

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-146871

(P2010-146871A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z 5 H 0 5 0

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-323396 (P2008-323396)	(71) 出願人	399034220
(22) 出願日	平成20年12月19日 (2008.12.19)		日本エイアンドエル株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(72) 発明者	松山 貴志
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
			日本エイアンドエル株式会社内
		(72) 発明者	三崎 皇雄
			愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号
			日本エイアンドエル株式会社内
		(72) 発明者	藤原 渡
			大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
			日本エイアンドエル株式会社内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA07 BA15 BA16 BA17
			CA08 CB08 DA11 DA18 EA10
			EA27 EA28 FA17 HA00 HA01
			HA05

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池電極用バインダー

(57) 【要約】

【課題】 主に非水電解液二次電池の分野で、結着力が良好なバインダーを用いることで、高率放電特性、充放電サイクル特性などの良好な電池を得ること。

【解決手段】 脂肪族共役ジエン系単量体20～35重量%、アルキル基の炭素数が1～3の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体2～30重量%、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体0.1～10重量%および芳香族ビニル系単量体および/またはシアン化ビニル系単量体25～77.9重量%から構成される単量体を乳化重合して得られる数平均粒子径が100～300nmである共重合体ラテックスであって、その乾燥フィルムのジエチルカーボネートに対する膨潤度が3～6の範囲内にあることを特徴とする共重合体ラテックスを含有する非水電解液二次電池電極用水性バインダー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族共役ジエン系単量体 20 ~ 35 重量%、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体 2 ~ 30 重量%、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体 0.1 ~ 10 重量%および芳香族ビニル系単量体および/またはシアン化ビニル系単量体 25 ~ 77.9 重量%から構成される単量体を乳化重合して得られる数平均粒子径が 100 ~ 300 nm である共重合体ラテックスであって、その乾燥フィルムのジエチルカーボネートに対する膨潤度が 3 ~ 6 の範囲内にあることを特徴とする共重合体ラテックスを含有する非水電解液二次電池電極用水性バインダー。

【請求項 2】

ゲル含有量が 60 重量%以上である請求項 1 に記載の非水電解液二次電池電極用水性バインダー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高率放電特性や充放電サイクル特性などの電池特性に優れた非水電解液二次電池電極用水性バインダーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型がますます進んでいる。リチウムイオンを吸蔵放出する導電性炭素質材料を電極に用いたリチウムイオン二次電池は、軽量でエネルギー密度が大きいというその特徴から、小型電子機器の電源として重要性が増している。この非水電解液二次電池電極は、活物質を金属基材上に塗布した構造を持ち、活物質を金属基材に接着する結着剤として通常、ポリマーバインダーが利用されている。このポリマーバインダーには、活物質との接着性、電気化学的な環境下での安定性などが求められる。リチウムイオン電池の場合、従来から、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系のポリマーがこの分野に利用されているが、電極膜を形成した際に導電性を阻害し、集電体と電極膜間の接着強度が不足するなどの問題点がある。また、フッ素系のポリマーを還元条件となる負極に用いた場合は安定性が十分でなく、二次電池のサイクル特性が低下するなどの問題点もあり、これらの問題点の改良が望まれている。このため、非フッ素系ポリマーの開発が行われている。たとえば特開平 5 - 74461 号(特許文献 1)や特開平 11 - 25989 号公報(特許文献 2)には特定組成のジエン系のポリマーが記載されているが、上記の問題点の解決には十分でなく、更なる改善が求められていた。

【特許文献 1】特開平 5 - 74461 号

【特許文献 2】特開平 11 - 25989 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、非水電解液二次電池電極用バインダーとして、結着力が良好、かつ電解液の溶媒に対して、適度な膨潤性を持つ水系バインダーを用いることで、高率放電特性や充放電サイクル特性などの良好な電池を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、前述の諸事情に鑑み鋭意検討した結果、電解液の溶媒として用いられるジエチルカーボネートに対する膨潤度が特定の範囲にあり、かつ特定組成の共重合体ラテックスを非水電解液二次電池電極用バインダーとして使用することにより、結着力に優れた電極が得られ、その結果として、充高率放電特性や放電サイクル特性などの電気特性の良好な電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち本発明は、脂肪族共役ジエン系単量体 20 ~ 35 重量%、アルキル基の炭素数

