

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7271240号
(P7271240)

(45)発行日 令和5年5月11日(2023.5.11)

(24)登録日 令和5年4月28日(2023.4.28)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
C 0 8 L	29/14 (2006.01)	C 0 8 L	29/14	
C 0 8 L	27/16 (2006.01)	C 0 8 L	27/16	

請求項の数 6 (全17頁)

(21)出願番号	特願2019-46150(P2019-46150)	(73)特許権者	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成31年3月13日(2019.3.13)	(74)代理人	110000914 弁理士法人W i s e P l u s
(65)公開番号	特開2019-160798(P2019-160798 A)	(72)発明者	浅羽 祐太郎 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
(43)公開日	令和1年9月19日(2019.9.19)	審査官	多田 達也
審査請求日	令和3年12月22日(2021.12.22)		
(31)優先権主張番号	特願2018-45514(P2018-45514)		
(32)優先日	平成30年3月13日(2018.3.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

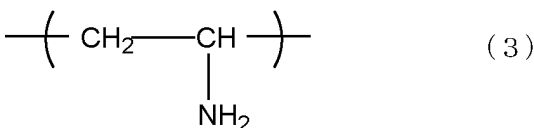
(54)【発明の名称】 二次電池電極用組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質、バインダー及び有機溶媒を含有する二次電池電極用組成物であって、前記バインダーは、ポリビニルアセタール樹脂を含有し、前記ポリビニルアセタール樹脂は、アルキレンオキシド基を有する構成単位及び下記式(3)で表されるアミノ基を有する構成単位を含む、又は、下記式(3)で表されるアミノ基を有する構成単位を含み、前記アルキレンオキシド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量が0.01~14モル%であり、水酸基量が30~70モル%、重合度が250~4000であることを特徴とする二次電池電極用組成物。

【化1】



【請求項2】

ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基量が20~70モル%であることを特徴とする請求項1記載の二次電池電極用組成物。

【請求項3】

ポリビニルアセタール樹脂は、アセチル基量が15モル%以下であることを特徴とする請

求項 1 又は 2 記載の二次電池電極用組成物。

【請求項 4】

ポリビニルアセタール樹脂を活物質 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部含有することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の二次電池電極用組成物。

【請求項 5】

更に、ポリフッ化ビニリデン樹脂を含有することを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の二次電池電極用組成物。

【請求項 6】

請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の二次電池電極用組成物を用いてなることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質の分散性、接着性に優れるとともに、吸湿による電池の劣化、故障を防ぐことができ、高容量の二次電池を作製することが可能な二次電池電極用組成物、及び、該二次電池電極用組成物を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器の普及に伴い、移動用電源としての二次電池の需要が急増している。また、このような二次電池に対する小型化、軽量化、高エネルギー密度化の要求は非常に高い。

このように、繰り返し充放電が可能な二次電池としては、従来、鉛電池、ニッケル - カドミウム電池等の水溶系電池が主流であるが、これらの水溶系電池は、充放電特性は優れているが、電池重量やエネルギー密度の点では、携帯型電子機器の移動用電源として充分満足できる特性を有しているとはいえない。

【0003】

そこで、二次電池として、リチウム又はリチウム合金を負極電極に用いたリチウム二次電池の研究開発が盛んに行われている。このリチウム二次電池は、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量であるという優れた特徴を有している。

リチウム二次電池の電極は、通常、活物質とバインダーを溶媒と共に混練し、活物質を分散させてスラリーとした後、このスラリーをドクターブレード法等によって集電体上に塗布し乾燥して薄膜化することにより形成されている。

【0004】

現在、特に、リチウム二次電池の電極用のバインダーとして最も広範に用いられているのが、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) に代表されるフッ素系樹脂である。

しかしながら、フッ素系樹脂をバインダーとして用いた場合、可撓性を有する薄膜を作製可能な一方で、集電体と活物質の結着性が劣るため、電池製造工程時に活物質の一部又は全部が集電体から剥離、脱落する恐れがあった。また、電池の充放電が行われる際、活物質内ではリチウムイオンの挿入、放出が繰り返され、それに伴い、集電体から活物質の剥離、脱落の問題が起こり得るという問題もあった。

【0005】

このような問題を解決するため、PVDF 以外のバインダーを使用することも試みられている。しかしながら、従来の樹脂を用いた場合、電極に電圧を負荷した際に、樹脂の分解や劣化が生じてしまうという問題が新たに生じていた。このような樹脂の劣化が生じた場合は、充放電容量が低下したり、電極の剥離が発生したりするという問題が生じていた。

【0006】

これに対して、特許文献 1 には、酸性官能基含有モノマー及びアミド基含有モノマーの共重合体からなる非水二次電池用バインダーが記載されている。

しかしながら、このようなバインダーを使用する場合、活物質の分散性が低くなり、電極用組成物の粘度が高くなることから、ペースト濾過に時間を要し工程時間が長くなるとと

10

20

30

40

50

もに、塗工時に塗工むらが発生しやすいものとなっていた。また、電極中の活物質密度が低下することから、得られる電池の容量が不十分なものとなっていた。

更に、このような樹脂を用いた場合、電極の柔軟性が低いものとなり、ひび割れや、集電体からの剥がれが発生するため、電池耐久性の低下を招くという問題があった。

【0007】

特許文献2には、所定量の芳香族ビニル単位、ニトリル基単位、親水性基単位及び直鎖アルキレン単位を含有する二次電池正極用バインダーの組成物が開示されている。

しかしながら、このような組成物を用いた場合でも、活物質の分散性が低くなり、電極用組成物の粘度が高くなることから、ペースト濾過に時間を要し工程時間が長くなるとともに、塗工時に塗工むらが発生しやすいものとなっていた。また、含水率が高い状態で電極用組成物を調製すると、水分の影響で電池内部から酸性ガスが発生し、電池の膨張や発火、爆発を誘発する恐れがある。

更に、電極中の活物質密度が低下することから、得られる電池の容量が不十分なものとなっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特許第5708872号公報
特開2013-179040号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、活物質の分散性、接着性に優れるとともに、吸湿による電池の劣化、故障を防ぐことができ、高容量の二次電池を作製することが可能な二次電池電極用組成物、及び、該二次電池電極用組成物を用いた二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、活物質、バインダー及び有機溶媒を含有する二次電池電極用組成物であって、バインダーは、ポリビニルアセタール樹脂を含有し、前記ポリビニルアセタール樹脂は、アルキレンオキシド基又はアミノ基を有する構成単位を含み、アルキレンオキシド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量が0.01~14モル%であり、水酸基量が30~70モル%、重合度が250~4000である二次電池電極用組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明者は、鋭意検討の結果、二次電池電極形成用のバインダーとして、所定の構造を有するポリビニルアセタール樹脂を用いることで、活物質の分散性、接着性に優れることを見出した。また、吸湿による電池の劣化、故障を防ぐことができ、バインダーの添加量が少ない場合でも高容量の二次電池を作製できることを見出した。

