

(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
2013 年 7 月 4 日 (04.07.2013)



W O P O I P C T



(10) 国際公開番号

W O 2013/099990 A 1

- (51) 国際特許分類 :
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2012/083738
- (22) 国際出願日 : 2012 年 12 月 26 日 (26.12.2012)
- (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 2011-286389 2011 年 12 月 27 日 (27.12.2011) JP
- (71) 出願人 : 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 福峯 真弓 (FUKUMINE, Mayumi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 雄輝 (OHKUBO, Yuuki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 智一 (SASAKI, Tomokazu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 小林 佳 (KOBAYASHI, Kei); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 杉本 拓己 (SUGIMOTO, Takumi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人 : 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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, 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: POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME, SLURRY COMPOSITION, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池用正極及びその製造方法、スラリー組成物、並びに二次電池

(57) Abstract: A positive electrode for secondary batteries, which is provided with a positive electrode active material layer that contains a positive electrode active material, a conductive assistant, a particulate binder and a water-soluble polymer. The water-soluble polymer contains a copolymer (A) that has 15-60% by weight of an acidic functional group-containing monomer unit and 30-80% by weight of a (meth)acrylic acid ester monomer unit.

(57) 要約 : 正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む正極活物質層を備える二次電池用正極であって、前記水溶性重合体は、酸性官能基含有単量体単位 15 重量% ~ 60 重量%、及び、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 30 重量% ~ 80 重量% を有する共重合体 A を含む、二次電池用正極。



W O 2013/099990 A 1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極及びその製造方法、スラリー組成物、並びに二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極及びその製造方法、その二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物、並びにその二次電池用正極を備えた二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源として用いられている二次電池には、例えばニッケル水素二次電池、リチウムイオン二次電池などが用いられている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められて小型化、薄型化、軽量化および高性能化が急速に進み、その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになっている。また、二次電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に、小型化、薄型化、軽量化および高性能化が要求されている。

[0003] 二次電池は、通常、電極、電解液及びその他の電池部材を備える。また、電極は、通常、集電体と、この集電体上に形成された電極活物質層とを備える。さらに、電極活物質層は、バインダー（結着剤）及び電極活物質を含む。従来、二次電池の高性能化のために、電極活物質層に含まれる各成分の検討が行われている（特許文献1～4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2002_56896号公報
特許文献2：特許第3601250号公報
特許文献3：特開2010-177079号公報
特許文献4：特開2011_192644号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 電極活物質層のうち正極に設けられるものは、正極活物質層と呼ばれる。正極活物質層は、例えば、水や有機溶媒等の溶媒にバインダーとなる重合体を分散又は溶解させた液状の組成物に、導電性カーボン等の導電助剤と正極活物質とを混合してスラリー組成物を得、このスラリー組成物を集電体に塗布し、乾燥して製造される。
- [0006] 前記の溶媒として、従来は、有機溶媒を使用することが多かった。しかし、有機溶媒を使用することには、有機溶媒のリサイクルに費用を要したり、有機溶媒を使用することにより安全性確保を要したりすることがある。そのため、近年では、溶媒として水を用いて正極を製造することが検討されている（特許文献3及び4参照）。
- [0007] しかしながら、溶媒として水を用いて製造した従来の正極においては、スラリー組成物の塗工性に劣る傾向があった。また、集電体に対する正極活物質層の密着性が低くなる傾向があった。さらに、正極活物質層の注液性が低く、電解液が染み込み難い傾向があった。このため、従来の正極は、高温環境における保存特性に劣っていた。
- [0008] 本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、スラリー組成物の塗工性、集電体に対する正極活物質層の密着性、及び、正極活物質層の注液性にバランスよく優れ、高温環境における保存特性が高い二次電池が得られる二次電池用正極、その二次電池用正極の製造方法、その二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物、並びにその二次電池用正極を備えた二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、従来の二次電池用正極においては、正極活物質又は導電助剤の分散性が低くなる傾向があり、このため、スラリー組成物の塗工性、集電体に対する正極活物質層の密着性、及び、正極活物質層の注液性のうちの一部又は全部が低くなっているこ

とを見出した。そして、本発明者は、酸性官能基含有単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とを所定の割合で有する水溶性重合体と、正極活物質と、導電助剤と、粒子状バインダーとを組み合わせることで含む正極を構成することにより、スラリー組成物の塗工性、集電体に対する正極活物質層の密着性、及び、正極活物質層の注液性をバランスよく改善でき、高温環境における保存特性が高い二次電池を実現しうることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0010] (1) 正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む正極活物質層を備える二次電池用正極であつて、

前記水溶性重合体は、酸性官能基含有単量体単位 15 重量%～60 重量%、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位 30 重量%～80 重量%を有する共重合体 A を含む、二次電池用正極。

(2) 前記共重合体 A は、架橋性単量体単位を有する、(1) に記載の二次電池用正極。

(3) 前記共重合体 A における前記架橋性単量体単位の含有割合が、0.1 重量%～2 重量%である、(2) に記載の二次電池用正極。

(4) 前記共重合体 A は、反応性界面活性剤単位を有する、(1)～(3) のいずれか一項に記載の二次電池用正極。

(5) 前記共重合体 A における前記反応性界面活性剤単位の含有割合が、0.1 重量%～15 重量%である、(4) に記載の二次電池用正極。

(6) 前記共重合体 A は、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する、(1)～(5) のいずれか一項に記載の二次電池用正極。

(7) 前記共重合体 A における前記フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が、1 重量%～15 重量%である、(6) に記載の二次電池用正極。

(8) 前記粒子状バインダーは、（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体 B を含む、(

1) ~ 7) のいずれか一項に記載の二次電池用正極。

9) 前記共重合体 B における (メタ) アクリロニトリル単量体単位と (メタ) アクリル酸エステル単量体単位との重量比が、「(メタ) アクリロニトリル単量体単位 / (メタ) アクリル酸エステル単量体単位」で 12.99 ~ 30 / 70 である、8) 記載の二次電池用正極。

10) 前記粒子状バインダーと前記水溶性重合体との重量比が、粒子状バインダー / 水溶性重合体」で 99.5 / 0.5 ~ 95 / 5 である、1) ~ 9) のいずれか一項に記載の二次電池用正極。

11) 二次電池用正極を構成する正極活物質層を製造するためのスラリー組成物であって、

正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー、水溶性重合体及び水を含み、前記水溶性重合体が、酸性官能基含有単量体単位 15 重量 % ~ 60 重量 %、及び、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 30 重量 % ~ 80 重量 % を含む共重合体 A を含む、スラリー組成物。

12) 集電体と、この集電体上に設けられた正極活物質層とを備える二次電池用正極の製造方法であって、

11) 記載のスラリー組成物を前記集電体上に塗布した後、この塗布物を乾燥させて前記正極活物質層を得る工程を含む、二次電池用正極の製造方法。

13) 正極、負極、電解液及びセパレーターを備え、

前記正極が、1) ~ 10) のいずれか一項に記載の二次電池用正極である、二次電池。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、スラリー組成物の塗工性、集電体に対する正極活物質層の密着性、及び、正極活物質層の注液性にバランスよく優れ、高温環境における保存特性が高い二次電池が得られる二次電池用正極、その二次電池用正極の製造方法、その二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物、並びにその二次電池用正極を備えた二次電池を実現できる。

発明を実施するための形態

- [001 2] 以下、本発明について実施形態及び例示物などを示して詳細に説明する。
- ただし、本発明は以下に挙げる実施形態及び例示物などに限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施してもよい。
- [001 3] 本明細書において、「(メタ)アクリル」には、「アクリル」および「メタクリル」の両者が含まれる。また、「(メタ)アクリレート」には、「アクリレート」および「メタクリレート」の両者が含まれる。さらに、「(メタ)アクリロニトリル」には、「アクリロニトリル」および「メタクリロニトリル」の両者が含まれる。また、「(メタ)アクリロイル」には、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の両者が含まれる。さらに、「正極活物質」とは正極用の電極活物質を意味し、「負極活物質」とは負極用の電極活物質を意味する。また、「正極活物質層」とは正極に設けられる電極活物質層を意味し、「負極活物質層」とは負極に設けられる電極活物質層を意味する。
- [0014] また、化合物（重合体も含む）が水溶性であるとは、25℃において、その化合物0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5重量%未満であることをいう。他方、化合物が非水溶性であるとは、25℃において、その化合物0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90重量%以上となることをいう。
- [001 5] [1. 二次電池用正極]
- 本発明の二次電池用正極は、正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む。通常、本発明の二次電池用正極は、集電体と、当該集電体上に設けられた正極活物質層とを備える。この正極活物質層は、前記の正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む。
- [001 6] [1. 1. 正極活物質]
- 正極活物質は、正極において用いられる電極活物質であり、二次電池の正極において電子の受け渡しをする物質である。例えば、本発明の二次電池が

リチウムイオン二次電池である場合、正極活物質としては、通常、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質が用いられる。このような正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

[001 7] 無機化合物からなる正極活物質としては、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属とのリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

[001 8] 遷移金属酸化物としては、例えば、 MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 V_2O_5 、 MoO_3 等が挙げられ、中でも二次電池のサイクル安定性と容量から MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 が好ましい。

[001 9] 遷移金属硫化物としては、例えば、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS 等が挙げられる。

[0020] リチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

[0021] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム含有ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Mn-Al$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ のリチウム複合酸化物、 $LiMaO_2$ と Li_2MbO_3 との固溶体、などが挙げられる。また、 $LiMaO_2$ と Li_2MbO_3 との固溶体としては、例えば、 $xLiMaO_2 \cdot (1-x)Li_2MbO_3$ などが挙げられる。ここで、 x は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 Ma は平均酸化状態が $3+$ である1種類以上の遷移金属を表し、 Mb は平均酸化状態が $4+$ である1種類以上の遷移金属を表す。

[0022] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物の中でも、二次電池のサイクル特性を向上させるという観点からは、 $LiCoO_2$ を用いることが好ましく、二次電池のエネルギー密度を向上させるという観点からは、 $LiMaO_2$

と Li_2MbO_3 との固溶体が好ましい。また、 LiMaO_2 と Li_2MbO_3 との固溶体としては、特に、 $x \text{LiMaO}_2 \cdot (1-x) \text{Li}_2\text{MbO}_3$ (x は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 Ma は Ni 、 Co 、 Mn 、 Fe 及び Ti からなる群より選ばれる 1 種類以上を表し、 Mb は Mn 、 Zr 及び Ti からなる群より選ばれる 1 種類以上を表す。) が好ましい。中でも、特に $x \text{LiMaO}_2 \cdot (1-x) \text{Li}_2\text{MnO}_3$ (x は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 Ma は Ni 、 Co 、 Mn 、 Fe 及び Ti からなる群より選ばれる 1 種類以上を表す。) が好ましい。

[0023] スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) の Mn の一部を他の遷移金属で置換した化合物が挙げられる。具体例としては、 $\text{Li}_s[\text{Mn}_{2-t}\text{Md}_t]\text{O}_4$ が挙げられる。ここで、 Md は平均酸化状態が $4+$ である 1 種類以上の遷移金属を表す。 Md の具体例としては、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cu 、 Cr 等が挙げられる。また、 t は $0 < t < 1$ を満たす数を表し、 s は $0 \leq s \leq 1$ を満たす数を表す。

[0024] 中でも、マンガン酸リチウムの Mn を Fe で置換した $\text{Li}_s\text{Fe}_t\text{Mn}_{2-t}\text{O}_{4-z}$ は、コストが安価であることから好ましい。ここで、 s は $0 \leq s \leq 1$ を満たす数を表し、 t は $0 < t < 1$ を満たす数を表し、 z は $0 \leq z \leq 0.1$ を満たす数を表す。

また、例えばマンガン酸リチウムの Mn を Ni で置換した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ なども、好ましい。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などは、構造劣化の因子と考えられている Mn^{3+} を全て置換することができる。さらに、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などは、 Ni^{2+} から Ni^{4+} への電気化学反応をすることから、高い作動電圧で、かつ、高い容量を有する二次電池を実現できる。

[0025] オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、 Li_yMcPO_4 で表されるオリビン型磷酸リチウム化合物が挙げられる。ここで、 Mc は平均酸化状態が $3+$ である 1 種類以上の遷移金属を表し、例えば Mn 及び Co 等が挙げられる。また、 y は $0 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す。

さらに、 $\text{Li}_y\text{MCoPO}_4$ で表されるオリビン型磷酸リチウム化合物は、 Mn または Co は他の金属で一部置換されていてもよい。置換しうる金属としては、例えば、 Fe 、 Cu 、 Mg 、 Zn 、 V 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Al 、 Si 、 B 及び Mo などが挙げられる。

[0026] さらに、無機化合物からなる正極活物質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 等のポリアニオン構造を有する正極活物質、ペロプスカイト構造を有する LiFeF_3 、斜方晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ など、が挙げられる。ここで Me は、 Fe 又は Mn を表す。

[0027] 有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ－P－フエニレンなどの導電性高分子が挙げられる。

[0028] また、例えば、鉄系酸化物を炭素源物質の存在下において還元焼成することで、炭素材料で覆われた複合材料を作製し、この複合材料を正極活物質として用いてもよい。鉄系酸化物は電気伝導性に乏しい傾向があるが、前記のような複合材料にすることにより、高性能な正極活物質として使用できる。

[0029] 上述した中でも、正極活物質は、高いエネルギー密度を有することから、リチウム含有複合金属酸化物が好ましい。リチウム含有複合金属酸化物は、表面官能基として親水性基を有するものが多い。そのため、リチウム含有複合金属酸化物を用いることで、分散安定性の高いスラリー組成物を得ることができ、また、電極内での正極活物質間の結着も強固に保つことができる。

