

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5428126号  
(P5428126)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
CO 8 L 33/20 (2006.01)	CO 8 L 33/20

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-274239 (P2006-274239)
(22) 出願日	平成18年10月5日 (2006.10.5)
(65) 公開番号	特開2007-128871 (P2007-128871A)
(43) 公開日	平成19年5月24日 (2007.5.24)
審査請求日	平成21年10月1日 (2009.10.1)
(31) 優先権主張番号	特願2005-294881 (P2005-294881)
(32) 優先日	平成17年10月7日 (2005.10.7)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000004455 日立化成株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(74) 代理人	100114007 弁理士 平山 孝二
(74) 代理人	100111796 弁理士 服部 博信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物、これを用いた非水電解液系エネルギーデバイス電極及び非水電解液系エネルギーデバイス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アクリロニトリル由来の繰り返し単位を80質量%以上含むニトリル系重合体と、フッ化ビニリデン系重合体を含有し、前記ニトリル系重合体が、アクリロニトリル由来の繰り返し単位と、アクリル酸由来の繰り返し単位と、メトキシトリエチレングリコールアクリレート由来の繰り返し単位とを含有してなる、非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記アクリロニトリル由来の繰り返し単位1モルに対して、前記アクリル酸由来の繰り返し単位が0.01～0.2モル及び/又は前記メトキシトリエチレングリコールアクリレート由来の繰り返し単位が0.001～0.2モルである請求項1に記載の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

集電体と、該集電体の少なくとも1面に設けられた合剤層とを有し、該合剤層が、活物質及び/又は導電性フィラを含む請求項1又は2に記載の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物からなる、非水電解液系エネルギーデバイス電極。

## 【請求項 4】

請求項3記載の非水電解液系エネルギーデバイス電極を含む、非水電解液系エネルギーデバイス。

## 【請求項 5】

20

非水電解液系エネルギーデバイスが、リチウム電池である請求項4記載の非水電解液系エネルギーデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物、これを用いた非水電解液系エネルギーデバイス電極及び非水電解液系エネルギーデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ノート型パソコンや携帯電話、PDAといった携帯情報端末の電源として、高いエネルギー密度を有する非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウムイオン二次電池が広く使われている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池（以下、単に「リチウム電池」と記す）には、負極の活物質として、リチウムイオンの層間への挿入（リチウム層間化合物の形成）及び放出が可能な多層構造を有する炭素材料が用いられる。

また、正極の活物質としては、リチウム含有金属複合酸化物が主に用いられる。

【0004】

リチウム電池の電極は、これらの活物質とバインダ樹脂組成物及び溶媒（N-メチル-2-ピロリドン又は水など）を混練してスラリーを調製し、次いで、これを転写ロール等で集電体である金属箔の片面又は両面に塗布し、溶媒を乾燥除去して合剤層を形成後、ロールプレス機等で圧縮成形して作製される。

【0005】

上記バインダ樹脂組成物としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFという）が多用されている。

しかし、PVDFは、負極の集電体（銅箔）との接着性に乏しいため、PVDFを用いて負極を作製する場合、合剤層と集電体との界面の接着性を確保するには、負極活物質に対してPVDFを多量に配合しなければならず、リチウム電池の高容量化を妨げる要因となっている。

【0006】

また、PVDFは、リチウム電池の電解液（充放電に伴う正・負極間でのリチウムイオンの授受を媒介する液体）に対する耐膨潤性が必ずしも十分ではないことから、電解液によって合剤層中のPVDFが膨潤すると、合剤層と集電体との界面や合剤層中の活物質同士の接触がルーズになる。このため、電極の導電ネットワークが次第に崩壊し、リチウム電池が充放電サイクルを繰り返すと、経時的に容量低下を起こす一因となっていた。

【0007】

これらの問題の解決策として、特許文献1には、ガラス転移温度が0より高い（メタ）アクリロニトリル系重合体と、電極に柔軟性・可とう性を付与するゴム成分（ガラス転移温度が-80~0で、N-メチル-2-ピロリドン溶解性の良好な非フッ化ビニリデン系重合体）をブレンドしたバインダ樹脂組成物が開示されている。

【0008】

しかしながら、上記ゴム成分は、活物質表面を覆いやすく、電池の充放電反応を阻害しやすい懸念がある。

一方、特許文献2には、（メタ）アクリロニトリル系重合体と、フッ化ビニリデン系重合体をブレンドしたバインダ樹脂組成物が提案されているが、上記（メタ）アクリロニトリル系重合体は、ニトリル基の含有量が少ないので、電解液に対する充分な耐膨潤性が得られにくい。

また、特許文献1と同様、活物質表面を覆いやすく、電池の充放電反応を阻害しやすい問題があった。

【0009】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2003-282061号公報

【特許文献2】特開2003-317722号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、電極の集電体、特に負極の集電体との接着性及び電解液に対する耐膨潤性に優れ、なおかつ、電極の柔軟性・可とう性が良好な非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物（以下、単に「バインダ樹脂組成物」ということがある）を提供するものである。

また、本発明は、前記のバインダ樹脂組成物を用いることにより、高容量で、なおかつ、充放電サイクルにおける容量低下が小さい充放電特性に優れた非水電解液系エネルギーデバイス、特にリチウム電池の電極及びリチウム電池を提供するものである。 10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ニトリル基の含有量が多いニトリル系重合体と、電極の柔軟性・可とう性を補うフッ化ビニリデン系重合体のブレンド物を、非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物とすることにより、電解液に対する耐膨潤性及び電極の集電体との接着性に優れ、なおかつ、電極の柔軟性・可とう性が良好となることを見出した。

【0012】

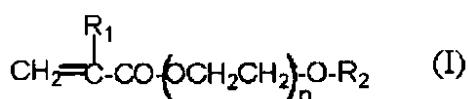
本発明は、ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位を80質量%以上含むニトリル系重合体と、フッ化ビニリデン系重合体を含有してなる非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物に関する。 20

また、本発明は、前記ニトリル基含有单量体が、アクリロニトリルである前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物に関する。

また、本発明は、前記ニトリル系重合体が、ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位と、カルボキシル基含有单量体由来の繰り返し単位、及び／又は式(I) 30

