(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3815521号

(P3815521)

(45)発行日　平成18年8月30日(2006.8.30)　(24)登録日　平成18年6月16日(2006.6.16)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	Z
H01M 4/04	(2006.01)	H01M	4/04	Z
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	Z

請求項の数 6　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-93041
(22)出願日　平成9年3月27日(1997.3.27)
(65)公開番号　特開平10-270046
(43)公開日　平成10年10月9日(1998.10.9)
審査請求日　平成15年2月3日(2003.2.3)

(73)特許権者　000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
(72)発明者　今井　恵子
神奈川県川崎市川崎区夜光１－２－１　日本ゼオン株式会社　総合開発センター内
(72)発明者　前田　耕一郎
神奈川県川崎市川崎区夜光１－２－１　日本ゼオン株式会社　総合開発センター内
(72)発明者　山本　陽久
東京都千代田区丸の内２－６－１　日本ゼオン株式会社　内

審査官　植前　充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用バインダー組成物、電池電極用スラリー、電極及び電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

＜１＞ゲル含量が５０％以上のポリマー、＜２＞セルロース系化合物、及び＜３＞７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃以上である液状有機物を含有する電池用バインダー組成物。

【請求項２】

＜１＞ゲル含量が５０％以上のポリマー、＜２＞セルロース系化合物、＜３＞７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃以上である液状有機物、及び＜４＞電極活物質を含有する電池電極用スラリー。

【請求項３】

請求項２記載の電池電極用スラリーを集電体に塗布し、液状有機物を除去し、電極活物質を結着させた電極。

【請求項４】

正極及び／又は負極が請求項３記載の電極である電池。

【請求項５】

液状有機物の７６０ｍｍＨｇでの沸点が１００℃以上である請求項１記載の電池用バインダー組成物。

【請求項６】

液状有機物が、鎖状・環状のアミド類、ケトン類、エステル類または芳香族炭化水素類のいずれかである請求項１または５に記載の電池用バインダー組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電池用バインダー組成物、これを用いた電池電極用スラリー、これを用いた電極及び電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
電池用バインダー組成物（以下、単にバインダー組成物ということがある）は、電池用バインダー（以下、単にバインダーということがある）となる物質を液状有機物に溶解させたり、分散させたものである。この電池用バインダー組成物に電極活物質（以下、単に活物質という場合がある）を混合した混合物である電池電極用スラリー（以下、単にスラリーという場合がある）を、例えば、ブレード法、浸漬法、リバースロール法、ダイレクトロール法、ナイフ法などによって集電体に塗布し、液状有機物を乾燥などの方法で除去して、集電体に活物質を結着させると共に、活物質同士を結着させて電極が製造される。製造された正・負極電極を、例えば多孔性ポリプロピレン製セパレーターを介在させて巻き取り、その他の工程を経て電池が製造されている。
【０００３】
電池の容量は、活物質の種類や量、電解液の種類や量などの複数の要因によって決まるが、バインダー組成物の性能も重要な一つの要因となる。バインダー組成物が十分な量の活物質を集電体に結着でき、かつ活物質同士を結着できないと、初期容量の大きな電池が得られず、また充放電を繰り返すことによって集電体から活物質が脱落し、電池の容量が低下する。
【０００４】
バインダー組成物としては、有機溶媒系バインダー組成物と水分散系バインダー組成物が代表的な例であるが、リチウム系二次電池の電極用バインダー組成物として工業的に多用されているのは、ポリビニリデンフルオライド系重合体をＮ－メチルピロリドンなどに溶解した有機溶媒系バインダー組成物である。しかし、このバインダー組成物を用いた場合、集電体と活物質との結着性が必ずしも十分ではなく、特に充放電の繰り返しによる活物質の体積変動によって活物質が脱落する（結着力不足）という問題がある。
そこでゴム系高分子が有するゴム状弾性に着目し、ゴム系高分子をバインダーとして使用すること（例えば、特開平３－５３４５０号公報、特開平５－６２６６８号公報、特開平４－３４２９６６号公報、特開平８－１２４５５７号公報など）等が提案されているが、ゴム系高分子を用いた場合は結着力が不足し、十分な性能は得られていない。
【０００５】
一方、上述した電池の製造工程において、電極には、巻き取り工程などで外力が加わるため、剥がれや割れ欠けが発生しないことが必要である。そこで、電極の表面はより平滑であることが好ましい
本発明者らが詳細に検討した結果、電極の表面が平滑でない場合、液状有機物除去後に行うロールプレス工程で、電極表面の凸部に応力が集中し、部分的に割れが発生しやすいこと、更に電池を組み立てた場合、電極表面の凸部分に応力が集中して凸部分と接したセパレーターが破損し、電池が内部ショートするという危険があること、表面が平滑な電極を用いた場合より電池の充填密度が低くなるため、電池容量が劣ることなどが判明した。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、優れた電池特性を示し、さらに電極製造において、表面の平滑性に優れた電極を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決する手段】
かくして本発明によれば、第一の発明として＜１＞ゲル含量が５０％以上のポリマー、＜２＞セルロース系化合物、及び＜３＞７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃以上である液状有機物を含有する電池用バインダー組成物が提供され、第二の発明として＜１＞ゲル含量

