

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074356 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037914

(22) 国際出願日: 2022年10月11日(11.10.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-178131 2021年10月29日(29.10.2021) JP

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

(72) 発明者: 三輪田 知宏 (MIWATA Tomohiro); 〒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).
足立 祐輔 (ADACHI Yusuke); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

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

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

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, SLURRY COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池負極用バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、非水系二次電池用負極、及び非水系二次電池

(57) Abstract: This binder composition for a non-aqueous secondary battery negative electrode comprises a particulate polymer and water. The particulate polymer is composed of a polymer containing: an ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer unit, an aromatic vinyl monomer unit, and an alkylene structural unit. A binder film formed using the binder composition for a non-aqueous secondary battery negative electrode demonstrates a maximum displacement, as determined by a microcompression testing machine, of 30 μm or less when the binder film is compressed to a maximum load of 20 mN at a loading rate of 0.2975 mN/s.

(57) 要約: 非水系二次電池負極用バインダー組成物は粒子状重合体と水とを含む。粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位と、アルキレン構造単位とを含有する重合体からなる。非水系二次電池負極用バインダー組成物を用いて形成したバインダーフィルムは、微小圧縮試験機を用いてバインダーフィルムを負荷速度0.2975 mN/秒で最大荷重20 mNまで圧縮したときのバインダーフィルムの最大変位量が30 μm以下である。

WO 2023/074356 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池負極用バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、非水系二次電池用負極、及び非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池負極用バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、非水系二次電池用負極、及び非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池（以下、単に「二次電池」と略記する場合がある。）は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そのため、近年では、二次電池の更なる高性能化を目的として、電極等の電池部材の改良が検討されている。

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

[0004] そこで、近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている（例えば特許文献1～3）。

[0005] 特許文献1には、ビニル系単量体から誘導される単位、共役ジエン系単量体又は共役ジエン系重合体から誘導される単位、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位からなる群から選択される1種以上の単位、並びに水溶性重合体から誘導される単位を含む共重合体バインダーを含み、上記共重合体バインダーが所定の湿潤強度を有するバインダー組成物が開示されている。

特許文献2には、動的光散乱法により測定された平均粒子径と、TEM観察により測定された平均粒子径との比の値が所定の範囲内である重合体粒子と、液状媒体とを含有するバインダー組成物が開示されている。

特許文献3には、重合体粒子を含むバインダー組成物であって、当該重合体粒子が、所定の単量体単位を有するブロック重合体と、所定の単量体単位を有しない重合体とを所定の割合で含むバインダー組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2018/182343号
- 特許文献2：国際公開第2016/039067号
- 特許文献3：国際公開第2021/065742号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] ここで、二次電池の負極においては、充放電に伴って、負極に含まれる電極活物質（以下、「負極活物質」と称する。）が膨張及び収縮することがある。そして、負極活物質の膨張及び収縮が繰り返されると、次第に負極が膨らみ、二次電池が変形してサイクル特性などの電気的特性が低下する可能性がある。

そのため、二次電池においては、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制して、サイクル特性などの電気的特性を向上することが求められている。

- [0008] しかし、上記従来のバインダー組成物を用いて形成した負極及び当該負極を用いた二次電池には、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制して、二次電池のサイクル特性を高めるという点において、更なる改善の余地があった。

- [0009] そこで、本発明は、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制して、二次電池のサイクル特性を向上させることができる非水系二次電池負極用バイン

ダー組成物と、当該非水系二次電池負極用バインダー組成物を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物とを提供することを目的とする。

また、本発明は、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、二次電池のサイクル特性を向上させることができる非水系二次電池用負極を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、サイクル特性などの電気的特性に優れる非水系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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、重合体内部が密に架橋されており、かつ、水素化されている粒子状重合体を含むバインダー組成物は、上記架橋と上記水素化との相乗効果によって、充放電の繰り返しに伴う負極活物質の膨張及び収縮に良好に追従し得ることを見出した。そして、本発明者らはさらに検討を重ねた結果、上記粒子状重合体を特定の組成とし、当該粒子状重合体を含むバインダー組成物を特定の性状とすることで、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れの抑制と、二次電池のサイクル特性の向上とを高いレベルで達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[1] 粒子状重合体と、水とを含む、非水系二次電池負極用バインダー組成物であって、前記粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位と、アルキレン構造単位とを含有する重合体からなり、前記非水系二次電池負極用バインダー組成物を用いて形成したバインダーフィルムは、微小圧縮試験機を用いて前記バインダーフィルムを負荷速度0.2975 mN/秒で最大荷重20 mNまで圧縮したときの前記バインダーフィルムの最大変位量が30 μ m以下である、非水系二次電池負極用バインダー組成物である。

このように、所定の単量体単位及び構造単位を含有する重合体からなる粒

子状重合体を含み、かつ、所定の性状を有する組成物を負極用バインダー組成物として用いれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制して、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

なお、本発明において、重合体の「単量体単位」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に含まれる、当該単量体由来の繰り返し単位」を意味する。重合体の各繰り返し単位の「含有割合（質量％）」は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

また、本発明において「バインダーフィルムの最大変位量」は、本明細書の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0012] [2] 上記 [1] の非水系二次電池負極用バインダー組成物は、テトラヒドロフラン（THF）不溶解分量（以下、「THF不溶解分量」ともいう。）が90質量％以上であることが好ましい。THF不溶解分量が90質量％以上であれば、非水系二次電池負極用バインダー組成物を用いて調製される非水系二次電池負極用スラリー組成物の泡立ちを抑制することができる。

なお、本発明において、「THF不溶解分量」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0013] [3] 上記 [1] 又は [2] の非水系二次電池負極用バインダー組成物は、テトラヒドロフラン膨潤度（以下、「THF膨潤度」という。）が300質量％以上1500質量％以下であることが好ましい。THF膨潤度が300質量％以上1500質量％以下であれば、負極活物質などが負極集電体から脱落するのを十分に抑制することができる。

なお、本発明において、「THF膨潤度」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0014] [4] 上記 [1] ～ [3] のいずれかの非水系二次電池負極用バインダー組成物は、前記粒子状重合体がさらに共役ジエン単量体単位を含むことが好ましい。粒子状重合体がさらに共役ジエン単量体単位を含んでいれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れをより抑制して、二次電池のサイクル特性をより向上させることができる。

[0015] [5] 上記 [1] ~ [4] のいずれかの非水系二次電池負極用バインダー組成物は、前記重合体における前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合が10質量%以上60質量%以下であり、前記芳香族ビニル単量体単位の含有割合が10質量%以上60質量%以下であり、前記アルキレン構造単位と前記共役ジエン単量体単位との合計の含有割合が10質量%以上80質量%以下であることが好ましい。粒子状重合体を構成する重合体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、及びアルキレン構造単位と共役ジエン単量体単位との合計の含有割合がそれぞれ上記範囲内であれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを更に抑制して、二次電池のサイクル特性を更に向上させることができる。