【0013】

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>はH又は1価の炭化水素基、nは1～50の整数である)で表される单量体由来の繰り返し単位とを含有してなる前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、前記カルボキシル基含有单量体が、アクリル酸である前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物に関する。

また、本発明は、前記式(I)で表される单量体がメトキシトリエチレングリコールアクリレートである前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物に関する。 40

また、本発明は、前記ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位1モルに対して、前記カルボキシル基含有单量体由来の繰り返し単位が0.01～0.2モル及び／又は前記式(I)で表される单量体由来の繰り返し単位が0.001～0.2モルである前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、集電体と、該集電体の少なくとも1面に設けられた合剤層とを有し、該合剤層が、活物質及び／又は導電性フィラを含む前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極用バインダ樹脂組成物からなる、非水電解液系エネルギーデバイス電極に関する。

また、本発明は、前記の非水電解液系エネルギーデバイス電極を含む、非水電解液系工 50

エネルギーデバイスに関する。

さらに、本発明は、非水電解液系エネルギーデバイスが、リチウム電池である前記の非水電解液系エネルギーデバイスに関する。

#### 【発明の効果】

##### 【0016】

本発明の非水電解液系エネルギーデバイス用バインダ樹脂組成物は、集電体に対する接着性及び電解液に対する耐膨潤性に優れたニトリル基の含有量が多いニトリル系重合体と、電極の柔軟性・可とう性を補うフッ化ビニリデン系重合体のブレンド物からなっているので、負極の集電体との接着性及び電解液に対する耐膨潤性に優れ、なおかつ、電極の柔軟性・可とう性が良好である。このため、本発明のバインダ樹脂組成物を用いて作製される電極を使用した非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウム電池は、高容量で、なおかつ、充放電サイクルにおける容量低下が小さい。10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0017】

###### (1) 非水電解液系エネルギーデバイス用バインダ樹脂組成物

本発明の非水電解液系エネルギーデバイス用バインダ樹脂組成物は、ニトリル基含有単量体由来の繰り返し単位を80質量%以上含むニトリル系重合体と、フッ化ビニリデン系重合体を含むことを特徴とする。

##### 【0018】

###### (1-1) ニトリル系重合体

本発明におけるニトリル系重合体としては、電解液に対する耐膨潤性等の点から、ニトリル基含有単量体由来の繰り返し単位を、ニトリル系重合体に含まれる全繰り返し単位100質量%に対して、80質量%以上含むものであれば、特に制限はなく、ニトリル基含有単量体の単独重合体をはじめ、20質量%以下の割合で他の単量体由来の繰り返し単位を含む共重合体が挙げられる。例えば、ニトリル系重合体に含まれる全繰り返し単位の質量を100とする場合、ニトリル基含有単量体由来の繰り返し単位／他の単量体由来の繰り返し単位の質量比は、80／20～100／0、好ましくは、85／15～99／1、より好ましくは、90／10～95／5であることが適当である。20

##### 【0019】

###### (1-1-1) ニトリル基含有単量体

本発明に用いられるニトリル基含有単量体としては、特に制限はないが、例えば、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルのようなアクリル系ニトリル基含有単量体、-シアノアクリレート及びジシアノビニリデンのようなシアン系ニトリル基含有単量体、フマロニトリルのようなフマル系ニトリル基含有単量体などが挙げられる。これらの中では、重合のし易さ、コストパフォーマンス、電極の柔軟性・可とう性等の点で、アクリロニトリルが好ましい。

##### 【0020】

これらのニトリル基含有単量体は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

本発明のニトリル基含有単量体としてアクリロニトリルとメタクリロニトリルとを使用する場合、ニトリル基含有単量体の全量に対して、アクリロニトリルを、例えば、5～95質量%、好ましくは、50～95質量%含むことが適当である。40

##### 【0021】

###### (1-1-2) 他の単量体

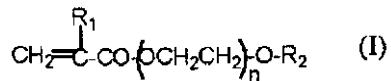
本発明における他の単量体としては、ニトリル基を含まない単量体であれば特に制限はないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート等の短鎖(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5)の(メタ)アクリル酸エステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、マレイン酸イミド、フェニルマレイミド、(メタ)アクリルアミド、スチレン、-メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アリルスルホン酸ナトリウム、(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、50

- アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸及びその塩などの単量体が挙げられる。

特に、本発明における他の単量体としては、ニトリル基を含まないカルボキシル基含有単量体及び式(I)で表される単量体が好ましく用いられる。

【0022】

【化2】



(式中、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>はH又は1価の炭化水素基、nは1~50の整数である)

10

これらの中では、電極の柔軟性・可とう性の向上等の点で式(I)で表される単量体が好ましく、電極の集電体との接着性の向上等の点でカルボキシル基含有単量体が好ましい。

これらの他の単量体は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。他の単量体として上記カルボキシル基含有単量体及び式(I)で表される単量体を組み合わせて使用するときは、例えば、他の単量体由来の繰り返し単位全体の質量を100とする場合、カルボキシル基含有単量体由来の繰り返し単位/式(I)で表される単量体由来の繰り返し単位の質量比は、99/1~1/99、好ましくは、80/20~20/80、より好ましくは、50/50であることが適当である。

20

本発明に用いられるカルボキシル基含有単量体としては、ニトリル基を含まないものであれば特に制限はないが、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸のようなアクリル系カルボキシル基含有単量体、クロトン酸のようなクロトン系カルボキシル基含有単量体、マレイン酸及びその無水物のようなマレイン系カルボキシル基含有単量体、イタコン酸及びその無水物のようなイタコン系カルボキシル基含有単量体、シトラコン酸及びその無水物のようなシトラコン系カルボキシル基含有単量体などが挙げられる。これらの中では、重合のし易さ、コストパフォーマンス、電極の柔軟性・可とう性等の点で、アクリル酸が好ましい。

