

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/168947 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001093
- (22) 国際出願日: 2017年1月13日(13.01.2017)
- (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 2016-068947 2016年3月30日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 絵里菜(TAKAHASHI Erina); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 橋本 瞬(HASHIMOTO Shun); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 藤重 隼一(FUJISHIGE Junichi); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番1号 新ダイビル23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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/168947 A1

(54) Title: BINDER FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY ELECTRODES, ELECTRODE MIXTURE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池電極用バインダー、非水電解質二次電池用電極合剤、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、および電気機器

(57) Abstract: This binder for nonaqueous electrolyte secondary battery electrodes contains: a copolymer of vinyl alcohol and an ethylenically unsaturated carboxylic acid alkali metal neutralized product; and a polyalkylene oxide.

(57) 要約: 本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、およびポリアルキレンオキッドを含む。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池電極用バインダー、非水電解質二次電池用電極合剤、
非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、および電気機器

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池電極用バインダー、該バインダーを含む非水電解質二次電池用電極合剤、該電極合剤を用いて作製された非水電解質二次電池用電極、該電極を備えた非水電解質二次電池、及び該二次電池を備えた電気機器に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノートパソコン、スマートフォン、携帯ゲーム機器、PDA等の携帯電子機器の普及に伴い、これらの機器をより軽量化し、且つ、長時間の使用を可能とするため、電源として使用される二次電池の小型化及び高エネルギー密度化が要求されている。

[0003] 特に近年では、電気自動車、電動二輪車等の車両用電源としての利用が拡大している。このような車両用電源にも使用される二次電池には、高エネルギー密度化のみならず、幅広い温度域でも動作することができる電池が求められる。

[0004] 非水電解質二次電池としては、従来、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等が主流であったが、上記した小型化及び高エネルギー密度化の要請から、リチウムイオン二次電池の使用が増大する傾向にある。

[0005] リチウムイオン二次電池の電極は、通常、電池電極用バインダー（以下、単にバインダーということがある）を溶媒に溶解または分散媒に分散させたバインダー溶液又はスラリーに、活物質（電極活物質）および導電助剤を混合した電池電極用合剤スラリー（以下、単にスラリーということがある）を集電体に塗布し、溶媒や分散媒を乾燥などの方法で除去して、活物質集電体間および活物質同士間を結着させて製造される。

[0006] 例えば、正極は、活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を、導電助剤としてカーボンブラックを分散媒に分散させた正極合剤のスラリーをアルミ箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。

[0007] 一方、負極は、活物質として黒鉛 (グラファイト) を、結着剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、PVDFまたはポリイミドなどの何れかを、導電助剤としてカーボンブラックを水または有機溶媒中に分散させた負極合剤のスラリーを、銅箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平8-264180号公報
特許文献2：特開平4-188559号公報
特許文献3：特開平10-284082号公報
特許文献4：特開平7-240201号公報
特許文献5：特開平10-294112号公報
特許文献6：国際公開2004/049475号
特許文献7：特開平10-302799号公報
特許文献8：特開2012-64574号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：リチウム二次電池、p. 132 (株式会社オーム社、平成20年3月20日発行)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] リチウムイオン二次電池の利用拡大により、大容量化を目的に、電極反応に直接寄与する負極活物質で種々の黒鉛の検討がなされている。特に、人造黒鉛では原材料、炭素化温度の違いなどから結晶状態が変化することで、負

極活物質としてのエネルギー容量が変化することが知られており、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、カーボンファイバー、など種々検討されている（特許文献1～3参照）。

[0011] また、リチウムイオン二次電池のより大容量化を目的に、電極反応に直接寄与する電極活物質として種々の化合物が提案されており、負極活物質としてリチウムと合金化するケイ素（Si）、スズ（Sn）、ゲルマニウム（Ge）やこれらの酸化物および合金などが検討されている。これらの負極活物質材料の理論容量密度は、炭素材料に比べて大きい。特に、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子は安価なため、幅広く検討されている（特許文献4、5および非特許文献1参照）。

[0012] しかしながら、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子を負極活物質として使用した場合、充放電時におけるリチウムイオンの吸蔵及び放出反応に起因する負極活物質の体積変化が著しく大きいため、負極集電体から負極合剤が剥離し、負極活物質が脱離することが知られている。

[0013] また、種々の黒鉛を負極活物質として使用した場合、これらの表面状態、表面積、結晶子の層の密度などが異なるため、従来、結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン（PVDF）では、結着力と柔軟性が低いため多量に使用することが必要であり、さらに、有機溶剤にしか溶解しないため環境負荷の低減できる結着剤が求められてきた（特許文献6および7参照）。結着剤を多量に使用する必要があるということは、活物質の量が少なくなると電池容量が低下すると共に、電池内部の抵抗が上がってしまうことを意味する。

[0014] 結着力を低下させずに環境負荷を低減させる効果が期待される水系バインダーとして、ゴム質重合体であるスチレンブタジエンゴム（SBR）を使用することが検討されている。しかし、絶縁体であるゴム性質のSBRが活物質の表面に存在するため、十分なレート特性が得られない、すなわち電極内での抵抗が高くなってしまいう問題があった。

[0015] したがって、本発明の目的は、低抵抗の非水電解質二次電池を得ることが

できる電極用バインダーを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定組成の共重合体とポリアルキレンオキシドとを必須成分として含む非水電解質二次電池電極用バインダーを用いることで、低抵抗の非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成させた。
- [0017] すなわち、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、およびポリアルキレンオキシドを含む構成を有している。
- [0018] 前記共重合体におけるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物のモル比（ビニルアルコール／エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物）が95／5～5／95であることが好ましい。
- [0019] 前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタクリル酸アルカリ金属中和物であることが好ましい。
- [0020] 前記共重合体と前記ポリアルキレンオキシドの質量比（共重合体／ポリアルキレンオキシド）が95／5～30／70であることが好ましい。
- [0021] 前記ポリアルキレンオキシドは、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。
- [0022] 本発明の非水電解質二次電池用電極合剤は、電極活物質と、導電助剤と上記の非水電解質二次電池電極用バインダーとを含む構成を有している。
- [0023] 前記バインダーの含有量が、前記電極活物質、前記導電助剤および前記バインダーの合計量（100質量％）に対して0.5～40質量％であることが好ましい。
- [0024] 本発明の非水電解質二次電池用電極は、上記の非水電解質二次電池用電極合剤を用いて作製された構成を有している。
- [0025] 本発明の非水電解質二次電池は、上記の非水電解質二次電池用電極を備え

