

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7057665号

(P7057665)

(45)発行日 令和4年4月20日(2022.4.20)

(24)登録日 令和4年4月12日(2022.4.12)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/139(2010.01)

H 0 1 M 4/139

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

請求項の数 11 (全16頁)

(21)出願番号 特願2017-254063(P2017-254063)

(22)出願日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(65)公開番号 特開2019-121470(P2019-121470  
A)

(43)公開日 令和1年7月22日(2019.7.22)

審査請求日 令和2年9月17日(2020.9.17)

(73)特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番  
10号

(74)代理人 110000040

特許業務法人池内アンドパートナーズ

(72)発明者 森下 正典

山形県山形市城南4丁目3-16 山形  
大学有機材料システム研究推進本部内

(72)発明者 境 哲男

山形県山形市城南4丁目3-16 山形  
大学有機材料システム研究推進本部内

(72)発明者 隠岐 一雄

和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン電池用正極合剤ペースト及びその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマー、及び水を含有するリチウムイオン電池用正極合剤ペーストであって、

前記有機ポリマーは、有機ポリマー0.5重量部を精製水99.5重量部に溶解させて得た、液温が25の有機ポリマー水溶液を用いて滴下操作を行ったときに曳糸性を呈する有機ポリマーであり、

前記正極合剤ペーストの全固形分量に対する、前記有機ポリマーの含有量が、0.001質量%以上0.03質量%以下である、リチウムイオン電池用正極合剤ペースト。

## 【請求項2】

前記正極活物質の含有量は、前記正極合剤ペーストの全固形分量に対し、80質量%以上である、請求項1に記載の正極合剤ペースト。

## 【請求項3】

前記有機ポリマーの重量平均分子量が、220万以上3000万以下である、請求項1又は2に記載の正極合剤ペースト。

## 【請求項4】

前記正極合剤ペーストの25におけるpHが7以上14以下である、請求項1から3のいずれかの項に記載の正極合剤ペースト。

## 【請求項5】

前記有機ポリマーが、スルホン酸基(-SO<sub>2</sub>-OH)、硫酸基(-O-SO<sub>2</sub>-OH)及

びそれらの塩型の基から選ばれる少なくとも１種の基を有するエチレン性不飽和単量体 a 1 に由来の構成単位を含むポリマー A、及びポリエチレンオキサイドから選ばれる一種以上である請求項 1 から 4 のいずれかの項に記載の正極合剤ペースト。

【請求項 6】

前記ポリマー A が、不飽和カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも１種の単量体 a 2 に由来の構成単位と、前記単量体 a 1 に由来の構成単位とを含む共重合体である、請求項 5 に記載の正極合剤ペースト。

【請求項 7】

前記ポリマー A における、前記単量体 a 1 に由来の構成単位のマール比が 7 0 マール % 以上である、請求項 5 又は 6 に記載の正極合剤ペースト。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかの項に記載の正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池用電極。

【請求項 9】

請求項 1 から 7 のいずれかの項に記載の正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池。

【請求項 1 0】

正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマー、及び水を含有するリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの製造方法であって、

正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを混合する工程を含み、前記有機ポリマーは、有機ポリマー 0 . 5 重量部を精製水 9 9 . 5 重量部に溶解させて得た、液温が 2 5 の有機ポリマー水溶液を用いて滴下操作を行ったときに曳糸性を呈する有機ポリマーであり、

前記正極合剤ペーストの全固形分量に対する、前記有機ポリマーの含有量が、0 . 0 0 1 質量 % 以上 0 . 0 3 質量 % 以下である、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの製造方法。

【請求項 1 1】

正極活物質と導電材とバインダーと水とを含むリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性の向上方法であって、

前記正極合剤ペーストの製造過程で、正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを混合する工程を含み、

前記有機ポリマーは、有機ポリマー 0 . 5 重量部を精製水 9 9 . 5 重量部に溶解させて得た、液温が 2 5 の有機ポリマー水溶液を用いて滴下操作を行ったときに曳糸性を呈する有機ポリマーであり、

前記正極合剤ペーストの全固形分量に対する、前記有機ポリマーの含有量が、0 . 0 0 1 質量 % 以上 0 . 0 3 質量 % 以下である、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性向上方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウムイオン電池用正極合剤ペースト及びその製造方法、当該リチウムイオン電池用正極合剤ペーストを用いて製造された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池、並びにリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性向上方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

リチウムイオン電池は、鉛蓄電池やニッケル水素電池等に比べ、重量や体積当たりのエネルギー密度が高いため、搭載電子機器の小型化、軽量化に寄与している。近年、自動車のゼロエミッションにむけた取り組みとして、ハイブリッド自動車や電機自動車が普及してきており、その燃費向上や走行距離の延長にリチウムイオン電池の性能アップが重要なカ

10

20

30

40

50

ギとなっている。

【0003】

リチウムイオン電池は、一般的に、正極、セパレータ、負極の3層構造に非水系電解液が満たされた構造を有している。正極及び負極は、例えば、活物質と導電材とバインダーを混合した合剤ペーストを集電体に塗工して製造される。現在、負極の製造方法としては、集電体となる銅箔に水系スラリー（合剤ペースト）を塗工乾燥する水系プロセスが主流であり、正極の製造方法としては、N-メチルピロリドン等の有機溶媒を用いて正極合剤ペーストを作製し、集電体となるアルミニウム箔に塗工する非水系プロセスが主流である。