ここで、正極活物質の表面状態は、正極活物質と溶媒との接触角を測ることにより求めることができる。例えば、正極活物質のみを加圧成型してペレットを作製し、極性溶媒（例えば、 N －メチルピロリドン）に対する前記ペレットの接触角を求めることで、確認できる。接触角が低いほど、その正極活物質は親水性であることを示す。

[0030] また、本発明の二次電池がニッケル水素二次電池である場合、正極活物質としては、例えば、水酸化ニッケル粒子が挙げられる。水酸化ニッケル粒子は、例えば、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶していてもよく、あるいは表面がアルカリ熱処理されたコバルト化合物で被覆されていてもよい。

[0031] 正極活物質は、部分的に元素置換したものであってもよい。また、正極活物質としては、無機化合物と有機化合物とを組み合わせ用いてもよい。さらに、正極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0032] 正極活物質の粒子の粒子径は、通常、二次電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択される。正極活物質の粒子の50%体積累積径は、負荷特性及びサイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常0.1 μm 以上、好ましくは0.4 μm 以上、更に好ましくは1 μm 以上であり、通常50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは20 μm 以下である。50%体積累積径がこの範囲であると、出力特性に優れ、充放電容量が大きい二次電池を得ることができる。また、正極活物質層を製造するためのスラリー組成物を製造する際及び正極を製造する際の手扱いが容易である。50%体積累積径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。すなわち、レーザー回折法で測定された粒度分布において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径が、50%体積累積径である。

[0033] [1.2. 導電助剤]

導電助剤としては、例えば、導電性を有する、炭素の同素体からなる粒子が挙げられる。導電助剤を用いることにより、正極活物質同士の電氣的接触を向上させることができ、特にリチウムイオン二次電池に用いる場合に放電負荷特性を改善することができる。

[0034] 導電助剤の具体例を挙げると、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンが挙げられる。また、例えば、黒鉛等の炭素粉末、各種金属のファイバー及び箔なども挙げられる。ここで、導電助剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0035] 導電助剤としては、炭素の同素体からなる粒子が多いことから、表面疎水性を示すものが多い。

[0036] 導電助剤の50%体積累積径は、正極活物質の50%体積累積径よりも小さいことが好ましい。導電助剤の50%体積累積径の具体的範囲は、通常0.001 μm 以上、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上であり、通常10 μm 以下、好ましくは5 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下である。導電助剤の50%体積累積径がこの範囲にあると、より少ない使用量で高い導電性が得られる。

[0037] 導電助剤の量は、正極活物質100重量部に対して、通常0.01重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、通常20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。導電助剤の量がこの範囲にあることにより、二次電池の容量を高くでき、また、高い負荷特性を示すことができる。

[0038] [1.3. 粒子状バインダー]

粒子状バインダーは、通常は正極活物質層に含まれて、正極活物質、導電助剤及び集電体を結着させる作用を奏する。粒子状バインダーを含むことにより、二次電池用正極では、正極活物質及び導電助剤を強固に保持できるので、二次電池用正極からの正極活物質の脱離を抑制できる。また、粒子状バインダーは通常は正極活物質層に含まれる正極活物質及び導電助剤以外の粒子をも結着し、正極活物質層の強度を維持する役割も果たしうる。特に、粒子状バインダーは、その形状が粒子形状であることにより、結着性が特に高く、容量低下及び充放電の繰り返しによる劣化を顕著に抑えることができる。

[0039] 粒子状バインダーを形成する化合物は、正極活物質及び導電助剤を相互に結着させることができる化合物であれば、特に制限はない。好適な粒子状バインダーは、正極用のスラリー組成物において溶媒に分散しうる性質を有する分散型のバインダーである。粒子状バインダーを形成する化合物の具体例を挙げると、ジェン重合体、アクリル重合体、フッ素重合体、シリコン重合体などの重合体が挙げられる。中でも、正極活物質との結着性および得られる正極の強度や柔軟性に優れるため、ジェン重合体及びアクリル重合体が好ましい。更にその中でも電気化学安定性が高いという観点からアクリル重合

体が好ましい。

[0040] ジェン重合体は、共役ジェンの単独重合体もしくは共役ジェンを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体、またはそれらの水素添加物である。前記単量体混合物における共役ジェンの割合は、通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。ジェン重合体の具体例としては、ポリブタジェン、ポリイソプレンなどの共役ジェン単独重合体；カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン共重合体（SBR）などの芳香族ビニル・共役ジェン共重合体；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（NBR）などのシアン化ビニル・共役ジェン共重合体；水素化SBR、水素化NBR等が挙げられる。

[0041] アクリル重合体とは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を有する重合体を表す。また、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とは、（メタ）アクリル酸エステル単量体を重合して得られる構造単位を表す。

（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、式（I）： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ で表される化合物が挙げられる。式（I）において、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。

[0042] （メタ）アクリル酸エステル単量体の例を挙げると、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n—プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n—ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t—ブチル、アクリル酸n—アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n—ヘキシル、アクリル酸2—エチルヘキシル、アクリル酸—2—メトキシエチル、アクリル酸—2—エトキシエチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、ベンジルアクリレートなどのアクリレート；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t—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n—ヘキシル、メタアクリル酸2—エチルヘキシル、

メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、ベンジルメタクリレートなどのメタアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、アクリレートが好ましく、アクリル酸 n -ブチルおよびアクリル酸 2-エチルヘキシルが、二次電池用正極の強度を向上できる点で、特に好ましい。また、これらの単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0043] さらに、アクリル重合体の中でも、特に (メタ) アクリロニトリル単量体単位及び (メタ) アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体 (以下、適宜 共重合体 B) ということがある。) が好ましい。したがって、粒子状バインダーは、前記の共重合体 B を含むことが好ましい。共重合体 B により、結着性を高めて正極の強度を向上させることができるからである。ここで、(メタ) アクリロニトリル単量体単位とは、(メタ) アクリロニトリル単量体を重合して得られる構造単位を表す。(メタ) アクリロニトリル単量体及び (メタ) アクリロニトリル単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0044] (メタ) アクリロニトリル単量体単位と (メタ) アクリル酸エステル単量体単位との重量比は、「(メタ) アクリロニトリル単量体単位 / (メタ) アクリル酸エステル単量体単位」で、通常 1 / 99 以上、好ましくは 5 / 95 以上、より好ましくは 10 / 90 以上であり、通常 30 / 70 以下、好ましくは 28 / 72 以下、より好ましくは 25 / 75 以下である。(メタ) アクリロニトリル単量体単位と (メタ) アクリル酸エステル単量体単位との重量比を前記の範囲に収めることにより、粒子状バインダーの結着力を高めて正極の強度を顕著に向上させることができる。

[0045] また、アクリル重合体には、カルボン酸基含有単量体単位を有する重合体を用いることができる。したがって、たとえば前記共重合体 B がカルボン酸基含有単量体単位を有することができる。カルボン酸基含有単量体単位とは、カルボン酸基 (—COOH ; カルボキシル基ともいう。) を含有する単量

体を重合させて得られる構造単位を表す。カルボン酸基を含有する単量体としては、例えば不飽和カルボン酸化合物が挙げられる。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等の一塩基酸を含有する単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の二塩基酸を含有する単量体；などが挙げられる。ここで、カルボン酸基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0046] 前記共重合体Bにおけるカルボン酸基含有単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量 ϑ_0 以上、より好ましくは0.5重量 ϑ_0 以上、特に好ましくは1重量 ϑ_0 以上であり、好ましくは50重量 ϑ_0 以下、より好ましくは20重量 ϑ_0 以下、特に好ましくは10重量%以下である。前記共重合体Bにおけるカルボン酸基含有単量体単位の割合がこの範囲であると、結着性を高めて電極強度を向上させることができる。

[0047] さらに、アクリル重合体は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述したもの以外に任意の構造単位を有していてもよい。したがって、前記共重合体Bは、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述したもの以外に任意の構造単位を有していてもよい。これらの任意の構造単位は、上述した単量体と共重合可能な単量体が重合して得られる構造単位である。上述した単量体と共重合可能な単量体の例を挙げると、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの2つ以上の炭素—炭素二重結合を有するカルボン酸エステル類；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、t—ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α —メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；アクリルアミド、N—メチロールアクリルアミド、アクリルアミド—2—メチルプロパンスルホン酸などのアミド系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビ

ニルエステル類 ;メチル ビニル エーテル、 エチル ビニル エーテル、 プチル ビニル エーテル等のビニルエーテル類 ;メチル ビニル ケトン、 エチル ビニル ケトン、 プチル ビニル ケトン、 ヘキシル ビニル ケトン、 イソプロペニル ビニル ケトン等のビニルケトン類 ;N-ビニルピロリドン、 ビニルピリジン、 ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物 ;などが挙げられる。これらは、 1種類を単独で用いてもよく、 2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0048] ただし、前記の任意の構造単位の量は、アクリル重合体又は前記共重合体 B 中の (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の量が、通常 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上となる範囲に抑えることが望ましい。

[0049] 粒子状バインダーを形成する重合体は、架橋構造を有していてもよい。したがって、例えば前記共重合体 B が架橋構造を有していてもよい。架橋構造を導入する方法としては、例えば、重合体に架橋性基を含有させる方法、重合体と架橋剤とを組み合わせる方法が挙げられる。この場合、加熱又はエネルギー線を照射することにより、重合体を架橋させることができる。架橋度は、加熱又はエネルギー線の照射の強度により調節しうる。架橋度が高いほど膨潤度が小さくなるので、架橋度を調整することにより、粒子状バインダーの膨潤度を制御することが可能である。

[0050] 上述したように、粒子状バインダーは、共重合体 B を含むことが好ましい。この際、粒子状バインダーの総量 100 重量部に対して、共重合体 B の量は、好ましくは 70 重量部以上、より好ましくは 80 重量部以上であり、好ましくは 100 重量部以下である。

[0051] 粒子状バインダーを形成する重合体の重量平均分子量は、好ましくは 10000 以上、より好ましくは 20000 以上であり、好ましくは 100000 以下、より好ましくは 500000 以下である。粒子状バインダーを形成する重合体の重量平均分子量が上記範囲にあることにより、二次電池用正極の強度及び正極活物質の分散性を良好にし易い。粒子状バインダーを形成する重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC) によって、テトラヒドロフランを展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求めうる。

[0052] 粒子状バインダーのガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは $\geq 50^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $\geq 45^\circ\text{C}$ 以上、特に好ましくは $\geq 40^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは 25°C 以下、より好ましくは 15°C 以下、特に好ましくは 5°C 以下である。粒子状バインダーのガラス転移温度が上記範囲にあることにより、優れた強度と柔軟性を有し、高い出力特性の二次電池用正極を得ることができ。なお、粒子状バインダーのガラス転移温度は、様々な単量体を組み合わせることによって調整可能である。

[0053] 通常、粒子状バインダーを形成する重合体は、非水溶性である。したがって、通常、粒子状バインダーは、電池用正極を製造するためのスラリー組成物において粒子状となっており、その粒子形状を維持したまま二次電池用正極に含まれる。

[0054] 粒子状バインダーの数平均粒子径は、通常は $0.0001\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.001\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。粒子状バインダーの数平均粒子径がこの範囲であることにより、少量の使用でも優れた結着力を発現しうる。ここで、数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ粒子状バインダー 100 個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。粒子の形状は、球形及び異形のどちらでもかまわない。

[0055] また、粒子状バインダーは、1種類の重合体を単独で用いてもよいし、構造の異なる2種類以上の重合体を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0056] 粒子状バインダーの量は、正極活物質 100 重量部に対して、通常 0.1 重量部以上、好ましくは 0.5 重量部以上、より好ましくは 0.8 重量部以上であり、通常 50 重量部以下、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは 10 重量部以下、さらに好ましくは 3 重量部以下である。粒子状バインダーの量をこの範囲にすることにより、密着性を十分に確保でき、二次電池の

容量を高くでき、且つ、二次電池用正極の内部抵抗を低くすることができる。

[0057] 粒子状バインダーは、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、重合体の粒子とすることにより製造しうる。単量体組成物中の各単量体の比率は、通常、粒子状バインダーを形成する重合体における構造単位の含有割合と同様にする。

[0058] 水系溶媒としては、粒子状バインダーを分散させうるものであれば格別限定されることはない。通常、常圧における沸点が通常80℃以上、好ましくは100℃以上であり、通常350℃以下、好ましくは300℃以下の水系溶媒を用いる。以下、その水系溶媒の例を挙げる。以下の例示において、溶媒名の後のカッコ内の数字は常圧での沸点（単位℃）であり、小数点以下は四捨五入または切り捨てられた値である。

[0059] 水系溶媒の例としては、水（100）；ダイアセトンアルコール（169）、アープチロラクトン（204）等のケトン類；エチルアルコール（78）、イソプロピルアルコール（82）、ノルマルプロピルアルコール（97）等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル（120）、メチルセロソルプ（124）、エチルセロソルプ（136）、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル（152）、プチルセロソルプ（171）、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（174）、エチレングリコールモノプロピルエーテル（150）、ジエチレングリコールモノプチルエーテル（230）、トリエチレングリコールモノプチルエーテル（271）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（188）等のグリコールエーテル類；並びに1,3-ジオキソラン（75）、1,4-ジオキソラン（101）、テトラヒドロフラン（66）等のエーテル類が挙げられる。中でも水は可燃性がなく、粒子状バインダーを容易に得やすいという観点から特に好ましい。

また、水系溶媒は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。例えば、主溶媒として水を使用して、粒子状