【0023】

これらのカルボキシル基含有単量体は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。

30

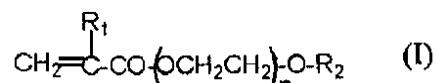
本発明のカルボキシル基含有単量体としてアクリル酸とメタクリル酸とを使用する場合、カルボキシル基含有単量体の全量に対して、アクリル酸を、例えば、5~95質量%、好ましくは、50~95質量%含むことが適当である。

【0024】

本発明における式(I)で表される単量体としては、ニトリル基及びカルボキシル基を含まないものであれば、特に限定されない。

【0025】

【化3】



40

ここで、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>である。nは1~50、好ましくは、2~30、より好ましくは2~10の整数である。R<sub>2</sub>は、H又はニトリル基及びカルボキシル基を含まない1価の炭化水素基であり、例えば、炭素数1~50、好ましくは炭素数1~25、より好ましくは炭素数1~12である1価の炭化水素基であることが適当である。炭素数が上記の範囲であれば、電解液に対する十分な耐膨潤性を得ることができる。ここで、炭化水素基としては、例えば、アルキル基、フェニル基が適当である。R<sub>2</sub>は、特に、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基であることが適当である。このアルキル基は、直鎖あるいは分岐鎖であってもよい。また、このアルキル基やフェニル基は、一部フッ素、塩素、臭素、

50

ヨウ素等のハロゲンや、窒素、リン、芳香環、炭素数3～10のシクロアルカン等で置換されていてもよい。

### 【0026】

具体的には、例えば市販の、エトキシジエチレングリコールアクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレートEC-A）、メトキシトリエチレングリコールアクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレートMTG-A、新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルAM-30G）、メトキシポリ（n=9）エチレングリコールアクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレート130-A、新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルAM-90G）、メトキシポリ（n=13）エチレングリコールアクリレート（商品名：NKエステルAM-130G）、メトキシポリ（n=23）エチレングリコールアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルAM-230G）、オクトキシポリ（n=18）エチレングリコールアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルA-OOC-18E）、フェノキシジエチレングリコールアクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレートP-200A、新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルAMP-20GY）、フェノキシポリ（n=6）エチレングリコールアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルAMP-60G）、ノニルフェノールEO付加物（n=4）アクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレートNP-4EA）、ノニルフェノールEO付加物（n=8）アクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレートNP-8EA）、メトキシジエチレングリコールメタクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトエステルMC、新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルM-20G）、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトエステルMTG）、メトキシポリ（n=9）エチレングリコールメタクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトエステル130MA、新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルM-90G）、メトキシポリ（n=23）エチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名：NKエステルM-230G）、メトキシポリ（n=30）エチレングリコールメタクリレート（共栄社化学（株）製、商品名：ライトエステル041MA）などが挙げられる。これらの中では、アクリロニトリルと共に重合させる場合の反応性等の点から、メトキシトリエチレングリコールアクリレート（一般式（I）のR<sub>1</sub>がH、R<sub>2</sub>がCH<sub>3</sub>、nが3）がより好ましい。これらの一般式（I）で表される単量体は、単独又は二種類以上組み合わせて用いることができる。

### 【0027】

#### （1-1-3）各単量体繰り返し単位の含有量

二トリル基含有単量体由来の繰り返し単位と、カルボキシル基含有単量体由来の繰り返し単位と、式（I）で表される単量体由来の繰り返し単位とのモル比は、例えば、二トリル基含有単量体由来の繰り返し単位1モルに対して、カルボキシル基含有単量体由来の繰り返し単位が存在するときは、この単位が0.01～0.2モル、好ましくは0.02～0.1、より好ましくは、0.03～0.06モルであり、式（I）で表される単量体由来の繰り返し単位が存在するときは、この単位が0.001～0.2モル、好ましくは0.003～0.05モル、より好ましくは0.005～0.02モルである。

カルボキシル基含有単量体由来の繰り返し単位が0.01～0.2モル、式（I）で表される単量体由来の繰り返し単位が0.001～0.2モルであれば、電解液に対する耐膨潤性を維持した状態で、電極の柔軟性・可とう性の向上並びに集電体、特に銅箔を用いた負極集電体との接着性の向上を図ることができる。

### 【0028】

#### （1-2）フッ化ビニリデン系重合体

本発明におけるフッ化ビニリデン系重合体としては、特に制限はないが、フッ化ビニリデン系重合体に含まれる全繰り返し単位100質量%に対し、フッ化ビニリデン由来の繰り返し単位を80質量%以上含むものが好ましい。例えば、フッ化ビニリデンの単独重合体をはじめ、20質量%以下の割合でエチレン、プロピレン、フッ化ビニル、トリフルオロ

10

20

30

40

50

エチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、不飽和二塩基酸モノエステル、ビニレンカーボネート等の、フッ化ビニリデン以外の単量体由来の繰り返し単位を含む共重合体が挙げられる。これらの共重合を構成する繰り返し単位は、二種類以上を組み合わせて用いることができる。例えば、フッ化ビニリデン系重合体に含まれる全繰り返し単位の質量を100とする場合、フッ化ビニリデン由来の繰り返し単位 / フッ化ビニリデン以外の単量体由来の繰り返し単位の質量比は、80 / 20 ~ 100 / 0、好ましくは、85 / 15 ~ 99 / 1、より好ましくは、90 / 10 ~ 95 / 5 であることが適当である。

## 【0029】

10

## (1-3) ニトリル系重合体とフッ化ビニリデン系重合体のブレンド比

本発明の非水電解液系エネルギーデバイス用バインダ樹脂組成物におけるニトリル系重合体とフッ化ビニリデン系重合体のブレンド比は、特に制約はないが、例えば、質量比でニトリル系重合体 / フッ化ビニリデン系重合体が5 / 95 ~ 95 / 5、好ましくは20 / 80 ~ 90 / 10、より好ましくは40 / 60 ~ 80 / 20 であることが適当である。

## 【0030】

## (2) 非水電解液系エネルギーデバイス用バインダ樹脂組成物の調製法

## (2-1) バインダ樹脂組成物の形態

本発明のバインダ樹脂組成物は、通常、ニトリル系重合体とフッ化ビニリデン系重合体を個別に、あるいは両方一緒に、溶媒に溶解したワニスの形態で使用される。ワニス状のバインダ樹脂組成物の調製に用いる溶媒としては、特に制限はないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、N,N-ジメチルエチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等のウレア類、-ブチロラクトン、-カブロラクトン等のラクトン類、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート等のエステル類、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、スルホラン等のスルホン類、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類、水などが挙げられる。