【0004】

近年、原料コストの削減や環境負荷の軽減の観点から、正極の作製にも水系プロセスを採用することが望まれてきている。しかし、溶媒に水を用いると、正極活物質に含まれるリチウム(Li)イオンの一部が溶出して正極合剤ペーストがアルカリ性となり、徐々に流動性を失い、増粘し、ゲル化するという問題が生じる。正極合剤ペーストが流動性を失うと、均質な塗工厚さを得ることが困難となるだけでなく、場合によっては、塗布が行えなくなり材料の無駄が生じてしまうことにもつながる。特に、リチウムニッケル遷移金属複合酸化物にはこの問題が顕著に表れる。

10

【0005】

この問題を解決するため、例えば、特許文献1には、水に分散しても強いアルカリ性を示さないように正極合剤ペーストの調製を行うことで、正極合剤ペーストのゲル化を抑制する技術等が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2000-90917公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、特許文献1に記載の方法で、強いアルカリ性を示さないように正極合剤ペーストを調製することは、厳格なpH管理が必要となるだけでなく、正極活物質を一度水に分散し、分散液から濾過して正極活物質を取り出し乾燥をするという処理が必要であり、作業の煩雑さや歩留まりの低下を招いてしまう。また、前記のような処理を行うことで、正極活物質自体の性能低下も引き起こしてしまう可能性もある。

30

【0008】

本発明は、簡便な方法により、増粘及びゲル化を抑制して、保存安定性が向上した、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、一態様において、正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマー、及び水を含み、前記有機ポリマーは、その濃度が0.001質量%以上3質量%以下であり液温が25℃の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストに関する。

40

【0010】

本発明は、別の態様において、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの製造方法であり、正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを混合する工程を含み、前記有機ポリマーは、その濃度が0.001質量%以上3質量%以下であり液温が25℃の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの製造方法に関する。

【0011】

本発明は、更に別の態様において、正極活物質と導電材とバインダーと水とを含むリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性の向上方法であり、前記リチウムイオン電

50

池用正極合剤ペーストの製造過程で、正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを混合する工程を含み、前記有機ポリマーは、その濃度が0.001質量%以上3質量%以下であり液温が25℃の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性向上方法に関する。

【0012】

本発明は、更に別の態様において、本発明のリチウムイオン電池用正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池用電極に関する。

【0013】

本発明は、更に別の態様において、本発明のリチウムイオン電池用正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池に関する。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、簡便な方法により、増粘及びゲル化を抑制して、保存安定性が向上した、リチウムイオン電池用正極合剤ペースト、及び当該リチウムイオン電池用正極合剤ペーストを用いて作製されたリチウムイオン電池用電極及びリチウムイオン電池を提供できる。また、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性向上方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストが、所定の条件で曳糸性を呈する有機ポリマーを含むことで、増粘及びゲル化が抑制されるという知見に基づく。

20

【0016】

すなわち、本発明は、一実施形態において、正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを含むリチウムイオン電池用正極合剤ペーストであって、前記有機ポリマーが、その濃度が0.001質量%以上3質量%以下であり液温が25℃の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマー（以下、「曳糸性有機ポリマー」と略称する場合もある。）である、リチウムイオン電池用正極合剤ペースト（以下、「正極合剤ペースト」と略称する場合もある。）に関する。「前記有機ポリマーが、その濃度が0.001質量%以上3質量%以下であり液温が25℃の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである」とは、前記有機ポリマーの濃度が0.001質量%以上3質量%以下のいずれかの濃度である且つ液温が25℃の水溶液が曳糸性を呈することを意味する。

30

【0017】

本発明の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のことが推定される。本発明では、正極合剤ペーストに曳糸性有機ポリマーが含まれていることにより、曳糸性有機ポリマーが溶媒である水との相互作用（例えば、水素結合）により高分子ネットワークを形成し、正極活物質であるリチウム金属複合酸化物に含まれる $Li_2O_2$ 等のアルカリ成分と水との反応を抑制することによって、増粘及びゲル化の抑制が可能となり、保存安定性を向上したものと考えられる。このように、正極合剤ペーストの増粘及びゲル化が抑制されるので、正極合剤ペースト中における、正極活物質及び導電材等の固形分の分散性が良好となるので、均質な正極合剤層が形成され、電池の初期容量の低下抑制も可能となる。本発明によれば、正極合剤ペーストの製造過程で、曳糸性有機ポリマーを添加し混合するという簡単な方法により、正極合剤ペーストの保存安定性を向上できる。したがって、本発明の正極合剤ペーストをリチウムイオン電池用電極（正極）の作製に用いた場合、リチウムイオン電池の製造におけるコストダウンを図ることができると考えられる。但し、これらは推定であって、本発明はこれらメカニズムに限定して解釈されない。

40

【0018】

本発明の正極合剤ペーストは、正極活物質と、導電材と、バインダーと、曳糸性有機ポリマーと、水と、必要に応じて添加される増粘剤とを含有する。本発明の正極合剤ペーストに含まれる正極活物質、導電材、及びバインダー（結着材）の質量比は、従来公知の電池と同じでよく、電池の使用適性に応じて任意に調整できる。前記増粘剤としては、増粘多糖類、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ポリアクリル酸、ポリビニ

50

ルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

【0019】

〔正極活物質〕

正極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出可能であって、充放電反応が可能である活物質であればよく、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{Li}$ リッチ形 ( $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Me}_{1-x})\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ )) 等のリチウム金属複合酸化物が挙げられる。これら化合物は部分的に元素置換したものであってもよい。特に $\text{LiNiO}_2$ を主成分とするリチウム金属複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ 系) や $\text{Li}$ リッチ形を主成分とするリチウム金属複合酸化物を正極活物質として用い、水を分散媒として正極合剤ペーストを作製すると、 $\text{LiOH}$ の溶出が強く、正極合剤ペーストが $\text{pH}12$ 程度の強いアルカリ性を示す。したがって、正極活物質として、 $\text{LiNiO}_2$ 系や $\text{Li}$ リッチ形を主成分とするリチウム金属複合酸化物を使用する場合に、本発明が有効に利用されうる。正極活物質は粒状物として用いられる。その平均粒径としては、例えば、 $2\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

