

(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2005-310747

(P2005-310747A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62 Z	5HO29
HO 1 G 9/058	HO 1 M 4/02 B	5HO50
HO 1 M 4/02	HO 1 M 10/40 Z	
HO 1 M 10/40	HO 1 G 9/00 3O1A	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-2166 (P2005-2166)	(71) 出願人	000001100
(22) 出願日	平成17年1月7日(2005.1.7)		呉羽化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2004-85015 (P2004-85015)		東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(32) 優先日	平成16年3月23日(2004.3.23)	(74) 代理人	100077757
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 猿渡 章雄
		(74) 代理人	100078765
			弁理士 波多野 久
		(74) 代理人	100078802
			弁理士 関口 俊三
		(74) 代理人	100122253
			弁理士 古川 潤一
		(72) 発明者	佐久間 充康
			福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電気化学素子電極形成用バインダー、電極合剤、電極構造体および電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】非水電解液に対して安定で且つ集電基体に対する良好な接着力を有する電極を与え、且つ該電極形成のための塗布加工適性の良好な電極合剤スラリーを与える、非水系電気化学素子電極形成用バインダーを提供する。

【解決手段】インヘレント粘度が0.5～1.5dl/gであるフッ化ビニリデン単体重合体(A)と、インヘレント粘度が重合体(A)の1.4倍以上であるフッ化ビニリデン重合体(B)とを、重合体(A)と(B)との合計量に対する重合体(A)の割合が60～98重量%となるように混合する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インヘレント粘度が 0.5 ~ 1.5 dl / g であるフッ化ビニリデン単独重合体 (A) と、インヘレント粘度が重合体 (A) の 1.4 倍以上であるフッ化ビニリデン重合体 (B) とからなり、重合体 (A) と (B) との合計量に対する重合体 (A) の割合が 60 ~ 98 重量 % の範囲にある非水系電気化学素子電極形成用バインダー。

【請求項 2】

フッ化ビニリデン単独重合体 (A) のインヘレント粘度が 1.0 ~ 1.3 dl / g である請求項 1 に記載のバインダー。

【請求項 3】

フッ化ビニリデン重合体 (B) がフッ化ビニリデン単独重合体である請求項 1 または 2 に記載のバインダー。

【請求項 4】

フッ化ビニリデン重合体 (B) がフッ化ビニリデン共重合体である請求項 1 または 2 に記載のバインダー。

【請求項 5】

フッ化ビニリデン重合体 (B) が官能基を有するフッ化ビニリデン共重合体である請求項 4 に記載のバインダー。

【請求項 6】

フッ化ビニリデン重合体 (B) の官能基がカルボキシ基、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基の少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項 5 に記載のバインダー。

【請求項 7】

重合体 (A) および (B) が、ともに水性媒体中での懸濁重合により得られた重合体である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のバインダー。

【請求項 8】

有機溶媒中に請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のバインダーを溶解し、更に粉末電極材料を分散させてなる電極合剤。

【請求項 9】

有機溶媒中に、重合体 (B) を実質的に溶解完了後、重合体 (A) を溶解して形成したバインダー溶液中に、粉末電極材料を分散させてなる請求項 8 に記載の電極合剤。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の電極合剤を集電体上に塗布することにより得られる電極。

【請求項 11】

一対の電極間に非水電解液を配置してなり、該一対の電極の少なくとも一方が請求項 10 に記載の電極からなる非水系電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液に対して安定で且つ集電基体に対する良好な接着力を有する電極を形成するに適した非水系電池電極形成用のフッ化ビニリデン系重合体バインダー、ならびに該バインダーを用いて形成される電極合剤、電極構造体および非水系電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

非水系電池、電気二重層キャパシタ等の非水系電気化学素子の電極活物質のバインダーとして、フッ化ビニリデン系重合体が使用されているが、従来のフッ化ビニリデン系重合体は活物質との結着力や集電体との接着力が比較的に弱いため、使用中に活物質の脱落や合剤層の集電体からの剥離などの現象が見られた。このため、電池を長期間使用中にその放電容量の低下が大きくなる場合があり、実用上問題であった。

10

20

30

40

50

【0003】

この問題を解決するために、シラン変性したフッ化ビニリデン系重合体（特許文献1）、カルボキシル基またはカーボネート基を含有するフッ化ビニリデン系重合体（特許文献2）等の接着性官能基を有するフッ化ビニリデン重合体が提案されているが、いずれも材料の安定性や生産性において未だ満足とはいえず、他方従来のフッ化ビニリデン系重合体に比べて電解液に対する初期膨潤度が増大するという欠点も認められた。

