

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158637 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *C08L 35/00* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08L 23/02 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059304
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 24 日(24.03.2016)
- (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 2015-068435 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
特願 2015-068436 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
特願 2015-068437 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
特願 2015-068438 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
特願 2015-068439 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
特願 2015-068440 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
特願 2015-068441 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) 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 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 太田 有紀(OHTA, Yuki); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 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 2 0 4 5 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 2 0 4 5 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 2 0 4 5 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 2 0 4 5 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, 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), ユーロアジア (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))

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY ELECTRODES, SLURRY COMPOSITION FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY ELECTRODES USING SAME, NEGATIVE ELECTRODE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質電池電極用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池電極用スラリー組成物、非水電解質電池負極及び非水電解質電池

(57) Abstract: The present invention relates to: a binder composition for nonaqueous electrolyte battery electrodes, which contains a neutralized salt of an α -olefin/maleic acid copolymer obtained by copolymerizing an α -olefin and a maleic acid, and which is configured such that an aqueous solution containing 10% by weight of this binder composition for nonaqueous electrolyte battery electrodes has a pH of 6-11 at 25°C; a negative electrode of a nonaqueous electrolyte battery, which uses this binder composition for nonaqueous electrolyte battery electrodes; and a nonaqueous electrolyte battery and the like.

(57) 要約: 本発明は、 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有する非水電解質電池電極用バインダー組成物であって、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物を 10 重量%含有する水溶液の 25°C における pH が 6 ~ 11 である非水電解質電池電極用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池負極及び非水電解質電池等に関する。

WO 2016/158637 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質電池電極用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池電極用スラリー組成物、非水電解質電池負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バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池電極用スラリー組成物、非水電解質電池負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] 上記負極および正極は、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、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、必要に応じて導電助剤のアセチレンブラックなどを、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。一方、正極は、活物質である LiCoO_2 など、および、必要に応じて負極と同様の導電助剤を、アルミニウム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。

[0005] これまで、水媒体用のバインダーとして、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が使用されている（例えば、特許文献1および2）。増粘剤としては、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3）。

[0006] しかしながら、スチレンブタジエンゴムなどのジエン系ゴムは、銅などの金属集電極との接着性が低く、集電極と電極材の密着性を高めるために使用量を下げることが出来ないという問題がある。また、充放電時に発生する熱に対して弱く、容量維持率が低いという問題もある。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、電池の高容量化（低抵抗化）、寿命（サイクル特性）、充電速度（レート特性）の向上が急務となっているなか、特に障害となっている。

[0007] 非水電解質電池において、電池容量は活物質の量に影響されるため、電池という限られた空間内で活物質を増加させるには、バインダーおよび増粘剤の量を抑えることが有効である。また、レート特性についても、電子の移動の容易さに影響されるため、非導電性で電子の移動を妨げるバインダーおよび増粘剤の量を抑えることが有効である。しかしながら、バインダーおよび増粘剤の量を少なくすると、集電極と電極材および電極内の活物質間の結着性が低下し、長時間の使用に対する耐久性（電池寿命）が著しく低下するだけでなく、電極として脆いものになってしまう。このように、これまで、集電極と電極材の結着性を保持したまま電池容量などの電池特性の向上を図ることは困難であった。

[0008] 本発明は上記課題事情に鑑みてなされたものであり、バインダーとしての

機能、すなわち、活物質間および集電極との結着性を損なうことなく、電池特性の向上を図ることを目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2000-67917公報

特許文献2：特開2008-288214公報

特許文献3：特開2014-13693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電極用バインダ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非水電解質電池電極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有すること、及び、前記バインダー組成物を10重量%含有する水溶液の25℃におけるpHが6～11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電極用バインダー組成物を得ることができ、さらにそれを用いて、リチウムイオン二次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バインダー組成物は、 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、組成物10重量%含有水溶液の25℃におけるpHが6～11であることを特徴とする。本実施形態において、非水電解質電池と

は、例えば、リチウムイオン二次電池等のことである。

- [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であることが好ましい。さらに、重量平均分子量が前記範囲に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—CH₂CR¹R²—（式中、R¹およびR²は同じであっても互いに異なってもよく、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、イソペンテン、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、重合性、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-フェニルマレイミド、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-メトキシフェニルマレイミド、N-エトキシフェニルマレイミド等のN-置換アルコキシフェニルマレイミド）、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-フェニルマレイミド、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-メトキシフェニルマレイミド、2-メチル-N-エトキシフェニルマレイミド等の2-メチル-N-置換アルコキシフェニルマレイミド）、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。

- [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 $1 / 1 \sim 1 / 3$ 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 $-CH_2CR^1R^2-$ 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 $1 \sim 3$ 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ノ- 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 $0.1 \sim 5$ モル%となる範囲を必要とするが、好ましくは $0.5 \sim 3$ 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逐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 $N \equiv$ 、 $HN \equiv$ 、 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合体の分子量を調節することも可能である。重合温度は 4

0℃～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。共重合体の重量平均分子量がそのような範囲にあることにより、特に電極塗工性に優れたバインダー組成物を得ることができる。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、粒子間の接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における、より好ましい重量平均分子量は、15,000～450,000である。

[0024] 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（ $[\eta]$ ）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。

[0025] また、上述したように、本実施形態において、前記バインダー組成物の、前記中和塩を10重量%含有する水溶液は、Brookfield型粘度計による測定で、25℃及びずり速度 100 s^{-1} における粘度が $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ～ $4000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。さらには、前記粘度は $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ～ $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であることがより好ましい。

[0026] このような範囲の粘度とすることによって、電極塗工性に優れ、負極バイ

ンダー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。一方、粘度が200 mPa未満であると後述のスラリーを作製したときの塗布性が悪く、必要な厚みに塗工できない可能性がある。また、粘度が4000 mPa・sより高いと活物質や導電助剤と混合する際、均一に混合できない可能性がある。

[0027] 本実施形態において、前記バインダー組成物水溶液の粘度は、例えば、前記共重合体の分子量や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。

[0028] さらに、本実施形態のバインダー組成物において、200℃における質量減少率は10%未満であることが好ましい。それにより、優れた電池特性がより確実に得られ、特に、充放電を繰り返す時に発生する熱に対して、バインダーの安定性が高いというメリットがある。一方で、質量減少率が10%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。さらには、前記質量減少率は6%未満であることがより好ましい。

[0029] 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。

[0030] 本実施形態において、前記質量減少率は、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。

[0031] さらに、本実施形態の非水電解質電池電極用バインダー組成物は、下記条件のサイクリックボルタンメトリーで求められる0Vから3V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5.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

<サイクリックボルタンメトリー条件>

下記仕様の2電極式電解セルを用い、掃引速度1 mV/s、掃引範囲0～

3 Vで各走査時に観測される電流値を測定する。還元電流値は、電圧値0.45 Vでの電流値を作用極の面積で除した値である。

《2 電極式電解セルの仕様》

作用極：銅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 ϕ 14 mm、膜厚10 μ m）

参照極、対極：リチウム箔

電解液：1 mol/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））

[0032] このような構成とすることによって、本実施形態のバインダー組成物の電気化学的安定性を得ることができる。サイクリックボルタンメトリー（以下、CVとも称す）方法によれば、検体中に一定速度で電位を走査し、酸化反応や還元反応が生じた場合、ピーク電流値が求められる。このピーク電流値が高いほど、酸化反応や還元反応を生じさせる物質が検体中に含まれることになる。二次電池に用いるバインダーは、繰り返しの充放電にさらされる。サイクリックボルタンメトリーを繰り返した場合、次第に高いピーク電流値を示すようなバインダーを用いて製造された電極は、充放電により酸化反応または還元反応を起こしやすいため、そのような電極を用いても充放電特性に劣る電池しか与えられない。

[0033] したがって、本実施形態のバインダー組成物の酸化還元電流を上記条件のサイクリックボルタンメトリーで測定した場合、0 Vから3 V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5.0 μ A/cm²以下であることが重要となる。特に、前記変化量が4.0 μ A/cm²以下であればより好ましい。

[0034] 本実施形態において、前記還元電流値の変化量は、前記バインダー組成物の中和度によって調整することが可能であるが、それに限定はされない。特に、前記バインダー組成物中の共重合体において、後述するカルボン酸が少ない方が前記還元電流値の変化量より確実に抑えることが可能となると考えられる。

- [0035] 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、塩を形成して中和物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物においては、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。
- [0036] 中和度としては特に限定されるものではないが、バインダーとして使用する場合に、電解液との反応性を考慮して、通常、マレイン酸類から生成するカルボン酸1モルに対し、0.5～1モルの範囲にあることが好ましく、より好ましくは、0.6～1モルの範囲で、中和されたものを用いることが好ましい。このような中和度であれば、本実施形態のバインダー組成物のpHを所定の範囲に調整することが可能となり、さらに酸性度が低く電解液分解抑制という利点がある。
- [0037] 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を使用することが出来る。
- [0038] 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0.1～2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pH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0.6～2.0モル

、より好ましくは0.7～2.0モルとなる量とすると、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。

[0039] 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物を水溶液として得る方法が簡便であり、好ましい。

[0040] 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。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物を調製してもよい。

[0041] 次に、本実施形態において、バインダー組成物を10重量%含む水溶液のpHは6～11である。このpHが6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。一方、pHが11より高くなると、中和を行う塩基性物質が混合層中に過剰に存在することになるため、抵抗成分となる場合がある。

[0042] 本実施形態において、前記バインダー組成物10重量%含有水溶液のpH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pHを直接調整してもよい。具体的には、例えば、pH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 0.1～2 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 0.8～2 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。

