(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/207967 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001586

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)

(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 2013-136116 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP

(71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１ Hyogo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１－３－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金原 祐治(KINPARA, Yuji); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 藤重 隼一(FUJISHIGE, Junichi); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 藤本 信貴(FUJIMOTO, Nobutaka); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 向井 孝志(MUKAI, Takashi); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 森下 正典(MORISHITA, Masanori); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町２丁目５番７号 大阪丸紅ビル５階 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/207967 A1

(54) **Title**: NEGATIVE-ELECTRODE MIXTURE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL CONTAINING SAID MIXTURE, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL PROVIDED WITH SAID NEGATIVE ELECTRODE, AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池用負極合剤、この合剤を含む非水電解質二次電池用負極及びこの負極を備えた非水電解質二次電池並びに電気機器

(57) **Abstract**: This negative-electrode mixture for a non-aqueous electrolyte secondary cell contains a negative-electrode active material, a conductive auxiliary agent, and a binder, the binder containing a copolymer of vinyl alcohol and an alkali-metal-neutralized ethylenically unsaturated carboxylic acid.

(57) 要約: 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、負極活物質と、導電助剤と、結着剤とを有し、前記結着剤は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含んでいる。

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質二次電池用負極合剤、この合剤を含む非水電解質二次電池用負極及びこの負極を備えた非水電解質二次電池並びに電気機器

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極合剤、この合剤を含む非水電解質二次電池用負極及びこの負極を備えた非水電解質二次電池並びに電気機器に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノートパソコン、スマートフォン、携帯ゲーム機器、ＰＤＡ等の携帯電子機器の普及に伴い、これらの機器をより軽量化し、且つ、長時間の使用を可能とするため、電源として使用される二次電池の小型化及び高エネルギー密度化が要求されている。

[0003] 特に近年では、電気自動車、電動二輪車等の車両用電源としての利用が拡大している。このような車両用電源にも使用される二次電池には、高エネルギー密度化のみならず、幅広い温度域でも動作することができる電池が求められる。

[0004] 非水電解質二次電池としては、従来、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－水素電池等が主流であったが、上記した小型化及び高エネルギー密度化の要請から、リチウムイオン二次電池の使用が増大する傾向にある。

[0005] リチウムイオン二次電池の電極は、活物質、結着剤及び導電助剤を含む電極合剤を集電体に塗工・乾燥することで得られる。

[0006] 例えば、正極は、活物質として$LiCoO_2$を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を、導電助剤としてカーボンブラックを分散媒に分散させた正極合剤のスラリーをアルミ箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。

[0007] 一方、負極は、活物質として黒鉛（グラファイト）を、結着剤としてカル

ボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ＰＶｄＦまたはポリイミドを、導電助剤としてカーボンブラックを分散媒に分散させた負極合剤のスラリーを、銅箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平８－２６４１８０号公報

特許文献2：特開平４－１８８５５９号公報

特許文献3：特開平１０－２８４０８２号公報

特許文献4：特開平７－２４０２０１号公報

特許文献5：特開平１０－２９４１１２号公報

特許文献6：国際公開２００４／０４９４７５号

特許文献7：特開平１０－３０２７９９号公報

特許文献8：特開平５－２１０６８号公報

特許文献9：特開平５－７４４６１号公報

特許文献10：特開２００６－１５６２２８号公報

特許文献11：特開２０１２－６４５７４号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：リチウム二次電池、ｐ．１３２（株式会社オーム社、平成２０年３月２０日発行）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] リチウムイオン二次電池の利用拡大により、広い温度域、特に４５℃以上の高温における安定性と大容量化を目的に、電極反応に直接寄与する負極活物質で種々の黒鉛の検討がなされている。特に、人造黒鉛では原材料、炭素化温度の違いなどから結晶状態が変化することで、負極活物質としてのエネルギー容量が変化することが知られており、易炭素化黒鉛（ソフトカーボン

）、難炭素化黒鉛（ハードカーボン）、カーボンファイバー、など種々検討されている（特許文献１～３参照）。

[0011] また、リチウムイオン二次電池のより大容量化を目的に、電極反応に直接寄与する電極活物質として種々の化合物が提案されており、負極活物質としてリチウムと合金化するケイ素（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）やこれらの酸化物および合金などが検討されている。これらの負極活物質材料の理論容量密度は、炭素材料に比べて大きい。特に、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子は安価なため、幅広く検討されている（特許文献４、５および非特許文献１参照）。

[0012] しかしながら、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子を負極活物質として使用した場合、充放電時におけるリチウムイオンの吸蔵及び放出反応に起因する負極活物質の体積変化が著しく大きいため、負極集電体から負極合剤が剥離したり、負極活物質が脱離することが知られている。

[0013] また、種々の黒鉛を負極活物質として使用した場合、表面状態、表面積、結晶子の層の密度などが異なるため、従来、結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）では、結着力と柔軟性が低いため多量に使用することが必要であり、さらに、有機溶剤にしか溶解しないため環境負荷の低減できる結着剤が求められてきた（特許文献６および７参照）。特に４５℃以上の高温域では結着機能を十分に保持できず、電極の寿命や放電特性が低下する恐れもあった。

[0014] 一方、結着力を低下させずに環境負荷を低減させる効果が期待される水系バインダーとして、ゴム質重合体であるスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）を使用することが検討されている。しかし、絶縁体であるゴム性質のＳＢＲが活物質の表面に存在するため、十分なレート特性が得られないという問題があった。また、ＳＢＲは通常エマルジョンとして使用されるが、それ自身は増粘効果がないため、電極スラリーを作成しても塗工することができず、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリオキシメチレンなどの増粘剤が必要であり、それ

ら増粘剤による電極活物質の被覆や、活物質割合の低下などの問題があった（特許文献８および９参照）。また、これらの改良として、従来同様有機溶媒を用いた電極製法ながら、増粘剤が不要なアクリル酸ビニルアルコール共重合体を結着剤として用いた場合も、４５℃以上の高温域における記載は見当たらない。（特許文献１０参照）。

[0015] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、充放電の繰り返しに起因する負極活物質の体積変化によって負極集電体から負極合剤が剥離したり、負極活物質が脱離したりしないような結着力と結着持続性を示し、特に、４５℃以上でも当該結着力と結着持続性を有しているとともに増粘剤の効果も併せ持つ材料を提供し、かつ、水を分散剤に用いたスラリーにて作成され、負極活物質の容量を低下させることのない非水電解質二次電池用負極合剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の結着剤を含む非水電解質二次電池用負極合剤を用いることで、負極集電体からの負極合剤の剥離や、負極活物質の脱離を防ぎ、寿命特性に優れた非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] 本発明の非水電解質二次電池用負極合剤は、負極活物質と、導電助剤と、結着剤とを有し、前記結着剤は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含んでいる構成を有している。

[0018] 前記結着剤中における前記ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の含有割合は、２０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、３０質量％以上１００質量％以下であることがより好ましい。

[0019] 前記負極活物質、前記導電助剤および前記結着剤の合計質量に対し、前記結着剤の含有割合は０．５質量％以上４０質量％以下であることが好ましい。

[0020] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との

前記共重合体において、共重合組成比がモル比で９５／５～５／９５あること、すなわち前記共重合体においてモノマー換算したときの、ビニルアルコールに対するエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物のモル比が５／９５以上１９以下であることが好ましい。

[0021] 前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタアクリル酸アルカリ金属中和物であることが好ましい。

[0022] 前記負極活物質はケイ素、ケイ素化合物および炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

[0023] さらに前記負極活物質は、炭素材料とケイ素又はケイ素化合物との複合体であることが好ましい。ここで複合体というのは、混合物、担持物等である。

[0024] 前記炭素材料と前記ケイ素又はケイ素化合物との複合体における前記炭素材料と前記ケイ素又はケイ素化合物との比率が、質量比で５／９５～９５／５であることが好ましい。