バインダーの溶解が確保可能な範囲において上記記載の水以外の水系溶媒を混合して用いてもよい。

[0060] 重合方法としては、例えば懸濁重合法、乳化重合法等のいずれの方法を用いてもよい。また、重合方法として、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法を用いてもよい。中でも、高分子量の重合体が得やすいこと、並びに、重合体が水に分散した粒子の状態で得られるので再分散化の処理が不要であり、そのまま二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物に供することができることなど、製造効率の観点から、乳化重合法が特に好ましい。

[0061] 乳化重合法は、通常は常法により行う。例えば、「実験化学講座」第28巻、（発行元：丸善（株）、日本化学会編）に記載された方法で行いうる。すなわち、攪拌機及び加熱装置付きの密閉容器に、水と、分散剤、乳化剤、架橋剤などの添加剤と、重合開始剤と、単量体とを所定の組成になるように加え、容器中の組成物を攪拌して単量体等を水に乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させて重合を開始する方法を用いうる。あるいは、上記組成物を乳化させた後に密閉容器に入れ、同様に反応を開始させる方法を用いうる。

[0062] 重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物； α, α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム；過硫酸カリウムなどが挙げられる。重合開始剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0063] 分散剤は、通常の合成で使用されるものを用いてもよい。分散剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのス

ルホコハク酸塩 ; ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩 ; ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェート塩 ; アルカンスルホン酸塩 ; アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩 ; ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤 ; ゼラチン、無水マレイン酸ースチレン共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、重合度 700 以上かつケン化度 75% 以上のポリビニルアルコールなどの水溶性高分子 ; などが挙げられる。これらの中でも好ましくは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩 ; ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩である。更に好ましくは、耐酸化性に優れるという点から、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸塩である。なお、これらは 1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。分散剤の量は、単量体の総量 100 重量部に対して、通常 0.01 重量部〜10 重量部である。

[0064] さらに、重合に際しては、シート粒子を採用してシート重合を行ってもよい。

[0065] また、上述した方法によって得られる粒子状バインダーの水系分散液を、例えばアルカリ金属（例えば、Li、Na、K、Rb、Cs）の水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物（例えば NH_4Cl など）、有機アミン化合物（例えばエタノールアミン、ジエチルアミンなど）などを含む塩基性水溶液と混合して、pH を通常 5 ~ 10、好ましくは 5 ~ 9 の範囲になるように調整してもよい。なかでも、アルカリ金属水酸化物による pH 調整は、集電体と正極活物質との結着性を向上させるので、好ましい。

[0066] さらに、粒子状バインダーは、2 種類以上の重合体からなる複合重合体粒

子であってもよい。複合重合体粒子は、例えば、少なくとも1種類の単量体成分を常法により重合し、引き続き、他の少なくとも1種の単量体成分を重合し、常法により重合させる方法（二段重合法）などによっても得ることができる。このように単量体を段階的に重合することにより、粒子の内部に存在するコア層と、当該コア層を覆うシェル層とを有するコアシェル構造の粒子を得ることができる。

[0067] (1. 4. 水溶性重合体)

水溶性重合体は、酸性官能基含有単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とを、所定の含有割合で有する水溶性の共重合体（以下、適宜「共重合体A」ということがある。）を含む。このような共重合体Aを含む水溶性重合体を用いることにより、二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物の塗工性、集電体に対する正極活物質層の密着性、及び、正極活物質層の注液性をバランスよく改善することができ、これにより、高温環境における保存特性が高い二次電池を実現できる。ここで、水溶性重合体としては、前記共重合体Aのみを含有する態様に加えて、前記共重合体Aと前記共重合体A以外の他の重合体とを含有する態様も含む。また、水溶性重合体に含まれる共重合体Aとしては、1種類の重合体を単独で用いてもよいし、構造の異なる2種類以上の重合体を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。なお、前記水溶性重合体には、カルボキシメチルセルロース等の天然物由来の水溶性高分子化合物（水溶性天然高分子）は含まれない。

[0068] 本発明に係る水溶性重合体が前記共重合体Aを含むことにより前記のような優れた効果が得られる理由は定かではないが、本発明者の検討によれば、以下の通りと推察される。

二次電池用正極に含まれる成分のうち、正極活物質は一般に親水性であるが、導電助剤は一般に疎水性である。このため、正極活物質と導電助剤とを含むスラリー組成物においては、正極活物質と導電助剤とを両方とも良好に分散させることが困難であった。ところが、本発明に係る水溶性重合体を用いることにより、正極活物質及び導電助剤の両方を良好に分散させることが

可能である。これにより、スラリー組成物を塗布する際、正極活物質及び導電助剤の凝集を抑制しながら塗布できるので、塗工性を改善できる。

[0069] また、水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aが酸性官能基を有するので、当該酸性官能基による静電的な相互作用により、水溶性重合体に含まれる共重合体Aが水に溶けた場合の粘度を高めることができる。このため、水溶性重合体を含むスラリー組成物の粘度が高まるので、これによっても、塗工性を改善できる。

[0070] さらに、スラリー組成物の分散性が良好であるので、正極活物質層では、正極活物質、導電助剤及び粒子状バインダーの偏り及び凝集が抑制される。したがって、正極活物質層には粒子状バインダーが局所的に少ない部位が生じ難くなるので、集電体に対する正極活物質層の密着強度が局所的に強くなったり弱くなったりすることが無い。このため、集電体に対する正極活物質層の密着性を向上させることができる。

[0071] また、正極活物質層において正極活物質及び導電助剤が良好に分散することにより、正極活物質層において構成成分が部分的に偏り難くなつて、正極活物質層の構造の均一性が向上している。このため、正極活物質層に形成された細孔の分布が均一化し、電解液が染み込み易くなるので、注液性が向上している。

さらに、正極活物質層の組成の均一性も向上するので、正極の内部抵抗を低くすることができる。

[0072] そして、上述した効果による相乗効果によって、本発明の二次電池の高温環境における保存特性を改善することができる。また、同様の仕組みにより、通常は、本発明の二次電池のサイクル特性及び出力特性も改善することが可能である。

[0073] 本発明に係る水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aが、正極活物質及び導電助剤の両方の分散性を向上させることができた理由は、水溶性重合体に含まれる前記共重合体A中の酸性官能基と正極活物質の表面にある極性基との相互作用、及び、水溶性重合体に含まれる前記共重合体A中の酸性官能基

同士による静電的な反発作用などが考えられる。すなわち、正極活物質の表面の極性基と共重合体Aの極性官能基との相互作用によって、正極活物質の表面に水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aが適度に吸着する。そして、吸着した前記共重合体Aによる静電的な反発作用によって、正極活物質同士が凝集し難くなる。このため、導電助剤が正極活物質同士の間に容易に進入できるようになり、分散性が向上すると考えられる。

[0074] (1. 4. 1. 酸性官能基含有単量体単位)

酸性官能基含有単量体単位とは、酸性官能基を含有する単量体を重合して得られる構造単位を表す。酸性官能基としては、例えば、カルボン酸基 ($-COOH$)、スルホン酸基 ($-SO_3H$)、リン酸基 ($-PO_3H_2$) などが挙げられる。中でも、カルボン酸基が好ましい。ただし、酸性官能基は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、酸性官能基を含有する単量体が有する酸性官能基の数は、1つでもよく、2つ以上でもよい。

[0075] カルボン酸基を含有する単量体としては、通常、カルボン酸基及び重合可能な基を有する単量体を用いる。カルボン酸基を含有する単量体の例としては、不飽和カルボン酸単量体を挙げることができる。不飽和カルボン酸単量体は、炭素—炭素不飽和結合を有し、且つ、カルボン酸基を有する単量体である。

[0076] 不飽和カルボン酸単量体の例としては、不飽和モノカルボン酸及びその誘導体；不飽和ジカルボン酸及びその酸無水物並びにそれらの誘導体；などが挙げられる。

[0077] 不飽和モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、及びクロトン酸等の、エチレン性不飽和モノカルボン酸が挙げられる。

不飽和モノカルボン酸の誘導体の例としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エトキシアクリル酸、及び β -ジアミノアクリル酸等の、エチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体が挙げられる。

。

[0078] 不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸等の、エチレン性不飽和ジカルボン酸が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸の酸無水物の例としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、及びジメチル無水マレイン酸等の、エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸の誘導体の例としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸等のマレイン酸メチルアリル ;並びにマレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキル等のマレイン酸エステルが挙げられる。

[0079] これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸が好ましい。共重合体Aの水に対する分散性をより高めることができるからである。したがって、酸性官能基含有単量体単位としては、不飽和モノカルボン酸単量体単位が好ましい。

また、酸性官能基を含有する単量体、及び酸性官能基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0080] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aにおける酸性官能基含有単量体単位の含有割合は、通常15重量%以上、好ましくは25重量%以上、より好ましくは30重量%以上であり、通常60重量%以下、好ましくは55重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。酸性官能基含有単量体単位の含有割合を前記範囲の下限値以上とすることにより、静電反発力を発揮して良好な分散性を得ることができる。一方、酸性官能基含有単量体単位の含有割合を前記範囲の上限値以下とすることにより、官能基と電解液との過度の接触を避けることができ、耐久性を向上させることができる。また、正極活物質に対する共重合体Aの吸着性が過度に高くなることを防止して、正極

活物質が擬似的な架橋構造を生じることを防止できるので、共重合体 A を介した正極活物質の凝集を防止できる。

水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A における酸性官能基含有単量体単位の含有割合は、通常、共重合体 A を製造する際に用いる酸性官能基を含有する単量体の仕込み比と一致する。

[0081] (1. 4. 2. (メタ) アクリル酸エステル単量体単位)

(メタ) アクリル酸エステル単量体単位とは、(メタ) アクリル酸エステル単量体を重合して得られる構造単位を表す。(メタ) アクリル酸エステル単量体としては、粒子状バインダーの項で説明したのと同様に、例えば、式(1)で表される化合物が挙げられる。

[0082] 好ましい (メタ) アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなどのアクリル酸(ヒドロキシ)アルキルアクリレート；並びに、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどの

アクリル酸（ヒドロキシ）アルキルメタリレートが挙げられる。

[0083] （メタ）アクリル酸エステル単量体及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0084] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、通常 30 重量％以上、好ましくは 35 重量％以上、より好ましくは 40 重量％以上であり、また、通常 80 重量％以下、好ましくは 70 重量％以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の量を上記範囲の下限値以上とすることにより正極活物質層の柔軟性を高めることができ、上記範囲の上限値以下とすることにより二次電池用正極の密着性を向上させることができる。

水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、通常、共重合体 A を製造する際に用いる（メタ）アクリル酸エステル単量体の仕込み比と一致する。

[0085] （1. 4. 3. 架橋性単量体単位）

水溶性重合体は、架橋性単量体単位を有する重合体を含むことが好ましい。したがって、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A は、架橋性単量体単位を有することが好ましい。架橋性単量体単位を有することにより、水溶性重合体の水溶性を損なわない範囲で水溶性重合体の分子量を高め、電解液に対する水溶性重合体の膨潤度が過度に高くないようにできる。ここで、架橋性単量体単位とは、架橋性単量体を重合して得られる構造単位を表す。また、架橋性単量体とは、加熱又はエネルギー線の照射により、重合中又は重合後に架橋構造を形成しうる単量体を表す。架橋性単量体の例としては、通常、熱架橋性を有する単量体が挙げられる。より具体的には、例えば、熱架橋性の架橋性基及び 1 分子あたり 1 つのオレフィン性二重結合を有する単官能性単量体；1 分子あたり 2 つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が挙げられる。

[0086] 熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、N—メチロールアミド基

、オキセタニル基、オキサゾリン基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋及び架橋密度の調節が容易な点により好ましい。

[0087] 熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、ビニルダリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルダリシジルエーテル、*o*-アリルフエニルダリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、4,5-エポキシ-2-ペンテン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンなどのジェンまたはポリエンのモノエポキシド；3,4-エポキシ-1-ブテン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；並びにダリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、ダリシジルソルベート、ダリシジルリノレート、ダリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のダリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のダリシジルエステルなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類が挙げられる。

[0088] 熱架橋性の架橋性基としてN-メチロールアミド基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどのメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0089] 熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-トリフロロメチルオキセタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-フエニルオキセタン、2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、及び2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-4-トリフロ

ロメチルオキセタンが挙げられる。

[0090] 熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、及び2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンが挙げられる。

[0091] 1分子あたり2つ以上のオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、アリル(メタ)アクリレート、エチレンジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、メチレンビスアクリルアミド、及びジビニルベンゼンが挙げられる。

[0092] これらの例示物の中でも、架橋性単量体としては、特に、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、及びグリシジルメタクリレートが好ましい。

また、架橋性単量体及び架橋性単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0093] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aにおける架橋性単量体単位の含有割合は、通常0.1重量 ϑ_0 以上、好ましくは0.2重量 ϑ_0 以上、より好ましくは0.5重量 ϑ_0 以上であり、通常2重量 ϑ_0 以下、好ましくは1.5重量 ϑ_0 以下、より好ましくは1重量%以下である。架橋性単量体単位の含有割合を前記範囲の下限値以上とすることにより、水溶性重合体に含まれる前記共重

合体Aの分子量を高め、水溶性重合体の電解液による膨潤を抑制し、二次電池用正極の膨らみを抑制できる。一方、架橋性単量体単位の含有割合を前記範囲の上限値以下とすることにより、水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aの水に対する可溶性を高め、分散性を良好にすることができる。したがって、架橋性単量体単位の含有割合を前記範囲内とすることにより、膨潤度及び分散性の両方を良好なものとすることができる。

