

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7010230号

(P7010230)

(45)発行日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(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 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 10/0566(2010.01)

H 0 1 M 10/0566

請求項の数 11 (全27頁)

(21)出願番号 特願2018-542036(P2018-542036)

(86)(22)出願日 平成29年9月1日(2017.9.1)

(86)国際出願番号 PCT/JP2017/031662

(87)国際公開番号 WO2018/061622

(87)国際公開日 平成30年4月5日(2018.4.5)

審査請求日 令和2年6月22日(2020.6.22)

(31)優先権主張番号 特願2016-188590(P2016-188590)

(32)優先日 平成28年9月27日(2016.9.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

(74)代理人 100147485

弁理士 杉村 憲司

(74)代理人 230118913

弁理士 杉村 光嗣

(74)代理人 100150360

弁理士 寺嶋 勇太

(74)代理人 100195017

弁理士 水間 章子

(72)発明者 滝澤 佳代子

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号

日本ゼオン株式会社内

審査官 前田 寛之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池正極用スラリー組成物、非水系二次電池用正極および非水系二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質、導電材、粒子状重合体および多価アルコール重縮合体を含み、

前記正極活物質が鉄含有化合物を含有し、

前記粒子状重合体がヒドロキシル基含有単量体単位を含有し、

前記多価アルコール重縮合体がポリグリセリンである、

非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項2】

前記導電材が繊維状導電性炭素材料を含む、請求項1に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項3】

前記繊維状導電性炭素材料の含有割合が、前記導電材中5質量%以上100質量%以下である、請求項2に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項4】

前記多価アルコール重縮合体の含有量が、前記繊維状導電性炭素材料の含有量に対して、質量換算で0.05倍以上10倍以下である、請求項2または3に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項5】

前記多価アルコール重縮合体の含有量が、前記正極活物質100質量部に対して0.05質量部以上10質量部以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水系二次電池

正極用スラリー組成物。

【請求項 6】

前記多価アルコール重縮合体の重量平均分子量が 200 以上 5000 以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項 7】

前記粒子状重合体中のヒドロキシル基含有単量体単位の含有割合が 0.05 質量%以上 5 質量%以下である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項 8】

ポリビニルアルコール、水溶性セルロース誘導体およびポリ酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の水溶性高分子を更に含む、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

10

【請求項 9】

せん断速度 1000 s^{-1} における粘度 η_1 に対する、せん断速度 10 s^{-1} における粘度 η_0 の比 η_0/η_1 が 2 以上 10 以下である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いてなる非水系二次電池用正極。

【請求項 11】

20

正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、

前記正極が請求項 10 に記載の非水系二次電池用正極である、非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池正極用スラリー組成物、非水系二次電池用正極および非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの非水系二次電池（以下、単に「二次電池」と略記する場合がある。）は、小型で軽量、且つエネルギー密度および出力密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そのため、近年では、非水系二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

30

【0003】

ここで、リチウムイオン二次電池などの二次電池用の正極は、通常、集電体と、集電体上に形成された正極合材層とを備えている。そして、正極合材層は、例えば、正極活物質と、導電材と、結着材としての役割を担う重合体などを分散媒に分散させてなるスラリー状の組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成される。

【0004】

40

そこで、近年では、二次電池の更なる性能向上を達成すべく、正極合材層の形成に用いられる正極用スラリー組成物の改良が試みられている。

【0005】

一例として、二次電池の電池性能の更なる向上を達成するために、正極活物質として、遷移金属である鉄を含有する化合物（鉄含有化合物）を用いる技術が知られている（例えば、特許文献 1～2 参照）。

【0006】

具体的には、例えば、特許文献 1 には、正極活物質としてのオリビン型リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）、導電材としてのアセチレンブラック、および結着材としての所定の組成からなる重合体粒子を含有する水系の正極用スラリー組成物が開示されている。そし

50

て、特許文献 1 の正極用スラリー組成物を用いて製造した蓄電デバイスでは、充放電レート特性および容量維持率等の電池性能が高まっている。

また、特許文献 2 には、正極活物質としてのオリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、導電材としてのアセチレンブラック、所定の組成からなる粒子状結着材および酸性基を含有する水溶性重合体を含むリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が開示されている。そして、特許文献 2 の正極用スラリー組成物を用いて製造したリチウムイオン二次電池では、良好な出力特性を実現している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

【文献】国際公開第 2016/052048 号

国際公開第 2014/192238 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここで、一般に、二次電池の電池特性を更に向上させるためには、電極活物質をスラリー組成物中に良好に分散させて、均一な構造を有する電極合材層を形成することが求められる。しかしながら、 LiFePO_4 等の鉄含有化合物は凝集し易く、特許文献 1～2 に記載のスラリー組成物には分散性を高める点において改善の余地があった。

特に、二次電池の出力特性を更に向上させるために、正極活物質として粒子径の小さな鉄含有化合物を使用する場合があるが、微細な鉄含有化合物は一層凝集し易い。そのため、微細な鉄含有化合物を使用した場合には、スラリー組成物の分散性を十分に向上させることが特に求められていた。

20

【0009】

そこで、本発明は、分散性に優れ、且つ良好な出力特性を発揮し得る二次電池を製造可能な、正極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、良好な出力特性を発揮し得る二次電池を製造可能な正極、および良好な出力特性を発揮し得る二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

30

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、鉄含有化合物を含有する正極活物質、導電材、所定の粒子状重合体および多価アルコール重縮合体を用いれば、分散性に優れる正極用スラリー組成物が得られることを見出した。また、本発明者は、上記正極用スラリー組成物を用いてなる正極を使用すれば、良好な出力特性を発揮し得る二次電池が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、正極活物質、導電材、粒子状重合体および多価アルコール重縮合体を含み、前記正極活物質が鉄含有化合物を含有し、前記粒子状重合体がヒドロキシル基含有単量体単位を含有することを特徴とする。上記所定の組成を有する正極用スラリー組成物は分散性に優れており、且つ、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備えた二次電池は良好な出力特性を発揮することができる。

40

【0012】

ここで、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、前記導電材が繊維状導電性炭素材料を含むことが好ましい。正極用スラリー組成物が導電材として繊維状導電性炭素材料を含めば、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備えた二次電池の内部抵抗を良好に低減することができるため、二次電池の出力特性をより向上させることができるからである。

なお、一般に、繊維状導電性炭素材料は凝集し易く分散性に劣るところ、本発明の正極用スラリー組成物は上記所定の組成を有しているため、鉄含有化合物を含有する正極活物質

50

と繊維状導電性炭素材料とを併用した場合であっても、良好な分散性を実現することができる。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、前記繊維状導電性炭素材料の含有割合が、前記導電材中 5 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下であることが好ましい。正極用スラリー組成物が繊維状導電性炭素材料を上記所定の割合で含有していれば、良好な分散性を得つつ、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備えた二次電池の出力特性をより向上させることができるからである。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、前記多価アルコール重縮合体の含有量が、前記繊維状導電性炭素材料の含有量に対して、質量換算で 0 . 0 5 倍以上 1 0 倍以下であることが好ましい。正極用スラリー組成物が上記範囲内の量の多価アルコール重縮合体を含有すれば、正極用スラリー組成物の分散性が更に高まると共に、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備えた二次電池の出力特性を更に向上させることができるからである。

10

【 0 0 1 5 】

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、前記多価アルコール重縮合体の含有量が、前記正極活物質 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 質量部以上 1 0 質量部以下であることが好ましい。正極用スラリー組成物が上記範囲内の量の多価アルコール重縮合体を含有すれば、正極用スラリー組成物のより優れた分散性に加えて、出力特性に更に優れた二次電池を得ることができるからである。

