

(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/064099 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005475
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 29 日(29.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-227436 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013) 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: 村瀬 智也(MURASE, Tomoya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 杉本 拓己(SUGIMOTO, Takumi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 召田 郁哉(MESUDA, Ikuya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, 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, 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 POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY, AND LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided is a slurry composition for positive electrode for lithium ion rechargeable battery, which has excellent viscostability, and with which it is possible to improve the performance of a lithium ion rechargeable-battery, in particular the cycle characteristics and the rate characteristics. This slurry for positive electrode for lithium ion rechargeable battery contains a positive electrode active material, an electro-conductive material, a binder and an organic solvent. The BET specific surface area of the electro-conductive material is at least 400m²/g, the binder contains (1) a fluorine-containing polymer (X), (2) a polymer (Y) containing 10-50mass% of nitrile group-containing monomer units, and (3) a polymer (Z) containing 50-90mass% of (meth)acrylic acid alkyl ester monomer units, and the fluorine-containing polymer (X) content in the binder is 50-95mass %.

(57) 要約: 本発明は、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができ、且つ、粘度安定性に優れているリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を提供する。本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質、導電材、結着材および有機溶媒を含み、導電材の BET 比表面積が、400m²/g 以上であり、結着材が、(1) フッ素含有重合体 X と、(2) ニトリル基含有単量体単位を 10~50 質量%含有する重合体 Y と、(3) (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を 50~90 質量%含有する重合体 Z とを含み、結着材におけるフッ素含有重合体 X の割合が、50~95 質量%である。

WO 2015/064099 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極および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正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そのため、近年では、リチウムイオン二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。具体的には、リチウムイオン二次電池の高性能化には、電池容量、サイクル特性およびレート特性などの向上が必要とされているので、電極などの電池部材を改良し、電池容量、サイクル特性およびレート特性を向上させることが検討されている。

[0003] ここで、リチウムイオン二次電池用の正極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層（正極合材層）とを備えている。そして、この正極合材層は、例えば、正極活物質、導電材、結着材などを分散媒に分散または溶解させてなるスラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成される。

[0004] また、一般に、正極合材層中の正極活物質の量および種類は、リチウムイオン二次電池の電池容量に影響を与え、正極合材層中の導電材の量および性状は、レート特性に影響を与え、正極合材層中の結着材の量および結着力は、リチウムイオン二次電池のサイクル特性やレート特性に影響を与える。

[0005] そこで、従来、結着材の結着力を高め、少量の結着材でリチウムイオン二次電池のサイクル特性を確保し得るようにすることで、正極合材層中の正極活物質および導電材の量の増加を可能とし、電池容量およびレート特性を向

上させることが提案されている。

[0006] 具体的には、例えば特許文献1では、正極合材層の形成に用いるリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物において、N-メチルピロリドンに対する不溶分量が異なる2種のフッ素非含有ポリマーと、フッ素含有ポリマーとからなる結着材を用いることにより、結着性を確保しつつ正極合材層中の正極活物質および導電材の量の増加を可能とすることが提案されている。そして、特許文献1では、結着材として2種のフッ素非含有ポリマーとフッ素含有ポリマーとを所定の割合で含むリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いることにより、リチウムイオン二次電池の電池容量、サイクル特性およびレート特性を向上させている。

また、例えば特許文献2では、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物において、1-オレフィン単位および(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を有する特定組成のポリマーと、フッ素含有ポリマーと、N-メチルピロリドンに対する不溶分量が50質量%以上であるポリマーとからなる結着材を用いることにより、結着性を確保しつつ正極合材層中の正極活物質および導電材の量の増加を可能とすることが提案されている。そして、特許文献2では、1-オレフィン単位および(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を有する特定組成のポリマーと、フッ素含有ポリマーと、N-メチルピロリドンに対する不溶分量が50質量%以上であるポリマーとを結着材として含むリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いることにより、リチウムイオン二次電池の電池容量、サイクル特性およびレート特性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003-223895号公報

特許文献2：特開2004-172017号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、上記従来のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池には、電池性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させるという点において未だに改善の余地があった。

[0009] また、近年では、導電材のBET比表面積を高めることにより、レート特性を向上させつつ導電材の使用量を低減する技術が提案されている。しかし、本発明者らが研究を重ねたところ、上述した結着材を用いた上記従来のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物では、リチウムイオン二次電池のレート特性を向上させるために導電材のBET比表面積を例えば400 m²/g以上に高めると、導電材が凝集し易くなってスラリー組成物の粘度安定性が低下し、スラリー組成物の保存性が低下するという問題や、集電体への塗工性が経時的に変化するという問題が生じることが明らかになった。

[0010] そこで、本発明は、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができ、且つ、粘度安定性に優れているリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができるリチウムイオン二次電池用正極を提供することを目的とする。

更に、本発明は、当該リチウムイオン二次電池用正極を用いた、高性能な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

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、所定のBET比表面積を有する導電材を含み、且つ、特定の重合体X、Y、Zを所定の割合で結着材として含むリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が、粘度安定性に優れていると共に、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を十分に向上させ得るこ

とを見出し、本発明を完成させた。

[0012] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質、導電材、結着材および有機溶媒を含み、前記導電材のBET比表面積が、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記結着材が、(1) フッ素含有重合体Xと、(2) ニトリル基含有単量体単位を10質量%以上50質量%以下含有する重合体Yと、(3) (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を50質量%以上90質量%以下含有する重合体Zとを含み、前記結着材における前記フッ素含有重合体Xの割合が、50質量%以上95質量%以下であることを特徴とする。このように、結着材として所定の重合体X、Y、Zを使用し、且つ、結着材中のフッ素含有重合体Xの割合を50質量%以上95質量%以下としたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、粘度安定性に優れていると共に、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を十分に向上させることができる。

なお、本発明において、「BET比表面積」とは、窒素吸着法によるBET比表面積のことであり、ASTM D3037-81に準拠して測定することができる。

[0013] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、前記重合体Yの含有量に対する前記フッ素含有重合体Xの含有量の割合(X/Y)が、質量基準で $9.5/0.5 \sim 5.5/4.5$ であることが好ましい。 X/Y を上記範囲内とすれば、スラリー組成物の分散性および粘度安定性を十分に向上させることができる。また、 X/Y を上記範囲内とすれば、結着材の結着性を十分に確保することができると共に、スラリー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができる。

[0014] また、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、前記重合体Zの含有量に対する前記フッ素含有重合体Xの含有量の割合(X/Z)が、質量基準で $9.5/0.5 \sim 5.5/4.5$ であることが好ましい。X

／Ｚを上記範囲内とすれば、結着材の結着性を十分に確保することができると共に、スラリー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができる。

[0015] 更に、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、前記重合体Ｚは、酸性基含有単量体単位を更に含むことが好ましい。酸性基含有単量体単位を含む重合体Ｚを使用すれば、結着材の結着性を十分に高めることができると共に、スラリー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池のサイクル特性をより一層向上させることができる。

ここで、結着材の結着性およびリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させつつ、スラリー組成物の粘度安定性の低下を抑制する観点からは、前記重合体Ｚは、前記酸性基含有単量体単位を１０質量％以上３０質量％以下含有することが好ましい。

[0016] また、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物では、前記重合体Ｙは、Ｎ－メチルピロリドンに対する不溶分量が５質量％以下であることが好ましい。Ｎ－メチルピロリドンに対する不溶分量が５質量％以下の重合体Ｙを使用すれば、スラリー組成物の粘度安定性の低下を抑制することができる。

更に、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物では、前記重合体Ｚは、Ｎ－メチルピロリドンに対する不溶分量が５０質量％以下であることが好ましい。Ｎ－メチルピロリドンに対する不溶分量が５０質量％以下の重合体Ｚを使用すれば、スラリー組成物の粘度安定性の低下を抑制することができる。

なお、本発明において、「重合体のＮ－メチルピロリドンに対する不溶分量」は、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0017] また、本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、集電体上に、上述したリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の何れかを用いて形成した正極合材層を備えることを特徴とする。このように、上述したリチウムイオン

二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した正極合材層を備えるリチウムイオン二次電池用正極を使用すれば、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を十分に向上させることができる。

[0018] そして、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正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備えることを特徴とする。このように、上述したリチウムイオン二次電池用正極を使用すれば、高性能なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができ、且つ、粘度安定性に優れているリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることが可能なリチウムイオン二次電池用正極を提供することができる。