また、このような二次電池電極用組成物を、例えば、電極バインダーやセパレータ保護膜や電解質等の材料に使用した場合、イオン輸率を高めることが可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

本発明の二次電池電極用組成物は、活物質を含有する。

本発明の二次電池電極用組成物は、正極、負極のいずれの電極に使用してもよく、また、正極および負極の両方に使用してもよい。従って、活物質としては、正極活物質、負極活物質がある。

【0013】

上記正極活物質としては、例えば、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム含有複合金属酸化物が挙げられる。具体的には例えば、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

なお、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0014】

上記負極活物質としては、例えば、従来から二次電池の負極活物質として用いられている材料を用いることができ、例えば、球状天然黒鉛、天然グラファイト、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、または、これらの成分に異種元素を添加したものの等が挙げられる。

【0015】

本発明の二次電池電極用組成物は、導電付与剤（導電助剤）を含有することが好ましい。上記導電付与剤としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。特に、正極用の導電付与剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラックが好ましく、負極用の導電付与剤としては、アセチレンブラック、鱗片状黒鉛が好ましい。

10

【0016】

本発明の二次電池電極用組成物は、ポリビニルアセタール樹脂を含有する。本発明では、バインダー（結着剤）としてポリビニルアセタール樹脂を用いることで、ポリビニルアセタール樹脂の水酸基と正極活物質の酸素原子間に引力的相互作用が働き、正極活物質をポリビニルアセタール樹脂が取り囲む構造をとる。また、同一分子内の別の水酸基が導電付与剤とも引力的相互作用を及ぼし、活物質、導電付与剤間距離をある一定範囲にとどめることが出来る。このように活物質と導電付与剤を程よい距離に特徴的な構造をとることで、活物質の分散性が大幅に改善される。また、P V D F等の樹脂を用いる場合と比較して、集電体との接着性を向上させることができる。更に、溶剤溶解性に優れ、溶剤の選択の範囲が広がるという利点が得られる。

20

【0017】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アルキレンオキシド基又はアミノ基を有する構成単位を含む。

上記ポリビニルアセタール樹脂は、このような構成単位を有することで、優れた電解液への耐性、集電体との接着性、またイオン伝導性を有することができ、バインダーの添加量を減らした場合でも高容量の二次電池を製造できるという利点がある。

また、このようなポリビニルアセタール樹脂を含有する二次電池電極用組成物を、例えば、セパレータ保護膜や電解質等の材料に使用した場合、イオン輸率を高めることが可能となるという利点を有する。

30

【0018】

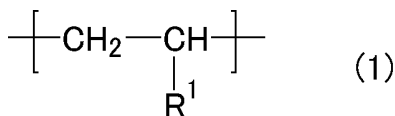
上記ポリビニルアセタール樹脂は、アルキレンオキシド基を有する構成単位を含む。

上記アルキレンオキシド基を有する構成単位としては、下記式(1)で表される構成単位であることが好ましい。

下記式(1)で表される構成単位を有することで、アルキレンオキシド基に存在する酸素原子が、リチウムイオンと配位し固体中でも伝導パスを有するのに対して、対イオンは輸送しないため、イオン輸率を高めることができるという利点がある。

【0019】

【化1】



40

式(1)中、R¹は、炭素数が2～6であるアルキレンオキシド基を有する基を表す。

【0020】

上記炭素数が2～6であるアルキレンオキシド基としては、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基、ペンチレンオキシド基、ヘキシレンオキシド基、ならびにこれらの2以上を組み合わせた基が好ましく、なかでも、エチレンオキシド基が好ましい。

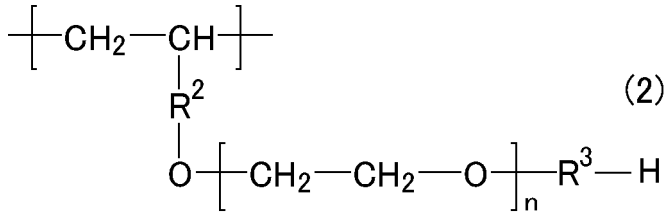
50

上記式(1)で表される構成単位としては、例えば、ポリエチレングリコール等の複数のエチレンオキシド基を構成単位内に有するもの、またエチレングリコール単位を単独で構成単位内に有するもの、また非連続的に複数個のエチレングリコール単位やポリエチレングリコール単位に有するもの等が挙げられる。

上記式(1)で表される構成単位は、下記式(2)で表されるアルキレンオキシド基(エチレンオキシド基)を有する構成単位であることが好ましい。

【0021】

【化2】



10

式(2)中、 R^2 及び R^3 は、C及びOからなる群より選択される少なくとも1種を有する連結基又は単結合を表し、 n は整数を表す。

【0022】

上記 R^2 は、C及びOからなる群より選択される少なくとも1種を有する連結基又は単結合である。上記 R^2 は炭素数が1~10のアルキレン基、もしくはカルボニル基が好ましい。上記 R^2 の炭素数が上記範囲内であることで、アルキレンオキシド構成単位が主鎖から大きく離れることがなく、水酸基とアルキレンオキシド単位の酸素原子が相互作用を及ぼすため、効果的にアルキレンオキシドが拡がること出来る。

20

上記 R^2 としては、例えば、メチレン基、エチレン基、カルボニル基、エーテル基等が挙げられる。また、上記 R^2 は単結合であってもよい。

上記 R^3 は、C及びOからなる群より選択される少なくとも1種を有する連結基又は単結合である。上記 R^3 は炭素数が1~10のエチレン基、もしくはカルボニル基が好ましい。上記 R^3 としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、カルボニル基、エーテル基等が挙げられる。また、上記 R^3 は単結合であってもよい。

更に、アルキレンオキシドの繰り返し数である整数 n は特に限定されないが、2~50が好ましく、5~20がより好ましい。アルキレンオキシドの繰り返し数が上記範囲内であることで、リチウムイオンのみを効率的に輸送することが可能となる。

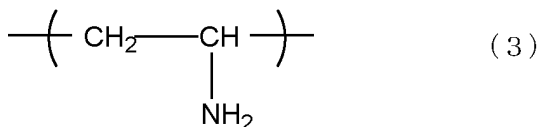
30

【0023】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、下記式(3)で表されるアミノ基を有する構成単位を含む。このような構成単位を有することで、上記アミノ基が対イオン(アニオン)を補足し、リチウムイオンの移動度を高めることが可能となるため、イオン輸率を向上させることができる。

【0024】

【化3】



40

【0025】

上記ポリビニルアセタール樹脂におけるアルキレンオキシド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量の下限は0.01モル%、上限は14モル%である。上記含有量を0.01モル%以上とすることで、リチウムイオン輸率を高めることができ、上記含有量を14モル%以下とすることで、電解液耐性や耐電圧性を維持することができる。上記含有量の好ましい下限は0.05モル%、好ましい上限は12モル%である。より好ましい上限は10モル%である。