[0025] 前記炭素材料は非晶質炭素であることが好ましい。

[0026] 前記非晶質炭素はソフトカーボンまたはハードカーボンであることが好ましい。

[0027] 前記導電助剤が、カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブを含むことが好ましい。

[0028] 前記導電助剤におけるカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブの含有割合が５質量％以上１００質量％以下であることが好ましい。

[0029] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、上記の非水電解質二次電池用負極合剤を用いて製造されている。

[0030] 本発明の非水電解質二次電池は、上記の非水電解質二次電池用負極を備えている。

[0031] 本発明の電気機器は、上記の非水電解質二次電池を用いている。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、特定の結着剤を含む非水電解質二次電池用負極合剤を用いているので、安定性に優れた非水電解質二次電池用負極および非水電解質二次電池を提供することができる。そのため、本発明に係る非水電解質二次電池は、従来の非水電解質二次電池と比べて寿命特性が向上し、電池の高機能化と低コスト化を両立させることが可能となり、その利用用途を拡大することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池用負極合剤、この合剤を含む非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池について説明する。

[0034] ＜非水電解質二次電池用負極合剤＞

本実施形態の非水電解質二次電池用負極合剤は、負極活物質、導電助剤および結着剤を有し、結着剤がビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含んでいることを特徴とする。

[0035] （結着剤）

本実施形態において結着剤として用いられるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルを主体とする単量体を重合触媒の存在下で重合し、ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体とし、該共重合体をアルカリ金属を含むアルカリの存在下、水性有機溶媒と水の混合溶媒中でケン化することにより得られる。

[0036] 前記ビニルエステルとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、ケン化反応が進行しやすい観点から酢酸ビニルが好ましい。これらのビニルエステルは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

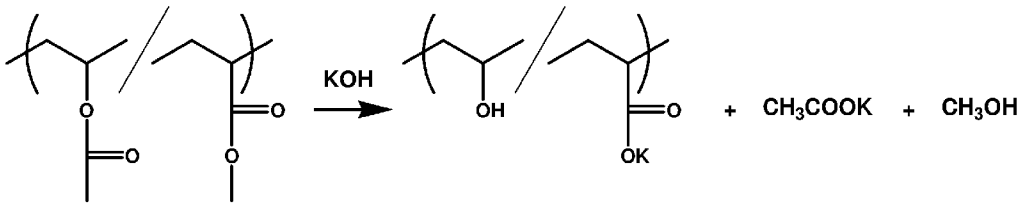
[0037] 前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉｓｏ－プロピルエステル、ｎ－ブチルエステル、ｔ－ブチルエステルなど

が挙げられるが、ケン化反応が進行しやすい観点からアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸エステルは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0038] また、必要に応じてビニルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸エステルと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体や架橋剤を共重合することも可能である。

[0039] 本実施形態におけるケン化反応の一例として、酢酸ビニル／アクリル酸メチル共重合体が水酸化カリウム（ＫＯＨ）により１００％ケン化されたときのケン化反応を以下に示す。

[0040] [化1]



[0041] なお、上に示すように本実施形態に用いられるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルをランダム共重合させて、モノマー由来のエステル部分をケン化させた物質であり、モノマー同士の結合はＣ－Ｃ共有結合である（以下、ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物と記載する場合がある。）。

[0042] 一方、特許文献５には、アルカリ陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの架橋化合物が開示されているが、この架橋化合物は、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとがエステル結合によって架橋した構造を有している。従って、特許文献５に開示されているアルカリ陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの袈橋化合物は、実施形態に係るビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体とは全く異なる物質である。

[0043] 本実施形態の共重合体においては、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルのモル比は、９５／５～５／９５が好ましく、９５／５～５０／５０がより好ましく、９０／１０～６０／４０が更に好ましい。９５／５～５／９５の範囲を逸脱するとケン化後得られる重合体は、結着剤としての保持力が不足するおそれがあるため好ましくない場合がある。

[0044] したがって、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体において、共重合組成比はモル比で９５／５～５／９５が好ましく、９５／５～５０／５０がより好ましく、９０／１０～６０／４０が更に好ましい。

[0045] エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物としては、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタアクリル酸アルカリ金属中和物が好ましい。

[0046] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の前駆体であるビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体は、粉末状で共重合体が得られる観点から、重合触媒を含み分散剤を溶解させた水溶液中にビニルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸エステルを主体とする単量体を懸濁させた状態で重合させて重合体粒子とする懸濁重合法により得られたものが好ましい。

[0047] 前記重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられるが、とりわけラウリルパーオキシドが好ましい。

[0048] 重合触媒の添加量は、単量体の総質量に対して、０．０１～５質量％が好ましく、０．０５～３質量％がより好ましく、０．１～３質量％がさらに好ましい。０．０１質量％未満では、重合反応が完結しない場合があり、５質量％を超えると得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の結着効果が十分でない場合がある。

[0049] 重合を行わせる際の前記分散剤は、使用する単量体の種類、量などにより適当な物質を選択すればよいが、具体的にはポリビニルアルコール（部分ケ

ン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール）、ポリ（メタ）アクリル酸およびその塩、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性高分子、リン酸カルシウム、珪酸マグネシムなどの水不溶性無機化合物などが挙げられる。これらの分散剤は、単独で使用してもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。

[0050] 分散剤の使用量は、使用する単量体の種類などにもよるが、単量体の総質量に対して、０．０１～１０質量％が好ましく、０．０５～５質量％がより好ましい。

[0051] さらに、前記分散剤の界面活性効果などを調整するため、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの水溶性塩を添加することもできる。例えば塩化ナトリム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、無水硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三ナトリウム及びリン酸三カリウムなどが挙げられ、これらの水溶性塩は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0052] 水溶性塩の使用量は、使用する分散剤の種類、量などにもよるが、分散剤水溶液の質量に対して通常０．０１～１０質量％である。

[0053] 単量体を重合させる温度は、重合触媒の１０時間半減期温度に対して－２０～＋２０℃が好ましく、－１０～＋１０℃がより好ましい。

[0054] １０時間半減期温度に対して－２０℃未満では、重合反応が完結しない場合があり、＋２０℃を超えると、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の結着効果が十分でない場合がある。

[0055] 単量体を重合させる時間は、使用する重合触媒の種類、量、重合温度などにもよるが、通常数時間～数十時間である。

[0056] 重合反応終了後、共重合体は遠心分離、濾過などの方法により分離され、含水ケーキ状で得られる。得られた含水ケーキ状の共重合体はそのまま、もしくは必要に応じて乾燥し、ケン化反応に使用することができる。

[0057] 前記重合体の数平均分子量は、溶媒にＤＭＦなどの極性溶媒を用いＧＦＣカラム（Ｓｈｏｄｅｘ社製ＯＨｐａｋ）などを備えた分子量測定装置にて求めることができる。

[0058] ケン化前の共重合体の数平均分子量は、１０，０００～１，０００，０００が好ましく、５０，０００～８００，０００がより好ましい。ケン化前の数平均分子量を１０，０００～１，０００，０００の範囲内にすることで、結着剤として結着力が向上する。従って、負極合剤が水系スラリーであっても、スラリーの厚塗りが容易になる。

[0059] 前記ケン化反応に使用するアルカリ金属を含むアルカリとしては、従来公知のものを使用することができるが、アルカリ金属水酸化物が好ましく、反応性が高いという観点より、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが特に好ましい。

[0060] 前記アルカリの量は、単量体のモル数に対して６０～１４０モル％が好ましく、８０～１２０モル％がより好ましい。６０モル％より少ないアルカリ量ではケン化が不十分となる場合があり、１４０モル％を超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

