(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
2024年3月21日(21.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/058064 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01)　*H01M 4/505* (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01)　*H01M 4/525* (2010.01)
H01G 11/38 (2013.01)　*H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)　*H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/032795

(22) 国際出願日：　2023年9月8日(08.09.2023)

(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 2022-147639　2022年9月16日(16.09.2022)　JP

(71) 出願人: 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル(**ENEOS MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057109 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中山　卓哉 (**NAKAYAMA, Takuya**); 〒1057109 東京都港区東新橋一丁目５番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP). 増田　香奈 (**MASUDA, Kana**); 〒1057109 東京都港区東新橋一丁目５番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大渕　美千栄，外 (**OFUCHI, Michie** et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿楽町二丁目８番１６号 平田ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) **Title:** BINDER COMPOSITION FOR POWER STORAGE DEVICES, SLURRY FOR POWER STORAGE DEVICE ELECTRODES, POWER STORAGE DEVICE ELECTRODE, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称：蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極、及び蓄電デバイス

(57) **Abstract:** The present invention provides a binder composition for power storage devices, the binder composition being an aqueous binder and enabling the production of a power storage device electrode that exhibits excellent adhesion and flexibility, while being capable of improving the cycle life characteristics of a power storage device by reducing an increase in the internal resistance of the power storage device. A binder composition for power storage devices according to the present invention contains a polymer (A) and a liquid medium (B); if the total amount of repeating units contained in the polymer (A) is taken as 100% by mass, the polymer (A) contains 15% by mass to 64% by mass of repeating units (a1) that are derived from an unsaturated carboxylic acid ester having an aliphatic hydrocarbon group (excluding an unsaturated carboxylic acid ester having an alicyclic hydrocarbon group) and 35% by mass to 84% by mass of repeating units (a2) that are derived from an aromatic vinyl compound; and only one peak top of the tan δ (loss elastic modulus/storage elastic modulus) of the dynamic viscoelasticity of the polymer (A) is present in the range of -50 ° C to 0 ° C and in the range of 50°C to 150°C.

(57) 要約：水系バインダーであって、密着性及び柔軟性に優れた蓄電デバイス電極を作製でき、かつ、蓄電デバイスの内部抵抗の上昇を低減させてサイクル特性を向上できる蓄電デバイス用バインダー組成物を提供する。本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体（Ａ）と、液状媒体（Ｂ）とを含有し、前記重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、前記重合体（Ａ）が、脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く）に由来する繰り返し単位（ａ１）１５～６４質量％と、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）３５～８４質量％とを含有し、前記重合体（Ａ）の動的粘弾性のｔａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが、－５０℃～０℃の範囲に１本及び５０℃～１５０℃の範囲に１本のみ出現する。

WO 2024/058064 A1

［続葉有］

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極、及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用バインダー組成物、蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極、及び蓄電デバイスに関する。

背景技術

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

[0003] このような蓄電デバイスに使用される電極は、活物質と、バインダーとして機能する重合体とを含有する組成物（蓄電デバイス電極用スラリー）を集電体の表面に塗布及び乾燥させることにより製造される。バインダーとして使用される重合体に要求される特性としては、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力が挙げられる。また、塗布・乾燥された組成物塗膜（以下、「活物質層」ともいう。）を裁断する際、活物質層から活物質の微粉などが脱落しない粉落ち耐性などを挙げることができる。このようなバインダー材料が良好な密着性を発現させて、該バインダー材料に起因する電池の内部抵抗を低減させることで、蓄電デバイスに良好な充放電特性を付与することができる。

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

[0005] 昨今、容量及び充放電サイクル特性に優れた電気化学デバイスを作製するために、水との反応性が高い正極活物質の使用が検討されている。そして、

有機溶剤系の蓄電デバイス電極用バインダーとして最も広く使用されているのは、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）である。ＰＶＤＦは、良好な結着性と、耐酸化性を有するものの、フッ素原子を含有するため環境負荷が高く、原料供給の不安定性も顕在化しつつある（例えば、特許文献１参照）。

[0006] こうした背景の下、正極用スラリーの諸問題を解決すべく、種々のバインダー材料が提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１０－２９８３８６号公報

特許文献2：特開２０１９－１９４９４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来用いられているＰＶＤＦや上記特許文献１に開示されているスルホン化したＰＶＤＦを含有する正極用スラリーを用いる方法では、特に塩基性条件下で、脱ＨＦに伴う架橋体が形成されることが知られている。この架橋体が正極用スラリー中に形成されてしまうと、密着性が阻害される場合があった。また、従来用いられているＰＶＤＦを含有する正極用スラリーでは、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒を使用するため、環境負荷が高く、除外設備や廃液処理に多大な費用を要するという問題があった。そのため、正極用スラリーにおいては、有機溶媒を使用せずに合剤スラリーを調製することができる水系バインダーに対するニーズが高くなりつつある。

[0009] 本発明に係る幾つかの態様は、水系バインダーであって、密着性及び柔軟性に優れた蓄電デバイス電極を作製でき、かつ、蓄電デバイスの内部抵抗の上昇を低減させてサイクル特性を向上できる蓄電デバイス用バインダー組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下のいずれかの態様として実現することができる。

[0011] 本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様は、

重合体（Ａ）と、液状媒体（Ｂ）と、を含有し、

前記重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、前記重合体（Ａ）が、

脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く）に由来する繰り返し単位（ａ１）１５～６４質量％と、

芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）３５～８４質量％と、

を含有し、

前記重合体（Ａ）の動的粘弾性のｔａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが、－５０℃～０℃の範囲に１本及び５０℃～１５０℃の範囲に１本のみ出現する。

[0012] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様において、

前記重合体（Ａ）が、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（ａ３）０．１～１０質量％を更に含有してもよい。

[0013] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様において、

前記重合体（Ａ）を、体積分率１：１のプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとからなる溶媒に、７０℃、２４時間の条件で浸漬させたときの電解液膨潤率が１２０質量％以上３００質量％以下であってもよい。

[0014] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様において、

前記重合体（Ａ）が重合体粒子であり、

前記重合体粒子の数平均粒子径が５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であってもよい。

[0015] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様において、

前記重合体粒子の表面酸量が０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上２ｍｍｏｌ／ｇ以

下であってもよい。

[0016] 本発明に係る蓄電デバイス電極用スラリーの一態様は、

前記いずれかの態様の蓄電デバイス用バインダー組成物と、活物質と、を含有する。

[0017] 前記蓄電デバイス電極用スラリーの一態様において、

前記活物質として、オリビン型リチウム含有リン酸化合物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、及び三元系ニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも１種を含有してもよい。

[0018] 前記蓄電デバイス電極用スラリーの一態様において、

前記活物質として炭素材料を含有してもよい。

[0019] 本発明に係る蓄電デバイス電極の一態様は、

集電体と、前記集電体の表面に前記一態様の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備える。

[0020] 本発明に係る蓄電デバイスの一態様は、

前記一態様の蓄電デバイス電極を備える。

発明の効果

[0021] 本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、水系バインダーとすることができ、蓄電デバイス電極の密着性及び柔軟性が向上し、かつ、蓄電デバイスの内部抵抗の上昇を低減させてサイクル特性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。

[0023] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」又は「メタクリル酸～」を表し、「～（メタ）アクリレート」とは、「～アク

リレート」又は「～メタクリレート」を表し、「（メタ）アクリルアミド」とは、「アクリルアミド」又は「メタクリルアミド」を表す。

[0024] 本明細書において、「Ｘ～Ｙ」のように記載された数値範囲は、数値Ｘを下限値として含み、かつ、数値Ｙを上限値として含むものとして解釈される。

[0025] １．蓄電デバイス用バインダー組成物

本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体（Ａ）と、液状媒体（Ｂ）と、を含有する。前記重合体（Ａ）は、該重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く）に由来する繰り返し単位（ａ１）１５～６４質量％と、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）３５～８４質量％と、を含有する。また、前記重合体（Ａ）の動的粘弾性のｔａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが、－５０℃～０℃の範囲に１本及び５０℃～１５０℃の範囲に１本のみ出現する。

[0026] 本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力並びに粉落ち耐性、電極の柔軟性を向上させた蓄電デバイス電極（活物質層）を作製するための材料として使用することもできるし、充放電に伴って発生するデンドライトに起因する短絡を抑制するための保護膜を形成するための材料として使用することもできる。以下、本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

[0027] １．１．重合体（Ａ）

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体（Ａ）を含有する。重合体（Ａ）は、液状媒体（Ｂ）中に分散されたラテックス状であってもよいし、液状媒体（Ｂ）中に溶解された状態であってもよい。

[0028] 以下、重合体（Ａ）を構成する繰り返し単位、重合体（Ａ）の物性、重合体（Ａ）の製造方法の順に説明する。

[0029] １．１．１．重合体（Ａ）を構成する繰り返し単位

重合体（Ａ）は、該重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く）に由来する繰り返し単位（ａ１）（以下、単に「繰り返し単位（ａ１）」ともいう。）を１５～６４質量％と、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）（以下、単に「繰り返し単位（ａ２）」ともいう。）３５～８４質量％と、を含有する。また、重合体（Ａ）は、繰り返し単位（ａ１）及び繰り返し単位（ａ２）の他に、これらと共重合可能な他の単量体に由来する繰り返し単位を含有してもよい。

