の密着強度に優れることを示す。

- A：ピール強度が90N/m以上
- B：ピール強度が70N/m以上90N/m未満
- C：ピール強度が50N/m以上70N/m未満
- D：ピール強度が30N/m以上50N/m未満
- E：ピール強度が30N/m未満

<高電圧サイクル特性>

製造したリチウムイオン二次電池について、45℃環境下で、4.4V、1Cの定電圧・定電流充電および3V、1Cの定電流放電の操作を100回（100サイクル）繰り返した。1サイクル終了時の放電容量に対する100サイクル終了時の放電容量の割合を容量維持率（= {（100サイクル終了時の放電容量）/（1サイクル終了時の放電容量）} × 100%）とし、以下の基準で評価した。容量維持率が大きいほど、高電圧サイクル特性に優れていることを示す。

- A：容量保持率が90%以上
- B：容量保持率が85%以上90%未満
- C：容量保持率が80%以上85%未満
- D：容量保持率が75%以上80%未満
- E：容量保持率が75%未満

<耐膨らみ性>

製造したリチウムイオン二次電池について、45℃の環境下で、4.4V

、1 Cの定電圧・定電流充電および3 V、1 Cの定電流放電の操作を1回行った。その後、リチウムイオン二次電池を流動パラフィンに浸漬し、その体積V0を測定した。体積V0の測定後、流動パラフィンから取り出し、更に、45℃の環境下で、上記充放電の操作を繰り返した。400サイクル後のリチウムイオン二次電池を流動パラフィンに浸漬し、その体積V1を測定した。そして、サイクル前後でのセルの体積変化率 ΔV (%) = $\{(V1 - V0) / V0\} \times 100$ を算出し、以下の基準で評価した。体積変化率 ΔV の値が小さいほど、セルの耐膨らみ性に優れていることを示す。

- A : 体積変化率 ΔV が35%未満
- B : 体積変化率 ΔV が35%以上45%未満
- C : 体積変化率 ΔV が45%以上55%未満
- D : 体積変化率 ΔV が55%以上

[0075] (実施例1)

<共重合体の調製>

メカニカルスターラーおよびコンデンサを装着した反応器Aに、窒素雰囲気下、イオン交換水85部、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れた後、攪拌しながら55℃に加熱し、過硫酸カリウム0.3部を5.0%水溶液として反応器Aに添加した。次いで、メカニカルスターラーを装着した上記とは別の容器Bに、窒素雰囲気下、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル93.3部(96.0モル%)、酸性基含有単量体としてメタクリル酸1.9部(1.2モル%)、塩基性基含有単量体としてジメチルアミノエチルメタクリレート2.3部(0.8モル%)、および単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としてn-ブチルアクリレート4.7部(2.0モル%)、並びに、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6部、ターシャリードデシルメルカプタン0.035部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル0.4部、およびイオン交換水80部を添加し、これを攪拌乳化させて単量体混合液を調製した。そして、この単量体混合液を攪拌乳化させた状態にて、5時間かけて一定の速度で反応器Aに添

加し、重合転化率が95%になるまで反応させ、共重合体の水分散液を得た。続いて得られた共重合体の水分散液に、NMPを共重合体の固形分濃度が7%になるよう添加した。そして90℃にて減圧蒸留を実施して水および過剰なNMPを除去し、共重合体のNMP溶液（正極用バインダー組成物、固形分濃度が8%）を得た。

<正極用スラリー組成物の調製>

正極活物質としてのリチウム含有コバルト酸化物（ LiCoO_2 ）95.0部と、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、デンカブラック粉状品）3.0部と、正極用バインダー組成物を共重合体の固形分換算で2.0部と、追加の溶媒として適量のNMPとをプラネタリーミキサーに加え、当該ミキサーで混合することにより、正極用スラリー組成物を調製した。なお追加のNMPの量は、得られる正極用スラリー組成物の温度25℃における粘度（B型粘度計（東機産業社製、「TVB-10」）を用い、60rpmで測定した値）が約4000mPa・sとなるように調整した。

