

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065704 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08L 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035609
- (22) 国際出願日: 2018年9月26日(26.09.2018)
- (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 2017-189254 2017年9月29日(29.09.2017) JP
- (71) 出願人:住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 瞬 (HASHIMOTO, Shun); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 平林 尚佳 (HIRABAYASHI, Naoka); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 金野 仁子 (KINNO, Masako); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 田中 順也, 外 (TANAKA, Junya et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島6-2-40 中之島インテス21階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINDER FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY ELECTRODE, ELECTRODE MIXTURE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND ELECTRIC APPARATUS

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

(57) Abstract: Provided is a binder for an electrode which has sufficient binding force and can reduce resistance of a nonaqueous electrolyte secondary battery. The binder for a nonaqueous electrolyte secondary battery electrode includes: a copolymer of a vinyl alcohol and an ethylenically unsaturated carboxylic acid alkali metal neutralization product; and at least one among a poly(meth)acrylic acid and a poly(meth)acrylic acid alkali metal neutralization product.

(57) 要約: 十分な結着力を有し、非水電解質二次電池を低抵抗化できる電極用バインダーを提供する。非水電解質二次電池電極用バインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びに、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含む。



明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

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

背景技術

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

[0003] 特に近年では、電気自動車、電動二輪車等の車両用電源としての利用が拡大している。このような車両用電源にも使用される二次電池には、高エネルギー密度化のみならず、幅広い温度域でも動作することができる電池が求められており、種々の非水電解質二次電池が提案されている。

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

[0005] リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の電極は、通常、電極用バインダー（以下、単にバインダーということがある）を溶媒に溶解させたバインダー溶液、またはバインダーを分散媒に分散させたスラリーに、活物質（電極活物質）、及び導電助剤を混合した電池電極合剤スラリー（以下、単にスラリーということがある）を集電体に塗布し、溶媒や分散媒を乾燥などの方法で除去して製造される。

- [0006] リチウムイオン二次電池においては、例えば、正極は、活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF)、導電助剤としてカーボンブラックを分散媒に分散させた正極合剤スラリーをアルミ箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。
- [0007] また、負極は、活物質として黒鉛 (グラファイト)、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース (CMC)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、PVDFまたはポリイミドなどの何れか、導電助剤としてカーボンブラックを、水または有機溶媒中に分散させた負極合剤スラリーを、銅箔集電体上に塗工・乾燥することで得られる。
- [0008] さらに、リチウムイオン二次電池の大容量化するために、負極活物質として、種々の黒鉛の検討がなされている。特に、人造黒鉛では原材料、炭素化温度の違いなどから結晶状態が変化することで、負極活物質としてのエネルギー容量が変化することが知られている (特許文献 1~3 参照)。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平8-264180号公報
特許文献2：特開平4-188559号公報
特許文献3：特開平10-284082号公報
特許文献4：国際公開2004/049475号
特許文献5：特開平10-302799号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 負極活物質として種々の黒鉛を使用する場合、従来、バインダーとして用いられているPVDFでは、結着力と柔軟性が低いため、バインダーを多量に使用することが必要であった。バインダーを多量に使用することにより、活物質の量が相対的に少なくなり、電池容量が低下すると共に、電池内部の抵抗が上がってしまう不具合があった。さらに、PVDFは有機溶剤にしか

溶解しないため、環境負荷の低減ができる他のバインダーが提案されている（特許文献4～5参照）。しかしながら、それらのバインダーを用いた場合、電池としての性能が十分ではない。

[0011] さらに、結着力を低下させずに環境負荷を低減させる効果が期待される水系バインダーとして、スチレンブタジエンゴム（SBR）を使用することが検討されている。しかしながら、絶縁体であるゴム性質のSBRが活物質の表面に存在するため、十分なレート特性が得られず、電極内での抵抗が高くなるという問題がある。

[0012] このような状況下、本発明は、十分な結着力を有し、非水電解質二次電池を低抵抗化できる電極用バインダーを提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びに、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含むバインダーを、非水電解質二次電池の電極に用いることにより、十分な結着力を発揮し、さらに非水電解質二次電池を低抵抗化できることを見出した。

[0014] すなわち、本発明は、下記の構成を備える発明を提供する。

項1. ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びに、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含む、非水電解質二次電池電極用バインダー。

項2. 前記共重合体における前記ビニルアルコールと前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物の共重合組成比は、モル比で95/5～5/95である、項1に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。

項3. 前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物である、項1または2に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。

項4. 前記共重合体と、前記ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の合計との質量比が、95/5～30/70である、項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。

項5. 電極活物質と、導電助剤と、項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダーとを含む、非水電解質二次電池用電極合剤。

項6. 前記バインダーの含有量が、前記電極活物質、前記導電助剤、及び前記バインダーの合計100質量部に対して、0.5～40質量部である、項5に記載の非水電解質二次電池用電極合剤。

項7. 項5または6に記載の非水電解質二次電池用電極合剤を用いて作製された非水電解質二次電池用電極。

項8. 項7に記載の非水電解質二次電池用電極を備えた非水電解質二次電池。

項9. 項8に記載の非水電解質二次電池を備えた電気機器。

項10. ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びに、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含むバインダーの、非水電解質二次電池電極への使用。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、十分な結着力を有し、非水電解質二次電池を低抵抗化できる電極用バインダーを提供することができる。また、本発明によれば、当該バインダーを含む非水電解質二次電池用電極合剤、当該電極合剤を用いた非水電解質二次電池用電極、当該電極を備えた非水電解質二次電池、及び該二次電池を備えた電気機器を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダー、非水電解質二次電池用電極合剤、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、及び電気

