

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6841668号
(P6841668)

(45) 発行日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月22日(2021.2.22)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/133	
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/139	
HO 1 M	4/1393	(2010.01)	HO 1 M	4/1393	

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-6993 (P2017-6993)	(73) 特許権者	000002901
(22) 出願日	平成29年1月18日 (2017.1.18)		株式会社ダイセル
(65) 公開番号	特開2017-130451 (P2017-130451A)		大阪府大阪市北区大深町3番1号
(43) 公開日	平成29年7月27日 (2017.7.27)	(73) 特許権者	595138155
審査請求日	令和1年11月13日 (2019.11.13)		ダイセルミライズ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-7974 (P2016-7974)		東京都港区港南2丁目18番1号
(32) 優先日	平成28年1月19日 (2016.1.19)	(74) 代理人	100090686
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 鎌田 充生
		(74) 代理人	100142594
			弁理士 阪中 浩
		(72) 発明者	岩谷 真男
			東京都港区港南二丁目18番1号 株式会社ダイセル内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結着剤、電極用スラリー、電極及びその製造方法並びに二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水系二次電池の電極活物質を集電体に密着させるための結着剤であって、3 ~ 10 μmであり、電極活物質層の平均厚みに対して0.025 ~ 0.3倍であり、かつ電極活物質の平均粒径に対して0.2 ~ 6倍である平均繊維長を有するセルロースファイバーを含み、かつ前記電極活物質が複数種の電極活物質を含む場合、前記電極活物質の平均粒径が、最も平均粒径の大きい種類の電極活物質における平均粒径である結着剤。

【請求項2】

セルロースファイバーの平均繊維径が200 nm以下である請求項1記載の結着剤。

【請求項3】

さらにカルボキシメチル基含有セルロースエーテル又はその塩を含む請求項1又は2記載の結着剤。

【請求項4】

さらにゴム成分を含む請求項1 ~ 3のいずれかに記載の結着剤。

【請求項5】

ゴム成分の割合が、固形分換算で、セルロースファイバー100重量部に対して10 ~ 300重量部である請求項4記載の結着剤。

【請求項6】

電極活物質が炭素材である請求項1 ~ 5のいずれかに記載の結着剤。

【請求項7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の結着剤と水と電極活物質とを含む非水系二次電池の電極用スラリー。

【請求項 8】

結着剤の割合が、電極活物質 100 重量部に対して 0.1 ~ 5 重量部である請求項 7 記載の電極用スラリー。

【請求項 9】

結着剤及び電極活物質の割合が、スラリー全体に対して 60 重量%以下である請求項 7 又は 8 記載の電極用スラリー。

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の電極用スラリーを集電体の上に塗布する非水系二次電池用電極の製造方法。

10

【請求項 11】

集電体と、この集電体の少なくとも一方の面に形成され、かつ電極活物質及び請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の結着剤を含む電極活物質層とを備えた非水系二次電池用電極。

【請求項 12】

リチウムイオン電池の正極又は負極である請求項 11 記載の電極。

【請求項 13】

請求項 11 又は 12 記載の電極を備えた非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池などの非水系二次電池の電極に含まれる結着剤、この結着剤を含む電極用スラリー、非水系二次電池用電極及びその製造方法、並びに非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型又はタブレット型パソコンなどのモバイル端末機器の駆動電源として、高いエネルギー密度を有し、高容量であるリチウムイオン電池に代表される非水電解質二次電池（非水系二次電池）が広く利用されている。さらに、前記モバイル端末機器は、高性能化、小型化及び軽量化が進められており、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）、ハイブリッド自動車（HEV）や電動工具、家庭用蓄電用途、電力平準化用蓄電池等にも非水系二次電池が用いられるようになってきており、非水系二次電池の更なる高容量化、高出力化、長寿命化が検討されている。一方、非水系二次電池の高度化に伴って、電極板製造工程において電極塗膜が集電体から剥がれ落ちたり、充放電の繰り返しによる電極の膨張・収縮により、電極活物質粒子間が剥離したり、集電体から電極塗膜が剥離して、電池特性が低下する課題があり、電極活物質粒子間及び電極塗膜（電極活物質層）と集電体とのより高い密着性が要求されている。

30

【0003】

従来から、リチウムイオン電池の電極材料としては、樹枝状の電析リチウムの成長による内部短絡の虞のない炭素粉末が利用されている。リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な炭素粉末としては、例えば、コークス、黒鉛、有機物の焼成体などが提案されている。中でも、負極活物質として黒鉛粒子を用いたリチウムイオン二次電池は、安全性が高く、かつ高容量であるため、広く用いられている。最近では、特にオリビン型の正極活物質の導電性を高めるため、正極活物質に炭素コーティングをする研究も多数報告されている。

40

【0004】

炭素粉末を用いて電極を作製する場合、通常、炭素粉末と結着剤と有機溶媒とを混練してスラリー化し、電極集電体上に塗布し、乾燥固化することにより、炭素粉末を集電体に結着する方法が採用されている。そのため、結着剤には、電極の膨張収縮でも破断しない機械的強度、炭素粉体同士及び炭素粉末と集電体とを結着させる結着力、耐電圧特性、塗工インクとしての適切な粘度などが要求される。結着剤としては、通常、P V D F（ポリ

50

フッ化ビニリデン)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)などが使用される。しかし、PVDFなどの結着剤は、N-メチルピロリドン(NMP)などの有機溶媒に溶解して使用する必要があり、高コストになるとともに、環境への悪影響が大きい。このため、PVDF-NMP系に代えて、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックスの水系デイスパーションを結着剤として用い、増粘剤として親水性の高いカルボキシメチルセルロース(CMC)を併用する方法も提案されている。

【0005】

しかしながら、特に、負極の増粘剤にCMCを使用した場合において、負極活物質層と集電体との密着性は、主としてCMCにより確保されていることが明らかになってきており、例えば、特開2009-43641号公報(特許文献1)には、負極活物質と水溶液系の負極活物質層用結着剤とを含む負極活物質層が負極集電体の表面に形成された非水電解質電池用負極において、前記負極活物質層の表面に、無機微粒子と非水溶液系の多孔質層用結着剤とを含む多孔質層が形成され、且つ前記負極活物質層用結着剤にエーテル化度が0.5以上0.75以下であるCMCが含まれている非水電解質電池用負極が開示されている。この文献の実施例では、負極用結着剤として、CMCとSBRとを組み合わせている。

