

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4258614号
(P4258614)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/62 (2006.01) HO 1 M 4/62 Z
 HO 1 M 4/02 (2006.01) HO 1 M 4/02 I O I
 HO 1 M 4/02

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-15839 (P2003-15839)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成15年1月24日(2003.1.24)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-227974 (P2004-227974A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成16年8月12日(2004.8.12)	(72) 発明者	森 英和
審査請求日	平成17年8月18日(2005.8.18)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	中山 昭
			東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	中村 勝也
			東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		審査官	富士 美香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用スラリー組成物、電極および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインダーと電極活物質と有機液状媒体とを含有してなる電極用スラリー組成物であつて、該バインダーが、1 - オレフィン由来の単量体単位80 ~ 93モル%と、
 一般式(1) : $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。) で表される化合物由来の単量体単位7 ~ 20モル%とを含有する幹ポリマー100重量部に対し、
 一般式(1) で表される化合物および、 - 不飽和ニトリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の単量体単位を含有する枝ポリマー10 ~ 80重量部がグラフトされてなるグラフトポリマーであるポリマーXを含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用、ニッケル水素二次電池電極用、又は電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。

【請求項2】

ポリマーXが、有機液状媒体に溶解または分散されており、その粒子径が1 μm以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池電極用、ニッケル水素二次電池電極用、又は電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。

【請求項3】

バインダーが、ガラス転移温度が - 80 ~ 0 度かつN - メチルピロリドン不溶分量が50重量%以上であるポリマーYをさらに含み、ポリマーXとポリマーYの含有量の割合が、重量比で5 : 1 ~ 1 : 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電

極用、ニッケル水素二次電池電極用、又は電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。

【請求項 4】

前記有機液状媒体に可溶なその他のポリマー Z をさらに含み、ポリマー X、ポリマー Y およびポリマー Z の含有量の割合が、 $(X + Z) : Y$ の重量比で 5 : 1 ~ 1 : 5 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の リチウムイオン二次電池電極用、ニッケル水素二次電池電極用、又は電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。

【請求項 5】

少なくともバインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してある電極であって、該バインダーが、1-オレフィン由来の単量体単位 80 ~ 93 モル%と、
 一般式 (1) : $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。) で表される化合物由来の単量体単位 7 ~ 20 モル%とを含有する幹ポリマー 100 重量部に対し、
 一般式 (1) で表される化合物および、
 - 不飽和ニトリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の単量体単位を含有する枝ポリマー 10 ~ 80 重量部がグラフトされてなるグラフトポリマーであるポリマー X を含有することを特徴とする リチウムイオン二次電池電極、ニッケル水素二次電池電極、又は電気化学キャパシタ電極。

【請求項 6】

バインダーが、ガラス転移温度が $-80 \sim 0$ でかつ N-メチルピロリドン不溶分量が 50 重量%以上であるポリマー Y をさらに含み、ポリマー X とポリマー Y の含有量の割合が、重量比で 5 : 1 ~ 1 : 5 である請求項 5 記載の リチウムイオン二次電池電極、ニッケル水素二次電池電極、又は電気化学キャパシタ電極。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の電極を有する リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、又は電気化学キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電極用スラリー組成物、それを用いて製造された電極および該電極を有する二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ノート型パソコンや携帯電話、PDA などの携帯端末の普及が著しい。そしてこれらの電源には、リチウムイオン二次電池などの二次電池が多用されている。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、これに伴い電池の高性能化、特に高容量化と充放電速度(レート特性)の向上が強く求められている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、正極と負極とをセパレーターを介して配置し、電解液とともに容器内に収納した構造を有する。電極(正極および負極)は、電極活物質(以下、単に活物質ということがある)と、必要に応じて導電付与剤などを二次電池電極用バインダーポリマー(以下、単にバインダーということがある)によりアルミニウムや銅などの集電体に結着させたものである。電極は、通常、バインダーを液状媒体に溶解または分散させ、これに活物質などを混合して得られる二次電池電極用スラリー組成物を集電体に塗布して、該液状媒体を乾燥などにより除去して、電極層として結着させて形成される。

【0004】

電池容量は、活物質の充填量に強く影響される。一方、レート特性は電子の移動の容易さに影響され、レート特性の向上にはカーボンなどの導電付与剤の増量が効果的である。電池という限られた空間内で活物質と導電付与剤とを増量するには、バインダー量を低減する必要がある。しかしながら、バインダー量を少なくすると活物質の結着性が損なわれるという問題があった。

【0005】

10

20

30

40

50

結着性に優れたバインダーとして、エチレン性不飽和ジカルボン酸単位やエチレン性不飽和酸無水物単位を有するアクリル系バインダーが提案されている（特許文献 1、2 参照）。しかしながら、これらのバインダーを用いて作成した電池はサイクル特性が十分でなく、繰り返し充放電により電池容量が低下したり、レート特性が悪化するという問題があった。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 6 - 2 2 3 8 3 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 3 2 5 7 6 6 号公報

