(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B1)　(11)特許番号

特許第6765022号
(P6765022)

(45)発行日　令和2年10月7日(2020.10.7)　(24)登録日　令和2年9月16日(2020.9.16)

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z
H01M	4/139	(2010.01)	H01M	4/139	
H01M	4/48	(2010.01)	H01M	4/48	
H01M	4/38	(2006.01)	H01M	4/38	Z
H01M	4/13	(2010.01)	H01M	4/13	

請求項の数 8　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-30543(P2020-30543)
(22)出願日　令和2年2月26日(2020.2.26)
審査請求日　令和2年2月26日(2020.2.26)

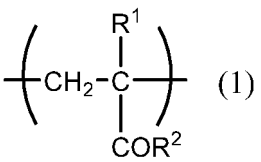
早期審査対象出願

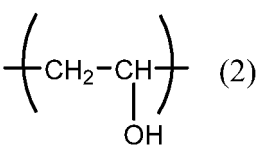
(73)特許権者　000195661
住友精化株式会社
兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１
(74)代理人　100124431
弁理士　田中　順也
(74)代理人　100174160
弁理士　水谷　馨也
(72)発明者　河野　佑軌
兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１
住友精化株式会社内
(72)発明者　乾　萌絵
兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１
住友精化株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法であって、
前記高分子化合物は、下記式（１）及び下記式（２）で表される繰り返し単位を含み、
前記高分子化合物を構成する繰り返し単位において、前記式（１）で表される繰り返し単位と前記式（２）で表される繰り返し単位のモル比が１０／９０～７０／３０であり、
前記高分子化合物を形成する各単量体を、アゾ系重合触媒の存在下に共重合させる工程と、
得られた共重合体をケン化させる工程と、
を備える、高分子化合物の製造方法。
【化１】


(1)

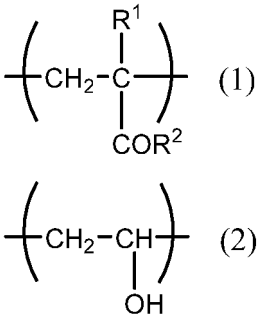

(2)

［式（１）において、R^1は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R^2は、それぞれ独立に、NH_2基、ＯＨ基、ＯＮａ基又はＯＬｉ基である。］
【請求項２】
前記式（１）で表される繰り返し単位を形成する単量体は、アクリル酸又はメタクリル酸の、メチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉｓｏ－プロピルエステル、ｎ－ブチルエステル、及びｔ－ブチルエステルからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１記載の高分子化合物の製造方法。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の製造方法で得られた高分子化合物を含有する二次電池用結着剤と、活物質と、を含む、二次電池電極用合剤。
【請求項４】
前記活物質が、炭素材料を含む、請求項３に記載の二次電池電極用合剤。
【請求項５】
前記活物質が、ケイ素及びケイ素酸化物のうち少なくとも一方を含む、請求項３又は４に記載の二次電池電極用合剤。
【請求項６】
請求項３～５のいずれか１項に記載の二次電池電極用合剤を含む、二次電池用電極。
【請求項７】
請求項６に記載の二次電池用電極を含む、二次電池。
【請求項８】
請求項６に記載の二次電池用電極を含む、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、環境問題の解決、持続可能な循環型社会の実現に対する関心が高まるにつれ、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池の研究が盛んに行われている。リチウムイオン二次電池は、高い使用電圧とエネルギー密度を有していることから、ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車等の電源として用いられている。これらの用途では、リチウムイオン二次電池を繰り返し充放電し、再利用する必要があることから、電池の高寿命化が求められている。
【０００３】
リチウムイオン二次電池の電極は、通常、電池電極用結着剤を溶媒に溶解または分散媒に分散させた溶液もしくはスラリーに、活物質（電極活物質）、導電助剤などを混合した電池電極用合剤スラリー（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、活物質集電体間および活物質同士間を結着させて製造される。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平７－２４０２０１号公報
【特許文献２】特開平１０－２９４１１２号公報
【特許文献３】国際公開第２００４／０４９４７５号
【特許文献４】特開平１０－３０２７９９号公報
【特許文献５】国際公開第２０１４／２０７９６７号
【非特許文献】
【０００５】