10

【0006】

しかし、CMC又はその塩とSBRとの組み合わせでは、近年の高度化した要求において、電極活物質層と集電体との密着性は充分でない。さらに、放電容量を高めることもできない。これに対して、本出願人は、CMCと比較してセルロースファイバーは強固な繊維状であり、CMCと異なる線結着機構によりCMCでは発現し得ない強固な結着を発現できることを見出した。

20

【0007】

このようなセルロースファイバーに関し、リチウム二次電池の電極活物質である炭素粉末の結着剤として、セルロースを利用する方法も検討されており、特開2000-100439号公報(特許文献2)には、再生セルロースなどのセルロースを含む結着剤が開示されている。

【0008】

しかし、この文献には、セルロースの繊維径や繊維長は記載されていない。

【0009】

WO2013/042720号パンフレット(特許文献3)には、リチウム二次電池の電極を形成するための水系バインダーとして、微細化されたセルロースファイバーが開示されている。この文献には、セルロースファイバーの繊維の繊維径は0.001~10 μ m、アスペクト比(L/D)は10~100,000であると記載されている。この文献の実施例では、市販セルロース粉末のサイズは記載されておらず、厚み7 μ mの電極が製造されている。

30

【0010】

しかし、この文献には、電極の厚みとセルロースファイバーのサイズとの関係は記載されておらず、特に、実施例において、市販セルロース粉末を微細化処理したセルロースファイバーを用いて得られた厚み7 μ mの電極は、表面が毛羽立って表面平滑性が低下する。そのため、電極の外観が低下することに加えて、突出したセルロースファイバーがセパレータを突き抜け、セパレータの短絡を引き起こす虞がある。また、電極表面が毛羽立つことにより電極とセパレータとの間に空隙が生じるため、電極活物質の充填密度が低下し、電池の容量密度が低下する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2009-43641号公報(特許請求の範囲、段落[0016]、実施例)

【特許文献2】特開2000-100439号公報(請求項1、実施例)

50

【特許文献3】WO2013/042720号パンフレット（請求項1、段落[0024][0047][0048]）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、非水系二次電池の電極活物質の粒子間を強固に密着でき、かつ前記電極活物質を集電体に強固に密着できるとともに、電極（電極活物質層）の表面平滑性も向上できる結着剤、この結着剤を含む電極用スラリー、電極及びその製造方法、並びに非水系二次電池を提供することにある。

【0013】

本発明の他の目的は、電池セルを捲回しても、電極が破損したり、集電体から剥離するのを抑制できる結着剤、この結着剤を含む電極用スラリー、電極及びその製造方法、並びに非水系二次電池を提供することにある。

【0014】

本発明のさらに他の目的は、有害な有機溶媒を含まず、取り扱い性に優れるとともに、粘度が適正であり、塗工性も優れる電極用スラリー、電極及びその製造方法、並びに非水系二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、電極活物質層の平均厚みに対して5倍以下の平均繊維長を有するセルロースファイバーを結着剤として用いることにより、非水系二次電池の電極活物質の粒子間を強固に密着でき、かつ前記電極活物質を集電体に強固に密着できるとともに、電極の表面平滑性も向上できることを見出し、本発明を完成した。

【0016】

すなわち、本発明の結着剤は、非水系二次電池の電極活物質を集電体に密着させるための結着剤であって、電極活物質層の平均厚みに対して5倍以下の平均繊維長を有するセルロースファイバーを含む。前記セルロースファイバーの平均繊維長は、電極活物質の平均粒径に対して0.1～10倍程度であり、かつ前記電極活物質が複数種の電極活物質を含む場合、前記電極活物質の平均粒径は、最も平均粒径の大きい種類の電極活物質における平均粒径である。前記セルロースファイバーの平均繊維径は200nm以下であってもよい。前記セルロースファイバーの平均繊維長は200μm以下であってもよい。本発明の結着剤は、さらにカルボキシメチル基含有セルロースエーテル又はその塩を含んでもよい。本発明の結着剤は、さらにゴム成分を含んでもよい。このゴム成分の割合は、固形分換算で、セルロースファイバー100重量部に対して10～1000重量部程度である。前記電極活物質は、炭素材であってもよい。

【0017】

本発明には、前記結着剤と水と電極活物質とを含む非水系二次電池の電極用スラリーも含まれる。前記結着剤の割合は、電極活物質100重量部に対して0.1～5重量部程度である。本発明の電極用スラリーにおいて、結着剤及び電極活物質の割合は、スラリー全体に対して60重量%以下であってもよい。

【0018】

本発明には、前記電極用スラリーを集電体の上に塗布する非水系二次電池用電極の製造方法も含まれる。

【0019】

本発明には、集電体と、この集電体の少なくとも一方の面に形成され、かつ電極活物質及び前記結着剤を含む電極活物質層とを備えた非水系二次電池用電極も含まれる。本発明の電極は、リチウムイオン電池の正極又は負極であってもよい。

【0020】

本発明には、前記電極を備えた非水系二次電池も含まれる。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明では「電極活物質層」は、集電体の上に形成され、かつ電極活物質及び結着剤を含む層を意味し、集電体の両面に電極活物質層が形成されている場合は、各電極活物質層の平均厚みを意味する。また、「電極用スラリー」は、電極活物質層を形成するためのスラリーを意味する。

【発明の効果】

【0022】

本発明では、電極活物質層の平均厚みに対して5倍以下の平均繊維長を有するセルロースファイバーが結着剤として用いられるため、非水系二次電池の電極活物質の粒子間を強固に密着でき、かつ前記電極活物質を集電体に強固に密着できるとともに、電極（電極活物質層）の表面平滑性も向上できる。また、さらにゴム成分と組み合わせることにより、電池セルを捲回しても、電極が破損したり、集電体から剥離するのを抑制できる。さらに、水に溶解するため、有害な有機溶媒を含まず、取り扱い性に優れるとともに、固形分濃度の調整などにより、容易に最適な粘度のスラリーを調整でき、塗工性にも優れる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

