

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6079386号
(P6079386)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62

HO 1 M 4/139 (2010.01)

HO 1 M 4/139

HO 1 M 10/0566 (2010.01)

HO 1 M 10/0566

Z

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2013-76572(P2013-76572)

(22) 出願日

平成25年4月2日(2013.4.2)

(65) 公開番号

特開2014-203555(P2014-203555A)

(43) 公開日

平成26年10月27日(2014.10.27)

審査請求日

平成27年11月6日(2015.11.6)

(73) 特許権者 000222118

東洋インキSCホールディングス株式会社
東京都中央区京橋二丁目2番1号

(72) 発明者 宮房 有花

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
インキSCホールディングス株式会社

(72) 発明者 稲垣 大

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
インキSCホールディングス株式会社

審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池電極形成用組成物、その製造方法、二次電池電極、及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質(A)と、導電助剤である炭素材料(B)と、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくはプロトン供与性を有さない電子供与性の官能基による水素結合性相互作用を形成し得る分散剤(C)を少なくとも2種以上と、を含む二次電池電極形成用組成物の製造方法であって、

前記相互作用は、プロトン供与性部位と電子供与性部位との相互作用、あるいは電子供与性部位同士の相互作用であって、

分散剤(C)の一方は、ポリビニルアルコールおよび下記単量体(c1)～(c3)からなる共重合体からなる群より選ばれる一つ以上のプロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有する分散剤であり、

分散剤(C)のもう一方は、ポリビニルアルコール、下記単量体(c1)～(c3)からなる共重合体、ポリエチレングリコールおよび下記単量体(c2)～(c3)からなる共重合体からなる群より選ばれる一つ以上のプロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくはプロトン供与性を有さない電子供与性の官能基を有する分散剤であり、

分散剤(C)の少なくとも一方は、下記単量体(c1)～(c3)からなる共重合体または下記単量体(c2)～(c3)からなる共重合体であり、

電極活物質(A)もしくは導電助剤である炭素材料(B)の少なくとも一方を、分散剤(C)の一方で分散した組成物(D1)と、電極活物質(A)もしくは導電助剤である炭素材料(B)の少なくとも一方を、分散剤(C)のもう一方で分散した組成物(D2)を

作製し、組成物（D1）と組成物（D2）を混合して作製する、二次電池電極形成用組成物の製造方法。

単量体（c1）：（メタ）アクリルアミド、N-ビニルアセトアミドおよびアクリル酸からなる群より選ばれる一つ以上のプロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体

単量体（c2）：アセトアセトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートおよびアクリロニトリルからなる群より選ばれる一つ以上の電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体

単量体（c3）：炭素数2～8のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレート、スチレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレンおよびクロロスチレンからなる群より選ばれる一つ以上の（c1）（c2）以外のその他のエチレン性不飽和単量体

【請求項2】

さらにバインダーを含む請求項1に記載の二次電池電極形成用組成物の製造方法。

【請求項3】

集電体と、請求項1または2に記載の製造方法により製造された二次電池電極形成用組成物から形成される合材層を具備する二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】

正極と負極と電解液とを具備する二次電池の製造方法であって、前記正極もしくは前記負極の少なくとも一方が、請求項3記載の製造方法により製造された二次電池用電極である、二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池電極形成用組成物、その製造方法、及びその組成物を用いて得られる電極、並びにその電極を用いて得られる二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラや携帯電話のような小型携帯型電子機器が広く用いられるようになってきた。これらの電子機器には、容積を最小限にし、かつ重量を軽くすることが常に求められており、搭載される電池においても、小型、軽量かつ大容量の電池の実現が求められている。また、自動車搭載用等の大型二次電池においても、従来の鉛蓄電池に代えて、大型二次電池の実現が望まれている。

【0003】

そのような要求に応えるため、リチウムイオン二次電池、アルカリ二次電池などの二次電池の開発、電極の開発、電極の形成に使用される合材インキの開発が活発に行われている。

【0004】

合材インキを塗工・乾燥して得られる電極に求められる重要特性としては、塗膜の密着性や極板抵抗が挙げられる。これは、塗膜の密着性は充放電の長期サイクルにおける膜の剥れに影響し、極板抵抗は電池内部抵抗に影響し、どちらの特性においても電池の耐久性に影響するからである。

【0005】

合材インキの作製においては、活物質や導電助剤のスラリー化や、合材層の終電体への結着、活物質や導電助剤同士の結着などの電極の密着確保のため、増粘剤、バインダー等の樹脂成分が活用される。その樹脂成分は多ければ、電極の抵抗成分の増加に繋がり、少なければ、電極密着の低下に繋がるため、その両立が課題となっている。

【0006】

特許文献1～4には、活物質と導電材を混合し、この混合物をセルロース系増粘剤水溶液や各種水性樹脂を用いて合材インキを得る旨開示されている。しかし、これらの合材インキは、塗膜の密着性や極板抵抗が十分ではなく、良好な電池性能が得られないなどの問

10

20

30

40

50

題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平2-158055号公報

【特許文献2】特開2003-331847号公報

【特許文献3】特表2010-503174号公報

【特許文献4】特開2011-076910号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、充放電サイクル特性に優れる二次電池を形成するための電極形成用組成物であって、電極の密着性や極板抵抗に優れる電極形成用組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくは電子供与性の官能基から選ばれる任意の組み合わせによる相互作用を形成し得る少なくとも2種以上の分散剤(C)の利用と二次電池電極形成用組成物の製造方法により、電極の密着性や極板抵抗を改善できたものである。

即ち、本発明は、電極活物質(A)と、導電助剤である炭素材料(B)と、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくはプロトン供与性を有さない電子供与性の官能基による水素結合性相互作用を形成し得る分散剤(C)を少なくとも2種以上と、を含む二次電池電極形成用組成物の製造方法であって、

前記相互作用は、プロトン供与性部位と電子供与性部位との相互作用、あるいは電子供与性部位同士の相互作用であって、

分散剤(C)の一方は、ポリビニルアルコールおよび下記単量体(c1)～(c3)からなる共重合体からなる群より選ばれる一つ以上のプロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有する分散剤であり、

分散剤(C)のもう一方は、ポリビニルアルコール、下記単量体(c1)～(c3)からなる共重合体、ポリエチレングリコールおよび下記単量体(c2)～(c3)からなる共重合体からなる群より選ばれる一つ以上のプロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくはプロトン供与性を有さない電子供与性の官能基を有する分散剤であり、

分散剤(C)の少なくとも一方は、下記単量体(c1)～(c3)からなる共重合体または下記単量体(c2)～(c3)からなる共重合体であり、

電極活物質(A)もしくは導電助剤である炭素材料(B)の少なくとも一方を、分散剤(C)の一方で分散した組成物(D1)と、電極活物質(A)もしくは導電助剤である炭素材料(B)の少なくとも一方を、分散剤(C)のもう一方で分散した組成物(D2)を作製し、組成物(D1)と組成物(D2)を混合して作製する、二次電池電極形成用組成物の製造方法に関する。

