(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/148064 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001655

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

(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 2013-060809 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) 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: 山本　徳一(YAMAMOTO, Norikazu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

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

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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**: SLURRY COMPOSITION FOR NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池

(57) **Abstract**: This slurry composition contains a negative-electrode active material, a particulate binder, a water-soluble polymer, and water. The particulate binder contains a first particulate binder and a second particulate binder. The first particulate binder: contains a copolymer (A) that has aliphatic conjugated-diene monomer units and aromatic vinyl monomer units; swells by 110-200 mass % in an electrolyte solution; has a glass transition point between −30°C and 60°C, inclusive; and has a gel content of 70-98 mass%. The second particulate binder: contains a copolymer (B) that has aliphatic conjugated-diene monomer units and aromatic vinyl monomer units; swells by 250-600 mass% in an electrolyte solution; and has a gel content of 70-98 mass%.

(57) 要約:　本発明のスラリー組成物は、負極活物質と、粒子状結着材と、水溶性重合体と、水とを含み、粒子状結着材が、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ａ）を含み、電解液膨潤度が１１０～２００質量%であり、ガラス転移点が－３０～６０℃であり、かつ、ゲル含有量が７０～９８質量%である第１粒子状結着材と、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）を含み、電解液膨潤度が２５０～６００質量%であり、かつ、ゲル含有量が７０～９８質量%である第２粒子状結着材とを含む。

WO 2014/148064 A1

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池

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組成物、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そのため、近年では、リチウムイオン二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

[0003] ここで、リチウムイオン二次電池用の電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備えている。そして、電極合材層は、例えば、電極活物質およびバインダー（結着材）と、必要に応じて配合される導電材などとを分散媒に分散させてなるスラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成される。そこで、近年では、リチウムイオン二次電池の更なる性能向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられるスラリー組成物に配合する各種材料の改良が試みられている。

[0004] そして、例えば、リチウムイオン二次電池用の負極の形成に用いられる負極用スラリー組成物について、結着材を改良することによりリチウムイオン二次電池の性能を向上させることが提案されている。具体的には、例えば特許文献１では、数平均粒子径が８０～１２０ｎｍであり、ガラス転移点が５～５０℃であり、かつ、トルエンゲル含有量が７０％以上である重合体ラテックス（ａ）と、数平均粒子径が１５０～２８０ｎｍであり、ガラス転移点が－５０℃～０℃であり、かつ、トルエンゲル含有量が７０％以上である重合体ラテックス（ｂ）とを含む結着材を用いた負極用スラリー組成物が提案

されている。また、例えば特許文献２では、結合スチレン量が２０質量％以上７０質量％以下のスチレンブタジエン共重合体（ａ）と、結合スチレン量が８０質量％以上１００質量％未満のスチレンブタジエン共重合体（ｂ）とを含む結着材を用いた負極用スラリー組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－４０２２８号公報

特許文献2：特開２０００－６７８７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、リチウムイオン二次電池においては、充放電に伴って、負極に含まれる電極活物質（以下「負極活物質」という。）が膨張および収縮することがある。そして、負極活物質の膨張および収縮が繰り返されると、次第に負極が膨らみ、二次電池が変形してサイクル特性などの電気的特性が低下する可能性がある。

そのため、リチウムイオン二次電池においては、充放電に伴う負極の膨れを抑制して、サイクル特性などの電気的特性を向上することが求められている。

[0007] また、リチウムイオン二次電池用の負極では、充放電に伴って負極活物質が膨張および収縮する場合であっても負極活物質同士および負極活物質と集電体とを結着材で良好に結着して負極活物質が集電体から脱落するのを防止すると共に、負極を電解液に浸漬した際の電極合材層（負極合材層）内でのリチウムイオンの伝導性を確保することが求められている。即ち、リチウムイオン二次電池用負極には、負極合材層と集電体との密着性を向上させると共に電解液中における負極合材層内のリチウムイオンの伝導性を確保して、サイクル特性やレート特性などの電気的特性を向上することが求められている。

[0008] しかし、上記従来の負極用スラリー組成物を用いて形成した負極では、充放電に伴う負極の膨れの抑制と、負極合材層と集電体との密着性向上と、負極合材層内のリチウムイオンの伝導性確保との全てを十分に高いレベルで達成することができなった。そのため、上記従来の負極用スラリー組成物を用いて形成した負極および当該負極を用いたリチウムイオン二次電池には、充放電に伴う負極の膨れを抑制すると共に、サイクル特性やレート特性などの電気的特性を更に向上するという点において改善の余地があった。

[0009] そこで、本発明は、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができるリチウムイオン二次電池用負極を提供することを目的とする。また、本発明は、当該リチウムイオン二次電池用負極を形成することができるリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

更に、本発明は、負極の膨れを抑制することができると共に、電気的特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の性状を有する第１粒子状結着材と、所定の性状を有する第２粒子状結着材とを結着材として用いることにより、充放電に伴う負極の膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0011] 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、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、負極活物質と、粒子状結着材と、水溶性重合体と、水とを含み、前記粒子状結着材が、第１粒子状結着材と、第２粒子状結着材とを含み、前記第１粒子状結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ａ）を含み、電解液膨潤度が１１０質量％以上２００質量％以下であり、ガラス転移点が－３０℃以上６０℃以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下であり、前記第２粒子状結着材は、脂肪族共役

ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）を含み、電解液膨潤度が２５０質量％以上６００質量％以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下であることを特徴とする。このように、所定の性状を有する第１粒子状結着材と、所定の性状を有する第２粒子状結着材とを結着材として含むスラリー組成物を用いれば、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができるリチウムイオン二次電池用負極を形成することができる。また、上述した結着材に加えて水溶性重合体も含むスラリー組成物を用いれば、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極の充放電に伴う膨れを更に抑制することができる。

[0012] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、前記第２粒子状結着材が、－１００℃以上１０℃未満の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有し、かつ、１０℃以上１００℃以下の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有することが好ましい。第２粒子状結着材が、－１００℃以上１０℃未満の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有し、かつ、１０℃以上１００℃以下の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有する場合、スラリー組成物を用いて形成した負極を使用する際の第２粒子状結着材の弾性を適度な大きさとして、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができるからである。

[0013] また、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、固形分換算で、前記第１粒子状結着材１００質量部当たり、前記第２粒子状結着材を１質量部以上１００質量部以下含むことが好ましい。第２粒子状結着材の量を第１粒子状結着材１００質量部当たり１質量部以上１００質量部以下とすれば、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極の充放電に伴う膨れを十分に抑制し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性などの電気的特性を十分に向上させることができるからである。

[0014] 更に、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、前記粒子状結着材が、第３粒子状結着材を更に含み、前記第３粒子状結着材は、（

メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体（Ｃ）を含み、かつ、表面酸量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましい。所定の性状を有する第３粒子状結着材を第１粒子状結着材および第２粒子状結着材と併用すれば、リチウムイオン二次電池の低温出力特性などの電気的特性を向上させることができるからである。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

[0015] また、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、固形分換算で、前記粒子状結着材１００質量部当たり、前記第３粒子状結着材を５質量部以上３０質量部以下含むことが好ましい。第３粒子状結着材の量を粒子状結着材１００質量部当たり５質量部以上３０質量部以下とすれば、リチウムイオン二次電池の低温出力特性などの電気的特性を十分に向上させつつ、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材の量を十分に確保して充放電に伴う負極の膨れの抑制およびリチウムイオン二次電池の電気的特性の向上を達成することができるからである。

[0016] 更に、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、前記負極活物質が、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質とを含むことが好ましい。負極活物質が、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質とを含む場合、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池を高容量化しつつ、シリコン系負極活物質の使用による負極の膨らみの増大を、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材、並びに、水溶性重合体により抑制することができるからである。

[0017] そして、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、前記炭素系負極活物質１００質量部当たり、前記シリコン系負極活物質を１質量部以上１００質量部以下含むことが好ましい。負極活物質が、炭素系負極活物質１００質量部当たりシリコン系負極活物質を１質量部以上１００質量部以下含む場合、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池を高容量化しつつ、シリコン系負極活

物質の使用による負極の膨らみの増大を、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材、並びに、水溶性重合体により抑制することができるからである。

[0018] また、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、前記シリコン系負極活物質が、ＳｉＯおよびSiO_2の少なくとも一方と、Ｓｉとを含有するSiO_x（但し、０．０１≦ｘ＜２）を含むことが好ましい。シリコン系負極活物質がSiO_xを含む場合、充放電時の負極活物質の体積変化の増大を抑制しつつ、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いた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。

[0019] そして、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、前記シリコン系負極活物質が、Ｓｉ含有材料と導電性カーボンとの複合化物を含むことが好ましい。シリコン系負極活物質がＳｉ含有材料と導電性カーボンとの複合化物を含む場合、充放電時の負極活物質の体積変化の増大を抑制しつつ、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができるからである。

[0020] 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、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、上述したリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の何れかを集電体上に塗布し、前記集電体上に塗布された前記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に負極合材層を形成してなることを特徴とする。このように、上述したリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を用いて負極合材層を形成すれば、充放電に伴う負極の膨れを抑制することができると共に、当該負極を使用したリチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

[0021] 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、本発明のリチウムイオン二次電池は、上述したリチウムイオン二次電池用負極を備えることを特徴とする。上述したリチウムイオン二次電池用負

極を使用すれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制することができると共に、優れた電気的特性が得られる。

発明の効果

[0022] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物によれば、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができるリチウムイオン二次電池用負極を形成することができる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極によれば、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池によれば、負極の膨れを抑制することができると共に、優れた電気的特性が得られる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池の負極を形成する際に用いられる。そして、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を用いて製造することができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いたことを特徴とする。

[0024] （リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物）

本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、水系媒体を分散媒とした水系スラリー組成物であり、負極活物質と、粒子状結着材と、水溶性重合体と、水とを含む。そして、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、粒子状結着材として下記（Ｉ）および（ＩＩ）の粒子状結着材を併用することを特徴とする。

（Ｉ）脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ａ）を含み、電解液膨潤度が１１０質量％以上２００質量％以下

であり、ガラス転移点が－３０℃以上６０℃以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下である第１粒子状結着材

（ＩＩ）脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）を含み、電解液膨潤度が２５０質量％以上６００質量％以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下である第２粒子状結着材

[0025] なお、本発明において、粒子状結着材の「電解液膨潤度」、「ゲル含有量」および「ガラス転移点」は、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。また、本明細書において「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構造単位が含まれている」ことを意味する。

[0026] ＜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子の受け渡しをする物質である。

そして、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。リチウムを吸蔵および放出し得る物質としては、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。

[0027] 炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドープ」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。

[0028] 炭素質材料は、炭素前駆体を２０００℃以下で熱処理して炭素化させることによって得られる、黒鉛化度の低い（即ち、結晶性の低い）材料である。なお、炭素化させる際の熱処理温度の下限は特に限定されないが、例えば５００℃以上とすることができる。

そして、炭素質材料としては、例えば、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素や、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。

[0029] 黒鉛質材料は、易黒鉛性炭素を２０００℃以上で熱処理することによって得られる、黒鉛に近い高い結晶性を有する材料である。なお、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば５０００℃以下とすることができる。

そして、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。

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２５００℃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。

[0030] 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等）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、燐化物等が用いられる。

[0031] そして、金属系負極活物質の中でも、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。

[0032] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Ｓｉ）、ケイ素とコバルト、ニッケル、鉄などとの合金、SiO_x、Ｓｉ含有材料と炭素材料との混

合物、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。

[0033] ここで、SiO_xは、ＳｉＯおよびSiO_2の少なくとも一方と、Ｓｉとを含有する化合物であり、ｘは、通常、０．０１以上２未満である。そして、SiO_xは、例えば、一酸化ケイ素（ＳｉＯ）の不均化反応を利用して形成することができる。具体的には、SiO_xは、ＳｉＯを、任意にポリビニルアルコールなどのポリマーの存在下で熱処理し、ケイ素と二酸化ケイ素とを生成させることにより、調製することができる。なお、熱処理は、ＳｉＯと、任意にポリマーとを粉砕混合した後、不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

[0034] Ｓｉ含有材料と炭素材料との混合物としては、ケイ素やSiO_xなどのＳｉ含有材料と、炭素質材料や黒鉛質材料などの炭素材料とを、任意にポリビニルアルコールなどのポリマーの存在下で粉砕混合したものが挙げられる。なお、炭素質材料や黒鉛質材料としては、炭素系負極活物質として使用し得る材料を用いることができる。

