

(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
2024年1月25日(25.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/019056 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026304

(22) 国際出願日: 2023年7月18日(18.07.2023)

(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 2022-115668 2022年7月20日(20.07.2022) JP

(71) 出願人: ハリマ化成株式会社 (HARI-
MA CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP];
〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6
7 1 番地の 4 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 堀井 忠昭 (HORII Tadaaki); 〒6750019
兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4
ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 井上 尚哉
(INOUE Naoya); 〒6750019 兵庫県加古川市野
口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内
Hyogo (JP). 栗原 隆紀 (KURIHARA Takanori);
〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1
番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP).
中村 一郎 (NAKAMURA Ichiro); 〒6750019 兵
庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハ
リマ化成株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人前田特許事務所 (MAEDA
& PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北
区堂島浜 1 丁目 2 番 1 号 新ダイビ
ル 2 3 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR LITHIUM ION BATTERY ELECTRODES

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池電極用バインダー組成物

(57) Abstract: The present invention provides a binder composition for lithium ion battery electrodes, the binder composition containing at least a poly(meth)acrylamide copolymer which is a polymerized product of a monomer component that contains, as monomer units, a (meth)acrylamide monomer and an unsaturated carboxylic acid group-containing monomer. With respect to this binder composition for lithium ion battery electrodes, the monomer component contains 30-80% by mole of the (meth)acrylamide monomer and 20-70% by mole of the unsaturated carboxylic acid group-containing monomer relative to a total of 100% by mole of the monomer component; and the poly(meth)acrylamide copolymer has an intrinsic viscosity of 3.5-7.5 dL/g.

(57) 要約: リチウムイオン電池電極用バインダー組成物は、(メタ)アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体とを単量体単位として含む単量体成分の重合体であるポリ(メタ)アクリルアミド共重合体を少なくとも含有し、単量体成分は、その総量100モル%に対して、(メタ)アクリルアミド単量体を30~80モル%、及び不飽和カルボン酸基含有単量体を20~70モル%含み、ポリ(メタ)アクリルアミド共重合体の固有粘度が3.5~7.5 dL/gである。



WO 2024/019056 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン電池電極用バインダー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池の更なる高性能化を目指して、電極用材料の改良の検討が盛んに行われている。通常、リチウムイオン電池の電極は、粉末状の電極活物質と、この電極活物質を溶媒中に分散させるとともに、集電体上に接着させるためのバインダー組成物とを含むスラリー組成物を、集電体上に塗布して乾燥させることにより形成される。

[0003] 従来、このようなバインダー組成物として、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）やSBR（スチレン・ブタジエンゴム）／CMC（カルボキシメチルセルロース）などのバインダー樹脂が広く使われていたが、リチウムイオン電池の高性能化に伴い、これらのバインダー樹脂よりも更に高い接着力を有するバインダーが望まれている。

[0004] また、（メタ）アクリルアミド単量体と酸基含有単量体とを含む水溶性重合体を有し、水溶性重合体の酸基含有単量体単位の含有割合が、5質量%以上70質量%以下であり、水溶性重合体のうち、慣性半径200nm以下の水溶性重合体の割合が、95質量%以上100質量%以下であるバインダー組成物が提案されている。そして、このようなバインダー組成物を使用することにより、非水系二次電池の低温特性を向上することができると記載されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2017／163806号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記特許文献1に記載されたバインダー組成物においては、当該バインダー組成物を含むスラリー組成物の沈降安定性が十分ではなく、また、スラリー組成物において凝集が発生するため、スラリー組成物の塗工性に乏しいという問題があった。

[0007] そこで、本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、優れた沈降安定性と塗工性を有するリチウムイオン電池電極用スラリー組成物を得ることができるとともに、集電体に対する電極合材層の接着性に優れたリチウムイオン電池用電極を得ることができるリチウムイオン電池電極用バインダー組成物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

[0008] 上記目的を達成するために、本発明のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物は、(メタ)アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体とを単量体単位として含む単量体成分の重合体であるポリ(メタ)アクリルアミド共重合体を少なくとも含有し、単量体成分は、その総量100モル%に対して、(メタ)アクリルアミド単量体を30~80モル%、及び不飽和カルボン酸基含有単量体を20~70モル%含み、ポリ(メタ)アクリルアミド共重合体の固有粘度が3.5~7.5 dL/gであることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物においては、優れた沈降安定性と塗工性を有するリチウムイオン電池電極用スラリー組成物を提供することが可能になるとともに、集電体に対する電極合材層の接着性に優れたリチウムイオン電池用電極を提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物について説明する。

[0011] 本発明のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物は、(メタ)アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体とを単量体単位として含む

単量体成分の重合体であるポリ（メタ）アクリルアミド共重合体を少なくとも含有する。

[0012] <（メタ）アクリルアミド単量体>

（メタ）アクリルアミド単量体単位を形成する（メタ）アクリルアミド単量体は、（メタ）アクリルアミド基含有化合物に由来する単量体であり、（メタ）アクリルアミド単量体としては、例えば、アクリルアミドやメタクリルアミドが挙げられる。なお、（メタ）アクリルアミド単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0013] また、ここで言う「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルと定義される。

[0014] 単量体成分（すなわち、（メタ）アクリルアミド単量体、不飽和カルボン酸基含有単量体、および後述のその他の重合性単量体）の総量100モル%に対する（メタ）アクリルアミド単量体の含有量は30～80モル%である。

[0015] これは、30モル%未満の場合は、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の親水性が高くなり、疎水性の活物質に対する分散性が不十分になるものと推測されるため、スラリー組成物において多量の沈降が発生し、沈降安定性が低下する場合があるためである。また、80モル%よりも多い場合は、電荷の反発によるポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の広がりが不十分となり、立体障害として作用せず、活物質が凝集するものと推測されるため、スラリー組成物において多量の沈降が発生し、沈降安定性が低下するとともに、電荷の反発によるポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の広がりが不十分となり、接着に寄与することが可能な置換基が少なくなるため、集電体に対する電極合材層の接着性（密着強度）が低下する場合があるためである。

