

(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
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/199657 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/008947

(22) 国際出願日: 2023年3月9日(09.03.2023)

(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 2022-065647 2022年4月12日(12.04.2022) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福地 巖(FUKUCHI Iwao); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 梶川 正浩(KAJIKAWA Masahiro); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 松村 優佑(MATSUMURA Yusuke); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 木村 吉延(KIMURA

Yoshinobu); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 川瀬 賢一(KAWASE Kenichi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, 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, 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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE BINDER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, NEGATIVE ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 負極バインダー組成物およびその製造方法、負極、及び二次電池

(57) Abstract: The present invention provides: a negative electrode binder composition which enables the achievement of good battery performance even in cases where a novel active material is used, or an electrode is increased in the thickness or in the density; a method for producing this negative electrode binder composition; a negative electrode which contains this negative electrode binder composition; and a secondary battery. A negative electrode binder composition according to the present invention contains a water-soluble resin (X), which contains a copolymer that essentially contains a hydroxyl group-containing monomer (a) and an acid group-containing monomer (b), and an aqueous latex resin (Y); the weight average molecular weight of the copolymer is 700,000 or more as determined using an aqueous GPC measurement device; and the swelling ratio of a dry film of the copolymer after being immersed in a carbonate-based mixed solvent ((ethylene carbonate (EC))/(diethylene carbonate (DEC)) = 50/50 (wt)) at 45°C for 72 hours is 0% to 10% by weight.

(57) 要約: 新規活物質の使用や、電極の厚膜化、高密度化時においても良好な電池性能が得られる負極バインダー組成物およびその製造方法、当該負極バインダー組成物を含む負極及び二次電池を提供することである。本発明の負極バインダー組成物は、水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)を必須成分とする共重合体を含む水溶性樹脂(X)と、水系ラテックス樹脂(Y)と、を含む負極バインダー組成物であって、水系GPC測定装置を用いて測定したときの前記共重合体の重量平均分子量が700,000以上であり、且つ前記共重合体の乾燥フィルムを45℃のカーボネート系混合溶剤(EC(エチレンカーボネート)/DEC(ジエチレンカーボネート)=50/50(wt))に72時間浸漬させた後の膨潤率が0~10重量%である。

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：

負極バインダー組成物およびその製造方法、負極、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、負極バインダー組成物およびその製造方法、負極バインダー組成物を含む負極及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池（以下、「L I B」と称する場合がある）の負極におけるバインダー（結合剤）としては、水溶性高分子のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMC）と水性ラテックス樹脂のスチレン-ブタジエン共重合体（S B R）の併用が一般的である。バインダーの主な機能としては、電極作製プロセス時に、１）活物質や導電助剤等の成分を均一に分散させる機能、２）電極合剤スラリーのレオロジーを調整する機能、３）スラリー塗布乾燥時に合剤層を平坦化させるレベリング機能、４）合剤成分及び集電体を結着させる機能などが挙げられる。更に電池性能に関与する機能として、５）充放電サイクルで発生する活物質の体積変化による電極膨張抑制を抑制する機能、６）活物質及び集電体間の結着を維持し、電子伝導性を確保する機能、７）電解液を含んで適度に膨潤することにより、イオン伝導性を確保する機能等が挙げられる。L I Bは、ノートパソコンや携帯電話などの充電可能な電源として広く普及しているが、近年、電動工具等のパワーツールや、自動車及び定置型蓄電設備等の中大型機器での利用が急速に拡大している。適用範囲の急速な拡大に伴い、より広い温度範囲で電池に要求される性能も様々ではあるが、容量、出力及び寿命の３点が主に重要視される性能であり、これらの改善が特に望まれている。

[0003] このような状況の中、電池高性能化の要求を満たすために、様々な取り組みがなされている。例えば負極材においては、高容量化の取り組みとして、従来から広く用いられている炭素系活物質（例えば黒鉛）に代わる新規負極

活物質が検討されている。新規負極活物質としては、錫合金、シリコン合金、シリコン酸化物等が挙げられる。これらの新規負極活物質は、炭素系活物質よりも容量が数倍程度と非常に大きく、少量添加するだけでも負極容量を高めることが可能である。しかしながら、これらの新規負極活物質は、充放電サイクルにおける容量維持率が炭素系活物質よりも劣っていることが問題となっている。その理由として新規負極活物質は、炭素系活物質に比べて充放電に伴う体積膨張収縮が大きいいため、電極構造の破壊による活物質の欠落や電子伝導性の低下が起こることが挙げられる。また、活物質表面に形成されているSEI被膜が体積変化に追従できずに破壊されると、SEI被膜に覆われていない活物質表面が露出し、新たなSEI被膜形成反応による電解液の分解が進行することも挙げられる。SEI被膜は主に、電解液の分解物から成る被膜であり、初回充電時に活物質表面に形成される。このSEI被膜はリチウムイオンの挿入脱離反応を仲介する役割を果たすと同時に、さらなる電解液の分解反応を抑制するなど、電池の性能向上に寄与していると考えられている。SEI被膜が薄すぎると電解液の分解反応が止まらず、逆に厚くなりすぎると電気抵抗が高くなり、電池の寿命や効率に悪影響を及ぼす結果となる。

[0004] 上記新規負極活物質の体積変化による問題点を解決する取り組みとしては、例えば下記特許文献1では、高強度な芳香族ポリイミドをバインダーに用いることで、負極活物質の体積変化を抑制する手法が提案されている。また、下記特許文献2では、一部架橋したポリアクリル酸をバインダーに用いることで、負極活物質の体積変化を抑制する手法が提案されている。更に下記特許文献3では、アクリル酸とポリビニルアルコールの共重合体をバインダーに用いることで、負極活物質の体積変化を抑制する手法が提案されている。しかしながら、特許文献1のバインダーでは、初回充放電効率が悪く活物質の容量を十分に発揮することが出来なかった。また、特許文献2及び3のバインダーでは高温及び低温のサイクル特性が必ずしも十分ではなかった。

[0005] 一方で充放電サイクルにおける容量維持率を重視し、且つ高容量化したい場合には、黒鉛系負極は変えずに、単位面積当たりの活物質重量を増やすこ

とで高容量化する従来からの手法が用いられる。この場合は、電極層の厚み増加（厚膜化）と電極密度の増加（高密度化）の何れか一方、若しくは両方が必須となる。電極が厚膜化すると電極内部の電子及びイオンの移動距離が増加するため、これらの移動抵抗が増加する。また、高密度化すると活物質粒子間の空隙が減少するため、電解液の流路が狭くなり、イオンの移動抵抗が増加することになる。抵抗の増加は電池性能の低下を招く要因であり、容量維持率や負荷特性の低下を招く事になる。

[0006] 上記電極の厚膜化、高密度化の問題点を解決する取り組みとして、例えば下記特許文献4では、負極を2層化し、下層にCMC／SBRを用い、上層に電解液膨潤性の高いアクリレートバインダーを用いる手法が提案されている。しかしながら、特許文献4の手法では電極作製工程が2倍になる欠点がある。また、上層の電解液膨潤度が大きいため、高温でのサイクル特性の低下が懸念される。特許文献5では、酸性官能基と主鎖としてポリフッ化ビニリデン骨格とを有する樹脂とPVDfの混合樹脂を用いる手法が提案されている。しかしながら、結合剤としてPVDfに代表されるフッ素系樹脂を使用する場合には、スラリー化のための溶媒としてNMPなどの有機溶剤を使用するが、近年の環境への配慮や作業者の安全性および価格などの観点から、スラリー化のための溶媒を水性にすることが好ましい。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2019-204786号公報
特許文献2：特開2018-029069号公報
特許文献3：特開2021-136121号公報
特許文献4：特開2018-120706号公報
特許文献5：特開2020-113442号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のように従来のL I B負極におけるバインダーでは、新規活物質の体積膨張や電極の厚膜化、高密度化によって生じる電池性能の低下を抑制する能力が不足していた。よって、本発明の課題は、新規活物質の使用や、電極の厚膜化、高密度化時においても良好な電池性能が得られる負極バインダー組成物およびその製造方法、当該負極バインダー組成物を含む負極及び二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] これらの課題を解決するため本発明者らが鋭意検討した結果、従来にない高い分子量の水酸基と酸基を含む樹脂と水系ラテックス樹脂を負極に用いる事で、電極の膨れが抑制されピール強度が強く、更に高温及び低温でも良好なサイクル特性が発現することを見出し、本発明に至った。

[0010] すなわち本発明は、以下に関する。

[1] 水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)を必須成分とする共重合体を含む水溶性樹脂(X)と、水系ラテックス樹脂(Y)と、を含む負極バインダー組成物であって、水系GPC測定装置を用いて測定したときの前記共重合体の重量平均分子量が700,000以上であり、且つ前記共重合体の乾燥フィルムを45℃のカーボネート系混合溶剤(EC(エチレンカーボネート)/DEC(ジエチレンカーボネート)=50/50(wt))に72時間浸漬させた後の膨潤率が0~10重量%である負極バインダー組成物。

[2] 前記水酸基含有モノマー(a)が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、及び4-ヒドロキシブチルメタクリレートからなる群のうちいずれか1種以上である[1]に記載の負極バインダー組成物。

[3] 前記酸基含有モノマー(b)が、塩基性組成物若しくは軽金属塩で

中和されたものである〔１〕又は〔２〕に記載の負極バインダー組成物。

〔４〕 前記酸基含有モノマー（ｂ）が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、モノメチルマレイン酸、２－カルボキシエチルアクリレート、２－カルボキシエチルメタクリレート、マレイン酸、及びイタコン酸からなる群のうちいずれか１種以上である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の負極バインダー組成物。

〔５〕 前記水溶性樹脂（Ｘ）が、更にアクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、及びＮ－ヒドロキシメチルアクリルアミドからなる群のうちいずれか１種以上を含む〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の負極バインダー組成物。

〔６〕 前記水溶性樹脂（Ｘ）全量に対する、前記水酸基含有モノマー（ａ）と前記酸基含有モノマー（ｂ）由来の樹脂成分の合計含有量が５～８０重量％である〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の負極バインダー組成物。

〔７〕 前記のアクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、及びＮ－ヒドロキシメチルアクリルアミドからなる群のうちいずれか１種以上の含有量が０～８０重量％である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の負極バインダー組成物。

〔８〕 前記水系ラテックス樹脂（Ｙ）が、ＳＢＲ、スチレンアクリレート共重合体、及びアクリレート共重合体のうちいずれか１種以上である〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の負極バインダー組成物。

〔９〕 前記スチレンアクリレート共重合体が、ブチルアクリレートである〔８〕に記載の負極バインダー組成物。

〔１０〕 前記スチレンアクリレート共重合体全量における、スチレン単量体由来の構成単位の含有量が４０～６０重量％、且つブチルアクリレート単量体由来の構成単位の含有量が２０～４０重量％である〔９〕に記載の負極バインダー組成物。

〔１１〕 〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の負極バインダー組成物を成分として含む負極。

〔12〕 水溶性樹脂（X）由来の成分と、水系ラテックス樹脂（Y）由来の成分の合計含有量が、1.5重量%以上5.5重量%以下である〔11〕に記載の負極。

〔13〕 黒鉛質主体の材料を主活物質として含み、更に負極の体積密度が 1.4 g/cm^3 以上である〔11〕又は〔12〕に記載の負極。

〔14〕 合剤層の厚みが $80\text{ }\mu\text{m}$ 以上である〔11〕～〔13〕のいずれか1つに記載の負極。

〔15〕 黒鉛質主体の材料とシリコンを含有する材料の少なくとも2種以上の混合活物質を含む〔11〕～〔14〕のいずれか1つに記載の負極。

〔16〕 〔11〕～〔15〕のいずれか1つに記載の負極から構成される二次電池。

〔17〕 少なくとも活物質と前記水溶性樹脂（X）から成る水系スラリーを固練りする工程と、その後に固形分濃度を下げて前記水系ラテックス樹脂（Y）を混合する工程を有する〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の負極バインダー組成物の製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明の負極バインダー組成物は、セルロース等の増粘剤なしでもスラリー安定性が良好で、これを被膜としたときの高温での耐電解質膨潤性も良好である。よって、本発明の負極バインダー組成物を成分として含む負極は、ピール強度が強いため、その結果、電池評価を実施した場合に高サイクル回数でも良好な充放電特性を発現し、近年のLIB負極に求められる性能を達成できる。

発明を実施するための形態

〔0012〕 <負極バインダー組成物>

本発明の負極バインダー組成物は、水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合体を含む水溶性樹脂（X）と、水系ラテックス樹脂（Y）と、を含む負極バインダー組成物であって、水系GPC測定装置を用いて測定したときの前記共重合体の重量平均分子量が70

0, 000以上であり、且つ前記共重合体の乾燥フィルムを45℃のカーボネート系混合溶剤（EC（エチレンカーボネート）／DEC（ジエチレンカーボネート）＝50／50（wt））に72時間浸漬させた後の膨潤率が0～10重量%である

[0013] 上記共重合体における水系GPC測定装置を用いて測定したときの重量平均分子量は、700,000以上であるが、好ましくは750,000～1,500,000、より好ましくは800,000～1,200,000である。重量平均分子量が700,000以上であると、上記発明の効果で述べたとおり、スラリー安定性が良好で、これを被膜としたときの高温での耐電解質膨潤性も良好となる。