10

【0020】

本発明の正極合剤ペーストにおける正極活物質の含有量は、正極合剤ペーストの全固形分量に対し、高容量化の観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、そして、正極合剤層の集電体への結着力向上の観点から、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

【0021】

20

〔導電材〕

導電材は、充放電反応を効率的に行い、電気伝導性を高めるためのものであり、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、CNT (カーボンナノチューブ) 等の炭素材料が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0022】

本発明の正極合剤ペーストにおける導電材の含有量は、正極合剤ペーストの全固形分量に対し、導電性向上の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、そして、電池容量向上の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0023】

30

〔バインダー〕

バインダーは、正極合剤層と集電体との間の接着機能を持たせるものであり、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、及びスチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシセルロース等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。なかでも、電気化学的安定性の向上及び正極合剤層と集電体との結着力向上の観点から、ポリアクリル酸ナトリウムが好ましい。

【0024】

本発明の正極合剤ペーストにおけるバインダーの含有量は、正極合剤ペーストの全固形分量に対し、正極合剤層と集電体との結着力向上の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、そして、電池容量向上の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

40

【0025】

〔水〕

本発明の正極合剤ペーストは、正極活物質や導電材を分散可能とする分散媒として、そして、バインダーや曳糸性有機ポリマーを溶解可能とする溶媒として水を含む。本発明の正極合剤ペーストに含まれる水は、好ましくは、純水又は精製水である。本発明の正極合剤ペーストにおける水の含有量は、正極合剤ペーストの塗工性の向上の観点から、正極合剤ペーストの全固形分量100質量部に対して、好ましくは30質量部以上、より好ましくは40質量部以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは80質量部以下、より好

50

ましくは70質量部以下である。

【0026】

〔曳糸性有機ポリマー〕

本発明の正極合剤ペーストは、保存安定性向上の観点から、曳糸性有機ポリマーを含有する。

【0027】

〔曳糸性の定義〕

ここで、曳糸性とは、物体の伸張特性が現れる、所謂、「糸を曳く」性質であり、例えば「納豆の糸曳き」等がその顕著な例として挙げられる。曳糸性は液状組成物を低速度で滴下又はその一端を保持して伸張した際に、破断して液滴を形成することなく連続した糸状構造体を呈する性質であり、例えば「動植物の粘液の糸曳き」等が例として挙げられる。ちなみに曳糸性は液状組成物の弾性的緩和現象のひとつであり、表面張力や粘度とは全く独立の物性であることが知られている。ここで、通常のポリマー溶液であっても、例えば濃度が100g/L以上の高濃度であれば、上記の曳糸性挙動を呈することはしばしばあるが、懸かる糸は極めて粘度が高く、ポリマー溶液は著しく流動性に欠ける。本発明でいう曳糸性とは、特殊な有機ポリマーの水溶液状組成物が、極めて稀薄な濃度下で高い流動性を保ちながら発現し得る曳糸性を指す。

10

【0028】

〔曳糸性有機ポリマーの定義〕

本発明でいう曳糸性有機ポリマーは、その水溶液が前記の曳糸性を呈する有機ポリマーのことである。この曳糸性有機ポリマーは、一般に、高分子量の有機高分子が発現する所謂「増粘性有機ポリマー」とは異なる。本発明において曳糸性有機ポリマーは、その濃度が3質量%以下の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーであり、好ましくはその濃度が1質量%以下の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーであり、より好ましくはその濃度が0.5質量%以下の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである。そして、その濃度が0.001質量%以上の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーであり、好ましくはその濃度が0.01質量%以上の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである。

20

【0029】

本発明において、有機ポリマーの曳糸性の有無は、以下の方法で判定する。有機ポリマー0.5重量部を精製水99.5重量部に溶解させて得た有機ポリマー水溶液を用いて、下記〔曳糸性判定法〕に準じた方法で判定し、曳糸性を有する場合、曳糸性有機ポリマーとする。

30

【0030】

〔曳糸性判定法〕

先端内径1mmのパスツールピペット（ガラス、例えばASAHITECHNO GLASS、IK-PASS-5P）より静かに滴下操作をした際に、糸を曳いた水溶液を、本発明において曳糸性を呈する水溶液とする。長く糸を曳く溶液を強い（又は高い）曳糸性を持つ水溶液とする。水溶液は25℃で、よく攪拌して判定に用い、少なくともパスツールピペットの先端を落下地点から5mm離して滴下操作を行うこととする。曳糸性の強い水溶液に関しては、より高い位置から滴下操作を行うと、より確認しやすい。滴下操作は複数回行って確認しても構わない。通常、滴下操作の際に確認される「糸」は、1mmより幅が細いものである。

40

【0031】

曳糸性の付与効果が高いものほど、すなわち高曳糸性の有機ポリマーほど、より低濃度で目的とする保存安定性の向上を実現できる。

【0032】

曳糸性有機ポリマーとしては、架橋型のポリマーと非架橋型ポリマーが挙げられ、中でも、非架橋型ポリマーほど高曳糸性であり、本発明において好ましい。

【0033】

曳糸性有機ポリマーは、例えば、スルホン酸基（ $-SO_2-OH$ ）、硫酸基（ $-O-SO_2$

50

-OH)及びこれらの塩型の基から選ばれる少なくとも1種の基を有するエチレン性不飽和単量体a1に由来の構成単位を含むポリマーA、又はポリエチレンオキサ이드(PEO)が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

