

(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
2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163321 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01G 11/38 (2013.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01G 11/60 (2013.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/000281

(22) 国際出願日: 2022年1月6日(06.01.2022)

(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 2021-013865 2021年1月29日(29.01.2021) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋 直樹 (TAKAHASHI Naoki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 非水系電気化学素子

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a non-aqueous electrochemical element having reduced direct current resistance at low temperatures and excellent high-temperature storage characteristics. This electrochemical element comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator, and an electrolytic solution. The positive electrode is provided with a positive electrode mixture layer containing a positive electrode active material, a conductive material, and a binder for the positive electrode. The binder for the positive electrode contains a polymer A including a nitrile group-containing monomer unit and an alkylene structure unit. The electrolytic solution contains an ester solvent represented by formula (I), and a non-halogenated carbonate solvent. Formula (I): $R^1-C(=O)-O-R^2$ In formula (I), R^1 and R^2 represent linear alkyl groups that are respectively independent and have 2 or more carbon atoms.

(57) 要約: 本発明は、低温下での直流抵抗が低減されており、且つ高温保存特性に優れる非水系電気化学素子の提供を目的とする。本発明の電気化学素子は、正極、負極、セパレータ及び電解液を備える。正極は、正極活物質と、導電材と、正極用結着材とを含有する正極合材層を備える。ここで、正極用結着材は、ニトリル基含有単量体単位とアルキレン構造単位を含む重合体Aを含有する。また電解液は、下記式(1)で示されるエステル溶媒と、非ハロゲン化カーボネート溶媒とを含有する。 $R^1-C(=O)-O-R^2$ 。 (1) 式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数2以上の鎖状アルキル基を表す。

WO 2022/163321 A1

明 細 書

発明の名称：非水系電気化学素子

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電気化学素子に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ及び電気二重層キャパシタなどの非水系電気化学素子(以下、「電気化学素子」と略記する場合がある。)は、小型で軽量、且つ、エネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。ここで、電気化学素子は、一般に、正極、負極、及び正極と負極との間に配置されそれらの短絡を防ぐセパレータ、並びに電解液を備えている。また、正極及び負極といった電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備え、電極合材層は、電極活物質や導電材が結着材により結着されることで構成されている。

[0003] そして近年、電気化学素子の更に高性能化を目的として、電極合材層の形成に用いる結着材や電解液の改良が盛んに行われている(例えば、特許文献1～5参照)。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特表2017-530500号公報
特許文献2：特表2018-535520号公報
特許文献3：特開2012-1190731号公報
特許文献4：特開平09-97926号公報
特許文献5：国際公開第2005/091422号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、電気化学素子には、低温環境においても十分な素子特性を発揮す

るべく、低温下であっても直流抵抗の過度な上昇が抑制されることが求められる。一方で、電気化学素子は高温環境に晒される場合があり、高温環境下に長時間置かれた場合であっても放電容量を十分に確保することも求められる（即ち、優れた高温保存特性を有することが求められる）。

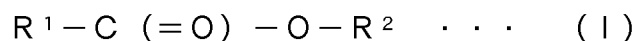
しかしながら、上記従来技術では、低温下での直流抵抗の過度な上昇が抑制され、且つ優れた高温保存特性を発揮する電気化学素子を得ることはできなかった。

[0006] そこで、本発明は、低温下での直流抵抗が低減されており、且つ高温保存特性に優れた非水系電気化学素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 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、電気化学素子の作製に際し、正極合材層に用いる結着材（正極用結着材）として所定の重合体を用い、そして電解液を構成する溶媒として所定のエステル溶媒と非ハロゲン化カーボネート溶媒の混合溶媒を用いることで、得られる電気化学素子の低温下での直流抵抗を低減しつつ、高温保存特性を向上させようことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 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、本発明の非水系電気化学素子は、正極、負極、セパレータ及び電解液を備える非水系電気化学素子であって、前記正極は、正極活物質と、導電材と、正極用結着材とを含有する正極合材層を備え、前記正極用結着材は、ニトリル基含有単量体単位とアルキレン構造単位を含む重合体Aを含有し、前記電解液は、下記式（1）：



〔式（1）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数2以上の鎖状アルキル基を表す。〕で示されるエステル溶媒と、非ハロゲン化カーボネート溶媒とを含有することを特徴とする。このように、正極用結着材として上述した重合体Aを含み、且つ電解液の溶媒として少なくとも上述した二種を含む電気化学素子は、低温下での直流抵抗が低く、また高温保存特性に優れる。

なお、本発明において「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に当該単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

また、本発明において「アルキレン構造単位を含む」とは、「重合体中に一般式 $-C_nH_{2n}-$ 〔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が含まれている」ことを意味する。なお、上述の一般式 $-C_nH_{2n}-$ において、 n は4であることが好ましい。

[0009] ここで、本発明の非水系電気化学素子において、前記非ハロゲン化カーボネート溶媒に対する前記エステル溶媒の質量比が0.5以上3以下であることが好ましい。電解液中における、非ハロゲン化カーボネート溶媒と式(1)で示されるエステル溶媒(エステル溶媒(1))の質量比(エステル溶媒(1)/非ハロゲン化カーボネート溶媒)が上述した範囲内であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、高温保存特性を向上させることができる。また、電気化学素子の常温(25℃)付近における出力特性(常温出力特性)を高めることができる。

[0010] そして、本発明の非水系電気化学素子において、前記電解液に占める前記非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合が、前記電解液全体の質量を100質量%として15質量%以上であることが好ましい。電解液に占める非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合が上述した値以上であれば、電気化学素子の高温保存特性を更に向上させることができる。

[0011] さらに、本発明の非水系電気化学素子において、前記導電材が繊維状炭素材料を含むことが好ましい。導電材として繊維状炭素材料を用いれば、電気化学素子の常温出力特性を向上させることができる。

なお、本発明においては、「繊維状炭素材料」は、アスペクト比(長径/短径)が5以上であることとする。また、繊維状炭素材料のアスペクト比は、10を超えることが好ましい。そして、「アスペクト比」は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、任意の繊維状炭素材料について、最大径(長径)と、最大径に直交する方向の繊維径(短径)とを測定し、長径と短径との

比（長径／短径）を算出することにより求めることができる。

[0012] くわえて、本発明の非水系電気化学素子において、前記繊維状炭素材料は比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。繊維状炭素材料の比表面積が上述した値以上であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を向上させることができる。

なお、本発明において、繊維状炭素材料の「比表面積」とは、窒素吸着法によるBET比表面積を指し、ASTM D3037-81に準拠して測定することができる。

[0013] また、本発明の非水系電気化学素子において、前記重合体Aにおける前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が、前記重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として20質量%以上50質量%以下であり、前記重合体Aにおける前記アルキレン構造単位の含有割合が、前記重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として40質量%以上80質量%以下であることが好ましい。重合体A中のニトリル基含有単量体単位及びアルキレン構造単位の含有割合がそれぞれ上述した範囲内であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を向上させることができる。