[0016] [6] 上記 [1] ~ [5] のいずれかの非水系二次電池負極用バインダー組成物は、前記アルキレン構造単位が、ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位を含むことが好ましい。アルキレン構造単位がブタジエン単位を水素化して得られる構造単位を含んでいれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れをより一層抑制して、二次電池のサイクル特性をより一層向上させることができる。

[0017] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[7] 負極活物質と、上述した [1] ~ [6] の非水系二次電池負極用バインダー組成物のいずれかと、を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物である。このような非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制された負極を形成することができ、当該負極を用いれば、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0018] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[8] 集電体と、前記集電体上に位置する負極合材層とを備える非水系二次電池用負極であって、前記負極合材層が、上記 [7] の非水系二次電池負極用スラリー組成物により形成された層である、非水系二次電池用負極である。このように、上述した二次電池負極用スラリー組成物を用

いて形成された負極合材層を備える非水系二次電池用負極によれば、充放電に伴う負極の膨れが抑制されているため、当該負極を用いれば、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0019] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[9] 正極と、負極と、セパレータと、電解液とを備える非水系二次電池であって、前記負極が、上記[8]の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池である。上述した非水系二次電池用負極を使用すれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、サイクル特性などの電気的特性に優れた非水系二次電池が得られる。

発明の効果

[0020] 本発明の非水系二次電池負極用バインダー組成物及び非水系二次電池負極用スラリー組成物によれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制して、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

また、本発明の非水系二次電池用負極は、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

そして、本発明の非水系二次電池は、負極の膨れが抑制されており、サイクル特性などの電気的特性に優れる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池負極用バインダー組成物は、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製に用いられる。そして、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の負極の形成に用いることができる。さらに、本発明の非水系二次電池用負極は、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物から形成される負極合材層を備える。また、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物を用いて形成した非水系二次電池用負極を備えることを特徴とする。

[0022] (非水系二次電池負極用バインダー組成物)

本発明の非水系二次電池負極用バインダー組成物（以下、単に「負極用バインダー組成物」と称することがある。）は、粒子状重合体と、分散媒としての水を含み、任意にその他の成分をさらに含有する。

[0023] そして、本発明の負極用バインダー組成物は、上述した粒子状重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位と、アルキレン構造単位とを含む重合体からなり、当該負極用バインダー組成物を用いて形成したバインダーフィルムは、当該バインダーフィルムを所定の条件で圧縮したときの最大変位量が30 μ m以下であることを特徴とする。

[0024] したがって、本発明の負極用バインダー組成物を用いれば、充放電の繰り返しに伴う膨れが抑制された非水系二次電池用負極を形成することができ、当該非水系二次電池用負極を用いれば、サイクル特性に優れた二次電池が得られる。

以下、本発明の負極用バインダー組成物に含まれる粒子状重合体について説明する。

[0025] <粒子状重合体>

粒子状重合体は、本発明の負極用バインダー組成物を用いて負極を形成した際に、得られた負極において、負極合材層に含まれる成分（負極活物質）が負極集電体から脱落しないように保持し得る成分である。

[0026] ここで、粒子状重合体は、電解液に浸漬された際に、電解液を吸収して膨潤しながらも粒子状の形状を維持し、負極活物質同士又は負極活物質と集電体とを結着させ、負極活物質などが負極集電体から脱落するのを防ぐ。また、粒子状重合体は、負極合材層に含まれる負極活物質以外の粒子をも結着し、負極合材層の強度を維持する役割も果たしている。

[0027] そして、本発明の負極用バインダー組成物に含まれる粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位と、アルキレン構造単位とを含有し、任意に、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、及びアルキレン構造単位以外の単量体単位（

以下、「その他の単量体単位」という。)を含む重合体からなる。

[0028] [エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位]

エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を形成し得るエチレン性不飽和カルボン酸単量体は、通常、カルボキシル基中のヒドロキシル基以外にヒドロキシル基(-OH)を有さない。

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びその誘導体、エチレン性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等が挙げられる。なお、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、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。

[0029] エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が挙げられる。

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

エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、ジアクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸等が挙げられる。

エチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体としては、例えば、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が挙げられる。

[0030] エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、分子中にエチレン性不飽和結合(C=C)を1つ有する単官能エチレン性不飽和カルボン酸単量体が好ましい。また、重合性の観点からは、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びエチレン性不飽和ジカルボン

酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸がより好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸が更に好ましい。

[0031] 粒子状重合体を構成する重合体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合は、粒子状重合体を構成する重合体中の全繰り返し単位（単量体単位と構造単位との合計）を100質量%とした場合に、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合が上記下限値以上であれば、負極集電体からの負極活物質などの脱落を抑制して、耐脱落性により優れる負極を形成することができる。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合が上記上限値以下であれば、泡立ちがより抑制されたスラリー組成物が得られる。

[0032] [芳香族ビニル単量体単位]

芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、スチレンスルホン酸及びその塩、 α -メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、並びに、ビニルナフタレン等の芳香族モノビニル化合物等が挙げられる。中でも、スチレン及びその誘導体が好ましい。これらは1種を単独で、又は、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

[0033] 粒子状重合体を構成する重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、重合体中の全繰り返し単位（単量体単位と構造単位との合計）を100質量%とした場合に、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましく、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが更に好ましい。芳香族ビニル単量体単位の割合が上記下限値以上であれば、密着性により優れる負極が得られる。また、芳香族ビニル単量体単位の割合が上記上限値以下であれば、柔軟性に優

れる負極が得られる。

[0034] [アルキレン構造単位]

アルキレン構造単位は、一般式： $-C_nH_{2n}-$ [ただし、 n は2以上の整数] で表わされるアルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。

ここで、アルキレン構造単位は、直鎖状であっても分岐状であってもよいが、アルキレン構造単位は直鎖状、すなわち直鎖アルキレン構造単位であることが好ましい。また、アルキレン構造単位の炭素数は4以上である（すなわち、上記一般式の n が4以上の整数である）ことが好ましい。

[0035] なお、重合体へのアルキレン構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば以下の(1)又は(2)の方法：

(1) 共役ジエン単量体を含む単量体組成物から重合体を調製し、当該重合体に水素添加することで、共役ジエン単量体単位をアルキレン構造単位に変換する方法

(2) 1-オレフィン単量体（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなど）を含む単量体組成物から重合体を調製する方法が挙げられる。これらの中でも、(1)の方法が重合体の製造が容易であり好ましい。

[0036] そして、上記(1)の方法で用いる共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの炭素数4以上の共役ジエン化合物が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、アルキレン構造単位は、共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位（共役ジエン水素化物単位）であることが好ましく、ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位（ブタジエン水素化物単位）であることがより好ましく、1,3-ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位（1,3-ブタジエン水素化物単位）であることが更に好ましい。アルキレン構造単位がブタジエン単位を水素化して得られる構造単位を含んでいれば、非水系二次電池内における粒子状重合体の結着性を高めることができる

。

[0037] ここで、共役ジエン単量体単位の選択的な水素化は、例えば、油層水素化法や水層水素化法などの公知の方法を用いて行うことができる。

また、上記（２）の方法で用いる１－オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン等が挙げられる。

なお、上述した共役ジエン単量体や１－オレフィン単量体は、１種を単独で、又は、２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0038] なお、粒子状重合体は、アルキレン構造単位に加えて、共役ジエン単量体単体を更に含むことが好ましい。

