

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5120351号
(P5120351)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/02	I O 1
CO 8 L	3/08	(2006.01)	CO 8 L	3/08	

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-208970 (P2009-208970)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成21年9月10日(2009.9.10)		日本ゼオン株式会社
(62) 分割の表示	特願2000-96857 (P2000-96857) の分割		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
原出願日	平成12年3月31日(2000.3.31)	(74) 代理人	100070792 弁理士 内田 幸男
(65) 公開番号	特開2010-3703 (P2010-3703A)	(72) 発明者	山川 雅裕 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
(43) 公開日	平成22年1月7日(2010.1.7)	(72) 発明者	前田 耕一郎 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
審査請求日	平成21年9月30日(2009.9.30)	(72) 発明者	山本 陽久 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダー組成物、電池電極用スラリー、電極、およびリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機液状物質と、該有機液状物質に溶解するヒドロキシアルキルエーテル化澱粉と、該有機液状物質に溶解するその他のポリマーとを含有するものであり、その他のポリマーがジエン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、エステル系ポリマー、フッ素系ポリマーまたはセルロース系化合物であることを特徴とするリチウム二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 2】

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉が、化されたヒドロキシアルキルエーテル化澱粉である請求項 1 記載のバインダー組成物。

【請求項 3】

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉が、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉である請求項 1 または 2 に記載のバインダー組成物。

【請求項 4】

その他のポリマーが、ジエン系ポリマー、(メタ)アクリル系ポリマーまたはフッ素系ポリマーである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 5】

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉とその他のポリマーとの使用割合が、重量比で 1 : 0.01 ~ 1 : 100である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のバインダー組成物。

10

20

【請求項 6】

有機液状物質が、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、環状脂肪族炭化水素類、ケトン類、鎖状もしくは環状のアミド類、アルコール類またはエステル類である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のバインダー組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のバインダー組成物に活物質を混合してなることを特徴とするリチウム二次電池電極用スラリー。

【請求項 8】

請求項 7 記載のスラリーを集電体に塗布、乾燥してなることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

10

【請求項 9】

正極および負極の少なくとも一方として請求項 8 記載の電極を具えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に代表されるリチウム二次電池の電極の製造に用いるバインダー組成物、これを用いた電池電極用スラリー、これを用いた電極およびリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、ノート型コンピューター、携帯電話、電子手帳をはじめとする携帯端末が急速に普及しており、より小型化および軽量化することで携帯性を向上させることが求められている。これら携帯端末には、充電式のバッテリーが使用されており、従来ニッケルカドミウム電池がその主流であった。しかし、この電池は電圧が低い、エネルギー密度の向上が困難である、自己放電率が高いなどの点から小型化には適さないうえ、ニッケルやカドミウムといった重金属を用いるため比重が重く軽量化にも適していなかった。そこで、軽金属であるリチウムを使用したリチウムイオン二次電池の検討がなされている。リチウムイオン二次電池は、電圧が高く、エネルギー密度も高く、軽量であるという利点を有するため、近年、研究が盛んに進められている。

30

【0003】

ところで、これらの二次電池は、理論上は永遠に充放電を繰り返し使用することができるが、実際には内部の劣化によってやがて充放電による電気容量が低下する。このような現象は、活物質を保持した集電体を用いて製造された電極を具えたニッケル水素二次電池、リチウムイオン二次電池、キャパシターなどに広く認められる現象である。その原因の一つとして、活物質が集電体から剥離することが挙げられる。リチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ということがある）の場合、正極および負極に用いられる集電体には、通常アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属が用いられている。電極は、これらの金属よりなる集電体に活物質、バインダーおよび液状物質を含有するスラリーを塗布し、塗布物を乾燥せしめて製造される。通常、このスラリーは、バインダーと液状物質とを含むバインダー組成物に活物質を加えて調製する。