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、結着性が良好なバインダーを含有する電極用スラリー組成物、および該バインダーを含有する電極層を有する電極を提供することである。また本発明の他の目的は、高容量でかつ良好なレート特性を有し、サイクル特性にも優れる二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、電解液溶媒に対する膨潤度の大きいバインダーを用いると、サイクル特性やレート特性が悪化する傾向があることを見出した。これは、バインダーが膨潤により結着力が次第に低下して集電体から活物質が剥離したり、バインダーが集電体を覆って電子の移動を妨げたりするためと考えられる。

20

【0009】

さらに本発明者らは、特定のグラフトポリマーが結着力に優れ、かつ電解液溶媒に対する膨潤度が低いこと、このポリマーを含む電極用スラリー組成物を用いて製造したリチウムイオン二次電池は高い電池容量と良好な充放電サイクル特性およびレート特性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】

かくして本発明によれば、バインダーと電極活物質と有機液状媒体とを含有してなる電極用スラリー組成物であって、該バインダーが、1 - オレフィン由来の単量体単位 80 ~ 93 モル%と、

30

一般式 (1) : $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。) で表される化合物由来の単量体単位 7 ~ 20 モル%とを含有する幹ポリマー 100 重量部に対し、

一般式 (1) で表される化合物および、不飽和ニトリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の単量体単位を含有する枝ポリマー 10 ~ 80 重量部がグラフトされてなるグラフトポリマーであるポリマー X を含有することを特徴とする電極用スラリー組成物が提供される。

ポリマー X は、前記有機液状媒体に溶解または分散されており、その粒子径が 1 μm 以下であることが好ましい。

40

【0011】

上記電極用スラリー組成物は、バインダーが、ガラス転移温度が - 80 ~ 0 でかつ N - メチルピロリドン不溶分量が 50 重量%以上であるポリマー Y をさらに含み、ポリマー X とポリマー Y の含有量の割合が、重量比で 5 : 1 ~ 1 : 5 であることが好ましく、また前記有機液状媒体に可溶なその他のポリマー Z をさらに含み、ポリマー X、ポリマー Y およびポリマー Z の含有量の割合が、(X + Z) : Y の重量比で 5 : 1 ~ 1 : 5 であることがより好ましい。

【0012】

また本発明によれば、少なくともバインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してある電極であって、該バインダーが、1 - オレフィン由来の単量体単位 80 ~ 9

50

3 モル%と、

一般式(1)： $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。) で表される化合物由来の単量体単位7～20モル%とを含有する幹ポリマー100重量部に対し、

一般式(1)で表される化合物および、不飽和ニトリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の単量体単位を含有する枝ポリマー10～80重量部がグラフトされてなるグラフトポリマーであるポリマーXを含有することを特徴とする電極が提供される。

上記電極は、バインダーが、ガラス転移温度が $-80 \sim 0$ でかつN-メチルピロリドン不溶分量が50重量%以上であるポリマーYをさらに含み、ポリマーXとポリマーYの含有量の割合が、重量比で5:1～1:5であることが好ましい。

10

【0013】

さらに本発明によれば、上記の電極を有する二次電池が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、1)電極用スラリー組成物、2)電極、3)二次電池に項分けして詳細に説明する。

1)電極用スラリー組成物

本発明の電極用スラリー組成物(以下、単に「スラリー組成物」と記すことがある。)は、電極活物質、これを集電体に結着するためのバインダーおよび有機液状媒体を含有してなる。

20

本発明のスラリー組成物におけるバインダーは、1-オレフィン由来の単量体単位80～93モル%と、

一般式(1)： $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。) で表される化合物由来の単量体単位7～20モル%とを含有する幹ポリマー100重量部に対し、

一般式(1)で表される化合物および、不飽和ニトリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物由来の単量体単位を含有する枝ポリマー10～80重量部がグラフトされてなるグラフトポリマーであるポリマーXを必須成分とするものである。

【0015】

30

幹ポリマー中の1-オレフィン由来の単量体単位の含有量は、幹ポリマーの全量に対して80～93モル%、好ましくは83～90モル%である。1-オレフィン単位の含有量が少なすぎると電解液に対する膨潤度が大きくなるため、結着持続性が劣りサイクル特性が低下する。逆に、多すぎると活物質の結着性が劣る。

【0016】

幹ポリマーは、1-オレフィン由来の単量体単位の他に、前記一般式(1)で表される化合物由来の単量体単位を有する。

一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、通常1～10、好ましくは1～3、より好ましくは1である。

R^2 は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。炭化水素基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基などが挙げられる。中でもアルキル基が好ましく、その炭素数は、より好ましくは1～10、特に好ましくは1～3である。

40

【0017】

上記の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、水酸基、アミノ基、アルコキシル基、スルホン基、アリアル基などが挙げられる。