10

20

30

40

50

が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体 2 ~ 30 重量%、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体 0.1 ~ 10 重量%および芳香族ビニル系単量体および/またはシアン化ビニル系単量体 25 ~ 77.9 重量%から構成される単量体を乳化重合して得られる重量平均粒子径が 100 ~ 300 nm である共重合体ラテックスであって、その乾燥フィルムのジエチルカーボネートに対する膨潤度が 3 ~ 6 の範囲内にあることを特徴とする非水電解液二次電池電極用バインダーを提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明の非水電解液二次電池電極用バインダーを用いることによって、結着力に優れた電極が得られ、その結果として、高率放電特性や充放電サイクル特性などの電気特性の良好な電池を得ることが可能となり、極めて有用である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明における共重合体ラテックスの単量体組成は、脂肪族共役ジエン系単量体 20 ~ 35 重量%、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体 2 ~ 30 重量%、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体 0.1 ~ 10 重量%および芳香族ビニル系単量体および/またはシアン化ビニル系単量体 25 ~ 77.9 重量%から構成される。

【0008】

20

本発明にて使用される脂肪族共役ジエン系単量体としては、例えば 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、1 種または 2 種以上用いることができる。特に 1, 3 - ブタジエンが好ましい。

【0009】

脂肪族共役ジエン系単量体は全単量体中、20 ~ 35 重量%の範囲で使用されることが必要である。脂肪族共役ジエン系単量体が 20 重量%未満ではバインダーとしての性質を呈さず、好ましくない。一方、脂肪族共役ジエン系単量体が 35 重量%を越えるとバインダーが活物質の表面を必要以上に覆ってしまい、内部抵抗が大きくなるので好ましくない。より好ましくは 22 ~ 33 重量%である。

30

【0010】

本発明にて使用される (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体は、そのアルキル基の炭素数が 1 ~ 3 であるものを使用することが必要である。アルキル基の炭素数が 4 以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体では十分な結着力を得ることができず、好ましくない。

【0011】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレートが挙げられ、1 種または 2 種以上用いることができる。特にメチルメタクリレートが好ましい。

40

【0012】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体は全単量体中、2 ~ 30 重量%の範囲で使用されることが必要である。アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体が 2 重量%未満では十分な結着力を得ることができず、好ましくない。一方、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系単量体が 30 重量%を越える場合も、十分な結着力を得ることができず、好ましくない。好ましくは 5 ~ 25 重量%、さらに好ましくは 10 ~ 20 重量%である。

【0013】

本発明にて使用されるエチレン性不飽和カルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メ

50

タクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。

これらのエチレン性不飽和カルボン酸系単量体は0.1～10重量%の範囲で使用されることが必要である。エチレン性不飽和カルボン酸系単量体が0.1重量%未満では共重合体の重合安定性や化学的安定性が劣り、好ましくない。一方、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体が10重量%を越えると共重合体の粘度が高くなり、取り扱いが困難となるので好ましくない。好ましくは0.5～7重量%、さらに好ましくは1～5重量%である。

【0014】

本発明に使用される芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられ、またシアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどが挙げられ、それぞれ1種または2種以上用いることができる。これらのうち、特にスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。

10

【0015】

本発明における共重合体ラテックスの数平均粒子径については、100～300nmであることが必要である。数平均粒子径が100nm未満では共重合体ラテックス、および電極用組成物の化学的安定性が劣り、300nmを越えると目的とする結着力を得ることができず、好ましくない。好ましくは120～250nmである。

20

【0016】

本発明における共重合体ラテックスは、その乾燥フィルムのジエチルカーボネートに対する膨潤度が3～6であることが必要である。膨潤度が3未満では電極中の活物質の効率が劣り、十分な高率放電特性を得ることができない。逆に膨潤度が6を超えると、共重合体ラテックスの耐電解液性が不十分となるため、十分な充放電サイクル特性を得ることができない。好ましくは3.5～5.8である。

