(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
2017 年 5 月 11 日(11.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/077940 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08F 290/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/081903

(22) 国際出願日: 2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)

(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 2015-217331 2015 年 11 月 5 日(05.11.2015) JP

(71) 出願人: センカ株式会社(SENKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5380044 大阪府大阪市鶴見区放出東１丁目１７番３４号 Osaka (JP).

(71) 出願人 (日本についてのみ): 滋賀県(SHIGA PREFECTURE) [JP/JP]; 〒5208577 滋賀県大津市京町４丁目１番１号 Shiga (JP).

(71) 出願人: 明石 満(AKASHI, Mitsuru) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘２丁目１番 大阪大学大学院内 Osaka (JP).

(72) 発明者: 景山 忠(KAGEYAMA, Tadashi); 〒5203213 滋賀県湖南市大池町７番地２ センカ株式会社内 Shiga (JP). 稲垣 篤郎(INAGAKI, Atsuro); 〒5203213 滋賀県湖南市大池町７番地２ センカ株式会社内 Shiga (JP). 田中 喜樹(TANAKA, Yoshiki); 〒5203004 滋賀県栗東市上砥山２３２ 滋賀県工業技術総合センター内 Shiga (JP). 中島 啓嗣(NAKAJIMA, Keiji); 〒5203004 滋賀県栗東市上砥山２３２ 滋賀県工業技術総合センター内 Shiga (JP). 所 敏夫(TOKORO, Toshio); 〒5203004 滋賀県栗東市上砥山２３２ 滋賀県工業技術総合センター内 Shiga (JP). 脇坂 博之(WAKIZAKA, Hiroyuki); 〒5260024 滋賀県長浜市三ツ矢元町２７－３９ 滋賀県東北部工業技術センター内 Shiga (JP). 佐々木 宗生(SASAKI, Muneo); 〒5220037 滋賀県彦根市岡町５２ 滋賀県東北部工業技術センター内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜ＴＮＫビル Osaka (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, JP, KE, KG, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: BINDER FOR NEGATIVE ELECTRODES OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, SLURRY COMPOSITION FOR NEGATIVE ELECTRODES, NEGATIVE ELECTRODE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池の負極用バインダー、負極用スラリー組成物及び負極並びにリチウムイオン二次電池

(57) **Abstract**: The objective of the present invention is to provide a binder for negative electrodes, which serves as a material for lithium ion secondary batteries having excellent rate characteristics. The present invention is a binder for negative electrodes of lithium ion secondary batteries, which contains a dispersion liquid that is obtained by dispersing core-corona polymer fine particles in an aqueous dispersion medium, and wherein the core-corona polymer fine particles have a structure wherein a hydrophilic corona part which is composed of a structural unit derived from a carboxyl group-containing hydrophilic macromonomer covers the periphery of a hydrophobic core part which is composed of a structural unit derived from a hydrophobic monomer.

(57) 要約: 本発明の課題は、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池の材料となる負極用バインダーを提供することである。本発明は、コアーコロナ型高分子微粒子が水性分散媒に分散された分散液を含むリチウムイオン二次電池負極用バインダーであって、前記コアーコロナ型高分子微粒子が、疎水性単量体由来の構造単位で形成された疎水性コア部の周囲を、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー由来の構造単位で形成された親水性コロナ部が取り囲む構造を有する、バインダーである。

WO 2017/077940 A1

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池の負極用バインダー、負極用スラリー組成物及び負極並びにリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の負極用バインダー、負極用スラリー組成物及び負極並びにリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、軽量でエネルギー密度が高いこと、繰り返し充放電に対する耐久性が高いことから、携帯電話、ノートパソコン等の電子デバイスの電源として用いられている。また、電気自動車等の電動車両においても、放電及び充電することができる電源装置として活用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、一般に、正極活物質を含む正極活物質層が正極集電体の両面に形成された正極と、負極活物質を含む負極活物質層が負極集電体の両面に形成された負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。

[0004] リチウムイオン二次電池の負極は、負極活物質である黒鉛粉末と負極用バインダーとの混合スラリーを集電体表面に塗布及び乾燥することにより形成される。負極用バインダーは、負極活物質である黒鉛粉体同士を結着するとともに、集電体である銅箔等の金属箔と黒鉛粉体とを結着する働きをしている。このような役割を有する負極用バインダーは、負極において内部抵抗として作用することから、少量で高結着力を発現できる材料であることが求められる。さらに、バインダーの種類が電池の出力特性（レート特性）に影響を及ぼすため、レート特性のよい負極用バインダーが求められている。

[0005] 負極用バインダーの主成分となる樹脂としては、従来、正極と同様に、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶＤＦ）が用いられていた。ＰＶＤＦは、結着力が不十分であったことから、最近では、スチレンーブタジエンラテック

ス（ＳＢＲ）等が用いられている（例えば、特許文献１及び２）。しかし、ＳＢＲを含む負極用バインダーは、レート特性が不十分であった。

[0006] リチウムイオン二次電池に対するレート特性の向上への要求は、益々増大していることから、レート特性に優れた負極用バインダーが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平０４－０５１４５９号公報

特許文献2：特開平０５－０７４４６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] かかる状況において、本発明が解決しようとする主な課題は、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池の材料となる負極用バインダーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池の材料となる負極用バインダーを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、疎水性単量体由来の構造単位で形成された疎水性コア部の周囲を、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー由来の構造単位で形成された親水性コロナ部が取り囲む構造を有するコア－コロナ型高分子微粒子を含む分散液をバインダーとして使用することにより、上記課題が解決できることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて、さらに検討を重ねた結果、完成されたものである。

[0010] 即ち、本発明は、下記項１～６に示すリチウムイオン二次電池負極用バインダー、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池負極及びリチウムイオン二次電池に係る。

項１． コア－コロナ型高分子微粒子が水性分散媒に分散された分散液を含むリチウムイオン二次電池負極用バインダーであって、

前記コア－コロナ型高分子微粒子が、疎水性単量体由来の構造単位で形成

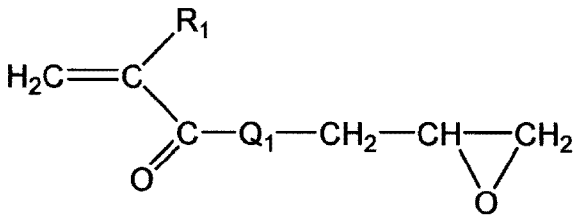
された疎水性コア部の周囲を、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー由来の構造単位で形成された親水性コロナ部が取り囲む構造を有する、バインダー。

項２．　前記コアーコロナ型高分子微粒子が、前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーと前記疎水性単量体とをラジカル重合させてなる高分子微粒子であって、

前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーが、カルボキシル基含有高分子化合物と、重合性反応基及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成する官能基の両方を分子内に有する化合物とを反応させてなるマクロモノマーである、上記項１に記載のバインダー。

項３．　前記重合性反応基及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成する官能基の両方を分子内に有する化合物が、下記一般式（１）：

[0011] [化1]

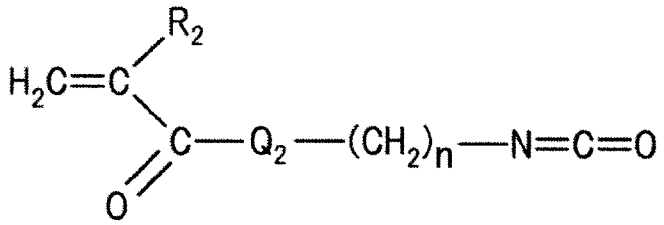


（１）

[0012] ［式中、R_1は、水素原子又はメチル基を示す。Q_1は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。］

で表される化合物、下記一般式（２）：

[0013] [化2]