なお、本発明において、重合体中の単量体単位及び構造単位（後述の「水素化物単位」を含む。）の含有割合は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0014] ここで、本発明の非水系電気化学素子において、前記重合体Aの重量平均分子量が $5,000\text{ g/mol}$ 以上 $500,000\text{ g/mol}$ 以下であることが好ましい。重合体Aの重量平均分子量が上述した範囲内であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を向上させることができる。

なお、本発明において、重合体の「重量平均分子量」は、実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0015] そして、本発明の非水系電気化学素子において、前記重合体Aにおける1,2結合ブタジエン水素化物単位の含有割合が、前記重合体A中の全繰り返

し単位を100質量%として20質量%以下であることが好ましい。重合体A中の1, 2結合ブタジエン水素化物単位の含有割合が上述した値以下であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を向上させることができる。

なお、本発明において、「1, 2結合ブタジエン水素化物単位」とは、上述したアルキレン構造単位の一つであり、1, 3-ブタジエンが1, 2結合して生成した1, 3-ブタジエン単位が水素化されてなる構造単位(—C₂H₂—CH(C₂H₅)—)を意味する。

[0016] さらに、本発明の非水系電気化学素子において、前記正極用結着材がフッ素含有樹脂を更に含むことが好ましい。正極用結着材として重合体Aに加えて上述したフッ素含有樹脂を用いれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、高温保存特性を更に向上させることができる。また、電気化学素子の常温出力特性を高めることができる。

発明の効果

[0017] 本発明の非水系電気化学素子は、低温下での直流抵抗が低減されており、且つ高温保存特性に優れる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の電気化学素子は、正極と、負極と、セパレータと、電解液とを少なくとも備える。ここで、本発明の電気化学素子において、正極を構成する正極合材層は、正極用結着材として、ニトリル基含有単量体単位とアルキレン構造単位を含む重合体Aを含有する。また本発明の電気化学素子において、電解液は、エステル溶媒(1)と、非ハロゲン化カーボネート溶媒とを含有する。

[0019] 本発明の電気化学素子は、上述した正極と、上述した電解液とを併用しているので、低温下であっても直流抵抗が過度に上昇することがなく、また高温保存特性に優れる。

[0020] (正極)

本発明の電気化学素子が備える正極は、正極合材層と、集電体とを少なくとも備える。なお、正極は、集電体の片面のみに正極合材層を備えていてもよいし、集電体の両面に正極合材層を備えていてもよい。そして、正極は、少なくとも一つの正極合材層が後述する所定の正極合材層であれば、本発明の電気化学素子の所期の効果を十分に奏することができる。

また、正極は、正極合材層と集電体以外にも既知の構成（例えば、耐熱層、接着層など）を備えていてもよい。

[0021] <正極合材層>

正極合材層は、正極活物質と、導電材と、正極用結着材とを含み、任意にその他の成分を含有する。

[0022] <<正極活物質>>

正極合材層に含有される正極活物質としては、特に限定されることなく、既知の正極活物質を用いることができる。

例えばリチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質としては、特に限定されないが、リチウム (Li) を含有する金属酸化物が挙げられる。そして正極活物質としては、リチウム (Li) に加え、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) 及び鉄 (Fe) からなる群から選択される少なくとも1つ含む正極活物質が好ましい。このような正極活物質としては、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO₂)、マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO₂)、Co-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物 (LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂など)、Ni-Mn-Alのリチウム含有複合酸化物、Ni-Co-Alのリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO₄)、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO₄)、Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (0<X<2) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄等が挙げられる。正極活物質は、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。

[0023] なお、正極活物質の粒径は、特に限定されることなく、従来使用されてい

る正極活物質と同様とすることができる。また、正極合材層中に含まれる正極活物質の割合は、正極合材層全体を100質量%として、90質量%以上であることが好ましく、93質量%以上であることがより好ましく、96質量%以上であることが更に好ましく、99質量%以下であることが好ましい。

[0024] <<導電材>>

導電材としては、正極合材層中で正極活物質同士の電氣的接触を確保し得る導電材として機能するものであれば、特に限定されないが、炭素材料を用いることが好ましい。

炭素材料としては、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；カーボンフレーク；カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ（CNT）及び気相成長炭素繊維などの繊維状炭素材料；が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、電解液中で正極用結着材が膨潤した場合であっても正極合材層における良好な導電ネットワークを保持し、電気化学素子に優れた常温出力特性を発揮させうる観点から、繊維状炭素材料が好ましく、CNTがより好ましい。なおCNTは、単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブの何れであっても良く、これらの混合物であってもよい。

[0025] ここで、繊維状炭素材料は、比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。繊維状炭素材料の比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、正極合材層において十分に良好な導電ネットワークを形成しうり、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、電気化学素子の常温出力特性を更に向上させることができる。

なお繊維状炭素材料の比表面積の上限値は、特に限定されないが、例えば $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0026] そして、正極合材層中の導電材の含有量は、特に限定されないが、正極活物質100質量部当たり、0.3質量部以上であることが好ましく、0.7質量部以上であることがより好ましく、5.0質量部以下であることが好ましく、4.0質量部以下であることがより好ましい。正極合材層中の導電材の含有量が上述した範囲内であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させることができ、また常温出力特性を高めることができる。

[0027] <<正極用結着材>>

正極用結着材としては、重合体Aを用いれば特に限定されないが、重合体Aに加え、任意に重合体A以外の結着材（その他の正極用結着材）を用いることもできる。

[0028] [重合体A]

重合体Aは、ニトリル基含有単量体単位及びアルキレン構造単位を少なくとも含み、任意にその他の繰返し単位を含む。

[0029] ーニトリル基含有単量体単位ー

ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、 α 、 β ー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 ー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 ー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 ークロロアクリロニトリル、 α ーブロモアクリロニトリルなどの α ーハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α ーエチルアクリロニトリルなどの α ーアルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。なお、ニトリル基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、アクリロニトリルが好ましい。

[0030] 重合体Aにおけるニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体A中の全繰返し単位を100質量%として、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であること

が更に好ましく、35質量%以上であることが特に好ましく、50質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが更に好ましい。重合体A中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が20質量%以上であれば、正極合材層の形成に用いる導電材分散液及びスラリー組成物中の分散媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン）への溶解性が十分に確保される。一方、重合体A中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が50質量%以下であれば、重合体Aが電解液中へ過度に流出するのを抑制しうる。すなわち、重合体A中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上述した範囲内であれば、電解液の凍結及び過度な増粘を抑制して、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を高めることができる。