[0043] 本実施形態の pH を測定する方法については、特に限定はなく、指示薬法、水素電極法、アンチモン電極法、ガラス電極法、半導体センサ法などによって計測することが出来る。なかでも、電位の平衡時間が早くて再現性がよいこと、また酸化剤や還元剤の影響を受けることが少なくさまざまな溶液について測定できること、簡便であることから、ガラス電極法を用いることが好ましい。

[0044] 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、接着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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

[0045] また、本実施形態において、マレイン酸類が無水マレイン酸である場合、共重合体の中和塩とは、無水マレイン酸の開環で生成したカルボニル酸の活

性水素が、上述したような塩基性物質と反応し、塩を形成して中和物となっているものである。この場合の中和度としては、特に限定されるものではないが、バインダーとして使用する場合に、電解液との反応性を考慮して、通常、開環により生成するカルボニル酸 1 モルに対し、0.5～1 モルの範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.6～1 モルの範囲で、中和されたものを用いることが好ましい。このような中和度であれば、酸性度が低く電解液分解抑制という利点がある。なお、無水マレイン酸を用いた場合の共重合体の中和度は、上述した方法と同様の方法により測定することができる。

[0046] 本実施形態の非水電解質電池負極用バインダー組成物は、通常、上述した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体に加えて、さらに負極活物質及び溶媒を含む、非水電解質電池負極用スラリー組成物（以下、単に負極用スラリー組成物とも称する）として使用されることが好ましい。

[0047] また、本実施形態において非水電解質電池負極は、集電体に、少なくとも本実施形態の非水電解質電池負極用バインダー組成物および負極活物質を含む混合層を結着させてなることを特徴とする。この負極は、上述の非水電解質電池負極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で除去することにより形成することができる。前記混合層には、必要に応じてさらに増粘剤、導電助剤などを加えることができる。換言すれば、本実施形態において非水電解質電池負極は、集電体に、少なくとも本実施形態の非水電解質電池負極用バインダー組成物および負極活物質を含む混合層を結着させてなることを特徴とする。

[0048] 前記非水電解質電池負極用スラリー組成物において、負極活物質 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、0.1～4 重量部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。共重合体の量が過度に少ないと二次電池負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。

[0049] 一方、上記負極用スラリー組成物における溶媒の量は、負極活物質 100 重量部に対し、通常、40～150 重量部であることが好ましく、より好ましくは 70～130 重量部である。

[0050] 本実施形態の負極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。

[0051] また、本実施形態の負極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。

[0052] 本実施形態の負極用スラリー組成物に添加される負極活物質（活物質と略記する場合がある）としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセン等の導電性高分子； SiO_x 、 SnO_x 、 LiTiO_x で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物やリチウム金属、リチウム合金などのリチウム系金属； TiS_2 、 LiTiS_2 などの金属化合物などが例示される。

[0053] 本実施形態では、前記負極用スラリー組成物に、必要に応じて、さらに増

粘剤を添加することができる。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。

[0054] 負極用スラリー組成物に必要な応じて配合される増粘剤の使用量は、負極活物質 100 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二次電池負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。

[0055] また、負極用スラリー組成物に必要な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、負極活物質 100 重量部に対し、通常、0.5～10 重量部であることが好ましく、より好ましくは 1～7 重量部である。あるいは、本実施形態において、導電助剤の使用量は、前記バインダー組成物に対し、通常、導電助剤：バインダー＝0.1：1～1：1 程度であることが好ましい。

[0056] また、さらに別の好ましい実施形態では、本実施形態の非水電解質電池電極用スラリー組成物は、 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有するバインダー組成物と負極活物質と導電助剤と水とからなり、固形分濃度を 50 重量%としたとき、25℃且つずり速度 100 s^{-1} における粘度が $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが望ましい。さらに前記粘度は、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。そのような構成により、特に電極塗工性に優れたスラリー組成物を得ることができる。

[0057] 粘度が $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、電極を作製したときの塗布性が悪く、必要な厚みに塗工できない可能性がある。また、粘度が $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高いと、上述のバインダー水溶液、導電助剤（導電付与剤）、負極活物質及び溶媒（水）とを混合する際、均一に混合できない可能性がある。

。

[0058] 本実施形態において、前記スラリー組成物の粘度は、例えば、前記共重合体の分子量や中和度を調整することによって、及び／又は、前記導電助剤の種類、平均粒径、粒子形状、粒度分布など、電極活物質の種類、平均粒径、粒子形状、粒度分布など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、それらに限定はされない。

[0059] また、別の実施形態では、本実施形態の非水電解質電池電極用スラリー組成物は、 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有するバインダー組成物と導電助剤と水とからなり、固形分濃度を10重量%としたとき、25℃且つずり速度100 s⁻¹における粘度が250 mPa・s～4000 mPa・sであることが望ましい。そのような構成により、特に電極塗工性に優れたスラリー組成物を得ることができる。

[0060] 本実施形態において、前記電極用スラリー組成物の粘度は、Brookfield型粘度計によって測定することが可能である。さらに前記粘度は、300 mPa・s～3000 mPa・sであることがより好ましい。

[0061] 粘度が250 mPa・s未満であると、電極を作製したときの塗布性が悪く、必要な厚みに塗工できない可能性がある。また、粘度が4000 mPa・sより高いと、上述のバインダー水溶液、導電助剤（導電付与剤）及び溶媒（水）とを混合する際、均一に混合できない可能性がある。

[0062] 本実施形態において、前記スラリー組成物の粘度は、例えば、前記共重合体の分子量や中和度を調整することによって、及び／又は、前記導電助剤の種類、平均粒径、粒子形状、粒度分布など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、それらに限定はされない。

[0063] さらに、本実施形態のスラリー組成物の粘度をより確実に所望の範囲とするためには、上述の導電助剤の平均粒径が25～60 nmであることが好ましい。導電助剤としては、上述のものと同一導電助剤を使用することができる。

なお、本実施形態のように、スラリー組成物に活物質が含まれない場合、後述のような混合層を作製する際に、さらに負極活物質を混合層に加える必要がある。すなわち、本実施形態の場合、負極は、スラリー組成物と活物質とを含有する混合層を集電体に結着してなる。その場合の活物質としては、上述したのと同じ負極活物質を使用することができる。

[0064] 次に、本実施形態の非水電解質電池負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。

[0065] 特に、負極として銅を用いた場合に、本発明の非水電解質電池負極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。

[0066] 負極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、リバーシロール法、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。

[0067] 負極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。

[0068] 本実施形態においては、前記スラリー組成物から水などの溶媒を乾燥させて溶媒を除いたものを混合層と称する。また、スラリー組成物に活物質が含まれない場合、混合層にスラリー組成物に加えて活物質を加える。すなわち、本実施形態の混合層は、少なくとも、非水電解質電池負極用バインダー組成物および負極活物質を含む。

[0069] そして、本実施形態の混合層における好ましい実施態様として、下記条件ⅠⅠのサイクリックボルタンメトリーで求められる0 Vから3 Vまでの電位走査を5回繰り返したときの3回目から4回目の還元電流値の変化量が100 μ A以下であることが望ましい。

＜サイクリックボルタンメトリー条件ⅠⅠ＞

下記仕様の2電極式電解セルを用い、掃引速度1 mV/s、掃引範囲0～3 Vで各走査時に観測される電流値を測定する。還元電流値は、電圧値0.2 Vでの電流値を作用極の面積で除した値である。

《2電極式電解セルの仕様》

作用極：銅箔の上に上記混合層が設けられたもの（面積 ϕ 14 mm、膜厚45 μ m）

参照極：リチウム箔

電解液：1 mol/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／エチルメチルカーボネート＝3／7（体積比）、ビニレンカーボネート2 wt %添加）

[0070] したがって、本実施形態の混合層の酸化還元電流を上記条件のサイクリックボルタンメトリーで測定した場合、0 Vから3 Vまでの電位走査を5回繰り返したときの3回目から4回目の還元電流値の変化量が100 μ A/cm²以下であることが重要となる。特に、前記変化量が85 μ A/cm²以下であればより好ましい。

[0071] 混合層における前記還元電流値の変化量が100 μ A/cm²以下であることにより、本実施形態の混合層の電気化学的安定性を得ることができるという利点がある。より好ましくは、前記還元電流値の変化量が85 μ A/cm²

以下であることである。

- [0072] 本実施形態において、前記混合層の還元電流値の変化量は、混合層に含まれる、前記バインダー組成物の中和度及び分子量によって調整することが可能であるが、それに限定はされない。特に、前記バインダー組成物中の共重合体において、カルボン酸が少ない方が前記還元電流値の変化量より確実に抑えることが可能となると考えられる。
- [0073] さらに、本発明には、上記非水電解質電池負極と、正極と、電解液を備えた、リチウム二次電池も包含される。
- [0074] 本実施形態では、正極は、非水電解質電池に通常使用される正極が特に制限なく使用される。例えば、正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物や $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などが使用される。また、正極活物質を、上記負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、水や上記の常圧における沸点が $100^{\circ}C$ 以上 $300^{\circ}C$ 以下の溶媒などに混合して調製した正極用スラリーを、例えば、アルミニウム等の正極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて正極とすることができる。
- [0075] 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、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiB(C_2H_5)_4$ 、 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。

[0076] 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-メチルー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-メチルー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。

[0077] 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、負極と正極とを、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。