機器について詳述する。

[0017] なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び／または「メタクリル酸」を意味し、これに類する表現も同様である。

[0018] <非水電解質二次電池電極用バインダー>

本発明の非水電解質二次電池電極用バインダー（以下、「本発明のバインダー」と称する場合がある）は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びに、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含むことを特徴としている。本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーを、非水電解質二次電池の電極に用いることにより、バインダーは十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池を低抵抗化できる。

[0019] [ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体]

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

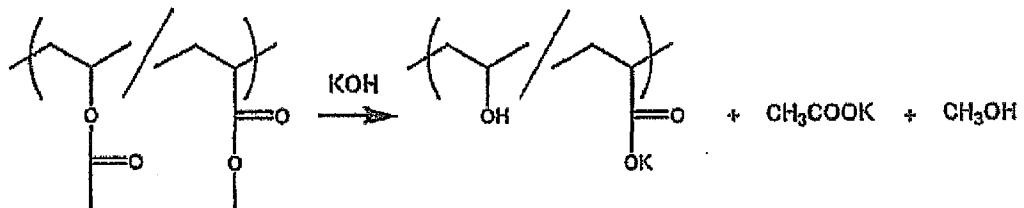
[0020] 前記ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられ、ケン化反応が進行しやすい観点から酢酸ビニルが好ましい。ビニルエステルは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

[0021] 前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル、イソプロピルエステル、*n*-ブチルエステル、*t*-ブチルエステル等が挙げられ、ケン化反応が進行しやすい観点からアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸エステルは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0022] また、必要に応じてビニルエステル及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を、ビニルエステル及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルに加えて使用し、これらを共重合させてもよい。

[0023] ケン化反応の一例として、酢酸ビニル／アクリル酸メチルを共重合させて得られた前駆体を、水酸化カリウムにより100%ケン化する場合のケン化反応を以下に示す。

[0024] [化1]



[0025] なお、前記のビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルをランダム共重合させて得られた前駆体の、モノマー由来のエステル部分をケン化させた化合物であり、モノマー同士の結合はC-C共有結合である。以下、「ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体」を、単に共重合体ということがある。また、上記式での「/」はランダム共重合していることを示す。

[0026] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとを共重合させた前駆体において、ビニルエステルとエチレ

ン性不飽和カルボン酸エステルのモル比は、好ましくは95/5~5/95、より好ましくは90/10~10/90、さらに好ましくは80/20~20/80である。当該モル比を95/5~5/95とすることにより、ケン化後に得られる共重合体のバインダーとしての保持力が一層向上する。

[0027] したがって、本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体において、その共重合組成比は、モル比で好ましくは95/5~5/95、より好ましくは90/10~10/90、さらに好ましくは80/20~20/80である。前記モル比を95/5~5/95とすることにより、電極合剤におけるバインダーとしての保持力が一層向上する。

[0028] また、本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、共重合体を形成する単量体総質量（100質量%）に対して、ビニルエステル及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの合計割合としては、好ましくは5質量%以上、より好ましくは20~95質量%、さらに好ましくは40~95質量%である。

[0029] 本発明にかかるエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物としては、製造時の取扱いがしやすい観点から、（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物が好ましい。また、エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が例示でき、好ましくはカリウム及びナトリウムである。特に好ましいエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸ナトリウム中和物、アクリル酸カリウム中和物、メタクリル酸ナトリウム中和物、及びメタクリル酸カリウム中和物からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0030] ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルを共重合させて得られた前駆体（以下、単に前駆体ということがある）は、粉末状の前駆体が得られる観点から、重合触媒を含む分散剤水溶液中にビニルエステル及びエ

チレン性不飽和カルボン酸エステルを主体とするモノマーを懸濁させた状態で重合させて重合体粒子とする、懸濁重合法により得られたものが好ましい。

[0031] 前記重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられ、これらのなかでもラウリルパーオキシドが好ましい。

[0032] 重合触媒の添加量は、単量体の総質量（100質量%）に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.05～3質量%がより好ましく、0.1～3質量%がさらに好ましい。0.01質量%未満では、重合反応が完結しない場合があり、5質量%を超えると最終的に得られる共重合体のバインダーとしての結着効果が十分でない場合がある。

[0033] 重合を行わせる際の分散剤としては、例えばポリビニルアルコール（部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール）、ポリ（メタ）アクリル酸及びその塩、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性高分子、リン酸カルシウム、珪酸マグネシウムなどの水不溶性無機化合物などが挙げられる。これらの分散剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0034] 分散剤の使用量は、使用する単量体の種類などにもよるが、単量体の総質量（100質量%）に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましい。

[0035] さらに、分散剤の界面活性効果などを調整するため、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水溶性塩を添加することもできる。水溶性塩としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウムなどが挙げられ、これらの水溶性塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用しても