[0016] なお、単量体成分の総量100モル%に対する（メタ）アクリルアミド単量体単位の含有量は40～80モル%が好ましく、集電体に対する電極合材層の接着性を向上させるとの観点から、45～75モル%であることがより好ましい。

[0017] <不飽和カルボン酸基含有単量体>

不飽和カルボン酸基含有単量体単位を形成する不飽和カルボン酸基含有単量体は、不飽和カルボン酸またはその塩に由来するアニオン性重合性単量体であり、不飽和カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの α 、 β -不飽和モノカルボン酸系の単量体や、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸系の単量体が挙げられる。また、不飽和カルボン酸の塩としては、例えば、不飽和カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩などが挙げられる。なお、不飽和カルボン酸基含有単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。不飽和カルボン酸基含有単量体として、好ましくは、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸系の単量体、より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

[0018] 単量体成分の総量100モル%に対する不飽和カルボン酸基含有単量体の含有量は20~70モル%である。これは、20モル%未満の場合は、電荷の反発によるポリ(メタ)アクリルアミド共重合体の広がり不十分となり、立体障害として作用せず、活物質が凝集するものと推測されるため、スラリー組成物において多量の沈降が発生し、沈降安定性が低下するとともに、電荷の反発によるポリ(メタ)アクリルアミド共重合体の広がり不十分となり、接着に寄与することが可能な置換基が少なくなるため、集電体に対する電極合材層の接着性(密着強度)が低下する可能性があるためである。また、70モル%よりも多い場合は、ポリ(メタ)アクリルアミド共重合体の親水性が高くなり、疎水性の活物質に対する分散性が不十分になるものと推測されるため、スラリー組成物において多量の沈降が発生し、沈降安定性が低下する可能性があるためである。

[0019] なお、単量体成分の総量100モル%に対する不飽和カルボン酸基含有単量体の含有量は20~60モル%が好ましく、集電体に対する電極合材層の接着性を向上させるとの観点から、25~55モル%であることがより好ましい。

[0020] また、本発明においては、上述の（メタ）アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体以外に、任意成分として、その他の重合性単量体を含有することができる。その他の重合性単量体としては、例えば、ノニオン性重合性単量体や架橋性単量体、アニオン性重合性単量体（不飽和カルボン酸基含有単量体を除く）などが挙げられる。

[0021] <ノニオン性重合性単量体>

ノニオン性重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリロニトリル、アルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、ビニルオキサゾリン、酢酸ビニル、アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。なお、ノニオン性重合性単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0022] また、アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、1-メチルトリデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、イソステアリル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、ドコシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレ

ート、テトラコシル（メタ）アクリレート、トリアコンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの炭素数1～30の直鎖状、分岐状または環状アルキルの（メタ）アクリレート単量体などが挙げられる。

[0023] ノニオン性重合性単量体を含有する場合、単量体成分の総量100モル%に対するノニオン性重合性単量体の含有量は1～40モル%が好ましく、1～30モル%がより好ましい。

[0024] <架橋性単量体>

架橋性単量体としては、例えば、アミド基を含有する架橋性単量体（例えば、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、アリル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-置換アクリルアミド系単量体（例えば、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド）、トリアクリルホルマール、イミド基を含有する架橋性単量体（例えば、ジアクリロイルイミドなど）、窒素不含有二官能性架橋剤（例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレートなど）、窒素不含有多官能性架橋剤（例えば、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンアクリレート、テトラアリルオキシエタンなど）が挙げられる。なお、架橋性単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025] 架橋性単量体を含有する場合、単量体成分の総量100モル%に対する架橋性単量体の含有量は0.01～10モル%が好ましく、0.01～5モル%がより好ましく、0.01～2モル%がさらに好ましい。

[0026] <アニオン性重合性単量体>

アニオン性重合性単量体としては、ビニル基を有するスルホン酸系単量体、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-

2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。また、ビニル基を有するスルホン酸系単量体のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩などの塩も用いることができる。

[0027] アニオン性重合性単量体は、本発明の効果を阻害しない範囲内で適宜配合することができる。

[0028] また、上記ノニオン性重合性単量体や架橋性単量体、アニオン性重合性単量体以外にも、本発明の効果を阻害しない範囲内でカチオン性重合性単量体を配合してもよい。カチオン性重合性単量体としては、例えば、第3級アミノ系重合性単量体、第4級アンモニウム系重合性単量体などが挙げられる。

[0029] 第3級アミノ系重合性単量体としては、第3級アミノ基を有する重合性単量体（非4級化物）であって、例えば、第3級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体、第3級アミノ基を有する（メタ）アクリルアミド誘導体などが挙げられる。第3級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体としては、例えば、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート（例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど）、ジアルキルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、第3級アミノ基を有する（メタ）アクリルアミド誘導体としては、例えば、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド（例えば、ジアルキルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド（例えば、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなど）、（メタ）アクリルアミド-3-メチルブチルジメチルアミンなど）などが挙げられる。

[0030] 第4級アンモニウム系重合性単量体としては、第4級アンモニウム基を有し、かつ、エチレン性二重結合を有するカチオン性の共重合性単量体であって、例えば、上記第3級アミノ系重合性単量体の4級化物などが挙げられる。第3級アミノ系重合性単量体の4級化物としては、例えば、上記第3級アミノ系重合性単量体の第3級アミノ基を、メチルクロリド（塩化メチル）、メチルブロミド、ベンジルクロリド（塩化ベンジル）、ベンジルブロミド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリンなどで4級化した4級化物（4級化塩）

などが挙げられる。

[0031] <ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の製造方法>

次に、本発明のポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の製造方法の一例について、詳細に説明する。

[0032] ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体を製造する際には、上述の（メタ）アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体、及びその他の単量体を含む単量体成分を共重合させる。これら単量体成分を共重合させるには、例えば、所定の反応容器に、単量体成分、重合開始剤および溶剤を仕込み、反応させる。なお、この方法では、単量体成分は一括投入してもよいが、複数回に分けて分割投入してもよい。また、重合開始剤の一部または全部を反応容器中に滴下しながら、反応を進行させることもできる。