水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aにおける架橋性単量体単位の含有割合は、通常、共重合体Aを製造する際に用いる架橋性単量体の仕込み比と一致する。

[0094] (1. 4. 4. 反応性界面活性剤単位)

水溶性重合体は、反応性界面活性剤単位を有する重合体を含むことが好ましい。したがって、水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aは、反応性界面活性剤単位を有することが好ましい。反応性界面活性剤単位を有することにより、水溶性重合体の水に対する溶解性及びスラリー組成物の分散性を高めることができる。ここで、反応性界面活性剤単位とは、反応性界面活性剤単量体を重合して得られる構造単位を表す。また、反応性界面活性剤単量体とは、他の単量体と共重合しうる重合性の基を有し、且つ、界面活性基（即ち、親水性基及び疎水性基）を有する単量体を表す。反応性界面活性剤単量体の重合により得られる反応性界面活性剤単位は、例えば共重合体A等の水溶性重合体の分子の一部を構成し、且つ界面活性剤として機能しうる。

[0095] 通常、反応性界面活性剤単量体は重合性不飽和基を有し、この重合性不飽和基が重合後に疎水性基としても作用する。重合性不飽和基の例としては、ビニル基、アリル基、ビニリデン基、プロペニル基、イソプロペニル基、及びイソプチリデン基が挙げられる。かかる重合性不飽和基の種類は、1種類でもよく、2種類以上でもよい。

[0096] また、反応性界面活性剤単量体は、親水性を発現する部分として、通常は親水性基を有する。反応性界面活性剤単量体は、親水性基の種類により、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤に分類される。

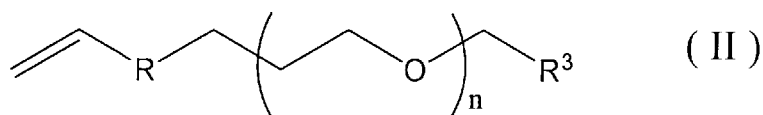
[0097] アニオン系の親水性基の例としては、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、及び $-\text{PO}(\text{OH})_2$ が挙げられる。ここでMは、水素原子又はカチオンを示す。カチオンの例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミンのアンモニウムイオン；並びにモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンのアンモニウムイオンが挙げられる。

カチオン系の親水基の例としては、 $-\text{C}(\text{SH})-\text{Br}$ 、 $-\text{SH}$ 及び $-\text{SO}_3\text{OR}^x$ が挙げられる。ここで R^x は、アルキル基を示す。 R^x の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、及びイソプロピル基等が挙げられる。

ノニオン系の親水基の例としては、 $-\text{OH}$ が挙げられる。

[0098] 好適な反応性界面活性剤単量体の例としては、下記の式 (II) で表される化合物が挙げられる。

[0099] [化1]



[0100] 式 (II) において、Rは2価の結合基を表す。Rの例としては、 $-\text{Si}(\text{O})_2-$ 基、メチレン基及びフエニレン基等が挙げられる。また、式 (II) において、 R^3 は親水性基を表す。 R^3 の例としては、 $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ が挙げられる。さらに、式 (II) において、nは1以上100以下の整数を表す。

[0101] 好適な反応性界面活性剤単量体の別の例としては、エチレンオキシドを重合して形成される構造を有する構造単位及びプチレンオキシドを重合して形成される構造を有する構造単位を有し、さらに末端に、末端二重結合を有するアルケニル基及び $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ を有する化合物（例えば、商品名「ラテムルPD-104」及び「ラテムルPD-105」、花王株式会社製）を挙げることができる。

反応性界面活性剤単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

- [01 02] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A における反応性界面活性剤単位の含有割合は、通常 0.1 重量%以上、好ましくは 0.2 重量%以上、より好ましくは 0.5 重量%以上であり、通常 15 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下である。反応性界面活性剤単位の含有割合を前記範囲の下限值以上とすることにより、スラリー組成物の分散性を向上させることができ、均一な電極を得ることができる。一方、反応性界面活性剤単位の含有割合を前記範囲の上限値以下とすることにより、極板中の水分量を低く抑えられる為、正極の耐久性を向上させることができる。

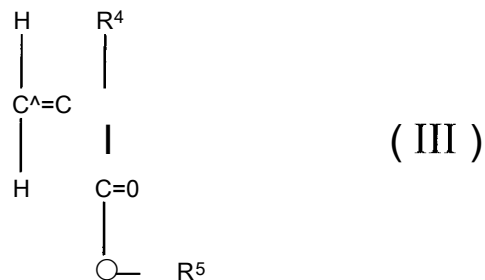
水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A における架反応性界面活性剤単位の含有割合は、通常、共重合体 A を製造する際に用いる反応性界面活性剤単量体の仕込み比と一致する。

- [01 03] (1. 4. 5. フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位)

水溶性重合体は、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位を有する重合体を含むことが好ましい。したがって、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A は、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位を有することが好ましい。フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位を有することにより、水溶性重合体の電解液に対する濡れ性を調整して、正極活物質層の膨潤性の抑制と注液性の向上とを両方とも実現できる。ここで、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位とは、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体を重合して得られる構造単位を表す。本明細書において、フッ素を含有するこれらのフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体及びフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位は、フッ素を含有しない (メタ) アクリル酸エステル単量体及び (メタ) アクリル酸エステル単量体単位と区別する。

- [01 04] フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体としては、例えば、下記の式 (II I) で表される単量体が挙げられる。

[01 05] [化2]



[01 06] 前記の式 (II I) において、 R^4 は、水素原子またはメチル基を表す。

前記の式 (II I) において、 R^5 は、フッ素原子を含有する炭化水素基を表す。炭化水素基の炭素数は、通常 1 以上であり、通常 18 以下であり、炭化水素基は直鎖型及び分岐型のいずれでもよい。また、 R^5 が含有するフッ素原子の数は、1 個でもよく、2 個以上でもよい。

[01 07] 式 (II I) で表されるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体の例としては、(メタ) アクリル酸フッ化アルキル、(メタ) アクリル酸フッ化アリール、及び (メタ) アクリル酸フッ化アラルキルが挙げられる。なかでも (メタ) アクリル酸フッ化アルキルが好ましい。

[01 08] このような単量体の具体例としては、(メタ) アクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸 β - (パーフルオロオクチル) エチル、(メタ) アクリル酸 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、(メタ) アクリル酸 1 H, 1 H, 9 H-パーフルオロ-1-ノニル、(メタ) アクリル酸 1 H, 1 H, 11 H-パーフルオロウンデシル、(メタ) アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ) アクリル酸 3-[4-(1-トリフルオロメチル-2, 2-ビス(ビス(トリフルオロメチル)フルオロメチル)エチニルオキシ)ベンゾオキシ]-2-ヒドロキシプロピル等の (メタ) アクリル酸パーフルオロアルキルエステルが挙げられる。

[01 09] フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体及びフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上

を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

- [01 10] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A におけるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、通常 1 重量 % 以上、好ましくは 2 重量 % 以上、より好ましくは 5 重量 % 以上であり、通常 20 重量 % 以下、好ましくは 15 重量 % 以下、より好ましくは 10 重量 % 以下である。フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有割合を前記範囲の下限値以上とすることにより、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A に、電解液に対する反発力を与えることができ、膨潤性を適切な範囲内に抑制できる。一方、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有割合を前記範囲の上限値以下とすることにより、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A に、電解液に対する濡れ性を与えることができ、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。

水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A におけるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、通常、共重合体 A を製造する際に用いるフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体の仕込み比と一致する。

- [01 11] (1. 4. 6. その他の構造単位)

水溶性重合体は、上述した酸性官能基含有単量体単位、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位、架橋性単量体単位、反応性界面活性剤単位及びフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位以外にも、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の構造単位を有していてもよい。したがって、前記共重合体 A も、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の構造単位を有していてもよい。

- [01 12] 任意の構造単位の例としては、下記の任意の単量体を重合して得られる構造単位が挙げられる。任意の単量体としては、例えば、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニ安息香酸、ビニ安息香酸メチル、ビニナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体

;アクリルアミド、アクリルアミド—2—メチルプロパンスルホン酸等のアミド系単量体;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α , β —不飽和ニトリル化合物単量体;エチレン、プロピレン等のオレフィン類単量体;塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類単量体;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類単量体;メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類単量体;並びにN—ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物単量体;などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[01 13] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aにおける任意の構造単位の含有割合は、好ましくは0重量%~10重量%、より好ましくは0重量%~5重量%である。

[01 14] (1. 4. 7. 任意の重合体)

水溶性重合体としては、1種類の重合体を単独で用いてもよいし、構造の異なる2種類以上の重合体を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。例えば、1種類の共重合体Aを単独で用いてもよい。また、例えば、構造の異なる2種類以上の共重合体Aを任意の比率で組み合わせて用いてもよい。さらに、例えば、共重合体Aと、共重合体Aとは構造の異なる任意の水溶性の重合体とを組み合わせて用いてもよい。

[01 15] ただし、共重合体Aを用いた利点を効果的に発揮する観点から、水溶性重合体の総量100重量部に対して、共重合体Aの量は、好ましくは70重量部以上、より好ましくは80重量部以上であり、好ましくは100重量部以下である。

[01 16] (1. 4. 8. 水溶性重合体の物性及び量)

水溶性重合体に含まれる前記共重合体Aの重量平均分子量は、通常は、例

例えば共重合体 B 等の粒子状バインダーを形成する重合体よりも小さく、好ましくは 100 以上、より好ましくは 500 以上、特に好ましくは 1000 以上であり、好ましくは 500000 以下、より好ましくは 250000 以下、特に好ましくは 100000 以下である。水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A の重量平均分子量を上記範囲の下限値以上とすることにより、前記共重合体 A の強度を高くして、正極活物質を覆う安定な保護層を形成できる。このため、例えば正極活物質の分散性及び二次電池の高温保存特性などを改善できる。一方、上記範囲の上限値以下とすることにより、前記共重合体 A を柔らかくできる。このため、例えば正極の膨らみの抑制、正極活物質層の集電体への密着性の改善などが可能となる。

ここで、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A の重量平均分子量は、GPC によって、アセトニトリルの 10 体積%水溶液に 0.85 g/ml の硝酸ナトリウムを溶解させた溶液を展開溶媒としたポリエチレンオキサイト換算の値として求めうる。

[01 17] 水溶性重合体のガラス転移温度は、通常 0℃以上、好ましくは 5℃以上であり、通常 100℃以下、好ましくは 50℃以下である。水溶性重合体のガラス転移温度が上記範囲であることにより、正極の密着性と柔軟性とを両立させることができる。また、同様の観点から、共重合体 A のガラス転移温度も、前記の範囲に収まるのが好ましい。水溶性重合体及び共重合体 A のガラス転移温度は、様々な単量体を組み合わせることによって調整可能である。

[01 18] 水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A のイオン伝導度は、通常 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、好ましくは $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であり、通常 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下である。水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A のイオン伝導度を前記範囲の下限値以上とすることにより、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。また、上限値以下とすることにより、正極活物質層の集電体に対する密着性を向

上させ、ひいては正極の耐久性を向上させることができる。

[01 19] ここで、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A のイオン伝導度」とは、下記所定の条件において測定したイオン伝導度をいう。

水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A の水溶液を乾燥後の厚みが 1 mm となるようにシリコン容器に流入し、室温で、72 時間乾燥し、1 cm X 1 cm の正方形のフィルムを作製する。このフィルムを、1.0 mol/L の LiPF₆ 溶液 (溶媒 : エチレンカーボネート/ ジエチルカーボネートの 1/2 体積比の混合物) に 60℃ で 72 時間浸漬する。浸漬後のフィルムの厚み d を測定する。その後、フィルムを 2 枚の銅箔に挟み、0.001 Hz ~ 1000000 Hz における交流インピーダンスから抵抗 R を測定し、イオン伝導度 = $R \times 1/d$ を算出する。この値を、水溶性重合体に含まれる前記共重合体 A のイオン伝導度」とする。

[01 20] 所定条件で測定した水溶性重合体の膨潤度 V₁ と、同条件で測定した粒子状バインダーの膨潤度 V₀ との膨潤度比は、1.0 ~ 2.0 であることが好ましく、1.0 ~ 1.5 であることがより好ましく、1.0 ~ 1.2 であることが特に好ましい。また、前記の所定条件で測定した、共重合体 A の膨潤度と粒子状重合体の膨潤度 V₀ との膨潤度比、水溶性重合体の膨潤度 V₁ と共重合体 B の膨潤度との膨潤度比、並びに、共重合体 A の膨潤度と共重合体 B との膨潤度比も、前記の範囲に収まるのが好ましい。膨潤度比が前記範囲の下限値以上であることにより、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。また、上限値以下であることにより、正極活物質間の距離を適切な狭い範囲とすることができ、良好な耐久性を得ることができる。

[01 21] ここで、膨潤度は、 $8 \sim 13 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ の溶解度パラメーターを有する液体に対する膨潤度である。具体的な膨潤度の測定方法は、以下の通りである。

粒子状バインダーの水分散液及び水溶性重合体の水溶液を、それぞれ、乾燥後の厚みが 1 mm となるようにシリコン容器に流入し、室温で、72 時間乾燥し、1 cm X 1 cm の正方形のフィルムを作製し、重量 M₀ を測定する

