

(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
2025年1月30日(30.01.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/023017 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)
C08F 279/02 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01G 11/24 (2013.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01G 11/30 (2013.01) *H01M 4/139* (2010.01)

JP]; 〒1057109 東京都港区東新橋一丁目
5番2号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024839

(22) 国際出願日: 2024年7月9日(09.07.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

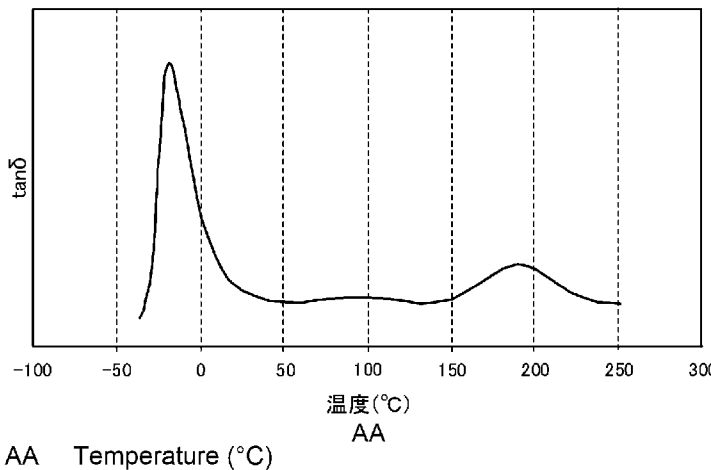
(30) 優先権データ:
特願 2023-122290 2023年7月27日(27.07.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社 E N E O S マテリア
ル(ENEOS MATERIALS CORPORATION) [JP/

(72) 発明者: 中山 卓哉 (NAKAYAMA, Takuya);
〒1057109 東京都港区東新橋一丁目5番2号 株式会社 E N E O S マテリアル内 Tokyo (JP). 増田 香奈 (MASUDA, Kana); 〒1057109
東京都港区東新橋一丁目5番2号 株式会
社 E N E O S マテリアル内 Tokyo (JP). 森
一将 (MORI, Kazumasa); 〒1057109 東京都港
区東新橋一丁目5番2号 株式会社 E N E
O S マテリアル内 Tokyo (JP).

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

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



(57) Abstract: Provided is a binder composition for a power storage device with which it is possible to fabricate a power storage device electrode that has excellent adhesion and in which electrode expansion associated with repeated charging/discharging is suppressed, and to improve cycle service-life properties of the power storage device. A binder composition for a power storage device according to the present invention contains a polymer (A) and a liquid medium (B), the polymer (A) containing, when the total of repeating units included in the polymer (A) is 100 parts by mass, 50-80 parts by mass of a repeating unit (a1) derived from a conjugated diene compound, 15-49 parts by mass of a repeating unit (a2) derived from an aromatic vinyl compound, and 0.1-10 parts by mass of a repeating unit (a3) derived from unsaturated carboxylic acid. The $\tan \delta$ of the dynamic viscoelasticity of the polymer (A) (loss modulus/storage modulus) has one peak top in the range of -50°C to 10°C inclusive, and one peak top in the range of 150°C to 250°C inclusive. When the $\tan \delta$ of the peak top in the range of -50°C to 10°C inclusive is $\tan \delta$ (Tp1) and the $\tan \delta$ of the peak top in the range 150°C to

(74) 代理人: 大 淵 美 千 栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿樂町二丁目 8 番 1 6 号 平田ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

250°C inclusive is $\tan \delta$ (Tp2), the relationship of expression (1) is satisfied. (1): $\tan \delta$ (Tp2)/ $\tan \delta$ (Tp1) < 0.5

(57) 要約: 密着性に優れるとともに、繰り返し充放電に伴う電極膨張が抑制された蓄電デバイス電極を作製でき、かつ、蓄電デバイスのサイクル寿命特性を向上させることができる蓄電デバイス用バインダー組成物を提供する。本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体 (A) と、液状媒体 (B) と、を含有し、前記重合体 (A) 中に含まれる繰り返し単位の合計を 100 質量部としたときに、前記重合体 (A) が、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位 (a1) 50~80 質量部と、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位 (a2) 15~49 質量部と、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位 (a3) 0.1~10 質量部と、を含有し、前記重合体 (A) の動的粘弾性の $\tan \delta$ (損失弾性率/貯蔵弾性率) のピークトップが、-50°C以上10°C以下の範囲に1個あり、かつ、150°C以上250°C以下の範囲に1個あり、-50°C以上10°C以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta$ (Tp1)、150°C以上250°C以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta$ (Tp2) としたときに、下記式 (1) の関係を満たす。 $\tan \delta$ (Tp2) / $\tan \delta$ (Tp1) < 0.5 (1)

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

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

背景技術

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

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

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

[0005] 一方、蓄電デバイスの更なる高容量化のために、リチウムイオン吸蔵量の大きい材料の使用が検討されている。リチウムイオン吸蔵量の大きい材料を利用した活物質は、リチウムイオンの吸蔵・放出により大きな体積変化を伴

う。このため、従来使用されている電極用バインダーを、このようなりチウム吸蔵量の大きい材料に適用すると、密着性を維持することができずに活物質が剥離するなどし、充放電に伴って顕著な容量低下が発生する。

- [0006] 電極用バインダーの密着性を改良するための技術としては、粒子状のバインダー粒子の表面酸量を制御する技術（特許文献1及び2参照）や、エポキシ基やヒドロキシ基を有するバインダーを用いて上記特性を向上させる技術（特許文献3及び4参照）などが提案されている。また、ポリイミドの剛直な分子構造で活物質を束縛し、活物質の体積変化を押さえ込もうとする技術（特許文献5参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：国際公開第2011/096463号
特許文献2：国際公開第2013/191080号
特許文献3：特開2010-205722号公報
特許文献4：特開2010-3703号公報
特許文献5：特開2011-204592号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、上記特許文献1～5に開示されているような電極用バインダーは、リチウムイオン吸蔵量が大きく、しかもリチウムイオンの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいケイ素材料に代表される新たな活物質を実用化するにあたり密着性が十分とは言えなかった。このような電極用バインダーを使用すると、充放電を繰り返すことにより活物質が脱落するなどして電極が劣化するため、実用化に必要な耐久性が十分に得られないという課題があった。
- [0009] 本発明に係る幾つかの態様は、密着性に優れるとともに、繰り返し充放電に伴う電極膨張が抑制された蓄電デバイス電極を作製でき、かつ、蓄電デバ

イスのサイクル寿命特性を向上させることができる蓄電デバイス用バインダー組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

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

[0011] 本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様は、
重合体（A）と、液状媒体（B）と、を含有し、
前記重合体（A）中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、前記重合体（A）が、
共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位（a1）50～80質量部と、
芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（a2）15～49質量部と、
、
不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（a3）0.1～10質量部と、
、
を含有し、

前記重合体（A）の動的粘弾性の $\tan \delta$ （損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが、 -50°C 以上 10°C 以下の範囲に1個あり、かつ、 150°C 以上 250°C 以下の範囲に1個あり、

-50°C 以上 10°C 以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta$ （Tp1）、 150°C 以上 250°C 以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta$ （Tp2）としたときに、下記式（1）の関係を満たす。

$$\tan \delta \text{ (Tp2)} / \tan \delta \text{ (Tp1)} < 0.5 \quad (1)$$

[0012] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物の一態様において、
前記重合体（A）の、固形分濃度10%のラテックスをパルスNMRのCPMG法で測定したときのプロトンの緩和時間が1500ms以上であってもよい。

[0013] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記繰り返し単位（a1）、前記繰り返し単位（a2）及び前記繰り返し

単位（a 3）の合計量が80質量部以上であってもよい。

- [0014] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記重合体（A）が、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位
（a 4）0.1～10質量部を更に含有してもよい。
- [0015] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記重合体（A）が、 α , β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し
単位（a 5）0.1～10質量部を更に含有してもよい。
- [0016] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記重合体（A）の電解液膨潤度が100～350%であってもよい。
- [0017] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記重合体（A）が重合体粒子であり、
前記重合体粒子の数平均粒子径が50nm以上500nm以下であっても
よい。
- [0018] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記重合体粒子の表面酸量が0.05mmol/g以上1mmol/g以
下であってもよい。
- [0019] 前記蓄電デバイス用バインダー組成物のいずれかの態様において、
前記液状媒体（B）が水であってもよい。
- [0020] 本発明に係る蓄電デバイス電極用スラリーの一態様は、
前記いずれかの態様の蓄電デバイス用バインダー組成物と、活物質と、を
含有する。
- [0021] 前記蓄電デバイス電極用スラリーの一態様において、
前記活物質としてケイ素材料を含有してもよい。
- [0022] 本発明に係る蓄電デバイス電極の一態様は、
集電体と、前記集電体の表面に前記いずれかの態様の蓄電デバイス電極用
スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備える。
- [0023] 本発明に係る蓄電デバイスの一態様は、
前記態様の蓄電デバイス電極を備える。

発明の効果

[0024] 本発明に係る蓄電デバイス用バインダー組成物によれば、密着性に優れるとともに、繰り返し充放電に伴う電極膨張が抑制された蓄電デバイス電極を作製することができ、ひいては蓄電デバイスのサイクル寿命特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、実施例5で作製したフィルムの動的粘弾性測定における、測定温度と $\tan \delta$ の関係を表す図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。

[0027] 本明細書において、「(メタ)アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」又は「メタクリル酸～」を表し、「～(メタ)アクリレート」とは、「～アクリレート」又は「～メタクリレート」を表し、「(メタ)アクリルアミド」とは、「アクリルアミド」又は「メタクリルアミド」を表す。

[0028] 本明細書において、「X～Y」のように記載された数値範囲は、数値Xを下限值として含み、かつ、数値Yを上限值として含むものとして解釈される。

[0029] 1. 蓄電デバイス用バインダー組成物

本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体(A)と、液状媒体(B)と、を含有する。重合体(A)は、該重合体(A)中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位(a1)50～80質量部と、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位(a2)15～49質量部と、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位(a3)0.1～10質量部と、を含有する。また、前記重合体(A)の動的粘弾性の $\tan \delta$ (損失弾性率/貯蔵弾性率

）のピークトップが、 -50°C 以上 10°C 以下の範囲に1個あり、かつ、 150°C 以上 250°C 以下の範囲に1個あり、 -50°C 以上 10°C 以下の範囲のピークトップの $\tan\delta$ を $\tan\delta(Tp1)$ 、 150°C 以上 250°C 以下の範囲のピークトップの $\tan\delta$ を $\tan\delta(Tp2)$ としたときに、下記式（1）の関係を満たす。

$$\tan\delta(Tp2) / \tan\delta(Tp1) < 0.5 \quad (1)$$

[0030] 本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、活物質同士の結合能力及び活物質と集電体との密着能力並びに粉落ち耐性を向上させた蓄電デバイス電極（活物質層）を作製するための材料として使用することもできるし、充放電に伴って発生するデンドライトに起因する短絡を抑制するための保護膜を作製するための材料として使用することもできる。以下、本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0031] 1. 1. 重合体（A）