単量体(c1)：(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミドおよびアクリル酸からなる群より選ばれる一つ以上のプロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体

単量体(c2)：アセトアセトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびアクリロニトリルからなる群より選ばれる一つ以上の電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体

単量体(c3)：炭素数2～8のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレート、ステレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレンおよびクロロスチレンからなる群より選ばれる一つ以上の(c1)(c2)以外のその他のエチレン性不飽和単量体

【0014】

10

20

30

40

50

また、本発明は、さらにバインダーを含む前記二次電池電極形成用組成物の製造方法に関する。

また、本発明は、集電体と、前記製造方法により製造された二次電池電極形成用組成物から形成される合材層を具備する二次電池用電極の製造方法に関する。

また、本発明は、正極と負極と電解液とを具備する二次電池の製造方法であって、前記正極もしくは前記負極の少なくとも一方が、前記製造方法により製造された二次電池用電極である、二次電池の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0015】

プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくはプロトン供与性を有さない電子供与性の官能基から選ばれる任意の組み合わせによる相互作用を形成し得る少なくとも2種以上の分散剤(C)の利用した二次電池電極形成用組成物の製造方法により、電極の密着性や極板抵抗を改善し、本発明の二次電池電極形成用組成物を得ることができた。本発明の二次電池電極形成用組成物は、密着性や極板抵抗に優れる合材層を形成でき、充放電サイクル特性に優れる二次電池を提供できる。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明における二次電池電極形成用組成物は、
電極活物質(A)と導電助剤である炭素材料(B)とプロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくはプロトン供与性を有さない電子供与性の官能基から選ばれる任意の組み合わせによる相互作用を形成し得る少なくとも2種以上の分散剤(C)を含有してなることを特徴とするが、以下にその詳細を説明する。20

<分散剤(C)>

【0017】

本発明における分散剤(C)は、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくは電子供与性の官能基から選ばれる任意の組み合わせによる相互作用を形成しうる、構造の異なる2種の分散剤を用いる。そこでまず、分散剤の官能基に関して説明する。

本発明における前記相互作用とは、電子欠乏した水素原子をもつ部位(プロトン供与性部位)と、共有電子対をもつ電子豊富な部位(電子供与性部位)による、あるいは共有電子対をもつ電子豊富な部位同士による相互作用である。実際には、プロトン供与性部位のみを持つ官能基は多くはなく、ヒドロキシル基(水素原子がプロトン供与性であり、酸素原子が電子供与性をもつ)やカルボキシル基(水素原子がプロトン供与性であり、カルボニル基の酸素原子が電子供与性をもつ)のような、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基として存在している。そのため、有機高分子における前記相互作用の多くは、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基と、プロトン供与性を有さない電子供与性の官能基(以下、電子供与性の官能基と略記する)から選ばれる任意の組合せにより形成される。30

【0018】

また、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくは電子供与性の官能基による相互作用を形成しうる少なくとも2種の分散剤(C)の官能基の組合せとしては、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基および、電子供与性の官能基から選ばれる任意の組合せを用いることができる。その中でも、分散剤(C)の一方は、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有し、分散剤(C)のもう一方は、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくは電子供与性の官能基の少なくとも一方を有する組合せである、水素結合性相互作用であることが好ましい。より好ましくは、分散剤(C)の両方ともプロトン供与性かつ電子供与性の官能基の組合せである、水素結合性相互作用である。40

【0019】

本発明の分散剤(C)はプロトン供与性かつ電子供与性の官能基、もしくは電子供与性の官能基の少なくとも一方を有するものである。

【0020】

プロトン供与性かつ電子供与性の官能基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン50

酸基、スルホ基、1級および2級アミノ基、1級および2級アミド基などが挙げられ、好ましくはカルボキシ基、1級または2級アミド基である。電子供与性の官能基としては、エーテル基、カルボニル基、エステル基、3級アミノ基、ピリジル基、ニトリル基、シアノ基が挙げられる。

【0021】

プロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有する分散剤(C)の具体的な例としては、ポリアクリルアミド、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリアリルアミン、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、電子供与性の官能基を有する分散剤(C)の具体的な例としては、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

10

【0022】

また、分散剤(C)は、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体(c1)、電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体(c2)、(c1)(c2)以外のその他のエチレン性不飽和単量体(c3)の任意の組成による単量体組成物の共重合体であっても良い。

【0023】

プロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体(c1)としては、具体的には、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル-(メタ)アクリルアミド等のモノアルキロール(メタ)アクリルアミド；N,N-ジ(メチロール)アクリルアミド、N-メチロール-N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(メトキシメチル)アクリルアミド等のジアルキロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド系不飽和化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の末端に水酸基を有し、ポリオキシアルキレン鎖を有するモノアクリレート又は対応するモノメタアクリレート、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリレート系不飽和化合物、4-ヒドロキシビニルベンゼン、N-ビニルアセトアミド、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル系不飽和化合物；アリルアルコール、アリルアミン等のアリル系不飽和化合物を例示することができる。

20

【0024】

また、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和単量体(c1)としては、酸性官能基を有するエチレン性不飽和化合物を挙げることができる。酸性官能基としてはカルボキシル基、スルホ基、リン酸基があり、これらのアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩も使用することができる。

【0025】

カルボキシル基を有する単量体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸等を例示することができる。

40

【0026】

スルホ基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

【0027】

リン酸基を有する単量体としては、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジフェニ

50

ル(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、ジフェニル(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、フェニル(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、アシッド・ホスホオキシエチルメタクリレート、メタクロイル・オキシエチルアシッドホスフェート・モノエタノールアミン塩、3-クロロ-2-アシッド・ホスホオキシプロピルメタクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコールメタクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、アリルアルコールアシッドホスフェート等が挙げられる。10

【0028】

電子供与性の官能基を有するエチレン性不飽和单量体(c2)としては、具体的には、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メチルエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、アリルオキシ基を有するポリオキシアルキレン系アクリレート又は対応するメタアクリレート等のアクリレート系不飽和化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シアノ化ビニル、ビニルメチルケトン、N-ビニルピロイドン、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等のビニル系不飽和化合物；酢酸アリル、シアノ化アリル等のアリル系不飽和化合物を例示することができる。20

【0029】

次に、前記(c1)(c2)以外のその他のエチレン性不飽和单量体(c3)としては、具体的には、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、ブチル(メタ)アクリレート等の炭素数1~22のアルキル(メタ)アクリレートがあり、極性の調節を目的とする場合には好ましくは炭素数2~10、さらに好ましくは炭素数2~8のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレート又は対応するメタクリレートが挙げられる。30

ここで、单量体の(メタ)アクリロイル基に含まれるエステル基、および、ビニルエーテルのエーテル基はプロトン供与性かつ電子供与性の官能基に含まないものとする。これらは、分散剤(C)の主鎖付近に位置し、もう一方の分散剤(C)の官能基と相互作用を形成しにくいと考えられるためである。

【0030】

その他の不飽和化合物としては、パーフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート等の炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート類；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル、アルキレン類等のパーフルオロアルキル基含有ビニルモノマー等を挙げることができ、これらの群から複数用いることができる。40

