

(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5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/073647 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080280
- (22) 国際出願日: 2013年11月8日(08.11.2013)
- (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 2012-247628 2012年11月9日(09.11.2012) 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: 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).
- (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, 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))

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

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極及びその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: A slurry composition for negative electrodes of lithium ion secondary batteries, which contains a negative electrode active material, a conductive material, a water-soluble polymer and a particulate binder. The amount of the conductive material is 0.1-10 parts by weight per 100 parts by weight of the negative electrode active material. The viscosity of 1% aqueous solution of the water-soluble polymer is 10-3,000 mPa·s. The particulate binder contains a particulate binder (A) that has a surface acid amount of from 0.01 meq/g to 0.10 meq/g (inclusive) and a particulate binder (B) that has a surface acid amount of from 0.15 meq/g to 0.5 meq/g (inclusive).

(57) 要約: 負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを含み、導電材の量が負極活物質 100重量部に対し0.1重量部~10重量部であり、水溶性重合体の1%水溶液粘度が10mPa·s~3,000mPa·sであり、粒子状バインダーが、表面酸量が0.01meq/g以上0.10meq/g以下の粒子状バインダーAと、表面酸量が0.15meq/g以上0.5meq/g以下の粒子状バインダーBとを含む、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。



WO 2014/073647 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極及びその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極及びその製造方法、並びにリチウムイオン二次電池に関する。

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、リチウムイオン二次電池が多用されている。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きている。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] 二次電池の高性能化のために、電極、電解液およびその他の電池部材の改良が検討されている。このうち、負極は、通常、溶媒にバインダーとなる重合体を分散または溶解させた液状の組成物に負極活物質を混合してスラリー組成物を得て、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。このような方法で製造される負極において、バインダーを工夫することにより二次電池の高性能化を実現することが、従来から試みられてきた。

[0004] 例えば、特許文献1では、ガラス転移温度が異なる2種類のカルボキシ変性スチレンーブタジエン共重合体ラテックスをバインダーとして用いることにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を改善することが試みられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-108373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、リチウムイオン二次電池の性能に対する要求は、最近では益々高度になっており、中でもサイクル特性及び低温出力特性の改善が特に求められている。

本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、サイクル特性及び低温出力特性に優れるリチウムイオン二次電池が得られるリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物及びリチウムイオン二次電池用負極、サイクル特性及び低温出力特性に優れるリチウムイオン二次電池が得られるリチウムイオン二次電池用負極の製造方法、並びに、サイクル特性及び低温出力特性に優れたリチウムイオン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

[0007] 本発明者は前記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを含む負極用スラリー組成物であって、導電材の量が所定の範囲にあり、水溶性重合体の1%水溶液粘度が所定の範囲にあり、且つ、粒子状バインダーが、相対的に小さい表面酸量を有する粒子状バインダーAと相対的に大きい表面酸量を有する粒子状バインダーBとを組み合わせることで含むものを用いることにより、サイクル特性及び低温出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0008] 〔1〕 負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを含み、

前記導電材の量が、前記負極活物質100重量部に対し、0.1重量部～

10重量部であり、

前記水溶性重合体の1%水溶液粘度が、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 3,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、

前記粒子状バインダーが、表面酸量が 0.01 meq/g 以上 0.10 meq/g 以下の粒子状バインダーAと、表面酸量が 0.15 meq/g 以上 0.5 meq/g 以下の粒子状バインダーBとを含む、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔2〕 前記負極活物質が、黒鉛及びケイ素含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種類である、〔1〕記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔3〕 前記導電材の比表面積が、 $50\text{ m}^2/\text{g}\sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ である、〔1〕又は〔2〕記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔4〕 前記水溶性重合体が、カルボキシメチルセルロースを含む、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔5〕 前記粒子状バインダーAが、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位を0.1重量%～10重量%含む、〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔6〕 前記粒子状バインダーBが、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位を1重量%～10重量%含む、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔7〕 前記粒子バインダーAと前記粒子状バインダーBとの重量比が、粒子状バインダーA/粒子状バインダーB $=0.01\sim 1$ である、〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布し、乾燥して得られるリチウムイオン二次電池用負極であって、

貫通方式の体積抵抗率が、 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{+1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、

前記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を塗布し、乾燥した後の集電体上の固形分の量が、 $10 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である、リチウムイオン二次電池用負極。

〔９〕 〔８〕記載のリチウムイオン二次電池用負極、正極及び電解液を備える、リチウムイオン二次電池。

〔１０〕 〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布し、乾燥することを含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、サイクル特性及び低温出力特性に優れるリチウムイオン二次電池が得られるリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物及びリチウムイオン二次電池用負極、サイクル特性及び低温出力特性に優れるリチウムイオン二次電池が得られるリチウムイオン二次電池用負極の製造方法、並びに、サイクル特性及び低温出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できる。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、本発明について実施形態及び例示物を示して詳細に説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施形態及び例示物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。

〔００１１〕 以下の説明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸のことを意味する。また、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートのことを意味する。さらに、（メタ）アクリロニトリルとは、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルのことを意味する。

〔００１２〕 さらに、ある物質が水溶性であるとは、 25°C において、その物質 0.5 g を 100 g 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。また、ある物質が非水溶性であるとは、25℃において、その物質0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90重量%以上であることをいう。

[0013] また、表面酸量の単位に含まれる「meq」とは、ミリ当量を意味する。

[0014] [1. リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物]

本発明のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物（以下、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物のことを、適宜「負極用スラリー組成物」ということがある。）は、負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを含む流体状の組成物である。また、本発明の負極用スラリー組成物は、通常、溶媒を含む。

[0015] [1. 1. 負極活物質]

負極活物質は、負極用の電極活物質であり、リチウムイオン二次電池の負極において電子の受け渡しをできる物質である。このような負極活物質としては、通常、リチウムを吸蔵及び放出しうる物質を用いる。

[0016] 好適な負極活物質の例としては、炭素で形成された負極活物質が挙げられる。炭素で形成された負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック等が挙げられ、中でも、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛が好ましく、天然黒鉛が特に好ましい。

[0017] 好適な負極活物質の別の例としては、金属を含む負極活物質を挙げることができる。特に、スズ、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む負極活物質が好ましい。これらの元素を含む負極活物質は、不可逆容量を小さくできる。

[0018] これらの金属を含む負極活物質の中でも、ケイ素を含む負極活物質が好ましい。ケイ素を含む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の電気容量を大きくすることが可能となる。また、一般にケイ素を含む負極活物質は充放電に伴って大きく（例えば5倍程度に）膨張及び収縮するが、本発明の負極用スラリー組成物を用いて製造される負極においては、ケイ素を含む負極活物質の膨張及び収縮による電池性能の低下を抑制することが

できる。さらに、通常はケイ素を含む負極活物質の粒子は粒子径が小さいので、一般に負極用スラリー組成物及び負極活物質層において分散し難い傾向があるが、本発明の負極用スラリー組成物においてはケイ素を含む負極活物質などの粒子径が小さい粒子を良好に分散させることが可能である。

[0019] ケイ素を含む負極活物質の例としては、金属ケイ素及びケイ素含有化合物が挙げられる。ケイ素含有化合物は、ケイ素と他の元素との化合物であり、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 SiO_x ($0.01 \leq x < 2$)、 SiC 、 SiOC 等が挙げられる。これらのケイ素含有化合物の中でも、 SiO_x 、 SiOC 及び SiC が好ましく、電池寿命の観点から SiO_x 及び SiOC がより好ましく、 SiO_x が特に好ましい。ここで、 SiO_x は、 SiO 及び SiO_2 の一方又は両方と金属ケイ素とから形成しうる化合物である。この SiO_x は、例えば、 SiO_2 と金属ケイ素との混合物を加熱して生成した一酸化ケイ素ガスを、冷却及び析出させることにより、製造しうる。

[0020] 前記の負極活物質の中でも、リチウムイオン二次電池の高容量化と寿命特性とのバランスが良いことから、黒鉛及びケイ素含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種類の負極活物質を用いることが好ましい。更に好ましくは黒鉛、 SiO_x 、 SiOC 及び SiC であり、特に好ましくは黒鉛及び SiO_x である。

[0021] 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。したがって、前記の負極活物質のうち、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、ケイ素を含む負極活物質と炭素で形成された負極活物質とを組み合わせて含む負極活物質を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素を含む負極活物質と炭素で形成された負極活物質とを組み合わせたものを用いた場合、高電位でケイ素を含む負極活物質への Li の挿入及び脱離が起こり、低電位で炭素で形成された負極活物質への Li の挿入及び脱離が起こると推測される。このため、膨張及び収縮が抑制されるので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0022] ケイ素を含む負極活物質と炭素で形成された負極活物質とを組み合わせる用いる場合、ケイ素と導電性カーボンとが複合化された負極活物質を用いてもよい。ケイ素と導電性カーボンとの複合化により、負極活物質自体の膨らみを抑制することができる。複合化の方法としては、例えば、下記の方法等が挙げられる。

ケイ素を含む負極活物質を導電性カーボンによりコーティングすることにより複合化する方法。

ケイ素を含む負極活物質及び導電性カーボンを含む混合物を造粒することにより複合化する方法。

[0023] ケイ素を含む負極活物質と炭素で形成された負極活物質とを組み合わせる含む負極活物質を用いる場合、負極活物質において、全炭素原子量100重量部に対してケイ素原子の量が0.1重量部～50重量部であることが好ましい。これにより、導電パスが良好に形成されて、負極における導電性を良好にできる。

[0024] 炭素で形成された負極活物質とケイ素を含む負極活物質との重量比（「炭素で形成された負極活物質の重量」／「ケイ素を含む負極活物質の重量」）は、所定の範囲に収まるのが好ましい。具体的には、前記の重量比は、好ましくは50／50以上、より好ましくは70／30以上であり、好ましくは97／3以下、より好ましくは90／10以下である。これにより、二次電池のサイクル特性を改善することができる。

[0025] 負極活物質は、粒子状に整粒されたものが好ましい。ここで負極活物質の粒子の形状が球形であると、電極成形時に、より高密度な電極が形成できる。負極活物質が粒子である場合、その体積平均粒子径は、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。負極活物質の粒子の具体的な体積平均粒子径は、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、特に好ましくは5 μm 以上であり、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは30 μm 以下である。ここで、体積平均粒子径は、レーザー回折法で測定された粒子径分布において小径側から計算した

累積体積が50%となる粒子径である。

[0026] 負極活物質の比表面積は、出力密度向上の観点から、通常 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、通常 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。負極活物質の比表面積は、例えば B E T 法により測定しうる。

[0027] 負極活物質の量は、負極活物質層における負極活物質の割合が、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上、また、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99重量%以下となる量にする。これにより、リチウムイオン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。

[0028] [1. 2. 導電材]

導電材は、負極活物質同士の電氣的接觸の程度を向上させうる成分である。本発明の負極用スラリー組成物において導電材は良好に分散しており、その良好な分散性を負極活物質層においても維持することができる。そのため、導電材により、負極活物質層内に多くの導電パスを形成することができるので、負極の抵抗を下げることができる。したがって、リチウムイオン二次電池の低温出力特性等の出力特性を向上させることができる。また、通常は、導電材により、リチウムイオン二次電池の放電レート特性を改善することができる。

【0029】 導電材としては、例えば、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、オイルファーンズブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、およびカーボンナノチューブ等の導電性カーボンなどが挙げられる。中でも、リチウムイオン二次電池の低温出力特性と寿命特性とのバランスが良いので、アセチレンブラック、オイルファーンズブラック及びケッチェンブラックが好ましく、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましい。また、導電材は、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。