20

## 【0031】

これらの溶媒の中では、本発明のバインダ樹脂組成物を構成する重合体に対する溶解性等の点で、アミド類、ウレア類あるいはラクトン類又はそれを含む混合溶媒が好ましく、これらの中でもN-メチル-2-ピロリドン又はそれを含む混合溶媒がより好ましい。これらの溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

## 【0032】

30

上記溶媒の使用量は、常温でバインダ樹脂組成物を構成する重合体が溶解状態を保てる必要最低限の量以上であれば、特に制限はないが、後の非水電解液系エネルギーデバイスの電極作製におけるスラリー調製工程で、通常、溶媒を加えながら粘度調節を行うため、必要以上に希釈し過ぎない任意の量とすることが好ましい。

40

## 【0033】

## (2-2) その他の添加剤

本発明のバインダ樹脂組成物には、必要に応じて他の材料、例えば、電解液に対する耐膨潤性を補完するための架橋成分、電極の柔軟性・可とう性を補完するためのゴム成分、スラリーの電極塗工性を向上させるための増粘剤、沈降防止剤、消泡剤、レベリング剤といった各種添加剤などを配合することもできる。これらの添加剤は、例えば、本発明のバインダ樹脂組成物全体の乾燥質量に対して、0.01 ~ 100質量%、好ましくは、0.1 ~ 30質量% であることが適当である。

## 【0034】

50

(3) 本発明のバインダ樹脂組成物の用途

本発明のバインダ樹脂組成物は、エネルギーデバイス、特に非水電解液系のエネルギーデバイスに好適に利用される。

非水電解液系エネルギーデバイスとは、水以外の電解液を用いる蓄電又は発電デバイス(装置)を言う。非水電解液系エネルギーデバイスとしては、例えば、リチウム電池、電気二重層キャパシタ、太陽電池等があげられる。

**【0035】**

本発明のバインダ樹脂組成物は、水以外の有機溶媒のような非水電解液に対する耐膨潤性が高い。従って、特にリチウム電池の電極において好ましく使用される。

なお、本発明のバインダ樹脂組成物は、非水電解液系エネルギーデバイスのみならず、塗料、接着剤、硬化剤、印刷インキ、ソルダレジスト、研磨剤、電子部品の封止剤、半導体の表面保護膜や層間絶縁膜、電気絶縁用ワニス、バイオマテリアル等の各種コーティングレジンや成形材料、纖維などに幅広く利用できる。

以下、非水電解液系エネルギーデバイス用電極及びこの電極を用いたリチウム電池を例にとって説明する。

**【0036】**

**(a) 非水電解液系エネルギーデバイス用電極**

本発明の非水電解液系エネルギーデバイス用電極は、集電体と、該集電体の少なくとも1面に設けられた合剤層を有するものである。本発明のバインダ樹脂組成物は、この合剤層を構成する材料として使用され得る。

**【0037】**

**(a - 1) 集電体**

本発明における集電体は、導電性を有する物質であればよく、例えば、金属が使用できる。具体的な金属としては、アルミニウム、銅及びニッケル等が使用できる。

さらに、集電体の形状は、特に限定はないが、非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウム電池の高エネルギー密度化という点から、薄膜状が好ましい。集電体の厚みは、例えば、5~30 μm、好ましくは、8~25 μmである。

**【0038】**

**(a - 2) 合剤層**

本発明における合剤層は、活物質及び/又は導電性フィラ等を含む上記バインダ樹脂組成物からなる。合剤層は、例えば、本発明のバインダ樹脂組成物と、活物質及び/又は導電性フィラとを溶媒に溶解してスラリーを調製し、このスラリーを前記集電体に塗布し、溶媒を乾燥除去することによって得られる。

**【0039】**

**(a - 2 - 1) 活物質**

本発明で使用される活物質は、例えば、非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウム電池の充放電により可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものであれば特に制限はない。

しかしながら、正極は、充電時にリチウムイオンを放出し、放電時にリチウムイオンを受け取るという機能を有する一方、負極は、充電時にリチウムイオンを受け取り、放電時にリチウムイオンを放出するという正極とは逆の機能を有するので、正極及び負極で使用される活物質は、通常、それぞれの有する機能にあわせて、異なる材料が使用される。

**【0040】**

負極活物質としては、例えば、黒鉛、非晶質炭素、炭素纖維、コークス、活性炭等の炭素材料が好ましく、このような炭素材料とシリコン、すず、銀等の金属又はこれらの酸化物との複合物なども使用できる。

一方、正極活物質としては、例えば、リチウム及び鉄、コバルト、ニッケル、マンガンから選ばれる1種類以上の金属を少なくとも含有するリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム等が挙げられる。これらの活物質は単独で又は二種以上組

10

20

30

40

50

み合わせて用いられる。

活物質の平均粒径（レーザー回析式粒度分布測定装置（例えば、（株）島津製作所製SALD-3000J）で得られる粒度分布の累積50%粒径(D50)の値）は、例えば1μm～100μm、好ましくは、5～50μmである。

#### 【0041】

##### (a - 2 - 2) 導電性フィラ

導電性フィラは、電極の合剤層における電子の伝導性を向上するために使用される。本発明で使用される導電性フィラとしては、特に制限はないが、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック等が挙げられ、通常、正極側において、導電助剤として使用される。これらの導電性フィラは、単独又は二種類以上組み合わせて使用してもよい。

導電性フィラの平均一次粒径（電子顕微鏡により観察した際の平均値）は、例えば、1～200nm、好ましくは、10～100nmである。

#### 【0042】

##### (a - 2 - 3) 溶媒

合剤層の形成に用いられる溶媒としては、特に制限はなく、バインダ樹脂組成物を均一に溶解または分散できる溶媒であればよい。

このような溶媒としては、バインダ樹脂組成物を溶解してワニスを調製する際に用いられる溶媒がそのまま使用される。例えば、水、有機溶媒等の種々の溶媒を使用することができる。これらのうちでは、アミド類、ウレア類あるいはラクトン類又はそれを含む混合溶媒が好ましく、これらの中でもN-メチル-2-ピロリドン又はそれを含む混合溶媒がより好ましい。