【非特許文献１】リチウム二次電池、ｐ．１３２（株式会社オーム社、平成２０年３月２０日発行）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
リチウムイオン二次電池の利用拡大に伴い、主に電池の大容量化を目的として、電極反応に直接寄与する負極活物質として、種々の黒鉛の利用が検討されている。また、リチウムイオン二次電池のさらなる大容量化を目的として、電極反応に直接寄与する電極活物質として種々の化合物が提案されており、負極活物質としてリチウムと合金化するケイ素（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）やこれらの酸化物および合金などが検討されている。これらの負極活物質材料の理論容量密度は、炭素材料に比べて大きい。特に、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子は安価なため、幅広く検討されている（特許文献１、２および非特許文献１参照）。
【０００７】
しかしながら、ケイ素粒子や酸化ケイ素粒子などのケイ素含有粒子を負極活物質として使用した場合、充放電時におけるリチウムイオンの吸蔵及び放出反応に起因する負極活物質の体積変化が著しく大きいため、負極集電体から負極合剤が剥離し、負極活物質が脱離しやすいことが知られている。
【０００８】
従来、結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）は、結着力と柔軟性が低いため多量に使用する必要があり、さらに、有機溶剤にしか溶解しないため環境負荷の低減できる結着剤が求められてきた（特許文献３および４参照）。
【０００９】
環境負荷を低減させる効果が期待される水系結着剤として、不飽和カルボン酸誘導体とビニルアルコールを有する共重合体が報告されており、結着力に優れている（特許文献５）。しかしながら、特許文献５に記載の共重合体は、活物質との混練時に泡が立ちやすく、電極への塗工性に課題がある場合があった。
【００１０】
このような状況下、本発明は、活物質との混練時の泡立ちを抑えた、二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法及び該高分子化合物を用いた二次電池用結着剤を提供することを主な目的とする。また、本発明は、二次電池用電極、及び二次電池を提供することも目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法において、当該高分子化合物が下記式（１）及び下記式（２）で表される繰り返し単位を含み、高分子化合物を形成する各単量体を、アゾ系重合触媒の存在下に共重合させる工程と、得られた共重合体をケン化させる工程とを備える方法を採用することにより、活物質との混練時の泡立ちが抑制された高分子化合物が得られることを見出した。
【００１２】

【化１】



［式（１）において、R^1は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R^2は、それぞれ独立に、NH_2基、ＯＨ基、ＯＮａ基又はＯＬｉ基である。］

【００１３】

本発明は、このような知見に基づき、さらに鋭意検討を重ねて完成した発明である。

【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．　二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法であって、

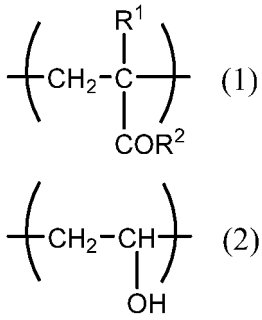
前記高分子化合物は、下記式（１）及び下記式（２）で表される繰り返し単位を含み、

前記高分子化合物を形成する各単量体を、アゾ系重合触媒の存在下に共重合させる工程と、

得られた共重合体をケン化させる工程と、

を備える、高分子化合物の製造方法。

【化２】



［式（１）において、R^1は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R^2は、それぞれ独立に、NH_2基、ＯＨ基、ＯＮａ基又はＯＬｉ基である。］

項２．　前記高分子化合物を構成する繰り返し単位において、前記式（１）で表される繰り返し単位と前記式（２）で表される繰り返し単位のモル比が５／９５～９５／５である項１記載の高分子化合物の製造方法。

項３．　項１又は２に記載の製造方法で得られた高分子化合物を含有する二次電池用結着剤と、活物質と、を含む、二次電池電極用合剤。

項４．　前記活物質が、炭素材料を含む、項３に記載の二次電池電極用合剤。

項５．　前記活物質が、ケイ素及びケイ素酸化物のうち少なくとも一方を含む、項３又は４に記載の二次電池電極用合剤。

項６．　項３～５のいずれか１項に記載の二次電池電極用合剤を含む、二次電池用電極。

項７．　項６に記載の二次電池用電極を含む、二次電池。

項８．　項６に記載の二次電池用電極を含む、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、活物質との混練時の泡立ちが抑制された、二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法、及び二次電池用結着剤を提供することができる。また、本発明によれば、当該二次電池用結着剤を利用した、二次電池電極用合剤、二次電池用電極