【0004】

これに対し、従来のフッ化ビニリデン重合体の分子量（重量平均分子量が約40万以下あるいはインヘレント粘度が1.5dl/g以下）に比べて極めて高い分子量（重量平均分子量が60万以上、あるいはインヘレント粘度が2.0dl/gを超える）の、いわば超高分子量フッ化ビニリデン重合体を用いることにより、非水電解液に対する耐膨潤性を良好に維持しつつ粉末電極材料の保持力を改善することも提案されている（特許文献3）。しかしながら、このような超高分子量フッ化ビニリデン重合体は、有機溶媒に溶解して形成したバインダー溶液ならびに電極活物質等の粉末電極材料を分散させて得られる電極合剤が著しく高粘度化し、しばしば加温状態でないと、電極の塗布形成が不可能となる場合もあるという加工特性上の問題がある。

【特許文献1】特開平6-93025号公報

【特許文献2】特開平6-172452号公報

【特許文献3】特開平9-289023号公報

【特許文献4】特開平9-320607号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の主要な目的は、非水電解液に対して安定で且つ集電基体に対する良好な接着力を有し、更に電極形成時の加工特性を同時に満足する、非水系電気化学素子電極の形成に適したフッ化ビニリデン系重合体バインダーを提供することにある。

【0006】

本発明の別の目的は、上記バインダーを用いて良好な特性を有する電極合剤、電極構造体および非水系電気化学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の非水系電気化学素子電極形成用バインダーは、上述の目的の達成のために開発されたものであり、インヘレント粘度が0.5～1.5dl/gであるフッ化ビニリデン単独重合体（A）と、インヘレント粘度が重合体（A）の1.4倍以上であるフッ化ビニリデン重合体（B）とからなり、重合体（A）と（B）との合計量に対する重合体（A）の割合が60～98重量%の範囲にあることを特徴とするものである。

【0008】

本発明の非水系電気化学素子電極形成用バインダーは、端的に云ってインヘレント粘度が0.5～1.5dl/gで代表される中～高分子量のフッ化ビニリデン単独重合体（A）を主成分とし、比較的少量の超高分子量フッ化ビニリデン重合体（B）からなり、非水電解液に対する安定性、集電基体に対する良好な接着力および電極形成時の良好な加工性を兼ね備えることを特徴とするものである。本発明の非水系電気化学素子電極形成用バインダーが二種の重合体（A）および（B）の組合せにより優れた特性の調和を示す理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推定されている。

【0009】

すなわち、本発明の電極バインダーは、中～高分子量フッ化ビニリデン単独重合体（A）を主成分とするため、超高分子量フッ化ビニリデン重合体（B）を主成分とする場合のように、有機溶媒に溶解して得られるバインダー溶液ならびに更に粉末電極材料を分散させて得られる電極合剤が著しく高粘度化することがなく、塗布による電極加工特性が良好に維持される。そして、非水電解液に対する良好な安定性は主として主成分を占めるフッ

10

20

30

40

50

化ビニリデン単独重合体(A)の良好な結晶性にあると考えられる。また本発明の電極バインダーは、超高分子量フッ化ビニリデン重合体(B)が官能基を有する共重合体である場合(後記実施例4~8)のみでなく、フッ化ビニリデンの単独重合体である場合(後記実施例1~3)においても、集電基体に対する良好な接着力を示す。これは、フッ化ビニリデン単独重合体のみを用いてインヘレント粘度を増大して行った場合に見られる接着力の増大よりはる大である(すなわち本発明の混合バインダーは、単独重合体のインヘレント粘度から推定されるよりは、同じインヘレント粘度においてより大なる集電基体への接着力を示す。換言すればバインダー溶液粘度のそれほどの増大を招かずに接着力の向上が得られる。)。上記特許文献3の発明の開発時においてインヘレント粘度の上昇に伴う接着力の増大は見られたが、これは主として分子量の増大に伴う粉末電極材料の保持力の向上として得られるものであって、集電基体への接着力の向上はそれほどでもなかった。これに対し、本発明の混合バインダーがそのインヘレント粘度に比べて相対的に大なる集電基体への接着力を示すのは、主成分であるフッ化ビニリデン単独重合体の形成する結晶部分の間の非晶質部に超高分子量フッ化ビニリデン重合体(B)が偏在することによっているためと考えられる。このように、本発明の電極バインダーの機能発現には、中ないし高分子量のフッ化ビニリデン単独重合体(A)の高結晶性が寄与しており、水性媒体中での懸濁重合により得られたものが好ましく用いられる。