[0014] 上記水系GPC測定装置では、カラムの充填剤として一般的なポリヒドロキシメタクリレートなどポリマー系充填剤を用いることができる。カラムとしては、例えば昭和電工株式会社製Shodex OHpakシリーズのSB-806 HQ, SB-806M HQなどを使用することができる。また溶離液としては、硝酸ナトリウム水溶液、塩酸水素ナトリウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、リン酸塩緩衝液などの中性塩溶液を用いることができる。これらの溶離液の濃度としては、例えば0.1～0.3 mol/L程度が好ましい。GPC測定装置としては、Shimadzu/L20システムなどを使用することができる。GPC測定における標準物質としては、ポリスチレン若しくはプルランを使用することができる。具体的には標準物質として昭和電工株式会社製STANDARD P-82（Pullulan）などを使用することができる。

[0015] 上記のとおり、負極バインダー組成物の乾燥ポリマーフィルムをカーボネート系混合溶剤に45℃で72時間浸漬させた後の膨潤率が0～10重量%であるが、膨潤率は、好ましくは0.1～6重量%、より好ましくは0.1～4重量%である。膨潤率は低い方が好ましく、膨潤率が上記範囲であると、負極としたときのピール強度が強いため、その結果、電池評価を実施した場合に高サイクル回数でも良好な充放電特性を発現することができる。

[0016] 上記膨潤率は、負極バインダー組成物を、例えば常温72時間、150℃で30分間乾燥して膜厚150μmの乾燥ポリマーフィルム（乾燥被膜）を製作し、この乾燥ポリマーフィルムをカーボネート系混合溶剤（例えば、EC（エチレンカーボネート）／DEC（ジエチレンカーボネート）＝50／50（wt. r））に60℃、72時間浸漬させ、浸漬後のフィルムの重量を測定し、浸漬前後での重量の変化率として求めることができる。膨潤率が高いということは、負極バインダー組成物が溶剤を含みやすく、負極としたときに銅などの基材と合剤が剥離（ピール）しやすいことを意味する。

[0017] [水溶性樹脂（X）]

上記共重合体における水酸基含有モノマー（a）としては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートが挙げられる。なかでも水酸基含有モノマー（a）としては、ヒドロキシエチルアクリレート（特に2-ヒドロキシエチルアクリレート）が好ましい。共重合体を構成するモノマー全量に対する水酸基含有モノマー（a）の含有量は、例えば20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。水酸基含有モノマー（a）の含有量が上記範囲であると、スラリー安定性および被膜としたときの高温での耐電解質膨潤性がともに良好となる傾向がある。

[0018] 上記共重合体における酸基含有モノマー（b）としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、モノメチルマレイン酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、マレイン酸、イタコン酸が挙げられる。酸基含有モノマー（b）における酸基としては、カルボン酸が好ましい。なかでも酸基含有モノマー（b）としては、アクリル酸が特に好ましい。共重合体を構成するモノマー全量に対する酸基含有モノ

マー（b）の含有量は、例えば10～60重量%、好ましくは20～50重量%である。酸基含有モノマー（b）の含有量が上記範囲であると、スラリー安定性および被膜としたときの高温での耐電解質膨潤性がともに良好となる傾向がある。

[0019] また、上記共重合体における酸基含有モノマー（b）は、塩基性組成物若しくは軽金属塩で中和されたものであることが好ましい。塩基性組成物若しくは軽金属塩で中和されたものの含有量は、例えば10～60重量%、好ましくは20～50重量%である。これらの含有量が上記範囲であると、スラリー安定性および被膜としたときの高温での耐電解質膨潤性がともに良好となる傾向がある。

[0020] 水溶性樹脂（X）全量に対する、水酸基含有モノマー（a）と酸基含有モノマー（b）由来の樹脂成分の合計含有量は、5～80重量%であることが好ましく、より好ましくは10～70重量%である。この合計含有量が上記範囲であると、スラリー安定性および被膜としたときの高温での耐電解質膨潤性がともに良好となる傾向がある。

[0021] 水溶性樹脂（X）を構成する共重合体は、水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）以外のモノマー（以下、「その他のモノマー（c）」と称する）を含んでいてもよい。その他のモノマー（c）としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミドが挙げられる。その他のモノマー（c）としては、なかでもアクリルアミドが好ましく、アクリルアミドを含むことで被膜としたときの強靱性が増すという効果がある。その他のモノマー（c）を含む場合のその含有量は、例えば5～40重量%、好ましくは5～20重量%である。その他のモノマー（c）の含有量が上記範囲であると、高温での耐電解質膨潤性が良好となる傾向がある。

[0022] 前記のアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN-ヒドロキシメチルアクリルアミド

からなる群のうちいずれか1種以上の含有量は、0～80重量%、好ましくは2～60重量%である。これらの含有量が上記範囲であると、高温での耐電解質膨潤性が良好となる傾向がある。

[0023] 水溶性樹脂(X)における共重合体は、上述の水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)、必要に応じて添加するその他のモノマー(c)の各モノマーに由来する構成ユニット単位を有する。共重合体は、後述のように水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)、必要に応じて添加するその他のモノマー(c)を適宜仕込み、公知慣用の方法で共重合させることで得られる。

[0024] [水系ラテックス樹脂(Y)]

次に、水系ラテックス樹脂(Y)としては、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレンアクリレート共重合体、及びアクリレート共重合体のうちいずれか1種以上を含むことが好ましい。水系ラテックス樹脂(Y)としては、なかでもスチレンアクリレート共重合体がより好ましい。スチレンアクリレート共重合体に用いられるこれらアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、グリシジルメタクリレート等が挙げられ、アクリル酸やメタクリル酸等も必要に応じて用いることが出来る。スチレンアクリレート共重合体に用いられるアクリレートとしては、なかでもブチルアクリレートが好ましい。

[0025] 水系ラテックス樹脂(Y)の割合は、負極バインダー組成物全体に対して20～80重量%が好ましく、30～70重量%がより好ましい。スチレンアクリレート共重合体に含まれるスチレンの含有量は45～65重量%より好ましくは50～60重量%である。また、ブチルアクリレートの量は20～40重量%が好ましく、より好ましくは25～35重量%である。スチレンとブチルアクリレートの含有量が上記範囲であると密着性が良好となる傾向がある。

[0026] [その他バインダー成分]

本発明の負極バインダー組成物は、バインダー（結合剤）成分として、上記以外に従来から使用されている成分（「その他バインダー成分」と称する）を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでいても良い。その他バインダー成分としては、エチレン性不飽和カルボン酸エステル（例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、およびヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）、およびエチレン性不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等）からなる（メタ）アクリル共重合体；ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの高分子化合物が挙げられる。本発明の負極バインダー組成物は、上記の高分子化合物を溶解させるためにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶剤を含んでいてもよい。

[0027] 本発明の負極合剤スラリー及び負極は、上記負極バインダー組成物と、例えばSiO負極材、黒鉛、アセチレンブラックなど、負極を構成する上で必要な成分を含む。本発明の負極合剤スラリー及び負極では、SiO負極材や黒鉛の種類などは問わず何れでも使用することができる。本発明の負極合剤スラリー及び負極における負極バインダー組成物の割合（不揮発分）は、例えば2～10重量%、好ましくは3～5重量%である。

[0028] 上記SiO負極材は、本発明の負極における充放電特性を発現する主成分としてSiO（一酸化ケイ素）を含む材料である。SiO負極材以外にも同様に充放電特性を発現するシリコン粒子、炭素などを含んでいてもよい。また、SiO負極材としてシリコンオキシカーバイド（SiOC）を含んでいてもよい。これらの成分は、単独ではなく、複数有していてもよい。本発明の負極合剤スラリー及び負極におけるSiO負極材の割合は、例えば3～20重量%、好ましくは5～15重量%である。

[0029] 上記黒鉛としては、天然黒鉛であっても人工的に合成された人造黒鉛であ

ってもよく、黒鉛としては、天然黒鉛、人工黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素材料が挙げられる。黒鉛もS i O負極材などと同様に充放電特性を発現する成分である。本発明の負極合剤スラリー及び負極における黒鉛の割合は、例えば80～97重量%、好ましくは85～95重量%である。

[0030] 上記アセチレンブラックは、本発明の負極において導電助剤として作用し、アセチレンブラック以外成分のカーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)などであってもよい。本発明の負極合剤スラリー及び負極におけるこれらの導電助剤として作用する成分の割合は、例えば0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

[0031] 本発明の負極合剤スラリーに用いられる溶媒としては、負極合剤スラリーを構成する上で必要な成分を分散できれば特に制限ないが、水系の溶媒を使用でき、イオン交換水が好ましい。負極合剤スラリーにおける溶媒の割合は、例えば30～70重量%、好ましくは40～60重量%である。

[0032] [負極バインダー組成物の製造方法]

本発明の負極バインダー組成物を製造する方法の一例を以下説明する。本発明の負極バインダー組成物の製造方法は、少なくとも活物質と水溶性樹脂(X)から成る水系スラリーを固練りする工程と、その後に固形分濃度を下げて水系ラテックス樹脂(Y)を混合する工程を有することが好ましい。

[0033] まず、負極バインダー組成物の必須成分である水溶性樹脂(X)における共重合体を合成する。共重合体は、反応容器中に水などの溶剤を仕込み50～80℃まで加熱した後、水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)、任意の成分であるその他のモノマー(c)と、過硫酸アンモニウムなどの重合開始剤の混合物を添加し、重合反応を進行することにより得られる。重合反応は、窒素などの不活性ガス雰囲気下で行っても良い。重合反応は、温度50～80℃、1～10時間で行うことができる。反応終了後、冷却してpH調整を行う。

[0034] 次に、得られた共重合体を含む水溶性樹脂(X)に、活物質、その他バイ

ンダー成分、水、及び有機溶剤などを加え、これらの成分からなる水系スラリーを固練りする。活物質は、錫合金、シリコン合金、シリコン酸化物等いずれであってもよい。その他バインダー成分としては、例えばエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルなどの高分子化合物が挙げられる。有機溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン（NMP）が好ましい。固練りは、所定量を一括投入して行ってもよく、各成分の所定量の約半分を投入して一次固練りを行ったあと、所定量の全量を投入して二次固練りを行ってもよい。適宜、水系スラリーを脱泡する工程を加えてもよい。

[0035] そして、水系スラリーを固練りした後に、スラリーの固形分濃度を下げて水系ラテックス樹脂（Y）を混合することにより負極バインダー組成物が得られる。水溶性樹脂（X）100重量部に対する水系ラテックス樹脂（Y）の配合量は、例えば50～300重量部、好ましくは80～200重量部である。

[0036] さらに、負極合剤スラリーは、上記負極バインダー組成物に、SiO₂負極材、黒鉛、アセチレンブラック、溶媒など負極を構成する上で必要な成分を加え、イオン交換水などの水性溶剤に分散させることにより得られる。分散は、攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダ等の分散装置を用いてもよい。また、負極合剤スラリーは、混練機で混練を行い、調製をしてもよい。

[0037] <負極>

本発明の負極は、上記負極バインダー組成物を成分として含む。本発明の負極は、水溶性樹脂（X）由来の成分と、水系ラテックス樹脂（Y）由来の成分の合計含有量が、好ましくは1.5重量%以上5.5重量%以下、より好ましくは2.0重量%以上5.0重量%以下である。また、本発明の負極は、黒鉛質主体の材料を主活物質として含み、更に負極の体積密度が1.4 g/cm³以上であることが好ましい。また、黒鉛質主体の材料とシリコンを含有する材料の少なくとも2種以上の混合活物質を含むことが好ましい。さ

らに本発明の負極は、合剤層の厚みが $80\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0038] 本発明の負極は、上記で得られた負極バインダー組成物を含む負極合剤スラリーを集電体銅箔上へ塗布して薄膜として負極層を形成することで得られる。また、後述のように負極バインダー組成物である負極合剤スラリーをシート状、ペレット状等の形状に成形し、これを集電体と一体化することで負極を得てもよい。

[0039] 上記集電体の材質および形状については、特に限定されず、例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。また、多孔性材料、たとえばポーラスメタル（発泡メタル）やカーボンペーパーなども使用可能である。

[0040] 上記の集電体銅箔上に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行うことが好ましい。

[0041] また、シート状、ペレット状等の形状に成形された負極合剤スラリーと集電体との一体化は、例えば、ロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等、公知の方法により行うことができる。一体化後の電極密度は、例えば $1.0\sim 1.8\text{ g/cm}^3$ であり、好ましくは $1.1\sim 1.7\text{ g/cm}^3$ である。

[0042] 上記集電体上に形成された負極層および集電体と一体化した負極層は、熱処理をすることが好ましい。熱処理条件は、例えば、 $80\sim 150^\circ\text{C}$ で $5\sim 20$ 時間である。この熱処理により溶媒の除去、バインダーの硬化による高強度化が進み、粒子間及び粒子と集電体間の密着性が向上できる。尚、これらの熱処理は、処理中の集電体の酸化を防ぐため、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、真空雰囲気で行うことが好ましい。

[0043] <二次電池>

本発明の二次電池は、上記本発明の負極から構成される。本発明の二次電

池は、例えば、湿式電解質二次電池に用いる場合、正極と、本発明の負極とを、セパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより構成することができる。

[0044] 正極は、負極と同様にして、集電体表面上に正極層を形成することで得ることができる。この場合の集電体はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものを用いることができる。