[0030] １．１．１．１．脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ１）

本発明において、「脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル」には、後述する多官能（メタ）アクリル酸エステル、及び脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルは含まれないものとする。脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ１）の含有割合は、該重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、１５～６４質量％である。繰り返し単位（ａ１）の含有割合の下限は、好ましくは１５質量％であり、より好ましくは１８質量％であり、特に好ましくは２０質量％である。繰り返し単位（ａ１）の含有割合の上限は、好ましくは６４質量％であり、より好ましくは６０質量％であり、特に好ましくは５５質量％である。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ１）を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜の作製が可能となり、さらに電極の柔軟性も向上するため、電極板の構造欠陥がなくなり、良好な充放電特性を示すようになる。また、活物質の表面を被覆した重合体（Ａ）に伸縮性を付与することができ、重合体（Ａ）が伸縮することで密着性を向上できるので、良好な充放電耐久特性を示すようになる。

[0031] 脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルとしては、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。このような（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ｎ－オクチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル等を挙げることができ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。これらのうち、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、及び（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルから選択される１種以上であることが好ましく、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル及び（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルから選択される１種以上であることがより好ましい。

[0032] １．１．１．２．芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）

芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、３５～８４質量％であることが好ましい。繰り返し単位（ａ２）の含有割合の下限は、好ましくは３５質量％であり、より好ましくは４０質量％であり、特に好ましくは４５質量％である。繰り返し単位（ａ２）の含有割合の上限は、好ましくは８４質量％であり、より好ましくは８０質量％であり、特に好ましくは７５質量％である。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ２）を前記範囲内で含有することにより、活物質層中に分散された重合体（Ａ）同士の融着を抑制し、電解液の浸透性を向上できるため、内部抵抗の上昇を低減し、良好な繰り返し充放電特性を示すようになる。さらに、活物質として用いられるグラファイト等に対して良好な結着性を示し、密着性に優れた蓄電デバイス電極が得られる。

[0033] 芳香族ビニル化合物としては、特に限定されないが、スチレン、α－メチ

ルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。

[0034] １．１．１．３．その他の繰り返し単位

重合体（Ａ）は、前記繰り返し単位（ａ１）及び前記繰り返し単位（ａ２）の他に、これらと共重合可能な他の単量体に由来する繰り返し単位を含有してもよい。このような繰り返し単位としては、例えば、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（ａ３）（以下、単に「繰り返し単位（ａ３）」ともいう）、多官能（メタ）アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ４）（以下、単に「繰り返し単位（ａ４）」ともいう）、その他の不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ５）（以下、単に「繰り返し単位（ａ５）」ともいう）、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（ａ６）（以下、単に「繰り返し単位（ａ６）」ともいう）、α，β－不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位（ａ７）（以下、単に「繰り返し単位（ａ７）」ともいう）、スルホン酸基を有する化合物に由来する繰り返し単位（ａ８）（以下、単に「繰り返し単位（ａ８）」ともいう）、カチオン性単量体に由来する繰り返し単位等が挙げられる。

[0035] ＜不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（ａ３）＞

重合体（Ａ）は、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（ａ３）を含有してもよい。不飽和カルボン酸としては、特に限定されないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の、モノカルボン酸及びジカルボン酸（無水物を含む）を挙げることができ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、及びイタコン酸から選択される１種以上を使用することが好ましい。

[0036] 不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（ａ３）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、０．１～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％であることがより好ま

しい。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ３）を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜の作製が可能となるため、電極板の構造欠陥がなくなり、良好な充放電特性を示すようになる。

[0037] ＜多官能（メタ）アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ４）＞

重合体（Ａ）は、多官能（メタ）アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ４）を含有してもよい。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ４）を含有することにより、電解液中での重合体（Ａ）の電解液膨潤率を抑制することがより容易となる場合がある。

[0038] なお、本発明において、「多官能」とは、（メタ）アクリル酸エステルが有する１つの重合性の二重結合以外に、重合性の二重結合及びエポキシ基から選択される１種以上の官能基を更に有することをいう。

[0039] 多官能（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸アリル、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ（メタ）アクリル酸ペンタエリスリトール、ヘキサ（メタ）アクリル酸ジペンタエリスリトール、ジ（メタ）アクリル酸エチレン等を挙げることができ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。これらのうち、（メタ）アクリル酸アリル及びジ（メタ）アクリル酸エチレングリコールから選択される１種以上であることが好ましく、（メタ）アクリル酸アリルであることが特に好ましい。

[0040] 多官能（メタ）アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ４）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、０．１～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％であることがより好ましい。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ４）を前記範囲内で含有することにより、電解液中での重合体（Ａ）の電解液膨潤率の抑制がより容易となるため好ましい。

[0041] ＜その他の不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ５）＞

重合体（Ａ）は、その他の不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ５）を含有してもよい。本発明において、「その他の不飽和カルボン酸エステル」とは、前記脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル及び前記多官能（メタ）アクリル酸エステル以外の不飽和カルボン酸エステルのことをいう。

[0042] その他の不飽和カルボン酸エステルとしては、特に限定されないが、水酸基を有する不飽和カルボン酸エステル、フェノキシ基を有する不飽和カルボン酸エステル等が挙げられる。水酸基を有する不飽和カルボン酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸５－ヒドロキシペンチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、グリセリンモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。フェノキシ基を有する不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸フェノキシジエチレングリコール等が挙げられる。その他の不飽和カルボン酸エステルは、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。これらのうち、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、グリセリンモノ（メタ）アクリレートが好ましい。なお、重合体（Ａ）は、脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位を含まないことが好ましい。

[0043] その他の不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（ａ５）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、０～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％であることがより好ましい。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ５）を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーのスラリー中の分散性が良好となる場合がある。また、得られる活物質層の柔軟性が適度となり、集電体と活物質層との密着性が向上する場合がある。

[0044] ＜（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（ａ６）＞

重合体（Ａ）は、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（ａ６）を含有してもよい。（メタ）アクリルアミドとしては、特に限定されないが、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等を挙げることができ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。

[0045] （メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位（ａ６）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、０～５質量％であることが好ましく、１～４質量％であることがより好ましい。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ６）を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーのスラリー中の分散性が良好となる場合がある。また、得られる活物質層の柔軟性が適度となり、集電体と活物質層との密着性が向上する場合がある。

[0046] ＜α，β－不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位（ａ７）＞

重合体（Ａ）は、α，β－不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位（ａ７）を含有してもよい。α，β－不飽和ニトリル化合物としては、特に限定されないが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等を挙げることができ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。これらの中でも、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルから選択される１種以上が好ましく、アクリロニトリルが特に好ましい。

[0047] α，β－不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位（ａ７）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、０～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％がより好まし

い。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ８）を前記範囲内で含有することにより、該重合体（Ａ）の電解液との親和性を向上させることが可能となり、Ｌｉイオンの脱挿入を容易にし、良好な充放電特性を示す場合がある。

[0048] ＜スルホン酸基を有する化合物に由来する繰り返し単位（ａ８）＞

重合体（Ａ）は、スルホン酸基を有する化合物に由来する繰り返し単位（ａ８）を含有してもよい。スルホン酸基を有する化合物としては、特に限定されないが、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、スルホブチル（メタ）アクリレート、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドｔｅｒｔ－ブチルスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－アクリルアミドプロパンスルホン酸、３－アリロキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸等の化合物、及びこれらのアルカリ塩等が挙げられ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。

[0049] スルホン酸基を有する化合物に由来する繰り返し単位（ａ８）の含有割合は、重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、０～１０質量％であることが好ましく、１～６質量％がより好ましい。重合体（Ａ）が繰り返し単位（ａ８）を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜の作製が可能となるため、電極板の構造欠陥がなくなり、良好な充放電特性を示す場合がある。

[0050] ＜カチオン性単量体に由来する繰り返し単位＞

重合体（Ａ）は、カチオン性単量体に由来する繰り返し単位を含有してもよい。カチオン性単量体としては、特に限定されないが、第二級アミン（塩）、第三級アミン（塩）、及び第四級アンモニウム塩よりなる群から選択される少なくとも１種の単量体であることが好ましい。カチオン性単量体としては、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸２－（ジメチルアミノ）エチル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート塩化メチル４級塩、（メタ）アクリル酸２－（ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸３－（

ジメチルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸３－（ジエチルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸４－（ジメチルアミノ）フェニル、（メタ）アクリル酸２－［（３，５－ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ］エチル、（メタ）アクリル酸２－（０－［１’－メチルプロピリデンアミノ］カルボキシアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（１－アジリジニル）エチル、メタクロイルコリンクロリド、イソシアヌル酸トリス（２－アクリロイルオキシエチル）、２－ビニルピリジン、キナルジンレッド、１，２－ジ（２－ピリジル）エチレン、４’－ヒドラジノ－２－スチルバゾール二塩酸塩水和物、４－（４－ジメチルアミノスチリル）キノリン、１－ビニルイミダゾール、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、トリアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジクロルミド、Ｎ－アリルベンジルアミン、Ｎ－アリルアニリン、２，４－ジアミノ－６－ジアリルアミノ－１，３，５－トリアジン、Ｎ－ｔｒａｎｓ－シンナミル－Ｎ－メチル－（１－ナフチルメチル）アミン塩酸塩、ｔｒａｎｓ－Ｎ－（６，６－ジメチル－２－ヘプテン－４－イニル）－Ｎ－メチル－１－ナフチルメチルアミン塩酸塩等が挙げられ、これらの中から選択される１種以上を使用することができる。

[0051] １．１．２．重合体（Ａ）の物性

１．１．２．１．動的粘弾性

重合体（Ａ）について下記測定方法で動的粘弾性を測定した場合に、ｔａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが－５０℃～０℃の範囲に１本及び５０℃～１５０℃の範囲に１本のみ出現する。