【0034】

単量体a1としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル硫酸、等のモノマーが挙げられる。中でも、重合性が高く、高分子量体を得やすいことから、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、及びスチレンスルホン酸が好ましく、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、及びスチレンスルホン酸がより好ましく、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、AMPSが更に好ましい。これらの構成モノマーは、酸型で用いても良いし、そのスルホン酸基及び/又は硫酸基の一部、又は全てを塩基で中和して塩型の基にして用いても良い。

10

【0035】

スルホン酸基又は硫酸基の塩型の基を形成する対イオンとしては、例えば、金属イオン、アンモニウムイオン、総炭素数1~22のアルキル若しくはアルケニルアンモニウムイオン、炭素数1~22のアルキル若しくはアルケニル置換ピリジニウムイオン、総炭素数1~22のアルカノールアンモニウムイオンが挙げられ、ナトリウムイオン、カリウムイオンの様なアルカリ金属のイオン、又はアンモニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオンがより好ましい。

20

【0036】

ポリマーAにおいて、単量体a1は、単独で又は2種類以上を併用してもよく、単量体a1が2種以上である場合、これらの構成モノマーに由来の構成単位の配置としては、特に限定はなく、ランダム配置でも交互配置でもブロック配置でもよい。

【0037】

ポリマーAは、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは単量体a1と他の重合性単量体との共重合体であり、当該重合性単量体としては、好ましくは不飽和カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の単量体a2であり、より好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の単量体a2である。

30

【0038】

単量体a2としては、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸[(メタ)アクリル酸は、アクリル酸(AA)、メタクリル酸又はそれらの混合物のことをいう]及びその塩、スチレンカルボン酸及びその塩、マレイン酸系モノマー[無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、並びにマレイン酸モノアミド又はそれらの2種類以上からなる混合物]及びその塩、並びにイタコン酸及びその塩等であり、これらから選ばれる1種以上を用いることができる。これらのうち、共重合が容易であることから、(メタ)アクリル酸及びその塩、スチレンカルボン酸及びその塩が好ましく、(メタ)アクリル酸及びその塩がより好ましく、アクリル酸及びその塩が更に好ましい。ここで塩を形成する対イオンとしては、前記の対イオンであればよい。

40

【0039】

ポリマーAが、単量体a1に由来の構成単位と単量体a2に由来の構成単位とを含む共重合体である場合、ポリマーA中の全構成単位における単量体a1に由来の構成単位の割合は、正極合剤水系ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは、70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であり、そして、曳糸性を高める観点から、好ましくは、99モル%以下、より好ましくは98モル%以下、更に好ましくは96モル%以下である。

【0040】

ポリマーAが、単量体a1に由来の構成単位と単量体a2に由来の構成単位とを含む共重

50

合体である場合、ポリマー A 中の全構成単位における単量体 a 1 に由来の構成単位と単量体 a 2 に由来の構成単位のマール比（単量体 a 1 に由来の構成単位 / 単量体 a 2 に由来の構成単位）は、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは 3 以上、より好ましくは 4 以上、更に好ましくは 9 以上であり、そして、曳糸性を高める観点から、好ましくは 99 以下、より好ましくは 50 以下、更に好ましくは 24 以下である。

【0041】

ポリマー A において、単量体 a 1 に由来の構成単位と単量体 a 2 に由来の構成単位の配置としては、特に限定はなく、ランダム配置でも交互配置でもブロック配置でもよい。

【0042】

ポリマー A が、単量体 a 1 に由来の構成単位と単量体 a 2 に由来の構成単位とを含む共重合体である場合、更に別の重合性単量体 a 3 に由来の構成単位を含んでいてもよいが、ポリマー A 中の全構成単位における単量体 a 3 に由来の構成単位の割合は、好ましくは 2 マール%以下、より好ましくは 1 マール%以下、更に好ましくは 0.5 マール%以下、更により好ましくは 0 マール%である。

【0043】

曳糸性有機ポリマーは、具体的には、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは、PEO、単量体 a 1 の単独重合体、その塩、単量体 a 1 と単量体 a 2 の共重合体、及びその塩から選ばれる一種以上であり、より好ましくは PEO、AMPS の単独重合体、その塩、AMPS と AA の共重合体、及びその塩から選ばれる一種以上であり、更に好ましくは PEO、AMPS と AA の共重合体、及びその塩から選ばれる一種以上であり、正極合剤ペーストの保存安定性向上、電池の初期容量の低下抑制、及び放電容量の維持性向上の観点から、更に好ましくは、高い曳糸性を呈する PEO である。曳糸性有機ポリマーが、AMPS と AA の共重合体又はその塩である場合、曳糸性有機ポリマーを構成する全構成単位のうちの AMPS に由来の構成単位の割合は、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは、70 マール%以上、より好ましくは 80 マール%以上、更に好ましくは 90 マール%以上であり、そして、曳糸性を高める観点から、好ましくは、99 マール%以下、より好ましくは 98 マール%以下、更に好ましくは 96 マール%以下である。

【0044】

ポリマー A の合成法は特に限定されず、公知の方法を選択できる。なお、重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。ポリマー A が、AMPS 及びその塩から選ばれる少なくとも 1 種を主成分とする単量体単位を重合するに際しては、バルク重合や沈澱重合を行うことも可能ではあるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体単位を水溶性として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

【0045】

ポリマー A を合成するにあたり、重合開始剤として過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤を用いてもよいし、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ系開始剤を用いてもよいし、これらと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス型開始剤系として用いてもよい。紫外線や電子線、 $\gamma$ 線などを照射して重合を開始してもよい。活性化エネルギー等を用いることが出来る。また、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としてもよい。