20

【 0 0 1 6 】

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、前記多価アルコール重縮合体の重量平均分子量が 2 0 0 以上 5 0 0 0 以下であることが好ましい。正極用スラリー組成物中の多価アルコール重縮合体の分子量が上記範囲内であれば、正極用スラリー組成物のより優れた分散性に加えて、出力特性に一層優れた二次電池を得ることができるからである。なお、本発明において、「重量平均分子量」とは、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) を用いて測定したポリエチレングリコール換算値を指す。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、前記粒子状重合体中のヒドロキシル基含有単量体単位の含有割合が 0 . 0 5 質量 % 以上 5 質量 % 以下であることが好ましい。正極用スラリー組成物に含まれる粒子状重合体が上記範囲内の割合でヒドロキシル基含有単量体単位を含有していれば、正極用スラリー組成物の分散性を更に向上し得るからである。

30

なお、本発明において、「単量体単位の含有割合」は、 ^1H - N M R などの核磁気共鳴 (N M R) 法を用いて測定することができる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、ポリビニルアルコール、水溶性セルロース誘導体およびポリ酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の水溶性高分子を更に含むことが好ましい。正極用スラリー組成物が上記水溶性高分子を更に含めば、正極用スラリー組成物の分散性を一層良好にすることができるからである。

40

なお、本発明において、「水溶性高分子」とは、温度 2 5 °C において高分子 0 . 5 g を 1 0 0 g の水に溶解した際に、不溶分が 1 . 0 質量 % 未満となる高分子を指す。

【 0 0 1 9 】

そして、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、せん断速度 $1 0 0 0 \text{ s}^{-1}$ における粘度 η_1 に対する、せん断速度 $1 0 \text{ s}^{-1}$ における粘度 η_0 の比 (η_0 / η_1) が 2 以上 1 0 以下であることが好ましい。正極用スラリー組成物の η_0 / η_1 が上記範囲内であれば、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際に、正極用スラリー組成物の塗工性が良好になるため、正極および二次電池を良好に製造することができるからである。

50

【 0 0 2 0 】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用正極は、上述したいずれかの非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いてなることを特徴とする。上述したいずれかの非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いて得られる正極を使用すれば、二次電池に優れた出力特性を与えることができる。

【 0 0 2 1 】

そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、前記正極が上述した非水系二次電池用正極であることを特徴とする。このように、上述した非水系二次電池用正極を正極として備える二次電池は、出力特性に優れている。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、分散性に優れ、且つ良好な出力特性を発揮し得る二次電池を製造可能な、正極用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、良好な出力特性を発揮し得る二次電池を製造可能な正極、および良好な出力特性を発揮し得る二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の正極（例えば、本発明の非水系二次電池用正極）を得るために用いることができる。具体的には、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、例えば、非水系二次電池用正極が有する正極合材層を形成する際に用いることができる。また、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いてなる非水系二次電池用正極を備えることを特徴とする。

20

【 0 0 2 4 】

（非水系二次電池正極用スラリー組成物）

本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、鉄含有化合物を含有する正極活物質と、導電材と、ヒドロキシシル基含有単量体単位を含有する粒子状重合体と、多価アルコール重縮合体とを含むことを特徴とする。そして、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は上記所定の組成を採用しているため、鉄含有化合物を含有する正極活物質を用いた場合であっても分散性に優れる。また、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は上記所定の組成を採用しているため、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備える二次電池に優れた出力特性を発揮させることができる。

30

【 0 0 2 5 】

< 正極活物質 >

正極活物質は、鉄（Fe）含有化合物を含有することが必要である。正極活物質が鉄含有化合物を含んでいなければ、本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備えた二次電池に、優れた出力特性を発揮させることができない。また、正極活物質は、鉄含有化合物からなる活物質であってもよく、任意に鉄を含有しない化合物からなる活物質を更に含んでいてもよい。

40

【 0 0 2 6 】

正極活物質が鉄を含有しない化合物からなる活物質を更に含む場合は、正極活物質中の鉄含有化合物の含有割合は、通常50重量%以上であり、70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。また、正極活物質中の鉄含有化合物の含有割合は100重量%とすることができる。特に、水系で集電体が腐食することを抑制する観点からは、正極活物質中の鉄含有化合物の含有割合は100重量%であることが更に好ましい。

【 0 0 2 7 】

ここで、鉄含有化合物を含有する正極活物質としては、特に限定されることなく、オリビ

50

ン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 LiFeMnO_4 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}]\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 MgFeSiO_4 等が挙げられる。中でも、 LiFePO_4 は、二次電池の高出力化に適していることに加え、安定的な構造により電池寿命を良好にすることができる。

【0028】

また、正極活物質の粒径は、体積平均粒子径で $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。正極活物質の粒径が上記下限以上であれば、正極活物質の凝集を抑制し、正極用スラリー組成物の分散性をより良好にすることができるからである。また、正極活物質の粒径が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備えた二次電池において、内部抵抗の上昇を抑制し、より優れた出力特性を発揮させることができるからである。

10

なお、本発明において、「体積平均粒子径」は、レーザー回折法を用いて測定された粒子径分布において、小径側から計算した累積体積が 50% となるとき粒子径 (D_{50}) として求めることができる。

【0029】

<導電材>

導電材は、導電性を有する材料であれば特に限定されない。導電材としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーンズブラックなど）、グラファイト、カーボンフレークなどの粒子状導電性炭素材料；炭素繊維、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維などの繊維状導電性炭素材料；並びに、各種金属のファイバーおよび箔；などを用いることができる。中でも、二次電池の内部抵抗を良好に低下させる観点からは、導電材としては、少なくとも繊維状導電性炭素材料を用いることが好ましく、カーボンブラックおよび繊維状導電性炭素材料を併用することがより好ましく、アセチレンブラックおよび繊維状導電性炭素材料を併用することが更に好ましく、アセチレンブラックおよびカーボンナノチューブを併用することが特に好ましい。これらは一種単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0030】

なお、非水系二次電池正極用スラリー組成物中の導電材全体の含有量は、正極活物質 100 質量部に対して 0.1 質量部以上であることが好ましく、 0.2 質量部以上であることがより好ましく、 1 質量部以上であることが更に好ましく、 3 質量部超であることが特に好ましく、 10 質量部以下であることが好ましく、 8 質量部以下であることがより好ましい。導電材全体の含有量が上記下限以上であれば、正極用スラリー組成物を用いてなる正極を備える二次電池において、内部抵抗をより良好に低減し、出力特性をより向上できるからである。また、導電材全体の含有量が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物の分散性が低下することを防止できるからである。

30

【0031】

[繊維状導電性炭素材料]

繊維状導電性炭素材料としては、カーボンナノチューブを含む繊維状導電性炭素材料が好ましい。カーボンナノチューブを含む繊維状導電性炭素材料を使用すれば、カーボンナノチューブが有する高い導電性により、二次電池の内部抵抗をより良好に低下させ、出力特性をより高めることができるからである。

40

【0032】

なお、本発明においては、「繊維状導電性炭素材料」は、アスペクト比（長径／短径）が 5 以上であることとする。また、繊維状導電性炭素材料のアスペクト比は、 10 を超えることが好ましい。そして、「アスペクト比」は、SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、任意の繊維状導電性炭素材料について、最大径（長径）と、最大径に直交する方向の繊維径（短径）とを測定し、長径と短径との比（長径／短径）を算出することにより求めることができる。

【0033】

また、カーボンナノチューブを含む繊維状導電性炭素材料を使用する場合、繊維状導電性

50

炭素材料中のカーボンナノチューブとしては、特に限定されることなく、単層カーボンナノチューブおよび/または多層カーボンナノチューブを用いることができる。更に、正極用スラリー組成物の製造コストを低減する観点からは、少なくとも多層カーボンナノチューブを用いることができる。

なお、繊維状導電性炭素材料は、市販品を購入してもよいし、例えば、国際公開第2006/011655号等に従った既知の方法にて合成することにより得てもよい。

【0034】

[[平均繊維径]]