10

【0010】

なお、本発明者らは、既にインヘレント粘度が1.2 dl/g以上の高~超高分子量フッ化ビニリデン重合体と接着性官能基を有するフッ化ビニリデン重合体との組合せからなるバインダー組成物を既に提案している(特許文献4)が、結晶性で中~高分子量のフッ化ビニリデン重合体を主成分とするものでないため、電極合剤スラリーの粘度が上昇して塗布加工適性が必ずしも満足できるものではなかった。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の非水系電気化学素子電極形成用バインダーの主たる成分をなすのは、フッ化ビニリデン単独重合体(A)であり、そのインヘレント粘度(本書においては、樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解した溶液の30における対数粘度をいう)が0.5~1.5 dl/g、好ましくは0.8~1.3 dl/g、特に好ましくは1.0~1.3 dl/gであるものを用いる。0.5 dl/g未満では、電極合剤スラリーの粘度が低いため塗布加工性が劣り、接着性を維持するのが困難になる。また、1.5 dl/gを超えると、電極合剤スラリーの粘度が高くなりすぎて生産性が劣る。上記したように水性媒体中での懸濁重合で形成して高い結晶化度としたものが好ましい。

30

【0012】

上記フッ化ビニリデン単独重合体(A)とともに、本発明の非水系電気化学素子電極形成用バインダーを形成するフッ化ビニリデン重合体(B)は、上述したようにフッ化ビニリデンの単独重合体あるいは共重合体のいずれでもよい。フッ化ビニリデン共重合体には、フッ化ビニリデンと、これと共重合可能な他の単量体、例えばエチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体、またはフッ化ビニル・トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル等のフッ化ビニリデン以外の含フッ素単量体との共重合体が含まれるが、共重合体の場合、フッ化ビニリデン単位を90モル%以上、特に95モル%以上の範囲で維持することが好ましい。

40

【0013】

またフッ化ビニリデン重合体(B)には、上述したフッ化ビニリデンの単独又は共重合体を構成するモノマーの100重量部に対して、0.1~3重量部のカルボキシル基、エポキシ基、ヒドロキシル基およびカルボニル基から選択された少なくとも一つの接着性官能基を有し且つフッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーを共重合させて、これら接着性官能基の導入により改質したフッ化ビニリデン重合体(B)を用いることも好ましい。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、クロトン酸などの不飽和一塩基酸

50

、またはマレイン酸、シトラコン酸などの不飽和二塩基酸もしくはそのモノアルキルエステルが挙げられる。またエポキシ基を有するモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、アリル酢酸グリシジルエステル等が挙げられる。また、ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等が；またカルボニル基を有するモノマーとしては、エチレンカーボネート等が挙げられる。これら接着性官能基を有するモノマーは、接着性官能基を有さないフッ化ビニリデン重合体形成モノマー 100 重量部に対し、0.1～3 重量部と少量であるので、フッ化ビニリデン重合体形成モノマーとともに水性媒体中での懸濁重合により形成可能である。

【0014】

10

本発明に従い、上述した、好ましくは接着性官能基を有するフッ化ビニリデン重合体 (B) としては、フッ化ビニリデン単独重合体 (A) のインヘレント粘度の 1.4 倍以上、好ましくは 1.6 倍以上、更に好ましくは 2.0 倍以上のインヘレント粘度を有するものが用いられる。この比が 1.4 倍未満では、フッ化ビニリデン単独重合体 (A) に加えて、超高分子量フッ化ビニリデン重合体 (B) を用いる効果が乏しくなる。この比が 2.0 を超えると溶媒への溶解が困難になり、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.0 以下である。

【0015】

フッ化ビニリデン重合体 (B) はフッ化ビニリデン単独重合体 (A) との合計量に対し、2～40 重量%、好ましくは 5～30 重量%となる量範囲で用いられる。2 重量%未満では、超高分子量フッ化ビニリデン重合体 (B) の併用の効果が乏しく、40 重量%を超えると、結晶性で中～高分子量のフッ化ビニリデン単独重合体 (A) を主成分とする本発明の電極バインダーの効果が得られない。

20

【0016】

上述したフッ化ビニリデン系重合体 (A) および (B) は、いずれも、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の方法により製造することができるが、後処理の容易さ等の点から、水系の懸濁重合、乳化重合が好ましく、上述したように水系懸濁重合が特に好ましい。特に結晶性のフッ化ビニリデン単独重合体 (A) の製造のためには然りである。

【0017】

水を分散媒とした懸濁重合においては、メチルセルロース、メトキシ化メチルセルロース、プロポキシ化メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ゼラチン等の懸濁剤を、水に対して 0.005～1.0 重量%、好ましくは 0.01～0.4 重量%の範囲で添加して使用する。

30

【0018】

重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルヘプタフルオロプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチリルパーオキサイド、ジ(クロロフルオロアシル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロアシル)パーオキサイド等が使用できる。その使用量は、単量体合計量に対して 0.1～5 重量%、好ましくは 0.5～2 重量%である。

