

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月13日 (13.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/029502 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
C09J 123/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000919
- (22) 国際出願日: 2007年8月28日 (28.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-232726 2006年8月29日 (29.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 穴田有弘 (ANADA, Arihiro). 志波賢人 (SHIBA, Kenjin). 西谷仁志 (NISHITANI, Satoshi).
- (74) 代理人: 板垣孝夫 (ITAGAKI, Takao); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号オーエックス西本町ビル4階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: BINDER FOR ELECTRODE FORMATION, SLURRY FOR ELECTRODE FORMATION USING THE BINDER, ELECTRODE USING THE SLURRY, SECONDARY BATTERY USING THE ELECTRODE, AND CAPACITOR USING THE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極形成用バインダー、そのバインダーを用いた電極形成用スラリー、そのスラリーを用いた電極、その電極を用いた二次電池、その電極を用いたキャパシタ

(57) Abstract: Disclosed is a binder for electrode formation, which is improved in corrosion resistance to electrolyte solutions, binding properties, stability and internal resistance, and thus enables to achieve excellent cycle characteristics when used in a battery and excellent heat degradation resistance when used in a capacitor. Specifically disclosed is a binder for electrode formation, which is obtained by dispersing a polyolefin resin containing 50-98% by mass of an unsaturated hydrocarbon having 3-6 carbon atoms and 0.5-20% by mass of an unsaturated carboxylic acid unit in an aqueous medium together with a basic compound. This binder for electrode formation is also characterized in that the content of a non-volatile aid for making a resin aqueous is not more than 5 parts by mass per 100 parts by mass of the polyolefin resin.

(57) 要約:

本発明は、電解液に対する耐食性、結着性、安定性、内部抵抗を改善し、電池にしたときのサイクル特性やキャパシタにしたときの耐熱劣化性に優れた電極形成用バインダーを提供することを目的とする。

本発明は、炭素数3～6の不飽和炭化水素50～98質量%および不飽和カルボン酸単位0.5～20質量%を含むポリオレフィン樹脂を塩基性化合物とともに水性媒体に分散させてなり、揮発性水性化助剤の含有量が前記ポリオレフィン樹脂100質量部あたり5質量部以下であることを特徴とする電極形成用バインダーである。



WO 2008/029502 A1

明 細 書

電極形成用バインダー、そのバインダーを用いた電極形成用スラリー、そのスラリーを用いた電極、その電極を用いた二次電池、その電極を用いたキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、電極形成用バインダー、そのバインダーを用いた電極形成用スラリー、そのスラリーを用いた電極、その電極を用いた二次電池、その電極を用いたキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能電気化学素子の開発が積極的に進められている。そのような電気化学素子としては、充電により繰り返し使用が可能な二次電池や、キャパシタ等がある。二次電池の例としては、カドミウムを用いて得られるニッケル-カドミウム二次電池（ニカド電池）、水素吸蔵合金を用いて得られるニッケル-水素二次電池（Ni-MH電池）、リチウム化合物を用いた非水電解液二次電池（リチウムイオン電池）などが挙げられる。キャパシタとしては、レドックスキャパシタや電気二重層キャパシタなどが挙げられる。

[0003] これらのうち、Ni-MH電池およびリチウムイオン電池は、正極と負極との間にセパレーターを介して作製された電極群を電解液と共に容器内に収納した構造を有する。

[0004] Ni-MH電池の正極は、活物質である水酸化ニッケルやオキシ水酸化ニッケル、導電性材料であるカーボン、添加剤であるコバルト粉末等をバインダーにより結着し、さらに金属集電体に結着させたものである。一方、負極は、水素吸蔵合金に電氣的に接合されるものであるが、ニッケル粉末等からなる導電性材料及びバインダーを水の存在下で混練・調整したペーストを、パンチングメタル、金属多孔板、発泡金属板、網状金属繊維焼結板などの金属集電体に塗布し、乾燥したものである。Ni-MH電池の電解液には、水

酸化カリウムのような強アルカリ水溶液が用いられている。

[0005] リチウムイオン電池の正極は、コバルト酸リチウムなどの活物質に、金属粉やカーボンなどの導電性材料とバインダーとを添加し、N-メチル-2-ピロリドンの存在下で混練・調製したペーストを、ドクターブレードにより金属集電体に塗布し、乾燥することにより、バインダーによってコバルト酸リチウムなどの活物質と導電性材料とを相互に結着し、これをさらに金属集電体に結着したものである。一方、負極は、活物質である炭素材料にバインダーを添加し、水等の存在下で混練・調製したペーストを、ドクターブレードにより金属集電体に塗布し、乾燥することにより、バインダーによってカーボン材料を金属集電体に結着したものである。リチウムイオン電池の電解液には、プロピレンカーボネートのような非水溶媒が用いられ、この電解液には、通常、支持電解塩が添加される。

[0006] キャパシタの電極は、一般に、アルミニウム、ステンレスなどからなる集電体シートと、この集電体シートの表面に形成された電極層とを含んでいる。この電極層は、活性炭などの高い比表面積を有する活物質と、導電性カーボンなどの導電助剤と、バインダーとの混合物よりなる。この電極層は、活物質と導電助剤とバインダーとの混合物よりなる塗布液を、集電体シートの表面に塗布することによって形成される。あるいは、活物質と導電助剤とバインダーとの混合物よりなるシートを成形し、この混合物シートを集電体シートの表面に接着することによって形成される。キャパシタの電解液には、プロピレンカーボネートのような非水溶媒や、硫酸水溶液のような水溶液が用いられ、この電解液には、通常、支持電解塩が添加される。

[0007] 従って、これらの電極を形成するためのバインダーには、(1) 電解液に対する耐食性に優れること、(2) 集電体と活物質の結着性、導電材料間の結着性、これら各材料間の結着性がいずれも高いこと、(3) 電池内で電圧を受ける過酷な環境下で安定であること、(4) 電極とした際に内部抵抗が小さく、高い導電性を維持できること、が要求される。これらの要求を満たすことにより、二次電池の電極として用いた際にサイクル特性が向上し、キ

ャパシタの電極として用いた際に耐熱劣化性が向上する。

- [0008] このような要求を満たすために、以下のような技術が提案されている。
- [0009] JP-A-9-251856の[0007]には、界面活性剤を含まない自己乳化性ポリオレフィンエマルジョンを電極形成用バインダーとして使用する方法が開示されている。自己乳化性ポリオレフィンエマルジョンは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン骨格にカルボキシル基を導入し、アンモニア、アルカノールアミン、苛性ソーダ等のアルカリで水溶化すると共に高度分散してエマルジョン化した水溶液である（[0008]）。
- [0010] JP-A-2005-63735には、不飽和カルボン酸成分と、エチレン成分と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸成分とを含有するポリオレフィン樹脂を含むことを特徴とする二次電池用バインダーが開示されている。このJP '735の[0020]には、不揮発性乳化剤を用いずに水性分散体とする方法が挙げられている。
- [0011] JP-A-8-50894には、結着剤として、平均粒径20 μ m以下のポリオレフィン系樹脂の水性ディスパージョンを用いる技術が開示されている。その請求項2には、エチレン-プロピレン共重合体からなる熱可塑性エラストマーの水性ディスパージョンが例示されている。
- [0012] JP-A-2002-251998には、非晶質ポリプロピレンホモポリマー、またはプロピレンと炭素数が2~8のオレフィンとの共重合体であって、プロピレンの含有率が50質量%以上となる非晶質共重合体を含む電極バインダーが開示されている。このJP '998の[0019]には、バインダーを固体としてそのまま用いる方法、固体を有機溶剤に溶解して用いる方法、固体を乳化物として用いる方法が挙げられている。
- [0013] JP-A-7-161348には、ポリオレフィン系樹脂の水性ディスパージョンを負極合剤の調整時に使用する技術が開示されている。その[0008]には、ポリオレフィン系樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテンまたは他のモノマーを共重合した変性ポリオレフィンが開示されており、かつ、他のモノマーとして、アクリ

ル酸などの酸成分、それらの塩、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニルが例示されている。

[0014] WO 2004/104090には、炭素数3～6の不飽和炭化水素50～98質量%および不飽和カルボン酸単位0.5～20質量%を含むポリオレフィン樹脂と、沸点185℃以下の塩基性化合物とを含有し、沸点185℃以上の水性化助剤を実質的に含有しない水性分散体であって、この水性分散体中でのポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が1 μm以下であることを特徴とするポリオレフィン樹脂水性分散体が開示されている。

[0015] JP-A-11-162794およびJP-A-2000-208368には、特定の組成のステレンーブタジエン系重合体をバインダーとして用いることが記載されている。JP-A-2001-307965には、ステレンーブタジエン系重合体とセルロース系ポリマーの混合物をバインダーとして用いることが提案されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、前記各文献に記載された技術においては、次のような課題がある。

[0017] JP-A-9-251856に開示された自己乳化性ポリオレフィンエマルジョンを本発明者らが検討した結果によると、オレフィン骨格にカルボキシル基を導入したからといって、必ずしもバインダーとしての性能を満たすわけではない。例えば、オレフィン樹脂の種類によっては導電性材料との結着性が劣ることが判明しており、乳化剤がなければよいというわけではない。

[0018] JP-A-2005-63735に関しては、さらに少量の結着剤で結着できるように、結着性の向上が望まれている。

[0019] JP-A-8-50894に関し、エチレンープロピレン共重合体はカルボン酸などの電離性官能基を有しないため、これを水性ディスパージョンとするには、乳化剤が必要不可欠である。通常、このような電離性官能基を有