が５０％以上のポリマー、＜２＞セルロース系化合物、＜３＞７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃以上である液状有機物、及び＜４＞電極活物質を含有する電池電極用スラリーが提供され、第三の発明として当該電池電極用スラリーを集電体に塗布し、液状有機物を除去し、電極活物質を結着させた電極が提供され、第四の発明として正極及び／又は負極が当該電極である電池が提供される。以下、本発明を詳述する。

【０００８】

（電池用バインダー組成物）本発明の電池用バインダー組成物は、＜１＞ゲル含量が５０％以上のポリマー、＜２＞セルロース系化合物と、＜３＞７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃以上である液状有機物からなるものである。本発明では、ポリマーは液状有機物に分散しているが、セルロース系化合物は液状有機物に分散していても溶解していても良い。

【０００９】

（１．ポリマー）

本発明で使用されるポリマーはゲル含量が５０％以上のポリマーであり、このポリマーは、ポリマーを構成する単量体の第１成分をもってしてホモポリマーとしたとき、エラストマー即ち、Ｔｇ３０℃以下のゴム状弾性を有する柔軟なポリマーとなる単量体を原料としたポリマーであることが好ましい。このような単量体の中でも、共役ジエン系単量体やエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体を使用し、重合したものが好ましい。

【００１０】

重合機構は通常のラジカル重合またはイオン重合であり、重合反応は、乳化重合、懸濁重合、溶液重合など任意の方法でよい。本発明で用いるポリマーは、共役ジエン系単量体又はエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体の単独重合体であってもよいし、共役ジエン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体との共重合体であってもよい。これらの単量体成分を用いることにより、ポリマーが部分的に、又は全体的にエラストマー的な性質を有することが可能となる。ここで、エラストマー的な性質とは、接着性や柔軟性などのことであり、特に、二次電池の電池用バインダー組成物に用いる際は、電極上での集電体との結着性や、充放電に伴う活物質の移動に対応する柔軟性（伸びや永久伸び）が重要な性質となる。

さらに、これら第１成分以外の第２成分として、ホモポリマーとしたときエラストマーとなるエチレン性不飽和単量体を除くエチレン性不飽和単量体、たとえば、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体；スチレン系単量体；ニトリル基含有単量体；アクリルアミド系単量体；メタクリルアミド系単量体；グリシジル基含有単量体；スルホン酸基含有単量体；アミノ基含有単量体などを用いることができる。

【００１１】

第１成分の共役ジエン系単量体の具体例としては、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、ピペリレンなどが挙げられる。

第１成分のエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｎ－アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ｎ－ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ｎ－オクチル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ｎ－ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ｎ－オクチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、イソクロトン酸エチルなどが挙げられる。

【００１２】

第２成分の（１）エチレン性不飽和カルボン酸系単量体の具体例としては、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチルのようなホモポリマーとしたときエラストマーにならないエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モ