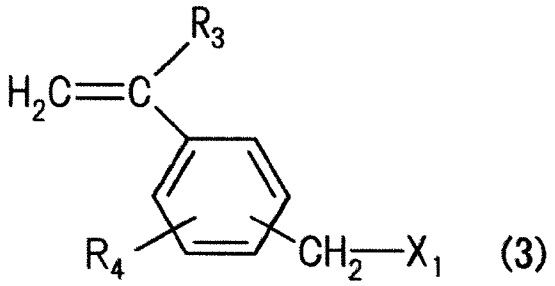


(2)

[0014] ［式中、R_2は、水素原子又はメチル基を示す。Q_2は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。ｎは１～４の整数を示す。］

で表される化合物、及び一般式（３）：

[0015] [化3]



(3)

[0016] [式中、R_3は、水素原子又はメチル基を示す。R_4は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又はハロゲン原子を示す。X_1は、ハロゲン原子を示す。]で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物である、上記項２に記載のバインダー。

項４． 上記項１～３のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池負極用バインダー、及び活物質を含有する、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

項５． 上記項４に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布及び乾燥して形成される、リチウムイオン二次電池負極。

項６． 上記項５に記載のリチウムイオン二次電池負極を含む、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用バインダーは、微粒子形状のコアーコロナ型高分子化合物を含むことにより、負極活物質表面及び集電体表面に点接着し、負極活物質間の接触、負極活物質と集電体との間の接触を妨げることなく負極活物質同士及び負極活物質と集電体との間を結着させることができるとともに、高分子微粒子表面に存在する親水性コロナ部によっても負極活物質間及び負極活物質と集電体との結着性を高めることができるため、電極抵抗を小さくすることができる。さらに、疎水性コア部が充放電時の負極活物質の膨潤収縮による体積変化に追従することができ、これにより負極活物質間及び負極活物質と集電体との接触部分がなくなり導通のとれない部分が生じること（負極活物質の電気的孤立化）を防ぐことができる。よっ

て、このようなリチウムイオン二次電池負極用バインダーを用いることにより、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]コアーコロナ型高分子微粒子が得られるメカニズムを説明する概略図である。

[図2]実施例１、４及び５、及び比較例１の評価用ハーフセルのレート特性を示すグラフである。

[図3]実施例１及び比較例１の評価用ハーフセルのインピーダンス測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池負極用バインダー、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池負極及びリチウムイオン二次電池について具体的に説明する。

[0020] １．リチウムイオン二次電池負極用バインダー

本発明のリチウムイオン二次電池負極用バインダー（以下、単に「バインダー」という場合もある）は、コアーコロナ型高分子微粒子が水性分散媒に分散された分散液を含む。

[0021] 本発明のバインダーは、分散液中に分散しているコアーコロナ型高分子化合物が微粒子形状をしており、コアーコロナ型高分子微粒子が、疎水性単量体由来の構造単位で形成された疎水性コア部の周囲を、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー由来の構造単位で形成された親水性コロナ部が取り囲む構造を有していることが大きな特徴である。

[0022] コアーコロナ型高分子化合物が微粒子形状をしていることにより、負極活物質表面及び集電体表面に点接着し、負極活物質間の接触、負極活物質と集電体との間の接触を妨げることなく負極活物質同士及び負極活物質と集電体との間を結着させることができるため、電極抵抗を小さくすることができる。これは、高分子微粒子の表面に存在する親水性コロナ部が多数のカルボキシル基を有しており、このカルボキシル基が負極活物質との親和性に優れる

ことから、本発明のバインダーは負極活物質層内に均一に分散され、負極活物質間及び負極活物質と集電体との結着性を高めることができるからである。また、疎水性コア部は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が低い高分子化合物を構成する疎水性単量体で形成することで、充放電時の負極活物質の膨潤収縮による体積変化に追従することができ、これにより負極活物質間及び負極活物質と集電体の接触部分がなくなり導通のとれない部分が生じること（負極活物質の電気的孤立化）を防ぐことができる。このようなバインダーを用いて電極を形成することで、充放電サイクルによる負極活物質の剥離が少なくなることから、本発明のリチウムイオン二次電池負極用バインダーを用いることにより、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0023] 前記コア－コロナ型高分子微粒子は、カルボキシル基含有親水性マクロモノマーと、疎水性単量体とをラジカル重合させてなる高分子微粒子である。

[0024] 以下、前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーについて説明する。

[0025] 前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーは、カルボキシル基含有高分子化合物と、重合性反応基及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成する官能基の両方を分子内に有する化合物とを、反応させることにより得られる。

[0026] 前記カルボキシル基含有高分子化合物は、高分子化合物の繰り返し単位にカルボキシル基が含まれているものであれば特に制限はなく、例えば、カルボキシル基含有単量体の重合物、カルボキシル基含有多糖類等が挙げられる。

[0027] 前記カルボキシル基含有単量体として、炭素－炭素不飽和二重結合とカルボキシル基及び／又はその塩とを必須成分として含有する単量体が挙げられる。このような単量体として、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、α－ヒドロキシアクリル酸、α－ヒドロキシメチルアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、及びこれらの塩；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、２－メチレングルタル酸等の不飽和ジカルボン酸、及びこれらの塩等が挙げられ

る。これらの単量体は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸の意味である。

[0028] 前記カルボキシル基含有多糖類として、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のカルボキシアルキルセルロース；カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルアミロース、ヒアルロン酸、アルギン酸、ペクチン、及びこれらの塩等が挙げられる。これらの多糖類は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。

[0029] 上記塩としては、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。金属塩として、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アルミニウム塩、鉄塩等が挙げられる。有機アミン塩として、例えば、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩；モノエチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩等のアルキルアミン塩；エチレンジアミン塩、トリエチレンジアミン等のポリアミン等が挙げられる。これらの塩は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。

[0030] 前記カルボキシル基含有単量体の重合物の原料である単量体には、前記カルボキシル基含有単量体に加えて、該単量体と共重合可能なノニオン性単量体を組み合わせて使用することができる。このようなノニオン性単量体として、例えば、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、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。

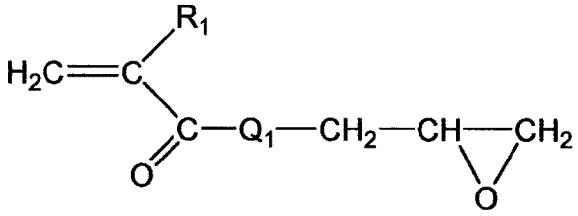
[0031] カルボキシル基含有単量体の単独重合体若しくは共重合体、又はカルボキシル基含有単量体とノニオン性単量体とを組み合わせた共重合体は、従来公知の重合方法によって製造することができる。前記カルボキシル基含有高分子化合物は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。前記カルボキシル基含有高分子化合物として、ポリアクリル酸及びその塩が好ましく、ポリアクリル酸ナトリウムがより好ましい。

[0032] 前記カルボキシル基含有高分子化合物中のカルボキシル基含有構造単位の割合として、高分子化合物全構造単位の６０モル％以上であることが好ましく、８０モル％以上であることがより好ましく、全構造単位がカルボキシル基含有構造単位であることが特に好ましい。

[0033] 前記カルボキシル基含有高分子化合物の分子量は、公知の製造方法によって得られる数平均分子量であれば特に限定されず、５００～５００，０００程度が好ましい。

[0034] 前記重合性反応基及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成する官能基の両方を分子内に有する化合物（以下、「官能基含有化合物」という場合もある）として、例えば、下記一般式（１）：

[0035] [化4]