〔セルロースファイバー〕

本発明の結着剤は、電極活物質層の平均厚みに対して5倍以下の平均繊維長を有するセルロースファイバーを含み、繊維状の結着剤が線接着によって電極活物質を接合（隣接する電極活物質間を繊維状結着剤で架橋して接着）できるためか、電極活物質の集電性に対する密着性を向上できる。さらに、電極厚みに対して5倍以下の繊維長であるため、繊維状の結着剤が電極の表面で毛羽立つこともなく、電極の表面平滑性を向上できる。

【0024】

セルロースファイバーの平均繊維長は、電極活物質層の平均厚みに対して5倍以下（例えば0.01～5倍）であればよいが、好ましくは0.02～2倍（例えば0.025～1.5倍）、さらに好ましくは0.03～1.2倍（特に0.035～1倍）程度であり、例えば0.02～0.5倍（特に0.04～0.3倍）程度であってもよい。さらに、セルロースファイバーの平均繊維長は、電極活物質の平均粒径〔電極活物質が複数種の電極活物質を含む場合、最も平均粒径の大きい種類の電極活物質（例えば、炭素材）における平均粒径〕に対して、例えば0.1～10倍、好ましくは0.12～8倍、さらに好ましくは0.15～5倍程度であり、例えば0.2～6倍（特に0.3～4倍）程度であってもよい。具体的に、セルロースファイバーの平均繊維長は1000μm以下（例えば0.1～1000μm以下）であってもよく、例えば500μm以下（例えば1～500μm）、好ましくは200μm以下（例えば1.5～200μm）、さらに好ましくは150μm以下（例えば2～150μm）、特に10μm以下（例えば3～10μm）程度である。繊維長が長すぎると、電極の表面で毛羽立って表面平滑性が低下し、短すぎると、集電体に対する電極活物質の密着性が低下する。

【0025】

セルロースファイバーの繊維長は均一であり、繊維長の変動係数（〔繊維長の標準偏差/平均繊維長〕×100）は、例えば100以下（例えば0.1～100程度）、好ましくは0.5～50、さらに好ましくは1～30（特に3～20）程度である。さらに、セルロースファイバーの最大繊維長は100μm以下であり、例えば50μm以下、好ましくは30μm以下、さらに好ましくは20μm以下程度である。

【0026】

セルロースファイバーの平均繊維径は10μm以下（例えば10nm～10μm）であってもよく、例えば1μm以下（例えば50～1000nm）、好ましくは500nm以下（例えば60～500nm）、さらに好ましくは200nm以下（例えば80～200nm）程度である。繊維径が大きすぎると、繊維の占有体積が大きくなるため、電極活物質の充填密度が低下する虞がある。

【0027】

セルロースファイバーの繊維径も均一であり、繊維径の変動係数（[繊維径の標準偏差 / 平均繊維径] × 100）は、例えば80以下（例えば1～80程度）、好ましくは5～60、さらに好ましくは10～50（特に20～40）程度である。さらに、セルロースファイバーの最大繊維径は30 μm以下であり、例えば5 μm以下、好ましくは1 μm以下、さらに好ましくは500 nm以下程度である。

【0028】

セルロースファイバーの平均繊維径に対する平均繊維長の比（アスペクト比）は10～100であり、好ましくは15～80、さらに好ましくは20～50（特に25～40）程度である。アスペクト比が小さすぎると、集電体に対する電極活物質の密着性が低下する虞があり、大きすぎると、繊維の破断強度が弱くなる虞や、電極の表面で毛羽立って表面平滑性が低下する虞がある。

10

【0029】

なお、本発明において、電極活物質層の厚みは電子顕微鏡写真に基づいて測定した任意箇所の厚み（ $n = 20$ 程度）から算出した値であり、平均繊維長、繊維長分布の標準偏差、最大繊維長、平均繊維径、繊維径分布の標準偏差、最大繊維径は、電子顕微鏡写真に基づいて測定した繊維（ $n = 20$ 程度）から算出した値である。

【0030】

セルロースファイバーの横断面形状（繊維の長さ方向に垂直な断面形状）は、原料に応じて適宜選択でき、バクテリアセルロースのような異形状（扁平形状）であってもよいが、植物由来のナノファイバーの場合、通常、略等形状である。略等形状としては、例えば、真円形状や略円形状などの円形状、正多角形状などが挙げられる。略円形状の場合、短径に対する長径の比は、例えば、1～2、好ましくは1～1.5、さらに好ましくは1～1.3（特に1～1.2）程度である。

20

【0031】

セルロースファイバーの材質は、-1, 4-グルカン構造を有する多糖類で形成されている限り、特に制限されない。セルロースファイバーとしては、例えば、高等植物由来のセルロース繊維[例えば、木材繊維（針葉樹、広葉樹などの木材パルプなど）、竹繊維、サトウキビ繊維、種子毛繊維（コットンリントー、ボンバックス綿、カポックなど）、ジン皮繊維（例えば、麻、コウゾ、ミツマタなど）、葉繊維（例えば、マニラ麻、ニュージランド麻など）などの天然セルロース繊維（パルプ繊維）など]、動物由来のセルロース繊維（ホヤセルロースなど）、バクテリア由来のセルロース繊維（ナタデココに含まれるセルロースなど）、化学的に合成されたセルロース繊維[例えば、ヒドロキシアルキルセルロース（例えば、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロースなど）；アルキルセルロース（メチルセルロース、エチルセルロースなど）などのセルロース誘導体など]などが挙げられる。これらのセルロースファイバーは、単独で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。

30

【0032】

さらに、セルロースファイバーは、用途に応じて、-セルロース含有量の高い高純度セルロース、例えば、-セルロース含有量70～100重量%（例えば、95～100重量%）、好ましくは98～100重量%程度のセルロースで形成されていてもよい。さらに、本発明では、リグニンやヘミセルロース含量の少ない高純度セルロースを使用することにより、木材繊維や種子毛繊維を使用しても、均一な繊維径を有するセルロースファイバーを調製できる。リグニンやヘミセルロース含量の少ないセルロースは、特に、カップー価（価）が30以下（例えば、0～30）、好ましくは0～20、さらに好ましくは0～10（特に0～5）程度のセルロースであってもよい。なお、カップー価は、JIS P 8211の「パルプ-カップー価試験方法」に準拠した方法で測定できる。