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体（A）を含有する。重合体（A）は、後述する液状媒体（B）中に分散されたラテックス状であってもよいし、液状媒体（B）中に溶解された状態であってもよいが、液状媒体（B）中に分散されたラテックス状態であることが好ましい。重合体（A）が液状媒体（B）中に分散されたラテックス状態であると、活物質と混合して作製される蓄電デバイス電極用スラリー（以下、「スラリー」ともいう。）の安定性が良好となり、また集電体へのスラリーの塗布性が良好となるため好ましい。

[0032] 以下、重合体（A）を構成する繰り返し単位、重合体（A）の物性、製造方法の順に説明する。

[0033] 1. 1. 1. 重合体（A）を構成する繰り返し単位

重合体（A）は、該重合体（A）中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、前記重合体（A）が、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位（a1）（以下、単に「繰り返し単位（a1）」ともいう。）

50～80質量部と、芳香族ビニル化合物に由来する繰返し単位（a2）（以下、単に「繰返し単位（a2）」ともいう。）15～49質量部と、不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位（a3）（以下、単に「繰返し単位（a3）」ともいう。）0.1～10質量部と、を含有する。また、重合体（A）は、繰返し単位（a1）、繰返し単位（a2）及び繰返し単位（a3）の他に、これらと共重合可能な他の単量体に由来する繰返し単位を含有してもよい。

[0034] 1. 1. 1. 1. 共役ジエン化合物に由来する繰返し単位（a1）

共役ジエン化合物に由来する繰返し単位（a1）の含有割合は、重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、50～80質量部である。繰返し単位（a1）の含有割合の下限は、好ましくは52質量部であり、より好ましくは55質量部である。繰返し単位（a1）の含有割合の上限は、好ましくは78質量部であり、より好ましくは75質量部である。重合体（A）が繰返し単位（a1）を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜の作製が可能となるため、電極板の構造欠陥がなくなり、良好な繰返し充放電特性を示すようになる。また、活物質の表面を被覆した重合体（A）に伸縮性を付与することができ、重合体（A）が伸縮することで密着性を向上できるので、良好な充放電耐久特性を示すようになる。

[0035] 共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等が挙げられ、これらの中から選択される1種以上を使用することができる。これらの中でも、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

[0036] 1. 1. 1. 2. 芳香族ビニル化合物に由来する繰返し単位（a2）

芳香族ビニル化合物に由来する繰返し単位（a2）の含有割合は、重合体（A）中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、15～49質量部である。繰返し単位（a2）の含有割合の下限は、17質

量部であることが好ましく、20質量部であることがより好ましい。繰り返し単位(a2)の含有割合の上限は、47質量部であることが好ましく、45質量部であることがより好ましい。重合体(A)が繰り返し単位(a2)を前記範囲内で含有することにより、活物質層中に分散された重合体(A)同士の融着を抑制し、良好なスラリー特性を示すようになり、塗布性を向上させることができる。また、電解液の浸透性が向上するため、良好な繰り返し充放電特性を示すようになる。さらに、活物質として用いられるケイ素材料やグラファイト等に対して良好な結着力を示す場合があり、密着性に優れた蓄電デバイス電極が得られる。

[0037] 芳香族ビニル化合物としては、特に限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらの中から選択される1種以上を使用することができる。これらの中でも、スチレンが特に好ましい。

[0038] 1. 1. 1. 3. 不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位(a3)

重合体(A)は、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位(a3)を含有してもよい。不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位(a3)の含有割合は、重合体(A)中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、0.1~10質量部であることが好ましい。繰り返し単位(a3)の含有割合の下限は、0.5質量部であることが好ましく、1質量部であることがより好ましい。繰り返し単位(a3)の含有割合の上限は、9質量部であることが好ましく、8質量部であることがより好ましい。重合体(A)が繰り返し単位(a3)を前記範囲内で含有することにより、集電体と活物質層との密着性を向上させることができ、電極の密着強度が向上する場合がある。

[0039] 不飽和カルボン酸としては、特に限定されないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の、モノカルボン酸及びジカルボン酸(無水物を含む。)等が挙げられ、これらの中から選択される1種以上を使用することができる。これらの中でも、アクリル酸、メ

タクリル酸及びイタコン酸から選択される1種以上を使用することが好ましい。

[0040] 1. 1. 1. 4. その他の繰り返し単位

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

[0041] <不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位(a4)>

重合体(A)は、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位(a4)を含むてもよい。繰り返し単位(a4)の含有割合は、重合体(A)中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、0.1~10質量部であることが好ましい。繰り返し単位(a4)の含有割合の下限は、1質量部であることが好ましく、2質量部であることがより好ましい。繰り返し単位(a4)の含有割合の上限は、9質量部であることが好ましく、8質量部であることがより好ましい。重合体(A)が繰り返し単位(a4)を前記範囲内で含有することにより、重合体(A)と電解液との親和性が良好となり、蓄電デバイス中でバインダーが電気抵抗成分となることによる内部抵抗の上昇を抑制できる場合がある。

[0042] 不飽和カルボン酸エステルの中でも、(メタ)アクリル酸エステルを好ましく使用することができる。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)ア

クリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-アミル、(メタ) アクリル酸イソアミル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、ジ(メタ) アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸プロピレングリコール、トリ(メタ) アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ) アクリル酸ペンタエリスリトール、ヘキサ(メタ) アクリル酸ジペンタエリスリトール、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 5-ヒドロキシペンチル、(メタ) アクリル酸 6-ヒドロキシヘキシル、グリセリンモノ(メタ) アクリレート、及びグリセリンジ(メタ) アクリレート等が挙げられ、これらの中から選択される 1 種以上を使用することができる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、ジ(メタ) アクリル酸エチレングリコール、及び(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチルから選択される 1 種以上であることが好ましく、(メタ) アクリル酸メチルであることが特に好ましい。

[0043] < α , β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位 (a 5)>

重合体 (A) は、 α , β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位 (a 5) を含有してもよい。繰り返し単位 (a 5) の含有割合は、重合体 (A) 中に含まれる繰り返し単位の合計を 100 質量部としたときに、0.1 ~ 10 質量部であることが好ましい。繰り返し単位 (a 5) の含有割合の下限は、1 質量部であることが好ましく、2 質量部であることがより好ましい。繰り返し単位 (a 5) の含有割合の上限は、9 質量部であることが好ましく、8 質量部であることがより好ましい。重合体 (A) が繰り返し単位 (a

5) を前記範囲内で含有することにより、該重合体 (A) が電解液に溶解することを低減することができ、重合体 (A) と電解液との親和性が良好となり、蓄電デバイス中でバインダーが電気抵抗成分となることによる内部抵抗の上昇を抑制できる場合がある。

[0044] α , β -不飽和ニトリル化合物としては、特に限定されないが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられ、これらの中から選択される1種以上を使用することができる。これらの中でも、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルよりなる群から選択される1種以上が好ましく、アクリロニトリルが特に好ましい。

[0045] <(メタ)アクリルアミドに由来する繰り返し単位(a 6)>

重合体 (A) は、(メタ)アクリルアミドに由来する繰り返し単位(a 6)を含有してもよい。繰り返し単位(a 6)の含有割合は、重合体 (A) 中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、0~8質量部であることが好ましい。繰り返し単位(a 6)の含有割合の下限は、0.5質量部であることが好ましく、1質量部であることがより好ましい。繰り返し単位(a 6)の含有割合の上限は、7質量部であることが好ましく、6質量部であることがより好ましい。重合体 (A) が繰り返し単位(a 6)を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーのスラリー中の分散性が良好となる場合がある。また、得られる活物質層の柔軟性が適度となり、集電体と活物質層との密着性が向上する場合がある。

[0046] (メタ)アクリルアミドとしては、特に限定されないが、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等を挙げることができ、これ

らの中から選択される1種以上を使用することができる。

[0047] <スルホン酸基を有する化合物に由来する繰返し単位 (a 7) >

重合体 (A) は、スルホン酸基を有する化合物に由来する繰返し単位 (a 7) を含有してもよい。繰返し単位 (a 7) の含有割合は、重合体 (A) 中に含まれる繰返し単位の合計を100質量部としたときに、0～8質量部であることが好ましい。繰返し単位 (a 7) の含有割合の下限は、0.5質量部であることが好ましく、1質量部であることがより好ましい。繰返し単位 (a 7) の含有割合の上限は、7質量部であることが好ましく、6質量部であることがより好ましい。重合体 (A) が繰返し単位 (a 7) を前記範囲内で含有することにより、活物質やフィラーの分散性が良好となり、均質な活物質層や保護膜の作製が可能となる場合がある。さらに集電体との接着性も高まり、電極板の構造欠陥が少なくなることで、良好な充放電特性を示す場合がある。

[0048] スルホン酸基を有する化合物としては、特に限定されないが、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート、スルホプロピル (メタ) アクリレート、スルホブチル (メタ) アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミド *tert*-ブチルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等の化合物、及びこれらのアルカリ塩等が挙げられ、これらの中から選択される1種以上を使用することができる。

[0049] <カチオン性単量体に由来する繰返し単位>

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

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

[0050] 1. 1. 2. 重合体（A）の物性

1. 1. 2. 1. 動的粘弾性

重合体（A）の動的粘弾性を測定したときに、 $\tan \delta$ （損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが -50°C 以上 10°C 以下の範囲に1個、かつ、 150°C 以上 250°C 以下の範囲に1個存在する。そして、 -50°C 以上 10°C 以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta(Tp1)$ 、 150°C 以上 250°C 以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta(Tp2)$ としたときに、下記式（1）の関係を満たす。

$$\tan \delta(Tp2) / \tan \delta(Tp1) < 0.5 \quad (1)$$

[0051] この動的粘弾性測定における測定サンプルは、重合体（A）のフィルムである。重合体（A）のフィルムは、重合体（A）を 40°C で24時間乾燥さ

せて、 1.0 ± 0.3 mmの厚みの均一なフィルムを作製し、このフィルムを真空乾燥機内で 160°C 、30分間乾燥させた後、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の短冊状に切り出したものである。次いで、下記の動的粘弾性測定装置を用いて、平行プレート（製品名「PP-12」）で測定サンプルを固定し、下記測定条件により $-70^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度領域で測定する。

・測定条件：せん断モード、測定周波数 $0.01 \sim 1\text{ Hz}$ 、昇温スピード $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