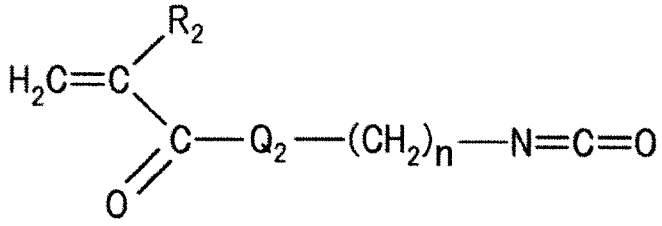


（１）

[0036] ［式中、R_1は、水素原子又はメチル基を示す。Q_1は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。］

で表される化合物（以下、「化合物（１）」ともいう）、下記一般式（２）：

[0037] [化5]

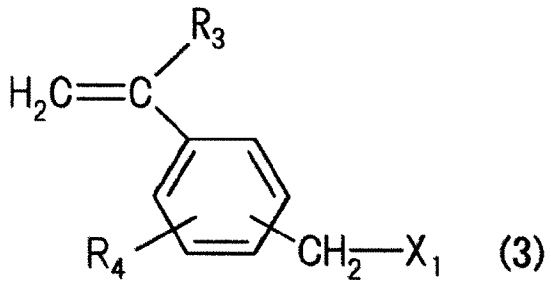


(2)

[0038] ［式中、R_2は、水素原子又はメチル基を示す。Q_2は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。ｎは１～４の整数を示す。］

で表される化合物（以下、「化合物（２）」ともいう）、及び一般式（３）：

[0039] [化6]



[0040] ［式中、R_3は、水素原子又はメチル基を示す。R_4は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又はハロゲン原子を示す。X_1は、ハロゲン原子を示す。］で表される化合物（以下、「化合物（３）」ともいう）等が挙げられる。

[0041] 前記官能基含有化合物として、化合物（１）、化合物（２）及び化合物（３）からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を使用することができる。

[0042] 前記一般式（１）中、R_1は、水素原子又はメチル基を示し、Q_1は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。

[0043] 前記化合物（１）として、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリルアミド、グリシジルメタクリルアミド等のグリシジル基含有ビニル系単量体が挙げられる。これらの化合物は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。

[0044] 前記一般式（２）中、R_2は、水素原子又はメチル基を示す。Q_2は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。ｎは１～４の整数であり、好ましくは２である。

[0045] 前記化合物（２）として、例えば、イソシアネートエチルアクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、イソシアネートエチルアクリルアミド、イソシアネートエチルメタクリルアミド等のイソシアネート基含有ビニル系単量体が挙げられる。これらの化合物は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。

[0046] 前記一般式（３）中、R_3は、水素原子又はメチル基を示す。R_4は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又はハロゲン原子を示す。X_1は、ハロゲン原子を示す。

[0047] R_4で示される炭素数１～４のアルキル基として、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基等が挙げられ、ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0048] X_1で示されるハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0049] 前記式（３）中、R_3は好ましくは水素原子であり、R_4は好ましくは水素原子であり、X_1は好ましくは塩素原子又は臭素原子である。

[0050] 前記化合物（３）として、例えば、クロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレン、ヨードメチルスチレン等が挙げられる。これらの化合物は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。

[0051] 前記カルボキシル基含有高分子化合物と、前記官能基含有化合物とを反応させてなるカルボキシル基含有親水性マクロモノマーの合成は、水性媒体中で前記カルボキシル基含有高分子化合物と、前記官能基含有化合物とを、通常１０～８０℃程度、好ましくは２０～６０℃程度で反応させることによって行うことができる。

[0052] 水性媒体としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ジメチルホルムアミド等を使用することができる。水性媒体として、水単独、アルコールと水との混合溶媒、ケトンと水との混合溶媒等を使用することができ、水単独が好ましい。

[0053] 前記カルボキシル基含有高分子化合物と、前記官能基含有化合物との比率は特に限定されず、前記高分子化合物のカルボキシル基含有構造単位１００モルに対して前記官能基含有化合物を４０～１モル程度の範囲で使用することが好ましい。前記官能基含有化合物のより好ましい範囲は３５～１モル程度であり、特に好ましい範囲は１０～１モル程度である。

[0054] ここで、前記官能基含有化合物が、化合物（１）、化合物（２）又は化合物（３）のいずれか１種である場合には、前記官能基含有化合物の比率は、その化合物単独の比率である。前記官能基含有化合物が、化合物（１）、化

合物（２）又は化合物（３）の２種以上を含む場合には、含まれる全化合物を合計した比率が前記範囲となるようにする。

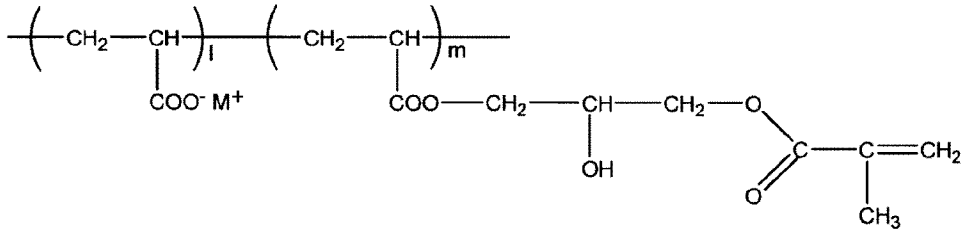
[0055] 前記カルボキシル基含有高分子化合物と、前記化合物（１）との反応は、カルボキシル基のグリシジル基に対する求核反応である。前記カルボキシル基含有高分子化合物と、前記化合物（２）との反応は、カルボキシル基のイソシアネート基に対する求核反応である。前記カルボキシル基含有高分子化合物と、前記化合物（３）との反応は、カルボキシル基のベンジル基に対する求核反応である。

[0056] 反応時間は、反応温度等によって異なり、通常３０分間～１０時間程度である。

[0057] カルボキシル基含有親水性マクロモノマーの合成において、カルボキシル基含有高分子化合物としてポリアクリル酸又はポリアクリル酸塩を使用することが好ましく、前記化合物（１）、化合物（２）及び化合物（３）からなる群から選択される少なくとも１種の化合物として、化合物（１）を使用することが好ましい。化合物（１）の中でも、グリシジルメタクリレートを使用することがより好ましい。

[0058] よって、前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーとして、前記カルボキシル基含有高分子化合物であるポリアクリル酸又はポリアクリル酸塩と、前記官能基含有化合物として、前記化合物（１）であるグリシジルメタクリレートとの組み合わせで得られるマクロモノマーが好ましい。例えば、前記カルボキシル基含有高分子化合物がポリアクリル酸塩である場合のマクロモノマーの構造の一例として、下記式（４ａ）：

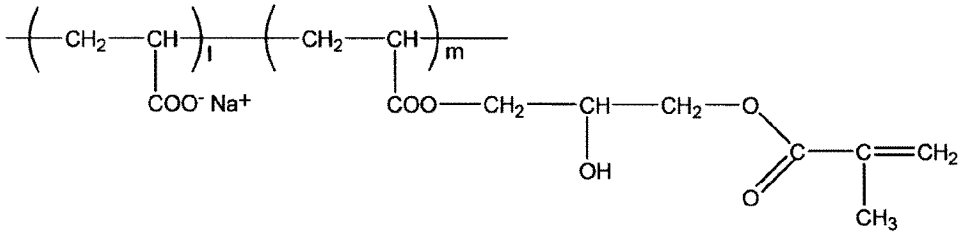
[0059] [化7]



（４ａ）

[0060] （式中、Ｍはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、又は有機アンモニウムイオンを示し、ｌ及びｍは、繰り返し単位数を表す整数である）で表される構造が挙げられる。上記構造の中でも、Ｍがナトリウムイオンの場合である、下記式（４ｂ）：

[0061] [化8]