[0061] 前記ケン化反応に使用する水性有機溶媒と水との混合溶媒における水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ｔ－ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、およびこれらの混合物などが挙げられるが、なかでも低級アルコール類が好ましく、優れた結着効果と機械的せん断に対して優れた耐性を有するビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体が得られることから、特にメタノール、エタノールが好ましい。

[0062] 前記水性有機溶媒と水の混合溶媒における水性有機溶媒／水の質量比は、３／７～８／２が好ましく、３／７～７／３がより好ましく、４／６～６／４がさらに好ましい。３／７～８／２の範囲を逸脱する場合、ケン化前の共重合体の溶媒親和性またはケン化後の共重合体の溶媒親和性が不足し、充分

にケン化反応を進行させることができないおそれがある。水性有機溶媒が３／７の比率より少ない場合、結着剤としての結着力が低下するだけでなく、ケン化反応の際に著しく増粘するため工業的にビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物を得ることが難しく、水性有機溶媒が８／２の比率より多い場合、得られるビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の水溶性が低下するので電極に使用すると、乾燥後の結着力が損なわれる場合がある。なお、含水ケーキ状の共重合体をそのままケン化反応に使用する場合、前記水性有機溶媒／水の質量比は、含水ケーキ状の共重合体中の水を含むものとする。

[0063] ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体をケン化させる温度は、単量体のモル比にもよるが、２０～６０℃が好ましく、２０～５０℃がより好ましい。２０℃より低い温度でケン化させた場合、ケン化反応が完結しないおそれがあり、６０℃を超える温度の場合、反応系内が増粘し撹拌不能となる場合がある。

[0064] ケン化反応の時間は、使用するアルカリの種類、量などにより異なるが、通常数時間程度で反応は終了する。

[0065] ケン化反応が終了した時点で通常、ペーストないしスラリー状の共重合体ケン化物の分散体となる。遠心分離、濾過など従来公知の方法により固液分離し、メタノールなどの低級アルコールなどでよく洗浄して得られた含液共重合体ケン化物を乾燥することにより、球状単一粒子または球状粒子が凝集した凝集粒子として共重合体ケン化物、すなわちビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を得ることができる。

[0066] 含液共重合体ケン化物を乾燥する条件は、特に限定されないが通常、常圧もしくは減圧下、３０～１２０℃の温度で乾燥することが好ましい。

[0067] 乾燥時間は、乾燥時の圧力、温度にもよるが通常数時間～数十時間である。

[0068] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との

共重合体の質量平均粒子径は、１～２００μｍであることが好ましく、１０～１００μｍであることがより好ましい。１μｍ未満では結着効果が十分でなく、２００μｍを超えると水系増粘液が不均一になり結着効果が低下する場合がある。

[0069] 含液共重合体ケン化物を乾燥し、得られた共重合体ケン化物の質量平均粒子径が１００μｍを超える場合は、メカニカルミリング処理などの従来公知の粉砕方法にて粉砕することにより質量平均粒子径を１０～１００μｍに調整することができる。

[0070] メカニカルミリング処理とは、衝撃・引張り・摩擦・圧縮・せん断等の外力を得られた共重合体ケン化物に与える方法で、そのための装置としては、転動ミル、振動ミル、遊星ミル、揺動ミル、水平ミル、アトライターミル、ジェットミル、擂潰機、ホモジナイザー、フルイダイザー、ペイントシェイカー、ミキサー等などが挙げられる。例えば、遊星ミルは、共重合体ケン化物とボールとを共に容器に入れ、自転と公転をさせることによって生じる力学的エネルギーにより、共重合体ケン化物末を粉砕又は混合させるものである。この方法によれば、ナノオーダーまで粉砕されることが知られている。

[0071] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体であれば、結着力と結着持続性に優れる非水電解質二次電池負極用結着剤として機能し得る。理由としては、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、集電体と負極活物質および活物質同士を強固に結着し、充放電の繰り返しに起因する負極活物質の体積変化によって集電体から負極合剤が剥離したり、負極活物質が脱落したりすることがないような結着持続性を有することで、負極活物質の容量を低下させることがないためであると考えられる。

[0072] 本実施形態の負極合剤には、結着剤として、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体にさらに他の水系結着剤を加えてもよい。この場合他の水系結着剤の添加量は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体と他の水系

結着剤との合計質量に対して８０質量％未満であることが好ましい。より好ましくは、７０質量％未満である。すなわち、換言すれば、結着剤中におけるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の含有割合は、２０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、より好ましくは、３０質量％以上１００質量％以下である。

[0073] 他の水系結着剤の材料としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸塩などのアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（ＰＩ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリアミド、ポリアミドイミド、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸共重合体（ＥＶＡ）等の材料を一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0074] 上記の他の水系結着剤のうち、ポリアクリル酸ナトリウムに代表されるアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミドが好適に用いられ、アクリル樹脂が特に好適に用いられる。

[0075] （負極活物質）

負極活物質としては、特に限定はなく、ケイ素（Ｓｉ）やスズ（Ｓｎ）などのようにリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体およびケイ素含有材料やスズ含有材料を含む複合活物質の何れであっても、本実施形態の効果を発揮させることは可能である。ケイ素含有材料としては、Ｓｉ、SiO_x（０．０５＜ｘ＜１．９５）、またはこれらのいずれかにＢ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ、Ｗ、Ｚｎ、Ｃ、Ｎ、Ｓｎからなる群から選択される少なくとも１つ以上の元素でＳｉの一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。これらはケイ素又はケイ素化合物ということができる。スズ含有材料としてはNi_2Sn_4、Mg_2Sn、SnO_x（０＜ｘ＜２）、SnO_2、$SnSiO_3$、ＬｉＳｎＯなどが適用できる。これらの材料は、それぞれ１種単独で、

あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、Ｓｉ単体や酸化ケイ素などのケイ素又はケイ素化合物が好ましい。

[0076] ケイ素又はケイ素化合物を第１負極活物質とし、炭素材料を第２負極活物質として、第１および第２負極活物質を混合して得られる複合体を負極活物質として使用することがより好ましい。この時、第１および第２負極活物質の混合比率は、質量比で５／９５～９５／５が好ましい。前記炭素材料としては、非水電解質二次電池で一般に使用される炭素材料であれば如何なるものでも使用でき、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用しても良い。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状（ｆｌａｋｅ）、球状もしくは繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられる。前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（ｓｏｆｔ　ｃａｒｂｏｎ）またはハードカーボン（ｈａｒｄ　ｃａｒｂｏｎ）、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。第２負極活物質の中でもソフトカーボンまたはハードカーボンを含む非晶質炭素が好ましく、ソフトカーボンが製造時の処理温度が低いため製造コストが低く、安価に手に入る点でより好ましい。

[0077] ケイ素又はケイ素化合物を含む負極活物質は充放電時にリチウムとの反応によって体積変化が起こるため、負極活物質と集電体との電気的接触不良が発生する。このため、電池が充放電サイクルを繰り返すことにより電池容量が急激に減少し、サイクル寿命を短くする原因となる。しかし第２負極活物質として充放電時に体積変化が少ない炭素材料、特に非晶質炭素を使用する場合、ケイ素又はケイ素化合物の体積変化により発生する電気的接触不良を抑制し、電気電導経路の確保により有利に作用する。

[0078] 負極活物質の製造方法に関しては、特に限定されない。上記の第１負極活物質と第２負極活物質を混合した活物質複合体を製造する際は、両者が均一に分散される方法であれば特に限定されない。

[0079] 第１負極活物質と第２負極活物質の混合、製造方法の一例として、両活物質をボールミルの中に入れて混合する方法がある。

[0080] その他、活物質複合体の製造方法として、第１負極活物質の粒子表面に、第２負極活物質前駆体を担持させ、これを加熱処理法により炭化する方法を採用してもよい。