。その後、フィルムを所定の液体に60℃で72時間浸漬し、浸漬後のフィルムの重量 M_1 を測定し、膨潤度を式 $(M_1 - M_0) / M_0$ より算出する。粒子状バインダーの膨潤度 V_0 、及び水溶性重合体の膨潤度 V_1 から、これらの比 V_1 / V_0 を算出し、この値を膨潤度比とする。また同様の要領で、共重合体Aの膨潤度と粒子状重合体の膨潤度 V_0 との膨潤度比、水溶性重合体の膨潤度 V_1 と共重合体Bの膨潤度との膨潤度比、並びに、共重合体Aの膨潤度と共重合体Bとの膨潤度比も測定しうる。

[01 22] 膨潤度を測定するための、所定の溶解度パラメーターを有する液体としては、例えば、1.0 mol/LのLiPF₆溶液（溶媒：エチレンカーボネート/ジエチルカーボネートの1/2体積比の混合物、溶解度パラメーター10.8 (cal/cm³)^{1/2}）が挙げられる。また、本発明の二次電池の電解液が前記の範囲の溶解度パラメーターを有する場合、当該電解液を用いて膨潤度を測定してもよい。

[01 23] 粒子状バインダーの膨潤度 V_0 及び水溶性重合体の膨潤度 V_1 の値は、特に限定されるものではないが、それぞれ下記の範囲であることが好ましい。即ち、粒子状バインダーの膨潤度 V_0 は1.0倍～3.0倍であることが好ましく、1.0倍～2.0倍であることがより好ましい。水溶性重合体の膨潤度 V_1 は、1.0倍～5.0倍であることが好ましく、1.0倍～4.0倍であることがより好ましい。

[01 24] 水溶性重合体の量は、粒子状バインダーと水溶性重合体との重量比が、「粒子状バインダー/水溶性重合体」で通常99.5/0.5～95/5の範囲に収まるようにする。詳細には、「粒子状バインダー/水溶性重合体」で表される重量比を、通常95/5以上、好ましくは96/4以上、より好ましくは97/3以上、また、通常99.5/0.5以下、好ましくは99/1以下、より好ましくは98.5/1.5以下にする。粒子状バインダー／水溶性重合体」で表される重量比を前記範囲の下限值以上とすることにより、集電体に対する正極活物質層の密着性を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、耐久性を向上させることができる。

[01 25] また、粒子状バインダーと共重合体 A との重量比「粒子状バインダー/共重合体 A」は、通常 9.5 / 5 以上、好ましくは 9.6 / 4 以上、より好ましくは 9.7 / 3 以上、また、通常 9.9.5 / 0.5 以下、好ましくは 9.9 / 1 以下、より好ましくは 9.8.5 / 1.5 以下である。この重量比を前記範囲の下限值以上とすることにより、集電体に対する正極活物質層の密着性を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、耐久性を向上させることができる。

[01 26] (1.4.9. 共重合体 A の製造方法)

水溶性重合体に含まれる前記重合体 A は、例えば、酸性官能基を含有する単量体及び (メタ) アクリル酸エステル単量体を含み、必要に応じて架橋性単量体、反応性界面活性剤単量体、フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体及び任意の単量体を含む単量体組成物を、水系溶媒中で重合して、製造しうる。この際、単量体組成物中の各単量体の比率は、通常、共重合体 A における構造単位の含有割合と同様にする。

[01 27] 水系溶媒は、例えば、粒子状バインダーの製造と同様のものを用いてもよい。

また、重合方法は、例えば溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法を用いてもよい。さらに、重合方法としては、例えばイオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いてもよい。

重合温度および重合時間は、重合方法及び重合開始剤の種類などにより任意に選択でき、通常、重合温度は約 30℃ 以上、重合時間は 0.5 時間～30 時間程度である。

また、例えばアミン類などの添加剤を重合助剤として用いてもよい。

[01 28] これにより、通常は水系溶媒に共重合体 A が溶解した水溶液が得られる。こうして得られた水溶液から共重合体 A を取り出してもよい。しかし、通常は、水系溶媒に溶解した状態の共重合体 A を用いて正極用のスラリー組成物を製造し、そのスラリー組成物を用いて正極を製造しうる。

[01 29] 共重合体 A を水系溶媒中に含む前記の水溶液は、通常は酸性である。そこで、必要に応じて、 $\text{pH } 7 \sim \text{pH } 13$ にアルカリ化してもよい。これにより、水溶液の取り扱い性を向上させることができ、また、二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物の塗工性を改善することができる。 $\text{pH } 7 \sim \text{pH } 13$ にアルカリ化する方法としては、例えば、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ金属水溶液；水酸化カルシウム水溶液、水酸化マグネシウム水溶液等のアルカリ土類金属水溶液；アンモニア水溶液などのアルカリ水溶液を混合する方法が挙げられる。前記のアルカリ水溶液は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[01 30] (1. 5. 任意の成分)

本発明の二次電池用正極は、上述した正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体以外にも、本発明の効果を著しく損なわない限り任意の成分を含んでいてもよい。例えば、本発明の二次電池用正極は、補強材、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、などの添加物を含んでいてもよい。通常、これらの任意の成分は正極活物質層に含まれる。また、任意の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。なお、添加物には、例えばカルボキシメチルセルロース (CMC) 等の天然物由来の水溶性高分子化合物も含まれ、この CMC は例えばバインダーとして用いることができる。

[01 31] 補強材としては、例えば、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のファイバーが挙げられる。補強材を用いることにより、強靱で柔軟な正極を得ることができ、二次電池において優れた長期サイクル特性を示すことができる。

補強材の使用量は、正極活物質 100 重量部に対して、通常 0.01 重量部以上、好ましくは 1 重量部以上であり、通常 20 重量部以下、好ましくは 10 重量部以下である。補強材の量を前記範囲に収めることにより、高い容量及び高い負荷特性を実現できる。

[0132] 分散剤としては、例えば、アニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物などが例示される。具体的な分散剤は、用いる正極活物質及び導電助剤に応じて選択される。分散剤を用いることにより、正極用のスラリー組成物の安定性が向上し、平滑な正極が得られるので、二次電池の電池容量を高めることができる。

分散剤の量は、正極活物質 100 重量部に対して、通常は 0.1 重量部以上、好ましくは 0.5 重量部以上、より好ましくは 0.8 重量部以上であり、通常 10 重量部以下、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 2 重量部以下である。

[0133] レベリング剤としては、例えば、アルキル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。レベリング剤を用いることにより、スラリー組成物を集電体に塗工する時に発生するはじきを防止したり、正極の平滑性を向上させたりできる。

レベリング剤の量は、正極活物質 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 重量部～10 重量部である。レベリング剤が上記範囲であることにより正極作製時の生産性、平滑性及び電池特性に優れる。

[0134] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール化合物、ヒドロキノン化合物、有機リン化合物、硫黄化合物、フエニレンジアミン化合物、ポリマー型フェノール化合物等が挙げられる。ポリマー型フェノール化合物は、分子内にフェノール構造を有する重合体であり、重量平均分子量が通常 200 以上、好ましくは 600 以上であり、通常 1000 以下、好ましくは 700 以下のポリマー型フェノール化合物が用いられる。

酸化防止剤の量は、正極活物質 100 重量部に対して、通常 0.01 重量部以上、好ましくは 0.02 重量部以上であり、通常 10 重量部以下、好ましくは 5 重量部以下である。

[0135] [1.6. 集電体及び電極活物質層]

正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体、並びに必要なに応じて含まれる任意の成分は、上述したように、通常、正極活物質層に含

まれる。正極活物質層は、通常、集電体の表面に設けられる。この際、正極活物質層は、集電体の片面に設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

[01 36] 集電体は、電気導電性を有し且つ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されない。耐熱性を有するとの観点から、集電体の材料としては金属が好ましく、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などが好ましい。中でも、正極用としてはアルミニウムが特に好ましい。集電体の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[01 37] 集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001mm~0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

集電体は、正極活物質層の接着強度を高めるため、表面に予め粗面化処理して使用することが好ましい。粗面化方法としては、例えば、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、通常、例えば研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリパフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、正極活物質層の接着強度や導電性を高めるために、集電体の表面に中間層を形成してもよい。

[01 38] 正極活物質層の厚みは、通常5 μ m以上、好ましくは10 μ m以上であり、通常300 μ m以下、好ましくは250 μ m以下である。正極活物質層の厚みが前記範囲にあることにより、負荷特性及びエネルギー密度共に高い特性を示す。

[01 39] 正極活物質層における水分量は、1000ppm以下であることが好ましく、500ppm以下であることがより好ましい。正極活物質層の水分量を上記範囲内とすることにより、耐久性に優れた二次電池用正極を実現できる。水分量は、例えばカールフィッシャー法等の既知の方法により測定しうる。

このような低い水分量は、例えば共重合体A等の水溶性重合体中の構造単位の組成を適宜調整することにより達成しうる。特に、フッ素含有（メタ）

アクリル酸エステル単量体単位を上記した比率で水溶性重合体に含ませることにより、水分量を低減することができる。

[0140] [2. 二次電池用正極の製造方法]

本発明の二次電池用正極は、例えば、二次電池用正極を構成する正極活物質層を製造するためのスラリー組成物を用意し、このスラリー組成物を、集電体上に塗布した後、この塗布物を乾燥させて前記正極活物質層を得る工程を含む製造方法により、製造しうる。

[0141] スラリー組成物は、正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー、水溶性重合体及び水、並びに、必要に応じて任意の成分を含む液状の組成物である。スラリー組成物における正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー、水溶性重合体及び任意の成分の比率は、通常、正極活物質層に含まれる各成分の比率と同様にする。

[0142] スラリー組成物は、溶媒として水を含む。また、必要に応じて、水と有機溶媒とを組み合わせた混合溶媒を用いてもよい。スラリー組成物において、通常は、正極活物質、導電助剤及び粒子状バインダーは溶媒に分散した状態となり、また、水溶性重合体は溶媒に溶解した状態となる。

[0143] 水等の溶媒の量は、スラリー組成物に含まれる正極活物質の含有割合が、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、また、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下となる範囲である。スラリー組成物における正極活物質の含有割合を上記範囲とすることにより、良好なスラリー組成物及び正極を作製することができる。

[0144] スラリー組成物の粘度は、スラリー組成物の経時安定性及び塗工性の観点から、好ましくは10 mPa・s以上、より好ましくは100 mPa・s以上であり、好ましくは100,000 mPa・s以下、より好ましくは50,000 mPa・s以下である。前記粘度は、B型粘度計を用いて25℃、回転数60 rpmで測定した時の値である。

[0145] スラリー組成物のpHは、通常7以上、好ましくは8以上であり、通常12以下、好ましくは11.5以下である。スラリー組成物のpHを上記範囲

とすることにより、スラリー組成物の安定性を高めることができ、また、集電体の腐食抑制効果を奏することができる。

[0146] スラリー組成物の pH を調整する方法としては、例えば、スラリー組成物の調製前に正極活物質を洗浄してスラリー組成物の PH を調整する方法、作製したスラリー組成物に炭酸ガスをバブリングして pH を調整する方法、pH 調整剤を使って調整する方法などが挙げられる。中でも、pH 調整剤を用いることが好ましい。

[0147] pH 調整剤の種類は特に限定されないが、酸性を示す水溶性物質であることが好ましい。強酸及び弱酸のいずれを使用してもよい。

弱酸性を示す水溶性物質の例としては、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基など酸基を有する有機化合物が挙げられる。これらの中でも、特にカルボン酸基を有する有機化合物が好ましく用いられる。カルボン酸基を有する化合物の具体例としては、琥珀酸、フタル酸、マレイン酸、無水琥珀酸、無水フタル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。これらの化合物は、乾燥することにより二次電池内において影響が少ない酸無水物にすることができる。

また、強酸性を示す水溶性物質の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸などが挙げられる。

[0148] 前記の pH 調整剤の中でも、スラリー組成物の乾燥工程において分解または揮発するものであることが好ましい。この場合、得られた正極に pH 調整剤が残留しない。このような pH 調整剤としては、例えば、酢酸、塩酸などが挙げられる。

また、pH 調整剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0149] pH 調整剤の量は、正極合剤 100 重量部に対して、0.1 重量部以上が好ましく、0.5 重量部以下が好ましい。ここで正極合剤とは、正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー、水溶性重合体及び任意の成分を含めた、正極活物質層を構成する材料の合計量である。PH 調整剤の量を前記範囲の下

限值以上とすることにより、スラリー組成物のpHを安定して向上させることができる。ここでpHが向上するとは、pH調整剤に酸を用いた際はpHの酸性が強くなることを意味する。また、pH調整剤は、前記範囲の上限以下で十分である。

[01 50] スラリー組成物は、正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー、水溶性重合体及び水、並びに必要なに応じて用いられる任意の成分を混合して得られる。この際、混合方法、混合順序に制限は無い。本発明のスラリー組成物は、水溶性重合体を用いているので、いずれの混合方法及び混合順序であっても、正極活物質、導電助剤及び粒子状バインダーを高度に分散させることが可能である。

[01 51] 混合装置としては、例えば、ビーズミル、ボールミル、ロールミル、サンドミル、顔料分散機、播漬機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどを使用してもよい。中でも高濃度での分散が可能なことから、ボールミル、ロールミル、顔料分散機、播漬機、プラネタリーミキサーを使用することが特に好ましい。

[01 52] また、スラリー組成物のpHの調整は、スラリー組成物の製造工程中であれば、何時行っても構わない。中でも、スラリー組成物を所望の固形分濃度まで調整した後に、pH調整剤によりpHを調整することが好ましい。スラリー組成物を所定の固形分濃度まで調整した後にpHの調整を行うことにより、正極活物質の溶解を防止しながらpHの調整を容易に行うことができる。

