

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7003936号

(P7003936)

(45)発行日 令和4年1月21日(2022.1.21)

(24)登録日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 4/131(2010.01)

H O 1 M 4/131

H O 1 M 4/1391(2010.01)

H O 1 M 4/1391

H O 1 M 4/485(2010.01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 10/052(2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 8 (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-559036(P2018-559036)

(86)(22)出願日 平成29年12月14日(2017.12.14)

(86)国際出願番号 PCT/JP2017/044971

(87)国際公開番号 WO2018/123624

(87)国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

審査請求日 令和2年11月16日(2020.11.16)

(31)優先権主張番号 特願2016-255804(P2016-255804)

(32)優先日 平成28年12月28日(2016.12.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

(74)代理人 100147485

弁理士 杉村 憲司

(74)代理人 230118913

弁理士 杉村 光嗣

(74)代理人 100175477

弁理士 高橋 林太郎

(74)代理人 100174001

弁理士 結城 仁美

(72)発明者 安中 浩二

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

(72)発明者 高橋 直樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池負極用スラリー組成物及びその製造方法、非水系二次電池用負極、並びに非水系二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極活物質、結着材、及び有機溶媒を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物であって、前記負極活物質がリチウムチタン酸化物を含み、

前記結着材が、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）が50以上200以下である共重合体を含む、非水系二次電池負極用スラリー組成物。

【請求項2】

導電材を更に含み、該導電材が炭素繊維を含む、請求項1に記載の非水系二次電池負極用スラリー組成物。

【請求項3】

前記共重合体が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方を20質量%以上80質量%以下の割合で含有する、請求項1又は2に記載の非水系二次電池負極用スラリー組成物。

【請求項4】

前記共重合体がニトリル基含有単量体単位を10質量%以上55質量%以下の割合で含有する、請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池負極用スラリー組成物。

【請求項5】

前記結着材が、フッ素原子を80質量%以上含有する重合体を、前記結着材の合計100

質量%あたり、40質量%以下の割合で含む、請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池負極用スラリー組成物。

【請求項6】

集電体上に、請求項1～5の何れかに記載の非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える、非水系二次電池用負極。

【請求項7】

正極、負極、セパレータ及び電解液を含む非水系二次電池であって、前記負極が、請求項6に記載の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池。

【請求項8】

負極活物質、結着材、及び有機溶媒を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物の製造方法であって、

前記負極活物質がリチウムチタン酸化物を含み、

前記結着材が、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）が50以上200以下である共重合体を含み、

前記結着材及び前記有機溶媒を混合して混合物を得る工程Aと、

前記負極活物質及び前記混合物を混合する工程Bと、

を含む、非水系二次電池負極用スラリー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池負極用スラリー組成物及びその製造方法、非水系二次電池用負極、並びに非水系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などの二次電池は、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、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などの二次電池に用いられる電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層（正極合材層又は負極合材層）とを備えている。そして、この電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などを含むスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させることにより形成される。

【0004】

また、負極に使用する電極活物質（以下、負極活物質とも称する）としては、種々の化合物が検討されているが、その一つとして、リチウムチタン酸化物（LTO）がある。リチウムチタン酸化物は、充電及び放電における膨張収縮が少なく、且つリチウムに比べて電位が高いという特徴を有する。そのため、リチウムチタン酸化物は、電池のレート特性を高める上で有利である。

【0005】

近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられるスラリー組成物の改良が試みられている。

具体的には、リチウムチタン酸化物を負極活物質として含む二次電池負極用スラリー組成物に、結着材としてフッ化ビニリデン単量体単位を80質量%以上含む重合体X、及び共役ジエン水素化物単量体単位を30～80質量%以上含む重合体Yを含有させることが提案されてきた（例えば、特許文献1参照）。かかる二次電池負極用スラリー組成物は、粘度の経時的変化が少なく、且つ、二次電池のレート特性及び出力特性を向上させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2015-128013号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここで、上記特許文献1に係る二次電池負極用スラリー組成物は、スラリー粘度の経時的安定性を一層向上させるとともに、スラリー組成物に含有される固形成分を沈降しにくくする（以下、「耐沈降性」とも称する）という点で改善の余地があった。さらに、上記特許文献1に係る二次電池負極用スラリー組成物を用いて製造した二次電池には、サイクル特性や出力特性等の電池特性において、改善の余地があった。

10

【0008】

そこで、本発明は、粘度の経時的安定性や耐沈降性等の高い、スラリー安定性に富む非水系二次電池負極用スラリー組成物であり、非水系二次電池の製造に用いた場合に、得られる非水系二次電池の電池特性を十分に向上させ得る非水系二次電池負極用スラリー組成物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

更に、本発明は、非水系二次電池の電池特性を十分に向上させ得る非水系二次電池用負極及び出力特性及びサイクル特性等の電池特性に優れる非水系二次電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含み、且つ、所定のムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）を有する共重合体を結着材として含むとともに、リチウムチタン酸化物を負極活物質として含む、非水系二次電池負極用スラリー組成物を使用すれば、スラリー安定性を高めるとともに、非水系二次電池の電池特性を十分に向上させ得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

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、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、負極活物質、結着材、及び有機溶媒を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物であって、前記負極活物質がリチウムチタン酸化物を含み、前記結着材が、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）が50以上200以下である共重合体を含むことを特徴とする。このように、負極活物質としてリチウムチタン酸化物を含有させ、結着材として、上記所定の単量体単位を含有し、且つ、ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）が50以上200以下である共重合体を含有させれば、非水系二次電池負極用スラリー組成物のスラリー安定性を十分に高めると共に、非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いて製造した二次電池の電池特性を十分に高めることができる。

30

ここで、本発明において、「ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）」は、JIS K 6300-1に準拠して温度 $100^{\circ}C$ で測定することができる。

40

【0011】

ここで、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、導電材を更に含み、該導電材が炭素繊維を含むことが好ましい。非水系二次電池負極用スラリー組成物が導電材として炭素繊維を含んでいれば、二次電池の電池特性を一層高めることができる。

【0012】

ここで、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、前記共重合体が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方を20質量%以上80質量%以下の割合で含有することが好ましい。共重合体が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキ

50

レン構造単位の少なくとも一方を20質量%以上80質量%以下の割合で含有すれば、非水系二次電池負極用スラリー組成物のスラリー安定性及び二次電池の電池特性を一層高めることができる。

なお、本発明において、「共重合体中の各繰り返し単位（構造単位及び単量体単位）の割合」は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