ここで、繊維状導電性炭素材料の平均繊維径は、0.5nm以上であることが好ましく、1nm以上であることがより好ましく、通常、1 μ m未満であり、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。繊維状導電性炭素材料の平均繊維径が上記下限以上であれば、繊維状導電性炭素材料が有する優れた導電性を十分に活用して、二次電池の内部抵抗の上昇を抑制できるため、二次電池により優れた出力特性を発揮させることができるからである。また、繊維状導電性炭素材料の平均繊維径が上記上限以下であれば、繊維状導電性炭素材料が正極用スラリー組成物中でより良好に分散し、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性がより良好になると共に、二次電池の出力特性をより向上し得るからである。

なお、本発明において、「平均繊維径」は、SEM（走査型電子顕微鏡）またはTEM（透過型電子顕微鏡）を用いて無作為に選択した繊維状導電性炭素材料100本の直径を測定し、個数平均直径として求めることができる。特に、繊維状導電性炭素材料の直径が小さい場合は、TEM（透過型電子顕微鏡）にて観察することが好適である。そして、繊維状導電性炭素材料の平均繊維径は、繊維状導電性炭素材料の製造方法および製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られた繊維状導電性炭素材料を複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

【0035】

[[平均繊維長]]

また、繊維状導電性炭素材料の平均繊維長は、1 μ m以上であることが好ましく、2 μ m以上であることがより好ましく、3 μ m以上であることが更に好ましく、200 μ m以下であることが好ましく、100 μ m以下であることがより好ましく、30 μ m以下であることが更に好ましい。繊維状導電性炭素材料の平均繊維長が上記下限以上であれば、繊維状導電性炭素材料が有する優れた導電性を十分に活用して、二次電池の内部抵抗の上昇を抑制できるため、二次電池に更に優れた出力特性を発揮させることができるからである。また、繊維状導電性炭素材料の平均繊維長が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物中に繊維状導電性炭素材料を更に良好に分散し得るからである。加えて、繊維状導電性炭素材料の平均繊維長が上記上限以下であれば、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性がより良好になると共に、形成された正極合材層の柔軟性が高まり、結果として、二次電池の出力特性をより向上し得るからである。

【0036】

[[比表面積]]

また、繊維状導電性炭素材料の比表面積は、5m²/g以上であることが好ましく、20m²/g以上であることがより好ましく、100m²/g以上であることが更に好ましく、2500m²/g以下であることが好ましく、1000m²/g以下であることがより好ましく、500m²/g以下であることが更に好ましい。繊維状導電性炭素材料の比表面積が上記下限以上であれば、繊維状導電性炭素材料が有する優れた導電性に起因して二次電池の内部抵抗の上昇を抑制できるため、二次電池に更に優れた出力特性を発揮させることができるからである。また、繊維状導電性炭素材料の比表面積が上記上限以下であれば、繊維状導電性炭素材料が正極用スラリー組成物中でより良好に分散し、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性がより良好になる

10

20

30

40

50

と共に、二次電池の出力特性をより向上し得るからである。

なお、本発明において、「比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

【0037】

[[含有量]]

そして、導電材としての繊維状導電性炭素材料は、含有量が、前記正極活物質100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、0.7質量部以上であることがより好ましく、10質量部以下であることが好ましく、4質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることが更に好ましい。繊維状導電性炭素材料の含有量が上記下限以上であれば、繊維状導電性炭素材料の優れた導電性を十分に活用できるため、二次電池の内部抵抗の上昇をより抑制して出力特性をより向上できるからである。また、繊維状導電性炭素材料の含有量が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物の分散性の低下をより抑制しつつ、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性が良好になると共に、形成された正極合材層の柔軟性が高まり、結果として、二次電池の出力特性をより向上できるからである。

10

【0038】

また、導電材100質量%中の繊維状導電性炭素材料の含有割合は、5質量%以上であることが好ましく、12質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましく、100質量%以下であり、80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが更に好ましい。繊維状導電性炭素材料の含有割合が上記下限以上であれば、繊維状導電性炭素材料の優れた導電性を十分に活用できるため、二次電池の内部抵抗の上昇をより抑制して出力特性をより向上できるからである。また、繊維状導電性炭素材料の含有割合が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物の分散性の低下をより抑制しつつ、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性が良好になると共に、形成された正極合材層の柔軟性が高まり、結果として、二次電池の出力特性をより向上できるからである。

20

【0039】

<粒子状重合体>

本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物が含む粒子状重合体は、ヒドロキシル基含有単量体単位を含有することを必要とする。粒子状重合体がヒドロキシル基含有単量体単位を含有しなければ、鉄含有化合物を含有する正極活物質を用いてなる正極用スラリー組成物の分散性を良好にすることができない。

30

なお、導電材として分散させ難い繊維状導電性炭素材料を使用した場合、ヒドロキシル基含有単量体単位を含む粒子状重合体は、繊維状導電性炭素材料の分散性をも向上させ得る。

【0040】

なお、本発明において、「粒子状重合体」は、通常、非水溶性の重合体からなる。ここで、重合体が非水溶性とは、25において粒子状重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90質量%以上となることを指す。

【0041】

40

[ヒドロキシル基含有単量体単位]

ここで、ヒドロキシル基含有単量体単位を形成し得るヒドロキシル基含有単量体としては、特に限定されることなく、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ヒドロキシル基含有単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

【0042】

[[ヒドロキシル基含有単量体単位の含有割合]]

なお、粒子状重合体中のヒドロキシル基含有単量体単位の含有割合は、0.05質量%以

50

上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、0.2質量%以上であることが更に好ましく、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。粒子状重合体がヒドロキシル基含有単量体単位を上記下限以上含有すれば、鉄含有化合物を含有する正極活物質を用いてなる正極用スラリー組成物の分散性をより良好にし、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性をより良好にし得るからである。また、粒子状重合体がヒドロキシル基含有単量体単位を上記上限以下含有すれば、正極用スラリー組成物の分散性および粘度安定性を向上させ、例えば、当該正極用スラリー組成物を集電体上に塗工して正極合材層を形成する際の塗工性をより良好にし得るからである。そして、粒子状重合体中のヒドロキシル基含有単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、二次電池の出力特性をより高め得るからである。

10

【0043】

ここで、粒子状重合体としては、上記ヒドロキシル基含有単量体単位を含有していれば特に限定されることなく、例えば、アクリル系重合体、共役ジエン系重合体などの任意の重合体を用いることができる。中でも、粒子状重合体としては、アクリル系重合体が好ましい。

【0044】

[アクリル系重合体]

アクリル系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体である。そして、アクリル系重合体は、例えば、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る(メタ)アクリル酸エステル単量体と、上記ヒドロキシル基含有単量体単位を形成し得るヒドロキシル基含有単量体とを、任意の方法で重合して得ることができる。また、アクリル系重合体は、ヒドロキシル基含有単量体単位に加え、任意にその他の単量体単位を更に含んでもよい。

20

ここで、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。

なお、アクリル系重合体は、通常、アクリル系重合体中に(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を50質量%以上含む。

【0045】

[(メタ)アクリル酸エステル単量体]

30

(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのオクチルアクリレート、等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのオクチルメタクリレート、等のメタクリル酸アルキルエステル；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。

40

【0046】

[[その他の単量体]]

アクリル系重合体の調製に用いるその他の単量体としては、上述した単量体と共重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、その他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル単量体；

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などといったエチレン性不飽和モノカルボン酸、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -E-メトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などといったエチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体、マレイン酸、フマル酸

50

、イタコン酸などといったエチレン性不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、ジアクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などといったエチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物、メチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸などといったエチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体、等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体；

アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等の硫酸エステル基含有単量体；

アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有単量体；

アリルグリシジルエーテル、アリル（メタ）アクリレート、N - メチロールアクリルアミドなどの架橋性単量体（架橋可能な単量体）；

スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、t - ブチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、α - メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；