[01 53] スラリー組成物を用意してから、そのスラリー組成物を、集電体上に塗布する。この際、スラリー組成物は、集電体の片面だけに塗布してもよく、両面に塗布してもよい。本発明のスラリー組成物は分散性に優れるので、均一な塗布が容易である。

[01 54] 塗布方法に制限は無く、例えば、ドクタープレート法、ジップ法、リバーシロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。スラリー組成物を塗布することにより、

集電体の表面に、スラリー組成物の膜が形成される。この際、スラリー組成物の膜の厚みは、目的とする正極活物質層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[01 55] その後、乾燥により、スラリー組成物の膜から水等の液体を除去する。これにより、正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む正極活物質層が集電体の表面に形成され、本発明の二次電池用正極が得られる。

[01 56] 乾燥温度及び乾燥時間は、特に制限されない。例えば、120℃以上で1時間以上加熱処理してもよい。乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

[01 57] 集電体の表面に正極活物質層を形成した後で、金型プレス又はロールプレスなどを用い、正極活物質層に加圧処理を施すことが好ましい。加圧処理により、正極の空隙率を低くすることができる。空隙率は、好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上であり、好ましくは15%以下、より好ましくは13%以下である。空隙率を前記範囲の下限值以上とすることにより、高い体積容量が得易くなり、正極活物質層を集電体から剥がれ難くすることができる。また、上限値以下とすることにより、高い充電効率及び放電効率を得られる。

[01 58] さらに、正極活物質層が硬化性の重合体を含む場合は、正極活物質層の形成後にこの重合体を硬化させてもよい。

[01 59] また、本発明の正極の別の製造方法の例としては、粉体成型法が挙げられる。粉体成型法とは、次のような方法である。すなわち、二次電池用正極を製造するためのスラリー組成物を用意する。その後、そのスラリー組成物から正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む複合粒子を調製する。さらに、その複合粒子を集電体上に供給し、所望により更にロールプレスして成形することにより正極活物質層を形成して、電池用正極を得る製造方法である。この際、スラリー組成物としては、上述したものと

同様のスラリー組成物を用いてもよい。

[01 60] [3 . 二次電池]

本発明の二次電池は、正極、負極、電解液及びセパレーターを備える。また、本発明の二次電池においては、正極が、本発明の二次電池用正極である。本発明の二次電池は、本発明に係る水溶性重合体を含む正極を用いているので、高温環境における保存特性に優れ、また通常は、出力特性及び高温環境におけるサイクル特性にも優れる。

[01 61] 本発明の二次電池は、例えばリチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池等のいずれであってもよい。中でも、長期サイクル特性の向上、出力特性の向上などの性能向上効果が特に顕著であることから、リチウムイオン二次電池が好ましい。以下、本発明の二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について、説明する。

[01 62] 3 . 1 . 電解液]

リチウムイオン二次電池用の電解液としては、例えば、非水溶媒に支持電解質を溶解した非水電解液が用いられる。支持電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。解離度の高い支持電解質を用いるほど、リチウムイオン伝導度が高くなるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[01 63] 電解液における支持電解質の濃度は、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、また、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。また、支持電解質の種類に応じて、通常0.5モル/L～2.5モル/Lの濃度で用いてもよい。支持電解質の濃度が低すぎても高すぎても、イ

オン導電度が低下する可能性がある。

[01 64] 非水溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されなし。非水溶媒の例を挙げると、ジメチルカーボネート (D M C)、エチレンカーボネート (E C)、ジェチルカーボネート (D E C)、プロピレンカーボネート (P C)、ブチレンカーボネート (B C)、メチルエチルカーボネート (M E C) などのカーボネート類 ; アープロラク톤、ギ酸メチルなどのエステル類 ; 1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類 ; スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類 ; などが挙げられる。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類が好ましい。非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。非水溶媒の粘度が低いほど、リチウムイオン伝導度が高くなるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[01 65] また、電解液には添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート (V C) などのカーボネート系の化合物が挙げられる。添加剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[01 66] また、上記以外の電解液として、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質 ; 前記ポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質 ; Li し Li_3N などの無機固体電解質 ; などを
用いてもよい。

[01 67] 3. 2. 負極)

負極としては、通常、集電体と、集電体の表面に形成された負極活物質層とを備えるものを用いる。

[01 68] 負極の集電体としては、例えば、正極の集電体と同様のものを用いてもよい。中でも、負極用の集電体としては、銅が好ましい。

[01 69] 負極活物質層は、負極活物質及びバインダーを含む層である。

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天

然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、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；ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の金属又はこれらの合金；前記金属又は合金の酸化物又は硫酸塩；金属リチウム； $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Bi}-\text{Cd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 等のリチウム合金；リチウム遷移金属窒化物；シリコン等が挙げられる。また、負極活物質として、当該負極活物質の粒子の表面に、例えば機械的改質法によって導電助剤を付着させたものを用いてもよい。また、負極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0170] 負極活物質の粒子の粒径は、通常、本発明の二次電池の他の構成要素との兼ね合いで適宜選択される。中でも、初期効率、負荷特性、サイクル特性等の電池特性の向上の観点から、負極活物質の粒子の50%体積累積径は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。

[0171] 負極活物質層における負極活物質の含有割合は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であり、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99重量%以下である。負極活物質の含有量を上記範囲とすることにより、本発明の二次電池の容量を大きくでき、また、負極の柔軟性、及び、集電体と負極活物質層との結着性を向上させることができる。

[0172] 負極活物質層に用いられるバインダーとしては、例えば、正極活物質層において用いた粒子状バインダーと同様のものを用いてもよい。また、例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体等の重合体；アクリル系軟質重合体、ジェン系軟質重合体、オレフィン系軟質重合体、ビニル系軟質重合体等の軟質重合体などを用いてもよい。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0173] また、負極活物質層には、必要に応じて、負極活物質及びバインダー以外

の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、本発明の二次電池用正極の正極活物質層に含まれていてもよい任意の成分などが挙げられる。また、これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0174] 負極の厚みは、集電体と負極活物質層との合計で、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $250\mu\text{m}$ 以下である。負極の厚みが上記範囲にあることにより、負荷特性及びエネルギー密度の両方を良好にできる。

[0175] 負極は、例えば、本発明の二次電池用正極と同様に、負極活物質、バインダー及び水を含む負極用のスラリー組成物を用意し、そのスラリー組成物の層を集電体に形成し、その層を乾燥させて製造してもよい。

[0176] ③. 3. セパレーター)

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂や、芳香族ポリアミド樹脂を含んでなる微孔膜または不織布；無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート；などを用いてもよい。具体例を挙げると、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）、及びこれらの混合物あるいは共重合体等の樹脂からなる微多孔膜；ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂からなる微多孔膜；ポリオレフィン系の繊維を織ったもの又はその不織布；絶縁性物質粒子の集合体等が挙げられる。これらの中でも、セパレーター全体の膜厚を薄くし二次電池内の活物質比率を上げて体積あたりの容量を上げることができするため、ポリオレフィン系の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0177] セパレーターの厚さは、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。この範囲であると、二次電池内でのセパレーターによる抵抗が小さくなり、また二次電池を製造する時の作業性に優れる。

[01 78] 図 4 . 二次電池の製造方法)

二次電池の具体的な製造方法としては、例えば、正極と負極とをセパレーター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入れ、電池容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル ; ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子 ; リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電を防止してもよい。二次電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[01 79] 以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。ただし、本発明は以下に挙げる実施例に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施してもよい。

以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温及び常圧の条件において行った。

[01 80] 評価方法)

1. 密着強度

実施例及び比較例で製造したリチウムイオン二次電池用正極を、長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とした。この試験片を、正極活物質層の表面を下にして、正極活物質層の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはJIS Z 1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは試験台に固定しておいた。その後、集電体の一端を鉛直上方に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を3回行い、その平均値を求めて、当該平均値をピール強度とした。ピール強度が大きいほど、正極活物質層の集電体への結着力が大きいこと、すなわち、密着強度が大きいことを示す。

[01 81] 2. 塗工性

実施例及び比較例で製造した正極用のスラリー組成物を、集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、乾燥後の膜厚が $200\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミニウム箔を $0.5\ \text{m/分}$ の速度で $60\ ^\circ\text{C}$ のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、 $120\ ^\circ\text{C}$ にて2分間加熱処理して正極を得た。得られた正極を $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ の寸法で切り出し、目視にて直径 $0.1\ \text{mm}$ 以上のピンホールの個数を測定した。ピンホールの個数が小さいほど、塗工性に優れることを示す。

[01 82] 3. 極板の水分量

実施例及び比較例で製造したリチウムイオン二次電池用正極について、カールフィッシャー電量滴定法で、正極中の水分量の測定を行なった。測定は、水分測定装置（京都電子工業社製、陽極液：アクアミクロンAX、陰極液：アクアミクロンCXU）で行った。これにより、極板の水分量（電極活物質層の単位重量当たりの重量、単位「ppm」）を測定した。

[01 83] 4. 電解液注液性

実施例及び比較例で製造したリチウムイオン二次電池用正極を、直径 $12\ \text{mm}$ に打ち抜き、ドライルーム内にて電解液溶媒（プロピレンカーボネート） $10\ \text{ml}$ 中に5分間浸漬させ、浸漬前後の重量変化から吸液量を算出した。

浸漬前の重量 = A (mg)

浸漬後の重量 = B (mg)

吸液量 = B - A

[01 84] 5. 高温保存特性

ラミネート型セルのリチウムイオン二次電池を24時間静置させた後に、 $3\ \text{V} \sim 4.2\ \text{V}$ 、 $0.1\ \text{C}$ の充放電レートにて充放電の操作を2サイクル行し、2サイクル目の放電容量を初期放電容量 C_0 とした。さらに、 $4.2\ \text{V}$ に充電し、 $60\ ^\circ\text{C}$ で4週間保存した後、 $3\ \text{V}$ まで放電し、高温保存後の放電容量 C_1 を測定した。高温保存特性は、 $\Delta CS = C_1 / C_0 \times 100\ (\%)$

で示す容量変化率 A C S にて評価した。この容量変化率 A C S の値が高いほど、高温保存特性に優れることを示す。

[01 85] 実施例 1)

(1 - 1 . 水溶性重合体の製造)

攪拌機付き 5 M P a 耐圧容器に、メタクリル酸 (酸性官能基含有単量体) 3 1 部、エチレンジメタクリレート (架橋性単量体) 0 . 8 部、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルメタクリレート (フッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体) 7 . 5 部、ブチルアクリレート ((メタ) アクリル酸エステル単量体) 5 9 . 2 部、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム (反応性界面活性剤単量体、花王製、商品名「ラテムル P D - 1 0 4 」) 1 . 5 部、イオン交換水 1 5 0 部、及び過硫酸カリウム (重合開始剤) 0 . 5 部を入れ、十分に攪拌した後、6 0 ℃に加温して重合を開始した。重合転化率が 9 6 % になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体 (共重合体 A) を含む混合物を得た。上記水溶性重合体を含む混合物に、1 0 % アンモニア水を添加して、p H 8 に調整し、所望の水溶性重合体を含む水溶液を得た。

[01 86] (1 - 2 . 正極用のバインダー組成物の製造)

重合缶 A に、2 - エチルヘキシルアクリレート 1 0 . 6 5 部、アクリロニトリル 1 . 1 5 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 1 2 部、イオン交換水 7 9 部を加えた。この重合缶 A に、さらに重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0 . 2 部及びイオン交換水 1 0 部を加え、6 0 ℃に加温し、9 0 分攪拌した。

[01 87] また、別の重合缶 B に、2 - エチルヘキシルアクリレート 6 7 部、アクリロニトリル 1 9 部、メタクリル酸 2 . 0 部、アリルメタクリレート 0 . 2 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 7 部及びイオン交換水 4 6 部を加えて攪拌して、エマルジョンを作製した。このエマルジョンを、約 1 8 0 分かけて重合缶 B から重合缶 A に逐次添加した。その後、約 1 2 0 分攪拌して、モノマー消費量が 9 5 % になったところで冷却して反応を終了した。その後、4 % N

a O H 水溶液で p H 調整 し、粒 子 状 バ イ ン ダ ー A （ 共 重 合 体 B ） を 含 む 組 成 物 を 得 た。

[0188] 得られた粒 子 状 バ イ ン ダ ー A の、ガ ラ ス 転 移 温 度 は -32°C 、数 平 均 粒 子 径 は $0.15\text{ }\mu\text{m}$ で あ っ た。粒 子 状 バ イ ン ダ ー A 中 の、（メ タ）ア ク リ ル 酸 エ ス テ ル 単 量 体 単 位 の 含 有 割 合 は 77.6% 、酸 成 分 を 有 す る ビ ニ ル 単 量 体 の 構 造 単 位 は 2.0% 、（メ タ）ア ク リ ロ ニ ト リ ル 単 量 体 単 位 の 含 有 割 合 は 20.2% 、ア リ ル メ タ ク リ レ ー ト の 構 造 単 位 の 含 有 割 合 は 0.2% で あ っ た。

上 記 粒 子 状 バ イ ン ダ ー A を 含 む 組 成 物 に、 5% 水 酸 化 ナ ト リ ウ ム 水 溶 液 を 添 加 し て、p H 8 に 調 整 し た。そ の 後、加 熱 減 圧 蒸 留 に よ っ て 未 反 応 単 量 体 の 除 去 を 行 っ た。そ の 後、 30°C 以 下 ま で 冷 却 し、所 望 の 粒 子 状 バ イ ン ダ ー を 含 む 水 分 散 液 を 得 た。