よい。

- [0036] 前記水溶性塩の使用量は、通常、分散剤水溶液の質量に対して0.01～10質量%である。
- [0037] 単量体を重合させる温度は、重合触媒の10時間半減期温度に対して-20℃～+20℃が好ましく、-10℃～+10℃がより好ましい。単量体を重合させる温度が、重合触媒の10時間半減期温度に対して-20℃未満では、重合反応が完結しない場合があり、+20℃を超えると、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体のバインダーとしての結着効果が十分でない場合がある。
- [0038] 単量体を重合させる時間は、通常、数時間～数十時間である。
- [0039] 重合反応終了後、前駆体は遠心分離、濾過などの方法により分離され、含水ケーキ状で得られる。得られた含水ケーキ状の前駆体はそのまま、もしくは必要に応じて乾燥し、ケン化反応に使用することができる。
- [0040] 前記前駆体の数平均分子量は、DMFなどの極性溶媒を用いGFCカラム（Shodex社製、OHpak）などを備えた分子量測定装置にて求めることができる。このような分子量測定装置としては、例えばウォーターズ社製2695、RI検出器2414が挙げられる。
- [0041] 前記前駆体の数平均分子量は、10,000～10,000,000であることが好ましく、50,000～5,000,000であることがより好ましい。前記前駆体の数平均分子量を10,000～10,000,000にすることで、バインダーとして結着力が向上し、特に水系バインダーとして用いた場合、厚さの調節が容易になる。
- [0042] ケン化反応は、例えば、アルカリ金属を含むアルカリの存在下、水性有機溶媒のみ、又は水性有機溶媒と水との混合溶媒中で実施することができる。ケン化反応に使用するアルカリ金属を含むアルカリとしては、公知のものを使用することができる。前記アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属水酸化物が用いられ、反応性が高いという観点から、より好ましくは水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが用いられる。

[0043] 前記アルカリの使用量は、単量体の総モル数に対して60～140モル%が好ましく、80～120モル%がより好ましい。60モル%より少ないアルカリの使用量ではケン化が不十分となる場合があり、140モル%を超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。なお、前駆体のケン化反応の際のケン化度は90～100%であることが好ましく、95～100%であることが好ましい。ケン化度を90%以上にすることで、水への溶解性を向上させることができる。

[0044] なお、本発明の共重合体においては、前記アルカリの使用量に関らず、エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来のフリーのカルボン酸(COOH)基は、ほとんど存在しない。カルボン酸基が存在しないことで、作製したスラリー状の電極合剤が適度な粘度となり、塗工性、保存安定性を向上させることができる。

[0045] ケン化反応の溶媒としては、水性有機溶媒のみ、又は水性有機溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。前記水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、及びこれらの混合物などが挙げられる。なかでも低級アルコール類が好ましく、優れた増粘効果と機械的せん断に対して優れた耐性を有する共重合体を得られることから、特にメタノール及びエタノールが好ましい。水性有機溶媒は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0046] 水性有機溶媒と水との混合溶媒を用いる場合の質量比(水性有機溶媒：水)は、2：8～10：0が好ましく、3：7～8：2がより好ましい。2：8～10：0の範囲を外れる場合、前駆体の溶媒親和性またはケン化後の共重合体の溶媒親和性が不足し、十分にケン化反応が進行しないおそれがある。水性有機溶媒が2：8の比率より少ない場合、ケン化反応の際に増粘しやすくなるため工業的に共重合体を得ることが難しくなる。なお、含水ケーキ状の前駆体をそのままケン化反応に使用する場合、前記混合溶媒の質量比は

、含水ケーキ状の前駆体の水を含むものとする。

[0047] 前駆体のケン化反応の温度は、20～80℃が好ましく、20～60℃がより好ましい。20℃より低い温度でケン化反応させた場合、反応が完結しないおそれがあり、80℃を超える温度の場合、反応系内が増粘し攪拌しにくくなるおそれがある。

[0048] ケン化反応の時間は、通常数時間程度である。

[0049] ケン化反応が終了した時点で、通常、ペースト又はスラリー状の共重合体の分散体となる。前記分散体を遠心分離、濾過などの方法により固液分離し、メタノールなどの低級アルコールなどで洗浄、乾燥することにより、球状単一粒子または球状粒子が凝集した凝集粒子としてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を得ることができる。

[0050] ケン化反応以降において、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸；ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸等の酸を用いて共重合体を酸処理した後に、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウムなど任意のアルカリ金属を用いて、異種の（つまり、アルカリ金属が異なる）、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物の共重合体を得ることもできる。

[0051] 含液共重合体を乾燥する条件は、通常、常圧もしくは減圧下、30～120℃の温度で乾燥することが好ましい。乾燥時間は、乾燥時の圧力、温度にもよるが、通常、数時間～数十時間である。

[0052] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の体積平均粒子径は、1～200μmであることが好ましく、10～100μmであることがより好ましい。1μm以上でより好ましく結着効果が得られ、200μm以下であることで増粘液がより均一になり好ましい結着効果が得られる。なお、共重

合体の体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-710）に回分セル（同社製、SALD-BC）を設置し、分散溶媒に2-プロパノールまたはメタノールを用い測定した値である。

[0053] 含液共重合体を乾燥し、得られた共重合体の体積平均粒子径が $200\mu\text{m}$ を超える場合は、メカニカルミリング処理などの従来公知の粉碎方法にて粉碎することにより体積平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下に調整することができる。

[0054] メカニカルミリング処理とは、衝撃・引張り・摩擦・圧縮・せん断等の外力を、得られた共重合体に与える方法で、そのための装置としては、転動ミル、振動ミル、遊星ミル、揺動ミル、水平ミル、アトライターミル、ジェットミル、擂潰機、ホモジナイザー、フルイダイザー、ペイントシェイカー、ミキサー等が挙げられる。例えば、遊星ミルは、共重合体とボールとを共に容器に入れ、自転と公転を同時にさせることによって生じる力学的エネルギーにより、共重合体を粉碎又は混合させるものである。この方法によれば、ナノオーダーまで粉碎される。