・動的粘弾性測定装置：Anton Paar社製、型式「MCR 301」

[0052] 本実施形態で使用される重合体（A）の“ $\tan \delta (T_{p2}) / \tan \delta (T_{p1})$ ”の値は、 0.5 より小さく、好ましくは 0.48 以下であり、より好ましくは 0.45 以下である。重合体（A）の“ $\tan \delta (T_{p2}) / \tan \delta (T_{p1})$ ”の値が前記範囲内にあると、 $\tan \delta (T_{p1})$ のピークトップ温度付近の重合体成分が多いことを示している。加えて、 $\tan \delta (T_{p1})$ のピークトップ温度付近の温度において粘性が高いことを示しており、この粘性の高さにより、主に炭素材料からなる活物質との密着性を担保することができると考えられる。また、 $\tan \delta (T_{p2})$ のピークトップ温度付近の温度において高架橋、すなわち重合体（A）が硬いことを示している。重合体（A）が硬いと、Si活物質の繰り返し充放電時の膨張収縮によってバインダーが潰れずに粒子形状を維持することができるため、活物質への接着性が維持でき、電極の膨張を抑制できると考えられる。さらに、活物質への電解液の浸透性を高めることで内部抵抗を低減できるので、良好な繰り返し充放電特性を示す電極を作製することができる。また、本実施形態で使用される重合体（A）は、密着性を向上できるので、良好な充放電耐久特性を示す電極を作製することができる。

[0053] 重合体（A）の動的粘弾性測定における $\tan \delta$ のピークトップの温度 T_{p1} （ $^{\circ}\text{C}$ ）は、好ましくは -38°C 以上 8°C 以下、より好ましくは -35°C 以上 5°C 以下、の温度範囲に存在することが好ましい。また、ピークトップ

は、上記温度範囲に1個存在することが好ましい。上記温度範囲に T_p が1個存在することは、同温度範囲において粘性が高いことを示している。この粘性の高さにより、同温度範囲における重合体(A)の高い結着力を維持することができ、良好な密着性を発現できると考えられる。

[0054] 重合体(A)の動的粘弾性測定における $\tan \delta$ のピークトップの温度 T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)は、好ましくは 155°C 以上 245°C 以下、より好ましくは 160°C 以上 240°C 以下、の温度範囲に存在することが好ましい。また、ピークトップは、上記温度範囲に1個存在することが好ましい。上記温度範囲に T_p が1個存在することは、同温度範囲において親水性ポリマーの含有量が多い重合体が形成されていることを示している。同温度範囲における重合体(A)の親水性ポリマーの含有量が多いことで、重合体(A)の硬さを発現し、内部抵抗を低減できると考えられる。

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

[0056] 重合体(A)の $\tan \delta$ (T_{p1})は、好ましくは $0.5 \sim 1.2$ であり、より好ましくは $0.55 \sim 1.15$ であり、特に好ましくは $0.6 \sim 1.10$ である。重合体(A)の $\tan \delta$ (T_{p1})が前記範囲内にあることは、重合体(A)が、粘性を有するが硬すぎず、電極構造の保持に十分な結着力を有することを示している。

[0057] 重合体(A)の $\tan \delta$ (T_{p2})は、好ましくは $0.01 \sim 0.4$ であり、より好ましくは $0.03 \sim 0.38$ であり、特に好ましくは $0.05 \sim 0.35$ である。重合体(A)の $\tan \delta$ (T_{p2})が前記範囲内にあることは、重合体(A)が、柔らかすぎず、粒子同士の融着を抑制し、かつ、 S_i の膨張収縮に耐えられる十分な硬さを有することを示している。

[0058] $\tan \delta$ (T_p)の調整方法としては、重合体(A)のガラス転移温度やゲル含有量の変更、又は重合体(A)重合時の単量体添加方法の変更等が挙げられる。

[0059] 1. 1. 2. 2. パルスNMR

固形分濃度 10% に調整した重合体 (A) の水分散液中に存在するプロトンの横緩和時間 T_A をパルス NMR 法によって測定したときに、水単体の緩和時間 T_0 に対して、 $T_A < T_0$ が成り立つ。

[0060] 測定はパルス核磁気共鳴装置「BRUKER 社製 *mini spec mq 20*」を用い、測定核を水素原子核とし、測定温度 25℃、周波数 20 MHz、90–180° パルス間隔 0.04 τ の測定条件で、CPMG 法 (Carr–Purcell Meiboom–Gill 法) により、プロトンの横緩和時間 (スピンスピン緩和時間) を測定する。なお、測定の際、水分散液の pH は 8.0 に調製することが好ましい。

[0061] 重合体 (A) の水分散液中に存在するプロトンの横緩和時間 T_A は、1500 ms 以上であることが好ましく、1550 ms 以上であることがより好ましく、1600 ms 以上であることが特に好ましい。パルス NMR 法によって測定されるプロトンの横緩和時間は、測定試料の構成成分全体の緩和時間として測定される。したがって、重合体 (A) の固形分濃度 10% の水分散体の場合、緩和時間 T_A は重合体 (A) 10% 及び水 90% 中に存在するプロトンの緩和時間の平均値として得られる。

[0062] 緩和時間 T_A は、重合体 (A) の表面と水分子との相互作用が大きいほど短くなる。すなわち、粒子表面が親水性であるほど短く、疎水性であるほど長くなる。したがって、緩和時間 T_A が長いほど、重合体 (A) 表面は疎水性となり、活物質表面に効果的に吸着するため、優れた密着性と電極の膨張抑制効果を示すと考えられる。

[0063] 1. 1. 2. 3. 数平均粒子径

重合体 (A) が粒子である場合、該粒子の数平均粒子径は、好ましくは 50 nm 以上 500 nm 以下であり、より好ましくは 70 nm 以上 480 nm 以下であり、特に好ましくは 90 nm 以上 450 nm 以下である。重合体 (A) の粒子の数平均粒子径が前記範囲内にあると、活物質の表面に重合体 (A) の粒子が吸着しやすくなるので、活物質の移動に伴って重合体 (A) の粒子も追従して移動することができる。その結果、マイグレーションするこ

とを抑制できるので、電気的特性の劣化を低減できる場合がある。

[0064] なお、重合体（A）の粒子の数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）により観測された50個の粒子の画像より得られる粒子径の平均値である。透過型電子顕微鏡としては、例えば株式会社日立ハイテック製の「H-7650」等が挙げられる。

[0065] 1. 1. 2. 4. 表面酸量

重合体（A）が粒子である場合、該粒子の表面酸量は、好ましくは0.05 mmol/g以上1 mmol/g以下であり、より好ましくは0.07 mmol/g以上0.95 mmol/g以下であり、特に好ましくは0.10 mmol/g以上0.90 mmol/g以下である。重合体（A）の粒子の表面酸量が前記範囲内にあると、安定かつ均質なスラリーを作製することができる。このような均質なスラリーを用いて活物質層を作製すると、活物質と重合体（A）の粒子とが均一に分散した、厚さのばらつきが小さい活物質層が得られる。その結果、電極内での充放電特性のばらつきを抑制できるため、良好な充放電特性を示す蓄電デバイスが得られる。重合体（A）の表面酸量は、後述の実施例に記載された方法により測定することができる。

[0066] 1. 1. 2. 5. 電解液膨潤度

重合体（A）を、体積分率1：1のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとからなる溶媒に、70℃、24時間の条件で浸漬させたときの膨潤度（以下、「電解液膨潤度」ともいう。）は、好ましくは100%以上350%以下であり、より好ましくは110%以上250%以下であり、特に好ましくは120%以上200%以下である。重合体（A）の電解液膨潤度が前記範囲内にあると、重合体（A）は電解液を吸収することにより適度に膨潤することができる。その結果、溶媒和したリチウムイオンが容易に活物質に到達できるようになるので、電極抵抗を効果的に低下させ、より良好な充放電特性を実現できる。また、重合体（A）の電解液膨潤度が前記範囲内にあると、重合体（A）が電解液を吸収しても大きな体積変化が生じないため密着性にも優れる。

[0067] 1. 1. 3. 重合体（A）の製造方法

＜重合工程＞

重合体（A）の重合工程については、特に限定されないが、例えば公知の乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤などの存在下で行う乳化重合法によることができる。

[0068] 乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、デヒドロアビエチン酸塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩などのアニオン性界面活性剤；ポリエチレングリコールのアルキルエステル、ポリエチレングリコールのアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールのアルキルエーテルなどのノニオン性界面活性剤；パーフルオロブチルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステル、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。

[0069] 連鎖移動剤及び重合開始剤の具体例としては、特許第5999399号公報等に記載された化合物を用いることができる。

[0070] 重合体（A）を合成するための乳化重合法は、一段重合で行ってもよく、二段重合以上の多段重合で行ってもよい。

[0071] 重合体（A）の合成を一段重合によって行う場合、上記の単量体の混合物を、適当な乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤などの存在下で、好ましくは0～80℃の温度で、好ましくは4～36時間の重合時間の乳化重合によることができる。

[0072] 重合体（A）の合成を二段重合によって行う場合、各段階の重合は以下のように設定することが好ましい。

[0073] 一段目重合に使用する単量体の使用割合は、単量体の全質量（一段目重合に使用する単量体の質量と二段目重合に使用する単量体の質量の合計）に対

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

[0074] 二段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合は、一段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合と同じであってもよく、異なってもよい。

[0075] 各段階の重合条件は、得られる重合体（A）の粒子の分散性の観点から、以下のようにすることが好ましい。

- ・一段目重合；好ましくは0～80℃の温度；好ましくは2～36時間の重合時間；好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上の重合転化率。

- ・二段目重合；好ましくは0～80℃の温度；好ましくは2～18時間の重合時間。

[0076] 重合体（A）の合成を三段重合によって行う場合、各段階の重合は以下のように設定することが好ましい。

[0077] 一段目重合に使用する単量体の使用割合は、単量体の全質量（一段目重合に使用する単量体の質量と二段目重合に使用する単量体の質量と三段目重合に使用する単量体の質量の合計）に対して、20～90質量%の範囲とすることが好ましく、25～80質量%の範囲とすることがより好ましい。一段目重合をこのような単量体の使用割合で行うことにより、分散安定性に優れ、凝集物が生じ難い重合体（A）の粒子を得ることができるとともに、凝固後の蓄電デバイス用バインダー組成物の経時的な粘度上昇も抑制されることとなり好ましい。

[0078] 二段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合は、一段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合と同じであってもよく、異なってもよい。

[0079] 三段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合は、一段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合、二段目重合に使用する単量体の種類及びその使用割合と同じであってもよく、異なってもよい。

[0080] 各段階の重合条件は、得られる重合体（A）の粒子の分散性の観点から、以下のようにすることが好ましい。

- ・一段目重合；好ましくは0～80℃の温度；好ましくは2～36時間の重合時間；好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上の重合転化率。

- ・二段目重合；好ましくは0～80℃の温度；好ましくは2～18時間の重合時間。

- ・三段目重合；好ましくは0～80℃の温度；好ましくは2～9時間の重合時間。

[0081] 乳化重合における全固形分濃度を50質量%以下とすることにより、得られる重合体（A）の粒子の分散安定性が良好な状態で重合反応を進行させることができる。この全固形分濃度は、好ましくは45質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下である。

[0082] 重合体（A）の合成を一段重合で行う場合であっても、多段重合で行う場合であっても、乳化重合終了後には重合混合物に中和剤を添加して中和することが好ましい。ここで使用する中和剤としては、特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物；アンモニア等が挙げられる。