50

【 0 0 2 6 】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール基を有する構成単位を有する。

上記ポリビニルアセタール樹脂における上記アセタール基を有する構成単位の含有量（アセタール基量）は 2 0 ~ 7 0 モル%であることが好ましい。上記アセタール基量を 2 0 モル%以上とすることで、溶媒への溶解性が向上し、組成物として好適に使用することができる。上記アセタール基量を 7 0 モル%以下とすることで、電解液に対する耐性が十分なものとなり、電極を電解液中に浸漬した際、樹脂成分が電解液中に溶出することを防止できる。より好ましくは 3 0 ~ 5 5 モル%である。更に好ましくは 3 0 ~ 5 0 モル%である。なお、本明細書において、アセタール基量とは、ポリビニルアルコールの水酸基数のうち、ブチルアルデヒドでアセタール化された水酸基数の割合のことである。また、アセタール基量の計算方法は、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が 2 個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された 2 個の水酸基を数える方法を採用してアセタール基量のモル%を算出する。

なお、本明細書において、アセタール基量は、ポリビニルアセタール樹脂全体に対するアセタール基を有する構成単位の含有量を意味する。

【 0 0 2 7 】

上記ポリビニルアセタール樹脂が、アルキレンオキサイド基を有する構成単位を有する場合、上記アセタール基量は、2 5 モル%以上であることが好ましく、3 0 モル%以上であることがより好ましく、3 5 モル%以上であることが更に好ましく、7 0 モル%以下であることが好ましく、6 5 モル%以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

上記ポリビニルアセタール樹脂が、アミノ基を有する構成単位を含有する場合、上記アセタール基量は、1 6 モル%以上であることが好ましく、2 0 モル%以上であることがより好ましく、2 5 モル%以上であることが更に好ましく、6 0 モル%以下であることが好ましく、5 0 モル%以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

上記アセタール基を有する構成単位は、アルデヒドを用いてアセタール化することで得られる。

上記アルデヒドの炭素数（アルデヒド基を除く炭素数）の好ましい下限は 1、好ましい上限は 1 1 である。炭素数を上記範囲内とすることで、樹脂の疎水性が低くなるため、精製効率が向上し Na イオンの含有量を減らすことができる。

上記アルデヒドとしては、具体的には例えば、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクロレイン等のビニル基を有するアルデヒド（ビニルアルデヒド）等が挙げられる。

また、上記アセタール基は、ブチラール基、ベンズアセタール基、アセトアセタール基、プロピオンアセタール基及びビニルアセタール基からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセトアルデヒドでアセタール化された部分とブチルアルデヒドでアセタール化された部分との割合が 0 / 1 0 0 ~ 5 0 / 5 0 であることが好ましい。これにより、ポリビニルアセタール樹脂が柔軟になり、集電体への接着力が良好になる。より好ましくは、アセトアルデヒドでアセタール化された部分とブチルアルデヒドでアセタール化された部分の割合が 0 / 1 0 0 ~ 2 0 / 8 0 である。

【 0 0 3 1 】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、水酸基を有する構成単位を有する。

上記ポリビニルアセタール樹脂における上記水酸基を有する構成単位の含有量（水酸基量）の下限は 3 0 モル%、上限は 7 0 モル%である。上記水酸基量を 3 0 モル%以上とすることで、電解液への耐性が向上し、電解液中に樹脂が溶出することを防止でき、7 0 モル%以下とすることで、樹脂の柔軟性が向上し、集電体への接着力が十分なものとなる。

上記水酸基量の好ましい下限は 4 0 モル%であり、好ましい上限は 6 0 モル%である。

10

20

30

40

50

より好ましい下限は45モル%、より好ましい上限は55モル%である。なお、本明細書において、水酸基量は、ポリビニルアセタール樹脂全体に対する水酸基を有する構成単位の含有量を意味する。

【0032】

上記ポリビニルアセタール樹脂が、アルキレンオキサイド基を有する構成単位を有する場合、上記水酸基量は、20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、70モル%以下であることが好ましく、65モル%以下であることがより好ましい。

【0033】

上記ポリビニルアセタール樹脂が、アミノ基を有する構成単位を含有する場合、上記水酸基量は、25モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましく、70モル%以下であることが好ましく、65モル%以下であることがより好ましい。

10

【0034】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。上記ポリビニルアセタール樹脂におけるアセチル基を有する構成単位の含有量(アセチル基量)の好ましい下限は0.1モル%、好ましい上限は15モル%である。上記アセチル基量を0.1モル%以上とすることで、樹脂の柔軟性が向上し、集電体への接着力を充分なものことができ、上記アセチル基量を15モル%以下とすることで、電解液への耐性が向上し、電解液へ溶出して短絡することを防止することができる。上記アセチル基量のより好ましい下限は1モル%、より好ましい上限は10モル%である。

20

なお、本明細書において、アセチル基量は、ポリビニルアセタール樹脂全体に対するアセチル基を有する構成単位の含有量を意味する。

【0035】

上記ポリビニルアセタール樹脂において、水酸基を有する構成単位の含有量に対する、アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量の比率(アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量/水酸基を有する構成単位の含有量)は、0.0005~0.5であることが好ましい。上記範囲内とすることで、接着性や吸湿性などの特性を維持しつつ、イオン輸率を高めることができる。

より好ましくは、0.001~0.4である。

【0036】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アルキレンオキサイド基を有する構成単位の炭素数に対するアセタール基を有する構成単位の炭素数の比(アセタール基を有する構成単位の炭素数/アルキレンオキサイド基を有する構成単位の炭素数)が0.20~0.70であることが好ましく、0.25~0.65であることがより好ましい。

30

【0037】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、アルキレンオキサイド基、アミノ基以外のイオン性官能基を有していてもよい。上記イオン性官能基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、及び、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の官能基が好ましい。なかでも、カルボキシル基、スルホン酸基、それらの塩がより好ましく、スルホン酸基、それらの塩であることが特に好ましい。ポリビニルアセタール樹脂がイオン性官能基を有することにより、リチウム二次電池電極用組成物中において、活物質および導電助剤の分散性を特に優れたものとすることができる。

40

なお、上記塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

【0038】

本発明のポリビニルアセタール樹脂の親水性ユニットと疎水性ユニットとのモル比(親水性ユニット/疎水性ユニット)は、好ましい下限が0.4、より好ましい下限が1.0、好ましい上限が4.0、より好ましい上限が3.0である。

なお、上記親水性ユニットとは上記水酸基を有する構成単位、アミノ基を有する構成単位であり、疎水性ユニットとは上記アセタール基を有する構成単位、アセチル基を有する構

50

成単位及びアルキレンオキサイド基を有する構成単位である。

【0039】

上記ポリビニルアセタール樹脂の重合度の好ましい下限は250、上限は4000である。上記重合度を250以上とすることで、工業的な入手が容易となる。上記重合度を4000以下とすることで、溶液粘度を低下させて、活物質を十分に分散させることが可能となる。上記重合度の好ましい下限は280、好ましい上限は2800である。