[0031] ーアルキレン構造単位ー

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、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させ、また電気化学素子の常温出力特性を高める観点から、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。

[0032] そして、重合体Aへのアルキレン構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば以下の(1)、(2)の方法：

(1) 共役ジエン単量体を含む単量体組成物から重合体を調製し、当該重合体に水素添加することで、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重合体を調製する方法が挙げられる。これらの中でも、(1)の方法が重合体Aの製造が容易であり好ましい。

[0033] 共役ジエン単量体としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの炭素数4以上の共役ジエン化合物が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、アルキレン構造単位は、共役ジエン単量体単位を水

素化して得られる構造単位（共役ジエン水素化物単位）であることが好ましく、1,3-ブタジエン単量体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。

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-ブテンなどが挙げられる。

これらの共役ジエン単量体や1-オレフィン単量体はそれぞれ、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。

[0034] ここで、1,3-ブタジエン水素化物単位には、水素化前の1,3-ブタジエン単位形成時の結合様式により、以下の2種類が存在し得る。

(i) 1,3-ブタジエンが1,4結合して生成した1,3-ブタジエン単位が水素化されてなる構造単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。以下「1,4結合ブタジエン水素化物単位」と称する。）

(ii) 1,3-ブタジエンが1,2結合して生成した1,3-ブタジエン単位が水素化されてなる構造単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 。上述した「1,2結合ブタジエン水素化物単位」である。）。

[0035] ここで、重合体Aにおける1,2結合ブタジエン水素化物単位の含有割合は、重合体A中の全繰返し単位を100質量%として、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5.9質量%以下であることが更に好ましい。重合体A中の1,2結合ブタジエン水素化物単位の含有割合が20質量%以下であれば、重合体Aの側鎖エチル基（ $-\text{C}_2\text{H}_5$ ）の数が低減するため電解液中での重合体Aの過度な膨潤が抑制されるためと推察されるが、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を高めることができる。

なお、重合体A中に占める1,2結合ブタジエン水素化物単位の割合の下限は特に限定されないが、0質量%以上であり、例えば2質量%以上とすることができる。

[0036] また、重合体Aにおける1, 2結合ブタジエン水素化物単位の含有割合は、重合体A中の全1, 3-ブタジエン水素化物単位（即ち、1, 4結合ブタジエン水素化物単位と1, 2結合ブタジエン水素化物単位の合計）を100質量%として、30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、15質量%以下であることが更に好ましく、9.1質量%以下であることが特に好ましい。全1, 3-ブタジエン水素化物単位中に占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合が30質量%以下であれば、重合体Aの側鎖エチル基（ $-C_2H_5$ ）の数が低減するため電解液中での重合体Aの過度な膨潤が抑制されるためと推察されるが、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を高めることができる。

なお、全1, 3-ブタジエン水素化物単位中に占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合の下限は特に限定されないが、0質量%以上であり、例えば4質量%以上とすることができる。

[0037] 上述した重合体A中に占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合、及び全1, 3-ブタジエン水素化物単位中に占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合は、重合体Aの調製方法（例えば、重合温度、重合停止のタイミング）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、1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合を低減するためには、重合温度は、3℃以上70℃以下であることが好ましく、5℃以上60℃以下であることがより好ましい。さらに、1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合を低減するためには、重合反応において、単量体の重合転化率が50質量%以上95質量%以下となった時点で重合停止剤を添加して重合を停止することが好ましく、単量体の重合転化率が60質量%以上85質量%以下となった時点で重合停止剤を添加して重合を停止することがより好ましい。

[0038] そして、重合体A中におけるアルキレン構造単位の含有割合は、重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として、40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、60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。重合体A中のアルキレン構造単位の含有割合が40質量%以上であれば、重合体Aが電解液中へ過度に流出するのを抑制しうる。一方、重合体A中のアルキレン構造単位の含有割合が80質量%以下であれば、正極合材層の形成に用いる導電材分散液及びスラリー組成物中の分散媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン）への溶解性が十分に確保される。すなわち、重合体A中のアルキレン構造単位の含有割合が上述した範囲内であれば、電解液の凍結及び過度な増粘を抑制して、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常温出力特性を高めることができる。

[0039] なお、上述したように、重合体Aが共役ジエン単量体を含有する単量体組成物を重合して得た重合体を水素化してなる水添重合体である場合には、当該水添重合体は、アルキレン構造単位に加え、未水添の共役ジエン単量体単位を含みうる。かかる場合、重合体A中におけるアルキレン構造単位と未水添の共役ジエン単量体単位の合計含有割合（以下、「共役ジエン単量体由来の繰り返し単位の含有割合」と称する。）は、重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として、40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、60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。重合体A中の共役ジエン単量体由来の繰り返し単位の含有割合が40質量%以上であれば、重合体Aが電解液中へ過度に流出するのを抑制しうる。一方、重合体A中の共役ジエン単量体由来の繰り返し単位の含有割合が80質量%以下であれば、正極合材層の形成に用いる導電材分散液及びスラリー組成物中の分散媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン）への溶解性が十分に確保される。すなわち、重合体A中の共役ジエン単量体由来の繰り返し単位の含有割合が上述した範囲内であれば、電解液の凍結及び過度な増粘を抑制して、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ、常

温出力特性を高めることができる。

[0040] —その他の繰り返し単位—

重合体Aに含有され得るその他の繰り返し単位としては、特に限定されないが、芳香族ビニル単量体単位、酸性基含有単量体単位、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位が挙げられる。重合体Aは、1種類のその他の繰り返し単位を含んでいてもよく、2種類以上のその他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

なお、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。

[0041] 芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、並びに、ビニルナフタレンが挙げられる。なお、芳香族ビニル単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、スチレンが好ましい。

[0042] 重合体Aが芳香族ビニル単量体単位を含む場合、重合体A中における芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させ、また常温出力特性を高める観点から、重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として、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く、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましく、31質量%以下であることが更に好ましい。

[0043] 酸性基含有単量体単位を形成し得る酸性基含有単量体としては、カルボン酸基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、リン酸基含有単量体が挙げられる。なお、酸性基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0044] カルボン酸基含有単量体としては、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。

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 -E-メトキシアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

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

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

また、カルボン酸基含有単量体としては、加水分解によりカルボン酸基を生成する酸無水物も使用できる。中でも、カルボン酸基含有単量体としては、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

[0045] スルホン酸基含有単量体としては、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] リン酸基含有単量体としては、例えば、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチル、などが挙げられる。

なお、本発明において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル及

び／又はメタクリロイルを意味する。

[0047] 重合体Aが酸性基含有単量体単位を含む場合、重合体A中における酸性基含有単量体単位の含有割合は、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させ、また電気化学素子の常温出力特性を高める観点から、重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、10質量%以下であることが好ましく、7質量%以下であることがより好ましい。