エチレン、プロピレン等のオレフィン類；

塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；

N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物；

アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有単量体；などが挙げられる。

これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0047】

[共役ジエン系重合体]

また、共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体単位を含む重合体である。そして、共役ジエン系重合体の具体例としては、特に限定されることなく、スチレン - ブタジエン共重合体（SBR）などの芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体、ブタジエンゴム（BR）、イソプレングム、アクリルゴム（NBR）（アクリロニトリル単位およびブタジエン単位を含む共重合体）、並びに、それらの水素化物などが挙げられる。

そして、例えば、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体は、芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体および脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体と、上記ヒドロキシル基含有単量体とを任意の方法で重合して得ることができる。また、例えば、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体は、上記ヒドロキシル基含有単量体に加え、任意にその他の単量体を更に含んでもよい。

【0048】

[[芳香族ビニル単量体]]

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、α - メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、スチレンが好ましい。

【0049】

[[脂肪族共役ジエン単量体]]

脂肪族共役ジエン単量体としては、1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロル - 1, 3 - ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、1, 3 - ブタジエンが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

[[その他の単量体]]

共役ジエン系重合体の調製に用いるその他の単量体としては、上述した単量体と共重合可能な単量体が挙げられる。具体的には、その他の単量体としては、アクリル系重合体についてのその他の単量体として上述したエチレン性不飽和カルボン酸単量体；

フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体等のフッ素含有単量体；

アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等の硫酸エステル基含有単量体；

アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有単量体；

アリルグリシジルエーテル、アリル（メタ）アクリレート、N - メチロールアクリルアミドなどの架橋性単量体（架橋可能な単量体）；

10

エチレン、プロピレン等のオレフィン類；

塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；

N - ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物；

アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有単量体；

20

アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α , β - 不飽和ニトリル単量体；などが挙げられる。

これらその他の単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 5 1 】

[含有量]

そして、粒子状重合体の含有量は、特に限定されることなく、製造容易性の観点から、正極活物質 100 質量部に対して 0 . 3 質量部以上とすることが好ましく、0 . 5 質量部以上とすることがより好ましく、2 質量部以上とすることが更に好ましく、30 質量部以下とすることができ、10 質量部以下とすることが好ましい。粒子状重合体の含有量が上記下限以上であれば、例えば、正極合材層中の成分同士、および正極合材層と集電体とを良好に結着させることができるからである。また、粒子状重合体の含有量が上記上限以下であれば、二次電池の内部抵抗の上昇を抑え、より良好な出力特性を実現できるからである。

30

【 0 0 5 2 】

[粒子状重合体の調製方法]

そして、粒子状重合体は、例えば、上述した各成分と任意の重合溶媒とを既知の方法で混合して得た単量体組成物を、任意の重合方法で重合させることで得られる。なお、上記単量体組成物を重合して得られる、粒子状重合体と重合溶媒とを含む分散液等の溶液は、そのまま正極用スラリー組成物の調製に使用してもよいし、溶媒置換や任意の成分の添加などを行なった後に正極用スラリー組成物の調製に使用してもよい。

40

ここで、粒子状重合体の重合方法としては、限定されることなく、例えば、水溶液重合法等の溶液重合法、スラリー重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法を用いてもよい。また、粒子状重合体の重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合を用いることができる。そして、重合に使用される乳化剤、重合開始剤、重合促進剤、分散剤、連鎖移動剤などは、一般に用いられるものを使用することができ、その使用量も、一般に使用される量とすることができる。

【 0 0 5 3 】

<多価アルコール重縮合体>

本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、多価アルコール重縮合体を含むことを

50

必要とする。鉄含有化合物を含有する正極活物質を用いてなる正極用スラリー組成物が、上述したヒドロキシル基含有単量体単位を含有する粒子状重合体に加えて多価アルコール重縮合体も含まなければ、正極用スラリー組成物の分散性を良好にすることができず、共に、当該正極用スラリー組成物を使用して得られる二次電池に良好な出力特性を発揮させることができない。また、正極用スラリー組成物が多価アルコール重縮合体を含む場合には、例えば、正極用スラリー組成物を塗工して正極を製造する際の塗工性、得られる正極の平滑性および柔軟性を向上させることもできる。なお、導電材として分散させ難い繊維状導電性炭素材料を使用した場合、多価アルコール重縮合体は、繊維状導電性炭素材料の分散性をも向上させ得る。

【0054】

なお、本発明において、「多価アルコール重縮合体」は、1種類の多価アルコールの単重縮合体、又は、2種類以上の多価アルコール同士が重縮合してなる重縮合体、或いは、例えば環状エーテルの開環重合体など、最終生成物が後述するポリエーテル系化合物であればその製法は問わない。そして、重縮合される多価アルコールは、通常、炭水素化合物が有する2つ以上の水素をOHで置換した構造を有する化合物である。即ち、糖などの化合物は多価アルコールには含まれない。

【0055】

ここで、多価アルコール重縮合体は、 $R-O-R'$ 〔ここで、RおよびR'は任意の炭水素基〕で表されるエーテル結合を複数有するポリエーテル系化合物である。中でも、多価アルコール重縮合体としては、同一の多価アルコール同士の重縮合体であることが好ましく、更に、結合しているヒドロキシル基の数が2個～3個であるアルコール（2価～3価のアルコール）同士の重縮合体であることがより好ましく、グリセリン同士の重縮合体（ポリグリセリン）またはエチレングリコール同士の重縮合体（ヘキサエチレングリコール等）であることが更に好ましく、グリセリン同士の重縮合体（ポリグリセリン）であることが一層好ましい。多価アルコール重縮合体が上記構造を有していれば、鉄含有化合物を含有する正極活物質を用いてなる正極用スラリー組成物の分散性をより向上させると共に、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極の柔軟性および当該正極を備える二次電池の出力特性をより向上させることができるからである。

【0056】

〔分子量〕

また、多価アルコール重縮合体は、重量平均分子量が200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることが更に好ましく、5000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。多価アルコール重縮合体の分子量が上記下限以上であれば、正極用スラリー組成物を用いて得られる正極の柔軟性をより良好にできるからである。また、多価アルコール重縮合体の分子量が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物の分散性をより良好にし、例えば、当該正極用スラリー組成物を塗工して正極合材層を形成する際の塗工性をより高めると共に、二次電池の内部抵抗が上昇することを抑制して出力特性をより向上させることができるからである。

【0057】

〔含有量〕

そして、多価アルコール重縮合体の含有量は、前記正極活物質100質量部に対して0.05質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.2質量部以上であることが更に好ましく、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることが更に好ましい。多価アルコール重縮合体の含有量が上記下限以上であれば、鉄含有化合物を含有する正極活物質を用いてなる正極用スラリー組成物の分散性および塗工性を更に高めると共に、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極の柔軟性をより高めることができるからである。また、多価アルコール重縮合体の含有量が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物を用いて得られる二次電池の内部抵抗の上昇をより抑制し、出力特性をより向上させることがで

10

20

30

40

50

きるからである。

【0058】

また、多価アルコール重縮合体の含有量は、上述した繊維状導電性炭素材料の含有量に対して、質量換算で0.05倍以上であることが好ましく、0.1倍以上であることがより好ましく、0.3倍以上であることが更に好ましく、0.4倍以上であることが一層好ましく、10倍以下であることが好ましく、5倍以下であることがより好ましく、4倍以下であることが更に好ましく、3倍以下であることが一層好ましく、1.3倍以下であることが特に好ましい。多価アルコール重縮合体の含有量が上記下限以上であれば、鉄含有化合物を含有する正極活物質に加えて繊維状導電性炭素材料を含む場合であっても、正極用スラリー組成物の分散性および塗工性を更に高めると共に、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極の柔軟性をより高めることができるからである。また、多価アルコール重縮合体の含有量が上記上限以下であれば、正極用スラリー組成物を用いて得られる二次電池の内部抵抗の上昇をより抑制し、出力特性をより向上させることができるからである。

