

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5912814号
(P5912814)

(45) 発行日 平成28年4月27日(2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/139	
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13	

請求項の数 16 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-101765 (P2012-101765)</p> <p>(22) 出願日 平成24年4月26日(2012.4.26)</p> <p>(62) 分割の表示 特願2011-551140 (P2011-551140) の分割</p> <p>原出願日 平成23年7月14日(2011.7.14)</p> <p>(65) 公開番号 特開2012-142311 (P2012-142311A)</p> <p>(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)</p> <p>審査請求日 平成26年4月4日(2014.4.4)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2010-161425 (P2010-161425)</p> <p>(32) 優先日 平成22年7月16日(2010.7.16)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2010-171446 (P2010-171446)</p> <p>(32) 優先日 平成22年7月30日(2010.7.30)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 表 和志 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内</p> <p>(72) 発明者 平田 和久 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内</p> <p>審査官 ▲高▼橋 真由</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用水系電極バインダー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性高分子を含有するリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーであって、
該水溶性高分子は、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して、
(a) エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を50～95質量%、
(b) エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位を5～50質量%
含み、該水溶性高分子は、重量平均分子量が50万以上であって、電解液に対する膨潤率が15%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー。

【請求項2】

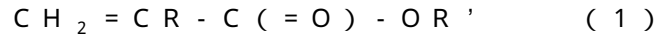
水溶性高分子を含有するリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法であって、
該製造方法は、乳化重合によって合成した高分子をアルカリ金属塩で中和することにより水溶性高分子を得る工程を含み、
該水溶性高分子は、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して、
(a) エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を50～95質量%、
(b) エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位を5～50質量%
含み、該水溶性高分子は、重量平均分子量が50万以上であって、電解液に対する膨潤率が15%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法。

【請求項3】

10

20

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体は、一般式(1)；



(式中のRは、水素原子又はメチル基を表す。R'は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を表す。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー。

【請求項4】

前記水溶性高分子は、乳化重合時に反応性界面活性剤を用いて得られることを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法。

【請求項5】

請求項1又は3に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、導電助剤、及び、水を必須成分として含むことを特徴とする導電性付与剤。

【請求項6】

請求項2又は4に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、導電助剤、及び、水を混合する工程を含むことを特徴とする導電性付与剤の製造方法。

【請求項7】

請求項1又は3に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、導電助剤、正極活物質、及び、水を必須成分として含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極水系組成物。

【請求項8】

請求項2又は4に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、導電助剤、正極活物質、及び、水を混合する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極水系組成物の製造方法。

【請求項9】

請求項1又は3に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、及び、正極活物質を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項10】

請求項2又は4に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、及び、正極活物質を混合する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

【請求項11】

請求項1又は3に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、負極活物質、及び、水を必須成分として含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極水系組成物。

【請求項12】

請求項2又は4に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、負極活物質、及び、水を混合する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極水系組成物の製造方法。

【請求項13】

請求項1又は3に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、及び、負極活物質を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項14】

請求項2又は4に記載のリチウムイオン二次電池用水系電極バインダーの製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用水系電極バインダー、及び、負極活物質を混合する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項15】

請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用正極及び/又は請求項13に記載のリチウムイオン二次電池用負極を用いて構成されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

請求項 10 に記載のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法で得られたリチウムイオン二次電池用正極及び/又は請求項 14 に記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法で得られたリチウムイオン二次電池用負極を用いてリチウムイオン二次電池を構成する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用水系電極バインダーに関する。

【背景技術】

10

【0002】

二次電池は、繰り返し充放電を行うことができる電池である。近年の環境問題への関心の高まりを背景に、携帯電話やノートパソコン等の電子機器だけでなく、自動車や航空機等の分野においても使用が進んでいる。このような二次電池への需要の高まりを受けて、研究も活発に行われている。特に、二次電池の中でも軽量、小型かつ高エネルギー密度のリチウムイオン電池は、各産業界から注目されており、開発が盛んに行われている。

【0003】

リチウムイオン電池は、主に正極、電解質、負極、及び、セパレータから構成される。この中で電極は、電極組成物を集電体の上に塗布したものが用いられている。

電極組成物のうち、正極の形成に用いられる正極組成物は、主に正極活物質、導電助剤、バインダー及び溶媒からなっている。そのバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) が一般に用いられている。

20

【0004】

これは、P V D F が化学的、電気的に安定であり、N M P が P V D F を溶解する経時安定性のある溶媒であること、及び、正極活物質として一般に用いられているコバルト酸リチウムが水中では加水分解をおこすと言われており、有機溶媒を使用する必要があること、が理由である。

【0005】

しかしながら、P V D F の低分子量品は密着性が不十分であり、高分子量化すると溶解濃度が高くなく、高分子量の P V D F を用いると固形分濃度を上げ難い。また、N M P は、沸点が高いため、N M P を溶媒として用いると電極を形成する際に溶媒の揮発に多くのエネルギーを必要とするといった問題がある。それに加え、近年は環境問題への関心の高まりを背景に、電極組成物にも有機溶媒を使用しない水系のものが求められてきている。

30

【0006】

このような状況の下、正極組成物や正極組成物に用いることができるバインダーについて、様々な研究、開発がなされている。

【0007】

二次電池の正極を形成する組成物として、正極活物質、水分散エラストマーと増粘剤としての水溶性高分子を含む正極水系ペーストから形成される正極が開示されている。この中で、水溶性高分子として、セルロース類、ポリカルボン酸系化合物などが例示されている (特許文献 1、2 参照。)。また、電池用バインダー組成物として、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位とエチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位を持つポリマー粒子が開示されている (特許文献 3 参照。)。

40

【0008】

一方、電極組成物のうち、負極の形成に用いられる負極組成物は、主に負極活物質、バインダー及び溶媒からなっている。そのバインダーとしては、溶媒系ではポリフッ化ビニリデン (P V D F) (溶媒は N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P))、水系ではカルボキシメチルセルロース (C M C) とスチレンブタジエンゴム (S B R) とを併用して用いることが一般的である。

50

【 0 0 0 9 】

負極組成物についても、上述のような背景から、溶媒系のものから水系のものが検討されるようになってきている。通常水系では、バインダーとしては、CMCに代表される分散性と粘度調整機能を担う水溶性高分子と、SBRに代表される電極の柔軟性や活物質粒子同士を結着させる結着剤としてエマルジョン（ポリマー粒子の水分散体）を併用して用いる。

【 0 0 1 0 】

二次電池の負極用バインダーとしての水溶性高分子としては、セルロース類、ポリカルボン酸系化合物などが主に検討され、例示されている。

【 0 0 1 1 】

水溶性高分子としてポリカルボン酸系化合物を用いるものとして、ポリ（メタ）アクリル酸のリチウム塩が開示されている（特許文献4参照。）。また、リチウムイオン二次電池負極用増粘剤（粘度調整剤）として、（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンエーテル化合物およびエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる共重合体であって、その共重合体は、濃度2重量%でpH7の水溶液の粘度が温度25において1,000~20,000 mPa・sである共重合体が開示されている（特許文献5参照。）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 6 3 8 2 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 1 3 4 7 7 7 号 公 報

20

【 特許文献 3 】 特許 第 4 3 8 9 2 8 2 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 1 - 2 8 3 8 5 9 号 公 報

【 特許文献 5 】 特許 第 4 4 1 2 4 4 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

上記の通り、正極水系バインダーでも負極水系バインダーでも水系電極バインダーとしては、水溶性高分子とエマルジョンの2つの成分を使用することが多い。水溶性高分子は主に分散性付与剤や、粘度調整剤として用いられ、一方エマルジョンは、粒子間の結着性及び電極の可とう性の付与に重要である。2つの成分を使用することでバインダーとしての機能を満たすように様々な検討がなされている。

30

【 0 0 1 4 】

正極水系バインダーに関して、特許文献1や特許文献2では、水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロース（CMC）などのセルロース類、ポリアクリル酸系化合物、ビニルピロリドン構造を有する化合物などが記載されており、実際にはセルロース系化合物が用いられている。しかし、電極の形成性や可とう性等において、必ずしも充分でなく工夫の余地がある。

【 0 0 1 5 】

また、特許文献3において、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマー由来の構造単位とエチレン性不飽和カルボン酸モノマー由来の構造単位を持つポリマー粒子が記載されており、結着性や可とう性を付与するエマルジョンとして利用されている。実際に実施例では、アクリル酸2-エチルヘキシルを多く含有する可とう性の高い（Tgの低い）エマルジョンを得ており、粒子間を点結着させ可とう性を付与するエマルジョンとして用いられている。実施例5では、CMCと併用し正極活物質にコバルト酸リチウムを用いて正極組成物を作製しており、粒子の分散及び粘度調整機能はCMCにより達成されている。アクリル酸2-エチルヘキシルを多く含有するエマルジョンでは、可とう性は大きいが疎水性が強いため、実施例にみられる組成では水に難溶性で、粒子の分散や粘度調整の面で工夫の余地がある。