[0083] 1. 2. 液状媒体（B）

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、液状媒体（B）を含有する。液状媒体（B）としては、水を含有する水系媒体であることが好ましく、水であることがより好ましい。上記水系媒体には、水以外の非水系媒体を含有させることができる。この非水系媒体としては、例えばアミド化合物、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、アミン化合物、ラクトン、スルホキシド、スルホン化合物などを挙げることができ、これらの中から

選択される１種以上を使用することができる。本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物は、液状媒体（Ｂ）として水系媒体を使用することにより、環境に対して悪影響を及ぼす程度が低くなり、取扱作業者に対する安全性も高くなる。

[0084] 水系媒体中に含まれる非水系媒体の含有割合は、水系媒体１００質量部中、１０質量部以下であることが好ましく、５質量部以下であることがより好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。ここで、「実質的に含有しない」とは、液状媒体として非水系媒体を意図的に添加しないという程度の意味であり、蓄電デバイス用バインダー組成物を調製する際に不可避免的に混入する非水系媒体を含んでいてもよい。

[0085] １．３．その他の添加剤

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

[0086] ＜重合体（Ａ）以外の重合体＞

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

[0087] ＜防腐剤＞

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

[0088] <増粘剤>

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

[0089] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系ポリマー；ポリ（メタ）アクリル酸；前記セルロース化合物又は前記ポリ（メタ）アクリル酸のアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩；変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体などが挙げられる。これらの中でも、セルロース系ポリマーが好ましい。

[0090] これら増粘剤の市販品としては、例えばCMC 1120、CMC 1150、CMC 2200、CMC 2280、CMC 2450（以上、株式会社ダイセル製）等のカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を挙げることができる。

[0091] 本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物が増粘剤を含有する場合、増粘剤の含有割合は、蓄電デバイス用バインダー組成物の全固形分量100質量%に対して、5質量%以下であることが好ましく、0.1～3質量%であることがより好ましい。

[0092] 1. 4. 蓄電デバイス用バインダー組成物のpH

本実施形態に係る蓄電デバイス用バインダー組成物のpHは、好ましくは6.0～9.5であり、より好ましくは6.3～9.2であり、特に好ましくは6.5～9.0である。pHが前記範囲内にあると、レベリング性不足や液ダレ等の発生を抑制することができ、良好な電気的特性及び密着性を両立させた蓄電デバイス電極を製造することが容易となる。

[0093] 本明細書における「pH」とは、以下のようにして測定される物性をいう。25℃で、pH標準液として中性リン酸塩標準液及びほう酸塩標準液で校

正したガラス電極を用いたpH計で、JIS Z8802:2011に準拠して測定した値である。このようなpH計としては、例えば東亜ディーケーケー株式会社製「HM-7J」や株式会社堀場製作所製「D-51」等が挙げられる。

[0094] なお、蓄電デバイス用バインダー組成物のpHは、重合体(A)を構成する単量体組成に影響を受けることを否定しないが、単量体組成のみで定まるものではない。すなわち、一般的に同じ単量体組成であっても重合条件等で蓄電デバイス用バインダー組成物のpHが変化することが知られており、本願明細書の実施例はその一例を示しているに過ぎない。

[0095] 2. 蓄電デバイス用スラリー

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

[0096] 2. 1. 保護膜用スラリー

「保護膜用スラリー」とは、これを電極又はセパレータの表面もしくはその両方に塗布した後、乾燥させて、電極又はセパレータの表面もしくはその両方に保護膜を作製するために用いられる分散液のことをいう。本実施形態に係る保護膜用スラリーは、上述した蓄電デバイス用バインダー組成物のみから構成されていてもよく、無機フィラーをさらに含有してもよい。無機フィラーとしては、特開2020-184461号公報に記載された無機フィラーが挙げられる。

[0097] 2. 2. 蓄電デバイス電極用スラリー

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

[0098] 一般的に、蓄電デバイス電極用スラリーは、密着性を向上させるために、SBR系共重合体などのバインダー成分と、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤とを含有することが多い。一方、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、重合体成分として上述した重合体（A）のみを含有する場合であっても密着性を向上させることができる。もちろん、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、さらに密着性を向上させるために、重合体（A）以外の重合体や増粘剤を含有してもよい。以下、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに含まれる成分について説明する。

[0099] 2. 2. 1. 重合体（A）

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

[0100] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリー中の重合体成分の含有割合は、活物質100質量部に対し、好ましくは1～8質量部であり、より好ましくは1～7質量部であり、特に好ましくは1.5～6質量部である。重合体成分の含有割合が前記範囲内にあると、スラリー中の活物質の分散性が良好となり、スラリーの塗布性も優れたものとなる。ここで、重合体成分には、重合体（A）、必要に応じて添加される重合体（A）以外の重合体、及び増粘剤等が含まれる。

[0101] 2. 2. 2. 活物質

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに使用される活物質としては、正極活物質及び負極活物質が挙げられる。これらの具体例としては、例えば、炭素材料、ケイ素材料、リチウム原子を含む酸化物、硫黄化合物、鉛化合物、錫化合物、砒素化合物、アンチモン化合物、アルミニウム化合物、

ポリアセン等の導電性高分子、 $A_x B_y O_z$ （但し、 A はアルカリ金属又は遷移金属、 B はコバルト、ニッケル、アルミニウム、スズ、マンガン等の遷移金属から選択される少なくとも1種、 O は酸素原子を表し、 X 、 Y 及び Z はそれぞれ1.10 $>X>0.05$ 、4.00 $>Y>0.85$ 、5.00 $>Z>1.5$ の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物や、その他の金属酸化物等が挙げられる。これらの具体例としては、特許第5999399号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0102] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、正極及び負極のいずれの電極を作製する際にも使用することができるが、特に負極に使用することが好ましい。

[0103] 負極を作製する場合には、上記例示した活物質の中でもケイ素材料及び／又は炭素材料を含有するものであることが好ましく、ケイ素材料と炭素材料との混合物であることがより好ましい。ケイ素材料は、単位重量当たりのリチウムの吸蔵量がその他の活物質と比較して大きいことから、得られる蓄電デバイスの蓄電容量を高めることができる。その結果、蓄電デバイスの出力及びエネルギー密度を高くすることができる。一方、炭素材料は、充放電に伴う体積変化がケイ素材料よりも小さいので、負極活物質としてケイ素材料と炭素材料の混合物を使用することにより、ケイ素材料の体積変化の影響を緩和することができ、活物質層と集電体との密着能力をより向上させることができる。

[0104] シリコン（Si）を活物質として使用する場合、シリコンは、高容量である一方、リチウムイオンを吸蔵する際に大きな体積変化を生じる。このため、ケイ素材料は膨張と収縮の繰り返しによって微粉化し、集電体からの剥離や、活物質同士の乖離を引き起こし、活物質層内部の導電ネットワークが寸断されやすいという性質がある。この性質により、蓄電デバイスの充放電耐久特性が短時間で極端に劣化してしまうのである。

[0105] この点において、本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーを用いて作製された蓄電デバイス電極は、ケイ素材料を使用した場合でも上述のよう

な問題が発生することなく、良好な電気的特性を示すことができる。この理由としては、重合体（A）がケイ素材料を強固に結着させることができると同時に、リチウムを吸蔵することによりケイ素材料が体積膨張しても重合体（A）が伸び縮みしてケイ素材料を強固に結着させた状態を維持できるからであると考えられる。

[0106] 活物質100質量%中に占めるケイ素材料の含有割合は、1質量%以上とすることが好ましく、2～50質量%とすることがより好ましく、3～45質量%とすることが更に好ましく、10～40質量%とすることが特に好ましい。活物質100質量%中に占めるケイ素材料の含有割合が前記範囲内であると、蓄電デバイスの出力及びエネルギー密度の向上と充放電耐久特性とのバランスに優れた蓄電デバイスが得られる。

[0107] 負極活物質の形状は、粒子状であることが好ましい。負極活物質の平均粒子径は、0.1～100μmであることが好ましく、1～20μmであることがより好ましい。

[0108] 一方、正極を作製する場合には、上記例示した活物質の中でもリチウム原子を含む酸化物であることが好ましい。リチウム原子を含む酸化物としては、例えば、下記一般式（2）で表され、かつ、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガンニッケルコバルト酸リチウムから選択される1種以上が挙げられる。

[0109]
$$Li_{1-x}M_x(AO_4) \quad (2)$$

（式（2）中、Mは、Mg、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Ge及びSnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンであり、Aは、Si、S、P及びVよりなる群から選択される少なくとも1種であり、xは $0 < x < 1$ の関係を満たす数である。）

なお、前記一般式（2）におけるxの値は、M及びAの価数に応じて、前記一般式（2）全体の価数が0価となるように選択される。

[0110] オリビン型リチウム含有リン酸化合物としては、例えば $LiFePO_4$ 、L

LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_4$ などが挙げられる。これらのうち、特に LiFePO_4 （リン酸鉄リチウム）は、原料となる鉄化合物の入手が容易であるとともに安価であるため好ましい。

[0111] オリビン型リチウム含有リン酸化合物の平均粒子径は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあることが特に好ましい。

[0112] また、活物質層中には、以下に例示する活物質を含んでもよい。例えばポリアセン等の導電性高分子； $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ （但し、Aはアルカリ金属又は遷移金属、Bはコバルト、ニッケル、アルミニウム、スズ、マンガン等の遷移金属から選択される少なくとも1種、Oは酸素原子を表し、X、Y及びZはそれぞれ $1.10 > X > 0.05$ 、 $4.00 > Y > 0.85$ 、 $5.00 > Z > 1.5$ の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物や、その他の金属酸化物等が挙げられる。

[0113] 前記複合金属酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、三元系ニッケルコバルトマンガン酸リチウム等が挙げられる。

[0114] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーを用いて作製された蓄電デバイス電極は、正極活物質としてリチウム原子を含む酸化物を使用した場合でも良好な電気的特性を示すことができる。この理由としては、重合体（A）がリチウム原子を含む酸化物を強固に結着できると同時に、充放電中においてもリチウム原子を含む酸化物を強固に結着させた状態を維持できるからであると考えられる。

[0115] 2. 2. 3. その他の成分

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、上述した成分以外に、必要に応じて、重合体（A）以外の重合体、増粘剤、液状媒体、導電助剤、pH調整剤、腐食防止剤、酸化防止剤、セルロースファイバー等の成分を添加してもよい。重合体（A）以外の重合体及び増粘剤としては、上記「1

． 3． その他の添加剤」の項で例示した化合物の中から適宜選択して、同様の目的及び含有割合で用いることができる。

[0116] ＜液状媒体＞

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

[0117] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーにおける液状媒体（蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分を含む。）の含有割合は、スラリー中の固形分濃度（スラリー中の液状媒体以外の成分の合計質量がスラリーの全質量に占める割合をいう。以下同じ。）が、30～70質量%となる割合とすることが好ましく、40～60質量%となる割合とすることがより好ましい。

[0118] ＜導電助剤＞

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

[0119] 導電助剤の具体例としては、活性炭、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン、カーボンナノチューブ等のカーボンが挙げられる。これらの中でも、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、又はカーボンナノチューブを好ましく使用することができる。導電助剤の含有割合は、活物質100質量部に対して、好ましくは20質量部以下であり、より好ましくは1～15質量部であり、特に好ましくは2～10質量部である。

