(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
2017 年 2 月 9 日(09.02.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/022844 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073047

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 5 日(05.08.2016)

(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 2015-156094 2015 年 8 月 6 日(06.08.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 太田　有紀(**OHTA, Yuki**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 田中　俊充(**TANAKA, Toshimitsu**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤岡　準治(**FUJIOKA, Junji**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 趙　俊相(**CHO, Jun-Sang**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎　秀治(**IWASAKI, Hideharu**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 小谷　悦司, 外(**KOTANI, Etsuji** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島２丁目２番２号大阪中之島ビル２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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/022844 A1

(54) **Title**: SLURRY COMPOSITION FOR NON AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY ELECTRODE, AND NON AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY POSITIVE ELECTRODE AND NON AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称 : 非水電解質電池電極用スラリー組成物、並びに、それを用いた非水電解質電池正極及び非水電解質電池

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a slurry composition for non aqueous electrolyte battery electrodes that comprises a binder composition, an active material and a solvent, wherein the active material is a lithium-containing metal oxide, the binder composition comprises a neutralized salt of an α-olefin - maleic acid copolymer in which an α-olefin and a maleic acid are copolymerized, and the degree of neutralization for the carboxylic acid generated from the maleic acid in the copolymer is 0.3-1.0. The present invention further pertains to a non aqueous electrolyte battery positive electrode and non aqueous electrolyte battery using the slurry composition for non aqueous electrolyte battery electrodes.

(57) 要約: 本発明は、バインダー組成物と活物質と溶媒とを含有する、非水電解質電池電極用スラリー組成物であって、前記活物質がリチウム含有金属酸化物であり、前記バインダー組成物が、α－オレフィン類とマレイン酸類とが共重合したα-オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を含み、かつ、前記共重合体におけるマレイン酸類から生成するカルボン酸に対する中和度が０．３～１．０である、非水電解質電池電極用スラリー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池正極、及び非水電解質電池等に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質電池電極用スラリー組成物、並びに、それを用いた非水電解質電池正極及び非水電解質電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池電極用スラリー組成物、並びに、それを用いた非水電解質電池正極、及び非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パソコン、パッド型情報端末機器などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、非水電解質電池が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められるため、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進み、様々な場で利用されるようになった。この動向は現在も続いており、携帯端末に使用される電池にも、小型化、薄型化、軽量化、高性能化がさらに要求されている。

[0003] 非水電解質電池は、正極と負極とをセパレーターを介して設置し、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$ ＬｉＴＦＳＩ（リチウム（ビストリフルオロメチルスルホニルイミド））、ＬｉＦＳＩ（リチウム（ビスフルオロスルホニルイミド））のようなリチウム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有する。

[0004] 上記正極および負極は、通常、バインダーおよび増粘剤を水に溶解、または分散させ、これに活物質、必要に応じて導電助剤（導電付与剤）などを混合して得られる電極用スラリー（以下、単にスラリーということがある）を集電体に塗布して、水を乾燥することにより、混合層として結着させて形成される。より具体的には、例えば、正極は、活物質であるＬｉＣｏＯ$_2$など、および、必要に応じて導電助剤のカーボンブラックなどを、アルミ箔などの集電体に二次電池電極用バインダーを用いて相互に結着させたものである。一方、負極は、活物質であるリチウムイオン吸蔵・放出可能な炭素質材料、

および、必要に応じて正極と同様の導電助剤を、銅などの集電体に二次電池電極用バインダーにより相互に結着させたものである。

[0005] これまで正極用のバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）が一般的に用いられている（例えば、特許文献１）。しかし、ＰＶｄＦは有機溶媒であるＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）が必要となり、環境負荷の面で課題を有している。加えてＰＶｄＦは５０℃以上の高温環境下にあると電解液により膨潤し、結合力が弱まると共に電気抵抗を上昇させ、高温耐久性に欠けている。

[0006] 一方、負極では既にコンシューマー用途（パソコン、携帯電話など）として水系バインダーの使用が先行しており、スチレン－ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムやポリアクリル酸などのアクリル系（例えば、特許文献２および３）や増粘剤として、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロポキシセルロース、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩（ＣＭＣ－Ｎａ）、ポリアクリル酸ソーダなどが挙げられるが、この中でＣＭＣ－Ｎａがよく用いられている（例えば、特許文献４）。

[0007] 正極が、負極とは異なり、水系バインダーを用いることが困難である理由としては、

（１）充電の際、水系バインダーの酸化分解が起こること。

（２）スラリーを均一分散させることが困難であること。

（３）厚塗りによる正極容量向上を図ると、乾燥による凝集応力で電極にクラックが発生すること。その結果、電極内に十分な導電経路が確保されないため、電池特性としての高率放電特性が低下する。

（４）正極活物質と水が接触・反応することで、正極活物質のリチウムが溶け出し、電極にクラックが発生し、正極容量およびサイクル特性が低下すること。

等が挙げられる。

[0008] 本発明は上記課題事情に鑑みてなされたものであり、水系バインダーを用

いても、電気的・熱的に安定であり、正極活物質容量を低下させることなく、高い放電容量維持率を図ることができる、非水電解質電池用スラリー組成物の提供を目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１３－２０１０９７号公報

特許文献2：特開２０００－６７９１７号公報

特許文献3：特開２００８－２８８２１４号公報

特許文献4：特開２０１４－１３６９３号公報

発明の概要

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記構成の非水電解質電池用スラリー組成物を使用することで、上記目的を達することを見出し、この知見に基づいて更に検討を重ねることによって本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明の一局面に係る、バインダー組成物と活物質と溶媒とを含有する非水電解質電池電極用スラリー組成物（以下、単にスラリー組成物ともいう）は、前記活物質がリチウム含有金属酸化物であり、前記バインダー組成物が、α－オレフィン類とマレイン酸類とが共重合したα－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を含み、かつ、前記共重合体におけるマレイン酸類から生成するカルボン酸に対する中和度が０．３～１．０であることを特徴とする。