40

【0004】

バインダー組成物としては、従来からポリフッ化ピロリデンの N - メチルピロリドン溶液が広く用いられているが、充放電の繰り返しによって、活物質が膨張、収縮するために結着性が低下し、導電不良となり電池容量が下がることが指摘され、新しいバインダー組成物が求められている（特許文献 1 など）。また、バインダー組成物としてゴム系ポリマーの水分散液を用いることが提案されている（特許文献 2 号公報など）。このようなゴム系ポリマーの水系スラリーをバインダーとして用いる際、充放電サイクル寿命と電池容量維持率の向上を目的としてセルロース系化合物を併用することが提案されている（特許文献 3 ）。

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、このようなセルロース類は、耐電解液性が悪く、高温条件下でも安定した充放電特性を求められる現在のリチウムイオン二次電池においては、高温での電池容量の低下が問題となってきた。また、リチウムイオン二次電池に用いるバインダー組成物は、リチウムの水との高い反応性を考えると非水系バインダー組成物であることが望まれる。このような要請から、優れた電池特性を発揮する非水系バインダーが求められている。

【特許文献 1】特開平 4 - 2 9 4 0 6 0 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 3 - 7 4 2 4 2 号公報

【特許文献 3】特開平 4 - 3 4 2 9 6 6 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、特に高い放電容量を有し、かつ優れた充放電サイクル特性を有するリチウム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】

【 0 0 0 7 】

かくして本発明によれば、第一の発明として、有機液状物質と、該有機液状物質に溶解するヒドロキシアルキルエーテル化澱粉と、該有機液状物質に溶解するその他のポリマーとを含有するリチウム二次電池電極用バインダー組成物が提供される。

20

【 0 0 0 8 】

さらに、第二の発明として、上記第一の発明であるバインダー組成物に活物質を混合してなるリチウム二次電池電極用スラリーが提供され；第三の発明として、上記第二の発明であるスラリーを集電体に塗布、乾燥してなるリチウム二次電池用電極が提供され；第四の発明として、正極および負極の少なくとも一方として、上記第三の発明である電極を具えたリチウム二次電池が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

有機液状物質に溶解するヒドロキシアルキルエーテル化澱粉と、有機液状物質に溶解するポリマーとを含有する本発明のバインダー組成物を用いて製造された電極を含むリチウム二次電池は、特に、高温保存後であっても高い充放電サイクル容量を保持することで優れている。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明のバインダー組成物、スラリー、電極およびリチウム二次電池について順次説明する。

(バインダー組成物)

本発明のリチウム二次電池電極用バインダー組成物は、有機液状物質と、該有機液状物質に溶解するヒドロキシアルキルエーテル化澱粉と、該有機液状物質に溶解するその他のポリマーとを含有する。さらに、必要に応じて界面活性剤や粘度調整剤などを含有せしめることができる。

40

【 0 0 1 1 】

本発明で用いるヒドロキシアルキルエーテル化澱粉としては、有機液状物質への溶解性が良好なため 化されたものが好ましい。

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉としては、ヒドロキシメチル化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉、ヒドロキシプロピル化澱粉などのアルキル部分の炭素数が 1 ~ 1 2、好ましくは 1 ~ 6、より好ましくは 1 ~ 4 であるヒドロキシアルキルエーテル化澱粉が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

削除

50

【 0 0 1 3 】

削除

【 0 0 1 4 】

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉は、グルコース構造単位を骨格中に有し、該構造単位が - 1, 4 - 結合および 1, 6 - 結合した多糖類であって、この骨格構造中の少なくとも一部の水酸基に結合する水素原子の代わりにヒドロキシアルキル基が結合しエーテル化された構造になっている化合物である。ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉は、単独でまたは 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 1 5 】

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉は、バインダー組成物に含まれる有機液状物質の 2 重量% 溶液としたときの 23 での BM 型粘度計を用いて測定される溶液粘度が 10 センチポイズ (以下、cP という) 以上、好ましくは 20 cP 以上 10,000 cP 以下、より好ましくは 50 cP 以上 5,000 cP 以下に調製されたものを用いると粘度の調整が容易で、かつ優れた電池特性を発揮する。