そして、粒子状重合体を構成する重合体におけるアルキレン構造単位と共役ジエン単量体単位との合計の含有割合は、重合体中の全繰返し単位（単量体単位と構造単位との合計）を１００質量%とした場合に、１０質量%以上であることが好ましく、１５質量%以上であることがより好ましく、２０質量%以上であることが更に好ましく、３０質量%以上であることが特に好ましく、８０質量%以下であることが好ましく、７０質量%以下であることがより好ましく、６０質量%以下であることが更に好ましく、５０質量%以下であることが特に好ましい。アルキレン構造単位と共役ジエン単量体単位との合計の含有割合が上記範囲内であれば、充放電の繰返しに伴う負極の膨れを更に抑制することができる。

[0039] [その他の単量体単位]

粒子状重合体は、本発明の目的を損なわない範囲において、上述したエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、及びアルキレン構造単位以外のその他の単量体単位を含有してもよい。その他の単量体単位としては、特に限定されることなく、上述したエチレン性不飽和カルボン酸単量体、芳香族ビニル単量体、及び共役ジエン単量体と共重合可能な既知の単量体に由来する繰返し単位が挙げられる。

[0040] [粒子状重合体の調製方法]

粒子状重合体の調製方法は特に限定されないが、粒子状重合体は、例えば

、上述した単量体を含む単量体組成物を、任意に連鎖移動剤の存在下において重合して重合体前駆体を得た後、得られた重合体前駆体を水素化（水素添加）することで調製することができる。

[0041] ここで、重合様式は、特に限定されないが、粒子状重合体を構成する重合体の内部を密に架橋して、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを更に抑制する観点から、乳化重合法によりラテックス状の重合体前駆体を得た後、得られた重合体前駆体を水素化することが好ましい。なお、乳化重合は、常法に従い行うことができる。また、乳化重合においては、シード粒子を用いるシード重合を採用してもよい。

[0042] なお、粒子状重合体の調製に用いる単量体組成物中の各単量体の含有割合は、粒子状重合体を構成する重合体における単量体単位（繰り返し単位）の含有割合に準じて定めることができる。

[0043] そして、重合反応に際しては、その重合系には、連鎖移動剤（分子量調整剤）が含まれていることが好ましい。

連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ステアシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物；ターピノレン；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物；2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物；アリルアルコール等のアリル化合物；ジクロロメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物；チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシルチオグリコレート等のチオ化合物；ジフェニルエチレン； α -メチルスチレンダイマー；等が挙げられる。これらの中でも、*t*-ドデシルメルカプタンが好ましい。

なお、上述した連鎖移動剤は、1種類を単独で使用してもよいし、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] 連鎖移動剤の使用量は、単量体の使用量100質量部に対して、0.03質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部以上であることが更に好ましく、2.0質量部以下であることが好ましく、1.8質量部以下であることがより好ましく、1.0質量部以下であることが更に好ましく、0.8質量部以下であることが特に好ましい。連鎖移動剤の使用量が上記範囲内であれば、粒子状重合体を構成する重合体内部を更に密に架橋して、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを更に抑制することができる。

[0045] 重合反応に際しては、連鎖移動剤の他に、乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤等の一般に用いられる添加剤を使用できる。これらの添加剤の使用量は、一般に使用される量とすることができる。

[0046] 重合反応時の最高温度は、80℃を超えることが好ましく、85℃以上であることがより好ましく、100℃未満であることが好ましく、95℃以下であることがより好ましい。最高温度が上記範囲内であれば、粒子状重合体を構成する重合体をより一層密に架橋して、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れをより一層抑制することができる。

[0047] 重合反応において、80℃を超える温度の継続時間は、1時間以上であることが好ましく、2時間以上であることがより好ましく、3時間以上であることが更に好ましく、7時間以下であることが好ましく、6時間以下であることがより好ましく、5時間以下であることが更に好ましい。該温度は、85℃以上でもよく、100℃未満でもよく、95℃以下でもよい。80℃を超える温度の継続時間が上記範囲内であれば、粒子状重合体内部の架橋度を更に一層密に架橋して、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを更に一層抑制することができる。

[0048] <溶媒>

本発明の負極用バインダー組成物は、溶媒として水を含むことを必要とするが、それ以外に、少量の有機溶媒を含んでもよい。

[0049] <その他の成分>

本発明の負極用バインダー組成物は、本発明の目的を損なわない範囲において、上記成分以外の成分（その他の成分）を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、酸化防止剤、消泡剤、分散剤等が挙げられる。

その他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0050] <非水系二次電池負極用バインダー組成物の調製方法>

本発明の負極用バインダー組成物は、特に限定されることなく、粒子状重合体と、任意に用いられるその他の成分等とを水の存在下で混合して調製できる。なお、粒子状重合体の分散液を用いてバインダー組成物を調製する場合には、分散液が含有している液分をそのまま負極用バインダー組成物の媒体として利用してもよい。

[0051] <非水系二次電池負極用バインダー組成物の性状>

そして、本発明の負極用バインダー組成物は、負極用バインダー組成物を用いて形成したバインダーフィルムを負荷速度0.2975 mN/秒で最大荷重20 mNまで圧縮したときの当該バインダーフィルムの最大変位量が30 μ m以下であり、25 μ m以下であることが好ましく、15 μ m以下であることが更に好ましい。バインダーフィルムの最大変位量が30 μ m以下であれば、充放電の繰り返しによる負極の膨れや、負極活物質などが負極集電体から脱落することを十分に抑制して、二次電池のサイクル特性を十分に高めることができる。

なお、バインダーフィルムの最大変位量は、粒子状重合体を構成する重合体を調製する際の連鎖移動剤及び単量体の使用量、並びに重合及び水素化条件等により調整することができる。

[0052] また、本発明の負極用バインダー組成物は、テトラヒドロフラン（THF）不溶解分量が90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。THF不溶解分が90質量%以上であれば、当該負極用バインダー組成物を用いることで、泡立ちが抑制された負極用スラリー

組成物を調製することができる。

[0053] また、本発明の負極用バインダー組成物は、テトラヒドロフラン（THF）膨潤度が300質量%以上であることが好ましく、400質量%以上であることがより好ましく、600質量%以上であることが更に好ましく、1500質量%以下であることが好ましく、1200質量%以下であることがより好ましく、1000質量%以下であることが更に好ましい。THF膨潤度が上記範囲内であれば、負極活物質などが負極合材層から脱落することをより一層抑制して、二次電池のサイクル特性をより一層高めることができる。

[0054] なお、THF不溶解分量及びTHF膨潤度は、粒子状重合体を構成する重合体を調製する際の、連鎖移動剤及び単量体の使用量、並びに重合及び水素化条件等により調整することができる。

[0055] （非水系二次電池負極用スラリー組成物）

本発明の非水系二次電池負極用スラリー組成物（以下、単に「負極用スラリー組成物」と称することもある。）は、負極活物質と、上述した負極用バインダー組成物とを含む水系のスラリー組成物である。なお、本発明の負極用スラリー組成物は、負極活物質及び負極用バインダー組成物以外に、後述するその他の成分を含有していてもよい。