【0013】

また、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、前記共重合体がニトリル基含有単量体単位を10質量%以上55質量%以下の割合で含有することが好ましい。共重合体がニトリル基含有単量体単位を10質量%以上55質量%以下の割合で含有すれば、二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層のピール強度及び柔軟性を高めることができる。

10

【0014】

また、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、前記結着材がフッ素原子を80質量%以上含有する重合体を、前記結着材の合計100質量%あたり、40質量%以下の割合で含んでも良い。フッ素原子を80質量%以上含有する重合体を含む場合に、その含有割合が、全結着材中の40質量%以下であれば、スラリー安定性及び二次電池の電池特性を一層高めることができる。

【0015】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用負極は、上述した非水系二次電池負極用スラリー組成物の何れかを用いて形成した電極合材層を備えることを特徴とする。このように、上述した非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いれば、電極合材層を良好に形成し、非水系二次電池用負極を用いた二次電池の電池特性を十分に向上させることができる。

20

【0016】

更に、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、本発明の二次電池は、上述した非水系二次電池用負極を備えることを特徴とする。このように、上述した非水系二次電池用負極を用いれば、出力特性やサイクル特性等の電池特性を十分に向上させることができる。

【0017】

更にまた、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、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物の製造方法は、負極活物質、結着材、及び有機溶媒を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物の製造方法であって、前記負極活物質がリチウムチタン酸化物を含み、前記結着材が、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 100°C ）が50以上200以下である共重合体を含み、前記結着材及び前記有機溶媒を混合して混合物を得る工程Aと、前記負極活物質及び前記混合物を混合する工程Bと、を含むことを特徴とする。上記工程A及びBによれば、非水系二次電池負極用スラリー組成物を良好に製造することができる。

30

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、スラリー安定性が高く、且つ、二次電池の電池特性を十分に向上させうる非水系二次電池負極用スラリー組成物及びその製造方法を提供することができる。

40

また、本発明によれば、二次電池の電池特性を十分に向上させ得る非水系二次電池用負極及び出力特性及びサイクル特性等の電池特性に優れる非水系二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系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等の二次電池の負極を形成する際に用いることができる。更に、本発明の非水系二次電池は、

50

本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成した非水系二次電池用負極を用いたことを特徴とする。

【0020】

(非水系二次電池負極用スラリー組成物)

本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、負極活物質、結着材、及び有機溶媒を含み、任意で、導電材及び非水系二次電池の負極に配合され得るその他の成分を更に含有する。また、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、負極活物質がリチウムチタン酸化物を含み、結着材が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）が50以上200以下である共重合体を含むことを特徴とする。

10

【0021】

そして、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、結着材が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有しているので、スラリー安定性が高く、二次電池の製造に用いた場合に、二次電池の出力特性を向上させることができる。更に、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、結着材としてムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）が50以上の共重合体を含んでいるので、スラリーの安定性が高い。また、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、結着材としてムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）が200以下の共重合体を含んでいるので、二次電池の出力特性及びサイクル特性といった電池特性を向上させることができる。

20

【0022】

<負極活物質>

負極活物質は、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。例えば、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵及び放出し得る物質を用いる。本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、負極活物質としてリチウムチタン酸化物（Lithium Titanium Oxide；以下、「LTO」とも称する）を含むことを必要とし、任意で、炭素系負極活物質や、非炭素系負極活物質などの負極に用いられうる既知の電極活物質を含みうる。

【0023】

【リチウムチタン酸化物（LTO）】

LTOは、リチウム、チタン、及び酸素を含む化合物であり、通常、 $Li_xTi_yM_zO_4$ で示される組成を有する結晶構造を含む化合物である。前記組成式中、 x 、 y 及び z はそれぞれ $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.3$ 、 $0 \leq z \leq 1.6$ であり、 M は、 Na 、 K 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Ti 、 Mg 、 Cr 、 Ga 、 Cu 、 Zn 及び Nb からなる群より選ばれる元素を表す。LTOにおけるリチウム、チタンの割合は、周知の方法で測定しうる。

30

【0024】

LTOの好ましい例としては、スピネル型チタン酸リチウム（組成式 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ （ $0 \leq x \leq 3$ ）、特に好ましくは $Li_4Ti_5O_{12}$ ）が挙げられる。スピネル型チタン酸リチウムは、水酸化リチウムと二酸化チタンとを混合し、焼成することにより合成しうる。

【0025】

本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物において、LTOは、通常、その一部又は全部が、粒子の形状で存在する。LTO粒子は、一次粒子で形成された、球状の二次粒子となりうる。二次粒子の体積平均粒径は、 $1 \sim 100 \mu m$ でありうる。一次粒子の体積平均粒径は、通常 $1 \mu m$ 未満でありうる。

40

【0026】

LTOの粒子の各々は、LTOのみからなってもよく、LTOとそれ以外の物質とからなってもよい。例えば、LTOの粒子は、LTOと、炭素材料とを含みうる。好ましくは、LTOの粒子は、LTOと、LTOを被覆する炭素材料の層とを含む粒子としうる。以下において、LTOの粒子のうち、特にLTOとLTOを被覆する炭素材料の層とを含む粒子を、「炭素材料被覆LTO粒子」と略称することがある。なお、炭素材料被覆LTO粒

50

子は、表面を被覆する炭素材料が導電材のような機能を奏し、コアとなるＬＴＯ粒子が負極活物質として機能し得る。

【００２７】

炭素材料被覆ＬＴＯ粒子においては、その表面の少なくとも一部に、炭素材料が存在する。即ち、炭素材料被覆ＬＴＯ粒子は、必ずしも粒子の表面全体が炭素材料で被覆されていなくてもよく、粒子の表面の一部のみが被覆されていてもよい。なお、炭素材料被覆ＬＴＯ粒子を製造する方法は、特に限定されず、既知の方法を採用しうる（例えば、特開第２０１５－１２８０１３号参照）。

【００２８】

〔他の負極活物質〕

上述したＬＴＯ以外に、任意で本発明のスラリー組成物に含有させうる炭素系負極活物質は、リチウムを挿入（「ドーブ」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質である。かかる炭素系負極活物質としては、特に限定されることなく、既知の炭素系材料を熱処理して製造することができる炭素系負極活物質が挙げられる（例えば、特開２０１５－１２８０１３号公報参照）。

【００２９】

また、その他の負極活物質である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。金属系負極活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ａｇ、Ａｌ、Ｂａ、Ｂｉ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｉｎ、Ｎｉ、Ｐ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｚｎ、Ｔｉなど）及びその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。