[0033] 重合開始剤としては、例えば、ラジカル重合開始剤が挙げられ、より具体的には、パーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、スルフィン酸類などが挙げられ、さらに好ましくは、パーオキサイド系化合物が挙げられる。なお、パーオキサイド系化合物は、還元剤と併用し、レドックス系重合開始剤として使用してもよい。なお、これら重合開始剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] パーオキサイド系化合物としては、例えば、有機過酸化物、無機過酸化物などが挙げられ、好ましくは、無機過酸化物が挙げられる。

[0035] 有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、カプリエルパーオキサイド、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシビパレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ヘキシルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシジカーボネート、*s*-ブチルパー

オキシジカーボネート、*n*-ブチルパーオキシジカーボネート、2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサエノート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-エチルヘキサノエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソノナエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソノナエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどが挙げられる。

[0036] 無機過酸化物としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウムなどの臭素酸塩、過ホウ素酸ナトリウム、過ホウ素酸カリウム、過ホウ素酸アンモニウムなどの過ホウ素酸塩、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸アンモニウムなどの過炭酸塩、過リン酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過リン酸アンモニウムなどの過リン酸塩などが挙げられる。

[0037] また、重合開始剤としては、アゾ系化合物を用いることもできる。アゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン) およびその塩などが挙げられる。

[0038] 重合開始剤として、好ましくは、無機過酸化物が挙げられ、より好ましくは、過硫酸塩が挙げられ、さらに好ましくは、過硫酸アンモニウムが挙げられる。

- [0039] なお、単量体成分の総量100質量部に対する重合開始剤の配合割合は、例えば、0.01～10質量部が好ましく、0.05～5質量部がより好ましい。
- [0040] 溶剤としては、例えば、水、ケトン系溶剤（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、1価アルコール系溶剤（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール）、グリコールエーテル系溶剤（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル）、水と混和可能な溶剤（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステルエーテル系溶剤）が挙げられ、好ましくは、水が挙げられる。なお、溶剤として水道水が用いられる場合には、キレート剤（エチレンジアミン四酢酸など）を所定の割合で配合し、金属を除去することもできる。なお、これら溶剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、溶剤の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0041] また、この方法では、上記の単量体成分、重合開始剤および溶剤とともに、さらに、連鎖移動剤を適宜配合することができる。
- [0042] 連鎖移動剤としては、例えば、（メタ）アリルスルホン酸塩などの（メタ）アリル化合物、メルカプトエタノール、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸、チオ乳酸、アミノエタンチオール、チオグリセロール、チオリンゴ酸などのメルカプト類や、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。なお、これら連鎖移動剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0043] また、ここで言う「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルと定義される。
- [0044] （メタ）アリルスルホン酸塩としては、例えば、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム、メタリルスルホン酸カリウムなどが挙げられる。
- [0045] また、連鎖移動剤を配合する場合、単量体成分の総量（100質量部）に

対する連鎖移動剤の配合割合は0.001~0.4質量部が好ましく、0.008~0.36質量部がより好ましく、0.008~0.27質量部がさらに好ましい。

[0046] ポリ(メタ)アクリルアミド共重合体を製造する際の重合条件は、単量体成分、重合開始剤、溶剤などの種類によって異なるが、重合温度は、例えば、30℃以上100℃以下が好ましく、50℃以上95℃以下がより好ましい。

[0047] また、重合時間は、例えば、0.5時間以上24時間以下が好ましく、1時間以上12時間以下がより好ましい。なお、重合反応は、必要に応じて、公知の重合停止剤(例えば、ピロ亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、4-メトキシフェノール、チオ尿素など)の添加によって、停止させてもよい。

[0048] また、重合時における反応溶液のpHは、例えば、1以上6以下が好ましく、1.5以上5以下がより好ましい。なお、pHは、塩酸、硫酸、リン酸などの公知の酸類、または、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの公知のアルカリ類を添加することにより調整することができる。

[0049] また、重合により得られたポリ(メタ)アクリルアミド共重合体を中和剤により処理することにより、ポリ(メタ)アクリルアミド共重合体と水とを含む反応溶液(すなわち、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物)のpHの調整を行ってもよい。中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、およびアンモニアや有機アミンなどが挙げられる。また、調整後のpHは2~11が好ましく、6~8がより好ましい。

[0050] そして、このような反応により、(メタ)アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体とを単量体単位として含む単量体成分の重合物であるポリ(メタ)アクリルアミド共重合体が製造され、ポリ(メタ)アクリルアミド共重合体を含むリチウムイオン電池電極用バインダー組成物を得

ることができる。

- [0051] また、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の固有粘度は、3.5～7.5 dL/gである。これは、3.5 dL/g未満の場合は、集電体に対する電極合材層の接着性（密着強度）が低下する可能性があるためである。また、7.5 dL/gよりも大きい場合は、スラリー組成物において、導電助剤に対するポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の凝集作用が高くなるため、スラリー組成物の塗工性が低下する可能性があるためである。
- [0052] すなわち、本発明のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物においては、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の固有粘度が、3.5～7.5 dL/gであるため、優れた塗工性を有するリチウムイオン電池電極用スラリー組成物を提供することが可能になるとともに、集電体に対する電極合材層の接着性に優れたリチウムイオン電池用電極を提供することが可能になる。
- [0053] なお、集電体に対する電極合材層の接着性とスラリー組成物の塗工性を向上させるとの観点から、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の固有粘度は、4.2 dL/g以上6.5 dL/g以下であることがより好ましい。
- [0054] また、ここで言う「固有粘度」とは、高分子ひとつの分子量や溶液中での分子鎖の広がりを示す特性値であって、高分子が溶液中で占める単位重量当たりの体積のことを言い、後述の実施例において記載したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により算出することができる。
- [0055] また、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の重量平均分子量（Mw）は、200万以上400万以下であることが好ましい。これは、重量平均分子量が200万未満の場合は、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の分子サイズが不十分で立体障害として作用せず、活物質が凝集するものと推測されるため、スラリー組成物において多量の沈降が発生し、沈降安定性が低下する可能性があるためである。また、重量平均分子量が400万よりも大きい場合は、集電体に対する電極合材層の接着性が低下する可能性があるためである。
- [0056] なお、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の重量平均分子量は、例えば

