

(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
2011 年 5 月 12 日(12.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/055760 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069630
- (22) 国際出願日: 2010 年 11 月 4 日(04.11.2010)
- (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 2009-255030 2009 年 11 月 6 日(06.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 巨勢 丈裕 (KOSE, Takehiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY ELECTRODE MIX COMPRISING SAME, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用バインダー組成物、それを用いた二次電池用電極合剤、及び二次電池

(57) Abstract: Disclosed are: a binder composition for a non-aqueous secondary battery in which the adhesion between a battery active material and a current collector is excellent, the degree of swelling of an electrode with electrolytic solution at a high temperature is small, and can exhibit practical performance satisfactorily; an electrode mix for a non-aqueous secondary battery, which is produced using the binder composition; a process for producing an electrode for a non-aqueous secondary battery; and a non-aqueous secondary battery. Specifically disclosed are: a binder composition for a non-aqueous secondary battery, which comprises a binder and a solvent or a dispersion medium, wherein the binder comprises a fluorinated copolymer having a repeating unit derived from ethylene tetrafluoride and a repeating unit derived from propylene, and wherein the fluorinated copolymer has a weight average molecular weight of 10,000 to 300,000; an electrode mix for a non-aqueous secondary battery, which is produced using the binder composition; a process for producing an electrode for a non-aqueous secondary battery; and a non-aqueous secondary battery.

(57) 要約: 電池活物質と集電体との密着性が優れ、高温において電解液に対する電極の膨潤が小さく、かつ実用性能が充分発揮される非水系二次電池用バインダー組成物、それを用いて得られる非水系二次電池用電極合剤、非水系二次電池用電極の製造方法、及び非水系二次電池を提供する。四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位及びプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体からなるバインダーと、溶媒又は分散媒とを含有する非水系二次電池用バインダー組成物であって、該含フッ素共重合体の重量平均分子量が 10,000~300,000, 000であることを特徴とする非水系二次電池用バインダー組成物、それを用いて得られる非水系二次電池用電極合剤、非水系二次電池用電極の製造方法、及び非水系二次電池。

WO 2011/055760 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用バインダー組成物、それを用いた二次電池用電極合剤、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用バインダー組成物、それを用いて得られる非水系二次電池用電極合剤、非水系二次電池用電極の製造方法、及び非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の進展はめざましく、携帯用電子機器の小型化、軽量化が急速に進行している。そのため、これらの電源となる電池も小型化、軽量化ができるように高エネルギー密度が要求されている。なかでも非水系二次電池として、リチウム又はリチウム合金を負極に用い、電解液含浸固体電解質を用いた非水系二次電池、炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] 電池用バインダーは通常バインダーとなるポリマーを水や有機溶媒に溶解または分散させたバインダー組成物として用いられる。このバインダー組成物に電池活物質を分散させて、集電体表面に塗布し、溶媒を揮発させることにより、電極表面に電池活物質を固定する。バインダーが充分量の電池活物質を電極に固定できないと初期容量の大きな電池が得られず、また充放電を繰り返すことなどにより、電極から電池活物質が脱落するなどして、電池の容量は低下する。

[0004] バインダー組成物には、有機溶媒系バインダー組成物と水系バインダー組成物の二種類があり、有機溶媒系バインダー組成物としては、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンなどの有機溶媒に溶解したものが広く用いられている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、この有機溶媒系バインダー組成物を用いて得られる電極を組み込んだ電池で充放電を繰り返すと、

電極に固定された電池活物質が脱落しやすいという問題がある。また、この電極は柔軟性に乏しく、電池の製造工程において、巻き取り工程などの外力が加わった際に電極表面に割れが発生しやすいといった問題がある。

[0005] 一方、水系バインダー組成物としては、界面活性剤を用いた乳化重合法により水を分散媒として製造されたスチレン・ブタジエン共重合ゴムのラテックスの水分散液に、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロースなどを添加したものが用いられている（例えば、特許文献2参照。）。これらはゴム系ポリマーのため、ポリフッ化ビニリデンに比べ、柔軟性に優れているが、ポリマーの耐酸化性が乏しく、特に高温下での充放電耐性が充分でない。

[0006] これらの問題を解決すべく、ゴム状含フッ素共重合として、フッ化ビニリデン、六フッ化プロピレン及び四フッ化エチレンのそれぞれに基づく繰り返し単位からなる共重合体が電極のバインダー組成物用ポリマーとして提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかし、この含フッ素共重合体は、プロピレンカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン等を溶媒とする通常の非水系電池の電解液中で、60～80℃にて大きく膨潤する傾向があり、放電時に電池容量の低下を招くことがある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平4-249860号公報

特許文献2：特開平4-342966号公報

特許文献3：特開平10-233217号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、電池活物質と集電体との密着性が優れ、高温において電解液に対する電極の膨潤が小さく、かつ実用性能が充分発揮される非水系二次電池を製造することができる非水系二次電池用バインダー組成物、それを用いて得られる非水系二次電池用電極合剤、非水系二次電池用電極、及び非水系二

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

[0009] 本発明者らは、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位及びプロピレンに基づく繰り返し単位を有し、かつ分子量が特定の範囲である含フッ素共重合体からなるバインダーが、該バインダーを使用して製造した電極または電池が、高温においても電解液に対する電極の膨潤が小さく、また電極の集電体および電池活物質の相互の結着性が高く、充放電特性に優れていることを見出して本発明に至った。

すなわち、本発明は、

[1] 四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位及びプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体からなるバインダーと有機溶媒とを含有する非水系二次電池用バインダー組成物であって、該含フッ素共重合体の重量平均分子量が10,000～300,000であることを特徴とする非水系二次電池用バインダー組成物、

[2] 四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位及びプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体からなるバインダーと水性分散媒とを含有する非水系二次電池用バインダー組成物であって、該含フッ素共重合体の重量平均分子量が10,000～300,000であることを特徴とする非水系二次電池用バインダー組成物、