しない樹脂を乳化させるには、乳化剤等を用いて強制的に乳化させるが、粒子径を小さくするのは困難である。その結果、ある一定量の活物質を結着させるのに必要な結着剤の量は多くなり、電極の内部抵抗が大きくなってしまふ。しかも、結着剤に乳化剤を使用した場合は、乳化剤が活物質や電極の界面に移行して結着性を低下させるため、長期間の使用性やサイクル特性に課題がある。

[0020] JP-A-2002-251998のように、バインダー樹脂を固体の状態で用いると、電極形成用塗剤としての活物質との混合性が不十分であり、混練や押し出しによる方法では薄膜化が困難である。有機溶剤を用いて溶解させると、溶剤の回収が必要であり、環境への影響が懸念される。のみならず、溶液と活物質等とを混合すると、溶液が活物質全体を均一に覆ってしまうため、結着に必要とするバインダーの量が多くなる。その結果、電池の内部抵抗が上昇してその性能が劣ることになる。一方、バインダーを乳化物とする方法は、電極形成用バインダーとして適していると考えられる。しかし、JP '998では、乳化剤・分散剤はできるだけ用いないものが適しているとしながらも、界面活性剤、カルボキシ変性ワックスなどの不揮発性の水性化助剤を必須とする方法しか開示されておらず、その実施例には固体として用いた方法のみが開示されているだけである。

[0021] JP-A-7-161348では、共重合成分に対する、酸成分、その塩成分、エステル成分の比率が記載されていない。一般に樹脂の結着性や水性化に及ぼす共重合成分の種類や組成の影響は大きいものであるが、このJP '348では、具体的に実施例であげられているものは、酸成分を含有しないポリエチレンやポリプロピレンなどのホモポリマーや、エチレンに対して酸成分とその塩が共重合された例のみである。また、好ましい変性ポリオレフィンとしては、変性ポリエチレンが挙げられているだけである。

[0022] WO2004/104090で開示されている水性分散液の用途は、主にフィルム用の接着剤や塗料の用途であり、この文献には電極形成用バインダーとしての特性については記載されていない。

[0023] JP-A-11-162794、JP-A-2000-208368、JP-A-2001-307965に記載されたバインダーは、耐熱性が劣るという問題がある。詳細には、電極材料として用いる活性炭は比表面積が大きいため、水分を吸着しやすく、そのため集電体上に塗工したスラリーを高温で乾燥して水分を除去する必要があるが、スチレン-ブタジエン系重合体をバインダーとして用いると、高温乾燥により柔軟性を失い、集電体から剥離して内部抵抗が上昇するという問題がある。実際にこれのバインダーを用いてキャパシタを作製した場合には、内部抵抗が高くなり、このため耐熱劣化性が低いといった問題がある。

[0024] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、電解液に対する耐食性、結着性、安定性、内部抵抗を改善し、電池にしたときのサイクル特性やキャパシタにしたときの耐熱劣化性に優れる電極形成用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

[0025] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定組成のポリオレフィン樹脂の水性分散体をバインダーとして用いると上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0026] 本発明の要旨は、以下のとおりである。

[0027] (1) 炭素数3～6の不飽和炭化水素50～98質量%および不飽和カルボン酸単位0.5～20質量%を含むポリオレフィン樹脂が、塩基性化合物とともに水性媒体に分散されており、不揮発性水性化助剤の含有量が前記ポリオレフィン樹脂100質量部あたり5質量部以下であることを特徴とする電極形成用バインダー。

[0028] (2) ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が1 μ m以下であることを特徴とする(1)の電極形成用バインダー。

[0029] (3) ポリオレフィン樹脂に含まれる炭素数3～6の不飽和炭化水素が、プロピレン成分と1-ブテン成分との少なくともいずれか一方であることを特徴とする(1)または(2)の電極形成用バインダー。

- [0030] (4) ポリオレフィン樹脂が、さらにエチレン成分を含有することを特徴とする(3)の電極形成用バインダー。
- [0031] (5) ポリオレフィン樹脂の不飽和カルボン酸成分が、無水マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする(1)から(4)までのいずれかの電極形成用バインダー。
- [0032] (6) 架橋剤および/または粘着性付与剤を含むことを特徴とする(1)から(5)までのいずれかの電極形成用バインダー。
- [0033] (7) 放射線照射により架橋されていることを特徴とする(1)から(6)までのいずれかの電極形成用バインダー。
- [0034] (8) 上記(1)から(7)までのいずれかの電極形成用バインダーと、導電材と、活物質とを含むことを特徴とする電極形成用スラリー。
- [0035] (9) 上記(8)の電極形成用スラリーを用いて形成された電極。
- [0036] (10) 上記(9)の電極を用いて形成された二次電池またはキャパシタ。

発明の効果

- [0037] 本発明の電極形成用バインダーにより、導電材や活物質を集電体へ十分に結着することができ、このため、充放電サイクルの進行に伴って活物質が集電体から脱落することがなく、結着性と導電性とを維持できる電極が得られる。このため、電池性能の劣化しないサイクル特性に優れた二次電池や、耐熱劣化性に優れたキャパシタを作製することができる。
- [0038] 本発明の電極形成用スラリーを用いることで、集電体、活物質、導電材料の各材料間の結着力に優れた電極を簡便に得ることができる。
- [0039] 本発明の電極は、特に、Ni-MH電池、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等に好適である。本発明の電極をキャパシタに用いた場合は、内部抵抗が低いので、耐熱劣化性の向上に寄与する。
- [0040] 本発明の二次電池およびキャパシタは、サイクル特性や耐熱劣化性に優れているので、単独で用いてもよいが、両者を組み合わせて蓄電システムとし

て使用すると、長期間の使用に好適である。また、本発明の二次電池および／またはキャパシタは、燃料電池、太陽光発電装置、風力発電装置などとも組み合わせて、優れた蓄電システムを構築することができる。

[0041] 本発明の二次電池およびキャパシタ、さらに前記の蓄電システムは、特にその用途に制限はないが、例えば自動車、複写機、無停電装置、バックアップ電源、道路鋏、エレベーター、エスカレーター、ジャーポット等に使用するのに好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0042] 以下、本発明を詳述する。

[0043] 本発明の電極形成用バインダーは、炭素数3～6の不飽和炭化水素50～98質量%および不飽和カルボン酸単位0.5～20質量%を含むポリオレフィン樹脂を、塩基性化合物とともに水性媒体に分散させたものである。

[0044] 本発明におけるポリオレフィン樹脂は、モノマー単位として炭素数3～6の不飽和炭化水素を50～98質量%含有することが必要であり、好ましくは60～98質量%、より好ましくは70～98質量%、特に好ましくは75～95質量%である。炭素数3～6の不飽和炭化水素の含有量が50質量%未満では、導電材に対する結着性が低下する場合がある。一方、98質量%を超えると、不飽和カルボン酸単位の含有量が相対的に低下してしまうため、樹脂の水溶性が困難になる場合がある。炭素数3～6の不飽和炭化水素としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のアルケン類や、ブタジエンやイソプレン等のジエン類が挙げられる。なかでも、樹脂の製造のし易さ、水性化のし易さ、活物質同士の結着性、活物質と集電体の結着性等の点から、プロピレン成分またはブテン成分（1-ブテン、イソブテンなど）であることが好ましく、両者を併用することもできる。

[0045] 本発明におけるポリオレフィン樹脂は、上記した炭素数3～6の不飽和炭化水素以外に、さらにエチレン成分を1.5～45質量%含有していることが好ましく、2～30質量%含有していることがより好ましい。エチレン成

分を含有することで、樹脂の柔軟性が増し、その結果、結着性が向上するだけでなく水性化しやすくなる。

[0046] 本発明におけるポリオレフィン樹脂は、炭素数3～6の不飽和炭化水素成分として、プロピレン成分または1-ブテン成分の少なくとも一方を含むことが好ましい。プロピレン成分とエチレン成分とを含むか、またはプロピレン成分と1-ブテン成分とを含むことがより好ましい。1-ブテン成分とエチレン成分とを含むものでもよい。プロピレン成分または1-ブテン成分のいずれかとエチレン成分とを含むものである場合の、好ましい構成比率は、プロピレン成分または1-ブテン成分とエチレン成分との総和を100質量%としたときに、プロピレン成分または1-ブテン成分が50～90質量%、エチレン成分が10～50質量%である。

[0047] ポリオレフィン樹脂の特に好ましい構成は、プロピレン成分、ブテン成分、エチレン成分の3成分を含有することである。この場合の好ましい構成比率は、この3成分の総和を100質量%としたときに、プロピレン成分8～90質量%、ブテン成分8～90質量%、エチレン成分2～50質量%である。

[0048] ポリオレフィン樹脂は、その分散性の点から、その構造中に不飽和カルボン酸単位を0.5～20質量%有している必要がある。不飽和カルボン酸単位は、0.5～15質量%であることが好ましく、0.5～12質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましく、1～8質量%であることが特に好ましい。不飽和カルボン酸単位が0.5質量%未満の場合は、ポリオレフィン樹脂を水性化することが困難になる。一方、20質量%を超える場合は、樹脂の水性化は容易になるが、導電材同士の結着性が低下する。

[0049] 不飽和カルボン酸単位は、不飽和カルボン酸やその無水物により導入される。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アリルコハク酸等を

挙げることができる。そのほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等のように、分子内（モノマー単位内）に少なくとも1個のカルボキシル基または酸無水物基を有する化合物を挙げることができる。なかでも、ポリオレフィン樹脂への導入のし易さの点から、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。ポリオレフィン樹脂に導入された酸無水物単位は、乾燥状態では酸無水物構造を取りやすく、前述した塩基性化合物を含有する水性媒体中では、その一部または全部が開環してカルボン酸またはその塩の構造となる傾向がある。