[0035] Ｓｉ含有材料と導電性カーボンとの複合化物としては、例えば、ＳｉＯと、ポリビニルアルコールなどのポリマーと、任意に炭素材料との粉砕混合物を、例えば不活性ガス雰囲気下で熱処理してなる化合物を挙げることができる。ここで、粉砕混合物を熱処理する際の温度が高い場合には、炭化したポリマーや任意成分として配合した炭素材料よりなる導電性カーボンのマトリックス中にＳｉＯの不均化反応により生成したSiO_xが分散した複合化物（Ｓｉ－SiO_x－Ｃ複合体）が生成する。また、粉砕混合物を熱処理する際の温度が比較的低い場合には、ＳｉＯ中のＳｉの一部が導電性カーボンで置換された複合化物（ＳｉＯ－Ｃ）が生成する。

[0036] ここで、炭素系負極活物質や金属系負極活物質を負極活物質として用いた場合、これらの負極活物質は充放電に伴って膨張および収縮する。そのため、これらの負極活物質を使用した場合には、通常、負極活物質の膨張および収縮の繰り返しに起因して、負極が次第に膨らみ、二次電池が変形してサイクル特性などの電気的特性が低下する可能性がある。特に、シリコン系負極

活物質を負極活物質として用いた場合には、リチウムイオン二次電池の使用開始初期の負極の膨らみが大きく、電気的特性が低下する。しかし、本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成した負極では、所定の性状を有する２種類の粒子状結着材を併用し、更に、水溶性重合体を使用しているので、リチウムイオン二次電池の使用開始初期および充放電を繰り返した後の双方において、負極活物質の膨張および収縮に起因した負極の膨らみを抑制し、サイクル特性などの電気的特性を向上することができる。

[0037] なお、上記シリコン系負極活物質を用いれば、リチウムイオン二次電池を高容量化することはできるものの、一般に、シリコン系負極活物質は充放電に伴って大きく（例えば５倍程度に）膨張および収縮する。そこで、負極の膨れの発生を十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池を高容量化する観点からは、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質との混合物を負極活物質として用いることが好ましい。

[0038] ここで、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質との混合物を負極活物質として用いる場合、負極の膨れの発生を十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池を十分に高容量化する観点からは、炭素系負極活物質として人造黒鉛を使用することが好ましく、シリコン系負極活物質としてＳｉ、SiO_x、Ｓｉ含有材料と炭素材料との混合物およびＳｉ含有材料と導電性カーボンとの複合化物からなる群より選択される一種以上を用いることが好ましく、シリコン系負極活物質としてＳｉ含有材料と導電性カーボンとの複合化物を用いることが更に好ましく、導電性カーボンのマトリックス中にSiO_xが分散した複合化物（Ｓｉ－SiO_x－Ｃ複合体）を用いることが特に好ましい。これらの負極活物質は、比較的大量のリチウムを吸蔵および放出し得る一方で、リチウムを吸蔵および放出した際の体積変化が比較的小さい。従って、これらの負極活物質を用いれば、充放電時の負極活物質の体積変化の増大を抑制しつつ、スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができる。

[0039] また、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質との混合物を負極活物質として用いる場合、負極の膨れの発生を十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池を十分に高容量化する観点からは、負極活物質は、炭素系負極活物質１００質量部当たりシリコン系負極活物質を１質量部以上１００質量部以下含むことが好ましく、１質量部以上４５質量部以下含むことがより好ましく、１質量部以上２０質量部以下含むことが更に好ましく、１質量部以上１５質量部以下含むことが特に好ましく、１質量部以上６質量部以下含むことが最も好ましい。炭素系負極活物質１００質量部当たりのシリコン系負極活物質の量を１質量部以上とすれば、リチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができるからである。また、炭素系負極活物質１００質量部当たりのシリコン系負極活物質の量を１００質量部以下とすれば、負極の膨れの発生を十分に抑制することができるからである。

[0040] ここで、負極活物質の粒子径や比表面積は、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。

[0041] ＜粒子状結着材＞

粒子状結着材は、本発明のスラリー組成物を用いて集電体上に負極合材層を形成することにより製造した負極において、負極合材層に含まれる成分が負極合材層から脱離しないように保持しうる成分である。一般的に、負極合材層における粒子状結着材は、電解液に浸漬された際に、電解液を吸収して膨潤しながらも粒子状の形状を維持し、負極活物質同士を結着させ、負極活物質が集電体から脱落するのを防ぐ。また、粒子状結着材は、負極合材層に含まれる負極活物質以外の粒子をも結着し、負極合材層の強度を維持する役割も果たしている。

[0042] そして、本発明のスラリー組成物では、当該スラリー組成物を用いて形成した負極の充放電に伴う膨れを抑制すると共に、当該負極を用いたリチウムイオン二次電池の電気的特性（例えば、サイクル特性や充電受入性など）を向上させるために、粒子状結着材として、以下の第１粒子状結着材と第２粒子状結着材とを併用することを特徴とする。なお、本発明のスラリー組成物

は、粒子状結着材として、以下の第１粒子状結着材および第２粒子状結着材以外の第３粒子状結着材を含んでいてもよい。

[0043] ［第１粒子状結着材］

第１粒子状結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ａ）を含む結着材、より好ましくは脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ａ）よりなる結着材である。

そして、第１粒子状結着材は、電解液膨潤度が１１０質量％以上２００質量％以下であり、ガラス転移点が－３０℃以上６０℃以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下であることが必要である。

[0044] ここで、本発明のスラリー組成物を用いて負極を形成した際に、第１粒子状結着材は、負極合材層と集電体との密着性や、負極を電解液に浸漬した際の負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保しつつ、負極の膨れを抑制する機能を発揮する。

[0045] そのため、第１粒子状結着材では、剛性が低くて柔軟な繰り返し単位であり、負極合材層と集電体との密着性を高めることが可能な脂肪族共役ジエン単量体単位と、重合体の電解液への溶解性を低下させて粒子状結着材の安定性を高めることが可能な芳香族ビニル単量体単位とを有する共重合体（Ａ）を用いる。

なお、共重合体（Ａ）中における芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、脂肪族共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との合計量に対し、４２質量％以上であることが好ましく、４９質量％以上であることがより好ましく、５５質量％以上であることが更に好ましく、８７質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることが更に好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有割合（芳香族ビニル単量体単位／（脂肪族共役ジエン単量体単位＋芳香族ビニル単量体単位））が４２質量％未満の場合、第１粒子状結着材の柔軟性が高くなりすぎて負極の膨れを抑制する機能を十分に発揮できない虞がある。また、芳香族

ビニル単量体単位の含有割合が８７質量％超の場合、第１粒子状結着材の柔軟性が低下して負極合材層と集電体との密着性が低下し、サイクル特性などの電気的特性が低下する虞がある。

[0046] また、第１粒子状結着材は、充放電に伴う負極の膨れを抑制してサイクル特性などの電気的特性を向上する観点から、電解液膨潤度を２００質量％以下とし、ガラス転移点を－３０℃以上とし、かつ、ゲル含有量を７０質量％以上とする。電解液膨潤度、ガラス転移点およびゲル含有量の少なくとも一つが上記範囲を外れた場合には、負極の膨れを抑制することができず、リチウムイオン二次電池の電気的特性が低下する。

なお、負極の膨れを十分に抑制して電気的特性を十分に向上する観点からは、電解液膨潤度は、１９０質量％以下であることが好ましく、１８０質量％以下であることがより好ましく、１５０質量％以下であることが更に好ましい。また、ガラス転移点は、－２０℃以上であることが好ましく、－１０℃以上であることがより好ましい。更に、ゲル含有量は、８０質量％以上であることが好ましく、８５質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることが更に好ましい。

[0047] 更に、第１粒子状結着材では、スラリー組成物を用いて形成した負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保する観点から、電解液膨潤度を１１０質量％以上とする必要がある。電解液膨潤度が上記範囲を外れた場合には、負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保することができず、サイクル特性などの電気的特性が低下する。また、第１粒子状結着材では、負極合材層と集電体との密着性を確保しつつ、極板が硬くなり過ぎて充放電中に極板の割れが発生するのを防止する観点から、ゲル含有量を９８質量％以下とし、かつ、ガラス転移点を６０℃以下とする。ゲル含有量が上記範囲を外れた場合には、負極合材層と集電体との密着性が低下してサイクル特性などの電気的特性が低下する。また、ガラス転移点が上記範囲を外れた場合には、極板の割れが発生してサイクル特性などの電気的特性が低下する。

なお、サイクル特性などの電気的特性を十分に向上する観点からは、電解

液膨潤度は、１２０質量％以上であることが好ましく、１３０質量％以上であることがより好ましい。また、ガラス転移点は、４０℃以下であることが好ましく、３０℃以下であることがより好ましく、２０℃以下であることが更に好ましい。更に、ゲル含有量は、９５質量％以下であることが好ましく、９３質量％以下であることがより好ましい。

[0048] ここで、共重合体（Ａ）の脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体としては、特に限定されることなく、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などが挙げられ、中でも１，３－ブタジエンが好ましい。なお、脂肪族共役ジエン単量体は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。

[0049] また、共重合体（Ａ）の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、特に限定されることなく、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、中でもスチレンが好ましい。なお、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。

[0050] そして、共重合体（Ａ）は、脂肪族共役ジエン単量体単位として１，３－ブタジエン単位を含み、芳香族ビニル単量体単位としてスチレン単位を含むスチレン－ブタジエン共重合体であることが好ましい。

[0051] なお、第１粒子状結着材として用いる共重合体（Ａ）は、上述した脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を有していてもよい。

[0052] 具体的には、共重合体（Ａ）は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加え、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を含むことが好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位は、負極活物質および集電体への吸着性を高めるカルボキシル基（－ＣＯＯＨ基）を含み、強度が高い繰り返し単位である。従って、エチレン性不飽和カルボン酸単量体

単位を有する共重合体（Ａ）を用いた第１粒子状結着材は、負極合材層からの負極活物質の脱離を安定して防止でき、また、負極の強度を向上させることができる。更に、負極の膨れをより良好に抑制することができる。

[0053] エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を有する共重合体（Ａ）の製造に使用し得るエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、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、イタコン酸などのモノカルボン酸およびジカルボン酸、並びに、その無水物等が挙げられる。中でも、本発明のスラリー組成物の安定性の観点から、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましい。

なお、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。

[0054] なお、共重合体（Ａ）において、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上、特に好ましくは２質量％以上であり、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは８質量％以下、特に好ましくは７質量％以下である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合を０．５質量％以上とすることによって、本発明のスラリー組成物の安定性を高めることができる。また、１０質量％以下とすることによって、本発明のスラリー組成物の粘度が過度に高くなることを防止して、取り扱い易くすることができる。

[0055] また、共重合体（Ａ）は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した以外にも任意の繰り返し単位を含んでいてもよい。前記の任意の繰り返し単位に対応する単量体としては、例えば、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられる。なお、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。

[0056] シアン化ビニル系単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリルな

どが挙げられる。中でも、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。なお、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。

[0057] 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、２－エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。中でも、メチルメタクリレートが好ましい。なお、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。

[0058] ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体としては、例えば、β－ヒドロキシエチルアクリレート、β－ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、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－（エチレングリコール）マレエート、ジ－（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、２－ヒドロキシエチルメチルフマレートなどが挙げられる。中でも、β－ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。なお、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。

[0059] 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、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。中でも、アクリルアミド、メタクリルアミドが好ましい。なお、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。

[0060] さらに、共重合体（Ａ）は、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の通常の乳化重合に

おいて使用される単量体を用いて製造してもよい。なお、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。

[0061] そして、共重合体（Ａ）を含む第１粒子状結着材は、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される。

ここで、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、通常、所望の共重合体（Ａ）における繰り返し単位の含有割合と同様にする。

[0062] 水系溶媒は、調製された共重合体（Ａ）が粒子状態で分散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℃以上、好ましくは１００℃以上であり、通常３５０℃以下、好ましくは３００℃以下の水系溶媒から選ばれる。

具体的には、水系溶媒としては、例えば、水；ダイアセトンアルコール、γ－ブチロラクトン等のケトン類；エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル、ブチルセロソルブ、３－メトキシ－３メチル－１－ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；などが挙げられる。中でも水は可燃性がなく、共重合体（Ａ）の粒子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。なお、主溶媒として水を使用して、共重合体（Ａ）の粒子の分散状態が確保可能な範囲において上記の水以外の水系溶媒を混合して用いてもよい。

[0063] 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。なお、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、そのままスラリー組成物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は、乳化重合法が特に好ましい。なお、乳化重合は、常法に従い行うことができる。

[0064] 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、連鎖移動剤などは、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。また重合に際しては、シード粒子を採用してシード重合を行ってもよい。また、重合条件も、重合方法および重合開始剤の種類などにより任意に選択することができる。

[0065] ここで、上述した重合方法によって得られる共重合体（Ａ）の粒子の水系分散体は、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NH_4Cl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）などを含む塩基性水溶液を用いて、ｐＨが通常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。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との結着性（ピール強度）を向上させるので、好ましい。

[0066] なお、第１粒子状結着材の電解液膨潤度、ガラス転移点およびゲル含有量は、共重合体（Ａ）の調製条件（例えば、使用する単量体、重合条件など）を変更することにより適宜調整することができる。