[0055] 本発明にかかるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の増粘効果としては、作製した電極合剤の塗工のし易さの観点から、前記共重合体を1質量%含む水溶液（1質量%水溶液）の粘度が $20\sim 10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $50\sim 10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、 $50\sim 5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがさらに好ましい。前記粘度が $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であれば、好ましい粘度のスラリー上の電極合剤が得られ、塗工性も容易となる。さらに、合剤中の活物質や導電助剤の分散性も良好となる。前記粘度が $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であると、作製した合剤の粘度が高過ぎず、集電体に薄く均一に塗工することがより簡単となる。なお、前記1質量%水溶液の粘度は、BROOKFIELD製回転粘度計（型式DV-1+）、スピンドルNo. 5、 50rpm （液温 25°C ）にて測定した値である。

[0056] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池を

より好適に低抵抗化する観点から、本発明のバインダー中、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の割合は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは20質量%以上95質量%以下、さらに好ましくは40質量%以上95質量%以下である。

[0057] [ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物]

本発明のバインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体に加えて、さらに、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含む。

[0058] ポリ(メタ)アクリル酸は、(メタ)アクリル酸の重合体であり、ポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物は、(メタ)アクリル酸の重合体の金属中和物である。

[0059] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、ポリ(メタ)アクリル酸は、ポリアクリル酸であることが好ましく、ポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物は、ポリアクリル酸アルカリ金属中和物であることが好ましい。

[0060] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物の数平均分子量は、それぞれ、10,000~10,000,000が好ましく、さらに合剤の塗工時の際に取り扱いしやすい粘度となる観点から、50,000~5,000,000であることが好ましい。また、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物は、それぞれ、架橋していてもよい。

[0061] ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物の数平均分子量は、前記共重合体の前駆体の数平均分子量と同様、GFCカラムを備えた分子量測定装置により測定された値である。

[0062] ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸アルカリ金属中和物

は、公知の方法によって製造することができる。例えばポリアクリル酸は、触媒存在下で、アクリル酸を重合させる方法により製造できる。ポリアクリル酸としては、例えば、製品名「ジュリマー」シリーズ（東亜合成（株）製）、製品名「アクアリック」シリーズ（日本触媒（株）製）等の市販品を使用することもできる。また、ポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物は、例えば、触媒存在下で、ポリ（メタ）アクリル酸をアルカリ金属塩で中和する方法により製造できる。例えば、ポリアクリル酸アルカリ金属中和物としては、例えば、製品名「アロン」シリーズ（東亜合成（株）製）、製品名「アクアリック」シリーズ（日本触媒（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0063] 本発明のバインダーにおいて、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物は、それぞれ、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。また、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物を併用することもできる。

[0064] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、本発明のバインダーにおいて、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の合計の含有量は、バインダー全質量に対して、好ましくは2.5～70質量%、より好ましくは7.5～65質量%、さらに好ましくは12.5～60質量%である。ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の含有量を2.5質量%以上とすることにより、電極における抵抗がより低減される傾向がある。一方、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸アルカリ金属中和物の含有量を70質量%以下とすることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化が抑制される傾向がある。

[0065] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、本発明のバインダーにおいて、前記共重合体と、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属

中和物の合計との質量比〔共重合体／（ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の合計）〕は、好ましくは95／5～30／70、より好ましくは95／5～35／65、さらに好ましくは95／5～40／60である。当該質量比を95／5～30／70とすることにより、電極における抵抗がより低減され、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化が抑制される傾向がある。

[0066] [他の成分]

本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーには、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物に加えて、さらに他の成分を加えてもよい。他の成分としては、公知の非水電解質二次電池電極用バインダーに配合されるものが挙げられる。他の成分の具体例としては、カルボキシメチルセルローズ（CMC）、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド（PI）、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム（SBR）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）が挙げられる。これらのうち、アルギン酸ナトリウム、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドが好適に用いられる。他の成分は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0067] なお、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーには、ポリアルキレンオキシドが含まれていなくてもよい。すなわち、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーの一実施態様においては、ポリアルキレンオキシドが含まれない（ポリアルキレンオキシドの含有量が0質量%）。ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシド-ブチレンオキシド共重合体、プロピレンオキシド-ブチレンオキシド共重合体などが挙げられる。

[0068] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、本発明のバインダーにおいて、他の成分

の割合は、好ましくは80質量%未満、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

[0069] 本発明のバインダーがより十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、本発明のバインダーにおいて、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びにポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の合計の含有割合は、合計で、バインダーの全質量に対して20～100質量%であることが好ましい。

[0070] 本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーは、水系バインダー（すなわち、非水電解質二次電池電極用水系バインダー）として好適に使用することができる。

[0071] <非水電解質二次電池用電極合剤>

本発明の非水電解質二次電池用電極合剤は、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーと、電極活物質（正極活物質及び負極活物質）と、導電助剤とを必須成分として含む、非水電解質二次電池用電極を製造するために用いられる電極合剤である。