[0012] 本発明によれば、結着性に優れた非水電解質電池用バインダー組成物と活物質と溶媒とを含むスラリー組成物を得ることができ、さらにそれを用いて、非水電解質電極の電池特性の向上を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0014] 本実施形態の非水電解質電池電極用スラリー組成物に含まれる、非水電解質電池用バインダー組成物（以下、単にバインダー組成物とも称す）は、α－オレフィン類とマレイン酸類とが共重合したα－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を含み、かつ、中和度が０．３～１．０であることを特徴とする。

[0015] 本実施形態において、α－オレフィン類とマレイン酸類とが共重合したα－オレフィン－マレイン酸類共重合体は、α－オレフィンに基づく単位（Ａ）とマレイン酸類に基づく単位（Ｂ）とからなり、（Ａ）および（Ｂ）の各成分は（Ａ）／（Ｂ）＝１／１～１／３（モル比）を満足することが好ましい。また、重量平均分子量が１０，０００～５００，０００である線状ランダム共重合体であることが好ましい。

[0016] 本実施形態において、α－オレフィン類に基づく単位（Ａ）とは一般式－ＣＨ$_2$ＣＲ^{1}Ｒ^2－（式中、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は同じであっても互いに異なっていてもよく、水素、炭素数１～１０のアルキル基またはアルケニル基を表わす）で示される構成を意味する。また本実施形態で使用するα－オレフィンとは、α位に炭素－炭素不飽和二重結合を有する直鎖状または分岐状のオレフィンである。特に、炭素数２～１２とりわけ２～８のオレフィンが好ましい。使用し得る代表的な例としては、エチレン、プロピレン、ｎ－ブチレン、イソブチレン、ｎ－ペンテン、イソプレン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、ｎ－ヘキセン、２－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、２－エチル－１－ブテン、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、２，３－ジメチルブタジエン、２，５－ペンタジエン、１，４－ヘキサジエン、２，２，４－トリメチル－１－ペンテン等が挙げられる。この中でも特に、入手性、重合成、生成物の安定性という観点から、イソブチレンが好ましい。ここでイソブチレンとは、イソブチレンを主成分として含む混合物、例えば、ＢＢ留分（Ｃ４留分）をも包含する。これ等のオレフィン類は単独で用いても２種以上組合せて用いても良い。

[0017] 本実施形態において、マレイン酸類に基づく単位（Ｂ）としては、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル（例えば、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸フェニル等）、マレイン酸ジエステル（例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジフェニル等）等の無水マレイン酸誘導体、マレイン酸イミドまたはそのＮ－置換誘導体（例えば、マレイン酸イミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ｔ－ブチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等のＮ－置換アルキルマレイミドＮ－フエニルマレイミド、Ｎ－メチルフエニルマレイミド、Ｎ－エチルフエニルマレイミド等のＮ－置換アルキルフエニルマレイミド、あるいはＮ－メトキシフエニルマレイミド、Ｎ－エトキシフエニルマレイミド等のＮ－置換アルコキシフエニルマレイミド）、更にはこれ等のハロゲン化物（例えばＮ－クロルフエニルマレイミド）、無水シトラコン酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノエステル（例えば、シトラコン酸メチル、シトラコン酸エチル、シトラコン酸プロピル、シトラコン酸フェニル等）、シトラコン酸ジエステル（例えば、シトラコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、シトラコン酸ジプロピル、シトラコン酸ジフェニル等）等の無水シトラコン酸誘導体、シトラコン酸イミドまたはそのＮ－置換誘導体（例えば、シトラコン酸イミド、２－メチル－Ｎ－メチルマレイミド、２－メチル－Ｎ－エチルマレイミド、２－メチル－Ｎ－プロピルマレイミド、２－メチル－Ｎ－ｎ－ブチルマレイミド、２－メチル－Ｎ－ｔ－ブチルマレイミド、２－メチル－Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等のＮ－置換アルキルマレイミド２－メチル－Ｎ－フエニルマレイミド、２－メチル－Ｎ－メチルフエニルマレイミド、２－メチル－Ｎ－エチルフエニルマレイミド等の２－メチル－Ｎ－置換アルキルフエニルマレイミド、あるいは２－メチル－Ｎ－メトキシフエニルマレイミド、２－メチル－Ｎ－エトキシフエニルマレイミド等の２－メチル－Ｎ－置換アルコキシフエニルマレイミド）、更にはこれ等のハロゲン化物（例えば２－メチル－Ｎ－クロルフエニ

ルマレイミド）が好ましく挙げられる。これらの中では、入手性、重合速度、分子量調整の容易さという観点から、無水マレイン酸の使用が好ましい。また、これらのマレイン酸類は単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。マレイン酸類は、上述のように、アルカリ塩により中和され、生成したカルボン酸およびカルボン酸塩は、１，２－ジカルボン酸または塩の形を形成する。この形は、正極より溶出する重金属を補足する機能を有する。

[0018] 本実施形態の共重合体における上記各構造単位の含有割合は、（Ａ）／（Ｂ）がモル比で１／１～１／３の範囲内にあるのが望ましい。水に溶解する高分子量体としての親水性、水溶性、金属やイオンへの親和性という利点が得られるからである。特に、（Ａ）／（Ｂ）のモル比にあっては１／１またはそれに近い値であることが望ましく、その場合にはα－オレフィンに基づく単位、すなわち－ＣＨ$_2$ＣＲ^{1}Ｒ^2－で示される単位と、マレイン酸類に基づく単位が交互に繰り返された構造を有する共重合体となる。