具体的には、電解液膨潤度は、例えば、共重合体（Ａ）にアクリロニトリル単量体単位を含有させることにより高めることができ、また、共重合体（Ａ）の密度（重合体分子間の絡み合い）を高めることにより低下させることができる。

また、ガラス転移点は、使用する単量体の種類および量を変更することにより調整することができ、例えば、スチレン、アクリロニトリル等の単量体を使用するとガラス転移点を高めることができ、ブチルアクリレート、ブタジエン等の単量体を使用するとガラス転移点を低下させることができる。

更に、ゲル含有量は、重合温度、重合開始剤の種類、反応停止時の転化率（モノマー消費量）等を変更することにより調整することができ、例えば、重合時に使用する連鎖移動剤の量を少なくするとゲル含有量を高めることができ、重合時に使用する連鎖移動剤の量を多くするとゲル含有量を低下させることができる。

[0067] ［第２粒子状結着材］

第２粒子状結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）を含む結着材、より好ましくは脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）と、他の重合体とを含む複合重合体（異相構造体）よりなる結着材である。

そして、第２粒子状結着材は、電解液膨潤度が２５０質量％以上６００質量％以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下であることが必要である。

[0068] ここで、本発明のスラリー組成物を用いて負極を形成した際に、第２粒子状結着材は、負極合材層と集電体との密着性や、負極の膨れを抑制しつつ、負極を電解液に浸漬した際の負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保する機能を発揮する。

[0069] そのため、第２粒子状結着材では、第１粒子状結着材と同様に、剛性が低くて柔軟な繰り返し単位であり、負極合材層と集電体との密着性を高めることが可能な脂肪族共役ジエン単量体単位と、重合体の電解液への溶解性を低下させて粒子状結着材の安定性を高めることが可能な芳香族ビニル単量体単位とを有する共重合体（Ｂ）を少なくとも用いる。

また、共重合体（Ｂ）は、共重合体（Ａ）と同様の単量体を使用し、電解液膨潤度およびゲル含有量を調整する以外は共重合体（Ａ）と同様にして調製することができる。なお、共重合体（Ｂ）の電解液膨潤度およびゲル含有量は、共重合体（Ａ）と同様にして調整することができる。

[0070] ここで、第２粒子状結着材は、スラリー組成物を用いて形成した負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保する観点から、電解液膨潤度を２５

０質量％以上と大きくする必要がある。電解液膨潤度が上記範囲を外れた場合には、負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保することができず、サイクル特性などの電気的特性が低下する。

なお、電解液と接触した際に十分に膨潤して負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保し、サイクル特性などの電気的特性を十分に向上する観点からは、電解液膨潤度は、３００質量％以上であることが好ましく、４００質量％以上であることがより好ましく、５００質量％以上であることが更に好ましい。

[0071] 更に、第２粒子状結着材では、充放電に伴う負極の膨れを抑制してサイクル特性などの電気的特性を向上する観点から、電解液膨潤度を６００質量％以下とし、かつ、ゲル含有量を７０質量％以上とする。電解液膨潤度およびゲル含有量の少なくとも一つが上記範囲を外れた場合には、第１粒子状結着材と併用した場合であっても、負極の膨れを抑制することができず、リチウムイオン二次電池の電気的特性が低下する。また、第２粒子状結着材では、負極合材層と集電体との密着性を確保する観点から、ゲル含有量を９８質量％以下とする。ゲル含有量が上記範囲を外れた場合には、負極合材層と集電体との密着性が低下してサイクル特性などの電気的特性が低下する。

なお、負極の膨れを十分に抑制して電気的特性を十分に向上する観点からは、電解液膨潤度は、５９０質量％以下であることが好ましく、５７０質量％以下であることがより好ましく、５５０質量％以下であることが更に好ましい。また、ゲル含有量は、７５質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましい。

[0072] ここで、上述した性状を有する第２粒子状結着材は、共重合体（Ｂ）のみからなる粒子状結着材であってもよいが、第２粒子状結着材は、好ましくは、共重合体（Ｂ）と、共重合体（Ｂ）とは異なる１種類以上の重合体とからなる複合重合体よりなる粒子状結着材であることが好ましい。第２粒子状結着材を複合重合体よりなる粒子状結着材とすれば、各重合体の特性を併せ持

つ結着材が得られるので、例えば弾性の異なる二つの重合体部分の存在を利用して、第２粒子状結着材を負極活物質の膨張および収縮に良好に追従させることができるからである。

[0073] なお、複合重合体は、少なくとも１種類の単量体成分を常法に従い重合した後、引き続き、他の少なくとも１種の単量体成分を常法に従い重合させる方法（二段重合法）などによって容易に製造することができる。そして、複合重合体よりなる粒子は、粒子の内部に互いに異なる重合体部分が存在する異相構造体となる。

ここで、異相構造体とは、互いに異なる２つ以上の重合体が物理的または化学的に結合して形成されている単一の粒子であり、ブロック重合体などの単一の重合体から形成された単一相構造からなる粒子ではない。そして、異相構造体の具体例としては、球状の粒子であって中心部と外殻部とが異なる重合体から形成されているコアシェル構造；２つ以上の重合体が並置された構造であるサイドバイサイド構造；コアシェル構造において中心部の重合体の一部が外殻部に露出した構造である雪ダルマ構造；球状の重合体粒子の表面に別種の重合体粒子が埋め込まれて一体化した構造であるイイダコ構造；などがあるが、コアシェル構造が好ましい。

[0074] 具体的には、第２粒子状結着材として用い得る複合重合体は、例えば、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物を常法に従い重合させ、引き続き、共重合体（Ｂ）を常法に従い重合させることにより、調製することができる。このようにすれば、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物を用いて調製された、剛性が低くて柔軟な重合体部分と、当該重合体部分よりも剛性が高くて弾性が大きい、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）よりなる部分とを有する複合重合体を得ることができる。従って、負極活物質の膨張および収縮に対し、剛性が低くて柔軟な重合体部分を利用して良好に追従すると共に、共重合体（Ｂ）よりなる部分を利用して負極が膨れるのを抑制することができる。

[0075] ここで、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物としては、例えば、芳香族ビニル単量体を含まない組成物、或いは、芳香族ビニル単量体の含有量が共重合体（Ｂ）の調製に使用する単量体組成物よりも少ない組成物を用いることができる。

また、脂肪族共役ジエン単量体としては、上述した共重合体（Ａ）と同様のものを使用することができる。

そして、単量体組成物に配合する脂肪族共役ジエン単量体以外の単量体としては、例えば、シアン化ビニル系単量体等が挙げられ、アクリロニトリルを用いることが特に好ましい。なお、シアン化ビニル系単量体としては、共重合体（Ａ）の調製に使用し得るものと同様の単量体を用いることができる。

[0076] なお、第２粒子状結着材が上述した複合重合体よりなる場合や、ブロック重合体よりなる場合、第２粒子状結着材がガラス転移点を２つ以上有することがある。その場合、第２粒子状結着材は、－１００℃以上１０℃未満の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有し、１０℃以上１００℃以下の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有することが好ましい。上記２つの温度範囲内にガラス転移点を有すれば、リチウムイオン二次電池の負極として使用する際の第２粒子状結着材の弾性を適度な大きさとして、負極の膨れを抑制しつつ、負極合材層と集電体との密着性を確保することができる。その結果、スラリー組成物を用いて形成した負極を使用する際の、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

なお、第２粒子状結着材がブロック重合体よりなる場合は、既知のブロック重合体の調製方法を用いて調製することができる。

[0077] ここで、第２粒子状結着材が上述した複合重合体よりなる場合や、ブロック重合体よりなる場合には、第２粒子状結着材の電解液膨潤度、ゲル含有量およびガラス転移点は、複合重合体を構成する各重合体部分の調製条件（例えば、使用する単量体、重合条件など）や、ブロック重合体の調製条件（例えば、使用する単量体、重合条件など）を変更することにより、共重合体（

Ａ）と同様に適宜調整することができる。具体的には、例えば、共重合体（Ｂ）におけるシアン化ビニル系単量体単位の割合を、好ましくは２０質量％以上５０質量％以下、より好ましくは２５質量％以上４５質量％以下、特に好ましくは３０質量％以上４０質量％以下にして、第２粒子状結着材の電解液膨潤度、ゲル含有量およびガラス転移点などを調整することができる。

[0078] そして、本発明のスラリー組成物では、上述した第１粒子状結着材および第２粒子状結着材は、個数平均粒子径が、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは７０ｎｍ以上であり、好ましくは５００ｎｍ以下、より好ましくは４００ｎｍ以下である。個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。なお、個数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡法やコールターカウンター、レーザー回折散乱法などによって容易に測定することができる。

[0079] また、本発明のスラリー組成物では、粒子状結着材が第１粒子状結着材および第２粒子状結着材からなる場合、第２粒子状結着材を、第１粒子状結着材１００質量部（固形分換算）当たり、固形分換算で、１質量部以上含むことが好ましく、５質量部以上含むことがより好ましく、１０質量部以上含むことが更に好ましく、１５質量部以上含むことが特に好ましく、また、１００質量部以下含むことが好ましく、９０質量部以下含むことがより好ましく、７０質量部以下含むことが更に好ましく、５０質量部以下含むことがより一層好ましく、３０質量部以下含むことが特に好ましい。第１粒子状結着材１００質量部当たりの第２粒子状結着材の量を１００質量部超とした場合、第１粒子状結着材の量が少なくなって負極の膨れを十分に抑制できず、サイクル特性などの電気的特性が低下する場合がある。また、第１粒子状結着材１００質量部当たりの第２粒子状結着材の量を１質量部未満とした場合には、原因は明らかではないが負極の膨れを十分に抑制できず、サイクル特性などの電気的特性が低下する場合がある。

[0080] ［第３粒子状結着材］

なお、本発明のスラリー組成物は、上述した第１粒子状結着材および第２

粒子状結着材以外の第３粒子状結着材を粒子状結着材として含有していてもよい。

[0081] ここで、第３粒子状結着材としては、上述した共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）を含有しない粒子状結着材（即ち、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材に該当しない粒子状結着材）であれば、任意の粒子状結着材を用いることができる。中でも、第３粒子状結着材としては、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体（Ｃ）を含む結着材が好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体（Ｃ）よりなる結着材がより好ましい。そして、第３粒子状結着材は、表面酸量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが更に好ましい。

[0082] そこで、以下では、第３粒子状結着材の一例として、表面酸量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、かつ、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体（Ｃ）よりなる結着材について説明する。

[0083] そして、本発明のスラリー組成物において、以下に詳細に説明するような共重合体（Ｃ）よりなる第３粒子状結着材を使用した場合には、原因は明らかではないが、リチウムイオン二次電池の低温出力特性などの電気的特性を向上させることができる。

[0084] ここで、共重合体（Ｃ）よりなる第３粒子状結着材は、表面酸量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以下である。そして、第３粒子状結着材の表面酸量は、好ましくは０．０２ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、好ましくは０．０９７ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

[0085] なお、本発明において、「表面酸量」とは、粒子状結着材の固形分１ｇ当たりの表面酸量を指し、以下の方法で算出することができる。

まず、粒子状結着材を含む水分散液を調製する。蒸留水で洗浄したガラス容器に、前記粒子状結着材を含む水分散液を入れ、溶液電導率計をセットして攪拌する。なお、攪拌は、後述する塩酸の添加が終了するまで継続する。

粒子状結着材を含む水分散液の電気伝導度が２．５～３．０ｍＳになるよ

うに、０．１規定の水酸化ナトリウム水溶液を、粒子状結着材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。

さらに、この粒子状結着材を含む水分散液に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。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、粒子状結着材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。

得られた電気伝導度のデータを、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「ｍｍｏｌ」）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添加量－電気伝導度曲線が得られる。３つの変曲点のＸ座標およ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および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、および、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および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（ｍｍｏｌ）、近似直線Ｌ２と近似直線Ｌ３との交点のＸ座標をＡ２（ｍｍｏｌ）、近似直線Ｌ３と近似直線Ｌ４との交点のＸ座標をＡ３（ｍｍｏｌ）とする。

粒子状結着材１ｇ当たりの表面酸量は、下記の式（ａ）から、塩酸換算した値（ｍｍｏｌ／ｇ）として与えられる。なお、粒子状結着材１ｇ当たりの水相中の酸量（粒子状結着材を含む水分散液における水相中に存在する酸の量であって粒子状結着材の固形分１ｇ当たりの酸量、「粒子状結着材の水相中の酸量」ともいう）は、下記の式（ｂ）から、塩酸換算した値（ｍｍｏｌ／ｇ）として与えられる。また、水中に分散した粒子状結着材１ｇ当たりの総酸量は、下記式（ｃ）に表すように、式（ａ）および式（ｂ）の合計となる。