これらの溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いてよい。

#### 【0043】

##### (a - 3) 電極の製法

本発明の非水電解液系エネルギーデバイス用電極は、特に制限なく公知の電極の製造方法を利用して製造することができる。例えば、上記バインダ樹脂組成物、溶媒及び活物質及び/又は導電性フィラ等を含むスラリーを集電体の少なくとも1面に塗布し、次いで溶媒を乾燥除去し、必要に応じて圧延して集電体表面に合剤層を形成することにより製造することができる。

#### 【0044】

ここで、塗布は、例えば、マイクロアプリケーター、コンマコーター等を用いて行うことができる。塗布は、対向する電極において、単位面積あたりの負極/正極理論容量比が1以上、好ましくは、1～1.1、より好ましくは、1～1.05になるように行なうことが適当である。ここで、「単位面積あたりの負極/正極理論容量比」は、下記式：  

$$[(\text{負極理論容量mA/g}) \times (\text{負極塗布量g/cm}^2)] \div [(\text{正極理論容量mA/g}) \times (\text{正極塗布量g/cm}^2)]$$

から求めることができる。単位面積あたりの負極/正極理論容量比が1以上であれば、最初の充電で負極に取り込まれたまま放電で放出されないLiイオンをおさなうことができる。

スラリーの塗布量は、例えば、合剤層の乾燥質量が、例えば、2～30mg/cm<sup>2</sup>、好ましくは8～15mg/cm<sup>2</sup>となる量である。溶媒の除去は、例えば50～150、好ましくは、80～120で、1～20分間、好ましくは、3～10分間乾燥することによって行われる。

#### 【0045】

圧延は、例えばロールプレス機を用いて行われ、合剤層のかさ密度が、負極の合剤層の場合、例えば、1～2g/cm<sup>3</sup>、好ましくは、1.2～1.8g/cm<sup>3</sup>となるように、正極の合剤層の場合、例えば、2～5g/cm<sup>3</sup>、好ましくは、3～4g/cm<sup>3</sup>となるようにプレスされる。さらに、電極内の残留溶媒、吸着水の除去等のため、例えば、100～150で1～20時間真空乾燥してもよい。

#### 【0046】

##### (b) リチウム電池

10

20

30

40

50

本発明の非水電解液系エネルギーデバイス用電極は、さらに電解液と組み合わせることにより、非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウム電池を製造することができる。

#### 【0047】

##### (b-1) 電解液

本発明で使用する電解液としては、例えば、非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウム電池としての機能を發揮させるものであれば特に制限はない。

電解液としては、水以外の電解液、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類、-ブチロラクトン等のラクトン類、トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン等のオキソラン類、アセトニトリル、ニトロメタン、N-メチル-2-ピロリドン等の含窒素類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル等のエステル類、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、スルホラン等のスルホン類、3-メチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類、1,3-プロパンスルトン、4-ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン類などの有機溶媒に、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiI、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Bなどの電解質を溶解した溶液などが挙げられる。これらの中では、カーボネート類にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液が好ましい。電解液は、例えば上記有機溶媒と電解質を、それぞれ単独で又は二種類以上組み合わせて調製し、用いられる。

#### 【0048】

##### (b-2) リチウム電池の製法

本発明の非水電解液系エネルギーデバイスであるリチウム電池の製造方法については特に制約はないが、いずれも公知の方法を利用できる。例えば、まず、正極と負極の2つの電極を、ポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを介して捲回する。このとき、各電極は、合剤層側が電解液と接するように配置する。

得られたスパイラル状の捲回群を電池缶に挿入し、予め負極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池缶底に溶接する。得られた電池缶に電解液を注入し、さらに予め正極の集電体に溶接しておいたタブ端子を電池の蓋に溶接し、蓋を絶縁性のガスケットを介して電池缶の上部に配置し、蓋と電池缶とが接した部分をかしめて密閉することによって電池を得る。

#### 【実施例】

#### 【0049】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

<バインダ樹脂組成物の調製>

合成例1

##### [ニトリル系重合体1]

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した3リットルのセパラブルフラスコに、精製水1804gを仕込み、窒素ガス通気量200ml/分の条件下、攪拌しながら、74まで昇温した後、窒素ガスの通気を止めた。

#### 【0050】

次いで、重合開始剤の過硫酸アンモニウム0.968gを精製水76gに溶かした水溶液を添加し、直ちに、ニトリル基含有单量体のアクリロニトリル183.8g、カルボキシル基含有单量体のアクリル酸9.7g(アクリロニトリル1モルに対して0.039モルの割合)及び式(I)で表される单量体のメトキシトリエチレングリコールアクリレー

10

20

20

30

40

50

ト（新中村化学工業（株）製、商品名：N K エステル A M - 3 0 G ) 6 . 5 g (アクリロニトリル 1 モルに対して 0 . 0 0 8 5 モルの割合) の混合液を、系の温度を 7 4 ± 2 に保ちながら、2 時間かけて滴下した。

#### 【 0 0 5 1 】

同温度で 1 時間反応を進めた後、懸濁した反応系に、過硫酸アンモニウム 1 . 9 3 5 g を精製水 1 3 g に溶かした水溶液を追加添加し、同温度で更に 1 時間反応を進めた。

続いて、9 0 まで昇温し、系の温度を 9 0 ± 2 に保ちながら、1 時間反応を進めた後、過硫酸アンモニウム 0 . 9 6 8 g を精製水 8 g に溶かした水溶液を追加添加し、同温度で更に 1 時間反応を進めた。

#### 【 0 0 5 2 】

その後、1 時間かけて 4 0 まで冷却した後、攪拌を止めて一晩室温で放冷し、本発明におけるニトリル系重合体が沈殿した反応液を得た。この反応液を吸引ろ過し、回収した湿潤状態の沈殿を精製水 1 8 0 0 g で 3 回洗浄した後、8 0 で 1 0 時間真空乾燥して、単離・精製し、ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位を 8 0 重量 % 以上含むニトリル系重合体 1 (ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位：9 2 質量 %) の精製粉末を得た。