[0019] 本実施形態の共重合体を得るための、α－オレフィン類及びマレイン酸類の仕込み混合比は目的とする共重合体の組成により変わるが、マレイン酸類モル数の１～３倍モル数のα－オレフィンを用いるのがマレイン酸類の反応率を高めるために有効である。

[0020] 本実施形態の共重合体を製造する方法については、特に限定はなく、例えば、ラジカル重合により共重合体を得ることができる。その際、使用する重合触媒としてはアゾビスイソブチロニトリル、１，１－アゾビスシクロヘキサン－１－カルボニトリル等のアゾ触媒、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物触媒が好ましい。前記重合触媒の使用量は、マレイン酸類に対し０．１～５モル％となる範囲を必要とするが、好ましくは０．５～３モル％である。重合触媒およびモノマーの添加方法として重合初期にまとめて添加しても良いが、重合の進行にあわせて遂次添加する方法が望ましい。

[0021] 本実施形態の共重合体の製造方法において、分子量の調節は主にモノマー濃度、触媒使用量、重合温度によって適宜行なうことができる。例えば、分

子量を低下させる物質として周期律表第Ｉ、ＩＩまたはＩＩＩ族の金属の塩、水酸化物、第ＩＶ族の金属のハロゲン化物、一般式Ｎ≡、ＨＮ＝、H_2N－もしくはH_4N－で示されるアミン類、酢酸アンモニウム、尿素等の窒素化合物、あるいはメルカプタン類等を、重合の初期または重合の進行中に添加することによって共重体の分子量を調節することも可能である。重合温度は４０℃～１５０℃であることが好ましく、特に６０℃～１２０℃の範囲であることがより好ましい。重合温度が高すぎると生成する共重合物がブロック状になり易く、また重合圧力が著しく高くなるおそれがある。重合時間は、通常１～２４時間程度であることが好ましく、より好ましくは２～１０時間である。重合溶媒の使用量は、得られる共重合物濃度が５～４０重量％あることが好ましく、より好ましくは１０～３０重量％となる様に調節することが望ましい。

[0022] 上述したように、本実施形態の共重合体は、通常、１０，０００～５００，０００の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましい重量平均分子量は、１５，０００～４５０，０００である。本実施形態の共重合体の重量平均分子量が１０，０００未満となると、結晶性が高く、粒子間の結着強度が小さくなるおそれがある。一方、５００，０００を超えると、水や溶媒への溶解度が小さくなり、容易に析出する場合がある。

[0023] 本実施形態の共重合体の重量平均分子量は、例えば、光散乱法や粘度法によって測定することができる。粘度法を用いて、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（〔η〕）を測定した場合、本実施形態の共重合体は極限粘度が０．０５～１．５の範囲にあることが好ましい。なお、本実施形態の共重合体は通常１６～６０メッシュ程度の粒のそろった粉末状で得られる。

[0024] 本実施形態において、共重合体の中和塩とは、マレイン酸類から生成するカルボニル酸の活性水素が、塩基性物質と反応し、塩を形成して中和塩となっているものであることが好ましい。本実施形態で使用するα－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩においては、バインダーとしての結着性の観点から前記塩基性物質として、一価の金属を含む塩基性物質および／また

はアンモニアを使用することが好ましい。

[0025] 本実施形態において、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアの使用量は、特に制限されるものではなく、使用目的等により適宜選択されるが、通常、マレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位１モル当り０．６～２．０モルとなる量であることが好ましい。このような使用量であれば、本実施形態のバインダー組成物の中和度を所定の範囲に調整することが可能となると考えられる。なお、一価の金属を含む塩基性物質の使用量を、好ましくは、マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位１モル当り０．８～１．８モル量とすると、アルカリ残留の少なく水溶性の共重合体塩を得ることができる。

[0026] α－オレフィン－マレイン酸類共重合体と、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニア等のアミン類との反応は、常法に従って実施できるが、水の存在下に実施し、α－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を水溶液として得る方法が簡便であり、好ましい。

[0027] 本実施形態で使用可能な一価の金属を含む塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；リン酸三ナトリウムなどのアルカリ金属のリン酸塩等が挙げられる。アンモニア等のアミン類としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミンなどの１級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどの２級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの３級アミン、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレンイミン、トリエチレンイミン、ポリエチレンイミンなどのポリアミン等が挙げられる。これらの中でもアンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。特に、非水電解質電池用のバインダーとしては、アンモニア、水酸化リチウムの使用が好ましい。一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアは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。また電池性能に悪影響を及ぼさない範囲内であれば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などを含有する塩基性物質を併用して、α－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を調製してもよい。

[0028] 次に、本実施形態において、前記バインダー組成物の前記共重合体における、マレイン酸類から生成するカルボン酸に対する中和度は０．３～１．０である。前記中和度が０．３未満になると、水や溶媒への溶解度が小さくなり容易に析出し、スラリー塗工が困難となる。また、前記中和度が１．０を超えると、中和を行う塩基性物質がスラリー中に過剰に存在することになるため、抵抗成分となるとなるおそれがある。より好ましくは、前記中和度が０．４～０．８の範囲であることが望ましい。それにより、より塗工性に優れたスラリー組成物を得ることができる。

[0029] 本実施形態において、中和度は、塩基による適定、赤外線スペクトル、ＮＭＲスペクトルなどの方法を用いることができるが、簡便且つ正確に中和点を測定するには、塩基による滴定を行うことが好ましい。具体的な滴定の方法としては、特に限定されるものではないが、イオン交換水等の不純物の少ない水に溶解して、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性物質により、中和を行うことによって実施できる。中和点の指示薬としては、特に限定するものではないが、塩基によりｐＨ指示するフェノールフタレインなどの指示薬、ＰＨメーターを使用することが出来る。