[0072] より十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池をより好適に低抵抗化する観点から、本発明のバインダーの含有量は、電極活物質、導電助剤、及びバインダーの合計量100質量部に対して、好ましくは0.5～40質量部、より好ましくは1～25質量部、さらに好ましくは1.5～10質量部である。同様の観点から、本発明の電極合剤における本発明のバインダーの含有量としては、好ましくは0.5～40質量%、より好ましくは1～25質量%、さらに好ましくは1.5～10質量%である。当該含有量を0.5質量%以上とすることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化、及びスラリーの粘性不足による凝集が抑制される傾向がある。一方、当該含有量を40質量%以下とすることにより、電池の充放電時に高容量が得られる傾向がある。

[0073] 本発明の電極合剤は、本発明のバインダーを用いて、公知の方法により製

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

[0074] 前記水の使用量については、例えば、電極活物質、導電助剤、及び本発明のバインダーの合計100質量部に対して、好ましくは40~2000質量部、より好ましくは50~1000質量部である。なお、水の使用量を上記範囲とすることで、本発明の電極合剤（スラリー）の取り扱い性がより向上する傾向がある。

[0075] [正極活物質]

正極活物質としては、本技術分野で使用される正極活物質が使用できる。例えば、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、ピロリン酸鉄 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、スピネル型マンガン酸リチウム複合酸化物 (LiMn_2O_4)、マンガン酸リチウム複合酸化物 (LiMnO_2)、ニッケル酸リチウム複合酸化物 (LiNiO_2)、ニオブ酸リチウム複合酸化物 (LiNbO_2)、鉄酸リチウム複合酸化物 (LiFeO_2)、マグネシウム酸リチウム複合酸化物 (LiMgO_2)、カルシウム酸リチウム複合酸化物 (LiCaO_2)、銅酸リチウム複合酸化物 (LiCuO_2)、亜鉛酸リチウム複合酸化物 (LiZnO_2)、モリブデン酸リチウム複合酸化物 (LiMoO_2)、タンタル酸リチウム複合酸化物 (LiTaO_2)、タングステン酸リチウム複合酸化物 (LiWO_2)、リチウム-ニッケル-コバルト-アルミニウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物 ($(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2)$ $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x + y < 1$)、Li過剰系ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物、酸化マンガンニッケル ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、酸化マンガン (

MnO₂)、バナジウム系酸化物、硫黄系酸化物、シリケート系酸化物等が好適に使用される。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0076] [負極活物質]

負極活物質としては、本技術分野で使用される負極活物質を使用できる。例えば、炭素材料、ケイ素(Si)やスズ(Sn)、チタン酸リチウムなどのようにリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体およびケイ素含有材料やスズ含有材料を含む複合活物質の何れであっても、本実施形態の効果を発揮させることは可能である。前記炭素材料としては、結晶質炭素や非晶質炭素等を使用することができる。結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状(flake)、球状もしくは繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられる。非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(易炭素化黒鉛)またはハードカーボン(難炭素化黒鉛)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークス等が挙げられる。ケイ素含有材料としては、Si、SiO_x(0.05<x<1.95)、またはこれらのいずれかにB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Snからなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素でSiの一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。これらはケイ素又はケイ素化合物ということができる。スズ含有材料としてはNi₂Sn₄、Mg₂Sn、SnO_x(0<x<2)、SnO₂、SnSiO₃、LiSnOなどが適用できる。これらの材料は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。これらの中でも、負極活物質としては、黒鉛が好ましい。本発明のバインダーを用いることにより、負極活物質として黒鉛を用いた場合にも、バインダーが十分な結着力を発揮し、非水電解質二次電池を好適に低抵抗化することができる。

[0077] ケイ素またはケイ素化合物を第1負極活物質とし、炭素材料を第2負極活

物質として、第1及び第2負極活物質を混合して得られる複合体を負極活物質として使用してもよい。この時、第1及び第2負極活物質の混合比率は、質量比で5/95～95/5が好ましい。上記炭素材料としては、本技術分野で使用される炭素材料であればよく、その代表的な例としては、上述した結晶質炭素、非晶質炭素が挙げられる。

[0078] 負極活物質の製造方法に関しては、第1負極活物質と第2負極活物質を混合した活物質複合体を製造する際に、両者が均一に分散される方法であればよい。具体的な負極活物質の製造方法としては、第1負極活物質と第2負極活物質とをボールミルで混合する方法が挙げられる。その他、例えば、第1負極活物質の粒子表面に、第2負極活物質前駆体を担持させ、これを加熱処理により炭化する方法が挙げられる。上記第2負極活物質前駆体としては、加熱処理により炭素材料となり得る炭素前駆体であればよく、例えば、グルコース、クエン酸、ピッチ、タール、バインダー材料（例えば、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニル共重合体等）等が挙げられる。なお、これら負極活物質は市販品が容易に入手可能である。

[0079] [導電助剤]

導電助剤は、本技術分野で使用される導電助剤を使用することができ、炭素粉末が好ましい。炭素粉末としては、例えば、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、黒鉛、カーボンファイバー、カーボンチューブ、グラフェン、非晶質炭素、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ（CNT）等が挙げられる。

[0080] 導電助剤の使用量としては、電極活物質、導電助剤及びバインダーの合計100質量部に対して、0.1～30質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、2～5質量%がさらに好ましい。導電助剤の使用量が0

． 1 質量%未満であると、電極の導電性を十分に向上させることができないおそれがある。導電助剤の使用量が30質量%を超えると、電極活物質の割合が相対的に減少するため電池の充放電時に高容量が得られにくいこと、電極活物質と比較して小さいため表面積が大きくなり使用するバインダーの量が増えるおそれがある。