（ａ）　粒子状結着材１ｇ当たりの表面酸量＝（Ａ２－Ａ１）／水分散液中の粒子状結着材の固形分量

（ｂ）　粒子状結着材１ｇ当たりの水相中の酸量＝（Ａ３－Ａ２）／水分散液中の粒子状結着材の固形分量

（ｃ）　水中に分散した粒子状結着材１ｇ当たりの総酸量＝（Ａ３－Ａ１）／水分散液中の粒子状結着材の固形分量

[0086] そして、表面酸量は、例えば、共重合体（Ｃ）の調製に使用する単量体の種類および割合を変更することにより制御することができる。具体例を挙げると、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸単量体などの酸性基含有単量体を使用して共重合体（Ｃ）を調製することにより、表面酸量を制御することができる。なお、通常、エチレン性不飽和カルボン酸単量体の使用量を増加させれば、共重合体（Ｃ）中のエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合が増加し、表面酸量が増加する。

[0087] ここで、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単量体が挙げられる。中でも、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。また、エチレン性不飽和モノ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。

[0088] なお、共重合体（Ｃ）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、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上、特に好ましくは０．３質量％以上であり、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは８質量％以下、特に好ましくは５質量％以下である。

[0089] そして、共重合体（Ｃ）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む。ここで、共重合体（Ｃ）の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、特に限定されることなく、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などが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、エチルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。（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。

[0090] なお、共重合体（Ｃ）における（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８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上であり、また、好ましくは９９質量％以下、より好ましくは９８質量％以下である。

[0091] そして、共重合体（Ｃ）は、上述した（メタ）アクリル酸エステル単量体単位やエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位に加え、任意に、ニトリル基含有単量体単位、架橋性単量体単位およびその他任意の単量体単位を含み得る。

[0092] ここで、ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、例えば不飽和ニトリル単量体が挙げられ、中でもα，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体が好ましい。また、ニトリル基含有単量体の炭素原子数は、３以上１８以下が好ましい。ニトリル基含有単量体の具体例を挙げると、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル等が挙げられ、中でもアクリロニトリルが好ましい。ニトリル基含有単量

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。

[0093] そして、共重合体（Ｃ）におけるニトリル基含有単量体単位の割合は、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上であり、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。

[0094] また、架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体としては、通常、熱架橋性を有する単量体が挙げられる。より具体的には、架橋性単量体としては、熱架橋性の架橋性基および１分子あたり１つのオレフィン性二重結合を有する単官能性単量体、並びに、１分子あたり２つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が挙げられる。

[0095] 熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、Ｎ－メチロールアミド基、オキセタニル基、オキサゾリン基、および、これらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋および架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

[0096] 熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、かつ、オレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、ｏ－アリルフェニルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、４，５－エポキシ－２－ペンテン、３，４－エポキシ－１－ビニルシクロヘキセン、１，２－エポキシ－５，９－シクロドデカジエン等のジエンまたはポリエンのモノエポキシド；３，４－エポキシ－１－ブテン、１，２－エポキシ－５－ヘキセン、１，２－エポキシ－９－デセン等のアルケニルエポキシド；並びにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル－４－ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル－４－メチル－３－ペンテノエート、３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる

。

[0097] 熱架橋性の架橋性基としてＮ－メチロールアミド基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド等のメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類などが挙げられる。

[0098] 熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－２－トリフロロメチルオキセタン、３－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－２－フェニルオキセタン、２－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、および、２－（（メタ）アクリロイルオキシメチル）－４－トリフロロメチルオキセタンなどが挙げられる。

[0099] 熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－ビニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－５－メチル－２－オキサゾリン、および、２－イソプロペニル－５－エチル－２－オキサゾリンなどが挙げられる。

[0100] ２つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体の例としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン－トリ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパン－ジアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、メチレンビ

スアクリルアミド、および、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[0101] 中でも特に、架橋性単量体としては、熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体、２つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が好ましく、アリルメタクリレート、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、および、グリシジルメタクリレートが特に好ましい。

また、架橋性単量体は、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。

[0102] 共重合体（Ｃ）において、架橋性単量体単位の割合は、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上であり、好ましくは２質量％以下、より好ましくは１．５質量％以下である。

[0103] 任意の単量体単位の例としては、下記の任意の単量体を重合して得られる単量体単位が挙げられる。また、任意の単量体は、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用いてもよい。

任意の単量体としては、例えば、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ｔ－ブチルスチレン、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－メチルスチレン等のスチレン系単量体；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などのスルホン酸基含有単量体およびそのアルカリ金属塩；フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体が挙げられる。

[0104] 共重合体（Ｃ）における任意の単量体単位の割合は、好ましくは０質量％以上３０質量％以下、より好ましくは０質量％以上２５質量％以下である。

[0105] そして、上述した共重合体（Ｃ）よりなる第３粒子状結着材は、例えば、上述した共重合体（Ａ）と同様に、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、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、通常、所望の共重合体（Ｃ）における繰り返し単位の含有割合と同様にする。

[0106] なお、共重合体（Ｃ）を含む第３粒子状結着材のガラス転移点は、好ましくは－７５℃以上、より好ましくは－５５℃以上、特に好ましくは－３８℃以上であり、好ましくは２０℃以下、より好ましくは１５℃以下である。

また、共重合体（Ｃ）を含む第３粒子状結着材のゲル含有量は、好ましくは７０質量％以上９８質量％以下である。

更に、共重合体（Ｃ）を含む第３粒子状結着材の電解液膨潤度は、好ましくは２５０質量％以上４５０質量％以下である。

ガラス転移点が上記下限値以上の場合、ゲル含有量が上記下限値以上の場合、および／または、電解液膨潤度が上記上限値以下の場合には、充放電に伴う負極の膨れを抑制してサイクル特性などの電気的特性を十分に向上することができるからである。また、ガラス転移点が上記上限値以下の場合、極板が硬くなり過ぎて充放電中に極板の割れが発生するのを防止することができるからである。更に、ゲル含有量が上記上限値以下の場合、負極合材層と集電体との密着性を確保してサイクル特性などの電気的特性が低下するのを抑制することができるからである。また、電解液膨潤度が上記下限値以上の場合、スラリー組成物を用いて形成した負極合材層内でのリチウムイオンの伝導性を確保してサイクル特性などの電気的特性を十分に向上することができるからである。

なお、第３粒子状結着材の電解液膨潤度、ガラス転移点およびゲル含有量は、共重合体（Ｃ）の調製条件（例えば、使用する単量体、重合条件など）を変更することにより適宜調整することができる。

[0107] そして、本発明のスラリー組成物では、上述した第３粒子状結着材は、個数平均粒子径が、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは７０ｎｍ以上であり、好ましくは５００ｎｍ以下、より好ましくは４００ｎｍ以下である。なお、個数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡法やコールターカウンター、レーザー回折散乱法などによって容易に測定することができる。

[0108] また、本発明のスラリー組成物では、粒子状結着材が第１粒子状結着材、第２粒子状結着材および第３粒子状結着材からなる場合、第３粒子状結着材

を、粒子状結着材１００質量部（固形分換算）当たり、固形分換算で、５質量部以上３０質量部以下含むことが好ましい。第３粒子状結着材の量を粒子状結着材１００部当たり５質量部以上とすれば、リチウムイオン二次電池の低温出力特性などの電気的特性を十分に向上させることができるからである。一方で、第３粒子状結着材の量を粒子状結着材１００部当たり３０質量部以下とすれば、粒子状結着材中で第１粒子状結着材および第２粒子状結着材が占める割合を十分に確保して、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材により、充放電に伴う負極の膨れの抑制およびリチウムイオン二次電池の電気的特性の向上を達成することができるからである。

なお、粒子状結着材が第１粒子状結着材、第２粒子状結着材および第３粒子状結着材からなる場合、各粒子状結着材の比率は、固形分換算で、第１粒子状結着材：第２粒子状結着材：第３粒子状結着材＝２５～８０：１０～７０：５～３０の範囲内に含まれることが好ましい。各粒子状結着材の比率が上記範囲内であれば、充放電に伴う膨れの抑制およびリチウムイオン二次電池の電気的特性の向上を達成しつつ、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からである。

[0109] そして、本発明のスラリー組成物では、第１粒子状結着材と、第２粒子状結着材と、任意に第３粒子状結着材とを含む粒子状結着材の含有量は、負極活物質１００質量部当たり、好ましくは０．５質量部以上、より好ましくは０．８質量部以上であり、好ましくは１０質量部以下、より好ましくは３質量部以下である。負極活物質１００質量部当たりの粒子状結着材の含有量を０．５質量部以上とすることにより、負極合材層と集電体との密着性を十分に確保することができる。また、粒子状結着材の含有量を１０質量部以下とすることにより、スラリー組成物を用いて形成した負極を使用したリチウムイオン二次電池の内部抵抗が増加するのを抑制して、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

[0110] ＜水溶性重合体＞

水溶性重合体は、スラリー組成物を用いて負極を形成した際に、負極活物

質の膨張または収縮に追従して弾性変形し、充放電に伴う負極の膨れを抑制する。なお、水溶性重合体は、スラリー組成物の粘度を調整して集電体上へのスラリー組成物の塗布を容易にする粘度調整剤としても機能し得る。

ここで、重合体が水溶性であるとは、２５℃において重合体０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が１０質量％未満であることをいい、不溶分は０．５質量％未満であることが好ましい。

[0111] ここで、上記水溶性重合体としては、特に限定されることなく、セルロース系ポリマー、酸性基含有単量体単位を有するポリマー、或いは、それらの混合物を挙げることができる。

[0112] セルロース系ポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどが挙げられる。これらの中でも、スラリー組成物の安定性を高める観点から、カルボキシメチルセルロースが好ましい。

[0113] 酸性基含有単量体単位を有するポリマーとしては、ポリスチレンスルホン酸などのスルホン酸系ポリマーや、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とを含むポリマーなどが挙げられる。

なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。また、（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。

[0114] エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を形成し得るエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、エチレン性不飽和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。エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸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、β－ジアミノアクリル酸などが挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸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、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸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などが挙げられる。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。得られるポリマー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。

なお、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。

[0115] ここで、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは１５質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、特に好ましくは２５質量％以上であり、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４５質量％以下、特に好ましくは４０質量％以下である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の量を１５質量％以上とすることによりポリマーの負極活物質への吸着性を高めて負極活物質の分散性および集電体への密着性を高めることができる。また、５０質量％以下とすることによりポリマーの柔軟性を高めることができるので、負極の柔軟性を向上させて負極が欠けたり割れたりすることを防止して、耐久性を向上させることができる。

[0116] （メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、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

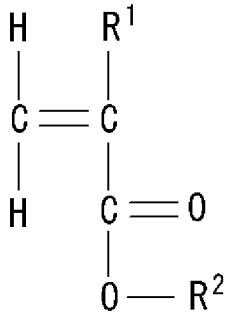
クリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ｎ－テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ｎ－テトラデシルメタクリレート、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などが挙げられる。

なお、（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。

[0117] （メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、好ましくは３０質量％以上、より好ましくは３５質量％以上、特に好ましくは４０質量％以上であり、また、好ましくは７０質量％以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合を３０質量％以上とすることにより負極活物質の集電体への密着性を高くすることができ、７０質量％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。

[0118] フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得るフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、下記式：

[化1]



［式中、R^1は、水素原子またはメチル基を表し、R^2は、フッ素原子を含有する炭化水素基を表す。］で表される単量体が挙げられる。なお、炭化水素基の炭素数は、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。

[0119] 上記式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を挙げると、（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、（メタ）アクリル酸フッ化アラルキルなどが挙げられる。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）アクリル酸トリフルオロメチル、（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などが挙げられる。

なお、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。

[0120] フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上であり、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％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含有割合を０．５質量％以上とすることにより二次電池の低温出力特性を改善できる。また、１０質量％以下とすることによりポリマーが過度に柔らかくなって負極の耐久性が低下することを防止できる。

[0121] なお、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、（メタ）アクリル酸エ

ステル単量体単位と、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とを含むポリマーは、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述したエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位およびフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。このような繰り返し単位を形成し得る単量体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体またはフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体と共重合可能な単量体である。

[0122] 前記の共重合可能な単量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の、２つ以上の炭素－炭素二重結合を有するカルボン酸エステル単量体；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ｔ－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スチレン系単量体；アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸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シアン化ビニル系単量体；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、ブチルビエ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；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などが挙げられる。

なお、前記の共重合可能な単量体は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。

[0123] エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単

量体単位およびフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位以外の繰り返し単位の含有割合は、好ましくは０質量％以上１０質量％以下、より好ましくは０質量％以上５質量％以下である。