[0045] 正極層に用いる正極材料としては、特に制限されない。二次電池の中でも、リチウムイオン二次電池を作製する場合には、例えば、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、およびこれらの複合酸化物 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、リチウムバナジウム化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、オリビン型 LiMPO_4 ($\text{M}:\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe)、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等を単独或いは混合して使用することができる。

[0046] セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製する非水電解質二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

[0047] 電解液としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエ

チレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジイン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体もしくは2成分以上の混合物の非水系溶剤に溶解した、いわゆる有機電解液を使用することができる。

[0048] 本発明の二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群としたりし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。

[0049] 本発明の二次電池は、特に限定されないが、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池、角型電池などとして使用される。上述した本発明の負極活物質は、リチウムイオンを挿入脱離することを充放電機構とする電気化学装置全般、例えば、ハイブリッドキャパシタ、固体リチウム二次電池などにも適用することが可能である。

実施例

[0050] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

合成例1、合成例4、及び合成例5は、水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂(X)の合成法である。また、合成例6～15は、水溶性樹脂(X)がさらにその他のモノマー(c)を含む場合の合成法である。合成例2は、比較例に用いる水溶性樹脂(X)として、分子量が70万以下の水溶性樹脂(X)の合成法である。合成例16は、本発明の水溶性樹脂(X)から酸基含有モノマー(b)を除いた水溶性樹脂(X)の合成法である。合成例17は、本発明の水溶性樹脂(X)から水酸基含有モノマー(a)を除いた水溶性樹脂(X)の合成

法である。また、合成例 18～20 はスチレンアクリレート共重合体から成る水系ラテックス樹脂 (Y) の合成法、及び合成例 21 はアクリレート共重合体から成る水系ラテックス樹脂 (Y) の合成法である。

[0051] 負極合剤スラリー作製例 1 は、本発明の水酸基含有モノマー (a) 及び酸基含有モノマー (b) を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂 (X) (合成例 1) と水系ラテックス (Y) に SBR を使用した例、負極合剤スラリー作製例 2～4 は本発明の水酸基含有モノマー (a) 及び酸基含有モノマー (b) を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂 (X) (合成例 1、合成例 4、合成例 5) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。また、負極合剤スラリー作製例 5～13 は、本発明の水溶性樹脂 (X) がさらにその他のモノマー (c) を含む (合成例 7～8、合成例 11～15) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18～20) を使用した例である。負極合剤スラリー作製例 14 は、本発明の水溶性樹脂 (X) がさらにその他のモノマー (c) を含む (合成例 8) と水系ラテックス (Y) にアクリレート共重合体 (合成例 21) を使用した例である。負極合剤スラリー作製例 15～16 は、本発明の水溶性樹脂 (X) がさらにその他のモノマー (c) を含み、且つ酸基含有モノマー (b) が軽金属水酸化物で中和されたもの (合成例 9 (Li 塩)、合成例 10 (Na 塩)) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。負極合剤スラリー作製例 17～18 は、本発明の水溶性樹脂 (X) がさらにその他のモノマー (c) を含む (合成例 8) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用し、更にバインダー添加量を増減させた例である。また、負極合剤スラリー作製例 19～20 は、本発明の水溶性樹脂 (X) がさらにその他のモノマー (c) を含む (合成例 8) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用し、更に活物質に黒鉛質主体の材料とシリコンを含有する材料の混合物を用いた例である。

[0052] 負極合剤スラリー作製例 21 は、CMC と SBR を使用した例である。ま

た、負極合剤スラリー作製例 22 は、水酸基含有モノマー (a) 及び酸基含有モノマー (b) を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂 (X) (合成例 1) のみを使用した例である。負極合剤スラリー作製例 23 は、CMC と水系ラテックス樹脂 (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。負極合剤スラリー作製例 24 は、分子量が 700000 未満の水酸基含有モノマー (a) 及び酸基含有モノマー (b) を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂 (X) (合成例 2) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。負極合剤スラリー作製例 25 は、乾燥ポリマーフィルムをカーボネート系混合溶剤に 45℃ で 72 時間浸漬させた後の膨潤率が 10% 以上の水溶性樹脂 (X) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。負極合剤スラリー作製例 26 は、未中和の水酸基含有モノマー (a) 及び酸基含有モノマー (b) を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂 (X) (合成例 6) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。スラリー作製例 27 は、本発明の水溶性樹脂 (X) から酸基含有モノマー (b) を除いた水溶性樹脂 (X) (合成例 16) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。スラリー作製例 28 は、本発明の水溶性樹脂 (X) から水酸基含有モノマー (a) を除いた水溶性樹脂 (X) (合成例 17) と水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。スラリー作製例 29 は、市販のポリアクリル酸ナトリウムと水系ラテックス (Y) にスチレンアクリレート共重合体 (合成例 18) を使用した例である。また、負極合剤スラリー作製例 30～31 は、CMC と SBR を使用し、更にバインダー添加量を増減させた例である。また、負極合剤スラリー作製例 32～33 は、CMC と SBR を使用し、更に活物質に黒鉛質主体の材料とシリコンを含有する材料の混合物を用いた例である。

[0053] 比較例に用いる水溶性樹脂 (X) として、CMC (カルボキシメチルセル

ロースナトリウム塩、日本製紙社製サンローズMAC350)とPAA-Na(ポリアクリル酸ナトリウム、富士フィルム和光純薬社製、重合度22000~70000)を使用した。また、実施例及び比較例に用いる水系ラテックス樹脂(Y)としては、SBR(スチレンブタジエン共重合体、DIC社製ラックスターDS407H)を使用した。

[0054] 正極作製例1~3は、実施例及び比較例の電池に用いた正極の作製法を示す。次に実施例1~24で本発明の負極の作製法を示し、実施例25~48で本発明の電池の作製法を示す。また、比較例1~17で比較例の負極の作製法を示し、比較例18~34で比較例の電池の作製法を示す。

[0055] [水系GPC測定]

水系GPC測定は、HPLC装置としてShimadzu/L20システムを用い、カラムはShodex OHpak SB-806MHQ(8.0mmI.D. ×300mmL. ×2本)を使用した。溶離液は0.2mol/L硝酸ナトリウム水溶液を用い、試料を0.5%となるよう溶解し、φ0.45フィルターでろ過した後に測定した。試料を50μL投入し0.70mL/minの流量で流しながらRI検出器を用いて重量平均分子量を決定した。標準物質は、昭和電工製STANDARD P-82(Pullulan)を使用して検量線を作成した。

[0056] 「水酸基含有モノマー(a)及び酸基含有モノマー(b)を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂(X)の合成例」

[合成例1]

攪拌機、温度計および冷却器、窒素ブロー装置を取り付けた1.0Lの反応容器中に、イオン交換水500.0重量部を仕込み、3時間のN₂ブロー後に75℃まで加熱した。これにアクリル酸40.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート60.0重量部、過硫酸アンモニウム0.367重量部(モノマー全モル数に対して1500ppm)、イオン交換水50.0重量部の混合物を3時間かけて滴下投入し、重合反応を行った。滴下終了後同温度で2時間保った後、冷却を行った。温度40℃以下にて5mol/L水酸化ナトリウム水溶液と蒸留水加えて、pHを6.8~7.2の範囲、不揮発分を14

、 8 重量%～ 1 5 . 2 重量%の範囲に調整を行った。これにより得られた共重合体は、不揮発分 1 4 . 8 重量%、p H 6 . 8、粘度 3 0 8 0 m P a · s、水系 G P C で測定した重量平均分子量 8 5 0 , 0 0 0 であった。

[0057] (カーボネート混合に対する膨潤度の測定)

得られた共重合体溶液を P E T フィルム上に塗布後、室温で 3 日間放置して乾燥させ、共重合体の被膜を形成した。これを剥離後 1 . 0 c m × 1 . 0 c m の正方形に切断したのち、8 0 ° C の送風乾燥機で 1 時間、更に 1 1 0 ° C の真空乾燥機で 1 0 時間乾燥させた。得られた被膜の厚みは 1 0 0 から 1 5 0 μ m であった。この被膜の重量を測定後、カーボネート系混合溶媒 (E C (エチレンカーボネート) / D E C (ジエチレンカーボネート) = 5 0 / 5 0 (w t)) に 4 5 ° C、7 2 時間浸漬したのち、再度被膜の重量を測定した。下記式 (1) より算出したカーボネート混合溶剤に対する膨潤度は 5 . 3 % であった。

$$\{(\text{浸漬後の被膜重量} - \text{浸漬前の被膜重量}) / (\text{浸漬前の被膜重量})\} \times 1 0 0$$

式 (1)

[0058] [合成例 2]

3 時間の N₂ ブロー行わなかった以外は、全て合成例 1 と同様にして重合反応を行った。これにより得られた共重合体は、不揮発分 1 5 . 0 重量%、p H 6 . 8、粘度 1 3 8 0 m P a · s、水系 G P C で測定した重量平均分子量 4 8 0 , 0 0 0 であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は 5 . 3 % であった。

[0059] [合成例 3]

アクリル酸 2 0 . 0 重量部、ヒドロキシエチルアクリレート 8 0 . 0 重量部、過硫酸アンモニウム 0 . 3 4 0 重量部 (モノマー全モル数に対して 1 5 0 0 p p m) を用いた以外は、全て合成例 1 と同様にして重合反応を行った。これにより得られた共重合体は、不揮発分 1 4 . 9 重量%、p H 7 . 0、粘度 2 8 0 0 m P a · s、水系 G P C で測定した重量平均分子量 7 5 0 , 0 0 0 であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は 2 6 . 9 % で

あった。

[0060] [合成例4]

ヒドロキシエチルアクリレート60.0重量部の代わりに4-ヒドロキシブチルアクリレート60.0重量部、過硫酸アンモニウム0.332重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）を用いた以外は、全て合成例1と同様にして重合反応を行った。これにより得られた共重合体は、不揮発分15.1重量%、pH6.9、粘度3000mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量800,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は6.2%であった。

[0061] [合成例5]

アクリル酸40.0重量部の代わりに2-カルボキシエチルアクリレート40.0重量部、過硫酸アンモニウム0.272重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）を用いた以外は、全て合成例1と同様にして重合反応を行った。これにより得られた共重合体は、不揮発分14.9重量%、pH6.9、粘度3000mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量840,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は5.5%であった。

[0062] [合成例6]

5mol/L水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH調整を行わなかった以外は、全て合成例1と同様にして行った。不揮発分15.0重量%、pH3.8、粘度2050mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量830,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は5.8%であった。

[0063] [合成例7]

攪拌機、温度計および冷却器、窒素ブローを取り付けた1.0Lの反応器中に、イオン交換水500.0重量部、を仕込み、3時間のN₂ブロー後に75℃まで加熱した。これにアクリル酸30.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート60.0重量部、アクリルアミド10.0重量部、過硫酸ア

ンモニウム0.443重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、イオン交換水の50.0重量部の混合物を3時間かけて滴下投入し、重合反応を行った。滴下終了後同温度で2時間保った後、冷却を行った。温度40℃以下にて5mol/L水酸化ナトリウム水溶液と蒸留水加えて、pHを6.8～7.2の範囲、不揮発分を14.8重量%～15.2重量%の範囲に調整を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.1、粘度3100mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量730,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は4.2%であった。

[0064] [合成例8]

アクリル酸20.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート20.0重量部、アクリルアミドの60.0重量部、過硫酸アンモニウム0.405重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、5mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに25%アンモニア水を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度12500mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量780,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は4.5%であった。

[0065] [合成例9]

アクリル酸20.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート20.0重量部、アクリルアミド60.0重量部、過硫酸アンモニウム0.405重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度13700mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量780,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は6.0%であった。

[0066] [合成例10]

アクリル酸20.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート20.0重量

部、アクリルアמיד60.0重量部、過硫酸アンモニウム0.405重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、5mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに5mol/L水酸化リチウム水溶液を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度13200mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量780,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は5.3%であった。

[0067] [合成例11]

アクリル酸20.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレートの20.0重量部、アクリルアמיד60.0重量部の代わりにヒドロキシメチルアクリルアミド、過硫酸アンモニウム0.357重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、5mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに25%アンモニア水を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度17100mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量830,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は4.6%であった。

[0068] [合成例12]

アクリル酸10.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート10.0重量部、アクリルアמיד80.0重量部、過硫酸アンモニウム0.438重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、5mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに25%アンモニア水を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。得られた共重合体は、不揮発分14.9重量%、pH7.0、粘度15200mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量860,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は6.2%であった。

[0069] [合成例13]

アクリル酸35.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート35.0重量部、アクリルアמיד30.0重量部、過硫酸アンモニウム0.414重量

部（モノマー全モル数に対して1500 ppm）、5 mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに25%アンモニア水を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度13300 mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量840,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は6.0%であった。

[0070] [合成例14]

アクリル酸20.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート40.0重量部、アクリルアמיד40.0重量部、過硫酸アンモニウム0.442重量部（モノマー全モル数に対して1500 ppm）、5 mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに25%アンモニア水を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。滴下終了後同温度で2時間保った後、冷却を行った。温度40℃以下にてアンモニア水溶液を加えてpH調整を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.1重量%、pH7.0、粘度14500 mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量830,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は5.8%であった。

[0071] [合成例15]

アクリル酸30.0重量部、ヒドロキシエチルアクリレート20.0重量部、アクリルアמיד50.0重量部、過硫酸アンモニウム0.424重量部（モノマー全モル数に対して1500 ppm）、5 mol/L水酸化ナトリウム水溶液の代わりに25%アンモニア水を用いた以外は全て合成例7と同様にして重合反応を行った。滴下終了後同温度で2時間保った後、冷却を行った。温度40℃以下にてアンモニア水溶液を加えてpH調整を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.1重量%、pH7.0、粘度13000 mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量840,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は5.3%であった。