[0056] そして、本発明の負極用スラリー組成物は、本発明の負極用バインダー組成物を含んでいるので、当該負極用スラリー組成物を用いれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させ得る負極を形成することができる。

[0057] <負極活物質>

負極活物質は、二次電池の負極において電子の受け渡しをする物質である。以下、リチウムイオン二次電池の負極において使用する負極活物質を例に挙げて説明する。

[0058] リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、通常は、リチウムを吸蔵及び放出し得る物質を用いる。リチウムを吸蔵及び放出し得る物質としては、例えば、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、及び、これらを組み合わせ

せた負極活物質などが挙げられる。

[0059] [炭素系負極活物質]

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

[0060] 炭素質材料は、炭素前駆体を2000℃以下で熱処理して炭素化させることによって得られる、黒鉛化度の低い（すなわち、結晶性の低い）材料である。なお、炭素化させる際の熱処理温度の下限は特に限定されないが、例えば500℃以上とすることができる。

そして、炭素質材料としては、例えば、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素や、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素などが挙げられる。

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

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

[0061] 黒鉛質材料は、易黒鉛性炭素を2000℃以上で熱処理することによって得られる、黒鉛に近い高い結晶性を有する材料である。なお、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば5000℃以下とすることができる。

そして、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。

ここで、人造黒鉛としては、例えば、易黒鉛性炭素を含んだ炭素を主に2500℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

- [0062] 金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が500mAh/g以上である活物質をいう。金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Ti等）及びその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物等が用いられる。
- [0063] そして、金属系負極活物質の中でも、ケイ素を含む活物質（シリコン系負極活物質）が好ましい。シリコン系負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池を高容量化することができるからである。
- [0064] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Si）、ケイ素とコバルト、ニッケル、鉄などとの合金、 SiO_x 、Si含有材料と炭素材料との混合物、Si含有材料を導電性カーボンで被覆又は複合化してなるSi含有材料と導電性カーボンとの複合化物などが挙げられる。
- [0065] ここで、 SiO_x は、SiO及び SiO_2 の少なくとも一方と、Siとを含有する化合物であり、xは、通常、0.01以上2未満である。そして、 SiO_x は、例えば、一酸化ケイ素（SiO）の不均化反応を利用して形成することができる。具体的には、 SiO_x は、SiOを、任意にポリビニルアルコールなどのポリマーの存在下で熱処理し、ケイ素と二酸化ケイ素とを生成させることにより、調製することができる。なお、熱処理は、SiOと、任意にポリマーとを粉碎混合した後、不活性ガス雰囲気下で行うことができる。
- [0066] Si含有材料と炭素材料との混合物としては、ケイ素や SiO_x などのSi含有材料と、炭素質材料や黒鉛質材料などの炭素材料とを、任意にポリビニルアルコールなどのポリマーの存在下で粉碎混合したものが挙げられる。なお、炭素質材料や黒鉛質材料としては、炭素系負極活物質として使用し得る材料を用いることができる。
- [0067] Si含有材料と導電性カーボンとの複合化物としては、例えば、SiOと

、ポリビニルアルコールなどのポリマーと、任意に炭素材料との粉碎混合物を、例えば不活性ガス雰囲気下で熱処理してなる化合物を挙げることができる。ここで、粉碎混合物を熱処理する際の温度が高い場合には、炭化したポリマーや任意成分として配合した炭素材料よりなる導電性カーボンのマトリックス中にSiOの不均化反応により生成したSiO_xが分散した複合物(Si-SiO_x-C複合体)が生成する。また、粉碎混合物を熱処理する際の温度が比較的低い場合には、SiO中のSiの一部が導電性カーボンで置換された複合物(SiO-C)が生成する。

[0068] そして、シリコン系負極活物質を用いる場合には、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れの発生を十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池を高容量化する観点からは、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質との混合物を負極活物質として用いることが好ましい。

[0069] ここで、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質との混合物を負極活物質として用いる場合、負極の膨れの発生を十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池を十分に高容量化する観点からは、炭素系負極活物質として人造黒鉛を使用することが好ましく、シリコン系負極活物質としてSi、SiO_x、Si含有材料と炭素材料との混合物及びSi含有材料と導電性カーボンとの複合物からなる群より選択される一種以上を用いることが好ましく、シリコン系負極活物質としてSi含有材料と導電性カーボンとの複合物を用いることがより好ましく、導電性カーボンのマトリックス中にSiO_xが分散した複合物(Si-SiO_x-C複合体)を用いることが更に好ましい。これらの負極活物質は、比較的大量のリチウムを吸蔵及び放出し得る一方で、リチウムを吸蔵及び放出した際の体積変化が比較的小さい。したがって、これらの負極活物質を用いれば、充放電時の負極活物質の体積変化の増大を抑制しつつ、負極用スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができる。

[0070] また、炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質との混合物を負極活物質

として用いる場合、負極の膨れの発生を十分に抑制しつつリチウムイオン二次電池を十分に高容量化する観点からは、負極活物質は、炭素系負極活物質100質量部当たりシリコン系負極活物質を1~100質量部含むことが好ましく、1~15質量部含むことが更に好ましく、1~6質量部含むことが特に好ましい。炭素系負極活物質100質量部当たりのシリコン系負極活物質の量を1質量部以上とすれば、リチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができる。また、炭素系負極活物質100質量部当たりのシリコン系負極活物質の量を100質量部以下とすれば、負極の膨れの発生を十分に抑制することができる。なお、負極活物質の粒径や比表面積は、特に限定されることなく、従来使用されている負極活物質と同様とすることができる。

[0071] <負極用バインダー組成物>

本発明の負極用スラリー組成物に用いる負極用バインダー組成物としては、上述した粒子状重合体及び水を含む本発明の負極用バインダー組成物を用いる。

そして、本発明の負極用スラリー組成物は、粒子状重合体を、負極活物質100質量部当たり0.1質量部以上含むことが好ましく、0.5質量部以上含むことがより好ましく、1質量部以上含有することが更に好ましく、20質量部以下含むことが好ましく、10質量部以下含むことがより好ましく、5質量部以下含むことが更に好ましい。負極用スラリー組成物中の粒子状重合体の含有量が上記範囲内であれば、粒子状重合体の量が負極活物質の膨張と収縮に好適に追従するのに十分となり、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に優れたものとすることができる。

[0072] <その他の成分>

本発明の負極用スラリー組成物は、上記成分の他に、カルボキシメチルセルロースやポリアクリル酸などの水溶性重合体、導電材、補強材、レベリング剤、電解液添加剤などの成分を含有していてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のもの、例えば国際公開第2012/115096号に記載のものを使用することができる。これ

らの成分は、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用いてもよい。また、これらのその他の成分は、該成分を配合した本発明のバインダー組成物を使用することにより、本発明の負極用スラリー組成物に含有させてもよい。