[0078] 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。

[0079] 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。

- [0080] すなわち、本発明の一局面に係る非水電解質電池電極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有すること、及び、前記バインダー組成物を10重量%含有する水溶液の25℃におけるpHが6～11であることを特徴とする。
- [0081] このような構成により、電極バインダー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。
- [0082] 前記バインダー組成物において、前記水溶液のpHが6～11であることによって組成物の水溶性が向上するために、増粘し、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、増粘剤が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。
- [0083] また、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物において、前記前記共重合体の重量平均分子量が10,000～500,000であることが好ましい。このような構成により、上記効果をより確実に得ることができると考えられる。特に、組成物の水溶液が増粘し、集電箔との接着性や分子同士の結着性が高くなり、電極塗工性に優れる。結果的に、増粘剤が分散剤などを使用する必要がよりなくなるという利点を有する。
- [0084] さらに、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物において、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物を10重量%含有する水溶液の25℃且つずり速度100 s⁻¹における粘度が200 mPa・s～4000 mPa・sであることが好ましい。
- [0085] そのような構成により、上記効果をより確実に得ることができると考えられる。特に、組成物の水溶性が向上するために、増粘し、集電箔との接着性や分子同士の結着性が高くなり、電極塗工性に優れる。結果的に、増粘剤が分散剤などを使用する必要がよりなくなるという利点を有する。
- [0086] また、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物において、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物の200℃における質量減少率が10%未

満であることが好ましい。

[0087] そのような構成により、上記効果をより確実に得ることができると考えられる。特に、充放電を繰り返す時に発生する熱に対して、バインダーの安定性が高いというメリットがある。

[0088] さらに、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物において、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0 Vから3 V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 $5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

＜サイクリックボルタンメトリー条件Ⅰ＞

下記仕様の2電極式電解セルを用い、掃引速度 $1 \text{ mV}/\text{s}$ 、掃引範囲0～3 Vで各走査時に観測される電流値を測定する。還元電流値は、電圧値0.45 Vでの電流値を作用極の面積で除した値である。

《2電極式電解セルの仕様》

作用極：銅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 $\phi 14 \text{ mm}$ 、膜厚 $10 \mu\text{m}$ ）

参照極、対極：リチウム箔

電解液： $1 \text{ mol}/\text{L}$ 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））

[0089] このような構成により、上記効果をより確実に得ることができると考えられる。特に、前記バインダー組成物において、前記条件Ⅰのサイクリックボルタンメトリーで求められる0 Vから3 V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 $5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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。

[0090] また、本発明の他の局面に係る非水電解質電池電極用バインダー水溶液は、上記バインダー組成物、水からなることを特徴とする。

[0091] 本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池電極用スラリー組成物は、上記バインダー組成物、活物質及び溶媒を含むことを特徴とする。

- [0092] このような構成により、電極用スラリー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。
- [0093] また、前記非水電解質電池電極用スラリー組成物において、さらに導電助剤と水とを含み、固形分濃度を50重量%としたとき、25℃且つずり速度 100 s^{-1} における粘度が $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。
- [0094] このような構成により、上記効果をより確実に得られると考えられる。特に、スラリー組成物が増粘し、集電箔との接着性や分子同士の結着性が高くなり、電極塗工性に優れる。結果的に、増粘剤が分散剤などを使用する必要がいっそうなくなるという利点を有する。
- [0095] また、本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池電極用スラリー組成物は、上記バインダー組成物および導電助剤と水とを含み、固形分濃度を10重量%としたとき、25℃且つずり速度 100 s^{-1} における粘度が $250\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 4000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする。
- [0096] このような構成により、上記効果をより確実に得られると考えられる。特に、スラリー組成物が増粘し、集電箔との接着性や分子同士の結着性が高くなり、電極塗工性に優れると考えられる。結果的に、増粘剤が分散剤などを使用する必要がいっそうなくなるという利点を有する。
- [0097] また、本発明の他の局面に係る非水電解質電池電極用バインダー水溶液は、上記バインダー組成物、水からなることを特徴とする。
- [0098] 本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池負極は、集電体に、上記非水電解質電池負極用バインダー組成物と、活物質と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。
- [0099] また、本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池は、上記非水電解質電池負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする。

実施例

- [0100] 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。

[0101] [試験例 1 : バインダー組成物の pH]

(実施例 1 - 1)

<負極用バインダー組成物>

負極用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ー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。pHの調整は、共重合樹脂の中和度を調整することで行い、具体的には、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当量（0.32mol）添加することによって行った。

[0102] <負極用スラリーの作製>

電極用スラリー作製は負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD製）96重量部に対して、負極用バインダー組成物の10w%水溶液を固形分として3重量部、および導電助剤（導電付与剤）としてSuper-P（ティムカル社製）を固形分として1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、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物=96：1：3である。

[0103] <電池用負極の作製>

得られたスラリーをバーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）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。

[0104] <負極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、上記負極用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。

[0105] <電池用負極の厚み測定>

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 $50\ \mu\text{m}$ 、活物質重量約 $12\ \text{mg}$ ）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、 $48 \pm 0.3\ \mu\text{m}$ であった。

[0106] <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 $0 \sim \pm 0.5\ \mu\text{m}$ であれば◎、 $\pm 0.5 \sim \pm 1.0\ \mu\text{m}$ であれば○、 $\pm 1.0 \sim \pm 2.0\ \mu\text{m}$ であれば△、 $\pm 2.0\ \mu\text{m}$ 以上であれば×として評価した。結果を下記表1に示す。

[0107] <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。正極には金属リチウム箔（厚さ $0.2\ \text{mm}$ 、 $\phi 15\ \text{mm}$ ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（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とジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系（ 1M-LiPF_6 、 $\text{EC/E MC} = 3/7\ \text{vol}\%$ 、 $\text{VC}\ 2\ \text{wt}\%$ ）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

[0108] <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°C の恒温槽に置き、充電はリチウム電位に対して $0\ \text{V}$ になるまで活物質質量に対して $0.1\ \text{C}$ （約 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ）の定電流充電を行い、更にリチウム電位に対して $0.02\ \text{mA}$ の電流まで $0\ \text{V}$ の定電圧充電を実施した。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 $0.1\ \text{C}$ （

約 0.5 mA/cm^2 の定電流放電を 1.5 V まで行い、このときの容量を放電容量 (mAh/g) とした。初期放電容量と充電容量差を不可逆容量、放電容量／充電容量の百分率を充放電効率とした。コイン電池の直流抵抗は、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。

[0109] (実施例 1-2)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量 325,000、中和度 0.9、開環率 100%）の 10w% 水溶液を調整し、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 1.8 当量添加することによって pH の調整を行った。

[0110] そして、上記実施例 1-1 と同様の方法によって pH を測定した。負極用スラリーを上記実施例 1-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 1-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $50 \pm 0.3 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 1 に示す。

[0111] (実施例 1-3)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量 325,000、中和度 0.7、開環率 97%）の 10w% 水溶液を調整し、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 1.4 当量添加することによって pH の調整を行った。

[0112] そして、上記実施例 1-1 と同様の方法によって pH を測定した。負極用スラリーを上記実施例 1-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 1-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $50 \pm 0.4 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 1 に示す。

[0113] (実施例 1-4)

負極用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ー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、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 当量添加することによって pH の調整を行った。

[0114] そして、上記実施例 1 と同様の方法によって pH を測定した。負極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塗工負極を作製し、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 $4.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 1 に示す。

[0115] （比較例 1-1）

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー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、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 0.6 当量添加することによって pH の調整を行った。そして、上記実施例 1 と同様の方法によって pH を測定した。次いで、前記バインダーを用いて負極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塗工負極を作製し、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 $4.8 \pm 4.3 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 1 に示す。

[0116] （比較例 1-2）

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー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%）の 10w%水溶液を調整し、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 2.1 当量添加することによって pH の調整を行った。そして、上記実施例 1 と同様の方法によって pH を測定した。次いで、前記バインダーを用いて負極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塗工負極を作製し、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 $48 \pm 3.1 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 1 に示す

。

[0117]

[表1]

	樹脂				活物質		導電助劑		水		pH	效果				
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	電極 塗工性		充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充電電 效率(%)	抵抗(Ω)
実施例1-1	325000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	10.3	◎	381	357	24	93.6	163
実施例1-2	325000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	9.5	◎	381	357	24	93.6	156
實施例1-3	325000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	7.8	◎	396	364	31	92.1	149
實施例1-4	325000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	6.5	○	382	356	26	93.2	149
比較例1-1	325000	82	0.3	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	4.2	×	375	350	25	93.3	312
比較例1-2	325000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	12.6	×	219	200	20	91.1	269

[0118] (考察)

負極用バインダー組成物のpHが6～11の範囲であった実施例1-1～1-4の負極用バインダー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、負極の形成が容易であった。そして、表1から明らかなように、実施例1-1～1-4の電池では、低抵抗化が実現することが示された。

[0119] これに対し、pH4.2の負極用バインダー組成物を用いた比較例1-1では、溶解性が低いため塗工性が悪く、電池特性も抵抗が低くなるという結果となった。またpH12.6の負極用バインダー組成物を用いた比較例1-2では、塗工性が悪く、電極及び粒子間の接着性が弱く脆い電極となり、電池特性は抵抗が高くなるという結果となった。

[0120] [試験例2：バインダー組成物の分子量]

(参考例)