[0048] (メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸エステル単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0049] 重合体Aが(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む場合、重合体A中における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させ、また常温出力特性を高める観点から、重合体A中の全繰り返し単位を100

質量%として、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0050] ー調製方法ー

重合体Aの調製方法は特に限定されない。重合体Aは、例えば、1種類又は2種類以上の単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、任意に水素化を行うことにより製造される。なお、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、重合体中の所望の繰り返し単位（単量体単位及び／又は構造単位）の含有割合に準じて定めることができる。

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、各種縮合重合、付加重合などいずれの反応も用いることができる。そして、重合に際しては、必要に応じて既知の乳化剤や重合開始剤を使用することができる。また、水素化は、既知の方法により行うことができる。

なお、単量体として1,3-ブタジエンを使用し、水素化して水添重合体である重合体Aを調製する場合、「アルキレン構造単位」の項で上述した手法を用いることで、1,2結合ブタジエン水素化物単位の割合を制御することができる。

[0051] ー重量平均分子量ー

そして、重合体Aは、重量平均分子量が5,000g/mol以上であることが好ましく、500,000g/mol以下であることが好ましく、400,000g/mol以下であることがより好ましく、300,000g/mol以下であることが更に好ましく、170,000g/mol以下であることが特に好ましい。重合体Aの重量平均分子量が上述した範囲内であれば、導電材が過度に凝集せず遍在した正極合材層が得られ、また電解液中で重合体Aが過度に膨潤することもなく、電解液の凍結及び及び粘度上昇を抑制しうる。そのため、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつ

つ、常温出力特性を高めることができる。

[0052] ー含有量ー

そして、正極合材層中の重合体Aの含有量は、特に限定されないが、正極活物質100質量部当たり、0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましく、2.0質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以下であることがより好ましい。正極合材層中の重合体Aの含有量が上述した範囲内であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させることができ、また常温出力特性を高めることができる。

[0053] [その他の正極用結着材]

その他の正極用結着材としては、電気化学素子の正極に用いられる既知の結着材を使用可能である。その他の正極用結着材としては、例えば、フッ素含有樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン（PVP）が挙げられる。これらは一種単独で、または、二種以上を組み合わせ用いることができる。そしてこれらの中でも、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させ、また常温出力特性を高める観点からフッ素含有樹脂が好ましく、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）がより好ましい。

[0054] なお、正極合材層中のその他の正極用結着材の含有量は、特に限定されないが、正極活物質100質量部当たり、0.3質量部以上であることが好ましく、0.7質量部以上であることがより好ましく、3.0質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以下であることがより好ましい。正極合材層中のその他の正極用結着材の含有量が上述した範囲内であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させることができ、また常温出力特性を高めることができる。

[0055] <<その他の成分>>

正極合材層に含まれ得るその他の成分としては、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤、電解液の分解を抑制する機能を有する電解液添加剤が挙

げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0056] <集電体>

集電体は、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料からなる。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。これらの材料は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。そして正極の集電体としては、アルミニウムからなる集電体（アルミニウム箔など）が好ましい。

[0057] <正極の製造方法>

上述した集電体と正極合材層を備える正極を製造する方法は特に限定されないが、例えば、分散媒中に、上述した正極活物質、導電材、結着材、及び必要に応じて用いられるその他の成分を含有する正極用スラリー組成物を調製する工程（スラリー調製工程）と、正極用スラリー組成物を集電体の少なくとも一方の面に塗布する工程（塗布工程）と、集電体の少なくとも一方の面に塗布された正極用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）とを含む。

[0058] <<スラリー調製工程>>

スラリー調製工程では、正極活物質と、導電材と、正極用結着材と、分散媒と、必要に応じて用いられるその他の成分を混合して、正極用スラリー組成物を調製する。

ここで、分散媒としては、水、有機溶媒の何れも用いることができる。有機溶媒としては、特に限定されることなく、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、アミルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テト

ラヒドロフランなどのエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などのアミド系有機溶媒；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。なお、分散媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そして分散媒としては、NMPが好ましい。

また上述した成分の混合には、特に限定され、プラネタリーミキサーなど既知の混合装置を用いることができる。

なお正極用スラリー組成物の調製には、導電材と、正極用結着材としての重合体Aと、分散媒とを予混合して導電材分散液を調製してから、得られた導電材分散液に正極活物質などを加える手法を採用してもよい。

[0059] <<塗布工程>>

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

[0060] <<乾燥工程>>

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

なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、正極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、正極合材層を集電体に良

好に密着させることができる。

さらに、正極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、正極合材層の形成後に前記重合体を硬化させてもよい。

[0061] (負極及びセパレータ)

負極としては、特に限定されず、電気化学素子の負極に用いる既知の負極、例えば集電体上に負極合材層を備える負極を用いることができる。負極合材層の形成には、既知の負極活物質及び負極用結着材などを用いることができる。

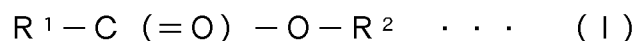
またセパレータとしては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、電気化学素子内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0062] (電解液)

本発明の電気化学素子が備える電解液は、上述したエステル溶媒(1)と非ハロゲン化カーボネート溶媒を少なくとも含有する。なお電解液は、通常、支持電解質を含有し、また、エステル溶媒(1)と非ハロゲン化カーボネート溶媒以外の非水系溶媒（その他の溶媒）、添加剤など電気化学素子の電解液が含有しうる任意の成分を更に含有していてもよい。

[0063] <エステル溶媒(1)>

エステル溶媒(1)は、上述した通り、下記式(1)：



で表される構造を有する。式(1)中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2以上の鎖状アルキル基を示す。なお、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立しており、同一の構造であっても、異なる構造であってもよい。

エステル溶媒(1)を含む電解液を用いることで、当該電解液中で重合体Aを適度に膨潤させて、電気化学素子の低温下での直流抵抗を低減すること

ができる。

[0064] ここで、 R^1 及び R^2 を構成する鎖状アルキル基は、上述した通り炭素数2以上であることが必要であり、炭素数5以下であることが好ましく、炭素数4以下であることがより好ましい。鎖状アルキル基の炭素数が2未満（即ち1であり、メチル基）であると、電解液中で重合体Aが過度に膨潤して、電解液の凍結及び及び過度な増粘を抑制することができない。そのため、電気化学素子の低温下での直流抵抗が上昇する。一方、鎖状アルキル基の炭素数が5以下であれば、電解液中で重合体Aを適度に膨潤させて、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させることができる。

[0065] 炭素数2以上の鎖状アルキル基としては、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素数2以上の直鎖アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、3-ペンチル基、*tert*-ペンチル基などの炭素数3以上の分岐アルキル基；が挙げられる。これらの中でも、 R^1 及び R^2 を構成する炭素数2以上の鎖状アルキル基としては、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させる観点から、炭素数2以上の直鎖アルキル基が好ましく、エチル基がより好ましい。