[3] 前記含フッ素共重合体からなるバインダーが水性分散媒に乳化又は分散している[2]記載の非水系二次電池用バインダー組成物、

[4] 前記含フッ素共重合体からなるバインダーが、平均粒子径が10～500nmの粒子である[3]記載の非水系二次電池用バインダー組成物、

[5] 前記含フッ素共重合体が、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく繰り返し単位とを有し、フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位を有しない含フッ素共重合体である[2]～[4]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物、

[6] 前記含フッ素共重合体が、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位お

よびプロピレンに基づく繰返し単位のみからなる含フッ素共重合体である
〔２〕～〔５〕のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物、
〔７〕前記非水系二次電池用バインダー組成物がさらにアルコール類を含有し、該アルコール類の含有量が、バインダー組成物１００質量部において１質量部未満である〔２〕～〔６〕のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物、

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれかに記載された非水系二次電池用バインダー組成物と電池活物質とを含有する非水系二次電池用電極合剤、

〔９〕〔８〕に記載された非水系二次電池用電極合剤を集電体に塗布して、有機溶媒または水性媒体を除去する非水系二次電池用電極の製造方法、

〔１０〕〔９〕に記載の製造方法により得られた非水系二次電池用電極、セパレーターおよび電解液を有してなる非水系二次電池、
を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明の非水系二次電池用バインダー組成物を用いて得られる非水系二次電池は、高温においても電解液に対する電極の膨潤が小さく、また電極の集電体および電池活物質の相互の結着性が高く、充放電特性に優れている。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の非水系二次電池用バインダー組成物（以下、単に「バインダー組成物」ということがある。）に含有される含フッ素共重合体は、四フッ化エチレンに基づく繰返し単位及びプロピレンに基づく繰返し単位を有する含フッ素共重合体（以下、単に「含フッ素共重合体」ということがある。）である。本発明における含フッ素共重合体は、四フッ化エチレンに基づく繰返し単位及びプロピレンに基づく繰返し単位と、任意にフッ化ビニリデンに基づく繰返し単位を有する共重合体であることが好ましいが、より好ましくは四フッ化エチレンに基づく繰返し単位とプロピレンに基づく繰返し単位とを有し、フッ化ビニリデンに基づく繰返し単位を有しない共重合体である。

また、本発明における含フッ素共重合体は、さらにフッ化ビニリデン以外の含フッ素単量体又は炭化水素系単量体に基づく繰り返し単位が本発明の機能を損なわない程度、具体的には10モル%以下含有されていてもよい。しかし、本発明においては、含フッ素共重合体は、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく繰り返し単位のみからなる共重合体であることが最も好ましい。

[0012] フッ化ビニリデン以外の含フッ素単量体としては、六フッ化プロピレン、クロロトリフルオロエチレン、（パーフルオロブチル）エチレンなどの含フッ素オレフィン、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル等の含フッ素ビニルエーテル等を用いることができる。

[0013] 炭化水素系単量体としては、エチレン、1-ブテン等の α -オレフィン、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類等が挙げられる。

[0014] 本発明で用いる含フッ素共重合体の組成は、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位／プロピレンに基づく繰り返し単位／フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位の比率が、30～85／15～70／0～50（モル%）の範囲であることが好ましく、より好ましくは30～70／20～60／0～40（モル%）である。

フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位は、少ない方が好ましい。具体的には、25モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましく、5モル%以下がさらに好ましく、1モル%以下が特に好ましい。フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位は、含有しないことが最も好ましい。

含フッ素共重合体が、フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位を含有しない場合の含フッ素共重合体の好ましい組成は、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位／プロピレンに基づく繰り返し単位の比率が、80／20～30／70（モル%）であることが好ましく、70／30～40／60（モル%）であることがより好ましく、60／40～50／50（モル%）であるこ

とが最も好ましい。

この組成比の範囲内では、高温において電解液の溶媒に対する膨潤が小さく、集電体と電極とを一体化させる場合に電池活物質とバインダー組成物とを含有する電極合剤と集電体との密着性がよい。

[0015] 前記含フッ素共重合体を電極のバインダーとして使用するときは、1種の共重合体を用いてもよく、また繰り返し単位組成の異なる2種以上の共重合体を組み合わせて用いてもよい。さらに、必要に応じて、他の高分子化合物を併用することもできる。

[0016] 前記含フッ素共重合体は公知の重合方法により製造することができ、中でもラジカル共重合法が好ましい。ラジカル重合法は、特に限定されるものではなく、種々のラジカル重合法が用いられるが、有機または無機のラジカル重合開始剤、光、熱、電離放射線などによって開始されるものが好ましい。重合の形態としては塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の重合方法により製造することができるが、好ましくは乳化重合である。

[0017] 本発明のバインダー組成物においては、含フッ素共重合体の分子量が下記の範囲にあることにより、高温においても電解液に対する電極の膨潤が小さく、また電極の集電体および電池活物質の相互の結着性が高く、充放電特性に優れているなどの本発明の効果を奏することができる。

すなわち、前記含フッ素共重合体の重量平均分子量は、10,000～300,000であり、好ましくは20,000～250,000であり、更に好ましくは20,000～200,000であり、特に好ましくは30,000～190,000である。

重量平均分子量が下限値より小さいと電解液に膨潤しやすくなり、分子量が上限値を超えると結着性が低下する。重量平均分子量は公知の方法、例えば連鎖移動剤の添加、重合温度、重合圧力の制御等により、調整することができる。

[0018] 本発明のバインダー組成物は、有機溶媒または水性分散媒を含有する。

有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケ

トン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、オクタン、トルエン、キシレン、ナフサ、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、アセチルピリジン、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、メチルホルムアミド、メタノール、エタノール等が例示される。これらの中でも、N-メチルピロリドン、または酢酸ブチルが好ましく、N-メチルピロリドンがより好ましい。有機溶媒は、1種のみからなる溶媒であってもよく、2種以上の溶媒の混合溶媒であってもよい。