＜水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂の調製＞
酢酸エチル85重量%とターシャリーブタノール15重量%の混合溶媒460ml、無水マレイン酸60g、アゾビスイソブチロニトリル0.6gを攪拌器のついた1Lオートクレープ中に入れ、次に30分間窒素を導入した後、生成イソブテン45gを入れた。そして攪拌しつつオートクレープ内の温度を55℃、重合圧力2.3kg/cm²に保ち、6時間重合させ攪拌を止めたところ、共重合物はオートクレープや攪拌翼に付着することなく、容易に沈降した。そしてさらに充分な攪拌を続けることにより、サスペンション状態に保ち、重合物を得た。脱気後重合体を取り出し、濾過乾燥後93gのイソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂を得た（極限粘度（ $[\eta]$ ）1.694）。次に、得られた樹脂25gをイオン交換水65g中で攪拌し、1M水酸化リチウム320ml（中和度1.0の場合）をフィードした。その後攪拌しつつ温度を90℃に保ち、2時間反応させ攪拌を止めた。冷却し、リチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂水溶液を得た。その後、熱風乾燥及び減圧乾燥を行いリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂を得た。

[0121] (実施例 2 - 1)

<負極用バインダー組成物>

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 325,000、中和度 1.0、開環率 100%、pH 10.3）を用い、10w%水溶液を調整して以下の試験で用いた。共重合体の重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.694 から換算した。

[0122] <負極用スラリーの作製>

電極用スラリー作製は負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD 製）96 重量部に対して、負極用バインダー組成物の 10w%水溶液を固形分として 3 重量部、および導電助剤（導電付与剤）として Super-P（ティムカル社製）を固形分として 1 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、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物 = 96 : 1 : 3 である。

[0123] <電池用負極の作製>

得られたスラリーをバーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）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（ $\phi 14\text{ mm}$ ）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。

[0124] <電池用負極の厚み測定>

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 50 μm 、活物質重量約 12 mg）を前記試験例 1 と同様にして測定したところ、48 $\pm 0.3\ \mu\text{m}$ であった。

[0125] <電極塗工性>

前記試験例 1 と同様にして評価した。結果を下記表 2 に示す。

[0126] <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。正極には金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm、 ϕ 15 mm）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（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とジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系（ 1M-LiPF_6 、 $\text{EC/E MC} = 3/7 \text{ vol } \%$ 、 $\text{VC } 2 \text{ wt } \%$ ）を用いて注入し、コイン電池（2032 タイプ）を作製した。

[0127] <評価方法：充放電特性試験>

前記試験例 1 と同様にして評価した。結果を下記表 2 に示す。

[0128] （実施例 2-2）

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 470,000、中和度 1.0、開環率 100%、 $\text{pH } 10.3$ ）の 10 wt% 水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）2.258 から換算した。

[0129] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $47 \pm 1.0 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0130] （実施例 2-3）

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 165,000、中和度 1.0、開環率 100%、 $\text{pH } 10.3$ ）の 10 wt% 水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1

． 006 から換算した。

[0131] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極用スラリーを上記実施例 2-1 と同様の方法によって作製した。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $4.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0132] (実施例 2-4)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 325,000、中和度 0.9、開環率 100%、 $\text{pH} 9.5$ ）の 10w% 水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.694 から換算した。

[0133] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $5.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0134] (実施例 2-5)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 470,000、中和度 0.9、開環率 100%、 $\text{pH} 9.5$ ）の 10w% 水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）2.258 から換算した。

[0135] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $4.9 \pm 1.0 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0136] (実施例 2-6)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 165,000、中和度 0.9、開環率 100%、pH 9.5）の 10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.006 から換算した。

[0137] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $49 \pm 0.6 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0138] (実施例 2-7)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 325,000、中和度 0.7、開環率 97%、pH 7.8）の 10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.694 から換算した。

[0139] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $50 \pm 0.4 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0140] (実施例 2-8)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 470,000、中和度 0.7、開環率 97%、pH 7.8）の 10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）2.258 から換算した。

[0141] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2 - 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2 - 1 と同様の方法によって測定した膜厚は $4.7 \pm 1.0 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0142] (実施例 2 - 9)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 165,000、中和度 0.7、開環率 97%、pH 7.8）の 10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.006 から換算した。

[0143] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2 - 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2 - 1 と同様の方法によって測定した膜厚は $4.8 \pm 0.7 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0144] (実施例 2 - 10)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約 325,000、中和度 0.5、開環率 96%、pH 6.5）の 10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.694 から換算した。

[0145] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例 2 - 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2 - 1 と同様の方法によって測定した膜厚は $4.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0146] (実施例 2 - 11)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約470,000、中和度0.5、開環率96%、pH6.5）の10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）2.258から換算した。

[0147] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例2-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例2-1と同様の方法によって測定した膜厚は $48 \pm 1.1 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表2に示す。

[0148] （実施例2-12）

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量約165,000、中和度0.5、開環率96%、pH6.5）の10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）1.006から換算した。

[0149] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極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。そして、上記実施例2-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例2-1と同様の方法によって測定した膜厚は $49 \pm 0.6 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表2に示す。

[0150] （比較例2-1）

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量6,000、中和度1、開環率100%、pH10.3）の10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）0.0784から換算した。

[0151] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極用スラリーを上記実施例

2-1と同様の方法によって作製した。そして、上記実施例2-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例2-1と同様の方法によって測定した膜厚は $52 \pm 3.5 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表2に示す。

[0152] (比較例2-2)

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量6,000、中和度0.9、開環率100%、pH9.5）の10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）0.0784から換算した。

[0153] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極用スラリーを上記実施例2-1と同様の方法によって作製した。そして、上記実施例2-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例2-1と同様の方法によって測定した膜厚は $51 \pm 3.0 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表2に示す。

[0154] (比較例2-3)

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量6,000、中和度0.7、開環率97%、pH7.76）の10w%水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）0.0784から換算した。

[0155] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極用スラリーを上記実施例2-1と同様の方法によって作製した。そして、上記実施例2-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例2-1と同様の方法によって測定した膜厚は $50 \pm 3.1 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表2に示す。

[0156] (比較例2-4)

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸

共重合樹脂（平均分子量 6,000、中和度 0.5、開環率 96%、pH 6.5）の 10w% 水溶液を調整した。重量平均分子量は、粘度法によって測定し、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）0.0784 から換算した。

[0157] 得られた負極用バインダー組成物を用いて、負極用スラリーを上記実施例 2-1 と同様の方法によって作製した。そして、上記実施例 2-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 2-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $52 \pm 3.0 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 2 に示す。

[0158]

[表2]

	樹脂				活物質		導電助劑		水		pH	效果				
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	電極 塗工性		充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充電電 效率(%)	抵抗(Ω)
実施例2-1	325000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	10.3	◎	381	357	24	93.6	163
実施例2-2	470000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	10.3	△	382	356	26	93.2	188
実施例2-3	165000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	10.3	○	364	340	23	93.4	146
実施例2-4	325000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	9.5	◎	381	357	24	93.6	156
実施例2-5	470000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	9.5	△	381	351	30	92.0	184
実施例2-6	165000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	9.5	○	398	368	30	92.5	144
実施例2-7	325000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	7.8	◎	396	364	31	92.1	149
実施例2-8	470000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	7.8	△	391	363	28	92.8	187
実施例2-9	165000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	7.8	○	398	367	31	92.2	145
実施例2-10	325000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	6.5	○	382	356	26	93.2	149
実施例2-11	470000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	6.5	△	386	363	24	93.9	185
実施例2-12	165000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	6.5	○	389	361	28	92.8	145
比較例2-1	6000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	10.3	×	140	92	48	65.9	365
比較例2-2	6000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	9.5	×	136	92	44	67.6	360
比較例2-3	6000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	7.8	×	138	97	41	70.3	356
比較例2-4	6000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	6.5	×	141	101	40	71.6	366

[0159] (考察)

実施例 2-1 ~ 2-12 の負極用バインダー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、負極の形成が容易であった。そして、表 2 から明らかなように、実施例 2-1 ~ 2-12 の負極用バインダー組成物を用いた電池では、低抵抗化が実現することが示された。

[0160] これに対し、平均分子量 6,000 のバインダー組成物を用いた比較例 2-1 ~ 2-4 では、溶解性があまりにも高いため塗布するために必要な粘度が得られず、塗工性が悪く、電池特性も抵抗が高くなるという結果となった。

[0161] [試験例 3 : バインダー組成物の粘度]

(実施例 3-1)

<負極用バインダー組成物>

負極用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%）を用い、10w%水溶液を調整して以下の試験で用いた。なお、組成物の pH は 10.3 であった。

[0162] <負極用スラリーの作製>

電極用スラリー作製は負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD 製）96 重量部に対して、負極用バインダー組成物の 10w%水溶液を固形分として 3 重量部、および導電助剤として Super-P（ティムカル社製）を固形分として 1 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、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物 = 96 : 1 : 3 である。

[0163] <電池用負極の作製>

得られたスラリーをバーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）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（ $\phi 14\text{ mm}$ ）として打ち抜き後、 120°C 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。

[0164] <負極用バインダー組成物の粘度の測定>

Brookfield型粘度計（DV-1 PRIMEブルックフィールド社製）を用いて 25°C で、上記で得られたバインダー組成物10w%水溶液の粘度の測定を行った。ずり速度 100 s^{-1} 時の粘度は $946\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。結果を下記表3に示す。

[0165] <電池用負極の厚み測定>

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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、活物質重量約 12 mg ）を前記試験例1と同様にして測定したところ、 $48 \pm 0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0166] <電極塗工性>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表3に示す。

[0167] <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。正極には金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm 、 $\phi 15\text{ mm}$ ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（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とジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系（ 1 M-LiPF_6 、 $\text{EC/EMC}=3/7\text{ vol}\%$ 、 $\text{VC}2\text{ wt}\%$ ）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