[0030] 本実施形態において、前記バインダー組成物の中和度は、例えば、バインダー組成物の中和度を調整することで調整してもよいし、バインダー組成物を溶解させた水溶液の中和度を直接調整してもよい。具体的には、例えば、中和度の調整は、上述したような一価の金属を含む塩基性物質（アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）の添加量を調整することによって、前記範囲に調整することが可能であるが、それに限定はされない。なお、具体的には、前述の通り、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアを、好ましくは、マレイン酸類共重合体中のマレイ

ン酸単位１モル当り０．６～２．０モルとなる量添加することによって、前記範囲に調整することができる。より好ましくは、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアを、マレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位１モル当り０．６～１．８モルとなる量添加することにより、より確実に前記範囲に調整することができる。

[0031] 次に、本実施形態において、共重合体の開環率とは、マレイン酸類として無水マレイン酸を用いた場合の、α－オレフィン類と重合する無水マレイン酸類部位の加水分解率を表す。本実施形態の共重合体において、好ましい開環率は、６０～１００％であり、より好ましくは、７０％～１００％、更に好ましくは、８０～１００％である。開環率が低すぎると、共重合体の構造的自由度が小さくなり、伸縮性に乏しくなるため、隣接する極材粒子を接着する力が小さくなるおそれがあり、好ましくない。さらに、水に対する親和性が低く、溶解性が乏しいという問題点を生じるおそれがある。開環率は、例えば、無水マレイン酸のα位に位置する水素を基準として、開環したマレイン酸のα位の水素を１Ｈ－ＮＭＲで測定して比率を求めることも出来るし、マレイン酸のカルボニル基と開環した無水マレイン酸に由来するカルボニル基をＩＲ測定によって比率を決定することも出来る。

[0032] 次に、本実施形態の共重合体において、１５０℃における質量減少率は５％未満であることが好ましい。質量減少率が５％以上であると、繰り返し充放電したときに生じた熱によって容量が低下する可能性がある。

[0033] 本実施形態において、前記質量減少率は、例えば、バインダー組成物に含有される前記共重合体の中和度を調整することによって、前記範囲に調整することが可能であるが、それに限定はされない。また、中和度が一定以上（中和度＝１）である場合には、前記共重合体の分子量を調節することによってさらに調整することもできる。

[0034] 本実施形態において、質量減少率は、特に限定はされないが、例えば、後述の実施例に記載の方法等によって、測定することができる。

[0035] 次に、本実施形態において下記仕様の２電極式電解セルを用い、下記条件

Ｉのサイクリックボルタンメトリーで求められる３Ｖから４．５Ｖまでの電位走査を行ったときの、３回繰り返したときの２回目から３回目の還元電流値の変化量が０．０５μＡ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。

≪２電極式電解セルの仕様≫

作用極：アルミ箔の上に上記バインダー組成物からなる層が設けられたもの（面積φ１３ｍｍ、膜厚７μｍ）

参照極、対極：リチウム箔

電解液：１ｍｏｌ／Ｌの六フッ化リン酸リチウム溶液（溶媒：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝１／１（体積比））

掃引速度：０．１ｍＶ／ｓ

[0036] 前記バインダー組成物において、前記仕様のサイクリックボルタンメトリーで求められる３Ｖから４．５Ｖまでの電位走査を３回繰り返したときの２回目から３回目の還元電流値の変化量が０．０５μＡ／ｃｍ^{2}以下であることによって、電気化学的に安定なバインダー組成物を得ることができると考えられる。

[0037] 本実施形態の非水電解質電池用スラリー組成物は、上述したバインダー組成物に加えて、活物質であるリチウム含有金属酸化物及び溶媒を含むことを特徴とする。

[0038] 本実施形態の非水電解質電池用スラリー組成物に添加される活物質であるリチウム含有金属酸化物（以下、単に活物質と略記する場合がある）としては、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（Ｌｉ$_2$ＦｅＰ$_2$Ｏ$_7$）、コバルト酸リチウム複合酸化物（ＬｉＣｏＯ$_2$）、スピネル型マンガン酸リチウム複合酸化物（ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$）、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（$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$）、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガン複合酸化物（$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$）、Ｌｉ過剰系ニッケル－コバルト－マンガン複合酸化物（ＬｉｘＮｉＡＣｏＢＭｎＣO_2固溶体）、酸化マンガンニッケル（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）、酸化マンガン（MnO_2）、バナジウム系酸化物、硫黄系酸化物、シリケート系酸化物、などが例示される。

[0039] このようなリチウム含有金属酸化物を活物質として使用することによって、電位が高いため有用な正極となりうるという利点がある。

[0040] （リチウムイオン電池の正極）

前記非水電解質電池用スラリー組成物において、活物質であるリチウム含有金属酸化物１００重量部に対する、α－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩の使用量は、通常、０．１～２０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．３～１０重量部、さらに好ましくは０．５～８重量部である。共重合体の量が過度に少ないと電極用スラリーの粘度が低すぎて混合層の厚みが薄くなるおそれがあり、逆に、共重合体が過度に多いと放電容量が低下する可能性がある。

[0041] 一方、上記非水電解質電池用スラリー組成物における溶媒の量は、活物質であるリチウム含有金属酸化物１００重量部に対し、通常、１０～１５０重量部であることが好ましく、より好ましくは３０～１３０重量部である。

[0042] 本実施形態の非水電解質電池用スラリー組成物における溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、２－プロパノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどの環状エーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルミアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのアミド類、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドンなどの環状アミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などが例示される。こ