40

【0033】

これらのセルロースファイバーのうち、適度なアスペクト比を有するナノファイバーを調製し易い点から、高等植物由来のセルロース繊維、例えば、木材繊維（針葉樹、広葉樹などの木材パルプなど）や種子毛繊維（コットンリントーパルプなど）などのパルプ由来

50

のセルロース繊維が好ましい。

【0034】

セルロースファイバーの結晶化度は、80%以下であってもよく、例えば、20~80%、好ましくは30~80%、さらに好ましくは60~75%（特に65~75%）程度であってもよい。バクテリアセルロースのように結晶化度が大きすぎると、適度なアスペクト比を有するナノファイバーを得るのが困難となる。

【0035】

なお、本明細書及び特許請求の範囲では、結晶化度は、例えば、X線回折の測定装置（理学電機（株）製「RINT1500」）で測定できる。

【0036】

セルロースファイバーの脱水時間は、API規格の脱水量に関する試験方法に準拠して、0.5重量%濃度の繊維スラリーを用いて測定したとき、例えば2000~7000秒、好ましくは3000~6000秒、さらに好ましくは4000~5000秒程度である。脱水時間が小さすぎると、集電体に対する電極活物質の密着性が低下する虞があり、大きすぎると、電極の表面で毛羽立って表面平滑性が低下する虞がある。

【0037】

セルロースファイバーの製造方法は、特に限定されず、目的の繊維長及び繊維径に応じて、慣用の方法、例えば、特公昭60-19921号公報、特開2011-26760号公報、特開2012-25833号公報、特開2012-36517号公報、特開2012-36518号公報、特開2014-181421号公報などに記載の方法を利用できる。

【0038】

セルロースファイバーの割合は、結着剤全体に対して、例えば10重量%以上（例えば10~100重量%）、好ましくは20重量%以上（例えば20~90重量%）、さらに好ましくは30重量%以上（例えば30~80重量%）程度である。セルロースファイバーの割合が少なすぎると、集電体に対する電極活物質の密着性が低下する虞がある。

【0039】

[カルボキシメチル基含有セルロースエーテル又はその塩]

本発明の結着剤は、さらにカルボキシメチル基含有セルロースエーテル又はその塩[カルボキシメチル基含有セルロースエーテル(塩)]を含んでいてもよい。セルロースファイバーとカルボキシメチル基含有セルロースエーテル(塩)とを組み合わせると、カルボキシメチル基含有セルロースエーテル(塩)の増粘作用により、塗工時に最適な粘度に調整でき、さらに集電体に対する電極活物質の密着性をより向上できる。

【0040】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテルとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アルキルカルボキシメチルセルロース(メチルカルボキシメチルセルロースなど)、ヒドロキシアルキルカルボキシメチルセルロース(ヒドロキシエチルカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルカルボキシメチルセルロースなど)などが挙げられる。これらのカルボキシメチル基含有セルロースエーテルは、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0041】

これらのカルボキシメチル基含有セルロースエーテルのうち、カルボキシメチルセルロース(CMC)が好ましい。

【0042】

CMCの平均エーテル化度(カルボキシメチル基の平均エーテル化度)(又は平均置換度DS)は、適度な水溶性及び水中での粘性を発現でき、組成物の塗工性が向上する範囲であればよく、0.1~3程度の範囲から選択でき、好ましくは0.2~2、さらに好ましくは0.5~1.2程度である。

【0043】

なお、「平均置換度」とは、セルロースを構成するグルコース単位の2,3及び6位の

10

20

30

40

50

ヒドロキシル基に対する置換度（置換割合、特に、塩を形成していてもよいカルボキシメチル基の置換度）の平均であり、最大値は3である。

【0044】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（特にCMC）は、塩を形成していてもよい。塩としては、例えば、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩など）などの一価金属塩、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩など）などの二価金属塩、第四級アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩又はこれらの複塩などが挙げられる。CMCの場合、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩が好ましい。

【0045】

本発明では、水溶性などの点からは、カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（特にCMC）は塩の形態であるのが好ましいが、溶解性を制御する点から、部分又は完全酸型CMCであってもよい。酸型CMCにおいて、遊離のカルボキシ基（CMCの遊離のカルボキシ基）をAモル、塩を形成したカルボキシ基（CMCの塩を形成したカルボキシ基）をBモルとするとき、 $[A / (A + B)] \times 100$ （%）で表される酸型化率は、例えば、0.01～100%の範囲から選択でき、例えば、30%以下（例えば、0.01～30%）、好ましくは0.1～20%、さらに好ましくは1～10%程度であってもよい。

【0046】

なお、CMCの酸型化率は、酸又はアルカリ滴定、電導度測定、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルなどの慣用の方法を利用して測定できる。

【0047】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（特にCMC）又はその塩の粘度は、水不溶性無機粒子が適度に分散したペーストを調製でき、均一な膜を形成できる範囲で選択でき、例えば、1重量%水溶液の粘度（25℃、ブルックフィールド粘度計LV DVII+、ローターNo. 4、30rpm）が300～20000mPa・s、好ましくは400～10000mPa・s、さらに好ましくは500～5000mPa・s程度である。

【0048】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（特にCMC）又はその塩の平均重合度（粘度平均重合度）は、特に制限されないが、例えば10～1000、好ましくは50～900、さらに好ましくは100～800程度である。

【0049】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（特にCMC）又はその塩の1重量%水溶液のpHは、例えば4～9、好ましくは5～8、さらに好ましくは5.5～7.7（特に6～7.5）程度である。

【0050】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（塩）の形状は、特に限定されず、無定形状、繊維状、楕円体状、球状、平板状、粉粒状などであってもよく、通常、無定形状、粉粒状などである。水への分散性、無機粒子との接触性などの点から、等方形状が好ましく、長径と短径との比（アスペクト比）は、例えば10以下（例えば1～10）、好ましくは1～5、さらに好ましくは1～3（特に1～2）程度である。