【0046】

曳糸性有機ポリマーの重量平均分子量は、正極合剤ペーストの保存安定性向上と電池の初期容量低下の抑制の観点から、好ましくは 220 万以上、より好ましくは 250 万以上、更に好ましくは 300 万以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 3000 万以下、より好ましくは 2000 万以下、更に好ましくは 1000 万以下である。なお、曳糸性有機ポリマーの重量平均分子量は、後述の実施例に記載の方法により測定できる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 7 】

本発明の正極合剤ペーストにおける曳糸性有機ポリマーの含有量は、正極合剤ペーストの全固形分量に対して、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.002質量%以上であり、そして、電池の初期容量低下抑制の観点から好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.03質量%以下である。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の正極合剤ペーストの25におけるpHは、電池の初期容量低下の抑制の観点から、好ましくは7以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは11以上であり、正極合剤ペーストの保存安定性向上の観点から、好ましくは14以下である。正極合剤ペーストのpHは実施例に記載の方法により測定できる。

10

## 【 0 0 4 9 】

## 〔 正極合剤ペーストの製造方法 〕

本発明は、一実施形態において、本発明の正極合剤ペーストの製造方法（以下、「本発明の製造方法」と略称する場合もある。）に関する。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の製造方法は、正極活物質と導電材とバインダーと曳糸性有機ポリマーと水とを混合する工程を含み、高容量化の観点から、好ましくは、曳糸性有機ポリマー以外の固形分と水とを含む混合物、例えば、正極活物質と導電材とバインダーと水とを含む混合物に、曳糸性有機ポリマーの水溶液を添加する工程を含む。本発明の正極合剤ペーストは、例えば、導電材とバインダーの水溶液を混合しこれら均質になるまで攪拌してスラリー〔1〕を作製し、当該スラリー〔1〕に正極活物質と水を加えて均質になるまで攪拌してスラリー〔2〕とし、当該スラリー〔2〕に曳糸性有機ポリマーの水溶液を加え、均質になるまで攪拌することにより得ることができる。各成分の混合、スラリー〔1〕及びスラリー〔2〕の攪拌の手段には拘らない。例えば、自公転式攪拌機を用いることができる。

20

## 【 0 0 5 1 】

## 〔 リチウムイオン電池用電極 〕

本発明は、一実施形態において、本発明の正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池用電極（以下、「本発明の電極」ともいう）に関する。本発明の電極は、本発明の正極合剤ペーストを用いること以外は公知の電極の製造方法により製造でき、例えば、本発明の正極合剤ペーストを集電体に塗布、乾燥した後、必要に応じてプレスして所定の寸法に加工することにより得られる。前記集電体には、従来から公知の集電体を用いることができる。

30

## 【 0 0 5 2 】

## 〔 リチウムイオン電池 〕

本発明は、一実施形態において、本発明の電極を含む、リチウムイオン電池（以下、「本発明の電池」ともいう）に関する。

## 【 0 0 5 3 】

本発明の電池の形状としては、コイン型、円筒型、角型、及び積層型等のいずれの形状であってもよい。

40

## 【 0 0 5 4 】

本発明の電池は、本発明の電極を用いること以外は公知のリチウムイオン電池の製造方法により製造できる。リチウムイオン電池の製造方法の一実施形態としては、例えば、本発明の電極（正極）と負極を、セパレータを介して重ね合わせ、電池形状に捲回あるいは積層させて、電池容器あるいはラミネート容器に挿入し、該容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

セパレータは、一実施形態において、正極と負極間の絶縁、さらには電解液を保持するなどの機能を持つ部材である。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、あるいはそれら積層品等の薄い微多孔膜を用いることができる。

50

## 【 0 0 5 6 】

電解液としては、通常、有機溶媒に電解質を溶解した溶液が用いられうる。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート；ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状カーボネート；等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を併用してもよい。電解質とは、有機溶媒に溶解して電気を伝導する働きを有するイオン性化合物を示す。電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiSCN}$ 等のリチウム塩を単独又は2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 5 7 】

本願は、さらに下記発明を開示する。

〔 1 〕 正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマー、及び水含有し、

前記有機ポリマーは、その濃度が0.001質量%以上3質量%以下であり液温が25の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである、リチウムイオン電池用正極合剤ペースト。

〔 2 〕 前記正極合剤ペーストの全固形分量に対する、前記有機ポリマーの含有量が、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.002質量%以上であり、そして、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.03質量%以下である、前記〔 1 〕に記載の正極合剤ペースト。

〔 3 〕 前記有機ポリマーの重量平均分子量が、好ましくは220万以上、より好ましくは250万以上、更に好ましくは300万以上であり、そして、好ましくは3000万以下、より好ましくは2000万以下、更に好ましくは1000万以下である、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の正極合剤ペースト。

〔 4 〕 前記正極合剤ペーストの25におけるpHが、好ましくは7以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは11以上であり、そして、好ましくは14以下である、前記〔 1 〕から〔 3 〕のいずれかに記載の正極合剤ペースト。

〔 5 〕 前記有機ポリマーが、好ましくは、スルホン酸基(  $-\text{SO}_2-\text{OH}$  )、硫酸基(  $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$  )及びそれらの塩型の基から選ばれる少なくとも1種の基を有するエチレン性不飽和単量体a1に由来の構成単位を含むポリマーA、及びポリエチレンオキサイドから選ばれる一種以上である、前記〔 1 〕から〔 4 〕のいずれかに記載の正極合剤ペースト。

〔 6 〕 前記単量体a1は、好ましくは、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル硫酸、及びこれらの塩から選ばれる一種以上であり、より好ましくは、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、及びこれらの塩から選ばれる一種以上であり、更に好ましくは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、及びこれらの塩から選ばれる一種以上であり、更により好ましくはAMP S、及びこれらの塩から選ばれる一種以上である、前記〔 5 〕に記載の正極合剤ペースト。