れらの中では、安全性という観点から、水の使用が好ましい。

[0043] また、本実施形態の非水電解質電池用スラリー組成物の溶媒として水を使用する場合、次に記す有機溶媒を、溶媒全体の好ましくは２０重量％以下となる範囲で併用しても良い。そのような有機溶媒としては、常圧における沸点が１００℃以上３００℃以下のものが好ましく、例えば、ｎ－ドデカンなどの炭化水素類；２－エチル－１－ヘキサノール、１－ノナノールなどのアルコール類；γ－ブチロラクトン、乳酸メチルなどのエステル類；Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどのスルホキシド・スルホン類などの有機分散媒が挙げられる。

[0044] 本実施形態では、前記非水電解質電池用スラリー組成物に、必要に応じて、さらに増粘剤、導電助剤を添加することができる。

[0045] 添加できる増粘剤としては、特に限定されるものではなく、種々のアルコール類、特に、ポリビニルアルコールおよびその変性物、セルロース類、でんぷんなどの多糖類を使用することができる。

[0046] 非水電解質電池用スラリー組成物に必要に応じて配合される増粘剤の使用量は、活物質であるリチウム含有金属酸化物１００重量部に対し０．１～４重量部程度であることが好ましく、より好ましくは０．３～３重量部、さらに好ましくは０．５～２重量部である。増粘剤が過度に少ないと非水電解質電池用スラリーの粘度が低すぎて混合層の厚みが薄くなる場合があり、逆に、増粘剤が過度に多いと放電容量が低下する場合がある。

[0047] また、非水電解質電池用スラリー組成物に必要に応じて配合される導電助剤としては、例えば、金属粉、導電性ポリマー、アセチレンブラックなどが挙げられる。導電助剤の使用量は、前記活物質１００重量部に対し、通常、０．３～１０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～７重量部である。

[0048] 本実施形態において非水電解質電池正極は、集電体に、少なくとも本実施形態の非水電解質電池用スラリー組成物を含む混合層を結着させてなること

を特徴とする。

[0049] 上記正極は、上述の非水電解質電池用スラリー組成物を集電体に塗布してから溶媒を乾燥などの方法によって除去することにより形成することができる。

[0050] 本実施形態の非水電解質電池正極に使用される集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料を使用することができる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0051] 特に、正極集電体としてアルミニウムを用いた場合に、本発明の非水電解質電池用スラリーの効果が最もよく現れる。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ０．００１～０．５ｍｍ程度のシート状であることが好ましい。

[0052] 非水電解質電池用スラリーを集電体へ塗布する方法は、特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布する量も特に制限されないが、溶媒または分散媒を乾燥などの方法によって除去した後に形成される活物質、導電助剤、バインダーおよび増粘剤を含む混合層の厚みが好ましくは０．００５～５ｍｍ、より好ましくは０．０１～２ｍｍとなる量が一般的である。

[0053] 非水電解質電池用スラリー組成物に含まれる水などの溶媒の乾燥方法は特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による通気乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥などが挙げられる。乾燥条件は、応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲となる中で、できるだけ早く溶媒が除去できるように調整するとよい。更に、電極の活物質の密度を高めるために、乾燥後の集電体をプレスすることは有効である。プレス方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

[0054] さらに、本発明には、上記非水電解質電池正極と、負極と、電解液を備えた、非水電解質電池も包含される。

[0055] 本実施形態では負極として、非水電解質電池で通常用いられる材料を用いることができる。例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｐ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｗ、Ｐｂ及びＢｉよりなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素、これらの元素を用いた合金、酸化物、カルコゲン化物又はハロゲン化物などが使用される。また、負極活物質を、上記正極と同様の導電助剤と、ＳＢＲ、ＮＢＲ、アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーとを、溶媒などに混合して調製した負極用スラリーを、例えば、銅等の負極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて負極とすることができる。

[0056] また、本実施形態の非水電解質電池には、電解質を溶媒に溶解させた電解液を使用することができる。電解液は、通常の非水電解質電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。具体的な電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、$LiClO_4$、$LiBF_6$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiAlC_{14}$、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、$LiB(C_2H_5)_4$、CF_3SO_3Li、CH_3SO_3Li、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、低級脂肪族カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

[0057] このような電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類；γ－ブチルラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、１，２－ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、２－エトキシエタ

ン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの無機酸エステル類；ジグライム類；トリグライム類；スルホラン類；３－メチル－２－オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類などが挙げられ、これらは単独もしくは二種以上混合して使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体などを加えることができる。

[0058] 本実施形態の非水電解質電池を製造する方法としては、特に限定はないが、例えば、次の製造方法が例示される。すなわち、正極と負極とを、ポリプロピレン多孔膜などのセパレーターを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型など何れであってもよい。

[0059] 本実施形態の非水電解質電池は、接着性と電池特性の向上を両立させた電池であり、様々な用途に有用である。例えば、小型化、薄型化、軽量化、高性能化の要求される携帯端末に使用される電池としても非常に有用である。

[0060] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0061] すなわち、本発明の一局面に係る、バインダー組成物と活物質と溶媒とを含有する非水電解質電池電極用スラリー組成物（以下、単にスラリー組成物ともいう）は、前記活物質がリチウム含有金属酸化物であり、前記バインダー組成物が、α－オレフィン類とマレイン酸類とが共重合したα－オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を含み、かつ、前記共重合体におけるマ

レイン酸類から生成するカルボン酸に対する中和度が０．３～１．０であることを特徴とする。

[0062] このような構成により、集電極間、活物質間の結着性を損なうことなく、電池特性の向上を図ることができると考えられる。

[0063] 特に、前記バインダー組成物において、前記水溶液の中和度が０．３～１．０であることによりマレイン酸類から生成するカルボン酸が増加し、集電箔との接着性や分子同士の結着性が高くなる。結果的に、増粘剤や分散剤などを使用する必要がなくなるという利点を有する。