[0052] この動的粘弾性測定における測定サンプルは、重合体（Ａ）のフィルムである。重合体（Ａ）のフィルムは、重合体（Ａ）を４０℃で２４時間乾燥させて、１．０±０．３ｍｍの厚みの均一なフィルムを作製し、このフィルムを真空乾燥機内で１６０℃、３０分間乾燥させた後、１０ｍｍ×１０ｍｍの短冊状に切り出したものである。次いで、下記の動的粘弾性測定装置を用いて、パラレルプレート（製品名「ＰＰ－１２」）で測定サンプルを固定し、下記測定条件により－７０℃～１８０℃の温度領域で測定する。得られたｔ

ａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）の温度依存性のグラフから、ｔａｎδのピークトップ温度のうち低温側のピークトップの温度Ｔｐ１（℃）及び高温側のピークトップの温度Ｔｐ２（℃）をそれぞれ求める。

・測定条件：せん断モード、測定周波数０．０１～１Ｈｚ、昇温スピード０．１℃／ｍｉｎ

・動的粘弾性測定装置：Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製、型式「ＭＣＲ　３０１」

[0053] 重合体（Ａ）の動的粘弾性測定におけるｔａｎδのピークトップのうち低温側のピークトップの温度Ｔｐ１（℃）は、好ましくは－５０℃～０℃、より好ましくは－４８℃～－３℃、特に好ましくは－４５℃～－５℃、の温度範囲に存在することが好ましい。上記温度範囲にピークトップが１本存在することは、同温度範囲において粘性が高いことを示している。この粘性の高さにより、同温度範囲における重合体（Ａ）の高い結着力を維持することができ、良好な密着性を発現させることができると考えられる。さらに電極の柔軟性も向上することができ、良好な充放電特性を示す蓄電デバイスが得られると考えられる。

[0054] 重合体（Ａ）の動的粘弾性測定におけるｔａｎδのピークトップのうち高温側のピークトップの温度Ｔｐ２（℃）は、好ましくは５０℃～１５０℃、より好ましくは６０℃～１４５℃、特に好ましくは７０℃～１４０℃、の温度範囲に存在することが好ましい。上記温度範囲にピークトップが１本存在することは、同温度範囲において均一架橋組成の重合体が形成されていることを示している。この粘性の高さにより、同温度範囲における重合体（Ａ）の均一架橋組成量が多いことを示し、重合体（Ａ）の硬さを発現し、内部抵抗の上昇を低減できると考えられる。

[0055] ｔａｎδのピークトップの温度Ｔｐ１及びＴｐ２の調整方法としては、重合体（Ａ）の重合時の単量体組成を調整する方法等が挙げられる。

[0056] １．１．２．２．電解液膨潤率

重合体（Ａ）を、体積分率１：１のプロピレンカーボネートとジエチルカ

ーボネートとからなる溶媒に、７０℃、２４時間の条件で浸漬させたときの膨潤率（本明細書において、「電解液膨潤率」ともいう。）は、好ましくは１２０質量％以上３００質量％以下であり、より好ましくは１３０質量％以上２８０質量％以下であり、特に好ましくは１４０質量％以上２５０質量％以下である。重合体（Ａ）の電解液膨潤率が前記範囲内にあると、重合体（Ａ）は電解液を吸収することにより適度に膨潤することができる。その結果、溶媒和したリチウムイオンが容易に活物質に到達できるようになる。さらに、前記範囲内の電解液膨潤率であれば、重合体（Ａ）の活物質への被覆性が低くなり、電極抵抗を効果的に低下させ、良好な充放電特性を示す。

[0057] １．１．２．３．数平均粒子径

重合体（Ａ）が粒子として存在する場合、該粒子の数平均粒子径は、好ましくは５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であり、より好ましくは６０ｎｍ以上４５０ｎｍ以下であり、特に好ましくは７０ｎｍ以上４００ｎｍ以下である。重合体（Ａ）の粒子の数平均粒子径が前記範囲内にあると、活物質の表面に重合体（Ａ）の粒子が吸着しやすくなるので、活物質の移動に伴って重合体（Ａ）の粒子も追従して移動することができる。その結果、マイグレーションすることを抑制できるので、電気的特性の劣化を低減できる場合がある。重合体（Ａ）の数平均粒子径は、後述の実施例に記載された方法により測定することができる。

[0058] １．１．２．４．表面酸量

重合体（Ａ）が粒子として存在する場合、該粒子の表面酸量は、好ましくは０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上２ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、より好ましくは０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上１．８ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、特に好ましくは０．１５ｍｍｏｌ／ｇ以上１．５ｍｍｏｌ／ｇ以下である。重合体（Ａ）の粒子の表面酸量が前記範囲内にあると、安定かつ均質なスラリーを作製することができる。このような均質なスラリーを用いて活物質層を作製すると、活物質と重合体（Ａ）の粒子とが均一に分散した、厚さのばらつきが小さい活物質層が得られる。その結果、電極内での充放電特性のばらつきを抑制できる

ため、良好な充放電特性を示す蓄電デバイスが得られる。重合体（Ａ）の表面酸量は、後述の実施例に記載された方法により測定することができる。

[0059] １．１．３．重合体（Ａ）の製造方法

＜重合工程＞

重合体（Ａ）の製造方法については、特に限定されないが、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。重合反応としては、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反応も用いることができる。重合に用いる重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、３，３，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物；α，α’－アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。

[0060] 上記重合法の中でも、例えば公知の乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤等の存在下で行われる乳化重合法が好ましい。

[0061] 乳化重合法に用いる乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、デヒドロアビエチン酸塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；ポリエチレングリコールのアルキルエステル、ポリエチレングリコールのアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールのアルキルエーテル等のノニオン性界面活性剤；パーフルオロブチルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステル、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物等のフッ素系界面活性剤などを挙げることができ、これらのうちから選択される１種以上を使用することができる。

[0062] 乳化重合法に用いる連鎖移動剤及び重合開始剤としては、特許第５９９９

３９９号公報等に記載された化合物を用いることができる。

[0063] 重合体（Ａ）を合成するための乳化重合法は、一段重合で行ってもよく、二段重合以上の多段重合で行ってもよい。

[0064] 重合体（Ａ）の合成を一段重合によって行う場合、上記の単量体の混合物を、適当な乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤等の存在下で、好ましくは４０～８０℃において、好ましくは４～３６時間の乳化重合によることができる。

[0065] 重合体（Ａ）の合成を二段重合によって行う場合、各段階の重合は以下のように設定することが好ましい。

[0066] 一段目重合に使用する単量体の使用割合は、単量体の全質量（一段目重合に使用する単量体の質量と二段目重合に使用する単量体の質量との合計）に対して、２０～９９質量％の範囲とすることが好ましく、２５～９９質量％の範囲とすることがより好ましい。一段目重合をこのような単量体の使用割合で行うことにより、分散安定性に優れ、凝集物が生じ難い重合体（Ａ）の粒子を得ることができるとともに、蓄電デバイス用バインダー組成物の経時的な粘度上昇も抑制されることとなり好ましい。

[0067] 二段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合は、一段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合と同じであってもよく、異なっていてもよい。

[0068] 各段階の重合条件は、得られる重合体（Ａ）の粒子の分散性の観点から、以下のようにすることが好ましい。

・一段目重合；好ましくは４０～８０℃の温度：好ましくは２～３６時間の重合時間：好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上の重合転化率。

・二段目重合；好ましくは４０～８０℃の温度；好ましくは２～１８時間の重合時間。

[0069] 乳化重合における全固形分濃度を５０質量％以下とすることにより、得られる重合体（Ａ）の粒子の分散安定性が良好な状態で重合反応を進行させる

ことができる。この全固形分濃度は、好ましくは４８質量％以下であり、より好ましくは４５質量％以下である。

[0070] 重合体（Ａ）の合成を一段重合として行う場合であっても、二段重合法による場合であっても、乳化重合終了後には重合混合物に中和剤を添加することにより、ｐＨを４．５～１０．５程度、好ましくは５～１０、より好ましくは５．５～９．５に調整することが好ましい。ここで使用する中和剤としては、特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物；アンモニア等が挙げられる。前記のｐＨ範囲に設定することにより、重合体（Ａ）の安定性が良好となる。中和処理を行った後に、重合混合物を濃縮することにより、重合体（Ａ）の良好な安定性を維持しながら固形分濃度を高くすることができる。

[0071] １．１．４．重合体（Ａ）の含有割合

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物中の重合体（Ａ）の含有割合は、重合体成分１００質量％中、好ましくは１０～１００質量％であり、より好ましくは２０～９５質量％であり、特に好ましくは２５～９０質量％である。ここで、重合体成分には、重合体（Ａ）の他、後述する重合体（Ａ）以外の重合体、及び増粘剤等が含まれる。

[0072] １．２．液状媒体（Ｂ）

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

[0073] 水系媒体中に含まれる非水系媒体の含有割合は、水系媒体１００質量％中、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。ここで、「実質的に含有しない」とは、液状媒体として非水系媒体を意図的に添加しないという程度の意味であり、蓄電デバイス用バインダー組成物を調製する際に不可避的に混入する非水系媒体を含んでいてもよい。

[0074] １．３．その他の添加剤

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

[0075] １．３．１．重合体（Ａ）以外の重合体

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体（Ａ）以外の重合体を含有してもよい。このような重合体としては、特に限定されないが、不飽和カルボン酸エステル又はこれらの誘導体を構成単位として含むアクリル系重合体、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）等のフッ素系重合体等が挙げられる。これらの重合体は、１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。これらの重合体を含有することにより、柔軟性や密着性がより向上する場合がある。