た構成を有している。

[0026] 本発明の電気機器は、上記の非水電解質二次電池を備えた構成を有している。

発明の効果

[0027] 本発明に係る非水電解質二次電池用電極バインダーは上記構成を有するため、当該バインダーを用いることによって、低抵抗の非水電解質二次電池を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0028] <非水電解質二次電池電極用バインダー>

本発明に係る非水電解質二次電池電極用バインダー（「本発明に係るバインダー」と称する場合がある）は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、およびポリアルキレンオキシドを必須成分として含む、非水電解質二次電池を構成する電極用のバインダーである。

[0029] [ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体]

上記「ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体」（単に「共重合体」と称する場合がある）とは、モノマーとしてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物とを含む共重合体のことである。前記共重合体は、例えば、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとを共重合させて得られた共重合体を、アルカリ金属を含むアルカリの存在下、水性有機溶媒と水との混合溶媒中でケン化することによって得ることができる。すなわち、ビニルアルコール自体は不安定であるため直接モノマーとして使用することはできないが、ビニルエステルをモノマーとして使用して得られた重合体をケン化することにより、生成された重合体は結果としてビニルアルコールをモノマーとして重合させた態様となるのである。

[0030] 上記ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル

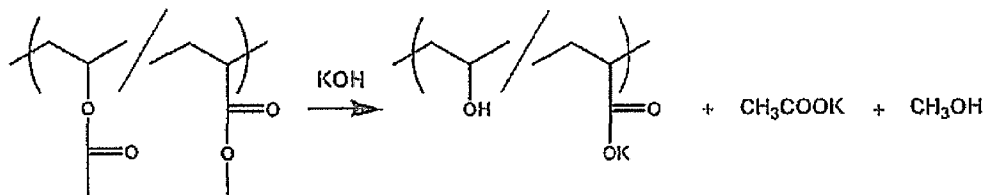
等が挙げられるが、ケン化が進行しやすいため酢酸ビニルが好ましい。これらビニルエステルは、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0031] 上記エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル、イソプロピルエステル、*n*-ブチルエステル、*t*-ブチルエステル等が挙げられるが、ケン化反応が進行しやすいためアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸エステルは、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0032] また、必要に応じてビニルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸エステルと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体、架橋剤を共重合することも可能である。

[0033] 実施形態におけるケン化反応の一例として、酢酸ビニル／アクリル酸メチル共重合体が、水酸化カリウム（KOH）により100%ケン化されたときのケン化反応を以下に示す。

[0034] [化1]



[0035] 上に示すように実施形態に係るビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルをランダム共重合させて、モノマー由来のエステル部分をケン化させた物質である。一方、特許文献8に開示されているアルカリ陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの架橋化合物は、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとがエステル結合によって架橋した構造を有している。従って、特許文献8に開示されているアルカリ

陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの架橋化合物は、本実施形態に係るビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体とは全く異なる物質である。

[0036] 前記ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の前駆体であるビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体は、粉末状で共重合体を得られる観点から、重合触媒を含み、分散剤を溶解させた水溶液中にビニルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸エステルを主体とする単量体を懸濁させた状態で重合させて重合体粒子とする懸濁重合法により得られたものが好ましい。

[0037] 前記重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられるが、とりわけラウリルパーオキシドが好ましい。

[0038] 重合触媒の添加量は、単量体総質量に対して、0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上3質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上3質量%以下がさらに好ましい。

[0039] 0.01質量%未満では、重合反応が完結しない場合があり、5質量%を超えると最終的に得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の増粘効果が十分でない場合がある。

[0040] 前記分散剤は、使用する単量体の種類、量などによるが、具体的にはポリビニルアルコール（部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール）、ポリ（メタ）アクリル酸およびその塩、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性高分子、リン酸カルシウム、珪酸マグネシウムなどの水不溶性無機化合物などが挙げられる。これらの分散剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0041] 分散剤の使用量は、使用する単量体の種類などにもよるが、単量体総質量

に対して、0.01質量%以上10質量%以下が好ましく、0.05質量%以上5質量%以下がより好ましい。

[0042] さらに、前記分散剤の界面活性効果などを調整するため、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水溶性塩を添加することもできる。例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウムなどが挙げられ、これらの水溶性塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0043] 水溶性塩の使用量は、使用する分散剤の種類、量などにもよるが、分散剤水溶液の質量に対して通常0.01質量%以上10質量%以下である。

[0044] 単量体を重合させる温度は、重合触媒の10時間半減期温度に対して-20℃以上+20℃以下が好ましく、-10℃以上+10℃以下がより好ましい。

[0045] 10時間半減期温度に対して-20℃未満では、重合反応が完結しない場合があり、+20℃を超えると、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の増粘効果が十分でない場合がある。

[0046] 単量体を重合させる時間は、使用する重合触媒の種類、量、重合温度などにもよるが、通常数時間～数十時間である。

[0047] 重合反応終了後、共重合体は遠心分離、濾過などの方法により分離され、含水ケーキ状で得られる。得られた含水ケーキ状の共重合体はそのまま、もしくは必要に応じて乾燥し、ケン化反応に使用することができる。

[0048] 前記共重合体（ケン化前）の数平均分子量は、溶媒にDMFなどの極性溶媒を用いGFCカラム（Shodex社製OHpak）などを備えた分子量測定装置にて求めることができる。

[0049] 前記共重合体（ケン化前）の数平均分子量は、10,000以上8,000,000以下が好ましく、50,000以上1,000,000以下であることがより好ましい。ケン化前の数平均分子量を10,000以上8,0

00, 000以下の範囲にすることで、バインダーとして結着力が向上する。従って、水系スラリーであっても、スラリーの厚塗りが容易になる。

[0050] ケン化反応はアルカリ金属を含むアルカリの存在下、水性有機溶媒と水との混合溶媒中で実施することができる。前記ケン化反応に使用するアルカリとしては、従来公知のものを使用することができるが、アルカリ金属水酸化物が好ましく、反応性が高いという観点より、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。