[0124] なお、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とを含むポリマーの製造方法としては、例えば、上述したエチレン性不飽和カルボン酸単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体およびフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体を含む単量体組成物を、水系溶媒中で重合する方法が挙げられる。水系溶媒および重合方法は、例えば、共重合体（Ａ）の製造と同様のものを用いることができる。これにより、通常は水系溶媒にポリマー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ポリマー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ポリマーを用いてスラリー組成物を製造し、そのスラリー組成物を用いて負極を製造する。

[0125] なお、上記ポリマーを水系溶媒中に含む前記の水溶液は通常は酸性であるので、必要に応じて、ｐＨ７～ｐＨ１３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、スラリー組成物の塗工性を改善することができる。ｐＨ７～ｐＨ１３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。なお、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。

[0126] そして、上述したようなセルロース系ポリマーや、酸性基含有単量体単位を有するポリマーなどの水溶性重合体は、スラリー組成物中に、負極活物質１００質量部当たり０．０５質量部以上の割合で含まれていることが好ましく、０．０８質量部以上の割合で含まれていることが更に好ましく、１０質

量部以下の割合で含まれていることが好ましく、３質量部以下の割合で含まれていることが更に好ましい。水溶性重合体の含有量が負極活物質１００質量部当たり０．０５質量部以上であれば、負極の膨れを十分に抑制しつつ、負極合材層と集電体との密着性を向上することができるからである。また、水溶性重合体の含有量が負極活物質１００質量部当たり１０質量部以下であれば、スラリー組成物を用いて形成した負極を使用したリチウムイオン二次電池の内部抵抗が増加するのを抑制して、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

[0127] ＜その他の成分＞

本発明のスラリー組成物は、上記成分の他に、導電剤、補強材、レベリング剤、電解液添加剤等の成分を含有していてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のもの、例えば国際公開第２０１２／１１５０９６号に記載のものを使用することができる。また、これらの成分は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0128] ＜スラリー組成物の調製＞

本発明のスラリー組成物は、上記各成分を分散媒としての水系媒体中に分散させることにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と水系媒体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、粒子状結着材は、水分散体の状態で添加することができる。

ここで、水系媒体としては、通常は水を用いるが、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。また、スラリー組成物の固形分濃度は、各成分を均一に分散させることができる濃度、例えば、３０質量％以上９０質量％以下であり、より好ましくは４０質量％以上８０質量％以下とすることができる。更に、上記各成分と水系媒体との混合は、通常、室温～８０℃の範囲で、１０分～数時間行うことができる。

[0129] （リチウムイオン二次電池用負極）

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、本発明のスラリー組成物を使用して製造することができる。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、集電体と、集電体上に形成された負極合材層とを備え、負極合材層には、少なくとも、負極活物質と、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材を含む粒子状結着材と、水溶性重合体とが含まれている。なお、負極中に含まれている、負極活物質、粒子状結着材および水溶性重合体は、本発明の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、本発明の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。

[0130] そして、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極合材層が、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材を含む粒子状結着材と、水溶性重合体とを含んでいるので、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、充電受入性やサイクル特性などのリチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

[0131] なお、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、例えば、上述したリチウムイオン二次電池負極用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リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に負極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

[0132] ［塗布工程］

上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる負極合材層の厚みに応じて適宜に設定し

うる。

[0133] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては銅箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0134] ［乾燥工程］

集電体上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上のスラリー組成物を乾燥することで、集電体上に負極合材層を形成し、集電体と負極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用負極を得ることができる。

[0135] 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、負極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、負極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。

さらに、負極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、負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。

[0136] （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、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備え、負極として、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いたものである。そして、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いているので、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制することができると共に、優れた電気的特性が得られる。

[0137] ＜正極＞

リチウムイオン二次電池の正極としては、リチウムイオン二次電池用正極として用いられる既知の正極を用いることができる。具体的には、正極とし

ては、例えば、正極合材層を集電体上に形成してなる正極を用いることができる。

なお、集電体としては、アルミニウム等の金属材料からなるものを用いることができる。また、正極合材層としては、既知の正極活物質と、導電材と、バインダーとを含む層を用いることができる。

[0138] ＜電解液＞

電解液としては、溶媒に電解質を溶解した電解液を用いることができる。

ここで、溶媒としては、電解質を溶解可能な有機溶媒を用いることができる。具体的には、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等のアルキルカーボネート系溶媒に、２，５－ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、ジオキソラン、プロピオン酸メチル、ギ酸メチル等の粘度調整溶媒を添加したものを用いることができる。

電解質としては、リチウム塩を用いることができる。リチウム塩としては、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。これらのリチウム塩の中でも、有機溶媒に溶解しやすく、高い解離度を示すという点より、電解質としては$LiPF_6$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Liが好ましい。

[0139] ＜セパレータ＞

セパレータとしては、例えば、特開２０１２－２０４３０３号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系の樹脂（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）からなる微多孔膜が好ましい。

[0140] ＜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。リチウムイオン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

[0141] 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。

実施例および比較例において、粒子状結着材の電解液膨潤度、ガラス転移点、ゲル含有量および表面酸量、並びに、リチウムイオン二次電池の初期膨らみ、初期サイクル特性、サイクル特性、サイクル後膨らみ、レート特性および低温レート特性は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0142] ＜電解液膨潤度＞

粒子状結着材を含む水分散体を用意し、この水分散体を５０％湿度、２３～２５℃の環境下で３日間乾燥させて、厚み３±０．３ｍｍに成膜した。成膜したフィルムを直径１２ｍｍに裁断し、精秤した。

裁断により得られたフィルム片の質量をＷ０とする。このフィルム片を、５０ｇの電解液（組成：濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート２質量％（溶媒比）を添加））に、６０℃の環境下で７２時間浸漬し、膨潤させた。その後、引き揚げたフィルム片（膨潤後）を軽く拭いた後、質量Ｗ１を計測した。

そして、下記式にしたがって膨潤度（質量％）を算出した。

膨潤度（質量％）＝（Ｗ１／Ｗ０）×１００

＜ガラス転移点＞

粒子状結着材を含む水分散体を用意し、この水分散体を５０％湿度、２３～２５℃の環境下で３日間乾燥させてフィルムを得た。該フィルムを、１２０℃の熱風オーブンで１時間乾燥させた後、厚み１．０±０．１ｍｍ、長さ５０±２ｍｍ、幅５±０．１ｍｍの短冊片を切り出して動的粘弾性測定用の試験片とする。

動的粘弾性測定装置として、粘弾性スペクトロメータ（ＤＭＳ） ＥＸＳＴＡＲ ＤＭＳ５８００（セイコーインスツル株式会社製）を用いて、変形モード：引っ張り、周波数：１Ｈｚ、測定温度：－１００℃～１８０℃、昇温速度：３℃／分の条件で、貯蔵弾性率、損失弾性率およびｔａｎδを測定する。

そして、得られたｔａｎδのピークトップの温度をガラス転移点と定義する。

＜ゲル含有量＞

粒子状結着材を含む水分散体を用意し、この水分散体を５０％湿度、２３～２５℃の環境下で乾燥させて、厚み３±０．３ｍｍ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。

裁断により得られたフィルム片の質量を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、２５℃にて浸漬した。その後、ＴＨＦから引き揚げたフィルム片を１０５℃で３時間真空乾燥して、不溶分の質量ｗ１を計測した。

そして、下記式にしたがってゲル含有量（質量％）を算出した。

ゲル含有量（質量％）＝（ｗ１／ｗ０）×１００

＜表面酸量＞

まず、粒子状結着材を含む水分散液（固形分濃度：２質量％）を調製した。蒸留水で洗浄した容量１５０ｍＬのガラス容器に、前記粒子状結着材を含む水分散液を５０ｇ入れ、溶液電導率計をセットして攪拌した。なお、攪拌は、後述する塩酸の添加が終了するまで継続した。

粒子状結着材を含む水分散液の電気伝導度が２．５～３．０ｍＳになるよ

うに、０．１規定の水酸化ナトリウム水溶液を、粒子状結着材を含む水分散液に添加した。その後、６分経過してから、電気伝導度を測定した。この値を測定開始時の電気伝導度とした。

さらに、この粒子状結着材を含む水分散液に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した。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した。この操作を、３０秒間隔で、粒子状結着材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った。

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「ｍｍｏｌ」）を横軸（Ｘ座標軸）としたグラフ上にプロットした。これにより、３つの変曲点を有する塩酸添加量－電気伝導度曲線が得られた。３つの変曲点のＸ座標を、値が小さい方から順にそれぞれＰ１、Ｐ２およびＰ３とした。Ｘ座標が零から座標Ｐ１まで、座標Ｐ１から座標Ｐ２まで、および、座標Ｐ２から座標Ｐ３まで、の３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およびＬ３を求めた。近似直線Ｌ１と近似直線Ｌ２との交点のＸ座標をＡ１（ｍｍｏｌ）、近似直線Ｌ２と近似直線Ｌ３との交点のＸ座標をＡ２（ｍｍｏｌ）とした。

粒子状結着材１ｇ当たりの表面酸量は、下記の式から、塩酸換算した値（ｍｍｏｌ／ｇ）として求めた。

粒子状結着材１ｇ当たりの表面酸量＝Ａ２－Ａ１

＜初期膨らみ＞

作製したラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を、２５℃環境下で５時間静置させた後、２５℃環境下で、４．２Ｖ、１Ｃのレートで充電を行った。

その後、充電状態のセルを解体して負極を取り出し、負極（集電体の厚みを除く）の厚み（ｄ１）を測定した。そして、リチウムイオン二次電池の作製前の負極（集電体の厚みを除く）の厚み（ｄ０）に対する変化率（初期膨

らみ特性＝｛（ｄ１－ｄ０）／ｄ０｝×１００（％））を求め、以下の基準により判定した。初期膨らみ特性が小さいほど、初期の負極の膨らみが小さいことを示す。

Ａ：初期膨らみ特性が３０％未満

Ｂ：初期膨らみ特性が３０％以上３５％未満

Ｃ：初期膨らみ特性が３５％以上４０％未満

Ｄ：初期膨らみ特性が４０％以上

＜初期サイクル特性＞

作製したラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を２５℃の環境下で５時間静置させた後、２５℃の環境下で、４．２Ｖ、１Ｃの充電レート、３．０Ｖ、１Ｃの放電レートにて充放電の操作を行い、初期容量Ｃ０を測定した。さらに、４５℃の環境下で同様の充放電を繰り返し、２０サイクル後の容量Ｃ２を測定した。

初期サイクル特性は、ΔＣＣ＝（Ｃ２／Ｃ０）×１００（％）で示す容量変化率ΔＣＣを算出し、以下の基準で評価した。この容量変化率ΔＣＣの値が高いほど、初期サイクル特性に優れることを示す。

Ａ：ΔＣＣが９３％以上

Ｂ：ΔＣＣが８８％以上９３％未満

Ｃ：ΔＣＣが８３％以上８８％未満

Ｄ：ΔＣＣが８３％未満

＜サイクル特性＞

作製したラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を２５℃の環境下で５時間静置させた後、２５℃の環境下で、４．２Ｖ、１Ｃの充電レート、３．０Ｖ、１Ｃの放電レートにて充放電の操作を行い、初期容量Ｃ０を測定した。さらに、４５℃の環境下で同様の充放電を繰り返し、１００サイクル後の容量Ｃ３を測定した。

サイクル特性は、ΔＣ＝（Ｃ３／Ｃ０）×１００（％）で示す容量変化率ΔＣを算出し、以下の基準で評価した。この容量変化率ΔＣの値が高いほど

、サイクル特性に優れることを示す。

Ａ：ΔＣが８６％以上

Ｂ：ΔＣが８０％以上８６％未満

Ｃ：ΔＣが７５％以上８０％未満

Ｄ：ΔＣが７５％未満

＜サイクル後膨らみ＞

作製したラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を、２５℃環境下で５時間静置させた後、４．２Ｖ、１Ｃの充放電レートにて４５℃の環境下で１００サイクル充放電の操作を行った。

１００サイクル終了後、２５℃環境下で、１Ｃにて充電を行い、充電状態のセルを解体して負極を取り出し、負極（集電体の厚みを除く）の厚み（ｄ２）を測定した。そして、リチウムイオン二次電池の作製前の負極（集電体の厚みを除く）の厚み（ｄ０）に対する変化率（サイクル後膨らみ特性＝｛（ｄ２－ｄ０）／ｄ０｝×１００（％））を求め、以下の基準により判定した。サイクル後膨らみ特性が小さいほど、サイクル後の負極の膨らみが小さいことを示す。

Ａ：サイクル後膨らみ特性が３５％未満

Ｂ：サイクル後膨らみ特性が３５％以上４０％未満

Ｃ：サイクル後膨らみ特性が４０％以上４５％未満

Ｄ：サイクル後膨らみ特性が４５％以上

＜レート特性＞

作製したラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を、２５℃環境下で５時間静置させた後、２５℃環境下で、４．２Ｖ、０．２Ｃのレートで充電を行い、０．２Ｃおよび１．５Ｃのレートで放電を行った。そのとき、各放電レート時の放電容量を$C_{0.2}$（０．２Ｃ時の放電容量）、$C_{1.5}$（１．５Ｃ時の放電容量）と定義し、放電レート特性（＝（$C_{1.5}$／$C_{0.2}$）×１００（％））を求め、以下の基準により判定した。