[0076] １．３．２．防腐剤

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

[0077] １．３．３．増粘剤

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

[0078] 増粘剤の具体例としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース化合物；アルギン酸等の多糖類；ポリ（メタ）アクリル酸；前記セルロース化合物又は前記ポリ（メタ）アクリル酸のアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系（共）重合体；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸とビニルエステルとの共重合体の鹸化物等の水溶性ポリマーを挙げることができる。これらの中でも、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩等が好ましい。

[0079] これら増粘剤の市販品としては、例えばＣＭＣ１１２０、ＣＭＣ１１５０、ＣＭＣ２２００、ＣＭＣ２２８０、ＣＭＣ２４５０（以上、株式会社ダイセル製）等のカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を挙げることができる。

[0080] 本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物が増粘剤を含有する場合、増粘剤の含有割合は、蓄電デバイス用バインダー組成物の全固形分量１００質量％に対して、５質量％以下であることが好ましく、０．１～３質量％であることがより好ましい。

[0081] １．４．蓄電デバイス用バインダー組成物のｐＨ

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物のｐＨは、好ましくは４．５～１０．５であり、より好ましくは５～１０であり、特に好ましくは５．５～９．５である。ｐＨが前記範囲内にあると、レベリング性不足や液ダレ等の問題の発生を抑制することができ、良好な電気的特性及び密着性を両立させた蓄電デバイス電極を製造することが容易となる。

[0082] 本明細書における「ｐＨ」とは、以下のようにして測定される物性をいう。２５℃で、ｐＨ標準液として中性リン酸塩標準液及びほう酸塩標準液で校正したガラス電極を用いたｐＨ計で、ＪＩＳ　Ｚ８８０２：２０１１に準拠して測定した値である。このようなｐＨ計としては、例えば東亜ディーケー

ケー株式会社製「ＨＭ－７Ｊ」や株式会社堀場製作所製「Ｄ－５１」等が挙げられる。

[0083] なお、蓄電デバイス用バインダー組成物のｐＨは、重合体（Ａ）を構成する単量体組成に影響を受けることを否定しないが、単量体組成のみで定まるものではない。すなわち、一般的に同じ単量体組成であっても重合条件等で蓄電デバイス用バインダー組成物のｐＨが変化することが知られており、本願明細書の実施例はその一例を示しているに過ぎない。

[0084] 例えば、同じ単量体組成であっても、重合反応液に最初から不飽和カルボン酸を全て仕込み、その後他の単量体を順次添加して加える場合と、不飽和カルボン酸以外の単量体を重合反応液へ仕込み、最後に不飽和カルボン酸を添加する場合とでは、得られる重合体の表面に露出する不飽和カルボン酸に由来するカルボキシ基の量は異なる。このように重合方法で単量体を加える順番を変更するだけでも、蓄電デバイス用バインダー組成物のｐＨは大きく異なると考えられる。

[0085] ２．蓄電デバイス用スラリー

本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用スラリーは、上述の蓄電デバイス用バインダー組成物を含有するものである。上述の蓄電デバイス用バインダー組成物は、充放電に伴って発生するデンドライトに起因する短絡を抑制するための保護膜を作製するための材料として使用することもできるし、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力並びに粉落ち耐性を向上させた蓄電デバイス電極（活物質層）を作製するための材料として使用することもできる。そのため、保護膜を作製するための蓄電デバイス用スラリー（以下、「保護膜用スラリー」ともいう。）と、蓄電デバイス電極の活物質層を作製するための蓄電デバイス用スラリー（以下、「蓄電デバイス電極用スラリー」ともいう。）と、に分けて説明する。

[0086] ２．１．保護膜用スラリー

「保護膜用スラリー」とは、これを電極又はセパレータの表面もしくはその両方に塗布した後、乾燥させて、電極又はセパレータの表面もしくはその

両方に保護膜を作製するために用いられる分散液のことをいう。本実施形態に係る保護膜用スラリーは、上述した蓄電デバイス用バインダー組成物のみから構成されていてもよく、無機フィラーをさらに含有してもよい。無機フィラーとしては、特開２０２０－１８４４６１号公報に記載された無機フィラーが挙げられる。

[0087] ２．２．蓄電デバイス電極用スラリー

「蓄電デバイス電極用スラリー」とは、これを集電体の表面に塗布した後、乾燥させて、集電体表面上に活物質層を作製するために用いられる分散液のことをいう。本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、上述の蓄電デバイス用バインダー組成物と、活物質と、を含有する。以下、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに含まれ得る成分について説明する。

[0088] ２．２．１．重合体（Ａ）

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

[0089] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリー中の重合体成分の含有割合は、活物質１００質量部に対し、好ましくは１～８質量部であり、より好ましくは１～７質量部であり、特に好ましくは１．５～６質量部である。重合体成分の含有割合が前記範囲内にあると、スラリー中の活物質の分散性が良好となり、スラリーの塗布性も優れたものとなる。ここで、重合体成分には、重合体（Ａ）、必要に応じて添加される重合体（Ａ）以外の重合体、及び増粘剤等が含まれる。

[0090] ２．２．２．活物質

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに使用される活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。これらの具体例としては、例えば炭素材料、ケイ素材料、リチウム原子を含む酸化物、硫黄化合物、鉛化合物、錫化合物、砒素化合物、アンチモン化合物、アルミニウム化合物、ポリアセン等の導電性高分子、$A_XB_YO_Z$（但し、Ａはアルカリ金属又は遷移金属、Ｂはコバルト、ニッケル、アルミニウム、スズ、マンガン等の遷移金属

から選択される少なくとも１種、Ｏは酸素原子を表し、Ｘ、Ｙ及びＺはそれぞれ１．１０＞Ｘ＞０．０５、４．００＞Ｙ＞０．８５、５．００＞Ｚ＞１．５の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物や、その他の金属酸化物等が挙げられる。これらの具体例としては、特許第５９９９３９９号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0091] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、正極及び負極のいずれの蓄電デバイス電極を作製する際にも使用することができるが、特に正極に使用することが好ましい。

[0092] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーを用いて作製されたリチウムイオン二次電池電極は、正極活物質としてリチウム原子を含む酸化物を使用した場合でも良好な電気的特性を示すことができる。この理由としては、重合体（Ａ）がリチウム原子を含む酸化物を強固に結着できると同時に、充放電中においてもリチウム原子を含む酸化物を強固に結着させた状態を維持できるからであると考えられる。

[0093] 前記リチウム原子を含む酸化物としては、例えば、下記一般式（１）で表され、かつ、オリビン型結晶構造を有するリチウム原子含有酸化物（オリビン型リチウム含有リン酸化合物）から選択される１種以上が挙げられる。

[0094] $Li_{1-x}M_x(AO_4)$ ・・・・・（１）

（式（１）中、Ｍは、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｇｅ、及びＳｎよりなる群から選択される少なくとも１種の金属のイオンであり、Ａは、Ｓｉ、Ｓ、Ｐ、及びＶよりなる群から選択される少なくとも１種であり、ｘは０＜ｘ＜１の関係を満たす数である。）

なお、前記一般式（１）におけるｘの値は、Ｍ及びＡの価数に応じて、前記一般式（１）全体の価数が０価となるように選択される。

[0095] オリビン型リチウム含有リン酸化合物としては、例えば$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、$Li_{0.90}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Fe_{0.30}Co_{0.30}Mn_{0.30}PO_4$などが挙げられる。これらのうち、特に$LiFePO_4$（リ

ン酸鉄リチウム）は、原料となる鉄化合物の入手が容易であるとともに安価であるため好ましい。

[0096] オリビン型リチウム含有リン酸化合物の平均粒子径は、１～３０μｍの範囲にあることが好ましく、１～２５μｍの範囲にあることがより好ましく、１～２０μｍの範囲にあることが特に好ましい。

[0097] また、活物質層中には、以下に例示する活物質を含んでもよい。例えばポリアセン等の導電性高分子；$A_XB_YO_Z$（但し、Ａはアルカリ金属または遷移金属、Ｂはコバルト、ニッケル、アルミニウム、スズ、マンガン等の遷移金属から選択される少なくとも１種、Ｏは酸素原子を表し、Ｘ、Ｙ及びＺはそれぞれ１．１０＞Ｘ＞０．０５、４．００＞Ｙ＞０．８５、５．００＞Ｚ＞１．５の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物や、その他の金属酸化物等が挙げられる。

[0098] 前記複合金属酸化物としては、例えばコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、三元系ニッケルコバルトマンガン酸リチウム等が挙げられる。

[0099] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーを用いて作製された蓄電デバイス電極は、正極活物質としてリチウム原子を含む酸化物を使用した場合でも良好な電気的特性を示すことができる。この理由としては、重合体（Ａ）がリチウム原子を含む酸化物を強固に結着できると同時に、充放電中においてもリチウム原子を含む酸化物を強固に結着させた状態を維持できるからであると考えられる。

[0100] 一方、負極を作製する場合には、上記例示した活物質の中でもケイ素材料と炭素材料の混合物であることが好ましい。炭素材料は充放電に伴う体積変化がケイ素材料よりも小さいので、負極活物質としてケイ素材料と炭素材料の混合物を使用することにより、ケイ素材料の体積変化の影響を緩和することができ、活物質層と集電体との密着能力をより向上させることができる。