【0051】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（特にCMC）又はその塩の体積平均粒径（D50）は、例えば1～100μm、好ましくは5～50μm、さらに好ましくは10～40μm（特に15～30μm）程度である。さらに、粒子径の変動係数（[粒子径の標準偏差/平均粒子径]×100）は、例えば100以下（例えば1～100程度）、好ましくは3～80、さらに好ましくは5～60（特に10～50程度）である。なお、カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（塩）の形状が異方形状である場合、粒径は、長径と短径との平均値とする。

【0052】

10

20

30

40

50

粒度の調整方法としては、塊状物に対して、慣用の粉碎機、例えば、サンプルミル、ハンマーミル、ターボミル、アトマイザー、カッターミル、ビーズミル、ボールミル、ロールミル、ジェットミルなどを使用して粉碎してもよい。さらに、粉碎後、必要に応じて、分級してもよい。

【0053】

カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（塩）の割合は、固形分換算で、セルロースファイバー100重量部に対して1000重量部以下（例えば10～1000重量部）、好ましくは30～200重量部、さらに好ましくは50～150重量部（特に80～120重量部）程度である。カルボキシメチル基含有セルロースエーテル（塩）の割合が多すぎると、スラリー粘度が高くなりすぎ、塗工性が低下する虞がある。

10

【0054】

[ゴム成分]

本発明の結着剤は、さらにゴム成分を含んでいてもよい。セルロースファイバーとゴム成分とを組み合わせると、電極に柔軟性を付与でき、電池セルが捲回されても、電極が破損したり、集電体から剥離するのを抑制できる。

【0055】

ゴム成分には、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性エラストマーなどが含まれる。これらのうち、水分散性及び粘弾特性に優れる点から、水性のゴム成分が好ましい。水性ゴム成分の形態は、水溶液の形態であってもよいが、通常、水分散性のラテックス又はエマルジョンの形態である。

20

【0056】

水分散性の合成ゴムラテックス（エマルジョン）としては、例えば、ポリブタジエンゴムラテックス、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、（メタ）アクリル酸エステル-ブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、フッ素ゴムラテックス、又はこれらの水添物などが挙げられる。これらの合成ゴムラテックスとしては、市販の水性合成ゴムラテックス又はエマルジョンを使用できる。これらの合成ゴムラテックスのうち、リチウムイオン電池の結着剤としては、電解液に対する耐性及び耐電圧特性の点から、スチレン-ブタジエンゴムラテックス（SBRラテックス）が好ましい。

【0057】

スチレン-ブタジエンゴムラテックスを構成するスチレン-ブタジエンゴムにおいて、スチレン単位の割合は、例えば10～50重量%であり、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%程度である。さらに、スチレン-ブタジエンゴムは、ブロック重合、ランダム重合のいずれでもよいが、柔軟性の点から、ブロック重合が好ましい。

30

【0058】

ゴム成分の形状は、特に限定されず、無定形状、繊維状、楕円体状、球状、平板状、粉粒状などであってもよく、通常、無定形状、粉粒状などである。水への分散性、無機粒子との接触性などの点から、等方形状が好ましく、長径と短径との比（アスペクト比）は、例えば10以下（例えば1～10）、好ましくは1～5、さらに好ましくは1～3（特に1～2）程度である。

40

【0059】

ゴム成分の体積平均粒径（D50）は、例えば1～800nm、好ましくは5～500nm、さらに好ましくは10～400nm（特に15～300nm）程度である。さらに、粒子径の変動係数（[粒子径の標準偏差/平均粒子径]×100）は、例えば100以下（例えば、1～100程度）、好ましくは3～80、さらに好ましくは5～60（特に10～50程度）である。なお、ゴム成分の形状が異方形状である場合、粒径は、長径と短径との平均値とする。

【0060】

ゴム成分の割合は、固形分換算で、セルロースファイバー100重量部に対して100

50

0重量部以下（例えば2～1000重量部）、好ましくは5～500重量部、さらに好ましくは10～300重量部（特に20～200重量部）程度である。ゴム成分の割合が多すぎると、電極に柔軟性を付与する効果が発現しない虞がある。

【0061】

[電極用スラリー]

本発明の電極（電極活物質層）用スラリーは、結着剤と水と電極活物質とを含んでもよい。本発明の結着剤は、水に対する溶解性が高いため、有機溶媒を用いることなく、電極活物質をスラリー状に分散できる。本発明の電極用スラリーは、有機溶媒を実質的に含まないのが好ましい。本発明の電極用スラリーは、水性溶媒（エタノールやイソプロピルアルコールなどの C_{1-4} アルカノールなど）などの有機溶媒を含んでいてもよいが、有機溶媒の割合は、水100重量部に対して100重量部以下、好ましくは0.1～100重量部、さらに好ましくは1～50重量部程度である。

10

【0062】

電極活物質としては、非水系二次電池の種類に応じて選択でき、例えば、炭素材（カーボン）、金属単体、珪素単体（シリコン）、珪素化合物鉱物質（ゼオライト、ケイソウ土、焼成珪成土、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、スメクタイト、クレーなど）、金属炭酸塩（炭酸マグネシウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムなど）、金属酸化物（アルミナ、酸化亜鉛、二酸化マンガン、二酸化チタン、二酸化鉛、酸化銀、酸化ニッケル、リチウム含有複合酸化物など）、金属水酸化物（水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ニッケル、水酸化カドミウムなど）、金属硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど）などが挙げられる。これらの電極活物質は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

【0063】

これらの電極活物質のうち、金属酸化物、珪素単体、珪素化合物、炭素材が好ましい。具体的には、リチウムイオン電池に利用される電極活物質では、正極活物質として、金属酸化物が汎用され、負極活物質としては、珪素単体、珪素化合物、炭素材（特に黒鉛）、金属酸化物が汎用される。

【0064】

金属酸化物としては、リチウム複合酸化物 [例えば、 $LiCo_{1-a-b-c}Ni_aMn_bAl_cO_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c < 1$)、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiFePO_3$ など]などが利用される。これらの金属酸化物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの金属酸化物のうち、充放電特性に優れる点から、チタン酸リチウム ($Li_4Ti_5O_{12}$) やオリビン鉄 ($LiFePO_3$)、 $LiCo_{1-a-b-c}Ni_aMn_bAl_cO_2$ などのリチウム複合酸化物が好ましい。