また、バインダー組成物がN-メチルピロリドン等の有機溶媒を含有する場合は、バインダー組成物の粘度が大きく上昇する場合があるため、含水率の小さいもの、具体的には1,000ppm未満、好ましくは100ppm未満の有機溶媒を用いることが好ましい。

[0019] 水性分散媒としては、水単独、または水と水に溶解可能な有機溶媒（以下、「水溶性有機溶媒」という。）との混合物を使用することができる。水に溶解可能な有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；トリエチルアミン、アニリン等のアミン類；N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等のアミド類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類などが挙げられる。これらの中でもアルコール類、またはアミド類が好ましく、アルコール類がより好ましい。

また、アルコール類の中でも、メタノール、イソプロパノール、またはt-ブタノールが好ましく、t-ブタノールがより好ましい。水性分散媒に使用する水溶性有機溶媒は1種のみでもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

水性分散媒としては、水溶性有機溶媒の含有量が少ないほど好ましく、水と水溶性有機溶媒の割合は、水の100質量部において水溶性有機溶媒が、0質量部超～10質量部であることが好ましく、0質量部超～5質量部であることがより好ましく、0質量部超～1質量部以下であることが更に好ましい。最も好ましくは、水性媒体を水単独（水溶性有機溶媒の含有量が0質量

部) とすることである。

[0020] また、本発明のバインダー組成物が、水性分散媒として水と水溶性有機溶媒を含有し、含フッ素重合体が水性分散媒に乳化又は分散している場合には、水溶性有機溶媒の含有量が少ないほど好ましく、水溶性有機溶媒を全く含有しないことが特に好ましい。水溶性有機溶媒の含有量は、バインダー組成物 100 質量部において好ましくは 5 質量部未満が好ましく、より好ましくは 1 質量部未満であり、さらに好ましくは 0.5 質量部未満であり、特に好ましくは 0.1 質量部未満である。水溶性有機溶媒がバインダー組成物 100 質量部に対して 5 質量部を超えると、バインダー組成物の安定性が低下し、電池活物質等と電極合剤を調製中に凝集を起こしてしまい、結着性を低下させる場合がある。

[0021] 本発明のバインダー組成物は、含フッ素共重合体からなるバインダーと有機溶媒とを含有するバインダー組成物と、含フッ素共重合体からなるバインダーと水性媒体とを含有するバインダー組成物のいずれであってもよい。

しかし、有機溶媒は可燃性である場合が多く、取り扱いに注意を要することから、バインダー組成物としては、含フッ素共重合体からなるバインダーと水性媒体とを含有するバインダー組成物であることが好ましい。

[0022] バインダー組成物に含まれるバインダーの割合は、バインダー組成物全体量において 5～60 質量%が好ましく、より好ましくは 10～50 質量%であり、さらに好ましくは 15～35 質量%である。また、バインダー組成物に含まれる含フッ素共重合体の割合はバインダー組成物全体量において、95～40 質量%が好ましく、より好ましくは 90～50 質量%であり、さらに好ましくは 85～65 質量%である。バインダー組成物全体量における含フッ素共重合体の割合が低いと電極合剤としての粘度が低くなり、集電体への塗工性が悪化し、含フッ素共重合体の割合が高いと、バインダー組成物の分散安定性が低下する。

[0023] 本発明のバインダー組成物が、含フッ素共重合体からなるバインダーと水性媒体を含有する場合には、含フッ素共重合体からなるバインダーは、水性

媒体に乳化又は分散していることが好ましく、さらには粒子の状態で乳化又は分散していることがより好ましい。特に好ましくはラテックスの状態である。

[0024] 含フッ素共重合体からなるバインダーが、粒子として乳化又は分散している場合、含フッ素共重合体は平均粒子径は10～500nmであることが好ましく、より好ましくは20～200nm、より一層好ましくは30～150nm、更に好ましくは50～150nmであり、特に好ましくは50～100nmである。平均粒子径が下限値より小さいと、電池活物質表面全体を密に覆うので、内部抵抗が増加し易くなる。また、平均粒子径が上限値より大きいと、バインダーの結着力が低下し易い。バインダー組成物中のバインダーの微粒子の平均粒子径は、乳化剤の種類、量等、公知の方法にて調節することができる。なお、バインダーの微粒子の平均粒子径は、大塚電子社製レーザーゼータ電位計ELS-8000を使用して、動的光散乱法により測定することができる。

[0025] 本発明のバインダー組成物の製造方法については特に限定されないが、前述の含フッ素共重合体を懸濁重合、乳化重合、溶液重合等で製造し、重合後の含フッ素共重合体が有機溶媒に溶解した状態、または水性分散媒に分散した状態の組成物をそのまま使用することができる。この場合は、重合における溶媒または分散媒を、前記の本発明のバインダー組成物を構成する有機溶媒または水性分散媒と同じにすることが好ましい。

バインダー組成物が、有機溶媒を含有する場合には、溶液重合で製造された、含フッ素共重合体の溶液をそのまま使用することができる。また、バインダー組成物が水性媒体を含有する場合には、乳化重合により製造された、含フッ素共重合体が水性媒体に分散した組成物をそのまま使用することがより好ましい。

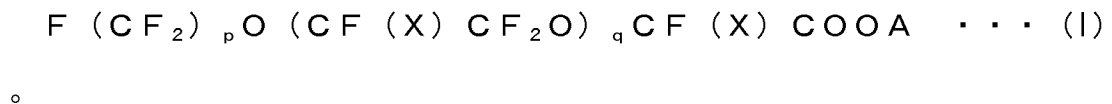
また、本発明のバインダー組成物は、重合によって得られた含フッ素共重合体を精製して固体の状態とし、該固体を再度、有機溶媒に溶解または水性分散媒に分散させた組成物であっても良い。この場合に使用する有機溶媒ま