【0018】

幹ポリマー中の、一般式(1)で表される化合物由来の単量体単位の含有量は7～20モル%、好ましくは10～15モル%である。一般式(1)で表される化合物由来の単量体単位の含有量が少なすぎると活物質の結着性が劣るとともに、スラリー組成物を集電体へ塗布する際に均一に塗布することが困難になる。逆に、過度に多い場合でも、かえって活

50

物質の結着性は低下する。さらに、電解液に対する膨潤度も大きくなる傾向がある。

【0019】

幹ポリマーの分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量(Mw)の値が、20万～80万であることが好ましい。Mwがこの範囲であると、粒子径が小さく、結着性が良好なグラフトポリマーを得ることが容易になる。

【0020】

幹ポリマーの製法は特に限定されない。例えば、1-オレフィンと一般式(1)で表される化合物を、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、溶液重合法または塊状重合法などの公知の重合法により共重合して得ることができる。1-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられ、中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数が2～4の1-オレフィンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

【0021】

また、例えば、ブタジエンなどの共役ジエン類を原料単量体の一部として用いて得られた重合体を水素化することにより1-オレフィン単位由来の構造を有するようにしてもよい。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-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-ペンタジエンなどが挙げられる。

上記の1-オレフィンおよび共役ジエンは、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0022】

一般式(1)で表される化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；

【0023】

アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアルキル基に置換基を有するアクリル酸エステル；メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸ベンジルなどのアルキル基に置換基を有するメタクリル酸エステル；などが挙げられる。

中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピルなどのアクリル酸アルキルエステルや、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピルなどのメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0024】

上記の一般式(1)で表される化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。また、幹ポリマーはランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

【0025】

ポリマーXは、上記の幹ポリマーに、一般式(1)で表される化合物および、不飽和ニトリル化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物(以下、グラフトモノマーということがある)由来の単量体単位を含有する枝ポリマー10～80重量部がグラフトされたグラフトポリマーである。

一般式(1)で表される化合物としては前記の幹ポリマーに用いられる単量体として例示

10

20

30

40

50

したものをいずれも用いることができる。また、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを挙げることができる。グラフトモノマーは、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0026】

枝ポリマーの量は、幹ポリマー100重量部に対して10~80重量部、好ましくは15~60重量部、より好ましくは20~50重量部である。枝ポリマーの量がこの範囲であると、電解液に対する膨潤性が低く、かつスラリー組成物に用いる有機液状媒体に対し均一に分散または溶解し得るグラフトポリマーを得ることができる。

【0027】

枝ポリマーの分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量(Mw)の値が、1万~20万であることが好ましい。Mwがこの範囲であると、得られるグラフトポリマーは結着性が良好で、かつスラリー組成物に用いる有機液状媒体に対し均一に分散または溶解させることができる。

【0028】

ポリマーXの製法は特に限定されない。例えば、幹ポリマーの存在下にグラフトモノマーを乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、溶液重合法または塊状重合法などの公知の重合法により重合することで連鎖移動反応によりグラフトポリマーを得ることができる。

【0029】

また、幹ポリマー中にラジカルやイオンを発生できる官能基を導入し、該官能基からグラフトモノマーの重合反応を開始させることによりグラフトポリマーを得ることもできる。

【0030】

さらに、グラフトモノマーを公知の重合法により重合して得た枝ポリマーを、ラジカル付加反応などにより幹ポリマーに付加させてもよい。この場合は、枝ポリマーの一部がグラフトされていない状態で残存していても、そのままポリマーXとして用いることができる。具体的には、特公平6-51767号公報などに記載された方法によってグラフトポリマーを製造することができる。

【0031】

ポリマーXは、本発明の効果を損なわない範囲において、幹ポリマーまたは枝ポリマーの単量体単位として、その他の共重合可能な単量体由来の単量体単位を含有していてもよい。

上記共重合可能な単量体としては、例えば、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；が挙げられる。

これらの単量体は2種以上併用してもよく、これらの単量体単位の含有量の合計はポリマーXの全量に対し15モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0032】

ポリマーXは電解液溶媒に対する膨潤度が小さいものが好ましい。電解液溶媒に対する膨潤度は、好ましくは4倍以下、より好ましくは3倍以下である。膨潤度が大きすぎると、繰り返し充放電により結着性が低下して、サイクル特性が悪化する場合がある。

ポリマーの電解液溶媒に対する膨潤度は、以下の方法で測定できる。まず常法によりポリマーのキャストフィルムを作成して重量を測定した後、温度60℃の電解液溶媒中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーで拭きとってすぐに重量を測定し、(浸漬後重量)/(浸漬前重量)の値として電解液溶媒膨潤度が求められる。

10

20

30

40

50

。電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの5種の溶媒を等量ずつ混合した混合溶媒を用いる。混合溶媒を用いることで、汎用される電解液溶媒であるカーボネート類に対する膨潤度を測定できる。