30

【0065】

珪素単体としては、無定形珪素（アモルファスシリコン）、低結晶性シリコンなどのシリコンなどが利用される。

【0066】

珪素化合物としては、酸化珪素（ SiO_2 、シリカなど）、金属珪酸塩（珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、アルミノ珪酸マグネシウムなど）、シリコンと遷移金属との合金（シリコンスズとの合金 $SiSn$ 、シリコンとチタンとの合金 $SiTi$ 、シリコンとスズとチタンとの合金 $SiSnTi$ などの合金）、シリコン複合化合物（シリコンと一酸化ケイ素 SiO との複合化合物など）、炭化珪素（ SiC ）などが利用される。

40

【0067】

炭素材としては、天然又は人造黒鉛、膨張性黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）、ピッチ系炭素、コークス粉などが挙げられる。これらの炭素材は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの炭素材のうち、充放電特性に優れる点から、天然又は人造黒鉛が好ましい。

【0068】

50

これらの電極活物質のうち、セルロースファイバーによる線接着の効果が顕著に発現し、集電体に対する密着性が大きく向上する点から、炭素材を含む電極活物質が好ましい。

【0069】

電極活物質の形状は、特に限定されず、無定形状、繊維状、楕円体状、球状、平板状（又は扁平状）、薄片状（又は鱗片状）、粉粒状などであってもよい。これらの形状のうち、黒鉛などの炭素材は、扁平状の粒子を複数集合又は結合した構造を有しているため、扁平又は鱗片状である場合が多い。扁平又は鱗片状の中でも、充放電特性の点から、比較的球形に近い形状（等方形状）が好ましい。すなわち、長径と短径との比（アスペクト比）は、例えば1.01~10、好ましくは1.1~5、さらに好ましくは1.3~3（特に1.3~2）程度である。

10

【0070】

レーザー回折式粒度分布計で測定した電極活物質の平均粒径（D50）は、電極活物質の種類に応じて1nm~100μm（特に50nm~50μm）程度の範囲から選択でき、電極活物質が炭素材である場合、炭素材の平均粒径（D50）は、例えば1~100μm、好ましくは5~50μm、さらに好ましくは10~40μm（特に15~30μm）程度であり、通常、10~30μm（例えば、10~25μm）程度であってもよい。本発明では、電極活物質（特に炭素材）が扁平形状である場合、平均粒径は、平面形状における長径と短径との平均径を意味する。扁平形状の電極活物質の平均厚みは、例えば0.1~30μm、好ましくは0.5~20μm、さらに好ましくは1~10μm程度である。

20

【0071】

電極活物質には、導電助剤〔例えば、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック）などの導電性カーボンブラック、VGCf（気相成長炭素繊維）などの炭素繊維、カーボンナノチューブなど〕を、電極活物質100重量部に対して0.1~30重量部（特に1~10重量部）程度の割合で併用して、電極の導電性を向上させてもよい。

【0072】

結着剤の割合は、電極活物質100重量部に対して、例えば0.1~10重量部（例えば0.1~5重量部）、好ましくは0.5~8重量部、さらに好ましくは1~5重量部（特に2~4重量部）程度である。結着剤の割合が少なすぎると、電極活物質の密着性が低下する虞があり、多すぎると、電極の電気特性が低下する虞がある。

30

【0073】

電極用スラリーにおいて、結着剤及び電極活物質の割合は、固形分換算で、スラリー全体に対して60重量%以下であってもよく、例えば20~60重量%、好ましくは30~55重量%、さらに好ましくは40~50重量%程度であってもよい。結着剤及び電極活物質の固形分の割合が、低すぎると、厚肉の電極を形成するのが困難となる虞があり、高すぎると、塗工性が低下する虞がある。

【0074】

電極用スラリーの粘度（25℃、ブルックフィールド粘度計、ローターNo.4、30rpm）は、例えば200~100000mPa·s、好ましくは300~30000mPa·s、さらに好ましくは500~10000mPa·s程度であってもよい。電極用スラリーの粘度が低すぎると、厚肉の電極を形成するのが困難となる虞があり、高すぎると、スラリー粘度が高くなりすぎ、塗工性が低下する虞がある。

40

【0075】

電極用スラリーを集電体に塗布することにより得られた塗膜において、銅箔に対する90度剥離強度は、JIS K6854-1に準じて、3~20N/m程度の範囲から選択でき、例えば3.5~18N/m、好ましくは4~16N/m、さらに好ましくは5~15N/m（特に9~14N/m）程度であってもよい。剥離強度がこのような範囲にあるため、プレス加工しても、電極活物質（電極活物質層）の脱落が抑制される。

【0076】

50

電極用スラリーは、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、界面活性剤や分散剤、成膜助剤、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、粘着付与剤、増粘剤、耐熱安定剤、フィラーなどを含んでもよい。これらの添加剤の割合は、スラリー全体に対して1重量%以下(特に0.5重量%以下)程度である。

【0077】

本発明の電極用スラリーは、結着剤と電極活物質とを水中で混合することにより、製造できる。混合順序は特に限定されないが、各成分を一括して水に投入して混合してもよく、例えば、結着剤を水に溶解した後、電極活物質を添加して混合してもよい。

【0078】

前記混合方法は、特に限定されず、慣用の攪拌手段、例えば、攪拌棒などを用いた手攪拌であってもよく、機械的攪拌手段(攪拌棒、攪拌子など)、超音波分散機などが利用できる。機械的攪拌手段としては、例えば、ホモキサー、ホモディスパー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、リボンミキサー、V型ミキサーなどの慣用のミキサーなどが挙げられる。

10

【0079】

[非水系二次電池用電極]

本発明の非水系二次電池用電極は、集電体と、この集電体の少なくとも一方の面に形成され、電極活物質及び前記結着剤を含む電極活物質層とを備えており、前記電極用スラリーを集電体の上に塗布した後、乾燥することにより電極活物質層を形成して製造できる。電極用スラリーの塗布は、集電体の一方の面でもよく、両面であってもよい。集電体として