[0051] 前記アルカリの使用量は、単量体のモル数に対して60モル%以上140モル%以下が好ましく、80モル%以上120モル%以下がより好ましい。60モル%より少ないアルカリ量ではケン化が不十分となる場合があり、140モル%を超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

[0052] 前記水性有機溶媒としては、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、*t*-ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、およびこれらの混合物などが挙げられるが、なかでも低級アルコール類が好ましく、優れた増粘効果と機械的せん断に対して優れた耐性を有するビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を得られることから、特にメタノール及びエタノールが好ましい。

[0053] 前記水性有機溶媒と水との混合溶媒における混合比（質量比）は、3/7～8/2が好ましく、3/7～7/3がより好ましく、4/6～6/4がさらに好ましい。混合比が3/7～8/2の範囲を逸脱する場合、前記共重合体（ケン化前）の溶媒親和性または前記共重合体（ケン化後）の溶媒親和性が不足し、十分にケン化反応が進行しないおそれがある。水性有機溶媒の比率が水性有機溶媒と水との総量に対して3未満の場合、バインダーとしての結着力が低下するだけでなく、ケン化反応の際に著しく増粘するため工業的に共重合体ケン化物を得ることが難しい。一方、水性有機溶媒の比率が水性有機溶媒と水との総量に対して8を超える場合、得られる共重合体ケン化物の水溶性が低下し、電極に使用した場合、乾燥後の結着力が損なわれるおそ

れがある。なお、含水ケーキ状の共重合体をそのままケン化反応に使用する
場合、前記水性有機溶媒と水との混合溶媒における混合比は、含水ケーキ状
の共重合体中の水を含むものとする。

[0054] ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体をケン化
させる温度は、単量体のモル比にもよるが、20℃以上60℃以下が好まし
く、20℃以上50℃以下がより好ましい。20℃より低い温度でケン化さ
せた場合、ケン化反応が完結しないおそれがあり、60℃を超える温度の場
合、反応系内が増粘し過ぎて攪拌不能となる場合がある。

[0055] ケン化反応の時間は、使用するアルカリの種類、量などにより異なるが、
通常数時間程度で反応は終了する。

[0056] ケン化反応が終了した時点で通常、ペーストないしスラリー状の共重合体
ケン化物の分散体となる。遠心分離、濾過など従来公知の方法により固液分
離し、メタノールなどの低級アルコールなどでよく洗浄して得られた含液共
重合体ケン化物を乾燥することにより、球状単一粒子または球状粒子が凝集
した凝集粒子として共重合体ケン化物、すなわちビニルアルコールとエチレ
ン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を得ることができる
。

[0057] ここで、エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物としては、アク
リル酸アルカリ金属中和物およびメタクリル酸アルカリ金属中和物が好まし
く、アクリル酸ナトリウムおよびメタクリル酸ナトリウムがより好ましい。

[0058] 含液共重合体ケン化物を乾燥する条件は、特に限定されないが通常、常圧
もしくは減圧下、30～120℃の温度で乾燥することが好ましい。

[0059] 乾燥時間は、乾燥時の圧力、温度にもよるが通常数時間～数十時間である
。

[0060] 共重合体ケン化物、すなわちビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボ
ン酸アルカリ金属中和物との共重合体の質量平均粒子径は、10μm以上1
00μm以下であることが好ましく、10μm以上90μm以下であること
がより好ましい。10μm未満では増粘効果が十分でなく、100μmを超

えると水系増粘液が不均一になり増粘効果が低下する場合がある。

- [0061] 含液共重合体ケン化物を乾燥し、得られた共重合体ケン化物の質量平均粒子径が $100\mu\text{m}$ を超える場合は、メカニカルミリング処理などの従来公知の粉砕方法にて粉砕することにより質量平均粒子径を $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下に調整することができる。
- [0062] メカニカルミリング処理とは、衝撃・引張り・摩擦・圧縮・せん断等の外力を得られた共重合体ケン化物に与える方法で、そのための装置としては、転動ミル、振動ミル、遊星ミル、揺動ミル、水平ミル、アトライターミル、ジェットミル、擂潰機、ホモジナイザー、フルイダイザー、ペイントシェイカー、ミキサー等が挙げられる。例えば、遊星ミルは、共重合体ケン化物とボールとを共に容器に入れ、自転と公転を同時にさせることによって生じる力学的エネルギーにより、共重合体ケン化物末を粉砕又は混合させるものである。この方法によれば、ナノオーダーまで粉砕されることが知られている。
- [0063] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の増粘効果としては、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を1質量%含む水溶液（1質量%水溶液）の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3,500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $70\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましい。粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、作製したスラリー状電極合剤の粘度が低くなり集電体へ塗工する際に合剤が広がってしまい塗工が困難となることや合剤中の電極活物質や導電助剤の分散が悪くなるおそれがある。一方、粘度が $3,500\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると作製した合剤の粘度が高過ぎるため集電体に薄く均一に塗工することが困難となる場合がある。
- [0064] なお、前記1質量%水溶液の粘度は、BROOKFIELD製回転粘度計（型式RVDV-I+）、スピンドルNo. 5、 50rpm （液温 25°C ）にて測定することができる。
- [0065] 前記共重合体におけるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸ア

ルカリ金属中和物のモル比（ビニルアルコール／エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物）は、 $95/5 \sim 5/95$ が好ましく、より好ましくは $90/10 \sim 10/90$ 、さらに好ましくは $80/20 \sim 20/80$ である。上記モル比を $95/5 \sim 5/95$ の範囲に制御することにより、電極合剤におけるバインダーとしての保持力がいっそう向上する傾向がある。

[0066] 本発明に係るバインダー（100質量%）における前記共重合体の含有量（配合量）は、15質量%～95質量%が好ましく、より好ましくは17.5質量%～85質量%、さらに好ましくは20質量%～75質量%である。前記共重合体の含有量を15質量%以上とすることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化が抑制される傾向がある。一方、前記共重合体の含有量を95質量%以下とすることにより、電極における抵抗がより低減される傾向がある。

[0067] [ポリアルキレンオキシド]