、及び二次電池（リチウムイオン二次電池など）を提供することも目的とする。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明の製造方法は、二次電池用結着剤（以下、「結着剤」と表記することがある）に用いられる高分子化合物の製造方法であって、当該高分子化合物が下記式（１）及び下記式（２）で表される繰り返し単位を含み、高分子化合物を形成する各単量体を、アゾ系重合触媒の存在下に共重合させる工程と、得られた共重合体をケン化させる工程とを備えることを特徴としている。本発明の高分子化合物の製造方法は、このような特徴を備えることにより、得られる高分子化合物は、活物質との混練時の泡立ちが抑制されることを見出した。以下、本発明の高分子化合物の製造方法、及びこれを利用した二次電池電極用合剤、二次電池用電極、及び二次電池（リチウムイオン二次電池など）について、詳述する。
【００１７】
なお、本明細書において、「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する（The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of".）。また、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。
【００１８】
また、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。複数の下限値と複数の上限値が別個に記載されている場合、任意の下限値と上限値を選択し、「～」で結ぶことができるものとする。
【００１９】
１．高分子化合物
本発明の製造方法によって製造される高分子化合物は、二次電池用結着剤として用いられる。当該高分子化合物は、前記式（１）及び前記式（２）で表される繰り返し単位を含む、共重合体である。
【００２０】
前記式（１）は、アクリル系繰り返し単位である。式（１）において、R^1は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R^2は、それぞれ独立に、NH_2基、ＯＨ基、ＯＮａ基又はＯＬｉ基である。高分子化合物にはR^2がNH_2基である繰り返し単位、R^2がＯＨ基である繰り返し単位、R^2がＯＮａ基である繰り返し単位、及びR^2がＯＬｉ基である繰り返し単位のうち、少なくとも１つが含まれていればよい。
【００２１】
すなわち、高分子化合物に含まれる前記式（１）の繰り返し単位は、R^2がNH_2基である繰り返し単位のみであってもよいし、R^2がＯＨ基である繰り返し単位のみであってもよいし、R^2がＯＮａ基である繰り返し単位のみであってもよいし、R^2がＯＬｉ基である繰り返し単位のみであってもよい。また、前記式（１）においてR^2がNH_2基である繰り返し単位とＯＨ基である繰り返し単位を含んでいてもよいし、前記式（１）においてR^2がNH_2基である繰り返し単位とＯＨ基である繰り返し単位とＯＮａ基である繰り返し単位とを含んでいてもよいし、前記式（１）においてR^2がNH_2基である繰り返し単位とＯＨ基である繰り返し単位とＯＮａ基である繰り返し単位とＯＬｉ基である繰り返し単位とを含んでいてもよいし、前記式（１）においてR^2がＯＨ基である繰り返し単位とＯＮａ基である繰り返し単位を含んでもいてもよい。
【００２２】
高分子化合物において、前記式（１）で表される繰り返し単位の合計割合については、特に制限されない。二次電池用結着剤の結着力をより一層向上させる観点からは、高分子化合物を構成する繰り返し単位の合計割合を１００ｍｏｌ％とした場合に、前記式（１）で表される繰り返し単位の合計割合は、好ましくは５～９５ｍｏｌ％であり、より好ましくは５～８０ｍｏｌ％であり、さらに好ましくは５～５０ｍｏｌ％である。
【００２３】

本発明の高分子化合物は、下記式（２）で表される繰り返し単位を含む。下記式（２）で表される繰り返し単位は、ビニルアルコール系繰り返し単位である。

【００２４】

高分子化合物において、前記式（２）で表される繰り返し単位の合計割合については、特に制限されない。本発明の二次電池用結着剤の結着力をより一層向上させる観点からは、高分子化合物を構成する繰り返し単位の合計割合を１００ｍｏｌ％とした場合に、前記式（２）で表される繰り返し単位の合計割合は、好ましくは５～９５ｍｏｌ％であり、より好ましくは２０～９０ｍｏｌ％であり、さらに好ましくは５０～９０ｍｏｌ％である。

【００２５】

高分子化合物において、アクリル系繰り返し単位（前記式（１）で表される繰り返し単位）、及びビニルアルコール系繰り返し単位（前記式（２）で表される繰り返し単位）の配列は、ランダムであってもよいし、ブロックであってもよく、結着力をより一層高める観点からは、ランダムであることが好ましい。

【００２６】

高分子化合物を構成する繰り返し単位の合計割合を１００ｍｏｌ％とした場合に、高分子化合物において、前記アクリル系繰り返し単位の合計割合とビニルアルコール繰り返し単位の合計割合とを合計した割合は、結着力を好適に高める観点から、好ましくは８０ｍｏｌ％以上、より好ましくは９０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは９５ｍｏｌ％以上、特に好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、１００ｍｏｌ％（すなわち、高分子化合物を構成する繰り返し単位は、前記アクリル系繰り返し単位及びビニルアルコール系繰り返し単位のみ）であってもよい。