更に、本発明によれば、高性能なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池の正極を形成する際に用いられる。そして、本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した正極合材層を有することを特徴とする。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極を用いたことを特徴とする。

[0021] (リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物)

本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、有機溶媒を分散媒としたスラリー組成物であり、正極活物質と、導電材と、結着材と、有機溶媒とを含む。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、導電材として、BET比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の導電材を使用することを特徴とする。

また、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、結着材が下記(1)～(3)に記載の重合体X、Y、Zを含み、且つ、結着材中の重合体Xの割合が50質量%以上95質量%以下であることを特徴とする。

(1) フッ素含有重合体X

(2) ニトリル基含有単量体単位を10質量%以上50質量%以下含有する重合体Y

(3) (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を50質量%以上90質量%以下含有する重合体Z

なお、本発明において「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。また、本発明において「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の構造単位が含まれている」ことを意味する。

[0022] <正極活物質>

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物に配合する正極活物質としては、特に限定されることなく、既知の正極活物質を用いることができる。

具体的には、正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)、リチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)、 Co-Ni-Mn のリチウム含有複合酸化物、 Ni-Mn-Al のリチウム含有複合酸化物、 Ni-Co-Al のリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム(LiMnPO_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピンル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0023] 上述した中でも、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成したリチウムイオン二次電池用正極を使用したリチウムイオン二次電池

の電池容量などを向上させる観点からは、正極活物質としてリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、 Co-Ni-Mn のリチウム含有複合酸化物、 Ni-Co-Al のリチウム含有複合酸化物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いることが好ましい。

[0024] なお、正極活物質の配合量や粒径は、特に限定されることなく、従来使用されている正極活物質と同様とすることができる。

[0025] <導電材>

導電材は、正極活物質同士の電氣的接触を確保するためのものである。そして、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物に用いる導電材は、BET比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを必要とし、導電材のBET比表面積は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、また、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $1270\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましく、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

使用する導電材のBET比表面積を $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすれば、導電材の配合量が少量であっても、スラリー組成物を用いて形成した正極合材層内の電子の移動を容易にし、リチウムイオン二次電池のレート特性を向上させることができる。また、使用する導電材のBET比表面積を $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすれば、後述する結着材と併用することにより、スラリー組成物の分散性および粘度安定性が低下するのを十分に抑制することができる。

[0026] ここで、導電材としては、上述したBET比表面積を有するものであれば、特に限定されることなく、既知の導電材を用いることができる。具体的には、導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、グラファイト、炭素繊維、カーボンフレーク、炭素超短繊維（例えば、カーボンナノチューブや気相成長炭素繊維など）等の導電性炭素材料；各種金属のファイバー、箔などを用いることができる。こ

れらの中でも、リチウムイオン二次電池の電池容量を維持しつつレート特性を十分に向上させる観点からは、導電材として、アセチレンブラックまたはケッチェンブラック（登録商標）を用いることが好ましい。

[0027] なお、導電材としては、上述したBET比表面積を有する1種類の導電材を単独で用いてもよいし、互いに異なるBET比表面積を有する2種類以上の導電材を、混合後の導電材のBET比表面積が上述した範囲内の大きさになるように組み合わせて用いてもよい。

[0028] そして、導電材の配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.5質量部以上であることが好ましく、1.0質量部以上であることがより好ましく、3.0質量部以下であることが好ましく、2.5質量部以下であることがより好ましく、2.0質量部以下であることが更に好ましい。導電材の配合量が少なすぎると、正極活物質同士の電氣的接触を十分に確保することができず、リチウムイオン二次電池のレート特性を十分に向上させることができない場合がある。一方、導電材の配合量が多すぎると、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の粘度安定性が低下する虞があると共に、リチウムイオン二次電池用正極中の正極合材層の密度が低下し、リチウムイオン二次電池を十分に高容量化することができない虞がある。

[0029] <結着材>

結着材は、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて集電体上に正極合材層を形成することにより製造した正極において、正極合材層に含まれる成分が正極合材層から脱離しないように保持しうる成分である。一般的に、正極合材層における結着材は、電解液に浸漬された際に、電解液を吸収して膨潤しながらも正極活物質同士、正極活物質と導電材、或いは、導電材同士を結着させ、正極活物質等が集電体から脱落するのを防ぐ。

[0030] そして、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物に用いる結着材は、分散媒としての有機溶媒に溶解または分散可能な下記の3種類の重合体を所定の割合で含むことを必要とする。

具体的には、結着材は、

(1) フッ素含有重合体X、

(2) ニトリル基含有単量体単位を10質量%以上50質量%以下含有する重合体Y、および、

(3) (メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を50質量%以上90質量%以下含有する重合体Z、

を含み、且つ、結着材として含まれる重合体を100質量%としたときに、フッ素含有重合体Xの割合が50質量%以上95質量%以下であることを必要とする。

[0031] このように、結着材としてフッ素含有重合体X、重合体Y、重合体Zを使用し、且つ、結着材中のフッ素含有重合体Xの割合を50～95質量%とすれば、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて作製したリチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を十分に向上させることができると共に、BET比表面積が大きい導電材を使用した場合であっても、スラリー組成物の粘度安定性を良好なものとすることができる。

[0032] ここで、上述した結着材を使用することで、スラリー組成物の粘度安定性、並びに、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を向上させることができるメカニズムは、明らかではないが、以下に述べる通りであると推察される。

即ち、フッ素含有重合体Xは、重合体Zなどと比較して結着性は高くはないが、スラリー組成物の粘度調整機能を発揮すると共に、正極合材層を形成した際に、正極活物質や導電材の表面を被覆することなく正極合材層中に存在する。また、ニトリル基含有単量体単位を10～50質量%含有する重合体Yは、結着性に優れていると共に、導電材の表面を被覆して導電材の分散性を良好なものとし、スラリー組成物の粘度安定性を向上させる。更に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を50～90質量%含有する重合体Zは、結着性に優れていると共に、正極合材層を形成した際に、正極

活物質の表面を被覆して正極活物質を保護し、電池寿命（サイクル特性）を向上させる。従って、フッ素含有重合体Xの割合を50質量%以上とすることで、正極合材層中で導電材や正極活物質が重合体Yや重合体Zで被覆され過ぎるのを防止し、リチウムイオン二次電池のレート特性を高めることができる。また、フッ素含有重合体Xの割合を95質量%以下とすると共に重合体Yおよび重合体Zを配合することで、重合体Yによりスラリー組成物の粘度安定性を向上させると共に、重合体Zにより結着性を確保し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を高めることができる。

[0033] なお、結着材は、フッ素含有重合体X、重合体Yおよび重合体Z以外のその他重合体を含んでいても良いが、上述した効果を良好に得る観点からは、結着材中のその他の重合体の割合は10質量%以下であることが好ましく、結着材は、フッ素含有重合体X、重合体Yおよび重合体Zのみからなることが好ましい。

[0034] [フッ素含有重合体X]

フッ素含有重合体Xは、フッ素含有単量体単位を含む重合体である。具体的には、フッ素含有重合体Xとしては、1種類以上のフッ素含有単量体の単独重合体または共重合体や、1種類以上のフッ素含有単量体とフッ素を含有しない単量体（以下、「フッ素非含有単量体」と称する。）との共重合体が挙げられる。

なお、フッ素含有重合体Xにおけるフッ素含有単量体単位の割合は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上である。また、フッ素含有重合体Xにおけるフッ素非含有単量体単位の割合は、通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

[0035] ここで、フッ素含有単量体単位を形成し得るフッ素含有単量体としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、三フッ化塩化ビニル、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、フッ素含有単量体としては、フッ化ビニリデンが好ましい。

[0036] また、フッ素非含有単量体単位を形成し得るフッ素非含有単量体としては、フッ素含有単量体と共重合可能なフッ素を含まない単量体、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物；（メタ）アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸エステル化合物；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド化合物；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸などのカルボキシル基を含有するビニル化合物；アリルグリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有不飽和化合物；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有不飽和化合物；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有不飽和化合物；3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパン硫酸などの硫酸基含有不飽和化合物；（メタ）アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸などのリン酸基含有不飽和化合物などが挙げられる。