[0064] 本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池正極は、集電体に、上記非水電解質電池用スラリー組成物を少なくとも含有する混合層を結着してなることを特徴とする。

[0065] また、本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池は、上記正極と、負極と、電解液とを備えることを特徴とする。

実施例

[0066] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0067] （実施例１）

＜バインダー組成物＞

バインダー組成物として水溶性のリチウム変性イソブテン－無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量３２５，０００、中和度１．０、開環率１００％）２５ｇ（０．１６ｍｏｌ）を用い、１０ｗ％水溶液を調整して以下の試験で用いた。中和度の調整は、水酸化リチウムをマレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位に対し２．０当量（０．３２０ｍｏｌ）添加することによって行った。

[0068] ＜非水電解質電池用バインダー組成物のＣＶ用電極＞

上記バインダー組成物の１０ｗ％水溶液を、バーコーター（Ｔ１０１、松尾産業製）を用いて集電体のアルミ箔（ＩＮ３０－Ｈ、冨士加工紙製）上に塗工し、８０℃で３０分間熱風乾燥機（ヤマト科学製）にて一次乾燥を行な

った。その後、電池用電極（φ１３ｍｍ、膜厚７μｍ）として打ち抜き後、１２０℃で３時間減圧条件の二次乾燥によってＣＶ用電極を作製した。

[0069] ＜ＣＶ用２極式電解セルの作製＞

上記で得られたＣＶ用電極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所製）に移送した。参照極兼対極には金属リチウム箔（厚さ０．２ｍｍ、φ１６ｍｍ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロフィレン系（セルガード＃２４００、ポリポア製）を使用して、電解液は六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）のエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合溶媒系（１Ｍ－ＬｉＰＦ$_6$、ＥＣ／ＤＥＣ＝１／１ｖｏｌ％）を用いて注入し、コイン型２極セルを作製した。

[0070] ＜電気化学特性（ＣＶ）の測定＞

上記で作製したコイン型２極式電解セルは、ポテンショ／ガルバノスタット１２８７型（ソーラトロン社製）を用いて酸化還元電流測定を行った。測定条件は掃引速度１ｍＶ／ｓ、掃引範囲０～３Ｖにて実施し、各走査時に観測される電流値を測定した。２回目と３回目の電圧値４．４Ｖでの還元電流値を読み取り、その電流の差を作用極の面積で除した値を変化量とした。上記結果を下記表１に示す。

[0071] ＜非水電解質電池用バインダー組成物の質量減少率の測定＞

熱分析計（ヤマト科学社製）を用いて熱重量測定を行った。測定温度範囲５０℃～１０００℃、昇温速度２０℃／分にて測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は０．３％であった。結果を下記表１に示す。

[0072] ＜正極用スラリーの作製＞

電極用スラリー作製は活物質としてリン酸鉄リチウム（ＬＦＰ：宝泉から購入）１００重量部に対して、正極用バインダー組成物の１０ｗ％水溶液を固形分として５．５６重量部、および導電助剤（導電付与剤）としてデンカブラック（粉状、電気化学工業製）を固形分として５．５６重量部を専用容器に投入し、遊星攪拌器（ＡＲＥ－２５０、シンキー製）を用いて混練した。スラリー粘度調整のため、混練時は水を添加して再度混練することによっ

て電極塗工用スラリーを作製した。スラリー中の活物質とバインダーの組成比は固形分として、リン酸鉄リチウム：導電助剤：バインダー組成物＝１００：５．５６：５．５６である。また、溶媒としての水は活物質に対して７５．１ｗｔ％であった。

[0073] ＜非水電解質電池用バインダー組成物のｐＨの測定＞

ガラス電極ｐＨメーター（Ｄ－５１、堀場製）を用いて、上記バインダー組成物の１０ｗ％水溶液についてｐＨ測定を行った。結果を下記表１に示す。

[0074] ＜電池用正極の作製＞

得られたスラリーを、フィルムアプリケーター（テスター産業製）を用いて集電体のアルミ箔（ＩＮ３０－Ｈ、冨士加工紙製）上に塗工し、８０℃で３０分間熱風乾燥機（ヤマト科学製）にて一次乾燥後、ロールプレス（宝泉製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（φ１４ｍｍ）として打ち抜き後、１２０℃で３時間減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用電極を作製した。

[0075] ＜電池用正極の厚み測定＞

上記で得られた電池用塗工電極の重量、厚み（活物質層厚み約４４μｍ、活物質重量約１０．５ｍｇ）を計測した。厚み測定には定圧厚さ測定器（ＴＥＣＬＯＣＫ社製）を用い、電極４枚、各３点ずつ測定を行った結果、４４±０．５μｍであった。

[0076] ＜電極塗工性＞

電極塗工性については、電極膜厚のばらつきを指標とし、電極４枚、各３点ずつ測定を行った。そして、平均膜厚に対してばらつきが０～±０．５μｍであれば◎、±０．５～±１．０μｍであれば○、±１．０～±２．０μｍであれば△、±２．０μｍ以上であれば×として評価した。結果を下記表１に示す。

[0077] ＜電池の作製＞

上記で得られた電池用塗工電極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボック

ス（美和製作所製）に移送した。対極には金属リチウム箔（厚さ０．２ｍｍ、φ１６ｍｍ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロフィレン系（セルガード＃２４００、ポリポア製）を使用して、電解液は六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）のエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合溶媒系（１Ｍ－ＬｉＰＦ$_6$、ＥＣ／ＤＥＣ＝１／１ｖｏｌ％）を用いて注入し、コイン電池（２０３２タイプ）を作製した。