【００２７】

高分子化合物を構成する繰り返し単位として、前記式（１）及び（２）で表される繰り返し単位とは異なる、他の繰り返し単位が含まれていてもよい。このような他の繰り返し単位としては、前記式（１）及び（２）で表される繰り返し単位を形成する単量体と、共重合し得る単量体によって形成される繰り返し単位であればよい。このような共重合し得る単量体としては、エチレン性不飽和結合を有する単量体が挙げられる。前記エチレン性不飽和結合を有する単量体としては、具体的にはスチレン、塩化ビニル、エチレン、ブタジエン、ビニルスルホン酸、マレイン酸等が挙げられる。

【００２８】

高分子化合物の数平均分子量としては、特に制限されず、例えば１０，０００～８，０００，０００程度、好ましくは３０，０００～１，０００，０００程度である。高分子化合物の数平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）により標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイドを基準にして算出した値である。

【００２９】

２．高分子化合物の製造方法

本発明の高分子化合物の製造方法は、前記高分子化合物を形成する各単量体を、アゾ系重合触媒の存在下に共重合させる工程と、得られた共重合体をケン化させる工程とを備える。各単量体は、前記式（１）で表される繰り返し単位を形成する単量体と、前記式（２）で表される繰り返し単位を形成する単量体を含み、これらの各単量体を重合触媒の存在下で重合し共重合体とし、該共重合体をアルカリ存在下、水性有機溶媒／水混合溶媒中でケン化することにより得られる。

【００３０】

前記式（１）で表される繰り返し単位を形成する単量体としては、アクリル酸又はメタクリル酸の、メチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉｓｏ－プロピルエステル、ｎ－ブチルエステル、ｔ－ブチルエステル等などが挙げられる。これら単量体は、共重合させた後にケン化させる工程を経ることによって前記式（１）で表される繰り返し単位を形成することができる。なお、後述するケン化反応が進行しやすい等の観点から、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。これらの単量体は、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してもよい。

【００３１】
前記式（２）で表される繰り返し単位を形成する単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。これら単量体は、共重合させた後にケン化させる工程を経ることによって前記式（２）で表される繰り返し単位を形成することができる。これらのなかでも原料コスト等の観点から、酢酸ビニルが好ましく用いられる。これら単量体は、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してもよい。
【００３２】
前記式（１）で表される繰り返し単位を形成する単量体と、前記式（２）で表される繰り返し単位を形成する単量体のモル比は、５／９５～９５／５が好ましく、１０／９０～７０／３０がより好ましく、２０／８０～６０／４０がさらに好ましい。前記式（１）で表される繰り返し単位を形成する単量体の含有量が５／９５モル比をより少ないと、結着剤として使用した際の結着力が十分でなく、９５／５のモル比を超えると、結着剤として使用した際に脆くなり好ましくない場合がある。
【００３３】
本発明の高分子化合物の製造方法においては、前記の各単量体の共重合させる際の重合触媒として、アゾ系重合触媒が用いられる。アゾ系重合触媒は、アゾ結合を含有する重合触媒であって、具体的には、２．２－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、２．２－アゾビス２．４－ジメチルバレロニトリル（Ｖ－６５）、２．２－アゾビス－２－メチルブチロニトリル（Ｖ－５９）、ジメチル－２．２－アゾビス－２－メチルプロピオネート（Ｖ－６０１）等が挙げられ、好ましくは、ＡＩＢＮ、Ｖ－６０１である。本発明においては、アゾ系重合触媒を用いることにより、得られた高分子化合物を二次電池用結着剤に用いた場合の活物質との混練時の泡立ちを抑えることができる。混練時の泡立ちを抑えることにより、作業性の向上だけでなく、二次電池用結着剤に用いた場合の結着力も向上する。
【００３４】
前記重合触媒の添加量は、単量体総質量に対して、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％を超えると得られる高分子化合物を二次電池用結着剤として使用した場合の結着力が低下する場合がある。
【００３５】
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。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、高分子化合物の結着力が十分でない場合がある。
【００３６】
各単量体を重合させる時間は、使用する重合触媒の種類、量、重合温度などにもよるが、通常数時間～数十時間である。なお、重合させる際は、反応開始前に、容器内に各単量体を一括添加してもよく、各単量体を２～数回に分割して添加してもよい。高分子化合物の粒子径の安定化の観点から、分割添加することが好ましい。すなわち、各単量体の重合反応は、複数回に分けて行うことが好ましい。各単量体の重合反応を複数回（例えば２回から５回程度）に分けて行う場合、各単量体を添加する間隔は、モノマーの消費率が８０％以上であることが好ましい。例えば、各単量体の重合反応を２回に分けて行う場合であれば、１回目の重合反応を行うための各単量体の添加（１回目の添加）と、２回目の重合反応を行うための各単量体の添加（２回目の添加）は、例えば反応系中のモノマー残存率が２０％以下となった後に添加することが好ましい。この場合、１回目の添加と２回目の間に、１回目の重合反応が概ね終了しており、引きつづき、２回目の添加によって、２回目の重合反応が開始する。
【００３７】
得られる共重合体の質量平均粒子径は、１０～５００μｍが好ましく、１０～４００μｍがより好ましい。１０μｍ未満であるとケン化時に反応系内が著しく増粘し撹拌不能に