、重合成分である上述の（メタ）アクリルアミド単量体、不飽和カルボン酸基含有単量体、およびその他の重合性単量体の種類や配合量などによって、適宜調整することができる。

[0057] また、ここで言う「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定において得られた重量平均分子量をいい、後述の実施例において記載した方法で求めることができる。

[0058] また、本発明のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物においては、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の固有粘度を X [dL/g]、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体の重量平均分子量を Y [百万]とした場合に、下記式（1）の関係が成立することが好ましい。

[0059] [数1]

$$1.35 \leq X/Y \leq 2.05 \quad (1)$$

[0060] これは、 X/Y が1.35以上の場合は、集電体に対する電極合材層の接着性（密着強度）がより一層向上し、2.05以下の場合は、スラリー組成物の塗工性がより一層向上するためである。

[0061] また、ポリ（メタ）アクリルアミド共重合体を含むバインダー組成物は、必要に応じて、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、増粘剤、防腐剤（例えば、スライムコントロール剤）、防錆剤、消泡剤などの添加剤を含有することができる。

[0062] なお、これらの添加剤を配合する場合、バインダー組成物の総量100質量%に対する添加剤の含有量は、5質量%以下が好ましい。

[0063] <リチウムイオン電池電極用スラリー組成物>

本発明のリチウムイオン電池電極用スラリー組成物は、少なくとも上述のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物と、電極活物質とを含有する。

[0064] 電極活物質は、電解質中において電位をかけることにより、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できるものであれば特に限定されず、この電極活物質としては、負極活物質と正極活物質が挙げられる。なお、電極活物質は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0065] 負極活物質としては、例えば、グラファイト、コークス、アセチレンブラック、メゾフェーズマイクロビーズなどの炭素材料や、リチウム金属、リチウム-シリコン、リチウム-スズなどのリチウム合金、チタン酸リチウム、シリコン、およびシリコン酸化物などが挙げられる。
- [0066] 正極活物質としては、例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。
- [0067] また、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の固形分の総量100質量%に対するリチウムイオン電池電極用バインダー組成の含有量は、0.5～10質量%が好ましく、0.8～5質量%がより好ましい。
- [0068] また、本発明のリチウムイオン電池電極用スラリー組成物においては、上述のリチウムイオン電池電極用バインダー組成と電極活物質以外に、導電助剤や導電助剤用分散剤、粘度調整用溶媒、塗工性調整用溶媒、増粘剤、pH調整剤、腐食防止剤などの、公知の他の成分を含有することができる。
- [0069] なお、これらの他の成分を配合する場合、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の総量100質量%に対する他の成分の含有量は、5質量%以下が好ましい。
- [0070] 導電助剤としては、例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどのカーボンブラック、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブなどの導電性カーボン、平均粒径10 μ m以下のCu、Ni、Al、Si又はこれらの合金からなる微粉末などが挙げられる。
- [0071] また、導電助剤を配合する場合、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の固形分の総量100質量%に対する導電助剤の含有量は、0～5質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。
- [0072] また、本発明のリチウムイオン電池電極用スラリー組成物は、上述のポリ(メタ)アクリルアミド共重合体を含有するリチウムイオン電池電極用バインダー組成物以外の他のバインダー組成物が含まれていても構わないが、全バインダー中のポリ(メタ)アクリルアミド共重合体の含有量は、50質量%以上が好ましい。

[0073] また、他のバインダー組成物としては、例えば、フッ素系樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、不飽和結合を有する重合体（スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム等）、カルボキシメチルセルロース塩、ポリビニルアルコール共重合体、ポリビニルピロリドン等を含有するものが例示される。なお、他のバインダー組成物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0074] <リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の製造方法>

リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の製造方法としては、例えば、上述のリチウムイオン電池電極用バインダー組成、電極活物質、及び導電助剤などを容器に投入し、混合する方法が挙げられる。

[0075] なお、スラリー組成物の混合手段は、特に限定されず、自転・公転ミキサー、ボールミル、サンドミル、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどが挙げられる。

[0076] <リチウムイオン電池用電極>

本発明のリチウムイオン電池用電極は、上述のリチウムイオン電池電極用スラリー組成物を集電体に塗布し、乾燥させることにより得られ、集電体上に、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物により形成された電極合材層を備える。

[0077] 集電体は、特に限定されず、例えば、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、金、タンタル、白金、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパーなどの炭素材料が挙げられる。なお、負極用の集電体としては、銅からなる集電体を使用し、正極用の集電体としては、アルミニウムからなる集電体を使用することが好ましい。

[0078] また、電極合材層は、例えば、調製したリチウム電池電極用スラリー組成物を集電体の両面または片面に塗布した後、所定の温度（例えば、80℃）で所定時間（例えば60分間）、乾燥することにより形成することができる。なお、所望の密度を有する電極合材層を得るとの観点から、ロールプレス

などを用いて加圧処理を行うことが好ましい。

[0079] また、電極合材層の厚みは、特に限定されないが、 $5\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 250\mu\text{m}$ がより好ましい。この範囲の厚みとすることにより、高密度の電流値に対する十分なリチウムイオンの挿入・放出の機能が得られやすくなる。

[0080] また、集電体の形態は特に限定されず、金属材料の場合は、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板などが使用され、炭素材料の場合は、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱などが使用できる。

[0081] また、塗布方法としては、コンマコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ダイコーター、バーコーター、アプリケーションナーなどのコーティング装置を用いた塗布方法が挙げられる。

[0082] また、乾燥する際の温度としては、 $60\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $75\sim 195^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。なお、乾燥時の雰囲気は、乾燥空気又は不活性雰囲気であればよい。

[0083] <リチウムイオン電池>

本発明のリチウムイオン電池は、上述のリチウムイオン電池用電極（正極、及び負極）と、セパレータと電解液とを備える。

[0084] セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁することが可能であり、かつ電解液を保持することができるものであれば特に制限されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリエーテルイミドなどからなる単層または多層の多孔膜や、不織布などが挙げられる。

[0085] 電解液は、非水系溶媒に支持電解質を溶解した非水系電解液などが挙げられる。非水系溶媒としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート溶媒、1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル溶媒、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1, 3-ジオ