【0033】

ポリマーXは後述する有機液状媒体に溶解または分散して用いる。分散状態にあるときのポリマーXの粒子径は、好ましくは1 μm以下、より好ましくは0.5 μm以下である。ポリマーXを溶解または微粒子状に分散させて用いると、結着性とスラリーの流動性に優れる。

ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

10

【0034】

ポリマーXを有機液状媒体に溶解または分散させる方法は特に限定されない。具体的には、乳化重合や懸濁重合などで製造したポリマーXの水分散液を、有機液状媒体と分散媒交換を行う方法が挙げられる。

【0035】

また、ポリマーXがペレット、パウダーなどの固体である場合は、ポリマーXと有機液状媒体を混合し、得られた混合液を加熱してポリマーXを溶解させて一旦均一な溶液とし、次いでこの混合液をスラリー組成物を製造する温度まで冷却する方法が挙げられる。この方法によれば、ポリマーXを有機液状媒体に溶解させやすくなり、また、ポリマーXが有機液状媒体に不溶な場合でもポリマーXの粒子径を容易に調節できるので好ましい。

20

【0036】

本発明の電極用スラリー組成物において、ポリマーXは単独でバインダーとして用いることができるが、他のポリマーと併用してもよい。ポリマーXと併用できるポリマーは特に限定されないが、好ましいポリマーとしては、ガラス転移温度(Tg)が-80~0であり、かつN-メチルピロリドン(以下、NMPと記すことがある。)に対する不溶分量が50重量%以上であるポリマーYが挙げられる。

【0037】

ポリマーXとポリマーYの量の割合は特に限定されないが、X:Yの重量比で好ましくは1:5~5:1、より好ましくは3:1~1:3である。ポリマーYを併用することにより、結着性とレート特性のバランスをさらに向上させることができる。また、電極の柔軟性が増し、活物質の剥離を防止することができる。

30

【0038】

ポリマーYのTgは、通常-80~0、好ましくは-60~-5、より好ましくは-50~-10である。Tgが高すぎると、電極の柔軟性が低下し、充放電を繰り返した際に活物質の集電体からの剥離が起きやすくなる。また、Tgが低すぎると電池容量の低下を招く場合がある。

【0039】

ポリマーYを構成する単量体としては、特に限定はなく、ポリマーXを構成する単量体として例示したものをいずれも用いることができる。中でも、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、 α -不飽和ニトリル化合物、エチレン性不飽和モノカルボン酸および共役ジエンが好ましい。

40

【0040】

また、ポリマーYは電極用スラリー組成物に用いられる液状媒体や電解液に溶解しにくいものであることが好ましい。汎用される有機液状媒体であるNMPに対するポリマーYの不溶分は、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。NMP不溶分量が過度に小さいと活物質の結着持続性が低下し、繰り返し充放電による容量減が起こる場合がある。

【0041】

ポリマーYが上記範囲のNMP不溶分量を含有するためには、多官能エチレン性不飽和単

50

量体を単量体成分に加えて架橋重合体を形成させることが好ましい。多官能エチレン性不飽和単量体の使用量は、ポリマー Y 製造のための全単量体使用量に対して、通常、0.3 ~ 5 重量%、好ましくは 0.5 ~ 3 重量%である。

【0042】

多官能エチレン性不飽和単量体の例としては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；が挙げられる。

10

また、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類を共重合させたポリマーを用いる場合は、重合温度、重合転化率および分子量調整剤の量などの重合反応条件を適宜調整することにより架橋ポリマーとすることができる。

【0043】

上記の各特性を備えたポリマー Y の例としては、アクリル酸 2-エチルヘキシル/メタクリル酸/メタクリロニトリル/ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル/アクリロニトリル/ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル/アクリル酸/トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などのアクリルゴム；アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル/ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム；が挙げられる。中でも、アクリルゴム

20

が特に好ましい。

【0044】

ポリマー Y の粒子径は、好ましくは 0.005 ~ 1000 μm 、より好ましくは 0.01 ~ 100 μm 、特に好ましくは 0.05 ~ 10 μm である。粒子径が大きすぎるとバインダーとして必要な量が多くなりすぎ、電極の内部抵抗が増加する。逆に、粒子径が小さすぎると活物質の表面を覆い隠して電池反応を阻害する場合がある。

【0045】

ポリマー Y の製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により重合して得ることができるが、乳化重合法で製造することが、有機液状媒体に分散したときの粒子径の制御が容易であるので好ましい。

30

【0046】

本発明のスラリー組成物におけるバインダーとして、ポリマー X、ポリマー Y 以外のポリマーを併用してもよい。そのような任意のポリマー成分としては、スラリー組成物に用いる有機液状媒体に可溶性ポリマー Z が好ましく、具体的には、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体およびその水素化物、エチレン/アクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル/メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、ブタジエンゴム、エチレン/プロピレン/非共役ジエン三元共重合体 (EPDM)、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などが挙げられ、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル/メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体が特に好ましい。