[0037] そして、フッ素含有重合体Xとしては、フッ素含有単量体としてフッ化ビニリデンを用いた重合体およびフッ素含有単量体としてフッ化ビニルを用いた重合体が好ましく、フッ素含有単量体としてフッ化ビニリデンを用いた重合体がより好ましい。

具体的には、フッ素含有重合体Xとしては、フッ化ビニリデンの単独重合体（ポリフッ化ビニリデン）、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体およびポリフッ化ビニルが好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。

なお、上述したフッ素含有重合体Xは、一種単独で用いてもよく、また、

2種以上を併用してもよい。

[0038] ここで、フッ素含有重合体Xのゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値の重量平均分子量は、好ましくは100,000～2,000,000、より好ましくは200,000～1,500,000、特に好ましくは400,000～1,000,000である。

フッ素含有重合体Xの重量平均分子量を上記範囲とすることで、正極活物質や導電材などの正極合材層からの脱離（粉落ち）が抑制され、またスラリー組成物の粘度調整が容易になる。

[0039] また、フッ素含有重合体Xのガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは0℃以下、より好ましくは-20℃以下、特に好ましくは-30℃以下である。フッ素含有重合体Xの T_g の下限は特に限定されないが、好ましくは-50℃以上、より好ましくは-40℃以上である。フッ素含有重合体Xの T_g が上記範囲にあることにより、正極活物質、導電材などの正極合材層からの脱離（粉落ち）が抑制できる。なお、フッ素含有重合体Xの T_g は、重合に用いる単量体の種類を変更することによって調整可能である。なお、 T_g は、示差走査熱量分析計を用いて、JIS K7121；1987に準拠して測定することができる。

[0040] フッ素含有重合体Xの融点（ T_m ）は、好ましくは190℃以下、より好ましくは150～180℃、さらに好ましくは160～170℃である。フッ素含有重合体Xの T_m が上記範囲にあることにより、柔軟性と密着強度に優れる正極を得ることができる。なお、フッ素含有重合体Xの T_m は、重合に用いる単量体の種類を変更すること、若しくは重合温度を制御することなどによって調整可能である。なお、 T_m は、示差走査熱量分析計を用いて、JIS K7121；1987に準拠して測定することができる。

[0041] ここで、上述したフッ素含有重合体Xの製造方法は特に限定はされず、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ことができる。

また、重合方法としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル

重合などの付加重合を用いることができる。また、重合開始剤としては、既知の重合開始剤を用いることができる。

[0042] そして、フッ素含有重合体Xは、分散媒に分散された分散液または溶解された溶液の状態で使用される。フッ素含有重合体Xの分散媒としては、フッ素含有重合体Xを均一に分散または溶解し得るものであれば、特に制限されず、水や有機溶媒を用いることができ、有機溶媒を用いることが好ましい。なお、有機溶媒としては、特に限定されることなく、スラリー組成物の分散媒として用いる有機溶媒を用いることができる。

[0043] [重合体Y]

重合体Yは、ニトリル基含有単量体単位を10質量%以上50質量%以下含有する重合体である。具体的には、重合体Yとしては、1種類以上のニトリル基含有単量体と、該ニトリル基含有単量体と共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。そして、重合体Yとしては、特に限定されることなく、例えば、アクリロニトリル単位を10質量%以上50質量%以下の割合で含有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)を公知の方法で水素化してなる水素化NBRを用いることができる。

なお、重合体Yは、フッ素を含む単量体単位(フッ素含有単量体単位)を有していてもよいが、重合体Yのフッ素含有単量体単位の割合は通常40質量%以下、好ましくは30質量%以下であり、重合体Yは前述したフッ素含有重合体Xとは異なるものである。

[0044] ここで、ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。そして、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、重合体Yを含む結着材の結着力を高める観点からは、ニト

リル基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

これらは一種単独で、または、2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0045] そして、重合体Y中のニトリル基含有単量体単位の割合は、10質量%以上50質量%以下である必要があり、15質量%以上であることが好ましく、また、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。ニトリル基含有単量体単位の割合を10質量%以上とすれば、重合体Yを含む結着材の結着力を十分に高めることができるからである。また、ニトリル基含有単量体単位の割合を50質量%以下とすれば、スラリー組成物の粘度安定性を十分に向上させることができるからである。

[0046] また、ニトリル基含有単量体と共重合可能な単量体としては、特に限定されることなく、1-オレフィン、共役ジエン化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、親水性基を有する重合可能な化合物などが挙げられる。そして、ニトリル基含有単量体と共重合可能な単量体としては、少なくとも1-オレフィンまたは共役ジエン化合物を用いることが好ましい。即ち、重合体Yは、1-オレフィン由来の単量体単位または共役ジエン化合物由来の単量体単位を含むことが好ましい。

なお、ニトリル基含有単量体と共重合可能な単量体として共役ジエン化合物を用いた場合、重合体中に存在する共役ジエン化合物由来の共役ジエン単量体単位は、重合後に水素化されてもよい。

また、これらの単量体は一種単独で、または、2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0047] ここで、1-オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどが挙げられる。これら中でも、1-オレフィンとしては、エチレンが好ましい。

[0048] また、共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなど

の炭素数4以上の共役ジエン化合物が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンが好ましい。

[0049] 更に、(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、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、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソ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などのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、イソ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など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、重合体Yの、分散媒として用いられる有機溶媒への溶解性および柔軟性を向上させる観点からは、(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が4～10のアクリル酸アルキルエステルが好ましく、その中でも、具体的には、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびラウリルアクリレートが好ましく、*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。

[0050] また、親水性基を有する重合可能な化合物としては、カルボン酸基を有する化合物、スルホン酸基を有する化合物、リン酸基を有する化合物、水酸基を有する化合物が挙げられる。なお、重合体Yを含む結着材の結着力を高める観点からは、親水性基は、カルボン酸基またはスルホン酸基であることが

好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。

[0051] カルボン酸基を有する化合物としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステルが挙げられる。

ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

また、カルボン酸基を有する化合物としては、加水分解によりカルボキシル基を生成する酸無水物も使用できる。

その他、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸ジブチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステルおよびジエステルも挙げられる。

[0052] スルホン酸基を有する化合物としては、ビニルスルホン酸、メチルビニル

スルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸－２－スルホン酸エチル、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－アリロキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

なお、本発明において「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味する。

[0053] リン酸基を有する化合物としては、リン酸－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル－（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本発明において「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを意味する。

[0054] 水酸基を有する化合物としては、（メタ）アリルアルコール、３－ブテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ－２－ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ－４－ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ－２－ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_m-\text{H}$ （式中、 m は２～９の整数、 n は２～４の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す）で表されるポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類；２－ヒドロキシエチル－２’－（メタ）アクリロイルオキシフタレート、２－ヒドロキシエチル－２’－（メタ）アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ（メタ）アクリル酸エステル類；２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；（メタ）アリル－２－ヒドロキシエチルエーテル、（メタ）アリル－２－ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル－３－ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル－２－ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル－３－ヒドロキ

シブチルエーテル、（メタ）アリル－４－ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル－６－ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ（メタ）アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアリキレングリコール（メタ）モノアリルエーテル類；グリセリンモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリル－２－クロロ－３－ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル－２－ヒドロキシ－３－クロロプロピルエーテルなどの、（ポリ）アルキレングリコールのハロゲンおよびヒドロキシ置換体のモノ（メタ）アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ（メタ）アリルエーテルおよびそのハロゲン置換体；（メタ）アリル－２－ヒドロキシエチルチオエーテル、（メタ）アリル－２－ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの（メタ）アリルチオエーテル類；などが挙げられる。

[0055] ここで、重合体Ｙが、１－オレフィン由来の単量体単位と、重合後に水素化された共役ジエン化合物由来の単量体単位（即ち、水素化された共役ジエン単量体単位）との少なくとも一方を有する場合、重合体Ｙ中の１－オレフィン由来の単量体単位と水素化された共役ジエン単量体単位との合計の割合は、４０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、５５質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７５質量％以下であることが更に好ましく、７０質量％以下であることが特に好ましい。１－オレフィン由来の単量体単位と水素化された共役ジエン単量体単位との合計の割合を４０質量％以上とすれば、スラリー組成物の分散性および粘度安定性を十分に向上させることができると共に、リチウムイオン二次電池のレート特性を更に向上させることができるからである。また、１－オレフィン由来の単量体単位と水素化された共役ジエン単量体単位との合計の割合を９０質量％以下とすれば、スラリー組成物の粘度安定性を確保することができると共に、重合体Ｙを含む結着材の結着力が低下するのを抑制するこ