たは水性分散媒は、前述の本発明のバインダー組成物を構成する有機溶媒または水性分散媒であることが好ましい。

[0026] ここで本発明のバインダー組成物における、含フッ素共重合体を乳化重合によって製造する場合について説明する。

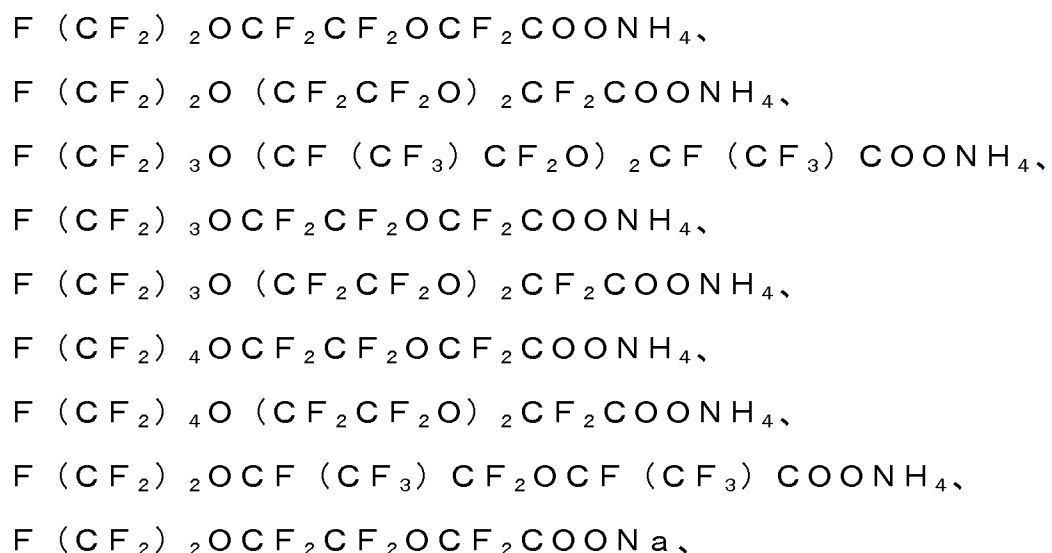
含フッ素共重合体を乳化重合で製造する場合には、製造に用いられる乳化剤や分散剤は、通常の乳化重合法、懸濁重合法等に用いられる物でよく、ラテックスの機械的および化学的安定性に優れる点から、イオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤がより好ましい。

アニオン性乳化剤としては、公知のものが使用できるが、具体例としては、炭化水素系乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等。）、含フッ素アルキルカルボン酸塩（ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサン酸アンモニウム等。）、下記式（I）で表される化合物（以下、化合物（I）と記す。）などが挙げられる。



ただし、Xは、フッ素原子または炭素原子数1～3のペルフルオロアルキル基を表し、Aは、水素原子、アルカリ金属、またはNH₄を表し、pは、1～10の整数を表し、qは、0～3の整数を表す。

[0027] 化合物（I）としては、下記の化合物等が挙げられる。



$F(CF_2)_2O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 、
 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、
 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 、
 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、
 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 等。

[0028] 乳化剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。

また、重合開始剤は通常の乳化重合に用いられる水溶性のラジカル開始剤を使用することができ、一般的な乳化重合と同様にして、含フッ素共重合体を製造することができる。

[0029] 本発明の非水系二次電池用電極合剤（以下、単に「電極合剤」という。）は、本発明のバインダー組成物と電池活物質とを含有してなる。本発明の電極合剤は、含有する電池活物質の種類によって、正極にも負極にも適用することができる。

[0030] 本発明で用いられる電池活物質は特に限定されないが、正極活物質としては MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Ti 等の遷移金属を含むリチウム複合金属酸化物等が挙げられる。また、負極活物質としては例えばコークス、グラファイト、メソフェーズピッチ小球体、フェノール樹脂、ポリパラフェニレン等の高分子の炭化物、気相生成カーボンファイバー、炭素繊維等の炭素質材料が挙げられる。

[0031] 本発明の電極合剤電極合剤における含フッ素共重合体からなるバインダーと電池活物質の割合は、電池活物質の100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.5～8質量部であることがより好ましく、0.1～5質量部であることが更に好ましい。

電極合剤におけるバインダー組成物の含有量は特に限定されないが、バインダーと電池活物質が前記の割合となるように、バインダー組成物の含有量を決めることが好ましい。電極合剤におけるバインダー組成物の含有量は、

電池活物質 100 質量部に対して、バインダー組成物が 0.1 ~ 20 質量部であることが好ましく、1 ~ 8 質量部であることがより好ましい。0.1 質量部より少ないと電極の強度が弱くなったり、また電極と集電体との密着強度が弱くなる。20 質量部より多いと電池の著しい内部抵抗の増大を招くおそれがある。

[0032] 本発明の電極合剤は、バインダー組成物と電池活物質を含有するが、必要に応じて導電材を含有していてもよく、有機溶媒を含有するバインダー組成物を使用する場合には有機溶媒、水性媒体を含有するバインダー組成物を使用する場合には水性媒体を含有していてもよい。特に、正極の製造に使用する電極合剤においては、電極活物質同士の電氣的接触が向上し、活物質層内の電気抵抗を下げることができ、非水系二次電池の放電レート特性を改善することができるので、導電材を含有していることが好ましい。導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、およびカーボンナノチューブ等の導電性カーボンが挙げられる。電極合剤における導電材の含有量は、電池活物質 100 質量部に対し、0.1 ~ 30 質量部が好ましく、1 ~ 10 質量部がより好ましい。電極合剤が、この範囲の含有量で導電材を含有すると少量の導電材の添加で電気抵抗の低減効果が大きく良好である。