[0189] 上 記 （1-1. 水 溶 性 重 合 体 の 製 造）で 得 ら れ た 水 溶 性 重 合 体 を 含 む 水 溶 液 を、イ オ ン 交 換 水 で 希 釈 し て、濃 度 を 5% に 調 整 し た。こ れ を、上 記 で 得 ら れ た 粒 子 状 バ イ ン ダ ー を 含 む 水 分 散 液 に、固 形 分 相 当 で 粒 子 状 バ イ ン ダ ー / 水 溶 性 重 合 体 = $95/5$ （重 量 比）と な る よ う に 混 合 し て、正 極 用 の バ イ ン ダ ー 組 成 物 を 得 た。

[0190] （1-3. 正 極 の 製 造）

正 極 活 物 質 と し て 体 積 平 均 粒 子 径 $20\text{ }\mu\text{m}$ で 層 状 構 造 を 有 す る LiCoO_2 を 100 部 と、導 電 助 剤 と し て ア セ チ レ ン ブ ラ ッ ク を 2 部 と、分 散 剤 と し て カ ル ボ キ シ メ チ ル セ ル ロ ー ス の 1% 水 溶 液 （第 一 工 業 製 薬 株 式 会 社 製 「B S H_6」）を 固 形 分 相 当 で 1 部 と、粒 子 状 バ イ ン ダ ー 及 び 水 溶 性 重 合 体 と し て 上 記 （1-2. 正 極 用 の バ イ ン ダ ー 組 成 物 の 製 造）で 得 ら れ た バ イ ン ダ ー 組 成 物 を 固 形 分 相 当 で 1 部 と、イ オ ン 交 換 水 と を 混 合 し た。こ こ で、バ イ ン ダ ー 組 成 物 の 固 形 分 と は、粒 子 状 バ イ ン ダ ー 及 び 水 溶 性 重 合 体 の こ と を 意 味 す る。こ れ ら を プ ラ ネ タ リ ー ミ キ サ ー に よ り 混 合 し、正 極 用 の ス ラ リ ー 組 成 物 を 調 製 し た。こ の 際、イ オ ン 交 換 水 の 量 は、ス ラ リ ー 組 成 物 の 全 固 形 分 濃 度 が 40% と な る 量 と し た。

[01 91] 上記の正極用のスラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、乾燥後の膜厚が $200\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミニウム箔を $0.5\ \text{m/分}$ の速度で $60\ ^\circ\text{C}$ のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、 $120\ ^\circ\text{C}$ にて2分間加熱処理して、正極活物質を有する正極を得た。こうして得られた正極について、密着強度、塗工性、極板の水分量及び電解液注液性を測定した。

[01 92] (1-4. 負極用のスラリー組成物の製造)

ディスパー付きのブラネタリーミキサーに、負極活物質として比表面積 $4\ \text{m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛 (平均粒子径: $24.5\ \mu\text{m}$) を100部、分散剤としてカルボキシメチルセルロースの1%水溶液 (第一工業製薬株式会社製「B S H-12」) を固形分相当で1部加え、イオン交換水で固形分濃度55%に調整した後、 $25\ ^\circ\text{C}$ で60分混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度52%に調整した。その後、さらに $25\ ^\circ\text{C}$ で15分混合し混合液を得た。

[01 93] 上記混合液に、スチレンーブタジエン共重合体 (ガラス転移温度が $-15\ ^\circ\text{C}$) を含む40%水分散液を固形分相当量で1.0部、及びイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が50%となるように調整し、さらに10分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して、流動性の良い負極用のスラリー組成物を得た。

[01 94] (1-5. 負極の製造)

上記 (1-4. 負極用のスラリー組成物の製造) で得られた負極用のスラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が $150\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を $0.5\ \text{m/分}$ の速度で $60\ ^\circ\text{C}$ のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、 $120\ ^\circ\text{C}$ にて2分間加熱処理して負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延して、厚み $80\ \mu\text{m}$ の負極活物質層を有する負極を得た。

[01 95] (1-6. セパレーターの用意)

単層のポリプロピレン製セパレーター（幅 65 mm、長さ 500 mm、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、乾式法により製造、気孔率 55%）を、 $5\times 5\text{ cm}^2$ の正方形に切り抜いた。

[0196] （1-7. リチウムイオン二次電池）

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。上記（1-3. 正極の製造）で得られた正極を、 $4\times 4\text{ cm}^2$ の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。正極の正極活物質層の面上に、上記（1-6. セパレーターの用意）で得られた正方形のセパレーターを配置した。さらに、上記（1-5. 負極の製造）で得られた負極を、 $4\times 4\times 2\text{ cm}^2$ の正方形に切り出し、これをセパレーター上に、負極活物質層側の表面がセパレーターに向かい合うよう配置した。さらに、ビニレンカーボネート（VC）を 1.5%含有する、濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液を充填した。この LiPF_6 溶液の溶媒はエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との混合溶媒（ $\text{EC}/\text{EMC} = 3/7$ （体積比））である。さらに、アルミニウム包材の開口を密封するために、 150°C のヒートシールをしてアルミニウム外装を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

得られたリチウムイオン二次電池について、高温保存特性を評価した。

[0197] 実施例 2)

前記（1-1. 水溶性重合体の製造）において、メタクリル酸の量を 20 部に変更し、ブチルアクリレートの量を 70.2 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0198] 実施例 3)

前記（1-1. 水溶性重合体の製造）において、メタクリル酸の量を 25 部に変更し、ブチルアクリレートの量を 65.2 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0199] 実施例 4)

前記 (1 _ 1. 水溶性重合体の製造) において、メタクリル酸の量を 40 部に変更し、ブチルアクリレー トの量を 50.2 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及び リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0200] 実施例 5)

前記 (1 _ 1. 水溶性重合体の製造) において、メタクリル酸の量を 45 部に変更し、ブチルアクリレー トの量を 45.2 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及び リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0201] 実施例 6)

前記 (1 _ 1. 水溶性重合体の製造) において、エチレンジメタクリレー トの量を 0.1 部に変更し、ブチルアクリレー トの量を 59.9 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及び リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0202] 実施例 7)

前記 (1 _ 1. 水溶性重合体の製造) において、エチレンジメタクリレー トの量を 1.2 部に変更し、ブチルアクリレー トの量を 58.8 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及び リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0203] 実施例 8)

前記 (1 _ 1. 水溶性重合体の製造) において、エチレンジメタクリレー トの量を 1.8 部に変更し、ブチルアクリレー トの量を 58.2 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及び リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0204] 実施例 9)

前記 (1 _ 1. 水溶性重合体の製造) において、エチレンジメタクリレー トの代わりにグリシジルメタクリレー トを用いたこと以外は実施例 1 と同様

にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0205] 実施例 10]

前記 (1-1. 水溶性重合体の製造) において、エチレンジメタクリレート
の代わりにアリルダリシジルエーテルを用いたこと以外は実施例 1 と同様
にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0206] 実施例 11]

前記 (1-1. 水溶性重合体の製造) において、ポリオキシアルキレンア
ルケニルエーテル硫酸アンモニウムの量を 0.4 部に変更し、プチルアクリ
レートの量を 60.3 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極
及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0207] 実施例 12]

前記 (1-1. 水溶性重合体の製造) において、ポリオキシアルキレンア
ルケニルエーテル硫酸アンモニウムの量を 2.5 部に変更し、プチルアクリ
レートの量を 58.2 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極
及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0208] 実施例 13]

前記 (1-1. 水溶性重合体の製造) において、ポリオキシアルキレンア
ルケニルエーテル硫酸アンモニウムの代わりにドデシルベンゼンスルホン酸
ナトリウムを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及びリチウムイ
オン二次電池を製造し、評価した。

[0209] 実施例 14]

前記 (1-1. 水溶性重合体の製造) において、2, 2, 2-トリフルオ
ロエチルメタクリレートを用いなかったこと、及び、プチルアクリレートの
量を 66.7 部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及びリチ
ウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0210] 実施例 15]

前記 (1-1. 水溶性重合体の製造) において、2, 2, 2-トリフルオ
ロエチルメタクリレートの量を 17 部に変更し、プチルアクリレートの量を

49. 7部に変更したこと以外は実施例1と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[021 1] 実施例 16)

前記 (1—1. 水溶性重合体の製造) において、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートに代わってトリフルオロメチルメタクリレートを用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[021 2] 実施例 17)

前記 (1—2. 正極用のバインダー組成物の製造) において、正極用のバインダー組成物における水溶性重合体と粒子状バインダーとの重量比が粒子状バインダー/水溶性重合体 = 99.5/0.5となるようにしたこと以外は実施例1と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[021 3] 実施例 18)

前記 (1—2. 正極用のバインダー組成物の製造) において、正極用のバインダー組成物における水溶性重合体と粒子状バインダーとの重量比が粒子状バインダー/水溶性重合体 = 90.0/10.0となるようにしたこと以外は実施例1と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0214] 実施例 19)

重合缶Aに、2-エチルヘキシルアクリレート11部、アクリロニトリル1部、ラウリル硫酸ナトリウム0.12部、イオン交換水79部を加えた。この重合缶Aに、さらに重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.2部及びイオン交換水10部を加え、60℃に加温し、90分攪拌した。

[021 5] また、別の重合缶Bに、2-エチルヘキシルアクリレート67部、アクリロニトリル19部、イタコン酸2.0部、ラウリル硫酸ナトリウム0.7部及びイオン交換水46部を加えて攪拌して、エマルジョンを作製した。このエマルジョンを、約180分かけて重合缶Bから重合缶Aに逐次添加した。

その後、約 120 分攪拌して、モノマー消費量が 95% になったところで冷却して反応を終了した。その後、4% NaOH 水溶液で pH 調整し、粒子状バインダー B (共重合体 B) を含む組成物を得た。

[021 6] 得られた粒子状バインダー B の、ガラス転移温度は -32°C 、数平均粒子径は $0.18\ \mu\text{m}$ であった。粒子状バインダー B 中の、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は 78%、酸成分を有する単量体の構造単位は 2.0%、(メタ)アクリロニトリル単量体単位の含有割合は 20% であった。

上記粒子状バインダー B を含む組成物に、5% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 8 に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、 30°C 以下まで冷却し、所望の粒子状バインダーを含む水分散液を得た。

[021 7] こうして実施例 19 で製造した粒子状バインダーを含む水分散液を、実施例 1 の (1-2. 正極用のバインダー組成物の製造) で製造した粒子状バインダーを含む水分散液の代わりに用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[021 8] 実施例 20)

重合缶 A に、2-エチルヘキシルアクリレート 10 部、アクリロニトリル 1 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.12 部、イオン交換水 79 部を加えた。この重合缶 A に、さらに重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.2 部及びイオン交換水 10 部を加え、 60°C に加温し、90 分攪拌した。

[021 9] また、別の重合缶 B に、2-エチルヘキシルアクリレート 67 部、アクリロニトリル 18 部、イタコン酸 2.0 部、ヒドロキシエチルアクリレート 2 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.7 部及びイオン交換水 46 部を加えて攪拌して、エマルジョンを作製した。このエマルジョンを、約 180 分かけて重合缶 B から重合缶 A に逐次添加した。その後、約 120 分攪拌して、モノマー消費量が 95% になったところで冷却して反応を終了した。その後、4% NaOH 水溶液で pH 調整し、粒子状バインダー C (共重合体 B) を含む組

成物を得た。

- [0220] 得られた粒子状バインダーCの、ガラス転移温度は -33°C 、数平均粒子径は $0.18\mu\text{m}$ であった。粒子状バインダーC中の、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は77%、酸成分を有する単量体の構造単位は2%、(メタ)アクリロニトリル単量体単位の含有割合は19%、ヒドロキシアルキルアクリレートの構造単位の含有割合は2%であった。

上記粒子状バインダーCを含む組成物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、 30°C 以下まで冷却し、所望の粒子状バインダーを含む水分散液を得た

- [0221] こうして実施例20で製造した粒子状バインダーを含む水分散液を、実施例1の(1-2. 正極用のバインダー組成物の製造)で製造した粒子状バインダーを含む水分散液の代わりに用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

- [0222] 比較例1)

前記(1-2. 正極用のバインダー組成物の製造)において、前記(1-1. 水溶性重合体の製造)で得られた水溶性重合体を含む水溶液と粒子状バインダーを含む水分散液とを混合しないで、粒子状バインダーを含む水分散液をそのまま正極用のバインダー組成物とした。その後、正極用のバインダー組成物として水溶性重合体を含まない前記のバインダー組成物を用いたこと以外は前記(1-3. 正極の製造)〜(1-7. リチウムイオン二次電池)と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

- [0223] 比較例2)

ポリアクリル酸水溶液を、前記(1-1. 水溶性重合体の製造)で得た水溶性重合体を含む水溶液の代わりに用いたこと以外は実施例1の前記(1-2. 正極用のバインダー組成物の製造)〜(1-7. リチウムイオン二次電池)と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

- [0224] 比較例3)

攪拌機付き5 MPa耐圧容器に、メタクリル酸80部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、プチルアクリレート20.0部、イオン交換水150部、及び過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体を含む混合物を得た。上記水溶性重合体を含む混合物に、10%アンモニア水を添加して、pH8に調整し、所望の水溶性重合体を含む水溶液を得た。

[0225] こうして得た水溶性重合体を含む水溶液を、前記(1-1.水溶性重合体の製造)で得た水溶性重合体を含む水溶液の代わりに用いたこと以外は実施例1の前記(1-2.正極用のバインダー組成物の製造)~(1-7.リチウムイオン二次電池)と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0226] 比較例4)