10

【 0 0 1 6 】

本発明のバインダー組成物に使用される有機液状物質は、常圧での沸点が好ましくは 80 以上、より好ましくは 100 以上のものである。電池用バインダー組成物として電極の製造に使用する場合、集電体を劣化させない条件で有機液状物質を除去する必要があることから、沸点が 300 以下であることが好ましい。沸点が低い有機液状物質を用いた場合、集電体への塗布が困難であったり、有機液状物質除去工程時にヒドロキシアルキルエーテル化澱粉やポリマーが移動して電極表面に集中する現象が発生し、電極の強度が低下したり結着力が低下する傾向がある。

20

【 0 0 1 7 】

上述した理由から、有機液状物質の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドンなどの鎖状・環状のアミド類；ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；など各種の極性有機液状物質や非極性有機液状物質が挙げられる。電池用バインダー組成物として使用する場合は、ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉やポリマーの溶解性、取り扱いの容易さ、安全性、合成の容易さなどのバランスから、鎖状・環状のアミド類、ケトン類、エステル類および芳香族炭化水素類の中で、特に、沸点が 100 ~ 250 のものが好ましい。

30

【 0 0 1 8 】

(ポリマー)

バインダー組成物には、上記ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉に加えて、上記有機液状物質に溶解するその他のポリマー (以下、単に「その他のポリマー」または「ポリマー」ということがある) が含まれる。好ましいポリマーとしては、ジエン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、スチレン系ポリマー、アクリル系およびメタクリル系ポリマー、ポリアミド系およびポリイミド系ポリマー、エステル系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系化合物などが挙げられる。

40

【 0 0 1 9 】

より具体的には、ポリ 1, 3 - ブタジエン、ポリイソブレン、イソブレン - イソブチレンコポリマー、天然ゴム、スチレン - 1, 3 - ブタジエンコポリマー、スチレン - イソブレンコポリマー、1, 3 - ブタジエン - イソブレン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - 1, 3 - ブタジエン - イソブレンコポリマー、1, 3 - ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - アクリロニトリル - 1, 3 - ブタジエン - メタクリル酸メチルコポリマー、スチレン - アクリロニトリル - 1, 3 - ブタジエン - イタコン酸コポリマー

50

、スチレン - アクリロニトリル - 1,3 - ブタジエン - メタクリル酸メチル - フマル酸コポリマー、スチレン - 1,3 - ブタジエン - イタコン酸 - メタクリル酸メチル - アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - 1,3 - ブタジエン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチルコポリマー、1,3 - ブタジエン - スチレン - メタクリル酸メチルコポリマー、スチレン - 1,3 - ブタジエン - イタコン酸 - メタクリル酸メチル - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - アクリロニトリル - 1,3 - ブタジエン - メタクリル酸メチル - フマル酸コポリマーなどのジエン系ポリマー；

【0020】

エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - プロピレン - ジエンコポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - ビニルアセテートコポリマー、エチレン系アイオノマー、ポリビニルアルコール、エチレン - ビニルアルコールコポリマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどオレフィン系ポリマー；スチレン - エチレン - ブタジエンコポリマー、スチレン - ブタジエン - プロピレンコポリマー、スチレン - アクリル酸 *n* - ブチル - イタコン酸 - メタクリル酸メチル - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - アクリル酸 *n* - ブチル - イタコン酸 - メタクリル酸メチル - アクリロニトリルコポリマーなどのスチレン系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、アクリレート - アクリロニトリルコポリマー、アクリル酸 2 - エチルヘキシル - アクリル酸メチル - アクリル酸 - メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ - *N* - イソプロピルアクリルアミド、ポリ - *N,N* - ジメチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリル系ポリマー；