【0031】

アルキルビニルエーテル化合物としては、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0032】

-オレフィン化合物としては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等が挙げられる。

【0033】

10

20

30

40

50

ビニル化合物としては、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、スチレン、 - メチルスチレン、2 - メチルスチレン、クロロスチレン、などが挙げられる。

【0034】

エチニル化合物としては、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール等が挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0035】

本発明で用いられる分散剤(C)中の共重合体を構成する単量体の比率は、単量体(c1)～(c3)の合計を100重量%とした場合に、(c1)+(c2):30～100重量%、(c3):0～70重量%であることが好ましい。

より好ましくは、(c1)+(c2):60重量%～95重量%、(c3):5～40重量%である。

【0036】

分散剤(C)は、分散性の観点から、イオン性部位、あるいは疎水性部位を含むことが好ましい。イオン性部位としては、例えば、カルボキシ基等の酸性官能基、アミノ基等の塩基性官能基、共鳴構造により双性イオン構造となるピロリドン骨格が挙げられる。疎水性部位としては、例えば、炭素数3～15のアルキル基、炭素数3～15のアルケレン基、芳香族基が挙げられる。

イオン性部位を有する市販の分散剤としては、ポリアリルアミン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドンが挙げられる。

【0037】

一方の分散剤(C)水素結合性官能基の量(A)と、もう一方の分散剤(C)水素結合性官能基の量(B)とのモル率はA/Bは特に限定されないが、0.5～2が好ましく、0.8～1.2がより好ましい。

【0038】

上記単量体(c1)～(c3)を共重合してなるコポリマーの分子量は特に制限はないが、分散剤(C)の固形分20%水溶液における粘度が、好ましくは5～100,000mPa・sであり、さらに好ましくは10～50,000mPa・sである。所定範囲の粘度より低く、分散剤(C)の分子量が小さすぎる場合、あるいは所定範囲の粘度より高く、分散剤(C)の分子量が大きすぎる場合には、電極活物質(A)もしくは導電助剤である炭素材料(B)の分散不良を引き起こす可能性がある。なお、本発明における粘度とは、B型粘度計を用いて25°の条件下で測定した値である。

【0039】

分散剤(C)は、種々の製造方法で得ることができる。例えば、上記単量体(c1)～(c3)を、水と共に沸し得る有機溶剤中で重合する。その後、水に代表される水性液状媒体と中和剤(塩基性化合物)とを加えて、中和する場合は、酸性官能基または塩基性官能基の少なくとも一部を中和し、共沸可能な溶剤を留去し、分散剤(C)の水溶液ないし水性分散液を得ることができる。重合時の有機溶剤としては、水と共に沸するものであれば良いが、コポリマーに対し溶解性の高いものが良く、好ましくはエタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノールがあり、さらに好ましくは1 - ブタノールがある。

【0040】

あるいは、親水性有機溶剤中で共重合し、水と場合により中和剤を加えて中和し水性化し、前記するが、親水性有機溶剤は留去せず、親水性有機溶剤と水とを含む水性液状媒体に、分散剤(C)が溶解ないし分散した液を得ることができる。この場合、用いられる親水性有機溶剤としては、コポリマーに対し溶解性の高いものが良く、好ましくはグリコールエーテル類、ジオール類、さらに好ましくは(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル、炭素数3～6のアルカンジオール類が良い。

【0041】

あるいは、単量体が水に溶解する場合は、水中で共重合し、分散剤(C)が水に溶解な

10

20

30

40

50

いし分散した液を得ることができる。

【0042】

コポリマーの中和に使用される中和剤としては、下記のものが挙げられる。例えば、アンモニア水、ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤等の塩基性化合物、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、並びに、カルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸、芳香族ヒドロキシ基等を含有する有機酸等の酸性化合物を使用することができる。上記したようなコポリマーは、水性液媒体中に、分散又は溶解される。

【0043】

<合材インキ>

本発明の二次電池電極形成用組成物の好適な態様の1つである活物質を必須とする合材インキについて説明する。合材インキは、正極合材インキ又は負極合材インキがあり、既に説明したように、それぞれ下記(1)~(4)に示すような種々の態様がある。

(1) 活物質(A)と両性樹脂型分散剤(C)と水性液状媒体(D)とを含有する合材インキ。

(2) 前記(1)に導電助剤(B)をさらに含有する合材インキ。

(3) 前記(1)にバインダーをさらに含有する合材インキ。

(4) 前記(1)に導電助剤(B)とバインダーとをさらに含有する合材インキ。

【0044】

リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能な金属酸化物、金属硫化物等の金属化合物、及び導電性高分子等を使用することができる。例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物粉末、層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルとコバルトとマンガンの三成分とリチウムとの複合酸化物である三元系活物質、スピネル構造のマンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、オリビン構造のリン酸化合物であるリン酸鉄リチウム系材料、TiS₂、FeSなどの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子を使用することもできる。また、上記の無機化合物や有機化合物を混合して用いてもよい。

【0045】

リチウムイオン二次電池用の負極活物質としては、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能なものであれば特に限定されない。例えば、金属Li、その合金であるスズ合金、シリコン合金、鉛合金等の合金系、Li_xFe₂O₃、Li_xFe₃O₄、Li_xWO₂、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、ケイ素酸リチウム等の金属酸化物系、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子系、ソフトカーボンやハードカーボンといった、アモルファス系炭素質材料や、高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、あるいは天然黒鉛等の炭素質粉末、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気層成長炭素纖維、炭素纖維などの炭素系材料が挙げられる。これら負極活物質は、1種又は複数を組み合わせて使用することもできる。

【0046】

また、アルカリニ次電池用の正極活物質や負極活物質としては、従来から公知のものを適宜選択することができる。

【0047】

これら活物質(A)の大きさは、0.05~100μmの範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1~50μmの範囲内である。そして、合材インキ中の活物質(A)の分散粒径は、0.5~20μmであることが好ましい。ここでいう分散粒径とは、体積粒度分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していくた

10

20

30

40

50

ときに、50%となるところの粒子径(D50)であり、一般的な粒度分布計、例えば、動的光散乱方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)等で測定される。

【0048】

次に、導電助剤である炭素材料(B)について説明する。本発明における導電助剤である炭素材料(B)としては、導電性を有する炭素材料であれば特に限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、導電性炭素繊維(カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー)、フラーイン等を単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。導電性、入手の容易さ、及びコスト面から、カーボンブラックの使用が好ましい。

10

【0049】

カーボンブラックとしては、気体もしくは液体の原料を反応炉中で連続的に熱分解し製造するファーネスブラック、特にエチレン重油を原料としたケッテンブラック、原料ガスを燃焼させて、その炎をチャンネル鋼底面にあて急冷し析出させたチャンネルブラック、ガスを原料とし燃焼と熱分解を周期的に繰り返すことにより得られるサーマルブラック、特にアセチレンガスを原料とするアセチレンブラックなどの各種のものを単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。また、通常行われている酸化処理されたカーボンブラックや、中空カーボン等も使用できる。