【0040】

本発明の二次電池電極用組成物中の上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は特に限定されないが、好ましい下限は0.2重量%、好ましい上限は5重量%である。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量を0.2重量%以上とすることで、集電体への接着力を向上させることができ、5重量%以下とすることで、二次電池の放電容量を向上させることができる。より好ましくは、0.5～3重量%である。

10

【0041】

本発明の二次電池電極用組成物100重量部に対する上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量は、好ましい下限が0.00001重量部、より好ましい下限が0.00005重量部、好ましい上限が0.3重量部、より好ましい上限が0.2重量部である。

なお、上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量は、ポリビニルアセタール樹脂の重合度、各構成単位の含有量（水酸基量、アセタール化度、アセチル基量、アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位の含有量）、二次電池電極用組成物中のポリビニルアセタール樹脂の含有量に基づいて算出することができる。

20

【0042】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドでアセタール化してなるものである。

特に、上記ポリビニルアセタール樹脂を製造する方法としては、上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位を予め有するポリビニルアルコールを用意し、その後アセタール化する方法等が挙げられる。また、上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位を有しないポリビニルアルコールをアセタール化した後、上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位となる部分を付加する方法等が挙げられる。

【0043】

上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位を有するポリビニルアルコールを作製する方法としては、例えば、アルキレンオキサイド基又はアミノ基含有単量体と、酢酸ビニル等のビニルエステルとを共重合した後、得られた共重合体のアルコール溶液に酸またはアルカリを添加してケン化する方法等が挙げられる。

30

【0044】

上記アルキレンオキサイド基を有する構成単位を有するポリビニルアルコールを作製する方法としては、例えば、オキシアルキレン基を含有するヒドロキシアルキルビニルエーテルと酢酸ビニルとを共重合した後、得られた共重合体のアルコール溶液に酸またはアルカリを添加してケン化する方法等が挙げられる。また、上記ヒドロキシアルキルビニルエーテルのほか、ジアルキレングリコールビニルエーテル、トリアルキレングリコールモノビニルエーテル等のポリ（アルキレングリコール）ビニルエーテルを使用してもよい。

40

また、上記式(1)で表される構成単位のR²に相当する部分を付加する方法としては、例えば、上記アルキルビニルエーテルの種類を変更する方法等が挙げられる。

【0045】

上記アルキレンオキサイド基又はアミノ基を有する構成単位を有しないポリビニルアルコールは、例えば、ビニルエステルとアルキレンの共重合体をケン化することにより得ることができる。上記ビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられる。なかでも、経済性の観点から酢酸ビニルが好適である。

【0046】

50

上記ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲で、アルキレン性不飽和単量体を共重合したものであってもよい。上記アルキレン性不飽和単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル - (3 - アクリルアミド - 3 - ジメチルプロピル) - アンモニウムクロリド、アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩が挙げられる。上記不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水) フタル酸、(無水) マレイン酸、(無水) イタコン酸等が挙げられる。

また、上記アルキレン性不飽和単量体としては、例えば、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N - ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロアルキレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

10

また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体とアルキレンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【 0 0 4 7 】

上記ポリビニルアルコールは、上記ビニルエステルと - オレフィンとを共重合した共重合体をケン化したものであってもよい。また、更に上記エチレン性不飽和単量体を共重合させ、アルキレン性不飽和単量体由来する成分を含有するポリビニルアルコールとしてもよい。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と - オレフィンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端ポリビニルアルコールも用いることができる。上記 - オレフィンとしては特に限定されず、例えば、メチレン、アルキレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシルアルキレン、シクロヘキシルプロピレン等が挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

本発明の二次電池電極用組成物は、上記ポリビニルアセタール樹脂に加えて、更に、ポリフッ化ビニリデン樹脂を含有していてもよい。

上記ポリフッ化ビニリデン樹脂を併用することで、電解液への耐性が更に向上し、放電容量を向上させることが出来る。

【 0 0 4 9 】

上記ポリフッ化ビニリデン樹脂を含有する場合、上記ポリビニルアセタール樹脂とポリフッ化ビニリデン樹脂との重量比は、0 . 5 : 9 . 5 ~ 7 : 3 であることが好ましい。このような範囲内とすることで、ポリフッ化ビニリデンに著しく不足している集電体への接着力を有しながら、電解液への耐性を付与することが出来る。

30

より好ましい上記ポリビニルアセタール樹脂とポリフッ化ビニリデン樹脂との重量比は 1 : 9 ~ 4 : 6 である。

【 0 0 5 0 】

本発明の二次電池電極用組成物におけるポリビニルアセタール樹脂の含有量は、活物質 1 0 0 重量部に対して好ましい下限が 0 . 0 1 重量部、好ましい上限は 2 0 重量部である。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量を 0 . 0 1 重量部以上とすることで、集電体への接着力を向上させることができ、2 0 重量部以下とすることで、二次電池の放電容量を向上させることが可能となる。

40

また、本発明の二次電池電極用組成物におけるポリビニルアセタール樹脂の含有量は、導電助剤 1 0 0 重量部に対して、好ましい下限が 0 . 0 1 重量部、好ましい上限は 2 0 0 重量部である。

更に、本発明の二次電池電極用組成物中のバインダー全体の含有量は特に限定されないが、好ましい下限は 1 重量%、好ましい上限は 3 0 重量%である。上記バインダーの含有量を 1 重量%以上とすることで、集電体への接着力を向上させることができ、3 0 重量%以下とすることで、二次電池の放電容量を向上させることが可能となる。

【 0 0 5 1 】

50

本発明の二次電池電極用組成物は、有機溶媒を含有する。

上記有機溶媒としては、上記ポリビニルアセタール樹脂を溶解させることができるものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、エタノール、蒸留水等が挙げられる。なかでも、N-メチルピロリドンが好ましい。

上記有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

本発明の二次電池電極用組成物中の有機溶媒の含有量は特に限定されないが、好ましい下限は20重量%、好ましい上限は50重量%である。上記有機溶媒の含有量を20重量%以上とすることで、粘度を低下させて、ペーストの塗工を容易にすることができ、50重量%以下とすることで、溶剤乾燥時にムラが生じることを防止できる。より好ましい下限は25重量%、より好ましい上限は40重量%である。

10

【0053】

本発明の二次電池電極用組成物には、上述した活物質、ポリビニルアセタール樹脂、有機溶媒以外にも、必要に応じて、難燃助剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤のような添加剤を添加してもよい。

【0054】

本発明の二次電池電極用組成物を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、上記活物質、ポリビニルアセタール樹脂、有機溶媒及び必要に応じて添加する各種添加剤をプラネタリーミキサー、ディスパー、ボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法が挙げられる。

20

【0055】

本発明の二次電池電極用組成物は、例えば、導電性基体上に塗布し、乾燥する工程を経ることで、電極が形成される。

本発明の二次電池電極用組成物を用いてなる二次電池もまた本発明の一つである。

上記二次電池としては、例えば、ニッカド電池、ニッケル水素電池、リチウム二次電池、全固体電池、燃料電池等が挙げられる。なかでも、リチウム二次電池が好ましい。

本発明の二次電池電極用組成物を導電性基体上に塗布する際の塗布方法としては、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーターなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。

