

(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
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/181870 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011242

(22) 国際出願日: 2019年3月18日(18.03.2019)

(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 2018-056999 2018年3月23日(23.03.2018) 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). 村瀬 智也 (MURASE Tomoya); 〒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). 菅原 慎介 (SUGAWARA Shinsuke); 〒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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

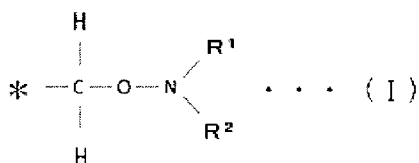
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: SECONDARY BATTERY BINDER COMPOSITION, SECONDARY BATTERY ELECTRODE CONDUCTIVE PASTE, SECONDARY BATTERY ELECTRODE SLURRY COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SECONDARY BATTERY ELECTRODE SLURRY COMPOSITION, SECONDARY BATTERY ELECTRODE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用バインダー組成物、二次電池電極用導電材ペースト、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池電極用スラリー組成物の製造方法、二次電池用電極および二次電池



(57) Abstract: This secondary battery binder composition contains: a polymer having a structure represented by formula (I) at an end thereof; and a solvent. [In formula (I), R^1 and R^2 each independently represent an organic group, or together represent a ring-forming organic group, and [*] represents the bonding site with the end of the main chain of the polymer.]

(57) 要約: 下記式(1)で表される構造を末端に有する重合体と、溶媒とを含む、二次電池用バインダー組成物とする。

[式(1)中、 R^1 、 R^2 は各々独立に、有機基、または、 R^1 および R^2 が一緒になって環を形成している有機基を示し、「*」は前記重合体の主鎖末端との結合部位を示す。]



WO 2019/181870 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用バインダー組成物、二次電池電極用導電材ペースト、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池電極用スラリー組成物の製造方法、二次電池用電極および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用バインダー組成物、二次電池電極用導電材ペースト、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池電極用スラリー組成物の製造方法、二次電池用電極および二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの二次電池は、小型で軽量、か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。そのため、近年では、二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

[0003] ここで、リチウムイオンなどの二次電池に用いられる電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備えている。そして、この電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などを含むスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させることにより形成される。

[0004] そこで、近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている。

具体的には、例えば特許文献1では、ポリマーが有機分散媒中に分散されてなるリチウムイオン二次電池用バインダー組成物であって、該ポリマーの溶解度パラメータ（SP値）と該有機分散媒のSP値との差が $1 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲である二次電池用バインダー組成物を用いることにより、良好な電気容量を維持するリチウムイオン二次電池の電極を製造している。

また、特許文献2では、ニトリル基を有する重合単位、芳香族ビニル重合単位、親水性基を有する重合単位、および炭素数4以上の直鎖アルキレン重合単位を含有するバインダーにおいて、該芳香族ビニル重合単位の含有割合を特定の量とすることで、二次電池のサイクル特性および出力特性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-288720号公報

特許文献2：特開2013-179040号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、電極合材層には、電極活物質同士の電氣的接触を確保して導電パスを良好に形成するために、導電材が配合されることがある。そして、電極合材層を良好に形成して二次電池の性能を向上させる観点からは、導電材を含む電極合材層の形成に用いられるスラリー組成物には、導電材を良好に分散させることが求められている。

[0007] しかし、上記従来のバインダー組成物を用いたスラリー組成物では、導電材が凝集してしまい、導電材を良好に分散させることができないことがあった。そして、このようなスラリー組成物を用いて作製した電極では、電極合材層中で導電パスを良好に形成することができず、均一性の高い電極合材層を良好に形成することができなかった。そして、該電極を用いた二次電池では、電池抵抗が増大し、出力特性が低下することがあった。

[0008] そこで、本発明は、二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いた際に、導電材を良好に分散させることを可能にする二次電池用バインダー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、導電材を良好に分散させた二次電池電極用導電材ペーストを提供することを目的とする。

更に、本発明は、導電材を良好に分散させた二次電池電極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

更に、本発明は、上記二次電池電極用スラリー組成物の製造方法を提供することを目的とする。

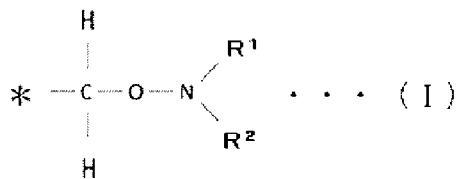
更に、本発明は、二次電池の電池特性を十分に向上させ得る二次電池用電極および出力特性などの電池特性に優れる二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、特定の末端構造を有する重合体を含む二次電池用バインダー組成物を二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いれば、二次電池電極用スラリー組成物中で導電材を良好に分散させ得ることを見出した。そして、本発明者は、上記知見に基づき本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用バインダー組成物は、下記式（I）で表される構造を末端に有する重合体と、溶媒とを含むことを特徴とする。

[0011] [化1]



[0012] [式（I）中、R¹、R²は各々独立に、有機基、またはR¹およびR²が一緒になって環を形成している有機基を示し、「*」は前記重合体の主鎖末端との結合部位を示す。]

[0013] このように、特定の末端構造を有する重合体を含有させれば、二次電池用バインダー組成物を用いて二次電池電極用スラリー組成物を調製した際に、導電材を良好に分散させることができる。

[0014] ここで、本発明の二次電池用バインダー組成物において、前記重合体の重量平均分子量が、10,000を超え500,000以下であることが好ま

しい。重合体の重量平均分子量が上記範囲内であれば、導電材を更に良好に分散させることができると共に、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いて二次電池を作製した際に、重合体の電解液への溶出を抑制することができる。

- [0015] また、本発明の二次電池用バインダー組成物は、固形分濃度が2質量%になるように調製した前記重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液3gを、温度25℃、0.4kgf/cm²の加圧下で、孔径0.5μmのフィルター（直径25mm）を通液したときの、下記式で示される重合体（I）のN-メチル-2-ピロリドン溶液のフィルター通液量が、5g/min以上であることが好ましい。

$$\text{フィルター通液量} = 3 / T \text{ (g/min)}$$

[上記式中、「T」は、前記重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液3gすべてが通液するのに要する時間（min）を表す。]

- [0016] 上記フィルター通液量が5g/min以上であれば、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いて二次電池電極用スラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性を更に向上させることができる。

- [0017] そして、本発明の二次電池用バインダー組成物は、前記重合体が芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましい。芳香族ビニル単量体単位を含む重合体とすれば、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いて二次電池電極用スラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性をより向上させることができる。

- [0018] また、本発明の二次電池用バインダー組成物は、前記重合体における前記芳香族ビニル単量体単位の含有割合が、30質量%を超え55質量%以下であることが好ましい。重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、導電材を更に良好に分散させることができると共に、本発明の二次電池用バインダー組成物を含む二次電池電極用スラリー組成物を用いて二次電池用電極を作製した際に、電極柔軟性を向上させることができる。