Ａ：放電レート特性が８０％以上

Ｂ：放電レート特性が７５％以上８０％未満

Ｃ：放電レート特性が７０％以上７５％未満

Ｄ：放電レート特性が７０％未満

＜低温レート特性＞

作製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時間静置させた後、２５℃の環境下で、０．１Ｃの定電流で５時間の充電の操作を行い、充電後の電圧Ｖ０を測定した。その後、－３０℃の環境下で、０．５Ｃの放電レートにて放電の操作を行い、放電開始１５秒後の電圧Ｖ１を測定した。そして、ΔＶ＝Ｖ０－Ｖ１で示される電圧変化ΔＶを求め、以下の基準により判定した。この電圧変化ΔＶの値が小さいほど、低温レート特性に優れることを示す。

Ａ：電圧変化ΔＶが１．０Ｖ未満

Ｂ：電圧変化ΔＶが１．０Ｖ以上

[0143]（実施例１）

＜負極活物質Ａの調製＞

ビーズミルを用いて、一酸化ケイ素（（株）大阪チタニウムテクノロジー製）１００部と、ポリビニルアルコール（東京化成工業（株）試薬グレード）２０部とを湿式粉砕し、一酸化ケイ素粒子の表面をコーティングした。その後、混合物を窒素雰囲気化でケーク状に乾燥させた後に、アルゴン雰囲気下、９５０℃で加熱処理を施し、導電性カーボンのマトリックス中にSiO_xが分散した複合化物（カーボンコートSiO_x）を得た。そして、得られたカーボンコートSiO_xを分級して３２５メッシュ未満のカーボンコートSiO_x（ｘ＝１．１）よりなるシリコン系負極活物質Ａを作製した。

そして、炭素系負極活物質としての人造黒鉛（比表面積：４m^2／ｇ、体積平均粒子径：２４．５μｍ）９５部と、５部のシリコン系負極活物質Ａとを乾式粉体混合器で混合して、負極活物質Ａとした。

＜粒子状結着材の調製＞

［第１粒子状結着材Ａの調製］

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてスチレン６５部、脂肪族共役ジエン単量体として１，３－ブタジエン３５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、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体として２－ヒドロキシエチルアクリレート１部、分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．３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５部、イオン交換水１５０部、および、重合開始剤として過硫酸カリウム１部を入れ、十分に攪拌した後、５５℃に加温して重合を開始した。モノマー消費量が９５．０％になった時点で冷却し反応を停止した。

得られた共重合体を含んだ水分散体に、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、スチレン－ブタジエン共重合体を含む水分散体（第１粒子状結着材Ａの水分散体）を得た。そして、上記の方法により第１粒子状結着材Ａの電解液膨潤度、ガラス転移点およびゲル含有量を測定した。結果を表１に示す。

［第２粒子状結着材Ａの調製］

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、シアン化ビニル系単量体としてアクリロニトリル３５部、脂肪族共役ジエン単量体として１，３－ブタジエン６５部、分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．３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５部、イオン交換水１５０部、および、重合開始剤として過硫酸カリウム１部を入れ、十分に攪拌した後、５５℃に加温して第１の重合成分の重合を開始した。モノマー消費量が８０．０％になった時点で、さらに、芳香族ビニル単量体としてスチレン２７部、脂肪族共役ジエン単量体として１，３－ブタジエン１５部、シアン化ビニル系単量体としてアクリロニトリル１６部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてアクリル酸１部およびイタコン酸２部、分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．２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５部、イオン交換水１５０部、並びに、重合開始剤として過硫酸カリウ

ム１部を予混合してなる水分散体を投入して、第２の重合成分の重合を行い、全投入モノマーの消費量が９５．０％になった時点で冷却して反応を停止した。得られた重合体（複合重合体）を含んだ水分散体に、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、複合重合体を含む水分散体（第２粒子状結着材Ａの水分散体）を得た。そして、上記の方法により第２粒子状結着材Ａの電解液膨潤度、ガラス転移点およびゲル含有量を測定した。結果を表１に示す。

＜リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物の調製＞

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質Ａを１００部、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（日本製紙ケミカル株式会社製「MAC800LC」）を固形分相当で１部加えた。そして、これらの混合物をイオン交換水で固形分濃度５６％に調整した後、２５℃で６０分混合した。

次に、混合物の固形分濃度をイオン交換水で５２％に調整した後、さらに２５℃で１５分混合し混合液を得た。

次いで、上記の混合液に、第１粒子状結着材Ａと第２粒子状結着材Ａとよりなる粒子状結着材（第１粒子状結着材Ａ／第２粒子状結着材Ａ＝１００／２０（質量比））を固形分相当で１．５部添加し、イオン交換水で最終固形分濃度が４６％となるように調整して、さらに１０分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して、負極用スラリー組成物を得た。

＜リチウムイオン二次電池用負極の作製＞

調製した負極用スラリー組成物を厚さ２０μｍの銅箔（集電体）の上にコンマコーターで塗付量が１１～１２ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布し、乾燥させた。なお、乾燥は、６０℃のオーブン内で銅箔を０．５ｍ／分の速度で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。

そして、得られた原反をロールプレス機にて密度が１．５０～１．６０ｇ

／ｃｍ^{3}となるようプレスし、負極とした。

＜リチウムイオン二次電池用正極の作製＞

プラネタリーミキサーに、正極活物質としてＬｉＣｏＯ$_2$１００部、導電材としてアセチレンブラック２部（電気化学工業（株）製ＨＳ－１００）、結着材としてＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン、（株）クレハ化学製ＫＦ－１１００）２部を投入し、さらに全固形分濃度が６７％となるようにＮ－メチルピロリドンを加えて混合して、正極用スラリー組成物を得た。

そして、得られた正極用スラリー組成物を厚さ２０μｍのアルミ箔（集電体）の上にコンマコーターで塗布し、乾燥させた。なお、乾燥は、６０℃のオーブン内でアルミ箔を０．５ｍ／分の速度で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分間加熱処理して正極原反を得た。

得られた正極原反を、ロールプレス機にて密度が３．４０～３．５０ｇ／ｃｍ^{3}となるようにプレスし、正極を得た。

＜リチウムイオン二次電池の作製＞

単層のポリプロピレン製セパレータ（幅６５ｍｍ、長さ５００ｍｍ、厚さ２５μｍ；乾式法により製造；気孔率５５％）を用意し、５×５ｃｍ^{2}の正方形に切り抜いた。また、電池の外装として、アルミ包材外装を用意した。

そして、作製した正極を、４×４ｃｍ^{2}の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミ包材外装に接するように配置した。次に、正極の正極合材層側の表面上に、正方形のセパレータを配置した。更に、作製した負極を、４．２×４．２ｃｍ^{2}の正方形に切り出し、セパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。その後、電解液として濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート２質量％（溶媒比）を添加）を充填した。更に、アルミ包材外装の開口を密封するために、１５０℃のヒートシールをしてアルミ包材外装を閉口し、ラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を製造した。

作製したリチウムイオン二次電池について、初期膨らみ、初期サイクル特

性、サイクル特性、サイクル後膨らみおよびレート特性を評価した。結果を表１に示す。

[0144] （実施例２～４）

第１粒子状結着材Ａと第２粒子状結着材Ａとの配合比を表１に示す比率に変更した粒子状結着材を使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0145] （実施例５）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレン６５部、１，３－ブタジエン３５部、イタコン酸４部および２－ヒドロキシエチルアクリレート１部に加えて更にシアン化ビニル系単量体としてのアクリロニトリル８部を単量体として用いた以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が１８０質量％の第１粒子状結着材Ｂを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0146] （実施例６）

第１粒子状結着材Ａに替えて、ｔ－ドデシルメルカプタンの配合量を０．２部に変更した以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が１２０質量％の第１粒子状結着材Ｃを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0147] （実施例７）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレン６５部、１，３－ブタジエン３５部、イタコン酸４部および２－ヒドロキシエチルアクリレート１部に加えて

更にシアン化ビニル系単量体としてのアクリロニトリル１２部を単量体として用いた以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が２００質量％の第１粒子状結着材Ｄを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0148] （実施例８）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第２の重合成分の重合時のアクリロニトリルの配合量を２０部に変更した以外は第２粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が４００質量％の第２粒子状結着材Ｂを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0149] （実施例９）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第２の重合成分の重合時のアクリロニトリルの配合量を４０部に変更した以外は第２粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が５７０質量％の第２粒子状結着材Ｃを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0150] （実施例１０）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第２の重合成分の重合時のアクリロニトリルの配合量を４５部に変更した以外は第２粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が６００質量％の第２粒子状結着材Ｄを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウム

イオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0151] （実施例１１～１５）

炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質Ａとの混合比を表１に示す比率とした負極活物質を使用し、粒子状結着材の配合量を表１に示す量とした以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0152] （実施例１６）

第１粒子状結着材Ａに替えて、ｔ－ドデシルメルカプタンの配合量を０．６部に変更した以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製したゲル含有量が７５質量％の第１粒子状結着材Ｅを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0153] （実施例１７）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレンの配合量を５５部とし、１，３－ブタジエンの配合量を４５部とした以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製したガラス転移点が－１０℃の第１粒子状結着材Ｆを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0154] （実施例１８）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレンの配合量を７５部とし、１，３－ブタジエンの配合量を２５部とした以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製したガラス転移点が３０℃の第１粒子状結着材Ｇを使用した以外は、実

施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0155] （実施例１９～２２）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第１の重合成分の重合時のアクリロニトリル、１，３－ブタジエンの配合量および第２の重合成分の重合時の１，３－ブタジエン、スチレンの配合量を変更して調製した、表２に示すガラス転移点を有する第２粒子状結着材Ｅ～Ｈを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池をそれぞれ製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

なお、第２粒子状結着材Ｅでは、第１の重合成分の重合時にアクリロニトリル３０部、１，３－ブタジエン７０部を使用し、第２の重合成分の重合時に１，３－ブタジエン１０部、スチレン３３部を使用し、第２粒子状結着材Ｆでは、第１の重合成分の重合時にアクリロニトリル６０部、１，３－ブタジエン４０部を使用し、第２の重合成分の重合時に１，３－ブタジエン２０部、スチレン２２部を使用し、第２粒子状結着材Ｇでは、第１の重合成分の重合時にアクリロニトリル３０部、１，３－ブタジエン７０部を使用し、第２の重合成分の重合時に１，３－ブタジエン２０部、スチレン２２部を使用し、第２粒子状結着材Ｈでは、第１の重合成分の重合時にアクリロニトリル６０部、１，３－ブタジエン４０部を使用し、第２の重合成分の重合時に１，３－ブタジエン１０部、スチレン３３部を使用した。

[0156] （実施例２３）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第１の重合成分の重合時のｔ－ドデシルメルカプタンの配合量を０．４部に変更した以外は第２粒子状結着材Ａと同様にして調製したゲル含有量が７５質量％の第２粒子状結着材Ｉを使用した以

外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0157] （実施例２４）

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（日本製紙ケミカル株式会社製「MAC350HC」）を使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0158] （実施例２５）

水溶性重合体としてポリスチレンスルホン酸（東ソー有機化学株式会社製、スルホン酸系ポリマー、ＰＳＳ）を使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0159] （実施例２６）

水溶性重合体として下記の方法で調製した水溶性重合体Ａを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

＜水溶性重合体Ａの調製＞

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、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、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体として２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート７．５部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてブチルアクリレート６０．５部、その他の単量体としてエチレンジメタクリレート（架橋性単量体）０．８部、ポリオキシ

アルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム（反応性界面活性剤単量体、花王製、商品名「ラテムルＰＤ－１０４」）１．２部、分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．６部、イオン交換水１５０部、および、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。そして、モノマー消費量が９６％になった時点で冷却して反応を停止し、水分散型ポリマーを含む混合物を得た。

上記水分散型ポリマーを含む混合物に、１０％アンモニア水を添加して、ｐＨ８に調整し、所望の水溶性重合体Ａを含む水溶液を得た。

[0160] （実施例２７）

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（日本製紙ケミカル株式会社製「MAC800LC」）と水溶性重合体Ａとの混合物（MAC800LC／水溶性重合体Ａ＝８／２（固形分換算での質量比））を使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0161] （実施例２８）

負極活物質として下記の方法で調製した負極活物質Ｂを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

＜負極活物質Ｂの調製＞

ビーズミルを用いて、一酸化ケイ素（（株）大阪チタニウムテクノロジー製）１００部と、ポリビニルアルコール（東京化成工業（株）試薬グレード）８部とを湿式粉砕し、一酸化ケイ素粒子の表面をコーティングした。その後、混合物を窒素雰囲気化でケーク状に乾燥させた後に、アルゴン雰囲気下、５００℃で加熱処理を施し、導電性カーボンのマトリックス中にＳｉＯが