30

【発明の効果】

【0056】

本発明によれば、活物質の分散性、接着性に優れるとともに、吸湿による電池の劣化、故障を防ぐことができ、高容量の二次電池を作製することが可能な二次電池電極用組成物、及び、該二次電池電極用組成物を用いた二次電池を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0057】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

40

【0058】

(ポリビニルアセタール樹脂A1の合成)

下記式(2)で表されるアルキレンオキサイド基(エチレンオキサイド基)を有する構成単位を有するアルキレンオキサイド基含有ポリビニルアルコールA350重量部を純水3000重量部に加え、90の温度で約2時間攪拌し溶解させた。なお、アルキレンオキサイド基含有ポリビニルアルコールAは、重合度250、ケン化度98.2モル%、下記式(2)で表されるアルキレンオキサイド基を有する構成単位の含有量[アルキレンオキサイド基含有量]0.1モル%、式(2)中の $n = 10$ 、 $R^2 = \text{単結合}$ 、 $R^3 = \text{単結合}$ である。

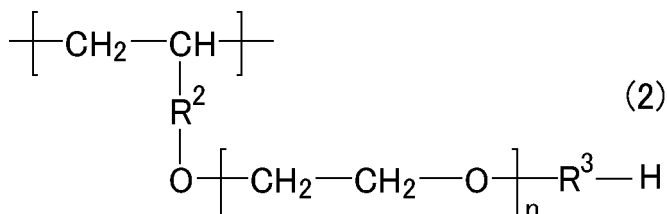
この溶液を40に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸230重量部を添加した後、液

50

温を 5 に下げて n - ブチルアルデヒド 73 . 1 重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を 30 、 3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂 A 1 の白色粉末を得た。

【 0 0 5 9 】

【化 4】



10

【 0 0 6 0 】

得られたポリビニルアセタール樹脂 A 1 を DMSO - d₆ (ジメチルスルホキサシド) に溶解し、¹³C - NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いて水酸基量、アセタール基量、アセチル基量、アルキレンオキサイド基を有する構成単位の含有量 [アルキレンオキサイド基含有量] を測定した。結果は、水酸基量は 30 モル%、アセタール基量 (ブチラール基量) は 68 . 1 モル%、アセチル基量は 1 . 8 モル%、アルキレンオキサイド基含有量は 0 . 1 モル%であった。

20

【 0 0 6 1 】

(ポリビニルアセタール樹脂 A 2 ~ A 2 2 の合成)

表 1 に示すポリビニルアルコール (種類)、アルデヒド (添加量) とした以外は、ポリビニルアセタール樹脂 A 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂 A 2 ~ A 2 2 を合成した。

【 0 0 6 2 】

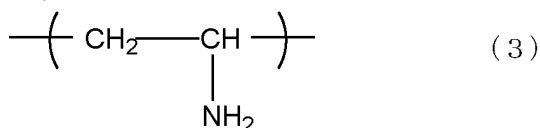
(ポリビニルアセタール樹脂 B 1 の合成)

下記式 (3) で表されるアミノ基を有する構成単位を有するアミノ基含有ポリビニルアルコール B (重合度 250、ケン化度 98 . 2 モル%、アミノ基を有する構成単位の含有量 [アミノ基含有量] 0 . 1 モル%) 350 重量部を純水 3000 重量部に加え、90 の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 40 に冷却し、これに濃度 35 重量% の塩酸 230 重量部を添加した後、液温を 5 に下げて n - ブチルアルデヒド 53 . 1 重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を 30 、 3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂 B 1 の白色粉末を得た。

30

【 0 0 6 3 】

【化 5】



40

【 0 0 6 4 】

得られたポリビニルアセタール樹脂 B 1 を DMSO - d₆ (ジメチルスルホキサシド) に溶解し、¹³C - NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いて水酸基量、アセタール基量、アセチル基量、アミノ基を有する構成単位の含有量 [アミノ基含有量] を測定した。結果は、水酸基量は 50 モル%、アセタール基量 (ブチラール基量) は 48 . 1 モル%、アセチル基量は 1 . 8 モル%、アミノ基含有量は 0 . 1 モル%であった。

【 0 0 6 5 】

(ポリビニルアセタール樹脂 B 2 ~ B 2 2 の合成)

表 1 に示すポリビニルアルコール (種類)、アルデヒド (添加量) とした以外は、ポリビ

50

ニルアセタール樹脂 B 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂 B 2 ~ B 2 2 を合成した。

【 0 0 6 6 】

(ポリビニルアセタール樹脂 C 1 の合成)

スルホン酸基を有する構成単位を有するスルホン酸基含有ポリビニルアルコール C (重合度 1 0 0 0、ケン化度 9 8 . 2 モル%、スルホン酸基を有する構成単位の含有量 [スルホン酸基含有量] 1 モル%) 3 5 0 重量部を純水 3 0 0 0 重量部に加え、9 0 の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 4 0 に冷却し、これに濃度 3 5 重量%の塩酸 2 3 0 重量部を添加した後、液温を 5 に下げて n - ブチルアルデヒド 3 2 . 2 重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温

10

を 3 0、3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂 C 1 の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂 C 1 の水酸基量、アセタール基量、アセチル基量、スルホン酸基含有量を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

(ポリビニルアセタール樹脂 D 1 の合成)

カルボン酸基を有する構成単位を有するカルボン酸基含有ポリビニルアルコール D (重合度 1 5 0 0、ケン化度 9 7 . 5 モル%、カルボン酸基を有する構成単位の含有量 [カルボン酸基含有量] 1 0 モル%) 3 5 0 重量部を純水 3 0 0 0 重量部に加え、9 0 の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 4 0 に冷却し、これに濃度 3 5 重量%の塩酸 2 3 0 重量部を添加した後、液温を 5 に下げて n - ブチルアルデヒド 6 2 . 5 重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温

20

を 3 0、3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂 D 1 の白色粉末を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂 D 1 の水酸基量、アセタール基量、アセチル基量、カルボン酸基含有量を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

(ポリビニルアセタール樹脂 E 1 の合成)

未変性ポリビニルアルコール E (重合度 5 0 0、ケン化度 9 8 . 0 モル%) 3 5 0 重量部を純水 3 0 0 0 重量部に加え、9 0 の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 4 0 に冷却し、これに濃度 3 5 重量%の塩酸 2 3 0 重量部を添加した後、液温を 5 に下げて n - ブチルアルデヒド 5 3 . 0 重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を 3 0、3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール樹脂 E 1 の白色粉末を得た。

30

得られたポリビニルアセタール樹脂 E 1 の水酸基量、アセタール基量、アセチル基量を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

(ポリビニルアセタール樹脂 A 2 3、A B 1 の合成)

表 1 に示すポリビニルアルコール (種類)、アルデヒド (添加量) とした以外は、ポリビニルアセタール樹脂 A 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂 A 2 3 及び A B 1 を合成した。