【0017】

本発明における共重合体ラテックスのゲル含有量については、特に制限はないが、60重量%以上であることが好ましい。60重量%未満では、目的とする結着力、および電極塗料組成物の化学的安定性が得られない。好ましくは70重量%以上であり、さらに好ましくは80重量%以上である。

30

【0018】

本発明の共重合体ラテックスを乳化重合するに際しては、常用の乳化剤、重合開始剤、還元剤、連鎖移動剤、酸化還元触媒、炭化水素系溶剤、電解質、重合促進剤、キレート剤等を使用することができる。

【0019】

本発明の共重合体ラテックスの製造に使用できる乳化剤としては高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤あるいはポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。特に、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩が好ましい。

40

【0020】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合開始剤、クメンハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド等の油溶性重合開始剤を適宜用いることができる。特に過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムの水溶性重合開始剤、クメンハイドロパーオキシドの油溶性重合開始剤の使用が好ましい。

50

【 0 0 2 1 】

本発明において好ましく用いられる還元剤の具体例としては、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜ニチオン酸塩、ニチオン酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアルデヒドスルホン酸塩、ベンズアルデヒドスルホン酸塩、また、L - アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸などのカルボン酸類、更にはデキストロース、サッカロースなどの還元糖類、更にはジメチルアニリン、トリエタノールアミンなどのアミン類が挙げられる。特にL - アスコルビン酸が好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の共重合体ラテックスの製造に使用できる連鎖移動剤としては、n - ヘキシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、t - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - ステアリルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物、ターピノレンや、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物、アリルアルコール等のアリル化合物、ジクロルメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物、 α - ベンジルオキシスチレン、 α - ベンジルオキシアクリロニトリル、 α - ベンジルオキシアクリルアミド等のビニルエーテル、トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタアクロレイン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2 - エチルヘキシルチオグリコレート、 α - メチルスチレンダイマー等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。特に、n - オクチルメルカプタンやt - ドデシルメルカプタンが好ましい。これらの連鎖移動剤の量は特に限定されないが、通常、単量体100重量部に対して0 ~ 5重量部にて使用される。

10

20

【 0 0 2 3 】

また、重合に際してペンテン、ヘキセン、ヘプテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、4 - メチルシクロヘキセン、1 - メチルシクロヘキセン等の不飽和炭化水素を使用しても良い。特に、沸点が適度に低く、重合終了後に水蒸気蒸留などによって回収、再利用しやすいシクロヘキセンが、本発明の目的とは異なるものの、環境問題の観点から好適である。

30

【 0 0 2 4 】

さらに、共重合体ラテックスには、必要に応じて、老化防止剤、防腐剤、分散剤、増粘剤などを適宜添加することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明における重合方法は、一段重合、二段重合、多段階重合、シード重合、パワーフィード重合法等何れを採用してもよい。また、本発明の重合方法における各種成分の添加方法についても特に制限されるものではなく、一括添加方法、分割添加方法、連続添加方法の何れも採用することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明の非水電解液二次電池電極用バインダーは正極、負極それぞれの活物質と配合され電池電極用組成物として使用される。活物質の種類は特に限定されないが、例えば、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成炭素、リニア・グラファイト・ハイブリット、コークス、熱分解気層成長炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン系有機半導体、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素、黒鉛ウイスキー、擬似等方性炭素、天然素材の焼成体、およびこれらの粉碎物などの炭素質材料、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ などのリチウムを含む複合酸化物などがあげられ、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

40

【 0 0 2 7 】

本発明における共重合体ラテックスは、非水電解液二次電池電極用バインダーとして使用されるものであり、電極活物質の粒子どうし、および電極活物質と集電体とのバインダ

50

ーとして作用するものである。その際、該共重合体ラテックスは、導電性炭素質材料 100 重量部に対して固形分で 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 1 ~ 7 重量部の割合で含有することにより電極用組成物として調製することができる。本発明の共重合体ラテックスの配合量が 0.1 重量部未満では、集電体などに対する良好な接着力が得られず、10 重量部を超えると電池として組み立てた際に過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす傾向がある。