40

【0019】

酢酸エチル、酢酸メチル、アセトン、エタノール、n-プロパノール、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、プロピオン酸エチル、四塩化炭素等の連鎖移動剤を添加して、得られる重合体の重合度を調節することも可能である。その使用量は、通常は、単量体合計量に対して 0.1～5 重量%、好ましくは 0.5～3 重量%である。

【0020】

単量体の合計仕込量は、単量体合計量：水の重量比で、1：1～1：10、好ましくは 1：2～1：5 であり、重合は温度 10～50 で 10～100 時間行う。

【0021】

本発明のバインダーは、上記フッ化ビニリデン系重合体 (A) とフッ化ビニリデン系重

50

合体（Ｂ）とを、両者の合計量に対する重合体（Ａ）の割合が６０～９８重量％、好ましくは７０～９５重量％、となるように混合することにより得られる。６０重量％未満では、主成分としてその結晶化度を生かした本発明の上述した効果が得難い。９８重量％を超えて用いると、超高分子量フッ化ビニリデン重合体（Ｂ）の併用による接着力の改善効果が得難くなる。

【００２２】

本発明のバインダーは、上記フッ化ビニリデン系重合体（Ａ）とフッ化ビニリデン系重合体（Ｂ）とを粉体混合し、後述する粉末電極材料と混合して、熔融成形あるいは粉末成形により集電基体上に電極合剤層を形成する態様で用いることも可能である。しかし、より好ましくは、その有機溶媒に溶解した際の低粘度適性および皮膜形成特性を利用して、有機溶媒に溶解してバインダー溶液を形成し、更に粉末電極材料を分散させて電極合剤スラリーを形成させることにより、粉末電極材料に対しより少ない使用量でバインダー効果を発生させ、電極合剤層の内部抵抗の増大を防止することが好ましい。フッ化ビニリデン系重合体を有機溶媒に溶解する際には、超高分子量フッ化ビニリデン重合体（Ｂ）を先に加え、目視でほぼ溶解（すなわち実質的に溶解）したことを確認した後、中～高分子量フッ化ビニリデン重合体（Ａ）を添加し、溶解させることが望ましい。このような順序を選択することで、重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）がより均質に絡み合った溶液が得られる。その結果、電極バインダーとして使用したときに、集電基体への接着力が向上する。これは、上記の順序を採用することにより、バインダー組成物中において、単に重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）が別々に影響しあわずに存在した場合に比べ、先に結晶化し始める重合体（Ｂ）の周りに都合よく重合体（Ａ）が配置された偏在構造が可能となったため、と考えられる。

10

20

【００２３】

上記フッ化ビニリデン系重合体（Ａ）および（Ｂ）を溶解して、本発明のバインダー溶液を得るために用いられる有機溶媒は、好ましくは極性のものであり、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルフォスフォアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルフォスフェイト、トリメチルフォスフェイト、などが挙げられる。上記の極性有機溶媒の中でも、溶解力の大きいＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどの含窒素系有機溶媒がより好ましく用いられる。また、これら有機溶媒は単独での使用のみならず二種以上を混合した混合溶媒として用いることも出来る。

30

【００２４】

本発明のバインダー溶液を得るに当り、これら有機溶媒１００重量部当り、前記フッ化ビニリデン系重合体（Ａ）および（Ｂ）を、合計量で、０．１～２０重量部、更に好ましくは０．５～１５重量部、特に１～１０重量部、の割合で溶解することが好ましい。０．１重量部未満では、溶液中での重合体の占める割合が小さすぎ、粉末電極材料を相互に結着させるバインダーとしての効果が得られない。また、２０重量部を超えると、超高分子量フッ化ビニリデン系重合体（Ｂ）を含むため、溶液自体の粘度が異常に高くなり過ぎて電極合剤の調整が困難になることがある。

40

【００２５】

本発明の電極合剤は、非水系電池の正極合剤、負極合剤、電気二重層キャパシタの分極性電極形成用の電極合剤のいずれにも適用可能である。

【００２６】

上記のようにして得られた本発明のフッ化ビニリデン系重合体バインダー溶液に、粉末電極材料（非水系電池電極活物質あるいは電気二重層キャパシタの分極性電極形成用の粉末炭素材料、および必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤）を分散混合することにより電極合剤スラリーが得られる。

【００２７】

リチウムイオン二次電池用の活物質としては、正極の場合は、一般式 $LiMY_2$ （Ｍは

50

、C o、N i、F e、M n、C r、V等の遷移金属の少なくとも一種：YはO、S等のカルコゲン元素）で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）をはじめとする複合金属酸化物や LiMn_2O_4 などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。負極の場合は、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの等の粉末状炭素質材料に加えて、金属酸化物系のGeO、 GeO_2 、SnO、 SnO_2 、PbO、 PbO_2 など、あるいはこれらの複合金属酸化物（例えば特開平7-249409号公報に開示されるもの）等が用いられる。

