

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 27 年 4 月 23 日 (2015.4.23)

【公開番号】特開 2015-26595 (P2015-26595A)

【公開日】平成 27 年 2 月 5 日 (2015.2.5)

【年通号数】公開・登録公報 2015-008

【出願番号】特願 2014-30791 (P2014-30791)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/04 (2006.01)

H 0 1 M 4/139 (2010.01)

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 G 11/28 (2013.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 B 1/24 (2006.01)

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/04 A

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/66 A

H 0 1 G 11/28

H 0 1 M 4/02 Z

H 0 1 M 4/13

H 0 1 B 1/24 A

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 3/04

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 3 月 2 日 (2015.3.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性の炭素材料 (A) と、水溶性樹脂バインダー (B) と、水分散性樹脂微粒子バインダー (C) と、水性液状媒体 (D) とを含有する、導電性組成物であって、

水分散性樹脂微粒子バインダー (C) が、(メタ)アクリル系エマルション、ニトリル系エマルション、ウレタン系エマルションおよびジエン系エマルションからなる群より選ばれる少なくとも一つの水分散性樹脂微粒子バインダーであって、

(メタ)アクリル系エマルションが、下記単量体群 (C 1) および (C 2) を下記割合で含むエチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られる樹脂微粒子であり、

(C 1) 単官能または多官能アルコキシシリル基を有するエチレン性不飽和単量体 (c 1)、および 1 分子中に 2 つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体 (c 2) からなる群より選ばれる少なくとも一つの単量体：0 . 1 ~ 5 重量%

(C 2) 前記単量体 (c 1) ~ (c 2) 以外のエチレン性不飽和単量体 (c 3)：9 5 ~ 9 9 . 9 重量%

(但し、前記(c1)～(c3)の合計を100重量%とする)

導電性組成物の総固形分に占める導電性の炭素材料(A)の割合は、20重量%以上、70重量%以下であり、

水溶性樹脂バインダー(B)および水分散性樹脂微粒子バインダー(C)の固形分の合計100重量%中、水溶性樹脂バインダー(B)の含有量が、3重量%以上、40重量%未満であることを特徴とする導電性組成物。

【請求項2】

導電性の炭素材料(A)、水溶性樹脂バインダー(B)、水分散性樹脂微粒子バインダー(C)、及び水性液状媒体(D)からなる請求項1記載の導電性組成物。

【請求項3】

蓄電デバイス用電極の下地層形成用であることを特徴とする、請求項1または2記載の導電性組成物。

【請求項4】

集電体と、請求項1～3いずれか記載の導電性組成物から形成された下地層とを有する蓄電デバイス用下地層付き集電体。

【請求項5】

集電体と、請求項1～3いずれか記載の導電性組成物から形成された下地層と、電極活物質とバインダーとを含有する電極形成用組成物から形成された合材層とを有する蓄電デバイス用電極。

【請求項6】

正極と負極と電解液とを具備する蓄電デバイスであって、前記正極もしくは前記負極の少なくとも一方が、請求項5記載の蓄電デバイス用電極である、蓄電デバイス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明は、導電性の炭素材料(A)と、水溶性樹脂バインダー(B)と、水分散性樹脂微粒子バインダー(C)を特定の範囲で含む導電性組成物であり、導電性の炭素材料(A)の分散性を損なうことなく、電極の密着性や耐水性、耐溶剤性、さらには蓄電デバイスの充放電サイクル特性を向上できたものである。

即ち、導電性の炭素材料(A)と、水溶性樹脂バインダー(B)と、水分散性樹脂微粒子バインダー(C)と、水性液状媒体(D)とを含有する、導電性組成物であって、水分散性樹脂微粒子バインダー(C)が、(メタ)アクリル系エマルション、ニトリル系エマルション、ウレタン系エマルションおよびジエン系エマルションからなる群より選ばれる少なくとも一つの水分散性樹脂微粒子バインダーであって、