ノカルボン酸系単量体；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸などの不飽和ジカルボン酸系単量体；マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のモノエステルが挙げられ、（２）スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、ｐ－ｔ－ブチルスチレン、クロロスチレンなどが挙げられ、（３）ニトリル基含有単量体の具体例としては、たとえば、アクリロニトリルやメタアクリロニトリルが挙げられ、（４）アクリルアミド系単量体の具体例としては、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミドなどが挙げられ、（５）メタクリルアミド系単量体の具体例としては、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられ、（６）グリシジル基含有単量体の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられ、（７）スルホン酸基含有単量体の具体例としては、スチレンスルホン酸ソーダ、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などが挙げられ；（８）アミノ基含有単量体の具体例としては、メタクリルジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどが挙げられる。

【００１３】

第２成分としては、エチレン性不飽和カルボン酸系単量体、スチレン系単量体及びニトリル基含有単量体が好ましい。

第２成分を使用する場合、その使用割合は、第１成分と第２成分重量との重量比で、通常、１：０．１～１：１０、好ましくは１：０．５～１：５である。

第２成分を使用すると、電池用バインダー組成物として使用する際に、集電体などの金属との結着力を高めることができるので好ましい。また、不飽和ジカルボン酸系単量体やニトリル基含有単量体を使用すると、Ｎ－メチルピロリドンなどを液状有機物として使用した場合に、ポリマーを分散させやすくなる。不飽和ジカルボン酸系単量体やニトリル基含有単量体の使用割合は、全単量体中５重量％以上、より好ましくは１０重量％以上、９０重量％以下、好ましくは６０重量％以下、より好ましくは３０重量％以下である。使用量が多すぎるとポリマーの柔軟性が低下するので、電池用バインダー組成物として使用する場合に、電極活物質が脱落しやすくなることがある。

【００１４】

このようなポリマーの具体例としては、共役ジエン系単量体の単独重合体または共重合体、共役ジエン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体との共重合体、エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体の単独重合体または共重合体、共役ジエン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体とを第１成分とし、第２成分としてスチレン系単量体を用いて得られる共重合体、共役ジエン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体とを第１成分とし、第２成分として不飽和ジカルボン酸系単量体とスチレン系単量体とを用いて得られる共重合体、共役ジエン系単量体エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体とを第１成分とし、第２成分として不飽和ジカルボン酸系単量体とスチレン系単量体とニトリル基含有単量体とを用いて得られる共重合体、第１成分としてエチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体、第２成分として不飽和カルボン酸系単量体と不飽和カルボン酸系エステル系単量体とスチレン系単量体を用いた共重合体などが例示され、具体的には、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、スチレン－ブタジエン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、スチレン－アクリロニトリル－ブタジエン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリロニトリル－ブタジエン－メタクリル酸メチル－イタコン酸共重合体、スチレン－アクリロニトリル－ブタジエン－メタクリル酸メチル－フマル酸共重合体、ポリスチレン－ポリブタジエンブロック共重合体などが挙げられる。