40

【 0 0 1 6 】

一方、負極水系バインダーに関しては、一般的に水系の負極組成物として用いられるCM

50

CとSBRエマルションの系では、集電体と負極組成物との間に更なる密着性の向上が要求されるという課題や、電池特性に与えるCMCの弊害が述べられることがある。

【0017】

特許文献3では、実施例において、CMCと併用した負極水系組成物を作成しており、分散性や粘度調整などはCMCにより達成されていると考えられる。アクリル酸2-エチルヘキシルを多く含有するエマルションは、粒子間の結着性や電極の可とう性付与に寄与する。しかし、疎水性が強いため、実施例にみられる組成では水に難溶性で分散性付与や粘度調整の面では工夫の余地がある。

【0018】

また、特許文献4では、CMCを含んだ電極組成物を熱乾燥する際にCMCが分解し水が発生するため、電極活物質層から水が抜けにくいことが記載され、水系高分子として高分子量のポリ(メタ)アクリル酸のリチウム塩が検討されている。実施例に記載の通り、1%水溶液で8万cps(本文中記載)と非常に高粘度であるため、負極水系組成物とした場合に固形分濃度を高くすることが難しく、このため電極形成時に体積収縮等の起こる可能性があり、改善の余地がある。

【0019】

特許文献5では、実施例において、アクリル酸ポリオキシアルキレンエーテル化合物(オキシアルキレン基の繰り返し単位:8)及びエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる共重合体と、SBRとを併用した系が検討されている。共重合体の主成分としてアクリル酸ポリオキシエチレンエーテル化合物(オキシエチレン基の繰り返し単位:8)のような化合物を用いると、ポリマーの親水性が高くなり、エチレンオキサイド鎖により水離れが悪くなる。また、炭素数3以上のアルキレンオキサイドを有するような化合物を用いると、疎水性が高く増粘性を発現するために酸基を多く使用することになり、可とう性の付与という点で改善の余地がある。

【0020】

本発明は、上記状況を鑑みてなされたものであり、分散性や粘度調整機能を有し、且つ電極形成する場合に補助的な役割を果たす水溶性高分子を含むために、エマルションの持つ密着性や可とう性を損ねず、二次電池用電極を形成する組成物に含める水溶性バインダーとして好適に用いることができる二次電池用水系電極バインダー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】

【0021】

本発明者らは、水系電極組成物の密着性や可とう性を向上させることができる水系電極バインダーについて種々検討を行った。そして、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位とエチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位とを必須としてそれぞれを特定割合で含み、かつ、重量平均分子量が50万以上である水溶性高分子を含有する水系電極バインダーを用いると、水系電極組成物の分散性や粘度調整機能を損ねず、電極形成性、基材密着性や可とう性を向上させることができることを見出した。

【0022】

このような水溶性高分子は、高分子量化されていることで組成物や電極中に存在しても強度を損ねることなく、またエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を有することで、ポリアクリル酸よりも電極形成した際に可とう性が向上する。また、このような化合物を乳化重合で作製することで、分子量の比較的高い高分子を容易に作製することが出来、アルカリ金属塩を用いて水溶化することで、安価、簡便に製造できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0023】

すなわち、本発明は、水溶性高分子を含有する二次電池用水系電極バインダーであって、上記水溶性高分子は、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して、(a)エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を50~95質量%、(b)エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位を5~50質量%含み、上記水溶

10

20

30

40

50

性高分子は、重量平均分子量が50万以上であることを特徴とする二次電池用水系電極バインダーである。

【0024】

以下、本発明を詳述する。

なお、以下において記載される本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせた形態もまた、本発明の好ましい形態である。

【0025】

本発明の二次電池用水系電極バインダーは、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して(a)エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を50~95質量%、(b)エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位を5~50質量%含み、かつ、重量平均分子量が50万以上である水溶性高分子(以降、「本発明の水溶性高分子」とも言う。)を含有するものである。本発明の水系電極バインダーは、このような水溶性高分子を含む限り、その他の成分や、その他の水溶性高分子を含んでいてもよい。ただし、本発明の水系電極バインダーは、本発明の水系電極バインダー全量100質量%に対して、本発明の水溶性高分子を10~100質量%含むことが好ましい。また、本発明の水系電極バインダーは、本発明の水溶性高分子を1種含むものであってもよいし、2種以上含むものであってもよい。

【0026】

本発明の水溶性高分子が必須として含む(a)エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位(以降、単に「構造単位(a)」とも言う。)とは、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体の炭素-炭素二重結合が単結合になった構造を表している。

エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル等が挙げられる。好ましくは、例えば、一般式(1)；

$$CH_2 = CR - C(=O) - OR' \quad (1)$$

(式中のRは、水素原子又はメチル基を表す。R'は炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基を表す。)で表わされる化合物である。

【0027】

上記一般式(1)におけるR'としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~10のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~10のシクロアルキル基；ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等の炭素数1~10のヒドロキシアルキル基などが挙げられる。

これらの中でも、後述する乳化重合時の安定性等の面からは、疎水性の高いものが好ましく、すなわち、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましい。より好ましくは、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基であり、更に好ましくは、炭素数1~6のアルキル基である。上記一般式(1)におけるR'がアルキル基であると、得られる水溶性高分子のガラス転移温度(Tg)が低くなるため好ましい。R'として特に好ましくは、炭素数1~4のアルキル基であり、最も好ましくは、炭素数1~2のアルキル基である。炭素数が1~4のアルキル基であると、エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体との共重合物の水への溶解がし易くなる。これらエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0028】

本発明の水溶性高分子が必須として含む(b)エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位(以降、単に「構造単位(b)」とも言う。)とは、エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体の炭素-炭素二重結合が単結合になった構造を表している。

エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のアルカリ金属塩等の炭素数3~10のエチレン性不飽和モノカルボン酸塩単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グル

10

20

30

40

50

タコン酸等のアルカリ金属塩等の炭素数4～10のエチレン性不飽和ジカルボン酸塩単量体などが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等の炭素数3～6の不飽和モノカルボン酸の塩が好ましい。

上記アルカリ金属塩を形成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、好ましくはリチウムである。

このように、エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体を、エチレン性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩にすることで、本発明の水溶性高分子が電解液に対して膨潤するのを抑制することができる。これらエチレン性不飽和カルボン酸塩単量体としては、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0029】

上記エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体の有するカルボン酸塩は、後述する重合方法により水溶性高分子を合成することができる限り、その一部がカルボン酸(-COOH)の形態であってもよい。エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体の有するカルボン酸塩の一部がカルボン酸となっている形態の場合には、エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体の有するカルボン酸塩のうち、カルボン酸の形態となっているものが50モル%以下であることが好ましい。より好ましくは、40モル%以下であり、更に好ましくは、30モル%以下である。

【0030】

本発明の水溶性高分子における構造単位(a)の含有割合は、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して、50～95質量%である。構造単位(a)が50～95質量%の範囲にあることで、本発明の水溶性高分子を乳化重合により容易に製造することができる。一方、構造単位(a)が95質量%を超える場合、水への溶解度が不足し均一溶液とならないおそれがあり、また、構造単位(a)が50質量%未満の場合、乳化重合による製造が困難になるおそれがある。本発明の水溶性高分子における構造単位(a)の含有割合として好ましくは、50～80質量%であり、より好ましくは、50～70質量%である。

【0031】

本発明の水溶性高分子における構造単位(b)の含有割合は、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して、5～50質量%である。構造単位(b)が5～50質量%の範囲にあることで、本発明の水溶性高分子を乳化重合により容易に製造することが可能となると共に、製造される高分子の水への溶解性を発現することが可能となる。一方、構造単位(b)が5質量%未満の場合、水への溶解度が不足し均一溶液とならないおそれがあり、また、構造単位(b)が50質量%を超える場合、乳化重合による製造が困難になるおそれがある。本発明の水溶性高分子における構造単位(b)の含有割合として好ましくは、20～48質量%であり、より好ましくは、31～45質量%である。

【0032】

本発明の水溶性高分子は、構造単位(a)及び構造単位(b)を必須として含む限り、(c)その他の重合可能な単量体由来の構造単位(以降、単に「構造単位(c)」とも言う。)を含んでいてもよい。構造単位(c)とは、その他の重合可能な単量体の炭素-炭素二重結合が単結合になった構造を表している。

その他の重合可能な単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、エチルビニルベンゼン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸アミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル、フタル酸ジアリル等の多官能アリル系単量体；1,6-ヘキサジオールジアクリレート等の多官能アクリレート等が挙げられる。