そして、得られた正極用スラリー組成物を用いて試験片（評価用正極）を作製し、正極のピール強度を評価した。結果を表1に示す。

<正極の作製>

集電体として、厚さ15 μm のアルミ箔を準備した。上述のようにして調製した正極用スラリー組成物を、アルミ箔の一方の面に、乾燥後の塗布量が20mg/cm²になるように塗布した。そして、アルミ箔上の塗膜を60℃で20分、120℃で20分間乾燥後、120℃で2時間加熱処理した。同様の操作をアルミ箔のもう一方の面についても行い、正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が3.7g/cm³の正極合材層を集電体の両面に備えるシート状正極を作製した。このシート状正極を4.8cm×50cmの長方形に切り出し、正極とした。

<負極の作製>

負極活物質としての球状人造黒鉛（体積平均粒子径：12 μm ）90部と SiO_x （体積平均粒子径：10 μm ）10部との混合物、結着材としてのス

チレンブタジエンゴム（個数平均粒子径：180 nm、ガラス転移温度：10°C）1部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1部、および適量の水をプラネタリーミキサーにて攪拌し、負極用スラリー組成物を調製した。

次に、集電体として、厚さ15 μm の銅箔を準備した。上述のようにして調製した負極用スラリー組成物を、銅箔の一方の面に、乾燥後の塗布量が12 mg/cm^2 になるように塗布した。そして、銅箔上の塗膜を50°Cで20分、110°Cで20分間乾燥後、150°Cで2時間加熱処理した。同様の操作を銅箔のもう一方の面についても行い、負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延し、密度が1.8 g/cm^3 の負極合材層を集電体上に備えるシート状負極を作製した。このシート状負極を5.0 $\text{cm} \times 52 \text{ cm}$ の長方形に切り出し、負極とした。

<リチウムイオン二次電池の作製>

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

また、電解液（濃度1.0 MのLiPF₆溶液（溶媒は、ジメチルカーボネートに、添加剤としてのフルオロエチレンカーボネートを、フルオロエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=1/2（質量比）の割合で添加して得られる混合物に、さらに添加剤としてのビニレンカーボネートを2質量%添加した混合溶液）を準備した。

その後、圧縮後の捲回体をアルミ製ラミネートケース内に3.2 gの電解液とともに収容した。そして、負極の所定の箇所にニッケルリード線を接続し、正極の所定の箇所にアルミニウムリード線を接続したのち、ケースの開口部を熱で封口し、リチウムイオン二次電池とした。このリチウムイオン二次電池は、幅35 mm、高さ48 mm、厚さ5 mmのパウチ形であり、電池の公称容量は720 mAhであった。

そして、作製したリチウムイオン二次電池について、高電圧サイクル特性および耐膨らみ性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0076] (実施例 2 ~ 12)

共重合体の調製時に表 1 に記載の単量体組成を採用した以外は、実施例 1 と同様にして、共重合体の NMP 溶液（正極用バインダー組成物）、正極用スラリー組成物、正極、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0077] (比較例 1 ~ 5)

共重合体の調製時に表 1 に記載の単量体組成を採用した以外は、実施例 1 と同様にして、共重合体の NMP 溶液（正極用バインダー組成物）、正極用スラリー組成物、正極、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0078] (比較例 6)

比較例 1 と同様にして調製した共重合体の NMP 溶液に、共重合体 100 部（固形分換算）当たり 2.35 部のトリエチルアミン（塩基性化合物）を添加し、十分に攪拌して正極用バインダー組成物を調製した。なお、正極用バインダー組成物中、共重合体に含まれる酸性基含有単量体単位（メタクリル酸単位）に対するトリエチルアミンのモル比率は 1.0 であった。

正極用スラリー組成物の調製時に、上述のようにして得られた正極用バインダー組成物を使用した以外は、比較例 1 と同様にして、正極用スラリー組成物、正極、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0079] なお、表 1 中