【００１５】

これらの中でも、共役ジエン系単量体としてブタジエン、エチレン性不飽和カルボン酸エ

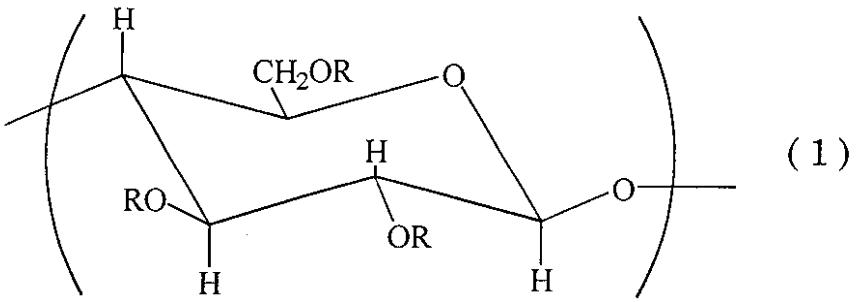
ステル系単量体としてアクリル酸ブチル、不飽和モノカルボン酸系単量体としてアクリル酸、不飽和ジカルボン酸系単量体としてイタコン酸やフマル酸、不飽和カルボン酸エステル系単量体としてメタクリル酸メチル、スチレン系単量体としてスチレン、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリルを用いたものが好ましい。
本発明で用いるポリマーは液状有機物に分散する粒子であって、その粒径（分散媒乾燥後、電子顕微鏡で１００個の粒子の長径と短径とを測定し、その平均値をとる）は、通常０．００５～１００μｍ、好ましくは０．０１～５０μｍである。
【００１６】
粒径が大きすぎると電池用バインダー組成物として使用する場合に、電極活物質と接触しにくくなり、電極の内部抵抗が増加する。小さすぎると必要なバインダーの量が多くなりすぎ、活物質の表面を被覆してしまう。
本発明で用いるポリマーのゲル含量は、通常５０％以上、好ましくは７５％以上、より好ましくは８０％以上である。なお、本発明において、ゲル含量はトルエン不溶分として算出され、具体的には１ｇのポリマーを１００℃で２４時間乾燥させ、ポリマー乾燥重量を測定後、このポリマーを２５℃の室温中、トルエン１００ｇに２４時間浸漬し、２００メッシュのふるいにかけ、ふるいの上に残留した固形物を乾燥させ、重量を測定し、（ふるい上の残留固形物乾燥重量／ポリマー乾燥重量）×１００の計算式から算出した値である。ゲル含量はポリマーの架橋度合を示すものであって、ゲル含量が５０％より少ないと、液状有機物に溶解する場合があり好ましくない。また、電池用バインダー組成物に使用する場合は、集電体に塗布した後、集電体表面で広がり活物質の表面を被覆し、活物質の電気容量に寄与する部分を小さくするので好ましくない。
上述したポリマーをゲル化させるためには通常、架橋が必要である。架橋は熱、光、放射線、電子線などによる自己架橋であってもよいし、架橋剤を用いて架橋構造を導入するものであってもよく、またこれらの組み合わせであってもよい。
【００１７】
架橋剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン－３，１，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルペルアセテート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，２，５－トリメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルペルベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルペルフェニルアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルペルイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルペル－ｓｅｃ－オクトエート、ｔｅｒｔ－ブチルペルピパレート、クミルペルピパレート、ｔｅｒｔ－ブチルペルジエチルアセテートなどのパーオキサイド系架橋剤やアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどのアゾ化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート化合物；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリレート化合物；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；などの架橋性モノマー等が例示されるが、架橋剤としてはエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物やジビニルベンゼンなどのジビニル化合物などの架橋性モノマーを用いるのが好ましい。
架橋構造を持った塊状のポリマーとなった場合はＴｇ以下に冷却しジェットミルなどで粉砕して用いてもよい。
【００１８】
（２．セルロース系化合物）
本発明で使用されるセルロース系化合物は、β－１，４－グルコシド結合した多糖類であって、$(C_6H_{10}O_5)_n$で示される一般的なセルロースの骨格を有するか、この骨格中の少なくとも一部の水酸基に結合する水素原子の代わりに水素原子以外の官能基が結合して

いる化合物、あるいはこれらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩類を含む化合物であり、好ましくは当該セルロース系化合物をバインダー組成物に含まれる液状有機物の２％溶液としたときの溶液粘度が５０センチポイズ（以下、ｃＰという）以上、好ましくは５０ｃＰ以上１００００ｃＰ以下、より好ましくは１００ｃＰ以上５０００ｃＰ以下のものである。

【００１９】

セルロース系化合物の具体例としては、下式（１）で表される化合物が挙げられる。

【化１】



（１）

【００２０】

（式（１）中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、直鎖・分岐・環状のアルキル基、またはカルボキシル基、水酸基、或いはアルコキシ基で置換された直鎖・分岐のアルキル基である。）

【００２１】

式（１）中のアルキル基は、好ましくは炭素数１～６、より好ましくは炭素数１～４、特に好ましくは炭素数１～３であり、アルコキシ基のアルキル部分の炭素数も同様である。このようなセルロース系化合物の具体的な化合物例としては、セルロース；メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、イソプロピルセルロース、ブチルセルロースなどのアルコキシ基結合型セルロース類；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などのヒドロキシアルキル基結合型セルロース類；カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロースなどのカルボキシアルキル基結合型セルロース類；などが挙げられる。