【0021】

ポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 1 1、ポリアミド 1 2、芳香族ポリアミド、ポリイミドなどのポリアミド系およびポリイミド系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのエステル縮合系ポリマー；ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン (VDF - HFP) コポリマー、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン (VDF - HFP - TFE) コポリマー、ビニリデンフルオライド - ペンタフルオロプロピレン (VDF - PFP) コポリマー、ビニリデンフルオライド - ペンタフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン (VDF - PFP - TFE) コポリマー、ビニリデンフルオライド - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン (VDF - PFMVE - TFE) コポリマー、ビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン (VDF - CTFE) コポリマーなどのフッ素系ポリマーが挙げられる。さらに、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレン、ポリ(2 - メトキシエトキシエチレン)、ポリ(3 - モルフィニルエチレン)、ポリビニルスルホン酸なども挙げられる。

【0022】

さらに、ポリスチレン - ポリブタジエンブロックコポリマー、スチレン - ブタジエン - スチレン・ブロックコポリマー、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレン・ブロックコポリマー、スチレン - イソブレン・ブロックコポリマー、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレン・ブロックコポリマーなどのブロックポリマーも用いられる。

【0023】

これらゴムの中でも、特に、共役ジエン系モノマーのホモポリマー、共役ジエン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとのコポリマーおよびこれらと共重合可能なモノマーとのコポリマーなどのジエン系ポリマー、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーのホモポリマー、ならびに、ポリビニリデンフルオライドおよびポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ポリマーが好ましい。

【0024】

有機液状物質にヒドロキシアルキルエーテル化澱粉およびポリマーを溶解してバインダー組成物を調製する方法は特に制限されない。有機液状物質にヒドロキシアルキルエーテ

10

20

30

40

50

ル化澱粉とポリマーを同時に添加し溶解してもよく、また、ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉およびポリマーのいずれか一方の有機液状物質溶液に他方を添加し溶解してもよい。さらに、ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉の有機液状物質溶液とポリマーの有機液状物質溶液とを混合してもよい。この場合、両溶液の有機液状物質は同一であっても相違してもよい。なお、本発明のバインダー組成物は、電池電極用スラリーを調製する前に、その構成成分が一体となった溶液状態となっていなくともよい。すなわち、ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉の有機液状物質溶液と、ポリマーの有機液状物質溶液とを別々に予め調製し、電池電極用スラリーを調製する際に、両溶液と活物質および導電性物質などの添加物とを混合してもよい。

【0025】

ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉とその他のポリマーとの使用割合は、重量比で1：0.01～1：100、好ましくは1：0.05～1：70、より好ましくは1：0.1～1：30である。ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉の使用割合が少なすぎると、集電体にスラリーを塗布した塗布膜の表面やスラリー乾燥後の電極表面は平滑性を欠き、また、概して活物質が集電体から剥離し易くなる。さらに、この電極を具えたりチウム二次電池は高温充放電サイクル向上効果が得られない。逆に、ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉の使用割合が多いと活物質の集電体への結着持続性が低下し、やはり電池の充放電サイクル特性の経時劣化が大きくなる。

【0026】

本発明のバインダー組成物中のヒドロキシアルキルエーテル化澱粉とポリマーとの合計濃度は、通常0.1～80重量%、好ましくは0.5～70重量%、より好ましくは1～60重量%である。この範囲をはずれると、乾燥工程に要する時間が長くなりすぎたり、塗布性が低下したりする。

【0027】

(電池電極用スラリー)

本発明の電池電極用スラリーは、前述したバインダー組成物と活物質とを含むものである。スラリーは、活物質がバインダー組成物に均一に分散されていればよく、その調製方法は特に制限されない。負極活物質としては、アモルファスカーボン、ハードカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソフィーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセンなどの導電性高分子、複合金属酸化物およびその

【0028】

正極活物質としては、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O - P_2O_5$ 、 MO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、などの遷移金属酸化物や $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、などのリチウム含有複合金属酸化物およびその混合物が例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることができる。