10

【0059】

なお、多価アルコール重縮合体は、市販品を用いてもよく、既知の縮合方法にて調製してもよい。

【0060】

<水溶性高分子>

本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物は、上述した成分に加え、水溶性高分子を更に含んでもよい。

20

ここで、水溶性高分子としては、特に限定されることなく、例えば、増粘多糖類、アルギン酸、でんぷんなどの天然系高分子；水溶性セルロースなどの半合成系高分子；合成系高分子；を挙げることができる。これらの中でも、水溶性高分子としては、半合成系高分子および合成系高分子が好ましく、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースおよびポリ酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましく、カルボキシメチルセルロース(CMC)およびポリビニルアルコールのうち少なくとも1種を用いることが更に好ましく、CMCを用いることが一層好ましい。上記に例示した水溶性高分子を用いれば、正極用スラリー組成物の分散性、粘度安定性および塗工性、当該正極用スラリー組成物を用いてなる正極の柔軟性、並びに、当該正極を備える二次電池の出力特性を、より高め得るからである。

30

なお、水溶性高分子の含有量は、特に限定されることなく、例えば、正極活物質100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下とすることができる。

【0061】

<その他の成分>

また、非水系二次電池正極用スラリー組成物は、上述した成分の他に、その他の成分を更に含有していてもよい。そして、正極用スラリー組成物に含まれ得るその他の成分としては、例えば、補強材、レベリング剤、粘度調整剤、電解液添加剤等の任意のその他の成分が挙げられる。これらは、電池反応に影響を及ぼさない成分であれば特に限られず、公知の成分、例えば国際公開第2012/115096号に記載の成分を使用することができる。また、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

40

【0062】

<分散媒>

非水系二次電池正極用スラリー組成物の分散媒としては、特に限定されることなく、既知の分散媒を用いることができる。中でも、分散媒としては、水を用いることが好ましく、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。

【0063】

<正極用スラリー組成物の調製方法>

非水系二次電池正極用スラリー組成物は、上記各成分を同時にまたは任意の順番で分散媒に分散させることにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、

50

ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と分散媒とを混合することにより、正極用スラリー組成物を調製することができる。

【0064】

<正極用スラリー組成物の粘度>

そして、非水系二次電池正極用スラリー組成物は、せん断速度 1000 s^{-1} における粘度 η_1 に対する、せん断速度 10 s^{-1} における粘度 η_0 の比 (η_0 / η_1) が、2 以上であることが好ましく、3 以上であることがより好ましく、10 以下であることが好ましく、9 以下であることがより好ましく、8 以下であることが更に好ましく、6 以下であることが一層好ましい。正極用スラリー組成物の粘度比 η_0 / η_1 が上記下限以上であれば、塗工時における正極用スラリー組成物が流動し過ぎることを抑えて良好に塗工することができるからである。また、正極用スラリー組成物の粘度比 η_0 / η_1 が上記上限以下であれば、塗りムラを抑えて良好に塗工することができるからである。

なお、本発明において、「粘度」は、25 において、共軸二重円筒形粘度計を用いて、本明細書の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

【0065】

(非水系二次電池用正極)

本発明の非水系二次電池用正極は、上述したいずれかの非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いてなることを特徴とし、通常は、上記正極用スラリー組成物を用いてなる正極合材層が集電体上に形成された構造を有している。そして、本発明の非水系二次電池用正極は上記所定の正極用スラリー組成物を用いて得られているため、二次電池が備える正極として使用した場合に、二次電池に優れた出力特性を発揮させることができる。

なお、正極合材層中に含まれている上記各成分は、上述した非水系二次電池正極用スラリー組成物中に含まれていた成分と同じであり、当該各成分の好適な存在比(含有量の比)は、正極用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比(含有量の比)と同じである。つまり、本発明の非水系二次電池用正極は、鉄含有化合物を含有する正極活物質と、導電材と、ヒドロキシル基含有単量体単位を含有する粒子状重合体に由来する重合体と、多価アルコール重縮合体とを、好ましくは、上記好適な存在比(含有量の比)と同様の比率で含む。なお、非水系二次電池用正極中では、上記粒子状重合体は、粒子形状を維持していなくてもよい。

【0066】

<集電体>

集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料からなる集電体を用い得る。なお、前記の材料は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0067】

<正極合材層>

正極合材層は、例えば、非水系二次電池正極用スラリー組成物を塗布する工程(塗布工程)と、塗布された非水系二次電池正極用スラリー組成物を乾燥する工程(乾燥工程)とを経て形成される。

【0068】

[塗布工程]

非水系二次電池正極用スラリー組成物を、例えば集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、正極用スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。また、塗布後乾燥前の集電体上の正極用スラリー組成物膜の厚みは、乾燥して得られる正極合材層の厚みに応じ

て適宜に設定し得る。

【 0 0 6 9 】

[乾燥工程]

集電体上に塗布された正極用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上に塗布された正極用スラリー組成物を乾燥することで、集電体上に正極合材層を形成し、集電体と正極合材層とを有する正極を得ることができる。

なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、正極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、正極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。ここで、正極合材層が本発明の非水系二次電池正極用スラリー組成物を用いて形成されていれば、加圧処理を施された後でも柔軟性に優れた正極を得ることができる。

10

【 0 0 7 0 】

(非水系二次電池)

そして、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、正極が上述した本発明の非水系二次電池用正極であることを特徴とする。また、負極は既知の負極とすることができる。そして、本発明の非水系二次電池は、正極として本発明の非水系二次電池用正極を備えているので、出力特性に優れる。

なお、以下では、一例として非水系二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

20

【 0 0 7 1 】

< 負極 >

負極は、通常、既知の負極とすることができる。そして、既知の負極の形成に際しては、例えば、特開 2 0 1 6 - 1 4 9 3 1 3 号公報に記載の組成および形成方法を用いることができる。

【 0 0 7 2 】

< セパレータ >

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）の樹脂を用いた微多孔膜、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ポリシクロオレフィン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂を用いた微多孔膜、ポリオレフィン系の繊維を用いた織布または不織布、絶縁性物質よりなる粒子の集合体等が挙げられる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、非水系二次電池内の電極合材層の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）の樹脂を用いた微多孔膜が好ましい。中でも、ポリプロピレンの樹脂からなる微多孔膜がより好ましい。

30

【 0 0 7 3 】

< 電解液 >

電解液としては、溶媒に電解質を溶解した電解液を用いることができる。

40

ここで、溶媒としては、電解質を溶解可能な有機溶媒を用いることができる。具体的には、溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。また、溶媒には、既知の添加剤、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）やエチルメチルスルホンなどを添加してもよい。

電解質としては、リチウム塩を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、特開

50

2012-204303号公報に記載の化合物を用いることができる。これらのリチウム塩の中でも、有機溶媒に溶解しやすく、高い解離度を示すという点より、電解質としては LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導性が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導性を調節することができる。

【0074】

<電池の組立て>

そして、本発明の非水系二次電池は、特に制限されることなく、既知の組立方法を用いて製造することができる。具体的には、本発明の非水系二次電池は、例えば、上述で得られた正極と、負極と、セパレータとを必要に応じて電池形状に巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより、製造することができる。ここで、非水系二次電池の内部圧力の上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。また、二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

【実施例】

【0075】

以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される繰り返し単位（単量体単位）の前記重合体における割合は、特段断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。

そして、多価アルコール重縮合体の分子量、正極用スラリー組成物の粘度、粘度比、分散性および塗工性、正極の柔軟性、並びに、リチウムイオン二次電池の出力特性は、それぞれ以下の方法を使用して測定、評価した。

【0076】

<分子量>

多価アルコール重縮合体の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析装置（昭和電工株式会社製、カラム：SB-802.5HQ、SB-802HQ、溶離液：蒸留水）を用いて、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量として求めた。