[0081] 第２負極活物質前駆体としては、加熱処理により炭素材料となりえる炭素前駆体であれば、特に制約はなく、例えば、グルコース、クエン酸、ピッチ、タール、電極に用いられるバインダー材料などが挙げられる。バインダー材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、アクリル樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（ＰＩ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸共重合体（ＥＶＡ）等があげられる。

[0082] 加熱処理法とは、非酸化性雰囲気（還元雰囲気、不活性雰囲気、減圧雰囲気など酸化されにくい状態）で、６００～４，０００℃で加熱処理を施して炭素前駆体を炭化させ、導電性を得る方法である。

[0083] 負極活物質としては、ケイ素（Ｓｉ）やケイ素化合物などの他に結晶質炭素や非晶質炭素などの炭素材料を使用することもできる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状（ｆｌａｋｅ）、球状もしくは繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられる。前記非晶質炭素の例としては、易炭素化黒鉛（ソフトカーボン）または難炭素化黒鉛（ハードカーボン）、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。これら炭素素材の中でも、負極活物質としてリチウムイオンの吸蔵能力の観点から、２５００℃以下で炭素化処理されたソフトカーボン、ハードカーボンが含まれることが好ましい。

[0084] （導電助剤）

導電助剤は、導電性を有していれば、特に限定されることはない。例えば、金属、炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどの粉末が例示でき、このうち、電子導電性とリチウムとの安定性の観点から、球状、繊維状、針状、塊

状などの炭素粉末が好ましい。球状の炭素粉末としては、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック（ＫＢ）、黒鉛、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、ソフトカーボン、ハードカーボン、グラフェン、アモルファスカーボンなどが挙げられる。繊維状の炭素粉末としては、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、カーボンナノファイバー（例えば、登録商標であるＶＧＣＦという名称の気相成長炭素繊維）、等が挙げられる。これらは一種単独で用いてもよいし、または二種以上を併用してもよい。

[0085] 炭素粉末の中でも、構造上、一個の炭素粉末に対して二個以上の活物質との接触が可能であり、電極内でより効率的な導電ネットワークを形成することができるため、出力特性が向上する観点から繊維状であるカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブを使用することが好ましく、カーボンナノファイバーである気相成長炭素繊維がより好ましい。

[0086] （負極合剤）

負極活物質に、導電助剤、結着剤、水を加えてペースト状のスラリーとすることにより負極合剤が得られる。結着剤は、あらかじめ水に溶かして用いてもよいし、活物質と結着剤の粉末をあらかじめ混合し、その後に水を加え混合してもよい。

[0087] 負極合剤に使用する水の量については、特に限定的ではないが、例えば、負極活物質、導電助剤および結着剤の合計質量に対して、４０～９００質量％程度が好ましい。水の量が４０質量％未満であると、作製したスラリーの粘度が高くなるため、負極活物質、導電助剤、結着剤がそれぞれ均一分散できなくなるため好ましくない。水の量が９００質量％を超えると、水の割合が多すぎてカーボン系の導電助剤を用いる場合カーボンが水を弾くため、均一分散することが難しく、活物質の凝集を招く可能性が高くなるため好ましくない。

[0088] 導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、負極活物質、導電助剤および結着剤の合計質量に対して、０．１～２０質量％程度が

好ましく、０．５～１０質量％程度がより好ましく、２～５質量％程度がさらに好ましい。導電助剤の使用量が０．１質量％未満であると、負極の導電性を十分に向上させることができないので好ましくない。導電助剤の使用量が２０質量％を超えると、活物質の割合が相対的に減少するため電池の充放電時に高容量が得られにくいこと、カーボンが水を弾くため均一分散することが難しいため活物質の凝集を招くこと、活物質と比較して小さいため表面積が大きくなり使用する結着剤の量が増えることなどの点で好ましくない。

[0089] 導電助剤として繊維状の炭素であるカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブを使用する場合、その使用量については、特に限定的ではないが、例えば、導電助剤全体の５～１００質量％が好ましく、３０～１００質量％がより好ましい。カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブの使用量が５質量％未満では電極活物質と集電体の間に十分な導電経路が確保されず、特に高速充放電において十分な導電経路を形成することができない点から好ましくない。

[0090] また、結着剤の使用量についても、特に限定的ではないが、例えば、負極活物質、導電助剤及び結着剤の合計質量に対して、０．５質量％以上３０質量％以下であることが好ましく、２質量％以上２０質量％以下であることがより好ましく、３質量％以上１２質量％以下であることが更に好ましい。これは、結着剤が多すぎると活物質の割合が相対的に減少するため、電池の充放電時に高容量が得られにくく、逆に少なすぎると結着力が充分でないため、サイクル寿命特性が低下してしまう。

[0091] 活物質が、炭素被覆が行われているような粉末である場合、或いは、カーボン系の導電助剤を用いる場合は、水系スラリーの合剤を作製する際、カーボンが水を弾くため、均一分散することが難しく、活物質の凝集を招く可能性が高くなる傾向ある。その場合は、スラリーに界面活性剤を添加することで、解決することができる。

[0092] その際の界面活性剤はサポニンやリン脂質、ペプチド、オクチルグルコシド、ドデシル硫酸ナトリウム、ポリオキシレンソルビタンモノラウラート、

ポリオキシレンソルビタンモノオレエート、アルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、ポリソルベート、デオキシコレート、トリトンなどが有効で、合剤全量に対して０．０１～０．１質量%程度を添加すればよい。

[0093] （負極）

負極は、本技術分野で使用される手法を用いて作製することができる。

[0094] 負極の集電体は、電子伝導性を有し、保持した負極材料に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、Ｃ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｔａ、Ｗ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｌ等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。あるいは、ＦｅにＣｕをめっきしたものであってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性がよい観点から、集電体としてはＣ、Ｎｉ、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からＣｕ、Ｎｉが好ましい。

[0095] 集電体の形状には、特に制約はないが、箔状基材、三次元基材などを用いることができる。なかでも、三次元基材（発泡メタル、メッシュ、織布、不織布、エキスパンド基材等）を用いると、集電体との密着性に欠けるような結着剤であっても高い容量密度の電極が得られる。加えて、高率充放電特性も良好になる。

[0096] ＜電池＞

本実施形態の非水電解質二次電池用負極を用い、本実施形態の非水電解質二次電池とすることができる。

[0097] 本実施形態の非水電解質二次電池のなかでもリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを含有する必要があることから、電解質塩としてはリチウム塩が好ましい。このリチウム塩としては特に制限されないが、具体例としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウムなどを挙げることができる。これらのリチウム塩は、１種単独又は２種以上混合して用いることができる。上記のリチウム

塩は、電気的陰性度が高くイオン化しやすいことから、充放電サイクル特性に優れ、二次電池の充放電容量を向上させることができる。

[0098] 上記電解質の溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ－ブチロラクトン等を用いることができ、これらの溶媒を一種単独又は２種以上混合して用いることができる。特に、プロピレンカーボネート単体、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物又はγ－ブチロラクトン単体が好適である。なお、上記エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、一方の成分が１０体積％以上９０体積％以下となる範囲で任意に調整することができる。