[0030] 導電材の比表面積は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

$2/g$ 以上、特に好ましくは $70 m^2/g$ 以上であり、好ましくは $1500 m^2/g$ 以下、より好ましくは $1200 m^2/g$ 以下、特に好ましくは $1000 m^2/g$ 以下である。導電材の比表面積を前記範囲の下限值以上にするにより、リチウムイオン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、上限値以下にすることにより、集電体と負極活物質層との結着性を高めることができる。

[0031] 導電材の量は、負極活物質 100 重量部に対して、通常 0.1 重量部以上、好ましくは 0.2 重量部以上、より好ましくは 0.3 重量部以上であり、通常 10 重量部以下、好ましくは 8 重量部以下、より好ましくは 5 重量部以下である。導電材の量を前記範囲の下限值以上にするにより、リチウムイオン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、上限値以下にすることにより、集電体と負極活物質層との結着性を高めることができる。

[0032] [1. 3. 水溶性重合体]

水溶性重合体としては、その 1% 水溶液粘度が、好ましくは $10 mPa \cdot s$ 以上、より好ましくは $20 mPa \cdot s$ 以上、特に好ましくは $50 mPa \cdot s$ 以上であり、好ましくは $3000 mPa \cdot s$ 以下、より好ましくは $2500 mPa \cdot s$ 以下、特に好ましくは $2000 mPa \cdot s$ 以下のものを用いる。ここで、水溶性重合体の 1% 水溶液粘度とは、水溶性重合体を濃度 1 重量% で含む水溶液の粘度を意味する。

[0033] 1% 水溶液粘度が前記範囲の下限值以上である水溶性重合体を用いることにより、負極活物質層の集電体に対する結着性を向上させることができる。このような利点が得られる理由は定かでは無いが、本発明者の検討によれば、以下の理由が考えられる。すなわち、1% 水溶液粘度が前記範囲に収まる水溶性重合体は、負極用スラリー組成物の表面張力を低下させて、負極用スラリー組成物の集電体に対する濡れ性を改善する。したがって、負極用スラリー組成物を集電体に塗布した場合に、負極用スラリー組成物の膜と集電体とが高度に密着できるので、その負極用スラリー組成物の膜から得られる負

極活物質層と集電体との結着性を高めることができると推察される。

[0034] また、１％水溶液粘度が前記範囲の上限値以下である水溶性重合体を用いることにより、負極用スラリー組成物において、負極活物質及び導電材等の粒子の分散性を高めることができる。このような利点を得られる理由は定かでは無いが、本発明者の検討によれば、以下の理由が考えられる。すなわち、１％水溶液粘度が前記範囲に収まる水溶性重合体は、負極用スラリー組成物において溶媒に溶解する。この際、水溶性重合体の一部は溶媒中に遊離しているが、別の一部は粒子の表面に吸着する。このように吸着した水溶性重合体により、粒子の表面は安定な層で覆われるので、粒子の水中での分散性が向上しているものと推察される。

[0035] さらに、１％水溶液粘度が前記範囲に収まる水溶性重合体により、通常は、以下のような利点を得ることができる。

すなわち、一般に、導電材を含む負極用スラリー組成物はチキソ性を有する。これに対し、１％水溶液粘度が前記範囲に収まる水溶性重合体を用いれば、通常、そのチキソ性を抑えることができる。したがって、負極用スラリー組成物の塗布性及びハンドリング性を高めることができる。

また、一般に、導電材を含む負極用スラリー組成物を乾燥させて負極活物質層を形成する時には、乾燥時にスラリー組成物中で生じる対流により導電材がスラリー組成物の表面に移動し易いので、負極活物質層において導電材が表面近傍に偏る傾向がある。これに対し、１％水溶液粘度が前記範囲に収まる水溶性重合体を用いれば、通常、負極用スラリー組成物の乾燥時における導電材の移動が抑えられるので、負極活物質層における導電材の分散性を高めることができる。

[0036] 水溶性重合体としては、例えば水溶性多糖類、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。中でも水溶性多糖類が好ましく、カルボキシメチルセルロースが特に好ましい。ここでカルボキシメチルセルロースは、ナトリウム塩やアンモニウム塩などの塩の状態を用いてもよい。また、水溶性重合体は、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。

[0037] 水溶性重合体の量は、負極活物質100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.5重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下である。水溶性重合体の量を前記範囲の下限値以上にするにより、負極用スラリー組成物において、負極活物質及び導電材等の粒子の分散性を高めることができる。また、上限値以下にするにより、リチウムイオン二次電池の低温出力特性を改善できる。

[0038] [1. 4. 粒子状バインダー]

粒子状バインダーは、粒子状の重合体であり、負極活物質層において、負極活物質同士を結着させたり、負極活物質と導電材とを結着させたり、導電材同士を結着させたりしうる。また、粒子状バインダーは、負極において集電体と負極活物質層とを結着させうる。本発明の負極用スラリー組成物では、この粒子状バインダーが、表面酸量が相対的に少ない粒子状バインダーAと、表面酸量が相対的に多い粒子状バインダーBとを組み合わせる含む。

[0039] 表面酸量が少ない粒子状バインダーAを用いることにより、導電材の分散性を高めて、負極活物質層における導電パスのネットワークの形成を促進することができる。このような利点を得られる理由は定かでは無いが、本発明者の検討によれば、以下のような理由が考えられる。一般に、導電材を含む負極用スラリー組成物を乾燥させて負極活物質層を形成する時には、乾燥時にスラリー組成物中で生じる対流により導電材がスラリー組成物の表面に移動し易い。そのため、導電材を含む負極活物質層では、従来、厚み方向において導電材の偏りが生じ、厚み方向の一部では導電パスが形成され難くなっていた。これに対し、粒子状バインダーAを用いれば、負極用スラリー組成物の乾燥時に粒子状バインダーAが導電材と一緒に凝集しようとするので、対流による導電材の移動が妨げられる。そのため、負極用スラリー組成物における導電材の良好な分散性が乾燥後の負極活物質層でも維持される。したがって、負極活物質層における導電材の分散性が良好となるので、負極活物

質層の厚み方向全体に導電パスが形成され易くなり、導電パスのネットワークの形成が促進されると推察される。

[0040] また、表面酸量が多い粒子状バインダーBを用いることにより、負極用スラリー組成物における負極活物質及び導電材等の粒子の分散安定性を高めることができる。このような利点を得られる理由は定かでは無いが、本発明者の検討によれば、以下のような理由が考えられる。粒子状バインダーBは表面酸量が多いので、負極活物質及び導電材に対して高い親和性を有する。そのため、粒子状バインダーBは負極活物質及び導電材等の粒子の間に容易に進入し、負極用スラリー組成物における負極活物質及び導電材の分散性を高める作用を奏すると考えられる。さらに、粒子の間に進入した粒子状バインダーBが粒子の凝集を妨げるので、粒子の分散性が経時的に維持される。したがって、負極用スラリー組成物の粘度の経時的な変化が抑制されるので、分散安定性が高くなると推察される。

[0041] ここで、粒子状バインダーA及び粒子状バインダーB等の粒子状バインダーの表面酸量の測定方法は、下記の通りである。

粒子状バインダーを含む水分散液（固形分濃度2%）を調製する。蒸留水で洗浄した容量150mlのガラス容器に、前記粒子状バインダーを含む水分散液を、粒子状バインダーの重量で50g入れ、溶液電導率計にセットして攪拌する。以後、攪拌は、塩酸の添加が終了するまで継続する。

粒子状バインダーを含む水分散液の電気伝導度が2.5mS～3.0mSになるように、0.1規定の水酸化ナトリウムを粒子状バインダーを含む水分散液に添加する。その後、6分経過してから、電気伝導度を測定する。この値を測定開始時の電気伝導度とする。

[0042] さらに、この粒子状バインダーを含む水分散液に0.1規定の塩酸を0.5ml添加して、30秒後に電気伝導度を測定する。その後、再び0.1規定の塩酸を0.5ml添加して、30秒後に電気伝導度を測定する。この操作を、30秒間隔で、粒子状バインダーを含む水分散液の電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで繰り返し行う。

[0043] 得られた電気伝導度データを、電気伝導度（単位「m S」）を縦軸（Y座標軸）、添加した塩酸の累計量（単位「ミリモル」）を横軸（X座標軸）としたグラフ上にプロットする。これにより、3つの変曲点を有する塩酸量－電気伝導度曲線が得られる。ここで、変曲点とは、測定された塩酸量－電気伝導度曲線が曲がっている点をいう。3つの変曲点のX座標及び塩酸添加終了時のX座標を、値が小さい方から順にそれぞれP 1、P 2、P 3及びP 4とする。X座標が、零から座標P 1まで、座標P 1から座標P 2まで、座標P 2から座標P 3まで、及び、座標P 3から座標P 4まで、の4つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線L 1、L 2、L 3及びL 4を求める。近似直線L 1と近似直線L 2との交点のX座標をA 1（ミリモル）、近似直線L 2と近似直線L 3との交点のX座標をA 2（ミリモル）、近似直線L 3と近似直線L 4との交点のX座標をA 3（ミリモル）とする。

[0044] 粒子状バインダー1 g当りの表面酸量及び粒子状バインダー1 g当りの水相中の酸量は、それぞれ、下記の式（a）及び式（b）から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。また、水中に分散した粒子状バインダー1 g当りの総酸量は、下記式（c）に表すように、式（a）及び式（b）の合計となる。

（a） 粒子状バインダー1 g当りの表面酸量＝（A 2－A 1）／（粒子状バインダーの重量）

（b） 粒子状バインダー1 g当りの水相中の酸量＝（A 3－A 2）／（粒子状バインダーの重量）

（c） 水中に分散した粒子状バインダー1 g当りの総酸基量＝（A 3－A 1）／（粒子状バインダーの重量）

[0045] 粒子状バインダーAの具体的な表面酸量は、通常0. 01 meq／g以上、好ましくは0. 02 meq／g以上、より好ましくは0. 03 meq／g以上であり、通常0. 10 meq／g以下、好ましくは0. 095 meq／g以下、より好ましくは0. 090 meq／g以下である。粒子状バインダ

ーAの表面酸量を前記範囲の下限值以上にするにより、負極活物質層における導電材の分散性を高めることができる。また、上限値以下にするにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性等の寿命特性を改善することができる。

[0046] 粒子状バインダーAの上記のような表面酸量は、例えば、粒子状バインダーAの構造単位の種類及びその割合により制御しうる。具体例を挙げると、粒子状バインダーAの上記のような表面酸量を実現する観点から、粒子状バインダーAは、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位を含む重合体で形成されていることが好ましい。エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位とは、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。このエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位は、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ 基）を有する。また、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体は親水性であるので、水を反応媒とした乳化重合で粒子状バインダーAを製造した場合、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位は、通常、粒子状バインダーAの表面部分に多く集まる。したがって、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位を用いることにより、粒子状バインダーAは表面に酸を有することができる。この際、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位は構造単位1個当たりのカルボキシ基の数が1個であるので、粒子状バインダーAの表面酸量を相対的に少なくできる。

[0047] カルボキシ基が高い極性を有するので、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位は、負極活物質、導電材及び集電体への粒子状バインダーAの結着性を高める作用を有する。また、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位は強度が高い構造単位であるので、粒子状バインダーAの強度を強くできる。そのため、集電体に対する負極活物質層の結着性を高めることができる。

[0048] エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としては、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。中でも、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。また、エチレン性不飽和モノ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。

[0049] 粒子状バインダーAにおけるエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%以上、特に好ましくは0.3重量%以上であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは8重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位の割合を前記範囲の下限值以上にするにより、負極活物質層における導電材の分散性を高めることができる。また、上限値以下にするにより、リチウムイオン二次電池の寿命特性を改善することができる。ここで、粒子状バインダーAにおけるエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーAの全単量体におけるエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0050] 粒子状バインダーAは、前記のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