（４ｂ）

[0062] （式中、ｌ及びｍは、前記に同じ）で表される構造が好ましい。

[0063] このようにして得られたカルボキシル基含有親水性マクロモノマーと、疎水性単量体とを、重合開始剤の存在下、水性媒体中で共重合することにより、コアーコロナ型高分子微粒子を得ることができる。

[0064] 前記疎水性単量体としては、エチレン性不飽和結合基を有する公知の疎水性単量体を広く使用することができ、例えば、スチレン系単量体、（メタ）アクリル酸エステル、ビニル系単量体、炭化水素共役ジエン系単量体等を挙げられる。前記スチレン系単量体としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、クロロメチルスチレン、４－メトキシスチレン、４－アセトキシスチレン等が挙げられる。前記（メタ）アクリル酸エステルとしては、（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ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸ｎ－オクチル、（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、（メタ）アクリル酸ｎ－ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル等が挙げられる。前記ビニル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、Ｎ－ブチル

アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニル等が挙げられる。前記炭化水素共役ジエン系単量体としては、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、１，３－ヘキサジエン、１，３－ヘプタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、３－メチル－１，３－ペンタジエン等が挙げられる。これらの単量体は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。上記の単量体の中で、得られる高分子化合物のガラス転移温度の観点から、（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルがより好ましい。

[0065] 高分子微粒子の疎水性コア部に架橋構造を導入することも可能である。このためには、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の２官能の疎水性単量体を使用することができる。２官能の疎水性単量体は、高分子微粒子のコアを構成する全ラジカル重合性単量体に対して、０．０１～２０重量％程度の範囲で使用することが好ましく、０．１～１０重量％程度がより好ましい。

[0066] 水性媒体としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ジメチルホルムアミド等を使用することができる。水性媒体として、水単独、アルコールと水との混合溶媒、ケトンと水との混合溶媒等を使用することができ、水単独が好ましい。なお、ここで使用する水性媒体は、上記のカルボキシル基有親水性マクロモノマーの合成で使用する水性媒体と同じものであることが好ましい。

[0067] 重合開始剤としては、公知の重合開始剤を広く使用することができ、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ｔ－ブチルヒドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２－アミノジプロパン）塩酸塩等が挙げられる。重合開始剤は、１種単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。重合開始剤は、疎水性単量体１００モルに対して、０．１～１０モル程度使用することが好ましい。必要に応じて、公知の分子量調整剤を添加することも可能である。

[0068] 重合温度としては、５０～１００℃が好ましい。

[0069] 重合時間は、重合開始剤の種類及び使用量、重合温度等によって変化し、通常は３０分間～１０時間程度である。微粒子のコア部形成に寄与する疎水性単量体及び親水性マクロモノマーが重合によって消費されるまで重合を行うことが好ましい。

[0070] 高分子微粒子の合成において、親水性マクロモノマーと疎水性単量体との比率は特に限定されない。親水性マクロモノマーの繰り返し単位と疎水性単量体との比率が、１：１００～０．０１の範囲であることが好ましく、１：１０～０．０５の範囲がより好ましく、１：５～０．１の範囲が特に好ましい。

[0071] 以下、図１を参照してコア－コロナ型高分子微粒子が得られるメカニズムを説明する。図１は、カルボキシル基含有親水性マクロモノマーと疎水性単量体とを共重合した場合の高分子微粒子が得られる典型的なメカニズムを図式的に表したものである。カルボキシル基含有親水性マクロモノマー１は、アクリル酸単位１ａとビニル基を含有する側鎖１ｂとからなる。まず、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー１と疎水性単量体２とを混合し（工程Ａ）、疎水性単量体を重合させると、疎水性単量体の重合（工程Ｂ）が部分的に起こり、それと同時に、ビニル基を含有する側鎖１ｂとの共重合が起こる。共重合の結果、あたかも疎水性単量体の重合体にカルボキシル基含有親水性マクロモノマーがグラフト化したかのような構造を有する高分子化合物が得られる。反応は水性媒体中で行われるので、疎水性単量体の重合体は内側に、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー１は外側に選択的に集積する（工程Ｃ）。このようにして重合が完了すると、疎水性単量体由来の構造単位で形成された疎水性コア部３の表面に、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー由来の構造単位で形成された親水性コロナ部４が位置する高分子微粒子５が得られる（工程Ｄ）。

[0072] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用バインダーは、上記のコア－コロナ型高分子微粒子が水性分散媒に分散された分散液を含む。

[0073] 水性分散媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ジメチルホルムアミド等を使用することができる。水性分散媒として、水単独、アルコールと水との混合溶媒、ケトンと水との混合溶媒等を使用することができ、水単独が好ましい。

[0074] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用バインダーに含まれる高分子微粒子の量は、当該分散液の固形分量として、通常１０～６０重量％であり、好ましくは１５～５０重量％である。

[0075] 高分子微粒子の存在は、例えば、透過型電子顕微鏡法、光学顕微鏡法等によって容易に確認することができる。高分子微粒子の体積平均粒径は、１ｎｍ～１０００ｎｍ、好ましくは１０ｎｍ～５００ｎｍである。体積平均粒径は、例えば、ゼータサイザー、マイクロトラック等を用いて測定することができる。

[0076] 前記分散液を得る方法は特に限定されない。例えば、上記のような方法によって高分子微粒子が水性媒体に分散されたラテックスを製造し、得られたラテックスをそのまま分散液として用いる方法；得られたラテックスの水性媒体を別の水性媒体に置換する方法等が、製造効率の良さ等から好ましく用いられる。分散媒の置換方法として、例えば、アルコール中で高分子微粒子を製造し、そのアルコールを上述のアルコール以外の水性媒体に置換する場合、ラテックスにアルコール以外の水性媒体を加えた後、分散媒中のアルコール分を、蒸留法、分別濾過法、分散媒相転換法等により除去する方法等が挙げられる。

[0077] 得られた分散液はそのまま負極用バインダーとして使用することができる。或いは、分散液に加えて、塗料性を向上させる粘度調整剤、流動化剤等の添加剤を適宜添加して使用することができる。これらの添加剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース化合物；及びこれらのアンモニウム塩及びアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム等のポリアクリル酸塩；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、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸塩とビニルアルコールとの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸若しくはフマル酸とビニルアルコールとの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリ（メタ）アクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、エチレン－ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル重合体等の水溶性ポリマー等が挙げられる。これらの添加剤の使用割合は、必要に応じて適宜選択することができる。

[0078] さらに、本発明のバインダーは、上述した高分子微粒子以外のポリマー又はポリマー粒子を含むことができる。これらのポリマー又はポリマー粒子は、一般に電池電極用バインダーとして公知のポリマーを広く使用することができる。その使用量は、上述した高分子微粒子１重量部に対して１重量部以下が好ましい。

[0079] 本発明のバインダーは、上記のような方法で製造したコア－コロナ型高分子微粒子を含む分散液である。従来バインダー樹脂として使用されている溶媒可溶型のＰＶＤＦは、負極活物質表面をコーティングするように配置するために負極活物質間の接触、及び負極活物質と集電体との間の接触を妨げ、電極抵抗が大きくなるのに対して、本発明のバインダーは、微粒子形状のコア－コロナ型高分子化合物を含むことにより、負極活物質表面及び集電体表面に点接着し、負極活物質間の接触、負極活物質と集電体との間の接触を妨げることなく負極活物質同士及び負極活物質と集電体との間を結着させることができるため、電極抵抗を小さくすることができる。

[0080] さらに、コア－コロナ型高分子微粒子は、従来バインダー樹脂として使用されているＳＢＲと異なり、高分子微粒子表面に負極活物質及び集電体と親和性の高い親水性コロナ部が存在するため、繰り返しの充放電による負極活物質の膨張収縮においても負極活物質同士及び負極活物質と集電体との間の結着性が保持され、負極活物質間の接触、負極活物質と集電体との間の接触部分が維持されることにより電極抵抗を小さく保つことができる。