【0028】

本発明の非水電解液二次電池電極用バインダーを含有する電極用組成物には、必要に応じて、水溶性増粘剤などの各種添加剤が添加されていてもよい。例としてはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどの水溶性増粘剤、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤、ラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などが挙げられる。

10

【0029】

上記の電池電極用組成物は、集電体に塗布、乾燥して電池電極として用いるものである。また、本発明の電極用組成物を集電体に塗布する方法としてはリバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアナイフ法など任意のコーターヘッドを用いることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。乾燥温度は、通常 100 以上で行う。

20

【0030】

本発明の非水電解液二次電池電極用バインダーを用いて作った電池を製造する際に使用される集電体、セパレーター、非水系電解液、端子、絶縁体、電池容器等については既存のものが特に制限無く使用可能である。

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を変更しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、割合を示す部および % は重量基準によるものである。また実施例における諸物性の評価は次の方法に拠った。

30

【0032】

共重合体ラテックスの数平均粒子径測定

数平均粒子径を動的光散乱法により測定した。測定に際しては、大塚電子株式会社製 FPAR-1000 を使用した。

【0033】

共重合体ラテックスのゲル含有量の測定

室温雰囲気にてラテックスフィルムを作成する。その後ラテックスフィルムを約 1 g 秤量し、これを 400 cc のトルエンに入れ 48 時間膨潤溶解させる。その後、これを 300 メッシュの金網で濾過し、金網に捕捉されたトルエン不溶部を乾燥後秤量し、この重量のはじめのラテックスフィルムの重量に占める割合をゲル含有量として重量 % で算出した。

40

【0034】

共重合体ラテックスの膨潤度の測定

室温雰囲気にてラテックスフィルムを作成する。その後ラテックスフィルムを約 1 g 秤量し、これを 400 cc のジエチルカーボネートに入れ 48 時間膨潤溶解させる。その後、これを 300 メッシュの金網で濾過し、金網に捕捉されたジエチルカーボネート不溶部の重量 (A) を秤量する。さらに 120 の乾燥機内でジエチルカーボネートを完全に揮発させた乾燥後の不溶部重量 (B) を秤量し、下記の式により、共重合体ラテックスのジエチルカーボネートに対する膨潤度を求めた。

膨潤度 = 不溶部の乾燥前重量 (A) / 不溶部の乾燥後重量 (B)

50

【 0 0 3 5 】

< 実施例 1 >

共重合体ラテックス 1 の作製 (本発明例)

耐圧性の重合反応機に、窒素雰囲気下で、表 1 の添加 1 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、純水を加えて 70 に昇温した後に、過硫酸カリウムを加えて重合を開始した。重合開始から 8 時間後に重合を停止し、水酸化リチウム水溶液で pH を 7 に調整した。その後に、水蒸気蒸留により未反応単量体および他の低沸点化合物を除去して、表 1 に示す数平均粒子径、ゲル含有量の共重合体ラテックス 1 を得た。

【 0 0 3 6 】

< 実施例 2 >

共重合体ラテックス 2 の作製 (本発明例)

耐圧性の重合反応機に、窒素雰囲気下で、表 1 の添加 1 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、シクロヘキセン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、純水を加えて 60 に昇温した後に、過硫酸カリウムを加えて重合を開始した。重合開始から 2 時間後に表 1 の添加 2 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、純水を添加し、重合を継続した。重合開始から 9 時間後に重合を停止し、水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.5 に調整した。その後に、水蒸気蒸留により未反応単量体および他の低沸点化合物を除去して、表 1 に示す数平均粒子径、ゲル含有量の共重合体ラテックス 2 を得た。

【 0 0 3 7 】

< 実施例 3 >

共重合体ラテックス 3 の作製 (本発明例)