[0099] また、本実施形態のリチウム二次電池の電解質は、固体電解質やイオン性液体であっても構わない。

[0100] 上述の構造のリチウム二次電池によれば、寿命特性に優れるリチウム二次電池として機能することができる。

[0101] リチウム二次電池の構造としては、特に限定されないが、積層式電池、捲回式電池などの既存の電池形態・構造に適用できる。

[0102] ＜電気機器＞

本実施形態の負極を具備した非水電解質二次電池は、寿命特性に優れており、様々な電気機器（電気を使用する乗り物を含む）の電源として利用することができる。

[0103] 電気機器としては、例えば、ポータブルテレビ、ノートパソコン、タブレット、スマートフォン、パソコンキーボード、パソコン用ディスプレイ、デスクトップ型パソコン、ＣＲＴモニター、パソコンラック、プリンター、一体型パソコン、ウェアラブルコンピュータ、ワープロ、マウス、ハードディスク、パソコン周辺機器、アイロン、冷房機器、冷蔵庫、温風ヒーター、ホットカーペット、衣類乾燥機、布団乾燥機、加湿器、除湿器、ウインドウファン、送風機、換気扇、洗浄機能付便座、カーナビ、懐中電灯、照明器具、携帯カラオケ機、マイク、空気清浄器、血圧計、コーヒーミル、コーヒーメ

ーカー、こたつ、携帯電話、ゲーム機、音楽レコーダー、音楽プレーヤー、ディスクチェンジャー、ラジオ、シェーバー、ジューサー、シュレッダー、浄水器、食器乾燥機、カーコンポ、ステレオ、スピーカー、ヘッドホン、トランシーバー、ズボンプレッサー、掃除機、体脂肪計、体重計、ヘルスメーター、ムービープレーヤー、電気釜、電気かみそり、電気スタンド、電気ポット、電子ゲーム機、携帯ゲーム機、電子辞書、電子手帳、電磁調理器、電卓、電動カート、電動車椅子、電動工具、電動歯ブラシ、あんか、散髪器具、電話機、時計、インターホン、電撃殺虫器、ホットプレート、トースター、ドライヤー、電動ドリル、給湯器、パネルヒーター、粉砕機、はんだごて、ビデオカメラ、ファクシミリ、フードプロセッサー、マッサージ機、豆電球、ミキサー、ミシン、もちつき機、リモコン、冷水器、冷風器、泡だて器、電子楽器、オートバイ、おもちゃ類、芝刈り機、うき、自転車、自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、鉄道、船、飛行機、非常用蓄電池などが挙げられる。

実施例

[0104] 以下、実施例により本実施形態を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0105] （結着剤の作製）

（製造例１）ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体の合成

撹拌機、温度計、N_2ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた容量２Ｌの反応槽に、水７６８ｇ、無水硫酸ナトリウム１２ｇを仕込み、N_2ガスを吹き込んで系内を脱酸素した。続いて部分ケン化ポリビニルアルコール（ケン化度８８％）１ｇ、ラウリルパーオキシド１ｇを仕込み内温６０℃まで昇温した後、アクリル酸メチル１０４ｇ（１．２０９ｍｏｌ）および酢酸ビニル１５５ｇ（１．８０２ｍｏｌ）の単量体を滴下ロートにより４時間かけて適下した後、内温６５℃で２時間保持し反応を完結させた。その後、固形分を濾別することによりビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エ

ステル共重合体２８８ｇ(１０．４％含水)を得た。得られた重合体をＤＭＦに溶解させた後フィルターにてろ過を実施、分子量測定装置（ウォーターズ社製２６９５、ＲＩ検出器２４１４）により求めた数平均分子量は１８．８万であった。

[0106] （製造例２）ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の合成

上記同様の反応槽に、メタノール４５０ｇ、水４２０ｇ、水酸化ナトリウム１３２ｇ（３．３ｍｏｌ）および製造例１で得られた含水共重合体２８８ｇ（１０．４％含水）を仕込み、撹拌下で３０℃、３時間ケン化反応を行った。ケン化反応終了後、得られた共重合体ケン化物をメタノールで洗浄、濾過し、７０℃で６時間乾燥させ、ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物（ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、アルカリ金属はナトリウム）１９３ｇを得た。ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の質量平均粒子径は１８０μｍであった。

[0107] （製造例３）ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の粉砕

上記ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物１９３ｇを、ジェットミル（日本ニューマチック工業社製ＬＪ）により粉砕し、微粉末状のビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物１７３ｇを得た。得られた共重合体ケン化物の粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製ＳＡＬＤ－７１００）により測定し、得られた体積平均粒子径を質量平均粒子径に読み替えた。質量平均粒子径は３９μｍであった。以降、製造例３で得られたビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物を共重合体１と表記する。

[0108] 得られた共重合体１の１質量％水溶液の粘度は１，６３０ｍＰａ・ｓ、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合組成比はモル

比で６／４であった。

[0109] （製造例４）

製造例１において、アクリル酸メチル１０４ｇ（１．２０９ｍｏｌ）および酢酸ビニル１５５ｇ（１．８０２ｍｏｌ）に代えて、アクリル酸メチル５１．８ｇ（０．６０２ｍｏｌ）および酢酸ビニル２０７．２ｇ（２．４０９ｍｏｌ）を用いた以外は製造例１～３と同様の操作を行い、共重合体２を得た。得られた共重合体の質量平均粒子径は３４μｍであった。

[0110] 得られた共重合体２の１質量％水溶液の粘度は２００ｍＰａ・ｓ、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合組成比は８／２であった。

[0111] （Ｓｉ／Ｃ負極の作製）

（実施例１）

Ｓｉ（Ｓｉ：５－１０μｍ 福田金属箔紛工業株式会社製）１０質量部とＣ（非晶質炭素、ソフトカーボン）９０質量部を出発材料とし、バッチ式高速遊星ミル（ハイジー ＢＸ２５４Ｅ、クリモト社製）を用いて、ジルコニア製のボール及び容器にてメカニカルミリング処理（常温、常圧、アルゴンガス雰囲気下）を行うことにより、Ｓｉの表面にソフトカーボンを被覆した複合粉末（Ｓｉ／Ｃ＝１／９複合体）を作製した。

[0112] 上記で得られた活物質（Ｓｉ／Ｃ＝１／９複合体）８５質量部、製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）１０質量部、アセチレンブラック（ＡＢ）（電気化学工業株式会社製、商品名 デンカブラック（登録商標））３質量部、気相成長炭素繊維（昭和電工社製、ＶＧＣＦ）２質量部、水４００質量部を混合してスラリー状の負極合剤を調製した。

[0113] 得られた合剤を厚さ４０μｍの電解銅箔上に塗布・乾燥後、電解銅箔と塗膜とを密着接合させ、次に、加熱処理（減圧中、１８０℃、３時間以上）を行って負極を作製した。活物質層の厚みは１５２μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0114] （実施例２）

実施例１において、活物質（Ｓｉ／Ｃ＝１／９複合体）に代えて、活物質（Ｓｉ／Ｃ＝３／７複合体）を用いた以外は実施例１と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは１００μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0115] （実施例３）

実施例１において、活物質（Ｓｉ／Ｃ＝１／９複合体）に代えて、活物質（Ｓｉ／Ｃ＝５／５複合体）を用いた以外は実施例１と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは２６μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0116] （実施例４）

実施例１において、活物質（Ｓｉ／Ｃ＝１／９複合体）に代えて、活物質（Ｓｉ／Ｃ＝９／１複合体）を用いた以外は実施例１と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0117] （実施例５）

実施例２において、電極の導電助剤の割合は変えず、アセチレンブラック（ＡＢ）に代えて、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）のみを用いた以外は実施例２と同様にして負極を作製した。すなわち、導電助剤としてＶＧＣＦのみを５質量部加えた。活物質層の厚みは１００μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0118] （比較例１）

実施例２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ：株式会社クレハ製、商品名 ＫＦポリマーＬ＃１１２０）を用い、分散媒として水の代わりにＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を用いた以外は、実施例２と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは、２８μｍであった。

[0119] （比較例２）

実施例２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を用いた以外は、実施例２と同様にして負極を作製した。比較例２の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0120] （比較例３）