有機溶媒や水性媒体は、各成分の均一混合を助ける働きをしたり、電極合剤の粘度を調整したりするために適宜添加することができる。

電極合剤は、前記の他にカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のその他の成分を含有していてもよい。

[0033] 本発明の非水系二次電池用電極の製造方法は、本発明の非水系二次電池用電極合剤を集電体に塗布して有機溶媒または水性媒体を除去するものである。また、有機溶媒または分散媒体を除去した後に、必要に応じてプレスにより所望の厚みに成形することが好ましい。

本発明の二次電池用電極の製造方法は、正極、負極いずれにも適用できる。正極を製造する場合には、電池活物質として正極活物質を使用し、本発明

のバインダー組成物と必要に応じて添加される導電剤を含有する電極合剤を、正極集電体に塗布し、有機溶媒または水性分散媒体を除去することが好ましい。負極を製造する場合には、負極活物質とバインダー組成物を含有する負極合剤を負極集電体に塗布し、有機溶媒または水性分散媒体を除去することが好ましい。

本発明の非水系二次電池用電極合剤を集電体に塗布する方法としては、種々の塗布方法が挙げられ、例えば、ドクターブレードなどの塗布用具により塗布する方法などが挙げられる。塗布温度は、特に制限ないが、通常は常温付近の温度が好ましい。

有機溶媒または水性分散媒体の除去は、通常は常温または加熱による乾燥によることが好ましい。乾燥は、種々の乾燥機を用いて行うことができ、例えば、加熱式真空乾燥機などが挙げられる。乾燥温度は、特に制限ないが、通常室温～150℃が好ましい。

プレス方法としては金型プレスやロールプレスなどを用いて行うことができる。非水二次電池用電極における非水系二次電池用電極合剤の塗布層の厚さは、乾燥後の厚さで、また更にプレスを行った場合には、プレス後の厚さで、0.5～2000μmが好ましく、1～1000μmがより好ましく、10～500μmが特に好ましい。

[0034] 本発明における集電体としては、導電性材料からなるものであれば特に限定されないが、一般的には、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール、銅等の金属箔、金属網状物、金属多孔体等が挙げられ、正極集電体としては、アルミニウムが好適に、負極集電体としては銅が好適に用いられる。集電体の厚さは1～100μmであることが好ましい。1μm未満では電池の耐久性が不十分で、電池の信頼性が低くなるおそれがある。また、100μmを超えると電池の質量が増加する。

[0035] 本発明のバインダー組成物を適用する非水系二次電池は、通常、正極、負極、セパレーター、及び非水系電解液を備えている。本発明の非水系二次電池においては、本発明の製造方法によって得られた電極を、正極、負極のい

ずれに用いてもよく、両方に用いてもよい。正極、負極のどちらか一方に使用した非水系二次電池においては、対極としてリチウム金属や、リチウムアルミニウム合金などのリチウム合金などを用いることもできる。

[0036] 本発明の非水系二次電池用電極は、円筒形、シート形、角形等いずれの形状の電池にも使用できる。そして、正極及び／又は負極に本発明の電極を用い、正極と負極の間にセパレータを介して非水系電解液とともにケースに収容してなる非水系二次電池は、高温においても信頼性が高い。

セパレーターとしては、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、その材質としては、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、ニトロセルロース樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂などが挙げられる。

[0037] 本発明の電極を正極、負極の少なくとも一方に使用する非水系二次電池においては、非水系電解液が用いられる。非水系電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、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、エチル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、ジエトキシエタン等が挙げられる。また、電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等のリチウム塩が挙げられる。

実施例

[0038] 以下に本発明の実施例を説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の例示であって本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例及び比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

[0039] (1) 重量平均分子量

含フッ素共重合体の重量平均分子量は、下記条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

GPC装置: 東ソー社 HLC-8220

カラム：昭和電工社製 s h o d e x K F - 8 0 6 M (2 本) 、 s h o d e x K F - 8 0 2 (1 本)

検出器：R I 検出器（示差屈折計）

溶媒：テトラヒドロフラン

温度：4 0 °C

流量：1. 0 m L / m i n

濃度：0. 5 質量%

[0040] (2) 平均粒子径

バインダー組成物中の含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒径は、大塚電子社製レーザーゼータ電位計 E L S - 8 0 0 0 を使用して、動的光散乱法により測定した。

[0041] (3) 共重合組成

含フッ素共重合体を重水素化テトラヒドロフランに溶解し、 ^{13}C -NMR を測定して含フッ素共重合体の共重合組成を分析した。

(4) 密着性（剥離強度）

集電体上に電極合剤を塗布して製造した電極を幅 2 c m × 長さ 1 0 c m の短冊状に切り、電極合剤の塗膜面を上にして固定した。電極合剤の塗膜面にセロハンテープを貼り付け、テープを 1 0 m m / m i n の速度で 9 0 °C 方向に剥離したときの強度 (N) を 5 回測定し、その平均値を剥離強度とした。この値が大きいほど密着性（結着性）に優れていることを示す。

[0042] (5) 耐電解液性

耐電解液性として、非水系電解液の溶媒に対する電極の膨潤性を評価した。1 0 0 °C のプロピレンカーボネート／エチレンカーボネート = 5 0 / 5 0 （体積%）の混合液中に電極を浸漬し、非水系二次電池用電極合剤の塗膜が膨潤により金属箔から剥離するまでの時間（以下、「剥離時間」という。）を測定した。該時間が長いほど膨潤性が小さく、耐電解液性に優れる。