これらのセルロース系化合物は、単独または２種類以上を組み合わせて使用することができる。

【００２２】

これらのセルロース系化合物は市販のものを用いることができ、また常法に従ってセルロース類に官能基を導入することもできる。

セルロース系化合物の使用割合は、上記ポリマーとセルロース系化合物との重量比で１：０．０１～１：１００、好ましくは１：０．０５～１：５０、より好ましくは１：０．１～１：１０である。セルロース系化合物の使用割合が少なすぎると、集電体にスラリーを塗布した表面やスラリー乾燥後の電極表面の平滑性に欠き、逆にセルロース系化合物の使用割合が多いと集電体へのスラリーの塗布性が低下する。

【００２３】

（３．液状有機物）本発明で使用される液状有機物は、７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃

以上、好ましくは１００℃以上である。電池用バンダー組成物として使用する場合、集電体を劣化させない条件で液状有機物を除去する必要があることから、７６０ｍｍＨｇでの沸点が３００℃以下であることが好ましい。７６０ｍｍＨｇでの沸点が８０℃に満たない場合、集電体への塗布が困難である。また、液状有機物除去工程時にポリマー及びセルロース系化合物が移動して電極表面に集中する現象が発生し、電極の強度が低下したり結着力が低下するなどの問題が生じやすい。この現象は液状有機物がエチルアルコールなどの沸点が８０℃未満のアルコール類やケトン類において特に顕著である。

【００２４】

液状有機物の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの鎖状・環状のアミド類；ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；など各種の極性液状有機物や非極性液状有機物が挙げられる。電池用バインダー組成物として使用する場合は、ポリマー分散性、セルロース系化合物の分散性又は溶解性、取り扱いの容易さ、安全性、合成の容易さなどのバランスから、鎖状・環状のアミド類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類のうち、７６０ｍｍＨｇでの沸点が１００～２５０℃のものが特に好ましい。

【００２５】

このような液状有機物にポリマーを分散させる方法は特に制限されないが、例えば水系分散媒中で製造されたポリマー・水分散液を分散媒交換して液状有機物に分散させる方法が挙げられる。この方法では水を除去する必要がある。用いる液状有機物の沸点が水より高い場合は、液状有機物を加えてエバポレーターなどを用いて水を蒸発させて除去すればよい。液状有機物が水と共沸するものである場合は、液状有機物を加えて水と共沸させてエバポレーターなどによってある程度水の量を減らした後にモレキュラーシーブなどの吸水剤を用いたり、逆浸透膜を用いて水分を除去すればよい。液状有機物にポリマーを分散させる別の製造方法としては、水系分散媒中で製造されたポリマーをいったん凝固乾燥した後、粉砕し、液状有機物に分散させる方法や凝固乾燥したポリマーを液状有機物と混合し、これを粉砕する方法などもある。分散は、通常のボールミル、サンドミルなどの分散機；超音波分散機；ホモジナイザーなどを使用して行うことができる。さらに液状有機物系においてポリマー粒子を製造し、あるいは塊状のポリマーを用いる場合には、ポリマーを粉砕し、液状有機物に分散させることによってポリマー分散物を得ることもできる。

【００２６】

本発明の電池用バインダー組成物は、このようにして得たポリマー分散物に、前述のセルロース系化合物を添加したものである。バインダー組成物中のポリマーとセルロース化合物の濃度は、両者の合計量濃度で、０．１～７０重量％、好ましくは０．５～６０重量％、より好ましくは１～５０重量％である。

ポリマーとセルロース系化合物との合計量がこの範囲をはずれると、電極表面が平滑でなくなったり、塗布性が低下したりする。

【００２７】

（４．その他の添加剤）

さらに、本発明においては、添加剤として任意の化合物を添加することができる。例えば、粘度調節剤などは代表的な添加剤であり、具体例としては、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ－Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、ポリ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリオキシエチレン、ポリ（２－メトキシエトキシエチレン）、ポリビニルアルコール、ポリ（３－モルフィリニルエチレン）、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、アミロース、アミロペクチン、スターチなどの多糖類が挙げられる。