[0078] ＜評価方法：充放電特性試験＞

作製したコイン電池は、市販充放電試験機（ＴＯＳＣＡＴ３１００、東洋システム製）を用いて充放電試験を実施した。コイン電池を２５℃の恒温槽に置き、充電はリチウム電位に対して４Ｖになるまで活物質量に対して０．０５Ｃ（約０．０６ｍＡ／ｃｍ^2）の定電流充電を行った。このときの容量を充電容量（ｍＡｈ／ｇ）とした。次いで、リチウム電位に対して０．０５Ｃ（約０．０６ｍＡ／ｃｍ^2）の定電流放電を２Ｖまで行い、このときの容量を放電容量（ｍＡｈ／ｇ）とした。放電容量／充電容量の百分率を充放電効率とした。コイン電池の交流抵抗は、１回の充電を行った後（満充電状態）の抵抗値を採用した。上記結果を下記表１に示す。

[0079] コイン電池の放電容量維持率（％）は、前記の充放電条件を用いて１回目の放電容量に対する２０回目の放電容量の比率をとした。結果を下記表１に示す。

[0080] （実施例２）

バインダー組成物として水溶性のリチウム変性イソブテン－無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量３２５，０００、中和度０．５、開環率９６％）の１０ｗ％水溶液を調整して以下の試験で用いた。中和度の調整は、水酸化リチウムをマレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位に対し１．０当量（０．１６０ｍｏｌ）添加することによって行った。

[0081] 上記実施例１と同様の方法によってＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った結果、還元電流値の変化量は０．０３μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0082] 上記実施例１と同様の方法によってバインダー組成物の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は０．５％であった。結果を下記表１に示す。

[0083] 非水電解質電池用スラリーを上記実施例１と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は４３±０．３μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0084] （実施例３）

バインダー組成物として水溶性のリチウム変性イソブテン－無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量３２５，０００、中和度０．３、開環率８２％）の１０ｗ％水溶液を調整して以下の試験で用いた。中和度の調整は、水酸化リチウムをマレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位に対し０．６０当量（０．０９６ｍｏｌ）添加することによって行った。

[0085] 上記実施例１と同様の方法によって、ＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った結果、還元電流値の変化量は０．０４μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0086] 上記実施例１と同様の方法によってバインダー組成物の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は１．２％であった。結果を下記表１に示す。

[0087] 非水電解質電池用スラリーを上記実施例１と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は４４±０．５μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0088] （実施例４）

実施例１において、活物質を活物質（ＬｉＭｎＯ$_2$）１００重量部に変えた以外は、記実施例１と同様の方法によってＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った。結果、還元電流値の変化量は０．１０μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0089] 上記実施例１と同様の方法によってバインダー組成物の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は１．０１％であった。結果を下記表１に示す。

[0090] 非水電解質電池用スラリーを上記実施例１と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は５０±０．５μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0091] （実施例５）

バインダー組成物としてポリアクリル酸（平均分子量１８７，０００、中和度０．５、ｐＨ６．６、アルドリッチ製）の５１．２ｗ％水溶液の５０％Ｎａ塩を固形分として、活物質（$LiNiO_2$）１００重量部に対し、５．５５重量部用い、上記実施例１と同様の方法によってＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った。結果、還元電流値の変化量は０．１０μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0092] 上記実施例１と同様の方法によってバインダー組成物の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は１０．１％であった。結果を下記表１に示す。

[0093] 非水電解質電池用スラリーを上記実施例１と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は５４±０．６μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0094] （比較例１）

水酸化リチウムをマレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位に対し０．４当量（０．０６４ｍｏｌ）を添加することによって、中和度０．２の水溶性のリチウム変性イソブテン－無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量３２５，０００）を得ようとしたが、溶解性が低く水溶性樹脂を得ることができなかった。よって、バインダー組成物の製造ができなかった。

[0095] （比較例２）

正極用バインダーとして４８．３ｗｔ％水溶液のスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を固形分として、活物質１００重量部に対し、４．４４重量部、および１．０ｗ％水溶液のカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩（ＣＭＣ－Ｎａ）を固形分として１．１１重量部を用い、上記実施例１と同様の方法によってＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った。結果、還元電流値の変化量は０．１０μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0096] 上記実施例１と同様の方法によってカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩（ＣＭＣ－Ｎａ）の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は７．１％であった。結果を下記表１に示す。

[0097] 正極用バインダーとして４８．３ｗｔ％水溶液のＳＢＲを固形分として活物質１００重量部に対し、４．４４重量部、および１．０ｗ％水溶液のＣＭＣ－Ｎａを固形分として１．１１重量部を用い、上記実施例１と同様の方法によって電極用スラリーを作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は５４±０．５μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0098] （比較例３）

バインダー組成物としてポリアクリル酸（平均分子量１８７，０００、中和度０．５、ｐＨ６．６、アルドリッチ製）の５１．２ｗ％水溶液の５０％Ｎａ塩を固形分として、活物質１００重量部に対し、５．５５重量部用い、上記実施例１と同様の方法によってＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った。結果、還元電流値の変化量は０．１２μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0099] 上記実施例１と同様の方法によってバインダー組成物の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は１０．１％であった。結果を下記表１に示す。

[0100] 非水電解質電池用スラリーを上記実施例１と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を

得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は４７±０．５μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0101] （比較例４）

比較例３において、活物質を活物質（ＬｉＭｎＯ$_2$）１００重量部に変えた以外は、記実施例１と同様の方法によってＣＶ用電極、及び２極式電解セルを作製しＣＶ測定を行った。結果、還元電流値の変化量は０．１４μＡ／ｃｍ^{2}であった。