前記ポリアルキレンオキシドは、アルキレンオキシドの重合体である。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の炭素数2～4の脂肪族アルキレンオキシドが挙げられ、より好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の炭素数2～3の脂肪族アルキレンオキシドが挙げられる。なお、例えば、プロピレンオキシドとしては、1, 2-プロピレンオキシド及び1, 3-プロピレンオキシドが挙げられる。また、例えば、ブチレンオキシドとしては、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、及びイソブチレンオキシドが挙げられる。これらのアルキレンオキシドは、ポリアルキレンオキシドのモノマーとして一種のみを使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。また、ポリアルキレンオキシドは、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。なお、前記ポリアルキレンオキシドには、アルキレンオキシドの重合体に相当するものも含まれ、例えば、ポリアルキレングリコール（アルキレングリコールの重合体）も含まれる。

- [0068] 好ましいポリアルキレンオキシドの具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシド-ブチレンオキシド共重合体、プロピレンオキシド-ブチレンオキシド共重合体等が挙げられる。これらの共重合体は、ブロック共重合体及びランダム共重合体のいずれであってもよい。中でも、イオン導電性が高いことによる、電極におけるリチウム挿入・脱離反応の円滑さの観点で、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドが好ましい。
- [0069] ポリアルキレンオキシドの分子量は、粘度平均分子量として50,000～5,000,000が好ましく、より好ましくは80,000～4,000,000、さらに好ましくは100,000～4,000,000である。粘度平均分子量を50,000以上とすることにより、増粘効果により電極合剤スラリーの塗工性が向上する傾向がある。一方、粘度平均分子量を5,000,000以下とすることにより、電極活物質の凝集が抑制され、電極合剤における電極活物質の分散性が向上する傾向がある。ポリアルキレンオキシドの粘度平均分子量は、オストワールド粘度計を用いた極限粘度の値から、Staudinger式を用いて算出される。
- [0070] ポリアルキレンオキシドは公知の方法により製造することができ、例えば、アルカリ又は金属触媒の存在下でアルキレンオキシドを重合させる方法により製造できる。また、ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、製品名「PEO」シリーズ（住友精化株式会社製）、製品名「POLYOX」シリーズ（ダウ・ケミカル社製）、製品名「Alkox」シリーズ（明成化学工業株式会社製）、製品名「ゼオспан」シリーズ（日本ゼオン株式会社製）等の市販品を使用することもできる。
- [0071] 本発明に係るバインダーにおいてポリアルキレンオキシドは、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。
- [0072] 本発明に係るバインダー（100質量%）におけるポリアルキレンオキシド

ドの含有量（配合量）は、2.5質量%～70質量%が好ましく、より好ましくは2.5質量%～65質量%、さらに好ましくは3.0質量%～60質量%である。ポリアルキレンオキシドの含有量を2.5質量%以上とすることにより、電極における抵抗がより低減される傾向がある。一方、ポリアルキレンオキシドの含有量を70質量%以下とすることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化が抑制される傾向がある。

[0073] 本発明に係るバインダーにおける前記共重合体とポリアルキレンオキシドの質量比（共重合体／ポリアルキレンオキシド）は、95／5～30／70が好ましく、より好ましくは95／5～35／65、さらに好ましくは94／6～40／60である。前記質量比を95／5～30／70とすることにより、電極における抵抗がより低減され、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化が抑制される傾向がある。

[0074] [その他のバインダー]

本発明に係るバインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体およびポリアルキレンオキシドに対して、さらにその他のバインダー（特に水系バインダー）を加えたものであってもよい。水系バインダーとしては、水に可溶または可分散のバインダーが挙げられる。

[0075] 上記水系バインダーの材料としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アクリル樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（PI）、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム（SBR）、スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体（SEBS）、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）等が挙げられる。これらは一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0076] 本発明に係るバインダーにおける前記その他のバインダーの含有量は、例えば、前記共重合体とポリアルキレンオキシドの合計量100質量部に対して、0～100質量部の範囲で適宜調整することができる。

[0077] 本発明に係るバインダーは公知の方法を利用して製造することができ、例えば、前記共重合体およびポリアルキレンオキシド、さらに必要に応じてその他のバインダーを混合することにより、製造することができる。

[0078] 本発明に係るバインダーは、非水電解質二次電池の負極用バインダーとして使用することもできるし、正極用バインダーとして使用することもできる。

[0079] <非水電解質二次電池用電極合剤>

本発明に係る非水電解質二次電池用電極合剤（「本発明に係る電極合剤」と称する場合がある）は、バインダーとして本発明に係るバインダーと、電極活物質と、導電助剤とを必須成分として含む、非水電解質二次電池用電極を製造するために用いられる電極合剤である。

[0080] 本発明に係る電極合剤（100質量%）における本発明に係るバインダーの含有量としては、0.5～40質量%が好ましく、より好ましくは1～25質量%、さらに好ましくは1.5～10質量%である。上記含有量を0.5質量%以上とすることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化、およびスラリーの粘性不足による凝集が抑制される傾向がある。一方、上記含有量を40質量%以下とすることにより、電池の充放電時に高容量が得られる傾向がある。

[0081] 本発明の電極合剤は公知の方法により製造することができ、例えば、電極活物質に、導電助剤、本発明に係るバインダー、分散助剤（必要に応じて）、および水を加えて、ペースト状のスラリーとすることによって、製造することができる。水を加えるタイミングは特に限定されず、本発明に係るバインダーをあらかじめ水に溶解させることによって加えてもよいし、電極活物質、導電助剤、分散助剤（必要に応じて）、および本発明に係るバインダーを固体状態で混合した後、ここに水を加えてもよい。

[0082] 水の使用量については、特に限定されないが、例えば、電極活物質、導電助剤、および本発明に係るバインダーの合計（100質量%）に対して、40～2000質量%が好ましく、より好ましくは50～1000質量%であ

る。水の使用量を上記範囲とすることで、本発明の電極合剤（スラリー）の取り扱い性がより向上する傾向がある。

[0083] [電極活物質]

上記電極活物質としては、負極活物質または正極活物質が挙げられる。

[0084] (負極活物質)