[0101] ２．２．３．その他の成分

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、上述した成分以外に

、必要に応じてその他の成分を添加してもよい。このような成分としては、例えば重合体（Ａ）以外の重合体、増粘剤、液状媒体、導電助剤、ｐＨ調整剤、腐食防止剤、セルロースファイバー等が挙げられる。重合体（Ａ）以外の重合体及び増粘剤としては、前記「１．３．その他の添加剤」の項で例示した化合物の中から適宜選択して、同様の目的及び含有割合で用いることができる。

[0102] ＜液状媒体＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分に加えて、液状媒体をさらに添加してもよい。添加される液状媒体は、蓄電デバイス用バインダー組成物に含まれていた液状媒体（Ｂ）と同種であってもよく、異なっていてもよいが、前記「１．２．液状媒体（Ｂ）」の項で例示した液状媒体の中から選択して使用されることが好ましい。

[0103] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーにおける液状媒体（蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分を含む。）の含有割合は、スラリー中の固形分濃度（スラリー中の液状媒体以外の成分の合計質量がスラリーの全質量に占める割合をいう。以下同じ。）が、３０～７０質量％となる割合とすることが好ましく、４０～６０質量％となる割合とすることがより好ましい。

[0104] ＜導電助剤＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、導電性を付与するとともに、リチウムイオンの出入りによる活物質の体積変化を緩衝させることを目的として、導電助剤をさらに添加してもよい。

[0105] 導電助剤の具体例としては、活性炭、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン、カーボンナノチューブ等のカーボンが挙げられる。これらの中でも、アセチレンブラック又はカーボンナノチューブを好ましく使用することができる。導電付与剤の含有割合は、活物質１００質量部に対して、好ましくは２０質量部以下であ

り、より好ましくは１～１５質量部であり、特に好ましくは２～１０質量部である。

[0106] ＜ｐＨ調整剤・腐食防止剤＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、活物質の種類に応じて集電体の腐食を抑制することを目的として、ｐＨ調整剤及び／又は腐食防止剤をさらに添加してもよい。

[0107] ｐＨ調整剤としては、例えば塩酸、リン酸、硫酸、酢酸、ギ酸、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、塩化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができ、これらの中でも、硫酸、硫酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、重合体（Ａ）の製造方法中に記載した中和剤の中から選択して使用することもできる。

[0108] 腐食防止剤としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウム、メタタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸ナトリウム、メタタングステン酸カリウム、パラタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム等を挙げることができる。これらの中でも、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウムが好ましい。

[0109] ＜セルロースファイバー＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、セルロースファイバーをさらに添加してもよい。セルロースファイバーを添加することにより、活物質の集電体に対する密着性を向上できる場合がある。繊維状のセルロースファイバーが線接着又は線接触によって隣接する活物質同士を繊維状結着させることにより、活物質の脱落を防止できるとともに、集電体に対する密着性を向上できると考えられる。

[0110] ２．２．４．蓄電デバイス電極用スラリーの調製方法

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、上述の蓄電デバイス用バインダー組成物及び活物質を含有するものである限り、どのような方法によって製造されたものであってもよい。より良好な分散性及び安定性を有するスラリーを、より効率的かつ安価に製造する観点から、上述の蓄電デバイス用バインダー組成物に、活物質及び必要に応じて用いられる任意添加成分を加え、これらを混合することにより製造することが好ましい。具体的な製造方法としては、例えば特許第５９９９３９９号公報等に記載された方法が挙げられる。

[0111] ３．蓄電デバイス電極

本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス電極は、集電体と、前記集電体の表面に上述の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備えるものである。かかる蓄電デバイス電極は、金属箔などの集電体の表面に、上述の蓄電デバイス電極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥して活物質層を形成することにより製造することができる。このようにして製造された蓄電デバイス電極は、集電体の表面に、上述の重合体（Ａ）、活物質、及び必要に応じて添加された任意成分を含有する活物質層が結着されてなるものであるため、密着性及び柔軟性に優れたものとなり、内部抵抗の上昇を低減させてサイクル特性に優れた蓄電デバイスが得られる。

[0112] 集電体としては、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、例えば特許第５９９９３９９号公報等に記載された集電体が挙げられる。

[0113] ４．蓄電デバイス

本発明の一実施形態に係る蓄電デバイスは、上述の蓄電デバイス電極を備え、さらに電解液を含有し、セパレータなどの部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に収納し、該電池容器に電解液を注入して封口する方法などを挙げることができる。電池の形状は、コイン型、円筒型、角形、ラミネート

型など、適宜の形状であることができる。

[0114] 電解液は、液状でもゲル状でもよく、活物質の種類に応じて、蓄電デバイスに用いられる公知の電解液の中から電池としての機能を効果的に発現するものを選択すればよい。電解液は、電解質を適当な溶媒に溶解した溶液であることができる。このような電解質や溶媒については、例えば特許第５９９９３９９号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0115] 上述の蓄電デバイスは、大電流密度での放電が必要なリチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ等に適用可能である。これらの中でも、リチウムイオン二次電池が特に好ましい。本実施形態に係る蓄電デバイス電極及び蓄電デバイスにおいて、蓄電デバイス用バインダー組成物以外の部材は、公知のリチウムイオン二次電池用、電気二重層キャパシタ用やリチウムイオンキャパシタ用の部材を用いることが可能である。

[0116] ５．実施例

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

[0117] ５．１．実施例１

５．１．１．蓄電デバイス用バインダー組成物の調製

容量７リットルのセパラブルフラスコに、水９０質量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２質量部を仕込み、並びに単量体としてアクリル酸ｎ－ブチル（ＢＡ）１５質量部、メタクリル酸アリル（ＡＭＡ）１質量部、スチレン（ＳＴ）５質量部、を十分に撹拌して上記単量体の混合物を含有する単量体乳化液を調製した。

上記セパラブルフラスコ内部の昇温を開始し、内部の温度が６０℃に到達した時点で、重合開始剤として過硫酸アンモニウム０．５質量部を加えた。その後、セパラブルフラスコを７０℃まで昇温させ、６時間重合させた。転化率が８０％を超えたことを確認し、水６０質量部及びドデシルベンゼンス

ルホン酸ナトリウム０．３質量部を仕込み、並びに単量体としてメタクリル酸アリル（ＡＭＡ）１質量部、スチレン（ＳＴ）６８質量部、アクリル酸（ＡＡ）５質量部、アクリロニトリル（ＡＮ）５質量部を十分に攪拌した上記単量体の混合物を含有する単量体乳化液を、３時間かけてゆっくりと添加した。その後、セパラブルフラスコの内部の温度を８５℃に昇温し、この温度を３時間維持して重合反応を行った。３時間後、セパラブルフラスコを冷却して反応を停止した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを８．０に調整することにより、重合体（Ａ）からなる粒子を４０質量％含有する水分散体を得た。

[0118] ５．１．２．重合体（Ａ）の物性評価

上記で得られた重合体（Ａ）について、下記の方法により、動的粘弾性、電解液膨潤率、ｐＨ、数平均粒子径、及び表面酸量を測定した。ｐＨ、数平均粒子径、及び表面酸量の測定においては、重合体（Ａ）の水分散体を測定試料とした。その結果を表１に示す。

[0119] ＜動的粘弾性の測定＞

重合体（Ａ）のフィルムを動的粘弾性測定における測定サンプルとして用いた。重合体（Ａ）のフィルムは、重合体（Ａ）を４０℃で２４時間乾燥させて、１．０±０．３ｍｍの厚みの均一なフィルムを作製し、このフィルムを真空乾燥機内で１６０℃、３０分間乾燥させた後、１０ｍｍ×１０ｍｍの短冊状に切り出したものである。次いで、下記の動的粘弾性測定装置を用いて、パラレルプレート（製品名「ＰＰ－１２」）で測定サンプルを固定し、下記測定条件により－７０℃～１８０℃の温度領域で測定した。得られたｔａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）の温度依存性のグラフから、ｔａｎδのピークトップ温度のうち低温側のピークトップの温度Ｔｐ１（℃）及び高温側のピークトップの温度Ｔｐ２（℃）をそれぞれ求めた。

・測定条件：せん断モード、測定周波数１Ｈｚ、昇温スピード５℃／ｍｉｎ

・動的粘弾性測定装置：Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製、型式「ＭＣＲ　３０１」

[0120] ＜電解液膨潤率の測定＞

上記で得られた重合体（Ａ）を４０℃の恒温槽で２４時間乾燥させてフィルムを作製した。このフィルム１ｇを、プロピレンカーボネート（ＰＣ）及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）からなる混合液（ＰＣ／ＤＥＣ＝１／１（体積比）、以下この混合液を「ＰＣ／ＤＥＣ」という。）２０ｍＬ中に浸漬して、７０℃において２４時間静置した。次いで、３００メッシュの金網で濾過して不溶分を分離した後、溶解分のＰＣ／ＤＥＣを蒸発除去して得た残存物の重量（Ｙ（ｇ））を測定した。また、上記の濾過で分離した不溶分（フィルム）の表面に付着したＰＣ／ＤＥＣを紙に吸収させて取り除いた後、該不溶分（フィルム）の重量（Ｚ（ｇ））を測定した。下記式（２）によって電解液膨潤率を算出した。