[0102] 上記実施例１と同様の方法によってバインダー組成物の質量減少率の測定を行った結果、１５０℃での質量減少率は１０．１％であった。結果を下記表１に示す。

[0103] 非水電解質電池用スラリーを上記実施例１と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例１と同様の方法によって正極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例１と同様の方法によって測定した膜厚は５２±０．５μｍであった。上記結果を下記表１に示す。

[0104]

[表1]

	樹脂			活物質		導電助剤		水	pH	評価						
	平均分子量	開環率(%)	中和度	量(重量部)	種類	量(重量部)	種類	量(wt%)		塗工性	電気化学特性(μA/cm2)	質量減少率(%)	充電容量(mAh/g)	放電容量(mAh/g)	充放電効率(%)	交流抵抗(Ω)	容量維持率(%)
実施例1	325000	100	1	5.56	LFP	100	デンカブラック	5.56	75.1	10.3 ○	0.03	0.3	160	160	100	4	99.7
実施例2	325000	96	0.5	5.56	LFP	100	デンカブラック	5.56	75.1	6.5 ◎	0.03	0.5	160	160	100	6	99.8
実施例3	325000	82	0.3	5.56	LFP	100	デンカブラック	5.56	75.1	4.2 △	0.04	1.2	159	159	100	7	99.6
実施例4	325000	100	1	5.56	LiMnO2	100	デンカブラック	5.56	75.1	10.3 ○	0.1	1.0	108	108	100	5	98.9
実施例5	325000	100	1	5.56	LiNiO2	100	デンカブラック	5.56	75.1	10.3 ○	0.1	1.1	192	192	100	6	98.3
比較例1	-	-	0.2	-		-	-	-	-	- -	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	SBR-CMC	-	-	5.56	LFP	100	デンカブラック	5.56	75.1	- ×	0.10	7.1	157	157	100	10	98.5
比較例3	187000		0.5	5.55	LFP	100	デンカブラック	5.56	75.1	6.6 △	0.12	10.1	160	142	88.8	21.0	96.3
比較例4	187000		0.5	5.55	LiMnO2	100	デンカブラック	5.56	75.1	6.6 △	0.14	10.1	108	98	90.7	19.8	92.7

[0105] （考察）

バインダー組成物の中和度が０．３～１．０の範囲であった実施例１～３

のバインダー組成物は、汎用的に用いられているＳＢＲ／ＣＭＣ－Ｎａと比較し、４．５Ｖまで電気的に安定であることがＣＶ測定から示され、熱的にも質量減少率測定から安定であることが示された。また、前記バインダー組成物を用いることで、増粘剤などの添加剤を入れることなく塗工性に優れた電極用スラリーを作製できた。そして、表１から明らかなように、実施例１～３の電池では、低抵抗化及び高い放電容量維持率が実現することが示された。

[0106] これに対し、前記中和度が本発明の範囲未満であった比較例１では、バインダー組成物を製造することができなかった。また、汎用的に用いられているＳＢＲ／ＣＭＣ－Ｎａをバインダー組成物として用いた比較例２では、バインダーの質量減少率が大きく、塗工性にも劣っており、電池抵抗も高かった。さらに、同じく凡用品であるポリアクリル酸を用いた比較例３～４では、バインダーの質量減少率が大きく、塗工性にも劣っており、電池抵抗も高かった。

[0107] この出願は、２０１５年８月６日に出願された日本国特許出願特願２０１５－１５６０９４を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0108] 本発明を表現するために、前述において図面等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明は、非水電解質電池の技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] バインダー組成物と活物質と溶媒とを含有する、非水電解質電池電極用スラリー組成物であって、

前記活物質がリチウム含有金属酸化物であり、

前記バインダー組成物が、α－オレフィン類とマレイン酸類とが共重合したα-オレフィン－マレイン酸類共重合体の中和塩を含み、かつ、前記共重合体におけるマレイン酸類から生成するカルボン酸に対する中和度が０．３～１．０である、非水電解質電池電極用スラリー組成物。

[請求項2] 請求項１に記載のスラリー組成物を含有する混合層を集電体に結着してなる、非水電解質電池正極。

[請求項3] 請求項２に記載の非水電解質電池正極を有する、非水電解質電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/1391(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)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)
H01M4/1391, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 2010-009940 A (Denso Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claim 1; paragraphs [0016], [0025] (Family: none)	1-3
X	JP 2014-510362 A (Nexeon Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims 1, 6, 19 & US 2014/0087250 A1 claims 39, 47 & GB 2487569 A & WO 2012/101450 A1 & EP 2668687 A1 & CN 103460461 A & KR 10-2014-0018255 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 October 2016 (26.10.16)	08 November 2016 (08.11.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073047

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 2006/085416 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claim 1 & US 2007/0287064 A1 claim 1 & WO 2006/085416 A1 & CN 101111957 A & KR 10-2007-0107008 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７３０４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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.　H01M4/1391, H01M4/62

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	JP 2010-009940 A (株式会社デンソー) 2010.01.14, 請求項1, 0016, 0025段落（ファミリーなし）	1-3
X	JP 2014-510362 A (ネグゼオン・リミテッド) 2014.04.24, 請求項1, 6, 19 & US 2014/0087250 A1 請求項39, 47 & GB 2487569 A & WO 2012/101450 A1 & EP 2668687 A1 & CN 103460461 A & KR 10-2014-0018255 A	1-3

☑　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

「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

「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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．１０．２０１６	０８．１１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　３４３８
赤樫　祐樹
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 2006/085416 A1（日立化成工業株式会社）2006.08.17, 請求項１ & US 2007/0287064 A1 請求項１ & WO 2006/085416 A1 & CN 101111957 A & KR 10-2007-0107008 A	1-3