[0072] [合成例16]

攪拌機、温度計および冷却器、窒素ブローを取り付けた1.0Lの反応容

器中に、イオン交換水500.0重量部、を仕込み、3時間のN₂ブロー後に75℃まで加熱した。これにヒドロキシエチルアクリレート70.0重量部、アクリルアמיד30.0重量部、過硫酸アンモニウム0.351重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、イオン交換水の50.0重量部の混合物を3時間かけて滴下投入し、重合反応を行った。滴下終了後同温度で2時間保った後、冷却を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度4300mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量750,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は17.5%であった。

[0073] [合成例17]

攪拌機、温度計および冷却器、窒素ブローを取り付けた1.0Lの反応器中に、イオン交換水500.0重量部、を仕込み、3時間のN₂ブロー後に75℃まで加熱した。これにヒドロキシエチルアクリレート70.0重量部、アクリルアמיד30.0重量部、過硫酸アンモニウム0.351重量部（モノマー全モル数に対して1500ppm）、イオン交換水の50.0重量部の混合物を3時間かけて滴下投入し、重合反応を行った。滴下終了後同温度で2時間保った後、冷却を行った。温度40℃以下にて5mol/L水酸化ナトリウム水溶液と蒸留水加えて、pHを6.8～7.2の範囲、不揮発分を14.8重量%～15.2重量%の範囲に調整を行った。得られた共重合体は、不揮発分15.0重量%、pH7.0、粘度8900mPa・s、水系GPCで測定した重量平均分子量820,000であった。また、カーボネート混合溶媒に対する膨潤度は5.1%であった。

[0074] 上記合成例1～17の「水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）の合成例」におけるモノマー組成（重量%）、N₂ブローの有無、中和に用いた塩基、不揮発分、pH、粘度、重合体の重量平均分子量、及びカーボネート混合溶媒に対する膨潤度をまとめて、以下の表1に示す。

[0075] 水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共

重合を含む水溶性樹脂（X）の合成例

[表1]

樹脂名	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) (a)	60	60	75		60	60	60	20	20	20
4-ヒドロキシブチルアクリレート (HBA) (a')				60						
アクリル酸(AA) (b)	40	40	25	40		40	30	20	20	20
2-カルボキシエチルアクリレート (CEA) (b')					40					
アクリルアミド(AAM) (c)		0	0			0	10	60	60	60
ヒドロキシメチルアクリルアミド(HAAM) (c')										
N ₂ ブロー (3時間)	有り	無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
中和に用いた塩基	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	-	NaOH	NH ₃	LiOH	NaOH
不揮発分(%)	14.8	15	14.9	15.1	14.9	15	15.1	15	15	15
pH	6.80	6.8	7	6.9	6.9	3.8	7.1	7	7	7
粘度(mPa・s)	3080	1380	2800	3000	2900	2050	3100	12500	13700	13200
重量平均分子量	85万	48万	75万	80万	84万	83万	73万	78万	78万	78万
電解液膨潤度(%)	5.3	5.3	5.7	6.2	5.5	5.8	4.2	4.5	5.3	5.3

樹脂名	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17
ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) (a)	20	10	35	20	30	70	0
4-ヒドロキシブチルアクリレート (HBA) (a')							
アクリル酸(AA) (b)	20	10	35	40	20	0	70
2-カルボキシエチルアクリレート (CEA) (b')							
アクリルアミド(AAM) (c)		80	30	40	50	30	30
ヒドロキシメチルアクリルアミド(HAAM) (c')	60						
N ₂ ブロー (3時間)	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
中和に用いた塩基	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	-	NaOH
不揮発分(%)	15	15	15	15	15	15	15
pH	7	7	7	7	7	7	7
粘度(mPa・s)	17100	15200	13300	14500	13000	4300	8900
重量平均分子量	83万	86万	84万	83万	84万	75万	82万
電解液膨潤度(%)	4.6	6.2	6	5.8	5.3	17.5	5.1

[0076] 「水系ラテックス樹脂（Y）の合成例」

[合成例18]

攪拌機、温度計、冷却器、および窒素ブロー装置を取り付けた2 Lの反応容器中に、イオン交換水を450質量部仕込み、3時間のN₂ブロー後に80℃まで加熱した。これにスチレン272.5質量部、n-ブチルアクリレート150質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート40質量部、メタクリル酸25質量部、アクリルアミド10質量部、グルシジルメタクリレート2.5質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10質量部、過硫酸アンモニウム1.25質量部、及びイオン交換水120質量部をホモジナイザーで乳化した乳化液を3時間かけて滴下し、乳化重合を行なった。2時間80℃で攪拌後40℃以下に冷却し、アンモニア水にてpHを6-7、イオン交換水にて不揮発分を39-41%に調整をした。得られた水系ラテックス樹脂は不揮発分39.6%、粘度28 mPa・s、pH6.9であった。

[0077] [合成例 19]

スチレン 172.5 重量部、*n*-ブチルアクリレート 250 質量部を用いた以外は、全て合成例 14 と同様にして重合反応を行った。40℃以下に冷却し、アンモニア水にて pH を 6-7、イオン交換水にて不揮発分を 39-41% に調整をした。得られたポリマーエマルジョンは不揮発分 40.5%、粘度 31 mPa・s、pH 7.0 であった。

[0078] [合成例 20]

スチレン 222.5 重量部、*n*-ブチルアクリレート 220 質量部を用いた以外は、全て合成例 14 と同様にして重合反応を行った。40℃以下に冷却し、アンモニア水にて pH を 6-7、イオン交換水にて不揮発分を 39-41% に調整をした。得られたポリマーエマルジョンは不揮発分 40.0%、粘度 27 mPa・s、pH 7.0 であった。

[0079] [合成例 21]

スチレンの代わりにベンジルアクリレート 272.5 重量部を用いた以外は、全て合成例 14 と同様にして重合反応を行った。40℃以下に冷却し、アンモニア水にて pH を 6-7、イオン交換水にて不揮発分を 39-41% に調整をした。得られたポリマーエマルジョンは不揮発分 40.0%、粘度 34 mPa・s、pH 7.0 であった。

[0080] 上記合成例 18~21 の「水系ラテックス樹脂 (Y) の合成例」におけるモノマー組成 (重量%)、中和に用いた塩基、pH、重合体の重量平均分子量、不揮発分、及び粘度をまとめて、以下の表 2 に示す。

[0081] 水系ラテックス樹脂 (Y) の合成例

[表2]

樹脂名	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21
ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	8	8	8	8
アクリルアミド(AAM)	2	2	2	2
メタクリル酸(MAA)	5	5	5	5
スチレン(ST)	54.5	34.5	44.5	0
アクリル酸ベンジル(BNA)	0	0	0	54.5
ブチルアクリレート(BA)	30	50	40	30
グリシジルメタクリレート(GMA)	0.5	0.5	0.5	0.5
中和に用いた塩基	NH3	NH3	NH3	NH3
不揮発分(%)	40.2	40.5	40	40
pH	7	7	7	7
粘度(mPa・s)	30	31	27	34

[0082] 「負極合剤スラリーの作製例」

[スラリー作製例1]

人造黒鉛(初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g)96.0重量部、アセチレンブラック1.0重量部、を秤取り、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。上記合成例1に示すバインダー組成物(HEA/AA=60/40, Na塩, 重量平均分子量850000, 不揮発分濃度14.8%)を蒸留水で希釈し、不揮発分濃度4.0%に調整した水溶液を、27.0重量部(固形分換算重量で1.08重量部)、蒸留水25.0重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度4%に調製した上記合成例1に示すバインダー組成物の水溶液を、10.5重量部(不揮発分換算重量0.42重量部)を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を7重量部と、スチレンブタジエン共重合体(SBR)(DIC社製DS407H, 不揮発分濃度50.8%)を2

、95重量部加え、再び自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0083] [スラリー作製例2]

SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部、用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0084] [スラリー作製例3]

合成例1の代わりに、合成例4で合成したバインダー組成物（HBA/A=60/40, Na塩, 重量平均分子量800000, 不揮発分濃度15.1%）、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0085] [スラリー作製例4]

合成例1の代わりに、合成例5で合成したバインダー組成物（HBA/CEA=60/40, Na塩, 重量平均分子量840000, 不揮発分濃度14.9%）、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0086] [スラリー作製例5]

合成例1の代わりに、合成例7で合成したバインダー組成物（HEA/A/AAM=60/30/10, Na塩, 重量平均分子量730000, 不揮発分濃度15.1%）、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部

、を用いた以外は、全てスラリー作製例 1 と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0087] [スラリー作製例 6]

合成例 1 の代わりに、合成例 8 で合成したバインダー組成物 (H E A / A A / A A M = 2 0 / 2 0 / 6 0, アンモニウム塩, 重量平均分子量 7 8 0 0 0 0, 不揮発分濃度 1 5. 0 %)、S B R の代わりに、合成例 1 8 で合成した水系ラテックス樹脂 (Y) (S T / B A / H E M A / M M A / A A M / G M A = 5 4. 5 / 3 0 / 8 / 5 / 2 / 0. 5、不揮発分濃度 4 0. 2 %) を 3. 7 3 重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例 1 と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0088] [スラリー作製例 7]

合成例 1 の代わりに、合成例 1 1 で合成したバインダー組成物 (H E A / A A / H A A M = 2 0 / 2 0 / 6 0, アンモニウム塩, 重量平均分子量 8 3 0 0 0 0, 不揮発分濃度 1 5. 0 %)、S B R の代わりに、合成例 1 8 で合成した水系ラテックス樹脂 (Y) (S T / B A / H E M A / M M A / A A M / G M A = 5 4. 5 / 3 0 / 8 / 5 / 2 / 0. 5、不揮発分濃度 4 0. 2 %) を 3. 7 3 重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例 1 と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0089] [スラリー作製例 8]

合成例 1 の代わりに、合成例 1 2 で合成したバインダー組成物 (H E A / A A / A A M = 1 0 / 1 0 / 8 0, アンモニウム塩, 重量平均分子量 8 6 0 0 0 0, 不揮発分濃度 1 4. 9 %)、S B R の代わりに、合成例 1 8 で合成した水系ラテックス樹脂 (Y) (S T / B A / H E M A / M M A / A A M / G M A = 5 4. 5 / 3 0 / 8 / 5 / 2 / 0. 5、不揮発分濃度 4 0. 2 %) を 3. 7 3 重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例 1 と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0090] [スラリー作製例 9]

合成例 1 の代わりに、合成例 1 3 で合成したバインダー組成物 (H E A /

AA/AAM=35/35/30, アンモニウム塩, 重量平均分子量840000, 不揮発分濃度15.0%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y) (ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0091] [スラリー作製例10]

合成例1の代わりに、合成例14で合成したバインダー組成物(HEA/AA/AAM=20/40/40, アンモニウム塩, 重量平均分子量830000, 不揮発分濃度15.1%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y) (ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0092] [スラリー作製例11]

合成例1の代わりに、合成例15で合成したバインダー組成物(HEA/AA/AAM=30/20/50, アンモニウム塩, 重量平均分子量840000, 不揮発分濃度15.1%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y) (ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0093] [スラリー作製例12]

合成例1の代わりに、合成例8で合成したバインダー組成物(HEA/AA/AAM=20/20/60, アンモニウム塩, 重量平均分子量780000, 不揮発分濃度15.0%)、SBRの代わりに、合成例19で合成した水系ラテックス樹脂(Y) (ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.7

3重量部、用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0094] [スラリー作製例13]

合成例1の代わりに、合成例8で合成したバインダー組成物（HEA/A
A/AAM=20/20/60, アンモニウム塩, 重量平均分子量780000
, 不揮発分濃度15.0%）、SBRの代わりに、合成例19で合成した水系
ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=
34.5/50/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.5%）を3.7
0重量部、用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤ス
ラリーを作製した。

[0095] [スラリー作製例14]

合成例1の代わりに、合成例8で合成したバインダー組成物（HEA/A
A/AAM=20/20/60, アンモニウム塩, 重量平均分子量780000
, 不揮発分濃度15.0%）、SBRの代わりに、合成例20で合成した水系
ラテックス樹脂（Y）（BNA/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA
=34.5/50/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.0%）を3.
75重量部、用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤ス
ラリーを作製した。

[0096] [スラリー作製例15]

合成例1の代わりに、合成例9で合成したバインダー組成物（HEA/A
A/AAM=20/20/60, Li塩, 重量平均分子量780000, 不揮発
分濃度15.0%）、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテッ
クス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.
5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量
部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリ
ーを作製した。

[0097] [スラリー作製例16]

合成例1の代わりに、合成例10で合成したバインダー組成物（HEA/

AA/AAM=20/20/60, Na塩, 重量平均分子量780000, 不揮発分濃度15.0%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y) (ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0098] [スラリー作製例17]

人造黒鉛(初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g)95.0重量部、アセチレンブラック1.0重量部、を秤取り、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。上記合成例8で合成したバインダー組成物(HEA/AA/AAM=20/20/60, アンモニウム塩, 重量平均分子量780000, 不揮発分濃度15.0%)を蒸留水で希釈し、不揮発分濃度4.0%に調整した水溶液を、39.5重量部(固形分換算重量で1.58重量部)、蒸留水12.5重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度4%に調製した上記合成例8に示すバインダー組成物の水溶液を、10.5重量部(不揮発分換算重量0.42重量部)を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を6重量部と、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y) (ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を4.98重量部加え、再び自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000r

p m の条件で、30 秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0099] [スラリー作製例 18]