負極活物質としては、本技術分野で使用される負極活物質を使用できる。例えば、結晶質炭素や非晶質炭素等の炭素材料を使用することができる。上記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状もしくは繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられる。前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（易黒鉛化性炭素）またはハードカーボン（難黒鉛化性炭素）、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークス等が挙げられる。また、ケイ素 (Si) やスズ (Sn) などのようにリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体およびケイ素含有材料やスズ含有材料を含む複合活物質の何れであっても、本実施形態の効果を発揮させることは可能である。ケイ素含有材料としては、Si、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、またはこれらのいずれかにB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Snからなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素でSiの一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。これらはケイ素又はケイ素化合物とすることができる。スズ含有材料としては Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ などが適用できる。これらの材料は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中でも、Si単体や酸化ケイ素などのケイ素又はケイ素化合物が好ましい。

[0085] ケイ素またはケイ素化合物を第1負極活物質とし、炭素材料を第2負極活物質として、第1および第2負極活物質を混合して得られる複合体を負極活物質として使用することがより好ましい。この時、第1および第2負極活物

質の混合比率は、質量比で5 / 95 ~ 95 / 5が好ましい。上記炭素材料としては、非水電解質二次電池で一般に使用される炭素材料であれば如何なるものでも使用でき、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用してもよい。上記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状もしくは繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられる。前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボンまたはハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークス等が挙げられる。

[0086] 負極活物質の製造方法に関しては、特に限定されない。第1負極活物質と第2負極活物質を混合した活物質複合体を製造する際は、両者が均一に分散される方法であれば特に限定されない。負極活物質の製造方法としては、例えば、第1負極活物質と第2負極活物質とをボールミルで混合する方法が挙げられる。その他、例えば、第1負極活物質の粒子表面に、第2負極活物質前駆体を担持させ、これを加熱処理法により炭化する方法が挙げられる。上記第2負極活物質前駆体としては、加熱処理により炭素材料となり得る炭素前駆体であればよく、例えば、グルコース、クエン酸、ピッチ、タール、バインダー材料（例えば、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニル共重合体等）等が挙げられる。

[0087] 上記加熱処理法とは、非酸化性雰囲気（還元雰囲気、不活性雰囲気、減圧雰囲気等の酸化されにくい雰囲気）で、600~4000℃で加熱処理を施して炭素前駆体を炭化させ、導電性を得る方法である。

[0088] （正極活物質）

正極活物質としては、本技術分野で使用される正極活物質が使用できる。例えば、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、ピロリン酸鉄

($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)、コバルト酸リチウム複合酸化物 (LiCoO_2)、スピネル型マンガン酸リチウム複合酸化物 (LiMn_2O_4)、マンガン酸リチウム複合酸化物 (LiMnO_2)、ニッケル酸リチウム複合酸化物 (LiNiO_2)、ニオブ酸リチウム複合酸化物 (LiNbO_2)、鉄酸リチウム複合酸化物 (LiFeO_2)、マグネシウム酸リチウム複合酸化物 (LiMgO_2)、カルシウム酸リチウム複合酸化物 (LiCaO_2)、銅酸リチウム複合酸化物 (LiCuO_2)、亜鉛酸リチウム複合酸化物 (LiZnO_2)、モリブデン酸リチウム複合酸化物 (LiMoO_2)、タンタル酸リチウム複合酸化物 (LiTaO_2)、タングステン酸リチウム複合酸化物 (LiWO_2)、リチウム-ニッケル-コバルト-アルミニウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)、Li過剰系ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物、酸化マンガンニッケル ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、酸化マンガン (MnO_2)、バナジウム系酸化物、硫黄系酸化物、シリケート系酸化物、等が好適に使用される。

[0089] [導電助剤]

前記導電助剤としては、本技術分野で使用される導電助剤を使用することができる。導電助剤としては、導電性を有するものであれば特に限定されないが、炭素粉末が好ましい。炭素粉末としては、通常用いられているもの、例えば、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、黒鉛、カーボンファイバー、カーボンチューブ、グラフェン、非晶質炭素、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、又は二種以上を併用してもよい。

[0090] 導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、電極活物質、導電助剤およびバインダーの合計質量に対して、0.1~30質量%程度が好ましく、0.5~10質量%程度がより好ましく、2~5質量%がさらに好ましい。導電助剤の使用量が0.1質量%未満であると、電極の導電

性を十分に向上させることができないおそれがある。導電助剤の使用量が30質量%を超えると、電極活物質の割合が相対的に減少するため電池の充放電時に高容量が得られにくいこと、カーボンが水を弾くため均一分散することが難しいため電極活物質の凝集を招くこと、電極活物質と比較して小さいため表面積が大きくなり使用するバインダーの量が増えることなどの点で好ましくない。

[0091] [分散助剤]

本発明に係る電極合剤は、さらに分散助剤を含んでいてもよい。分散助剤としては、ヒドロキシル基、アミノ基及びイミノ基からなる群から選ばれる少なくとも一種の置換基と、カルボキシ基とを含む有機酸、又はフミン酸が好ましい。ヒドロキシル基とカルボキシ基とを有する有機酸としては、例えば、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、タルトロン酸、グルクロン酸、フミン酸などが挙げられる。アミノ基とカルボキシル基とを有する有機酸としては、例えば、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、4-アミノ酪酸、ロイシン、イソロイシン、リジン、グルタミン酸、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギン、ヒスチジン、トリプトファン、システイン、およびこれらのポリマーなどが挙げられる。イミノ基とカルボキシル基とを有する有機酸としては、例えば、プロリン、3-ヒドロキシプロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペコリン酸などが挙げられる。これらの中でも、入手のしやすさの観点から、グルクロン酸、フミン酸、グリシン、ポリグリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸が好ましい。

[0092] 分散助剤の使用量については、電極活物質、バインダー、導電助剤の合計質量に対して、0.01質量%以上であれば、電極活物質分散液調製時の電極活物質等を効率よくかつ効果的に微分散することができる。なお、微分散性および分散安定性を維持するためには、その添加量は5.0質量%以下で十分である。

[0093] 本発明の電極合剤は、その他慣用の添加剤等を含んでいてもよい。

[0094] 本発明に係る電極合剤には、正極用、負極用いずれとして用いる場合にも

、バインダーとしてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体が使用される。バインダーは、電極活物質同士、電極活物質と導電助剤およびこれらと集電体との接着を目的として使用される。すなわち、両極の集電体上にスラリーを塗布し、乾燥させたときに良好な電極活物質層を形成するために使用される。