また、末端がハロゲン化していてもよい炭素数5～30のアルキル基等の疎水基を有する、ポリアルキレンオキシド基を有する(メタ)アクリルエステルやビニル化合物を用いることもできる。この場合、アルキレンオキシド末端に疎水基を有することで、疎水基が会合することにより電極組成物の粘性を変えることができる。

上記アルキレンオキシド末端の疎水基として好ましくは炭素数5～30のアルキル基で

10

20

30

40

50

あり、より好ましくは炭素数15～20のアルキル基である。

その他の重合可能な単量体としては、これらの中でも、スチレン系単量体、(メタ)アクリルアミド系単量体、多官能アリル系単量体、多官能アクリレートであることが好ましい。これらのその他の重合可能な単量体としては、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0033】

本発明の水溶性高分子が構造単位(c)を含む場合、その含有割合としては、水溶性高分子の有する構造単位の全量100質量%に対して、20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、10質量%以下であり、更に好ましくは、5質量%以下である。

【0034】

すなわち、本発明の水溶性高分子における構造単位の比率としては、水溶性高分子の有する構造単位の全量を100質量%とした時に、((a)エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位)/(b)エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位)/(c)その他の重合可能な単量体由来の構造単位)=50～95質量%/5～50質量%/0～20質量%となるものである。

【0035】

上記構造単位(a)及び構造単位(c)は、水溶性を発現するために必須である構造単位(b)のカルボン酸成分以外の構造単位であり、本来は特に限定すべきものではないが、本発明の水溶性高分子は、構造単位(a)であるエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を主成分として含有し、構造単位(c)であるその他の単量体由来の構造単位の含有割合は0～20質量%であることが好ましい。構造単位(a)が、特に、一般式(1)で表されるエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来する場合、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体は、エステル構造部分、すなわち一般式(1)において-C(=O)-OR'で表される構造部分、を有する単量体であり、疎水性単量体であるが極性基を含有している。このため、乳化重合時には乳化滴の核になり易い一方で、高分子化後にアルカリ金属塩を用いて中和する際には水中に均一に溶解しやすくなると考えられる。そのため、構造単位(b)以外の主成分として、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位(構造単位(a))は必須で、その含有割合は50～95質量%である必要がある。本発明の水溶性高分子は、上記のように、疎水性部と極性部とがバランスよく含有されているため、正極活物質や導電助剤等の分散安定性に優れており、正極活物質や導電助剤等を分散した二次電池用正極水系組成物を作成するためのバインダーとして好適に用いることができる。

【0036】

本発明の水溶性高分子は、上述した水溶性高分子が含む構造単位の由来となる各単量体成分を重合することにより製造することができる。

単量体成分の重合方法としては特に限定されず、例えば、乳化重合、逆相懸濁重合、懸濁重合、溶液重合、水溶液重合、塊状重合等の方法を挙げることができる。これらの重合方法の中でも、乳化重合が好ましい。

【0037】

上記乳化重合は、ミセル内部で重合が進行するため、高分子量の共重合体を高濃度で容易に重合することが可能で、重合溶液の粘度も低い方法である。重量平均分子量50万以上の水溶性高分子は乳化重合法により水分散体として作製し、アルカリ金属塩で中和し可溶化(均一化)する工程をとることにより、製造が簡便に行え、生産コストの上でメリットがある。

【0038】

上記乳化重合は、乳化剤を用いて行うことができる。乳化剤としては特に限定されないが、例えば、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤や、これらの界面活性剤の構造中にラジカル重合性の不飽和基を有するものである反応性界面活性剤などを挙げることができる。

【0039】

特に反応性界面活性剤は、その重合性不飽和基により界面活性剤をポリマーの構造中に組み込むことができ、水溶液にした場合に水溶液中に遊離して存在する界面活性剤成分を減少させることができることから、好ましい。これら乳化剤は、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0040】

上記反応性界面活性剤としては、例えば、ラテムルPD（花王社製）、アデカリアソープSR（アデカ社製）、アクアロンHS（第一工業製薬社製）、アクアロンKH（第一工業製薬社製）、エレミノールRS（三洋化成社製）等が挙げられる。

このように、水溶性高分子が、乳化重合時に反応性界面活性剤を用いて得られることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

10

【0041】

上記各単量体成分の重合には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては通常重合開始剤として用いられているものを使用することができ、特に制限されず、熱によってラジカル分子を発生させるものであればよい。重合方法として乳化重合を行う場合は、水溶性の開始剤が好ましく使用される。重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等の水溶性アゾ化合物；過酸化水素等の熱分解系開始剤；過酸化水素とアスコルビン酸、t-ブチルヒドロパーオキシドとロンガリット、過硫酸カリウムと金属塩、過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウム等のレドックス系開始剤等を挙げるることができる。これら重合開始剤は、1種又は2種以上を使用することができる。

20

【0042】

上記重合開始剤の使用量としては、重合反応に供する単量体成分の総量100重量部に対して、0.05~2重量部であることが好ましい。より好ましくは、0.1~1重量部である。

【0043】

上記乳化重合時においては、分子量を調整するために連鎖移動剤を用いてもよい。ただし、重量平均分子量が50万以上になるように使用する必要がある。連鎖移動剤としては、例えば、ハロゲン化置換アルカン、アルキルメルカプタン、チオエステル類、アルコール類等が挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない。これら連鎖移動剤は、1種

30

を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。
上記連鎖移動剤の使用量として好ましくは、重合反応に供する単量体成分の総量100重量部に対して、0~1重量部である。

【0044】

上記乳化重合における重合温度については特に限定はないが、好ましくは20~100、より好ましくは50~90である。重合時間についても特に限定はしないが、生産性を考慮すると好ましくは1~10時間である。

乳化重合する際に、得られる共重合体に悪影響を及ぼさない範囲で、親水性溶媒や添加剤等を加えることができる。

【0045】

各単量体成分を乳化重合の反応系に添加する方法としては特に限定はなく、一括重合法、単量体成分滴下法、プレエマルション法、パワーフィード法、シード法、多段添加法等を用いることができる。

40

【0046】

上記乳化重合反応後に得られるエマルションの不揮発分は20~60%であることが好ましい。不揮発分が20~60%の範囲にあることで、得られるエマルションの流動性や分散安定性を保つことがし易くなる。また、目的とする重合体の生産効率の点からも好ましい。一方、不揮発分が60%を越えると、エマルションの粘度が高すぎるため分散安定性を保てず凝集が生じるおそれがあり、また、不揮発分が20%未満の場合、重合系の濃度が低く反応に時間を要する可能性があり、また目的とする重合体の生産量の点から生産効

50

率が悪くなる。

上記エマルションの平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは10 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは30 ~ 500 nmである。エマルションの粒子径がこの範囲にあることで、粘度が高くなりすぎたり、分散安定性が保てず凝集する可能性を下げることができる。一方、エマルションの粒子径が10 nm未満の場合、エマルションの粘度が高くなりすぎたり、分散安定性を保てず凝集するおそれがあり、また、1 μmを超えると、重合体粒子の分散安定性を保つことが難しくなる。

上記エマルションの平均粒子径は、動的光散乱式の粒子径測定装置により測定することができる。

【0047】

本発明の水溶性高分子は、上記のような方法で得られた高分子粒子（水分散体）をアルカリ金属塩で中和して得ることが好ましい。アルカリ金属塩とはリチウム、ナトリウム、カリウム等の塩である。これらの金属塩で中和する為には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム等の水溶液を用いることができ、好ましくは水酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウムである。これらの金属塩で中和することにより、均一な水溶液となり、外観として透明溶液となる。中和は理論カルボン酸量の50%以上であることが好ましく、更に好ましくは65%以上であり、中和後のpHは6以上、好ましくは7以上である。また、pHが9を超えないことが好ましい。

このように、水溶性高分子が、乳化重合によって合成した高分子をアルカリ金属塩で中和することにより得られるものであることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。ここで、透明溶液とは、乳化重合した高分子をアルカリ金属塩で中和した不揮発分2質量%水溶液の全光線透過率が90~100%であるものを意味する。すなわち、上記水溶性高分子は、不揮発分2質量%に調整した水溶液の全光線透過率が90~100%であるものである。全光線透過率として好ましくは、95%以上であり、より好ましくは97%以上である。

また、上記水溶性高分子は、不揮発分2質量%に調整した水溶液のヘイズが3%以下であることが好ましく、より好ましくは、1%以下である。

上記全光線透過率及びヘイズは、ヘイズメーター（製品名「NDH5000」、日本電色工業社製）を用いて、測定することができる。

また、上記pHは、ガラス電極式水素イオン度計F-21（製品名、堀場製作所社製）を用いて、25℃での値を測定することにより行うことができる。

【0048】

上記水溶性高分子の重量平均分子量は50万以上であることが必須である。50万未満の場合、水溶性高分子に求められる分散性や粘度調整能は発現できるが、粒子間の結着性を向上させる上では充分でないおそれがある。エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体の使用による可とう性の向上と、重量平均分子量50万以上とする高分子量化による強度の向上とにより、分散性及び粘度調整機能に加え、更に結着性をも向上させることができる。好ましくは、70万~200万である。