「AN」は、アクリロニトリル単位を示し、

「MAA」は、メタクリル酸単位を示し、

「NaSS」は、スチレンスルホン酸ナトリウム単位を示し、

「PM」は、リン酸-2-メタクリロイルオキシエチル単位を示し、

「DMMA」は、ジメチルアミノエチルメタクリレート単位を示し、

「DEMA」は、ジエチルアミノエチルメタクリレート単位を示し、
「AAm」は、アクリルアミド単位を示し、
「BA」は、n-ブチルアクリレート単位を示し、
「EA」は、エチルアクリレート単位を示し、
「TEA」は、トリエチルアミンを示し、
「LCO」は、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) を示し、
「AcB」は、アセチレンブラックを示す。

[0080]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6					
スラリー組成物	バインダー組成物	共重合体	組成	二トリル含有単量体単位	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN				
				種類	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN		
				含有割合 [モル%]	96.0	91.0	81.0	80.0	96.0	96.0	96.0	94.8	96.3	91.0	97.9	70.0	95.0	95.0	83.5	96.0	80.0	95.0	95.0	
				種類	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
				酸性基含有単量体単位	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	MASS	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基
				含有割合 [モル%]	1.2	5.0	5.0	3.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	5.0	1.2	3.0	1.5	1.5	1.5	10.0	0.3	1.2	1.5	1.5
				種類	DMMA	DMMA	DEMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DEMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA	DMMA
				塩基性基含有単量体単位	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	DMMA	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基	アミノ基
				含有割合 [モル%]	0.8	2.0	4.0	2.0	0.8	0.8	0.8	2.0	0.2	2.0	0.8	2.0	2.0	2.0	1.5	3.0	0.2	0.8	2.0	0.8
				種類	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	EA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA
単量体含有割合 [モル%]	2.0	2.0	10.0	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.1	25.0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	38.0	3.5				
酸性基含有単量体単位	含有割合	2.0	7.0	9.0	5.0	2.0	2.0	2.0	3.2	1.7	7.0	2.0	5.0	1.5	1.5	13.0	0.5	2.0	2.0	1.5				
塩基性基含有単量体単位	含有割合	0.67	0.4	0.8	0.67	0.67	0.67	1.67	0.13	0.13	0.4	0.67	0.67	-	-	0.3	0.67	0.67	0.67	-				
塩基性基含有単量体単位/酸性基含有単量体単位	モル比	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0				
配合量 [質量部]	配合量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TEA				
正極活物質	電極材料	正極活物質	種類	共重合体中の酸性基含有単量体単位に対するモル比率 [-]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
				種類	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO		
				配合量 [質量部]	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	
				配合量 [質量部]	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
評価	高電圧サイクル特性	評価	高電圧サイクル特性	ヒール強度	A	A	A	A	A	A	B	B	A	C	D	B	E	B	C	D				
				耐膨らみ性	A	B	C	C	A	A	A	B	B	B	A	C	D	D	D	E	E	D	E	

[0081] 表1より、ニトリル基含有単量体単位、酸性基含有単量体単位、および塩基性基含有単量体単位を含み、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が所定の範囲内であり、酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が所定の範囲内である共重合体を含むバインダー組成物を用いた実施例1～12では、ピール強度に優れる正極、並びに高電圧サイクル特性および耐膨らみ性に優れるリチウムイオン二次電池を製造できることが分かる。

また、表1より、塩基性基含有単量体単位を含まない共重合体を含むバインダー組成物を用いた比較例1では、正極のピール強度が低下し、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性が低下してしまうことが分かる。

更に、表1より、酸性基含有単量体単位を含まない共重合体を含むバインダー組成物を用いた比較例2では、正極のピール強度が低下し、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性および耐膨らみ性が低下してしまうことが分かる。

そして、表1より、酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が多い共重合体を含むバインダー組成物を用いた比較例3では、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性および耐膨らみ性が低下してしまうことが分かる。