[0073] <非水系二次電池負極用スラリー組成物の調製方法>

本発明の負極用スラリー組成物の調製方法は、特に限定されず、例えば、上述した負極活物質と、負極用バインダー組成物と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、水の存在下で混合して調製することができる。

なお、負極用スラリー組成物の調製に用いる媒体には、負極用バインダー組成物に含まれていたものも含まれる。また、混合方法は特に制限されないが、通常用いられ得る攪拌機及び分散機等を用いて混合できる。

[0074] (非水系二次電池用負極)

本発明の非水系二次電池用負極（以下、単に「負極」ともいう。）は、集電体と、集電体上に位置する負極合材層とを備え、当該負極合材層は、上述した負極用スラリー組成物を用いて形成された層である。本発明の負極は、本発明の負極用スラリー組成物を用いて負極合材層を備えているので、充放電の繰り返しに伴う膨れが抑制されており、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

[0075] <負極合材層>

負極合材層は、本発明の負極用スラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、負極活物質と、粒子状重合体に由来する成分とを含み、任意に、その他の成分を更に含む得る。なお、負極合材層中に含まれている各成分は、本発明の負極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、負極用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。また、粒子状重合体は、負極用バインダー組成物及び負極用スラリー組成物中では粒子形状で存在するが、負極用スラリー組成物を用いて形成された負極合材層中では、粒子形状でもよいし、その他の任意の形状でもよい。

[0076] <集電体>

負極の集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等からなる集電体を用い得る。負極の集電体としては、銅箔が特に好ましい。なお、これらの材料は、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。

[0077] <負極の製造方法>

本発明の負極は、例えば、集電体上に、上述した負極用スラリー組成物を塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布された負極用スラリー組成物を乾燥し、集電体上に負極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経ることで製造される。

[0078] [塗布工程]

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

[0079] ここで、負極用スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては銅箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0080] [乾燥工程]

集電体上の負極用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定され

ず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上の負極用スラリー組成物を乾燥することで、集電体上に負極合材層を形成し、集電体と負極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用負極を得ることができる。

[0081] なお、乾燥工程の後、金型プレス又はロールプレスなどを用い、負極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、負極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。

[0082] (非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、電解液とを備えている。そして、本発明の非水系二次電池は、負極として、本発明の負極を備えているため、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

なお、以下では、一例として二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は以下に示す一例に限定されるものではない。

[0083] <正極>

正極としては、二次電池用正極として用いられる既知の正極を用いることができる。具体的には、正極としては、例えば、正極合材層を集電体上に形成してなる正極を用いることができる。

なお、集電体としては、アルミニウム等の金属材料からなるものを用いることができる。また、正極合材層としては、既知の正極活物質と、導電材と、結着材とを含む層を用いることができる。

[0084] <セパレータ>

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば、特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積当たりの容量を高くすることができるという

点より、ポリオレフィン系の樹脂（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）からなる微多孔膜が好ましい。

[0085] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 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。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、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。

[0086] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート（VC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類を用いることが好ましい。通常、用いる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傾向があるので、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。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加することができる。

[0087] <二次電池の製造方法>

本発明の二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。ここで、本発明の二次電池では、上述した負極を使用する。なお、本発明の二次電池には、二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、いずれであってもよい。

実施例

[0088] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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

また、重合体が共役ジエン単量体単位を含む重合体を水素化してなる重合体水素化物である場合に、重合体水素化物における、水素化前の共役ジエン単量体単位と、水素化された共役ジエン単量体単位としてのアルキレン構造単位との合計の含有割合は、重合体の重合に用いた全単量体に占める、共役ジエン単量体の比率（仕込み比）と一致する。

実施例及び比較例において、各種測定及び評価は以下のようにして実施した。

[0089] <テトラヒドロフラン（THF）不溶解分量>

実施例及び比較例において調製した負極用バインダー組成物を、シャーレへ固形分1.5gとなるように滴下した。次いで、22～25℃の環境下で

24時間乾燥させ、さらに110℃で1時間乾燥させてフィルムを得た。得られたフィルムを裁断してフィルム片を得、フィルム片の質量(w0)を計測した。このフィルム片を、75mLのテトラヒドロフラン(THF)に24時間、25℃にて浸漬した。その後、THFから引き揚げたフィルム片を105℃で3時間真空乾燥して、フィルム片の質量(w1)を計測した。そして、下記式に従ってTHF不溶解分量(質量%)を算出した。

$$\text{THF不溶解分量(質量\%)} = (w1 / w0) \times 100$$

[0090] <テトラヒドロフラン(THF)膨潤度>

実施例及び比較例において調製した負極用バインダー組成物を、シャーレへ固形分1.5gとなるように滴下した。次いで、22~25℃の環境下で24時間乾燥させ、さらに110℃で1時間乾燥させてフィルムを得た。得られたフィルムを裁断してフィルム片を得、フィルム片の質量(w0)を計測した。このフィルム片を、75mLのテトラヒドロフラン(THF)に24時間、25℃にて浸漬した。浸漬後、THFから引き揚げたフィルム片を1分間ドラフト下に静置した。その後、フィルム片の質量(w1)を計測した。そして、下記式にしたがってTHF膨潤度(質量%)を算出した。

$$\text{THF膨潤度(質量\%)} = (w1 / w0) \times 100$$

[0091] <バインダーフィルムの最大変位量>

実施例及び比較例で調製した負極用バインダー組成物を、シャーレへ固形分4.0gとなるように滴下した。次いで、22~25℃の環境下で24時間乾燥させ、さらに140℃で10時間乾燥させて膜厚500μmのバインダーフィルムを得た。その後、得られたバインダーフィルムについて、微小圧縮試験機(株式会社島津製作所製、「MCT-W500」)を用いて微小圧縮試験を行った。具体的には、円錐台形の圧子(円錐角:120°、圧子先端の直径:200μm)をバインダーフィルム表面に当接させ、当該圧子を用いてバインダーフィルムを膜厚方向に荷重速度0.2975mN/秒で最大荷重20mNまで圧縮し、その後除荷した。バインダーフィルムと圧子が接した点を変位の0点として、横軸に変位、縦軸に荷重をプロットした荷

重変位曲線を作成した。そして、最大荷重である20 mNまで圧縮した際の変位量を最大変位量として読み取った。バインダーフィルムの最大変位量が小さいほど、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れの抑制と、負極合材層からの負極活物質などの脱落の抑制とが高いレベルで達成されていることを意味する。

[0092] <負極用スラリー組成物の泡立ち>

実施例及び比較例で調製した負極用スラリー組成物を、内径6 cmの容器に100 g入れ、直径3 cmの鋸歯ディスクタービン型の羽根を取り付けたディスペーを用いて、負極用スラリー組成物を5分間2000 rpmで攪拌した。その後、負極用スラリー組成物を加圧対応のケースに入れ、窒素ガスでケース内圧0.1 MPaとし、3分間保持した。ケースから負極用スラリー組成物を取り出した後、20倍ルーペを使用して、負極用スラリー組成物の液面に存在する直径0.1 mm以上の気泡の数を数えた。