〔 7 〕 前記ポリマーAが、不飽和カルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の単量体a2に由来の構成単位と、前記単量体a1に由来の構成単位とを含む共重合体である、前記〔 5 〕又は〔 6 〕に記載の正極合剤ペースト。

〔 8 〕 単量体a2は、好ましくは、(メタ)アクリル酸、スチレンカルボン酸、マレイン酸系モノマー、イタコン酸、及びこれらの塩から選ばれる一種以上であり、より好ましくは、(メタ)アクリル酸、スチレンカルボン酸、及びこれらの塩から選ばれる一種以上であり、更に好ましくは、(メタ)アクリル酸及びその塩から選ばれる一種以上であり、更により好ましく、アクリル酸及びその塩から選ばれる一種以上である、前記〔 7 〕に記

10

20

30

40

50

載の正極合剤ペースト。

[ 9 ] 前記ポリマー A における、前記単量体 a 1 に由来の構成単位のリモル比が、好ましくは 70 リモル%以上、より好ましくは 80 リモル%以上、更に好ましくは 90 リモル%以上であり、そして、好ましくは 99 リモル%以下、より好ましくは 98 リモル%以下、更に好ましくは 96 リモル%以下である、前記 [ 7 ] 又は [ 8 ] に記載の正極合剤ペースト。

[ 10 ] 前記ポリマー A 中の全構成単位における単量体 a 1 に由来の構成単位と単量体 a 2 に由来の構成単位のリモル比 ( 単量体 a 1 に由来の構成単位 / 単量体 a 2 に由来の構成単位 ) は、好ましくは 3 以上、より好ましくは 4 以上、更に好ましくは 9 以上であり、そして、好ましくは 99 以下、より好ましくは 50 以下、更に好ましくは 24 以下である、前記 [ 7 ] から [ 9 ] のいずれかに記載の正極合剤ペースト。

10

[ 11 ] 前記有機ポリマーは、好ましくは PEO、単量体 a 1 の単独重合体、その塩、単量体 a 1 と単量体 a 2 の共重合体、及びその塩から選ばれる一種以上であり、より好ましくは PEO、AMP S の単独重合体、その塩、AMP S と AA の共重合体、及びその塩から選ばれる一種以上であり、更に好ましくは PEO、AMP S と AA の共重合体、及びその塩から選ばれる一種以上であり、更により好ましくは PEO である、前記 [ 1 ] から [ 4 ] のいずれかに記載の正極合剤ペースト。

[ 12 ] 前記 [ 1 ] から [ 11 ] のいずれかに記載の正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池用電極。

[ 13 ] 前記 [ 1 ] から [ 11 ] のいずれかに記載の正極合剤ペーストを用いて形成された正極合剤層を含む、リチウムイオン電池。

20

[ 14 ] 正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを混合する工程を含み、

前記有機ポリマーは、その濃度が 0.001 質量%以上 3 質量%以下であり液温が 25 の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの製造方法。

[ 15 ] 前記工程で、正極活物質と導電材とバインダーと水とを含む混合物に、有機ポリマーの水溶液を添加する、前記 [ 14 ] に記載のリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの製造方法。

[ 16 ] 正極活物質と導電材とバインダーと水とを含むリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性の向上方法であって、

30

前記正極合剤ペーストの製造過程で、正極活物質と、導電材と、バインダーと、有機ポリマーと、水とを混合する工程を含み、

前記有機ポリマーは、その濃度が 0.001 質量%以上 3 質量%以下であり液温が 25 の水溶液中で曳糸性を呈する有機ポリマーである、リチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性向上方法。

[ 17 ] 前記工程で、正極活物質と導電材とバインダーと水とを含む混合物に、有機ポリマーの水溶液を添加する、前記 [ 16 ] に記載のリチウムイオン電池用正極合剤ペーストの保存安定性向上方法。

#### 【実施例】

#### 【0058】

40

以下、実施例により本開示を説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

#### 【0059】

#### 〔重量平均分子量の定義〕

有機ポリマーの重量平均分子量は、下記測定条件のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 測定により決定できる。標準サンプルにはポリエチレンオキサイド (PEO) を使用し、PEO 換算の重量平均分子量を用いる。

#### 【0060】

#### 〔GPC 法測定条件〕

カラムとして PW / GMPWXL / GMPWXL (東ソー (株) 製)、溶離液として 0.2 M リン酸バッファー (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、pH = 7) / CH<sub>3</sub>CN = 9 / 1 (

50

重量比)を用い、カラム温度は40、流速は1.0 mL/min、サンプル濃度は1~100 µg/mLとした。検出器として、RALLS(90°光散乱解析計)を用いた。尚、RID(示差屈折計)を用いても重量平均分子量の概算値は見積もることができる。RIDを用いたGPC分析は、例えば、カラム:GMPWXL+GMPWXL、溶離液:0.2 Mリン酸バッファー/CH<sub>3</sub>CN=9/1(重量比)、カラム温度:40、流速:0.5 mL/min、濃度:0.05 mg/mLとして測定する。

#### 【0061】

##### [正極合剤ペーストのpH測定]

正極合剤ペーストの25におけるpH値は、pHメータ(堀場製作所製D-54)を用いて測定した値であり、pHメータの電極を正極合剤ペーストへ浸漬して1分後の数値である。