[0066] また、エステル溶媒（1）の好適な具体例としては、プロパン酸エチル（ R^1 ：エチル基、 R^2 ：エチル基）、ペンタン酸エチル（ R^1 ：*n*-ブチル基、 R^2 ：エチル基）、ヘキサン酸エチル（ R^1 ：*n*-ペンチル基、 R^2 ：エチル基）、プロパン酸ブチル（ R^1 ：エチル基、 R^2 ：*n*-ブチル基）、プロパン酸ヘキシル（ R^1 ：エチル基、 R^2 ：*n*-ヘキシル基）が挙げられる。これらの中でも、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させる観点から、プロパン酸エチル、ペンタン酸エチル、プロパン酸ブチルが好ましく、プロパン酸エチルがより好ましい。

なお、エステル溶媒（1）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。

[0067] そして、電解液に占めるエステル溶媒（１）の割合は、電解液全体の質量を１００質量％として、２０質量％以上であることが好ましく、２５質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることが更に好ましく、８５質量％以下であることが好ましく、７５質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることが更に好ましい。電解液に占めるエステル溶媒（１）の割合が２０質量％以上であれば、電解液の凝固点が過度に高まることもなく凍結や過度な増粘を抑制しうる。そのため電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減することができる。一方、電解液に占めるエステル溶媒（１）の割合が８５質量％以下であれば、電気化学素子の高温保存特性を十分に確保することができる。

なお、本発明において、電解液に占めるエステル溶媒（１）及び／又は後述の非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合（質量％）は、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。

[0068] <非ハロゲン化カーボネート溶媒>

非ハロゲン化カーボネート溶媒は、ハロゲン化されていない（即ち、ハロゲン原子を含まない）カーボネート溶媒である。

非ハロゲン化カーボネート溶媒を含む電解液を用いることで、電極活物質の表面上にＳＥＩ（Solid Electrolyte Interphase）皮膜を形成することができ、電気化学素子の高温保存特性を向上させることができる。

[0069] 非ハロゲン化カーボネート溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）が挙げられる。これらの中でも、電気化学素子の高温保存特性を更に向上させる観点から、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

なお、非ハロゲン化カーボネート溶媒は、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。

[0070] そして、電解液に占める非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合は、電解液全体の質量を100質量%として、15質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30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、75質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。電解液に占める非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合が15質量%以上であれば、電極活物質の表面上にSEI皮膜が良好に形成され、電気化学素子の高温保存特性を更に向上させることができる。一方、電解液に占める非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合が80質量%以上であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を十分に低減することができる。

[0071] <エステル溶媒(1) / 非ハロゲン化カーボネート溶媒>

電解液中における上述したエステル溶媒(1)と非ハロゲン化カーボネート溶媒の混合比は、特に限定されないが、非ハロゲン化カーボネート溶媒に対するエステル溶媒(1)の質量比が、0.5以上であることが好ましく、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.8以下であることが更に好ましい。エステル溶媒(1) / 非ハロゲン化カーボネート溶媒が0.5以上であれば、電気化学素子の低温下での直流抵抗を更に低減することができる。一方、エステル溶媒(1) / 非ハロゲン化カーボネート溶媒が3以下であれば、高温保存特性を一層向上させることができる。また、電解液の誘電率が十分に高くなるためイオン伝導度が確保され、電気化学素子の低温下での直流抵抗を更に低減しつつ、常温出力特性を高めることができる。

[0072] <その他の溶媒>

その他の溶媒としては、電気化学素子の電解液に使用することができ、上述したエステル溶媒(1)及び非ハロゲン化カーボネート溶媒に該当しない非水系溶媒であれば特に限定されない。その他の溶媒としては、ハロゲン化カーボネート溶媒(例えば、特開2017-530500号公報に記載されたフッ素化環状カーボネート)、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メ

チル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。なお、その他の溶媒は、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。

しかしながら、電解液中で重合体Aを適度に膨潤させて、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させる観点から、電解液に占めるその他の溶媒の割合は小さい方が好ましい。具体的に、電解液に占めるその他の溶媒の割合は、電解液全体の質量を100質量%として、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが特に好ましく、0質量%（検出限界以下）であることが最も好ましい。

特にハロゲン化カーボネート溶媒は重合体Aとの親和性に劣り、電解液中にハロゲン化カーボネート溶媒が存在すると、電気化学素子の低温下での直流抵抗が上昇する。そのため、電解液に占めるハロゲン化カーボネート溶媒の割合は、電気を電気化学素子の低温下での直流抵抗を更に低減する観点から、電解液全体の質量を100質量%として、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが特に好ましく、0質量%（検出限界以下）であることが最も好ましい。

[0073] <支持電解質>

支持電解質としては、例えば、リチウムイオン二次電池においては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 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ が挙げられる。そしてこれらの中でも、エステル溶媒(1)と非ハロゲン化カーボネート溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。なお、支持電解質は、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。

[0074] そして、電解液中の支持電解質の濃度（25℃）は、0.4 mol/L以上であることが好ましく、0.5 mol/L以上であることがより好ましく、2.0 mol/L以下であることが好ましく、1.5 mol/L以下であることがより好ましい。通常、リチウムイオン伝導度は支持電解質の濃度に対して極大値を持つが、電解液中の支持電解質の濃度が上述した範囲内であれば、適切なリチウムイオン伝導度を得られ、リチウムイオン二次電池の電池特性が十分に確保される。

[0075] <添加剤>

添加剤としては、電気化学素子の電解液に使用することができる既知の添加剤であれば特に限定されず、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート、及びエチルメチルスルホンが挙げられる。これらの中でも、電気化学素子の低温下での直流抵抗を一層低減しつつ高温保存特性を更に向上させることができ、また常温出力特性を高める観点から、ビニレンカーボネートが好ましい。

なお、本発明において、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートは、「カーボネート溶媒」（非ハロゲン化カーボネート溶媒、ハロゲン化カーボネート溶媒）に該当せず、「添加剤」に該当するものとする。

[0076] <電気化学素子の製造方法>

電気化学素子は、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、巻く、折るなどして素子容器に入れ、素子容器に電解液を注入して封口することで製造し得る。ここで、素子容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、素子内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電気化学素子の形状は、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

[0077] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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

そして、実施例及び比較例において、重合体Aの重量平均分子量及び1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合、並びに、リチウムイオン二次電池の直流抵抗低減（-10℃）、常温出力特性（25℃）及び高温保存特性（60℃）は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0078] <重量平均分子量>

重合体Aの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した。具体的には、ポリスチレンによって標準物質で検量線を作成することにより、標準物質換算値としての重量平均分子量を算出した。なお、測定条件は、以下のとおりである。