人造黒鉛(初回充電容量 390 mA h / g、初回放電容量 350 mA h / g) 96.0 重量部、アセチレンブラック 1.0 重量部、を秤取り、自転・公転ミキサー (T h i n k y 社製 A R E - 3 1 0) にて、自転 1000 r p m、公転 2000 r p m の条件で、30 秒攪拌した。上記合成例 8 で合成したバインダー組成物 (H E A / A A / A A M = 2 0 / 2 0 / 6 0, アンモニウム塩, 重量平均分子量 780000, 不揮発分濃度 15.0%) を蒸留水で希釈し、不揮発分濃度 4.0% に調整した水溶液を、19.5 重量部(固形分換算重量で 0.78 重量部)、蒸留水 32.5 重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー (T h i n k y 社製 A R E - 3 1 0) にて、自転 1000 r p m、公転 2000 r p m の条件で、2 分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転 1000 r p m、公転 2000 r p m の条件で、2 分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度 4% に調製した上記合成例 8 に示すバインダー組成物の水溶液を、10.5 重量部(不揮発分換算重量 0.42 重量部)を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー (T h i n k y 社製 A R E - 3 1 0) にて、自転 1000 r p m、公転 2000 r p m の条件で、2 分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を 6 重量部と、合成例 18 で合成した水系ラテックス樹脂 (Y) (S T / B A / H E M A / M M A / A A M / G M A = 54.5 / 30 / 8 / 5 / 2 / 0.5, 不揮発分濃度 40.2%) を 2.99 重量部加え、再び自転・公転ミキサー (T h i n k y 社製 A R E - 3 1 0) にて、自転 1000 r p m、公転 2000 r p m の条件で、30 秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0100] [スラリー作製例 19]

S i O 負極材(初回充電容量 2062 mA h / g、初回放電容量 1631 mA h / g) 3.7 重量部、人造黒鉛(初回充電容量 390 mA h / g、初回放電容量 350 mA h / g) 92.3 重量部、アセチレンブラック 1.0 重量部

、を秤取り、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。上記合成例8で合成したバインダー組成物（HEA/AA/AAM=20/20/60、アンモニウム塩、重量平均分子量780000、不揮発分濃度15.0%）を蒸留水に溶解し、不揮発分濃度4.0%に調整した水溶液を、27.0重量部（固形分換算重量で1.08重量部）、蒸留水21.0重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度4%に調製した上記合成例8で合成したバインダー組成物の水溶液を、10.5重量部（不揮発分換算重量0.42重量部）を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を7重量部と、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部加え、再び自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0101] [スラリー作製例20]

SiO負極材（初回充電容量2062mAh/g、初回放電容量1631mAh/g）5.3重量部、人造黒鉛（初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g）90.7重量部を用いた以外は全てスラリー作製例19と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0102] [スラリー作製例21]

人造黒鉛（初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g

) 96.0重量部、アセチレンブラック1.0重量部、を秤取り、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。カルボキシメチルセルローズNa塩(CMC、日本製紙社製サンローズMAC350HC)を蒸留水に溶解し、不揮発分濃度2.0%に調整した水溶液を、48.0重量部(固形分換算重量で0.96重量部)を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度2%に調製した上記CMCの水溶液を、27.0重量部(不揮発分換算重量0.54重量部)を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を20重量部と、スチレンブタジエン共重合体(SBR)(DIC社製DS407H, 不揮発分濃度50.8%)を2.95重量部加え、再び自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0103] [スラリー作製例22]

人造黒鉛(初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g)
) 96.0重量部、アセチレンブラック1.0重量部、を秤取り、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。上記合成例1で合成したバインダー組成物(HEA/AA=60/40, Na塩, 重量平均分子量850000, 不揮発分濃度14.8%)、を蒸留水で希釈し、不揮発分濃度8.0%に調整した水溶液を、27.0重量部(固形分換算重量で2.16重量部)、蒸留水21.0重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。

次いで自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度8.0%に調製した上記合成例7で合成したバインダー組成物の水溶液を、10.5重量部（不揮発分換算重量0.84重量部）を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を7重量部加え、再び自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0104] [スラリー作製例23]

SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例21と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0105] [スラリー作製例24]

合成例1の代わりに、合成例2で合成したバインダー組成物（HBA/A=60/40, Na塩, 重量平均分子量480000, 不揮発分濃度15.0%）、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%）を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0106] [スラリー作製例25]

合成例1の代わりに、合成例3で合成したバインダー組成物（HBA/A=75/35, Na塩, 重量平均分子量750000, 不揮発分濃度14.9%）、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂（Y）（

ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0107] [スラリー作製例26]

合成例1の代わりに、合成例6で合成したバインダー組成物(HBA/A=60/40,中和なし,重量平均分子量830000,不揮発分濃度15.0%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y)(ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0108] [スラリー作製例27]

合成例1の代わりに、合成例16で合成したバインダー組成物(HEA/AAM=70/30,Na塩,重量平均分子量750000,不揮発分濃度15.0%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y)(ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0109] [スラリー作製例28]

合成例1の代わりに、合成例17で合成したバインダー組成物(AA/AAM=70/30,Na塩,重量平均分子量820000,不揮発分濃度15.0%)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテックス樹脂(Y)(ST/BA/HEMA/MMA/AAM/GMA=54.5/30/8/5/2/0.5、不揮発分濃度40.2%)を3.73重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例1と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0110] [スラリー作製例29]

合成例1の代わりに、ポリアクリル酸Na塩(和光純薬社製、重合度22000~70000)、SBRの代わりに、合成例18で合成した水系ラテ

ックス樹脂（Ｙ）（ＳＴ／ＢＡ／ＨＥＭＡ／ＭＭＡ／ＡＡＭ／ＧＭＡ＝５４．５／３０／８／５／２／０．５、不揮発分濃度４０．２％）を３．７３重量部、を用いた以外は、全てスラリー作製例１と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0111]〔スラリー作製例３０〕

人造黒鉛（初回充電容量３９０ｍＡｈ／ｇ、初回放電容量３５０ｍＡｈ／ｇ）９５．０重量部、アセチレンブラック１．０重量部、カルボキシメチルセルロースＮａ塩（ＣＭＣ、日本製紙社製サンローズＭＡＣ３５０ＨＣ）２．０重量部を秤取り、自転・公転ミキサー（Ｔｈｉｎｋｙ社製ＡＲＥ－３１０）にて、自転１０００ｒｐｍ、公転２０００ｒｐｍの条件で、３０秒攪拌した。蒸留水４８．０重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー（Ｔｈｉｎｋｙ社製ＡＲＥ－３１０）にて、自転１０００ｒｐｍ、公転２０００ｒｐｍの条件で、２分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転１０００ｒｐｍ、公転２０００ｒｐｍの条件で、２分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。蒸留水１０．５重量部を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー（Ｔｈｉｎｋｙ社製ＡＲＥ－３１０）にて、自転１０００ｒｐｍ、公転２０００ｒｐｍの条件で、２分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を２５重量部と、スチレンブタジエン共重合体（ＳＢＲ）（ＤＩＣ社製ＤＳ４０７Ｈ、不揮発分濃度５０．８％）を３．９４重量部加え、再び自転・公転ミキサー（Ｔｈｉｎｋｙ社製ＡＲＥ－３１０）にて、自転１０００ｒｐｍ、公転２０００ｒｐｍの条件で、３０秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0112]〔スラリー作製例３１〕

人造黒鉛（初回充電容量３９０ｍＡｈ／ｇ、初回放電容量３５０ｍＡｈ／ｇ）９６．６重量部、アセチレンブラック１．０重量部、カルボキシメチルセルロースＮａ塩（ＣＭＣ、日本製紙社製サンローズＭＡＣ３５０ＨＣ）１．２重量部を秤取り、自転・公転ミキサー（Ｔｈｉｎｋｙ社製ＡＲＥ－３１０）

にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。蒸留水48.0重量部を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。蒸留水10.5重量部（不揮発分換算重量0.42重量部）を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を20重量部と、スチレンブタジエン共重合体（SBR）（DIC社製DS407H，不揮発分濃度50.8%）を2.36重量部加え、再び自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0113] [スラリー作製例32]

SiO負極材(初回充電容量2062mAh/g、初回放電容量1631mAh/g)3.7重量部、人造黒鉛(初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g)92.3重量部、アセチレンブラック1.0重量部、を秤取り、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒攪拌した。カルボキシメチルセルロースNa塩（CMC、日本製紙社製サンローズMAC350HC）を蒸留水に溶解し、不揮発分濃度2.0%に調整した水溶液を、48.0重量部(固形分換算重量で0.96重量部)を加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、攪拌により発熱したので氷水で室温まで冷却した。再度、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌後、氷水で室温まで冷却した。先に不揮発分濃度2%に調製した上記CMCの水溶液

を、27.0重量部（不揮発分換算重量0.54重量部）を加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせたのち、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌し、氷水で室温に冷却した。蒸留水を20重量部と、スチレンブタジエン共重合体（SBR）（DIC社製DS407H、不揮発分濃度50.8%）を2.95重量部加え、再び自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、30秒間攪拌することで負極合剤スラリーを調製した。

[0114] [スラリー作製例33]

SiO負極材（初回充電容量2062mAh/g、初回放電容量1631mAh/g）5.3重量部、人造黒鉛（初回充電容量390mAh/g、初回放電容量350mAh/g）91.3重量部を用いた以外は全てスラリー作製例32と同様にして負極合剤スラリーを作製した。

[0115] 「負極の作製」

[実施例1]

乾燥後の負極合剤塗工量（面密度）が13.2mg/cm²になるようにバーコータのギャップを調整し、このバーコータによりスラリー作製例1で調製した負極合剤スラリーを集電体である電解銅箔（厚さ10μm、幅180mm）上に塗工した。その後、80℃に設定した送風型乾燥機で8分乾燥した。乾燥した電極を幅40mmの短冊に切断し、ロールプレス機（テスター産業株式会社製 小型卓上ロールプレス SA-602）を用いて、合剤層密度が1.70g/cm³（合剤層の厚みで77.6μm）となるようにプレスした。110℃で10時間、真空乾燥したのち、合剤層密度を再度測定したところ、1.65g/cm³（合剤層の厚みで80.0μm）であった。この電極の単位面積当たりの初回充電容量は4.97mAh/cm²である。これにより、実施例1の負極（面密度13.2gm/cm²、合剤層密度1.65g/cm³、合剤層厚み80.0μm、単位面積初回充電容量4.97mAh/cm²）が得られた。

[0116] (ピール強度の測定及び電極の巻回耐性の確認)

上記で作製した負極を温度 25℃、相対湿度 50%の恒温恒湿室内に 6 時間放置後、幅 25 mm、長さ 100 mmの短冊状に切り出した。ついで、両面テープ(日東電工社製 No 5015)を用いてステンレス板に活物質面を被着面として張り合わせ、ピール強度試験用サンプルとした。銅箔端部を 10 mmほど引き剥がし、そこへポリイミドテープを貼り付け、剥離試験器への取り付け部とした。剥離試験機((株)島津製作所社製 オートグラフ AG-X Plus)にピール強度試験用サンプルを装着し、180度ピール試験を行った。ピール強度は 34.5 N/mであった。そして、負極塗膜の剥離(破壊)状態を観察した。また、負極塗膜を ϕ 5 mmの芯に巻き付け、塗膜にクラックが発生するか否かを目視観察した。このときのクラックの発生はなかった。

[0117] [実施例 2]

上記スラリー作製例 2 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 2 の負極(面密度 13.2 g/m²、合剤層密度 1.65 g/cm³、合剤層厚み 80.0 μ m、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm²)を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm³(合剤層の厚みで 80.0 μ m)となるように適宜調整した。このときのピール強度は 31.5 N/mであった。また、 ϕ 5 mmの芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0118] [実施例 3]

上記スラリー作製例 3 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして実施例 3 の負極(面密度 13.2 g/m²、合剤層密度 1.65 g/cm³、合剤層厚み 80.0 μ m、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm²)を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm³(合剤層の厚みで 80.0 μ m)となるように適宜調整した。このときのピール強度は 27.8 N/mであった。また、 ϕ 5 mmの芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0119] 〔実施例4〕

上記スラリー作製例4に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例1と同様にして負極(面密度 $13.2\text{ g m}/\text{c m}^2$ 、合剤層密度 $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ 、合剤層厚み $80.0\text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97\text{ m A h}/\text{c m}^2$)を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ (合剤層の厚みで $80.0\text{ }\mu\text{m}$)となるように適宜調整した。このときのピール強度は $28.9\text{ N}/\text{m}$ であった。また、 $\phi 5\text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0120] 〔実施例5〕

上記スラリー作製例5に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例1と同様にして負極(面密度 $13.2\text{ g m}/\text{c m}^2$ 、合剤層密度 $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ 、合剤層厚み $80.0\text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97\text{ m A h}/\text{c m}^2$)を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ (合剤層の厚みで $80.0\text{ }\mu\text{m}$)となるように適宜調整した。このときのピール強度は $28.9\text{ N}/\text{m}$ であった。また、 $\phi 5\text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0121] 〔実施例6〕