重量平均分子量は、後述する実施例において行われているゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（GPC法）による測定により測定することができる。

【0049】

また上記水溶性高分子は、2質量%水溶液の粘度が50~20,000 mPa·sであることが好ましく、より好ましくは100~10,000 mPa·sであり、更に好ましくは150~5,000 mPa·sである。

上記粘度は、B型粘度計（東京計器社製）を用いて25±1℃、30 rpmの条件で測定することができる。

【0050】

次に本発明の導電性付与剤について説明する。本発明の導電性付与剤は、上述した水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、導電助剤、及び、水を必須成

10

20

30

40

50

分として含むことを特徴とする。本発明の導電性付与剤は、これらの必須成分をそれぞれ1種含むものであってもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0051】

上記導電助剤はリチウムイオン電池を高出力化するために用いられ、主に導電性カーボンが用いられる。導電性カーボンとしては、カーボンブラック、ファイバー状カーボン、黒鉛等がある。これらの中でもケッチェンブラック、アセチレンブラック等が好ましい。ケッチェンブラックは中空シェル構造を持ち、導電性ネットワークを形成しやすい。そのため、従来のカーボンブラックに比べると半分程度の添加量で同等性能を発現するため好ましい。またアセチレンブラックは高純度のアセチレンガスを用いることで生成されるカーボンブラックの不純物が非常に少なく、表面の結晶子が発達しているため好ましい。

10

【0052】

上記導電助剤は、平均粒子径が1 μ m以下のものであることが好ましい。平均粒子径が1 μ m以下の導電助剤を用いることにより、本発明の導電性付与剤を用いて作製される正極水系組成物から正極を形成し、形成された正極を電池の正極として用いた場合に、出力特性等の電気特性を優れた正極とすることが可能となる。平均粒子径は、より好ましくは、0.01~0.8 μ mであり、更に好ましくは、0.03~0.5 μ mである。

導電助剤の平均粒子径は、動的光散乱の粒度分布計(導電助剤屈折率を2.0とする)により測定することができる。

【0053】

本発明の導電性付与剤には、更に分散剤を用いることが好ましい。分散剤を用いることで粘度を低減することが可能となり、正極活物質等と混合した正極水系組成物とした場合の固形分を高く設定することができる。

20

【0054】

分散剤を使用する場合、分散剤としては、特に制限されず、アニオン性、ノニオン性若しくはカチオン性の界面活性剤、又は、スチレンとマレイン酸との共重合体(ハーフエステルコポリマー-アンモニウム塩を含む)等の高分子分散剤等の種々の分散剤を用いることができる。分散剤を用いる場合には、導電助剤100質量%に対して5~20質量%含有することが好ましい。分散剤の含有量がこのような範囲であると、導電助剤を十分に微粒子化でき、且つ正極活物質を混合した場合の分散性を十分に確保することが可能となる。

【0055】

本発明の水溶性高分子に更に分散剤を併用して導電助剤の均一分散安定性を向上させることで、正極活物質等と混合した正極水系組成物とした場合に、正極活物質粒子間の接触抵抗を低減でき、良好な正極膜の電導度を達成することができる。

30

【0056】

本発明は、更に、上述した水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、導電助剤、正極活物質、エマルジョン、及び、水を必須成分として含む二次電池用正極水系組成物である。これらの必須成分をそれぞれ1種含むものであってもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0057】

本発明の二次電池用正極水系組成物において、水溶性高分子及び導電助剤は、上述したものをを用いることができる。本発明の二次電池用電極水系組成物において用いる正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出できる正極活物質であることが好ましい。このような正極活物質を用いることで、リチウムイオン電池の正極として好適に用いることができるものとなる。リチウムイオンを吸蔵、放出できる化合物としては、リチウム含有の金属酸化物が挙げられ、そのような金属酸化物としては、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、マンガン酸リチウム等が挙げられる。

40

【0058】

本発明の二次電池用電極水系組成物に用いる正極活物質は、オリビン構造を有する化合物を含むものであることが好ましい。すなわち、正極活物質が、オリビン構造を有する化合物を含む正極活物質であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。

50

【0059】

オリビン構造を有する化合物とは、下記式；



(但し、Aは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuからなる群より選択される1種又は2種以上であり、Dは、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y及び希土類元素の群から選ばれる1種又は2種以上である。x、y及びzは、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$ を満たす数である。)で表される構造を有する化合物である。この化合物は、構造内の酸素原子がリンと結合することで $(\text{PO}_4)^{3-}$ ポリアニオンを形成しており、酸素が結晶構造中に固定化されるために原理的に燃焼反応が起こらない。このため、この化合物を含む電極活物質は安全性に優れたものとなることから、特に中大型電源への用途に好適に用いることができるものとなる。上記A成分として好ましくは、Fe、Mn、Niであり、特に好ましくはFeである。上記D成分として好ましくは、Mg、Ca、Ti、Alである。

10

【0060】

上記オリビン構造を有する化合物としては、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウムが好ましい。より好ましくはリン酸鉄リチウムである。また、正極活物質としては、導電性を補うためにカーボンで一部或いは全てを表面被覆しているものを用いることが好ましい。カーボンの表面被覆により水系での劣化を抑制することが可能となる。正極活物質を被覆する炭素の含有量は、正極活物質100重量部に対して20重量部以下が好ましく、10重量部以下がより好ましい。

20

【0061】

本発明の正極水系組成物においては、正極活物質全体100質量部に対して、オリビン構造を有する化合物が70質量部以上であることが好ましい。より好ましくは、90質量部以上であり、最も好ましくは、正極活物質がオリビン構造を有する化合物のみからなることである。

【0062】

本発明の正極水系組成物において、上記オリビン構造を有する化合物は、平均一次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のオリビン構造を有する化合物を含む正極活物質を用いることにより、二次電池用正極組成物を電池として用いた場合の出力特性等の電気特性を優れたものとするのが可能となる。オリビン構造を有する化合物の平均一次粒子径は、より好ましくは $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ である。正極活物質の平均一次粒子径は、動的光散乱の粒度分布計(LiFePO₄の場合、1.7とする)により測定することができる。また、造粒粒子の場合は、FE-SEM等の電子顕微鏡写真にて測定することにより確認できる。

30

【0063】

上記正極活物質は、リン酸鉄リチウムを主成分として含む正極活物質であることが好ましい。上記オリビン構造を有する化合物の中でもリン酸鉄リチウムがより好ましく、正極活物質の主成分であることが好ましい。リン酸鉄リチウムは、過充電に対する安定性が高く、又、鉄、リン酸などの豊富な資源を用いるものであることから、安価であり、製造コストの面でも好ましい。また、リン酸鉄リチウムは高電圧系でなく、バインダーへの負荷が少ない。リン酸鉄リチウムを主成分として含むとは、正極活物質全体100重量%に対するリン酸鉄リチウムの含有量が50%以上であることを意味するが、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。最も好ましくは、リン酸鉄リチウムからなることである。

40

【0064】

本発明の二次電池用正極水系組成物において、正極活物質や導電助剤などの結着剤として、エマルションを用いることが好ましい。使用するエマルションは特に限定されないが、(メタ)アクリル系ポリマー、ニトリル系ポリマー、ジエン系ポリマーなどの非フッ素系ポリマー；PVDFやPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)などのフッ素系ポリマー(フッ素含有重合体)；等が挙げられる。水溶性高分子と異なりエマルションは、粒子間

50

の結着性と柔軟性（膜の可とう性）に優れるものが好ましい。このことから、（メタ）アクリル系ポリマーやニトリル系ポリマー、或いは（メタ）アクリル変性フッ素系ポリマーが例示される。

【0065】

特に正極においては、フッ素含有重合体を（メタ）アクリル変性した構造を有する重合体のエマルションは、フッ素含有重合体が持つ化学的、電氣的に安定な性質を有しつつ、フッ素含有重合体の欠点である低い結着性や得られる塗膜の密着性の低さ、塗膜の硬脆さをアクリルで変性することにより改善することができるので、好ましい。また、P V D F等のフッ化ビニリデン系ポリマーやP T F Eといったフッ素含有重合体は結晶性を有するポリマーであるが、フッ素含有重合体に（メタ）アクリル系ポリマーが入り込んだI P N構造を有するような粒子にすることにより結晶性が低下し、エマルションの造膜温度を下げる効果もある。このように、本発明の二次電池用正極水系組成物に用いられるエマルションが、（メタ）アクリル変性したフッ素含有重合体を含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