<<測定条件>>

カラム：TSK gel α -M \times 2本（内径7.8mm \times 30cm \times 2本 東ソー社製）

溶離液：ジメチルホルムアミド（50mM臭化リチウム、10mMリン酸）

流速：0.5mL/分

試料濃度：約0.5g/L（固形分濃度）

注入量：200 μ L

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折率検出器RI（東ソー社製HLC-8320GPCRI検出器）

検出器条件：R I : P o l (+) , R e s (1 . 0 s)

分子量マーカー：東ソー社製 標準ポリスチレンキットP S t Q u i c k
K

< 1 , 2 結合ブタジエン水素化物単位の割合 >

重合体Aの水分散液を60℃で24時間真空乾燥した後、¹³C-NMR測定を行うことで、重合体Aの全繰り返し単位の占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合、及び全1, 3-ブタジエン水素化物単位の占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合を得た。

< 直流抵抗低減 (-10℃) >

リチウムイオン電池を、25℃において140mAでSOC (State of charge) 50%まで充電した。その後、-10℃で、140mAで20秒放電、140mAで20秒充電し、放電時の電圧変化を $\Delta V_{0.2}$ とした。次いで、350mA、700mA、1,050mAで同様の試験をし、 $\Delta V_{0.5}$ 、 $\Delta V_{1.0}$ 、 $\Delta V_{1.5}$ を求めた。

次に、X軸に放電電流値、Y軸に ΔV をプロットし、切片ゼロを通る近似直線を求め、その近似直線の傾きをDCR (Direct Current Resistance、直流抵抗) とし、下記の基準により評価した。

A : D C R が 0 . 8 Ω 未満

B : D C R が 0 . 8 Ω 以上 1 Ω 未満

C : D C R が 1 Ω 以上 1 . 2 Ω 未満

D : D C R が 1 . 2 Ω 以上

< 常温出力特性 (25℃) >

リチウムイオン二次電池を、25℃において140mA (0.2CmA) で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、4.2Vで充電電流が14mAになるまで定電圧充電を行った。続いて、140mAで電池電圧が3.0Vになるまで定電流放電を行った。この時の放電容量を $C_{0.2}$ とした。続いて、1400mA (2.0CmA) で放電した以外は同様にして1400mA放電時の容量 $C_{2.0}$ を求めた。そして、容量比 (%) = $C_{2.0} / C_{0.2} \times 100$

を算出し、下記基準により評価した。容量比が大きいほど、リチウムイオン二次電池が常温出力特性に優れることを意味する。

A：容量比が85%以上

B：容量比が80%以上85%未満

C：容量比が80%未満

<高温保存特性（60℃）>

リチウムイオン二次電池を、25℃において140mA（0.2CmA）で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、4.2Vで充電電流が14mAになるまで定電圧充電を行った。続いて、140mAで電池電圧が3.0Vになるまで定電流放電を行った。この時の放電容量を C_{Ini} とした。次いで、25℃で同様にして充電した後、充電状態で、60℃で4週間保存した。保存後、25℃に戻したのち、140mAで電池電圧が3.0Vになるまで定電流放電を行った。この時の放電容量を C_{4w} とし、高温保存容量比（%） $= C_{4w} / C_{Ini} \times 100$ を算出し、下記基準により評価した。高温保存容量比が大きいほど、リチウムイオン二次電池が高温保存特性に優れることを意味する。

A：高温保存容量比が85%以上

B：高温保存容量比が80%以上85%未満

C：高温保存容量比が75%以上80%未満

D：高温保存容量比が75%未満

[0079]（実施例1）

<重合体AのNMP溶液の調製>

反応器に、イオン交換水180部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液25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、及び連鎖移動剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.7部を順に仕込んだ。次いで、内部の気体を窒素で3回置換した後、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン65部を仕込んだ。そして、反応器を10℃に保ち、重合開始剤としてのクメンヒドロパーオキシド0.1部、還

元剤、及びキレート剤適量を仕込み、攪拌しながら重合反応を継続し、重合転化率が80%になった時点で、重合停止剤としてのヒドロキノン水溶液（濃度：10%）0.1部を加えて重合反応を停止した。次いで、水温80℃で残留単量体を除去し、重合体Aの前駆体（粒子状重合体）の水分散液を得た。

得られた前駆体の水分散液に含有される固形分重量に対するパラジウム含有量が5,000ppmになるように、オートクレーブ中に、水分散液とパラジウム触媒（1%酢酸パラジウムアセトン溶液と等重量のイオン交換水を混合した溶液）を添加して、水素圧3MPa、温度50℃で6時間水素添加反応を行い、ニトリル基含有単量体単位とアルキレン構造単位を含む重合体Aの水分散液を得た。この重合体Aについて、重量平均分子量、及び1,2結合ブタジエン水素化物単位の割合を測定した。結果を表1に示す。

上記重合体の水分散液と、有機溶媒としての適量のNMPとを混合した。次いで、得られた混合液中に含まれる水を、減圧下で全て蒸発させて、重合体のNMP溶液（固形分濃度：8%）を得た。

<正極の作製>

導電材としての多層カーボンナノチューブ（BET比表面積：230m²/g）3部と、上記重合体AのNMP溶液7.5部（重合体A換算で0.6部）と、有機溶媒としてのNMP89.5部とを混合容器に添加し、ディスペーを用いて攪拌した（3000rpm、10分）。得られた混合物を、直径1mmのジルコニアビーズを用いたビーズミルを使用し、周速8m/秒にて1時間分散することにより、導電材分散液（固形分濃度：3.6%）を調製した。

次いで、正極活物質として層状構造を有する三元系活物質（LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、平均粒子径：10μm）97.42部と、上記導電材分散液（固形分濃度：3.6%）30部、その他の正極用結着材としてのPVdFのNMP溶液18.75部（固形分濃度：8.0%）と、NMPとを容器に添加し、プラネタリーミキサーにて混合（60rpm、30分）して、正極用

スラリー組成物を調製した。なお、NMPの添加量は、得られる正極用スラリー組成物の粘度が $3500\sim 4500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内となるように調節した。正極用スラリー組成物の粘度は、JIS Z8803:1991に準じて単一円筒形回転粘度計により測定した。この際、測定温度は 25°C 、測定時の回転数は 60 rpm とした。

得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで集電体であるアルミ箔（厚み： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）上に乾燥後の目付量が $21\text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、 120°C で20分、 130°C で20分間乾燥後、 60°C で10時間加熱処理して正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が $3.4\text{ g}/\text{cm}^3$ の正極合材層と、アルミ箔とからなるシート状正極を作製した。なお、シート状正極の厚みは $61\text{ }\mu\text{m}$ であった。このシート状正極を幅 4.8 cm 、長さ 50 cm に切断して、リチウムイオン二次電池用正極（片面正極）とした。