【００２８】
（電池電極用スラリー）
本発明の電池電極用スラリーは、前述したバインダー組成物に活物質を配合して調製される。
活物質は、通常の電池で使用されるのを用いることができる。たとえば、リチウム系電池の場合、負極活物質として、フッ化カーボン、グラファイト、天然黒鉛、ＭＣＭＢなどのＰＡＮ系炭素繊維、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；Li_3Nなどのチッ化リチウム化合物；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；Nb_2O、ＦｅＯ、Fe_2O、Fe_3O_4、ＣｏＯ、Co_2O_3、Co_3O_4、等の金属酸化物；$AxMyNzO_2$（但し、ＡはＬｉ、Ｐ及びＢから選択された少なくとも一種、ＭはＣｏ、ＮｉおよびＭｎから選択された少なくとも一種、ＮはＡｌおよびＳｎから選択された少なくとも一種、Ｏは酸素原子を表し、ｘ、ｙ、ｚは、それぞれ１．１０≧ｘ≧０．０５、４．００≧ｙ≧０．８５、２．００≧ｚ≧０の範囲の数である）で表される複合金属酸化物あるいはその他の金属酸化物；などが例示される。
【００２９】
また、正極活物質として、マンガン、モリブデン、バナジウム、チタン、ニオブなどの酸化物・硫化物・セレン化物；ＡｘＭｙＮｚＯｐ（ただし、ＡはＬｉ、Ｐ、またはＢ、ＭはＣｏ、ＮｉおよびＭｎから選択された少なくとも一種、ＮはＡｌおよびＳｎから選択された少なくとも一種、Ｏは酸素原子を表し、ｘ、ｙ、ｚ、ｐは、それぞれ１．１０≧ｘ≧０．０５、４．００≧ｙ≧０．８５、２．００≧ｚ≧０、５．００≧ｐ≧１．５の範囲の数である）で表される複合金属酸化物；ポリアセン、ポリ－ｐ－フェニレンなどの導電性高分子；などが例示される。
【００３０】
電池電極用スラリー中の活物質量も特に限定されないが、通常、ポリマーおよびセルロース系化合物の重量の和に対して重量基準で１～１０００倍、好ましくは５～１０００倍、より好ましくは１０～１０００倍、とりわけ好ましくは１５～１００倍になるように配合する。
活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が多すぎると活物質が集電体に十分に結着されずに脱落しやくなる。なお、スラリーに液状有機物を追加して集電体に塗布しやすい濃度として使用してもよい。
【００３１】
（電極）
本発明の電極は、上記の電池電極用スラリーを集電体に塗布し、液状有機物を除去して、集電体表面に活物質を結着させたものである。
集電体は導電性材料からなるものであれが特に限定されないが、通常、鉄、銅、アルミニウムなどの金属製のものを用いる。形状も特に限定されないが、通常、厚さ０．０１～０．５ｍｍ程度のシート状のものを用いる。
電池電極用スラリーの集電体への塗布方法も特に限定されない。たとえば、ブレード法、浸漬法、リバースロール法、ダイレクトロール法、ナイフ法などによって塗布される。塗布する量も特に限定されないが、液状有機物を除去した後に形成される活物質層の厚さが０．０１～５ｍｍ、好ましくは０．１～２ｍｍになる程度の量である。液状有機物を除去する方法も特に限定されないが、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂がはいったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲のなかで、できるだけ早く液状有機物が揮発するように減圧の程度、加熱の程度を調整して除去する。
【００３２】
（電池）
本発明の電池は、上記の電極を正極又は負極の少なくとも一方に使用したものである。電池は水系電解液を用いた電池又は非水系電解液を用いた電池のいずれであってもよいが非