なる場合があり、５００μｍを超えるとケン化反応が完結しない場合がある。

【００３８】

重合反応終了後、共重合体は遠心分離、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共重合体はそのまま、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。含水ケーキ状の共重合体を乾燥する場合、粒子の融着を防ぐため、通常１００℃以下で乾燥される。

【００３９】

本発明の高分子化合物の製造方法においては、前記の工程で得られた共重合体をケン化させる工程をさらに含む。共重合体のケン化は、アルカリ存在下、水性有機溶媒／水混合溶媒中で行うことができる。

【００４０】

前記アルカリとしては、従来公知のものを使用することができ、アルカリ金属水酸化物が好ましく、反応性が高いという観点より、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムがより好ましい。

【００４１】

前記アルカリの量は、単量体のモル数に対して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。

【００４２】

前記水性有機溶媒については、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、およびこれらの混合物などが挙げられるが、なかでも低級アルコール類が好ましく、残存溶媒を除去しやすいことから、特にメタノール、エタノールが好ましい。

【００４３】

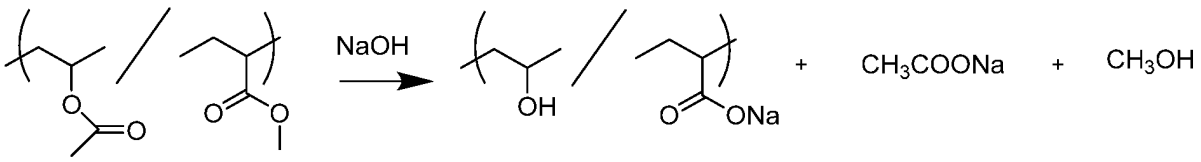
前記水性有機溶媒／水混合溶媒の質量比は、３／７～８／２が好ましく、３／７～７／３がより好ましく、４／６～６／４がさらに好ましい。水性有機溶媒が３／７の比率より少ない場合、水系増粘液の機械的せん断に対する耐性が低下するだけでなく、ケン化反応の際に著しく増粘するため工業的に高分子化合物を得ることが難しく、水性有機溶媒の比率が前記範囲から外れる場合には、ケン化度にバラつきが生じ、結着剤として使用した際の活物質分散性が低下する。

【００４４】

ケン化反応の具体例として、酢酸ビニル／アクリル酸メチル共重合体をＮａＯＨにより１００％ケン化した場合のケン化反応を以下に示す。

【００４５】

【化３】



【００４６】

３．二次電池用結着剤

本発明の高分子化合物は、二次電池用結着剤として用いられる。

【００４７】

二次電池用結着剤において、前記の高分子化合物の割合としては、優れた結着力を発揮することを限度として、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上であり、１００質量％（すなわち、本発明の結着剤は、前記の高分子化合物のみからなる）であってもよい。