[0081] また、コア－コロナ型高分子微粒子の疎水性コア部は、充放電時の負極活

物質の膨潤収縮による体積変化に追従することができるため、リチウムイオンの吸蔵及び放出に伴う負極活物質の膨張収縮過程において、負極活物質間及び負極活物質と集電体の接触部分がなくなり導通のとれない部分が生じること（負極活物質の電気的孤立化）を防ぐことができる。

[0082] よって、このようなリチウムイオン二次電池負極用バインダーを用いることにより、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0083] ２．リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物

本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、上述した本発明のバインダー及び活物質を含有する。本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物は、上述した本発明のバインダー及び活物質を混合することにより調製することができる。

[0084] 活物質は、通常のリチウムイオン二次電池用電極の製造に使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛系炭素材料（黒鉛）、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン、ピッチ系炭素繊維等の炭素質材料；ポリアセン等の導電性高分子化合物；複合金属酸化物及びその他の金属酸化物等が挙げられる。この中でも、炭素質材料が好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛がより好ましい。スラリー組成物中の活物質の含有量は特に制限されず、通常１０～９５重量％、好ましくは２０～８０重量％、より好ましくは３５～６５重量％である。

[0085] 活物質の平均粒子径は特に制限されないが、好ましくは１～１００μｍであり、より好ましくは３～５０μｍであり、さらに好ましくは５～２５μｍである。なお、活物質の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定（レーザ回折散乱法）により測定された値を採用するものとする。

[0086] 負極用スラリー組成物における活物質とバインダーとの含有比率は、活物質１００重量部に対して、前述の負極用バインダーが、固形分換算で通常０

．１～１０重量部であり、好ましくは０．５～５重量部、特に好ましくは１～４重量部である。負極用バインダーの含有量が高くなりすぎると、内部抵抗が増大することになる。一方、少なすぎると、所望の結着力が得られず、負極が不安定となり、充放電サイクル特性が低下する傾向がある。

[0087] 負極用スラリー組成物は、上記活物質、負極用バインダーに加えて、その他の添加剤を含むことができる。その他の添加剤として、例えば、導電助剤、支持塩（リチウム塩）等が挙げられる。これらの成分の配合比は、公知の一般的な範囲である、配合比についても、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

[0088] 導電助剤とは、導電性を向上させるために配合される配合物をいう。導電助剤としては、黒鉛等のカーボン粉末；気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）等の炭素繊維等が挙げられ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の粒子径が数ｎｍ～数十ｎｍ程度のカーボン微粉末が好ましい。導電助剤の配合量は、好ましくは活物質層の合計質量に対して１～１０重量％である。

[0089] さらに、負極作製時の作業性等を考慮し、粘度調整、バインダー固形分の調整等の目的により、溶媒を追加して、負極用スラリー組成物を調製することもできる。かかる溶媒としては、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、メタノール、エタノール、高級アルコール等のアルコール系溶媒を用いることができる。

[0090] 負極用バインダー、活物質、及び必要に応じて用いられる添加剤、溶媒の混合は、攪拌機、脱泡機、ビーズミル、高圧ホモジナイザー等を利用することができる。また、負極用スラリー組成物の調製は、減圧下で行うことが好ましい。これにより、得られる活物質層内に気泡が生じることを防止することができる。

[0091] ３．リチウムイオン二次電池用負極

リチウムイオン二次電池負極は、以上のようにして調製される負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布及び乾燥することにより製造することができ

る。必要に応じて、塗布及び乾燥後、プレスして密度を上げることが好ましい。

[0092] 負極に用いられる集電体としては、リチウムイオン二次電池の負極の集電体として用いられているものを使用することができる。具体的には、負極（炭素電極）が機能する電位範囲において電気化学的に不活性な金属であることが求められることから、銅、ニッケル等の金属箔、エッチング金属箔、エキスパンドメタル等が用いられる。

[0093] このような集電体上に、負極用スラリー組成物を塗布及び乾燥することで、負極層を形成することができる。負極用スラリー組成物を集電体に塗布する方法としては、ドクターブレード法、リバースロール法、コンマバー法、グラビア法、エアーナイフ法等が挙げられる。また、負極用スラリー組成物の塗布膜の乾燥処理の条件としては、処理温度が通常２０～２５０℃であり、５０～１５０℃であることが好ましい。また、処理時間は通常１～１２０分間であり、５～６０分間であることが好ましい。

[0094] 活物質層の厚み（塗布層の片面の厚み）は、通常２０～５００μｍであり、好ましくは２５～３００μｍであり、より好ましくは３０～１５０μｍである。

[0095] ４．リチウムイオン二次電池

上記のようにして作製される負極を備えたリチウムイオン二次電池について説明する。

[0096] 正極としては、特に限定されず、公知の一般的な正極を組み合わせることができる。

[0097] 正極活物質としては、例えば、オリビン型リン酸鉄リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、三元系ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等を用いることができる。

[0098] 正極の集電体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、タンタル、ステンレス、チタン等の金属材料が挙げられ、目的とする蓄電デバイスの種類に応

じて適宜選択して用いることができる。

[0099] 電解液としては、リチウム塩を溶解する公知の非プロトン性極性溶媒が広く用いられる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル系高誘電率・高沸点溶媒に、低粘性率溶媒である炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル等の低級鎖状炭酸エステルを含有させて用いられる。具体的には、エチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、イソプロピルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、イソプロピルエチルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、３－メチルスルホラン、２，４－ジメチルスルホラン、１，３－ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチルなどが挙げられる。これらは混合して用いることが好ましい。

[0100] 電解質のリチウム塩としては、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、LiCl、LiBr等の無機塩；$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiN(SO_3CF_3)_2$等の有機塩など、非水電解液の電解質として常用されているものを用いればよい。これらのなかでも$LiPF_6$、$LiBF_4$又は$LiClO_4$を用いるのが好ましい。

[0101] セパレータとしては、特に限定されず、ポリオレフィンの不織布、多孔性フィルム等を用いることができる。

[0102] 二次電池の構造としては、特に限定されず、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池等が挙げられ、従来より公知のいずれの形態及び構造にも適用することができる。また、リチウムイオン二次電池内の電気的な接続形態（電極構造）については、内部並列接続タイプの電池及び内部直列接続タ

イプの双極型電池のいずれにも適用し得る。

[0103] 以上のようにして得られるリチウムイオン二次電池は、本発明の負極用バインダーを用いたことに基づき、初回放電容量が高く、しかも安定的な出力特性を有する。

実施例

[0104] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0105] （合成例１）

１－１．アクリル酸ナトリウムマクロモノマー（カルボキシル基含有親水性マクロモノマー）の合成

攪拌装置、空冷管及び温度計を備えた反応容器中に、水１８．００ｇ、ポリアクリル酸４０％水溶液５３．２０ｇ（アクリル酸ユニット２９５ｍｍｏｌ、数平均分子量は５，３００）、水酸化ナトリウム４８％水溶液２４．６０ｇ、及びグリシジルメタクリレート４．２０ｇ（２９．５ｍｍｏｌ）を順次仕込み、加熱して温度を４０℃まで昇温した。反応液の温度を４０℃にて６時間保ち、メタクリロイル基を有するポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマー溶液（固形分濃度３２重量％）を得た。反応終了後、アセトンで再沈殿を数回行ってポリアクリル酸マクロモノマーを精製した。得られたポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマーのＧＰＣ（液体クロマトグラフィー）より求めた数平均分子量は５，６００であった。