耐圧性の重合反応機に、窒素雰囲気下で、表 1 の添加 1 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、純水を加えて 65 に昇温した後に、過硫酸カリウムを加えて重合を開始した。重合開始から 2 時間後に表 1 の添加 2 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、純水を添加し、重合を継続した。さらに重合開始から 4 時間後に表 1 の添加 3 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、純水を添加し、重合反応槽温度を 75 に昇温し、重合を継続した。重合開始から 8 時間後に重合停止剤として表 1 に示すジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止し、水酸化カリウム水溶液で pH を 8.0 に調整した。その後に、水蒸気蒸留により未反応単量体および他の低沸点化合物を除去した。さらに、アンモニア水で pH を約 8.5 に調整して、表 1 に示す数平均粒子径、ゲル含有量の共重合体ラテックス 3 を得た。

【 0 0 3 8 】

< 実施例 4 >

共重合体ラテックス 4 の作製 (本発明例)

耐圧性の重合反応機に、窒素雰囲気下で、表 1 の添加 1 に示す各単量体、*t*-ドデシルメルカプタン、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、純水を加えて 20 とした後に、クメンハイドロパーオキサイド、*L*-アスコルビン酸を加えて重合を開始した。重合開始から 24 時間後に重合停止剤として表 1 に示すジエチルヒドロキシルアミンを添加し、重合を停止し、水酸化リチウム水溶液で pH を 7 に調整した。その後に、水蒸気蒸留により未反応単量体および他の低沸点化合物を除去して、表 1 に示す数平均粒子径、ゲル含有量の共重合体ラテックス 4 を得た。

【 0 0 3 9 】

< 実施例 5 >

共重合体ラテックス 5 の作製 (本発明例)

耐圧性の重合反応機に、窒素雰囲気下で、表 1 の添加 1 に示す各単量体、 α -メチルスチレンダイマー、シクロヘキセン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (花王株式会社製 エマルゲン 109P)、純水を加えて 6

10

20

30

40

50

0 に昇温した後に、過硫酸カリウムを加えて重合を開始した。重合開始から 10 時間後に重合を停止し、水酸化リチウム水溶液で pH を 7 に調整した。その後に、水蒸気蒸留により未反応単量体および他の低沸点化合物を除去した。さらに、アンモニア水で pH を約 8.0 に調整して、ゲル含有量の共重合体ラテックス 5 を得た。

【0040】

< 比較例 1 ~ 12 >

共重合体ラテックス 6 ~ 17 の作製 (比較例)

実施例 1 と同様、耐圧性の重合反応機に、窒素雰囲気下で、表 2 及び表 3 の添加 1 に示す各単量体、t-ドデシルメルカプタン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、純水を加えて、それぞれ表 2 及び表 3 に示す重合温度に昇温した後に、過硫酸カリウムを加えて重合を開始した。重合開始から表 2 及び表 3 に重合時間として示した時間が経過した後に、重合を停止し、水酸化リチウム水溶液で pH を 7 に調整した。その後に、水蒸気蒸留により未反応単量体および他の低沸点化合物を除去して、表 2 及び表 3 に示す数平均粒子径、ゲル含有量の共重合体ラテックス 6 ~ 17 を得た。なお、共重合体ラテックス 12 および 13 については、重合反応中に凝集を起こし、サンプルを得ることができなかった。

10

【0041】

負極用組成物の作成

導電性炭素質材料として平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の天然黒鉛を使用し、天然黒鉛 100 重量部に対して、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を固形分で 2 重量部、共重合体ラテックスを固形分で 4 重量部とを全固形分が 40 % となるように適量の水を加えて混練し、負極用組成物を調製した。

20

【0042】

負極の作成

各々の負極用組成物を集電体となる厚さ $20\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、140 で 20 分間乾燥後、室温でプレスして、塗工層の厚みが $80\ \mu\text{m}$ の負極を得た。

【0043】

電極塗工層の結着力

上記の方法で得られた電極シートの表面に、ナイフを用いて活物質層から集電体に達する深さまでの切り込みを 2 mm 間隔で縦横それぞれ 6 本入れて碁盤目の切り込みを作った。この切り込みに粘着テープを貼り付けて直ちに引き剥がし、活物質の脱落の程度を目視判定で 5 点 (脱落なし) から 1 点 (完全に脱落) として評価した。