10

上記エマルションは、（メタ）アクリル変性したフッ素含有重合体を、エマルションの全量100質量%に対して、60～100質量%含むことが好ましい。より好ましくは、80～100質量%であり、更に好ましくは、90～100質量%である。最も好ましくは、100質量%、すなわち、エマルションが、（メタ）アクリル変性したフッ素含有重合体からなることである。

【0066】

20

上記（メタ）アクリル変性したフッ素含有重合体のエマルションにおける、フッ素含有重合体部分と、（メタ）アクリル系ポリマー部分との割合としては、フッ素含有重合体/（メタ）アクリル系ポリマー（質量比）が、50/50～95/5であることが好ましい。より好ましくは、60/40～90/10である。

【0067】

上記フッ素含有重合体は、フッ化ビニリデン系重合体であることが好ましい。フッ化ビニリデン系重合体は、結晶性を有する重合体であるが、これを（メタ）アクリル変性することで結晶性を低下させることができ、樹脂の結着性や可とう性の向上、及び、造膜温度の低下の点で大きな効果を得ることができる。したがって、フッ化ビニリデン系重合体を（メタ）アクリル変性したものをを用いることで、二次電池用結着剤としてフッ素含有重合体が有する化学的、電氣的な安定性と（メタ）アクリル変性したことにより得られる優れた結着性や可とう性、造膜温度を低下させる効果をより充分に発揮することができる。フッ化ビニリデン系重合体は、フッ化ビニリデンのみを原料として製造されたものであってもよく、フッ化ビニリデンと他の単量体との共重合によって得られたものであってもよいが、フッ化ビニリデンと他の単量体との共重合によって得られたものであることが好ましい。他の単量体と共重合することによりフッ化ビニリデン系重合体の結晶性を低下させ、アクリル変性をし易くすることができる。

30

【0068】

上記フッ化ビニリデン（V D F）と共重合させる他の単量体としては、特に限定されないが、例えば、テトラフルオロエチレン（T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロプロピルビニルエーテル等のパーフルオロビニルエーテル類、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でもヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロアルキルビニルエーテル類が好ましい。

40

【0069】

上記フッ化ビニリデン系重合体がフッ化ビニリデンと他の単量体との共重合体である場合、フッ化ビニリデン系重合体の結晶性を低下させるという点からフッ化ビニリデン由来の構造と他の単量体由来の構造との比率が質量比で60/40～97/3であることが好ましい。

【0070】

50

上記(メタ)アクリル変性したフッ素含有重合体のエマルションは、例えば、フッ素含有重合体の水分散粒子存在下に、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステル、並びに、必要に応じてカルボン酸、スルホン酸等の官能基を有する不飽和単量体を含む単量体成分を乳化重合することにより得ることができる。

【0071】

本発明の二次電池用正極水系組成物において、正極水系組成物の固形分における水溶性高分子、正極活物質、導電助剤、エマルション、及びこれらの成分以外のその他の成分の含有割合は、上述の水溶性高分子/正極活物質/導電助剤/エマルション/その他の成分 = 0.2 ~ 3.0 / 70 ~ 96.8 / 2 ~ 20 / 1 ~ 10 / 0 ~ 5 であることが好ましい。このような含有割合であると、正極水系組成物から形成される電極を電池の正極として用いた場合の出力特性や電気特性を優れたものとするのが可能となる。より好ましくは、0.3 ~ 2.0 / 80 ~ 96.7 / 2 ~ 10 / 1 ~ 6 / 0 ~ 2 である。尚、ここでいうその他の成分は、上述の水溶性高分子、正極活物質、導電助剤、エマルション以外の成分を指し、分散剤等が含まれる。

10

【0072】

本発明の二次電池用正極水系組成物は、粘度が1 ~ 20 Pa · s であることが好ましい。二次電池用正極組成物の粘度がこのような範囲にあると、塗工する際の適当な流動性を確保でき、作業性の面で好ましい。より好ましくは2 ~ 12 Pa · s であり、更に好ましくは、3 ~ 10 Pa · s である。最も好ましくは、4 ~ 7 Pa · s である。

20

【0073】

また、本発明の二次電池用正極水系組成物は、チクソ値が2.5 ~ 8 であることが好ましい。2.5 未満の場合は塗工液が流れてハジキ易くなり、8 を超える場合は塗工液の流動性が無く塗工し難い。より好ましくは3 ~ 7.5、特に好ましくは3.5 ~ 7 である。二次電池用電極水系組成物の粘度は、B型粘度計(東京計器社製)により測定することができる。また、チクソ値は、B型粘度計(東京計器社製)により、25 ± 1 6 rpm と 60 rpm の粘度を測定し、6 rpm の粘度を60 rpm の粘度で除した値として得ることができる。

【0074】

本発明の二次電池用正極水系組成物は、25 でのpHが6 ~ 10 であることが好ましい。pHがこのような範囲にあることで集電体(例えば、アルミなど)の腐食を起こしにくくなり、材料の持つ電池性能を十分に発現することができる。pH測定は、ガラス電極式水素イオン温度計F-21(堀場製作所社製)を用いて、25 の値を測定することができる。

30

【0075】

本発明の二次電池用正極水系組成物は、正極活物質としてLiFePO₄を用いた場合、動的光散乱の粒子径測定装置を用いて、フィラー成分の屈折率を1.7とした場合の平均粒子径が0.05 ~ 10 μm であることが好ましい。二次電池用電極組成物をスラリー状態にした時の平均粒子径がこのような範囲にあると、フィラー成分が十分に微細化し、混合していることが確認できる。平均粒子径が0.05 μm 未満である場合は、固形分を低くせざるを得ず、塗工の際に膜厚を確保することが難しい。10 μm を超える場合は電極密度が上がり難くなる。より好ましくは、0.1 ~ 5 μm である。

40

【0076】

本発明の二次電池用正極水系組成物は、上述の水溶性高分子、正極活物質、導電助剤、エマルションと水とを含むものである場合、正極水系組成物の作製方法としては、正極活物質と導電助剤とが均一に分散されることになる限り特に制限されないが、溶媒である水に溶解した水溶性高分子に、場合により分散剤を添加し、更に導電助剤を混合して、ビーズ、ポールミル、攪拌型混合機等を用いて分散させて導電性付与剤を調整し、その溶液に正極活物質を加えて同様の分散処理を行い、更にエマルションを混合して二次電池用正極組成物を得ることが好ましい。このような手順で組成物を調製すると、正極活物質と導電助剤とを十分に均一に分散させやすく好ましい。

50

【0077】

本発明の二次電池用正極水系組成物は、上述した(a)エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を50~95質量%、(b)エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位を5~50質量%含み、かつ、重量平均分子量が50万以上である水溶性高分子を用いたものであって、更には正極活物質、導電助剤、エマルジョンを含有するものであり、これにより正極活物質や導電助剤等のフィラー成分の分散安定性を確保し、更に、塗膜の形成能、基材との密着性や可とう性に優れたものとなる。そしてこのような正極水系組成物から形成される正極は、二次電池用の正極として十分な性能を発揮することができるものである。

【0078】

このような本発明の二次電池用正極水系組成物を用いて形成される二次電池用正極もまた、本発明の1つである。更に、このような二次電池用正極を用いて構成される二次電池もまた、本発明に含まれる。

また、上述した水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、及び、正極活物質を含む二次電池用正極、並びに、本発明の導電性付与剤を用いて形成される二次電池用正極もまた、本発明の1つである。そして、それら二次電池用正極を用いて構成される二次電池もまた、本発明に含まれる。

【0079】

本発明はまた、更に、上述した水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、負極活物質、及び、水を必須成分として含む二次電池用負極水系組成物である。本発明の二次電池用負極水系組成物は、これらの必須成分をそれぞれ1種含むものであってもよく、2種以上含んでもよい。さらに、上述した水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、及び、負極活物質を含む二次電池用負極、並びに、このような二次電池用負極を用いて構成される二次電池も本発明に含まれる。

【0080】

本発明の二次電池用負極水系組成物において、水溶性高分子は上述したものをを用いることができる。本発明の二次電池用電極水系組成物において用いる負極活物質は、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、ポリアセン系導電性高分子、チタン酸リチウム等の複合金属酸化物、リチウム合金などが例示される。好ましくは、炭素材料である。このように、負極活物質が、炭素系負極材料を主成分として含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

なおここで、「負極活物質が、炭素系負極材料を主成分として含む」とは、負極活物質の全量100質量%に対して、炭素系負極材料を50質量%以上含むことを表している。負極活物質中の炭素系負極材料の含有割合として好ましくは、70~100質量%であり、より好ましくは、80~100質量%である。特に好ましくは、負極活物質が炭素系負極材料からなる形態である。