10

#### 【0062】

##### [正極合剤ペースト及び各成分の固形分濃度]

正極合剤ペーストの全固形分濃度、及び各成分の固形分濃度は、150で24時間乾燥し重量減量を測定することにより算出した。

#### 【0063】

##### [曳糸性有機ポリマーの合成]

[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム/アクリル酸ナトリウム=95:5(モル比)の共重合体]の合成例

シュガーエステル(S-770、三菱化学フーズ(株))6.00 gをn-ヘキサン800 gに溶解させ、それを窒素雰囲気下で還流して得た溶液Aを用意する。次に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸600 g、水酸化ナトリウム160 g、アクリル酸10 g、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミダイン)ジヒドロクロライド(V-50、和光純薬工業(株)製)0.80 gをイオン交換水510 gに溶解させた溶液Bを用意する。溶液Aに対して、溶液Bを、反応温度を10以下に保ちながら1時間かけて滴下し分散させ、さらに30分攪拌した。共沸脱水及び乾燥後、無色粒状ポリマー(AMPS-AAのNa塩)674 gを得た。得られたポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量780万であった。ポリマーの平均粒径は220 µmであった。

20

#### 【0064】

##### [正極合剤ペーストの作製]

30

##### (1)実施例1の正極合剤ペースト

バインダー(ポリアクリル酸ナトリウム、和光純薬社製、「high viscosity」)を水に溶解させて8 wt%のバインダー水溶液を得た。次に導電材(アセチレンブラック、デンカ社製、「HS-100」)0.65 g、とバインダー水溶液8.13 g、を混合して、スラリー[1]を調製し、次いで、当該スラリー[1]に正極活物質(NCA、日本化学産業社製「NC-02」)15 gおよび水1.6 g入れて混合して、スラリー[2]を調製した。スラリー[2]における固形分濃度は64.2質量%であり、正極活物質、導電材、バインダーの質量比率は92:4:4(固形分換算)である。

次に、スラリー[2]へ、有機ポリマー(ポリエチレンオキシド、重量平均分子量:400万、和光純薬社製)の0.2質量%水溶液を0.26 g添加し混合することで、実施例1の正極合剤ペーストを調製した。正極合剤ペースト中の固形分は、正極活物質、導電材、バインダー、及び有機ポリマーであり、正極合剤ペースト中の全固形分濃度は63.6質量%であり、正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマーの質量比率は92:4:4:0.003(固形分換算)である。尚、表2に記載の有機ポリマーの含有量は、正極合剤ペースト中の全固形分に対する値である(下記実施例2~4、比較例1~2、参考例1についても同様)。水の含有量は、正極合剤ペースト中の全固形分100質量部に対して、57質量部である。各成分の混合には、あわとり練太郎(ARV-310)を用いた。実施例1の正極合剤ペーストについて、調製直後のpH(25)は13.2であり、25の雰囲気下ポリエチレン製容器内で1週間保存後のpH(25)も13.2であった。

40

50

## 【 0 0 6 5 】

## ( 2 ) 実施例 2 の正極合剤ペースト

実施例 1 と同様の方法でスラリー [ 2 ] を調製し、次に、スラリー [ 2 ] へ、有機ポリマー水溶液（ポリエチレンオキシド、重量平均分子量：400 万、和光純薬社製）の 0.5 % 水溶液を 0.26 g 添加し混合することで、実施例 2 の正極合剤ペーストを調製した。正極合剤ペースト中の固形分は、正極活物質、導電材、バインダー、及び有機ポリマーであり、正極合剤ペースト中の全固形分濃度は 63.6 質量%であり、正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマーの質量比率は 92 : 4 : 4 : 0.008（固形分換算）である。実施例 2 の正極合剤ペーストについて、調製直後の pH（25）は 13.2 であり、25 の雰囲気下ポリエチレン製容器内で 1 週間保存後の pH（25）も 13.2 であった。

10

## 【 0 0 6 6 】

## ( 3 ) 実施例 3 の正極合剤ペースト

実施例 1 と同様の方法でスラリー [ 2 ] を調製し、次に、スラリー [ 2 ] へ、前記 [ 曳系性有機ポリマーの合成 ] で合成した有機ポリマー（AMP S - A A の Na 塩）の 1 質量% 水溶液を 0.26 g 添加し混合することで、実施例 3 の正極合剤ペーストを調製した。正極合剤ペースト中の固形分は、正極活物質、導電材、バインダー、及び有機ポリマーであり、正極合剤ペースト中の全固形分濃度は 63.6 質量%であり、正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマーの質量比率は 92 : 4 : 4 : 0.016（固形分換算）である。実施例 3 の正極合剤ペーストについて、調製直後の pH（25）は 13.2 であり、25 の雰囲気下ポリエチレン製容器内で 1 週間保存後の pH（25）も 13.2 であった。

20

## 【 0 0 6 7 】

## ( 4 ) 比較例 1 の正極合剤ペースト

実施例 1 で調製したスラリー [ 2 ] を、比較例 1 の正極合剤ペーストとした。

## 【 0 0 6 8 】

## ( 5 ) 比較例 2 の正極合剤ペースト

実施例 1 と同様の方法でスラリー [ 2 ] を調製し、次に、スラリー [ 2 ] へ、0.2 質量% ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（アルドリッチ社製のポリアクリル酸（重量平均分子量 400 万）を水酸化ナトリウム水溶液で中和溶解させたもの）を 0.26 g 添加し混合することで、比較例 2 の正極合剤ペーストを調製した。正極合剤ペースト中の固形分は、正極活物質、導電材、バインダー、及び有機ポリマーであり、正極合剤ペースト中の全固形分濃度は 63.6 質量%であり、正極活物質、導電材、バインダー、有機ポリマーの質量比率は 92 : 4 : 4 : 0.003（固形分換算）である。