電解液膨潤率（質量％）＝（Ｚ／（１－Ｙ））×１００　・・・・・（２）

[0121] ＜ｐＨの測定＞

上記で得られた重合体（Ａ）の水分散体について、ｐＨメーター（株式会社堀場製作所製）を用いて２５℃におけるｐＨを測定した。

[0122] ＜数平均粒子径の測定＞

上記で得られた重合体（Ａ）の水分散体を０．１ｗｔ％に希釈したラテックスを、コロジオン支持膜上にピペットで１滴滴下し、更に１ｗｔ％のリンタングステン酸溶液をピペットでコロジオン支持膜上に１滴滴下し、１２時間風乾させ試料を準備した。このようにして準備した試料を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ、株式会社日立ハイテク製、型番「Ｈ－７６５０」）を用いて、倍率を１０Ｋ（倍率）で観察し、ＨＩＴＡＣＨＩ　ＥＭＩＰのプログラムにより画像解析を実施し、ランダムに選択した５０個の重合体（Ａ）の粒子の数平均粒子径を算出した。

[0123] ＜表面酸量の測定＞

上記で得られた重合体（Ａ）の粒子の表面酸量を以下のようにして測定した。まず、電位差滴定装置（京都電子工業株式会社製、型式「ＡＴ－５１０

」）の滴定ビュレット・本体上部の試薬ビン内に０．００５ｍｏｌ／Ｌの硫酸が充填されていることを確認し、超純水の導電率が２μＳ以下であることを確認した。次いで、ビュレット内の空気抜きのため、パージを行い、さらにノズルの泡抜きを行った。その後、上記で得られた重合体（Ａ）を固形分換算で約１ｇ、３００ｍＬビーカーに採取し、そのサンプル重量を記録しておいた。そこに超純水を加えて２００ｍＬまで希釈した後、１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。終点を迎えたら、３０秒ほど攪拌させ、導電率が落ち着いたことを確認した。測定プログラムのＲＥＳＥＴボタンを押し、測定待機状態にした。測定プログラムのＳＴＡＲＴボタンを押し、０．００５ｍｏｌ／Ｌの硫酸による測定を開始した。終点に達すると自動的に終了されファイルが保存されるので、得られた曲線を解析し、使用した硫酸量から下記式（３）より表面酸量を求めた。

表面酸量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝粒子表面のカルボン酸区域で使用した酸量［ｍＬ］×酸の濃度［ｍｏｌ／Ｌ］×電離度／サンプル重量［ｇ］／１０００　・・・・・（３）

[0124] ５．１．３．非水系二次電池正極用スラリーの調製

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「ＴＫハイビスミックス　２Ｐ－０３」）に、前記重合体（Ａ）を２質量部（固形分換算値、上記で得られた重合体（Ａ）の水分散体として添加）、正極活物質としてＮＭＣ６２２（商品名「ＭＥ－８Ａ」、北京当升社製）１００質量部、アセチレンブラック５質量部、増粘剤（商品名「ＣＭＣ２２００」、株式会社ダイセル製）１質量部、及び水２０質量部を投入し、６０ｒｐｍで１時間攪拌を行った。

[0125] その後、１時間攪拌してペーストを得た。得られたペーストに水を加えて固形分濃度を７０％に調整した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「あわとり練太郎」）を使用して、２００ｒｐｍで２分間、１８００ｒｐｍで５分間、さらに真空下（約５．０×10^3Ｐａ）において１８００ｒｐｍで１．５分間攪拌混合することにより、非水系二次電池正極用スラリーを調

製した。

[0126] ５．１．４．非水系二次電池用正極の作製及び物性評価

５．１．４．１．非水系二次電池用正極の作製

厚み２０μｍのアルミニウム箔からなる集電体の表面に、上記で得られた非水系二次電池正極用スラリーを、乾燥後の膜厚が１００μｍとなるように、ドクターブレード法によって均一に塗布し、１２０℃で２０分間乾燥した。その後、形成された膜（正極活物質層）の密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}になるように、ロールプレス機を用いてプレス加工することにより、非水系二次電池用正極を得た。

[0127] ５．１．４．２．非水系二次電池用正極の物性評価

＜密着強度の評価＞

上記で得られた非水系二次電池用正極の表面に、ナイフを用いて活物質層から集電体に達する深さまでの切り込みを２ｍｍ間隔で縦横それぞれ１０本入れて碁盤目の切り込みを作った。この切り込みに幅１８ｍｍの粘着テープ（ニチバン（株）製、商品名「セロテープ」（登録商標）ＪＩＳ　Ｚ１５２２：２００９に規定）を貼り付けて直ちに引き剥がし、活物質の脱落の程度を目視判定で評価した。評価基準は以下の通りである。評価結果を表１に示す。

（評価基準）

・５点：活物質層の脱落が０個である。

・４点：活物質層の脱落が１～５個である。

・３点：活物質層の脱落が６～２０個である。

・２点：活物質層の脱落が２１～４０個である。

・１点：活物質層の脱落が４１個以上である。

[0128] ＜けん回性の評価＞

上記で得られた非水系二次電池用正極を４ｃｍ×６ｃｍの形状に打ち抜いた。打ち抜いた電極を１６０℃で６時間真空乾燥した。その後、電極をドライルーム内で、安田精機製０．５１４－Ｔｙｐｅ１塗膜屈曲試験機を用いた

円筒マンドレル法によって、１８０°折り曲げ時の電極の割れを目視で確認し、評価した。使用したマンドレル径はφ４、φ５、φ６、φ８、φ１０、φ１２、φ１６、φ２０、φ２５、φ３２ｍｍである。評価基準は以下のとおりである。評価結果を表１に示す。

（評価基準）

・５点：マンドレル径φ４ｍｍ以下で電極の割れが生じない。

・４点：マンドレル径φ５ｍｍで電極の割れが生じず、φ４ｍｍで電極の割れが生じた。

・３点：マンドレル径φ１２ｍｍで電極の割れが生じず、φ１０ｍｍで電極の割れが生じた。

・２点：マンドレル径φ２５ｍｍで電極の割れが生じず、φ２０ｍｍで電極の割れが生じた。

・１点：マンドレル径φ３２ｍｍで電極の割れが生じた。

[0129] ５．１．５．非水系二次電池の作製及び物性評価

５．１．５．１．非水系二次電池負極用スラリーの調製及び非水系二次電池用負極の作製

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「ＴＫハイビスミックス　２Ｐ－０３」）に、増粘剤（商品名「ＣＭＣ２２００」、株式会社ダイセル製）１質量部（固形分換算）、負極活物質としてのグラファイト１００質量部（固形分換算）、及び水６８質量部を投入し、６０ｒｐｍで１時間攪拌を行った。

[0130] 次に、ＳＢＲ（商品名「ＴＲＤ１０５Ａ」、株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル製）を２質量部（固形分換算）に相当する量だけ加え、さらに１時間攪拌し、ペーストを得た。得られたペーストに水を投入し、固形分を５０％に調整した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、２００ｒｐｍで２分間、１８００ｒｐｍで５分間、さらに真空下において１８００ｒｐｍで１．５分間攪拌混合することにより、非水系二次電池負極用スラリーを調製した。

[0131] 次に、厚み２０μｍの銅箔よりなる集電体の表面に、上記で調製した非水系二次電池負極用スラリーを、乾燥後の膜厚が８０μｍとなるように、ドクターブレード法によって均一に塗布し、１２０℃で２０分間乾燥処理した。その後、形成された膜（負極活物質層）の密度が１．９ｇ／ｃｍ^{3}になるように、ロールプレス機を用いてプレス加工することにより、非水系二次電池用負極を得た。

[0132] ５．１．５．２．非水系二次電池（リチウムイオン電池）の組立て

露点が－８０℃以下となるようＡｒ置換されたグローブボックス内で、上記で作製した非水系二次電池用負極を直径１６．１６ｍｍの円形に打ち抜き成形したものを、２極式コインセル（宝泉株式会社製、商品名「ＨＳフラットセル」）上に載置した。

[0133] 次に、直径２４ｍｍの円形に打ち抜いたポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ（セルガード株式会社製、商品名「セルガード＃２４００」）を、非水系二次電池用負極の上に重ねて載置した。

[0134] さらに、空気が入らないように電解液を５００μＬ注入した後、上記で作製した非水系二次電池用正極を直径１５．９５ｍｍの円形に打ち抜き成形したものを、セパレータの上に重ねて載置し、前記２極式コインセルの外装ボディーをネジで閉めて封止することにより、リチウムイオン電池セル（非水系二次電池の一例）を組み立てた。ここで使用した電解液は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝１／１（質量比）の溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１モル／Ｌの濃度で溶解した溶液である。

[0135] ５．１．５．３．非水系二次電池の物性評価

＜サイクル特性の評価＞

上記で製造した非水系二次電池につき、２５℃に調温された恒温槽にて、定電流（１．０Ｃ）にて充電を開始し、電圧が４．２Ｖになった時点で引き続き定電圧（４．２Ｖ）にて充電を続行し、電流値が０．０１Ｃとなった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（１．０Ｃ）にて放電を開始し、電圧が３．０Ｖになった時点を放電完了（カットオフ）とし、１