【００４８】
本発明の二次電池用結着剤には、前記の高分子化合物とは異なる、他の結着剤材料が含まれていてもよい。他の結着剤材料は、水に可溶又は可分散である、水系結着剤が挙げられる。他の結着剤材料の具体例としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、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（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）、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体（ＳＥＢＳ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）等が挙げられる。本発明の結着剤に含まれる他の結着剤材料は、１種類であってもよいし、２種類以上であってもよい。本発明の結着剤に他の結着剤材料が含まれる場合、その含有量としては、前記の高分子化合物１００質量部に対して、０～１００質量部の範囲で適宜調整することができる。
【００４９】
本発明の二次電池用結着剤は、二次電池の結着剤として好適に使用することができ、特に、二次電池電極用合剤に含まれる結着剤として、好適に使用される。なお、二次電池電極は、正極及び負極のいずれにも適用可能である。
【００５０】
４．二次電池電極用合剤
本発明の二次電池電極用合剤（以下、「電極用合剤」と表記することがある）は、前記の本発明の二次電池用結着剤と、活物質とを含むことを特徴とする。前述の通り、本発明の結着剤は、結着力に優れているため、活物質と共に二次電池電極用合剤として好適に使用することができる。
【００５１】
本発明の電極用合剤において、本発明の結着剤の含有率は、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。本発明の結着剤の含有率が０．５質量％以上であることにより、結着力不足によるサイクル寿命特性の悪化、スラリーの粘性不足による凝集などを抑制することができる。一方、当該含有率を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。
【００５２】
本発明の電極用合剤は、本発明の結着剤を用い、公知の方法を利用して製造することができる。例えば、活物質、本発明の結着剤、水、さらには必要に応じて、導電助剤、分散助剤などを混合して、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、本発明の結着剤をあらかじめ水に溶解させてから、活物質などを混合してスラリーとしてもよいし、活物質、本発明の結着剤、さらには必要に応じて、導電助剤、分散助剤などを固体状態で混合した後、水を加えてペースト状のスラリーとしてもよい。
【００５３】
本発明の電極用合剤において、水の割合は、電極用合剤の固形分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質量部が挙げられる。水の割合を上記範囲とすることで、本発明の電極用合剤（スラリー）の取り扱い性がより向上する傾向がある。
【００５４】
［活物質］
活物質は、電極活物質であり、負極活物質または正極活物質が挙げられる。活物質は、負極活物質である場合には、例えば炭素材料などを含むことができ、また、ケイ素及びケイ素酸化物のうち少なくとも一方を含むことができる。負極活物質及び正極活物質の具体的材料について、以下に例示する。
【００５５】
（負極活物質）
負極活物質としては、特に制限されず、本技術分野で使用される負極活物質を使用でき

、例えば、結晶質炭素や非晶質炭素等の炭素材料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（易黒鉛化性炭素）またはハードカーボン（難黒鉛化性炭素）、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。また、負極活物質として、ケイ素（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、Ｔｉ（チタン）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、スズ含有材料、チタン含有材料を含む複合活物質のいずれであっても、本発明の効果を発揮させることは可能である。ケイ素含有材料としては、Ｓｉ、ＳｉＯｘ（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酸化物ということができる。スズ含有材料としてはNi_2Sn_4、Mg_2Sn、ＳｎＯｘ（０＜ｘ＜２）、SnO_2、$SnSiO_3$、ＬｉＳｎＯなどが適用できる。チタン含有材料としてはLi_2TiO_3，$Li_4Ti_5O_{12}$等のチタン酸リチウム、チタンニオブ複合化合物等が適用できる。これらの材料は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中でも、Ｓｉ単体や酸化ケイ素などのケイ素又はケイ素酸化物が好ましい。

【００５６】

負極活物質としては、ケイ素またはケイ素酸化物を第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および第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することがより好ましい。この時、第１および第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。炭素材料としては、非水電解質二次電池で一般に使用される炭素材料であれば如何なるものでも使用でき、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用してもよい。結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状、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、ソフトカーボンまたはハードカーボン、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。

【００５７】

負極活物質の製造方法に関しては、特に制限されない。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は、両者が均一に分散される方法であれば特に限定されない。負極活物質の製造方法としては、例えば、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、これを加熱処理法により炭化する方法が挙げられる。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、結着剤材料（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。

【００５８】

加熱処理法とは、非酸化性雰囲気（還元雰囲気、不活性雰囲気、減圧雰囲気等の酸化されにくい雰囲気）で、６００～４０００℃で加熱処理を施して炭素前駆体を炭化させ、導電性を得る方法である。

【００５９】

（正極活物質）

正極活物質としては、特に制限されず、本技術分野で使用される正極活物質を使用でき、正極活物質は、リチウム含有複合酸化物であってもよい。リチウム含有複合酸化物は、例えば、$LiMnO_2$、$LiFeO_2$、$LiFePO_4$、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、Li_2FeSiO_4、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、Ｌｉ

$i_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、$LiNi_xCo_yM_zO_2$（但し、０．０１＜ｘ＜１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１であり、ＭはＭｎ、Ｖ、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｆｅ、Ｃｕ及びＡｌからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。）等が挙げられる。

【００６０】

［導電助剤］

導電助剤としては、特に制限されず、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る。導電助剤としては、導電性を有するものであれば特に限定されないが、炭素粉末が好ましい。炭素粉末としては、通常用いられているもの、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等の炭素材料が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、又は二種以上を併用してもよい。