水系電解液を用いた電池の電極として用いた場合に特に優れた電池性能を得ることができる。非水系電解液を用いた電池としては、リチウム一次電池、リチウムメタル二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池などのリチウム系電池が挙げられる。
リチウム系電池の電解液は特に限定されず、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選択すればよい。たとえば、電解質としては、$LiClO_4$、$LiBF_4$、CF_3SO_3Li、LiI、$LiAlCl_4$、$LiPF_6$などリチウム系電池で常用される電解液の電解質が挙げられ、電解液の溶媒としては、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物類、リン酸エステル系化合物類、スルホラン系化合物類などが例示され、一般には、エチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどのカーボネート類が好適である。

【００３３】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。文中の部は、特に断りのない限り重量部である。
実施例及び比較例中、ゲル含量、粒径、粘度、及び表面粗さは下記の方法又は計器を用いて測定した。
（１）ゲル含量：１ｇのポリマーを１００℃で２４時間乾燥させ、ポリマー乾燥重量を測定した。ついで、このポリマーを２５℃の室温中、トルエン１００ｇに２４時間浸漬し、２００メッシュのふるいにかけ、ふるいの上に残留した固形物を乾燥させ、重量を測定して、下記の計算式から算出した。
（ふるい上の残留固形物乾燥重量／ポリマー乾燥重量）×１００
（２）粒径：液状有機物を乾燥除去後透過型電子顕微鏡で１００個の粒子の長径と短径を測定し、その平均値を求めた。
（３）粘度：２５℃においてＢ型粘度計を用いて測定した。
（４）表面粗さ：ロールプレス前の電極を１．５ｃｍ角の正方形に切り取り、スライドグラスに固定し、光学式トレーサー「フォコディン」（Ｄｒ．ｌｎｇ．Ｐｅｒｔｈｅｎ ＧｍｂＨ社製）を用いて試験片表面形状を記録し、試験片固定時などに由来する撓みなどを補正した後、最大粗さ（表面の凹凸の差の最大値）および標準偏差にて評価した。

【００３４】

実施例１

撹拌機付きのオートクレーブに、水１０００重量部、スチレン６００重量部、ブタジエン５００重量部、メタクリル酸メチル３５０重量部、アクリロニトリル５０重量部、アクリル酸－２－エチルヘキシル１５０重量部、イタコン酸５０重量部、ラウリル硫酸アンモニウム４重量部、炭酸ナトリウム１０重量部を入れてモノマーエマルジョンを調製した。
次いで、撹拌機付きのオートクレーブに、水３４００重量部、エチレンジアミン四酢酸１０重量部、ラウリル硫酸アンモニウム１０重量部、過硫酸カリウム２０重量部、上記のモノマーエマルジョンの１０容量％を加え、８０℃に加熱し、撹拌しながら１時間反応させた。次いで、過硫酸カリウム８０重量部を水２００重量部と共に加え、８０℃を維持し、撹拌を続けながら、残りのモノマーエマルジョンを全て加えた。８０℃を維持し、撹拌を続けながら、さらに４時間反応させて、乳白色のラテックスを得た（収率９９％）。このラテックスに分散されたポリマーの平均粒径は０．１８ｍであった。また、ポリマーのゲル含量は９４％であった。

【００３５】

上記のラテックスの未反応残留モノマーを水蒸気蒸留によって除去し、水酸化リチウムでｐＨを７に調製した。次いで、総重量の３倍量のＮ－メチルピロリドン（沸点２０４℃）を加え、エバポレーターで水分を蒸発させ、固形分濃度が３４重量％のポリマー分散物を得た。
また、これとは別にヒドロキシエチルセルロース（２重量％のＮ－メチルピロリドン溶液