[0043] (6) 充放電特性（試験温度：2 5 °C）

いずれも対極は、リチウム金属箔を銅ネットに押しつけたものを用いて、

多孔質ポリエチレンセパレーター（ $25\mu\text{m}$ ）を介在し、電解液 1ML iPF_6 のエチルメチルカーボネート－エチレンカーボネート（体積比 3 : 1）の非水系二次電池を作製した。続いて、本実施例の電極が正極の場合は 0.2C に相当する定電流で 4.3V （電圧はリチウムに対する電圧を表す）まで充電し、さらに充電上限電圧において電流値が 0.02C になるまで充電を行い、しかる後に 0.2C に相当する定電流で 3V まで放電するサイクルを行った。また、本実施例の電極が負極の場合は 0.2C に相当する定電流で 0.05V まで放電し、さらに放電下限電圧において電流値が 0.02C になるまで放電を行い、しかる後に 0.2C に相当する定電流で 3.0V まで充電するサイクルを行った。初回の放電容量に対して充放電サイクル 30 回目の放電容量を容量保持率として求めた。

[0044]（製造例 1）

攪拌用アンカー翼を備えた内容積 3200mL のステンレス鋼製の耐圧反応器の内部を脱気した後、該反応器に、 1700g のイオン交換水、 58g のリン酸水素二ナトリウム 12 水和物、 1.0g の水酸化ナトリウム、 9g のラウリル硫酸ナトリウム、 4.4g の過硫酸アンモニウムを加えた。さらに、 200g のイオン交換水に 0.4g のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・2 水和物（以下、EDTA と記す。）および 0.3g の硫酸第一鉄 7 水和物を溶解させた水溶液を、反応器に加えた。このときの反応器内の水性媒体の pH は 9.5 であった。

ついで、 40°C で、四フッ化エチレン（以下、TFE と記す）／プロピレン（以下、P と記す）＝88／12（モル比）の単量体混合ガスを、反応器の内圧が 2.50MPaG になるように圧入した。アンカー翼を 300rpm で回転させ、水酸化ナトリウムで pH を 10.0 に調整したヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 2 水和物（以下、ロングリットと記す。）の 2.5 質量％水溶液（以下、ロングリット 2.5 質量％水溶液と記す。）を反応器に加え、重合反応を開始させた。以降、ロングリット 2.5 質量％水溶液を、高圧ポンプを用いて連続的に反応器に加えた。

重合の進行に伴い、反応器内の圧力が低下するので、反応器の内圧が2.49 MPa Gに低下した時点で、TFE/P=56/44（モル比）の単量体混合ガスを自圧で圧入し、反応器の内圧を2.51 MPa Gまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器の内圧を2.49～2.51 MPa Gに保持し、重合反応を続けた。TFE/Pの単量体混合ガスの圧入量の総量が900 gとなった時点で、ロングリット2.5質量%水溶液の添加を停止し、反応器の内温を10℃まで冷却し、重合反応を停止し、含フッ素共重合体Aを含むラテックスであるバインダー組成物を得た。ロングリット2.5質量%水溶液の添加量は63 gであった。重合時間は8時間であった。バインダー組成物中の固形分は34質量%であり、含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒子径は120 nmであった。含フッ素共重合体Aの重量平均分子量は18万であり、共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位=56/44（モル比）であった。

[0045]（製造例2）

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200 mLのステンレス鋼製の耐圧反応器の内部を脱気した後、該反応器に、1700 gのイオン交換水、58 gのリン酸水素二ナトリウム12水和物、1.0 gの水酸化ナトリウム、9 gのラウリル硫酸ナトリウム、4.4 gの過硫酸アンモニウムを加えた。このときの反応器内の水性媒体のpHは9.5であった。

ついで、75℃で、TFE/P=88/12（モル比）の単量体混合ガスを、反応器の内圧が2.50 MPa Gになるように圧入した。アンカー翼を300 rpmで回転させ、重合反応を開始させた。

重合の進行に伴い、反応器内の圧力が低下するので、反応器の内圧が2.49 MPa Gに低下した時点で、TFE/P=56/44（モル比）の単量体混合ガスを自圧で圧入し、反応器の内圧を2.51 MPa Gまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器の内圧を2.49～2.51 MPa Gに保持し、重合反応を続けた。TFE/Pの単量体混合ガスの圧入量の総量が900 gとなった時点で、反応器の内温を10℃まで冷却し、重合反応を停止し、

含フッ素共重合体Bを含むラテックスであるバインダー組成物を得た。重合時間は8時間であった。バインダー組成物中の固形分は34質量%であり、含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒子径は80nmであった。含フッ素共重合体Bの重量平均分子量は13万であり、共重合組成は、TFEに基づく繰返し単位/Pに基づく繰返し単位=56/44（モル比）であった。

[0046]（製造例3）

重合中の温度を25℃とした以外は製造例1と同様にして、含フッ素共重合体Cを含むラテックスであるバインダー組成物を得た。ロングリット2.5質量%水溶液の添加量は58gであった。重合時間は9時間であった。バインダー組成物中の固形分は33質量%であり、含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒子径は150nmであった。含フッ素共重合体Cの重量平均分子量は28万であり、共重合組成は、TFEに基づく繰返し単位/Pに基づく繰返し単位=56/44（モル比）であった。

[0047]（製造例4）

反応器に加えるイオン交換水の量を1600gとし、さらにt-ブタノールを100g加えた以外は、製造例1と同様にして、含フッ素共重合体Dを含むラテックスであるバインダー組成物を得た。ロングリット2.5質量%水溶液の添加量は56gであった。重合時間は8時間であった。バインダー組成物中の固形分は33質量%であり、含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒子径は180nmであった。含フッ素共重合体Dの重量平均分子量は20万であり、共重合組成は、TFEに基づく繰返し単位/Pに基づく繰返し単位=56/44（モル比）であった。また、バインダー組成物中のt-ブタノールは3.5質量%であった。

[0048]（製造例5）

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス鋼製の耐圧反応器の内部を脱気した後、該反応器に、1700gのイオン交換水、58gのリン酸水素二ナトリウム12水和物、1.0gの水酸化ナトリウム、9g