分散した複合化物（カーボンコートＳｉＯ）を得た。そして、得られたカーボンコートＳｉＯを分級して３２５メッシュ未満のカーボンコートＳｉＯよりなるシリコン系負極活物質Ｂを作製した。

そして、炭素系負極活物質としての人造黒鉛（比表面積：４m^2／ｇ、体積平均粒子径：２４．５μｍ）９５部と、５部のシリコン系負極活物質Ｂとを乾式粉体混合器で混合して、負極活物質Ｂとした。

[0162]（実施例２９～３０）

炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質Ｂとの混合比を表２に示す比率とした負極活物質を使用し、粒子状結着材の配合量を表２に示す量とした以外は、実施例２８と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0163]（実施例３１）

負極活物質として下記の方法で調製した負極活物質Ｃを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

＜負極活物質Ｃの調製＞

ビーズミルを用いて、一酸化ケイ素（（株）大阪チタニウムテクノロジー製）９８部と、天然黒鉛２０部と、ポリビニルアルコール（東京化成工業（株）試薬グレード）２部とを湿式粉砕し、一酸化ケイ素粒子の表面をコーティングした。その後、混合物を窒素雰囲気化でケーク状に乾燥させた後に、アルゴン雰囲気下、１２０℃で加熱処理を施し、ＳｉＯ中のＳｉの一部が導電性カーボンで置換された複合化物（ＳｉＯ－Ｃ）を得た。そして、得られたＳｉＯ－Ｃを分級して３２５メッシュ未満のＳｉＯ－Ｃよりなるシリコン系負極活物質Ｃを作製した。

そして、炭素系負極活物質としての人造黒鉛（比表面積：４ｍ^2／ｇ、体積平均粒子径：２４．５μｍ）９５部と、５部のシリコン系負極活物質Ｃとを乾式粉体混合器で混合して、負極活物質Ｃとした。

[0164]（実施例３２～３３）

炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質Ｃとの混合比を表２に示す比率とした負極活物質を使用し、粒子状結着材の配合量を表２に示す量とした以外は、実施例３１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0165]（実施例３４）

負極活物質として下記の方法で調製した負極活物質Ｄを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

＜負極活物質Ｄの調製＞

そして、炭素系負極活物質としての人造黒鉛（比表面積：４ｍ^2／ｇ、体積平均粒子径：２４．５μｍ）９５部と、シリコン系負極活物質ＤとしてのＳｉ（高純度化学株式会社製、試薬グレード）５部とを乾式粉体混合器で混合して、負極活物質Ｄとした。

[0166]（実施例３５～３６）

炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質Ｄとの混合比を表２に示す比率とした負極活物質を使用し、粒子状結着材の配合量を表２に示す量とした以外は、実施例３４と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表２に示す。

[0167] （実施例３７）

第１粒子状結着材Ａと第２粒子状結着材Ａとよりなる粒子状結着材（第１粒子状結着材Ａ／第２粒子状結着材Ａ＝１００／２０（質量比））に替えて、第１粒子状結着材Ａと、第２粒子状結着材Ａと、下記の方法で調製した第３粒子状結着材Ａとよりなる粒子状結着材（第１粒子状結着材Ａ／第２粒子状結着材Ａ／第３粒子状結着材Ａ＝７９．２／１２．５／８．３（質量比））を固形分相当で１．５部使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして初期膨らみ、初期サイクル特性、サイクル特性、サイクル後膨らみおよびレート特性を評価した。また、低温レート特性を評価し、実施例１のリチウムイオン二次電池の低温レート特性と比較した。結果を表３に示す。

＜第３粒子状結着材Ａの製造方法＞

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてブチルアクリレート９５部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル２部、架橋性単量体としてアリルメタクリレート１部、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としてメタクリル酸２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０．４部、イオン交換水１５０部、および、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。重合転化率が９６％になった時点で冷却して反応を停止した。得られた共重合体を含んだ水分散体に、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、共重合体を含む水分散体（第３粒子状結着材Ａの水分散液）を得た。そして、上記の方法により第３粒子状結着材Ａのガラス転移点および表面酸量を測定した。結果を表３に示す。

[0168] （実施例３８～３９）

第１粒子状結着材Ａ、第２粒子状結着材Ａおよび第３粒子状結着材Ａの配合比を表３に示す比率に変更した粒子状結着材を使用した以外は、実施例３７と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例３７と同様にして評価を行った。結果を表３に示す。

[0169] （実施例４０）

第３粒子状結着材Ａに替えて、ブチルアクリレート９６．７部、アクリロニトリル２部、アリルメタクリレート１部およびメタクリル酸０．３部を単量体として用いた以外は第３粒子状結着材Ａと同様にして調製した第３粒子状結着材Ｂを使用した以外は、実施例３８と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例３８と同様にして評価を行った。結果を表３に示す。

[0170] （実施例４１）

第３粒子状結着材Ａに替えて、ブチルアクリレート９３．５部、アクリロニトリル２部、アリルメタクリレート１部およびメタクリル酸３．５部を単量体として用いた以外は第３粒子状結着材Ａと同様にして調製した第３粒子状結着材Ｃを使用した以外は、実施例３８と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例３８と同様にして評価を行った。結果を表３に示す。

[0171] （比較例１）

第１粒子状結着材Ａに替えて、ｔ－ドデシルメルカプタンの配合量を０．８部に変更した以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製したゲル含有量が６０質量％の第１粒子状結着材Ｈを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製

造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0172] （比較例２）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレンの配合量を９０部とし、１，３－ブタジエンの配合量を１０部とした以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製したガラス転移点が７０℃の第１粒子状結着材Ｉを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0173] （比較例３）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレンの配合量を３５部とし、１，３－ブタジエンの配合量を６５部とした以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製したガラス転移点が－４０℃の第１粒子状結着材Ｊを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0174] （比較例４）

第１粒子状結着材Ａに替えて、スチレン６５部、１，３－ブタジエン３５部、イタコン酸４部および２－ヒドロキシエチルアクリレート１部に加えて更にシアン化ビニル系単量体としてのアクリロニトリル１５部を単量体として用いた以外は第１粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が２２０質量％の第１粒子状結着材Ｋを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0175] （比較例５）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第１の重合成分の重合時のアクリロニトリ

ルの配合量を５０部に変更した以外は第２粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が６２０質量％の第２粒子状結着材Ｊを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0176] （比較例６）

第２粒子状結着材Ａに替えて、第１の重合成分の重合時のアクリロニトリルの配合量を５部に変更した以外は第２粒子状結着材Ａと同様にして調製した電解液膨潤度が１５０質量％の第２粒子状結着材Ｋを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0177] （比較例７）

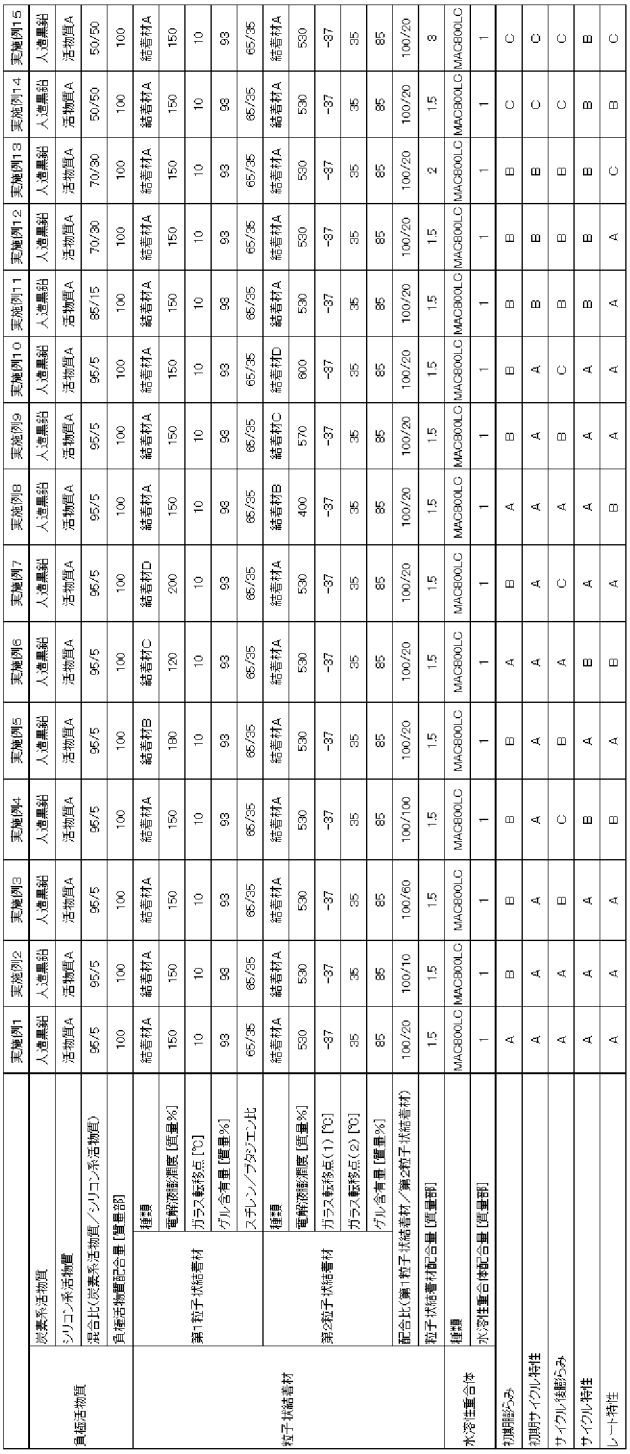
粒子状結着材として第１粒子状結着材Ａのみを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0178] （比較例８）

粒子状結着材として第２粒子状結着材Ａのみを使用した以外は、実施例１と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４に示す。

[0179]

[表1]



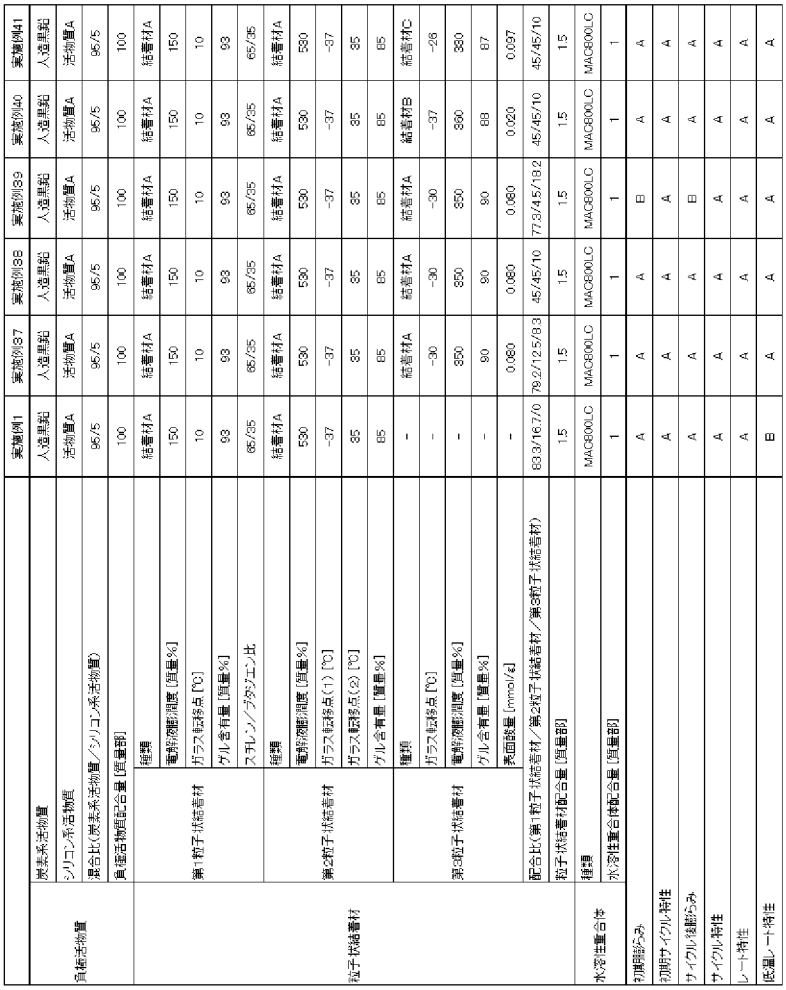
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
負極活物質		人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛
	炭素系活物質	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A
	シリコン系活物質															
	混合比(炭素系活物質／シリコン系活物質)	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	85/15	70/30	70/30	50/50	50/50
	負極活物質配合量[質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粒子状結着材	種類	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材B	結着材C	結着材D	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A
	電解液膨潤度[質量%]	150	150	150	150	130	120	200	150	150	150	150	150	150	150	150
	第1粒子状結着材 ガラス転移点[℃]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	グル含有量[質量%]	93	98	93	93	93	93	93	98	98	93	98	93	93	98	93
	スチレン／ブタジエン比	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
	種類	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材B	結着材C	結着材D	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A
	電解液膨潤度[質量%]	530	530	530	530	530	530	530	400	570	600	530	530	530	530	530
	第2粒子状結着材 ガラス転移点(1)[℃]	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87
	ガラス転移点(2)[℃]	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	グル含有量[質量%]	85	85	85	85	85	85	85	95	95	85	85	85	85	85	85
	配合比(第1粒子状結着材／第2粒子状結着材)	100/20	100/10	100/60	100/100	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20
	粒子状結着材配合量[質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2	1.5	8
水溶性重合体	種類	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC
	水溶性重合体配合量[質量部]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
初期膨らみ		A	B	B	B	B	A	B	A	B	B	B	B	B	C	C
初期サイクル特性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	C
サイクル後膨らみ		A	A	B	C	B	A	C	A	B	C	B	B	B	C	C
サイクル特性		A	A	A	B	A	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B
レート特性		A	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	C	B	C