【0050】

カーボンの酸化処理は、カーボンを空气中で高温処理したり、硝酸や二酸化窒素、オゾン等で二次的に処理したりすることにより、例えばフェノール基、キノン基、カルボキシル基、カルボニル基の様な酸素含有極性官能基をカーボン表面に直接導入(共有結合)する処理であり、カーボンの分散性を向上させるために一般的に行われている。しかしながら、官能基の導入量が多くなる程カーボンの導電性が低下することが一般的であるため、酸化処理をしていないカーボンの使用が好ましい。

20

【0051】

用いるカーボンブラックの比表面積は、値が大きいほど、カーボンブラック粒子どうしの接触点が増えるため、電極の内部抵抗を下げるのに有利となる。具体的には、窒素の吸着量から求められる比表面積(BET)で、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものを使用することが望ましい。比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ を下回るカーボンブラックを用いると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるカーボンブラックは、市販材料での入手が困難となる場合がある。

30

【0052】

また、用いるカーボンブラックの粒径は、一次粒子径で $0.005\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、特に、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。ただし、ここでいう一次粒子径とは、電子顕微鏡などで測定された粒子径を平均したものである。

【0053】

導電助剤である炭素材料(B)の合材インキ中の分散粒径は、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下に微細化することが望ましい。導電助剤としての炭素材料の分散粒径が $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 未満の組成物は、その作製が難しい場合がある。また、導電助剤としての炭素材料の分散粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える組成物を用いた場合には、合材塗膜の材料分布のバラつき、電極の抵抗分布のバラつき等の不具合が生じる場合がある。ここでいう分散粒径とは、体積粒度分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していったときに、50%となるところの粒子径(D50)であり、一般的な粒度分布計、例えば、動的光散乱方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)等で測定される。

40

【0054】

市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等(東海カーボン社製、ファーネスブラック)、プリンテックスL等(デグサ社製、ファーネスブラック)、Raven7000、5750、5250、

50

5000ULTRA III、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA等、PUER BLACK 100、115、205等(コロンビヤン社製、ファーネスブラック)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化学社製、ファーネスブラック)、MONARCH 1400、1300、900、Vulcan XC-72R、Black Pearl 2000等(キャボット社製、ファーネスブラック)、Ensaco 250G、Ensaco 260G、Ensaco 350G、Super P-Li(TIMCAL社製)、ケッテンブラックEC-300J、EC-600JD(アクゾ社製)、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35(電気化学工業社製、アセチレンブラック)等、グラファイトとしては10
例えば人造黒鉛や鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0055】

導電性炭素纖維としては石油由来の原料から焼成して得られるものが良いが、植物由來の原料からも焼成して得られるものも用いることができる。例えば石油由來の原料で製造される昭和電工社製のVGC Fなどを挙げることができる。

【0056】

次に、水性液状媒体(D)について説明する。本発明に使用する水性液状媒体(D)としては、水を使用することが好ましいが、必要に応じて、例えば、集電体への塗工性向上のために、水と相溶する液状媒体を使用しても良い。水と相溶する液状媒体としては、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、アミノアルコール類、アミン類、ケトン類、カルボン酸アミド類、リン酸アミド類、スルホキシド類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、エーテル類、ニトリル類等が挙げられ、水と相溶する範囲で使用しても良い。
20

【0057】

合材インキは、バインダーをさらに含有することもできる。本発明の中のバインダーとは、導電助剤やその他活物質などの粒子を結着させるために使用されるものであり、それら粒子を溶媒中へ分散させる効果は小さいものである。

【0058】

バインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース等のセルロース樹脂、スチレン-ブタジエンゴムやフッ素ゴム等の合成ゴム、ポリアニリンやポリアセチレン等の導電性樹脂等、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、及びテトラフルオロエチレン等のフッ素原子を含む高分子化合物が挙げられる。また、これらの樹脂の変性物、混合物、又は共重合体でも良い。これらバインダーは、1種又は複数を組み合わせて使用することもできる。
30

【0059】

さらに、合材インキには、成膜助剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、pH調整剤、粘性調整剤などを必要に応じて配合できる。
40

【0060】

塗工方法によるが、固体分30~90重量%の範囲で、合材インキの粘度は、100mPa·s以上、30,000mPa·s以下とするのが好ましい。塗工可能な粘度範囲内において、活物質(A)はできるだけ多く含まれることが好ましく、例えば、合材インキ固体分に占める活物質(A)の割合は、80重量%以上、99重量%以下が好ましい。また、合材インキ固体分に占める両性樹脂型分散剤(C)の割合は、0.1~15重量%であることが好ましい。導電助剤(B)を含む場合、合材インキ固体分に占める導電助剤(B)の割合は、0.1~15重量%であることが好ましい。バインダーを含む場合、合材インキ固体分に占めるバインダーの割合は、0.1~15重量%であることが好ましい。
50

【0061】

本発明の合材インキは、種々の方法で得ることができる。活物質（A）と導電助剤（B）と分散剤（C）とバインダーと水性液状媒体とを含有する、（4）の合材インキの場合を例にとって説明する。例えば、

（4-1） 活物質（A）と導電助剤（B）と互いに水素結合を形成し得る2種の分散剤（C）の一方を含有する二次電池電極形成用組成物（D1）と、活物質（A）と導電助剤（B）と分散剤（C）のもう一方を含有する二次電池電極形成用組成物（D2）を別々に作製した後、（D1）と（D2）を混合して合材インキを得ることができる。バインダーである樹脂微粒子を加える場合は、（D1）、（D2）作製時に（D1）、（D2）どちらかまたは両方に加えても良いし、（D1）と（D2）を混合した後に樹脂微粒子を加えても良い。

（4-2） 活物質（A）と互いに水素結合を形成し得る2種の分散剤（C）の一方を含有する二次電池電極形成用組成物（D1）と、導電助剤（B）と分散剤（C）のもう一方を含有する二次電池電極形成用組成物（D2）を別々に作製した後、（D1）と（D2）を混合して合材インキを得ることができる。バインダーである樹脂微粒子を加える場合は、（D1）、（D2）作製時に（D1）、（D2）どちらかまたは両方に加えても良いし、（D1）と（D2）を混合した後に樹脂微粒子を加えても良い。

【0062】

3種以上の分散剤（C）を用いる場合は、活物質（A）と導電助剤（B）を3分割以上にし、それぞれの分散剤で分散した後に、3種以上の二次電池電極形成用組成物を混合して合材インキを得ることが出来る。

【0063】

本発明により、電極の密着性や極板抵抗を改善できる理由は、下記のように考察している。二次電池電極形成用組成物（D1）（D2）を作製する際に、分散剤（C）は活物質（A）や導電助剤である炭素材料（B）の表面に吸着しながら、活物質（A）や導電助剤である炭素材料（B）を解することで分散体が形成される。さらに、前記（4-1）（4-2）のような方法で合材インキを作製すると、混合した際には分散剤（C）間の水素結合は形成されず、合材インキ中の粒子の分散安定性は保たれるため、途工性の良好な合材インキを得ることができる。その後、塗膜形成時、例えば乾燥工程で液状媒体が除去される際に、活物質（A）や導電助剤である炭素材料（B）の粒子表面に吸着した2種の分散剤（C）が相互作用するものと考えられる。その相互作用によって、粒子間の結着がより強固なものとなり、塗膜の密着性が向上すると考察される。また、粒子同士が強固に結着することにより粒子間の接触抵抗の低減にも繋がり、ひいては極板抵抗の低減にも繋がるものと推察される。