[0050] ポリオレフィン樹脂は、水性化がし易くなる点や様々な材料に対する結着性が向上する点から、（メタ）アクリル酸エステルを20質量%以下の割合で含有していてもよい。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

[0051] ポリオレフィン樹脂は、上記成分以外に下記の成分を、20質量%以下含有していてもよい。例えば、1-オクテン、ノルボルネン類等の炭素数6以上のアルケン類やジエン類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル類；（メタ）アクリル酸アミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルエステル類を塩基性化合物等でケン化して得られるビニルアルコール；2-ヒドロキシエチルアクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル；スチレン；置換スチレン；ハロゲン化ビニル類；ハロゲン化ビリニデン類；一酸化炭素；二酸化硫黄などが挙げられる。これらの混合物を用いることもできる。

- [0052] ポリオレフィン樹脂において、不飽和カルボン酸単位を除く各成分の共重合形態は、特に限定されず、ランダム共重合、ブロック共重合等が挙げられる。なかでも、重合のし易さの点から、ランダム共重合が好ましい。
- [0053] 不飽和カルボン酸単位は、ポリオレフィン樹脂中に共重合されていればよく、その具体例としては、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。グラフト共重合する場合は、例えば、ラジカル発生剤の存在下、不飽和カルボン酸成分を含まないポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸とを、ポリオレフィン樹脂の融点以上に加熱溶融して反応させる方法や、ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱、攪拌して反応させる方法が挙げられる。操作が簡便である点から前者の方法が好ましい。グラフト共重合に使用するラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、エチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート等の有機過酸化物類や、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル類が挙げられる。これらは、反応温度にもとづいて適宜選択して使用すればよい。
- [0054] 構成成分の比率が上述の範囲となるように、2種以上のポリオレフィン樹脂を混合してもよい。
- [0055] 本発明に使用されるポリオレフィン樹脂として、次のものを挙げるができる。例えば、アメリカのレキセン (Rexene) 社製の「レクスタック (REXTAC)」、ドイツのヒュルス (Huls) 社製の「ベストプラスト408」や「ベストプラスト708」、宇部レキセン社製の「ウベタックAPO」等の市販の樹脂を用い、これらの市販樹脂に前記の方法で不飽和カルボン酸単位を導入したポリオレフィン樹脂を挙げるができる。上記の市販樹脂のうち、ベストプラスト408、ベストプラスト708を用いることが好ましい。

[0056] 本発明に使用するポリオレフィン樹脂は、架橋していても良く、架橋の効果で結着性をさらに向上することができる。本発明のポリオレフィン樹脂を予め水性化前に架橋させる方法としては、上述のポリオレフィン樹脂にさらに電子線や放射線などの活性エネルギー線を照射する方法や、樹脂を溶解又は溶融させた状態で架橋剤と反応させる方法などが挙げられる。架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤や、カルボキシル基と反応する官能基を分子内に複数個有する架橋剤や、多価の配位座を有する金属錯体などが挙げられる。架橋剤として、より詳細には、たとえば、通常は界面活性剤としては用いられない水に不溶性の、ポリオール、ポリアミン、ポリチオール類が挙げられる。さらに、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン基含有化合物、ジルコニウム塩化合物、シランカップリング剤が挙げられる。

[0057] ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は20,000以上であることが好ましく、20,000~150,000であることがより好ましく、30,000~120,000であることがさらに好ましく、35,000~100,000であることが特に好ましく、40,000~90,000であることが最も好ましい。重量平均分子量が20,000未満の場合は、活物質同士の結着性や、活物質と集電体との結着性が低下したり、活物質等と混合してから塗布した際に得られる塗膜が硬くて脆くなって電池組み立て工程時にクラックが生じたりするおそれがある。重量平均分子量が150,000を超える場合は、樹脂の水性化が困難になる傾向がある。樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリスチレン樹脂を標準として求めることができる。

[0058] 本発明の電極形成用バインダーは、上記のポリオレフィン樹脂を、塩基性化合物とともに水性媒体に分散したものである。塩基性化合物によって、ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基は、その一部または全部が中和され、生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって微粒子間の凝集が防がれ、水性分散体に安定性が付与される。

- [0059] 塩基性化合物の常圧時の沸点は、250℃未満であることが、耐水性、乾燥性等の点から好ましい。なお本明細書において、常圧時とは、大気圧時との意味である。沸点が250℃以上の場合、塩基性化合物を乾燥によって樹脂塗膜から飛散させることが困難であり、特に低温乾燥時の塗膜の耐水性や基材との接着性等が悪化する場合がある。塩基性化合物の具体例は、特に限定されるものではない。たとえば、アンモニア、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、イソプロピルアミン、アミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、エチルアミン、ジエチルアミン、イソブチルアミン、ジプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2,2-ジメトキシエチルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピロール、ピリジン等を挙げることができる。
- [0060] 塩基性化合物の添加量は、ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基に対して0.5~3.0倍当量であることが好ましく、0.8~2.5倍当量であることがより好ましく、0.9~2.0倍当量であることが特に好ましい。0.5倍当量未満では、塩基性化合物の添加効果が認められず、3.0倍当量を超えると、塗膜形成時の乾燥時間が長くなったり、水性分散体の安定性が悪化したりする場合がある。
- [0061] ポリオレフィン樹脂を水性媒体に分散する方法は、特に限定されない。例えば、加圧下、ポリオレフィン樹脂、塩基性化合物および水性媒体を密閉容器中で加熱、攪拌することで分散する方法を用いることができる。水性媒体は、水を主成分とする液体であり、水溶性の有機溶剤や塩基性化合物を含有していてもよい。
- [0062] 本発明の電極形成用バインダーに分散しているポリオレフィン樹脂の数平均粒子径は、活物質と混合した際にバインダーとなるポリオレフィン樹脂の分散性を高める観点、活物質同士、または活物質と導電材を密に結着させ、

電極の内部抵抗を低下させる観点、電極形成用バインダーの保存安定性の観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることがいっそう好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。数平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、活物質や導電材を結着させる際に抵抗値が高くなったり、低温造膜性が著しく悪化したり、水性分散体の保存安定性が低下したりする。ポリオレフィン樹脂の体積平均粒子径は、バインダーの分散性、低抵抗性、保存安定性や低温造膜性の点から、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。数平均粒子径、体積平均粒子径の好ましい下限は、 $0.01\ \mu\text{m}$ である。粒子径が小さくなるほど、活物質との混合性は向上するが、バインダーの厚みが薄い場合に、活物質同士、あるいは活物質と電極とを結着させるのに必要な機械強度を得ることができにくくなる。このため、粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満の場合は、厚みを確保するためにかえって多量のバインダーを必要とし、その結果、電池の内部抵抗が増加してしまうおそれがある。しかも、粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満のときには、水性分散体の固形分濃度を上げると粘度が高くなる場合があり、そうすると導電材や活物質と混合した際に安定した電極形成用スラリーを得られなくなる場合がある。ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径および体積平均粒子径は、微粒物質の粒子径を測定するために一般的に使用されている動的光散乱法によって測定される。

[0063] 水性分散体中の樹脂固形分は、分散体の総量に対して $1\sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $3\sim 40$ 質量%であることがより好ましく、 $5\sim 30$ 質量%であることが特に好ましい。樹脂固形分が 50 質量%を超えると、分散体の著しい粘度増加あるいは固化により、取扱い性が低下する傾向がある。一方、樹脂固形分が 1 質量%未満では、分散液の著しい粘度低下により、取扱い性が低下する傾向がある。

[0064] 本発明の電極形成用バインダーにおいては、不揮発性水性化助剤の含有量

を、ポリオレフィン樹脂100質量部あたり5質量部以下とすることが必要である。5質量部を超えると、経時的に水性化助剤が結着界面に移行して、結着性を低下させたり、水性化助剤自体が充放電サイクル時に劣化したりする可能性がある。したがって、不揮発性水性化助剤の含有量は低いほうが好ましい。詳細には、1質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以下であることがさらに好ましく、実質的に含有量しないことが最も好ましい。

[0065] 本明細書でいう沸点とは、全て常圧（大気圧）における沸点の意味である。また、常圧において沸点を有さない水性化助剤は、本発明でいう不揮発性水性化助剤に該当するものとする。ここで、「不揮発性」とは、沸点が250℃以上であることを指し、「水性化助剤」とは、水性分散体の製造において、水性化の促進や水性分散体の安定化の目的で添加される薬剤や化合物のことをいう。

[0066] 本発明における不揮発性水性化助剤としては、例えば、界面活性剤、保護コロイド作用を有する化合物、変性ワックス類、高酸価の酸変性化合物、水溶性高分子、ポリオール等が挙げられる。

[0067] 界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性（非イオン性）界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤、反応性界面活性剤が挙げられる。一般に乳化重合に用いられるもののほか、乳化剤類も含まれる。

[0068] 例えば、アニオン性界面活性剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩；高級アルキルスルホン酸およびその塩；オレイン酸、ステアリン酸、パルチミン酸等の高級カルボン酸およびその塩；アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート塩；ビニルスルホサクシネート等が挙げられる。

[0069] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック共重合体

、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体等のポリオキシエチレン構造を有する化合物が挙げられる。また、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のソルビタン誘導体等が挙げられる。