【0029】

電池電極用スラリー中の活物質の量は格別限定されないが、通常、ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉とポリマーの重量の和に対して重量基準で1～1,000倍、好ましくは5～1,000倍、より好ましくは10～1,000倍、とりわけ好ましくは12～500倍になるように配合する。活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質が多すぎると活物質が集電体に十分に結着されずに脱落しやすくなる。なお、スラリーに有機液状物質を追加して、集電体に塗布しやすい濃度として使用してもよい。本発明のスラリーには、必要に応じて界面活性剤や粘度調整剤などの添加剤を加えることができる。

【0030】

(電極)

本発明の電極は、上記の電池電極用スラリーを集電体に塗布し、塗布物を乾燥することによって有機液状物質を除去し、集電体表面に活物質を結着させたものである。集電体は導電性材料からなるものであれば特に限定されないが、通常、鉄、銅、アルミニウムなど

10

20

30

40

50

の金属製のものをを用いる。形状も特に限定されないが、通常、厚さ0.01～0.5mm程度のシート状のものをを用いる。

【0031】

電池電極用スラリーの集電体への塗布方法も特に限定されない。例えば、ブレード法、浸漬法、リバーロール法、ダイレクトロール法、ナイフ法などによって塗布される。塗布する量も特に限定されないが、有機液状物質を除去した後に形成される活物質層の厚さが0.01～5mm、好ましくは0.05～1mmになる程度の量である。有機液状物質を除去する方法も特に限定されないが、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂がはいったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲のなかで、できるだけ早く有機液状物質が揮発するように減圧の程度、加熱の程度を調整して除去する。

10

【0032】

(リチウム二次電池)

本発明のリチウム二次電池は、上記の電極を正極または負極の少なくとも一方に使用したものである。リチウム二次電池としては、リチウムメタル二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池などが挙げられる。

【0033】

リチウム二次電池の電解液は、特に限定されず、液状またはゲル状で用いられる。負極活物質、正極活物質の種類に応じて、電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。例えば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 などリチウム二次電池で常用される電解液の電解質が挙げられる。電解液の溶媒としては、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物類、リン酸エステル系化合物類、スルホラン系化合物類などが例示される。一般には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類が好適である。

20

【実施例】

【0034】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、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。実施例および比較例において電極および電池の特性の評価は以下の方法にて行った。

30

(1) 耐折り曲げ性：電極を幅3cm×長さ9cmに切り、長さ方向の真ん中(4.5cmの所)を直径1mmのステンレス棒を支えにして180°折り曲げたときの折り曲げ部分の塗膜の状態を、10枚の電極片についてテストする。10枚全てにひび割れまたは剥がれが全く生じていない場合を、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価する。

【0035】

(2)ピール強度：電極を上記(1)と同様な長方形に切り、これにテープ(セロテープ(登録商標)：ニチバン製、JIS Z 1522に規定)を貼り付け電極を固定し、テープを一気に剥離したときの強度(g/cm)を各10回づつ測定し、その平均値を求める。

40

(3)高温初期放電容量：後述の高温充放電サイクル特性時に測定される3サイクル目の放電容量である。

【0036】

(4)高温充放電サイクル特性：下記の方法で製造したコイン型電池を用いて60 雰囲気下、負極試験(実施例1、2、比較例1、2)においては、正極を金属リチウムとして0Vから1.2Vまで、正極試験(実施例3、4、比較例3)においては、負極を金属リチウムとして3Vから4.2Vまで、それぞれ0.1Cの定電流法によって3サイクル目の放電容量(単位=mAh/g(活物質当たり))と50サイクル目の放電容量(単位=mAh/g(活物質当たり))を測定する。高温充放電サイクル特性は、3サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合を百分率で表わした値である。この