<負極の作製>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、1, 3-ブタジエン33部、イタコン酸3.5部、スチレン63.5部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、イオン交換水150部、及び重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、 50°C に加熱して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し重合反応を停止して、粒子状の負極用結着材（スチレン-ブタジエン共重合体）を含む混合物を得た。上記混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して $\text{pH}8$ に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、混合物を 30°C 以下まで冷却し、負極用結着材を含む水分散液を得た。

次にプラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛48.75部及び天然黒鉛48.75部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1部を投入した。さらに、イオン交換水にて固形分濃度が60%となるように希釈し、その後、回転速度 45 rpm で60分混練した。その後、上述のようにして得た負極用結着材を含む水分散液を固形分相当で1.5部投入し、

回転速度40rpmで40分混練した。そして、粘度が $3000 \pm 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (B型粘度計、 25°C 、60rpmで測定)となるようにイオン交換水を加えることにより、負極用スラリー組成物を調製した。

次に、集電体として、厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔を準備した。上記負極用スラリー組成物を銅箔の両面に乾燥後の塗布量がそれぞれ $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、 60°C で20分、 120°C で20分間乾燥した。その後、 150°C で2時間加熱処理して、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 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ の負極合材層(両面)と、銅箔とからなるシート状負極を作製した。そして、シート状負極を幅 5.0 cm 、長さ 52 cm に切断して、リチウムイオン二次電池用負極(両面負極)とした。

<電解液の調製>

エステル溶媒(1)としてのプロパン酸エチル53部と、非ハロゲン化カーボネート溶媒としてのエチレンカーボネート45部と、添加剤としてのビニレンカーボネート2部とを混合し、得られた混合溶媒に支持電解質としてのLiPF₆を濃度 $1.0 \text{ mol}/\text{L}$ となるように溶解させ、電解液を得た。

<リチウムイオン二次電池の製造>

リチウムイオン二次電池用正極(片面正極)とリチウムイオン二次電池用負極と(両面負極)を、各々の電極合材層同士が向かい合うようにし、厚さ $15 \mu\text{m}$ のセパレータ(ポリエチレン製の微多孔膜)を介在させて、積層体を作製した。すなわちこの積層体は、片面正極/セパレータ/両面負極/セパレータ/片面正極、の構造を有する。当該積層体を直径 20 mm の芯を用いて捲回し、捲回体を得た。そして、得られた捲回体を、 $10 \text{ mm}/\text{秒}$ の速度で厚さ 4.5 mm になるまで一方向から圧縮した。なお、圧縮後の捲回体は平面視楕円形をしており、その長径と短径との比(長径/短径)は 7.7 であった。

その後、圧縮した捲回体をアルミ製ラミネートケース内に 3.2 g の上記電解液とともに収容した。そして、負極の所定の箇所にニッケルリード線を接続し、正極の所定の箇所にアルミニウムリード線を接続したのち、ケース

の開口部を熱で封口し、リチウムイオン二次電池を得た。このリチウムイオン二次電池は、上記捲回体を収容し得る所定のサイズのパウチ形であり、電池の公称容量は700mAhであった。

得られたリチウムイオン二次電池について、直流抵抗低減（-10℃）、常温出力特性（25℃）及び高温保存特性（60℃）を評価した。結果を表1に示す。

[0080]（実施例2～5）

電解液の調製に際し、プロパン酸エチルとエチレンカーボネートの量をそれぞれ下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして重合体AのNMP溶液、正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

実施例2：プロパン酸エチル38部、エチレンカーボネート60部

実施例3：プロパン酸エチル63部、エチレンカーボネート35部

実施例4：プロパン酸エチル73部、エチレンカーボネート25部

実施例5：プロパン酸エチル78部、エチレンカーボネート20部

[0081]（実施例6～9）

電解液の調製に際し、プロパン酸エチルに代えて、それぞれペンタン酸エチル（実施例6）、ヘキサン酸エチル（実施例7）、プロパン酸ブチル（実施例8）、プロパン酸ヘキシル（実施例9）を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体AのNMP溶液、正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表1～2に示す。

[0082]（実施例10，11）

重合体AのNMP溶液の調製に際し、連鎖移動剤であるt-ブチルメチルカプタンの量を、それぞれ0.5部（実施例10）、0.25部（実施例11）に変更した以外は、実施例1と同様にして重合体AのNMP溶液、正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0083]（実施例12）

重合体AのNMP溶液の調製に際し、重合開始剤としてのクメンハイドロパーオキサイド0.1部に代えて過硫酸カリウム0.2を用い、重合反応の温度を50℃から30℃に変更した以外は、実施例1と同様にして重合体AのNMP溶液、正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0084] (実施例13)

重合体AのNMP溶液の調製に際し、重合転化率が80%になった時点でなく95%になった時点で反応停止剤としてのヒドロキノン水溶液(濃度:10%)を加えた以外は、実施例1と同様にして重合体AのNMP溶液、正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0085] (比較例1, 2)

電解液の調製に際し、プロパン酸エチルに代えて、それぞれ酢酸エチル(R_1 :メチル基、 R_2 :エチル基、比較例1)、プロパン酸メチル(R_1 :エチル基、 R_2 :メチル基、比較例2)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体AのNMP溶液、正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0086] (比較例3)

重合体Aを調製せず、正極の作製に際し、重合体Aに代えてポリビニルピロリドンを用いた以外は、実施例1と同様にして正極、負極、電解液及びリチウムイオン二次電池を作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0087] なお、表1~2中、

「AN/全体[質量%]」は、重合体A中の全繰り返し単位(100質量%)中に占めるアクリロニトリル単位の割合を示し、

「BD/全体[質量%]」は、重合体A中の全繰り返し単位(100質量%)中に占める1,3-ブタジエン由来の繰り返し単位の割合を示し、

「1,2H-BD/全体[質量%]」は、重合体A中の全繰り返し単位(100質量%)中に占める1,2結合ブタジエン水素化物単位の割合を示し、

「1, 2 H-BD/H-BD [質量%]」は、重合体A中の全1, 3-ブタジエン水素化物単位（100質量%）中に占める1, 2結合ブタジエン水素化物単位の割合を示す。