[0070] 両性界面活性剤としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。

[0071] 反応性界面活性剤としては、アルキルプロペニルフェノールポリエチレンオキサイド付加物やこれらの硫酸エステル塩、アリルアルキルフェノールポリエチレンオキサイド付加物やこれらの硫酸エステル塩、アリルジアルキルフェノールポリエチレンオキサイド付加物やこれらの硫酸エステル塩等の、反応性2重結合を有する化合物が挙げられる。

[0072] 保護コロイド作用を有する化合物、変性ワックス類、高酸価の酸変性化合物、水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール；カルボキシル基変性ポリビニルアルコール；カルボキシメチルセルロース；ヒドロキシエチルセルロース；ヒドロキシプロピルセルロース；変性デンプン；ポリビニルピロリドン；ポリアクリル酸およびその塩；カルボキシル基含有ポリエチレンワックス、カルボキシル基含有ポリプロピレンワックス、カルボキシル基含有ポリエチレンープロピレンワックス等の、重量平均分子量が通常は5,000以下の酸変性ポリオレフィンワックス類およびその塩；アクリル酸ー無水マレイン酸共重合体およびその塩；スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸交互共重合体、（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等の不飽和カルボン酸含有量が20質量%以上のカルボキシル基含有ポリマーおよびその塩；ポリイタコン酸およびその塩；アミノ基を有する水溶性アクリル系共重合体；ゼラチン；アラビアゴム；カゼイン等、一般に微粒子の分散安定剤として用いられている化合物が挙げられる。

[0073] 不揮発性のポリオールとしては、水溶性のジオール類、ポリオキシアルキレンジオール類、多価アルコール等が挙げられる。具体的には、エチレング

リコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等を挙げることができる。

[0074] 本発明の電極形成用バインダーの製造においては、ポリオレフィン樹脂の水性媒体への分散化を促進し、分散粒子径を小さくするために、分散化の際に有機溶剤を添加することが好ましい。使用する有機溶剤量は、水性媒体中の50質量%以下であることが好ましく、1~45質量%であることがより好ましく、2~40質量%であることがさらに好ましく、3~35質量%であることが特に好ましい。有機溶剤量が50質量%を超えると、使用する有機溶剤によっては水性分散体の安定性が低下してしまう場合がある。

[0075] 有機溶剤としては、良好な水性分散体を得るという点から、20℃における水に対する溶解性が10g/リットル以上のものが好ましい。さらに好ましい溶解性は20g/リットル以上、特に好ましい溶解性は50g/リットル以上である。また有機溶剤としては、バインダーやスラリーからの除去の容易さの点から、沸点が250℃未満のものが好ましく、50℃以上かつ185℃未満のものが特に好ましい。沸点が250℃以上の有機溶剤は、樹脂塗膜から乾燥によって飛散させることが困難であり、そのために材料間の結着性を悪化させる場合がある。

[0076] 使用される有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類や；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類や；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類や；酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類や；エチ

レングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体や；1-メトキシ-2-プロパノールや；1-エトキシ-2-プロパノールや；3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールや；メトキシブタノールや；アセトニトリルや；ジメチルホルムアミドや；ジメチルアセトアミドや；ジアセトンアルコールや；アセト酢酸エチルや；1, 2-ジメチルグリセリンや；1, 3-ジメチルグリセリンや；トリメチルグリセリンや；N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの有機溶剤は2種以上を混合して使用してもよい。

[0077] 上記の有機溶剤の中でも、樹脂の水性化促進に効果が高いという点から、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドンが好ましい。これらの中でも水酸基を分子内に1つ有する有機溶剤がより好ましく、少量の添加で樹脂を水性化できる点からn-プロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールアルキルエーテル類がさらに好ましい。

[0078] ポリオレフィン樹脂の分散化の際に上記の有機溶剤を用いた場合には、分散化の後に、その一部を、一般に「ストリッピング」と呼ばれる脱溶剤処理によって系外へ留去させ、有機溶剤量の低減を図ることができる。ストリッピングにより、水性分散体中の有機溶剤含有量は、10質量%以下とすることができる。これを5質量%以下とすれば、環境上好ましい。

[0079] 本発明の電極形成用バインダーには、結着性を向上させるために、各種の添加剤を適宜用いることができる。添加剤としては、架橋剤、粘着性付与剤が挙げられる。両者を組み合わせて用いてもよい。

[0080] 架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤や、カルボキシル基と反応す

る官能基を分子内に複数個有する架橋剤や、多価の配位座を有する金属錯体などが挙げられる。たとえば、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン基含有化合物、ジルコニウム塩化合物、シランカップリング剤が挙げられる。架橋剤の添加量は、バインダー中の樹脂100質量部に対して0.01~100質量部の範囲で適宜選択される。

[0081] 粘着性付与剤としては、公知の各種のものを使用できる。たとえばロジン類、ロジン誘導體、テルペン系樹脂等が挙げられる。これらの1種を単独で、または2種以上を混合して、使用することができる。

[0082] ロジン類としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの原料ロジンが挙げられる。または、前記原料ロジンを不均化もしくは水素添加処理した安定化ロジンや重合ロジン等が挙げられる。

[0083] ロジン誘導體としては、ロジンエステル類、ロジンフェノール類が挙げられる。このうち、ロジンエステル類としては、ロジン類と多価アルコールとをエステル化反応させて得られたロジンエステルや、原料ロジンを部分的にフマル化もしくはマレイン化し、次いでエステル化して得られる、部分マレイン化もしくは部分フマル化ロジンの多価アルコールエステルや、原料ロジンを部分的にフマル化もしくはマレイン化させた後、不均化し、次いでエステル化して得られる、部分マレイン化もしくは部分フマル化不均化ロジンの多価アルコールエステル等が挙げられる。ロジンフェノール類とは、ロジン類にフェノール類を付加させ熱重合したもの、または次いでエステル化したものをいう。エステル化に用いられる多価アルコールは、特に制限はされず、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール等の各種公知のものを利用できる。

[0084] テルペン系樹脂としては、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂や； α -ピネン、 β -ピネン等のテルペン類とスチレン等の芳香族モノマーとを共重合させた芳香族変性のテルペン系樹脂や；これらの水素化物等を利用できる。

- [0085] これらの粘着性付与剤の中でも、ロジンエステル類又はテルペン系樹脂を用いると、結着性が向上するため好ましい。これらの粘着性付与剤は、この粘着性付与剤を含む水性分散体としてから電極形成用バインダーに添加してもよく、またはこの粘着性付与剤を溶解した溶液としてから電極形成用バインダーに添加してもよい。
- [0086] 粘着性付与剤を添加する場合、その量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して70質量部以下であることが好ましく、結着性の観点から、1～50質量部であることがより好ましく、2～40質量部であることがさらに好ましく、3～30質量部であることが特に好ましい。70質量部を超える場合には、結着性が低下する傾向がある。
- [0087] 本発明の電極形成用バインダーには、架橋による結着性の向上を目的として、放射線を照射することができる。
- [0088] この場合において使用する放射線の線源としては、 α 線、 β 線（電子線）、 γ 線、X線、紫外線等を使用することができる。そのうち、コバルト60からの β 線、 γ 線、X線が好ましく、なかでも γ 線、電子加速器の使用による β 線照射処理がより好ましい。これら放射線は、1種を単独で照射してもよいし、または2種以上を同時に照射してもよく、さらには一定期間をおいて1種以上の放射線を照射してもよい。
- [0089] 放射線を水性分散体に照射する際には、容器に入れた水性分散体を放射線源付近に配置する。このとき、照射中に線源または容器の位置を変えるか、または水性分散体を攪拌するかのいずれかによって、実質的に均一に照射することが好ましい。あるいは、ラジカルを発生させるために、水性分散体の一部をガンマ線源付近に配置して照射した後に、残りの水性分散体と混合してもよい。さらに、水性分散体をポンプ等で送液しつつ放射線を照射してもよい。
- [0090] 放射線の照射線量は、特に限定されないが、10～400kGyが好ましく、より好ましくは20～300kGy、さらに好ましくは25～200kGyである。照射線量が10kGyより少ないと架橋が不十分になる。反対

に400kGyを超えると、架橋が進みすぎて、柔軟性、機械的特性が低下し、クラックが発生しやすくなるおそれがある。

[0091] 放射線の照射時の雰囲気には特に制限はないが、酸素濃度が低いほど放射線の照射線量を小さくすることができる。雰囲気を窒素やアルゴンなどの不活性ガスで置換してもよい。

[0092] 電極形成用バインダーには、架橋の促進の目的で、放射線照射により活性ラジカル種を発生可能な公知の化合物や、放射線により架橋する公知の化合物を含有させることができる。例えば、前者としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の、商品名：イルガキュア 184、907等を挙げることができる。後者としては、日本化成社製の、商品名：タイク トリアリルイソシアヌレート（日本国における登録商標）、タイク プレポリマー（日本国における登録商標）等を挙げることができる。こうした化合物の好ましい使用量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して0.01~10質量部である。

[0093] 放射線照射後のポリオレフィン樹脂が架橋していることは、ポリオレフィン樹脂をこの樹脂の良溶媒に溶解したときの不溶解分（ゲル）の有無により確認できる。

[0094] 本発明の電極形成用バインダーを用いて電極を形成するときには、電極形成用バインダーに導電材および活物質を混合して、これら電極形成用バインダー、導電材、活物質を含有する電極形成用スラリーを作成し、このスラリーを金属集電体に塗布し、乾燥した後、ロールプレスを用いて成形することが好ましい。このほかに、金属集電体をスラリーに浸したのち、乾燥して、電極を作製することもできる。