[0019] 更に、本発明の二次電池用バインダー組成物は、前記重合体のガラス転移温度が、5℃を超え45℃以下であることが好ましい。重合体のガラス転移温度が上記範囲内であれば、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いて二次電池電極用スラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性を更に向上させることができる。また、二次電池用バインダー組成物を含む二次電池電極用スラリー組成物を用いて二次電池用電極を作製した際に、ロールプレス時の汚れを回避すると共に、電極柔軟性をより向上させることができる。

[0020] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池電極用導電材ペーストは、上述した二次電池用バインダー組成物のいずれかと、導電材とを含むことを特徴とする。このように、上述した二次電池用バインダー組成物を用いれば、二次電池電極用導電材ペースト中で導電材を良好に分散させることができる。そして、当該二次電池電極用導電材ペーストに対して電極活物質などを添加して二次電池電極用スラリー組成物を調製すれば、当該二次電池電極用スラリー組成物中で導電材を良好に分散させることができる。

[0021] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述した二次電池用バインダー組成物のいずれかと、電極活物質と、導電材とを含むことを特徴とする。このように、上述した二次電池用バインダー組成物を用いれば、二次電池電極用スラリー組成物中で導電材を良好に分散させることができる。

[0022] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法は、前記二次電池電極用スラリー組成物の製造方法であって、前記導電材、前記重合体および前記溶媒を混合して導電材ペーストを得る第一の工程と、前記導電材ペーストと前記電極活物質とを混合する第二の工程と、を含む、ことを特徴とする。このように、導電材、重合体および溶媒を混合して導電材ペーストを得る第一の工程と、導電材ペーストと電極活物質とを混合する第二の工程とを含む二次電池電極用スラリー組成物の製造方法とすることで、導電材の分散性に

優れる二次電池電極用スラリー組成物を効率的に製造することができる。

[0023] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用電極は、上述した二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備えることを特徴とする。このように、上述した二次電池電極用スラリー組成物を用いれば、電極合材層を良好に形成することができる。そして、当該電極合材層を備えた二次電池用電極を用いることで、二次電池の電池特性を十分に向上させることができる。

[0024] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池は、上述した二次電池用電極を備えることを特徴とする。このように、上述した二次電池用電極を用いれば、電池抵抗が低減されるので、出力特性などの電池特性に優れる二次電池を提供することができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いた際に、導電材を良好に分散させることを可能にする二次電池用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、導電材を良好に分散させた二次電池電極用導電材ペーストを提供することができる。

更に、本発明によれば、導電材を良好に分散させた二次電池電極用スラリー組成物を提供することができる。

更に、本発明によれば、導電材の分散性に優れる二次電池電極用スラリー組成物を効率的に製造する方法を提供することができる。

更に、本発明によれば、二次電池の電池特性を十分に向上させ得る二次電池用電極および出力特性などの電池特性に優れる二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の二次電池用バインダー組成物（以下、単に「バインダー

組成物」ともいう。)は、二次電池電極用導電材ペーストや二次電池電極用スラリー組成物(以下、単に「スラリー組成物」ともいう。)を調製する際に用いることができる。そして、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いて調製した二次電池電極用導電材ペーストおよび二次電池電極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池などの二次電池の電極を作製する際に用いることができる。更に、本発明の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法は、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を効率的に製造することができる。更に、本発明の二次電池は、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を用いて作製した二次電池用電極を備えることを特徴とする。そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、導電材と混合し、二次電池電極用バインダー組成物と導電材とを含有する二次電池電極用導電材ペーストにしてから二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いることが好ましい。

なお、本発明の二次電池用バインダー組成物、二次電池電極用導電材ペーストおよび二次電池電極用スラリー組成物は、二次電池の正極を作製する際に特に好適に用いることができる。更に、本発明の二次電池用バインダー組成物は、二次電池多孔膜用スラリー組成物を調製する際にも用いることができる。そして、該二次電池多孔膜用スラリー組成物を用いれば、二次電池用多孔膜や該二次電池用多孔膜を有する二次電池を作製することができる。

[0027] (二次電池用バインダー組成物)

本発明の二次電池用バインダー組成物は、上述した式(1)で示される構造を末端に有する重合体(以下、この重合体を「重合体(1)」ともいう。)と、溶媒とを含み、任意に、その他の重合体および／またはその他の成分を更に含み得る。

[0028] そして、本発明の二次電池用バインダー組成物は、導電材を含有する二次電池電極用導電材ペーストや、電極活物質および導電材を含有する二次電池電極用スラリー組成物を調製する際に用いることができ、本発明のバインダー組成物を使用すれば、導電材を良好に分散させることができる。

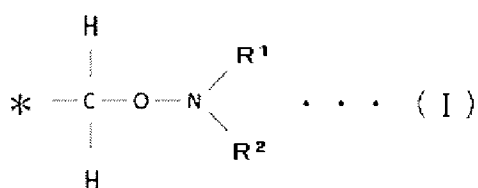
ここで、本発明のメカニズムは必ずしも明確ではないが、次のように推測

される。即ち、重合体（１）が上述した式（１）で表される構造を末端に有することで、重合体（１）が導電材の表面に良好に吸着して導電材が凝集するのを抑制し、導電材を良好に分散させることができると考えられる。

[0029] <重合体（１）>

ここで、重合体（１）は、上述したように、下記式（１）で示される構造を末端に有する。なお、重合体（１）は、通常、下記式（１）で示される構造を片末端に有する。

[0030] [化2]



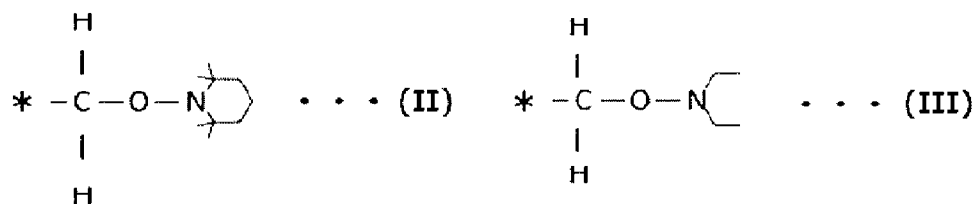
[0031] 式（１）中、 R^1 、 R^2 は各々独立に、有機基、または R^1 および R^2 が一緒になって環を形成している有機基を示し、「＊」は前記重合体の主鎖末端との結合部位を示している。

[0032] 上記有機基としての R^1 、 R^2 としては、例えば、炭素数１～１８の直鎖または分岐アルキル基、フェニル基、ナフチル基などの芳香族環基、シアノ基などが挙げられる。上記有機基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、炭素数１～１２のアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルデヒド基などが挙げられ、中でも、炭素数１～６のアルキル基が好ましい。更に、 R^1 および R^2 は、 R^1 および R^2 が一緒になった環を形成していてもよい。