[0120] ＜pH調整剤＞

本実施形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーには、活物質の種類に応じ

て集電体の腐食を抑制することを目的として、pH調整剤を更に添加してもよい。

[0121] pH調整剤としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、酢酸、ギ酸、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、塩化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。これらの中でも、硫酸、硫酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、重合体（A）の製造方法中に記載した中和剤の中から選択して使用することもできる。

[0122] ＜腐食防止剤＞

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

[0123] 腐食防止剤としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウム、メタタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸ナトリウム、メタタングステン酸カリウム、パラタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム等を挙げることができ、これらの中でもパラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウムが好ましい。

[0124] ＜セルロースファイバー＞

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

[0125] 2. 2. 4. 蓄電デバイス電極用スラリーの調製方法

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

[0126] 3. 蓄電デバイス電極

本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス電極は、集電体と、前記集電体の表面に上述の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備えるものである。かかる蓄電デバイス電極は、金属箔などの集電体の表面に、上述の蓄電デバイス電極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥して活物質層を形成することにより製造することができる。このようにして製造された蓄電デバイス電極は、集電体の表面に、上述の重合体（A）、活物質、及び必要に応じて添加された任意成分を含有する活物質層が結着されてなるものであるため、密着性に優れるとともに、繰り返し充放電に伴う電極の膨張が抑制されるため、充放電耐久特性に優れたものとなる。

[0127] 集電体としては、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、例えば特許第5999399号公報等に記載された集電体が挙げられる。

[0128] 本実施形態に係る蓄電デバイス電極において、活物質としてケイ素材料を用いる場合、活物質層100質量%中のシリコン元素の含有割合は、1～30質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましく、3～10質量%であることが特に好ましい。活物質層中のシリコン元素の含有割合が前記範囲内であると、それを用いて作製される蓄電デバイスの蓄電容量が向上することに加え、シリコン元素の分布が均一な活物質層が得ら

れる。活物質層中のシリコン元素の含有量は、例えば特許第5999399号公報等に記載された方法により測定することができる。

[0129] 4. 蓄電デバイス

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

[0130] 電解液は、液状でもゲル状でもよく、活物質の種類に応じて、蓄電デバイスに用いられる公知の電解液の中から電池としての機能を効果的に発現するものを選択すればよい。電解液は、電解質を適当な溶媒に溶解した溶液であることができる。このような電解質や溶媒については、例えば特許第5999399号公報等に記載された化合物が挙げられる。

[0131] 上述の蓄電デバイスは、大電流密度での放電が必要なリチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ等に適用可能である。これらの中でも、リチウムイオン二次電池が特に好ましい。本実施形態に係る蓄電デバイス電極及び蓄電デバイスにおいて、蓄電デバイス用バインダー組成物以外の部材は、公知のリチウムイオン二次電池用、電気二重層キャパシタ用やリチウムイオンキャパシタ用の部材を用いることが可能である。

[0132] 5. 実施例

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

[0133] 5. 1. 実施例 1

5. 1. 1. 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製

＜実施例 1＞

以下に示すような二段重合により、重合体（A 1）を含有する蓄電デバイス用バインダー組成物を得た。反応器に、水 300 質量部と、1, 3-ブタジエン 50 質量部、スチレン 35 質量部、アクリルニトリル 5 質量部、スチレンスルホン酸ナトリウム 1 質量部及びイタコン酸 1 質量部、アクリルアミド 1 質量部からなる単量体混合物と、連鎖移動剤として *tert*-ドデシルメルカプタン 0.1 質量部と、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 0.1 質量部と、重合開始剤として過硫酸カリウム 1.0 質量部とを仕込み、攪拌しながら 70℃で 18 時間重合した後、重合転化率が 95%であることを確認した。次いで、反応器に、水 50 質量部、イタコン酸 1 質量部、アクリル酸 1 質量部、メタクリル酸 1 質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート 1 質量部、ヒドロキシエチルアクリレート 1 質量部、アクリルニトリル 1 質量部、スチレンスルホン酸ナトリウム 1 質量部を更に添加し、75℃で 12 時間重合した後、重合転化率が 98%であることを確認した。このようにして得られた重合体（A 1）の粒子分散液から未反応単量体を除去して濃縮し、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加した後、エバポレーターを用いて水分を除去することにより、固形分濃度 40 質量%、pH 7.0 の、重合体（A 1）の粒子を含有する蓄電デバイス用バインダー組成物を得た。

[0134] 5. 1. 2. 蓄電デバイス用バインダー組成物の物性評価

＜重合転化率の測定方法＞

上記の重合体の合成における重合転化率は、以下のようにして測定した。

所定時間、重合した反応溶液を抜き取り、あらかじめ重量を計測したアルミ皿（X（g））へ入れて反応溶液の重量（Y（g））を計量した。これを熱風乾燥機を用いて、155℃で 15 分間乾燥させた。アルミ皿を取り出し、放冷後、アルミ皿の重量（Z（g））を計量した。このようにして計量された重量 X、Y 及び Z の値から下記式（3）により重合転化率（%）を算出した。

$$\text{重合転化率 (\%)} = ((Z - X) / Y) \times 100 \quad (3)$$

[0135] <数平均粒子径の測定>

上記で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物を 0.1 wt % に希釈したラテックスをコロジオン支持膜上にピペットで 1 滴滴下し、さらに 0.02 wt % の四酸化オスミウム溶液をピペットでコロジオン支持膜上に 1 滴滴下し、12 時間風乾させ試料を準備した。このようにして準備した試料を、透過型電子顕微鏡 (TEM、株式会社日立ハイテク製、型番「H-7650」) を用いて、倍率を 10K (倍率) で観察し、HITACHI EMIP のプログラムにより画像解析を実施し、ランダムに選択した 50 個の重合体 (A1) の粒子の数平均粒子径を算出した。その結果、重合体 (A1) の数平均粒子径は 190 nm であった。測定結果を下表 1 に示す。

[0136] <pH の測定>

上記で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物について、pH メーター (株式会社堀場製作所製) を用いて 25 °C における pH を測定したところ、pH が 7.0 であることを確認できた。結果を下表 1 に示す。

[0137] <電解液膨潤度の測定>

上記で得られた重合体 (A1) を 85 °C の恒温槽で 24 時間乾燥させてフィルムを作製した。このフィルム 1 g を、後述の蓄電デバイスの製造において電解液として用いるエチレンカーボネート (EC) 及びエチルメチルカーボネート (EMC) からなる混合液 (EC/EMC = 1/1 (容量比)、以下、この混合液を「EC/EMC」という。) 20 mL 中に浸漬して、70 °C において 24 時間振とうした。次いで、300 メッシュの金網で濾過して不溶分を分離した後、溶解分の EC/EMC を蒸発除去して得た残存物の重量 (Y (g)) を測定した。また、上記の濾過で分離した不溶分 (フィルム) の表面に付着した EC/EMC を紙に吸収させて取り除いた後、該不溶分 (フィルム) の重量 (Z (g)) を測定した。下記式 (4) によって電解液膨潤度を測定したところ、上記重合体 (A1) の電解液膨潤度は 171 質量 % であった。

$$\text{電解液膨潤度 (質量\%)} = (Z / (1 - Y)) \times 100 \quad (4)$$

[0138] <表面酸量の測定>

上記で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物中に含まれる重合体 (A 1) の粒子の表面酸量を以下のようにして測定した。まず、電位差滴定装置 (京都電子工業社製、型式「A T - 5 1 0」) の滴定ビュレット・本体上部の試薬ビン内に 0. 005 mol/L の硫酸が充填されていることを確認し、超純水の導電率が 2 μ S 以下であることを確認した。次いで、ビュレット内の空気抜きのため、パージを行い、さらにノズルの泡抜きを行った。その後、上記で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物を固形分換算で約 1 g を 300 mL ビーカーに採取し、そのサンプル重量を記録しておいた。そこに超純水を加えて 200 mL まで希釈した後、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。終点を迎えた後、30 秒ほど攪拌させ、伝導度が落ち着いてきたことを確認した。測定プログラムの R E S E T ボタンを押し、測定待機状態にした。測定プログラムの S T A R T ボタンを押し、0. 005 mol/L の硫酸による測定を開始した。終点に達すると自動的に終了されファイルが保存されるので、得られた曲線を解析し、使用した硫酸量から下記式 (5) より表面酸量を求めた。その結果、重合体 (A 1) の表面酸量は 0. 37 mmol/g であった。結果を下表 1 に示す。

$$\text{表面酸量 (mmol/g)} = \text{粒子表面のカルボン酸区域で使った酸量 [mL]} \times \text{酸の濃度 [mol/L]} \times \text{電離度} / \text{サンプル重量 [g]} / 1000 \quad (5)$$

[0139] <パルス NMR>

固形分濃度 10% に調整した重合体 (A 1) の水分散液中に存在するプロトンの横緩和時間 T_A をパルス NMR 法によって測定した。測定はパルス核磁気共鳴装置「BRUKER 社製 mini spec mq20」を用い、測定核を水素原子核とし、測定温度 25℃、周波数 20 MHz、90-180° パルス間隔 0. 04 tau の測定条件で、CPMG 法 (Carr-Purcell Meiboom-Gill 法) により、水プロトンの横緩和時間 (

スピンスピン緩和時間)を測定した。なお、測定の際、水分散液のpHを8.0に調製した。その結果、重合体(A1)の水分散液中に存在するプロトンの横緩和時間 T_A は、2120msであった。測定結果を下表1に示す。

[0140] <動的粘弾性の測定>

上記で得られた重合体(A1)を40℃で24時間乾燥させて、1.0±0.3mmの厚みの均一なフィルムを作製した。このフィルムを真空乾燥機内で160℃、30分間の乾燥を行った。真空乾燥機からこのフィルムを取り出し、10mm×10mmの短冊状に切り出したものを測定用サンプルとした。次いで、動的粘弾性測定装置(Anton Paar社製、型式「MCR 301」)を用いて、平行プレート(製品名「PP-12」)で測定サンプルを固定し、せん断モード、測定周波数0.01~1Hz、昇温スピード0.1℃/minの測定条件により-70℃~250℃の温度領域で動的粘弾性の測定を行った。その結果、低温側の $\tan \delta$ のピークトップ($\tan \delta - 1$)を8℃に観測し、その値は0.96であった。また、高温側の $\tan \delta$ のピークトップ($\tan \delta - 2$)を192℃に観測し、その値は0.05であった。なお、下表1~下表3中では、低温側の $\tan \delta$ のピークトップを「 $\tan \delta - 1$ 」と表し、高温側の $\tan \delta$ を「 $\tan \delta - 2$ 」と表している。また、図1に一例として、実施例5で作製したフィルムの動的粘弾性測定における、測定温度と $\tan \delta$ の関係を表すグラフを示す。