キソラン等の環状エーテル溶媒、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル溶媒、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル溶媒、及びアセトニトリル等が挙げられる。なお、電解液は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒の組み合わせが好ましい。

[0086] 支持電解質は、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等が例示される。このうち、溶媒に溶けやすく、高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。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ため、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。なお、支持電解質は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0087] また、リチウムイオン電池の形態は特に限定されず、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダertype、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダertype、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプなどが挙げられる。また、これらの形態の電池を任意の外装ケースに収めることにより、コイン型、円筒型、角型などの任意の形状にして用いることができる。

[0088] また、リチウムイオン電池の製造方法は特に限定されず、電池の構造に応じて適切な手順で組み立てればよい。例えば、外装ケース上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、更に負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板によって固定することにより、リチウムイオン電池を製造することができる。

実施例

[0089] 以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づい

て変形、変更することが可能であり、それらを本発明の範囲から除外するものではない。

[0090] (実施例1)

<リチウムイオン電池電極用バインダー組成物の作製>

重合成分の一部として、表1に記載される重合成分（アクリルアミド、アクリル酸、N，N-ジメチルアクリルアミド）の仕込み総量の85mol%（表1に示すメタリルスルホン酸ナトリウムを含むもの）を用意し、重合成分の濃度が14質量%となるように蒸留水で希釈した。

[0091] 次いで、得られた溶液を500mLのセパラブルフラスコに仕込み、その後、溶液中に窒素を吹き込みながら、50℃で、重合開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）を添加し、重合させた。そして、重合に伴う昇温によって70℃に到達させて、その温度を維持し、先の過硫酸アンモニウムを添加してから90分後に重合成分の残部（15mol%）と追加の過硫酸アンモニウムを添加した。

[0092] 次いで、75～80℃に昇温して、その温度を維持し、120分間、反応を継続した。その後、重合停止剤（還元剤）であるピロ亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）と希釈水を添加し、冷却した。

[0093] そして、40℃まで冷却後、中和用アルカリとして、アクリル酸と等物質の水酸化ナトリウムを添加して、ポリアクリルアミド共重合体と水とを含むリチウムイオン電池電極用バインダー組成物を得た。

[0094] <重量平均分子量及び固有粘度の算出>

次に、得られたバインダー組成物におけるポリアクリルアミド共重合体の重量平均分子量（ M_w ）を算出した。より具体的には、本実施例で得られたバインダー組成物を0.1g採取し、pH7のリン酸緩衝液5.0gに溶解させ、この溶液におけるバインダー組成物に含まれる不揮発分（固形分）の濃度が1.0g/Lとなるように調整し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定により得られたクロマトグラム（チャート）から、サンプルの重量平均分子量（ M_w ）を算出した。以上の結果を表1に示す。

[0095] また、上述の溶液を使用して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置における粘度検出器により、得られたバインダー組成物におけるポリアクリルアミド共重合体の固有粘度を算出した。以上の結果を表1に示す。

[0096] なお、粘度検出器においては、溶媒の粘度に対する高分子溶液の相対粘度を測定し、この相対粘度は、上述の溶液の粘度を η 、溶媒の粘度を η_s とした場合の粘度の増加率である比粘度 η_{sp} で表され、以下の式（2）のように定義される。

[0097] [数2]

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s) / \eta_s \quad (2)$$

[0098] また、高分子の単位濃度 c あたりの粘度の増加量は、還元粘度 η_{red} で表され、以下の式（3）のように定義される。

[0099] [数3]

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (3)$$

[0100] そして、固有粘度は、以下の式（4）において、還元粘度 η_{red} を高分子の単位濃度 c がゼロになるように外挿することにより実験的に算出する（すなわち、以下の式（4）において、単位濃度 c を0に限りなく近づけた場合の値を固有粘度とする）ことができる。

[0101] [数4]

$$\text{固有粘度} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad \dots (4)$$

[0102] また、重量平均分子量及び固有粘度の算出に使用した測定装置と測定条件を以下に示す。

[0103] 装置： 品番OMNISEC RESOLVE&REVEAL (Malvern社製)

カラム： 品番TSKgel GMPW_{xL} (東ソー社製)

移動相： リン酸緩衝液

カラム流量：0.8 mL/min

試料濃度：1.0 g/L

注入量：100 μL

[0104] <リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の作製>

活物質であるグラファイト（Shanghai Shanshan New Material Co., Ltd社製、商品名：FSNC-1）96質量部と、導電助剤であるカーボンブラック（IMERYS Graphite & Carbon Belgium社製、商品名：Super PLi）1質量部と、作製したバインダー組成物3質量部（固形分換算）とを容器に投入し、スラリー組成物の粘度が5～10 Pa·s（レオメーターで測定）となる固形分濃度まで蒸留水で希釈し、自転・公転ミキサー（自転速度：500 rpm、公転速度：1500 rpm、時間：5分）で混練し、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物を得た。

[0105] <スラリーの沈降安定性の評価>

作製したスラリー組成物（約20 g）を容器内で静置させ、作製から3日、及び7日経過後のスラリーの沈降安定性を、ガラス棒（直径：3 mm）を用いた触覚評価において、下記の評価基準に従って評価した。以上の結果を表1に示す。

[0106] スラリーの沈降が確認されなかった：◎

スラリーの若干の沈降はあるが、ガラス棒で1分間攪拌することにより、再分散が可能であった：○

多量のスラリーの沈降があり、沈降物が容器の底で強く凝集しているため、ガラス棒で攪拌できず、再分散が不可能であった：×

[0107] <リチウムイオン電池用電極（負極）の作製>

調製したリチウムイオン電池電極用スラリー組成物を、集電体である銅箔（厚さ：18 μm）上に、塗布量が10 mg/cm²となるように、自動塗工装置（テスター産業社製、商品名：PI-1210）を用いて塗布し、80℃の乾燥機で60分間、乾燥して電極合材層を形成した。その後、電極合材