[0033] 上記式（１）で表される構造の具体例としては、例えば、下記式（１１）で表される構造や、下記式（１１１）で表される構造などが挙げられる。なお、下記式（１１）および式（１１１）中、「＊」はそれぞれ重合体の主鎖末端との結合部位を示している。

[0034]

[化3]



[0035] 上述した重合体 (I) は、式 (I) で示される構造を末端に有する重合体であれば特に限定されず、例えば、後述するように、重合体 (I) が含有し得る単量体単位を含んでいてもよい。ここで、本明細書において、「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

以下、重合体 (I) が含有し得る単量体単位について説明する。なお、以下に示す各単量体の含有割合は、 ^1H -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。

[0036] [芳香族ビニル単量体単位]

重合体 (I) は、少なくとも芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましい。芳香族ビニル単量体単位を含む重合体 (I) とすれば、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いて二次電池電極用スラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性をより向上させることができる。なお、芳香族ビニル単量体単位は、芳香族ビニル単量体由来の構成単位である。

ここで、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、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

これらは1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0037] そして、重合体 (I) 中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、重合体 (I) 中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、30質量%を超えることが好ましく、35質量%を超えることがより好ましく、40質量%を超えることが更に好ましく、また、55質量%以下であることが好ましく、

50質量%以下であることがより好ましく、45質量%以下であることが更に好ましい。重合体(1)中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記下限値を超えることで、本発明のバインダー組成を用いてスラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性をより向上させることができる。一方、重合体(1)中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池用電極を作製した際に、電極柔軟性を高めることができる。

[0038] [ニトリル基含有単量体単位]

重合体(1)は、任意に、ニトリル基含有単量単位を含み得る。なお、ニトリル基含有単量体単位は、ニトリル基含有単量体由来の繰返し単位である。

ここで、ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。

これらは1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] そして、重合体(1)中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体(1)中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、10質量%を超えることが好ましく、13質量%を超えることがより好ましく、18質量%を超えることが更に好ましく、また、通常は40質量%以下であり、33質量%以下であることが好ましく、28質量%以下であることがより好ましい。重合体(1)中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記下限値を超えることで、重合体(1)のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶

媒に対する溶解性が高まると共に、本発明のバインダー組成物を用いてスラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性をより向上させることができる。一方、重合体（I）中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池を作製した際に、電解液に対する膨潤度の増大を好適に抑制することができる。

[0040] [親水性基含有単量体単位]

重合体（I）は、任意に、親水性基含有単量体単位を含み得る。なお、親水性基含有単量体単位は、親水性基含有単量体単位由来の繰り返し単位である。

ここで、親水性基含有単量体単位を形成し得る親水性基含有単量体としては、親水性基を有する重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、親水性基含有単量体としては、例えば、酸性基含有単量体単位、水酸基含有単量体単位およびこれらの塩などを有する単量体が挙げられる。酸性基含有単量体単位としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。

[0041] カルボン酸基を有する単量体としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

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-アリアルオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマ

レイン酸や、マレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノリル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステルが挙げられる。

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

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

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

[0042] スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アクリルスルホン酸、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)アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

[0043] リン酸基を有する単量体としては、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本発明において「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを意味する。

[0044] 水酸基含有単量体単位を有する単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-

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

なお、本発明において「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメ

タリルを意味する。

これらは1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0045] そして、重合体(1)中の親水性基含有単量体単位の含有割合は、重合体(1)中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、0.1質量%を超えることが好ましく、1質量%を超えることがより好ましく、また、10質量%以下であることが好ましく、6質量%以下であることがより好ましい。重合体(1)中の親水性基含有単量体単位の含有割合が上記下限値を超えることで、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池を作製した際に、集電体と電極活物質層との密着性を向上させることができる。一方、重合体(1)中の親水性基含有単量体の含有割合が上記上限値以下であれば、重合体(1)のNMP等の溶媒に対する溶解性が高まる。

[0046] [炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位]

重合体(1)は、任意に、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位を含み得る。なお、炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位は、一般式： $-C_nH_{2n}-$ （但し、 n は4以上の整数）で表わされるアルキレン構造で構成される繰返し単位である。

[0047] ここで、重合体(1)への炭素数4以上の直鎖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、該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) 炭素数4以上の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)の方法が重合体の製造が容易であり、好ましい。

[0048] また、共役ジエン単量体としては、例えば、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。即ち、炭素数4以上の直鎖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。なお、共役ジエン単量体単位の選択的な水素化は、油層水素化法や水層水素化法などの公知の方法を用いて行なうことができる。

また、炭素数4以上の1-オレフィン単量体としては、例えば、1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられる。

これらは、1種類を単独で、または、2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0049] そして、重合体（I）中の炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位の含有割合は、重合体（I）中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、15質量%を超えることが好ましく、20質量%を超えることがより好ましく、25質量%を超えることが更に好ましく、また、通常は50質量%以下であり、45質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましい。重合体（I）中の炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位の含有割合が上記下限値を超えることで、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池用電極を作製した際に、電極柔軟性を向上させることができる。一方、重合体（I）中の炭素数4以上の直鎖アルキレン構造単位の含有割合が上記上限値以下であれば、重合体（I）のNMP等の溶媒に対する溶解性が高まる。

[0050] そして、二次電池用バインダー組成物中の重合体（I）の含有割合は、固形分換算で、0.01質量%以上であることが好ましく、また、20質量%以下であることが好ましい。重合体（I）の含有割合が上記範囲内であれば、二次電池バインダー組成物を用いた二次電池電極用スラリー組成物の調製が容易となる。

[0051] [その他の単量体単位]

更に、重合体（１）は、上述した繰り返し単位以外に、上述した繰り返し単位を形成する単量体と共重合可能なその他の単量体由来の繰り返し単位を、その他の単量体単位として含有していてもよい。

[0052] そして、その他の単量体単位を形成し得るその他の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る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（「アクリル酸-2-エチルヘキシル」ともいう。）、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。その中でも、（i）電解液に溶出せずに電極用スラリー組成物、特に正極用スラリー組成物の溶媒として好ましく用いられるNMPへの溶解性を示すこと、（i i）電極の柔軟性が向上し、捲回セルを作製したときに電極の剥がれを抑制することができ、該電極を用いた二次電池の特性（サイクル特性等）に優れることから、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が2～12のアクリル酸アルキルエステルがより好ましく、その中でも、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。

そして、重合体（１）中の上記その他の単量体単位の含有割合は、重合体

(1) 中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。勿論、重合体(1)は、その他の単量体単位を非含有であってもよい。即ち、重合体(1)中の上記その他の単量体単位の含有割合は、実質的に0質量%であってもよい。