50

値が大きいほど容量減が少なく、高温充放電特性に優っている。

【0037】

上記放電容量の測定に用いるコイン型電池は次のように製造する。すなわち、正極スラリーをアルミニウム箔（厚さ20 μm ）に、また負極スラリーを銅箔（厚さ18 μm ）にそれぞれドクターブレード法によって均一に塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で15分間乾燥機で乾燥し、さらに真空乾燥機にて5mmHg、120 $^{\circ}\text{C}$ で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が正極3.2g/cm³、負極1.3g/cm³となるように圧縮する。この電極を直径15mmの円形に切り抜き、直径18mm、厚さ25 μm の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、互いに活物質が対向し、外装容器底面に正極のアルミニウム箔または金属リチウムが接触するように配置し、さらに負極の銅箔または金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納する。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介させて外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池を製造する。電解液は、LiPF₆の1モル/リットル プロピレンカーボネート/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/メチルエチルカーボネート=20/20/20/20/20（20 $^{\circ}\text{C}$ での体積比）溶液を用いる。

10

【0038】

実施例1

化されたヒドロキシプロピルエーテル化澱粉をN-メチルピロリドン（以下、NMPということがある）に溶解して固形分濃度が3重量%の溶液を得た。ここで用いたヒドロキシプロピルエーテル化澱粉の2重量% NMP溶液の23 $^{\circ}\text{C}$ における溶液粘度を、B型粘度計「RB-80L」（東機産業株式会社製）で、ローターNo.2を用いて60rpmで測定したところ、65cPであった。上記澱粉とともに、バインダー組成物中に配合するスチレン-ブタジエン-ラジアルブロックコポリマーを次のように製造した。ジャケットと攪拌機の付いたステンレス製オートクレーブ重合反応器を窒素で十分に置換した後、シクロヘキサン6,000重量部、スチレン450重量部、1,3-ブタジエン150重量部、テトラメチルエチレンジアミン0.14容量部を仕込み、ジャケットに温水を通して内容物を70 $^{\circ}\text{C}$ とした。次いで、n-ブチルリチウム1.345重量部を添加して重合を開始した。重合終了後、1,3-ブタジエン850重量部をさらに添加して重合を継続し、ほぼ完全に重合させた後、カップリング剤として四塩化ケイ素0.52容量部を添加し、30分間反応させた。反応後、メタノール1.5容量部を添加し10分間攪拌し、内容物を反応器から取り出し、老化防止剤を添加した後スチームストリッピングに掛けて生成したブロックコポリマーを分離し、減圧乾燥に付した。かくしてラジアルブロックコポリマーが得られた。上記のように得られたスチレン-ブタジエン-ラジアルブロックコポリマーをNMPに溶解せしめ、ポリマー含有量13重量%のNMP溶液を得た。

20

30

【0039】

先に得た化されたヒドロキシプロピルエーテル化澱粉の3重量% NMP溶液（多糖類固形分として1部）、スチレン/ブタジエン-ラジアルブロックコポリマー13重量% NMP溶液（ポリマー固形分として2重量部）、MCMB（大阪ガスケミカル社製）97部にさらにNMPを加えて攪拌し、固形分濃度が51重量%のスラリーを調製した。ここで得られたスラリーを用いて、上記コイン型電池の製造方法の中で説明した方法により電極を得た。得られた電極を負極に、リチウム金属を正極に用いてリチウム二次電極を製造した。電極およびリチウム二次電池の特性を評価したところ表1の結果であった。

40

【0040】

比較例1

プルランをN-メチルピロリドンに溶解して固形分濃度が3重量%の溶液を得た。ここで用いたプルランの2重量% NMP溶液の23 $^{\circ}\text{C}$ における溶液粘度を、実施例1と同様の方法で測定したところ、60cPであった。また、ポリマーとして、市販のポリビニリデ

50

ンフルオライド（P V D F；呉羽化学工業（株）社製K F # 1 1 0 0）をN M Pに溶解せしめ、ポリマー含有量11重量%のN M P溶液を得た。先に得たプルランの3重量% N M P溶液（多糖類固形分として1重量部）、P V D Fの11重量% N M P溶液（ポリマー固形分として3重量部）、M C M B（大阪ガスケミカル社製）96重量部にさらにN M Pを加えて攪拌し、固形分濃度が51重量%のスラリーを調製した。ここで得られたスラリーを用いて、実施例1と同様にして負極電極を得、リチウム二次電池を製造した。リチウム二次電池の特性を評価したところ表1の結果であった。