40

【0047】

ポリマー Z は、有機液状媒体の 5 重量% 溶液としたときの粘度が 100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であるものが好ましく、300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であるものがより好ましい。このようなポリマー Z を併用することによりスラリー組成物の流動性を改良することができる。

【0048】

ポリマー Z の含有量は特に限定されないが、(X + Z) : Y の重量比で、1 : 5 ~ 5 : 1 が好ましく、1 : 3 ~ 3 : 1 がより好ましく、1 : 2 ~ 2 : 1 が特に好ましい。ポリマー Z の配合量を過度に大きくすると、結着性が低下する場合がある。

【0049】

50

本発明における全バインダーの量は、活物質100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.2～4重量部、特に好ましくは0.5～3重量部である。全バインダー量が少なすぎると電極から活物質が脱落しやすくなるおそれがあり、逆に多すぎると活物質がバインダーに覆い隠されて電池反応が阻害される可能性がある。

【0050】

本発明のスラリー組成物では、ポリマーXを有機液状媒体に溶解または分散させて用いる。

有機液状媒体は、ポリマーXを溶解または微粒子状に分散させることができるものであれば特に制限されないが、ポリマーYを併用する場合には、ポリマーYが溶解しないものが好ましい。具体的には、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。中でもN-メチルピロリドンが、集電体への塗布性やポリマーXの分散性が良好なので特に好ましい。

10

【0051】

有機液状媒体の量は、バインダーや後述する活物質および導電付与剤の種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。バインダー、活物質および導電付与剤を合わせた固形分の濃度は、好ましくは50～95重量%、より好ましくは70～90重量%である。

【0052】

本発明のスラリー組成物に用いられる活物質は、電池の種類により適宜選択される。本発明のスラリー組成物は、正極、負極のいずれにも使用することができ、正極に使用するのが好ましく、リチウムイオン二次電池の正極に用いるのがより好ましい。

20

リチウムイオン二次電池に用いる場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。正極活物質としては、例えば、 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； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 などの遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物；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を用いることもできる。

【0053】

また、負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾ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、ポリアセチレン等の導電性高分子などが挙げられる。活物質の形状や大きさについては特に制限はなく、機械的改質法により表面に導電付与剤を付着させたものも使用できる。

30

【0054】

また、本発明のスラリー組成物は、電気化学キャパシタの電極にも用いることができる。電気化学キャパシタに用いる場合、活物質は、通常電気化学キャパシタで使用されるものであれば、いずれも用いることができる。正極および負極の活物質としては、例えば、活性炭が挙げられる。

【0055】

本発明のスラリー組成物には、必要に応じて導電付与剤が添加される。導電付与剤としては、リチウムイオン二次電池ではグラファイト、活性炭などのカーボンが用いられる。ニッケル水素二次電池で用いられる導電付与剤は、正極では酸化コバルト、負極ではニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボンなどを挙げることができる。

40

上記両電池において、カーボンとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン類を挙げることができる。中でも、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。

導電付与剤の使用量は、活物質100重量部あたり、通常、1～20重量部、好ましくは2～10重量部である。

【0056】

本発明のスラリー組成物には、その他必要に応じて粘度調整剤、流動化剤などを添加して

50

もよい。

【0057】

本発明のスラリー組成物は、前記各成分を混合して製造される。混合方法および混合順序は特に限定されない。例えば、ポリマーXを有機液状媒体に溶解または分散させた溶液（分散液）に、ポリマーYを有機液状媒体に分散した分散液と活物質と導電付与剤とを加え、必要に応じさらにポリマーZを有機液状媒体に溶解させた溶液を加えて、混合機により混合して製造できる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、らい漬機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

【0058】

2) 電極

本発明の電極は、少なくとも上記のバインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してあるものである。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。リチウムイオン二次電池では、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属が挙げられ、特に正極にアルミニウムを、負極に銅を用いた場合、本発明のスラリー組成物の効果が最もよく現れる。リチウムイオン二次電池の集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

ニッケル水素二次電池の集電体としては、パンチングメタル、エキスパンドメタル、金網、発泡金属、網状金属繊維焼結体、金属メッキ樹脂板などを用いることができる。

【0059】

本発明の電極は、集電体に、本発明の電極用スラリー組成物を塗布し、乾燥することにより、バインダーおよび活物質、さらに必要に応じ加えられた導電付与剤、増粘剤などを含有する電極層を結着させることで製造することができる。

【0060】

スラリー組成物の集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布するスラリー量も特に制限されないが、有機液状媒体を乾燥して除去した後に形成される、活物質、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる量が一般的である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥速度は、通常は応力集中によって電極層に亀裂が入ったり、電極層が集電体から剥離したりしない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体が除去できるように調整する。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0061】

3) 二次電池

本発明の二次電池は、上記の電極を有するものである。二次電池としては、リチウムイオン二次電池やニッケル水素二次電池が挙げられ、リチウムイオン二次電池が好ましい。

二次電池は、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを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。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、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。