実施例２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を用いた以外は、実施例２と同様にして負極を作製した。比較例３の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0121] （比較例４）

実施例２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡＮａ）を用いた以外は、実施例２と同様にして負極を作製した。比較例４の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0122] 表１に、各負極の組成を示す。

[0123]

[表1]

	活物質 Ｓｉ／Ｃ	結着剤	導電助剤１	導電助剤２	活物質：結着剤：導電助剤１，２の混合割合（質量%）
実施例１	１／９	共重合体１	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
実施例２	３／７	共重合体１	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
実施例３	５／５	共重合体１	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
実施例４	９／１	共重合体１	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
実施例５	３／７	共重合体１	—	気相成長炭素繊維	85:10:0：5
比較例１	３／７	ＰＶｄＦ	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
比較例２	３／７	ＣＭＣ	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
比較例３	３／７	ＰＶＡ	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2
比較例４	３／７	ＰＡＡＮａ	ＡＢ	気相成長炭素繊維	85:10:3:2

[0124] （電池の組立）

実施例１～５および比較例１で得られた負極電極と、対極に金属リチウムを用い、セパレータとしてガラスフィルター（アドバンテック株式会社製 商品名 ＧＡ－１００）、電解液としてエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比１：１で混合した溶媒に$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解、電解液用添加剤ビニレンカーボネート（ＶＣ）を１質量%添加した溶液を具備したコインセル（ＣＲ２０３２）を作製した。比較例２，３，４の負極電極は、負極合剤が集電体から剥離してしまったため、電池の組み立て不可と判断した。

[0125] （サイクル試験）

実施例１～５および比較例１のコインセルを用いて、３０℃下でのサイク

ル試験を行った。

測定条件：０．２Ｃで充電、放電を繰り返し

カットオフ電位：０－１．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ$^{+}$／Ｌｉ）

[0126] 表２にサイクル試験結果を示した。ここで負極の活物質容量（ｍＡｈ／ｇ）は、定電流充放電試験により測定した。

[0127] [表2]

実施例	各サイクル数における活物質容量（mAh/g）				
	1サイクル	2サイクル	5サイクル	10サイクル	30サイクル
実施例１	497	467	375	294	218
実施例２	1060	989	808	631	402
実施例３	1719	1385	1000	794	533
実施例４	3250	2483	1255	853	663
実施例５	848	791	646	504	321
比較例１	1269	280	24	12	5

[0128] 表２から明らかなように、比較例１の電池においては活物質容量の維持率（１サイクル目の活物質容量を１００％とする）が、２サイクルで２２％に低下し、５サイクルでは１．９％にまで低下してしまう。一方、実施例１～５では、５サイクルで３９％から７６％と高い値を示し、３０サイクルでも２０％～４４％と高い値となり、比較例１と比べて、サイクル特性が優れていることがわかる。

[0129] なお、実施例１乃至５では結着剤としてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体のみを使用しているが、他の水系結着剤（例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸塩などのアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（ＰＩ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリアミド、ポリアミドイミド、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸共重合体（ＥＶＡ）等）を、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体と他の水系結着剤との合計質量に対して１０～８０質量％添加しても、サイクル特性が実施例１乃至５と同様に優れていることを

確認している。

[0130] （炭素負極の作成）

（実施例６）

黒鉛（ＯＭＡＣ－Ｒ：人造黒鉛　大阪ガスケミカル株式会社製）９３質量部、製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）４質量部、アセチレンブラック（ＡＢ）（電気化学工業株式会社製、商品名デンカブラック（登録商標））１．５質量部、気相成長炭素繊維（昭和電工社製、ＶＧＣＦ）１．５質量部、水１００質量部を混合して負極合剤スラリーを調製した。

[0131] 厚さ４０μｍの電解銅箔上に前記合剤を塗布、乾燥後、ロールプレス機（大野ロール株式会社製）により、電解銅箔と塗膜とを密着接合させ、次に、加熱処理（減圧中、１４０℃、１２時間以上）して、試験負極を作製した。本試験負極においての、負極容量密度は１．７ｍＡｈ／ｃｍ^2（活物質層の平均厚み：３０μｍ）であった。

[0132] （実施例７）

実施例６において、黒鉛９３質量部に代えて、非晶質炭素（ソフトカーボン、ＳＣ：大阪ガスケミカル株式会社製）９３質量部を用いた以外は、実施例６と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは３０μｍ、負極の容量密度は１．５ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0133] （実施例８）

実施例６において、黒鉛９３質量部に代えて、非晶質炭素（ハードカーボン、ＨＣ：大阪ガスケミカル株式会社製）９３質量部を用いた以外は、実施例６と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは３０μｍ、負極の容量密度は１．５ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0134] （実施例９）

実施例６において、製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）４質量部に代えて、製造例４で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン

酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体２）４質量部を用いた以外は実施例６と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは３０μｍ、負極の容量密度は１．７ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0135] （実施例１０）

実施例６において、ＡＢ１．５質量部、ＶＧＣＦ１．５質量部に代えて、ＶＧＣＦ３．０質量部を用いた以外は、実施例６と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは３０μｍ、負極の容量密度は１．７ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0136] （実施例１１）

実施例６において、ＡＢ１．５質量部、ＶＧＣＦ１．５質量部に代えて、ＡＢ２．８５質量部、ＶＧＣＦ０．１５質量部を用いた以外は、実施例６と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは３０μｍ、負極の容量密度は１．７ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0137] （比較例５）

黒鉛９３質量部、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ：株式会社クレハ製、商品名 ＫＦポリマーＬ＃１１２０）４質量部、アセチレンブラック（ＡＢ）（電気化学工業株式会社製、商品名デンカブラック（登録商標））１．５質量部、気相成長炭素繊維（昭和電工社製、ＶＧＣＦ）１．５質量部、Ｎ－メチルピロリドン１００質量部を混合して負極スラリーを調製した。

[0138] 得られたスラリーを厚さ４０μｍの電解銅箔上に塗布・乾燥後、電解銅箔と塗膜とを密着接合させ負極を作製した。活物質層の厚みは２８μｍ、負極の容量密度は１．５ｍＡｈ／ｃｍ２であった。

[0139] （比較例６）

比較例５において、黒鉛９３質量部に代えて、非晶質炭素（ＳＣ、ソフトカーボン）９３質量部を用いた以外は、比較例５と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは２８μｍ、負極の容量密度は１．５ｍＡｈ／ｃｍ２であった。

[0140] （比較例７）

比較例５において、黒鉛９３質量部に代えて、非晶質炭素（ＨＣ、ハードカーボン）９３質量部を用いた以外は、比較例５と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは２８μｍ、負極の容量密度は１．５ｍＡｈ／ｃｍ２であった。

[0141] （比較例８）

実施例６において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を用いた以外は、実施例６と同様にして負極を作製した。本比較例の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0142] （比較例９）

実施例６において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を用いた以外は、実施例６と同様にして負極を作製した。本比較例の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0143] （比較例１０）

実施例６において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）に代えて、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡＮａ）を用いた以外は、実施例６と同様にして負極を作製した。本比較例の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0144] 表３に、各負極の組成を示す。

[0145]

[表3]

	活物質	結着剤	導電助剤１	導電助剤２	混合割合 （質量%）
	A	B	C	D	A:B:C:D
実施例６	黒鉛	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
実施例７	ＳＣ	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
実施例８	ＨＣ	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
実施例９	黒鉛	共重合体２	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
実施例１０	黒鉛	共重合体１	－	気相成長 炭素繊維	93:4:0:3
実施例１１	黒鉛	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:2.85:0.15
比較例５	黒鉛	ＰＶｄＦ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
比較例６	ＳＣ	ＰＶｄＦ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
比較例７	ＨＣ	ＰＶｄＦ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
比較例８	黒鉛	ＣＭＣ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
比較例９	黒鉛	ＰＶＡ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5
比較例１０	黒鉛	ＰＡＡＮａ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	93:4:1.5:1.5