【0081】

本発明の二次電池用負極水系組成物において、必要に応じてエマルジョン、導電助剤、分散剤、増粘剤等を含むことができる。中でも、更なるバインダー成分として柔軟性を付与できるエマルジョンを用いることが好ましい。使用するエマルジョンは特に限定されないが、上述した本発明の二次電池用正極水系組成物に含まれるエマルジョンと同様のものや、ジエン系ポリマーを用いることができる。

【0082】

負極活物質として炭素系負極材料、上述の水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、エマルジョン、及び、水を含む負極組成物が、本発明の最も好適な実施形態である。

【0083】

本発明の二次電池用負極水系組成物を、負極を形成する材料として用いる場合、組成物の固形分における水溶性高分子、負極活物質、導電助剤、エマルジョン、及び、その他の成分の含有比率は、0.3~2/85~99/0~10/0.7~9/0~5であることが

10

20

30

40

50

好ましい。このような含有割合であると、負極水系組成物から形成される電極を電池の負極として用いた場合の出力特性や電気特性を優れたものとするのが可能となる。より好ましくは、 $0.5 \sim 1.5 / 90 \sim 98.7 / 0 \sim 5 / 0.8 \sim 3 / 0 \sim 3$ である。尚、ここでいうその他の成分は、負極活物質、導電助剤、水溶性高分子やエマルションのようなバインダー以外の成分を意味し、分散剤や増粘剤などが含まれる。

【0084】

本発明の二次電池用負極水系組成物の粘度、チクソ値、pHとしてはそれぞれ、上述した本発明の二次電池用正極水系組成物における粘度、チクソ値、pHと同様であることが好ましい。

【0085】

本発明の二次電池用負極水系組成物は、上述の水溶性高分子を含有する本発明の二次電池用水系電極バインダー、負極活物質、エマルション、及び、水を含むものである場合、負極水系組成物の作製方法としては、負極活物質が均一に分散されることになる限り特に制限されないが、溶媒である水に溶解した水溶性樹脂と、場合により分散剤を添加して均一な水溶液とし、更に必要に応じて導電助剤を混合して、ビーズ、ボールミル、攪拌型混合機等を用いて分散させ、そこにエマルションを混合して二次電池用負極組成物を得ることが好ましい。このような手順で組成物を調製すると、負極活物質が均一に分散させやすく好ましい。

【0086】

本発明の二次電池用負極水系組成物は、上述した(a)エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体由来の構造単位を50～95質量%、(b)エチレン性不飽和カルボン酸塩単量体由来の構造単位を5～50質量%含み、かつ、重量平均分子量が50万以上である水溶性高分子を用いたものであって、更に負極活物質を含有するものであり、これにより、負極活物質の分散安定性を確保し、更に、形成された塗膜の形成能、基材との密着性や可とう性に優れたものとなる。そしてこのような負極水系組成物から形成される負極は、二次電池用の負極として十分な性能を発揮することができるものである。

【0087】

このような本発明の二次電池用負極水系組成物から得られる二次電池用負極もまた、本発明の1つである。更に、このような二次電池用負極を用いて構成される二次電池もまた、本発明の1つである。

【0088】

本発明の二次電池用正極を用いて構成される二次電池は、正極活物質が $LiFePO_4$ の場合、初期放電容量が 120mAh/g 以上であることが好ましい。より好ましくは、 130mAh/g 以上である。

【0089】

また、本発明の二次電池用正極を用いて構成される二次電池は充放電を100回繰り返した100サイクル後の電気容量維持率(単に、「100サイクル維持率」とも言う。)が85%以上であることが好ましい。より好ましくは90%以上である。100サイクルの維持率を確認することで、結着剤として問題ないことが確認できる。二次電池の電気容量は充放電評価装置により測定できる。

【発明の効果】

【0090】

本発明の二次電池用水系電極バインダーは、上述の構成よりなる水溶性高分子を含有することを特徴とし、分散安定性、粘度調整機能を有すると共に電極を形成する際のワレ防止などの効果を有する。このような二次電池用水系電極バインダーを用いた二次電池用正極水系組成物は、均一な電極形成を可能にし、電極の可とう性を損ねない。結果、二次電池用の正極を形成する組成物として好適に用いることができる。また、このような二次電池用水系電極バインダーを用いた二次電池用負極水系組成物も、均一な電極形成を可能にし、電極の可とう性を損ねない。その結果、二次電池用の負極を形成する組成物として好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0091】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「重量%」を意味するものとする。

【0092】

合成例1 水溶性高分子(1)の合成

攪拌機、温度計、冷却器、窒素導入管、滴下ロートを備えた四つ口セパラブルフレスコに、イオン交換水(115部)、ポリオキシエチレンドデシルエーテルのスルホン酸アンモニウム塩(1.5部)を投入した。内温68で攪拌しながら、緩やかに窒素を流し、反応容器内を完全に窒素置換した。

10

【0093】

次に、ポリオキシエチレンドデシルエーテルのスルホン酸塩(1.5部)をイオン交換水(92部)に溶解した。ここに、重合体の単量体成分として、アクリル酸エチル(65部)とメタクリル酸(35部)の混合物を投入し、プレエマルションを作製した。単量体成分を含む前記プレエマルションの5%を反応容器に投入して攪拌後、亜硫酸水素ナトリウム(0.017部)を投入した。別途、過硫酸アンモニウム(0.23部)をイオン交換水(23部)に溶解し、重合開始剤水溶液を作製した。この重合開始剤水溶液5%を、前記反応容器に投入し20分間初期重合を行った。反応容器内の温度を72に保ち、残りのプレエマルション及び開始剤水溶液を2時間にわたって均一に滴下した。滴下終了後、イオン交換水(8部)で滴下槽を洗浄後、反応容器に投入した。内温を72に保ち、更に1時間攪拌を続けた後、冷却して反応を完了し、固形分30%のエマルションを得た。

20

【0094】

得られたエマルション(10部/固形分3部)に5%水酸化リチウム・一水和物水溶液(10.2部)とイオン交換水(133.2部)を加えて攪拌し、固形分2%の水溶性高分子(1)を得た。得られた水溶性高分子(1)の重量平均分子量は1,000,000であった。

重量平均分子量は、以下の条件により、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。

測定機器：東ソー社製GPC(型番：HLC-8120)

分子量カラム：TSKgel GMHXL(東ソー社製)

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

検量線用標準物質：ポリスチレン

測定方法：中和前のポリマー固形物を溶離液に測定対象物の固形分が0.2質量%となるように溶解し、フィルターにてろ過したものを測定した。

30

【0095】

合成例2 水溶性高分子(2)の合成

重合体の単量体成分として、アクリル酸エチル(65部)とメタクリル酸(35部)の代わりにアクリル酸エチル(55部)とメタクリル酸(40部)とオクタデシルアルコールのエチレンオキサイド30モル付加物のメタアクリル酸エステル(5部)を用いる以外は、合成例1の方法と同様にして、エマルションを得た。

40

得られたエマルション(10部/固形分3部)に5%水酸化リチウム・一水和物水溶液(11.7部)とイオン交換水(132.3部)を加えて攪拌し、固形分2%の水溶性高分子を得た。得られた水溶性高分子(2)の重量平均分子量は720,000であった。

【0096】

合成例3 水溶性高分子(3)の合成

乳化剤として用いたポリオキシエチレンドデシルエーテルのスルホン酸アンモニウム塩の代わりに、ポリオキシエチレン-1-(アシルオキシメチル)アルキルエーテルのスルホン酸アンモニウム塩を用いる以外は、合成例1と同様にして、エマルションを得た。得られたエマルション(10部/固形分3部)に5%水酸化リチウム・一水和物水溶液(10

50

． 2 部) とイオン交換水 (1 3 3 . 2 部) を加えて攪拌し、固形分 2 % の水溶性高分子 (3) を得た。得られた水溶性高分子 (3) の重量平均分子量は 9 1 0 , 0 0 0 であった。

【 0 0 9 7 】

実験例 1 ~ 4 水溶性高分子の電気化学的安定性の評価

水溶性高分子 (1) ~ (3) の水溶液、P V D F (アーケマ社製 K y n e r (登録商標) H S V - 9 0 0) の N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶液にアセチレンブラックを混合し、アセチレンブラック : バインダー (固形分) = 1 0 0 : 4 0 (重量比) で混合し、スラリーを得た。その後アルミニウム箔に塗布し 1 0 0 で乾燥し、更に真空乾燥を行い、厚さ 5 0 μ m の膜を作製し、 1 2 m m で打ち抜いた膜を作用電極とした。対極及び参照極に L i 箔を用い、電解液として 1 m o l / L L i P F ₆ の E C / E M C = 1 / 1 溶液を用いて、2 5 で測定を行った。4 . 6 V (リチウム基準) での電流値 (μ A / c m ²) を測定した。その他の測定条件は下記の通りである。評価結果を表 1 に示す。

測定器 : サイクリックポルタンメトリー H S V - 1 0 0 (北斗電工社製)