例えば、粒子状バインダーAは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含みうる。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位は、（メタ）アクリル酸エステル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。

[0051] （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；並びに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などが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体は、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。

[0052] 粒子状バインダーAにおいて、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは85重量%以上であり、また、好ましくは99重量%以下、より好ましくは98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、負極活物質層の集電体への結着性を高くすることができる。また、上限値以下とすることにより、負極の柔軟性を高めることができる。ここで、粒子状バインダーAにおける(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーAの全単量体における(メタ)アクリル酸エステル単量体の比率(仕込み比)に一致する。

[0053] また、例えば、粒子状バインダーAは、ニトリル基含有単量体単位を含む。ニトリル基含有単量体単位は、ニトリル基含有単量体を重合して形成される構造を有する構造単位を表す。ニトリル基含有単量体単位は、ニトリル基($-\text{CN}$)を含有するので、当該ニトリル基が集電体、負極活物質及び導電材の表面の極性基と相互作用することにより、高い結着性を奏することができる。このため、集電体に対する負極活物質層の結着性を高くできる。

[0054] ニトリル基含有単量体としては、例えば不飽和ニトリル単量体が挙げられ、中でも α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が好ましい。また、ニトリル基含有単量体の炭素原子数は、3以上18以下が好ましい。ニトリル基含有単量体の具体例を挙げると、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等が挙げられ、中でもアクリロニトリルが好ま

しい。ニトリル基含有単量体は、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。

[0055] 粒子状バインダーAにおけるニトリル基含有単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%以上であり、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。ニトリル基含有単量体単位の割合を前記範囲の下限値以上にするにより、集電体に対する負極活物質層の結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、粒子状バインダーAの電解液に対する耐性を高めることができるので、粒子状バインダーAの電解液による過度の膨潤を防止し、結着性の低下を抑制することができる。ここで、粒子状バインダーAにおけるニトリル基含有単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーAの全単量体におけるニトリル基含有単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0056] また、例えば、粒子状バインダーAは、架橋性単量体単位を含みうる。架橋性単量体単位は、架橋性単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。また、架橋性単量体は、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である。架橋性単量体単位を含むことにより、粒子状バインダーAを架橋させて剛性を高めることができるので、充放電により負極活物質が膨張及び収縮を繰り返しても、負極の膨らみを抑制することができる。また、電解液に対する粒子状バインダーAの膨潤度が過度に高くないようにできる。

[0057] 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、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。

[0058] 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。

- [0059] 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、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテル等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等のジエ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-デセン等のアルケニルエポキシド；並びにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-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グリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。
- [0060] 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）アクリルアミド等のメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類などが挙げられる。
- [0061] 熱架橋性の架橋性基としてオキシタニル基を有し、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）オキシタン、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シタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-フェニルオキシタン、2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキシタン、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シタンなどが挙げられる。
- [0062] 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-

ーオキサゾリン、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-オキサゾリンなどが挙げられる。

[0063] 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、ジエチレンジグリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレンジグリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレンジグリコールジ（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、ジプロピレンジ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、トリエチレンジ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などが挙げられる。

[0064] 中でも特に、架橋性単量体としては、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、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好ましく、アリルメタクリレート、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特に好ましい。

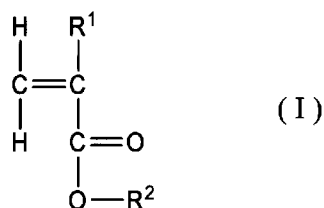
また、架橋性単量体及び架橋性単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0065] 粒子状バインダーAにおいて、架橋性単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%以上であり、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下である。架橋性単量体単位の割合を前記範囲に収めることにより、粒子状バインダーAの電解液による膨潤を抑制し、負極の膨らみを抑制できる。ここで、粒子状バインダーAにおける架橋性単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーAの全単量体における架橋性単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0066] 粒子状バインダーAは、上述した構造単位他に、任意の構造単位を含んでもよい。任意の構造単位の例としては、下記の単量体を重合して得られる構造を有する構造単位が挙げられる。また、任意の単量体は、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。

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；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホブチルメタクリレートなどのスルホン酸基含有単量体及びそのアルカリ金属塩；下記式（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が挙げられる。

[0067] [化1]



[0068] 前記の式（I）において、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表す。

前記の式（I）において、 R^2 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以下である。また、 R^2 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。

[0069] 粒子状バインダーAにおける任意の構造単位の割合は、好ましくは0重量%～30重量%、より好ましくは0重量%～25重量%である。ここで、粒子状バインダーAにおける任意の構造単位の割合は、通常、粒子状バインダーAの全単量体における任意の単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0070] 粒子状バインダーBの具体的な表面酸量は、通常0.15 meq/g以上、好ましくは0.22 meq/g以上、より好ましくは0.25 meq/g

以上であり、通常 0.5 meq/g 以下、好ましくは 0.45 meq/g 以下、より好ましくは 0.4 meq/g 以下である。粒子状バインダーBの表面酸量を前記範囲の下限值以上にするにより、負極用スラリー組成物及び負極活物質層における負極活物質の分散性を高めることができる。また、上限値以下にするにより、リチウムイオン二次電池の寿命特性を改善することができる。

[0071] 粒子状バインダーBの上記のような表面酸量は、例えば、粒子状バインダーBの構造単位の種類及びその割合により制御しうる。具体例を挙げると、粒子状バインダーBの上記のような表面酸量を実現する観点から、粒子状バインダーBは、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位を含む重合体で形成されていることが好ましい。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位とは、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。上述したエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位と同様に、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位は、カルボキシ基を有する。また一般に、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体は親水性であるので、水を反応媒とした乳化重合で粒子状バインダーBを製造した場合、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位は、粒子状バインダーBの表面部分に多く集まる。したがって、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位を用いることにより、粒子状バインダーBは表面に酸を有することができる。この際、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位は構造単位1個当たりのカルボキシ基の数が2個であるので、粒子状バインダーBの表面酸量を相対的に多くできる。

[0072] カルボキシ基が高い極性を有するので、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位は、負極活物質、導電材及び集電体への粒子状バインダーBの結着性を高める作用を有する。また、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位は強度が高い構造単位であるので、粒子状バインダーBの強度を強くできる。そのため、集電体に対する負極活物質層の結着性を高めることができる。さらに、カルボキシ基が有する極性により、粒子状バインダーBの極性溶媒

に対する親和性が大きく向上するので、粒子状バインダーBの電解液に対する濡れ性を改善することができる。

[0073] 通常は、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体のうちでも親水性が大きいものを用いると、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体が粒子状バインダーBの表面で共重合しやすくなるので、表面酸量を制御し易い傾向がある。好適なエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体としては、例えば、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等が挙げられる。また、これらの無水物も用いる。中でも、イタコン酸が好ましい。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の中でもイタコン酸は、粒子状バインダーBの合成反応における反応速度が遅い。そのため、イタコン酸を用いた場合には、イタコン酸を重合して形成される構造単位は粒子状バインダーBの表面に特に多く集まる。これにより、粒子状バインダーBの表面酸量を効果的に増やすことができる。また、エチレン性不飽和ジ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。

[0074] 粒子状バインダーBにおけるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位の割合は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2重量%以上、特に好ましくは3重量%以上であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは8重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位の割合を前記範囲の下限值以上にするにより、負極用スラリー組成物及び負極活物質層における負極活物質の分散性を高めることができる。また、上限値以下にするにより、リチウムイオン二次電池の寿命特性を改善することができる。ここで、粒子状バインダーBにおけるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーBの全単量体におけるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0075] 粒子状バインダーBは、前記のエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

例えば、粒子状バインダーBは、芳香族ビニル単量体単位を含みうる。芳

芳香族ビニル単量体単位とは、芳香族ビニル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。芳香族ビニル単量体単位は剛性が高い構造単位であるので、芳香族ビニル単量体単位を含むことにより、粒子状バインダーBの剛性を高くすることができる。このため、粒子状バインダーBの破断強度を向上させることができる。また、粒子状バインダーBの剛性が高いことにより、例えばケイ素を含む負極活物質が充放電に伴い膨張及び収縮を繰り返した場合でも、粒子状バインダーBは負極活物質との接触を損なわないように負極活物質に当接しうる。したがって、集電体への負極活物質層の結着性を高めることができる。特に、充放電を繰り返した場合に前記の結着性の向上効果が顕著である。また、芳香族ビニル単量体単位が多いと粒子状バインダーBの剛性が高くなるので、膨張及び収縮で生じた応力によって移動した負極活物質を強い力で元の位置に戻すことができる。したがって、負極活物質が膨張及び収縮を繰り返しても負極活物質層が膨張し難くすることができる。

[0076] 芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。また、芳香族ビニル単量体は、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。

[0077] 粒子状バインダーBにおける芳香族ビニル単量体単位の割合は、好ましくは40重量%以上、より好ましくは45重量%以上であり、また、好ましくは80重量%以下、より好ましくは70重量%以下である。芳香族ビニル単量体単位の割合を前記範囲の下限値以上にするにより、集電体への負極活物質層の結着性を高めることができ、また、負極活物質が膨張及び収縮を繰り返しても負極活物質層が膨張し難くすることができる。また、上限値以下にするにより、粒子状バインダーBに含まれるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位の割合を相対的に増やすことができる。このため、粒子状バインダーBに含まれるカルボキシ基を増やせるので、これによっても集電体への負極活物質層の結着性を高めることができる。ここで、粒子状バイ

ンダーBにおける芳香族ビニル単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーBの全単量体における芳香族ビニル単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0078] また、例えば、粒子状バインダーBは、脂肪族ジエン単量体単位を含みうる。脂肪族ジエン単量体単位は、脂肪族ジエン単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。脂肪族ジエン単量体単位は剛性が低く柔軟な構造単位であるので、脂肪族ジエン単量体単位を含む重合体で粒子状バインダーBを形成することにより、粒子状バインダーBの柔軟性を高めることができる。したがって、負極活物質層と集電体との十分な結着性を得ることができる。

[0079] 脂肪族ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチルー1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、2-クロルー1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、並びに置換側鎖共役ヘキサジエン類が挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン及び2-メチルー1, 3-ブタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。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。

[0080] 粒子状バインダーBにおける脂肪族ジエン単量体単位の割合は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは45重量%以下である。脂肪族ジエン単量体単位の割合を前記範囲の下限以上にするることにより、負極の柔軟性を高めることができる。また、上限値以下にするることにより、集電体と負極活物質層との結着性の向上ができる。ここで、粒子状バインダーBにおける脂肪族ジエン単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーBの全単量体における脂肪族ジエン単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0081] さらに、例えば、粒子状バインダーBは、水酸基含有単量体単位を含みうる。水酸基含有単量体単位は、水酸基含有単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。水酸基含有単量体単位が有する水酸基（-OH基

）は高い極性を有し、負極活物質及び集電体への粒子状バインダーBの結着性を高める作用を有する。このため、水酸基含有単量体単位を含むことにより、集電体に対する負極活物質層の結着性を更に高めることができる。また、水酸基が有する極性により、粒子状バインダーBの水に対する親和性を高めることができる。したがって、水酸基含有単量体単位を用いれば、水中において粒子状バインダーBを更に安定に分散させて、負極用スラリー組成物の安定性を向上させることができる。また、水酸基含有単量体単位をエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体と組み合わせて用いることにより、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の共重合性を高めて、表面酸量の制御を更に容易に行うことが可能である。さらに、水酸基が有する極性により、粒子状バインダーBの極性溶媒に対する親和性が向上するので、粒子状バインダーBの電解液に対する濡れ性を更に改善することができる。