【0064】

プロトン供与性かつ電子供与性の官能基と、電子供与性の官能基から選ばれる任意の組合せの相互作用の強さとしては、プロトン供与性かつ電子供与性の官能基同士の相互作用が最も強く、その次にプロトン供与性かつ電子供与性の官能基と、電子供与性官能基の相互作用が強く、その次に電子供与性官能基同士の相互作用となる。このため、2種の分散剤（C）の相互作用の強さも、上述の官能基の組合せの順序となると推察される。

【0065】

また、水素結合など分子間の相互作用は加成性が成り立つため、複数の種類の官能基から複数の組合せの水素結合を作れる方が相互作用は強くなると考えられる。また、複数の種類の分散剤間で相互作用が起る方が、塗膜中の相互作用はより強固になると考察される。このことから、本発明の二次電池電極形成用組成物では水素結合相互作用する分散剤（C）を2種以上用いるため、相互作用はより強固になったものと考えられる。

【0066】

また、分散剤（C）は活物質（A）や導電助剤である炭素材料（B）の粒子表面に吸着し、粒子を均一に分散することで、前記（4-1）（4-2）のような方法で作製した合材インキの塗膜形成後の粒子間の結着をより強固にすることが出来る。このことから、分散剤（C）は分散剤としての設計を最適化することにより、本発明の電極の密着性と極板

10

20

30

40

50

抵抗を更に改善することができる。

【 0 0 6 7 】

(分散機・混合機)

合材インキを得る際に用いられる装置としては、顔料分散等に通常用いられている分散機、混合機が使用できる。例えば、ディスパー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；エム・テクニック社製「クレアミックス」、若しくはPRIMIX社「フィルミックス」等のホモジナイザー類；ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ポールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニック社製「クレアSS-5」、若しくは奈良機械社製「MICROS」等のメディアレス分散機；又は、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、分散機としては、分散機からの金属混入防止処理を施したものを用いることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

例えば、メディア型分散機を使用する場合は、アジテーター及びベッセルがセラミック製又は樹脂製の分散機を使用する方法や、金属製アジテーター及びベッセル表面をタングステンカーバイド溶射や樹脂コーティング等の処理をした分散機を用いることが好ましい。そして、メディアとしては、ガラスピーズ、又は、ジルコニアビーズ、若しくはアルミニビーズ等のセラミックビーズを用いることが好ましい。また、ロールミルを使用する場合についても、セラミック製ロールを用いることが好ましい。分散装置は、1種のみを使用しても良いし、複数種の装置を組み合わせて使用しても良い。また、強い衝撃で粒子が割れたり、潰れたりしやすい正又は負極活物質の場合は、メディア型分散機よりは、ロールミルやホモジナイザー等のメディアレス分散機が好ましい。

【 0 0 6 9 】

<電極>

本発明の二次電池電極形成用組成物のうち合材インキを、集電体上に塗工・乾燥し、合材層を形成し、二次電池用電極を得ることができる。あるいは、本発明の二次電池電極形成用組成物のうち下地層形成用組成物を、集電体上に下地層を形成し、該下地層上に、合材層を設け、二次電池用電極を得ることもできる。下地層上に設ける合材層は、上記した本発明の合材インキ(1)～(4)を用いて形成してもよいし、他の合材インキを用いて形成することもできる。

【 0 0 7 0 】

(集電体)

電極に使用する集電体の材質や形状は特に限定されず、各種二次電池にあったものを適宜選択することができる。例えば、集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、又はステンレス等の金属や合金が挙げられる。リチウムイオン電池の場合、特に正極材料としてはアルミニウムが、負極材料としては銅が、それぞれ好ましい。また、形状としては、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したものや、穴あき箔状のもの、及びメッシュ状の集電体も使用できる。

【 0 0 7 1 】

集電体上に合材インキや下地層形成用組成物を塗工する方法としては、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。具体的には、ダイコートティング法、ディップコートティング法、ロールコートティング法、ドクターコートティング法、ナイフコートティング法、スプレーコートティング法、グラビアコートティング法、スクリーン印刷法又は静電塗装法等が挙げられる事ができ、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が、特にこれらに限定されるものではない。また、塗布後に平版プレスやカレンダーロール等による圧延処理を行っても良い。電極合材層の厚みは、一般的には1μm以上、500μm以下であり、好ましくは10μm以上、300μm以

10

20

30

40

50

下である。また、下地層を具備する場合には下地層と合材層との厚みの合計は、一般的には $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0072】

<二次電池>

正極もしくは負極の少なくとも一方に上記の電極を用い、二次電池を得ることができる。二次電池としては、リチウムイオン二次電池の他、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、アルカリ二次電池、鉛蓄電池、ナトリウム硫黄二次電池、リチウム空気二次電池等が挙げられ、それぞれの二次電池で従来から知られている、電解液やセパレーター等を適宜用いることができる。

10

【0073】

(電解液)

リチウムイオン二次電池の場合を例にとって説明する。電解液としては、リチウムを含んだ電解質を非水系の溶剤に溶解したものを用いる。電解質としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、又は LiBPh_4 等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0074】

非水系の溶剤としては特に限定はされないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジ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 、 -バレオラクトン 、及び -オクタノイックラクトン 等のラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン等のグライム類；メチルフォルメート、メチルアセテート、及びメチルプロピオネート等のエステル類；ジメチルスルホキシド、及びスルホラン等のスルホキシド類；並びに、アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。またこれらの溶剤は、それぞれ単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

20

【0075】

さらに上記電解液を、ポリマー・マトリクスに保持しゲル状とした高分子電解質とすることもできる。ポリマー・マトリクスとしては、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するアクリレート系樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリホスファゼン系樹脂、及びポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリシロキサン等が挙げられるがこれらに限定されない。

30

【0076】

(セパレーター)

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布及びそれらに親水性処理を施したもののが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

40

【0077】

(電池構造・構成)

本発明の組成物を用いたリチウムイオン二次電池の構造については特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレータとから構成され、ペーパー型、円筒型、ボタン型、積層型等、使用する目的に応じた種々の形状とすることができます。

【実施例】

【0078】

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例及び比較例における「部」は「重量部

50

」を表す。

【0079】

(合成例1)

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、水600.0部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を110℃に加熱して、単量体(c1)であるアクリルアミド200.0部、及びV-501(和光純薬製)12.0部の混合物を2時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに110℃で3時間反応させた後、V-501(和光純薬製)0.6部を添加し、さらに110℃で1時間反応を続けて、不揮発分20%の分散剤(1)水溶液ないし水性分散体を得た。また、不揮発分20%の分散剤(1)の水溶液の粘度は、200mPa·sであった。