また、表1より、酸性基含有単量体単位および塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が少ない共重合体を含むバインダー組成物を用いた比較例4では、正極のピール強度が低下し、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性および耐膨らみ性が低下してしまうことが分かる。

更に、表1より、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が少ない共重合体を含むバインダー組成物を用いた比較例5では、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性および耐膨らみ性が低下してしまうことが分かる。

そして、表1より、塩基性基含有単量体単位を含まない共重合体と塩基性化合物を含むバインダー組成物を用いた比較例6では、正極のピール強度が低下し、リチウムイオン二次電池の高電圧サイクル特性が低下してしまうこ

とが分かる。これは、共重合体中の塩基性基含有単量体単位に替えて塩基性化合物を使用しても、共重合体を構成するポリマー鎖間で相互作用が生じず、酸性基含有単量体単位と塩基性基含有単量体単位の双方を含有する共重合体を用いた場合に比して、ポリマー強度が劣るためであると推察される。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電極合材層を形成可能な電気化学素子電極用バインダー組成物および電気化学素子電極用スラリー組成物が得られる。

また、本発明によれば、電気化学素子に優れた高電圧サイクル特性を発揮させる電気化学素子用電極が得られる。

更に、本発明によれば、優れた高電圧サイクル特性を有する電気化学素子が得られる。

請求の範囲

- [請求項1] 共重合体を含有する電気化学素子電極用バインダー組成物であって、
- 前記共重合体が、ニトリル基含有単量体単位、酸性基含有単量体単位、および塩基性基含有単量体単位を含み、前記共重合体中の前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が70.0モル%以上99.0モル%以下であり、前記共重合体中の前記酸性基含有単量体単位および前記塩基性基含有単量体単位の含有割合の合計が0.8モル%以上10.0モル%以下である、電気化学素子電極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記共重合体が、更に単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位を含み、前記共重合体中の前記単官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体単位の含有割合が0.2モル%以上20.0モル%以下である、請求項1に記載の電気化学素子電極用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記塩基性基含有単量体単位が、アミノ基含有単量体単位およびアミド基含有単量体単位の少なくとも一方である、請求項1又は2に記載の電気化学素子電極用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記酸性基含有単量体単位が、カルボン酸基含有単量体単位、スルホン酸基含有単量体単位、およびリン酸基含有単量体単位からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項1～3の何れかに記載の電気化学素子電極用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記共重合体の、前記酸性基含有単量体単位の含有割合に対する前記塩基性基含有単量体単位の含有割合の比が0.1以上2.0以下である、請求項1～4の何れかに記載の電気化学素子電極用バインダー組成物。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の電気化学素子電極用バインダー組成物と、電極活物質とを含む、電気化学素子電極用スラリー組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の電気化学素子電極用スラリー組成物を用いて形成

した電極合材層を備える、電気化学素子用電極。

[請求項8] 請求項7に記載の電気化学素子用電極を備える、電気化学素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08F220/44(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, C08F220/44, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/139

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/91001 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), & US 2013/0280606 A1 & EP 2660908 A1 & KR 10-2013-0143617 A	1-8
A	JP 2010-92719 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), (Family: none)	1-8
A	JP 2015-162384 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 September 2015 (07.09.2015), (Family: none)	1-8
A	JP 2014-120411 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 30 June 2014 (30.06.2014), (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June 2017 (13.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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/JP2017/012175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-122913 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), (Family: none)	1-8

In the description of the present application, only a copolymer in which AAm, DMMA or DEMA is used as the "basic group-containing monomer" is demonstrated specifically. However, it cannot be considered commonly that an amide such as AAm exhibits basic properties. Even though other statements in the description are reviewed, it is impossible to regard the matter that the monomer is "basic" as a means for solving the problem and it is also impossible to find a basis on which the scope of the "basic group-containing monomer" can be identified, in light of the concrete examples in which the above-mentioned specific monomers are used.