【００３０】

なお、充放電に伴う膨張収縮の少なさや、電位の高さ等の観点から、負極活物質の９０質量％以上がＬＴＯであることが好ましく、負極活物質がＬＴＯであることが更に好ましい。

【００３１】

<結着材>

結着材は、非水系二次電池負極用スラリー組成物を使用して集電体上に電極合材層を形成することにより製造した負極において、電極合材層に含まれる成分が電極合材層から脱離しないように保持する。さらに、結着材は、スラリー組成物に含有される負極活物質や任意で含有されうる導電材等の固形分をスラリー組成物中にて良好に分散させる分散能も呈し得る。そして、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、結着材として、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）が５０以上２００以下である共重合体を少なくとも含み、任意にその他の重合体を更に含有する。

【００３２】

〔共重合体〕

ここで、共重合体は、繰り返し単位として脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有することを必要とし、任意で、脂肪族共役ジエン単量体単位、アルキレン構造単位、及び、ニトリル基含有単量体単位以外の他の繰り返し単位（以下、「その他の繰り返し単位」ということがある。）を更に含有しうる。

【００３３】

－脂肪族共役ジエン単量体単位－

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（イソプレン）、及び２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンなどが挙げられる。中でも、脂肪族共役ジエン単量体としては、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。

10

20

30

40

50

【0034】

－アルキレン構造単位－

アルキレン構造単位は、一般式： $-C_nH_{2n}-$ 〔但し、 n は2以上の整数〕で表わされるアルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。アルキレン構造単位は、直鎖状であっても分岐状であってもよいが、スラリー組成物のスラリー安定性を更に向上させる観点からは、アルキレン構造単位は直鎖状、すなわち直鎖アルキレン構造単位であることが好ましい。そして、共重合体へのアルキレン構造単位の導入方法としては、特に限定はされないが、例えば以下の(1)又は(2)の方法：

(1) 脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物から共重合体を調製し、当該共重合体に水素添加することで、脂肪族共役ジエン単量体単位をアルキレン構造単位に変換する方法

(2) 1-オレフィン単量体を含む単量体組成物から共重合体を調製する方法が挙げられる。

【0035】

なお、脂肪族共役ジエン単量体としては、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上記列挙したような脂肪族共役ジエン単量体が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、上記(1)の方法により得られるアルキレン構造単位は、脂肪族共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位(脂肪族共役ジエン水素化物単位)であることが好ましく、1,3-ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位(1,3-ブタジエン水素化物単位)であることがより好ましい。そして、脂肪族共役ジエン単量体単位の選択的な水素化は、油層水素化法や水層水素化法などの公知の方法を用いて行なうことができる。

また、1-オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられる。中でも、エチレンが好ましい。

これらの脂肪族共役ジエン単量体や1-オレフィン単量体は、単独で、又は、2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】

本発明のスラリー組成物は、共重合体中が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方を含有することを必要とするが、両方を含有していても良い。本発明のスラリー組成物は、かかる特定の単量体単位を含有するので、スラリー組成物中での導電材などの固形分の分散性を向上させることができると共に、スラリー組成物中で固形分が凝集することを抑制することができる。従って、本発明のスラリー組成物は、スラリーの粘度安定性及び耐沈降性が高く、スラリー安定性に富む。そして、スラリー安定性が高ければ、スラリー組成物の粘度を塗工性の良好な粘度に調整するにあたり、スラリー中の固形分濃度を適度に高めることが可能となり、結果的に得られる二次電池の出力特性を高めることができる。さらに、本発明のスラリー組成物は、少なくともアルキレン構造単位を含有することが好ましい。スラリー組成物がアルキレン構造単位を含有していれば、得られる二次電池の出力特性を一層向上させることができる。

【0037】

そして、共重合体中の脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方の含有割合は、共重合体中の全繰り返し単位(構造単位と単量体単位との合計)を100質量%とした場合に、20質量%以上であることが好ましく、50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、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。共重合体中における脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方の含有割合を上記下限値以上とすることで、スラリー組成物中での固形分の分散性を更に向上させることができる。仮に、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方の含有割合が上記下限値未満であれば、結着材の固形分散能が不十分となるため、スラリー組成物中にて固形分を良好に分散させるためにはスラリー濃度を低くしなければならない。しかし、スラリー濃度を低くした場合には、かかるスラリー組成物を用いて製造した二次電池の出力特性やサイクル特性といった電池特性が低下することがある。よって、共重合体

10

20

30

40

50

中における脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方の含有割合を上記下限値以上とすることで、二次電池の電池特性を向上させることができる。また、共重合体中における脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方の含有割合を上記上限値以下とすることによって、N-メチルピロリドン（NMP）等の溶媒に対する共重合体の溶解性が低下するのを抑制し、共重合体に導電材等の固形分の分散効果を十分に発揮させることができ、これにより、スラリーの粘度安定性を一層向上させることができる。

なお、共重合体が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位を両方含有する場合には、共重合体中でのこれらの単位の合計割合が、上述した範囲を満たすことが好ましい。さらに、共重合体が脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位を両方含有する場合には、アルキレン構造単位を脂肪族共役ジエン単量体単位の1.5倍以上含有することが好ましく、2.0倍以上含有することがより好ましい。

【0038】

ーニトリル基含有単量体単位ー

ニトリル基含有単量体単位は、ニトリル基含有単量体由来の繰り返し単位である。そして、共重合体は、ニトリル基含有単量体単位を含有しているので、優れた柔軟性及び結着力を発揮することができる。従って、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層は、優れたピール強度及び柔軟性を発揮することができ、かかる電極合材層を有する負極を備える二次電池の電池特性を向上させることができる。

【0039】

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、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、共重合体の結着力を高める観点からは、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。これらは、単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0040】

そして、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、共重合体中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、27質量%以上が更に好ましく、55質量%以下が好ましく、40質量%以下が更に好ましい。共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記下限値以上とすれば、共重合体の結着力を向上させ、スラリー組成物を用いて形成した電極合材層のピール強度を十分に高めることができる。また、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記上限値以下とすれば、共重合体の柔軟性を高めることができるので、スラリー組成物を用いて形成した電極合材層の柔軟性が低下するのを抑制することができる。さらに、共重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合を上記上限値以下とすれば、スラリー組成物を用いて形成した電極合材層のピール強度が過度に低下することを抑制することができる。

【0041】

ーその他の繰り返し単位ー

上述した脂肪族共役ジエン単量体単位、アルキレン構造単位及びニトリル基含有単量体単位以外のその他の繰り返し単位としては、特に限定されることなく、上述した単量体と共重合可能な既知の単量体に由来する繰り返し単位、例えば、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位や親水性基含有単量体単位などが挙げられる。また、その他の繰り返し単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体に由来する芳香族ビニル単量体単位なども挙げられる。