【0062】

電解液は、通常の二次電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、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選択すればよい。

【0063】

10

20

30

40

50

リチウムイオン二次電池の電解質としては、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{S}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0064】

これらの電解質を溶解させる媒体（電解質溶媒）は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； - ブチロラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2 - ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2 - エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類等が挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。

また、ニッケル水素二次電池の電解質としては、例えば、従来公知の濃度が5モル/リットル以上の水酸化カリウム水溶液を使用することができる。

【0065】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準である。

実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

【0066】

(1) ポリマーの電解液溶媒膨潤度

ポリマー0.2gをN-メチルピロリドン(NMP)10ミリリットルに溶解または分散させた液をポリテトラフルオロエチレン製シートにキャストし、乾燥してキャストフィルムを得る。このキャストフィルム 4cm^2 を切り取って重量を測定した後、温度60の電解液溶媒中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーで拭きとってすぐに重量を測定し、(浸漬後重量)/(浸漬前重量)の値を電解液溶媒膨潤度とした。なお、電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの5種の溶媒を20での体積比で1:1:1:1:1の割合で混合した混合溶媒を用いた。

【0067】

(2) ポリマーのNMP不溶分量

ポリマー0.2gをNMP20ミリリットルに60で72時間浸漬した後、80メッシュの篩で濾過し、篩上の成分を乾燥して重量を求める。この求められた重量の、浸漬前のポリマー重量(0.2g)に対する百分率で示した値を、NMP不溶分量とした。

【0068】

(3) ポリマーの粒子径

粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

【0069】

(4)ピール強度

正極の製造

正極用スラリーをアルミニウム箔(厚さ $20\mu\text{m}$)にドクターブレード法によって均一に塗布し、120で45分間乾燥機で乾燥した。さらに真空乾燥機にて0.6kPa、120で2時間減圧乾燥した後、二軸のロールプレスによって電極密度が $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧縮して正極を得た。

負極の製造

負極用スラリーを銅箔(厚さ $18\mu\text{m}$)にドクターブレード法によって均一に塗布し、正極と同様の条件で乾燥した。二軸のロールプレスによって電極密度が $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧縮して負極を得た。

10

20

30

40

50

ピール強度の測定

上記の方法で得た電極（正極または負極）を幅 2.5 cm × 長さ 10 cm の矩形に切り、電極表面にセロハンテープを貼り付け、電極を固定し、テープを 50 mm / 分の速度で 180° 方向に剥離したときの強度（N / cm）を 10 回測定し、その平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

【0070】

(5) 電池容量リチウムイオン二次電池（正極評価用）の製造

正極評価では、負極としては金属リチウムを用いた。

上記（4）に記す方法で製造した正極を直径 15 mm の円形に切り抜き、直径 18 mm、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、負極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレーターとは反対側の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 20 mm、高さ 1.8 mm、ステンレス鋼厚さ 0.25 mm）中に収納した。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して外装容器に厚さ 0.2 mm 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 20 mm、厚さ約 2 mm のコイン型電池（正極評価用）を製造した。電解液はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 20 での体積比で 1 : 2 の割合で混合した混合液に $LiPF_6$ を 1 モル / リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

【0071】

リチウムイオン電池（負極評価用）の製造

負極評価では、正極としては金属リチウムを用いた。

上記（4）に記す方法で製造した負極を直径 15 mm の円形に切り抜き、セパレーターを介在させて、正極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレーターとは反対側の金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れコイン型外装容器中に収納し、後の工程は正極評価用電池と同様にしてコイン型電池（負極評価用）を製造した。なお、セパレーターおよびコイン型外装容器も、正極評価用と同種のものを用いた。

電池容量の測定

上記の方法で製造したコイン型電池を用いて、正極の評価においては 3 V から 4.2 V まで、負極の評価においては 0 V から 1.2 V まで、所定の温度で 0.1 C の定電流法によって測定した 3 サイクル目の放電容量（初期放電容量）として電池容量を求めた。単位は mAh / g（活物質当たり）である。

【0072】

(6) 充放電サイクル特性

初期放電容量の測定と同様にして 3 サイクル目および 50 サイクル目の放電容量を測定し、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算出した。この値が大きいほど容量減が少ないことを示す。

【0073】

(7) 充放電レート特性

測定条件を、定電流量を 1 C に変更したほかは、初期放電容量の測定と同様に各定電流量における 3 サイクル目の放電容量を測定した。3 サイクル目における 0.1 C での放電容量に対する 1 C での放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど、高速充放電が可能であることを示す。

【0074】

実施例および比較例で用いたポリマー X, Y, Z 各成分の溶液または分散液は下記の方法により製造した。

【0075】

ポリマー溶液 X - 1

ステンレス製オートクレーブに、純水 2500 部を入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール 25 部を溶解させた。この中に、幹ポリマーとしてエチレン / アクリル酸エチ