層の密度が 1.5 g/cm^3 となるように、ロールプレス機でプレス加工することにより、リチウムイオン電池用電極を得た。

[0108] なお、電極合材層におけるバインダー比率は3質量%とした。

[0109] <スラリーの塗工性の評価>

また、集電体上にスラリー組成物を塗布し、乾燥して電極合材層を形成した後（プレス加工する前）の、電極合材層の表面を目視にて観察し、下記の評価基準に従って、塗工性を評価した。以上の結果を表1に示す。

[0110] 電極合材層の表面に凝集物や塗リムラが確認されなかった：◎

電極合材層の表面に若干の凝集物や塗リムラが確認された：○

電極合材層の表面に多数の凝集物や塗リムラが確認された：×

[0111] <電極の界面剥離強度の評価>

まず、上述の作製したリチウムイオン電池用電極（負極）から、幅 2.5 cm ×長さ 5.5 cm のサンプルを切り出し、このサンプルの活物質面とアルミ板を両面テープ（日東電工社製、No. 510）で貼り合わせて試験片を作製した。次に、 25°C の条件下で引張圧縮万能試験機（インテスコ社製、商品名：Model 205）を用いて、試験片の一端から、集電体（銅箔）を 300 mm/分 の速度で 180° 方向に引き剥がした時の応力を測定した。なお、測定は2回行い、その平均値を電極の界面剥離強度として算出した。また、界面剥離強度が大きいほど、集電体と電極合材層との密着強度が高く、集電体から電極活物質が剥離し難いことを示す。

[0112] また、参考試料として、実施例1のバインダー組成物の代わりにSBR（スチレン・ブタジエンゴム、JSR社製、商品名：TRD104A）を固形分換算で1.5質量部と、CMC（カルボキシメチルセルロース、第一工業製薬社製、商品名：BSH-6）を固形分換算で1.5質量部とを使用し得られたスラリー組成物を用いて形成した電極を用意し、同様の方法により、電極の界面剥離強度を算出するとともに、参考試料の界面剥離強度に対する本実施例の界面剥離強度の比率を算出し、下記の評価基準に従って、界面剥離強度を評価した。以上の結果を表1に示す。

- [0113] 参考資料の界面剥離強度に対して2倍以上の界面剥離強度であった：A
参考資料の界面剥離強度に対して1.2倍以上の界面剥離強度であった：
B
参考資料の界面剥離強度に対して1倍以上1.2倍未満の界面剥離強度で
あった：C
参考資料の界面剥離強度に対して1倍未満の界面剥離強度であった：D

- [0114] (実施例2～14、比較例1～5)

重合成分の種類と配合量を表1に示す条件に変更したこと以外は、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物、及びリチウムイオン電池用電極（負極）を作製した。

- [0115] そして、上述の実施例1と同様にして、重量平均分子量の算出、固有粘度の算出、スラリーの沈降安定性の評価、スラリーの塗工性の評価、及び電極の界面剥離強度の評価を行った。以上の結果を表1～3に示す。

- [0116] (実施例15)

まず、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物を作製した。

- [0117] 次に、活物質であるグラファイト（Shanghai Shanshan New Material Co., Ltd社製、商品名：FSNC-1）96質量部と、導電助剤であるカーボンブラック（IMERYS Graphite & Carbon Belgium社製、商品名：Super PLi）1質量部と、作製したバインダー組成物2.1質量部（固形分換算）と、他のバインダー組成物であるSBR（スチレン・ブタジエンゴム、JSR社製、商品名：TRD104A）0.9質量部（固形分換算）とを容器に投入し、スラリー組成物の粘度が5～10Pa・s（レオメーターで測定）となる固形分濃度まで蒸留水で希釈し、自転・公転ミキサー（自転速度：500rpm、公転速度：1500rpm、時間：5分）で混練し、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物を得た。

[0118] なお、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物における、作製したバインダー組成物（固形分）と他のバインダー組成物であるSBR（スチレン・ブタジエンゴム、固形分）の質量比は、作製したバインダー組成物：他のバインダー組成物であるSBR（スチレン・ブタジエンゴム）＝70：30であった。

[0119] そして、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池用電極（負極）を作製し、重量平均分子量の算出、固有粘度の算出、スラリーの沈降安定性の評価、スラリーの塗工性の評価、及び電極の界面剥離強度の評価を行った。以上の結果を表2に示す。

[0120] （実施例16）

まず、上述の実施例4と同様にして、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物を作製した。

[0121] 次に、活物質であるグラファイト（Shanghai Shanshan New Material Co., Ltd社製、商品名：FSNC-1）67.2質量部と、活物質である酸化シリコン（SiO₂）（大阪チタニウムテクノロジーズ社製、商品名：負極材用SiO₂（CC粉末））28.8質量部と、導電助剤であるカーボンブラック（IMERYS Graphite & Carbon Belgium社製、商品名：Super PLI）1質量部と、作製したバインダー組成物3質量部（固形分換算）とを容器に投入し、スラリー組成物の粘度が5～10Pa・s（レオメーターで測定）となる固形分濃度まで蒸留水で希釈し、自転・公転ミキサー（自転速度：500rpm、公転速度：1500rpm、時間：5分）で混練し、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物を得た。

[0122] なお、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物におけるグラファイトと酸化シリコンの質量比は、グラファイト：酸化シリコン＝70：30であった。

[0123] そして、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池用電極（負極）を作製し、重量平均分子量の算出、固有粘度の算出、スラリーの沈降安定

性の評価、スラリーの塗工性の評価、及び電極の界面剥離強度の評価を行った。以上の結果を表2に示す。

[0124] (実施例17～18)

まず、上述の実施例4と同様にして、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物を作製した。

[0125] 次に、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物におけるグラファイトと酸化シリコンの質量比（グラファイト：酸化シリコン）を表2に示す比率になるように変更したこと以外は、上述の実施例16と同様にして、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物を作製した。

[0126] そして、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池用電極（負極）を作製し、重量平均分子量の算出、固有粘度の算出、スラリーの沈降安定性の評価、スラリーの塗工性の評価、及び電極の界面剥離強度の評価を行った。以上の結果を表2に示す。

[0127] (実施例19)

まず、上述の実施例4と同様にして、リチウムイオン電池電極用バインダー組成物を作製し、作製したリチウムイオン電池電極用バインダー組成物に、添加剤として、スライムコントロール剤（ソー・ジャパン社製、商品名：ACTICIDE LA5008）を微量（1000ppm）添加した。