なお、ポリエチレングリコール換算は、標準試料としてのポリエチレングリコールを分子量別に測定して得られた検量線を用いて行った。

【0077】

<粘度および粘度比>

正極用スラリー組成物の粘度（ η_0 、 η_1 ）として、共軸二重円筒形粘度計（ブルックフィールド社製、製品名「DV-II+Pro」）を用いて、温度25℃において、せん断速度 10 s e c^{-1} の時の粘度 η_0 （ $\text{m P a} \cdot \text{s}$ ）と、せん断速度 1000 s e c^{-1} の時の粘度 η_1 （ $\text{m P a} \cdot \text{s}$ ）とを、それぞれ測定した。

そして、正極用スラリー組成物の粘度比（ η_0 / η_1 ）を、上記の通り得られた η_0 および η_1 から算出した。

【0078】

<分散性>

正極用スラリー組成物の分散性は、JIS K 5600-2-5に準拠して、グラインドゲージ（溝深さ： $0\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて測定した。そして、以下の基準に従って分散性を評価した。

上記に従って測定される粒子径が小さいほど、正極用スラリー組成物の分散度が高く、分散性に優れていることを示す。

10

20

30

40

50

- A：粒子径が40 μm未満
 B：粒子径が40 μm以上60 μm未満
 C：粒子径が60 μm以上90 μm未満
 D：粒子径が90 μm以上

【0079】

<塗工性>

正極用スラリー組成物の塗工性は、正極用スラリー組成物を用いて形成された正極合材層の平滑性指数により評価した。具体的には、正極用スラリー組成物を用いて集電体上に形成された正極合材層を有する、ロールプレス前の正極原反についての、厚み（層厚）から算出される平滑性指数により評価した。より具体的には、まず、ロールプレス前の正極原反の幅方向両端から2 cm以内に位置する任意の端部10点について、層厚を測定し、平均値（端部の平均層厚）を算出した。また、上記と同じロールプレス前の正極原反の幅方向中央から両側に2 cm以内に位置する任意の中央部10点についても、層厚を測定し、平均値（中央部の平均層厚）を算出した。そして、下記式（1）：

10

$$\text{平滑性指数}(\%) = (|\text{端部の平均層厚} - \text{中央部の平均層厚}| / \text{中央部の平均層厚}) \times 100 \quad \cdots (1)$$

に従って、平滑性指数（即ち、中央部の平均層厚に対する、端部の平均層厚と中央部の平均層厚との差の絶対値の大きさの比を百分率で表したもの）を算出し、以下の基準にて評価した。

平滑性指数が小さいほど、正極合材層の平滑性が高く、正極用スラリー組成物が塗工性に優れていることを示す。

20

- A：平滑性指数が4 %未満
 B：平滑性指数が4 %以上10 %未満
 C：平滑性指数が10 %以上

【0080】

<柔軟性>

正極の柔軟性は、ロールプレス前の正極原反についての、割れおよびヒビの有無により評価した。具体的には、以下に示す、JIS K 5600 - 8 - 4の評価基準に準拠して、正極原反の割れおよびヒビの状態を観察した。

割れおよびヒビが観察され難いほど、正極が柔軟性に優れていることを示す。

30

- A：2倍に拡大しても視感できない。
 B：2倍に拡大して表面の5 %未満に視感できる。
 C：正常に補正された視力でやっと認識できる。
 D：正常に補正された視力で明らかに認識できる。
 E：一般的に幅1 mmに達する大きな割れ。

【0081】

<出力特性>

リチウムイオン二次電池の出力特性は、以下の通り評価した。

得られたリチウムイオン二次電池について、温度25 °Cの環境下、充電レート0.2 Cとした定電流法により、3.9 Vまで充電を行なった後、放電レート0.2 Cにて、2.5 Vまで放電することにより、0.2 C放電時の電池容量を求めた。次いで、充電レート0.2 Cとした定電流法により、3.9 Vまで充電を行なった後、放電レート2 Cにて、2.5 Vまで放電することにより、2 C放電時の電池容量を求めた。そして、同様の測定を10個のリチウムイオン二次電池について行い、0.2 C放電時の電池容量の平均値（Cap 0.2 C）、および2 C放電時の電池容量の平均値（Cap 2 C）を求めた。そして、下記式（2）：

40

$$2 \text{ C 放電時容量維持率}(\%) = (\text{Cap } 2 \text{ C} / \text{Cap } 0.2 \text{ C}) \times 100 \quad \cdots (2)$$

に従って、Cap 0.2 Cに対するCap 2 Cの割合である、2 C放電時容量維持率を求めた。そして、以下の基準にて、出力特性を評価した。

50

2 C 放電時容量維持率が高いほど、ハイレート放電時の放電容量が高く、リチウムイオン二次電池の出力特性に優れていることを示す。

A : 2 C 放電時容量維持率が 95 % 以上

B : 2 C 放電時容量維持率が 80 % 以上 95 % 未満

C : 2 C 放電時容量維持率が 70 % 以上 80 % 未満

D : 2 C 放電時容量維持率が 70 % 未満

【0082】

(実施例1)

< 粒子状重合体の調製 >

重合缶 A に、イオン交換水 83.7 部、乳化剤としてのドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム 0.2 部、および重合開始剤としての過硫酸アンモニウム 1.0 部を加え、70 に加温し、温度 70 下にて 30 分間攪拌した。

次いで、上記とは別の重合缶 B に、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての 2 - エチルヘキシルアクリレート 75.0 部、その他の単量体としてのアクリロニトリル 22.0 部およびイタコン酸 2.0 部、ヒドロキシ基含有単量体としての 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部、乳化剤としてのドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム 0.8 部、並びに、イオン交換水 74 部を加えて、温度 25 下にて攪拌することで、エマルジョンを得た。得られたエマルジョンを、約 200 分間かけて重合缶 B から重合缶 A に逐次添加した後、約 180 分攪拌し、単量体の転化率が 97 % 以上になったところで冷却して反応を終了した。その後、4 % 水酸化ナトリウム水溶液で pH を調整し、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行うことで、ヒドロキシ基含有単量体単位を含有するアクリル系重合体である粒子状重合体の水分散液を得た。

【0083】

< 正極用スラリー組成物の調製 >

ディスペー付きプラネタリーミキサーに、正極活物質としてのオリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO₄、Formasa 社製、商品名「SFCEM」、体積平均粒子径：5 μm) 100 部、繊維状導電性炭素材料以外の導電材としてのアセチレンブラック (電気化学工業株式会社製、商品名「デンカブラック HS - 100」、体積平均粒子径：35 nm) 4.0 部、繊維状導電性炭素材料の導電材 (CNano 社製、商品名「Flotube 9110」、多層カーボンナノチューブ、平均繊維径：10 nm、平均繊維長：10 μm、比表面積：200 m²/g) 1.0 部、水溶性高分子としてのカルボキシメチルセルロース (株式会社ダイセル製、商品名「Daicel 2200」、エーテル化度：0.8 ~ 1.0) を固形分換算で 1.0 部、および適量の水を加え、温度 25 にて 60 分間混合した。

さらに、得られた混合液をホモミキサーで 30 分間混合したのち、上述で得られた粒子状重合体の水分散液を固形分換算で 4.0 部と、多価アルコール重縮合体としてのポリグリセリン (阪本薬品工業社製、商品名「ポリグリセリン #500」、重量平均分子量：500) を固形分換算で 0.7 部と、適量の水とを加えて固形分濃度 58 % に調整したあと、20 分間混合し、分散液を得た。得られた分散液を減圧下で脱泡処理して、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を得た。

そして、得られた正極用スラリー組成物について、上述の方法に従って、粘度および粘度比、並びに分散性を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