#### 【 0 0 5 3 】

#### 合成例 2

##### 〔ニトリル系重合体 2〕

ニトリル基含有单量体のアクリロニトリルを 1 5 0 . 0 g 、カルボキシル基含有单量体のアクリル酸を 2 5 . 0 g (アクリロニトリル 1 モルに対して 0 . 1 2 3 モルの割合) 及び式 (I) で表される单量体のメトキシトリエチレングリコールアクリレートを 2 5 . 0 g (アクリロニトリル 1 モルに対して 0 . 0 4 1 モルの割合) 使用する以外は、合成例 1 と同様にして、ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位の含有量が 8 0 質量 % 未満のニトリル系重合体 2 (ニトリル基含有单量体由来の繰り返し単位：7 5 質量 %) の精製粉末を得た。

#### 【 0 0 5 4 】

#### 比較例 1

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した 3 リットルのセパラブルフラスコに合成例 1 で得られたニトリル系重合体 1 の精製粉末 1 0 0 g 、N - メチル - 2 - ピロリドン (以下、N M P という) 1 5 6 7 g を仕込み、極微量 (5 m l / 分以下) の窒素ガス通気下、攪拌しながら 7 0 に昇温した。同温度で 6 時間保持して、ニトリル系重合体を N M P に溶解させた後、常温まで冷却し、ニトリル系重合体 1 のワニス (樹脂分 6 質量 %) を調製した。

#### 【 0 0 5 5 】

#### 実施例 1

比較例 1 で調製したニトリル系重合体 1 のワニス (樹脂分 6 質量 %) 1 0 0 0 g に、フッ化ビニリデン系重合体として P V D F のワニス (呉羽化学工業（株）製、商品名：K F 9 1 3 0 、N M P 溶液、樹脂分 1 3 質量 %) 4 6 2 g を加えてブレンド [ニトリル系重合体 / フッ化ビニリデン系重合体 = 5 0 / 5 0 (質量比)] し、本発明のバインダ樹脂組成物のワニスを調製した。

#### 【 0 0 5 6 】

#### 比較例 2

ニトリル系重合体 1 の精製粉末の代わりに、合成例 2 で得られたニトリル系重合体 2 の精製粉末 1 0 0 g を使用する以外は、比較例 1 と同様にして、ニトリル系重合体 2 のワニス (樹脂分 6 質量 %) を調製した。

#### 【 0 0 5 7 】

#### 比較例 3

ニトリル系重合体 1 のワニスの代わりに、比較例 2 で調製したニトリル系重合体 2 のワニス (樹脂分 6 質量 %) 1 0 0 0 g を使用する以外は、実施例 1 と同様にして、ブレンドワ

10

20

30

40

50

ニスを調製した。

**比較例 4**

実施例 1 で用いた P V D F のワニスを用意した。

**【 0 0 5 8 】**

実施例 1 及び比較例 1 ~ 4 で得られた重合体の組成は以下の通りである。

表 A

	ニトリル系重合体 <sup>*1)</sup>			フッ化ビニリデン系重合体 <sup>*2)</sup>
	ニトリル基含有単量体由来繰り返し単位	カルボキシル基含有単量体由来繰り返し単位	式(I)で表される単量体由来繰り返し単位	
比較例 1	92	5	3	0
実施例 1	92	5	3	50
比較例 2	75	12.5	12.5	0
比較例 3	75	12.5	12.5	50
比較例 4	—	—	—	100

\* 1 ) ニトリル系重合体の単位は、ニトリル系重合体に含まれる全繰り返し単位を100質量%とした場合の質量%である

\* 2 ) フッ化ビニリデン系重合体の単位は、ニトリル系重合体 + フッ化ビニリデン系重合体を100質量%とした場合の質量%である

**【 0 0 5 9 】**

<バインダ樹脂組成物の評価>

( 1 ) 電解液に対する耐膨潤性

実施例 1 、比較例 1 ~ 4 の各ワニスを、ポリエチレンテレフタレート(以下、P E T という)シートにキャストし、100 のホットプレート上で5時間乾燥した。その後、乾燥した残部をP E T シートから剥がして、120 の真空乾燥機で5時間真空熱処理し、樹脂フィルムを得た。

次いで、得られたフィルムを1.5 cm角で4枚切り出し、アルゴンガス充填雰囲気下のグローブボックス中に移して乾燥質量を測定した後、電解液(キシダ化学(株)製、1 Mの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解したエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの等体積混合溶液、以下同様)に2つの条件下(23で24時間、50で24時間)で浸漬した。

**【 0 0 6 0 】**

その後、フィルムを電解液から引き上げ、乾燥タオルペーパーで表面に付着した電解液を拭きとり、直ちに質量を測定した。電解液に対する耐膨潤性は、下式から算出した膨潤度で評価した。

**【 0 0 6 1 】**

$$\text{膨潤度(質量\%)} = [(\text{浸漬後の質量} - \text{浸漬前の乾燥質量}) / \text{浸漬前の乾燥質量}] \times 100$$

膨潤度が小さい程、電解液に対する耐膨潤性に優れると判断できる。

**【 0 0 6 2 】**

( 2 ) 負極集電体との接着性、電極の柔軟性・可とう性

実施例 1 、比較例 1 ~ 4 の各ワニスと、負極活物質(日立化成工業(株)製、商品名:M A G 、塊状人造黒鉛、平均粒径20 μm、比表面積4 m<sup>2</sup>/g)を、固形分換算(前記ワニス中の樹脂分と負極活物質との合計を固形分100質量部とする)で前記ワニス中の樹脂分が3.6質量部、負極活物質が96.4質量部となるように配合した後、N M P を全固形分が45.5質量%となるように加えて混練し、スラリーを調製した。

**【 0 0 6 3 】**

次いで、得られた各スラリーを合剤層の乾燥質量がそれぞれ7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11 mg/cm<sup>2</sup>となるように負極集電体(日立電線(株)