[0082] 水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジー（エチレングリコール）マレエート、ジー（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、及び2-ヒドロキシエチルメチルフマレート等のヒドロキシアルキルアクリレート；アリルアルコール、多価アルコールのモノアリルエーテルなどが挙げられる。中でも、ヒドロキシアルキルアクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレートが特に好ましい。また、水酸基含有単量体は、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。

[0083] 粒子状バインダーBにおける水酸基含有単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%以上であり、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。水酸基含有単量体単位の割合が前記範囲の下限値以上であることにより、粒子状バインダーBの電解

液に対する濡れ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、粒子状バインダーBの製造時の安定性と、電解液に対する濡れ性とを両立させることができる。ここで、粒子状バインダーBにおける水酸基含有単量体単位の割合は、通常、粒子状バインダーBの全単量体における水酸基含有単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0084] 粒子状バインダーBは、上述した構造単位他に、任意の構造単位を含んでいてもよい。任意の構造単位の例としては、下記の単量体を重合して得られる構造を有する構造単位が挙げられる。また、任意の単量体は、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。

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；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホブチルメタクリレートなどのスルホン酸基含有単量体及びそのアルカリ金属塩；前記式（1）で表されるフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体が挙げられる。

[0085] 粒子状バインダーBにおける任意の構造単位の割合は、好ましくは0重量%～30重量%、より好ましくは0重量%～25重量%である。ここで、粒子状バインダーBにおける任意の構造単位の割合は、通常、粒子状バインダーBの全単量体における任意の単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0086] 粒子バインダーAと粒子状バインダーBとの重量比「粒子状バインダーA／粒子状バインダーB」は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.05以上であり、好ましくは1以下、より好ましくは0.95以下、特に好ましくは0.9以下である。粒子バインダーAと粒子状バインダーBとの重量比が前記範囲の下限值以上になることにより、負極活物質層における導電材の分散性を効果的に高めることができる。

また、上限値以下になることにより、集電体と負極活物質層との結着性を高めることができる。

[0087] 粒子状バインダー A 及び粒子状バインダー B を含む粒子状バインダーのガラス転移温度は、好ましくは -75°C 以上、より好ましくは -55°C 以上、特に好ましくは -35°C 以上であり、好ましくは 20°C 以下、より好ましくは 15°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であることにより、負極活物質と粒子状バインダーとの結着性、負極の柔軟性及び捲回性、負極活物質層と集電体との結着性などの特性が高度にバランスされ好適である。

[0088] 粒子状バインダーは、負極用スラリー組成物において粒子状となっており、通常はその粒子形状を維持したまま負極に含まれる。粒子状バインダーの数平均粒子径は、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 70 nm 以上であり、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 400 nm 以下である。粒子状バインダーの数平均粒子径が上記範囲にあることで、得られる負極の強度および柔軟性を良好にできる。

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。

[0089] 粒子状バインダー A 及び粒子状バインダー B を含む粒子状バインダーの量は、負極活物質 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 重量部以上、より好ましくは 0.5 重量部以上であり、好ましくは 10 重量部以下、より好ましくは 5 重量部以下である。粒子状バインダーの量を前記範囲の下限值以上にするにより、負極活物質層と集電体との結着性を向上させることができる。また、上限値以下にすることにより、リチウムイオン二次電池の低温出力特性を改善することができる。

[0090] 上述した粒子状バインダー A 及び粒子状バインダー B の製造方法は、所望の表面酸量を有する粒子状のバインダーが得られる限り、任意である。粒子状バインダー A 及び粒子状バインダー B の製造方法の例を挙げると、上述し

た粒子状バインダー A 又は B の単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、重合体の粒子として粒子状バインダー A 又は B を得る方法が挙げられる。

[0091] 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 A 又は B における構造単位の比率と同様にする。

[0092] 水系溶媒としては、粒子状バインダー A 又は B の分散が可能なものであれば格別限定されることはない。水系溶媒は、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℃ 以下の水系溶媒から選ばれる。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。

[0093] 水系溶媒の例としては、水（100）；ダイアセトンアルコール（169）、γ-ブチロラクトン（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）、メチルセロソルブ（124）、エチルセロソルブ（136）、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル（152）、ブチルセロソルブ（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ブチルエーテル（230）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（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 A 又は B の分散体が容易に得られやすいという観点から特に好ましい。また、主溶媒として水を使用して、粒子状バインダー A 又は B の分散状態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。

[0094] 重合方法は、特に限定されず、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も用いる。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る。製造効率の観点から、中でも乳化重合法が特に好ましい。乳化重合法では、高分子量体が得やすい。また、乳化重合法では、バインダーがそのまま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、そのまま負極用スラリー組成物の製造に供することができる。

[0095] 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う。当該文献に記載された方法とは、すなわち、攪拌機およ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である。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である。

[0096] 重合開始剤の例としては、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；並びに過硫酸カリウムが挙げられる。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て用いてもよい。

[0097] 乳化剤、分散剤、重合開始剤などは、これらの重合法において一般的に用いられるものであり、通常はその使用量も一般に使用される量とする。また重合は、通常は1段階で進行させるが、例えばシード粒子を採用したシード重合等のように、2段階以上に分けて行ってもよい。

[0098] 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しうる。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、アミン類などの添加剤を重合助剤として用いてもよい。

[0099] さらに、これらの方法によって得られる粒子状バインダー A 又は B の水系分散液を、例えばアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物、有機アミン化合物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。ここで、アルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs が挙げられる。また、無機アンモニウム化合物としては、例えば、NH₄Cl などが挙げられる。さらに、有機アミン化合物としては、例えば、エタノールアミン、ジエチルアミンなどが挙げられる。なかでも、アルカリ金属水酸化物による pH 調整は、集電体と負極活物質層との結着性を向上させられるので、好ましい。

[0100] [1. 5. 溶媒]

負極用スラリー組成物は、通常、溶媒を含む。この溶媒としては、通常は水を用いる。溶媒は、負極用スラリー組成物において、負極活物質を分散させたり、粒子状バインダーを分散させたり、水溶性重合体を溶解させたりしうる。

[0101] また、溶媒としては、水以外の溶媒を水とを組み合わせ用いてもよい。例えば、粒子状バインダー及び水溶性重合体を溶解しうる液体を水と組み合わせると、粒子状バインダー及び水溶性重合体が負極活物質の表面に吸着することにより、負極活物質の分散が更に安定化するので、好ましい。

[0102] 水と組み合わせる液体の種類は、乾燥速度や環境上の観点から選択することが好ましい。好ましい例を挙げると、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル

等のアルコール類；N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；などが挙げられるが、中でもN-メチルピロリドン（NMP）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。

[0103] 溶媒の量は、負極用スラリー組成物の粘度が塗布に好適な粘度になるように調整することが好ましい。具体的には、負極用スラリー組成物の固形分の濃度が、好ましくは40重量%以上、より好ましくは45重量%以上であり、好ましくは70重量%以下、より好ましくは65重量%以下となる量に調整して用いられる。ここで組成物の固形分とは、その組成物を乾燥させて液体を除去した場合に、蒸発せずに残る成分のことをいう。

[0104] [1. 6. 任意の成分]

負極用スラリー組成物は、上述した負極活物質、導電材、水溶性重合体、粒子状バインダー及び溶媒以外に任意の成分を含みうる。その例を挙げると、補強材、レベリング剤、ナノ粒子及び電解液添加剤等が挙げられる。また、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て用いてもよい。

[0105] 補強材としては、例えば、各種のフィラーを使用しうる。このフィラーは、無機でも有機でもよく、また、球状、板状、棒状または繊維状であってもよい。補強材は、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。補強材を用いることにより、強靱で柔軟な負極を得ることができ、優れた長期サイクル特性を示すリチウムイオン二次電池を実現できる。

補強材の量は、負極活物質の量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。補強材の量を上記範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池は高い容量と高い負荷特性を示すことができる。

[0106] レベリング剤としては、例えば、アルキル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、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。レベリング剤を用いることにより、負極用スラリー組成物の塗布時に発生するはじきを防止したり、負極の平滑性を向上させたりすることができる。

レベリング剤の量は、負極活物質の量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負極作製時の生産性、平滑性及び電池特性に優れる。また、界面活性剤を含有させることにより負極用スラリー組成物において負極活物質等の粒子の分散性を向上することができ、さらにそれにより得られる負極の平滑性を向上させることができる。

[0107] ナノ粒子としては、例えば、フュームドシリカ及びフュームドアルミナなどの粒子が挙げられる。ナノ粒子は、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。ナノ粒子を含む場合には負極用スラリー組成物のチキソ性を調整することができるので、それにより得られる負極のレベリング性を向上させることができる。

ナノ粒子の量は、負極活物質の量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。ナノ粒子が上記範囲であることにより、負極用スラリー組成物の安定性及び生産性を改善し、高い電池特性を実現できる。

[0108] 電解液添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。電解液添加剤は、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。電解液添加剤を用いることにより、例えば電解液の分解を抑制することができる。

電解液添加剤の量は、負極活物質の量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。電解液添加剤の量を上記範囲にすることにより、サイクル特性及び高温特性に優れた二次電池を実現できる。

[0109] [１．７．負極用スラリー組成物の物性]

負極用スラリー組成物は、流体状の組成物であり、負極活物質、導電材及

び粒子状バインダー等の粒子の分散性が良好である。また、粒子状バインダーBの作用によって負極用スラリー組成物における粒子の分散性は変化し難くなっている。そのため、負極用スラリー組成物は分散安定性が高いので、例えば負極用スラリー組成物を所定期間保存する前後での粘度変化の大きさを小さくできる。

[0110] 負極用スラリー組成物の粘度は、好ましくは2000 mPa・s以上、より好ましくは3000 mPa・s以上であり、好ましくは10000 mPa・s以下、より好ましくは5000 mPa・s以下である。負極用スラリー組成物の粘度をこのような範囲に収めることにより、負極用スラリー組成物の塗布性及び経時安定性を良好にできる。ここで、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。

[0111] [1. 8. 負極用スラリー組成物の製造方法]

負極用スラリー組成物は、上述した負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダー、並びに必要なに応じて用いられる溶媒及び任意の成分を混合して製造しうる。この際の具体的な手順は任意である。例えば、以下の方法が挙げられる。

溶媒に負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを同時に混合する方法。

溶媒に水溶性重合体を溶解した後、溶媒に分散させた粒子状バインダーを混合し、その後で負極活物質及び導電材を混合する方法。

溶媒に分散させた粒子状バインダーに負極活物質及び導電材を混合し、この混合物に溶媒に溶解させた水溶性重合体を混合する方法。

[0112] 混合のために用いる装置は、上記成分を均一に混合しうる任意の装置を使用しうる。例を挙げると、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、擂潰機、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が挙げられる。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、擂潰機、プラネタリーミキサーを使用することが特に好ましい。

[0113] [2. リチウムイオン二次電池用負極]

上述した本発明の負極用スラリー組成物を用いることにより、負極を製造できる。この負極は、集電体と、集電体上に形成された負極活物質層とを備える。また、前記の負極活物質層は、負極用スラリー組成物が含んでいた負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを含む。

負極用スラリー組成物を用いて負極を製造する方法としては、例えば、負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布し、乾燥することを含む製造方法が挙げられる。以下、この製造方法について説明する。

[0114] 集電体としては、通常、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料で形成されたものを用いる。集電体の材料としては、耐熱性を有するため、金属材料が好ましい。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、白金などが挙げられる。中でも、負極用の集電体としては、銅が好ましい。また、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。