【００６１】

導電助剤の割合については、特に限定的ではないが、例えば、活物質、結着剤、及び導電助剤の合計質量１００質量％中、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。導電助剤の割合が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。導電助剤の割合が３０質量％を超えると、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、カーボンが水を弾くため均一分散することが難しいため活物質の凝集を招くこと、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結着剤の量が増えることなどの点で好ましくない。

【００６２】

［分散助剤］

本発明の電極用合剤は、さらに分散助剤を含んでいてもよい。分散助剤としては、特に制限されず、ヒドロキシル基、アミノ基及びイミノ基からなる群から選ばれる少なくとも一種の置換基と、カルボキシ基とを含む有機酸、又はフミン酸が好ましい。ヒドロキシル基とカルボキシ基とを有する有機酸としては、例えば、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、フミン酸などが挙げられる。アミノ基とカルボキシ基とを有する有機酸としては、例えば、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、リジン、グルタミン酸、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギン、ヒスチジン、トリプトファン、システイン、およびこれらのポリマーなどが挙げられる。イミノ基とカルボキシ基とを有する有機酸としては、例えば、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、ポリグリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸が好ましい。

【００６３】

分散助剤の割合については、活物質、結着剤及び導電助剤の合計質量を１００質量部として、０．０１質量部以上であれば、活物質分散液調製時の活物質等を効率よくかつ効果的に微分散することができる。なお、微分散性および分散安定性を維持するためには、その添加量は５．０質量部以下で十分である。

【００６４】

本発明の電極用合剤は、その他慣用の添加剤等を含んでいてもよい。

【００６５】

本発明の電極用合剤において、本発明の結着剤は、活物質同士、活物質と導電助剤、およびこれらと集電体との接着を目的として使用される。すなわち、両極の集電体上にスラリーを塗布し、乾燥させたときに良好な活物質層を形成するために使用される。

【００６６】

５．二次電池用電極

本発明の二次電池用電極（以下、「電極」と表記することがある）は、前述の本発明の

二次電池電極用合剤を含む。本発明の電極は、本発明の二次電池電極用合剤を利用し（すなわち、本発明の結着剤を利用し）、本技術分野で使用される手法によって作製される。すなわち、本発明の電極は、例えば、本発明の電極用合剤を集電体に塗布し、乾燥させることによって作製することができる。

【００６７】

本発明の電極が負極である場合、集電体を構成する素材としては、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二種以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。また、集電体は、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に優れる観点で、負極の集電体の素材としてはＣｕ、Ｎｉ、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からＣｕ、Ｎｉが好ましい。

【００６８】

本発明の電極が正極である場合、集電体を構成する素材としては、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二種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に優れる観点で、正極の集電体の素材としてはＣ、Ａｌ、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からＡｌが好ましい。

【００６９】

集電体の形状には特に制約はないが、例えば、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、集電体との密着性に欠けるような結着剤であっても高い容量密度の電極が得られる。加えて高率充放電特性も良好となる。

【００７０】

６．二次電池

本発明の二次電池は、前述の本発明の二次電池用電極を含む。本発明の二次電池は、正極及び負極のいずれか一方又は両方として、本発明の二次電池用電極を備えるものであればよい。本発明の二次電池の製造方法としては、本発明の二次電池用電極を利用し（すなわち、本発明の結着剤を利用し）、本技術分野で使用される手法によって作製される。

【００７１】

本発明の二次電池は、好ましくは非水電解質二次電池であり、特にリチウムイオン二次電池であることが好ましい。リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを含有する必要があることから、電解質としてはリチウム塩が好ましい。この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、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

【００７２】

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、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて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。