とができるからである。

[0056] また、重合体Yが、重合後に水素化されていない共役ジエン化合物由来の単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル化合物由来の単量体単位または親水性基を有する重合可能な化合物由来の単量体単位を有する場合、それらの単量体単位の合計の割合は、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。これらの単量体単位の合計の割合が40質量%以下であれば、重合体Yを含む結着材の結着力を向上させつつ、スラリー組成物の粘度安定性が低下するのを抑制することができるからである。

なお、重合体Yがカルボン酸基を有する重合可能な化合物由来の単量体単位を有する場合、その割合は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。カルボン酸基を有する重合可能な化合物由来の単量体単位の割合が10質量%以下であれば、スラリー組成物の粘度安定性が低下するのを十分に抑制することができるからである。

[0057] 更に、重合体Yは、N-メチルピロリドンに対する不溶分量（以下「NMP不溶分量」と称することがある。）が5質量%以下であることが好ましい。NMP不溶分量が5質量%以下であれば、スラリー組成物中での凝集物の発生を抑制し、スラリー組成物の粘度安定性を良好なものとすることができるからである。

なお、重合体YのNMP不溶分量は、重合体Yの重合に使用する単量体の種類や量、重合条件を変更することにより調整することができ、例えば、重合体Y中のニトリル基含有単量体単位の割合を増加させれば、NMP不溶分量を低減することができる。また、NMP不溶分量は、重合後に架橋可能な官能基を有する架橋性単量体を使用しないことによっても、低減することができる。

[0058] また、重合体Yのゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値の重量平均分子量は、好ましくは10,000～700,000、より好ましくは50,000～500,000、特に好ましくは10

0, 000~300, 000である。重合体Yの重量平均分子量を上記範囲とすることで、正極に柔軟性を持たせることができ、更にスラリー組成物の粘度調整が容易になる。

[0059] 更に、重合体Yのガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは25℃以下、より好ましくは15℃以下、特に好ましくは0℃以下である。重合体Yの T_g の下限は特に限定されないが、好ましくは-50℃以上、より好ましくは-45℃以上、特に好ましくは-40℃以上である。重合体Yの T_g が上記範囲にあることにより、正極の製造工程における粉落ちを抑制し、該正極を用いた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。なお、重合体Yの T_g は、重合に用いる単量体の種類を変更することによって調整可能である。

[0060] そして、上述した重合体Yは、フッ素含有重合体Xと同様にして製造および使用することができる。

[0061] [重合体Z]

重合体Zは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を50質量%以上90質量%以下含有する重合体である。具体的には、重合体Zとしては、1種類以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と、該（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。

なお、重合体Zは、フッ素含有単量体単位を有していてもよいが、重合体Zのフッ素含有単量体単位の割合は通常40質量%以下、好ましくは30質量%以下であり、重合体Zは前述したフッ素含有重合体Xとは異なるものである。

[0062] ここで、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、上述した重合体Yの重合に使用し得る（メタ）アクリル酸エステル化合物と同様のものを使用することができる。これらの中でも、重合体Zの（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、重合体Z

を含む結着材の結着力を高める観点からは、*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。

これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、一種単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0063] そして、重合体Z中の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の割合は、50質量%以上90質量%以下である必要があり、55質量%以上であることが好ましく、80質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の割合を50質量%以上とすれば、重合体Zを含む結着材の結着力を十分に高めることができるからである。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の割合を90質量%以下とすれば、サイクル特性が低下するのを抑制することができるからである。

[0064] また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と共重合可能な単量体としては、特に限定されることなく、酸性基を有する単量体(酸性基含有単量体)、ニトリル基含有単量体、架橋性単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体などが挙げられる。そして、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と共重合可能な単量体としては、少なくとも酸性基を有する単量体を用いることが好ましい。即ち、重合体Zは、酸性基を有する単量体単位(酸性基含有単量体単位)を含むことが好ましい。

なお、これらの単量体は一種単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0065] ここで、酸性基を有する単量体としては、特に限定されることなく、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体を用いることができる。なお、重合体Zを含む結着材の結着力の向上と、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上とを効果的に両立させる観点からは、酸性基を有する単量体としては、カルボン酸基を有する単量体とスルホン酸基を有する単量体との少なくとも一方を用いることが好ましく

、カルボン酸基を有する単量体とスルホン酸基を有する単量体とを併用することがより好ましい。

[0066] カルボン酸基を有する単量体としては、上述した重合体Yの重合に使用し得るカルボン酸基を有する化合物と同様のものを使用することができる。これらの中でも、重合体Zを含む結着材を用いたスラリー組成物に良好な分散性を発現させるという観点からは、カルボン酸基を有する単量体としては、モノカルボン酸を用いることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸を用いることがより好ましく、メタクリル酸を用いることが特に好ましい。

[0067] スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、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。これらの中でも、重合体Zを含む結着材を用いたスラリー組成物に良好な分散性を発現させるという観点からは、スルホン酸基を有する単量体としては、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を用いることが好ましく、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を用いることがより好ましい。

[0068] リン酸基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸などが挙げられる。

[0069] なお、上述した酸性基を有する単量体の酸性基は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形態であってもよい。

[0070] また、ニトリル基含有単量体としては、上述した重合体Yの重合に使用し得るニトリル基含有単量体と同様のものを使用することができる。これらの中でも、正極合材層と集電体との密着性を高めて正極の強度を向上させる観点からは、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

[0071] 更に、架橋性単量体としては、エポキシ基を含有する単量体、炭素－炭素二重結合およびエポキシ基を含有する単量体、ハロゲン原子およびエポキシ基を含有する単量体、N－メチロールアミド基を含有する単量体、オキセタニル基を含有する単量体、オキサゾリン基を含有する単量体、2以上のオレフィン性二重結合を持つ多官能性単量体などが挙げられる。

[0072] また、芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α －メチルスチレン、p－t－ブチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどが挙げられる。

[0073] 更に、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミドなどが挙げられる。

[0074] ここで、重合体Zが、酸性基を有する単量体単位を有する場合、重合体Z中の酸性基を有する単量体単位の割合は、10質量%以上であることが好ましく、13質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以下であることが好ましく、27質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。酸性基を有する単量体単位の割合を10質量%以上とすれば、重合体Zを含む結着材の結着力と、リチウムイオン二次電池のサイクル特性とを十分に向上させることができるからである。また、酸性基を有する単量体単位の割合を30質量%以下とすれば、スラリー組成物中での凝集物の発生を抑制し、スラリー組成物の粘度安定性を良好なものとすることができるからである。

なお、重合体Zが、酸性基を有する単量体単位としてカルボン酸基を有する単量体単位とスルホン酸基を有する単量体単位との双方を有する場合、重合体Z中のスルホン酸基を有する単量体単位の割合に対するカルボン酸基を有する単量体単位の割合の比（カルボン酸基を有する単量体単位／スルホン酸基を有する単量体単位）は、質量比で、99／1～85／15であることが好ましい。

[0075] また、重合体Zがニトリル基含有単量体単位を有する場合、重合体Z中の

ニトリル基含有単量体単位の割合は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましく、35質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。ニトリル基含有単量体単位の割合がこの範囲にあると、正極合材層と集電体との密着性を向上させ、得られる正極の強度を向上させることができるからである。

[0076] 更に、重合体Zが、架橋性単量体単位、芳香族ビニル単量体単位またはエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体単位を有する場合、それらの単量体単位の合計の割合は、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましい。これらの単量体単位の合計の割合が30質量%以下であれば、重合体Zを含む結着材の結着力を十分に向上させることができるからである。

[0077] ここで、重合体Zは、N-メチルピロリドンに対する不溶分量（NMP不溶分量）が50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。NMP不溶分量が50質量%以下であれば、スラリー組成物中での凝集物の発生を抑制し、スラリー組成物の粘度安定性を良好なものとすることができるからである。

なお、重合体ZのNMP不溶分量は、重合体Zの重合に使用する単量体の種類や量、重合条件を変更することにより調整することができ、例えば、重合体Z中のニトリル基含有単量体単位の割合を増加させれば、NMP不溶分量を低減することができる。