[0168] <評価方法：充放電特性試験>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表3に示す。

[0169] （実施例3-2）

負極用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ー無水マ

レイン酸共重合樹脂（平均分子量 165,000、中和度 1.0、開環率 100%）の 10w%水溶液を調整した。なお、組成物の pH は 10.3 であった。

[0170] そして、上記実施例 3-1 と同様の方法によって粘度を測定したところ、 $275 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。負極用スラリーを上記実施例 3-1 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塗工負極を作製し、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 $47 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 3 に示す。

[0171] （実施例 3-3）

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量 470,000、中和度 1.0、開環率 100%）の 10w%水溶液を調整した。なお、組成物の pH は 10.3 であった。

[0172] そして、上記実施例 3-1 と同様の方法によって粘度を測定したところ、 $2600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0173] 次に、負極用スラリーを上記実施例 3-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 3-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 3-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $47 \pm 1.0 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 3 に示す。

[0174] （実施例 3-4～3-12）

負極用バインダー組成物として表 3 に示すリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂を用いた他は、実施例 3-1 と同様にして 10w%水溶液を調整した。なお、それぞれの組成物の pH は実施例 3-4 から順に、pH 9.5（実施例 3-4）、pH 9.5（実施例 3-5）、pH 9.5（実施例 3-6）、pH 7.8（実施例 3-7）、pH 7.8（実施例 3-8）、pH 7.8（実施例 3-9）、pH 6.5（実施例 3-10）、pH 6

、 5（実施例 3-11）、及び pH 6.5（実施例 3-12）であった。

[0175] 次いで、それぞれの実施例において水溶液を用いて、負極用スラリーを上記実施例 3-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 3-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 3-1 と同様の方法によって測定した膜厚は、実施例 3-4 から順に、 $50 \pm 0.3 \mu\text{m}$ （実施例 3-4）、 $49 \pm 1.0 \mu\text{m}$ （実施例 3-5）、 $49 \pm 0.6 \mu\text{m}$ （実施例 3-6）、 $50 \pm 0.4 \mu\text{m}$ （実施例 3-7）、 $47 \pm 1.0 \mu\text{m}$ （実施例 3-8）、 $48 \pm 0.7 \mu\text{m}$ （実施例 3-9）、 $47 \pm 0.5 \mu\text{m}$ （実施例 3-10）、 $48 \pm 1.1 \mu\text{m}$ （実施例 3-11）、及び $49 \pm 0.6 \mu\text{m}$ （実施例 3-12）であった。結果を下記表 3 に示す。

[0176] （比較例 3-1）

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量 6,000、中和度 1.0、開環率 100%）の 10 w% 水溶液を調整した。なお、組成物の pH は 10.3 であった。

[0177] そして、上記実施例 3-1 と同様の方法によって粘度を測定したところ、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0178] 次いで、前記バインダーを用いて負極用スラリーを上記実施例 3-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 3-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 3-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $52 \pm 3.5 \mu\text{m}$ であった。上記結果を下記表 3 に示す。

[0179] （比較例 3-2）

負極バインダーとして水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量 650,000、中和度 1.0、開環率 100%）の 10 w% 水溶液を調整し、上記実施例 3-1 と同様の方法によって粘度を測定しようとしたところ、あまりに粘度が高く測定することができなかった。また、負極用スラリーを上記実施例 3-1 と同様の方法によって作製しよ

うとしたが、非常に粘度が高く均一に混合できなかったため、電極塗工ができなかった。なお、組成物のpHは10.3であった。

[0180] (比較例3-3～3-5)

負極用バインダー組成物として表3に示すリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂を用いた他は、実施例3-1と同様にして10w%水溶液を調整した。なお、それぞれの組成物のpHは比較例3-3から順に、pH9.5(比較例3-3)、pH7.8(比較例3-4)、pH6.5(比較例3-5)であった。

[0181] 次に、それぞれの実施例において水溶液を用いて、負極用スラリーを上記実施例3-1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例3-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例3-1と同様の方法によって測定した膜厚は、比較例3-3から順に、 $51 \pm 3.0 \mu\text{m}$ (比較例3-3)、 $51 \pm 3.1 \mu\text{m}$ (比較例3-4)、及び、 $52 \pm 3.0 \mu\text{m}$ (比較例3-5)であった。結果を下記表3に示す。

[0182]

[表3]

	樹脂				活物質		導電助劑		水		粘度 (mPa·s)	效果					
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	電極 塗工性		充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充電電 效率(%)	抵抗(Ω)	
實施例3-1	325000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1619	◎	381	357	24	93.6	163	
實施例3-2	165000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	804	○	364	340	23	93.4	146	
實施例3-3	470000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	2600	△	382	356	26	93.2	188	
實施例3-4	325000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1580	◎	381	357	24	93.6	156	
實施例3-5	470000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	2451	△	381	351	30	92.0	184	
實施例3-6	165000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	678	○	398	368	30	92.5	144	
實施例3-7	325000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1345	◎	396	364	31	92.1	149	
實施例3-8	470000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	2246	△	391	363	28	92.8	187	
實施例3-9	165000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	589	○	398	367	31	92.2	145	
實施例3-10	325000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1135	◎	382	356	26	93.2	149	
實施例3-11	470000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1908	△	386	363	24	93.9	185	
實施例3-12	165000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	405	○	389	361	28	92.8	145	
比較例3-1	6000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	5	×	140	92	48	65.9	365	
比較例3-2	650000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	—	×	—	—	—	—	—	
比較例3-3	6000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	測定不可	×	136	92	44	67.6	360	
比較例3-4	6000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	測定不可	×	138	97	41	70.3	356	
比較例3-5	6000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	測定不可	×	141	101	40	71.6	366	

[0183] (考察)

実施例 3-1 ~ 3-12 の負極用バインダー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、負極の形成が容易であった。そして、表 3 から明らかなように、実施例 3-1 ~ 3-12 の電池では低抵抗が実現することが示された。

[0184] これに対し、低粘度の負極用バインダー組成物を用いた比較例 3-1 では、溶解性が低いため塗工性が悪く、抵抗も高かった。一方、高粘度の負極用バインダー組成物を用いた比較例 3-2 では、均一なスラリーの混練が困難であり、電池の作製ができなかった。また、比較例 3-3 ~ 3-5 では、非常に粘度が低くなり、粘度が測定できなかった。

[0185] [試験例 4 : バインダー組成物の質量減少率]

(実施例 4-1)

<負極用バインダー組成物>

負極用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ー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%）を用い、10w%水溶液を調整して以下の試験で用いた。負極用バインダー組成物の質量減少率は、前記樹脂の分子量および中和度で調整した。なお、組成物の pH は 10.3 であった。

[0186] <負極用スラリーの作製>

電極用スラリー作製は負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD 製）96 重量部に対して、前記負極用バインダー組成物の 10w%水溶液を固形分として 3 重量部、および導電助剤（導電付与剤）として Super-P（ティムカル社製）を固形分として 1 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、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物 = 96 : 1 : 3 である。

[0187] <電池用負極の作製>

得られたスラリーを、バーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）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（ $\phi 14\text{ mm}$ ）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。

[0188] <負極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、200℃での質量減少率は3.57%であった。結果を下記表4に示す。

[0189] <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。正極には金属リチウム箔（厚さ0.2mm、 $\phi 15\text{ mm}$ ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（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（LiPF₆）のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系（1M-LiPF₆、EC/EMC=3/7vol%、VC2wt%）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

[0190] <評価方法：充放電特性試験>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表4に示す。

[0191] なお、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10回目の放電容量の比率とした。結果を下記表4に示す。

[0192] （実施例4-2～4-8）

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂を表4に示すものに変更した以外は、実施例4-1と同様にして10wt%水溶液を調整した。なお、それぞれの組成物のpHは実施

例4-2から順に、pH10.3（実施例4-2）、pH9.5（実施例4-3）、pH9.5（実施例4-4）、pH7.8（実施例4-5）、pH7.8（実施例4-6）、pH6.5（実施例4-7）、及びpH6.5（実施例4-8）であった。

[0193] そして、上記実施例4-1と同様の方法によって質量減少率を測定した。実施例4-1と比べて、前記樹脂の分子量が小さいものでは質量減少率はやや大きくなった。次に、負極用スラリーを上記実施例4-1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例4-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行い、放電容量維持率を測った。上記結果を下記表4に示す。

[0194] （比較例4-1）

負極用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ー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82%）の10w%水溶液を調整した。なお、組成物のpHは4.2であった。

[0195] そして、上記実施例4-1と同様の方法によって質量減少率を測定したところ、12.1%であった。実施例4-1と比べて、前記樹脂の中和度が低いために質量減少率はやや大きくなった。次に、負極用スラリーを上記実施例4-1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例4-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行い、放電容量維持率を測った。上記結果を下記表4に示す。

[0196]

[表4]

	樹脂				活物質		導電助劑		水		質量減少 (%)	効果					
	平均分子重量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	量 (wt%)		充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充電效率 (%)	抵抗 (Ω)	容量保持率 (%)
実施例4-1	325000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	3.57	381	357	24	93.6	163	99.1
実施例4-2	165000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	4.36	364	340	23	93.4	146	98.9
実施例4-3	325000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	3.79	381	357	24	93.6	156	98.9
実施例4-4	165000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	4.50	398	368	30	92.5	144	99.0
実施例4-5	325000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	5.01	396	364	31	92.1	149	99.1
実施例4-6	165000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	5.70	398	367	31	92.2	145	99.1
実施例4-7	325000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	6.68	382	356	26	93.2	149	99.4
実施例4-8	165000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	7.35	389	361	28	92.8	145	98.8
比較例4-1	325000	82	0.3	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	50	12.10	375	350	25	93.3	312	79.8

[0197] (考察)

実施例4-1～4-8の負極用バインダー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、表4から明らかなように、低抵抗化かつ容量保持率が高い電池特性を実現することが示された。