開始電位 : 3 . 2 V (リチウム基準)

スイープ速度 : 5 m V / s e c

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

		電流値 (μ A / c m ²)
実験例 1	水溶性高分子 (1)	51
実験例 2	水溶性高分子 (2)	65
実験例 3	水溶性高分子 (3)	50
実験例 4	P V D F	142

【 0 0 9 9 】

表 1 より、実験例 1 ~ 3 で用いた水溶性高分子 (1) ~ (3) では、実験例 4 で用いた P V D F よりも低い電流値であり、4 . 6 V (リチウム基準) という比較的高い電圧印加時でも電氣的に安定であることがわかった。このことにより、P V D F よりも、二次電池の正極用バインダーとして用いた場合に耐久性がよく、繰り返し充放電に耐えうる正極用バインダーであることがわかる。

【 0 1 0 0 】

実験例 5 ~ 7 水溶性高分子の耐電解液性

テフロン板 (テフロンは登録商標) の上に厚さ 3 m m の型枠を作製し、水溶性高分子 (1) ~ (3) を型枠内に流し込み、6 0 、 8 0 、 1 1 0 と時間をかけて乾燥し、2 0 m m 角の試験片を作製した。得られた試験片を電解液 (E C / E M C = 1 / 2) に 1 日浸漬して、膜の縦及び横の長さを測定し、膨潤性を評価した。

その結果、全てのサンプルにおいて、殆ど変化がなく測定誤差範囲内 (1 m m 以内 (5 % 以内) の変動) であり、体積換算しても 1 5 % 以内の膨潤率であった。

この結果から、水溶性高分子 (1) ~ (3) は、電解液に対し、殆ど膨潤しないことが確認された。

なお、上記 E C とは、エチレンカーボネートを表し、E M C とは、エチルメチルカーボネートを表している。

【 0 1 0 1 】

(1) 正極組成物の作製

実施例 1

水 (1 2 . 9 部) 、水溶性高分子 (1) (1 5 . 0 部) を混合し均一溶液とし、アセチレンブラック H S - 1 0 0 (デンカ社製) (2 . 4 0 部) を加えて混合分散した。次に、リン酸鉄リチウム (中国品) (2 5 . 5 部) を加えて混合分散し、更にフッ化ビニリデン系ポリマーのアクリル変性エマルジョン (V D F 系 - アクリル変性エマルジョン (アルケマ社製 ; フッ化ビニリデン系ポリマー : アクリルポリマー = 7 0 : 3 0) (3 . 7 5 部) を

加えて混合分散し、正極組成物(1)を得た。

【0102】

実施例2

水(9.40部)、スチレン-マレイン酸系コポリマー分散剤(1.11部)、水溶性高分子(1)(15.0部)を混合し均一溶液とし、アセチレンブラックHS-100(デンカ社製)(2.40部)を加えて混合分散した。次に、リン酸鉄リチウム(中国品)(25.5部)を加えて混合分散し、更にVDF系-アクリル変性エマルジョン(3.13部)を加えて混合分散し、正極組成物(2)を得た。

【0103】

実施例3

水溶性高分子(1)を水溶性高分子(2)に変更した以外は、実施例2と同様に行い、正極組成物(3)を得た。

【0104】

実施例4

水溶性高分子(1)を水溶性高分子(3)に変更した以外は、実施例2と同様に行い、正極組成物(4)を得た。

【0105】

実施例8

水(21.8部)、スチレン-マレイン酸系コポリマー分散剤(0.22部)、水溶性高分子(1)(12.0部)を混合し均一溶液とし、アセチレンブラックHS-100(デンカ社製)(1.80部)、リン酸鉄リチウム(中国品)(27.0部)を加えて混合分散し、更にVDF系-アクリル変性エマルジョン(1.87部)を加えて混合分散し、正極組成物(8)を得た。

【0106】

実施例9

水(6.9部)、スチレン-マレイン酸系コポリマー分散剤(0.55部)、水溶性高分子(1)(30.0部)を混合し均一溶液とし、アセチレンブラックHS-100(デンカ社製)(1.80部)、リン酸鉄リチウム(中国品)(27.45部)を加えて混合分散し、正極組成物(9)を得た。

【0107】

実施例10

水(13.8部)、スチレン-マレイン酸系コポリマー分散剤(0.22部)、水溶性高分子(1)(12.0部)を混合し均一溶液とし、アセチレンブラックHS-100(デンカ社製)(2.40部)、セルシードC-10(日本化学工業社製)(36.4部)を加えて混合分散し、更にVDF系-アクリル変性エマルジョン(1.87部)を加えて混合分散し、正極組成物(10)を得た。

【0108】

比較例1

1%カルボキシメチルセルロース水溶液(ダイセル化学工業社製 CMC1380)(30.0部)、スチレン-マレイン酸系コポリマー分散剤(1.11部)を混合し均一溶液とし、アセチレンブラックHS-100(デンカ社製)(2.40部)を加えて混合分散した。次にリン酸鉄リチウム(中国品)(25.5部)を加えて混合分散し、更にVDF系-アクリル変性エマルジョン(3.13部)を加えて混合分散して、比較正極組成物(1)を得た。

【0109】

比較例2

35%ポリアクリル酸(分子量:100,000)(アルドリッチ社製)を、水酸化リチウムを用いて90%中和し、30%ポリアクリル酸リチウム水溶液を調整した。水(41.0部)、ポリアクリル酸リチウム水溶液(1.00部)を混合し均一溶液とし、アセチレンブラックHS-100(デンカ社製)(2.40部)を加えて混合分散した。以下、

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に行い、比較正極組成物 (2) を得た。

【 0 1 1 0 】

比較例 5

カイナー H S V 9 0 0 (アルケマ社製) (1 . 2 0 部) を N M P (4 1 . 4 部) に溶解し均一溶液とし、アセチレンブラック H S - 1 0 0 (デンカ社製 1 . 8 0 部) 、リン酸鉄リチウム (中国品) (2 7 . 0 部) を混合分散し、比較正極組成物 (5) を得た。

【 0 1 1 1 】

(2) 正極組成物の各種評価

実施例 1 ~ 4 、 8 ~ 1 0 で得られた正極組成物 (1) ~ (4) 、 (8) ~ (1 0) 及び、比較例 1 、 2 、 5 で得られた比較正極組成物 (1) 、 (2) 、 (5) について各種評価を行った。評価方法は以下の通りである。評価結果を表 2 に示す。表 2 において、各成分の配合組成の欄は、「加えた部数 / 固形分量 (部) 」という表記となっている。例えば、実施例 1 における水溶性高分子 (1) の量、「 1 5 . 0 / 0 . 3 0 」は 2 質量 % 水溶性高分子溶液を 1 5 . 0 部加え、その中に水溶性高分子 (固形分) が 0 . 3 部含まれていることを意味する。また、比較例 5 の pH の欄の「 - 」は、未測定であることを表している。

10

【 0 1 1 2 】

1 . 粘度

B 型粘度計 (東京計器社製) を用いて 25 ± 1 、 3 0 r p m の粘度を測定した。

2 . チクソ値

B 型粘度計 (東京計器社製) を用いて 25 ± 1 、 6 r p m と 6 0 r p m の粘度を測定し、 6 r p m の粘度を 6 0 r p m の粘度で除した値を求めた。

20

3 . pH

ガラス電極式水素イオン度計 F - 2 1 (堀場製作所社製) を用いて、 2 5 の値を測定した。

【 0 1 1 3 】

4 . 電極形成性

可変式アプリケーションナーを用いて、所定の膜厚になるように調整して正極組成物を塗工し、 1 0 0 × 1 0 分で乾燥した。作製した正極を、 1 0 m m で曲げ試験を行い、評価した。評価基準は下記の通りである。

・・・問題なし。

・・・製膜時の体積収縮クラックはないが、電極を曲げるとクラックが生じた。

x・・・製膜時に体積収縮クラックが起こった。

30

【 0 1 1 4 】

5 . 充放電評価

アプリケーションナーを用いて、正極組成物を塗工し、 1 0 0 × 1 0 分、 1 5 0 × 6 0 分乾燥し、プレスを室温 × 1 0 分を行った。充放電測定装置 A C D - 0 0 1 (アスカ電子社製) を用いて、コインセル (C R 2 0 3 2) を作製して電池評価を行った。その他の測定条件は下記の通りである。

正極：正極組成物

負極：L i 箔

電解液： 1 m o l / L L i P F ₆ E C / E M C = 1 / 1 (キシダ化学社製)