10

20

30

40

50

) 製、圧延銅箔、厚み 10 μm、 $200 \times 100 \text{ mm}$  の片側表面にマイクロアプリケーターで均一に塗布した。

続いて、塗工物を、90 の熱風乾燥機で1時間乾燥して合剤層を形成した後、長さ 10 cm × 幅 2 cm の寸法で短冊状に切り出した。負極集電体との接着性は、上記短冊状の試験片(合剤層の乾燥質量 7 mg / cm<sup>2</sup>)について、両端を合剤層形成面を外側にして合わせたときに、合剤層が負極集電体から剥がれない場合を良好、剥がれる場合を不良と評価した。

#### 【0064】

一方、電極の柔軟性・可とう性は、上記短冊状の試験片(合剤層の乾燥質量がそれぞれ 7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11 mg / cm<sup>2</sup>)について、合剤層の乾燥質量が少ない試験片から順に、試験片の両端を合剤層形成面を外側にして合わせ、かつ、試験片の中心から両端に向かって各 1 cm 離れた部分を、集電体の面が接するように挟持した際、合剤層にひび割れ等の外観不良が発生するときの試験片の合剤層乾燥質量で評価した。試験片の合剤層乾燥質量が大きい程、電極の柔軟性・可とう性に優れると判断できる。10

#### 【0065】

##### (3) リチウム電池の初回充放電特性

初回充放電特性は、初回充放電時の放電容量、不可逆容量及び充放電効率から判断されるリチウム電池の充放電特性の指針である。初回充放電時の放電容量は、作製された電池の容量の指針となり、初回充放電時の放電容量が大きいほど、容量の大きな電池であるといえる。20

#### 【0066】

初回充放電時の不可逆容量は、[初回充電容量 - 初回放電容量]から求められ、一般に初回充電時の不可逆容量が小さいほど充放電サイクルを繰り返しても容量低下が起こり難く優れた電池であると判断される。

また、初回充放電時の充放電効率は、次式から求められる。

#### 【0067】

$$\text{充放電効率 (\%)} = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$$

初回充放電時の充放電効率が大きいほど、充放電サイクルを繰り返しても容量低下が起こり難く優れた電池であると判断される。30

#### 【0068】

上記(2)における、実施例1と比較例3のバインダ樹脂組成物のワニスを用いて調製したスラリーを、それぞれ、合剤層の乾燥質量がそれぞれ 12.5 mg / cm<sup>2</sup>となるよう負極集電体(日立電線(株)製、圧延銅箔、厚み 14 μm、 $200 \times 100 \text{ mm}$ )の片側表面にマイクロアプリケーターで均一に塗布した。

#### 【0069】

次いで、塗工物を、90 の熱風乾燥機で1時間乾燥して合剤層を形成した後、ロールプレス機で合剤層のかさ密度が 1.5 g / cm<sup>3</sup>となるように圧縮成形した。続いて、これを 120 の真空乾燥機で5時間真空熱処理し、作用極を準備した。

これとは別に、表面を軽く磨いた厚さ 1 mm の金属リチウム(三井金属工業(株)製)を対極として準備した。40

#### 【0070】

また、作用極と対極とを分離するための絶縁体として、セパレーター(東燃タピルス(株)製、微細孔ポリオレフィン、厚み 25 μm、以下同様)を電解液でしめらせたものを準備した。アルゴンガス充填雰囲気下のグローブボックス中で、上記作用極と対極を、セパレーター - 対極 - セパレーター - 作用極 - セパレーターの順に積層し、積層体を得た。

得られた積層体の上面及び下面にステンレス製の治具を取り付けて積層体が剥離しないように固定した後、ガラス製の容器に入れて密閉構造の単極セルを作製した。

#### 【0071】

この単極セルについて、充放電装置(東洋システム(株)製、TOSCAT 3100)50

を用い、アルゴンガス充填雰囲気下のグローブボックス中、23℃、充電電流0.5mA (0.28mA/cm<sup>2</sup>)で0Vまで定電流充電を行った。

なお、この定電流充電は、対極がリチウム金属であるので、電位の関係上、作用極が正極になるため、正確には放電である。

#### 【0072】

しかし、ここでは、作用極の黒鉛へのリチウムイオンの挿入反応を“充電”と定義する。電圧が0Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が0.02mAに減衰するまで充電を続けた後、放電電流0.5mAで放電終止電圧1.5Vに達するまで定電流放電を行った。このときの黒鉛1g当たりの充電容量と放電容量を測定し、さらに不可逆容量及び充放電効率を算出し、単極セルの初回充放電特性を評価した。

10

#### 【0073】

放電容量が、345mAh/g以上、好ましくは、350mAh/g以上であり、不可逆容量が、35mAh/g以下、好ましくは、30mAh/g以下であり、充放電効率が、90%以上、好ましくは、92%以上であれば、単極セルの初回充放電特性は良好と評価される。

上記各ワニスの諸特性の評価結果を表1に示す。

#### 【0074】

##### 【表1】

表 1

項目	耐膨張性		接着性	柔軟性・可とう性	初回充放電特性 (23°C)			
	(膨潤度:質量%)				(乾燥質量: mg/cm <sup>2</sup> )	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	
	23°C/24時間浸漬	50°C/24時間浸漬						
実施例1	10	13	良好	9.5	356	25	93	
比較例1	2	2	良好	8	360	24	94	
比較例2	15	105	良好	8.5	350	30	92	
比較例3	18	65	良好	10	346	33	91	
比較例4	20	26	不良	—*1	—*2	—*2	—*2	

20

\*1 接着不良により評価不可

(負極集電体との接着性試験において合剤層剥離)

\*2 接着不良により単極セル作製不可

(単極セル作製におけるロールプレス工程において合剤層剥離)

#### 【0075】

表1から、本発明のバインダ樹脂組成物(実施例1)は、比較例2~4に比べ電解液に対する耐膨潤性に優れ、比較例4に比べ集電体との接着性が良好であり、なおかつ、比較例1、2に比べ電極の柔軟性・可とう性に優れていることがわかる。