(メタ)アクリル系エマルションが、下記単量体群(C1)および(C2)を下記割合で含むエチレン性不飽和単量体を乳化重合して得られる樹脂微粒子であり、

(C1)単官能または多官能アルコキシシリル基を有するエチレン性不飽和単量体(c1)、および1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体(c2)からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体：0.1～5重量%

(C2)前記単量体(c1)～(c2)以外のエチレン性不飽和単量体(c3)：95～99.9重量%

(但し、前記(c1)～(c3)の合計を100重量%とする)

導電性組成物の総固形分に占める導電性の炭素材料(A)の割合は、20重量%以上、70重量%以下であり、

水溶性樹脂バインダー(B)および水分散性樹脂微粒子バインダー(C)の固形分の合計100重量%中、水溶性樹脂バインダー(B)の含有量が、3重量%以上、40重量%未満であることを特徴とする導電性組成物に関する。

また、本発明は、導電性の炭素材料（Ａ）、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）、水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）、及び水性液状媒体（Ｄ）からなる前記導電性組成物に関する

。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４６】

使用するエマルションは特に限定されないが、（メタ）アクリル系エマルション、ニトリル系エマルション、ウレタン系エマルション等が挙げられる。水溶性高分子と異なり、エマルションは粒子間の結着性と柔軟性（膜の可とう性）に優れるものが好ましい。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１６６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１６６】

< 導電性組成物 >

（実施例１）

導電性の炭素材料としてアセチレンブラック（Ａ－１：デンカブラックＨＳ－１００）１０部、水溶性樹脂バインダーであるポリアリルアミン２０％水溶液（Ｂ－１）を７部（固形分として１．４部）、水分散性樹脂微粒子バインダーであるポリテトラフルオロエチレン３０－Ｊ（三井・デュボンフロロケミカル社製）６０％水系分散液（Ｃ－１）を３１部（固形分として１８．６部）、水４６部をミキサーに入れて混合し、更にサンドミルに入れて分散を行い、導電性組成物（１）を得た。得られた分散体の分散度をグラインドゲージによる判定（ＪＩＳＫ５６００－２－５に準ず）より求めた。評価結果を表４に示す。表中の数字は粗大粒子の大きさを示し、数値が小さいほど分散性に優れ、均一で良好な状態であることを示している。

なお、実施例１は参考例である。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１６７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１６７】

（実施例２～実施例９、比較例１～比較例６）

表４に示す組成比で、導電性組成物（１）と同様の方法により、それぞれ実施例および比較例の導電性組成物（２）～（１５）を得た。

なお、実施例２、６は参考例である。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１７０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１７０】

[実施例Ａ－１]

そして、この導電性組成物（１）を、集電体となる厚さ２０μｍのアルミ箔上にバーコーターを用いて塗布した後、加熱乾燥し、厚みが１．２μｍとなるように蓄電デバイス用下地層付き集電体（１）を得た。得られた下地層付き集電体の耐水性を以下の方法にて評

価した。

なお、実施例 A - 1 は参考例である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 1】

[実施例 A - 2 ~ A - 9、B - 1 ~ B - 9、C - 1 ~ C - 6、E - 1 ~ E - 9、比較例 C - 1 ~ C - 6、D - 1 ~ D - 6、E - 10 ~ E - 15]

また、表 5 に記載の構成で蓄電デバイス用下地層付き集電体 (1) と同様の方法により蓄電デバイス用下地層付き集電体 (2) ~ (4 5) を得、それぞれ同様の評価を行った。
(下地層付き集電体の耐水性)

上記で作製した下地層付き集電体の表面を、水が含まれた綿布で擦り耐水性を評価した。下地層の上へ水性合材インキを塗工する際に、下地層が崩壊しないためには耐水性が重要となる。評価基準を下記に示し、表 5 に示す。

なお、実施例 A - 2、A - 6、B - 1、B - 2、B - 6、E - 1、E - 2、E - 6 は参考例である。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 5】

< 下地層付きリチウムイオン二次電池用正極 >

[実施例 10]