なお、これらの単量体は一種単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる

。また、本発明において「(メタ) アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

【0042】

ここで、(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、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、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソ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など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、イソブチルメタクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、イソ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などのメタクリル酸アルキルエステル；などが挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。

【0043】

また、親水性基含有単量体単位を形成し得る親水性基含有単量体としては、親水性基を有する重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、親水性基含有単量体としては、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体、水酸基を有する単量体が挙げられる。

【0044】

カルボン酸基を有する単量体としては、モノカルボン酸及びその誘導体や、ジカルボン酸及びその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。なかでも、メタクリル酸が好ましい。

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -*trans*-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸メチルアリル、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などのマレイン酸エステルが挙げられる。

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

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

その他、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステル及びジエステルも挙げられる。

【0045】

スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ) アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチル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などが挙げられる。

なお、本発明において「(メタ) アリル」とは、アリル及び／又はメタリルを意味する。

【0046】

リン酸基を有する単量体としては、リン酸-2-(メタ) アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ) アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ) アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本発明において「(メタ) アクリロイル」とは、アクリロイル及び／又はメタクリロイルを意味する。

【0047】

水酸基を有する単量体としては、(メタ) アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ-4-ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O}$ (式中、 p は2～9の整数、 q は2～4の整数、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す) で表されるポリアルキレングリコールと(メタ) アクリル酸とのエステル類；2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ) アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ) アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ(メタ) アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ(メタ) アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ) アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル類；グリセリンモノ(メタ) アリルエーテル、(メタ) アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、(ポリ) アルキレングリコールのハロゲン及びヒドロキシ置換体のモノ(メタ) アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ(メタ) アリルエーテル及びそのハロゲン置換体；(メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの(メタ) アリルチオエーテル類；などが挙げられる。

【0048】

そして、共重合体中のその他の繰り返し単位の含有割合は、好ましくは25質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であり、共重合体はその他の繰り返し単位を含有しないことが特に好ましい。即ち、共重合体は、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方、及びニトリル基含有単量体単位のみで構成されていることが好ましい。その他の繰り返し単位の含有割合が少ない共重合体を使用すれば、スラリー中において固形分を特に良好に分散させて、スラリー安定性を顕著に高めることができるからである。

【0049】

—ムーニー粘度 (ML_{1+4} 、 100°C) —

また、共重合体は、ムーニー粘度 (ML_{1+4} 、 100°C) が50以上200以下であることを必要とし、共重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4} 、 100°C) は、70以上であることが好ましく、90以上であることがより好ましく、160以下であることが好ましく、130以下であることがより好ましい。共重合体のムーニー粘度が上記下限値未満の場合、スラリー組成物中において負極活物質などの密度が大きい物質が沈降してしまうため、電極活物質と導電材との双方を良好に分散させたスラリー組成物を得ることができない。ま

た、ムーニー粘度が上記下限値未満の場合、スラリーの粘度が経時的に変化し易くなり、スラリー安定性を十分に高めることができない。一方、共重合体のムーニー粘度が上記上限値超の場合、スラリー組成物中の共重合体の濃度が高いと、スラリー組成物中にて電極活物質や導電材などの固形分を良好に分散させることが困難になるため、分散性を確保するためにはスラリー組成物の固形分濃度を低く保つ必要が生じる。従って、分散性を確保しつつ電極活物質と導電材とを高濃度で含有させたスラリー組成物を得ることができない。そして、スラリー組成物中における電極活物質や導電材などの固形分の濃度が低ければ、かかるスラリー組成物を用いて形成した電極合材層を有する負極を備える二次電池の電池特性を十分に高めることができない。また、共重合体のムーニー粘度を上記範囲内とすることにより、スラリー組成物とした際に、電極活物質や導電材を分散させるための好適な分子鎖の広がりを得られ、スラリー組成物のスラリー安定性をより向上させることができる。

10

なお、共重合体のムーニー粘度は、例えば、共重合体の組成、構造（例えば、直鎖率）、分子量、ゲル含有率、共重合体の調製条件（例えば、連鎖移動剤の使用量、重合温度、重合終了時の転化率）などを変更することにより調整することができる。具体的には、共重合体のムーニー粘度は、例えば、共重合体の調製に用いる連鎖移動剤の使用量を増加させれば、低下する。

【0050】

また、共重合体のヨウ素価は、20mg/100mg未満であることが好ましく、10mg/100mg未満であることがより好ましい。共重合体のヨウ素価が上記上限値未満であれば、高電位に対して共重合体が化学構造的に安定であり、長期サイクルにおいても電極構造を維持することができるので、サイクル特性に優れる二次電池を提供し得る。なお、ヨウ素価は、JIS K6235；2006に準拠して求めることができる。

20

【0051】

〔共重合体の調製方法〕

なお、上述した共重合体の調製方法は特に限定されないが、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、任意に連鎖移動剤の存在下において重合して共重合体を得た後、得られた共重合体を水素化（水素添加）することで調製することができる。

【0052】

ここで、共重合体の調製に用いる単量体組成物中の各単量体の含有割合は、共重合体中の各繰り返し単位の含有割合に準じて定めることができる。

30

そして、重合様式は、特に制限なく、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。また、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。

更に、重合体の水素化方法は、特に制限なく、触媒を用いる一般的な方法（例えば、国際公開第2012/165120号、国際公開第2013/080989号及び特開2013-8485号公報参照）を使用することができる。

【0053】

なお、共重合体の調製に連鎖移動剤を用いる場合、連鎖移動剤の使用量は、単量体組成物中の単量体の合計100質量部当たり、0.05質量部以上とすることが好ましく、0.15質量部以上とすることがより好ましく、0.20質量部以上とすることが更に好ましく、0.50質量部以下とすることが好ましく、0.40質量部以下とすることがより好ましい。共重合体の調製に使用可能な連鎖移動剤としては、特に限定されることなく、 α -テードデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、及び α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。中でも、 α -テードデシルメルカプタンが好ましい。連鎖移動剤の使用量を上記下限値未満であれば、スラリー組成物中において重合体がゲル化してスラリーの分散性が低下することにより、スラリー組成物中における負極活物質等の固形分濃度を十分に高めることができず、電池特性を十分に向上させることができない虞がある。また、連鎖移動剤の使用量が上記上限値超であれば、共重合体の重合収率が低下するとともに、得られる共重合体が低分子量化して、共重合体により十分な固形分散能を発揮させることが