[0141] 5. 1. 3. 蓄電デバイス電極用スラリーの調製

<ケイ素材料(活物質)の合成>

粉碎した二酸化ケイ素粉末(平均粒子径10 μ m)と炭素粉末(平均粒子径35 μ m)の混合物を、温度を1100℃~1600℃の範囲に調整した電気炉中で、窒素気流下(0.5NL/分)、10時間の加熱処理を行い、組成式 SiO_x ($x=0.5\sim 1.1$)で表される酸化ケイ素の粉末(平均粒子径8 μ m)を得た。この酸化ケイ素の粉末300gをバッチ式加熱炉内に仕込み、真空ポンプにより絶対圧100Paの減圧を維持しながら、300℃/hの昇温速度にて室温(25℃)から1100℃まで昇温した。次いで

、加熱炉内の圧力を2000Paに維持しつつ、メタンガスを0.5NL／分の流速にて導入しながら、1100℃、5時間の加熱処理（黒鉛被膜処理）を行った。黒鉛被膜処理終了後、50℃／hの降温速度で室温まで冷却することにより、黒鉛被膜酸化ケイ素の粉末約330gを得た。この黒鉛被膜酸化ケイ素は、酸化ケイ素の表面が黒鉛で被覆された導電性の粉末（活物質）であり、その平均粒子径は10.5μmであり、得られた黒鉛被膜酸化ケイ素の全体を100質量%とした場合の黒鉛被膜の割合は2質量%であった。

[0142] <蓄電デバイス電極用スラリーの調製>

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に、増粘剤（商品名「CMC2200」、株式会社ダイセル製）を1質量部（固形分換算値、濃度2質量%の水溶液として添加）、重合体（A1）を4質量部（固形分換算値、上記で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物として添加）、負極活物質として結晶性の高いグラファイトである人造黒鉛（レゾナック社製、商品名「MAG」）85.5質量部（固形分換算値）、上記で得られた黒鉛被膜酸化ケイ素の粉末を9.5質量部（固形分換算値）、導電助剤であるカーボン（デンカ株式会社製、アセチレンブラック）1質量部を投入し、60rpmで1時間攪拌を行い、ペーストを得た。得られたペーストに水を投入し、固形分濃度を48質量%に調整した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、200rpmで2分間、1800rpmで5分間、さらに減圧下（約 2.5×10^4 Pa）において1800rpmで1.5分間攪拌混合することにより、負極活物質中にSiを10質量%含有する蓄電デバイス電極用スラリー（C/Si=90/10）を調製した。

[0143] <スラリーの安定性試験>

Anton paar社製physica MCR301を用いてC/Si=90/10のスラリーを約1mLはかり取り、直径25mmコーンプレートを用い、GAP1mm、25℃の条件で、せん断速度を1（1/s）か

ら始め、 $1000 (1/s)$ に到達した時点で、 $1 (1/s)$ に再度せん断速度を遅くしたスラリー粘度挙動を取得した。 1 から $1000 (1/s)$ を測定の行き、 1000 から $1 (1/s)$ を測定の戻りと定義し、評価基準は以下の通りとした。

(評価基準)

- ・ 5 点：行きの $100 (1/s)$ 時点の粘度に対し、戻りの $100 (1/s)$ 時点の粘度が $\pm 8\%$ 以内
- ・ 4 点：行きの $100 (1/s)$ 時点の粘度に対し、戻りの $100 (1/s)$ 時点の粘度が $\pm 10\%$ 以内
- ・ 3 点：行きの $100 (1/s)$ 時点の粘度に対し、戻りの $100 (1/s)$ 時点の粘度が $\pm 15\%$ 以内
- ・ 2 点：行きの $100 (1/s)$ 時点の粘度に対し、戻りの $100 (1/s)$ 時点の粘度が $\pm 20\%$ 以内
- ・ 1 点：行きの $100 (1/s)$ 時点の粘度に対し、戻りの $100 (1/s)$ 時点の粘度が $\pm 20\%$ より大きい

[0144] 5. 1. 4. 蓄電デバイスの製造及び評価

<蓄電デバイス電極（負極）の製造>

厚み $20 \mu m$ の銅箔よりなる集電体の表面に、上記で得られた蓄電デバイス電極用スラリー ($C/Si = 90/10$) を、乾燥後の膜厚が $80 \mu m$ となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、 $80^\circ C$ で 5 分間乾燥し、次いで $120^\circ C$ で 5 分間乾燥処理した。その後、活物質層の密度が $1.6 g/cm^3$ となるようにロールプレス機によりプレス加工することにより、蓄電デバイス電極（負極）を得た。

[0145] <負極塗工層の密着強度の評価>

上記で得られた蓄電デバイス電極の表面に、ナイフを用いて活物質層から集電体に達する深さまでの切り込みを $2 mm$ 間隔で縦横それぞれ 10 本入れて碁盤目の切り込みを作った。この切り込みに幅 $18 mm$ の粘着テープ（ニチバン（株）製、商品名「セロテープ」（登録商標）JIS Z1522 に

規定)を貼り付けて直ちに引き剥がし、活物質の脱落の程度を目視判定で評価した。評価基準は以下の通りである。評価結果を下表1に示す。

(評価基準)

- ・ 5点：活物質層の脱落が0個である。
- ・ 4点：活物質層の脱落が1～5個である。
- ・ 3点：活物質層の脱落が6～20個である。
- ・ 2点：活物質層の脱落が21～40個である。
- ・ 1点：活物質層の脱落が41個以上である。

[0146] <対極（正極）の製造>

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に、電気化学デバイス電極用バインダー（株式会社クレハ製、商品名「KFポリマー#1120」）4質量部（固形分換算値）、導電助剤（デンカ株式会社製、商品名「デンカブラック50%プレス品」）3.0質量部、正極活物質として平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 （ハヤシ化成株式会社製）100質量部（固形分換算値）及びN-メチルピロリドン（NMP）36質量部を投入し、60rpmで2時間攪拌を行った。得られたペーストにNMPを追加し、固形分濃度を65質量%に調整した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、200rpmで2分間、1800rpmで5分間、さらに減圧下（約 $2.5 \times 10^4\text{Pa}$ ）において1800rpmで1.5分間攪拌混合することにより、正極用スラリーを調製した。アルミニウム箔よりなる集電体の表面に、この正極用スラリーを、溶媒除去後の膜厚が $80\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、 120°C で20分間加熱して溶媒を除去した。その後、活物質層の密度が $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにロールプレス機によりプレス加工することにより、対極（正極）を得た。

[0147] <リチウムイオン電池セルの組立て>

露点が -80°C 以下となるようにAr置換されたグローブボックス内で、上記で製造した負極を直径16.16mmに打ち抜き成形したものを、2極

式コインセル（宝泉株式会社製、商品名「HSフラットセル」）上に載置した。次いで、直径24 mmに打ち抜いたポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ（セルガード株式会社製、商品名「セルガード#2400」）を載置し、さらに、空気が入らないように電解液を300 μ L注入した後、上記で製造した正極を直径15.95 mmに打ち抜き成形したものを載置し、前記2極式コインセルの外装ボディーをネジで閉めて封止することにより、リチウムイオン電池セル（蓄電デバイス）を組み立てた。ここで使用した電解液は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝1／1（質量比）の溶媒に、LiPF₆を1モル／Lの濃度で溶解した溶液である。

[0148] ＜サイクル特性の評価＞

上記で作製したリチウムイオン二次電池につき、25℃に調温された恒温槽にて、定電流（1.0 C）にて充電を開始し、電圧が4.2 Vになった時点で引き続き定電圧（4.2 V）にて充電を続行し、電流値が0.01 Cとなった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（1.0 C）にて放電を開始し、電圧が2.5 Vになった時点を放電完了（カットオフ）とし、1サイクル目の放電容量を算出した。このようにして100回充放電を繰り返した。下記式（6）により容量保持率を計算し、下記の基準で評価した。結果を下表1に示す。

容量保持率（％）

＝（100サイクル目の放電容量）／（1サイクル目の放電容量）

（6）

（評価基準）

- ・ 5点：容量保持率が95％以上。
- ・ 4点：容量保持率が90％以上～95％未満。
- ・ 3点：容量保持率が85％以上～90％未満。
- ・ 2点：容量保持率が80％以上～85％未満。
- ・ 1点：容量保持率が75％以上～80％未満。
- ・ 0点：容量保持率が75％未満。

[0149] <抵抗上昇率の評価>

上記で製造した蓄電デバイスを25℃の恒温槽に入れ、定電流（1.0C）にて充電を開始し、電圧が4.2Vになった時点で引き続き定電圧（4.2V）にて充電を続行し、電流値が0.01Cとなった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（0.05C）にて放電を開始し、電圧が3.0Vになった時点を放電完了（カットオフ）とし、0サイクル目の放電容量を算出した。さらに、定電流（1.0C）にて充電を開始し、電圧が4.2Vになった時点で引き続き定電圧（4.2V）にて充電を続行し、電流値が0.01Cとなった時点を充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（1.0C）にて放電を開始し、電圧が3.0Vになった時点を放電完了（カットオフ）とし、1サイクル目の放電容量を算出した。このようにして100回充放電を繰り返した。100回充放電を繰り返した後、0サイクル目と同様に充放電を行い、101回目の放電容量を評価し、下記式（7）により抵抗上昇率を算出し、下記の基準で評価した。

抵抗上昇率（％）

$$= (101 \text{ サイクル目の放電容量} - 100 \text{ サイクル目の放電容量}) / (0 \text{ サイクル目の放電容量} - 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100 \quad (7)$$

（評価基準）

- ・ 5点：抵抗上昇率が100％以上～150％未満。
- ・ 4点：抵抗上昇率が150％以上～200％未満。
- ・ 3点：抵抗上昇率が200％以上～250％未満。
- ・ 2点：抵抗上昇率が250％以上～300％未満。
- ・ 1点：抵抗上昇率が300％以上～350％未満。
- ・ 0点：抵抗上昇率が350％以上。

[0150] <極板膨張率の評価>

上記で製造した負極の膜厚を計測し、初期膜厚とした。そして上記で製造した蓄電デバイスにつき、25℃で調温された恒温槽にて、定電流（0.2C）にて充電を開始し、電圧が4.2Vになった時点で引き続き定電圧（4

、2 V) にて充電を続行し、電流値が0.01 C となった時点に充電完了 (カットオフ) とした。その後、25℃ に調温された恒温槽にて定電流 (0.2 C) にて放電を開始し、電圧が2.5 V になった時点に放電完了 (カットオフ) とし、化成充放電を完了させた。その後、蓄電デバイスに接触センサ (キーエンス社製、製品名「GT2-H12KLF」) を取り付け、その時点の膜厚を化成後の膜厚とした。そして定電流 (0.2 C) にて充電を開始し、電圧が4.2 V になった時点で引き続き定電圧 (4.2 V) にて充電を続行し、電流値が0.01 C となった時点に充電完了 (カットオフ) とした。その後、25℃ に調温された恒温槽にて定電流 (0.2 C) にて放電を開始し、電圧が2.5 V になった時点に放電完了 (カットオフ) とし、10 サイクル目放電時の膜厚を計測することで、下記式 (8) により極板膨張率を計算し、下記の基準で評価した。結果を下表 1 に示す。

$$\text{極板膨張率 (\%)} = ((10 \text{ サイクル目放電時の膜厚}) - (\text{化成後の膜厚})) / (\text{初期膜厚}) \times 100 \quad \cdots \cdots (8)$$