30

## 【 0 0 6 9 】

## ( 6 ) 参考例 1 の非水系正極合剤ペースト

導電材（アセチレンブラック、デンカ社製、「HS-100」）0.65 g と、バインダー（ポリフッ化ビニリデンの N メチルピロリドン溶液（固形分 12 質量%）、クレハ社製、「KF ポリマー L # 1120」）5.42 g とを混合して、スラリー [ 1 ] を調製し、次いで、当該スラリー [ 1 ] に正極活物質（NCA、日本化学産業社製「NC-02」）を 15 g、及び溶剤（N メチルピロリドン、和光純薬製）4.31 g を入れて混合して、非水系正極合剤ペーストを調製した。非水系正極合剤ペースト中の固形分は、正極活物質、導電材、及びバインダーであり、非水系正極合剤ペースト中の全固形分濃度は 64.2 質量%であり、正極活物質、導電材、バインダーの質量比率は 92 : 4 : 4（固形分換算）である。

40

## 【 0 0 7 0 】

## [ 曳系性判定 ]

実施例 1 ~ 3、比較例 2 の正極合剤ペーストの調製に用いた有機ポリマーを、各々、精製水に溶解させ、それぞれ 0.5 質量% の有機ポリマー水溶液を調製した。これらの有機ポリマー水溶液について本文記載の曳系性判定法に基づき、曳系性の有無の判定を行った結果を表 1 に示す。

50

【表 1】

表1	有機ポリマー		
	種類	重量平均分子量(万)	曳糸性
実施例1	PEO	400	有り(高い)
実施例2	PEO	400	有り(高い)
実施例3	AMPS-AA	780	有り
比較例2	0.2%PAA-Na	400	無し

10

## 【0071】

## 1. 正極合剤ペーストの保存安定性試験

実施例1～3、比較例1～2の正極合剤ペーストを、各々サンプル瓶に入れて密封し、室温で3日間静置した。3日後の状態を観察し、その結果を下記基準により評価して、その結果を表2に示している。

A：ゲル化せずに良好なペーストの状態を保っている。

B：ゲル化して塗工が困難である。

## 【0072】

## 2. 電極（正極）及び電池の作製

厚さ10 $\mu$ mのステンレス箔上に、正極容量密度が1.0～1.2mAh/cm<sup>2</sup>となるように、正極合剤ペーストを塗工し、真空乾燥器を用いて100℃で12時間乾燥し、集電体上に正極合剤層が形成された電極材料を作製した。この正極材料を直径13mmに打ち抜きプレスして電極（正極）を得た。当該正極上に、直径19mmのセパレータ、直径15mm厚さ0.5のコイン状金属リチウムを配置して、2032型コインセルを作製した。電解液には、1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC（体積比）=3/7を用いた。正極合剤層の形成には、実施例1～3、比較例1～2の正極合剤ペーストとして、各々、調製直後の正極合剤ペースト、及び25℃の雰囲気下ポリエチレン製容器内で1週間保存後の正極合剤ペーストを用いた。

20

## 【0073】

## 3. 充放電試験

コインセルを用いて、次に記載する条件で3サイクル充放電試験を行い、3サイクル目の放電容量を表2に示した。正極合剤層の形成に、調製直後の正極合剤ペーストを用いたコインセルの放電容量は、表2中の「初期放電容量」の欄に、1週間保存後の正極合剤ペーストを用いたコインセルの放電容量は、表2中の「保存後の放電容量」の欄に示した。

30

[充放電条件]

30℃、0.1CA、充電4.3V CC/CV 1/10Cカットオフ

放電CC2.0Vカットオフ

## 【0074】

40

【表 2】

表2	有機ポリマー				評価		
	種類	重量平均分子量(万)	曳糸性	含有量 <sup>1)</sup> (質量%)	安定性試験	初期放電容量 (mAh/g)	保存後の放電容量 (mAh/g)
実施例1	PEO	400	有り(高い)	0.003	A	200	200
実施例2	PEO	400	有り(高い)	0.008	A	200	190
実施例3	AMPS-AA	780	有り	0.016	A	200	170
比較例1	-	-	-	0	B	170	—
比較例2	0.2%PAA-Na	400	無し	0.003	B	170	—
参考例1	-	-	-	0	B	200	—

1) 有機ポリマーの含有量は、正極合剤ペースト中の全固形分に対する値である。

## 【0075】

表2に示されるように、曳糸性有機ポリマーを含む実施例1～3の正極合剤ペーストの保存安定性は、曳糸性有機ポリマーを含まない比較例1～2の正極合剤ペーストと比較して、良好であった。一方、曳糸性有機ポリマーを含まない比較例1～2の正極合剤ペースト及び参考例1の非水系正極合剤ペーストは1週間保存後にはゲル化しており、集電体への塗工自体が困難であった。

## 【0076】

また、表2に示されるように、曳糸性有機ポリマーを含む実施例1～3の水系正極合剤ペーストを正極合剤層の形成に用いた場合、参考例1の非水系正極合剤ペーストを正極合剤層の形成に用いた場合との対比から分かるように、初期放電において、非水系並みの本来の容量がでることが確認できた。また、実施例1の正極合剤ペーストを正極合剤層の形成に用いる場合、当該の正極合剤ペーストが1週間保存後のものであっても、調製直後の正極合剤ペーストを用いた場合の初期放電容量と同等の放電容量が得られ、換言すると、放電容量の維持性が良好であった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0077】

本発明によれば、簡単な方法により、増粘及びゲル化が抑制され、保存安定性が向上した正極合剤ペーストを提供できる。故に、本発明は、電池の初期容量を低下抑制、電池の製造におけるコストダウンに寄与し得る。

---

フロントページの続き

審査官 上野 文城

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