40

50

できず、スラリー組成物の耐沈降性が低下する虞がある。

【0054】

〔その他の重合体〕

そして、結着材は、上述した所定の共重合体以外に、その他の重合体を含有していても良い。なお、その他の重合体を結着材として用いる場合、その他の重合体は、二次電池電極用スラリー組成物の調製時に上述した共重合体と混合してもよい。

【0055】

ここで、上述した共重合体と共に結着材として機能し得るその他の重合体としては、特に限定されることなく、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素原子を80質量%以上含有する重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0056】

そして、結着材中のその他の重合体の割合は、結着材として含有される上述した所定の共重合体及びその他の重合体の合計100質量%あたり、95質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。結着材中のその他の重合体の割合が高いと、共重合体による分散効果が十分に得られず、電極活物質を高濃度で分散させたスラリー組成物を得ることができない虞がある。

【0057】

特に、その他の重合体がフッ素原子を80質量%以上含有する重合体である場合には、含有割合は、結着材合計100質量%あたり、40質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、0質量%である（即ち、フッ素原子を80質量%以上含有する重合体を含有しない）ことがさらに好ましい。例えば、結着材中において、フッ素原子を80質量%以上含有する重合体の一つであるポリフッ化ビニリデンの割合が40質量%超であれば、強アルカリ性のLTOとの間で脱フッ酸反応を生じる虞がある。この反応により生じたポリエンは、二重結合を有しているため、スラリー組成物中で架橋構造を形成して重合体がゲル化し、スラリー組成物の粘度を過度に上昇させる虞がある。従って、スラリー組成物の粘度が過度に高まることを抑制してスラリー安定性を一層高める観点から、その他の重合体がフッ素原子を80質量%以上含有する重合体である場合には、結着材中の割合は、40質量%以下であることが好ましい。

【0058】

<スラリー組成物中における結着材濃度>

本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物における結着材濃度は、例えば、固形分換算で0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、10質量%以下が好ましい。スラリー組成物中の結着材の含有割合が上記下限値以上であれば、スラリー安定性を一層高めることができる。また、スラリー組成物中の結着材の含有割合が上記上限値以下であれば、スラリー組成物を用いて形成した電極合材層中において、結着材が占める割合が過度に高くなることを回避して、二次電池の電池特性の低下を抑制することができる。

【0059】

<導電材>

導電材は、電極活物質同士の電氣的接触を促進するためのものである。本発明のスラリー組成物は、電池特性を向上させる観点から、導電材を含むことが好ましい。導電材としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラックなど）、グラファイト、炭素繊維、カーボンフレーク等の導電性炭素材料；各種金属のファイバー、箔などを用いることができる。これらは一種単独で、又は、2種以上を組み合わせることもできる。

中でも、本発明のスラリー組成物は、導電材として炭素繊維及びカーボンブラックの少なくとも一方を含むことが好ましく、両方を含むことがより好ましい。炭素繊維の中でも、カーボンナノチューブや気相成長炭素繊維のような炭素超短繊維を含むことがより好ましく、カーボンナノチューブを含むことがより好ましい。また、カーボンブラックの中でも、アセチレンブラックがより好ましい。さらに、カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを併用することが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0060】

導電材のBET比表面積は、好ましくは $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積を上記下限以上とすることにより、二次電池の出力特性を向上させることができる。一方、BET比表面積を前記上限以下とすることにより、結着材による導電材の分散効果を高めて、スラリー組成物の分散性を向上させることができる。

【0061】

本発明のスラリー組成物が、導電材として、炭素繊維及びカーボンブラックを含む場合には、導電材中における炭素繊維の割合は10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。

【0062】

なお、本発明の二次電池電極用スラリー組成物では、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方を含有する共重合体を含んでいるので、例えば、炭素繊維及びカーボンブラックなどの導電性炭素材料からなる導電材を用いた場合であっても、導電材を良好かつ安定的に分散させることができる。

【0063】

そして、二次電池電極用スラリー組成物中の導電材の含有割合は、固形分換算で、0質量%以上であり、0.1質量%以上であることが好ましく、1.5質量%以上であることがより好ましく、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。導電材の配合量が多すぎると、スラリー組成物の粘度安定性が低下する虞がある。また、導電材の配合量が多すぎると、スラリー安定性を維持する観点から導電材以外の固形分（即ち、負極活物質）の配合量を削減する必要性が生じるため、結果的に、スラリー濃度を十分に高めることができず、電池特性を十分に向上させることができない虞がある。

【0064】

<溶媒>

また、非水系二次電池負極用スラリー組成物の溶媒としては、特に限定されることなく、有機溶媒を用いることができる。そして、有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）などのアミド系極性有機溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。中でも、溶媒としては、NMPが好ましい。

【0065】

<その他の成分>

本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、上記成分の他に、補強材、レベリング剤、粘度調整剤、電解液添加剤等の成分を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。

【0066】

(非水系二次電池負極用スラリー組成物の製造方法)

本発明のスラリー組成物の製造方法は、負極活物質、結着材、及び有機溶媒を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物の製造方法である。そして、上述したような本発明のスラリー組成物を製造するための本発明のスラリー組成物の製造方法は、結着材及び有機溶媒を混合して混合物を得る工程Aと、負極活物質及び混合物を混合する工程Bと、を含む。

【0067】

工程Aでは、結着材と、任意で配合されうる導電材とを、有機溶媒に対して添加して混合する。これによりこれらの成分を有機溶媒中に溶解又は分散させる。混合にあたって、特に限定されることがなく、一般的に溶媒と溶質とを含む混合物の混合や混練に使用可能な装置を用いることができる。そのような装置としては、例えば、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が挙げられる。

【0068】

工程Bでは、上記工程Aで得られた混合物に対して負極活物質を添加して混合する。混合方法は特に限定されることがなく、上記工程Aと同様の方法を採用することができる。このように、工程Aにて、結着材及び任意の導電材を有機溶媒中に溶解又は分散させてから、工程Bにて、負極活物質を更に混合することで、スラリー組成物内にて負極活物質を良好に分散させることが可能である。また、特に、本発明のスラリー組成物が導電材を含有する場合には、工程Aにて導電材に対して結着材を吸着させることができるため、スラリー組成物中にて導電材を良好に分散させることができ、スラリー安定性を一層向上させることができる。

【0069】

(非水系二次電池用負極)

本発明の非水系二次電池用負極は、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備え、電極合材層は上記非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成されている。即ち、電極合材層には、少なくとも、電極活物質と、共重合体を含む結着材とが含有されている。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記非水系二次電池負極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