40

【 0 0 7 0 】

【表 1】

樹脂種	ポリビニルアルコール				n-ブチル アルデヒド	ポリビニルアセタール					
	重合度	けん化度 (モル%)	官能基種	含有量 (モル%)		添加量 (重量部)	重合度	水酸 基量 (モル%)	アセチル 基量 (モル%)	アセチル 基量 (モル%)	官能基種
A1	250	98.2	アルキレンオキシド基	0.1	73.1	250	30	68.1	1.8	アルキレンオキシド基	0.1
A2	250	92	アルキレンオキシド基	1	66.0	250	30	61	8.0	アルキレンオキシド基	1
A3	250	97.9	アルキレンオキシド基	10	42.9	250	50	37.9	2.1	アルキレンオキシド基	10
B1	250	98.2	アミノ基	0.1	53.1	250	50	48.1	1.8	アミノ基	0.1
B2	250	98.2	アミノ基	1	32.2	250	70	27.2	1.8	アミノ基	1
B3	250	98	アミノ基	10	23.0	250	70	18	2.0	アミノ基	10
A4	500	97.9	アルキレンオキシド基	0.1	72.8	500	30	67.8	2.1	アルキレンオキシド基	0.1
A5	500	97.9	アルキレンオキシド基	1	71.9	500	30	66.9	2.1	アルキレンオキシド基	1
A6	500	98.1	アルキレンオキシド基	10	43.1	500	50	38.1	1.9	アルキレンオキシド基	10
B4	500	98.1	アミノ基	0.1	53.0	500	50	48	1.9	アミノ基	0.1
B5	500	98.1	アミノ基	1	32.1	500	70	27.1	1.9	アミノ基	1
B6	500	97.8	アミノ基	10	22.8	500	70	17.8	2.2	アミノ基	10
A7	1000	97.8	アルキレンオキシド基	0.1	72.7	1000	30	67.7	2.2	アルキレンオキシド基	0.1
A8	1000	98.2	アルキレンオキシド基	1	72.2	1000	30	67.2	1.8	アルキレンオキシド基	1
A9	1000	98.1	アルキレンオキシド基	10	43.1	1000	50	38.1	1.9	アルキレンオキシド基	10
B7	1000	98.1	アミノ基	0.1	53.0	1000	50	48	1.9	アミノ基	0.1
B8	1000	98.2	アミノ基	1	32.2	1000	70	27.2	1.8	アミノ基	1
B9	1000	98	アミノ基	10	23.0	1000	70	18	2.0	アミノ基	10
A10	2000	97.9	アルキレンオキシド基	0.1	72.8	2000	30	67.8	2.1	アルキレンオキシド基	0.1
A11	2000	97.7	アルキレンオキシド基	1	71.7	2000	30	66.7	2.3	アルキレンオキシド基	1
A12	2000	95	アルキレンオキシド基	10	40.0	2000	50	35	5.0	アルキレンオキシド基	10
B10	2000	98.2	アミノ基	0.1	53.1	2000	50	48.1	1.8	アミノ基	0.1
B11	2000	98.2	アミノ基	1	32.2	2000	70	27.2	1.8	アミノ基	1
B12	2000	98.2	アミノ基	10	23.2	2000	70	18.2	1.8	アミノ基	10
A13	3000	96.8	アルキレンオキシド基	0.1	71.7	3000	30	66.7	3.2	アルキレンオキシド基	0.1
A14	3000	97.8	アルキレンオキシド基	1	71.8	3000	30	66.8	2.2	アルキレンオキシド基	1
A15	3000	97.9	アルキレンオキシド基	10	42.9	3000	50	37.9	2.1	アルキレンオキシド基	10
B13	3000	97.8	アミノ基	0.1	52.7	3000	50	47.7	2.2	アミノ基	0.1
B14	3000	98.1	アミノ基	1	32.1	3000	70	27.1	1.9	アミノ基	1
B15	3000	98.2	アミノ基	10	23.2	3000	70	18.2	1.8	アミノ基	10
A16	4000	98.2	アルキレンオキシド基	0.1	73.1	4000	30	68.1	1.8	アルキレンオキシド基	0.1
A17	4000	98	アルキレンオキシド基	1	72.0	4000	30	67	2.0	アルキレンオキシド基	1
A18	4000	97.9	アルキレンオキシド基	10	42.9	4000	50	37.9	2.1	アルキレンオキシド基	10
B16	4000	98.1	アミノ基	10	43.1	4000	50	38.1	1.9	アミノ基	10
B17	4000	95	アミノ基	1	29.0	4000	70	24	5.0	アミノ基	1
B18	4000	98.1	アミノ基	0.1	33.0	4000	70	28	1.9	アミノ基	0.1
A19	200	97.9	アルキレンオキシド基	0.1	52.8	200	50	47.8	2.1	アルキレンオキシド基	0.1
B19	200	98.1	アミノ基	10	43.1	200	50	38.1	1.9	アミノ基	10
A20	4500	98.2	アルキレンオキシド基	1	32.2	4500	70	27.2	1.8	アルキレンオキシド基	1
B20	4500	97.8	アミノ基	0.1	72.7	4500	30	67.7	2.2	アミノ基	0.1
C1	1000	98.2	スルホン酸	1	32.2	1000	70	27.2	1.8	スルホン酸	1
D1	1500	97.5	カルボン酸	10	62.5	1500	30	57.5	2.5	カルボン酸	10
E1	500	98	—	0	53.0	500	50	48	2.0	—	0
A21	2000	98.1	アルキレンオキシド基	15	58.1	2000	30	53.1	1.9	アルキレンオキシド基	15
B21	2000	97.7	アミノ基	15	37.7	2000	50	32.7	2.3	アミノ基	15
A22	1500	98.1	アルキレンオキシド基	1	82.1	1500	20	77.1	1.9	アルキレンオキシド基	1
B22	3000	97.4	アミノ基	0.1	22.3	3000	80	17.3	2.6	アミノ基	0.1
A23	500	98.7	アルキレンオキシド基	0.1	33.6	500	70	28.6	1.3	アルキレンオキシド基	0.1
AB1	1000	97.4	アルキレンオキシド基	0.1	32.2	1000	70	27.2	2.6	アルキレンオキシド基	0.1
			アミノ基	0.1						アミノ基	0.1

10

20

30

【0071】

(参考例1)

(二次電池電極用組成物の調製)

得られたポリビニルアセタール樹脂A1を含有する樹脂溶液20重量部(ポリビニルアセタール樹脂:2.5重量部)に、活物質としてコバルト酸リチウム(日本化学工業社製、セルシードC-5H)50重量部、導電付与剤としてアセチレンブラック(電気化学工業社製、デンカブラック)を5重量部、N-メチルピロリドン26重量部を加えた。その後、シンキー社製泡取練太郎にて混合し、二次電池電極用組成物を得た。

40

【0072】

(参考例2~3、7~9、13~15、19~21、25~27、31~33、37、実施例4~6、10~12、16~18、22~24、28~30、34~36、38、比較例1~11)