【0028】

電気二重層キャパシタの分極性電極形成用の電極合剤を形成するための、粉末炭素質材料としては、比表面積が $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを好適に用いることができ、具体例としては、やしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系・ピッチ系活性炭、ポリ塩化ビニリデン系活性炭、ポリアセン等が挙げられる。

【0029】

導電助剤は、電池において LiCoO_2 等の電子伝導性の小さい活物質を使用する場合に、あるいは電気二重層キャパシタにおいて、電極合剤層の導電性を向上する目的で必要に応じて添加するもので、カーボンブラック、黒鉛微粉末あるいは繊維等の炭素質物質やニッケル、アルミニウム等の金属微粉末あるいは、繊維が使用される。

【0030】

本発明の電極合剤は、粉末電極材料100重量部と、重合体固形分として合計量で0.1～50重量部、特に1～20重量部のフッ化ビニリデン系重合体（A）および（B）を含むバインダー溶液とを混合して、形成することが好ましい。

【0031】

上述のようにして形成された電極合剤スラリーを、例えば図1に断面図を示すように、鉄、ステンレス鋼、鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等からなり、厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、小規模の場合には例えば $5 \sim 20 \mu\text{m}$ となるような集電体11の少なくとも一面、好ましくは両面に塗布し、例えば $50 \sim 170^\circ\text{C}$ で乾燥して、例えば小規模の場合厚さが $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の電極合剤層12a、12bを形成することにより、非水系電池用電極10が形成される。

【0032】

図2は、このようにして形成された電極を含む本発明の非水系電気化学素子の一例としての、リチウム二次電池の部分分解斜視図である。

【0033】

すなわち、この二次電池は、基本的には正極1および負極2間に、電解液を含浸したポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子物質の微多孔性膜からなるセパレータ3を配置積層したものを渦巻き状に巻き回した発電素子が、負極端子5aを形成する有底の金属ケーシング5中に収容された構造を有する。この二次電池は更に、負極は負極端子と電気的に接続され、頂部においてガasket6および安全弁7を配置したのち、凸部において前記正極1と電気的に接続された正極端子8aを構成する頂部プレート8を配置し、ケーシング5の頂部リム5bをかしめて、全体を封止した構造をなしている。正極1および/または負極2は、例えば図1に示した電極構造体10の構造を示す。

【0034】

セパレータ3に含浸される非水電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を非水系溶媒（有機溶媒）に溶解したものをを用いることができる。

【0035】

ここで電解質としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等がある。また、電解質の有機溶媒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、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

なお、上記においては円筒形電池の例を示したが、本発明の非水系電池を、コイン形、角形またはペーパー形電池として構成することも可能である。

【 0 0 3 7 】

電気二重層キャパシタとしては、図 3 に示す構造のものを例示することができる。すなわち、図 3 は、単セルの電気二重層キャパシタの一例の断面図である。この電気二重層キャパシタは、2つの分極性電極 21, 22 によりセパレーター 23 を挟み、これらをさらにステンレススチール製キャップ 24 と、電解液 26 を入れたステンレス製缶 25 との間に、パッキング 27 を介して封入したものである。その結果、電解液 26 はセパレータ 23 に含浸され一対の分極性電極 21 および 22 間に配置されることとなる。電解液の溶媒としてはプロピレンカーボネートが一般的であり、電解質としては第 4 級ホスホニウム塩、第 4 級アンモニウム塩が一般的であり、例えば、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ のプロピレンカーボネート溶液などの有機電解液を使用することができる。電解液中の電解質の濃度は 5 ~ 95 重量%の範囲で適宜選択することができる。

10

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

以下、本発明を参考試験、実施例および比較例により更に具体的に説明する。

【 0 0 3 9 】

< 重合体 (A) および (B) >

フッ化ビニリデン単独重合体 (A) あるいは超高分子量フッ化ビニリデン重合体 (B) としてインヘレント粘度 (以下「 i_{nh} 」と略記する) の異なる以下の重合体 (1) ~ (11) を用意した。

20

【 0 0 4 0 】

(重合体 (1) ~ (3) および (9))

重合体 (1), (2), (3) および (9) として、呉羽化学工業 (株) 製のフッ化ビニリデン単独重合体である「KF#850」($i_{nh} = 0.85 \text{ dl/g}$)、「KF#1100」($i_{nh} = 1.1 \text{ dl/g}$)、「KF#1300」($i_{nh} = 1.3 \text{ dl/g}$) および「KF 1000」($i_{nh} = 1.0 \text{ dl/g}$) をそれぞれ使用した。