のラウリル硫酸ナトリウム、4.4 gの過硫酸アンモニウムを加えた。さらに、200 gのイオン交換水に0.4 gのEDTAおよび0.3 gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を、反応器に加えた。このときの反応器内の水性媒体のpHは9.5であった。

ついで、25℃で、TFE/P/フッ化ビニリデン=25/6/69（モル比）の単量体混合ガスを、反応器の内圧が2.50 MPa Gになるように圧入した。アンカー翼を300 rpmで回転させ、水酸化ナトリウムでpHを10.0に調整したロングリット6.9質量%水溶液（以下、ロングリット6.9質量%水溶液と記す。）を反応器に加え、重合反応を開始させた。以降、ロングリット6.9質量%水溶液を、高圧ポンプを用いて連続的に反応器に加えた。

重合の進行に伴い、反応器内の圧力が低下するので、反応器の内圧が2.49 MPa Gに降下した時点で、TFE/P/フッ化ビニリデン=39/26/35（モル比）の単量体混合ガスを自圧で圧入し、反応器の内圧を2.51 MPa Gまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器の内圧を2.49～2.51 MPa Gに保持し、重合反応を続けた。TFE/Pの単量体混合ガスの圧入量の総量が900 gとなった時点で、ロングリット6.9質量%水溶液の添加を停止し、反応器の内温を10℃まで冷却し、重合反応を停止し、含フッ素共重合体Eを含むラテックスであるバインダー組成物を得た。ロングリット6.9質量%水溶液の添加量は60 gであった。重合時間は8時間であった。バインダー組成物中の固形分は34質量%であり、含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒子径は100 nmであった。含フッ素共重合体Eの重量平均分子量は22万であり、共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位/フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位=39/26/35（モル比）であった。

[0049]（製造例6）

製造例5で得られたフッ素共重合体Eを含むラテックスに塩化カルシウムの1.5質量%水溶液を添加して、含フッ素共重合体Eのラテックスを凝集

し、含フッ素弾性共重合体Eを析出、ろ過し、回収した。ついで、含フッ素弾性共重合体Eをイオン交換水により洗浄し、100℃のオーブンで15時間乾燥させ、白色の含フッ素共重合体Eを得た。この含フッ素共重合体Eを含水率30ppmのN-メチルピロリドン溶液に溶解し、含フッ素共重合体Eの濃度を10質量%としたN-メチルピロリドン溶液を調製した。

[0050] (製造例7)

重合中の温度を15℃とした以外は製造例1と同様にして、含フッ素共重合体Fを含むラテックスであるバインダー組成物を得た。ロングリット2.5質量%水溶液の添加量は50gであった。重合時間は12時間であった。バインダー組成物中の固形分は32質量%であり、含フッ素共重合体からなるバインダーの微粒子の平均粒子径は200nmであった。含フッ素共重合体Fの重量平均分子量は33万であり、共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位=56/44(モル比)であった。

[0051] [実施例1]

カルボキシメチルセルロースナトリウムの2質量%水溶液10質量部に、平均粒子径8μmのLiCoO₂の95質量部、アセチレンブラックの5質量部を混合し、固形分濃度が70質量%となるように水を加えて攪拌したのち、製造例1で得られた含フッ素共重合体Aを含むバインダー組成物5質量部を加えて攪拌し、均一なスラリーを得た。得られたスラリーを表面を粗面化した厚さ15μmのアルミニウム箔(集電体)に、ドクターブレードで乾燥後の厚さが120μmとなるように塗布し、120℃の真空乾燥機に入れて乾燥したのち、室温下ロールプレスにて塗布層が110μmとなるように圧延し、次いで1.5cm×2.0cmに切り出し、正極1とした。評価結果を表1に示す。

[0052] [実施例2]

製造例1で得られた含フッ素共重合体Aを含むバインダー組成物に代わって、製造例2で得られた含フッ素共重合体Bを含むバインダー組成物を用いた以外は実施例1と同様にして、電極合剤の塗膜を有する正極2を得た。評

価結果を表 1 に示す。

[0053] [実施例 3]

製造例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物に代わって、製造例 3 で得られた含フッ素共重合体 C を含むバインダー組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電極合剤の塗膜を有する正極 3 を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0054] [実施例 4]

製造例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物に代わって、製造例 4 で得られた含フッ素共重合体 D を含むバインダー組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電極合剤の塗膜を有する正極 4 を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0055] [実施例 5]

製造例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物に代わって、製造例 5 で得られた含フッ素共重合体 E を含むバインダー組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電極合剤の塗膜を有する正極 5 を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0056] [実施例 6]

平均粒子径 $8\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 の 95 質量部、アセチレンブラックの 5 質量部を予備混合したものを混合物 6 とした、一方製造例 6 で得られた含フッ素共重合体 E を 10 質量%含有する N-メチルピロリドン溶液 20 質量部にメチルセロソルブの 10 質量部を加えて溶液 6 を調製した。溶液 6 に混合物 6 を加え、攪拌混合して混合物 6 の分散液 6 を得た。該分散液 6 を、表面を粗面化した厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）に、ドクターブレードで乾燥後の厚さが $120\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、 120°C の真空乾燥機に入れて乾燥したのち、室温下ロールプレスにて塗布層が $110\ \mu\text{m}$ となるように圧延し、次いで $1.5\ \text{cm} \times 2.0\ \text{cm}$ に切り出し、正極 6 とした。評価結果を表 1 に示す。

[0057] [比較例 1]

実施例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物に代わって、製造例 7 で得られた含フッ素共重合体 F を含むバインダー組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電極合剤の塗膜を有する正極 7 を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0058] [実施例 7]