サイクル目の放電容量を算出した。このようにして１００回充放電を繰り返した。下記式（４）により容量保持率を計算し、下記の基準で評価した。評価結果を表１に示す。

容量保持率（％）＝（１００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００　・・・・・（４）

（評価基準）

・５点：容量保持率が９５％以上。

・４点：容量保持率が９０％以上～９５％未満。

・３点：容量保持率が８５％以上～９０％未満。

・２点：容量保持率が８０％以上～８５％未満。

・１点：容量保持率が７５％以上～８０％未満。

・０点：容量保持率が７５％未満。

[0136] ＜抵抗上昇率の評価＞

上記で製造した非水系二次電池につき、２５℃に調温された恒温槽にて、定電流（１．０Ｃ）にて充電を開始し、電圧が４．２Ｖになった時点で引き続き定電圧（４．２Ｖ）にて充電を続行し、電流値が０．０１Ｃとなった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（０．０５Ｃ）にて放電を開始し、電圧が３．０Ｖになった時点を放電完了（カットオフ）とし、０サイクル目の放電容量を算出した。さらに、定電流（１．０Ｃ）にて充電を開始し、電圧が４．２Ｖになった時点で引き続き定電圧（４．２Ｖ）にて充電を続行し、電流値が０．０１Ｃとなった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（１．０Ｃ）にて放電を開始し、電圧が３．０Ｖになった時点を放電完了（カットオフ）とし、１サイクル目の放電容量を算出した。このようにして１００回充放電を繰り返した。１００回充放電を繰り返した後、０サイクル目と同様に充放電を行い、１０１回目の放電容量を評価し、下記式（５）により抵抗上昇率を算出し、下記の基準で評価した。

抵抗上昇率（％）

＝（１０１サイクル目の放電容量－１００サイクル目の放電容量）／（０サ

イクル目の放電容量－１サイクル目の放電容量）×１００　・・・・・（５）

（評価基準）

・５点：抵抗上昇率が１００％以上～１１０％未満。

・４点：抵抗上昇率が１１０％以上～１２０％未満。

・３点：抵抗上昇率が１２０％以上～１３０％未満。

・２点：抵抗上昇率が１３０％以上～１４０％未満。

・１点：抵抗上昇率が１４０％以上～１５０％未満。

・０点：抵抗上昇率が１５０％以上。

[0137] なお、測定条件において「１Ｃ」とは、ある一定の電気容量を有するセルを定電流放電して１時間で放電終了となる電流値のことを示す。例えば「０．１Ｃ」とは、１０時間かけて放電終了となる電流値のことであり、「１０Ｃ」とは、０．１時間かけて放電終了となる電流値のことをいう。

[0138] ５．２．実施例２～１１、比較例１～６

上記「５．１．１．蓄電デバイス用バインダー組成物の調製」の項において、各単量体の種類及び量をそれぞれ表１又は表２に記載の通りとした以外は同様にして、重合体粒子を４０質量％含有する水分散体をそれぞれ得た。それ以外は、実施例１と同様にして蓄電デバイス電極用スラリーを調製し、蓄電デバイス電極、及び蓄電デバイスをそれぞれ作製し、実施例１と同様にして評価した。

[0139] ５．３．実施例１２～１６、比較例７～９

上記「５．１．３．非水系二次電池正極用スラリーの調製」の項において、重合体、ＣＭＣ（商品名「ＣＭＣ２２００」、株式会社ダイセル製）、アルギン酸（商品名「アルギン酸ナトリウム８０～１２０」、富士フイルム和光純薬社製）の含有割合を表３に記載の通りとした以外は、上記実施例１と同様にして非水系二次電池正極用スラリーを調製し、蓄電デバイス電極、及び蓄電デバイスをそれぞれ作製し、上記実施例１と同様に評価した。その結果を表３に示す。

[0140] ５．４．実施例１７～１８

上記「５．１．５．１．非水系二次電池負極用スラリーの調製及び非水系二次電池用負極の作製」の項において、重合体、ＣＭＣ（商品名「ＣＭＣ２２００」、株式会社ダイセル製）の含有割合を表４に記載の通りとした以外は、上記実施例１と同様にして非水系二次電池負極用スラリーを調製し、蓄電デバイス電極、及び蓄電デバイスをそれぞれ作製し、上記実施例１と同様に評価した。その結果を表４に示す。

[0141] ５．５．評価結果

表１～表４に、蓄電デバイス用バインダー組成物の組成、重合体の物性評価及び蓄電デバイス電極・蓄電デバイスの特性評価の結果を示す。

[0142]

[表1]

	重合体組成			実施例										
	分類	化合物名	単量体名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1段目	(a1)	脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	2EHA		43		15	18	15	10	30		20	21
			BA	15		10	5		5	15		36	6	
			BMA					2						
			MMA		1									
			EA			5								
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST	5	4	4	10	5	3	2	5	10	15	2
			DVB		1	1				1				
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA					2	1					
			AA					2	1					
			MAA						1					
	(a4)	多官能(メタ)アクリル酸エステル	EDMA					1	1		1		1	1
			AMA	1			1	1		2				
	(a5)	その他の不飽和カルボン酸エステル	HEMA							1				
			HEA											
			GLM											
	(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM							1				
			MAM							1				
	(a7)	α,β-不飽和ニトリル化合物	AN						5		10	4		
	(a8)	スルホン酸基を有する化合物	NASS				4.9							
		脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	CHMA											10
			CHA											
	合計量	単量体(a1)合計量		15	44	15	20	20	20	25	30	36	26	21
		単量体(a2)合計量		5	5	5	10	5	3	3	5	10	15	2
		1段目単量体合計量		21	49	20	35.9	31	32	33	46	50	42	24
2段目	(a1)	脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	2EHA						5			1		5
			BA		10									
			BMA		5							1		
			MMA				5					1		
			EA		5							1		
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST	68	30	79	43	58	44	52	52	40	48	56
			DVB					1		1			1	
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA				0.1		3	3	1			1
			AA	5	1	1			3	3			1	1
			MAA					6	3	2	1	1	2	1
	(a4)	多官能(メタ)アクリル酸エステル	EDMA				1			1				1
			AMA	1				1	1	1			1	1
	(a5)	その他の不飽和カルボン酸エステル	HEMA					1						
			HEA					1						
			GLM					1						
	(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM							2				
			MAM							2				
	(a7)	α,β-不飽和ニトリル化合物	AN	5			10					5		
	(a8)	スルホン酸基を有する化合物	NASS				5		9					
		脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	CHMA											
			CHA										5	
	合計量	単量体(a1)合計量		0	20	0	5	0	5	0	0	4	0	5
		単量体(a2)合計量		68	30	79	43	59	44	53	52	40	49	56
		2段目単量体合計量		79	51	80	64.1	69	68	67	54	50	53	66
物性評価		pH		8	7.5	7	9.5	6	5.5	9.5	8.5	9	8.5	8
		Tp1（℃）		0	-50	-13	-10	-35	-26	-43	-21	-7	-3	-11
		Tp2（℃）		96	50	116	129	150	85	143	113	102	106	67
		電解液膨潤率（質量%）		210	175	190	265	136	230	120	300	350	145	152
		表面酸量（mmol/g）		1	0.2	0.3	0.05	2	2.3	1.5	0.5	0.3	0.7	0.7
		数平均粒子径（nm）		200	250	350	500	50	100	150	250	400	200	300
特性評価		密着強度		4	5	5	5	4	3	4	5	4	3	3
		電極のけん回性		3	5	4	4	5	5	5	5	4	3	3
		抵抗上昇率		5	3	5	5	5	4	5	4	4	3	3
		サイクル特性		4	5	5	4	5	4	5	4	3	3	3

[0143]

[表2]

	重合体組成			比較例					
	分類	化合物名	単量体名	1	2	3	4	5	6
1段目	(a1)	脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	2EHA	5	66		16	5	29
			BA	5		12	2	15	
			BMA						
			MMA						
			EA						
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST	10	2	1	10	3	
			DVB						
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA				3		
			AA						
			MAA					4	
	(a4)	多官能(メタ)アクリル酸エステル	EDMA	1					
			AMA	1	1				1
	(a5)	その他の不飽和カルボン酸エステル	HEMA				2		
			HEA						
			GLM						
	(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM						
			MAM						
	(a7)	α,β-不飽和ニトリル化合物	AN						
	(a8)	スルホン酸基を有する化合物	NASS						
		脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	CHMA						17
			CHA						
	合計量	単量体(a1)合計量		10	66	12	18	20	29
		単量体(a2)合計量		10	2	1	10	3	0
		1段目単量体合計量		22	69	13	33	27	47
2段目	(a1)	脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	2EHA				20		
			BA				5		
			BMA						
			MMA				5		
			EA				5		
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST	65	30	83	29	47	
			DVB			2	1		
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA	2	1	1			
			AA	1			2	1	3
			MAA	2		1		5	
	(a4)	多官能(メタ)アクリル酸エステル	EDMA						
			AMA					1	
	(a5)	その他の不飽和カルボン酸エステル	HEMA						
			HEA						
			GLM						
	(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM					2	
			MAM					2	
	(a7)	α,β-不飽和ニトリル化合物	AN	5				10	
	(a8)	スルホン酸基を有する化合物	NASS	3				5	
		脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル	CHMA						50
			CHA						
	合計量	単量体(a1)合計量		0	0	0	35	0	0
		単量体(a2)合計量		65	30	85	30	47	0
		2段目単量体合計量		78	31	87	67	73	53
物性評価		pH		8	8.5	7.5	7	9	8
		Tp1（℃）		9	-58	-39	-14	-45	-11
		Tp2（℃）		108	95	110	45	153	110
		電解液膨潤率（質量%）		220	200	140	180	260	190
		表面酸量（mmol/g）		1.2	0.2	0.5	1.1	1.9	0.6
		数平均粒子径（nm）		150	250	200	300	250	150
特性評価		密着強度		1	3	3	1	1	1
		電極のけん回性		1	2	2	2	1	1
		抵抗上昇率		2	1	2	1	3	1
		サイクル特性		1	2	2	1	2	1