[0095] <非水電解質二次電池用電極>

本発明に係る非水電解質二次電池用電極（「本発明に係る電極」と称する場合がある）は、本技術分野で使用される手法を用いて、本発明に係る電極合剤を用いて作製される。本発明に係る電極は、例えば、本発明にかかる電極合剤を集電体に塗布し、乾燥させることによって作製することができる。

[0096] 本発明に係る電極が負極の場合、集電体としては、例えば、C、Cu、Ni、Fe、V、Nb、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。あるいは、FeにCuをめっきしたものであってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性に優れる観点で、負極の集電体としてはCu、Ni、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からCu、Niが好ましい。

[0097] 本発明に係る電極が正極の場合、集電体としては、例えば、C、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性に優れる観点で、正極の集電体としてはC、Al、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からAlが好ましい。

[0098] 集電体の形状には特に制約はないが、例えば、箔状基材、三次元基材等を用いることができる。但し、三次元基材（発泡メタル、メッシュ、織布、不織布、エキスパンド等）を用いると、集電体との密着性に欠けるようなバインダーであっても高い容量密度の電極が得られる。加えて高率充放電特性も良好となる。

[0099] <非水電解質二次電池>

本発明に係る非水電解質二次電池用電極を用いて、本発明に係る非水電解質二次電池（本発明に係る非水電解質二次電池用電極を少なくとも備える非水電解質二次電池）を製造できる。本発明に係る非水電解質二次電池は、正極及び負極のいずれか一方又は両方として、本発明に係る非水電解質二次電池用電極を備えるものであればよい。本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法としては、本技術分野で使用される手法を利用できる。

[0100] 本発明に係る非水電解質二次電池の中でもリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを含有する必要があることから、電解質としてはリチウム塩が好ましい。このリチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム等が挙げられる。電解質は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0101] 上記電解質の電解液としては、例えば、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、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等を用いることができる。電解液は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。特に、プロピレンカーボネート単体、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、または γ -ブチロラクトン単体が好ましい。なお、上述のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、一方の成分が10～90体積%となる範囲で任意に調整可能である。

[0102] <電気機器>

本発明に係る電気機器は、本発明に係る非水電解質二次電池を少なくとも備える電気機器である。即ち、本発明に係る電気機器は、少なくとも本発明に係る非水電解質二次電池を電源として利用する電気機器である。

[0103] 本発明に係る電気機器としては、例えば、エアコン、洗濯機、テレビ、冷蔵庫、パソコン、タブレット、スマートフォン、パソコンキーボード、モニ

ター、プリンター、マウス、ハードディスク、パソコン周辺機器、アイロン、衣類乾燥機、トランシーバー、送風機、音楽レコーダー、音楽プレーヤー、オーブン、レンジ、温風ヒーター、カーナビ、懐中電灯、加湿器、携帯カラオケ機、乾電池、空気清浄器、ゲーム機、血圧計、コーヒーミル、コーヒーメーカー、こたつ、コピー機、ディスクチェンジャー、ラジオ、シェーバー、ジューサー、シュレッダー、浄水器、照明器具、食器乾燥機、炊飯器、ズボンプレスナー、掃除機、体重計、電気カーペット、炊飯器、電気ポット、電子辞書、電子手帳、電磁調理器、電卓、電動カート、電動車椅子、電動工具、電動歯ブラシ、あんか、時計、インターホン、エアサーキュレーター、電撃殺虫器、ホットプレート、トースター、給湯器、粉碎機、はんだごて、ビデオカメラ、ビデオデッキ、ファクシミリ、布団乾燥機、ミキサー、ミシン、もちつき機、冷水器、電子楽器、オートバイ、おもちゃ類、芝刈り機、自転車、自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、鉄道、船、飛行機、非常用蓄電池などが挙げられる。

実施例

[0104] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、製造例3で得られたビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物を共重合体Aと表記する。

[0105] <共重合体Aの作製>

下記製造例1～3により、共重合体Aを作製した。

[0106] (製造例1) ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体の合成

攪拌機、温度計、N₂ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた容量2Lの反応槽に、水768gおよび無水硫酸ナトリウム12gを仕込み、N₂ガスを吹き込んで系内を脱酸素した。続いて、部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度88%)1gおよびラウリルパーオキシド1gを仕込み、内温を60℃まで昇温した後、アクリル酸メチル104g(1.209mol)

1) および酢酸ビニル 155 g (1.802 mol) を滴下ロートにより 4 時間かけて滴下した。その後、内温を 65°C で 2 時間保持した。その後、固形分を濾別することにより、ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体 288 g (10.4% 含水) を得た。得られた共重合体を DMF に溶解させた後、フィルターにてろ過を実施し、ろ液について分子量測定装置 (ウォーターズ社製 2695、RI 検出器 2414) を用いて分子量を測定した。標準ポリスチレン換算で算出された数平均分子量は 18.8 万であった。

[0107] (製造例 2) ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の合成

上記同様の反応槽に、メタノール 450 g、水 420 g、水酸化ナトリウム 132 g (3.3 mol) および製造例 1 で得られた含水共重合体 288 g (10.4% 含水) を仕込み、攪拌下で 30°C、3 時間ケン化反応を行った。ケン化反応終了後、得られた共重合体ケン化物をメタノールで洗浄、濾過し、70°C で 6 時間乾燥させ、ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物 (ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、アルカリ金属はナトリウム) 193 g を得た。このようにして得たビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の質量平均粒子径は、180 μm であった。

[0108] (製造例 3) ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物の粉碎

製造例 2 で得られたビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物 193 g を、ジェットミル (日本ニューマチック工業社製 LJ) により粉碎し、微粉末状のビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物 (共重合体 A) 173 g を得た。得られた共重合体ケン化物の粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所社製 SALD-7100) により測定し、得られた体積平均粒子径を質量平均粒子径に読み替えた。その結果、質量平均粒子径は 39 μm であった。

[0109] <バインダー、電極合剤、及び電極の作製>

(実施例1)