[0115] 集電体の形状は特に制限されず、厚さ0.001mm～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

[0116] 集電体は、負極活物質層との接着強度を高めるため、負極活物質層をその上に形成するのに先立ち、粗面化処理を施されたものが好ましい。また、集電体は、集電体と負極活物質層との間に介在する中間層が存在する場合には、中間層をその上に形成するのに先立ち、粗面化処理を施されたものが好ましい。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、例えば、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線を備えたワイヤーブラシ等が使用される。

また、集電体と負極活物質層との接着強度を高めたり、導電性を高めたりするために、集電体の表面に中間層を形成してもよい。

[0117] 負極用スラリー組成物を集電体上に塗布する場合、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。負極用スラリー組成物を集電体の表

面に塗布する方法は特に限定されない。塗布方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、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、およびハケ塗り法などの方法が挙げられる。

[0118] 負極用スラリー組成物を塗布することにより、集電体の表面に、負極用スラリー組成物の膜が形成される。この負極用スラリー組成物の膜を乾燥させて、溶媒等の液体を除去することにより、集電体の表面に負極活物質層が形成される。

乾燥方法の例としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線又は電子線などのエネルギー線の照射による乾燥法などが挙げられる。乾燥時間は通常1分～30分であり、乾燥温度は通常40℃～180℃である。

[0119] また、集電体の表面に負極用スラリー組成物を塗布及び乾燥した後で、必要に応じて、例えば金型プレス又はロールプレス等のプレス機を用い、負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、負極活物質層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30%以下、より好ましくは20%以下である。空隙率を前記範囲の下限値以上とすることにより、高い体積容量が得易くなり、また、負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。

[0120] さらに、負極活物質層が架橋反応等の硬化反応により硬化しうる重合体を含む場合は、負極用スラリー組成物を集電体上に塗布した後の適切な時期に、前記重合体を硬化させてもよい。例えば、負極合剤層が熱架橋性を有する重合体を含む場合、120℃以上で1時間以上、加熱処理を施してもよい。

[0121] 上述した方法により、集電体と、その集電体上に形成された負極活物質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。負極活物質層は、負極用スラリー組成物に含まれていた負極活物質、導電材、水溶性重

合体及び粒子状バインダーを、負極用スラリー組成物における良好な分散性を維持したままで含む。したがって、形成された負極活物質層においては、各成分は高度に分散している。

[0122] 一般に、従来の負極用スラリー組成物において導電材の分散性が良好であっても、その負極用スラリー組成物を用いて製造された負極活物質層においては、導電材の分布が厚み方向において偏る傾向があった。このような従来の課題に鑑みると、本発明の負極用スラリー組成物での導電材の高い分散性が負極活物質層においても維持できることは、負極の性能を向上させる観点及び負極の生産性の観点で、有利である。

[0123] 前記のように負極活物質層において導電材の分散性が良好であることから、通常は、以下のような利点を得られる。

負極活物質だけでなく導電材の分散性も良好であるので、凝集による粒子径の増大が生じにくいため、負極活物質層において負極活物質及び導電材等の粒子同士の間の空隙を小さくできる。そのため、それらの粒子が集電体に結着する面積が広くなるので、負極活物質層と集電体との結着性が高くなる。したがって、例えば負極用スラリー組成物を塗布した後のプレス前の負極において集電体から負極活物質層を剥がすのに要する力の大きさ（ピール強度）を大きくできる。

[0124] また、負極活物質層において導電材の分散性が良好であるので、負極活物質層においては導電材が均一に分布する。そのため、負極活物質層では導電材のネットワークが層の全体にわたって均一に形成される。前記のネットワークは、負極活物質に対する電子の受け渡しをするための導電パスを形成する。したがって、導電材の分散性が良好であることにより、負極活物質層の全体に多くの導電パスのネットワークを形成することができるので、負極の抵抗を小さくすることが可能となっている。

[0125] さらに、前記のように形成された導電材のネットワークは、負極活物質の膨張及び収縮による負極活物質層の膨らみを抑制するように作用する。すなわち、充放電によって負極活物質が膨張及び収縮をしたとき、従来はその膨

張及び収縮により負極活物質間の距離が大きくなる傾向があるが、互いに接続された導電材のネットワークが膨張及び収縮による負極活物質の位置の変化を妨げるように働くので、膨張及び収縮による負極活物質間の距離の増大は抑制される。そのため、負極活物質間の距離の増大による負極活物質層の膨らみを抑制することが可能である。

[0126] また、得られた負極において、集電体と負極活物質層との結着力は強くなっている。このように強い結着力が得られる理由は必ずしも定かでは無いが、負極活物質層における各成分の分散性が高いこと、及び、粒子状バインダーによる負極活物質及び集電体に対する結着力が高いことによるものと推察される。すなわち、負極活物質層において各成分の分散性が高いことにより、複数の粒子が凝集した大きな二次粒子が生じ難くなっているので、負極活物質層に大きな空隙が生じ難くなっている。そのため、集電体に対する負極活物質層の結着面積の空隙による減少が生じ難くなって、負極活物質層が集電体に結着する面積が広くなるので、負極活物質層と集電体との結着性が高くなると推察される。また、粒子状バインダーが表面に酸基を有するので、粒子状バインダーの負極活物質及び集電体に対する結着力が大きくなっていることも、負極活物質層と集電体との結着性を高くできた理由の一つと推察される。

[0127] 得られた負極において、集電体の表面の単位面積当たりの負極活物質層の量は、好ましくは 10 mg/cm^2 以上、より好ましくは 12 mg/cm^2 以上、特に好ましくは 14 mg/cm^2 以上であり、好ましくは 20 mg/cm^2 以下、より好ましくは 18 mg/cm^2 以下、特に好ましくは 16 mg/cm^2 以下である。集電体の表面の単位面積当たりの負極活物質層の量を前記範囲の下限值以上により、リチウムイオン二次電池の容量を大きくできる。また、上限値以下により、リチウムイオン二次電池の寿命特性を良好にできる。ここで、負極活物質層の量は、通常、集電体の表面に塗布された負極用スラリー組成物の固形分の量と一致する。したがって、負極用スラリー組成物は、その負極用スラリー組成物を集電体に塗布し乾燥

した後の集電体上の固形分の量が、集電体の単位面積当たりで前記の範囲に収まるように、その塗布量を調整することが好ましい。

[0128] また、単位面積当たりの負極活物質層の量を前記の範囲にする観点では、負極活物質層の厚みは、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $250\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0129] 本発明の負極においては、上述したように、負極活物質層の厚み方向の全体に導電材を分散させることができる。したがって、負極活物質層の厚み方向において導電材による導電パスを形成することができるので、負極活物質層の厚み方向の抵抗を効果的に下げることができる。具体的には、本発明の負極の貫通方式の体積抵抗率は、好ましくは $1 \times 10^{+1}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に好ましくは $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。このように貫通方式の体積抵抗率を低くすることにより、リチウムイオン二次電池の寿命特性を良好にできる。また、下限に特に制限は無いが、リチウムイオン二次電池の容量を大きくする観点からは、好ましくは $1 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

[0130] [3. リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、上述したリチウムイオン二次電池用負極、正極、及び電解液を備え、更に通常はセパレータを備える。このリチウムイオン二次電池は、サイクル特性に優れるので、長寿命である。このように優れたサイクル特性が得られる理由は必ずしも定かでは無いが、本発明者の検討によれば、以下のように推察される。

本発明の負極では、上述したように導電材の分散性が向上しているため、充放電による負極活物質層の膨らみを抑制することができる。さらに、本発明の負極においては、集電体と負極活物質層との結着性が高い。そのため、負極活物質層の膨らみ及び集電体からの負極活物質層の剥離による導電パスの切断が生じ難い。したがって、充放電に伴う抵抗の上昇を抑制できるので

、サイクル特性を改善できると推察される。

[0131] また、本発明のリチウムイオン二次電池は、出力特性に優れ、特に低温出力特性に優れる。このように優れた出力特性が得られる理由は必ずしも定かでは無いが、本発明者の検討によれば、以下のように推察される。

負極活物質層においては、各成分が高い分散性で分散している。特に、粒子状バインダーAの作用により、導電材を負極活物質層の全体に分散させて、良好な導電パスを形成させることができるので、負極活物質層における電子の伝導性を向上させることができる。さらに、粒子状バインダーBの作用により、負極活物質層の電解液に対する濡れ性を高くできるので、負極活物質層におけるリチウムイオンの伝導性を向上させることができる。したがって、リチウムイオン及び電子の伝導性の両方を向上させて、これらの伝導性のバランスをとることが可能になるので、低温出力特性を改善できると推察される。

[0132] [3. 1. 正極]

正極は、通常、集電体と、集電体の表面に形成された正極活物質層とを備える。正極活物質層は、正極活物質及び正極用のバインダーを含む。

[0133] 正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で形成されたものを用いる。正極の集電体としては、例えば、負極に使用される集電体と同様のものを用いる。中でも、アルミニウムが特に好ましい。

[0134] 正極活物質としては、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を用いる。このような正極活物質は、無機化合物と有機化合物とに大別される。

[0135] 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。

[0136] 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 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等が挙げられ、中でも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。

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。

[0137] 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。

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)、 $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Mn}$ のリチウム複合酸化物、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Al}$ のリチウム複合酸化物、 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ のリチウム複合酸化物等が挙げられる。

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)又は Mn の一部を他の遷移金属で置換した $\text{Li}[\text{Mn}_{3/2}\text{M}_{1/2}]\text{O}_4$ （ここで M は、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 等）等が挙げられる。

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_xMPO_4 （式中、 M は、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mg 、 Zn 、 V 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Al 、 Si 、 B 及び Mo からなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、 x は $0 \leq x \leq 2$ を満たす数を表す。）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。

[0138] 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-フェニレンなどの導電性高分子化合物が挙げられる。

[0139] また、無機化合物及び有機化合物を組み合わせた複合材料からなる正極活物質を用いてもよい。

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。

さらに、前記の化合物を部分的に元素置換したものを正極活物質として用いてもよい。

また、上記の無機化合物と有機化合物の混合物を正極活物質として用いてもよい。

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て用いてもよい。

[0140] 正極活物質の粒子の体積平均粒子径は、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 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。正極活物質の粒子の体積平均粒子径を上記範囲にすることにより、正極活物質層を調製する際のバインダーの量を少なくすることができ、リチウムイオン二次電池の容量の低下を抑制できる。また、正極活物質層を形成するためには、通常、正極活物質及びバインダーを含む正極用スラリー組成物を用意するが、正極活物質の粒子の体積平均粒子径を上記範囲にすることにより、この正極用スラリー組成物の粘度を塗布し易い適正な粘度に調整することが容易になり、均一な正極を得ることができる。

[0141] 正極活物質層における正極活物質の割合は、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。正極活物質の含有量を上記範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の容量を高くでき、また、正極の柔軟性並びに集電体と正極活物質層との結着性を向上させることができる。

[0142] 正極用のバインダーとしては、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ー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などの樹脂；アクリル系軟質重合体、ジエン系軟質重合体、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を用いることができる。バインダーは、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。

[0143] また、正極活物質層には、必要に応じて、正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、例えば、導電材、補強材、レベリング剤、酸化防止剤、増粘剤等が挙げられる。また、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て用いてもよい。

[0144] 正極活物質層の厚みは、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。正極活物質層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で高い特性を実現できる。

[0145] 正極は、例えば、正極活物質層に含まれる成分を溶媒に溶解又は分散させた正極用スラリー組成物を用意し、この正極用スラリー組成物を集電体上に塗布及び乾燥して、製造しうる。

[0146] [3. 2. 電解液]