[0146] （正極）

（参考例１）

活物質（ＬｉＦｅＰＯ$_4$：住友大阪セメント株式会社製）９０質量部、バインダーとして製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）６質量部、導電助剤としてカーボンナノチューブ（昭和電工社製、ＶＧＣＦ）２質量部、ケッチェンブラック（ライオン社製、ＥＣＰ－３００ＪＤ）２質量部、水４００質量部を混合してスラリー状の正極合剤を調製した。

[0147] 厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に前記合剤を塗布・乾燥後、ロールプレス機（大野ロール株式会社製）により、アルミニウム箔と塗膜とを密着接合させ、次に、加熱処理（減圧中、１４０℃、１２時間以上）して、試験正極を作製した。本試験正極において、正極容量密度は１．６ｍＡｈ／ｃｍ^2（活物質物質層の平均厚み：５０μｍ）であった。なお、以下に示す何れの試験正極も本正極を用いた。

[0148] （電池の組立）

実施例６～１１および比較例５～７で得られた負極電極と、対極に参考例１で得た正極を用い、セパレータとしてガラスフィルター（アドバンテック株式会社製 商品名 ＧＡ－１００）、電解液としてエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比１：１で混合した溶媒に$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解、電解液用添加剤ビニレンカーボネート（ＶＣ）を１質量％添加した溶液を具備したコインセル（ＣＲ２０３２）を作製した。比較例８～１０の負極電極は、負極合剤が集電体から剥離してしまったため、電池の組み立て不可と判断した。

[0149] （サイクル試験）

実施例６～１１および比較例５～７のコインセルを用いて６０℃でのサイクル試験を行った。

測定条件：１Ｃで充電、１Ｃで放電を繰り返し

カットオフ電位：２－４Ｖ（ｖｓ．Li^+／Ｌｉ）

[0150] 表４にサイクル試験結果を示した。ここで負極の容量維持率（％）は１サイクル目の容量を１００として換算したものである。

[0151]

[表4]

負極	各サイクル数における活物質容量維持率(%)				
	1サイクル	2サイクル	5サイクル	10サイクル	30サイクル
実施例６	100	99	98	94	92
実施例７	100	99	98	97	95
実施例８	100	99	98	96	94
実施例９	100	99	98	95	93
実施例１０	100	89	87	85	85
実施例１１	100	99	97	93	90
比較例５	100	95	89	84	17
比較例６	100	97	93	86	30
比較例７	100	96	92	84	26

[0152] 表４から明らかなように、比較例５の電池においては活物質容量の維持率（１サイクル目の活物質容量を１００％とする）が、３０サイクルでは１７％にまで低下してしまう。比較例６～７の電池においても、３０サイクルでの活物質容量の維持率は３０％以下にまで低下した。一方、実施例６～１１では、３０サイクルで８５％から９５％と高い値を示し、比較例５～７と比べて、サイクル特性が優れていることがわかる。

[0153] なお、実施例６～１１では結着剤としてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体のみを使用しているが、他の水系結着剤（例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸塩などのアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（ＰＩ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリアミド、ポリアミドイミド、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸共重合体（ＥＶＡ）等）を、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体と他の水系結着剤との合計質量に対して１０～８０質量％添加しても、サイクル特性が実施例６～１１と同様に優れていることを確認している。

[0154] （Ｓｉ系負極の作成）

（実施例１２）

活物質（Ｓｉ：５－１０μｍ　福田金属箔紛工業株式会社製）８０質量部、製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）３０．３５質量部、アセチレンブラック（ＡＢ）（電気化学工業株式会社製、商品名 デンカブラック（登録商標））１質量部、気相成長炭素繊維（昭和電工社製、ＶＧＣＦ）１質量部、水４００質量部を混合してスラリー状の負極合剤を調製した。

[0155] 得られた合剤を厚さ４０μｍの電解銅箔上に塗工・乾燥後、ロールプレス機（大野ロール株式会社製）により、電解銅箔と塗膜とを密着接合させ、次に、加熱処理（減圧中、１４０℃、１２時間以上）を行って負極を作製した。活物質層の厚みは１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0156] （実施例１３）

実施例１２において、Ｓｉ８０質量部に代えて、ＳｉＯ（ＳｉＯ：５μｍ　株式会社大阪チタニウムテクノロジー製）８０質量部を用いた以外は、実施例１２と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは３５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0157] （実施例１４）

実施例１２において、製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）３０．３５質量部に代えて、製造例４で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体２）３０．３５質量部を用いた以外は実施例１２と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0158] （実施例１５）

実施例１２において、ＡＢ１質量部、ＶＧＣＦ１質量部に代えて、ＶＧＣＦ２質量部を用いた以外は、実施例１２と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0159] （実施例１６）

実施例１２において、ＡＢ１質量部、ＶＧＣＦ１質量部に代えて、ＡＢ１．９質量部、ＶＧＣＦ０．１質量部を用いた以外は、実施例１２と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0160] （比較例１１）

実施例１２において、製造例３で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）３０．３５質量部に代えて、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ：株式会社クレハ製、商品名 ＫＦポリマーＬ＃１１２０）３０．３５質量部を用い、分散媒として水の代わりにＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を用いた以外は、実施例１２と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは、１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0161] （比較例１２）

比較例１１において、Ｓｉ８０質量部に代えて、ＳｉＯ（ＳｉＯ：５μｍ株式会社大阪チタニウムテクノロジー製）８０質量部を用いた以外は、比較例１１と同様にして、負極を作製した。活物質層の厚みは３５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ２であった。

[0162] （比較例１３）

実施例１２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）３０．３５質量部に代えて、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）１５．１５質量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１５．２質量部（計：３０．３５質量部）を用いた以外は、実施例１２と同様にして負極を作製した。活物質層の厚みは、１５μｍ、負極の容量密度は３．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であった。

[0163] （比較例１４）

実施例１２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）３０．３５質量部に代えて、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）３０．３５質量部を用いた以外は、実施例

１２と同様にして負極を作製した。本比較例の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0164] （比較例１５）

実施例１２において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体１）３０．３５質量部に代えて、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡＮａ）３０．３５質量部を用いた以外は、実施例１２と同様にして負極を作製した。本比較例の負極合剤は電解銅箔への結着力が弱く乾燥後に剥がれた。

[0165] 表５に、各負極の組成を示す。

[0166] [表5]

	活物質	結着剤	導電助剤１	導電助剤２	混合割合 (質量部)
	A	B	C	D	A:B:C:D
実施例１２	Ｓｉ	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
実施例１３	ＳｉＯ	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
実施例１４	Ｓｉ	共重合体２	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
実施例１５	Ｓｉ	共重合体１	－	気相成長 炭素繊維	80:30.35:0:2
実施例１６	Ｓｉ	共重合体１	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1.9:0.1
比較例１１	Ｓｉ	ＰＶｄＦ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
比較例１２	ＳｉＯ	ＰＶｄＦ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
比較例１３	Ｓｉ	ＣＭＣ／ＳＢＲ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
比較例１４	Ｓｉ	ＰＶＡ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1
比較例１５	Ｓｉ	ＰＡＡＮａ	ＡＢ	気相成長 炭素繊維	80:30.35:1:1

[0167] （電池の組立）

実施例１２～１６および比較例１１～１３で得られた負極電極と、対極に

金属リチウムを用い、セパレータとしてガラスフィルター（アドバンテック株式会社製 商品名 ＧＡ－１００）、電解液としてエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比１：１で混合した溶媒に$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解、電解液用添加剤ビニレンカーボネート（ＶＣ）を１質量％添加した溶液を具備したコインセル（ＣＲ２０３２）を作製した。比較例１４，１５の負極電極は、負極合剤が集電体から剥離してしまったため、電池の組み立て不可と判断した。