[0088]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
電解液	種類	プロパン酸エチル	プロパン酸エチル	プロパン酸エチル	プロパン酸エチル	プロパン酸エチル	ペンタン酸エチル	ヘキサン酸エチル	プロパン酸エチル
	エステル溶媒	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	n-ブチル	n-ペンチル	エチル
	R ¹								
	R ²	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	n-ブチル
	量 [質量部]	53	38	63	73	78	53	53	53
	種類	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	非ハロゲン化カーボネート溶媒	45	60	35	25	20	45	45	45
	量 [質量部]								
	エステル溶媒/非ハロゲン化カーボネート溶媒 [-]	1.2	0.6	1.8	2.9	3.9	1.2	1.2	1.2
	種類	VC	VC	VC	VC	VC	VC	VC	VC
正極	添加剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	量 [質量部]								
	AN/全体 [質量%]	35	35	35	35	35	35	35	35
	BD/全体 [質量%]	65	65	65	65	65	65	65	65
	重合体A	1, 2H-BD/全体 [質量%]	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
	正極用結着材	1, 2H-BD/H-BD [質量%]	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	その他	Mw [g/mol]	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000
	導電材	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF
	種類	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT
	比表面積 [m ² /g]	230	230	230	230	230	230	230	230
常温出力特性 (25°C)	A	A	A	B	C	C	A	A	
直流抵抗低減 (-10°C)	A	A	A	B	C	C	B	B	
高温保存特性 (60°C)	A	A	A	B	C	C	B	B	

[0089] [表2]

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3
電解液	種類	プロパン酸 ヘキシル	プロパン酸 エチル	プロパン酸 エチル	プロパン酸 エチル	プロパン酸 エチル	酢酸 エチル	プロパン酸 メチル	プロパン酸 エチル
	エステル溶媒	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	メチル	エチル	エチル
	R ¹	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	メチル	エチル
	R ²	n- ヘキシル	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	メチル	エチル
	量 [質量部]	53	53	53	53	53	53	53	53
	種類	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC
	量 [質量部]	45	45	45	45	45	45	45	45
	エステル溶媒/非ハロゲン化カーボネート溶媒 [-]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
添加剤	種類	VC	VC	VC	VC	VC	VC	VC	VC
	量 [質量部]	2	2	2	2	2	2	2	2
	AN/全体 [質量%]	35	35	35	35	35	35	35	35
	BD/全体 [質量%]	65	65	65	65	65	65	65	65
正極用 結着材	重合体A	1, 2H-BD/全体 [質量%]	5.8	6	11.7	15.6	5.9	5.9	—
	1, 2H-BD/H-BD [質量%]	9.1	8.9	9.3	18	24	9.1	9.1	—
	Mw [g/mol]	150,000	240,000	400,000	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000
正極	その他	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF	PVdF PVP
	導電材	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT
	比表面積 [m ² /g]	230	230	230	230	230	230	230	230
	常温出力特性 (25°C)	A	B	C	A	A	A	A	C
	直流抵抗低減 (-10°C)	C	A	A	B	C	D	D	D
	高温保存特性 (60°C)	C	A	A	A	A	A	A	D

[0090] 表1～2より、正極用結着材として重合体Aを用い、そして電解液を構成する溶媒としてエステル溶媒(1)と非ハロゲン化カーボネート溶媒の混合溶媒を用いた実施例1～13では、電気化学素子の低温下での直流抵抗を低減しつつ、高温保存特性を向上させることが分かる。くわえて実施例1～13では、電気化学素子が常温出力特性に優れることも分かる。

一方、表2より、電解液を構成する溶媒としてエステル溶媒(1)を使用せず、エステル溶媒(1)に該当しないエステル溶媒を用いた比較例1、2では、電気化学素子の低温下での直流抵抗を十分に低減できていないことが分かる。また、正極用結着材として重合体Aに代えてPVPを用いた比較例3では、電気化学素子の低温下での直流抵抗を低減できておらず、また高温保存特性と常温出力特性が低下していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の電気化学素子は、低温下での直流抵抗が低減されており、且つ高温保存特性に優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、セパレータ及び電解液を備える非水系電気化学素子であって、
- 前記正極は、正極活物質と、導電材と、正極用結着材とを含有する正極合材層を備え、
- 前記正極用結着材は、ニトリル基含有単量体単位とアルキレン構造単位を含む重合体Aを含有し、
- 前記電解液は、下記式(1)：
- $$R^1 - C(=O) - O - R^2 \quad \cdots \quad (1)$$
- [式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数2以上の鎖状アルキル基を表す。]で示されるエステル溶媒と、非ハロゲン化カーボネート溶媒とを含有する、非水系電気化学素子。
- [請求項2] 前記非ハロゲン化カーボネート溶媒に対する前記エステル溶媒の質量比が0.5以上3以下である、請求項1に記載の非水系電気化学素子。
- [請求項3] 前記電解液に占める前記非ハロゲン化カーボネート溶媒の割合が、前記電解液全体の質量を100質量%として15質量%以上である、請求項1又は2に記載の非水系電気化学素子。
- [請求項4] 前記導電材が繊維状炭素材料を含む、請求項1～3の何れかに記載の非水系電気化学素子。
- [請求項5] 前記繊維状炭素材料は比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項4に記載の非水系電気化学素子。
- [請求項6] 前記重合体Aにおける前記ニトリル基含有単量体単位の含有割合が、前記重合体A中の全繰返し単位を100質量%として20質量%以上50質量%以下であり、前記重合体Aにおける前記アルキレン構造単位の含有割合が、前記重合体A中の全繰返し単位を100質量%として40質量%以上80質量%以下である、請求項1～5の何れかに記載の非水系電気化学素子。

- [請求項7] 前記重合体Aの重量平均分子量が5,000g/mol以上500,000g/mol以下である、請求項1～6の何れかに記載の非水系電気化学素子。
- [請求項8] 前記重合体Aにおける1,2結合ブタジエン水素化物単位の含有割合が、前記重合体A中の全繰り返し単位を100質量%として20質量%以下である、請求項1～7の何れかに記載の非水系電気化学素子。
- [請求項9] 前記正極用結着材がフッ素含有樹脂を更に含む、請求項1～8の何れかに記載の非水系電気化学素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/000281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01G 11/38</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/60</i> (2013.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0569</i> (2010.01)i FI: H01M10/052; H01G11/38; H01G11/60; H01M10/0569; H01M4/13; H01M4/62 Z		
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) H01M10/052; H01G11/38; H01G11/60; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/0569		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-174764 A (NIPPON ZEON CO) 28 September 2017 (2017-09-28) claim 1, paragraphs [0061], [0080]-[0099]	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 02 February 2022		Date of mailing of the international search report 15 February 2022
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/JP2022/000281

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-174764 A	28 September 2017	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01G 11/38(2013.01)i; H01G 11/60(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M10/052; H01G11/38; H01G11/60; H01M10/0569; H01M4/13; H01M4/62 Z</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p>														
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/052; H01G11/38; H01G11/60; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/0569</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p>														
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	JP 2017-174764 A（日本ゼオン株式会社）28.09.2017（2017-09-28） 請求項1、段落 [0061]， [0080] ~ [0099]	1-9												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日													
02.02.2022	15.02.2022													
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）													
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	近藤 政克 4X 9734 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/JP2022/000281

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-174764 A	28.09.2017	(ファミリーなし)	