【 0 0 4 1 】

(重合体 (4)) : $i_{nh} = 1.9 \text{ dl/g}$

30

内容積 2 リットルのオートクレーブにイオン交換水 1075 g、メチルセルロース 0.4 g、フッ化ビニリデン 420 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) 3.8 g を仕込み 25 で懸濁重合した。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗、脱水後、80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 1.9 dl/g であった。

【 0 0 4 2 】

(重合体 (5)) : $i_{nh} = 3.1 \text{ dl/g}$

ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) の仕込み量を 1.9 g とした以外は重合体例 (4) と同様にして重合し、脱水、水洗・脱水後、80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 3.1 であった。

40

【 0 0 4 3 】

(重合体 (6)) : $i_{nh} = 7.8 \text{ dl/g}$

ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) の仕込み量を 0.3 g とした以外は重合体例 (4) と同様にして重合し、脱水、水洗・脱水後、80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 7.8 dl/g であった。

【 0 0 4 4 】

(重合体 (7)) : P (VDF / HEP / MMM) 共重合体 ; $i_{nh} = 3.1 \text{ dl/g}$

内容積 2 リットルのオートクレーブにイオン交換水 1040 g、メチルセルロース 0.8 g、フッ化ビニリデン 388 g、6 フッ化プロピレン 12 g、ジイソプロピルパーオキ

50

シジカーボネート (IPP) 0.9 g、マレイン酸モノメチルエステル 1.2 g を仕込み、29 で 42 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 3.1 dl/g、カルボニル基含有量 0.4×10^{-4} モル/g であった。

【0045】

(重合体(8)) : P(VDF/MMM) 共重合体 ; $i_{nh} = 1.7 \text{ dl/g}$

内容積 2 リットルのオートクレーブにイオン交換水 1040 g、メチルセルロース 0.8 g、フッ化ビニリデン 396 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) 3.0 g、マレイン酸モノメチルエステル 4.0 g を仕込み、28 で 45 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 1.7 dl/g、カルボニル基含有量 1.2×10^{-4} モル/g であった。

10

【0046】

重合体(7)および(8)については、以下の方法によってカルボニル基含有量を求めた。

【0047】

[カルボニル基含有量の測定]

ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂を所定割合で混合した試料についての IR スペクトルの 881 cm^{-1} の吸収に対する 1726 cm^{-1} の吸収の比とカルボニル基含有量の関係をプロットし検量線を作成する。

20

【0048】

試料重合体を熱水洗浄後、ベンゼンにて 80 で 24 時間のソックスレー抽出により、ポリマー中に残留している未反応モノマー及びホモポリマーを除去したものについて、IR スペクトルのカルボニル基による 1747 cm^{-1} の吸収の、 881 cm^{-1} の吸収に対する比を求め、先に作成した検量線からカルボニル基含有量を求める。

【0049】

(重合体(10)) : P(VDF/GMA) 共重合体 ; $i_{nh} = 1.8 \text{ dl/g}$

内容積 2 リットルのオートクレーブにイオン交換水 1036 g、メチルセルロース 0.6 g、フッ化ビニリデン 400 g、グリシジルメタクリレート 12 g、ジイソプロピルパーオキシカーボネート (IPP) 3.2 g を仕込み、28 で 32 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合スラリーを脱水、水洗後、80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 1.8 dl/g であった。

30

【0050】

(重合体(11)) : P(VDF/MAA/HEMA) 共重合体 ; $i_{nh} = 1.9 \text{ dl/g}$

内容積 2 リットルのオートクレーブにイオン交換水 1036 g、メチルセルロース 0.6 g、フッ化ビニリデン 400 g、メタクリル酸 4 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 2 g、ジイソプロピルパーオキシカーボネート (IPP) 3.2 g を仕込み、28 で 23 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合スラリーを脱水、水洗後、80 で 20 時間乾燥して重合体粉末を得た。得られたフッ化ビニリデン重合体の i_{nh} は 1.9 dl/g であった。

40

【0051】

(実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 5)

< バインダー >

後記表 1 に組成を示すように、上記重合体(1) ~ (11)の組合せ(実施例 1 ~ 11 および比較例 5)またはいずれか単独(比較例 1 ~ 4)により、実施例 1 ~ 11 ならびに比較例 1 ~ 5 のバインダーを得た。これらバインダーを構成するフッ化ビニリデン重合体(以下、単に「バインダー」と記す)は、それぞれ、表 1 に示すインヘレント粘度(i_{nh})値を示した。いずれの例においても、所定の割合の 2 種の重合体の併用にかかるバインダーについては、まず高分子量側重合体を有機溶媒(NMP)に溶解し、目視でほぼ溶解を確認してから残りの重合体を更に溶解して、それぞれのバインダー溶液を得た。