[0128] そして、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物、及びリチウムイオン電池用電極（負極）を作製し、重量平均分子量の算出、固有粘度の算出、スラリーの沈降安定性の評価、スラリーの塗工性の評価、及び電極の界面剥離強度の評価を行った。以上の結果を表2に示す。

[0129] (比較例6)

重合成分の種類と配合量を表3に示す条件に変更し、WO2017/163806の実施例14に準じた調整方法により共重合体を得た後、中和剤として水酸化ナトリウムを用いてバインダー組成物を作製したこと以外は、上述の実施例1と同様にして、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物、及

びリチウムイオン電池用電極（負極）を作製した。

[0130] そして、上述の実施例 1 と同様にして、重量平均分子量の算出、固有粘度の算出、スラリーの沈降安定性の評価、スラリーの塗工性の評価、及び電極の界面剥離強度の評価を行った。以上の結果を表 3 に示す。

[0131]

[表1]

| | 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 | 実施例11 | 実施例12 |
|----------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 配合比 (モル%) | アクリルアミド | 79.0 | 69.0 | 59.0 | 49.5 | 50.0 | 49.5 | 49.985 | 40.0 | 30.0 | 69.0 | 49.5 |
| | アクリル酸 | 20.0 | 30.0 | 40.0 | 49.5 | 50.0 | 49.5 | 49.985 | 59.0 | 69.0 | 29.0 | 49.5 |
| | N,N-ジメチルアクリルアミド | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | | | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 |
| | N,N-ジエチルアクリルアミド | | | | | | 1.0 | | | | | |
| | N-メチロールアクリルアミド | | | | | | | 1.0 | | | | |
| | メチレンビスアクリルアミド | | | | | | | 0.030 | | | | |
| 配合量(質量部) | メタリルスルホン酸ナトリウム | 0.044 | 0.011 | 0.044 | 0.242 | 0.018 | 0.241 | 0.245 | 0.242 | 0.109 | 0.004 | 0.349 |
| | 中和用アルカリ | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH |
| 重量平均分子量 | | 311 | 312 | 360 | 260 | 274 | 267 | 270 | 307 | 280 | 345 | 298 |
| | 固有粘度[dL/g] | 5.6 | 6.3 | 5.4 | 4.4 | 5.5 | 4.3 | 4.4 | 4.1 | 4.7 | 7.1 | 3.7 |
| | 固有粘度X[dL/g]/重量平均分子量Y[百万] | 1.80 | 2.02 | 1.50 | 1.69 | 2.01 | 1.61 | 1.74 | 1.63 | 1.34 | 1.68 | 1.24 |
| スラリー組成物におけるグラファイトの配合量[質量部] | | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 |
| | 電極におけるバインダー比率[質量%] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 評価 | スラリー沈降安定性(3日経過後) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| | スラリー沈降安定性(7日経過後) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| | スラリー塗工性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| | 電極の界面剥離強度 | B | A | A | A | A | A | A | A | B | B | A |

[0132] [表2]

| | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 |
|---------------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 配合比 (モル%) | アクリルアミド | 49.3 | 49.3 | 79.0 | 49.5 | 49.5 | 49.5 |
| | アクリル酸 | 49.3 | 49.3 | 20.0 | 49.5 | 49.5 | 49.5 |
| | N, N-ジメチルアクリルアミド | 1.4 | 1.4 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | N, N-ジエチルアクリルアミド | | | | | | |
| | N-メチロールアクリルアミド | | | | | | |
| | メチレンビスアクリルアミド | | | | | | |
| | メタリルスルホン酸ナトリウム | 0.303 | 0.282 | 0.044 | 0.242 | 0.242 | 0.242 |
| | スライムコントロール剤 | | | | | | 1000 |
| | 中和用アルカリ | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH |
| | 重量平均分子量[万] | 302 | 295 | 311 | 260 | 260 | 260 |
| 固有粘度[dL/g] | 4.0 | 4.1 | 5.6 | 4.4 | 4.4 | 4.4 | |
| 固有粘度X[dL/g]/重量平均分子量[百万] | 1.32 | 1.39 | 1.80 | 1.69 | 1.69 | 1.69 | |
| 他のバインダー組成物 | | | SBR | | | | |
| ポリアクリルアミド共重合体を含有するバインダー組成物:他のバインダー組成物 | | | 70:30 | | | | |
| スラリー組成物におけるグラファイトの配合量[質量部] | 96 | 96 | 96 | 67.2 | 48 | 96 | |
| スラリー組成物における酸化シリコン(SiO)の配合量[質量部] | | | | 28.8 | 48 | 96 | |
| グラファイト:酸化シリコン(SiO) | | | | 70:30 | 50:50 | | |
| 電極におけるバインダー比率[質量%] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| 評価 | スラリー沈降安定性(3日経過後) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | スラリー沈降安定性(7日経過後) | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | スラリー塗工性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 電極の界面剥離強度 | B | A | B | A | A | A |

[0133]

[表3]

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|----------------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| アクリルアミド | 89.0 | 20.0 | 15.0 | 69.0 | 49.5 | 75.3 |
| アクリル酸 | 10.0 | 79.0 | 84.0 | 29.0 | 49.5 | 24.7 |
| N, N-ジメチルアクリルアミド | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | |
| N, N-ジエチルアクリルアミド | | | | | | |
| N-メチロールアクリルアミド | | | | | | |
| メチレンビスアクリルアミド | | | | | | |
| メタリルスルホン酸ナトリウム | 0.044 | 0.087 | 0.076 | | 0.436 | |
| 中和用アルカリ | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH | NaOH |
| 重量平均分子量[万] | 296 | 250 | 263 | 339 | 316 | 280 |
| 固有粘度[dL/g] | 4.9 | 5.0 | 4.0 | 8.3 | 2.9 | 9.2 |
| 固有粘度X[dL/g] / 重量平均分子量Y[百万] | 1.66 | 2.00 | 1.52 | 2.45 | 0.92 | 3.29 |
| スラリー組成物におけるグラファイトの配合量[質量部] | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 |
| 電極におけるバインダー比率[質量%] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| スラリー沈降安定性(3日経過後) | ○ | ○ | × | ◎ | ◎ | ◎ |
| スラリー沈降安定性(7日経過後) | × | × | × | ◎ | ◎ | ○ |
| スラリー塗工性 | ◎ | ◎ | ○ | × | ◎ | × |
| 電極の界面剥離強度 | D | C | C | A | D | A |