【0084】

< 正極の製造 >

上記にて得られたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を、集電体としてのアルミニウム箔 (厚み：20 μm) 上に、コンマコーターを用いて、乾燥後の正極合材層の厚みが 70 μm 程度になるように塗布した。続いて、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が塗布されたアルミニウム箔を、温度 60、0.5 m/分の速度で、2 分間かけてオープン内を搬送し、更に、温度 120 下で、2 分間かけてオープン内を搬送して加熱処理することにより、ロールプレス前の正極原反を得た。

そして、得られたロールプレス前の正極原反について、上述の方法に従って塗工性を評価した。結果を表 1 に示す。

続いて、得られた正極原反をロールプレスで圧延し、正極合材層の厚みが $60\text{ }\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用正極を作製した。

そして、得られたリチウムイオン二次電池用正極について、上述の方法に従って柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0085】

< 負極の作製 >

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛（体積平均粒子径： $24.5\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積： $4\text{ m}^2/\text{g}$ ）を 100 部、粘度調整剤としてカルボキシメチルセルロース（株式会社ダイセル製、商品名「DaiCel 2200」、エーテル化度： $0.8\sim 1.0$ ）を固形分換算で 2.0 部投入し、適量のイオン交換水を加えて、温度 25°C にて 60 分間混合した。更に、イオン交換水で固形分濃度 52% に調整した後、温度 25°C で 15 分間混合し、混合液を得た。得られた混合液に、固形分濃度 40% のスチレン-ブタジエン共重合体（体積平均粒子径： 140 nm 、ガラス転移温度： 10°C ）の溶液を 2 部、およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が 42% となるように調整し、更に 10 分間混合し、分散液を得た。得られた分散液を減圧下で脱泡処理して、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を得た。

続いて、得られたリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物を、集電体としての銅箔（厚み： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）上に、コンマコーターを用いて、乾燥後の負極合材層の厚みが $60\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるように塗布した。また、リチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、温度 60°C 、 0.5 m/分 の速度で、2 分間かけてオープン内を搬送し、更に、温度 120°C 下で、2 分間かけてオープン内を搬送して加熱処理することにより、ロールプレス前の負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレスで圧延し、負極合材層の厚みが $30\text{ }\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極を作製した。

【0086】

< リチウムイオン二次電池の製造 >

上述の通り得られたリチウムイオン二次電池用正極を、集電体表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。また、正極の正極合材層側の表面上に、乾式法により製造された、単層のポリプロピレン製セパレータ（幅： 65 mm 、長さ： 500 mm 、厚さ： $25\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率：55%）を配置した。さらに、配置したセパレータ上に、上述の通り得られたリチウムイオン二次電池用負極を、負極合材層側の表面がセパレータに対向するように配置した。続けて、電解液として濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液（溶媒：エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート = $3/7$ （体積比）の混合溶媒、添加剤：ビニレンカーボネート 2 体積%（溶媒比））をアルミニウム包材内に充填した。そして、温度 150°C のヒートシールをして、アルミニウム包材の開口を密封閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

そして、得られたリチウムイオン二次電池について、上述の方法に従って、出力特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0087】

（実施例 2）

正極用スラリー組成物の調製において、正極活物質として、オリビン型リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 、Formasa 社製、商品名「SFCEM」、体積平均粒子径： $5\text{ }\mu\text{m}$ ）に替えて、オリビン型リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 、Formasa 社製、商品名「SFCEM3005E」、体積平均粒子径： $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。上記以外は実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0088】

10

20

30

40

50

(実施例 3)

正極用スラリー組成物の調製において、アセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、商品名「デンカブラックHS-100」、体積平均粒子径：35 nm）に替えて、ケッチェンブラック（登録商標）（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「カーボンECP」、体積平均粒子径：40 nm）を使用した。上記以外は実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0089】

(実施例 4)

正極用スラリー組成物の調製において、繊維状導電性炭素材料（CNano社製、商品名「Flotube 9110」、多層カーボンナノチューブ、平均繊維径：10 nm、平均繊維長：10 μ m、比表面積：200 m²/g）に替えて、繊維状導電性炭素材料（昭和電工社製、商品名「VGCF（登録商標）-H」、多層カーボンナノチューブ、平均繊維径：150 nm、平均繊維長：10 μ m、比表面積：13 m²/g）を使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0090】

(実施例 5)

正極用スラリー組成物の調製において、アセチレンブラックの量を 4.5 部に、繊維状導電性炭素材料の量を 0.5 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0091】

(実施例 6)

正極用スラリー組成物の調製において、アセチレンブラックの量を 2.5 部に、繊維状導電性炭素材料の量を 2.5 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0092】

(実施例 7)

正極用スラリー組成物の調製において、アセチレンブラックの量を 0.5 部に、繊維状導電性炭素材料の量を 4.5 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0093】

(実施例 8)

粒子状重合体の調製において、2-ヒドロキシエチルアクリレートの量を 0.1 部に、2-エチルヘキシルアクリレートの量を 75.9 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0094】

(実施例 9)

粒子状重合体の調製において、2-ヒドロキシエチルアクリレートの量を 4.0 部に、2-エチルヘキシルアクリレートの量を 72 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0095】

(実施例 10)

粒子状重合体の調製において、アクリル系重合体に替えて、以下の通り、共役ジエン系重

10

20

30

40

50

合体を調製し、使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

< 粒子状重合体の調製 >

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 6.3 部、脂肪族共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 3.2.5 部、その他の単量体としてのイタコン酸 3.5 部、ヒドロキシシル基含有単量体としての 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部、分子量調整剤としての α -ドデシルメルカプタン 0.3 部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、溶媒としてのイオン交換水 150 部、および、重合開始剤としての過硫酸カリウム 1 部を投入し、十分に攪拌した後、温度 55 に加温して重合を開始した。単量体消費量が 95.0% になった時点で冷却し、反応を停止した。その後、4% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH を 8.0 に調整し、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、温度 30 以下まで冷却することにより、ヒドロキシシル基含有単量体単位を含有する共役ジエン系重合体である粒子状重合体（スチレン-ブタジエン系共重合体）の水分散液を得た。

【0096】

（実施例 11）

正極用スラリー組成物の調製において、多価アルコール重縮合体として、ポリグリセリン（阪本薬品工業社製、商品名「ポリグリセリン # 500」、重量平均分子量：500）に替えて、ポリグリセリン（阪本薬品工業社製、商品名「ポリグリセリン # 750」、重量平均分子量：750）を使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0097】

（実施例 12）

正極用スラリー組成物の調製において、多価アルコール重縮合体として、固形分換算で 0.7 部のポリグリセリン（阪本薬品工業社製、商品名「ポリグリセリン # 500」、重量平均分子量：500）に替えて、固形分換算で 1.0 部のヘキサエチレングリコール（東京化成工業社製、商品名「ヘキサエチレングリコール」、重量平均分子量：282）を使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0098】

（実施例 13）

正極用スラリー組成物の調製において、多価アルコール重縮合体としてのポリグリセリンの量を固形分換算で 0.1 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0099】

（実施例 14）

正極用スラリー組成物の調製において、多価アルコール重縮合体としてのポリグリセリンの量を固形分換算で 5.0 部に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0100】

（実施例 15）

正極用スラリー組成物の調製において、水溶性高分子として、カルボキシメチルセルロースに替えて、ポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール社製、商品名「JC-25」、けん化度：99.0%）を使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

(実施例 1 6)

正極用スラリー組成物の調製において、繊維状導電性炭素材料を用いず、アセチレンブラックの量を 5 . 0 部に変更した。上記以外は実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

(実施例 1 7)

正極用スラリー組成物の調製において、アセチレンブラックの量を 2 . 0 部に変更した。上記以外は実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

(比較例 1)

正極用スラリー組成物の調製において、正極活物質として、オリビン型リン酸鉄リチウムに替えて、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2 、ユミコア社製、商品名「XD - 20a」、体積平均粒子径：15 μm) を使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 4 】