50

【0052】

・膨潤度測定法

上記各バインダーをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解して得たバインダー溶液(濃度:約10重量%)を110℃で乾燥し約100μm厚さのキャストフィルムを得た。別途、エチレンカーボネート(EC)/エチルメチルカーボネート(EMC)/ジエチルカーボネート(DEC)の重量比で3:5:2の混合溶液に1mol/リットルのLiPF₆を添加して得た電解液に、上記で得られたキャストフィルムを80℃で7時間、浸漬して重量増加を測定し、増加率を膨潤度(%)として求めた。

【0053】

各バインダーについての測定結果を、まとめて後記表1に示す。

10

【0054】

<電極合剤>

上記各バインダー2重量部(重合体2種の場合はその合計量)を溶媒N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に(重合体2種の場合には、高分子量側重合体 低分子量側重合体の順序に)溶解して、約5重量%濃度のバインダー溶液を形成し、これに正極活物質としてLiCoO₂(日本化学工業(株)製「セルシードC-5H」;平均粒径=5μm)100重量部および導電助剤としてカーボンブラック(電気化学工業(株)製「デンカブラック」;平均粒径=45nm)2重量部を分散させて、バインダー、活物質および導電助剤の合計固形分濃度が73重量%の電極合剤(スラリー)を得た。

【0055】

20

<電極合剤層>

上記電極合剤(スラリー)を、厚み15μmのAl箔上にバーコートで塗布し、90℃で10分、ついで110℃で10分乾燥して、乾燥合剤目付け量が250g/m²の電極(合剤)層を形成した。

【0056】

上記実施例1~8および比較例1~4のバインダーをそれぞれ用いて上記のようにして得た電極合剤(スラリー)についてはスラリー粘度(mPa・s)を、電極(合剤)層については剥離強度(gf/10mm)を以下の方法により測定した。結果をまとめて後記表1に示す。

【0057】

30

・粘度測定法

電極合剤スラリーの粘度は、該電極合剤スラリー0.5mlをE型粘度計(東機産業株式会社製「RE-80R」ロータ3°×R14)を用いて測定温度30℃にて測定した。各電極合剤スラリーについて、ロータ回転速度5rpmのときの測定値を後記表1に示す。

【0058】

・剥離強度測定法

塗工により形成した電極の上面とプラスチックの厚板(アクリル樹脂製、厚さ5mm)を貼り合わせ、JIS K-6854に準じて90度剥離試験を行って、剥離強度を求めた。

40

【0059】

(参考例)

なお、上記実施例2と同様の組成を与える組み合わせの重合体(2)と重合体(5)とを同時にNMPに投入して、溶解を試みたところ、高分子量の重合体(5)と思われる不溶物が見られた。このようにして得られた未溶解物を含むバインダー溶液(濃度:約10または5重量%)を用いて、上記実施例と同様に、膨潤度、電極合剤スラリー粘度、電極(合剤)層剥離強度を測定した。

【0060】

上記実施例、比較例および参考例についての測定結果をまとめて次表1に示す。

【表 1】

	バインダー組成*(=重量%)	バインダー		電極合剤 スラリー粘度 (mPa·s)	電極(合剤)層 剥離強度 (gf/10mm)
		η_{inh} (dl/g)	膨潤度 (%)		
実施例1	重合体(1)/重合体(5)=70/30	1.5	20	7400	4.6
実施例2	重合体(2)/重合体(5)=80/20	1.5	20	7100	5.1
実施例3	重合体(3)/重合体(6)=95/5	1.6	20	—	4.8
実施例4	重合体(1)/重合体(7)=70/30	1.5	22	8100	4.9
実施例5	重合体(2)/重合体(7)=70/30	1.7	22	9300	5.8
実施例6	重合体(2)/重合体(7)=80/20	1.5	21	7100	5.5
実施例7	重合体(3)/重合体(7)=80/20	1.6	21	7800	5.9
実施例8	重合体(1)/重合体(8)=70/30	1.1	20	4400	4.7
比較例1	重合体(2)100	1.1	20	4100	2
比較例2	重合体(3)100	1.3	20	6600	3.6
比較例3	重合体(4)	1.9	20	10800	4.5
比較例4	重合体(7)100	3.1	27	—	10
参考例	重合体(2)/重合体(5)=80/20	—	21	6100	4.0