30

【0044】

正極の作成

正極活物質として LiCoO_2 を 100 重量部、導電剤としてアセチレンブラックを 5 重量部、結着剤として共重合体ラテックスを固形分で 4 重量部とを全固形分が 40 % となるように適量の水を加えて混練し、正極用組成物を調製した。得られたスラリーを集電体として厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布乾燥後、室温でプレスして、塗工層の厚みが $80\ \mu\text{m}$ の正極を得た。

40

【0045】

電池の作成

それぞれ同種類の共重合体ラテックスを用いた正極、負極のそれぞれの端部にリード板を溶接した後、正極、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンセパレーター、負極、セパレーターの順で積層して渦巻状に巻いて巻回体とした。この巻回体を負極端子を兼ねた円筒型電池缶に収納し、電池缶と負極、正極端子と正極をリード端子により接続し、電池缶内に容量比が 1 : 1 であるエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムを 1 mol / l となるように溶解し調整した電解液を満たした後、正極端子を備えた電池蓋をガスケットを介してかしめて円筒型電池を作成した。

【0046】

高率放電特性

50

上記の方法で得られた円筒型電池を用いて 4.2 V まで充電し、それぞれ 0.2 C、および 3 C の放電速度で放電を行った場合の放電容量を測定した。下記の式により、高率放電特性を計算し、下記のとおり評価した。

$$\text{高率放電特性}(\%) = \{ (3 \text{ C での放電容量}) / (0.2 \text{ C での放電容量}) \} \times 100$$

：高率放電特性が 95 % を超える

○：高率放電特性が 85 ~ 95 %

：高率放電特性が 70 ~ 85 %

×：高率放電特性が 70 % 未満

【0047】

充放電サイクル特性

上記の方法で得られた円筒型電池を用いて 4.2 V まで充電し、10 mA で、2.5 V まで放電する工程を 100 サイクル繰り返した。下記の式により容量保持率を計算し、下記のとおり評価した。

$$\text{容量保持率}(\%) = \{ (100 \text{ サイクル目の放電容量}) / (1 \text{ サイクル目の放電容量}) \} \times 100$$

：容量保持率が 97 % を超える

○：容量保持率が 92 ~ 97 %

：容量保持率が 85 ~ 92 %

×：容量保持率が 85 % 未満

【0048】

各共重合体ラテックスの数平均粒子径、ゲル含有量、ジエチルカーボネートに対する膨潤度、および電極塗工層の結着力、電池の高率放電特性、充放電サイクル特性の評価結果を表 1、表 2 及び表 3 にまとめた。

【0049】

【表 1】

	単位	実施例 1 ラテックス1 添加1	実施例 2 ラテックス2 添加1 添加2	実施例 3 ラテックス3 添加1 添加2 添加3	実施例 4 ラテックス4 添加1	実施例 5 ラテックス5 添加1
1,3-ブタジエン	部	2.8	2 2.0	5 5 2.0	3.3	2.5
アクリル酸エチル	部			4		5
メタクリル酸メチル	部	1.5	2 1.5	9	2.5	1.0
スチレン	部	44.5	5 43.5	1.8 1.8 1.5	2.3	56.5
アクリロニトリル	部	1.0	1 9		1.5	
アクリル酸	部		0.5			0.5
メタクリル酸	部				4	
イタコン酸	部	2.5		1		3
フマル酸	部		2	2		
トドデシルメルカプタン	部	0.6	0.3 0.1	0.3 0.1 0.1	0.6	
α-メチルステレンダイマー	部			0.1		0.3
シクロヘキセン	部		5			1.0
過硫酸カリウム	部	0.8	1	0.8		1.8
クメンハイドロパーオキサイド	部				0.2	
レーアスホルビン酸	部				0.4	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	部	0.3	0.5	0.3 0.1 0.1		0.3
アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	部			0.3	0.8	
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	部					1.5
純水	部	100	110 10	80 30 30	160	130
重合温度	℃	70	60 60	65 65 75	20	60
重合時間	時間	8	2 7	2 2 4	24	10
ジエチルヒドロキシルアミン	部			0.05	0.05	
水酸化リチウム		○			○	○
水酸化ナトリウム			○			
水酸化カリウム				○		
アンモニア水				○		○
<共重合体物性>						
数平均粒子径	nm	190	160	135	230	170
ゲル含有量	%	85	90	75	85	70
ジエチルカーボネートに対する膨潤度		4.7	4.2	5.8	5.0	4.3
<電極特性>						
電極塗工層の結着力		5	5	4	5	4
<電池特性>						
高率放電特性		◎	◎	◎	◎	○
充放電サイクル特性		◎	◎	○	◎	◎