製造例3で得られた共重合体A 2質量部とポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製、PEO-15：粘度平均分子量3300000~3800000）1質量部とを水50質量部に溶解させ、バインダー（バインダー組成物）の水溶液を得た。

[0110] 次に、電極活物質として人造黒鉛（日立化成株式会社製、MAG-D）96.5質量部、及び導電助剤としてアセチレンブラック（AB）（電気化学工業株式会社製、商品名 デンカブラック（登録商標））0.5質量部を上記バインダー水溶液に加え混練した。さらに、粘度調製用の水70質量部を添加して混練することで、スラリー状の負極合剤を調製した。

[0111] 得られた負極合剤を厚さ10 μ mの電解銅箔上に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機（大野ロール株式会社製）により、電解銅箔と塗膜とを密着接合させ、次に加熱処理（減圧中、140 $^{\circ}$ C、3時間以上）を行って負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは100 μ mであり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0112] (実施例2)

実施例1において、共重合体A 2質量部、及びポリエチレンオキシド（PEO-15）1質量部に代えて、共重合体A 1.65質量部、及びポリエチレンオキシド（PEO-15）1.35質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは103 μ mであり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0113] (実施例3)

実施例1において、共重合体A 2質量部、及びポリエチレンオキシド（PEO-15）1質量部に代えて、共重合体A 1.5質量部、及びポリエチレンオキシド（PEO-15）1.5質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは105 μ mであり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0114] (実施例4)

実施例1において、共重合体A 2質量部、及びポリエチレンオキシド (PEO-15) 1質量部に代えて、共重合体A 1質量部、及びポリエチレンオキシド (PEO-15) 2質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは、110 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0115] (実施例5)

実施例1において、ポリエチレンオキシド (PEO-15) 1質量部に代えて、ポリエチレンオキシド (PEO-3 : 粘度平均分子量 600000 ~ 1100000) 1質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは98 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0116] (実施例6)

実施例1において、ポリエチレンオキシド (PEO-15) 1質量部に代えて、ポリエチレンオキシド (PEO-1 : 粘度平均分子量 150000 ~ 400000) 1質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは96 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0117] (実施例7)

実施例1において、共重合体A 2質量部、ポリエチレンオキシド (PEO-15) 1質量部、及び人造黒鉛96.5質量部に代えて、共重合体A 3.3質量部、ポリエチレンオキシド (PEO-15) 1.7質量部、人造黒鉛89.8質量部、及びSiO (SiO : 5 μm 株式会社大阪チタニウムテクノロジー製) 4.7質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは90 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0118] (実施例8)

実施例7において、ポリエチレンオキシド (PEO-15) 1.7質量部

に代えて、ポリエチレンオキシド（PEO-3）1.7質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは88 μm であり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0119] （実施例9）

実施例7において、ポリエチレンオキシド（PEO-15）1.7質量部に代えて、ポリエチレンオキシド（PEO-1）1.7質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは85 μm であり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0120] （比較例1）

実施例1において、共重合体A2質量部、及びポリエチレンオキシド（PEO-15）1質量部に代えて、共重合体A3質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは99 μm であり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0121] （比較例2）

実施例1において、共重合体A2質量部、及びポリエチレンオキシド（PEO-15）1質量部に代えて、ポリエチレンオキシド（PEO-15）3質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは88 μm であり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0122] （比較例3）

実施例1において、共重合体A2質量部、ポリエチレンオキシド（PEO-15）1質量部、及び人造黒鉛96.5質量部に代えて、共重合体A5質量部、人造黒鉛89.8質量部、及びSiO₄.7質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは88 μm であり、当該負極の容量密度は3.0mAh/cm²であった。

[0123] (電池の組立)

実施例1～9および比較例1～3で得られた負極と、下記の対極、セパレータ、電解液を具備したコインセル(CR2032)を作製し、30℃の環境下で0.1Cで3サイクルのエイジング処理を行って、試料(コインセル)を作製した。

・対極：金属リチウム

・セパレータ：ガラスフィルター(アドバンテック株式会社製 商品名GA-100)

・電解液：エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させ、電解液用添加剤であるビニレンカーボネート(VC)を1質量%添加した溶液

[0124] (直流抵抗の評価方法)

実施例1～9、比較例1、および比較例3で得られた負極を有する、上述の通りに作製した各コインセルについて、それぞれ30℃環境下、0.2Cで充電し、0.2C、0.5C、1C、3C、5Cの各レートで放電を行った。なお、カットオフ電位は、上記のコインセルについて0-1.0V(vs. Li+/Li)に設定した。得られたI-V特性より、電池の直流抵抗(DC-IR)を算出した。表1に実施例と比較例の直流抵抗を示す。

[0125]

[表1]

| | 活物質 | 使用したポリアルキレンオキシド | 負極合剤層の総量に対するバインダー組成物総量の割合 | 共重合体A／ポリアルキレンオキシド質量比 | 直流抵抗 (Ω) |
|-------|--------|-----------------|---------------------------|----------------------|----------|
| 実施例 1 | 黒鉛 | PEO-15 | 3質量部 | 67/33 | 50 |
| 実施例 2 | 黒鉛 | PEO-15 | 3質量部 | 55/45 | 48 |
| 実施例 3 | 黒鉛 | PEO-15 | 3質量部 | 50/50 | 48 |
| 実施例 4 | 黒鉛 | PEO-15 | 3質量部 | 33/67 | 42 |
| 実施例 5 | 黒鉛 | PEO-3 | 3質量部 | 67/33 | 41 |
| 実施例 6 | 黒鉛 | PEO-1 | 3質量部 | 67/33 | 43 |
| 比較例 1 | 黒鉛 | — | 3質量部 | 100/0 | 57 |
| 実施例 7 | 黒鉛+SiO | PEO-15 | 5質量部 | 67/33 | 60 |
| 実施例 8 | 黒鉛+SiO | PEO-3 | 5質量部 | 67/33 | 53 |
| 実施例 9 | 黒鉛+SiO | PEO-1 | 5質量部 | 67/33 | 59 |
| 比較例 3 | 黒鉛+SiO | — | 5質量部 | 100/0 | 78 |

[0126] (剥離試験)