上記スラリー作製例6に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例1と同様にして負極(面密度 $13.2\text{ g m}/\text{c m}^2$ 、合剤層密度 $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ 、合剤層厚み $80.0\text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97\text{ m A h}/\text{c m}^2$)を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ (合剤層の厚みで $80.0\text{ }\mu\text{m}$)となるように適宜調整した。このときのピール強度は $30.7\text{ N}/\text{m}$ であった。また、 $\phi 5\text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0122] 〔実施例7〕

上記スラリー作製例7に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例1と同様にして負極(面密度 $13.2\text{ g m}/\text{c m}^2$ 、合剤層密度 $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ 、合剤層厚み $80.0\text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97\text{ m A h}/\text{c m}^2$)を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65\text{ g}/\text{c m}^3$ (合剤層の厚みで $80.0\text{ }\mu\text{m}$)となるように適宜調整した。このときのピール強度は $30.7\text{ N}/\text{m}$ であった。また、 $\phi 5\text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

cm^2) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $28.4 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0123] 〔実施例 8〕

上記スラリー作製例 8 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $29.1 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0124] 〔実施例 9〕

上記スラリー作製例 9 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $30.5 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0125] 〔実施例 10〕

上記スラリー作製例 10 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $28.6 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0126] 〔実施例 1 1〕

上記スラリー作製例 1 1 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 28.6 N m^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0127] 〔実施例 1 2〕

上記スラリー作製例 1 2 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 30.1 N m^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0128] 〔実施例 1 3〕

上記スラリー作製例 1 3 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 32 N m^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0129] 〔実施例 1 4〕

上記スラリー作製例 1 4 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 32 N m^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

／ cm^2) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $29.8 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0130] 〔実施例 15〕

上記スラリー作製例 15 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $29.5 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0131] 〔実施例 16〕

上記スラリー作製例 16 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $34.6 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0132] 〔実施例 17〕

上記スラリー作製例 17 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.89 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $56.0 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0133] 〔実施例 18〕

上記スラリー作製例 18 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 13.2 g/m^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $80.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm^2 ）を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $80.0 \text{ }\mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 16.2 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0134] 〔実施例 19〕

上記スラリー作製例 6 に示す負極合剤スラリーを用い、真空乾燥後の電極密度の値が 1.40 g/cm^3 （合剤層の厚みで $94.3 \text{ }\mu\text{m}$ ）となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 13.2 g/m^2 、合剤層密度 1.40 g/cm^3 、合剤層厚み $94.3 \text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm^2 ）を作製した。このときのピール強度は 29.0 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0135] 〔実施例 20〕

上記スラリー作製例 6 に示す負極合剤スラリーを用い、真空乾燥後の電極密度の値が 1.75 g/cm^3 （合剤層の厚みで $75.4 \text{ }\mu\text{m}$ ）となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 13.2 g/m^2 、合剤層密度 1.75 g/cm^3 、合剤層厚み $75.4 \text{ }\mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm^2 ）を作製した。このときのピール強度は 35.2 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0136] 〔実施例 21〕

上記スラリー作製例 6 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量（面密度）が 18.2 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 18.2 g/m^2 、合

剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $110.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 6.81 mAh/cm^2) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 (合剤層の厚みで $110.3 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 30.1 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0137] [実施例 22]

上記スラリー作製例 6 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量 (面密度) が 20.7 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極 (面密度 20.7 gm/cm^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $125.5 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 7.75 mAh/cm^2) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 (合剤層の厚みで $125.5 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 25.5 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0138] [実施例 23]

上記スラリー作製例 19 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量 (面密度) が 11.3 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整し、真空乾燥後の電極密度の値が 1.65 g/cm^3 (合剤層の厚みで $68.5 \mu\text{m}$) となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極 (面密度 11.3 gm/cm^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $68.5 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.94 mAh/cm^2) を作製した。このときのピール強度は 32.0 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0139] [実施例 24]

上記スラリー作製例 20 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量 (面密度) が 10.7 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整し、真空乾燥後の電極密度の値が 1.65 g/cm^3 (合剤層の厚みで $64.8 \mu\text{m}$) となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施

例 1 と同様にして負極(面密度 10.7 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g^{-3} 、合剤層厚み $64.8 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.98 mAh^{-2}) を作製した。このときのピール強度は 34.0 N^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0140] [比較例 1]

上記スラリー作製例 2 1 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 16.8 N^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0141] [比較例 2]

上記スラリー作製例 2 2 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 38.0 N^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0142] [比較例 3]

上記スラリー作製例 2 3 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 14.8 N^{-1} であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0143] 〔比較例 4〕

上記スラリー作製例 2 4 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 17.4 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0144] 〔比較例 5〕

上記スラリー作製例 2 5 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 14.5 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0145] 〔比較例 6〕

上記スラリー作製例 2 6 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g cm^{-3} (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は 18.0 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0146] 〔比較例 7〕

上記スラリー作製例 2 7 (面密度 13.2 g m^{-2} 、合剤層密度 1.65 g cm^{-3} 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh cm^{-2}) に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様に

して負極を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 15.2 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0147] 〔比較例 8〕

上記スラリー作製例 28 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 13.2 g/m^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm^2 ）を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 14.5 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0148] 〔比較例 9〕

上記スラリー作製例 29 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 13.2 g/m^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.97 mAh/cm^2 ）を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 16.4 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0149] 〔比較例 10〕

上記スラリー作製例 17 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 13.2 g/m^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.89 mAh/cm^2 ）を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 56.0 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0150] 〔比較例 1 1〕

上記スラリー作製例 1 8 に示す負極合剤スラリーを用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g m} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $80.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $80.0 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $16.2 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0151] 〔比較例 1 2〕

上記スラリー作製例 2 1 に示す負極合剤スラリーを用い、真空乾燥後の電極密度の値が $1.40 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $94.3 \mu\text{m}$) となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g m} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.40 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $94.3 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.40 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $94.3 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $14.6 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0152] 〔比較例 1 3〕

上記スラリー作製例 2 1 に示す負極合剤スラリーを用い、真空乾燥後の電極密度の値が $1.75 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $75.4 \mu\text{m}$) となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極(面密度 $13.2 \text{ g m} / \text{cm}^2$ 、合剤層密度 $1.75 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、合剤層厚み $75.4 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 $4.97 \text{ mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が $1.75 \text{ g} / \text{cm}^3$ (合剤層の厚みで $75.4 \mu\text{m}$) となるように適宜調整した。このときのピール強度は $18.2 \text{ N} / \text{m}$ であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0153] [比較例 1 4]

上記スラリー作製例 2 1 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量（面密度）が 18.2 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 18.2 gm/cm^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $110.0 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 6.18 mAh/cm^2 ）を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $110.0 \mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 20.0 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0154] [比較例 1 5]

上記スラリー作製例 2 1 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量（面密度）が 20.7 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 20.7 gm/cm^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $125.5 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 7.75 mAh/cm^2 ）を作製した。ロールプレスの圧力は、真空乾燥後の合剤層密度が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $125.5 \mu\text{m}$ ）となるように適宜調整した。このときのピール強度は 13.2 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0155] [比較例 1 6]

上記スラリー作製例 3 0 に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量（面密度）が 11.3 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整し、真空乾燥後の電極密度の値が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $68.5 \mu\text{m}$ ）となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例 1 と同様にして負極（面密度 11.3 gm/cm^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $68.5 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.94 mAh/cm^2 ）を作製した。このときのピール強度は 20.3 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生は無かった。

[0156] [比較例 1 7]

上記スラリー作製例31に示す負極合剤スラリーを用い、負極合剤塗工量（面密度）が 10.7 mg/cm^2 になるようにバーコータのギャップを調整し、真空乾燥後の電極密度の値が 1.65 g/cm^3 （合剤層の厚みで $64.8 \mu\text{m}$ ）となるようにロールプレスの圧力を適宜調整した以外は、全て実施例1と同様にして負極（面密度 10.7 gm/cm^2 、合剤層密度 1.65 g/cm^3 、合剤層厚み $64.8 \mu\text{m}$ 、単位面積初回充電容量 4.98 mAh/cm^2 ）を作製した。このときのピール強度は 22.5 N/m であった。また、 $\phi 5 \text{ mm}$ の芯に巻き付けた時、クラックの発生はなかった。

[0157] 「正極の作製」

「正極合剤スラリーの調製」

正極材 $\text{LiMnO}_{0.6}\text{CoO}_{0.2}\text{NiO}_{0.2}\text{O}_2$ （初回充電容量 191 mAh/g 、初回放電容量 171 mAh/g ）94.0重量部、アセチレンブラック3.0重量部、ポリフッ化ビニリデン3.0重量部をN-メチル-2-ピロリドンに分散させることで、正極合剤スラリーを形成した。なお、正極合剤スラリー中の不揮発分はスラリー総質量に対して50重量部であった。

露点 -30°C 以下に制御したドライルーム内で、正極材 $\text{LiMnO}_{0.6}\text{CoO}_{0.2}\text{NiO}_{0.2}\text{O}_2$ （初回充電容量 191 mAh/g 、初回放電容量 171 mAh/g ）94.0重量部、アセチレンブラック3.0重量部を秤取り、自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転 1000 rpm 、公転 2000 rpm の条件で、30秒攪拌した。ポリフッ化ビニリデン（クレハ社製PVDF、#1100）の10%NMP溶液を30.0重量部（固形分換算重量で3.0重量部）加え、全体がペースト状になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー（Thinky社製ARE-310）にて、自転 1000 rpm 、公転 2000 rpm の条件で1分間攪拌した。攪拌により発熱したので室温まで放冷した。この自転・公転ミキサーによる攪拌と、放冷の操作を更に3回繰り返した。次にNMP10.0重量部加え、全体が均一になるまで混ぜ合わせた。次いで自転・公転ミキサー

(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で1分間攪拌した。攪拌により発熱したので室温まで放冷した。この自転・公転ミキサーによる攪拌と、放冷の操作を更に3回繰り返した。次にNMP10.0重量部加え、自転・公転ミキサー(Thinky社製ARE-310)にて、自転1000rpm、公転2000rpmの条件で、2分間攪拌することで正極合剤スラリーを調製した。

[0158] [正極作製例1]

「面密度25.0mg/cm²の正極作製」

まず、乾燥後の合剤塗工量(面密度)が25.0mg/cm²になるようにバーコータのギャップを調整し、このバーコータにより上記で調製した正極合剤スラリーを集電体であるアルミニウム集電箔(厚さ15μm、幅180mm)上に塗工した。次に、正極合剤スラリーを80℃に設定した送風型乾燥機で15分乾燥した。そして、乾燥後の正極合剤をロールプレス機により合剤密度が3.40g/cm³となるようにプレスした。最後に、正極合剤を110℃で10時間真空乾燥することで、面密度25.0mg/cm²の正極(面密度25.0gm/cm²、合剤層密度3.40g/cm³、合剤層厚み73.5μm、単位面積初回充電容量4.49mAh/cm²)を作製した。

[0159] [正極作製例2]

「面密度34.2mg/cm²の正極作製」

合剤塗工量(面密度)が34.2mg/cm²になるようにバーコータのギャップを調整した以外は全て正極作製例1と同様にして正極(面密度34.2gm/cm²、合剤層密度3.40g/cm³、合剤層厚み58.4μm、単位面積初回充電容量6.14mAh/cm²)

[0160] [正極作製例3]

「面密度39.2mg/cm²の正極作製」

合剤塗工量(面密度)が39.2mg/cm²になるようにバーコータのギャップを調整した以外は全て正極作製例1と同様にして正極(面密度39.2gm/cm²、合剤層密度3.40g/cm³、合剤層厚み68.0μm、

単位面積初回充電容量 7.04 mAh/cm²)

[0161] 「電池の作製」

〔実施例 25〕

実施例 1 で示した負極を T a b の付いた 24 mm×24 mm の正方形に、正極作製例 1 で示した正極を T a b の付いた 22 mm×22 mm の正方形に、トムソン刃を用いて各々カットした。カットした電極の T a b 部に負極はニッケル、正極はアルミのタブリードを各々溶接した。次に、セパレータ（厚み 20 ミクロンのポリエチレン製微多孔膜）を 28 mm×38 mm の長方形にトムソン刃を用いてカットした。セパレータを介して正極と負極を対向させ、ラミネートフィルムで包装し、T a b 部を熱圧着により固定した。そして、電解液（1.0 M の L i P F 6 エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／メチルエチルカーボネート＝30／30／40 混合溶液（体積比）＋1％ビニルカーボネート＋5％フルオロエチレンカーボネート）を 300 μL 加え、真空ラミネートすることで封じ、ラミネート型二次電池を作製した。

[0162] （初回充放電（化成処理））

上記で作製した二次電池を 2 枚のゴアハイパーシート、更にその上から 2 枚の亚克力板で挟み、ダブルクリップ 2 個で固定し、電極部位に一定の圧力が均一に掛かる状態で固定した。これを充放電装置に取り付け、25℃で 3 時間放置後、0.1 C の充放電レートで 1 回充放電した。このときの初回充放電効率は 84.6％であった。

[0163] （電極膨張測定）

初回充放電後、45℃に保持し、0.5 C で 1 回充電を行ったのち、ドライルーム内で二次電池を解体し、満充電状態の負極を取り出した。ジメチルカーボネートで洗浄、自然乾燥後、マイクロメータにて電極厚みを測定し、集電体の厚みを減ずることで合剤層の厚みを得た。充電前の電極合剤層厚みを 100 として電極膨張率を算出した結果、17.5％であった。

[0164] （45℃サイクル特性）

初回充放電後の上記で作製した二次電池温度を45℃に保持し、0.5Cで100回充放電を繰り返した。0.5C1回目の放電容量を100%とした時の100サイクル後の放電容量維持率は91.8%であった。

[0165] (−10℃サイクル特性)

初回充放電後の上記で作製した二次電池温度を−10℃に保持し、0.5Cで100回充放電を繰り返した。0.5C1回目の放電容量を100%とした時の50サイクル後の放電容量維持率は84.9%であった。

[0166] [実施例26]

実施例2で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は85.0%、電極膨張率は16.3%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は93.2%、−10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は85.6%であった。

[0167] [実施例27]

実施例3で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.9%、電極膨張率は16.6%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は93.3%、−10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は85.5%であった。

[0168] [実施例28]

実施例4で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.8%、電極膨張率は16.5%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は91.7%、−10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は84.8%であった。

[0169] [実施例29]

実施例5で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は85.0%、電極膨張率は17.