[0095] 導電材としては、金属もしくはその化合物、または炭素材を用いることができる。金属もしくはその化合物としては、ニッケル、コバルト、チタン、酸化コバルト、酸化チタン等を挙げることができる。炭素材としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、グラファイト、炭素繊維等を挙げることができる。炭素繊維には、いわゆるカーボンナノ

チューブ、カーボンナノファイバーが含まれる。カーボンナノチューブは、炭素のチューブ構造が単一チューブであるシングル型、チューブ構造が二重のチューブであるダブル型、チューブ構造が三重以上となっているマルチ型の構造を含む。さらに、チューブの一方の端が閉じて他方の端が開いているナノホーン型、一方の端の開口が他方の端の開口よりも大きいカップ型等の形態をも含む。

- [0096] 導電材として炭素材を用いる場合には、グラファイト、カーボンブラックまたは炭素繊維を用いることが好ましく、これらの3種の炭素材から選ばれた2種以上を併用することが、得られる被膜の電気抵抗値を低くするためにより好ましい。導電材としてのグラファイト、カーボンブラック、炭素繊維のいずれか1種のみを用いて導電被膜を形成した場合は、粒子間に電氣的な接点が不足し易く、抵抗値の低減には必然的に限界がある。2種以上を併用する場合は、導電材粒子の間隙を埋めるように充填が行われて、被膜全体として電気抵抗値の低減を図ることができるものと推察される。
- [0097] 導電材を2種以上併用する場合におけるグラファイト、カーボンブラック、炭素繊維の好ましい配合割合は、全導電材100質量%中に、グラファイトは10~90質量%、さらに好ましくは20~80質量%の範囲であり、カーボンブラックは10~80質量%、さらに好ましくは20~70質量%の範囲であり、炭素繊維は0.005~30質量%、さらに好ましくは0.05~10質量%の範囲である。
- [0098] グラファイトとしては、天然または人造の、鱗片状または球状または膨張グラファイトの粒子が好ましい。なかでも、膨張グラファイトがより好ましい。グラファイトは平均粒子径が0.5~300 μm のものが好ましく、より好ましくは0.5~100 μm である。膨張グラファイトのかさ密度は0.8 g/cm^3 以下であることが好ましく、より好ましくは0.4 g/cm^3 以下、さらに好ましくは0.2 g/cm^3 以下である。
- [0099] カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられ、一次粒子径が1~100 nm のものが

好ましい。

- [0100] 炭素繊維としては、繊維径が $0.001\sim 0.5\mu\text{m}$ であるものが好ましく、より好ましくは $0.003\sim 0.2\mu\text{m}$ である。炭素繊維の繊維長は $1\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ である。炭素繊維のアスペクト比は $2\sim 50000$ であることが好ましく、導電性の点から、より好ましくは $5\sim 15000$ である。
- [0101] ニッケル水素電池の電極を作製する場合には、導電材として金属もしくはその化合物を用いるのがよく、ニッケル、コバルトまたはそれらの化合物が好ましい。リチウムイオン電池やキャパシタなどの電極の場合には、導電材として炭素材を用いるのがよく、グラファイト、カーボンブラック、炭素繊維が好ましい。
- [0102] 活物質としては、次のようなものが用いられる。Ni-MH電池の正極の活物質としては、例えば、水酸化ニッケル、酸化ニッケルなどのニッケル酸化物が挙げられる。Ni-MH電池の負極の活物質としては、例えば、水素吸蔵合金が挙げられる。リチウムイオン電池の正極の活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。リチウムイオン電池の負極の活物質としては、例えば、グラファイト、タリウム、チタン、シリコン、スズ、鉄などを含む化合物、塩、合金、酸化物が挙げられる。キャパシタの正極や負極の活物質としては、活性炭などの高い比表面積を有する活物質が挙げられる。
- [0103] 金属集電体としては、ニッケルメッキされた樹脂薄膜、ニッケル箔、アルミ箔、銅箔、ステンレス箔を挙げることができる。また、これらの金属を用いた、網状や板状のパンチングメタル、エキスパンドメタル、金網、発泡金属、網状金属繊維の非焼成式基板や焼成式基板などを挙げることができる。
- [0104] 電極形成用スラリーにおける、電極形成用バインダー、導電材、活物質のそれぞれの配合比率は次の通りである。
- [0105] 電極形成用バインダーと導電材との配合比率は、バインダー中のポリオレフィン樹脂と導電材との配合割合を、質量比で $95/5\sim 5/95$ の範囲と

することが好ましい。ポリオレフィン樹脂の割合が95質量%を超えると、得られる電極において電気抵抗値が高くなりすぎる傾向がある。一方、5%を下回ると、集電体、活物質、導電材の各材料間の十分な結着性が得られないことがある。

[0106] 電極形成用バインダーと活物質との配合比率は、活物質100質量部に対して、電極形成用バインダー中のポリオレフィン樹脂が0.05~25質量部であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂が0.1~20質量部であることが、さらに好ましい。ポリオレフィン樹脂の量が0.05質量部未満であると、活物質を集電体に結着させる力が不十分であり、脱落により電池の容量が低下するおそれがある。一方、ポリオレフィン樹脂の量が25質量部を越えて多すぎると、電池の内部抵抗が増加し、電池特性が低下するおそれがある。なお、活物質には、グラファイトのように導電材としても機能する物質も存在する。このような物質を用いる場合には、上記した活物質としての好ましい配合比率を満たすとともに、この物質を導電材として捉えた場合に、その配合量が前述のバインダーと導電材の好ましい配合比率の範囲内にあることが好ましい。

[0107] 電極形成用スラリーを製造する条件や方法は、特に限定されず、たとえば電極形成用バインダーと導電材と活物質とを常温若しくは適当に制御された温度で混合した後、機械的分散処理、超音波分散処理等を適用することができる。導電材と活物質は、予め濡れ剤と水とに分散させてから、電極形成用バインダーと混合してもよい。

[0108] 電極形成用スラリーを得るための他の方法として、予めポリオレフィン樹脂に導電材や活物質を分散させておき、この導電材や活物質が分散したポリオレフィン樹脂を塩基性化合物とともに水性化分散処理してスラリーとする方法が挙げられる。または、予めポリオレフィン樹脂に導電材を分散させておき、この導電材が分散したポリオレフィン樹脂を塩基性化合物とともに水性化分散処理したうえで、活物質と混合させることで、スラリーとする方法を挙げることができる。これらの場合において、導電材や活物質をポリオレ

フィン樹脂に分散させるためには、ニーダー、2軸混練機、固層せん断機等を用いることができる。このとき、ポリオレフィン樹脂への分散に先立って導電材を予め濡れ剤と混合しておくこともできる。

[0109] 電極形成用スラリーの分散性を高めるために、分散処理装置を用いてもよい。高剪断力を与えてスラリーと壁面との剪断力により分散を行わせる分散処理装置として、コロイドミル、ロールミルのほか、ボールミルやサンドミルに代表されるメディアミルが挙げられる。また、スラリーにジェット流を発生させ、スラリーの速度差すなわち処理物同士の液-液間の剪断により分散を行わせる分散処理装置として、ホモジナイザー型分散処理装置が挙げられる。分散処理装置としてこのホモジナイザー型分散処理装置を用いることが好ましい。

[0110] 電極形成用スラリーの製造においては、濡れ剤として少量の水溶性ポリマーを加えてもよい。用いる水溶性ポリマーとしては、特に制限はないが、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体が効果的である。これらのセルロース誘導体は、集電体、活物質および導電材料の各材料間の濡れ性を向上させる。その配合量は、ポリオレフィン樹脂、導電材、活物質の合計質量100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~1質量部、さらに好ましくは0.01~0.5質量部である。

[0111] 本発明の電極形成用スラリーを用いて形成される電極は、次のような他の構成部材とともに、二次電池やキャパシタに使用される。二次電池やキャパシタは、上述した方法で作製された電極と、セパレーターと、電解液とを、常法に従って容器に封入することにより作製される。このとき、セパレーターや電解液などの、電極以外の構成部材は、それぞれ公知のものを使用できる。

[0112] 詳細には、Ni-MH電池であれば、セパレーターとして、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布及びそれらを親水性処理したものを、電解液として、水酸化カリウム水溶液、水酸化カリウム水

溶液に水酸化ナトリウム及びまたは水酸化リチウムを添加したものなどを用いる。

[0113] リチウムイオン電池であれば、セパレーターとして、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維などを用い、電解液として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの非水溶媒の1種類、または2種類以上混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウムなどの支持電解塩が添加されたものを用いることができる。

[0114] キャパシタであれば、セパレーターとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布；一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜；無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂など、公知のものを用いることができる。セパレーターに代えて、固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。電解質としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート、イオン性液体、硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば、特に限定されない。具体的には、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などのカーボネート類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；イオン性液体などが挙げられる。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。

実施例

[0115] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例によって何ら制限されるものではない。

[0116] 各種の特性は、以下の方法によって測定または評価した。

[0117] (1) 不飽和カルボン酸単位の含有量

ポリオレフィン樹脂の酸価をJIS K5407に準じて測定し、その値

から不飽和カルボン酸単位の含有量を求めた。

[0118] (2) 不飽和カルボン酸単位以外の樹脂の構成

オルトジクロロベンゼン (d_4) 中で、 120°C にて $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析 (バリアン社製の分析装置を使用、 300MHz) を行い求めた。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析では、定量性を考慮したゲート付きデカップリング法を用いて測定した。

[0119] (3) ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量

GPC分析装置 (東ソー社製 HLC-8020、カラムはTSK-GEL) を用いて、試料をテトラヒドロフランに溶解して 40°C で測定し、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から重量平均分子量を求めた。テトラヒドロフランに溶解し難い場合はオルトジクロロベンゼンを用いた。