電解液としては、例えば、溶媒と、その溶媒に溶解した支持電解質とを含むものを使用しうる。

電解質としては、通常、リチウム塩を用いる。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、特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示すことから、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ は好適に用いられる。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。一般に、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。

[0147] 電解液における支持電解質の濃度は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、また、好ましくは30重量%以下、より好まし

くは20重量%以下である。支持電解質の量を前記の範囲に収めることにより、イオン導電度を高くして、リチウムイオン二次電池の充電特性及び放電特性を良好にできる。

[0148] 電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させられるものを用いる。溶媒としては、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）、メチルエチルカーボネート（MEC）等のアルキルカーボネート類； 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；などが用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いため、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートが好ましい。また、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。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。

[0149] また、電解液は、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系の化合物が好ましい。なお、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。

[0150] また、上述した電解液の代わりに、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に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質；硫化リチウム、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質；などを用いてもよい。

[0151] [3.3. セパレーター]

セパレーターとしては、通常、気孔部を有する多孔性基材を用いる。セパレーターの例を挙げると、（a）気孔部を有する多孔性セパレーター、（b

）片面または両面に高分子コート層が形成された多孔性セパレーター、（c）無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート層が形成された多孔性セパレーター、などが挙げられる。これらの例としては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系、またはアラミド系多孔性セパレーター、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体などの固体高分子電解質用またはゲル状高分子電解質用の高分子フィルム；ゲル化高分子コート層がコートされたセパレーター；無機フィラーと無機フィラー用分散剤とからなる多孔膜層がコートされたセパレーター；などが挙げられる。

[0152] [3. 4. リチウムイオン二次電池の製造方法]

リチウムイオン二次電池の製造方法は、特に限定されない。例えば、上述した負極と正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してもよい。さらに、必要に応じて、例えば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、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、ラミネートセル型、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

[0153] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下に示す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うる。

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。

[0154] [評価方法]

（１）スラリー粘度の経時変化率の測定方法

実施例及び比較例で製造した負極用スラリー組成物について、B型粘度計により60rpmでの粘度 η_0 を測定した。その後、その負極用スラリー組成物を室温で3日間保管し、保管後の60rpmでの粘度 η_1 を測定した。スラリー粘度の経時変化率 $\Delta\eta$ (%)を $\Delta\eta = \eta_1 / \eta_0 \times 100$ により算出した。ここで、負極用スラリー組成物の粘度測定温度は25℃とした。この $\Delta\eta$ の値が小さいほど、負極用スラリー組成物が分散安定性に優れることを示す。

[0155] (2) プレス前の負極及びプレス後の負極のピール強度の測定方法

実施例及び比較例で製造したプレス前の負極及びプレス後の電極を、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、負極活物質層の表面を下にして、電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 Z1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に粘着面を上にして固定しておいた。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、測定された応力の平均値を求めて、当該平均値をピール強度とした。プレス前の負極のピール強度 P_B が大きいほど、負極活物質層における各成分の分散性が優れることを示す。また、プレス後の負極のピール強度 P_A が大きいほど、負極活物質層の集電体への結着力が大きいこと、即ち、密着強度が大きいことを示す。

[0156] (3) サイクル特性の評価方法

実施例及び比較例で製造したラミネート型セルのリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置させた後に、25℃の環境下で、1Cの定電流で4.2Vまで充電し3.0Vまで放電する充放電の操作を行い、初期容量 C_0 を測定した。さらに、60℃環境下で、前記の充放電と同様の条件で充放電を繰り返し、1000サイクル後の容量 C_2 を測定した。高温サイクル特性は、 $\Delta C = C_2 / C_0 \times 100$ (%)で示す容量維持率 ΔC にて評価する。この容量維持率 ΔC の値が大きいほど、サイクル特性に優れ、ひ

いては寿命特性に優れることを示す。

[0157] (4) 低温出力特性の評価方法

実施例及び比較例で製造したラミネート型セルのリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置させた後に、25℃の環境下で、0.1Cの定電流で5時間の充電の操作を行い、充電後の電圧 V_0 を測定した。その後、-10℃環境下で、1Cの放電レートにて放電の操作を行い、放電開始15秒後の電圧 V_1 を測定した。低温出力特性は、 $\Delta V = V_0 - V_1$ で示す電圧変化 ΔV にて評価する。この電圧変化 ΔV の値が小さいほど、低温特性に優れることを示す。

[0158] (5) 負極の膨らみ率の測定方法

実施例及び比較例で製造したラミネート型セルのリチウムイオン二次電池について、電池の組み立て前に、厚み計により、10点で負極の厚みを計測し、その平均値 d_0 (μm)を算出した。また、組み立てられたリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置させた後に、25℃の環境下で、1Cの定電流で4.2Vまで充電し3.0Vまで放電する充放電の操作を行った。その後、そのリチウムイオン二次電池を、60℃環境下で、前記の充放電と同様の条件で充放電を1000サイクル繰り返した。その後、そのリチウムイオン二次電池のセルを解体し、厚み計により、10点で負極の厚みを計測し、その平均値 d_1 (μm)を算出した。負極の膨らみ率 Δd (%) = $(d_1 - d_0) / d_0 \times 100$ (%)を算出した。ここで、膨らみ率 Δd が小さいほど、負極活物質層での導電材の分散性が優れ、そのリチウムイオン二次電池の寿命特性に優れることを示す。

[0159] (6) 粒子状バインダーA及びBそれぞれの表面酸量の測定方法

試料である粒子状バインダー（即ち、粒子状バインダーA又は粒子状バインダーB）を含む水分散液の固形分濃度を2%に調整した。蒸留水で洗浄した容量150mlのガラス容器に、前記のように固形分濃度を調整した粒子状バインダーを含む水分散液を、粒子状バインダーの量で50g入れ、溶液電導率計（京都電子工業社製「CM-117」、使用セルタイプ：K-12

1) にセットして攪拌した。以後、攪拌は塩酸の添加が終了するまで続けた。

[0160] 粒子状バインダーを含む水分散液の電気伝導度が $2.5 \text{ mS} \sim 3.0 \text{ mS}$ になるように、0.1 規定の水酸化ナトリウム（和光純薬社製：試薬特級）を、粒子状バインダーを含む水分散液に添加した。その後、6 分経過してから、電気伝導度を測定した。この値を、測定開始時の電気伝導度とした。

[0161] さらに、この粒子状バインダーを含む水分散液に 0.1 規定の塩酸（和光純薬社製：試薬特級）を 0.5 ml 添加して、30 秒後に電気伝導度を測定した。その後、再び 0.1 規定の塩酸を 0.5 ml 添加して、30 秒後に電気伝導度を測定した。この操作を、30 秒間隔で、粒子状バインダーを含む水分散液の電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで、繰り返した。

[0162] 得られた電気伝導度データを、電気伝導度（単位「 mS 」）を縦軸（Y 座標軸）、添加した塩酸の累計量（単位「ミリモル」）を横軸（X 座標軸）としたグラフ上にプロットした。これにより、3 つの変曲点を有する塩酸量－電気伝導度曲線が得られた。ここで、変曲点とは、測定された塩酸量－電気伝導度曲線が曲がっている点をいう。3 つの変曲点の X 座標及び塩酸添加終了時の X 座標を、値が小さい方から順にそれぞれ P 1、P 2、P 3 及び P 4 とした。X 座標が、零から座標 P 1 まで、座標 P 1 から座標 P 2 まで、座標 P 2 から座標 P 3 まで、及び、座標 P 3 から座標 P 4 まで、の 4 つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線 L 1、L 2、L 3 及び L 4 を求めた。近似直線 L 1 と近似直線 L 2 との交点の X 座標を A 1（ミリモル）、近似直線 L 2 と近似直線 L 3 との交点の X 座標を A 2（ミリモル）、近似直線 L 3 と近似直線 L 4 との交点の X 座標を A 3（ミリモル）とする。

[0163] 粒子状バインダー 1 g 当りの表面酸量、及び、粒子状バインダー 1 g 当りの水相中の酸量は、式（a）及び式（b）から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。また、水中に分散した粒子状バインダー 1 g 当りの酸基量

は、式（c）に表す様に、それらの式（a）及び式（b）の合計となる。

（a）粒子状バインダー 1 g 当りの表面酸量 = $(A_2 - A_1) / (\text{粒子状バインダーの重量})$

（b）粒子状バインダー 1 g 当りの水相中の酸量 = $(A_3 - A_2) / (\text{粒子状バインダーの重量})$

（c）水中に分散した粒子状バインダー 1 g 当りの総酸基量 = $(A_3 - A_1) / (\text{粒子状バインダーの重量})$

[0164] （7）負極の貫通方式の体積抵抗率の測定方法

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負極を直径 12 mm に打ち抜き、打ち抜かれた試験片の厚み d (μm) 及び負極活物質層の面積 S を測定した。試験片を引張圧縮試験機（今田製作所社製「SV-301NA」）のロードセルに挟み込み、圧力 20 MPa に加圧した。ロードセルに二端子型クリップを接続し、測定ケーブルをサイクリックボルタンメトリー測定装置（北斗電工社製「HSV-110」）に接続した。クロノポテンシオメトリーモードを使用して、ロードセルに一定電流 $I = 10\text{ mA}$ を 10 分間流し、そのときの電圧 V (V) を計測した。オームの法則より、抵抗 R (Ω) = V / I を算出し、さらに体積抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $R \times S / d$ を算出し、貫通方式の体積抵抗率 ρ を求めた。体積抵抗率 ρ が小さいほど、導電材の分散性に優れていることを示す。

[0165] [実施例 1]

（1-1. 粒子状バインダー A の製造方法）

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてブチルアクリレート 95 部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル 2 部、架橋性単量体としてアリルメタクリレート 1 部、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としてメタクリル酸 2 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加熱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、粒子状バインダーAを含む混合物を得た。この粒子状バインダーAを含む混合物に、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。その後、30℃以下まで冷却し、所望の粒子状バインダーAを含む水分散液を得た。この水分散液を用いて、上述した方法によって粒子状バインダーAの表面酸量を測定した。粒子状バインダーAの数平均粒子径は250nm、ガラス転移温度は-30℃であった。

[0166] (1-2. 粒子状バインダーBの製造)

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、脂肪族ジエン単量体として1,3-ブタジエン33部、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体としてイタコン酸3.5部、芳香族ビニル単量体としてスチレン62.5部、水酸基含有単量体として2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、50℃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、粒子状バインダーBを含む混合物を得た。この粒子状バインダーBを含む混合物に、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。その後、30℃以下まで冷却し、所望の粒子状バインダーBを含む水分散液を得た。この水分散液を用いて、上述した方法によって粒子状バインダーBの表面酸量を測定した。粒子状バインダーBの数平均粒子径は150nm、ガラス転移温度は10℃であった。

[0167] (1-3. 負極用スラリー組成物の製造)

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質として比表面積5.5m²/gの人造黒鉛（体積平均粒子径：24.5μm）100部、導電材として比表面積75m²/gのアセチレンブラック（電気化学工業社製「HS-100」）2部、水溶性重合体としてカルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製「MAC-200HC」；1重量%水溶液の粘度1880

mPa・s)の2%水溶液を固形分相当で1部を加え、イオン交換水で固形分濃度60%に調整した。その後、25℃で60分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度55%に調整した。その後、さらに25℃で15分間混合し、混合液を得た。

[0168] 上記混合液に、上記工程(1-1)で得た粒子状バインダーAを含む水分散液を粒子状バインダーAの量で0.4部、及び、上記工程(1-2)で得た粒子状バインダーBを含む水分散液を粒子状バインダーの量で1.6部加えた。さらにイオン交換水を加え、最終固形分濃度が53%となるように調整し、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スラリー組成物を得た。この負極用スラリー組成物について、上述した方法によってスラリー粘度の経時変化率 $\Delta\eta$ を測定した。