気泡の数が少ないほど、負極用スラリー組成物の泡立ちが抑制されていることを示す。

A：気泡の数が1個以下

B：気泡の数が2個以上6個未満

C：気泡の数が6個以上10個未満

[0093] <負極の膨れ>

実施例及び比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電極が電解液に浸漬されている状態で、温度25℃の環境下で5時間静置した。次に、静置した二次電池を、温度25℃の環境下、レート0.2 Cの定電流法にてセル電圧3.65 Vまで充電した。その後、充電したリチウムイオン二次電池に対して、温度60℃の環境下、12時間、エージング処理を行った。続けて、エージング処理を行ったリチウムイオン二次電池を、温度25℃の環境下、レート0.2 Cの定電流法にてセル電圧3.00 Vまで放電した。そして、放電処理を行ったリチウムイオン二次電池を解体し、負極全体の厚みから集電体の厚みを除いた値を、サイクル前の負極の厚み(d0)とした。

次に、再度リチウムイオン二次電池を組み立て、組み立てられたリチウムイオン二次電池に対し、温度25℃の環境下、セル電圧4.20V~3.00V、充放電レート1Cの条件にて充放電操作を50サイクル行った。最後に、充放電操作を50サイクル行った後のリチウムイオン二次電池に対し、温度25℃の環境下、レート1Cにて充電を行った。そして、充電された状態のリチウムイオン二次電池を解体して負極を取り出し、負極全体の厚みから集電体の厚みを除いた値を、サイクル後の負極の厚み(d1)とした。そして、サイクル前の負極の厚み(d0)に対する、サイクル後の負極の厚み(d1)の変化率を、サイクル後の負極の膨らみ = $\{(d1 - d0) / d0\} \times 100$ (%) として求め、以下の基準により負極の膨れを評価した。サイクル後の負極の膨れが小さいほど、充放電サイクルを繰り返しても負極合材層の構造が保たれており、リチウムイオン二次電池が長寿命であることを示す。

- A : サイクル後の負極の膨れが25%未満
- B : サイクル後の負極の膨れが25%以上30%未満
- C : サイクル後の負極の膨れが30%以上35%未満
- D : サイクル後の負極の膨れが35%以上

[0094] <耐脱落性>

実施例及び比較例において作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で、6時間静置した。次に温度25℃、0.1Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。その後、0.2Cで4.2Vまで充電、0.2Cで3.0Vまで放電した状態でセルを解体し、負極を取り出した。取り出した負極をジエチルカーボネートで洗浄し、負極表面を目視にて観察し、以下の基準で評価した。負極表面の割れや剥離が少ないほど、負極活物質などが負極集電体から脱落することが抑制されており、耐脱落性に優れることを示す。

- A : 負極表面全体の面積の0%以上10%未満で割れ、剥離が確認された

。

B：負極表面全体の面積の10%以上15%未満で割れ、剥離が観察された。

C：負極表面全体の面積の15%以上25%未満で割れ、剥離が観察された。

D：負極表面全体の面積の25%以上で割れ、剥離が観察された。

[0095] <サイクル特性>

実施例及び比較例において作製したリチウムイオン二次電池を用いて、サイクル特性を評価した。

具体的には、まず、リチウムイオン二次電池について、電解液注液、エージング処理及びコンディショニング処理を行った。その後、温度25℃の環境下で、0.5Cの定電流法によって、セル電圧4.20Vまで充電し、セル電圧2.75Vまで放電する充放電の操作を行い、初期容量C0を測定した。この充放電を更に繰り返し、50サイクル後の容量C1を測定した。そして、下記式に従って容量維持率C2を算出した。

$$C2(\%) = (C1 / C0) \times 100$$

この容量維持率C2の値が大きいほど、リチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れることを示す。

A：容量維持率C2が90%以上

B：容量維持率C2が85%以上90%未満

C：容量維持率C2が80%以上85%未満

D：容量維持率C2が80%未満

[0096] (実施例1)

<負極用バインダー組成物の調製>

[重合体前駆体の調製]

攪拌機付き5MPa耐圧容器Aに、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてのメタクリル酸0.1部と、芳香族ビニル単量体としてのスチレン2.1部と、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン3.4部と、乳化剤

としてのドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩0.23部と、イオン交換水15部と、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.017部とを入れ、混合物Aを得た。混合物Aを十分に攪拌した後、57℃に加温して重合を開始させ5時間反応させた。その後、70℃とし、さらに4時間反応させてシード粒子を得た。

別途、攪拌機付き5MPa耐圧容器Bに、エチレン性不飽和カルボン酸基単量体としてのアクリル酸18.9部と、芳香族ビニル単量体としてのスチレン31.5部と、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン44部と、連鎖移動剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.5部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム0.20部と、イオン交換水44部とを入れて、混合物Bを得た。

シード粒子を得た後の耐圧容器Aの内容物の温度を75℃に加温し、耐圧容器Aに混合物Bを5時間かけて添加した。これと同時に、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5部の耐圧容器Aへの添加を開始して、重合を開始させた。なお、単量体組成物全体としては、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単量体としてメタクリル酸0.1部及びアクリル酸18.9部、芳香族ビニル単量体としてスチレン33.6部、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン47.4部となる。

混合物Bの全量添加が完了した後、さらに90℃に加温して4時間反応させた。

重合転化率が97%になった時点で冷却して反応を停止し、重合体を含む混合物を得た。次いで、得られた混合物に、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。さらにその後冷却して、重合体前駆体を得た。

〔重合体前駆体の水素添加反応〕

次に、得られた重合体前駆体に対して水を添加し、全固形分濃度12%の重合体溶液400mL（全固形分48g）を調製した。この重合体溶液を、攪拌機付きの1リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流し

て重合体溶液中の溶存酸素を除去した。その後、水素添加反応触媒として、酢酸パラジウム75mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加した水180mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃に加温し、6時間水素添加反応（第一段階の水素添加反応）させた。

次いで、オートクレーブを大気圧まで戻し、さらに水素添加反応触媒として、酢酸パラジウム25mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加した水60mLに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃に加温し、6時間水素添加反応（第二段階の水素添加反応）させた。そして、所望の粒子状重合体を含む負極用バインダー組成物を得た。

得られた負極用バインダー組成物を用いてTHF不溶解分量、THF膨潤度、及び、バインダーフィルムの最大変位量を求めた。結果を表1に示す。

[0097] <負極用スラリー組成物の調製>

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、炭素系負極活物質としての人造黒鉛90.2部と、シリコン系負極活物質としてのSiO_x6.8部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液2.0部（固形分相当量）とを加えた。さらに、イオン交換水を加えて固形分濃度が61.5%となるように調整し、その後、室温下で40分混合した。次いで、イオン交換水で固形分濃度が56%、51%となるように段階的に調整し、さらに上記のようにして得た負極用バインダー組成物1.0部（固形分相当量）を添加して混合液を得た。得られた混合液を減圧下で脱泡処理し、流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

得られた負極用スラリー組成物を用いて、負極用スラリー組成物の泡立ちについて評価した。結果を表1に示す。

[0098] <負極の製造>

上述の負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ16μmの銅箔（集電体）の上に、乾燥後の塗布量が10mg/cm²になるように塗布した