【0041】

実施例2

ポリマーとして、アクリロニトリル - ブタジエンゴム（N B R；日本ゼオン（株）社製 N i p o l 1 0 4 2）をN M Pに溶解せしめ、ポリマー含有量8重量%のN M P溶液を得た。実施例1で用いたスチレン - ブタジエン・ラジアルブロックコポリマーのかわりに、上記のN B Rを用いた他は全く実施例1と同様にして、負極電極を得、リチウム二次電池を製造した。電極およびリチウム二次電池の特性を評価したところ表1の結果であった。

10

【0042】

比較例2

比較例1で用いたプルランのかわりに、ヒドロキシエチルセルロースを用いた他は比較例1と同様にして負極電極を得、リチウム二次電池を製造した。電極およびリチウム二次電池の特性を評価したところ表1の結果であった。

20

【0043】

【表1】

評価特性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
耐折り曲げ性	○	○	○	×
ピール強度(g/cm)	57	68	45	31
高温初期充放電容量(mAh/g)	319	315	320	305
高温充放電サイクル特性(%)	85	70	71	62

【0044】

実施例3

実施例1で得られた 化されたヒドロキシプロピルエーテル化澱粉のN M P溶液（固形分として0.5部）、実施例1で得られたブロックコポリマーのN M P溶液（固形分として1.2部）、活物質としてM C M Bの代りにコバルト酸リチウムを92部および導電剤としてカーボンブラック6.3部とを混合し、固形分が71重量%となるようにさらにN M Pを添加して、攪拌機にて均一なスラリーを得た。得られたスラリーを用いて上述の方法によって電極を作成した。得られた電極を正極に、リチウム金属を負極にしてリチウム二次電池を製造した。電極およびリチウム二次電池の特性を評価したところ表2の結果であった。

30

【0045】

削除

40

【0046】

実施例4

実施例2で用いられた 化されたヒドロキシプロピルエーテル化澱粉およびポリマーのN M P溶液を用いた他は実施例3と同様にして正極電極を得、リチウム二次電池を製造した。電極およびリチウム二次電池の特性を評価したところ表2の結果であった。

【0047】

比較例3

ヒドロキシエチルセルロースおよび、比較例1に記載のポリマーのN M P溶液を用いた他は、実施例3と同様にして正極電極を得、リチウム二次電池を製造した。電極およびリ

50

チウム二次電池の特性を評価したところ表2の結果であった。

【0048】

【表2】

評価特性	実施例		比較例
	3	4	3
耐折り曲げ性	○	○	×
ピール強度(g/cm)	75	63	14
高温初期充放電容量(mAh/g)	135	131	120
高温充放電サイクル特性(%)	84	73	64

10

【0049】

以上の結果から、有機液状物質と、該有機液状物質に溶解するヒドロキシアルキルエーテル化澱粉と、当該有機液状物質に溶解するポリマーを含有するバインダー組成物を用いて製造された電極を含むリチウム二次電池は、高温保存後であっても充放電サイクル容量を保持することが確認された。ヒドロキシアルキルエーテル化澱粉に代えて、セルロース類を用いた比較例では耐折り曲げ性やピール強度に劣る。このような電極は、生産ラインで不良電池の発生率が高くなり、生産効率の向上を阻害する。

フロントページの続き

審査官 吉田 安子

- (56)参考文献 特許第4240604(JP, B2)
特開平09-050824(JP, A)
特開平09-157474(JP, A)
特開平03-275701(JP, A)
特開平10-144298(JP, A)
特開2001-176516(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01M | 4/62 |
| C08L | 3/08 |
| H01M | 4/13 |