そして、本発明の非水系二次電池用負極は、電極活物質が高濃度で良好に分散されてなる本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物を使用して形成された、密度の高い電極合材層を集電体上に有している。従って、当該電極を使用すれば、出力特性等の電池特性に優れる二次電池が得られる。

【0070】

<電極の製造方法>

なお、本発明の非水系二次電池用負極は、例えば、上述したスラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

【0071】

[塗布工程]

上記スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、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、乾燥して得られる電極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

【0072】

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

【0073】

[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

10

20

30

40

50

ことができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上のスラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極合材層を形成し、集電体と電極合材層とを備える二次電池用電極を得ることができる。

【0074】

なお、乾燥工程の後、金型プレス又はロールプレスなどを用い、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。また、電極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、電極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

因みに、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物では、電極活物質が高濃度で良好に分散されているので、当該スラリー組成物を使用して形成した電極合材層は、密度が十分に高くなり、加圧処理を行っても内部構造の破壊が起こり難い。従って、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を使用すれば、電極の製造時に加圧処理等を行った場合でも、二次電池の電池特性を十分に向上させることができる。

【0075】

(非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、電解液とを備え、負極として本発明の非水系二次電池用負極を用いたものである。そして、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用負極を備えているので、サイクル特性及び出力特性等の電池特性に優れている。

以下では、一例として非水系二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

【0076】

<電極>

ここで、本発明の非水系二次電池に使用し得る、正極としては、特に限定されることなく、非水系二次電池の製造に用いられてい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、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる正極を用いることができる。

【0077】

<電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

【0078】

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

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができ、例えば0.5～15質量%することが好ましく、2～13質量%とすることがより好ましく、5～10質量%とすることが更に好ましい。また、電解液には、既知の添加剤、例えばフルオロエチレンカーボネートやエチルメチルスルホンなどを添加することができる。

【0079】

<セパレータ>

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

10

【0080】

<非水系二次電池の製造方法>

本発明の非水系二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

【実施例】

20

【0081】

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。

そして、実施例及び比較例において、共重合体の組成、ムーニー粘度及びヨウ素価、負極用スラリー組成物の粘度安定性、耐沈降性及び固形分濃度、非水系二次電池用負極のピール強度、並びに、二次電池の出力特性及びサイクル特性は、下記の方法で測定及び評価した。

【0082】

<共重合体の組成>

30

共重合体の水分散液100gを、メタノール1Lで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。そして、得られた共重合体が含有する繰り返し単位の割合を¹H-NMR法で測定した。

<共重合体のムーニー粘度（ML₁₊₄、100℃）>

共重合体の水分散液をメタノールで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。そして、得られた共重合体40gを使用し、JIS K 6300-1に準拠して温度100℃で測定した。

<共重合体のヨウ素価>

共重合体の水分散液100gを、メタノール1リットルで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。そして、得られた乾燥共重合体のヨウ素価を、JIS K 6235（2006）に従って測定した。

40

<負極用スラリー組成物の粘度安定性>

得られた負極用スラリー組成物を密閉容器に入れ、ミックスローターを用いて回転速度60rpmで攪拌しながら、25℃で5日間保存した。保存前（調製直後）の負極用スラリー組成物の粘度 η_0 と、5日間保存後の粘度 η_1 とをB型粘度計（回転速度：60rpm）で測定した。そして、下記式に従って粘度安定性を算出し、以下の基準で評価した。粘度安定性の値が100%に近いほど、導電材などの分散安定性に優れていることを示す。

粘度安定性 = (η_1 / η_0) × 100%

A：粘度安定性が90%以上110%以下

B：粘度安定性が80%以上90%未満

50

C：粘度安定性が70%以上80%未満

D：粘度安定性が70%未満又は110%超

<負極用スラリー組成物の耐沈降性>

得られた負極用スラリー組成物を攪拌することなく静置し、25℃で5日間経過後に電極活物質などの沈降の有無を確認し、さらに、沈降が生じた負極用スラリー組成物については、攪拌して目視により再分散の可否を判定した。さらに、再分散した負極用スラリー組成物については、上述した粘度安定性と同じ方法に従って粘度を評価した。そして、以下の基準で評価した。

A：沈降なし。

B：沈降あり。攪拌により再分散し、初期粘度の80%以上100%以下の範囲に粘度回復する。

C：沈降あり。攪拌により再分散するが、初期粘度の80%未満又は100%超の粘度回復が見られる。

D：沈降あり。攪拌しても再分散しない。

<負極用スラリー組成物の固形分濃度>

B型粘度計（回転速度：60rpm）を用いて25℃で測定した粘度が4000mPa・sとなるように調製した負極用スラリー組成物について、固形分濃度を求め、以下の基準で評価した。固形分濃度が高いほど、負極用スラリー組成物が電極活物質及び導電材を高濃度で分散させることができていることを示す。

A：固形分濃度が55質量%以上

B：固形分濃度が50質量%以上55質量%未満

C：固形分濃度が45質量%以上50質量%未満

D：固形分濃度が45質量%未満。

【0083】

<非水系二次電池用負極のピール強度>

実施例、比較例で作製した負極原反を、ロール径φ300mmのロールプレス機を使用し、荷重14t、プレス速度1000mm/分の条件で圧延し、密度が2.0g/cm³の負極合材層を集電体上に備えるピール試験用シート状負極を作製した。

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

A：ピール強度が30N/m以上

B：ピール強度が20N/m以上30N/m未満

C：ピール強度が10N/m以上20N/m未満

D：ピール強度が10N/m未満

【0084】

<二次電池の出力特性>

実施例、比較例で作製した二次電池を、25℃環境下で、0.2Cで電池電圧が2.7Vになるまで定電流充電した後、2.7Vで充電電流が0.02Cになるまで定電圧充電を行った。続いて、25℃環境下で、0.2Cで電池電圧が1.5Vになるまで定電流放電を行い二次電池の初期容量を測定した。その後、初期容量を測定した二次電池を、25℃環境下で、0.2Cで電池電圧が2.7Vになるまで定電流充電した後、2.7Vで充電電流が0.02Cになるまで定電圧充電を行った。続いて、25℃環境下で、2Cで電池電圧が1.5Vになるまで定電流放電を行い、2C容量を測定した。そして、出力特性（＝{(2C容量)/(初期容量)}×100%）を算出し、以下の基準で評価した。