表2に示すポリビニルアセタール樹脂(樹脂種、添加量)とした以外は、参考例1と同様

50

にして、二次電池電極用組成物を得た。

【0073】

<評価>

実施例、参考例及び比較例で得られた二次電池電極用組成物について以下の評価を行った。結果を表2に示した。

【0074】

(1) 溶剤溶解性

実施例、参考例、比較例で得られた二次電池電極用組成物5gを水/エタノール/メチルイソブチルケトン混合溶液(重量比1:1:1)95gに投入し、室温で60分間攪拌して混合した。

60分間攪拌後の溶液の状態を確認し、以下の基準で評価した。

○: 溶液が透明である

○: 溶液が白濁している

x: 樹脂粉が残っている

【0075】

(2) 接着性(剥離力)

実施例、参考例、比較例で得られた二次電池電極用組成物については、アルミ箔に対する接着性を評価した。

アルミ箔(厚み20μm)の上に、乾燥後の膜厚が20μmとなるように電極用組成物を塗工、乾燥し、アルミ箔上に電極がシート状に形成された試験片を得た。

このサンプルを縦1cm、横2cmに切り出し、AUTOGRAPH(島津製作所社製、「AGS-J」)を用い、試験片を固定しながら電極シートを引き上げ、アルミ箔から完全に電極シートが剥離するまでに要する剥離力(N)を計測した後、以下の基準で判定した。

○: 剥離力が5.0N以上

x: 剥離力が5.0N未満

【0076】

(3) 分散性(表面粗さ)

上記「(2)接着性」で得られた試験片について、JIS B 0601(1994)に基づいて表面粗さRaを測定し、電極の表面粗さを以下の基準で評価した。なお、一般的には、活物質の分散性が高いほど、表面粗さは小さくなるとされている。

○: Raが5μm未満

○: Raが5μm以上、9μm以下

x: Raが9μmを超える

【0077】

(4) 安定性

実施例、参考例、比較例で得られた二次電池電極用組成物50gをビーカー(容量100ml、内径50mm×高さ77mm)に入れ、ビーカー底部の圧力(初期圧力)を圧力センサー(JHGS社製、HYSTAPマルチ)を用いて測定した。更に、3日間静置した後、再度底部の圧力(3日間静置後の圧力)を測定し、圧力比(3日間静置後の圧力/初期圧力)を算出し、以下の基準で評価した。

○: 圧力比が0.9以上1.1以下

○: 圧力比が0.5以上0.9未満、又は、1.1超1.5未満

x: 圧力比が0.5未満、又は、1.5以上

【0078】

(5) 耐電解液耐性(溶媒溶解性)

(電極シートの作製)

離型処理されたポリアルキレンテレフタレート(PET)フィルム上に、乾燥後の膜厚が20μmとなるように実施例、参考例及び比較例で得られた二次電池電極用組成物を塗工、乾燥して電極シートを作製した。

10

20

30

40

50

その電極シートを2cm角に切り出し、電極シート試験片を作製した。

【0079】

(溶出評価)

得られた試験片の重量を正確に計量し、シートに含まれる成分重量比から試験片に含まれる樹脂の重量を算出した。その後、試験片を袋状のメッシュに入れ、メッシュ袋と試験片の合計重量を正確に計測した。

次いで、試験片の入っているメッシュ袋を電解液溶剤であるジエチルカーボネート：アルキレンカーボネート=1：1混合溶剤に浸し、60℃にて5hr放置した。放置後メッシュ袋を取り出し、150℃、8時間の条件で乾燥させ、完全に溶剤を乾燥させた。

乾燥機から取り出した後、室温にて1時間放置し、重量を計測した。試験前後の重量変化から樹脂の溶出量を算出し、その溶出量とあらかじめ算出しておいた樹脂の重量の比から樹脂の溶出率を算出し、以下の基準で評価した。

○：溶出率が1%未満

△：溶出率が1%以上2%以下

×：溶出率が2%を超える

【0080】

(6) 吸湿性

上記「(5) 耐電解液耐性」で得られた試験片の重量を正確に計測した。

その後、試験片を相対湿度95%、30℃で24時間放置した。取り出したのち試験片の重量を正確に計量した。試験前後の重量変化から含水率を算出し、以下の基準で評価した。

○：含水率が5%未満

△：含水率が5%以上10%以下

×：含水率が10%を超える

【0081】

(7) イオン輸率

上記「(5) 耐電解液耐性」で得られた試験片を厚さ100μmの金属リチウム箔を圧着した一对のニッケル板(ノンブロッキング電極)で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定し、以下の基準で評価した。なお、測定温度はいずれも60℃とした。