In addition, even when it is understood that the "basic group-containing monomer" represents just an "amino group-containing monomer" or an "amide group-containing monomer", it cannot be regarded from the chemical viewpoint that a monomer that has an amino group in the molecule and is obviously included within the scope of an "acidic group-containing monomer" mentioned in the present application, e.g., AMPS, can act as an "acidic group-containing monomer" and develops the same function as those of AAm, DMMA and DEMA (similar comments can apply to an amino group: for example, there is an "acidic group-containing monomer" having a tertiary amino group in the molecule and also having an acidic group at a terminal thereof). Therefore, it is impossible to find a basis on which the term "basic group-containing monomer" can be expanded to an arbitrary "amino group-containing monomer" and an arbitrary "amide group-containing monomer" in the statements in the description, in light of the specific concrete examples.

Consequently, the inventions of claims 1-8 exceed the content set forth in the description of the present application, and do not comply with the requirement concerning the support prescribed under PCT Article 6.

Such being the case, the search was carried out only on a part in which the "basic group-containing monomer", the "amino group-containing monomer" or the "amide group-containing monomer" recited in each of the claims is AAm, DMMA or DEMA.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08F220/44(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M4/62, C08F220/44, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/139</p>															
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/91001 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.07.05 & US 2013/0280606 A1 & EP 2660908 A1 & KR 10-2013-0143617 A</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-92719 A (日立化成工業株式会社) 2010.04.22 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-162384 A (日本ゼオン株式会社) 2015.09.07 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2012/91001 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.07.05 & US 2013/0280606 A1 & EP 2660908 A1 & KR 10-2013-0143617 A	1-8	A	JP 2010-92719 A (日立化成工業株式会社) 2010.04.22 (ファミリーなし)	1-8	A	JP 2015-162384 A (日本ゼオン株式会社) 2015.09.07 (ファミリーなし)	1-8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	WO 2012/91001 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.07.05 & US 2013/0280606 A1 & EP 2660908 A1 & KR 10-2013-0143617 A	1-8													
A	JP 2010-92719 A (日立化成工業株式会社) 2010.04.22 (ファミリーなし)	1-8													
A	JP 2015-162384 A (日本ゼオン株式会社) 2015.09.07 (ファミリーなし)	1-8													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">13.06.2017</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">27.06.2017</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 X</td> <td style="width:30%; text-align: center;">3 3 4 4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">小川 知宏</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3 4 7 7</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	3 3 4 4	小川 知宏			電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 7				
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	3 3 4 4													
小川 知宏															
電話番号 03-3581-1101 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
A	JP 2014-120411 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2014.06.30 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-122913 A (三菱レイヨン株式会社) 2013.06.20 (ファミリーなし)	1-8

本願明細書に具体的に示されるのは、「塩基性基含有単量体」として AAm,DMMA,DEMA を用いた共重合体のみであるが、通常 AAm 等のアミドが塩基性を示すとはいえないところ、明細書の他の記載を参酌しても、これら特定の単量体を用いた具体例をもって単量体が「塩基性」であることを課題解決のための手段とし、「塩基性基含有単量体」なる範囲を画定する根拠を見いだすことはできない。

また、「塩基性基含有単量体」が単に「アミノ基含有単量体」「アミド基含有単量体」を示すと解した場合であっても、例えば AMPS 等のような、アミド基を分子内に有する一方で明らかに本願で言うところの「酸性基含有単量体」にも含まれる単量体が、「酸性基含有単量体」として機能しつつさらに AAm,DMMA,DEMA と同等の機能を発現するとは化学的には認められないので（アミノ基についても同様：例えば三級アミノ基を分子内に有し末端に酸性基を有する「酸性基含有単量体」も存在する）、やはり特定の具体例をもって任意の「アミノ基含有単量体」「アミド基含有単量体」なる範囲にまで拡張する根拠を明細書の記載に見いだすことができない。

したがって、請求項 1～8 に係る発明は、明細書に記載した範囲を超えるものであり、PCT 第 6 条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。

よって調査は、各請求項に記載される「塩基性基含有単量体」「アミノ基含有単量体」「アミド基含有単量体」が AAm,DMMA,DEMA である部分についてのみ行った。