(評価基準)

- ・ 5 点：極板膨張率が40%以下。
- ・ 4 点：極板膨張率が40%超～43%以下。
- ・ 3 点：極板膨張率が43%超～46%以下。
- ・ 2 点：極板膨張率が46%超～50%以下。
- ・ 1 点：極板膨張率が50%超。

[0151] 5. 2. 実施例 2～15、比較例 1～6

実施例 2～15、比較例 1、3～6 においては、単量体の種類及び量をそれぞれ下表 1～下表 3 に記載の通りとし、実施例 1 と同様の二段重合により各重合体を合成して各蓄電デバイス用バインダー組成物を得た以外は、全て実施例 1 と同様に実施した。

[0152] 比較例 2 においては、単量体の種類及び量を下表 3 に記載の通りとし、一段重合により重合体を合成して蓄電デバイス用バインダー組成物を得た以外は、全て実施例 1 と同様に実施した。

[0153] 5. 3. 評価結果

下表1～下表3に、実施例1～15及び比較例1～6で使用した重合体組成、各物性測定結果、及び各評価結果を示す。なお、下表1～下表3中に示された重合体組成を表す数値は、質量部を表す。

[0154] [表1]

重合体名			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	
			重合体(A1)	重合体(A2)	重合体(A3)	重合体(A4)	重合体(A5)	重合体(A6)	重合体(A7)	重合体(A8)	
一段目重合成分	(a1)	共役ジエン化合物	BD(質量部)	50	80	74	50	60	58	59	65
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST(質量部)	35	18	15	45	35	28	36	20
			DVB(質量部)				3	1			
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA(質量部)	1	1					2	
			AA(質量部)			2			3		
			MAA(質量部)			1		3			2
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル	MMA(質量部)			2					
			BA(質量部)						1		
			2EHA(質量部)						1		
			CHMA(質量部)						1		
			EDMA(質量部)								
HEMA(質量部)											
	HEA(質量部)										
(a5)	α,β -不飽和ニトリル化合物	AN(質量部)	5							1	
(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM(質量部)	1							1	
		MAM(質量部)			1						
(a7)	スルホン酸基を有する化合物	NASS(質量部)	1								
一段目合計			93	99	95	98	96	95	97	89	
二段目重合成分	(a1)	共役ジエン化合物	BD(質量部)							1	
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST(質量部)				1				
			DVB(質量部)								
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA(質量部)	1		1		2			
			AA(質量部)	1	1					1	
			MAA(質量部)	1			1	0.1	2		2
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル	MMA(質量部)			1					
			BA(質量部)							1	
			2EHA(質量部)								
			CHMA(質量部)						1		
			EDMA(質量部)								
HEMA(質量部)			1				1				
	HEA(質量部)	1				1					
(a5)	α,β -不飽和ニトリル化合物	AN(質量部)	1							6	
(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM(質量部)			1		1				
		MAM(質量部)			1						
(a7)	スルホン酸基を有する化合物	NASS(質量部)	1		1		1			3	
二段目合計			7	1	5	2	4	5	3	11	
合計	(a1)	共役ジエン化合物(質量部)	50	80	74	50	60	58	60	65	
	(a2)	芳香族ビニル化合物(質量部)	35	18	15	49	36	28	36	20	
	(a3)	不飽和カルボン酸(質量部)	4	2	4	1	0.1	10	3	4	
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル(質量部)	2	0	3	0	2	4	1	0	
	(a5)	α,β -不飽和ニトリル化合物(質量部)	6	0	0	0	0	0	0	7	
	(a1)+(a2)+(a3)	(質量部)	89	100	93	100	96	96	99	89	
	一段目+二段目 合計		100	100	100	100	100	100	100	100	
物性	数平均粒子径(nm)		190	260	140	90	50	310	290	440	
	pH		7.0	7.2	8.1	8.8	9.0	6.0	8.3	7.6	
	電解液膨潤度(質量%)		171	120	134	123	130	140	127	178	
	表面酸量(mmol/g)		0.37	0.15	0.40	0.11	0.05	1.00	0.27	0.46	
	ラテックス10%中のプロトンの緩和時間(ms)		2120	2150	1560	2200	2230	1500	2020	1890	
	動的粘弾性	tan δ -1 温度(℃)	8	-50	-44	10	-18	-7	-10	-15	
		tan δ -1	0.96	1.14	0.76	1.18	0.98	0.82	1.11	0.67	
		tan δ -2 温度(℃)	192	162	186	167	189	198	150	250	
		tan δ -2	0.05	0.06	0.08	0.10	0.26	0.18	0.12	0.28	
tan δ -2/tan δ -1		0.05	0.05	0.11	0.08	0.27	0.22	0.11	0.42		
評価	C/Si=90/10	スラリー安定性	5	5	3	5	5	3	4	4	
		密着強度	4	5	5	4	4	4	4	5	
		サイクル特性	4	4	5	4	4	5	4	5	
		抵抗上昇率	5	4	5	5	5	5	4	5	
		極板膨張率	5	4	5	5	4	5	4	5	

[0155] [表2]

重合体名			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	
			重合体(A9)	重合体(A10)	重合体(A11)	重合体(A12)	重合体(A13)	重合体(A14)	重合体(A15)	
一段目重合成分	(a1)	共役ジエン化合物	BD(質量部)	55	58	57	68	61	65	56
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST(質量部)	22	17	18	17	25	19	25
			DVB(質量部)			1		1	1	
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA(質量部)	1	1	1		1		
			AA(質量部)	1	1		1			
			MAA(質量部)	1	1	2	1		3	
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル	MMA(質量部)		3					
			BA(質量部)			3	2			
			2EHA(質量部)			3	2			
			CHMA(質量部)				2			
			EDMA(質量部)		1		1			
			HEMA(質量部)			1				
			HEA(質量部)			1				
	(a5)	α,β -不飽和ニトリル化合物	AN(質量部)			5		8	8	
(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM(質量部)		1						
		MAM(質量部)								
(a7)	スルホン酸基を有する化合物	NASS(質量部)		1			1			
一段目合計			80	84	89	95	97	94	85	
二段目重合成分	(a1)	共役ジエン化合物	BD(質量部)							
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST(質量部)		1					3
			DVB(質量部)							
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA(質量部)	2		2				
			AA(質量部)	2			1	1	1	3
			MAA(質量部)	2	1		1		1	3
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル	MMA(質量部)		5	1				2
			BA(質量部)							
			2EHA(質量部)							
			CHMA(質量部)			2	3			2
			EDMA(質量部)							
			HEMA(質量部)							
			HEA(質量部)	2						
	(a5)	α,β -不飽和ニトリル化合物	AN(質量部)	3	5	3		2	4	2
(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM(質量部)	2	2	3					
		MAM(質量部)	2	1						
(a7)	スルホン酸基を有する化合物	NASS(質量部)	5	1						
二段目合計			20	16	11	5	3	6	15	
合計	(a1)	共役ジエン化合物(質量部)	55	58	57	68	61	65	56	
	(a2)	芳香族ビニル化合物(質量部)	22	18	18	18	25	20	29	
	(a3)	不飽和カルボン酸(質量部)	9	4	3	4	3	3	9	
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル(質量部)	2	9	11	10	0	0	4	
	(a5)	α,β -不飽和ニトリル化合物(質量部)	3	5	8	0	10	12	2	
	(a1)+(a2)+(a3)(質量部)		86	80	78	90	89	88	94	
	一段目+二段目 合計		100	100	100	100	100	100	100	
物性	数平均粒子径(nm)		360	500	470	150	220	280	190	
	pH		6.3	8.7	8.5	8.2	7.9	8.0	8.0	
	電解液濃度(質量%)		158	163	189	145	200	221	167	
	表面疎量(mmol/g)		0.89	0.62	0.30	0.42	0.28	0.33	0.92	
	ラテックス10%中のプロトンの緩和時間(ms)		1650	2080	1990	1740	1900	2200	1400	
	動的粘弾性	$\tan\delta-1$ 温度(℃)	3	-5	-3	-33	-12	-24	-18	
		$\tan\delta-1$	0.61	0.48	0.51	0.70	1.05	0.58	0.54	
		$\tan\delta-2$ 温度(℃)	242	233	219	208	178	202	218	
		$\tan\delta-2$	0.30	0.22	0.18	0.20	0.09	0.15	0.15	
		$\tan\delta-2/\tan\delta-1$	0.49	0.46	0.35	0.29	0.09	0.26	0.28	
評価	C/Si=90/10	スラリー安定性	4	5	4	4	4	5	5	
		密着強度	4	5	3	3	4	3	4	
		サイクル特性	4	5	4	4	4	3	3	
		抵抗上昇率	5	5	3	4	4	3	4	
		極版膨張率	4	5	3	4	5	4	3	

[0156]

[表3]

重合体名			比較例1 重合体(B1)	比較例2 重合体(B2)	比較例3 重合体(B3)	比較例4 重合体(B4)	比較例5 重合体(B5)	比較例6 重合体(B6)	
一段目重合成分	(a1)	共役ジエン化合物	BD(質量部)	45	82	70	65	58	53
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST(質量部)	52	16	13	28	20	12
			DVB(質量部)					1	
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA(質量部)	1		2		3	1
			AA(質量部)		2		3		
			MAA(質量部)			3	3		
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル	MMA(質量部)						1
			BA(質量部)						1
			2EHA(質量部)						1
			CHMA(質量部)						1
EDMA(質量部)								1	
(a5)	α, β -不飽和ニトリル化合物	AN(質量部)						3	
(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM(質量部)				1			
		MAM(質量部)			1	1			
(a7)	スルホン酸基を有する化合物	NASS(質量部)			1	1			
一段目合計			98	100	90	96	91	73	
二段目重合成分	(a1)	共役ジエン化合物	BD(質量部)						
	(a2)	芳香族ビニル化合物	ST(質量部)					2	2
			DVB(質量部)						8
	(a3)	不飽和カルボン酸	TA(質量部)			2		1	2
			AA(質量部)	1		2		1	2
			MAA(質量部)					1	2
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル	MMA(質量部)	1		2			2
			BA(質量部)						
			2EHA(質量部)						
			CHMA(質量部)			2			2
EDMA(質量部)									
(a5)	α, β -不飽和ニトリル化合物	AN(質量部)						2	4
(a6)	(メタ)アクリルアミド	AAM(質量部)							1
		MAM(質量部)				1			1
(a7)	スルホン酸基を有する化合物	NASS(質量部)				1			1
二段目合計			2	0	10	4	9	27	
合計	(a1)	共役ジエン化合物(質量部)		45	82	70	65	58	53
	(a2)	芳香族ビニル化合物(質量部)		52	16	13	28	23	22
	(a3)	不飽和カルボン酸(質量部)		2	2	9	0	12	7
	(a4)	不飽和カルボン酸エステル(質量部)		1	0	6	2	2	11
	(a5)	α, β -不飽和ニトリル化合物(質量部)		0	0	0	0	5	4
	(a1)+(a2)+(a3)(質量部)			99	100	92	93	93	82
	一段目+二段目 合計			100	100	100	100	100	100
物性	数平均粒子径 (nm)			140	190	270	330	250	110
	pH			7.8	8.2	7.4	8.5	6.2	8.1
	電解液膨潤度 (質量%)			125	131	152	139	122	176
	表面酸量 (mmol/g)			0.19	0.22	0.91	0.00	1.23	0.76
	ラテックス10%中のプロトンの緩和時間(ms)			2100	1450	1730	2230	950	1800
	動的粘弾性	tan δ -1 温度(℃)		13	-43	-29	-19	-10	4
		tan δ -1		0.99	1.10	0.56	0.81	0.75	0.64
		tan δ -2 温度(℃)		165	158	241	225	204	235
tan δ -2			0.15	0.10	0.18	0.22	0.15	0.34	
tan δ -2/tan δ -1			0.15	0.09	0.32	0.27	0.20	0.53	
評価	C/Si=90/10	スラリー安定性		4	2	3	5	1	3
		密着強度		1	5	4	4	1	2
		サイクル特性		2	2	2	1	1	2
		抵抗上昇率		3	1	2	1	1	2
		極版膨張率		2	3	2	1	1	1