【0050】

【表 2】

	単位	比較例 1 ラテックス6 添加1	比較例 2 ラテックス7 添加1	比較例 3 ラテックス8 添加1	比較例 4 ラテックス9 添加1	比較例 5 ラテックス10 添加1	比較例 6 ラテックス11 添加1
1, 3-ブタジエン	部	18	37	28	28	28	28
メタクリル酸メチル	部	15	15	1	32		
アクリル酸ブチル	部					15	
アクリル酸-2-エチルヘキシル	部						15
スチレン	部	54.5	35.5	58.5	27.5	44.5	44.5
アクリロニトリル	部	10	10	10	10	10	10
イタコン酸	部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
t-ドデシルメルカプタン	部	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
過硫酸カリウム	部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
純水	部	100	100	100	100	100	100
重合温度	℃	70	70	70	70	70	70
重合時間	時間	8	8	8	8	8	8
水酸化リチウム		○	○	○	○	○	○
水酸化ナトリウム							
水酸化カリウム							
アンモニア水							
<共重合体物性>							
数平均粒子径	nm	185	190	195	195	195	190
ゲル含有量	%	80	88	85	84	85	86
ジエチルカーボネートに対する膨潤度		5.0	4.7	4.8	4.7	4.9	5.1
<電極特性>							
電極塗工層の結着力		2	5	3	3	3	3
<電池特性>							
高率放電特性		○	×	△	△	△	△
充放電サイクル特性		△	○	△	×	×	×

【 0 0 5 1 】

【表 3】

	単位	比較例 7 ラテックス12 添加1	比較例 8 ラテックス13 添加1	比較例 9 ラテックス14 添加1	比較例 10 ラテックス15 添加1	比較例 11 ラテックス16 添加1	比較例 12 ラテックス17 添加1
1, 3-ブタジエン	部	28	28	28	28	28	28
メタクリル酸メチル	部	15	15	15	15	15	15
アクリル酸ブチル	部						
アクリル酸-2-エチルヘキシル	部						
スチレン	部	47	35	44.5	44.5	34.5	49.5
アクリロニトリル	部	10	10	10	10	20	5
イタコン酸	部		12	2.5	2.5	2.5	2.5
t-ドデシルメルカプタン	部	0.6	0.6	0.6	0.6	0.2	1.1
過硫酸カリウム	部	0.8	0.8	1.5	0.8	0.8	0.8
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	部	0.3	0.3	1.1	0.1	0.3	0.3
純水	部	100	100	130	75	100	100
重合温度	℃	70	70	70	50	70	70
重合時間	時間	8	8	8	20	8	8
水酸化リチウム		○	○	○	○	○	○
水酸化ナトリウム							
水酸化カリウム							
アンモニア水							
<共重合体物性>							
数平均粒子径	nm	-	-	90	330	195	190
ゲル含有量	%	-	-	90	86	90	42
ジエチルカーボネートに対する膨潤度		-	-	5.5	4.7	3.5	6.8
<電極特性>							
電極塗工層の結着力		-	-	4	2	4	2
<電池特性>							
高率放電特性		-	-	△	○	×	○
充放電サイクル特性		-	-	△	×	○	×

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 2 】

上記の通り、本発明の非水電解液二次電池電極用バインダーは結着力が良好であり、これを用いることにより、結着強度に優れた電極が得られ、その結果として、高率放電特性や充放電サイクル特性などの電池特性の良好な電池を得ることが可能である。