20

【0080】

電極用スラリーの塗布量は、例えば20~350g/m²、好ましくは30~300g/m²、さらに好ましくは50~250g/m²程度であり、塗布膜(電極活物質層)の平均厚み(乾燥厚み)は、例えば5~500μm、好ましくは10~300μm、さらに好ましくは15~250μm(特に20~200μm)程度であってもよい。

【0081】

電極用スラリーの塗布方法は、特に限定されず、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースコーター、パーコーター、コンマコーター、ディップ・スクイズコーター、ダイコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、シルクスクリーンコーター法などが挙げられる。乾燥方法としては、特に限定されず、自然乾燥の他、熱風、遠赤外線、マイクロ波などを利用してもよい。

30

【0082】

本発明の電極は、各種の非水系二次電池の電極(正極又は負極)として利用できるが、リチウムイオン電池の負極として好ましく利用できる。リチウムイオン電池は、例えば、本発明の結着剤を用いて得られた負極と、慣用の正極、セパレータ及び電解液とで構成できる。例えば、正極は、アルミニウム、銅、金、銀などの金属箔で構成された集電体と、前述のリチウム複合酸化物で構成された正極活物質とで形成されていてもよい。セパレータは、ポリプロピレン製微多孔膜、ポリエチレン製微多孔膜、多孔質ポリプロピレンと多孔質ポリエチレンとが積層された微多孔膜などのポリオレフィン系の多孔質膜、ポリエーテルイミド製微多孔膜、ポリアミドイミド製微多孔膜などで構成されていてもよく、これらの微多孔膜の表面はアラミド、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、アルミナ等の無機微粒子でコーティングされていてもよい。電解液は、電解質[LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiCl、LiI、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂Nなどのリチウム塩など]を、有機溶媒(プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、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など)に溶解した非水電解液などであってもよい。さらに、電解液の代わりに、ゲル電解質(例えば、ポリエチレンオキサ이드やポリフッ化ビニリデンなどのポリマーを電解液に含有させてゲル化した電解質)を用いたポリマー(ゲル

40

50

ポリマー)リチウムイオン電池であってもよい。

【実施例】

【0083】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」又は「%」は、特にことわりのない限り、重量基準である。さらに、原料の詳細は以下の通りであり、電極活物質層と集電体との密着性は、以下の方法で測定した。

【0084】

[原料]

黒鉛：人造黒鉛

CMC：カルボキシメチルセルロースナトリウム塩

SBR：JSR(株)製、TRD-2001、固形分48.5%

CNF：セルロースナノファイバーは、以下の方法で製造した。

【0085】

(CNFの調製例1)

市販のLBKPパルプを用いて、1重量%水スラリー液を100リットル調製した。

【0086】

次いで、ディスクリファイナー(長谷川鉄工(株)製「SUPERFIBRATER 400-TFS」)を用いて、クリアランス0.15mm、ディスク回転数1750rpmとして10回叩解処理し、リファイナー処理品を得た。このリファイナー処理品を、破砕型ホモバルブシートを備えたホモジナイザー(ゴーリン社製「15M8AT」)を用いて、処理圧50MPaで50回処理した。得られたマイクロフィブリル化繊維を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、任意に選び出した10本の繊維の繊維長と繊維径を測定した。10本の繊維の平均繊維径は79.2nm、平均繊維長は6.14μm、アスペクト比(平均繊維長/平均繊維径)は78であった。ここで得られた1重量%スラリー液をガーゼで繰り返し濾すことにより固形分濃度9.9重量%のスラリー液を調製した。この9.9重量%CNFスラリー液をCNF1とする。

【0087】

(CNFの調製例2)

市販のLBKPパルプを用いて、1重量%水スラリー液を100リットル調製した。次いで、ディスクリファイナー(長谷川鉄工(株)製、SUPERFIBRATER 400-TFS)を用いて、クリアランス0.15mm、ディスク回転数1750rpmとして10回叩解処理し、リファイナー処理品を得た。このリファイナー処理品を、破砕型ホモバルブシートを備えたホモジナイザー(ゴーリン社製、15M8AT)を用いて、処理圧50MPaで20回処理した。ここで得られたセルローススラリー20kgに、硫酸濃度が4重量%となるように、64%硫酸を1.3kg加え、95℃で40時間反応した。反応終了後、降温した後、水酸化ナトリウムで系内のpHが7程度となるように中和し濾過した。ろ液がpH7となるまで、水でリンスを繰り返し処理した。得られたマイクロフィブリル化繊維をTEMを用いて観測し、任意に選び出した10本の繊維の繊維長と繊維径を測定した。10本の繊維の平均繊維径は103nm、平均繊維長は3.5μm、アスペクト比(平均繊維長/平均繊維径)は33であった。ここで得られた1重量%スラリー液をガーゼで繰り返し濾すことにより固形分濃度10重量%のスラリー液を調製した。この10重量%CNFスラリー液をCNF2とする。

【0088】

[密着性]

前記実施例及び比較例で作製した負極板を用いて、集電体である銅箔と負極塗膜との剥離強度を、JIS K6854-1に準拠して、負極塗膜と遊離した非接着の銅箔部分を引っ張り測定した。試験片の寸法は幅が25mm、接着部分の長さが90mmで行った。

【0089】

[表面平滑性]

10

20

30

40

50

得られた電極活物質層の表面を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0090】

：毛羽立つことなく、平滑である

×：毛羽立ちが見られる。

【0091】

[柔軟性]

前期実施例および比較例で作成した負極板を用いて、直径10mmのステンレス棒に巻きつけ、目視にて電極の割れの有無を以下の基準で評価した。

【0092】

：割れは認められなかった

：表面にひびが認められた

×：割れが発生し、剥離が生じた。

10

【0093】

実施例1

水93gをポリプロピレン製容器に入れ、調製例1で得られたCNF1を15.2g添加し、スターラーで攪拌しながら目視で透明になるまで分散させた。得られた分散液に、1.5重量%のCMC水溶液100gを添加した後、活物質としての人造黒鉛（平均粒子径約20 μ m）77gを加え、ホモディスパー（特殊機化工業（株）製、モデルL）を用いて3000rpmで1分攪拌した。その後、さらに前記人造黒鉛70gを加えて30分攪拌し、脱泡を行った。得られたペーストをペースト1とする。人造黒鉛とCMCとCNF1との重量比は、98：1：1である。得られたペースト1を厚み10 μ mの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μ mであった。得られた電極表面は平滑であった。