10

20

30

40

50

ル共重合体（E/E A コポリマー：アクリル酸エチル単位 15 モル%）700 部を入れ、攪拌して分散させた。

これとは別に、ベンゾイルペルオキシド 1.5 部と t - ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート 6 部とを、メタクリル酸メチル 220 部とアクリロニトリル 80 部とからなるグラフトモノマー混合物に溶解させ、この単量体混合物を前記オートクレーブ中に投入攪拌した。

次いで、オートクレーブを 60 に昇温して 2 時間攪拌した後、温度を 80 に上げ、7 時間攪拌を継続して重合を完結させることで幹ポリマーと枝ポリマーの混合物を得た。得られたポリマー混合物を水洗、乾燥した後に、ラボプラストミル（東洋精機製作所社製：B - 75）を用いて 180、50 rpm で 10 分間混練して、グラフトポリマーを得た。

【0076】

こうして得たグラフトポリマー 8 部と NMP 92 部を混合し、140 に加熱してポリマーを溶解した。次いでこの溶液を攪拌しながら室温まで冷却して 8% ポリマー溶液 X - 1 を得た。得られたポリマーの組成および電解液膨潤度を表 1 に示す。

【0077】

【表 1】

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
ポリマーXの種類	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-2	X-6	X-7	X-8
幹ポリマー(E/EAコポリマー)									
エチレン/アクリル酸エチル(モル比)	85/15	85/15	87/13	87/13	89/11	85/15	89/11	93.5/6.5	85/15
幹ポリマー量(部)	700	700	700	800	800	700	900	700	500
グラフトモノマー量(部)									
メタクリル酸メチル	220	200	220	180	180	200	80	220	400
アクリロニトリル	80	80	0	0	0	80	0	80	100
アクリル酸ブチル	0	0	80	20	20	0	20	0	0
メタクリル酸	0	20	0	0	0	20	0	0	0
枝ポリマー/幹ポリマー(重量%)	43	43	25	25	25	43	8.7	43	100
ポリマーX成分の電解液溶媒膨潤度	2.3	2.6	2.1	2.1	2.0	2.6	2.1	2.0	5.1
ポリマーX成分の粒子径(μm)	溶解	0.05	0.1	0.12	0.2	0.05	0.3	1.2	溶解
電極特性									
電極種	正極	正極	正極	正極	正極	負極	正極	正極	正極
ピール強度(N/cm)	0.28	0.24	0.22	0.22	0.2	0.24	0.12	0.11	0.2
電池特性									
電池容量(mAh/g)	144	142	144	142	143	320	122	121	138
充放電サイクル特性(%)	66	64	62	62	60	62	36	34	32
充放電レート特性(%)	49	48	42	44	42	41	22	21	22

【0078】

ポリマー分散体（または溶液）X - 2 ~ X - 8

表 1 に示す E / E A コポリマーおよびグラフトモノマーを用いた他は、ポリマー溶液 X - 1 と同様にしてポリマー分散体 X - 2 ~ X - 7 およびポリマー溶液 X - 8 を得た。

【0079】

ポリマー分散体 Y - 1

乳化重合で製造したアクリルゴムラテックス（アクリル酸 2 - エチルヘキシル単位 72%、メタクリル酸単位 7%、アタクリロニトリル単位 20%、エチレングリコールジメタクリレート単位 1%：NMP 不溶分量 85%、ガラス転移温度 - 47）8 部（固形分基準）に NMP 92 部を加え、水分を減圧除去して 8% ポリマー分散体 Y - 1 を得た。

【0080】

ポリマー分散体 Y - 2

乳化重合で製造したアクリルゴムラテックス（アクリル酸 2 - エチルヘキシル単位 78%、メタクリル酸単位 2%、アタクリロニトリル単位 18%、トリメチロールプロパントリメタクリレート単位 2%、NMP 不溶分量 89%、ガラス転移温度 - 49）8 部（固形分基準）に NMP 92 部を加え、水分を減圧除去して 8% ポリマー分散体 Y - 2 を得た。

【0081】

ポリマー溶液 Z - 1

懸濁重合で製造したアクリロニトリル/メタクリル酸共重合体（アクリロニトリル単位 9 8 モル%、メタクリル酸単位 2 モル%）8 部を NMP 9 2 部に溶解し、8 % ポリマー溶液 Z - 1 を得た。

【0082】

ポリマー溶液 Z - 2

懸濁重合で製造したアクリロニトリル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体（アクリロニトリル単位 8 9 モル%、メタクリル酸メチル単位 1 0 モル%、メタクリル酸単位 1 モル%）8 部を NMP 9 2 部に溶解し、8 % ポリマー溶液 Z - 2 を得た。