充電条件： 0 . 2 C - C C C u t - o f f 4 . 0 V

放電条件： 0 . 2 C - C C C u t - o f f 2 . 5 V

ただし、実施例 1 0 (セルシード C - 1 0 (コバルト酸リチウム) の場合) は

充電条件： 0 . 2 C - C C C u t - o f f 4 . 3 V

放電条件： 0 . 2 C - C C C u t - o f f 2 . 8 V

【 0 1 1 5 】

40

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例5
活物質	25.50/25.50	25.50/25.50	25.50/25.50	25.50/25.50	27.00/27.00	27.45/27.45	—	25.50/25.50	25.50/25.50	27.00/27.00
セルシードC-10	—	—	—	—	—	—	36.40/36.40	—	—	—
導電助剤	2.40/2.40	2.40/2.40	2.40/2.40	2.40/2.40	1.80/1.80	1.80/1.80	2.40/2.40	2.40/2.40	2.40/2.40	1.80/1.80
水溶性高分子(1)	15.0/0.30	15.0/0.30	—	—	12.0/0.24	30.0/0.60	12.0/0.24	—	—	—
水溶性高分子(2)	—	—	15.0/0.30	—	—	—	—	—	—	—
水溶性高分子(3)	—	—	—	15.0/0.30	—	—	—	—	—	—
バインダー	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
配合組成	—	—	—	—	—	—	—	30.0/0.30	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00/0.30	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.20/1.20
ポリアクリル酸リチウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PVDF(HSV900)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VDF系-アクリル変性 エマルジョン(70:30)	3.75/1.80	3.13/1.50	3.13/1.50	3.13/1.50	1.87/0.90	—	1.87/0.90	3.13/1.50	3.75/1.80	—
分散剤	—	1.11/0.30	1.11/0.30	1.11/0.30	0.22/0.06	0.55/0.15	0.22/0.06	1.11/0.30	—	—
スチレン-マレイン酸系 コポリマー	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水	12.9/0.00	9.40/0.00	9.40/0.00	9.40/0.00	21.8/0.00	6.90/0.00	13.8/0.00	0.00/0.00	41.0/0.00	—
溶媒	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.4/0.00
NMP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合計	59.55/30.00	56.54/30.00	56.54/30.00	56.54/30.00	64.69/30.00	66.7/30.00	66.69/40.00	62.14/30.00	73.03/30.00	71.4/30.00
理論固形分量(%)	50.4	53.0	53.0	53.0	46.5	45.0	60.0	48.3	41.1	42.0
正極組成物	5400	4000	5100	4900	2000	8200	2100	4500	4500	5800
物性	5.7	6.0	6.2	5.9	3.8	6.1	3.5	5.7	5.7	5.0
チケソ値	8.8	8.7	8.7	8.8	10.0	9.8	9.4	8.5	8.8	—
pH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乾燥膜厚 50μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
乾燥膜厚 100μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
電極形成性	133	135	133	134	140	131	143	132	x	△
電気特性	93	93	90	93	99	94	93	86	90	98
(充放電条件0.2C)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)	100サイクル維持率(%)

【0116】

表 2 から、本発明の水溶性高分子を用いて正極水系組成物を得ることができ、正極を作製

10

20

30

40

50

することができ、溶剤系で作製した正極組成物（比較例 5）とほぼ同等の放電容量を発現できた。実施例 1～4 と比較例 2 の組成物物性を対比すると、組成物粘度がほぼ同等であるのに対し、固形分量には明らかな差異が見られた。また、実施例 8 と比較例 1、比較例 2 から、樹脂量が減っているにも関わらず、結着性が向上している結果が得られた。本発明の水溶性高分子がエチレン性カルボン酸エステル構造を含有することにより、CMC やポリアクリル酸よりも密着性、可とう性に優れたバインダーであり、膜形成時に割れなどを防止できることがわかった。

【0117】

（3）負極組成物の作製

実施例 5

水を 17.47 g、固形分 2 質量%の水溶性高分子（1）を 15.0 g に、黒鉛である CGB-10（日本黒鉛社製）を 29.4 g 加えて混合分散した。更に SBR エマルジョン（JSR 社製）を 0.63 g 加えて負極組成物（A）を得た。表 3 において、各成分の配合組成の欄は、「加えた g 数 / 固形分量（g）」という表記となっている。例えば、実施例 5 における水溶性高分子（1）の量、「15.0 / 0.30」は 2 質量%水溶性高分子溶液を 15.0 g 加え、その中に水溶性高分子（固形分）が 0.3 g 含まれていることを意味する。

【0118】

実施例 6

水溶性高分子（1）を水溶性高分子（2）に変更した以外は表 3 の組成に従って実施例 5 と同様に行い、負極組成物（B）を得た。

【0119】

実施例 7

水溶性高分子（1）を水溶性高分子（3）に変更した以外は表 3 の組成に従って実施例 5 と同様に行い、負極組成物（C）を得た。

【0120】

比較例 3

水 6.28 g、水溶性高分子（1）を 1%カルボキシメチルセルロース水溶液（ダイセル化学工業社製 CMC1380）30.0 g に変更した以外は表 3 の組成に従って実施例 5 と同様に行い、比較負極組成物（A）を得た。

【0121】

比較例 4

35%ポリアクリル酸（分子量：100,000）（アルドリッチ社製）を水酸化リチウム・一水和物水溶液を用いて 90%中和し、30%ポリアクリル酸リチウム水溶液を調整した。水を 38.70 g、30%ポリアクリル酸リチウム水溶液を 1.00 g に変更した以外は表 3 の組成に従って実施例 5 と同様に行い、比較負極組成物（B）を得た。

【0122】

（4）負極組成物の各種評価

実施例 5～7 で得られた負極組成物（A）～（C）、及び、比較例 3、4 で得られた比較負極組成物（A）、（B）について、負極膜物性及び電気特性の評価を行った。評価方法は以下の通りである。評価結果を表 3 に示す。

【0123】

1. 負極膜作製

銅箔上にアプリケーションを用いて負極組成物を塗工した。100 × 10 分乾燥し、100 で真空乾燥を行い、更にプレスを行い、70 μm の負極膜を作製した。

2. 剥離強度

銅箔上に負極組成物（A）～（C）及び比較負極組成物（A）、（B）をそれぞれ塗工し、各負極膜を得た。膜を 1 cm 幅に切断し、負極組成物側に両面テープを貼り付けた。動的粘弾性装置 RSAIII（テイ・エイ・インストルメント社製）を用いて、銅箔及び両面テープ側（剥離基材つき）を保持して、引張モード（5 cm/min）で剥離強度を測

10

20

30

40

50

定した。

【0124】

3. 充放電試験

アプリケーションを用いて、負極組成物を塗工し、100 × 10分、150 × 60分乾燥し、プレスを室温 × 10分を行った。充放電測定装置ACD-001（アスカ電子社製）を使用し、コインセル（CR2032）を用いて電池評価を行った。その他の測定条件は下記の通りである。

正極：Li箔

負極：負極組成物

電解液：1 mol / L LiPF₆ EC / EMC = 1 / 1（キシダ化学社製）

充電条件：0.2 C - CC Cut-off 0.02 V

放電条件：0.2 C - CC Cut-off 2.0 V

【0125】

【表 3】

		実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4	
配合組成	活物質	29.40/29.40	29.40/29.40	29.40/29.40	29.40/29.40	29.40/29.40	
	バインダー	水溶性高分子(1)	15.0/0.30	—	—	—	—
		水溶性高分子(2)	—	15.0/0.30	—	—	—
		水溶性高分子(3)	—	—	15.0/0.30	—	—
	エマルジョン	CMC 1380	—	—	—	30.0/0.30	—
		ポリアクリル酸リチウム	—	—	—	—	1.00/0.30
	溶媒	SBRエマルジョン	0.63/0.30	0.63/0.30	0.63/0.30	0.63/0.30	0.63/0.30
		水	17.47/0.00	17.47/0.00	17.47/0.00	6.28/0.00	38.70/0.00
	合計		62.50/30.00	62.50/30.00	62.50/30.00	66.31/30.00	69.70/30.00
	組成物特性	理論固形分量(%)	48.0	48.0	48.0	45.2	43.0
負極膜物性	剥離強度(gf/cm)	13.0	12.0	12.4	8.0	7.2	
電気特性	初期放電容量(mAh/g) (充放電条件0.2C)	340	336	338	342	340	

【0126】

表3から、本発明の水溶性高分子をバインダーに用いることにより負極活物質の分散が可能で、負極水系組成物を得ることができた。更には、負極水系組成物から負極を作製することができた。比較例3、4と実施例5～7との剥離強度の結果の対比から、本発明の水溶性高分子をバインダーに用いることにより密着性に優れた電極が得られることがわかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2010-239424(P2010-239424)

(32)優先日 平成22年10月26日(2010.10.26)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2010-240807(P2010-240807)

(32)優先日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(56)参考文献 特開2002-110169(JP,A)

特開2006-210208(JP,A)

特開2004-281055(JP,A)

特開2004-265874(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62

H01M 4/13

H01M 4/139