[0078] また、重合体Zのゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値の重量平均分子量は、好ましくは10,000～2,000,000、より好ましくは50,000～1,000,000、特に好ましくは100,000～500,000である。重合体Zの重量平均分子量を上記範囲とすることで、正極に柔軟性を持たせることができ、更にスラリー組成物の粘度調整が容易になる。

[0079] 更に、重合体Zのガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 10°C 以下である。重合体Zの T_g の下限は特に限定されないが、好ましくは -50°C 以上である。重合体Zの T_g が上記範囲にあることにより、正極の製造工程における粉落ちを抑制し、該正極を用いた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。なお、重合体Zの T_g は、重合に用いる単量体の種類を変更することによって調整可能である。

[0080] そして、上述した重合体Zは、フッ素含有重合体Xや重合体Yと同様にして製造および使用することができる。

[0081] [重合体X, Y, Zの含有量]

ここで、前述した通り、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物に用いる結着材は、フッ素含有重合体Xの割合が $50\text{質量}\%$ 以上 $95\text{質量}\%$ 以下であることを必要とし、フッ素含有重合体Xの割合は、 $60\text{質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $67\text{質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $70\text{質量}\%$ 以上であることが更に好ましく、 $90\text{質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $85\text{質量}\%$ 以下であることがより好ましい。フッ素含有重合体Xの割合が $50\text{質量}\%$ 以上であれば、リチウムイオン二次電池のレート特性を高めることができるからである。また、フッ素含有重合体Xの割合を $95\text{質量}\%$ 以下とすれば、スラリー組成物の粘度安定性およびリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上することができるからである。

[0082] なお、フッ素含有重合体Xの含有量は、重合体Yの含有量に対し、質量比 X/Y が、 $9.5/0.5 \sim 5.5/4.5$ となる量であることが好ましく、 $9.5/0.5 \sim 6.5/3.5$ となる量であることがより好ましく、 $9.5/0.5 \sim 7.5/2.5$ となる量であることが更に好ましい。 X/Y を $9.5/0.5$ 以下とすれば、スラリー組成物の分散性および粘度安定性を十分に向上させることができると共に、結着材の結着性を十分に確保し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に向上させることができるからである。また、 X/Y を $5.5/4.5$ 以上とすれば、リチウムイオン二次

電池のレート特性を十分に向上させることができるからである。

[0083] また、フッ素含有重合体Xの含有量は、重合体Zの含有量に対し、質量比 X/Z が、 $9.5/0.5 \sim 5.5/4.5$ となる量であることが好ましく、 $9.5/0.5 \sim 6.5/3.5$ となる量であることがより好ましく、 $9.5/0.5 \sim 7.5/2.5$ となる量であることが更に好ましい。 X/Z を $9.5/0.5$ 以下とすれば、結着材の結着性を十分に確保し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を更に向上させることができるからである。また、 X/Z を $5.5/4.5$ 以上とすれば、リチウムイオン二次電池のレート特性を十分に向上させることができるからである。

[0084] 更に、重合体Yの含有量は、重合体Zの含有量に対し、質量比 Y/Z が、 $1/9 \sim 9/1$ となる量であることが好ましく、 $2/8 \sim 8/2$ となる量であることがより好ましく、 $3/7 \sim 7/3$ となる量であることが更に好ましい。重合体Yの含有量が少ない場合、スラリー組成物の粘度安定性が低下する虞があり、重合体Zの含有量が少ない場合、結着材の結着性が低下し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する虞があるからである。

[0085] そして、スラリー組成物の粘度安定性、結着材の結着性、リチウムイオン二次電池のレート特性およびサイクル特性を高い次元で並立させる観点からは、重合体X、Y、Zの含有量の比率($X/Y/Z$)は、質量基準で、 $50 \sim 95/0.5 \sim 45/0.5 \sim 45$ であることが好ましく、 $60 \sim 90/0.4 \sim 36/0.4 \sim 36$ であることがより好ましく、 $65 \sim 85/0.35 \sim 31.5/0.35 \sim 31.5$ であることが更に好ましい。

[0086] [結着材の配合量]

また、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物では、結着材の配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.5質量部以上であることが好ましく、1.0質量部以上であることがより好ましく、2.5質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以下であることがより好ましい。結着材の配合量が少なすぎると、スラリー組成物の粘度安定性を確保できない虞があると共に、結着力を十分に確保することができず、リチウムイオン

二次電池のサイクル特性を十分に向上させることができない場合がある。一方、結着材の配合量が多すぎると、リチウムイオン二次電池のレート特性が低下する虞がある。

[0087] なお、フッ素含有重合体Xの配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.25質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1.0質量部以上であることが更に好ましく、2.475質量部以下であることが好ましく、1.9質量部以下であることがより好ましく、1.25質量部以下であることが更に好ましい。フッ素含有重合体Xの配合量が少なすぎると、リチウムイオン二次電池のレート特性を十分に高めることができない虞があるからである。また、フッ素含有重合体Xの配合量が多すぎると、スラリー組成物の粘度安定性およびリチウムイオン二次電池のサイクル特性を十分に向上することができない虞があるからである。

[0088] また、重合体Yの配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.025質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることが更に好ましく、1.25質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以下であることがより好ましく、0.25質量部以下であることが更に好ましい。重合体Yの配合量が少なすぎると、スラリー組成物の粘度安定性および結着材の結着性を十分に確保することができない虞があるからである。また、重合体Yの配合量が多すぎると、リチウムイオン二次電池のレート特性が低下する虞があるからである。

[0089] 更に、重合体Zの配合量は、正極活物質100質量部当たり、0.025質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることが更に好ましく、1.25質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以下であることがより好ましく、0.25質量部以下であることが更に好ましい。重合体Zの配合量が少なすぎると、結着材の結着性を十分に確保することができず、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する虞がある。また、重合体Zの配合量が多すぎると、リチウムイオン二次電池のレート特性が低下する虞があるからである。

[0090] <有機溶媒>

本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物に用いる有機溶媒としては、例えば、上述したフッ素含有重合体X、重合体Yおよび重合体Zを溶解または分散可能な極性を有する有機溶媒を用いることができる。

具体的には、有機溶媒としては、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、アセチルピリジン、シクロペンタノン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルホルムアミド、メチルエチルケトン、フルフラール、エチレンジアミンなどを用いることができる。これらの中でも、取扱い易さ、安全性、合成の容易さなどの観点から、有機溶媒としてはN-メチルピロリドンが最も好ましい。

なお、これらの有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0091] <その他の成分>

本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、上記成分の他に、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤、電解液の分解を抑制する機能を有する電解液添加剤などの成分を含有していてもよい。これらの他の成分は、公知のものを使用することができる。

[0092] <リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物は、上記各成分を分散媒としての有機溶媒に溶解または分散させることにより調製することができる。

なお、上記各成分と有機溶媒との混合には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、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の既知の混合機を用いることができる。

[0093] (リチウムイオン二次電池用正極)

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を使用して製造することができる。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、集電体と、集電体上に形成された正極合材層とを備え、正極合材層には、少なくとも、正極活物質と、BET比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の導電材と、フッ素含有重合体X、重合体Yおよび重合体Zを含む結着材とが含まれている。なお、正極合材層中に含まれている正極活物質、導電材および結着材は、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

[0094] そして、本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、正極合材層が、上述した本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成されているので、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を十分に向上させることができる。

[0095] <リチウムイオン二次電池用正極の製造方法>

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、特に限定されることなく、上述したリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に正極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを含む。

なお、本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、上述したリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を乾燥造粒して複合粒子を調製し、当該複合粒子を用いて集電体上に正極合材層を形成する方法によっても製造することができる。

[0096] [塗布工程]

上記リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、リチウムイオン二次電池正極用スラリー

一組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる正極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0097] ここで、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体を用い得る。この際、アルミニウムとアルミニウム合金とを組み合わせ用いてもよく、種類が異なるアルミニウム合金を組み合わせ用いてもよい。アルミニウムおよびアルミニウム合金は耐熱性を有し、電気化学的に安定であるため、優れた集電体材料である。

[0098] [乾燥工程]

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

[0099] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、正極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、正極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。

さらに、正極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、正極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

[0100] (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、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備え、正極として、本発明のリチウムイオン二次電池用正極を用いたものである。そして、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極を用いているので、サイクル特性およびレート特性に優れており、高性能である。