40

また、単極セルの初回充放電特性が良好(放電容量及び充放電効率が大きく、不可逆容量が小さい)であり、比較例1~4に比べ特性バランスに優れていることがわかる。

#### 【0076】

ちなみに、耐膨潤性が良い程、初回充放電特性が良い傾向が認められるが、これは、充放電の際、電極の導電ネットワークが崩壊しにくいためと考えられる。このことをもっとはっきりさせるため、耐膨潤性の異なる実施例1と比較例3のバインダ樹脂組成物を用いて、リチウム電池を組み立て、50充放電サイクル試験を行った。以下、その評価法と結果について説明する。

#### 【0077】

<リチウム電池の充放電サイクル特性の評価>

50

### (1) 負極の作製

#### 実施例 2

上記(2)における、実施例1のバインダ樹脂組成物のワニスを用いて調製したスラリーを、合剤層の乾燥質量が $29\text{ mg/cm}^2$ となるように負極集電体(日立電線(株)製、圧延銅箔、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\times100\text{ mm}$ )の両側表面に転写ロールで均一に塗布した。

#### 【0078】

次いで、塗工物を、 $120^\circ\text{C}$ のコンベア炉で5分間乾燥して合剤層を形成した後、ローラープレス機で合剤層のかさ密度が $1.6\text{ g/cm}^3$ となるように圧縮成形した。これを $56\text{ mm}$ 角に裁断して短冊状のシートを作製し、 $120^\circ\text{C}$ の真空乾燥機で5時間真空熱処理して負極を得た。10

#### 【0079】

#### 比較例 5

バインダ樹脂組成物として比較例3のワニスを用いる以外は、実施例2と同様にして負極を得た。

#### 【0080】

#### (2) 正極の作製

#### 作製例 1

バインダ樹脂組成物としてPVDFのワニス(呉羽化学工業(株)製、KF1120、NMP溶液、樹脂分12質量%)と、正極活物質としてコバルト酸リチウム(平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ )を、人造黒鉛系導電助剤(日本黒鉛工業(株)製、商品名:JSP、平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ )及びカーボンブラック系導電助剤(電気化学工業(株)製、商品名:デンカブラックHS-100、平均粒径 $48\text{ nm}$ )を、固形分換算(前記ワニス中の樹脂分:正極活物質:人造黒鉛系導電助剤:カーボンブラック系導電助剤)で $3.2:86.0:9.0:1.8$ (質量比)となるように配合し、ここにNMPを全固形分が $60.0$ 質量%となるように加え、混練してスラリーを調製した。20

#### 【0081】

これを、合剤層の乾燥質量が $65\text{ mg/cm}^2$ となるように正極集電体(アルミニウム箔、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ )の両側表面上に、転写ロールで均一に塗布した。

次いで、塗工物を、 $120^\circ\text{C}$ のコンベア炉で5分間乾燥して合剤層を形成した後、ローラープレス機で合剤層のかさ密度が $3.2\text{ g/cm}^3$ となるように圧縮成形した。これを $54\text{ mm}$ 幅に裁断して短冊状のシートを作製し、 $120^\circ\text{C}$ の真空乾燥機で5時間真空熱処理して正極を得た。30

#### 【0082】

#### (3) リチウム電池の作製

上記実施例2、比較例5及び作製例1で得られた負極及び正極の集電体露出部にニッケル製の集電タブを超音波溶着した後、これらをセパレーターを介して自動捲回機で捲回し、スパイラル状の捲回群を作製した。この捲回群を電池缶に挿入し、負極の集電タブ端子を電池缶底に溶接した後、正極の集電タブ端子を蓋に溶接した。このとき、負極及び正極は、合剤層側が電解液と接するように配置した。40

#### 【0083】

次いで、これを蓋が開口した状態で $60^\circ\text{C}$ 、12時間真空乾燥した。その後、電池缶にアルゴンガス充填雰囲気下のグローブボックス中で電解液を約 $5\text{ ml}$ 注入した。その後、電池缶と蓋とをかじめて密閉し、18650型リチウム電池(円筒形、直径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ )を作製した。

#### 【0084】

得られた18650型リチウム電池について、充放電装置(東洋システム(株)製、TOSCAT3000)を用い、 $50^\circ\text{C}$ 、充電電流 $800\text{ mA}$ で $4.2\text{ V}$ まで定電流充電を行い、電圧が $4.2\text{ V}$ に達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が $20\text{ mA}$ に減衰するまで充電を続けた。その後、放電電流 $800\text{ mA}$ で放電終止電圧 $3.0\text{ V}$ に達す50

るまで定電流放電を行い、初回放電容量を測定した。

**【0085】**

次いで、この条件での充電・放電を1サイクルとし、200サイクル充放電を繰り返した。18650型リチウム電池の充放電サイクル特性は、初回放電容量を維持率100%とした時の200サイクル後の放電容量維持率で評価した。放電容量維持率は、下記の式より算出した。

**【0086】**

$$\text{放電容量維持率} (\%) = (\text{200サイクル後の放電容量} / \text{初回放電容量}) \times 100$$

放電容量維持率が、85%以上、好ましくは、90%以上であれば、電池が充放電サイクルを繰り返しても容量低下が起こりにくいため、充放電サイクル特性に優れていると判断できる。その結果を表2に示す。10

**【0087】**

**【表2】**

表 2

項目	負 極	正 極	放電容量維持率 (%)
実施例3	実施例2	作製例1	93
比較例6	比較例5	作製例1	80

**【0088】**

20

表2から、本発明のバインダ樹脂組成物を用いて作製される電極を使用したリチウム電池（実施例3）は、比較例6に比べ充放電サイクル特性に優れていることがわかる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 08 L 27/16 (2006.01) C 08 L 27/16  
C 08 F 220/44 (2006.01) C 08 F 220/44

(72)発明者 鈴木 健司  
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 機能性材料研究所内  
(72)発明者 真下 清孝  
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 機能性材料研究所内

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開2003-317722 (JP, A)  
特開2004-185826 (JP, A)  
特開2000-21407 (JP, A)  
国際公開第2006/033173 (WO, A1)  
特開平10-302799 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4 / 62  
H 01 M 4 / 13