[0053] [重合体(1)の製造方法]

上述した重合体(1)の製造方法は特に限定されないが、重合体(1)は、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、任意に連鎖移動剤の存在下において、既知の方法で重合して重合体を得るにあたり、単量体の重合体(1)への転化率が好ましくは98%以下、より好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下の時点で、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(TEMPO)やその誘導体などのニトロキシラジカル化合物、ジエチルヒドロキシアミンなどのヒドロキシアミン誘導体を作用させ、重合体の末端に上述した式(1)で表される構造を導入することによって、製造することができる。

[0054] そして、重合体(1)の重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。

更に、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤などは、一般に用いられるものを使用することができ、その使用量も、一般に使用される量とすることができる。なお、重合体(1)は、上述した構造に加え、以下の性状を有していることが好ましい。

[0055] [重合体(1)の性状]

[[重合体(1)の重量平均分子量]]

重合体(1)の重量平均分子量(Mw)は、10,000を超えることが好ましく、また、500,000以下であることが好ましく、300,000以下であることがより好ましく、150,000以下であることがさらに

好ましい。重合体（１）の重量平均分子量が上記下限値を超えることにより、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池を作製した際に、重合体（１）の電解液への溶出を抑制することができる。一方、重合体（１）の重量平均分子量が上記上限値以下であれば、本発明のバインダー組成物を用いてスラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性を向上させることができる。

なお、重合体（１）の「重量平均分子量」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定する。

[0056] [[フィルター通液量]]

本発明において、固形物濃度が２質量％になるように調製した重合体（１）のＮ－メチル－２－ピロリドン（NMP）溶液３ｇを、温度２５℃、０．４ｋｇｆ／ｃｍ^２の加圧下で、孔径０．５μｍのフィルター（直径２５ｍｍ）を通液したときの、下記式で示される重合体（１）のNMP溶液のフィルター通液量が、５ｇ／ｍｉｎ以上であることが好ましく、１０ｇ／ｍｉｎ以上であることがより好ましく、１５ｇ／ｍｉｎ以上であることが更に好ましく、２０ｇ／ｍｉｎ以上であることが最も好ましい。

フィルター通液量が上記下限値以上であれば、本発明のバインダー組成物を使用して導電材ペーストやスラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性をより向上させることができる。

なお、上記フィルターとしては、例えば、ポリプロピレン（PP）などのオレフィン系樹脂や、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系樹脂からなるフィルターを用いることができる。また、フィルター通液量は、重合体（１）の重量平均分子量、重合体組成（単量体組成比）および重合体（１）の末端構造によって調整可能である。

[0057] [[ガラス転移温度]]

また、重合体（１）のガラス転移温度（T_g）は、特に限定されないが、５℃を超えることが好ましく、１０℃を超えることがより好ましく、１５℃を超えることが更に好ましく、２０℃以上であることが最も好ましく、また

、45℃以下であることが好ましく、40℃以下であることがより好ましく、30℃以下であることが更に好ましい。重合体(1)のガラス転移温度が上記下限値を超える、または、上記下限値以上であることにより、本発明のバインダー組成物を用いて導電材ペーストやスラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性を更に一層向上させることができる。一方、重合体(1)のガラス転移温度が上記上限値以下であれば、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池用電極を作製した際に、ロールプレス時の汚れを回避すると共に電極柔軟性を向上させることができる。

なお、重合体(1)のガラス転移温度は、様々な単量体を組み合わせることによって調製可能である。

ここで、重合体(1)のガラス転移温度は、示差走査熱量計(DSC)によって測定することができる。

[0058] [[ヨウ素価]]

重合体(1)のヨウ素価は、50mg/100mg以下であることが好ましく、25mg/100mg以下であることがより好ましく、8mg/100mg以下であることが更に好ましい。重合体(1)のヨウ素価値が上記上限値以下であれば、本発明のバインダー組成物を用いてスラリー組成物を調製した際に、導電材の分散性を更に向上させることができる。なお、ヨウ素価はJIS K6235:2006に準拠して求めることができる。

[0059] <溶媒>

二次電池用バインダー組成物の溶媒としては、特に限定されることなく、有機溶媒を用いることができる。そして、有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、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）などのアミド系極性有機溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

これらは、1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせる用いることができる。

中でも、有機溶媒としては、NMPが好ましい。

[0060] ここで、有機溶媒の常圧（1 a t m）での沸点は、80℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、150℃以上であることが更に好ましく、また、250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがより好ましい。有機溶媒の沸点が上記下限値以上であれば、本発明のバインダー組成物を用いて、塗工に適したスラリー組成物を調製することができる。一方、有機溶媒の沸点が上記上限値以下であれば、集電体などに塗工されたスラリー組成物を高温で乾燥することができる。

[0061] <その他の重合体>

本発明の二次電池用バインダー組成物が任意に含み得るその他の重合体としては、上述した重合体（1）以外の重合体であれば特に限定されることがなく、二次電池の分野において結着材として使用し得る既知の重合体を用いることができる。

その他の重合体としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVDF-HFP）などのフッ素含有重合体、ポリアクリロニトリル（PAN）などが挙げられる。

[0062] そして、バインダー組成物に重合体（1）とその他の重合体との双方が含まれる場合、バインダー組成物中のその他の重合体の含有割合は、固形分換算で重合体（1）とその他の重合体との合計量を100質量%とした場合に、その他の重合体の含有割合が、0質量%以上であり、10質量%以上であることが好ましく、また、98質量%以下であることが好ましく、97質量%以下であることがより好ましい。その他の重合体の含有割合が上記下限値

以上であれば、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて二次電池を作製した際に、電池抵抗をより低減できる。一方、その他の重合体の含有割合が上記上限値以下であれば、スラリー組成物中の成分が沈降するのを防止することができる。

[0063] <その他の成分>

本発明の二次電池用バインダー組成物は、バインダー組成物として公知のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、濡れ剤、レベリング剤、電解液分解抑制剤などが挙げられる。

[0064] <二次電池用バインダー組成物の調製>

本発明の二次電池用バインダー組成物は、上述した重合体（１）と、任意に添加し得るその他の重合体および／またはその他の成分とを、溶媒に溶解または分散させることにより調製することができる。具体的な混合方法としては、特に限定されない。

なお、重合体（１）が水分散体として調製された場合には、水分散体と溶媒とを混合した後に水を除去してバインダー組成物の調製に使用することが好ましい。

[0065] （二次電池電極用導電材ペースト）

本発明の二次電池電極用導電材ペーストは、上述した二次電池用バインダー組成物と、導電材とを含み、任意にその他の重合体および／またはその他の成分を更に含有していてもよい。即ち、本発明の二次電池電極用導電材ペーストは、上述した重合体と、導電材と、溶媒とを含有し、任意に添加し得るその他の重合体および／またはその他の成分を更に含有していてもよい。本発明の二次電池電極用導電材ペーストは、上述した二次電池用バインダー組成物を含んでいるので、導電材を良好に分散させることが可能であると共に分散安定性に優れる。