[0081] [分散助剤]

本発明の電極合剤には、さらに分散助剤が含まれていてもよい。分散助剤が含まれることにより電極合剤中での電極活物質や導電助剤の分散性が高くなる。分散助剤としては、pH7～13の水溶液に可溶な、分子量が100,000以下の有機酸が好ましい。これらの有機酸の中でも、カルボキシル基と、ヒドロキシ基、アミノ基またはイミノ基の少なくとも1つを含んでいることが好ましい。具体例として、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、タルトロン酸、グルクロン酸、フミン酸などのカルボキシル基とヒドロキシ基とを有する化合物類；グリシン、アラニン、フェニルアラニン、4-アミノ酪酸、ロイシン、イソロイシン、リシン、などのカルボキシル基とアミノ基とを有する化合物類；グルタミン酸、アスパラギン酸などの複数のカルボキシル基とアミノ基とを有する化合物類；プロリン、3-ヒドロキシプロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペコリン酸などのカルボキシル基とイミノ基とを有する化合物類；グルタミン、アスパラギン、システイン、ヒスチジン、トリプトファンなどのカルボキシル基とヒドロキシ基及びアミノ基以外の官能基とを有する化合物類が挙げられる。これらの中でも、入手のしやすさの観点から、グルクロン酸、フミン酸、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸が好ましい。

[0082] 当該分散助剤の分子量としては、水系バインダーの場合は水への溶解性の観点から、分子量100,000以下であることが好ましい。分子量が100,000を超えると、分子の疎水性が強くなり、スラリーの均一性が損なわれるおそれがある。

[0083] <非水電解質二次電池用電極>

本発明の非水電解質二次電池用電極は、本発明の電極合剤を用い（すなわち、本発明の非水電解質二次電池用電極を用い）、本技術分野で使用される手法を適用して作製することができる。例えば、電極合剤を、集電体上に備えさせることにより、作製することができる。より具体的には、例えば当該電極合剤を集電体上に塗布（及び必要に応じて乾燥）させることにより作製することができる。

[0084] 本発明の電極が正極の場合、集電体を構成する材料としては、例えば、C、Cu、Ni、Fe、V、Nb、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の2種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。集電体は、導電性物質に異なる導電性物質をめっきしたもの（例えばFeにCuをめっきしたもの）であってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性が優れる観点から、集電体を構成する材料としては、Cu、Ni、ステンレス鋼等が好ましく、材料コストの観点からCu、Niが好ましい。

[0085] 本発明の電極が負極の場合、集電体を構成する材料としては、例えば、C、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の2種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性が優れる観点から、集電体を構成する材料としてはC、Al、ステンレス鋼等が好ましく、材料コストの観点からAlが好ましい。

[0086] 集電体の形状としては、たとえば、箔状基材、三次元基材等を用いることができる。但し、三次元基材（発泡メタル、メッシュ、織布、不織布、エキスパンド等）を用いると、より高い容量密度の電極が得られ、高率充放電特性も良好となる。

[0087] <非水電解質二次電池>

本発明の非水電解質二次電池用電極を用いて、本発明の非水電解質二次電池（本発明の非水電解質二次電池用電極を少なくとも備える非水電解質二次電池）を製造できる。本発明の非水電解質二次電池は、正極及び負極のいず

れか一方又は両方として、本発明の非水電解質二次電池用電極を備えるものであればよい。非水電解質二次電池としては、リチウムイオン二次電池が好ましい。本発明の非水電解質二次電池の製造方法としては、本技術分野で使用される一般的な手法を利用できる。

[0088] 本発明の非水電解質二次電池の中でもリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを含有することから、電解質としてリチウム塩が好ましく用いられる。前記リチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム等が挙げられる。電解質は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0089] 前記電池の電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等を用いることができる。電解液は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。特に、プロピレンカーボネート単体、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、または γ -ブチロラクトン単体が好ましい。なお、上述のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、一方の成分が10～90体積%となる範囲で任意に調整可能である。

[0090] <電気機器>

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

[0091] 電気機器としては、例えば、エアコン、洗濯機、テレビ、冷蔵庫、パソコン、タブレット、スマートフォン、パソコンキーボード、モニター、プリンター、マウス、ハードディスク、パソコン周辺機器、アイロン、衣類乾燥機、トランシーバー、送風機、音楽レコーダー、音楽プレーヤー、オーブン、レンジ、温風ヒーター、カーナビ、懐中電灯、加湿器、携帯カラオケ機、乾

電池、空気清浄器、ゲーム機、血圧計、コーヒーミル、コーヒーメーカー、こたつ、コピー機、ディスクチェンジャー、ラジオ、シェーバー、ジュースー、シュレッダー、浄水器、照明器具、食器乾燥機、炊飯器、ズボンプレスー、掃除機、体重計、電気カーペット、炊飯器、電気ポット、電子辞書、電子手帳、電磁調理器、電卓、電動カート、電動車椅子、電動工具、電動歯ブラシ、あんか、時計、インターホン、エアサーキュレーター、電撃殺虫器、ホットプレート、トースター、給湯器、粉碎機、はんだごて、ビデオカメラ、ビデオデッキ、ファクシミリ、布団乾燥機、ミキサー、ミシン、もちつき機、冷水器、電子楽器、オートバイ、おもちゃ類、芝刈り機、自転車、自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、鉄道、船、飛行機、非常用蓄電池などが挙げられる。