。次いで、負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、0.5 m/分の速度で温度75℃のオーブン内を2分間、さらに温度120℃のオーブン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上の負極用スラリー組成物を乾燥させ、銅箔上に負極合材層が形成された負極原反を得た。次いで、負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが80 μmの負極を得た。

[0099] <正極の製造>

プラネタリーミキサーに、正極活物質としてのニッケルマンガンコバルト酸リチウム96部、正極用バインダー組成物としてのPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を固形分相当で2部、導電材としてのアセチレンブラック2部、及び、溶媒としてのN-メチルピロリドン20部を加えて混合し、正極用スラリー組成物を得た。

得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ16 μmのアルミニウム箔（集電体）上に、乾燥後の塗布量が24.5 mg/cm²になるように塗布した。次いで、正極用スラリー組成物が塗布されたアルミニウム箔を、0.5 m/分の速度で、温度60℃のオーブン内を2分間、さらに温度120℃のオーブン内を2分間かけて搬送することにより、アルミニウム箔上の正極用スラリー組成物を乾燥させ、アルミニウム箔上に正極合材層が形成された正極原反を得た。次いで、正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層の厚みが70 μmの正極を得た。

[0100] <セパレータの準備>

単層のポリプロピレン製セパレータ（幅65 mm、長さ500 mm、厚さ25 μm；乾式法により製造；気孔率55%）を用意した。このセパレータを、5 cm×5 cmの正方形に切り抜いて、以下のリチウムイオン二次電池の作製に使用した。

[0101] <リチウムイオン二次電池の作製>

電池の外装として、アルミニウム包材外装を準備した。上記正極を、4 cm×4 cmの正方形に切り出して、アルミニウム（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。次に、正極の正極合材層の面上

に、上記正方形のセパレータを配置した。さらに、上記負極を、4.2 cm × 4.2 cmの正方形に切り出して、これをセパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。その後、電解液として濃度1.0 MのLiPF₆溶液（溶媒としてエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）＝3／7の混合溶媒と、添加剤としてビニレンカーボネート2体積％と、フルオロエチレンカーボネート2％とを含有）を充填した。さらに、アルミニウム包材の開口を密封するために、温度150℃のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、ラミネートセル型の二次電池を作製した。

得られたリチウムイオン二次電池を用いて、負極の膨れ、耐脱落性、及び、サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0102]（実施例2～4）

負極用バインダー組成物の調製において、使用するメタクリル酸、アクリル酸、スチレン、及び1,3-ブタジエンの量を表1に示す量に変更した以外は、実施例1と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0103]（比較例1）

重合体前駆体の水素添加反応は行わず、実施例1で調製した重合体溶液を負極用バインダー組成物として使用した以外は、実施例1と同様にして、各種操作、測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0104]（比較例2）

<負極用バインダー組成物の調製>

〔転相乳化〕

スチレン領域－エチレン領域／ブタジエン領域－スチレン領域を有するブロック共重合体（SEBS）としてのSEBS（1）（旭化成社製、「タフテック（登録商標）H1051」）をシクロヘキサンの溶解し、ブロック重合体の濃度が5.0％であるブロック重合体溶液を調製した。次に、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムをイオン交換水に溶解し、0.15％の水

溶液を調製した。

そして、上記ブロック重合体溶液1000gと上記水溶液1400gとをタンク内に投入し攪拌させることで予備混合を行った。続いて、タンク内から、予備混合物を、定量ポンプを用いて高圧乳化分散機（SPXFLOW社製、「LAB1000」）へ移送し、循環することにより（パス回数：5回）、予備混合物を転相乳化した乳化液を得た。

次に、得られた乳化液中のシクロヘキサンをロータリーエバポレータにて減圧留去した。

それから、上層部分を100メッシュの金網で濾過して、粒子状のブロック重合体を含有する水分散液（ブロック重合体ラテックス）を得た。

〔グラフト重合及び架橋〕

上記ブロック重合体ラテックスに、粒子状のブロック重合体100部（固形分相当量）に対して、水が520部になるように蒸留水を添加して希釈した。この希釈したブロック重合体ラテックスを、窒素置換された攪拌機付き重合反応容器に投入し、攪拌した。攪拌されているラテックス溶液に対して、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを1.3部加えた。また、別の容器を用い、エチレン性不飽和カルボン酸としてのアクリル酸20部と、蒸留水380部とを混合して、希釈液を調製した。この希釈液を、30℃にまで加温した重合反応容器内に30分間かけて添加することにより、ブロック重合体100部に対し20部のアクリル酸を添加した。そして、89℃まで昇温した後、7時間反応させ、組成物を得た。単量体組成物全体としては、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単量体としてアクリル酸16.7部、芳香族ビニル単量体としてスチレン35部、共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン48.3部となる。

そして、得られた組成物を負極用バインダー組成物として使用した以外は、実施例1と同様にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0105]（比較例3）

スチレン領域－エチレン領域／ブタジエン領域－スチレン領域を有するブロック共重合体（SEBS）として、SEBS（１）に替えてSEBS（２）（旭化成社製、「タフテック（登録商標）H1062」）を使用した以外は、比較例２と同様にして組成物を調製した。そして、得られた組成物を負極用バインダー組成物として使用した以外は、実施例１と応用にして各種操作、測定及び評価を行った。結果を表１に示す。

[0106]（比較例４）

重合体前駆体の水素添加反応は行わず、実施例４で調製した重合体溶液を負極用バインダー組成物として使用した以外は、実施例１と同様にして、各種操作、測定及び評価を行った。結果を表１に示す。

[0107]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
負極用 バインダー組成物	エチレン性不飽和カルボン酸単量体	0.1	0.1	19	38	0.1	-	-	19	
	MAA[質量部]	18.9	9.5	-	-	18.9	16.7	16.7	-	
	AA[質量部]	33.6	38.3	33.6	21	33.6	35	15	33.6	
	ST[質量部]	47.4	52.1	47.4	41	47.4	48.3	68.3	47.4	
	BD[質量部]	乳化重合→水素化								
	粒子状重合体の調製方法	乳化重合								
	水素添加反応工程の有無	有	有	有	有	無	有	有	無	
	テトラヒドロフラン不溶解分量[質量%]	99	93	94	97	98	25	40	86	
	テトラヒドロフラン膨潤度[質量%]	600	800	850	750	700	2200	2000	1200	
	バインダーフリームの最大変位量[μm]	10	25	25	20	40	35	50	45	
評価	負極スラリー組成物の泡立ち	A	A	A	A	A	C	C	B	
	負極の膨れ	A	B	B	B	C	D	D	C	
	耐脱落性	A	B	B	B	B	D	D	C	
	サイクル特性	A	B	B	B	B	D	D	C	
		水素化物の乳化→架橋								
		乳化重合								
		水素化物の乳化→架橋								
		乳化重合								