[0198] これに対し、質量減少率に劣る（質量増加率の高い）比較例4-1では、抵抗が高いだけでなく、繰り返し充放電を行った時に発生する熱によって劣化したため、容量保持率が低い結果となった。

[0199] [試験例5：バインダー組成物の酸化還元電流]

(実施例5-1)

<負極用バインダー組成物及びCV用電極>

負極用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ー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%、pH10.3）を用い、10w%水溶液を調整した。それを、バーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）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（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CV用電極を作製した

[0200] <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ピレン系（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（LiPF₆）のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒系（1M-LiPF₆、EC/EMC=1/1vol%）を用いて注入し、コイン型2極セルを作製した。

[0201] <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／ガルバナスタッ

ト 1 2 8 7 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 $1 \text{ mV} / \text{s}$ 、掃引範囲 $0 \sim 3 \text{ V}$ 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 0.45 V 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。

[0202] <負極用スラリーの作製>

電極用スラリー作製は負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD 製）96 重量部に対して、上記負極用バインダー組成物の 10 w % 水溶液を固形分として 3 重量部、および導電助剤（導電付与剤）として Super P（ティムカル社製）を固形分として 1 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、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物 = 96 : 1 : 3 である。

[0203] <電池用負極の作製>

得られたスラリーをバーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）上に塗工し、 80°C 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（ $\phi 14 \text{ mm}$ ）として打ち抜き後、 120°C 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。

[0204] <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。正極には金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm 、 $\phi 15 \text{ mm}$ ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（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（LiPF₆）のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系（1M-LiPF₆、EC/

EMC = 3 / 7 v o l %、VC 2 w t %) を用いて注入し、コイン電池 (2032タイプ) を作製した。

[0205] <評価方法：充放電特性試験>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表5に示す。

[0206] 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10回目の放電容量の比率をとした。結果を下記表5に示す。

[0207] (実施例5-2~5-5)

負極用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ー無水マレイン酸共重合樹脂を表5に示すものに変更した以外は、実施例5-1と同様にして10w%水溶液を調整した。なお、それぞれの組成物のpHは実施例5-2から順に、pH10.3 (実施例5-2)、pH9.5 (実施例5-3)、pH7.8 (実施例5-4)、及びpH6.5 (実施例5-5) であった。

[0208] そして、上記実施例5-1と同様の方法によって2極式電解セルを作製し、測定した還元電流値の変化量の結果をそれぞれ表5に示す。

次に、負極用スラリーを上記実施例5-1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例5-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記結果も下記表5に示す。

[0209] (比較例5-1)

負極用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ー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%水溶液を調整した。なお、組成物のpHは4.2であった。

[0210] そして、上記実施例5-1と同様の方法によって2極式電解セルを作製し、測定した結果、還元電流値の変化量は $6.54 \mu A / cm^2$ であった。

[0211] 次に、負極用スラリーを上記実施例5-1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例5-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイ

ン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記結果を下記表 5 に示す。

[0212]

[表5]

	樹脂				活物質		導電助剤		水		変化量 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	効果				
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	充電容量 (mAh/g)		放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充放電 効率(%)	抵抗(Ω)	容量 保持率(%)
実施例5-1	325000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1.16	381	357	24	93.6	163	99.1
実施例5-2	165000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1.37	364	340	23	93.4	146	98.9
実施例5-3	325000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1.39	381	357	24	93.6	156	98.9
実施例5-4	325000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	2.12	396	364	31	92.1	149	99.1
実施例5-5	325000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	3.12	382	356	26	93.2	149	99.4
比較例5-1	325000	82	0.3	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	6.54	375	350	25	93.3	312	79.8

[0213] 実施例 5-1～5-5 の負極用バインダー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、表 5 から明らかなように、低抵抗化かつ容量維持率が高い電池特性を実現することが示された。

[0214] これに対し、変化量が大きい比較例 5-1 では、抵抗が高いだけでなく、電氣的に不安定なため繰り返し充放電するに従い劣化し、容量維持率が低い結果となった。

[0215] [試験例 6：混合層の酸化還元電流]

<混合層のスラリー作製>

上記実施例 5-1～5-5 および比較例 5-1 で得られたバインダー組成物の 10w%水溶液を固形分として 3 重量部、負極活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD 製）96 重量部、および導電助剤（導電付与剤）として Super-P（ティムカル社製）を固形分として 1 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、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物＝96：1：3 である。

[0216] <混合層の作製>

得られたスラリーをバーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）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うことによって、それぞれ実施例 6-1～6-5 および比較例 6-1 の混合層を得た。

[0217] 得られたそれぞれの混合層について、下記条件ⅠⅠのサイクリックボルタンメトリーで求められる 0V から 3V までの電位走査を 5 回繰り返したときの 3 回目から 4 回目の還元電流値の変化量を求めた。

<サイクリックボルタンメトリー条件ⅠⅠ>

下記仕様の 3 電極式電解セルを用い、掃引速度 1 mV/s、掃引範囲 0～3 V で各走査時に観測される電流値を測定する。還元電流値は、電圧値 0.

2 Vでの電流値を作用極の面積で除した値である。

《2 電極式電解セルの仕様》

作用極：銅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 ϕ 14 mm、膜厚 45 μ m）

参照極、対極：リチウム箔

電解液：1 mol/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／エチルメチルカーボネート＝3／7（体積比）、ビニレンカーボネート 2 wt %添加）

[0218] 結果を表6に示す。なお、充放電特性試験については、上記混合層を用いて上記試験例5と同じ方法でコイン電池を作製し、上記試験例5と同じ評価方法で行った。

[0219]

[表6]

	樹脂				活物質		導電助劑		水		効果					
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	変化量 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充放電 効率(%)	抵抗(Ω)	容量 保持率(%)
実施例6-1	325000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	17.1	381	357	24	93.6	163	99.1
実施例6-2	165000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	20.6	364	340	23	93.4	146	98.9
実施例6-3	325000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	20.2	381	357	24	93.6	156	98.9
実施例6-4	325000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	39.2	396	364	31	92.1	149	99.1
実施例6-5	325000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	79.2	382	356	26	93.2	149	99.4
比較例6-1	325000	82	0.3	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	156.9	375	350	25	93.3	312	79.8

[0220] 実施例 5-1～5-5 の負極用バインダー組成物を用いた混合層（実施例 6-1～6-5）では、表 6 に示されるように、還元電流値の変化量が低い
ため、電氣的に安定であることが示された。これに対し、混合層の還元電流
値変化量が大きい比較例 6-1 では、試験例 5 同様に抵抗が高いだけでなく
、電氣的に不安定なため繰り返し充放電するに従い劣化し、容量維持率が低
い結果となった。

[0221] [試験例 7：スラリー組成物の粘度]

（実施例 7-1）

＜負極用スラリー組成物＞

負極用スラリー組成物として、リチウム変性イソブテンー無水マレイン酸
共重合樹脂（平均分子量 325,000、中和度 1.0、開環率 100%、
pH 10.3）をバインダー組成物として用い、当該組成物を固形分として
3 重量部、導電助剤としてカーボンブラックである Super-P（ティム
カル社製、平均粒径 40 nm）を固形分として 1 重量部、および溶媒として
水を固形分濃度 10 重量%になるように加え、遊星攪拌器（ARE-250
、シンキー製）を用いて混練した。

[0222] ＜負極用混合層の作製＞

負極用混合層は、負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD 製）9
6 重量部に対して、上記負極用スラリー組成物の 10 w% 水溶液を、固形分
としてバインダー組成物 3 重量部および導電助剤 1 重量部となるようにして
、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。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
て電極塗工用混合層を作製した。混合層中の活物質とバインダーの組成比は
固形分として、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物＝96：1：3であ
る。

[0223] ＜電池用負極の作製＞

得られたスラリー状の混合層を、バーコーター（T101、松尾産業製）
を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）上に塗工し、8

0℃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（ $\phi 14\text{ mm}$ ）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。

[0224] <負極用スラリー組成物の粘度の測定>

得られたスラリーをBrookfield型粘度計（DV-1PRIMEブルックフィールド社製）にて25℃で測定を行った。ずり速度100 s⁻¹時の粘度は1040 mPa・sであった。

[0225] <電池用負極の厚み測定>

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50 μm 、活物質重量約12 mg）を前記試験例1と同様にして測定したところ、48 $\pm 0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0226] <電極塗工性>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表7に示す。

[0227] <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。正極には金属リチウム箔（厚さ0.2 mm、 $\phi 15\text{ mm}$ ）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（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（LiPF₆）のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系（1M-LiPF₆、EC/EMC=3/7 vol%、VC 2 wt%）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

[0228] <評価方法：充放電特性試験>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表7に示す。

[0229] （実施例7-2～7-16）

負極用バインダー組成物として、表7に示す配合量のイソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂と導電助剤に、溶媒として水を固形分濃度10重量%に

なるように加え、遊星攪拌器（ARE-250、シンキー製）を用いて混練し、スラリー組成物を得た。なお、それぞれの組成物のpHは実施例7-2から順に、pH10.3（実施例7-2）、pH10.3（実施例7-3）、pH10.3（実施例7-4）、pH9.5（実施例7-5）、pH9.5（実施例7-6）、pH9.5（実施例7-7）、pH9.5（実施例7-8）、pH7.8（実施例7-9）、pH7.8（実施例7-10）、pH7.8（実施例7-11）、pH7.8（実施例7-12）、pH6.5（実施例7-13）、pH6.5（実施例7-14）、pH6.5（実施例7-15）、及びpH6.5（実施例7-16）であった。