実施例

[0092] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0093] <共重合体Aの作製>

以下の工程1～3により、共重合体Aを作製した。

[0094] (工程1：ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合させた前駆体(前駆体)の合成)

攪拌機、温度計、N₂ガス導入管、還流冷却機及び滴下ロートを備えた容量2Lの反応槽に、水768g及び無水硫酸ナトリウム12gを仕込み、N₂ガスを吹き込んで系内を脱酸素した。続いて、部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度88%)1g及びラウリルパーオキシド1gを仕込み、内温を60℃まで昇温した後、アクリル酸メチル104g(1.209mol)及び酢酸ビニル155g(1.802mol)を滴下ロートにより4時間かけて滴下した。その後、内温を65℃で2時間保持した。次いで、固形分を濾別することにより、前駆体288g(10.4質量%含水)を得た。得られた前駆体をDMFに溶解させた後、フィルターにてろ過し、分子量測定装置(ウォーターズ社製2695、RI検出器2414)を用いてる液中の前駆

体の分子量を測定した。標準ポリスチレン換算で算出された数平均分子量は 1, 880, 000であった。

[0095] (工程2：ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体）の合成)

工程1と同様の反応槽に、メタノール450g、水420g、水酸化ナトリウム132g（3.3mol）及び工程1で得られた前駆体288g（10.4質量%含水）を仕込み、攪拌下で30℃、3時間ケン化反応を行った。ケン化反応終了後、得られた共重合体をメタノールで洗浄、濾過し、70℃で6時間乾燥させ、ビニルエステル／エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体（ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、アルカリ金属はナトリウム、ケン化度98.8%）193gを得た。得られた共重合体の体積平均粒子径は、180μmであった。

[0096] (工程3：ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体（共重合体）の粉砕)

工程2で得られた共重合体193gを、ジェットミル（日本ニューマチック工業（株）製、LJ）により粉砕し、微粉末状の共重合体（共重合体A）173gを得た。得られた共重合体Aの粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（（株）島津製作所製、SALD-7100）により測定したところ、体積平均粒子径は39μmであった。

[0097] <バインダー、電極合剤、及び電極の作製>

(実施例1)

上記で得られた共重合体A 2.7質量部とポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成（株）製、アロン A-20L、水溶液中の濃度43質量%、数平均分子量500,000）0.7質量部とを、水49.6質量部に溶解させ、バインダー（バインダー組成物）の水溶液を得た。次に、電極活物質として人造黒鉛（日立化成（株）製、MAG-D）96.5質量部、及び導電助剤としてアセチレンブラック（AB）（電気化学工業（株）製、デンカブラッ

ク（登録商標））0.5質量部を上記バインダー水溶液に加え混練した。さらに、粘度調製用の水70質量部を添加して混練することで、スラリー状の負極合剤を調製した。得られた負極合剤を厚さ10 μm の電解銅箔上に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機（大野ロール（株）製）により、電解銅箔と塗膜とを密着接合させ、次に加熱処理（減圧中、140 $^{\circ}\text{C}$ 、3時間以上）を行って負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは101 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0098] （実施例2）

実施例1において、共重合体A、ポリアクリル酸ナトリウム、水に代えて、共重合体A 2.4質量部、ポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成（株）製、アロン A-20L、濃度43質量%、数平均分子量500,000）1.4質量部、および水49.2質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは100 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0099] （実施例3）

実施例1において、共重合体A、ポリアクリル酸ナトリウム、水に代えて、共重合体A 2.4質量部、ポリアクリル酸（東亜合成（株）製、ジュリマー AC-10LHPK、濃度40質量%、数平均分子量250,000）0.75質量部、および水96.5質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは101 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0100] （実施例4）

実施例1において、共重合体A、ポリアクリル酸ナトリウム、水に代えて、共重合体A 1.5質量部、ポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成（株）製、アロン A-20L、濃度43質量%、数平均分子量500,000）3.49質量部、および水48質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは102 μm であり、当該負極の容量密度は3.0 mAh/cm^2 であった。

[0101] (比較例1)

実施例1において、共重合体A、ポリアクリル酸ナトリウム、水に代えて、共重合体A 3質量部及び水50質量部のみを用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは $99\mu\text{m}$ であり、当該負極の容量密度は $3.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

[0102] (比較例2)

実施例1において、共重合体A、ポリアクリル酸ナトリウム、水に代えて、ポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成株式会社製、アロン A-20L、濃度43質量%、数平均分子量500,000）6.28質量部及び水46質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、負極を作製した。得られた負極における活物質層の厚みは $98\mu\text{m}$ であり、当該負極の容量密度は $3.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

[0103] (剥離試験)

実施例1～4及び比較例1、2で得られた負極における集電体に対する塗膜（負極活物質層）の剥離強度試験を行った。負極を幅 $80\text{mm}\times 15\text{mm}$ に切り出して粘着テープを表面（負極活物質層側）に貼り付けた後、両面テープでステンレス製の板に貼り付け負極（集電体側）を固定し、これを評価用サンプルとした。この評価用サンプルを引張試験機（（株）島津製作所製小型卓上試験機E Z - T e s t）にてステンレス製の板に対する負極の180度剥離試験（ステンレス製の板に固定した負極に対する粘着テープの180度剥離試験）を実施し、負極における活物質層と集電体間の剥離強度を測定した。表1に剥離試験（剥離強度）の評価結果を示す。