[0120] (4) バインダーの固形分濃度

電極形成用バインダーを適量秤量し、これを 150°C で残存物 (固形分) の質量が恒量に達するまで加熱したのち、秤量することにより、固形分濃度を求めた。

[0121] (5) ポリオレフィン樹脂粒子の数平均粒子径および体積平均粒子径

日機装社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150 (MODEL No. 9340) を用い、数平均粒子径 (m_n) および体積平均粒子径 (m_v) を求めた。樹脂の屈折率は1.5とした。

[0122] (6) 保存安定性

バインダー調製後、30日間 30°C で保存したのち、目視で凝集物の発生の有無を確認した。凝集物が存在しなかった場合は○と判定し、凝集物が存在した場合は×と判定した。

[0123] (7) 結着性

電極形成用スラリーを金属箔 (ニッケル、アルミ、銅) の片面に塗布、乾燥した後、 $1.5\text{cm} \times 9\text{cm}$ のサイズに切断したものを試料とした。この試料の塗布面を接着固定したうえで金属箔側を剥離し、JIS K6854-2で規定される剥離試験方法によって測定した 180° 度剥離強度をバイン

ダーの結着性の指標とした。

[0124] (8) サイクル特性 (Ni-MH二次電池の評価方法)

試験電池を1Cで150%充電した後、カットオフ電圧を1.0Vにして1Cで放電させる充放電サイクルを最大500回繰り返した。そのときに、容量が初期の70%以上を維持できた電池のサイクル特性は○と判定し、70%未満しか維持できなかった電池のサイクル特性は×と判定した。

[0125] (9) サイクル特性 (リチウムイオン二次電池の評価方法)

試験電池に0.1Cで定電流定電圧充電(CCCV-4.3V)を行い、0.5C、3.1Vカットで放電を行った。このような充放電サイクルを500回繰り返したときに、容量が初期の80%以上を維持できた電池のサイクル特性は○と判定し、80%未満しか維持できなかった電池のサイクル特性は×と判定した。

[0126] (10) 体積抵抗率 (キャパシタの評価方法)

スラリーをガラス板に塗布した以外は後述の「キャパシタの電極の製造」と同様にして模擬電極を得た。この模擬電極の体積抵抗率をロレスターGP (ダイインスツルメンツ社製) で測定した。模擬電極の体積抵抗率が低いほど、内部抵抗が低いことを示す。つまり、電気容量が大きく、キャパシタとしての性能が良好であることを示す。

[0127] (11) 耐熱劣化性 (キャパシタの評価方法)

初期の電気容量と、70°Cで24時間保持した後の電気容量とを比較した容量比で評価した。すなわち、

(容量比)

$$= [(70^\circ\text{Cで24時間保持後の電気容量}) / (初期の電気容量)] \times 100$$

である。容量比が90%以上の耐熱劣化特性は○と判定し、90%未満のものは×と判定した。

[0128] (ポリオレフィン樹脂「P-1」の製造)

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体 (ヒュルスジャパン社製、ベ

ストプラス708、プロピレン／ブテン／エチレン＝64.8／23.9／11.3質量%) 280 gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた。その後、系内温度を170℃に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸32.0 gとラジカル発生剤としてのジクミルパーオキサイド6.0 gとをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-1」を得た。

[0129] (ポリオレフィン樹脂「P-2」の製造)

プロピレン－ブテン－エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラス408、プロピレン／ブテン／エチレン＝12.3／82.2／5.5質量%)を用いた。それ以外は（ポリオレフィン樹脂「P-1」の製造）と同様にして、ポリオレフィン樹脂「P-2」を得た。

[0130] (ポリオレフィン樹脂「P-3」の製造)

プロピレン－エチレン共重合体（プロピレン／エチレン＝81.8／18.2質量%、重量平均分子量85,000）280 gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた。その後、系内温度を180℃に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸35.0 gとラジカル発生剤としてのジ－t－ブチルパーオキサイド6.0 gとをそれぞれ2時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-3」を得た。

[0131] (ポリオレフィン樹脂「P-4」の製造)

プロピレン－ブテン－エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラス708、プロピレン／ブテン／エチレン＝64.8／23.9／11.3質量%) 100 g、トルエン500 gを、攪拌機と冷却管と滴下

ロートとを取り付けた4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた。その後、系内温度を110°Cに保って、攪拌下、ラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド1.0gのヘプタン20g溶液を1時間かけて加えた。その後、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸7.0g、アクリル酸ラウリル10.0g、ジクミルパーオキサイド0.5gのヘプタン10g溶液をそれぞれ1時間かけて滴下し、その後30分間反応させた。反応終了後、室温まで冷却した。その後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応物を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-4」を得た。

[0132] 得られたポリオレフィン樹脂「P-1」～「P-4」の特性を表1に示す。

[0133] [表1]

ポリオレフィン	構成(質量%)					重量平均 分子量
	プロピレン	ブテン	エチレン	アクリル酸 エステル	無水 マレイン酸	
P-1	60.7	22.4	10.6	0	6.3	40000
P-2	11.5	77.3	5.2	0	6.0	55000
P-3	75.4	0	16.8	0	7.8	38000
P-4	57.9	21.3	10.1	6.5	4.2	50000

[0134] (ポリオレフィン樹脂「P-5」の製造)

攪拌機付き三つ口セパラブルフラスコに、上記のポリオレフィン樹脂「P-4」100質量部と、架橋剤としての、出光石油化学社製 KRASOL HLBH-P3000（水酸基末端ポリブタジエンの水添物、平均分子量3100（同社の技術資料より））6質量部と、トルエン100質量部とを添加し、懸濁溶液を調製した。続いて、溜出するトルエンと共に水を除きながら、190°Cで2時間にわたり加熱、攪拌して反応させた後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、ポリオレフィン樹脂「P-5」を得た。

[0135] 実施例 1

(バインダー「E-1」の製造)

ヒーター付きの密閉できる耐圧 1 リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0 g のポリオレフィン樹脂 (P-1)、90.0 g の n-ブロパノール (和光純薬社製、特級、沸点 97°C)、6.2 g の N,N-ジメチルエタノールアミン (和光純薬社製、特級、沸点 134°C) 及び 143.8 g の蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を 300 rpm とし、攪拌した。そうしたところ、容器底部には樹脂の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこで、この状態を保ちつつ、10 分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を 140°C に保ってさらに 60 分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度 300 rpm のまま攪拌しつつ室温 (約 25°C) まで冷却し、300 メッシュのステンレス製フィルター (線径 0.035 mm、平織) で加圧濾過 (空気圧 0.2 MPa) して、乳白黄色の均一なバインダー「E-1」を得た。

[0136] 実施例 2

(バインダー「E-2」の製造、「E-1」の脱有機溶剤操作)

前記のようにして得られた「E-1」200 g、蒸留水 150 g を 0.5 リットルの 2 口丸底フラスコに仕込み、メカニカルスターラーとリービッヒ型冷却器を設置し、フラスコをオイルバスで加熱していき、水性媒体を留去した。約 150 g の水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、室温まで冷却した。冷却後、フラスコ内の液状成分を 300 メッシュのステンレス製フィルター (線径 0.035 mm、平織) で加圧濾過 (空気圧 0.2 MPa) し、乳白色の均一なバインダー「E-2」を得た。この水性分散体中の有機溶剤の含有率は 0.8 質量%であった。

[0137] 実施例 3~6

(バインダー「E-3」~「E-6」の製造)

ポリオレフィン樹脂の種類と、有機溶剤の種類および量と、塩基性化合物の種類とを、表 2 に記載のように変更した。そして、まず、実施例 1 と同様

の操作を行って4種のバインダーを得た。次に、得られた各バインダーについて、実施例2と同様にして脱有機溶剤操作を行い、バインダー「E-3」～「E-6」を得た。ここで、有機溶剤として用いたテトラヒドロフラン（和光純薬社製、特級）、*n*-プロパノール（和光純薬社製、特級）の沸点は、それぞれ66℃、97℃であり、塩基性化合物として用いたトリエチルアミン（和光純薬社製、特級）、*N,N*-ジメチルエタノールアミンの沸点（和光純薬社製、特級）は90℃、134℃であった。

[0138] 比較例1

（バインダー「H-1」の製造）

実施例1において、不揮発性の水性化助剤であるノイゲンEA-190D（第一工業製薬社製、ノニオン性界面活性剤）を樹脂固形分100質量部に対して7質量部となるように添加した。それ以外は実施例1と同様の方法で樹脂の水性化を行い、バインダー「H-1」を得た。

[0139] 比較例2

（バインダー「H-2」の製造）

ヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0gのプリマコール5980I（ダウ・ケミカル社製、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、アクリル酸20質量%共重合体、ポリオレフィン樹脂「P-6」とする。）、17.7g（樹脂中のアクリル酸のカルボキシル基に対して1.05倍当量）のトリエチルアミン、及び222.3gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を120℃に保ってさらに30分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却し、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で空気圧0.2MPaにて加圧濾過して、微白濁のバインダー「H-2」を得た。このときフィルター上に残存樹脂はな

かった。

[0140] 比較例 3

(バインダー「H-3」の製造)

ポリオレフィン樹脂としてニュクレルN1050H（三井・デュポンポリケミカル社製、エチレン-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸含有量10質量%、ポリオレフィン樹脂「P-7」とする。）を用いた。それ以外は実施例1と同様の操作を行い、バインダーを得た。このバインダーは冷却後に増粘したため、水で希釈して固形分濃度を10質量%とし、その後にフィルターでろ過したものをバインダー「H-3」とした。