ここで、本発明の二次電池電極用導電材ペーストは、固形分濃度が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、２０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ま

しい。二次電池電極用導電材ペーストの固形分濃度が上記下限値以上であれば、導電材の効果を良好に発現することができる。一方、二次電池電極用導電材ペーストの固形分濃度が上記上限値以下であれば、導電材の分散安定性を十分に確保することができる。

[0066] <二次電池電極用導電材ペースト中の全固形分に対するバインダー組成物中の全固形分の割合>

また、二次電池電極用導電材ペースト中の全固形分100質量%に対するバインダー組成物中の全固形分の割合は、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、2質量%以上であることが更に好ましく、また、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。二次電池電極用導電材ペースト中の全固形分に対するバインダー組成物中の全固形分の割合が上記下限値以上であれば、二次電池電極用導電材ペースト中で導電材を良好に分散させることができ、その結果、二次電池電極用導電材ペーストの粘度を安定させることができる。一方、二次電池電極用導電材ペースト中の全固形分に対するバインダー組成物中の全固形分の割合が上記上限値以下であれば、本発明の二次電池電極用導電材ペーストを含む二次電池電極用スラリーを用いて二次電池を作製した際に、二次電池の電池抵抗を低減することができる。

なお、本発明の二次電池電極用導電材ペーストの調製方法は、特に限定されず、例えば、上述した二次電池バインダー組成物と、導電材とを、任意の方法により混合することで得ることができる。なお、二次電池電極用導電材ペーストに含有される導電材については、詳しくは後述する。

[0067] (二次電池電極用スラリー組成物)

本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述した二次電池用バインダー組成物と、電極活物質と、導電材とを含み、任意にその他の重合体および／またはその他の成分を更に含有してもよい。即ち、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述した重合体(1)と、電極活物質と、導電材と、

溶媒とを含有し、任意に、その他の重合体および／またはその他の成分を更に含有してもよい。そして、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述した二次電池用バインダー組成物を含んでいるので、導電材を良好に分散させることができる。従って、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える二次電池用電極は、電極合材層中で導電パスが良好に形成されているため、電極合材層の均一性が高く、二次電池に優れた電池特性を発揮させることができる。

なお、以下では、一例として二次電池電極用スラリー組成物がリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物である場合について説明するが、本発明は以下の一例に限定されるものではない。

なお、導電材の分散性および集電体に対する密着性に優れることから、バインダー組成物中の全固形分は、スラリー組成物中の全固形分 100 質量％に対して、0.1 質量％以上であることが好ましく、0.3 質量％以上であることがより好ましく、0.5 質量％以上であることがさらに好ましく、5 質量％以下であることが好ましく、4 質量％以下であることがより好ましく、3 質量％以下であることがさらに好ましい。

[0068] <電極活物質>

電極活物質は、二次電池の電極において電子の受け渡しをする物質である。そして、リチウムイオン二次電池用の電極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。なお、電池容量が実用範囲となることから、電極活物質は、スラリー組成物中の固形分 100 質量％中、90 質量％以上であることが好ましく、92 質量％以上であることがより好ましく、また、99.5 質量％以下であることが好ましく、99 質量％以下であることがより好ましい。

[0069] [正極活物質]

具体的には、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、C

o-Ni-Mnのリチウム含有複合酸化物 ($\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$)、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、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、 Li_2MnO_3 - LiNiO_2 系固溶体、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピンル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の既知の正極活物質が挙げられる。

なお、正極活物質の配合量や粒子径は、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。

[0070] [負極活物質]

また、リチウムイオン二次電池用の負極活物質としては、例えば、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、およびこれらを組み合わせた負極活物質などが挙げられる。

[0071] ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいい、炭素系負極活物質としては、例えば炭素質材料と黒鉛質材料とが挙げられる。

[0072] そして、炭素質材料としては、例えば、易黒鉛性炭素や、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素などが挙げられる。

ここで、易黒鉛性炭素としては、例えば、石油または石炭から得られるタールピッチを原料とした炭素材料が挙げられる。具体例を挙げると、コークス、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などが挙げられる。

また、難黒鉛性炭素としては、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体 (PFA)、ハードカーボンなどが挙げられる。

[0073] 更に、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

ここで、人造黒鉛としては、例えば、易黒鉛性炭素を含んだ炭素を主に2

800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

[0074] また、金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が500mAh/g以上である活物質をいう。金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど）およびその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。これらの中でも、金属系負極活物質としては、ケイ素を含む活物質（シリコン系負極活物質）が好ましい。シリコン系負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池を高容量化することができるからである。

[0075] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Si）、ケイ素を含む合金、SiO、SiO_x、Si含有材料を導電性カーボンで被覆または複合化してなるSi含有材料と導電性カーボンとの複合化物などが挙げられる。

なお、負極活物質の配合量や粒径は、特に限定されることがなく、従来使用されている負極活物質と同様とすることができる。

[0076] <導電材>

導電材は、電極活物質同士の電氣的接触を確保するためのものである。そして、導電材としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラックなど）、単層または多層のカーボンナノチューブ（多層カーボンナノチューブにはカップスタック型が含まれる）、カーボンナノホーン、気相成長炭素繊維、ポリマー繊維を焼成後に粉碎して得られるミルドカーボン繊維、単層または多層グラフェン、ポリマー繊維からなる不織布を焼成して得られるカーボン不織布シートなどの導電性炭素材料；各種金属のファイバーまたは箔などを用いることが

できる。

これらは1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0077] 上述した中でも、化学的安定性に優れるという点で、導電材としては導電性炭素材料が好ましい。

[0078] そして、二次電池電極用スラリー組成物中の導電材の含有割合は、スラリー組成物中の全固形分100質量%に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、3質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。導電材の含有割合が上記下限値以上であれば、電極活物質同士の電極接触を十分に確保することができる。一方、導電材の含有割合が上記上限値以下であれば、スラリー組成物の安定性を十分に確保するとともに、電極合剤層の密度を良好に維持して、二次電池を十分に高容量化することができる。

[0079] <その他の成分>

スラリー組成物に配合し得るその他の成分としては、特に限定することなく、本発明のバインダー組成物に配合し得るその他の成分と同様のものが挙げられる。

また、その他の成分は、1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0080] <二次電池電極用スラリー組成物の調製>

本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上記各成分を有機溶媒などの溶媒中に溶解または分散させることにより調製することができる。混合順序としては、成分を一括投入してもよいし、段階的に投入し混合してもよい。導電材の分散性を向上させるために、先に導電材と重合体とを混合し、その後電極活物質を投入して混合する方法がより好ましい。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と溶媒とを混合することにより、スラリー組成物を調製するこ