上述のリチウムイオン二次電池正極用合材インキを、二次電池用下地層付き集電体 (1) 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 100 μm 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 85 μm となる正極を作製した。得られた電極の密着性を下記の方法にて評価した。評価結果を表 6 に示す。

なお、実施例 10 は参考例である。

[実施例 11 ~ 18、比較例 8 ~ 13]

表 6 に示す蓄電デバイス用下地層電極を用いた以外は実施例 10 と同様にして、正極を得、実施例 10 と同様の評価を行い、評価結果を表 6 に示す

なお、実施例 11、15 は参考例である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 7】

< 下地層付きリチウムイオン二次電池用負極 >

[実施例 19]

上述のリチウムイオン二次電池負極用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体 (10) 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 82 μm 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 70 μm となる負極を作製した。得られた電極の密着性を下記の方法にて評価した。評価結果を表 7 に示す。

なお、実施例 19 は参考例である。

[実施例 20 ~ 27、比較例 15 ~ 20]

表 7 に示す蓄電デバイス用下地層付き集電体を用いた以外は実施例 19 と同様にして、負極を得た。実施例 19 と同様の評価を行い、評価結果を表 7 に示す。

なお、実施例 20、24 は参考例である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0187】

< 下地層付き電気二重層キャパシター用正極、負極 >

[実施例 28]

上述の電気二重層キャパシター用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体 (1) 上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥した後に、ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが $50\ \mu\text{m}$ となる正極および負極を作製した。得られた電極の密着性を上述の方法にて評価した。評価結果を表 8 に示す。

なお、実施例 28 は参考例である。

[実施例 29 ~ 45、比較例 22 ~ 27、29 ~ 34]

表 8、9 に示す蓄電デバイス用下地層電極を用いた以外は実施例 28 と同様にして、正極および負極を得た。密着性の評価結果を表 8、9 に示す。

なお、実施例 29、33、37、38、42 は参考例である。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0196】

< 下地層付きリチウムイオンキャパシター用正極 >

[実施例 46]

上述のリチウムイオンキャパシター用正極用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体 (1) 上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥してロールプレスによる圧延処理を行った後、厚みが $60\ \mu\text{m}$ となる正極を作製した。得られた電極の密着性を上述の方法にて評価した。評価結果を表 10 に示す。

なお、実施例 46 は参考例である。

[実施例 47 ~ 54、比較例 36 ~ 41]

表 10 に示す蓄電デバイス用下地層付き集電体を用いた以外は実施例 46 と同様にして、正極を得た。密着性の評価結果を表 10 に示す。

なお、実施例 47、51 は参考例である。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0198

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0198】

< 下地層付きリチウムイオンキャパシター用負極 >

[実施例 55]

上述のリチウムイオンキャパシター用負極用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体 (10) 上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥してロールプレスによる圧延処理を行った後、厚みが $45\ \mu\text{m}$ となる負極を作製した。得られた電極の密着性を上述の方法にて評価した。評価結果を表 11 に示す。

なお、実施例 5 5 は参考例である。

[実施例 5 6 ~ 6 3、比較例 4 3 ~ 4 8]

表 1 1 に示す蓄電デバイス用下地層付き集電体を用いた以外は実施例 5 5 と同様にして、負極を得た。評価結果を表 1 1 に示す。

なお、実施例 5 6、6 0 は参考例である。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 0 9】

< 下地層付き空気二次電池用正極 >

[実施例 6 4 ~ 7 2、比較例 5 0 ~ 5 5]

導電性撥水層組成物の目付量が 2.7 mg/cm^2 となるように、蓄電デバイス用下地層付き集電体 (3 1) ~ (4 5) へ熱圧着することにより、集電体上に導電性撥水層を形成した。

続いて、上記で作製した集電体の導電性撥水層上に、白金触媒担持カーボンの目付け量が 0.46 mg/cm^2 になるように上述の空気二次電池用合材インキ組成物を塗布し、加熱真空乾燥することにより、表 1 2 の空気電池用正極を作製した。

なお、実施例 6 4、6 5、6 9 は参考例である。