○：リチウムイオン輸率が70%を超える

△：リチウムイオン輸率が50%以上70%以下

×：リチウムイオン輸率が50%未満

【0082】

(8) 電極抵抗測定

上記「(2) 接着性」で得られた電極シートについて、電極抵抗測定器(日置電機株式会社製)を用いて電極抵抗値を測定し、以下の基準で評価した。

○：電極抵抗値が1000Ω/sq未満

×：電極抵抗値が1000Ω/sq以上

【0083】

10

20

30

40

50

【表 2】

	使用樹脂	二次電池電極用組成物				評価															
		活物質 (重量部)	ポリビニルアセタール樹脂			溶剤 溶解性		接着性		分散性		安定性		耐電解液 耐性		吸湿性		イオン輸率		電極抵抗	
			添加量 (重量部)	活物質 100重量部 に対する 添加量 (重量部)	組成物 100重量部 に対する 変性基量 (重量部)	判定	剥離力 (N)	判定	表面粗さ Ra (μm)	判定	圧力比	判定	溶出率 (%)	判定	含水率 (%)	判定	リチウム イオン 輸率 (%)	判定	抵抗値 (Ω/sq)	判定	
参考例1	A1	50	2.5	5	0.189	×	6.8	○	1.4	○	0.67	△	1.4	△	3.4	○	63.9	△	833	○	
参考例2	A2	50	2.5	5	0.073	×	7.5	○	1.6	○	0.75	△	1.3	△	3.6	○	73.9	○	845	○	
参考例3	A3	50	2.5	5	0.083	△	6.9	○	1.8	○	0.88	△	0.8	○	4.1	○	73.5	○	517	○	
実施例4	B1	50	2.5	5	0.010	△	5.8	○	1.4	○	0.69	△	0.7	○	3.2	○	60.5	△	785	○	
実施例5	B2	50	2.5	5	0.012	○	7.1	○	1.4	○	0.61	△	0.6	○	5.1	△	73.8	○	704	○	
実施例6	B3	50	2.5	5	0.014	○	6.8	○	1.6	○	0.79	△	0.8	○	4.9	○	72.2	○	771	○	
参考例7	A4	50	2.5	5	0.090	×	7.5	○	1.5	○	0.81	△	1.2	△	3.6	○	58.3	△	491	○	
参考例8	A5	50	2.5	5	0.031	×	6.3	○	1.5	○	0.62	△	1.4	△	3.4	○	71.4	○	520	○	
参考例9	A6	50	2.5	5	0.040	△	5.0	○	2.1	○	0.96	○	0.9	○	4.1	○	73.4	○	518	○	
実施例10	B4	50	2.5	5	0.005	△	7.1	○	1.8	○	0.91	○	0.7	○	4.2	○	51.3	△	637	○	
実施例11	B5	50	2.5	5	0.000	○	7.6	○	1.4	○	1.07	○	0.6	○	4.8	○	71.2	○	558	○	
実施例12	B6	50	2.5	5	0.007	○	5.2	○	1.6	○	1.05	○	0.8	○	4.9	○	73.8	○	794	○	
参考例13	A7	50	2.5	5	0.036	×	7.1	○	1.9	○	1.01	○	1.8	△	3.3	○	55.4	△	479	○	
参考例14	A8	50	2.5	5	0.035	×	7.6	○	1.3	○	1.02	○	1.5	△	4.4	○	73.6	○	618	○	
参考例15	A9	50	2.5	5	0.021	△	5.2	○	1.3	○	1.01	○	0.7	○	4.2	○	72.0	○	459	○	
実施例16	B7	50	2.5	5	0.002	△	7.5	○	1.0	○	0.97	○	0.4	○	4.8	○	62.6	△	612	○	
実施例17	B8	50	2.5	5	0.003	○	6.7	○	1.4	○	1.03	○	0.8	○	5.3	△	71.0	○	626	○	
実施例18	B9	50	2.5	5	0.004	○	7.5	○	1.6	○	0.92	○	0.4	○	5.5	△	71.9	○	825	○	
参考例19	A10	50	2.5	5	0.015	×	5.1	○	2.5	○	1.05	○	1.6	△	4.4	○	62.8	△	555	○	
参考例20	A11	50	2.5	5	0.009	×	6.1	○	2.9	○	1.04	○	1.2	△	4.4	○	71.6	○	733	○	
参考例21	A12	50	2.5	5	0.010	△	6.3	○	2.2	○	1.06	○	0.5	○	3.1	○	71.9	○	850	○	
実施例22	B10	50	2.5	5	0.001	△	7.6	○	1.2	○	1.00	○	0.8	○	3.2	○	50.3	△	820	○	
実施例23	B11	50	2.5	5	0.002	○	5.3	○	2.7	○	0.91	○	0.8	○	5.1	△	72.9	○	829	○	
実施例24	B12	50	2.5	5	0.002	○	7.8	○	3.0	○	1.04	○	0.6	○	5.8	△	73.2	○	617	○	
参考例25	A13	50	2.5	5	0.013	×	6.9	○	2.3	○	0.94	○	1.0	△	4.1	○	57.8	△	606	○	
参考例26	A14	50	2.5	5	0.014	×	5.1	○	6.8	△	1.06	○	1.1	△	3.7	○	72.9	○	487	○	
参考例27	A15	50	2.5	5	0.007	△	7.0	○	6.8	△	1.09	○	0.4	○	4.7	○	72.4	○	662	○	
実施例28	B13	50	2.5	5	0.001	△	5.3	○	7.6	△	0.91	○	0.5	○	4.6	○	57.1	△	523	○	
実施例29	B14	50	2.5	5	0.001	○	6.7	○	6.5	△	0.98	○	0.5	○	5.3	△	71.9	○	580	○	
実施例30	B15	50	2.5	5	0.001	○	6.3	○	8.1	△	0.93	○	0.5	○	5.4	△	73.7	○	775	○	
参考例31	A16	50	2.5	5	0.008	×	6.6	○	7.8	△	1.03	○	1.4	△	3.8	○	60.3	△	710	○	
参考例32	A17	50	2.5	5	0.004	×	6.9	○	8.3	△	1.06	○	1.3	△	4.8	○	73.6	○	679	○	
参考例33	A18	50	2.5	5	0.005	△	6.0	○	7.1	△	0.98	○	0.6	○	4.9	○	73.3	○	477	○	
実施例34	B16	50	2.5	5	0.001	△	7.2	○	6.9	△	1.04	○	0.5	○	4.8	○	72.6	○	726	○	
実施例35	B17	50	2.5	5	0.001	○	7.5	○	7.0	△	1.10	○	0.6	○	5.8	△	73.0	○	547	○	
実施例36	B18	50	2.5	5	0.001	○	7.6	○	8.3	△	0.93	○	0.6	○	5.2	△	63.4	△	839	○	
参考例37	A23	50	2.5	5	0.068	○	7.2	○	2.3	○	1.07	○	0.6	○	4.6	○	54.6	△	654	○	
実施例38	AB1	50	2.5	5	0.028	○	6.8	○	1.3	○	1.10	○	0.8	○	5.1	△	70.9	○	746	○	
比較例1	A19	50	2.5	5	0.154	△	4.7	×	2.9	○	0.42	×	0.6	○	3.9	○	55.2	△	733	○	
比較例2	B19	50	2.5	5	0.013	△	4.8	×	1.3	○	0.49	×	0.7	○	3.7	○	71.1	○	859	○	
比較例3	A20	50	2.5	5	0.013	○	5.4	○	9.5	×	0.95	○	2.4	×	3.8	○	71.1	○	657	○	
比較例4	B20	50	2.5	5	0.000	×	5.3	○	9.8	×	1.02	○	2.3	×	3.9	○	52.2	△	841	○	
比較例5	C1	50	2.5	5	0.003	○	6.9	○	1.3	○	1.06	○	0.5	○	5.4	△	46.0	×	637	○	
比較例6	D1	50	2.5	5	0.001	×	5.2	○	1.5	○	1.09	○	0.7	○	4.2	○	45.0	×	784	○	
比較例7	E1	50	2.5	5	0.000	△	7.3	○	3.0	○	1.05	○	1.1	△	3.0	○	49.0	×	1645	×	
比較例8	A21	50	2.5	5	0.009	×	5.4	○	1.2	○	0.93	○	2.4	×	6.1	△	71.5	○	548	○	
比較例9	B21	50	2.5	5	0.001	△	5.0	○	2.8	○	1.02	○	2.3	×	13.2	×	71.2	○	596	○	
比較例10	A22	50	2.5	5	0.015	×	5.5	○	1.9	○	0.65	△	2.6	×	3.1	○	72.0	○	746	○	
比較例11	B22	50	2.5	5	0.001	○	8.0	○	1.4	○	1.04	○	0.6	○	11.8	×	56.7	△	678	○	

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明によれば、活物質の分散性、接着性に優れるとともに、吸湿による電池の劣化、故障を防ぐことができ、高容量の二次電池を作製することが可能な二次電池電極用組成物、及び、該二次電池電極用組成物を用いた二次電池を提供できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 4 1 8 8 3 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 8 8 4 8 7 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 7 9 6 3 1 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 7 6 3 7 4 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
C 0 8 L 2 9 / 1 4、C 0 8 L 2 7 / 1 6