[0169] (1-4. 負極の製造)

上記工程(1-3)で得た負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 μ mの銅箔の上に塗布し、乾燥させた。この際、負極用スラリー組成物の塗布量は、その負極用スラリー組成物を塗布し乾燥した後の集電体上の固形分の量が16mg/cm²となるように設定した。また、乾燥は、銅箔を0.5m/分の速度で60℃のオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて2分間加熱処理してプレス前の負極を得た。このプレス前の負極から試験片を切り出し、プレス前の負極のピール強度を測定した。

また、このプレス前の負極をロールプレスで圧延して、負極活物質層の厚みが80 μ mのプレス後の負極を得た。このプレス後の負極から試験片を切り出し、プレス後の負極のピール強度及び貫通方式の体積低効率を測定した。

[0170] (1-5. 正極用スラリー組成物の製造)

正極活物質として体積平均粒子径12 μ mのLiCoO₂を100部、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業社製「HS-100」)を2部、及び、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(クレハ社製「#7208

」)を固形分相当で2部混合し、さらにN-メチルピロリドンを加えて全固形分濃度を70%に調製した。これをプラネタリーミキサーにより更に混合して、正極用スラリー組成物を調製した。

[0171] (1-6. 正極の製造)

上記工程(1-5)で得た正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 μ mのアルミニウム箔の上に、乾燥後の膜厚が150 μ 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0.5m/分の速度で60℃のオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて2分間加熱処理して、プレス前の正極を得た。また、このプレス前の正極をロールプレスで圧延して、正極活物質層の厚みが70 μ mのプレス後の正極を得た。

[0172] (1-7. 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(セルガード社製「セルガード2500」)を、5 $\times$ 5cm²の正方形に切り抜いて、セパレーターを用意した。

[0173] (1-8. 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。上記工程(1-6)で得た正極を、4 $\times$ 4cm²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、上記工程(1-7)で得た正方形のセパレーターを配置した。さらに、上記工程(1-4)で得たプレス後の負極を、4.2 $\times$ 4.2cm²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。アルミニウム包材内に電解液(溶媒:エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ビニレンカーボネート=68.5/30/1.5体積比、電解質:濃度1MのLiPF₆)を空気が残らないように注入した。さらに、アルミニウム包材の開口を密封するために、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、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、上述した方法で、サイクル特性、低温出力特性、および負極の膨らみ率を測定した。

[0174] [実施例 2]

上記の工程（１－３）において、負極活物質１００部に対するアセチレンブラックの量を０．１５部に変更し、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が５４％になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0175] [実施例 3]

上記の工程（１－３）において、負極活物質１００部に対するアセチレンブラックの量を９部に変更し、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が４６％になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0176] [実施例 4]

上記の工程（１－３）において、導電材としてアセチレンブラックの代わりに比表面積 $880\text{ m}^2/\text{g}$ のケッチェンブラック（ライオン社製「EC300J」）を用い、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が５１％になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0177] [実施例 5]

上記の工程（１－３）において、カルボキシメチルセルロースとして日本製紙ケミカル社製「MAC-200HC」の代わりに第一工業製薬社製「BS-H」（１重量％水溶液の粘度 $800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を用い、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が５８％になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例１と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0178] [実施例 6]

上記の工程（１－３）において、カルボキシメチルセルロースとして日本製紙ケミカル社製「MAC-200HC」の代わりにダイセルファインケム社製「ダイセル2200」（１重量％水溶液の粘度 $2300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を用い、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が５０％になるように

イオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0179] [実施例 7]

上記の工程 (1-1) において、ブチルアクリレートの量を 96.7 部に変更し、メタクリル酸の量を 0.3 部に変更した。また、上記の工程 (1-3) において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 52% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。粒子状バインダー A の数平均粒子径は 250 nm、ガラス転移温度は -37℃ であった。

[0180] [実施例 8]

上記の工程 (1-1) において、ブチルアクリレートの量を 93.5 部に変更し、メタクリル酸の量を 3.5 部に変更した。また、上記の工程 (1-3) において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 54% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。粒子状バインダー A の数平均粒子径は 250 nm、ガラス転移温度は -26℃ であった。

[0181] [実施例 9]

上記の工程 (1-3) において、負極活物質 100 部に対する粒子状バインダー A の量を 0.2 部に変更し、負極活物質 100 部に対する粒子状バインダー B の量を 1.8 部に変更し、さらに、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 54% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0182] [実施例 10]

上記の工程 (1-3) において、負極活物質 100 部に対する粒子状バインダー A の量を 0.6 部に変更し、負極活物質 100 部に対する粒子状バインダー B の量を 1.4 部に変更し、さらに、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 51% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0183] [実施例 1 1]

上記の工程（1-2）において、1, 3-ブタジエンの量を34部に変更し、イタコン酸の量を1.5部に変更し、スチレンの量を63.5部に変更した。また、上記の工程（1-3）において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が52%になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。粒子状バインダーBの数平均粒子径は150nm、ガラス転移温度は7℃であった。

[0184] [実施例 1 2]

上記の工程（1-2）において、1, 3-ブタジエンの量を32部に変更し、イタコン酸の量を5部に変更し、スチレンの量を62部に変更した。また、上記の工程（1-3）において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が55%になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。粒子状バインダーBの数平均粒子径は150nm、ガラス転移温度は14℃であった。

[0185] [実施例 1 3]

上記の工程（1-3）において、負極活物質として人造黒鉛90部と比表面積 $6.1\text{ m}^2/\text{g}$ の SiO_x （信越化学工業社製；体積平均粒子径 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ ）10部とを組み合わせ用い、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が51%になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0186] [実施例 1 4]

上記の工程（1-3）において、負極活物質として人造黒鉛70部と比表面積 $6.1\text{ m}^2/\text{g}$ の SiO_x （信越化学工業社製；体積平均粒子径 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ ）30部とを組み合わせ用い、また、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が49%になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0187] [実施例 15]

上記の工程（1-4）において、負極用スラリー組成物の塗布量を、その負極用スラリー組成物を塗布し乾燥した後の集電体上の固形分の量が 12 mg/cm^2 になるように変更した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0188] [実施例 16]

上記の工程（1-4）において、負極用スラリー組成物の塗布量を、その負極用スラリー組成物を塗布し乾燥した後の集電体上の固形分の量が 18 mg/cm^2 になるように変更した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0189] [比較例 1]

上記の工程（1-3）において、粒子状バインダー A を含む水分散液を用いなく、負極活物質 100 部に対する粒子状バインダー B の量を 2 部に変更し、さらに、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 54% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0190] [比較例 2]

上記の工程（1-3）において、粒子状バインダー B を含む水分散液を用いなく、負極活物質 100 部に対する粒子状バインダー A の量を 2 部に変更し、さらに、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 48% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0191] [比較例 3]

上記の工程（1-2）において、1, 3-ブタジエンの量を 31 部に変更し、イタコン酸の量を 6.5 部に変更し、2-ヒドロキシエチルアクリレートを用いなかった。また、上記の工程（1-3）において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が 56% になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造

し、評価した。粒子状バインダーBの数平均粒子径は150nm、ガラス転移温度は19℃であった。

[0192] [比較例4]

上記の工程(1-1)において、メタクリル酸の代わりにイタコン酸を用いた。また、上記の工程(1-3)において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が55%になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。粒子状バインダーAの数平均粒子径は350nm、ガラス転移温度は-27℃であった。

[0193] [比較例5]

上記の工程(1-1)において、ブチルアクリレートの量を92.5部に変更し、メタクリル酸2部の代わりにイタコン酸を4.5部用いた。また、上記の工程(1-2)において、1,3-ブタジエンの量を35.5部に変更し、イタコン酸の量を1部に変更した。さらに、上記の工程(1-3)において、負極用スラリー組成物の最終固形分濃度が54%になるようにイオン交換水の量を調整した。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。粒子状バインダーAの数平均粒子径は280nm、ガラス転移温度は-25℃、粒子状バインダーBの数平均粒子径は150nm、ガラス転移温度は5℃であった。

[0194] [結果]

上述した実施例及び比較例の構成を下記の表1～表6に示し、結果を表7～8に示す。また、下記の表において略称の意味は以下の通りである。さらに、下記の表において、単量体の略称の隣の数値は、その単量体の量を表す。

AB : アセチレンブラック

KB : ケッチェンブラック

単量体I : エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体

MAA : メタクリル酸

BA : ブチルアクリレート

AN : アクリロニトリル

AMA : アリルメタクリレート

単量体II : エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体

IA : イタコン酸

ST : スチレン

BD : 1, 3-ブタジエン

β -HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

スラリー濃度 : 負極用スラリー組成物の最終固形分濃度

スラリー粘度 : 製造直後の負極用スラリー組成物の粘度

バインダーの重量比A/B : 粒子状バインダーA/粒子状バインダーBの重量比

バインダーの量 : 粒子状バインダーA及び粒子状バインダーBの合計量

体積低効率 : 負極の貫通方式の体積低効率

塗布量 : 負極用スラリー組成物を塗布し、乾燥した後の集電体上の固形分の、集電体の表面の単位面積当たりの量

$\Delta \eta$: スラリー粘度の経時変化率

P_B : プレス前の負極のピール強度

P_A : プレス後の負極のピール強度

Δd : 負極の膨らみ率

ΔC : 電池の容量維持率

ΔV : 電池の電圧変化

[0195]

[表1]

[表1. 実施例1~4の構成]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
スラリー組成物					
負極 活物質	種類	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	量(部)	100	100	100	100
導電材	種類	AB	AB	AB	KB
	量(部)	2	0.15	9	2
	比表面積 (m^2/g)	75	75	75	880
水溶性 重合体	1%水溶液 粘度	1880mPa·s	1880mPa·s	1880mPa·s	1880mPa·s
	種類	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC
	量(部)	1	1	1	1
粒子状 ハインター A	表面酸量	0.08meq/g	0.08meq/g	0.08meq/g	0.08meq/g
	単量体 I の 種類	MAA	MAA	MAA	MAA
	単量体 I の 量(部)	2	2	2	2
	他の単量体	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1
粒子状 ハインター B	表面酸量	0.29meq/g	0.29meq/g	0.29meq/g	0.29meq/g
	単量体 II の 種類	IA	IA	IA	IA
	単量体 II の 量(部)	3.5	3.5	3.5	3.5
	他の単量体	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0
ハインターの重量比 A/B		0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)
ハインターの量(部)		2	2	2	2
スラリー濃度(重量%)		53	54	46	51
スラリー粘度(mPa·s)		3400	3200	3780	3200
負極					
体積抵抗率		9.5×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$	9.5×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$	8.2×10^{-5} $\Omega \cdot \text{cm}$	4.2×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$
塗布量		16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²

[0196]

[表2]

[表2. 実施例5～8の構成]