[0144] なお、表１及び表２における各単量体の略称は、それぞれ以下の単量体を

表す。

＜脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル＞

・２ＥＨＡ：アクリル酸２－エチルヘキシル

・ＢＡ：アクリル酸ｎ－ブチル

・ＢＭＡ：メタクリル酸ｎ－ブチル

・ＭＭＡ：メタクリル酸メチル

・ＥＡ：アクリル酸エチル

＜芳香族ビニル化合物＞

・ＳＴ：スチレン

・ＤＶＢ：ジビニルベンゼン

＜不飽和カルボン酸＞

・ＴＡ：イタコン酸

・ＡＡ：アクリル酸

・ＭＡＡ：メタクリル酸

＜多官能（メタ）アクリル酸エステル＞

・ＥＤＭＡ：エチレングリコールジメタクリレート

・ＡＭＡ：メタクリル酸アリル

＜その他の不飽和カルボン酸エステル＞

・ＨＥＭＡ：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル

・ＨＥＡ：アクリル酸２－ヒドロキシエチル

・ＧＬＭ：グリセリンモノメタクリレート

＜（メタ）アクリルアミド＞

・ＡＡＭ：アクリルアミド

・ＭＡＭ：メタクリルアミド

＜α，β－不飽和ニトリル化合物＞

・ＡＮ：アクリロニトリル

＜スルホン酸基を有する化合物＞

・ＮＡＳＳ：スチレンスルホン酸ナトリウム

＜脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル＞

・ＣＨＭＡ：シクロヘキシルメタクリレート

・ＣＨＡ：シクロヘキシルアクリレート

[0145] [表3]

		実施例						比較例			
		6	12	13	14	15	16	1	7	8	9
重合体（質量部）	実施例6	2	2	2	2	4	4				
	比較例1							2	2		
	比較例6									4	2
増粘剤（質量部）	CMC	1	2		1	2	4	1	2		1
	アルギン酸			2	1					2	1
特性評価	密着強度	3	4	4	4	4	3	1	2	3	2
	電極のけん回性	5	5	5	5	5	4	1	1	3	1
	抵抗上昇率	4	5	5	5	5	5	2	2	1	2
	サイクル特性	4	5	5	5	5	5	1	2	2	2

[0146] [表4]

負極、黒鉛		実施例	
		17	18
重合体（質量部）	SBR	2	
	実施例5		2
増粘剤（質量部）	CMC	1	1
特性評価	密着強度	4	4
	抵抗上昇率	3	5
	サイクル特性	5	4

[0147] 上表１～上表２から明らかなように、実施例１～１１に示した本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて調製された蓄電デバイス電極用スラリーは、比較例１～６の場合と比較して、密着性及び柔軟性に優れた蓄電デバイス電極を作製でき、かつ、蓄電デバイスの内部抵抗の上昇を低減させてサイクル特性を向上できることがわかった。この理由としては、上表１に示す実施例１～１１の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体（Ａ）のＴｐ１の温度が－５０℃～０℃にあることで、蓄電デバイス用バインダー組成物自体が柔軟性を発現し、その結果良好な密着強度及び電極の柔軟性を示したと推測される。また、重合体（Ａ）のＴｐ２の温度が５０℃

～１５０℃にあることで、粒子同士の融着を抑制し、活物質への被覆性が抑制されるため、リチウムイオンの脱挿入が容易になり、活物質間の電解液の浸透性が阻害されずに、低抵抗となることができる。良好な密着強度及び柔軟性、低抵抗を示せる結果、良好な充放電特性を示したものと推測される。

[0148] 上表３の結果から明らかなように、重合体（Ａ）と増粘剤を併用した本発明に係る非水系二次電池正極用スラリーによれば、活物質同士をより好適に結着させることができ、しかも活物質層と集電体の密着性を良好に維持できることがわかる。特に、実施例１３に示した非水系二次電池正極用スラリーは、増粘剤としてアルギン酸を併用しても、活物質同士を好適に結着させることができ、しかも活物質層と集電体との密着性を良好に維持できることがわかる。

[0149] 上表４の結果から明らかなように、実施例１８に示した本発明に係る非水系二次電池負極用スラリーは、負極活物質を使用した場合でも良好な結果を示した。電解液親和性が向上したため、負極活物質へのＬｉイオンの脱挿入が容易となり、低抵抗化したため、良好な充放電特性を示したものと考えられる。

[0150] 本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を包含する。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成をも包含する。

請求の範囲

[請求項1] 重合体（Ａ）と、液状媒体（Ｂ）と、を含有し、

前記重合体（Ａ）中に含まれる繰り返し単位の合計を１００質量％としたときに、前記重合体（Ａ）が、

脂肪族炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルを除く）に由来する繰り返し単位（ａ１）１５～６４質量％と、

芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（ａ２）３５～８４質量％と、

を含有し、

前記重合体（Ａ）の動的粘弾性のｔａｎδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが、－５０℃～０℃の範囲に１本及び５０℃～１５０℃の範囲に１本のみ出現する、蓄電デバイス用バインダー組成物。

[請求項2] 前記重合体（Ａ）が、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（ａ３）０．１～１０質量％を更に含有する、請求項１に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

[請求項3] 前記重合体（Ａ）を、体積分率１：１のプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとからなる溶媒に、７０℃、２４時間の条件で浸漬させたときの電解液膨潤率が１２０質量％以上３００質量％以下である、請求項１に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

[請求項4] 前記重合体（Ａ）が重合体粒子であり、

前記重合体粒子の数平均粒子径が５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である、請求項１に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

[請求項5] 前記重合体粒子の表面酸量が０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上２ｍｍｏｌ／ｇ以下である、請求項４に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

[請求項6] 請求項１ないし請求項５のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用バ

インダー組成物と、活物質と、を含有する蓄電デバイス電極用スラリー。

[請求項7] 前記活物質として、オリビン型リチウム含有リン酸化合物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、及び三元系ニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項６に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。

[請求項8] 前記活物質として炭素材料を含有する、請求項６に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。

[請求項9] 集電体と、前記集電体の表面に請求項６に記載の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備える蓄電デバイス電極。

[請求項10] 請求項９に記載の蓄電デバイス電極を備える蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/032795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; ***H01G 11/06***(2013.01)i; ***H01G 11/38***(2013.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/139***(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/13; H01G11/06; H01G11/38

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)

H01M4/00-4/62; H01M10/05-10/0587; H01G11/00-11/86; H01M6/00-6/22

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/044546 A1 (KURARAY CO., LTD.) 17 April 2008 (2008-04-17) claim 1, paragraphs [0074], [0085], reference example 3, reference measurement example 3, tables 1-2, 5	1-2, 6-10
A	JP 2011-154981 A (NIPPON A&L INC.) 11 August 2011 (2011-08-11)	1-10
A	JP 2014-26962 A (JSR CORP.) 06 February 2014 (2014-02-06)	1-10
A	KR 10-2019-0029320 A (LG CHEM, LTD.) 20 March 2019 (2019-03-20)	1-10
A	WO 2022/039002 A1 (JSR CORP.) 24 February 2022 (2022-02-24)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 October 2023	**31 October 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/032795

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2008/044546 A1	17 April 2008	US 2010/0035158 A1 claim 1, paragraphs [0084], [0104], referential example 3, reference measurement example 3, tables 1-2, 5 EP 2071584 A1 KR 10-2009-0058544 A CN 101536114 A	
JP 2011-154981 A	11 August 2011	(Family: none)	
JP 2014-26962 A	06 February 2014	US 2015/0187516 A1 WO 2013/191080 A1 CN 104205442 A KR 10-2015-0023228 A	
KR 10-2019-0029320 A	20 March 2019	(Family: none)	
WO 2022/039002 A1	24 February 2022	EP 4203108 A1 CN 116075952 A KR 10-2023-0054404 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/032795

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/38(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/13; H01G11/06; H01G11/38

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））

H01M4/00-4/62; H01M10/05-10/0587; H01G11/00-11/86; H01M6/00-6/22

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	WO 2008/044546 A1 (株式会社クラレ) 17.04.2008 (2008-04-17) 請求項1、段落0074,0085、参考例3、参考測定例3、表1-2,5	1-2,6-10
A	JP 2011-154981 A (日本エイアンドエル株式会社) 11.08.2011 (2011-08-11)	1-10
A	JP 2014-26962 A (ＪＳＲ株式会社) 06.02.2014 (2014-02-06)	1-10
A	KR 10-2019-0029320 A (LG CHEM, LTD.) 20.03.2019 (2019-03-20)	1-10
A	WO 2022/039002 A1 (ＪＳＲ株式会社) 24.02.2022 (2022-02-24)	1-10

☐ 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抵触するものではなく、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
20.10.2023	31.10.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
川口　陽己 4X 1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/032795

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2008/044546 A1	17.04.2008	US 2010/0035158 A1 claim1,[0084],[0104], Referential Example3, Referential Measurement Example3, TABLEs1-2,5 EP 2071584 A1 KR 10-2009-0058544 A CN 101536114 A	
JP 2011-154981 A	11.08.2011	（ファミリーなし）	
JP 2014-26962 A	06.02.2014	US 2015/0187516 A1 WO 2013/191080 A1 CN 104205442 A KR 10-2015-0023228 A	
KR 10-2019-0029320 A	20.03.2019	（ファミリーなし）	
WO 2022/039002 A1	24.02.2022	EP 4203108 A1 CN 116075952 A KR 10-2023-0054404 A	