カルボキシメチルセルロースナトリウムの 2 質量%水溶液 10 質量部に、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ のニードルコークスの 95 質量部を混合し、固形分濃度が 60 質量%となるように水を加えて攪拌し、さらに製造例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物 5 質量部を加えて攪拌し均一なスラリーを得た。得られたスラリーを表面を粗面化した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔（集電体）に、ドクターブレードで乾燥後の厚さが $120\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、 120°C の真空乾燥機に入れて乾燥したのち、室温下ロールプレスにて塗布層が $110\ \mu\text{m}$ となるように圧延し、次いで $1.5\ \text{cm} \times 2.0\ \text{cm}$ に切り出し、負極 1 とした。評価結果を表 1 に示す。

[0059] [実施例 8]

製造例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物に代わって、製造例 2 で得られた含フッ素共重合体 B を含むバインダー組成物を用いた以外は実施例 7 と同様にして、電極合剤の塗膜を有する負極 2 を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0060] [比較例 2]

製造例 1 で得られた含フッ素共重合体 A を含むバインダー組成物に代わって、製造例 7 で得られた含フッ素共重合体 F を含むバインダー組成物を用いた以外は実施例 7 と同様にして、電極合剤の塗膜を有する負極 3 を得た。評価結果を表 1 に示す。

[0061]

[表1]

実施例／比較例	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	比較例 1	比較例 2
電極	正極 1	正極 2	正極 3	正極 4	正極 5	正極 6	負極 1	負極 2	正極 7	負極 3
電極活物質	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	ニードル-クス	ニードル-クス	LiCoO ₂	ニードル-クス
含フッ素共重合体	A	B	C	D	E	E	A	B	F	F
組成 (4 F / P / V d F)	56/44/0	56/44/0	56/44/0	56/44/0	35/29/35	35/29/35	56/44/0	56/44/0	56/44/0	56/44/0
分子量	18万	13万	28万	20万	22万	22万	18万	13万	33万	33万
有機溶媒または水性分散媒	水	水	水	水/ t-ブタノール	水	NMP	水	水	水	水
密着性	剥離強度 (N)	0.25	0.30	0.2	0.21	0.18	0.30	0.35	0.10	0.10
耐電解液性	剥離時間 (分)	250	300	200	200	180	280	330	100	100
充放電特性	容量保持率 (%)	98	99	97	98	95	98	99	90	90

[0062] [実施例 9]

実施例 1 で作製した正極 1 を用いて、負極にリチウム金属箔を銅ネットに押しつけたものを用いて、多孔質ポリエチレンセパレーター（ $25\mu\text{m}$ ）を介在し、電解液 1 ML iPF6 のエチルメチルカーボネート-エチレンカーボネート（体積比 3 : 1）の非水系二次電池を作製した。続いて、温度 25°C において、 0.2C に相当する定電流で 4.5V （電圧はリチウムに対する電圧を表す）まで充電し、さらに充電上限電圧において電流値が 0.02C になるまで充電を行い、しかる後に 0.2C に相当する定電流で 3V まで放電するサイクルを行った。初回の放電容量に対して充放電サイクル 30 回目の放電容量を容量保持率として求めた。その結果、容量保持率は 92% であった。

[0063] [比較例 3]

比較例 1 で作製した正極 7 を用いて、実施例 9 と同様にして、容量保持率を求めた。その結果、容量保持率は 70% であった。

[0064] 本発明のバインダー組成物を用いた正極 1 は、 4.5V での高い充電電圧での充放電においても、高い容量保持率を有していることがわかる。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明のバインダー組成物は、非水系二次電池用電極合剤、非水系二次電池用電極、及び非水系二次電池の製造に使用できる。

なお、 2009 年 11 月 6 日に出願された日本特許出願 $2009-255030$ 号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位及びプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体からなるバインダーと有機溶媒とを含有する非水系二次電池用バインダー組成物であって、該含フッ素共重合体の重量平均分子量が10,000～300,000であることを特徴とする非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項2] 四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位及びプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体からなるバインダーと水性分散媒とを含有する非水系二次電池用バインダー組成物であって、該含フッ素共重合体の重量平均分子量が10,000～300,000であることを特徴とする非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記含フッ素共重合体からなるバインダーが水性分散媒に乳化又は分散している請求項2記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記含フッ素共重合体からなるバインダーが、平均粒子径が10～500nmの粒子である請求項3記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記含フッ素共重合体が、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく繰り返し単位とを有し、フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位を有しない含フッ素共重合体である請求項2～4のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記含フッ素共重合体が、四フッ化エチレンに基づく繰り返し単位およびプロピレンに基づく繰り返し単位のみからなる含フッ素共重合体である請求項2～5のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項7] 前記非水系二次電池用バインダー組成物がさらにアルコール類を含有し、該アルコール類の含有量が、バインダー組成物100質量部において1質量部未満である請求項2～6のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

- [請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載された非水系二次電池用バインダー組成物と電池活物質とを含有する非水系二次電池用電極合剤。
- [請求項9] 請求項 8 に記載された非水系二次電池用電極合剤を集電体に塗布して、有機溶媒または水性媒体を除去する非水系二次電池用電極の製造方法。
- [請求項10] 請求項 9 に記載の製造方法により得られた非水系二次電池用電極、セパレーターおよび電解液を有してなる非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01) i, H01M4/13(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

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-146871 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0014], [0018], [0024] to [0026], [0034], [0035], [0041], [0050] (Family: none)	1-10
A	JP 08-138652 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 May 1996 (31.05.1996), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2003-017065 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 January 2003 (17.01.2003), entire text (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December, 2010 (14.12.10)

Date of mailing of the international search report

28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/13

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X	JP 2009-146871 A (旭硝子株式会社) 2009.07.02, 【0014】、【0018】、【0024】 - 【0026】、【0034】、【0035】、【0041】、 【0050】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 08-138652 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996.05.31, 全文 (ファミリーなし)	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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

富士 美香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 2 7 1

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 2003-017065 A (松下電器産業株式会社) 2003. 01. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-10