【0083】

ポリマー溶液 Z - 3

呉羽化学社製ポリフッ化ビニリデン（PVDF）# 1 1 0 0 8 部を NMP 9 2 部に溶解し、8 % ポリマー溶液 Z - 3 を得た。

【0084】

実施例 1

8 % ポリマー分散体 X - 1 を 1 2 . 5 部、活物質としてコバルト酸リチウムを 1 0 0 部、導電付与剤としてアセチレンブラック（電気化学社製：HS - 1 0 0）を 3 部、混合した。これに固形分が 7 7 % となるようにさらに NMP を添加し、プラネタリーミキサーで攪拌・混合して均一な正極用スラリーを得た。このスラリーを用いて正極電極およびリチウムイオン二次電池を作製した。電極のピール強度ならびにリチウムイオン二次電池の 2 5 で測定した電池容量、充放電サイクル特性および充放電レート特性を測定した結果を表 1 に示す。

【0085】

実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 3

ポリマーとして表 1 に示すものを用いたほかは、実施例 1 と同様に各種特性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0086】

実施例 6

8 % ポリマー分散体 X - 2 を 5 0 部と、活物質として MCMB 9 6 部とを混合した。これに固形分が 6 7 % となるようにさらに NMP を添加して、攪拌・混合して均一な負極用スラリーを得た。このスラリーを用いて負極電極を作製した。実施例 1 と同様に各種特性を測定した結果を表 1 に示す。

【0087】

実施例 7

8 % ポリマー分散体 X - 1 を 2 . 5 部、8 % ポリマー分散体 Y - 1 を 5 部、8 % ポリマー溶液 Z - 1 を 2 . 5 部、活物質としてコバルト酸リチウムを 1 0 0 部、導電付与剤としてアセチレンブラック（HS - 1 0 0）を 5 部、混合した。これに固形分が 7 5 % となるようにさらに NMP を添加し、プラネタリーミキサーで攪拌・混合して均一な正極用スラリーを得た。このスラリーを用いて正極電極およびリチウムイオン二次電池を作製した。電極のピール強度およびリチウムイオン二次電池の 6 0 で測定した電池容量、充放電サイクル特性ならびに充放電レート特性を測定した結果を表 2 に示す。

【0088】

【表 2】

10

20

30

40

	実施例											比較例 4
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
ポリマーX成分	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-2	X-2	X-1	X-5	X-1	X-8	
種類												
使用部数*	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	2.5	
電解液溶媒膨潤度	2.3	2.6	2.1	2.1	2.0	2.6	2.6	2.3	2.0	2.3	5.1	
ポリマーY成分	Y-1	Y-2	Y-2	Y-2	Y-1							
種類												
使用部数*	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
ポリマーZ成分	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-2	Z-3	-	Z-1	
種類												
使用部数*	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	2.5	
電極特性												
ピール強度(N/cm)	0.33	0.32	0.31	0.30	0.30	0.33	0.30	0.31	0.31	0.30	0.30	
電池特性												
電池容量(mAh/g)	144	142	142	141	141	143	142	140	139	140	132	
充放電サイクル特性(%)	65	66	62	60	61	65	63	62	61	66	32	
充放電レート特性(%)	44	40	43	40	42	42	44	42	41	44	30	

*使用部数は全て8%分散液または8%溶液としての量

【0089】

実施例8～16、比較例4

ポリマーとして表2に示すものを用いたほかは、実施例7と同様に各種特性を測定した。結果を表2に示す。

【0090】

電解液溶媒に対する膨潤度が小さく、かつ結着性に優れたポリマーを含有する本発明のスラリーを用いて製造された電極は、ピール強度が大きく、高い結着性能を示した。また、この電極を有するリチウムイオン二次電池は、高い電池容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れるものであった(実施例1～16)。

一方、枝ポリマーの割合が少な過ぎるグラフトポリマーや、幹ポリマー中のアクリル酸エチル単位が少ないグラフトポリマーは、バインダーとして用いた場合の結着性が低い(比較例1, 2)。そのため、これらを用いた電極を有するリチウムイオン二次電池は、電池容量、サイクル特性、レート特性のいずれにおいても本発明品に比べ劣る。

また、枝ポリマーの割合が多過ぎるポリマーは、結着性は良好であるが、電解液溶媒に対する膨潤性が大きい(比較例3, 4)。そのため、これらを用いた電極を有するリチウムイオン二次電池は、電池容量(初期放電容量)は大きいですが、サイクル特性、レート特性が本発明品に比べ劣るものであった。

【0091】

【発明の効果】

本発明の電極用スラリー組成物を用いると、電解液に対するバインダーの膨潤性が低いので、活物質の結着性に優れた電極が得られる。この電極は各種電池や電気化学キャパシタなどの電極として好適に使用できる。

特にリチウムイオン二次電池の正極用として優れており、この電極を備えたりチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れる。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 231977 (JP, A)
特開平06 - 325766 (JP, A)
特開平11 - 329445 (JP, A)
特開2000 - 251897 (JP, A)
国際公開第02 / 039518 (WO, A1)
特開2000 - 285924 (JP, A)
特開2002 - 246029 (JP, A)
特表2000 - 507996 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40