(比較例 2)

正極用スラリー組成物の調製において、正極活物質として、オリビン型リン酸鉄リチウムに替えて、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を使用した。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 5 】

(比較例 3)

粒子状重合体の調製において、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを用いず、2 - エチルヘキシルアクリレートの量を 76 部に変更した。上記以外は実施例 1 と同様にして、粒子状重合体および正極用スラリー組成物を製造した。従って、比較例 3 で調製した粒子状重合体は、ヒドロキシル基含有単量体単位を含有しない重合体である。

そして、実施例 1 と同様の方法により正極用スラリー組成物の分散性を測定、評価した。結果を表 2 に示す。なお、比較例 3 では、正極用スラリー組成物の分散性が顕著に低かったため、当該正極用スラリー組成物を用いた正極および二次電池を製造しなかった。

【 0 1 0 6 】

(比較例 4)

粒子状重合体の調製において、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを用いず、2 - エチルヘキシルアクリレートの量を 76 部に変更した。また、正極用スラリー組成物の調製において、繊維状導電性炭素材料を用いず、アセチレンブラックの量を 5 . 0 部に変更した。上記以外は実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。従って、比較例 4 で調製した粒子状重合体は、ヒドロキシル基含有単量体単位を含有しない重合体である。

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

(比較例 5)

正極用スラリー組成物の調製において、多価アルコール重縮合体を用いなかった。上記以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体、正極用スラリー組成物、正極、負極および二次電池を製造した。

10

20

30

40

50

そして、実施例 1 と同様の方法により測定、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

なお、以下に示す表中、

「 L F P 」は、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を示し、

「 L C O 」は、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) を示し、

「 N M C 」は、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を示し、

「 A C B 」は、アセチレンブラックを示し、

「 K B 」は、ケッチェンブラック (登録商標) を示し、

「 2 - H E A 」は、2 - ヒドロキシエチルアクリレート単量体単位を示し、

「 2 - E H A 」は、2 - エチルヘキシルアクリレート単量体単位を示し、

「 A N 」は、アクリロニトリル単量体単位を示し、

「 S T 」は、スチレン単量体単位を示し、

「 B D 」は、1 , 3 - ブタジエン単量体単位を示し、

「 I A 」は、イタコン酸単量体単位を示し、

「 P G 」は、ポリグリセリンを示し、

「 H E G 」は、ヘキサエチレングリコールを示し、

「 C M C 」は、カルボキシメチルセルロースを示し、

「 P V A 」は、ポリビニルアルコールを示す。

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17	
	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	
正極活性物質	種類		5		2		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5	
	体積平均粒子径 [μm]		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100		100	
	含有量 [質量部]		10		10		10		150		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10	
	平均繊維径 [nm]		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10	
導電材料	種類		1		1		1		0.5		2.5		4.5		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1	
	含有量 [質量部]		20		20		20		10		50		90		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20	
	導電剤中の含有割合 [質量%]		ACB		ACB		KB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB		ACB	
	含有量 [質量部]		4		4		4		4		4.5		0.5		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4	
粒子状重合体	種類		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5		5	
	ヒドロキシル基含有単量体単位		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA		2-HEA	
	含有割合 [質量%]		1		1		1		1		1		1		0.1		4		1		1		1		1		1		1		1		1	
	その他の組成体単位の、粒子状重合体中の含有割合 [質量%]		75		75		75		75		75		75		75.9		72		—		75		75		75		75		75		75		75	
多面アルコール重合体	種類		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22	
	含有量 [質量部]		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—	
	含有量 [倍 vs. 繊維状導電性炭素材料の含有量]		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—		—	
	含有量 [質量部]		2		2		2		2		2		2		2		2		3.5		2		2		2		2		2		2		2	
水溶性高分子	種類		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4		4	
	重量平均分子量		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG		PG	
	含有量 [質量部]		500		500		500		500		500		500		500		500		500		750		282		500		500		500		500		500	
	含有量 [倍 vs. 繊維状導電性炭素材料の含有量]		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		1.0		0.1		5.0		0.7		0.7		0.7	
η1 [mPa・s]	種類		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		CMC		PVA		CMC		CMC	
	含有量 [質量部]		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1	
	η0/η1 [-]		820		850		820		810		850		870		850		860		800		850		790		800		800		800		820		820	
	正極用スラリー組成物の分散性		5		6		5		4		7		9		7		8		5		6		5		5		6		4		4		5	
評価項目	正極用スラリー組成物の加工性		A		A		A		B		B		B		B		B		A		A		A		B		A		B		B		B	
	正極の導電性		A		A		A		A		A		B		C		B		A		A		A		B		A		B		B		B	
	二次電池の出力特性		A		A		B		B		B		B		B		B		B		A		A		B		A		B		A		A	

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
正極活物質		種類	LCO	NMC	LFP	LFP	LFP	
		体積平均粒子径 [μm]	15	5	5	5	5	
		含有量 [質量部]	100	100	100	100	100	
導電材	繊維状導電性炭素材料	平均繊維径 [nm]	10	10	10	—	10	
		平均繊維長 [μm]	10	10	10		10	
		含有量 [質量部]	1	1	1		1	
		導電材中の含有割合 [質量%]	20	20	20		20	
	繊維状導電性炭素材料以外の導電材	種類	ACB	ACB	ACB	ACB	ACB	
		含有量 [質量部]	4	4	4	5	4	
	含有量 [質量部]		5	5	5	5	5	
粒子状重合体	ヒドロキシル基含有単量体単位	種類	2-HEA	2-HEA	—	—	2-HEA	
		粒子状重合体中の含有割合 [質量%]	1	1			1	
	その他の単量体単位の、粒子状重合体中の含有割合 [質量%]	種類	2-EHA	75	75	76	76	75
			AN	22	22	22	22	22
			ST	—	—	—	—	—
			BD	—	—	—	—	—
			IA	2	2	2	2	2
	含有量 [質量部]		4	4	4	4	4	
多価アルコール重縮合体		種類	PG	PG	PG	PG	—	
		重量平均分子量	500	500	500	500		
		含有量 [質量部]	0.7	0.7	0.7	0.7		
		含有量 [倍 vs. 繊維状導電性炭素材料の含有量]	0.7	0.7	0.7	—		
水溶性高分子		種類	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	
		含有量 [質量部]	1	1	1	1	1	
η 1 [mPa・s]			760	820	890	800	810	
η 0/ η 1 [-]			4	5	8	4	4	
評価項目	正極用スラリー組成物の分散性		A	A	N/A	C	C	
	正極用スラリー組成物の塗工性		A	A		C	C	
	正極の柔軟性		A	A		D	E	
	二次電池の出力特性		C	D		D	C	

N/A: 正極および二次電池を製造しなかった。

【0111】

表1～2より、鉄含有化合物を含有しない正極活物質を用いた比較例1～2では、正極用スラリー組成物の分散性は高いものの、二次電池の出力特性が顕著に劣ることが分かる。また、ヒドロキシル基含有単量体単位を含有する粒子状重合体と多価アルコール重縮合体とを併用しなかった比較例3～5では、正極用スラリー組成物の分散性に劣り、更に、比較例4～5では、二次電池の出力特性にも劣ることが分かる。なお、比較例3では、正極および二次電池を製造することが困難なほどに正極用スラリー組成物の分散性が著しく悪かった。

一方、鉄含有化合物を含有する正極活物質と、導電材と、ヒドロキシル基含有単量体単位を含有する粒子状重合体と、多価アルコール重縮合体とを用いた実施例1～17では、正極用スラリー組成物の分散性および二次電池の出力特性の双方に優れていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明によれば、分散性に優れ、且つ良好な出力特性を発揮し得る二次電池を製造可能な、正極用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、良好な出力特性を発揮し得る二次電池を製造可能な正極、および良好な出力特性を発揮し得る二次電池を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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