実施例1～4、比較例1、および比較例2で得られた負極における集電体に対する塗膜（負極活物質層）の剥離強度試験を行った。負極を幅80mm×15mmに切り出して粘着テープを表面（負極活物質層側）に貼り付けた後、両面テープでステンレス製の板に貼り付け負極（集電体側）を固定し、これを評価用サンプルとした。この評価用サンプルを用いて引張試験機（株

式会社島津製作所製 小型卓上試験機 E Z - T e s t) にてステンレス製の板に対する負極の 180 度剥離試験 (ステンレス製の板に固定した負極に対する粘着テープの 180 度剥離試験) を実施し、負極における活物質層と集電体間の剥離強度を測定した。表 2 に剥離試験 (剥離強度) の評価結果を示す。

[0127] (電極強度)

実施例 1 ~ 4、比較例 1、および比較例 2 で得られた電極を打ち抜き機で 11 mm φ の大きさに打ち抜いた際の活物質層の剥離、脱落、欠けの有無により、電極の強度 (「電極強度」と称する) を評価した。表 2 に電極強度の評価結果を示す。

[0128] ○ (強度に優れる) : 電極を無造作に 10 枚打ち抜いたうち、目視判定により活物質層の剥離、脱落、欠けのいずれかが確認されたものが 4 枚以下。

[0129] × (強度に劣る) : 電極を無造作に 10 枚打ち抜いたうち、目視判定により活物質層の剥離、脱落、欠けのいずれかが確認されたものが 5 枚以上。

[0130] [表2]

| | 使用した ポリアルキレンオキシド | 共重合体A/ ポリアルキレンオキシド 質量比 | 剥離強度 (N/15mm) | 電極強度 |
|------|---------------------|------------------------------|------------------|------|
| 実施例1 | PEO-15 | 67/33 | 1.9 | ○ |
| 実施例2 | PEO-15 | 55/45 | 1.6 | ○ |
| 実施例3 | PEO-15 | 50/50 | 0.7 | ○ |
| 実施例4 | PEO-15 | 33/67 | 0.4 | ○ |
| 比較例1 | — | 100/0 | 2.8 | ○ |
| 比較例2 | PEO-15 | 0/100 | 0.1以下 | × |

[0131] 表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 の電池では、比較例 1 と比較してバインダー組成物中のポリアルキレンオキシドの含有量が多いほど直流抵抗が低く電池性能が優れていることが分かる。また、実施例 1、5 および 6 より、異なる粘度平均分子量のポリアルキレンオキシドを使用しても低抵抗の優れた電池が得られることが分かる。また、実施例 7 ~ 9 の電池においては、活物

質を人造黒鉛及びS i Oの混合物としても直流抵抗の低下を確認できた。

[0132] 表2に示すように、一般的に負極水系バインダーとして用いられるCMCとSBRを併用した電極を剥離試験において評価した場合、剥離強度は0.4 N / 15 mmであるが、実施例1から4では、CMC+SBR（すなわち、既存品）および比較例2と比較して同等または良好な剥離強度を有する電極が得られると分かる。

[0133] 本発明のバインダーを用いることにより、剥離強度および電極強度が良好かつ低抵抗の電池を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、およびポリアルキレンオキシドを含む、非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項2] 前記共重合体におけるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物のモル比が95/5～5/95である、請求項1に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項3] 前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタクリル酸アルカリ金属中和物である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項4] 前記共重合体と前記ポリアルキレンオキシドの質量比が95/5～30/70である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項5] 前記ポリアルキレンオキシドは、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドからなる群より選択される少なくとも一種である、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項6] 電極活物質と、導電助剤と、請求項1～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダーとを含む、非水電解質二次電池用電極合剤。
- [請求項7] 前記バインダーの含有量が、前記電極活物質、前記導電助剤および前記バインダーの合計量（100質量%）に対して0.5～40質量%である、請求項6に記載の非水電解質二次電池用電極合剤。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の非水電解質二次電池用電極合剤を用いて作製された非水電解質二次電池用電極。
- [請求項9] 請求項8に記載の非水電解質二次電池用電極を備えた非水電解質二次電池。
- [請求項10] 請求項9に記載の非水電解質二次電池を備えた電気機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/001093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)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, H01M4/13, H01M4/139

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2014/207967 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 31 December 2014 (31.12.2014), claims; examples & US 2016/0156024 A1 claims; examples & CN 105340110 A & KR 10-2016-0024921 A | 1-10 |
| A | WO 2014/030208 A1 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims; examples & US 2015/0179357 A1 claims; examples & EP 2889335 A1 & KR 10-2015-0045483 A & CN 104583333 A | 1-10 |

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 16 March 2017 (16.03.17) | Date of mailing of the international search report 28 March 2017 (28.03.17) |
|---|--|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2015-201267 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 12 November 2015 (12.11.2015), claims; examples (Family: none) | 1-10 |
| A | WO 2010/026627 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; examples & US 2011/0163272 A1 claims; examples & EP 2343760 A1 & CN 102119457 A & KR 10-2011-0053958 A | 1-10 |
| A | WO 2010/134585 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims; examples & US 2012/0141859 A1 claims; examples & EP 2433795 A1 & KR 10-2011-0114713 A & CN 102341238 A | 1-10 |

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, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)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, H01M4/13, H01M4/139

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 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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 請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| A | WO 2014/207967 A1 (住友精化株式会社) 2014.12.31, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2016/0156024 A1, claims, examples & CN 105340110 A & KR 10-2016-0024921 A | 1-10 |
| A | WO 2014/030208 A1 (大日精化工業株式会社) 2014.02.27, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0179357 A1, claims, examples & EP 2889335 A1 & KR 10-2015-0045483 A & CN 104583333 A | 1-10 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。 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 16.03.2017 | 国際調査報告の発送日 28.03.2017 |
| 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) 神野 将志 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 請求項の番号 |
| A | JP 2015-201267 A (住友精化株式会社) 2015. 11. 12, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | WO 2010/026627 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2010. 03. 11, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2011/0163272 A1, claims, examples & EP 2343760 A1 & CN 102119457 A & KR 10-2011-0053958 A | 1-10 |
| A | WO 2010/134585 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2010. 11. 25, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2012/0141859 A1, claims, examples & EP 2433795 A1 & KR 10-2011-0114713 A & CN 102341238 A | 1-10 |