[0141] 実施例1～6および比較例1～3で得られた各種バインダーの仕込み組成と液特性を表2に示す。

[0142] [表2]

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3				
バインダー	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	H-1	H-2	H-3				
ポリオレフィン樹脂	P-1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-1	P-6	P-7				
塩基性化合物	DMEA	DMEA	DMEA	TEA	TEA	DMEA	DMEA	TEA	DMEA				
有機溶剤	30	30	-	35	-	35	30	-	30				
(質量%)	-	-	40	-	25	-	-	-	-				
界面活性剤	-	-	-	-	-	-	EA-190D	-	-				
種類													
量(質量部)	0	0	0	0	0	0	7	0	0				
固形分濃度 (質量%)	20.0	19.9	19.8	20.1	20.0	20.2	20.3	20.1	20.2				
粒子径(μm)	mn	0.090	0.102	0.153	0.241	0.131	4.32	0.012	0.155				
	mv	0.162	0.210	0.431	0.713	0.294	10.28	0.016	0.860				
有機溶剤含有量 (質量%)	30	0.8	0.5	0.6	0.7	0.7	30	0	15				
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○				

塩基性化合物 DMEA: N,N-ジメチルエタノールアミン、 TEA: トリエチルアミン

有機溶剤 NPA: n-プロパノール、 THF: テトラヒドロフラン

界面活性剤 EA-190D: ノイゲンEA-190D

界面活性剤の量の単位 質量部/樹脂固形分 100 質量部

有機溶剤の量の単位 質量部/バインダー 100 質量部

[0143] 実施例 7

実施例 5 で得られたバインダー「E-5」の固形分 100 質量部に対して、ロジンエステル系粘着性付与剤（ハリマ化成社製 ハリエスター SK-822E）を、その固形分が 5 部になるように添加して、バインダー「E-7」を得た。

[0144] 実施例 8

実施例 2 で得られたバインダー「E-2」をガラス製のサンプル瓶に入れ、窒素パージした後、コバルト-60 を線源とした γ 線を 25 kGy 照射して、バインダー「E-8」を得た。

[0145] 実施例 9

実施例 2 で得られたバインダー「E-2」の固形分 100 質量部に対して、テルペン系粘着性付与剤（ヤスハラケミカル社製 ナノレット R-1050）をその固形分が 5 質量部になるように添加して、ガラス製のサンプル瓶に入れ、窒素パージした後、コバルト-60 を線源とした γ 線を 50 kGy 照射して、バインダー「E-9」を得た。

[0146] 実施例 10

実施例 7 で得られたバインダー「E-7」の固形分 100 質量部に対して架橋促進のためにトリアリルイソシアヌレート（日本化成社製 タイク）を 0.1 質量部添加し、ガラス製のサンプル瓶に入れて窒素パージした後、コバルト-60 を線源とした γ 線を 25 kGy 照射して、バインダー「E-10」を得た。

[0147] 実施例 7 ~ 10 で得られた各種バインダーの仕込みを表 3 に示す。

[0148] [表3]

		実施例			
		7	8	9	10
バインダー		E-7	E-8	E-9	E-10
仕 込 み	ポリオレフィン樹脂	P-4	P-1	P-1	P-4
	粘着性付与剤	SK-822E	—	R-1050	SK-822E
	その他 添加剤	—	—	—	タイク
照射放射線量 (kGy)		—	25	50	25

[0149] 実施例 1 1

(Ni-MH電池の正極の製造)

活物質としての水酸化ニッケル粉末90質量部し、導電材として酸化コバルト5質量部とを攪拌混合した後、バインダー「E-1」をその固形分が5質量部となるように添加し攪拌混合して、電極形成用スラリーを作製した。得られたスラリーを集電体である発泡メタルに塗布含浸させ、乾燥した後、所定の大きさに切断して、正極電極を作製した。また、スラリーについて、結着性を評価した。

[0150] (Ni-MH電池の負極の製造)

活物質の水素吸蔵合金としてのミッシュメタルニッケル系合金（AB5系合金）粉末95質量部と、導電材としてのニッケル粉末1質量部とを用い、これにバインダー「E-1」をその固形分が4質量部となるように添加し攪拌混合して、電極形成用スラリーを作製した。得られたスラリーを集電体であるニッケルメッキされたパンチングメタルに塗布し、80℃で乾燥し、ロールプレスで厚さを調整した後、所定の大きさに切断して、負極電極を作製した。また、スラリーについて、結着性を評価した。

[0151] (Ni-MH電池の作製)

上記で作製した正極と負極との間に、ナイロン不織布製セパレーターを挟み、渦巻き状に巻き、単3サイズの電池缶に挿入した後、質量パーセント濃度で31%の水酸化カリウム水溶液を注入し、定格容量1000mAhの密閉型円筒電池を作製した。そして、この電池のサイクル特性を評価した。

[0152] 実施例 12～20 および比較例 4～6

表 4 に示すように、バインダー「E-1」に代えて、それぞれ、バインダー「E-2」～「E-10」（実施例 12～20）、「H-1」～「H-3」（比較例 4～6）を用いた。それ以外は実施例 11 と同様の操作を行って、Ni-MH 電池の負極および正極を作製し、さらにこれらの電極を用いて Ni-MH 電池を作製した。なお、比較例 5 および 6 では、バインダーの結着性が不十分であったため電極が作製できず、電池としての評価は行わなかった。

[0153] 実施例 11～20 および比較例 4～6 における各種スラリーおよび電池の評価結果を表 4 に示す。

[0154] [表 4]

		実施例										比較例		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6
正極用 スラリー	活物質	水酸化ニッケル												
	導電材	酸化コバルト												
	バインダー	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	結着性(Ni箔) (N/15mm幅)	2.0	2.1	1.9	2.0	2.3	2.5	2.6	2.7	2.6	2.5	1.1	0.5	0.5
負極用 スラリー	活物質	ミツメタルニッケル系合金												
	導電材	ニッケル												
	バインダー	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	結着性(Ni箔) (N/15mm幅)	2.0	1.9	1.8	2.0	2.1	2.4	2.4	2.6	2.6	2.3	1.0	0.4	0.5
Ni-MH電池	サイクル特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—

[0155] 実施例 2 1

(リチウムイオン電池の正極の製造)

活物質としてのコバルト酸リチウム 9 4 質量部と、導電材としてのケッチェンブラック ECP600JD (ケッチェンブラックインターナショナル社製、以下、「D-1」とする。) 2 質量部とに対して、バインダー「E-1」をその固形分が 4 質量部となるように混合し、さらにイオン交換水 300 質量部を加えて攪拌し、ホモジナイザー型分散処理装置 (ジーナス社製、ジーナスPY) で 200MPa の圧力で分散して、電極形成用スラリーを調製した。得られたスラリーをドクターブレードによりアルミ箔に塗布し、真空乾燥し、ロールプレスで厚さを調整した後、所定の大きさに切断して、正極電極を作製した。また、スラリーについて、結着性を評価した。

[0156] (リチウムイオン電池の負極の製造)

活物質かつ導電材としてのグラファイト 9 2 質量部に対して、バインダー「E-1」をその固形分が 8 質量部となるように混合し、さらにイオン交換水 300 質量部を加えて攪拌し、ホモジナイザー型分散処理装置 (ジーナス社製、ジーナスPY) を用いて 200MPa の圧力で分散して、電極形成用スラリーを調製した。得られたスラリーを銅箔にドクターブレードにより塗布し、真空乾燥させ、ロールプレスで厚さを調整した後、所定の大きさに切断して、負極電極を作製した。また、スラリーについて、結着性を評価した。

[0157] (リチウムイオン電池の作製)

先に得た各電極の間にポリプロピレン製セパレーターを挟み、渦巻き状に巻き、電池缶に挿入した後、電解液として、1mol/リットルの六フッ化リン酸リチウムを添加したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液 (体積比 1 : 1) を注入し、電池を作製した。

[0158] 実施例 2 2 ~ 3 3 および比較例 7 ~ 9

導電材として、膨張グラファイト CMX (日本グラファイト社製) とカーボンブラック #4500 (東海カーボン社製) とを、膨張グラファイト/カ

ーポンブラック=12/5（質量比）となるように混合したものを準備し、これを「D-2」とした。また、導電体として、膨張グラファイトCMX（日本グラファイト社製）とカーボンブラック#4500（東海カーボン社製）とカーボンナノチューブ652512（シグマ アルドリッチジャパン社製）とを、膨張グラファイト/カーボンブラック/カーボンナノチューブ=12/4.99/0.01（質量比）となるように混合したものを準備し、これを「D-3」とした。

[0159] 導電材「D-1」～「D-3」を、まとめて表5に示す。

[0160] [表5]

	D-1	D-2	D-3
導電材	ECP	CMX/CB =12/5(質量比)	CMX/CB/CNT =12/4.99/0.01(質量比)

ECP: ケツェンブラック ECP600JD(ケツェンブラックインターナショナル社製)

CMX: 膨張グラファイト CMX(日本グラファイト社製)

CB: カーボンブラック#4500(東海カーボン社製)

CNT: カーボンナノチューブ 652512(シグマ アルドリッチジャパン社製)

[0161] 表6、7に示すように、実施例21に比べて、活物質、導電材、バインダーの種類を変えた。そのほかは実施例21と同様にして、リチウム電池の負極および正極を作製し、さらにこれらの電極を用いてリチウム電池を作製した。

[0162] 実施例21～33および比較例7～9におけるスラリーとリチウムイオン電池の評価結果を表6、7に示す。なお、比較例8および9では、バインダーの結着性が不十分であったため電極が作製できず、電池としての評価は行わなかった。