0%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は91.5%、
-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は84.6%であった。
。

[0170] [実施例30]

実施例6で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は85.0%、電極膨張率は16.8%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は92.1%、
-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は85.0%であった。
。

[0171] [実施例31]

実施例7で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.9%、電極膨張率は16.4%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は91.8%、
-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は85.2%であった。
。

[0172] [実施例32]

実施例8で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.8%、電極膨張率は16.7%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は91.5%、
-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は84.9%であった。
。

[0173] [実施例33]

実施例9で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.8%、電極膨張率は16.4%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は91.7%、
-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は85.0%であった。
。

[0174] [実施例34]

実施例 10 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.9%、電極膨張率は 16.3%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 91.5%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 83.9% であった。

[0175] 〔実施例 35〕

実施例 11 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.8%、電極膨張率は 16.5%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 91.7%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 84.5% であった。

[0176] 〔実施例 36〕

実施例 12 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.9%、電極膨張率は 16.6%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 91.8%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 85.2% であった。

[0177] 〔実施例 37〕

実施例 13 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.9%、電極膨張率は 16.3%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 91.4%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 84.7% であった。

[0178] 〔実施例 38〕

実施例 14 で示した負極を用いた以外は全て、実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.9%、電極膨張率は 16.4%、45℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 91.8%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 84.5% であった。

。

[0179] 〔実施例 3 9〕

実施例 1 5 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 6 . 2 %、電極膨張率は 1 6 . 7 %、4 5 ° C 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 9 2 . 1 %、- 1 0 ° C 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 5 . 4 %であった。

[0180] 〔実施例 4 0〕

実施例 1 6 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 5 . 1 %、電極膨張率は 1 6 . 5 %、4 5 ° C 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 9 2 . 2 %、- 1 0 ° C 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 5 . 5 %であった。

[0181] 〔実施例 4 1〕

実施例 1 7 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 9 %、電極膨張率は 1 6 . 9 %、4 5 ° C 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 9 1 . 0 %、- 1 0 ° C 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 4 . 4 %であった。

[0182] 〔実施例 4 2〕

実施例 1 8 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 2 %、電極膨張率は 1 8 . 2 %、4 5 ° C 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 9 2 . 4 %、- 1 0 ° C 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 5 . 7 %であった。

[0183] 〔実施例 4 3〕

実施例 1 9 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 9 %、電極膨張率は 1 6

、8%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は93.1%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は86.3%であった。

[0184] [実施例44]

実施例20で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.8%、電極膨張率は17.2%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は90.1%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は83.5%であった。

[0185] [実施例45]

実施例21で示した負極と正極作製例2で示した正極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.0%、電極膨張率は19.6%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は88.3%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は81.9%であった。

[0186] [実施例46]

実施例22で示した負極と正極作製例5で示した正極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行行った。得られた二次電池の初回充放電容量は83.9%、電極膨張率は20.1%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は84.2%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は78.1%であった。

[0187] [実施例47]

実施例23で示した負極と正極作製例3で示した正極を用いた以外は、全て実施例25と同時に行行った。得られた二次電池の初回充放電容量は83.2%、電極膨張率は25.5%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は88.5%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は82.0%であった。

[0188] [実施例48]

実施例 24 で示した負極と正極作製例 4 で示した正極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 82.9%、電極膨張率は 30.0%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 86.5%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 80.2% であった。

[0189] [比較例 18]

比較例 1 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.5%、電極膨張率は 20.0%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 91.0%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 64.8% であった。

[0190] [比較例 19]

比較例 2 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.2%、電極膨張率は 15.3%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 88.0%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 62.5% であった。

[0191] [比較例 20]

比較例 3 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.3%、電極膨張率は 19.0%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 88.4%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 63.0% であった。

[0192] [比較例 21]

比較例 4 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.8%、電極膨張率は 18.0%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 89.0%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 63.4% であった。

。

[0193] 〔比較例 2 2〕

比較例 5 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行つた。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 3 %、電極膨張率は 2 2 . 0 %、4 5℃ 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 5 . 4 %、− 1 0℃ 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 6 3 . 8 %であった。

。

[0194] 〔比較例 2 3〕

比較例 6 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行つた。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 9 %、電極膨張率は 1 7 . 2 %、4 5℃ 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 9 0 . 2 %、− 1 0℃ 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 6 4 . 6 %であった。

。

[0195] 〔比較例 2 4〕

比較例 7 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行つた。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 7 %、電極膨張率は 2 5 . 1 %、4 5℃ 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 7 . 0 %、− 1 0℃ 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 6 3 . 3 %であった。

。

[0196] 〔比較例 2 5〕

比較例 8 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行つた。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 6 %、電極膨張率は 1 8 . 1 %、4 5℃ 0 . 5 C で 1 0 0 サイクル後の放電容量維持率は 8 8 . 0 %、− 1 0℃ 0 . 5 C で 5 0 サイクル後の放電容量維持率は 6 2 . 9 %であった。

。

[0197] 〔比較例 2 6〕

比較例 9 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 2 5 と同時にして行つた。得られた二次電池の初回充放電容量は 8 4 . 3 %、電極膨張率は 2 0 .

1%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は86.5%、
-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は64.4%であった。
。

[0198] [比較例27]

比較例10で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.6%、電極膨張率は19.8%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は89.6%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は64.4%であった。

[0199] [比較例28]

比較例11で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.3%、電極膨張率は22.0%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は88.3%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は63.8%であった。

[0200] [比較例29]

比較例12で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.8%、電極膨張率は19.3%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は92.3%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は69.7%であった。

[0201] [比較例30]

比較例13で示した負極を用いた以外は、全て実施例25と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は84.8%、電極膨張率は21.5%、45℃0.5Cで100サイクル後の放電容量維持率は89.2%、-10℃0.5Cで50サイクル後の放電容量維持率は67.4%であった。

[0202] [比較例31]

比較例 14 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.1%、電極膨張率は 23.5%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 86.1%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 65.1% であった。

[0203] [比較例 32]

比較例 15 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 84.0%、電極膨張率は 24.3%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 82.3%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 62.2% であった。

[0204] [比較例 33]

比較例 16 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 86.0%、電極膨張率は 30.2%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 82.3%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 65.0% であった。

[0205] [比較例 34]

比較例 17 で示した負極を用いた以外は、全て実施例 25 と同時にして行った。得られた二次電池の初回充放電容量は 82.8%、電極膨張率は 35.4%、45℃0.5C で 100 サイクル後の放電容量維持率は 83.9%、-10℃0.5C で 50 サイクル後の放電容量維持率は 63.4% であった。

[0206] 上記合成例、負極スラリー作製例、正極作製例、実施例 1～24 及び比較例 1～17 で作製した負極、及び実施例 25～48 及び比較例 18～34 で作製した電池のデータをまとめて表 3 及び表 4 に示す。

[0207]

[表3]

	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
電池	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
正極	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1
負極	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
負極合剤スラリー	スラリー作製例1	スラリー作製例2	スラリー作製例3	スラリー作製例4	スラリー作製例5	スラリー作製例6	スラリー作製例7	スラリー作製例8	スラリー作製例9	スラリー作製例10	スラリー作製例11	スラリー作製例12
負極中のバインダー樹脂分量	水溶性樹脂(X)(%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	水系ラテックス樹脂(Y)(%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
負極中の炭素質分量	黒鉛(%)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
	SiO(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
負極中の導電助剤分量	アセチレンブラック(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
正極中のバインダー樹脂分量	PVDF(%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	正極材(%)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
正極中の導電助剤分量	アセチレンブラック(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
電極設計	負極面密度(mg/cm ²)	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	負極合剤層密度(mg/cm ³)	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
	負極合剤層厚み(μm)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	負極単位面積初回充電容量(mAh/cm ²)	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97
	正極面密度(mg/cm ²)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	正極合剤層密度(mg/cm ³)	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40
	正極合剤層厚み(μm)	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5
	正極単位面積初回充電容量(mAh/cm ²)	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49
	正負極容量比(N/P比)	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
評価結果	負極ピール強度(N/m)	34.5	31.5	27.8	28.9	24.5	30.7	28.4	29.1	30.5	28.6	30.1
	負極5φ曲げクラック特性	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し
	初回充放電効率(ICE)(%)	84.6	85.0	84.9	84.8	85	85	84.9	84.8	84.8	84.9	84.9
	電極膨張率(%)	17.5	16.3	16.6	16.5	17.0	16.8	16.4	16.7	16.4	16.3	16.6
	容量維持率(④45℃ 0.5C 0.5C, after 100Cycle)(%)	91.8	93.2	93.3	91.7	91.5	92.1	91.8	91.5	91.7	91.5	91.8
	容量維持率(④10℃ 0.5C 0.5C, after 50Cycle)(%)	84.9	85.6	85.5	84.8	84.6	85.0	85.2	84.9	85.0	83.9	84.5

[表4]

		実施例13	実施例14	実施例15	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
電池		実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
正極		正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例2	正極作製例3	正極作製例1	正極作製例1
負極		実施例13	実施例14	実施例15	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
負極合剤スラリー		スラリー作製例13	スラリー作製例14	スラリー作製例15	スラリー作製例16	スラリー作製例17	スラリー作製例18	スラリー作製例19	スラリー作製例20	スラリー作製例21	スラリー作製例22	スラリー作製例23	スラリー作製例24
負極中のバインダー樹脂分量	水溶性樹脂 (X) (%)	1.50	1.50	1.50	1.50	2.00	1.20	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	水系ラテックス樹脂 (Y) (%)	1.50	1.50	1.50	1.50	2.00	1.20	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
負極中の活物質分量	黒鉛(%)	96.0	96.0	96.0	96.0	95.0	96.6	96.0	96.0	96.0	96.0	92.30	90.70
	SiO(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.70	5.30
負極中の導電助剤分量	アセチレンブラック(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.00	1.00
正極中のバインダー樹脂分量	PVDF(%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
正極中の活物質分量	正極材(%)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
正極中の導電助剤分量	アセチレンブラック(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
電極設計	負極面密度 (mg/cm ²)	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	18.2	20.7	11.3	10.7
	負極合剤層密度 (mg/cm ³)	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.40	1.70	1.65	1.65	1.65	1.65
	負極合剤層厚み (μm)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	94.3	75.4	110.0	125.0	68.5	64.8
	負極単位面積初回充電容量 (mAh/cm ²)	4.97	4.97	4.97	4.97	4.89	4.97	4.97	4.97	6.81	7.75	4.94	4.98
	正極面密度 (mg/cm ²)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	34.2	39.2	25.0	25.0
	正極合剤層密度 (mg/cm ³)	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40
	正極合剤層厚み (μm)	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5
	正極単位面積初回充電容量 (mAh/cm ²)	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	6.14	7.04	4.49	4.49
	正負極容量比 (N/P比)	1.11	1.11	1.11	1.11	1.09	1.11	1.11	1.11	1.11	1.10	1.10	1.11
評価結果	負極ピール強度 (N/m)	32	29.8	29.5	34.6	56	16.2	29	35.2	30.1	25.5	32	34
	負極5φ曲げクラック耐性	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し
	初回充放電効率 (ICE)(%)	84.7	84.8	86.2	85.1	85	84.2	84.9	84.8	84	83.9	83.2	82.9
	電極膨張率(%)	16.3	16.4	16.7	16.5	16.9	18.2	16.8	17.2	19.6	20.1	25.5	30.0
	容量維持率 (@45 °C, 0.5C, 0.5C, after 100Cycle)(%)	91.4	91.8	92.1	92.2	91	92.4	93.1	90.1	88.3	84.2	88.5	86.5
	容量維持率 (@-10°C, 0.5C, 0.5C, after 50Cycle)(%)	84.7	84.5	85.4	85.5	84.4	85.7	86.3	83.5	81.9	78.1	82.0	80.2

[表5]