10

【0080】

(合成例2~4)

表1に示す配合組成で、合成例1と同様の方法で合成し、合成例2~4の分散剤を得た。合成例4に関してはアクリル酸を100%中和する量のアンモニア水を添加した。

【0081】

(合成例5)

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、エタノール600.0部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を110℃に加熱して、単量体(c1)であるアクリルアミド160.0部、単量体(c3)であるブチルメタクリレート40部、及びV-601(和光純薬製)12.0部の混合物を2時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに110℃で3時間反応させた後、V-601(和光純薬製)0.6部を添加し、さらに110℃で1時間反応を続けて、共重合体(1)溶液を得た。さらに、水を400部添加して水性化した後、100℃まで加熱し、エタノールを水と共に沸させてエタノールを留去した。水で希釈し、不揮発分20%の両性樹脂型分散剤(1)の水溶液ないし水性分散体を得た。また、不揮発分20%の両性樹脂型分散剤(1)の水溶液の粘度は、200mPa·sであった。

20

【0082】

(合成例6~14)

表1に示す配合組成で、合成例5と同様の方法で合成し、合成例6~14の分散剤を得た。合成例6、7、9、10、11、14に関してはアクリル酸を100%中和する量のアンモニア水を添加した。

30

【0083】

【表1】

表 1

分散剤 合成例	単量体(c-1) (プロトン供与性かつ電子 対供与性)			単量体(c-2) (電子対供与性)			単量体(c-3)		中和剤	中和率	モノマーに 対しての 開始剤量 (重量%)	粘度 (mPa·s)
	Aam	NVA	AA	AAEM	AN	DM	BMA	St				
合成例1	100								—	6%	200	
合成例2		100							—	3%	400	
合成例3					100				—	6%	150	
合成例4			100						アンモニア水	100%	6%	300
合成例5	80					20			—	6%	200	
合成例6			80			20			アンモニア水	100%	3%	350
合成例7		20	10	70					アンモニア水	100%	6%	200
合成例8		40			30	30			—	6%	250	
合成例9	50		30			20			アンモニア水	100%	6%	200
合成例10		25	15			10		50	アンモニア水	100%	6%	200
合成例11	50		15			10		25	アンモニア水	100%	6%	200
合成例12				20	60	20			—	6%	200	
合成例13					60	20		20	—	6%	200	
合成例14			25					75	アンモニア水	100%	6%	200

40

50

【0084】

表1で使用した単量体と、相互作用を形成する官能基を下記に示す。

単量体(c1)

- A a m : アクリルアミド(1級アミド基)
- N V A : N-ビニルアセトアミド(2級アミド基)
- A A : アクリル酸(カルボキシ基)

単量体(c2)

- A A E M : アセトアセトキシエチルメタクリレート(エステル基、カルボニル基)
- A N : アクリロニトリル(ニトリル基)
- D M : ジメチルアミノエチルメタクリレート(3級アミノ基) 10

単量体(c3)

- B M A : プチルアクリレート
- S t : スチレン

【0085】

また、その他に使用した分散剤を下記に、相互作用を形成する官能基を表2に示す。

- ・ポリビニルピロリドン(PVP)
- ・ポリビニルアルコール(PVA)
- ・ポリエチレングリコール(PEG)
- ・ポリアリルアミン
- ・カルボキシメチルセルロース(CMC)

【0086】

【表2】

表2

分散剤	官能基	
	プロトン供与性かつ 電子対供与性	電子対供与性
ポリビニルピロリドン (PVP)	—	3級アミド基
ポリビニルアルコール (PVA)	ヒドロキシ基	—
ポリエチレングリコール (PEG)	—	エーテル基
ポリアリルアミン	1級アミノ基	—
カルボキシメチルセルロース (CMC)	カルボキシ基 ヒドロキシ基	—

【0087】

[製造例1]

活物質としてLiFePO₄ 45部、導電助剤である炭素材料としてアセチレンブラック(デンカブラックHS-100)5部、合成例(1)に記載の分散剤の水溶液ないし水性分散体を5部(固形分として1部)、水30部を分散機で処理し、二次電池電極用分散体(1)を得た。 40

【0088】

[製造例2~52]

表3に示す活物質、導電助剤である炭素材料、分散剤を使用して、二次電池電極用分散体(1)と同様の方法で、製造例2~47の二次電池電極用分散体(2)~(47)を得た。分散剤を2種使用する場合は、固形分として0.5部ずつ配合した。

【0089】

【表3】

表 3 A

製造例	二次電池電極用分散体			
	活物質	導電助剤	分散剤	
製造例1	分散体1	LFP	A	合成例1
製造例2	分散体2	LFP	C	合成例2
製造例3	分散体3	NMC	A	合成例3
製造例4	分散体4	LFP	A	合成例11
製造例5	分散体5	LFP	A	合成例5
製造例6	分散体6	LFP	F	合成例4
製造例7	分散体7	LMO	A	合成例8
製造例8	分散体8	LFP	A	合成例12
製造例9	分散体9	LFP	A	PVA
製造例10	分散体10	LFP	C	合成例3
製造例11	分散体11	NMC	A	PEG
製造例12	分散体12	LFP	A	合成例6
製造例13	分散体13	LFP	A	合成例9
製造例14	分散体14	LFP	F	合成例10
製造例15	分散体15	LMO	A	合成例13
製造例16	分散体16	LFP	A	PVP
製造例17	分散体17	LFP	A	合成例2 PVA
製造例18	分散体18	LFP	C	合成例1 PEG
製造例19	分散体19	NMC	A	合成例3 PEG
製造例20	分散体20	LMO	A	合成例12 CMC
製造例21	分散体21	LFP	A	合成例13 PVP
製造例22	分散体22	LFP	A	合成例11 合成例6
製造例23	分散体23	天然黒鉛	C	合成例1
製造例24	分散体24	天然黒鉛	A	PVA
製造例25	分散体25	LTO	A	合成例3
製造例26	分散体26	天然黒鉛	A	合成例6
製造例27	分散体27	天然黒鉛	C	合成例2
製造例28	分散体28	天然黒鉛	A	PEG
製造例29	分散体29	LTO	A	PEG
製造例30	分散体30	天然黒鉛	A	合成例9
製造例31	分散体31	天然黒鉛	A	合成例8 合成例12
製造例32	分散体32	Si	A	合成例12 合成例13
製造例33	分散体33	天然黒鉛	A	合成例6 合成例10

10

20

30

40

【0090】

【表3】

表 3B

製造例	二次電池電極用分散体			
	活物質	導電助剤	分散剤	
製造例34	分散体34	なし	A	合成例12
製造例35	分散体35	なし	A	合成例13
製造例36	分散体36	なし	A	合成例10
製造例37	分散体37	LFP	なし	合成例2
製造例38	分散体38	LFP	なし	合成例1
製造例39	分散体39	NMC	なし	合成例3
製造例40	分散体40	LFP	なし	合成例11
製造例41	分散体41	LFP	なし	合成例7
製造例42	分散体42	LFP	なし	合成例5
製造例43	分散体43	LMO	なし	合成例12
製造例44	分散体44	LFP	なし	合成例13
製造例45	分散体45	天然黒鉛	なし	合成例8
製造例46	分散体46	Si	なし	合成例12
製造例47	分散体47	天然黒鉛	なし	合成例6