[0163] [表6]

			実施例							
			21	22	23	24	25	26	27	28
正極用 スラリー	構成	活物質	コバルト酸リチウム							
		導電材	D-1	D-1	D-2	D-3	D-2	D-3	D-1	D-1
		バインダー	E-1	E-2	E-2	E-2	E-3	E-4	E-4	E-5
	結着性(Al箔) (N/15mm幅)	2.3	2.5	2.4	2.3	2.1	2.4	2.3	2.5	
負極用 スラリー	構成	活物質	グラファイト							
		導電材								
		バインダー	E-1	E-2	E-2	E-2	E-3	E-4	E-4	E-5
	結着性(Cu箔) (N/15mm幅)	4.5	4.7	4.5	4.6	4.3	4.5	4.5	4.9	
リチウムイオン 電池	サイクル特性	○	○	○	○	○	○	○	○	

正極用スラリーの構成比率: 活物質 94質量部/導電材 2質量部/バインダー 4質量部

負極用スラリーの構成比率: 活物質(兼、導電材) 92質量部/バインダー 8質量部

[0164] [表7]

			実施例					比較例		
			29	30	31	32	33	7	8	9
正極用 スラリー	構成	活物質	コバルト酸リチウム							
		導電材	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		バインダー	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	結着性(Al箔) (N/15mm幅)	2.7	2.6	2.7	2.8	2.7	1.3	0.5	0.4	
負極用 スラリー	構成	活物質	グラファイト							
		導電材								
		バインダー	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	結着性(Cu箔) (N/15mm幅)	5.6	5.4	5.7	5.8	5.6	2.1	0.8	0.9	
リチウムイオン 電池	サイクル特性	○	○	○	○	○	×	—	—	

正極用スラリーの構成比率: 活物質 94質量部/導電材 2質量部/バインダー 4質量部

負極用スラリーの構成比率: 活物質(兼、導電材) 92質量部/バインダー 8質量部

[0165] 実施例 3 4

(キャパシタの電極の製造)

導電材「D-1」を7質量部と、活物質としての高純度活性炭粉末（比表面積 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）を85質量部とに対し、バインダー「E-1」をその固形分が8質量部となるように添加して、プラネタリーミキサーに仕込み、全固形分の濃度が43質量%となるようにイオン交換水を加えて混合した。その後、固形分濃度が41質量%になるようにイオン交換水で希釈してさらに10分間混合し、スラリーを得た。このスラリーをドクターブレードを用いてアルミニウム箔に塗布し、 80°C 30分送風乾燥機で乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスして電極を得た。また、スラリーの結着性を評価した。

[0166] (キャパシタの作製)

前記のようにして製造した電極を円形に切り抜いたものを、2枚作製した。この2枚の電極の電極層面を対向させ、その間に円形セルローズ製セパレーターを挟み、これを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中に収納した。この外装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ステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止してコイン型電気二重層キャパシタを製造した。電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

[0167] 実施例35～46および比較例10～12

表8、9に示すように、実施例34に比べて、活物質、導電材、バインダーの種類を変えた。そのほかは実施例34と同様にして、キャパシタの電極を作製し、さらにこの電極を用いてキャパシタを作製した。

[0168] 実施例34～46および比較例10～12におけるスラリーとキャパシタの評価結果を表8、9に示す。なお、比較例11および12では、バインダーの結着性が不十分であったため電極が作製できず、キャパシタとしての評価は行わなかった。

[0169] [表8]

			実施例							
			34	35	36	37	38	39	40	41
電極 スラリー	構 成	活物質	活性炭							
		導電材	D-1	D-1	D-2	D-3	D-2	D-3	D-1	D-1
		バインダー	E-1	E-2	E-2	E-2	E-3	E-4	E-4	E-5
	結着性(AI箔) (N/15mm幅)	4.9	4.4	4.5	4.4	4.9	5.1	5.2	5.4	
キャパシタ	体積抵抗率(Ω cm)	1.0	1.0	0.3	0.2	0.3	0.5	0.6	0.3	
	サイクル特性	○	○	○	○	○	○	○	○	

電極スラリーの構成: 活物質 85質量部/導電材 7質量部/電極形成用バインダー 8質量部

[0170] [表9]

			実施例					比較例		
			42	43	44	45	46	10	11	12
電極 スラリー	構 成	活物質	活性炭							
		導電材	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		バインダー	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	結着性(AI箔) (N/15mm幅)	5.5	5.4	5.6	5.8	5.7	2.0	0.8	0.7	
キャパシタ	体積抵抗率(Ω cm)	0.9	0.8	0.7	0.5	0.7	12	—	—	
	サイクル特性	○	○	○	○	○	×	—	—	

電極スラリーの構成: 活物質 85質量部/導電材 7質量部/電極形成用バインダー 8質量部

[0171] 表2の結果から、実施例1~5では保存安定性に優れたバインダーが得られていることが分かる。また、表3~4、6~9の結果から明らかなように、実施例6~46では、特定組成のポリオレフィン樹脂を用いたバインダーを活物質、導電材と混合して得たスラリーは、各種金属との結着性に優れており、また、簡便に各種電極を作製することができた。

[0172] そして、上記電極を用いて得られたNi-MH電池やリチウムイオン電池では、優れたサイクル特性が得られ、また、キャパシタにおいては、低体積

低効率、耐熱劣化性が確認できた。

[0173] これに対し、比較例 1 のバインダーは、不揮発性水性化助剤を 5 質量部以上含有していたため、これを用いてスラリーを作成した比較例 4、7、10 では、不揮発性水性化助剤が界面に作用し、このため、結着性に劣るだけでなく、サイクル特性や耐熱劣化性の点でも問題があった。

[0174] また、比較例 2、3 のバインダーは、バインダーの主成分であるポリオレフィン樹脂の組成が、不飽和炭化水素として炭素数 2 のエチレンを含有したものであり、本発明の範囲を外れていたために、導電材や活物質を混合した場合に結着性が不十分となり、電極を形成することができなかった（比較例 5、6、8、9）。

請求の範囲

- [1] 炭素数 3～6 の不飽和炭化水素 50～98 質量%および不飽和カルボン酸単位 0.5～20 質量%を含むポリオレフィン樹脂が、塩基性化合物とともに水性媒体に分散されており、不揮発性水性化助剤の含有量が前記ポリオレフィン樹脂 100 質量部あたり 5 質量部以下であることを特徴とする電極形成用バインダー。
- [2] ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が 1 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電極形成用バインダー。
- [3] ポリオレフィン樹脂に含まれる炭素数 3～6 の不飽和炭化水素が、プロピレン成分と 1-ブテン成分との少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項 1 記載の電極形成用バインダー。
- [4] ポリオレフィン樹脂が、さらにエチレン成分を含有することを特徴とする請求項 3 記載の電極形成用バインダー。
- [5] ポリオレフィン樹脂の不飽和カルボン酸成分が、無水マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の電極形成用バインダー。
- [6] 架橋剤および/または粘着性付与剤を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電極形成用バインダー。
- [7] 放射線照射により架橋されていることを特徴とする請求項 1 記載の電極形成用バインダー。
- [8] 請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の電極形成用バインダーと、導電材と、活物質とを含むことを特徴とする電極形成用スラリー。
- [9] 請求項 8 に記載の電極形成用スラリーを用いて形成されたものであることを特徴とする電極。
- [10] 請求項 9 に記載の電極を用いて形成されたものであることを特徴とする二次電池。
- [11] 請求項 9 に記載の電極を用いて形成されたものであることを特徴とするキャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08L23/14(2006.01)i, C09J123/14(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/62, C08L23/14, C09J123/14, H01G9/058, H01M4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-25989 A (JSR Corp.), 29 January, 1999 (29.01.99), Par. Nos. [0019] to [0022] (Family: none)	1-2
X	JP 11-162794 A (JSR Corp.), 18 June, 1999 (18.06.99), Par. Nos. [0019] to [0022] (Family: none)	1-2
Y	JP 2003-151554 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 23 May, 2003 (23.05.03), Par. Nos. [0001], [0009] to [0011], [0017] to [0021], [0028] to [0030] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2007 (27.11.07)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2007 (11.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000919

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-63735 A (Unitika Ltd.), 10 March, 2005 (10.03.05), Par. Nos. [0001], [0012], [0020], [0022] (Family: none)	1-11
Y	JP 2000-173621 A (Nitto Denko Corp.), 23 June, 2000 (23.06.00), Par. No. [0005] (Family: none)	6
Y	JP 11-60834 A (Tosoh Corp.), 05 March, 1999 (05.03.99), Par. No. [0035] & US 6166144 A	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08L23/14(2006.01)i, C09J123/14(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/62, C08L23/14, C09J123/14, H01G9/058, H01M4/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 11-25989 A(ジェイエスアール株式会社) 1999.01.29, 【0019】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-2	
X	JP 11-162794 A(ジェイエスアール株式会社) 1999.06.18, 【0019】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-2	
Y	JP 2003-151554 A(日立マクセル株式会社) 2003.05.23, 【0001】, 【0009】 - 【0011】, 【0017】 - 【0021】, 【0028】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 27. 11. 2007		国際調査報告の発送日 11. 12. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子	4 X 9 3 5 1
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-63735 A(ユニチカ株式会社) 2005.03.10, 【0001】, 【0012】, 【0020】, 【0022】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2000-173621 A(日東電工株式会社) 2000.06.23, 【0005】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 11-60834 A(東ソー株式会社) 1999.03.05, 【0035】 &US 6166144 A	7