[0230] なお、表中におけるデнкаブラックとは、カーボンブラックであるデнкаブラック（電気化学工業社製、平均粒径35nm）のことである。

[0231] 次に、上記実施例7-1と同様の方法によってスラリー組成物の粘度を測定した。結果を表7に示す。

[0232] そして、負極用混合層を上記実施例7-1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例7-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例7-1と同様の方法によって測定した膜厚は、実施例7-2から順に、 $52 \pm 0.4 \mu\text{m}$ （実施例7-2）、 $47 \pm 0.5 \mu\text{m}$ （実施例7-3）、 $47 \pm 1.0 \mu\text{m}$ （実施例7-4）、 $50 \pm 0.3 \mu\text{m}$ （実施例7-5）、 $48 \pm 0.3 \mu\text{m}$ （実施例7-6）、 $49 \pm 1.0 \mu\text{m}$ （実施例7-7）、 $49 \pm 0.6 \mu\text{m}$ （実施例7-8）、 $50 \pm 0.4 \mu\text{m}$ （実施例7-9）、 $49 \pm 0.4 \mu\text{m}$ （実施例7-10）、 $47 \pm 1.0 \mu\text{m}$ （実施例7-11）、 $48 \pm 0.7 \mu\text{m}$ （実施例7-12）、 $47 \pm 0.5 \mu\text{m}$ （実施例7-13）、 $51 \pm 0.4 \mu\text{m}$ （実施例7-14）、 $48 \pm 1.1 \mu\text{m}$ （実施例7-15）、及び $49 \pm 0.6 \mu\text{m}$ （実施例7-16）であった。結果を下記表7に示す。

[0233] （比較例7-1）

負極用バインダー組成物として、イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量6,000、中和度1.0、開環率100%、pH10.3）

を用いた以外は、実施例 7 と同様にしてスラリー組成物を作製した。

[0234] そして、上記実施例 7-1 と同様の方法によってスラリー組成物の粘度を測定したところ、 $11 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0235] 次に、負極用混合層を上記実施例 7-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 7-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 7-1 と同様の方法によって測定した膜厚は $52 \pm 3.5 \mu\text{m}$ であった。結果を下記表 7 に示す。

[0236] (比較例 7-2)

負極用バインダー組成物として、イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂(平均分子量 650, 000、中和度 1.0、開環率 100%)を使用し、上記実施例 7-1 と同様の方法にてスラリー組成物を作製し、上記実施例 7-1 と同様の方法によって粘度を測定しようとしたところ、あまりに粘度が高く測定することができなかった。また、負極用混合層を上記実施例 7-1 と同様の方法によって作製しようとしたが、非常に粘度が高く均一に混合できなかったため、電極塗工ができなかった。

[0237] (比較例 7-3～7-5)

負極用バインダー組成物として、表 7 に示す配合量のイソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂と導電助剤に、溶媒として水を固形分濃度 10 重量%になるように加え、遊星攪拌器(ARE-250、シンキー製)を用いて混練し、スラリー組成物を得た。なお、それぞれの組成物の pH は比較例 7-3 から順に、pH 9.5 (比較例 7-3)、pH 7.8 (比較例 7-4)、及び pH 6.5 (比較例 7-5)であった。

[0238] 次に、上記実施例 7-1 と同様の方法によってスラリー組成物の粘度を測定した。結果を表 7 に示す。

[0239] そして、負極用混合層を上記実施例 7-1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 7-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例 7-1 と同様の方法によって測定した膜厚は、比較例 7-3 から順に、 $51 \pm 3.0 \mu\text{m}$ (比較例

7-3)、 $50 \pm 3.1 \mu\text{m}$ (比較例7-4)、及び $52 \pm 3.0 \mu\text{m}$ (比較例7-5)であった。結果を下記表7に示す。

[表7]

	樹脂				活物質		導電助劑		水		粘度 (mPa·s)	効果					
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)	電極 塗工性		充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充放電 効率(%)	抵抗(Ω)	
実施例7-1	325000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1040	◎	◎	381	357	24	93.6	163
実施例7-2	325000	100	1	3	天然黒鉛	96	天然黒鉛	1	50	1401	◎	◎	350	323	27	92.3	160
実施例7-3	165000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	312	○	○	364	340	23	93.4	146
実施例7-4	470000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1564	△	△	382	356	26	93.2	188
実施例7-5	325000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	987	◎	◎	381	357	24	93.6	156
実施例7-6	325000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	天然黒鉛	1	50	1387	◎	◎	349	325	24	93.1	156
実施例7-7	470000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1521	△	△	381	351	30	92.0	184
実施例7-8	165000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	301	○	○	398	368	30	92.5	144
実施例7-9	325000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	855	◎	◎	396	364	31	92.1	149
実施例7-10	325000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	天然黒鉛	1	50	1149	◎	◎	368	340	28	92.4	155
実施例7-11	470000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	1301	△	△	391	363	28	92.8	187
実施例7-12	165000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	283	○	○	398	367	31	92.2	145
実施例7-13	325000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	532	◎	◎	382	356	26	93.2	149
実施例7-14	325000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	天然黒鉛	1	50	974	◎	◎	367	342	25	93.2	156
実施例7-15	470000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	897	△	△	386	363	24	93.9	185
実施例7-16	165000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	265	○	○	389	361	28	92.8	145
比較例7-1	6000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	11	×	×	140	92	48	65.9	365
比較例7-2	650000	100	1	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	—	×	×	—	—	—	—	—
比較例7-3	6000	100	0.9	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	測定不可	×	×	136	92	44	67.6	360
比較例7-4	6000	97	0.7	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	測定不可	×	×	138	97	41	70.3	356
比較例7-5	6000	96	0.5	3	天然黒鉛	96	Super-P	1	50	測定不可	×	×	141	101	40	71.6	366

[0240] (考察)

所定範囲の粘度を有する実施例 7-1～7-16のスラリー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、負極の形成が容易であった。そして、表 7 から明らかなように、実施例 7-1～7-16の電池では低抵抗が実現することが示された。また実施例 7-2に示すように導電助剤を変更しても塗工性、抵抗において効果が実証された。

[0241] これに対し、低粘度のスラリーを用いた比較例 7-1 および比較例 7-3～7-5 では、溶解性が低いため塗工性が悪く、抵抗も高かった。一方、高粘度のスラリーを用いた比較例 7-2 では、均一なスラリーの混練が困難であり、スラリーの作製及び電極の作製ができなかった。

[0242] [試験例 8：スラリー組成物の粘度 2]

(実施例 8-1)

<負極用スラリー組成物>

負極用スラリー組成物としては、負極用活物質として天然黒鉛 (DMGS、BYD 製、平均粒径 $16.5 \mu\text{m}$) 96 重量部に対して、バインダー組成物としてリチウム変性イソブテンー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%、 $\text{pH} 10.3$) の 10w%水溶液を固形分として 3 重量部、導電助剤としてカーボンブラックである Super-P (ティムカル社製、平均粒径 40nm) を固形分で 1 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固形分濃度 50 重量%の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、黒鉛粉末 (負極活物質) : 導電助剤 : バインダー組成物 = 96 : 1 : 3 である。

[0243] <電池用負極の作製>

得られたスラリー組成物を、バーコーター (T101、松尾産業製) を用いて集電体の銅箔 (CST8G、福田金属箔粉工業製) 上に塗工し、 80°C 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($\phi 14\text{ mm}$)として打ち抜き後、 120°C 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。

[0244] <負極用スラリー組成物の粘度の測定>

上記で得られたスラリーをBrookfield型粘度計(DV-UPRIMEブルックフィールド社製)にて 25°C で測定を行った。ずり速度 100 s^{-1} 時の粘度は $706\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0245] <電池用負極の厚み測定>

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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、活物質重量約 12 mg)を前記試験例1と同様にして測定したところ、 $48\pm 0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0246] <電極塗工性>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表8に示す。

[0247] <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。正極には金属リチウム箔(厚さ 0.2 mm 、 $\phi 15\text{ mm}$)を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系(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とジエチルカーボネートにエチルメチルカーボネートを添加した混合溶媒系(1 M-LiPF_6 、 $\text{EC/EMC}=3/7\text{ vol}\%$ 、 $\text{VC}2\text{ wt}\%$)を用いて注入し、コイン電池(2032タイプ)を作製した。

[0248] <評価方法：充放電特性試験>

前記試験例1と同様にして評価した。結果を下記表8に示す。

[0249] (実施例8-2~8-12)

負極用スラリー組成物の作製は、バインダー組成物を表8に示すものに変更し、スラリー中の活物質とバインダーの組成比を固形分として、表8に示す比となるようにした以外は、上記実施例8-1と同様にして行った。なお

、それぞれの組成物のpHは実施例8-2から順に、pH10.3（実施例8-2）、pH10.3（実施例8-3）、pH9.5（実施例8-4）、pH9.5（実施例8-5）、pH9.5（実施例8-6）、pH7.8（実施例8-7）、pH7.8（実施例8-8）、pH7.8（実施例8-9）、pH6.5（実施例8-10）、pH6.5（実施例8-11）、及びpH6.5（実施例8-12）であった。