とができる。なお、スラリー組成物の調製に用いる溶媒としては、バインダー組成物に含まれている溶媒を使用してもよい。

ここで、一例として、本発明の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法について以下に説明するが、本発明の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法は、以下の一例に限定されるものではない。

[0081] [二次電池電極用スラリー組成物の製造方法]

本発明の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法は、上述した二次電池電極用スラリー組成物の製造方法であって、導電材、重合体および溶媒を混合して導電材ペーストを得る第一の工程と、導電材ペーストと電極活物質とを混合する第二の工程とを含むものである。なお、本発明の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法において用いる導電材、重合体および溶媒としては、上述した二次電池用バインダー組成物および二次電池電極用スラリー組成物において説明したものをを用いることができ、それらの好適な存在比は、上述した二次電池用バインダー組成物および二次電池電極用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。なお、第一の工程および第二の工程において、各成分の混合は、既知の方法により行えばよい。

[0082] (二次電池用電極)

本発明の二次電池用電極は、集電体と、集電体上に形成された電極合剤層とを備え、電極合剤層は、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成されている。即ち、電極合剤層には、少なくとも、重合体(1)と、電極活物質と、導電材とが含まれている。なお、電極合剤層中に含まれている各成分は、本発明の二次電池電極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

そして、本発明の二次電池用電極は、本発明の二次電池用バインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備えており、該電極合材層において、導電パスが良好に形成されている。従って、該二次電池用電極を使用すれば、電池抵抗が低減されるため、出力特性などの電池特性に

優れる二次電池が得られる。

[0083] <二次電池用電極の製造方法>

本発明の二次電池用電極は、例えば、本発明のスラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

[0084] [塗布工程]

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

[0085] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0086] [乾燥工程]

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

[0087] 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、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極合材層と集電体との

密着性を向上させることができる。

[0088] (二次電池)

本発明の二次電池は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備え、正極および負極の少なくとも一方として本発明の二次電池用電極を備えたものである。そして、本発明の二次電池は、本発明の二次電池用電極を備えているので、電池抵抗が低減され、出力特性などの電池特性に優れている。

ここで、本発明の二次電池は、本発明の二次電池用電極を正極として用いたものであることが好ましい。また、以下では、一例として二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0089] <電極>

ここで、本発明の二次電池に使用し得る、上述した二次電池用電極以外の電極としては、特に限定されることなく、二次電池の製造に用いられる既知の電極を用いることができる。具体的には、上述した二次電池用電極以外の電極としては、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極を用いることができる。

[0090] <セパレータ>

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

[0091] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 C_4

$\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すことから、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向がある。そこで、用いる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。

[0092] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類を用いることが好ましく、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物を用いることが更に好ましい。

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

[0093] <二次電池の製造方法>

本発明の二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することが

できる。二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

[0094] 本発明のバインダー組成物は、上述したように、本発明の二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いることができるほか、リチウムイオン二次電池などの二次電池の多孔膜用スラリー組成物の調製にも用いることができる。そして、当該二次電池多孔膜用スラリーを用いて、二次電池用多孔膜を形成することができる。更に、当該二次電池用多孔膜を用いて、リチウムイオン二次電池などの二次電池を作製することができる。

実施例

[0095] 以下、本発明について実施例に基づき説明するが、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「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。また、重合体における各単量体単位の割合は、通常、重合体の重合に用いる単量体組成物中における、各単量体単位を形成しうる単量体の比率（仕込み比）に一致する。

実施例および比較例において、フィルター通液量、導電材の分散性、電極柔軟性、電池抵抗、重合体の重量平均分子量、ガラス転移温度（ T_g ）、ヨウ素価は、以下の方法により測定し評価した。

[0096] <フィルター通液量>

固形分濃度が2質量%になるように調整した、重合体のNMP溶液を、温度25℃の条件下で、直径25mm、細孔径0.5 μ mのフィルター（ロキテクノ社製、商品名：SHPX005）を付けた5mlロック式シリンジ（テルモ社製、商品名：テルモシリンジロック基）に3g投入し、垂直になるよう支持棒に取り付け、シリンジの押し手に2kgの荷重（0.4kgf/cm²）をかけて、フィルター中を通液させた。

そして、投入した重合体のNMP溶液3gのすべてがフィルター中を通液するのに要する時間T（分）を計測し、フィルター通液量を下記式により算

出した。

フィルター通液量 = $3 / T$ (g / min)

なお、使用したフィルターの詳細は以下の通りである。

材質：ポリプロピレン

濾過精度：0.5 μ m

[0097] <導電材の分散性>

調製した正極用導電材ペーストの粘度について、B型粘度計を用いて、温度25℃、回転速度60 rpmの条件下で測定した。そして、導電材の分散度を以下の基準で評価した。同一固形分濃度では、粘度が低下するほど、正極用導電材ペースト中、および当該正極用導電材ペーストを用いて調製したスラリー組成物中における導電材の分散性に優れる。

A：40 Pa・s以下

B：40 Pa・sを超え、50 Pa・s以下

C：50 Pa・sを超え、60 Pa・s以下

D：60 Pa・sを超える

[0098] <電極柔軟性>

作製した正極をSUS (Stainless Steel) 製の円柱に正極合材層が外側になるように巻き付け、クラック発生の有無を確認した。そして、クラックの発生した円柱の最大直径に応じて、電極柔軟性を以下の基準で評価した。クラックの発生した円柱の最大直径が小さいほど、電極柔軟性が良い。

A：1 mm以下

B：1 mmを超え、3 mm以下

C：3 mmを超え、5 mm以下

D：5 mmを超える

[0099] <電池抵抗>

二次電池において、レート特性は電池抵抗の影響を強く受ける。そこで、作製したリチウムイオン二次電池を25℃の条件下で、定電流充電法で0.2 Cレートで4.2 Vまで充電した後、定電圧充電法で電流値が0.02 C

となるまで充電した。その後、3.0Vまで定電流法で0.2Cレートで放電した時の容量をC1とした。次いで、放電レートを2.0Cとした以外は同じ条件下で同様に測定し、この時の容量をC2とした。そして、下記式からレート特性を算出した。そして、以下の基準で二次電池の電池抵抗を評価した。レート特性の値が大きいほど、電池抵抗が低いことを示す。

$$\text{レート特性} = (C2 / C1) \times 100 \quad (\%)$$

A : 85%以上

B : 80%以上、85%未満

C : 75%以上、80%未満

D : 75%未満

[0100] <重合体の重量平均分子量>

重合体の重量平均分子量を、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>>

測定装置は、以下のとおり。

カラム：TSKgел α-M×2本（φ7.8mm I.D. ×30cm ×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/min.