[0168] （サイクル試験）

実施例１２～１６および比較例１１～１３のコインセルを用いて、３０℃下でのサイクル試験を行った。

測定条件：１～３サイクル目　０．２Ｃで充電、放電を繰り返し

４サイクル目以上　１Ｃで充電、放電を繰り返し

カットオフ電位：０－１．０Ｖ（ｖｓ．Li^+／Ｌｉ）

容量規制：１０００ｍＡｈ／ｇ

[0169] 表６にサイクル試験結果を示した。ここで負極の容量維持率（％）は１サイクル目の容量を１００として換算したものである。

[0170] [表6]

負極	各サイクル数における活物質容量維持率(%)				
	1サイクル	2サイクル	5サイクル	50サイクル	100サイクル
実施例１２	100	100	100	100	100
実施例１３	100	99	99	99	97
実施例１４	100	99	98	96	93
実施例１５	100	100	100	100	100
実施例１６	100	99	99	97	94
比較例１１	100	82	48	33	29
比較例１２	100	80	45	27	23
比較例１３	100	89	75	50	48

[0171] 表６から明らかなように、比較例１１の電池においては活物質容量の維持率（１サイクル目の活物質容量を１００％とする）が、１００サイクル目には２９％にまで低下した。比較例１２、１３の電池においても、１００サイ

クル目の活物質容量の維持率は５０％以下にまで低下した。一方、実施例１２～１６では、１００サイクル目において９０％以上の高い維持率を示し、比較例１１～１３と比べて、サイクル特性が優れていることがわかる。

[0172] なお、実施例１２～１５では結着剤としてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体のみを使用しているが、他の水系結着剤（例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸塩などのアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（ＰＩ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリアミド、ポリアミドイミド、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸共重合体（ＥＶＡ）、等）を、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体と他の水系結着剤との合計質量に対して１０～８０質量％添加しても、サイクル特性が実施例１２～１６と同様に優れていることを確認している。

産業上の利用可能性

[0173] 本発明は、体積変化を伴う負極に利用可能で、環境負荷が少なく高温で動作可能な負極合剤であり、活物質の結着性が持続的に良好な負極が得られ、かつ、結着剤量低減による電池容量の大きな二次電池を得ることができる。本発明の非水電解質二次電池は、移動体通信機器、携帯用電子機器、電動自転車、電動二輪車、電気自動車等の主電源に好適に利用される。

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質と、導電助剤と、結着剤とを有し、

前記結着剤は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含んでいる、非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項2] 前記結着剤中における前記ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の含有割合は、２０質量％以上１００質量％以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項3] 前記結着剤中における前記ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の含有割合は、３０質量％以上１００質量％以下である、請求項２に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項4] 前記負極活物質、前記導電助剤および前記結着剤の合計質量に対し、前記結着剤の含有割合は０．５質量％以上４０質量％以下である、請求項１から３のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項5] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体において、共重合組成比がモル比で９５／５～５／９５である、請求項１から４のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項6] 前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタアクリル酸アルカリ金属中和物である、請求項１から５のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項7] 前記負極活物質はケイ素、ケイ素化合物および炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１から６のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項8] 前記負極活物質は、炭素材料とケイ素又はケイ素化合物との複合体である、請求項７に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項9] 前記炭素材料と前記ケイ素又はケイ素化合物との複合体における前記炭素材料と前記ケイ素又はケイ素化合物との比率が、質量比で５／９５～９５／５である、請求項８記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項10] 前記炭素材料は非晶質炭素である、請求項７から９のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項11] 前記非晶質炭素はソフトカーボンまたはハードカーボンを含む、請求項１０に記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項12] 前記導電助剤が、カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブを含む、請求項１から１１のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項13] 前記導電助剤におけるカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブの含有割合が５質量％以上１００質量％以下である、請求項１２記載の非水電解質二次電池用負極合剤。

[請求項14] 請求項１から１３のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極合剤を用いて製造される非水電解質二次電池用負極。

[請求項15] 請求項１４に記載の非水電解質二次電池用負極を備えた非水電解質二次電池。

[請求項16] 請求項１５に記載の非水電解質二次電池を用いた電気機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/134(2010.01)i, *H01M4/133*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/587*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)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)
H01M4/134, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/587, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 2012/133034 A1 (Tokyo University of Science), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0013], [0014], [0019] to [0022], [0025], [0032], [0033], [0041], [0043], [0045], [0047], [0062], [0072] & CN 103688393 A & EP 2690688 A1 & KR 10-2014-0044802 A & US 2014/0045054 A1	1-7,10-16 8,9
Y	JP 2011-18575 A (Mie University), 27 January 2011 (27.01.2011), paragraph [0046] (Family: none)	8,9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 June, 2014 (16.06.14)	24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/157450 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), claim 7; paragraph [0002] & CN 103534277 A & EP 2711378 A1 & KR 10-2014-0045401 A	1-16
P,A	WO 2013/154196 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; page 5, lines 8 to 14 (Family: none)	1-16
E,A	WO 2014/057627 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 17 April 2014 (17.04.2014), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2006-269827 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0009], [0017] (Family: none)	1-16
A	JP 7-226205 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 22 August 1995 (22.08.1995), claims & US 5525444 A & DE 19521727 A & CN 1124413 A	1-16
A	JP 2002-117857 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 19 April 2002 (19.04.2002), paragraphs [0023], [0024] (Family: none)	1-16
A	JP 2012-64574 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; paragraphs [0019], [0020] & US 2012/0070737 A1 & EP 2432056 A1 & KR 10-2012-0029899 A & CN 102412401 A	1-16
P,A	JP 2013-211161 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), claims; paragraph [0076] (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００１５８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/134(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/134, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/587, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2012/133034 A1 (学校法人東京理科大学) 2012.10.04, [0013], [0014], [0019]-[0022], [0025], [0032], [0033], [0041], [0043], [0045], [0047], [0062], [0072] & CN 103688393 A & EP 2690688 A1 & KR 10-2014-0044802 A & US 2014/0045054 A1	1-7,10-16 8,9
Y	JP 2011-18575 A (国立大学法人三重大学) 2011.01.27, 【0046】 (ファミリーなし)	8,9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１６．０６．２０１４	２４．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９８３６
松嶋　秀忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	WO 2012/157450 A1（住友精化株式会社）2012.11.22，請求項7，［0002］ & CN 103534277 A & EP 2711378 A1 & KR 10-2014-0045401 A	1-16
Ｐ，Ａ	WO 2013/154196 A1（住友化学株式会社）2013.10.17，請求の範囲，第５頁８行～14行（ファミリーなし）	1-16
Ｅ，Ａ	WO 2014/057627 A1（独立行政法人産業総合研究所）2014.04.17，請求の範囲（ファミリーなし）	1-16
Ａ	JP 2006-269827 A（日本ゼオン株式会社）2006.10.05，【0009】，【0017】（ファミリーなし）	1-16
Ａ	JP 7-226205 A（東芝電池株式会社）1995.08.22，特許請求の範囲 & US 5525444 A & DE 19521727 A & CN 1124413 A	1-16
Ａ	JP 2002-117857 A（東芝電池株式会社）2002.04.19，【0023】，【0024】（ファミリーなし）	1-16
Ａ	JP 2012-64574 A（三星エスディアイ株式会社）2012.03.29，特許請求の範囲，【0019】，【0020】 & US 2012/0070737 A1 & EP 2432056 A1 & KR 10-2012-0029899 A & CN 102412401 A	1-16
Ｐ，Ａ	JP 2013-211161 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2013.10.10，特許請求の範囲，【0076】（ファミリーなし）	1-16