[0104] (電極強度)

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

[0105] ○（強度に優れる）：電極を無造作に10枚打ち抜いたうち、目視判定によ

り活物質層の剥離、脱落、欠けのいずれかが確認されたものが2枚以下。

△（強度にやや優れる）：電極を無造作に10枚打ち抜いたうち、目視判定により活物質層の剥離、脱落、欠けのいずれかが確認されたものが3～5枚。

×（強度に劣る）：電極を無造作に10枚打ち抜いたうち、目視判定により活物質層の剥離、脱落、欠けのいずれかが確認されたものが6枚以上。

[0106] （電池の組立）

実施例1～4及び比較例1、2で得られた負極と、下記の対極、セパレータ、電解液を具備したコインセル（CR2032）を作製し、30℃の環境下で0.1Cで3サイクルのエイジング処理を行って、試料（コインセル）を作製した。

[0107] ・対極：金属リチウム

・セパレータ：ガラスフィルター（アドバンテック（株）製、GA-100）

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

[0108] （直流抵抗の評価方法）

実施例1～4及び比較例1、2で得られた負極を有する、上述の通りに作製した各コインセルについて、それぞれ30℃環境下、0.2Cで充電し、0.2C、0.5C、1C、3C、5Cの各レートで放電を行った。なお、カットオフ電位は、上記のコインセルについて0-1.0V（vs. Li+/Li）に設定した。得られたI-V特性より、電池の直流抵抗（DC-IR）を算出した。表1に実施例と比較例の直流抵抗を示す。

[0109]

[表1]

	ポリアクリル酸又は ポリアクリル酸ナトリウム	共重合体A ／ポリアクリル酸又は ポリアクリル酸ナトリウム	剥離強度 (N/1.5mm)	電極強度	直流抵抗 (Ω)
実施例 1	ポリアクリル酸ナトリウム	90/10	2.7	○	45
実施例 2	ポリアクリル酸ナトリウム	80/20	2.6	○	41
実施例 3	ポリアクリル酸	90/10	2.8	○	42
実施例 4	ポリアクリル酸ナトリウム	50/50	2.3	△	42
比較例 1	—	100/0	2.8	○	57
比較例 2	ポリアクリル酸ナトリウム	0/100	1.5	×	50

請求の範囲

- [請求項1] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体、並びに、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含む、非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項2] 前記共重合体における前記ビニルアルコールと前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物の共重合組成比は、モル比で95/5～5/95である、請求項1に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項3] 前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項4] 前記共重合体と、前記ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の合計との質量比が、95/5～30/70である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。
- [請求項5] 電極活物質と、導電助剤と、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池電極用バインダーとを含む、非水電解質二次電池用電極合剤。
- [請求項6] 前記バインダーの含有量が、前記電極活物質、前記導電助剤、及び前記バインダーの合計100質量部に対して、0.5～40質量部である、請求項5に記載の非水電解質二次電池用電極合剤。
- [請求項7] 請求項5または6に記載の非水電解質二次電池用電極合剤を用いて作製された非水電解質二次電池用電極。
- [請求項8] 請求項7に記載の非水電解質二次電池用電極を備えた非水電解質二次電池。
- [請求項9] 請求項8に記載の非水電解質二次電池を備えた電気機器。
- [請求項10] ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和

物との共重合体、並びに、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属中和物の少なくとも一方を含むバインダーの、非水電解質二次電池電極への使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. H01M4/62 (2006.01) i, C08L29/04 (2006.01) i, C08L33/00 (2006.01) i, C08L33/02 (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) Int.Cl. H01M4/62, C08L29/04, C08L33/00, C08L33/02, H01M4/13		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018	
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	WO 2014/207967 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 31 December 2014, paragraph [0172], claims 1, 4-6, 14-16 & US 2016/0156024 A1, paragraph [0197], claims 1, 4-6, 14-16 & EP 3016180 A1 & CN 105340110 A & KR 10-2016-0024921 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 13 December 2018 (13.12.2018)		Date of mailing of the international search report 25 December 2018 (25.12.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035609

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/057627 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 April 2014 & US 2015/0280237 A1 & EP 2924785 A1 & CN 104704662 A & KR 10-2015-0068371 A	1-10
A	JP 2015-201267 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 12 November 2015 (Family: none)	1-10
P, A	WO 2018/168520 A1 (KURARAY CO., LTD.) 20 September 2018 (Family: none)	1-10
P, A	WO 2017/168947 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 05 October 2017 & CN 108886148 A & KR 10-2018-0124925 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L33/02(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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62, C08L29/04, C08L33/00, C08L33/02, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	WO 2014/207967 A1 (住友精化株式会社) 2014.12.31, 段落 0172, 請求項 1, 4-6, 14-16 & US 2016/0156024 A1, 段落 0197, 請求項 1, 4-6, 14-16 & EP 3016180 A1 & CN 105340110 A & KR 10-2016-0024921 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

13.12.2018

国際調査報告の発送日

25.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4 X

5 0 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/057627 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014.04.17, & US 2015/0280237 A1 & EP 2924785 A1 & CN 104704662 A & KR 10-2015-0068371 A	1-10
A	JP 2015-201267 A (住友精化株式会社) 2015.11.12, (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2018/168520 A1 (株式会社クラレ) 2018.09.20, (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2017/168947 A1 (住友精化株式会社) 2017.10.05, & CN 108886148 A & KR 10-2018-0124925 A	1-10