攪拌機付き5 MPa耐圧容器に、メタクリル酸10部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、トリフルオロメチルメタクリレート2.5部、プチルアクリレート87.5部、イオン交換水150部、及び過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体を含む混合物を得た。上記水溶性重合体を含む混合物に、10%アンモニア水を添加して、pH8に調整し、所望の水溶性重合体を含む水溶液を得た。

[0227] こうして得た水溶性重合体を含む水溶液を、前記(1-1.水溶性重合体の製造)で得た水溶性重合体を含む水溶液の代わりに用いたこと以外は実施例1の前記(1-2.正極用のバインダー組成物の製造)~(1-7.リチウムイオン二次電池)と同様にして、正極及びリチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0228] 結果)

前記の実施例及び比較例の結果を、下記の表1~表6に示す。

ここで、表における略称は、それぞれ以下の通りのものを表す。

2 E H A : 2 —エチルヘキシルアクリレート

A N : アクリロニトリル

M A A : メタクリル酸

E D M A : エチレンジメタクリレート

P O A A E : ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム

T F E M A : 2, 2, 2 —トリフルオロエチルメタクリレート

B A : ブチルアクリレート

S D B S : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

T F M M A : トリフルオロメチルメタクリレート

G M A : ダリシジルメタクリレート

A G E : アリルグリシジルエーテル

A M A : アリルメタクリレート

β -H E A : ヒドロキシエチルアクリレート

[0229]

[表 1]

ほ 1. 実施例 1～4 の結果]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
水溶性重合体（共重合体 A）	酸性官能基	種類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	31	20	25	40
	架橋性単量体	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	0.8	0.8	0.8	0.8
	反応性界面活性剤	種類	POAAE	POAAE	POAAE	POAAE
		量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5
	フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	7.5	7.5	7.5	7.5
（メタ）アクリル酸エステル単量体単位	種類	BA	BA	BA	BA	
	量(部)	59.2	70.2	65.2	50.2	
粒子状バインダー（共重合体 B）			2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2
粒子状バインダー／水溶性重合体の含有割合			95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0
塗工性	ピンホール発生個数（個）		2	4	1	1
密着強度	ピール強度(N/m)		13.5	10.7	13.1	13.8
耐久性	極板の水分量(ppm)		262	253	260	269
	注液性(mg)		1.95	1.88	1.91	1.95
	高温保存特性(%)		82	70	80	81

[0230]

[表 2]

[表 2. 実施例 5～8 の結果]

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
水溶性重合体（共重合体 A）	酸性官能基	種類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	45	31	31	31
	架橋性単量体	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	0.8	0.1	1.2	1.8
	反応性界面活性剤	種類	POAAE	POAAE	POAAE	POAAE
		量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5
	フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	7.5	7.5	7.5	7.5
	(メタ)アクリル酸エステル単量体単位	種類	BA	BA	BA	BA
		量(部)	45.2	59.9	58.8	58.2
粒子状バインダー（共重合体 B）			2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2
粒子状バインダー／水溶性重合体の含有割合			95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0
塗工性	ピンホール発生個数	4	2	3	4	
密着強度	ピール強度(N/m)	9.7	12.0	13.6	15.4	
耐久性	極板の水分量(ppm)	280	258	263	256	
	注液性(mg)	1.97	1.93	1.94	1.94	
	高温保存特性(%)	69	82	81	79	

[0231]

[表 3]

[表 3. 実施例 9 ~ 12 の結果]

			実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
水溶性重合体 (共重合体 A)	酸性官能基	種類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	31	31	31	31
	架橋性単量体	種類	GMA	AGE	EDMA	EDMA
		量(部)	0.8	0.8	0.8	0.8
	反応性界面活性剤	種類	POAAE	POAAE	POAAE	POAAE
		量(部)	1.5	1.5	0.4	2.5
	フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	7.5	7.5	7.5	7.5
	(メタ)アクリル酸エステル単量体単位	種類	BA	BA	BA	BA
量(部)		59.2	59.2	60.3	58.2	
粒子状バインダー (共重合体 B)			2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2
粒子状バインダー／水溶性 重合体の含有割合			95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0
塗工性	ピンホール発生個 数		5	7	12	1
密着強 度	ピール強度(N/m)		12.4	12.0	12.9	12.7
耐久 性	極板の水分量 (ppm)		263	268	204	292
	注液性(mg)		1.92	1.93	1.70	1.94
	高温保存特性(%)		79	79	79	78

[0232]

[表4]

[表4. 実施例13～16の結果]

			実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
水溶性重合体（共重合体 A）	酸性官能基	種 類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	31	31	31	31
	架橋性単量体	種 類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	0.8	0.8	0.8	0.8
	反応性界面活性剤	種 類	SDBS	POAAE	POAAE	POAAE
		量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5
	フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体	種 類	TFEMA	なし	TFEMA	TFMMA
		量(部)	7.5	0	17	7.5
（メタ）アクリル酸エステル単量体単位	種 類	BA	BA	BA	BA	
	量(部)	59.2	66.7	49.7	59.2	
粒子状バインダー（共重合体 B）			2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2
粒子状バインダー／水溶性重合体の含有割合			95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0
塗工性	ピンホール発生個数		10	1	4	2
密着強度	ピール強度(N/m)		11.5	12.9	12.1	13.3
耐久性	極板の水分量(ppm)		378	376	186	248
	注液性(mg)		1.96	1.94	1.65	1.90
	高温保存特性(%)		76	79	82	80

[0233]

[表 5]

[表 5. 実施例 17 ~ 20 の結果]

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
水溶性重合体（共重合体 A）	酸性官能基	種類	MAA	MAA	MAA
		量(部)	31	31	31
	架橋性単量体	種類	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	0.8	0.8	0.8
	反応性界面活性剤	種類	POAAE	POAAE	POAAE
		量(部)	1.5	1.5	1.5
	フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	7.5	7.5	7.5
（メタ）アクリル酸エステル単量体単位	種類	BA	BA	BA	
	量(部)	59.2	59.2	59.2	
粒子状バインダー（共重合体 B）		2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/IA =78/20/2	2EHA/AN/IA /βHEA =77/19/2/2
粒子状バインダー／水溶性重合体の含有割合		99.5/0.5	90.0／10.0	95.0／5.0	95.0／5.0
塗工性	ピンホール発生個数	3	1	3	3
密着強度	ピール強度(N/m)	11.8	18.2	13.1	12.5
耐久性	極板の水分量(ppm)	274	184	255	248
	注液性(mg)	1.55	1.99	1.86	1.90
	高温保存特性(%)	81	81	78	75

[0234]

[表6]

[表6. 比較例1～4の結果]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
水溶性重合体（共重合体 A）	酸性官能基	種 類	-	ポリアクリル酸	MAA	MAA
		量(部)			80	10
	架橋性単量体	種 類			-	-
		量(部)			0	0
	反応性界面活性剤	種 類			SDBS	SDBS
		量(部)			1.5	1.5
	フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体	種 類			-	TFMMA
		量(部)			0	2.5
	（メタ）アクリル酸エステル単量体単位	種 類			BA	BA
		量(部)			20	87.5
粒 子 状 バ イ ン ダ ー （ 共 重 合 体 B ）			2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2	2EHA/AN/M AA/AMA =77.65/20.15 /2.0/0.2
粒 子 状 バ イ ン ダ ー／水 溶 性 重 合 体 の 含 有 割 合			100/0	95.0／5.0	95.0／5.0	95.0／5.0
塗 工 性	ピンホール発生個数		20	22	19	20
密 着 強 度	ピール強度(N/m)		9.0	8.0	10.5	9.7
耐 久 性	極板の水分量 (ppm)		250	378	364	240
	注液性(mg)		1.50	1.49	1.57	1.51
	高温保存特性(%)		60	61	63	65

[0235] 検討)

実施例においては、比較例に比べ、ピンホール発生個数が少ない傾向がある。このことから、実施例においては、正極用のスラリー組成物が分散性に優れるために、塗工性が良好であることが分かる。また、このことから、得られた正極活物質層において塗リムラが少なく、また細孔が均一に分布していると考えられる。

[0236] また、実施例においては、比較例に比べ、ピール強度が高い傾向がある。このことから、実施例においては、正極用のスラリー組成物が分散性に優れるために、正極活物質及び導電助剤の偏りが無く、高い密着強度を有していることが分かる。

[0237] さらに、実施例においては、比較例に比べて、電解液の吸液量が多い傾向がある。このことから、実施例においては、正極が優れた注液性を有し、このため、正極における内部抵抗が小さくなっていると考えられる。

[0238] 前記の塗工性、密着強度及び注液性のそれぞれを見ると、一部の実施例よりも比較例の方が良好な結果が得られているものもある。しかし、いずれの実施例においても、塗工性、密着強度及び注液性の全体としては、比較例よりもバランス良く良好な結果が得られている。このように、塗工性、密着強度及び注液性の全体にバランス良く良好な性質を有するため、いずれの実施例においても、優れた高温保存特性が発現しているものと考えられる。また、一般に、塗工性、密着強度及び注液性が良好である場合には高温保存特性だけでなく、出力特性及び高温サイクル特性においても良好な結果が得られることから、本発明の二次電池も、優れた出力特性及び高温サイクル特性を有するものと推認される。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー及び水溶性重合体を含む正極活物質層を備える二次電池用正極であつて、
- 前記水溶性重合体は、酸性官能基含有単量体単位 15 重量% ~ 60 重量%、及び、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 30 重量% ~ 80 重量%を有する共重合体 A を含む、二次電池用正極。
- [請求項2] 前記共重合体 A は、架橋性単量体単位を有する、請求項 1 に記載の二次電池用正極。
- [請求項3] 前記共重合体 A における前記架橋性単量体単位の含有割合が、0.1 重量% ~ 2 重量%である、請求項 2 に記載の二次電池用正極。
- [請求項4] 前記共重合体 A は、反応性界面活性剤単位を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の二次電池用正極。
- [請求項5] 前記共重合体 A における前記反応性界面活性剤単位の含有割合が、0.1 重量% ~ 15 重量%である、請求項 4 に記載の二次電池用正極。
- [請求項6] 前記共重合体 A は、フッ素含有 (メタ)アクリル酸エステル単量体単位を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の二次電池用正極。
- [請求項7] 前記共重合体 A における前記フッ素含有 (メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が、1 重量% ~ 15 重量%である、請求項 6 に記載の二次電池用正極。
- [請求項8] 前記粒子状バインダーは、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び (メタ)アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体 B を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の二次電池用正極。
- [請求項9] 前記共重合体 B における (メタ)アクリロニトリル単量体単位と (メタ)アクリル酸エステル単量体単位との重量比が、「(メタ)アクリロニトリル単量体単位 / (メタ)アクリル酸エステル単量体単位」で 1 / 99 ~ 30 / 70 である、請求項 8 に記載の二次電池用正極。
- [請求項10] 前記粒子状バインダーと前記水溶性重合体との重量比が、粒子状

バインダー/水溶性重合体」で 99.5/0.5 ~ 95/5 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の二次電池用正極。

[請求項 11] 二次電池用正極を構成する正極活物質層を製造するためのスラリー組成物であって、

正極活物質、導電助剤、粒子状バインダー、水溶性重合体及び水を含み、

前記水溶性重合体が、酸性官能基含有単量体単位 15 重量% ~ 60 重量%、及び、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 30 重量% ~ 80 重量%を含む共重合体 A を含む、スラリー組成物。

[請求項 12] 集電体と、この集電体上に設けられた正極活物質層とを備える二次電池用正極の製造方法であって、

請求項 11 記載のスラリー組成物を前記集電体上に塗布した後、この塗布物を乾燥させて前記正極活物質層を得る工程を含む、二次電池用正極の製造方法。

[請求項 13] 正極、負極、電解液及びセパレーターを備え、

前記正極が、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の二次電池用正極である、二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 083738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 62 (2006.01)i, H01M4 / 13 (2010.01)i, H01M4 / 139 (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, H01M4 / 13, H01M4 / 139

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01 / 29917 A1 (ZEON CORP.), 26 April 2001 (26.04.2001), entire text & JP 4461659 B & EP 1244158 A1 & TW 519777 B	1, 2, 4, 5, 8-13 3, 6, 7
Y	WO 2011 / 078212 A1 (ZEON CORP.), 30 June 2011 (30.06.2011), paragraph [0035] & KR 10-2012-0112397 A	3
Y	WO 2011 / 002057 A1 (ZEON CORP.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0045], [0046] & CN 102473918 A & KR 10-2012-0030115 A	3



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

"I" 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 March, 2013 (05.03.13)

Date of mailing of the international search report

12 March, 2013 (12.03.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 083738

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/040562 AI (ZEON CORP.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraph [0030] & EP 2485295 AI & CN 102630353 A & KR 10-2012-0091028 A	6, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62 (2006. 01) i , H01M4/13 (2010. 01) i , H01M4/139 (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 (I P C))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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)
8 年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 01/29917 AI (ZEON CORPORATION) 2001. 04. 26 , 全文 & JP 4461659 B & EP 1244158 A1 & TW 519777 B	1 ,2 ,4 ,5 ,8-13 3 ,6 ,7
Y	W0 2011/078212 AI (ZEON CORPORATION) 2011. 06. 30, [0035] & KR 10-2012-0112397 A	3
Y	W0 2011/002057 AI (ZEON CORPORATION) 2011. 01. 06, [0045] , [0046] & CN 102473918 A & KR 10-2012-0030115 A	3

☒ 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

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「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」
IY 「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」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 隆信

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

4 X

9 4 5 5

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
Y	W0 2011/040562 AI (ZEON CORPORATION) 2011. 04. 07, [0030] & EP 2485295 A1 & CN 102630353 A & KR 10-2012-0091028 A	6 ,7