[0157] なお、上表1～上表3の実施例番号及び比較例番号の下の行に、それぞれ

の例で合成された重合体番号を記載した。上表 1 ～上表 3 における単量体は、それぞれ以下の化合物を表す。

＜共役ジエン化合物＞

- ・ B D : 1, 3-ブタジエン

＜芳香族ビニル化合物＞

- ・ S T : スチレン
- ・ D V B : ジビニルベンゼン

＜不飽和カルボン酸＞

- ・ T A : イタコン酸
- ・ A A : アクリル酸
- ・ M A A : メタクリル酸

＜不飽和カルボン酸エステル＞

- ・ M M A : メタクリル酸メチル
- ・ B A : アクリル酸ブチル
- ・ 2 E H A : アクリル酸 2-エチルヘキシル
- ・ C H M A : メタクリル酸シクロヘキシル
- ・ E D M A : エチレングリコールジメタクリレート
- ・ H E M A : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル
- ・ H E A : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

＜ α , β -不飽和ニトリル化合物＞

- ・ A N : アクリロニトリル

＜(メタ)アクリルアミド＞

- ・ A A M : アクリルアミド
- ・ M A M : メタクリルアミド

＜スルホン酸基を有する化合物＞

- ・ N A S S : スチレンスルホン酸ナトリウム

[0158] 実施例 1 ～ 15 においては、蓄電デバイス電極用スラリーとして、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物、及びケイ素材料を含む活物質が含有さ

れてなるものが用いられている。実施例 1 ～ 15 の蓄電デバイス用バインダー組成物を含有することで、充放電に伴う体積変化が大きい活物質によってバインダー粒子が破壊されず粒子形状を維持できていた。これにより、活物質同士を好適に結着させて、極板膨張率を低減でき、しかも活物質層と集電体との密着性を良好に維持できることが判明した。さらに、バインダー粒子が粒子形状を維持できるため、電解液の浸透性が高まり、抵抗上昇率も抑制できることが判明した。これらの結果、充放電を繰り返して、活物質による体積の膨張と収縮を繰り返した場合でも、活物質層の剥離を抑制するとともに極板膨張を低減し、良好なサイクル特性を有する蓄電デバイス電極が得られたものと推測される。

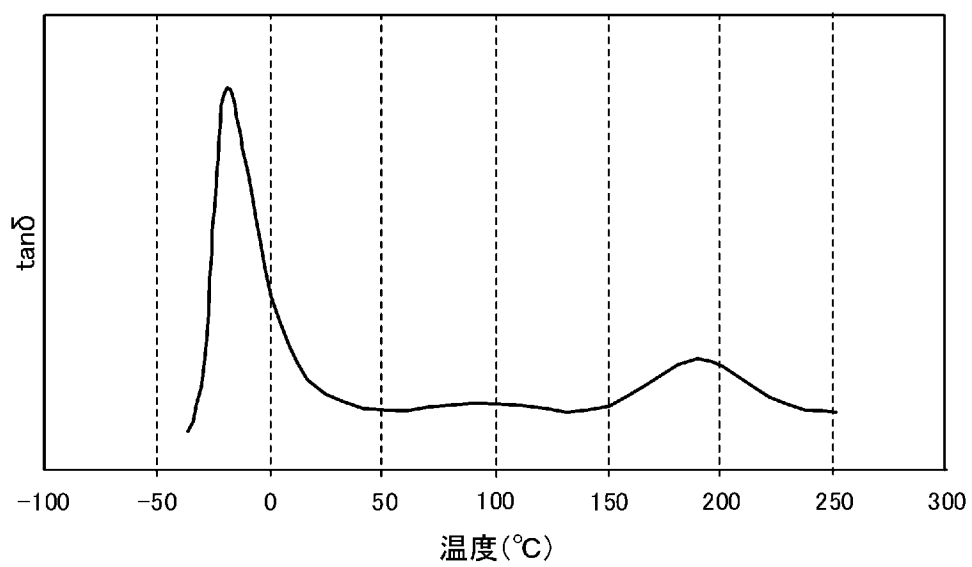
[0159] 本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を包含する。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成をも包含する。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体（A）と、液状媒体（B）と、を含有し、
前記重合体（A）中に含まれる繰り返し単位の合計を100質量部としたときに、前記重合体（A）が、
共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位（a1）50～80質量部と、
芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位（a2）15～49質量部と、
不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位（a3）0.1～10質量部と、
を含有し、
前記重合体（A）の動的粘弾性の $\tan \delta$ （損失弾性率／貯蔵弾性率）のピークトップが、 -50°C 以上 10°C 以下の範囲に1個あり、
かつ、 150°C 以上 250°C 以下の範囲に1個あり、
 -50°C 以上 10°C 以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta$ （Tp1）、 150°C 以上 250°C 以下の範囲のピークトップの $\tan \delta$ を $\tan \delta$ （Tp2）としたときに、下記式（1）の関係を満たす、蓄電デバイス用バインダー組成物。
$$\tan \delta \text{（Tp2）} / \tan \delta \text{（Tp1）} < 0.5 \quad (1)$$
- [請求項2] 前記重合体（A）の、固形分濃度10％のラテックスをパルスNMRのCPMG法で測定したときのプロトンの緩和時間が1500ms以上である、請求項1に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記繰り返し単位（a1）、前記繰り返し単位（a2）及び前記繰り返し単位（a3）の合計量が80質量部以上である、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記重合体（A）が、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位（a4）0.1～10質量部を更に含有する、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

- [請求項5] 前記重合体（A）が、 α ， β －不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位（a 5）0.1～10質量部を更に含有する、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記重合体（A）の電解液膨潤度が100～350％である、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項7] 前記重合体（A）が重合体粒子であり、
前記重合体粒子の数平均粒子径が50nm以上500nm以下である、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項8] 前記重合体粒子の表面酸量が0.05mmol/g以上1mmol/g以下である、請求項7に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項9] 前記液状媒体（B）が水である、請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。
- [請求項10] 請求項1に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物と、活物質と、を含有する蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項11] 前記活物質としてケイ素材料を含有する、請求項10に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項12] 集電体と、前記集電体の表面上に請求項10または請求項11に記載の蓄電デバイス電極用スラリーが塗布及び乾燥されて形成された活物質層と、を備える蓄電デバイス電極。
- [請求項13] 請求項12に記載の蓄電デバイス電極を備える蓄電デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/62 (2006.01)i; C08F 279/02 (2006.01)i; H01G 11/24 (2013.01)i; H01G 11/30 (2013.01)i; H01G 11/86 (2013.01)i; H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/134 (2010.01)i; H01M 4/139 (2010.01)i FI: H01M4/62 Z; C08F279/02; H01G11/24; H01G11/30; H01G11/86; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139 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) H01M4/62; C08F279/02; H01G11/24; H01G11/30; H01G11/86; H01M4/13; H01M4/134; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2022/039002 A1 (JSR CORP.) 24 February 2022 (2022-02-24) claims	1-13
A	JP 2011-108373 A (NIPPON A & L INC.) 02 June 2011 (2011-06-02) claims	1-13
A	JP 2020-184461 A (JSR CORP.) 12 November 2020 (2020-11-12) claims	1-13
A	WO 2022/220169 A1 (ENEOS MATERIALS CORPORATION) 20 October 2022 (2022-10-20) claims	1-13
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 05 September 2024		Date of mailing of the international search report 17 September 2024
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/JP2024/024839

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/039002	A1	24 February 2022	US	2023/0312906	A1	
				claims			
				EP	4203108	A1	
				CN	116075952	A	
				KR	10-2023-0054404	A	

JP	2011-108373	A	02 June 2011	(Family: none)			

JP	2020-184461	A	12 November 2020	EP	3968417	A1	
				claims			
				CN	113795950	A	
				KR	10-2022-0006521	A	
				TW	202104310	A	

WO	2022/220169	A1	20 October 2022	US	2024/0194881	A1	
				claims			
				EP	4325605	A1	
				CN	117178389	A	
				KR	10-2023-0173131	A	
				TW	202302672	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/62(2006.01)i; C08F 279/02(2006.01)i; H01G 11/24(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; C08F279/02; H01G11/24; H01G11/30; H01G11/86; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/139

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））

H01M4/62; C08F279/02; H01G11/24; H01G11/30; H01G11/86; H01M4/13; H01M4/134; 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 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2022/039002 A1（J S R株式会社）24.02.2022（2022-02-24） 請求の範囲	1-13
A	JP 2011-108373 A（日本エイアンドエル株式会社）02.06.2011（2011-06-02） claims	1-13
A	JP 2020-184461 A（J S R株式会社）12.11.2020（2020-11-12） 特許請求の範囲	1-13
A	WO 2022/220169 A1（株式会社E N E O S マテリアル）20.10.2022（2022-10-20） 請求の範囲	1-13

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
05.09.2024

国際調査報告の発送日
17.09.2024

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）

佐溝 茂良 4M 5275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/024839

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/039002	A1	24.02.2022	US	2023/0312906	A1	
				claims			
				EP	4203108	A1	
				CN	116075952	A	
				KR	10-2023-0054404	A	

JP	2011-108373	A	02.06.2011	(ファミリーなし)			

JP	2020-184461	A	12.11.2020	EP	3968417	A1	
				claims			
				CN	113795950	A	
				KR	10-2022-0006521	A	
				TW	202104310	A	

WO	2022/220169	A1	20.10.2022	US	2024/0194881	A1	
				claims			
				EP	4325605	A1	
				CN	117178389	A	
				KR	10-2023-0173131	A	
				TW	202302672	A	