[0180]

[表2]

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
負極活物質	炭素系活物質	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛
	シリコン系活物質	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質B	活物質B	活物質B	活物質C	活物質C	活物質C	活物質D	活物質D	活物質D
	混合比(炭素系活物質／シリコン系活物質)	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	85/15	70/30	95/5	85/15	70/30	95/5	85/15	70/30
	負極活物質配合量 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粒子状結着材	種類	結着材E	結着材F	結着材G	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A
	第1粒子状結着材 電解液膨潤度 [質量%]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	第1粒子状結着材 ガラス転移点 [℃]	10	-10	30	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	第1粒子状結着材 ゲル含有量 [質量%]	75	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
	第1粒子状結着材 スチレンノブタジエン比	65/35	55/45	75/25	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
	種類	結着材A	結着材A	結着材A	結着材E	結着材F	結着材G	結着材H	結着材I	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A
	第2粒子状結着材 電解液膨潤度 [質量%]	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530
	第2粒子状結着材 ガラス転移点(1) [℃]	-87	-87	-87	-40	-10	-40	-10	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87	-87
	第2粒子状結着材 ガラス転移点(2) [℃]	35	35	35	45	25	25	45	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	第2粒子状結着材 ゲル含有量 [質量%]	95	95	95	95	95	95	95	75	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	配合比(第1粒子状結着材／第2粒子状結着材)	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20
	粒子状結着材配合量 [質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2	8	1.5	2	8	1.5	2	8
水溶性重合体	種類	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC350LC	PSS	重合体A	混合物	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC	MAC900LC
	水溶性重合体配合量 [質量部]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
初期膨らみ		C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	C	B	B	C
初期サイクル特性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	C
サイクル後膨らみ		C	A	B	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B
サイクル特性		B	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	B	A	B	B	A	B	B
レート特性		B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0181] [表3]



			実施例1	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
負極活物質		炭素系活物質	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛
		シリコン系活物質	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A
	混合比(炭素系活物質／シリコン系活物質)		95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5
	負極活物質配合量 [質量部]		100	100	100	100	100	100
粒子状結着材	第1粒子状結着材	種類	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A
		電解液膨潤度 [質量%]	150	150	150	150	150	150
		ガラス転移点 [℃]	10	10	10	10	10	10
		ゲル含有量 [質量%]	93	93	93	93	93	93
		スチレン／ブタジエン比	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
	第2粒子状結着材	種類	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A
		電解液膨潤度 [質量%]	530	530	530	530	530	530
		ガラス転移点(1) [℃]	-37	-37	-37	-37	-37	-37
		ガラス転移点(2) [℃]	85	85	85	85	85	85
		ゲル含有量 [質量%]	85	85	85	85	85	85
	第3粒子状結着材	種類	-	結着材A	結着材A	結着材A	結着材B	結着材C
		ガラス転移点 [℃]	-	-30	-30	-30	-37	-26
		電解液膨潤度 [質量%]	-	850	850	850	860	880
		ゲル含有量 [質量%]	-	90	90	90	88	87
		表面酸量 [mmol/g]	-	0.080	0.080	0.080	0.020	0.097
	配合比(第1粒子状結着材／第2粒子状結着材／第3粒子状結着材)		83.3/16.7/0	79.2/12.5/8.3	45/45/10	77.3/45/18.2	45/45/10	45/45/10
	粒子状結着材配合量 [質量部]		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水溶性重合体	種類		MAC600LC	MAC600LC	MAC600LC	MAC600LC	MAC600LC	MAC600LC
	水溶性重合体配合量 [質量部]		1	1	1	1	1	1
初期膨らみ			A	A	A	B	A	A
初期サイクル特性			A	A	A	A	A	A
サイクル膨らみ			A	A	A	B	A	A
サイクル特性			A	A	A	A	A	A
レート特性			A	A	A	A	A	A
低温レート特性			B	A	A	A	A	A

[0182]

[表4]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
負極活物質		炭素系活物質	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛
		シリコン系活物質	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A	活物質A
		混合比(炭素系活物質/シリコン系活物質)	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5	95/5
		負極活物質配合量[質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100
粒子状結着材	第1粒子状結着材	種類	結着材H	結着材I	結着材J	結着材K	結着材A	結着材A	結着材A	-
		電解液膨潤度[質量%]	150	150	150	220	150	150	150	-
		ガラス転移点[℃]	10	70	-40	10	10	10	10	-
		ゲル含有量[質量%]	60	93	98	98	98	98	93	-
		スチレン/ブタジエン比	65/35	90/10	35/65	65/35	65/35	65/35	65/35	-
	第2粒子状結着材	種類	結着材A	結着材A	結着材A	結着材A	結着材J	結着材K	-	結着材A
		電解液膨潤度[質量%]	530	530	530	530	620	150	-	530
		ガラス転移点(1)[℃]	-37	-37	-37	-37	-37	-37	-	-37
		ガラス転移点(2)[℃]	35	35	35	35	35	35	-	35
		ゲル含有量[質量%]	85	85	85	85	85	85	-	85
	配合比(第1粒子状結着材/第2粒子状結着材)		100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	100/20	-	-
	粒子状結着材配合量[質量部]		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水溶性重合体		種類	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC	MAC800LC
		水溶性重合体配合量[質量部]	1	1	1	1	1	1	1	1
初期膨らみ			D	D	D	D	D	C	E	D
初期サイクル特性			C	C	D	D	D	C	D	D
サイクル後膨らみ			D	D	D	D	D	C	E	D
サイクル特性			D	D	D	D	D	D	D	D
レート特性			C	C	C	C	C	D	D	C

[0183] 表１～２より、所定の性状を有する第１粒子状結着材および第２粒子状結着材と、水溶性重合体とを用いた実施例１～３６では、初期およびサイクル後の両方において充放電に伴う負極の膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができることが分かる。

また、表３より、所定の性状を有する第１粒子状結着材および第２粒子状結着材と、第３粒子状結着材と、水溶性重合体とを用いた実施例３７～４１においても、初期およびサイクル後の両方において充放電に伴う負極の膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができることが分かる。

一方、表４より、所定の性状を有さない第１粒子状結着材および第２粒子

状結着材を使用した比較例１～６や、第１粒子状結着材と第２粒子状結着材とを併用していない比較例７～８では、負極の膨れを抑制しつつリチウムイオン二次電池の電気的特性を向上することができないことが分かる。

[0184] 特に、表１の実施例１～４より、第１粒子状結着材と第２粒子状結着材との配合比を調整することにより、負極の膨れを十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池の電気的特性を十分に向上し得ることが分かる。

また、表１～２の実施例１、５～１０および１６～２３より、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材の電解液膨潤度、ガラス転移点、ゲル含有量を調整することにより、負極の膨れを十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池の電気的特性を十分に向上し得ることが分かる。

更に、表１の実施例１および１１～１５より、シリコン系負極活物質の配合量が多くても、負極の膨れを抑制することができることが分かる。また、表１～２の実施例１および２４～３６より、水溶性重合体やシリコン系負極活物質の種類を変更しても、充放電に伴う負極の膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができることが分かる。

また、表３の実施例１および実施例３７～４１より、第１粒子状結着材および第２粒子状結着材と、第３粒子状結着材とを併用することで、リチウムイオン二次電池の低温レート特性を向上し得ることが分かる。更に、表３の実施例３７～４１より、第１粒子状結着材、第２粒子状結着材および第３粒子状結着材の配合比を調整することで、低温レート特性を向上させつつ、初期およびサイクル後の両方において充放電に伴う負極の膨れを十分に抑制し得ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0185] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物によれば、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができるリチウムイオン二次電池用負極を形成することができる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極によれば、充放電に伴う膨れを抑制することができると共に、リチウムイオン二次電池の電気的特性を向上させることができる。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池によれば、負極の膨れを抑制することができると共に、優れた電気的特性が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質と、粒子状結着材と、水溶性重合体と、水とを含み、

前記粒子状結着材が、第１粒子状結着材と、第２粒子状結着材とを含み、

前記第１粒子状結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ａ）を含み、電解液膨潤度が１１０質量％以上２００質量％以下であり、ガラス転移点が－３０℃以上６０℃以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下であり、

前記第２粒子状結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（Ｂ）を含み、電解液膨潤度が２５０質量％以上６００質量％以下であり、かつ、ゲル含有量が７０質量％以上９８質量％以下である、

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項2] 前記第２粒子状結着材が、－１００℃以上１０℃未満の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有し、かつ、１０℃以上１００℃以下の範囲内に少なくとも１つのガラス転移点を有する、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組成物。

[請求項3] 固形分換算で、前記第１粒子状結着材１００質量部当たり、前記第２粒子状結着材を１質量部以上１００質量部以下含む、請求項１または２に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項4] 前記粒子状結着材が、第３粒子状結着材を更に含み、

前記第３粒子状結着材は、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体（Ｃ）を含み、かつ、表面酸量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以下である、請求項１～３の何れかに記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項5] 固形分換算で、前記粒子状結着材１００質量部当たり、前記第３粒子状結着材を５質量部以上３０質量部以下含む、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組成物。

[請求項6] 前記負極活物質は、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質とを含む、請求項１～５の何れかに記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項7] 前記炭素系負極活物質１００質量部当たり、前記シリコン系負極活物質を１質量部以上１００質量部以下含む、請求項６に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項8] 前記シリコン系負極活物質は、ＳｉＯおよびSiO_2の少なくとも一方と、Ｓｉとを含有するSiO_x（但し、０．０１≦ｘ＜２）を含む、請求項６または７に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項9] 前記シリコン系負極活物質は、Ｓｉ含有材料と導電性カーボンとの複合化物を含む、請求項６～８の何れかに記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

[請求項10] 請求項１～９の何れかに記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を集電体上に塗布し、

前記集電体上に塗布された前記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に負極合材層を形成してなる、リチウムイオン二次電池用負極。

[請求項11] 請求項１０に記載のリチウムイオン二次電池用負極を備えるリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, *H01M4/133*(2010.01)i, *H01M4/134*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/485*(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, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/485

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2013/031690 A1 (ZEON CORP.), 07 March 2013 (07.03.2013), paragraphs [0092] to [0094]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2013-004241 A (Toyota Motor Corp.), 07 January 2013 (07.01.2013), paragraphs [0045] to [0070], [0096] to [0101] (Family: none)	1-11
A	JP 2006-048932 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), examples (Family: none)	1-11

☒ 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 22 May, 2014 (22.05.14)	Date of mailing of the international search report 03 June, 2014 (03.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/026462 A1 (ZEON CORP.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text & CN 103181008 A	1-11
A	WO 2011/037254 A1 (ZEON CORP.), 31 March 2011 (31.03.2011), entire text & CN 102549820 A & KR 10-2012-0081983 A	1-11
A	WO 2011/001848 A1 (ZEON CORP.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text & CN 102473917 A & KR 10-2012-0038939 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００１６５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/485

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	WO 2013/031690 A1 (ZEON CORPORATION) 2013.03.07, [0092]～[0094], 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2013-004241 A（トヨタ自動車株式会社）2013.01.07, 【0045】～【0070】,【0096】～【0101】（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2006-048932 A（日立化成工業株式会社）2006.02.16, 実施例（ファミリーなし）	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
２２．０５．２０１４	０３．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９４５５
森井　隆信
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/026462 A1 (ZEON CORPORATION) 2012.03.01, 全文 & CN 103181008 A	1-11
A	WO 2011/037254 A1 (ZEON CORPORATION) 2011.03.31, 全文 & CN 102549820 A & KR 10-2012-0081983 A	1-11
A	WO 2011/001848 A1 (ZEON CORPORATION) 2011.01.06, 全文 & CN 102473917 A & KR 10-2012-0038939 A	1-11