A：出力特性が90%以上

B：出力特性が87%以上90%未満

C：出力特性が84%以上87%未満

D：出力特性が84%未満

<低温サイクル特性>

実施例、比較例で作製した非水電解質電池を、 -10°C 環境下で、 1.0C で電池電圧が 2.7V になるまで定電流充電し、 2.7V で充電電流が 0.02C になるまで定電圧充電を行った。続いて、 -10°C 環境下で、 1.0C で電池電圧が 1.5V になるまで定電流放電を行い、充放電の操作を100回（100サイクル）繰り返した。1サイクル終了時の放電容量に対する100サイクル終了時の放電容量の割合を容量維持率 ΔC （ $=\{ (100\text{サイクル終了時の放電容量}) / (1\text{サイクル終了時の放電容量}) \} \times 100\%$ ）とし、以下の基準で評価した。容量維持率 ΔC が大きいほど、高電圧サイクル特性に優れていることを示す。

10

A：容量保持率 ΔC が90%以上

B：容量保持率 ΔC が85%以上90%未満

C：容量保持率 ΔC が80%以上85%未満

D：容量保持率 ΔC が80%未満

【0085】

（実施例1）

<共重合体の調製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水240部、乳化剤としてのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル35部、連鎖移動剤としての α -ブタジエン0.25部をこの順で入れ、内部を窒素置換した後、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン65部を圧入し、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.25部を添加して、反応温度 40°C で重合反応させた。そして、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンとの共重合体を得た。なお、重合転化率は85%であった。

20

得られた共重合体に対してイオン交換水を添加し、全固形分濃度を12質量%に調整した溶液を得た。得られた溶液400mL（全固形分48g）を、容積1Lの攪拌機付きオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流して溶液中の溶存酸素を除去した後、水素化反応用触媒としての酢酸パラジウム75mgを、パラジウム（Pd）に対して4倍モルの硝酸を添加したイオン交換水180mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50°C に加温し、6時間水素化反応（第一段階の水素化反応）を行った。

30

次いで、オートクレーブを大気圧にまで戻し、更に、水素化反応用触媒としての酢酸パラジウム25mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加したイオン交換水60mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50°C に加温し、6時間水素化反応（第二段階の水素化反応）を行った。得られた共重合体のヨウ素価を上記方法により測定したところ、共重合体100mg当たり10mg未満であった。また、得られた共重合体の組成及びムーニー粘度を測定した。結果を表1に示す。

40

その後、内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレータを用いて固形分濃度が40%となるまで濃縮して、共重合体の水分散液を得た。

<非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製>

得られた共重合体の水分散液100部に有機溶媒としてのN-メチルピロリドン（NMP）320部を加え、減圧下で水を蒸発させて、アルキレン構造単位（1,3-ブタジエン水素化物単位）及びニトリル基含有単量体単位（アクリロニトリル単位）を含有する共重合体を含む組成物を得た。

そして、導電材としてアセチレンブラック（BET比表面積： $69\text{m}^2/\text{g}$ ）3.0部とカーボンナノチューブを1.0部、共重合体を含む組成物を固形分換算で4.0部と、溶媒としてのN-メチルピロリドン（NMP）とを、ディスペルミキサーを用いて混合し混

50

合物を得た。この混合物に対して、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を 92.0 部加え、プラネタリーミキサーを用いて混合した。

得られた混合物に対して更に NMP を添加し、B 型粘度計（回転速度：60 rpm）で測定した粘度が $4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように調整して、負極用スラリー組成物を得た。そして、得られた負極用スラリー組成物を用いて粘度安定性、耐沈降性、及び固形分濃度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0086】

<非水系二次電池用負極の作製>

集電体として、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔を準備した。そして、得られた負極用スラリー組成物をアルミ箔の片面に乾燥後の塗布量が 8.0 mg/cm^2 になるように塗布し、 80°C で 20 分、 120°C で 20 分間乾燥して負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延し、密度が 2.0 g/cm^3 の負極合材層とアルミ箔とからなるシート状の負極を作製した。こうして得られた負極原反を用いて電極ピール強度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

<非水系二次電池用正極の作製>

正極活物質として LiCoO_2 を 96.0 部と、導電材としてのアセチレンブラック（BET 比表面積： $69 \text{ m}^2/\text{g}$ ）2.0 部と、正極用バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）を 2.0 部と、有機溶媒としての N-メチルピロリドン（NMP）とを、プラネタリーミキサーを用いて混合し、正極用スラリー組成物を得た。得られた正極用のスラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に乾燥後の塗布量が 7.0 mg/cm^2 になるように塗布し、 80°C で 20 分、 120°C で 20 分間乾燥して正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が 3.6 g/cm^3 の正極合材層とアルミ箔とからなるシート状の正極を作製した。

<非水系二次電池用セパレータの準備>

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

<非水系二次電池の製造>

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。上記で得られた正極を、 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。正極の正極合材層の上に、上記で得られた正方形のセパレータを配置した。さらに、上記で得られた負極を、 $4.2 \text{ cm} \times 4.2 \text{ cm}$ の正方形に切り出し、これをセパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うように配置した。更に、濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液よりなる電解液を充填した。この LiPF_6 溶液の溶媒は、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との混合溶媒（EC/EMC = 3/7（体積比））である。その後、アルミニウム包材外装の開口を密封するために、 150°C のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、リチウムイオン二次電池を得た。

そして、得られたリチウムイオン二次電池を用いて出力特性及び低温サイクル特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0087】

（実施例 2）

非水系二次電池用負極の作成時に、以下のようにして作製した炭素材料被覆 LTO 粒子を用いた以外は実施例 1 と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

<炭素材料被覆 LTO 粒子の作製>

9.2 kg の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を水 45 L に溶解し、次いで 20.8 kg の TiO_2 を添加した。さらに、ラクトースを、 $\text{LiOH} + \text{TiO}_2$ の合計 1 kg に対して 150 g の割合で添加し、混合液を調製した。この混合液を、開始温度約 300°C 、終了温度 100°C の条件でスプレードライヤー（Nubilo sa 社製）を用いて噴霧乾燥したところ、初めに、数 μm サイズの多孔性球状凝集体が形成した。

次いで、得られた多孔性球状凝集体を、窒素雰囲気下、 800°C で1時間焼成することにより、炭素材料被覆LTO粒子を得た（LTOの組成は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、全炭素量0.5質量%）。

【0088】

（実施例3）

共重合体として、以下のように調製した脂肪族共役ジエン単量体単位を有する共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