20

【0094】

実施例2

水85gをポリプロピレン製容器に入れ、調製例1で得られたCNF1を7.6g添加し、スターラーで攪拌しながら目視で透明になるまで分散させた。得られた分散液に、1.5重量%のCMC水溶液100gを添加した後、活物質としての人造黒鉛（平均粒子径約20 μ m）77gを加え、ホモディスパー（特殊機化工業（株）製、モデルL）を用いて3000rpmで1分攪拌した。その後、さらに前記人造黒鉛70gを加えて30分攪拌を行った。次いで、水性バインダーとしてのSBR（JSR（株）製、TRD-2001、固形分48.5%）1.55gを加え、1500rpmで10分攪拌し、脱泡を行い、ペースト2を得た。人造黒鉛とCMCとSBRとCNF1との重量比は、98：1：0.5：0.5である。得られたペースト2を厚み10 μ mの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μ mであった。得られた電極表面は平滑であった。

30

【0095】

実施例3

実施例2と同様の手順で、添加するSBRの重量のみを2倍とし、人造黒鉛とCMCとSBRとCNF1との重量比が、98：1：1：0.5となるようにペースト3を調製した。得られたペースト3を厚み10 μ mの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μ mであった。得られた電極表面は平滑であった。

40

【0096】

実施例4

実施例2と同様の手順で、添加するSBRとCNF1の重量を2倍とし、人造黒鉛とCMCとSBRとCNF1との重量比が、98：1：1：1となるようにペースト4を調製した。得られたペースト4を厚み10 μ mの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質

50

層の平均厚みは150 μmであった。得られた電極表面は平滑であった。

【0097】

実施例5

実施例1と同様の手順で、使用するCNFをCNF1からCNF2に変更した以外は同様の手順で、人造黒鉛とCMCとCNF2との重量比が、98：1：1となるようにペースト5を調製した。得られたペースト5を厚み10 μmの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130 g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μmであった。得られた電極表面は平滑であった。

【0098】

実施例6

実施例2と同様の手順で、使用するCNFをCNF1からCNF2に変更した以外は同様の手順で、人造黒鉛とCMCとSBRとCNF2との重量比が、98：1：0.5：0.5となるようにペースト6を調製した。得られたペースト6を厚み10 μmの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130 g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μmであった。得られた電極表面は平滑であった。

【0099】

実施例7

実施例3と同様の手順で、使用するCNFをCNF1からCNF2に変更した以外は同様の手順で、人造黒鉛とCMCとSBRとCNF2との重量比が、98：1：1：0.5となるようにペースト7を調製した。得られたペースト7を厚み10 μmの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130 g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μmであった。得られた電極表面は平滑であった。

【0100】

実施例8

実施例4と同様の手順で、使用するCNFをCNF1からCNF2に変更した以外は同様の手順で、人造黒鉛とCMCとSBRとCNF2との重量比が、98：1：1：1となるようにペースト8を調製した。得られたペースト8を厚み10 μmの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130 g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μmであった。得られた電極表面は平滑であった。

【0101】

比較例1

水63 gをポリプロピレン製容器に入れ、1.5重量%のCMC水溶液100 gを添加した後、活物質としての人造黒鉛（平均粒子径約20 μm）77 gを加え、ホモディスペー（特殊機化工業（株）製、モデルL）を用いて3000 rpmで1分攪拌した。その後、さらに前記人造黒鉛70 gを加えて30分攪拌を行った。次いで、水性バインダーとしてのSBR（JSR（株）製、TRD-2001、固形分48.5%）3.1 gを加え、1500 rpmで10分攪拌し、脱泡を行い、ペースト9を得た。人造黒鉛とCMCとSBRとの重量比は、98：1：1である。得られたペースト9を厚み10 μmの銅箔に、乾燥後の塗布量が100～130 g/m²となるようにアプリケーションにより塗布後、乾燥して電極を作製した。電極活物質層の平均厚みは150 μmであった。得られた電極表面は平滑であった。

【0102】

比較例及び実施例で得られた電極を評価した結果を表1に示す。

【0103】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	組成 (部)				剥離強度 (N/m)	CNF の種類	表面 平滑性	柔軟性
	黒鉛	CMC	SBR	CNF				
実施例 1	98	1	0	1	10.2	CNF1	○	△
実施例 2	98	1	0.5	0.5	7.6	CNF1	○	○
実施例 3	98	1	1	0.5	9.4	CNF1	○	○
実施例 4	98	1	1	1	13.8	CNF1	○	○
実施例 5	98	1	0	1	5.0	CNF2	○	△
実施例 6	98	1	0.5	0.5	5.2	CNF2	○	○
実施例 7	98	1	1	0.5	6.9	CNF2	○	○
実施例 8	98	1	1	1	8.6	CNF2	○	○
比較例 1	98	1	1	0	2.6	—	○	○

10

【0104】

表 1 の結果から明らかなように、実施例の電極は、剥離強度が大きい。

【産業上の利用可能性】

【0105】

20

本発明の結着剤は、リチウムイオン電池やポリマーリチウムイオン電池などの非水系二次電池の電極に好適に使用できる。特に、本発明の結着剤を用いて得られた電極を備えたリチウムイオン電池は、電極活物質層と集電体との密着性が高く、充放電容量が高いため、電気機器（特に、携帯電話機器、ポータブル機器などのモバイル機器）、電気自動車やハイブリッド自動車（HEV）など種々の分野で利用できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 土井 直樹
兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセルファインケム株式会社内
- (72)発明者 小野 真也
兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセルファインケム株式会社内

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開2007-141527(JP,A)
国際公開第2011/104843(WO,A1)
特開2015-041606(JP,A)
特開2013-149403(JP,A)
特開2015-125920(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62