試料濃度：約0.5g/L（固形分濃度）

注入量：200μL

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折率検出器RI（東ソー社製HLC-8320 GPC RI検出器）

検出器条件：RI：Pol（+），Res（1.0s）

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

[0101] <ガラス転移温度>

重合体のガラス転移温度は以下のようにして測定した。

示差走査熱量分析計（ナノテクノロジー社製 D S C 6 2 2 0 S I I）を用いて、J I S K 7 1 2 1（1987）に基づいて測定した。

[0102] <ヨウ素価>

重合体のヨウ素価は以下のようにして測定した。

重合体の水分散液（バインダー組成物）100gをメタノール1Lで凝固させた後、温度60℃で12時間真空乾燥した。そして、得られた乾燥重合体のヨウ素価を、J I S K 6 2 3 5（2006）に従って測定した。

[0103]（実施例1）

<重合体の製造>

反応器に、イオン交換水180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水溶液（濃度10%）25部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン43部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル23部、カルボン酸基を有する単量体としてのメタクリル酸4部、および、連鎖移動剤としてのt-ブチルメルカプタン2部を、この順に投入した。次いで、反応器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30部を投入した。10℃に保った反応器に、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部を投入して重合反応を開始し、攪拌しながら重合反応を進行させた。単量体の重合体への転化率が85%になった時点で、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（TEMPO）を0.15部作用させたのち、水温60℃のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、目的とする重合体の前駆体（粒子状重合体）の水分散液を得た。

得られた重合体の前駆体の水分散液400mL（全固形分：48g）を、攪拌機付きの1リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流し

て水分散液中の溶存酸素を除去した。その後、水素化反応触媒としての酢酸パラジウム 50 mg を、パラジウム (Pd) に対して 4 倍モルの硝酸を添加した水 180 mL に溶解して、添加した。系内を水素ガスで 2 回置換した後、3 MPa まで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50°C に加温し、6 時間水素化反応させ、目的の重合体を得た。そして、目的の重合体の末端構造を確認するために、ロータリーエバポレータを用いて水を除去したのち、60°C で 24 時間真空乾燥したのち、重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ により末端構造を同定した。

[0104] <正極用バインダー組成物の調製>

上述のようにして得た重合体の水分散液と、有機溶媒としての 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、重合体と NMP とを含有する正極用バインダー組成物を得た。そして、得られた正極用バインダー組成物を用いて、フィルター通液量の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0105] <正極用導電材ペーストの調製>

導電材としてのカーボンナノチューブ (比表面積: $150\text{ m}^2/\text{g}$) 1.0 部と、上述のようにして得た正極用バインダー組成物 0.04 部 (固形分換算量) と、NMP とを、ディスパーを用いて攪拌し (3000 rpm、10 分)、正極用導電材ペーストを調製した。なお、NMP の添加量は、得られる正極用導電材ペーストの固形分濃度が 4 質量% となるように調整した。そして、得られた正極用導電材ペーストについて、導電材の分散性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0106] <正極用スラリー組成物の調製>

上述のようにして得た正極用導電材ペースト中に、正極活物質として層状構造を有する三元系活物質 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、平均粒子径: $10\text{ }\mu\text{m}$) 100 部と、その他の重合体としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 0.96 部と、有機溶媒としての NMP とを添加し、ディスパーにて攪拌して (3000 rpm、20 分)、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（J I S Z 8 8 0 3 : 1 9 9 1 に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：2 5 °C、回転数：6 0 r p m）が4 0 0 0 ~ 5 0 0 0 m P a ・ s の範囲内となるように調整した。

[0107] <正極の作製>

集電体として、厚さ2 0 μ m のアルミ箔を準備した。そして、上述のようにして得た正極用スラリー組成物を、コンマコーターでアルミ箔上に乾燥後の目付量が2 0 m g / c m ² になるように塗布し、9 0 °C で2 0 分、1 2 0 °C で2 0 分間乾燥後、6 0 °C で1 0 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 . 2 g / c m 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7 0 μ m であった。このシート状正極を幅4 . 8 c m 、長さ5 0 c m に切断して、リチウムイオン二次電池用の正極とした。そして、得られた正極について、電極柔軟性を評価した。結果を表1 に示す。

[0108] <負極の作製>

負極活物質としての球状人造黒鉛（体積平均粒子径：1 2 μ m）9 0 部およびS i O _x（体積平均粒子径：1 0 μ m）1 0 部の混合物と、結着材としてのスチレンブタジエン重合体1 部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1 部と、分散媒としての適量の水とをプラネタリーミキサーにて攪拌し、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1 5 μ m の銅箔を準備した。そして、上述のようにして得た負極用スラリー組成物を銅箔の片面に乾燥後の塗布量が1 0 m g / c m ² になるように塗布し、6 0 °C で2 0 分、1 2 0 °C で2 0 分間乾燥した。その後、1 5 0 °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 . 8 g / c m 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 c m 、長さ5 2 c m に切断して、リチウムイオン二次電池用の負極とした。

[0109] <リチウムイオン二次電池の作製>

上述のようにして得た正極と負極とを、セパレータ（厚さ $15\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製の微多孔膜）を介在させて直径 $20\ \text{mm}$ 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 $4.5\ \text{mm}$ 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。

また、電解液（組成：濃度 $1.0\ \text{M}$ の LiPF_6 溶液〔溶媒は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝ $3/7$ （質量比）の混合溶媒にフルオロエチレンカーボネート 5 質量％を添加した混合溶液であり、添加剤としてビニレンカーボネート 2 体積％を添加）〕を準備した。

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 $3.2\ \text{g}$ の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後、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、幅 $35\ \text{mm}$ 、高さ $65\ \text{mm}$ 、厚さ $5\ \text{mm}$ のパウチ形であり、電池の公称容量は $700\ \text{mAh}$ であった。得られたリチウムイオン二次電池について、電池抵抗を評価した。結果を表 1 に示す。

[0110] （実施例 2）

単量体の重合体への転化率が 85% になった時点で、TEMPO に代えてジエチルヒドロキシアミンを作用させた以外は、実施例 1 と同様にして、重合体、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0111] （実施例 3）

目的とする重合体が表 1 に示すヨウ素価となるように水素化反応触媒としての酢酸パラジウムの添加量を調整した以外は、実施例 1 と同様にして重合体を得た。得られた重合体を用いて、実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極お

よびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0112] (実施例 4)

目的とする重合体が表 1 に示すヨウ素価となるように水素化反応触媒としての酢酸パラジウムの添加量を調整した以外は、実施例 1 と同様にして重合体を得た。得られた重合体を用いて、実施例 1 と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0113] (実施例 5 ～ 6)