10

【0091】

導電助剤

- ・ A : アセチレンブラック
- ・ F : ファーネスブラック
- ・ C : カーボンナノチューブ
- ・ 正極活物質
- ・ LFP : LiFePO₄
- ・ NMC : LiNi_xCoyMn_zO₂ (x + y + z = 1)
- ・ LMO : LiMn₂O₄

20

負極活物質

- ・ LTO : Li₄Ti₅O₁₂
- ・ Si : Si

【0092】

30

<正極合材インキ>、<正極>、<コイン型電池>

[実施例1]

製造例1で調製した二次電池電極用分散体(1)85部と、製造例9で調整した二次電池電極用分散体(9)85部と、バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)8.3部を混合して、正極用の二次電池電極用合材インキを作製した。

【0093】

正極用の二次電池電極用合材インキを、集電体となる厚さ20μmのアルミ箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥して電極の厚みが100μmとなるよう調整した。さらに、ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが85μmとなる正極を作製し、柔軟性と密着性を以下の方法にて評価した。

40

【0094】

次に、得られた正極を、直径16mmに打ち抜き作用極と、金属リチウム箔対極と、作用極及び対極の間に挿入されるセパレーター(多孔質ポリプロピレンフィルム)と、電解液(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1(体積比)の割合で混合した混合溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解させた非水系電解液)とからなるコイン型電池を作製した。コイン型電池はアルゴンガス置換したグローブボックス内で行い、コイン型電池作製後、所定の電池特性評価を行った。

【0095】

(電極の密着性)

50

上記で作製した電極に、ナイフを用いて電極表面から集電体に達する深さまでの切込みを1mm間隔で縦横それぞれ10本の碁盤目の切込みを入れた。この切り込みに粘着テープを貼り付けて、1kgの圧着ロールを用いて圧着した後、直ちに引き剥がし、活物質の脱落の程度を目視判定で判定した。評価基準を下記に示す。

- ：「剥離なし（実用上問題のないレベル）」
- ：「わずかに剥離（問題はあるが使用可能レベル）」
- ：「半分程度剥離」
- \times ：「ほとんどの部分で剥離」

【0096】

(電極の極板抵抗)

10

上記で作製した電極について、ポテンショスタット（北斗電工社製HA-151B）を用い、抵抗を測定した。評価基準を下記に示す。

- ：「200m 未満」
- ：「200m 以上、400m 未満」
- ：「400m 以上、600m 未満」
- ：「600m 以上、1000m 未満」
- \times ：「1000m 以上」

【0097】

(充放電サイクル特性)

20

得られたコイン型電池について、充放電装置（北斗電工社製SM-8）を用い、充放電測定を行った。使用する活物質がLiFePO₄の場合は、充電電流1.2mAにて充電終止電圧4.2Vまで定電流充電を続けた。電池の電圧が4.2Vに達した後、放電電流1.2mAで放電終止電圧2.0Vに達するまで定電流放電を行った。これらの充電・放電サイクルを1サイクルとして5サイクルの充電・放電を繰り返し、5サイクル目の放電容量を初回放電容量とした。（初回放電容量を維持率100%とする）。

次に、25恒温槽にて5サイクル目までと同様に100サイクル充放電を行い、変化率を算出した（100%に近いほど良好）。

- ：「変化率が95%以上。特に優れている。」
- ：「変化率が90%以上、95%未満。全く問題なし。」
- ：「変化率が85%以上、90%未満。問題はあるが使用可能なレベル。」
- \times ：「変化率が85%未満。実用上問題あり、使用不可。」

30

【0098】

また、使用する活物質が、LiCoO₂、三元系活物質の場合は、充電電流1.2mA、充電終止電圧4.3V、放電電流1.2mA、放電終止電圧2.8Vとした以外は、LiFePO₄の場合と同様に充放電サイクル特性を測定できる。また、使用する活物質が、LiMn₂O₄の場合は、充電電流1.2mA、充電終止電圧4.3V、放電電流1.2mA、放電終止電圧3.0Vとした以外は、LiFePO₄の場合と同様に充放電サイクル特性を測定できる。さらに、負極電極用の活物質として天然黒鉛を使用する場合（後述）は、充電電流1.5mA、充電終止電圧0.1V、放電電流1.5mA、放電終止電圧2.0Vとした以外は、LiFePO₄の場合と同様に充放電サイクル特性を測定できる

40

。

【0099】

[実施例2～16]

表4Aに示すように二次電池電極用分散体(2)～(16)、(34)～(44)を用いた以外は実施例1と同様にして、正極二次電池電極用合材インキ及び正極を得、同様に評価した。実施例3、8は参考例である。

[実施例17、18]

バインダー（ポリテトラフルオロエチレン30-J：三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体）を加えないこと以外は実施例1と同様にして、表4Aに示す二次電池電極用分散体(4)(8)(40)(37)を用い、正極二次電池電極用合材インキ

50

及び正極を得、同様に評価した。

[比較例 1 ~ 9]

製造例 1 ~ 4、17 ~ 21で調製した二次電池電極用分散体(1)~(4)、(17)~(21)85部と、バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)4.2部を混合して、正極用の二次電池電極用合材インキ及び正極を得、同様に評価した。

[比較例 10]

バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)を加えないこと以外は比較例1と同様にして、表4Aに示す二次電池電極用分散体(22)を用い、正極二次電池電極用合材インキ及び正極を得、同様に評価した。10

【0100】

<リチウム二次電池用負極の作製>

[実施例 19]

製造例23で調製した二次電池電極用分散体(23)81部と、製造例27で調整した二次電池電極用分散体(27)81部と、バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)8.3部を混合して、負極用の二次電池電極用合材インキを作製した。この負極合材インキを集電体となる厚さ20μmの銅箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥して電極の厚みが100μmとなるよう調整した。ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが85μmとなる負極を作製し、正極の場合と同様に評価した。なお、充放電保持特性は、負極を作極、金属リチウム箔を対極とした評価用コイン型電池を用いて、評価した。20

【0101】

[実施例 20 ~ 24]

表4Bに示すように二次電池電極用分散体(24)~(30)、(34)~(35)、(45)~(46)を用いた以外は実施例19と同様にして、負極二次電池電極用合材インキ及び負極を得、同様に評価した。実施例21、24は参考例である。

[実施例 25、26]

バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)を加えないこと以外は実施例19と同様にして、表4Bに示す二次電池電極用分散体(47)~(26)、(36)~(30)を用い、負極二次電池電極用合材インキ及び負極を得、同様に評価した。30

[比較例 11 ~ 16]

製造例23 ~ 26、31 ~ 32で調製した二次電池電極用分散体(23)~(26)、(31)~(32)81部と、バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)4.2部を混合して、負極用の二次電池電極用合材インキ及び負極を得、同様に評価した。