[0250] そして、上記実施例8-1と同様の方法によってスラリー組成物の粘度を測定した。結果を表8に示す。

[0251] 次に、上記実施例8-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例8-1と同様の方法によって測定した膜厚は、実施例8-2から順に、 $47 \pm 0.5 \mu\text{m}$ （実施例8-2）、 $47 \pm 1.1 \mu\text{m}$ （実施例8-3）、 $50 \pm 0.3 \mu\text{m}$ （実施例8-4）、 $51 \pm 0.5 \mu\text{m}$ （実施例8-5）、 $50 \pm 1.1 \mu\text{m}$ （実施例8-6）、 $50 \pm 0.4 \mu\text{m}$ （実施例8-7）、 $49 \pm 0.7 \mu\text{m}$ （実施例8-8）、 $49 \pm 1.2 \mu\text{m}$ （実施例8-9）、 $47 \pm 0.5 \mu\text{m}$ （実施例8-10）、 $50 \pm 0.8 \mu\text{m}$ （実施例8-11）、及び $51 \pm 1.3 \mu\text{m}$ （実施例8-12）であった。結果を下記表8に示す。

[0252] （比較例8-1）

負極用バインダー組成物として、イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量6,000、中和度1.0、開環率100%、pH10.3）を用いた以外は、実施例8-1と同様にしてスラリー組成物を作製した。

[0253] そして、上記実施例8-1と同様の方法によってスラリー組成物の粘度を測定したところ、 $342 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0254] 次に、上記実施例8-1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。上記実施例8-1と同様の方法によって測定した膜厚は $52 \pm 3.5 \mu\text{m}$ であった。結果を下記表8に示す。

[0255] （比較例8-2）

負極用バインダー組成物として、イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂

(平均分子量 650,000、中和度 1.0、開環率 100%) を使用し、上記実施例 8-1 と同様の方法にてスラリー組成物を作製し、上記実施例 8-1 と同様の方法によって粘度を測定しようとしたところ、あまりに粘度が高く測定することができなかった。また、負極用混合層を上記実施例 8-1 と同様の方法によって作製しようとしたが、非常に粘度が高く均一に混合できなかったため、電極塗工ができなかった。

[0256] (比較例 8-3 ~ 8-5)

負極用スラリー組成物の作製は、バインダー組成物を表 8 に示すものに変更し、スラリー中の活物質とバインダーの組成比を固形分として、表 8 に示す比となるようにした以外は、上記実施例 8-1 と同様に行なった。なお、それぞれの組成物の pH は比較例 8-3 から順に、pH 9.5 (比較例 8-3)、pH 7.8 (比較例 8-4)、及び pH 6.5 (比較例 8-5) であった。

[0257] 次に、上記実施例 8-1 と同様の方法によってスラリー組成物の粘度を測定した。結果を表 8 に示す。

[0258] そして、上記実施例 8-1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行なった。上記実施例 8-1 と同様の方法によって測定した膜厚は、比較例 8-3 から順に、 $51 \pm 3.0 \mu\text{m}$ (比較例 8-3)、 $50 \pm 3.1 \mu\text{m}$ (比較例 8-4)、及び $52 \pm 3.0 \mu\text{m}$ (比較例 8-5) であった。結果を下記表 8 に示す。

[表8]

	樹脂				活物質		導電助劑		水	粘度 (mPa·s)	效果					
	平均 分子量	開環率 (%)	中和度	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	量 (wt%)		電極 塗工性	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充電電 效率(%)	抵抗(Ω)
實施例8-1	325000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1587	◎	381	357	24	93.6	163
實施例8-2	325000	100	1	6	天然黑鉛	93	Super-P	1	50	3393	○	398	367	31	92.2	141
實施例8-3	325000	100	1	9	天然黑鉛	90	Super-P	1	50	8860	△	394	364	30	92.4	119
實施例8-4	325000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	1469	◎	381	351	30	92.0	184
實施例8-5	325000	100	0.9	6	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	3154	○	390	363	27	93.1	167
實施例8-6	325000	100	0.9	9	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	8321	△	385	355	30	92.2	125
實施例8-7	325000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	963	◎	396	364	31	92.1	149
實施例8-8	325000	97	0.7	6	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	2687	○	389	360	29	92.5	140
實施例8-9	325000	97	0.7	9	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	6326	△	390	360	30	92.3	126
實施例8-10	325000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	753	◎	382	356	26	93.2	149
實施例8-11	325000	96	0.5	6	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	2238	○	391	363	28	92.8	144
實施例8-12	325000	96	0.5	9	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	5032	△	393	367	26	93.4	137
比較例8-1	6000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	342	×	140	92	48	65.9	365
比較例8-2	650000	100	1	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	—	×	—	—	—	—	—
比較例8-3	6000	100	0.9	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	298	×	136	92	44	67.6	360
比較例8-4	6000	97	0.7	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	143	×	138	97	41	70.3	356
比較例8-5	6000	96	0.5	3	天然黑鉛	96	Super-P	1	50	101	×	141	101	40	71.6	366

[0259] (考察)

所定範囲の粘度を有する実施例 8-1 ~ 8-12 のスラリー組成物は、増粘剤を添加しなくても優れた塗工性を示し、負極の形成が容易であった。そして、表 8 から明らかなように、実施例 8-1 ~ 8-12 の電池では低抵抗が実現することが示された。

[0260] これに対し、低粘度のスラリーを用いた比較例 8-1 および比較例 8-3 ~ 8-5 では、溶解性が低いため塗工性が悪く、抵抗も高かった。一方、高粘度のスラリーを用いた比較例 8-2 では、均一なスラリーの混練が困難であり、スラリーの作製及び電極の作製ができなかった。

[0261] この出願は、2015年3月30日に出願された日本国特許出願特願 2015-68435、特願 2015-68436、特願 2015-68437、特願 2015-68438、特願 2015-68439、特願 2015-68440、及び、特願 2015-68441 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。

[0262] 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

[0263] 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] 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有する非水電解質電池電極用バインダー組成物であって、前記非水電解質電池電極用バインダー組成物を10重量%含有する水溶液の25℃におけるpHが6～11であることを特徴とする、非水電解質電池電極用バインダー組成物。

[請求項2] 前記共重合体の重量平均分子量が10,000～500,000であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池電極用バインダー組成物。

[請求項3] 前記非水電解質電池電極用バインダー組成物を10重量%含有する水溶液の25℃且つずり速度100 s⁻¹における粘度が200 mPa・s～4000 mPa・sであることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池電極用バインダー組成物。

[請求項4] 前記非水電解質電池電極用バインダー組成物の200℃における質量減少率が10%未満であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池電極用バインダー組成物。

[請求項5] 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0Vから3V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5.0 μ A/cm²以下であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池電極用バインダー組成物。

<サイクリックボルタンメトリー条件I>

下記仕様の2電極式電解セルを用い、掃引速度1 mV/s、掃引範囲0～3Vで各走査時に観測される電流値を測定する。還元電流値は、電圧値0.45Vでの電流値を作用極の面積で除した値である。

《2電極式電解セルの仕様》

作用極：銅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 ϕ 14 mm、膜厚10 μ m）

参照極、対極：リチウム箔

電解液：1 mol/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））

[請求項6] 請求項1に記載のバインダー組成物と水とからなる、非水電解質電池電極用バインダー水溶液。

[請求項7] 請求項1に記載のバインダー組成物と活物質と水とを含有する、非水電解質電池電極用スラリー組成物。

[請求項8] さらに導電助剤を含み、固形分濃度を50重量%としたとき、25℃且つずり速度100 s⁻¹における粘度が400 mPa・s～10000 mPa・sであることを特徴とする、請求項7に記載の非水電解質電池電極用スラリー組成物。

[請求項9] 請求項1に記載のバインダー組成物と導電助剤と水を含み、固形分濃度を10重量%としたとき、25℃且つずり速度100 s⁻¹における粘度が250 mPa・s～4000 mPa・sであることを特徴とする、非水電解質電池電極用スラリー組成物。

[請求項10] 請求項1～5のいずれかに記載のバインダー組成物と活物質とを含有する混合層を集電体に結着してなる、非水電解質電池負極。

[請求項11] 請求項10に記載の非水電解質電池負極を有する、非水電解質電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08K13/02(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)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)

H01M4/62, C08K13/02, C08L23/02, C08L35/00, H01M4/13, H01M4/139

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.
E, X	WO 2016/067843 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 06 May 2016 (06.05.2016), paragraphs [0015], [0025] (Family: none)	1-11
X	JP 2010-009940 A (Denso Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claim 1; paragraph [0017] (Family: none)	1-11
X	WO 2006/085416 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), paragraphs [0011], [0016] & US 2007/0287064 A1 paragraphs [0024], [0035] & CN 101111957 A & KR 10-2007-0107008 A	1-11



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
13 June 2016 (13.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-510362 A (Nexeon Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims 1, 5 & US 2014/0087250 A1 claims 39, 40 & GB 2487569 A & WO 2012/101450 A1 & EP 2668687 A1 & CN 103460461 A & KR 10-2014-0018255 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08K13/02(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i,
H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, C08K13/02, C08L23/02, C08L35/00, H01M4/13, H01M4/139

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
E, X	WO 2016/067843 A1（株式会社クラレ）2016.05.06, 0015, 0025 段落 （ファミリーなし）	1-11
X	JP 2010-009940 A（株式会社デンソー）2010.01.14, 請求項 1, 0017 段落 （ファミリーなし）	1-11

☒ 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

13.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

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）

赤樫 祐樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 4 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2006/085416 A1 (日立化成工業株式会社) 2006.08.17, 0011, 0016 段落 & US 2007/0287064 A1 0024, 0035 段落 & CN 101111957 A & KR 10-2007-0107008 A	1-11
X	JP 2014-510362 A (ネグゼオン・リミテッド) 2014.04.24, 請求項 1, 5 & US 2014/0087250 A1 請求項 39, 40 & GB 2487569 A & WO 2012/101450 A1 & EP 2668687 A1 & CN 103460461 A & KR 10-2014-0018255 A	1-11