[0106] １－２．アクリル酸ナトリウムマクロモノマーとメタクリル酸２－エチルヘキシルとの共重合（コア－コロナ型高分子微粒子の作製）

次いで攪拌装置、還流冷却機及び温度計を備えた反応容器中に、上記ポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマー溶液２２．１６ｇ［アクリル酸ユニット繰返し単位として６５ｍｍｏｌ（前仕込みより求めた）］、メタクリル酸２－エチルヘキシル１２．８７ｇ（６５ｍｍｏｌ）、及び水６３．４５ｇを順次仕込み７０℃に昇温した。この混合物に過硫酸アンモニウムの２０重量％水溶液１．５０ｇ（１．３１ｍｍｏｌ）を加え、６時間共重合させ、乳白

色の分散液（固形分濃度２０重量％）を得た。得られたカルボン酸ナトリウム含有親水性コロナ鎖を有する高分子微粒子の平均粒子径は１９０ｎｍであった。

[0107] （合成例２）

アクリル酸ナトリウムマクロモノマーとメタクリル酸２－エチルヘキシルとの共重合（コア－コロナ型高分子微粒子の作製）

ポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマー溶液を４６．６７ｇ［アクリル酸ユニット繰返し単位として１３０ｍｍｏｌ］、メタクリル酸２－エチルヘキシルを６．４４ｇ（３３ｍｍｏｌ）、及び水を４５．３９ｇに変えた以外は、合成例１－２と同様にして、乳白色の分散液（固形分濃度２２重量％）を得た。得られたカルボン酸ナトリウム含有親水性コロナ鎖を有する高分子微粒子の平均粒子径は２５０ｎｍであった。

[0108] （合成例３）

３－１．アクリル酸ナトリウムマクロモノマー（カルボキシル基含有親水性マクロモノマー）の合成

数平均分子量１６，５００のポリアクリル酸４０％水溶液を使用した以外は、合成例１－２と同様にして、メタクリロイル基を有するポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマー溶液（固形分濃度３２重量％）を得た。得られたポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマーのＧＰＣ（液体クロマトグラフィー）より求めた数平均分子量は１７，０００であった。

[0109] ３－２．アクリル酸ナトリウムマクロモノマーとメタクリル酸２－エチルヘキシルとの共重合（コア－コロナ型高分子微粒子の作製）

合成例３－１で合成したポリアクリル酸ナトリウムマクロモノマー溶液を使用した以外は、合成例１－２と同様にして、乳白色の分散液（固形分濃度２０重量％）を得た。得られたカルボン酸ナトリウム含有親水性コロナ鎖を有する高分子微粒子の平均粒子径は３２０ｎｍであった。

[0110] （合成例４）

４－１．カルボキシメチルセルロースナトリウム（以下、ＣＭＣＮａ）マク

ロモノマー（カルボキシル基含有親水性マクロモノマー）の合成

攪拌装置、空冷管及び温度計を備えた反応容器中に、水８９．０８ｇ、粉末のＣＭＣ１０．００ｇ（カルボキシル基３０ｍｍｏｌ、数平均分子量は１５，６００）、水酸化ナトリウム４８％水溶液０．５０ｇ、及びグリシジルメタクリレート０．４２ｇ（３．０ｍｍｏｌ）を順次仕込み、加熱して温度を４０℃まで昇温した。反応液の温度を４０℃にて６時間保ち、メタクリロイル基を有するＣＭＣＮａマクロモノマー溶液（固形分濃度１０重量％）を得た。反応終了後、アセトンで再沈殿を数回行ってＣＭＣＮａマクロモノマーを精製した。得られたＣＭＣＮａマクロモノマーのＧＰＣ（液体クロマトグラフィー）より求めた数平均分子量は１６，０００であった。

[0111] ４－２．ＣＭＣＮａマクロモノマーとメタクリル酸２－エチルヘキシルとの共重合（コア－コロナ型高分子微粒子の作製）

次いで攪拌装置、還流冷却機及び温度計を備えた反応容器中に、上記ＣＭＣＮａマクロモノマー溶液５０．００ｇ［グルコースユニット繰返し単位として２２ｍｍｏｌ（前仕込みより求めた）］、メタクリル酸２－エチルヘキシル４．３７ｇ（２２ｍｍｏｌ）、及び水４４．１３ｇを順次仕込み７０℃に昇温した。この混合物に過硫酸アンモニウムの２０重量％水溶液１．５０ｇ（１．３１ｍｍｏｌ）を加え、６時間共重合させ、乳白色の分散液（固形分濃度１０重量％）を得た。得られたＣＭＣＮａコロナ鎖を有する高分子微粒子の平均粒子径は２００ｎｍであった。

[0112] （比較合成例１）

攪拌装置、還流冷却機及び温度計を備えた反応容器中に、アクリル酸ナトリウムの３０重量％水溶液２１．９４ｇ（７０ｍｍｏｌ）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの１０重量％水溶液１０．００ｇ、メタクリル酸２－エチルヘキシル１３．８６ｇ（７０ｍｍｏｌ）、及び水５２．７０ｇを順次仕込み７０℃に昇温した。この混合物に過硫酸アンモニウムの２０重量％水溶液１．５０ｇ（１．３１ｍｍｏｌ）を加え、６時間共重合させ、乳白色の分散液（固形分濃度２２重量％）を得た。得られたエマルションの平均粒

子径は２３０ｎｍであった。

[0113] 実施例１

合成例１の負極用バインダーを用いて以下の手法により、本発明に係るリチウムイオン二次電池評価用ハーフセルを作製した。なお、評価用ハーフセルの材料としては、以下の材料を使用した。

負極活物質：天然黒鉛粉末

対極：リチウム金属箔

導電助剤：カーボン微粉末

増粘剤：カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣＮａ）

電解液：１ｍｏｌ／　Ｌ　六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）／エチレンカーボネート(ＥＣ)およびジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合液（ＥＣ：ＤＥＣ（体積比）＝１：１）

セパレータ：セルロール系セパレータ

集電体：銅箔

[0114] ２重量％のＣＭＣＮａ水溶液を調製し、天然黒鉛粉末、カーボン微粉末、ＣＭＣＮａ及び合成例１の負極用バインダーの乾燥後の電極組成比（重量比）が９５：３：１：１の割合となるよう混合し、スラリーを作製した。このスラリーに適宜、純水を加え均一なスラリーを得た後、ドクターブレードにより銅箔に塗布し、１００℃で２０分間乾燥した。この電極を１６ｍｍの円形に切り抜き、８０℃の温度雰囲気下、１０$^{-1}$Ｐａの減圧下で２４時間乾燥させ、目的物である炭素負極を得た。炭素負極および対極リチウム金属箔を配置し、両電極間にセパレータを配置し、電解液を注入して２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0115] 実施例２

負極用バインダーを合成例２のバインダーに変えた以外は実施例１と同様にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0116] 実施例３

負極用バインダーを合成例３のバインダーに変えた以外は実施例１と同様

にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0117] 実施例４

負極バインダーを合成例４のバインダーに変えた以外は実施例１と同様にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0118] 実施例５

増粘剤（ＣＭＣＮａ）を使用せず、負極バインダーを合成例４のバインダーに変え、天然黒鉛粉末、カーボン微粉末及び合成例４のバインダーを、天然黒鉛粉末、カーボン微粉末及び合成例４のバインダーの乾燥後の電極組成比（重量比）が９５：３：２の割合となるよう混合し、スラリーを作製した以外は実施例１と同様にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0119] 比較例１

負極用バインダーをＳＢＲ（乳白色液体、固形分濃度４０重量％）に変えた以外は実施例１と同様にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0120] 比較例２

負極用バインダーを比較合成例１のエマルションに変えた以外は実施例１と同様にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0121] 比較例３