[0101] <負極>

リチウムイオン二次電池の負極としては、リチウムイオン二次電池用負極として用いられる既知の負極を用いることができる。具体的には、負極としては、例えば、金属リチウムの薄板よりなる負極や、負極合材層を集電体上に形成してなる負極を用いることができる。

なお、集電体としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等の金属材料からなるものを用いることができる。また、負極合材層としては、負極活物質と結着材とを含む層を用いることができる。更に、結着材としては、特に限定されず、任意の既知の材料を用いる。

[0102] <電解液>

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

[0103] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1，2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテ

ル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類を用いることが好ましく、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物を用いることが更に好ましい。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができ、例えば0.5～15質量%することが好ましく、2～13質量%とすることがより好ましく、5～10質量%とすることが更に好ましい。また、電解液には、既知の添加剤、例えばフルオロエチレンカーボネートやエチルメチルスルホンなどを添加してもよい。

[0104] <セパレータ>

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0105] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。リチウムイオン二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0106] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれ

ら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例および比較例において、重合体のNMP不溶分量、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の分散性および粘度安定性、リチウムイオン二次電池用正極のピール強度、並びに、リチウムイオン二次電池のレート特性およびサイクル特性は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0107] <NMP不溶分量>

重合体のN-メチルピロリドン溶液（固形分濃度：8%）を、乾燥後の厚みが100 μ mになるようにテフロン（登録商標）シャーレに流しこみ、フィルムを作成した。得られたフィルムを直径16mmの円形に打ち抜き重量を測定した（重量を「A」とする）。打ち抜いたフィルムをN-メチルピロリドン（NMP）20mlに浸漬させ、60℃で72時間保存した。その後、フィルムを浸漬したNMP溶液を80メッシュの篩でろ過し（ろ過前の篩の重量を「B」とする）、乾燥させた。そして、乾燥後の篩の重量を測定した（重量を「C」とする）。これらの値より重合体のNMP不溶分量（= { (C - B) / A } × 100%）を求めた。

<分散性>

調製したリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物について、測定温度25℃でのスラリー組成物の粘度が目標粘度（5000 $\pm$ 200mPa $\cdot$ s）となるように固形分濃度を調整した。そして、目標粘度に達した際のスラリー組成物の固形分濃度を測定し、以下の基準に従い評価した。目標粘度に達する固形分濃度が高いほど、より少量の分散媒にて各成分を分散させる効果が高く、スラリー組成物の分散性が高いと言える。

A：固形分濃度が80質量%以上

B：固形分濃度が75質量%以上80質量%未満

C：固形分濃度が75質量%未満

<粘度安定性>

調製したリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物について、B型粘

度計を用いて、温度 25℃、回転速度 60 rpm での粘度 η_0 を測定した。粘度を測定したスラリー組成物を、プラネタリーミキサーにて 24 時間攪拌（回転速度：60 rpm）した。攪拌後のスラリー組成物について、B 型粘度計を用いて、温度 25℃、回転速度 60 rpm での粘度 η_1 を再び測定した。そして、粘度保持率 $\Delta\eta = (\eta_1 / \eta_0) \times 100\%$ を算出し、以下の基準に従いスラリー組成物の粘度安定性を評価した。粘度保持率の値が大きいほど、スラリー組成物の粘度安定性が優れていることを示す。

A：粘度保持率が 80% 以上

B：粘度保持率が 70% 以上 80% 未満

C：粘度保持率が 70% 未満

<ピール強度>

正極合材層を形成したロールプレス後の正極を、幅 1.0 cm × 長さ 10 cm の矩形に切って試験片とした。そして、試験片の正極合材層側の表面にセロハンテープを張り付けた。この際、セロハンテープは JIS Z1522 に規定されるものを用いた。その後、セロハンテープを試験台に固定した状態で試験片を一端側から 50 mm/分の速度で他端側に向けて引き剥がしたときの応力を測定した。測定を 10 回行い、応力の平均値を求めて、これをピール強度 (N/m) とし、以下の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、集電体に対する正極合材層の密着性が優れていることを示す。

A：ピール強度が 30 N/m 以上

B：ピール強度が 10 N/m 以上 30 N/m 未満

C：ピール強度が 10 N/m 未満

<レート特性>

作製したリチウムイオン二次電池 10 セルについて、温度 25℃ の条件下、0.2 C の定電流で 4.2 V まで充電し、0.2 C の定電流で 3.0 V まで放電する充放電サイクルと、温度 25℃ の条件下、0.2 C の定電流で 4.2 V まで充電し、1.0 C の定電流で 3.0 V まで放電する充放電サイクルとをそれぞれ行った。0.2 C における放電容量（平均値）に対する 1.

0℃における放電容量（平均値）の割合を百分率で算出したもの（ $= (1.0℃における放電容量 / 0.2℃における放電容量) \times 100\%$ ）を充放電レート特性とし、下記の基準に従い評価した。充放電レート特性の値が大きいほど、内部抵抗が小さく、高速充放電が可能であることを示す。

- A：充放電レート特性が80%以上
- B：充放電レート特性が75%以上80%未満
- C：充放電レート特性が70%以上75%未満
- D：充放電レート特性が70%未満

<サイクル特性（高電位サイクル特性）>

作製したリチウムイオン二次電池10セルについて、温度25℃の条件下、600mAで電池電圧が4.4Vになるまで充電し、600mAで電池電圧が3Vになるまで放電する操作を100回繰り返した。そして、1回目の放電容量（平均値）に対する100回目の放電容量（平均値）の割合（充放電容量保持率 $= (100回目の放電容量 / 1回目の放電容量) \times 100\%$ ）を求め、以下の基準に従い評価した。充放電容量保持率の値が大きいほど、サイクル特性に優れていることを示す。

- A：充放電容量保持率が80%以上
- B：充放電容量保持率が70%以上80%未満
- C：充放電容量保持率が60%以上70%未満
- D：充放電容量保持率が60%未満

[0108]（実施例1）

<フッ素含有重合体X1の準備>

ポリフッ化ビニリデン（フッ素含有重合体X1）をNMPに溶解させた溶液を準備した。

<重合体Y1の調製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水240部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル（AN）25質量部、ニトリル基含有単量体と共重合可能な単量体として、ブタジエン（BD）60質量部およびブチル

アクリレート（BA）15質量部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム1.6部、分子量調整剤としてt-ブチルメルカプタン0.05部を入れ、十分に攪拌し、内部を窒素で置換した後、70℃で3時間、80℃で2時間加温して重合を行い、重合体の水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は96%であった。

得られた重合体に対しイオン交換水を添加して固形分濃度を12質量%に調整した400ミリリットルの溶液を、攪拌機付きの1リットルオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流して溶液中の溶存酸素を除去した後、水素添加反応触媒として、酢酸パラジウム75mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加した水180mlに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃に加温し、6時間水素添加反応（「第一段階の水素添加反応」という。）させた。

次いで、オートクレーブを大気圧にまで戻し、更に水素添加反応触媒として、酢酸パラジウム25mgを、Pdに対して4倍モルの硝酸を添加した水60mlに溶解して、添加した。系内を水素ガスで2回置換した後、3MPaまで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を50℃に加温し、6時間水素添加反応（「第二段階の水素添加反応」という。）させた。

その後、内容物を常温に戻し、系内を窒素雰囲気とした後、エバポレータを用いて、固形分濃度が40%となるまで濃縮して重合体Y1の水分散液を得た。また、この重合体Y1の水分散液100部にNMP320部を加え、減圧下に水を蒸発させて、重合体Y1のNMP溶液を得た。

なお、重合体Y1のNMP不溶分量は2質量%であった。

<重合体Z1の調製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水164質量部、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体として2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）59.5質量部、カルボン酸基を有する単量体としてメタクリル

酸（M A A）20質量部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル（A N）20質量部、スルホン酸基を有する単量体として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（A M P S）0.5質量部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム1.6部を入れ、十分に攪拌した後、70℃で3時間、80℃で2時間加温して重合を行い、重合体Z1の水分散液を得た。なお、固形分濃度から求めた重合転化率は96%であった。次に、この水分散液100部に、N-メチルピロリドン500部を加え、減圧下で水および残留モノマーすべてと、N-メチルピロリドン81部とを蒸発させて、重合体Z1の濃度が8質量%のNMP溶液を得た。