重合体(1):単独重合体 $\eta_{inh}=0.85$
 重合体(2):単独重合体 $\eta_{inh}=1.1$
 重合体(3):単独重合体 $\eta_{inh}=1.3$
 重合体(4):単独重合体 $\eta_{inh}=1.9$
 重合体(5):単独重合体 $\eta_{inh}=3.1$
 重合体(6):単独重合体 $\eta_{inh}=7.8$
 重合体(7):P(VDF/HEP/MMM=97/3/0.3) $\eta_{inh}=3.1$
 重合体(8):P(VDF/MMM=99/1) $\eta_{inh}=1.7$

【0061】

上記表1の結果から示されるように、本発明の中～高分子量フッ化ビニリデン単独重合体(A)(重合体(1)～(3)および(9))を主成分とし、少量成分の超高分子量フッ化ビニリデン重合体(B)(重合体(5)～(8)および(10)～(11)、このうち重合体(7)、(8)および(10)～(11)は接着性官能基を有する)と組み合わせて得られたバインダーは、低い膨潤度で示される良好な耐非水電解液性を示し、且つ同等な η_{inh} を有するフッ化ビニリデン重合体の単独に比べて低い電極合剤スラリー粘度(すなわち良好な塗布加工適性)と高い剥離強度(すなわち集電基体に対する良好な接着力)の良好な調和を示す。

【産業上の利用可能性】

【0062】

上述したように、本発明によれば、中～高フッ化ビニリデンのフッ化ビニリデン単独重合体(A)を主成分とし、比較的少量の超高分子量フッ化ビニリデン重合体と組合せた非水系電気化学素子電極形成用バインダーが与えられ、これを用いることにより電極形成時の良好な塗布加工適性を有する電極合剤およびこれを集電基体上に塗布乾燥することにより集電基体と良好な接着力を示す電極、更にはこれを含む非水系電気化学素子与えらる。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】非水系電池に採用される電極構造体の部分断面図。

【図2】本発明に従い構成可能な非水溶媒系二次電池の一部分解斜視図。

【図3】本発明に従い構成可能な電気二重層キャパシタの一実施例の構造の断面図。

【符号の説明】

10

20

30

40

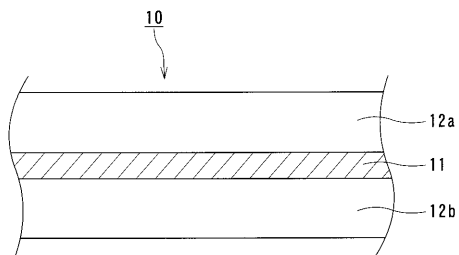
50

【 0 0 6 4 】

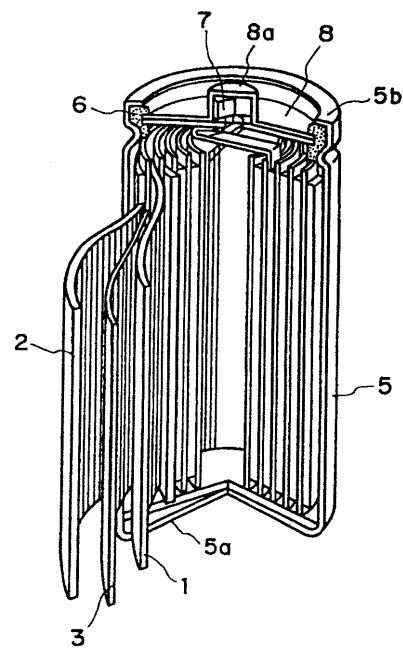
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 5 ケーシング (5 a : 底部、5 b : リム)
- 6 ガasket
- 7 安全弁
- 8 頂部プレート
- 10 電極構造体
- 11 集電体
- 12 a , 12 b 電極合剤層
- 21 , 22 分極性電極
- 23 セパレータ
- 24 キャップ
- 25 缶
- 26 電解液
- 27 パッキング

10

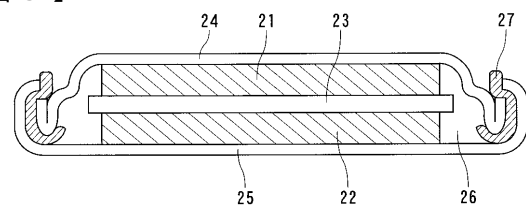
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



 フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 宏
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
- (72)発明者 丸山 浩司
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
- (72)発明者 阿彦 信男
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
- (72)発明者 斉藤 国幸
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
- (72)発明者 吉田 正臣
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
- (72)発明者 安部 正雄
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内
- (72)発明者 永井 愛作
 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ11 AJ14 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AM03
 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14 CJ08 CJ11 CJ22 DJ08
 EJ04 EJ12 EJ14 HJ01 HJ10
 5H050 AA01 AA14 AA19 BA05 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03
 CB07 CB08 CB09 DA11 EA10 EA24 EA28 FA05 GA10 GA11
 GA22 HA01 HA10