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
スラリー組成物					
負極 活物質	種類	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	量(部)	100	100	100	100
導電材	種類	AB	AB	AB	AB
	量(部)	2	2	2	2
	比表面積 (m^2/g)	75	75	75	75
水溶性 重合体	1%水溶液 粘度	800mPa・s	2300mPa・s	1880mPa・s	1880mPa・s
	種類	BS-H	タィセル 2200	MAC200HC	MAC200HC
	量(部)	1	1	1	1
粒子状 ハィンター A	表面酸量	0.08meq/g	0.08meq/g	0.02meq/g	0.097meq/g
	単量体 I の 種類	MAA	MAA	MAA	MAA
	単量体 I の 量(部)	2	2	0.3	3.5
	他の単量体	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 96.7 AN 2 AMA 1	BA 93.5 AN 2 AMA 1
粒子状 ハィンター B	表面酸量	0.29meq/g	0.29meq/g	0.29meq/g	0.29meq/g
	単量体 II の 種類	IA	IA	IA	IA
	単量体 II の 量(部)	3.5	3.5	3.5	3.5
	他の単量体	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0
ハィンターの重量比 A/B		0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)
ハィンターの量(部)		2	2	2	2
スラリー濃度(重量%)		58	50	52	54
スラリー粘度(mPa・s)		3100	3200	3780	3890
負極					
体積抵抗率		6.5×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$	2.2×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$	1.9×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$	7.3×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$
塗布量		16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²

[0197]

[表3]

[表3. 実施例9～12の構成]

スラリー組成物		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
負極 活物質	種類	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	量(部)	100	100	100	100
導電材	種類	AB	AB	AB	AB
	量(部)	2	2	2	2
	比表面積 (m^2/g)	75	75	75	75
水溶性 重合体	1%水溶液 粘度	1880mPa・s	1880mPa・s	1880mPa・s	1880mPa・s
	種類	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC
	量(部)	1	1	1	1
粒子状 ハインター A	表面酸量	0.08meq/g	0.08meq/g	0.08meq/g	0.08meq/g
	単量体 I の 種類	MAA	MAA	MAA	MAA
	単量体 I の 量(部)	2	2	2	2
	他の単量体	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1
粒子状 ハインター B	表面酸量	0.29meq/g	0.29meq/g	0.16meq/g	0.47meq/g
	単量体 II の 種類	IA	IA	IA	IA
	単量体 II の 量(部)	3.5	3.5	1.5	5
	他の単量体	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	ST 63.5 BD 34.0 β -HEA 1.0	ST 62.0 BD 32.0 β -HEA 1.0
ハインターの重量比 A/B		0.11 (=10/90)	0.43 (=30/70)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)
ハインターの量(部)		2	2	2	2
スラリー濃度(重量%)		54	51	52	55
スラリー粘度(mPa・s)		3880	3650	3200	3580
負極					
体積抵抗率		4.5×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$	2.8×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$	1.1×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$	6.1×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$
塗布量		16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²

[0198]

[表4]

[表4. 実施例13～16の構成]

スラリー組成物		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
負極活物質	種類	黒鉛/SiO _x 90/10	黒鉛/SiO _x 70/30	黒鉛	黒鉛
	量(部)	100	100	100	100
導電材	種類	AB	AB	AB	AB
	量(部)	2	2	2	2
	比表面積 (m ² /g)	75	75	75	75
水溶性重合体	1%水溶液 粘度	1880mPa・s	1880mPa・s	1880mPa・s	1880mPa・s
	種類	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC
	量(部)	1	1	1	1
粒子状 ハインター A	表面酸量	0.08meq/g	0.08meq/g	0.08meq/g	0.08meq/g
	単量体 I の 種類	MAA	MAA	MAA	MAA
	単量体 I の 量(部)	2	2	2	2
	他の単量体	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1
粒子状 ハインター B	表面酸量	0.29meq/g	0.29meq/g	0.29meq/g	0.29meq/g
	単量体 II の 種類	IA	IA	IA	IA
	単量体 II の 量(部)	3.5	3.5	3.5	3.5
	他の単量体	ST 62.5 BD 33.0 β-HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β-HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β-HEA 1.0	ST 62.5 BD 33.0 β-HEA 1.0
ハインターの重量比 A/B		0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)
ハインターの量(部)		2	2	2	2
スラリー濃度(重量%)		51	49	53	53
スラリー粘度(mPa・s)		3790	3890	3400	3400
負極					
体積抵抗率		3.5 Ω・cm	7.2 Ω・cm	4.2×10 ⁻³ Ω・cm	3.5×10 ⁻² Ω・cm
塗布量		16mg/cm ²	16mg/cm ²	12mg/cm ²	18mg/cm ²

[0199]

[表5]

[表5. 比較例1~4の構成]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
スラリー 組成物					
負極 活物質	種類	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	量(部)	100	100	100	100
導電材	種類	AB	AB	AB	AB
	量(部)	2	2	2	2
	比表面積 (m^2/g)	75	75	75	75
水溶性 重合体	1%水溶液 粘度	1880mPa·s	1880mPa·s	1880mPa·s	1880mPa·s
	種類	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC	MAC200HC
	量(部)	1	1	1	1
粒子状 ハインター A	表面酸量	-	0.08meq/g	0.08meq/g	0.2meq/g
	単量体 I の 種類	-	MAA	MAA	IA
	単量体 I の 量(部)	-	2	2	2
	他の単量体	-	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1	BA 95 AN 2 AMA 1
粒子状 ハインター B	表面酸量	0.29meq/g	-	0.6meq/g	0.29meq/g
	単量体 II の 種類	IA	-	IA	IA
	単量体 II の 量(部)	3.5	-	6.5	3.5
	他の単量体	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0	-	ST 62.5 BD 31.0	ST 62.5 BD 33.0 β -HEA 1.0
ハインター-の重量比 A/B		-	-	0.25 (=20/80)	0.25 (=20/80)
ハインター-の量(部)		2	2	2	2
スラリー濃度(重量%)		54	48	56	55
スラリー粘度(mPa·s)		3900	3640	3870	3780
負極					
体積抵抗率		8.2×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$	5.7×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$	6.6×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$	1.8×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$
塗布量		16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²	16mg/cm ²

[0200]

[表6]

[表6. 比較例5の構成]

スラリー組成物		比較例5
負極 活物質	種類	黒鉛
	量(部)	100
導電材	種類	AB
	量(部)	2
	比表面積 (m^2/g)	75
水溶性 重合体	1%水溶液 粘度	1880 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
	種類	MAC200HC
	量(部)	1
粒子状 バインダー A	表面酸量	0.13 meq/g
	単量体 I の 種類	IA
	単量体 I の 量(部)	4.5
	他の単量体	BA 92.5 AN 2 AMA 1
粒子状 バインダー B	表面酸量	0.12 meq/g
	単量体 II の 種類	IA
	単量体 II の 量(部)	1
	他の単量体	ST 62.5 BD 35.5 β -HEA 1.0
バインダーの重量比 A/B		0.25 (=20/80)
バインダーの量(部)		2
スラリー濃度(重量%)		54
スラリー粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)		3560
負極		
体積抵抗率		1.7×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$
塗布量		16 mg/cm^2

[0201]

[表7]

[表7. 実施例1～10の結果]

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9	実施 例 10
$\Delta \eta (\%)$	115	105	135	145	110	120	125	105	105	135
P_B (N/m)	5.7	6.5	5	4.7	4.1	6.7	5.4	6.1	4.8	6.5
P_A (N/m)	12.5	13.3	11.6	10.6	10.1	13.1	12.6	12.9	8.5	13
$\Delta d (\%)$	23.1	22.5	24.8	24.1	25.5	21.6	22.5	23.8	22.1	25.5
$\Delta C (\%)$	87.5	90.5	86.9	85.5	84.6	88.7	86.1	85	90.5	84.2
ΔV (mV)	215	255	180	147	228	201	240	180	225	155

[0202] [表8]

[表8. 実施例11～16及び比較例1～5の結果]

	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14	実施 例 15	実施 例 16	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
$\Delta \eta (\%)$	125	105	135	145	115	115	155	229	145	205	195
P_B (N/m)	5.5	7.5	5.2	4.1	7.2	4.4	2.5	1.8	2.9	2.8	3.2
P_A (N/m)	12	14.1	9.8	8.5	14.3	8.1	5.8	3.5	6.1	5.6	6.2
$\Delta d (\%)$	24.5	21.6	29.5	31.8	20.9	24.8	35.5	38.5	34.2	32.7	32.9
$\Delta C (\%)$	85.9	86.8	82.5	80.9	90.4	84.2	73.5	67.5	73.3	74.9	75.6
ΔV (mV)	235	180	210	245	185	246	355	370	385	360	329

[0203] [検討]

前記の表から分かるように、いずれの実施例においても、比較例に比べて高い容量維持率及び低い電圧変化が得られている。したがって、上記の実施例及び比較例からは、本発明によりサイクル特性及び低温出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質、導電材、水溶性重合体及び粒子状バインダーを含み、前記導電材の量が、前記負極活物質100重量部に対し、0.1重量部～10重量部であり、
前記水溶性重合体の1%水溶液粘度が、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 3,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、
前記粒子状バインダーが、表面酸量が 0.01 meq/g 以上 0.10 meq/g 以下の粒子状バインダーAと、表面酸量が 0.15 meq/g 以上 0.5 meq/g 以下の粒子状バインダーBとを含む、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項2] 前記負極活物質が、黒鉛及びケイ素含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種類である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項3] 前記導電材の比表面積が、 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1又は2記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項4] 前記水溶性重合体が、カルボキシメチルセルロースを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項5] 前記粒子状バインダーAが、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体単位を0.1重量%～10重量%含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項6] 前記粒子状バインダーBが、エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体単位を1重量%～10重量%含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物。
- [請求項7] 前記粒子状バインダーAと前記粒子状バインダーBとの重量比が、粒子状バインダーA/粒子状バインダーB $=0.01 \sim 1$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用ス

リー組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布し、乾燥して得られるリチウムイオン二次電池用負極であって、

貫通方式の体積抵抗率が、 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{+1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、

前記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を塗布し、乾燥した後の集電体上の固形分の量が、 $10 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である、リチウムイオン二次電池用負極。

[請求項9] 請求項8記載のリチウムイオン二次電池用負極、正極及び電解液を備える、リチウムイオン二次電池。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体上に塗布し、乾燥することを含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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)

H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/139, H01M4/1393, H01M4/1395, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2013
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.
A	JP 2011-108373 A (Nippon A & L Inc.), 02 June 2011 (02.06.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-140684 A (Nippon A & L Inc.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2011-243464 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 01 February 2011 (01.02.2011), entire text & US 2013/0119318 A1 & WO 2011/145419 A1 & CN 102934269 A & KR 10-2013-0040206 A	1-10

☒ 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
28 November, 2013 (28.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080280

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 2011/096463 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text & US 2012/0295159 A1 & CN 102823029 A & KR 10-2012-0112712 A	1-10
A	WO 2011/122297 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text & US 2012/0315541 A1 & EP 2555306 A1 & CN 102859777 A & KR 10-2013-0012015 A	1-10
A	JP 2012-209258 A (JSR Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), entire text & WO 2012/090669 A & TW 201226502 A & CN 103238243 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i,
H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0566(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. H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/139, H01M4/1393, H01M4/1395, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566

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 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-108373 A（日本エイアンドエル株式会社）2011.06.02, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-140684 A（日本エイアンドエル株式会社）2010.06.24, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2011-243464 A（昭和電工株式会社）2011.02.01, 全文 & US 2013/0119318 A1 & WO 2011/145419 A1 & CN 102934269 A & KR 10-2013-0040206 A	1-10

☒ 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

2 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 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）

山下 裕久

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

4 X

3 9 5 1

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 2011/096463 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011. 08. 11, 全文 & US 2012/0295159 A1 & CN 102823029 A & KR 10-2012-0112712 A	1-10
A	WO 2011/122297 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011. 10. 06, 全文 & US 2012/0315541 A1 & EP 2555306 A1 & CN 102859777 A & KR 10-2013-0012015 A	1-10
A	JP 2012-209258 A (J S R株式会社) 2012. 10. 25, 全文 & WO 2012/090669 A & TW 201226502 A & CN 103238243 A	1-10