負極用バインダーをポリアクリル酸ナトリウム水溶液（固形分濃度４０重量％、数平均分子量１６，５００）に変えた以外は実施例１と同様にして２極式評価用ハーフセルを作製した。

[0122] 〔測定例１：リチウムイオン電池のレート特性〕

実施例１～５及び比較例１～３の評価用ハーフセルに対して、０．０５～１．２Ｖの作動電圧範囲で、０．１Ｃの電流密度で１サイクル後、１Ｃ、３Ｃ、５Ｃ、８Ｃ及び１０Ｃレートの電流密度にて５サイクルずつ充放電し、最後に１Ｃレートに戻して５サイクル充放電して各電流密度での放電容量を調べた。各電流密度の５サイクル目の放電容量を初期（０．１Ｃレート）放電容量で除した百分率（％）を容積保持率とした。その結果を表１及び図２に示す。容量保持率が高いほど、レート特性が高いことを示す。

[0123] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
使用バインダーのポリマータイプ	コア-コロナ型	コア-コロナ型	コア-コロナ型	コア-コロナ型	コア-コロナ型	SBR	EHMA/AAcNa 共重合体	PAAcNa (分子量16500)
使用バインダーのコア/コロナ比 (繰返し単位のモル比)	1/1	1/4	1/1	1/1	1/1	−	1/1 (モノマー比)	−
親水性マクロモノマー/タイプ /数平均分子量	PAAcNa 5600	PAAcNa 5600	PAAcNa 17000	CMCNa 16000	CMCNa 16000	−	−	−
使用バインダーの粒子径(nm)	190	250	320	200	200	170	230	−
初回(0.1C)放電容量(mAh/g)①	352. 1	354. 0	352. 3	343. 9	346. 2	344. 4	357. 4	356. 7
1C/5サイクル目 放電容量(mAh/g) ②	351. 9	353. 8	352. 1	343. 9	340. 1	342. 1	355. 5	356. 5
1C容量保持率(%)②/①	99. 9	99. 9	99. 9	100. 0	98. 2	99. 3	99. 5	99. 9
3C/5サイクル目 放電容量(mAh/g) ③	335. 2	346. 7	338. 3	339. 5	325. 5	333. 2	326. 2	345. 6
3C容量保持率(%) ③/①	95. 2	97. 9	96. 0	98. 7	94. 0	96. 7	91. 3	96. 9
5C/5サイクル目 放電容量(mAh/g) ④	330. 2	333. 3	330. 0	334. 9	303. 6	312. 4	223. 5	290. 5
5C容量保持率(%) ④/①	93. 8	94. 2	93. 4	97. 4	87. 7	90. 7	62. 5	81. 4
8C/5サイクル目 放電容量(mAh/g) ⑤	291. 3	272. 9	288. 5	306. 0	238. 5	163. 0	69. 9	106. 2
8C容量保持率(%) ⑤/①	82. 7	77. 1	81. 9	89. 0	68. 9	47. 3	19. 6	29. 8
10C/5サイクル目 放電容量(mAh/g) ⑥	204. 6	170. 6	188. 0	234. 5	168. 1	72. 8	40. 4	57. 4
10C容量保持率(%) ⑥/①	58. 1	48. 2	53. 4	68. 2	48. 6	21. 1	11. 3	16. 1
再1C/5サイクル目 放電容量(mAh/g) ⑦	342. 6	348. 7	338. 2	339. 5	337. 5	337. 6	347. 7	347. 7
再1C容量保持率(%) ⑦/①	97. 3	98. 5	96. 0	98. 7	97. 5	98. 0	97. 3	97. 5

[0124] 表１中の各成分は以下のとおりである。

ＳＢＲ：スチレンーブタジエンラテックス

ＥＨＭＡ：メタクリル酸２－エチルヘキシル

ＡＡｃＮａ：アクリル酸ナトリウム

ＰＡＡｃＮａ：ポリアクリル酸ナトリウム

ＣＭＣＮａ：カルボキシメチルセルロースナトリウム

[0125] 表１及び図２より、実施例の２極式評価用ハーフセルは、比較例のハーフセルよりも高レートにおいて高い容量を保持していることがわかる。

[0126] 〔測定例２：リチウムイオン電池のインピーダンス〕

測定例１で使用した実施例１及び比較例１のハーフセルについてはさらに、交流インピーダンス測定を開回路電圧にて、電位振幅１０ｍＶ、交流周波数範囲１００ｋＨｚ～１０ｍＨｚの条件にて行った。Ｘ軸に実数のインピーダンス（Ｚ’）、Ｙ軸に虚数のインピーダンス（Ｚ”）をとったＮｙｑｕｉｓｔプロット（Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロット）を図３に示す。

[0127] 図３より、実施例１のセルの抵抗値は比較例１のセルよりも抵抗値が低いことがわかる。

符号の説明

[0128] １ カルボキシル基含有親水性マクロモノマー

１ａ アクリル酸単位

１ｂ ビニル基を含有する側鎖

２ 疎水性単量体

３ 疎水性コア部

４ 親水性コロナ部

５ 高分子微粒子

請求の範囲

[請求項1] コアーコロナ型高分子微粒子が水性分散媒に分散された分散液を含むリチウムイオン二次電池負極用バインダーであって、

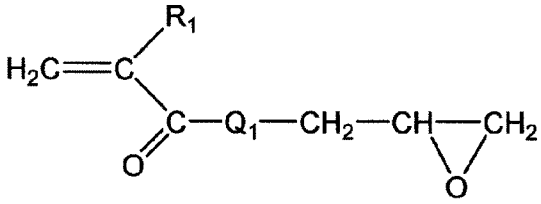
前記コアーコロナ型高分子微粒子が、疎水性単量体由来の構造単位で形成された疎水性コア部の周囲を、カルボキシル基含有親水性マクロモノマー由来の構造単位で形成された親水性コロナ部が取り囲む構造を有する、バインダー。

[請求項2] 前記コアーコロナ型高分子微粒子が、前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーと前記疎水性単量体とをラジカル重合させてなる高分子微粒子であって、

前記カルボキシル基含有親水性マクロモノマーが、カルボキシル基含有高分子化合物と、重合性反応基及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成する官能基の両方を分子内に有する化合物とを反応させてなるマクロモノマーである、請求項１に記載のバインダー。

[請求項3] 前記重合性反応基及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成する官能基の両方を分子内に有する化合物が、下記一般式（１）：

[化１]

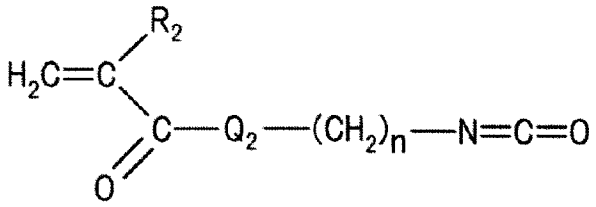


（１）

[式中、R_1は、水素原子又はメチル基を示す。Q_1は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。]

で表される化合物、下記一般式（２）：

[化２]

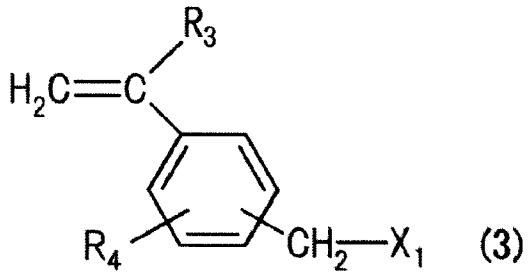


(2)

［式中、R_2は、水素原子又はメチル基を示す。Q_2は、酸素原子又は－ＮＨ－を示す。ｎは１～４の整数を示す。］

で表される化合物、及び一般式（３）：

［化３］



(3)

［式中、R_3は、水素原子又はメチル基を示す。R_4は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又はハロゲン原子を示す。X_1は、ハロゲン原子を示す。］