＜脂肪族共役ジエン単量体単位を有する共重合体の調製＞

攪拌機を備えた反応器に、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン65部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル35部、乳化剤としてのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部、連鎖移動剤としての t -ブチルメルカプタン0.25部、イオン交換水240部、及び重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.25部を添加して、反応温度 40°C で重合反応させた。そして、ニトリル基含有単量体単位（アクリロニトリル単位）と脂肪族共役ジエン単量体単位（1,3-ブタジエン単位）を有する共重合体を得た。

【0089】

（実施例4～5）

共重合体の調製時に、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの配合量をそれぞれ表1に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0090】

（実施例6～7）

共重合体の調製時に、 t -ブチルメルカプタンの量をそれぞれ表1に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0091】

（実施例8）

共重合体の調製時に、アクリロニトリルの配合量を26部に変更し、アクリロニトリルと共に親水性基含有単量体であるメタクリル酸6部をオートクレーブに投入し、1,3-ブタジエンの量を68部に変更した以外は実施例1と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0092】

（実施例9）

共重合体の調製時に、アクリロニトリルの配合量を30部に変更し、アクリロニトリルと共に（メタ）アクリル酸エステル単量体としての n -ブチルアクリレート10部をオートクレーブに投入し、1,3-ブタジエンの量を60部に変更した以外は実施例1と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0093】

（実施例10）

非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製時に、結着材として、共重合体と、その他の重合体としてのポリフッ化ビニリデンとの混合物を用いた。ポリフッ化ビニリデンの配合割合は、共重合体とポリフッ化ビニリデンとの合計を100質量%として、30質量%とした。かかる点以外は実施例1と同様にして、共重合体、負極用スラリー組成物、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0094】

（比較例1）

共重合体を使用することなく、ポリ 1, 3-ブタジエンを結着材として用いて非水系二次電池負極用スラリー組成物を調製した以外は実施例 1 と同様にして、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、ポリ 1, 3-ブタジエンは、単量体として 1, 3-ブタジエン 100 部のみを用いた以外は、実施例 3 にて共重合体を調製する際と同条件として、合成した。

【0095】

(比較例 2～3)

共重合体の調製時に、 α -ブチルメルカプタンの量を表 1 に示す通りにそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様にして、共重合体及び負極用スラリー組成物を作製した。比較例 2 については、さらに、正極、負極及び二次電池を作製し、実施例 1 と同様にして評価を行った。比較例 3 については、負極を作製することができず、電極ピール強度、二次電池の出力特性及び低温サイクル特性は評価できなかった。結果を表 1 に示す。

【0096】

なお、以下に示す表 1 中、

「Li₄Ti₅O₁₂/C」は、炭素材料被覆 LTO 粒子を示し、

「AcB」は、アセチレンブラックを示し、

「CNT」は、カーボンナノチューブを示し、

「BD」は、1,3-ブタジエン単位を示し、

「AN」は、アクリロニトリル単位を示し、

「BA」は、 n -ブチルアクリレート単位を示し、

「MAA」は、メタクリル酸単位を示し、

「TDM」は、 α -ブチルメルカプタンを示し、

「PVDF」は、ポリフッ化ビニリデンを示す。

【0097】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
種類	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
活物質	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
導電材	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CNT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CNT/(CNT+AcB) [%]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
配合量(AcB + CNT) [質量部]	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
単量体配合量 [%]	65	65	65	75	50	65	65	68	60	65	100	65	65
AN	35	35	35	25	50	35	35	26	30	35	—	35	35
MAA	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—
BA	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
アルキレン構造単位	62	62	—	72	48	62	62	65	58	62	—	62	62
脂肪族共役ジエン単量体単位	3	3	65	3	2	3	3	3	2	3	100	3	3
ニトリル基含有単量体単位	35	35	35	25	50	35	35	26	30	35	—	35	35
親水性基含有単量体単位	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—
(メタ)アクリル酸エステル単量体単位	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
連鎖移動剤(TDM)使用量 [質量部/単量体100質量部]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.45	0.1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.02	0.8
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100℃)	110	110	115	115	120	70	160	110	110	110	50	240	35
ヨウ素価 [mg/100mg]	<10	<10	200<	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	200<	<10	<10
その他の重合体	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
含有比率 (その他の重合体/全結着材) [質量 %]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
配合量 (固形分換算) [質量部]	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
スラリー粘度安定性	A	A	A	B	A	B	A	A	A	B	C	B	D
スラリー耐沈降性	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A	B	B	D
スラリー濃度	A	B	B	A	B	A	B	A	A	C	D	D	D
電極ジョール強度	A	B	A	B	C	A	A	A	A	A	D	B	作製不可
出力特性	A	A	B	A	B	A	B	A	A	B	C	D	作製不可
低温サイクル特性	A	A	B	A	B	A	B	A	A	B	C	D	作製不可

【0098】

表 1 より、負極活物質としてリチウムチタン酸化物を含有し、且つ、結着材として、脂肪族共役ジエン単量体単位及びアルキレン構造単位の少なくとも一方と、ニトリル基含有単量体単位とを含有し、且つ、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) が 50 以上 200 以下である共重合体を含む、非水系二次電池負極用スラリー組成物を使用した実施例 1～10 では、スラリーの粘度安定性や耐沈降性といったスラリー安定性が高く、且つ、出力特性及びサイクル特性に優れる二次電池が得られることが分かる。

また、表 1 より、ニトリル基含有単量体単位を含まない重合体のみを結着材として含むスラリー組成物 (比較例 1) や、所定のムーニー粘度を有さない共重合体を結着材として含

10

20

30

40

50

むスラリー組成物（比較例 2 及び 3）を使用した場合には、スラリー安定性を十分に高めることができず、比較例 2 については、二次電池を形成した場合であっても、得られる二次電池の出力特性及びサイクル特性を十分に高めることができないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明によれば、スラリー安定性が高く、且つ、二次電池の電池特性を十分に向上させうる非水系二次電池負極用スラリー組成物及びその製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、二次電池の電池特性を十分に向上させ得る非水系二次電池用負極及び出力特性及びサイクル特性等の電池特性に優れる非水系二次電池を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 **F I**
H 0 1 M 10/0566(2010.01) **H 0 1 M 10/0566**
- 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
- (72)発明者 **村瀬 智也**
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
- 審査官 **近藤 政克**
- (56)参考文献 **特開2015-128013 (JP, A)**
国際公開第2013/146548 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------------|----------------------|
| H 0 1 M | 4 / 1 3 1 |
| H 0 1 M | 4 / 1 3 9 1 |
| H 0 1 M | 4 / 4 8 5 |
| H 0 1 M | 4 / 6 2 |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 2 |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 6 6 |