目的とする重合体が表 1 に示す重量平均分子量となるように連鎖移動剤としての α -ブチルメルカプタンの添加量を調整した以外は、実施例 1 と同様にして、重合体、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0114] (実施例 7)

正極用スラリー組成物の調製において P V D F を使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、重合体、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0115] (実施例 8 ～ 15)

重合体の調製に用いる各単量体の配合量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、重合体、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0116] (比較例 1)

単量体の重合体への転化率が85%になった時点で、TEMPOに代えてハイドロキノンを作用させた以外は、実施例1と同様にして、重合体、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0117] (比較例2)

反応器に、イオン交換水180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水溶液(濃度10%)25部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン42部、カルボン酸基を有する単量体としてのメタクリル酸4部、および、連鎖移動剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.1部を、この順に投入した。次いで、反応器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54部を投入した。40℃に保った反応器に、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.3部を投入して重合反応を開始し、攪拌しながら重合反応を進行させた。単量体の重合体への転化率が95%になった時点で、ハイドロキノンに作用させたのち、水温60℃のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、目的とする重合体の水分散液を得た。

そして、正極用バインダー組成物の調製において、NMPに代えて水を使用するとともに、正極用スラリー組成物の調製においてPVDFおよびNMPを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。得られた重合体は、溶媒不溶のため、重量平均分子量が測定不能であった。

[0118] (比較例3)

反応器に、イオン交換水180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水溶液(濃度10%)25部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン42部、アクリル酸-2-エチルヘキシル54部、メタクリル酸

4部をこの順に投入した。次いで、反応器内部の気体を窒素で3回置換した後、40℃に保った反応器に、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.3部を投入して重合反応を開始し、攪拌しながら重合反応を進行させた。

単量体の重合体への転化率が95%になった時点で、ハイドロキノンを作用させた後、水温60℃のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、目的とする重合体の水分散液を得た。

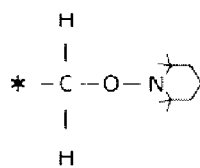
そして、正極用バインダー組成物の調製において、NMPに代えて水を使用すると共に、正極用スラリー組成物の調製においてPVDFおよびNMPを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、正極用バインダー組成物、正極用導電材ペースト、正極用スラリー組成物、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。得られた重合体は、溶媒不溶のため、重量平均分子量が測定不能であった。

[0119] なお、以下に示す表1中、「NMP」はN-メチル-2-ピロリドンを示し、「H-BD」は、1,3-ブタジエン水素化物単位を示し、「2EHA」はアクリル酸-2-エチルヘキシルを示し、「BD」は1,3-ブタジエン単量体単位を示し、「PVDF」はポリフッ化ビニリデンを示す。また、「*」は重合体の主鎖末端との結合部位を示す。

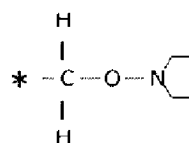
そして、表1中、「構造A」、「構造B」、「構造C」は、以下の構造を示す。

[0120]

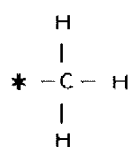
[化4]



... (構造 A)



... (構造 B)



... (構造 C)

[0121]

[0122] 表 1 より、式 (1) で表される構造を末端に有する重合体を含む正極用バインダー組成物を使用した実施例 1 ～ 15 では、導電材を良好に分散させることができ、その結果、電池抵抗が低減され、出力特性に優れる二次電池が得られることが分かる。

また、表 1 より、式 (1) で表される構造を末端に有さない重合体を含む正極用バインダー組成物を使用した比較例 1 ～ 3 では、導電材を良好に分散させることができず、その結果、得られる二次電池の電池抵抗が増大してしまうことが分かる。

産業上の利用可能性

[0123] 本発明によれば、二次電池電極用スラリー組成物の調製に用いた際に、導電材を良好に分散させることを可能にする二次電池用バインダー組成物を提供することができる。

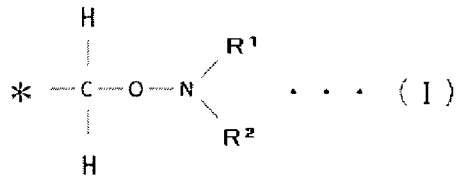
また、本発明によれば、導電材を良好に分散させた二次電池電極用導電材ペーストおよび二次電池電極用スラリー組成物を提供することができる。

更に、本発明によれば、二次電池の電池特性を十分に向上させ得る二次電池用電極および出力特性などの電池特性に優れる二次電池を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（I）で表される構造を末端に有する重合体と、溶媒とを含む、二次電池用バインダー組成物。

[化1]



[式（I）中、 R^1 、 R^2 は各々独立に、有機基、または、 R^1 および R^2 が一緒になって環を形成している有機基を示し、「*」は前記重合体の主鎖末端との結合部位を示す。]

[請求項2] 前記重合体の重量平均分子量が、10,000を超え500,000以下である、請求項1に記載の二次電池用バインダー組成物。

[請求項3] 固形分濃度が2質量%になるように調製した前記重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液3gを、温度25℃、0.4kgf/cm²の加圧下で、孔径0.5μmのフィルター（直径25mm）を通液させたときの、下記式で示されるフィルター通液量が、5g/min以上である、請求項1または2に記載の二次電池用バインダー組成物。

$$\text{フィルター通液量} = 3 / T \text{ (g/min)}$$

[上記式中、「T」は、前記重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液3gすべてが通液するのに要する時間（min）を表す。]

[請求項4] 前記重合体が芳香族ビニル単量体単位を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物。

[請求項5] 前記重合体における前記芳香族ビニル単量体単位の含有割合が、30質量%を超え55質量%以下である、請求項4に記載の二次電池用バインダー組成物。

[請求項6] 前記重合体のガラス転移温度が、5℃を超え45℃以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物

と、導電材とを含む、二次電池電極用導電材ペースト。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用バインダー組成物と、電極活物質と、導電材とを含む、二次電池電極用スラリー組成物。

[請求項9] 請求項8に記載の二次電池電極用スラリー組成物の製造方法であって、

前記導電材、前記重合体および前記溶媒を混合して導電材ペーストを得る第一の工程と、

前記導電材ペーストと前記電極活物質とを混合する第二の工程と、を含む、二次電池電極用スラリー組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項8に記載の二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える、二次電池用電極。

[請求項11] 請求項10に記載の二次電池用電極を備える、二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i,
H01M4/13(2010.01)n, H01M4/139(2010.01)n

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)

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-268027 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 25 September 2003 (Family: none)	1-11
A	JP 2005-220168 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 18 August 2005 (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19.04.2019

Date of mailing of the international search report
07.05.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)n, H01M4/139(2010.01)n

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-268027 A(三菱レイヨン株式会社) 2003.09.25 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2005-220168 A(三菱レイヨン株式会社) 2005.08.18 (ファミリーなし)	1 - 1 1

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7