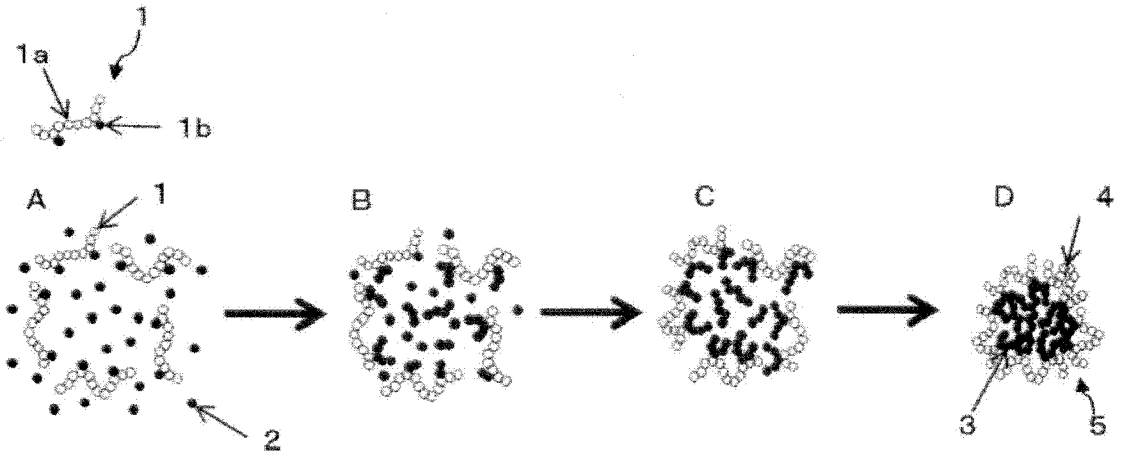
で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物である、請求項２に記載のバインダー。

［請求項4］ 請求項１～３のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池負極用バインダー、及び活物質を含有する、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

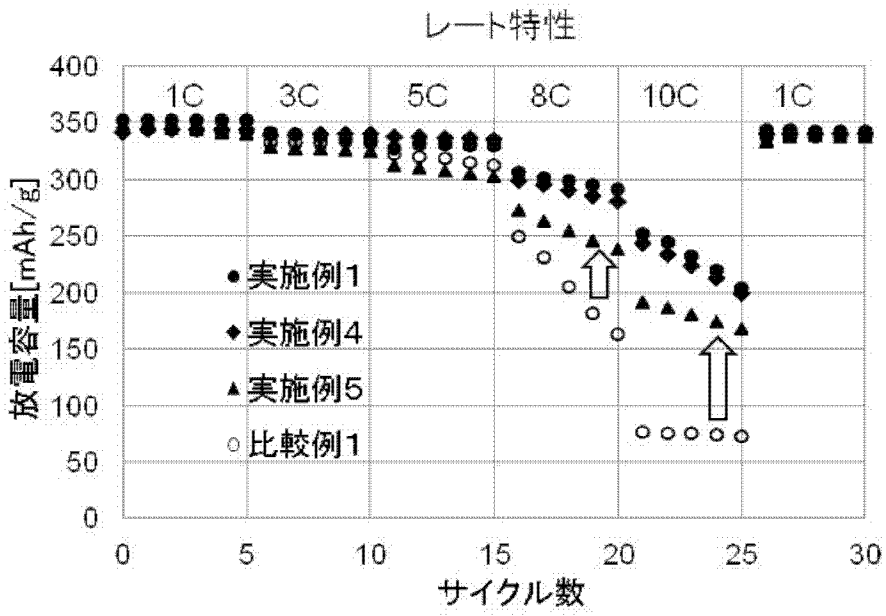
［請求項5］ 請求項４に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布及び乾燥して形成される、リチウムイオン二次電池負極。

［請求項6］ 請求項５に記載のリチウムイオン二次電池負極を含む、リチウムイオン二次電池。

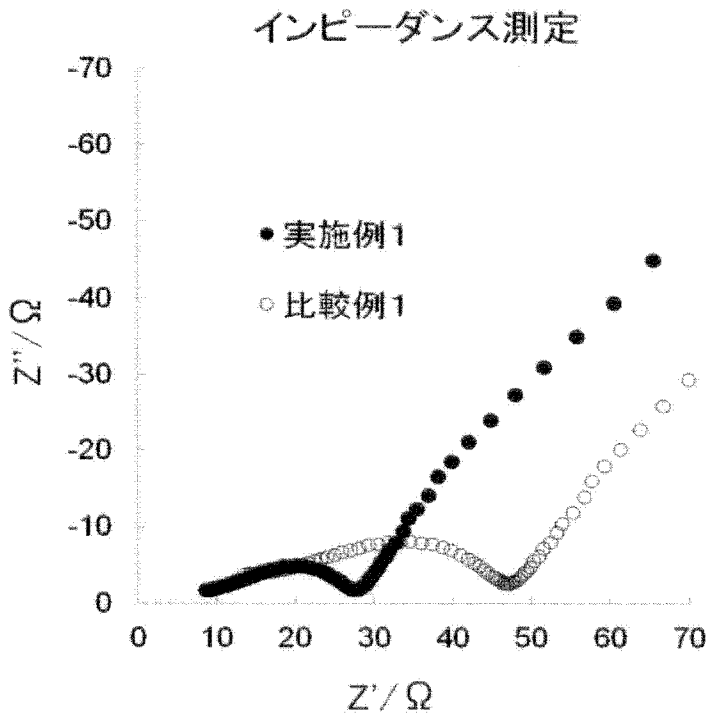
[図1]


1
1a
1b
A
1
2
B
C
D
4
3
5

[図2]


レート特性
1C
3C
5C
8C
10C
1C
400
350
300
250
200
150
100
50
0
放電容量[mAh/g]
実施例1
実施例4
実施例5
比較例1
0
5
10
15
20
25
30
サイクル数

[図3]


インピーダンス測定
-70
-60
-50
-40
-30
-20
-10
0
Z'' / Ω
実施例1
比較例1
0
10
20
30
40
50
60
70
Z' / Ω

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/081903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, *C08F290/12*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i

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, C08F290/12, H01M4/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-77069 A (Osaka University), 23 March 2006 (23.03.2006), (Family: none)	1-6
A	JP 11-214011 A (JSR Corp.), 06 August 1999 (06.08.1999), (Family: none)	1-6
A	WO 2012/093689 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), & JP 5888228 B2 & US 2013/0316234 A1 & EP 2662394 A1	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 December 2016 (06.12.16)	13 December 2016 (13.12.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/081903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Tadashi KAGEYAMA et al., "3B20 Core-Corona-gata Biryushi o Binder to shite Mochiita Tansokei Fukyoku no Rate Tokusei ni Oyobosu Eikyo", Dai 56 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 10 November 2015 (10.11.2015), page 188	1-2,4-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８１９０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/62(2006.01)i, C08F290/12(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

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））

Int.Cl.　H01M4/62, C08F290/12, H01M4/13

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

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 2006-77069 A(国立大学法人大阪大学) 2006.03.23 (ファミリーなし)	１－６
A	JP 11-214011 A(ジェイエスアール株式会社) 1999.08.06 (ファミリーなし)	１－６

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．１２．２０１６	１３．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９７３４
近藤　政克
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　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 2012/093689 A1(三菱レイヨン株式会社) 2012.07.12 &JP 5888228 B2 &US 2013/0316234 A1 &EP 2662394 A1	１－６
ＰＸ	景山忠　外７名，３Ｂ２０　コアーコロナ型微粒子をバインダーとして用いた炭素系負極のレート特性に及ぼす影響，第５６回電池討論会講演要旨集，2015.11.10，p.188	１－２，４－６