にして、２５℃の粘度が２５０ｃＰのもの）をＮ－メチルピロリドンに溶解して固形分濃度が１０重量％のセルロース系化合物液を得た。
先に得られたポリマー分散物の固形分重量と、セルロース系化合物液の固形分重量とが等量となるように混合攪拌し、バインダー組成物Ａを得た。
【００３６】
（負極の製造と表面粗さの評価）
負極活物質としてカーボン（ロンザ社製「ＫＳ－１５」）９４重量部に、バインダー組成物Ａの固形分量が６重量部となるように加え、十分に混合して負極用スラリーを得た。この負極用スラリーを幅８ｃｍ、長さ２０ｃｍ、厚さ１８μｍの銅箔に塗布、液状有機物を除去後、ロールプレスして厚さ２５μｍの負極電極を得た。得られた電極の表面粗さを測定したところ、最大粗さ３０、標準偏差４であった。
【００３７】
（正極の製造）
正極物質として$LiCoO_2$　９１重量部に、バインダー組成物Ａの固形分量が６重量部となるように加え、更に、アセチレンブラック３重量部、Ｎ－メチルピロリドン５０重量部を加えて、十分に混合して正極用スラリーを得た。この正極用スラリーを幅８ｃｍ、長さ２０ｃｍ、厚さ１８μｍの銅箔に塗布、液状有機物を除去後、ロールプレスして厚さ２５μｍの正極電極を得た。
【００３８】
（電池の製造）
先に得た各電極を２cm^2の正方形に切断し、厚さ２５μｍのポリプロピレン製セパレータを挟み、これをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの１：１（体積比）混合液に電解質として$LiPF_6$を１モル／リットルの濃度に溶解した電解液を、空気が残らないように注入し、電池を作製した。
【００３９】
（電池性能の評価）
この電池を定電流法（電流密度：０．１ｍＡ／cm^2）で４．２Ｖに充電し、３．２Ｖまで放電する充放電を繰り返し、電気容量の変化を測定した。
５回目の充電での電気容量は２０７ｍＡｈであり、１０回目の充電での電気容量は２０３ｍＡｈであり（１回目の約９８％）、５０回目の充電での電気容量は１８８ｍＡｈであり（１回目の約９１％）であった。
【００４０】
実施例２
セルロースを粘度が４８０ｃＰのヒドロキシエチルセルロースに代える以外は実施例１と同様の方法により電池を作製し、同様に電池性能を評価した。
その結果、負極の表面粗さは、最大粗さが３１、標準偏差が４であった。また、電気容量は、５回目の充電での電気容量は２１３ｍＡｈであり、１０回目の充電での電気容量は２１１ｍＡｈであり（１回目の約９９％）、５０回目の充電での電気容量は１９６ｍＡｈであり（１回目の約９２％）であった。
【００４１】
実施例３
セルロースをカルボキシメチルエチルセルロース（粘度＝１１０ｃＰ）に変える以外は実施例１と同様の方法により電池を作製し、同様に電池性能を評価した。
その結果、負極の表面粗さは、最大粗さが２８、標準偏差が４であった。また、電気容量は、５回目の充電での電気容量は１９８ｍＡｈであり、１０回目の充電での電気容量は１９２ｍＡｈであり（１回目の約９７％）、５０回目の充電での電気容量は１７８ｍＡｈであり（１回目の約９０％）であった。
【００４２】
実施例４
液状有機物を乳酸エチル（粘度＝１０００ｃＰ）に代える他は実施例１と同様の方法によ

り電池を作製し、同様に電池性能を評価した。
その結果、負極の表面粗さは、最大粗さが３３、標準偏差が５であった。また、電気容量は、５回目の充電での電気容量は２０１ｍＡｈであり、１０回目の充電での電気容量は１９７ｍＡｈであり（１回目の約９８％）、５０回目の充電での電気容量は１８５ｍＡｈであり（１回目の約９２％）であった。

【００４３】

比較例１

ヒドロキシエチルセルロースの代わりにポリビニルピロリドンを用いる以外は実施例１と同様の方法により電池を作製した。負極の表面粗さは、最大粗さが９８、標準偏差が２１であった。また、このバインダーを用いて電極をロールプレスする際に電極に割れが発生し、電池を作製することができなかった。

【００４４】

以上の結果から、セルロース系化合物を添加すると表面が平滑な電極が得られ、このような電極を用いた電池は電池特性に優れることが判った。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－２２６００４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０７４４６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５０１２２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５０１２３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２７００４７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１８８９９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１９９１３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２７０６２１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９８／３９８０８（WO，Ａ１）
国際公開第９８／１４５１９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40