[0108] なお、表1中、

「M A A」は、メタクリル酸を示し、

「A A」は、アクリル酸を示し、

「S T」は、スチレンを示し、

「B D」は、1, 3-ブタジエンを示す。

[0109] 表1より、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位と、アルキレン構造単位とを含む重合体からなる粒子状重合体を含む負極用バインダー組成物であって、バインダーフィルムの最大変位量が30 μm 以下の実施例1~4の負極用バインダー組成物を用いることで、負極の膨れが抑制されており、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることが分かる。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れを抑制して、二次電池のサイクル特性を向上させることができる非水系二次電池負極用バインダー組成物と、当該非水系二次電池負極用バインダー組成物を含む非水系二次電池負極用スラリー組成物とを提供することができる。

また、本発明によれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、二次電池のサイクル特性を向上させることができる非水系二次電池用負極を提供することができる。

さらに、本発明によれば、充放電の繰り返しに伴う負極の膨れが抑制されており、サイクル特性などの電気的特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 粒子状重合体と、水とを含む、非水系二次電池負極用バインダー組成物であって、
- 前記粒子状重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位と、アルキレン構造単位とを含有する重合体からなり、
- 前記非水系二次電池負極用バインダー組成物を用いて形成したバインダーフィルムは、微小圧縮試験機を用いて前記バインダーフィルムを負荷速度0.2975 mN/秒で最大荷重20 mNまで圧縮したときの前記バインダーフィルムの最大変位量が30 μ m以下である、非水系二次電池負極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記非水系二次電池負極用バインダー組成物は、テトラヒドロフラン不溶解分量が90質量%以上である、請求項1に記載の非水系二次電池負極用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記非水系二次電池負極用バインダー組成物は、テトラヒドロフラン膨潤度が300質量%以上1500質量%以下である、請求項1に記載の非水系二次電池負極用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記粒子状重合体がさらに共役ジエン単量体単位を含む、請求項1に記載の非水系二次電池負極用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記重合体における前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合が10質量%以上60質量%以下であり、前記芳香族ビニル単量体単位の含有割合が10質量%以上60質量%以下であり、前記アルキレン構造単位と前記共役ジエン単量体単位との合計の含有割合が10質量%以上80質量%以下である、請求項4に記載の非水系二次電池負極用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記アルキレン構造単位が、ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位を含む、請求項1に記載の非水系二次電池負極用バインダー組成物。

- [請求項7] 負極活物質と、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水系二次電池負極用バインダー組成物とを含む、非水系二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項8] 集電体と、前記集電体上に位置する負極合材層とを備える非水系二次電池用負極であって、前記負極合材層が、請求項7に記載の非水系二次電池負極用スラリー組成物により形成された層である、非水系二次電池用負極。
- [請求項9] 正極と、負極と、セパレータと、電解液とを備える非水系二次電池であって、前記負極が、請求項8に記載の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 4/139 (2010.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0566 (2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566		
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; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/085344 A1 (ZEON CORP) 06 May 2021 (2021-05-06) paragraphs [0019]-[0020], [0089]	1-9
A	WO 2019/131210 A1 (ZEON CORP) 04 July 2019 (2019-07-04) paragraphs [0019], [0084]	1-9
A	WO 2016/039067 A1 (JSR CORP) 17 March 2016 (2016-03-17) paragraphs [0030], [0149]	1-9
A	JP 2019-537232 A (LG CHEMICAL LTD) 19 December 2019 (2019-12-19) paragraphs [0011]-[0012], [0078]	1-9
A	CN 111710864 A (TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES CO., LTD.) 25 September 2020 (2020-09-25) paragraphs [0031], [0042]	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 December 2022		Date of mailing of the international search report 27 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037914

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/085344	A1	06 May 2021	CN 114600265 KR 10-2022-0093112	A A
WO	2019/131210	A1	04 July 2019	US 2021/0066720 paragraphs [0025], [0177]-[0179] EP 3734726 CN 111542952 KR 10-2020-0103657	A1 A1 A A
WO	2016/039067	A1	17 March 2016	US 2017/0279123 paragraphs [0042], [0167] EP 3193397 KR 10-2017-0039227 CN 106663812 TW 201611396 PL 3193397	A1 A1 A A A T3
JP	2019-537232	A	19 December 2019	US 2020/0235395 paragraphs [0011]-[0012], [0081] EP 3483964 KR 10-2018-0111617 CN 109716566 PL 3483964	A1 A1 A T3
CN	111710864	A	25 September 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/62; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/085344 A1（日本ゼオン株式会社）06.05.2021（2021 - 05 - 06） [0019]-[0020],[0089]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/131210 A1（日本ゼオン株式会社）04.07.2019（2019 - 07 - 04） [0019],[0084]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/039067 A1（J S R株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） [0030],[0149]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-537232 A（エルジー・ケム・リミテッド）19.12.2019（2019 - 12 - 19） [0011]-[0012],[0078]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111710864 A（TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES CO., LTD.）25.09.2020（2020 - 09 - 25） [0031],[0042]</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2021/085344 A1（日本ゼオン株式会社）06.05.2021（2021 - 05 - 06） [0019]-[0020],[0089]	1-9	A	WO 2019/131210 A1（日本ゼオン株式会社）04.07.2019（2019 - 07 - 04） [0019],[0084]	1-9	A	WO 2016/039067 A1（J S R株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） [0030],[0149]	1-9	A	JP 2019-537232 A（エルジー・ケム・リミテッド）19.12.2019（2019 - 12 - 19） [0011]-[0012],[0078]	1-9	A	CN 111710864 A（TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES CO., LTD.）25.09.2020（2020 - 09 - 25） [0031],[0042]	1-9
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 2021/085344 A1（日本ゼオン株式会社）06.05.2021（2021 - 05 - 06） [0019]-[0020],[0089]	1-9																		
A	WO 2019/131210 A1（日本ゼオン株式会社）04.07.2019（2019 - 07 - 04） [0019],[0084]	1-9																		
A	WO 2016/039067 A1（J S R株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） [0030],[0149]	1-9																		
A	JP 2019-537232 A（エルジー・ケム・リミテッド）19.12.2019（2019 - 12 - 19） [0011]-[0012],[0078]	1-9																		
A	CN 111710864 A（TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES CO., LTD.）25.09.2020（2020 - 09 - 25） [0031],[0042]	1-9																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15. 12. 2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27. 12. 2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>上野 文城 4X 1780</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037914

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/085344	A1	06.05.2021	CN	114600265	A	
				KR	10-2022-0093112	A	
WO	2019/131210	A1	04.07.2019	US	2021/0066720	A1	
					[0025],[0177]-[0179]		
				EP	3734726	A1	
				CN	111542952	A	
				KR	10-2020-0103657	A	
WO	2016/039067	A1	17.03.2016	US	2017/0279123	A1	
					[0042],[0167]		
				EP	3193397	A1	
				KR	10-2017-0039227	A	
				CN	106663812	A	
				TW	201611396	A	
				PL	3193397	T3	
JP	2019-537232	A	19.12.2019	US	2020/0235395	A1	
					[0011]-[0012],[0081]		
				EP	3483964	A1	
				KR	10-2018-0111617	A	
				CN	109716566	A	
				PL	3483964	T3	
CN	111710864	A	25.09.2020	(ファミリーなし)			