		比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例27
電池		比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27
正極		正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1
負極		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	比較例9	比較例10
負極合剤スラリー		スラリー作製例21	スラリー作製例22	スラリー作製例23	スラリー作製例24	スラリー作製例25	スラリー作製例26	スラリー作製例27	スラリー作製例28	スラリー作製例29	スラリー作製例30
負極中のバインダー樹脂分量	水溶性樹脂 (X) (%)	1.50	3.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	2.00
	水系ラテックス樹脂 (Y) (%)	1.50	-	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	2.00
負極中の活物質分量	黒鉛 (%)	96.00	96	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00	95.00
	SiO ₂ (%)	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
負極中の導電助剤分量	アセチレンブラック (%)	1.00	1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
正極中のバインダー樹脂分量	PVDF (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
正極中の活物質分量	正極材 (%)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
正極中の導電助剤分量	アセチレンブラック (%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
電極設計	負極面密度 (mg/cm ²)	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	負極合剤層密度 (mg/cm ³)	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
	負極合剤層厚み (μm)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	負極単位面積初回充電容量 (mAh/cm ²)	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.89
	正極面密度 (mg/cm ²)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	正極合剤層密度 (mg/cm ³)	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40
	正極合剤層厚み (μm)	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5
	正極単位面積初回充電容量 (mAh/cm ²)	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49	4.49
	正負極容量比 (N/P比)	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.09
評価結果	負極ピール強度 (N/m)	16.8	38	14.8	17.4	14.5	18	15.2	14.5	16.4	25.2
	負極5φ曲げクラック耐性	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し
	初回充電効率 (ICE) (%)	84.5	84.2	84.3	84.8	84.3	84.9	84.7	84.6	84.3	84.6
	電極膨張率 (%)	20.0	15.3	19.0	18.0	22.0	17.2	25.1	18.1	20.1	19.8
	容量維持率 (@45 °C, 0.5C, 0.5C, after 100Cycle) (%)	91	88	88.4	89	85.4	90.2	87	88	86.5	89.6
	容量維持率 (@-10°C, 0.5C, 0.5C, after 50Cycle) (%)	64.8	62.5	63.0	63.4	63.8	64.6	63.3	62.9	64.4	64.4

[表6]

		比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34
電池		比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34
正極		正極作製例1	正極作製例1	正極作製例1	正極作製例2	正極作製例3	正極作製例1	正極作製例1
負極		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
負極合剤スラリー		スラリー作製例31	スラリー作製例21	スラリー作製例21	スラリー作製例21	スラリー作製例21	スラリー作製例32	スラリー作製例33
負極中のバインダー樹脂分量	水溶性樹脂 (X) (%)	1.20	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	水系ラテックス樹脂 (Y) (%)	1.20	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
負極中の活物質分量	黒鉛(%)	96.60	96.00	96.00	96.00	96.00	92.30	90.70
	SiO(%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.70	5.30
負極中の導電助剤分量	アセチレンブラック(%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
正極中のバインダー樹脂分量	PVDF(%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
正極中の活物質分量	正極材(%)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
正極中の導電助剤分量	アセチレンブラック(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
電極設計	負極面密度(mg/cm ²)	13.2	13.2	13.2	18.2	20.7	11.3	10.7
	負極合剤層密度(mg/cm ³)	1.65	1.40	1.70	1.65	1.65	1.65	1.65
	負極合剤層厚み(μm)	80.0	94.3	75.4	110.0	125.0	68.5	64.8
	負極単位面積初回充電容量(mAh/cm ²)	4.97	4.97	4.97	6.81	7.75	4.94	4.98
	正極面密度(mg/cm ²)	25.0	25.0	25.0	34.2	39.2	25.0	25.0
	正極合剤層密度(mg/cm ³)	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40
	正極合剤層厚み(μm)	73.5	73.5	73.5	58.4	68.0	73.5	73.5
	正極単位面積初回充電容量(mAh/cm ²)	4.49	4.49	4.49	6.14	7.04	4.49	4.49
	正負極容量比(N/P比)	1.11	1.11	1.11	1.11	1.10	1.10	1.11
	負極ピール強度(N/m)	13.2	15.2	19.8	20	13.2	13.2	13.2
評価結果	負極5φ曲げクラック耐性	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し
	初回充放電効率(ICE)(%)	84.3	84.8	84.8	84.1	84	83.3	82.8
	電極膨張率(%)	22.0	19.3	21.5	23.5	24.3	30.2	35.4
	容量維持率(@45℃, 0.5C 0.5C, after 100Cycle)(%)	88.3	92.3	89.2	86.1	82.3	86	83.9
	容量維持率(@10℃, 0.5C 0.5C, after 50Cycle)(%)	63.8	69.7	67.4	65.1	62.2	65.0	63.4

[0208] 実施例25に示す通り、バインダーに本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）とSBRを用いると、比較例1に示すCMCとSBRを用いた場合に比べて、ピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率が良好になる。また、実施例26～28に示す通り、バインダーに本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）とラテックス樹脂（Y）を用いた場合においても比較例1と比べて、ピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率が良好になる。また、実施例29～38に示す通り、水溶性樹脂（X）がさらにその他のモノマー（c）を含む場合においても、比較例1に示すCMCとSBRを用いた場合と比べて、ピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率が良好になる。これらの結果は、バインダーに本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）、或いは、前記水溶性樹脂（X）がさらにその他のモノマー（c）を含む樹脂とラテックス樹脂（Y）を用いることで良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

[0209] 実施例38～40に示す通り、前記酸基含有モノマー（b）が、アンモニウム塩、リチウム塩、及びナトリウム塩であっても、ピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率が良好になる。これらの結果は、前記酸基含有モノマー（b）が塩基性組成物若しくは軽金属水酸化物で中和されたものであっても良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

[0210] 一方、比較例17が示す通り、水系ラテックス（Y）を使用せず、本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）のみをバインダーとして用いた場合には、比較例1に示すCMCとSBRを用いた場合に比べて、ピール強度が大きく改善されたが、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイク

ル後の容量維持率が低下した。このことから、本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）と水系ラテックス（Y）の双方を同時に用いた方が黒鉛単独系負極において、良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

[0211] また比較例18に示す通り、CMCと本発明の水系ラテックス（Y）を用いた場合には、比較例1に示すCMCとSBRを用いた場合に比べて、ピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率が各々低下した。これらの結果は、本発明の本発明の水系ラテックス（Y）は本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）と併用した場合において、良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

[0212] 実施例30、実施例43、実施例44、比較例16、比較例25、比較例26に示す通り、負極の電極密度を1.40～1.75 g/cm³の範囲で変化させた場合においても、実施例30（電極密度1.50 g/cm³）、実施例43（電極密度1.40 g/cm³）、及び実施例44（電極密度1.75 g/cm³）のピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率は、比較例16（電極密度1.50 g/cm³）、比較例25（電極密度1.40 g/cm³）、及び比較例26（電極密度1.75 g/cm³）よりも良好であった。これらの結果は、本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）がさらにその他のモノマー（c）を含む樹脂と、水系ラテックス（Y）を用いることで、良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

[0213] 実施例45、及び比較例27、または、上記実施例46、及び比較例28に示す通り、負極を厚膜化させた場合においても、実施例45（負極合剤層厚み110 μm）、及び実施例46（負極合剤層厚み125 μm）のピール強度、45℃100サイクル後の容量維持率、及び0℃100サイクル後の容量維持率は、各々同じ合剤層厚みを持つ比較例27（負極合剤層厚み11

0 μm ）、及び比較例 28（負極合剤層厚み 125 μm ）よりも良好であった。これは、負極を厚膜化させた場合においても、本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）がさらにその他のモノマー（c）を含む樹脂と、水系ラテックス（Y）を用いることで、良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

[0214] 実施例 47、及び比較例 48、または、比較例 29、及び比較例 30 に示す通り、SiO 負極材と黒鉛の混合系活物質を用いた場合においても、実施例 47（SiO 負極材 3.7 重量部）、及び実施例 48（SiO 負極材 5.3 重量部）のピール強度、45℃100 サイクル後の容量維持率、及び 0℃100 サイクル後の容量維持率は、各々同じ混合系活物質を用いた比較例 29（SiO 負極材 3.7 重量部）、及び比較例 30（SiO 負極材 5.3 重量部）よりも良好であった。これは、負極に SiO 負極材と黒鉛の混合系活物質を用いた場合においても、本発明の水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合を含む水溶性樹脂（X）がさらにその他のモノマー（c）を含む樹脂と、水系ラテックス（Y）を用いることで、良好な電極及び電池特性が得られる事を示している。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸基含有モノマー（a）及び酸基含有モノマー（b）を必須成分とする共重合体を含む水溶性樹脂（X）と、水系ラテックス樹脂（Y）と、を含む負極バインダー組成物であって、
- 水系GPC測定装置を用いて測定したときの前記共重合体の重量平均分子量が700,000以上であり、且つ前記共重合体の乾燥フィルムを45℃のカーボネート系混合溶剤（EC（エチレンカーボネート）／DEC（ジエチレンカーボネート）＝50／50（wt））に72時間浸漬させた後の膨潤率が0～10重量％である負極バインダー組成物。
- [請求項2] 前記水酸基含有モノマー（a）が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、及び4-ヒドロキシブチルメタクリレートからなる群のうちいずれか1種以上である請求項1に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項3] 前記酸基含有モノマー（b）が、塩基性組成物若しくは軽金属塩で中和されたものである請求項1に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項4] 前記酸基含有モノマー（b）が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、モノメチルマレイン酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、マレイン酸、及びイタコン酸からなる群のうちいずれか1種以上である請求項1に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項5] 前記水溶性樹脂（X）が、更にアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN-ヒドロキシメチルアクリルアミドからなる群のうちいずれか1

種以上を含む請求項 1 に記載の負極バインダー組成物。

- [請求項6] 前記水溶性樹脂（X）全量に対する、前記水酸基含有モノマー（a）と前記酸基含有モノマー（b）由来の樹脂成分の合計含有量が 5 ～ 80 重量％である請求項 1 に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項7] 前記のアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN-ヒドロキシメチルアクリルアミドからなる群のうちいずれか 1 種以上の含有量が 0 ～ 80 重量％である請求項 1 に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項8] 前記水系ラテックス樹脂（Y）が、SBR、スチレンアクリレート共重合体、及びアクリレート共重合体のうちいずれか 1 種以上である請求項 1 に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項9] 前記スチレンアクリレート共重合体が、ブチルアクリレートである請求項 8 に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項10] 前記スチレンアクリレート共重合体全量における、スチレン単量体由来の構成単位の含有量が 40 ～ 60 重量％、且つブチルアクリレート単量体由来の構成単位の含有量が 20 ～ 40 重量％である請求項 9 に記載の負極バインダー組成物。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の負極バインダー組成物を成分として含む負極。
- [請求項12] 水溶性樹脂（X）由来の成分と、水系ラテックス樹脂（Y）由来の成分の合計含有量が、1.5 重量％以上 5.5 重量％以下である請求項 11 に記載の負極。
- [請求項13] 黒鉛質主体の材料を主活物質として含み、更に負極の体積密度が $1.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である請求項 11 に記載の負極。
- [請求項14] 合剤層の厚みが $80 \mu\text{m}$ 以上である請求項 11 に記載の負極。
- [請求項15] 黒鉛質主体の材料とシリコンを含有する材料の少なくとも 2 種以上の混合活物質を含む請求項 11 に記載の負極。
- [請求項16] 請求項 11 に記載の負極から構成される二次電池。

[請求項17] 少なくとも活物質と前記水溶性樹脂（X）から成る水系スラリーを固練りする工程と、その後に固形分濃度を下げて前記水系ラテックス樹脂（Y）を混合する工程を有する請求項1～10のいずれか一項に記載の負極バインダー組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/133(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i
 FI: H01M4/62 Z; H01M4/133; H01M4/36 E; H01M4/48; H01M4/587

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)

H01M4/133; H01M4/36; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/62

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 2019/159706 A1 (ZEON CORP.) 22 August 2019 (2019-08-22)	1, 3-8, 11, 13, 15-16
A	paragraphs [0072]-[0079], examples 10, 17	2, 9-10, 12, 14, 17
A	JP 2016-171074 A (ZEON CORP.) 23 September 2016 (2016-09-23)	1-17
A	JP 2014-89834 A (ZEON CORP.) 15 May 2014 (2014-05-15)	1-17

☐ 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

12 May 2023

Date of mailing of the international search report

23 May 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/JP2023/008947

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/159706	A1	22 August 2019	US 2020/0411867 A1 paragraphs [0144]-[0159], examples 10, 17 EP 3758116 A1 CN 111656588 A KR 10-2020-0122308 A	
JP	2016-171074	A	23 September 2016	US 2017/0244095 A1 WO 2016/067633 A1 EP 3214675 A1 KR 10-2017-0078623 A CN 107078298 A	
JP	2014-89834	A	15 May 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/133; H01M4/36 E; H01M4/48; H01M4/587		
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）） H01M4/133; H01M4/36; H01M4/48; H01M4/587; H01M4/62 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 2019/159706 A1（日本ゼオン株式会社）22.08.2019（2019-08-22） 段落[0072]-[0079]，実施例10，17	1,3-8,11,13,15-16
A		2,9-10,12,14,17
A	JP 2016-171074 A（日本ゼオン株式会社）23.09.2016（2016-09-23）	1-17
A	JP 2014-89834 A（日本ゼオン株式会社）15.05.2014（2014-05-15）	1-17
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 12.05.2023		国際調査報告の発送日 23.05.2023
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） 福井 晃三 4X 1192 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2023/008947

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/159706	A1	22.08.2019	US 2020/0411867 A1 Paragraphs [0144]-[0159], Examples 10, 17 EP 3758116 A1 CN 111656588 A KR 10-2020-0122308 A	
JP	2016-171074	A	23.09.2016	US 2017/0244095 A1 WO 2016/067633 A1 EP 3214675 A1 KR 10-2017-0078623 A CN 107078298 A	
JP	2014-89834	A	15.05.2014	(ファミリーなし)	