[比較例 17]

バインダー(ポリテトラフルオロエチレン30-J:三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体)を加えないこと以外は比較例12と同様にして、表4Bに示す二次電池電極用分散体(33)を用い、負極二次電池電極用合材インキ及び負極を得、同様に評価した。40

【0102】

【表4】

	正極用分散体(D1) : 85部				二次電池電極用分散体(D2) : 85部				バイオダインゴルフ5部	密着性	極板抵抗	充放電サクル特性
	活物質45部	導電助剤5部	分散剤固形分1部	分散剤固形分1部	活物質45部	導電助剤5部	分散剤固形分1部	分散剤固形分1部				
実施例1	分散体1	LFP	A	合成例1	分散体9	LFP	A	PVA		△	○	○
実施例2	分散体2	LFP	C	合成例2	分散体10	LFP	C		△	○	○△	○△
実施例3	分散体3	NMC	A	合成例3	分散体11	NMC	A	PEG	△	○△	○△	○△
実施例4	分散体4	LFP	A	合成例11	分散体12	LFP	A		○	○	○	○
実施例5	分散体5	LFP	A	合成例5	分散体13	LFP	A	合成例9	○	○	○	○
実施例6	分散体6	LFP	F	合成例4	分散体14	LFP	F		○	○	○	○
実施例7	分散体7	LMO	A	合成例8	分散体15	LMO	A	合成例13	○△	○	○	○
実施例8	分散体8	LFP	A	合成例12	分散体16	LFP	A	PVP	30-J	△	○	○△
実施例12	分散体40	LFP	-	合成例11	分散体36	-	A	合成例10	○	○	○	○
実施例17	分散体4	LFP	A	合成例11	分散体12	LFP	A	合成例6	なL	○△	○	○
実施例18	分散体40	LFP	-	合成例11	分散体36	-	A	合成例10	○△	○	○	○
比較例1	分散体1	LFP	A	合成例1	-	-	-	-	x	x	x	x
比較例2	分散体2	LFP	C	合成例2	-	-	-	-	x	x	x	x
比較例3	分散体3	NMC	A	合成例3	-	-	-	-	x	x	x	x
比較例4	分散体4	LFP	A	合成例11	-	-	-	-	△	△	△	△
比較例5	分散体17	LFP	A	合成例11	-	-	-	-	30-J	x	x	x
比較例6	分散体18	LFP	C	合成例1	PEG	-	-	-	x	x	x	x
比較例7	分散体19	NMC	A	合成例3	PEG	-	-	-	x	x	x	x
比較例8	分散体20	LMO	A	合成例12	CMC	-	-	-	△	△	△	△
比較例9	分散体21	LFP	A	合成例13	PVP	-	-	-	x	x	x	x
比較例10	分散体22	LFP	A	合成例11	合成例6	-	-	-	なL	△	△	x

【表4】

	二次電池電極用分散体（D1）：8 1部		二次電池電極用分散体（D2）：8 1部		密着性	極板抵抗	充放電 サクル特性
	分散剤 固形分で 1部	導電助剤 固形分で 1部	分散剤 固形分で 1部	導電助剤 固形分で 1部			
二次電池電極用分散体（D1）：8 1部							
実施例19	分散体23 天然黒鉛 C	分散剤1 合成例1 PVA	分散体27 天然黒鉛 C	導電助剤1 合成例2 PEG	○△	○	○△
実施例20	分散体24 天然黒鉛 A	分散剤28 天然黒鉛 A	分散体29 LTO A	分散剤30 天然黒鉛 A	△	○	○△
実施例21	分散体25 LTO A	分散剤3 合成例3	分散体30 天然黒鉛 A	分散剤31 合成例9 PEG	△	○△	○△
実施例22	分散体26 天然黒鉛 A	分散剤6 合成例6	分散体30 天然黒鉛 A	分散剤32 合成例9 3 O-J	○	○	○
実施例23	分散体45 天然黒鉛 -	分散剤8 合成例8	分散体34 -	分散剤34 合成例12	○△	○	○△
実施例24	分散体46 Si -	分散剤12 合成例12	分散体35 -	分散剤13 合成例13	○△	○	○△
実施例25	分散体47 天然黒鉛 -	分散剤6 合成例6	分散体36 -	分散剤10 合成例10	○△	○	○
実施例26	分散体26 天然黒鉛 A	分散剤6 合成例6	分散体30 天然黒鉛 A	分散剤9 合成例9 なし	○△	○	○
比較例11	分散体23 天然黒鉛 C	分散剤1 合成例1	-	-	-	×	×
比較例12	分散体24 天然黒鉛 A	PVA	-	-	-	×	×
比較例13	分散体25 LTO A	分散剤3 合成例3	-	-	-	×	×
比較例14	分散体26 天然黒鉛 A	分散剤6 合成例6	-	-	-	△	×
比較例15	分散体31 天然黒鉛 A	分散剤8 合成例8 3 O-J	-	-	-	△	×
比較例16	分散体32 Si A	分散剤12 合成例12	-	-	-	△	×
比較例17	分散体33 天然黒鉛 A	分散剤6 合成例6 合成例10	-	-	-	△	×
					なし	△	△

表 4 B

【0104】

表4 A 及び表4 B に示すように、本発明の二次電池電極用合材インキを用いた場合、電極の密着性、極板抵抗が良好であり、電池特性においても、100サイクル後の容量維持率低下が抑制されている。このことについては、電極形成用組成物作製工程において、互いに水素結合を形成し得る2種の分散剤(C)がそれぞれ活物質(A)や導電助剤である炭素材料(B)の粒子表面に吸着し、塗膜形成の際に粒子表面に吸着した2種の分散剤(C)の相互作用のため、粒子間が強固に相互作用することに起因するのではないかと考察している。

実施例1、4～6、9、12～14、17、18で示されるように、プロトン供与性かつ電子供与性官能基を有する分散剤同士の組み合わせの場合は評価結果が良い傾向であつ

た。また、分散剤（C）がイオン性部位、または疎水性部位をさらに有する場合は評価結果が良い傾向であった。負極でも同様の傾向が得られた。また、バインダーを更に使用した場合は、密着性がより優れる結果であった。

一方で、1種の分散剤しか用いず、分散剤間の相互作用を形成しない比較例では、密着性、極板抵抗、電池特性が悪い結果となった。また、水素結合等の相互作用を形成しうる2種類の分散剤を同時に用いて分散した比較例では、密着性、極板抵抗、電池特性が悪い結果となった。これは、分散時に同時に使用すると、分散剤が活物質または導電剤である炭素材料に吸着する前に2種の分散剤が相互作用してしまうため、分散剤の分散性能が損なわれると共に、塗膜形成時の粒子表面に吸着した分散剤間の相互作用も乏しくなったためであると考えられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-061997(JP,A)
特開2010-033957(JP,A)
特開2010-055968(JP,A)
特開2003-163006(JP,A)
特開2010-097817(JP,A)
特開2010-129528(JP,A)
特開2009-026744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62