なお、重合体Z1のNMP不溶分量は10質量%であった。

[0109] <リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物の調製>

正極活物質として体積平均粒子径12 μm のコバルト酸リチウム LiCoO_2 （100部と、導電材としてケッチェンブラック（ライオン社製、EC300J、特殊オイルファーネスカーボン粉状品、個数平均粒子径40 nm、BET比表面積800 m^2/g ）1.5部と、フッ素含有重合体X1のNMP溶液を固形分相当量で1.2部と、重合体Y1のNMP溶液を固形分相当量で0.15部と、重合体Z1のNMP溶液を固形分相当量で0.15部と、適量のNMPとをプラネタリーミキサーにて攪拌し、温度25℃、回転速度60 rpmでの粘度（B型粘度計で測定）が5000 $\pm$ 200 mPa $\cdot$ sとなるように正極用スラリー組成物を調製した。得られたスラリー組成物の固形分濃度は81質量%で、粘度は5100 mPa $\cdot$ sであった。

そして、得られたスラリー組成物の分散性および粘度安定性を評価した。結果を表1に示す。

[0110] <リチウムイオン二次電池用正極の作製>

集電体として厚さ15 μm のアルミ箔を準備した。そして、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物をアルミ箔の両面に乾燥後の塗布量が20 mg/ cm^2 になるように塗布し、60℃で20分、120℃で20分間乾燥

した。その後、 150°C で2時間加熱処理して正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延し、密度が 3.7 g/cm^3 の正極合材層とアルミ箔とからなるシート状正極を作製した。そして、シート状正極を幅 4.8 mm 、長さ 50 cm に切断し、リチウムイオン二次電池用正極とした。

そして、得られた正極のピール強度を評価した。結果を表1に示す。

[0111] <リチウムイオン二次電池用負極の作製>

負極活物質として球状人造黒鉛（体積平均粒子径： $12\text{ }\mu\text{m}$ ）90部と SiO_x （体積平均粒子径： $10\text{ }\mu\text{m}$ ）10部との混合物、結着材としてスチレンブタジエン重合体の水分散液を固形分相当量で1部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1部、および、分散媒として適量の水をプラネタリーミキサーにて攪拌し、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を調製した。

次に、集電体として厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔を準備した。そして、上記リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を銅箔の両面に乾燥後の塗布量が 10 mg/cm^2 になるように塗布し、 60°C で20分、 120°C で20分間乾燥した。その後、 150°C で2時間加熱処理して負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延し、密度が 1.8 g/cm^3 の負極合材層と銅箔とからなるシート状負極を作製した。そして、シート状負極を幅 5.0 mm 、長さ 52 cm に切断し、リチウムイオン二次電池用負極とした。

[0112] <リチウムイオン二次電池の作製>

作製したリチウムイオン二次電池用正極とリチウムイオン二次電池用負極とを、セパレータ（厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製微多孔膜）を介在させて直径 20 mm の芯を用いて捲回し、捲回体を得た。得られた捲回体は、 10 mm/秒 の速度で厚さ 4.5 mm になるまで一方向から圧縮した。なお、圧縮後の捲回体は平面視楕円形をしており、その長径と短径との比（長径／短径）は 7.7 であった。

また、非水電解液（組成：濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液（溶媒は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝ $3/7$ （質量比）の混合溶媒

にフルオロエチレンカーボネート 5 質量%を添加した混合物であり、添加剤としてビニレンカーボネート 2 体積%を添加)を準備した。

そして、圧縮した捲回体を所定のアルミラミネート製ケース内に 3.2 g の非水電解液とともに収容した。そして、リチウムイオン二次電池用負極に接続したニッケルリード線およびリチウムイオン二次電池用正極に接続したアルミニウムリード線を所定の箇所に接続したのち、ケースの開口部を熱で封口し、リチウムイオン二次電池とした。このリチウムイオン二次電池は、幅 35 mm、高さ 48 mm、厚さ 5 mm のパウチ形であり、電池の公称容量は 700 mAh である。得られたリチウムイオン二次電池について、レート特性およびサイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0113] (実施例 2～3)

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物調製時の導電材の配合量をそれぞれ 1.0 部、2.0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0114] (実施例 4～5)

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物調製時に用いた導電材をそれぞれアセチレンブラック（電気化学工業社製、AB35、デンカブラック粉状品、個数平均粒子径 35 nm、BET 比表面積 68 m²/g）とケッチェンブラック（ライオン社製、EC300J、特殊オイルファーネスカーボン粉状品、個数平均粒子径 40 nm、BET 比表面積 800 m²/g）との混合物（BET 比表面積 600 m²/g）、ケッチェンブラック（ライオン社製、EC600J、個数平均粒子径 40 nm、BET 比表面積 1270 m²/g）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0115] (実施例 6～8)

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物調製時に用いた重合体の量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0116] (実施例 9)

重合体 Y 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Y 2 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

<重合体 Y 2 の調製>

アクリロニトリル (AN) の量を 15 質量部とし、ブタジエン (BD) の量を 75 質量部とし、ブチルアクリレート (BA) の量を 10 質量部とした以外は重合体 Y 1 と同様にして重合体 Y 2 を調製した。

なお、重合体 Y 2 の NMP 不溶分量は 15 質量%であった。

[0117] (実施例 10)

重合体 Y 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Y 3 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

<重合体 Y 3 の調製>

アクリロニトリル (AN) の量を 30 質量部とし、ブタジエン (BD) の量を 50 質量部とし、ブチルアクリレート (BA) の量を 20 質量部とした以外は重合体 Y 1 と同様にして重合体 Y 3 を調製した。

なお、重合体 Y 3 の NMP 不溶分量は 1 質量%であった。

[0118] (実施例 11)

重合体 Z 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Z 2 を使用した以

外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

＜重合体 Z 2 の調製＞

2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）の量を 54.5 質量部とし、メタクリル酸（MAA）の量を 25 質量部とした以外は重合体 Z 1 と同様にして重合体 Z 2 を調製した。

なお、重合体 Z 2 の NMP 不溶分量は 4 質量%であった。

[0119]（実施例 1 2）

重合体 Z 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Z 3 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

＜重合体 Z 3 の調製＞

2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）の量を 69.5 質量部とし、メタクリル酸（MAA）の量を 15 質量部とし、アクリロニトリル（AN）の量を 15 質量部とした以外は重合体 Z 1 と同様にして重合体 Z 3 を調製した。

なお、重合体 Z 3 の NMP 不溶分量は 13 質量%であった。

[0120]（実施例 1 3）

重合体 Z 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Z 4 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

＜重合体 Z 4 の調製＞

2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）の量を 79.5 質量部とし、メタクリル酸（MAA）の量を 10 質量部とし、アクリロニトリル（AN）の量を 10 質量部とした以外は重合体 Z 1 と同様にして重合体 Z 4 を調製

した。

なお、重合体 Z 4 の NMP 不溶分量は 20 質量%であった。

[0121] (比較例 1)

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物調製時に用いた導電材をアセチレンブラック（電気化学工業社製、AB35、デンカブラック粉状品、個数平均粒子径 35 nm、BET 比表面積 68 m²/g）とケッチェンブラック（ライオン社製、EC300J、特殊オイルファーネスカーボン粉状品、個数平均粒子径 40 nm、BET 比表面積 800 m²/g）との混合物（BET 比表面積 350 m²/g）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0122] (比較例 2～3)

リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物調製時に用いた重合体の量を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0123] (比較例 4)

重合体 Y 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Y 4 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

<重合体 Y 4 の調製>

アクリロニトリル（AN）の量を 5 質量部とし、ブタジエン（BD）の量を 85 質量部とし、ブチルアクリレート（BA）の量を 10 質量部とした以外は重合体 Y 1 と同様にして重合体 Y 4 を調製した。

なお、重合体 Y 4 の NMP 不溶分量は 55 質量%であった。

[0124] (比較例 5)

重合体 Y 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Y 5 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

<重合体 Y 5 の調製>

アクリロニトリル (AN) の量を 55 質量部とし、ブタジエン (BD) の量を 35 質量部とし、ブチルアクリレート (BA) の量を 10 質量部とした以外は重合体 Y 1 と同様にして重合体 Y 5 を調製した。

なお、重合体 Y 5 の NMP 不溶分量は 0.5 質量%であった。

[0125] (比較例 6)

重合体 Z 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Z 5 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

<重合体 Z 5 の調製>

2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA) の量を 44.5 質量部とし、メタクリル酸 (MAA) の量を 35 質量部とした以外は重合体 Z 1 と同様にして重合体 Z 5 を調製した。