【００７３】

その他の二次電池の構成についても、公知の二次電池の構成を採用することができる。

【実施例】

【００７４】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し、本発明は実施例に限

定されるものではない。
【００７５】
［二次電池用結着剤の合成］
（実施例１）
攪拌機、温度計、N_2ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた反応槽に、水７６８質量部および無水硫酸ナトリウム１２質量部を仕込み、N_2ガスを吹き込んで系内を脱酸素した。続いて、各単量体を分割添加し、２回の重合反応に分けて共重合体を生成させた。具体的には、１回目の添加として、部分ケン化ポリビニルアルコール（ケン化度８８％）１質量部およびアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）１質量部、アクリル酸メチル１５．５質量部および酢酸ビニル６２質量部を１時間反応させた（重合反応１回目）。次いで、２回目の添加として、アクリル酸メチル３６．３質量部および酢酸ビニル１４６質量部を更に加え、４時間かけて反応させた（重合反応２回目）。その後、内温を６５℃で２時間保持した。その後、固形分を濾別した。上記同様の反応槽に、上記固形分、メタノール４５０質量部、水４２０質量部、水酸化ナトリウム１３２質量部を仕込み、３０℃で３時間攪拌した。攪拌終了後、固体を濾別後、メタノールで洗浄し、７０℃で８時間乾燥し、ビニルアルコール／アクリル酸エステル共重合体（高分子化合物）を取得した。得られた共重合体について分子量測定装置（ウォーターズ社製２６９５、ＲＩ検出器２４１　４）を用いて分子量を測定した。標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイド換算で算出された数平均分子量は５．６万であった。
【００７６】
［泡立ち評価］
得られた共重合体３質量部を水９７質量部に溶解させ、結着剤（結着剤組成物）の水溶液を得た。次に、水溶液を直径４５ｍｍ，高さ１１０ｍｍのガラス瓶に高さ７０ｍｍの位置まで注いだ。ついで直径３５ｍｍのディスパーを高さ３５ｍｍの位置までつけ、２０００ｒｐｍで１分攪拌した。攪拌後、泡立ちが殆どないものを○、溶液全体が泡だったものを×とした。結果は表１に示す。なお、活物質を加えて泡立ち評価を行うと、溶液が黒くなり、泡立ち評価が行いにくいため、本評価においては、評価結果の判定のしやすさを考慮し、活物質を添加せずに評価を行った。活物質の有無は、泡立ちへの影響が小さいため、本評価において、泡立ちが殆どない場合には、活物質との混練時の泡立ちが抑制されると評価される。
【００７７】
（実施例２）
実施例１におけるアゾビスイソブチロニトリルの代わりにジメチル－２．２－アゾビス－２－メチルプロピオネート（Ｖ－６０１）を使用したこと以外は、実施例１と同様にして、ビニルアルコール／アクリル酸エステル共重合体（高分子化合物）を取得した。得られた共重合体について、前記と同様にして分子量測定を行った。標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイド換算で算出された数平均分子量は５．２万であった。
【００７８】
［泡立ち評価］
上記で得られた共重合体を、実施例１と同様にして結着剤の水溶液を作成し、泡立ち評価を実施した。結果は表１に示す。
【００７９】
（比較例１）
実施例１におけるアゾビスイソブチロニトリルの代わりに過酸化ラウロイル（ＬＰＯ）を使用したこと以外は、実施例１と同様にして、ビニルアルコール／アクリル酸エステル共重合体（高分子化合物）を取得した。得られた共重合体について、前記と同様にして分子量測定を行った。標準ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイド換算で算出された数平均分子量は５．５万であった。
【００８０】
［泡立ち評価］

上記で得られた共重合体を、実施例１と同様にして結着剤水溶液を作成し、泡立ち評価を実施した。結果は表１に示す。

【００８１】

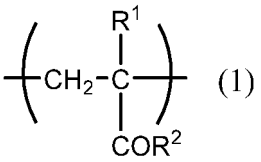
【表１】

	重合触媒	泡立ち
実施例１	AIBN	○
実施例２	V-601	○
比較例１	LPO	×

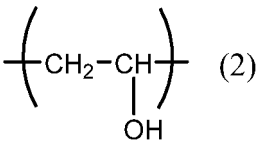
【要約】　（修正有）

【課題】活物質との混練時の泡立ちを抑えた、二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法の提供。

【解決手段】二次電池用結着剤に用いられる高分子化合物の製造方法であって、前記高分子化合物は、下記式（１）及び下記式（２）で表される繰り返し単位を含み、前記高分子化合物を形成する各単量体を、アゾ系重合触媒の存在下に共重合させる工程と、得られた共重合体をケン化させる工程と、を備える、高分子化合物の製造方法。



(1)



(2)

［式（１）において、R^1は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R^2は、それぞれ独立に、NH_2基、ＯＨ基、ＯＮａ基又はＯＬｉ基である。］

【選択図】なし

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
H01M	*4/36*	*(2006.01)*	H01M	4/36	E
C08F	*8/12*	*(2006.01)*	C08F	8/12	

(72)発明者　作花　幹夫
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

審査官　近藤　政克

(56)参考文献　国際公開第２０１８／２２５５３９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ	４／６２
Ｃ０８Ｆ	８／１２
Ｈ０１Ｍ	４／１３
Ｈ０１Ｍ	４／１３９
Ｈ０１Ｍ	４／３６
Ｈ０１Ｍ	４／３８
Ｈ０１Ｍ	４／４８