[0134] 表1～2に示すように、単量体成分（アクリルアミドとアクリル酸とその

他の重合性単量体)の総量100モル%に対して、アクリルアミドを30～80モル%、及びアクリル酸を20～70モル%含み、ポリアクリルアミド共重合体の固有粘度が3.5～7.5 dL/gである実施例1～19のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物においては、優れた沈降安定性と塗工性を有するリチウムイオン電池電極用スラリー組成物を提供することができるのと同時に、集電体に対する電極合材層の接着性に優れたリチウムイオン電池用電極を提供することができることが分かる。

[0135] 一方、表3に示すように、単量体成分の総量100モル%に対するアクリルアミドの含有量が80モル%よりも大きく(すなわち、89モル%であり)、アクリル酸の含有量が20モル%未満(すなわち、10モル%)である比較例1においては、スラリーにおいて多量の沈降が発生し、沈降安定性に乏しいとともに、電極の界面剥離強度が小さく、集電体に対する電極合材層の接着性(密着強度)に乏しいことが分かる。

[0136] また、単量体成分の総量100モル%に対するアクリルアミドの含有量が30モル%未満(すなわち、15～20モル%)であり、アクリル酸の含有量が70モル%よりも大きい(すなわち、79～84モル%である)比較例2～3においては、スラリーにおいて多量の沈降が発生し、沈降安定性に乏しいことが分かる。

[0137] また、ポリアクリルアミド共重合体の固有粘度が7.5 dL/gよりも大きい(すなわち、8.3 dL/gである)比較例4においては、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の塗工性に乏しいことが分かる。

[0138] また、ポリアクリルアミド共重合体の固有粘度が3.5 dL/g未満(すなわち、2.9 dL/g)である比較例5においては、電極の界面剥離強度が小さく、集電体に対する電極合材層の接着性(密着強度)に乏しいことが分かる。

[0139] また、ポリアクリルアミド共重合体の固有粘度が7.5 dL/gよりも大きい(すなわち、9.2 dL/gである)比較例6においては、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物の塗工性に乏しいことが分かる。

産業上の利用可能性

[0140] 以上に説明したように、本発明は、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物に利用されるリチウムイオン電池電極用バインダー組成物に適している

。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリルアミド単量体と不飽和カルボン酸基含有単量体とを単量体単位として含む単量体成分の重合体であるポリ (メタ) アクリルアミド共重合体を少なくとも含有するリチウムイオン電池電極用バインダー組成物であって、
- 前記単量体成分は、その総量100モル%に対して、前記 (メタ) アクリルアミド単量体を30～80モル%、及び前記不飽和カルボン酸基含有単量体を20～70モル%含み、
- 前記ポリ (メタ) アクリルアミド共重合体の固有粘度が3.5～7.5 dL/gである、
- リチウムイオン電池電極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記ポリ (メタ) アクリルアミド共重合体の重量平均分子量が、200万以上400万以下である、請求項1に記載のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記ポリ (メタ) アクリルアミド共重合体の固有粘度をX [dL/g]、前記ポリ (メタ) アクリルアミド共重合体の重量平均分子量をY [百万] とした場合に、下記式 (1) の関係が成立する、請求項1に記載のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物。
- [数1]
- $$1.35 \leq X/Y \leq 2.05 \quad (1)$$
- [請求項4] 前記単量体成分は、その総量100モル%に対して、前記 (メタ) アクリルアミド単量体を45～75モル%、及び前記不飽和カルボン酸基含有単量体を25～55モル%含む、請求項1に記載のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物。
- [請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池電極用バインダー組成物と、電極活物質とを含む、リチウムイオン電池電極用スラリー組成物。
- [請求項6] 集電体上に、請求項5に記載のリチウムイオン電池電極用スラリー

組成物により形成された電極合材層を備える、リチウムイオン電池用電極。

[請求項7] 請求項6に記載のリチウムイオン電池用電極を備える、リチウムイオン電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026304

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/62; H01M4/139 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 | | |
| 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 | JP 2019-57488 A (ARAKAWA CHEM. IND., CO., LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, paragraph [0080], manufacturing example 3 | 1-7 |
| X | JP 2019-57487 A (ARAKAWA CHEM. IND., CO., LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, paragraph [0073], manufacturing example 3 | 1-7 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 22 September 2023 | | Date of mailing of the international search report 03 October 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

| |
|---|
| International application No. PCT/JP2023/026304 |
|---|

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|---|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|---|-----------------------------------|
| JP | 2019-57488 | A | 11 April 2019 | CN | 108666499 | A | |
| | | | | KR | 10-2018-0109740 | A | |
| ----- | | | | | | | |
| JP | 2019-57487 | A | 11 April 2019 | CN | 108574101 | A | |
| | | | | KR | 10-2018-0099561 | A | |
| | | | | KR | 10-2020-0133699 | A | |
| ----- | | | | | | | |

| | | |
|--|--|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139 | | |
| 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）） H01M4/62; H01M4/139 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 | JP 2019-57488 A（荒川化学工業株式会社）11.04.2019（2019-04-11） 特許請求の範囲, [0080], 製造例3 | 1-7 |
| X | JP 2019-57487 A（荒川化学工業株式会社）11.04.2019（2019-04-11） 特許請求の範囲, [0073], 製造例3 | 1-7 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 22.09.2023 | 国際調査報告の発送日 03.10.2023 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 梅野 太朗 4X 1966 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 | |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026304

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-----------------|------------|----------------------|-----|
| JP 2019-57488 A | 11.04.2019 | CN 108666499 A | |
| | | KR 10-2018-0109740 A | |
| JP 2019-57487 A | 11.04.2019 | CN 108574101 A | |
| | | KR 10-2018-0099561 A | |
| | | KR 10-2020-0133699 A | |