なお、重合体 Z 5 の NMP 不溶分量は 2 質量%であった。

[0126] (比較例 7)

重合体 Z 1 に替えて、以下のようにして調製した重合体 Z 6 を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を製造し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

<重合体 Z 6 の調製>

2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA) の量を 94.5 質量部とし、メタクリル酸 (MAA) の量を 5 質量部とし、アクリロニトリル (AN)

を配合しなかった以外は重合体 Z 1 と同様にして重合体 Z 6 を調製した。

なお、重合体 Z 6 の NMP 不溶分量は 2.5 質量%であった。

[0127]

[表1]

	正極活物質												
	種類	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
導電材	配合量 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	EC300J	EC300J	EC300J	AB35/EC300J	EC600J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J
	配合量 [質量部]	15	1	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	BET比表面積 [m ² /g]	800	800	800	600	1270	800	800	800	800	800	800	800
	全配合量 [質量部]	15	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	重合体X	種類	X1	X1	X1	X1	X1	X1	X1	X1	X1	X1	X1
		配合量 [質量部]	12	12	12	12	0.81	1.005	1.35	1.2	1.2	1.2	1.2
		種類	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y2	Y3	Y1	Y1
		AN [質量%]	25	25	25	25	25	25	25	25	15	30	25
	重合体Y	組成	ED [質量%]	60	60	60	60	60	60	60	75	50	60
BA [質量%]		15	15	15	15	15	15	15	15	10	20	15	
NMP不溶分量 [質量%]		2	2	2	2	2	2	2	2	15	1	2	
配合量 [質量部]		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.345	0.2475	0.075	0.15	0.15	0.15	
結着材	種類	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z2	Z3
	2EHA [質量%]	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	54.5	69.5
	MAA [質量%]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	25	15
	AMPS [質量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AN [質量%]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	10
	NMP不溶分量 [質量%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	4	13
	配合量 [質量部]	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.345	0.2475	0.075	0.15	0.15	0.15	0.15
	X/(X+Y+Z) [質量%]	80	80	80	80	80	54	67	90	80	80	90	90
	X/Y	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	7/3	8/2	9.47/0.53	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11
	X/Z	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	7/3	8/2	9.47/0.53	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11
評価	Y/Z	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	X/Y/Z	80/10/10	80/10/10	80/10/10	80/10/10	80/10/10	54/23/23	67/16.5/16.5	90/5/5	80/10/10	80/10/10	80/10/10	80/10/10
	スラリー組成物の分散性	A	A	B	A	B	A	A	B	A	B	A	A
	スラリー組成物の粘度安定性	A	A	B	A	B	A	A	B	B	A	A	A
	正極のピール強度	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
	レート特性	A	B	B	B	C	B	B	B	A	B	A	A
	サイクル特性	A	A	B	B	B	A	A	C	B	B	B	C

[0128] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
正極活物質	種類	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO
	配合量 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100
導電材	種類	AB35/EC300J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J	EC300J
	配合量 [質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	BET比表面積 [m ² /g]	350	800	800	800	800	800	800
結着材	全配合量 [質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	重合体X	種類	X1	X1	X1	X1	X1	X1
		配合量 [質量部]	1.2	0.51	1.44	1.2	1.2	1.2
	重合体Y	種類	Y1	Y1	Y1	Y4	Y5	Y1
		組成 AN [質量%]	25	25	25	5	55	25
		組成 BD [質量%]	60	60	60	85	35	60
		組成 BA [質量%]	15	15	15	10	10	15
		NMP不溶分量 [質量%]	2	2	2	55	0.5	2
		配合量 [質量部]	0.15	0.495	0.03	0.15	0.15	0.15
	重合体Z	種類	Z1	Z1	Z1	Z1	Z5	Z6
		組成 2EHA [質量%]	59.5	59.5	59.5	59.5	44.5	94.5
		組成 MAA [質量%]	20	20	20	20	35	5
		組成 AMPS [質量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		組成 AN [質量%]	20	20	20	20	20	0
		NMP不溶分量 [質量%]	10	10	10	10	2	25
		配合量 [質量部]	0.15	0.495	0.03	0.15	0.15	0.15
	配合割合	X/(X+Y+Z) [質量%]	80	34	96	80	80	80
		X/Y	8.89/1.11	5/5	9.8/0.2	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11
		X/Z	8.89/1.11	5/5	9.8/0.2	8.89/1.11	8.89/1.11	8.89/1.11
		Y/Z	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
		X/Y/Z	80/10/10	34/33/33	96/2/2	80/10/10	80/10/10	80/10/10
評価	スラリー組成物の分散性	A	A	C	A	C	A	A
	スラリー組成物の粘度安定性	A	A	C	C	C	C	A
	正極のピール強度	A	A	C	C	A	C	C
	レート特性	D	D	D	A	D	A	A
	サイクル特性	D	A	D	D	D	D	D

[0129] 表1および表2より、実施例1～13のスラリー組成物は、比較例3～6のスラリー組成物と比較し、分散性および粘度安定性の双方に優れていることが分かる。また、実施例1～13の正極は、比較例3、4、6、7の正極と比較し、ピール強度に優れていることが分かる。更に、実施例1～13のリチウムイオン二次電池は、比較例1～7のリチウムイオン二次電池と比較し、サイクル特性およびレート特性の双方が優れていることが分かる。

[0130] 特に、表1の実施例1～3より、導電材の配合量を調整することにより、スラリー組成物の分散性および粘度安定性、並びに、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を高い次元で並立させることができることが分かる。

また、表1の実施例1および4～5より、導電材のBET比表面積を調整することにより、スラリー組成物の分散性および粘度安定性、並びに、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を高い次元で並立させることができることが分かる。

更に、表1の実施例1および6～8より、重合体の配合割合を調整することにより、スラリー組成物の分散性および粘度安定性、並びに、リチウムイ

オン二次電池のサイクル特性およびレート特性を高い次元で並立させることができることが分かる。

また、表 1 の実施例 1 および 9 ～ 13 より、重合体の組成を調整することにより、スラリー組成物の分散性および粘度安定性、並びに、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を高い次元で並立させることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることができ、且つ、粘度安定性に優れているリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を提供することができる。また、本発明によれば、リチウムイオン二次電池の性能、特にサイクル特性およびレート特性を更に向上させることが可能なリチウムイオン二次電池用正極を提供することができる。更に、本発明によれば、高性能なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質、導電材、結着材および有機溶媒を含み、
前記導電材のBET比表面積が、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、
前記結着材が、(1) フッ素含有重合体Xと、(2) ニトリル基含有単量体単位を10質量%以上50質量%以下含有する重合体Yと、
(3) (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を50質量%以上90質量%以下含有する重合体Zとを含み、
前記結着材における前記フッ素含有重合体Xの割合が、50質量%以上95質量%以下である、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項2] 前記重合体Yの含有量に対する前記フッ素含有重合体Xの含有量の割合(X/Y)が、質量基準で $9.5/0.5 \sim 5.5/4.5$ である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項3] 前記重合体Zの含有量に対する前記フッ素含有重合体Xの含有量の割合(X/Z)が、質量基準で $9.5/0.5 \sim 5.5/4.5$ である、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項4] 前記重合体Zは、酸性基含有単量体単位を更に含む、請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項5] 前記重合体Zが、前記酸性基含有単量体単位を10質量%以上30質量%以下含有する、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項6] 前記重合体Yは、N-メチルピロリドンに対する不溶分量が5質量%以下である、請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。
- [請求項7] 前記重合体Zは、N-メチルピロリドンに対する不溶分量が50質量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二

次電池正極用スラリー組成物。

[請求項8] 集電体上に、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成した正極合材層を備える、リチウムイオン二次電池用正極。

[請求項9] 請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備える、リチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H01M4/62, H01M4/139, H01M10/052, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-128871 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-256541 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2011-192620 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), entire text (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January 2015 (30.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)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. H01M4/62, H01M4/139, 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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus(JDreamIII)

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 2007-128871 A（日立化成工業株式会社）2007.05.24, 全文（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 2012-256541 A（日本ゼオン株式会社）2012.12.27, 全文（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 2011-192620 A（東洋インキ S Cホールディングス株式会社）2011.09.29, 全文（ファミリーなし）	1 - 9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

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）

市川 篤

4 K

9 5 4 4

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